帯溶融凝固法により作製した YBCO/Ag 複合体中の Ag 分布

黒木 高志^{1,*1} 西 蘭 和 博^{1,*2} 森 信 幸² 大 城 桂 作¹

¹九州大学大学院工学研究科物質プロセス工学専攻

²九州大学大学院工学研究科材料物性工学専攻

J. Japan Inst. Metals, Vol. 64, No. 10 (2000), pp. 910-918

© 2000 The Japan Institute of Metals

Ag Distribution in YBCO/Ag Composites Fabricated by Zone Melting Method

Takashi Kuroki^{1,*1}, Kazuhiro Nishizono^{1,*2}, Nobuyuki Mori² and Keisaku Ogi¹

¹Department of Materials Process Engineering, Graduate School of Engineering, Kyushu University, Fukuoka 812-8581

²Department of Materials Physics and Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyushu University, Fukuoka 812-8581

Crystal growth experiment of Ag/YBCO composites was performed by the zone melting method which gives a higher temperature gradient near the freezing front. Y123+40 mol%Y211+10 mass%Ag+1 mass%Pt compacts were used for starting materials. These rod-like compacts were solidified by the zone melting method under the solidification condition of $G=2.0 \times 10^4$ (K/m) or 1.0×10^4 (K/m) and $R=0.17 \sim 0.28$ ($\mu\text{m/s}$), where G was a temperature gradient, and R was a solidification rate.

Ag-free region was formed along the growth direction in the central part of each Y123 cell. Though the width of this Ag-free region became smaller with the increase in solidification rate, from the relationship between cell spacing and Ag-free region, Ag particles were trapped into Y123 crystal only at intercellular regions.

The cellular spacing of Y123 crystals, λ (μm) depended on G and the relations were expressed by $\lambda_{\text{cell}}=3.0 \times 10^6 \cdot (1/G)$. Though a higher G gave rise to finer cells, Ag particles were still distributed nonuniformly in Y123 crystal.

By controlling crystal growth direction $\langle 100 \rangle$ using a seed crystal, Y123 crystal grew with flat interface, which lead to the uniform distribution of fine Ag particles in Y123. The mean radius, r_0 (μm) of Ag particles dispersed in Y123 depended on the growth rate, R ($\mu\text{m/s}$), and the relations were expressed by $r_0=0.52 \cdot R^{-1}$.

(Received March 1, 2000; Accepted September 4, 2000)

Keywords: $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, YBCO/Ag composites, zone melting, silver distribution, seed crystal, flat solidification interface

1. 緒 言

高臨界温度を持つ Y-Ba-Cu-O 系超伝導酸化物(YBCO)は、高磁場下においても優れた超伝導特性を発揮しうることから実用化が期待される材料の一つであり、溶融凝固法¹⁻⁷⁾により高密度で配向性に優れた $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (Y123) 結晶の作製に成功している。

一方、極めて脆い酸化物結晶の強化のためには延性材料である Ag の添加が有効との知見が YBCO 焼結材に関する研究から得られており、溶融法においても Y123 単結晶中に Ag 粒子を分散させることは機械的特性の向上に寄与すると考えられている。従って、Y123 相中の Ag 粒子の形状、大きさ、分散状態等により材料特性も大きく影響を受けると考えられ、その制御が重要となる。さらに Ag 添加は水分や CO_2 からの耐食性を高めることも報告されている^{8,9)}。また、

Y 系酸化物超伝導体をはじめとする第 2 種超伝導体では、下部臨界磁場 (H_{c1}) を越えると磁場の一部は超伝導体の内部に侵入する混合状態が存在する。この時侵入した磁束をピン止めするのに有効な手段として超伝導相に常伝導相を導入することが行われており、その結果上部臨界磁場 (H_{c2}) をより大きくすることができ、高磁場でも超伝導状態が維持できる。超伝導相に導入する常伝導相としては主として Y211 相が用いられているが、Ag 粒子を微細分散することにより、機械的性質の向上だけでなく、Y211 相と同様に常伝導体として磁束のピンニングセンターとしての役割が期待できる。このように、Y123 系超伝導体への Ag 添加は、実用機器への応用を考えた場合、極めて有効と考えられる。これまでの研究で、YBCO/Ag 複合体における Ag 分布は凝固条件により大きく異なり、Y123 相の成長速度が大きいほど Ag 粒子が細かくなることおよび温度勾配が大きければそれに応じて Y123 柱状晶を得る成長速度を大きくすることができる¹⁰⁻¹²⁾ が、未だ不明な点も多い。高純度精製等に用いられる帯溶融法は、大きな温度勾配を得ることができ、超伝導体の線材化にも適しており、他の物質と無接触で結晶成長できる利点がある。YBCO 試料については帯溶融

*1 九州大学大学院生 (Graduate Student, Kyushu University)

*2 九州大学大学院生、現在：京セラ 株式会社 (Graduate Student, Kyushu University, Present address: KYOCERA CORPORATION)

法による作製も行われており¹³⁻¹⁷⁾, Furuya ら⁸⁾や Hirano ら¹⁸⁾は Ag 添加 YBCO の作製を報告しているが, そのときの Ag の分布や挙動については詳細に調査されていない.

