一方向凝固 YBCO/Ag 複合体における Ag 分布と柱状晶成長条件

西 蘭 和 博^{*†} 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

^{**}九州大学工学部物質科学工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 62, No. 6 (1998), pp. 557-562

Ag Distribution and Columnar Growth Condition in Unidirectionally Solidified YBCO/Ag Composites

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

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

^{**}Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Kyushu University, Fukuoka 812-8581

Both superconducting and mechanical properties of Y-Ba-Cu-O superconducting oxide (YBCO) can be improved by fine Ag particles dispersed in Y123 ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$) matrix. The growth process of YBCO/Ag composite was investigated to clarify the solidification condition for producing columnar 123 crystals with Ag particles. Plate-like YBCO/Ag composites were horizontally solidified using Y123 + 15 mass%Ag particles and Y123 + Y_2BaCuO_5 (Y211) + 15 mass%Ag particles as starting materials. The distribution of Ag particles and gas holes were quantitatively measured and the changes in thermal conductivity and the effective temperature gradient were estimated by applying the rule of mixtures. Columnar 123 crystals developed under the critical solidification condition of $G > 6 \times 10^9 \cdot R$ for YBCO/Ag composites, while $G > 4 \times 10^9 \cdot R$ for Ag-free YBCO, where G was temperature gradient (K/m), and R was solidification rate (m/s).

(Received October 13, 1997; In Final Form February 6, 1998)

Keywords: oxide superconductor, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, YBCO, silver, composites, gas holes, unidirectional solidification, microstructure

I. 緒 言

Y-Ba-Cu-O 系超伝導酸化物においては、その結晶粒界における弱結合や結晶配向性などが臨界電流密度(J_c)を低下させる原因となっていた。しかし、この問題は MTG 法⁽¹⁾や QMG 法⁽²⁾、MPMG 法⁽³⁾などの一方向凝固法を応用した作製プロセスにより克服されつつあり、MPMG 法で作製した試料で 10^8 A/m^2 以上の J_c 値が達成されている⁽³⁾。一方向凝固時には液相と Y_2BaCuO_5 (211相)の包晶反応により超伝導 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (123相)が晶出するが、123相の等軸晶-柱状晶遷移条件に関しては $G > A \cdot R$ (G : 温度勾配, R : 成長速度, $A = 4(\pm 1) \times 10^9 \text{ K} \cdot \text{s/m}^2$) の関係式が得られておりその成長機構についての詳細な解析も行われている⁽⁴⁾⁽⁵⁾。しかし、YBCO バルク材を実用的に利用するには J_c 値や機械的特性のさらなる向上が必要である。この問題を克服するため

には Ag の添加が 1 つの効果的方法であると報告されており、Ag 添加により抵抗および接触抵抗の減少、 J_c 値・機械的特性の向上、耐水性の向上などの効果があるとされている⁽⁶⁾⁽⁷⁾。しかしながら Ag 添加 YBCO の包晶反応による 123 相の成長過程や凝固組織に及ぼす凝固条件等の詳細な実験は少なく、凝固機構についても未だ不明な点が多い。また、Ag 添加によりガス気孔の発生や熱伝導度の変化による組織制御条件の変化等の問題も生じる。

本研究では、Ag 添加量および凝固条件を変化させた YBCO/Ag 複合試料を一方向凝固途中で急冷し、123相の界面形態や包晶凝固組織を調査し凝固組織に及ぼす Ag やガス気孔の影響を考察し、欠陥のない均質な柱状組織を得る条件を明らかにする。

II. 実 験 方 法

Ag 無添加 123 試料の平衡包晶変態温度(T_p)として 1280 $\pm 4 \text{ K}$ が報告されているが⁽⁵⁾、Ag 添加による融点降下が知

