

K1型焼結体の表面部に観測される超伝導特性, 一考

杉本 光毅

機械工学科

(1998年9月1日受理)

The Superconductive Properties for Consideration,
Observed in the Surface of K1 Type Sintered Conductors

Kouki SUGIMOTO

Department of Mechanical Engineering

(Received September 1, 1998)

According to afterwards investigation on "K1 type sintered conductors" described in the previous papers, I often get the abnormal observations that the resistance is approximately equal to "zero" at the room temperature. Therefore may be, the conductors are really superconductors in such a high temperature environment. But, it is hard to believe because I can't find any magnetic floating on their surfaces simultaneously. In this report, I would like to investigate next. That is to say,

- (1) How the resistance value of K1 type sintered conductor changes with the temperature lowers until it comes to boiling point of liquid nitrogen from the room temperature.
- (2) How the resistance value of K1 type sintered conductor changes with the temperature rises until it comes to room temperature from the boiling point of liquid nitrogen.
- (3) How the degree of centigrade at the environmental temperature in observing magnetic floating phenomenon.
- (4) Do the magnetic floating and the zero resistive state exist at the same time? etc. And, the results of these investigations are as follows.
 - (1) With the temperature lowering, the resistance value of this sintered conductor increases.
 - (2) With the temperature rises, the resistance value of this sintered conductor decreases.
 - (3) The degree of centigrade at the environmental temperature in observing magnetic floating phenomenon is approximately equal to (-136°C) .
 - (4) The magnetic floating and the zero resistive state don't exist at the same time in this sintered conductor.

1. 緒言

磁気浮上, ゼロ抵抗など, 超伝導体が示す特有の現象にのみ目を絞る, 「KOUKI, 1」(以後 K1) と呼称する特殊な焼結体の低温挙動を調査したところ, この焼結体に, かなり明確な浮上現象を示すのが認められることのほか, 「ゼロ抵抗状態」となるのも, かなり高温環境下である可能性をもつようすがみられるなど, 注目すべき観測がなされることを, 前報¹⁾で報告した。しかし, 極低温下にある検査装置の中枢部²⁾は, 真空槽で囲まれる三重円筒容器の中央最深部に位置するため, 充満する冷

気で視界はほぼ完全に閉ざされており, 「ゼロ抵抗状態」が観測される状況下で, 検査空間の中枢部に異常がないこと等を, 視覚で直接確認することは難しく, とくに浮上現象の発生とゼロ抵抗状態とが一致して存在するかどうかについては, 依然として不明確な部分を残しており, 慎重な検討が加えられねばならない。そこで本報では, 極低温下であっても, 検査端子の接触状態を充分見極めることができるよう配慮した簡易装置を試作し, 実験を再現した上で, K1型焼結体に観測される意外な結果に対し, 検討を重ねたところ, 磁気浮上するのは, (-136°C) 付近の比較的高温環境下であることに加え,

たとえ浮上現象が観測される状況下であっても、端子間抵抗とは異なる、ある種の抵抗値が存在することを確認したので報告する。

2. K1型対象試料

本報での対象試料は、Y系123を組成とするK1型の焼結体である。前報で報告した⁽¹⁾保管試料に加え、

(1)中心部に、酸素雰囲気異なる領域をもつ焼結体、
(2)中心付近に、酸素雰囲気異なる領域をもつ焼結体、
(3)外周部付近に、酸素雰囲気異なる領域をもつ焼結体、など、焼結処理の段階で、部分的に酸素の供給量を制御した焼結体を対象とする。また、焼結処理の内、仮焼処理の最高温度(900℃)に至る温度域(SEGMENT, 00から03までに相当)で、炉内への酸素供給操作を実行しないで得る焼結体も、この対象に含めて検討することにした。

3. 焼結処理

焼結処理として、仮焼処理と本焼結処理を実施する。図1に各SEGMENTごとに実施した仮焼処理の趨勢曲線を示す。仮焼処理の過程であっても、超伝導化に及ばず酸素の影響は大きいと考えられ、炉内の酸素雰囲気を良好に保つことを心掛けねばならないが、本報における、K1型焼結体の、仮焼処理に限っては、図中Aで示す範囲で、酸素の炉内供給操作を行わない場合(仮焼処理1)と、処理の全域にわたり、酸素の炉内供給操作を行う場合(仮焼処理2)を設定し、各々、連続61h:55mの所要時間のもとで、実施できるよう、処理システムのProgramを編集した。従って、本報で実施する仮焼処理(1)と(2)の間には、炉内に供給される酸素量に、若干

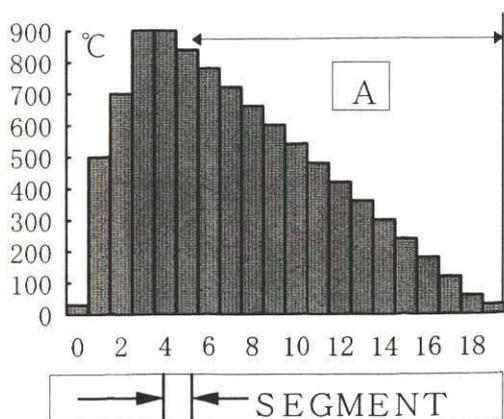


Fig. 1 Trend graph placing emphasis on its segments.
A: In this range, the quantity of the oxygen that was supplied to the inside of the electric furnace was adjusted.

