

# Cu-Cr 合金の時効による磁化率の変化\*

丸山孝道\*\* 佐藤謙一\*\*\* 横田 稔\*\*\*

Takamichi Maruyama, Ken-ichi Sato and Minoru Yokota : Changes of Magnetic Susceptibility of Cu-Cr Alloys with Aging. The magnetic susceptibilities of Cu-Cr alloys containing 0.122 and 0.244 at% Cr were measured at room temperature. The Cu-Cr alloys were solution-treated at 950°C for 2 hr, quenched into water and cold-drawn into wires of 0.5 mm  $\phi$ . The wires were aged for 2 hr over at a temperature range 400°C to 700°C. The pure Cu wires were prepared by the same process.

The amount of dissolved Cr in Cu of each specimen was determined from the difference between electrical resistivities of the alloy and Cu at 4.2 K.

The change in magnetic susceptibility of Cu-Cr alloys by aging can be explained by the change in the amount of dissolved Cr. The magnetic susceptibility at room temperature was estimated from the simple sum of the susceptibilities of dissolved Cr and precipitated Cr. The results agreed well with the measured values. The effective Bohr magneton value and the Weiss temperature of dissolved Cr in Cu were determined as 3.6 and  $-8$  K, respectively, by using the Curie-Weiss law.

A practically important alloy which has very low magnetic susceptibility ( $\approx -3 \times 10^{-8}$  emu/g) and high conductivity (90% IACS) was found in these Cu-Cr alloys aged at 700°C for 2 hr.

(Received July 28, 1975)

## I. 緒 言

Cu-Cr 合金は適当な時効により高導電率と強度を有するため、高力耐熱導電材料、抵抗溶接用電極材、機器配線用電線として実用化されている合金であり、時効過程<sup>(1)(2)</sup>や時効後の性質<sup>(3)</sup>はよく調べられている。

ところで高分解能 NMR の検出コイルのように高均一度の高磁場中で使用しようとするときには、コイルの線材には高導電率とともに磁化率の絶対値が小さいことが要求され、純 Cu の微小な磁化率でさえも問題になる。そこで反磁性体である Cu に常磁性体の Cr を添加することにより、高導電率を保つとともに、磁化率の絶対値を小さくすることが考えられる。Cu-Cr 合金の時効後における磁化率の変化に関しては、Köster und Knorr<sup>(3)</sup>の報告があるが Köster らの実験に用いた試料は微量の Fe を含み、少量の Cr 濃度の磁化率を考察するには適当ではない。

この研究では高純度の Cu と Cr を用いて時効による Cr の固容量、析出量の変化ともなる磁化率の変化を室温で測定し、低磁化率を得る条件を求めた。さらにその結果を磁性稀薄合金の解析を利用して Cr の固容量の変化から説明し得ることを報告する。

## II. 試料および実験方法

### 1. 試 料

99.998% 以上の再電解銅と公称純度 99.999% の Cr (Johnson Matthey Co., Ltd) を真空溶解し Cu-0.10 w/o

Cr, Cu-0.20 w/o Cr および再電解銅のインゴットを作成し通常の熱間スエージ、伸線加工により 8 mm  $\phi$  の線にした。さらに 950°C 2 hr の溶体化処理後水焼き入れし 0.5 mm  $\phi$  に伸線した。その後それぞれ 400, 500, 600, 700°C で各 2 hr 時効を行った。

実験に用いた Cu-Cr 合金と再電解銅の化学分析値を Table 1 に示す。Cr, Fe, Ag は原子吸光法、他の元素はカントメーター(発光分光)分析によった。以下の解析では Cu-0.10 w/o Cr (0.122 a/o Cr), Cu-0.20 w/o Cr (0.244 a/o Cr), 再電解銅をそれぞれ A 試料, B 試料, Cu と略記する。

### 2. 実験方法

A, B の 2 試料および Cu の as drawn (各 0.5 mm  $\phi$ ) とそれぞれ所定の温度で時効後の各試料について

(1) 磁化率の測定は 9 kOe の磁場中で、約 0.4 g の試料を用い photo-diode bridge を利用した高感度磁気天秤<sup>(4)</sup>によって行った。

