

# 超伝導加速器用高純度ニオブ板に関する研究

梅澤 裕明

博士（工学）



総合研究大学院大学

高エネルギー加速器科学研究科 加速器科学専攻

2026年3月

# 超伝導加速器用高純度ニオブ板に関する研究

A study on high purity niobium sheets for superconducting radio-frequency accelerators

## 目次

第 1 章	緒論	1
1.1	本研究の背景	1
1.2	本研究の目的	5
1.3	本論文の構成	5
第 2 章	ファイナグレインニオブ板の機械特性の統計的評価	9
2.1	緒言	9
2.2	ファイナグレインニオブ板の製造方法と仕様	10
2.3	統計的評価	15
2.4	考察	26
2.5	2章のまとめ	29
第 3 章	ファイナグレインニオブ板の異方性とクロス圧延工程の関係	33
3.1	緒言	33
3.2	実験方法	34
3.3	結果と考察	38
3.4	生産活動への寄与	50
3.5	3章のまとめ	50
第 4 章	ラージグレインニオブ板の強度評価と設計応力強さの導出	53
4.1	緒言	53
4.2	試験片の準備	54
4.3	引張試験の結果	55
4.4	設計応力強さの導出	58
4.5	生産活動への寄与	64
4.6	4章のまとめ	64
第 5 章	結論	67
付録 A	ニオブの製造方法	69
付録 B	RRR に関する知見	79

謝辞

# 1 章 緒論

## 1.1 本研究の背景

### 1.1.1 ニオブについて

ニオブ (Nb) は元素番号 41、第 5 族、第 5 周期の遷移元素で、灰白色の光沢を持つ高融点金属である。高い臨界温度をもつ超伝導体であり、柔らかく展延性に富むためさまざまな形に加工しやすい。また空気中では安定な酸化膜を形成するため耐腐食性が高い。ニオブの代表的な物性値を Table 1.1 に示す。同族元素のタンタル (Ta) の物性値を合わせて示す。ニオブとタンタルは高融点金属であり、精製に電子ビーム溶解を用いるため、製造設備は転用できる。そのため、タンタルを製造する企業は副次的にニオブの製造を行っている[1]。ニオブの製造方法の詳細は、付録 A にて説明する。

Table 1.1: Properties of Nb and Ta [2].

Property	Nb	Ta
Element number	41	73
Atomic weight	92.91	180.9
Crystal structure	bcc	bcc
Lattice constant [ $10^{-10}$ m]	3.307	3.298
Density [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ] (20 °C)	8.57	16.6
Melting point [°C]	$2520 \pm 10$	2990
Boiling point [°C]	4927	5500
Critical temperature [K]	9.2	4.5
Young's modulus [GPa]	105	181
Linear expansion coefficient [ $10^{-6} \text{K}^{-1}$ ] (0~100 °C)	7.2	6.5

鉄にニオブを添加すると強度が向上することから、ニオブの最大の用途は低合金高張力鋼、HSLA 鋼、ステンレス鋼などの鉄鋼添加用のフェロニオブであり、世界のニオブ需要の約 90% を占める。世界のニオブ鉱石生産量を Table 1.2 に示す。2020 年の世界の生産量は 7 万 8 千トン (金属純分換算。フェロニオブ換算にすると 12 万トン) である。前年度比 20% 減であるが、これは 2019 年の生産量が高いためであり、2018 年までは 6 万トン台を推移している。その他、酸化ニオブを光学ガラスに添加して屈折率を向上させる光学用途、タンタルコンデンサー代替のデバイス用途、半導体用薄

膜形成のためのスパッタリングターゲットなど、多様な分野で利用されている[1]。その中で超伝導高周波加速空洞には高純度の純金属ニオブが使われる。

Table 1.2: Amount of world niobium production (unit: tons) [1].

	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	Ratio
Brazil	53100	50000	58000	57000	60700	59000	88900	71000	91 %
Canada	5260	5480	5750	6100	6980	7700	6800	6200	8 %
Other	1040	420	570	800	1410	1500	1300	800	1 %
Total	59400	55900	64320	63900	69090	68200	97000	78000	100 %

超伝導加速空洞は、加速器内で荷電粒子を高エネルギーに加速するための高周波共振器であり、内部は超高真空 ( $10^{-9}$  Pa)、外部は液体ヘリウム (温度 2.0~4.2 K) 中で運転される。このため空洞は圧力容器とみなされ、高圧ガス保安法や欧州圧力機器指令 (PED) に基づく認証が必要である[3,4]。構造材として十分な機械的強度と深絞り成形性を有し、極低温での超伝導性能を最大化するために高純度を実現することは、材料開発において難しい課題である。これは、金属材料において純度と機械的強度が一般にトレードオフの関係にあるためである。

### 1.1.2 高純度化の意義と残留抵抗比

超伝導空洞の運転中に、電子や陽電子が空洞内壁に衝突すると局所的な発熱が生じる。この熱を液体ヘリウムに効率的に逃がせない場合、超伝導状態が部分的に破壊され、やがて空洞全体が機能停止に陥る「熱的超伝導破壊」が発生する。これを防ぐには、材料の熱伝導率を高め、局所的な温度上昇を迅速に抑制することが不可欠である[5]。

極低温における金属の熱伝導率は残留抵抗比 (Residual Resistivity Ratio: RRR) と比例関係にある。RRR は金属中に含まれる不純物の量を電気抵抗率で評価する方法である。室温における電気抵抗率は熱による格子振動に支配されるため、焼鈍して残留応力を除去したサンプルを極低温 (通常、液体ヘリウムの沸点で温度定点として使われる 4.2 K) に冷やし、その時の電気抵抗率を測定する。電気抵抗率はサンプルの厚み、幅、端子間距離によって変わるため、同一サンプルの電気抵抗率  $\rho_{293 K}$  を室温で

測定した後、極低温での電気抵抗率  $\rho_{4.2K}$  を測り、その比を取ることで形状による誤差をキャンセルする。RRR の定義式を以下に示す。

$$\text{RRR} = \frac{\rho_{293K}}{\rho_{4.2K}} \quad (1.1)$$

ただしニオブの場合、4.2 K 以下では超伝導状態のため電気抵抗は 0 となり、電気抵抗率は測定できない。そのため、サンプルに磁場をかけて常伝導状態にするか、次式に示すニオブの超伝導転移温度  $T_c$  直上である 9.3 K で測定する。

$$\text{RRR} = \frac{\rho_{293K}}{\rho_{9.3K}} \quad (1.2)$$

測定方法は他にもあり、需要家毎に異なる[6]。例えば、臨界温度以上かつ 11 K 以下の 3 温度点において標準的な四端子法による抵抗率測定を行い、得られた 3 測定点から線形近似により  $\rho(T)$  曲線を得て、これを 4.2 K まで外挿することで  $\rho(4.2 K)$  を求める [6]。ASTM B393[7]では、 $273 \pm 5 K$  における電気抵抗を液体ヘリウム温度 (4.2 K) における抵抗で除した比率として定義される。国際電気標準会議 (International Electrotechnical Commission: IEC)では超伝導空洞級ニオブの規格が現在制定中である。ドラフト版によると室温の抵抗率の測定温度は 293 K、極低温の抵抗率の測定は超伝導転移温度  $T_c$  直上、約 10 K となっているが、その他の方法も認められている。RRR に関する知見を付録 B にて、さらに説明する。

### 1.1.3 歴史的経緯

超伝導加速空洞におけるニオブ利用は 1970 年代に始まり、板金加工と電子ビーム溶接による現在の製造スタイルが確立した。最初に高周波加速空洞に超伝導を利用したのは 1965 年の HEPL (High-Energy Physics Laboratory) であり、このときは鉛メッキ空洞が用いられた[8]。1970 年代に入り純ニオブ板を用いた構造が登場し、各国で研究が進展した。その背景には、ニオブが単体金属の中で最も高い  $T_c$  を有することに加え、高純度化と適切な熱処理を施すことで十分な延性が得られ、板金加工や深絞り成形が可能であることが挙げられる。世界初の超伝導加速空洞の大規模実用化は TRISTAN 計画であり、このメインリング(MR)に 36 台 (予備 4 台を含む) の共振周波数 509 MHz 5 連空洞が導入され、このすべての空洞材料に東京電解製のニオブ板が採用された[5]。TRISTAN 空洞の写真を Fig.1.1 に示す。この TRISTAN における超伝導

空洞の成功は世界各国の加速器計画に大きな影響を与え、超伝導空洞の採用を加速させる契機となった。また、この時期に高 RRR ニオブの工業的製造技術が確立し、RRR 250~300 の高純度材料が安定して供給可能となったことも、新規加速器計画における超伝導空洞普及の一因である[9]。東京電解は TRISTAN 計画以降、超伝導空洞向けニオブを世界の加速器研究機関に継続的に供給し、加速空洞の高性能化に貢献している。



Fig. 1.1: TRISTAN MR superconducting cavity. TRISTAN was the first large-scale, practical application of SRF cavities made from high-purity niobium. This milestone accelerated the worldwide adoption of the SRF technology.

#### 1.1.4 超伝導空洞の研究動向

超伝導高周波（SRF）に関する国際会議 (International Conference on RF Superconductivity) が隔年に開催され、SRF に関する最新研究成果が報告される。加速空洞、ニオブ材料に関する発表も多数行われる。最近のトレンドとしては、窒素ドーピングや mid-T baking に代表される表面処理技術、磁束トラッピング低減手法、さらには Nb<sub>3</sub>Sn などの新材料の開発が挙げられる。これらの技術により、超伝導空洞の基本性能である加速勾配と Q 値は着実に向上している。このような空洞性能向上

を支えるニオブ材料としては、ファイングレインニオブが主流であり、European XFEL、LCLS-II、SHINE などの大規模加速器計画では ファイングレインニオブ板が用いられた[10]。一方、ニオブインゴットをスライスするラージグレインニオブや、ファイングレインとラージグレインの中間的特性を有するミディアムグレインニオブも、性能向上や製造コスト低減の観点から研究開発が行われている[11-15]。SRF 技術の高度化に伴い材料形態が多様化する一方で、ニオブ板の機械的特性、とりわけ強度特性や異方性に関する評価、ならびに法規制を考慮した設計強度の考え方は十分に体系化されておらず、これらの整理が重要な課題となっている。

## 1.2 本研究の目的

本研究ではニオブの機械強度に着目し、ファイングレインニオブの統計的な強度評価、圧延条件に伴う異方性の変化の把握、さらにラージグレインニオブの強度評価と設計強度の導出を目的とする。具体的には、東京電解の長年の供給実績から得られた多数の引張試験データを用いてファイングレインニオブ板の機械特性を統計的に解析し、特性のばらつきや異方性の傾向を明らかにする。また、需要家からの要望により 2017 年に結晶粒度仕様に変更された。この仕様変更が機械特性に及ぼす影響を統計的に検証する。次に、ファイングレインニオブ板の異方性とクロス圧延工程の関係を評価する。異方性低減と成形性向上の観点から、クロス圧延条件が機械特性およびプレス成形後の真円度に与える影響を明らかにする。さらに、鍛造・圧延の工程を経ず、溶解後のインゴットを直接スライスして製造するため、特にコスト削減の面で有利であるラージグレインニオブ[19,20]を用いて、室温での引張試験を多数実施し、強度分布を評価した上で設計応力強さを導出し、高圧ガス保安法への適用可能性を考察する。以上により、空洞性能向上の技術開発に資する。

## 1.3 本論文の構成

本論文では、超伝導加速空洞の性能向上に資するために、材料である高純度ニオブ板の機械特性に着目した研究成果を以下の 5 章の構成により述べている。

第 1 章は緒論である。本研究の背景及び目的を述べた。

第 2 章では、超伝導加速空洞向けファイングレインニオブ板について、製造時に取得された多数の引張試験データを用い、引張強さ、0.2%耐力および伸びの統計的分布

を評価する。次に、圧延方向およびその直交方向における機械特性の差を比較し、異方性の傾向を定量的に整理する。さらに、需要家の要求による工程変更が機械特性に及ぼす影響について、統計的手法である検定および推定を用いて評価する。

第3章では、ファイングレインニオブ板の製造に採用されているクロス圧延工程に着目し、異なる圧延条件で製造したニオブ板の異方性を比較した。ランクフォード値による異方性の評価と、実際にプレス成形したハーフセル赤道部の真円度を評価し、クロス圧延条件がハーフセルの成形性に与える影響について検討する。

第4章では、鍛造および圧延工程を経ずにインゴットを直接スライスして製造されるラージグレインニオブ板を対象とし、室温での多数の引張試験を行う。得られた結果に基づき、材料強度学的な考察により最小強度を推定し、超伝導加速空洞を圧力容器として扱う際に必要となる設計応力強さを導出する。

第5章では、本研究において得られた結果を総括し、結論を述べる。

## 1 章の参考文献

- [1] 独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構：「鉱物資源マテリアルフロー 2021 13.ニオブ」(2021)
- [2] 日本金属学会編：「金属データブック」改訂 3 版(1999)
- [3] JIS B 8266: 2003, 圧力容器の構造－特定規格 (2003)
- [4] 春日井敦：「核融合中性子源用大電流超伝導加速空洞の開発と高圧ガス許認可」, 低温工学 54 (2019) 283–290
- [5] K. Saito, et al.: “R&D of superconducting cavities at KEK,” in Proc. 4th Workshop on RF Superconductivity (1989) 635–694
- [6] W. Singer, A. Ermakov and X. Singer: “RRR-measurement techniques on high purity niobium,” TTC-Report 2010-02 (2010)
- [7] ASTM B393-18, Standard specification for niobium and niobium alloy strip, sheet, and plate (2018)
- [8] H. A. Schwettman, et al.: “Measurements at high electric field strength on superconducting accelerator cavities,” in Proc. 5th International Conference on High Energy Accelerators (1966) 690–692
- [9] 梅澤裕明：「超伝導加速空洞用ニオブの開発史とその業界について」, 加速器 16 (2019) 278–286
- [10] 加古永治：「超伝導空洞を用いた加速器の現状と展望」, 低温工学 54 (2019) 257–266
- [11] W. Singer et al.: “Development of Large Grain Cavities,” Phys. Rev. ST Accel. Beams 16, 012003 (2013)
- [12] P. Dhakal et al.: “Effect of high temperature heat treatments on the quality factor of a large-grain niobium cavity,” Phys. Rev. ST Accel. Beams 16, 042001 (2013)
- [13] O. A. Myneni et al.: “Medium grain niobium SRF cavity production technology for science frontiers and accelerator applications.” JINST 18(04), 005 (2023)

- [14] A. Kumar et al.: "Mechanical properties of directly sliced medium grain niobium for 1.3 GHz srf cavity," Proc. SRF2021, (2021)259-264
- [15] Dohmae, Takeshi, et al.: "Fabrication of 1.3 GHz SRF cavities using medium grain niobium discs directly sliced from forged ingot." Proc. SRF2021, (2021) 287-290
- [16] A. Grassellino, et al.: "Nitrogen and argon doping of niobium for superconducting radio frequency cavities: a pathway to highly efficient accelerating structures," Supercond. Sci. Technol. 26 (2013) 102001
- [17] F. Marhauser, et al.: "Status of the LCLS-II accelerating cavity production," in Proc. IPAC'17, (2017) 1164–1166
- [18] A. D. Palczewski, D. Gonnella, O. S. Melnychuk and D. A. Sergatskov: "Study of flux trapping variability between batches of Tokyo Denkai niobium used for the LCLS-II project and subsequent 9-cell RF loss distribution between the batches," in Proc. SRF'19, Dresden, Germany (2019) 570–575
- [19] K. Saito, et al.: "Multi-wire slicing of large grain ingot material," in Proc. 14th Workshop on RF Superconductivity (2009) 467–472
- [20] H. Umezawa, et al.: "Single crystal niobium development," in Proc. IPAC'10 (2010) 438–440

## 2章 ファイングレインニオブ板の機械特性の統計的評価

### 2.1 緒言

超伝導空洞に用いられる高純度ニオブの素材は、電子ビーム溶解により精製されたインゴットである。このインゴットは粒径 10~200 mm の多結晶体である。Fig. 2.1 に示す 1.3 GHz 超伝導空洞は、国際リニアコライダー (ILC) や European-XFEL、LCLS-II などの大型電子加速器で用いられる代表的な超伝導空洞である[1]。中央のセル部分は、厚さ 2.8 mm のニオブ板材をプレス加工して製造する。ニオブ板材は、通常インゴットを鍛造・圧延して生産する。結晶は微細化され、粒径は 0.01~0.1 mm 程度である。これをファイングレイン (FG) と呼ぶ。



Fig. 2.1: 1.3 GHz SRF cavity made by FG niobium (KEK-1).

東京電解は FG ニオブ板の生産を行っており、European-XFEL に採用された 1.3 GHz 9 セル超伝導空洞用の FG ニオブ板[2]を 2011 年から 7800 枚供給した。これ以降、同様の超伝導加速器を使う LCLS-II[3]、LCLS-II HE[4]、SHINE[5]の計画が続き、2023 年までに延べ 20000 枚を超える FG ニオブ板を供給した。出荷時に検査表を提出するため、これらの FG ニオブ板の引張試験結果等の大量の機械特性データを有する。本章の目的は、これらのデータを統計的に評価し、超伝導空洞の製造に有益な知見を得ることである。具体的には得られたデータを用いて高圧ガス保安法と異方性に関する検討を行う。また、2017 年ごろに一部の需要家より結晶粒度の仕様変更があり、工程変

更を行った。これによる機械特性への影響を調べるため、検定と推定の手法を用いて評価する。

## 2.2 ファイングレインニオブ板の製造方法と仕様

FG ニオブ板の一般的な製造方法について述べる。ニオブは高温領域において極めて活性な金属であり、大気圧下で溶解すると直ちに酸化する。そのため、ニオブの溶解は真空中で行う必要がある。通常、ニオブの還元には真空アーク溶解(Vacuum Arc Remelting: VAR) が用いられるが、超伝導加速器用途のニオブはより高純度が要求されるため、VAR より低圧下で操業可能な電子ビーム溶解(Electron Beam Melting: EBM) が用いられる。EBM は真空中で電子ビームを照射してニオブを溶解する。ニオブの融点は 2468 °C と極めて高く、真空中の溶解過程では、ニオブより融点が低く蒸気圧の高い金属は蒸発により除去される。さらに、NbO や Nb<sub>2</sub>O といったニオブ亜酸化物の蒸気圧は金属ニオブよりも高いため、これらも蒸発して脱酸が進行する。こうして高 RRR 高純度ニオブが精製される[6]。電子ビーム溶解炉の外観を Fig. 2.2 に、溶解中の様子を Fig. 2.3 に示す。溶解は、水冷銅るつぼに設置されたニオブ製ベースプレート上への電子ビーム照射により開始される。照射部は溶融し溶湯 (モルテンプール) を形成し、不純物は蒸発する。るつぼ上方にセットされた原料インゴットは回転しながら徐々に降下し、電子ビーム照射により先端から溶解する。溶融したニオブは溶湯に供給され、るつぼからの溢出を防ぐために、同時にベースプレートを下降させる。原料インゴットが全て溶解されると工程は終了し、生成したインゴットは真空中で約 1 日冷却される。溶解後のインゴットを Fig. 2.4 に示す。

取り出したインゴットはベースプレートを切り離した後、鍛造加工される。Fig. 2.5 に示す鍛造材は所定の長さに切断され、表面の酸化膜や不純物はフライス加工により除去される。この工程は「皮むき」と呼ばれ、Fig. 2.6 に示す処理後の鍛造材をスラブと呼ぶ。続いてスラブは圧延機で所定の板厚まで圧延され、傷取り研磨や真空熱処理を経てニオブ板が完成する。圧延作業の様子を Fig. 2.7 に、完成したニオブ板を Fig. 2.8 に示す。

1.3 GHz 超伝導空洞向け FG ニオブ板の場合は、RRR > 300 の高純度ニオブインゴット (直径 245 mm) を鍛造して厚さ 45 mm のスラブを作製し、これを厚さ 2.8 mm まで圧延し、切断、機械研磨、熱処理、レベリング、化学研磨を経て、265 × 265 × 2.8 mm

の板材に仕上げる。熱処理は圧延によって繊維状になった組織を再結晶させ、結晶粒径を適切な大きさにして機械的特性を規定値に収めるために行う。レベリングは板の平坦度を出すために行う。上下に並んだ複数のロールに板を通すことにより、反った板を平らにする。1本のインゴットからは約75枚の板材が得られる。FGニオブ板の化学成分とRRRの測定例をTable 2.1に示す。高純度ニオブ板の規格 [7]および需要家による仕様例[8]を合わせて示す。

製造時には、引張試験のために切断時に発生する端材から圧延方向およびそれに直交する方向に沿って、それぞれ2本ずつ試験片を切り出す。試験片の形状はASTM E8/E8M Subsize 規格（ゲージ長さ：25 mm、幅：6 mm） [9]に準拠している。インゴット1本につき4本の試験片を準備するため、20000枚の板材（インゴット250本分）に対し、試験片は合計1000本となる。これらを板材と同一条件で熱処理した後、引張試験を実施した。

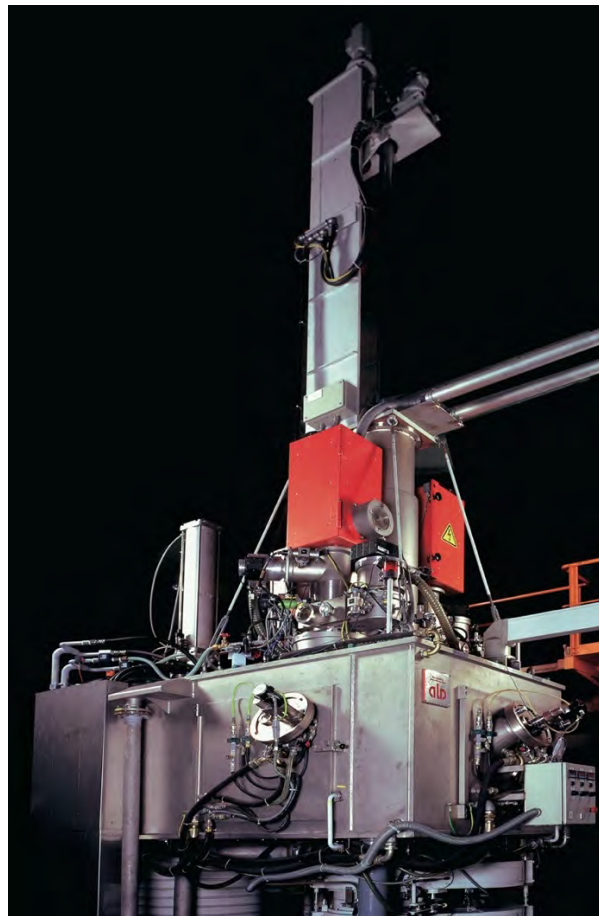


Fig. 2.2: External view of the electron beam melting furnace. Two electron guns are housed within the red box.

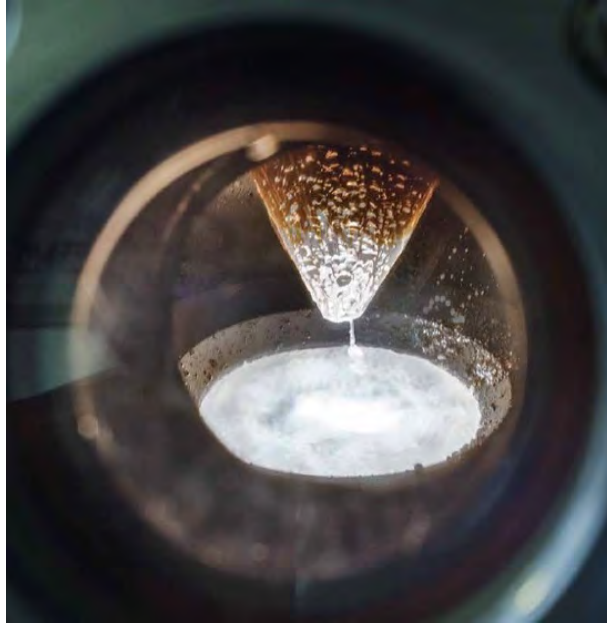


Fig. 2.3: Photograph of the inside of a melting furnace. The interior maintains a vacuum on the order of  $10^{-7}$  Pa. Droplets of molten niobium are melted by an electron beam and fall onto the molten pool, where they evaporate and remove impurities.



Fig. 2.4: Nb ingot with a base plate in the right side. The base plate is cut off by a saw and reused in the next melting process.



Fig. 2.5: Forged Nb. The cylindrical ingot is forged into a rectangular prism.

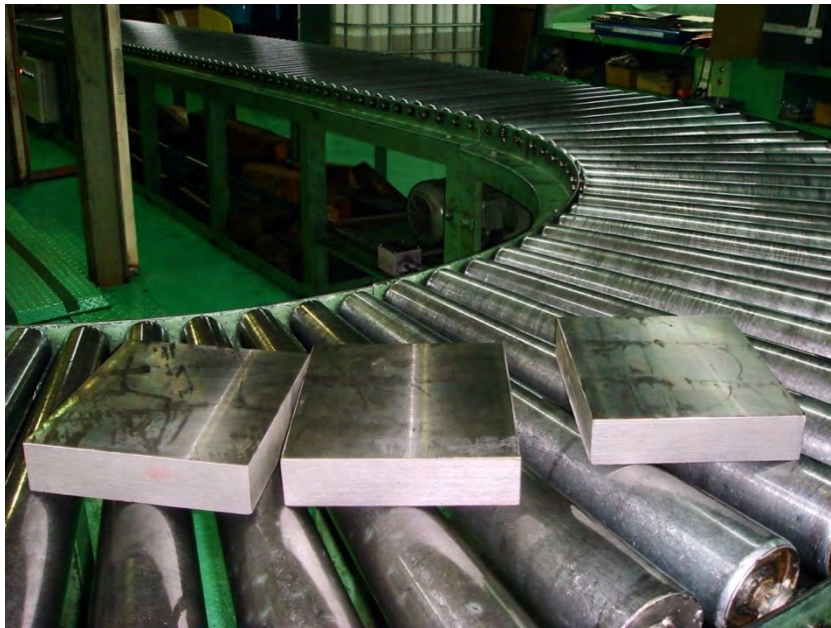


Fig. 2.6: Nb slabs. Forged materials are cut and surface-milled to form slabs, which are subsequently rolled.



Fig. 2.7: Rolling process. Pass the material between the upper and lower rollers, repeating this process to achieve the desired thickness.

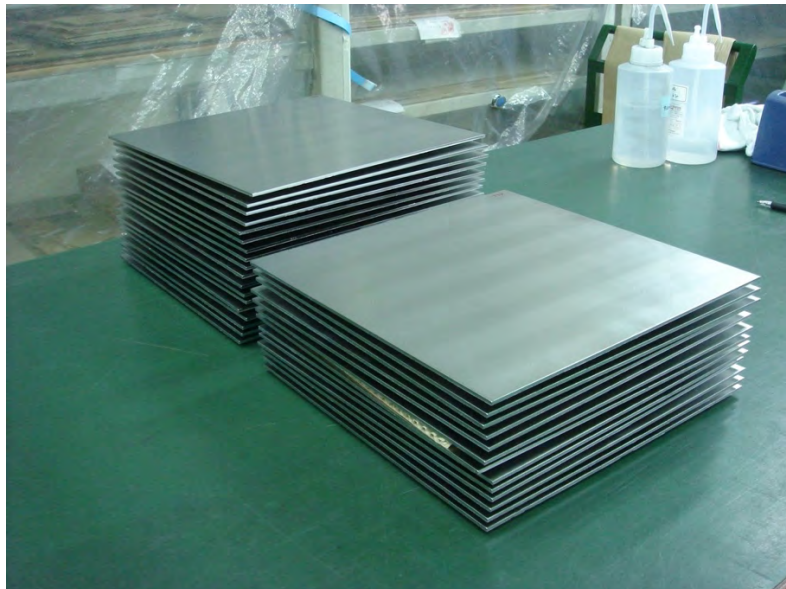


Fig. 2.8: Nb sheets for half-cell of 1.3 GHz cavity.  $265 \times 265 \times 2.8$  mm.

