

(19) 日本国特許庁(JP)

**再公表特許(A1)**

(11) 国際公開番号

**W02006/129602**

発行日 平成21年1月8日 (2009.1.8)

(43) 国際公開日 **平成18年12月7日 (2006.12.7)**

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C 2 5 D 5/28 (2006.01)</b>	C 2 5 D 5/28 Z A A	2 G 0 8 5
<b>C 2 5 D 5/12 (2006.01)</b>	C 2 5 D 5/12	4 K 0 2 4
<b>C 2 5 D 5/50 (2006.01)</b>	C 2 5 D 5/50	
<b>C 2 5 D 7/04 (2006.01)</b>	C 2 5 D 7/04	
<b>B 2 1 C 37/06 (2006.01)</b>	B 2 1 C 37/06 K	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 27 頁) 最終頁に続く

出願番号	特願2007-518968 (P2007-518968)	(71) 出願人	504151365 大学共同利用機関法人 高エネルギー加速器研究機構 茨城県つくば市大穂1番地1
(21) 国際出願番号	PCT/JP2006/310662	(71) 出願人	000155470 株式会社野村鍍金 大阪府大阪市西淀川区姫島5丁目12番20号
(22) 国際出願日	平成18年5月29日 (2006.5.29)	(74) 代理人	100077012 弁理士 岩谷 龍
(31) 優先権主張番号	特願2005-157313 (P2005-157313)	(72) 発明者	斎藤 健治 茨城県つくば市大穂1-1 大学共同利用機関法人 高エネルギー加速器研究機構内
(32) 優先日	平成17年5月30日 (2005.5.30)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 銅電鍍によって製作した銅／ニオブ複合管材とその製造方法及び複合管材から製造された超伝導加速空洞

## (57) 【要約】

銅電鍍層とニオブ製薄肉管材とが強固に接合している銅電鍍／ニオブ複合管材を工業的に有利に製造するために、ニオブ製薄肉管材の外周および内外周のいずれか一方もしくは両方の周表面にニッケル薄膜を被覆し、電鍍法により、ニッケル薄膜の表面に銅を被覆し、続いてアニールすることにより、銅電鍍／ニオブ複合管材を製造する。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ニオブ製薄肉管材の外周および内外周のいずれか一方もしくは両方の周表面にニッケル薄膜を被覆し、電鍍法により、ニッケル薄膜の表面に銅を被覆し、続いてアニールすることを特徴とする銅電鍍／ニオブ複合管材の製造方法。

## 【請求項 2】

ニオブ製薄肉管材が、管材の軸方向に沿う継ぎ目が 1 箇所以下となるように成形加工されたものである請求の範囲第 1 項に記載の製造方法。

## 【請求項 3】

銅電鍍／ニオブ複合管材を構成するニオブ製薄肉管材は、その肉厚が 0.2 ~ 1.5 mm の範囲であって、直径が 100 ~ 600 mm、長さが 200 ~ 4,000 mm の範囲のものであることを特徴とする請求の範囲第 1 項または第 2 項に記載の製造方法。

10

## 【請求項 4】

ニッケル薄膜を被覆するに先立ち、ニオブ製薄肉管材の表面の酸化を促進しないようにして清浄化することを特徴とする請求の範囲第 1 項 ~ 第 3 項のいずれかに記載の製造方法。

## 【請求項 5】

ニッケル薄膜の被覆を、電気めっき法によって行うことを特徴とする請求の範囲第 1 項 ~ 第 4 項のいずれかに記載の製造方法。

## 【請求項 6】

アニールを、非酸化性雰囲気下で行うことを特徴とする請求の範囲第 1 項 ~ 第 5 項のいずれかに記載の製造方法。

20

## 【請求項 7】

銅電鍍層は、その被覆形成する膜厚が 0.2 mm 以上である請求の範囲第 1 項 ~ 第 6 項のいずれかに記載の製造方法。

## 【請求項 8】

アニール後、さらに銅電鍍外周面を機械加工して形状精度を整えて、空洞成形の為の液圧パルジ加工に供するようにしたことを特徴とする請求の範囲第 1 項 ~ 第 7 項のいずれかに記載の製造方法。

## 【請求項 9】

ニッケル薄膜の膜厚は、0.05 ~ 5  $\mu$ m の範囲であることを特徴とする請求の範囲第 1 項 ~ 第 8 項のいずれかに記載の製造方法。

30

## 【請求項 10】

アニールを、400 以上で行うことを特徴とする請求の範囲第 1 項 ~ 第 9 項のいずれかに記載の製造方法。

## 【請求項 11】

ニオブ製薄肉管材の外周および内外周のいずれか一方もしくは両方の周表面にニッケル薄膜を被覆し、電鍍法により、ニッケル薄膜の表面に銅を被覆し、HIP 接合法によって、ニッケル薄膜を介して銅電鍍層とニオブ製薄膜管材とを接合することを特徴とする銅電鍍／ニオブ複合管材の製造方法。

40

## 【請求項 12】

銅電鍍／ニオブ複合管材が、超伝導加速空洞成形用に供するものであることを特徴とする請求の範囲第 1 項 ~ 第 11 項のいずれかに記載の製造方法。

## 【請求項 13】

請求の範囲第 1 項 ~ 第 12 項のいずれかに記載の方法により得られた銅電鍍／ニオブ複合管材を、液圧パルジ加工することを特徴とする超伝導加速空洞の製造方法。

## 【請求項 14】

ニオブ製薄肉管材の外周および内外周のいずれか一方もしくは両方の周表面に、ニッケル薄膜を介して銅電鍍層が接合していることを特徴とする銅電鍍／ニオブ複合管材。

## 【請求項 15】

50

請求の範囲第1項～第12項のいずれかに記載の方法により製造されたことを特徴とする銅電鍍/ニオブ複合管材。

【請求項16】

請求の範囲第1項～第12項のいずれかに記載の方法により得られた銅電鍍/ニオブ複合管材を、液圧バルジ加工してなることを特徴とする超伝導加速空洞。

【請求項17】

ニオブ製薄肉管材の外周および内周のいずれか一方もしくは両方の表面がニッケル薄膜で被覆されており、さらに、ニッケル薄膜表面に銅電鍍層が形成している複合管材を、400以上の温度でアニールすることにより、該銅電鍍層と該ニオブ製薄肉管材とを接合することを特徴とする銅電鍍層とニオブ製薄肉管材との接合方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は、基本的にその円周方向に溶接による連続した継ぎ目を有しない超伝導加速空洞を製作する為の出発素材となり得る、電鍍銅とニオブとが強固に一体接合化した新規な複合管材とその製造方法、当該複合管材から成形される超伝導加速空洞とその製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来、電子、陽電子、陽子など荷電粒子を高周波で加速する超伝導加速空洞の製作方法として、最も一般的に採用されているのは、図1に示すように板状のニオブを深絞り加工、切削加工などを適宜選択して空洞を構成する主要部品を製作し、これらを電子ビーム溶接で接合一体化するというものである。この製作法は、加工工程も多く、必然的に加速空洞の製作コストを押し上げると言う問題と電子ビーム溶接を多用する為に加速性能に関わる基本的な問題が存在する。例えば、溶接欠陥の存在、特に空洞の赤道部にそれが有る時には、しばしば溶接部位での発熱が見られ、高加速電界を阻害することが知られている。しかし、これに代替しうる安定的且つ、優れた加速空洞の製作法が見出せないために現在に於いても最も多用されている方法である。なお、図2は、現在でも多用されている前記方法で製作した単セルの超伝導加速空洞を例とし部位名称を示している。

【0003】

一方で、数多くの特許文献にも見られるように、過去から経済的で優れた加速性能を有する超伝導加速空洞の提供を目指して数多くの製造法が検討され、且つ提案されている。例えば特許文献1に記載の方法は、それ以前の技術が本来の加速空洞の加速と言う機能面から勘案すると異常に厚い、高価なニオブ材を使用していることの問題点に着目したものである。つまり、ニオブの薄肉化を達成する為にアルミニウムないしその合金のパイプを心材として、この外周面にスパッター加工によりニオブ薄膜とその上に銅の薄膜とを設けて、電気めっきにより銅を厚く被覆せしめ、しかる後にバルジ加工でパイプを拡管して中央部を膨らませて球体形状とした後に、心材としたアルミニウムないしその合金を溶解除去して超伝導空洞を製作するというものである。しかし、この方法は、ニオブ材の節約と電子ビーム溶接による接合部分をなくせるという利点はあっても、酸やアルカリで除去する時に生ずるニオブ表面の汚染、成膜したニオブの純度、拡管加工によるニオブ薄層の受けるストレスが全く考慮されていない。つまり元々5～6μmしか被覆されていないニオブが拡管に耐えうる筈もなく、また、拡管で生ずるニオブ表面の「しわ」や「凹凸」、それに加速空洞になってから後に、ニオブ表面の汚染除去のために実施することの多い化学研磨や電解研磨でのニオブの溶解減肉が全く考慮されておらず、現実には、全く利用できない方法となっている。さらに付け加えて、ニオブ薄膜及び銅薄膜を形成させるための高価な大型真空成膜装置を必須とするなどのコストの問題も存在する。

