

超伝導加速空洞用高純度ニオブ板の機械特性の統計的評価

STATISTICAL EVALUATION OF MECHANICAL PROPERTIES OF HIGH PURITY NIOBIUM SHEETS FOR SUPERCONDUCTING ACCELERATOR

梅澤裕明^{#, A, C)}, 山中将^{A, B)}, 西田尚志^{C)}

Hiroaki Umezawa^{#, A, C)}, Masashi Yamanaka^{A, B)}, Naoshi Nishida^{C)}

^{A)} Sokendai, the Graduate University for Advanced Studies

^{B)} KEK

^{C)} Tokyo Denkai Co., Ltd.

Abstract

Tokyo Denkai supplied 7800 high-purity niobium sheets to the European XFEL project. Subsequently, we also supplied niobium sheets to LCLS-II, LCLS-II HE and SHINE, which used the same L-band cavities, for a total of more than 20000 sheets. The purpose of this report is to provide useful information for cavity fabrication and design by examining high-pressure gas safety and anisotropy based on tensile test data and other mechanical properties. In this study, the tensile strength, 0.2% proof stress, and strain data were all normally distributed, and the minimum tensile strength and minimum 0.2% proof stress of 154 MPa and 48 MPa, respectively, were obtained from the mean of -3σ . The design tensile strength of niobium in JIS B8226 is dominated by the 0.2% proof stress, which is 32 MPa. The tensile test results in the rolling direction and the orthogonal direction are required to be within 20% of each other. Tensile strength and 0.2% proof stress met this requirement, but elongation did not. The process was changed due to changing customer requirements. Tests and estimates were performed to determine if the mechanical properties of the niobium changed as a result. The results show that the process change changed the population means for both tensile strength and 0.2% proof stress at the 5% level of significance. The 95% confidence interval estimates of the differences in the population means were 3.4 ± 1.4 MPa for tensile strength and -1.5 ± 0.62 MPa for 0.2% proof stress.

1. 緒言

だ円のセル形状を有する超伝導加速空洞の製造方法は、高純度のニオブ板をおわん状のハーフセルにプレス成形し、それらを電子ビーム溶接で結合するのが一般的である。東京電解は高純度のニオブ板の生産を行っており、European-XFELに採用された1.3 GHz TESLA空洞用のニオブ板[1]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[2]、LCLS-II HE[3]、SHINE[4]の計画が続き、2023年までに延べ20000枚を超える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。本研究の目的は、これらのデータを統計的に評価し、超伝導空洞の製造や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から高圧ガス保安法と異方性に関する検討を行う。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。これが機械特性に影響しないかを調べるため、検定および推定を行う。

2. ニオブ板の製造方法と仕様

ニオブ板は、ニオブインゴットを鍛造・圧延して製造される。最初に、RRR>300、直径245 mmのニオブインゴットを鍛造して厚さ45 mmのスラブを製造する。次に、スラブを厚さ2.8 mmになるように圧延し、切断、機械研磨、熱処理、化学研磨を行い265 x 265 x t2.8 mmのニオブ板に仕上げる。インゴット1本あたり、約75枚のニオブ板

が生産可能である。ニオブ板の化学成分とRRRの測定例をTable 1に記す。高純度ニオブ板の規格[5]と需要家が示す仕様の例[6]を合わせて示す。引張試験の試験片は圧延時に発生する端材より圧延方向からと、それに直行する方向から、それぞれ2個ずつ切り出される。試験片の形状はASTM E8 Subsize(ゲージ長さ:25 mm、幅:6 mm)[7]である。インゴット1本あたり、4個/組の試験片を用意する。20000枚の板材は、インゴット250本相当であり、試験片の個数は1000個となる。これらを板材と同じ条件で熱処理を行った後に引張試験を行う。

3. 統計的評価と考察

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[8]。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、最小値の定義は、本規格では示されていない。引用規格も示され

[#] umezawa@post.kek.jp

Table 1: Chemical Composition of Starting Nb Ingot

	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	<30	<5	<30	<40	<1000	<70	<50	<50	#1	<30	>260
Ref. [6]	<10	<2	<10	<10	<500	<70	<50	<30	<50	<30	>300

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[9]。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。

