

# YBCO 超伝導線材用基板ハステロイの熱処理による組織変化と熱伝導度

— 圧延組織変化と熱伝導度、電気抵抗率、ビッカース硬さ —

一関高専 亀卦川尚子、 東北大・金研 村上義弘、伊藤俊、小林典男

## 1. はじめに

ニッケルの多元合金であるハステロイ C-276 は機械的特性に優れ、YBCO 超伝導テープ線材 (Coated Conductor) のコイル応用の分野で、最も有力な基板材料となっている。超伝導線材に用いられるハステロイは、厚さ 100  $\mu\text{m}$  に圧延されたテープ材であり、中間層、超伝導層等を成膜する過程で加熱されると、圧延組織が変化する。300 $^{\circ}\text{C}$  から 850 $^{\circ}\text{C}$  の温度で熱処理を行うと、熱処理時間が僅か 30 分程度であっても、ハステロイ基板の熱抵抗率 (熱伝導度の逆数)、電気抵抗率、ビッカース硬さが変化することは、既に、昨年までの研究成果で報告した。熱抵抗率、電気抵抗率、硬さは、熱処理温度に対して同様の依存性を示し、熱処理温度 300 $^{\circ}\text{C}$  から 600 $^{\circ}\text{C}$  の範囲で緩やかに上昇する。この原因として、熱処理温度の上昇とともに増加する 100nm 程度の微細な結晶粒の析出を挙げた。成分分析の結果は、この析出物が金属間化合物  $\mu$  相である可能性が高いこと示した。ビッカース硬さの増加は、析出硬化の結果であり、抵抗の増加は、析出微粒子が電子の散乱中心として働くことに起因している。熱処理温度が 700 $^{\circ}\text{C}$  を超えると結晶粒の析出が加速的に増加するにもかかわらず、熱抵抗をはじめとするこれらの値が減少に転ずるのは、再結晶化の影響が顕著になるためであると推測された。そこで、今年度は、再結晶化との相関を明らかにするために、熱処理温度 400 $^{\circ}\text{C}$  から 850 $^{\circ}\text{C}$  の試料について TEM を用いた系統的な組織観察を行った。

## 2. 研究経過

試料は、厚さ 0.1 mm 幅 10 mm の圧延ハステロイテープから、長さ 10 mm、幅 3~4 mm に切り出し、アルゴンガスフロー炉で熱処理した後、測定を行った。熱処理過程は全ての温度で共通で、30 分で昇温時間し 30 分間保持、その後炉冷とした。測定は、試料片ごとに、熱伝導度、電気抵抗率、マイクロビッカース硬さ、SEM 像、TEM 像の順番で行った。再現性を確認するために、異なるテープ材より切り出した試料片についても測定を行った。

## 3. 研究成果

図 1 に、熱処理前の値 ( $1/\kappa_{NA}$ ,  $\rho_{NA}$ ,  $HV_{NA}$ ) で規格化した熱抵抗率  $\kappa_{NA}/\kappa$ 、電気抵抗率  $\rho/\rho_{NA}$ 、ビッカース硬さ  $HV/HV_{NA}$  の熱処理温度依存性を示す。図 2 に TEM 像を示す。図 2-(a), (b), (c), (d) は、それぞれ、熱処理温度 400 $^{\circ}\text{C}$ 、600 $^{\circ}\text{C}$ 、700 $^{\circ}\text{C}$ 、850 $^{\circ}\text{C}$  の写真である。再結晶化は、熱処理温度 700 $^{\circ}\text{C}$  までは全く見られず、850 $^{\circ}\text{C}$  に上昇させて初めて観測された。図 1 の  $\kappa_{NA}/\kappa$ 、 $\rho/\rho_{NA}$ 、 $HV/HV_{NA}$  は、再結晶化の起こる 850 $^{\circ}\text{C}$  で明らかに減少している。中でも熱抵抗率の変化は著しく、700 $^{\circ}\text{C}$  から 850 $^{\circ}\text{C}$  の間で、約半分まで低下している。

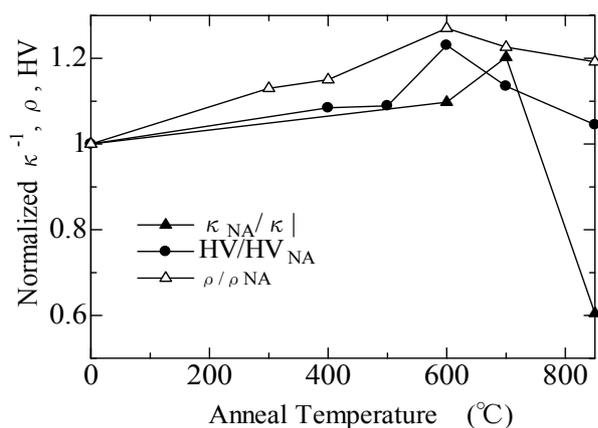


Fig.1 Annealing temperature dependence of normalized values of  $\kappa^{-1}$  (▲),  $\rho$  (△) and HV (●).

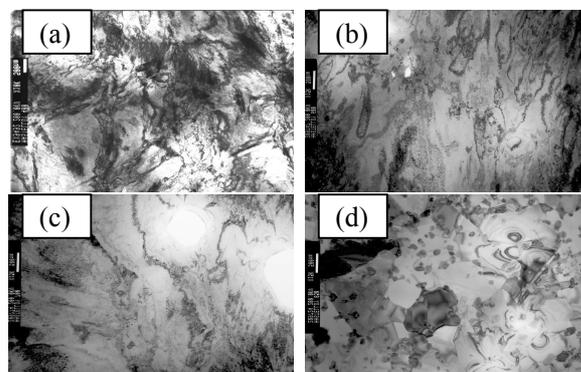


Fig.2 TEM images of annealed Hastelloy at 400 $^{\circ}\text{C}$  (a), 600 $^{\circ}\text{C}$  (b), 700 $^{\circ}\text{C}$  (c) and 850 $^{\circ}\text{C}$  (d).

