

第1 仮焼処理における Pr 焼結体の低温抵抗特性

杉 本 光 毅

機械工学科

(1994年9月1日受理)

Low Temperature Resistance Characteristics of Pr Sintered Objects in First Calcination Treatment

Kouki SUGIMOTO

Department of Mechanical Engineering

(Received September 1, 1994)

This report is the results of investigating how the resistance value of the sintered objects containing a lanthanide element, Pr, changes accompanying the lowering of temperature. By high pressure molding process, the molded objects containing 30 weight % of Pr_6O_{11} were made, and when the specific sintering treatment was applied to them, the sintered objects seemed to become a kind of the resistant objects which can pass electric current. These sintered objects were cooled from room temperature to about -193°C , and the change of the resistance value accompanying the lowering of temperature was examined. As the results, there were the part where the resistance value decreased to small values and the part where inversely, the resistance value increased, thus it seemed that the parts showing utterly different properties existed in a same sintered object. Particularly, the latter property is regarded as resembling well with the behavior that semiconductors show at low temperature.

1. 緒 言

ランタニドで超電導性を示すのは Ce と Lu のみであることは今日よく知れているとおりである。しかし多元素よりなる焼結体の場合には構成する元素の種族, 混合比及び焼結処理などの基本的な条件の他に, 焼結体の成形圧力¹⁾, 炉冷速度²⁾などの付随的な条件も関係するようであり, 調査域をむしろ拡大しつつある現在でも Y, Tl 系などいくつかの特定の例でしかその可能性は知れていないようである。中でも Ce, Lu 以外のランタニドを含む焼結体については自ずと磁性を持つ元素が混入することになるので, 期待薄が予想されること及び焼結処理前後の成形体は極めて脆く, 材料強度の上でも期待薄であることなどから, 低温での物性的挙動にまで及び報告する例はほとんど見られず, 又僅かに見る例³⁾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など, 一連の処理過程と低温における物性的な挙動とが, どのように関わり合うのかについては十分な説明がなされていないようである。そこ

で本研究では敢えてランタニド元素 Pr を含む, とくに $\text{Pr}_2\text{Ca}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9-x}$ (以後 La_{11}) を構成し, 乾式法による成形を通常の使用圧力より高圧にして試み, 当初の一時的な焼結処理 (仮焼処理) 直後の物性を調査したところ, 一部の焼結体には既にこの早期処理過程の段階で通電機能を有する導体物質に変質しているかのようなふるまいを示すのが観測される。そこで本報ではこの焼結体を被検査体とみなし, 既に試作の低温抵抗特性検査装置⁴⁾を用いて室温以下, 液体窒素の冷媒による低温範囲での検査を実施したところ, 同一処理を施した固体であっても, 温度の低下に伴い抵抗値が減少する部分と, 逆に抵抗値が増加する部分とがあり, 同じ焼結体に全く異なる性質を示す部分が存在するようである。

2. 合成と加圧成形

La_{11} 焼結体の物性調査にあたり, 先ず市販原料 (Pr_6O_{11} , CaO , BaCO_3 , CuO) の合成を乾式法で試みる。乾式法による場合でも原料粉の接触を良くすること

