

平成 28 年度
戦略的基盤技術高度化・連携支援事業
戦略的基盤技術高度化支援事業

「電子ビーム（EB）溶解法を利用した NbTi 超電導材
スクラップ再資源化技術の開発」

研究開発成果等報告書

平成 29 年 3 月

担当局 中部経済産業局
補助事業者 公益財団法人岐阜県産業経済振興センター

目 次

第1章 研究開発の概要	3
1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標	3
1-2 研究体制	7
1-3 成果概要	9
1-4 当該研究開発の連絡窓口	10
第2章 本論	11
【1】最少環境負荷前処理技術の開発	11
【2】高速・高精度 EB 精製技術の開発	16
【3】高品質インゴット鑄造技術の開発	27
最終章 全体総括	40

第1章 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

研究開発の概要

(1) ニーズ

MRI などへ実用化されている超電導材はその 98%が NbTi 合金の線材である。素材のインゴットよりスタートして多数の工程を経て最終的に毛髪程度の極細線に加工されるため加工段階、また最終製品として不良品が少なからず発生してスクラップとなる。

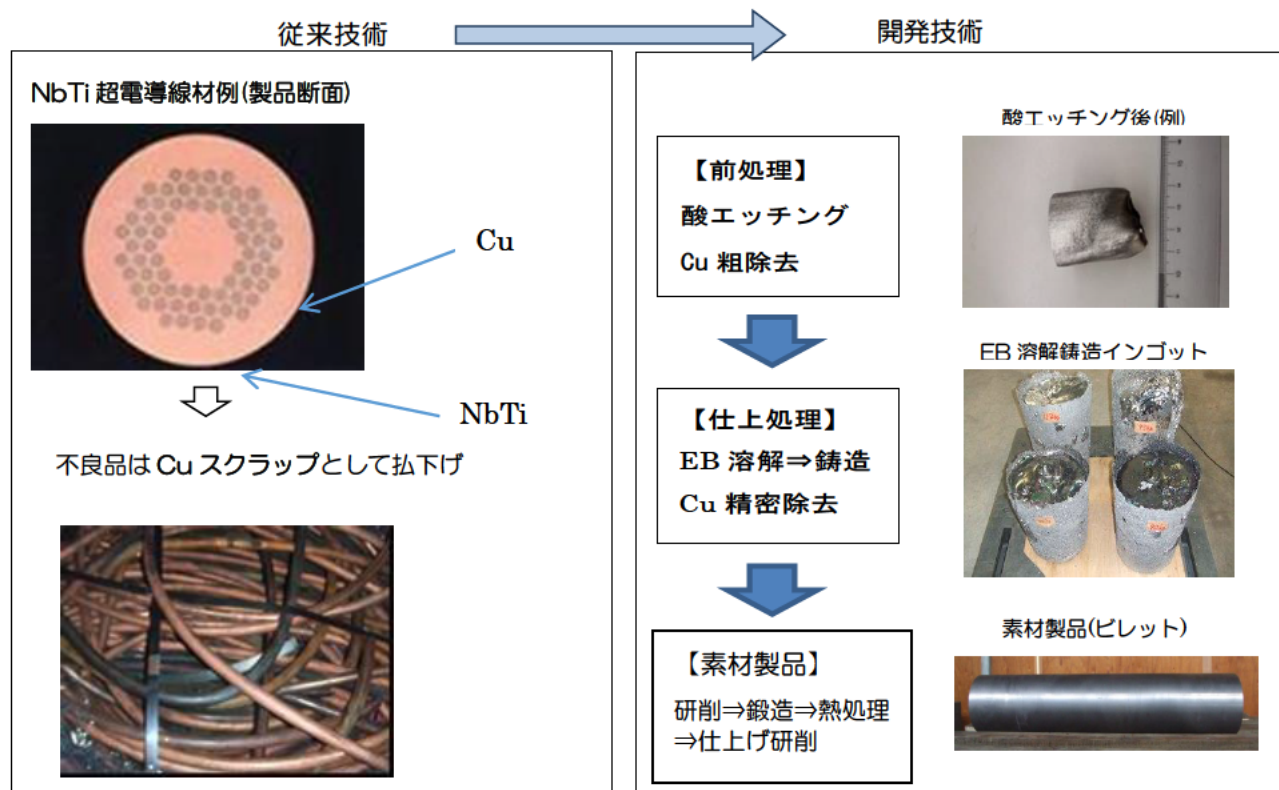
NbTi は高価な希少資源であるが、資源として回収されていないのが現状である。再資源化されていない理由として、現在はまだ超電導線材の生産量そのものが少ないこともあるが、今後リニアモーターなど急速に用途が拡大する時期を迎える前の今のタイミングで再資源化する技術を開発して準備しておく必要がある。

(2) 市場

医療・健康；MRI、NMR など
エネルギー分野；超電導送電、加速器、核融合 など
交通・輸送；リニアモーターカー など



(3) 技術



（４）課題

超電導線材へ加工するための出発原料である「ビレット等の NbTi 合金素材」が備えるべき品質について、国際標準 ASTM の B884※として仕様が規定されている。

※ASTM B884：Standard Specification for Niobium-Titanium Alloy Billets, Bar, and Rod for Superconducting Applications（超電導用 NbTi ビレット、棒材、ロッド材の標準仕様）

ASTM B884 を要約すると、次の２つの技術課題をクリアすれば NbTi スクラップから元の超電導の素材となる NbTi 合金への再生が可能：

④品質基準のクリア

ア）不純物濃度が基準値以下（Cu は不純物の一種）

イ）Nb：Ti の化学組成比変動許容範囲内

⑤超電導線材製品へ加工可能な素材(ビレット等)であること

ア）内部に巣や割れ等欠陥無きこと

イ）ビレット表面に割れ等の欠陥が無く、肌平滑であること

ウ）再結晶化率 85%以上

エ）結晶粒度（G）基準クリア

オ）ビッカース硬度 170 未満

また経済課題として、再生コストが元の素材価格を下回ることが必要。

（５）効果

我が国の超電導線材製造技術のレベルの高さは世界から齊しく認められているが、ビレット等の NbTi 超電導の素材は 100%海外から輸入しているのが実情である。線材製造で発生する貴重な工程屑（スクラップ）を元の素材に再生するクローズドシステム構築を実現し、コスト競争力向上に資する。

また、岐阜県を中心とした新産業拠点創出等地域貢献を目指したい。

＜解決手段＞

彩生技研は自社保有の EB 溶解装置による基礎試験で不純物濃度をクリアする見通しを得ており、東京大生産技術研究所前田研究室とともに本開発の目標達成に向けて次の３つの開発テーマを掲げた。

サブテーマ１．最少環境負荷前処理技術の開発

サブテーマ２．高速・高精度 EB 精製技術の開発

サブテーマ3. 高品質インゴット鑄造技術の開発

さらに研究開発の進展にともない、ユーザー(超電導線材メーカー)との連携も深化され、ニーズの詳細な方向付けが行われた結果、高品質インゴットから最終製品である「超電導線材製品へ加工可能な素材(ピレット)」まで試作を拡張し、ASTM B884 の仕様項目と比較照合する形で再生技術の評価を行った。

研究開発の背景(これまでの取組など)

(1) 超電導材と応用

低温下で電気抵抗がゼロとなる超電導技術の応用が拡大・成長しつつある。代表的な応用例は、高解像度で生体内部の検査を可能としたMRI(磁気共鳴画像)装置が知られている。磁場が強いほど解像度がアップするため、超電導線材を利用した電磁石が利用されている。またヒッグス粒子の発見で話題となった大型加速器や核融合装置などの大型研究施設にも線材の形で利用されている。また最近では、年内に着工が予定されているリニア中央新幹線など用途は着実に拡がりつつある。

図-1の実績は2004年度の統計でやや旧いが、用途別のイメージがわかる。2010年の超電導線材の世界生産量は約2000トとされているので6年間でほぼ倍増している。

(2) 超電導線材=NbTi線材

低温で超電導現象を示す物質は数千種類あると言われるが、実際に実用化されている製品の98%はNbTi合金である。

NbTiが主流となった理由は加工性の良さが第一に挙げられる。それでも超電導材は精緻かつ多段に亘る複雑な工程を経て最終的に数10 μ m程度の極細の製品となるため、不良品の工程屑の発生比率が高い。工程屑について公表されたデータはないが、ピレット等、NbTi素材の1/4~1/2になるかと推測する。

工程屑はCuとNbTiが強固に結合した複合材の状態であるため両者の分離は技術的に困難であり、

「超電導 Web21」2005年1月号より転載

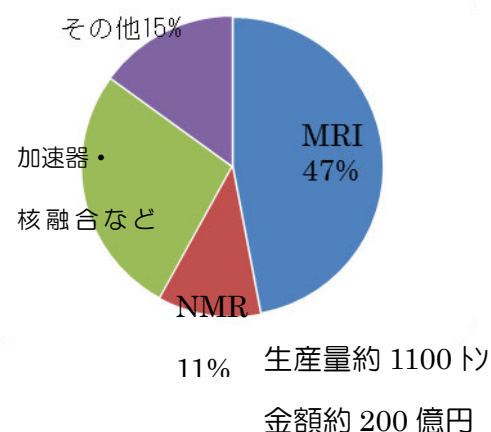
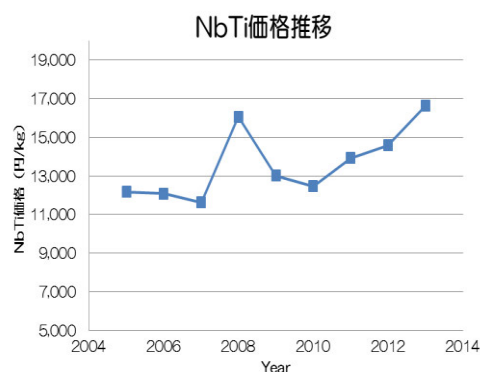


図-1 超電導材の用途別販売額 2004



高価な希少資源の NbTi として再利用されることなく、
比較的安価な Cu スクラップとみなされ再資源化されている現状がある。

本事業ではこうした現状を鑑み、EB 溶解法を利用することで

- NbTi と Cu を完全に分離し、高純度を確保するとともに、
 - 分離操作による合金組成の変化を回復することで
- 元の超電導材として再資源化できる実用技術を開発する。

当該分野における研究開発動向

(1) 基礎試験

彩生技研は国内超電導線材メーカーの協力を得て NbTi スクラップについて自社に設置の EB 溶解装置を使用して可能性を探るための基礎試験を行った。その結果主たる不純物である Cu 濃度を基準値 100ppm 未満に減することが確認できたため本補助事業により技術の完成を目指すため応募するに至った。

(2) 先行技術との関連性

・先行技術として公開技術情報について調査した。関係企業のパンフレットや公開された研究論文にリサイクルに係るものを見出すことはできなかったが、次の他社特許の存在がある。

・彩生技研(株)が行った特許文献調査によれば、NbTi 屑の再生利用技術で公開されているものは、神戸製鋼所の特許（平成 25 年 7 月 5 日登録 No.5305873）「NbTi 合金の回収」が唯一のものである。技術の骨子は「電解 Cu 溶解剥離+EB 溶解・精製」による Cu の分離除去である。

