

焼結体の低温抵抗特性検査装置の試作

杉本光毅

機械工学科

(1993年9月1日受理)

Trial Production of the Apparatus to Test for the Resistivity of the Sintered Y and La System

Kouki SUGIMOTO

Department of Mechanical Engineering

(Received September 1, 1993)

When T_c of superconductors was examined, it was attempted to manufacture the inspection equipment, for which hard polyethylene was used mainly as the structural material, for trial. As the cooling medium, liquid nitrogen was used, and in order to make the change of resistance value accompanying the low temperature cooling of sintered bodies so as to be recordable continuously, as the low temperature sensor, copper-constantan thermocouples were used, and it was devised so that the change of resistance value can be recorded by substituting it with the change of voltage arising in the closed circuit.

By using this equipment, the change of the resistance value in sintered bodies was examined, as the results in addition to the effectiveness of this equipment, it was found that a part of La system substances has the special property such as it changed to conductor substances particularly by the sintering treatment in short time.

1. 緒言

超電導性を有する新物質であることの確認をする場合には、現在でも低温域での零抵抗が重大な確認現象の一つとして認識されていることに変わりはない。抵抗値0を実際の測定で確認することは事実上できない¹⁾ので、冷却の過程で突如として生じる抵抗値0の近似値を得ることで確認される。したがってこの0近似値に至る途上の冷却は終始徐冷の過程をたどる方が都合よく、低温の液体に直接浸漬するなどの急激な冷却のもとでは温度勾配が過大となり、0近似値に至る前後の抵抗特性が不明確となるだけでなく、 T_c についてもその絶対値をとることが極めて困難となる。また、徐冷に終始した場合でも抵抗値は刻々上下変動を繰り返しながら全体的な傾向として減少又は増加の過程をたどる例(一部焼結体)が観察されており、この領域における抵抗特性の検出法にはいくつかの条件が存在すると考えられる。徐冷温度勾配が連続することのほか、追従して変動する抵抗値の検出も連続的であることなどが一般的条件以外に必要で

あり、さらに極低温域に及ぶ環境下での抵抗特性の挙動が突発的なある種特異な現象を伴うものであることを考慮すると、この現象をその現場で直接確認できることがより有利な条件として加えられるべきである。 T_c の検査に関する低温抵抗特性についての報告例²⁾はこれまでも見られるが、検査装置自身の具体的な構造などその詳細にまで及び報告する例はほとんど見られず、僅かに見る報告例³⁾でも、検査に長時間を要する、別の物理量に変換するための高価な装置を要するなど所要時間と経費の面では改善の余地を残している。以上により、本報では、まず抵抗特性検査装置の試作を試み、この装置について低温での検査能力に関する評価を試み、さらに二、三の焼結体に対し低温抵抗特性を検査したところ、若干の知見を得たので報告する。

2. 検査装置の試作

2.1 低温センサー

まず、低温域を冷却溶媒の液体窒素温度範囲に限定し

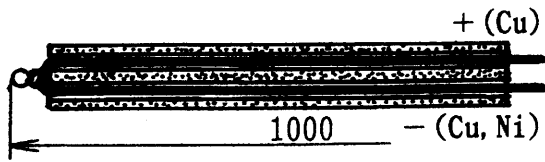


Fig. 1 Low temperature sensor (T-06)