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

られているので、まず Ag 添加123試料の平衡包晶変態温度を求めた。Fig. 1 に銀添加量と T_p の関係を求めた結果を Furuya ら⁽⁷⁾ による結果とともに示す。本実験では 5~15 mass% Ag の範囲で $T_p=1242(\pm 4)$ K が得られた。Furuya らの報告によると 1.0 mass% 以上の Ag_2O 添加により $T_p=1244$ K が得られており良い一致がみられたので、Ag 添加試料の包晶変態温度を本実験で得られた 1242 K とみなした。実験試料は、市販の123組成の仮焼粉(1-2-3 試料, 平均粒径数 μm 以下)と 123 : 211 = 9 : 1 (at%) で混合した仮焼粉(1.2-2-3 試料)に Ag_2O を添加し、十分混合した後、油圧プレスにより 100 MPa で約 $1.0\text{ cm} \times 4.0\text{ cm} \times 0.3\text{ cm}$ の圧粉体を作製し、これから $1.0\text{ cm} \times 3.0\text{ cm} \times 0.3\text{ cm}$ の大きさの試料を切り出した。この圧粉体をあらかじめ炉温分布を測定した一方向凝固炉中に設置し、包晶温度以上(約 1373 K)の「融液+211相」の状態 で 600 s 保持後、温度勾配下で包晶温度近傍から種々の凝固条件下で一方向凝固を行った。また、試料中のガス気孔を除去するために真空雰囲気中で昇温・融解後大気雰囲気中で一方向凝固させる実験も行った。この際の凝固界面近傍の温度勾配(G)や凝固速度(R)などの凝固条件は白金ボートの試料横側壁に 1 cm 間隔で 2 本取り付け付けた R 熱伝対による測温結果をもとにして求めた。

Fig. 1 Effect of Ag content on the peritectic temperature.

III. 実験結果および考察

1. 大気溶解および真空溶解した YBCO/Ag 複合試料の一方向凝固組織

Fig. 2(a),(b)に YBCO/15 mass% Ag 試料を大気中で種々の凝固条件により一方向包晶凝固させ凝固途中で急冷した試料の代表的なマクロ組織を示す。Fig. 2(a)は123相のファセット結晶が左から右方向に一方向成長した柱状晶組織の例である。この試料の凝固条件($G=2.66\sim 2.91 \times 10^3$ K/m, $R=0.19\sim 0.21 \mu m/s$)は従来より Ag 無添加試料において得られている柱状晶成長条件⁽⁵⁾を満たしており、ほぼ1つの柱状結晶でその界面はファセット状を呈している。Fig. 2(b)は柱状晶・等軸晶遷移状態を示す試料($G=1.71\sim 2.09 \times 10^3$ K/m, $R=0.27\sim 0.33 \mu m/s$)のマクロ組織であり、凝固途中までは柱状晶的に成長しているが、凝固が進行すると界面前方に新しい123結晶が生じている。

また、これらの大気溶解した YBCO/Ag 複合体試料においては試料中に顕著なガス気孔が生じた。Fig. 3(a)は試料内部の気孔の分布を示す SEM 像で数 10~100 μm 程度の大

Fig. 2 Macrostructures of specimens melted in air and quenched during unidirectional solidification. (a) columnar, (b) columnar-equiaxed.

Fig. 3 SEM micrograph of YBCO/Ag composites (a) melted in air, (b) melted in vacuum.

きさの黒色部分が気孔である。この気孔の成分としては、圧粉体の時点で存在する空気もしくは試料を昇温する際に添加した Ag_2O が還元されて発生する O_2 ガスおよび昇温時 211 相への変態時等に 123 相から分離する O_2 ガスなどが挙げられるが、Ag 無添加 YBCO の結晶育成では、このようなガス気孔はあまり生じなかったことから Ag_2O が主な発生源と考えられる。また気孔の分布をみると試料内部に集中し表面近傍にはほとんど見られず、さらに高温部ほど気孔の残留域が少なくなる傾向にある。これは、融液中を拡散や移動により外気へ脱出すると考えられるガスが融液中の 211 粒子や Ag 粒子、および融液の粘性等に妨害されるため試料周辺部以外では抜けきれないまま凝固が開始するためと考えられる。そして、試料右側の高温部ほど融液の粘性が下がることや融液の量が多くなること、高温保持時間が長いことが原因してガスが抜けやすく、このような分布になると考えられる。この残留しているガス気孔は機械的強度や超伝導特性を下げると考えられるので、気孔を除去する必要がある。このためまず、融液+211相の 2 相共存域での保持時間を長くしたり、試料の表面積を広くとり、ガスの外気への拡散・移動を容易にする実験を行ったが、高温保持中に融液が流失し、組成変化も起こり、ガス気孔の減少効果はみられなかった。次に、以上のような大気中でのガスの自然除去は困難なことから、試料溶解時に真空炉により圧力の差を利用し強制的にガス気孔を除去する方法を試みた。この方法により作製した試料断面の SEM 像を Fig. 3(b) に示す。なお、真空雰囲気で一方向凝固を行うと酸素分圧の影響による組織変化等が考えられるので、試料溶解時のみ真空雰囲気で行い、その後の一方向凝固は大気雰囲気で行った。写真のように気孔は試料全域にわたって除去されており、真空溶解一方向凝固がガス気孔除去に効果的であることが明らかとなった。

