YBa₂Cu₃O_{7-x} 系超伝導酸化物の包晶凝固

森 信幸* 秦 弘毅† 大城 桂作*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 56, No. 6 (1992), pp. 648-655

Peritectic Solidification of YBa₂Cu₃O_{7-x} Superconducting Oxide

Nobuyuki Mori, Hiroki Hata and Keisaku Ōgi

Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Kyushu University, Fukuoka

The peritectic solidification process of YBa₂Cu₃O_{7-x} superconducting oxide was investigated by means of EPMA, SEM, and X-ray diffraction of the specimens quenched during unidirectional solidification. The peritectic reaction of YBa₂Cu₃O_{7-x} phase (123) occurred from the liquid-Y₂BaCuO₅ (211) coexisting region mainly by melting the 211 phase with the Ba and Cu enriched liquid ahead of the faceted cellular interface of the 123 phase. The columnar crystals of the 123 phase developed under the solidification condition of $G > 4 \times 10^5 \cdot R$, where G was temperature gradient (K/cm), and R was solidification rate (cm/s). The equilibrium peritectic temperature (T_p) among the 123 phase, 211 and liquid phases was determined as $1280 \text{ K} \pm 3 \text{ K}$. The crystallization temperature of the 123 phase decreased below T_p with the increase in cooling rate (V_c).

(Received September 13, 1991)

Keywords: YBa₂Cu₃O_{7-x}, superconductor, oxide, peritectic, solidification, Y₂BaCuO₅, facet, columnar crystal

I. 緒 言

凝固法の一つである QMG⁽¹⁾法や MPMG 法⁽²⁾で作製した Y-Ba-Cu-O 系超伝導酸化物(YBCO)は、超伝導相である YBa₂Cu₃O_{7-x}(123相)の結晶粒が熱流方向に長く成長した柱状晶、あるいは単結晶組織に凝固するため、粒界の影響が少なく著しく優れた J_c 特性が得られると報告されている⁽¹⁾⁻⁽³⁾。123相は、融液+Y₂BaCuO₅(211相)の状態から包晶反応により温度勾配下で方向性をもって成長させているため、その凝固条件と融液中の211相の状態が生成組織を左右し超伝導特性に影響する。しかしながら、包晶反応による123相の晶出過程と凝固組織の詳細については未だ明らかではない。

本研究は、融液+211相の状態から凝固条件および211相の大きさ等を変えて一方向凝固させ、凝固途中から急冷することにより123相の一方向包晶凝固組織および凝固過程を調査して、その成長機構を解明するとともに組織制御のための基本的知見を得ようとするものである。

II. 実験方法

Fig. 1 は211相と123相を結ぶ断面の Y-Ba-Cu-O 系

Fig. 1 (1/12)Y₁₀Ba₂O₁₇-(1/8)Ba₃Cu₅O₈ pseudo-binary phase diagram for the Y-Ba-Cu-O system.

擬2元状態図である⁽⁴⁾。ただし、Oka等⁽⁵⁾によると「L+211→123」の包晶反応温度(T_p)は約 $1293 \pm 10 \text{ K}$ とされるが、試料組成が少しずれると約 $1270 \pm 10 \text{ K}$ まで低下するとしており、図の変態温度はまだ確定された値ではなく近似値である。そこで、まず本実験で使用した試料による包晶変態温度 T_p の測定を行った。123組成の仮焼粉を $1263 \sim 1293 \text{ K}$ の間の種々の温度で 1 h, 4 h および 6 h 保持後急冷し、123相と211相の有無および分布を調査す

* 九州大学工学部材料工学科

† 九州大学大学院生

ることにより T_p を求めた結果、保持時間によらず $T_p=1280\text{ K}\pm 4\text{ K}$ を得た。そこで、本実験ではこの T_p 値を123相と211相間の包晶変態温度とした。

実験試料を作成するため、まず市販の YBa₂Cu₃O_{7-x} 仮焼粉を白金ルツボに入れ、シリコニット炉で約 1700 K の温度に加熱溶解後、銅板上に流出・急冷凝固させて薄板状試料を作成した。これをメノウ乳鉢で十分に粉碎して均一な微粉末とした後、油圧プレスにより約 100 MPa で約 $\phi 2.8\times 0.3\text{ cm}$ の圧粉体を作成し、これから大きさ約 $2.8\times 0.7\times 0.3\text{ cm}$ の試料を切り出した(：凝固粉圧粉体)。さらに、一方向包晶凝固時における211相の大きさの異なる試料を得るため市販の仮焼粉(平均粒径数 μm 以下)をそのままプレスした圧粉体(：仮焼粉圧粉体)を作成した。これらの圧粉体試料は、同一組成の圧粉体の台に乗せてさらにアルミナ板の台に乗せ、白金ボート中に入れて一方向凝固炉内の所定の温度勾配の位置に設置した。白金ボートには、凝固条件を測定するため試料のすぐ横の位置に $\phi 0.5\text{ mm}$ の R 熱電対 2 本を 1 cm の間隔で設置した。なお、測

