

Qo-DEGRADATION DUE TO HYDROGEN IN HIGH PURE NIOBIUM CAVITIES

Kenji SAITO and Peter KNEISEL*

KEK, National Laboratory for High Energy Physics
1-1 Oho, Tsukuba-shi, Ibaraki-ken, 305, Japan

*CEBAF, Electron Beam Accelerator Facility
12000 Jefferson Avenue, Newport News, Va., 23606, USA.

Abstract

A high pure niobium material with a high thermal conductivity at the liquid helium temperature has been used for superconducting cavities to achieve a higher field gradient overcoming thermal instability. However, it has resulted in a problem four years ago. When the high pure niobium cavities are cooled down slowly around 100K, they suffer a large Q-degradation due to hydrogen piked up during chemical polishing. This phenomenon can be explained by a character of magnetic weak superconductor generated during the cooling down. In this paper we report the experimental phenomenon and discuss the theoretical explanation on this Q-degradation.

高純度ニオブ空洞の水素吸収によるQ値の劣下問題

—いわゆるQ-Disease—

1. はじめに

高純度ニオブ材は、極低温での熱伝導率を大きく向上する。ニオブ超伝導空洞にとって表面欠陥での発熱によって起きるクエンチを抑制し、より高い加速電界を達成するためには、熱伝導率の向上が重要である。熱伝導率は、残留抵抗比 (RRR) によって簡単に評価できる。その値が大きいほど高い熱伝導率を有する。熱伝導率の向上のためには、ニオブバルク中の格子間不純物 (H, C, N, O) を減らし、ニオブ材を高純度化する事が重要である。1980年代になって、世界の多くのニオブメーカーと超伝導空洞研究者の協力研究がなされ、今日RRR>200のものが容易に手に入るようになった。TRISTAN, DESY, CERNやCEBAFでの大型超伝導空洞プロジェクトの成功には、これらの寄与するところが大きい。

ところが、空洞の表面を清浄化して性能を確保する目的で、この高純度ニオブ空洞を化学研磨すると、極低温への冷却の仕方によって、Q値が一桁から二桁も劣化する事が1989年にドイツのWuppertal大学で発見された[1]。そのような現象は、これまでのReactor Gradeのニオブ材 (RRR=20~40) を使った空洞では経験のない事であった。1990年にDarmstadtやDESYで200~100Kの間でのスロークールダウンで著しいQ値の劣化が起り、また、ファーストクールダウンでは、それが緩和されることが再確認されると、この問題が一大センセーショナルとなった。その後、理論的興味や超伝導加速器のクライオジェニクス上の現実的問題から、多くの研究所でこの現象 (以下、Q-diseaseと呼ぶことにする) について研究さ

れた。その結果によれば、これは次のように説明される。ニオブ空洞の内表面を化学研磨する際に水素がニオブバルクに吸収される。常温では、このニオブ中の水素は固溶状態であるが、空洞を極低温に冷却する時、ニオブ中の水素の溶解度の低下により、ある臨界温度 (現在では100K程度と考えられている) で固溶状態からニオブ水素化物の金属結合状態に相転移 (precipitation) する。このニオブ水素化物は、Tcの低いweak superconductorであるために、Q値の劣下が起きる。一方、ニオブの純度が低くて、バルク中に酸素のような格子間不純物が多く存在すれば、その水素は、ニオブよりも酸素と結合することにより、ニオブバルク中にトラップされ、ニオブ水素化物を形成しない。その結果Reactor Gradeのニオブ材の空洞では、Q劣下が起きない。

フランスのSaclay研究所では、この現象を正確に把握するために多くの実験を行ない、ニオブ水素化物のフィルム生成モデルから、超伝導臨界温度 $T_c=2.8$ K, 超伝導臨界磁界 $H_c=60$ Gauss, ニオブ水素化物の形成厚み $=280\text{\AA}$ と推定している[2]。水素のprecipitationによって形成されるニオブ水素化物は、空洞表面のある深さにわたって一様に形成されるのか、あるいは、結晶粒界を種にニオブバルク全体に島状に点在するのか等、存在形態については、まだまだ議論を要する。

CEBAFでも現在、建設中の大型超伝導空洞システムの冷却の際、このQ-diseaseを避けるためにどのようなクールダウンをおこなえば良いかという現実的要請もあり、多くの基礎データが取られた[3]。この論文では、そのCEBAFのデータに基づいて、現象の詳細とその対策法を