(2) 電気抵抗の測定は線材 1 m をとり、室温では精密級ダブルブリッジにより、また 4.2 K より 77 K の間では校正された Ge 温度計を用いて通常の四端子法によって行った。

## III. 実験結果およびその考察

A, B 2 試料 as drawn (0.5 mm  $\phi$ ) の EPMA による Cr の固溶状態の観察結果をそれぞれ Photo. 1, 2 に示す。A

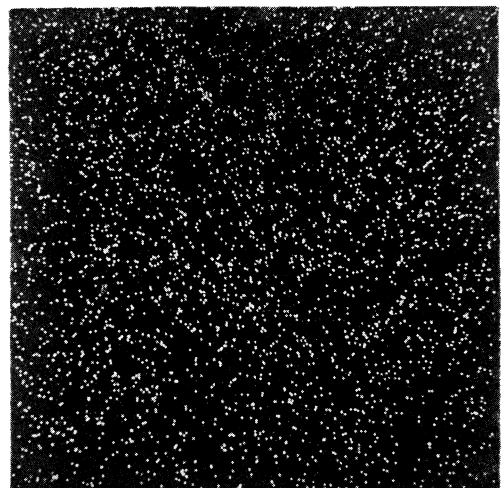
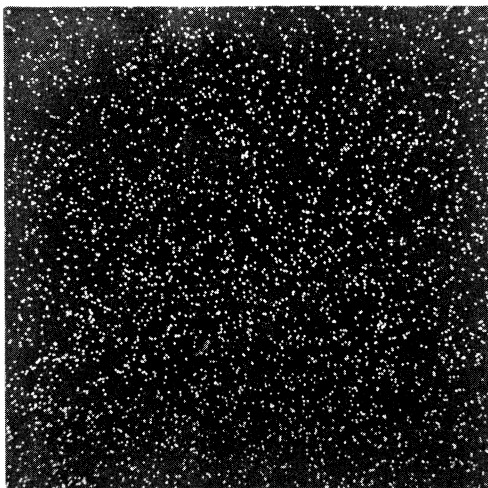
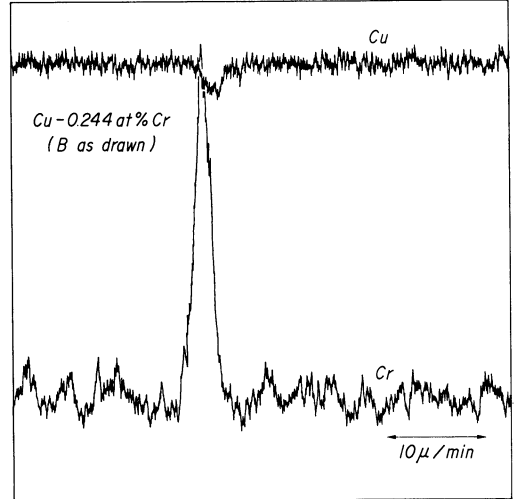
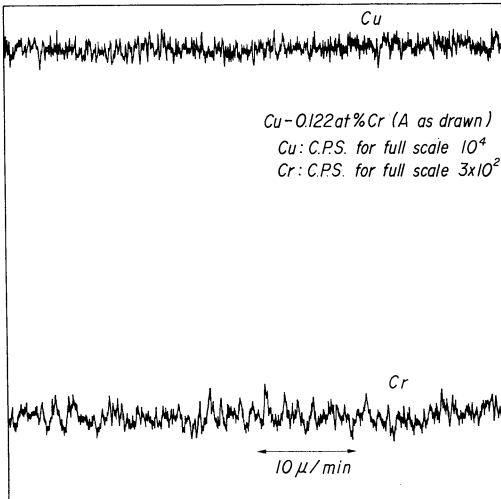
\*\* 日本電子株式会社 EOD 開発部 (EOD, JEOL Ltd., Tokyo)

\*\*\* 住友電工株式会社第 1 研究部 (1st R & D Div., Sumitomo Electric Industries Ltd., Osaka)

\* 1974 年 11 月金属学会東大阪大会に発表

Table 1 Chemical compositions of specimens.