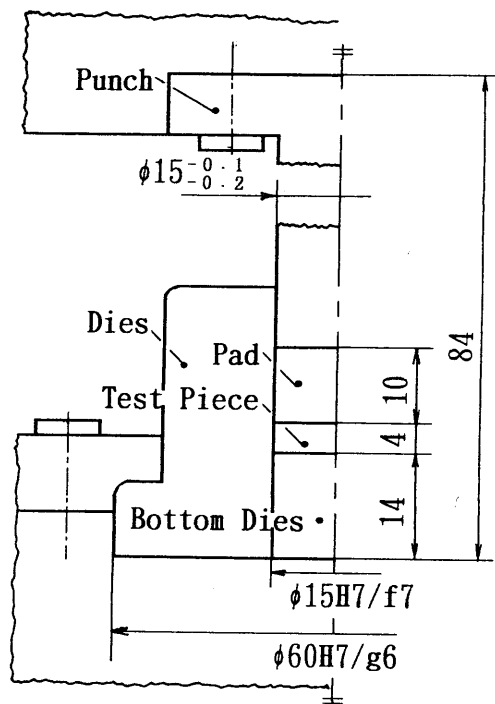


Fig. 1 Assembling of metallic mold for molding

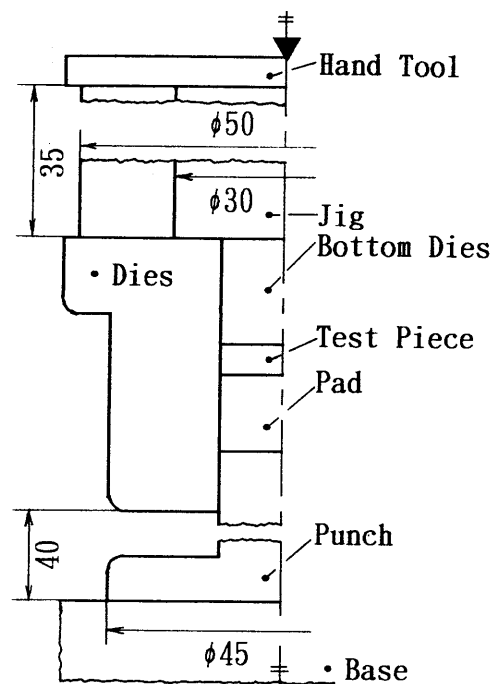


Fig. 2 Jig for parting mold

は化学反応を促進する上で重要であり、本報では、偏析する部分が認められなくなるまで、くり返し混合することでこれを行うことにした。十分な混合がなされると、混合物は均一な薄茶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成形を行う。成形にさいし、使用した金型の組み立て状況を Fig. 1 に示す。Fig. 1 においては先ず、ダイス内径部とボトムダイス外径部との間に僅かな隙間（ハメアイ部、 $\phi 15H7/f7$ ）が生ずるよう加工した後、これをはめ合わせることで上端面部を除く、全周囲をダイス内面で囲む空間が確保される。この空間部の上端より前述の薄茶色を呈した混合物を静かに落とし込み、平坦に馴らしてからバインダーとして少量のアセトンを滴下した後、圧縮板をその上に載せることで、ダイス内に混合物が納められる。次に、このダイスのフランジ部（ $\phi 60_{-0.01}^{+0.01}$ ）をダイホルダー上面の溝（ $\phi 60_{+0.01}^{+0.01}$ ）にはめ込み、パンチをゆっくり降下させ、圧縮板に接触後もさらに降下させ続ければ、混合物を加圧成形できることになる。ここではパンチ降下速度（成形速度）として定速 0.0125 (mm/s) 、また、加圧圧縮荷重については最大 9.8 (KN) までの負荷で試みるが、 9.8 (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ことにした。試験機については森試験機製作所の積桿型 M61E を、ダイホルダーはフタバダイセット SFRT を用いた。

3. 離 型

加圧・除荷後の成形体はダイス内径部でボトムダイスの上面に載ったまま残されるので、脆性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。本研究では先ず、固定ボルトを緩め、ダイス押さえをダイホルダーから外し、ダイホルダー上面の溝にはまるダイスの円柱側面部を持ち上げることで離型操作を始める（Fig. 1）。ダイスを持ち上げると、ボトムダイスはその位置に残され（自重>上面の圧着力）、ダイス、圧縮板、成形体が一体となり持ち上がる（圧縮板の自重+成形体の自重<成形体円周面の圧着力）ので、これを試験機より取り出し、天地逆転させて（圧縮板は落下しない、 \therefore 圧縮板下面の圧着力>自重）、Fig. 2 に示すごとく離型用治具に取り付ける。次に、治具1を静かに押し下げ成形体及び圧縮板をダイス内径部から露出させた後、成形体のみを取り出すことで離型できる。

4. 成形体

離型後の $L_{0.1}$ 成形体の寸法形状を Fig. 3 に示す。この成形体について、仮焼処理後に粉碎し、再成形をくり返すと所用工具の表面に付着したまま残される一部の粉体混合物は實際上再び取り戻すことが難しく、結果として再成形に要する量に不足を生じることになる。この不足を避けるため、同質、同形状の成形体を複数個体作り、

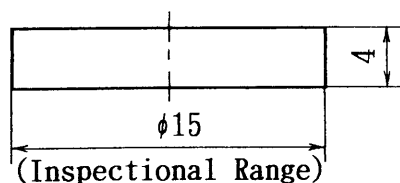


Fig. 3 Shape of molded object after taken out of mold

Table. 1 Time table for sintering treatment

7:59	12:05	16:35	19:48	22:53
Supply of O ₂ gas				
Heating	Keeping warmth	cooling	cooling	
ON	875℃	875℃	400℃	31℃

必要に応じ追加補充ができるよう考慮した。また、この離型直後の成形体は仮焼処理を施す直前の物性を有する成形体とみなすことができ、仮焼処理による変化が予想される物性³⁾については、この段階での調査が必要である。調査結果によれば、いずれの成形体も絶縁性の物質であることを示しており、テスターによる検査でも、通電機能を有する様子は全く示していない。また、磁場内に置いてもそのまま静止着地しており、その挙動に不自然さはみられない。

5. 1st. 仮焼処理

本報での1st. 仮焼処理は 870 ± 20 (℃)、4.5 時間を条件として実施する。成形体の質量が数 (g) で小さいこと、超電導化する初期温度範囲内であることなどが条件設定の理由である。実施にさいしては、離型後の成形体が炉内酸素雰囲気下のもとにさらされるよう配慮した。従って1st. 仮焼処理は離型後の成形体を磁器ボードの上に載せ、これを電気炉内の床面中央部に置き、Table 1 に示すタイムテーブルに沿って実施する。Table 1において、酸素ガスの供給は約 $0.09 \text{ m}^3/\text{min}$ となるようポンベの吐出弁を調整した。また、本報で用いた酸素ガスポンベの初期圧力は14.7 (MPa)、容量は47 l / 本であり、内径10 (mm) のホースでポンベ吐出口より電気炉の方向へ約5 (m) 誘導した後、ホース先端に外径10 (mm)、内径8 (mm)、長さ1 (m) のSUS中空パイプを接続し、このパイプ先端部が炉内のほぼ中央部に位置するよう設置し、仮焼処理における炉内酸素雰囲気を調整できるよう配慮した。また、炉内中央部は処理の実施にさいし、約900 (℃) の高温環境下におかれるので、ポンベ吐出口に隣接して高温気流の逆流防止弁を設置するとともに、SUS中空パイプ部分にはこれと一体にして同質及び同形状の中空パイプをSUS伸線 (φ3) で固定し、このパ

