超伝導 YBCO 酸化物における123相の 柱状晶成長機構

森 信幸 大城桂作

九州大学工学部材料工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 58, No. 12 (1994), pp. 1444-1453

Growth Mechanism of 123 Columnar Crystal in Superconducting YBCO Oxide

Nobuyuki Mori and Keisaku Ogi

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

The growth mechanism of 123 crystals is investigated to explain how the 123 ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$) columnar crystal grows with a facet interface from liquid + 211 (Y_2BaCuO_5) through a peritectic reaction with solute diffusion in liquid. The following relation is conducted between 123 growth rate (R) and undercooling ($\Delta T_{pc} = T_i - T_p$, T_i : interface temperature, T_p : peritectic temperature) by the analysis of kinetics for 123 crystal growth, which occurs by sequential three primitive processes: (1) growth of the 123 phase, (2) melting of the 211 phase, (3) diffusion of solute in liquid.

$R = (Ca/\eta) \cdot \{(ML \cdot \Delta T_{pc} + \Delta Crc) / (Tp/m_{L123} + Cf \cdot Tp/m_{L211})\}^2$, where Ca is a constant, η is the viscosity, $ML = 1/m_{L123} - 1/m_{L211}$, m_{L123} and m_{L211} are the gradients of liquidus of 123 and 211, ΔCrc is the change in equilibrium solute concentration caused by surface energy of 211 particles at the 123 freezing front, Cf is a constant. This relation agrees well with the experimental results.

The following approximate relation is also obtained between the maximum radius (r) of 211 particles which melts in the diffusion layer and the distance (X_d) from the 123 freezing front.

$r = (2\Gamma/m_{L211}) / \{ [Cb \cdot X_d / (Tp - \Delta T_{pc})] \cdot \{(ML \cdot \Delta T_{pc} + \Delta Crc) / (Tp/m_{L123} + Cf \cdot Tp/m_{L211})\}^2 + \Delta Crc \}$, where Cb is a constant, Γ is the Gibbs-Thomson coefficient.

The transition of 123 crystals from the columnar to equiaxed structure is successfully simulated by using the above $R\text{-}\Delta T_{pc}$ relation and the experimental result on undercooling (ΔT_p) for the nucleation of 123 crystals.

(Received December 3, 1993)

Keywords: $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ superconductor, YBCO, peritectic, oxide, solidification, columnar crystal, facet, Y_2BaCuO_5

I. 緒 言

一方向凝固法により優れた Jc 特性をもつ Y-Ba-Cu-O 系超伝導酸化物(YBCO)が得られる。この場合超伝導相である $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (123 相)の結晶は、融液 + Y_2BaCuO_5 (211 相)の状態から包晶反応により温度勾配下で熱流方向に大きく成長するため、211 相が分散した緻密な柱状晶組織に凝固させることができる。このため、電流を妨げる結晶粒界が少ないことや磁束のピン止めに有利な微細な211相の効果等により優れた特性が得られるとされ、凝固組織の形成に関する研究も進みつつある⁽¹⁾⁻⁽⁵⁾⁽²¹⁾。しかしながら、包晶反応による123相の成長過程と凝固組織に及ぼす凝固条件や組成および211相の状態等の影響、さらにはその凝固機構については未だ不明な点が多い。これに関して、著者らは既に123相の凝固組織と凝固条件および界面過冷度等に関する定量的な実験結果を本誌⁽¹⁾に発表し、凝固機構に関する考察も定性的ではあるが行ってきた。また、中村ら⁽²⁾やCimaら⁽²¹⁾による凝固過程のモデル解析も行われ諸物性値を仮定した半定量的な取扱いが初めてなされたが、い

ずれも123相の成長界面における駆動力の取扱いがなされておらず真のファセット凝固モデルではないように思われる。

本研究では、これらに関する実験的研究をさらに詳細に行うとともに、得られた実験結果をもとに123相の組織形成過程を解析することにより、組織制御のための基本理論を明らかにすることを目的とした。このため、一方向凝固により種々の条件で123相柱状晶を成長させ、凝固組織と凝固条件の関係を調査するとともに凝固温度を測定しながら凝固途中から急冷することにより123相の凝固過程と211相の分布形態およびその消滅過程を調査した。得られた実験結果をもとに、ファセット状界面をもつ123相の柱状晶成長に関する理論解析を行いその凝固機構を考察した。

II. 実験方法

実験試料は、123組成($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$)のYBCOを種々の条件で一方向凝固させた試料⁽¹⁾と、これに211相を微細化する効果のあるPtを添加した試料(0.5 mass%添加、またはPtボートで熔融後急冷)を主とし、さらに211相を9 mass%添加した

試料も作成した。これらは十分混合した後、油圧プレスにより圧粉体に成型した。一方向凝固の実験装置および方法は前報⁽¹⁾と同じであるので詳細は省略するが、一方向凝固炉内で試料を「融液+211相」の二相共存状態に加熱した後、温度勾配下で包晶温度近傍から一定冷却速度で徐冷して123相の一方向凝固を行わせ、凝固途中で急冷した。このとき凝固条件として凝固界面近傍の温度勾配と凝固速度および凝固界面温度を求め、得られた試料の凝固組織を EPMA などにより解析した。また、211相+融液の状態からの123相の成長に伴う界面前方融液中での211粒子の溶解挙動が重要なため、融液中の211粒子分布を画像解析装置により調査した。本論文は一方向包晶凝固における123相結晶の成長機構についての解析を行うため、上記のように既に本誌に発表⁽¹⁾した試料の結果を主として用いて検討した。123相成長に関する解析法については実験結果および考察において述べる。

III. 実験結果および考察

1. ファセット界面をもつ123相柱状晶の包晶凝固モデル

一方向凝固途中における123相の成長界面の観察結果⁽¹⁾をもとに、ファセット界面で成長中の123相と融液中の211粒子分布の関係を模式的に表した図を Fig. 1(a)に示す。このようにファセット界面をもつ123相の一方向凝固においては、界面前方の液相内拡散を介して123相の成長と211相の溶解が起こり、全体として包晶反応(211+L→123)が進行するため、初晶の周囲に包晶相が固相拡散により成長する通常の包晶反応とは異なることは、既に前報⁽¹⁾でも述べた。この123相の包晶凝固反応は次の三つの素過程に分けることができる。

- (A) 123結晶の成長
- (B) 211結晶の溶解反応
- (C) 拡散層の融液中での溶質拡散

Fig. 1 (a) Schematic illustration of growth interface of 123 columnar crystal, (b) Schematic phase diagram, (c) Solute (Y) distribution in the liquid, (d) A melting model of 211 particles in the liquid.

ここで拡散や結晶成長には駆動力となる融液の濃度差が必要である。図(b)のように123相の凝固界面の過冷度を $\Delta T_{pc}(=T_p-T_i)$, T_p は平衡包晶温度(K), T_i は界面温度(K) とすると, T_i において123相および211相と平衡する融液の濃度 C_{L123} および C_{L211} の間に、液相線勾配の差から過冷による濃度差 ΔC_t が生じる。

$$\Delta C_t = C_{L211} - C_{L123} = (1/m_{L123} - 1/m_{L211}) \cdot \Delta T_{pc} \quad (1)$$

ここに, m_{L211} および m_{L123} はそれぞれ211相および123相の液相線の勾配である。なお、本実験のように温度勾配が20~30 K/cmであれば、上記の界面温度と拡散層(数~数十 μm)の融液温度はほぼ一定とみなせる。

また、211相が微細な場合にはその表面エネルギー効果により、図の点線(温度 T_i における融液濃度は C_{L211r})のように融液の平衡 Y 濃度が ΔC_r だけ高くなる。

$$\Delta C_r = 2\Gamma / (r \cdot m_{L211}) \quad (2)$$

ここに, r は211相粒子の半径, Γ はギブストムソン係数であり, $\Gamma = \sigma / \Delta S_f$, σ は211相/液相の表面エネルギー, ΔS_f は単位体積当たりの融解エントロピーである。