Table 2.1: Chemical composition of starting Nb ingot. For reference, the specified values are also listed.

	C	H	N	O	Ta	W	Ti	Fe	Mo	Ni	RRR
Typical value	<10	<2	<10	<10	<100	<10	<10	<10	<10	<10	>300
B393Type5 [7]	<30	<5	<30	<40	<1000	<70	<50	<50	<50	<30	>260
Ref. [8]	<10	<2	<10	<10	<500	<70	<50	<30	<50	<30	>300

Unit: wt. ppm except RRR

## 2.3. 統計的評価

### 2.3.1 高圧ガス保安法に関する検討

超伝導空洞はヘリウムタンク内に設置され、液体ヘリウムで浸漬冷却される。これらは高圧ガス保安法の適用を受ける。使用材料や溶接箇所の健全性などが例示基準と異なる場合は、高圧ガス保安協会の事前評価が必要である。設計に用いる材料の設計応力強さは JIS 規格に規定されている [10]。よく使われる鉄鋼材料、銅、アルミ等の非鉄金属については付表が用意されており、表中の数値を用いる。付表では、最小引張強さ、最小降伏点が示されている。最小降伏点は降伏応力または 0.2 %耐力と同じ意味である。付表にない材料は特別認定材料と呼ばれ、使用者がその材料の機械的特性値を取得し、提出する必要がある。ニオブに関して、付表と同じく最小引張強さ、最小降伏点を示す必要があるが、最小値の定義については、本規格では定義されていない。引用規格も示されていない。一般的にデータが正規分布の場合は、平均値 $\bar{x}$ と標準偏差 $s$ より $\bar{x} - 3s$ を算出し、これを最小値と見なせる[11]。そこでニオブ板の引張試験結果が、どの程度正規分布に従うか評価し、最小値の導出を試みる。

FG ニオブ板の引張試験結果を Table 2.2 に示す。Table 2.1 と同じく、規格[7]と仕様例[8]の値を合わせて示す。なお、両者では、単に引張強さ、0.2%耐力、伸びと記述されており、平均値であるか最小値であるかは明示されていない。引張強さ、0.2%耐力、伸びのヒストグラムをそれぞれ Fig. 2.9、Fig. 2.10、Fig. 2.11 に示す。引張強さ、0.2%耐力、伸びの正規性を、正規確率プロットを用いて確認した。これらを Fig. 2.12、Fig. 2.13、Fig. 2.14 に示す。正規確率プロットの直線近似線の決定係数は、それぞれ 0.996、0.997、0.998 である。決定係数が 0.99 以上の場合、その度数分布は正規分布といえる [12]。したがって、FG ニオブ板の引張強さ、0.2%耐力、伸びのそれぞれの分布は、正規分布に従う。最小値 $\bar{x} - 3s$ を計算して Table 2.2 に合わせて示す。0° と 90° の値を

平均して、それぞれ 153 MPa、48 MPa、45 %が得られた。引張強さと伸びは仕様値を満たすが、0.2 %耐力はわずかに下回る。

Table 2.2: Tensile test results of FG Nb sheets obtained from the production of approximately 20000 sheets.

	Tensile strength [MPa]		0.2 % proof strength [MPa]		Elongation [%]	
	0°	90°	0°	90°	0°	90°
<i>n</i>	530	530	528	528	506	506
Max	186.1	188.3	72.3	72.5	80.0	78.8
Min	146.6	156.9	50.1	50.2	41.2	45.6
$\bar{X}$	168.4	170.2	59.3	60.9	61.7	62.6
<i>s</i>	5.6	5.3	4.1	4.2	5.8	5.5
$\bar{X} - 3s$	151.7	154.3	47.0	48.3	44.4	46.2
B393 Type5 [7]	>95		>50		>30	
Ref. [8]	>100		>50		>30	
			<100			

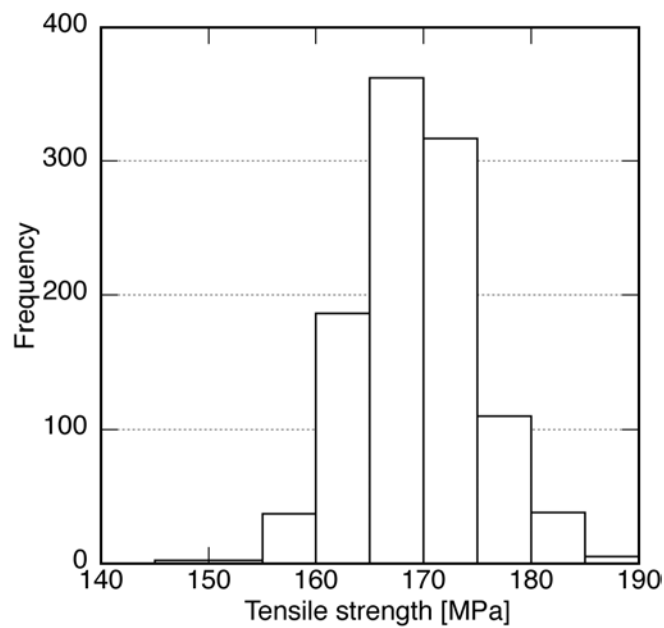


Fig. 2.9: Histogram of tensile strength.

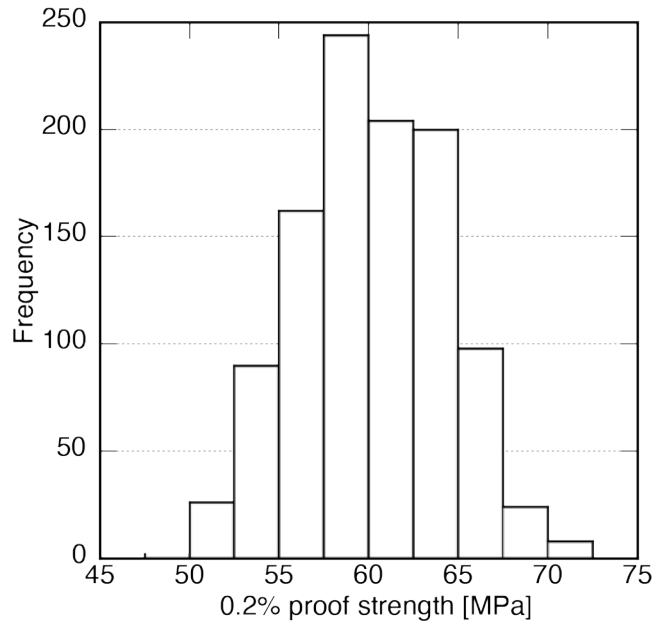


Fig. 2.10: Histogram of 0.2 % proof strength.

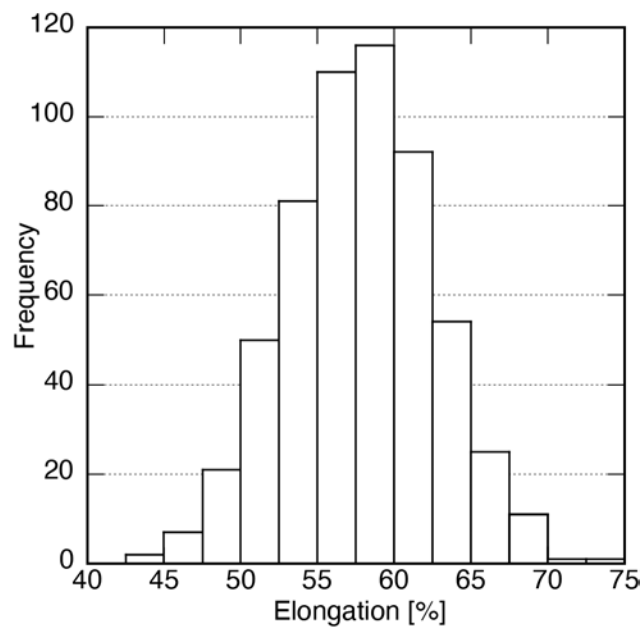


Fig. 2.11: Histogram of elongation.

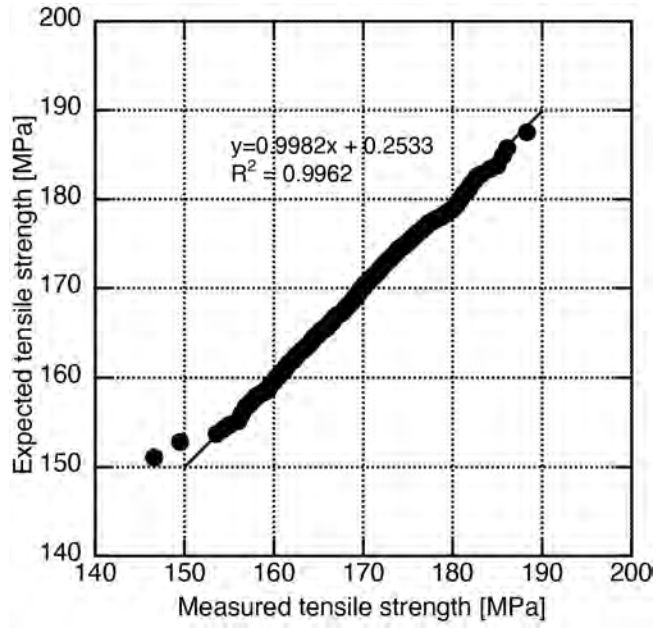


Fig. 2.12: Normal probability plot of tensile strength.

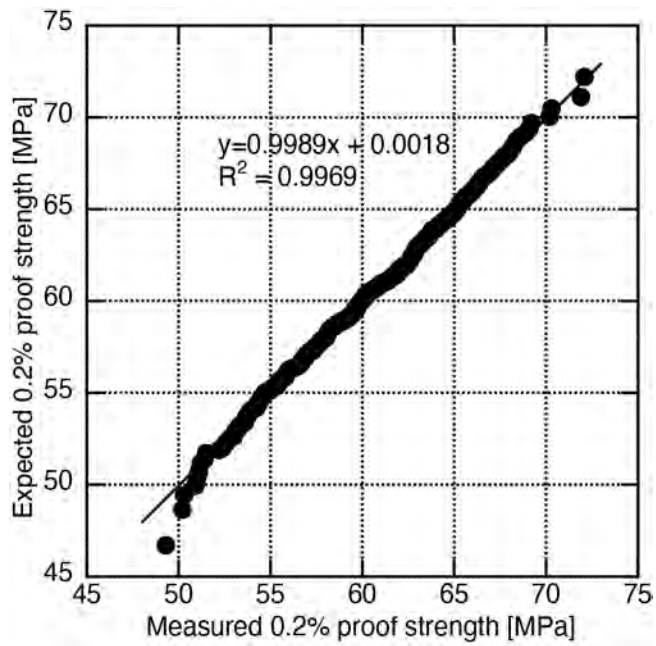


Fig. 2.13: Normal probability plot of 0.2 % proof strength.

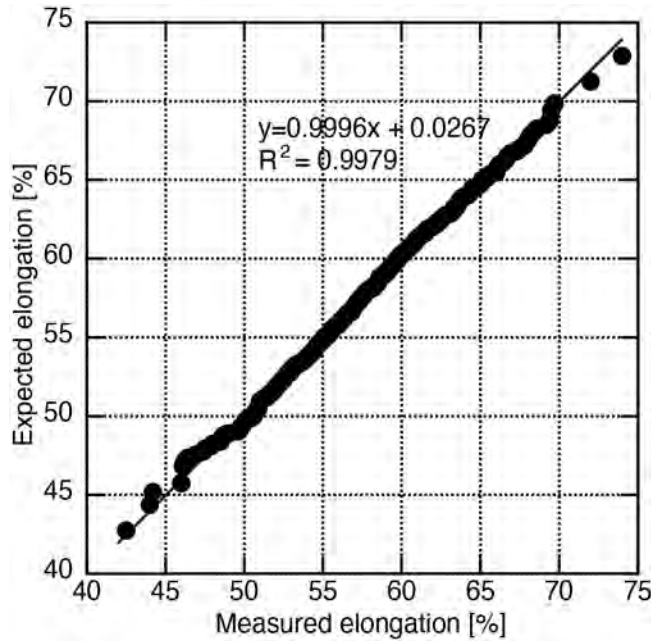


Fig. 2.14: Normal probability plot of elongation.

さらに、設計応力強さは、次の a) から d) の値の小さい方以下とすると規定されている [10]。

- a) 常温における規定最小引張強さの 1/3
- b) 各温度における規定最小引張強さの 1/3
- c) 常温における規定最小降伏点又は 0.2 % 耐力の 1/1.5
- d) 各温度における規定最小降伏点又は 0.2 % 耐力の 1/1.5

空洞は室温～2K で使われるが、ニオブの強度は温度の低下とともに高くなるため [13]、a) と c) に着目すればよい。そこで、本データにおいて、a) と c) のどちらが支配的であるか調べた。引張強さを横軸に、0.2 % 耐力を縦軸にとり、両者の相関を Fig. 2.15 に示す。全てのプロットが傾き 1/2 の直線より下にあるため、引張強さの 1/3 と 0.2 % 耐力の 1/1.5 では、後者の方が小さいといえる。そのため、設計応力強さは 0.2 % 耐力により決定されることがわかる。このグラフを導入することにより、a) と c) のどちらが支配的であるかを明確に判断できる。上述のように最小 0.2 % 耐力は 48 MPa なので、c) より設計応力強さは 32 MPa となる。

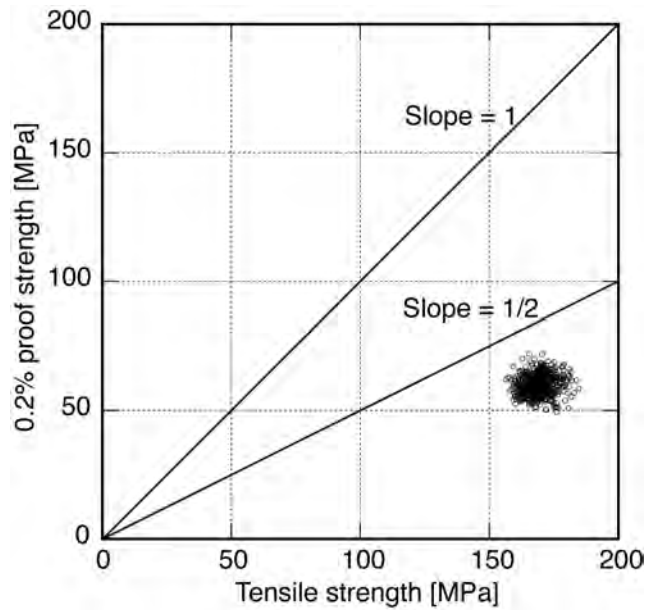


Fig. 2.15: Relationship between tensile strength and 0.2% proof strength. A straight line with a slope of 1/2 was drawn to determine whether 1/3 of the tensile strength or 1/1.5 of the 0.2% proof strength is smaller.

### 2.3.2 異方性に関する検討

ハーフセル同士の勘合部である大径部（赤道部と呼ぶ）は良好な真円度が要求され、FG ニオブ板は良好なプレス成形を行うために異方性が小さいことが求められる。そのため圧延方向と、その直交方向の引張強さ、0.2%耐力、伸びのそれぞれの相互差が20%以下であることが一つの指標とされている[7,8]。得られたデータがどの程度、この要求を満たしているかを評価する。

引張強さ  $Rm$ 、0.2%耐力  $Rp0.2$ 、伸び  $A$  に対して、引張方向とその直交方向にそれぞれ 0、90 の添字を付けて区別し、引張方向と直交方向の相互差の割合を以下のように定める。

$$\alpha = \frac{Rm_0 - Rm_{90}}{Rm_0} \times 100 (\%) \quad (2.1)$$

$$\beta = \frac{Rp0.2_0 - Rp0.2_{90}}{Rp0.2_0} \times 100 (\%) \quad (2.2)$$

$$\gamma = \frac{A_0 - A_{90}}{A_0} \times 100 (\%) \quad (2.3)$$

$\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  のヒストグラムをそれぞれ Fig. 2.16、Fig. 2.17、Fig. 2.18 に示す。 $\alpha$ 、 $\beta$  はすべて  $\pm 20\%$  の範囲に入っているが、 $\gamma$  には大きく範囲から外れるデータがある。 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  の統計値を Table 2.3 に示す。いずれも平均値は 0 に近く、 $\alpha$  と  $\beta$  の標準偏差は目標の  $\pm 20\%$  に比べて十分に小さい。 $\gamma$  の標準偏差は 13.6% と  $\alpha$ 、 $\beta$  と比べると大きい。

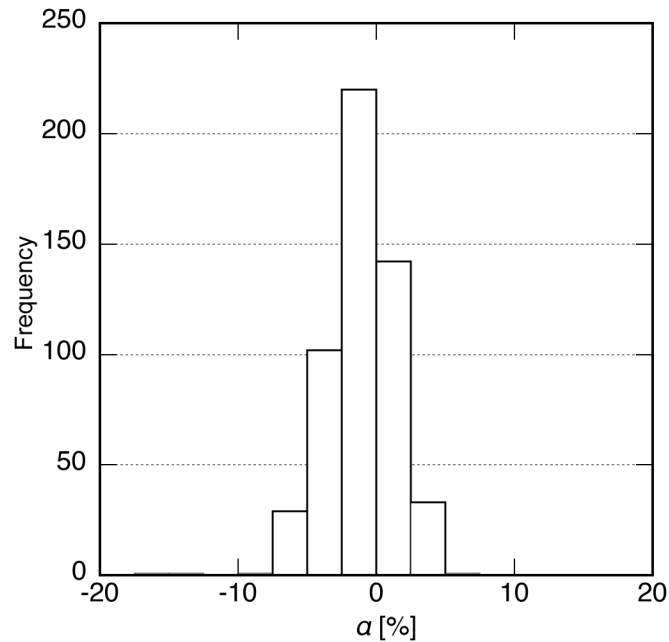


Fig. 2.16: Histogram of difference of tensile strength due to rolling direction.

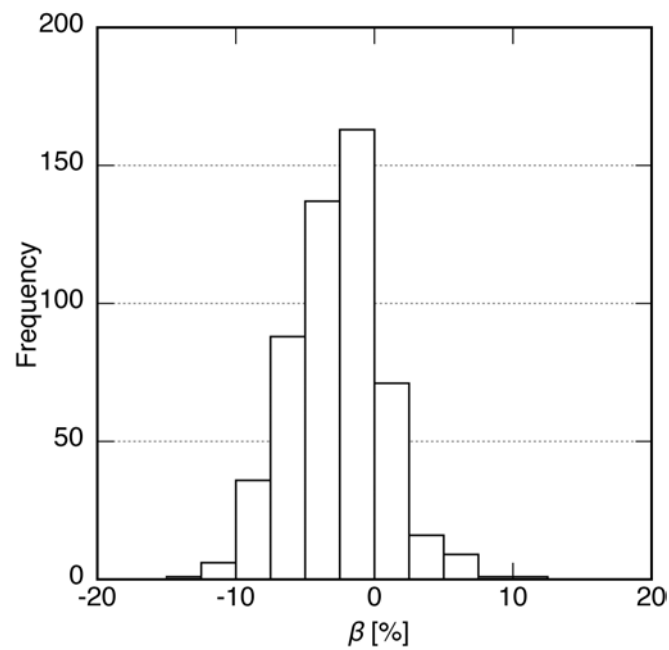


Fig. 2.17: Histogram of difference of 0.2 % proof strength due to rolling direction.

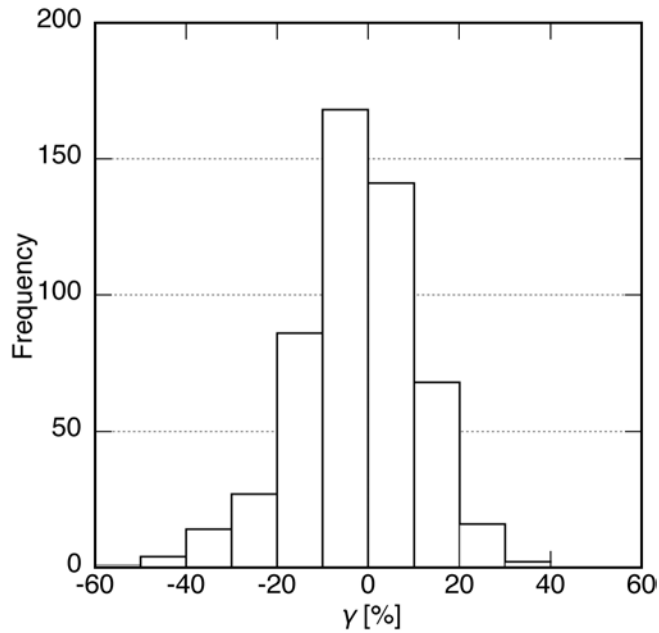


Fig. 2.18: Histogram of difference of elongation due to rolling direction.

Table 2.3: Static data of  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\gamma$  defined in Eqs. (2.1) to (2.3).

	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
$n$	530	527	527
Max	5.15	12.3	32.9
Min	-15.7	-14.4	-59.4
$\bar{X}$	-1.13	-2.70	-2.54
$s$	2.48	3.39	13.6

### 2.3.3 工程変更の機械特性値への影響

LCLS-II プロジェクトから、超伝導加速空洞の新しい表面処理のレシピとして窒素ドーピングが導入された。空洞を真空炉で 800 °C から 900 °C に加熱し、数十秒から数分間に微量の窒素ガスを導入することでニオブ表面に NbN の薄い層を形成する。その後、炉を真空状態に戻し、そのまま 30 分～1 時間保持する。その後軽い電解研磨 (EP) を行う。この組み合わせにより通常  $1 \times 10^{10}$  程度の  $Q$  値が  $3 \sim 4 \times 10^{10}$  となり、さらに電界が高くなるにつれて  $Q$  値が下がる現象 ( $Q$ -Slope) がゆるやかになる手法である [14]。窒素ドーピングによる高  $Q$  化には、空洞の磁束排出 (flux expulsion) の良否が影響する。LCLS-II プロジェクトにおいて、東京電解製と中国の寧夏 OTIC 製の FG ニオブ板を比較した研究では、東京電解製のニオブ板を用いて製造した空洞は 900 °C × 3 h の熱処理により良好な磁束排出を示した一方、寧夏 OTIC 製のニオブ板を

用いて製造した空洞では同じ処理条件では磁束排出が不十分であり、950～975 °C の高温熱処理を行って初めて十分な磁束排出と高い  $Q$  値 が得られることが報告された[15]。さらに、東京電解製の板の熱処理ロットが異なる FG ニオブ板を用いて製造したシングルセル空洞を用いて、板材の結晶粒径と空洞の熱処理温度の関係を系統的に調べた Fermilab による研究では、板の熱処理ロットにより空洞の最適な熱処理温度は異なり、結晶粒が微細な板ではより高温の空洞の熱処理が適切な場合があることが示された[16]。これらの結果より、結晶粒度の要求仕様は ASTM #6（平均粒径 45  $\mu\text{m}$ ）から ASTM #5（平均粒径 64  $\mu\text{m}$ ）に変更された[17]。この変更に対応するため、東京電解ではニオブ板の熱処理条件を変更した。具体的には板の最終熱処理温度をこれまでよりも高くした。

この工程変更が強度に及ぼす影響を調べるため、引張強さと 0.2 %耐力について工程変更前後の 77 点のデータをそれぞれ母集団とし、工程変更前後の母平均の差の検定と推定を行った[18]。まず、母分散が未知の母平均に差があるかの両側検定を行った。工程変更前の引張強さを  $RmC$ 、工程変更後のそれを  $RmD$  とし、帰無仮説  $H0$  と対立仮説  $H1$  をそれぞれ以下のように設定する。

$$H0: \mu RmC = \mu RmD \quad (2.4)$$

$$H1: \mu RmC \neq \mu RmD \quad (2.5)$$

実測値から計算したデータは以下の通りである。

$$RmC \text{ の平均値 } \overline{xRmC} = 171.5 \quad (2.6)$$

$$RmD \text{ の平均値 } \overline{xRmD} = 167.9 \quad (2.7)$$

$$RmC \text{ の平方和 } SRmC = \sum (RmA_i - \overline{RmC})^2 = 1618 \quad (2.8)$$

$$RmD \text{ の平方和 } SRmD = \sum (RmB_i - \overline{RmD})^2 = 1436 \quad (2.9)$$

合算した分散  $S^2$  は

$$S^2 = \frac{SRmC + SRmD}{nRmC + nRmD - 2} = \frac{1618 + 1436}{77 + 77 - 2} = 20.09 \quad (2.10)$$

検定統計量 $t_0$ は

$$t_0 = \frac{\overline{xRmC} - \overline{xRmD}}{\sqrt{V\left(\frac{1}{nRmC} + \frac{1}{nRmD}\right)}} = 4.97 \quad (2.11)$$

となり、自由度 $\phi$

$$\phi = (nRmC - 1) + (nRmD - 1) = nRmC + nRmD - 2 \quad (2.12)$$

の  $t$  分布に従う。今回、有意水準 $\alpha_s$ を 5%と設定した。

$$\alpha_s = 0.05 \quad (2.13)$$

両側検定なので、棄却域は上側と下側に 2.5%ずつ設定する。

$$R: |t_0| \geq t(\phi, \alpha_s) = (77 + 77 - 2, 0.05) = 1.980 \quad (2.14)$$

ここで 1.980 は自由度  $\phi$  と両側確率  $P$  から  $t$  を求める数値表[19]の  $\phi$  120 から引用した。数値表の自由度  $\phi$  は 120 の次が  $\infty$  になるため、120 の値を用いた。検定結果を判定すると

$$|t_0| = |4.97| \geq t(\phi, \alpha_s) = 1.980 \quad (2.15)$$

となり、検定統計量の値は棄却域に入り有意となる。帰無仮説  $\mu RmC = \mu RmD$  は棄却された。有意水準 5%で引張強さの母平均は変わったと言える。

次にこの母平均の差の推定を行う。

$$\hat{\mu}_{RmC} - \hat{\mu}_{RmD} = \bar{x}_{RmC} - \bar{x}_{RmD} = 171.5 - 167.9 = 3.6[\text{MPa}] \quad (2.16)$$

母平均の差の信頼率 95%の区間推定は

$$\begin{aligned}
& (\bar{x}_{RmC} - \bar{x}_{RmD}) \pm t(\varphi, \alpha) \sqrt{V\left(\frac{1}{n_{RmC}} + \frac{1}{n_{RmD}}\right)} \\
& = 3.6 \pm 1.980 \sqrt{20.09 \times \frac{2}{77}} \\
& = 3.6 \pm 1.4 = 2.2 \sim 5.0 \quad [\text{MPa}] \tag{2.17}
\end{aligned}$$

