

連続長時間処理による Pr 焼結体の低温抵抗特性

杉本 光毅

機械工学科

(1996年9月5日受理)

The Low Temperature Resistance Characteristics of Pr Sintered Body Performed by the Continuously Long Time Treatment

Kouki SUGIMOTO

Department of Mechanical Engineering

(Received September 5, 1996)

Up to this time with the development of substance La_1 of which main component is a rare earth element Pr, this study has reported such investigation results that this substance makes a semiconductor with an electrification mechanism by performing a specific sintering treatment to it and its value of resistance suddenly decreases at a low temperature exceeding the boiling point of liquid nitrogen and the like. However, the sintering treatment for the substance La_1 was on the way of development and still insufficient one. Therefore it was necessary for that to carry out an additional treatment. This report planned a special treatment program especially covering a continuously long time and performed with this. As a result of this, investigations were carried out about physical properties of the sintered body La_1 obtained by the treatment below the room temperature and at a low temperature made by a liquid nitrogen coolant. Results obtained are reported as follows.

- (1) At a low temperature of about $(-175$ to $-181)$ ($^{\circ}\text{C}$), its value of resistance becomes zero.
- (2) It shows a floating phenomenon on the surface of a magnet of 1200(G) by Meissner effect.
- (3) The sintering treatment program planned in this report is effective for superconducting the sintered body La_1 .

1. 結 言

本研究ではこれまでに、希土類元素 Pr を主成分とする物質 La_1 を構成し、この物質に特定の焼結処理を施すと、通電機能を有する導体になることと、液体窒素の沸点を越える低温域で、その抵抗値が急激に減少することがある等の不審な挙動が観測されることを報告した。¹⁾ しかし、物質 La_1 は酸化物に特有の脆さも同時に携行しており、焼結処理を実施する際には、被検査体としての外形形状を保持し難く、又被検査体としても極めて扱い難いものとなる。従って、特に長時間に及ぶ焼結処理が実施される場合の、低温における La_1 の物性については、未だ十分な調査報告がなされていないようであり、前報でもその詳細を報告するまでには至らなかった。そこで本報では、 La_1 の成形をこれまでより一層高い高圧負荷のもとで試み、焼結処理を実施する際に必要な成形体の

強度を確保した上で、特に連続長時間に及ぶ特別の焼結処理プログラムを企画し、これを実施することにした。その結果得られた焼結体 La_1 について、室温以下、液体窒素の冷媒により得られる低温域でその物性を調査したところ、以下のような結果を得たので報告する。

- (1) 約 $(-175$ ~ $-181)$ ($^{\circ}\text{C}$) の低温域で、その抵抗値がゼロの状態となる。
- (2) 1200(G) の磁石面上で、マイスナー効果による浮上現象を示す。
- (3) 本報で企画した焼結処理プログラムは焼結体 La_1 の超伝導化に対し、有効である。

2. 合成と仮焼処理

本報の趣旨に基づき、 La_1 の合成を乾式法で行う。合成に関し、Pr (原子量140.9) を主成分として構成し、

Table 1. The program planned for a calcining treatment.

Item	SP	TM
SEG	℃	h : m
SEG 00	30	0 : 10
SEG 01	500	0 : 15
SEG 02	700	0 : 15
SEG 03	900	0 : 15
SEG 04	900	10 : 00
SEG 05	840	6 : 00 (EV ON 0 : 00)
SEG 06	780	6 : 00
SEG 07	720	3 : 00
SEG 08	660	3 : 00
SEG 09	600	3 : 00
SEG 10	540	3 : 00
SEG 11	480	3 : 00
SEG 12	420	3 : 00
SEG 13	360	3 : 00
SEG 14	300	3 : 00
SEG 15	240	3 : 00
SEG 16	180	3 : 00
SEG 17	120	3 : 00
SEG 18	60	3 : 00
SEG 19	30	3 : 00 (EV OFF 3 : 00)

偏析する部分が認められなくなるまで、混合する。充分な混合がなされると、均一な薄茶色を呈するようになるので、これを厚肉円筒容器（φ50×30^H×5^F, S45C）内に入れ、この容器とともに炉内中央部に設置し、仮焼処理の実施準備として待機させる。次に処理プログラムを表1に示すごとく編集する。表1より、仮焼処理は(1)連続62時間に及ぶこと、(2)最高温度が900(℃)と高く、この高温に10時間保持されること、(3)昇温速度が19.3(℃/min)で大きいこと、(4)初期炉冷速度が後期炉冷速度より小さいこと、(5)炉冷速度が0.34(℃/min)以下で小さいこと、等の他これを処理時間比でみれば、昇温：高(定)温：炉冷≒0.1：1：5であり、炉冷に圧倒的な重点を置いていることが解る。さらにこの炉冷処理を速度比でみれば、初期炉冷：後期炉冷≒1：3となる等の配慮をした処理となる。又、表1より SEGMENT（以後SEG）で行う処理に重点を置き、各SEGごとにこれを辿れば、図1に示す曲線となり、仮焼処理の趨勢を事前に把握することができる。次に、炉とPCを結ぶ通信（ボーレート2400bps）ソフトを起動し、表1により炉を制御することで、仮焼処理を実施する。但し、処理の実施はSEGではなく、処理時間を優先して進行するので、目標の温度に達しなくても、そのSEGの所要時間が経過すれば次のSEGに移ることになり、炉の性能を越

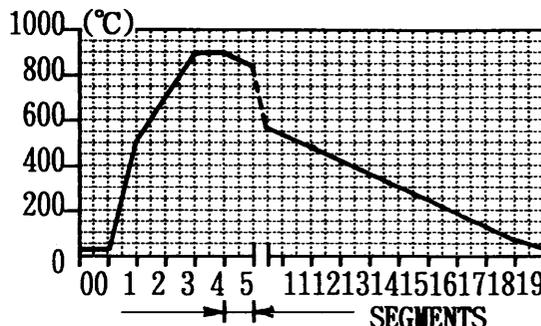


Fig. 1 Trend curves placing emphasis on its segments.