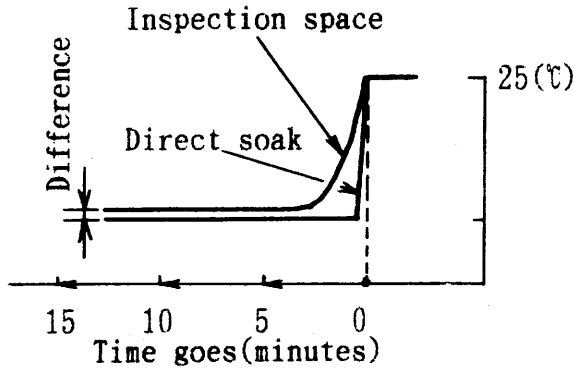


Fig. 2 Response of T-06

センサーとして熱電対 JIS: T06-1000 (以下 T-06 とする) を用いることにした。対象とする範囲に適する熱電対としては他にも JIS, E, J, K などがあるが、とくに低温における精度 (誤差の許容差が測定温度の $\pm 1.5\%$) を考慮し、選定の理由とした。Fig. 1 に絶縁管を装着した T-06 の測定側端子部の形状を示す。ここで端子先端部は正確な球体ではないが、被測定面とは常に点接触するとみなされ、この接触点における温度の検出が可能となる。さて、熱電対 T 種のゼーベック効果による起電力が測定対象となる低温側温度領域では一般に数 [mv] 前後の値であることを考慮して、これを定速の記録紙送り機能をもつレコーダーに導けば、経過時間に伴う温度の変化 (温度勾配) を連続して記録できることになる。本報ではレコーダーとして WATANABE INSTRUMENT 社製 MC611 を、また熱電対閉回路の冷接点温度補償器としてチノー社製 UN01T を用いた。Fig. 2 は被測定面に T-06 の端子先端部を接触させ、この接触点の温度特性を記録したもので接触点を含む周辺領域が比較的緩やかな勾配の冷却曲線に支配されているのを伺い知ることができる。また端子先端部を直接液体窒素に浸漬して得た T-06 の応答も Fig. 2 に示した。

2. 2 抵抗値の検出

温度低下に伴う抵抗値の変化を閉回路に生ずる電圧変化に置き換えて記録する。Fig. 3 は被測定面に電極端子が接触する状況を示したもので被測定面の温度が低下す

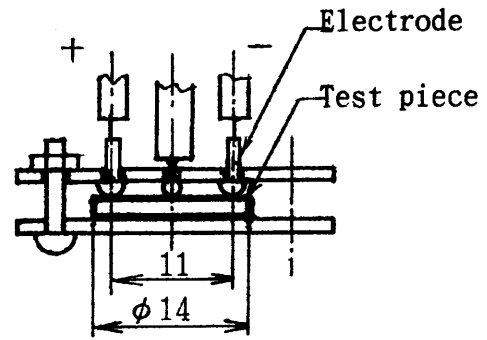


Fig. 3 Contact of the surface to be measured with electrode terminals

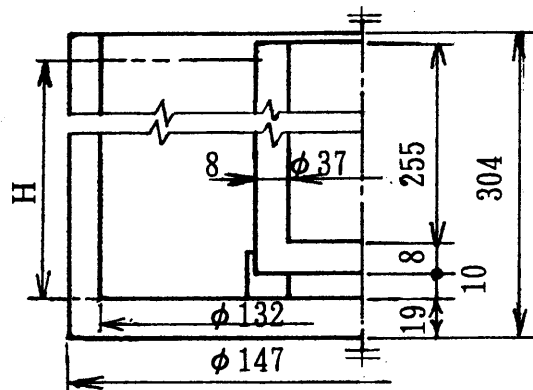


Fig. 4 Cylindrical vessel of double structure

ると、これに伴い抵抗値が変わる。抵抗値が変わると閉回路の電極間における電圧も変わる。この電圧変化を取り出し、レコーダーに入力する。

2. 3 検査端子部周辺

被検査物を含む検査端子部周辺は液体窒素温度付近に至る冷却の過程で適当な温度勾配をもつことが必要であるのはすでに述べたが、この環境を得るため Fig. 4 に示す二重構造の円筒容器を製作した。

Fig. 4 で H は冷却溶媒として用いた液体窒素の液位であり、被検査物を含む周辺環境温度を支配する因子となる。容器内の液体窒素の無駄な蒸発を防ぐことと、検査位置に検査端子を容易に設置できることなどを考慮し製作した検査器測温部 (Fig. 5) により、H と検査位置周辺温度との関係は Fig. 6 に示す曲線として記録される。この曲線上の温度はまた、検査位置周辺に同時に設置したデジタルサーモメーターによりその値を知ることができ、主な値を図示したが、これによれば検査端子部周辺は僅か 10 分前後の間に (-) 193 ± 0.3 °C の低温環境下に置かれるようである (H=90)。

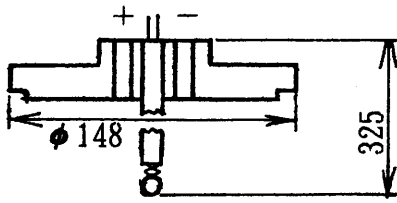


Fig. 5 Temperature-measuring part of the inspection equipment

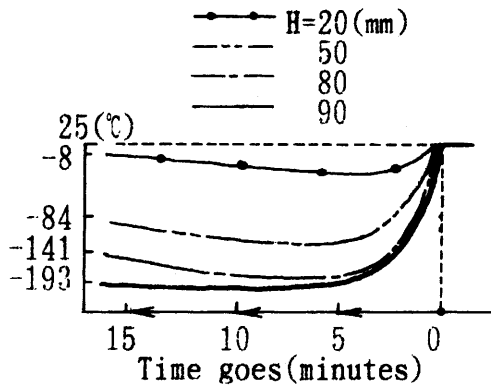


Fig. 6 Relation of the level H of liquid nitrogen to the temperature around the position of inspection