2. YBCO/Ag 複合試料の凝固組織に及ぼす Ag 粒子およびガス気孔の影響

Fig. 4(a), (b) は真空溶解し大気中での一方向凝固によりガス気孔を除去した Ag 添加試料の Ag の分布を示す SEM 像である。ファセット界面を持つ 123 相が右方向に成長し、白い粒子が Ag を表している。Fig. 4(a) のミクロ組織では、123 相中に Ag 粒子が $7, 8 \mu\text{m}$ の大きさでほぼ一様に分散している。このような Ag の分布は Ag 添加試料でガス気孔の有無に関わらず通常みられ、特性向上に効果的であると考えられる。一方、Fig. 4(b) のマクロ組織に示すように Fig. 4(a) のような微細粒子分散に加えて、123 相内および融液中に関わらず、約 $50 \mu\text{m}$ の大きさの粗大な Ag 粒子が試料中央部に帯状 (Ag 過剰領域) に分布していた。この Ag 過剰領域は脱ガス処理を行いガス気孔を除去した試料で多くみられ、試料内部に形成され表層部には形成されない。このような Ag 過剰領域の形成機構は不明であるが、これは YBCO の融液中に分散した未溶解の液体 Ag が相互につながり、ガス気孔の分布や界面エネルギーなどの作用により、Ag 全体

Fig. 4 SEM micrograph of YBCO/Ag specimens fabricated in vacuum, (a) general Ag distribution in 123 phase, (b) Ag-rich region appears in the center of the specimen.

が試料中央部に引きつけられるが、融液中には固体の 211 粒子が存在するため完全には一体化せず部分的につながった状態になったものと考えられる。また、脱ガス処理を行わず大気雰囲気中で溶解した試料にこのような領域が形成されないのは、試料内部にガス気孔が多く存在し、Ag 粒子がつながりにくく分割されやすいためであると考えられる。なお、Fig. 4(a) のミクロ組織は上記の粗大な Ag のないところの代表組織である。

以上のような Ag や気孔の分布が YBCO の一方向凝固に与える影響として、試料内部の温度勾配変化が報告されている⁽⁸⁾。一方向凝固を行う温度域において Ag の熱伝導率は $174.8 (\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K}))$ であるのに対して、YBCO の熱伝導率は約 $10 (\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K}))$ である⁽⁹⁾。そのため YBCO/Ag 複合体は熱伝導度の低い YBCO マトリックス中に熱伝導度の非常に高い Ag 粒子が複分散しており、Ag 無添加 YBCO 試料と比較すると複合体内部の熱伝導度は増加し、そのため内部の温

度勾配は小さくなることが考えられる。さらに上述のように Ag 粒子の粗大化や偏析が生じると内部熱伝導度の変化はさらに著しくなる。これに対し, Ag 無添加 YBCO では試料内外の温度分布の相違が小さいと考えられるので, 以下ではこの試料との比較をより正確にするため熱伝導度の変化を補正する。まず, Ag およびガス気孔の分散組織を構造評価してモデル化し, その結果を基に複合則を用いて YBCO/Ag 複合体の合成熱伝導率および YBCO 基準の有効な試料内温度勾配を求めた。Fig. 5(a)~(c) に YBCO/Ag 複合体中の Ag やガス気孔の分布を表した模式図を示す。領域 I, II はそれぞれ下の模式図のように Fig. 4 の (a), (b) に相当するような Ag 粒子分布を持つ領域であり, 全体としては二種類の Ag 分散組織を持つ YBCO が並列に複合している構造とした。それぞれの領域の熱伝導度を K_I, K_{II} とすると, この YBCO/Ag 複合体の合成熱伝導度 $K_{YBCO/Ag}$ は,

$$K_{YBCO/Ag} = (1-\theta)K_I + \theta K_{II} \quad (1)$$

で表される。ここで θ は領域 II の体積分率であるが, Ag の添加量は一定(15 mass%)なので画像解析により実測した各領域 I, II の Ag 量から全体で 15 mass% (10.6 vol%) になるように θ の値を決定した。その結果 θ は約 0.25 になったが, これは実際の試料の横断面に現れた領域の実測値と同程度であった。領域 I は YBCO の母材中に Ag が粒子状に分散しており, この粒子分散型複合材料の合成熱伝導度 Km は連

