

超导射频腔用铌材的表面化学抛光技术

陈向林, 唐县娥, 法 涛, 邹东利, 白 彬, 蒙大桥

(中国工程物理研究院, 四川 绵阳 621900)

摘 要: 通过分析化学抛光过程中铌材的抛光速率、表面形貌和氧化状态等参数, 确定了超导腔用铌材的表面化学抛光工艺: 混合酸 ($\text{HNO}_3:\text{HF}:\text{H}_3\text{PO}_4=1:1:2$, 体积比) 为适合的抛光试剂, 抛光速率方程为 $h=29.359t^{0.9247}$, 抛光 6~15 min 可移除厚度 154~360 μm , 表面粗糙度 R_a 小于 0.65 μm , 表面 Nb_2O_5 层厚度小于 10 nm。同时, 利用电子背散射衍射技术 (EBSD) 结合表面形貌讨论了化学抛光机制, 发现机加纹路消除后继续延长抛光时间, 晶粒内高指数晶面 (原子疏排面) 会被优先抛光, 从而在晶界处形成较深的沟槽, 在晶粒内出现尖锐突起。

关键词: 超导铌腔; 化学抛光; 表面状态

中图法分类号: TG175.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)08-2472-05

高能粒子加速器中超导射频腔的性能通常采用品质因数 Q 进行评价, 制备高 Q 值射频腔一直都是加速器制造和研究领域中的主要挑战之一。铌因在所有超导元素中具有最高的超导临界温度和下临界磁场以及较高的热导率, 而被广泛用作超导腔的制造材料^[1-3]。根据品质因数定义: $Q=G/R_s$, 通过优化超导铌腔的几何形状和射频模式提高 G 或者改善超导铌腔内表面的形貌轮廓和化学状态降低表面电阻 R_s 均可有效提高 Q 值^[4-8]。

目前, 国际上主要采用化学抛光 (buffered chemical polishing, BCP)^[9,10]、电解抛光 (buffered electropolishing, BEP)^[11,12] 和等离子体抛光 (plasma polishing, PP)^[13,14] 3 种工艺改善铌腔表面状态。其中 BEP 和 PP 处理可以获得更小的表面粗糙度, Q 值增加更显著, 但同时具有装置复杂、耗时长等缺陷; BCP 工艺简单、抛光效率高, 但 Q 值提高不明显。因此, 在超导铌腔表面处理过程中, BCP 通常作为前处理工艺, 快速去除复杂机加型面的污染物、氧化层、变形层 (100~200 μm), 为后续 BEP 或者 PP 工艺提供粗抛表面。化学抛光采用 HNO_3 、HF 和 H_3PO_4 混合酸作抛光溶液, 反应机理可用总方程式 $6\text{Nb}+10\text{HNO}_3+30\text{HF}\rightarrow 6\text{NbF}_5+10\text{NO}(\text{g})+20\text{H}_2\text{O}$ 描述, 其中 HNO_3 作氧化剂, 与 Nb 反应形成 Nb_2O_5 层; HF 为反应剂, 与 Nb_2O_5 反应生成可溶性 NbF_5 ; H_3PO_4 为缓冲剂, 调节抛光速率。

本工作研究了 BCP 工艺中缓释剂含量对抛光速率的影响, 以及 $\text{HNO}_3:\text{HF}:\text{H}_3\text{PO}_4=1:1:2$ (体积比) 混

合酸抛光过程中表面粗糙度、形貌和化学状态随抛光时间的变化趋势, 同时讨论了抛光表面形貌与晶粒取向的关系, 以确定作为超导铌腔前处理的最佳 BCP 工艺并深入理解铌材的化学抛光机理。

1 实 验

实验材料为再结晶铌板材, 纯度大于 99.9%, 组织形貌见图 1, 平均晶粒直径约 80 μm , 无织构。铌板加工成 10 mm×10 mm×3 mm 片状试样备用。