・弁理士との相談を含め検討した結果、本開発事業の上記の特許技術への抵触性について、「抵触のおそれはない」と判断した。そうした判断の根拠は次の 2 点である。

①上記の特許は、対象を「NbTi 超電導材のフィラメント(繊維状)」に限定しているが本開発はずっと線径が太いバー材や線材を対象としており、対象物が異なる。

②上記の特許は、EB 溶解に先立って Cu 除去を行う前処理技術として「電解」に限定している。しかるに本技術は、酸エッチングであり、電解とは技術が異なる。

1-2 研究体制

(研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者)

事業管理機関 公益財団法人岐阜県産業経済振興センター

彩生技研株式会社

- ・NbTi溶解試験
- ・スクラップ材・精製インゴットの加工方法検討
- ・NbTi溶解に適した溶解装置の開発

国立大学法人東京大学

- ・前処理技術の検討
- ・試作品の分析・調査
- ・溶解シミュレーション
⇔溶解試験

【事業管理機関】 公益財団法人岐阜県産業経済振興センター

管理員

氏 名	所属・役職	実施内容（番号）
柴田 英明	理事兼産業振興部長	④
山田 博義	産業振興部次長兼総合相談課長	④
野口 昌良	産業振興部振興課長	④
小川 誠	産業振興部振興課統括主査	④
戸松 薫	産業振興部振興課主事	④
北島 正幸	産業振興部振興課管理員	④
戸崎 康成	産業振興部振興課管理員	④
芳岡 康郎	産業振興部振興課管理員	④
國枝 信男	産業振興部振興課管理員	④

【間接補助事業者】

研究員

彩生技研株式会社

氏 名	所属・役職	実施内容（番号）
足立 克也	代表取締役	②-7、③-3
足立 真也	取締役	②-7、③-3
大倉 末代史	開発部長	①-4、①-5、①-6、②-3、②-4、②-5、②-6、②-7、③-2、③-3
粕谷 尚弘	開発部研究リーダー	①-4、①-5、①-6、②-3、②-4、

岡戸 卓哉	開発部研究サブリーダー	②-5、②-6、②-7、③-2、③-3 ①-4、①-5、①-6、②-3、②-4、②-5、②-6、②-7、③-2、③-3
中山 弘	開発部主任研究員	①-5、②-3、②-6、②-7、③-3
大槻 壮志	開発部研究員	①-5、②-3、②-6、②-7、③-3

国立大学法人東京大学 生産技術研究所

氏 名	所属・役職	実施内容（番号）
前田 正史	第四部（物質・環境系） サステイナブル材料国際研究センター 教授	①-1、①-2、①-3、②-1、②-2、③-1
佐々木 秀顕	第四部（物質・環境系） サステイナブル材料国際研究センター 前田研究室 研究員 愛媛大学 大学院理工学研究科 物質生命工学専攻 機能材料工学コース 講師	①-1、①-2、①-3、②-1、②-2、③-1
森 実	第四部（物質・環境系） サステイナブル材料国際研究センター 前田研究室 技術補佐員	①-2、②-1、②-2、③-1
落合 美雪	第四部（物質・環境系） サステイナブル材料国際研究センター 前田研究室 技術補佐員	①-2、②-1、②-2、③-1

1-3 成果概要

サブテーマ1. 最少環境負荷前処理技術の開発

[開発課題]

- ①対象となるスクラップの典型はコイル状の長尺品であり、溶解原料とするためペレットの形へ切断することが必要⇒形状、材質に適した高速で低コストの切断技術を探索・選定
- ②被覆材の Cu を溶解剥離するために酸類が大量に必要⇒廃酸も大量発生するため、環境負荷が大きく、廃酸処理等コストも高い。

[開発成果]

- ①「高速」という点で他の手段を圧倒する「プレス切断技術」を選定。高速ゆえに、コストも許容範囲内。
- ②前処理として Cu の除去を「粗取り」と「仕上げ」の2段階で行うことで酸類の使用量を大幅に低減することができた。「粗取り」手段として冶金的な方法を導入し、大部分の Cu は産業廃棄物である廃酸ではなく、有価物の合金側へ移行。結果、酸類の使用量が大幅に低減され、環境負荷を軽減した。また同時にコストダウンについてもほぼ目標を達成した。

サブテーマ2. 高速・高精度 EB 精製技術の開発

- ①リサイクル材の品質について不純物濃度は目標をクリアしたが、合金組成で一部課題が残った。
- ②精製速度は 250g/分前後と目標の半分程度。
(品質目標を犠牲にしてメルトダウンだけをとれば達成可能であるが。)
- ③連続 200kg の一括処理は可能
- ④溶解リサイクルコストは目標値の 1.6 倍と未達。

サブテーマ3. 高品質インゴット鑄造技術の開発

- ①積層凝固法の採用により内部ボイドを最少化できた。
- ②ユーザーへ製品サンプルを出荷するまでは至らなかったが、原料であるスクラップから納入製品としてユーザー指定のピレットの形まで加工し、実用化を行う上の問題点をあぶり出し、その解決案を検討し、製品化までの再資源化製造プロセスを提案・確立し、実用化装置を考案した（装置に係る特許を出願済み）。
- ③ユーザー要求の基準に沿って品質を評価した。

1－4 当該研究開発の連絡窓口

所属	公益財団法人岐阜県産業経済振興センター
氏名	産業振興部 振興課 主事 戸松 薫
電話	058-277-1093
FAX	058-273-5961
E-mail	tomatsu_at_gpc-gifu.or.jp（_at_は@に変換）

第2章 本論

1. 最小環境負荷前処理技術の開発

【1-1】前処理技術の検討（実施機関：国立大学法人東京大学 生産技術研究所）

〔研究内容〕

EB 溶解用 NbTi 原料の前処理について、研究室では主に酸処理による Cu 除去について検討した。

〔成果等〕

酸溶液による Cu の溶解を化学的見地から考察し、その問題点と課題を明らかにした。

【1-2】精製評価法としての分析法の検討（実施機関：国立大学法人東京大学 生産技術研究所）

〔研究内容〕

NbTi 中の Cu 量を ICP-AES で定量分析するための手法を確認した。

〔成果等〕

本研究開発の主たる目的は NbTi 中の Cu 量低減であるため、本手法の開発はプロセス評価のために極めて重要であった。

【1-3】残存 Cu 量の把握（実施機関：国立大学法人東京大学 生産技術研究所、彩生技研株式会社）

〔研究内容〕

超電導材原料としての NbTi 中 Cu 許容濃度は 100 ppm である。内部に Cu の巻き込みが見られない NbTi スクラップ原料に対し手作業による酸処理を施した上で化学分析を行った。

〔成果等〕

超電導線材メーカーにおける製造工程で熱拡散等によって NbTi と合金化した形態で Cu が存在する可能性があり、除去困難が懸念されたが、酸処理後の Cu 濃度は 10ppm 以下であることが確認され、NbTi スクラップのリサイクルにおいて大きな問題とならないことを予想した※。

※NbTi と Cu の合金化・超電導線材の製造工程で、押出や線引きの加工と数百℃の熱処理工程が繰返し行われる。こうした工程で NbTi 成分の内、Ti が Cu と合金化

する反応が起こるため、その対策として予め、純 Nb 箔のバリアー層を設けている。

NbTi 超電導線材は NbTi の芯材とそれを覆う純 Nb クラッド材の形にして、その外側を Cu で覆う図 1-3-1 に示す 3 重構造となっている（後から知ったことだが）。

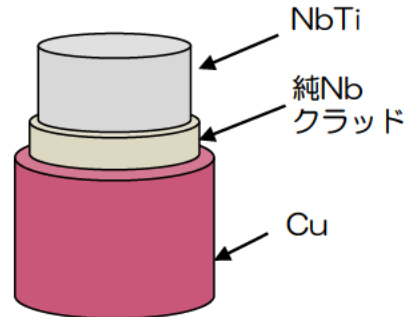


図1-3-1 NbTi超電導材スクラップの基本構造

一方スクラップの中には、NbTi の内側に巻き込まれた状態の Cu が存在することを確認された。これは新たな課題であり、既存の酸処理で奥まった内部まで浸透して除去することは困難であることが確認されている。

EB 溶解の前に、溶解原料として NbTi の表面を被覆している Cu を酸処理によって確実に除去することが必須条件であるが、内部の Cu を除去するための新たな方法を探索するための技術開発が必要であると確認した。

⇒本課題は時期的に後から取り組んだ「【1-6】最適前処理実証試験」のなかで実用的にはほぼ解決された。

【1-4】原料切断法の調査、試験(実施機関：彩生技研株式会社)

〔研究内容〕

◆公開・公知の技術を調査、検討

切断技術として、大きくは次の 3 通りに分類できる；

- a) 火炎やアーク、プラズマ等の高温熱源による溶断
- b) のこや砥石による研削切断
- c) シャーリング（せん断）

切断加工を必要とする理由は、次工程の加工のためであり、最終製品へ加工するわけではないので、何よりも生産性とコストを最優先に選定されるべき、という視点から表 1-4-1 にまとめるとおり、シャーリングがベストと判断した。

表 1-4-1 前処理技術(切断)の比較

技術	NbTi への適合性	生産性	設備	総合評価
熱	× Ti が酸化し品位劣化	○	安価	×
研削	○	×	普通～高価	△
シャーリング	○	○	高価	◎

文献等による調査・検討、及び簡単な試験の結果、NbTi 材の機械的特性（硬度、引張強度）は Ti-6Al-4V のようなチタン合金の特性と類似であるがわかった。チタン合金の製品は切断をはじめ、現在各種の機械加工が実用的に行われている。

シャーリング装置の設備費は高価であるが、生産性が高ければ、コスト面で低くなる可能性があると考え、調査・検討を進めた。

[成果等]

◆切断試験と評価

量的に現段階で切断装置、とくに設備費の高いシャーリング装置を社内に設置して自前で実施することは時期尚早と判断した。そのため彩生技研の近郊に絞り、NbTi 材に特性に近いチタン材の経験があればベストとして外注加工委託先を探索した。探索の結果、候補先を絞り込み、会社訪問と装置見学・切断試験を経て実際に数百 kg の切断加工委託を行った。その成果を次に示す：



図 1-4-1 切断前の NbTi 原料
(Cu 除去前)

図 1-4-2 シャーリング装置

図 1-4-3 切断した NbTi 原料
(長さ約 2.5cm)

- ・切断長…原料供給装置の設計のため、切断長を決める必要があり、検討の結果、凡そ 2.5cm の長さへ切断することと決定

- ・処理速度…毎秒 1 回⇒材料換え等段取りを含めると平均で3秒に 1 回程度（毎時 80kg）
- ・歩留り…切断による切粉発生量は無視できる程度小さい。ただし、長尺物を切断加工して徐々に短くなると、作業者の安全のため長さ5cm 程度で切断終了となるため、切断残材が少量発生する。

【1-5】最適前処理技術の開発（実施機関：国立大学法人東京大学 生産技術研究所、彩生技研株式会社）

〔研究内容〕

◆前処理技術の重要性

EB 溶解は高真空の雰囲気で行うことが可能であり、不純物の精製能力が高い点において他の溶解技術にない特長を備えている。一方、装置が大がかりで設備費が高価である割に生産性は高くない、という面もある。

