Cu-Ag-P系非磁性非晶質合金の電気抵抗歪係数について*

白 川 究** 増 本 健***

Kiwamu Shirakawa and Tuyoshi Masumoto : The Strain Gauge Factor and Electrical Properties in Nonmagnetic Amorphous Cu-Ag-P Alloys. The strain gauge factor K at room temperature, the electrical resistivity ρ at 20°C and its mean temperature coefficient C_f , and the mean thermal electromotive force E_{mf} in the temperature range of 0° to 40°C have been measured with ribbons of amorphous Cu-Ag-P alloys. Compared with conventional strain gauge materials, these amorphous alloys exhibit comparable K (1.8~3.1), high ρ ($135.6 \sim 154.3 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$), negative C_f ($-0.67 \sim -1.23 \times 10^{-4}/^\circ C$) and low E_{mf} ($1.02 \sim 1.07 \mu V/^\circ C$). From the above results, these amorphous alloys are expected to serve as strain gauge alloys below the crystallization temperatures.

(Received January 16, 1979)

I. 緒 言

電気抵抗歪計は、金属細線または箔の電気抵抗が弾性歪によって変化する現象を利用して、逆に抵抗変化を測り応力あるいは歪量を知るものであるが、今日では、物理量の変換素子として広く用いられている。従って、一般合金についてはかなり研究されているが^{(1)~(3)}、非晶質合金については、いまだ報告されていない。

さて、一般に金属細線の長さ、断面積および比電気抵抗をそれぞれ L , S および ρ とすれば全抵抗 R および抵抗歪率 K ⁽⁴⁾は、次式で表わされる。

$$R = \rho(L/S)$$

$$K = (dR/R) / (dL/L) = 1 + 2\sigma + (d\rho/\rho) / (dL/L)$$

ここで σ はポアソン比で、 $\sigma = -1/2(dS/S) / (dL/L)$ である。

歪計材料では $\sigma \approx 3$ ⁽⁵⁾であるから、 K を大きくするためには、 $(d\rho/\rho) / (dL/L)$ を大きくしなければならない。なお、その他に歪計材料として主要な電気的條件は、電気抵抗が大きいこと、電気抵抗の温度係数が小さいこと、対銅熱起電力が小さいことなどである。本研究では、Cu 基非磁性非晶質合金について室温での歪率、電気抵抗およびその温度係数と 0~40°C での対銅熱起電力を測定し、既存の歪計材料と比較検討した。

II. 試料および実験方法

合金の原料は電解 Cu (純度 99.9%)、Cu-14P 合金および Ag (純度 99.9%) である。まず Cu-P 合金をアルミナ坩堝に入れ、酸化を防ぐために表面にアルゴンガスを吹きつけながら、空气中で高周波誘導電気炉によって溶解し、これに Cu と Ag を投入してよく攪拌し、均質な熔融合金とした後、内径 4 mm の石英管に吹上げて凝固させた。

この母合金を用い片ロール法でリボン状非晶質合金 (幅 1~1.5 mm, 厚さ 15~20 μm) を作成した。この系の試料作成条件は、熔融合金の温度 800°C, 吹出し圧力 0.0294~0.049 MPa, 吹出しノズル径 0.5~1.0 mm, ロールの周速度 2500~5000 rpm であった。ロール材質として鉄および銅を用いたが、形状は鉄の場合がよく、銅の場合は著しく悪かった。これらの試料は、電子顕微鏡および X 線ディフラクトメーター法を用い非晶質合金であることがたしかめられた。これらの試料の結晶化温度は昇温速度 6°C/min で測定した示差比熱より決定した。比電気抵抗およびその温度係数は 4 端子法を用い、対銅熱起電力および抵抗歪率は電位差計および精度 ± 0.008 mm の測定顕微鏡を用いて測定した。

III. 測定結果ならびに考察

Fig. 1 に Sistare⁽⁶⁾による Cu-Ag-Cu₃P の液相線を示す。図中 3 本の点線の交点 T が Cu-Ag-P 3 元合金の共晶点 646°C である。本研究の結果得られた非晶質合金の組成は図中の斜線をほどこした範囲にあり、一般に言われている共晶点近傍の組成が非晶質合金になりやすいということをよく示している。Fig. 2 は、Cu-Ag-P 非晶質合金の生成範囲を拡大した図である。○印は非晶質合金、●は非晶質と結晶質の混晶、●は結晶質合金を示す。Cu-Ag-P 非晶質合金の生成範囲はおおよそ $80 < Cu < 64 \text{ wt}\%$, $6 < Ag < 13 \text{ wt}\%$ および $12 < P < 13 \text{ wt}\%$ である。