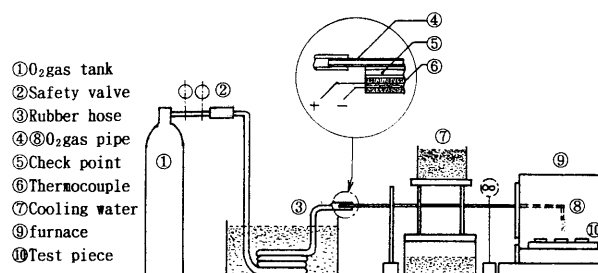


Fig. 4 Arrangement of sintering equipment

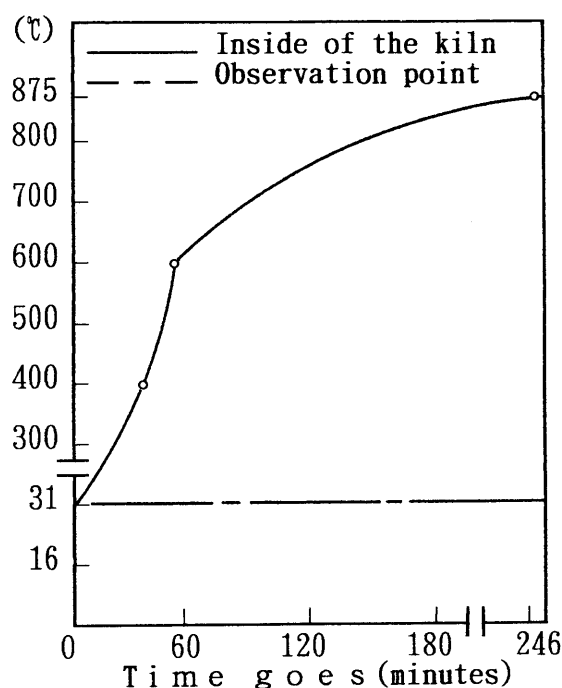


Fig. 5 Temperature rise in furnace with lapse of time

イプの流入側端部にて、特にパイプの内径部を通過する気流の温度が酸素ガスポンベの安全基準を越えることのないよう監視することにした。また、炉の内部は処理過程の数時間にわたり高温環境下となるので、たとえパイプ内径部を逆流する高温気流が生じなくても、パイプを伝熱する温度上昇は避けられず、このためパイプ自身を直接空冷、水冷することで酸素ガスポンベと高温炉を接続するホースおよびパイプの温度低下を図ることにした。以上の装置について、その配置概略を Fig. 4 に示す。さて、仮焼処理の実施において、熱電対 JIS:K06-1500 (以下K06) によれば、炉内空間 (200×160×85) のほぼ中央部における温度は昇温操作に応じ Fig. 5 に示すごとく上昇するようであり、室温 (31℃) から400 (℃) に至るのに約31分、600 (℃) には約59分、そして仮焼処理温度875 (℃) に達するには約4時間06分を要する。また、この間の第1監視点における測定によれば逆流す

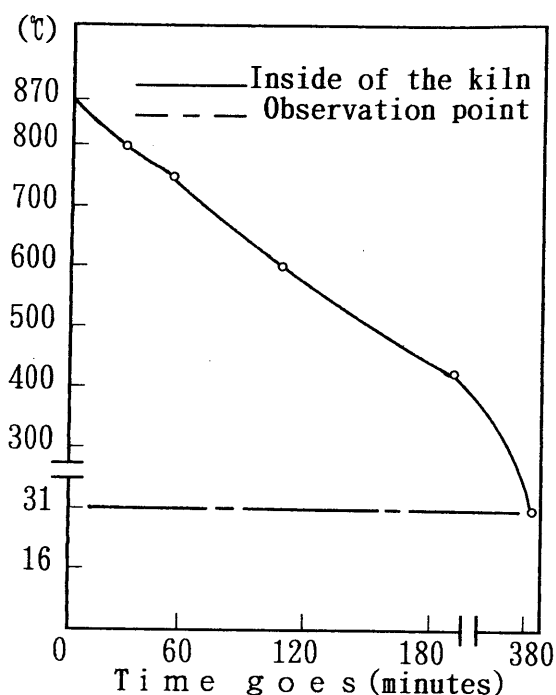


Fig. 6 Temperature drop in furnace with lapse of time

る気流は生じていないようであり、温度についても室温とほとんど同一である。さらに、以後の炉内処理温度 870 ± 20 (°C) を約 4 時間 30 分保持した後の測定でも依然として、気流が逆流するようすは見られず、結果的には昇温開始以後約 8 時間 30 分を経過し、炉内が 870 (°C) の高温環境下にあっても第 1 監視点は室温とほぼ同一温度に保持されているので、高温炉内への酸素ガスの供給については、安全を確保しているものと考えられる。しかし、本研究での仮焼処理実施には、第 1 監視点から約 1 (m) 酸素ガスボンベ側に近づく位置で、ガス供給ホースの部分約 2 (m) を 0 (°C) の水槽 ($360 \times 300 \times 200$) に水没させ、冷却することで、より一層の安全確保をする内に行うこととした。結果として、第 2 監視点 (Fig. 4) での監視温度 (ホース外周面) も仮焼処理の終始にわたり、室温とほぼ同一温度に保たれるようである。

5.1 炉 冷

焼結体を炉内に閉じ込めたまま冷却する。炉内空間の中央部に設置した K-06 の記録によれば、炉内空間は 870 ± 20 (°C) を約 4.5 時間保持後、時間の経過とともに Fig. 6 に示すごとく冷却されるようであり、870 (°C) から約 2.3 (°C/min) で降下し始め、約 31 分後には 800 (°C) に下がるが、炉内の焼結体については、処理最高温度を過ぎて冷却の途上にあるので、合成化学的な反応は既に終えているものと仮定すると、後続の炉冷は酸化物の結晶内部で配列を乱したままに残される一部の Pr