となった。工程変更により、引張強さの母平均は  $3.6 \pm 1.4$  MPa 小さくなった。

同様に 0.2 %耐力において検定と推定を行う。工程変更前の 0.2 %耐力を  $Rp0.2C$ 、工程変更後のそれを  $Rp0.2D$  とし、帰無仮説  $H0$  と対立仮説  $H1$  をそれぞれ以下のように設定する。

$$H0: \mu Rp0.2C = \mu Rp0.2D \tag{2.18}$$

$$H1: \mu Rp0.2C \neq \mu Rp0.2D \tag{2.19}$$

実測値から計算したデータは以下の通り

$$Rp0.2C \text{の平均値 } \overline{xRp0.2C} = 56.5 \tag{2.20}$$

$$Rp0.2D \text{の平均値 } \overline{xRp0.2D} = 58.0 \tag{2.21}$$

$$Rp0.2C \text{の平方和 } SRp0.2C = \sum (Rp0.2C_i - \overline{Rp0.2C})^2 = 391.2 \tag{2.22}$$

$$Rp0.2D \text{の平方和 } SRp0.2D = \sum (Rp0.2D_i - \overline{Rp0.2D})^2 = 193.1 \tag{2.23}$$

合算した分散  $S^2$  は

$$S^2 = \frac{SRp0.2C + SRp0.2D}{nRp0.2C + nRp0.2D - 2} = \frac{391.2 + 193.1}{77 + 77 - 2} = 3.75 \tag{2.24}$$

検定統計量  $t_0$  は

$$t_0 = \frac{\overline{xRp0.2C} - \overline{xRp0.2D}}{\sqrt{V\left(\frac{1}{nRp0.2C} + \frac{1}{nRp0.2D}\right)}} = -4.85 \tag{2.25}$$

となり自由度  $\phi$

$$\phi = (nRp0.2C - 1) + (nRp0.2D - 1) = nRp0.2C + nRp0.2D - 2 \quad (2.26)$$

の  $t$  分布に従う。有意水準  $\alpha_s$  を 5 % と設定した。

$$\alpha_s = 0.05 \quad (2.27)$$

両側検定なので、棄却域を上側と下側に 2.5 % ずつ設定する。

$$R: |t_0| \geq t(\phi, \alpha_s) = (77 + 77 - 2, 0.05) = 1.980 \quad (2.28)$$

ここで 1.980 は自由度  $\phi$  と両側確率  $P$  から  $t$  を求める数値表[19]の  $\phi$  120 から引用した。数値表の自由度  $\phi$  は 120 の次が  $\infty$  になるためである。検定結果を判定すると

$$|t_0| = |-4.85| \geq t(\phi, \alpha_s) = 1.980 \quad (2.29)$$

となり検定統計量の値は棄却域に入り有意となる。帰無仮説  $\mu Rp0.2C = \mu Rp0.2D$  は棄却された。有意水準 5 % で引張強さの母平均は変わったと言える。

次にこの母平均の差の推定を行う。

$$\hat{\mu}_{Rp0.2C} - \hat{\mu}_{Rp0.2D} = \bar{x}_{Rp0.2C} - \bar{x}_{Rp0.2D} = 56.5 - 58.0 = -1.5 [\text{MPa}] \quad (2.30)$$

母平均の差の信頼率 95 % の区間推定は

$$\begin{aligned} & (\bar{x}_{Rp0.2C} - \bar{x}_{Rp0.2D}) \pm t(\phi, \alpha) \sqrt{V\left(\frac{1}{n_{Rp0.2C}} + \frac{1}{n_{Rp0.2D}}\right)} \\ & = -1.5 \pm 1.980 \sqrt{3.75 \times \frac{2}{77}} \\ & = -1.5 \pm 0.62 = -0.88 \sim -2.12 [\text{MPa}] \end{aligned} \quad (2.31)$$

となった。工程変更により、0.2 % 耐力の母平均は  $1.5 \pm 0.62$  MPa 大きくなった。

## 2.4 考察

Table 2.2 に示したように引張強さ、0.2 % 耐力、伸びの相対標準偏差 (RSD) はいずれも 10 % 未満であり、東京電解の製造工程は高い再現性と品質安定性を有していると言える。背景には、最終熱処理後に実施する全数の硬さ測定と顕微鏡組織観察が挙

げられる。2001年に、SNSプロジェクト用に TJNAF (JLAB) に出荷したニオブ板の一部で、通常より高い引張強さ、0.2%耐力と低い伸びを示す事例が発生した[21]。調査の結果、真空熱処理温度が低く、一部に未再結晶領域が残存していたことが原因であることが明らかとなった。完全再結晶した板の顕微鏡組織写真を Fig. 2.19 に、部分的に未再結晶領域を含む板の組織写真を Fig. 2.20 に、対応する応力-ひずみ線図を Fig. 2.21 に文献[21]から引用して示す。JLAB が受け入れた状態での引張試験の引張強さは 214 MPa、0.2%耐力は 186 MPa、伸びは 14% だった。このような未再結晶領域を有す板では強度の上昇と伸びの低下が生じ、仕様を満たさない異常値を示した。

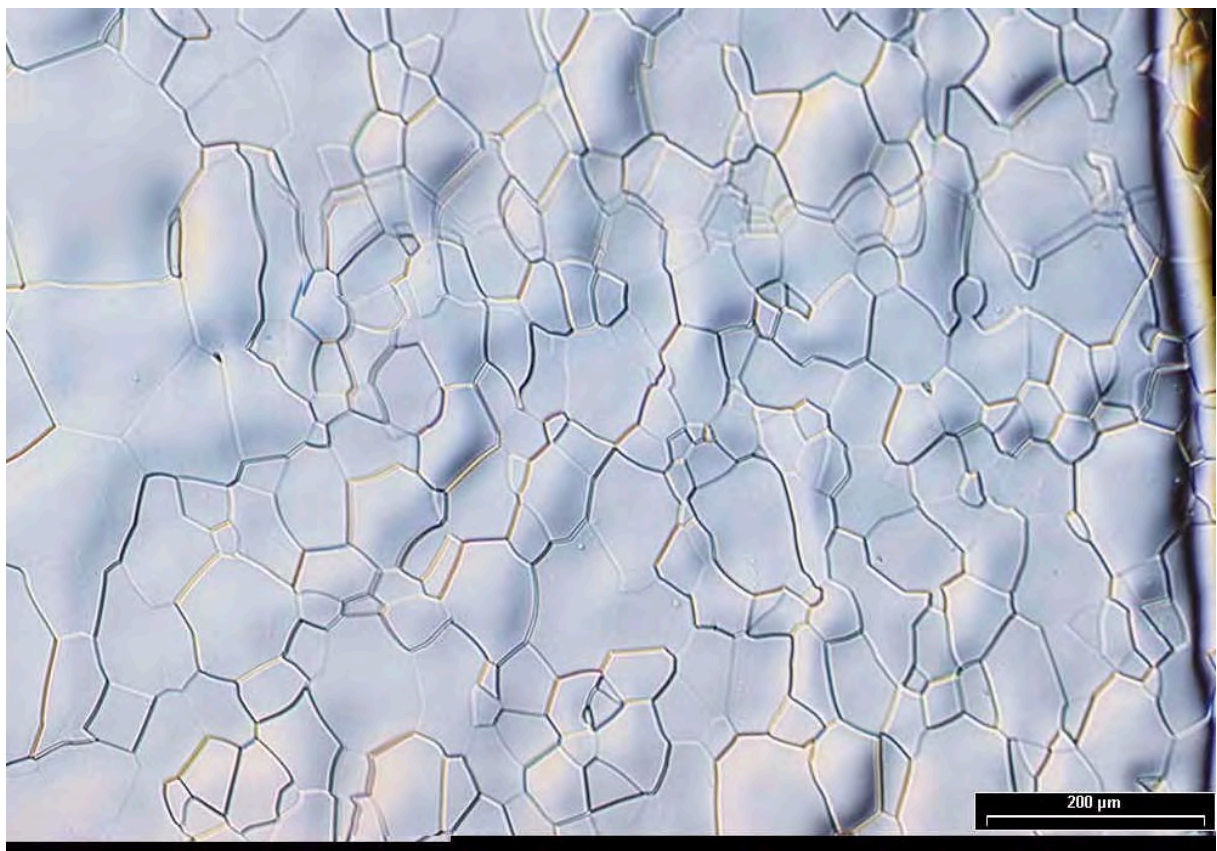


Fig. 2.19: Microstructure photograph of fully recrystallized sheet cross-section [21].

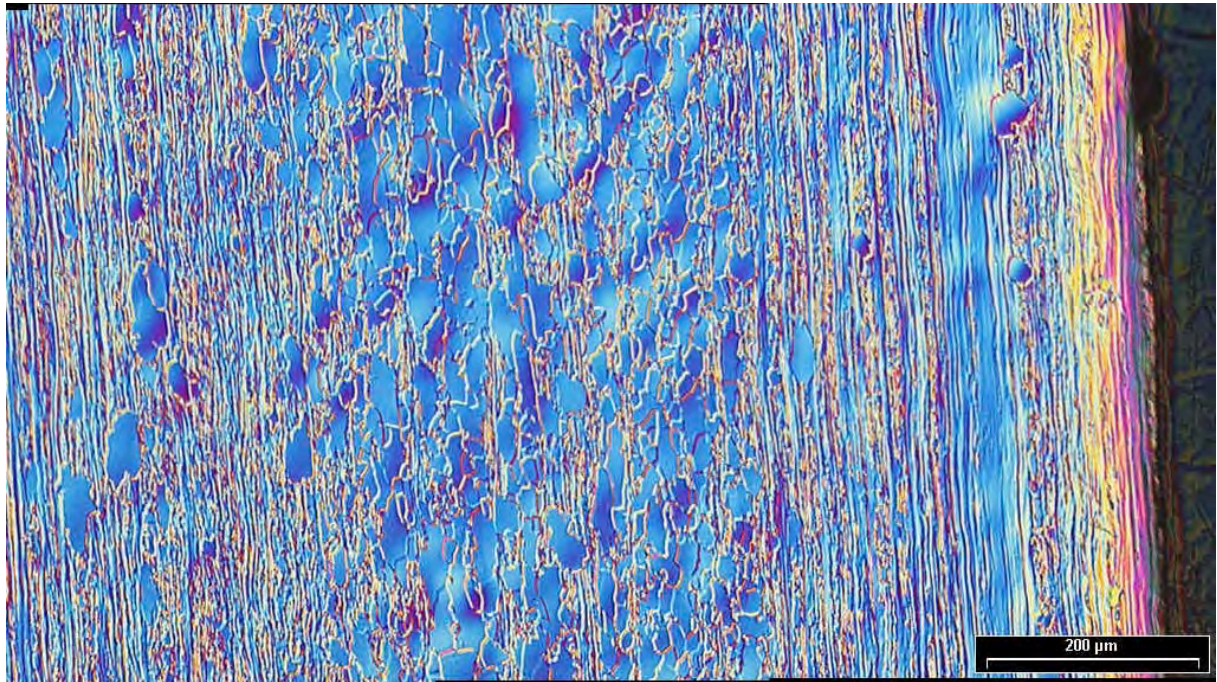


Fig. 2.20: Microstructure photograph of a sheet cross-section containing partially uncrystallized areas [21].

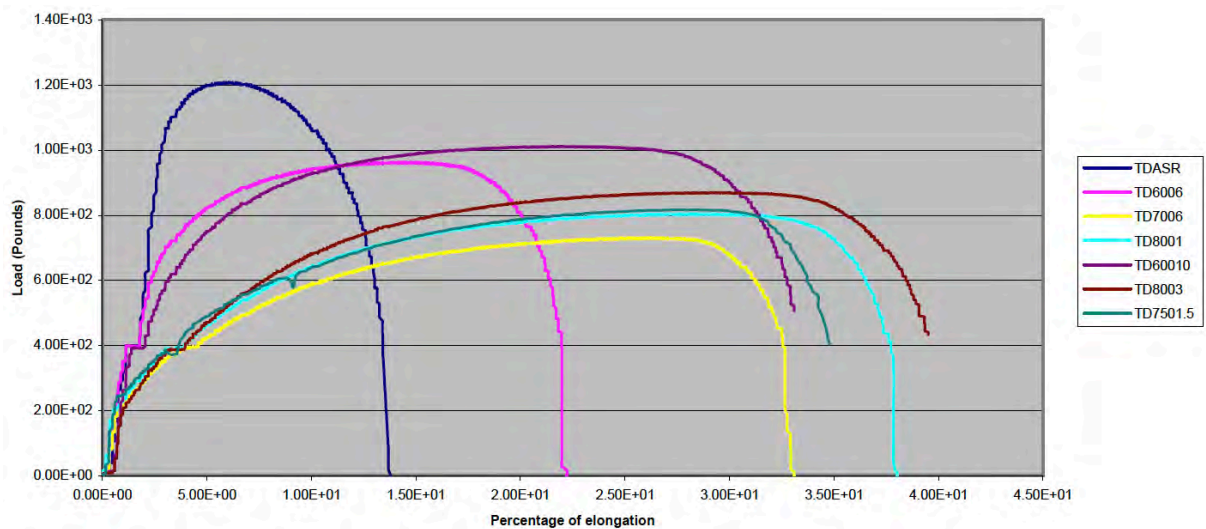


Fig. 2.21: Stress-strain curve of Tokyo Denkai's niobium measured by JLAB. Compares samples as received and those heat-treated with several conditions (temperature and holding time) by JLAB [21].

この経験を契機として、European-XFEL 仕様では最終熱処理後の硬さ測定が必須化され、東京電解は全数の硬さ測定と顕微鏡組織観察を標準工程として導入した。最終熱処理後、硬さが最も高いと低い板から試験片を採取して顕微鏡組織観察により結晶粒

度を確認し、未再結晶領域が認められた場合は追加熱処理を行う。これにより、強度特性を担保している。さらに、熱処理炉の運用にも改善を加えた。製品を熱処理炉に入れる際には、直接炉の中に入れず、タンタル製のケースに入れてから熱処理するようになった。これは製品の温度を均一にすることを期待している。多数の板を熱処理する際には平積みを避け、ケースの内側に立てかけて配置する方法に変更した。これらにより、強度特性が安定したと考える。

異方性の評価では、圧延方向と、その直交方向の引張強さ、0.2%耐力、伸びのそれぞれの相互差が20%以下であることが要求されているが、引張強さおよび0.2%耐力は要求仕様を満たし、材料の均質性が確認された。一方、伸びは20%を超える組み合わせが散見された。その理由として突き合わせ伸びは引張試験時の破断位置に依存し、どこで破断するかによって、ばらつきが大きくなることが挙げられる。

検定および推定により、本工程変更は引張強さおよび0.2%耐力に統計的に有意な影響を与えるが、いずれも仕様値に対して余裕があることが確認された。具体的には熱処理温度の上昇により引張強さの母平均が3.6 MPa低下し平均値は165.7 MPaとなるが、仕様値の100 MPa[8]を上回る。0.2%耐力は熱処理温度の上昇にもかかわらず母平均が1.5 MPa高くなり、平均値は61.6 MPaとなる。これも仕様値50 MPa[8]を上回る。一般に熱処理温度を上げると結晶粒が粗大化し、強度が低くなる[20]ことが知られているが、0.2%耐力の結果はこれとは逆である。理由としては、熱処理後に行われるレベリング工程にあると考えている。経験的にレベリングによる加工硬化により、0.2%耐力が向上することがわかっている。工程変更により加工硬化が顕著になり、そのため0.2%耐力が向上したと考えられる。以上より本章で用いた統計手法は、FGニオブの機械特性を定量的に評価し、製造条件の妥当性を判断する上で有効である。今後の設備更新や圧延条件の最適化などに活用できる。

## 2.5 2章のまとめ

- European XFEL 向け等の FG ニオブ板 20000 枚の製造時に得られた引張試験結果は正規分布し、 $\bar{x} - 3s$  から算出した最小引張強さは 153 MPa、最小 0.2 %耐力は 48 MPa、最小伸びは 45 %となった。JIS B 8266 における FG ニオブの設計応力強さは 0.2 %耐力が支配的であり、32 MPa となった。板の最終熱処理後の硬さの全

数測定と顕微鏡組織観察により、結晶粒度を確認している。これにより適切な強度特性が担保され、品質が安定している。

- 良好なプレス成形を行うために異方性が小さいことが求められ、圧延方向と、その直交方向の引張強さ、0.2 %耐力、伸びの比が 20 %以下であることが指標とされている。引張強さと 0.2 %耐力は、これを満たすが、伸びは外れている。伸びの比が 20 %を超える理由は、引張試験における破断の位置の違いによる。伸びは試験後の試験片を突き合わせ、試験前後の評点間距離の差を試験前の評点間距離で比を取ったものであるが、試験中試験片のどの位置で破断するかによって値が異なるためである。
- 需要家からの結晶粒度の仕様変更に応えるため、熱処理における工程変更を行った。これが強度に及ぼす影響を調べるために検定と推定を行った。この工程変更により引張強さ、0.2 %耐力共に有意水準 5 %で母平均は変わったといえる。母平均の差の信頼率 95 %の区間推定は引張強さで  $3.6 \pm 1.5$  MPa、0.2 %耐力で  $-1.5 \pm 0.62$  MPa となった。強度変化の範囲は仕様と比べて十分小さく、工程変更後も仕様を満たすことが確認された。

## 2 章の参考文献

- [1] 佐伯学行：「ILC 用超伝導加速空洞の量産化に向けた製造の研究」, 加速器 11 (2014) 161-171
- [2] W. Singer, et al.: “Production of superconducting 1.3 GHz cavities for the European X-ray Free Electron Laser,” *Phys. Rev. Accel. Beams* 19 (2016) 092001
- [3] J. N. Galayda: “The Linac Coherent Light Source-II Project,” in *Proc. IPAC’14*, Dresden, Germany (2014) 935–937
- [4] T. O. Raubenheimer: “The LCLS-II-HE, a high energy upgrade of the LCLS-II,” in *Proc. FLS’18*, Shanghai, China (2018) 6–11
- [5] T. Liu, X. Dong and C. Feng: “Start-to-end simulations of the reflection hard X-ray self-seeding at the SHINE project,” in *Proc. FEL’19*, Hamburg, Germany (2019) 254–257
- [6] 佐藤修彰, 南條道夫, 三村耕司：「レア金属の精錬(II) ニオブ(IV), ニオブ機能材料」, 東北大学選研彙報 143 (1989) 221-236
- [7] ASTM B393-18, Standard specification for niobium and niobium alloy strip, sheet, and plate (2018)
- [8] W. Singer, A. Brinkmann, D. Proch and X. Singer: “Quality requirements and control of high purity niobium for superconducting RF cavities,” *Physica C* 386 (2003) 379–384
- [9] ASTM E8/E8M-22, Standard test methods for tension testing of metallic materials (2022)
- [10] JIS B 8266: 2003, 圧力容器の構造－特定規格 (2003)
- [11] W. A. Shewhart: “Economic control of manufactured product,” D. Van Nostrand Co., New York (1931) 501
- [12] 菅民郎：「Excel で学ぶ統計解析入門」, オーム社, 東京 (2020)
- [13] 江並和宏, 山中将, 寺島昭男, 菅野未知央, 田中賢一, 中本建志：「ニオブ材の液体ヘリウム中の引張試験」, *低温工学* 57 (2022) 116–118

- [14] A. Grassellino, et al.: “Nitrogen and argon doping of niobium for superconducting radio frequency cavities: a pathway to highly efficient accelerating structures,” *Supercond. Sci. Technol.* 26 (2013) 102001
- [15] Chen, J. F., et al.: "N-doping studies with single-cell cavities for the SHINE project." in *Proc. SRF'19, Dresden, Germany* (2019) 102-105
- [16] A. D. Palczewski, D. Gonnella, O. S. Melnychuk and D. A. Sergatskov: “Study of flux trapping variability between batches of Tokyo Denkai niobium used for the LCLS-II project and subsequent 9-cell RF loss distribution between the batches,” in *Proc. SRF'19, Dresden, Germany* (2019) 570–575
- [17] ASTM E-112, Standard test methods for determining average grain size (2024)
- [18] 竹士伊知郎：「品質管理のための統計的手法の活用」，日科技連出版社，東京 (2024)
- [19] 森口繁一（日科技連数値表委員会 編）：「日科技連数値表」，日科技連出版社，東京 (2009)
- [20] M. Yamanaka and K. Shimada: “Relation between tensile strength and annealing temperature for high purity niobium,” *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 33 (2023) 1–5
- [21] Myneni, Ganapati, and Peter Kneisel. "High RRR niobium material studies." *JLAB-TN-02-01* (2002)

## 3章 ファイングレインニオブ板の異方性とクロス圧延工程の関係

### 3.1 緒言

2章で示した、だ円のセル形状を有する超伝導空洞の製造方法は、FG ニオブ板をお椀状にプレス成形し（ハーフセルと呼ぶ）、それらを電子ビーム溶接（EBW）で結合する方法が一般的である。ハーフセル同士の勘合部である大径部（赤道部と呼ぶ）は、良好な真円度が要求される。良好なプレス成形を行うためには、異方性の小さい FG ニオブ板が求められる。これを実現するために、東京電解は FG ニオブ板の製造にクロス圧延[1]を採用している。クロス圧延は工業的に古くから用いられ、異方性とクロス圧延の関係については多くの先行研究がある[2-13]。Mohammadzahi らは、クロス圧延の効果を体系的に整理したレビュー[2,3]を報告した。アルミニウム合金では、クロス圧延と熱処理の組合せが再結晶集合組織を弱化させ、平均塑性ひずみ比  $\bar{r}$  や面内異方性  $\Delta r$  の改善、耳形成の抑制に効果的である [4]。Al-Li 合金や Al5052 合金では、クロス圧延により強度と延性のばらつきが減少し、面内異方性指数（IPA）や  $\Delta r$  が一方向圧延材よりも低下する[5,6]。Al-Mg-Si-Cu-Zn 合金では、クロスホットロールと熱処理を組み合わせることで耳形成の低減と張出し成形性の向上が同時に達成された[7]。鉄鋼材料の 17Cr フェライト系ステンレス鋼では、板厚方向に存在する集合組織の不均一性（方位勾配）がクロス圧延によって緩和され、この不均一性に起因する表面の縞状凹凸（リッジング）が低減し、 $r$  値の方向依存性が改善された[8]。ODS フェライト鋼や軟鋼ストリップでは、クロス圧延による粒径均一化や結晶方位分布のランダム化を通じ、塑性異方性が低減する[9,10]。

ニオブ材料についても、異方性とクロス圧延の関係についての研究が報告されている。Mertinger らは、HL-LHC 用クラブ空洞用のニオブ板を対象に、一方向圧延とクロス圧延を比較し、深絞り性と加工特性に及ぼす影響を検討しクロス圧延の優位性を示した[11]。伊藤らは、上下ロールの回転速度差による非対称圧延を適用し、対称圧延と比較してニオブ板の面内異方性を詳細に評価した[12]。Park らは、高比差圧延とクロス圧延を組み合わせた HRCR プロセスをニオブ板へ適用し、熱処理後の再結晶過程における微細組織変化を報告した[13]。本章の目的は FG ニオブ板の異方性とク

ロス圧延工程の関係を定量的に明らかにすることである。クロス圧延の基本パラメータである圧延方向切替時の圧下率を変化させた3種類のFGニオブ板を用いて、異方性の違いを評価する。さらに、これらの板材を用いてハーフセルのプレス成形を行い、ハーフセルの赤道部の真円度を比較する。これにより板の異方性が、ハーフセルの成形に及ぼす影響を評価する。

## 3.2 実験方法

### 3.2.1 クロス圧延の方法

2章で述べた厚さ45 mmのスラブを出発材料として圧延を行う。圧延による板厚減少率を圧下率と呼び、次式で表す[14]。

$$\frac{h1 - h2}{h1} \quad (3.1)$$

ここで  $h1$ 、 $h2$  は、圧延前後のそれぞれの板厚である。45 mm から 2.8 mm まで圧延すると、圧下率は 94% となる。圧延 1 パスあたりの板厚の減少量は 0.1 mm 程度なので、420 パス以上が必要となる。このパスの途中で圧延方向を変える工法をクロス圧延と呼ぶ。クロス圧延は 1 パスごとに圧延方向を 90 度変える方法(Multi-step cross rolling: MSCR)と、圧下率が 50% を超えた時点で、圧延方向を 1 回だけ 90 度変える方法(Two-step cross rolling: TSCR)がある[1]。東京電解は経験的に作業性が良く歩留まりの高い、Fig. 3.1 に示す TSCR を採用している。このスラブから 6 枚のニオブ板を生産できる。先行研究において、材料に関わらず圧下率 94% の工程で、TSCR を採用している例は調査した範囲では見あたらない。

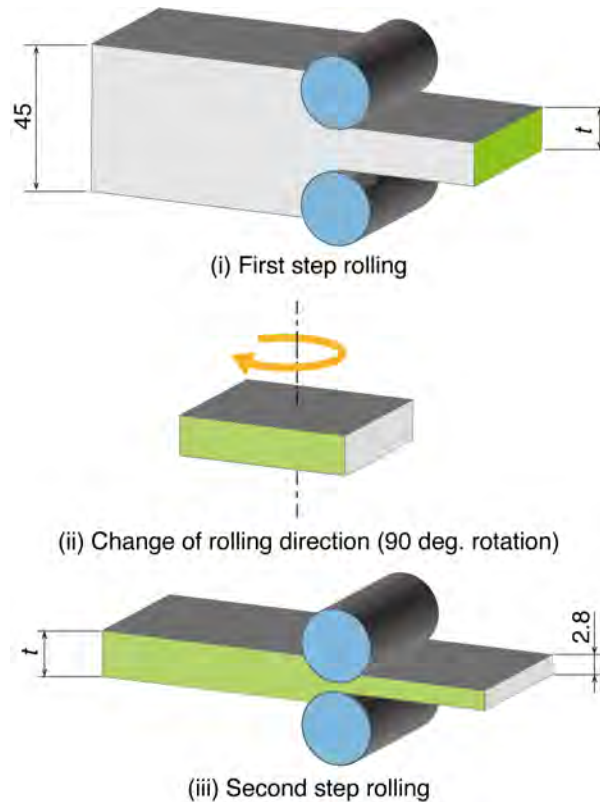


Fig. 3.1: Two-step cross rolling (TSCR) process. The rolling direction is changed by  $90^\circ$  at the intermediate thickness  $t$ , which is important for determining the reduction ratio of the first and second step rolling.

ここでは、Table 3.1 に示す圧延方向を変える際の厚さ  $t$  を変えた 3 種類のクロス圧延方法を比較する。 $t$  は第一圧延と第二圧延の圧下率の配分を決めるクロス圧延の基本パラメータであり、異方性に最も大きく影響する。A は東京電解で 2000 年頃まで生産に用いた条件であり、B は現在の生産に用いている条件である。異方性を小さくするために A を改良して  $t$  を小さく、すなわち第一圧延の圧下率を大きくした。C は新しく提案する条件で、さらに  $t$  を小さくし、第一圧延と第二圧延の圧下率を等しくした。A、B、C いずれも圧延方向を変える際に熱処理を行った。

Table 3.1: Rolling conditions for three types of two-step cross rolling (TSCR). A represents the conditions used in production at Tokyo Denkai until around 2000. B represents the current production conditions. C represents the conditions in which the reduction ratios of the first and second rolling steps are equal.

	A	B	C
Initial thickness [mm]		45	
Reduction ratio [%] $(45 - t) / 45$	36	62	76
Intermediate thickness $t$ [mm]	29	17	11
Reduction ratio [%] $(t - 2.8) / t$	90	84	75
Final thickness [mm]		2.8	

### 3.2.2 試験片の準備

ニオブインゴットの化学成分と RRR 値を Table 3.2 に示す。3 種類の板材は、同じインゴットから採取したスラブを用いて製造した。完成した FG ニオブ板材から、引張試験片をワイヤー放電加工機で切り出して作成した。引張試験片の形状は ASTM E8 Subsize specimen（幅 6 mm、ゲージ長さ 25 mm）である[15]。ニオブ板の最終圧延方向に対して 0°、45°、90°それぞれの角度から切り出した。これらの試験片は、切り出し後に 800 °C × 3 h の真空熱処理を行った。

Table 3.2: Chemical composition and RRR of the starting niobium ingot.