そこで本研究では帯溶融法により YBCO/Ag 複合体の一方方向凝固実験を行い, Y123 結晶中に Ag が均一分散した YBCO/Ag 複合体を得るための条件を見いだすことを目的とし, 凝固時における Ag 粒子の挙動と分散組織に影響を及ぼす要因について調査した.

2. 実験方法

実験試料は, 平均粒径数 μm 以下の市販の Y123 組成の仮焼粉に Y211 仮焼粉を 10~40 mol% 添加し, さらに機械的特性向上のため 10 mass% Ag, また Y211 粒子微細化のため 1 mass% Pt を添加し, 十分混合した後, 油圧プレス(約 50 MPa)により約 40 mm $\times$ 2 mm $\times$ 2 mm のロッド状圧粉体を作製し, これを前駆体として用いた. これらの圧粉体を Fig. 1 に示すような一次発熱体(白金線)とその外側のバックアップヒーターの二次発熱体(ニクロム線)の二重構造からなる帯溶融炉内にセットした. 温度勾配を高くするため炉内温度を高くすると Y211 粒子がオストワルド成長して粗大化するので, 帯溶融炉の最高加熱温度を約 1310 K とし, 溶融部の長さは 10 mm に制御した. 方向凝固時に Ag 分布に及ぼす重力の影響を調査するため試料移動方向の異なる実験, すなわち試料を押し込んで結晶を重力と逆方向の上向きに一方方向凝固させる実験と試料を引き上げて結晶を重力方向の下向きに成長させる実験を行ったが, このとき凝固界面近傍の温度勾配は試料引き上げ時に約 2.0×10^4 K/m, 試料押し込み時に約 1.0×10^4 K/m であった. 試料を高温に約 1800 s 保持

後, Y123 結晶を 0.17~0.28 $\mu\text{m/s}$ の速度で 10~30 時間にわたって成長させ, 凝固途中で不活性液体中に落下させることにより急冷した. なお, 横型一方方向凝固実験では大気雰囲気下では, 主に Ag_2O 等の還元により発生する O_2 ガスが試料内部に残留するため, 真空溶解により強制的にガス気孔を除去しなければならなかったのに対し, 帯溶融凝固法により作製した試料中には, 大気雰囲気中で成長させたにもかかわらずガス気孔はほとんど存在しなかった. これは試料が比較的小さく, また試料側面が他の物質と無接触であるため, O_2 ガスが試料表面から抜け出ることができ, 気孔が残留しなかったものと考えられる. よって試料の溶解・凝固は大気雰囲気下で行った.

急冷後の試料は主として成長方向に平行な面を研磨し, 光学顕微鏡や SEM(Scanning Electron Microscopy)および EPMA(Electron Probe Micro Analyzer)により組織観察を行った.

3. 結果および考察

3.1 帯溶融法による試料作製

これまで著者らが横型一方方向凝固炉で主として作製していた Y123:Y211=9:1(mol%)に混合した試料を帯溶融凝固させると, 凝固途中に試料が切断したり凝固試料の変形が著しい. これは Y-Ba-Cu-O 系の擬二元系状態図^{19,20)}によると, 10 mol% Y211 組成では溶融帯中の 2 相共存域での融液:Y211 相の at% 比が約 6:4 となり液相が多く変形しやすいためと考えられる. そこで, Y211 相量を 40 mol% Y211 に増加させ 2 相共存域での融液:Y211 相の at% 比を約 4:6 とし, 凝固させたところ試料の変形はほとんど見られなくなった. よって, 以下の実験では Y123:Y211=6:4(mol%)に混合した試料を用いた.