Sample	Atomic absorption (w/o)			Quanto meter (ppm)										
	Cr	Fe	Ag	O	Fe	Pb	Sn	Bi	Ni	Co	Ag	As	Sb	
A : Cu-0.10 w/o Cr	0.10 (0.122 a/o)	<0.001	<0.001	1.9	_____									
B : Cu-0.20 w/o Cr	0.20 (0.244 a/o)	<0.001	<0.001	3.8	_____									
Cu	_____			2.6	1	1	1	1	1	1	2	1	1	



Cr X-ray image (×1200)  
Photo.1 Line analysis of Cu and Cr, and Cr X-ray image of A specimen as drawn by EPMA.

Cr X-ray image (×1200)  
Photo.2 Line analysis of Cu and Cr, and Cr X-ray image of B specimen as drawn by EPMA.

試料は Cr が均一に固溶しており、線分析、X線イメージ像のいずれにおいても偏析は認められなかったが、B 試料には未固溶 Cr が多少認められた。

A, B 2 試料の as drawn および所定の温度で時効後の、室温における磁化率の測定値を Cu(as drawn)のそれとともに Fig.1 に示す。A, B 試料とも as drawn では常磁性

を示すが時効により反磁性を示すようになり、時効温度 500°C 付近で反磁性磁化率が最大になる。Cu の反磁性磁化率は加工や熱処理によってもほとんど変わらないので<sup>(5)</sup> as drawn のみ測定し、合金の磁化率との比較のため点線を示した。

同様に室温における電気抵抗の測定値を Cu のそれとと

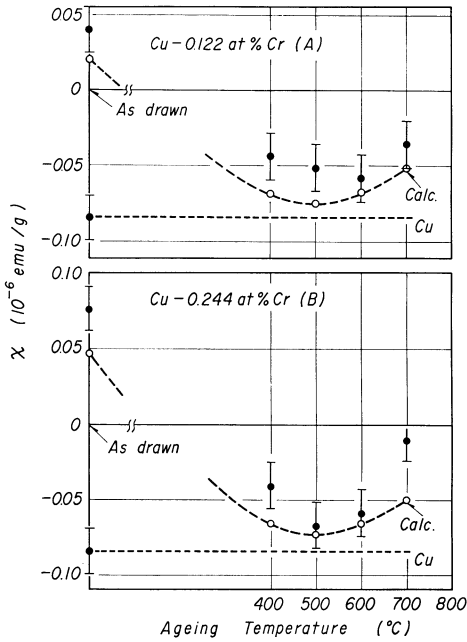


Fig.1 Changes in magnetic susceptibilities with aging temperatures for specimens A and B measured at room temperature, together with the value of Cu as drawn are shown by solid circles. Open circles are calculated values of the corresponding specimens.

もに **Fig.2** に示す。溶体化処理および伸線加工によって上昇していた電気抵抗は時効により減少するが、やはり時効温度 500°C 付近に極小値を持つ。時効温度が 500°C より上がると、電気抵抗が増加していくのは Cr の溶解度が増えるためであろう<sup>(6)</sup>。

A, B 2 試料および Cu の as drawn での電気抵抗の温度変化 (4.2~77 K) を **Fig.3** に示す。Cu の電気抵抗が温

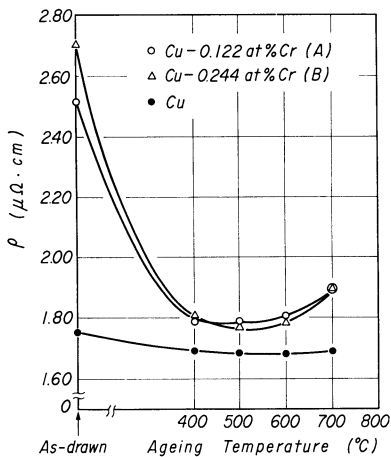


Fig.2 Changes in electrical resistivities with aging temperatures of specimens A and B measured at room temperature, together with the value of Cu.

