相 Cu_3Ti は腐食液に安定で, かつ選択腐食されるマトリックスよりも硬い。したがって応力下での変形はマトリックスまたはこれと Cu_3Ti 相との界面に集中すると考えられる。しかし変形によって露出した新生面は変調構造のような濃度変動をもたなく, さらに Ti 濃度も低いため割れを導かず, 不連続析出物内部を割れは通り難いと考えられる。

終りに試料の分析を行なっていたいただいたタツタ電線株式会社, 浜口八郎氏はじめ化学研究室の皆様へ深く感謝申し上げます。

文 献

- (1) J.D. Boyd and R.G. Hoagland : Corrosion, **30** (1974), 102.
- (2) N.Ohtani and R.A.Dodd : Corrosion, **21** (1965), 161.
- (3) H.H.Uhlig and J.Sava : Trans. ASM, **56** (1963), 361.
- (4) H.H.Uhlig and J.Sava : 2nd International Congress on Metallic Corrosion, (1963), New York, NACE, (1966), 211.
- (5) 堀 茂徳, 竹本 正 : 金属学会誌, **37** (1973), 257.
- (6) H.W.Pickering and P.R.Swann : Corrosion, **19** (1963), 373 t.
- (7) 竹本 正, 堀 茂徳 : 金属学会誌, **38** (1974), 743.
- (8) 大谷南海男, 松本 長, 俵 穰 : 金属学会誌, **33** (1969), 425.
- (9) 伊藤直也 : 金属学会会報, **8** (1969), 708.
- (10) 村上陽太郎, 吉田博行, 猪飼 靖 : 金属学会誌, **29** (1965), 1215.
- (11) E.N.Pugh, J.V.Craig and A.J.Sedriks : Proceedings of Conference on Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking, Ohio State University, (1967), 118.
- (12) W.E.Krull, E.A.Starke, Jr. and R.W.Newman : Mater. Sci. Eng., **9** (1972), 211.
- (13) J.A.Cornie, A. Datta and W.A.Soffa : Met. Trans., **41** (1973), 727.
- (14) 池野 進, 佐治重興, 堀 茂徳 : 金属学会誌, 投稿中.
- (15) 宮崎 亨, 矢島悦次郎, 須賀久明 : 金属学会誌, **34** (1970), 1184.
- (16) 辻本得蔵, 斎藤一男, 橋本健紀 : 金属学会誌, **37** (1973), 61.
- (17) 辻本得蔵, 橋本健紀, 斎藤一男 : 金属学会誌, **37** (1973), 67.
- (18) E.G.Nestrenko and K.V.Chuistov : Fiz. Metal. Metalloved., **9** (1960), 415.
- (19) Ye.G.Nestrenko and K.V.Chuistov : Fiz. Metal. Metalloved., **12** (1961), 567.
- (20) 辻本得蔵, 斎藤一男 : 金属学会誌, **37** (1973), 179.
- (21) 伊藤伍郎 : 腐食科学と防食技術, コロナ社, (1969), 89.
- (22) 大谷南海男 : 金属表面工学, 日刊工業新聞社, (1967), 57.
- (23) 竹本 正, 堀 茂徳 : 未発表.
- (24) E.N.Pugh and J.A.S.Green : Met. Trans., **2** (1971), 3129.

Al-Mg 系 γ 相の硬度, 比抵抗, 熱電能の温度および組成依存に関する研究

福 地 正 明* 渡 辺 勝 也*

Masaaki Fukuchi and Katsuya Watanabe : Temperature and Composition Dependence of Hardness, Resistivity and Thermoelectric Power of the γ -Phase in the Al-Mg System. The effects of temperature and composition on hardness, electrical resistivity and thermoelectric power of the γ -phase were studied in relation to a covalent component of interatomic forces. From the temperature dependence of resistivity and thermoelectric power, it was possible to assume the existence of a narrow energy band of high density which seems to be related to a homopolar Al-Al bond. The strength of the bond appears to be affected by an introduction of compositional defects. When the composition of the γ -phase deviates from stoichiometry, the strength would be reinforced by excess aluminum but weakened by excess magnesium. The temperature of hardness-softening is relatively high, $0.72-0.79 T_m$, suggesting the contribution of the homopolar bond to the mechanical properties of the compound.