3.2 帯溶融法による YBCO/Ag 複合体中の Ag 粒子挙動

Fig. 2 は Y123+40 mol% Y211+10 mass% Ag+1 mass% Pt 組成の前駆体を成長速度 $R=0.28 \mu\text{m/s}$, 温度勾配 $G=1.0 \times 10^4$ K/m の条件下で作製した試料の凝固界面近傍の Ag 像である. ファセット界面を持つ Y123 相が下から上方向に成長している. Y123 相中に分散している Ag 粒子の平均粒子半径は約 2.2 μm であり, G の小さい横型一方方向凝固炉で作製した試料と比較して成長速度増加のに応じて粒子は微細になっていた. しかし, Y123 相内に取り込まれた Ag 量を測定した結果, 約 2.6 mass% と添加量 10 mass% と比較してかなり少なく, また Ag 粒子はファセット面からはほとんど取り込まれず, セル境界である谷間部分から取り込まれており, 横型一方方向凝固炉で作製した試料内の Ag 分布と著しく異なっている. そこで Ag 添加量を 20 mass% と増加した試料の作製も試みたが, やはり同様にセル谷間部分からのみ取り込まれており, Y123 相中の Ag 量も 3.9 mass% と少なかった. さらに, 凝固界面前方の融液中の Ag の様子も異なり, 凝固界面で $L_I + Y211 \rightarrow Y123 + Ag(L_{II})$ の偏包晶反応により生成している Ag 融液粒子も少ない.

このように, 帯溶融法による YBCO/Ag 複合体の一方方向

Fig. 1 Schematic figure of experimental apparatus for zone melting.

Fig. 2 EPMA mapping analysis of Ag near the interface of faceted Y123 cell in YBCO/Ag sample freezing upward. (Y123 : Y211=6 : 4 mol% + 10 mass%Ag + 1.0 mass%Pt).

Fig. 3 EPMA mapping analysis of Ag near the interface of faceted Y123 cell in YBCO/Ag sample freezing downward. (Y123 : Y211=6 : 4 mol% + 10 mass%Ag + 1.0 mass%Pt).

凝固において Y123 結晶中への Ag 粒子の取り込み量が添加量に比べて少なく、セルの谷間からのみ取り込まれる原因として以下の各要因について調査、考察した。

- (1) 重力の影響
- (2) YBCO 融液への Ag 溶解度の差に起因する拡散の影響
- (3) マクロ偏析の影響

3.2.1 Ag 粒子分散に対する重力の影響

Al/Al₂O₃, Al/SiC, Al/黒鉛等の粒子分散型複合材料を一方向凝固法により作製する場合、粒子と融液の比重差により、重力の影響を受け粒子が沈降または浮上し均一な粒子分布が得られないことがある^{21,22)}。そこで、本実験でも熔融帯中で融液に溶解した Ag、もしくは既に液滴状となった Ag が重力の影響を受け、熔融帯下部に堆積することにより、Ag 粒子がセル谷間付近でのみ取り込まれる可能性があると考えた。

そこで、引き上げ法により Y123 相を上から下方向に結晶成長させた Y123+40 mol%Y211+10 mass%Ag+1 mass%Pt 試料の凝固界面近傍の Ag 分布像を Fig. 3 に示す。R=0.28 μm/s であり、G=2.0×10⁴ K/m であった。Ag 分布に重力の影響があれば Ag 粒子は熔融帯下部に堆積するはずであるが、そのような現象は確認できず、Ag はセルの谷間からのみ取り込まれており、結晶成長方向で Ag 分布に差異はない。本実験試料には多量の Y211 粒子が含まれていることもあって重力の影響は生じなかったと考えられる。

3.2.2 YBCO 融液への Ag 溶解度の差に起因する拡散の影響(熔融部での Ag 濃度の影響)

帯熔融凝固炉では温度勾配が大きいため、熔融帯中で YBCO 融液への Ag 溶解度にかかなり大きな差が生じ、これ

に起因した拡散が生じて帯熔融部両端の平均 Ag 濃度が上昇し、凝固初期の非定常状態時に Ag を多く含んだ結晶部が生成し、熔融部の移動に伴い、この Ag を多く含んだ領域に続く部分では添加 Ag 量と比較して凝固界面での Ag 液滴が減少し Ag 粒子がセル谷間付近でのみ取り込まれた可能性がある。しかし、Fig. 2 のような組織観察した試料中間部では帯熔融部に Ag 液滴がほとんど分離していなかったことから、帯熔融部中の平均 Ag 濃度は溶解度以下になっていたと判断される。ここで、帯熔融部が試料中間部へ移動する過程を考えると、Ag 溶解度差に起因した拡散は凝固界面とは逆の熔融部端部方向にも生じること、および帯熔融部の移動とともに前駆体に添加した 10 mass%Ag が新たに帯熔融部に溶け込むことから、溶解度差に起因した拡散では上述のような試料中間部で Ag 量が著しく減少することは説明できない。そこで、次項に述べるようなマクロ偏析の影響を考察した。