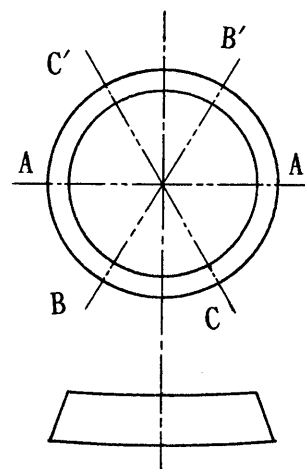


Fig. 7 Shape of sintered object just after furnace cooling

や Cu の原子を正規の位置に移動させ、均一な結晶構造を形成することのために必要であると類推でき、より緩やかな冷却が効果的であることを思わせる。本報では、800 (°C) 以後の炉冷速度を約 0.98 (°C/min) とし、約 30 分後には 770 (°C) まで降下させ、さらに、約 600 (°C) までは 3.8 (°C/min) で降下させたが、600 (°C) 以後 400 (°C) までは平均 2.3 (°C/min) とした。また、400 (°C) 以後については、平均 2.0 (°C/min) で降下させ、室温に至っている。さて、一連する冷却過程の中でも、600 (°C) から 400 (°C) に降下する範囲では、炉内焼結体において、微量ながら酸素が除去され、結晶構造が転移するとされており (Y 系)³⁾、これが L_{a1} 焼結体にもそのまま該当するか否かは明らかではなく、従って、前述の 2.3 (°C/min) は 1_{st} 仮焼処理における試行的な速度であり、適合する炉冷速度はこれよりかなり遅いことも考えられる。また、本報での炉冷速度は焼結体の外観形状にも関与するようであり、炉冷後 (室温) の焼結体はいずれも凹形に湾曲したものとして得られている。即ち、Fig. 7 に示す炉冷後の形状から、焼結体の冷却は上層部の方が下層部よりも速く冷却されたようであり、局所的な冷却速度の差による残留応力を生じているのが伺い知れるようである。ここに見る変形はまた、適合する炉冷速度に無関係とは考えにくく、物性的な観点からすれば、この種の変形が生じないように、ゆっくりと均一に炉冷するのが、より適合する炉冷速度ではないかと考える次第である。

5.2 処理後の焼結体

本報では、以上のごとく 1_{st} 仮焼処理を施した L_{a1} 焼結体を室温下のもとで検査したところ、既にこの処理段階で通電機能を持つ導体性の物質に変化しているのを観

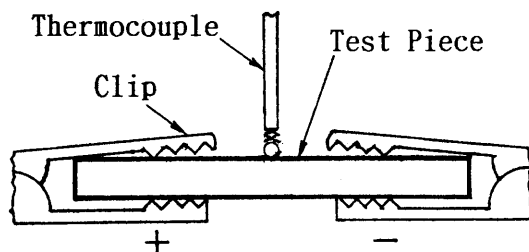


Fig. 8 Fixing of subject with clip

測した。それによれば、1st 仮焼処理後の L_{a1} は何れの固体についても、ほぼ同様の通電機能を有しており、局所的な抵抗値としては10 (Ω) 前後の小さな値を示す部分も存在するようである。そこで本報では、これら 1st 仮焼までの処理を施した焼結体の抵抗値が温度の低下とともに、どのように変化するかを室温以下、液体窒素による冷媒温度範囲のもとで以下に調査する。

5.3 低温抵抗特性の検査

L_{a1} 焼結体の低温に伴う抵抗値の変化は、本研究で既に試作した検査装置を用いての観測が可能である⁴⁾。しかし、該当する被検査体 L_{a1} はとくに成形圧力が約55.5 (MPa) で通常に比べ高压であり、耐脆性についても端子接触圧力には充分耐えるものと考えられる。そこで、これまでの局所的な接触端子による検査に加え、検査端子の先端センサー部分に、ねじりコイルバネを内蔵するクリップを取り付け、このクリップで直接 L_{a1} 被検査体を掴むことによる検査も併せて行うことにした。この手法によれば検査端子・クリップ間の接続リード線は特に固定しないかぎり固定され得ず、被検査体も固定的位置には定まり得ないことになるが、ここでは、市販の粘着テープを利用することで検査時における L_{a1} の固定的位置を確保した。 L_{a1} が設置される検査空間は設置の約10分後に -193 ($^{\circ}\text{C}$) 位の低温となり、これを約38分間保持する環境下となるが、テープ粘着力はこの低温下でも充分有効である。さて、検査の実施にあたっては Fig. 8 で示すように、ねじりコイルバネを内蔵するクリップで L_{a1} 被検査体を掴み、低温センサー T06 を L_{a1} 表面に接触させてから粘着テープで固定する。次に、T06 の熱電対リード線を冷接点温度補償器の各々、(+Cu)・(-Cu,Ni) 端子として接続し、 L_{a1} 表面と冷接点との温度差による電圧をレコーダーに導けば、検査空間に設置する直前の L_{a1} 表面部の温度を記録することになる。これは、ほとんど室温に等しいことになるので、温度低下に伴う L_{a1} の抵抗値が変化する様は室温を含め、室温以下のもとで検査が可能となる。一方、 L_{a1} を掴むクリップリード線はいったん約4.5(V) の電位差をもつ閉