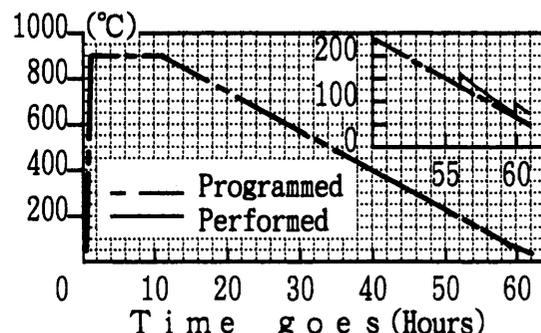


Fig. 2 Curves performed its treatment

える処理がプログラムされる場合には支障をきたすことになる。これを防ぐため、目標温度の±1(℃)の範囲に入るまでは次のSEGへ移行しないよう、SEG(00)、(04)を除く全域でソーキストップ（以後S.S）が動作するよう配慮した。この結果、仮焼処理が実施されると、図2に示すような処理実行曲線が得られ、この曲線と経過する処理時間に重点を置いて画かれる趨勢曲線の比較をすれば、両曲線は一部を除いて殆ど重なるようであり、仮焼処理は概してプログラムによく沿う経過を経て実施されたと見ることが出来る。しかし、図2の一部拡大図で示すように、約500(℃)以下の冷却域では、目標温度に対し、(SS)値による調整を越える差異を生じており、この場合には、その差異を修正して進行する様子が見られるが、それでも、最終段階にあたるSEG(19)では約20(℃)の差を生じている。次に、この処理の結果、得られたLa₁は外見上、単に黒っぽい粉となるのみであるが、この中へ電極を静かに投入すると、一部で通電反応があるのを認めることができ、この段階で既に、若干の通電能力を持つようである。

2.1 成形処理

仮焼処理後の粉体La₁を成形する。粉体La₁を固体成形するに用いた手法は以下の通りであり、これを列記すれば、(1)成形用金型のダイス内径部を（φ28H7）に、ボトムダイス外径部を（φ28f7）に加工し、両者を組み立てる。(2)この金型のフランジ部（φ60^{±0.01}）をダイホル

ダー下面の溝 ($\phi 60_{\pm 0.05}$)にはめ込み圧縮試験機に固定する。(3)ダイス内径部に設けた空間部を完全に満たすまで、粉体 La_1 を静かに投入する。(4)バインダーとしてアセトンを数滴加える。(5)圧縮板 ($\phi 28f7$, 高さ15) をダイス上面部から内径部に組み込む。(6)圧縮試験機を操作し、パンチ ($\phi 15$) を下げる。(7)パンチの先端を圧縮板に接触させ、その後、成形速度を約0.016(mm/s) に保ち、パンチを降下させ La_1 粉体を圧縮する。(8)圧縮荷重約37 (KN) 負荷を試験機が表示次第、パンチが降下するのを止め、そのまま約5分間保持し、成形が安定するのを待ってから負荷を解除する、等となる。又、離型操作は、

- (1) 試験機をリターン操作し、 La_1 成形体をダイス内径部に内蔵させたまま、金型を試験機から外す。
- (2) 予め準備した別のパンチをハンドプレスのU字溝の上に置き、金型を天地逆転させ、内径部をこのパンチにはめる。
- (3) その上(金型の底面部)に治具を置き、静かにプレスレバーを下げる。

等で行うことができる。

2.2 第2次焼結処理

以上に説明する成形法により、 La_1 粉体は ($\phi 28$, 厚さ約5mm) の円板状に圧縮成形され、仮焼焼結体 La_1 となるが、これは(1)脆性に富み、脆い(2)従って、低温での物性調査にあたり、検査端子との接触圧力に耐え難い、等が憂慮されるため、本報では連続長時間に及ぶ焼結処理(第3次焼結処理)を行う直前において、第2次焼結処理を実施する。これにより、第3次処理を実施する直前において、 La_1 がどのような物性を有する焼結体であるか、その調査が可能となる。表2に第2次処理で用いた焼結処理のプログラムを示す。表2で示すように、昇温、高(定)温、炉冷について、各SEGに設定する温度(SP), PID定数(ここでは、炉内処理物質が少量につき、空席状態での定数をわりあてた)⁹⁾、及びS.S値等は仮焼処理(表1)の場合と同一にしたが、各SEGで経過する所要時間を異なるものとし、例えば、昇温域で(-)5分、高(定)温域で(1/10)、炉冷域で(1/18)となるよう設定した。従って、第2次処理は所要時間数の上でも、仮焼処理の約(1/16)に短縮されるが、急速に昇温させた後、一定時間、高(定)温を保持し、その後、ゆっくりと炉冷するという焼結処理のパターンについてみれば、仮焼処理の場合と同様になる。ここに、各SEGで要する処理時間に重点を置き、処理実施の事前における趨勢を辿れば、図3に示す曲線(a)が、又、処理を実施した後は、処理実行曲線(b)が得られる。図3によれば、高温環境下での急速な温度変化など、苛酷な条件を与えるにも拘わらず、処理の全域において、曲線(b)は(a)を良

Table 2. The program planned for the secondary sintering treatment.