温精度を上げるためこの熱電対先端部の約 7 mm を直角に曲げて試料に近づけた。

Fig. 2 Temperature distributions (○) in a furnace, and temperatures (●) measured near the freezing sample. Number is sample No. in Table 1.

Table 1 Experimental thermal and solidification data.

No.	X_i cm	T_i K	V_c 10^{-4} K/s	G_i K/cm	G_a K/cm	G_0 K/cm	R_i $\mu\text{m/s}$	R_a $\mu\text{m/s}$	R_0 $\mu\text{m/s}$	Powder*
1	1.90	1263	2.8	4.5	7.2	10.5	0.62	0.39	0.27	C
2	2.00	1260	5.9	4.7	7.7	11.2	1.24	0.77	0.53	C
3	1.30	1270	1.6	15.2	18.1	21.3	0.11	0.09	0.08	C
4	0.50	1264	4.2	18.4	19.6	20.8	0.23	0.21	0.20	S
5	0.90	1262	4.6	24.4	26.8	29.4	0.19	0.17	0.16	C
6	0.20	1230	38.9	27.6	28.2	28.8	1.41	1.38	1.35	C
7	1.20	1261	2.7	1.3	2.5	4.0	2.07	1.06	0.68	C
8	1.70	1259	2.8	1.7	3.6	5.9	1.65	0.78	0.48	C
9	2.10	1261	2.8	2.5	5.2	8.4	1.10	0.54	0.33	C
10	1.60	1260	2.2	0.8	2.3	4.2	2.89	0.95	0.52	C
11	0.30	1252	3.6	8.4	8.9	9.4	0.43	0.41	0.38	C
12	0.30	1251	17.2	9.4	9.9	10.5	1.83	1.73	1.64	C
13	1.70	1260	3.8	5.3	7.9	10.8	0.72	0.48	0.35	C
14	0.65	1244	37.0	17.7	19.2	20.8	2.09	1.93	1.78	C
15	0.60	1243	37.6	17.4	18.8	20.3	2.15	2.00	1.85	S
16	1.20	1257	5.2	14.0	16.5	19.3	0.37	0.31	0.27	C
17	1.10	1234	38.2	14.8	17.2	19.8	2.58	2.22	1.93	C
18	1.60	1259	5.3	14.0	17.4	21.3	0.38	0.30	0.25	S
19	1.70	1263	5.5	12.0	15.5	19.3	0.46	0.36	0.28	C
20	1.30	1251	14.3	16.5	19.6	22.8	0.86	0.73	0.63	S
21	0.00	1254	17.8	5.9	5.9	5.9	3.03	3.03	3.03	C
22	0.00	1250	22.3	8.0	8.0	8.0	2.78	2.78	2.78	C
23	0.00	1254	24.4	5.6	5.6	5.6	4.37	4.37	4.37	C
24	0.40	1260	10.0	20.8	21.8	22.8	0.48	0.46	0.44	C
25	0.70	1268	4.5	19.8	21.5	23.3	0.23	0.21	0.19	C

No. : sample number.

$X_i(\text{cm})$: distance to 123 interface from the initial end of sample.

$T_i(\text{K})$: temperature of 123 interface.

$V_c(10^{-4}\text{ K/s})$: cooling rate.

$G_i(\text{K/cm})$: temperature gradient at X_i .

$G_a(\text{K/cm})$: temperature gradient at $X_i/2$.

$G_0(\text{K/cm})$: temperature gradient at the initial end of sample.

$R_i(\mu\text{m/s})$: solidification rate at X_i .

$R_a(\mu\text{m/s})$: solidification rate at $X_i/2$.

$R_0(\mu\text{m/s})$: solidification rate at the initial end of sample.

Powder* : C : calcined powder, S : solidified powder.