したがって、融液の全濃度差 ΔC_L は $(\Delta C_t + \Delta C_r)$ の和で与えられ、これが上記素過程(A)~(C)を含む123相凝固の全駆動力となる。

$$\Delta C_L = \Delta C_t + \Delta C_r \quad (3)$$

ここで、123相の包晶凝固反応の考察に際しては、上記の3素過程への分離を含めていくつかの単純化および仮定をしたので、以下にまとめて示す。このとき用いる粒子の溶解過程の模式図を Fig. 1(d)に示し、融液濃度分布を図(c)に示す。

(K1) 123相の包晶凝固反応は三つの素過程: (A) 123相結晶成長, (B) 211相結晶溶解, (C) 融液中拡散, に分けられる。

(K2) 結晶成長速度と過冷度の関係については、純物質についての理論式が多元素である本系にも近似的に適用できると仮定する。これは、結晶成長速度が過冷による駆動力と原子の易動度等の積で表現できることは多元素でも同様と考えられることから、近似式として有効と考えられる。そこで溶質原子の種類による物性値等の相違は無視できるとして解析には代表として Y 原子を用いた。なお、溶質分配を伴う多元素での正確な理論式は今後の課題である。

(K3) 結晶溶解速度についても同様の仮定をする。ただし、結晶成長と溶解では原子の成長サイトあるいは溶解サイトの数が異なると考えられるので、これについて評価する。

(K4) 融液中原子の拡散については主として凝固界面に垂直な方向の1次元拡散のみを考え、元素による拡散係数等の相違は無視する。

(K5) 211粒子は球状と仮定する。

さらに、拡散層での211粒径と融液濃度の間における表面エネルギー効果により、模式図 Fig. 1(d)のように半径の異なる粒子($r_1, r_2, \dots$)は溶解位置($X_{d1}, X_{d2}, \dots$)が異なると考えられるので、次の仮定を加えた。また Fig. 1(c)には融液中濃度分布を示し、拡散層の端の融液濃度 C_{L211r} はバルク融液中の最小粒子の平衡融液濃度である。なお、ここでの最小粒子とは、試料の融液中の粒子を粒径によりいくつかのグループに分け、その最小グループの粒径で代表すると考えている。ただし、より厳密には試料中の粒子分布から存在確率により求められる

有限体積中での粒子個数が1個未満の粒子径と定義する(最小粒子および最大粒子が定義される)こともできるが、上記の定義の方が簡明であり、また粒子は球そのものではなく種々の形態のものがあるためより実際的と思われる。

(K6) 拡散層における粒子径と融液濃度の関係において表面エネルギー効果を評価する。この効果により、半径の異なる粒子は溶解位置が異なり、平衡Y濃度の高い小粒子から溶解して123相生成に必要な溶質を凝固界面に供給し、余分の大粒子が溶解せずに残留するが、定常凝固時には拡散層内での粒子の溶解も定常的でその溶解速度 Rm は粒径にはよらないとする。

このとき、拡散層で包晶反応に必要な量を越える余分の大粒子は、平衡融液濃度がより低く123相との界面近傍に小粒子の溶解による拡散流で溶質が供給されるため、拡散層内で溶解せず123相中に残留する。また、臨界半径($r=rc$)の粒子Aは模式図(d)中に示したように一部が溶解して一部が残留する。これを単純化して溶解速度 Rm で解けつつある部分と溶解せず残留する部分に分けて表したのが、その下の幅 dx の溶解拡散層をもつ粒子Bの図である。なお、球状粒子では厳密には一個の粒子の溶解の線速度 Rm は体積速度 Rm とは一致しないが、類似の大きさの複数粒子の溶解により平均化される(つまり連続柱状組織の溶解過程に近くなる)と考えられ、その平均的溶解速度を Rm と考えることができる。より厳密な解析には3次元での拡散、溶解および凝固の解析が必要なため今後の課題である。

まず3素過程のうち、(A)の123相結晶成長に関しては、一般にファセット面をもつ結晶の成長界面では結晶成長反応(つまり原子の並び変え)のための大きい駆動力が必要である。すなわち、凝固速度 Rk で結晶成長するためには界面での結晶構造形成に関する kinetic な過冷 $\Delta Tk (=Tm - Ti, Ti$ は界面温度(K), Tm は平衡凝固温度(K), なお合金の場合には Tm は固液界面における融液の液相線温度)が必要であり、 Rk は ΔTk の関数として純物質では次式で表される⁽⁶⁾⁻⁽⁸⁾。ただし ΔTkr は相対過冷度である。

$$\Delta Tkr = \Delta Tk / Tm \quad (4)$$

$$Rk = (f \cdot Dg/a) [1 - \exp(-\Delta Tkr \cdot \Delta H / (Rg \cdot Ti))] \quad (5)$$

ここで、 $x \ll 1$ のとき、 $\exp(x) \approx 1+x$ であるので、

$$Rk \approx (f \cdot Dg/a) \cdot \Delta Tkr \cdot \Delta H / (Rg \cdot Ti) \quad (6)$$

ここに、 Dg は固液界面での液相中原子の拡散係数、 f は結晶成長機構によって異なる界面での成長サイトの割合を表すパラメーターであり、ラフな界面では $f=1$ 、ファセット状界面では $f=0.2 \Delta Tkr$ である⁽⁶⁾⁽⁹⁾。また、 a は原子間距離、 ΔH は溶融潜熱、 Rg はガス定数である。

したがって、凝固様式で決まる f の値に応じて、ファセット界面の場合には式(6)の Rk は ΔTkr の2乗に比例、ラフ界面の場合は ΔTkr に比例するので、結局次式を得る。

$$Rk = \{F \cdot Dg \cdot \Delta H / (a \cdot Rg \cdot Ti)\} \cdot \Delta Tkr^n \quad (7)$$

ここに、指数 n と係数 F は界面の凝固様式で決まる次の値をとる。

$$(i) \text{ラフ界面} \quad : n=1, F=1 \quad (8)$$

$$(ii) \text{ファセット界面} : n=2, F=0.2 \quad (8')$$

ここで、前記仮定(K2)により、凝固界面での溶質分配が行われる場合にも上式が近似的に適用できると仮定すれば、

YBCO の123相の凝固界面はファセット状であるので上記の(ii)に相当する。また、123相の界面過冷度 ΔTk に対応した界面部融液の溶質過飽和度を ΔCk とすれば次式が成立する。

$$\Delta Ck = \Delta Tk / m_{L123} = \Delta Tkr \cdot Tm / m_{L123} \quad (9)$$

なお、123相のファセット界面の成長が実際にはレジ構造におけるライザーやそのキンクにおける原子の供給によって起こると考えられるので、詳細に見ればこれらの成長点(あるいは線、または面)での界面融液濃度は固相との平衡値に近いが他の面上では異なっている、つまり界面全体が一樣な濃度にあるのではなくその平均値がファセット成長のカイネティックな過冷を与える界面融液濃度 C_{L123k} であると考えることができ、上記の ΔCk はこの平均濃度 C_{L123k} と平衡濃度 C_{L123} の差であるといえる。

次に、仮定(K3)により、素過程(B)の211相結晶の溶解速度 Rm についても溶解の過熱度 ΔTm の関数として凝固の場合と同様の次式で表すことができる。ただし、 ΔTmr は相対過熱度であり溶解に関する他のパラメーターも下つき記号 m をつけて示した。

$$\Delta Tmr = \Delta Tm / Tm \quad (10)$$

$$Rm = \{Fm \cdot Dgm \cdot \Delta Hm / (am \cdot Rg \cdot Ti)\} \cdot \Delta Tmr^{nm} \quad (11)$$