示す。ニオブの水素吸収による空洞のQ値劣下は、電解研磨での表面処理では、既によく知られているが、その問題とこのQ-diseaseの関係についても議論する。最後に、magnetic weak superconductor modelの解析により、Q-diseaseを起こすニオブ水素化物のHc, Tcを求める事を試みる。

2. Q-Diseaseの現象

Q-diseaseの危険温度領域

RRR>250の高純度ニオブ材で作られたCEBAFの1.5GHz-五連空洞を使って、まず最初にQ-diseaseの起こる温度領域を調べた。結果を図1に示す。この実験では、空洞はクライオスタットの中で各温度に24時間保持された。保持温度はクライオスタット内の上下に付けたシリコンダイオード温度計により測定された。その温度誤差はクライオスタット上下の温度差に起因するもので、±15K程度である。性能を測定する時は、30分程度の短時間で保持温度から4.2Kまで冷却し、さらに、ロータリーポンプとメカニカルブースターポンプで2Kまで減圧冷却した。図1に示されたQ値の測定値は、CEBAFの空洞使用性能である2Kでの使用加速電界 (Eacc=5MV/m)で行なわれている。Q-diseaseが起きても一度常温にウォームアップし、しばらく保持すれば、性能が回復することが確認されている。図1に於て、ある保持温度でQ-diseaseが発生した場合、常温までウォームアップし、その後でファーストクールダウンして測定し、性能が回復しているのを確認した上で、次の実験に移った。Q-diseaseの起こる温度領域は、60~120Kの間であることがわかる。図には後で議論されるが、ニオブ空洞内面に陽極酸化法(アノダイズ)により五酸化ニオブ膜を形成した場合の結果(・印)も示されている。アノダイズによりQ-diseaseが緩和される事がわかる。

Q-diseaseの時間依存性

100Kで最もQ-diseaseが起こり易い事がわかったので、保持温度を100Kに固定して、保持時間を増やすことによるQ-diseaseの効果を調べた。結果を図2に示す。図からわかるように3時間の保持でQ値は正常値の1/5に、6時間では一桁も低下する。Q-diseaseには、保持時間に対する積算効果が観察される。

Q-diseaseの回復温度

Q-diseaseを起こした場合、空洞をどの温度まで何時間ウォームアップすればそれが回復するか、また、空洞を予冷する際の安全な温度は、どこかという問題は、加速器の中でこうした超伝導空洞を運転する時、非常に重要な情報である。図3は、それぞれ、100Kに保持してQ-diseaseを起こした空洞が、200Kで54時間あるは、2時間保持、150Kで2時間保持、125Kで2時間保持で、Q-diseaseがそれぞれどれだけ回復するかを調べた結果である。200Kでは2時間程度の短時間で回復する。150Kではまだ極弱いQ-diseaseが残る。125Kでは、全く回復しな