続相(123相)が伝導度 Kc を持ち分散相(Ag 粒子)が伝導度 Kd を持つものとする Maxwell の式, 或いは Eucken の式により次のように与えられる⁽¹⁰⁾。

$$Km = Kc \frac{1+2V_d(1-Kc/Kd)/(2Kc/Kd+1)}{1-V_d(1-Kc/Kd)/(Kc/Kd+1)} \quad (2)$$

ここで V_d は分散相の体積分率である。領域 I における Ag 粒子の体積分率 V_{AgI} は融液中と固体中で異なっているが, 界面近傍では固体内の分布に近いので 123 相中の Ag 粒子の体積分率を複合体の体積分率とした。

さらに, 領域 II では前述のように Ag 粒子は部分的につながっている部分があると考えられるため, 粒子分散型と並列型の両方の効果を評価する必要がある。そこで Fig. 5(b) のように領域 II は粒子状に Ag が分散した領域 II-a (体積分率 $1-\alpha$) と, Ag が棒状である領域 II-b (体積分率 α) の二つの材料が複合された構造と考えた。これらの領域 II-a, II-b の熱伝導度を式(1), (2)を用いて計算し, 次に領域 II 全体の熱伝導度を領域 II-a と II-b の並列型複合則で求め, さらに領域 I と領域 II の並列型複合則により試料全体の有効熱伝導度 $K_{YBCO/Ag}$ を推算した。ここで未知数である α については写真からの測定は困難なため, 比較的測定しやすい物性値であり熱伝導度と同様の複合則が適用できる電気伝導度 σ を Ag 添加 YBCO 試料で実測して求めた。この時 $\sigma_{YBCO/Ag}$, σ_{Ag} , θ , V_{AgII} の実測値から Ag 粒子が棒状につながっていると仮定できる領域の割合 α を求めると 0.24 であった。なお, この電気伝導度 σ は四端子法を用いて抵抗率を測定することにより求めた。測定より求めたそれぞれの電気伝導度は, $\sigma_{YBCO} = 1.82 \times 10^3 (\Omega^{-1} \cdot m^{-1})$, $\sigma_{Ag} = 6.33 \times 10^7 (\Omega^{-1} \cdot m^{-1})$, $\sigma_{YBCO/Ag} (\equiv \sigma_{II-b}) = 6.70 \times 10^5 (\Omega^{-1} \cdot m^{-1})$ であった。以上の Ag 分布モデルにより有効熱伝導度を計算により求めた結果を Table 1 に示す。これより YBCO/15 mass% Ag 複合体では YBCO に比べて $K_{YBCO/Ag}$ は約 1.5 倍になることがわかった。

次に, 真空脱ガス処理を行っていない試料(大気中溶解)には内部にガス気孔が多数存在するが, これにより融液中の Ag 同士の結合がおさえられ, ガス気孔を除去した試料に見られる Ag の過剰領域はあまり形成されない。またガス自体の熱伝導度は YBCO よりかなり低く, 試料内に多数存在した状態で一方向凝固させると Ag の効果とは逆にガス気孔は試料全体の熱伝導度を低下させる。そこで YBCO/Ag 複合体の柱状晶成長条件をより正確に求めるためガス気孔が存在

Fig. 5 Schematic illustration of Ag and gas holes distribution in YBCO/Ag composites.

Table 1 Result of thermal conductivity of YBCO/Ag composites without gas holes calculated by the rule of mixtures.

	YBCO	Ag	I	II	II-a	II-b	YBCO/Ag composite
V_{area}	—	—	V_I	V_{II}	V_{II-a}	V_{II-b}	1
			0.75	0.25	0.76	0.24	
V_{Ag}	—	—	0.085	0.17	0.16	0.04	0.106
$\frac{K}{(W/m \cdot K)}$	10.0	174.8	12.4	20.6	38.0	15.2	14.5

Table 2 Result of thermal conductivity of YBCO/Ag composites with gas holes calculated by the rule of mixtures.