試料は、シリコン坩堝中で包晶温度以上の約 1373 K $\pm$ 40 K で「融液+211相」の状態に 600 s 加熱した後、温度勾配下で包晶温度近傍から 1~15 K/h の範囲の一定冷却速度で徐冷して 123 相の一方方向包晶凝固を行わせた。凝固途中で急冷実験することにより界面温度、結晶粒組織、液相と分散 211 相の包晶反応による 123 相の成長過程等について調査した。得られた試料の大きさは、長さ約 2.4 cm、幅 0.6 cm、厚さ 0.3 cm であった。凝固条件は、温度勾配を約 3~30 K/cm、冷却速度を約 1~15 K/h の範囲で変化させた。なお凝固界面近傍の液中の温度勾配 (G) や凝固速度 (R) などの凝固条件は、試料の凝固界面近傍の熱電対による測温結果をもとに、あらかじめ種々の温度で測定しておいた炉温分布 (Fig. 2) を用いて、試料中の任意の位置についても求めることができる。Fig. 2 の実線は炉温分布の実測値 (○) から最小自乗法で求めた次式で与えられる 3 次曲線であり、定数項 A のみが炉温によって決まり温度 (T (K)) の分布の形は炉温によらず位置 X (cm) のみの関数であった。

$$T = A - 0.2657 \cdot X - 7867 \cdot X^2 - 0.089 \cdot X^3 \quad (1)$$

また、●印は実際の試料作製時に凝固界面近傍の 2 本の熱電対から得られた急冷直前での温度の例であり、冷却時の炉温分布は一定温度に保持したときの温度分布とほぼ一致した。これは本実験では冷却速度が最大でも 15 K/h ($=4.2 \times 10^{-3}$ K/s) と非常に遅いためであろう。したが

って、試料内の各部位における G は炉内の位置によって決まる。なお、図では 2 本の熱電対のデータを直線で結んだが、試料内の温度分布は測定誤差の影響を少なくするためこれらの平均の温度と位置を通る曲線の式 (1) により求めた。また、これから試料の任意の位置での温度勾配 (G) が求まるので、この G と冷却速度 (V_c) から、等温面の移動速度 (R) が $R = V_c / G$ の関係によって得られる。定常一方方向凝固の場合には R は凝固界面の真の移動速度 (真の凝固速度) R_f に等しいので、便宜上、 R を凝固速度として取り扱った。

以上の方法により、一定冷却速度 (V_c) で一方方向凝固した試料の凝固条件 (G, R) として、試料の凝固開始端における値 (G_0, R_0)、凝固界面における値 (G_i, R_i)、およびその中間点における値 (G_a, R_a) の 3 種類を求め、すべての試料に関するデータをまとめて Table 1 に示した。

III. 実験結果および考察

凝固粉圧粉体を一方方向包晶凝固させる途中で急冷して得られた $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 試料の組織の一例を Fig. 3 に示す。これは、冷却速度 $V_c = 4.2 \times 10^{-4}$ K/s、温度勾配 $G_i = 20$ K/cm (凝固速度 $R_i = 2.1 \times 10^{-5}$ cm/s) で凝固した試料 (No. 4) の凝固方向に平行な面における $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 相 (123 相) の凝固界面近傍の SEM 像である。図 (a) の反射電

Fig. 3 Growth interface of 123 phase during unidirectional solidification. (a) SEM micrograph, (b) EPMA micrograph (Y- L_α), (c) Crystal orientation of 123 phase in the figure (a).

子像, およびより高倍率の X 線像(図(b))中に123相の凝固界面位置を I ~ I' で示したが, 123相は数個の平面で構成されたファセット状界面を呈し, セル状凝固している. X 線ラウエ法により方位解析した結果, これらの面は主に(001)面およびその垂直面に近い面からなっている(図(c)). ファセット状界面の谷の部分には残留液相部(黒色部)が認められ, EPMA 分析によればこの部分は Ba, Cu が多い. また123相の結晶粒界がこのようなファセット状界面の谷の部分に認められることが多く, セルの大きさは幅数百~数千 μm あってほとんど結晶粒の大きさに近い.