Item	SP	TM
SEG	℃	h : m
SEG 00	30	0 : 05
SEG 01	500	0 : 10
SEG 02	700	0 : 10
SEG 03	900	0 : 10
SEG 04	900	1 : 00
SEG 05	840	0 : 10 (EV ON 0 : 00)
SEG 06	780	0 : 10
SEG 07	720	0 : 10
SEG 08	660	0 : 10
SEG 09	600	0 : 10
SEG 10	540	0 : 10
SEG 11	480	0 : 10
SEG 12	420	0 : 10
SEG 13	360	0 : 10
SEG 14	300	0 : 10
SEG 15	240	0 : 10
SEG 16	180	0 : 10
SEG 17	120	0 : 10
SEG 18	60	0 : 10
SEG 19	30	0 : 01 (EV OFF 0 : 10)

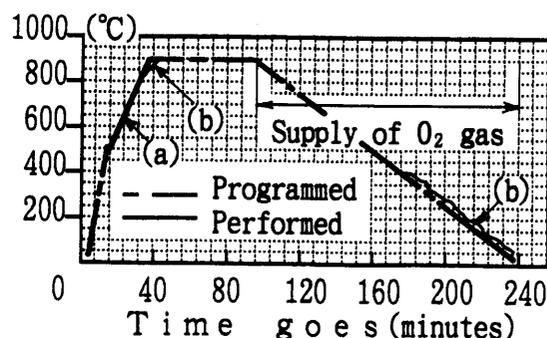


Fig. 3 Programmed curves(a). Curves performed its treatment(b).

く追跡して進行するようである。しかし、最高温度に至る直前の昇温域では、その追跡速度に若干の遅れを生じること、及び約500(℃)以下の炉冷域では、S.S値による調整が及ばない速度で処理が進行すること等、充分な追跡がなされていない様子も見られる。これらはいずれも、炉内に設置する熱電対先端のセンサー部を護る保護管による影響が大きいと考えられ、この保護管を外し、直接センサー部を設置する場合には曲線(a), (b)はよく一致するのが観察されている。従って、両者に若干の差異が認められる場合であっても、処理は趨勢曲線(a)に沿って進行しているものとみられるが、後述の第3次処理を実施する際には、熱電対の先端センサー部の保護管を外

して行うこととした。

2.3 第2次処理後の La_1 焼結体

第2次処理が実施されると、この段階での La_1 焼結体について、室温以下の低温域における抵抗特性を調査することが可能となる。又、調査を行なうについては、本研究で試作の検査装置、図4が有効である。図4で、被検査体となる La_1 は図中1で示すように設置され、液体窒素の冷媒により、急冷緩衝空間(5)を介して冷却される。ここに、 La_1 の温度が低下してゆく状況は La_1 の表面中央部に接触させた熱電対(T06)の端子センサー部により感知でき、零接点との間に生じる出力電圧をレコーダーに入力することで把握される。又、数値温度は白金抵抗測温体(9)⁴⁾の先端センサー部を La_1 被検査体の外周部に直接接触させ、4桁のLCD表示で読むことができるよう設定した。これにより、 La_1 の温度が低下する状況はアナログ及び、デジタルの2法で把握できることになる。しかし、被検査体 La_1 の外径が約28(mm)であるため、両測定点は互いに約14(mm)離れることになり、被検査体 La_1 について同一点における測温値を得ることはなり得ないが、共に同一の固体表面上における測定点であること、及び La_1 の占有する検査空間が局部的であり、小さいこと等から、いずれの測温値も La_1 被検査体の表面温度を近似する値になると考えられる。次に、このような La_1 の温度低下に伴い、抵抗値が変化する状況は La_1 の低温抵抗特性として把握することができ、以下の手法で調査することができる。

- (1) 室温環境下でテスターによる抵抗値の測定を行なう
- (2) 被検査体となる La_1 焼結体を4個のクリップ端子(a)

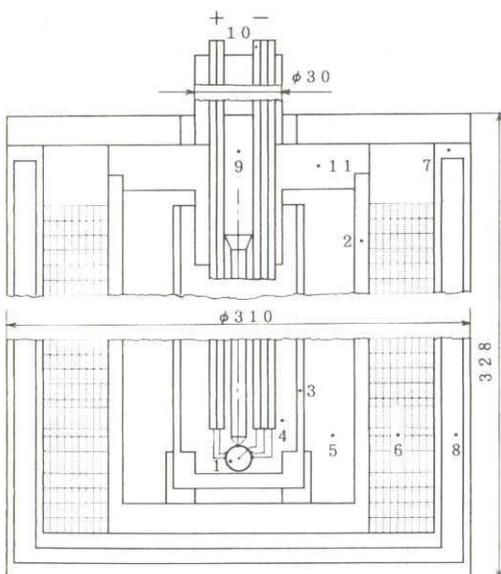


Fig. 4 The central part of equipment used for examining the low temperature resistance characteristics of sintered body.