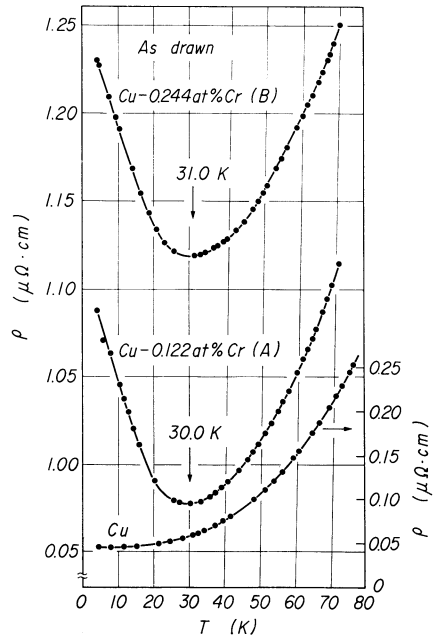


Fig.3 Temperature changes in electrical resistivities of specimens A and B as drawn, together with that of Cu as drawn, respectively.

度の上昇とともに一様に増加していくのに対し、A 試料では 30.0 K, B 試料では 31.0 K に抵抗極小を持つことが認められる。A, B 2 試料の 600°C で 2 hr 時効後の各試料の電気抵抗の温度変化を同じ熱処理を行った Cu のそれとともに、**Fig.4** に示す。A, B 2 試料には 23.5 K に抵抗極小が認められる。

### 1. 電気抵抗増加量より Cr 固溶量の決定

A, B 2 試料の as drawn および所定の温度で時効後の 4.2 K における電気抵抗と、それぞれの熱処理条件に対応

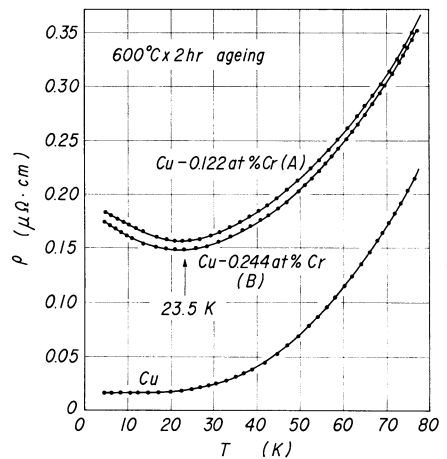


Fig.4 Temperature changes in electrical resistivities of specimens A and B aged at 600°C, together with that of Cu aged at 600°C, respectively.

Table 2 Magnetic susceptibilities of measured and calculated values, electrical resistivities and incremental electrical resistivities at 4.2 K and amount of solute Cr and precipitate Cr.

Specimen	$\chi_{R,T}$ $10^{-6}$ emu/g (meas)	$\chi_{R,T}$ $10^{-6}$ emu/g (calc)	$\rho_{4.2}$ $\mu\Omega$ cm (meas)	$\Delta\rho_{4.2}$ $\mu\Omega$ cm (meas)	Solute Cr a/o (estimated)	Precipitate Cr a/o
Cu-0.122 a/o Cr as drawn	+0.040	+0.020	1.087	1.042	0.122	0
	-0.044	-0.069	0.170	0.158	0.015	0.107
	-0.052	-0.075	0.111	0.096	0.008	0.114
	-0.058	-0.068	0.183	0.167	0.016	0.106
	-0.036	-0.052	0.354	0.341	0.036	0.086
Cu-0.244 a/o Cr as drawn	+0.077	+0.047	1.250	1.205	0.152	0.092
	-0.041	-0.066	0.168	0.156	0.015	0.229
	-0.067	-0.073	0.092	0.077	0.007	0.237
	-0.059	-0.066	0.173	0.157	0.015	0.229
	-0.010	-0.050	0.343	0.330	0.035	0.209
Cu as drawn	-0.084		0.045			
	—		0.012			
	—		0.015			
	—		0.016			
	—		0.013			

