超伝導 YBCO 酸化物におけるファセット型 123結晶の包晶凝固シミュレーション†

森 信幸* 大城 桂作**

*九州大学大学院工学研究科材料物性工学専攻

**九州大学大学院工学研究科物質プロセス工学専攻

J. Japan Inst. Metals, Vol. 62, No. 12 (1998), pp. 1109-1116

Numerical Simulation of Peritectic Growth of Faceted 123 Crystals in Superconductive YBCO Oxides†

Nobuyuki Mori* and Keisaku Ogi**

*Department of Materials Physics and Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyushu University,
Fukuoka 812-8581

**Department of Materials Process Engineering, Graduate School of Engineering, Kyushu University,
Fukuoka 812-8581

To clarify the solidification mechanism of the faceted 123 ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$) crystals from liquid + primary 211 (Y_2BaCuO_5) phases of the superconductive Y-Ba-Cu-oxides (YBCO), new 2-dimensional numerical simulation method of the growth process of the faceted peritectic crystal is proposed and appreciated with the experimental results. The basic model of peritectic solidification of the 123 phase consists of three sequential primitive processes: (a) growth of faceted peritectic crystals, (b) melting of primary particles in the liquid, and (c) solute diffusion in the liquid. Two-dimensional numerical calculations for peritectic growth of the faceted 123 phase with solute diffusion in the liquid are carried out by the explicit control volume finite difference method (FDM) to calculate distribution of 211 particles in the 123 phase and solute distribution in the liquid from the initial distribution of 211 particles in the liquid. The normal growth rate (R) of a facet plane is given by the following relation, which suggests the screw dislocation mechanism: $R = a_g \cdot \Delta T_k^2$, where a_g is a kinetic growth constant, and ΔT_k is the kinetic undercooling on the faceted interface. The melting rate of superheated 211-particles in the liquid is also assumed to be given by the above equation with a kinetic melting constant (a_m). The effects of the ratio (a_g/a_m), the diffusion coefficient in the bulk liquid, the interface energy of 211 particles, and the local undercooling caused by non-uniform distribution of 211 particles on the growth process are examined in the calculations. The distributions of residual 211 particles and liquid pools in the faceted 123 crystals are calculated from the experimentally obtained log-normal distributions of 211 particles in the liquid of YBCO quenched during unidirectional solidification, and the calculated distributions agree well with the experimental results.

(Received May 7, 1998; In Final Form August 28, 1998)

Keywords: superconductor, numerical simulation, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, peritectic, oxide, facet, solidification, yttrium-barium-copper-oxides; YBCO, Y_2BaCuO_5

I. 緒 言

Y-Ba-Cu-O 系超伝導酸化物を融液 + 211相の状態から一方
向凝固する方法は、結晶粒を配向制御させて柱状晶或いは単
結晶組織とすることにより超伝導電流輸送の際に障害となる
結晶粒界の影響を小さくできる。さらに、添加剤や凝固条件
等の制御により磁束のピン止め点を増加させ得る常伝導211
粒子の分散組織のコントロールも可能な方法であるため、優
れた臨界電流密度(J_c)をもつバルク結晶が得られる⁽¹⁾⁻⁽⁵⁾。

しかしながら、超伝導相である123相($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$)結晶は
融液中での211相(Y_2BaCuO_5)の溶解と液相内拡散を伴う包
晶凝固によりファセット結晶として晶出する⁽⁶⁾⁻⁽⁹⁾ため、
凝固組織が J_c 特性に及ぼす影響が大きいにもかかわらず、
凝固機構の詳細に関しては未だ不明な点が多い。著者らはこ

†† Shangguan と Hunt⁽¹²⁾により提案された方法は、初晶成長界
面の形態がファセット状セルである前提のもとに、ファセッ
ト状平滑界面の成長速度 R と界面融液の過冷度 ΔT の関係を
 $R \propto \Delta T^2$ で与え、計算領域を要素分割してファセット成長に
伴う液相内溶質濃度分布を数値計算してファセットセル成長
挙動を解析する方法である。本研究では、これをより複雑な
系である融液 + 初晶の状態から包晶相のファセット凝固に応
用する方法を開発して2次元解析を行うものである。