生産技術としてこうした EB 溶解の特性を考慮すると、Cu で全外周を覆われている、したがって Cu を高濃度で含有する NbTi 材について、そのまま EB 溶解だけで Cu を蒸発分離して精製することはコスト的に無理がある。

実用技術として事業を成立させるためには、

「NbTi の母材を損なうことなく、Cu をいわば粗取りする技術が前処理として必要」である。サンドブラスト等、機械的な方法もあるが、こうした条件を考慮すると、酸処理等、化学的に除去する技術が前処理として最適である。

◆最適前処理技術の開発

酸の種類や処理条件等、基礎学術的な研究・開発は東京大が担当し、彩生技研は EB 溶解試験装置の完成後、溶解試作する NbTi 原料を調達する立場から、外部の調達先と原料仕様、すなわち前処理である酸処理後の残留 Cu 濃度について許容レベルを協議しながら決める形で開発を行った。

また、実際に分析を行い、調達した NbTi 原料中の残留 Cu 濃度を調査した。

◆実施した前処理技術

- ・酸処理…塩酸と硝酸の混合液、いわゆる「逆王水」によるリーチング（溶出）処理を実施。

（参考）硫酸と硫酸銅の溶液中で電解による Cu 除去を行う先行特許技術（神戸製鋼）と

は別であり、特許に抵触する懸念はない。

- ・仕上げ…「目視で Cu が観察できないこと」を調達仕様とすることで調達先と合意

[成果等]

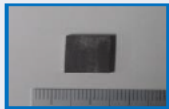
◆成果とその効果

- ・出来映え…初期に 200kg 調達し、実際に溶解試作を行い、EB 溶解試験装置で溶解原料として利用可能であることを確認した。（それ以降は EB 溶解試験実施のタイミングを見計らって、数百 kg 単位で複数回調達した。）
- ・コスト…初期の調達コストは、目標値のほぼ 1.7 倍であった。（3 年目に量産規模で開発した【1-6】最適前処理実証試験においてほぼ、目標をクリアできた。）
- ・品質評価…入荷した NbTi 原料（図 1-4-1 参照）から薄くスライスした試料を作成し、それを丸ごとフッ酸で溶解して ICP 発光分析により原料に残留する Cu 濃度を分析調査した。

同様に、φ25mm の原料の径方向で残留 Cu について濃度差があるかどうか調査するため、スライスしたものをさらに外周部と中心部へ細切れして分析調査した。

その結果を下の表 1-5-1 に示す。

表 1-5-1 NbTi 原料の分析結果

	Ti (%)	Cu (%)	Nb (%)	サンプル写真
Φ25×厚 2mm コイン状	43.2	0.0130 (130ppm)	53.7	
中央部切断片	44.3	0.0007 (7ppm)	49.5	
外周部切断片	42.0	0.0009 (9ppm)	54.1	

※分析手順：工程屑⇒酸処理⇒切断加工⇒洗浄⇒酸溶解⇒ICP 発光分析

- ①超電導材として NbTi 製品規格は、Cu<100ppm であるため、今回の Cu 除去前処理は極めて高レベルの精密除去が行われたと評価できる。
- ②線材中央部と外周部でともに Cu 濃度は 10ppm 弱と差異はほとんどなく、バックグラウンドレベルと考えられる。

【1-6】最適前処理実証試験（実施機関：国立大学法人東京大学 生産技術研究所、彩生技研株式会社）

【研究内容】

開発した酸処理や切断等のEB溶解原料化のための前処理技術について、品質や使い勝手の面からの有効性は実施した試作試験や分析評価により検証されている。

しかしながら、実用化の視点からは未だ、①環境負荷の一層のミニマム化と、②市場価格に見合ったコストダウンの両方の面で目標レベルに到達してなかった。

目標値到達を実現するため次の開発方針で取組んだ。

Cu 除去の手段として、酸の利用は仕上げ段階に限定し、それに先立つ粗取り段階として NbTi スクラップを熔融金属浴に浸漬して被覆 Cu の大部分を熔融金属との合金へ移行させる処理プロセスを開発することで課題解決をめざした。

【成果等】

その結果次の通り、ほぼ開発目標を達成した。

①環境負荷のミニマム化

目標値である「酸類の使用量50%(以上の)削減」を達成した。

②コストダウン

廃棄物処理費の大幅削減が可能となり、さらに物流の最適化を図ることにより、仕上がり品質を維持しながら処理コストで26%ダウンを実現し、目標として掲げた「前処理コスト低減30%」をほぼ達成した。

今後量産規模でさらなるプロセスの見直しや改善の積み重ねにより30%(以上)のコスト低減は可能と考えている。

2. 高速・高精度 EB 精製技術の開発

【2-1】52%Nb-48%Ti 材の EB 溶解挙動の観察（実施機関：国立大学法人東京大学 生産技術研究所）

【研究内容】

NbTi を小型電子ビーム装置で溶解し、Ti の蒸発を観察した。

【成果等】

Ti の蒸発量は物性値から算出し予想した、図 2-1-1 に示す値とおおまかに一致し、蒸発損失を理論的に説明することも可能であることが示唆された。大型装置による電子

ビーム溶解試験へも小型装置での知見を利用することができる。

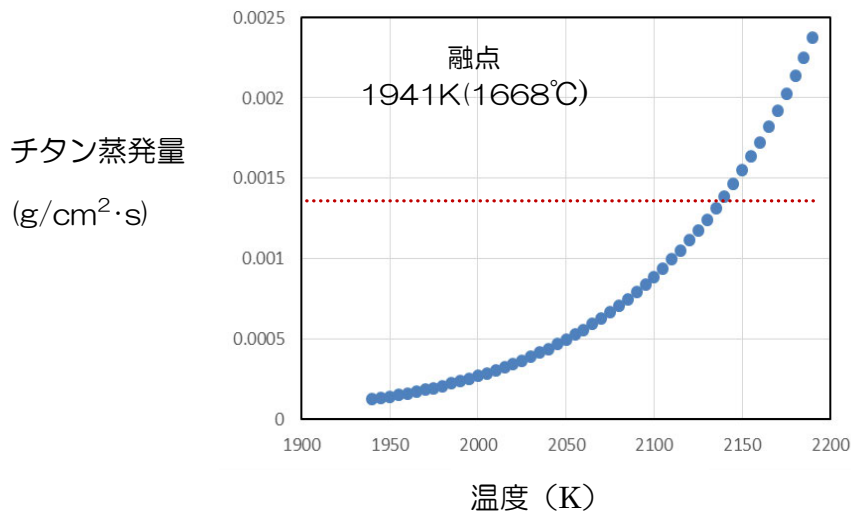


図 2-1-1 チタンの蒸発量（平衡蒸気圧から計算）

【2-2】EB 溶解マランゴニ対流シミュレーション(実施機関：国立大学法人東京大学 生産技術研究所)

【研究内容】

電子ビームで溶解した金属の温度変化、物質移動をシミュレーションし、蒸発による不純物の濃度変化を予想する計算モデルを作成した。このシミュレーションはエクセルで動き、他者が容易に利用することも可能である。

【成果等】

大型 EB 溶解装置へ適用することで、実際の EB 溶解プロセスを最適化する指針を得ることが可能となった。通例、EB 溶解の実験を何度を行うことは時間的にもコスト的にも負担が大きいため、計算により予め条件を絞ることは極めて有益である。

⇒成果の一部として、詳細を「【3-1】EB 熱溶解シミュレーション」で紹介。

【2-3】EB 溶解時の Ti 蒸発損失の実験調査（実施機関：彩生技研株式会社）

【研究内容】

◆実施した実験調査

NbTi 原料を EB 溶解した時の Ti 蒸発損失を蒸発損失の速度 ($\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$) として実験的に求めた。EB 溶解試験装置の完成が年度の終盤であったため、先行して調査を行うため彩生技研が所有するチタン用 EB 溶解装置を利用して生産レベルで実験調査した。

図 2-3-1 に示すドライ粉と呼ばれるチタンのチップ材を原料とし、溶解前の計量で 147kg を溶解して物質収支(マスバランス)を調べ、蒸発速度を試算した。



図 2-3-1 チップ状のチタン原料
(147kg セット)

EB 溶解



図 2-3-2 スカル (溶解容器中) 図 2-3-3 インゴット(溶解製品) 図 2-3-4 炉内蒸着物
(剥離して集め、計量)

計 140kg (原料の 95%)

7kg (5%)

[成果等]

①純チタンの蒸発速度

- ・不純物の蒸発も考慮し、前述の実験における Ti の蒸発量は約 3.4kg とみなした。
- ・チタンの溶融していた面積を 85cm×35cm、溶融時間を 15 分とすると、単位時間・面積あたりの Ti 蒸発速度は、 $0.0013\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{s}$ となる。
- ・前出の図 2-1-1 にグラフで示す理論蒸発量より逆算すると、このときの Ti 融液の温度は融点(1668°C)よりも約 200 度高い、 2140K (1867°C)と推定できる。
- ・今回の実験調査で理論値に近い結果が得られた。実験手法が有効であることを確認した。

②NbTi 溶解時のチタン蒸発速度

- NbTi の融点は約 1850℃とチタンよりも 200 度近く高いため、実際に NbTi を EB 溶解処理したときの融液の温度は、融点+200 度の 2050℃（2323K）付近と推測できる。
- この温度と仮定して、純 Ti の蒸発速度を試算すると、約 0.005g/cm²・s となる。
- NbTi 合金を溶解する場合は、蒸発面の半分は Nb であるため、おおまかに純 Ti の場合の蒸発速度の 1/2 の 0.0025 g/cm²・s 程度と推測できる。

【2-4】EB 溶解原料供給装置の開発（実施機関：彩生技研株式会社）

【研究内容】

◆EB 溶解試験装置と原料供給

EB 溶解試験装置による処理は、概略次の一連の工程からなり、所定の処理量に達するまで繰り返される：

- 原料を少量ずつ溶解容器へ供給し、
- EB で溶解精製を行い、
- 鋳型（水冷るつぼ）で固める

◆原料供給方法の種類

原料の供給方法として、

- 原料貯留器(ホッパー)ごと真空容器内に収納する方法（クローズド式）と、
- 原料貯留器(ホッパー)は大気雰囲気とし、そこから真空容器内の溶解容器へ原料を供給する方法（ロードロック式）

の 2 通りがある。ホッパーの原料が空になった場合、クローズド式では真空を破り大気雰囲気に戻すため、相当なアイドル時間がさけられない。ロードロック式は真空を破ることなく原料を補給できるため生産性が高く、装置を小型化できるが、システムは複雑になる。

本事業では将来の事業化に備えて生産性のメリットを重視してロードック式を選び、あらたに開発設計した。

①仕様の決定；

- NbTi と純 Ti の貯留ホッパー容量
- 使用する NbTi 原料の寸法
- 純 Ti 材の仕様（品位、寸法、形状）

- ・NbTi 材と純 Ti 材の 1 回あたりの切出し量、および切出し精度

②設計

- ・ロードロック機構の設計
- ・溶解容器へ投入する最終段のシューターの構造

[成果等]

