

高純度ニオブの真空焼鈍による RRR の低下と回復

DEGRADATION AND RECOVERY OF RRR BY VACUUM ANNEALING FOR HIGH PURITY NIOBIUM

山中将#, 嶋田慶太

Masashi Yamanaka#, Keita Shimada

KEK

Abstract

The residual resistivity ratio (RRR), the ratio of the resistivity of a material at room temperature to a low temperature (~0 K or the superconducting transition temperature), is related to the purity of a material. For niobium (Nb) superconducting radio frequency (SRF) cavities, a high RRR is generally advantageous to obtain a high accelerating gradient; however, vacuum annealing (VA), which is a necessary treatment for hydrogen degassing, causes to degradation of RRR. Titanium (Ti) is known to improve or maintain RRR at VA because Ti absorbs the oxygen from Nb. While VA is supposed to maintain RRR when the vacuum pump possesses sufficient ability. Therefore, the relationship between the vacuuming ability and RRR before/after VA was thoroughly investigated. Moreover, rejuvenation of RRR through VA with a Ti box was attempted but reannealing could not recover RRR.

1. はじめに

残留抵抗比 (residual resistivity ratio: RRR) は室温および低温での材料の電気抵抗率の比であり、材料純度の指標となる[1]。超伝導 (SRF) 空洞は高純度ニオブ (Nb) 製であり、その RRR 値が高いほど高加速電界の達成に有利である[2]。SRF 空洞は脱ガスのために真空焼鈍 (VA) ののちに利用されるが、VA による RRR の低下が報告されている[3, 4]。一方、チタン (Ti) とともに Nb を焼鈍する (Ti 処理) と、Ti による脱酸作用により RRR を向上させる[5]。これらの現象を詳しく調べるために、RRR が 250 程度のラージグレイン (LG) Nb の試験片を用いて、到達真空度の異なる 3 台の真空炉を用いた実験を行った。

2. 実験条件

2.1. 供試材と試験前処理

Table 1 に供試材 LG Nb (CBMM 製) の化学成分を示す。試験片は厚さ 2 mm のブレードにて切断し、2 × 2 × 100 mm の棒状試験片とし、4 本を 1 グループとしてグループ A-E の 5 グループを用意した。その後、全試験片をフッ酸・硝酸・リン酸を 1:1:2 に混合した化学研磨 (CP) 液にて 1 min 処理した。以降、CP 処理まで施した試料を As-received 材と称する。

2.2. 真空焼鈍

真空炉は排気システムが異なり、それぞれ (1) クライオポンプ/ターボ分子ポンプ (TMP) 併用型、(2) 油拡散型、(3) クライオポンプ並列 2 台型である。以下 VA1、VA2、VA3 と称する。焼鈍パターンは昇温 4 h (VA1) もしくは 3 h (VA2 と VA3) で 800 °C を 3 h 保持し、その後、真空 (ポンプ稼動状態) のまま炉冷した。また VA2 では Ti 箱を使用した場合としない場合の 2 パターンを実施した。Table 2 は実験パターンであり、2 つ✓のあるグループ

masashi.yamanaka@kek.jp

Table 1: Chemical Composition of Ingot Niobium for Test Piece

Ta	Fe	C	O	N	S	H	W	Mo	Al
1191	<3	<30	5	6	<10	<2	<5	1	<4

Unit: wt. ppm

Table 2: Patterns of Treatment for Each Sample Group

Group ID	VA1	VA2	VA3
A	✓	✓ (w/TB)	
B		✓ (w/TB)	
C	✓	✓	
D		✓	
E			✓

*VA: vacuum annealing, w/TB: with Ti box

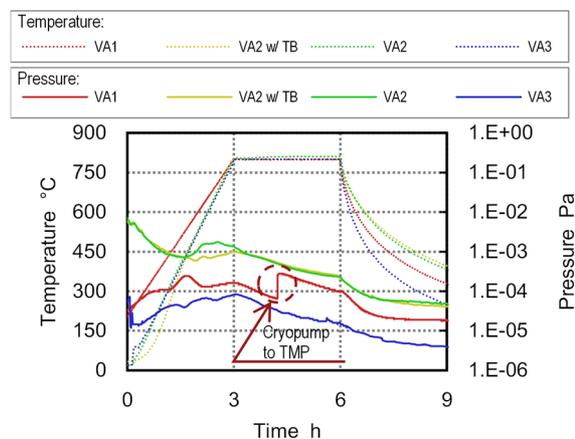


Figure 1: Temporal change of temperature and pressure.

プ A、C は VA1 処理後に VA2 処理を行った。また w/TB は Ti 箱を用いて焼鈍したことを示す。Figure 1 は VA 時の温度と真空度の推移である。VA1 の 4.5 h 付近の真空度のジャンプはクライオポンプから TMP への切替えによる。

2.3. 残留抵抗値 (RRR)

RRR は超伝導転移温度直上の温度 T_c^* での抵抗 $R(T_c^*)$ と室温 (293 K)での抵抗 $R(293\text{ K})$ の比である。抵抗は直流電源を用いて4端子法により計測し、 $R(T_c^*)$ は真空チャンバ内で伝導冷却により4 K 付近まで冷却し、昇温しながら超伝導転移を検出し、 $T_c^*-12\text{ K}$ 区間と超伝導転移区間の2区間から2つの近似直線を求め、その交点として T_c^* を求めた。