れまで、このファセット型包晶凝固に関する理論解析法の開発を、一次元解析⁽⁶⁾⁽⁷⁾、および2次元数値解析により行ってきた⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。後者の数値解析法はShangguanとHunt⁽¹²⁾による融液からの初晶のファセット結晶成長に関する数値解析法の手法¹¹⁾を著者らの包晶凝固解析法と組み合わせたものであり、ファセット包晶相の成長と融液中の初晶211粒子の溶解および123相中への残留分散が液相内拡散を介して起こる過程の2次元シミュレーション法を初めて提案するものである。

本論文では、これらのファセット包晶凝固に関する著者らの解析的研究と数値解析を組み合わせた2次元数値解析法を精密化して組織形成機構の詳細を明らかにするため、過包晶組成のYBCOおよび包晶組成に近い亜包晶YBCO試料について、123相のセル状ファセット界面の成長とその拡散層での211粒子の溶解および残留挙動についての2次元での計算機シミュレーションを行った。なお、フラックス法や改良型TSSG法等によるYBCO単結晶においてはラセン成長が確認されている⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾ことから、本解析ではファセット界面の成長速度は過冷度の自乗に比例するいわゆるラセン転位型の成長速度式で与えられると仮定した。

II. 実験方法および凝固組織

1. 実験方法

123組成($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$)、211組成(Y_2BaCuO_5)、および $\text{Ba}_3\text{Cu}_5\text{O}_8$ 組成の仮焼粉を混合後、ダイスを用いてプレスし、過包晶、および亜包晶組成の板状の圧粉体YBCO試料(30 mm×8 mm×3 mm)を作製した。また211粒子を微細化するため0.5 mass%Ptを添加した試料も作製した。これらの圧粉体試料は一方向凝固炉中で昇温して融液+211状態で溶融後、一定の冷却速度(V_c)と温度勾配(G)下で一方向凝固させた⁽⁶⁾。

2. 凝固組織

包晶温度以上の融液+211領域から一方向凝固する途中で急冷した過包晶YBCO試料のEPMAによるY像をFig. 1に示す。ファセット型123相(灰色)の成長界面、およびその前方の融液(黒色)と融液内に分散した211粒子分布(白色)を示している。123相前方の融液中では多くの211粒子が溶解し、余分の211粒子は残留して123相中に取り込まれている。123相のファセット状セルにおいて211粒子(白色)がセル中心部で多く残留しており、これは後述の計算結果でも示すようにセル先端での放射状拡散場の効果による。一方、黒色部は融液相でこれはセル境界に多く、一部は211粒子の少なかったと思われる不均質な所にも存在する。バルク融液中の211粒子分布を実測した結果、次の対数正規分布で近似された⁽⁶⁾： $f_r = f_{211}\{1/(\sqrt{2\pi} \ln(s_g))\} \exp[-\{\ln(r) - \ln(r_m)\}^2 / \{2(\ln(s_g))^2\}]$ 、ここに、 f_{211} は融液中の211粒子体積率、 r_m は r の幾何平均、 s_g は幾何標準偏差($\ln(r_m)$ は $\ln(r)$ の平

Fig. 1 Microstructure of the faceted 123 interface and distribution of 211 particles (white) in the liquid (black) and in 123 phase(gray) in hyper-peritectic YBCO. ($V_c=6 \times 10^{-4}$ K/s, $G=20$ K/cm, $R=3 \times 10^{-5}$ cm/s).