3.2.3 マクロ偏析の影響

Fig.4(a), (b)に 0.28 μm/s で約 10 mm 結晶成長させた帯熔融凝固試料中の Ag 特性X線像を示す。(a)は凝固開始端付近(x=0 mm), (b)は凝固界面付近(x=10 mm)を表しており、(a)の Ag 粒子は(b)と比較して大きく、含有量も多い。このようなマクロ偏析が生じる原因として、ロッド状前駆体は圧粉体でポーラスなため、試料端部を帯熔融した際、熔融部に近い Ag 融液が気孔を通じて、界面張力の作用により熔融部に引きつけられ、端部の Ag 量が著しく増加する事が主因と考えられる。さらに、後で凝固する部位では多くの開気孔の存在により Ag の蒸発量が増し、Ag 量が不足してしまったことも考えられる。このマクロ偏析と Ag の蒸発は前駆体における高い気孔率に起因しており、試料を緻密化する事でこれらを防ぐことができると考えられる。そこで、あ

Fig. 4 EPMA map of Ag in YBCO columnar crystal/10 mass% Ag composites.
(a) Ag-rich initially solidified part ($x=0$ mm), (b) near the freezing front ($x=10$ mm).

Fig. 5 EPMA mapping analysis of Ag for YBCO/Ag composites solidified unidirectionally through liquid phase sintering process.
(Y123 : Y211 = 6 : 4 mol% + 10 mass% Ag + 1.0 mass% Pt).

らかじめ試料全体を「L(含 Ag)+Y211 相」の状態である約 1273 K で溶解, 約 15 min 保持後 5°C/min で徐冷し試料を緻密均一化する液相焼結を行い, 気孔率の低下と Ag の均一分散化を図った. 液相焼結後の試料中の Ag は均一に分散しており, 気孔率も液相焼結前の約 26% から処理後は約 8% へと大きく低下していた. 保持時間を長くすると気孔率はさらに減少すると思われるが, 長時間保持すると試料変形が激しくなり, 帯熔融凝固に供することができない. 液相焼結後の試料を $R=0.28 \mu\text{m/s}$ で帯熔融凝固させ, Y123 結晶界面近傍の Ag 分布を観察した. その結果, Fig. 5 に示すように Ag 粒子が主にセル谷間部分から取り込まれている事には変わりはないが Y123 結晶中の Ag 粒子量は初期組成と変わらずマクロ偏析は生じていない. よって, このような一方向凝固前の液相焼結は試料内の Ag のマクロ偏析や Ag の蒸発を抑

制するために非常に効果的であることが明らかになった.

3.2.4 熔融部における Ag 溶解度

3.2.2 節では熔融部の Ag 濃度が溶解度以下であったが, 熔融部の Ag 濃度が高い場合, Ag の挙動を明らかにするには, Ag 溶解度の温度依存性等を把握することが重要である. そこで, Ba-Cu-rich 融液への Ag 溶解度を高温保持実験により調査した. Y123 : Y211 = 6 : 4 (mol%) 組成試料に Ag を 6~16 mass% の範囲で添加した数 mm 角の圧粉体を Al_2O_3 容器中に設置し, 大気中で 1253 K, 1273 K, 1293 K および 1313 K の各温度で 5 h 保持後直ちに不活性液体中に急冷を行った. これらの試料における Ag 分離の有無, 分離量の変化から熔融部 (Ba-Cu-rich 融液 + Y211) の Ag 溶け込み量を求めた. なお, Ba-Cu rich の融液中には Y211 相や既に分離した Ag 融液粒子が存在し, EPMA 等による Ag 濃度の直接測定は困難なため, まず融液中に飽和値を越えて金属 Ag 融液として分離した「Ag 液滴粒子」の面積率を測定し, これを重量%に換算した. Fig. 6 に 1253 K で保持後急冷した試料の EPMA による Ag 像を示す. 6.0 mass% Ag ではほぼ融液中に溶解しており 8.0 mass% では Ag 液滴の分離が認められる. さらに Ag 添加量が増加すると分離量も増加している. なお, 6.0 mass% 添加試料中にも細かい粒状の Ag が分離しているようにみえるが, このような微細な粒子はほぼ全試料にみられることから, 急冷時に分離したものと判断した. Fig. 7(a) に示した Ag 添加量と画像解析により求めた分離 Ag 量の関係から, 分離 Ag 量が 0 となる Ag 添加量を外挿法により求め, この値を溶解可能 Ag 量 (試料中 mass%) とした. その結果 Y123 : Y211 = 6 : 4 (mol%) 組成での熔融部への 1253 K, 1273 K, 1293 K および 1313 K での溶解可能 Ag 量はそれぞれ 6.4 mass%, 7.2 mass%, 8.3 mass%, 9.3 mass% であった. 次に, 熔融部 (Ba-Cu-rich 融液 + Y211) に溶解可能 Ag 量は出発組成における Y211 量の違いにより組成依存性を示すと考えられるためその影響について調査した. Fig. 7(b) に Y211 添加量と溶解可能 Ag 量の