ニオブ板の引張試験結果を Table 2 に示す。Table 1 と同じく、規格 と仕様の例を合わせて示す。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 Fig. 1、Fig. 2、Fig. 3 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、それぞれ 0.996、0.997、0.998 であった。0.99 以上の場合、その度数分布は正規分布といえる[10]。したがって、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。最小値を求めたところ、それぞれ 154 MPa、48 MPa、46%が得られた。引張強さと伸びは規格を満たしているが、0.2%耐力はわずかに下回っている(Table 2、Fig. 1、Fig. 2、Fig. 3)。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 [8]。

- 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

Table 2: Tensile Test Results

	Tensile strength [MPa]		0.2% proof strength [MPa]		Elongation [%]	
	0°	90°	0°	90°	0°	90°
<i>n</i>	530	530	529	529	506	506
<i>Max</i>	186.1	188.3	72.3	72.5	80.0	78.8
<i>Min</i>	146.6	156.9	49.1	49.5	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
RSD [%]	3.3	3.1	7.0	6.9	9.4	8.7
B393	>95		>50		>30	
Type5						
Ref. [7]	>100		>50		>30	
			<100			

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[11]、a)と c)に着目すればよい。そこで、ニオブのデータにおいて、a)とc)のどちらが支配的であるか調べた。

Figure 4 は、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、設計応力強さは 0.2%耐力が支配的であることがわかる。上述のように最小 0.2%耐力は 48 MPa なので、c)、すなわち設計応力強さは 32 MPa となる。

3.2 異方性に関する検討

ハーフセル同志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、ニオブ板は良好なプレ

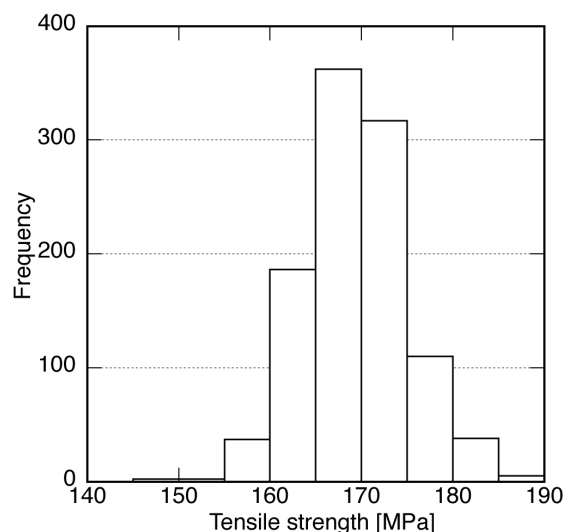


Figure 1: Histogram of tensile strength.

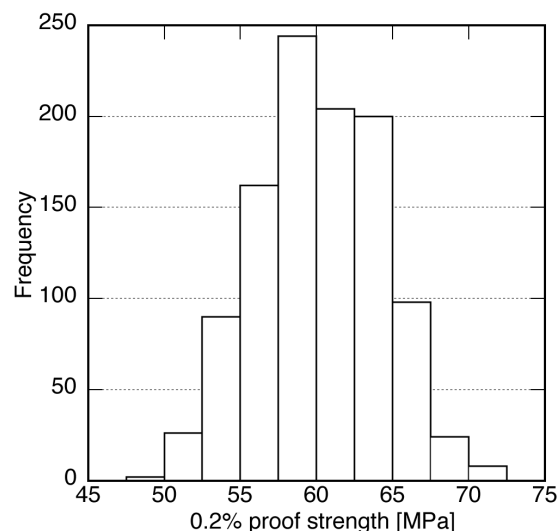


Figure 2: Histogram of 0.2% proof strength.

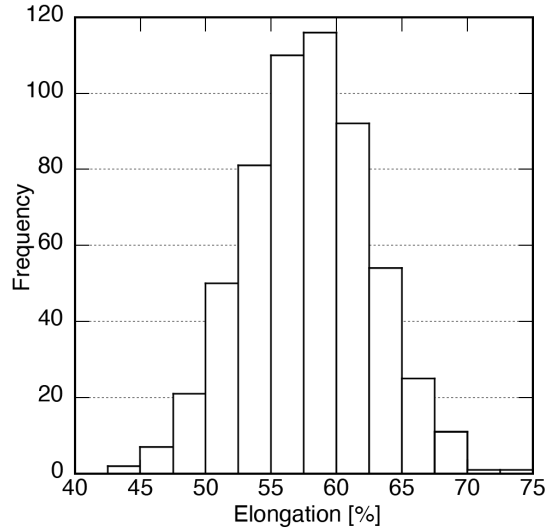


Figure 3: Histogram of elongation.