均、 $\ln(s_g)$ は標準偏差)である。この試料では、 $r_m=2.6$ 、 $s_g=1.7$ 、および $f_{211}=0.43$ であった。本論文は、以上のような既実験で得られている試料の結果⁽⁶⁾を解析結果の検討に用い、包晶123相のファセット結晶成長に関する解析法については、以下の凝固モデルおよび解析結果において述べる。

III. 凝固モデルおよび解析結果

1. ファセット型包晶相の成長モデルと解析法

以上の成長界面の形態と211粒子分布に関する実験結果をもとに、以下のような成長モデルを導いた。モデルの概要は、123相が融液中拡散を介して211相の溶解を伴う包晶凝固によりファセット成長するので、その成長速度(R_k)を界面でのカイネティックな過冷度(ΔT_k)の自乗に比例するいわゆるラセン転位型の成長式で与えた。このとき過冷度は成長界面での融液の過飽和濃度つまり液相線濃度との差から与えられる。また、界面成長が融液中211粒子の溶解を伴う溶質供給で進行するため、界面前方の融液濃度は成長と溶解の速度係数比(a_g/a_m)および液相中拡散速度に依存して成長速度と溶質拡散量で決まる。以上の前提のもとに、凝固進行に伴う融液濃度分布および211粒子分布の変化を差分法により数値計算するものである。なお、本解析では、YBCO系ではほぼストイッキオメトリックな123相と211相が反応するためこれらを結ぶ擬2元系状態図上で包晶凝固が進行する場合についての解析を行った。このとき、溶質濃度は擬2元

を再現するための要素分割である。この要素により融液中の211粒子分布を、実測による対数正規分布で与える。要素の大きさは6~10 μm であり、計算領域の大きさは約100×200~160×320 μm である。第2のメッシュは実線で示した移動座標系で、これは融液中の溶質分布の計算に用いる要素分割を示しており、凝固により移動するファセット界面に設定した要素からなる分割である。界面前方融液中の溶質拡散等による融液濃度変化の計算は、この移動座標系においてコントロールボリューム有限差分陽解法(FDM)を用いて行った(計算領域は約100~200 μm)。界面要素の格子点はFig. 3(b)のように界面上に設定し、凝固時の界面での溶質保存則が考慮される。また、各要素(実線)は、上記のような基本要素(点線)により211粒子分布を与える二つの「副要素」に分割され、要素中の平均溶質濃度が計算される。さらに、Fig. 3(c)はバルク融液部の要素と副要素の詳細である。なお、以上の分割要素の大きさは211粒子の平均径のオーダーであり、通常の結晶成長での要素分割値(D/R 値の約1/10—数十 μm ~100 μm 程度)より十分小さい。

以上のような要素分割による融液濃度変化の計算に際し、以下のような仮定をした。

(A6) 123相の成長に必要な溶質は、界面での溶質保存則により与えられる。即ち、界面成長($R_x \cdot \Delta t$)とそれに伴う融液中211粒子(固相率 f_{211})の一部溶解により供給される溶質が等しい条件は： $(R_x \cdot (C_{123} - C_{Lk}) (1 - f_{211 \text{ in } 123}) = R_x \cdot (C_{211} - C_{Lk}) \cdot (f_{211} - f_{211 \text{ in } 123})$ ，ここに、 C_{123} ：123相濃度， C_{211} ：211相濃度， C_{Lk} ：界面融液濃度である。これには界面の薄い拡散層における溶質拡散が伴う。なお、包晶反応における溶質保存則により211粒子の固相率に応じて余分の211粒子は123相に残留する($f_{211 \text{ in } 123}$)が、不足すれば界面要素の融液中の211粒子は小粒子から更に溶解して包晶相の成長を促進する。

(A7) 界面での $\Delta C_k / \Delta C_m$ の比が a_g / a_m および $R_k = R_m$ の関係から得られるカイネティックな値からずれるときは、211粒子が更に溶解するか或いは123相中の残留量が増加することにより、融液濃度が調整される。ただし211粒子の成長は無視する。また、粒子がない場合は界面成長と拡散により融液濃度が決まる。

(A8) 界面から離れた要素の融液濃度は211粒子径に依存し、融液との平衡濃度(温度 T_i での液相線濃度)を保つため一部の粒子は溶解する。要素中の2つの副要素が異なる大きさの211粒子を含む場合は、融液濃度は小さい粒子によってまず決まり、要素中の小粒子が全部溶けてからは大きい粒子に依存する。粒子がない場合は拡散により融液濃度が決まる。