また過熱度 ΔTm に対応して211相を溶解する融液の溶質不飽和度を ΔCm とすれば次式が成立する。

$$\Delta Cm = \Delta Tm / m_{L211} = \Delta Tmr \cdot Tm / m_{L211} \quad (12)$$

以上より、図(c)のように拡散層(幅 Xd)における融液濃度差 ΔCd は、 ΔCk および ΔCm 分だけ式(3)の全濃度差 ΔCL より小さい値となり次式で表される。なお溶解の不飽和度 ΔCm の存在により実質拡散層は Xd より外側に Xdo まで広がっているが、本モデルでは $Xd \sim Xdo$ 間での粒子の溶解は無視している。

$$\Delta Cd = \Delta CL - \Delta Ck - \Delta Cm = \Delta Ct + \Delta Cr - \Delta Ck - \Delta Cm \quad (13)$$

拡散層でのこの濃度差 ΔCd により溶質拡散が起こり211相の溶解を伴う123相の成長が進行する。このときの濃度勾配 ($\Delta Cd/Xd$) により生じる拡散で、単位面積当たりの拡散流束 (J) は凝固速度 Rd で成長する123相に取り込まれる溶質量に等しい：

$$J = -D \cdot \Delta Cd / Xd = -Rd \cdot \Delta C_{SL} \quad (14)$$

ここに、 D : 拡散係数、 Xd : 拡散層幅、 ΔC_{SL} : 123相融液の濃度差 ($=C_{123} - C_{L123k} \approx C_{123} - C_{L123}$) である。これから、

$$Rd = (D/Xd) \cdot (\Delta Cd / \Delta C_{SL}) \quad (15)$$

以上において、 Rd と Rk および Rm は定常凝固では同じ値 R をとるため、次式が成り立つ。

$$R = Rd = (D/Xd) \cdot (\Delta Cd / \Delta C_{SL}) \quad (16)$$

$$= Rk = \{F \cdot Dg \cdot \Delta H / (a \cdot Rg \cdot Ti)\} \cdot \Delta Tkr^n \quad (17)$$

$$= Rm = \{Fm \cdot Dgm \cdot \Delta Hm / (am \cdot Rg \cdot Ti)\} \cdot \Delta Tmr^{nm} \quad (18)$$

よって、式(16)、(17)より、

$$\Delta Cd = \{Xd \cdot \Delta C_{SL} \cdot (Dg/D) \cdot F \cdot \Delta H / (a \cdot Rg \cdot Ti)\} \cdot \Delta Tkr^n \quad (19)$$

拡散係数に関して $D \approx Dg$ が成り立つとすれば、次式を得る。

$$\Delta Cd = \{Xd \cdot \Delta C_{SL} \cdot F \cdot \Delta H / (a \cdot Rg \cdot Ti)\} \cdot \Delta Tkr^n \quad (20)$$

式(12)、(17)および(18)より、

$$\Delta Cm = (Tm / m_{L211}) \{HFM \cdot (Dg/Dgm)\}^{1/nm} \cdot \Delta Tkr^{(n/nm)} \quad (21)$$

ここに、 $HFM = (F \cdot \Delta H / a) / (Fm \cdot \Delta Hm / am)$ である。

ここで、拡散係数に関して $Dg \approx Dgm$ が成り立ち、他のパラ

メータについても類似の値をとると仮定すれば以下の式を得る。ただし、ここで純粋なファセット界面では $f = F \Delta Tkr$ で $F = 0.2$ でありラフ界面では $f = 1$ であるが、このときラフ界面での f 値を式 $f = F \Delta Tkr$ で表す ($\Delta Tkr = \text{const.}$) とすれば $F = 1/\Delta Tkr$ の値である必要がある。例えば $\Delta Tkr = 25/1280 = 0.0195$ のとき、 $F = 1/0.0195 = 51$ となる。したがって ΔTkr の値があまり大きく変わらない範囲では、この F 値によりファセットおよびラフ界面での f 値を式 $f = F \Delta Tkr$ (溶解では F の代わりに Fm) で求めることができる。このとき、式 (21) の $n = nm = 2$ である。仮定 (K3) でもふれたように結晶成長と溶解では原子の移動サイト数が異なり、溶解の場合は比較的自由に原子は離脱できるため界面はよりラフな状態に近づくと考えられる⁽¹⁰⁾ ので、溶解時におけるファセットとラフの中間的な界面状態を表すためこの式で Fm 値を変えて検討することとした。ここで、 $CFM = F/Fm'$ とすれば式 (21) は次式となる。ただし、 Fm' は、 ΔH と ΔHm , a と am などの値が実際には異なると思われる効果も Fm 値に暗に含めるため、 $Fm' = (Fm \cdot \Delta Hm/am)/(\Delta H/a)$ とおいたものである。

$$\Delta Cmk = (Tp/m_{L211}) \cdot CFM^{1/2} \cdot \Delta Tkr \quad (22)$$

また、式 (9) より、 $Tm \equiv Tp$ とすれば ΔTkr は、

$$\Delta Tkr = \Delta Ck \cdot m_{L123}/Tp \quad (23)$$

ここで、成長界面直前の融液中に存在する半径 rc の 211 粒子は、その平衡融液濃度 C_{L211rc} より粒子溶解に必要な濃度差である溶質不飽和度 ΔCmc だけ小さい融液濃度で溶解する。これが 123 相の成長界面にあるため、その界面融液濃度 C_{L123k} に等しい条件から、図 (c) のように $C_{L123k} = C_{L211rc} - \Delta Cmc$ であり、 ΔCk は次式で表される。

$$\Delta Ck = C_{L123k} - C_{L123} = C_{L211rc} - \Delta Cmc - C_{L123} \quad (24)$$

また、融液濃度に関して式 (25) が成り立つので、

$$C_{L211rc} = C_{L123} + \Delta Ct + \Delta Crc \quad (25)$$

$$\Delta Ck = \Delta Ct + \Delta Crc - \Delta Cmc \quad (26)$$

ここに、 ΔCt は過冷による濃度差 (式 (1)) であり、 ΔCrc は界面で溶解し得る最大の曲率半径 rc の 211 相と平衡する融液の表面エネルギー効果による濃度変化である。すなわち、

$$\Delta Crc = 2\Gamma/(rc \cdot m_{L211}) \quad (27)$$

よって、式 (23) は

$$\Delta Tkr = (\Delta Ct + \Delta Crc - \Delta Cmc) \cdot m_{L123}/Tp \quad (28)$$

ここで、拡散層での 211 相に対する融液の溶質不飽和度 ΔCm は 211 相の大きさにはあまり影響されないと考えられることから、界面での ΔCmc は ΔCm に等しいと仮定できるので、

$$\Delta Cmc = \Delta Cm \quad (29)$$

この関係と式 (22) を式 (28) に代入すれば、

$$\Delta Tkr = \{\Delta Ct + \Delta Crc - (Tp/m_{L211}) \cdot CFM^{1/2} \cdot \Delta Tkr\} \cdot m_{L123}/Tp \quad (30)$$

$Cf = CFM^{1/2} = (F/Fm')^{1/2}$ とおけば、

$$\begin{aligned} \Delta Tkr &= (\Delta Ct + \Delta Crc) / (Tp/m_{L123} + Cf \cdot Tp/m_{L211}) \\ &= (ML \cdot \Delta Tpc + \Delta Crc) / (Tp/m_{L123} + Cf \cdot Tp/m_{L211}) \end{aligned} \quad (31)$$

ここに、 $ML = (1/m_{L123} - 1/m_{L211})$, $\Delta Crc = 2\Gamma/(rc \cdot m_{L211})$ である。

この式を式 (17) に代入すれば、凝固速度 R が包晶温度 Tp からの過冷度 $\Delta Tpc (= Tp - Ti)$ の関数として次式で与えられる。 $R = \{F \cdot Dg \cdot \Delta H / (a \cdot Rg \cdot Ti)\}$

$$\times \{(ML \cdot \Delta Tpc + \Delta Crc) / (Tp/m_{L123} + Cf \cdot Tp/m_{L211})\}^2 \quad (32)$$

