一方向凝固法による YBCO/Ag 複合超伝導体中の Ag 分布に及ぼす凝固速度の影響

西 園 和 博^{*†} 新 清 文 紀^{*††}

森 信 幸^{**} 大 城 桂 作^{***}

^{*}九州大学大学院工学研究科材料プロセス工学専攻

^{**}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. 63, No. 4 (1999), pp. 527-534

Effect of Solidification Rate on Ag Distribution in Unidirectionally Solidified YBCO/Ag Superconductive Composites

Kazuhiro Nishizono^{*†}, Fuminori Shinsei^{*††},
Nobuyuki Mori^{**} and Keisaku Ogi^{***}

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

^{**}Department of 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

Finely and uniformly dispersed non-superconducting particles, Ag particles and Y211 (Y_2BaCuO_5) particles in the single crystal Y123 ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$) matrix can improve the critical current density (J_c) and mechanical properties. In this paper, the effect of solidification factors on the microstructure (size and distribution of Y211, Ag particle) was investigated. Mixed and pressed Y123 + Y211 (0, 10, 40 mol%) + Ag (10, 15 mass%) + Pt (0~1.0 mass%) powders were melted and solidified unidirectionally under the thermal condition that promoted Y123 columnar crystal growth. Comparing with Ag-free YBCO, more Pt was required to refine Y211 particles in Ag added YBCO. Less than 0.8 mass% Pt addition was insufficient to refine Y211 particles. Though 1.0 mass% Pt addition completely refines Y211 particles, excess Pt formed Ba-Y-Cu-Pt-O compound. Liquid Ag droplets, formed by peritecto-monotectic reaction $L_I + \text{Y211} \rightarrow \text{Y123} + \text{Ag}(L_{II})$, were pushed forward by the faceted freezing front and grew to capsule-like particles with a critical radius at a distance L_0 before they were trapped into Y123. In the 15 mass% Ag added sample, the mean radius, r_0 (μm), the mean spacing, λ (μm), and the pushing distance, L_0 (μm) of Ag particles dispersed in Y123 depended on the growth rate, R_i ($\mu\text{m/s}$), and the relations were expressed by $r_0 = 0.52 \cdot R_i^{-1}$, $\lambda = 3.5 \cdot R_i^{-1}$ and $L_0 = 6.8 \cdot R_i^{-1}$, respectively. The distribution of Ag particles in Y123 was quantitatively estimated based on the BCT (Body-Centered Tetragonal) array model.

(Received July 27, 1998; In Final Form December 28, 1998)

Keywords: $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, Y_2BaCuO_5 , YBCO/Ag composites, silver distribution, unidirectional solidification, microstructure

I. 緒 言

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (Y123) 酸化物超伝導体のバルク材は現在様々な方法で作製が試みられている。Y系を含むRE-Ba-Cu-O (RE; Y, Nd, Sm等の希土類元素)は液体窒素温度(77 K)以上の臨界温度(T_c)を示すことから、将来このようなバルク

材では超強力超伝導磁石やベアリングなどの応用が考えられているが、依然として単結晶の大型化や配向性および臨界電流密度(J_c)の向上などの課題が残されている。このような酸化物超伝導体は発見当初においては固相焼結法が主な製造方法であり、得られる結晶サイズも小さく、多結晶体であるためその結晶粒界の影響により J_c 値もかなり低いものであった。現在、大型単結晶の作製には溶融法⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾やNd123 ($\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$), Sm123 ($\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$)種結晶を用いた過冷法⁽⁵⁾⁻⁽⁸⁾, Top Seeded Solution Growth (TSSG)法を改良した Solute Rich Liquid-Crystal Pulling (SRL-CP)

[†]九州大学大学院生 (Graduate Student, Kyushu University)

^{††}九州大学大学院生, 現在: 日本電信電話(株) (Graduate Student, Kyushu University, Present address: NTT Co., Ltd.)

法⁽⁹⁾⁻⁽¹¹⁾が開発されている。しかし、単結晶の大型化に関しては、結晶サイズは最大で数十 mm 程度、 J_c 値は $\sim 10^8$ A/m² のオーダーであり安定して実用的に使用するには不十分である。

また、線材として利用するためにはセラミックスであるための脆性が加工性の点から問題となっている。これに対して Ag の添加は超伝導特性を低下させることなく、機械的特性を向上させることが知られている。Ag 粒子を超伝導相である Y123 相中に分散させることにより、クラックの生成や進展を抑制することができ⁽¹²⁾⁽¹³⁾、靱性値の向上が期待できる。これまでの研究で Ag 添加により Y123 相の生成温度は約 40 K 程度低下することや Ag 粒子の分散状態やその形態は凝固条件により大きく異なることが分かっている⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾。