非晶質合金を実用材料として考える際の 1 つの問題は、結晶化温度 (T_x) である。一例として Cu_{83.5}Ag_{8.9}P_{7.6} 非晶質合金の結晶化過程の様子を電気抵抗および示差比熱について Fig. 3 に示した。Cu-Ag-P 非晶質合金系の T_x は 104.5~125°C の範囲にある。Fig. 3 からわかる様に電気抵抗は温度上昇により結晶化温度まで約 $1 \times 10^{-4}/^\circ C$ の勾

** 財団法人電気磁気材料研究所 (The Research Institute of Electric and Magnetic Alloys, Yagiyama-Minami 2, Sendai)

*** 東北大学金属材料研究所 (The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University, Sendai)

* 1977年10月日本金属学会広島大会に発表; 財団法人電気磁気材料研究所研究報告第 117 号

Fig.1 Liquidus lines of Cu_3P -Cu-Ag alloy.

Fig.2 Composition range of the amorphous Cu-Ag-P alloys.

Fig.3 Temperature dependence of relative electrical resistivity and differential thermal analysis of the amorphous $\text{Cu}_{83.5}\text{Ag}_{8.9}\text{P}_{7.6}$ alloy with the heating rate of $6^\circ\text{C}/\text{min}$.

配で減少し、 T_x で急に減少し、一度なだらかな温度変化をした後更に約 200°C 付近で急に減少する。完全に結晶化した状態から温度を下げると電気抵抗は直線的に減少する。また、 T_x 以下の温度範囲での電気抵抗は温度に対して可逆変化をし、 20°C での比電気抵抗 ρ は、 $135.6 \sim 154.3 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$ であった。

Fig.4に4種類のCu-Ag-P非晶質合金について張力による長さの変化に対する抵抗の変化を示す。図にみるように、抵抗の変化は破断するまで直線的に変化する。このことは、増本等⁽⁷⁾⁽⁸⁾が述べているように非晶質合金は塑性変

Fig.4 Relation between the change of resistance and the length at room temperature for 4 kinds of Cu-Ag-P amorphous alloys.

Fig.5 Thermal electromotive force against copper for 3 kinds of Cu-Ag-P amorphous alloys.

形範囲が非常にせまいということと一致する。Fig.4の直線部分より求めた抵抗歪率(K)は $1.8 \sim 3.1$ でFe-20Cr合金等の値⁽¹⁾と比較して小さいが、その範囲は非常に大きく $\Delta L/L \approx 0.75\%$ にも及ぶ。

3種類のCu-Ag-P非晶質合金について熱起電力 E_{mf} の温度変化をFig.5に示す。図に見るようにいずれの合金の熱起電力も温度とともに直線的に増加しており、 T_x で減少する。0~ 40°C の平均の対銅熱起電力は組成によらずほぼ $1.07 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ で一定である。

以上の結果をまとめて、Table 1に既存の歪計材料と共に示した。ここで C_f は電気抵抗の温度係数である。表にみるように、既存の歪計材料と比較して本合金の K はほぼ同じか、やや大きい程度で、 20°C での比電気抵抗値は大きく、対銅熱起電力は非常に小さい。このことは歪計材料として本合金のすぐれている点であるが、難点としては、電気抵抗の温度係数が少し大きいことである。

IV. 総 括

Cu-Ag-P系非磁性非晶質合金について歪計特性を測定して次の結果を得た。

Table 1 The values of crystallization temperature, strain gauge factor and electrical properties for 5 kinds of Cu-Ag-P amorphous alloys and conventional strain gauge alloys.

Alloy No.	Composition (wt%) Cu Ag P			$T_x(^{\circ}\text{C})$	K	$\rho(20^{\circ}\text{C})$ ($10^{-8}\Omega\cdot\text{m}$)	$C_f(0\sim 40^{\circ}\text{C})$ ($\times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$)	$E_{mf}(0\sim 40^{\circ}\text{C})$ ($\mu\text{V}/^{\circ}\text{C}$)
1	80.3	12.2	7.5	110	3.1	135.6	-1.23	1.02
2	81.9	10.5	7.6	115	2.5	137.3	-0.97	1.07
3	82.5	10.5	7.0	125	1.8	136.9	-0.90	1.07
4	83.5	8.9	7.6	120	2.4	147.5	-0.67	1.07
5	85.2	7.1	7.7	104.5	2.8	154.3	-1.00	1.07
	40~45%Ni- 55~60%Cu- 0~1%Mn				2.04~ 2.12	45~50	0.2	-45
	80~85%Ni- 15~20%Cr				2.1~ 2.65	100~ 120	0.2	-4

