超伝導 YBCO 結晶の YBCO/Ag による溶融凝固接合

黒木高志^{1,*} 森 信幸² 大城桂作²

¹九州大学大学院工学研究科物質プロセス工学専攻

²九州大学工学研究院材料工学部門

J. Japan Inst. Metals, Vol. 66, No. 5 (2002), pp. 492-498

© 2002 The Japan Institute of Metals

Melt-Growth Joining of Superconductive YBCO Crystals with YBCO/Ag Insert

Takashi Kuroki^{1,*}, Nobuyuki Mori² and Keisaku Ogi²

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

²Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Kyushu University, Fukuoka 812-8581

Melt/growth mechanism and interfacial reaction of YBCO superconductive oxide with molten Ag and YBCO/Ag composite were analyzed to clarify the best fabricating condition of YBCO crystals junction.

The peritectic temperature of YBCO (liquid + Y_2BaCuO_5 (Y211) $\rightarrow$ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (Y123)) was lowered toward 1242 (± 2) K from 1280 K by the addition of Ag, and Y123 phase dissolved into liquid (containing Ag^+) + Y211 phases above 1244 K. Therefore Ag and YBCO/Ag composites were used as the inserted low-melting point materials for Y123 crystals. The surface layer of YBCO crystal was melted due to Ag diffusion from inserted YBCO/Ag into the crystals. By cooling the joint under 1240 K, Y123 crystals developed from base YBCO and a superconductive joint was obtained.

It was clarified that Ag diffuses from inserted YBCO/Ag composite into YBCO crystals mainly along Y123-Y211 boundaries.

(Received July 13, 2001; Accepted March 22, 2002)

Keywords: $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, YBCO/Ag composites, interfacial reaction, superconductive joint

1. 緒 言

Y-Ba-Cu-O 系超伝導酸化物(YBCO)は、溶融凝固プロセスを用いたマイクロ組織制御、配向性制御により優れた結晶育成技術が確立されてきた¹⁻³⁾。超伝導酸化物結晶を実用機器へ応用するためには、臨界電流密度や機械的性質などのバルク本体の特性を一層向上させると共に、超伝導体同士の接合或いは超伝導体と常伝導リード線の接合技術を開発する必要がある。しかし、YBCO と Ag との接合の際には $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (123) 超伝導相の分解や融液相の生成等の界面反応⁴⁻⁷⁾が生じると考えられるが、このような界面反応の詳細は未だ不明であり、超伝導体同士の液相法による接合については報告例^{8,9)}が少なく、また接合する超伝導母材より包晶温度の低い Ag 添加 YBCO をインサート材として超伝導結晶間に挟み、Ag の拡散によりインサート材だけでなく超伝導母材を部分溶融後、再凝固させる接合法はこれまでほとんど報告がない。

そこで本研究では、まず一方向凝固法により作製した YBCO 超伝導体と溶融 Ag との界面反応について詳細に調査し、その反応メカニズムを明らかにした。さらに Ag 添加により YBCO 結晶の偏包晶温度が低下することを利用して、

Ag 添加 YBCO を YBCO 結晶上に乗せて、両材の偏包晶温度の中間温度に保持し、Ag 添加 YBCO と YBCO 結晶表層部を融解させた。その後、Ag 添加 YBCO の偏包晶温度以下に冷却して YBCO 結晶を再凝固させた。この反応プロセスの各段階で試料を急冷して組織観察や EPMA 分析を行って溶解・再凝固過程を定量的に調査・解析し、超伝導結晶の接合や線材化のための基礎技術に関する研究を行った。

2. 実験方法

YBCO 接合実験用の基盤試料を作製するため、市販の 123, Y_2BaCuO_5 (211) 組成の仮焼粉を重量(mass)比で 123 : 211 = 9.3 : 0.7 (モル(mol)比で 9 : 1)に配合した。これに 211 粒子微細化のため Pt を 0.3 mass% 添加して混合後、油圧プレスを用いて圧粉体を作製し 900°C で 12 h の焼結を行い前駆体(2.0 mm × 2.0 mm × 40 mm)とした。前駆体を大気雰囲気中で包晶温度以上に加熱し、「融液 + 211 相」の二相共存状態で約 1800 s 保持後、0.28 $\mu\text{m/s}$ の速度で試料を移動して 123 結晶を一方向成長させたものを YBCO 基盤試料とした。

