7. ニオブ・チタン複合超電導線の銅比試験方法

新富 孝和

高エネルギー加速器研究機構 つくば市大穂 1-1

7. Test Method of Copper to Superconductor Volume Ratio of Cu/Nb-Ti Composite Superconductors

Takakazu SHINTOMI

High Energy Accelerator Research Organization, 1-1, Oho, Tsukuba 305-0801

1. はじめに

超電導体の銅比は、超電導線の臨界電流密度などの特性を調べるうえで必要なパラメータである。すなわち、対象とする超電導線の適合性を判断する情報となり、規格化することによって品質管理、受入試験や研究目的の試験に適用できる。

銅安定化ニオブ・チタン複合超電導体（以下、Cu/Nb-Ti 複合超電導体）の銅比測定法の標準化については、金属系超電導材料試験・評価分科会において試験方法が作成され、ラウンド・ロビン・テスト（RRT）を行った後に、1996 年の北京での TC90 国際会議で 1st WD が作成され、1997 年のポートランド WG 会議で最終 WD が提出された。その後、2000 年のボルダー会議で FDIS 化が決定され、2000 年 12 月に国際規格（IS）として制定された。さらに、JIS 化が引き続いて行われた。

ここでは、本規格についてその内容を中心に述べる。

2. 銅比測定法の規格化作業経過

Cu/Nb-Ti 複合超電導体の銅比測定法にはいくつかの方法が各々の機関で行われている。すなわち、体積法、電気抵抗法、質量法、銅質量法、紙重量法、画像処理法などがあるが、その中で、我が国は質量法を、フランスは体積法と電気抵抗法を、アメリカは銅質量法を提案した。そこで、この 4 方法について、その特

長と欠点を比較検討した結果、体積法は精度に難点があり、電気抵抗法は測定データにばらつきが大きいこと、さらに質量法と銅質量法の 2 方式が目的の精度を達成できる最適の方式であることを明らかにした。そこで、我が国はフランスから試料の提供を受けて両方式について RRT を実施し、質量法の方がより精度が高いことを明かした。結果として、WD の内容は、質量法を主体とすることとし、付属書（参考）に Nb-Ti 合金の比重を添付するものとした。そして、Nb-Ti 合金の比重が不明のときに銅質量法を用いるものとし、付属書（基準）に銅質量法を記した。

国内では、IEC/TC90 への CDV 提案に並行し、国際整合規格（IS）としての JIS 原案の作成作業が 1999 年から日本規格協会からの委託のもとに ISTEK で開始された。そこで作成された JIS 制定原案は、工業技術院に提出され、その後、日本工業規格調査会非鉄金属部会において審議・決議され、2001 年に JIS として制定された。

3. 規格化の技術課題の検討

RRT の結果、種々の銅比測定法のうち質量法は、その測定値の変動係数が銅質量法に比べて小さく、Cu/Nb-Ti 複合超電導体の銅比測定法として最適であることから規格に制定された。ただし、この方法では Nb-Ti の比重が既知であることが前提となっているため、超電導線の製造メーカーが、使用した Nb-Ti 合金の比重を明らかにするか、Nb-Ti 合金の組成と比重の対応表などを明示し、使用した Nb-Ti 合金の比重を

E-mail: takakazu.shintomi@kek.jp

2002 年 7 月 31 日受理

明らかにする必要がある。今回の規格では、これまでに得られている Nb-Ti 合金の比重のデータを調査し、最も信頼性の高いデータをもとに Nb-Ti 合金の組成と比重の対応表を付属書に明示することとした。

しかし、必ずしも超電導線に使用している Nb-Ti 合金の組成、比重あるいはフィラメントのバリアの量が明らかでない場合を考慮して、銅の比重を用いて測定する銅質量法を規格の付属書に掲げた。この試験方法は、細線では寸法測定に精度の限界があり、誤差が大きくなることに注意する必要がある。

4. 質量法による銅比測定法

4.1 適用範囲

この規格は、Nb-Ti の比重や Nb バリアの量が明らかな場合に、Cu/Nb-Ti 複合超電導導体の銅比を求める試験方法である。

この試験方法は、断面積が 0.1 mm² から 3 mm²、Nb-Ti フィラメントの直径が 2 μm から 200 μm で、銅比が 0.5 以上の断面が円形または長方形のモノリス構造の Cu/Nb-Ti 複合超電導導体に適用できる。

試験は、硝酸で銅を溶かす方法を用いる。この適用範囲外のものについても試験可能であるが、正確さが損なわれる恐れがある。

4.2 原理

この試験方法は、Cu/Nb-Ti 複合超電導導体において銅が硝酸で溶け、Nb-Ti フィラメントと Nb バリアが溶けないという性質を用いている。すなわち、試料の質量を量った後、銅を硝酸で溶かし、残った Nb-Ti とその Nb のバリアの質量を量る。銅とフィラメントとの各々の質量を各々の比重で割り、質量比を体積比に換算して求める。

4.3 測定手順

試料の準備：まず試験対象試料から、1 g から 10 g の試料を 2 本切りだす。試料に絶縁被覆が被っている場合は、銅を腐食させない適切な有機溶剤を用いて除去する。

次に、純水で試料を洗浄する。必要に応じて油分やグリースを除くため脱脂溶剤を用いて洗浄する。洗浄後の試料の水分除去にエチルアルコールを用いるか、乾燥器を用いて十分に乾燥させる。

