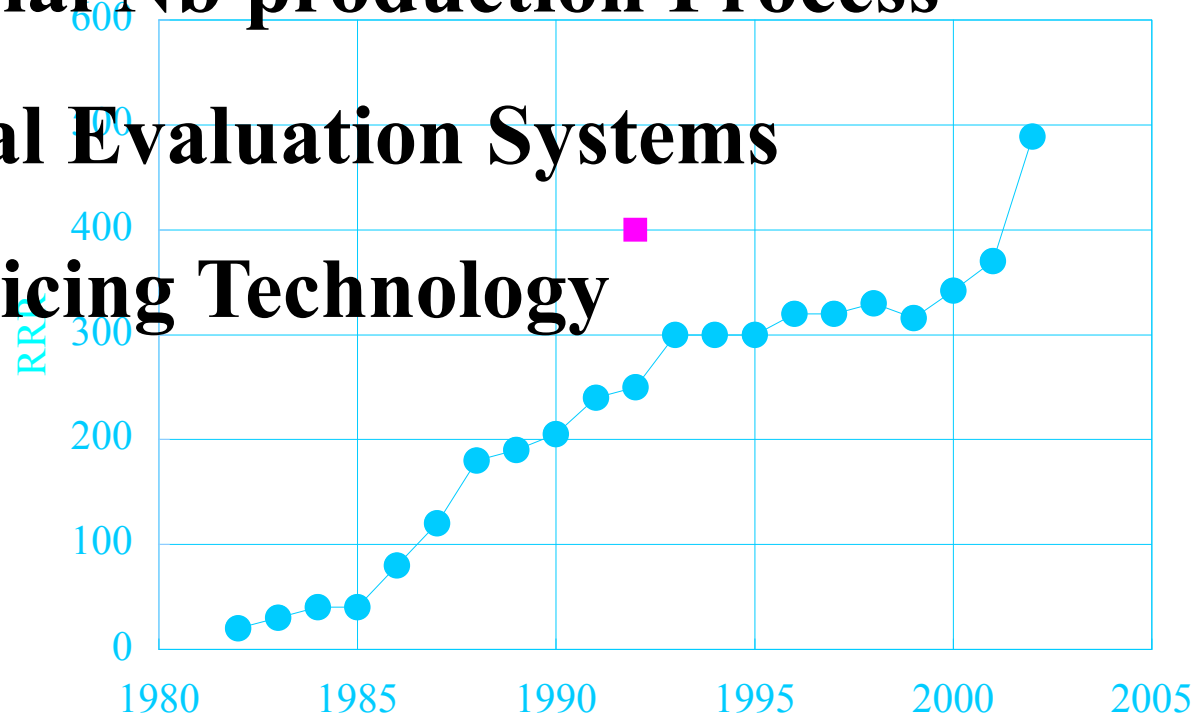


3. 高純度ニオブ材の製造法

■ Industrial Nb production Process

■ Material Evaluation Systems

■ Ingot slicing Technology



世界のニオブ埋蔵量と採掘鉱山



ニオブの原鉱石

Carbonatite

世界3大ニオブ鉱山

ブラジル：

Araxa' (アラシャ)

Catalao (カタラウン)

カナダ：

St. Honore (サン・オノレ)

図1 世界のニオブ埋蔵地 (■)
とニオブ製品を生産する主要な
鉱山 (★)

ニオブは、地球上に存在する全金属元素
の内多い方から33番目に位置する。

金属 Vol.72 (2002) No.3

Where and What is CBMM



Araxa in Brazil



CBMM Niobium mine

40hr travel from Tokyo!

Distribution of Nb mines



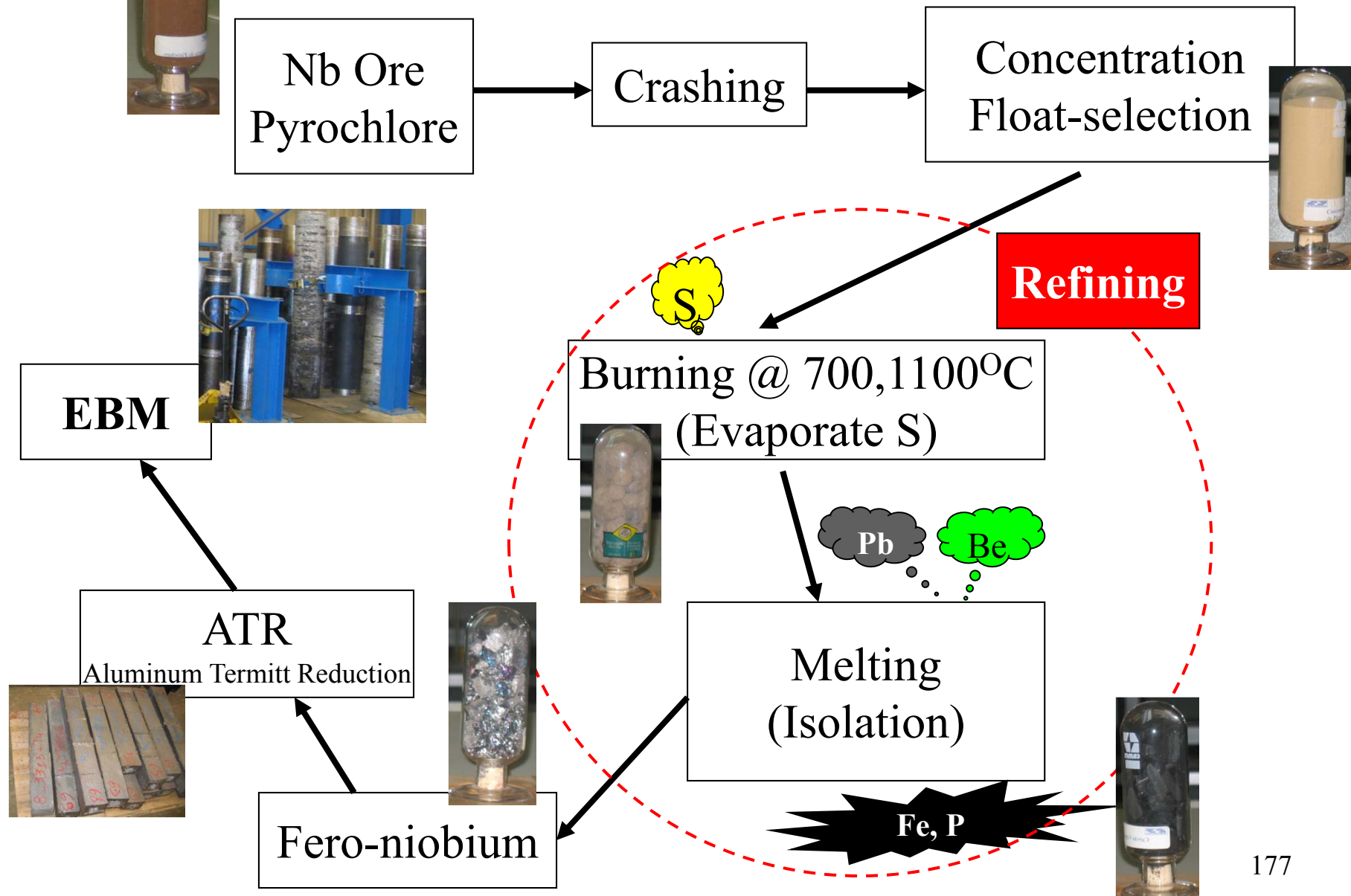
ニオブ鉱山



ブラジル CBMM社、アラシャ鉱山

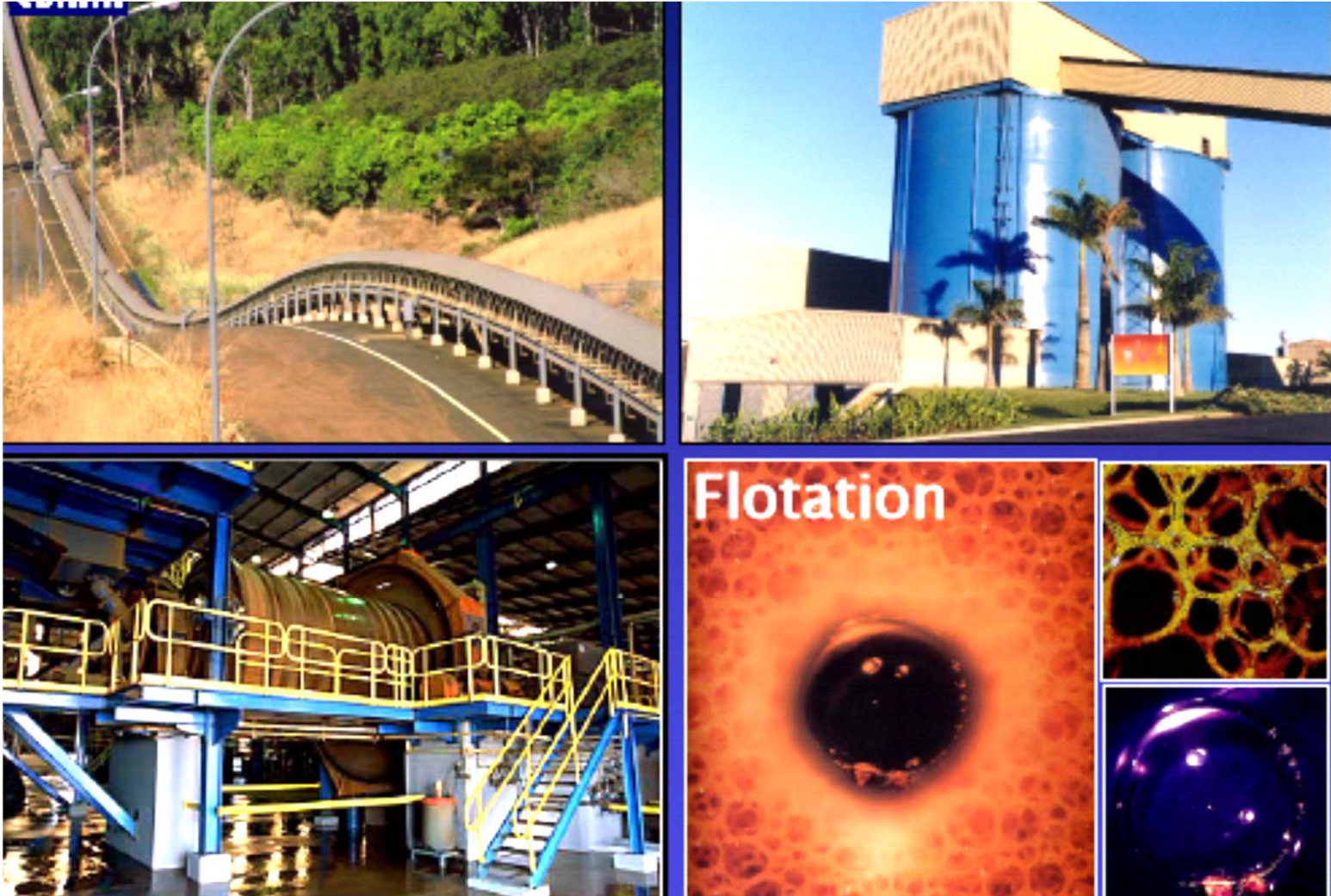
Process of Niobium Refining

CBMM



CBMM Nb Production Facilities

By A.Ono



CBMM



Nb Ore



After concentrated (55%)



Pellets



Fero-niobium



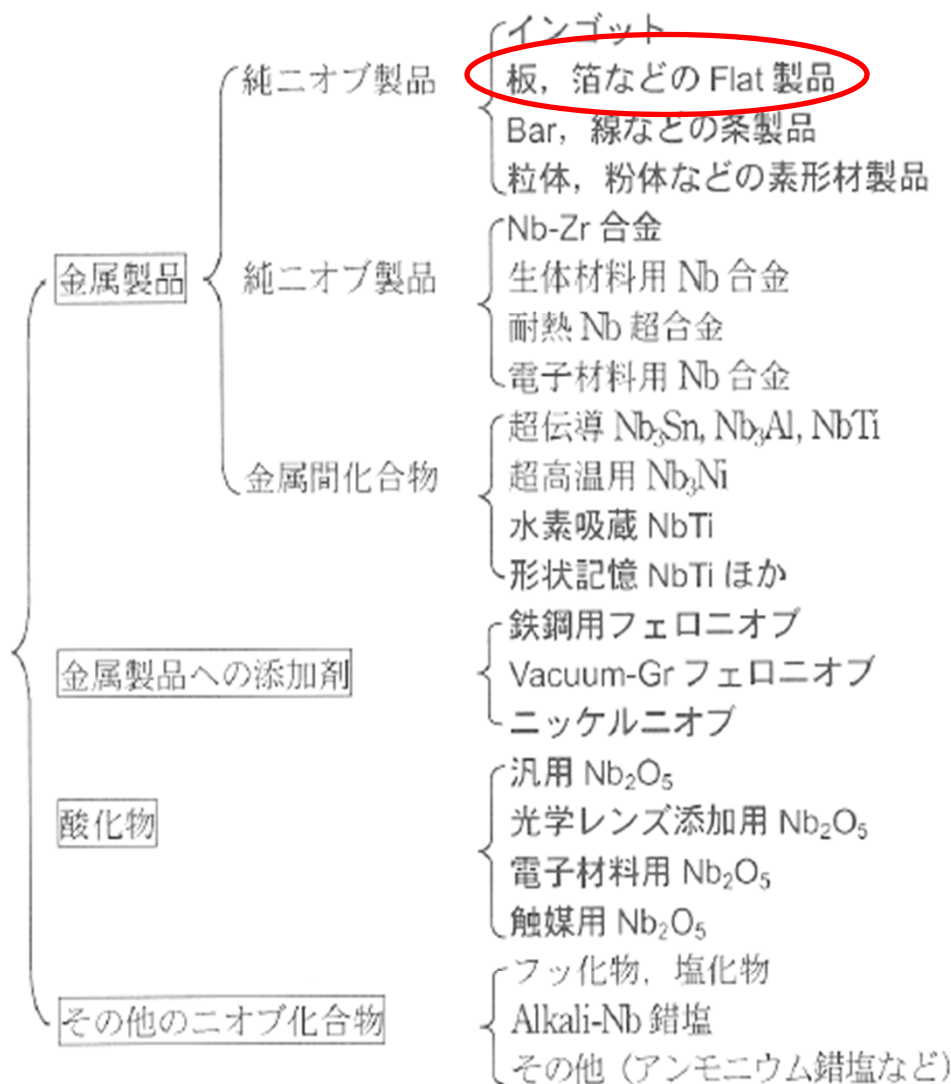
Large Grain Nb Ingot



ニオブ情報

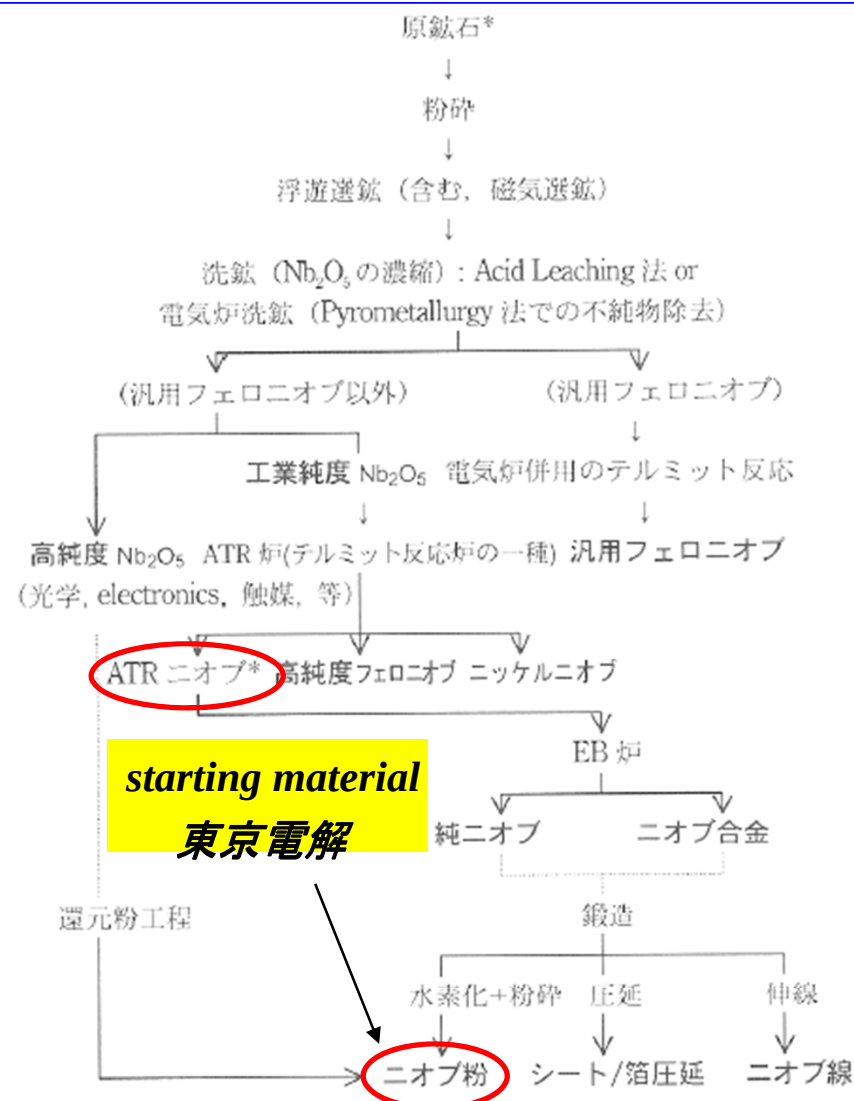
- 2000年 Nb_2O_5 換算で35000トン生産 → Nb金属換算で2450トン生産
- 需要の伸び 15~20%/year
- 確定埋蔵量 優に500年分
- 消費量の90%は、合金鉄用のフェロニオブ
- 鉭石にはPyrochoreとColumbiteの2種がある。
- Pyrochore(3大鉭山)は原鉭石中に平均2.5~3%の Nb_2O_5 を含む。
- Columbiteはタンタル鉭石Tantaliteに混在する。Taを特殊な化学分離精製法が必要。
- フェロニオブ中のNb金属1kgの値段は15USD、
CBMMの標準インゴット(250mm ϕ x1.5m, 3回EBW上がり、日本引き渡し)の値段は
1kg当り55USD。