(Received September 17, 1974)

I. 緒 言

金属間化合物の機械的性質は温度に大きく影響され, 一般的には低温では硬くかつ脆いが高温では軟化し, 延性がみられるようになる。この軟化が始まる温度は絶対温度で

融点の $0.4-0.75$ 程度であって化合物の種類によって差がある⁽¹⁾⁻⁽³⁾。脆性が著しい低温領域においても多くの化合物はすべり変形が可能であるが, 同一結晶型であってもすべり系が異なる場合が知られている。たとえば CsCl 型化合物の場合, AgMg や CuZn など比較的金属結合の割合

* 北海道大学工学部 (Faculty of Engineering, Hokkaido University, Sapporo)

が強いとされている化合物ではすべり方向が *bcc* 金属と同じく $\langle 111 \rangle$ であるのについて、イオン性の結合が強いと考えられている AuZn や MgTl などでは CsBr と同じく $\langle 100 \rangle$ であることが報告されている⁽⁴⁾。

Al-Mg 系 γ 相 ($\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$) には 3 種の異なる結合様式すなわち、金属結合、イオン結合、共有結合が存在すると考えられている。その構造は単位胞当たり 58 個の原子が所属する α -Mn 型である。Dehlinger⁽⁵⁾ によれば化学量論的組成における結合状態は $(\text{Al}_2)_{12}^{2-} \text{Mg}_{24}^{+} \text{Mg}_{10}$ として表現される。すなわち Al 原子は $(\text{Al}^--\text{Al}^-)^{2-}$ の共有結合の対をなし 24 個の Mg^+ とイオン結合をつくり、10 個の Mg は金属結合に関与している。

γ 相の組成域は室温附近では約 51.6~61.5 at% Mg であるが、400°C 以上では Al 側へ比較的大きく広がっている⁽⁶⁾。しかし高温の 50 at% 近傍では K 相の存在の可能性も指摘されており状態図的にはまだ確定していない。融点は 55~57 at% Mg の組成で最高の 461°C 程度でありこの組成から偏倚するとともにやや低下する。化学量論的組成の結合状態が上記のように表現されるならば、組成の偏倚によって Al または Mg 過剰の組成では結合状態に変化が生ずることが予想される。よってこの相の硬度、比抵抗、熱電能におよぼす組成と温度の影響を調べ、これらの関係から、 γ 相の結合状態の組成と温度による変化を考察した。

II. 試料および実験方法

99.99% Al と 99.9% Mg を 52~62 at% Mg の組成に配合し、黒鉛ルツボで溶解鑄造した。これをパイレックスガラス管に 10^{-4} mm Hg 程度の真空度で密封し、400°C、50 hr の均質化処理後炉冷した。次いで放電加工により所定寸法の試料を切り出した。

X 線回折、XMA および光学顕微鏡観察から、最も Mg の多い試料(この試料は $\gamma+\delta$ の混合)以外は γ 単相であることを確認した。各試料の組成分析は XMA により行った。 $\gamma+\delta$ 混合の試料については γ 母相の濃度を測定した。標準試料により求めた検量線で XMA の X 線強度を補正し、 $\pm 0.3\%$ 以内の誤差で組成を決定した。

硬度測定は高温微小硬度計で行った。測定は各温度に 1 時間保持、荷重 50 g、荷重時間 30 sec 条件で行った。2 相混合の試料では γ 母相の硬度を測定した。Al-Mg 系の γ 相は室温では極めて脆く、高荷重では圧子によるクラックの発生が多数観察されたので 50 g の軽荷重とし正常圧痕での測定を心掛けた。