(1) 抵抗歪率は 1.8~3.1 である。

(2) 20°C における電気抵抗 (ρ) は $135.6\sim 154.3\times 10^{-8}\Omega\cdot\text{m}$ と大きい。

(3) $0\sim 40^{\circ}\text{C}$ の比電気抵抗の温度係数 (C_f) は負の値を取り $-0.67\sim -1.23\times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$ である。

(4) 対銅熱起電力 (E_{mf}) は組成によらずほぼ $1.07\mu\text{V}/^{\circ}\text{C}$ である。

(5) この合金系を歪計材料として考えた場合に ρ および E_{mf} は十分であるが C_f が少し大きいことが難点である。

最後に研究中御援助をいただいた電気磁気材料研究所増本 量所長に深く感謝の意を表す。また、非晶質合金作成および測定に協力して下さった小林義昭氏、並びに歪計材料に関して助言していただいた中村直司研究員に厚く感謝します。

文 献

- (1) H.Masumoto and N.Nakamura : Trans. JIM, **10**(1968), 128.
- (2) H.Masumoto, H.Saito and N.Nakamura : Trans. JIM, **15**(1974), 139.
- (3) H.Masumoto and N.Nakamura : Trans. JIM, **19**(1978), 335.
- (4) G.R.Higson : J.Sci.Instr., **41**(1964), 405.
- (5) 青柳鷹之介 : ワイヤーストレンゲージ, 日刊工業社, (1959).
- (6) G.H.Sistare : *Metals Handbook 8th Edition*, Ed. by H.E.Boyer, ASM Handbook Committee, Metals Park, Ohio 44073, (1973), 379.
- (7) T.Masumoto : Sci.Rep.RITU, A **26**(1977), 246.
- (8) S.Tomizawa and T.Masumoto : Sci. Rep. RITU, A **26**(1977), 263.

Cu₂Sb型金属間化合物Mn₂Sb_(1-x)Bi_x($0\leq x\leq 0.175$)の 磁気転移について*

白 川 究** 井 門 秀 秋***

Kiwamu Shirakawa and Hideaki Ido : Magnetic Transition of Intermetallic Compounds Mn₂Sb_(1-x)Bi_x ($0\leq x\leq 0.175$) with Cu₂Sb Type Structure. The ferrimagnetic to antiferromagnetic transition of the compounds Mn₂Sb-Bi is investigated by following the change of lattice parameters, thermomagnetic properties and thermal expansion of the compounds. The single Cu₂Sb-type phase region in the Mn₂Sb_(1-x)Bi_x system exists from $x=0$ to $x=0.175$. Although the C-axes of the Mn₂Sb-Bi system at room temperature are longer than that of ferrimagnetic compound Mn₂Sb, the Mn₂Sb-Bi system transforms from the ferrimagnetic to the antiferromagnetic state with decreasing temperature. This result could be explained in terms of a larger thermal expansion coefficient of the c-axis in the Mn₂Sb-Bi system than that in Mn₂Sb. The transition temperature of the Mn₂Sb-Bi system increases initially and then decreases monotonously in the composition range of Bi above $x=0.05$ with increase in Bi concentration.

(Received January 16, 1979)

** 財団法人電気磁気材料研究所 (The Research Institute of Electric and Magnetic Alloys, Yagiyama-Minami 2, Sendai)

*** 東北学院大学工学部 (Faculty of Technology, Tohoku Gakuin University, Tagajo, Miyagi)

* 財団法人電気磁気材料研究所研究報告第 118 号

Fig.3 Temperature dependence of magnetization at the magnetic field of 8×10^5 A/m (10^4 Oe) for $x=0, 0.05, 0.085$ and 0.125 in $\text{Mn}_2\text{Sb}_{(1-x)}\text{Bi}_x$ system. Transition temperature T_t (A.F. $\leftrightarrow$ Ferri) is defined as $T_t = (T_1 + T_2)/2$, where temperatures T_1 and T_2 are defined as the points of intersection of extrapolated lines as shown in the insert in Fig.3.

Fig.4 Magnetic phase diagram of $\text{Mn}_2\text{Sb}_{(1-x)}\text{Bi}_x$ system. Ferri. and A.F. mean the spin configuration shown in the insert in Fig.4.