しかし、温度勾配下での一方向凝固法によって Ag 粒子を *In-situ* に Y123 相中に複合したときの分散状態や形態と凝固条件との相関についての報告は少ない。より効果的な特性向上のためには Ag 添加 YBCO の凝固組織を制御し、Ag 粒子の分布を把握することは重要であると考えられる。

そこで本研究では、温度勾配下での一方向凝固法により Y123 相の柱状結晶を成長させ、Y123 相成長界面において結晶中に取り込まれた Ag 粒子の粒径や形態および分散状態等を測定し、これらに及ぼす初期組成や凝固速度の影響について調査を行った。また、Ag 無添加 YBCO において Y₂BaCuO₅ (Y211) の微細化効果のある Pt を Ag 添加 YBCO に添加したときの Y211 および Ag 粒子の分散状態や微細化効果に対する影響についても調査を行った。

II. 実 験 方 法

試料は市販の Y123 相仮焼粉、Y211 相仮焼粉、Ag₂O 粉、PtO₂ 粉から組成比が Y123+Y211 (0, 10, 40 mol%) + Ag (10, 15 mass%) + Pt (0~1.0 mass%) の所定の量比になるよう秤量、混合した後、油圧プレスにより約 10 mm × 30 mm × 3 mm の大きさに成型した。この圧粉体は Pt 製のボート中に Al₂O₃、MgO、Y123 : Y211 = 1 : 9 (mol%) の台の順に重ねた上にのせ、ボートごとシリコニット炉中に設置した。圧粉体をこれらの台上に置くことにより、高温時での試料からの融液の流失を防ぎ組成変化をなくすことや、YBCO は他の物質との反応性が高いため試料が他の物質に汚染されるのを防ぐ効果がある。設置後 1373 K で 40 min 間「融液 (+Ag) + Y211」の状態を保持し、包晶温度近傍に温度を下げ試料の一端から炉温を制御することにより温度勾配下での一方向凝固を行った。なお Ag 添加 YBCO の包晶温度は示差熱分析や高温保持実験等により求めた 1242 K とした⁽¹⁵⁾。凝固条件は Ag 添加 YBCO で柱状晶が得られる $G > 6.0 \times 10^9 \cdot R$ (G : 温度勾配 (K/m), R : 成長速度 (m/s)) の条件下⁽¹⁵⁾で、主として $G = 3.0 \times 10^4$ K/m, $R = 0.1$ μm/s で一方向凝固を行った。

試料は凝固途中での Y123 相成長界面の形態や結晶中の

Ag 粒子の分散状態を観察するため結晶を約 15 mm 程度成長させた段階で炉からボートごと取り出し、アルゴンガスを吹き付けることにより急冷を行い観察に供した。温度勾配や界面温度等の凝固条件は試料近傍に 1 cm 間隔で取り付けた 2 本の R 熱電対による実測の温度をもとに算出した⁽¹⁵⁾。また、Ag 添加により試料内に気孔が多く生じたので試料作製は全て気孔除去のため真空雰囲気中で溶解し、一方向凝固は大気中で行った。

急冷後の試料は成長方向に平行に切断し、その断面の組織観察を主に電子線マイクロアナライザ (EPMA) や光学顕微鏡により行った。得られた画像から Ag 粒子の分散状態や粒径について調査し、凝固条件との相関や Ag 粒子分散モデルについて考察した。

III. 結果および考察

1. Ag 添加 YBCO における Pt の Y211 微細化効果

Ag 無添加 YBCO において Y123 相中にピンギンセンターとして分散させる Y211 粒子は微細なほど J_c 値の向上に効果的であることが知られている。Y211 粒子の微細化には Pt 添加が主として行われており、熱処理条件やプロセスによっても異なるが、約 0.3 mass% 程度の Pt 添加により Y211 粒子は効果的に微細化することが確認されている⁽¹⁶⁾。しかし、Ag 添加 YBCO についてその効果はあまり報告されておらず不明な点も多い。そこで Ag 添加 YBCO における Pt の微細化効果について調査を行った。Fig. 1 に 10 mol% Y211, 10 mass% Ag 添加試料における Pt 添加量と Y211 平均粒径 (d_{211}) の関係を示す。Y211 平均粒径は 0 mass%, 0.3 mass%, 0.6 mass%, 0.8 mass% および 1.0 mass% の Pt 添加量に対してそれぞれ 4.6 μm, 4.9 μm, 3.2 μm, 3.0 μm, 1.8 μm となり Ag 無添加試料では十分に Y211 粒子の微細化効果が見られた 0.3 mass% Pt 添加でも Ag 添加試料においては微細化効果は確認できなかったが、0.6 mass%, 0.8 mass% と

Fig. 1 Relation between Y211 mean diameter (d_{211}) and Pt contents.