2. 4 組立構造

以上のように低温での温度センサー、抵抗値の検出、検査位置周辺の環境及び被検査体を設置するのに必要な空間容積等を考慮し、低温冷却に伴い被検査体の抵抗値が連続的に変化する様子を記録できるように、検査装置を構想した。Fig. 7 (i),(ii)に装置の構造とその一部詳細を示す。また、組み立てに必要な各部品を Table 1 に示す。

Table 1 に示した部品の内、JIS 規格品についてはこれを利用し、その他については本学、工作・試験センターで加工した。

2. 5 温度検定

本報では Fig. 7 で示した構造の低温抵抗特性検査装置を試作した。試作装置の低温液体容器に液体窒素を満たし、検査空間容器内の被検査体設置部付近にセンサー T-06 を固定し、実際の検査状態における被検査体設置部付近空間の冷却曲線の記録を試みたところ、Fig. 8 の曲線(a) を得た。次に、この曲線上の温度の値が読み取れるよう別に用意したデジタル式サーモメーターの温度センサー部分を実際の検査状態における被検査体設置部付近空間に固定し、同様な測温を行い、その値を読み取

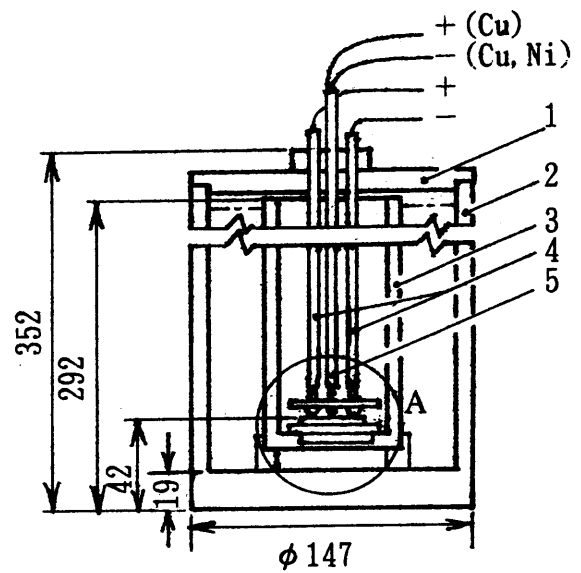


Fig. 7 (i) Structure of the inspection equipment

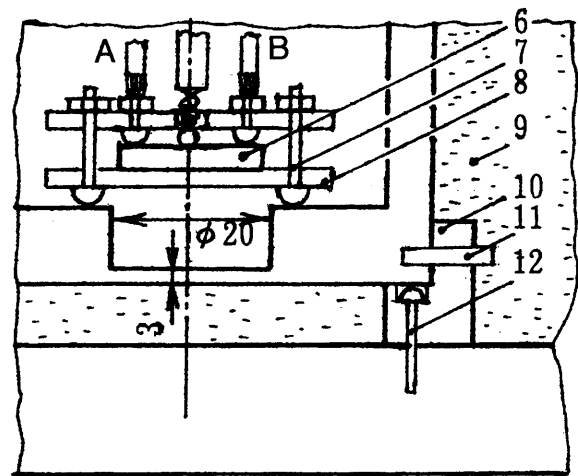


Fig. 7 (ii) Detail drawing of the parts

Table. 1 Assemblies

NO.	Parts	NO.	Parts
1	Cover	7	Machine screw
2	N vessel	8	Hold yoke
3	Space vessel	9	Liquid N
4	Electrode	10	Bedplate
5	Temp-Sensor	11	Tapered pin
6	Test piece	12	Fixed screw

