

## 高純度ニオブの焼鈍温度と引張強度の関係

### RELATION BETWEEN TENSILE STRENGTH AND ANNEALING TEMPERATURE FOR HIGH PURITY NIOBIUM

山中将<sup>#</sup>, 嶋田慶太

Masashi Yamanaka <sup>#</sup>, Keita Shimada  
KEK

#### Abstract

Herein, the relationship between the annealing temperature and the tensile strength of high-purity fine-grain niobium is systematically examined. The superconducting radio frequency (SRF) cavity is housed in a helium tank to be cooled by liquid helium; therefore, it is subject to the High-Pressure Gas Safety Act, and its strength must be guaranteed; for example, whether its wall possesses sufficient strength to endure the outer pressure. It is essential that the strength of the processed material is investigated according to the actual treatment protocol of the SRF cavity. The specimens for tensile testing, residual resistivity ratio (RRR) measurement, and microscopy are cut from the same niobium sheet and annealed simultaneously. The RRR, tensile strength, hardness, and average grain size of the samples are measured at four annealing temperatures. When vacuum annealing is performed in the range of 800–1100 °C, the RRR is slightly changed. As the annealing temperature increases, the tensile strength decreases. The 0.2 % proof strength, elongation, and hardness are almost constant. As the annealing temperature increases, the recrystallization of niobium is promoted, thereby resulting in coarsening of the crystal grains. Evidently, the relationship between the average grain size and tensile strength depends on the Hall–Petch relationship.

#### 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製造されたインゴットであり、粒径 10 ~ 200 mm の多結晶体である。残留抵抗比 (RRR) は 300 以上である。1.3 GHz 超伝導空洞の中央のセル部分は、厚さ約 3 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・圧延して生産される。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。

プレス加工したセル部品は電子ビーム溶接で組み立てられる。完成後に、空洞内面は電解研磨により 100 μm 程度、除去される。電解研磨によりニオブ中に水素や酸素が侵入する。この状態では、よい加速性能が得られないので、空洞を真空炉中で加熱して脱ガスを行う。空洞の表面状態に合わせて 600~1000 °C の温度で 3~10 時間加熱する。排気能力の高い真空ポンプを備えた熱処理炉が必要である。この温度帯で加熱する事により、ニオブの再結晶化が起こり、引張強度が変化する。この工程の主たる目的は脱ガスであるが、材料工学的には焼鈍と呼ばれる。

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。空洞の肉厚が十分な強度を有することを、有限要素法による応力計算によって示す必要があるが、その際にニオブ材の引張強度が必要となる[1]。実際の焼鈍温度における強度を知ることは非常に重要である。そこで焼鈍温度と引張強度の関係を詳しく調べた。ニオブの引張試験結果は多く報告されているが[2-8]、一般的

に RRR が低いニオブの方が引張強度は高い[2]。また焼鈍により RRR が低下し、強度が高くなる場合もある[3]。本実験では同一のニオブ板材から引張試験片、RRR 測定試験片と顕鏡用試験片を切り出し、これらを同時に焼鈍した。焼鈍による RRR の大きな変化がないことを確認した後に、引張試験を行った。

#### 2. 実験方法

##### 2.1 試験片の準備

引張試験には Fig. 1 に示す平板試験片 (JIS Z 2241 13B 号試験片) を用いた。材料はアルバック製のファイングレインのニオブ平板 (厚さ 3 mm) である。ASTM B393 Type5 [9] を満たしている。これはクロス圧延により製造された。最終圧延方向が試験片の長手方向と一致するように、ワイヤーカットにより切り出した。RRR 試験片の寸法は 2×2×100 mm である。引張試験片と同一の材料から幅 100 mm の板を切り出し、厚さ 2 mm になるように正面フライスで加工した。次に幅 2 mm にフライスカッターで切断した。さらに顕鏡用の試験片 (10×10 mm) も用意した。Table 1 にニオブインゴットの化学成分と RRR の測定値を示す。RRR は IEC61788-23 [10] により  $RRR = R(293K)/R(Tc^*)$  と規定されている。 $Tc^*$  は転移温度直上の温度であり、ニオブの場合は約 9.4 K である。

##### 2.2 真空焼鈍

3 種類の試験片は切り出し後に一緒に、800、900、1000、1100 °C の 4 種類の温度で各 3 時間の真空焼鈍を施した。空洞本体を焼鈍するのとは異なる小型の管状真空炉を用いた。炉内にチタン製のトレーを配置し、その上にニオブ試験片を置いた。チタンがゲッターとして作用し、

<sup>#</sup> masashi.yamanaka@kek.jp

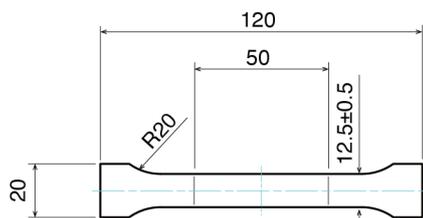


Figure 1: Tensile testing specimen (sheet type, JIS Z 2241 13B).