ニオブの応用と製造工程



注：太字はCBMMなどの鉬山系のニオブ供給者あるいは専門メーカーから製品として販売されているものを示す。

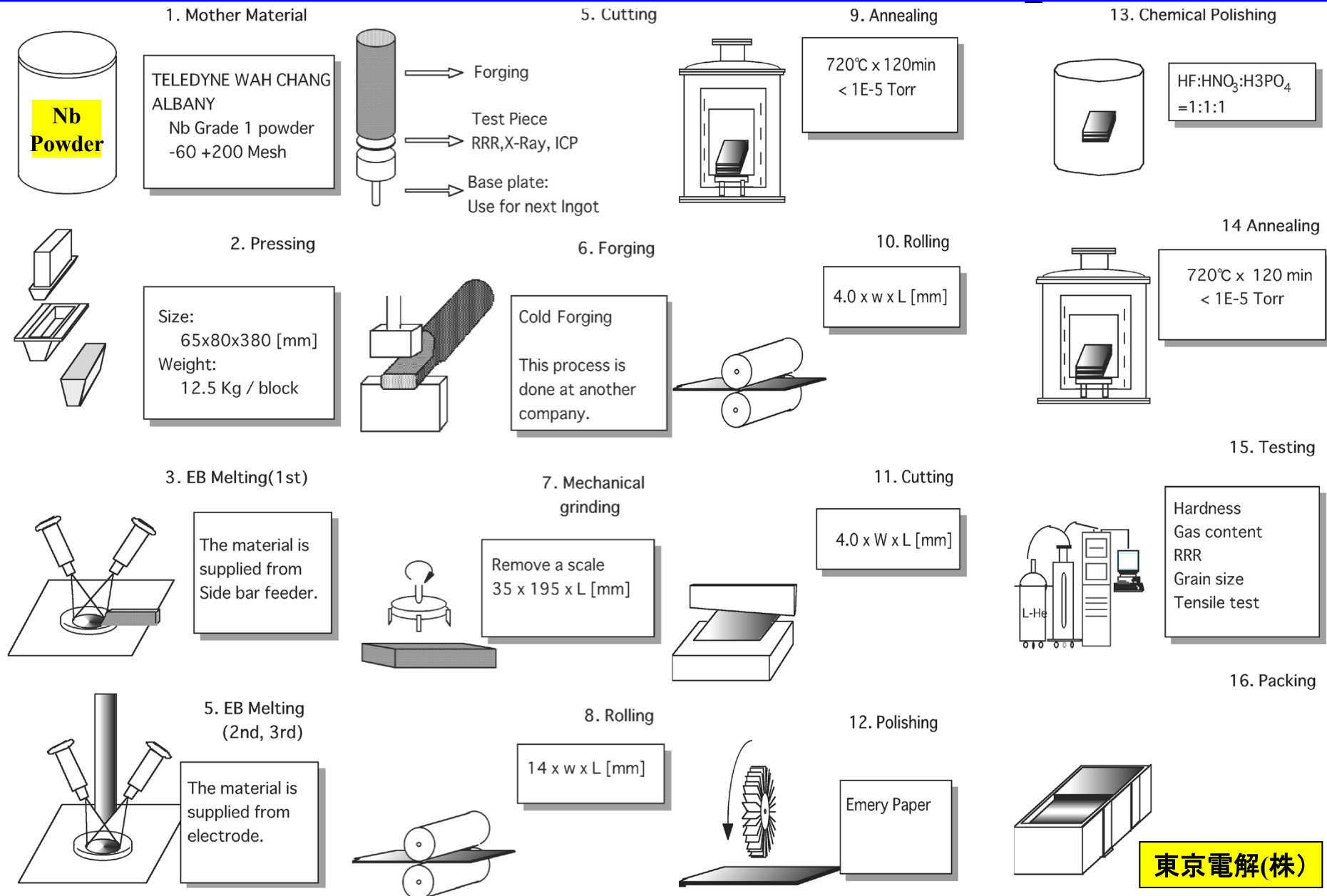
図4 各種ニオブ製品の材料分類



注：太字は製品として販売されているもの、*印は原材料および中間製品で一般には販売されていない

図5 各種ニオブ製品の代表的な製造工程

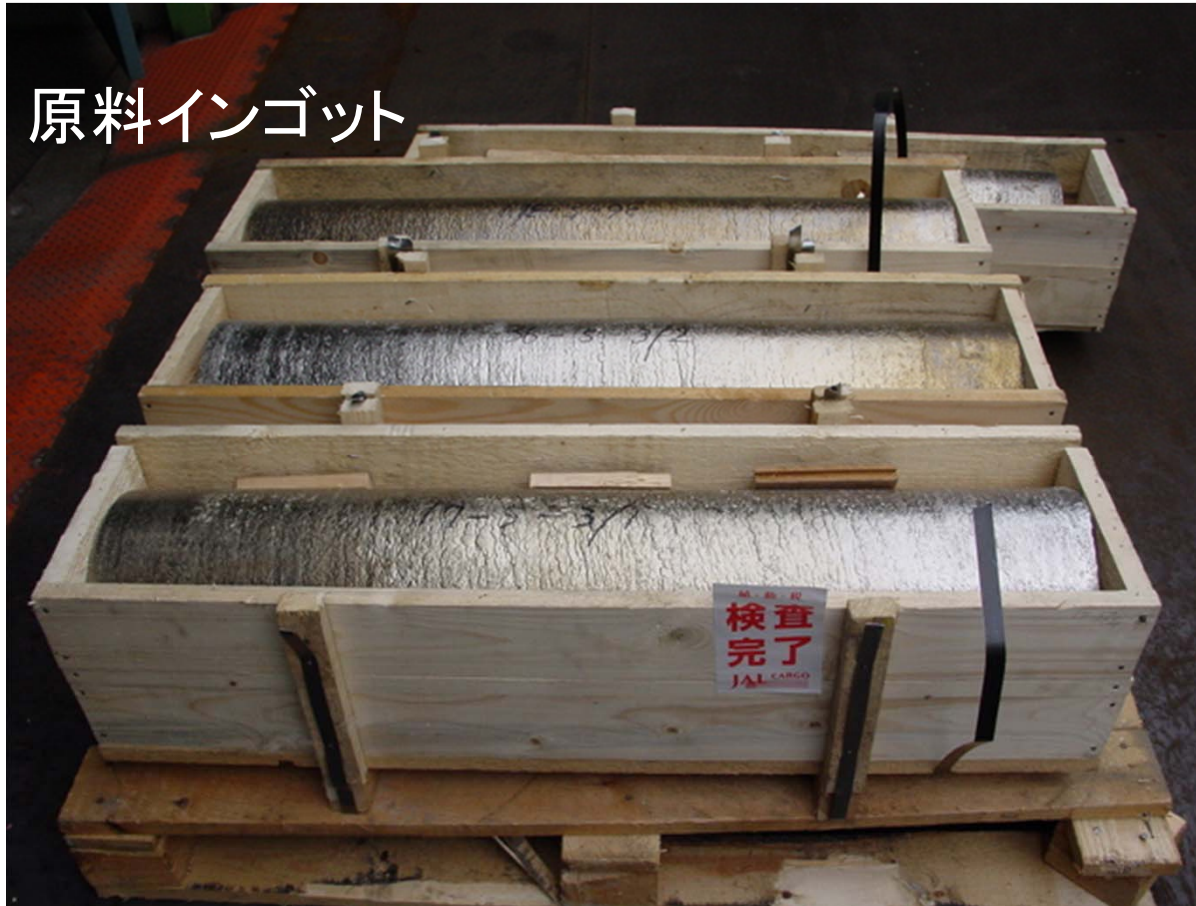
Process flow of the industrial Nb production



高純度ニオブ金属の原料

東京電解(株)

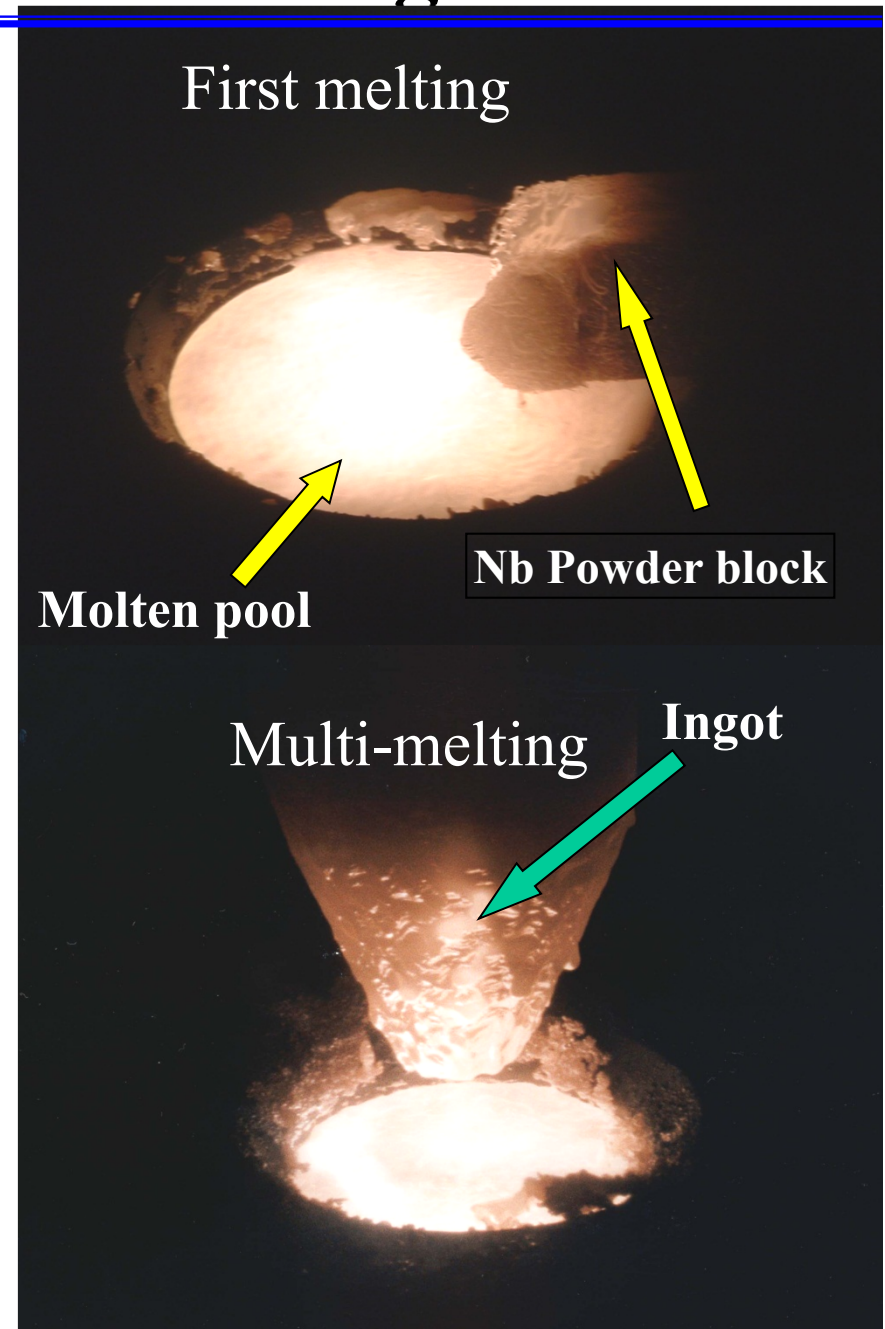
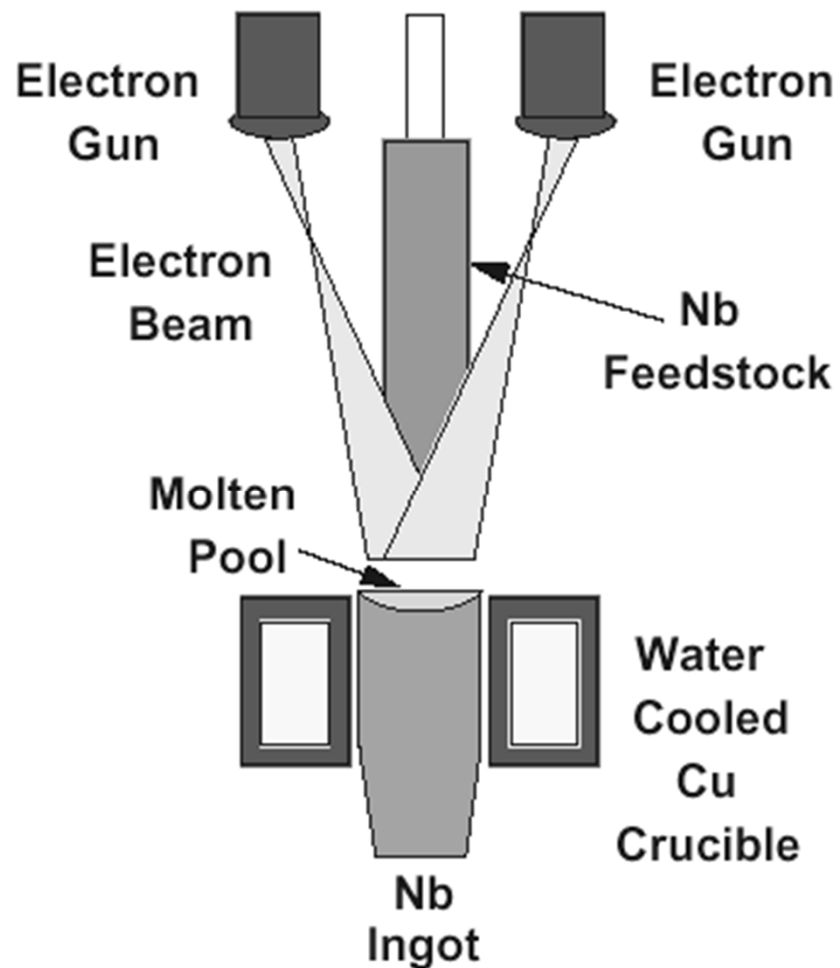
原料インゴット



原料パウダー



Electron Beam Melting



各種金属の蒸気圧

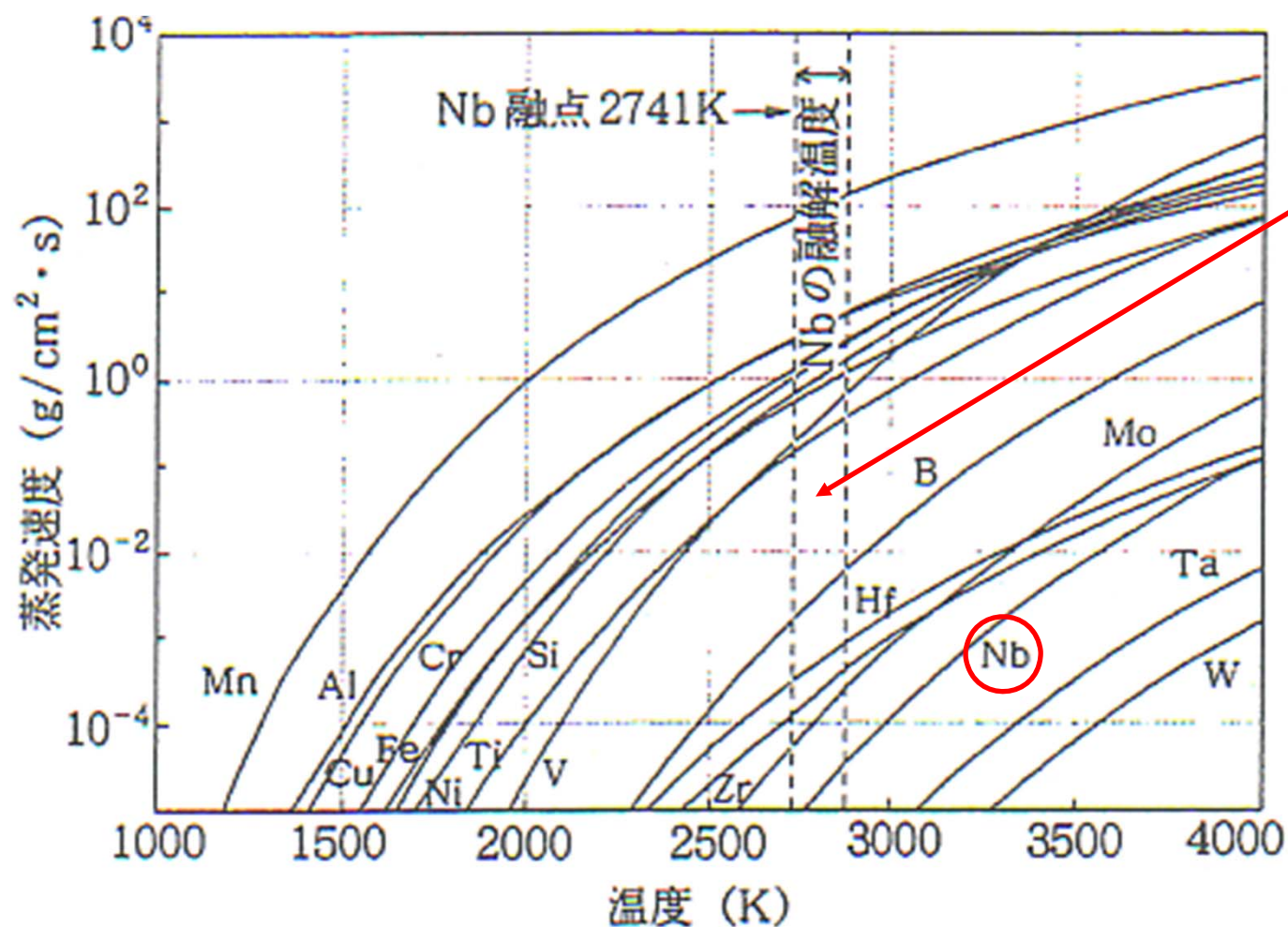


図10 ニオブのEB溶解製錬からみた混入金属元素の蒸気圧

EBM furnace and Nb Ingots

400kw EBM furnace



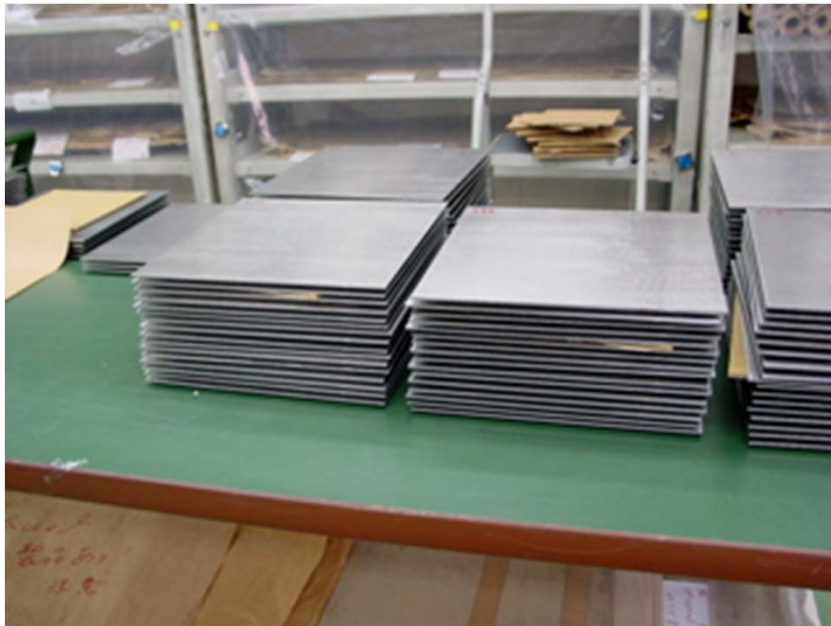
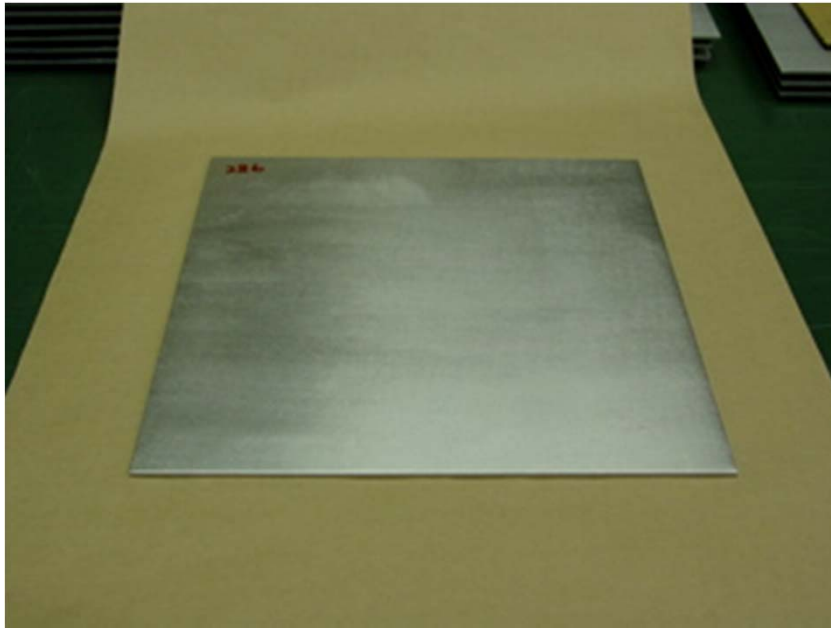
東京電解（株）

Nbインゴット



450 kg

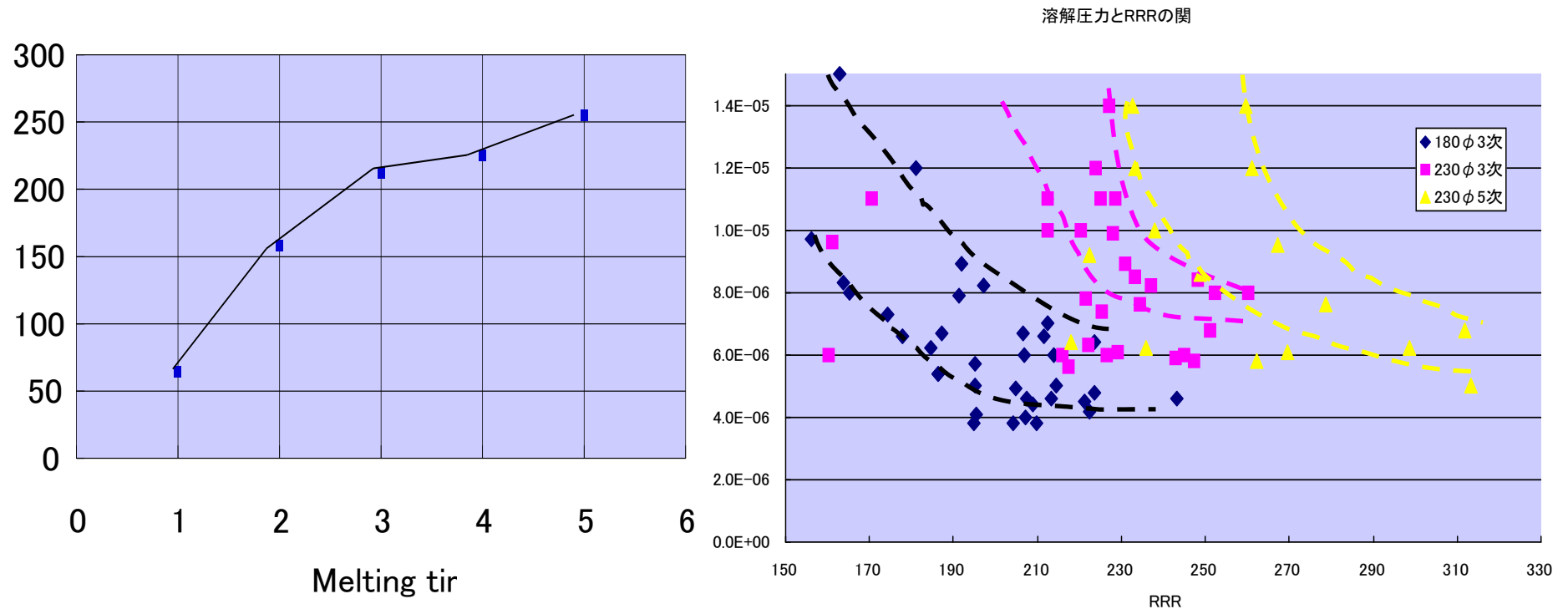
ニオブ板



Fermi Lab SMTF用
超伝導空洞用ニオブ材

東京電解(株)