【0004】

特許文献2に記載の方法は、特許文献1の方法が拡管工程をニオブ薄膜スパッターの後に実施することを必須とするのとは対照的に、まずアルミニウム合金管ないし無酸素銅材

10

20

30

40

50

を利用して事前に絞り加工と拡管加工の両方を行って空洞形状と為した後に、内面を鏡面仕上げしてRFマグネトロンスパッターによってニオブを空洞の内面に被覆して超伝導加速空洞とするといういたって現実的な方法である。しかし、加速空洞自体が元々球体形状をしており、スパッターしたニオブ薄膜の膜厚分布の均一性に問題がある。また薄膜形成でしばしば遭遇するピンホールの発生など性能に影響する基本的な問題がある。さらに特許文献1の方法と同様に、空洞内部の表面汚染除去の為に空洞内面の化学研磨や電解研磨に伴うニオブの溶解減肉の問題も依然として解消されていない。化学研磨ないし電解研磨によるニオブの溶解損失を考慮に入れて、成膜厚を厚く設定すれば、成膜時間の問題もさることながら表面平坦性にも問題を生ずる。また特許文献1の場合と同様に、大型且つ高価な真空成膜装置を必須としている。従って、特許文献2の製造方法は、実用上の弊害も

10

20

30

40

50

#### 【0005】

特許文献3に記載の方法は、前記のような真空成膜装置(真空チャンバー)を利用するニオブ薄膜成膜法の難点に鑑みて提案された方法で、ニオブの薄膜成膜と言う方法を採用せず、0.3~1.0mm厚のニオブ薄板から、絞り加工やプレス加工で空洞部品を製作し、電子ビーム溶接法で一体化して空洞を成形、その後ニオブ外周面を電気めっきや溶射法で銅を肉盛りする製造方法である。具体的な方法として、ニオブ表面に、まず0.1μm以上の厚さの金を被覆し、しかる後に非酸化性雰囲気において全体を加熱(300、1時間)して金とニオブとの拡散層を形成させて密着させ、電気めっき法やプラズマ溶射法で1~3mm厚に銅を被覆した超伝導加速空洞の製造方法を提案している。この方法は、基本的に使用するニオブ材を単純に薄肉化しただけであり、従来の空洞製作と基本的に同じである。さらに金を電気めっきによって被覆し、熱拡散させて密着させ、続いて電気銅めっきないしプラズマ法による銅粉末溶射で最終的に空洞とするものであるが、本発明者等の追試では、当該温度でのニオブへの金の拡散層の形成は見られず、また密着性の改善効果もない。さらに形状的に凹凸の起伏の多い超伝導空洞外周に対して、均一膜厚を保証しうる電気銅めっき及び溶射銅は技術的に不可能である。結論として工法の完成度からまたコスト的に見てニオブ材の使用量低減の効果を相殺するほど低コストとはなり得ず、その実現性には疑問がある。

#### 【0006】

一方、近年では非特許文献1に開示されているように、ニオブ材から深絞り加工、切削加工等によって空洞のパーツを製作し、電子ビーム溶接で接合一体化する従来工法を簡略化し、高価な電子ビーム溶接を極力省略してコストダウンと溶接欠陥から派生する問題を回避して、高加速電界を達成しようとする試みが、継ぎ目なし(シームレス)の超伝導空洞製作法の開発という形で実現しつつある。このような電子ビーム溶接部を低減させた、いわゆるシームレス加速空洞の製作法は、ニオブ管材(パイプ材)を出発材料とし、爆着成形法、スピニング成形法、液圧パルジ成形法(ハイドロフォーム法)などで超伝導空洞に特有な球体形状を一気に成型する方法であり、公知の技術として知られている。

#### 【0007】

前記のうち第一に挙げた爆着成形法を利用した成形方法は、管材の内面に火薬を仕掛けて爆発の圧力で成形しようとするもので、球体形状を有する超伝導空洞の場合には、瞬時にニオブ管内に変形圧力が付与されるので、素材を局所的に引き延ばすだけの結果となり、加工後の素材肉厚が一定せず、加えて特定の部位に亀裂が発生するという大きな難点を抱えており、有用な工法とはなり得ていない。

#### 【0008】

第二に挙げたスピニング成形法は、板状ニオブを利用して空洞形状を為した型材の表面に沿い、回転させながら板材を変形させて加工する方法である。この方法で少なくとも空洞の赤道部に電子ビーム溶接部位を持たないシームレスニオブ製空洞を製作するのは可能であるが、板状のニオブを無理やり型材表面に沿って形状加工するために、空洞内面に皺、クラックが発生する。従って空洞形状成形後に、内表面のクラックや皺の除去のために

多大な表面研磨除去作業を伴うことも否めない。なお、特許文献 4 は、スピニング成型法によって超伝導空洞を製作する為の提案例である。

【0009】

第三に挙げた液圧バルジ成形法は、出発材料のシームレスのニオブ管材の外側に予め準備した成形型を配して、管材両端から押し縮めて型内部に向かってニオブ材を供給しつつ、管材内部に油圧を付与して球体形状と為すものである。この方法は、空洞内面にごく僅かな凹凸を生じるが、前記した他の 2 つの方法と比べると優れており、シームレス空洞の製作方法としては、最も完成されたものである。

【0010】

以上に述べたシームレス加速空洞の製作法は、いずれもニオブ単体の管材から直接超伝導空洞を成形加工するので、電子ビーム接合部位を大幅に低減して高加速電界の達成と言う目標に向かって前進したものである。しかし、加速空洞は、圧力容器としての構造的な要件を満足させる必要があり、そのために高価なニオブ材を厚肉で使用しているという問題に加えて、常温でのニオブの高い電気抵抗値が、極低温での高加速電界を阻害する局所発熱現象（ホットスポットと称される。）を誘発し、超伝導状態の破れ（クエンチ）を招くというニオブ材の抱える本質的な問題の解消に繋がっていない。なお、特許文献 5 には、必ずしもシームレス空洞の製作が提案されている訳ではないが、液圧バルジ法を応用した空洞の製作方法が開示されている。

【0011】

また、高価なニオブ材を必要以上に使用することを回避しつつ、ホットスポットの発生低減を計ることを目的とし、ニオブ材の外周部に放熱安定化材として低コストで熱伝導性の良い銅などの金属をニオブと複合化させた管材を創製して出発材料とする新たなシームレス空洞の製作方法も提案され始めている。

【0012】

特許文献 6 は、放熱安定化材を良熱伝導材料と表現しているが、この良熱伝導材料の厚みよりも薄肉で、電子ビーム接合面を全く有しないシームレスニオブ管材の内外に良熱伝導材料からなる管材を挿入して、熱間等法加圧接合法（HIP 法）により銅/ニオブ/銅の複合管材となし、これを液圧バルジ成形することによって電子ビーム溶接を極限にまで低減したシームレス超伝導空洞の製作方法を開示する。この方法において、ニオブ管材の内側円筒となる銅管材の役割は、HIP 接合法に伴う高温高圧の条件下での、ニオブの劣化を防止することにある。しかし、バルジ加工終了後は、銅の溶解薬剤、例えば硝酸などによって内側円筒の銅管材を溶解除去しなければならないという問題がある。それに加えて、HIP 接合法そのものが高価、且つ特殊な装置を要し、しかもバッチ加工が基本である。さらに、HIP 接合法を前記の銅/ニオブ複合管の製作に適用する場合の最大の難点は、内側円筒、ニオブ管、外側円筒のそれぞれを挿入し易いように径の嵌め合い公差に余裕を持たせて設計製作すると、接合強度が十分に確保できないことである。したがって、軸方向の短い超伝導空洞用の複合管材を製作する場合はともかくとして、全長が 1 m を越える一般的な超伝導空洞用の複合管材を製作する方法に HIP 接合は適していない。

【0013】

特許文献 7 には、HIP 接合法の問題点を勘案して、常伝導金属材とニオブ材とを加熱して熱間圧延することによって、あるいは常伝導金属材からなる円筒とニオブ材からなる円筒とを円柱とともに熱間で径を縮小しながら押し出し加工することによって、常伝導金属材とニオブ材とを一体化させて加速空洞成形用の複合管材と為す製作法が記載されている。しかし、この工法は余りにも煩雑であって、大量にクラッド素管を生産する場合はともかくとして、低コストという目的にはそぐわない。