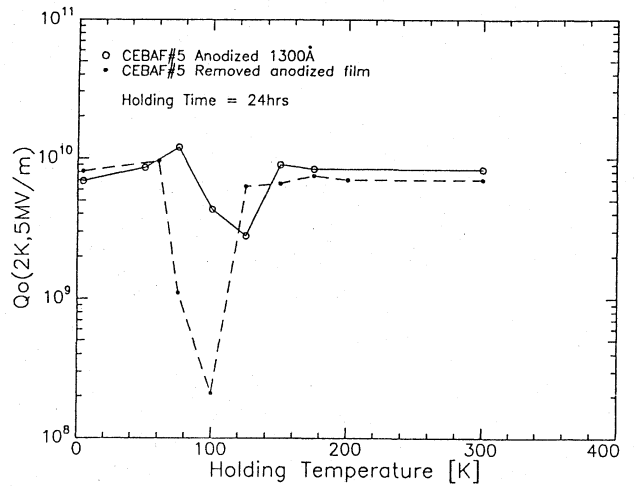


図1 Q-diseaseの起こる温度領域

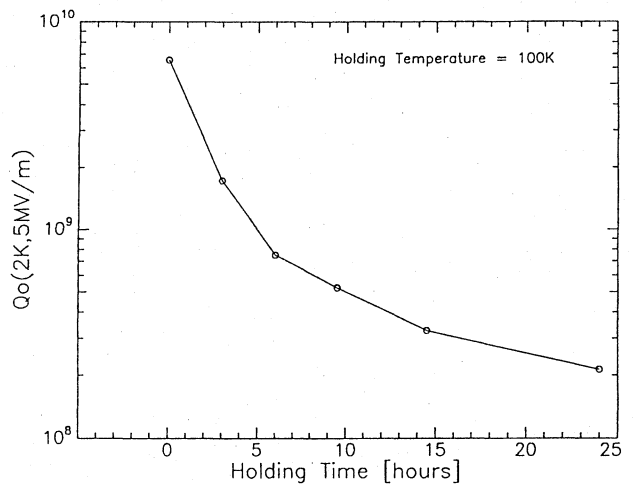


図2 100Kでの保持時間によるQ-diseaseの変化

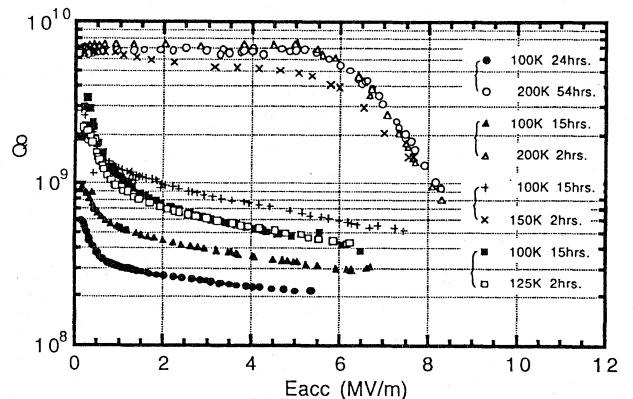


図3 Q-diseaseの回復温度と保持時間

表1 Q-diseaseのRRR依存性

RRR	$Q_0(\text{fast cooldown})/Q_0(\text{held at 120K})$	Q-disease
40	0.47	NO
200	19.4	YES
230	15.4	YES
330	117	YES
370	60.3	YES

い。また、これらのデータから安全な予冷温度は150K以上と言える。

Q-diseaseのRRR依存性

表1にQ-diseaseのニオブ材のRRR依存性を調べた結果を示す。全体としては、RRRの大きい高純度ニオブほど大きなQ-diseaseを起こす傾向が見える。また、化学研磨ではReactor gradeのニオブで、確かにQ-diseaseが起きない。後で少し触れるが、電解研磨で多量研磨した場合、化学研磨とは対照的に、Reactor gradeのニオブ材でもひどいQ劣下が起こる。

3. Q-Diseaseの対策

陽極酸化法 (アノダイズ)

すでに述べたように、Reactor gradeのニオブ材ではQ-diseaseが起きない理由は、水素がニオブ中の酸素等の不純物の方にトラップされ易いので、ニオブ水素化物が形成されない事による。ニオブをアンモニア液の中で陽極酸化するとニオブ表面に均一な五酸化ニオブ膜を容易に形成させることができる。この五酸化ニオブは良質の誘電体なので、マイクロ波にとっては表面抵抗がほとんどなく透明に見える。しかし、図4に示すようにアノダイズ膜とニオブバルクのインターフェースでは、不飽和酸化物が存在するので、そこに存在する水素は、この不飽和酸化物の酸素と結合し、ニオブと直接結合することがないであろう。こうした推論から、高純度ニオブ空洞で起こるQ-diseaseは、空洞内面にアノダイズ膜を付けることで緩和されると考えられる。結果は図1に示されている。ここでは、1300Åのアノダイズ膜が付けられた。明らかにQ-diseaseが低減されることがわかる。最も大きなQ-diseaseが起こった時でEacc=5MV/mでQ=3X10⁶で、この値はCEBAFの使用目標値 (>2.4x10⁹)を満たしている。

アノダイズ膜については、従来から超伝導空洞の表面保護膜という考え方があるが、放射線によるダメージで五酸化ニオブ膜が電気伝導性の酸化物に変質し、表面抵抗が増えること等が懸念され、実用化に至っていない。Q-disease対策としてアノダイズを採用するためにはこの点を検討する必要がある。

Full annealing

Q-diseaseの別の対策法は、ニオブバルク中の水素の脱ガスである。図5にその結果が示されている。10⁻⁶~10⁻⁷Torr台の真空中で、それぞれ710℃-3時間の熱焼鈍、1400℃-4時間の熱焼鈍した結果である。これらの熱焼鈍では、処理中に炉内の残留ガスがニオブバルク中に拡散して、かえってニオブの材質を劣化する可能性がある。それを防ぐために、空洞をチタンで作った箱の中に入れ、チタンのゲッター作用を利用しながら熱処理した[4]。710℃では、熱処理後5分程度の化学研磨で再びQ-diseaseが発生する。一方、1400℃の熱処理では、アニール後20分の化学研磨でもQ-diseaseの起きる気配がない。