抛光速率利用称重法和失重函数方程表征; 表面形貌和粗糙度采用 OLYMPUS OLS 4000 型激光共焦显微镜进行表征和测量; 电子背散射衍射 (EBSD) 采用 FEI Helios NanoLab 600i 型双束系统标定, 加速电压为 25 kV, 电流 2.7 nA; 表面化学状态采用 THERMO ESCALAB250 型 XPS 进行分析。

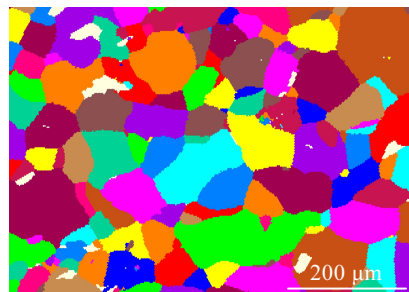


图 1 实验 Nb 材的 EBSD 像

Fig.1 EBSD image of Nb plates

收稿日期: 2017-08-30

基金项目: 中国科学院先导专项基金 (XDA03020702)

作者简介: 陈向林, 男, 1979 年生, 博士生, 中国工程物理研究院, 四川 绵阳 621900, 电话: 0816-3626767, E-mail: xiangl_chen@163.com

2 结果与讨论

2.1 抛光速率

根据公式 (1) 采用失重函数法^[15]表征各抛光剂的抛光速率。表 1 所列缓冲剂 H_3PO_4 含量分别为 0%、50% 和 67% 的 3 种混合酸溶液的抛光速率结果如图 2 所示。

$$h = \frac{10000\Delta W}{\rho A} = \frac{10000}{\rho A} f(t) \quad (1)$$

式中： h 表示平均移除厚度， μm ； ρ 表示铌的密度， g/cm^3 ； A 为试样表面积， cm^2 ； ΔW 表示抛光时间 t 后失重量， g ； $f(t)$ 为 ΔW - t 关系的拟合函数，常为幂函数形式。

从图 2 可以看出缓冲剂 H_3PO_4 含量对抛光速率的影响非常显著，当含量达到 50% 时，抛光速率降低 1 个数量级以上。对图 2 实验数据采用幂函数拟合得到抛光速率方程，列于表 2。根据所得速率方程计算，如果要去除超导铌腔表面 100~200 μm 的污染、氧化、变形层，No.1 试剂需 0.2~0.4 min，No.2 试剂需 3.7~8.0 min，No.3 试剂需 7.6~25.0 min。综合考虑抛光效率和工程操作性，No.2 试剂的抛光速率最为合适。

2.2 表面形貌

选择表 1 中 No.2 试剂进行化学抛光，抛光后试样表面算术平均粗糙度 R_a 随抛光时间的变化趋势如图 3 所示，可见 R_a 先降低、后增加，在 6~15 min 之间出现小于 0.65 μm 的“平台”区，为最佳抛光时间。

No.2 试剂抛光不同时间后对应的表面形貌和剖面轮廓线如图 4 所示，从中可见原始表面的粗糙度主

表 2 拟合的抛光速率方程

Reagent No.	Expression	R^2
1	$h=553.813t^{1.0616}$	0.9949
2	$h=29.359t^{0.9247}$	0.9993
3	$h=30.383t^{0.5856}$	0.9983

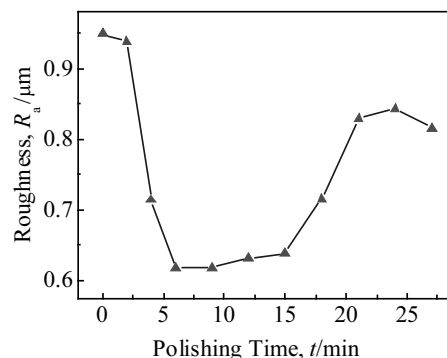


图 3 No.2 试剂抛光试样表面粗糙度与抛光时间关系

Fig.3 Relationship between roughness and polishing time of surface polished by No.2 reagent