(A9) ある要素の123相成長の過冷度が負の値になると、その要素の123相の成長は止まり、融液が123相に取り込まれる。

さらに、次の仮定を用いた。

(A10) 固相内拡散は無視できる。

次に、計算プログラムのフローチャートの概略をFig. 4に示す。計算においては、初期条件入力後、まず123相の最大或いは平均成長速度(R_k)が、速度係数比(a_g / a_m)により計算される界面融液濃度(C_k)と温度で決まる界面過冷度から求まる。ついで、メッシュを Δt 後の凝固進行分進めて、まず新接点での融液濃度を、旧接点値から線形補間によるマッピングにより旧融液濃度として求めた。このとき、基本要素から粒子半径と体積率を評価するため、各要素を2つの「副要素」に分けた。マッピングで求めた融液濃度から、時間ステップ Δt 後の拡散による融液濃度の変化を前述の境界条件下でFDMにより計算した。このとき、2つの副要素が異なる大きさの211粒子を含む場合には、融液濃度は小さい粒子によってまず決まり、要素中の小粒子が全部溶けてからは大きい粒子に依存すると仮定した。次に、この新融液濃度の値については、前述の成長モデルの仮定におけるように、界面要素では成長および溶解の速度係数の比(a_g / a_m 値)に依存するカイネティックな濃度比を保つために必要な211粒子の溶解或いは残留量の計算、およびそれに伴う濃度変化の計算を行った。また、界面から離れた融液中の要素では、濃度が211粒子径と温度で決まる濃度になるよう211相の固相率変化を計算した。ただし、211粒子は小さい粒子から溶解し、粒子の成長は無視した。以上の計算結果を図示して、ファイル保存後、次の時間ステップの計算を行い、所定距離まで計算を進めた。

2. ファセット型123結晶の包晶成長の解析結果

Fig. 5に、以上のシミュレーションで得られた123相中の典型的な211粒子分布を示す。このとき計算の基となる融液中の211粒子分布は、実験で得られた前述の対数正規分布

Fig. 4 Outline of the flow chart of computer program.

Fig. 5 Calculated distribution of 211 particles in 123 phase solidified from L+211 of hyper-peritectic YBCO. The maximum R_k on the facet plane was used for calculation ($a_g=2.7 \times 10^{-3}$ m/s, $a_g/a_m=0.01$, $\Gamma=0.01 \times 10^{-6}$ m·K, $\Delta T=20$ K, $R=0.28$ μm/s, $G=20$ K/cm, $f_{211}=0.43(\pm 0.2)$, $r_m=2.6$ μm, $\ln(s_g)=\ln 1.7$, $\Delta X=10$ μm). (a) $D=4.5 \times 10^{-10}$ m²/s, (b) $D=3.5 \times 10^{-10}$ m²/s, (c) $D=2.0 \times 10^{-10}$ m²/s.

($f_r=f_{211}\{1/(\sqrt{2\pi}\ln(s_g))\}\exp[-\{\ln(r)-\ln(r_m)\}^2/(2(\ln(s_g))^2)]$)で与えた⁽⁶⁾. また、計算に用いた物性値や凝固定数を Table 1 に示す⁽⁶⁾⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾. 溶質濃度については代表として Y の濃度を用いたが、酸化物であるため、表中には YO_{1.5}, および Y の両方の mol% について示した. また, Γ 値や D 値については, 表中にカッコ付きで範囲を示した値についてもその影響を検討した.

Fig. 5(a)は, 過包晶組成の YBCO($f_{s211}=0.43$, $r_m=2.6$, $s_g=1.7$)での結果である. 計算におけるパラメータとしては, 最大凝固速度 $R_k(R_{max})$, 成長係数 a_g は $2.7 \cdot 10^{-3}$ (m/s), 成長/溶解パラメーター比 a_g/a_m は 0.01, 融液中の拡散係数として $D=4.5 \times 10^{-10}$ (m²/s)を用い, また 2 つのファセット面の成長速度は等しいと仮定した. この図において, 123 結晶(灰色)のファセット界面前方における融液(黒色)中の 211 粒子(白色)の溶解挙動, および計算された 123 相中の 211 粒子分布は, 実験結果(Fig. 1)と良い一致を示している. また, 123 相中の残留融液孔(黒色小円)の分布も実験結果と良く一致しており, セル境界部にはより多くの液相孔が生じてい

Table 1 Physical constants and solidification constants.