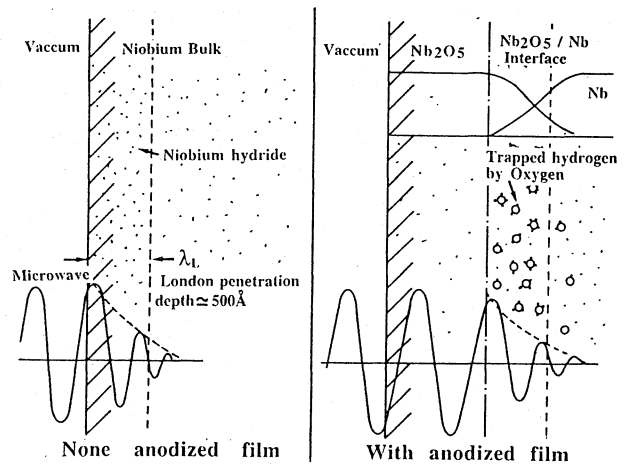


図4 アノダイズ膜によるQ-disease対策

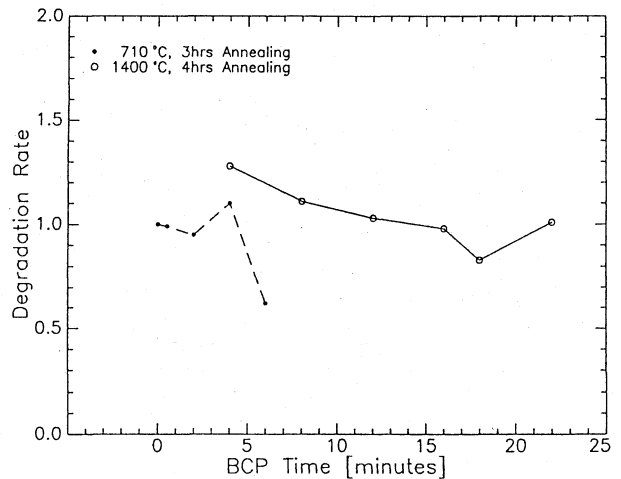


図5 Q-diseaseに対するアニールの効果

空洞をアニールする代わりに、空洞の製作時にハーフセルにアニール(1400℃)を施してもよい。この場合、その後、電子ビーム溶接、化学研磨による多量研磨が行なわれるが、われわれの実験結果では、最早、Q-diseaseが起きず、27MV/m以上の高い加速電界が達成された。こうした高温アニールでは、ニオブの再結晶温度を十分越えており、水素の脱ガスだけでなく、ニオブの再結晶、残留応力の除去が行なわれ、材料の均質化が促進される。Q-diseaseに対するこうした高温アニールの効果は、Q-diseaseを起こす原因となる水素が、ニオブバルク中の格子欠陥のような所に析出し易いことを示している。

4. 電解研磨での水素によるQ劣下とQ-disease 電解研磨でのQ劣下

ニオブは、電解研磨では化学研磨に比べて、約10倍水素を吸収し易い。このため、ニオブ中の水素の超伝導空洞性能への影響は、電解研磨の場合Reactor gradeのニオブ空洞でも著しく、すでに良く知られている[5]。図6は、TRISTANの超伝導空洞の開発の時のデータである。電解

研磨で100, 295 μm の多量研磨をした場合、同じQ劣下を起こしている。また、図7は、TRISTAN-ARで初めて電子ビームの加速に成功した三連空洞の Q_0 -Eaccカーブである。この空洞は三連化の前に、シングルセルで個々の性能が確かめられた。この時は、まだ、従来の全面浸せき法による電解研磨を行なっていたので、仕上げの少量研磨ですら、ニオブ空洞に多量の水素が吸収されたと思われる。図7でR-cell, C-cellには、軽いQ-diseaseの症状（低いフィールドで急にQ値が低下する。この現象は、後で議論される。）が観察される。また、全体にQ値が低い。これらの経験が、TRISTAN超伝導空洞の電解研磨の開発の動機と成り、その後、水素吸収の少ない横型回転式研磨法が開発された[5]。また、水素脱ガス工程として700°C-90分のアニールが施されており、TRISTAN超伝導空洞では、これまで述べたQ-diseaseの現象は幸いに観察されてない。