(b)(c)(d)で検査装置の(1)に取り付ける(図4)。但し、(a)(d)は定電流電源端子、(b)(c)は電圧測定端子である。

- (3) 液体窒素を所定の空間(6)へ静かに投入する。

2.4 第2次処理後の低温抵抗特性

第2次処理を実施した La_1 焼結体について、前述(2.3)の調査手法を実行すれば、その低温抵抗特性を把握することができる。その実施中にある検査装置を図5に示す。被検査体となる La_1 は中央部、下の黒い物体であり、その背景に着霜状態にある装置の主要構造部を写しているが、中枢部となる検査空間は保護管に護られる端子リード線群の束に隠され、この写真では見ることができない。しかし、 La_1 の温度が低下する状況を検知する熱電対(T06)の端子センサー部は La_1 の下部、やや中央左側に黒い点として見ることができ、数値温度を得る白金抵抗測温体の先端センサー部も端子群の中央付近に見ることができ。低温での検査を実施する最中の La_1 は通常、不可視の状態にあり、ここでも直接見ることはできない。図6は検査の最中にある La_1 の端子接触状態に異常が生じていないことを確認するため、検査空間より取り出された直後の La_1 被検査体を撮影したものであり、背景は、立ち込める冷気で、かすんではいるものの、(1)端子(a)、(b)、(c)、(d)が La_1 被検査体から離脱していないこと、(2)

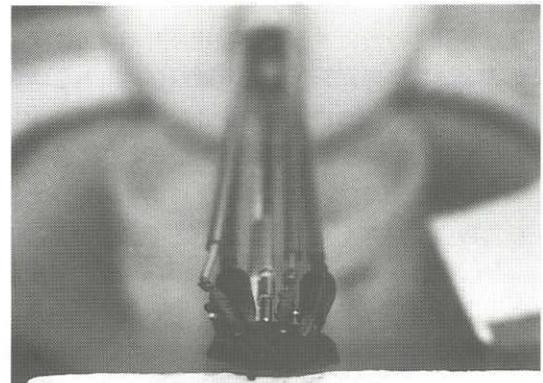


Fig. 5 Test object La_1 and the main structural part of test equipment.

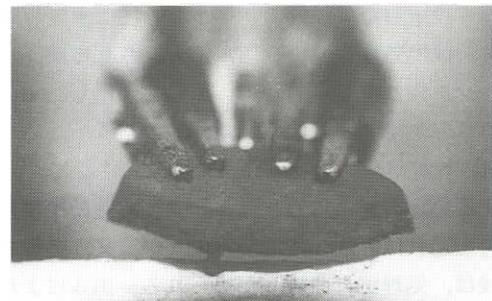


Fig. 6 Calcined and sintered body La_1 taken out of the central part of test equipment.

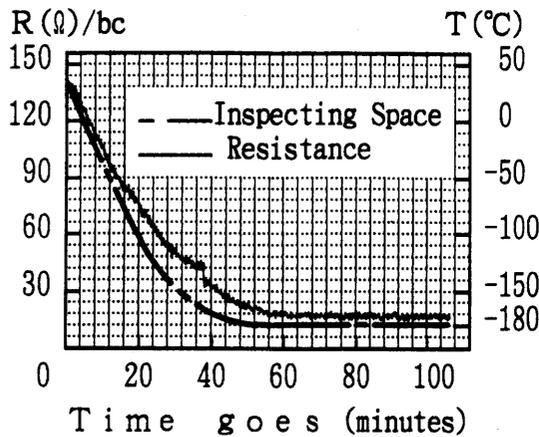


Fig. 7 Changes in the value of resistance between contact terminals of b and c on the calcined and sintered body.

La₁被検査体が脆性破壊をしていないこと、等をここに見ることができる。又、図7は検査装置の所定部に液体窒素約10(ℓ)を静かに投入し、定電流0.01[A]を流す状況下で、La₁被検査体の接触端子(bc)間に発生する電圧をレコーダーに入力したものである。これにより、温度の低下に伴い、(bc)端子間の抵抗値(R/bc)が変化する状況を、定性的な傾向として把握できると考えられる。図7によれば、被検査体La₁の検査端子部周辺が冷却され始めると、(R/bc)は室温下有する抵抗値、約(130Ω/bc)から減少する方向に記録され始める。次に、約(-)150(°C)位までの低温域では、端子部の冷却曲線(T)の低下と平走するかのごとく、(R/bc)も低下して行くが、(-)160~(-)170(°C)位の低温域では、かなり不連続的に低下しているのが記録され、この領域では、(R/bc)が急激に減少する部分が存在するかのようである。これと類似する挙動は前報¹⁾に報告する焼結体でも同様に観測されている。但し、前報では、検査端子部での低温減寸による端子の離脱、接触圧力の不足による端子の非接触など、検査装置の不備により、生じた現象とする若干の疑念を残していたが、ここでは、その点、特に十分な配慮をした上で、注意深く観測したところ、装置自身の不備などは全く見られず、この低温域で(R/bc)が急に低下する現象は、改めて、「La₁焼結体を示す固有の物性による」とする認識を高めている次第である。次に、(-)180(°C)付近で(R/bc)は、ほとんど一定の低抵抗状態を保つ環境下に置かれるようであるが、この状態は検査空間の低温能力となる、約(-)183(°C)に至っても保持されるようである(図7)。以上より、第2次焼結処理(昇温:高(定)温:炉冷≒0.58:1:2.3)を施すと、処理後のLa₁焼結体はその物性として、

