

## DOS 制御の処理環境下で得る Pr 焼結体の低温抵抗特性

杉 本 光 毅

機械工学科

(1995年 8月29日受理)

## The low Temperature Resistance Characteristics of Pr Sintered Objects obtained under the treating environment of DOS control

Kouki SUGIMOTO

Department of Mechanical Engineering

(Received August 29, 1995)

In this study, some facts have been reported so far that a substance as shown with a  $\text{Pr}_2\text{Ca}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9-x}$  (hereinafter called  $\text{La}_1$ ) has been developed and this substance is a good conductor having a current carrying function, and that the value of its resistance behaves like a semiconductor in the low temperature region from room temperature to about  $(-)$ 193°C. However, it is still necessary for the substance  $\text{La}_1$  to carry out an additional sintering treatment to cover its shortage, because sintering treatment was carried out insufficiently in the way of development. At this time, the additional sintering treatment has been performed using an electric furnace capable of controlling its treating environment by DOS.

As a result of this, physical properties in the low temperature region from room temperature to about  $(-)$ 183°C have been investigated about the sintered body  $\text{La}_1$  obtained by this treatment, and its observation has been carried out. So these results obtained are reported as follows.

- (1) The substance  $\text{La}_1$  is still a good conductor having a current carrying function after finishing the additional sintering treatment.
- (2) In the low temperature region below about  $(-)$ 15°C, with the temperature lowering, the value of resistance increases.
- (3) At the low temperature of about  $(-)$ 150°C, the value of resistance in the way of increasing suddenly decreases greatly.

## 1. 緒 言

焼結体  $\text{La}_1$ <sup>1)</sup> については、仮焼処理に続く焼結処理を施すことが必要である。これは  $\text{La}_1$  に仮焼処理までを施した段階で、絶縁体から良導体が変わるといふ本質的な変化をする様子が本研究でしばしば観測されることによるもので、仮焼処理を施した後に追加実施する焼結処理により室温以下、液体窒素の冷媒による低温域で新たに別の物性を示すことがあるか否かが関心の的である。ランタニド元素を含む焼結体の低温域での物性については、これまでにも若干の報告例<sup>2)</sup>があるが、レアメタル Pr を主成分として構成される  $\text{La}_1$  については、希土類元素を含むことだけでなく、焼結処理条件が唯一的には定ま

り得ていない現状からして、やむなく試行的な試みにより設定される条件要素も含むため、その製造過程にはいくらかの偶然が伴う余地を生じており、従って  $\text{La}_1$  と同一の焼結体についてを報告する例はほとんど見ることがなく、僅かに見る例<sup>3)</sup>でも混合比、成形圧力などの前処理条件、昇温から再び室温に帰するまでの温度履歴等、処理条件に関する設定値及びそのパターンに差を生じているので、あくまでも類似する報告にとどまるものであり、同一視することのできない調査余地を残している。そこで本研究では、既に仮焼処理までを終えた  $\text{La}_1$  について、再び粉碎混合し、乾式法による成形を仮焼処理時に用いた成形圧力より一層高圧にして試みることとし、さらに処理パターンを安定化し、より正確を期すること

ができるよう DOS 制御の処理環境下で焼結処理を施すことにした。その結果得た焼結体 La<sub>1</sub> について調査したところ、この焼結体が室温下でも依然として強い通電機能を有しているのが観測される。そこで再度この焼結体を被検査体とみなし、室温以下、液体窒素の冷媒による低温域で温度の低下に伴う抵抗値がどのように変わるか、その温度-抵抗特性を調査したところ、二、三の特徴的な挙動を示すのが観測されたので報告する。

## 2. 加圧再成形

仮焼処理に続く焼結処理は先ず仮焼処理された状態にある仮焼焼結体 La<sub>1</sub> の粉碎、混合を行うことより始まる。この粉碎・混合については、仮焼処理する前の成形加圧圧縮荷重として比較的高圧の負荷を採用しており<sup>4)</sup> 微細粉体化に関し、若干の困難も予想されたが、実際は容易に行うことができるようである。十分な粉碎・混合がなされると、この段階では均一な黒色に近い色を呈するようになるので、これを見図らって次の工程となる再成形を行う。再成形に際し、使用する金型については寸法形状及び組み立て状況ともに仮焼処理する前の成形体を得るに用いたものと同一の金型<sup>4)</sup> を使用することができ、これにより本報で使用する検査装置を仮焼焼結体の検査を行う場合と同様に扱うことが可能となる。さて、金型を組み立てた後、再成形は以下の操作即ち、

- (1) ダイホルダーに金型のフランジ部をはめ込み、金型を取り付ける。
  - (2) ボトムダイス (φ15H7/f7, 高さ14) を金型上部部から入れ、底面に達するまで押し込む。
  - (3) 仮焼焼結体を粉碎、混合した粉体混合物を金型内部に約 3 g 入れる。
  - (4) アセトン (バインダー) を金型内部の粉体混合物に 1, 2 滴加える。
  - (5) 圧縮板を金型上部部から金型内部に入れる。
  - (6) 試験機を操作し、パンチを下げる。
  - (7) パンチが接近したらパンチ降下速度を減速し、接触以後は再成形速度 0.016mm/s 一定でそのまま降下させ、再成形荷重約 30(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 3 分間停止状態を保持し、成形が安定するのを待って負荷を解除する。
- 等で行うことができる。又、離型操作は