電気抵抗は約 $3 \times 2.5 \times 70 \text{ mm}^3$ の角柱試料を用い電位差計法により測定した。電気抵抗の温度依存性は約 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ の速度で降温しながら $15\sim 20^\circ\text{C}$ 間隔で測定した。精度は $\pm 0.1 \mu\Omega \text{ cm}$ である。またこの試料を用いて熱電能の測定も行った。熱電能は測定用 CA 熱電対のクロメル側に生

じる電位差から計算した。試料両端の温度差は $10\sim 30^\circ\text{C}$ であり、この温度差内での熱電能の値は $\pm 0.2 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ の範囲で一致した。

以上の測定は精製したアルゴン雰囲気中で行った。格子定数はディフラクトメーターを使用して求めた。X 線は Cu-K α 線で Ni フィルターを用いた。

III. 実験結果

室温における格子常数と組成の関係を Fig.1 に示した。格子常数は Mg 濃度の増加にともない直線的に増大し、Makarov⁽⁷⁾ の値とよく一致した。このことから Al と Mg の原子は γ 相ではほとんど無差別に置換しているであろうと想像される。Fig.2 に 8 at% Mg 試料の硬度と温度の関係を Ito-Shishokin の関係式⁽⁸⁾⁽⁹⁾で処理して示した。ほぼ直線関係のある低温部(図中 I)と高温部(図中 III)および遷移部分(図中 II)の温度領域からなっており、III では硬度は急激に低下する。室温の硬度値は約 200 kg/mm^2 であるが、50 g の荷重ですらクラックが生ずる場合が多くこの化合物が極めて脆いことを示している。他の組成の試料も Fig.2 と同様の硬度-温度の関係が得られたが、領域 I と III の直線の交点の温度——軟化温度——は 53.5 at% Mg

Fig.1 Concentration dependence of lattice constant of the γ -phase.

Fig.2 Temperature dependence of micro-hardness of the γ -phase with 58.8 at% Mg.

の 305°C から 60.1 at% Mg の 255°C へほぼ直線的に低下する。

Fig. 3 に種々の温度をパラメーターとした硬度と組成の関係を示した。室温から 250°C の間では組成による硬度の相違はほとんどないが、より高温では Mg が高いほど硬度は低下する。ここで注意すべきことは硬度が化学量論的組成とは関係なく合金元素の濃度のみ依存しており CsCl 型の化合物⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾で見られた化学量論的組成を境とする変化は認められない。

電気抵抗の測定は室温から 430°C までの範囲で行なった。Fig. 4 に示したように各組成の試料とも比抵抗は温度の上昇により増加するが、増加率は高温では減少する。また化学量論的組成では最も比抵抗が小さい。組成が偏倚すると低温での比抵抗は大きい、温度上昇による抵抗増加は小さく、400°C 付近ではどの組成でもほとんど同じ比抵抗になる。

Fig. 5 に 58.8 at% Mg 試料の抵抗 - 温度曲線の勾配 $(\Delta\rho/\Delta T)_T$ と温度の関係を示した。 $(\Delta\rho/\Delta T)_T$ は比抵抗

Fig. 3 Concentration dependence of micro-hardness of the γ -phase (● indicates hardness of the alloy of the two-phase region).

Fig. 4 Temperature dependence of resistivity of the γ -phase.

Fig. 5 Temperature dependence of $(\Delta\rho/\Delta T)$ of the γ -phase with 58.8 at% Mg.

Fig. 6 Concentration dependence of resistivity of the γ -phase at various temperatures.

Fig. 7 Temperature dependence of thermoelectric power of the γ -phase.

Fig.8 Concentration dependence of thermoelectric power of the γ -phase at various temperatures.