YBCO と Ag との溶融接合実験として Ag (純度 99.99%) を YBCO 結晶基盤上に乗せ、さらに試料測温用の R 熱電対を組み込んだ台上にセットした後、昇温し、温度勾配 $G = 15 \text{ K/cm}$ で 1241 ~ 1256 K の温度範囲で 6 時間保持後急冷

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

する熱処理を施した。なお、測温は Ag 粒子の両端近傍に設置した二本の熱電対により行い $G=20\text{ K/cm}$ が得られたが、Ag の熱伝導度 $174.8\text{ (W/m}\cdot\text{K)}$ が YBCO の熱伝導度約 $10\text{ (W/m}\cdot\text{K)}$ に比べて非常に大きいので Ag と YBCO の接合体の熱伝導度は増加し、そのため実測で得られた温度勾配は小さくなることが考えられる。よって、二本の熱電対から得られた 1238 K と 1258 K の中間の 1248 K を試料中心部の温度と仮定し、Ag と YBCO が並列に複合している構造として複合則により熱伝導率を補正し有効熱伝導度 $K_{\text{Ag-YBCO}}=13.4\text{ (W/m}\cdot\text{K)}$ を求め¹⁰⁾、これから補正した試料内温度勾配 $G=15\text{ K/cm}$ を得た。

次に、YBCO 結晶の溶融接合用低融点材として、 $\text{Ag}_2\text{O}:\text{YBCO}=1:9\text{ (mass ratio)}$ ペーストを YBCO 基盤上に薄板状に塗布し、Ag 添加 YBCO の偏包晶温度 1242 K 直上に昇温して 600 s 溶融保持した。その後、過冷凝固させるため約 1220 K に冷却・保持し、その後急冷する熱処理を施した。ただし、Ag 添加 YBCO ペーストに含まれる有機溶媒成分を除去するため接合前に 373 K , 30 min の有機溶媒除去処理を施した。

各急冷試料の接合界面部を EPMA 分析し、Ag-YBCO および Ag 添加 YBCO-YBCO の界面反応の状態を調査した。

3. 実験結果および考察

3.1 溶融接合法による YBCO-Ag 接合体

3.1.1 溶融 Ag と YBCO の接合界面反応および包晶変態温度

YBCO の包晶温度が Ag 添加により 1280 K から $1242\text{ (}\pm 2\text{ K)}$ へ低下し、約 $1.0\text{ mass\%}$ 以上ではこの値では一定となる^{11,12)}ことは知られているが、YBCO-Ag 接合体の界面反応についての詳細な調査はほとんど行われていない。そこで、温度勾配 $G=15\text{ K/cm}$ の炉中で YBCO 基盤上に Ag を $1241\sim 1256\text{ K}$ の温度範囲で 6 時間 保持する実験を行い YBCO と Ag の界面反応に及ぼす温度の影響を調査した。その結果を模式的に Fig. 1 に示す。約 1256 K 近傍の領域(A)では Fig. 2(A)に示すように界面から約 $200\text{ }\mu\text{m}$ の幅で 123 相が分解したとみられる「融液(含 $\text{Ag}^+:\text{Ag}$ を溶解している。Ag はイオン状態にあると考えられる。)+211+Ag(液滴状)」混合反応層が認められ、またその下部には「融液(含 $\text{Ag}^+)+211+123+\text{Ag}$ (液滴状)」の混合層が見られた。一方、Fig. 2(B)に示すように約 1255 K 付近の領域(B)では「融液(含 $\text{Ag}^+)+211+\text{Ag}$ (液滴状)」の混合層は数十 μm 程度と狭くなり、融液中に分散している 211 粒子や Ag 粒子は温度が高い程粗大化する傾向がみられた。また、その下部には Fig. 2(D), (E)に示すように数 $100\text{ }\mu\text{m}$ 程度の「融液(含 $\text{Ag}^+)+211+123+\text{Ag}$ (液滴状)」の混合層があり、その下の Ag が拡散したとみられる 123 相へ接し、液滴状 Ag がほとんど存在しない領域(D)-(E)へと続いている。さらに Fig. 2(C)に示すように 1244 K 付近の領域(C)は「融液(含 $\text{Ag}^+)+211+123+\text{Ag}$ (液滴状)」の混合層の境界部分であり、融液相中の 211 粒子や Ag 粒子もかなり小さくなっている。以上より明らかに、大気雰囲気では、Ag の拡散により