ここで、上記の拡散係数 Dg および D については、いずれも近似的に Stokes-Einstein の式が成り立つとすれば、

$$Dg = D = k \cdot Ti / \{3\pi \cdot a \cdot \eta(Ti)\} \quad (33)$$

上式で、 k はボルツマン定数、また $\eta(Ti)$ は粘度である。過冷却融液の粘度に関しては次の Arrhenius の式で近似した⁽¹¹⁾⁻⁽¹⁴⁾。

$$\eta(Ti) = Ae \cdot \exp(Eg/Ti) \quad (34)$$

ここに、 Ae , Eg は定数である。

Dg を上式により粘度 $\eta(Ti)$ で与えれば、凝固速度 R と過冷却度 ΔTpc の関係を示す次式を得る。ただし、 $Ti = Tp - \Delta Tpc$ である。

$$\begin{aligned} R &= \{DHFk/\eta(Ti)\} \\ &\times \{(ML \cdot \Delta Tpc + \Delta Crc) / (Tp/m_{L123} + Cf \cdot Tp/m_{L211})\}^2 \end{aligned} \quad (35)$$

ここに、 $DHFk = F \cdot \Delta H \cdot k / (3\pi \cdot a^2 \cdot Rg)$, $ML = (1/m_{L123} - 1/m_{L211})$, $\Delta Crc = 2\Gamma/(rc \cdot m_{L211})$, $Cf = CFM^{1/2} = (F/Fm')^{1/2}$ である。

なお、この式は包晶組成および 123 相中に 211 相が一部残留する過包晶組成の試料に有効である。

2. 123 相の成長速度と過冷度

以上のようなファセット界面をもつ 123 相柱状晶の成長に関する理論解析により、123 相の凝固速度 R は ΔTpc および $\eta(Ti)$ 等の関数として与えられた。したがって、この式に含まれるパラメータ値を与えることにより実際に R と ΔTpc との関係を実験データがないので以下のように推定値を用いて計算した。

拡散係数 D については正確な実験値は不明であるが、他の酸化物の値などからの推定値 ($1 \times 10^{-10} \text{ (m}^2/\text{s)})^{(2)}$ を参考にし、値の範囲をまず次のように与えた。

$$D = 1 \sim 2 \times 10^{-10} \text{ (m}^2/\text{s)} \quad (\text{at } 1235 \sim 1275 \text{ K})$$

このとき融液の粘度 η は、式 (33) より

$$\eta(Ti) = 0.06 \sim 0.03 \text{ (Pa} \cdot \text{s)} \quad (\text{at } 1235 \sim 1275 \text{ K})$$

ここで、酸化物融液では 1200~1700 K の温度で 50~100 K の温度差があるとき粘度が 2~3 倍異なることが知られている⁽¹⁹⁾。そこで、上記の粘度値とその温度範囲を用いて式 (34) の定数を求めて次式を得た。ただし、求めた条件からこの式の適用範囲は融点から数十度程度までに限定される。

$$\eta(Ti) = Ae \cdot \exp(26000/Ti) \quad (34')$$

ここに、 $Ae = \text{const.} (\sim 4 \times 10^{-11})$ である。

計算に使用した m_{L123} , m_{L211} , Γ , ΔH , および a などの物性値については、Table 1 に示した値⁽²⁾⁽¹⁵⁾⁻⁽¹⁷⁾⁽²⁰⁾ を用いた。これらの値を用いて、123 組成の YBCO の場合について、式 (35) によりファセット界面の場合について R と ΔTpc との関係を計算した結果を、実測値とともに Fig. 2(a) に示した。実線は $rc = 10 \mu\text{m}$ の場合、破線は $rc = 2 \mu\text{m}$ の場合であり、これにより粒子の大きさの効果がわかる。なお、前者は白金無添加試料、後者は白金添加した微細 211 相試料での値にはほぼ相当する⁽¹⁾⁽²²⁾ が、白金添加による D や η あるいは Γ 等の物性値の変化の効果については無視しており、ここでは粒子の大きさの効

Table 1 Physical constants and solidification constants.

Peritectic Temperature	: $T_p=1280(\text{K})$
Y concentration of 123 phase	: $C_{123}=8(\text{at}\%)$
Y concentration of 211 phase	: $C_{211}=22.2(\text{at}\%)$
Y concentration of liquid	: $C_{LP}=0.775(\text{at}\%)$
Liquidus slope of 123 phase	: $m_{L123}=120(\text{K/at}\%)$
Liquidus slope of 211 phase	: $m_{L211}=180(\text{K/at}\%)$
Volume fraction of 211 in liquid	: $V_{211}=0.34(-)$ (at $Y=8(\text{at}\%)$)
Gibbs-Thomson coefficient	: $\Gamma=1 \times 10^{-6}(\text{K} \cdot \text{m})$
Molar heat of fusion (123→211+liquid)	: $\Delta H=800(\text{J/mol})$
Diffusion coefficient in liquid	: $D=2 \times 10^{-10}(\text{m}^2/\text{s})$ (at $260(\text{K})$)
Average atomic diameter	: $a=0.3 \times 10^{-9}(\text{m})$

Fig. 2 Calculated relation between growth interface undercooling (ΔT_{pc}) and growth rate (R). (a) Effect of rc and Ae for η (at $F/F_m' = 0.01$, $E_g = 26000$), (b) Effect of F/F_m' (at $E_g = 26000$), and E_g (at $F/F_m' = 0.01$). $R = \{DHFC/\eta(T_p - \Delta T_{pc})\} \cdot \{(ML \cdot \Delta T_{pc} + \Delta Crc)/(T_p/m_{L123} + Cf \cdot T_p/m_{L211})\}^2$, where $\eta(T_p - \Delta T_{pc}) = Ae \cdot \exp\{E_g/(T_p - \Delta T_{pc})\}$, $Cf = (F/F_m')^{1/2}$.

果のみを評価した。

図中のそれぞれ3本の線は、式(34')の粘度式の係数 Ae を図中に示した3通りの値に変えた場合の結果であるが、い

れの場合も rc による差は小さい。計算値の傾向は実測値と比較的よく合っている。実測値に最も合うのは $Ae = 3.0 \times 10^{-11}$ ($\text{Pa}\cdot\text{s}$) の場合であり、データのバラツキを評価すると $Ae = 3.0(\pm 1.0) \times 10^{-11}(\text{Pa}\cdot\text{s})$ とするのが良い。また、この結果から逆に、例えば $\Delta T_{pc} = 20(\text{K})$ のとき、 $\eta = 0.028(\pm 0.010)$ ($\text{Pa}\cdot\text{s}$), $D = 2.2 \times 10^{-10}(\text{m}^2/\text{s})$ ($1.7 \sim 3.4 \times 10^{-10}(\text{m}^2/\text{s})$) が得られる。なお、粘度および拡散係数が過冷度 20 K の値で一定として計算した結果も図に示した(点線)が、実験範囲では温度変化を考慮した場合と値には大差ないが曲線の曲がりが大きく、温度依存性を考慮する意義が示されていると思われる。