上述した磁化の温度変化に対応する格子定数の温度変化の一例として $\text{Mn}_2\text{Sb}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}$ の試料の a および c 軸の温度変化を Fig.5 に示す。 a 軸は温度下降によりほぼ直線的に収縮し約 160 K で低温側の反強磁性相と高温側のフェリ磁性相の 2 相状態になり温度下降に伴い反強磁性相の割合

が増し約 115 K 以下では完全に反強磁性相になる。この温度範囲は Fig.4 の $T_1 < T < T_2$ の温度範囲にはほぼ一致する。図よりわかるように、 a 軸は Ferri. $\rightarrow$ A.F. 転移に伴い膨張する。一方、 c 軸は室温付近では Mn_2Sb 等⁽¹¹⁾より比較的大きく収縮し、転移温度付近でなだらかになり、Ferri. $\rightarrow$ A.F. 転移に伴って収縮する。115 $< T < 160$ K の温度範囲は、 a 軸の場合と同様に 2 相温度領域である。

Fig.5 Thermal expansion of a and c axes for $\text{Mn}_2\text{Sb}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}$.

IV. 考 察

Mn_2Sb を種々の元素で置換した金属間化合物の磁気特性およびそれらの結晶構造についての研究は数多くなされてきたが、この項では、これらの化合物の代表的な $\text{Mn}_{(2-x)}\text{Cr}_x\text{Sb}_{(1-x)}$ ⁽¹²⁾ および $\text{Mn}_2\text{Sb}_{(1-x)}\text{As}_x$ ⁽³⁾⁽⁴⁾ を例にとり $\text{Mn}_2\text{Sb-Bi}$ 系と比較検討する。

緒言で述べた様に、これらの系の Ferri. $\rightarrow$ A.F. 磁気転移は温度および組成による c 軸の収縮により生ずると考えられるので、Cr および As で置換した Mn_2Sb について、これらの系の磁気状態図と c 軸の組成変化を $\text{Mn}_2\text{Sb-Bi}$ 系化合物と共に Fig.6 に示す。 T_N はいずれの置換によっても置換量増加により直線的に減少している。

室温における c 軸の長さに着目すれば、Fig.6 の下図にみられるように、Cr および As で置換した結晶は、置換量の増加に伴い収縮し、 c 軸の長さ $c_c(\text{Cr})$ および $c_c(\text{As})$ で不連続的な収縮が生じている。これを境にして Ferri. $\rightarrow$ A.F. に転移している。

一方、Bi で置換した場合には c 軸は、Bi 置換量増加に伴い単調に増加している。このことは Bi 置換では Cr および As での置換と異なり、置換量を増しても室温で A.F. が出現しないことを示している。

つぎに温度変化によって生じる磁気転移を考える。

Fig.7 に Mn_2Sb および Cr, As で置換した化合物の熱膨張を Bi で置換した化合物と共に示した。Cr および As で置換した化合物の c 軸は温度下降により収縮し、組成変化と同様に $c_c(\text{Cr, As})$ に達し、Ferri. $\rightarrow$ A.F. 転移を起こす。 Mn_2Sb では熱収縮により、この c_c に達しえないので Ferri. $\rightarrow$ A.F. 転移が起こらない。また、これらの系の c_c の値が置換元素の種類によって異なるが、 Mn_2Sb の c 軸より短い値を示すことから、 c_c の値は少なくと

Fig. 6 Correlation of magnetic phase diagram and c -axis at room temperature in $\text{Mn}_{(2-x)}\text{Cr}_x\text{Sb}^{(12)}$, $\text{Mn}_2\text{Sb}_{(1-x)}\text{As}_x^{(4)}$ and $\text{Mn}_2\text{Sb}_{(1-x)}\text{Bi}_x$.

Fig. 7 Thermal expansion of c -axis for $\text{Mn}_2\text{Sb}^{(12)}$, $\text{Mn}_{1.95}\text{Cr}_{0.05}\text{Sb}^{(12)}$, $\text{Mn}_{1.9}\text{Cr}_{0.1}\text{Sb}^{(12)}$, $\text{Mn}_2\text{Sb}_{0.875}\text{As}_{0.125}^{(4)}$ and $\text{Mn}_2\text{Sb-Bi}$ system. $C_c(\text{Bi})$, $C_c(\text{Cr})$ and $C_c(\text{As})$ are critical length of c -axis at which Ferri. $\rightarrow$ A.F. transition occurs. C' is the length of c -axis of Mn_2Sb at room temperature.