ることで記録した冷却曲線上の温度を検定した。これによると、検査空間容器内の被検査体設置部付近の空間は冷却を開始してから約10分後には、最低温度(-)193±

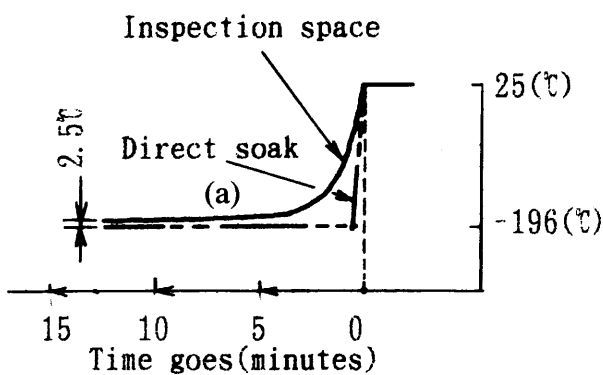


Fig. 8 Cooling curve for the space near the part of setting a subject

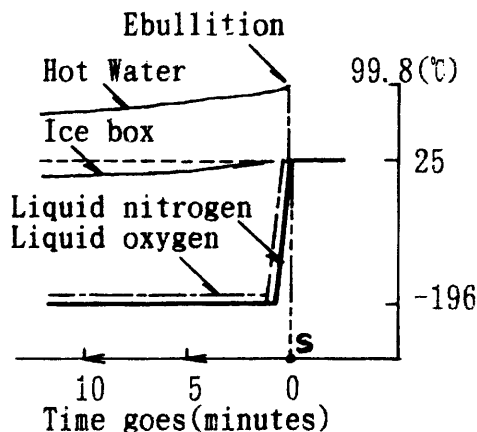


Fig.10 Temperature measurement under various temperature environment

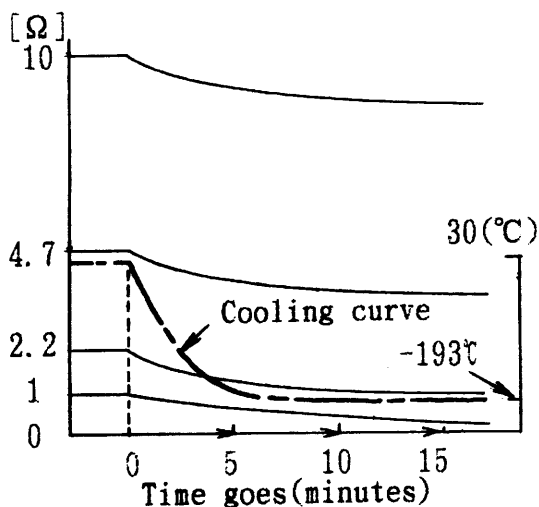


Fig. 9 Low temperature characteristics of the resistive elements on the market

0.3 °C に至りほぼ停滞するが、検査空間容器の外周部を囲む冷却溶媒である液体窒素の沸点(-)195.5±0.3°C までには至り得ず、約2.5°C の差を生ずるようである。

2. 6 被検査体の抵抗値

Fig. 9 は図中に示す閉回路の電圧を約4.5[V]にし、市販の各抵抗素子を検査端子間に接続したとき、この回路に生ずる出力電圧をレコーダーに入力して得たものである。従って検査端子間に接続する抵抗素子を被検査体に置き換えてレコーダーで記録すれば Fig. 9 との比較からその抵抗値を知ることができる。

3. 試作装置の評価

被検査体に対する検査能力に置き換えて試作装置を評

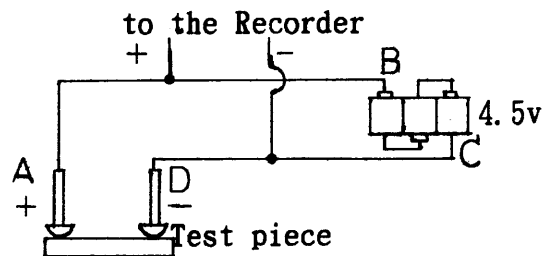


Fig.11 Connection of lead wires

することにする。これには先ず、試作装置の構成部品が低温の下で個々の持つ各性能を發揮するか否か等を調査する必要があると考えられる。以下に各構成部品の性能に係わる実験及び結果等を示す。

3. 1 T-06の応答

液体窒素、液体酸素、冷蔵庫製氷室内、測定室内空気、湯、沸騰湯等の各温度環境下での測温をT-06により試み、その応答を調査したところ、Fig.10を得た。

Fig.10で、記録紙は定速 5mm/30sec で右方向に送られており、レコーダーの記録ペン先が図中Sで示す縦線上に達する瞬間を目視し、この瞬間に合わせてT-06測定端子を各温度環境下に素早く設置することにより、得たものである。これにより、T-06センサーは前記いずれの環境下でも設置直後に素早く応答しており、必要な応答性能を持つとみなすことができる。