◆成果とその効果

表 2-4-1 に示す、ロードロック式原料供給装置をあらたに設計、製作し、EB 溶解試験装置に組み込んで実際に溶解試験を行い、機能を満たすことを確認した。

表 2-4-1 原料供給装置の主仕様

諸 元	仕 様	備 考
能力	6 分タクトで原料供給のサイクルが行えること（設計基本条件）	試運転の結果、最適条件に調整することで 3 分タクト達成を確認済
材質	要部 SUS304 鋼	架台等は SS400(炭素鋼)
NbTi 貯留ホッパー	内 容 積 100 リットル (200kg) 電磁フィーダーによる切出し	計量精度 100g
純 Ti 貯留ホッパー	内容積 30 リットル(40kg) 電磁フィーダーによる切出し	計量精度 50g
計量器	内容積 10 リットル	Max.5kg 計量精度 5g
ロードロック機構	上下 200A 真空ゲート弁 ミニチャンバー容積 3 リットル	付属品：真空弁、真空計、復圧弁
原料投入機構	100A 真空ボール弁の弁体回転による投入	炉内のシューターは水冷式

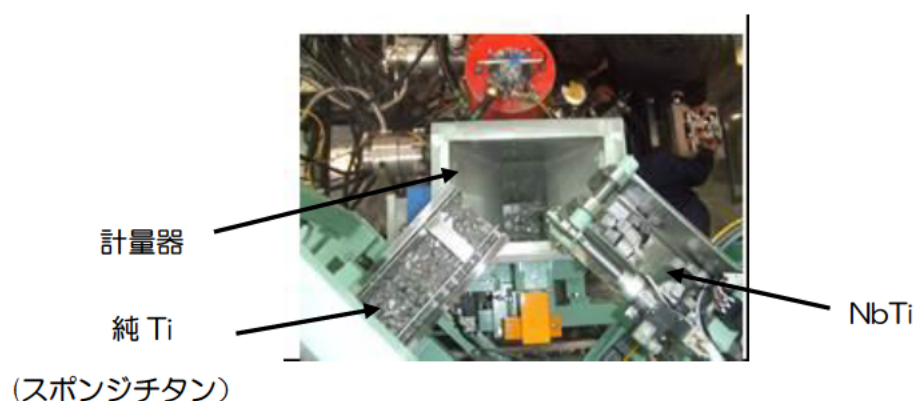


図 4-16 開発した原料供給装置

また、ロードロック式採用で懸念されていた、原料をるつぼへ投入する時の溶解チャンバー内の真空悪化については、通常運転時の真空度 10^{-3} Pa(パスカル)から 10^{-2} Pa へと短時間悪化するが、すぐに復帰した。設備的にも、また酸素や窒素の持込みによるインゴットの品質劣化も問題になるレベルではなかった、と評価している。

◆原料の仕様

- NbTi 材…寸法 $\phi 25 \times 30$ mm 以下、残留 Cu が目視で観察できないこと

使用結果；特段の問題なし

- 純 Ti…スポンジチタン（グレード S-90…ブリネル硬度 90）、

粒径 0.84～12.7mm

使用結果；粒度の小さいものは EB 照射時に火花が出たり、アークが発生し、EB 照射が短時間停止するトラブルの原因となることが判明。5mm 前後と粒径の下限はもっと上げる方が作業上の効率はよい。

【2-5】NbTi 用溶解容器、鑄造装置の開発（実施機関：彩生技研株式会社）

〔研究内容〕

◆鑄型回転装置

EB 溶解試験装置設置後、溶解試運転の結果、出湯作業の課題が明らかとなり、応募時点の「ハース溶解方式」から「鑄型兼用るつぼ溶解方式」へ設計変更した。以降の溶解に係る試験報告はすべて「鑄型兼用るつぼ溶解方式」※によったものである。

※以下混乱するおそれがない限り、簡略化して「鑄型るつぼ溶解」とか、単に「るつぼ溶解」などと適当に呼ぶ。

鑄型るつぼ溶解方式で均等に溶解するため、円筒状鑄型の円形溶解面（上表面）の全面にまんべんなく電子ビームをスキャンさせることが溶解で高品質を確保する上でポイントとなる。NbTi は融点が高く、ビーム照射スポットの周囲は融点以下となるからである。

マニュアル操作でこうした全面スキャンは難しい。また、万一スキャンが少し逸れて、鑄型側壁側に電子ビームが一瞬でも当たると、経験的に銅製の側壁は水

冷されていても穴が明き、水漏れ事故へ繋がり、重大事故に至る。

安定的な溶解を行い、オペレータをこうした過度の緊張から解放するため、逆転の発想で、ビームパターンを固定し、鋳型を回転させて全面照射させることでこの課題解決することができた。

「鋳型回転溶解方式」は鋳造装置として「積層凝固（Progressive Casting）に分類される方式であり、内部に巣やボイドがほとんどない緻密な鋳塊（インゴット）を作ることが可能であり、また装置が簡略化されるメリットがあるため、「コストダウン」の効果があることは確実と思われる。それ故に、すでに他社の類似先行技術が存在するはずと思われた。そこで、特許を含む公開技術を調査したが、意外にも該当する技術は確認できなかった。

鋳型はオッシレーション（往復動回転）と一方向への自転の両方が選択可能として設計したが、試験の結果、自転の方が操作性で優れていることがわかった。

◆るつぼ内容融・凝固装置

鋳型を炉体のエレベータ中心軸と同軸上に設置し、自転している鋳型へ冷却水を供給できる構造で設計した。下の図 2-5-1 に EB 溶解試験装置を構成するるつぼとして設計、製作した例を示す。



図 2-5-1 鋳型兼用水冷るつぼ（左 実規模、右 基礎特性評価用）

[成果等]

本事業で設計・製作した EB 溶解試験装置の基本仕様を次の表 2-5-1 に示す。また、EB 溶解試験装置の全景写真を図 2-5-2 に示す。



図 2-5-2 EB 溶解試験装置全景

表 2-5-1 EB 溶解試験装置の基本仕様

諸 元	仕 様
電子ビーム (EB) 出力	75kW×2
ビーム加速電圧	35kV
ビーム電流	Max.2.1A
ビーム偏向	X,Y,Z 3 軸方向で電磁石による磁場偏向可能
電子銃 (EB ガン) 設置数	2 台
NbTi スtockタンク	SUS304 鋼製 容量 100 リットル
純 Ti スtockタンク	SUS304 鋼製 容量 30 リットル
原料供給機構	計量ホッパー、ロードロック機構搭載
水冷ハース(溶解容器)⇒ 試運転 後使用中止	無酸素銅製水冷ジャケット構造 W570×L570×H175mm
水冷るつぼ (鋳型)	無酸素銅製水冷ジャケット構造 φ200×H400mm
リッド (EB ガンを設置してある真空容器の蓋)	SUS304 鋼製水冷ジャケット構造 外径 1520×内径 1450×H500mm 高真空気密 兼 X 線遮蔽構造

【2-6】最適 EB 照射 (スキャニング) 手法の開発 (実施機関：彩生技研株式会社)

〔研究内容〕

2 台の電子銃 (EB ガン) により溶湯面を照射する最適パターンを選定するための溶解試験を行い、評価した。評価方法として溶湯面の湯流れを目視で観察する方法によった。

表層の激しい乱流による「Ti 濃度分布均一化」と「原料の Nb クラッド材の完全溶解」を目標とした。

【成果等】

溶解試験により、次のことがわかった。

- 高融点金属のため EB 溶解は溶湯プールが浅く、
このため深さ方向の対流攪拌効果は小さい
(溶湯プールの深さは目視で 1cm 以下と推定)
- そのため、2 台のガンの組合せで水平方向の攪拌
効果を高めるパターンを実験的に探索
- それぞれの EB ガンにより投入されるエネルギー
密度を平準化するのがよい
- 原料投入は溶湯面へ均一に分散化するのがよい

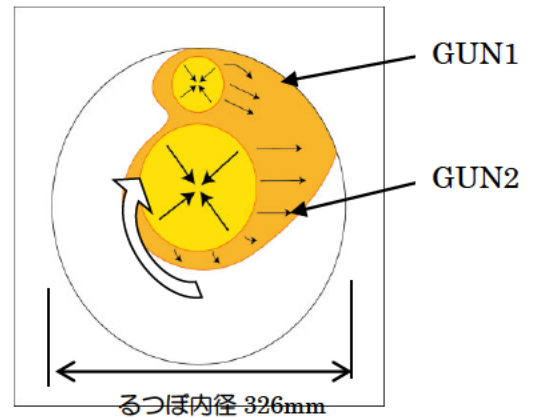


図 2-6-1 EB 照射パターン
明るい黄色がビーム照射部を
黒の矢印が湯流れを、暗い黄色
が溶湯エリアを表す

上記の試験結果は東京大が実施した「【3-1】EB 熱溶解シミュレーションシミュレーション」の結果とも符合する。

各種の組合せについて試験を行った結果、図 2-6-1 に示す照射パターンを選定した。

【2-7】実規模実証試験 (実施機関：彩生技研株式会社)

【研究内容】

◆NbTi 再生プロセス

NbTi 超電導線材メーカーは通常ピレットの形で素材メーカーより調達し、超電導極細線へ加工して製品化している。NbTi ピレットを製造している素材メーカーは世界で数社に限定されると推定するが、国内では生産されていない。そのため、国内の超電導線材メーカーは、素材をピレット等の形で全量を海外から輸入している¹⁾。

NbTi 超電導材スクラップは超電導線材メーカーがピレットから線材を製造する各工程で発生する工程屑である。本開発事業はこうした工程屑（イメージについては 13 ページの「図 1-4-1 参照）から元のピレットに再生する実用技術を開発するものである。

海外素材メーカーの、溶解～ピレットまでの製造プロセスについて概要²⁾ は報告されているが、詳細情報は公開されていない。

一方、ピレットをはじめ、NbTi 超電導線材に加工するための素材製品に係る品質仕様が規定する国際標準 ASTM B884 が制定されている。本標準や現在の姿の NbTi 超電導材が米国において量産規模で開発、生産された 1980 年前後の公開技術文献³⁾ を参考に検討し

た結果、実規模実証試験の全体像は図 2-7-1 に示すプロセスから構成されたと考えた。

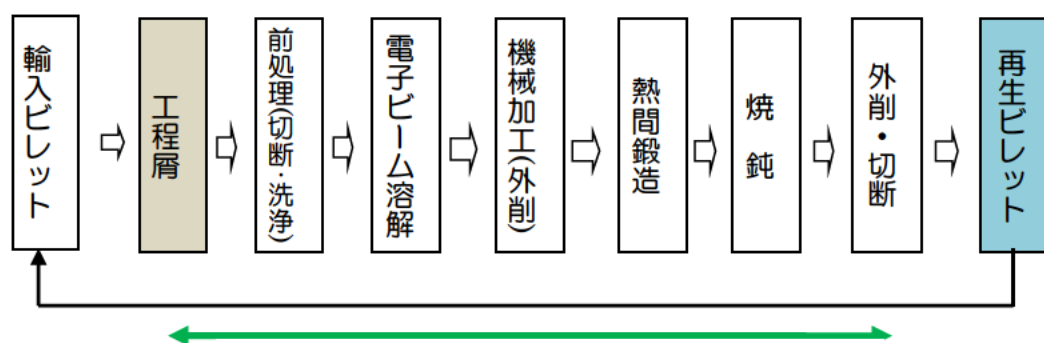


図 2-7-1 再生 NbTi 超電導材製造フロー

そのため実規模実証試験として、社外の関係会社の協力を得て、図 2-7-1 のフローに示す個々のプロセスについて試作試験を行い、試作結果を評価・検証して最適フローを選定した。