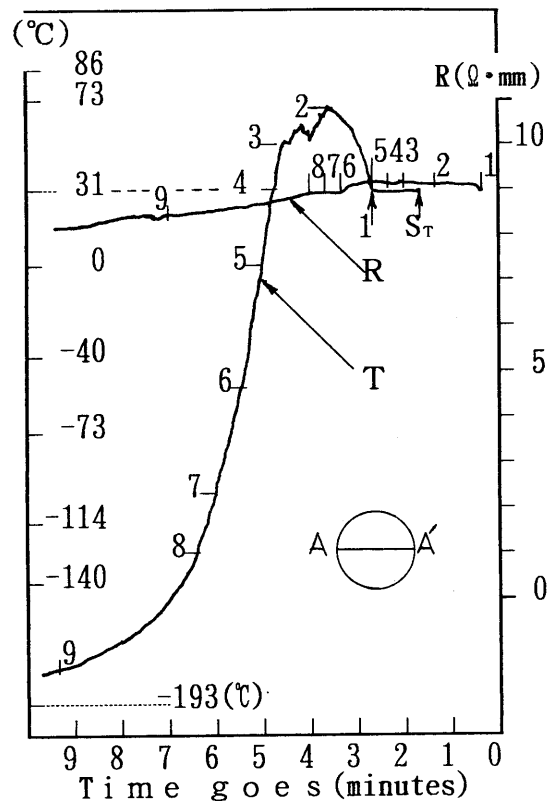


Fig. 9 Result by contact terminals using machine screws

回路に接続し、この閉回路に生ずる電圧の変化に置き換えて抵抗値を記録するが、T06 のセンサー端子部は L_{a1} の表面に接触させて固定してあるので、T06 が示す温度にはほぼ追従する抵抗値を記録することになる。また、 L_{a1} を掴むクリップリード線を閉回路に接続すると、 L_{a1} は回路を構成する抵抗素子となるので、ジュール熱を伴うことになり、記録計に入力直後の室温のもとでは、これによる温度上昇が観測されることになる。

6. 小ネジ接触端子による検査

以上のごとく準備を整えた L_{a1} に対し、先ず、従来の丸小ネジを用いた接触端子による結果を Fig. 9 に示す。ここに、記録ペンの摺動部、入力信号の増幅部をユニット化した自動平衡型記録器の2チャンネルによる同時記録が可能となるよう、先ず、 L_{a1} 被検査体表面に接する T06 からの入力信号、点 S_T (室温、約31 $^{\circ}\text{C}$) を得た後、約1分後 L_{a1} を抵抗素子とする閉回路からの入力信号、点 R_1 を記録することで検査は開始される。この間 S_T は室温を保ちつつ、 T_1 に移るが、 T_1 においてはジュール熱による急激な温度上昇 (約0.5 $^{\circ}\text{C}/\text{sec}$) が観測される。この温度上昇の立ち上がりに対し、 R_1 はわ

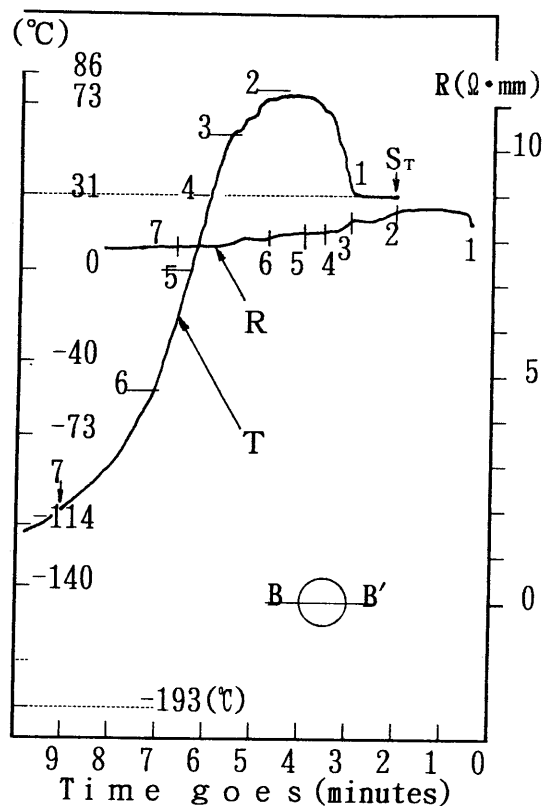


Fig. 10 Change of resistance value at B-B'

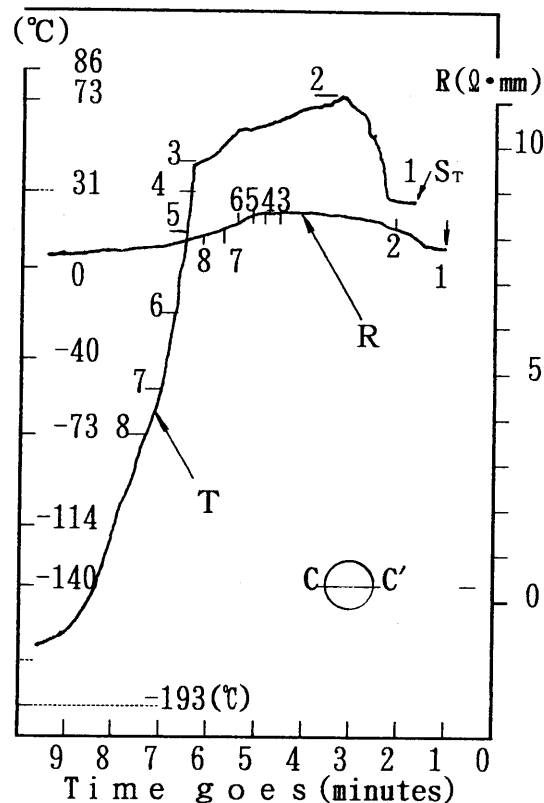


Fig. 11 Change of resistance value at C-C'