C	H	N	O	Ta	W	Ti	Fe	Mo	Ni	RRR
<10	<2	<10	<10	14	<10	<10	<10	<10	<10	392

Unit: wt. ppm except RRR

板材の異方性は、ランクフォード値 ( $r$  値) により評価した[16,17]。 $r$  値は金属板に単軸引張ひずみを与えたときの幅方向のひずみ  $\varepsilon_w$  と板厚方向のひずみ  $\varepsilon_t$  の比で表され、板厚方向に比べて幅方向がどれくらい変形しやすいかを示す値で、次式で表される[18]。

$$r = \frac{\varepsilon_w}{\varepsilon_t} = \frac{\ln \frac{w_0}{w}}{\ln \frac{t_0}{t}} \quad (3.2)$$

ここで、 $w_0$ 、 $w$  は変形前後の板の幅、 $t_0$ 、 $t$  は変形前後の板厚である。実際は  $\varepsilon_t$  の値が小さく、 $\varepsilon_w$  の方が高精度に測定できるため、体積一定則より、

$$\varepsilon_t + \varepsilon_l + \varepsilon_w = 0 \quad (3.3)$$

であるから、(3.2)式は次式となる。

$$r = \frac{\varepsilon w}{-(\varepsilon l + \varepsilon w)} = \frac{\ln \frac{w_0}{w}}{\ln \left( \frac{l}{l_0} \cdot \frac{w}{w_0} \right)} \quad (3.4)$$

ここでは、引張試験片の引張方向のひずみ  $\varepsilon l$  が 20% になるように引張り、その時の幅方向のひずみ  $\varepsilon w$  から  $r$  値を算出した。JIS によると特に規定がない場合、ひずみ量は 10~20% を用いるが[17]、ニオブはよく伸びる材料なので、精度を高くするために最大の 20% を採用した。20% のひずみを与える前後の引張試験片を Fig. 3.2 に示す。

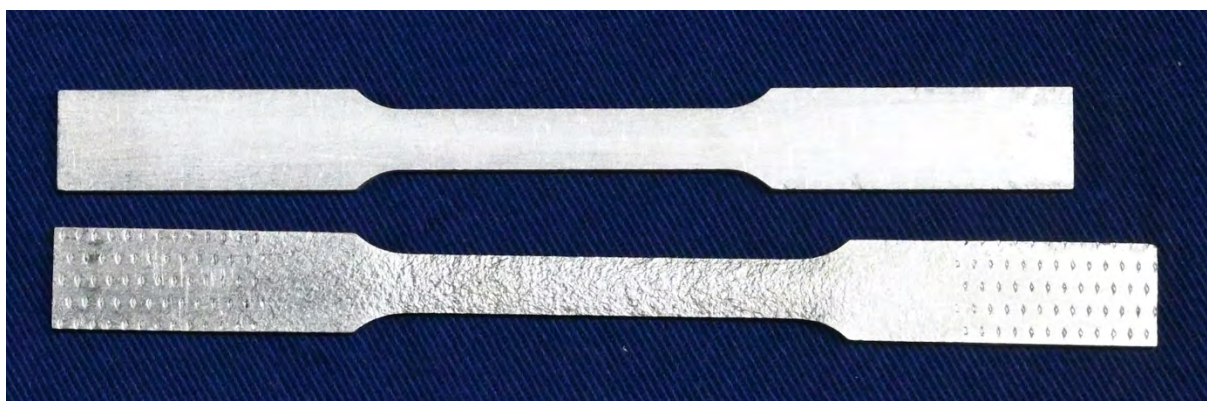


Fig. 3.2: Tensile test specimens before and after applying a 20% tensile strain. The specimen width after deformation is used to calculate the Lankford value.

等方性の材料ならば、 $r=1$  となる[18]。すなわち  $r=1$  に近いほど、異方性が小さいと言える。圧延方向に対して  $0^\circ$ 、 $45^\circ$ 、 $90^\circ$  の角度から採取した試験片から  $r$  値を求め、それぞれを  $r_0$ 、 $r_{45}$ 、 $r_{90}$  と表す。平均塑性ひずみ比  $\bar{r}$  は板厚方向の変形のしにくさを表し、次式で表される[17]。 $\bar{r}$  が大きければ深く絞ることができ、プレス成形性が良くなる。

$$\bar{r} = \frac{r_0 + 2r_{45} + r_{90}}{4} \quad (3.5)$$

面内異方性  $\Delta r$  は次式で表わされ[17]、0 に近いほど異方性が小さい。

$$\Delta r = \frac{r_0 - 2r_{45} + r_{90}}{2} \quad (3.6)$$

### 3.2.3 ハーフセルのプレス成形

FG ニオブ板材から直径 260 mm の円板をワイヤー放電加工機で切り出して、800 °C × 3 h の真空熱処理を行った。この円板を用いて、Fig. 3.3 に示す 1.3 GHz 空洞用のハーフセルのプレス成形を行った。完成したハーフセルの赤道部の真円度を三次元測定機を用いて測定した。真円度の要求値は 0.4 mm 以下である。

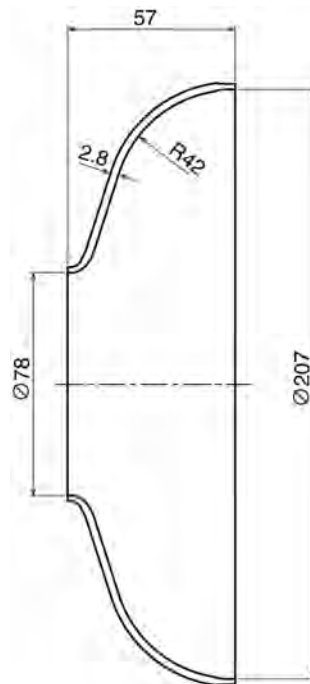


Fig. 3.3: Shape of half-cell in 1.3 GHz cavity. A half-cell is press-formed from FG niobium disc.

## 3.3 結果と考察

### 3.3.1 組織観察

3種類の板材から試験片を切り出し 800 °C × 3 h で真空熱処理した後に、結晶方位分布を EBSD (Electron backscatter diffraction)を用いて観察した。EBSD 観察は NIMS Open Facility 表面・バルク分析ユニットに依頼した。結果を Fig. 3.4 に示す。RD 面は圧延方向と板厚方向を含む縦断面であり、熱処理により再結晶し、円に近い結晶粒が観察された。EBSD により算出された平均結晶粒径を Table 3.3 に示す。C が最も小

さいが、その差は小さい。TD 面は RD 面と大きな違いは見られない。ND 面を見ると、B と C は(111)面が多い。山口らは、圧延したニオブ材は(100)面、(111)面が多く見られ、再結晶後は(111)面に変化することを示しており[19]、同様の結果が得られた。全体的に圧延条件の違いにより、結晶分布が大きく異なる結果は観察されなかった。

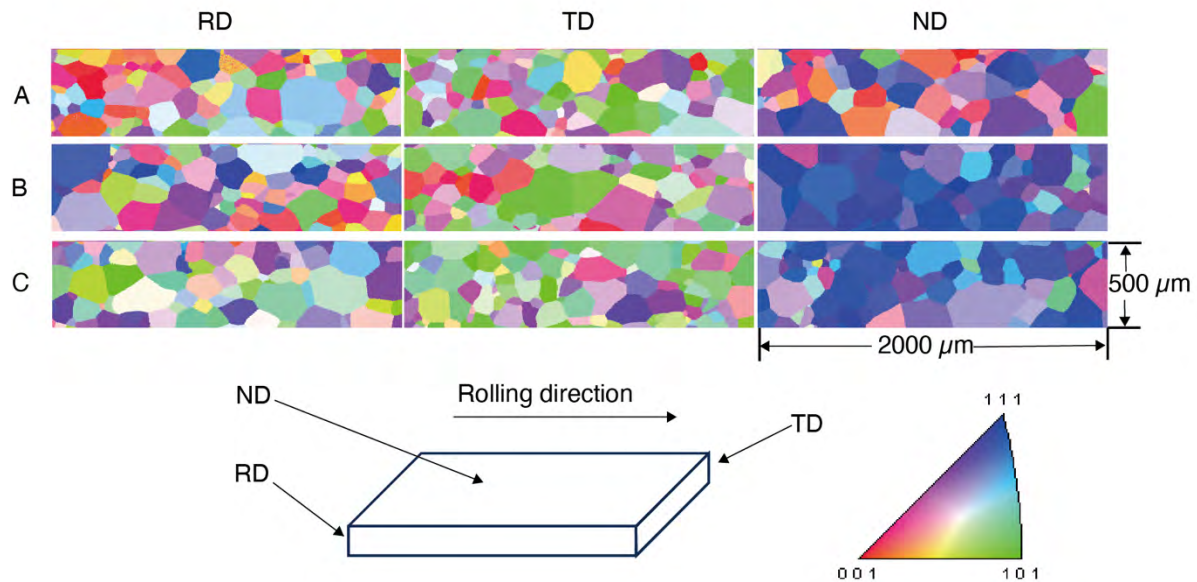


Fig. 3.4: EBSD measurement results of three FG niobium sheets . Crystallographic orientation distributions are shown for RD, TD, and ND planes. No differences in crystal orientation distribution were observed due to rolling conditions.

Table 3.3: Mechanical properties, Lankford values, and roundness of FG niobium sheets produced under three cross-rolling conditions.

	Tensile strength [MPa]			0.2 % proof strength [MPa]			Elongation [%]	Hardness [HV1]	Grain size [ $\mu\text{m}$ ]	<i>r</i> -value			$\bar{r}$	$\Delta r$	Roundness [mm]
	0°	45°	90°	0°	45°	90°				0°	45°	90°			
A	156	174	158	48	52	50	59.5	45	42	1.22	2.06	0.34	1.42	-1.28	0.1
B	149	164	153	50	50	49	53.5	45	48	0.86	1.32	0.09	0.90	-0.84	0.1
C	160	168	158	49	51	50	52.6	44	33	1.46	1.85	1.31	1.62	-0.46	0.1

### 3.3.2 引張試験

島津製作所製の引張試験機 AG-50kN-X を用いて引張試験を行った。引張速度は 1.5 mm/min である。伸びの計測はビデオ伸び計を用いた。ビデオ伸び計は、引張試験片に標線マーカを貼り付け、そのマーカの移動をビデオカメラで撮影、追尾し、画像解析で変位を算出する装置である。通常の接触式伸び計はストロークが短く、降伏

点を過ぎたあたりで取り外す必要がある。ビデオ伸び計は試験開始から破断に至るまで連続的に伸びを計測可能である。これにより、試験開始から破断までの、応力-ひずみ線図を精度よく取得できる[20]。引張試験機の外観を Fig. 3.5 に、標線マーカーをつけた引張試験片を Fig. 3.6 に示す。

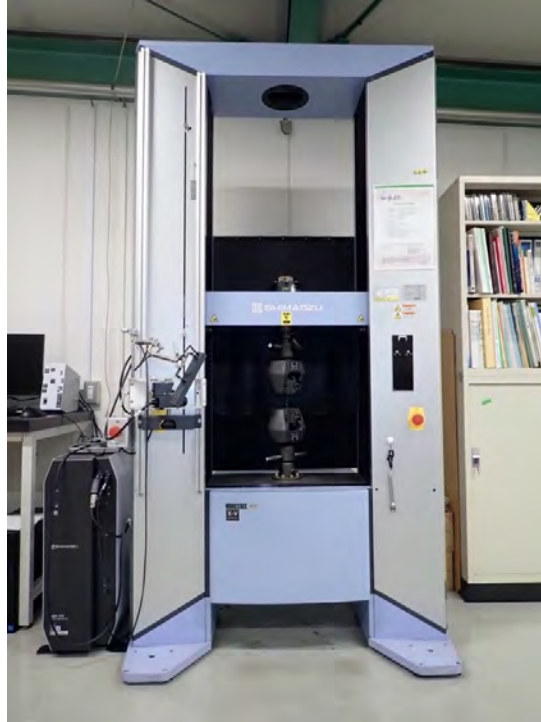


Fig. 3.5: Tensile testing machine (Shimadzu Corporation: AG-50kNX X-V/R). Tensile testing was conducted with a video extensometer.



Fig. 3.6: Tensile testing specimen with gauge markers for video extensometer. Marker displacement is tracked to obtain continuous strain data until fracture.

引張試験の結果を Table 3.3 に合わせて示す。n 数は 2 ないし 3 である。また試験片の切り出し方向と、引張強さの関係を Fig. 3.7 に、0.2 %耐力の関係を Fig. 3.8 に、伸びの関係を Fig. 3.9 に示す。各プロットにおけるエラーバーはそれぞれの最大値と最小値を示す。3 種類とも 45°で切り出した試験片の引張強さと 0.2 %耐力が高い。一方、伸びについては 45°で切り出した試験片が小さかった。一般的に強度と伸びは相反する傾向にあるのでこの結果は妥当である。

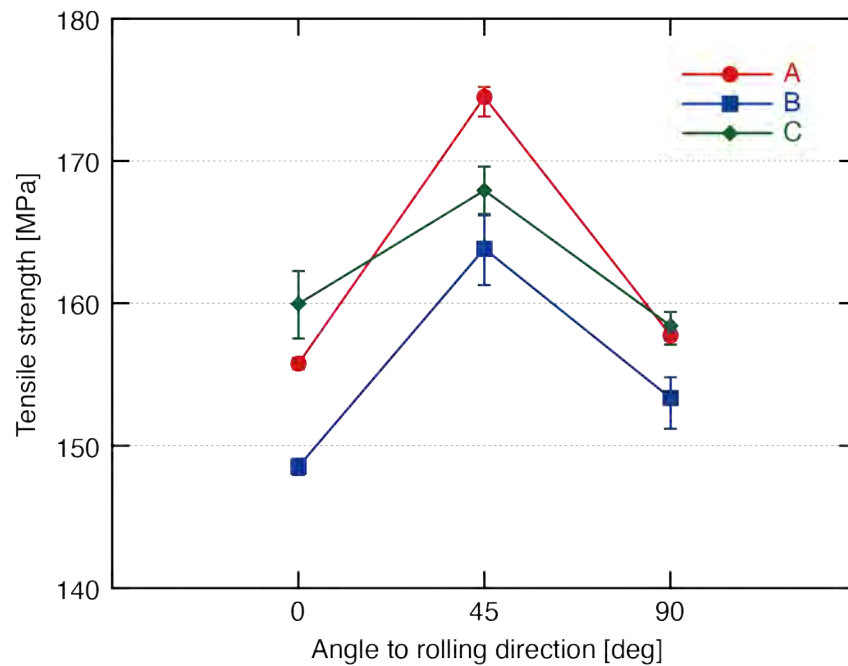


Fig. 3.7: Relationship between tensile strength and angle to rolling direction. For rolling conditions, see Table 3.1.

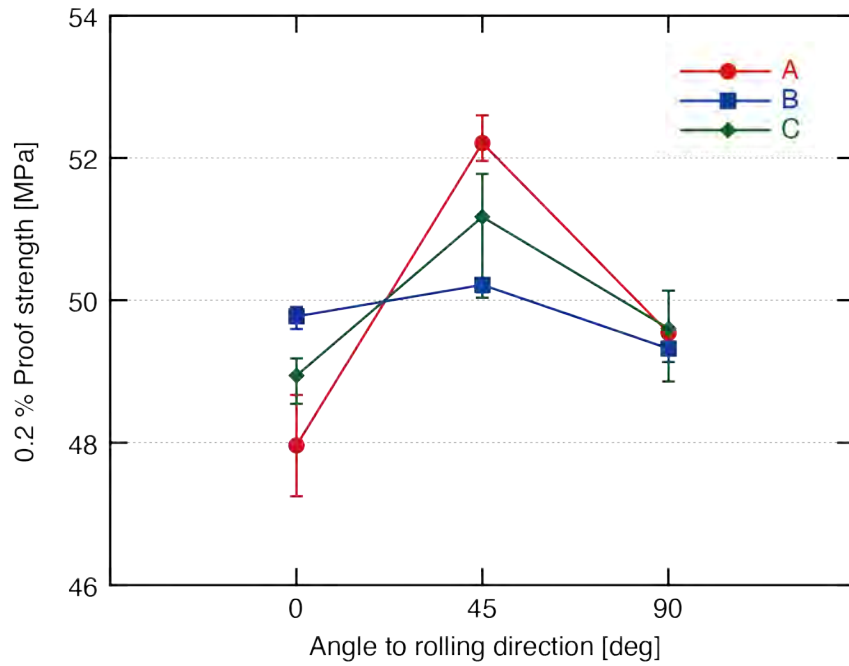


Fig. 3.8: Relationship between 0.2 % proof strength and angle to rolling direction.

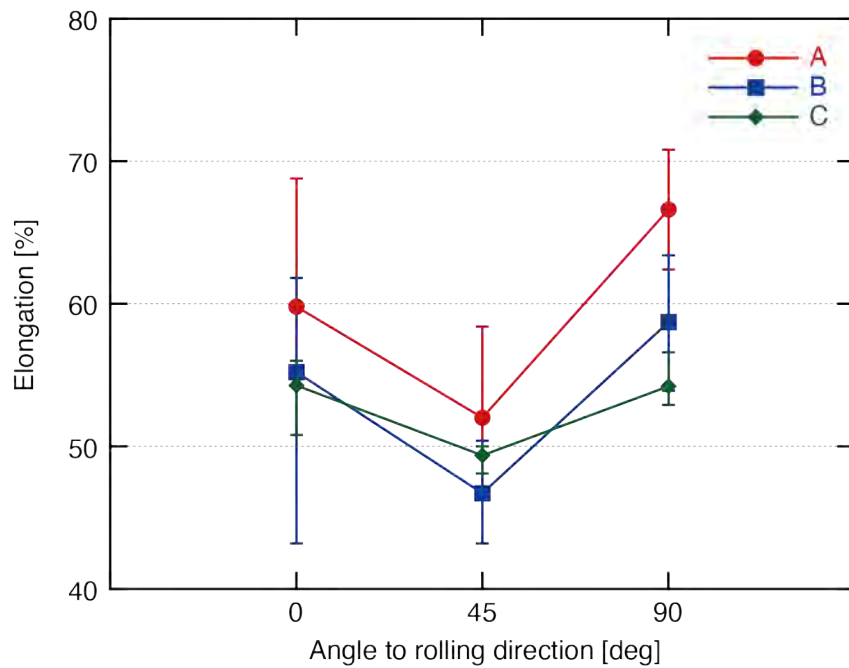


Fig. 3.9: Relationship between elongation and angle to rolling direction.

### 3.3.3 異方性の評価

Fig. 3.7～Fig. 3.9 に示した強度と伸びの測定結果は、0°と 90°でほぼ等しい。ここで、2.3.2 節で用いた相互差の割合  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  を用いて異方性を比較した。A、B、C それぞ

れの  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  の平均値をそれぞれ Fig. 3.10、Fig. 3.11、Fig. 3.12 に示す。各プロットにおけるエラーバーはそれぞれの最大値と最小値を示す。引張強さと伸びについては C が、0.2 %耐力については B が小さい。この結果から 3 種類の材料の異方性を比較することは難しいと思われる。

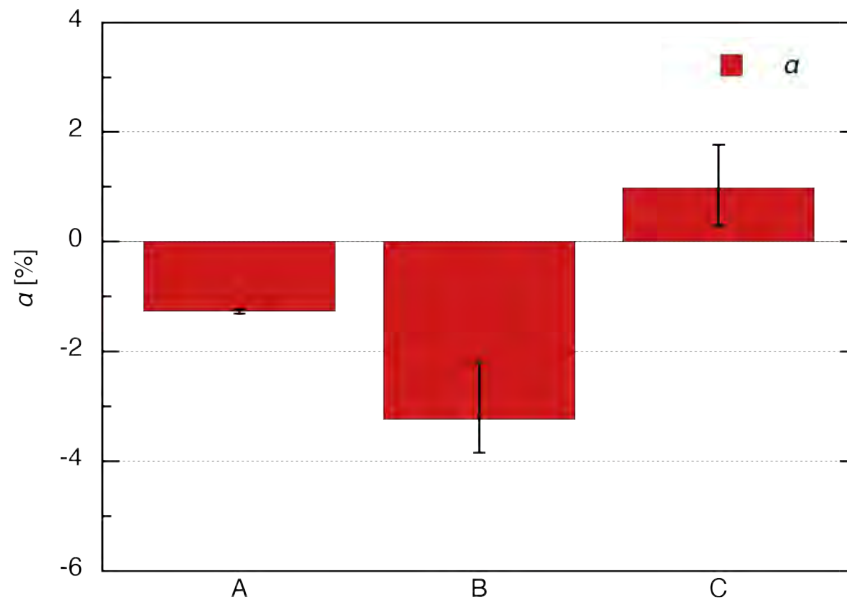


Fig. 3.10: Ratio of tensile strength between rolling and transverse directions.  $\alpha$  was defined in Eq. (2.1).

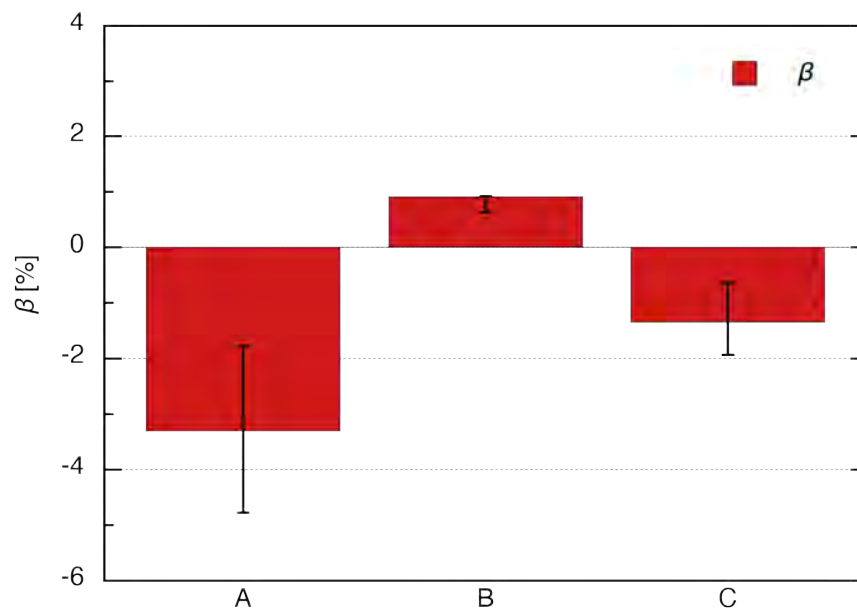


Fig. 3.11: Ratio of 0.2 % proof strength between rolling and transverse directions.  $\beta$  was defined in Eq. (2.2).

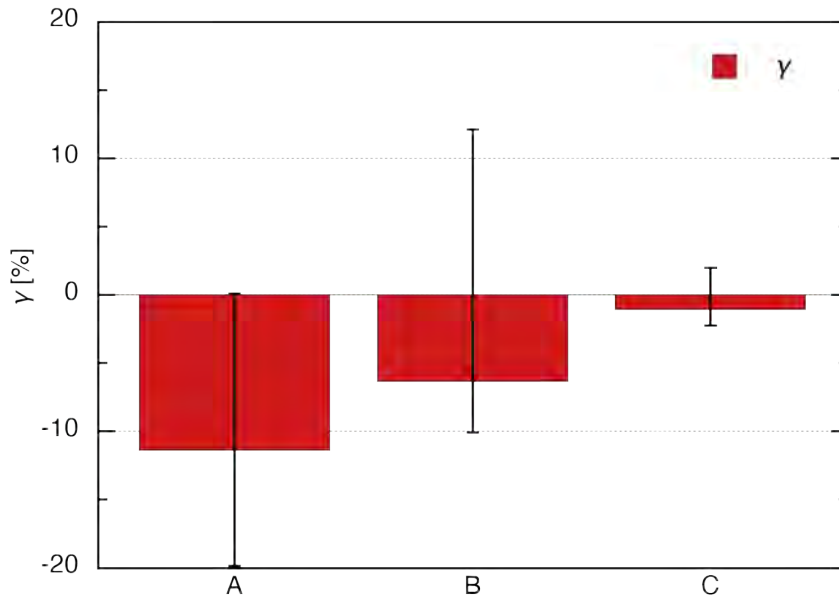


Fig. 3.12: Ratio of elongation between rolling and transverse directions.  $\gamma$  was defined in Eq. (2.3).

次に、 $r$  値の測定結果を Table 3.3 に合わせて示す。 $n$  数は 2 である。切り出し角度との関係を Fig. 3.13 に示す。エラーバーは最大値と最小値を示す。条件によってはばらつきが大きい。引張試験結果と同様に、3 種類とも  $45^\circ$  で切り出した試験片の  $r$  値が大きい。 $r$  値においては C が最も  $45^\circ$  と  $0^\circ$  の差が小さい。平均塑性ひずみ比  $\bar{r}$  と面内異方性  $\Delta r$  の計算結果を Fig. 3.14 に示す。エラーバーは最大値と最小値を示す。C の  $\bar{r}$  が最も大きく、深絞り特性が良い。また  $\Delta r$  も C が最も 0 に近く、異方性が小さい。以上により、C が最もプレス成形に向けた板材と考えられる。上述の相互差より  $r$  値の方が異方性をうまく評価できる。

ここで  $r$  値の精度について考察する。 $r$  値は(3.4)式より算出した。幅  $w$  はマイクロメータで測定しており、測定誤差を  $\pm 0.01$  mm と仮定する。例として  $w_0 = 6.008$  mm、 $w = 5.438$  mm ( $r = 1.206$ ) の場合、 $r = 1.116 \sim 1.304$  (誤差 0 値に対して  $-7.5 / +8.1$  %) まで変動する。したがって、測定本数が少ない場合は  $r$  値のばらつきが大きくなるため、幅測定を複数回行って平均を取る等の工夫が必要である。

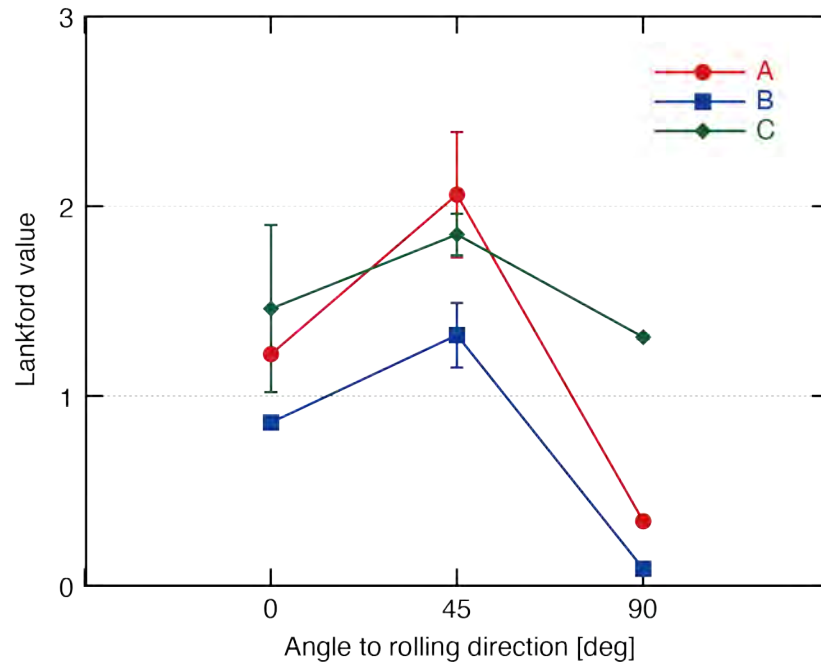


Fig. 3.13: Relationship between Lankford value and angle to rolling direction.