要来源于机加纹路；抛光 6 min 后机加纹路基本消失，同时晶粒形貌开始显现，对应的表面轮廓线较为平滑且振幅明显降低，此时 R_a 值较低；继续延长抛光时间，晶粒形貌变得清晰，剖面线愈发光滑但局部位置出现尖锐的突起和沟槽轮廓，对应 R_a 值再次升高。

Xu 等人^[16]认为化学抛光会引起严重的晶界腐蚀，从而在晶界位置形成较深的沟槽，但从本实验抛光 27 min 试样的表面轮廓线可以看出，该试样表面形貌中不仅有沟槽形貌，且存在尖锐突起（图 4 中箭头所指）。对抛光表面进行高倍观察和晶粒取向分析，结果如图 5 所示。从图 5a 中可以看出，抛光表面中出现很多小的光滑平台，各平台之间存在一定角度，相邻平台相交形成明显棱线，结合图 5b 所示的晶粒取向可以看出平台多数出现在晶粒内部；从图 5c 所示的取向分析结果可以看出典型棱线两侧平台间（图 5a 中黑色标示线段）存在取向差。

综上所述，化学抛光过程中铌材表面形貌主要经历 3 个阶段的变化：初始阶段主要为机加纹路消除过程，对应粗糙度逐渐降低；当抛光一定时间后机加纹路消失，同时晶粒形貌开始显现，此时对应的粗糙度最小；进一步增加抛光时间，由于晶粒内不同原子排列面的抛光速率不同从而形成较多的细小光滑平台，当相邻平台相交在晶粒内部时形成尖锐突起，相交在晶界处时形成尖锐沟槽，导致粗糙度升高。

2.3 表面化学状态

原始表面和抛光表面（No.2 试剂抛光 8 min）的深度剖析 XPS 结果分别如图 6、图 7 所示，深度剖析

表 1 化学抛光溶液化学组成

No.	H_3PO_4 Content/%	Composition (volume ratio)
1	0	$\text{HNO}_3:\text{HF}=1:1$
2	50	$\text{HNO}_3:\text{HF}:\text{H}_3\text{PO}_4=1:1:2$
3	67	$\text{HNO}_3:\text{HF}:\text{H}_3\text{PO}_4=1:1:4$