- (1) 試験機をリターン操作し、再成形体を内蔵させたまま、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。このようにして得る離型直後の再成形体は仮焼処理の後、再び焼結処理が施される直前の物性を有するとみなすことができ、特に再処理による変化が予想される物性については、この段階での調査が必要である。La<sub>1</sub> についてその調査をしたところ、

- (1) 室温では通電機能を持ち、導体物質であるが、仮焼処理直後に観測された通電機能よりその程度は悪い。
  - (2) 絶縁性を示す部分も存在する。
  - (3) 強度的には脆く、再処理の実施にさいしては脆性破壊させることのないよう注意が必要である。
- 等の状況が見られる。

## 3. 焼結処理

以上のようにして得る再成形体について焼結処理を施す。処理を実施するさい、炉内昇温速度、設定処理温度、設定処理時間、炉冷速度等は処理後の焼結体が持つ物性に直接関与するものとみられ、いずれも許容精度内に管理する必要がある。これまで使用のダイヤル指示方式の処理炉によれば、これらの速度、温度、時間に必要精度を確保して操作をすることは困難であり、とくに処理時間が長くなるほど設定処理温度及び時間ともに、異なるパターンの環境下で処理される心配がある。そこで本研究では、処理炉とコンピューターの間を 25P・RS ケーブルで接続し、通信ソフトを DOS 上の BASIC で動作させ、処理炉内の環境パターンを制御することで、焼結処理環境の改善を図ることとした。

### 3.1 DOS 制御の焼結処理

DOS 制御による焼結処理は炉床板上に再成形体 La<sub>1</sub> を設置した後、先ず処理条件を設定することから始める。本報での処理条件は、(1)昇温速度；大、(2)処理最高温度；870±2℃、(3)最高温度保持時間；5時間、(4)酸素ガス供給温度、圧力及び供給時間；870℃、9.8×10<sup>4</sup>(Pa)、5時間、(5)炉冷速度；小、等である。これらの条件を満たすよう、条件(1)については階層 (SEGMENT) 01で49 (℃/分)、SEGMENT 02で50 (℃/分)とし、条件(2)、(3)、(4)については SEGMENT 03で実行し、さらに条件(5)については、SEGMENT 04 以後の 15SEGMENT を使用することにした。従って、各 SEGMENT で実行する設定温度 (SP) と所要時間 (TM) は Table1 で示すようにプログラムを編集することになる。又これにより、各 SEGMENT で行う処理を辿れば Fig.1 で示す趨勢 (TREND) 曲線 (a) が得られ、さらに各 SEGMENT で経過する処理時間を辿れば、TREND 曲線 (b) を得ることができる。

Table 1. Sintering treatment program.

Item SEG	S P		T M
	°C		h : m
SEG 00	30		0 : 01
SEG 01	520		0 : 10
SEG 02	870		0 : 07
SEG 03	870	5:00 (EV ON 0:00)	
SEG 04	800	0:20 (EV OFF 0:00)	
SEG 05	730		0 : 20
SEG 06	600		0 : 37
SEG 07	500		0 : 17
SEG 08	400		0 : 17
SEG 09	350		0 : 17
SEG 10	300		0 : 17
SEG 11	250		0 : 17
SEG 12	200		0 : 17
SEG 13	150		0 : 17
SEG 14	100		0 : 17
SEG 15	50		0 : 17
SEG 16	30		0 : 10
SEG 17	25		0 : 05
SEG 18	25		0 : 01
SEG 19	25		0 : 01

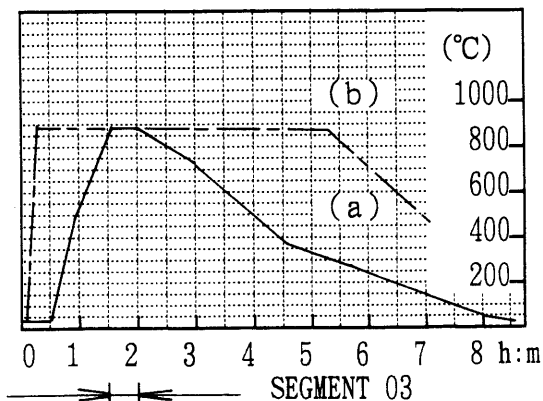


Fig. 1 Trend curves placing emphasis on its segments(a).  
Trend curves placing emphasis on its treating time(b).

3.2 酸素ガスの供給

約 850(°C) の高温環境下にある炉内への酸素ガスの供給は前記 (3.1) のごとく SEGMENT 03 で行うが、焼結処理プログラム (Table 1) の Gas event (EV ON) は SEGMENT 03 の処理が実行されてからの経過時間で設定されるので、本報では SEGMENT 03 の処理実行と同期することになり、0 : 00 と入力される。又 (EV OFF) は酸素ガスの供給が SEGMENT 04 で実行されて

から経過する時間で設定されるので同様に 0 : 00 となる。これにより、SEGMENT 03 の全域においてのみ酸素ガスが炉内へ供給され、SEGMENT 04 では供給されないように制御できることになる。又実際には Table 1 のプログラムの実行に先立ち、酸素ガスは炉内供給に備えての待機状態になければならず、予め以下の操作が必要である。(1)炉の電源を入れ、ガスフローバルブを閉じておく。(2)酸素ガスタンク (初期容量13.7(MPa)) 一次側圧力計を上昇させた後、二次側圧力計を  $9.8 \times 10^4$  (Pa) に調圧する。(3)タンク側フローバルブを開け酸素ガスを流す。(4)炉側フローバルブを開け、約  $9.8 \times 10^4$  (Pa) に調圧する。(5)炉側のフローバルブの開閉が DOS コマンドの受信により制御できる状態 (フローバルブ切り替え SW を自動切り替え) にして待機する。この待機状態の下で SEGMENT 03 に処理が至ると、DOS コマンドの受信により炉側フローバルブが開き、炉内への酸素ガス供給がなされる。従って炉内へのガス供給圧力は  $9.8 \times 10^4$  (Pa) 位に調圧されることになるが、ここではフロート式流量計を用いてこれを監視することにした。