以上は、 $E_g = 26000$, $Ae = 3.0 \times 10^{-11}$ の場合であるが、この粘度の温度依存性は推定であるため、少し指数を変えた場合も検討した。例えば $E_g = 20000$ では $Ae = 350 \times 10^{-11}$, $E_g = 30000$ では $Ae = 0.12 \times 10^{-11}$ であれば粘度値が近いので、図(b)の点線(6, 7)のようにほとんど解析結果は変わらないが、正確な実験値が待たれるところである。また、以上は $F/F_m' (= CFM = Cf^2)$ 値として 0.01 を用いた結果であるが、図(b)破線 2~5 のようにこの値を $0.05 \sim 0.0001$ の範囲で変えても差は少なく、これを 0.0001 以下にしてもほとんど結果は変わらなかった。さらに F/F_m' 値として 0.1 を用いると、 $Ae = 2.5(\pm 1.0) \times 10^{-11}(\text{Pa}\cdot\text{s})$, ($\eta = 0.023(\pm 0.009)$ ($\text{Pa}\cdot\text{s}$), $D = 2.7 \times 10^{-10}(\text{m}^2/\text{s})$, at $\Delta T_{pc} = 20(\text{K})$) とすると実験値と比較的よく合う結果が得られた。したがって拡散係数等が確定すればより正確な F/F_m' 値を逆に定め得るが、 F/F_m' 値が 0.1 程度以下での相違は比較的小さい。

3. 123相のファセット凝固に伴う211粒子の溶解挙動

以上の議論から、溶質分布を $\Delta C_d/X_d$ の勾配をもつ直線で近似すると拡散層での211粒子の半径 r と拡散距離 X_d の関係が以下のように求められる。前述の式(13)および(26), (29)の関係をを用いれば、溶質拡散の融液濃度差 ΔC_d は次式で表される。

$$\Delta C_d = \Delta C_t + \Delta C_r - \Delta C_k - \Delta C_m = \Delta C_r - \Delta C_{rc} \quad (36)$$

この ΔC_d に式(20), (31)を代入して r について解き、 $T_i = T_p - \Delta T_{pc}$ とおけば、粒子半径 r と拡散距離 X_d の関係が過冷度 ΔT_{pc} をパラメーターとして次式で与えられる。

$$r = (2\Gamma/m_{L211}) / \{ [DHFC \cdot X_d / (T_p - \Delta T_{pc})] \times \{ (ML \cdot \Delta T_{pc} + \Delta Crc) / (T_p/m_{L123} + Cf \cdot T_p/m_{L211}) \}^2 + \Delta Crc \} \quad (37)$$

ここに、 $DHFC = \{\Delta C_{SL} \cdot F \cdot \Delta H / (a \cdot R_g)\}$, $ML = 1/m_{L123} - 1/m_{L211}$, $\Delta Crc = 2\Gamma/(rc \cdot m_{L211})$, $Cf = CFM^{1/2} = (F/F_m')^{1/2}$ である。

以上のことから、この式は123相凝固界面前方の溶質拡散層において溶解し始める211相粒子の大きさ(r)分布を近似的に表しているといえる。

Fig. 3に、例として界面で残留する211粒子の臨界半径(rc)が $10 \mu\text{m}$ の場合について、過冷度 ΔT_{pc} が $5, 10, 15, 20, 25$, および $30(\text{K})$ のときの r 分布を実線で示した。211粒子半径 r は界面からの距離が大きいくほど、また過冷度 ΔT_{pc} が大きいくほど小さくなっている。これは前述の模式図 Fig. 1(d)において、界面から離れた所で小さい211粒子が溶解し始め、界面に近づくにつれてより大きい粒子が溶解する過程に対応し、最後に臨

Fig. 3 Calculated distributions of radius (r ; solid lines) of 211 particles, and solute (Y) concentration ($\Delta C_{Ld} = C_L - C_{L123b}$; broken lines) in the liquid ahead of the 123 interface.

界半径 r_c 以上の大きい211粒子が残留して123相界面に取り込まれる。この溶解現象は過冷度が大きいほど界面近くで起こり、例えば過冷度 20 K では、半径約 1 μm 以上の粒子は界面から数 μm 以内になって溶解し始める。また、それぞれの場合の融液中 Y 濃度分布を、界面濃度を基準として $\Delta C_{Ld} (= C_L - C_{L123b})$ ($C_L = C_{L211r} - \Delta C_m$) として図中に破線で示したが、過冷度が大きいほど濃度勾配が大きくこれは ΔT_{pc} が大きいほど R が大きいことに対応している。

以上のような粒子溶解モデルにおいて、拡散層の幅の大小がその中に含まれる粒子の大きさ分布を支配すると考えられるため、以下のように2つの場合を考察した。

まず、123相の凝固に関与する拡散層が十分大きく、粒子分布の最小から最大までのすべての大きさの粒子を含む場合(モデル(M1))には、拡散層で包晶反応に必要な量を越える余分の大粒子($r > r_c$)は、溶解する融液濃度が界面値より低くまた123相との界面近傍に粒子分布を構成する小粒子の溶解による拡散流で溶質が供給されるため、拡散層内で溶解せず123相中に残留する。このとき、仮定(K6)により粒子の溶解速度は粒径によらず一定(R_m)であり、拡散層中で粒子は粒径(r)に応じて式(37)の位置(X_d)で溶解する。なお、ちょうど臨界半径($r = r_c$)の粒子は、模式図中に示したように界面で微小距離 dx の拡散により溶解速度 R_m で解けつつある部分と溶解せず残留する部分からなるとして表示できる。

このモデル(M1)の場合について、実際に試料中の211粒子の大きさ分布を実測し、その結果を用いて211粒子の溶解の様子をシミュレーションした。このため、まず凝固途中で急冷した試料の組織を画像解析装置により画像処理して2値化し、211粒子分布を明瞭化した図をFig. 4に示す。なお、界面位置を矢印 I~I' で示す。このような試料断面での211粒子を区別してラベリングを行い、そのバルク融液中での粒径分布を解析することにより、詳細は後述するが、その3次元的な粒径分布をFig. 5の点線(fr)のような対数正規分布⁽¹⁸⁾で与えた。この分布をもとに界面前方で溶解し始める211粒子の粒径分布を

Fig. 4 Distribution of 211 particles in liquid and the 123 phase measured by using image-analyzer. I~I' indicate the 123 growth interface.

式(37)により算出し、その結果を2次元断面での粒子分布図⁽¹⁸⁾に再現してFig. 6(a)に示した。なお、123相中の小粒子は、残留した大きい粒子の端を切った断面である。また、これらの211粒子分布の計算において、各粒子の3次元座標(x, y, z)は乱数で与えたので、その任意断面での粒子分布も各計算ごとに異なり実際の試料の断面組織のランダム性に対応する。このように溶質拡散層の端では小さい211粒子が溶解し始め、界面に近づくにつれてより大きい粒子が溶解する。このとき、前述のように結晶成長に比べて211相の溶解は容易であり溶解速度は十分大きいので、臨界半径 r_c 以下の211粒子は完全に溶解するとした。この試料では、バルク融液中の211粒子の面積

Fig. 5 Comparison of calculated distribution functions of particle-radius (r) of the 211 phase in the bulk liquid (frs) and in the 123 phase (Model M1, M2 and M3) with measured distribution functions in the bulk liquid ($\bullet$) and in 123 phase ($\square$) obtained at a transverse section. fr is the three-dimensional distribution function in the liquid ($rm = 2.6 \mu m$, $\ln \sigma = \ln 1.7$, $fv_{211s} = 0.40$). fv_{211} is the cumulative distribution of volume fraction of the 211 phase. (As A is defined as melting-ratio of large 211 particles ($r > r_c$), $A = 0$ for Model M1, $A = 1$ for M2, and $A = 0.5$ for M3. ($r_c = 8.7 \mu m$ for M1, $r_c = 0$ for M2, $r_c = 7.0$ for M3)).

Fig. 6 Calculated distributions of 211 particles in front and behind the 123 growth interface ($rm=2.6\text{ }\mu\text{m}$, $\ln\sigma=\ln 1.7$, $fv_{211s}=0.40$).

(a) Model (M1): small particles ($r < rc$) melt completely and large particles ($r > rc$) remain unmelted ($rc=8.7\text{ }\mu\text{m}$), (b) Model (M2): all particles melt partially to make the 123 phase. (c) Middle-type Model (M3) between Model (M1) and (M2).