の差を生じ、とくに、処理(1)が実施される場合は、炉内温度の冷却域にのみ、主として酸素の供給がなされ、高温に至る加熱領域では、ほとんど供給されないことになるが、これは前報⁽¹⁾で、特異な超伝導性を示す故に、注目され、現在も、同一程度の超伝導性を示す「K1」焼結体を誕生させた仮焼処理である。また、(2)は炉内の良好な酸素雰囲気を重視した処理であり、炉内酸素の供給が仮焼処理の全域に及ぶので、実施する場合には、高度な超伝導性を期待される処理である。しかし、仮焼処理実施直後の粉体観察によれば、「導通反応を示さない、濃厚な黒色(処理前は灰色)粉末である」というのが、処理(1)(2)に共通した観察結果であり、色彩の変化を除けば、処理前と比較し、試料に、見かけ上の差異は認められないようである。

3.1 本焼結処理

仮焼処理後の試料粉体を、($\phi 28$)のダイスにより圧縮成形[荷重: 5.88×10^4 (N)]した後、連続(212h:55m)に及ぶ長時間焼結処理を行う。ただし、炉内に供給する酸素Gasは冷却域に対し、常時 [9.8×10^4 (Pa)]となるように、処理システムのProgramを編集し、実行するが、酸素Bombの交換時間として、約(15分/3交換)を予定したので、冷却域に至るまでの所要時間を加え、通算(24h:05m)は炉内への酸素供給が行われない領域となる。また、この本焼結処理を実行した結果によれば、冷却域の方が、圧倒的長時間に及ぶため、無理のない冷却作用が進行するとみられ、編集Programによる趨勢と実行曲線は、ほぼ一本の重複線に表示される。このため、処理は炉の性能[制御範囲 0.5 (℃)]⁽³⁾に依存して実行されたと考えられる。また、以上の処理直後における調査によると、該当する試料は、(1)明確な電気的導通反応を示す(2)断面上でも、浮上現象など磁気反応を示すようすはみられない[図2参照(冷媒:液体窒素)]、ということである。従って、本焼結処理が行われる前後での相異は、(絶縁体 \leftrightarrow 導体)というImageを描かせる部分であり、固有抵抗値にのみ注目すれば、やはり「減少した」と見るべきであろう。また、この処理段階にある、焼結体を再度、粉碎し、焼結処理

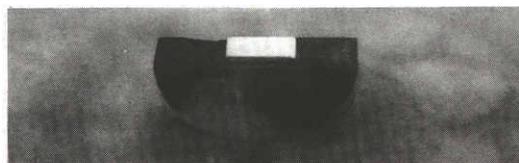


Fig. 2 The sintered conductor doesn't still change into high-Tc superconductor since the magnet on the cross section is not floating in the container filled with liquid nitrogen.

の実施を重ねる場合でも、炉内に供給される酸素の効果は、大きいとみられるので、本報では、この焼結体に対し、単に冷却域に留まらず、高温に至る処理領域でも、酸素の供給を行い、焼結処理を重ねて実行することにした。このように、酸素の供給域を変更することで、炉内の酸素雰囲気を変えることは容易であり、本報では、処理システムの Program において、若干の変更をすることで、焼結固体の任意部位における酸素雰囲気を制御することにした。この結果得られる焼結体は、K1型の構造をもつ、超伝導体である可能性が強いとみられるのである。

4. 簡易装置による(Tc)の観測

(Tc)の定義について、各種の提案がなされていることは周知の通りである。しかし本報では、材料機能に重点をおく立場から、例えば、磁気浮上しているときの温度、「ゼロ抵抗状態」になっているときの温度など、単純表現できる範囲の定義に留めたく、また、実用材料として考慮する場合、材料の置かれる環境温度の方が、実用温度になるのであり、材料面(内)上の特定点における瞬間的な温度については、本報では扱わない。この観点から、本報における(Tc)は「磁気浮上していることが確認されるとき、超伝導体を取りまく環境温度」、または、「ゼロ抵抗状態が確認されるとき、超伝導体を取りまく環境温度」である、として定義する。そこで本報では、図3にその中枢部を示す簡易装置を用いて、(Tc)を観測する。この装置によれば、(1)必要な低温環境を容易に確保できる (2)低温冷気が充満することなく、必要な視界を得ることができる、ということであり、(A)が(Tc)を求める温度センサー(T-06熱電対)である。従って、(1)先ず室温下で、被検査体となる焼結体(B)の上面に磁石片を置き、熱電対の起電力を温度観測システムのセンサーファイルで捕らえれば、磁石片が浮上し

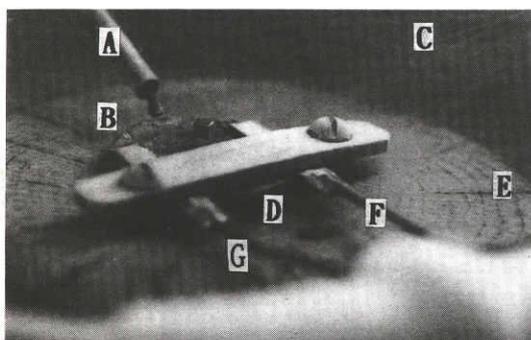


Fig. 3 The central part of the simple equipment.
A: Thermocouple, B: Sintered conductor,
C: Container, D: Test piece, E: Wooden pedestal,
F, G: Electric terminals