3.3 焼結処理の実行

以上の準備をした後、炉と PC を結ぶ通信 (ボーレート2400(bps)) ソフトを起動し、Table 1 を実行することで焼結処理を行うことができる。Fig.2 にその TRENDR 曲線 (a) を、又処理を実行した曲線 (b) を示す。Fig.2 で見ると室温から最高設定温度に至る昇温及び冷却の過程で、一部 Table 1 とは異なる処理が実行されているが、最高温度 870(°C)、5 時間保持の領域では、曲線 (a),(b) がほとんど重なるようであり、処理温度の精度を確保しているものと思われる。又 Table 1 と異なる処理領域のうち、約 300(°C) 以下の炉冷については処理実行曲線の方が炉冷速度は遅く、緩やかな冷却が実行されており、焼結処理の冷却速度としてはむしろ好ましいことのように思われる。このように昇温、冷

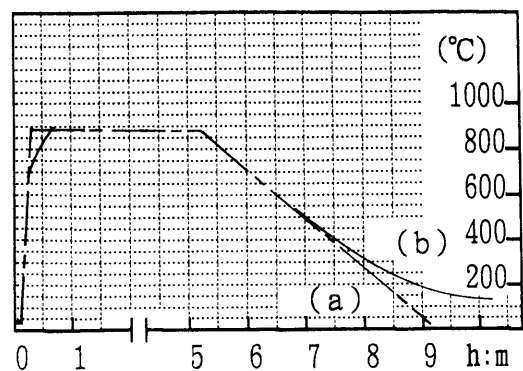


Fig. 2 Programmed curves(a).  
Curves performed its treatment(b).

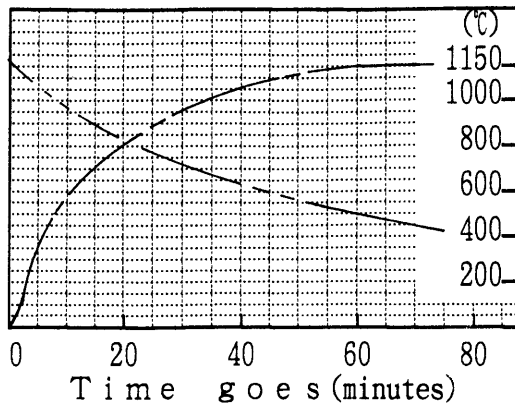


Fig. 3 Temperature rising and cooling power of electric furnace.

却過程とも一部でプログラムとは異なる処理がなされるが、これらはいずれも、炉が有している昇温及び冷却能力と関係しており、能力を越える内容が一部プログラムされたことにより、生じたものと見ることができる。ここに本報で使用の炉について昇温及び冷却能力を示せば Fig.3 に示す通りである。<sup>9)</sup> 従って、Fig.2 との比較から昇温及び冷却処理について Table 1 は炉の持つ能力限に近い処理プログラムであることになる。又この能力限を基準として昇温及び冷却速度を共に変えれば各種の処理パターンの下で焼結処理を実行することができる。

#### 3.4 炉 冷

処理最高温度を 5 時間保持した後は炉冷を行う。前記 (3.3) のように La<sub>1</sub> については炉の能力限を越える状況での冷却がなされるので、SEGMENT19 の最終的な処理段階で室温に等しくなるよう設定されていても、炉内は依然として 150°C 前後の高温下にさらされており設定温度とは異なる環境下となる。従って、プログラム終了の直後では La<sub>1</sub> 焼結体を炉外へ取り出すことを止め、そのまま外気による自然冷却を実施した後、室温に至るのを待ってから取り出すことにした。又この段階では既にプログラムによる炉の制御は終了しているが、処理結果をダイレクトリーに残す操作及び炉とタンクとを接続するホース内の酸素ガスを炉内へ放出する操作を行うことで炉冷操作を終了することにした。以上 (3.1)~(3.4) の操作により DOS 制御の処理環境下で得る焼結体 La<sub>1</sub> について、以下のごとく、室温より温度の低下に伴う抵抗値の変化を調査する。調査の実施にあたっては、既に試作の低温抵抗特性検査装置の一部を改良して用いることにした。

#### 4. 低温抵抗特性検査装置の改良

これまで使用の検査装置については、既に報告した<sup>1)</sup>

通りである。しかし、とくに低温域で La<sub>1</sub> 焼結体の検査をするさいには、検査端子を含む周辺部でも許容値を越える程度の寸法収縮を生じるようであり、このため、検査端子が被検査体との接触面から離れ、検査不可となる場合があること、又検査空間の冷却速度が大きく、La<sub>1</sub> 被検査体の低温検査に要する冷却速度としては必ずしも適さないこと、さらに強度的に脆い被検査体の場合には脆性破壊させることのないよう小ネジによるしめつけ程度をその都度加減しなければならず、取り付けが容易ではないことなど使用の装置をそのまま転用するには未だ充分ではないものと思われる。そこで本報では、これまで使用の装置について、かかる支障をきたすことのないよう、以下のごとく改良することにした。