上記の試料は, 白金ルツボ中で溶解後急冷凝固させた「凝固粉圧粉体」を $1373 \pm 40 \text{ K}$ に再溶解して一方向包晶凝固した試料であり, 211相が $1 \mu\text{m}$ 程度の太さの微細な針状粒子であったためその量と分布の変化をとらえることが難しい. なお, 白金ルツボを用いて熔融急冷した試料(QMG 法, MPMG 法)では211相が高温保持しても成長せず微細組織になるのは, 微細な Y_2O_3 を核とした第一段包晶反応による211相の微細化, あるいは最近の研究によればルツボの白金が溶解して試料中に含まれたことが主因であろうと考えられている⁽¹⁾⁽²⁾⁽⁶⁾⁽⁷⁾. そこで, 包晶反応(液相+211 $\rightarrow$ 123)過程の観察を容易にするとともに, 包晶反応に及ぼす211相の性状, 大きさの影響についても調査するため, より大きい211相(大きさ数 μm ~ 数十 μm)を生じる試料として「仮焼粉圧粉体」を用い, 一方向包晶凝固させる途中から急冷した試料を作成した. 得られた試料中の211相は, 界面前方の融液中に保持される温度と時間が増大するほど大きいものがふえて小さいものが減少する傾向があるが, いずれも平均的な大きさは長さ約 $10 \sim 20 \mu\text{m}$, 太さ $5 \sim 10 \mu\text{m}$ 程度の範囲にあり, その相違は小さかった. なお, これらに比べ上記の白金ルツボで溶解した場合の大きさ($1 \mu\text{m}$ 程度)は著しく小さい.

Fig. 4(a)~(d)に, 仮焼粉圧粉体を種々の条件で一方向包晶凝固途中で急冷した試料の代表的なマクロ組織を示す. 図(a)は123相結晶が完全に一方向成長して柱状晶組織を示す試料(No. 19: $V_c=5.5 \times 10^{-4} \text{ K/s}$, $G=12 \sim 19 \text{ K/cm}$, $R=2.9 \sim 4.6 \times 10^{-5} \text{ cm/s}$)であり, 温度勾配が大きく凝固速度が小さい条件における代表組織である. この場合はほぼ二つの柱状結晶からなっており, 界面はファセット状である. また, 図(b)はこれより温度勾配が小さい場合の例(No. 1)であり, 凝固開始端に近い所では柱状晶的であるが, 凝固が進むと界面前方に新しい結晶を生じている(柱状晶 $\rightarrow$ 等軸晶遷移). 一方, 図(c)はより凝固速度が大きい条件の場合(No. 8)であり, 試料中にいくつかの独立な結晶が成長している(等軸晶). さらに, 図(d)はやはり凝固速度が大きい条件下であるが, 凝固開始端で結晶が成長し始めた時の例(No. 12)であり, この場合は123相は成長開始直後から既にいくつかの結晶粒から構成されており, それらの集合体からなる界面の凹凸が著しい.

Fig. 5 に, 123相が一方向に柱状晶成長したか, あるい

Fig. 4 Macrostructures of specimens quenched during unidirectional solidification of 123 calcined powder specimens ((a), (b), (c), (d)) and solidified powder specimen (e). (a) No. 19: $V_c=5.5 \times 10^{-4} \text{ K/s}$, $G=12 \sim 19 \text{ K/cm}$, $R=2.9 \sim 4.6 \times 10^{-5} \text{ cm/s}$, (b) No. 1: $V_c=2.8 \times 10^{-4} \text{ K/s}$, $G=4.5 \sim 11 \text{ K/cm}$, $R=2.7 \sim 6.3 \times 10^{-5} \text{ cm/s}$, (c) No. 8: $V_c=2.8 \times 10^{-4} \text{ K/s}$, $G=1.7 \sim 5.9 \text{ K/cm}$, $R=4.8 \sim 17 \times 10^{-5} \text{ cm/s}$, (d) No. 20: $V_c=14 \times 10^{-4} \text{ K/s}$, $G=17 \sim 23 \text{ K/cm}$, $R=6.3 \sim 8.6 \times 10^{-5} \text{ cm/s}$, (e) No. 18: $V_c=5.3 \times 10^{-4} \text{ K/s}$, $G=14 \sim 21 \text{ K/cm}$, $R=2.5 \sim 3.8 \times 10^{-5} \text{ cm/s}$.

は等軸晶的に成長したかについて調査した結果を, 試料の温度勾配 G と凝固速度 R との関係として示した. 図中の線で結んだ三連の記号(□-□-□, ■-■-■など)は同一試料を示し, 凝固開始端と急冷凝固界面, および, その中間点の G, R 値を結んだものである. G が約 $10 \sim 15 \text{ K/cm}$ 以上の試料では R が約 $5 \times 10^{-5} \text{ cm/s}$ 以下で柱状晶(■印)であった. また, □印は Fig. 4(b)の例のように柱状晶 $\rightarrow$ 等軸晶遷移を示す試料であり, 両者の混合組織である. 他の場合はほぼ等軸晶(□印)であった. これから, 図中の直線より温度勾配 $G(\text{K/cm})$ が大きく凝固速度 $R(\text{cm/s})$ が小さい条件の試料では, 方向性の明確な柱状晶になる.