このフローの中で「前処理（切断・洗浄）」、「電子ビーム溶解」についてはすでに記述してあるため、「熱間鍛造」と「焼鈍」のプロセスについて開発成果を説明するが、その前になぜ「鍛造」や「焼鈍」が必要なのか説明する。

◆ミクロ組織

ASTM B884 ではビレットのミクロ組織に関して、「再結晶化率 85%以上」と「結晶粒度 (G) が基準以上…基準値はビレット寸法による」の 2 点を満たすよう規定している。この 2 つの条件は、ビレットから極細線へ加工した線材製品の第 2 種超電導材として特性を高める上で重要な要件と考えられる⁴⁾。

◆鍛造技術について

再結晶化は熱処理（文献により、「焼鈍」や「真空焼鈍」と呼んでいる例がある。）により行うが、単に温度を上げればよいわけではなく、その前に塑性加工を施し、内部に再結晶化を惹き起こす歪エネルギーを蓄えておく必要がある。この目的で、インゴットからビレットに加工する手段として、「鍛造」が用いられる。

鍛造は鍛造時の温度により「熱間鍛造」、「温間鍛造」、「冷間鍛造」に分類されている。今回は「温間鍛造(400℃)」と「熱間鍛造(800℃)」の 2 水準で試験した。

また、鍛造装置として大きくは、「ハンマー式」と「プレス式」の 2 種類に分類される。両者の簡潔な比較を表 2-7-1 に示す。

表 2-7-1 鍛造方式の種類

方式 比較項目	ハンマー式	プレス式
加圧方式	打撃力	一定の力で
素材への加圧範囲	表層付近	内部深く
装置コスト	中	高
処理コスト	中	高

鍛造加工は自社内に設備がないため社外の協力会社へ委託した。

コストを重視して「ハンマー式」で鍛造の開発を進めた。熱間鍛造と温間鍛造のいずれにおいても直径 15cm の小型インゴットから直径 8cm のピレットまで問題なく鍛造可能であった。しかしながら、その後実施した大型の実規模インゴットを鍛造試験した場合は、インゴットの直径が 30cm と大きく、インゴットの抵抗が大きく温間鍛造は困難であった。

熱間鍛造だと最終目標の直径 18cm の大型ピレットまで鍛造可能であったが、軸方向で中心部に対する表層の伸びが大きく、端面が「鰐口」状になり、表層の酸化物層を中心部に巻きこむ形となり、健全な有効長を採ることができなかった。よって、大型の鍛造は「プレス式の熱間」が適しているとの結論に至った。

◆焼鈍（再結晶化熱処理）について

3 回実施した試作試験において鍛造終了時点の実体温度は 600～700℃であった。やはりコストを重視する意味で、この余熱を利用して自然放冷する形で再結晶化のための焼鈍試験を行ったところ、図 2-7-2 のようなミクロ組織となった。これを図 2-7-3 の標準見本と比較すると「結晶の形」が歪んでおり、また大きさが揃っていないことがわかる。つまり、再結晶化率は ASTM 標準が要求するレベルではなかった。

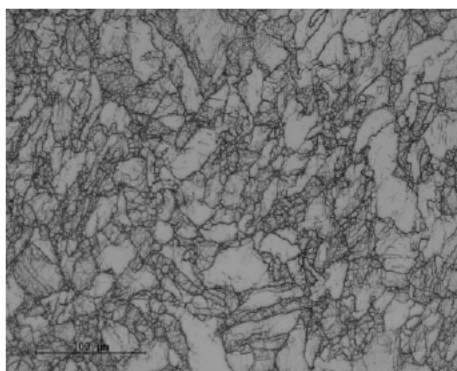


図 2-7-2 前年度の NbTi 試作品のミクロ組織(倍率×200)

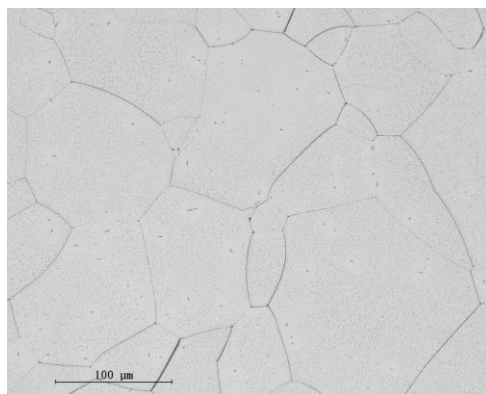


図 2-7-3 標準見本（倍率×200）

（実際の NbTi 超電導素材輸入品）

[成果等]

鍛造後再加熱により高温でキープしたあと急冷することで図 2-7-4 のミクロ組織を得た。再結晶化率はほぼ 100%であり、結晶粒度（G）は小型ビレットで 25 前後、実規模大型ビレットで 6 程度であった。ASTM B884 では、小型で 2.5 以上、大型で 1 以上なのでいずれも基準をクリアした。

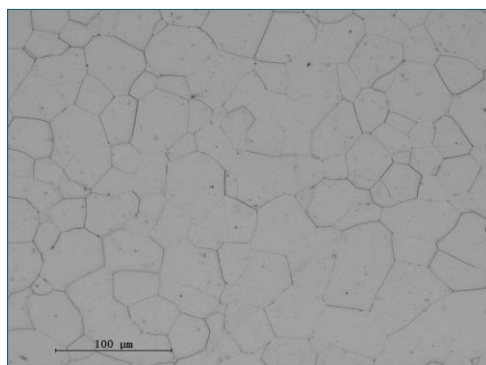


図 2-7-4 見直した再結晶化熱処理件による試作品のミクロ組織

3. 高品質インゴット鑄造技術の開発

【3-1】EB 熱溶解シミュレーション（実施機関：国立大学法人東京大学 生産技術研究所）

[研究内容]

シミュレーションから、過度なビーム強度が NbTi 中の Ti を蒸発させて大きな濃度変化を招くことを示し、大きな濃度変化を避けるためにはビームの照射範囲を拡大することが有効であることを示した。

[成果等]

NbTi 溶解の特性を把握するため、すでに基盤技術として保有していた Si 溶解と比較する形で進めることとした。そのため同一のるつぼ条件、ビーム条件とした。るつぼは長さ 0.6m、幅 0.4m、深さ 0.1m とし、そこへ 400kW 入力のビームを照射する条件とした。

実際には計算は幅方向に左右対称として、その半分で計算した。長さ方向は同一となるとし、長さ 0.6m の区間に 400kW 照射することが連続で繰り返されるとした。

Si 溶解と比較したのはこのうちビームを中心から 0.1m までの間に照射した条件の場合である。図 3-1-1 が NbTi の場合、図 3-1-2 が Si の場合の出力エネルギーの時間経過である。

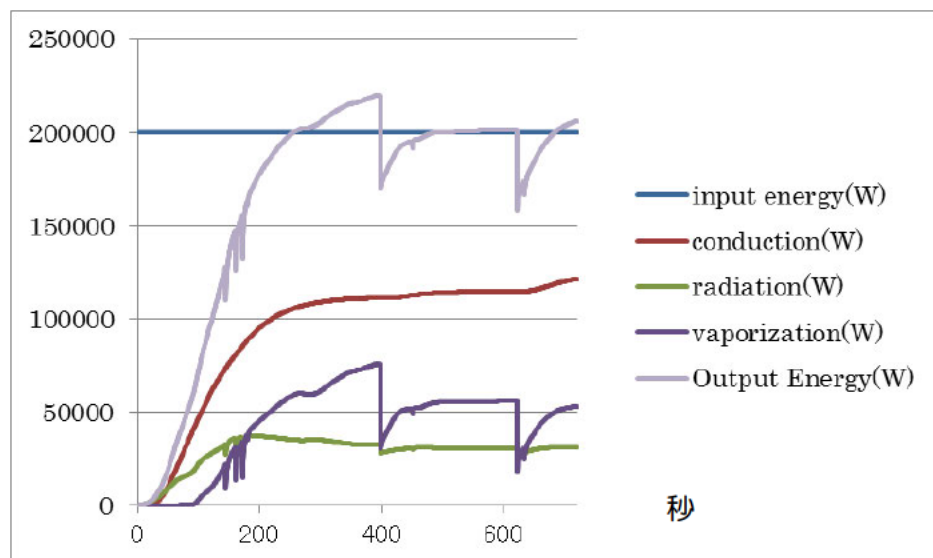


図 3-1-1 NbTi Beam 0-0.1m

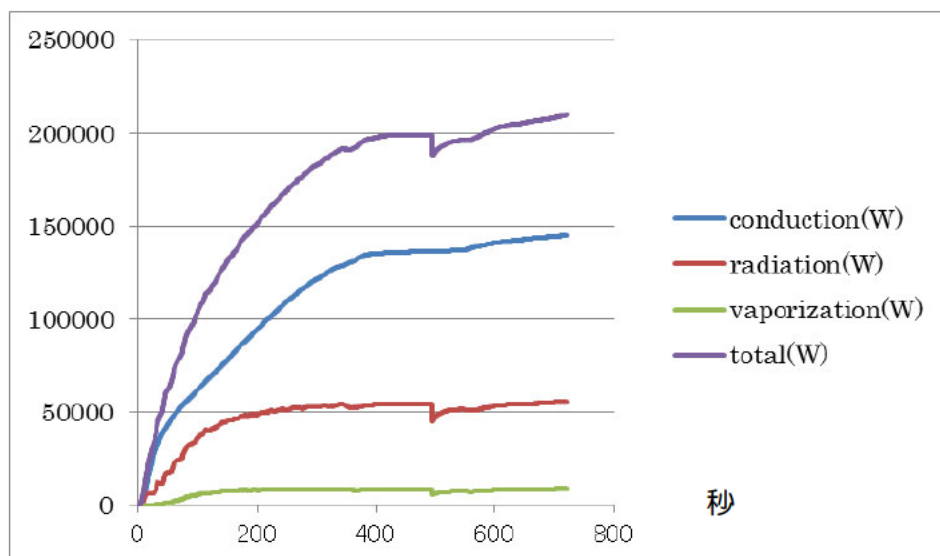


図 3-1-2 Si Beam 0-0.1m

計算は 720 秒まで行った。出力エネルギーが上下に大きく触れているのはその時点で蒸発量が大いいために、計算する枠を減じているという計算手法上の都合であり、本来はなめらかに継続しているものである。

両者の比較で大きく異なるのは気化熱の大きさである。720 秒時点での出力エネルギーの割合は Si では熱伝導が 69.1%、輻射熱が 26.6%、気化熱が 4.2%であるのに対して NbTi では熱伝導が 58.9%、輻射熱が 15.2%、気化熱が 25.8%となっている。この大きな気化熱が NbTi 溶解の特徴となっている。一方、輻射熱を見ると Si 溶解の方がかなり大きくなっている。Si の溶解温度は 1687K、NbTi の溶解温度は 2120K が熔融開始、2200K を熔融終了としているので溶湯の表面温度は NbTi の溶解の方が高温になるものと想定される。図 3-1-3 は溶湯の平均温度を示したものである。Si で 2100K 程度、NbTi で 2350K 程度を示している。