##### 4.1 低温センサー

La<sub>1</sub> を被検査体とする場合でも低温センサーとしては熱電対 JIS T06-1000 をそのまま用いることができる。これにより検査空間に設置された La<sub>1</sub> がどのように冷却されて行くか、その状況はレコーダーによる温度-時間曲線上の座標点を読むことで知れるが、冷却途中におけるその現在温度を直接読み取ることは実際的には困難であり、又仮にできたとしても、低温における、特に冷却速度の大きい領域では無視することのできない誤差を生じ易くなる。しかし、温度の低下に伴い抵抗値がどのように変化するかを調査する場合には、そのつど現在温度が知れると、温度-時間曲線との対比が容易になり、理解し易いものとなる。そこで、これまで使用の T-06 に隣接させ、新たにデジタルサーモメーターのセンサーを付け加えることでその便宜を図ることにした。Fig.4 で示すように両温度センサーの設置にあたっては、両端子部が各々直接接触することのないよう、端子間距離は約 7.5(mm) 離すこととしたので、各々同一点における検査値を得ることはなり得ないが、その隣接値は得るものと見られる。

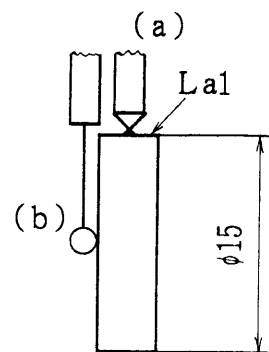


Fig. 4 Installation state of temperature sensors.  
Digital thermometer(a).  
Thermocouple T-06-1000(b).

#### 4.2 検査端子の離脱防止

低温収縮による減寸は $La_1$ 被検査体自身にも生ずるものとみられ、この減寸程度が僅かであれば検査端子との接触圧力が減じられるのみであり、接触が確保されている限り、検査端子間の通電機能には差し支えはない。しかし、減寸程度が大きいときには被検査体 $La_1$ が検査端子から離脱することになり、検査には重大な支障をきたすことになる。この離脱に関し、これまで小ネジとナットの締め付けによる防止策を試みたが、ネジの弾性によるシメシロを越える程度の減寸を生ずる場合には防止策とはなり得ず、新たに別の防止策で対処する必要がある。しかし、減寸は被検査体 $La_1$ のみならず、これに接触する検査端子自体も減寸するはずなので、低温域における接触端子は常に離脱しやすい状況にあると言える。又減寸は温度の低下とともに、徐々に大きくなるとみられ、従って、接触端子の離脱を防ぐには被検査体との接触点自身もその減寸に追従して移動し、接触を確保し続けなければ、その役を果たし得ないことになる。本報ではこれに対処するため、ネジリコイルバネを内蔵するクリップで $La_1$ 被検査体を直接掴むことによりその策を講じることにした。しかしながら、実験によると、液体窒素の冷媒による極低温域の環境下では、バネの自由高さに戻る動作がいくらか鈍くなる様子が見られ、 $La_1$ 被検査体との接触又は接続が確保されているか否か、についての確認はこの場合でも必要であると思われる。本報では、これに関する通電検査を以下のように実施することにした。(1) $La_1$ 自体の通電(室温)、(2) $La_1$ と(+)端子との通電(室温及び低温)、(3) $La_1$ と(-)端子との通電(室温及び低温)。

#### 4.3 検査空間の冷却曲線

$La_1$ 被検査体の低温抵抗特性を調査するにあたり、これまで使用の検査装置では、その検査空間において(1)依然として冷却速度が大きい。(2)低温保持能力が低く、充分ではない。等、必ずしも $La_1$ に関する検査の実状に適していないようが見られる。そこで、これまで使用した装置の二重構造部を三重構造とし、冷却速度の軽減を図ることとした。又三重構造の最外層部は真空層とし、低温保持能力を高めることにした。Fig.5に検査装置の概略構造を示すが、これによると、コンテナ(7)には約10( $l$ )の液体窒素を投入することができ、検査空間(4)の冷却速度は二重構造の装置に比べ、かなり軽減される上、低温保持能力も一段と高められることが分かった。Fig.6に示す検査空間の冷却曲線によれば、三重構造装置の検査空間は冷却を開始してから、約1時間46分40秒後に低温(-)183.3℃に達しており、極低温域に達する所要時間だけを対比させても、2重構造の場合(冷却開