High purity Nb



Effect of the multi-melting

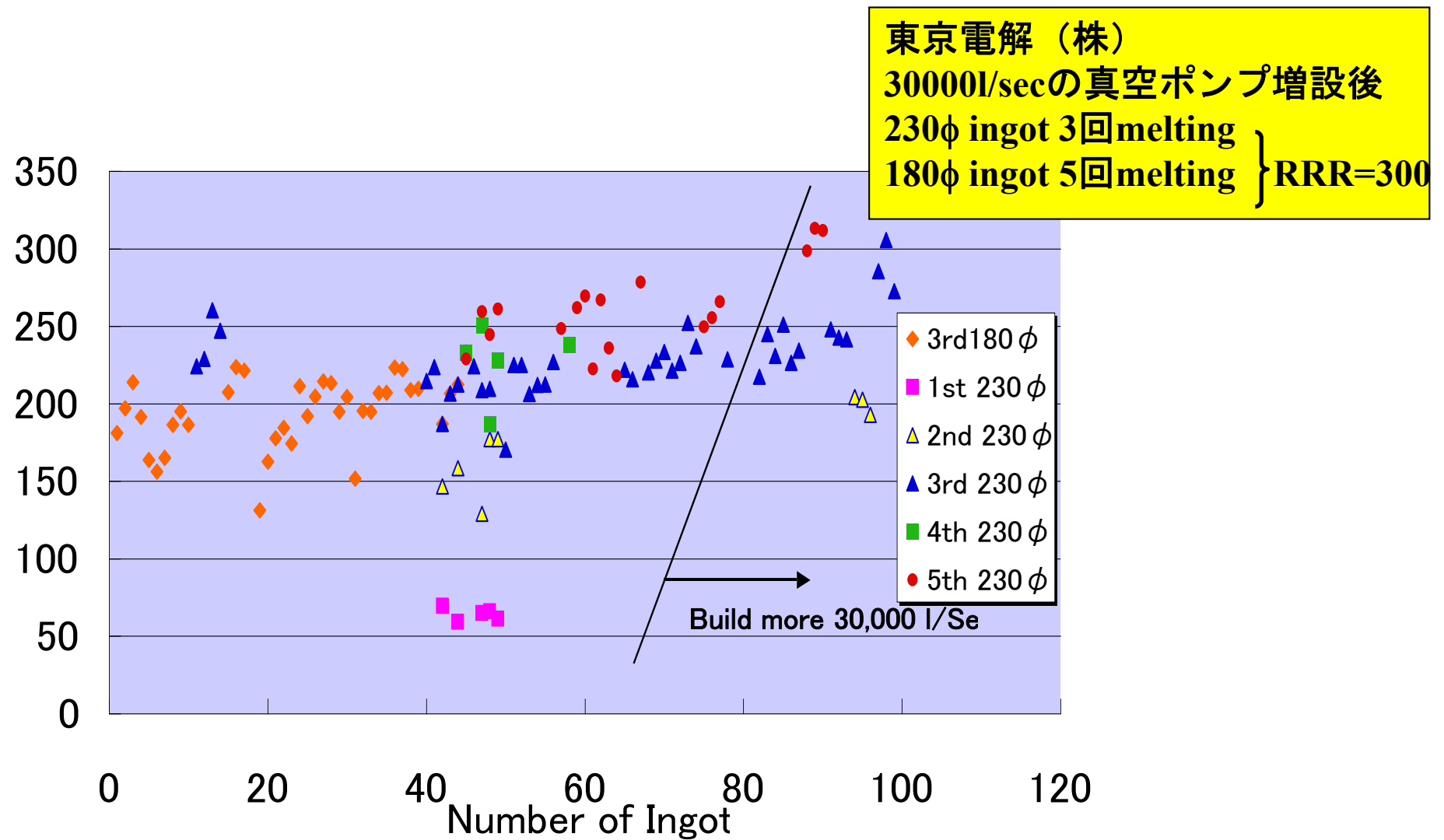
Effect of the vacuum

東京電解（株）

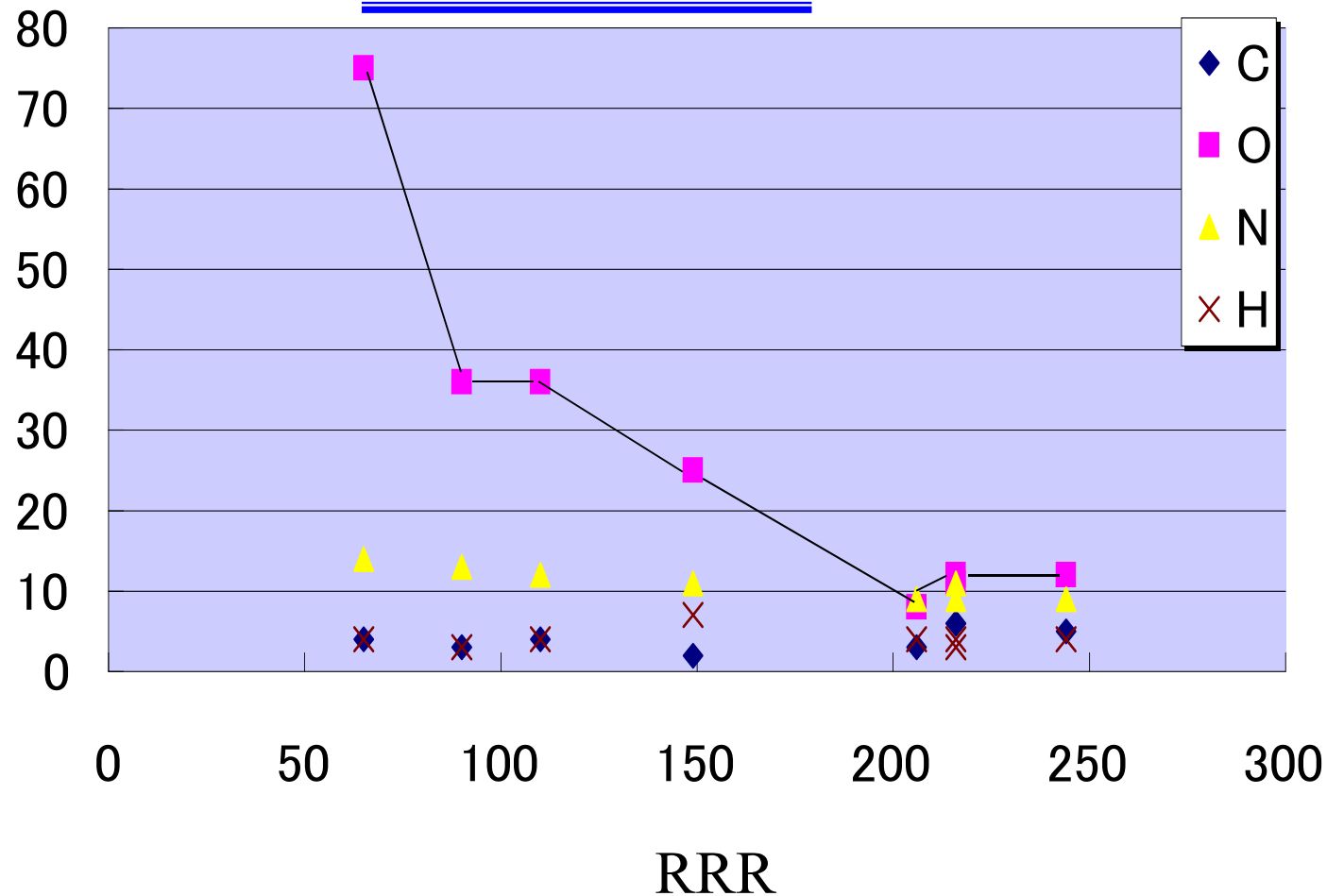
高純度化の三要素

1) 高真空度、2) 多重溶解、3) 大溶融面積：大口径インゴット

Effect of Ingot diameter



Impurity



$$\frac{1}{RRR} = \frac{C_H}{1500} + \frac{C_C}{4100} + \frac{C_N}{3900} + \frac{C_O}{5000} + \dots + \frac{C_{Ta}}{550000} + \dots$$

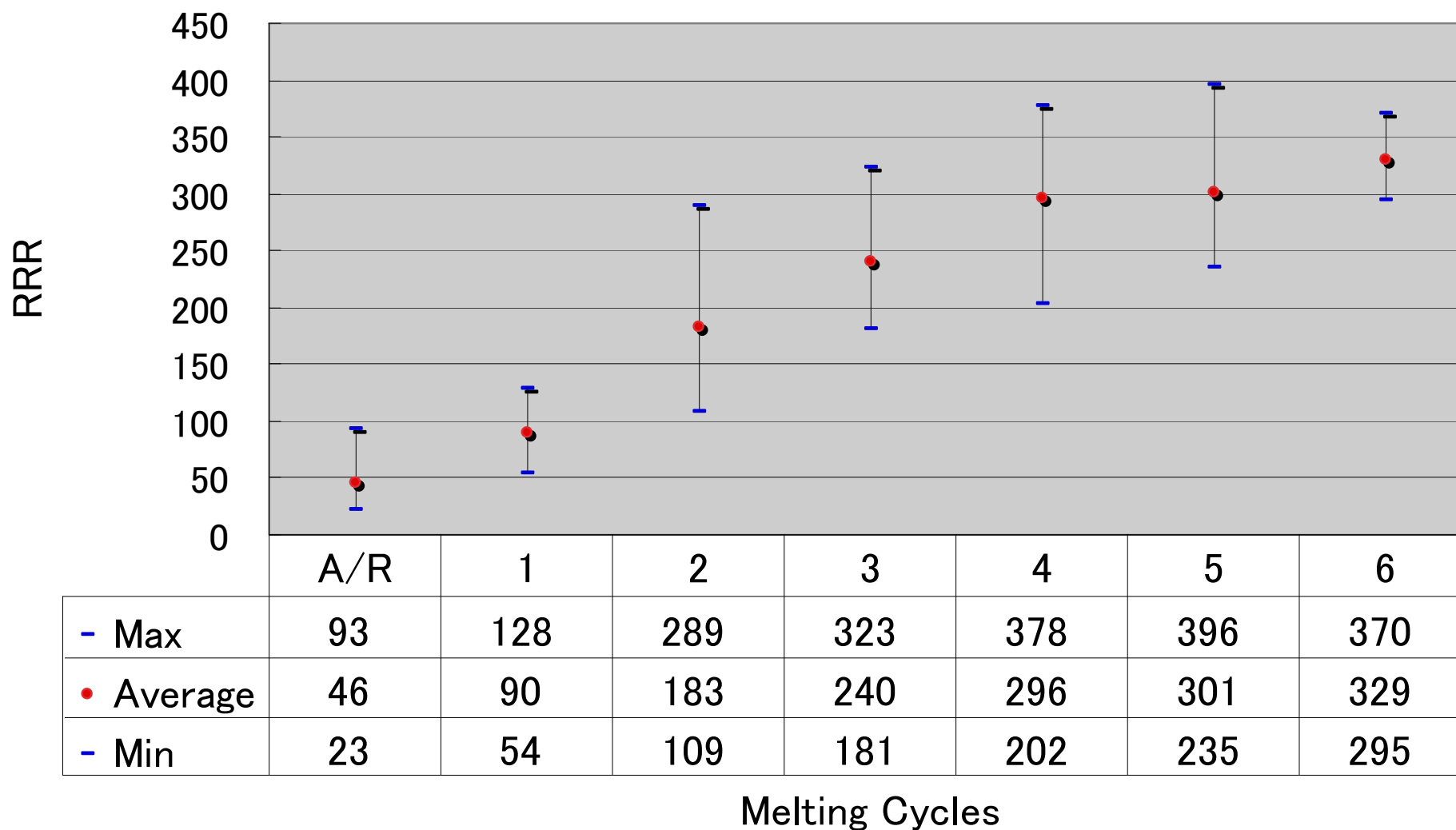
Example : $C_H = 1\text{ppm}, C_C = 5\text{ppm}, C_N = 5\text{ppm}, C_O = 7\text{ppm}, Ta = 400\text{ppm}$ (purity: 99.9582%)

$$\frac{1}{RRR} = \frac{1}{1500} + \frac{5}{4100} + \frac{5}{3900} + \frac{7}{5000} + \frac{400}{550000}, \quad RRR = 188.8$$

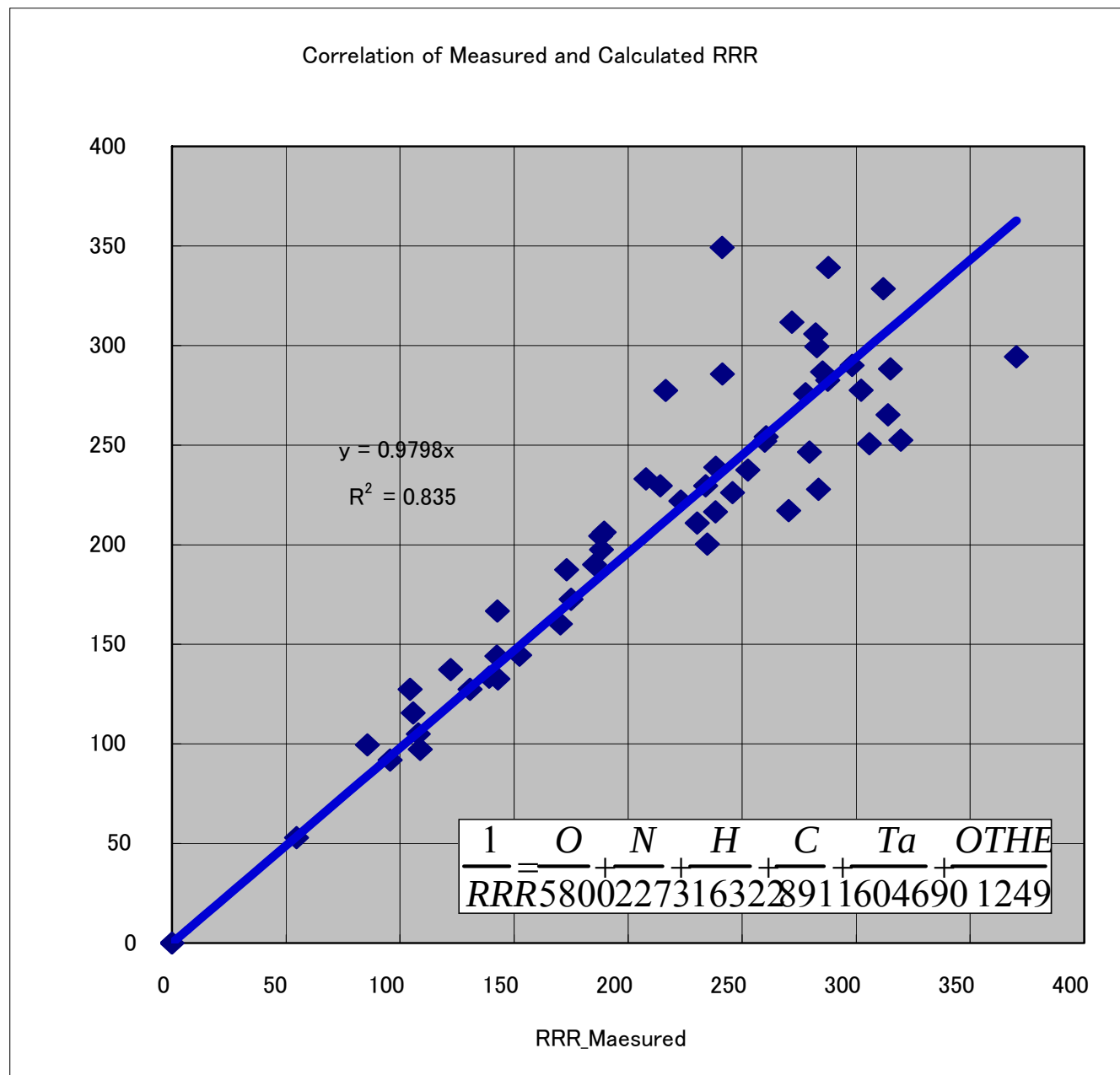
Theoretical limit : $Ta = 100\text{ppm}, RRR = 5500$

RRRと溶解回数

Change of RRR over melting times



RRR理論値と実測値の相関



Regression Analysis Result

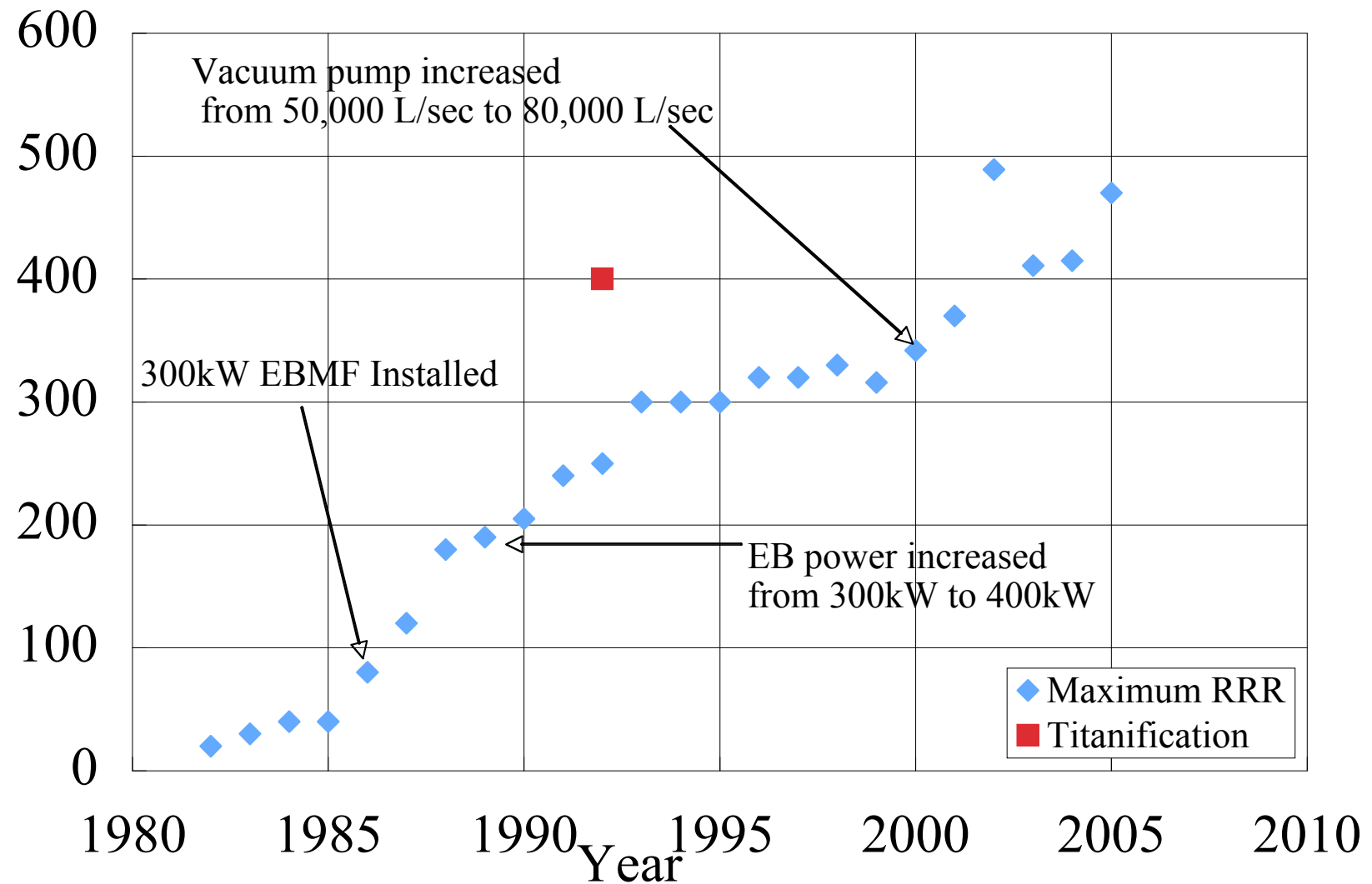
Umezawa's calculation.

$$\frac{1}{RRR} = \frac{O}{5800} + \frac{N}{2273} + \frac{H}{16322} + \frac{C}{8911} + \frac{Ta}{604690} + \frac{1}{1249}$$

K.K.Schulze: J. Metals, 33(1981), 33-41

$$\frac{1}{RRR} = \frac{O}{5000} + \frac{N}{3900} + \frac{H}{1550} + \frac{C}{4100} + \frac{Ta}{550000} + \dots$$