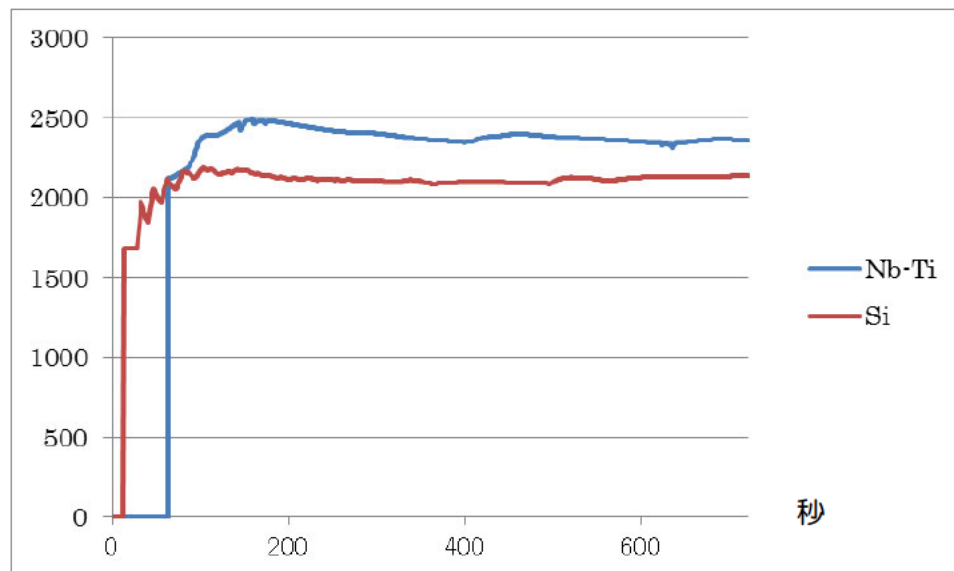


図 3-1-3 溶湯の平均温度

両者では溶湯の広がり具合が大きく異なっている。

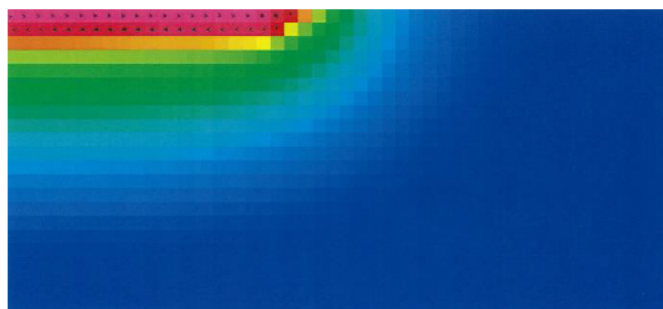


図 3-1-4 NbTi 溶解開始より 180 秒後

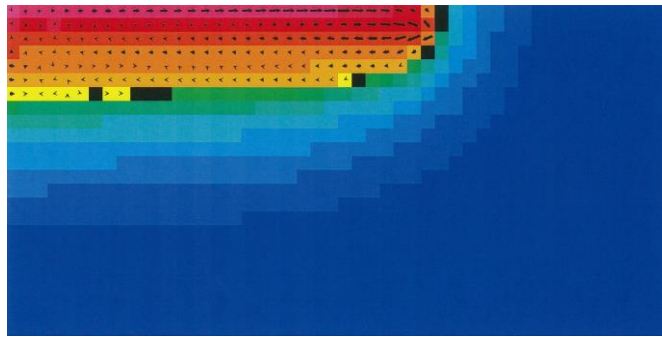


図 3-1-5 Si 溶解開始より 180 秒後

図 3-1-4 は NbTi の、図 3-1-5 は Si の温度分布を示した図である。図の左端が
るつぼの横方向の中心位置であり、ビームの中心位置となっている。図の右端は坩堝壁と
の接触部分である。温度の表示は Si と NbTi で若干異なっており、Si の場合は黒が半溶
融状態、黄色から赤をへてピンクがその順で高温となる溶湯を示している。NbTi の場合
は黄色から赤の付近までが半熔融状態であり、赤からピンクへと高温になる溶湯を示して
いる。坩堝の中心から横の坩堝壁までの長さは 0.2m であり、電子ビームはその半分の
0.1m までの間を照射している。

NbTi と Si のあいだで明瞭なのは NbTi では溶湯は 0.1m の距離まで達していないが
Si の場合には 180 秒後で既に 0.1m を超えて溶湯が広がっている点である。つまり、
NbTi では溶湯から逃げる熱量が大きいために溶湯の平均温度は熔融温度よりあまり上昇
しておらず、熱伝導で溶湯部分を広げることが難しい。これに対して Si では溶湯の平均
温度が溶解温度より大きく上昇し、熱伝導によって溶湯部分を広げて行く過程が見られて
いる。

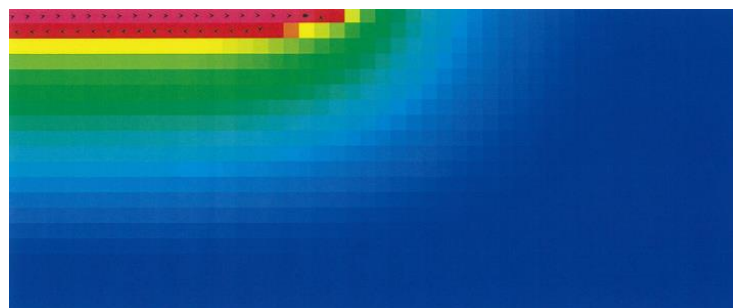


図 3-1-6 NbTi 溶解開始より 720 秒後

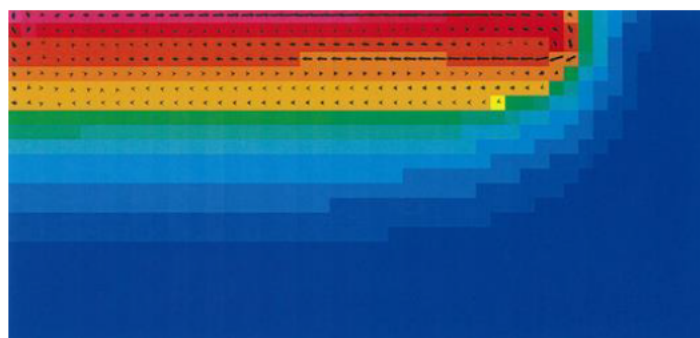


図 3-1-7 Si 溶解開始より 720 秒後

図 3-1-6 と図 3-1-7 は溶解開始から 720 秒後の NbTi と Si の温度分布を示している。NbTi では溶湯の広がりが見られないのに対して Si はさらに溶湯が広がっている様子が見られる。このように大きな部分が溶解するために溶融の平均温度は低いにもかかわらず輻射熱による出力は Si の方が大きいという結果をもたらしている。

図 3-1-8 はこの条件での NbTi 中の Ti 濃度と Cu 濃度を示している。Cu 濃度は固体中濃度を 1 としてそれとの比を示している。Ti 濃度は初期濃度を 0.48 とした実際の濃度を示している。実際には Ti 濃度によって溶解温度が異なるため実際の結果に大きく影響するがこの点は本計算では考慮していない。それよりもこのように大きく NbTi 濃度が変化してしまうことは実際には避けるべき条件となるためである。

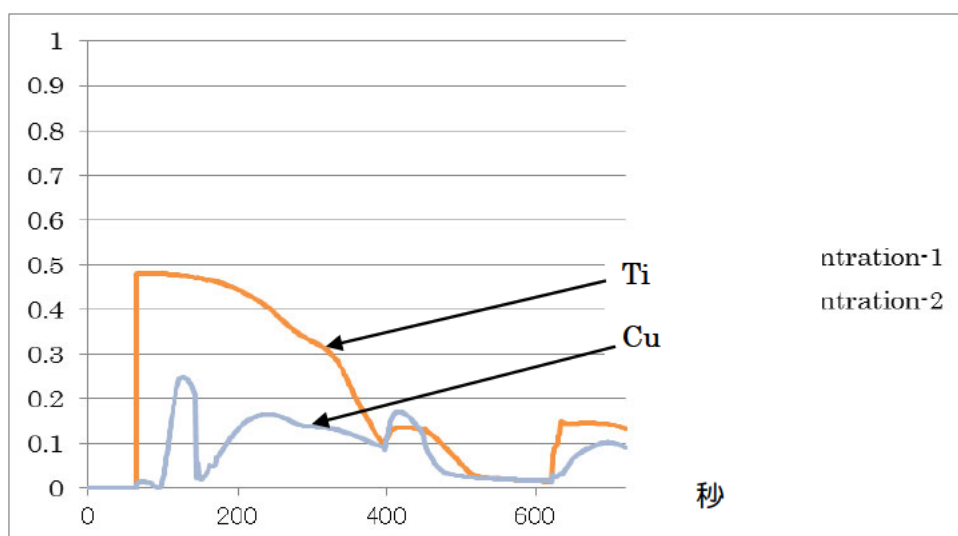


図 3-1-8. NbTi 中の濃度

以上をまとめると以下のような結論となる。

- 1) NbTi の場合には Si と異なり溶湯が電子ビーム照射範囲を超えて広がることはない。
- 2) 電子ビームを強くした場合には Ti 濃度減少が大きいいため NbTi の組成が大きく変化するので実際には適用できない。

そこで、少し弱いビーム照射を行った場合にはどのような効果が見られるかを「電子ビーム照射範囲を広げる」ことで確認した。

ここではビームの照射範囲を中心から 0.1m まで、0.125m まで、0.15m までと 0.175m までの 4 つの場合を想定して計算した。図 3-1-9 から図 3-1-12 までそれぞれの場合の出力エネルギーの時間経過を示した。

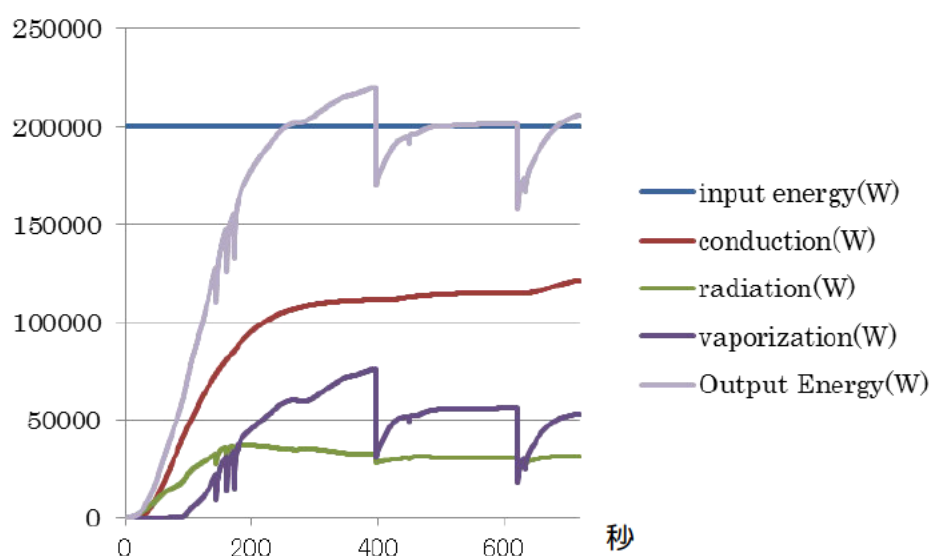


図 3-1-9. Beam 0-0.1m

ビームを広げるほど気化熱が大きく減少していることが示されている。輻射熱にはそれほど大きな変化は無いが、ビームを広げるほど若干減少気味である。熱伝導は気化熱が少なくなるほど増大する傾向が明白であった。