電解研磨のQ劣下とQ-diseaseの同等性

多量電解研磨での性能劣下は、実は、Q-diseaseと同じものであることが最近、KEKで証明された[6]。常温から4.2Kまでのファーストクールダウンで、多量電解研磨されたニオブ空洞でも、正常なQ値が得られることがわかった。特に、日本では、これまで空洞性能測定の際、液体ヘリウム節約のために、液体窒素を使って空洞を100K前後に長時間予冷する。そのために、いつも大きなQ劣下が観察されていたに過ぎない。ヘリウムを使ってファーストクールダウンする経験に乏しいため、そのQ劣下がクールダウンの仕方によって変わるとは思いも寄らなかった訳である。

また、一度フルアニール（1400°C-4時間）した後では、多量電解研磨（120 μm ）してもQ-diseaseが起きないことが我々の実験で確認された。図8にその結果が示される。100Kの危険温度に10時間空洞をキープしても、図1に見られるような大きなQ劣下が起きない事がわかる。

5. Magnetic weak superconductor model によるQ-Diseaseのメカニズム

ここでは、これまで述べたQ-diseaseのメカニズムをmagnetic weak superconductor modelを使って説明する。このモデルを使って、Q-diseaseを引き起こす水素化ニオブの超伝導パラメーター（ T_c, H_c ）を導出することを試みる。超伝導空洞の表面抵抗

超伝導空洞の表面抵抗は、BCS理論によれば次の式で与えられる。

$$R_s = \Gamma/Q_0 \quad (1)$$

$$= A \cdot \omega^2 / T \cdot \text{EXP}(-\Delta / k_B T) + R_{res}, \text{ for } T < T_c / 2 \quad (2)$$

$$A = A(T_c, \Delta, \lambda_L, \xi_0, l) \quad (3)$$

ここで、 Γ はGeometrical factorであり、空洞形状により決まる。CEBAF 空洞に対して270 Ω である。 ω は角速度で $\omega = 2\pi f$, f :マイクロ波の周波数、 2Δ はクーバーペアギャップエネルギー、 k_B はボルツマン定数、 ξ_0 はコヒーレント