【0014】

【特許文献 1】特開昭 60 - 261202 号公報

【特許文献 2】特開平 01 - 231300 号公報

【特許文献 3】特開平 03 - 274805 号公報

【特許文献 4】特開 2002 - 141196 号公報

10

20

30

40

50

【特許文献5】特許第3545502号公報

【特許文献6】特開2000-306697号公報

【特許文献7】特開2002-367799号公報

【非特許文献1】ニオブ・銅クラッド材を用いたシームレス超伝導高周波加速空洞の開発、P12~15、平成14年7月(文部科学省科学研究費補助金研究成果報告書)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

ここまでで述べたように、従来の超伝導加速空洞の製作方法およびそれによって製作された加速空洞は多くの問題を抱えている。そのため、この分野においては、(1)電子ビーム溶接部位を極限まで低減し、製作コストと溶接欠陥を大幅に低減すること、(2)それによって空洞の円周方向(赤道方向)に存在する溶接線起因の欠陥を無くし、局所発熱によるクエンチ現象を回避して高加速電界を達成すること、および(3)高価なニオブ材の使用量を低減し、低コストでニオブ材の高い抵抗値に由来した局所発熱現象の発生を抑制し、高加速電界を達成することなどが求められている。

それらの要求に応えるべく、本発明では、液圧バルジ成形法による加工(液圧バルジ加工)に耐え得る強固な接合強度とした銅とニオブの新規な複合シームレス管材を提供し、それにより低コストで高加速電界を同時に達成する加速空洞を具現化することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0016】

本発明者らは、汎用の電鍍法によって、液圧バルジ成形に耐え得る強固な接合強度とした銅とニオブの新規な複合シームレス管材を提供し、それにより低コストで高加速電界を同時に達成する加速空洞を具現化しようと考えた。より詳しくは、予め準備されたニオブ管材を用いて、特別な製造設備なしに汎用の電鍍法を採用して、過去にめっき法で達成されたことのない電鍍銅とニオブとの強固な密着性を具現化し、液圧バルジ成形時の高度な加工応力と拡管に追従できる伸びを有する新規な電鍍銅/ニオブ複合管材を創製しようと考えた。なお、液圧バルジ成形法の原理を図3に示す。

【0017】

超伝導空洞用に利用するニオブ材料に直接電気めっき(電鍍)技術で良熱伝導金属を被覆して成功した事例は見当たらない。唯一特許文献3に開示される、極薄膜の金めっきとこれを介しての銅めっきの例があるに過ぎない。しかし当該文献に記載の金めっきは、如何なる手段で電気めっき被覆したのか不明であり、その内容の開示はない。本発明者らが追試してみると、300での熱処理で同文献にあるような金の拡散現象は見られず、また金を介しての銅めっき皮膜の密着性も得られなかった。ニオブは、活性度の高い金属であるため、大気中では常にその表面が酸化皮膜(不動態皮膜)で覆われている。これがニオブ材と電気めっきによる銅とを密着させがたい理由となっているのは良く知られたところである。つまり、一部の活性度の高い金属種を除いて、電気めっき技術においては、金属種に対応した薬剤処理で以って当該酸化皮膜を除去することにより、素材金属とめっきした金属とを金属結合させて密着させ得るとというのが基本原理となっている。

【0018】

本発明者らは、まず、銅電鍍に至る迄の電鍍前処理を含めた種々の試験、つまり脱脂工程、酸化皮膜(不動態皮膜)除去工程=活性化工程、それに下地金属と電鍍金属との間のイオン化傾向が乖離している場合の置換防止対策として一般的なストライクめっき工程などを適宜組み合わせさせた試験を試みた。特にニオブの場合には、被覆する銅との電位差(イオン化傾向)が乖離しており、活性化工程の後に直ちに銅電鍍に移行すると、置換した銅が付着するためには何某かのストライクめっき工程を必要とすると考えられたが、事実その通りになることも確認した。なお、銅電鍍に利用する銅めっき液(銅電鍍浴)は、硫酸銅浴とした。以下にそれらの試験について述べる。

【0019】

10

20

30

40

50

## 1) ニオブ材に銅電鍍を密着させる為の電鍍前処理に関する予備試験

ニオブ表面から油性の汚れ成分を除去する為の脱脂工程では、非電氣的に実施する浸漬脱脂と、電氣的に実施する電解脱脂とを試みた。また活性化工程では、ニオブないしニオブ酸化物を溶解除去する薬剤としてフッ化水素酸を用いて単純に浸漬するだけの酸化皮膜除去方法（浸漬活性化）と、フッ化水素酸と硫酸との混合液を用いて陽極的に電解除去する方法および陰極的に電解する方法（電解活性化）などを試みた。また、脱脂、活性化工程に続いて適用されるストライクめっき工程では、銅ストライク、ニッケルストライク、金ストライクなどを試みた。なお銅電鍍浴は、硫酸銅 145 ~ 155 g / L、硫酸 130 ~ 140 g / L、塩素イオン 20 ~ 30 mg / L で、条件として温度 20 ~ 30 °C、電流密度 3 A / dm<sup>2</sup>、エア攪拌下に適用した。銅電鍍厚は、0.2 mm とし、ニオブ材（板）の表裏に被覆した。ニオブ材としては、10 mm 幅 × 50 mm 長さ × 2.5 mm 厚の超伝導加速空洞用のニオブ板を受理状態で用いた。また、銅電鍍後には、熱処理による拡散層の形成の有無とその効果を判別するために、真空炉中で 300 °C、2 時間のアニールを行ったものも作製した。なお、銅電鍍層のニオブに対する密着性を定性評価する方法として、JIS H 8504 の密着性試験方法の「曲げ試験方法」を利用した。また、拡散層の有無は、E P M A（電子線マイクロアナライザー：島津製作所製 E P M A 8705）により、評価試料の断面の特性 X 線像で観察した。

10

## 【0020】

表 1 に評価結果を取りまとめたが、この予備試験では、電鍍銅とニオブとを強固に密着し得る組み合わせを見出せていない。

20

## 【0021】

【 表 1 】

No	脱脂工程			活性化工程			ストラライクめっき工程			銅電鍍後のアニール工程 (300℃, 2 時 間)	銅電鍍被覆試験片の 密着性の評価結果	銅電鍍被覆試験片の評価欄 ニオブへの拡散層の有無
	浸漬 脱脂	電解脱脂		浸漬 活性化	電解活性化		Ni ストラ イク	Cu ストラ イク	Au ストラ イク			
		陽極処理	陰極処理		陽極処理	陰極処理						
1	○	—	—	○	—	—	○	—	—	—	XX	なし
2	○	—	—	○	—	—	○	—	—	○	XX	〃
3	○	—	—	○	—	—	—	○	—	—	XX	〃
4	○	—	—	○	—	—	—	○	—	○	XXX	〃
5	○	—	—	○	—	—	—	—	○	—	XX	〃
6	○	○	—	○	—	—	○	—	—	○	XXX	〃
7	○	○	—	○	—	—	—	—	○	○	XX	〃
8	○	—	—	○	—	—	—	—	—	○	X	〃
9	○	—	—	—	○	—	—	—	—	—	XX	〃
10	○	—	—	—	—	○	—	—	—	○	X	〃
11	○	—	—	—	—	○	—	—	○	○	XX	〃
12	○	○	—	—	—	○	—	—	—	—	XX	〃
13	○	—	—	—	—	—	—	—	—	—	XX	〃
14	○	—	—	—	—	—	—	—	—	○	X	〃
15	○	—	—	—	—	—	—	—	○	○	XX	〃
16	—	—	—	○	—	—	—	—	—	○	X	〃
17	—	—	—	—	○	—	—	—	—	○	XX	〃
18	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	X	〃
19	○	—	—	○	—	—	—	—	—	—	銅電鍍後脱れ発生	評価できず

〔注記〕 評価欄の密着性表示記号：X・・・曲げ試験により、1往復を終了し、2往復目にさしかかった段階で電鍍銅とニオブとが剥離した。  
 XX・・・曲げ試験により、1往復目の最初の段階で電鍍銅とニオブとが剥離した。  
 XXX・・・300℃に加熱しただけで銅電鍍層に「脱れ」を生じた。