2.4. 元素分析

試験片のうち、(i) As-received、(ii) VA1、(iii) VA1 後に VA2(w/TB)、(iv) VA2(w/TB)の4種類について元素分析を実施した。分析法はCが燃焼赤外吸収法、O、Hが不活性ガス融解法による。

3. 実験結果

Table 3 に As-received 材と VA 後の RRR をまとめる。1 回の VA による RRR の変化に着目すると、VA1 (サンプル A、C) では RRR が 13%程度低下し、VA2 (サンプル D) では 34%程度低下した。一方、Ti 箱を用いた VA2 (サンプル B) では 12%程度向上し、Ti 箱を使用しない VA3 (サンプル E) でも 1%程度向上した。2 回目の VA に着目すると、Ti 箱を使用しても、サンプル A のように 8%程度、再度低下し、Ti 箱を使用しないサンプル C でも 21%程度、再度低下し、RRR は回復しなかった。

Table 4 に As-received および VA 後の化学成分をまとめる。(i)と(iv)、(ii)と(iii)の関係から、VA2 (w/TB)により O が半減してことが分かる。また(ii)-(iv)のように VA を経たサンプルはいずれも H が減少した。

4. 考察

VA はとくに Nb 中の H を脱気することが目的であり、Table 4 の H の変動は一般的な傾向通りである。また VA1 では O 濃度が上昇していることから、焼鈍による内部への拡散と表層部の酸化膜の形成により総量が増加したと考えられる。一方、Ti と一緒に VA した場合、1 度目か 2 度目かによらず O が減少しており、Ti のゲッター作用が確認された。しかし、サンプル A では O が減少したものの RRR も低下しており、総量だけでなく分布等が RRR に影響していることが考えられる。

また、VA の加熱中に Nb から不純物ガスが追い出され、それを Ti が吸収することが RRR 向上の要因であることから、ポンプ排気能力が高ければ RRR の悪化が抑制できると考えられる。そこで、Fig. 2 に 1 度のみ VA を行った際の加熱終了直前の真空度 (Fig. 1 の 6 h 近傍) を基準に RRR をプロットしたところ、真空度との相関性が確認できる。したがって VA には排気能力の高いポンプを使用することが RRR 維持に有効であるといえる。

5. まとめ

本報では到達真空度の異なる3台の真空炉を用いて Nb サンプルの RRR を検証するとともに、二度 VA を行うことによる RRR の回復を試みた。以下にまとめを示す。

- Ti 箱を用いた VA では 1 度目か 2 度目かにかかわらず O の減少に寄与した。

Table 3: RRR of As-received and Annealed Samples

Group ID	As-received	VA1	VA2	VA3
A	256 ± 4	222 ± 6	w/TB 205 ± 6	—
B	256 ± 3	—	w/TB 286 ± 4	—
C	259 ± 7	226 ± 2	178 ± 4	—
D	256 ± 4	—	168 ± 5	—
E	259 ± 3	—	—	262 ± 2

* mean ± standard deviation, w/TB: with Ti box

Table 4: Chemical Composition of Vacuum Annealed Samples

Sample	Chemical composition (unit: wt. ppm)		
	C	O	H
(i) As-received	<5	14	42
(ii) VA1	<5	29	0.2
(iii) VA1→VA2(w/TB)	<5	13	0.1
(iv) VA2(w/TB)	<5	6	0.2

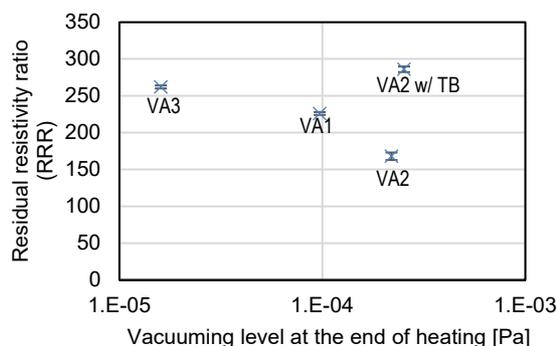


Figure 2: Relationship between the vacuum level and RRR after vacuum annealing.

- 2 度目の VA に Ti 箱を用いても RRR は回復しなかった。
- 1 度のみ VA を行う場合、加熱終了時点での到達真空度が RRR に影響する。

謝辞

本実験で使用した試験片の製作は高エネルギー加速器研究機構機械工学センターで行われた。RRR の測定は同応用超伝導加速器イノベーションセンターの設備を利用した。真空焼鈍の一部は、米国 Fermilab の Damon Bice 氏と Sam Posen 氏の協力を得た。これらを記して、謝意を表す。

参考文献

- [1] Y. Shindo, Ultra High Purity Materials, Denki-Seiko 77(4) 2006 pp. 311–320; <https://doi.org/10.4262/denkiseiko.77.311>
- [2] E. Kako, Present Status and Future Prospects of Particle Accelerators Using Superconducting RF Cavities, Teion Kogaku 54(4) 2019 pp. 257–266; <https://doi.org/10.2221/jcsj.54.257>
- [3] M. Fouaidy *et al.*, Commissioning of Vacuum Furnace and First Successful Heat Treatment of SRF Bulk Nb Cavities at IPN Orsay, IEEE Trans. Appl. Supercond. 28(4) 2018, 3500406; <https://doi.org/10.1109/TASC.2018.2820723>

- [4] G.Wu and M. Ge., Proc. SRF2009, TUPPO066, 387–390.
- [5] H. Umezawa, Study on Impurities Contained in Pure Niobium, *Teion Kogaku*, 52(2) 2017 pp. 79–84;
<https://doi.org/10.2221/jcsj.52.79>