	YBCO	Ag	GAS	I	II	YBCO/Ag composite
				V_I	V_{II}	1
V_{area}	—	—	—	0.5	0.5	—
V_{Ag}	—	—	—	0.106	0.106	0.106
V_{gas}	—	—	—	0	0.121	—
K (W/m·K)	10.0	174.8	0.05	13.6	10.7	12.2

しているときの有効熱伝導度についても考察した。

この場合の試料全体の有効熱伝導度 $K_{YBCO/Ag/gas}$ は YBCO/Ag 複合体のマトリックス中にガスが粒子として複分散しているとして求めた。Fig. 3(a)に示したようにガス気孔は試料中心部に存在し、表層部には存在しないため、Ag の場合とほぼ同様のモデルで近似的に計算できる。つまり Fig. 5(c)に示すようにガス気孔の存在しない表面近傍の領域 (I) とガス気孔の存在する内部領域 (II) が並列に複合されているとし、領域 II については空気熱伝導度をもつ粒子が複分散しているものとし、前述の式 (1), (2) を用いて複合則により試料全体の有効熱伝導度を計算した。このときの Ag 粒子の分布は、脱ガス処理を施した試料にみられる粗大 Ag 粒子の過剰領域は形成されておらず、Ag 粒子同士の結合はないと考えられる。そこで Ag 粒子は試料中に均一に分散しているとし、Ag 粒子の体積率 V_{Ag} として添加量 (15 mass%) から計算される値 (10.6 vol%) を用いた。ガス気孔領域の存在比 θ は高温保持時間等により異なるので界面近傍での試料断面から実測した値を用いた。このようにして計算した結果を Table 2 に示すが、 $K_{YBCO/Ag/gas}$ は約 1.2 倍程度大きくなった。

3. YBCO/Ag 複合試料の柱状晶成長条件

Fig. 6 に YBCO/Ag 複合体における 123 相の凝固組織を実測の温度勾配 G (K/m) と成長速度 R (m/s) との関係として表した結果を示す。図中の実線は Ag 無添加 YBCO における柱状晶成長条件であり、 $G=4 \times 10^9 R$ で表される。○、●印は柱状晶、△、▲印は柱状晶-等軸晶遷移状態、■印は等軸晶組織が得られ、白塗り印がガス気孔が存在する試料、黒塗り印がガス気孔を除去した試料の凝固組織を表している。また、図中の破線は大気溶解したガス気孔が存在する試料の柱状晶成長の臨界条件で $G=5.5 \times 10^9 R$ 、点線は真空溶解によりガス気孔を除去した YBCO/Ag 複合体試料に対応しており、 $G=11 \times 10^9 R$ なる関係が得られた。それぞれの直線より下の条件下で柱状晶組織が得られる。Ag 添加により無添加試料より柱状晶成長しにくくなり、さらに気孔を除去することにより柱状晶成長条件は著しく低 R 側にずれる結果となっている。これはガス気孔を除去することにより、添加した Ag の影響が顕著になったためと考えられる。そのため

Fig. 6 Growth condition for columnar and equiaxed crystals of YBCO/Ag composites. R is solidification rate and G is temperature gradient. All samples were solidified in air.

Ag 無添加試料においては柱状晶が成長する凝固条件でも、Ag 添加により試料内部の温度勾配が外部で測定した温度勾配より低下するため等軸晶的に成長したと考えられる。一方、ガス気孔が存在している状態では、ガス気孔の熱伝導度が小さく、Ag による効果を相殺したため柱状晶成長条件の変化は小さかったと考えられる。したがって、試料横で実測したこれらの G や R は炉内温度勾配 G および見かけの凝固速度 R と称するのが適切と考えられる。

以上のことから、前節で得られた試料内部の有効熱伝導度を用いて (脱ガス処理した YBCO/Ag 複合体では Ag 無添加 YBCO と比較して約 1.5 倍、脱ガス処理を行わず気孔を含む場合約 1.2 倍) 実測の温度勾配および成長速度の補正を行った。このとき温度勾配の補正は凝固速度が $0.1 \sim 0.3 \mu\text{m/s}$ と比較的遅く凝固は定常的であり外部から一定の熱流束が供給されると仮定し、得られた有効熱伝導度 ($K_{YBCO/Ag/gas}=12.2$, $K_{YBCO/Ag}=14.5$) より実測の温度勾配を脱ガス処理した試料で約 2/3 倍、行わなかった試料で 5/6 倍することにより補正し、これを試料内温度勾配とした。また、成長速度 R は $R=V/G$ (V : 冷却速度) の関係から補正した温度勾配を用いて求めた。