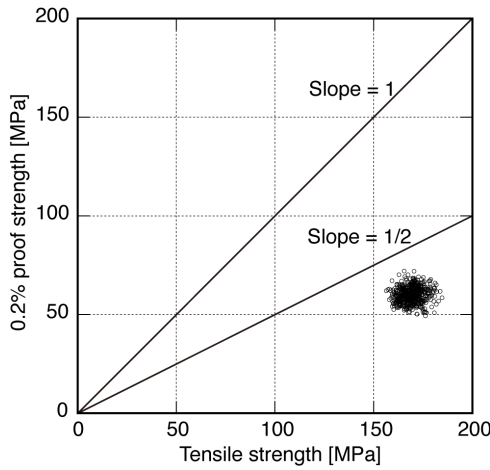


Figure 4: Relationship between tensile strength and 0.2% proof strength.

ス成形を行うために異方性が小さいことが要求される。そのため圧延方向と、その直交方向の引張強さ、0.2%耐力、伸びの比が 20%以下であることが要求されている [5, 6]。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した。

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する。引張方向と直交方向の比を以下のように定める。

$$\alpha = \frac{Rm_0 - Rm_{90}}{Rm_0} \times 100 (\%) \quad (1)$$

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

$$\gamma = \frac{A_0 - A_{90}}{A_0} \times 100 (\%) \quad (3)$$

α 、 β 、 γ の統計値を Table 3 に示す。 α 、 β はすべて $\pm 20\%$ の範囲に入っているが、 γ は大きく範囲から外れるデータがある。いずれも平均値は 0 に近く、 α と β の標準偏差は目標の $\pm 20\%$ に比べて十分に小さい。 γ の標準偏差は 13.6% と α 、 β と比べると大きい。

Table 3: Static Data of α , β and γ

	α	β	γ
n	530	529	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
$\bar{X} + 3s$	6.30	7.46	38.3
$\bar{X} - 3s$	-8.56	-12.9	-43.3

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インフュージョンが導入された [12-14]。このレシピの効果は結晶粒度の影響を受けるため、需要家から結晶粒度の仕様変更があった。そのため、熱処理条件を変更した。具体的には熱処理温度をこれまでよりも高めた。この工程変更が強度に影響を与えるかを調べるため、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。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 H_0 と対立仮説 H_1 をそれぞれ以下のように設定する。

$$H_0: \mu RmC = \mu RmD \quad (4)$$

$$H_1: \mu RmC \neq \mu RmD \quad (5)$$

実測値から計算したデータは以下の通りである。

$$RmC \text{ の平均値 } \overline{xRmC} = 171.5 \quad (6)$$

$$RmD \text{ の平均値 } \overline{xRmD} = 167.9 \quad (7)$$

$$RmC \text{ の平方和 } SRmC = \sum (RmA_i - \overline{RmC})^2 = 1618 \quad (8)$$

$$RmD \text{ の平方和 } SRmD = \sum (RmB_i - \overline{RmD})^2 = 1436 \quad (9)$$

合算した分散 S^2 は

$$S^2 = \frac{SRmC + SRmD}{nRmC + nRmD - 2} = \frac{1618 + 1436}{77 + 77 - 2} = 20.09 \quad (10)$$

検定統計量は

$$t_0 = \frac{\overline{xRmC} - \overline{xRmD}}{\sqrt{V \left(\frac{1}{nRmC} + \frac{1}{nRmD} \right)}} = 4.97 \quad (11)$$

となり、自由度

$$\begin{aligned}\phi &= (nRmC - 1) + (nRmD - 1) \\ &= nRmC + nRmD - 2\end{aligned}\quad (12)$$