3. 2 電圧測定用電極端子

電圧測定用電極端子として、鉄製の丸小ねじ M2×10 を用いた。このねじの端面部にリード線を半田で接着し、Fig.11に示すごとく結線し、レコーダーに導く。

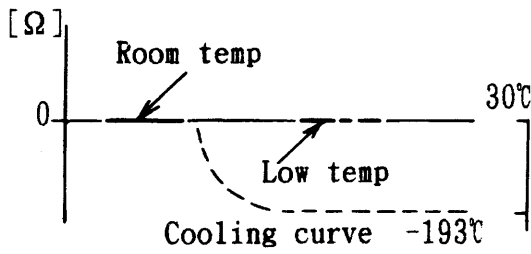


Fig.12 Short circuit of electrode terminals

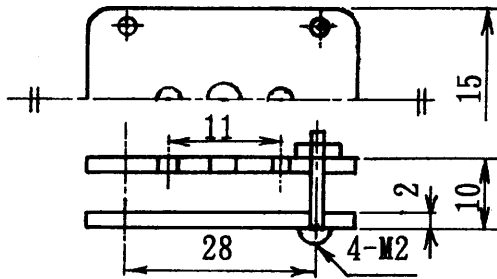


Fig.13 Dimensions and shape of the holding frame

丸小ねじの固有抵抗は $0.2[\Omega/\text{本}]$ 以下であり、A B間のリード線は約 $0.3[\Omega]$ 、C D間も約 $0.3[\Omega]$ 、さらにレコーダ入力端子までの+側リード線は各 $0.4[\Omega]$ 以下である。又、電極端子間を短絡すれば Fig.12を得る。Fig.12は室温下での短絡と、検査空間(約 -193°C)での短絡の両者を実験した結果である。電極が検査空間の低温下にある場合でも、室温(約 25°C)下にある場合と同様、電極として動作することがわかる。

3.3 検査端子の保持枠

検査端子の保持枠は低温の検査空間底部で検査端子の位置固定、被検査物の保持及び、4組の丸小ねじ・ナットを締め付けることにより検査端子の先端センサー部分と被検査物測定面との接触圧力確保に寄与する。被測定面は後述する焼結体の表面部であるが、必ずしも平滑な平面に仕上がるとは限らず、むしろ起伏を伴う曲面となる場合が少なからずあり、このため3本の検査端子の先端を同時に被測定面に接触させる際には保持枠の材料がある程度 $27 \times 10^4 \text{ (N/m}^2\text{)}$ 程の曲げ弾性率⁴⁾を持つことも許され、むしろこの程度の弾性は被検査物焼結体の脆性による破壊を緩和防止するのに役立つように思われる。又この保持枠は低温での材料強度も必要とし、例えば本研究では硬質のポリ塩化ビニール(PVC)を使用した。これまでの使用に関する限り、低温による破壊等の様子は観察されていない。Fig.13に保持枠の寸法形状を示す。保持枠の寸法形状から、被検査物となる焼結体