Fig. 6 Ag distribution in the 40 mol% Y211 samples with 6~16 mass% Ag, kept at 1253 K for 5 h and then quenched.

関係を示す。算出は実測で得られた溶解可能 Ag 量(試料中 mass%)と状態図より計算される液相量から、各組成での液相量を比較することにより行った。これから溶解可能 Ag 量が Y211 量および温度の関数として直ちに求めることが可能である。

次に、以上の結果をもとに融液中の真の Ag 溶解度について液相率等を用いて算出した結果を示す。Fig. 7(c) に 1253 K, 1273 K, 1293 K および 1313 K での Ag 溶解度を示す。YBCO の融液部の Ag 溶解度に関しては Fan ら²³⁾, Zhou ら²⁴⁾, Nakamura ら²⁵⁾ および Maeda ら²⁶⁾ によっても報告されており、Ba-Cu-O 融液中の Ag の溶解度はそれぞれ、15 mass%, 45 at%, 10 at%, 8 at% あるいは 1 at% 程度であるとしている。Nakamura らおよび Maeda らの実験結果も合わせて Fig. 7(c) に示した。なお、Fan らおよび Zhou らは実験温度が明確にされていないため図には記していない。本実験により得た溶解度とこれらと比較すると 45 at%²⁴⁾ および 1 at%²⁶⁾ の結果とは大きく異なっており、15 mass%²³⁾, 10 at%²⁵⁾, 8 at%²⁶⁾ の結果とは比較的近い値を示している。ま

Fig. 7 (a) Relation between the amount of Ag added to sample and the volume fraction of precipitated Ag droplets (V_{Ag}) in the liquid oxide. (Y123 : Y211 = 6 : 4 (mol%)). (b) Influence of added Y211 amount in (Y123 + Y211) sample and temperature on C_{Ag}^s . C_{Ag}^s : Soluble Ag in (Y123 + Y211) sample. (c) Temperature dependence of Ag solubility.

た, 本実験による Ag 溶解度は温度依存性が見られ, Maeda らによるものは温度依存性は見られない. これらは Ag の溶解度を求める際, それぞれ異なった実験手法を用いており, 一方向凝固過程における融液中の Ag の溶解度については, 今後さらなる研究が必要と考えられる.

3.3 Y123 セル幅および Ag 分布に及ぼす凝固条件の影響

Y123 結晶のセル幅等のセル形態は条件により変化する. よって, このような凝固条件によるセル形態の変化が Ag 分布に及ぼす影響について考察した.

結晶成長速度を約 $0.16 \mu\text{m/s}$ として帯溶融法による一方向凝固を行ったが, 約 $0.28 \mu\text{m/s}$ の場合と比較した結果, Y123 セル幅 λ_{cell} に成長速度 R の影響はほとんどなく, Ag 粒子はどちらの場合も Y123 結晶セル谷間から取り込まれており, ほとんど差はなかった. 本実験では λ に及ぼす成長速度 R の影響については, $0.10 \sim 0.28 \mu\text{m/s}$ の範囲で実験し, 明確な依存性は確認できなかったことから, G の影響のみを調査した. Fig. 8(a) に YBCO/10 mass%Ag 複合体における Y123 相セルのセル幅 $\lambda_{\text{cell}}(\mu\text{m})$ と温度勾配 $G(\text{K/m})$ の関係を示す. ここで $G^{-1} \div 4$ の試料はセル幅がほぼ試料の大きさに相当するため, 試料端によりセル幅がなんらかの影響を受けている可能性がある. そこで, その影響がないと考えられる試料のみについて評価すると, 以下の近似式が得られた.

$$\lambda_{\text{cell}} = 3.0 \times 10^6 \cdot (1/G)$$

Fig. 8 Effect of solidification condition on Y123 faceted cell. (a) Temperature gradient dependence of Y123 cell spacing (λ_{cell}). (b) Relation between temperature difference ($\Delta T_{\text{cell(max)}}$) and temperature gradient (G).