の t 分布に従う。今回、有意水準を 5% と設定した。

$$\alpha_s = 0.05 \quad (13)$$

両側検定なので、棄却域を上側とした側に 2.5% ずつ設定する。

$$R: |t_0| \geq t(\phi, \alpha_s) = (77 + 77 - 2, 0.05) = 1.980 \quad (14)$$

ここで 1.980 は自由度 ϕ と両側確率 P から t を求める日科技連数値表[15]の $\phi 120$ から引用した。検定結果を判定すると

$$|t_0| = |4.97| \geq t(\phi, \alpha_s) = 1.980 \quad (15)$$

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。

$$\begin{aligned}\hat{\mu}_{RmC} - \hat{\mu}_{RmD} &= \bar{x}_{RmC} - \bar{x}_{RmD} = 171.5 - 167.9 \\ &= 3.6[\text{MPa}]\end{aligned}\quad (16)$$

母平均の差の信頼率 95% の区間推定は

$$\begin{aligned}(\bar{x}_{RmC} - \bar{x}_{RmD}) \pm t(\phi, \alpha) \sqrt{V\left(\frac{1}{n_{RmC}} + \frac{1}{n_{RmD}}\right)} \\ = 3.4 \pm 1.980 \sqrt{20.09 \times \frac{2}{77}} \\ = 3.4 \pm 1.4 = 2.2 \sim 5.0 \quad [\text{MPa}]\end{aligned}\quad (17)$$

となった。

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 H_0 と対立仮説 H_1 をそれぞれ以下のように設定する。

$$H_0: \mu Rp0.2C = \mu Rp0.2D \quad (18)$$

$$H_1: \mu Rp0.2C \neq \mu Rp0.2D \quad (19)$$

実測値から計算したデータは以下の通り

$$Rp0.2C \text{ の平均値 } \overline{xRp0.2C} = 56.5 \quad (20)$$

$$Rp0.2D \text{ の平均値 } \overline{xRp0.2D} = 58.0 \quad (21)$$

$Rp0.2C$ の平方和

$$\begin{aligned}SRp0.2C &= \sum (Rp0.2C_i - \overline{Rp0.2C})^2 \\ &= 391.2\end{aligned}\quad (22)$$

$Rp0.2D$ の平方和

$$\begin{aligned}SRp0.2D &= \sum (Rp0.2D_i - \overline{Rp0.2D})^2 \\ &= 193.1\end{aligned}\quad (23)$$

合算した分散 S^2 は

$$\begin{aligned}S^2 &= \frac{SRp0.2C + SRp0.2D}{nRp0.2C + nRp0.2D - 2} \\ &= \frac{391.2 + 193.1}{77 + 77 - 2} = 3.75\end{aligned}\quad (24)$$

検定統計量は

$$t_0 = \frac{\overline{xRp0.2C} - \overline{xRp0.2D}}{\sqrt{V\left(\frac{1}{nRp0.2C} + \frac{1}{nRp0.2D}\right)}} = -4.85 \quad (25)$$

となり自由度

$$\begin{aligned}\phi &= (nRp0.2C - 1) + (nRp0.2D - 1) \\ &= nRp0.2C + nRp0.2D - 2\end{aligned}\quad (26)$$

の t 分布に従う。有意水準を 5% と設定した。

$$\alpha_s = 0.05 \quad (27)$$

両側検定なので、棄却域を上側とした側に 2.5% ずつ設定する。

$$R: |t_0| \geq t(\phi, \alpha_s) = (77 + 77 - 2, 0.05) = 1.980 \quad (28)$$

ここで 1.980 は自由度 ϕ と両側確率 P から t を求める日科技連数値表[15]の $\phi 120$ から引用した。検定結果を判定すると

$$|t_0| = |-4.85| \geq t(\phi, \alpha_s) = 1.980 \quad (29)$$

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。

さらにこの母平均の差の点推定を行う。

$$\begin{aligned}\hat{\mu}_{Rp0.2C} - \hat{\mu}_{Rp0.2D} &= \bar{x}_{Rp0.2C} - \bar{x}_{Rp0.2D} = 56.5 - 58.0 \\ &= -1.5[\text{MPa}]\end{aligned}\quad (30)$$