10

20

30

40

【 0 0 2 2 】

強固な密着性の確保という目的に対して、表1の結果は、必ずしも満足し得るものでは

50

ない。またストライクめっきを実施したものに於いても、銅電鍍層のニオブからの剥離箇所は、いずれもニオブとストライクめっき層の界面に見られている。このような状態に於いて、敢えて適切な方法として選定すれば、脱脂工程としては、浸漬脱脂ないし陰極的電解脱脂が好ましいことを前記結果は示している。また活性化工程についても、やはり浸漬活性化か、電気的に行うのであれば陰極的に電解するのが良いことを示している。さらにストライクめっきについては、ニッケル、銅、金の3者を比較するとニッケルが最も好ましい結果となっている。300での熱処理（アニール）の有効性については、条件的な不備があるためか、いずれのストライクめっき金属の場合も拡散層の存在は確認できていない。なお、ニオブに限らずめっき後の脱水素を目的とする熱処理は、150～250の範囲で実施されることが多く、大抵は密着性の改善に効果がある。しかし、今般のニオブ材と銅電鍍に限って見れば、特別その効果があるようには見えない。

10

#### 【0023】

そこで本発明者らは、取り敢えず予備試験の結果を取り入れつつ、銅電鍍工程前のニオブ材の表面仕上げの影響、脱脂工程及び活性化工程などの影響をさらに詳細に検討することとした。なお、ストライクめっきは、最も効果的に見えるニッケルストライクに限定した。また、銅電鍍後のアニールは本当に意味がないのかということ、温度条件を変化させ、改めて確認することとした。

#### 【0024】

##### 2) ニオブ材に銅電鍍を密着させる為の前処理とアニール条件に関する試験

ニオブ材は、先の予備試験と同じものを利用した。この試験では、(i)ニオブ材の表面仕上げとして、受理状態（仕上げなし）、#400エメリーペーパー仕上げ、#400エメリーを研掃材として利用したサンドブラスト仕上げの比較を行った。(ii)脱脂については、陰極電解脱脂に固定した。(iii)活性化については、フッ化水素酸を用いた浸漬活性化及びフッ化水素酸の効果を促進するために硝酸を併用した浸漬活性化の2種類の浸漬活性化、並びにフッ化水素酸と硫酸との混液による陰極電解活性化の比較を行った。なお、前記硝酸を併用した浸漬活性化の場合の混合割合などの条件は、46%フッ化水素酸50～100mL/L、61%硝酸100～250mL/L、温度20～30、時間1～20分間である。さらに、(iv)銅電鍍後のアニール条件については、アニールなし、およびアニール温度300、400、500、600、700の6条件の比較を行った。アニール時間は全て真空炉中2時間保持とし、銅電鍍浴の組成、適用条件、銅電鍍被覆膜厚は、前記1)の予備試験と同じにした。作製した試料の評価としては、予備試験と同じ90°曲げ試験を行い、また、拡散層の存在の有無をEPMAによる評価試料の断面の特性X線像で観察した。

20

30

#### 【0025】

表2は、この試験2)の結果を示すものである。ニオブ材の表面仕上げとしては、表面の清浄化と接合面積の増加による密着力の改善を期待してサンドブラスト処理したものを供したが、何故か好ましくない結果となっている。敢えて推論すれば、サンドブラストに用いる研掃材（砥粒）のニオブ表面への衝突により発生する衝撃熱のために、表面清浄化が優先するよりもニオブ表面への酸化層の形成の方が優先し、これがその後の工程にまで影響するものと考えられる。また、活性化工程に於いて、酸化剤（硝酸）をフッ化水素酸と併用し、積極的にニオブ表面を溶解させて活性化を行なうことを意図したが、意に反して密着性には悪影響をもたらす。この理由も、活性化工程でニオブを積極的に酸化する薬剤を使用したり、陽極的に電解処理する方法を採ると、ニオブに於いては逆に強固な酸化皮膜を形成するためと考えられる。表2には特に記載していないが、この確認実験として、フッ化水素酸と硝酸とを併用した浸漬活性化の代わりに、フッ化水素酸と硫酸との混液を用いて陽極的に電解活性化処理して、600でのアニールを行ってみると、アニールの効果が失せることでも確認できた。なお、銅電鍍層とニオブとの密着性に及ぼすアニールの効果は、400から現れ始めることが90°曲げ試験による密着性の評価結果からわかる。しかしEPMAの特性X線像では、400での拡散層の存在は認められず、500に至って初めてそれが認められたが、ニオブ側へのニッケルないし銅の拡散は殆

40

50

と認められず、もっぱら銅電鍍層側へのニッケルの拡散となっている。したがって、アニールによるニオブと銅との密着性の改善は単純に拡散層の形成によるものともいえない。

【 0 0 2 6 】

【 表 2 】

No	ニオブ板材の表面仕上げ工程			脱脂工程 陰極電解 脱脂	活性化工程			スライクめ っき工程 Ni ストラ イク	アニール工程 (×2時間保持)					銅電鍍後の評価結果		
	受理状態	#400 エメ リーペーパー	#400 エメ リーペースト		HF 浸漬 活性化	HF+NO <sub>2</sub> 浸漬活性化	陰極電 解 活性化		なし	300 ℃	400 ℃	500 ℃	600 ℃	700 ℃	密着性	拡散の有 無
1	○	—	—	○	—	—	○	○	—	—	—	—	—	—	××	なし
2	○	—	—	○	—	—	○	○	—	—	—	—	—	—	×	なし
3	○	—	—	○	—	—	○	○	—	—	—	—	—	—	△	なし
4	○	—	—	○	—	—	○	○	—	—	—	—	—	—	○	銅側あり
5	○	—	—	○	—	—	○	○	—	—	—	—	—	—	○	銅側あり
6	○	—	—	○	—	—	○	○	—	—	—	—	—	—	○	銅側あり
7	—	○	—	○	—	—	○	○	—	—	—	—	—	—	××	なし
8	—	○	—	○	—	—	○	○	—	—	—	—	—	—	△	なし
9	—	○	—	○	—	—	○	○	—	—	—	—	—	—	○	銅側あり
10	—	○	—	○	—	—	○	○	—	—	—	—	—	—	△	なし
11	—	○	—	○	—	—	○	○	—	—	—	—	—	—	×	なし
12	—	○	—	○	—	—	○	○	—	—	—	—	—	—	○	銅側あり
13	—	—	○	○	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	△	銅側あり
14	○	—	—	○	—	—	○	○	—	—	—	—	—	—	×	なし

〔注記〕①評価結果の密着性の欄の記号の説明：

××………曲げ試験により、1往復目の最初の段階で電鍍銅とニオブとが剥離する。

×………曲げ試験により、1往復を終了し、2往復目にさしかかった段階で電鍍銅とニオブとが剥離する。

△………折り曲げを繰り返すことにより、ニオブ材が疲労破壊（7往復目に破壊）しても銅電鍍層には全く剥離が見られない。

○………折り曲げを繰り返すことにより、ニオブ材が疲労破壊（7往復目に破壊）しても銅電鍍層には全く剥離が見られない。

②拡散の有無：

特性X線像に於いて、ニオブ側には全くニッケルなし、銅の拡散は認められないが、電鍍銅側にはニッケルの拡散浸透が見られるのを「銅側あり」と記載した。

【 0 0 2 7 】

以上の結果を総合すると、ニオブ材に対して密着性に優れる銅電鍍層の被覆方法としては、銅電鍍層形成までの全ての工程について、ニオブ表面を積極的に酸化させないような

工程を採り、ニッケルによるストライクめっきを介して銅電鍍層を被覆し、次いで銅を酸化させない雰囲気ですなわち少なくとも400以上、より好ましくは500以上の温度でアニールすることで初めて達成し得ることを見出し、本発明の銅電鍍/ニオブ複合管材の創製の見通しを得た。

【0028】

3) 銅電鍍層とニオブ材との密着強度に関わる試験

前記のように、銅電鍍とニオブとを強固に密着させ得る方法を開発したが、実際にどの程度の密着強度となっているのかを定量的に把握するために、この3)の試験を行った。まず、120mm×100mm×10mmの純ニオブ板を準備し、その片側面を#400エメリー紙で研磨し、前記1)、2)の試験を通じて最も良いと考えられる工程、すなわちニオブ表面を浸漬脱脂し、水洗し、陰極電解脱脂し、水洗し、硫酸とフッ化水素酸との混合溶液を用いて陰極電解活性化し、水洗し、ニッケルストライクめっきする工程を経て、硫酸銅浴にて3mm厚を目標に銅電鍍層を被覆した。しかる後、放電ワイヤーカットにより、20mm幅×50mm長さ×(10mm+銅電鍍層厚)厚の薄片となし、400×2時間、500×2時間、600×2時間、700×2時間の4条件で真空アニール処理した薄片およびアニール処理しない薄片(計5種類)を各2個ずつ作製した。最後にフライス加工によって、図4に示した通りの、JIS G 0601のクラッド鋼の試験方法に規定される「剪断強さ試験」用の試験片を作製し、万能引張試験機(島津製作所製オートグラフAG10TB型)を用いて剪断強さを測定した。剪断部位を確認すると、500以上のアニール温度でニオブと銅電鍍層とが確実に接合されており、同様にして複合管材を創製した場合にも、その後の液圧バルジ成形に十分耐え得るものであることを示している(表3参照)。