熱伝導度  $\kappa$  は、電子とフォノンの寄与に分けられる。ヴィーデマン・フランツの法則を仮定して分離したこれらの値を、図 3 に示す。図は、850°Cでの熱抵抗率の急激な低下、即ち、 $\kappa$  の急激な上昇が、主にフォノン散乱の抑制によって生じていることを示している。

これらの結果から、次のことが言える。圧延ハステロイ基板が高温環境に置かれると、圧延組織が開放されるに従って微細結晶粒の析出と再結晶化が起こる。電気的、熱的輸送特性および硬さの熱処理温度依存性は、定性的にこれらの寄与の重ねあわせで説明できる。熱抵抗の測定結果について、これを模式的に現すと、図 4 のようになる。図の点線 A と B は、それぞれ析出微細粒子の寄与と再結晶化の寄与を表す。これら二つの寄与を合わせたものが C、すなわち、測定値の定性的な振舞いを表す。

IBAD 法による超電導線材製造工程では、超電導層の前に GZO と CeO<sub>2</sub> のバッファ層を成膜するが、このとき基板の温度はそれぞれ約 200°C と 600°C になる。この段階で微細粒子の析出はすでに始まっているはずであり、800~850°Cでの超電導層蒸着を含めた全ての工程を経た後のハステロイ基板の微細組織は、850°Cで 30 分の熱処理を加えた場合よりも微細粒子の析出が顕著になっていると推測される。従って、実際の超電導線材の基板の熱抵抗率の低下は、図 1 に得られた結果より抑えられるであろう。また、硬さと電気抵抗率は増加するであろう。

#### 4. まとめ

超電導線材製造工程での蒸着時の加熱によって、ハステロイ圧延基板の組織がどう変化し、その結果、熱伝導度をはじめとする材料の基本性質がどのような影響を受けるかを明らかにするために、熱伝導度、電気抵抗、ピッカース硬さの熱処理温度依存性と、SEM、TEM による組織観察を行った。その結果、熱処理温度 300°C から金属間化合物  $\mu$  相と考えられる微細粒子が析出し始めること、析出は温度の上昇と共に顕著になり、それに伴って、硬さ、電気抵抗、熱抵抗は増加することが明らかになった。また、850°C では、明らかな再結晶化が観測され、それに対応して、硬さ、電気抵抗、熱抵抗の低下が観測された。これらの実験結果は、圧延ハステロイ基板の電熱特性と硬さの熱処理温度依存性を決める主要な要素が、析出と再結晶化の二つであることを示している。

#### 5. 発表論文

- 1) 「熱処理したハステロイ圧延薄板のピッカース硬さと電気抵抗率」、千葉孝、亀卦川尚子他、2007 年度春季低温工学・超電導学会予稿集、(2007) 3D-a08
- 2) 「圧延ハステロイ基板の電熱特性に対する熱処理の効果」、加藤卓弥、亀卦川尚子他：2007 年度秋季低温工学・超電導学会予稿集、(2007) 2A-a06

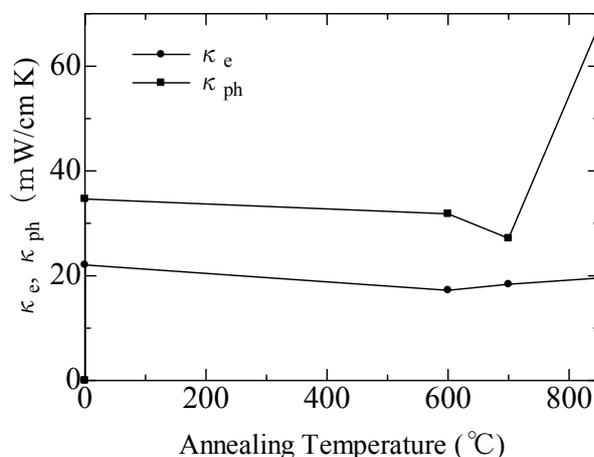


Fig.3 Annealing temperature dependence of thermal conductivity of electrons,  $\kappa_e$  (●), and of phonons,  $\kappa_{ph}$  (■).

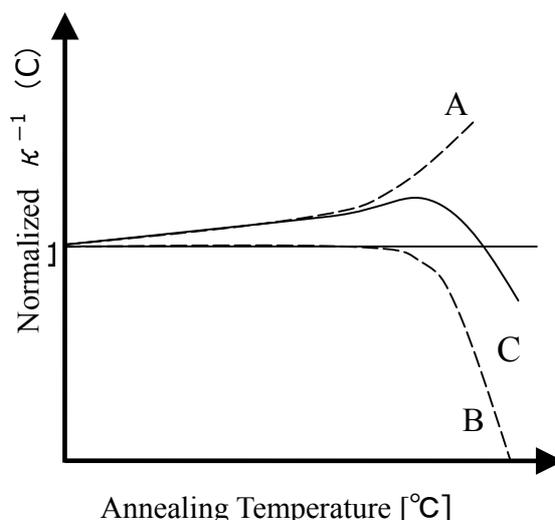


Fig.4 Schematic drawing. A and B show contribution of precipitation and of recrystallization, respectively. C is a sum of A and B.