Table 1: Chemical Compositions and RRR of Niobium Ingot

C	H	N	O	Ta	W	RRR
<10	<1	<10	<10	30	10	365

Unit of chemical compositions: wt. ppm

真空焼鈍による RRR の低下を防止する。Figure 2 に焼鈍時の炉内温度と真空度の関係を示す。焼鈍中の真空度は約  $2 \times 10^{-3}$  Pa である。3 時間の加熱後に、真空中で炉冷した。

### 3. 実験結果と考察

#### 3.1 硬さと RRR

4 種類の焼鈍後と焼鈍していない受け入れままの試験片のビッカース硬さを Fig. 3 に、RRR の測定値を Fig. 4 にそれぞれ示す。数値は Table 2 に示す。ASTM B393 の規格値も合わせて示す。焼鈍により硬さは低下した。一般的に焼鈍温度が高いほど硬さは低下するが、実験範囲ではほぼ一定であり、1000 °C の場合がわずかに低い。RRR は焼鈍により、ほとんど変化しなかった。

#### 3.2 引張試験

標点に伸び計を装着して引張試験を行った。引張速度は 2 mm/min の一定とした。応力-ひずみ線図の一例を Fig. 5 に示す。試験機のクロスヘッドの移動量よりひずみを求め破断までの様子を示した。他の焼鈍温度の結果においても、引張強度がわずかに異なるのみである。

試験結果を Table 2 に合わせて示す。試験数は焼鈍温度ごとに 4 である。標線間で破断しなかったものは、伸びの測定結果から除いた。引張強度は 162~145 MPa である。焼鈍温度が高くなると、引張強度は低下し、1100 °C の引張強度は 800 °C の強度の 90 % である。4 種類とも規格値を満たす。0.2 % 耐力と伸びは、ほぼ一定である。0.2 % 耐力は規格値を満たさず、伸びは満たしている。RRR が高いと引張強度が低下することが知られている。焼鈍により RRR が変化すると強度に影響を及ぼす。本実験範囲では RRR の変化はわずかで、引張強度の変化は焼鈍温度の変化にのみ依存すると結論できる。破断時の試験片の例を Fig. 6 に示す。

また、参考文献[2-8]の実験結果を比較のために Table 2 に合わせて示す。本実験結果のように、焼鈍温度、RRR、引張強度、0.2 % 耐力 (降伏応力)、伸び、硬さ、結晶粒径の 7 項目がすべて明示されているものはなかった。Myneni の結果[3]では、焼鈍温度を広く変化さ

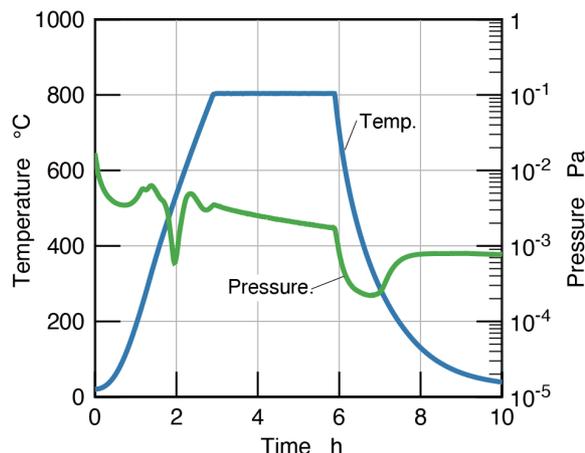


Figure 2: Relationship between furnace temperature and pressure during annealing.