10

20

【0029】

【表3】

アニール条件	No.	剪断強さ (kg/mm <sup>2</sup> )	剪断部位
アニールなし	1	3.5	ニオブと銅電鍍層の界面
	2	4.2	"
400℃×2時間	1	10.8	ニオブと銅電鍍層の界面
	2	11.9	"
500℃×2時間	1	18.2	銅電鍍層内部
	2	19.8	"
600℃×2時間	1	17.6	銅電鍍層内部
	2	17.2	"
700℃×2時間	1	15.7	銅電鍍層内部
	2	15.1	"

30

40

【0030】

ニオブ材に対して電鍍法により厚い銅の層を被覆・密着させる条件を見出すことができ、銅電鍍/ニオブ複合管材の製作も可能となった。なお、1)~3)の試験で特に言及していないが、電解活性化に用いて好適なものとして、フッ化水素酸の代替としてフッ化アンモニウム、フッ化カリウム、フッ化ナトリウムなどが挙げられる。また、ニッケルストライク条件として硫酸ニッケル150~300g/L、硫酸10~100mL/L、温度20~30および適用電流密度5~20A/dm<sup>2</sup>によっても同じく良好な結果を得る

50

ことができる。

【0031】

さらに、先に例示した硫酸銅浴以外の利用できる銅電鍍浴としては、液圧バルジ成形法での拡管率から勘案すれば、少なくとも400以上の温度でアニールされた後に、20%以上より好ましくは40%以上の破断伸びを示す電鍍層を被覆できる浴と条件であれば利用することが可能である。また被覆すべき銅電鍍層の厚みは、必要に応じてコントロールすることができるが、その多くは0.2~4.0mmの範囲で十分である。

【0032】

4) 銅電鍍層の伸びに関わる試験

さらなる試験として、銅電鍍層がどの程度の伸びに耐えられるのかを確認するための試験を行った。まず、A4版の大きさで厚み10mmのA5052アルミニウム合金板を準備し、その片側にアルミニウム用の前処理(ジンケート処理)を施し、ニッケルを約2μmめっきする工程を経て、硫酸銅浴にて3mm厚を目標に銅電鍍層を被覆した。しかる後、銅電鍍表面をフライス加工により平滑化し、また不要なアルミニウム材をフライス加工により1mm残しで除去してから、再度フライス加工によりJIS-Z-2201に記載の13B号の引張試験片の形状に合わせて切り抜いた。切り抜いた試験片から、残ったアルミニウム部分を20質量%水酸化ナトリウム水溶液により溶解除去した後、銅電鍍層に残存するニッケル薄膜をエメリーペーパーで除去した。しかる後、該試験片を500×2時間、600×2時間、700×2時間の3条件で真空アニール処理したものおよび真空アニール処理をしなかったものの4種類の引張試験片を得た。それぞれの試験片について、万能引張試験機(島津製作所製オートグラフAG10TB型)を用いて引張速度2mm/分で引張試験を行い、破断伸びおよび引張強度を測定した。なお、この試験ではアルミ板を4枚準備して順次銅電鍍層を被覆し、各アルミ板において上記4種類の試験片を1個ずつ作製することにより、1種類につき4個の試験片についての試験を行い、平均値を求めた。結果を表4に示す。

【0033】

【表4】

アニール条件	破断伸び (%)	引張強度 (kg/mm <sup>2</sup> )
アニールなし	34.1	23.6
500℃×2時間	55.2	21.8
600℃×2時間	57.3	21.4
700℃×2時間	56.5	21.3

【0034】

表4に示されるように、500以上で真空アニール処理した銅電鍍層は、40%を優に超える破断伸びを示しており、液圧バルジ加工時の伸びに十分対応できる伸びを有するものであることがわかる。また、超伝導加速空洞成形用のニオブ材の引張強度が通常16~19kgf/mm<sup>2</sup>程度であるのに対し、銅電鍍層の引張強度はそれを若干上回っており、ニオブ材を薄くしても銅電鍍層の肉厚で強度を補えることがわかる。

【0035】

本発明の応用として、銅電鍍/ニオブ複合管材を製作する途中段階、つまり銅電鍍層を被覆し、アニールに至るまでの段階で、アニールの代わりにHIP接合法を適用して銅電鍍層とニオブ管材とを接合させることも可能であることはいうまでもない。

すなわち、本発明は元々ニオブ管材に銅を被覆する方法であるからして、先の特許文献6の方法を実施する際のように銅管とニオブ管との嵌め合い精度を全く気にする必要はなくなり、銅電鍍層形成後は、HIP接合法にとって最も理想的に銅とニオブとが近接して存在する。但しこの場合、HIP接合法の難点である高温高圧下でのニオブの変質を回避

するためには、銅電鍍層の形成時にニオブ管材の内外面に陽極を配して銅電鍍被覆すれば良いが、内面の余剰な銅を最終的に硝酸などで溶解除去するという無駄が生ずる。しかし、HIP接合法を銅電鍍/ニオブ管材に適用すると銅管材とニオブ管材との嵌め合いの寸法精度の問題と長さの制約から解放されるという利点がある。

【0036】

本発明者らは、前記のように種々の知見を得た後、さらに検討を重ねて本発明を完成させるに至った。

すなわち、本発明は、

[1] ニオブ製薄肉管材の外周および内外周のいずれか一方もしくは両方の周表面にニッケル薄膜を被覆し、電鍍法により、ニッケル薄膜の表面に銅を被覆し、続いてアニールすることを特徴とする銅電鍍/ニオブ複合管材の製造方法、

[2] ニオブ製薄肉管材が、管材の軸方向に沿う継ぎ目が1箇所以下となるように成形加工されたものである前記[1]に記載の製造方法、

[3] 銅電鍍/ニオブ複合管材を構成するニオブ製薄肉管材は、その肉厚が0.2~1.5mmの範囲であって、直径が100~600mm、長さが200~4,000mmの範囲のものであることを特徴とする前記[1]または[2]に記載の製造方法、

[4] ニッケル薄膜を被覆するに先立ち、ニオブ製薄肉管材の表面の酸化を促進しないようにして清浄化することを特徴とする前記[1]~[3]のいずれかに記載の製造方法、

[5] ニッケル薄膜の被覆を、電気めっき法によって行うことを特徴とする前記[1]~[4]のいずれかに記載の製造方法、

[6] アニールを、非酸化性雰囲気下で行うことを特徴とする前記[1]~[5]のいずれかに記載の製造方法、

[7] 銅電鍍層は、その被覆形成する膜厚が0.2mm以上である前記[1]~[6]のいずれかに記載の製造方法、

[8] アニール後、さらに銅電鍍外周面を機械加工して形状精度を整えて、空洞成形の液圧バルジ加工に供するようにしたことを特徴とする前記[1]~[7]のいずれかに記載の製造方法、

[9] ニッケル薄膜の膜厚は、0.05~5 $\mu$ mの範囲であることを特徴とする前記[1]~[8]のいずれかに記載の製造方法、

[10] アニールを、400℃以上で行うことを特徴とする前記[1]~[9]のいずれかに記載の製造方法、

[11] ニオブ製薄肉管材の外周および内外周のいずれか一方もしくは両方の周表面にニッケル薄膜を被覆し、電鍍法により、ニッケル薄膜の表面に銅を被覆し、HIP接合法によって、ニッケル薄膜を介して銅電鍍層とニオブ製薄膜管材とを接合することを特徴とする銅電鍍/ニオブ複合管材の製造方法、

[12] 銅電鍍/ニオブ複合管材が、超伝導加速空洞成形用に供するものであることを特徴とする前記[1]~[11]のいずれかに記載の製造方法、

[13] 前記[1]~[12]のいずれかに記載の方法により得られた銅電鍍/ニオブ複合管材を、液圧バルジ加工することを特徴とする超伝導加速空洞の製造方法、

[14] ニオブ製薄肉管材の外周および内外周のいずれか一方もしくは両方の周表面に、ニッケル薄膜を介して銅電鍍層が接合していることを特徴とする銅電鍍/ニオブ複合管材、

[15] 前記[1]~[12]のいずれかに記載の方法により製造されたことを特徴とする銅電鍍/ニオブ複合管材、

[16] 前記[1]~[12]のいずれかに記載の方法により得られた銅電鍍/ニオブ複合管材を、液圧バルジ加工してなることを特徴とする超伝導加速空洞、および

[17] ニオブ製薄肉管材の外周および内周のいずれか一方もしくは両方の表面がニッケル薄膜で被覆されており、さらに、ニッケル薄膜表面に銅電鍍層が形成している複合管材を、400℃以上の温度でアニールすることにより、該銅電鍍層と該ニオブ製薄肉管

