

## DEVELOPMENT OF HIGH PURITY NIOBIUM MATERIAL FOR SUPERCONDUCTING CAVITIES

Hiroaki UMEZAWA, Koichi TAKEUCHI, Kohei SAKITA  
Takafusa SUZUKI\*, Kenji SAITO\*\*, Shuichi NOGUCHI\*\*

Tokyo Denkai Co., Ltd.

Higashisuna, Koto-ku, Tokyo-to, 136, Japan

\*; Nomura Techno Research, Ltd.

Satuki-cho, Kanuma-shi, Tochigi-ken, 322, Japan

\*\*; KEK, National Laboratory For High Energy Physics

Oho, Tsukuba-shi, Ibarakiken, 305, Japan

### ABSTRACT

For the superconducting niobium cavities, issues of thermal quench and field emission have to be solved to achieve a high field gradient (>25MV/m) for TESLA. In order to overcome the quench, upgrading of thermal conductivity of niobium material at the low temperature is very important. On the reduction of the field emission not only dust particles but also defect, impurity and inhomogeneity should be considered. Therefore development of high purity niobium material is very important to solve these issues. This paper describes the our latest R&D for high purity niobium material.

### 超伝導加速空洞用高純度ニオブ材の開発

#### 1. はじめに

ニオブ超伝導空洞において、TESLA (Tev Energy Superconducting Liner Accelerator) のように25MV/m以上の高加速電界を実現するためには、熱的超伝導破壊とフィールドエミッションの問題を解決しなくてはならない。熱的超伝導破壊を抑えるにはニオブ材の極低温での熱伝導率の向上が有効であり、フィールドエミッションを抑えるには空洞表面のゴミだけでなくニオブ表面の欠陥、不純物、不均一性を少なくすることが重要である。1986年に、TRISTAN MR空洞用として本格的に開発が始まった当社のニオブ材は、溶解炉内の真空度向上や多重溶解の導入といった研究が行われてきた。その結果、熱伝導率の高いニオブ材を作ることに成功した。ここでは、これまでの高純度ニオブ材の研究開発の結果を報告する。

#### 2. ニオブ材のRRR向上の歴史

ニオブ材の純度を評価する上で、最も簡単かつ有効な手段の一つにRRR (Residual Resistivity Ratio: 残留抵抗比) の測定が挙げられる。RRRはニオブ材の室温 (20℃) での電気抵抗率 ( $\rho_{293K}$ ) を4.2Kでの電気抵抗率 ( $\rho_{4.2K}$ ) で割った値である。ニオブの場合、4.2Kでは超伝導状態であるので、通常磁場をか

けて超伝導状態を破るか、超伝導遷移温度直上 (9.3K) での電気抵抗率 ( $\rho_{9.3K}$ ) を測定してRRRとする。我々は超伝導遷移温度直上で測定した値をもってRRRを定義する ( (1) 式)。

$$RRR = \rho_{293K} / \rho_{9.3K} \quad (1)$$

ニオブ材の4.2Kにおける熱伝導率とRRRには (2) 式に示す簡単な関係があり [1]、このことからRRRは空洞性能を左右する重要なパラメータの一つであるといえる。

$$RRR = 4 \lambda_c (4.2K) \text{ watts/m-K} \quad (2)$$

$\lambda_c$ : 超伝導状態での熱伝導率

図1は、当社におけるニオブ材の製造年度とその年に製造されたニオブ材のRRRの最高値を表わしている。このグラフより、当初20だったRRRが1986年のTRISTAN MR空洞用ニオブ材料の開発を契機に、また当社の基本設計による西独レイボルトーヘラウス社製の新型電子ビーム溶解炉導入 (図2) により上昇し始めたことがわかる。この間、KEKとの共同研究において、電子ビーム溶解炉内の真空度の向上や、多重溶解におけるRRRの向上が詳しく調べられた [2]。これらの研究の結果、RRR=300のニオブ材が

作られるようになった。また、グラフ中の■のデータは、RRR250のニオブ材に保持温度1350℃、保持時間6時間の条件で後述する高温チタン処理を施した結果で、RRR=400のニオブ材が作られるようになった。