ずか増加する方向に移動するが、その後の T_1 から T_2 に至る急上昇に対しては、 R_1 から R_2 に移動するのみであり、ほとんど変化しないようである。次に、検査空間容器内に L_{a1} 被検査体を静かに降下させ、低温における検査を試みるが、室温から低温への検査に移行する当初においては、ジュール熱を伴いながら上昇の途上にある T_2 が一変して降下に転じるのが記録される。即ち、 L_{a1} 被検査体は低温の被検査体設置空間に固定されるまでの移動の途上でも、激しく蒸発する液体窒素の冷気による影響を受けており、 T_2 はこれを受けて降下に転じることになる。また、 L_{a1} は発熱状態にあると考えられ、この発熱を冷気により吸収しながら冷却されることになる。 L_{a1} が移動途上で受ける冷気の影響も常に変動的であることから、結果的に T_2 から T_3 に至る冷却は不安定なものとして記録されることになる。一方、この不安定な温度降下に対し、 R_2 は R_3 に至ると見られるが、その値にはほとんど変わりがなく、 T_2 、 T_3 に至る温度上昇及び降下の急変に対しても、顕著な変化は認められず、 T_1 から T_3 に至る温度履歴に対し、 L_{a1} の被検査部分は安定した抵抗特性を示すように見受けられる。さて、被検査体設置空間に L_{a1} がいったん固定されると、その冷却は安定した曲線に沿って進むと見られ、 T_3 は従って、 L_{a1} を低温検査空間に固定した時の L_{a1} の表面温度

を示すと考えられる。また、 T_3 は室温より高温であり、依然としてジュール熱の影響下にあると見られるが、この T_3 が室温 (T_4) にまで低下すると、 R_3 は一旦下がり、再び上昇して R_4 に戻るかのごとく不安定にふるまうが、さらに室温以下、0 (°C) に近い低温 (T_5) のもとでも、再びこれと類似するふるまいを示し、 R_5 に至る。0 (°C) 以下に冷却が進むと、 R_5 は以後50秒前後の間、僅かずつ減少してゆく様相を示し、 T_6 (−57°C) 付近では、これと同程度の減少を極めて短時間の間に示すのが見られる (R_6)。これは急速な冷却に伴う不安定な挙動と見られるが、 R_4 、 R_5 のように突然減少し、再び急上昇するかのごとくふるまいとは、(1) 減少したままであり、再び上昇しない (2) 急速に低温化する温度変動に対しても安定した値を保つという二点で異なるようである。 R_6 はさらに、僅かずつ増加する様相を示しつつ R_7 に至るが、この R_7 を境にして、以後は逆に僅かずつ減少する様相を示しながら R_8 に至るように見られる。これは (−)114 (°C) 付近の低温環境下における R_7 の挙動に対応するものと見られる。また、 T_8 では R_8 で示すごとく、 R_6 に類似する降下を見るが、 R_6 が以後増加の経過を辿るのに対し、 R_8 は既に減少中の経緯にある点と見られ、以後に辿る経緯に違いを生じている。また、 R_8 はその後ゆっくりと減少して行くが、そ