せて引張試験を行い、本実験と同様に焼鈍温度が高くなると引張強度は低下すると報告している。RRR も大きくなっている、それによる強度低下も重畳していると思われる。Abdyukhanov の結果[7]では、本実験と同じ温度帯で焼鈍を行っており、引張強度は近い値を示している。本実験結果と比較して、硬さは高く、伸びは小さい。平板の加工プロセス (鍛造、圧延) の違いが影響していると思われる。

#### 3.3 組織観察

顕鏡片の表面を研磨してフッ酸でエッチングして観察した結果を Fig. 7 に示す。焼鈍温度が高くなると、結晶粒が粗大化する。再結晶が促進されたと考えられる。Figure 6 で破断部付近は焼鈍温度が高いほど肌荒れしているのは、このためである。Figure 7 より粒径を測定し、平均粒径を Table 2 に合わせて示す。焼鈍温度 900 °C 以上では規格値より大きくなる。

一般に金属材料は、結晶粒の大きさが揃っていれば、降伏応力および引張強度と結晶粒径の関係は以下のホールペッチの式に従う。

$$\sigma = \sigma_0 + \frac{k_y}{\sqrt{d}} \quad (1)$$

ここで  $\sigma$  は引張応力、 $d$  は結晶粒の平均粒径、 $\sigma_0$  と  $k_y$  は材料の種類や処理により定まる定数である。これは最初は軟鋼の降伏点と結晶粒径の関係として提案され[11, 12]、その後多くの研究者によって広く変形応力全般について成り立つことが示されている。ニオブ線材の降伏応力 (60~100 MPa) について、ホールペッチの関係が成立つと報告されている[13, 14]。残留酸素濃度が 162 wt. ppm であり、本研究で扱う高純度ニオブとは異なる。本実験結果では 0.2 % 耐力はほぼ一定なので、引張強度と平均粒径の関係を調べた。Figure 8 に示すように、ホールペッチの関係が成立つ。高純度ニオブでも成り立つことがわかった。

Table 2: Result of Measured Data at a Glance

No.	Annealing temperature [°C]	RRR	Tensile strength [MPa]	0.2% Proof strength [MPa]	Elongation [%]	Hardness [HV]	Ave. grain size [μm]	Remarks
0	—	>260 <sup>*1</sup>	>95	>50	>30	<60	<65 <sup>*4</sup>	ASTM B393 Type 5
1	800	384 <sup>*2</sup>	162	42	51	44	40	
2	900	362 <sup>*2</sup>	157	40	50	42	67	
3	1000	350 <sup>*2</sup>	151	39	44	40	100	
4	1100	340 <sup>*2</sup>	145	41	50	42	183	
5	—	357 <sup>*2</sup>	174	51	—	52	29	As received
6	—	492 <sup>*1</sup>	203	78	66	—	29	[2]
7	—	30 <sup>*1</sup>	320	202	50	—	32	[2]
8	600	300 <sup>*1</sup>	148	48	—	—	—	[3]
9	800	348 <sup>*1</sup>	131	40	—	—	—	[3]
10	1250	375 <sup>*1</sup>	104	31	—	—	—	[3]
11	750	>250 <sup>*3</sup>	169	46	65	—	45	[4]
12	800	410 <sup>*2</sup>	164	91	55	—	80	[5]
13	—	363 <sup>*3</sup>	181	99	41	—	—	[6]
14	800	310 <sup>*3</sup>	170	—	35	50	48	[7]
15	850	265 <sup>*3</sup>	150	—	40	49	35	[7]
16	900	265 <sup>*3</sup>	150	—	45	48	—	[7]
17	—	70 <sup>*3</sup>	185	120	57	50	—	[8]

\*1  $R(273\text{ K})/R(4.2\text{ K})$ , electrical resistivity at 4.2 K is obtained by extrapolation from value when the material is in a non-superconducting state e.g. 10 K

\*2  $R(293\text{ K})/R(T_c^*)$

\*3 Definition is unknown

\*4 ASTM number 5

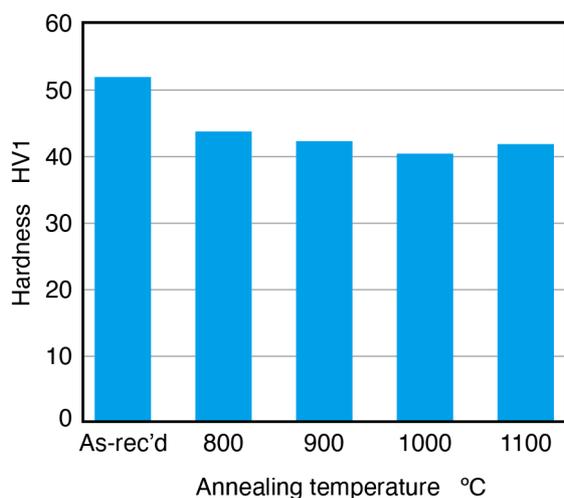


Figure 3: Measured Vickers hardness.