したがって, 柱状晶に成長するための臨界条件は次式で

Fig. 5 Growth condition for columnar and equiaxed crystals. R is solidification rate and G is temperature gradient.

与えることができる。

$$G > A \cdot R \quad (2)$$

ここに、 $A = 4(\pm 1) \times 10^5 (\text{K} \cdot \text{s} / \text{cm}^2)$ である。

以上は仮焼粉圧粉体の場合であるが、同図中に凝固粉圧粉体についての結果も $\bullet$, $\oplus$ 印で示すが、ほぼ類似している。前述のように、仮焼粉圧粉体の凝固試料では211相の大きさが凝固粉圧粉体の場合に比べて数十倍はあるが、以上の結果および123相結晶粒の大きさ・形状が同一条件で作製した仮焼粉圧粉体(Fig. 4(a))と凝固粉圧粉体(Fig. 4(e))でほとんど差がないことから、少なくとも123相の凝固に及ぼす211相の大きさ・性状の影響はほとんど認め

られない。

次に、これらの試料における123相の凝固界面温度 $T_i(\text{K})$ を測定して冷却速度 $V_c(\text{K/s})$ との関係求めた結果を Fig. 6 に示す。○印は等軸晶、●印は等軸晶・柱状晶混合組織の試料であり、●印は柱状晶の場合である。

等軸晶が生成する場合、 T_i の値は V_c が増加するとともに低下し、 V_c が約 $5 \times 10^{-4} \text{ K/s}$ から $40 \times 10^{-4} \text{ K/s}$ へ増加すると T_i は約 1260 K から 1240 K 程度まで低下している。また、▼印は123相結晶が存在していない試料の温度であり、ほぼ同じ V_c でこれより温度が少し低い試料では123相結晶が生成していることから、等軸晶の T_i の実測値(○)は123相の核生成温度(T_n)に近いと考えられる。これらの T_i はいずれも Y-Ba-Cu-O 系における「211+L→123」の包晶変態温度(T_p)以下となっているので、 T_p との差 $\Delta T_p = T_p - T_i$ ($T_i \approx T_n$) を123相等軸晶生成の過冷度として、冷却速度 $V_c(\text{K/s})$ との関係求めると、近似的に Fig. 6 中の実線および次式で表すことができる。

$$\Delta T_p = b \cdot V_c^m \quad (3)$$

ここに、 b, m は定数であり、前述のように $T_p = 1280 \text{ K} \pm 4 \text{ K}$ であったので、 $T_p = 1280 \text{ K}$ のとき $b = 240(\pm 40)$, $m = 0.3$ である。ただし、 b の値の範囲は T_i の実測値のばらつきの範囲に対応し、 $b = 240$ のときが Fig. 6 の中央の実線であり、±はそれぞれ下(+)と上(-)の実線に対応する。

●印で示した値は柱状晶成長における界面温度 T_i であり、これから柱状晶成長時の過冷度($\Delta T_{pc} = T_p - T_i$)が求まる。この過冷度も上記の等軸晶での過冷度に近いが、式(3)の下限値(Fig. 6 中の上の実線)より少し小さい。これは、柱状晶が成長する条件の試料では、123相の柱状晶成

Fig. 6 (a) Temperatures (T_i) of freezing front of 123 crystals and temperatures of undercooled liquid with 211 phase vs cooling rate (V_c). (b) Growth interface undercooling (ΔT_{pc}) of columnar 123 crystals vs solidification rate (R).

長に必要な過冷度 (ΔT_{pc}) が界面前方に新しい結晶を核生成する過冷度 ($\Delta T_p = T_p - T_n$) より小さいことを意味している。しかしながら、 ΔT_{pc} の値も等軸晶生成の過冷度に近く、金属等に比べれば非常に大きいことが明らかとなった。