10

20

30

40

50

材とを接合することを特徴とする銅電鍍層とニオブ製薄肉管材との接合方法に関する。

【発明の効果】

【0037】

本発明の製造方法によれば、銅電鍍/ニオブ複合管材、特にシームレスないし継ぎ目の少ない複合管材を工業的に有利に製造できる。また、本発明の銅電鍍/ニオブ複合管材は、ニオブ管材と銅電鍍とがニッケル薄膜を介して接合しているため、銅電鍍とニオブ製薄肉管材との密着性が高く、液圧バルジ加工による拡管にも十分耐えうるので、超伝導加速空洞の素材として特に有用である。

【図面の簡単な説明】

【0038】

【図1】図1は、ニオブ板材からスタートし、板巻き加工、深絞り成形、旋盤加工などを駆使して製作した各パーツを電子ビーム溶接によって接合して一体化して成形された従来の超伝導加速空洞の製作フローである。

【図2】図2は、従来法で成形された単セルの超伝導加速空洞とその部位名称を示した図である。

【図3】図3は、液圧バルジ成形法の原理を示す図である。

【図4】図4は、銅電鍍層/ニオブからなる複合体の銅電鍍層の密着性を評価する為の剪断強さ試験片の形状および試験法を示す図である。なお、この図中では、各数値は長さ(mm)を表わす。

【図5】図5は、本発明の銅電鍍/ニオブ複合管材の好ましい製作フローである。

【符号の説明】

【0039】

- 1 セル
- 2 ビームパイプ
- 3 真空フランジ
- 4 アイリス部
- 5 赤道部

【発明を実施するための最良の形態】

【0040】

本発明の銅電鍍/ニオブ複合管材の製造方法は、ニオブ製薄肉管材の外周面および内周面のいずれか一方もしくは両方の周表面、好ましくは外周面および所望により内周面の表面にニッケル薄膜を被覆し(ニッケル被覆工程)、次いで電鍍法により該ニッケル薄膜の表面に銅を被覆し(銅電鍍工程)、続いてアニールする(アニール工程)ことによって製造することを特徴とする。以下、ニオブ製薄肉管材および各工程について説明を加える。

【0041】

(ニオブ製薄肉管材)

本発明で利用するニオブ製薄肉管材は、本来シームレスであるのが最も望ましいが、加速空洞の設計上の要求から派生するビームパイプ径やセル部赤道径を勘案した管径のものを常時安定入手するのは、はなはだ困難である。掛かる理由により、ニオブ板材から、例えば板巻き加工し、突合せ面を電子ビーム溶接して管材としたものであってもよい。この場合には、加速空洞のセル部分を完全にシームレス構造としたものとはならず、管材の軸方向に沿う継ぎ目が1箇所だけ存在することになる。しかしながら、少なくともセルの赤道部分の全周を電子ビーム溶接する場合に比べると欠陥発生率は比較にならない程低減する。そのため、本発明で用いられるニオブ製薄肉管材は、管材の軸方向に沿う継ぎ目が1箇所以下となるように成形加工されたものであるのがよい。なお、ニオブ製薄肉管材の好ましい寸法は、肉厚が0.2~1.5mmの範囲、直径が100~600mmの範囲、長さが200~4,000mmの範囲のものである。なお、前記「直径」とは、内径を意味する。

【0042】

本発明では、前記ニオブ製薄肉管材をニッケル被覆工程に付す前に、該ニオブ製薄肉管

材を、その表面の酸化を促進しないような清浄化工程に付すのがよい。前記清浄化工程は、例えば、前記ニオブ製薄肉管材を不動態化させない条件下で脱脂処理し、ついで活性化処理することにより実施される。また、前記脱脂処理前に、前記ニオブ製薄肉管材を研磨して、前記ニオブ製薄肉管材の表面仕上げ処理を行ってもよい。

#### 【0043】

前記表面仕上げ処理における研磨手段は、公知の研磨手段であってよいが、摩擦熱を抑制するという点で、湿式で行われるのが好ましい。なお、前記の研磨は、脱脂処理の直前に行われればよく、また、前記の研磨に先立って、化学的表面処理、例えば化学研磨や電解研磨によって、表面の異物を除去したり平滑化したりしても差支えない。

#### 【0044】

前記脱脂処理は、ニオブ製薄肉管材の表面の酸化を促進しないような条件下で行われるが、この「表面の酸化を促進しないような条件」とは、ニオブ製薄肉管材の表面を積極的に酸化させない条件を広く意味する。そのため、ニオブ製薄肉管材の表面が一部酸化していてもよい。脱脂手段としては、本発明の目的を阻害しない限り特に限定されず、浸漬脱脂や陰極電解脱脂などの公知の脱脂手段が挙げられる。これに対し、陽極電解脱脂は、表面を積極的に酸化させるおそれがあるので好ましくない。

#### 【0045】

前記活性化処理は、本発明の目的を阻害しない限り特に限定されず、公知の活性化処理であってもよいが、例えば、酸化剤を用いない浸漬活性化処理が好ましい。酸化剤は表面の酸化皮膜形成を助長するおそれがあるので、これを用いずに浸漬活性化処理するのが好ましいのである。また、陰極電解活性化処理も好ましい。これに対し、陽極電解活性化処理は、表面を積極的に酸化させるおそれがあるので好ましくない。

#### 【0046】

##### (ニッケル被覆工程)

本工程では、前記ニオブ製薄肉管材の外周面および内周面のいずれか一方もしくは両方の周表面、好ましくは外周表面および所望により内周表面に、ニッケル薄膜で被覆する。ニッケル薄膜の被覆は、常法に従い行われてよいが、電気めっき法によって行われるのが好ましく、ニッケルストライクめっきが特に好ましい。また、真空チャンバーを利用せねばならないという問題を除けば、イオンプレーティング法も好ましいものである。

なお、本工程により得られるニッケル薄膜の膜厚は、0.05～5μmの範囲であるのが好ましい。

#### 【0047】

##### (銅電鍍工程)

本工程では、ニッケル被覆工程で得られたニッケル薄膜が被覆したニオブ製薄肉管材のニッケル薄膜表面に、電鍍法により、銅を被覆する。本工程に用いられる銅めっき浴は、本発明の目的を阻害しない限り特に限定されないが、好ましくは硫酸銅浴である。また、本工程により、被覆形成される銅の膜厚は、好ましくは0.2mm以上である。なお、該膜厚の上限を特に定める必要はないが、通常4mm程度以下で十分である。もっとも、4mmを超えてはならないというものでもない。

#### 【0048】

##### (アニール工程)

本工程では、銅電鍍工程で得られた銅/ニッケル/ニオブ製薄肉管材をアニールする。本工程により、ニッケル薄膜を介しての銅電鍍層とニオブ製薄肉管材との接合を強固にすることができる。前記アニールは、通常、熱処理を施すことによって行われるが、好ましくは、非酸化性雰囲気下で行われる。前記アニール温度は、通常、400以上であるが、好ましくは500以上であり、より好ましくは500～800である。

また、本発明では、アニールに代えて、HIP接合法を適用することにより、銅電鍍層とニオブ製薄肉管材とを強固に接合させもよい。

#### 【0049】

また表5に、本発明において好ましい、浸漬脱脂液、電解脱脂液、浸漬活性化液、電解

10

20

30

40

50

活性化液、ニッケルストライク液および銅めっき浴の組成とその適用条件を示す。

【0050】

【表5】

薬液の名称	薬液の組成と適用条件
浸漬脱脂液	①組成・・・パクナ#312 30～50g/L ②温度・・・40～60℃ ③時間・・・2～15分間
電解脱脂液	①組成・・・パクナエレクターZ-1 40～60g/L 水酸化ナトリウム 40～60g/L ②温度・・・20～30℃ ③電流密度・・・陰陽極処理する場合に於いて、いずれも3～5A/dm <sup>2</sup> ④時間・・・3～6分間 ⑤対極・・・カーボン
浸漬活性化液	①組成・・・46%フッ化水素酸 50～300mL/L ②温度・・・20～35℃ ③時間・・・1～15分間
電解活性化液	①組成・・・97%硫酸 80～300mL/L 46%フッ化水素酸 20～100mL/L ②温度・・・20～35℃ ③電流密度・・・陰陽極共に1～10A/dm <sup>2</sup> ④時間・・・1～10分間 ⑤対極・・・アルミニウムまたはニッケル
ニッケルストライク液	①組成・・・塩化ニッケル 150～300g/L 37%塩酸 50～150g/L ②温度・・・20～40℃ ③電流密度・・・2～15A/dm <sup>2</sup> ④時間・・・0.5～8.0分間 ⑤陽極・・・ニッケル
銅めっき浴	①組成・・・硫酸銅 145～155g/L 硫酸 130～140g/L 塩素イオン 20～30mg/L ②温度・・・20～30℃ ③電流密度・・・3～6A/dm <sup>2</sup>