添加量を増加すると微細化粒子の量が増し, 1.0 mass%Pt 添加することにより試料中のほぼ全ての粒子が微細化した. ここで, Pt による Y211 粒子の微細化機構に関しては, 昇温時における「Y123→L+Y211」の反応の際に Pt が Y211 核生成サイトとなり微細化効果に寄与している⁽¹⁷⁾⁻⁽¹⁹⁾, 熔融凝固時の融液中での Y211 粒子のオストワルド成長を抑制し微細化効果に寄与している⁽²⁰⁾⁽²¹⁾という議論が主となっているが, どちらの機構が大きく働いているかは分かっていない. しかし, Pt 添加により融液と Y211 粒子間の界面エネルギーが約 1/10 に低下するという報告⁽²²⁾もあり, 粒成長抑制効果が大きいと考えられる. Ag 添加により微細化効果を示す Pt 量が変化するのは, Ag が融液中に溶解することにより融液の物性が変化したためと考えられるが, その詳細は不明である. ただし, 微細化効果の見られた 1.0 mass%Pt 添加試料には ~200 μm 程度の粗大な板状もしくは針状の Ba-Y-Cu-Pt-O から成る Pt 化合物が生成しており, 0.8 mass%Pt 以下の試料中にはこのような Pt 化合物は生成していなかったことから, 1.0 mass%Pt では過剰添加であり, 0.9 mass%程度が最適と思われる.

2. Y123 相内の Ag 粒子の分布評価

(1) Y123 相の界面成長速度(R_i)に対する Ag 粒子の取り込み平均粒子半径(r_0), 平均間隔(λ)および距離(L_0)

Al-In などの偏晶系合金の一方方向凝固組織は反応生成物の一つが液相であることを除くと, 一つの液相から二つの固相が生成する共晶反応と類似しており, 第二相を整理させた複合組織制御の研究がなされている⁽²³⁾. 同様に YBCO/Ag 複合体の凝固においても Fig. 2(a) に示すように固相である Y123 相と Ag 融液相が「L+Y211 相」から生じる凝固組織を形成することから, 「 L_I (Ba-Cu rich)+Y211→Y123+ L_{II} (Ag)」の偏包晶反応と考えられる. 即ち, 一方方向凝固前の部分熔融段階において Ag は Ba-Cu に富む融液相に溶解しているが, Y123 相の晶出とともに Ag 融液として分離される. Ag は Y123 相にはほとんど固溶せず界面前方に排出され Ag 融液の量を増す. したがって, Y123 相の一方方向凝固時には液滴状の Ag (以後これを Ag 融液粒子と呼ぶ) は凝固界面と垂直方向にプッシングされ, 臨界粒子半径に達すると Y123 相内に取り込まれると考えられる. また, Ag 添加量を増すと Ba-Cu rich 融液に溶解しきれなかった過剰な Ag は Y123 界面から離れた融液中でも既に分離し Ag 融液粒子として存在し, 温度低下とともに成長, 粗大化し, 進行してきた Y123 相凝固界面に接触すると, その粒子の大きさにより trapping/pushing される. しかし, Ag 添加量が過剰になりすぎると融液中で Ag 融液粒子同士が融合し粗大な Ag が試料中に存在することになり, 超伝導体の有効断面積を減少させ, 特性の劣化を招く. 実際の一方方向凝固試料において 10 mol%Y211, 15 mass%Ag 添加試料ではこのような粗大な Ag 粒子が生成していたのに対し⁽¹⁵⁾, 10 mass%Ag 添加試料では粗大な Ag 粒子は観察されなかった. そこで, Ba-

Fig. 2 (a) EPMA map of Ag near the cell tip in YBCO/15 mass%Ag composites. (b) Schematic illustration of Ag distribution in the Y123 phase and definition of each symbol.

Cu rich 融液への Ag の溶解度を調査するため, 高温保持実験を行った. 実験は 6~16 mass%Ag を添加した試料を 1253 K, 1273 K, 1293 K, 1313 K の各温度で約 5 h 保持後急冷を行った. これらの試料における Ag 晶出の有無, 晶出量の変化から溶解度を求めた. その結果 10 mol%Y211 試料における Ag の溶解度は偏包晶温度付近の 1243 K では約 8.0 mass%, 一方方向凝固開始時点での最高温度である 1293 K で約 10 mass%と推定され, 上述の一方方向凝固試料の組織観察結果と良く一致した.