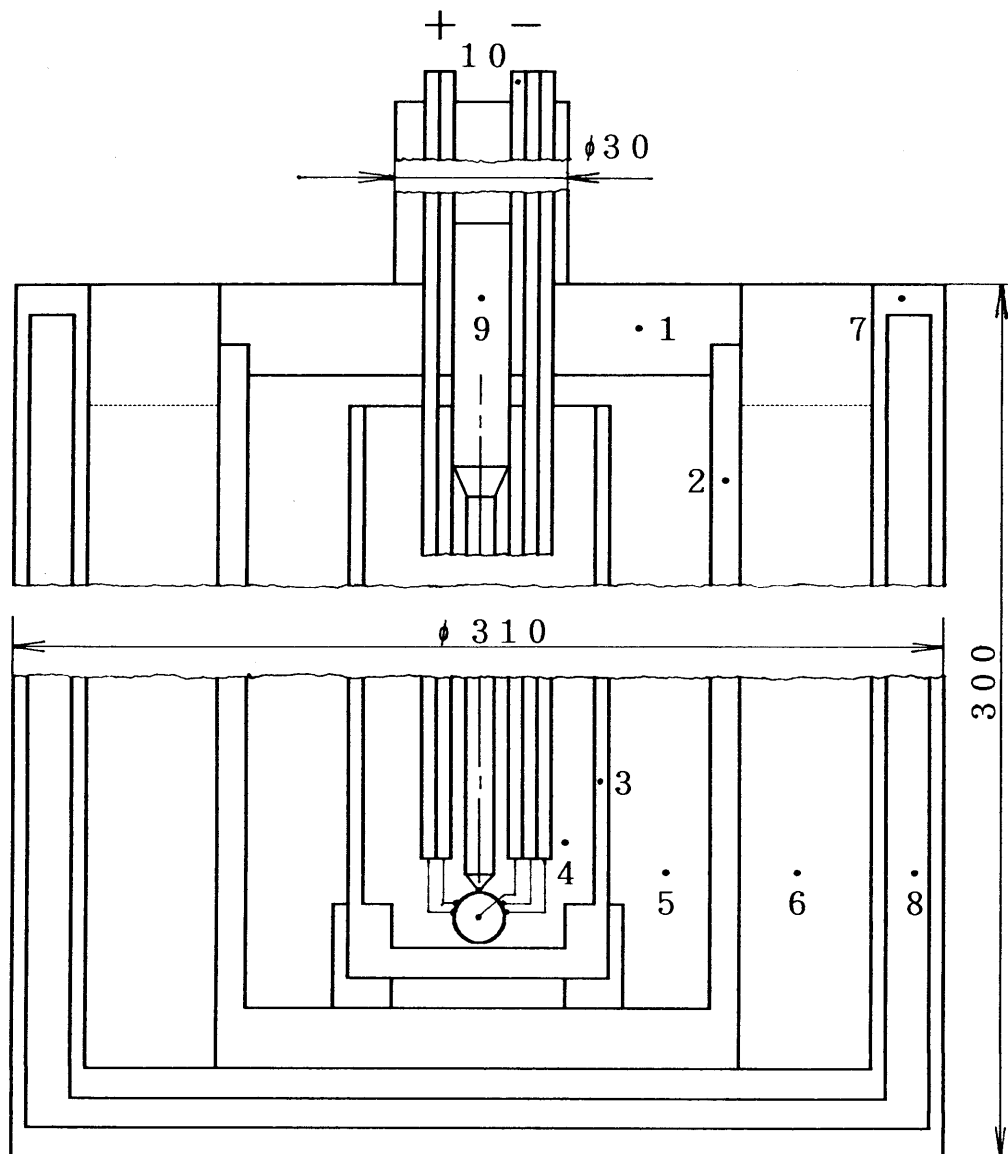
始後、約10分で(-)193℃に達する)の約11倍を要していることになる。又この間の冷却速度は冷却開始直後約2分間は0.97℃/分と、ゆっくりしているが3分40秒後位からは約7.67℃/分と、その速度を増し、約16分20秒後には(-)100℃に達している。その後、約5.26℃/分と再び減速するが、冷却開始から約25分50秒後には(-)150℃位の低温環境下となるようである。さらに、これ以後(-)170℃位までは2.03℃/分と減速を続け、この環境条件下で得る最低温度(-)183.3℃に達する。又、この間の最低冷却速度は約(-)170℃より低温下で生ずるとみられ、約0.198℃/分程度になるとみられる。このように三重構造装置による検査空間は二重構造装置に比べ、その冷却速度は減速され、低温保持能力は高められるが、液体窒素約10( $l$ )により達し得る極低温は(-)183℃位であり、二重構造装置による約(-)193℃より、約10℃、液体窒素の沸点より約13℃高い低温環境となるようである。

#### 4.4 検査空間の保温性能

三重構造装置の検査空間は前述(4.3)による極低温(-)183.3℃に至る後、この低温を約35分間保持し続けるようである(Fig.7)。又、その後は昇温に転じる空間となるが、この段階での昇温速度は約0.01℃/分と小さく、僅か0.3(℃)の昇温に約30分を要することになる。従って冷却の過程で得る低温保持時間をこれに加えると、この検査空間は約(-)183℃の低温を約87分30秒間保持することになり、この低温域における焼結体の低温抵抗特性検査装置の検査空間として利用できるようである。又低温域を(-)180℃以下に限定すれば、約5時間16分22秒間これを保持することができ、さらに(-)175℃以下の低温であれば、約9時間15分20秒、(-)60℃以下には23時間02分、0℃以下では約26時間34分30秒保持することができる等、いずれも二重構造装置の検査空間が持つ保温性能を上回ることがわかる。以下にこれらの保温性能を持つ検査空間を利用し、温度の低下に伴い $La_1$ 焼結体の抵抗値がどのように変わるか、その低温特性を調査する。

### 5. $La_1$ 焼結体の低温抵抗特性

前述(3.1)のごとく、DOS制御の処理環境下で得る焼結体 $La_1$ について、その低温抵抗特性を調査する。これにつき、本報での調査手法を以下に列記する。(1)記録ペンをレコーダーに取り付ける。(温度はCH3、抵抗はCH4で各々記録)(2)熱電対(JIS T06-1000)の零接点温度補償器タンク内に氷水を充足する。(3) $La_1$ 焼結体を検査端子部に取り付ける(Fig8)。(4)Fig.8で示す



NO.	Parts	NO.	Parts
1	Cover	2	Space Vessel
3	Space Vessel	4	Inspection Space
5	Space	6	Liquid Nitrogen
7	Vacuum Chamber	8	Vacuum
9	Digital Thermometer	10	Thermocouple

Fig. 5 Structure of inspecting equipment.