		(YO _{1.5})*	(Y)
Concentration of 123 phase	C_{123} (mol%)	16.7	8.0
Concentration of 211 phase	C_{211} (mol%)	50.0	22.2
Concentration of liquid	C_{LP} (mol%)	0.6	0.3
Liquidus slope of 123 phase	m_{L123} (K/mol%)	100	200
Liquidus slope of 211 phase	m_{L211} (K/mol%)	230	460
Gibbs-Thomson coefficient	Γ (m·K)	0.01×10^{-6} (Y123: $\sigma=0.013$ J/m ²)** ($\sim 1 \times 10^{-6}$)	
		0.001×10^{-6} (Y123+Pt: $\sigma=0.002$ J/m ²)** ($\sim 0.1 \times 10^{-6}$)	
Diffusion coefficient	D (m ² /s)	4.5×10^{-10} ($\sim 2 \times 10^{-10}$)**	
Peritectic temperature	T_p (K)	1280	

* M. Kambara, M. Namura, Y. Shiiohara and T. Umeda: Physica C, 275(1997), 127.

** S. P. Athur, K. Salama *et al.*: J. Mater. Res., 11(1995), 2976.

る. Fig. 5(b)は, 拡散係数として $D=3.5 \times 10^{-10}$ (m²/s)を用いた結果であり, この程度までは実験結果に近い. また, これらには 123 相中の小さい液相孔もあり, これはもとの融液中での不均一な粒子分布によるものである. さらに, Fig. 5(c)は $D=2.0 \times 10^{-10}$ (m²/s)を用いた結果であり, 拡散係数 D がこのように小さくなると 123 相内に液相孔が残留する量が増大して, 実際の結果と大きく異なってくることが示されている. 以上のことから, 融液中の平均的な拡散係数は約 $3.5 \sim 4.5 \times 10^{-10}$ (m²/s)(或いは, $4(\pm 0.5) \times 10^{-10}$)であると考えられる.

なおこれらにおいて, 界面成長係数 a_g の値はいずれも 2.7×10^{-3} であり, これは過冷度が $\Delta T=20$ (K)での成長速度 R が約 0.3 μm/s であるという実験結果に対応する値である. 成長係数 a_g は, 前述のように界面拡散係数 D_g , 界面での成長サイト係数 F_s , 溶融潜熱 ΔH 等の関数であるが, これらについては明らかにされていない点が多いので, その内容についての詳細は, 複数ラセン転位による成長機構を含め, 特に界面での原子の挙動について今後さらに研究の必要があると思われる. なお, 成長と溶解の速度係数比(a_g/a_m)の値については, この値を 0.001 から 0.1 まで変化させてシミュレーションしたが, この範囲内ではほとんど結果に影響がなかった. さらに, Γ 値を 0.01×10^{-6} から 0.5×10^{-6} (m·K)に変えても組織への影響はほとんどなかった. これは, Y123 包晶成長の駆動力を与える ΔC_L 中の過冷による項 ΔC_L ($=\Delta T_{pc} \cdot (1/m_{L123} - 1/m_{L211})$) と界面張力項 ΔC_r ($=2\Gamma/(r \cdot m_{L211})$) を比較したとき, 実験条件下の代表的な値として過冷度 20 K のとき ΔC_L が約 0.1 程度であるのに比べて, 211 粒子径 $r=1 \times 10^{-6}$ (m)で $\Gamma=0.01 \sim 0.1 \times 10^{-6}$ のとき $\Delta C_r \approx 0.1 \sim 1 \times 10^{-3}$ のオーダーであり, ΔC_r の項が非常に小さいため Γ 値の効果がほとんど現れないと考えられる.