率測定による全211量(fv_{211s})は約0.40で少し過包晶組成となっており、包晶反応後も211相が約0.09残留する。このとき臨界半径 rc は、Fig. 5中に示した211相の体積分率の累積値 fv_{211} (破線)がちょうど包晶組成の211量 fvp (123相中の残留量 f_2 が0のとき $fvp=0.34$, $f_2=0.09$ のとき $fvp=0.31$) となったときの211粒子の半径($rc=8.7\text{ }\mu\text{m}$, 垂直破線)である。

これによれば、融液中の粒子分布は実際の分布に近いが、123相中では実際より小さい粒子が少ない傾向がある。また、このとき、123相中の211粒子は rc 以上の粒子がそのまま残留するので、その粒径分布はFig. 5中の $rc(=8.7\text{ }\mu\text{m})$ 以上の分布となり、その2次元断面での分布は実線(M1) (rc にピークをもつ微小三角形形状)となる。一方、実測した123相中の211粒径分布を同図中に□印で示したが、やはり上記の分布より小さい粒子の存在が示されている。なお、これらの123相中の粒子分布は、比較のため融液中の粒数(単位面積当たり)を基準として規格化して示してある。この結果は最初に述べたように拡散相の幅の影響が大きいと考えられるので、次に拡散層が小さい場合について考察した。なお、 rc 以下の粒子の r に対応する X_d (Fig. 3)の範囲は、粒径分布の実測値(Fig. 5)より最小の粒子半径 r が約 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ ($\log r = \log 0.2$) 程度であることから、

式(37)により過冷度 ΔT_{pc} が 15 K で約 $11\text{ }\mu\text{m}$, 20 K で $6\text{ }\mu\text{m}$, 25 K で $4\text{ }\mu\text{m}$ 程度となり、これらの計算例でも X_d がかなり小さいことが示唆される。

拡散層が小さく全粒子分布の一部の大きさの粒子しか含まない場合の最も極端な例として、拡散層幅が非常に小さい場合(モデル(M2))は、Fig. 1(d)の模式図において $dx \div dx1 \div dx2 \div dx3$ とした場合に相当し、すべての粒子は123相界面から微小距離 dx の位置に到達して初めて溶解し始める。このため、大きい粒子も他の粒子の溶質拡散流中にはいることはなく、ほとんど個々の粒子ごとの領域で123相凝固における物質収支に関与し、粒子の固相率分布が均一であれば各々の粒子が123相の凝固に化学量論的に必要な量だけ溶解することになる。つまり全粒子それぞれが上記(M1)の場合の臨界半径 rc の粒子の溶解モデルのようにふるまい、123相中の残留粒子は融液中に比べて大きさが小さくなっているだけでその個数は融液中と変わらない結果となる。そこで、この場合について、前述の融液中の粒子分布を用いて全粒子の粒径変化を計算し、その結果を2次元断面での粒子分布図に再現した結果をFig. 6(b)に示した。このモデル(M2)の場合は、(M1)とは逆に実際の例(Fig. 4)に比べて小粒子が多くなっている。この場合の211粒径分布をFig. 5中に実線(M2)で示したが、実測値(□)より小粒子が多い。そこで、次に以上のモデル(M1, M2)の中間のモデルとして、モデル(M1)の rc より大きい粒子も一部溶解する(溶解率 A)とするモデルを考える。ここで、 $A = (fv_{211s} - f_{2a}) / fvp$ (ここに、 fv_{211s} : 融液中の211量, f_{2a} : 123相中の残留211量, fvp : 123相形成に必要な211量)であり、 rc 以上の粒子の溶解率 $A=0$ の場合がモデル(M1), $A=1$ のときがモデル(M2)に相当する。そこで、中間モデル(M3)として $A=0.5$ の場合、すなわち $r < rc$ (ただし、 rc は $A=0$ での rc 値より小さく、この試料では $A=0.5$ で $rc=0.7\text{ }\mu\text{m}$) の小粒子はすべて溶解し、 $r > rc$ の大きい粒子は界面で部分溶解するモデルについて、123相中の残留211粒径分布を計算した値は、Fig. 5の実線(M3)となり、実測値により近い結果となった。さらに、 A の値のパラッキを考慮すればこの分布はより広がった形となるため、実際にはさらに実測の分布に近付くと考えられる。また、このときの粒子分布のシミュレーション結果もFig. 6(c)のように M1 と M2 の中間的で実験結果に近い。

実際は以上のようにモデル(M1)と(M2)の中間的であり、解析をより完全なものとするには拡散層の幅の正確な評価とそこの中に含まれる粒子分布をより詳細に定量的に取扱う必要があると考えられる。これについては、液相線の勾配や拡散係数などの物性値等の正確な測定を含めて今後の課題であると考えられる。また、モデル(M1)では rc は一義的に決まるが、他の場合は rc が複数あり拡散領域ごとに異なるため、凝固速度と過冷度の関係も複数あることになる。しかしながら、前述のFig. 2のように rc による $R-\Delta T_{pc}$ 関係の相違が小さくほとんど差がないことと、界面では大小の211粒子が次々とランダムに当たるため平均的な R で凝固進行すると考えられる。なお、211粒子の分布には粗密がありこれに応じて残留する211粒子の量と半径分布も幅をもつ効果や、実際には凹凸を持つ粒子形態の効果、さらには前述のように実際のファセット界面はレジ構造で成長する効果等を含めた解析も今後の課題であろう。

ここで、上記解析に用いた元となる211粒径分布を求める方法を述べる。Fig. 4に示した2次元断面からバルク融液中の211粒子の大きさ(断面積等価円換算半径: r)分布を求めた結果をFig. 5中に●印で示す。この2次元粒径分布に最も適する r の分布曲線を求めた結果を実線($f(r)$)で示す。これは実験結果(●印)をよく表している。この2次元分布を生じる元となる3次元空間での球状粒子の粒径分布は、これを対数正規分布で近似し、そのパラメータの値を種々変えてそのときの2次元断面での粒径分布を計算し、これが断面での実測結果と最も良く合うような最適分布を、最適化の解析プログラムである修正 Powell 法により求めた。得られた3次元空間での最適分布が点線で示した r の対数正規分布である。このとき半径 r の粒子が存在する確率密度関数 $f(r)$ は、211相量(f_{211})を考慮すれば次式で表される⁽¹⁸⁾。

$$f(r) = f_{211} \cdot \{1/(\sqrt{2\pi} \cdot \ln \sigma)\} \cdot \exp[-\{\ln(r) - \ln(rm)\}^2 / \{2 \cdot (\ln \sigma)^2\}] \quad (38)$$

ここに、 $\ln(rm)$ は $\ln(r)$ の中央値、 $\ln \sigma$ は標準偏差であり、上記の分布では $rm=2.6(\mu\text{m})$ 、 $\sigma=1.7$ であった。