また Y123 相内に Ag 粒子の規則的分布を生じる機構を解析するため, 粒子分布の定量評価を行った. その際 Fig. 2(b) に示す Y123 相に取り込まれた Ag 粒子分布の模式図中に示すように, 取り込み Ag 粒子の平均粒子半径(r_0), 粒子平均間隔(λ), 取り込み距離(L_0)および Ag 枯渇帯幅(W)を定義する. なおこれらの Ag 粒子の分布は界面前方に粗大な Ag 粒子のない部分のセルについて評価を行った. 温度勾配下での一方方向凝固法による YBCO/Ag 複合体においては, Fig. 2(a) に示したような Ag 分布が観察できたが, このような Ag 分布の形成過程の詳細については前報⁽²⁴⁾で報告したので省略する. ここで, L_0 は上記の偏包晶反応により晶出した Ag や融液中で既に分離している Ag 融液粒子が界面

により臨界粒子半径になるまでプッシングされる距離である。また、Ag 融液粒子がプッシングされている間セル先端も界面の成長に伴い前方に進行しているため Ag 融液粒子はセル先端と離れた界面で取り込まれるため Ag 粒子の存在しない領域が Y123 相セル先端から帯状に形成されることになる。この帯状の領域が Ag 枯渇帯であり、その幅を W とした。また Ag 粒子平均間隔 λ は粒成長に関与する Ag の拡散距離等に依存するものと考えられる。

Fig. 3(a)~(c) に 10 mol%Y211, 15 mass%Ag 組成の一方方向凝固後の代表的な試料の EPMA による Ag 分布像を示す。

Fig. 3 The compositional mapping of Ag near the solidification front showing the solidification rate (R_i) dependence of Ag particle radius in the Y123 phase, (a) $R_i=0.07 \mu\text{m/s}$, $r_0=5.4 \mu\text{m}$, (b) $R_i=0.12 \mu\text{m/s}$, $r_0=4.4 \mu\text{m}$, (c) $R_i=0.22 \mu\text{m/s}$, $r_0=3.4 \mu\text{m}$.

す。なお、これらは粗大な Ag 粒子がない領域の凝固組織である。各界面成長速度は上から順に成長速度が大きくなっており、それに対応して Y123 相に取り込まれている Ag 粒子は細く短くなっており、Ag 粒子の形状や分布が界面成長速度によって異なることが分かる。ここで界面前方にある Ag 融液粒子が固相内に捕捉されるかどうかの臨界成長速度 R_0 と粒子半径 r の関係について固相、液相および粒子間の界面エネルギーによる反発力等により求められた式 $R_0=b/r$ を適用した⁽²⁵⁾⁻⁽²⁹⁾。ここでは Y123 相の界面成長速度 R_i に対する取り込まれる Ag 粒子の平均粒子半径 r_0 を求めるため $r_0=b/R_i$ とし、係数 b を実験定数として求めた。なお Ag 粒子の平均粒子半径 r_0 は以下の手順で求めた。Ag 粒子は Y123 相のファセット状界面にはほぼ垂直な方向に沿って取り込まれている。そこで Ag 粒子形状をできるだけ正確に把握するためファセット界面に垂直な面を切り出し、その面で Ag 粒子形状を定量的に評価した。まず、Ag 粒子の形状を画像解析により楕円近似し、横軸に長軸、縦軸に短軸をとると、長軸がある値以上で短軸径がほぼ一定となる領域があり、その短軸径の平均値を臨界粒径とし、その 1/2 を r_0 とした。また、このときの長軸の平均値を Ag 粒子長とした。これより平均粒子半径 r_0 とその時の界面成長速度 R_i について整理した結果を Fig. 4 に示す。これより以下のような関係が得られた。

$$r_0=0.52 \cdot R_i^{-1} \quad (1)$$

これより Y211 量、Ag 量および Pt 添加により Y211 粒子を微細化しても Y123 相に取り込まれる Ag 粒子の平均粒子半径には影響なく式(1)の関係がほぼ成立し、Ag 粒径は成長速度にのみ依存していることが分かる。ただし、この式のもととなった粒子の取り込みモデル⁽²⁵⁾⁽²⁶⁾⁽²⁹⁾⁻⁽³²⁾では、ノンファセット界面を仮定しており、溶質拡散の影響による粒子後方の固液界面の遅れについて考慮されたものも一部あるが、本系のようなファセット凝固における溶質の拡散等によ

Fig. 4 Relation between the mean radius of Ag particles in Y123 phase (r_0) and solidification rate of the Y123 phase (R_i).