次いで, 上記と同様の条件で界面の平均凝固速度 $R_k(R_{av})$ を使用した場合について計算した結果, 得られた 211 粒子分布, 液相孔分布は最大凝固速度 $R_k(R_{max})$ の結果とほぼ同じであった. ここで, 単一ラセン転位による成長では, ファセ

ット界面が保たれている限りは成長点での過冷で速度が決まるため通常は最大速度の界面最大過冷度で評価される⁽¹²⁾が、多くの複数ラセン転位で同時進行している界面成長の場合には、複数の成長点それぞれの過冷度を持つことが出来るため、123相のファセット界面前方の融液中211粒子分布から生じる局部的過飽和度(過冷度)に成長が影響され、界面全体はそれらによる平均的な速度で進行している可能性があると考えられる。なお、この平均凝固速度 R_k (R_{av}) の場合には、ファセット面の成長速度式: $R_k = a_g \cdot (\Delta T_k / T_p)^2$ (ΔT_k は液相面からの過冷度)における成長係数 a_g としては、マクロ的凝固速度と過冷度の実験結果に一致する定数として $3.4 \times 10^{-3} \text{ (m/s)}$ を得た。

Fig. 6(a) は、0.5 mass%Pt の添加により211粒子を微細化した亜包晶 YBCO ($f_{s211}=0.32$, $r_m=0.8$, $s_g=1.7$) での計算例である。図の点線の左側は、界面前方融液中の拡散層を形成するときの遷移領域である。この点線より右側では123相中の211粒子および液相孔或いは未凝固部(黒色部)の分布は、実験結果(Fig. 6(b))と良く一致しており、さらに、界面前方の211粒子が溶解により消滅してしまった溶質拡散層が明瞭に認められ、その形態や幅についても実験結果にはほぼ一致している。特に、セルの谷間へ向かって拡散層幅が広がる傾向は実験結果に近く、セル先端部に放射状拡散場も認められる。なお、この試料では粒子が比較的大きいため実験に

Fig. 6 Comparison of calculated (a) and experimental (b) distributions of 211 particles in 123 phases and diffusion layers in the liquid ahead of the 123 crystals of slightly hypo-peritectic YBCO ($f_{s211}=0.32$) containing fine 211 particles ($r_m=0.8 \mu\text{m}$, $\ln(s_g)=\ln 1.7$) with 0.5 mass%Pt addition. The maximum R_k on the facet was used for calculation. ($a_g=2.7 \times 10^{-3} \text{ m/s}$, $a_g/a_m=0.01$, $D=4.5 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, $\Gamma=0.001 \times 10^{-6} \text{ m}\cdot\text{K}$, $\Delta T=20 \text{ K}$, $R=0.28 \mu\text{m/s}$, $G=20 \text{ K/cm}$, $f_{211}=0.32(\pm 0.15)$, $\Delta X=6 \mu\text{m}$).

おいて成長界面による粒子のプッシング効果は認められず、計算でもプッシング効果を考慮する必要はなかった。以上においては、拡散係数として $D=4.5 \times 10^{-10} \text{ (m}^2/\text{s)}$ を用いたが、Pt 添加した時の D としてこれより小さい値が報告されているので、次に D を変えた場合について比較した。

Fig. 7(a), (b) はそれぞれ $D=3.5 \times 10^{-10}$, および $2 \times 10^{-10} \text{ (m}^2/\text{s)}$ の場合の計算結果である。これから、 D が小さい場合には実験結果と異なり、均一な123相が少なくなっている。これは界面の拡散層が薄くなっていることと対応しており、必要な溶質が供給される領域が狭くなって123相形成の障害が大きくなったと考えられる。つまり、この Pt 添加試料では、 D として約 $3.5 \sim 4.5 \times 10^{-10} \text{ (m}^2/\text{s)}$ に近い値が妥当と考えられる。また、Fig. 7(c) は $\Gamma=0.1 \times 10^{-6} \text{ (m}\cdot\text{K)}$ の場合で、Fig. 6(a) の 0.001×10^{-6} の結果とはほとんど変わらず Γ の影響は小さい。