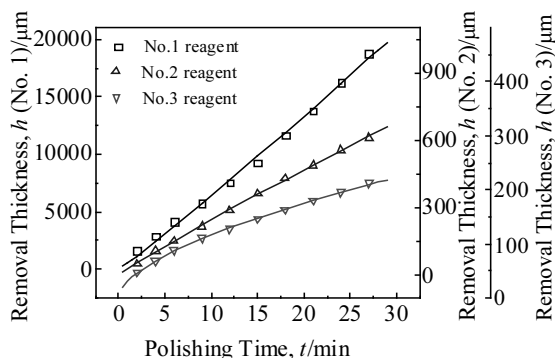


图 2 移除厚度与抛光时间的关系

Fig.2 Dependence of removal thickness on polishing time

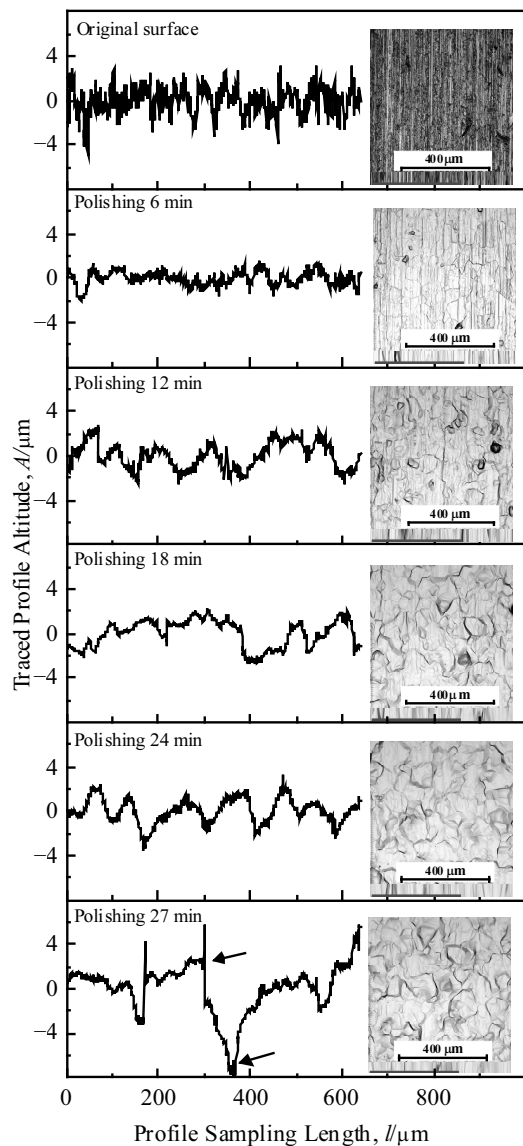


图 4 No.2 试剂抛光试样表面轮廓线和形貌随抛光时间的变化

Fig.4 Variations of surface profiles and micrographs of sample polished by No.2 reagent with polishing time

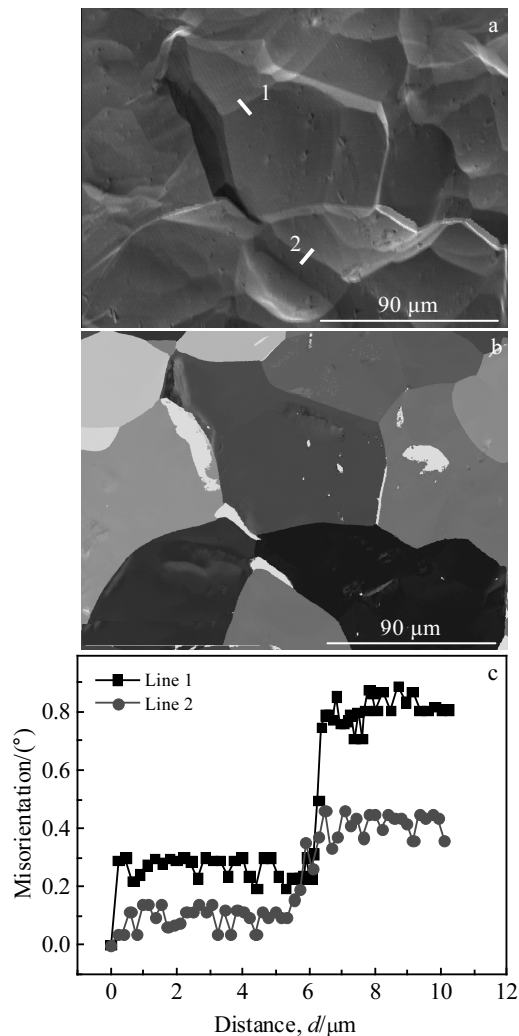


图 5 No.2 试剂抛光 27 min 试样表面形貌和晶粒取向

Fig.5 SE image (a), EBSD image (b) and misorientation profiles corresponding to position 1, 2 in Fig.5a (c) of surface polished by No.2 reagent for 27 min of Nb plate