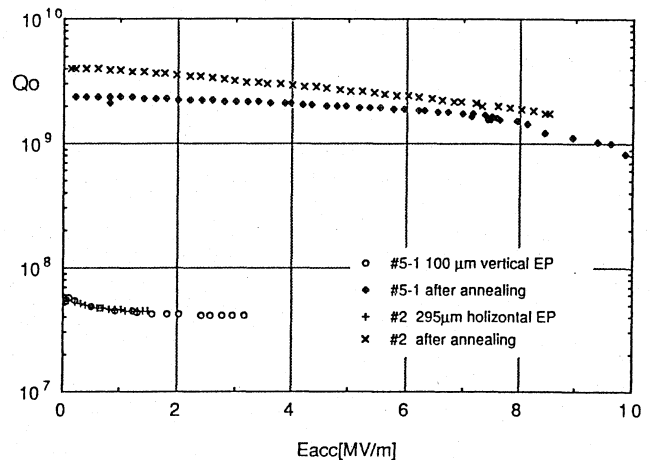


図6 多量電解研磨によるQ劣下

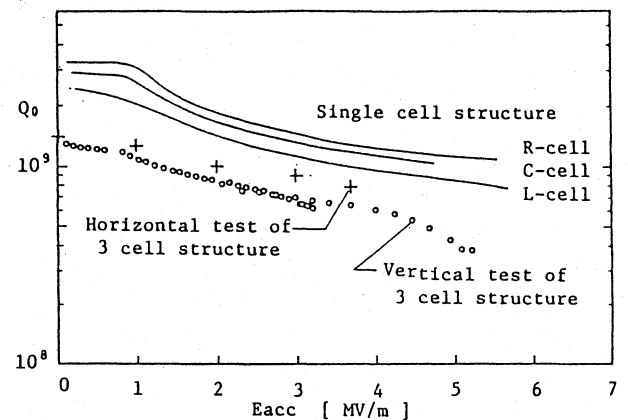


図7 全面浸せき電解研磨での少量研磨の空洞性能

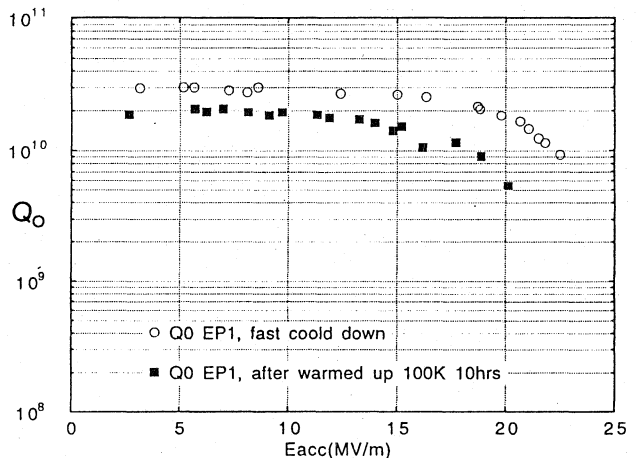


図8 フルアニールした後の多量電解研磨の空洞性能への影響

レンクス、 l は常伝導電子の平均自由行程、 λ_L はロンドン侵入深さ、 A は、超伝導ニオブ材の $T_c, \Delta, \lambda_L, \xi_0, l$ によって決まる定数である。また、 R_{res} は温度依存性のない、BCS理論では説明できない表面抵抗であり、残留表面抵抗とよばれる。

Magnetic weak superconductor model

図3に示されるように、Q-diseaseが起きたとき、 Q_0 -Eaccカーブには、 $Eacc = 0 \sim 2$ MV/mの低い加速電界で、

加速電界の増加と共にQ値が急激に低下する現象が見られる。これは、Q-diseaseによって、Hcの小さなmagnetic weak superconductorが形成され、マイクロ波の作る磁界がそのHcより大きくなったところで、常伝導状態に移り、付加的な表面抵抗が発生するためと考えられる (magnetic weak superconductor model)。このモデルに基づいて、われわれの手持ちのデータ (図3の125K 2hrsのデータ) からQ-diseaseを起こす物質のHc, Tcを導出する。

超伝導体に対して、一般にゼロ磁場での超伝導臨界温度とギャップエネルギーの間には、次の関係が成立する。

$$\Delta(0) = \alpha \cdot k_B \cdot T_c(H=0) \quad , \quad \alpha = 1.86 \text{ for Nb} \quad (4)$$

BCS理論では、 $\alpha=1.76$ である。ニオブに対する実験値は $\alpha=1.86$ である。また、有限温度で磁界の下で、現象論的な次の式が使われる。

$$H/H_c(T=0) = 1 - (T_c(H)/T_c(H=0))^2 \quad (5)$$

(2), (4), (5)より、magnetic weak superconductor modelでは、磁界の存在下でも、ギャップエネルギーと臨界温度の間に(4)式と同様な次の関係が成立することを理論的に要求する。

$$\Delta(H) = \alpha \cdot k_B \cdot T_c(H) \quad (6)$$

つまり、Magnetic weak superconductorの超伝導破壊は、そのギャップエネルギーの磁場依存性によるものであり、次の仮定を置く。

$$R_{BCS} = A \cdot \omega^2 / T \cdot \text{EXP}(-\Delta(H)/k_B T) \quad (7)$$

今は表面抵抗の変化分のみに着目しているため、Rresを無視する。(5), (6), (7)式から次の式が得られる。

$$(\ln(A \cdot \omega^2 \cdot Q_0 \cdot T / \Gamma))^2 = \alpha^2 \cdot (T_c(H=0)/T)^2 \cdot (1 - H/H_c(T=0)) \quad (8)$$

空洞内のマイクロ波の磁界の強さとして、表面最大磁場H_{SP}を使う。これは、加速電界と次の関係で結ばれている。

$$H_{SP}(\text{Gauss}) = a_{SP} \cdot E_{acc}(\text{MV/m}) \quad (9)$$

a_{SP}は空洞の形状によって決まる値である。CABAF空洞に対しては、a_{SP}=44.5である。(8),(9)式から最終的に次の式が得られる。

$$(\ln(A \cdot \omega^2 \cdot Q_0 \cdot T / \Gamma))^2 = a_0 - a_1 \cdot H_{SP} \quad (10)$$