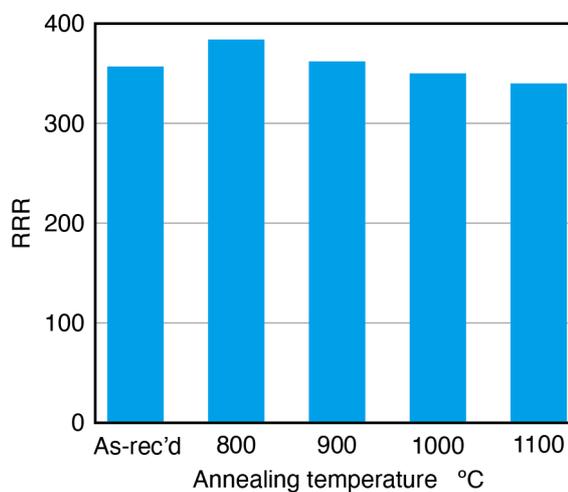


Figure 4: Measured RRR.

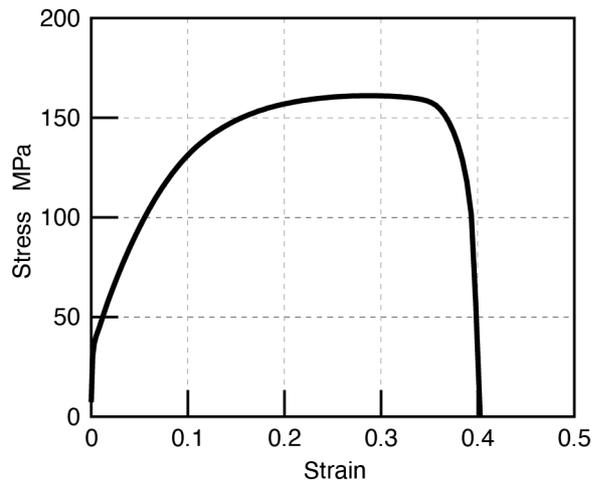


Figure 5: An example of a stress-strain diagram.

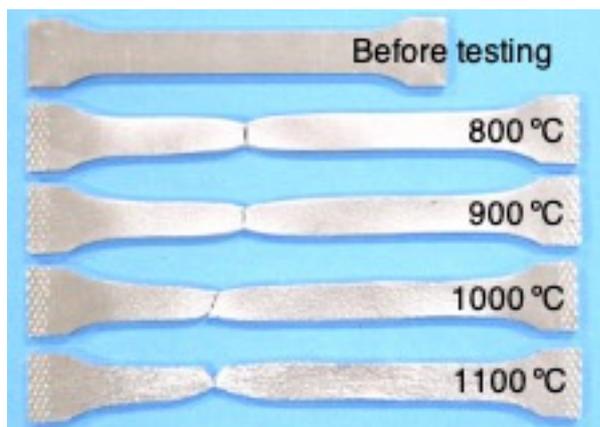


Figure 6: An example of a test piece at fracture.

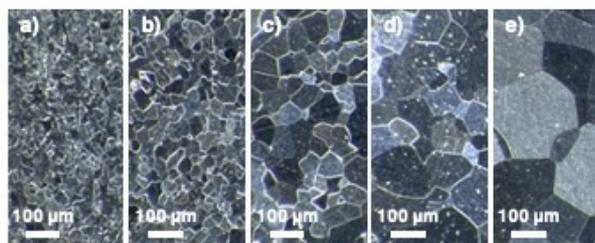


Figure 7: Microstructures of the specimens, a) as-received, b) 800 °C, c) 900 °C, d) 1000 °C, e) 1100 °C.