抗-温度曲線の変曲点に対応する温度で極大を示し、どの組成の試料もこの温度は200°C附近に存在する。

各温度での比抵抗と組成の関係をFig.6に示した。低温では比抵抗は化学量論的組成で最小であり、組成の偏倚により抵抗は増加するが、Mg過剰側組成に比較してAl過剰側では抵抗増加は著しく大きい。また温度上昇とともに組成偏倚による抵抗変化は小さくなり化学量論的組成での極小も消滅する。

室温から430°Cまでの熱電能-温度曲線をFig.7に示す。どの組成に対する結果も100~150°Cで屈曲を示した。Fig.7から得られる熱電能と組成の関係をFig.8に示した。低温では、熱電能は化学量論的組成よりややAl過剰側に極大が、Mg過剰側に極小が認められるが、温度上昇とともにこのような極大・極小は不明瞭になり、300°C以上では組成と共に単調に変化するようになり、化学量論的組成近傍で特に顕著な変化を示さなくなる。これは硬度や比抵抗の組成依存性にも共通して認められたことである。

IV. 考 察

金属間化合物の硬度と温度との関係をIto-Shishokinの関係で処理するとFig.2に示した屈曲点(以下軟化温度とよぶ)がみられる場合が多いが、この軟化温度は融点を T_m とすれば、 $0.4 \sim 0.75 T_m$ であって化合物によってかなりの差がある。共有結合を有する結晶の軟化温度は共有結合の割合がより支配的なほど高いことが報告されている⁽³⁾。共有結合の存在は高いバリエルスの原因となるが、温度上昇による格子振動の増加は転位の動きを容易にして軟化を促進するであろう。この γ 相の軟化温度はMgの増加と共に $0.79 T_m$ から $0.72 T_m$ へとほぼ直線的に低下する

が、その値は比較的高く共有結合成分が存在することが考えられる。CsCl型の金属間化合物では一般に構造欠陥は低温ではすべり変形の抵抗となって硬化に寄与し、高温では逆に拡散支配の変形を容易にし軟化を助長すると考えられている⁽¹¹⁾。しかし本系の γ 相ではFig.3に示したように硬度と組成の関係はこの一般例とは異なり、低温では組成にほとんど依存せず一定であり、高温ではMg濃度が高いほど硬度は低下しており、化学量論的組成とは特に関係はない。侵入型化合物のTiC⁽¹²⁾やTiO⁽¹³⁾では炭素または酸素の濃度が高いほど降伏応力は高く、それは主として結合力の共有結合の割合が炭素や酸素の増加とともに強くなることに原因すると考えられている。軟化温度が比較的高くかつ組成により硬度が単調に変化するこの γ 相の機械的性質は共有性の結合力にかなり依存するであろうことが推測される。

Al-Mg系の γ 相の化学量論的組成は $Al_{12}Mg_{17}$ (58.62 at% Mg)で表わされ、単位胞あたり58個の原子から成っている。Dehlingerは3種の異なる結合様式がこの γ 相に存在すると考えて、化学量論的組成での結合状態を $(Al_2)_{12}^{2-}Mg_{24}^{+}Mg_{10}$ と表現した⁽⁵⁾。すなわち24個のAl原子は近接のMg原子から各1個の電子を受けとり、外殻電子数が4個となって等極結合の対 (Al^-Al^-) を形成し、1価の陽イオンとなった24個のMg原子(Mg^+)は $(Al_2)^{2-}$ とイオン結合をする。残り10個のMg原子は(Mg^0)として金属結合に関与している。化学量論的組成からの偏倚によって、Mg過剰側ではMgも(Mg_{Al}^{2-})の如く共有結合に関与するものとし、またAl過剰側では(Al_{Mg}^0)または(Al_{Mg}^{+})のような結合(それぞれ金属・イオン結合)に関与するものとすれば、組成により結合状態は変化すると考えられる。Fig.6に示したごとく比抵抗は低温では化学量論的組成の近傍で最小であり、構造欠陥の導入により抵抗は増加する。殊にAl過剰側組成では抵抗増加が著しい。また抵抗の温度依存性はFig.4に示すごとくS字型であるから $(\Delta\rho/\Delta T)_T$ と温度の関係はFig.5に示したように約200°Cで極大となり更に高温では $(\Delta\rho/\Delta T)_T$ は小さくなる。このような抵抗の温度依存性は幾つかの遷移金属にも見られている⁽¹⁴⁾。