これらの係数から、

$$H_c(T=0) = a_0 / a_1 \quad (11)$$

$$T_c(H=0) = T / \alpha \cdot a_1 \quad (12)$$

を得る。CEBAF空洞に対して、T=2K, $\alpha=1.86$, $f=1.5\text{GHz}$ を使うと、Hc=132.6 Gauss, Tc(H=0)=8.52 Kを得る。図9に(10)式のデータフィッティング結果を示す。

このモデルの結果は、Saclayとは、Tcの値に大きな違いがある。我々の表面抵抗の温度依存性の測定では、図10に示すように、Q-diseaseが起きた時でもBCSの理論式(2)で良くフィットできる。その結果から求まるボルツマン定数でノーマライズされたギャップパラメーター (Δ/k_B)は19.92で、(4)式を使って予想されるTc(H=0)は、ニオブのTc=9.25Kに近い。また、図10では、T=2.8K辺りで、表面抵抗値がふらつき、幾分大きくなっているが、Saclayで報告されているように、この辺りでQ-diseaseを起こしている物質が超伝導遷移を起こし、表

面抵抗が急激に小さくなる現象は観察されない。以上の事を考慮に入れるとmagnetic weak superconducting modelで計算された結果は、満足の行くものと思われる。

6. まとめ

この論文では、高純度ニオブ材で作った超伝導空洞に見られるQ-diseaseについて、その症状、対策、メカニズムについて詳しく報告した。Q-diseaseは、ニオブ水素化物のmagnetic weak superconductorの性質に因るものであることが明らかにされた。

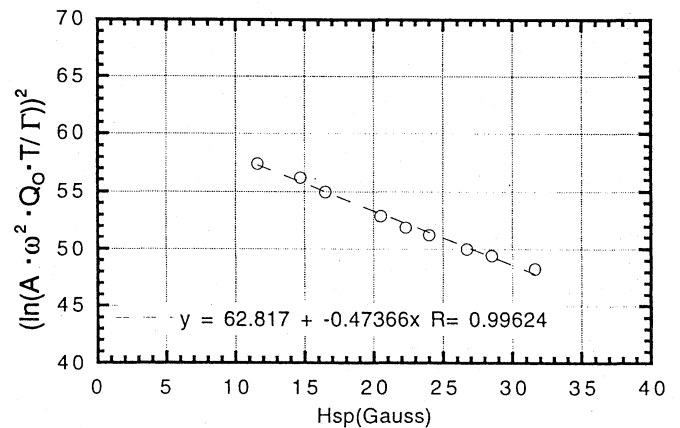


図9 Magnetic weak superconducting modelによるデータフィッティングの結果

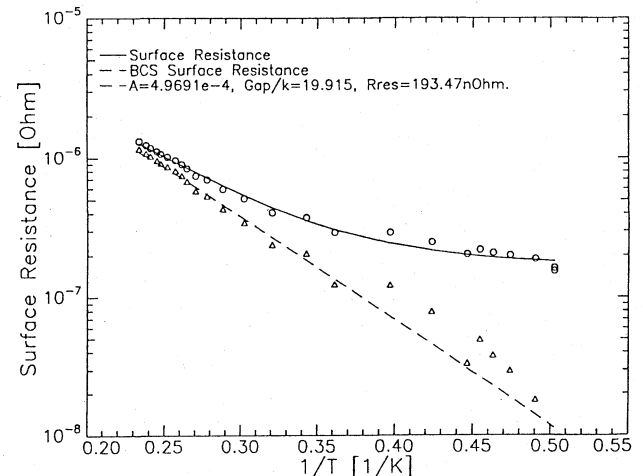


図10 Q-diseaseが起きた時の超伝導空洞の表面抵抗の温度依存性

参考文献

- [1] R.Röth et. al., "Suppression of Field Emission in Superconducting S-b and Accelerating Structures", Proc. of the 2nd EPAC, Nice, France, Vol.2, p.107.1992.
- [2] B.Aune, et. al., Proc of the 1990 Particle Accelerator Conference.
- [3] K.Saito and P.Kneisel, "Q-Degradation in High Purity Niobium Cavities- Dependence on Temperature and RRR Value", Proc. of the 3rd EPAC Conference, 1992, p.1231
- [4] H.Umezawa et. al., "Development of High Purity Niobium Material for Superconducting Cavities", in this meeting.
- [5] K.Saito et. al. "R&D of Superconducting Cavities at KEK", Proc. of the 4th Workshop on Superconductivity, KEK, 1989, P.635.
- [6] M.Ohara, 修士論文、筑波大学、1993