Fig. 8 は、0.5 mass%Pt 添加により211粒子を微細化した過包晶 YBCO ($f_{s211}=0.43$, $r_m=0.8$, $s_g=1.7$) での計算例であ

Fig. 7 Calculated distribution of 211 particles in 123 phase solidified from L+211 of slightly hypo-peritectic YBCO containing 0.5 mass%Pt. The maximum R_k on the facet was used for calculation ($a_g=2.7 \times 10^{-3} \text{ m/s}$, $a_g/a_m=0.01$, $\Delta T=20 \text{ K}$, $R=0.28 \mu\text{m/s}$, $G=20 \text{ K/cm}$, $f_{211}=0.32(\pm 0.15)$, $r_m=0.8 \mu\text{m}$, $\ln(s_g)=\ln 1.7$, $\Delta X=6 \mu\text{m}$). (a) $D=3.5 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, $\Gamma=0.001 \times 10^{-6} \text{ m}\cdot\text{K}$, (b) $D=2.0 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, $\Gamma=0.001 \times 10^{-6} \text{ m}\cdot\text{K}$, (c) $D=4.5 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, $\Gamma=0.1 \times 10^{-6} \text{ m}\cdot\text{K}$.

Fig. 8 Calculated distribution of 211 particles in 123 phase solidified from L+fine 211 particles of hyper-peritectic YBCO containing 0.5 mass%Pt. The maximum R_k on the facet was used for calculation. ($a_g=2.7 \times 10^{-3}$ m/s, $a_g/a_m=0.01$, $D=4.5 \times 10^{-10}$ m²/s, $\Gamma=0.01 \times 10^{-6}$ m·K, $\Delta T=20$ K, $R=0.27$ μm/s, $G=20$ K/cm, $f_{211}=0.43 (\pm 0.2)$, $r_m=0.8$ μm, $\ln(s_g)=\ln 1.7$, $\Delta X=6$ μm).

り、融液中の211粒子が微細均一分布していると123相中の残留211粒子分布も微細均一になることを示している。なお、粒子が微細になると前述のようにプッシング効果の考慮も必要となるが、そのための解析法については今後の課題である。

しかしながら、上記の因子(r_g/r_m , Γ , D , および $R_{\max}$ 或いは R_{av} 等)の正確な値は現状では十分に明らかとは言えないため、これらのパラメーターや融液中溶質分布などの精密測定実験、およびこれらのパラメーターと計算結果(123相中の211粒子分布、液相孔分布、 R - ΔT 関係、拡散層幅など)および計算モデルの最適化などの研究が必要と考えられる。

また、以上の解析では、YBCO 系の123相-211相を通る断面における擬2元系状態図を用いており、試料組成が123-211両相の単純な複合関係にある場合に成立する。しかしながら、組成のずれが生じた場合など、より一般的には3元系或いは多元系状態図における融液と包晶123相および初晶211相とのタイラインによる平衡関係を考慮する必要がある、これに上記のような界面成長や溶解のカイネティックな駆動力を与える融液の過飽和度や融液中の多元系拡散などを考慮した解析になるため、これに関しては今後のテーマとしたい。

IV. 結 言

融液+211相からのYBCO結晶のファセット型包晶成長について、包晶凝固モデルと2次元数値解析モデルを組み合わせたファセット型包晶成長モデルにより解析した。包晶温度 T_p からの過冷度 $\Delta T=20$ (K)での123相包晶凝固について、成長界面前方の融液中211粒子の溶解挙動をシミュレーションし、得られた123相中の残留211粒子および液相孔分布と実験結果とを比較して以下の結果を得た。

(1) 液相中での溶質拡散係数 D の値として、 $4 (\pm 0.5) \times 10^{-10}$ (m²/s) が実験結果をよく説明することが明らかとなっ