する Cu の 4.2 K における電気抵抗 (Figs. 3, 4) の差を合金の電気抵抗増加量  $\Delta\rho_{4.2}$  として求め Table 2 に示す. 一方 Cr 固溶量とそれによる 4.2 K における電気抵抗増加量は, Daybell and Steyert<sup>(7)</sup>, Kierspe<sup>(8)</sup>, Eagen and Legvold<sup>(9)</sup> によると Fig. 5 に示すように log-log スケールで同一の直線上にのる. A 試料 as drawn の  $\Delta\rho_{4.2}$  は Cr が全部固溶していると考え (Photo. 1), (この試料には種々の格子欠陥の存在による電気抵抗への寄与もあるが, Cu も同一工程で作製したのでそれらはほぼ同程度に含まれていて, 差し引かれたものとした), Fig. 5 にプロットすると上記の直線にのる. したがってこの直線を利用して時効を行ったそれぞれの試料の Cu 中の Cr 固溶量は, 電気抵抗増加量より決定することができる. その値を Table 2 に示す. Table 2 の析出 Cr の値は固溶 Cr の残りは全部析出しているとして求めた. 400°C で時効の試料の Cr 固溶量が 500°C で時効の試料のそれよりも多いのは, 過飽和に

固溶した Cr の析出速度が遅いためと思われる<sup>(2)</sup>. 時効を行った Cu-Cr 合金で, Cr 濃度のちがいににもかかわらず 4.2 K における電気抵抗がほぼ等しいことは, 析出 Cr の電気抵抗への寄与は固溶 Cr にくらべ無視できることを示している.

## 2. 電気抵抗の温度変化

As drawn と 600°C 2 hr 時効後の A, B 2 試料については, Figs. 3, 4 にそれぞれみられるように電気抵抗の低温での温度変化に抵抗極小があらわれた. 他の時効した試料についても同様に抵抗極小がみられるが, これは Cu 中に固溶した Cr が磁気モーメントを持つことを示している<sup>(10)</sup>.

## 3. 室温での磁化率の計算

時効による Cr の固溶量, 析出量の変化にともなう Cu-Cr 合金の磁化率は Cr は過飽和固溶体から単体の形で析出するので<sup>(11)</sup>, Cr の効果についていえば固溶 Cr と析出 Cr の和として求めることができる.

本実験に用いた Cu-Cr 合金のように Cu 中に 3d 遷移元素を不純物として少量含む稀薄合金の磁化率は, その不純物が磁気モーメントを持つ場合は,

$$\chi = \chi_0 + \Delta\chi$$

であらわされることが知られている<sup>(10)</sup>. ここで  $\chi_0$  は Cu の磁化率で,  $\Delta\chi$  は  $T_K$  (近藤温度)<sup>†</sup> 以上では Curie-Weiss 則であらわされることが調べられている. すなわち

$$\Delta\chi = Nc \mu_{\text{eff}}^2 / 3k(T - \theta)$$

と書ける. ここで  $N$  は Avogadro 数,  $c$  は Cr 濃度,  $\mu_{\text{eff}}$  は有効磁気モーメント,  $\theta$  は Weiss 温度,  $k$  はボルツマン定数である.

<sup>†</sup> Cu-Cr では  $T_K \doteq 1.4 \text{ K}$ <sup>(10)</sup>

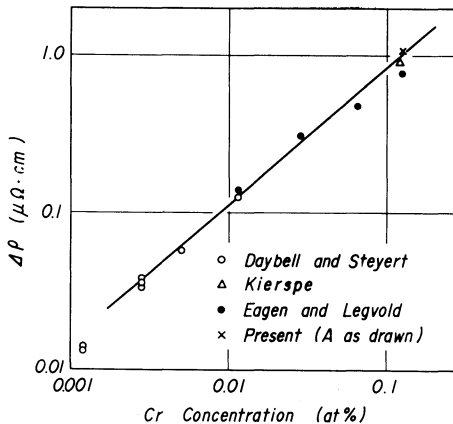


Fig. 5 Incremental electrical resistivity vs. Cr concentration of Cu-Cr alloys at 4.2 K.