- (1) 室温下で、約130(Ω/bc)を示す導体である。
- (2) 温度の低下に伴い、その抵抗値も小さくなる。

- (3) (-)160~(-)170(°C)位の低温域で、その抵抗値が激減するかのような、不審な挙動を示す。
 - (4) (-)180(°C)付近では、低抵抗値を保つ状態となる。
 - (5) 脆性に富み脆いが、被検査体としての必要な強度を有する。
- 等と、その挙動を要約することができる。

3. 第3次焼結処理

Prを主成分として構成した物質La₁の焼結処理は、前述するように、粉体に於ける処理(第1次)、粉体を圧縮成形した後に行なう処理(第2次)の2度にわたり実施している。第1次では、扱うLa₁の質量に対し、連続約(62)時間に及ぶ処理であるから、仮焼の段階にある処理としては、充分であると考えられる。しかし、第2次では、約4時間の短期処理であり、La₁を焼結し、固体成形の要に供する一時的処理としては効果的であるが、処理後にみる焼結体La₁の不審な挙動(低温域での急激な抵抗の減少)から推し測ることができるように、物性的な変化の助長を期待する処理としては必ずしも充分ではないようである。そこで、本報では、第2次処理を既に終えている焼結体La₁に対し、改めて連続長時間に及ぶ焼結処理(第3次処理)を実施する。

3.1 前処理

第3次処理を実施するに際しては、既に第2次処理を終えている焼結体La₁に対し、第3次処理を実施するための前処理を施すことが必要である。前処理は従って、該当するLa₁焼結体を再度、粉碎、混合することから始まる。十分な粉碎、混合がなされると、この段階でのLa₁は偏析のない黒色を呈する粉体となるが、第1次処理後の粉体La₁に比べ、より一層、黒みを増すものとなるようである。次に、この粉体La₁を成形するが、第3次処理の場合であっても、成形の手法は前述(2.1成形処理の各項)に準じて行なうことができる。従って、(1)項のダイスとボトムダイス間の組み立て部は(φ28H7/f7)となるが、これは前報¹⁾までに使用したダイスの内径部(φ15H7/f7)を改善したものであり、この段階におけるLa₁の成形寸法を与えるだけでなく、低温下でLa₁の抵抗特性を調査するに際して、(1)検査端子部における端子の着脱、及び端子間距離の確保が容易となる、(2)端子の着脱に無理がなく、検査実施中における端子の離脱、及びLa₁被検査体の脆性による破壊を防止できる等の利点がある。又、(2.1成形処理の各項)で、残る(2)~(7)項は第3次処理でも、同様であり、そのまま踏襲できるが、(8)項に記述の圧縮荷重は約38(KN)であり、第2次処理に比べ、一層高い高圧のもとで成形した。次に、

加圧圧縮荷重による負荷を解除し、成形処理を終える後は、ボトムダイスと圧縮板に挟まれ、ダイス内径部に内蔵される La_1 成形体を離型する経緯を辿らねばならないが、その離型操作についても、基本的には前述 (2.1 成形処理) の手法に準じて行なうことができる。しかし、この段階における La_1 成形体は極めて脆いので、破壊させることのないよう、離型操作は慎重に実施されねばならない。ここではまず、ダイス固定ボルトを緩め⁵⁾、ダイス押さえをダイホルダーから外し、ダイホルダー下面の溝にはまるダイスの円柱側面部を持ち上げ、離型操作を行なう。ダイスを持ち上げると、ダイス、ボトムダイス、圧縮板、が La_1 を内蔵したまま、ダイホルダー下面の溝から持ち上がるが、 La_1 成形体は圧縮板の下面に付着する状態で留まることが多く、従って、これを天地逆転し、圧縮板の上平面部を下から静かに押し上げることにより、ダイス内径部から La_1 成形体、及び圧縮板を一体にして露出させ、 La_1 成形体のみを取り出すことで離型できる。

3.2 第3次処理直前の La_1 成形体

前述した離型操作の後に得る La_1 は、従って第3次焼結処理を実施する直前の成形体であり、炉内で処理の実行を待機する状態に置かれる。この段階における La_1 には以下の状況が見られる。

- (1) 形状寸法：外径約28(mm)、厚さ約5(mm)の円板状。
- (2) 材料強度：脆性に富み脆く、低温における被検査体として、端子接触圧力に耐え難い。
- (3) 通電能力：室温下で、テスターによる通電反応は見られない(テスターでは絶縁性反応)。

これらの内、項(3)は、第2次焼結処理を実施した直後の La_1 焼結体(強い通電反応を示す)にみる状況とは、異なる結果を得ており、この段階で、なぜ通電反応が見られないのか、については今後も検討すべきことのようにある。

3.3 第3次処理プログラム

第3次処理に適用するプログラムを表3に示す。ここに、第3次処理プログラムは、処理所要時間数(h)が連続195(h)に及ぶのであり、処理物質の量(数g)に対し、かなり長時間をかける処理となる。又、この処理を内訳すれば、昇温に要する(h)数は従来どおり短い、処理最高温度を保持する(h)数は第1次処理の10(h)に対し、倍増する処理となる。さらに、炉冷に要する(h)数では、第1次処理の51(h)に対し、第3次処理では174(h)となり、これは3.4倍にも達することになる。このように、第3次処理における La_1 は短時間で高温に達した後、その高温環境下に長時間保持され、その後、極めてゆっ

Table 3. The program planned for the tertiary sintering treatment.