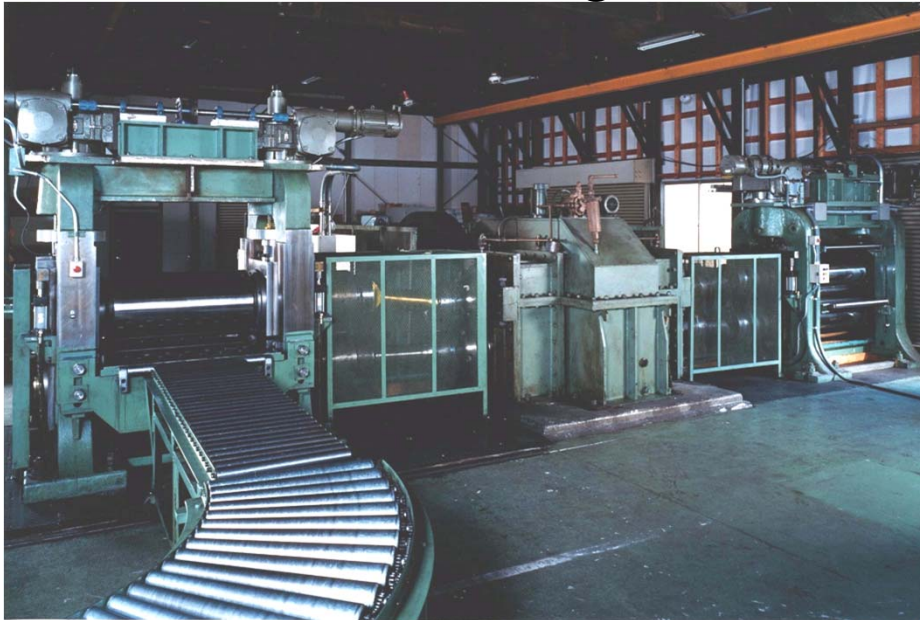
RRR向上の歴史



Rolling

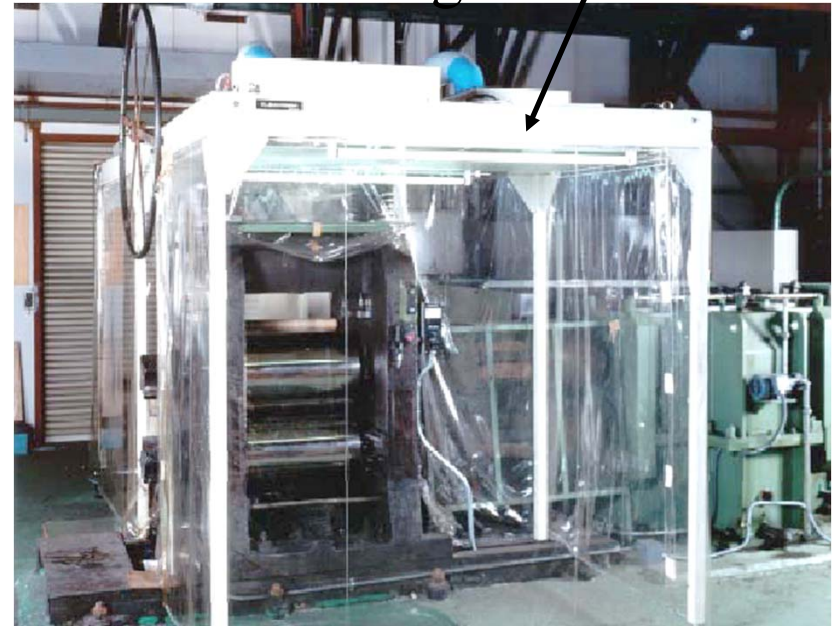
東京電解（株）

Intermediate rolling



クリーンルーム

Final rolling



ゴミを噛み込ませない努力

Vacuum annealing system



東京電解（株）
1400°C Max,
 $\sim 1 \times 10^{-6}$ Torr
Effective working zone
1000 ϕ x 1800L
Ta heater

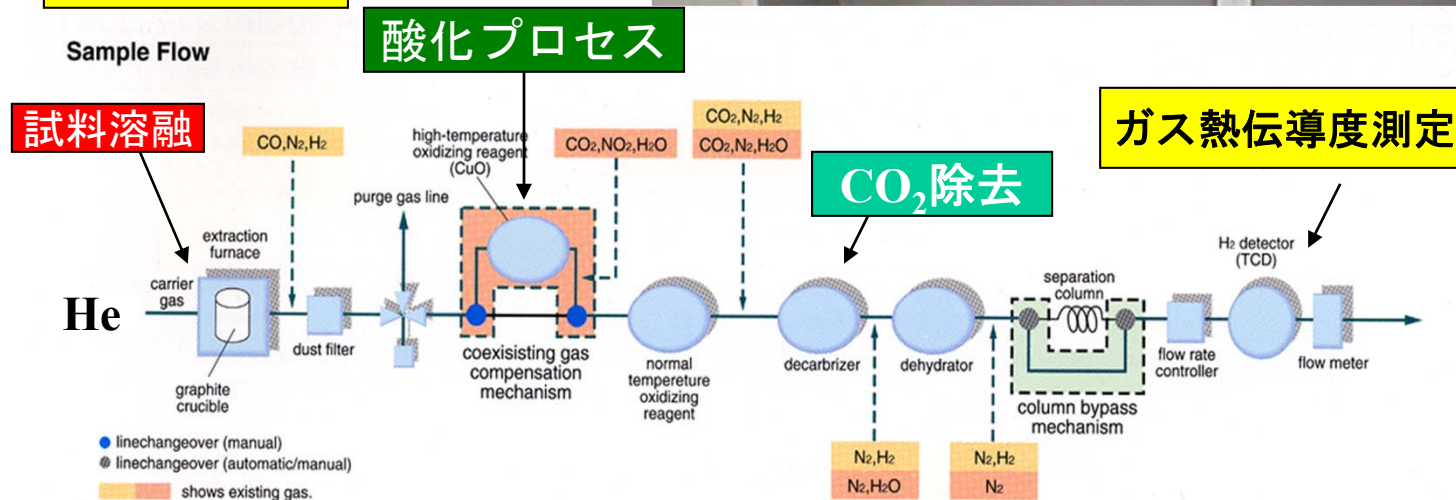


Material evaluations

東京電解（株）

酸素・窒素分析装置

N₂の場合

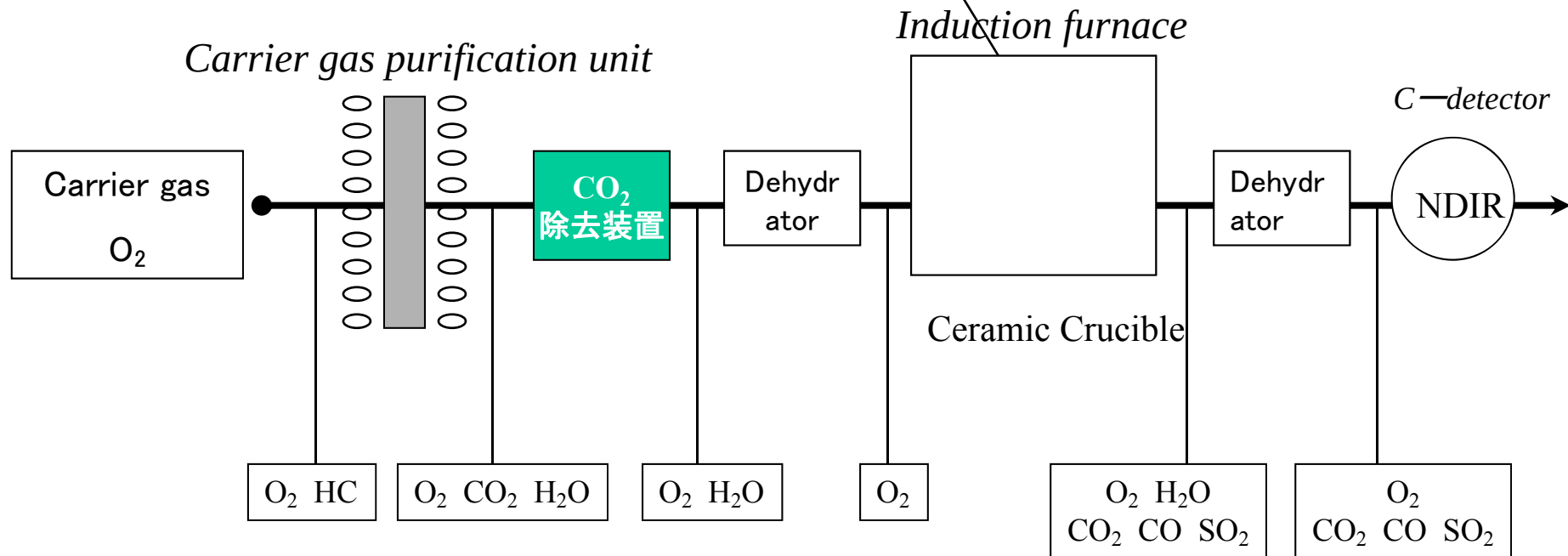


Gas analysis (Hydrogen, Oxygen, Nitrogen) : HORIBA

Carbon analysis

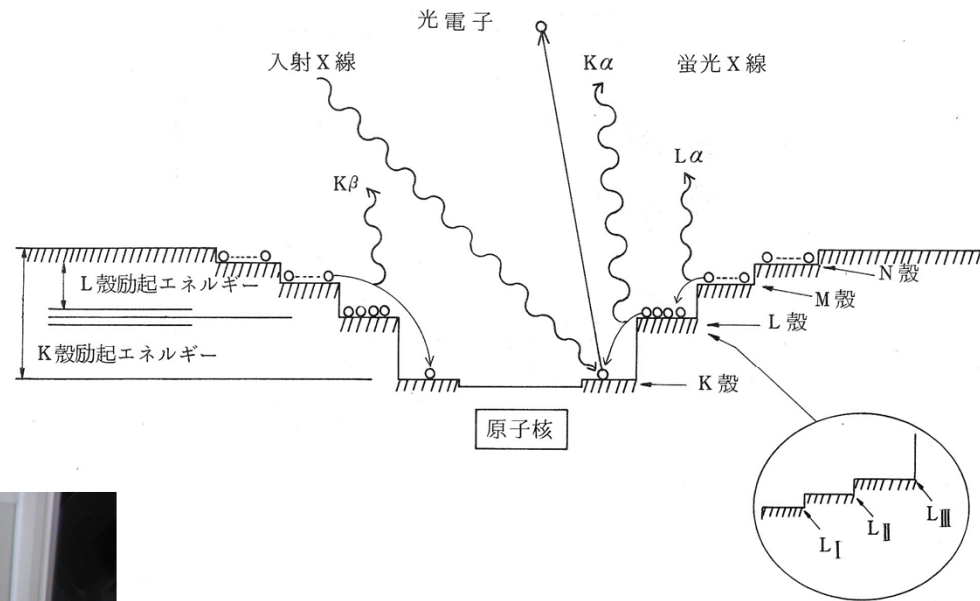
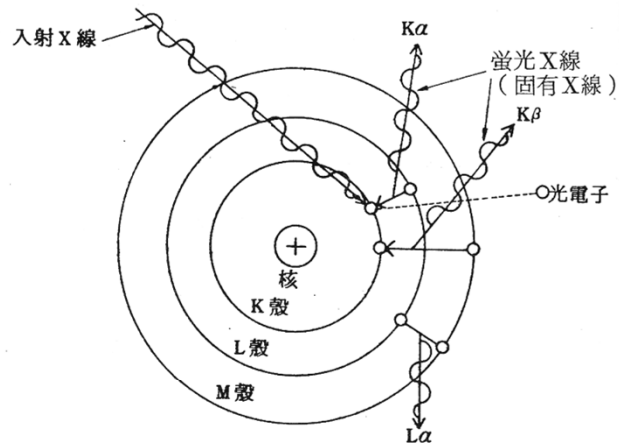
Cの場合

セラミックルツボ、高周波加熱



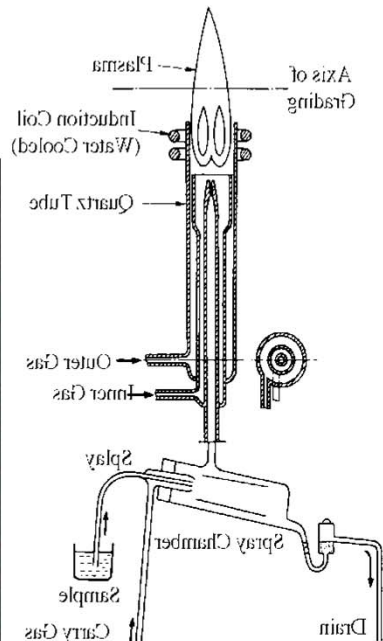
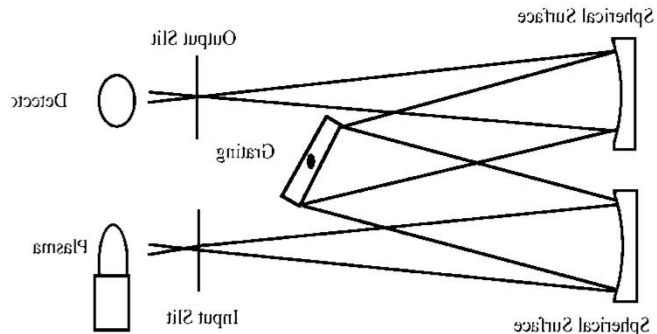
Other gas analysis systems

蛍光X線分析装置



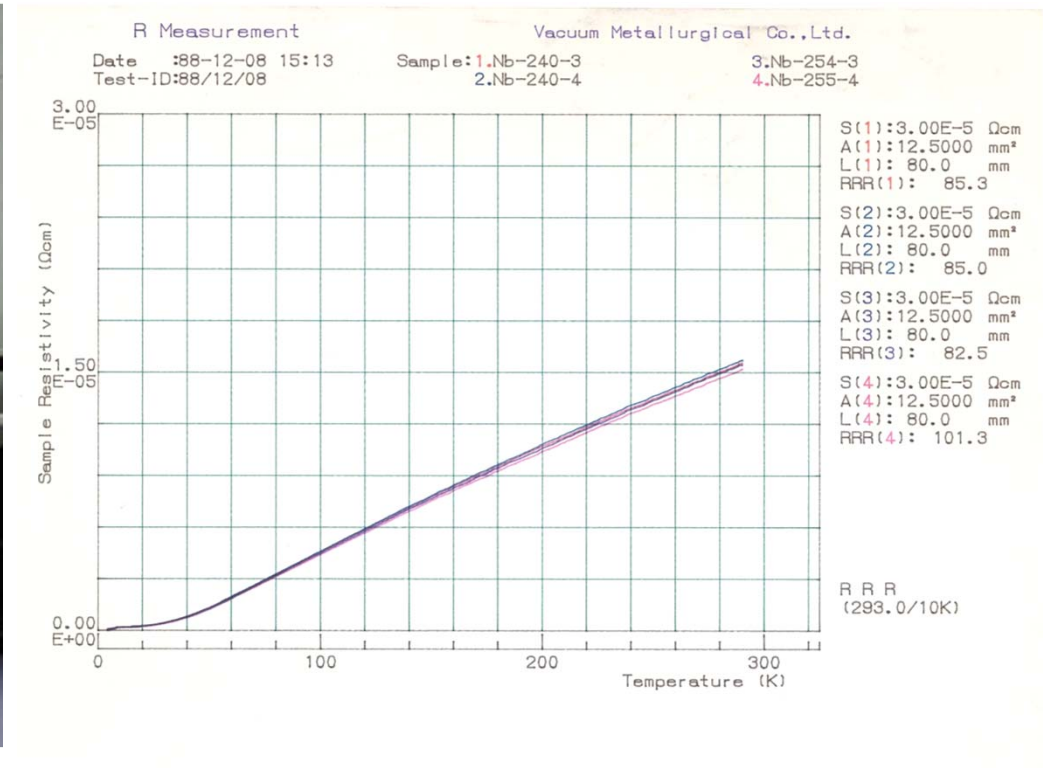
東京電解 (株)

ICP-OES Analysis



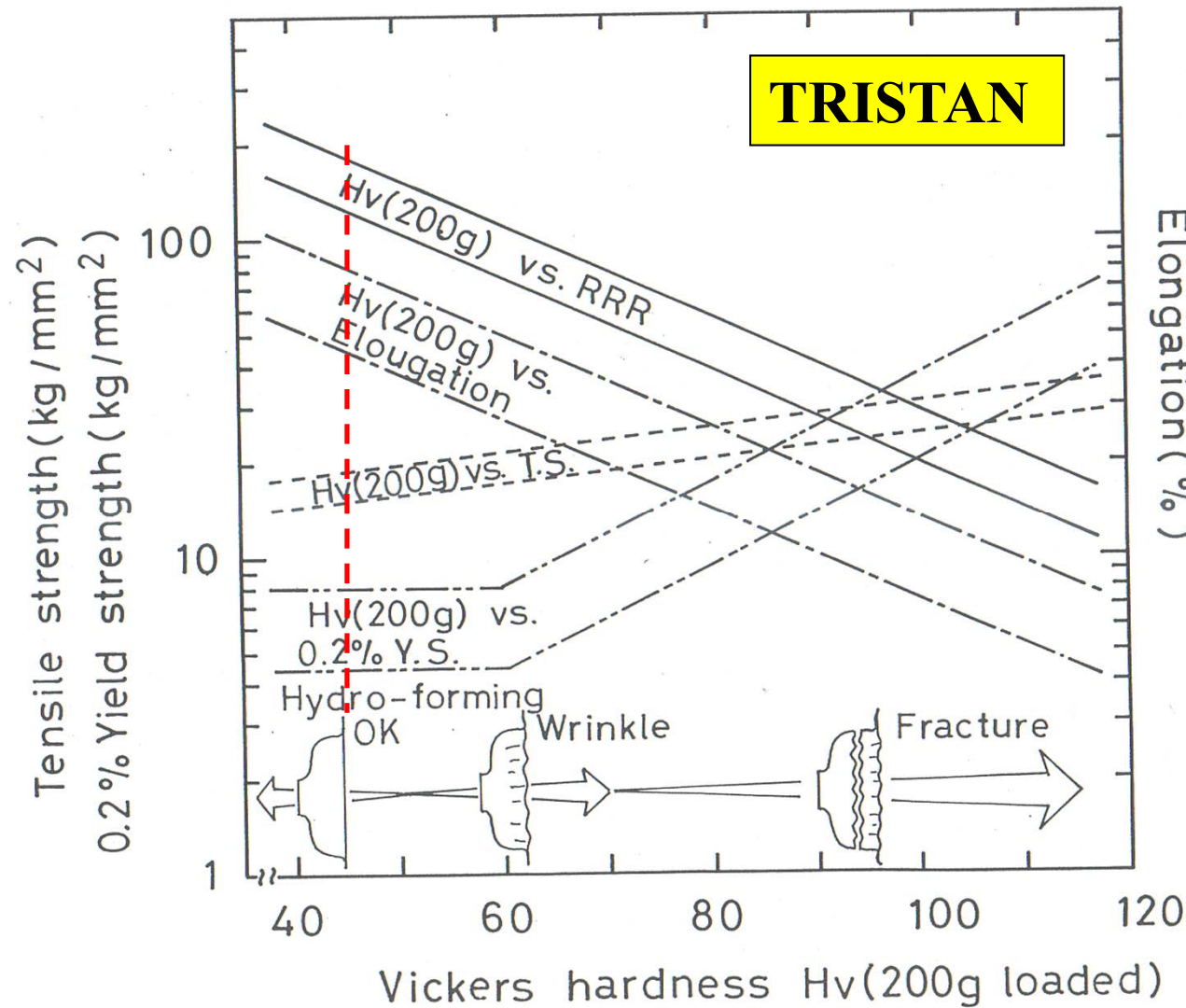
東京電解（株）

RRR measurement in Tokyo Denkai



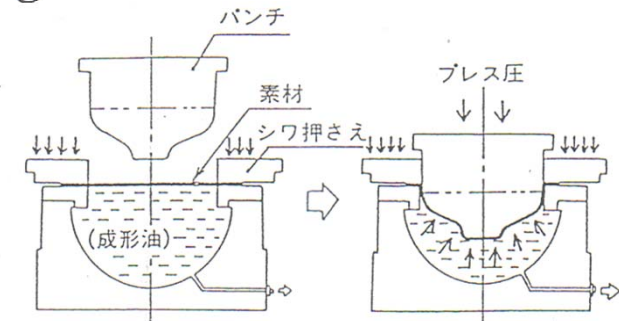
東京電解 (株)

Hardness and Mechanical properties



セルの液圧成型のためには $H_v < 45$ 。
この時
 $RRR > 120$
 $Elongation > 45\%$

TRISTAN液圧成型
三菱重工（株）

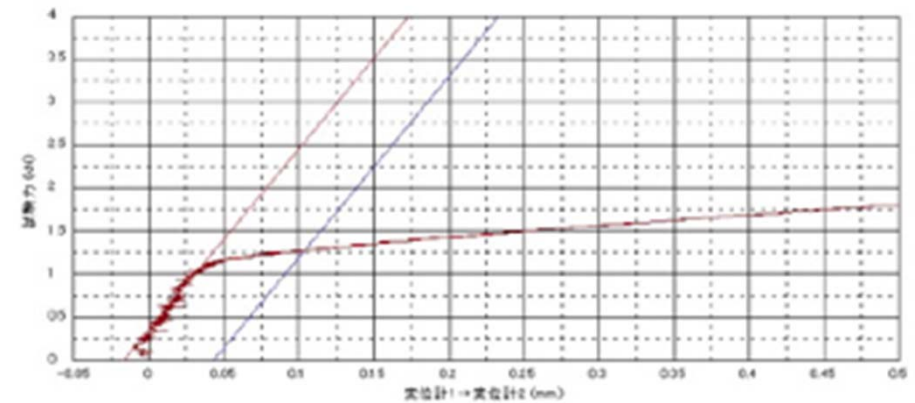


Tensile Test Machine



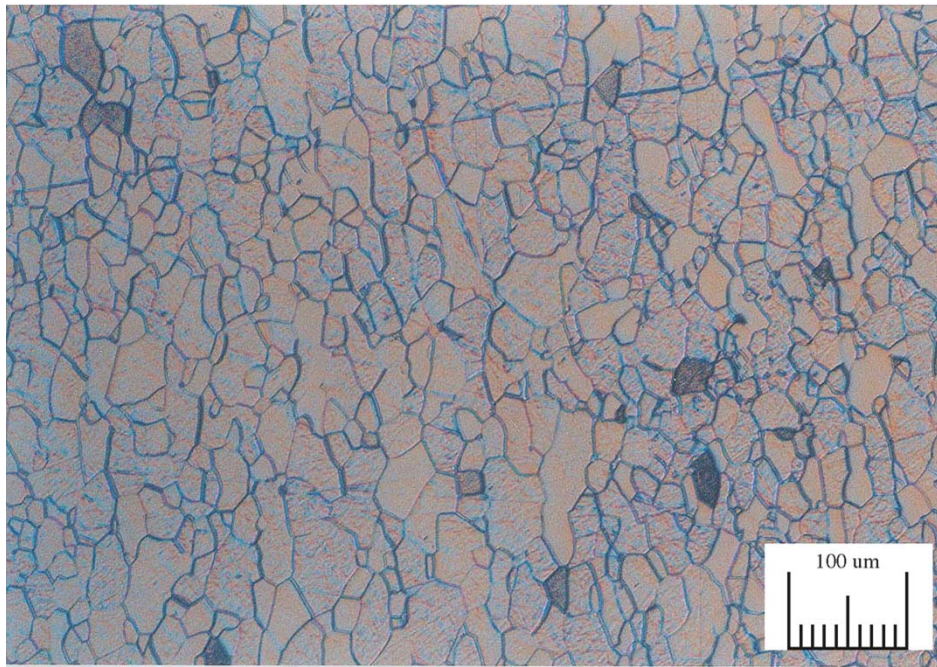
東京電解(株)