電気伝導率は次式によって表わされる。

$$\sigma = \frac{n e^2 \tau}{m^*}$$

ここで n は電子の有効数、 e は電子の電荷、 τ は平均緩和時間、また m^* は有効質量である。特性温度(θ)以上の高温では格子振動による電子の散乱確率すなわち $1/\tau$ は $T/M\theta^2$ (M は格子点のイオン質量)に比例する。また散乱はフェルミ面近傍の電子のみに起るから、その附近の状態密度 $N(E)$ が大きければ散乱され易い。したがって抵抗は

$$\rho = \frac{1}{\sigma} \propto \frac{1}{n} \cdot N(E) \cdot \frac{T}{M\theta^2}$$

となる。 $1/n$ と $N(E)$ はエネルギー帯が広ければ小さく狭

ければ大きい。一般に遷移金属の抵抗は高いがその理由の一つは次のようである。遷移金属では幅の狭い, したがって状態密度の高い d 帯が満たされておらず, それが幅の広い s 帯と重っている。伝導は主として s 帯の電子によって行なわれるが, d 帯の状態密度が高いので散乱確率が大きく抵抗は大となる。しかし一部の遷移金属には昇温にともない $(d\rho/dT)_T$ が減少するものがあり, それはフェルミ面近傍の状態密度が温度上昇で減少することに原因するものと考えられている⁽¹⁴⁾。Fig. 4 および Fig. 5 に示した γ 相の抵抗の温度依存性は遷移金属の場合に類似しており, 遷移金属の d 帯のように幅が狭く状態密度の高いエネルギー帯 $N'(E)$ が存在すると考えられる。

Fig. 7 の熱電能 - 温度曲線には 100~150°C に屈曲が認められるが, この温度域では結晶構造の変化は観測されない。

$(d\rho/dT)_T$ は 200°C で最大であり必ずしも Fig. 7 に見られた屈曲の温度とは一致しないが, 熱電能 - 温度曲線の屈曲もフェルミ面近傍での状態密度の変化を示唆するものであろう。

A をフェルミ面の面積, l を伝導電子の平均自由行程とすると, 熱電能 S は

$$S = -\frac{\pi^2}{3} \frac{k^2 T}{|e|} \left[\frac{\partial \ln l}{\partial E} + \frac{\partial \ln A}{\partial E} \right]_{E=E_f}$$

と表わされる⁽¹⁵⁾。今前述の遷移金属の例に類似して抵抗の主な原因は伝導電子が状態密度の高いエネルギー帯により散乱されることによると考えるならば,

$$l \propto [1/N'(E)]$$

と置くことができる。したがって

$$S = \frac{\pi^2}{3} \frac{k^2 T}{|e|} \left[\frac{\partial \ln N'(E)}{\partial E} - \frac{\partial \ln A}{\partial E} \right]_{E=E_f} \quad (1)$$

となり, 高温で $N'(E)$ が減少することが熱電能 - 温度曲線の屈曲をもたらしたと解釈することができよう。

Al 過剰側の組成で考えた (Al_{Mg}^0) と (Al_{Mg}^+) のうち, 後者はイオン結合に関与するものであるから存在しにくいと思われる。前者であれば自由電子が増加するが, 低温では幅の狭いエネルギー帯が存在すれば抵抗の原因となるであろう。Fig. 6 に示したように過剰 Al 量が増す程低温での抵抗は大きくなる。しかし高温では状態密度が低下すると考えられ抵抗は組成に依存しなくなる。一方 Mg 過剰側の組成では Mg も共有結合に関与するとすれば 2 個の電子を必要とするであろう。したがって $Mg + 2e \rightarrow Mg^{2+}$ とならねばならないが, 電気陰性度は Al が 1.5 であるのに対して Mg は 1.2 であり, この反応は起り難いことが予想される。その結果この共有結合は不安定となると考えられるが, このような置換では自由電子の数は増加しないであろう。Fig. 6 に見られるように Al 過剰側にくらべて Mg 過剰側では抵抗の上昇は比較的ゆるやかである。