Fig. 1 Schematic illustration of Ag drop/1.2-2-3 YBCO substrate joined by the sessile drop method, $G=15\text{ K/cm}$, $1241\sim 1256\text{ K-6 h}$ kept in air.

123 結晶の包晶温度が低下し、 1244 K 以上の領域では「融液(含 $\text{Ag}^+)+211+\text{Ag}$ (液滴状)」の反応層が形成する。

なお、 O_2 gas 雰囲気での YBCO-Ag 接合体では試料全体を等温下 1258 K-30 min で反応層が基盤下部まで達し、また 1258 K-5 min の Ag との接合では約 $600\text{ }\mu\text{m}$ の反応層が成長し、さらに 1216 K-5 min の Ag の融点近傍においても接合界面部に数 μm 程度の反応層が成長し、上記の場合より反応層が大きい傾向がある。この溶融 Ag の酸素濃度が高い場合、溶融 Ag の酸化反応が起こりやすいと考えられ、Ag が酸化物中に Ag^+ イオンとして拡散しやすいことが考えられる。

一方、Ar gas 雰囲気において、 $1235\text{ K}\times 5\text{ min}$ 保持で作製した YBCO-Ag 接合体では、YBCO 基盤全体が融液と 211 相に分解し、界面近傍から基盤内部に向けて $50\text{ }\mu\text{m}$ 程度の比較的大きな Ag 粒子を含む Ag の拡散層とみられる融液部が生成した。これについては、Y 系などの超伝導酸化物には臨界酸素分圧が存在し、それ以下の酸素分圧ではこれらの超伝導相が分解するためと考えられ、約 1240 K での臨界酸素分圧は約 10^3 (Pa) である¹³⁾。本実験の Ar gas 雰囲気の酸素分圧はこれより低いため、YBCO 基盤全体が Ag の存在に関係なく分解したと考えられる。

以上の実験結果より、雰囲気中の酸素濃度の高い O_2 gas 雰囲気や、逆に低すぎる Ar gas 雰囲気では、YBCO 基盤中に超伝導特性を著しく劣化させる融液相を大量に生成する。他の雰囲気下においても融液相等の制御が容易な条件も考えられるが、本実験の範囲内では、Ag を用いた溶融接合法では、反応層が少なくその形成の制御がもっとも容易な大気雰囲気が適していると考えられる。そこで以下の実験は全て大気雰囲気で行った。

3.1.2 溶融・凝固法による YBCO-YBCO/Ag 接合

YBCO 結晶の接合法として Ag 添加 YBCO または Ag を低融点インサート材として用いて接合部のみを局部溶融し、これを再凝固させる融接法が有効と考えられるが、その詳細は知られていない。