Fig.3 の A 試料 as drawn の磁化率の温度変化を Cu とともに 77 K より室温付近まで行くと、Fig.6 に示すように Curie-Weiss 則に従う。これより  $\mu_{\text{eff}}=3.6 \mu_B$ ,  $\theta=-8 \text{ K}$  が求められる。

上述したように固溶 Cr については Curie-Weiss 則より、析出 Cr については常磁性(室温での磁化率:  $3.20 \times 10^{-6} \text{ emu/g}$ )としての寄与をずるとして、A, B 2 試料の時効による磁化率の変化を計算した値が Table 2 に示され、Fig.1 に白丸でプロットされている。測定値との対応は良いことがわかる。測定値の方が計算値よりも反磁性が小さいが、これは温度によらない常磁性のためと思われる<sup>†</sup>。

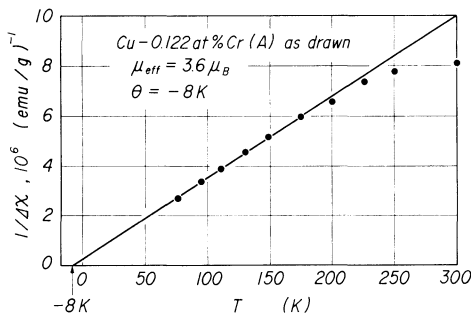


Fig.6 The Curie-Weiss plot of the difference  $\Delta\chi$  of the magnetic susceptibility between specimen A as drawn and Cu.

#### 4. $\mu_{\text{eff}}$ と $\theta$ について

$\mu_{\text{eff}}$  は Cr 濃度により大きく変わることはない。 $\theta$  は磁性不純物濃度が高くなると濃度とともに変わることが知られているが、Cu-Cr 合金では  $\theta$  の変化は高々数 K なので室温 ( $T \approx 300 \text{ K}$ ) での磁化率の計算には問題にならない。今までの測定結果は Weiss<sup>(12)</sup> によると 0.04 a/o Cr で  $\mu_{\text{eff}}=3.22 \mu_B$ ,  $\theta=15 \text{ K}$ , 0.08 a/o Cr で  $\mu_{\text{eff}}=3.38 \mu_B$ ,  $\theta=0 \text{ K}$ , 小暮等<sup>(13)</sup> によると 0.2 a/o Cr で  $\mu_{\text{eff}}=3.4 \mu_B$ ,  $\theta=-4 \text{ K}$ , Daybell 等<sup>(14)</sup> によると  $\mu_{\text{eff}}=3.6 \mu_B$  と報告されている。我々の測定結果は 0.122 a/o Cr で  $\mu_{\text{eff}}=3.6 \mu_B$ ,  $\theta=-8 \text{ K}$  が得られ、他の研究者の測定値とほぼ一致している。

#### 5. $T_{\text{min}}$ と Cr 固溶量について

抵抗極小を示す温度  $T_{\text{min}}$  は固溶磁性不純物濃度により決まり、種々の格子欠陥等の存在はあまり影響を与えないと考えられる。A 試料 as drawn には Cr が過飽和に固溶していることを EPMA 分析(Photo.1)と  $\Delta\rho_{4.2}$ (Fig.5)より調べた。この試料の  $\Delta\rho_{4.2}$  を求めるとき、格子欠陥等の効果は Cu as drawn と同程度に含まれているとしたが、 $T_{\text{min}}$  は 30.0 K (Fig.3) が求められ、Kierspe<sup>(8)</sup> の Cu-0.12 a/o Cr で  $T_{\text{min}}=30 \text{ K}$ , Eagen and Legvold<sup>(9)</sup> の Cu-0.1236 a/o Cr で  $T_{\text{min}}=30.5 \text{ K}$  の値と一致し、分析値 (Table 1)

<sup>†</sup> 室温付近では  $\Delta\chi$  が Curie-Weiss プロットの直線からずれてきて、A 試料 as drawn では  $0.027 \times 10^{-6} \text{ emu/g}$  となる (Fig.6)。