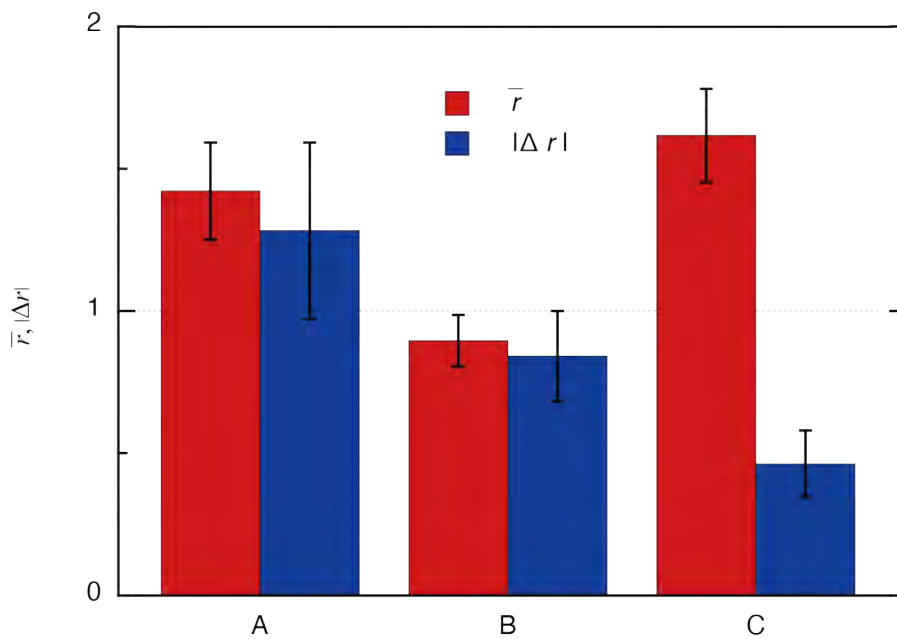


Fig. 3.14: Average  $r$  value and planar anisotropy. The planar anisotropy  $\Delta r$  of C is closest to zero, indicating the smallest anisotropy.

### 3.3.4 プレス成形性の比較

プレス成形とーフセルの形状測定は、KEK の CFF にて実施した。プレス機とプレス成形作業の様子を Fig. 3.15 と Fig. 3.16 に示す。プレス成形後、端部をトリミング

加工したハーフセルの外観を Fig. 3.17 に示す。肉眼による観察では仕上がりの差異は認められなかった。そこで、三次元形状測定機を用いて赤道部の真円度測定を行った。測定機の外観を Fig. 3.18 に、測定中の様子を Fig. 3.19 に示す。測定結果をそれぞれ Fig. 3.20、Fig. 3.21 および Fig. 3.22 に、測定結果の一覧を Table 3.3 に合わせて示す。A、B、C ともに真円度は要求値である 0.4 mm を満足した。また、真円度チャートにおいてもきれいな円形を示し、顕著な差異は認められなかった。 $\bar{r}$  と  $\Delta r$  の改善から、異方性の小さい C において真円度の向上を期待したが、実際には A、B、C の間に有意な差はなかった。

この理由として、ハーフセルのプレス成形における絞り量は約 50 mm と比較的小さいため、材料の異方性の影響が顕著に現れなかったと考えられる。以上の結果から、現在製造に用いている B の条件で、製造上問題がないことが確認された。



Fig. 3.15: Press-forming machine used for half-cell forming.



Fig. 3.16: Press forming process for half-cells.

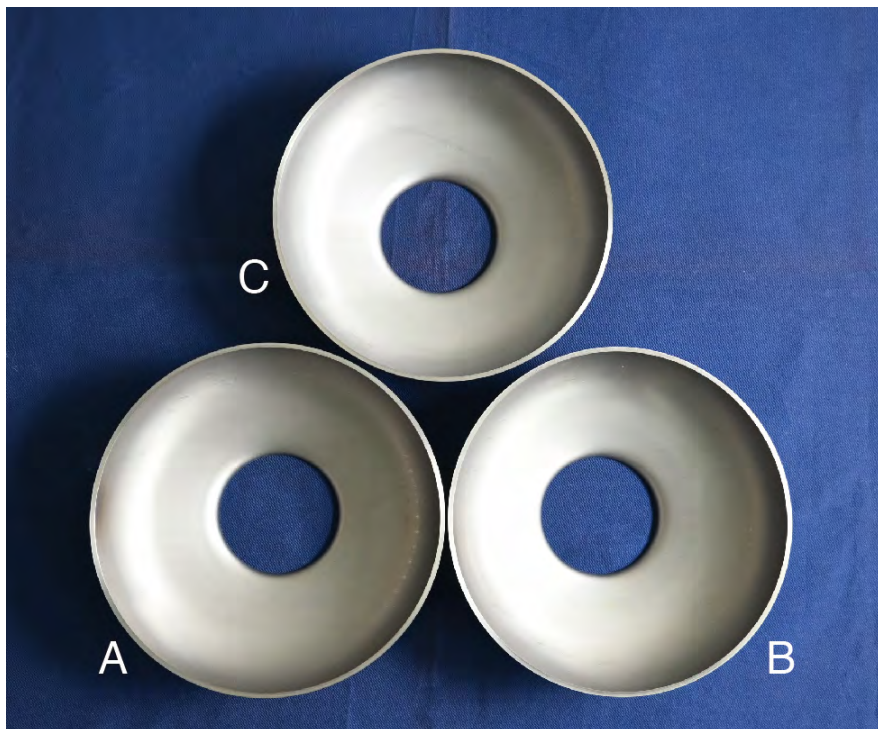


Fig. 3.17: Press-formed half-cells after trimming.



Fig. 3.18: Coordinate measuring machine used for roundness measurement for the equator region.



Fig. 3.19: Measurement of half-cell shape using a coordinate measuring machine. The equator region is scanned by probe.

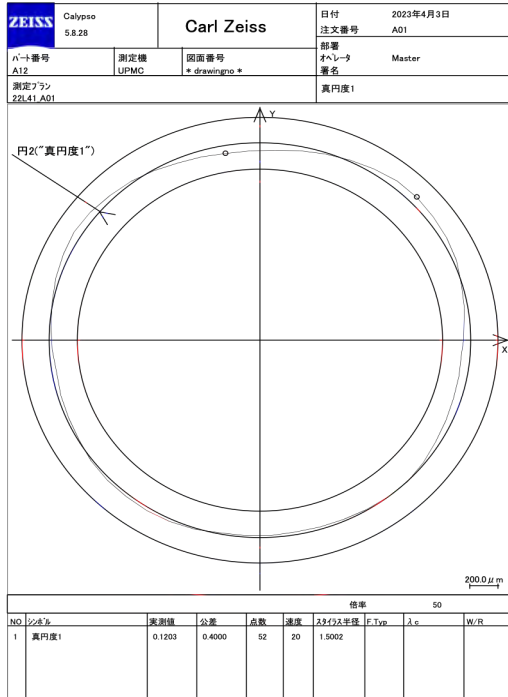


Fig. 3.20: Roundness chart of A.

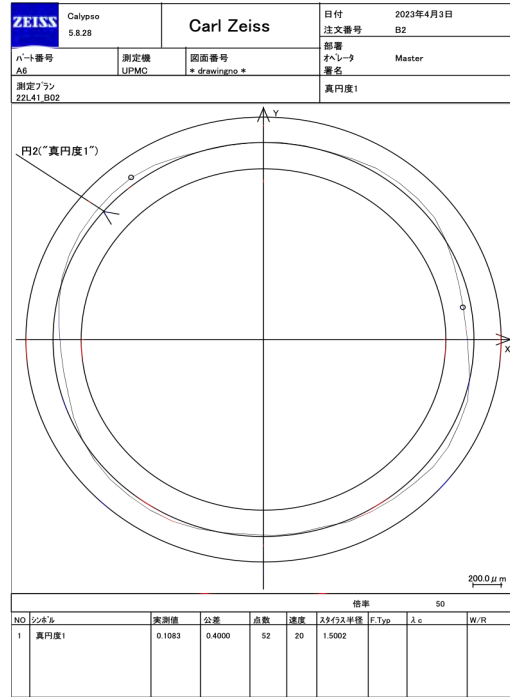


Fig. 3.21: Roundness chart of B.

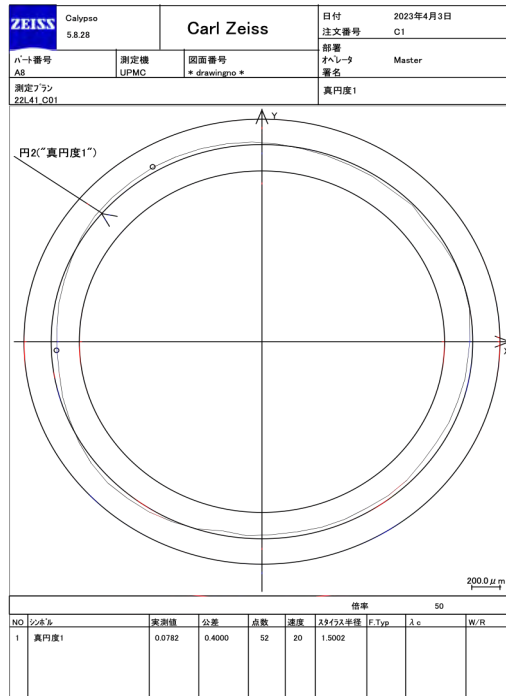


Fig. 3.22: Roundness chart of C.

### 3.4 生産活動への寄与

ニオブのクロス圧延において  $t$  を変化させると、異方性が変化することを示した。特に、圧延方向を変える前後の圧下率を等しくした条件 C は、異方性が最も小さく、 $\bar{r}$  も最も高い値を示した。今回はじめて  $r$  値による評価を導入したが、 $\bar{r}$  と  $\Delta r$  が異方性の指標として機能して、これらを品質管理指標として活用できることがわかった。これにより製品ロット間の比較が定量的に行える。 $r$  値の測定は、引張試験片に 10% から 20% の変位を与えた際に試験片の幅を測定することによって求められる。そのため、通常の引張試験中に一旦引張を止めてマイクロメータで幅を測るか、別途幅計を取り付けて所定の伸びの時点の幅を測定し、その後に破断するまで引張ることで、通常の引張試験に追加できる。通常は圧延方向に対して切り出し方向  $0^\circ$  と  $90^\circ$  の試験片を採取しているが、必要に応じて  $45^\circ$  の試験片を追加して採取することにより  $\bar{r}$ 、 $\Delta r$  を測定できる。顧客から異方性に関する要求がある場合に本章で示した手順により、成形性について定量的な説明が可能となる。

### 3.5 3章のまとめ

- 3種類の条件でクロス圧延を行ったニオブ板を用意し、異方性を比較した。 $t$  を変化させることで異方性に差異が生じることを示した。圧延方向を変える前後の圧下率を等しくした場合が、 $\bar{r}$  が最も高く、 $\Delta r$  が最も 0 に近く異方性が小さい。 $r$  値の導入により、板の異方性を定量的に評価できるようになった。
- 超伝導空洞のハーフセルをプレス成形し、赤道部の真円度を測定した。3種類の真円度は 0.1 mm であり差異はなく、要求値の 0.4 mm を満たした。3種類の板材の異方性の差が、ハーフセルのプレス成形では顕著にならなかった。現状の製造条件で生産上問題ないことが確認された。

### 3 章の参考文献

- [1] M. Rout, S. K. Pal and S. B. Singh: “Cross rolling: a metal forming process,” in *Modern Manufacturing Engineering* (2015)
- [2] S. Mohammadzahi and H. Mirzadeh: “Cold unidirectional/cross-rolling of austenitic stainless steels: a review”, *Arch. Civ. Mech. Eng.*, 22 (3), 129 (2022)
- [3] S. Mohammadzahi and H. Mirzadeh: “Grain refinement of austenitic stainless steels by cross rolling and annealing treatment: a review”, *J. Ultrafine Grained Nanostruct. Mater.*, 57 (2), 112–119 (2024)
- [4] X. Duan, F. Reiß, R. Schmid-Fetzer, J. König: “Reduce the Planar Anisotropy of AA6016 Aluminum Sheets by Texture and Microstructure Control,” *Crystals*, 10, 460 (2020)
- [5] Z. Ma, Z. Wang, H. Li, J. Li, Z. Zhang: “Microstructure and Anisotropy of Mechanical Properties of Al-Li Alloy Processed by Cross-Rolling,” *Metals*, 13, 15 (2023)
- [6] R. Pant, S. Sahoo, S. K. Sahoo, S. G. Sahoo: “Investigation of Anisotropic Properties of Al 5052 Alloy Deformed by Cryorolling and Cryo-Cross Rolling,” *Materials Today: Proc.*, (2023)
- [7] L. Zhu, Y. Zhan, X. Qi, H. Jiang, H. Li: “Tailoring the Formability and Planar Anisotropy of Al-Mg-Si-Cu-Zn Alloys by Coupling Cross Hot Rolling with Heat Treatment,” *J. Alloys Compd.*, (2024)
- [8] M. Y. Huh, J. K. Park, S. J. Kim: “Effect of Through-Thickness Macro and Micro-Texture Gradients on Ridging of 17Cr Ferritic Stainless Steel Sheet,” *Steel Res. Int.*, 76, (2005) 284–292
- [9] B. A. Kim, H. S. Kim, J. H. Park, N. J. Kim: “Effect of the Cross-Rolling Process on the Microstructures and Mechanical Properties of ODS Ferritic Steel Plates,” *Met. Mater. Int.*, (2025)
- [10] T. A. H. Plevy: “Planar Variations in Normal Anisotropy in Mild Steel Strip,” MSc Thesis, University of British Columbia (1968)

- [11] V. Mertinger, I. Aviles Santillana, M. Benke, A. Gallifa Terricabras, A. Hlavács, D. Janovszky, et al.: “Deformability Tests of Pure Niobium,” IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng., 903 (1), 012019 (2020)
- [12] 伊藤 彰, 周 子健, 宇都宮 裕, 左海 哲夫: 「非対称圧延による純 Nb 板の面内異方性の低減」, 鉄と鋼, 97 (11), (2011) 572–577
- [13] S. Y. Park, W. J. Kim: “Texture and Microstructure of Pure Nb Fabricated by Cross Rolling Combined with Differential Speed Rolling,” J. Mater. Res. Technol., (2023) 22, 2704–2719
- [14] 柳本 潤: 「圧延加工と圧延理論」, 軽金属 57 (2007) 256–263
- [15] ASTM E8/E8M-13a, Standard test methods for tension testing of metallic materials (2013)
- [16] W. T. Lankford, S. C. Snyder, J. A. Bauscher: “New criteria for predicting the performance of deep drawing sheets,” Trans. ASM 42 (1950) 1197–1205
- [17] JIS Z 2254: 2021, 薄板金属材料の塑性ひずみ比試験方法 (2021)
- [18] 長嶋 晋一: 「金属材料の集合組織と異方性」, 材料 32 (1983) 705–715
- [19] 山口 裕太, 泉 拓水, 湯浅 元仁, 宮本 博之, 山中 将: 「超伝導加速空洞用高純度ニオブの再結晶挙動と集合組織」, 日本金属学会誌 87 (2018) 262–268
- [20] 新井 宏章, 荻野 直彦, 岩沢 知幸, 鏑木 哲志: 「引張試験における画像処理を用いたひずみ測定手法の開発」, 群馬県立産業技術センター研究報告 (2017)

## 4章 ラージグレインニオブ板の強度評価と設計応力強さの導出

### 4.1 緒言

2章と3章で扱ったFGニオブ板に対して、円筒のインゴットをスライスしてセルの材料とし、これをプレス加工してハーフセルとする工法がある。スライスされた円板には大きな結晶粒が含まれているので、ラージグレイン (LG) と呼ぶ。LG空洞はFG空洞に比べて最大加速勾配と $Q$ 値が高い等の特徴がある[1-3]。また鍛造・圧延工程に比べてスライス工程は簡単なため、素材の二次加工コストの低減に有効である。LGニオブ板を用いて製造された1.3 GHz超伝導空洞をFig. 4.1に示す。



Fig. 4.1: 1.3 GHz SRF cavity made by LG niobium (KEK-2) [1].

LG空洞もFG空洞と同様に高圧ガス保安法の適用を受ける[4,5]。使用者がその材料の機械的特性値を取得し、提出する必要がある。FG空洞では、材料メーカーから提出された特性値を使って、事前評価に合格している。しかし日本国内で、LG空洞の高圧ガス保安法への適用申請はこれまで行われていない。

LGニオブの室温での引張強さは報告されているが[6,7]、試験数やインゴットの個体数が少ない。本章の目的は、LGニオブ板の強度評価と設計応力強さの導出である。2種類のニオブインゴットを使って、室温での多数個の引張試験を行い、強度を評価する。その結果から、LGニオブ空洞の設計に用いる設計応力強さの導出を試みる。さらに、LGニオブ空洞を高圧ガス保安法へ適用することができるか考察する。

## 4.2 試験片の準備

実験には RRR の異なる 2 種類の東京電解製ニオブインゴットを用いた。これらをマルチワイヤーソーでスライスして、LG ディスクを製作した。他の実験で用いた LG ディスクを流用したため、LG1 と LG2 のニオブインゴットの直径とディスクの厚さは異なり、それぞれ 290 mm、2.55 mm および 240 mm、2.8 mm である。引張試験片は、LG ディスクよりワイヤーカットで結晶方位がランダムになるように切り出した。形状は、3 章と同じく ASTM E8 Subsize (ゲージ長さ: 25 mm、幅: 6 mm) である[8]。粒界の位置は Fig. 4.2、Fig. 4.3 に示すように試験片により様々である。全ての試験片は切り出し後に 3 章と同じく 800 °C × 3 h の真空熱処理を施した。熱処理後の LG1 と LG2 の硬さは、それぞれ 47 HV1、54 HV1 である。LG2 のほうが 15 % 高い。試験片の化学成分と RRR の測定値を Table 4.1 に示す。規格値[9]も合わせて示す。

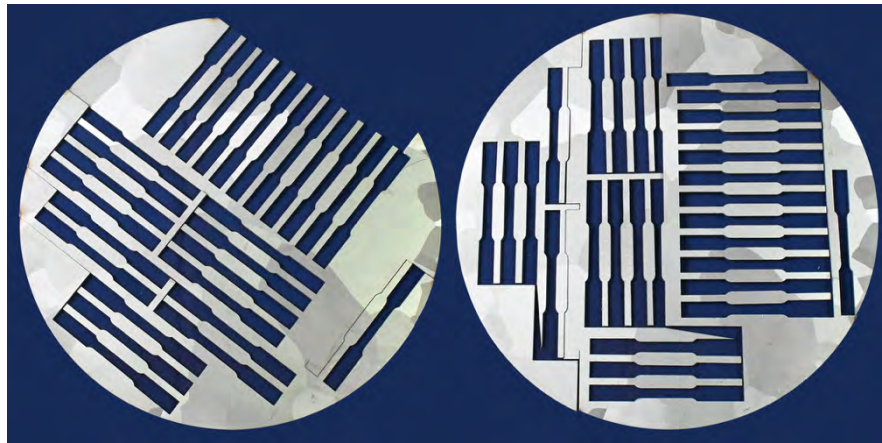


Fig. 4.2: Layout of tensile testing specimens cut from LG niobium disks (LG1) with random crystal orientations. Outer diameter: 290 mm, thickness: 2.55 mm.



Fig. 4.3: Layout of tensile testing specimens cut from LG niobium disks (LG2) with random crystal orientations. Outer diameter: 240 mm, thickness: 2.8 mm.

Table 4.1: Chemical composition and RRR of the specimens.

Type	C	H	N	O	Ta	W	Ti	Fe	Mo	Ni	RRR
LG1	<5	<1	<5	<10	20	0.7	<0.001	<0.005	0.91	<0.001	392
LG2	<5	1.9	<5	<10	36	1.4	<0.001	<0.005	1.7	<0.001	189
B393Type5 [9]	<30	<5	<30	<40	<1000	<70	<50	<50	<50	<30	>260

Unit: wt. ppm except RRR

### 4.3 引張試験結果

試験片に標線マーカを貼り付け、ビデオ伸び計を用いて室温で行った引張試験の結果を、応力-ひずみ線図にして Fig. 4.4 に示す。引張速度は 2 mm/min の一定とした。一般的に単結晶金属の応力-ひずみ線図は、降伏後あまり硬化せず容易に塑性変形する第 I 段階、ひずみ硬化が著しくかつ、ほぼ直線的に硬化が進む第 II 段階、硬化の進行がゆるくなり放物線状を描く第 III 段階の三つに分けられる。結晶方位や試験温度、不純物の存在によっては、第 I 段階がなかったり、第 II、第 III 段階の区別が判然としなかったりする [10]。単結晶ニオブの引張試験においても、上述のような応力-ひずみ線図が得られている [11,12]。本実験の試験片は中央部に 1-2 個の結晶粒が含まれるため、結晶方位の組み合わせにより単結晶ニオブの場合より複雑で、さまざまな曲線形状が得られた。これは先行研究においても類似の変形挙動が報告されている [13]。多結晶の LG ニオブでは FG ニオブと同様に降伏点を過ぎてからさらに応力が大きくなり破断に至るもの、降伏点を過ぎてから応力が低下するもの、降伏点を過ぎてから一旦応力が低下し再び上昇するものに大別できる。図ではこれらを曲線の色で区別した。Zhao らは曲線形状を 5 種類に区別している [7]。これがばらつきの主たる原因である。試験片の破断位置は結晶粒界ではなく結晶粒内にあった。先行研究と同じ結果である [6]。

試験結果を Table 4.2 にまとめた。比較のために 2 章で示した FG ニオブの結果を合わせて示す。LG ニオブの引張強さは FG ニオブの約半分である。LG1 の方がわずかに低い。これは LG1 の方が硬さが低いため、強度が低いと考えられる。また RRR と強度に相関があることは FG ニオブでも知られており [14]、RRR の高い LG1 の方が強度が低い同様の結果が得られた。0.2%耐力は、FG ニオブの 90%程度である。引張強さと同様に LG1 の方が、わずかに低い。格子間不純物が結晶のすべりを阻害すること

で、材料強度が向上することは知られている[11]。格子間不純物の含有量と RRR の間には相関関係がある[15]。炭素、水素、窒素、酸素が不純物として考えられるが、Table 4.1 に示した測定値は一般的なガス分析装置の定量下限以下で、LG1 と LG2 の差異は認められない。しかし RRR は LG1 の方が高く、格子間不純物の含有量は少ないと考えられ、これも LG1 が強度が低い理由と考えられる。伸びは FG ニオブに比べて大きく、90 %を超える個体もある。RRR の高い LG1 の方がより大きく、これも FG ニオブと同様の傾向である[14]。さらに LG ニオブの各測定値の標準偏差は FG ニオブより大きい。平均値を標準偏差で除した相対標準偏差で比較すると、LG ニオブは FG ニオブよりも約3倍ばらつくことがわかる。

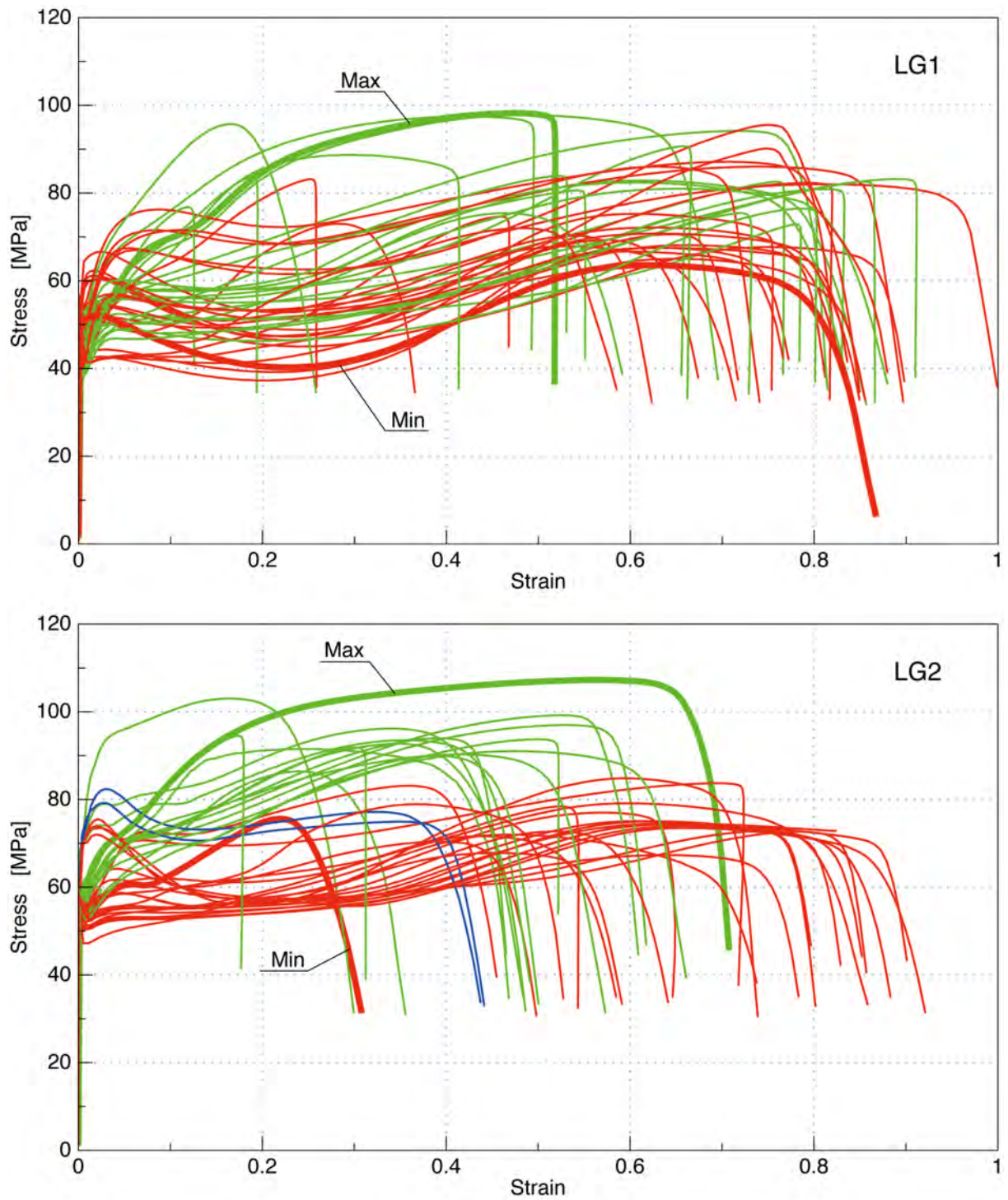


Fig. 4.4: Measured stress-strain curves. Max/min indicates the curves with maximum/minimum tensile strength. The curves are categorized by color. Green: the strength increases after yield point. Blue: the stress decreases after yield point. Red: the stress decreases after yield point once, then increases.

Table 4.2: Tensile testing results of LG1, LG2 and FG.