Y123 結晶のセル幅は温度勾配 G が増加するに従って狭くなる傾向にある.

ここで Y123 結晶ファセットセル形態の大きさに及ぼす温度勾配の影響について, セル幅の他にセル先端とセル谷間の最大温度差を従来と同様の方法¹²⁾を用いて調査した. Fig. 8(b) に温度勾配 $G(\text{K/m})$ と温度差 $\Delta T_{\text{cell(max)}}(\text{K})$ の関係を示す. この温度差は温度勾配によらず 5 K 以内であった. これはセル先端と谷間の温度差がある値に達すると, 先端過冷度が小さくなり成長が遅れセル先端で分岐が起こり, セルが 2 つになる, また逆にセルの競合により成長の遅れたセルが消滅し 1 つになるなど, 界面過冷度によるセル形態の自動調節が行われるためと考えられる. このようなファセットセルの成長機構については有機化合物によるモデル実験²⁷⁾やシミュレーションによる解析が進められている²⁸⁻³⁰⁾. いずれもセル幅には凝固条件により安定な範囲が存在するとし, Two-Dimensional Nucleation 成長モデルや Screw Dislocation 成長モデル等の成長様式によって異なるが, λ は以下のように表されている.

$$\lambda \propto V^n / G^m$$

ここで, V は界面成長速度, G は温度勾配, n, m は定数 ($0.5 \sim 1$) である. セル幅 λ は界面成長速度に比例して広くなり, 温度勾配の増加に伴って狭くなる傾向が示されている. 本実験では成長速度 R が $0.10 \sim 0.28 \mu\text{m/s}$ の範囲で, λ に及ぼす明確な依存性が確認できなかったことから, G の影響 ($m \div 1$) のみを示した.

帯溶融凝固および横型一方向凝固で作製した YBCO/Ag 複合体において Y123 相に取り込まれた Ag 粒子分布の模式図を Fig. 9(a), (b) に示す. Ag 融液粒子は Y123 相の凝固界面で臨界半径に達するまで距離 (L_0) だけプッシングされて Y123 相中に取り込まれ, Y123 相内の Ag 粒子の平均粒子半径 $r_0(\mu\text{m})$, Ag 粒子取り込み距離 $L_0(\mu\text{m})$ は界面成長速度 $R_i(\mu\text{m/s})$ に依存し, それぞれ $r_0 = 0.52 \cdot R_i^{-1}$, $L_0 = 6.8 \cdot R_i^{-1}$ の関係が得られた¹²⁾. 前述のように Ag はある臨界大きさに達するまでプッシングされて Y123 相中に取り込まれるため, Y123 結晶セル内にセル先端の凝固軌跡に対応して Ag 枯渇帯 (W) が生成することを明らかにしており¹⁰⁾, この幅から Ag 粒子の取り込み距離 (L_0) を算出できる. L_0 は成長速度に依存しており, セルの幾何学的関係から同様に Ag 枯渇帯幅 ($W \div 2L_0 \sin \theta$) も成長速度に依存することから¹²⁾, W を算出すると $R = 0.28 \mu\text{m/s}$ では W は約 $80 \mu\text{m}$ となる. また, λ と G の関係より $G = 2.0 \times 10^4 \text{ K/m}$, $1.0 \times 10^4 \text{ K/m}$ の時の Y123 相セル幅はそれぞれ約 $100, 200 \mu\text{m}$ となる. よってセル幅 λ_{cell} と Ag 枯渇帯幅 W を比較し両者が同程度であるとセル先端付近で凝固界面によりプッシングされた Ag 融液粒子はセル谷間で臨界粒子半径に達し, Y123 結晶内に取り込まれることになる. また, λ_{cell} が W より小さければ, Ag 融液粒子は臨界粒子半径に達していなくても徐々にセル谷間で堆積し融合により成長しセル谷間付近で取り込まれることになる. 以上のような G によるセル形態の変化と凝固界面での Ag 粒子の挙動が帯溶融法による YBCO/Ag 複合体の一方向凝固では Y123 結晶セル谷間付近でしか Ag 粒子が取り込まれない原因であると考えられる. そこで, Ag 粒子

微細均一分散 YBCO を得るためには、より高温温度勾配下で一方向凝固を行い Y123 相セル幅を著しく狭くする、もしくは種結晶等を用い結晶成長方向を制御し、結晶成長させ、フラットな凝固界面で成長させることが有効であると考えられる。