ているか否か、を視覚で確認することによって、室温下での(Tc)を同時観測することができる。(2)次に、温度観測システムのセンサーファイルによるディスプレイ上の室温表示を続ける中で、容器(C)の周辺部から、静かに液体窒素を流し込み、被検査体(B)の周辺環境温度を低下させるとともに、(B)の表面上に置かれる磁石片の挙動と、ディスプレイ上の温度表示に注目することで、室温以下における(Tc)を、同時観測することができる。また、容器内に設置される木製台座 [(E), ϕ 89高さ32]の上面を越え、さらに熱電対(A)の先端センサー部を越える高さにまで、液体窒素が投入される場合には、観測中枢部は液体窒素に埋没することになり、図4に示した、簡易装置の温度特性曲線の上では、急激な温度の降下現象として、観測されることになる。また、本題の(Tc)については、実のところ、この中枢部が埋没した後に、観測可能となるのである。即ち、液体窒素に埋没した観測装置の中枢部をそのまま、室温下に放置した場合、沸騰状態にある液体窒素が、一方的に蒸発し、観測温度も上昇するが、この上昇速度を、必要とされる領域で低下させれば、(Tc)は観測できるものとみられ、例えば本報では、急激な温度の降下現象が観測される時点より、約12分後 [(図4; 点(Tc))] において、それまで浮上していた磁石片が、突然落下するのが確認されており、このとき表示される温度を(Tc)としている。なお、これは、温度の上昇速度を、必要に応じ、制御した上で、(Tc)を得ており、温度が降下する途上で得る、通常法とは全く異なる手法であり、本報で紹介する独特の手法である、ということになるが、(1)、(Tc)が極めて迅速に求まる。(2)、磁気浮上の同時観測を伴うので、信用性の高い結果を得る。(3)操作が容易である。(4)精度を高めることも可能であるなど、従来法では得難い機能を持つようであり、意外と簡便な手法であると言える。

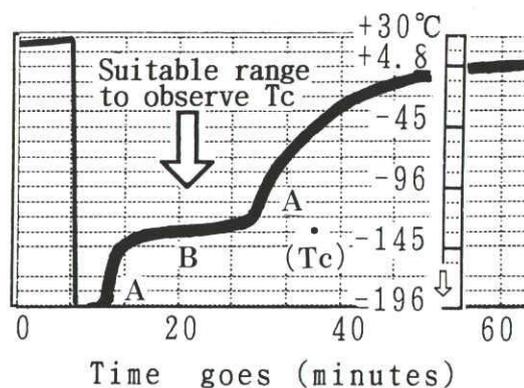


Fig. 4 The temperature changes after infusing liquid nitrogen into the vessel. It makes the suitable range to observe Tc on the rising way to the room temperature.

4.1 上昇する温度の速度制御

前述で指摘するように、簡易装置による T_c の観測を行う際には、必要に応じて、装置中枢部の温度上昇速度が制御されなければならない。これは、装置中枢部が低温下に達した後、容器(C)内に残存する液体窒素の蒸発に伴う温度上昇であり、図4の(A)で示すように、その速度は極めて大きい。この速度が必要以上に大きいときは、観測システムの追従に遅れを生じやすくなり、自ずから(T_c)の観測結果は不正確なものとなる。しかし、装置中枢部の木製台座 [図3(E)] の上面が、ほぼ完全に露出する程度にまで、液体窒素の蒸発が進むと、温度の上昇速度が急激に低下し、極めてゆっくりと上昇する領域が発生する [図4(B)]。これは、容器(C)より液体窒素が蒸発した後であっても、木製台座自身が、冷却コンデンサーのごとく機能を果たしている、ことによるものと考えられ、液体窒素が蒸発した以後における、装置中枢部の、温度上昇速度の制御センサーとして、木製台座の利用が有効である、としたゆえんである。即ち、同一種の木製台座の利用を仮定する場合、木製台座がもつ、冷却コンデンサーとしての能力は、木製台座自身の体積に依存するとみられ、体積を「大」とするほど、図4の(B)で示す領域を拡大させることができる。このように、低温から高温に温度が上昇する環境下において、温度の上昇速度が、低下すれば、するほど、(T_c)の観測は、瞬間的ではなくなり、慎重な観測結果を求めることができる。因に、図4の(B)領域で示す程度にまで、上昇速度が低下している環境下では、浮上する磁石片が、極めてゆっくりと落下する状況が観測され、(T_c)の観測はかなり容易となる。また、とくに上昇速度が「ゼロ」以下に低下した環境下における、(T_c)の観測については、本報では扱わない。この結果、本報の必要に応じる装置中枢部の温度上昇速度を制御するセンサーとして、コナラ樹木の乾燥材を、所要寸法に仕上げ、これを使用することにした。