そこで、Ag 添加 YBCO による母材 YBCO の溶解凝固過

Fig. 2 (A) Microstructure of Ag drop/1.2-2-3 YBCO substrate interface joined by the sessile drop method kept for 6 h at the 1256 K in air. (a) EPMA map of Y (a') EPMA map of Ag, at position A in Fig. 1. (B) Microstructure of Ag drop/1.2-2-3 YBCO substrate interface joined by the sessile drop method kept for 6 h at 1255 K in air. (b) EPMA map of Y (b') EPMA map of Ag, at the position B in Fig. 1. (C) Microstructure of Ag drop/1.2-2-3 YBCO substrate interface joined by the sessile drop method kept for 6 h at 1244 K in air. (c) EPMA map of Y (c') EPMA map of Ag, at the position C in Fig. 1. (D) Microstructure of Ag drop/1.2-2-3 YBCO substrate interface joined by the sessile drop method kept for 6 h at 1255 K in air. (d) EPMA map of Y (d') EPMA map of Ag, at the position D in Fig. 1. (E) Microstructure of Ag drop/1.2-2-3 YBCO substrate interface joined by the sessile drop method kept for 6 h at 1255 K in air. (e) EPMA map of Y (e') EPMA map of Ag, at the position E in Fig. 1.

Fig. 3 Heat pattern of liquid state joining.

Step (I): drying organic ingredient. Step (II): Y123+L2 (Ag rich liquid) $\rightarrow$ Y211+L (Ba-Cu rich liquid). Step (III) (IV): Y211+L (Ba-Cu rich liquid) $\rightarrow$ Y123+L2 (Ag rich liquid). Step (V): quench.

程を明らかにするため、YBCO 結晶に低融点材として Ag_2O (10 mass%) 粉混合 YBCO を約 $100\text{ }\mu\text{m}$ 厚に塗布した後、Fig. 3 の模式図に示す温度履歴で昇温・保持後、冷却・過冷保持して界面反応を調査した。予備実験により、Ag 添加 YBCO の偏包晶温度 1242 K 直上では適度の反応層が生じる結果を得たので、溶解温度は YBCO の包晶温度より約 30 K 低い約 1252 K とした。

1252 K で 600 s 溶融保持後、急冷した試料を EPMA 面分析した結果を Fig. 4 に示す。Y 像より、Ag 添加 YBCO 部分は Ag 添加による包晶温度低下のため「融液+211+Ag (微細液滴状)」の状態になっている。さらに YBCO 基盤も溶融 Ag が拡散・侵入することにより 123 相が一部分解・溶融している。また、この写真から YBCO 基盤中では 211 粒子の周囲から優先的に溶融が生じており、Ag が 211 粒子と 123 相の境界部を拡散していく異相界面部拡散が優先的に起こっていることが認められる。さらに、これに 123 結晶中への体拡散が加わって Ag が YBCO 基盤中へ拡散していると考えられる。 1246 K で 600 s 保持し急冷した試料を EPMA 分析した結果を Fig. 5 に示す。この試料では Pt 添加により YBCO 基盤中の 211 粒子は微細分散しており、211-123 異相界面部が微細で比較的連続的に分布しているため、Ag の拡散は均一に進行しており、基盤表面から最大で $430\text{ }\mu\text{m}$ 程度の深さまで拡散している。YBCO 中への Ag の拡散に及ぼす 211-123 異相界面の影響を明確にするため、123 組成として 211 粒子を著しく減じた 123 組成基盤を用いて、 1255 K で 600 s 保持した時の基盤と Ag 添加 YBCO 層の界面付近を EPMA 面分析した結果を Fig. 6 に示す。Ag は基盤表層部でほぼ一様に分布しており、Fig. 5(b) のような 211-123 界面部での偏在がないことから、基盤中にはほとんど体拡散のみにより拡散したと考えられる。この Ag の拡散により、Ag 添加 YBCO 部に加え YBCO 基盤表層部も最高で $20\text{ }\mu\text{m}$ 厚程度溶融しており、融液+Y211 の状態になっている。

次に $123:211=9:1$ (mol ratio) 基盤を用いて 1249 K で 600 s 溶融保持後、Ag 含有 YBCO の偏包晶温度より約 25 K 低い 1219 K まで 2 K/min で冷却して 420 s 保持した後、急

Fig. 4 Microstructure of 10 mass% Ag_2O + YBCO/YBCO substrate interface by liquid state joining, 1252 K - 600 s in air. (a) EPMA map of Y, (b) EPMA map of Ag.