#### 4. 結論

高純度ニオブの焼鈍温度と引張強度の関係を実験的に求めた。4種類の焼鈍温度にてRRR、引張強度、硬さ、平均粒径を測定した。得られた結果は以下のとおりである。

- 1) 800～1100 °Cの範囲で真空焼鈍を行ったところ、RRR はほぼ変化しなかった。焼鈍温度が高くなると、

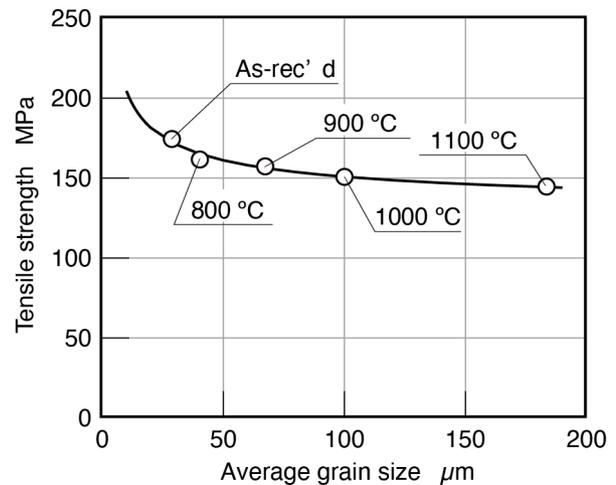


Figure 8: Relationship between the tensile strength and the average grain size and Hall-Petch plot.  $\sigma_0 = 126$  and  $k_y = 248.1$  are obtained by approximation.

- 引張強度はわずかに低下した。0.2%耐力と伸びはほぼ一定である。硬さもほぼ一定である。
- 2) 焼鈍温度が高くなるとニオブの再結晶が促進し、結晶粒が粗大化した。平均粒径と引張強度の関係はホールペッチ則に依ることがわかった。

#### 謝辞

試験片の加工は、KEK 機械工学センターで行われた。RRR 測定は同応用超伝導加速器イノベーションセンターの装置を利用した。これらを記して謝意を表す。

#### 参考文献

- [1] K. Enami *et al.*, “Tensile testing for niobium material in liquid helium”, Teion Kogaku, vol. 57, pp. 116–118, 2022. (in Japanese)
- [2] C. Compton, T. Bieler, B. Simkin, and S. Jadhav, “Measured Properties of High RRR Niobium. National Superconducting Cyclotron Facility”, Rep. NSCL-RIA-1, 2000; [https://people.nsl.msui.edu/~hartung/phprtry/srf/pdf/Niobium\\_Testing\\_at\\_MSM.pdf](https://people.nsl.msui.edu/~hartung/phprtry/srf/pdf/Niobium_Testing_at_MSM.pdf)
- [3] G. R. Myneni, “Physical and mechanical properties of niobium for SRF science and technology”, in AIP Conference Proceedings, vol. 927, no. 1, pp. 41-47, Aug., 2007.
- [4] H. Jiang *et al.*, “Mechanical properties of high RRR niobium with different texture”, IEEE trans. applied superconductivity, vol. 17, no. 2, pp. 1291-1294, June 2007; doi: 10.1109/TASC.2007.898463.
- [5] G. Wu *et al.*, “Tensile tests of niobium material for SRF cavities”, in AIP Conference Proceedings, vol. 1218, no. 1, pp. 857-862, 2010.
- [6] J. F. Croteau *et al.*, “Characterization of the Formability of High-Purity Polycrystalline Niobium Sheets for Superconducting Radiofrequency Applications”, Trans. ASME J. Eng. Mater. Technol., vol. 144, no. 2, 021004, Apr. 2022; doi.org/10.1115/1.4052557
- [7] I. M. Abdykhanov *et al.*, “Mechanical Properties and Structure of High-Purity Niobium Sheets for the Superconducting RF Cavities”, IEEE trans. applied superconductivity, vol. 32, no. 4, pp. 1-4, June 2022, Art no. 3500204; doi: 10.1109/TASC.2022.3146819

- [8] M. Kim *et al.*, "MECHANICAL BEHAVIOR AND FORMING OF COMMERCIALLY-PURE NIOBIUM SHEET", *Int. J. Solids and Struct.*, 2022, 111770; doi: 10.1016/j.ijsolstr.2022.111770
- [9] ASTM B393-18, Standard specification for niobium and niobium alloy strip, sheet, and plate, 2018.
- [10] IEC 61788-23, Superconductivity- Part 23: Residual resistance ratio measurement - Residual resistance ratio of cavity-grade Nb superconductors, 2020.
- [11] E. O. Hall, "The deformation and ageing of mild steel: III discussion of results", in *Proc Phys Soc B*, vol. 64, no. 9, 747, 1951.
- [12] N. J. Petch, "The cleavage strength of polycrystals." *Journal of the Iron and Steel institute*, vol. 174, pp. 25-28, 1953.
- [13] A. M. Omar and A. R. Entwisle, "The effect of grain size on the deformation of niobium", *Mater. Science and Eng.*, vol. 5, pp. 263-270, 1970.
- [14] Z. C. Szkopiak, "The Hall-Petch parameters of niobium determined by the grain size and extrapolation methods", *Mater. Science and Eng.*, vol. 9, pp. 7-13, 1972.