4.2 温度センサーファイル

熱電対による起電力を [A/D] 変換器に通し、この信号を温度観測システムのセンサーファイルで捕らえ、対象となる簡易装置中枢部の環境温度をディスプレイ上で観測する。従って、ソフトプログラム上のセンサーファイルは、[信号源 ⇨ デジタル表示] の役を担うのであり、慎重に編集されなければならない。この編集に際し、最高温度として室温を、最低温度として液体窒素の沸点を各々、該当するライン⁴⁾に入力するが、とくに最低温度としては、熱電対のセンサー部を液体窒素の中に入れ、直接接触している状態で、(-)196(°C)を指示するように補正した上で、このファイルを使用した。その

結果、測定速度を [1回/秒] として、汎用デジタル温度計と比較したところ、温度変化が安定する領域では、よく一致するのが観測される。また、温度が激しく変化する領域では、追従能力に差を生じ、汎用デジタル温度計では、若干遅れて、ほぼ同一の値を表示する様子が見られる。また、(1)ほぼ同一場所における室温、(2)氷が浮かぶ氷水の温度、(3)室温下の液体窒素の温度、など、基準となる温度の同時測定では、両者間に(±)1.5(°C)程度の差を生ずるようである。

5. 「ゼロ抵抗状態の観測」

観測対象となる試料が、超伝導状態にある状況下では、磁気による浮上現象と同時に、「ゼロ抵抗の状態」も観測されねばならない。「ゼロ抵抗状態」を観測する手法として、本報では、以下の項目を行うことにした。

- (1) 先ず、直流安定化電源を準備する。この直流電源を用いて、「外部抵抗による出力電圧のコントロール」機能⁴⁾を利用することで、目的の達成ができることを認識する。
- (2) 電源ユニットの背面に設置されるアナログコントロール端子(J2)⁴⁾に観測試料を接続し、この試料が(1)の「外部抵抗」に該当することを認識する。
- (3) 電源ユニットの前面パネルのアナログコントロールスイッチ(S2)を(R.CONT)側へ設定する⁴⁾。
- (4) 電源ユニットの前面出力端子から、観測の対象となる信号電圧が出力されていることを確認する。
- (5) (4)で確認される出力信号電圧を [A/D] 変換器に入力接続する。
- (6) (5)の [A/D] 変換器から出力される信号電圧を電圧センサーファイル上に捕らえ、データ表示する。等である。従って、この手法によれば、(2)で接続される観測試料の「抵抗値」が「ゼロ」となる場合には、(6)で捕らえられる信号電圧も「ゼロ」として捕らえられねばならず、電圧センサーファイル上でも、これに該当する表示がなされねばならない。

5.2 抵抗素子による検定

前述(5.1)によれば、直流定電源ユニットの(J2)端子⁴⁾において、「外部抵抗値」が変わるときは、電圧センサーファイル上で捕らえられる信号電圧も、変化しなければならない。即ち、図3における被検査体(D)の代わりに、予め既知の値をもつ抵抗素子を取り付ければ、この抵抗値に応じる信号電圧がセンサーファイル上で捕らえられねばならず、観測システムの検定を実施することができると考えられる。図5は市販される抵抗素子を、被検査体(D)の代わりに取り付け、これに応じる信号電

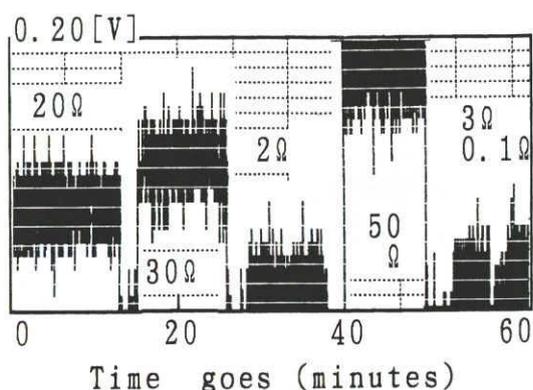


Fig. 5 The reactions of the voltage.
These reactions serve as a convenient test for the electric resistance.

圧をセンサーファイル上で捕らえたものである。図5で見ると、

- (1) 被検査体の抵抗値を変えると、センサーファイル上で捕らえられる信号電圧も変わる。
- (2) センサーファイル上で捕らえる信号電圧は、特定の値に定まらず、幅をもつ高さで記録される。
- (3) センサーファイルが捕らえる信号電圧の高さは、合理的な高さに記録されている。

こと等が解る。従って、被検査体(D)の抵抗値が「ゼロ抵抗状態」となるときは、信号電圧も「縦軸上のゼロを含む領域」にその高さを記録すると考えられ、その付近に帯状の電圧奇跡が認められるはずである。

6. 結果と考察

以上のごとく、試作の簡易装置によれば、温度の低下に伴う「磁気浮上」「ゼロ抵抗状態」など、超伝導に特有の現象を、視覚による確認を携えた上で、同時観測することが可能となる。従って、意外な挙動をふるまうとされている⁽¹⁾K1型の焼結体について、この手法による観測を実施することは、とくに興味引かれるところである。本報では、5種のK1型焼結体について、その観測の実施と若干の考察を行った。また、その結果を以下のように報告することができる。