3.4 YBCO/Ag 複合体の Ag 分布に及ぼす成長方位制御の効果

Y123 結晶がセル状凝固すると Fig. 9 の模式図に示すように Ag 枯渇帯が生成し、Y123 結晶中の Ag 粒子分布は不均一となる。そこで、次に種結晶により凝固界面形状や結晶成長方位を制御する実験を行い、Ag 粒子の分布に及ぼす凝固界面形状の影響について調査した。

まず、結晶成長方位を制御するため、一方向凝固法により作製した試料から Y123 単結晶部を切り出し、X 線回折を行い結晶方位を明確にし、{100} 面で構成された 2 mm×2 mm×1 mm の直方体試料を作製し、種結晶とした。

圧粉体を液相焼結し、超伝導電流が流れやすい方向である [100] 方向に Y123 相が成長するように、半熔融状態において試料底面に種結晶を接触させることにより種付けを行い結晶成長させた。

Fig. 10 に凝固界面付近の Ag 特性 X 線像を示す。凝固界面はフラットな (100) 面となっており、Y123 結晶中に Ag

粒子はほぼ均一微細に分散している。さらに、結晶成長させた試料の凝固初期部、凝固中間部、界面付近における Ag 粒子の分布状況を EPMA により分析した結果、Fig. 11 に示すように、Ag 粒子はいずれもほぼ同様の分布を示しており、試料全体でマクロ偏析もなく一様で、ほぼ一定の面積率、粒径で分布していた。

また、Y123 結晶内に取り込まれた Ag 粒子の平均臨界粒子半径 r_c と 123 相の界面成長速度 R_i について整理した結果、Fig. 12 に示すように R_i の増加とともに r_c は小さくなり、帯溶融法においても横型一方向凝固法で得られた¹²⁾式 $r_c = 0.52R_i^{-1}$ で表される関係(実線)にはほぼ一致する結果が得られた。

4. 結 言

帯溶融法により一方向凝固した YBCO/Ag 複合体の超伝導 Y123 結晶中へ取り込まれる Ag 粒子を均一微細分散することを目的とし、凝固条件や凝固界面形状が凝固組織に及ぼす影響を調査し、以下の結果を得た。

(1) Ag 粒子はセルの谷間部分からのみ取り込まれていた。これは、セル幅が温度勾配に依存しており、本実験条件では Ag 枯渇帯幅とほぼ同程度になったためである。

(2) 圧粉体を用いて帯溶融凝固した試料中にはマクロ偏析が生じた。これは最初の溶融帯が形成される際に Ag の表面張力などの要因により形成されと考えられる。このマクロ

Fig. 9 Schematic illustration of Ag distribution in the YBCO/10 mass%Ag sample and the definition of each symbols.

(a) zone melting growth. (b) horizontal growth,

λ_{cell} : Cell spacing

L_0 : Trapped distance

W : Ag-free band width

r_0 : Mean particle radius

Fig. 10 (a) Schematic illustration of faceted plane of Y123, (b) EPMA mapping analysis of YBCO/10 mass%Ag sample near the interface.

Fig. 11 EPMA mapping of Ag (a) near the initial part of solidification, (b) the middle part of solidification and (c) near the solidification interface, and the relation between Ag contents, Ag mean radius and the distance from the edge of YBCO crystal.

Fig. 12 Relation between solidification rate of Y123 phase (R_i) and the mean radius of Ag particles (r_0).

偏析をなくす方法として、圧粉体を液相焼結し、気孔をなくす処理が効果的である。

(3) 1253 K, 1273 K, 1293 K, 1313 K での溶解可能 Ag 量を調査した結果、40 mol% Y211 組成ではそれぞれ 6.4, 7.2, 8.3, 9.3 mass% であり、 L_2 相として Ag 融液粒子を分離させるにはこの値以上とする必要がある。

(4) ファセットセル形態に及ぼす温度勾配の影響を調査し、セル幅 λ_{cell} (μm/s) と温度勾配 G (K/m) の間に $\lambda_{\text{cell}} = 3.0 \times 10^6 \cdot (1/G)$ の関係を得た。

(5) YBCO/Ag 複合体において帯溶融法を用い種結晶により方位を制御して結晶成長させ平滑面凝固とすることが Y123 結晶中に Ag 枯渇領域を生成させることなく Ag 粒子を均一分散するために有効である。

(6) 帯溶融凝固法により作製した YBCO/Ag 複合体において Y123 結晶中に取り込まれた Ag 粒子は成長速度の増加とともに微細になった。

文 献

- 1) M. Murakami, M. Morita, K. Doi and K. Miyamoto: Jpn. J. Appl. Phys., **28**(1989), 1189-1194.
- 2) M. Murakami, M. Morita and N. Koyama: Jpn. J. Appl. Phys., **28**(1989), L1125-L1127.