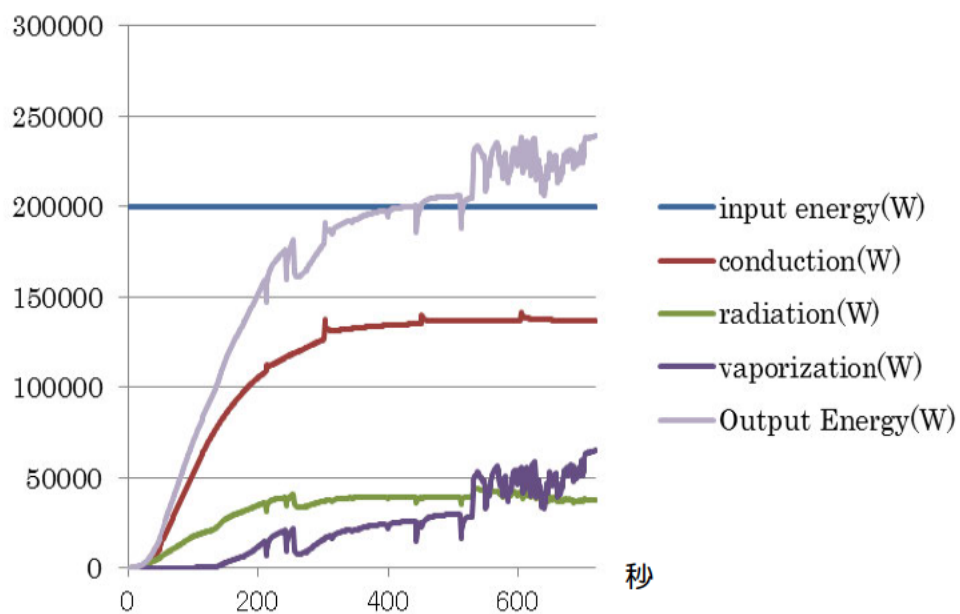


图 3-1-10. Beam 0-0.125m

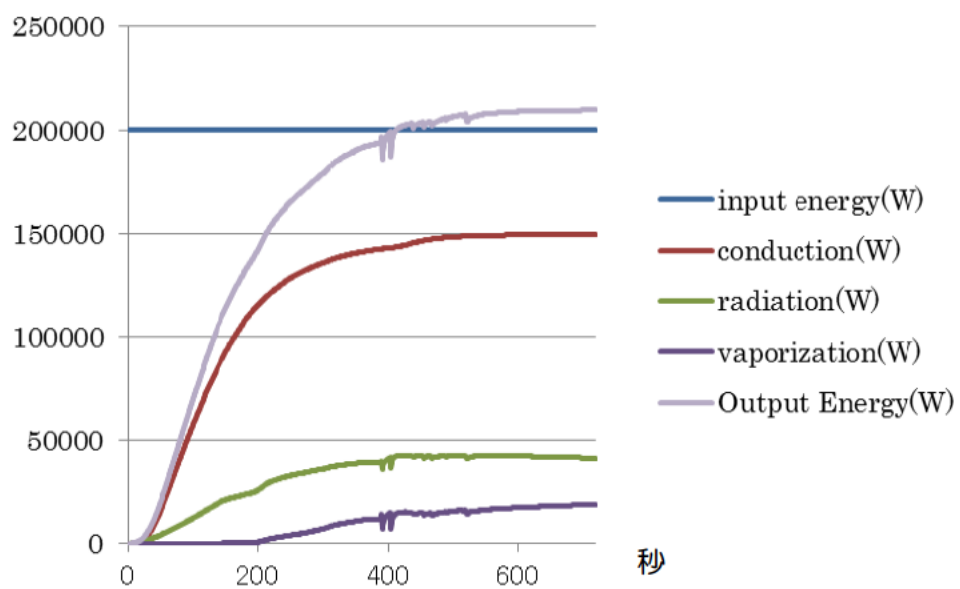


图 3-1-11. Beam 0-0.15m

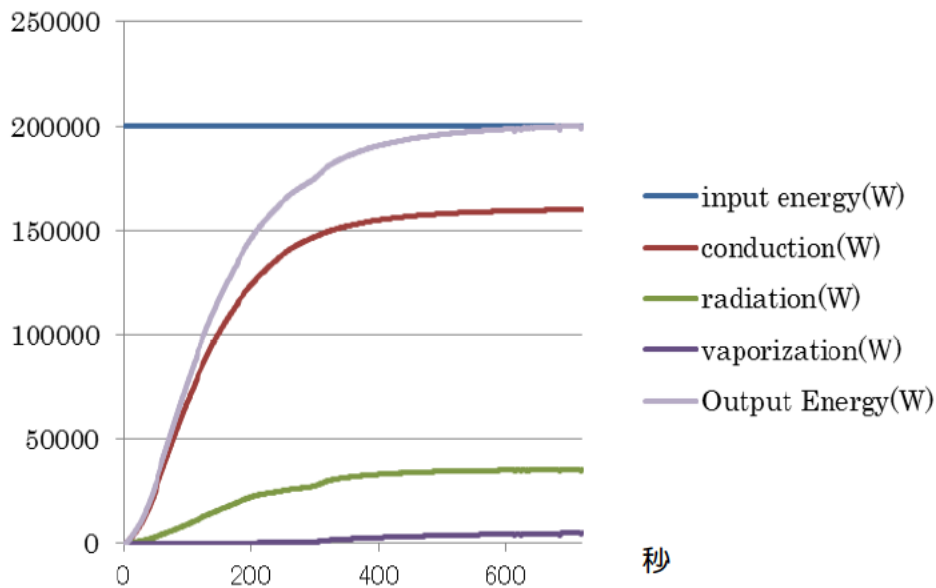


図 3-1-12. Beam 0-0.175m

表 3-1-1 に 720 秒後のそれぞれの出力割合をまとめた。

表 3-1-1.電子ビーム照射範囲と出力エネルギーの割合

電子ビーム照射範囲	熱伝導	輻射熱	気化熱
0-0.1m	58.9%	15.2%	25.8%
0-0.125m	57.1%	15.7%	27.2%
0-0.15m	71.2%	19.7%	9.1%
0-0.175m	80.0%	17.6%	2.4%

ここまでの計算によって電子ビームの照射範囲を広くすることでNbTi中の大量のTi蒸発が起きずにNbTiの組成が大きく変化せずに溶解されることが明らかになった。

【3-2】 52%Nb-48%Ti 材専用凝固容器の開発（実施機関：彩生技研株式会社）

〔研究内容〕

実規模水冷鋳型としてとくに設計上注意した点は次の2点である。

①十分な冷却能力を有すること

通常の銅製水冷ジャケット構造としたが、冷却能力強化のため、冷却水の流速を大きくし乱流域とした。ただし、入りと出の間の圧力損失 ΔP は概略100kPaと抑えた。

②耐変形

銅材は無酸素銅を使用しているため強度的に頑丈ではない。とくにクリープ強度は大きくない。そのため、使用と共に変形し、真円ではなくなる。そうなると鋳塊（インゴット）

ト) の鋳型からの抜取りが困難となるため、頂部と底部の両方でフランジ状の強め輪を溶接で設置し、変形を抑えた。こうした設計上の所期の効果は確認された。

【成果等】

最大 200kg の NbTi インゴットを製造できる溶解容器（るつぼ）を兼用する専用凝固容器（鋳型）を設計、製作した。これにより、大型水冷鋳型の設計技術を獲得した。

（実物写真は、22 ページに掲げた「図 2-5-1 鋳型兼用水冷るつぼ」を参照）

【3-3】需要家によるサンプル評価（実施機関：彩生技研株式会社）

【研究内容】

需要家(ユーザー)へサンプル出荷して評価を受ける前に、NbTi 超電導材用素材の事前評価を行うことになった。評価項目として、国際標準 ASTM B884 が規定する各項目と照合した試験・検査を行うこととした。

【成果等】

◆ASTM 標準 B884 に基づく評価

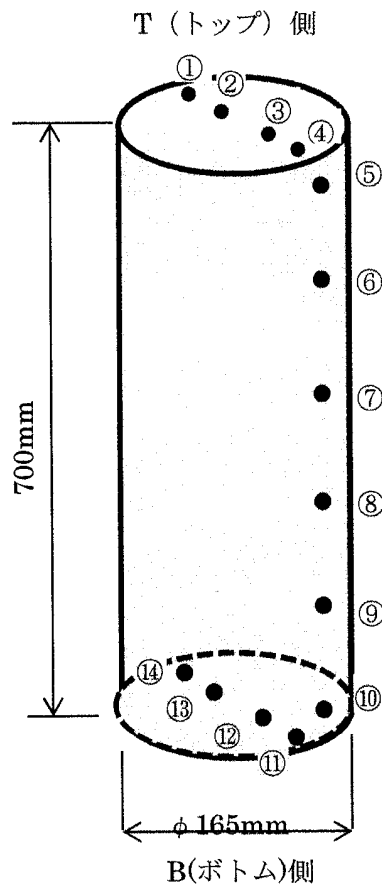
実規模の NbTi 大型ビレットを 25 ページの「図 2-7-1 再生 NbTi 超電導材製造フロー」に沿って試作し、試作したビレットより採取した試料について ASTM 標準 B884 で規定する各項目について評価した結果を次の表 3-3-1 に示す。

表 3-3-1 品質評価のまとめ

項目		ASTM 標準の基準	実規模大型試作	サンプル	評価
ミクロ組織	結晶化率	85%以上	ほぼ 100%	ビレット上下のセンター、R/2、R 付近の 3 個所にて試験・測定	○
	結晶粒度 G	1.0 以上 (結晶粒の寸法で概略平均 250 μm 以下)	6 程度 (結晶粒の寸法で概略平均 100 μm)		○
ビッカース硬度		170 未満	123~131	インゴット上下のドライ粉 (2 検体)	○
不純物濃度 (単位は ppm)		金属成分； Al, Cr, Cu, Ni, Si < 100 Fe < 200、 Ta < 2500 非金属成分； C < 200 O < 1000 N < 150 H < 45	金属成分； Ta 以外 < 100 Ta = 500 非金属成分； C = 10 O = 330, 350 N = 5 H = 2, 1		○
Ti 濃度		46~48%	部分的に 50% 超もあり		△

図 3-3-1 NbTi ピレット Ti 濃度分布図 (XRF 測定結果)