Fig. 5 Microstructure of 10 mass% Ag_2O + YBCO/YBCO substrate interface by liquid state joining, 1246 K - 600 s in air. (a) EPMA map of Y, (b) EPMA map of Ag.

冷した試料を EPMA 分析した結果を Fig. 7 に示す。Y 像からも灰色の 123 相が Ag 添加 YBCO 部のほぼ全体に成長しており、また、図中の大きな 211 粒子 (白色) 分布 (矢印 I)

Fig. 6 Microstructure of 10 mass% Ag_2O + YBCO/YBCO substrate interface by liquid state joining, 1255 K–600 s in air. (a) EPMA map of Y, (b) EPMA map of Ag.

Fig. 7 Microstructure of 10 mass% Ag_2O + YBCO/YBCO substrate interface by liquid state joining: heated 1249 K–600 s and cooled from 1249 K to 1219 K at $V_c=2$ K/min and kept for 420 s at 1219 K in air. (a) EPMA map of Y, (b) EPMA map of Ag.

から一部 123 バルク部分が溶け、再び 123 結晶が成長したことがうかがわれる。さらに Ag は YBCO/Ag ペースト部分だけでなく、123 結晶中に存在しているものが多く認められ、バルク基盤中へ Ag が広く拡散しており、拡散速度がかなり速いことを示唆している。

以上の結果をもとに、YBCO–YBCO/Ag 接合過程を模式図として Fig. 8 に示す。試料を昇温して温度が 1242 K 以上になると、(a) YBCO/Ag ペースト中の 123 相と Ag を含有した融液相に分解する。これから基盤中への Ag の拡散により YBCO バルクの包晶温度は低下するため、(b) バルク中の 123 相が接合界面から徐々に溶融し、「211+融液(含 Ag^+)」の領域が基盤上部に生じる。さらに Ag は主として 211–123 異相界面部拡散により基盤へ拡散していく。このため接合界面から離れていても 211 粒子に接したところでは部分的に Ag 濃度が高くなり、123 相を分解して融液相の生成が起こるため、Ag の拡散が推進される。その後、(c) 所定の過冷度まで冷却すると 123 相の再凝固が起こるが、その間にも Ag が 123 バルク中に拡散していき、(d) 123 結晶中に Ag が分散した領域が広く生成する。このとき 211 粒子の大きさ分布の影響に関しては、211 粒子が粗大な場合は 211–123 界面部分からの優先的な拡散により 211 粒子表面近傍からの溶解が進むが、211 粒子の分布が微細均一な場合はより平均的に Ag が拡散すると考えられる。

次に、以上のような Ag の拡散過程を解析した。なお、冷却・保持中は Ag の晶出に伴うマトリックス中の濃度変化の可能性も考えられるが、本論文ではそれに関しては考慮せず高温で保持による分布解析のみを行った。Fig. 4 に示したように 1252 K で 600 s 保持し、急冷した試料の Ag 濃度分布の測定結果を計算結果とともに Fig. 9(a) に示す。1252 K で 600 s の溶融保持段階で Ag は YBCO バルク中に拡散し、接合面からの距離とともに Ag 濃度が低くなっている。このような Ag 分布を解析する計算モデルの模式図を Fig. 9(b) に示す。Ag の濃度分布は融液相 (211+Ag 含有融液領域

Fig. 8 Schematic illustration of growth process for 10 mass% Ag_2O + YBCO/YBCO substrate interface layer.

Fig. 9 (a) Ag concentration distribution. (b) Schematic illustration for model.