の Cr が固溶していることを示している。そして Cu-Cr 合金の  $T_{\text{min}}$  と Cr 濃度の関係を Legvold et al.<sup>(15)</sup> の測定値を含めると Fig.7 のようになる。B 試料 as drawn の  $T_{\text{min}}$  (Fig.3) および 600°C で時効の A, B 試料の  $T_{\text{min}}$  (Fig.4) は、それぞれ 31.0, 23.5 K で、Fig.7 を用いて固溶 Cr 量を求めてみると、それぞれに対応して 0.16 a/o Cr, 0.014 a/o Cr となり、 $\Delta\rho_{4.2}$  より決定した固溶 Cr 量 (Table 2) と良い一致を示している。 $\Delta\rho_{4.2}$  による Cr 固溶量の算出が適切なことがわかる。

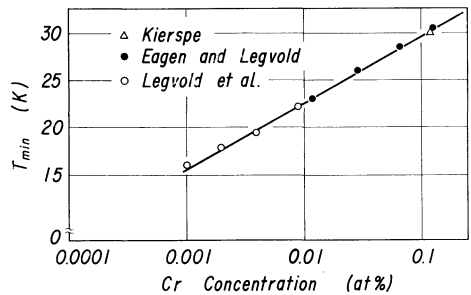


Fig.7  $T_{\text{min}}$  vs. Cr concentration of Cu-Cr alloys.

## IV. 総 括

Cu 中に Cr を 0.122 a/o と 0.244 a/o を含む Cu-Cr 合金の磁化率を室温で測定した。Cu-Cr 合金は 950°C で 2 hr 溶体化処理後水焼き入れし 0.5 mm  $\phi$  に伸線加工し、400~700°C で各 2 hr 時効した。純 Cu 線も同様の工程で作製した。

各試料の Cu 中の Cr 固溶量は合金と純 Cu との 4.2 K における電気抵抗差より算出した。

時効による Cu-Cr 合金の磁化率の変化は Cr 固溶量の変化で良く説明できる。室温における磁化率は固溶 Cr と析出 Cr の磁化率の和として計算し、測定値と良い一致を示した。固溶 Cr の有効磁気モーメントとワイス温度は Curie-Weiss 則よりそれぞれ  $3.6 \mu_B$ ,  $-8 \text{ K}$  の値が得られた。

特に極めて小さい磁化率 ( $\approx 3 \times 10^{-8} \text{ emu/g}$ ) とともに、高導電率 (90% IACS) を有する Cu-Cr 合金は、700°C 2 hr の時効で得られた。このような材料は例えば高分解能 NMR の検出コイル等に利用できるであろう。

終りに臨み助言をいただいた日本電子株式会社 田岡忠美博士、東大物性研 菅原 忠教授、東京都立大理学部 久米 潔教授に感謝いたします。

## 文 献

- (1) 西川精一, 長田和雄, 小林繁美: 金属学会誌, **30** (1966), 302.
- (2) 鈴木 寿, 菅野幹宏: 金属学会誌, **37** (1973), 13.
- (3) W.Köster und W.Knorr: Z. Metallk., **45** (1954), 350.

- 
- (4) 打波 衛, 長沢 博: 物性, **14**(1973), 9.  
(5) J. D. McClelland: Acta Met., **2**(1954), 406.  
(6) 永井 武, 辺見善三, 坂本光雄, 幸田成康: 金属学会誌, **36**(1972), 564.  
(7) M. D. Daybell and W. A. Steyert: Phys. Rev. Letters, **20**(1968), 195.  
(8) W. Kierspe: Z. Metallk., **58**(1967), 895.  
(9) C. F. Eagen and S. Legvold: Phys. Rev., **B6**(1972), 1830.  
(10) G. T. Rado and H. Suhl, eds., *Magnetism V*, Academic Press, New York, (1973), Chapt. 1 and 4.  
(11) 佐藤史郎, 永田公二: 金属学会誌, **33**(1969), 1155.  
(12) W. D. Weiss: Z. Metallk., **58**(1967), 909.  
(13) 小暮 攻, 久米 潔, 長沢 博: 日本物理学会講演予稿集, 1968年10月.  
(14) M. D. Daybell, W. P. Pratt, Jr. and W. A. Steyert: Phys. Rev. Letters, **22**(1969), 401.  
(15) S. Legvold et al.: Solid State Commun., **16**(1975), 477.
-