試験速度1:	0.5 mm/min	試験速度2:	2.5 mm/min
切替点1:	1 mm	切替点2:	N/A
試験条件			
単位	mm	mm	mm
1 - 1	3.010	6.900	25.204
名前	材料名	最大点	破断点
単位	N/mm ²	N/mm ²	N/mm ²
1 - 1	50.505	144.129	13.9704
名前	最大点	破断点	破断点
単位	N	N	N
1 - 1	3.0344		

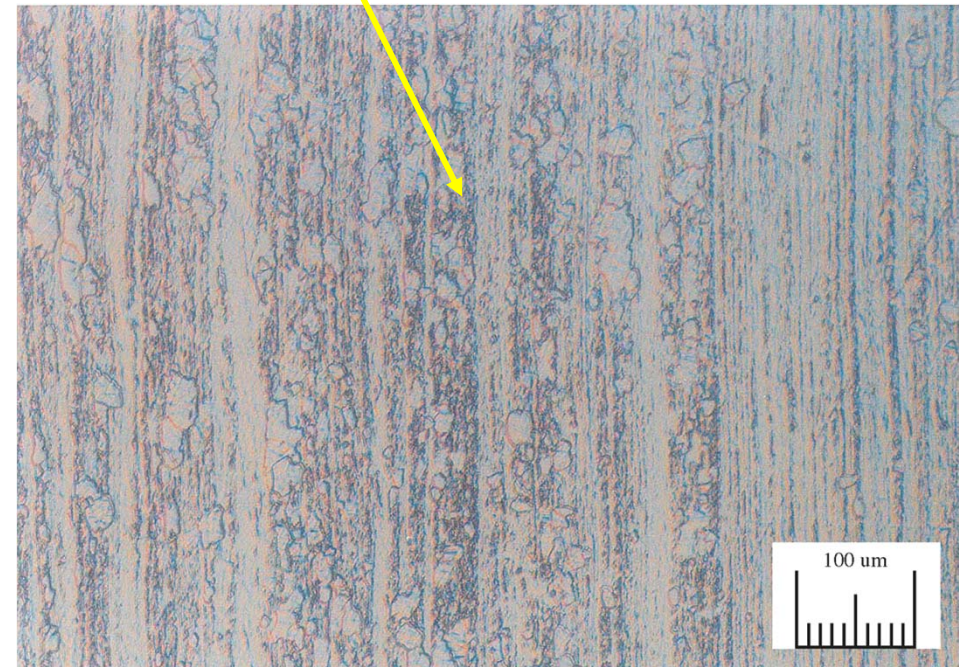


Nb金属組織

ロール時の層状構造が残っている

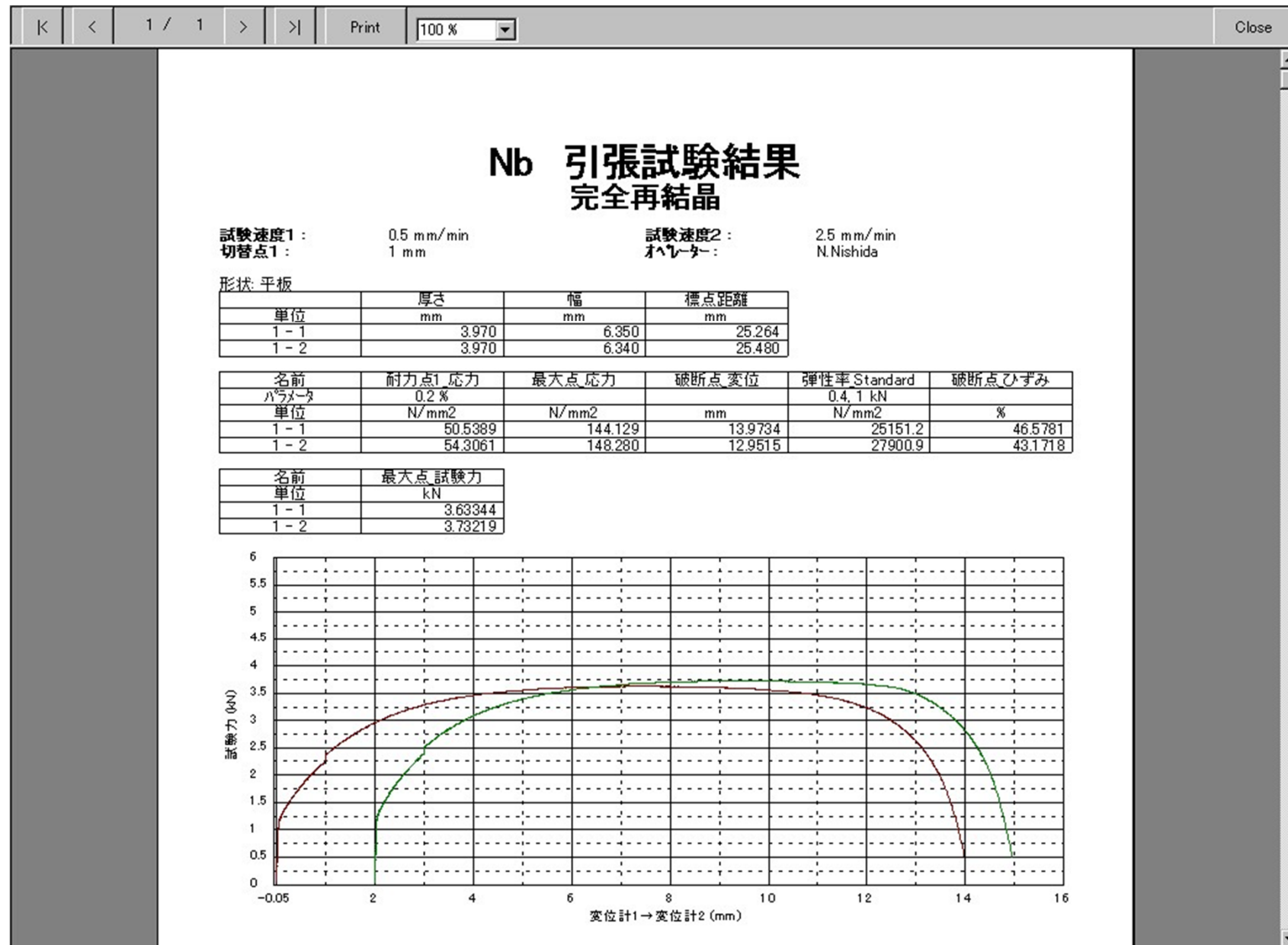


良くなまされた場合

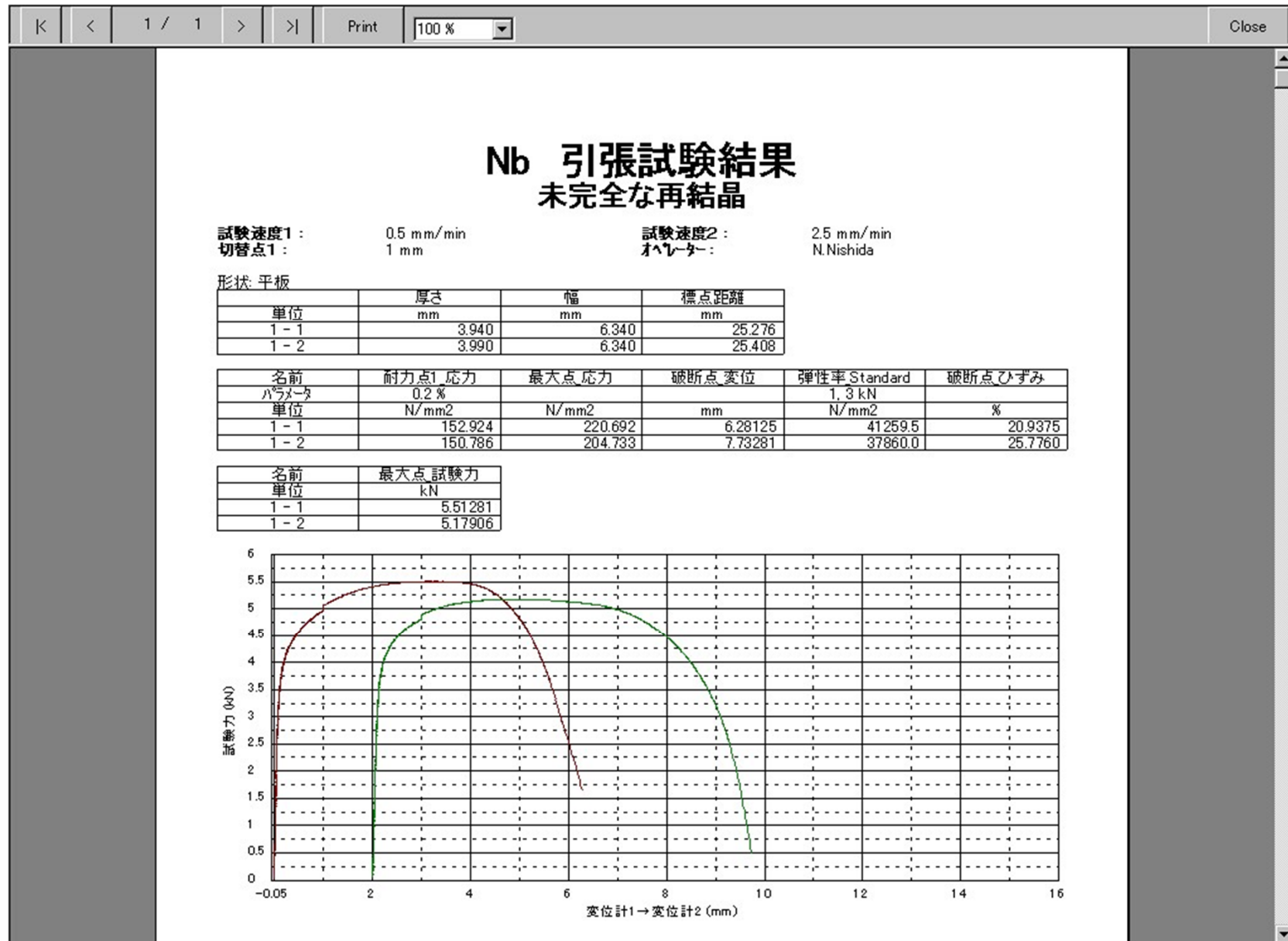


なまされて無い場合

Mechanical Property (Well annealed case)



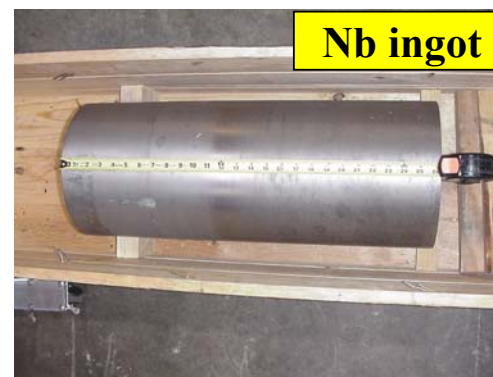
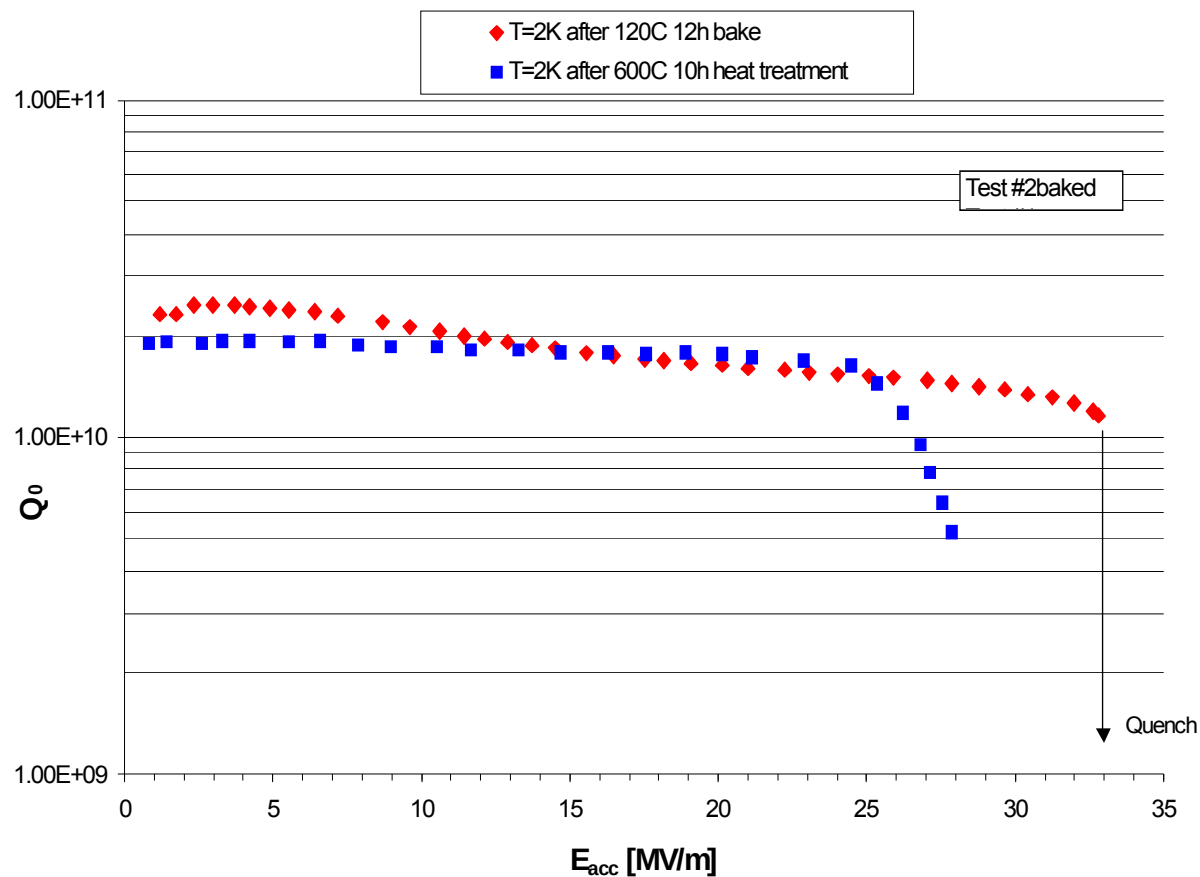
Mechanical Property (Non annealed case)



Development of Large Grain/Single Crystal Nb material

Large grain niobium cavity R&D in Jlab

Large Grain TESLA Cavity Shape SC, WC_Heraeus Nb



**Large grain Nb sheet production can bring a cost down.
BCP could produce 35MV/m gradient and it brings further cost down.**

280mmΦインゴット製作@東京電解(株)

By H.Umezawa @東京電解



11-13/May/2011/
K.Saito

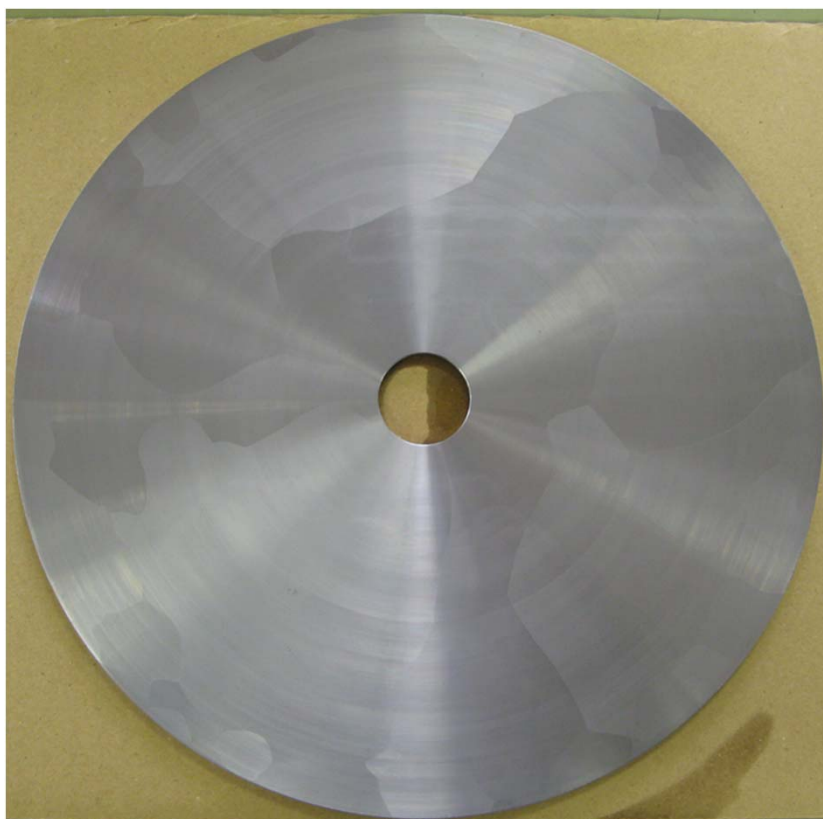
インゴット切断

By H.Umezawa @東京電解



LG material from Tokyo-Denkai

Nb Disc
Lot No.1447-1
旋盤仕上げ
2.8t × 270Φ - 30Φ(mm) 1 pc
1,426 gr
東京電解株式会社



Nb Disc
Lot No.1447-2
旋盤仕上げ
2.8t × 270Φ - 30Φ(mm) 1 pc
1,429 gr
東京電解株式会社



Development of Cost-effective Nb Material Production for ILC

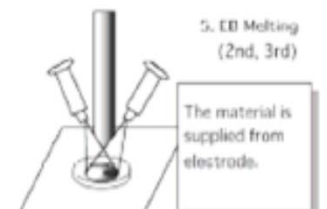
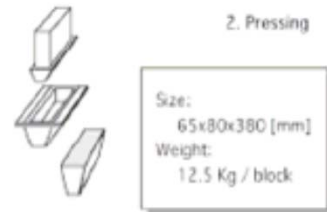
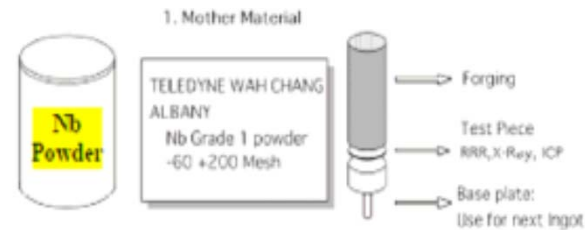
Multi-Wire Slicing Method

K.Saito

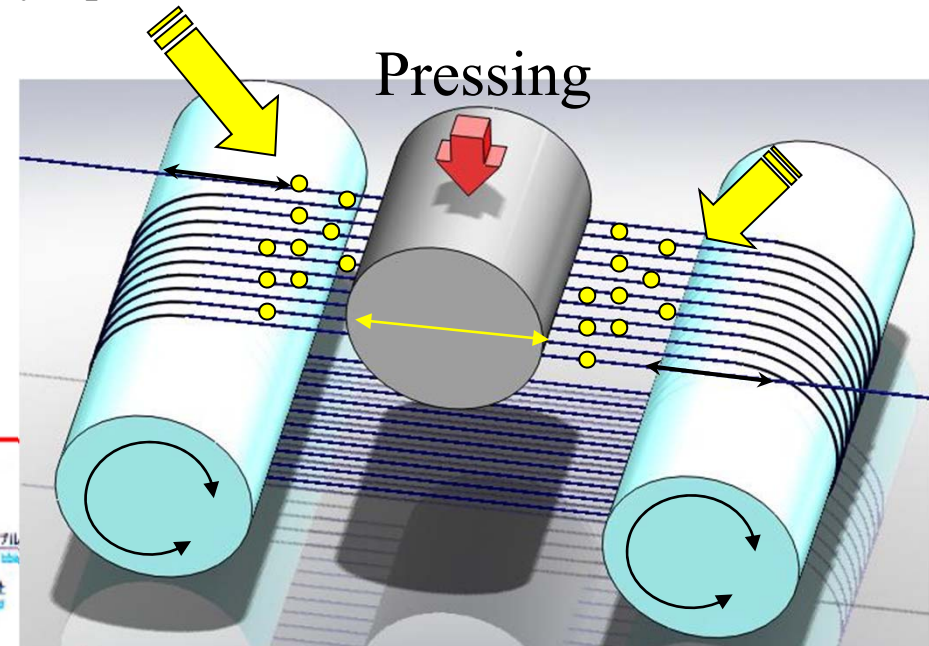
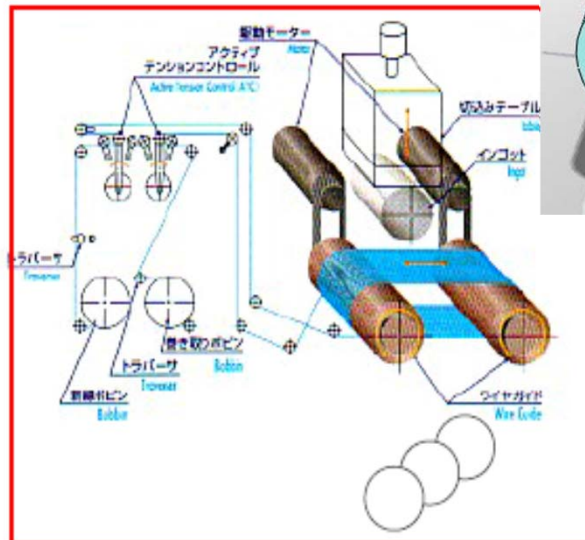
Single Crystal-Large Grain Niobium
Technology Workshop in Brazil 2006