Type		Tensile strength [MPa]	0.2 % proof strength [MPa]	Elongation [%]
LG1 <i>n</i> = 53	Max	98	65	97
	Average	79.2	46.7	69.0
	Min	64	36	11
	SD*	9.5	6.3	16.8
LG2 <i>n</i> = 52	Max	107	72	91
	Average	83.3	58.9	61.1
	Min	69	51	27
	SD*	9.4	5.4	17.3
FG <i>n</i> = 530	Max	186	72	80
	Average	168.4	59.3	61.7
	Min	147	49	41
	SD*	5.6	4.1	5.8

\*SD: Standard deviation

#### 4.4 設計応力強さの導出

2.3.1 項で示したように、設計応力強さを求めるためには、LG ニオブの最小引張強さと最小降伏点が必要である。一般的にデータが正規分布の場合は、平均値  $\bar{X}$  と標準偏差  $s$  より  $\bar{X} - 3s$  を算出し、これを最小値と見なせる。LG ニオブの引張強さ、0.2% 耐力、伸びのヒストグラムを Fig. 4.5 に示す。正規確率プロットを使って正規性を確認したところ、プロットの直線近似線の決定係数は、LG1 はそれぞれ 0.970、0.996、0.925、LG2 はそれぞれ 0.950、0.982、0.974 である。決定係数が 0.99 以上の場合、その度数分布は正規分布といえるが[16]、LG ニオブでは、LG1 の 0.2% 耐力以外の分布は、正規分布とは言えない。FG ニオブと同じように統計的に LG ニオブの最小値を求めるのは困難である。そこで、材料強度学的な考察を行い、最小値を推定する。

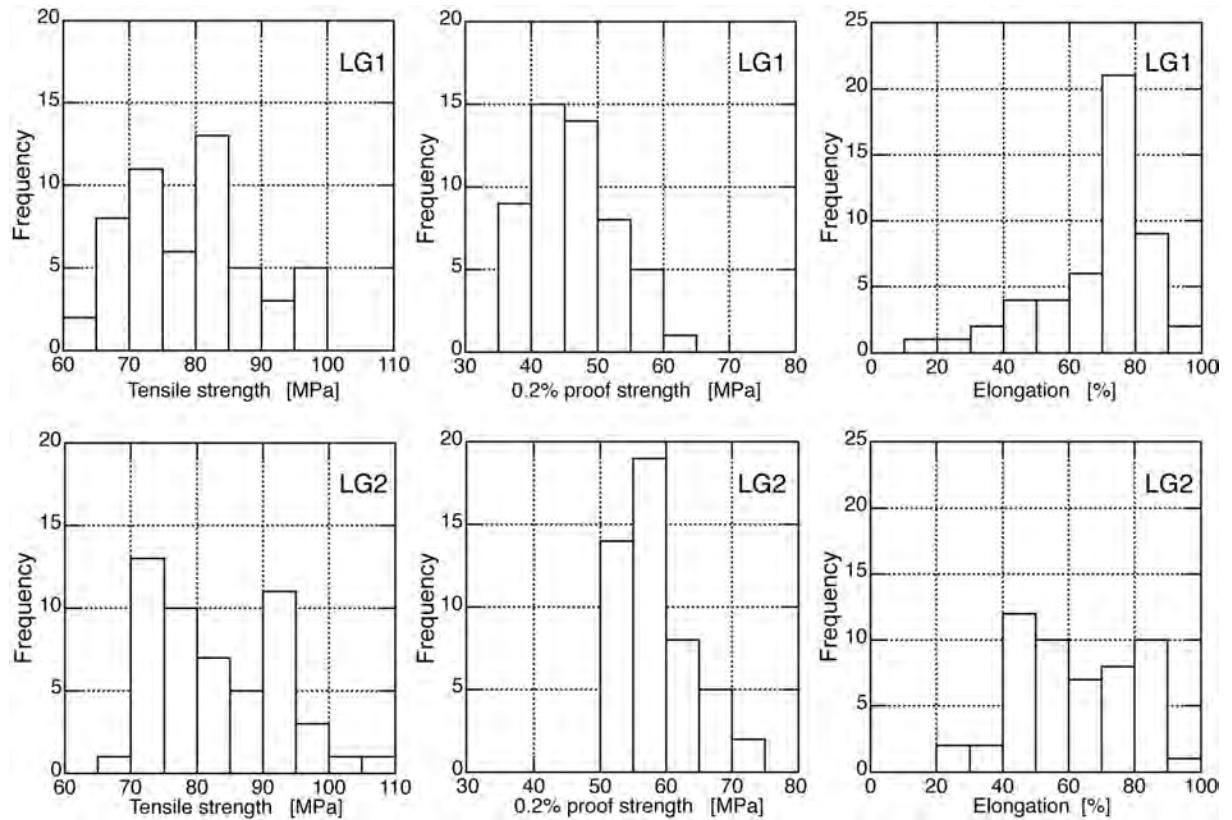


Fig. 4.5: Histograms of tensile strength, 0.2 % proof strength, and elongation of LG1 and LG2. Large scatter was observed compared with FG.

塑性変形は、すべり変形による原子間の相対位置変化に基づく。材料には結晶学的に決まるすべりやすい面が内在する。その種類は結晶構造により異なり、ニオブなどの bcc 構造では、 $\{110\}\{211\}\{321\}$  が挙げられる[17]。円筒形の単結晶の引張変形はシュミットの法則により説明できる。Fig. 4.6 に示すように引張力を  $F$ 、試料の断面積を  $A$ 、引張方向とすべり方向のなす角度を  $\lambda$ 、また引張方向とすべり面法線の角度を  $\phi$  とすれば、すべりを起こすせん断応力  $\tau$  は次式で与えられる。

$$\tau = \frac{F}{A} \cos \phi \cos \lambda = \sigma \cos \phi \cos \lambda \quad (4.1)$$

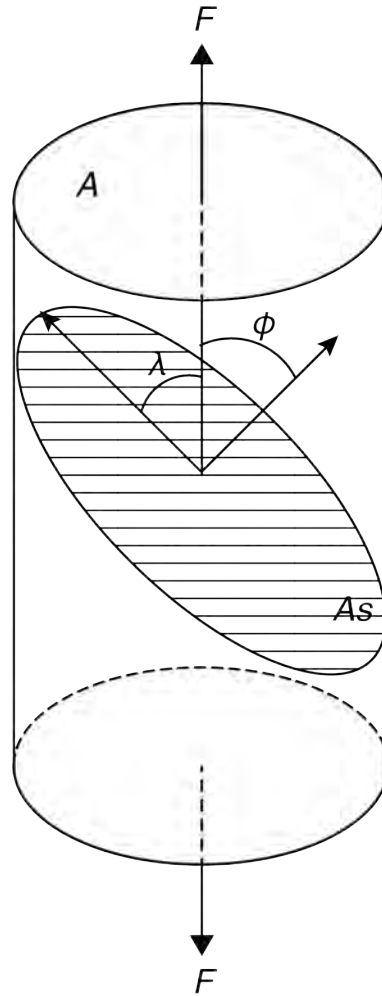


Fig. 4.6: Slip elements in uniaxial tension.

ここで、 $\cos \phi \cos \lambda$ をシュミット因子と呼ぶ。シュミット因子は絶対値で0~0.5の値をとる。すべりは $\tau$ が臨界せん断応力 $\tau_0$ に達したら起こる。 $\tau_0$ はすべり系に対して一定となる[18]。ニオブの $\tau_0$ は文献値では33.3 MPaである[10]。

Baars は本研究で扱うのと同じ、超伝導加速空洞用高純度ニオブのすべり変形について詳細に検討し、主たるすべり系は $\{211\}$ であると示した[19]。Fig. 4.7 は標準ステレオ三角形上に、すべり系 $\{211\}$ で各結晶方位におけるシュミット因子の大きさを等高線表示したものである。計算には、BCCSchmidFactorCalc3 ソフトウェア[20]を用いた。計算の結果、すべり系 $\{211\}$ においては、シュミット因子は $[111]$ で最小値 0.314、 $[118]$ と $[414]$ で最大値 0.5 を取る。式(4.1)より $[111]$ で降伏応力(0.2% 耐力) $\sigma_0$ は最大、 $[118]$ と $[414]$ で最小となり、理論的には $\sigma_0$ の最小値は最大値の0.628倍となる。Table 4.2 より0.2% 耐力 $\sigma_0$ の最小値/最大値を計算すると、LG1は0.55、LG2は0.71と

なる。LG1 は最大値と最小値の区間が理論値より 12 %大きい。最大値を基準とすれば、実験により得られた最小値は理論値より小さいと考えられる。Fig. 4.5 に示した LG1 の 0.2%耐力のヒストグラムを見ると、最大値 65 MPa が一点のみ突出している。これが最大値と最小値の区間を広げ、上述の結果に至る理由の一つと考えられる。一方、LG2 は 13 %小さく、50 MPa を下回る実験値が予想されるが、試験片にはそのような個体が含まれないと考えられる。LG1 は測定値の最小値 36 MPa、LG2 は測定値の最大値を 0.628 倍した 45.2 MPa をそれぞれ最小値と推定する。 $\bar{X} - 3s$ を算出した値は、それぞれ 27.8 MPa、42.7 MPa であり推定値より小さい。ばらつきが大きいため過小評価することになる。RRR やアニール温度が変われば、強度は変化する[21]。ここに示した推定方法は  $n=50$  程度の引張試験結果があれば適用できる。結晶方位の測定も不要である。簡便で汎用性がある方法と考えている。

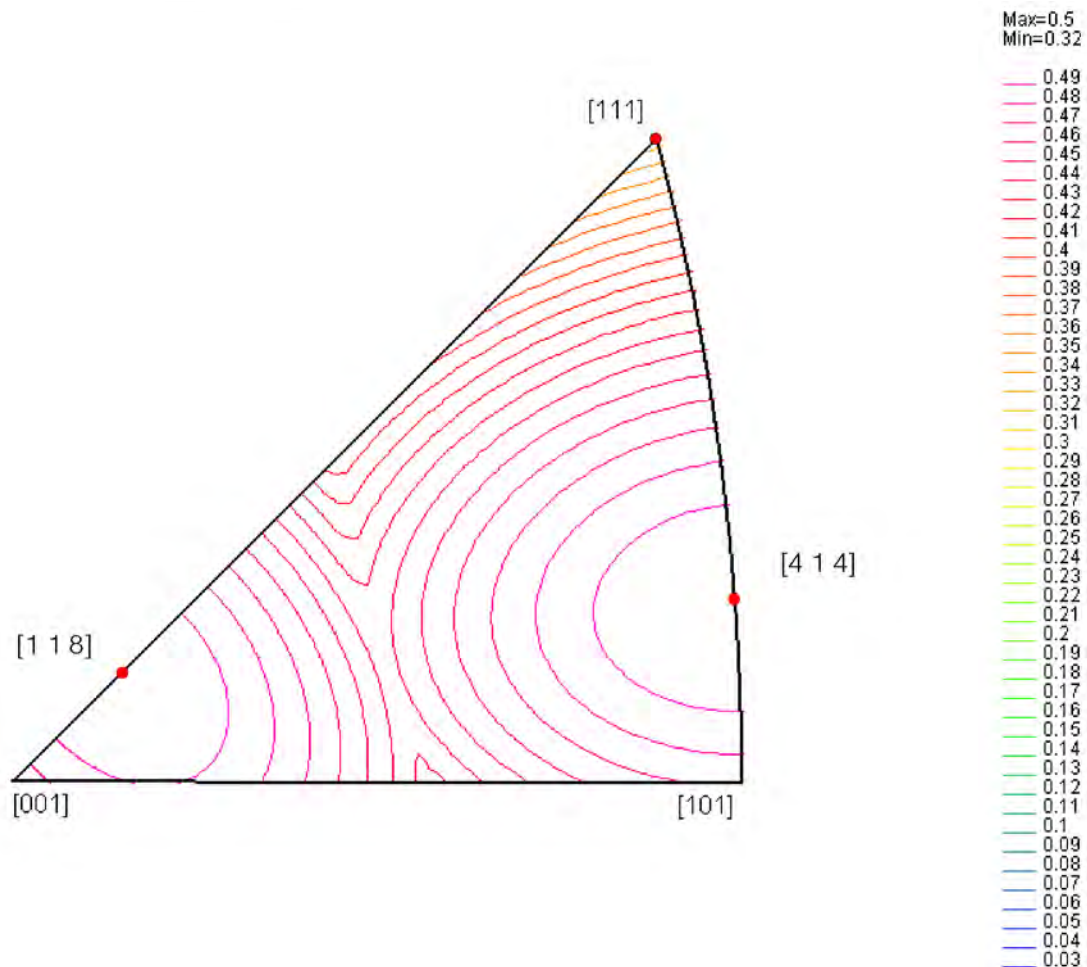


Fig. 4.7: Schmid factor distribution for the {211} slip system in a standard stereographic triangle.

設計応力強さの導出手順は 2.3.1 項で説明した通りである。次の a) から d) の値の小さい方以下とすると規定されている [5]。

- a) 常温における規定最小引張強さの 1/3
- b) 各温度における規定最小引張強さの 1/3
- c) 常温における規定最小降伏点又は 0.2 % 耐力の 1/1.5
- d) 各温度における規定最小降伏点又は 0.2 % 耐力の 1/1.5

a) と c) のどちらが支配的であるか調べた。引張強さを横軸に、0.2 % 耐力をたて軸にとり、両者の相関を Fig. 4.8 に示す。FG ニオブの結果も比較のために合わせて示す。

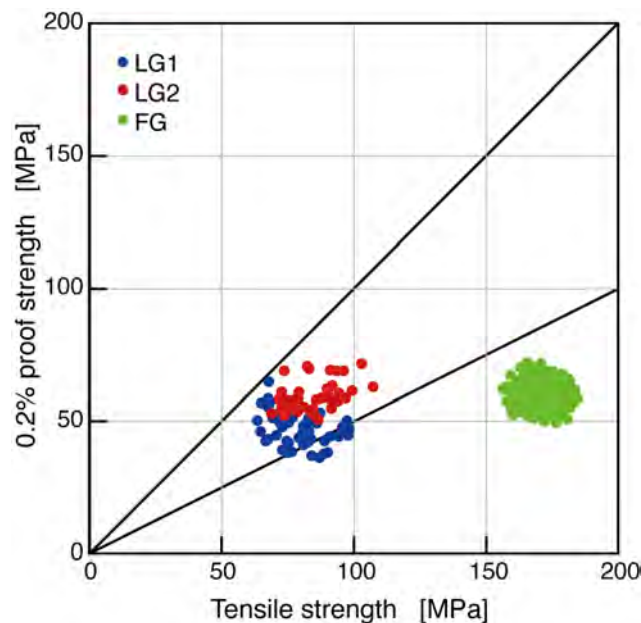
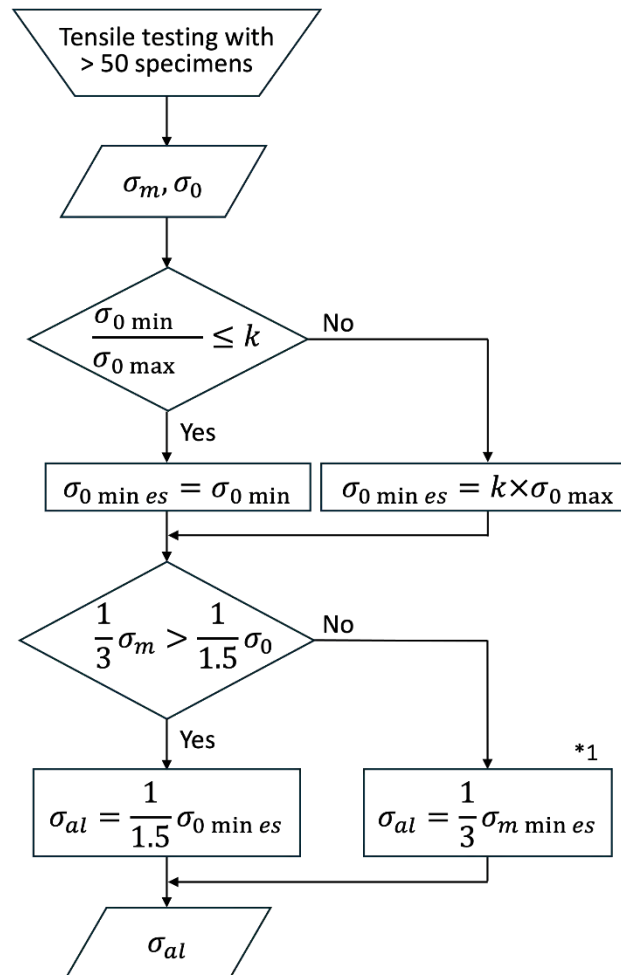


Fig. 4.8: Relationship between tensile strength and 0.2 % proof strength of LG1 and LG2. The allowable stress for LG was dominated by the tensile strength. This is the difference from FG.

LG1、LG2 のプロットが傾き 1/2 の直線より上にあるため、設計応力強さは引張強さが支配的であることがわかる。FG ニオブとは異なる傾向を示した。引張強さは 4.3 節で述べたように大きくばらつき、理論的に求めることが困難である。そこで、実験的に 0.2 % 耐力との相関から推定する。図より傾き 3/4 の直線が中央値と思われるが、安全側をみて傾き 1、すなわち引張強さ = 0.2 % 耐力と推定する。したがって a) より LG1、LG2 の設計応力強さは、それぞれ 12 MPa、15 MPa となる。FG ニオブの場合は 32 MPa であり、LG ニオブでは半分以下になる。LG 空洞の高圧ガス保安法適用に向

けた基礎データを取得できた。LG ニオブを使う場合は、FG ニオブよりセル部分の板厚を増やすなどの対応が必要と考えられる。以上に述べた設計応力強さの導出手順をフローチャートにまとめ、Fig. 4.9 に示す。すべり系に応じて図中の  $k$  の値を設定すれば、他の金属にも適用できると考えられ、汎用性がある。



Note:

$\sigma_m$ : tensile strength

$\sigma_0$ : 0.2% proof strength

$k$ : min. Schmid factor / max. Schmid factor  
= 0.628 in {2 1 1} slip system

$\sigma_{al}$ : allowable stress

$\sigma_{m \min es}$ : estimated min. tensile strength

$\sigma_{0 \min es}$ : estimated min. 0.2% proof strength

\*1  $\sigma_{m \min es}$  is estimated based on an experimental correlation between  $\sigma_m$  and  $\sigma_0$

Fig. 4.9: Flow chart for deriving allowable stress for vessel design in the High-Pressure Gas Safety Act.

#### 4.5 生産活動への寄与

東京電解は2009年にマルチワイヤーソーを導入し、KEKと共同でLGニオブの開発に着手した[22,23]。LGディスクの製造に関する特許も取得した[24]。これまでの出荷量は多くないが、出荷時の検査表には強度に関する記載はしていない。今後、顧客からの要望に応じて、引張試験データの提示や設計応力強さの計算結果の提供が可能となり、材料供給にとどまらない技術的支援を行うことができる。

#### 4.6 4章のまとめ

- RRRが異なる2種類のLGニオブ板を使って、室温で多数個の引張試験を行った。引張強さはそれぞれ79.2 MPa、83.3 MPaであり、FGニオブの約半分である。
- LGニオブは結晶方位により引張強さとひずみ硬化の度合いが異なり、さまざまな変形パターンがあるため、結晶方位の組み合わせにより、強度は大きくばらついた。そのため、FGニオブのように統計結果から最小強さを求めることはできない。そこで、材料強度学的な検討により最小強さの推定方法を示した。結晶方位測定を必要とせず、 $n = 50$ 程度の引張試験結果から適用可能である。すべり系に応じてパラメータを設定すれば、他の金属にも応用できる。
- LGニオブの設計応力強さを導出し、それぞれ12 MPa、15 MPaを得た。これらは、FGニオブの半分以下である。そのため、LGニオブを用いた空洞設計においては、セルの板厚を増やすなどの対応が必要である。LG空洞の高圧ガス保安法適用に向けた基礎データを取得できた。

#### 4 章の参考文献

- [1] T. Dohmae, K. Umemori, M. Yamanaka, Y. Watanabe and H. Inoue: “Investigation of in-house super-conducting radio-frequency 9-cell cavity made of large grain niobium at KEK,” Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A 875 (2017) 1-9
- [2] A. Yamamoto, M. Yamanaka, G. Myneni: “Ingot Nb based SRF technology for the International Linear Collider,” AIP Conference Proceedings 1687 (2015) 030005
- [3] P. Kneisel, G. Ciovati, P. Dhakal, K. Saito, W. Singer, X. Singer, et al.: “Review of ingot niobium as a material for superconducting radiofrequency accelerating cavities,” Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A 774 (2015) 133-150
- [4] 春日井敦：「核融合中性子源用大電流超伝導加速空洞の開発と高圧ガス許認可」, 低温工学 54 (2019) 283-290
- [5] JIS B 8266: 2003, 圧力容器の構造－特定規格
- [6] 江並和宏, 山中将, 保住弥紹：「ラージグレインニオブの液体ヘリウム温度における引張強度」, 低温工学 57 (2022) 168-171
- [7] Z. Zhao, C. Owen, G. Abdo, R. Ribas, G. Myneni and L. Chiesa: “RRR measurements and tensile tests of high purity large grain ingot niobium,” Materials Science and Engineering 756 (2020) 012002
- [8] ASTM E8/E8M-24, Standard test method for tension testing of metallic materials (2024)
- [9] ASTM B393-18, Standard specification for niobium and niobium alloy strip, sheet, and plate (2018)
- [10] 幸田成康：「金属物理学序論」, コロナ社, 東京 (1973) 154-168
- [11] T. Mitchell, R. Foxall and P. Hirsch: “Work-hardening in niobium single crystals,” The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics 95 (1963) 1895-1920
- [12] J. F. Croteau, E. Pai Kulyadi, C. Kale, D. Siu, D. Kang, A. T. Perez Fontenla, et al.: "Effect of strain rate on tensile mechanical properties of high-purity niobium single crystals for SRF applications." Materials Science and Engineering A 797 (2020) 140258.

- [13] T. R. Bieler, D. Kang, D. C. Baars, S. Chandrasekaran, A. Mapar, G. Ciovati, et al.:  
“Deformation mechanisms, defects, heat treatment, and thermal conductivity in large grain niobium,” AIP Conference Proceedings 1687 (2015) 020002
- [14] G. Myneni, H. Umezawa: "Variation of mechanical properties of high RRR and reactor grade niobium with heat treatments," *Materiaux & Techniques*, 91 (2003) 19-22
- [15] 梅澤裕明：「純ニオブに含有される不純物に関する研究」, *低温工学* 52 (2017) 79-84
- [16] 志賀保夫, 姫野尚子：「使える 51 の統計手法」、オーム社, 東京 (2019) 112-114
- [17] 渡辺義見, 三浦博己, 三浦誠司, 渡邊千尋：「図でよくわかる機械材料学」, コロナ社, 東京 (2010) 95-97
- [18] 平川賢爾, 遠藤正浩, 大谷泰夫, 坂本東男：「機械材料学」, 朝倉書店, 東京 (2018) 137-140
- [19] D. Baars: "Investigation of active slip systems in high purity single crystal niobium," Ph.D. thesis, Michigan State University (2013)
- [20] <https://helpertex.sakura.ne.jp/Soft/BCCSchmidFactorCalc/BCCSchmidFactorCalc.pdf>
- [21] M. Yamanaka, K. Shimada: "Relation between tensile strength and annealing temperature for high purity niobium," *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 33 (2023) 1-5
- [22] K. Saito, F. Furuta, H. Umezawa and K. Takeuchi, K. Nishimura, T. Hamazaki: “Multi-wire slicing of large grain ingot material,” in Proc. SRF’09, Berlin, Germany (2009) 467–472
- [23] H. Umezawa, K. Takeuchi, K. Saito, F. Furuta, T. Konomi, K. Nishimura: "Single crystal niobium development" In Proc. 1st Int. Part. Accel. Conf, Kyoto, Japan (2010) 438-440
- [24] 東京電解株式会社, 齋藤健治, 竹内孝一：超伝導高周波空洞の製造方法. 特許第 4947384 号. 2008-08-07

## 5 章 結論

本研究は超伝導加速空洞の性能向上に資するために、材料である高純度ニオブ板の機械特性に着目し、ファイングレインニオブの統計的な強度評価、圧延条件に伴う異方性の変化の把握、さらにラージグレインニオブの強度評価と設計強度の導出を目的とした研究を行った。これらの研究により得られた成果は以下のとおりである。

- (1) European XFEL 向け等の FG ニオブ板 20000 枚の製造時に得られた引張試験結果は正規分布し、 $\bar{x} - 3s$  から算出した最小引張強さは 153 MPa、最小 0.2%耐力は 48 MPa、最小伸びは 45%となった。JIS B 8266 における FG ニオブの設計応力強さは 0.2%耐力が支配的であり、32 MPa となった。良好なプレス成形を行うために異方性が小さいことが求められ、圧延方向と、その直交方向の引張強さ、0.2%耐力、伸びの比が 20%以下であることが指標とされている。引張強さと 0.2%耐力は、これを満たすが、伸びは外れている。伸びの比が 20%を超える理由は、引張試験における破断位置のばらつきによると考えられる。また、需要家からの結晶粒度の仕様変更に応えるため、熱処理における工程変更を行った。これが強度に及ぼす影響を調べるために検定と推定を行った。この工程変更により引張強さ、0.2%耐力共に有意水準 5%で母平均は変わったといえる。母平均の差の信頼率 95%の区間推定は引張強さで  $3.6 \pm 1.5$  MPa、0.2%耐力で  $-1.5 \pm 0.62$  MPa となった。強度変化の範囲は仕様と比べて十分小さく、工程変更後も仕様を満たすことが確認された。
- (2) 3種類の条件でクロス圧延を行ったニオブ板を用意し、異方性を比較した。 $t$  を変化させることで異方性に差異が生じることを示した。圧延方向を変える前後の圧下率を等しくした場合が、 $\bar{r}$  が最も高く、 $\Delta r$  が最も 0 に近く異方性が小さい。 $r$  値の導入により、板の異方性を定量的に評価できるようになった。さらに、超伝導空洞のハーフセルをプレス成形し、赤道部の真円度を測定した。3種類の真円度は 0.1 mm であり差異はなく、要求値の 0.4 mm を満たした。3種類の板材の異方性の差が、ハーフセルのプレス成形では顕著にならなかった。現状の製造条件で生産上の問題はないことが確認された。

(3) RRR が異なる 2 種類の LG ニオブ板を使って、室温で多数個の引張試験を行った。引張強さはそれぞれ 79.2 MPa、83.3 MPa であり、FG ニオブの約半分である。LG ニオブは結晶方位により引張強さとひずみ硬化の度合いが異なり、さまざまな変形パターンがあるため、結晶方位の組み合わせにより、強度は大きくばらついた。そのため、FG ニオブのように統計結果から最小強さを求めることはできない。そこで、材料強度学的な検討により最小強さの推定方法を示した。さらに、LG ニオブの設計応力強さを導出し、それぞれ 12 MPa、15 MPa を得た。これらは、FG ニオブの半分以下である。そのため、LG ニオブを用いた空洞設計においては、セルの板厚を増やすなどの対応が必要である。LG 空洞の高圧ガス保安法適用に向けた基礎データを取得できた。