Item	SP	TM
SEG	℃	h : m
SEG 00	30	0 : 10
SEG 01	500	0 : 15
SEG 02	700	0 : 15
SEG 03	900	0 : 15
SEG 04	900	20 : 00
SEG 05	840	12 : 00 (EV ON 0 : 00)
SEG 06	780	12 : 00
SEG 07	720	12 : 00
SEG 08	660	12 : 00
SEG 09	600	12 : 00
SEG 10	540	12 : 00
SEG 11	480	12 : 00
SEG 12	420	12 : 00
SEG 13	360	12 : 00
SEG 14	300	12 : 00
SEG 15	240	12 : 00
SEG 16	180	12 : 00
SEG 17	120	12 : 00
SEG 18	60	12 : 00
SEG 19	30	6 : 00 (EV OFF 6 : 00)

くり [(0.083(℃/min)] 冷却されることになり、表3は La_1 に対して、[急昇温・ゆっくり冷却] を主旨とする実行プログラムとなる。ここで、SEG(03)までの55(min)で高温900(℃)に至り、SEG(04)の20(h)で高温保持処理を、又、SEG(05)~SEG(19)の15SEGで炉冷174(h)を実行することになる。又、高温炉内への酸素ガスの供給については、SEG(05) [炉内温度840(℃)] に入ると同時に供給し、以後SEG(19)のプログラム終了に至るまで連続して供給し続けることにする。但し、処理の途上で、ガス供給ポンペが空となり、新たな供給ポンペに交換する必要が生じた場合は、炉内へのガス供給操作のみを一時停止し、ポンペを交換後、再びガス供給操作を行ない、焼結処理を続行した。尚、酸素ガスポンペは、初期容量13.7(MPa)、供給圧力 9.8×10^4 (Pa)、交換所要時間5(min)程度を使用した。

3.4 第3次処理の実行

以上のごとく、準備がなされると、物質 La_1 の第3次焼結処理を実行することができる。実行に際しての確認事項は、

- (1) 該当する La_1 成形体を炉内の所定位置に設置する。
- (2) 炉とPCを結ぶ通信ソフトを起動する。
- (3) 第3次処理プログラム (Table.3) を実行する。

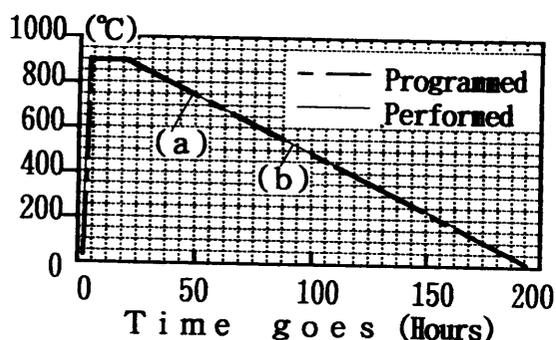


Fig. 8 The trend curve and the treatment-performance curve for the tertiary sintering treatment.

等である。図8に第3次処理プログラムによる趨勢曲線(a)及び、処理実行曲線(b)を示す。図8によれば、処理の全域において、両曲線はよく一致するとみられ、第3次処理は必要な処理精度を確保した上で、実行されたとみることができる。

3.5 第3次処理後のLa₁焼結体

第3次処理を実行した後は、該当するLa₁焼結体を得る。この段階におけるLa₁には、室温下で以下のような状況がみられる。

- (1) 形状：円板の平行両端面が反り返り、やや湾曲した円板状（炉内に設置の上面が凹）となる。
- (2) 材料強度：脆性であり脆いが、被検査体として必要な強度を有する（端子接触圧力に耐え得る）。
- (3) 通電能力：強い通電反応を示す導体である。(R/bc)は安定した値を示さないが、平均的な値として、約280(Ω/bc)位を示す。

これらの内、項(3)については第2次焼結処理を実施した直後のLa₁焼結体にみるのと同程度の通電反応である。この反応はその後、一時亡失したようにみられたが、第3次焼結処理直後のLa₁に再びその反応がみられることから、この段階でのLa₁には、その通電能力が回復されているかのようである。又、項(2)によれば、室温以下液体窒素の冷媒による低温域での、抵抗特性を調査することが可能であり、以下にこれを調査する。

4. 結果と考察

以上の経緯により、第3次焼結処理を施したLa₁焼結体について、その低温抵抗特性を調査したところ、図9(I)~(V)を得た。図(I)によれば、室温下でのLa₁はその抵抗値として約280(Ω/bc)位を有する導体であり、第3次処理を施した直後では、当初の絶縁性物質に戻っていないことが、これからもわかる。又、室温下では(R/bc)の増減による若干の上下変動を伴うものの、平均的には、この程度の値(280Ω/bc)を示すようである。

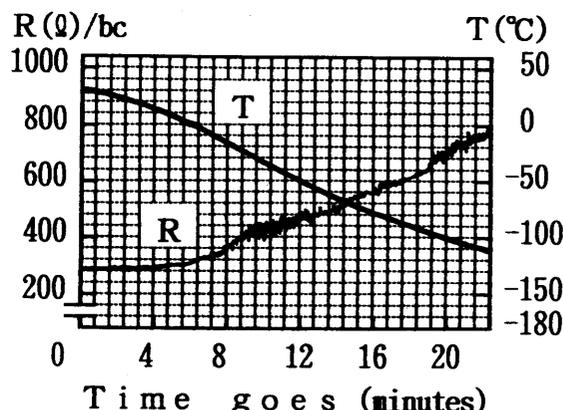


Fig. 9(I) The low temperature resistance characteristics of the sintered body La₁ performed by the tertiary sintering treatment. [From room temperature to about (-)110(°C)]