【注記】上表に於いて、パクナ#312及びパクナエレクターZ-1は、いずれもユケン工業製の脱脂剤である。なお、「パクナ」は同社の登録商標である。

【0051】

かくして本発明により得られる銅電鍍/ニオブ複合管材は、通常、超伝導加速空洞成形用に供せられるが、空洞形成の為に液圧パルジ加工、すなわち液圧パルジ成形法による加工に供せられるようにするのが好ましい。また、前記アニール後、さらに銅電鍍層の外周面を機械加工して形状精度を整えれば、空洞となったときの内面の形状精度がより向上する。

【0052】

前記銅電鍍/ニオブ複合管材から常法に従い超伝導加速空洞を製造することができ、前記銅電鍍/ニオブ複合管材を液圧パルジ加工して得られた超伝導加速空洞もまた本発明の一つである。前記液圧パルジ加工は、常法に従い行えばよい。

なお、HIP接合法を適用して得た銅電鍍/ニオブ複合管材を用いて超伝導加速空洞を

10

20

30

40

50

製造する場合には、通常、ニオブ製薄肉管材の外周面および内周面の両方に、ニッケル薄膜および銅電鍍層が設けられたものが用いられる。その場合には、液圧バルジ加工前もしくは液圧バルジ加工後に、該内周面に設けられたニッケル薄膜および銅電鍍層を除去すればよい。

【実施例】

【0053】

(実施例1)

肉厚1.0mm、縦500mm、横400mmのニオブ板を板巻き加工し、接合部分を電子ビーム溶接(EBW)して、直径127mm、長さ500mmのニオブ管材を製作した。ニオブ管材の表面を#400のエメリー紙により、湿式で研磨仕上げした後、下記表6に記載した電解脱脂液、電解活性化液、ニッケルストライクめっき液と適用条件を用いて、陰極電解脱脂処理および陰極電解活性化処理を行った後、ニッケルストライクめっきを被覆し、次いで、硫酸銅152g/L、硫酸135g/L、塩素イオン20mg/L、温度25℃、電流密度3A/dm<sup>2</sup>の条件で、ニオブ薄肉管材を回転させながら3.5mm厚を目標に銅電鍍被覆して、銅/ニッケル/ニオブ複合管材を製作した。当該複合管材を放電ワイヤーカットして60mm高さの円筒形試料を都合7個切り出し、1個は銅電鍍のままアニールせず、他の6個についてはそれぞれ400℃×1及び24時間、500℃×1及び24時間、600℃×1時間、700℃×1時間の真空アニールを行なうことにより、7種類の銅電鍍/ニオブ複合管材を作製した。

【0054】

10

20

【表 6】

薬液の名称	薬液の組成と適用条件
浸漬脱脂液	①組成・・・パクナ#312 40g/L ②温度・・・50℃ ③時間・・・5分間
電解脱脂液	①組成・・・パクナエレクトーZ-1 50g/L 水酸化ナトリウム 50g/L ②温度・・・20℃ ③電流密度・・・陰陽極処理する場合に於いて、いずれも5A/dm <sup>2</sup> ④時間・・・5分間 ⑤対極・・・カーボン
浸漬活性化液	①組成・・・46%フッ化水素酸 100mL/L ②温度・・・25℃ ③時間・・・10分間
電解活性化液	①組成・・・97%硫酸 100mL/L 46%フッ化水素酸 80mL/L ②温度・・・25℃ ③電流密度・・・陰陽極共に5A/dm <sup>2</sup> ④時間・・・5分間 ⑤対極・・・アルミニウム
ニッケルストライク液	①組成・・・塩化ニッケル 240g/L 37%塩酸 100g/L ②温度・・・25℃ ③電流密度・・・10A/dm <sup>2</sup> ④時間・・・5分間 ⑤陽極・・・ニッケル

【注記】上表に於いて、パクナ#312及びパクナエレクトーZ-1は、いずれもユケン工業製の脱脂剤である。

## 【0055】

前記で得た銅電鍍/ニオブ複合管材のそれぞれから15mm幅、長さ60mmの試験片(円筒の高さ方向を試験片の長さ方向とした)を3本ずつ採取し、それぞれ3本ずつ90°曲げ試験に供した。

## 【0056】

前記で60mm高さの円筒形試料を切り出した際に残った127mm径×80mm長さの残材から、放電ワイヤーカットにより、5mm幅×10mm長さの試験片(円筒の高さ方向を試験片の長さ方向とした)を都合21個採取し、前記の90°曲げ試験片を作成する過程と同様に、銅電鍍のままアニールしない試料、400×1及び24時間、500×1及び24時間、600×1時間、700×1時間の真空アニールした試料をそれぞれ3個ずつ作製して、残留水素の分析に供した。なお、水素の分析方法は、水素濃度分析装置(LECO社製RH404)を用いた。表7に90°曲げ試験による密着性の評価と、銅電鍍層/ニオブ複合材に存在する水素濃度(吸蔵水素)の測定結果を併記して示す。

## 【0057】

10

20

30

40

【表 7】

(試験片数 n = 3 の平均値)

銅電鍍／ニオブ複合材の アニール条件	密着性の評価	銅電鍍層／ニオブ複合材中の 吸蔵水素
アニールなし	××	48 ppm
400℃× 1時間	×～△	23 ppm
400℃× 24時間	×～△	21 ppm
500℃× 1時間	○	10 ppm
500℃× 24時間	○	11 ppm
600℃× 1時間	○	7 ppm
700℃× 1時間	○	8 ppm

〔注記〕 記号の説明：

「××」・・・曲げ試験により1往復目の最初の段階で銅電鍍層とニオブとが剥離。

「×」・・・曲げ試験により1往復を終了し、2往復目にさしかかった段階で銅電鍍層とニオブとが剥離。

「△」・・・折り曲げを繰り返して、4往復目で銅電鍍層とニオブとが剥離。

「○」・・・折り曲げを繰り返してもニオブ材が疲労破壊しても剥離は生じない。

## 【0058】

表7からは、電鍍後のアニールは、密着性確保にとってはなはだ重要で400 から徐々にアニールの効果が認められ、500 以上では極めて安定した密着性を示すことがわかる。また、これを吸蔵水素量と対比させて見ると、500 を境として複合管材中の水素量が低位安定してくることを発見した。したがって、密着性と複合管材中に存在する水素量とがどのように相互作用し、また当該水素が何処に存在しているのかという問題は未確認ながら、拡散層の形成が密着性に寄与するというよりも脱水素の効果という方が適切であると考えられる。

## 【0059】

なお、90°曲げ試験でニオブ材が疲労破壊しても剥離が生じないほどの良好な密着性が得られる銅電鍍層は、剪断強さ試験においても、剪断部位がニオブと銅電鍍層の界面ではなく銅電鍍層内部になり高い剪断強さの値を示すことは既に述べた通りであり、かかる銅電鍍層の伸びが40%を超えることも別途の引張試験によって確認できる。したがって、そのような良好な密着性を示す実施例の複合管材が液圧バルジ加工に耐えうることは明らかである。

## 【0060】

以上の如く本発明は、銅電鍍工程に至る迄に、ニオブ管材の表面を意図的に酸化させない方法で表面を物理加工する工程と、同じく意図的に酸化させないような脱脂及び活性化工程と、ニッケルストライめっきとを採用、次いで銅電鍍加工し、好ましくは400、より好ましくは500 以上の温度でアニールすることで銅電鍍層とニオブとを強固に密着させた複合管材を創製できるもので、これによって電子ビーム溶接の利用を低減し、コストダウンと高加速電界とを同時に達成する加速空洞を製作できる。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0061】