る界面変動の効果についてはさらなる研究が必要と思われる。即ち、ファセット凝固においても溶質拡散障害による粒子後方での界面の遅れが、ノンファセット凝固の場合と同様に粒子とほぼ同じ曲率の凹状になるのか、界面の凹みの形状に関しても検討が必要であると思われる。

次に、Ag 粒子平均間隔 λ と界面成長速度 R_i の関係について調査を行った。Ag 粒子平均間隔の実測はデンドライトアームの測定法と同様に均一に近い並びの Ag 粒子間隔の平均的なものとした。Fig. 5 に各組成での Ag 粒子平均間隔 λ の測定結果と成長速度 R_i との関係を示す。■で示される 10 mol%Y211, 15 mass%Ag 組成の試料では λ - R_i の間に以下の関係が得られた。

$$\lambda = 3.5 \cdot R_i^{-1} \quad (2)$$

また同一組成で Ag 添加量の影響をみると□の 10 mass%Ag 試料の λ が大きい。これは取り込まれる Ag 粒子の粒径、アスペクト比が類似している場合には Y123 相内に分散する Ag 量(体積率 f_{Ag})の大きい 15 mass%Ag 試料の方が λ が小さくなることに対応していると考えられる。実際、Ag の粒径に関しては 10 mass%Ag 試料と 15 mass%Ag 試料において同一であり、アスペクト比についても組織観察の結果からほぼ同一と判断されることから両者の λ の相違は主として Ag 添加量(体積率)の影響によるものと考えられる。また、破線で示される 10 mass%Ag 試料について Y211 添加による変化をみると、Y211 添加により λ は小さくなる傾向にあるが、添加量の違いによる影響については顕著な差はみられない。Y211 無添加試料ではほぼすべての Y211 粒子が界面前方で溶解するのに対して、Y211 添加試料では残留することになるが、今回の実験条件の範囲内では添加する Y211 粒子の量による影響は小さく、残留する Y211 粒子の有無により λ は強く影響されている。Y211 粒子の存在により λ が小さくなる原因としては、Y211 添加に

より融液量が少なくなり融液部の Ag 濃度が高くなるため Ag 融液粒子が多くなること、Y211 粒子による Ag 融液粒子の成長阻害効果が高まり、捕捉される Ag のアスペクト比が小さくなることなどが考えられる。また Pt の影響については Y211 粒子が微細化した試料でも λ に対する効果はほとんどなかった。これは界面近傍では Ag 粒子の周囲にある Y211 粒子は Y123 相の成長に消費されるため Ag 融液粒子の挙動が Y211 粒子の初期粗さにはあまり依存しないことや、微細になった Y211 粒同士が隣接し、結果として 1 つの粒子のような効果しか得られないことなどが考えられるが、詳細は不明である。以上より λ は添加 Ag 量や凝固界面前方の Y211 粒子の存在により影響を受けると言える。

以上のことから、Ag 粒子がある程度の大きさになり Y123 相に取り込まれるまでに界面から pushing された距離 L_0 (取り込み距離, Fig. 2 参照)と成長速度 R_i にも相関関係があると考えられるため、これらについても調査を行った。取り込み距離 L_0 については、前報⁽²⁴⁾で報告したように Y123 結晶セルの立体構造がわかっている場合、結晶内部へと続く Ag 粒子枯渇帯の幅(W)を測定することにより求めることができる。Fig. 6 に示すように取り込み距離 L_0 と成長速度 R_i との相関関係を $L_0 = a \times R_i^{-1}$ という関係式の形で整理した結果、

$$L_0 = 6.8 \cdot R_i^{-1} \quad (3)$$

の関係が得られた。

以上のような Y123 相に取り込まれるときの Ag 融液粒子の成長機構として、以下の二つの現象が考えられる。

(i) 融液中に溶解している Ag が Y123 相の成長とともに界面に排出され Ag 融液粒子上へ拡散することにより大きくなる(拡散成長機構)。

(ii) 10, 15 mass%Ag 添加試料では YBCO 融液に対し Ag

Fig. 5 Relation between the mean spacing of Ag particles(λ) and the solidification rate(R_i).

Fig. 6 Relation between the pushing distance of Ag particle (L_0) and the solidification rate(R_i) in YBCO/15 mass%Ag.

は溶解度以上の量であるため、融液中に既に Ag 融液粒子 (L_{II} 液相) として存在する。これらの融液粒子が凝固の進行により固液界面近くに位置したとき、Y123 相の成長に伴って排出された Ag により成長中の Ag 融液粒子と結合して大きくなる (融合成長機構)。

この二つの成長様式により Ag 粒子は成長し、臨界粒子半径に達すると Y123 相内に取り込まれると考えられる。しかし、以上の現象が界面前方にある拡散場で複雑に生じており、どちらの機構が大きく寄与しているかについては、前述のような Y123 相界面成長に及ぼす Ag 粒子の拡散障害効果の評価とともに、今後の研究課題である。