6.1 低酸素仮焼処理による、K1型焼結体

焼結仮焼処理は、最高温度(900℃)に至る後、さらに、(10h)炉内をこの温度に保持してから、冷却の過程を辿るので、全加熱域は実質的に(10h : 55m)の長時間となる(3. 焼結処理)。この間、炉内に供給する酸素GASが遮断されると、「低酸素仮焼処理によるK1型焼結体」を造るための試料処理がなされたことになる。この処理試料に対し、さらに、本焼結処理の過程で、K1型に共

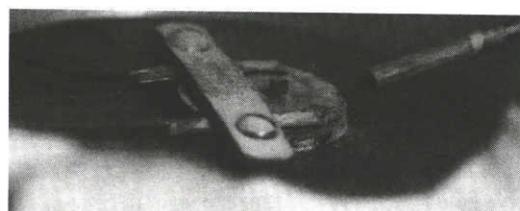


Fig. 6 I'm sure the magnet is floating.

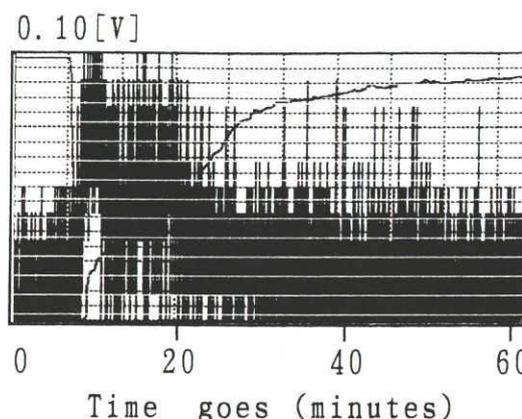


Fig. 7 The voltage transformation with the temperature. The situation of the voltage which arises in the observation sample is proven, if the thick and black part is noticed. (There seems to be a little semiconductor at the central part of this sintered conductor.)

通する、若干の処理を加えると、本報で指定する「低酸素仮焼処理によるK1型の焼結体」が、造られる。図6に、そのK1型焼結体について、本報の趣旨に基づき実施される、実験の状況を示す。図6では先ず、「中心部に酸素雰囲気異なる領域をもつ、低酸素仮焼処理によるK1型焼結体」を観測対象試料として設置したが、その特性は同時観測による図7との比較において論じることができる。即ち、「実験の開始」を司る、定電圧移行形直流電源の(OUTPUTスイッチ)⁽⁴⁾が(ON)にされると、ほとんど同時に、「観測の対象となるK1型焼結体に発生する室温下での電圧が記録される」とみられる。この電圧は、センサーファイルにおいて「1回/1秒」の瞬間測定を行うよう、指定したことにより、特定の瞬間に発生する電圧としては、かなり不安定な値を示す状況がみられ、終始安定して発生する電圧の大きさは、特定し難いけれども、測定がなされる瞬間の前後で発生する電圧のうち、両者に共通して発生する部分は、図7において、狭少の幅をもつ、連続する帯状の領域として、記録されると考えられるため、「濃黒色に塗り潰される帯状の領域」に注目することで、発生する電圧が、どのような軌跡を辿るか、その趨勢を、読み取ることができると考えられる。また、この電圧の奇跡が辿る趨勢は、観測対象とされるK1型焼結体の抵抗値に依存する、と

考えられ、同様の手法で得られる、図5との比較をすれば、観測の対象となるK1型焼結体の抵抗値が、どのような軌跡を辿り変動するか、その趨勢を、同時に、観測することができると考えられる。以上により、「中心部に酸素雰囲気異なる領域をもつ、低酸素仮焼処理による、K1型焼結体」は、室温以下の低温環境下で、

- (1) 室温下における抵抗値, R_{K1} [Ω /FG] は, $R_{K1} < 10$ の範囲にある (図5, 7)。
- (2) 温度が低下するに伴い, 抵抗値 R_{K1} [Ω /FG] は, 増加する (図5, 7)。
- (3) 低温環境下では, 僅かながら, 磁気浮上する (図6)
- (4) 本報で定義する(T_c)は, $(-134 < T_c < (-133$ ($^{\circ}C$) の範囲で見られる。(図6及び図7)。
- (5) 「磁気浮上する」ときでも, 「ゼロ抵抗状態」には, ならず, むしろ, 室温下における抵抗値より大きい値を有する状態になる (図5, 6, 7)。
- (6) 温度が上昇するに伴い, 抵抗値 R_{K1} [Ω /FG] は, 減少する (図5, 7)。

等と、観測することができる。次に、低酸素仮焼処理による、K1型焼結体について、「中心部における酸素雰囲気異なる領域を、($\phi 10$)で囲まれる周囲にまで、拡大」した焼結体に観測試料を交換し、同様に実験を行うと、図8を得る。図8において、

- (1) 室温下における抵抗値 R_{K2} [Ω /FG] は, $R_{K2} < 10$ の範囲にある (図5, 8)。
- (2) 温度が低下するに伴い, 抵抗値 R_{K2} [Ω /FG] は, 増加する (図5, 8)。
- (3) 低温環境下では, 僅かながら, 磁気浮上する (図6)
- (4) 本報で定義する(T_c)は, $(-136 < T_c < (-133$ ($^{\circ}C$) に存在する (図6, 8)。
- (5) 「磁気浮上するときでも, 「ゼロ抵抗状態」にはならず, 室温下における抵抗値より大きい値を有する状態になる (図5, 6, 8)。
- (6) 温度が上昇するに伴い, 抵抗値 R_{K2} [Ω /FG] は, 減少する (図5, 8)。