本発明は、今後ますます需要が拡大するであろう超伝導加速空洞を経済的に製作し、且

10

20

30

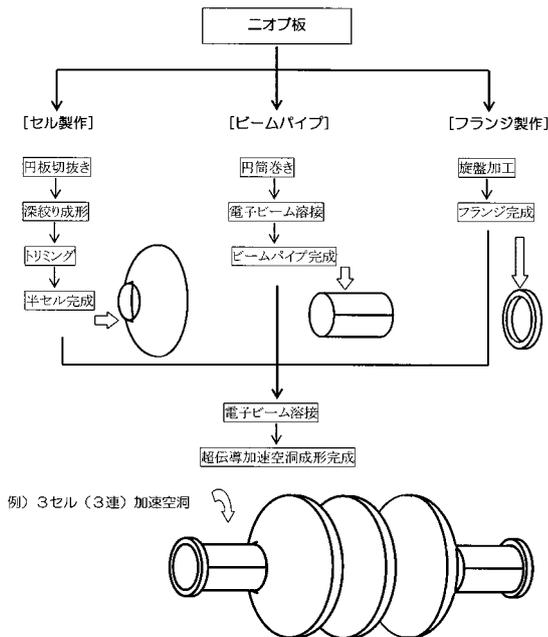
40

50

つ高性能化を達成する上で最も重要な基幹素材となる電鍍銅／ニオブ複合管材を全て湿式の汎用の電鍍技術と電鍍後のアニールとの組み合わせで製造し得るものである。それにより今後ますます大型化し、建設コストの増大が見込まれる加速器の建設コストの低減が計れると言う波及効果がある。加速器自体は、学術研究のみならず、今後医療分野、農業分野、工学分野などの幅広い用途が見込まれる。

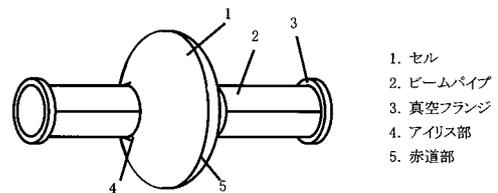
【 図 1 】

従来法による加速空洞の製作フロー



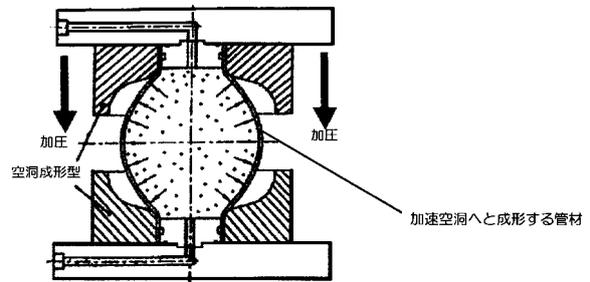
【 図 2 】

従来法で製作した単セル加速空洞と部位名称

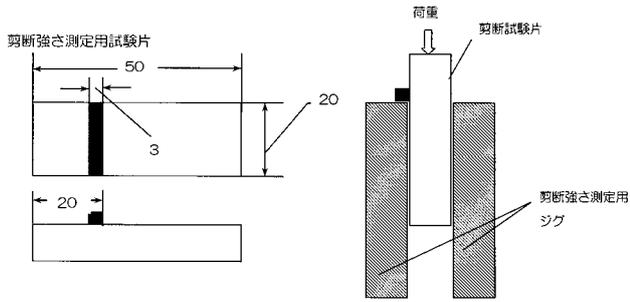


【 図 3 】

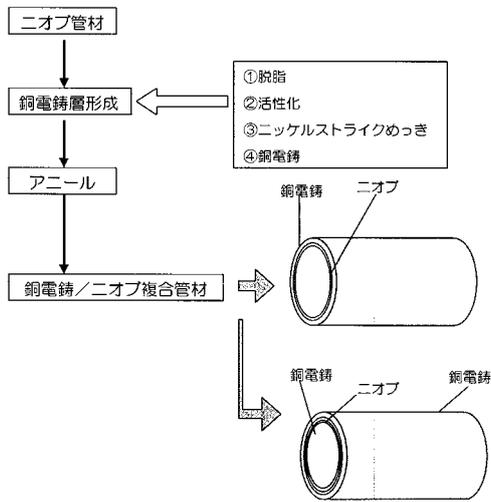
液圧バルジ成形法



【 図 4 】



【 図 5 】



## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2006/310662
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> C25D5/28(2006.01)i, B21C37/06(2006.01)i, C25D5/12(2006.01)i, C25D5/50(2006.01)i, C25D7/04(2006.01)i, H05H13/04(2006.01)i  According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C25D5/28, B21C37/06, C25D5/12, C25D5/50, C25D7/04, H05H13/04  Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2006 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006  Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 50-28902 B1 (Siemens AG.), 19 September, 1975 (19.09.75), Full text & DE 1916292 A & FR 2040056 A & CH 505215 A & GB 1258540 A & US 3703447 A	1-13, 15-17
X Y	JP 60-211097 A (Deutsche LufthanSa SA), 23 October, 1985 (23.10.85), Claims; example 4 & DE 3410243 C & EP 155611 A2 & US 4632734 A	14 1-13, 15-17
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 28 August, 2006 (28.08.06)		Date of mailing of the international search report 05 September, 2006 (05.09.06)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2006/310662

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 60-261202 A (The Furukawa Electric Co., Ltd.), 24 December, 1985 (24.12.85), Claim (3) (Family: none)	8, 13, 16
Y	JP 54-33232 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 10 March, 1979 (10.03.79), Claims (Family: none)	11

## 特許協力条約

PCT

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)  
(PCT18条、PCT規則43、44)

出願人又は代理人 の書類記号 N03F2057	今後の手続きについては、様式PCT/ISA/220 及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/J P 2 0 0 6 / 3 1 0 6 6 2	国際出願日 (日.月.年) 29.05.2006	優先日 (日.月.年) 30.05.2005
出願人(氏名又は名称) 大学共同利用機関法人 高エネルギー加速器研究機構		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。  
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

## 1. 国際調査報告の基礎

a. 言語に関し、この国際調査は以下のものに基づき行った。

出願時の言語による国際出願

出願時の言語から国際調査のための言語である \_\_\_\_\_ 語に翻訳された、  
この国際出願の翻訳文(PCT規則12.3(a)及び23.1(b))

b.  この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでいる(第I欄参照)。

2.  請求の範囲の一部の調査ができない(第II欄参照)。

3.  発明の単一性が欠如している(第III欄参照)。

4. 発明の名称は  出願人が提出したものを承認する。

次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は  出願人が提出したものを承認する。

第IV欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により  
国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこ  
の国際調査機関に意見を提出することができる。

## 6. 図面に関して

a. 要約書とともに公表される図は、

第 5 図とする。  出願人が示したとおりである。

出願人は図を示さなかったので、国際調査機関が選択した。

本図は発明の特徴を一層よく表しているため、国際調査機関が選択した。

b.  要約とともに公表される図はない。

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 0 6 / 3 1 0 6 6 2									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C25D5/28(2006.01)i, B21C37/06(2006.01)i, C25D5/12(2006.01)i, C25D5/50(2006.01)i, C25D7/04(2006.01)i, H05H13/04(2006.01)i											
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C25D5/28, B21C37/06, C25D5/12, C25D5/50, C25D7/04, H05H13/04											
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2006年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2006年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2006年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2006年	日本国実用新案登録公報	1996-2006年	日本国登録実用新案公報	1994-2006年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2006年										
日本国実用新案登録公報	1996-2006年										
日本国登録実用新案公報	1994-2006年										
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)											
C. 関連すると認められる文献											
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号									
Y	JP 50-28902 B1 (シーメンス・アクチエンゲゼルシャフト) 1975.09.19, 全文 & DE 1916292 A & FR 2040056 A & CH 505215 A & GB 1258540 A & US 3703447 A	1-13, 15-17									
X	JP 60-211097 A (ドイツエ・ルフトハンザ・アー・ゲー) 1985.10.23, 特許請求の範囲, 実施例 4 & DE 3410243 C & EP 155611 A2 & US 4632734 A	14									
Y		1-13, 15-17									
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。											
* 引用文献のカテゴリー		の日の後に公表された文献									
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの		「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの									
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの		「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの									
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)		「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの									
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		「&」同一パテントファミリー文献									
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願											
国際調査を完了した日 28.08.2006		国際調査報告の発送日 05.09.2006									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 瀧口 博史	4 E 3 0 3 2								
		電話番号 03-3581-1101 内線	3 4 2 5								

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 0 6 / 3 1 0 6 6 2
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 60-261202 A (古河電気工業株式会社) 1985.12.24, 特許請求の 範囲 (3) (ファミリーなし)	8, 13, 16
Y	JP 54-33232 A (三菱重工業株式会社) 1979.03.10, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	11

## フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
<b>H 0 5 H 13/04 (2006.01)</b>		H 0 5 H 13/04		D
<b>H 0 5 H 7/20 (2006.01)</b>		H 0 5 H 7/20		

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72) 発明者 池田 篤美  
大阪府大阪市西淀川区姫島5丁目12番20号 株式会社野村鍍金内

(72) 発明者 樋口 玉緒  
愛知県名古屋市千種区千代ヶ丘1-112-204

Fターム(参考) 2G085 BA05 EA02 EA04  
4K024 AA03 AA09 AB02 BA07 BB28 BC05 CA01 DA04 DA05 DA07  
DA09 DB01 DB07

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。