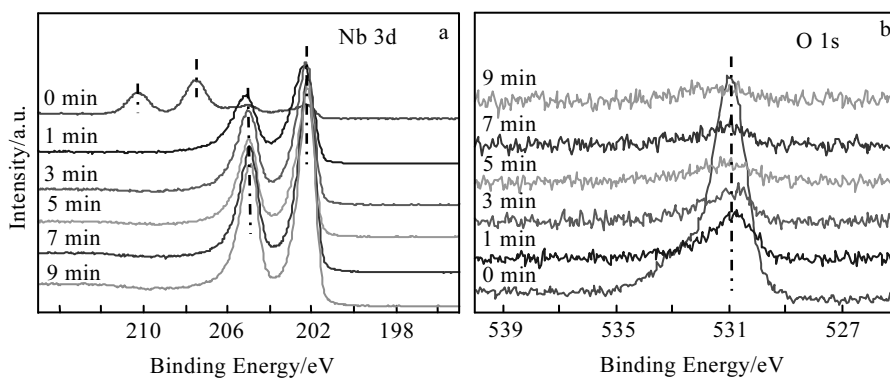


图 6 原始铌材表面深度剖析过程中 Nb 3d 和 O 1s XPS 谱

Fig.6 XPS spectra of Nb 3d (a) and O 1s (b) for original surface in sputtering

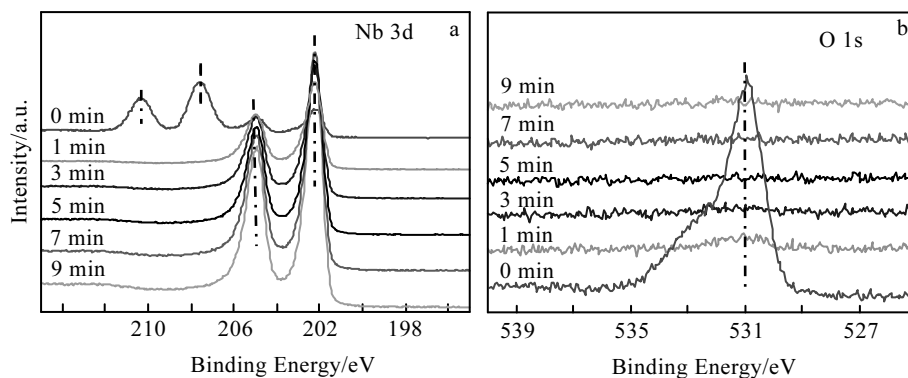


图7 抛光铌材表面深度剖析过程中 Nb 3d 和 O 1s XPS 谱

Fig.7 XPS spectra of Nb 3d (a) and O 1s (b) for polished surface in sputtering

采用 Ar^+ 溅射, 溅射速率约 10 nm/min。

从图 6 可以看出, 原始表面的 Nb 3d 特征峰对应的束缚能约为 210.2 eV (Nb 3d_{3/2}) 和 207.5 eV (Nb 3d_{5/2}), O 1s 特征峰对应束缚能约为 531.0 eV, 表明原始表面主要为 Nb₂O₅ 氧化层。随着溅射时间增加, Nb 3d 特征峰向低能端降低至 205.2 eV (Nb 3d_{3/2}) 和 202.4 eV (Nb 3d_{5/2}), O 1s 特征峰的强度逐渐降低。溅射 9 min 后 O 1s 特征峰基本消失, 表明 Nb₂O₅ 氧化层基本消失, 此时表面为新鲜 Nb 元素, 粗略估计原始表面氧化层厚度约 100 nm。从图 7 所示的 Nb 3d 和 O 1s 特征峰对应的束缚能可以看出化学抛光后 Nb 表面也以 Nb₂O₅ 氧化层为主。随着溅射时间的延长, Nb₂O₅ 逐渐转化为单质 Nb, O 1s 特征峰在溅射 1 min 后基本消失, 表明 Nb₂O₅ 氧化层基本消失, 此时表面为新鲜 Nb 元素, 粗略估计抛光表面氧化层厚度约 10 nm。

3 结 论

1) 确定了超导腔用铌材的表面化学抛光工艺: 以混合酸 (HNO_3 : HF : H_3PO_4 = 1: 1: 2, 体积比) 为抛光试剂, 抛光速率方程为 $h = 29.359t^{0.9247}$, 抛光 6~15 min 可移除厚度 154~360 μm , 抛光表面 Nb₂O₅ 层厚度小于 10 nm。