域)での拡散過程, Ag を含む融液に接している部分からの 123 相の溶解反応過程, 固相(123 領域)での拡散過程の 3 段階を考慮する必要がある. ここでは 123 相内における 211-123 異相界面部を溶解しながらの拡散が非常に高速であると考えられるため, これに比べて固相内拡散は著しく遅いため無視できると見なし, 211-123 異相界面部を Ag が優先的に拡散すると仮定して濃度分布を計算して¹⁴⁾, この結果に異相界面部の体積率を高速異相界面拡散の有効断面積と見なしで評価した関係式

$$c(y, t) = f_i \cdot c_0 \cdot \left(1 - \operatorname{erf} \frac{y}{2\sqrt{Dt}}\right), f_i = \frac{3\delta \cdot f_{211}}{r} \quad (1)$$

により YBCO 基盤中に拡散する Ag の平均的な濃度分布 $c(y, t)$ を求めた. f_i は以下の関係式 $f_i = S_{211} \cdot \delta \cdot n$, $f_{211} = V_{211} \cdot n$, $S_{211} = 4\pi r^2$, $V_{211} = \frac{4}{3}\pi r^3$ より求めた. ここに V_{211} は 211 粒子の体積, S_{211} は 211 粒子の表面積, n は 211 粒子の単位体積当たりの個数である. なお, 計算に用いた値は 1250 K で 600 s 保持の場合, c_0 は融液中の Ag の飽和溶解度として得られている 8.8 mass%¹⁵⁾, 211 粒子の平均粒子半径 r は 2 μm , その体積率 f_{211} は 0.3 とした. また, 実効拡散係数 D は線分析から求めた Ag 濃度がほぼ 0 となる位置と初期界面からの距離を 1/2 して求めた Ag の平均侵入深さ(y_m)から $y_m = 2\sqrt{\frac{Dt}{\pi}}$ の関係より求めた $0.6 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ を用いたが, この値は融液中の Y の拡散係数 $2 \sim 4.5 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ にか

Fig. 10 Microstructure of YBCO-10 mass% Ag_2O + YBCO-YBCO substrate interface by liquid state joining: heated 1252 K-600 s, cooled from 1252 K to 1207 K at $V_c = 2 \text{ K/min}$, and kept for 2400 s in air.

り近い値となっている. Ag が優先的に拡散する異相界面層の幅 δ を 0.2 μm とすることにより計算した結果は前図 Fig. 9(a)中に実験で示したように, 1252 K で 600 s 保持した実験結果にはほぼ一致する. これにより Ag の平均的な拡散領域のみならず, 優先拡散領域についても半定量的に考えることが可能となった. なお, 上記で用いた実効拡散係数 D は, 複雑な形状を持つ異相界面部の液相拡散とその先端での溶解反応, およびその前方での固相拡散などを全て含んだ実効的な値であるため, 211 粒子の分布状態などの影響を受けることに注意する必要がある. 実際の試料における拡散は体拡散と 211-123 異相界面部拡散が合わさって起こっているため, これら二つの現象を合わせて評価すると共に, 拡散によるみかけの界面の移動などを考慮する必要がある. Fig. 6 に示したように Ag の拡散がほぼ体拡散のみで起こっている場合には, 123 相中への Ag の拡散はほとんど認められないが, この場合には, 前述の Ag 濃度分布の中で Ag を含む融液に接している部分からの 123 相の溶解反応過程もしくは Ag の固相内拡散が拡散を支配していると考えられ, これらは融液中だけでなく, 固相での Ag の溶解度, みかけの界面の移動などを考える必要があるため詳細については今後の課題である.

以上の実験結果をもとにして Ag 添加 YBCO をインサート材とする YBCO 結晶の接合実験を行った結果, Fig. 10 に示すように YBCO 結晶同士の融接が可能であった. 接合部の Ag 添加 YBCO ペースト塗布部には厚さ約 100 μm 程度の Y211 粒子がほとんど存在しない層が認められ, Ag はこの層内に多く存在しているが, YBCO バルク中にも認められる. これは前述の Ag 添加 YBCO-YBCO 接合の場合と同様である. なお, この試料の J_c 値を四端子法により測定したところ, $J_c \geq 2.3 \times 10^2 \text{ A/cm}^2$ を得た. この試料は Pt を添加していないため YBCO バルク中に粗大な 211 粒子が多数分布していることに加え接合部に少量ではあるが気孔が残留していることにより超伝導電流輸送経路の有効断面積が小さいこと, さらに接合する 123 結晶の方位制御を行っていな