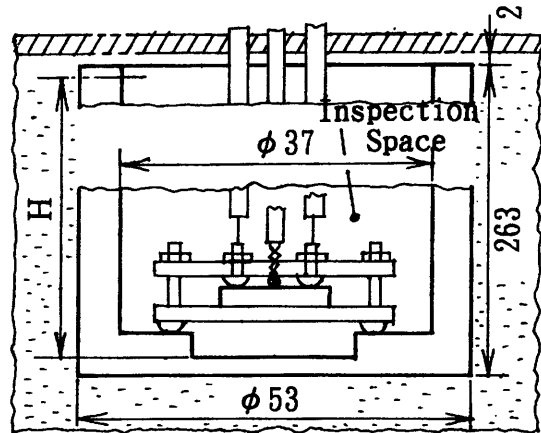


Fig.14 Space for setting a subject on the holding frame

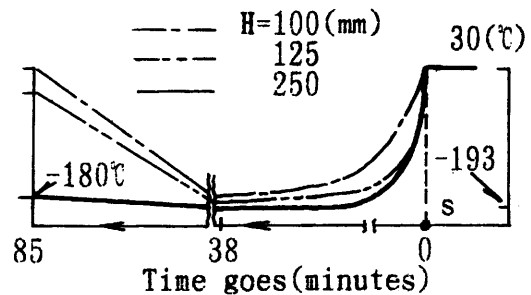


Fig.15 Temperature change in the space for setting a subject

の外径 ϕ は $6 < \phi < 14.7$ 、厚さ t は $2.5 < t < 4.0\text{mm}$ 程度が適するようである。

3.4 被検査体設置空間の低温保持能力

被検査体を保持枠に設置する空間は Fig.14に示す容器により確保される。この容器の上端部を除く全周囲を液体窒素の中に浸漬することで、約10分後には (-193°C) の低温環境空間が得られることは既に述べた(2.5)が、この低温状態がどの程度の時間保持され、そして昇温の過程に至るのかは試作装置の性能に直接関わる場所である。Fig.14で、 H_{max} は実際には約 250mm 位に限られ、これを越えると沸騰状態の液体窒素が被検査体設置空間容器内に躍り込み、これが被検査体に触れた場合には検査結果に支障をきたすことになる。 $H \leq 250\text{mm}$ の範囲にあるいくつかの H について、被検査体設置空間の冷却・低温保持・昇温に至る温度変化を調査したところ、Fig.15を得た。

Fig.15によると、被検査体設置空間は $H=250\text{mm}$ (液体窒素約 2.98 l に相当)のとき (-193°C) を約38分、 (-180°C) 以下であれば約85分の保持能力があることになる。

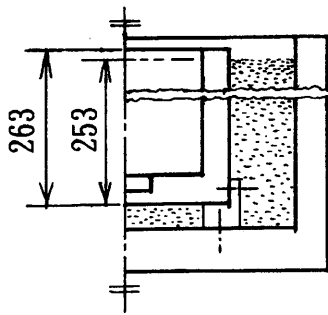


Fig. 16 Vessel of inspection space

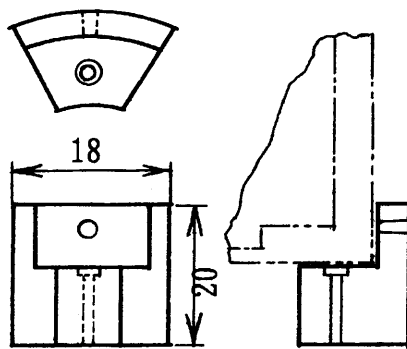


Fig. 17 Stand for fixing the vessel

また、液体窒素の容器材料として、ここでは硬質のポリエチレン（熱伝導率 $9 \times 10^{-4} \text{ cal/cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{C}^\circ$ ）を用いたが、この容器を例えば真空容器などに置き換えて装置を構成すれば、この空間の低温保持能力は飛躍的に増すことになりそうである。

3. 5 検査空間容器の固定

検査空間容器は Fig. 16 で示すように、高さ 263mm のうち最大 253mm が液体窒素に浸漬した状態で使用される。この場合、容器は液体窒素を押しつけて浸漬するので、これに合う浮力を受けることになる。この浮力の作用で容器は特に固定されていない限り、固定的位置には定まり得ず、不安定な状態におかれ、検査装置の使用に支障をきたすことになる。そこで、Fig. 17 で示すごとく寸法形状からなる容器固定台を製作し、先ず、この固定台を低温液体容器の厚底部に M5×16 の丸小ねじで固定し、次に検査空間容器を固定台に $\phi 4 \times 10$ のテーパピンで固定した。以上により、検査装置使用時における検査空間容器を固定するのに必要な固定力を得た。