Splay liquid abrasives

Pressing



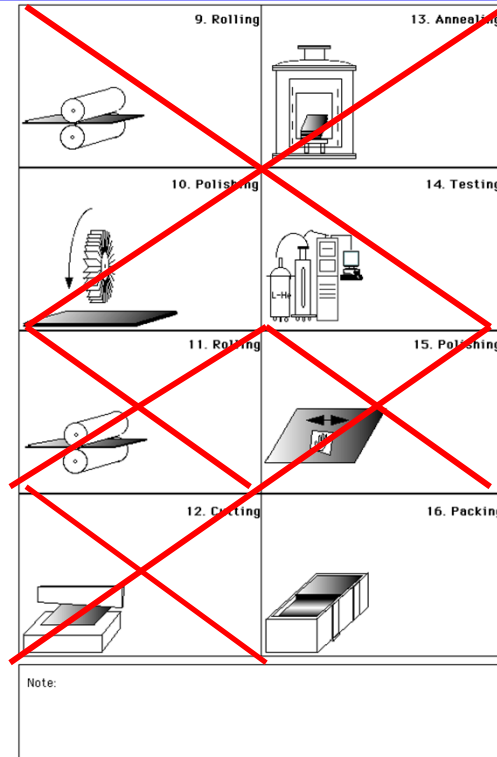
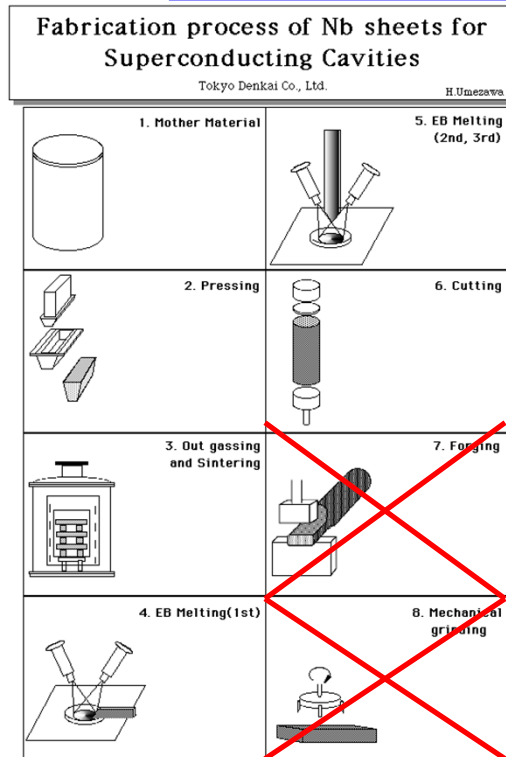
6. Nb sheet



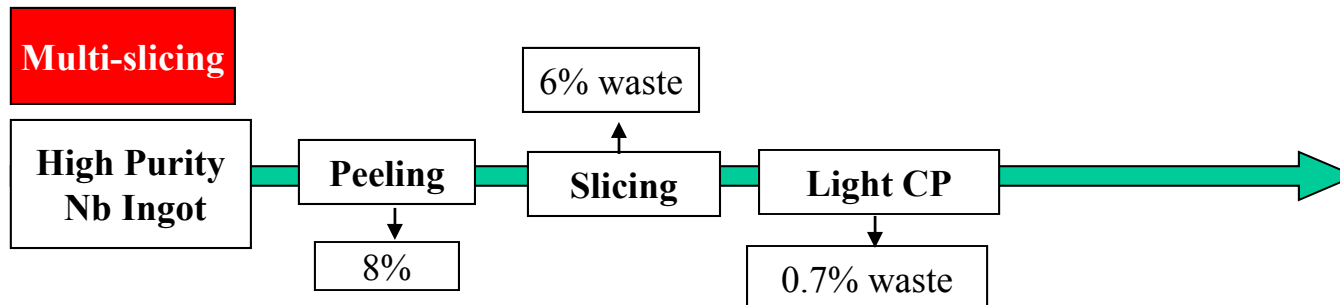
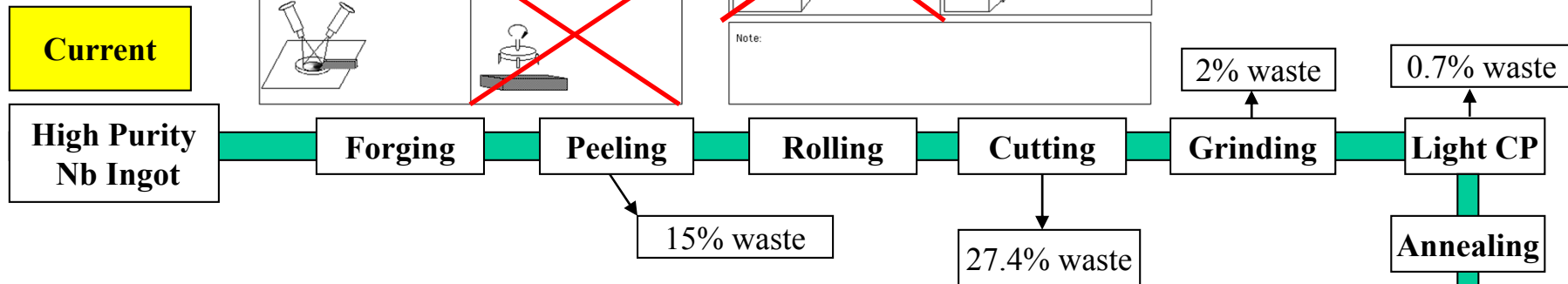
Slicing used very thin piano wire (0.16Φ)
and liquid abrasive

This technology is well established on silicon wafer slicing.
However, the experts had very critical opinions about my idea.

Benefits of this slicing method



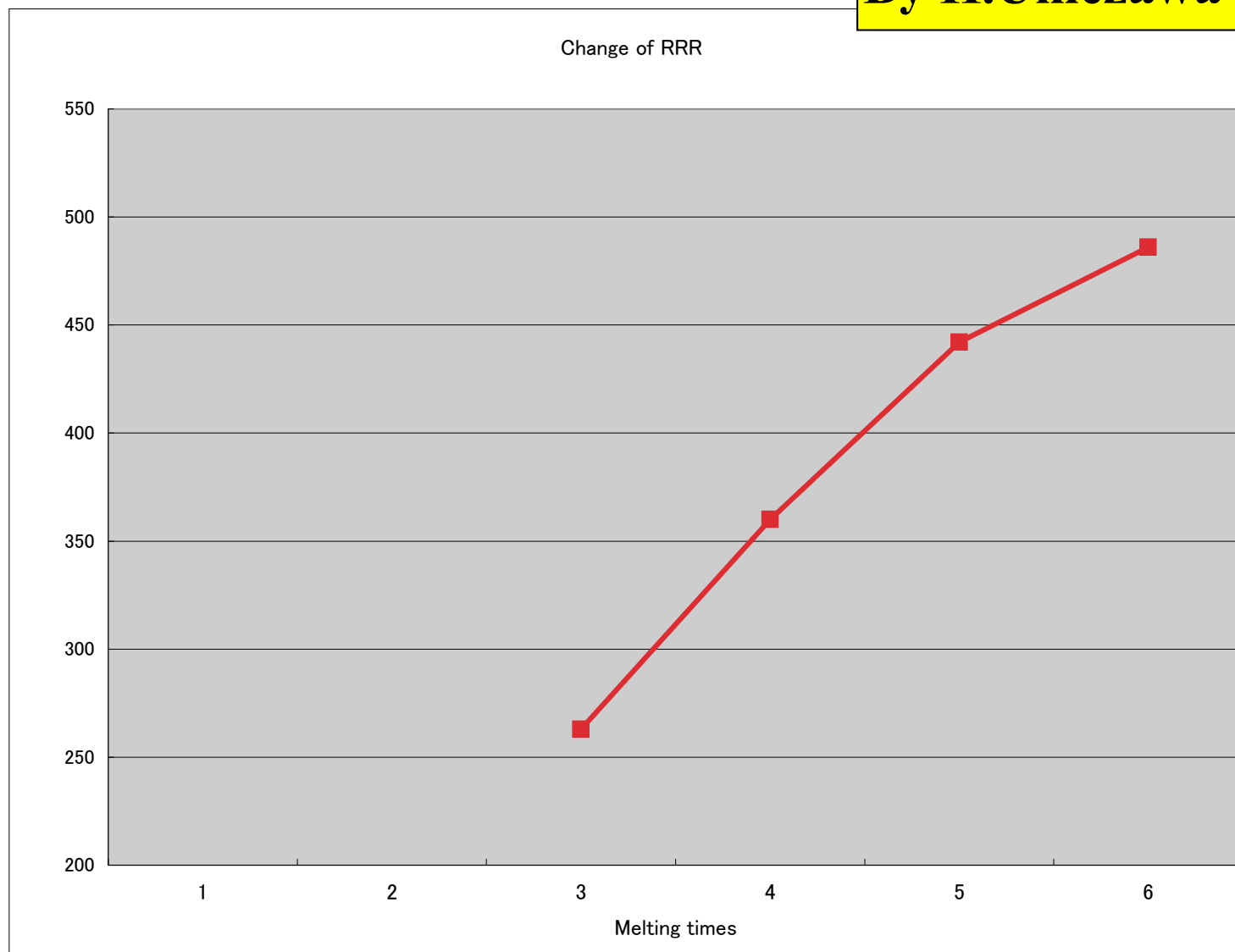
150sheets/3days,
if 450L ingot is
ready.



	Waste ratio [%]
Current	45.1
Slicing	14.7

RRR変化

By H.Umezawa @東京電解

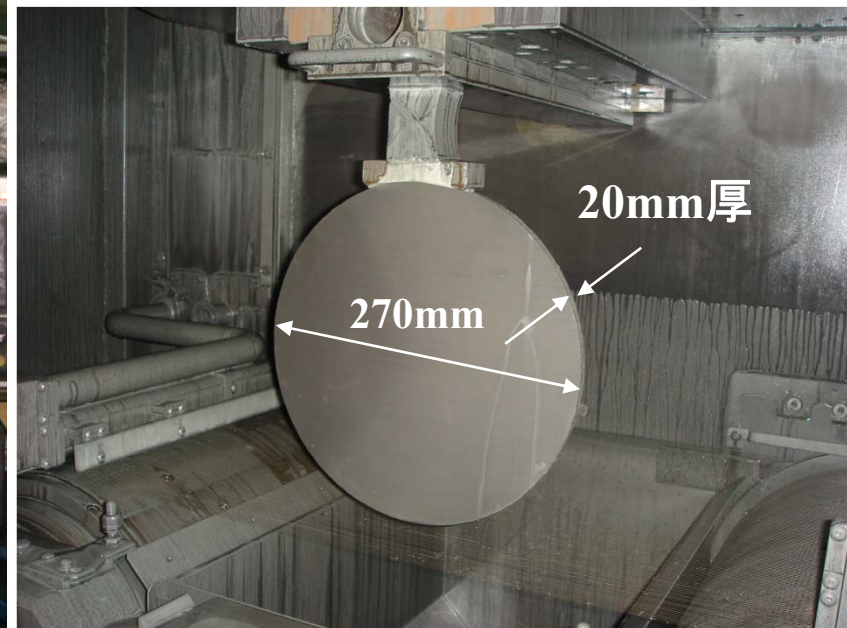


Successfully Developed Wire Sawing Method for Nb Ingot



KEK/Tokyodenkai/Izumi-tech

インゴットのスライス法に関する
特許申請中！



所時間: 39時間

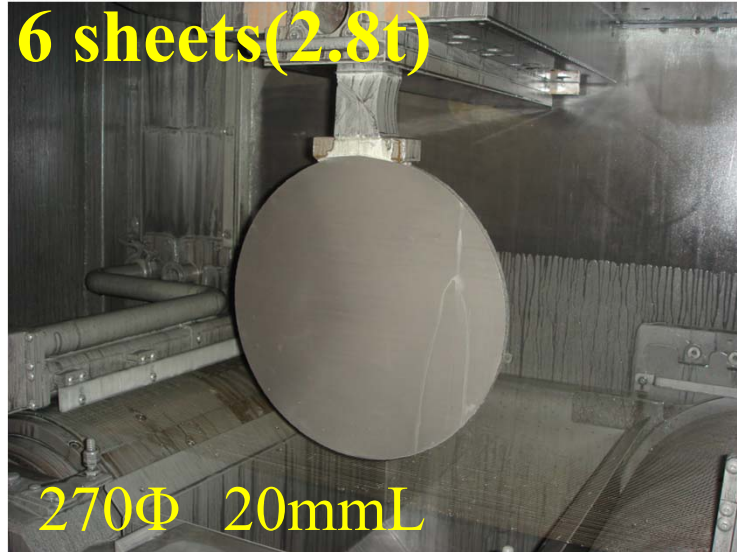
LG Nb ingot Wire sawing sample

ニオブ材料コスト半減か！？



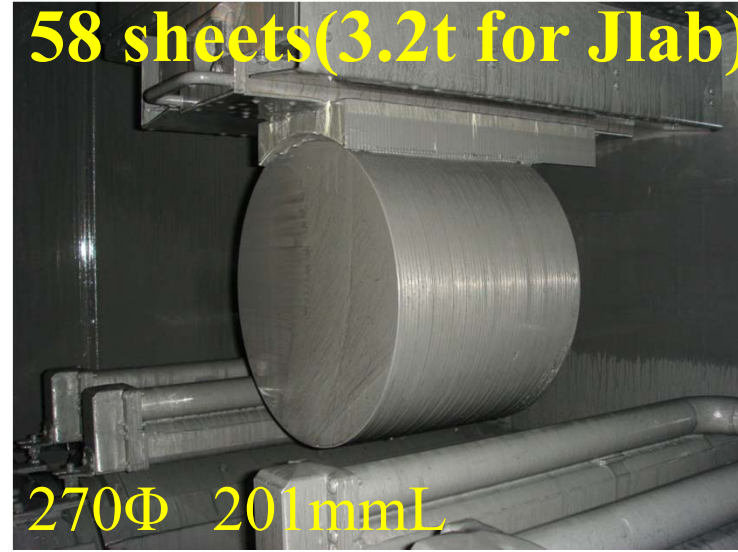
Step by step tests for more sheets production

6 sheets(2.8t)



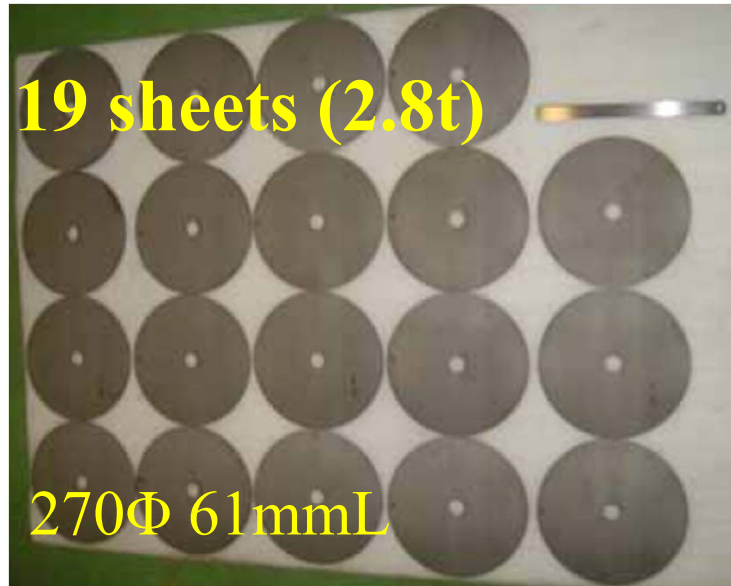
270Φ 20mmL

58 sheets(3.2t for Jlab)



270Φ 201mmL

19 sheets (2.8t)



270Φ 61mmL

102 sheets(2.8t)



265Φ 307mmL

Sliced 102 Niobium Sheets for Cavity Fabrication

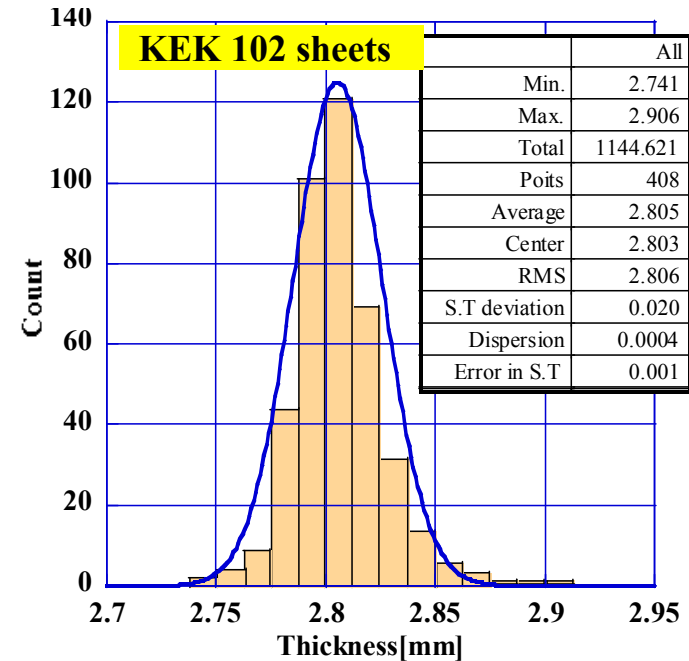
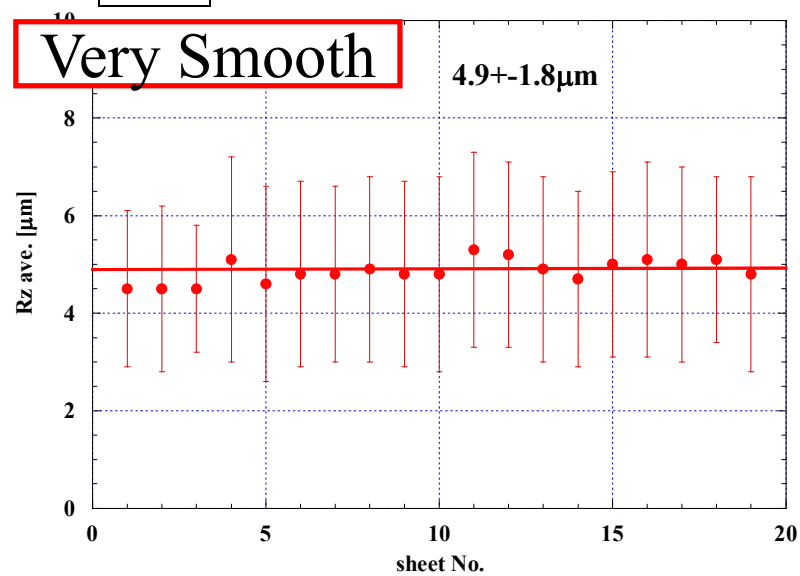
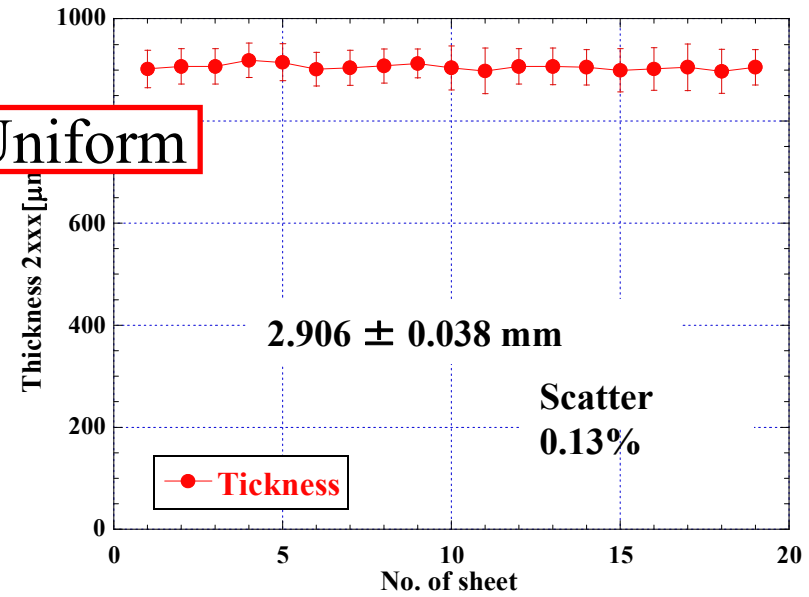
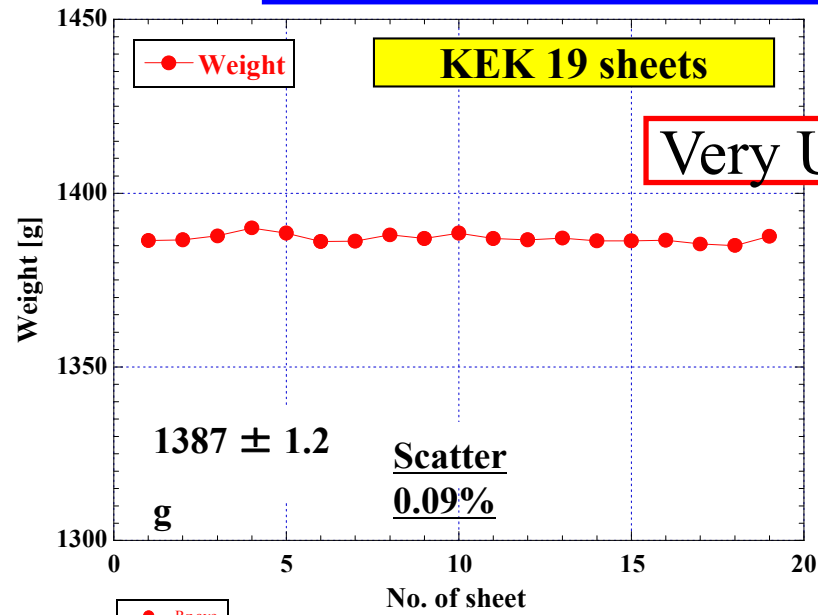


RRR reduction by this slicing is small, within the material variation.