等と観測できる。また、観測試料を「外周部に酸素雰囲気異なる領域をもつ、低酸素仮焼処理による、K1型焼結体」に取り換えて、同様に実験を行うと、図9を得る。図9においても、

- (1) 室温下における抵抗値 R_{K3} [Ω /FG]は, 非常に小さい (図5, 9)。
- (2) 温度が低下するに伴い抵抗値 R_{K3} [Ω /FG]は, 増加する (図5, 9)。
- (3) 低温環境下では, 僅かながら, 磁気浮上する (図6)
- (4) 本報で定義する(T_c)は, $(-138 < T_c < (-133$ ($^{\circ}C$) に存在する (図6, 9)。
- (5) 「磁気浮上する」ときでも, 「ゼロ抵抗状態」にはな

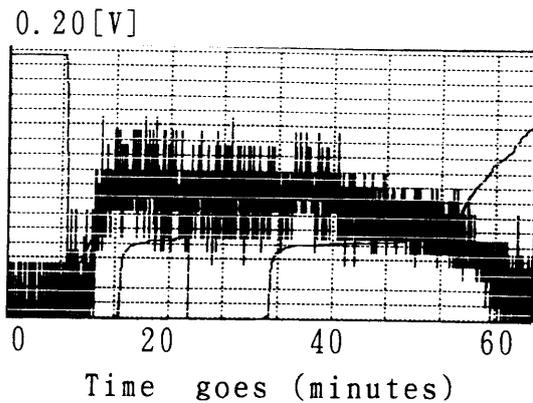


Fig. 8 The voltage transformation with the temperature. The resistance value of the conductor is very small at the room temperature. When the temperature drops, the resistance increase.

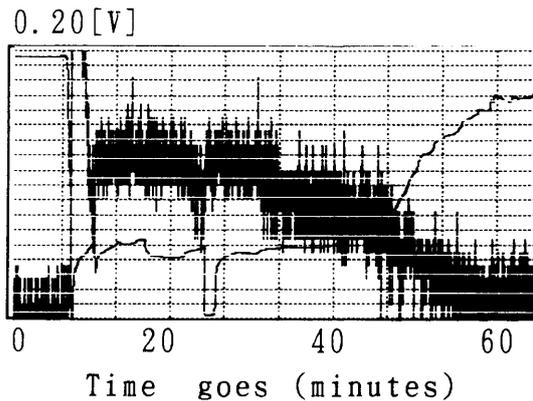


Fig. 9 The voltage transformation with the temperature. The higher the temperature is, the lower the voltage.

らず、室温下における抵抗値より大きい値を有する状態になる (図5, 6, 9)。

- (6) 温度が上昇するに伴い, 抵抗値 R_{K3} [Ω /FG] は, 減少する (図5, 9)。

等と観測できる。また、これら三種類の「低酸素仮焼処理による、K1型焼結体」における観測結果のうち、いずれも、(1),(3),(4)項は超伝導体の、(2),(6)項は半導体の、そして(5)項は、両者の、各特性が同時に強調されているところ、と見られ、従って、この処理段階にあるK1型焼結体は、「超伝導体と半導体、の各々異なる性質を持つ物質が、結合 (又は接続?) されたような特性」を持つ、とみることができる。さらに、より慎重な検討を重ねなければならないが、この結合の組み合わせは、現在でもなお、「新鮮であると同時に、かなり特殊なケースに該当する」とみられ、例えば、異種導体結合の発電能力に関するゼーベック効果についての調査は興味をそそるところである。次に、観測結果の各項目ごとに、この三種類の焼結体を比較すると、先ず第(1)項で