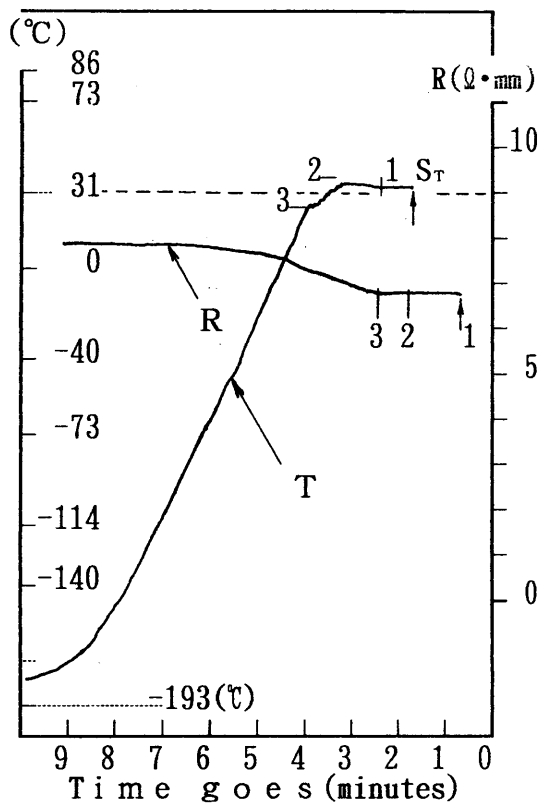


Fig. 12 Change of resistance value when subject was fixed with clip

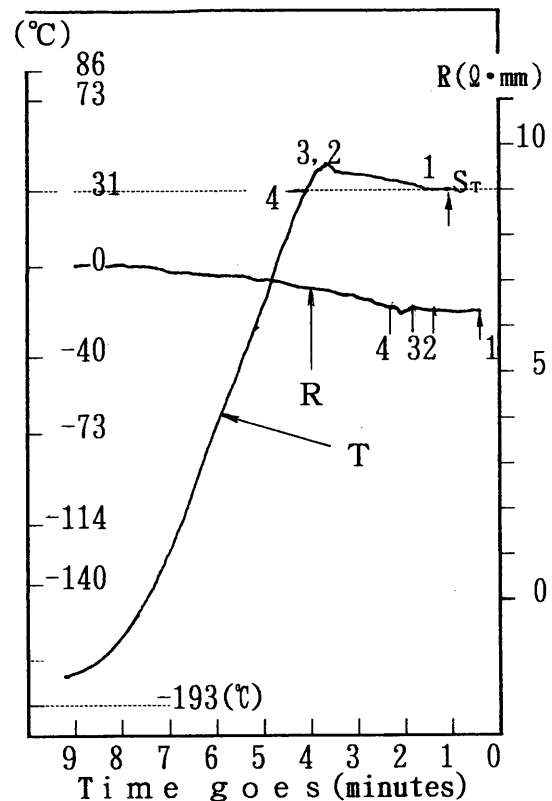


Fig. 13 Change of resistance value of other solid (fixing with clip)

の様相はこの R_s 付近から明確化しており、約 (-138°C) 付近における R_s の挙動に対応するものと考えられる。

6.1 検査位置の変更

L_{a1} 焼結体の検査位置 AA' を BB' , CC' に変更して検査する。その結果を各々 Fig. 10, Fig. 11 に示す。ここで、 T_1 は室温 (31.2°C) であり閉回路からレコーダーに入力される信号点として R_1 を対応させてある。まず、 R_1 が入力されると、 T_1 がゆっくり上昇し始める。 T_1 が上昇する理由は AA' と同質のものであり、 L_{a1} の発熱によるものであると考えられる。元来、 L_{a1} は同一物質で合成してあり、その後も同一環境のもとに処理したものであるから、その製法の経緯からして、 AA' , BB' , CC' は何れも類似する物性を示すはずであり、Fig. 10, 11 はその特徴を比較的良好に表しているものと見られる。即ち、発熱により L_{a1} の温度が上昇しても R はほぼ一定値を保つが、逆に冷却すると、 R は温度の低下とともにゆっくり減少して行くようである。

6.2 クリップ端子による検査

L_{a1} 被検査体と検査端子との接触面積を増し、局所的

な検査による偏りを避けるため、 L_{a1} をねじりコイルバネを内蔵するクリップで直接掴み、これを前述 (5.3) の閉回路に組み込み、 L_{a1} の抵抗特性を調査した。その結果を Fig. 12 に示す。これによれば、室温下にある L_{a1} 表面の温度 T はセンサー $T06^{(4)}$ からの入力開始とともに、 T_1 から T_2 へ緩やかに上昇するが、これに対し、 R は R_1 からやや減少しながら R_2 へ移動する。次に、 L_{a1} が検査空間に固定されるまでの途上においては、液体窒素からの冷気を受け不安定な冷却がなされつつ T_3 に至るようであり、この間 R_2 も一部で不安定な値を示すものの、概ね一定値を保ちながら R_3 に至る。また、 T_3 以後は L_{a1} が検査空間に固定されるので、安定した冷却曲線上を辿り始めるものとみられ、これに対し、 R_3 も安定的な挙動を示すようになる。しかし、ここに見られる R_3 の挙動は小ネジ接触端子による場合と異なり、温度が低下すると R_3 は増加するというものである。即ち、 L_{a1} 被検査体は局所的な部分で全く逆とも思える低温特性を示しており、異なる低温抵抗特性を示す部分が混在して存在する状況を思わせるようである。また、ここにおける R_3 は冷却後の温度上昇に対して、その値を増加するのが観察されており、これはむしろ、低温における半導体を示す挙動に類似するものと見られる。 L_{a1}

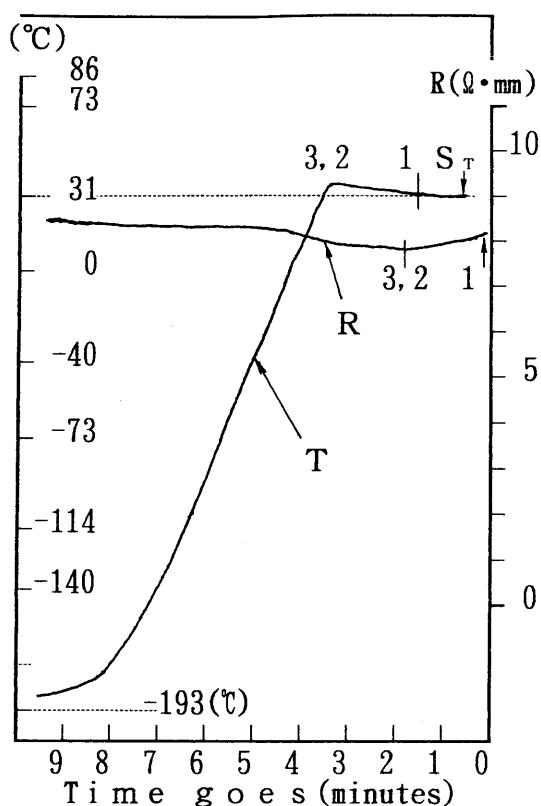


Fig. 14 Change of resistance value of other solid (fixing with clip)

被検査体とは同質であり、同様の処理を施した別の固体についても調査したところ、概ね、同様の挙動を示すようである (Fig.13,14)。

7. 結果と考察

以上のごとく、 $\text{Pr}_2\text{Ca}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9-x}$ について 1st 仮焼処理までを施し、その焼結体の室温以下、約 (-)193(°C)における抵抗特性を調査したところ、