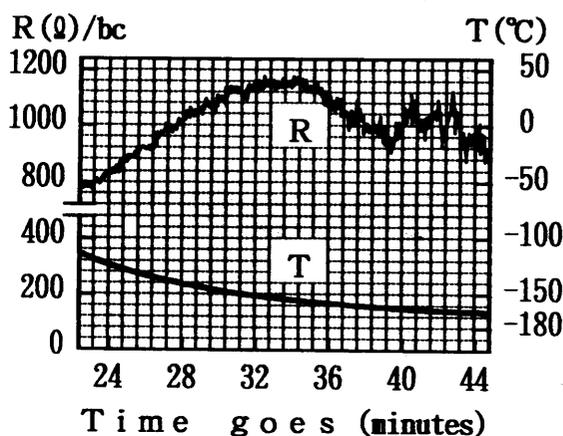


Fig. 9(II) The low temperature resistance characteristics of the sintered body La₁ performed by the tertiary sintering treatment. [In the region of (-)110~(-)170(°C)]

しかし、検査装置の所定部に液体窒素が投入され、検査空間の冷却が徐々に進行し始めると、その抵抗値(R/bc)も変わり始め、依然として若干の変動を伴うものの、定性的な傾向として見れば、抵抗増加の様相を示すようである。又、0(°C)付近に至ると、その傾向は一層明確になり、その後の低温に至る環境下でも増加し続けるようである。このように、温度が低下する初期的な段階では、(R/bc)は増加し続けるのであり、良導体よりはむしろ半導体に近い様相を示すようにみられる。図(II)で見ると、(R/bc)はその後の低温域でも増加の一途を辿るかのようであるが、(-)150(°C)付近の低温に至ると、この増加傾向にも、その速度に低下のきざしが見え始め、(-)160(°C)付近では、定性的にみる最初の頂点に至るようである。又、この(-)160(°C)付近を境として、以後の(R/bc)は減少するに転じており、その経緯に関し、極めて大きな変化をこの付近の低温域で見ることができる。さらに、(R/bc)が減少する途上では、

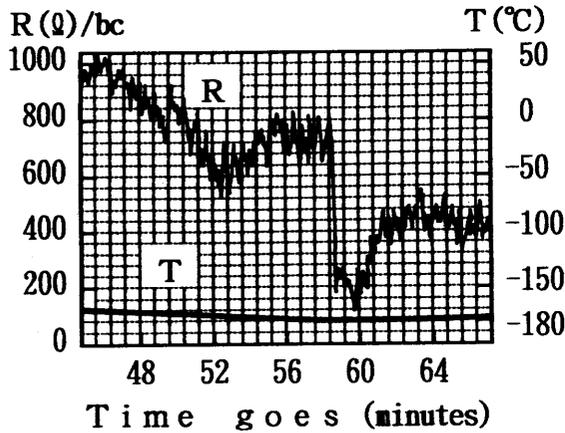


Fig. 9(III) The low temperature resistance characteristics of the sintered body La_1 performed by the tertiary sintering treatment. [In the region of (-)170~(-)179(°C)]

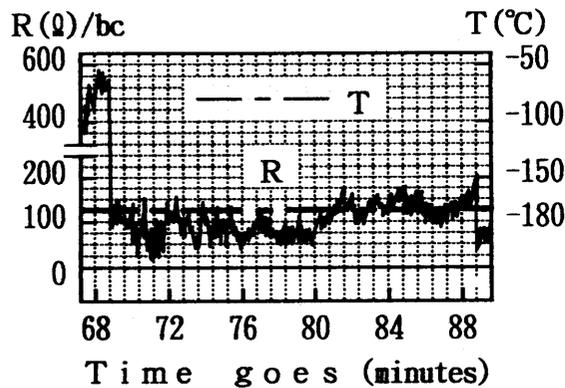


Fig. 9(IV) The low temperature resistance characteristics of the sintered body La_1 performed by the tertiary sintering treatment. [In the region of (-)179~(-)180(°C)]

(R/bc) の増減に関わる激しい変動を伴うものの、定性的な傾向としては、ほとんど一方的な減少の経緯を辿るようである。又、図(III)によれば、(R/bc) は (-)175(°C) 付近で再び増加するに転じるが、この増加は最初の頂点より、かなり低い位置に留まるものであり、定性的には依然として、減少の経緯を辿る状況にあると見ることが出来る。しかし、いったん増加に転じた (R/bc) は比較的低い位置で留まるものの、再び減少の経緯に転

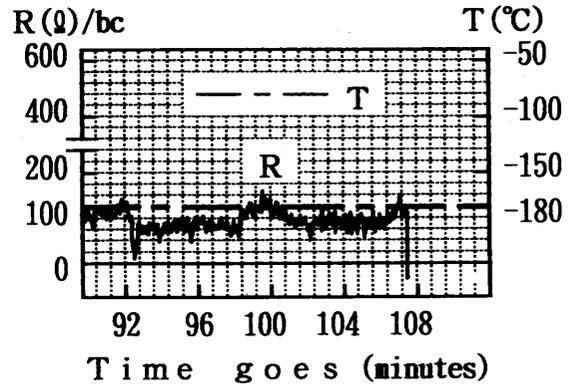


Fig. 9(V) The low temperature resistance characteristics of the sintered body La_1 performed by the tertiary sintering treatment. [In the region of (-)180~(-)181(°C)]