なお、柱状晶成長の場合も最初は試料端が核生成過冷度に達して結晶が生成し、その後柱状晶成長の過冷度になると考えられるが、本実験では凝固速度が非常に遅いため、以下の例のように比較的早い時期から安定した柱状晶成長をする。すなわち、Table 1 においてほぼ同じ凝固速度 ($R_i = 0.37 \sim 0.48 \mu\text{m/s}$) である試料 No. 24, 16, および 19 について、凝固界面温度 T_i を界面位置 X_i との関係と比較すれば、(No. 24) $X_i = 0.4 \text{ cm}$ で $T_i = 1260 \text{ K}$, (No. 16) $X_i = 1.2 \text{ cm}$ で 1257 K , (No. 19) $X_i = 1.7 \text{ cm}$ で $T_i = 1263 \text{ K}$ とほぼ等しく、核生成時の過冷の影響がなくなった状態で柱状晶成長していると判断される。そこで、柱状晶凝固している試料のうち界面位置が凝固開始端に近いものを除いた試料について、界面過冷度 $\Delta T_{pc} (= T_p - T_i)$ と凝固速度 $R (= R_i : \text{真の凝固速度})$ との関係を求めたところ、Fig. 6(b) の実績と次式で表される関係が得られた。

$$R = c \cdot \Delta T_{pc}^n \quad (4)$$

ここに、 $n = 1.5$, $c = 4.1 (\pm 1.3) \cdot 10^{-7}$ である。なお、図の ΔT_{pc} の幅は、柱状晶のフェセット状界面がもつ凹凸による温度幅を示したものである。

一方、凝固速度が比較的大きく等軸晶になる条件の試料 (Fig. 5, ○印) では、柱状晶成長の過冷度 (ΔT_{pc}) より核生成の過冷度 (ΔT_p) の方がむしろ小さいため、Fig. 4(c), (b) や (d) のように成長結晶前面あるいは前方の融液中に新しい結晶を生じ、さらにこのような結晶生成と成長を繰返して等軸晶になるのであろう。つまり、凝固速度 (R) が大きいと結晶の成長が冷却に追いつかなくなり、界面温度と平衡凝固温度のずれに従って界面と融液中の過冷度が大きくなって、123相が核生成する条件を満たすようになり、等軸晶になる。また、 G が小さいほど界面温度が同じでも界面前方の過冷領域は大きくなるため、新たな結晶粒を生成しやすくなるのであろう。

また、以上は仮焼粉圧粉体の場合であるが、凝固粉圧粉体の場合 (⊕ : 等軸晶) の過冷度についてもほぼ同様であり、両者間の相違はほとんど認められない。すなわち、123相の成長界面前方の融液中の211相の大きさや性状の相違は、凝固組織と同様に凝固の過冷度に対してもあまり影響しない結果が得られた。

柱状晶から等軸晶への遷移は、式 (3) および (4) より柱状晶成長の過冷度が等軸晶生成の過冷度と等しくなったときに生じるので、遷移条件は次式で与えられる。

$$G = d \cdot R^{1.2} \quad (5)$$

ここに、 d は定数である。

この式は、前述の柱状晶成長条件式 (2) を等号で表した式 : $G = A \cdot R$ に近い。

なお、以上のように123相凝固時の過冷度が冷却速度の小さい試料でも金属などに比べてかなり大きいのは、123相が複雑な結晶構造を持つため原子の移動による結晶の構成に時間を要すること、元素の液相中拡散や211相の溶解に時間がかかることなどが考えられるが、何れが律速段階であるかなどの機構の詳細は不明であり、今後さらに研究する必要がある。

次に、123相の成長過程をミクロ的にも詳細に調査するため、123相の凝固界面近傍の熱流方向に平行な面をEPMA分析したY分布像の例をFig. 7に示す。123相凝固界面 (I ~ I') の右側の融液部 (黒色、凝固後はBa, Cuが主の混合酸化物) には、211相 (白色) がほぼ一様に分散しているが、界面の極く近傍については融液側から界面に近づくにつれて211相の量が急激に減少している。界面左側の123相 (灰色) 内では、未反応融液および211相の量は凝固界面部で既に著しく少なく、この状態は界面から十分離れた123相内および凝固完了試料でもほぼ同様であり、界面からの距離の増加による211相および液相量の変化はほとんど認められない。

そこでこの試料における211相の面積率 $f(211)$ (%) を、画像解析装置により凝固界面からの距離 $X (\mu\text{m})$ の関数として測定した結果を、Fig. 8に○印で示した。123相の凝固界面 ($X = 0$) より右 (+) 側の融液部においては、 $X (\mu\text{m})$ が約 $10 \sim 20 \mu\text{m}$ 以上では多少のばらつきはあるが $f(211)$ はほぼ一定値となっている。融液側の約 $10 \sim 20 \mu\text{m}$ の位置から凝固界面に向けては、急激に $f(211)$ が減少しており、さらに界面 ($X = 0$) より左の123相内では $f(211)$ 値は数% ~ 10% 程度となっている。同図中には、他の条件で

Fig. 7 An EPMA map of yttrium near the solidification interface of 123 phase in a specimen quenched during unidirectional solidification (No. 5 : $V_c = 4.6 \times 10^{-4} \text{ K/s}$, $G = 24\text{--}29 \text{ K/cm}$, $R = 1.6\text{--}1.9 \times 10^{-5} \text{ cm/s}$).