4. 123相の柱状晶-等軸晶遷移機構

以上のような柱状晶成長の過冷度に関する解析結果を用い、123相の核生成後に柱状晶が安定成長するか否かについて、成長過程のシミュレーションを試みた。123相の等軸晶が核生成するための過冷度は、前報⁽¹⁾のように包晶温度からの過冷度 $\Delta T_p(\text{K})$ と冷却速度 $V_c(\text{K/s})$ の関係が次式で表された。

$$\Delta T_p = b \cdot V_c^m \quad (39)$$

ここに、 $m=0.3$ 、 $b=240 \pm 40$ である。

柱状晶が成長する場合、最初に試料端が核生成過冷度に達して結晶が生成し、その後の成長につれて定常成長の過冷度になっていくと考えられるが、柱状晶成長する試料では凝固速度 R が $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m/s}$ と非常に遅いため、凝固潜熱放散による放熱の影響も少なく、比較的早い時期から安定した柱状晶成長を考えると考えられる。Fig. 7(a)は、試料左端で123相の結晶が核生成した直後の状態を示している。すなわち、最初($t=0$)に試料端($X=X_i=0$)において、123相が包晶温度 T_p より低い温度 T_i で核生成し、この温度から成長し始めるので成長開始温度を $T_i (=T_{in})$ とすれば、 T_p との差 $\Delta T_p (=T_p - T_i)$ は式(39)で与えられる。この状態から123相は融液+211相の混合領域中へ成長し始めるが、そのまま柱状晶成長する場合には、時間 t では図(b)のような状態になっている。このときの包晶温度面(T_p)の位置を X_p とし、 X_0 を凝固初期($t=0$, 図a)での T_p の位置とすれば、これから時間 t 後には T_p は $R \cdot t$ 進むので次式が成り立つ。

$$X_p = X_0 + R \cdot t \quad (40)$$

ここで、 R は冷却速度と温度勾配の比(V_c/G)で与えられる見かけの凝固速度であり、包晶温度面 T_p の移動速度である。

123相の凝固界面の位置(試料端からの距離)を X_i 、その成長速度を R_i とすれば、界面温度 T_i 、および包晶温度 T_p と T_i の温度差つまり界面の過冷度 ΔT_{pc} は以下の式で与えられる。

$$T_i = T_p - G(X_p - X_i) = T_p - G(X_0 - X_i + R \cdot t) \quad (41)$$

$$\Delta T_{pc} = T_p - T_i = G(X_0 - X_i + R \cdot t) \quad (42)$$

ここで、このような柱状晶成長時の界面過冷度 ΔT_{pc}

Fig. 7 Schematic figure of growth process of 123 columnar crystal.

(a) Initial state ($t=0$) after nucleation of 123 at chill ($X=0$), (b) Steady state ($t=t$) of 123 columnar crystal growth.

($=T_p - T_i$)と成長速度 R_i の間に、前述の式(35)の関係が成り立つとすると、この成長速度 R_i は界面位置 X_i の時間微分で与えられる。なお、これは非定常凝固であるが、 R_i とその変化は小さいので近似的に定常現象での関係式を適用した。

$$R_i = dX_i/dt = \{DHFk/\eta(T_i)\} \cdot \{(ML \cdot \Delta T_{pc} + \Delta Crc) / (T_p/m_{L123} + Cf \cdot T_p/m_{L211})\}^2 \quad (43)$$

この式に式(40)~(42)および(34')を代入すれば、 X_i と t に関する微分方程式が得られる。ただし煩雑さを避けるため、次式で、 $T_i = T_p - G(X_0 - X_i + R \cdot t)$ とおいてある。

$$dX_i/dt = [DHFk / \{Ae \cdot \exp(26000/T_i)\}] \times \{(ML \cdot (T_p - T_i) + \Delta Crc) / (T_p/m_{L123} + Cf \cdot T_p/m_{L211})\}^2 \quad (44)$$

ここに、 $DHFk = F \cdot \Delta H \cdot k / (3\pi \cdot a^2 \cdot Rg)$ 、 $ML = (1/m_{L123} - 1/m_{L211})$ 、 $\Delta Crc = 2\Gamma / (rc \cdot m_{L211})$ 、 $Cf = CFM^{1/2} = (F/Fm')^{1/2}$ 、 $F/Fm' = 0.01$ 、 $Ae = 3.0 \times 10^{-11} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ である。

この1階常微分方程式をルンゲ-クッタ法で解くと、界面位置 X_i が時間 t の関数 $X(t)$ として得られる。

$$X_i = X(t) \quad (45)$$

界面温度 T_i は界面位置 X_i の関数で式(41)で与えられる。

以上の方法による界面温度 T_i の計算例をいくつかの R 値について Fig. 8 に示す。これらは温度勾配が $G=20 \text{ K/cm}$ で、上方の実線は凝固速度 R が 0.15 および $0.35 (\mu\text{m/s})$ と遅く、柱状晶凝固する場合の計算例であり、それぞれの3つの実線は核生成過冷度(ΔT_p)の平均値とバラツキの範囲($b=240 \pm 40$)に対応している。凝固の進行とともに T_i は R で決まる一定値に近づいており、このように凝固速度が小さい場合には界面温度は最初の核生成温度より上昇傾向にあるため、新たな核生成の恐れがなく柱状晶が安定成長できることを示している。また、これらは柱状晶試料における実験値(■, ●)とも比較的良く合っており、界面が進んだ位置での界面温度 T_i および過冷度 ΔT_{pc} はほぼその R での定常値になっているといえる。

一方、 R が大きい場合($R=2 \mu\text{m/s}$)には、計算値の界面温度は破線のように次第に低下して過冷度が大きくなることを示し

ており、この場合には、界面前方で新たな結晶の核生成が起こると考えられる。この結果、実際には実線(水平線)のように、これらの核生成温度で次々に結晶が核生成するため、等軸晶に凝固した(○, 中)と考えられる。

以上の結果より、柱状晶成長時の過冷度(ΔT_{pc})が等軸晶核発生時の過冷度(ΔT_p)と等しいときに、柱状晶から等軸晶への遷移が生じると考えられる。すなわち、前述の式(35)および(39)において、 $\Delta T_{pc} = \Delta T_p$ とおき $V_c = G \cdot R$ の関係を用いると、柱状晶-等軸晶遷移条件を示す G と R の関係: $G = F(R)$ が、次の(35'), (46)の両式により ΔT_{pc} を介して求まる。

$$R = \{DHFK/\eta(T_p - \Delta T_{pc})\} \cdot \{(ML \cdot \Delta T_{pc} + \Delta Crc) / (T_p/m_{L123} + Cf \cdot T_p/m_{L211})\}^2 \quad (35')$$

$$G = (1/R) \cdot (\Delta T_{pc}/b)^{1/m} \quad (46)$$

ここに、 $\eta(T_p - \Delta T_{pc}) = Ae \cdot \exp \{26000/(T_p - \Delta T_{pc})\}$, $m = 0.3$, $b = 240 \pm 40$ である。

この結果を Fig. 9 の G - R 図中に実線で示した。また、上下2つの点線は核生成過冷度(ΔT_p , 式(39))のパラッキの範囲に対応しており、中央の実線は実験結果および実験式: $G = A \cdot R$ (破線)⁽¹⁾に最も近い。

5. 123相のセル状およびデンドライト状成長

Fig. 10(a)に亜包晶組成の Pt 添加試料を凝固途中で急冷したときのセル状界面組織を示す。123相のファセット界面がセル状に成長しており、セル先端部では211相粒子が123相内に取り込まれて残留し、セルの谷間では融液相が多く残留する傾向が認められる。このセルの先端部では、同図(b)の模式図のように前方の拡散層が扇状に広がっているため、123相から排出された溶質(Ba, Cu)濃度が低くなり、211相の溶解量が少なくなつて123相内にも211相が残留する。一方、このように傾斜したセル状界面からは成長に伴い前方方向だけでなく側面方向にも溶質が拡散するため、セルの谷間では拡散層の幅が広くなり、両側から集まった Ba や Cu 濃度の高い融液が123相内にも残留する。このため、このような123組成より融液相の多い試料(低 Y 濃度)では、上記のようにセルの谷間で融液相が多くなっており、模式図下部に示したようなデンドライト状フ

Fig. 8 Relations between interface temperature (T_i) and distance (X_i) from chill.