エネルギー帯の幅が狭く状態密度が高いことは, そこに所属する電子がかなり束縛されていることを意味してい

る。遷移金属における d 電子も本質的には結合型の電子と考えられている。電気抵抗や熱電能から予想されたように, Al-Mg 系の γ 相にこのような高状態密度のエネルギー帯が存在するのであれば, それは結合の共有成分やイオン成分に関与する電子に原因していると考えられる。Al と Mg の電気陰性度の差は 0.3 であるから, Pauling⁽¹⁶⁾ に従えばイオン性成分はきわめて少なく 3~4% 程度である。したがってこの γ 相では 3 種の結合力のうち最も重要なものは $(Al-Al)$ の共有成分であろう。前述の考察から Al 過剰側の組成では $(Al-Al)$ が保存され, むしろ電子濃度の上昇によって結合力は強化されるであろう。しかし Mg 過剰側の組成では次第に $(Al-Al)$ 結合は破壊され相は不安定になると考えられる。状態図⁽⁸⁾の γ 相組成領域では Al 過剰側は Mg 過剰側の領域よりもかなり広いことを示している。また抵抗 - 温度曲線が S 字型を示し (Fig. 4), 熱電能 - 温度曲線に屈曲が見られること (Fig. 7) は高温で幅の狭いエネルギー帯の状態密度が減少することによるものと解釈したが, このことは高温では結合の性格が共有性から金属的な性質に変化することを意味するであろう。このような結合力の変化は機械的性質にも反映している。低温での硬度値は変形応力よりも破壊応力が小さく組成による差が見られないのに対して, 高温では共有性が保存される Al 過剰側組成はより硬く, 共有性が不安定になる Mg 側では硬度が低く, かつより低温から軟化すると考えられる。

V. 総 括

Al-Mg 系 γ 相の結合状態は Dehlinger に従えば $(Al_2)_{12}^{2-} Mg_{24}^{+} Mg_{10}^0$ として表わされる。この結合モデルに基づいて硬度, 比抵抗および熱電能の組成と温度への依存性を考察した。

比抵抗 - 温度曲線は 200°C 近辺に変曲点を持つ S 字型を呈し, 熱電能 - 温度曲線も 100~150°C で屈曲を示す。このような温度依存性はおそらく遷移金属に類似した幅が狭く状態密度の高いエネルギー帯が低温で存在し, 高温では消失するであろうことから解釈した。この狭いエネルギー帯は共有性の $(Al-Al)$ 結合に起因すると考えられるが, 硬度の軟化温度は 0.72~0.79 T_m と極めて高く, この化合物の機械的性質には $(Al-Al)$ 結合が大きく貢献しているであろうことを示唆している。組成の偏倚によって Al 過剰側では $(Al-Al)$ 結合は保存され, かつ金属結合に関与する電子が増加してこの γ 相は強化され, 逆に Mg 過剰側では Mg が共有結合に関与して原子間結合は弱められるであろうことを推論した。

本研究のまとめにあたり北大工学部 松浦圭助助教授の討論に謝意を表します。

文 献

- (1) J.H. Westbrook : J. Electrochem. Soc., **103**(1956), 54.
- (2) E.R. Petly : J. Inst. Metals, **89**(1960), 343.
- (3) I.V. Gridneva, Yu.V. Milman and V.I. Trefilov : Phys. Status Solidi., **36**(1969), 59.
- (4) W.A. Rachinger and A.H. Cottrell : Acta Met., **4**(1956), 109.
- (5) U. Dehlinger : Z. Elektrochem., **41**(1935), 344.
- (6) M. Hansen : *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill Book Co., New York, (1958), 105.
- (7) W.B. Pearson : *A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals Alloys*, Pergamon Press Ltd, London, (1958), 369.
- (8) J.H. Westbrook : Trans. ASM, **45**(1953), 221.
- (9) Jorgen Larsen-Badse : Trans. JIM, **9**(1968), 312.
- (10) J.H. Westbrook : J. Electrochem. Soc., **104**(1957), 369.
- (11) A. Lawley : *Intermetallic Compound*, Ed. by Westrook, John Wiley & Sons, (1960), 464.
- (12) G.E. Hollox and R.E. Smallman : J. Appl. Phys., **37**(1966), 818.
- (13) A.W. Vere and R.E. Smallman : Mater. Sci. Eng., **5**(1969), 279.
- (14) J. Bardeen : J. Appl. Phys., **11**(1940), 88.
- (15) J. M. Ziman : *Electron and Phonons*, Oxford University Press, London, (1960), 396.
- (16) L. Pauling : 化学結合論, 共立出版, (1962), 85.