Fig. 8 Area fraction of 211 phase ($f(211)/\%$) vs distance (X) from the growth interface of 123 phase.

作成した試料についての結果も示した。いずれの場合も界面近傍で211相が急減している。

以上のように、123相の凝固に伴って界面近傍の融液中約10~20 μm 以内において211相の溶解反応が生じている。また、包晶反応は123相の凝固界面の極く近傍でほと

んど完了しており、合金の包晶反応でみられるような反応生成相である123相内の固相内拡散による変態の進行はほとんど起こっていない。この原因については、結晶粒界や粒内の一部に残留している液相と211相間の距離すなわち拡散距離が大きいこと、酸化物中での元素の拡散速度が小さいこと、211相から123相への結晶構造変化が困難なことなどが考えられる。

以上の実験結果より、123相結晶の成長過程は以下のよう考えられる。

一方向包晶凝固界面の模式図を Fig. 9 に示す。図(a)は、合金等のデンドライト状およびセル状組織において見られる包晶反応の模式図である。凝固は図の左から右方向に起こっている。この場合には、図のように融液(Liq.)中に最初に生じた初晶(Primary)の表面で包晶相(Peritectic)の成長が起こり、反応生成相である包晶相内での固相内拡散により初晶と融液が減少して包晶相が成長し、反応が進行する。

これに対し、本実験試料では、前述のように123相がファセット状の平面的な界面で成長し、包晶反応は図(d)の

Fig. 9 Schematic illustrations of unidirectional peritectic solidification. (a) Common shape of peritectic interface in an alloy system, (b) A peritectic growth interface for $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ with solid diffusion in 123 phase, (c) A peritectic growth interface for $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ with liquid diffusion and remelting of 211 phase, (d) Actual growth interface of 123 phase in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, (e) Schematic phase diagram, (f) Solute (Y) distribution in the liquid.

ようにほぼ123相の凝固界面で完了して、バルクの固相内では変態の進行はほとんど認められなかった。この時、もし図(a)と同様に反応が固相を介して起こるのであれば、やはり図(b)のように変態は連続的に進行するはずである。したがって、123相生成反応は、図(c)のように固相内拡散よりはむしろ拡散の容易な液相を介して主として進行するものと考えられる。すなわち、実際には図(d)のように、123相の凝固と、これに伴って排出されたCu, Baに富む融液による211相の溶解反応が、連続して起こることにより包晶反応(211+L→123)が進行すると考えられる。したがって123相は初晶的に晶出するため211相との方位関係はないと考えられ、その報告例⁽⁸⁾もある。このように123相が一方向成長するとき、図(e)のように界面温度(T_i)が包晶温度(T_p)以下に過冷(ΔT_{pc})していると、123相凝固界面における融液(Y濃度 C_{L123})と211相が共存する融液(濃度 C_{L211})との間には濃度差(ΔC_L)が生じる。このとき、図(f)のように溶質拡散層(幅 X_d)におけるこの濃度差が駆動力となって、融液中で溶質元素の相互拡散が起こり(図(d)), 211相の溶解を伴う123相の凝固反応が進行すると考えられる。

なお、 X_d の値は前述のように実験範囲では約10~20 μm 程度で小さいため、拡散層の外側の「融液+211」領域の融液(濃度 C_{L211})の温度は界面温度(T_i)に近く、その過冷度はほぼ ΔT_{pc} に等しい。よって、この ΔT_{pc} と核生成過冷度 ΔT_p の比較により等軸晶生成について検討できる。ただし、厳密には融液の過冷度としては123相の液相線温度との差 ΔT_{p123} (図(e))が真の123相過冷度であるが、状態図の液相線の形状および勾配や融液の濃度分布の詳細が現状では不明であるため、定量的な議論には以上のように T_p を基準としてこれとの差を過冷度として用いた。