も Mn_2Sb の 0 K における c 軸の長さより短い値をもつべきであろうと推定される。Ⅲ項で述べたように、Bi で置換した場合は室温で Mn_2Sb より大きい格子定数を示すにもかかわらず温度下降により、A.F. $\rightarrow$ Ferri. 転移を起こしている。この理由は、Fig. 7 に示すように Bi 置換によって c 軸の熱膨張係数が大きくなり熱膨張曲線が Mn_2Sb の曲線と交差しているので c 軸が C_c に達し得るためであ

ろう。しかし、Fig. 7 の $x=0.175$ の熱膨張曲線は Mn_2Sb の曲線と交差していない。これは、測定精度から判断すれば極めてわずかなことはあるが、実際は、転移温度で Mn_2Sb より収縮しているとみるのが妥当のように思われる。

つぎに Fig. 6 に示すように Bi で置換した Mn_2Sb の T_t が Bi 置換の増加に伴って、はじめ上昇し、 $x > 0.05$ の領域で低温側に移行することは、熱膨張が Bi 置換により大きくなることと室温で Bi 置換量増加による c 軸の膨張とのかねあいにより生ずると考えられる。すなわち、Fig. 7 に示す様に $x=0.01, 0.05$ および 0.175 の試料についてみれば、室温では Bi 置換量増加に伴い c 軸は伸び、且つ熱膨張係数も増大するので、図に示すような $T_t(x)$ の組成変化をすることを考えることができる。

V. 総 括

Bi で置換した Mn_2Sb について X 線による構造解析、熱膨張および磁化測定を行ない次の様な結果を得た。

(1) $\text{Mn}_2\text{Sb}_{(1-x)}\text{Bi}_x$ 化合物における Cu_2Sb 型の単相領域は $0 \leq x \leq 0.175$ の範囲である。

(2) $\text{Mn}_2\text{Sb}_{(1-x)}\text{Bi}_x$ 化合物の Ferri. $\rightarrow$ A.F. 転移温度は、Bi 置換量増加により上昇し、 $x=0.05$ で最高値 140 K を示した後 Bi 置換量増加に伴い下降する。

(3) $\text{Mn}_2\text{Sb}_{(1-x)}\text{Bi}_x$ 化合物は、室温で Mn_2Sb より長い c 軸を示すが温度下降により、Ferri. $\rightarrow$ A.F. 転移をする。これらの磁気転移は、 Mn_2Sb の Sb を Bi でわずかに置換するだけでフェリ磁性領域で Mn_2Sb より大きい c 軸の熱膨張係数を示すためである。

最後に、研究中御援助いただいた電気磁気材料研究所増本 量所長に深く感謝の意を表す。また低温 X 線測定に際し、御協力をいただいた東北学院大学工学部 鈴木孝宣氏、並びに電気磁気材料研究所 小林義昭氏に感謝する。

文 献

- (1) T.A. Bither, P.H.L. Walter, W.H. Cloud, T.J. Swoboda and P.E. Bierstedt : J. Appl. Phys., **33** (1962), 1346.
- (2) P.E. Bierstedt, F.J. Darnell, W.H. Cloud, R.B. Flippen and H.S. Jarrett : Phys. Rev. Letters, **8** (1962), 15.
- (3) N.N. Sirota and V.M. Pyzhkovskii : Soviet Physics-Doklady, **17** (1972), 370.
- (4) K. Shirakawa and H. Ido : J. Phys. Soc. Japan, **40** (1976), 666.
- (5) A.A. Galkin, E.A. Zavadskii and E.M. Morozov : Soviet Physics-Solid State, **11** (1969), 76.
- (6) A.E. Austin, E. Adelson and W. H. Cloud : Phys. Rev., **131** (1963), 1511.
- (7) W.H. Cloud, T.A. Bither and T.J. Swoboda : J. Appl. Phys., **32** (1961), 55 S.
- (8) C. Kittel : Phys. Rev., **120** (1960), 335.
- (9) H.S. Jarrett : Int. Conf. Magnetism, Nottingham, (1964), 546.
- (10) L. Heaton and N.S. Gingrich : Acta Cryst., **8** (1955), 207.
- (11) M. Hansen : Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill, New York, (1958), 950.
- (12) F.J. Darnell, W.H. Cloud and H.S. Jarrett : Phys. Rev., **130** (1963), 647.