- 3) A. Endo, H. S. Chauhan, T. Egi and Y. Shiohara: J. Mater. Res., **11**(1996), 795-803.
- 4) Y. Nakamura, A. Endo and Y. Shiohara: J. Mater. Res., **11**(1996), 1094-1100.
- 5) M. Egami and Y. Shiohara: J. Japan Inst. Metals, **61**(1997), 925-930.
- 6) Y. Yamada and Y. Shiohara: Physica C, **217**(1993), 182-188.
- 7) N. Mori and K. Ogi: J. Japan Inst. Metals, **58**(1994), 1444-1453.
- 8) K. Furuya and Y. Nakamura, T. Izumi and Y. Shiohara: *Advances in Superconductivity VI*, Springer-Verlag, Tokyo, (1994), pp. 795-798.
- 9) T. Oka, Y. Itoh, Y. Yanagi, H. Tanaka, S. Takashima, Y. Yamada and U. Mizutani: Physica C, **Vol. 200**(1992), 55-64.
- 10) K. Nishizono, T. Kuroki, F. Shinsei, N. Mori and K. Ogi: J. Japan Inst. Metals, **62**(1998), 563-569.
- 11) K. Nishizono, N. Mori and K. Ogi: J. Japan Inst. Metals, **62**(1998), 557-562.
- 12) K. Nishizono, F. Shinsei, N. Mori and K. Ogi: J. Japan Inst. Metals, **63**(1999), 527-534.
- 13) T. Izumi, Y. Nakamura, T. H. Sung and Y. Shiohara: *Advances in Superconductivity IV*, Springer-Verlag, Tokyo, (1992), pp. 429-432.
- 14) T. Izumi, Y. Nakamura and Y. Shiohara: J. Cryst. Growth, **128**(1993), 757-761.
- 15) R. Cabre, Jna. Gavalda, J. Massons, R. Sole, X. Ruiz, M. Aguilo and F. Diaz: Supercond. Sci. Technol., **11**(1998), 30-34.
- 16) X. Yao, M. Sumida and Y. Shiohara: J. Mater. Res., **11**(1996), 2711-2716.
- 17) Y. Imagawa, K. Kakimoto and Y. Shiohara: Physica C, **280**(1997), 245-252.
- 18) N. Hirano and S. Nagaya: IEEE Trans. Appl. Supercond., Vol. 5, No. 2, (1995), 1564-1567.
- 19) H. Fujimoto, M. Murakami, S. Gotoh, N. Koshizuka, T. Oyama, Y. Shiohara and S. Tanaka: *Advances in Superconductivity II*, Springer-Verlag, Tokyo, (1990), pp. 285-288.
- 20) M. Murakami, M. Morita, K. Doi, K. Miyamoto and H. Hamada: Jpn. J. Appl. Phys., **28**(1989), L399-L401.
- 21) D. M. Stefanescu, A. Morita, A. S. Kacar and B. K. Dhindaw: Metall. Trans. A, **21A**(1990), 231-239.
- 22) S. Wu and H. Nakae: J. F. S., **69**(1997), 3-8.
- 23) Z. G. Fan, Y. Q. Shan, W. H. Wang, X. Y. Wang, D. W. Soh and Z. X. Zhao: Physica C, **282-287**(1997), 495-496.
- 24) J. P. Zhou, C. C. Sorrell, S. X. Dou and M. H. Apperley: J. Am. Ceram. Soc., **74**(1991), 1541-1546.
- 25) Y. Nakamura, K. Tachibana, S. Kato, T. Ban, S. I. Yoo and H. Fumimoto: Physica C, **294**(1998), 302-315.
- 26) J. Maeda and Y. Shiohara: J. Mater. Res., **14**(1999), 2739-2750.
- 27) H. Yasuda, I. Ohnaka, Y. Matsunaga and Y. Shiohara: J. CRYST. GROWTH, **158**(1996), 128-135.
- 28) D. K. Shangguan and J. D. Hunt: J. Cryst. Growth, **96**(1989), 856-870.
- 29) D. K. Shangguan and J. D. Hunt: Metall. Trans. A, **23A**(1992), 1111-1120.
- 30) 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), 179-190.