3. 6 電極線のガイド管

被検査焼結体に接触し、低温における抵抗特性検査の

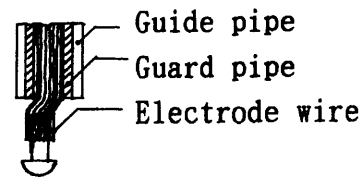


Fig. 18 Conduit for electrode wires

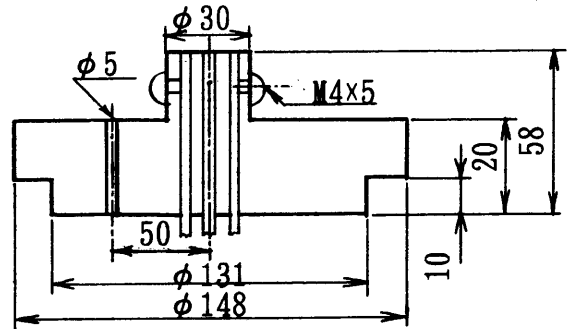


Fig. 19 Dimensions and shape of the cover

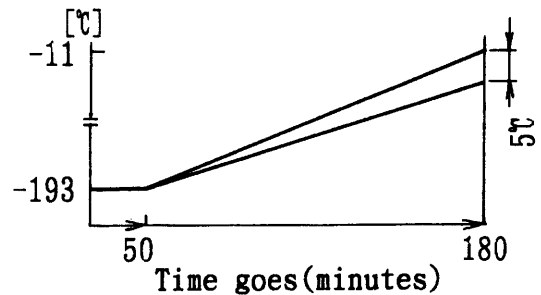


Fig. 20 Effect of the cover for the capability of maintaining low temperature

電極として機能する端子 A, B (Fig. 7(ii)) は接続導線に半田で接合した後、低温の検査空間を経由するが、このとき接続導線が曲げ変形した状態で低温凍結されるのを防ぐため、スチロール製の管に接続導線を通し、検査装置の上部外側に取り出した。したがって電極端子が被検査焼結体に接触した後、導線はほぼ最短距離を経由して装置外側の室温環境下に導かれることになる。これにより接続導線の固有抵抗値の無駄な増加を防ぐだけでなく、検査装置の取り扱いも容易になる。又、電極線のガイド管として用いたスチロール製管の低温強度について観察するところでは、(-) 193 °C 位の低温には耐えるようであり、さらに、低温 ((-) 193°C 位) と室温 (25°C 位) との温度差を生じるような環境下での使用にも耐えるようである。

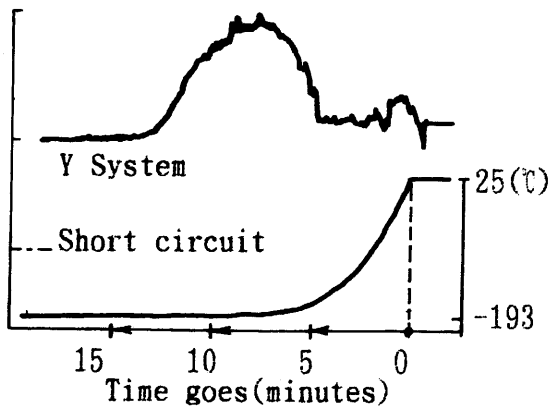


Fig.21(i) Low temperature resistance characteristics of Y system sintered bodies

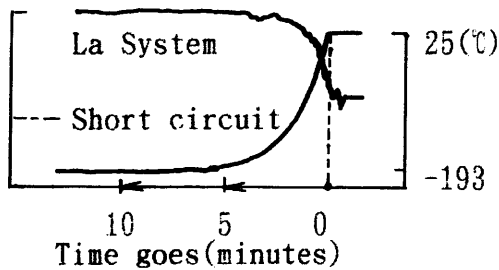


Fig.21(ii) Low temperature resistance characteristics of La system sintered bodies

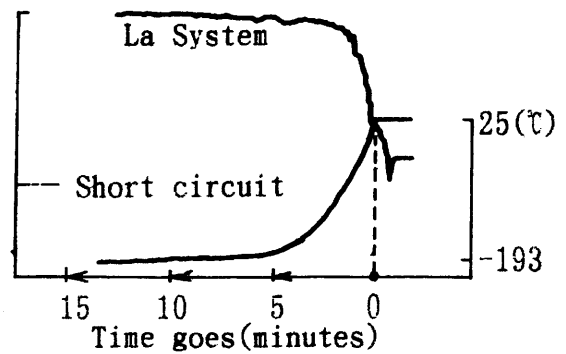


Fig.21(iii) Low temperature resistance characteristics of La system sintered bodies

Table. 2 Time table for temporary baking treatment

6:50	9:50	16:00	20:30
Supply of O ₂ gas			
Heating	Keeping warmth	cooling	
ON	930°C	OFF	100°C

Table. 3 Time table for main baking treatment

7:35	10:27	13:34	14:43	17:43	20:57
Supply of O ₂ gas					
Heating	Keeping warmth	cooling	Keeping warmth	cooling	
ON	930°C	OFF	400°C	OFF	65°C