No.28-9 測定位置図

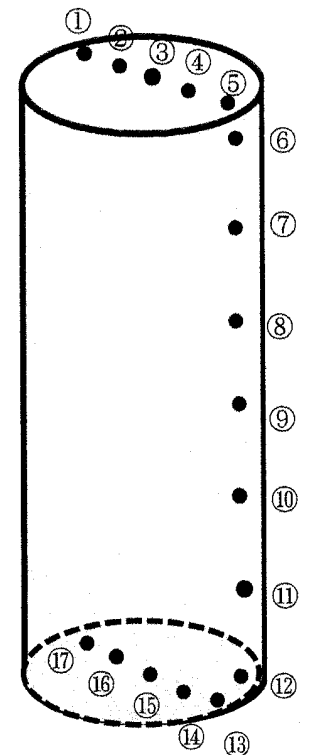


Ti 濃度測定結果

No.28-9		No.28-11		
測定位置	測定結果	測定位置	測定結果	
①	43.8%	①	44.3%	
②	46.3%	②	46.5%	
③	—	③	49.9%	
④	46.4%	④	45.9%	
⑤	46.6%	⑤	43.8%	
⑥	46.2%	⑥	46.7%	
⑦	50.0%	⑦	58.5%	59.9%/59.2%
⑧	53.3%	⑧	53.5%	53.3%/54.5%
⑨	52.3%	⑨	51.5%	
⑩	56.9%	⑩	45.1%	
⑪	47.5%	⑪	43.7%	
⑫	49.2%	⑫	42.6%	
⑬	48.2%	⑬	41.6%	
⑭	—	⑭	43.3%	
⑮	46.1%	⑮	43.0%	
⑯	47.9%	⑯	42.7%	
⑰		⑰	41.3%	

No.28-11 測定位置図

} 同じ高さで角度
を変えて測定



寸法は、No.28-9
と同じ

評価の結果、「不純物成分の濃度」、「再結晶化率」、「結晶粒度」、「硬度」の4点について ASTM B884 の基準をクリアした。一方、「Ti 濃度」についてはピレット内で部分的に外れていることが確認された。

◆ASTM 標準以外の評価

①Ti 濃度分布

ピレットの高さ方向と両端面について携帯型蛍光 X 線分析計により Ti 濃度を測定し、Ti 濃度分布図を作成した。(添付資料の、「図 3-3-1 Ti 濃度分布図参照」)

分布図で、とくに中段外周部で Ti 濃度が高い傾向にムラが出ることを示している。

この原因は NbTi 合金のうち、Nb の蒸発はほとんど無視できるのに対し、蒸気圧が高い Ti は盛んに蒸発し、その一部が水冷るつぼの壁面に蒸着すること、そして溶解作業の進行に伴う湯面の上昇により、蒸着した Ti が再び溶解してインゴットに取り込まれることがあげられる。こうした事象、また Ti 蒸着物の取り込み量が中段付近でピークとなることは溶解時に毎回経験しており、確認されている。

開発期間内でこの点を改善する対策を講じることはできなかったが、重要な課題と認識し、対策案を検討したので次に説明する。

②EB 溶解実用装置の提案

本事業で開発した EB 溶解試験装置は実用装置として一部改造する必要がある。改造ポイントとして、図 3-3-2 に示す次の機能を付与する：

- 原料を順次溶解
- 冷却しながらインゴットの成長分に見合った高さ分の引き下げを行い、
- 溶湯面を一定のレベルに維持する

期待効果は次の通り、

- 水冷るつぼ内壁からインゴットに取り込まれる蒸着 Ti の影響の極小化が可能
- ビーム照射パターンを固定化可能(調整不要)

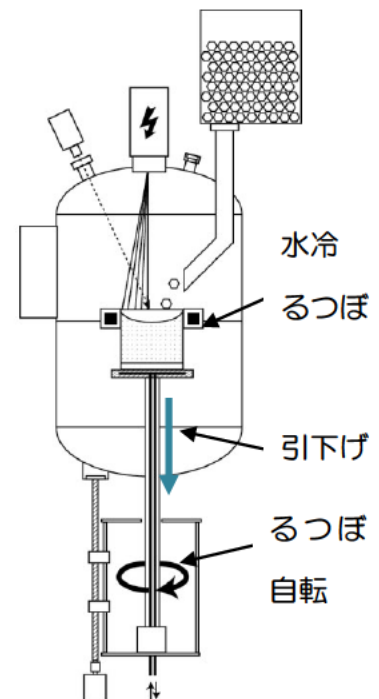


図 3-3-2 NbTi 用 EB 溶解実用装置
(特許出願済)

③X線透過試験

ASTM B884 では規定されていないが、ユーザーから指定されている品質評価方法としてX線透過試験がある。原子番号の大きい元素からなる物質はX線が透過しにくいため、Nb(原子番号 41)とTi(原子番号 22)の濃度分布のムラは、X線透過画像で濃淡のムラとして全体像を観察することが可能である。

ビレット両端に隣接して切出した円盤状試験材についてX線透過試験を行った結果を図 3-3-3 に示す。

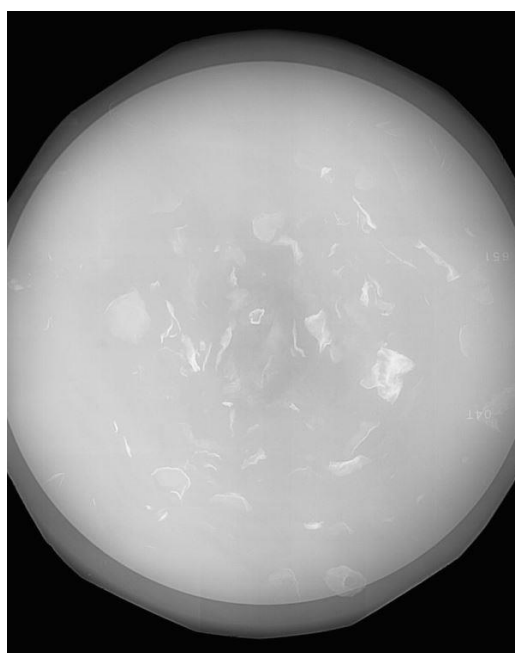


図 3-3-3 NbTi ビレット X 線透過試験

図 3-3-3 とは別の NbTi 試作の事例であるが、同様の X 線透過試験を行い、白い島状の部分(透過 X 線の量が弱い部分)と黒い部分(透過 X 線量が強い部分)について X 線分析で半定量分析を行ったことがある。そのときの濃度差は Ti で数パーセントであった。

こうした「溶解ムラ」は許容範囲内に収まる程度となるよう、改善されなければならない課題である。

④課題解決策

図 3-3-3 に示す写真はこの課題解決のためのヒントを提供してくれる。すなわち、24 ページ掲載した「図 2-6-1 の EB 照射パターン」で GUN 1 が照射する外周エリアではほとんどムラはないのに対し、GUN 2 が照射するセンター廻りにはムラが多いこ

とがわかる。

GUN2 のエリアが広すぎたため投入されたエネルギー密度が低かったためと説明できる。

将来は、GUN2 の担当する円の形をやや小さく（径で 2 割程度）する必要がある。

また、外周部でも一部(写真で下端に近い位置)にムラが観察される。これは原料投入のタクトがルツボの回転数でほぼ 2.5 回ごとであったため、るつぼ溶湯面のうち、タクトタイム内で、3 度ビームで照射されるところと 2 度しか照射されないエリアが混在していることで起こったと考えている。

るつぼ回転数を半端な数でなく、整数の 3 回となるサイクルタイムに設定すべきであった。

⑤ビレットのマクロ評価

本項目も ASTM 標準 B884 では規定されていないが、最終的に大型ビレットの形で仕上げを行った 2 件の試作について、「ビレットの質量(重量)」と「体積」を測定し、平均密度を求め、平均密度から Nb と Ti のマクロな平均組成比を算出し、評価した。ただし、結晶構造はすべて BCC(体心立方晶)とし、格子定数は一定であると仮定した。

試算の結果を図 3-3-4 と図 3-3-5 に示す。

体積 $14,981\text{cm}^3$

質量 88.79kg

⇒密度 $5.93\text{g}/\text{cm}^3$

⇒Nb : Ti=52% : 48%



図 3-3-4 NbTi ビレット(サイクルタイム 200 秒)

体積 $14,168\text{cm}^3$

質量 85.48kg

⇒密度 $6.03\text{g}/\text{cm}^3$

⇒Nb : Ti=55% : 45%



図 3-3-5 NbTi ビレット(サイクルタイム 240 秒)

第3章 全体総括

3. 1 3年間の研究開発成果

(1) 総評

EB 溶解は「高融点活性金属の精製」で不可欠な技術として、すでに普遍的な認知を得ている。しかしながら、「合金作成のための溶解手段」として実用化されているという例はほとんど耳にしたことはない。

合金を構成する異種の金属間の物性値の違いにより、狙った化学組成の実現・維持が難しいことが大きな理由として挙げられている。

本開発事業はこうした困難は予め織り込んだ上で、「ロードロック式原料供給装置」と「自転する、るつぼ兼鋳型」で開発に挑戦したと考えている。

遺憾ながら、結果的に「合金」の難しさに加えて、「純 Nb クラッド材」という想定外の困難も加わり、期間内に完成することは叶わなかったが、実用化技術として完成に向けた道筋を明らかにすることはできた、と考えている。

[反省点]

NbTi 超電導材に係る知識が不足していた

- ・ 国内超電導線材メーカーが調達している「NbTi 超電導素材製品」に係る仕様を研究開発のスタート時点で十分理解していなかった
- ・ 純 Nb クラッド材の存在を知らなかった

(2) 研究開発後の課題・事業化展開

[技術課題]

まずは需要家によるサンプル評価へ進むため、事前自主評価で全項目について合格する必要がある。これまでの成果の総括から今後の扱い（進め方）についてユーザー（需要家）により、評価検討が行われているのでその結論を待ちたい。

[経済性課題]

コストについても試算を行い、その結果、市場価格を下回することは可能と考えているが、価格差の大きさは当初の期待ほどではなかった。

このため、

- ・ 原料調達コストの低減
- ・ EB 溶解コストの低減・マンパワーの合理化
- ・ 試験検査コストの削減・製品の信頼性をアップし、製品検査よりも「工程保証」を目指す

指す

この点についてもユーザー（需要家）により検討が行われている。

将来、現状の試算結果からさらに 3 割以上のコストダウンを図り、超電導 NbTi 材のスクラップをリサイクルすることは確実にコストメリットがあることを示し、ユーザーにとって魅力がある提案となるよう工程の改善、改良が必要があり、また重要であると考えている。

[事業化展開]

これまで述べてきたように、まだ完成域には届いていないが、開発目標として掲げた、「高負荷連続運転を実施、装置の実用化上の問題点をあぶり出す」ことと、その問題点の解決策の提案はできたと考えている。

ここまでの開発成果についてユーザーの評価を受け、できれば今後も解決策の実施と検証を継続したいと考えている。それを促進するような仕組みについて行政やユーザーはじめ、関係先の協力と連携を得たい。

参考文献

- 1) JOGMEC「鉬物資源マテリアルフロー2016 18. ニオブ (Nb)」
- 2) 太刀川恭治,「金属系超伝導線材[2]—合金系線材—」, 低温工学 45(2010), 2-14
- 3) B.P.Strauss, R.H.Remsbottom, P.J.Reardon, C.W.Curtis and W.K.McDonald, Result of the FERMILAB wire production Program, IEEE Trans. Magn. MAG-13, 487(1977)
- 4) Peter J. Lee, Abridged Metallurgy of Ductile Alloy Superconductors, Wiley Encyclopedia of Electrical and Electronics Engineering(1999)