Mn 基 Cl_b 型金属間化合物の磁性について*

渡 辺 清**

Kiyoshi Watanabe : Magnetic Properties of Mn Base Cl_b -Type Compounds.

The magnetic moments and magnetic transformation temperatures of Mn base Cl_b -type compounds have been investigated in relation to the neighbouring Mn atoms, Mn-Mn interatomic distances and valence electron numbers.

The results show that the magnetic interactions of these Cl_b -type compounds are dependent upon the kind of neighbouring Mn atoms. The variation of the Mn-Mn interatomic distance in stoichiometric Cl_b -type compounds can be ascribed to the variation of the Curie temperature rather than the saturation magnetic moment per Mn atom. For various Cl_b - and L_2 -type compounds, the valence electron number per atom and the ferromagnetic and paramagnetic Curie temperatures can be represented by a characteristic curve. The Curie temperatures of Cl_b -type compounds NiMnSb, PtMnSb and PdMnSb in equivalence per chemical equation decrease gradually with increasing Mn-Mn interatomic distance. With increasing Mn-Mn interatomic distance, the paramagnetic Curie temperatures of CuMnSb, PdMnTe and AuMnSb which are one valence higher than the aforementioned compounds increase gradually and the magnetic properties of these compounds change from antiferromagnetic to weakly ferromagnetic.

(Received October 3, 1974)

I. 緒 言

Cl_b 型は 2 元系合金にみられる Cl (螢石構造) 型を原型とする 3 元系金属間化合物特有⁽¹⁾の結晶構造で, この型の化合物⁽²⁾は従来多く見出されている。しかしこれら化合物のうち Mn 元素を含むものとしては NiMnSb⁽³⁾, CuMnSb⁽⁴⁾, PdMnSb⁽⁵⁾があったが, 最近著者ら^{(6)~(11)}は新たに PtMnSb, AuMnSb, RhMnSb, PtMnSn, PdMnTe その他多くの化合物^{(12)~(13)}を見出した。これらの実験結果によれば, Mn-Mn 対の原子間距離は約 4.18~4.50 Å であって, 強磁性金属 Fe, Co, Ni, 強磁性化合物および強磁性希土類元素のそれぞれの原子間距離は約 2.5 Å⁽¹⁴⁾, 2.7~3.2 Å⁽¹⁵⁾および 3.45~3.62 Å⁽¹⁶⁾と比較して非常に大きいが,

Mn 原子当りの磁気モーメントおよび Curie 温度 T_c は非常に高い値を示している。ついでこれら Cl_b 型化合物の Curie 温度以上の帯磁率の逆数が Curie-Weiss の法則に従っており, 磁気モーメントは Mn に局在しているものと推定される。また CuMnSb および NiMnSb 化合物の中性子回折の実験結果によって磁気モーメントは Mn に局在^{(17)~(18)}していることが明かにされている。一方これら化合物の磁気相互作用の起因はまだ明らかにされておらず, 従来類似性の高い L_2 型化合物⁽¹⁹⁾から類推して考察^{(20)~(21)}されているにすぎない。よって著者はこれら化合物の磁性を (1) Mn の隣接原子の種類と磁気モーメント, (2) Mn-Mn 対の原子間距離と磁気モーメントおよび磁気変態温

** 財団法人電気磁気材料研究所(The Research Institute of Electric and Magnetic Alloys, Higashi 8-bancho, Sendai, 980 Japan)

* 1973 年 4 月金属学会東京大会に発表; 財団法人電気磁気材料研究所研究報告第 86 号