480 → 430

Degradation of RRR by this slicing is about 10% . but it is within the location variation of the Nb ingot.

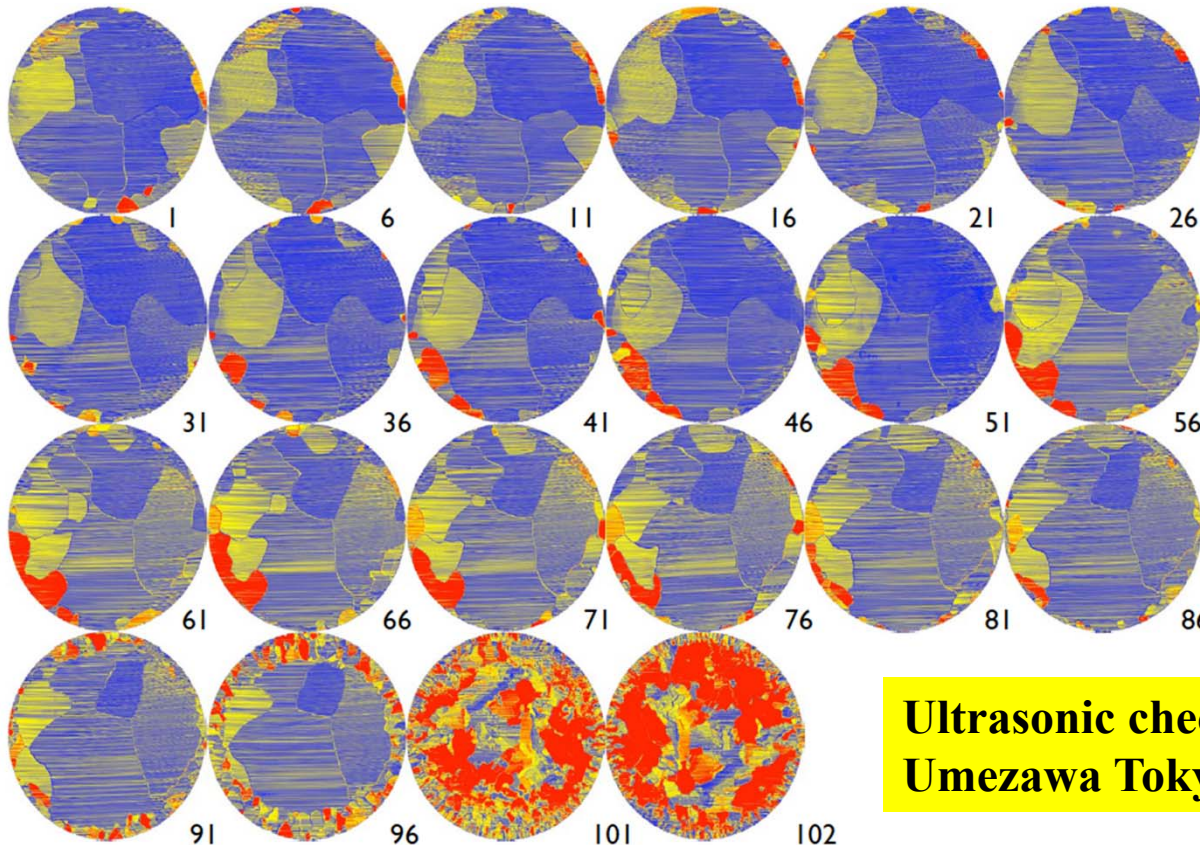
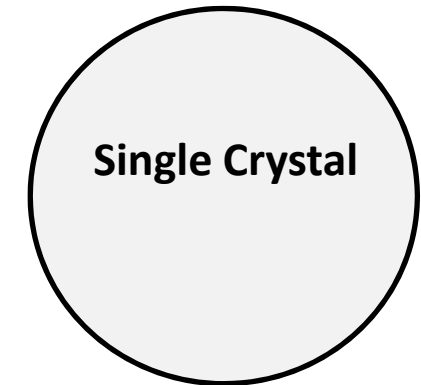
Feature of The Multi-Wire Slicing



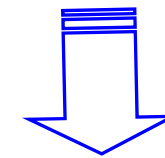
Single Crystal Nb Ingotへの試み

An idea of the niobium single crystal ingot production

Improvement of crystallization at Tokyo Denkai



Grains grow
column likely by
EBM.

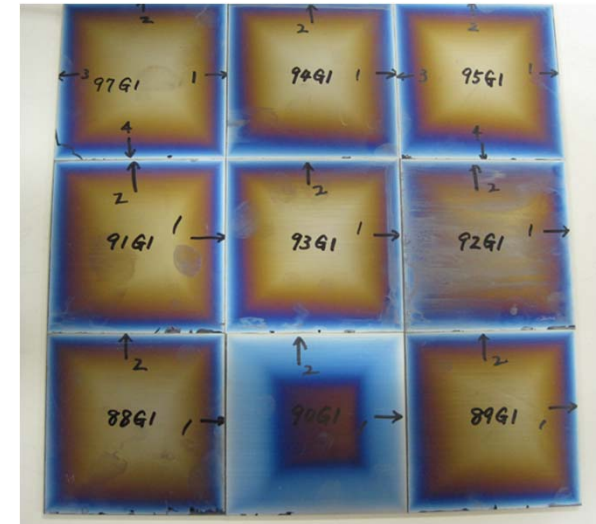
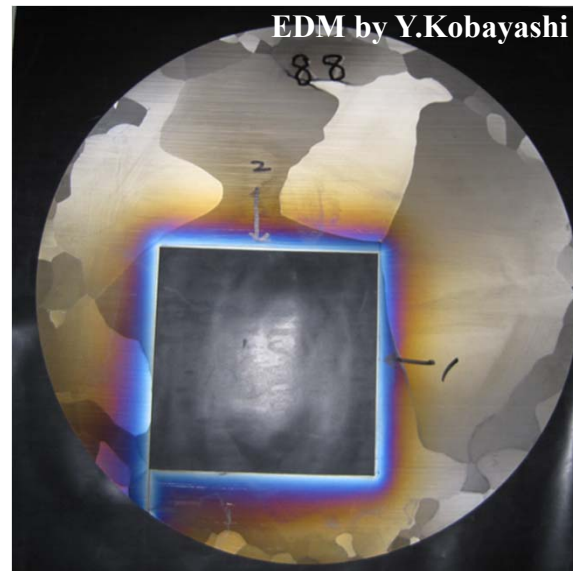


Make a seed with
single crystal

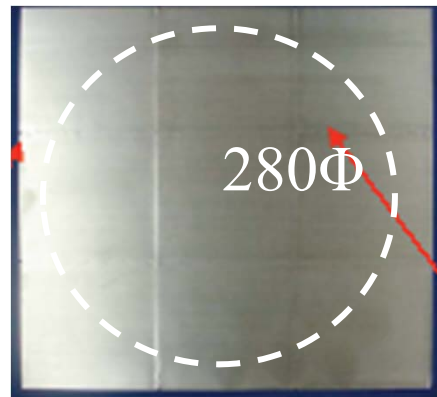
Ultrasonic check by
Umezawa Tokyo-Denkai

Seed plate for EBM Nb Ingot

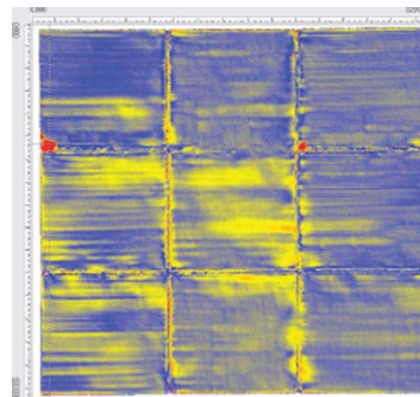
Use nearby 9 sheets Cut out large crystal piece



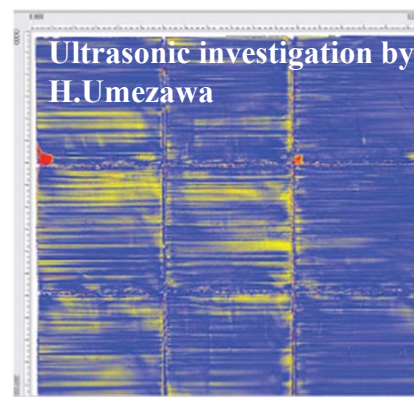
After BCP



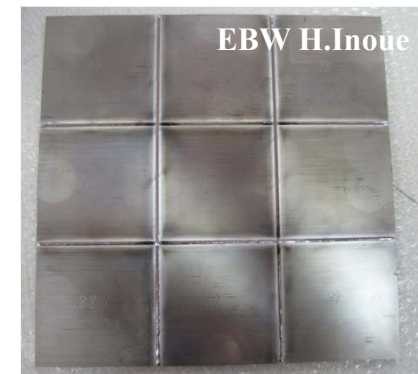
Ultrasonic diagnosis
after buffing



Ultrasonic diagnosis
as received

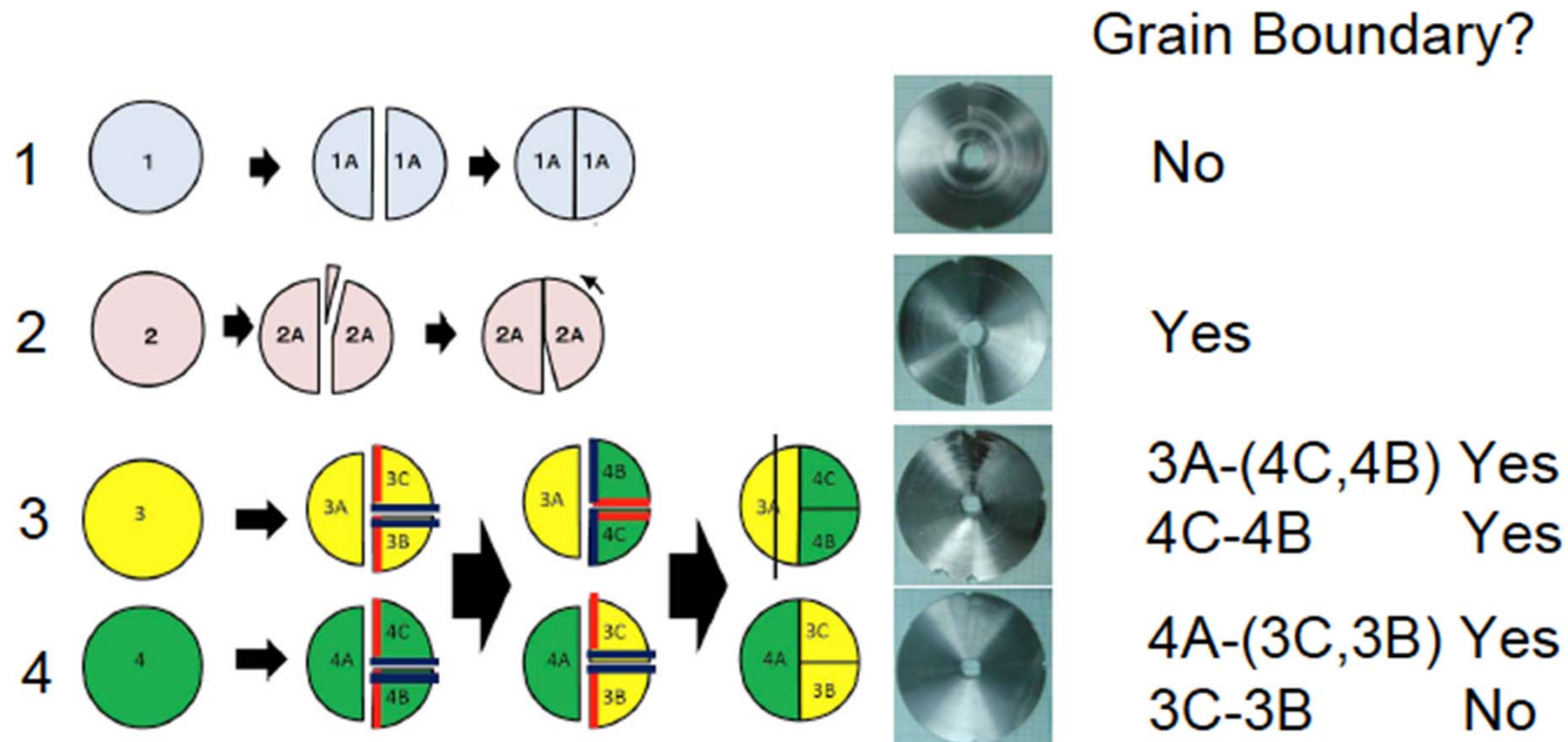


EBW of large
crystal pieces



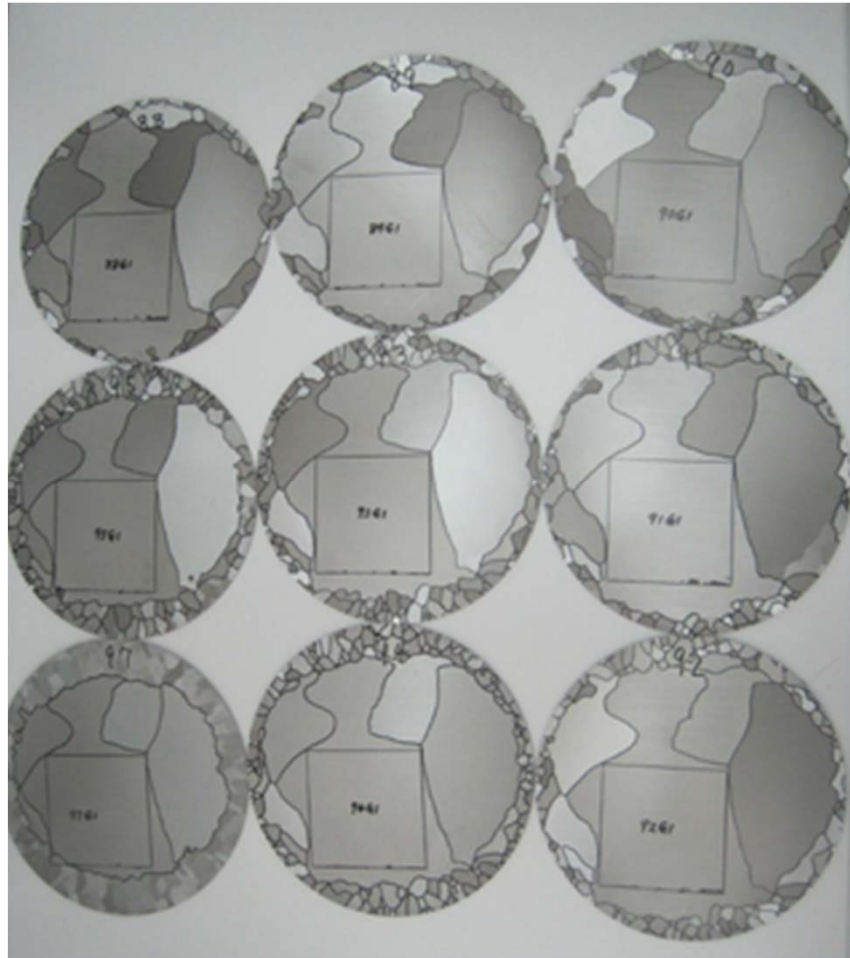
We are very much looking forward to see the EBM result, which will come out on the IPAC10 in Kyoto.

Single Crystal Coin Sampleでの粒界発生の観察 @ 東京電解、梅澤



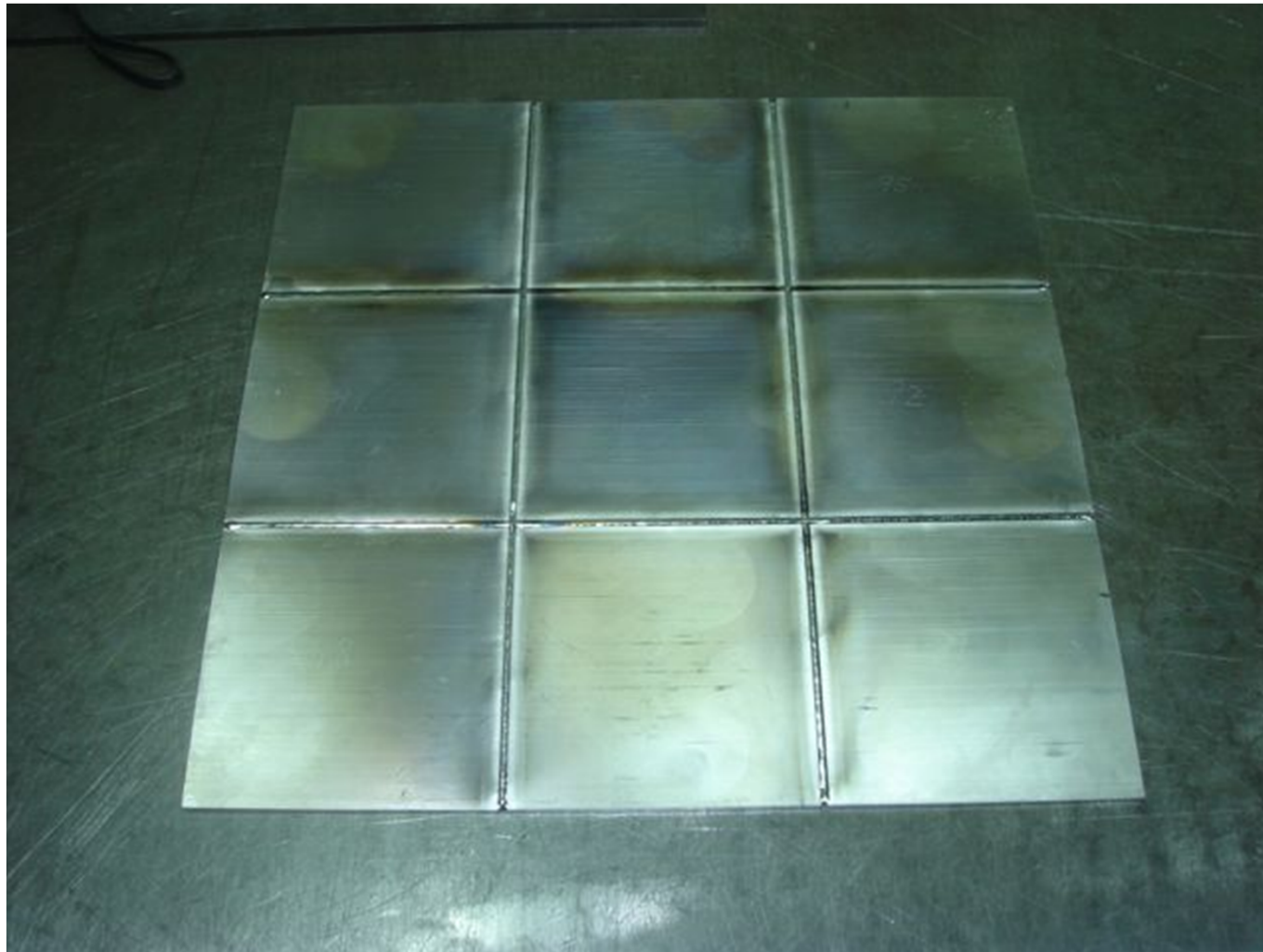
1. Each same crystals, doesn't make a grain boundary (GB).
2. Even if same crystal, different angle make a GB.
3. Reverse side makes GB (i.e. angle is different). Weld Bead doesn't make GB.
4. Same crystal, same direction doesn't make GB