リード線上 A・B で、テスターによる通電検査及び抵抗値を測定する。(5)レコーダー及び定電圧定電流自動移行形直流安定化電源（以下、定電源）の全てのスイッチ（SW）が OFF 状態であることを確認した後、これらを電源コンセントに接続する。(6)定電源の電源 SW のみ ON にする。(7)レコーダーの POWER 及び CHART SW を ON にする。(8)レコーダーの POSITION を CH3 は記録紙 7 の目盛位置に、CH4 は記録紙 1 の目盛位置に各々合わせる。(9)記録紙送り速度を 10mm/分となるよう設

定する。(10)信号コードを接続する。但し、CH3 は既に信号（=室温）が熱電対素線により結線されている状態にあるから、この段階では接続のために要する作業はない。他方 CH4 に関わる回路では、定電源による電流設定値が零状態にあることを確認した後、定電流 0.01[A] が流れるよう調節する。(11)CH3 と CH4 の MODE を同時に MEAS にする。(12)CH3 は RANGE を 10 に合わせる。CH4 は La<sub>1</sub> が接続されているこの状態で適切な振れ幅（読み易い幅）となる RANGE を選び、そのまま記録す

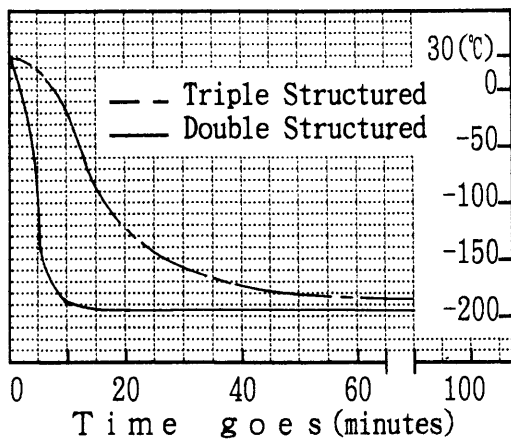


Fig. 6 Cooling curves of inspecting space.

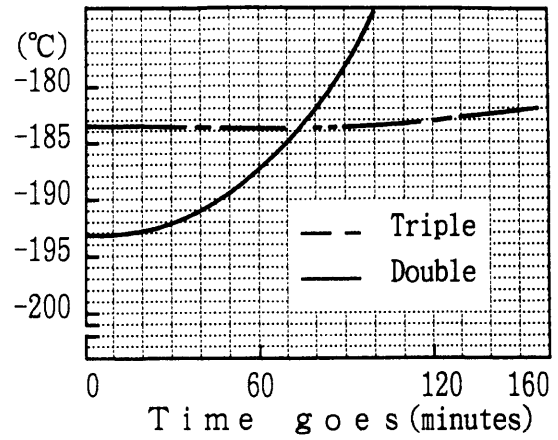
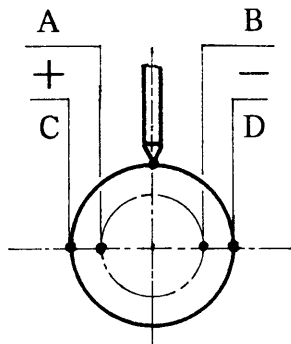


Fig. 7 Heat retaining performance in a triple-structured inspecting space.



La1 (φ15, P.D 10)

Fig. 8 Inspecting terminals of sintered body La1.

る。読みは室温での抵抗値が解っているので、1目盛あたり(室温検査値/振れ幅目盛数)として読めることになる。(13)以上の操作で、室温及び室温における抵抗値を同時に記録できる。室温における抵抗値を記録後は、そのまま検査部を検査空間内に収め、液体窒素の投入が容易に行えるようにしておく。(14)液体窒素を検査装置の所定部へ静かに投入する。(15)以上により、室温から低温への遷移域で、焼結体 La<sub>1</sub> の温度低下に伴う抵抗値の変化を記録する。

### 6. 結果と考察

前述(5)の手法により、La<sub>1</sub> 焼結体を被検査体として温度の低下に伴う抵抗値の変化を調査したところ、Fig.9(i)~(v)を得た。Fig.9(i,ii)によれば、室温下での La<sub>1</sub> はその抵抗値として約160[Ω]位を有しており、検査開始の直後はこの値を比較的安定して示しているが所定部に液体窒素の投入がなされ、検査空間の冷却が徐々に進行し始めると、多少の増減を繰り返しながらやや不安定に変動し始める。この状況はおよそ0(°C)近くに至るまで続くが、室温下での抵抗値約160(Ω)は依然とし

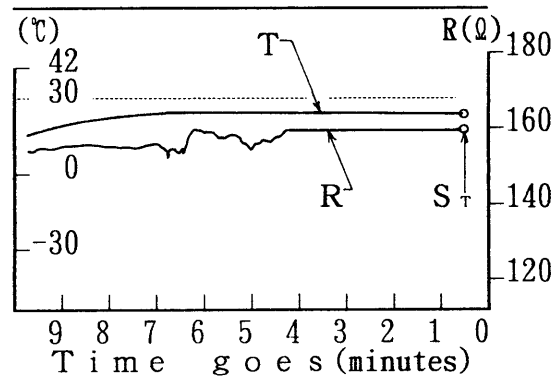


Fig. 9(i) Low temperature resistance characteristics of the sintered body La1.