2) 铌材表面粗糙度随抛光时间成“U”型变化趋势: 初始阶段为机加纹路消除过程, 对应粗糙度逐渐降低; 抛光 6~15 min 后出现晶粒形貌, 此时对应的粗糙度小于 0.65 μm ; 进一步增加抛光时间, 由于晶粒内不同原子排列面的抛光速率不同从而形成较多的细小光滑平台, 相邻平台面相交在晶粒内部时形成尖锐突起, 在晶界处形成尖锐沟槽, 对应粗糙度逐渐升高。

参考文献 References

- [1] Singer W, Brinkmann A, Proch D *et al.* *Physica C*[J], 2003, 386: 379
- [2] Kneisel P, Ciovati G, Dhakal P *et al.* *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*[J], 2015, 774: 133
- [3] Lunin A, Gonin I, Awida M *et al.* *Physics Procedia*[J], 2015, 79: 54
- [4] Ciovati G, Halbritter J. *Physica C*[J], 2006, 441(1-2): 57
- [5] Ciovati G. *Physica C*[J], 2006, 441(1-2): 44
- [6] Tan W W, Lu X Y, Yang Z Q *et al.* *Physica C*[J], 2016, 527: 98
- [7] Wu Qiong(吴 琼), Wang Nuanrang(王暖让), Yang Renfu(杨仁福) *et al.* *Journal of Microwaves(微波学报)*[J], 2011, 27(2): 79
- [8] Singh N, Deo M N, Roy S B. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*[J], 2016, 830: 59
- [9] Aspart A, Antonie C Z. *Applied Surface Science*[J], 2004, 227(1-4): 17
- [10] Tian H, Reece C E, Kelley M J *et al.* *Applied Surface Science* [J], 2006, 253(3): 1236
- [11] Wu A T, Mammosser J, Phillips L *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2007, 253(6): 3041
- [12] Jin S, Wu A T, Lu X Y *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2013, 280: 93
- [13] Raskovic M, Vuskovic M, Popović S *et al.* *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*[J], 2006, 569(3): 663
- [14] Upadhyay J, Im D, Peshl J *et al.* *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*[J], 2016, 818: 76
- [15] Yan Wei(闫 伟), Deng Jingen(邓金根), Yuan Junliang(袁俊亮) *et al.* *Materials Protection(材料保护)*[J], 2014, 47(8): 71
- [16] Xu C, Reece C E, Kelley M. *Applied Surface Science*[J], 2013, 274: 15

Chemical Polishing of Niobium for Superconducting Radio Frequency Cavity

Chen Xianglin, Tang Xian'e, Fa Tao, Zou Dongli, Bai Bin, Meng Daqiao

(China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

Abstract: The polishing rate, surface topography, chemical composition and grain orientation of the chemical polishing process for niobium metal were analyzed to optimize process parameters. The mixed solution (hydrofluoric acid: nitric acid: phosphoric acid=1:1:2, volume ratio) was proposed as appropriate polishing reagents with rate equation $h=29.359t^{0.9247}$. Polishing for 6~15 min can remove 154~360 μm of material using this solution, and roughness R_a and Nb_2O_5 layer thickness of polished surface is less than 0.65 μm and 10 nm, respectively. Meanwhile, the polishing mechanism was discussed using electron back scatter diffraction (EBSD) and laser scanning confocal microscope (LSCM). We find that the outmost surface of over-polishing sample consists of many fine high-index planes which intersect each other to form sharp edges in grains or at boundaries.

Key words: SRF cavity; chemical polishing; surface state

Corresponding author: Chen Xianglin, Candidate for Ph. D., China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, P. R. China, Tel: 0086-816-3626767, E-mail: xiangl_chen@163.com