LG-Nb Single crystal pieceの切り出し

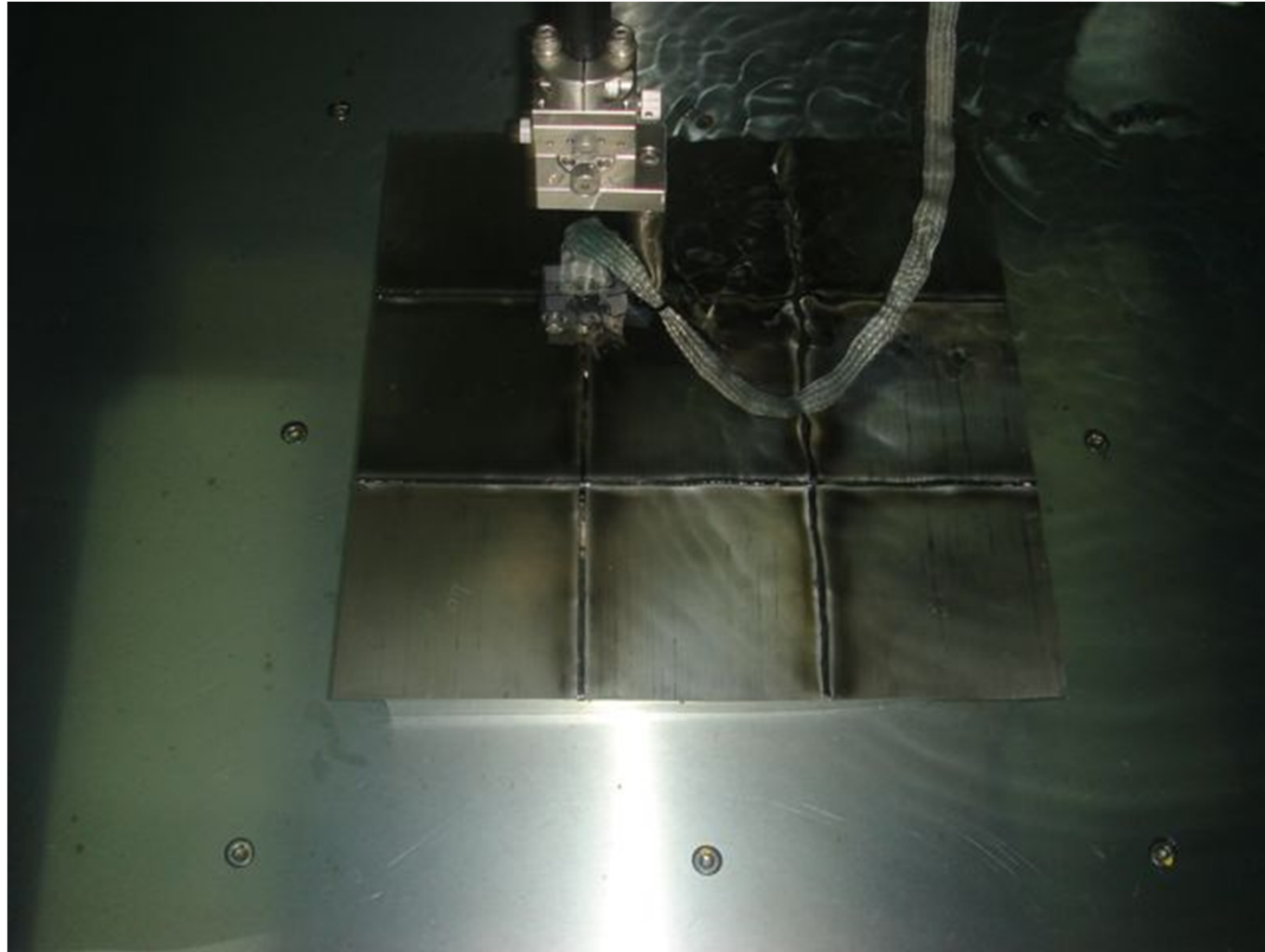


9枚のLGNb各シートから同方位の
105mm角の単結晶部を切り出してEBWし、
 $\phi 300$ の単結晶シートを作る。

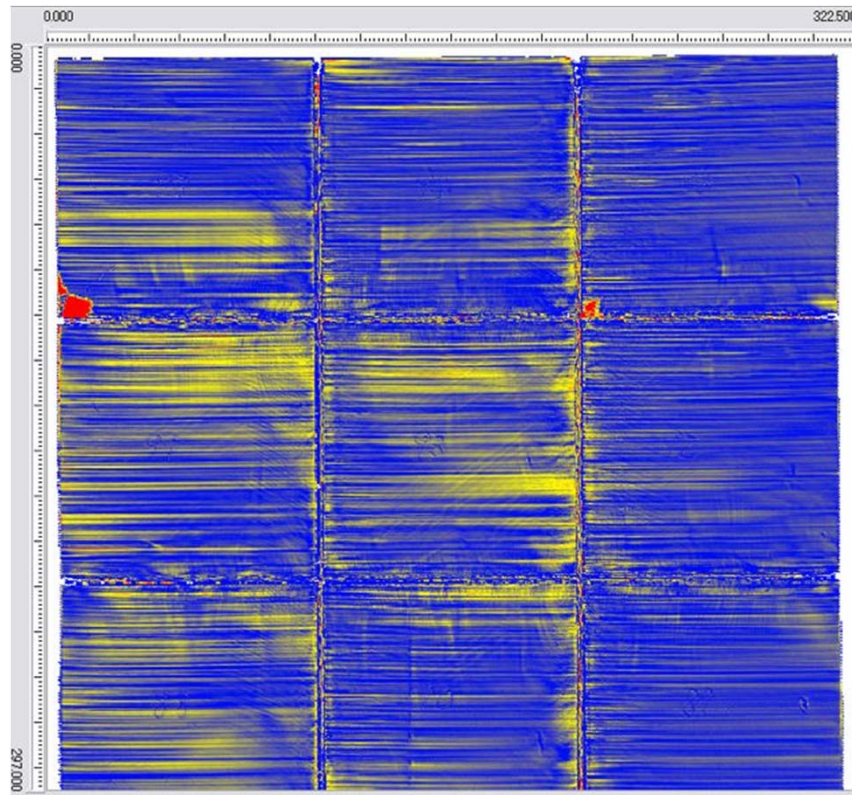
As Received



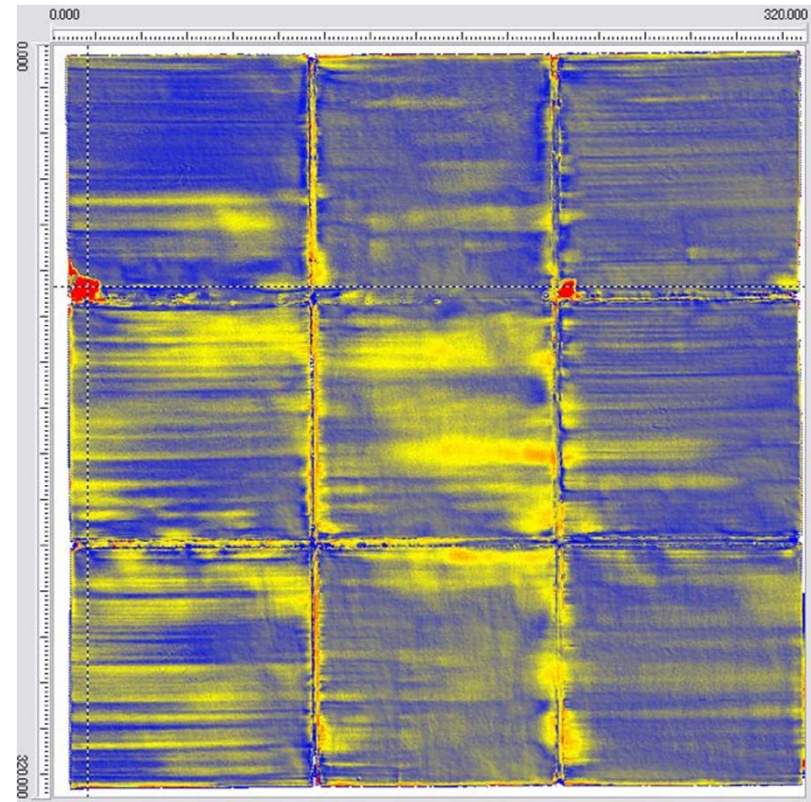
超音波画像診断中の試料



超音波画像診断結果



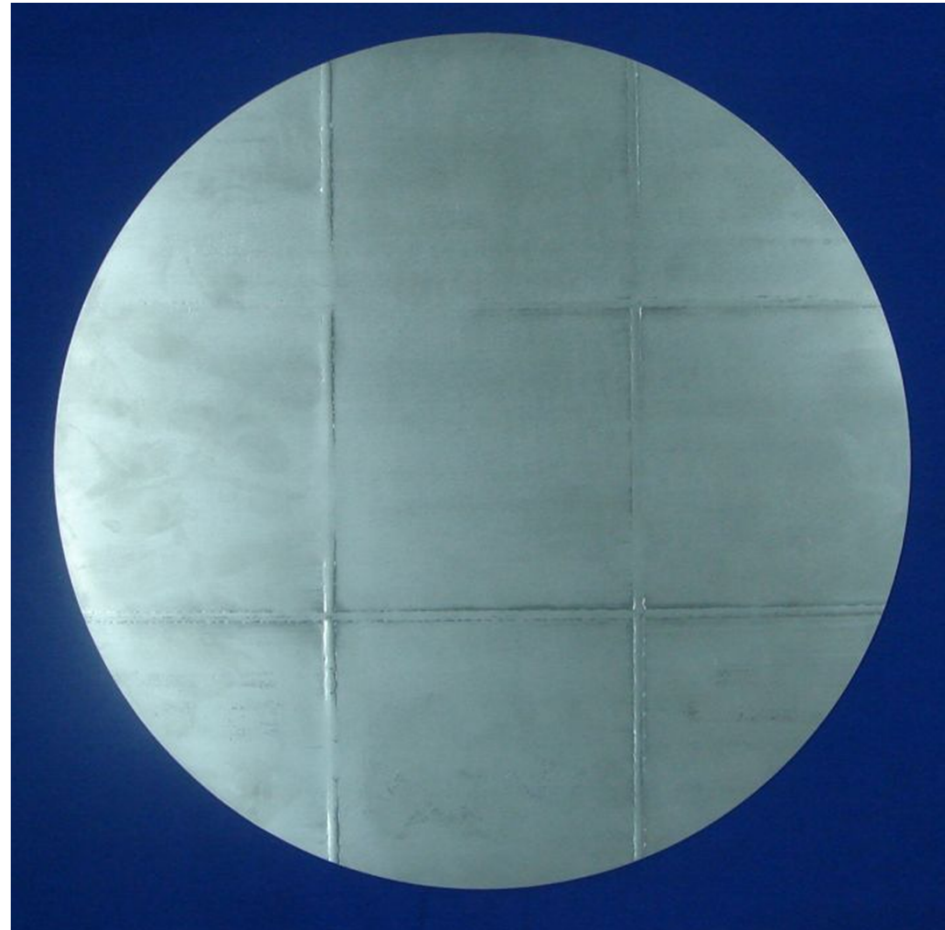
As Received
Wire Sawの跡が見える



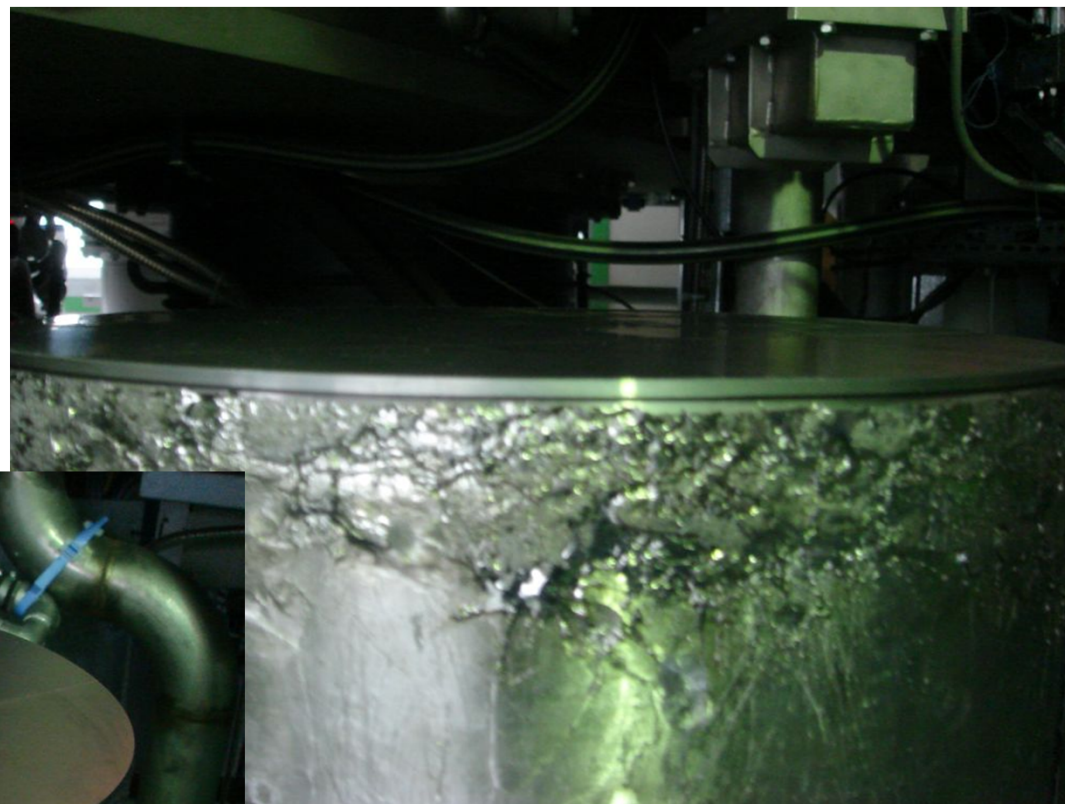
バフ研磨,BCP後
研磨により厚みムラが色の濃淡に現れる

2カ所、別の結晶方位を持つ結晶が入っている。

円切り後の単結晶種材



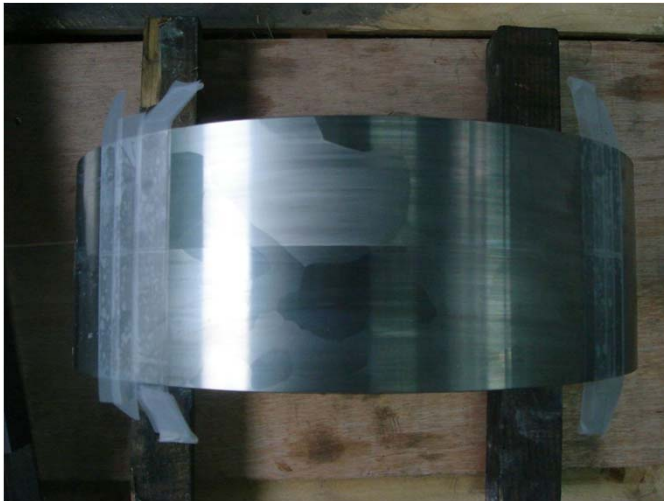
種材を溶解炉にセット



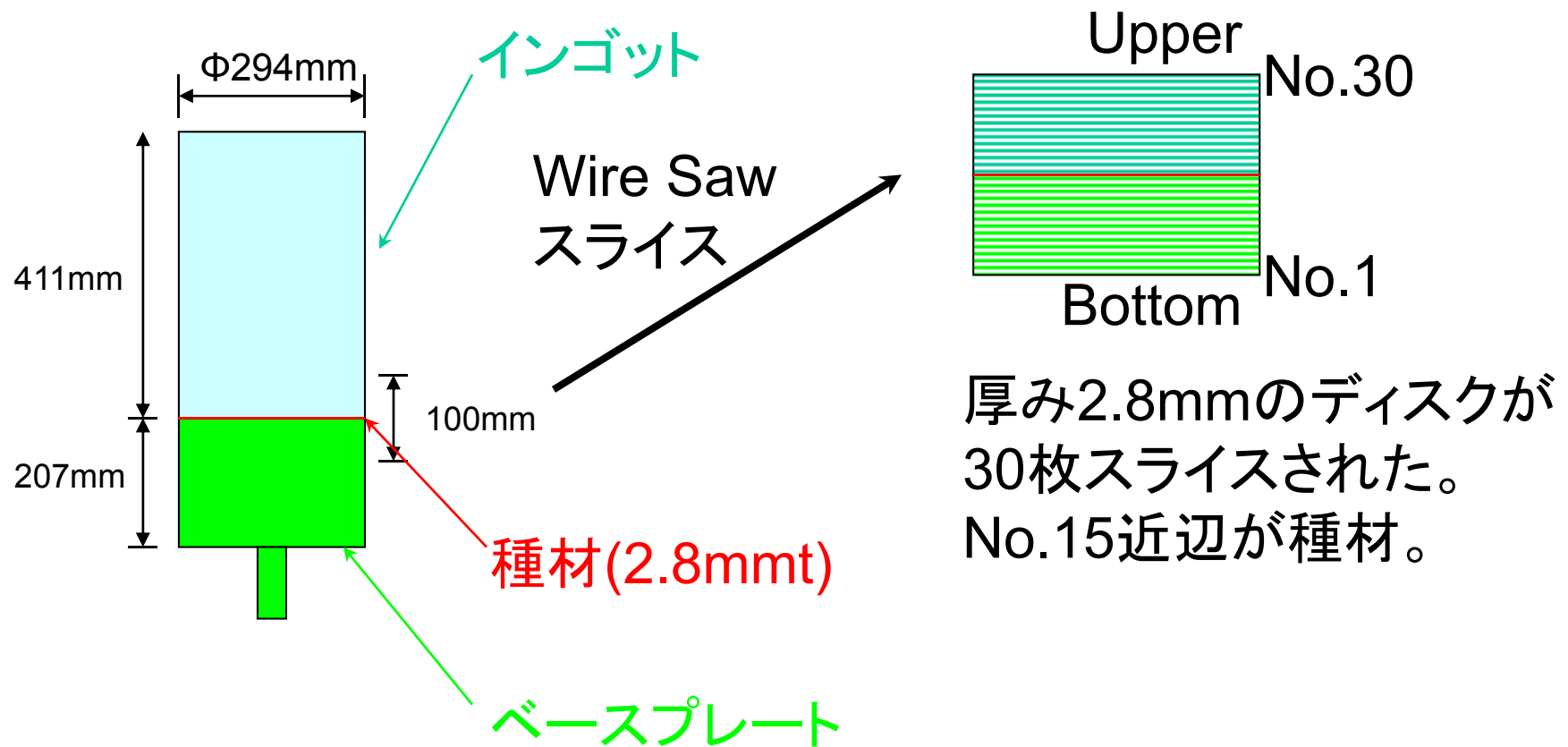
溶解後の試験材

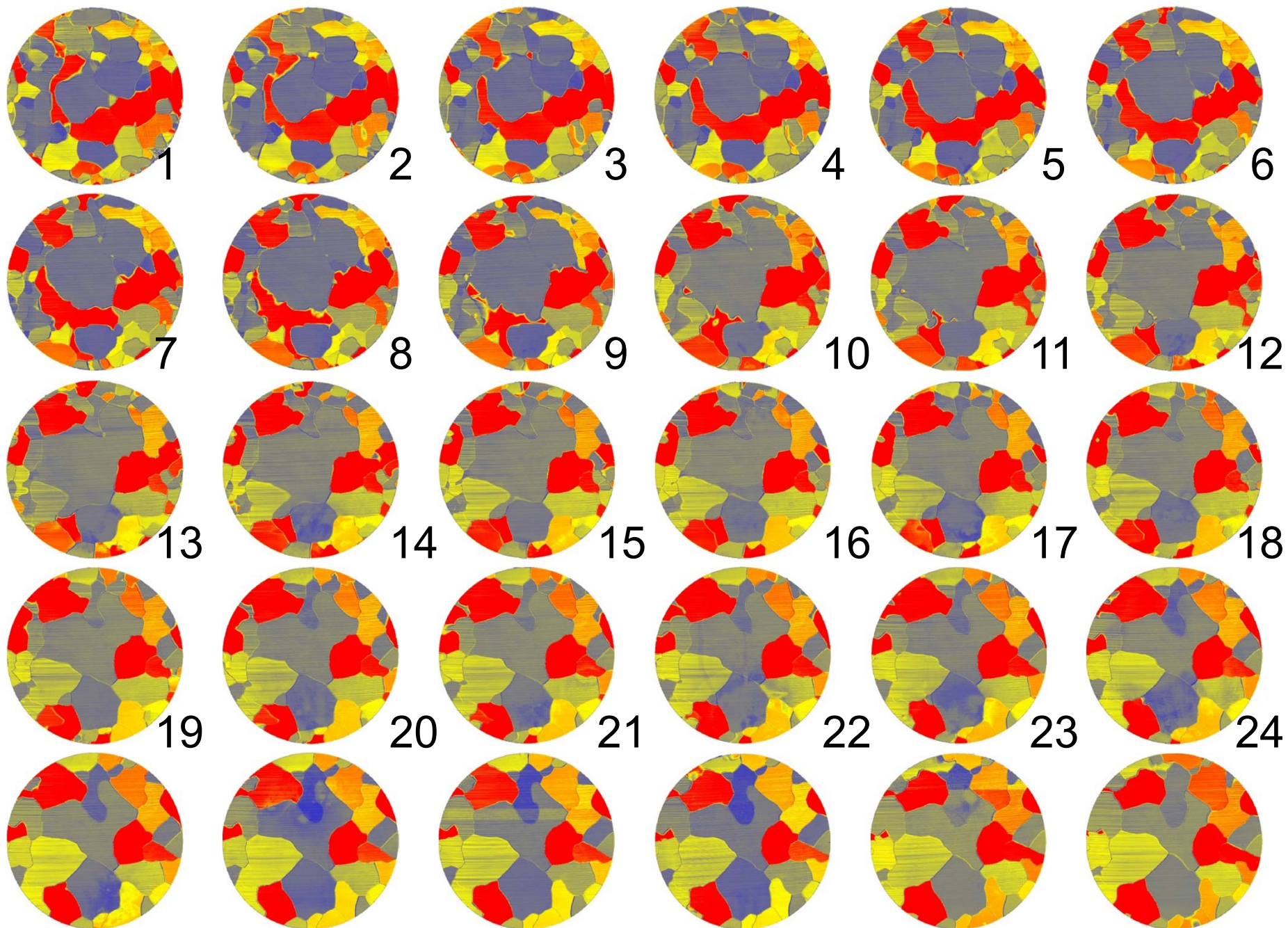


ベースプレートごと切断。
中央部分に線が出現した。



種材を中心に100mmをスライス





結論

- ベースプレートからインゴットまで超音波画像診断で結晶の形を確認したが、粒界形状は連続的に変化していた。
- 種材と思われるNo.15近傍においても、不連続な粒界の変化は認められなかった。
- これはベースプレートの結晶粒の形がそのまま引き継がれているため。
- 溶解中観察した結果、種材は電子ビームが当たった瞬間に、ポテトチップスのように反り返り、中央部分には穴が空いていた。
- 単結晶を成長させるには、今回の板厚2.8mmの種材は薄すぎた。

3. Summary

1) SC cavity performance is very sensitive with material.

**Therefore accelerator physicist has a great care
about the characteristic material parameters.**

Close talk is very important between physicist and niobium production firms.

**2) Now niobium material with $RRR > 200$ is very reliably produced
in industrial production.**

**3) Ingot slicing technology has been successfully developed,
that could reduce the Nb material price about to half of the current.**