じる際には、突然、急激な減少反応を示し、いっきに低下するなど、唐突的にゼロ抵抗の状態に至るかのような挙動を示すようである。図(IV)で見ると、これと類似する状況は以後の低温下でも再び生じるが、特に約 (-)179(°C) 付近での急激な減少は被検査体 La_1 の検査端子 bc 間を短絡(ショート)する位置に達するほど近くまで低下しており、ここに再びみる、いっきにゼロ抵抗状態に至るかのような、激しい低下がみられる。又、この急激に (R/bc) が減少するのを境に、以後の低温環境下では、かなり小さな抵抗値を保つ状態となり、図(V)によれば、(R/bc) の増減に関わる変動を依然として伴うものの、bc 端子間の短絡位置に近い低抵抗状態をしばらく保つうち、再三生じる急激な (R/bc) の減少と共に、突然ゼロ抵抗状態になるようである。即ち、第3次処理を施した La_1 焼結体は、この瞬間において超伝導状態にあると考えられ、これは重大な事である。しかしここでは、慎重をきし、さらに検討を重ねるための参考として、 La_1 焼結体を検査中に記録したデーターを、そのまま縮小コピー、トレイスしたものを図10に示す。ただし、図10は図9(I)~(V)の時間軸を連続させたものに、ほぼ対応する。さらにここでは、ただちにマイスナー効果により磁気浮上することを確認するための実験を試みたところ、1200(G)の磁石面上で回転を伴い浮遊

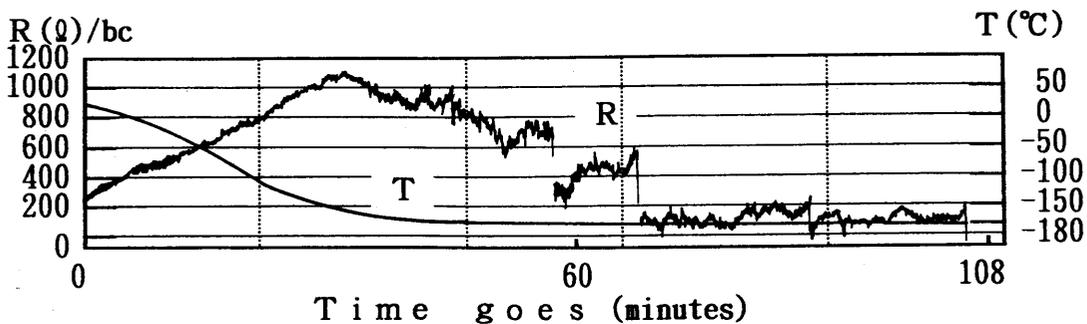


Fig. 10 The situation on the whole in which (R/bc) attains zero resistance.

する、又は反発し、磁石面外へ出て行こうとする、などの挙動を観察した。従って、今のところ、この焼結体は液体窒素の沸点を越える(T_c)をもつ、新超伝導体である可能性もあるため、詳細については、さらに慎重な検討を重ねた上で報告したく、本報ではこれまでに留めたい。但し、La₁焼結体、即ち、Prを主成分とする焼結体が、

- (1) (-)175(°C)~(-)181(°C)の低温域でゼロ抵抗の状態になること、及びこの低温域でマイスナー効果による浮上現象を示すこと。
- (2) 従って、Prを主成分とする焼結体は液体窒素の沸点を越える低温域で超伝導体になり得ること。

については、1996年8月3日午後10時から8月4日午前2時にかけて、著者による実験で確認されたことを付記する。

5. 結 言

Pr(原子量140.9)を主成分とする成形体に対し、連続長時間に及ぶ特別の焼結処理プログラムを企画し、これを実施した。その結果得られた焼結体について、温度の低下に伴う抵抗値の定性的な変化を調査したところ、

- (1) (-)175~181(°C)の低温域で、その抵抗値がゼロの状態となる。
- (2) 1200(G)の磁石面上で、マイスナー効果による浮

上現象を示す。

- (3) この焼結体は新種の超伝導体である可能性がある。
- (4) 機能(通電機能)を忘失するが、再処理により回復する。
- (5) 本報で企画した焼結処理プログラムはPrを主成分とする焼結体の超伝導化に対し、有効である。こと等がわかった。しかしながら、いずれの調査結果についても、Prの物性に関し重要な意義を持つものと考えられ、さらに慎重な検討を加えることが必要である。

参 考 文 献

- 1) 杉本光毅：DOS制御の処理環境下で得るPr焼結体の低温抵抗特性，名古屋工業大学紀要 VOL47，P203-211(1995)
- 2) M.Murakami: PROCESSING AND PROPERTIES OF HIGH-(T_c) SUPERCONDUCTORS, p247, Edited by Sungho Jin World Scientific Publishing co. Pte. Ltd. (1992)
- 3) (株)デンケン co.Ltd:KDF-P70G, マッフル炉(1993)
- 4) SOAR CORPORATION, TX-560, INSTRUCTION MANUAL
- 5) 杉本光毅：第1仮焼処理におけるPr焼結体の低温抵抗特性，名古屋工業大学紀要 VOL.46. p223-231(1994)