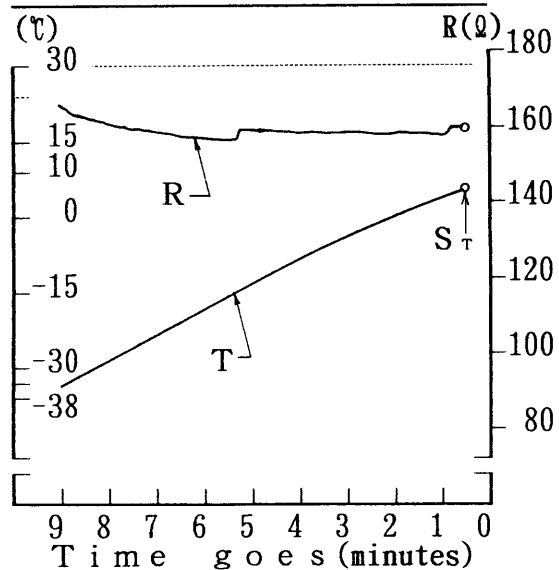


Fig. 9(ii) Low temperature resistance characteristics of the sintered body La1.

て保持されるようである。又、これ以後(-)15°C付近に至るまでは温度が低下するに伴い、抵抗値は僅かながら増加の傾向を示すのが伺える。さらに温度が低下すると、

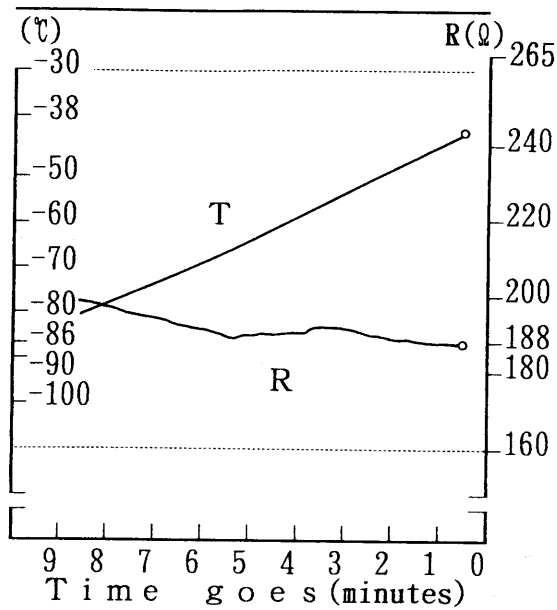


Fig. 9(iii) Low temperature resistance characteristics of the sintered body  $La_1$ .

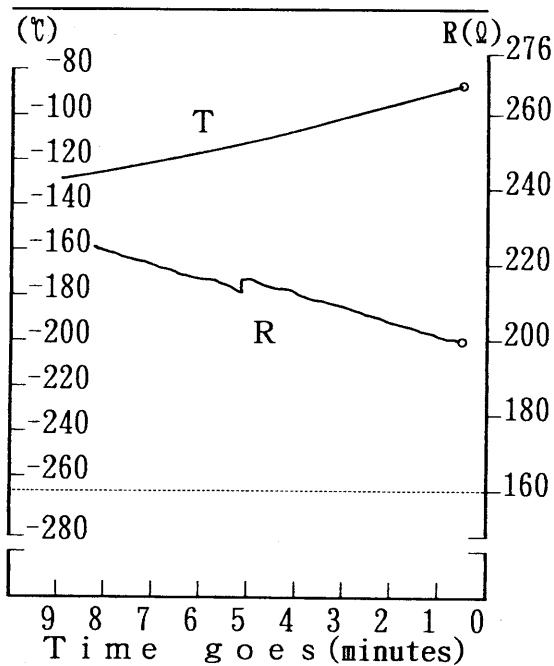


Fig. 9(iv) Low temperature resistance characteristics of the sintered body  $La_1$ .

この増加傾向は一層明確となり、殆ど一方的な増加傾向を示すようになる。しかしこの間、増加の途上において突如数( $\Omega$ )前後、急にその抵抗値が減少するかのようふるまうのも観察されることがあり、その増加経路は決して単調ではないように見える。又、Fig.9(iii)によれば、(-)60℃付近の低温に至るまで、このようにして増加するが、以後約(-)70℃に至る領域では一旦殆ど一定値をとり、再び増加する等の様子も見られる。又、(-)100℃より低い低温域 (Fig.9(iv),(v)) では増加の途上

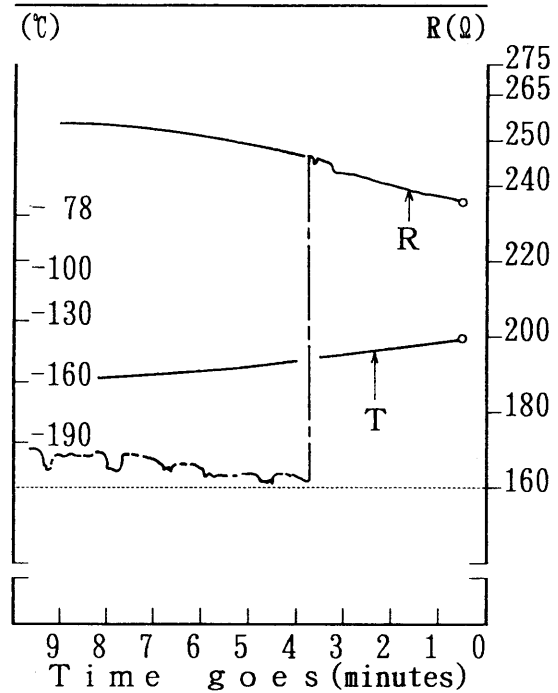


Fig. 9(v) Low temperature resistance characteristics of the sintered body  $La_1$ .