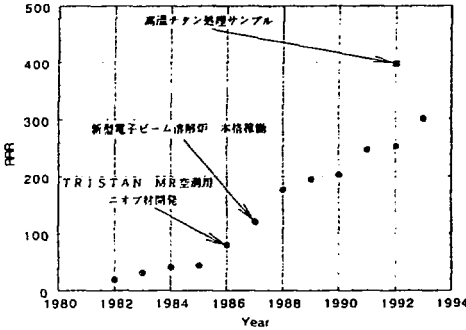


図1. ニオブ材の製造年度とRRRの関係

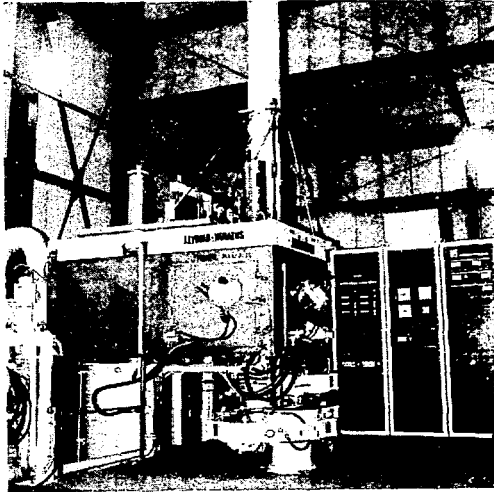


図2. 電子ビーム溶解炉

### 3. 超伝導加速空洞用ニオブ材の製造方法

ニオブは高融点材料で(融点2468℃)、しかも高温では非常に酸化性に富む金属なので、その溶解方法は限られており、電子ビーム溶解法とアーク溶解法の二つが用いられている。アーク溶解法は溶解室中でプラズマアークを飛ばして材料を溶解する方法

で、その方法上、溶解室中の圧力は電子ビーム溶解法ほど低くすることはできない。したがって、アーク溶解法では電子ビーム溶解法ほど高純度の材料を作ることはできない。

RRRはニオブ材の純度を敏感に反映し、ニオブ中の不純物とRRRには(4)式に示す関係がある[1]。

$$\frac{1}{RRR} = \frac{[O]}{5000} + \frac{[N]}{3900} + \frac{[C]}{4100} + \frac{[H]}{1500} + \frac{[Ta]}{550000} + \dots$$

[O],[N],[C],[Ta],.....各不純物元素の含有率[wt ppm] (4)

この式より、ニオブ材のRRRにはO,N,C,Hといった格子間不純物が大きく影響することがわかる。そのため、ニオブ材のRRR、ひいては熱伝導率の向上にはこれら格子間不純物の除去が重要となる。

以上のことから、高いRRRのニオブ材を作るには、これらのガス成分を減らすよう、より低い圧力で溶解できる電子ビーム溶解法が用いられる。表1に電子ビーム溶解前のニオブ原料粉末と、電子ビーム溶解を3回行って作ったニオブ板の化学分析結果を示す。この分析結果より、電子ビーム溶解をすることにより、O,N,C,Hといったガス成分が低減されることがわかる。同時に、Ta等の金属不純物に対しては電子ビーム溶解による精製効果は期待できないことがわかる。

表1. 化学分析結果

元素名	原料粉末	ニオブ板
O	260 ppm	21 ppm
N	27 ppm	7ppm
C	< 30 ppm	< 10 ppm
H	33 ppm	< 3 ppm
Ta	760 ppm	800 ppm

現在当社では、アメリカのTeledyne Wah Chang Albany社からニオブ原料粉末を輸入し、これをプレス機で所定の寸法(70mm×70mm×400mm)に固めている。表1に示すように、原料粉末はガス成分を多く含み、また脆く崩れやすいので、電子ビーム溶解炉で溶解する前にあらかじめ真空炉で脱ガス、焼結

し十分に焼固めている。

現在、当社で行っているニオブ材製造工程を図3に示す。

電子ビーム溶解工程では、 $<10^3$  [Pa] 程度の真空中で溶解している。ここでは、ニオブよりも蒸気圧の高い含有ガス成分や、金属不純物が低減される。超伝導加速空洞用のニオブ材は、通常この溶解工程を3~4回繰り返す (Multi-melting)。