試料の質量測定：試料の質量を天秤で 0.1 mg の精度で測定する。これを再度繰返し、両測定が±0.5%以内にあれば、その平均を試料の質量とする。

銅の溶解：300 ml のビーカーに約 150 ml の硝酸水

溶液を入れ、試料を 30 分から 1 時間浸けて銅を完全に溶かす。銅を溶解した残りのフィラメントを純水で洗浄する。洗浄した試料の水分を飛ばすために、洗浄の最後にエチルアルコールを用い、また乾燥器で十分乾燥させる。

溶解した試料の質量測定：溶解した試料の質量を天秤で 0.1 mg の精度で測定する。これを再度繰返し、両測定が±0.5%以内にあれば、その平均を Nb-Ti フィラメントの質量とする。

測定の再現性：以上の操作を 2 本目の試料について繰返す。

4.4 結果の計算

各々の測定について、次の計算式を用い、値を四捨五入して小数点第 2 位まで求め、平均値を試料の銅比とする。

銅比 =
$$\frac{(M_W - M_{Nb-Ti}) \rho_{Nb-Ti}}{M_{Nb-Ti} \rho_{Cu}} \tag{1}$$

ここで、M_W は試料の質量、M_{Nb-Ti} は Nb-Ti フィラメントの質量、ρ_{Cu} は銅の比重 (8.93 g/cm³)、ρ_{Nb-Ti} は Nb-Ti フィラメントの比重である。

Nb-Ti 合金の比重は、メーカーから公表されていない場合は、Table 1 の数値を内挿して求める。

4.5 試験方法の精度および正確度

この方法の優れている点は、試料と Nb-Ti フィラメント各々の質量だけで銅比が求められる点にある。質量は 0.1 mg の精度で量ることができるので、重さ 1 g、銅比 10 の試料の場合でも±1%以内の誤差で正確に測定できる。

4.6 試験報告

銅比の値以外に以下の報告を行う。

Table 1 Specific mass of Nb-Ti.	
Nb-Ti fraction	Specific mass
Nb	8.57
Nb – 43.2 wt% Ti	6.16
Nb – 45.0 wt% Ti	6.09
Nb – 46.5 wt% Ti	6.04
Nb – 47.0 wt% Ti	6.02
Nb – 48.0 wt% Ti	5.98
Nb – 53.5 wt% Ti	5.76
Nb – 55.0 wt% Ti	5.70
Ti	4.51

- ・ 試料製造業者名
- ・ 試料識別番号
- ・ 製造番号
- ・ 原料組成
- ・ 線断面形状および構成，フィラメント径，Nb バリア
- ・ 用いた Nb-Ti の比重
- ・ 試料の被覆を除去した場合，その方法
- ・ 気温
- ・ 試験前の硝酸の温度
- ・ 硝酸への浸漬時間
- ・ 乾燥時間

5. 銅質量法による銅比測定

Nb-Ti の比重や Nb バリアの量が不明の場合には，銅比の測定は以下に述べる銅質量法を用いて求める．この方法は，前節で述べた質量法に比べて多少測定精度が悪いが，Nb-Ti 合金の比重を必要としないため，比重が不明な場合に最も有効な測定方法である．

試料の準備：試験対象試料から，10 g を超えない範囲で約 50 cm の試料を切り取る．

試料の寸法測定：試料の長さ（L：cm）を $\pm 0.2\%$ またはそれ以上の精度で量る．

試料の断面積を求めるため，円形の試料の場合には直径を，長方形の場合には 2 辺の長さを $\pm 1 \mu\text{m}$ の精度で，全長の 5 か所で量り，平均直径を求める．これから平均の断面積（A： cm^2 ）を計算する．

試料の質量測定：洗浄した試料の質量（ M_W ：g）を 0.1 mg の精度で量る．2 回測定を行い，両者の差が $\pm 0.5\%$ 以内にあることを確認し，その平均を試料の質量とする．

銅の溶解と溶解した試料の質量測定：4.3 節に記述した方法と同様の方法で銅を溶解し，洗浄した後，試料を十分乾燥する．乾燥した Nb-Ti フィラメントの質量（ $M_{\text{Nb-Ti}}$ ：g）を量る．測定は 2 回行い，両者の差が

$\pm 0.5\%$ 以内にあることを確認し，両者の平均を Nb-Ti フィラメントの質量とする．

計算：以上の測定結果から次式を用いて銅比を求める．

$$\text{銅比} = \frac{(M_W - M_{\text{Nb-Ti}}) / \rho_{\text{Cu}}}{A L - (M_W - M_{\text{Nb-Ti}}) / \rho_{\text{Cu}}} \quad (2)$$

この銅質量法は，細線の場合，寸法測定精度が悪くなること，長方形の線の場合にはコーナー部分の面積が精度に影響することに注意しなければならない．

6. おわりに

Cu/Nb-Ti 複合超電導体の銅比測定法の国際規格化作業は，1992 年 11 月にパリで開催された IEC/TC90 国際会議で提案され，約 8 年で国際規格として制定された．多少のスケジュールの遅れはあったものの，ほぼ順調に作業が完了した．この規格が対象とする超電導線の適合性を判断する情報となることを希望する．

なお，Nb₃Sn 複合超電導体のマトリックス比測定法に関しても，規格化作業が進められ，2002 年に IS 化され，現在 JIS 化の作業が行われていることを付記する．

参 考 文 献

- 1) 超電導—超電導体のマトリックス比試験方法—銅安定化ニオブ・チタン複合超電導体の銅比 JIS H 7304:2001
- 2) Superconductivity—Part 5: Matrix to superconductor volume ratio measurement—Copper to superconductor volume ratio of Cu/Nb-Ti composite superconductors, IEC 61788-5: 2000
- 3) Superconductivity—Part 12: Matrix to superconductor volume ratio measurement—Copper to non-copper volume ratio of Nb₃Sn composite superconducting wires, IEC 61788-12: 2002