Fig. 9 Comparison of the calculated and experimental growth conditions for 123 columnar and equiaxed crystals. R is the growth rate and G is the temperature gradient. Solid line indicates the critical condition of the columnar to equiaxed transition ($b=240$) calculated by the following relations, which shows good agreement with the experimental broken line. Dotted lines indicate also the calculated results for $b=200$ and 280 .

$$R = \{DHFK/\eta(T_p - \Delta T_{pc})\} \cdot \{(ML \cdot \Delta T_{pc} + \Delta Crc) / (T_p/m_{L123} + Cf \cdot T_p/m_{L211})\}^2$$

$$G = (1/R) \cdot (\Delta T_{pc}/b)^{1/m}$$

where

$$\eta(T_p - \Delta T_{pc}) = Ae \cdot \exp \{26000/(T_p - \Delta T_{pc})\}, m = 0.3.$$

ァセット界面が現れた。図中に破線で示したのはこのセル状あるいはデンドライト状のファセット凝固における成長単位 (volume element) に相当し、No. 1 の成長単位では上端でセル端から123相界面が成長し始めるところであり、No. 2 では成長単位の中ほどまで界面が進んでおり、最後の No. 3 成長単位では最終凝固部に Ba, Cu 濃度の高い融液相が残留している。このような試料の凝固過程においては、211相が足りない分だけ拡散層の濃度分布が図(c)の破線のように変化し、その勾配が凝固速度に対応した値より小さくなるとともに、拡散層幅が図のように拡大する。このような拡散層幅の拡大に伴い、溶質の供給量と界面 Y 濃度 (C_{L123}) が低下するため123相の成長速度が減少し、凝固が遅れて液相領域が123相界面部に生成する。次いで、拡散による Y 濃度の回復に伴い、再度123相が成長開始する。このとき界面の遅れのため、既に進んだ界面から横に123相が伸びて成長する。以上の繰り返しによりデンドライト状のファセット凝固が起こると考えられる。

以上のようなセル状あるいはデンドライト状ファセット界面の成長過程を定量的にシミュレーションするには少なくとも2次元での凝固解析が必要であり、特にデンドライト状のファセット凝固は非定常の周期的凝固でありさらに高度な解析を要する。これらについても、本研究で得られた解析成果をもとに今後発展させることが可能と考える。

N. 結 言

Y-Ba-Cu-O 系超伝導酸化物(YBCO)を高温の融液+211相の

Fig. 10 Growth process of 123 cellular or dendritic facet crystals, (a) 123 cellular facet interface, (b) Schematic drawing of cellular or dendritic facet growth, (c) Solute distribution in the diffusion layer.

状態から一方向包晶凝固させて得られた研究結果をもとに、ファセット界面で成長する123相($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$)柱状晶の成長メカニズムについて理論解析を行い、以下の結果を得た。

(1) 123相のファセット界面前方での液相内拡散を介して123相の成長と211相の溶解が起こり包晶反応($211+L \rightarrow 123$)が進行することから、これは三つの素過程：(A) 123結晶の成長、(B) 211結晶の溶解反応、(C) 拡散層の融液中での溶質拡散、に分けられた。それぞれの駆動力となる融液濃度差(ΔC_k , ΔC_m , ΔC_d)の和 ΔC_L は、123相凝固界面の包晶温度 T_p からの過冷度 ΔT_{pc} により生じる項 ΔC_t と、211相の表面エネルギー効果による濃度差 ΔC_r の和で与えられた。

(2) 123相ファセット界面の凝固速度 R は、定常凝固では上記の各過程による凝固速度が等しい条件から、拡散層での211相に対する融液の溶質不飽和度 ΔC_m が211相の大きさによらない時、過冷度 ΔT_{pc} の関数として次式で与えられた：
$$R = (Ca/\eta(\Delta T_{pc})) \cdot \{(ML \cdot \Delta T_{pc} + \Delta C_r) / (Tp/m_{L123} + Cf \cdot Tp/m_{L211})\}^2$$
 (ここに、 Ca は物理定数等を含む定数、 $\eta(\Delta T_{pc})$ は融液の粘度、 $ML = 1/m_{L123} - 1/m_{L211}$ 、 m_{L123} と m_{L211} はそれぞれの液相線勾配、 ΔC_r は界面での ΔC_r 、 Cf は結晶の成長と溶解のサイト数に関する定数)。この結果は、実測した R と ΔT_{pc} の関係に近い。

(3) 123相界面前方でのバルク融液中の211粒子分布を画像解析し、211粒子半径 r は対数正規分布でよく近似された。

(4) 拡散層での211相粒子の溶解過程について粒子半径 r と拡散距離 X_d の関係を示す次の近似式を得た：
$$r = (2\Gamma/m_{L211}) / [\{Cb \cdot X_d / (Tp - \Delta T_{pc})\} \cdot \{(ML \cdot \Delta T_{pc} + \Delta C_r) / (Tp/m_{L123} + Cf \cdot Tp/m_{L211})\}^2 + \Delta C_r]$$
 (ここに、 Cb は定数、 Γ はギブストムソン係数)。

(5) 123相柱状晶の成長過程について、上記の成長速度-過冷度の関係および冷却速度-等軸晶生成過冷度の関係を用いてシミュレーションすることにより、柱状晶-等軸晶遷移条件を導出し、実験結果と良く合う結果を得た。

終わりに、本研究に熱心に協力された大学院生の河添健一(現：住友金属㈱)および都地昭宏の両氏に感謝します。また、本研究の一部は文部省科学研究費(一般研究(C)、課題番号05650733)によったことを感謝します。EPMA像の撮影は九州大学工学部IMA実験室のEPMA装置を利用したことを付記します。

文 献

- (1) 森 信幸, 秦 弘毅, 大城桂作: 日本金属学会誌, **56**(1992), 648.
- (2) 中村雄一, 和泉輝郎, 塩原 融, 田中昭二: 日本金属学会誌, **56**(1992), 810.
- (3) M. Murakami, M. Morita and N. Koyama: Jpn. J. Appl. Phys., **28**(1989), L1125.
- (4) 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, (1989), 285.
- (5) M. Murakami, M. Morita, K. Doi and K. Miyamoto: Jpn. J. Appl. Phys., **28**(1989), 1189.
- (6) H. A. Davies: Physics and Chemistry of Glasses, **17**(1976), 159.
- (7) D. R. Uhlmann: J. Non-Cryst. Solids, **7**(1972), 337.
- (8) D. Turnbull: J. Phys. Chem., **66**(1962), 609.
- (9) G. S. Meiling and D. R. Uhlmann: Physics Chem. Glasses, **8**(1967), 62.
- (10) 中井 資: ケミカルエンジニアリングシリーズ9「晶析工学」, 培風館, (1986).
- (11) H. S. Chen: Sci. Rep. RITU, **27A**(1979), 97.
- (12) 西 義武, 加山延太郎, 木内昭二, 鈴木謙爾, 増本 健: 日本金属学会誌, **44**(1980), 1336.
- (13) M. H. Cohen and D. Turnbull: J. Chem. Phys., **43**(1965), 139.
- (14) 増本 健: アモルファス金属の基礎, オーム社, (1982).
- (15) 新技術事業団監修: 高温超伝導データブックⅡ, 丸善, (1989).
- (16) 木村世意, 真保良吉, 中村 泰: 日本金属学会誌, **56**(1992), 1145.
- (17) K. Oka, K. Nakane, M. Ito, M. Saito and H. Unoki: Jpn. J. Appl. Phys., **27**(1988), L1065.
- (18) R. T. Dehoff and F. N. Rhines(牧島邦夫訳): 計量形態学, 内田老鶴園社, (1972).
- (19) 鉄鋼基礎共同研究会, 溶鋼・溶滓部会編: 特別報告書 No. 12, 溶鉄・溶滓の物性値便覧, 日本鉄鋼協会, (1972).
- (20) B. J. Lee and D. N. Lee: J. Amer. Ceram. Soc., **74**(1991), 78.
- (21) M. J. Cima, M. C. Flemings, A. M. Figueredo, M. Nakade, H. Ishii, H. D. Brody and J. S. Haggerty: J. Appl. Phys., **72**(1992), 179.
- (22) 森 信幸, 大城桂作: 日本金属学秋期大会講演概要, (1993), No. 433, 250.