いたため最終凝固部に粒界が残る可能性が大きいことなどから J_c が低くなっていると考えられる。よってこれをなくすため、 c 軸配向し、211 粒子が微細分散した YBCO バルク試料を用いると共に、特に微細 211 粒子を残留させる組成のインサート材を用いること、さらに接合時に圧力を加えることにより接合部の気孔などの欠陥を取り除くことなどにより J_c の改善が可能と考えられる。

4. 結 言

インサート材として Ag および Ag 添加 YBCO を用いた YBCO 結晶の溶融接合実験を大気雰囲気で行い、以下の結果を得た。

(1) YBCO-Ag 接合体における包晶変態温度は YBCO 基盤結晶中に拡散した Ag によって 1280 K から 1242 (± 2 K) へ低下し、1244 K 以上では 123 相が 211 相と融液に分解した。

(2) 高温保時接合時における YBCO/Ag からの Ag 拡散は、主に 211-123 異相界面部拡散に伴う界面領域の溶解により進行すると考えられた。

(3) 211 粒子の平均粒子半径 $r=2\text{ }\mu\text{m}$ の Y1.2-2-3 試料では、1250 K、600 s 保持により Ag は 123 結晶中に約 430 μm 拡散した。この試料について 211-123 異相界面部を優先拡散する Ag の実効拡散係数として $0.6 \times 10^{-10}\text{ m}^2/\text{s}$ 、また異相界面層幅として 0.2 μm を得た。

(4) YBCO より低融点のインサート材 (Ag 添加 YBCO

ペースト) の溶融により生成した Y211 相 + 融液相を 1240 K 以下で凝固させることにより Y123 超伝導相を成長させ YBCO 結晶同士を接合することができた。

文 献

- 1) M. Murakami, M. Morita and N. Koyama: Jpn. J. Appl. Phys. **28**(1989) L1125-L1127.
- 2) Y. Yamada and Y. Shiohara: Physica C **217**(1994) 182-188.
- 3) Y. Nakamura, A. Endo and Y. Shiohara: J. Mater. Res. **11**(1996) 1094-1100.
- 4) D. F. Lee, X. Chaud and K. Salama: Physica C **181**(1991) 81-87.
- 5) A. Goyal, P. D. Funkenbusch, D. M. Kroegeer and S. J. Bruns: Physica C **182**(1991) 203-218.
- 6) N. Mori, K. Kawazoe, A. Toji and K. Ogi: J. Jpn. Weld. Soc. **14**(1996) 162-167.
- 7) J. D. Katz, J. O. Willis, M. P. Maley and R. G. Castro: J. Appl. Phys. **65**(1989) 1792-1794.
- 8) N. Sakai, D. N. Matthews, R. Hedderich, H. Takaichi and M. Murakami: *Advances in Superconductivity IV*, (Springer-Verlag, Tokyo, 1996) pp. 803-806.
- 9) K. Kimura, K. Miyamoto and M. Hashimoto: *Advances in Superconductivity VIII*, (Springer-Verlag, Tokyo, 1995) pp. 681-684.
- 10) K. Nishizono, N. Mori and K. Ogi: J. Japan Inst. Metals **62**(1998) 557-562.
- 11) K. Furuya, Y. Nakamura, T. Izumi and Y. Shiohara: *Advances in Superconductivity VI*, (Springer-Verlag, Tokyo, 1994) pp. 795-798.
- 12) K. Nishizono, T. Kuroki, F. Shinsei, N. Mori and K. Ogi: J. Japan Inst. Metals **62**(1998) 563-569.
- 13) A. M. Figueredo, M. J. Cima, M. C. Flemings and J. S. Haggerty: Metall. Mater. Trans. A **25A**(1994) 1747-1760.
- 14) Pierre GUIRALDENQ: *DIFFUSION DANS LES METAUX* (1978).
- 15) T. Kuroki, K. Nishizono, N. Mori and K. Ogi: J. Japan Inst. Metals **64**(2000) 910-918.