以上において、融液中の溶質拡散が凝固の律速過程であるときには、界面過冷度 ΔT_{pc} が大きいほど融液濃度差 ΔC_L が大きいため溶質拡散速度と凝固速度も大きくなり、前述の式(4)の傾向と合致する。一方、律速過程が界面反応であるときには、反応の駆動力はやはり123相の過冷度に依存するので、この場合も式(4)の関係と矛盾しないと考えられ、現状ではいずれが主たる律速過程かは不明である。123相の成長とこれに伴う融液中の溶質濃度変化や211相の融解反応などの詳細な機構に関しては、組織の大きさや界面と融液の過冷度および界面形態等との関係を含めて今後の研究課題である。

IV. 結 言

超伝導相であるYBa₂Cu₃O_{7-x}(123相)の組成を持つY-Ba-Cu-O系超伝導酸化物を融液+Y₂BaCuO₅(211相)の状態から一方向凝固させ、凝固途中から急冷して123相の包晶凝固組織および凝固過程を調査して、以下の結果を得た。

(1) 123相が一方向に柱状晶成長するか等軸晶的に成長するかを調査し、温度勾配 G が大きく凝固速度 R が小さいとき柱状晶、 G が小さく R が大きいとき等軸晶が得られた。柱状晶になるための臨界条件は次式で与えられた。 $G > A \cdot R$:ここに、 $A = 4(\pm 1) \times 10^5 (\text{K} \cdot \text{s} / \text{cm}^2)$ である。

(2) 123相と211相との平衡包晶温度(T_p)を測定し、 $1280 \text{ K} \pm 4 \text{ K}$ を得た。

(3) 123相の凝固温度(T_i)と冷却速度(V_c)との関係求めた。等軸晶成長する条件の試料では、 T_i は V_c が増加するとともに平衡包晶温度(T_p)以下に低下し、その過冷度 $\Delta T_p (= T_p - T_i)$ と冷却速度 $V_c (\text{K/s})$ との関係は近似的に式: $\Delta T_p = b \cdot V_c^m$ で表された。ここに、 b, m は定数であり、 $m = 0.3, b = 240 (\pm 40)$ である。これより高温の試料では123相の核発生がおこらなかったことから、これはほぼ核生成の過冷度に相当すると考えられた。一方、柱状晶成長する条件の試料では、界面過冷度 $\Delta T_{pc} (= T_p - T_i)$ と凝固速度 R の間には式: $R = c \cdot T_{pc}^n$ の関係があった。ここに、 $n = 1.5, c = 4.1 (\pm 1.3) \times 10^{-7}$ である。これは成長時の過冷である。

(4) 123相は融液+211相の状態からフェセット状界面をもって凝固し、界面近傍の融液中では211相が急減して123相内に残留する211相は少量であった。これから、123相生成反応は、123相の凝固とこれに伴って排出されたCu, Baに富む融液による211相の溶解反応により進行し、主として界面近傍の「211+L」共存領域における拡散の容易な液相を介した反応と考えられた。

終わりに、本研究の一部は文部省科学研究費(重点領域研究(1)新超伝導工学, 課題番号03210109)によったことを記し、感謝の意を表します。また、EPMA分析およびSEM像の撮影は九州大学工学部IMA実験室のX線マイクロアナライザーを利用したことを付記する。

文 献

- (1) M. Murakami, M. Morita and N. Koyama: Jpn. J. Appl. Phys., **28**(1989), L1125.
- (2) H. Fujimoto, M. Murakami, S. Gotoh, N. Kosizuka, T. Oyama, Y. Shiohara and S. Tanaka: *Advances in Superconductivity-II*, Proc. 2nd Int. Symp. on Superconductivity, Springer-Verlag, Tokyo, (1989), p. 285.
- (3) M. Murakami, M. Morita, K. Doi and K. Miyamoto: Jpn. J. Appl. Phys., **28**(1989), 1189.
- (4) M. Murakami, M. Morita, K. Doi, K. Miyamoto and H. Hamada: Jpn. J. Appl. Phys., **28**(1989), L399.
- (5) K. Oka, K. Nakane, M. Ito, M. Saito and H. Unoki: Jpn. J. Appl. Phys., **27**(1988), L1065.
- (6) 塩原 融: 鉄と鋼, **77**(1991), 36.
- (7) 和泉輝朗, 塩原 融: 日本金属学会春期大会講演概要, (1991, 4月), p. 366 (No. 648).
- (8) 石川智康, 児島寛規, 加藤園生, 佐伯義隆, 松田昭一, 沢野清志, 宮本勝良: 日本金属学会秋期大会講演概要, (1991, 10月), p. 536 (No. 727).