母平均の差の信頼率 95% の区間推定は

$$\begin{aligned}
 & (\bar{x}_{Rp0.2C} - \bar{x}_{Rp0.2D}) \pm t(\varphi, \alpha) \sqrt{\left(V \left(\frac{1}{n_{Rp0.2C}} + \frac{1}{n_{Rp0.2D}} \right) \right)} \\
 & = -1.5 \pm 1.980 \sqrt{3.75 \times \frac{2}{77}} \\
 & = -1.5 \pm 0.62 = -0.78 \sim -2.02 \text{ [MPa]} \quad (31)
 \end{aligned}$$

となった。工程変更により、引張強さの母平均は 3.6 ± 1.5 MPa 小さくなり、0.2% 耐力の母平均は 1.5 ± 0.62 MPa 大きくなった。熱処理温度を上げると結晶粒径は大きくなり、強度と硬さは低下する[16]。本工程では熱処理後に板の平坦度を出すためにレベリングを行う。このレベリングにより 0.2% 耐力が高くなることがわかっている。工程変更により 0.2% 耐力の向上の効果が顕著になったと考えられる。

4. 結言

European XFEL 向け等のニオブ板 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 154 MPa、最小 0.2% 耐力は 48 MPa となった。JIS B8226 における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要求され、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% 以下であることが要求されている。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。

熱処理における工程変更を行った。これが強度に影響したか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 3.4 ± 1.4 MPa、0.2% 耐力で -1.5 ± 0.62 MPa となった。

参考文献

- [1] W. Singer *et al.*, “Production of superconducting 1.3-GHz cavities for the European X-ray Free Electron Laser”, *Phys. Rev. Accel. Beams*, vol. 19, no. 9, Sep. 2016. doi:10.1103/physrevaccelbeams.19.092001
- [2] J. N. Galayda, “The Linac Coherent Light Source-II Project”, in *Proc. IPAC'14*, Dresden, Germany, Jun. 2014, pp. 935-937. doi:10.18429/JACoW-IPAC2014-TUOCA01

- [3] T. O. Raubenheimer, “The LCLS-II-HE, A High Energy Upgrade of the LCLS-II”, in *Proc. FLS'18*, Shanghai, China, Mar. 2018, pp. 6-11. doi:10.18429/JACoW-FLS2018-MOP1WA02
- [4] 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, Aug. 2019, pp. 254-257. doi:10.18429/JACoW-FEL2019-TUP087
- [5] “Specification for Niobium and Niobium Alloy Strip, Sheet, and Plate”, doi:10.1520/b0393-09
- [6] W. Singer, A. Brinkmann, D. Proch, and X. Singer, “Quality requirements and control of high purity niobium for superconducting RF cavities”, *Physica C*, vol. 386, pp. 379-384, Apr. 2003. doi:10.1016/s0921-4534(02)02208-6
- [7] ASTM E8/E8M-22 Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials.
- [8] JIS B 8266 Alternative standard for construction of pressure vessels.
- [9] SHEWHART W.A. “Economic Control of Manufactured Product”, D. Van Norstrand, Co, New York, 1931, pp. 501.
- [10] 菅民郎, “Excel で学ぶ統計解析入門”, オーム社, 2020.
- [11] E. Kazuhiro, Y. Masashi, T. Akio, S. Michinaka, T. Kenichi, and N. Tatsushi, “Tensile Testing for Niobium Material in Liquid Helium”, *TEION KOGAKU (Journal of Cryogenics and Superconductivity Society of Japan)*, vol. 57, no. 2, pp. 116-118, 2022. doi:10.2221/jcsj.57.116.
- [12] 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.*, vol. 26, no. 10, p. 102001, Aug. 2013. doi:10.1088/0953-2048/26/10/102001.
- [13] F. Marhauser *et al.*, “Status of the LCLS-II Accelerating Cavity Production”, in *Proc. IPAC'17*, Copenhagen, Denmark, May 2017, pp. 1164-1166. doi:10.18429/JACoW-IPAC2017-MOPVA131.
- [14] 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, Jun.-Jul. 2019, pp. 570-575. doi:10.18429/JACoW-SRF2019-TUP057.
- [15] 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, 2009.
- [16] M. Yamanaka and K. Shimada, “Relation Between Tensile Strength and Annealing Temperature for High Purity Niobium”, *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, vol. 33, no. 4, pp. 1-5, Jun. 2023. doi:10.1109/tasc.2023.3264271