示すように、いずれも、室温下の (R_K) が非常に小さいことが注目される。「どの程度小さいか」という、指摘には重大な関心を寄せざるを得ないわけであるが、例えば、 $R_{K1} < 10$ の記述は、せいぜい数オームの程度、という意味での理解と、本報の観測システムの分解能を越えるほどに抵抗値が小さく、事実上、「観測できないほど、小さい」という意味をも、含めて記述してある。また、とくに (R_{K3}) を観測する際の、電圧の軌跡は、市販の「ゼロオーム抵抗素子」が示す電圧の軌跡と、ほとんど同一である、とみられるほど、僅かなものとして観測されるのである。いずれにせよ、K1型焼結体の抵抗値は室温下で極めて小さな値になるようであり、場合によっては、「ほとんどゼロ抵抗状態になる」と言えるほど、意外な観測が、なされるのである。従って、抵抗値を観測するかぎり、「K1型焼結体は、室温環境のもとで、超伝導体に特有の抵抗値を持つ」ということになる。しかし、第(2)項で示すように、室温環境のもとで、「ほとんどゼロ抵抗状態にあるK1型焼結体」を冷却し、低温環境下におくと、「K1型焼結体の抵抗値は増加する」のであり、「ゼロ抵抗状態ではなくなる」と同時に、「ゼロ抵抗状態ではないが、磁気浮上はする」という、一見矛盾した観測がなされるのである。また、この低温環境から室温環境となるように、環境温度を上昇させると、「K1型焼結体の抵抗値は減少する」のであり、室温に至るときは、「ほとんどゼロ抵抗状態に戻る」と同時に「ゼロ抵抗状態であるが、磁気浮上はしない」という、やはり一見矛盾した観測がなされるのである。実のところ、これらの観測結果と酷似する例は、これまでの本研究においても、たびたび観測されており、「不思議な現象である」との印象を残していたが、二現象を同時に目撃できるよう趣向を凝らした本報の実験においては、その存在が一層明確となっている。慎重な検討を重ねなければならないが、「K1型焼結体はその一部に酸素雰囲気異なる領域をもつ」のであり、この一部領域が例えば「半導体的な (T-R) 特性をもつ」と仮定すると、一見矛盾するこれらの現象に、とりあえず無理のない説明を与えることができる。即ち、「第(3)項が確認される状況で観測される高電圧は、この一部半導体領域とみられる部分の (T-R) 特性により生じる」と考えることができ、極低温の環境であっても、K1型焼結体は「ゼロ抵抗状態」ではあり得ない。むしろ「一部に半導体領域をもつ超伝導体である」ということであれば、室温環境での (R) よりも、極低温環境での (R) の方が大きくなることは、充分あり得ることである。従って、K1型焼結体に限り、「磁気浮上しても、ゼロ抵抗状態ではない」という、矛盾した現象が観測される、と考えられるのである。これはまた、超伝導体には見られない、K1型焼

結体のみがもつ固有の特性である、とも言える。さらに、極低温から室温環境に向けて温度が上昇する場合にも、K1型焼結体に特有の物性が観測されることになる。即ち、第(6)項で記述したように、「温度が上昇するのに伴い、(R) は減少する」という、半導体領域の (R - T) 特性を仮定させるような、挙動をふるまうのが観測されるのであり、室温環境に至るときは、極めて小さな抵抗値をもつ焼結体として、観測されるのが常となるのである。従って、この抵抗値が「ゼロに近いほど」、「ゼロ抵抗状態であるが、磁気浮上はしない」という、矛盾した観測がなされるのであるが、「僅かと言えども、抵抗値は存在するので、磁気浮上はしていない」と観測するのが、より事実に近い説明であり、これもまた、超伝導体には見られない、K1型焼結体がもつ固有の特性であると考えられる。

6.2 全域酸素焼結処理による、K1型焼結体

仮焼処理を実施する際、全加熱域となる (10h : 55m) を含め、処理の全域に対して、炉内に酸素 GAS が供給され、さらに、K1型に共通して必要とされる、若干の処理を加えると、ここで指定する「全域酸素焼結処理による、K1型焼結体」を造ることができる。図10, 11は、室温以下の低温環境下において、観測実験の最中にある、このK1型焼結体を撮影、その低温抵抗特性について、同時観測を試みた結果である。各図から、以下のような観測がなされる。

- (1) 室温下における抵抗値、 R_{K4} [Ω /FG] は、 $R_{K4} < 10$ の範囲にある (図5, 11)。
 - (2) 温度が低下するのに伴い、抵抗値、 R_{K4} [Ω /FG] は、増加する (図5, 11)。
 - (3) 極低温環境下では、明確に磁気浮上するのが認められる。また、この状態であっても、仮想半導体領域に該当する抵抗が存在するとみられ、「ゼロ抵抗状態」にはならない (図10, 11)
 - (4) 本報で定義する (T_c) は、約(-)134(°C)位である。
 - (5) 仮想半導体領域に該当する抵抗は、極低温下で (大) となる (図5, 11)
 - (6) 低温から室温に向けて、温度が上昇するのに伴い、抵抗値 R_{K4} は、減少し、室温下で (小) となる。
- 次に、これらの結果を、「低酸素仮焼処理による、K1型焼結体」に観測される結果と比較してみると、
- (1) 室温下の抵抗値は、いずれも小さく、 $R_K < 10$ の範囲にある
 - (2) (R_K) の温度特性は、いずれも半導体を示す低温抵抗特性に酷似しており、温度が低下すると増加し、温度が上昇すると減少する
 - (3) 磁気浮上現象は、いずれも極低温環境下で認められ



Fig. 10 The magnet is floating clearly in the cold vapor of liquid nitrogen.

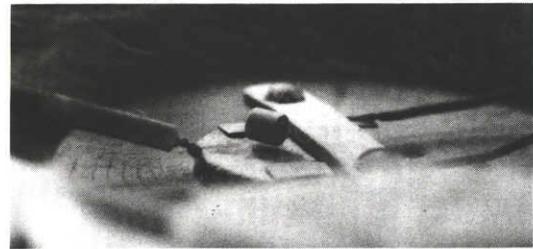


Fig. 12 The magnet is floating clearly in the cold vapor of liquid nitrogen.