図4に当社の電子ビーム溶解炉の簡単な構造を示す。

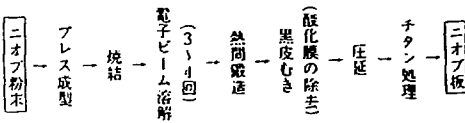


図3.ニオブ材製造工程

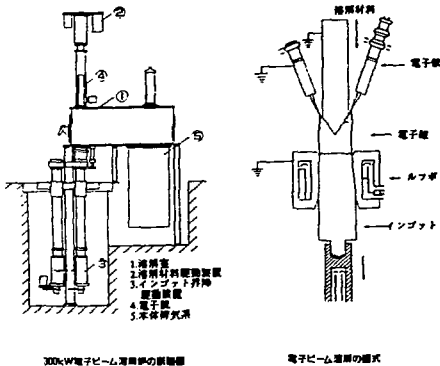


図4. 電子ビーム溶解炉の構造

電子ビーム溶解法で作られたインゴットは熱間鍛造を施した後、鍛造工程でできた黒皮(酸化層)を機械加工で除去し、所定の板厚まで圧延する。圧延してできた板は最終的真空熱処理を行い(720℃×90min.)、圧延等でうけた残留応力を除去し、結晶粒を整える。このときニオブ材と一緒にチタンの板を真空炉のなかに入れ、チタンのゲッター作用を利用して、炉内の残留ガスによるニオブ材のガス吸収

を防いでいる。我々はこの工程をチタン処理と呼んでいる。

このようにして作られたニオブ材は、ハーフセルに成型される。またあるものは円筒状に巻いてから突き合わせ部を電子ビーム溶接してビームパイプとして用いられる。

#### 4. 高温チタン処理

超伝導空洞では、ニオブが吸収する水素によりQ0値劣化等の影響を受けるため[3]、水素の脱ガスの工程が必要となってくる。その際、ニオブが炉内の水素を吸収しないことを目的として、チタン処理を行ってきた。しかし、昨年我々は保持温度1350℃という条件で高温チタン処理を試みた。高温チタン処理はチタンのペーパーを積極的にニオブ表面に吸着させ、ニオブ中の軽元素をチタン中に移動させる、一種の拡散反応を期待している[4]。

実験ではRRR≒50、100、150、200、250のインゴットから、それぞれ2本ずつRRRサンプルを切り出し(サンプル形状 2.5mm×5.0mm×150mm)、同じRRRのサンプルを作った。そのうち片方に保持温度1350℃、保持時間6時間の高温チタン処理を施し、もう一方にはチタン処理をせずにRRRの測定を行った。

高温チタン処理は、図5に示すニオブ製の円筒の中に、厚さ0.1mmのチタン箔で作った底付の円筒とRRRサンプルを、ニオブワイヤーでチタン製の蓋から吊して行った。このためサンプルは全ての面でチタンと面している。高温チタン処理の際の真空炉内の圧力は、昇温中で、 $8.4 \times 10^{-4}$  [Pa]以下に、1350℃保持中では、 $4.0 \times 10^{-4}$  [Pa]以下に保たれた。

高温チタン処理後のRRR測定結果を表3. に示す。表中の変化率は、高温チタン処理をすることによってRRRがどのように向上したかを示す数字である。高温チタン処理を行ったサンプルのRRRを、高温チタン処理を行わなかったサンプルのRRRで割って算出した(2)式。

$$\text{変化率} = \frac{\text{高温チタン処理前のRRR}}{\text{無高温チタン処理のRRR}} \times 100 \quad (2)$$

RRR測定の結果、高温チタン処理をしたサンプルのRRRは大幅に向上した。従って、高温チタン処理の温度を上げることは、RRRの大幅な向上、すなわ

ち熱伝導率の向上につながり、超伝導加速空洞の最大加速電界の向上に大きく貢献するものと期待される。また、この実験の結果、RRRの低い材料でも高温チタン処理によって、RRR=300前後に容易に向上することがわかった。従って、初期のニオブ材として、電子ビーム溶解の工程で溶解の回数の少ない材料でも、高温チタン処理を施すことによって超伝導加速空洞用材料として使用できることを意味する。このため、高温チタン処理により安価に高熱伝導率のニオブ材が供給できる。

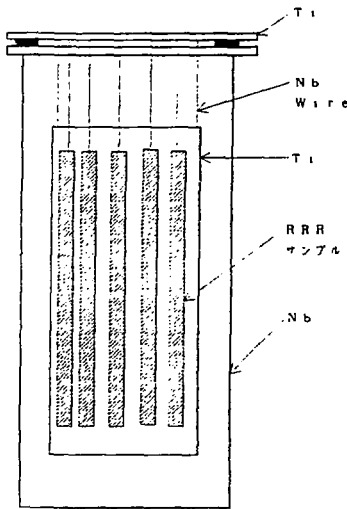


図5. チタン処理用ニオブ製容器

表3. RRR測定結果

Ingot No.	R R R		変化率 (%)
	無チタン処理	チタン処理後	
NA-330	54	273	506
NA-338	117	308	263
NA-333	159	351	221
NA-3594	213	383	180
NA-3584	246	394	160