空洞性能向上を支えるニオブ材料としては、ファイングレインニオブが主流である。一方、ニオブインゴットをスライスするラージグレインニオブも、性能向上や製造コスト低減の観点から研究開発が行われている。SRF 技術の高度化に伴い材料形態が多様化する一方で、ニオブ板の機械特性、とりわけ強度特性や異方性に関する評価、ならびに法規制を考慮した設計強度の考え方の体系化が切望されていた。本研究では、それらの要求に応えるべく、ファイングレインニオブについて多数の引張試験データを用いた統計的な強度評価および圧延条件に伴う異方性の変化を解析するとともに、仕様変更が機械特性に及ぼす影響を統計的に検証できることを示した。次に、ファイングレインニオブ板の異方性とクロス圧延工程の関係を評価し、クロス圧延条件が機械特性およびプレス成形後のーフセル赤道部の真円度に与える影響を明らかにした。さらに、ラージグレインニオブについて室温での多数の引張試験を実施し、強度分布の評価に基づいて設計応力強さを導出し、高圧ガス保安法への適用可能性を示した。

以上の成果により、高純度ニオブ板の機械特性に着目し、超伝導加速空洞の性能向上に資するという本研究の目的を達成し、加速器工学に寄与するところが多いと結論できる。

## 付録 A ニオブの製造方法

1734 年、アメリカがまだ独立する以前、北米コネチカット州に居住していた John Winthrop が、イギリス王立協会 (Royal Society) に入会する際に、約 600 点の鉱物標本を寄贈した。その中には、後にニオブ鉱石として知られるコロンバイト (columbite) が含まれていた。しかし、この標本は長らく博物館の収蔵庫に保管されたままであった。37 年後の 1801 年、Charles Hatchett は大英博物館に保存されていたこの鉱物を分析し、未知の新元素を発見した。発見された元素は、コロンバイトから得られたことにちなみ「コロンビウム (columbium)」と命名された。コロンバイトという名称自体は、コロンブスが発見した新大陸の鉱石であることに由来する。翌 1802 年、スウェーデンの Anders Ekeberg は別の鉱石からタンタル (tantalum) を発見した。しかし、当時著名な化学者であった William Wollaston が、Hatchett が分析したコロンバイトを再検討し、コロンビウムはタンタルと同一の元素であると誤って結論づけた。この誤解は長年信じられ続けたが、1844 年に Heinrich Rose がタンタル類似の金属を発見。ここで初めてコロンビウムとタンタルが別元素であることが明確に示された。その新元素の命名に際し、ギリシャ神話に登場する王タンタロス (Tantalus) の娘であるニオブ (Niobe) にちなみ「ニオブウム (niobium)」という名称が提案された。こうして、同一元素に対して「コロンビウム」と「ニオブウム」という二つの名称が併存する状況が続いた。最終的に 1949 年、国際純正・応用化学連合 (IUPAC) は名称を統一し、「ニオブウム」を正式名称として制定した[1]。しかしながら、特にアメリカにおいては、現在に至るまで「コロンビウム」の名称が用いられている。

### A.1 鉱石から粗ニオブまで

現在、工業的に利用されているニオブの鉱石は主にコロンバイト、タンタライト、パイロクロアである[2]。ニオブとタンタルは周期律表において同じ VB 族に属しており特性も似通っており、さらには同じ鉱石から産出される。この同一鉱石においてニオブ含有率の多い方をコロンバイト、タンタル含有率の多い方がタンタライトと呼ばれている。したがってコロンバイト/タンタライトからのニオブ製造はタンタル精錬

の際の副産物として製造されることが多い。さらに錫鉍石の製錬の際に出るスラグ（溶滓）にも 10%もの高い品位でタンタル、ニオブの酸化物が含まれることから、錫精錬の副産物としてもニオブが製造されている[3]。ニオブを含有する鉍物の一覧を Table A.1 に示す[4]。これらコロンバイト、タンタライト、錫スラグからのニオブ製造はタンタルとの分離処理が必要となる。1950 年代からニオブとタンタルの用途が拡大するとともにこれらの分離法の研究がなされ[5]、特に 1964 年に ASTM においてニオブの規格が制定されたこともあり[6]、現在用いられているニオブとタンタルの分離精製技術が 1960 年代に急速に確立された。

Table A.1: Ores of niobium and tantalum [4]

Mineral	Chemical formula	Content	Features
Columbite	$(\text{Fe},\text{Mn})(\text{Nb},\text{Ta})_2\text{O}_6$	$\text{Nb}_2\text{O}_5$ 79%	Short columnar, iron black, grayish black, reddish brown
Tantalite	$(\text{Fe},\text{Mn})(\text{Nb},\text{Ta})_2\text{O}_6$	$\text{Ta}_2\text{O}_5$ 81.1%	Short columnar, dark brown, dark red, brown
Pyrochlore	$\text{RNb}_2\text{O}_6 \cdot \text{R}(\text{Ti},\text{Th})\text{O}_3$	$\text{Nb}_2\text{O}_5$ 47~48%	Octahedron, medium hardness, brown, dark brown
Fergusonite	$\text{Y}(\text{Nb},\text{Ta})\text{O}_4$	$\text{Nb}_2\text{O}_5$ 14~46%	Columnar, conical, and brown
Samarskite	$(\text{Fe},\text{Ca})(\text{Y},\text{Er},\text{Ce})_2(\text{Nb},\text{Ta})_2\text{O}_6$	$\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Ta}_2\text{O}_5$ 41~56%	Lumpy, flat grains of black color
Euxenite	$(\text{Y},\text{Ce},\text{U},\text{Er},\text{Fe})(\text{Nb},\text{Ti})_2\text{O}_6$	$\text{Nb}_2\text{O}_5$ 5~15%	Clumpy and dark brownish-black

このうち、現在最も広く使われているのが溶媒として MIBK(Methyl isobutyl ketone)を用いた溶媒抽出法である。二種類以上の元素のイオンが混在している水溶液に、水とは混ざらない有機溶媒を混合し、目的とするイオンだけを水相から有機相に抽出する分離技術である。あるイオンの水溶液中の濃度を  $C_A$ 、有機溶媒中の濃度を  $C_O$  とすると諸条件が一定ならば

$$K = \frac{C_O}{C_A} \quad (\text{A. 1})$$

なる関係があり、この  $K$  を分配係数という。 $K$  が大きいほど、イオンは有機相中に抽出されやすい。Table A.2 に MIBK における各元素の分配係数を示す[4,7]。

実際の生産ではニオブとタンタルが共存している濃縮精鉱(Concentrated Ore)をフッ化水素酸で溶解しフィルターで濾過した後、MIBK で溶媒抽出する。Table A.2 においてニオブ、タンタルが他の金属よりも分配係数が大きいことから、まずニオブ、タンタルを有機相に、Fe, Mn, Si などの不純物を水相に残して除去する。次に有機相中におけるニオブ、タンタルの濃度はフッ化水素酸の濃度に依存するため、有機相を希硫酸で薄めフッ化水素酸濃度を調整することによりニオブを水相に逆抽出する。精製されたニオブ水溶液はアンモニア水を加えて水酸化物として沈殿させ、これを濾過、乾燥、カ焼する事により酸化物が得られる[4]。

Table A.2: Distribution coefficient of elements for MIBK.

Elements	Distribution coefficient	Concentration (mg/50 ml)
Ta	$2.15 \times 10^2$	80~95
Nb	$2.5 \times 10$	60~70
W	$3.5 \times 10^{-1}$	100
Mo	$1 \times 10^{-1}$	100
Ti	$1.1 \times 10^{-2}$	100
Zr	$8 \times 10^{-3}$	75
U	$7 \times 10^{-3}$	100
Fe	$7 \times 10^{-3}$	100
Sn	$7 \times 10^{-3}$	100
Mn	$3.5 \times 10^{-3}$	100
Ga	$2 \times 10^{-3}$	100
Al	$1.5 \times 10^{-3}$	100

Condition: 10 M-HF, 6 M-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 2.2 M-NH<sub>4</sub>

東京電解ではエストニアの Silmet 社から溶解原料としてニオブインゴットを調達している。Silmet はエストニアがソビエト連邦の一部だった時代に核兵器用ウランの精製を行っており、そこで培った溶媒抽出技術を用いて冷戦後レアアース、タンタル、ニオブの製造を行っている。Silmet が購入している原料の一部はブラジル Mineracao Taboca 社の Pitinga 鉱山から算出される FeNbTa である。Fig.A.1 に鉱山の写真を示す。鉱石はショベルカーで集められ、粉碎される。Fig.A.2 にショベルカーの写真、Fig.A.3 に鉱石を粉碎して砂状にするプラントを示す。



Fig. A.1: Panoramic view of the Pitinga mine.



Fig. A.2: Shovel car for mining ore.



Fig. A.3: Crash ore plant.

粉碎された鉱石は、湿式ボールミルによってさらに細かく碎かれる。ボールミルは円筒形の容器に粉碎ボール・鉱石・水を入れ、容器を回転させることで鉱石を微細な粒子にまで粉碎する装置である。ボールミルを Fig. A.4 に示す。ボールミルから生じた鉱石を含む水はスパイラルコンцентレーターで比重選鉱される。比重の軽い粒子が遠心力で外周部に集まり、比重の重い鉱石が内周部に集まる。比重選鉱の様子を Fig. A.5 に示す。比重選鉱された鉱石にチャコール、CaO、Fluorite を加えて電気炉で予備還元を行う。この工程で予備還元鉱滓(Pre-reduced slag)を得、錫、鉛、鉄といった不純物の除去を行う。予備還元において耐火服を着た作業者の写真を Fig.A.6 に、還元炉の写真を Fig.A.7 に示す。



Fig. A.4: Ball mill.



Fig. A.5: Spiral concentrators.



Fig. A.6: Worker of pre-reduction.



Fig. A.7: Pre-reduction furnace.

予備還元鉍滓に Al、NaNO<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaF<sub>2</sub> を加えてアルミ還元を行い FeNbTa を得る。この工程で U、Th を除去する。アルミ還元炉（奥）と溶湯を入れるつぼを Fig.A.8 に示す。Al 還元後のスラグから金属 FeNbTa をハンマーで叩いて取り出す。スラグを Fig. A.9 に、FeNbTa を Fig. A.10 に示す。細かく粉碎し粒度を揃えた FeNbTa をドラム缶に入れて出荷する。鉍山における最終製品の写真を Fig.A.11 に示す。この FeNbTa がエストニアに運ばれ Silmet 社で溶媒抽出、アルミ還元、電子ビーム溶解され、金属ニオブインゴットができる。



Fig. A.8: Pre-reduction.



Fig. A.9: After Al reduction.



Fig. A.10: FeNbTa.



Fig. A.11: FeNbTa prior to shipment.

ブラジルの CBMM 社はフェロニオブ、酸化ニオブから金属ニオブまでニオブ製品のほとんどを取り扱い、市場の大多数を占める世界最大のニオブ供給事業所である。そこでは露天掘りでパイロクロアを採掘してニオブを精錬している。同社の所有するアラシャ鉱山のパイロクロアは特に高品位で平均 2.5~3%、場所によっては 5%を越える  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  を含有する鉱脈がある[8]。アラシャ鉱山の写真を Fig. A.12 に示す。さらにこの鉱山の最大の特徴としてタンタル含有率の低いことがあげられる。アラシャ鉱山の中において採掘する場所にもよるが、通常 600ppm~1500ppm のタンタル含有率である。ニオブの需要のほとんどでこの程度のタンタル含有量は問題にならないため、タンタル分離処理の必要はなく、パイロクロアはコロンバイトや錫スラグと比較してコスト競争力がある。このことからニオブの需要の 9 割以上を占めるフェロニオブはこのパイロクロアから生産され、コロンバイトから産出されるニオブはより付加価値の高い製品であるニッケルニオブ、高純度酸化ニオブ、金属ニオブの製造に力を入れている[8]。さらに、一部の超伝導空洞向け高純度ニオブにおいてはタンタル含有量の低いニオブが求められ、たとえば European XFEL の要求仕様ではタンタル含有量は 500ppm 以下に規定されている[9]ため、パイロクロアを原鉱石とするニオブでは使えないか、タンタルの分離処理が必要になる。



Fig. A.12: Panoramic view of the Araxia mine.

## A.2 粗ニオブから金属ニオブへ

アルミ還元された粗ニオブを真空アーク溶解(VAR: Vacuum Arc Remelting)、または電子ビーム溶解(EBMF: Electron Beam Melting Furnace)で溶解し、金属ニオブを得る。真空アーク溶解は溶解原料となる粗ニオブを電極とし溶融プール表面の間にアーク放電させ、その熱で原料を溶解する方法である。比較的浅い溶湯プール(Molten Pool)を維持しながらインゴットを作るため合金成分の均一化に効果があり、大型のインゴットを製造することが容易で、さらに単位重量あたりの電力消費量が少なく経済的であるという利点がある。その一方で電子ビーム溶解法と比較して、溶湯の保持時間や温度を自由に制御できず精製効果は劣る [4][6]。電子ビーム溶解法は溶解原料となるニオブを陽極とし、電子銃で加速された電子が衝突するエネルギーで溶解する方法で、アーク溶解と比較してより低い圧力で溶解でき、溶湯プールを保持する時間を長くとれるのでより高い精製効果がある。超伝導空洞用のニオブを製造する上で必要不可欠な高純度精製法である。

## 付録 B RRR に関する知見

超伝導空洞の最大加速電界とその空洞材料のニオブの RRR が比例関係にあることが H. Padamsee (コーネル大学) らによって 1980 年代初頭に明確に示されて以降、超伝導空洞用ニオブの高 RRR 化が進められた[10,11]。RRR は室温および極低温で測定した電気抵抗率の比で定義され、格子間不純物(酸素、窒素、炭素、水素)や結晶欠陥量に強く依存する[12]。

塑性変形や加工作業により導入された転位や格子欠陥は、RRR を低下させるため、製造工程では適切な真空熱処理による再結晶化と応力除去が不可欠である。格子間不純物を除去するためには、電子ビーム溶解精製が欠かせない。

1985 年の Transposable Ring Intersecting Storage Accelerators in Nippon (TRISTAN)計画における要求値はおよそ RRR 100 であったが、その後の European XFEL 計画では RRR 300 が求められるなど、要求水準は年々上昇している[13,14]。この高 RRR 領域では、従来は影響が小さいと考えられていたタンタル含有量が RRR に影響を及ぼすことが明らかとなり、近年では低タンタル原料の選択・調達が行われている[15]。

純度向上を目的として実施した開発内容を以下に記す。Fig. A.13 は RRR とそのインゴットを溶解したときの溶解炉の真空度の関係を示す。◆はるつぼ径 180 mm インゴットで 3 回溶解したときのデータ、■はるつぼ径 230 mm で 3 回溶解したときのデータ、△はるつぼ径 230 mm で 5 回溶解のデータを示す。この図から、溶解中の真空度が高いほど RRR は向上し、るつぼ径が太く、溶解回数が多いほど RRR が高くなることがわかる。

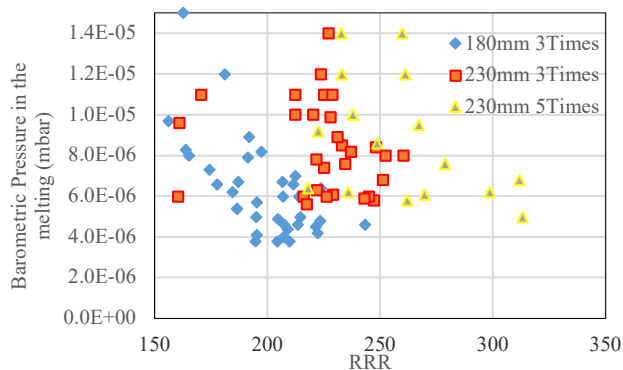


Fig. A.13: Relationship between RRR and melting conditions [15].

RRR とガス成分（酸素、窒素、水素、炭素）の関係を Fig. A.14 に示す。同じ板の別な場所からそれぞれのサンプルを採取した場合と比べて、より正確さが期待できることから、測定後の RRR サンプルを破壊してガス成分分析を行った。ここで、Fig. A.14 に用いたガス成分の値は、定量下限以下の値もそのまま使用した。一般に、定量下限値以下の値は統計的に有意性がないため定量下限値以下として扱う。例えば定量下限が 10 ppm で測定値が 5 ppm の場合、報告値としては「<10 ppm」とする。東京電解でも測定値が定量下限値以下の場合、報告は定量下限値以下として行う。しかし、本報告では RRR との相関を連続的に見るため、あえて定量下限以下の値も参考データとして使用した。東京電解での分析においてはニオブ中の酸素、窒素、炭素の定量下限はそれぞれ約 10 ppm。水素は約 1 ppm だった。

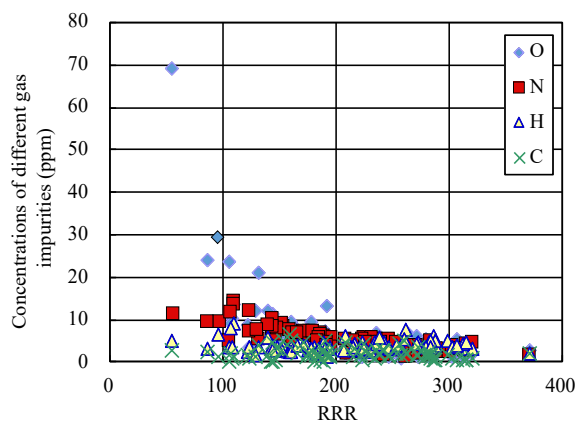


Fig. A.14: Relationship between RRR and interstitial impurities [15].

酸素の分析は不活性ガス融解-赤外線吸収法で行った。ヘリウムガス気流中で黒鉛るつぼに入れた試料をインパルス（るつぼの上下に電極を圧接して電流を流し、ジュール熱で加熱する）方式で加熱し、試料中に含まれる酸素と黒鉛るつぼの炭素が反応してできた一酸化炭素を赤外線吸収量の変化で定量することにより酸素量を決定する。窒素も同様にインパルス方式で加熱し試料から抽出された窒素ガスを熱伝導度の変化で定量する。酸素と窒素は同一装置で行い、装置名は堀場製作所製 EMGA620W。水素の分析も窒素と同様に不活性ガス融解-熱伝導度法により行われる。窒素との違いはキャリアガスにアルゴンガスを用いることである。これは水素とヘリウムの熱伝

導率差が少ないため感度が悪くなるためである。装置名は堀場製作所製 EMGA621W。炭素の分析は酸素気流中燃焼-赤外線吸収法によって行われる。これはセラミックスのろつぽに試料を入れ、酸素ガス気流中で燃焼させ、試料中に含まれる炭素が酸化され二酸化炭素として抽出されたものを赤外線吸収法にて定量分析を行う方法である。装置名は堀場製作所製 EMIA920V。これらの分析はニオブ中の酸素、窒素、水素、炭素の分析規格がないために、タンタル中の酸素 (JIS H 1695) [16]、窒素 (JIS H 1685) [17]、水素 (JIS H 1696) [18]、炭素 (JIS H 1681) [19] 定量方法に準じて行った。

Fig. A.14 より、RRR が 200 を超えるほとんどのサンプルの各ガス含有量が定量下限値以下であることから、純度の目安として RRR の方が高感度であるといえる。RRR 値を報告すれば、各ガス分析は不要なのではないかと考えられる。

ニオブ中の各不純物含有量 1 ppm が RRR に及ぼす影響を Schulze が発表[12]、これより不純物含有量から RRR を計算できるようになった。理論式を(A.2)式に示す。RRR 測定がまだ一般的でなかった時代には、(A.2)式を用いてガス成分の含有量から RRR を推定するニオブメーカーもあった。筆者は同じ計算を Fig. A.14 のデータから多変量解析し東京電解測定データ (ガス分析値と RRR) として行ってみた。算出した式を (A.3)式に示す。

$$\frac{1}{RRR} = \frac{O}{5000} + \frac{N}{3900} + \frac{H}{1550} + \frac{C}{4100} + \frac{Ta}{550000} \quad (\text{A.2})$$

$$\frac{1}{RRR} = \frac{O}{5800} + \frac{N}{2273} + \frac{H}{16322} + \frac{C}{8911} + \frac{Ta}{604690} + \frac{1}{1249} \quad (\text{A.3})$$

二つの式の係数は水素が 1 桁違うものの、他の元素はおおむね近い結果になった。(A.2)式、(A.3)式から、タンタル 1 ppm が RRR に及ぼす影響は、他の格子間不純物 (酸素、窒素、水素、炭素) に比べて 2 桁ほど小さいことがわかる。但し、通常金属ニオブにはタンタルが数百 ppm 含有しているため、タンタルの影響は無視できない。むしろ RRR が高い領域においては相対的にタンタル含有率が RRR に及ぼす影響が大きくなる。

各不純物の含有率 (ppm) をこの(A.3)式に代入して得られた RRR を RRR 理論値とし、実測値との比較をしたのが Fig. A.15 である。実測値と理論値の相関係数は 0.84 と良くフィットしている。RRR が 200 を超えると発散しているのはガス分析の精度

によるものと思われる。以上の結果から、RRR はガス分析に比べて高感度に不純物濃度を反映する指標であることが明らかとなった。

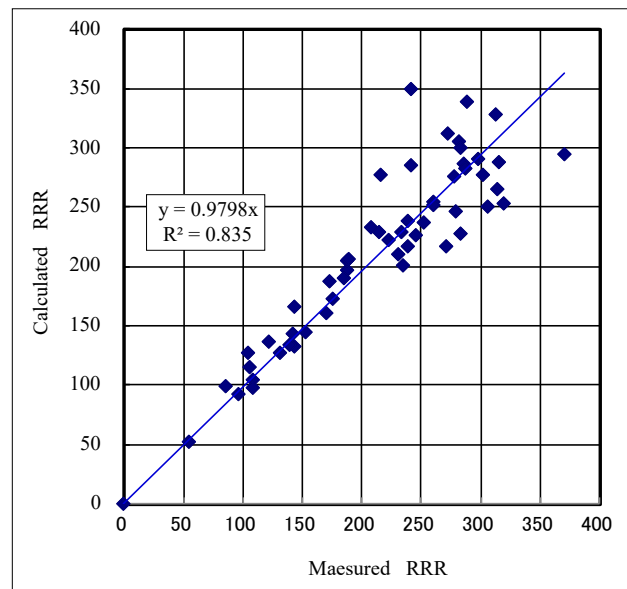


Fig. A.15: Relationship between RRR and interstitial impurities [15].

さらに、サンプルを RRR 別に分類して、各レベルのガス成分の平均値を算出 (Table A.3)、このガス成分含有率の値を固定して、タンタル含有率を変数にとって(A.3)式から RRR 理論値を計算した結果を Fig. A.16 に示す。

Table A.3: Stratification of RRR [15].

Stratification	Average concentrations of different gas impurities [ppm]			
	O	N	H	C
RRR<100	41	10	5.0	2.1
100<RRR<150	12	9.8	4.7	9.8
150<RRR<200	5.7	6.7	3.5	2.3
200<RRR<250	3.9	4.3	4.3	2.2
250<RRR<300	3.1	3.1	4.8	1.8
300<RRR	2.5	3.5	3.5	0.8

例えば、RRR が 100 に満たないサンプル ( $RRR < 100$ ) の酸素、窒素、水素、炭素のガス分析の平均値を計算するとそれぞれ 41 ppm、10 ppm、5.0 ppm、2.1 ppm となった (定量下限以下でも生のデータを使用)。このガス成分値を(A.3)式に代入して、タンタル含有率を変数にして 100 ppm、150 ppm、200 ppm、・・・1500 ppm と代入し、RRR の理論値をプロットしたのが Fig. A.16 である。

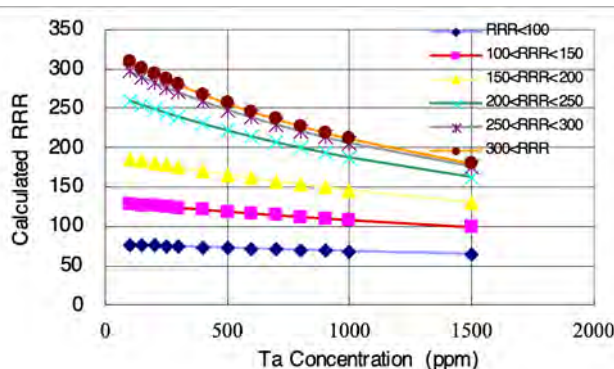


Fig. A.16: Simulation of the influence of Ta concentration on RRR [15].

この図から、電子ビーム溶解を繰り返してガスの含有量を減らしても、原料中のタンタル含有率が高いと RRR はなかなか上がらないことがわかる。もともとのガス含有率が高い (RRR が低い) サンプルはタンタル含有率が RRR に与える影響は無視できるが、RRR が 300 近くになると、タンタル含有率が重要になってくる。RRR > 300 を安定的に量産する上で、タンタル含有率の低い原料は重要である。

ニオブの精製は電子ビーム溶解によって行われる。金属不純物の除去は高融点金属であるニオブを真空中で溶解することにより、ニオブよりも蒸気圧の高い金属が優先的に除去されるメカニズムによる。欧米のニオブメーカーを含め、一般的に、金属ニオブインゴットを購入し、それを電子ビーム溶解精製した後、板やパイプといった形状に加工して加速器研究所に納めている。この原料インゴットから溶解する毎にサンプルを採取して RRR と共にグロー放電質量分析 (Glow Discharge Mass Spectrometry: GDMS) を行った結果を報告する。

Fig. A.17 に溶解回数ごとの RRR 測定結果を示す。原料インゴットの RRR は約 45。これを 5 回溶解すると RRR は 370 になった。RRR サンプル採取と同時に GDMS のサンプルも採取した。

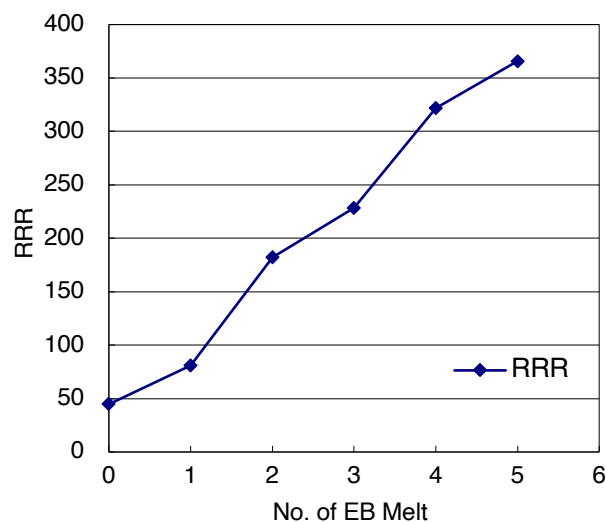


Fig. A.17: RRR of several melting time [15].

GDMS の原理は  $10^{-2}$  Pa 程度の Ar 中で陰極となるサンプルにグロー放電を起こし、イオン化されたサンプルを質量分析計に導入し、各不純元素のイオン強度から定量分析を行う装置である。GDMS はサンプルを固体のまま分析できることから、希釈による感度低下やコンタミネーションがなく、現在実用化されている元素分析法の中で最も高感度な分析手法である[20]。分析は米国の Shiva Technologies 社(現 Evans Analytical Group : EAG 社) にて行った。分析装置は Thermo Elemental 社製 VG-9000。

まず、Li, Be, F, Na, Mg, K, Ca, Sc, Cr, Mn, Co, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Rb, Sr, Y, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, I, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Th, U については、原料インゴットから検出されなかった (Not Detected)。検出限界は元素によって異なるものの、0.01 ppm, 0.005 ppm, 0.001 ppm 程度である。

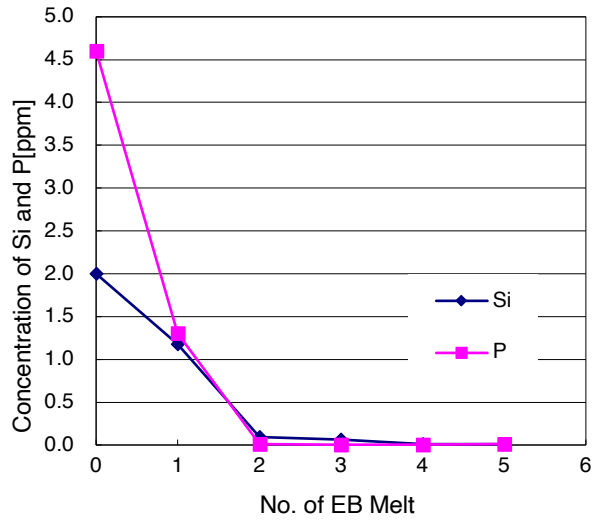


Fig. A.18: Si and P concentrations of each melting time [15].