にある抵抗値が急激的に減少するかのようふるまうのを再三観察できるようになる。中でも、(-)150℃前後でのそれは、かなり特徴的であり、約70( $\Omega$ )位が一気に減少し、その直後も小刻みながら増減を繰り返すかのごとくふるまうのが観察される。Fig.9(v) ではさらに、実線で延長して示すごとく、(-)150℃より低い低温に至る後も、依然として、増加経路を辿る測定例も併せて得られており、本報では、異なる結果を得ることについての検討余地を今も尚、残している状況である。以上により、焼結体  $La_1$  は

- (1)室温下で通電機能をもつ導体性の物質である。
- (2)約(-)15℃以下の低温では温度の低下に伴い、その抵抗値は概ね増加する傾向を示す。
- (3)一部の低温域でその抵抗値が殆ど一定となる領域がある。
- (4)温度低下に伴い、増加の経緯を辿る途上でも突如として抵抗値の減少を生ずることがある。
- (5)(-)150℃位の低温において、かなり大きく抵抗値が減少する。

等の結果を得た。さて、これらのうち、特に(4)、(5)の結果については第1仮焼処理までを施した  $La_1$  被検査体では観測されておらず、本報での焼結処理後に見られる特徴的な挙動として留意すべきと思われる。(4)ではその減少幅が数( $\Omega$ )前後の値に留まるが、(5)では温度の低下による抵抗値の増分が全て戻され、殆ど室温における値と同じになるほど大きく減少しており、その減少幅には、かなりの差があるように見える。さらに、(4)、(5)は共に



減少を辿る経緯の途上ではなく、増加の一途にある経緯を転じて突如減少しているのも留意すべきことのように思われる。又、(4)に関する減少は当初(-)15℃付近で1回、(-)120℃付近で2回目を観測したが、(5)に関しては(-)150℃付近の極低温域で観測するのみである。

### 6.1 低温における検査端子部

La<sub>1</sub>焼結体の温度低下に伴う抵抗値の変化を記録するさい、4端子法による各端子とLa<sub>1</sub>被検査体との接触は検査の終始にわたり確保されねばならないが、検査空間が冷却されLa<sub>1</sub>も冷却されると、低温収縮による減寸を生じることになる。この減寸が大きい場合には、端子部での非接触を招くことになるので、これを避けるための配慮が必要である。そこで本報では、La<sub>1</sub>被検査体の減寸に応じ、端子との接触点も減寸量だけその方向に移動して接触を保ち、その上適当な接触圧力が加えられるよう、ネジリコイルバネを内蔵するクリップを端子として用いた(4.2)が、実験によれば、極低温域での検査後、La<sub>1</sub>被検査体をクリップから外した後もバネがその自由高さに戻りきれていない様子が見られ、可能性としては僅かではあるが、前述の結果(4)、(5)で見る抵抗値の減少は端子部での減寸による非接触を生じたことによると考えることもできる。しかし、これらの減少はいずれも、(1)急に減少したままであり、直ちに以前の状態に戻っていない(2)減少後も検査端子部の接触が保たれているかのごとく記録し続ける、等から、検査端子部における非接触による減少ではなく、低温域でLa<sub>1</sub>焼結体が示す固有の物性であると見ることもできる。低温域で突如として生じた抵抗値の減少が検査端子部での非接触によるものであるか、或いはLa<sub>1</sub>焼結体固有の物性によるものであるか、その判定を下すことは重要であるが、今のところ、これを説明するに十分な状況ではなく、実験事実に基づく今後の検討に期待するところである。

## 7. 結 言

既に、仮焼処理を施したPr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>9-x</sub>仮焼焼結体に対し、DOS制御による処理環境下で再び焼結処理を施し、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変化を調査した。その結果、

- (1)この焼結体は依然として通電機能を持つ導体性の物質である。
- (2)約(-)15℃以下の低温域で、その抵抗値は概ね増加する。
- (3)(-)60~(-)70℃位の低温域で、その抵抗値は殆ど一定となり、変化しないようである。
- (4)温度の低下に伴い増加の経緯を辿る途上で、その抵抗値が突然減少することがある。
- (5)約(-)150℃位の低温で、突然その抵抗値がかなり大きく減少する。

等の挙動を観測した。しかしながら、(3)、(4)、(5)については依然として不明確な部分を残しており、今後の追跡調査が必要である。

## 参 考 文 献

- 1) 杉本光毅：焼結体の低温抵抗特性検査装置の試作，名古屋工業大学紀要 VOL.45. P197-204 (1993)
- 2) K. Salama, V. Selvamanickam, and D. F. Lee: PROCESSING AND PROPERTIES OF HIGH-Tc SUPERCONDUCTORS, P 27-29, World Scientific Publishing co. Pte. Ltd. (1992)
- 3) サイエンス編集部：高温超伝導，SCIENTIFIC AMERICAN, P 6-18, 日経サイエンス (1987)
- 4) 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. P 223-231 (1994)
- 5) DENKEN co. Ltd: KDF-P70G, カタログ (1993)