### 5. 高温チタン処理の超伝導加速空洞への応用

ニオブ材が再結晶温度以上で熱処理を受けると、その機械的特性は低下する。超伝導加速空洞は、これまで、高圧ガスの規制の対象として扱われてきた

ため、高温チタン処理を行うことはできなかった。しかし、TESLAで用いられるL-バンド空洞は、形状が小さいため、機械的強度の制約は軽減される。従って、L-バンド空洞では、高温チタン処理が性能向上の道具として注目される。

成型前の板の状態では高温チタン処理を行うと、結晶粒の粗大化により、ハーフセルの成型に問題が発生する。一方、ハーフセル後に高温チタン処理を行うと、成型の問題は回避される。また、ゴミや埃の管理が厳しく要求される、超伝導空洞本体での高温チタン処理に比べ、管理が簡単となる。このため高温チタン処理はハーフセルに成型後、電子ビーム溶接前に行うのがよいと思われる[3]。

### 6. 極低温におけるニオブの熱伝導率の測定

先に述べたように、超伝導加速空洞において熱的超伝導破壊を抑えるためには、ニオブ材の極低温(4.2K)における熱伝導率の向上が有効である。

しかし、L-バンド空洞では表面抵抗軽減のため、2Kでの運転が必要であり、その温度における熱伝導率が問題となる。また、その温度領域では、結晶性が熱伝導率に影響を及ぼしてくる。従って、最近では、RRRから熱伝導率を評価するだけではなく、直接ニオブ材の熱伝導率の測定を行うことが重要である。図6に最近われわれが測定した熱伝導率の測定結果を示す。サンプルは高温チタン処理を行ったRRR=400の材料である。超伝導状態、常伝導状態それぞれの熱伝導率が測定されている。このうち常伝導状態での熱伝導率は、サンプルに1[T]の磁場をかけて磁氣的に超伝導を破って測定している。

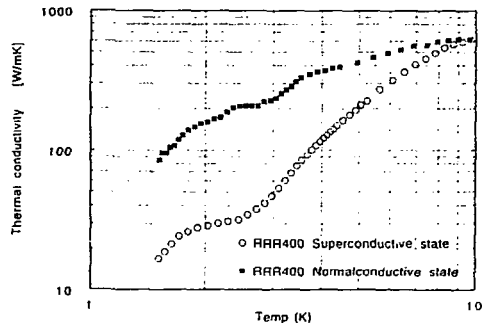


図6. 熱伝導率測定結果

図6に示すように、超伝導状態の熱伝導率と常伝導状態の熱伝導率は明らかに異なっている。この差は超伝導状態における、電子-クーバー対の温度依存性によるものであり、クーバー対は熱を運ばないためである。

## 7. 高純度ニオブ材開発の今後の課題

表1のニオブ板の化学分析結果より、電子ビーム溶解を用いての、軽元素の除去によるRRRの向上は、すでに限界にきているものと思われる。今後さらなるRRR及び熱伝導率の向上を目指すには、ニオブ中のタンタルの除去を検討しなくてはならない。

## 8. 結言

1982年には約20のRRRしか持たなかった当社のコマーシャルベースのニオブ材が、TRISTAN計画の超伝導加速空洞の開発を契機に、RRR=400までに向上した。その背景には、電子ビーム溶解条件の最適化や高温チタン処理の適用等がある。

超伝導加速空洞用のニオブ材としてさらに高いRRR、熱伝導率を目指すには、ニオブ中のタンタルを減らすことが今後の課題である。

また、最近の超伝導加速空洞の運転は、超流動以下の極低温で行われている。この温度域における熱伝導率は、不純物のみではなく、結晶性にも影響を受けるため、ニオブ材の均一性の研究も今後の課題である。

## 9. 参考文献

- [1] H.Padamsee;  
"A Low Temperature, Intermediate Vacuum Process for Removing Oxygen Impurity from Niobium", Proc. SRF (Sept. 1983)
- [2] K.Saito, et al., ; Proc. 4th Workshop on RF Superconductivity, KEK(August. 1989)  
p635-694
- [3] K.Saito, et al., ; Proc. in this Meeting
- [4] P.Kneisel ; "Use of the Titanium Solid State Gettering Process for the Improvement of the Performance of Superconducting R.F.Cavities"  
, Journal of the Less-Common Metals, 139 (1988)