た。また、この結果はPt添加の有無にほとんど依存しない。

(2) ファセット面の成長速度式: $R_k=a_g \cdot (\Delta T_k/T_p)^2$, (ΔT_k は液相面からの過冷度)における成長係数 a_g は、マクロ的凝固速度と過冷度の実験結果に一致する定数として、(a) 最大凝固速度 $R_k(R_{\max})$ の場合は 2.7×10^{-3} (m/s), (b) 平均凝固速度 $R_k(R_{av})$ の場合は 3.4×10^{-3} (m/s) を得た。これには複数ラセン転位による成長を考慮した。この係数 a_g は、界面拡散係数 D_g , 界面成長サイト係数 F_s 等の関数であるが、その詳細に関しては今後の課題である。

(3) Gibbs-Thomson 係数 (Γ) の影響については、Pt 無添加のYBCOでは $0.01 \sim 0.5 \times 10^{-6}$ (m·K) の範囲では包晶凝固への影響は少ない。またPt添加YBCOでは σ 値が無添加の場合の1/10に近いことから、 $\Gamma=0.001 \sim 0.1 \times 10^{-6}$ (m·K) の範囲で検討し、同様に影響がほとんどない結果を得た。

(4) 成長・溶解係数比 a_g/a_m の影響については、 $a_g/a_m=0.001 \sim 0.1$ の範囲ではほとんど相違がない結果を得た。なお、上記の計算結果は主として $a_g/a_m=0.01$ について比較したものである。

(5) 今後、上記のパラメーターのより精密な実験的研究、および計算モデルにおけるこれらのパラメータと123相中の211粒子分布、液相孔分布、 R - ΔT 関係、拡散層幅等についての更なる最適化が必要である。

終わりに、本研究の遂行にあたり実験に熱心に協力された大学院生の西園和博、新清文紀(現: 日本電信電話株式会社)、および黒木高志の各氏に感謝します。また、本研究の一部は文部省科学研究費(基盤研究(C)(2)、課題番号07650876)によったことを記し感謝の意を表します。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), 285.
- (3) M. Murakami, M. Morita, K. Doi and K. Miyamoto: Jpn. J. Appl. Phys., **28**(1989), 1189.
- (4) S. Asakura et al.: *Advances in Superconductivity*, Springer-Verlag, Tokyo, IX (1997), 949.
- (5) Y. Imagawa, K. Kakimoto and Y. Shiohara: *PHYSICA C*, **280**(1997), 245.
- (6) 森 信幸, 大城桂作: 日本金属学会誌, **58**(1994), 1444.
- (7) N. Mori, H. Nishi and K. Ogi: Proc. of "Solidification Science and Processing" in JIM Conf., Hawaii., (1995), 275.
- (8) 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.
- (9) Y. Nakamura, T. Izumi, Y. Shiohara and S. Tanaka: J. Jpn. Inst. Met., **56**(1992), 810.
- (10) N. Mori, G. Zong, H. Nishi, K. Nishizono and K. Ogi: *Proc. of the 3rd Pacific Rim Int. Conf. on Modeling of Casting and Solidification Processes 1996*, Beijing, China, (1996), 204.
- (11) N. Mori and K. Ogi: *Proc. of the 4th Decennial International*

- Conference on Solidification Processing 1997(SP97)*, Sheffield, UK, (1997), 452.
- (12) D. Shangquan and J. D. Hunt: *Metall. Trans. A*, **23A**(1992), 1111.
- (13) Y. Yamada, M. Nakamura, Y. Shiohara and S. Tanaka: *J. Crystal Growth*, **148**(1995), 241.
- (14) A. V. Narlikar, P. K. Dutta and S. B. Samanta: *J. Crystal Growth*, **116**(1992), 37.
- (15) M. C. Flemings: *Solidification Processing*, McGraw-Hill, New York, (1974).
- (16) S. D. Peteves and R. Abbashian: *Metall. Trans. A*, **22A**(1991), 1271.
- (17) 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, (1980).
- (18) I. Gutzow: *J. Crystal Growth*, **42**(1977), 15.
- (19) M. Kambara, M. Nakamura, Y. Shiohara and T. Umeda: *Physica C*, **275**(1997), 127.
- (20) S. P. Athur, V. Selvamanickam, U. Balachandran and K. Salama: *J. Mater. Res.*, **11**(1996), 2976.