Fig. 7 に補正結果からガス気孔の有無によらず YBCO/Ag 複合体で成立する柱状晶成長条件を試料内温度勾配 (G) と成長速度 (R) により示した結果を凝固組織の種類とともに示す。これから柱状晶成長条件は次式で与えられる。(実線より下)

$$G > A \cdot R \quad A = 6 \times 10^9 (\text{K} \cdot \text{s} / \text{m}^2)$$

図中の破線は Ag 無添加試料の柱状晶成長する臨界条件 ($G > 4.0 \times 10^9 R$) であるが、これに比べて Ag 添加試料では実線のように少し制限されたものとなっており、柱状晶組織を得るには試料中の温度勾配をより大きくするか、もしくは

Fig. 7 Effect of Ag addition on the solidification condition for 123 columnar and equiaxed crystals.

成長速度をより遅くする必要がある。このように Ag 添加試料において熱伝導率の変化を考慮し、試料内温度勾配の補正を行ったが柱状晶成長条件は Ag 無添加の場合と全く同一の条件にはならなかった。この原因として、15 mass% Ag 添加試料においては粗大な Ag 粒子が存在しており、このような Ag 粒子の後方では溶質拡散が阻害され、123 相の成長が遅れることや、気孔も同様に拡散障害となっていることが考えられる。

IV. 結 言

YBCO/Ag 複合体の一方方向凝固に及ぼす Ag の影響と組織制御法を明らかにするため、融液 + Y_2BaCuO_5 (211 相) の状態から一方方向凝固を行い、凝固途中で急冷することにより凝固過程および凝固組織を調査して、以下の結果を得た。

(1) YBCO/Ag 複合体中には 123 相の昇温分解時および添加した Ag_2O などから発生すると考えられるガス気孔が多数存在した。このガス気孔の除去には真空溶解後大気中凝固が効果的であった。また、この時の 123 相柱状晶成長条件は、

炉内温度勾配 G (K/m) と見かけの凝固速度 R (m/s) を用いて、大気溶解した気孔が存在する場合 $G > 5.5 \times 10^9 R$ 、真空溶解により気孔除去した場合 $G > 11 \times 10^9 R$ なる関係が得られた。

(2) YBCO/Ag 複合体組織のミクロおよびマクロ的構造評価を行い、Ag 粒子分布の立体構造やガス気孔の分布を明らかにした。この分布から、複合則により Ag 添加による試料内部の熱伝導率の変化を推算し、凝固条件に及ぼす Ag およびガス気孔の影響を評価した。

(3) Ag 添加による影響を考慮し、有効熱伝導率より補正した YBCO/Ag 複合体の 123 相柱状晶成長条件は、試料内の温度勾配 G (K/m) と凝固速度 R (m/s) により次式で与えられた。

$$G > A \cdot R \quad \text{ここで } A = 6 \times 10^9 (\text{K} \cdot \text{s} / \text{m}^2)$$

この条件は Ag 無添加 YBCO ($A = 4 \times 10^9$) に比べて柱状晶成長しにくい結果となっており、これは Ag 粒子の 123 相成長障害効果によるものと考えられた。

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 and N. Koyama: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**(1989), L1125.
- (3) 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, (1990), p. 285.
- (4) 森 信幸, 秦 弘毅, 大城桂作: *日本金属学会誌*, **56**(1992), 648.
- (5) 森 信幸, 大城桂作: *日本金属学会誌*, **58**(1994), 1444.
- (6) K. Salama, X. Chaud and D. F. Lee: *Proc. workshop on High-Field Superconducting Materials, Wires and Conductors and Standard Procedure for High-Field Superconducting Wires Testing*, Fukuoka, Japan, (1991), 231.
- (7) K. Furuya, Y. Nakamura, T. Izumi and Y. Shiohara: *Advances in Superconductivity VI, Proc. of the 6th. ISS'93*, Ed. by T. Fujita and Y. Shiohara, Springer-Verlag, Tokyo, Vol. 1, (1993), p. 795.
- (8) Y. Shiohara: *Proc. of U. S.-Japan Cooperative Science Program Seminar on "Solidification Processing for the 21st Century"*, July, (1994), p. 71.
- (9) A. Inyushkin, A. Taldenkov, S. Shabanov and T. Uvarova: *Physica C*, **235-240**(1994), 1478.
- (10) W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlmann: *Introduction to Ceramics* (Second Edition), John Wiley & Sons, New York, (1976), p. 615.