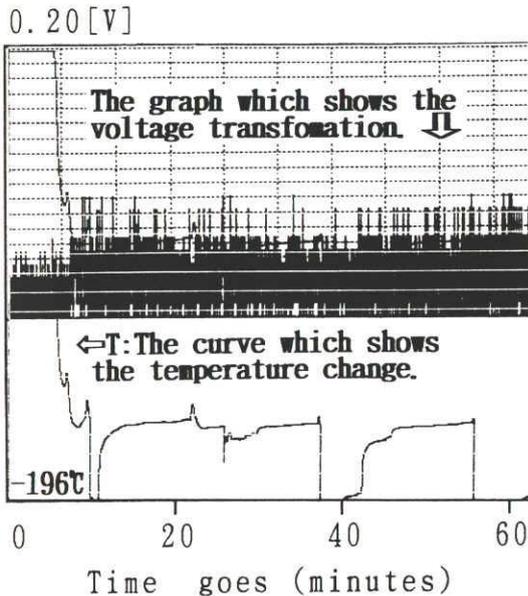


Fig. 11 The voltage transformation with the temperature. (There seems to be a small quantity of resistance even if the sintered conductor is floating.)

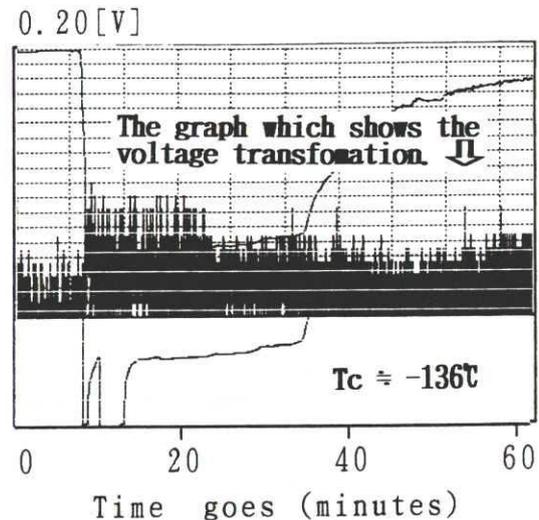


Fig. 13 The voltage transformation with the temperature. (The latest K1 type sintered conductor of this report.)

る。しかし、「全域処理」による場合には、かなり明確な浮上をするのが認められる (図10, 12)。

- (4) 「磁気浮上現象」と「ゼロ抵抗状態」は、いずれのK1型焼結体でも、同時には存在し得ない (観測されない) ようである。
- (5) 「磁気浮上現象」が観測されるときであっても、半導体的な抵抗が存在する。その値は、「全域処理」を施すと、室温下における極小値に近づくようである (図10, 11, 12, 13)
- (6) いずれのK1型焼結体でも、室温環境で抵抗は極小となり、その値は極めて小さいが、「ゼロではない」。
- (7) いずれのK1型焼結体でも、(T_c) は概略(-)136°C前後であるとみられる。

など、意外な特性が観測されるのである。これらの観測結果の内、とくに第(4)項は、超伝導体確認の原則に基づく基本的条件^{5,6)}「電気抵抗が、臨海温度近傍で鋭く減少すること」を、ほぼ完全に逸脱する観測結果である

だけに、本研究では不審な現象としての印象を残していた。しかし、以上のとおり、「超伝導体の一部に、半導体領域に該当する部分を仮想する」ことで、概略無理のない説明ができると考えられる。

7. 結 言

前報で命名したK1型焼結体では、ほとんど室温に等しい高温環境のもとで、「ゼロ抵抗状態」になる等、異常に緊張する観測がなされることを報告した。しかし、この温度が、「磁気浮上する臨海温度」とも一致するか、否か、については不明であった。主として、この観点に的を絞り、検討したところ、K1型焼結体は、

- (1) 室温に等しい高温環境のもとで、「ゼロ抵抗状態」に極めて近い、極小値をとるが、「ゼロに等しくなるか、否か」については、依然として不明である。
- (2) 「磁気浮上する最中」でも、抵抗は存在する。また、

指摘した「臨海温度との合致性」についても、前項(1)に準じ、やはり依然として不明である。

(3) また、「磁気浮上する最中に、本報で新たにその存在が認められる抵抗は、前項(1)及び(2)を解明する上で重要な因子になるとみられる。

等と、その趣旨を報告することができる。また、これまでによれば、K1型焼結体は、当初の予想をはるかに越える多様な性質を有することがわかってきた。そのいずれについても、今後さらに慎重な検討を加えることが必要である。

文 献

- 1) 杉本光毅：Pr 焼結体の超伝導特性，検証報告，名古屋工業大学紀要 VOL49, P143-150 (1997)
- 2) 杉本光毅：連続長時間処理によるPr 焼結体の低温抵抗特性，名古屋工業大学紀要 VOL48, P171-179 (1996)
- 3) (株)デンケン：KDF・P70G, MANUAL P6
- 4) 菊水電子工業(株)：直流安定化電源, PMC35-2A
- 5) 田中昭二：酸化物高温超伝導体，大学と科学シンポジウム予稿集 P15-21(1988)
- 6) L. F. SCHNEEMEYER: GROWTH OF SINGLE CRYSTALS OF VARIOUS HIGH-T_c SUPERCONDUCTORS P65-72(1993)