3. 7 ガイド管固定兼用蓋

3. 6で記述した電極線のガイド管は検査装置上部の蓋に固定すると扱い易く、この蓋を操作することにより低温の検査空間に被検査体を容易に設置、又は取り外しすることができる。Fig.19に電極線のガイド管をM4×5のなべ小ねじで固定した蓋の寸法形状を示す。

Fig.19で、蓋を貫通するφ5の穴は検査装置使用時に、液体窒素の気化膨張に伴い容器内に生じる内圧上昇を避けるためのものであり、同一目的により、蓋と低温液体容器とのハメアイによる寸法は直径差で3mm位のかかなり大きなすきまを生じるよう製作した。又、蓋を低温液体容器にはめる場合とはめない場合は、被検査体設置空間の低温保持能力が異なり、例えばH=250mmでは昇温の過程でFig.20に示すごとく差を生じる。

4. 低温抵抗特性検査の例

Y及びLa系の組成よりなる物質について、乾式法による混合・成形の後、複数固体に対し焼結処理を施したところ、Y系について1、La系については2固体が特に処理過程の早期段階で絶縁性物質から導電性物質に変

化しており、同様な処理を施して得た他の固体とはその性質が異なるようである。さらに、この3固体についての追加調査を試みたところ、いずれも室温(約25°C)の下で約300[Ω]前後の値をもつ抵抗値に変化しているのを観測した。そこで本報では、この3固体を被検査焼結体とみなし、前記のごとく試作した検査装置を用い、低温冷却に伴い、これら3固体の固有抵抗値がどのように変化するかについて調査したところ、Fig.21(i)(ii)(iii)を得た。

5. 結果と考察

以上のように、焼結体を被検査体とする低温抵抗特性検査装置を試作し、この装置により3固焼結体を検査したところ、

- 1) Fig.21で示すように、この装置により、温度の低下に伴う被検査焼結体の抵抗値の変化を記録することができる。
- 2) 被検査体を設置するのに必要な低温空間をこの装置により得ることができ、その性能として約(-)193°Cを連続38分保持することができる。

3) 被検査体が設置される周辺の空間は約10分間で室温(約25℃)から約(-)193℃の低温に至ることができる。

4) 3個の被検査体は焼結処理により導体性の物質に変化したものである。

5) その固有抵抗値は低温冷却に伴い変化する。

などの結果を得た。このうち、被検査体として用いた3個焼結体の組成、製法などの詳細についてはいずれ機会を見て報告する予定であり、本報では、使用した焼結処理の一例のみを Table 2, 3 に示すことにする。

さて、試作の抵抗特性検査装置は主として硬質のポリエチレンを構造材料としており、高温側熱変形温度が85℃(耐熱温度80℃)とされているので、室温での検査装置としても使用可能である。この材料は又、安価であり⁵⁾切削性に優れ加工し易いが、熱伝導率が9cal/cm s℃でプラスチックとしては大きく、短時間のうちに低温の被検査体設置空間を得る材料としては都合が良いけれども低温液体容器の構造材料としては必ずしも適するとは言えず、例えば容器内の液位高さに対応する容器外周面では低温の熱伝達によると思われる激しい着霜が観察されており、これにより容器の液体保存能力が低下するようである。又被検査体設置空間で得た空間の冷却曲線については、空間を囲む容器の構造材料を変更する、この容器の内面に熱伝達率の異なる構造材料を挿入するなどの方法で、必要に応じる冷却曲線を得ることが可能であると考えられる。

6. 結 言

低温冷却に伴い変化する焼結体の抵抗値を検査するための装置を試作した。その結果、この試作装置により、

1) 液体窒素温度以上、室温の下でも検査することができる。

2) 低温液体容器の構造材料を変更することで、被検査体設置空間の低温保持能力を高めることができそうである。

3) 被検査体設置空間の冷却速度を必要に応じて、変更できそうである。

こと等が解った。さらに、被検査例として用いた焼結体については、比較的短時間の焼結処理により絶縁体から導体性の物質に変化したことを留意すべきである。

参 考 文 献

- 1) 北沢宏一・岸尾光二：日本機械学会誌，(1988)，Vol91/835, p11.
- 2) 田中昭二：「大学と科学」公開シンポジウム予稿集(1988) p15-21.
- 3) 太刀川恭治・戸叶一正：超電導, p18-29, 読売新聞社(1986).
- 4) 機械工学便覧, 18-2, 日本機械学会(1977).
- 5) 藤原電機産業(株)，各種プラスチック物性一覧.