(2) Y123 相内に取り込まれた Ag 粒子の形状

Y123 相内に取り込まれた Ag 粒子の形状については簡単のため、まず球状として検討した。しかし、実際は Fig. 3(a)~(c) に示したように成長方向に伸びた形状をしているため、Fig. 7 に示す (a) 球状粒子、(b) 半球が円柱の上下に付いたアスペクト比 $k (=y/d)$ をもつカプセル状粒子の二つの場合について検討した。二つの粒子体積は上述の界面成長速度 R_i と平均粒子半径 r_0 の関係式 (1) を用い、(b) のカプセル状粒子では (a) の球状粒子体積に形状係数 C_k を乗じることで粒子体積とした。よって、この場合形状係数 C_k とアスペクト比 k との間には、

$$C_k = \frac{3k-1}{2} \quad (4)$$

関係が成り立つ。Ag 粒子のアスペクト比についても r_0 や λ と同様に凝固界面に対し垂直な面で Ag 粒子形状を画像解析し、実測した結果、今回作製した実験試料の界面成長速度範囲 ($R_i = 0.12 \sim 0.22 \mu\text{m}$) においてはアスペクト比 k は約 4.7 で一定であった。よって式 (4) より形状係数 C_k の値は 6.6 となり、Ag 粒子分散モデルとしては球状 Ag 粒子 ($C_k = 1$) とカプセル状 Ag 粒子 ($C_k = 6.6$) の二通りの場合で考察した。

(3) Ag 粒子分散モデル

Y123 相内の Ag 粒子の分布状態は、超伝導特性や機械的

特性等に影響を及ぼすと考えられるため、Ag 粒子の分布状態を予測することは重要である。以下に前節で求めた結果から Ag 粒子配列をモデル化し、主として 15 mass% Ag 添加試料について実測との比較を行った。

取り込まれた Ag 粒子平均間隔 λ については、既に求めた Ag 粒子の取り込み平均粒子半径 r_0 と取り込み距離 L_0 および粒子アスペクト比 k 、および Y123 相内に均一に分散している領域の Ag 量 (f_{Ag}) から推定することができる。そこで、この f_{Ag} を求めるため各試料について Y123 相内に均一分散している領域の Ag 量を画像解析により求めたところ、体積率は 8.5 vol% ($f_{Ag} = 0.085$) であった。なお、15 mass% Ag では理論上は $f_{Ag} = 0.106$ となるはずであるが試料中には Y123 相中に均一分散している Ag 粒子に加え、粗大な Ag 粒子 (微細分散している Ag 粒子の数十~数百倍の大きさ) も存在しており⁽¹⁵⁾、このような粒子を除いた Ag 体積率である $f_{Ag} = 0.085$ を構造モデルで用いた。以下に Ag 粒子取り込みで形成される Ag 粒子分布と凝固条件の関係を示す構造モデルによる解析法を示す。

まず、Ag 粒子平均間隔を 3 次元モデルにより評価するにあたり、粒子間隔を λ 、周期的に取り込まれる間隔 L_0 と Ag 粒子長 $y (=2r_0k)$ を含めた距離を L とした。Ag 粒子の配列は Fig. 8(a), (b) に示すように Type I として ST (Simple Tetragonal) 配列モデルの単位格子、Type II として BCT (Body-Centered Tetragonal) 配列モデルの単位格子を考えた。これより Type I については Ag 粒子の体積 (V_{Ag})、単位格子体積 (V_{unit}) はそれぞれ

$$V_{Ag} = \frac{4\pi r_0^3}{3} \cdot C_k \quad (5)$$

$$V_{unit} = L \cdot \lambda^2 \quad (6)$$

で表される。また、Y123 相中に均一に取り込まれた Ag 粒子の体積率 f_{Ag} は式 (7) のようになる。

$$f_{Ag} = \frac{V_{Ag}}{V_{unit}} = 0.085 \quad (7)$$

したがって式 (5), (6), (7) から Type I における Ag 粒子平均間隔 λ_I として

$$\lambda_I = \left(\frac{4\pi r_0^3}{3L f_{Ag}} \cdot C_k \right)^{1/2} \quad (8)$$

Fig. 7 Shape of Ag particle for model. (a) spherical Ag particle type, (b) capsule-like Ag particle type.

Fig. 8 Ag particle array model, (a) Type I: ST (Simple Tetragonal) array model, (b) Type II: BCT (Body-Centered Tetragonal) array model.