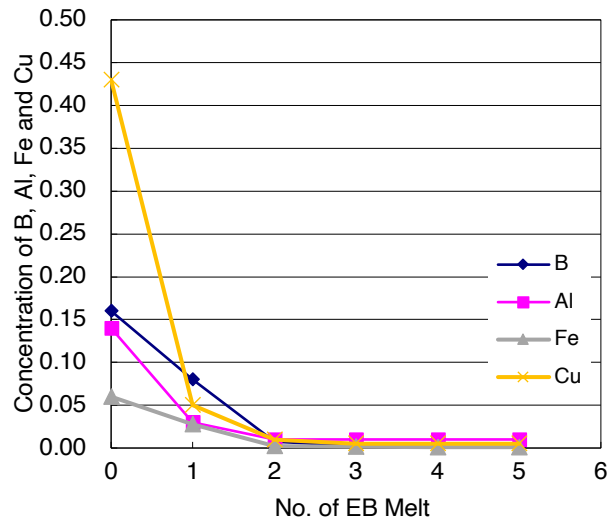


Fig. A.19: B, Al, Cu and Fe concentrations of each melting [15].

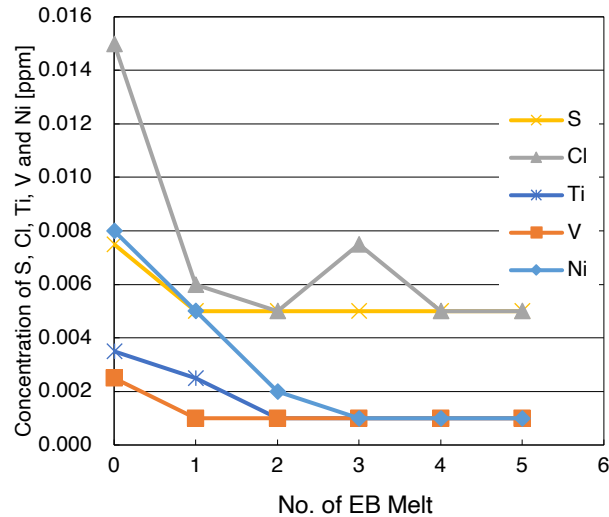


Fig. A.20: S, Cl, Ti, V and Ni concentrations of each melting time [15].

次に、東京電解で電子ビーム溶解したことにより検出限界以下となるまで精製された元素 (B, Al, Si, P, S, Cl, Ti, V, Fe, Ni, Cu) を Fig.A.18 から Fig.A.20 に示す。

ここで、精製前 (溶解 0 回) の値を (A) とし、溶解 5 回後の値 (B) で精製率 $[(A-B)/A \times 100]$ を算出すると、各元素の精製率は 90~99% (B, Al, Si, P, Cl, Fe, Cu)、80~89% (Ni)、70~79% (Ti)、30~39% (S) となる。

さらに、電子ビーム溶解しても検出限界以下となるまで精製除去されなかった元素 (Mo, Ta, W) を Fig.A.21、Fig.A.22、Fig.A.23 に示す。

タンタルとタングステンは、ニオブよりも蒸気圧が低いので真空中で溶解しても除去されないことが予想されるが、5 回溶解精製を繰り返してもタンタルは精製率 22% で 70 ppm 含有し (Fig.A.22)、タングステンにおいては精製率 32% で 1.5 ppm 含有 (Fig.A.23) することが判った、これらの結果からもタンタルとタングステンは電子ビーム溶解で精製除去することが困難と言える。モリブデンはニオブよりも蒸気圧が高いものの、その差は少なく、電子ビーム溶解により除去される (精製率 62%) が、その量は少ない。4 回目の溶解で 0.5 ppm に収束している。

超伝導空洞用の高純度ニオブの不純物含有量について報告した。酸素、窒素、炭素、水素といった格子間不純物の ppm オーダーの含有量が RRR に大きく影響する。タンタル 1 ppm が RRR に寄与する影響は、格子間不純物に比べ少ないものの、RRR が高

くなるにつれ無視できなくなってくる。高 RRR ニオブの製造には低タンタル含有率のニオブ原料の選別は必須である。

同一インゴットを溶解ごとに GDMS 分析し、ppb レベルの不純物分析を行った。RRR50 程度の原料ニオブインゴットから、3 回溶解することで、ほとんどの元素は検出限界以下の値になった。タンタル、タングステン、モリブデンはニオブの融点における蒸気圧がニオブより低い、もしくは近いので、電子ビーム溶解による精製はできないことも Fig. A.21、Fig. A.22、Fig. A.23 が示している。一般的な金属の純度表記は 100 から不純物の総量を差し引いた百分率で表す。例えば、不純物の合計が 1000 ppm (0.1%) の場合、3N (99.9%) となる。一般に、この不純物総量にはガス成分は含まない[21]。この不純物元素の選定はメーカーとユーザーの合意事項なので、仮に、ニオブ中の不純物元素を「GDMS フル分析 73 元素中、タンタル、タングステン、モリブデンを除く金属元素」とし、GDMS 分析の検出限界以下の元素は、その検出限界値まで入っているものとして計算すると、RRR300 のニオブの公称純度を 6N (99.9999%) 以上とすることができる。つまり超伝導加速器の材料としてトン単位で作られるニオブは 6N の純度を持つといえる。

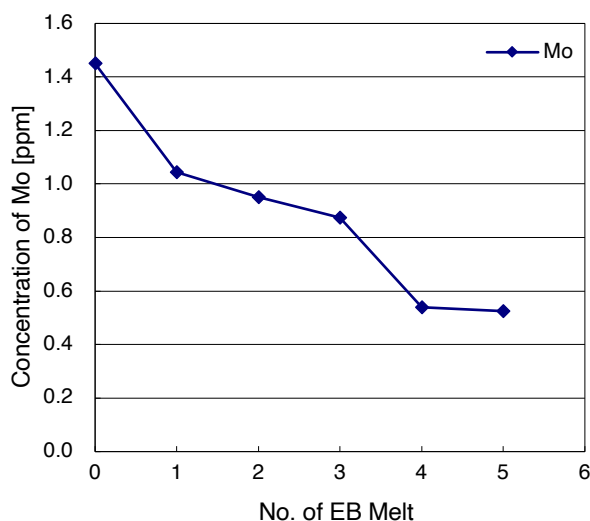


Fig. A.21: Mo concentrations of each melting time [15].

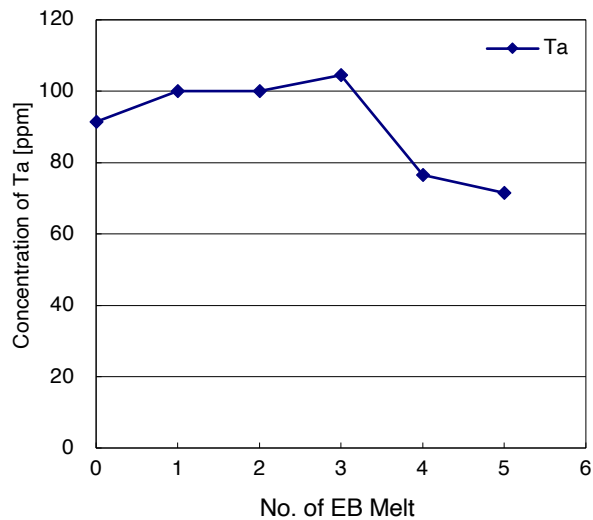


Fig. A.22: Ta concentrations of each melting time [15].

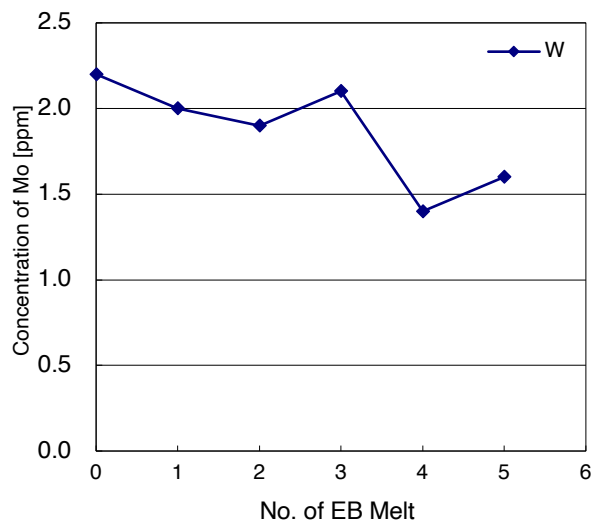


Fig. A.23: W concentrations of each melting time [15].

Fig. A.24 は 1982 年から 87 年の各ニオブベンダーの RRR を示している[22]。この 5 年間に世界のニオブの RRR は飛躍的に向上していることがわかる。図中 Fansteel/NRC 社はかつてアメリカに存在したタンタル・ニオブメーカーで 1957 年から 1989 年の間タンタルとニオブを製造し、2000 年代に事業を停止した。CEBAF の超伝導空洞には Fansteel 製のニオブが採用された[23]。また、図中の TWCA は Teledyne Wah Chang Albany の略で現在の ATI Specialty Alloys and Components 社である。さらに Cabot/KBI も GAM(Global Advanced Metals Inc)としてコンデンサ用タンタル粉末の世界最大手と

して活躍、ニオブも製造している。この図には東京電解の名前も 85 年に RRR100 前後で記載されている。

Fig. A.25 は TRISTAN 用のニオブの各ロットにおける RRR 分布を示している[13]。RRR の最頻値がロットを追うごとに増えていることがよくわかる。東京電解では 1986 年に溶解出力 300 kW の電子ビーム溶解炉（のちに 400 kW に改造）をライボルト・ヘレウス社から導入した。それまでの 1972 年日本電子製の 200 kW 炉と比べて太いインゴットを溶かすことができるようになり、RRR 向上に大きく寄与した。

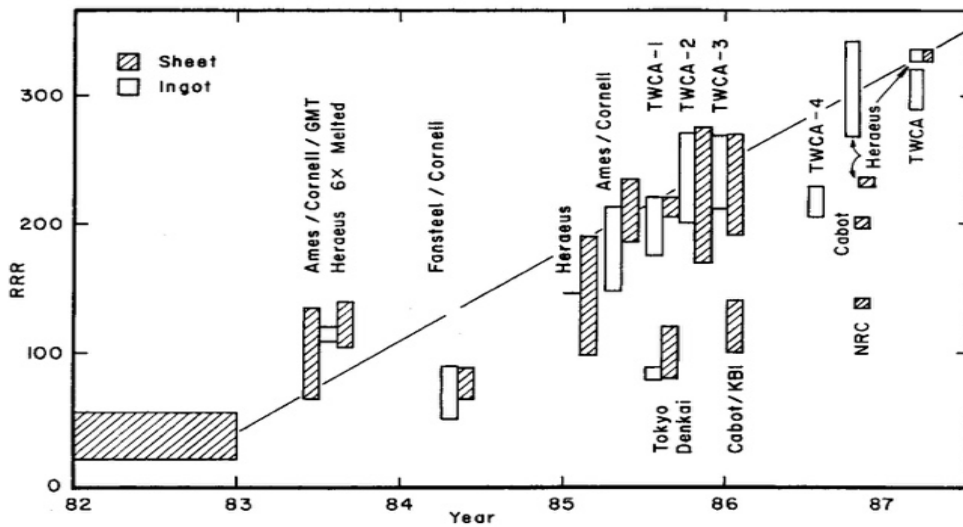


Fig. A.24: RRR Trends in the 1980s [22].

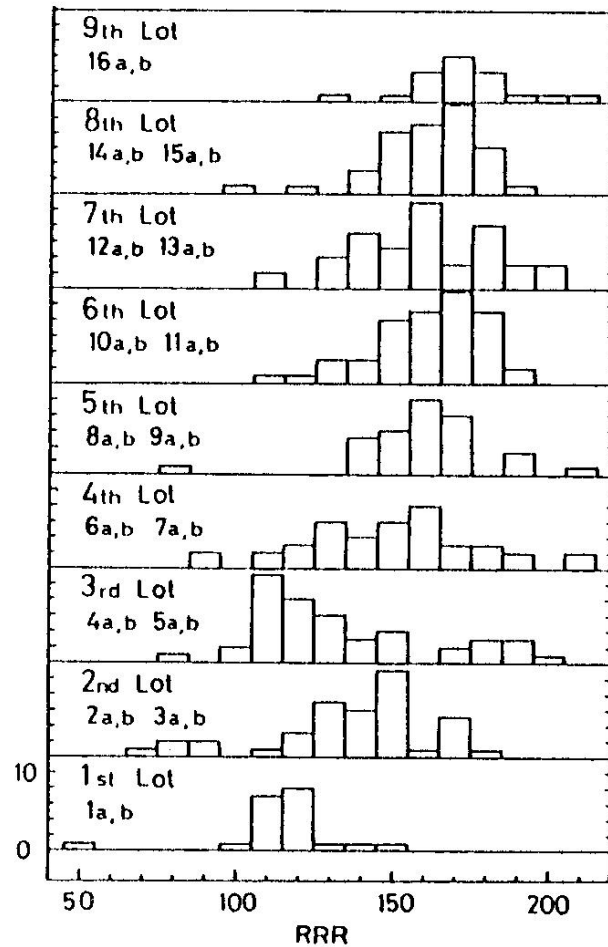


Fig. A.25: Distribution and trends of niobium RRR for TRISTAN [13]

TRISTAN ではニオブ材料の開発が精力的に行われ、RRR 測定はその象徴でもあった。Fig. A.26 は KEK における RRR 測定装置である。1 本の RRR サンプルに電流端子 2 本、電圧端子 2 本の計 4 本のリード線をスポット溶接し、それぞれカプトンテープで巻いて絶縁、10 本の RRR サンプルの電流端子を直列に繋ぎ、電圧端子はそれぞれペンレコーダーに接続される。サンプルをアルミブロックに入れ、クライオスタットに入れて液体ヘリウムをトランスファーさせてサンプルを冷やす。電流端子から 1A の電流を流して各サンプルの電圧をペンレコーダーで計測する。レコーダーを走らせ、アルミブロックに仕込んだヒーターを ON/OFF することにより常伝導と超伝導における電圧を測った。ペンレコーダーのスケールは  $5 \mu\text{V}/\text{cm}$  で、データ計測後ノギ

スでシグナルの高さを測って RRR を計算した。一度の測定で 100 本の RRR を測定していた。

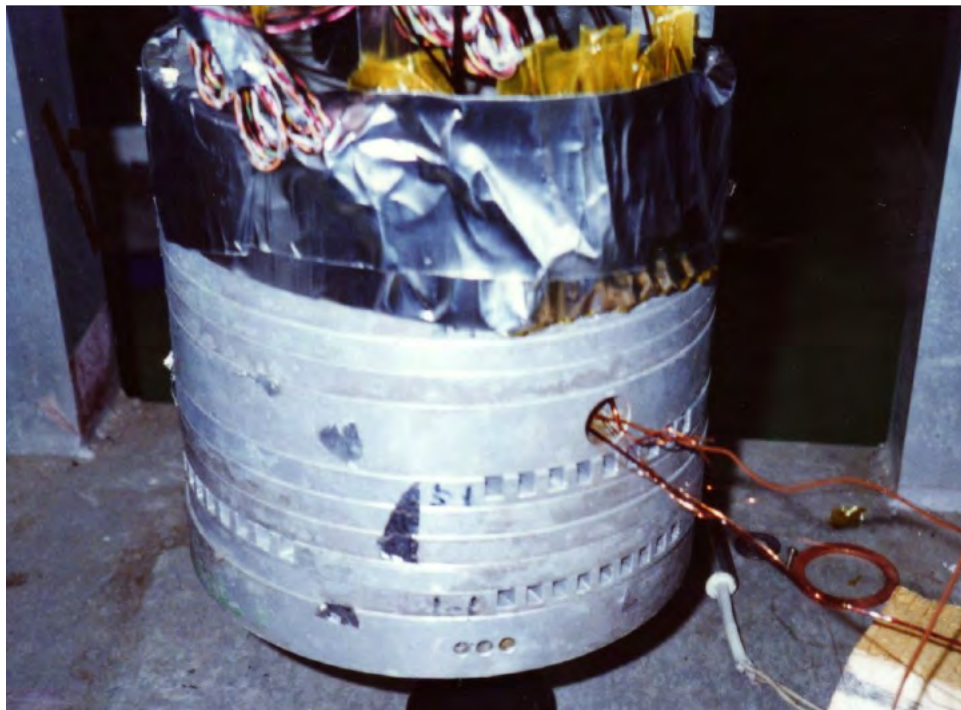


Fig. A.26: RRR sample holder at KEK

東京電解では 1988 年に RRR 測定装置を導入し社内で RRR を測れるようになった。当初はサンプルを液体ヘリウムで冷却しており、30 リットル入りの液体ヘリウムを購入して 6 から 7 回程度の測定しかできなかった。1 回の測定で 4 本のサンプルを測定するのでサンプル本数にして 24 本から 28 本、液体ヘリウムのコストから気軽に RRR を測定するというわけにはいかなかった。液体ヘリウム冷却の RRR 測定装置を Fig. A.27 に示す。その後 4K 冷凍機が安くなってきたため 2001 年に冷凍機でサンプルを冷却する RRR 測定装置に変更した。これにより液体ヘリウムという高価な資源を大気中に放散する必要がなくなり、毎日 RRR を測定できるようになった。Fig. A.28 に冷凍器タイプの RRR 測定装置を示す。

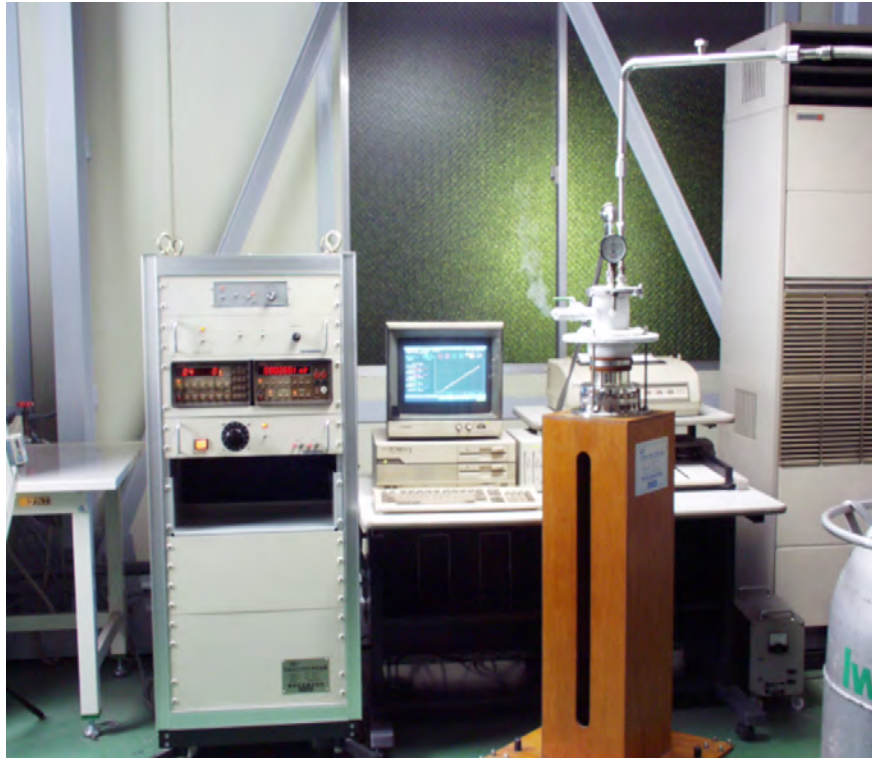


Fig. A.27: RRR measurement system cooled by liquid He.



Fig. A.28: RRR measurement system cooled by refrigerator.

東京電解では 1982 年頃から、KEK の指導により高 RRR ニオブの開発を開始した。東京電解における RRR 向上の歴史を Fig. A.29 に示す。横軸は年度、縦軸にはその年の RRR 最高値を示す。図中、赤い■はチタン処理サンプルの RRR 値である。チタン処理（Titanification）はニオブ板をチタンと一緒に真空熱処理し、真空中でニオブ表面に蒸着したチタンにニオブ中の酸素が移動することを利用し、ニオブの脱酸を行う手法である[11]。チタン処理により、RRR200 のニオブが RRR400 になるなど著しい RRR の向上が得られる。しかし、高温で熱処理するため材料強度の低下や、チタン処理時に別の金属の汚染があったりしたため、現在チタン処理は超伝導空洞には適用されていない[24]。

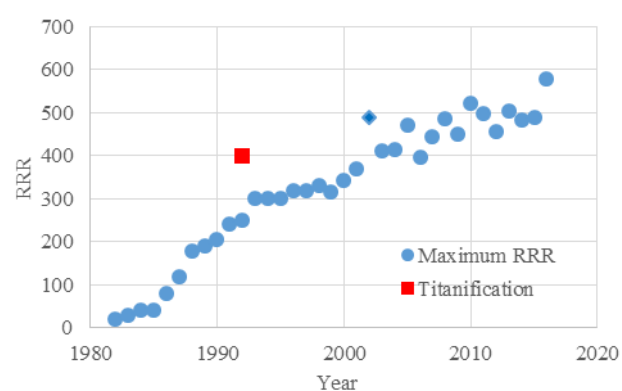


Fig. A.29: Progress of RRR of pure Nb produced by Tokyo Denkai [15].

Fig. A.29 を見ると現在 International Linear Collider: ILC, European X-ray Free Electron Laser: European XFEL 等で用いられている共振周波数 1.3 GHz の空洞用材料の仕様値である RRR300 は 1993 年頃に達成されている。東京電解では 2000 年代前半に RRR500 を達成してからは、特に高 RRR を狙った開発は行っていない。顧客の要求仕様が RRR250 または RRR300 なので、RRR300 を低コストで量産することを開発の目標としている。

## 付録の参考文献

- [1] 渡邊 慶昭：「元素ニオブ（Niobium）の発見者 Charles Hatchett (1765–1847) について」, 科学史研究 31 (2004) 45–52
- [2] 湊 順：「ニオブ」, 新金属データブック'98 (1998) 371–382
- [3] W. Rockenbauer: “Production of niobium metal and compounds from tantalite–columbite natural ores and synthetic tantalum–niobium concentrates,” in Proc. Int. Symp. Niobium '81, San Francisco, USA (1981) 133–152
- [4] 新金属協会 編：「新金属はやわかりシリーズ No.5 タンタル・ニオブ」, 新金属協会, 東京 (1989)
- [5] 泉 知夫：「ニオブ素材の製造法と用途」, 金属 72 (2002) 216–220
- [6] K. Schulze, et al.: “Purification of niobium,” in Proc. Int. Symp. Niobium '81, San Francisco, USA (1981) 163–237
- [7] 佐藤 修彰, ほか：「レアメタルの精製錬(II) ニオブ(IV) ニオブ機能材料」, 東北大学選研彙報 43 (1989) 252–259
- [8] 今輩倍 正名, ほか：「ニオブの資源・生産量と製造技術」, 金属 72 (2002) 204–210
- [9] W. Singer, et al.: “Technical specification for niobium applied for the fabrication of 1.3 GHz superconducting cavities RRR 300,” DESY MPL, MHF-sl Lab Note 1/96 (1996)
- [10] H. Padamsee, et al.: \*RF Superconductivity for Accelerators,\* John Wiley & Sons, New York (2008)
- [11] P. Kneisel: “Use of the titanium solid state gettering process for the improvement of the performance of superconducting RF cavities,” J. Less-Common Met. 139 (1988) 179–188
- [12] K. Schulze: “Preparation and characterization of ultra-high-purity niobium,” J. Metals 33 (1981) 33–41
- [13] K. Saito, et al.: “R&D of superconducting cavities at KEK,” in Proc. 4th Workshop on RF Superconductivity (1989) 635–694

- [14] W. Singer, et al.: “Quality requirements and control of high purity niobium for superconducting RF cavities,” *Physica C* 386 (2003) 379–384
- [15] 梅澤 裕明：「純ニオブに含有する不純物に関する研究」, *低温工学* 52 (2017) 79–84
- [16] JIS H 1695: 2006, タンタル中の酸素定量方法 (2006)
- [17] JIS H 1685: 2000, タンタル中の窒素定量方法 (2000)
- [18] JIS H 1696: 2000, タンタル中の水素定量方法 (2000)
- [19] JIS H 1681: 2000, タンタル中の炭素定量方法 (2000)
- [20] 我妻 明：「極微量分析」, *金属* 72 (2002) 770–776
- [21] 一色 実：「高純度化の現状とプロセス」, *金属* 72 (2002) 749–752
- [22] H. Padamsee: “Status and issues of superconducting RF technology,” in *Proc. PAC Workshop* (1987) 1691–1695
- [23] M. Dznus, et al.: “Production of superconducting niobium cavities for CEBAF,” in *Proc. PAC Workshop* (1991) 2390–2392
- [24] 加古 永治：「超伝導空洞技術：技術研修会 (1)」, *加速器* 13 (2016) 2–11

# 謝辞

本研究に関して終始丁寧にご指導を賜りました総合研究大学院大学 山中将教授に、心より御礼申し上げます。また、主査を務めていただいた平木雅彦教授をはじめ、審査をしていただいた道園真一郎教授、阪井寛志教授、佐伯学行教授には、多くの貴重なご指摘とご助言を賜りましたことを深く感謝いたします。さらに、本学で学ぶ機会を与えてくださり、多大なるご指導を賜りました齋藤健治名誉教授に、衷心より感謝の意を表します。

ワイヤー放電加工によるニオブ引張試験片およびハーフセルの切り出し、ハーフセルのプレス成形、トリミングならびに三次元形状測定にご協力いただいた、KEK 機械工学センターおよび空洞製造技術開発施設（CFF）の皆様には厚く御礼申し上げます。

在職のまま大学院への通学を認めてくださった東京電解株式会社の松井浩社長、檜崎裕司前社長、竹内信彦元社長に深く感謝いたします。また、超伝導加速空洞用ニオブという新しい事業分野を切り拓き、入社間もない私を KEK へ受託研究員として派遣し、多くの経験を積ませていただいた故竹内孝一元社長のご厚情に、ここに改めて敬意と感謝の意を表します。技術部の西田尚志氏には数々の実験準備および有益な議論において多大なるご協力を賜りましたことに、心より御礼申し上げます。大学院在籍中、業務面で多大なご支援をいただいた技術部の齊藤太氏、守井泰士氏、ならびに営業部の近藤由貴子氏、松本茂雄氏にも深く御礼申し上げます。ニオブサンプルの準備にご尽力いただいた製造部の萩原朗宏氏、金澤典子氏、圧延グループ、機械場グループおよび焼鈍グループの皆様には感謝いたします。

HelperTex Office の山田義行氏には、BCCSchmidFactorCalc3 ソフトウェアの使用方法に関して貴重な助言をいただきました。ここに厚く御礼申し上げます。

最後に、研究生活を支えてくれた家族に、心から感謝します。

2026 年 3 月

梅澤 裕明