- 1) 既に、この処理段階で通電機能を持つ導体性の物質に変わる。
- 2) 局所的には、10 (Ωmm) 以下の部分を含む可能性がある。
- 3) その抵抗値は温度の低下に伴い、減少する傾向を示す。
- 4) 半導体に類似する性質を示す部分が存在する。

などの結果を得た。さて、 $\text{La}_{0.1}$ が 1st 仮焼処理を施したのみの段階で既に通電機能を持つ物質に変化したということの背景には、先ず、これを作り出す合成元素の種類、混合量、焼結処理等の基本的な条件が良く適合していたということがある。さらに、本報ではこれらの基本的な条件の他に、成形圧力をこれまでになく、高圧にして臨

むという手法を導入しており、合成元素の反応を助長したということも考えられる。これは高圧に保つことで、原料粉体粒子間の接触圧力の増加、その接触面積の増加及び固体化を助長すること等に関係すると考えられ、ハンドプレス等による比較的低圧のもとで得た成形体に対し、同様の仮焼処理を施すと、被処理複数固体には絶縁体を思わせるものも混在して得られることが経験されており、その一方で、約55.5(MPa)の高圧成形による場合には、被処理複数固体の全てが 1st 仮焼処理の段階で通電機能を持つ物質に変化していることから、成形圧力の高圧化は焼結処理時の反応を助長するものと考えられる。また、本報での結果によれば、1st 仮焼処理後の焼結体はいずれも均質化されるには至っておらず、さらに追加処理を必要とするが、その場合でも成形圧力を高圧にして臨めば、処理反応が助長されるものと期待される。成形圧力の高圧化は又、焼結処理後の固体が持つ強度的な面でも有利に作用するようであり、ハンドプレスの成形による焼結体が容易に脆性破壊するのに比べ、本報で得る焼結体は室温以下、約 (-)193(°C)における低温での端子接触圧力にも充分耐えており、高圧成形による材料強度の改善も期待できるものと考えられる。

7.1 (-)193(°C) 以後の挙動

$\text{La}_{0.1}$ 被検査体が設置される検査空間は、設置から約10分後には (-)193(°C)の低温環境下となるが³⁾この低温下に至ると、局所的検査による R は安定した傾向を保ちながら僅かずつ減少し続ける。以後検査空間は約38分間の定温を保ち、その後はゆっくり温度上昇し始めるが、この間の R は数 ($\Omega\cdot\text{mm}$) 前後の小さな値に保たれ、温度が上昇し始めると、これに応じてゆっくり増加し始めるようになる。さらに検査空間が室温近くまで上昇すると、ジュール熱の影響とみられる急激な温度上昇が記録されるようになり、R は一時、不安定な挙動を示すが、概してみれば、僅かずつ増加するよう見受けられる。一方、クリップ検査端子による R は (-)193(°C)の低温下で約120 ($\Omega\cdot\text{mm}$) 前後の値に保たれ、温度が上昇し始めると、これに応じてゆっくり減少し始めるようになる。さらに検査空間が室温近くまで上昇すると、急激な温度上昇を記録するが、R はこれより約12秒遅れて、その速度を速めながら減少するのが観測される。

7.2 混合量

$\text{La}_{0.1}$ 被検査体は各々市販の Pr_6O_{11} が 1/3 モル、 CaO が 2 モル、 BaCO_3 が 2 モル、 CuO が 3 モルを混合して合成したものである。これを重量比に換算すると、 Pr_6O_{11} は約31%で、 BaCO_3 の36%に次ぐ多量を占めている。前述 (緒言)のごとく、Pr は単一元素としては

超電導性を示さないものとして知られるが、混合物焼結体としての物性についてはほとんど知られていない中で、本報に示すごとく、1_{ST} 仮焼処理の過程で L_{a1} 被検査体が通電機能を有する導体物質に変化しているのは興味深いことのように思われる。また、重量比で Pr₆O₁₁ を僅か数 (6) % 増加すると、この過程では通電機能を示さない焼結体となるようである。

8. 結 言

Pr₂Ca₂Ba₂Cu₃O_{9-x} の 1_{ST} 仮焼処理を、処理条件 870±20(℃)、4.5 時間のもとで実施し、その焼結体の温度低下に伴う抵抗値の変化を調査した。その結果、

- 1) この焼結体は通電機能をもつ導体性の物質である。
- 2) この焼結体には室温下で、小さな抵抗値を示す部分が存在する。
- 3) その抵抗値は温度の低下に伴い、減少する。
- 4) この焼結体には半導体に類似する性質を示す部分も存在する。

- 5) その抵抗値は温度の低下に伴い、半導体に類似する挙動を示す。

こと等が解った。さらに、焼結前処理における成形圧力を高圧にして臨むことは、焼結処理時の化学的反応を促進することと、焼結体の固体強度を増すことの二点で効果的であると考えられる。

参考文献

- 1) 上田 寛：超伝導体の化学と物理, P53-56, 三共出版 (1993)
- 2) K.Salama, V.Selvamanickam, and D.F.Lee: PROCESSING AND PROPERTIES OF HIGH-T_c SUPERCONDUCTORS, P171, World Scientific Publishing co.Pte.Ltd.(1992)
- 3) 田中昭二：「大学と科学」公開シンポジウム予行集, p15-21, (1988)
- 4) 杉本：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)