が導ける．式(8)に式(1)，(3)，(4)および(7)の関係を
用いると以下の関係が得られる．

$$\lambda_I = 0.8 \cdot R_i^{-1} : C_k = 1.0 \quad (9)$$

$$\lambda_I = 2.0 \cdot R_i^{-1} : C_k = 6.6 \quad (10)$$

同様に Fig. 8(b) の Type II の場合，Ag 粒子は単位格子中
に 2 個存在することになるので Ag 粒子体積(V_{Ag})，単位格
子体積(V_{unit})はそれぞれ，

$$V_{Ag} = \frac{4\pi r_0^3}{3} \cdot 2 \cdot C_k \quad (11)$$

$$V_{unit} = L \cdot \lambda_{II}^2 \quad (12)$$

で表される．式(7)の関係より求められる Type II での Ag
粒子平均間隔 λ_{II} は，

$$\lambda_{II} = \left(\frac{8\pi r_0^3}{3L f_{Ag}} \cdot C_k \right)^{1/2} \quad (13)$$

であり式(13)に(1)，(3)，(4)および(7)の関係を
用いると，以下の関係が得られる．

$$\lambda_{II} = 1.1 \cdot R_i^{-1} : C_k = 1.0 \quad (14)$$

$$\lambda_{II} = 2.8 \cdot R_i^{-1} : C_k = 6.6 \quad (15)$$

以上の Type I，Type II のモデルによる結果を Ag 粒子平均
間隔(λ)と成長速度(R_i)の関係として実測値とともに Fig.
9 に示す．ただし， $C_k=1$ のときは Ag 粒子は球状， C_k
=6.6 のときは $k=4.7$ のアスペクト比をもつカプセル型 Ag
粒子の場合である．図より Type II の $C_k=6.6$ の場合の結果
が実測値に近い．Ag 粒子配列モデルを想定することで Ag
粒子分布の構造解析ができ，界面成長速度 R_i により Ag 粒
子分散組織の予測・制御ができることになる．しかし，実際
の三次元的 Ag 粒子分布は完全に規則的ではなく乱れを含む
ため，配列組織のさらに実際に近いモデルへの改良にはさら
なる詳細な研究が必要である．粒子が固相内に取り込まれる
かどうかの研究についても固相，液相および粒子間の界面エネ
ルギーなどから理論的・実験的に解析⁽²⁵⁾⁻⁽²⁹⁾されているが，

Fig. 9 Relation between mean spacing of Ag particles(λ) and
solidification rate(R_i) for ST array model(Type I) and BCT
array model(Type II).

YBCO/Ag 複合体の場合のように固相とともに Ag 粒子が大
きく成長するような場合においての取り込み過程には，固相
の成長における Ag 粒子による溶質拡散障害作用，融液中の
Ag 濃度などの様々な要因があり，それらをより総合的に取
り扱う理論が必要となる．

IV. 結 言

YBCO/Ag 複合体の一方向凝固において，「 $L_I + Y211 \rightarrow$
 $Y123 + Ag(L_{II})$ 」の偏包晶反応により生じる Y123 相中の
Ag 分布を調査し，凝固条件と Ag 粒径やその分布状態との
関係を明らかにして以下の結果を得た．

(1) Ag 添加 YBCO 試料では Ag 無添加試料の場合とは異
なり 0.3 mass%Pt の添加では Y211 の微細化効果は見られ
ず，0.6, 0.8 mass%Pt と添加量の増加に伴い微細化粒子の
量が増し，1.0 mass%Pt の添加で試料中ほぼ全ての粒子が
微細化した．ただし 1.0 mass%Pt 添加試料中には過剰 Pt に
より 200 μm 程度の板状もしくは針状の Pt 化合物が形成し
ており，約 0.9 mass% が最適添加量と推定される．

(2) Y123 相内に取り込まれた Ag 粒子の平均粒子半径
 $r_0(\mu m)$ は Y211 量(0, 10, 40 mol%)や Ag 量(10, 15 mass%)，
また Pt 添加による Y211 粒径変化の影響を受けず，界面成
長速度 $R_i(\mu m/s)$ のみに依存しており， $r_0 = 0.52 \cdot R_i^{-1}$ の関係
が得られた．

(3) Y123 相内の Ag 粒子平均間隔 $\lambda(\mu m)$ は 15 mass%Ag
添加試料で界面成長速度 $R_i(\mu m/s)$ との間に $\lambda = 3.5 \cdot R_i^{-1}$ の
関係が得られた．また，Ag の添加量が少なく，Y211 相量
が少ないほど λ は大きくなる傾向にあった．

(4) Ag 融液粒子が臨界粒子半径に成長して，Y123 相内
に取り込まれるまでに界面前方に押し出された距離 L_0 は，
結晶方位とセル先端の凝固軌跡に対応して形成される Ag 枯
渇帯幅から算出でき，界面成長速度 R_i との相関関係を L_0
= $a \cdot R_i^{-1}$ という関係式の形で整理した結果， $L_0 = 0.68 \cdot R_i^{-1}$
の関係が得られた．

(5) Ag 粒子の分散状態をモデル化し，上記のパラメータ
間の関係を明らかにすることによって $\lambda = b \cdot R_i^{-1}$ の関係を導
いた．実測値と比較した結果，カプセル型 Ag 粒子の BCT
配列モデルが良く一致し，このモデルにより実際の Ag 粒子
の分散状態を説明することができた．

文 献

- (1) S. Jin, T. Tiefel, R. van Dover, H. Davis, G. Kammlott and R. Fatnacht: Phys. Rev. B, **37**(1988), 7850.
- (2) M. Murakami, M. Morita, K. Doi and K. Miyamoto: Jpn. J. Appl. Phys., **28**(1989), 1189.
- (3) H. Fujimoto, M. Murakami, S. Gotoh, N. Koshizuka, T. Oyama, Y. Shiohara and S. Tanaka: *Advances in Superconductivity II*, Springer-Verlag, Tokyo, (1989), 285.
- (4) M. Murakami, M. Morita and N. Koyama: Jpn. J. Appl. Phys., **28**(1989), L1125.
- (5) A. Endo, H. S. Chauhan, Y. Nakamura and Y. Shiohara: Proc.

- of U. S.-Japan Cooperative Science Program Seminar on "Solidification Processing for the 21st Century", July, Tokyo (1994), 97.
- (6) A. Endo, H. S. Chauhan, Y. Nakamura and Y. Shiohara: J. Mater. Res., **11**(1996), 1114.
- (7) A. Endo, H. S. Chauhan, T. Egi and Y. Shiohara: J. Mater. Res., **11**(1996), 1996.
- (8) Y. Nakamura, A. Endo and Y. Shiohara: J. Mater. Res., **11**(1996), 1094.
- (9) 江上雅裕, 塩原 融: 日本金属学会誌, **61**(1997), 925.
- (10) 並川靖生, 江上雅裕, 塩原 融: 日本金属学会誌, **59**(1995), 1047.
- (11) Y. Yamada and Y. Shiohara: Physica C, **217**(1994), 182.
- (12) M. Murakami, H. Fujimoto, T. Oyama, S. Gotoh, Y. Shiohara, N. Koshizuka and S. Tanaka: *High-Temperature Superconductors*, Materials Aspects DGM Informationsgesellschaft, Germany, (1991), 13.
- (13) 坂井直道, 出口真也, 劉 相 任, 村上雅人: 日本金属学会誌, **61**(1997), 920.
- (14) K. Furuya, Y. Nakamura, T. Izumi and Y. Shohara: *Advances in Superconductivity VI*, Springer-Verlag, Tokyo, **Vol. 1**(1993), 795.
- (15) 西蘭和博, 森 信幸, 大城桂作: 日本金属学会誌, **62**(1998), 557.
- (16) F. Frangi, T. Higuchi, M. Deguchi and M. Murakami: J. Mater. Res., **10**(1995), 2241.
- (17) N. Ogawa, I. Hirabayashi and S. Tanaka: Physica C, **177**(1991), 101.
- (18) M. Morita, M. Tanaka, S. Takebayashi, K. Kimura, K. Miyamoto and K. Sawano: Jpn. J. Appl. Phys., **30**(1991), L813.
- (19) W. Kim, G. Shim, D. Jang, C. Suh, W. Shin and K. No: Jpn. J. Appl. Phys., **33**(1994), 999.
- (20) T. Izumi, Y. Nakamura and Y. Shiohara: J. Mater. Res., **8**(1993), 1240.
- (21) C. Varanasi, M. A. Black and P. J. McGinn: Supercond. Sci. Technol., **7**(1994), 10.
- (22) S. P. Athur, V. Selvamanickam, U. Balachandran and K. Salama: J. Mater. Res., **11**(1996), 2976.
- (23) 神尾彰彦, 手塚裕康, 熊井真次, 高橋恒夫: 日本金属学会誌, **48**(1984), 84.
- (24) 西蘭和博, 黒木高志, 新清文紀, 森 信幸, 大城桂作: 日本金属学会誌, **62**(1998), 563.
- (25) D. Shangguan, S. Ahuja and D. M. Stefanescu: Metall. Trans. A, **23A**(1992), 669.
- (26) J. Potschke and V. Rogge: J. Cryst. Growth, **94**(1989), 726.
- (27) D. M. Stefanescu, A. Morita, A. S. Kacar and B. K. Dhindaw: Metall. Trans. A, **21A**(1990), 231.
- (28) 吳 樹 森, 中江秀雄: 鑄造工学, **69**(1997), 3.
- (29) D. R. Uhlmann, B. Chalmers and K. A. Jackson: J. Appl. Phys., **35**(1964), 2983.
- (30) A. A. Chernov, D. E. Temkin and A. M. Mel'nikova: Sov. Phys. Crystallogr., **21**(1976), 369.
- (31) D. E. Temkin, A. A. Chernov and A. M. Mel'nikova: Sov. Phys. Crystallogr., **22**(1977), 13.
- (32) A. A. Chernov, D. E. Temkin and A. M. Mel'nikova: Sov. Phys. Crystallogr., **22**(1977), 656.