- (4) Z.S.Basinski and J.W.Christian : *Acta Met.*, **2**(1954), 161.
- (5) K.Otsuka : *Japan J.Appl.Phys.*, **10**(1971), 571.
- (6) C.M.Wayman : *Scripta Met.*, **5**(1971), 489.
- (7) K.Enami and S.Nenno : *Met.Trans.*, **2**(1971), 1487.
- (8) A.Nagasawa, K.Enami, Y.Ishino, Y.Abe and S.Nenno : *Scripta Met.*, **8**(1974), 1055.
- (9) R.Oshima and K.Adachi : *Japan. J.Appl. Phys.*, **14**(1975), 563.
- (10) 武沢和義, 佐藤進一 : *日本金属学会誌*, **37**(1973), 793.
- (11) 鈴木秀次 : 転位論—その金属学への応用—, 日本金属学会編, 丸善, (1971), 123.
- (12) H.Suzuki : *Dislocations and Mechanical Properties of Crystals*, John-Wiley and Sons, (1957), 361.
- (13) N.Nakanishi, T.Mori, S.Miura, Y.Murakami and S.Kachi : *Phil. Mag.*, **28**(1973), 277.
- (14) S.Miura, S.Maeda and N.Nakanishi : *Phil. Mag.*, **30**(1974), 565.
- (15) K. Otsuka, C. M. Wayman, K. Nakai, H. Sakamoto and K. Shimizu : *Acta Met.*, **24**(1976), 207.
- (16) H. Pops : *Met.Trans.*, **1**(1970), 251.
- (17) K. Takezawa and S. Sato : *Proceeding of First JIM International Symposium*, (1976), 233.
- (18) T. Saburi and S. Nenno : *Scripta Met.*, **8**(1974), 1363.

弗素化学ポテンシャル制御下における CaF_2 結晶の導電率測定*

小野 勝敏** 藤村 俊生*** 森山 徐一郎**

Katsutoshi Ono, Toshio Fujimura and Joichiro Moriyama : Conductivity Measurements of CaF_2 Crystal under Controlled Fluorine Chemical Potentials. The limit on the use of CaF_2 in galvanic cells for thermodynamic measurements under reducing conditions was studied by determining the a. c. conductivity from 880 to 1120 K with fluorine chemical potentials ranging from Co-CoF₂ to Ca-CaF₂ coexistence. The conductivity of CaF_2 single crystal was determined by the a. c. bridge measurement-complex impedance plot combination method. Fluorine activities were established by using metal-metal fluoride electrodes.

The data showed that the conductivity values for the Mg-MgF₂, Al-AlF₃, Mn-MnF₂ and Co-CoF₂ electrodes were scattered more or less randomly and the conductivity values for the Ca-CaF₂ electrode which is the stability limit of CaF_2 were evidently higher than the values obtained for the other electrodes. It was suggested that the isothermal log σ vs log P_{F_2} plot remains flat all the way down to the Mg-MgF₂ electrode. This is indicative of an ionic conductivity which is independent of P_{F_2} , and the rise in conductivity for the Ca-CaF₂ electrode would be due to partial electronic conduction.

(Received October 27, 1977)

I. 緒 言

弗化カルシウムは弗素イオン伝導性の固体電解質として用いられ, 高温における金属弗化物, 炭化物, 硫化物および合金系の熱力学的測定に有用視されている。弗素濃淡電池による弗素化学ポテンシャル-電位のエネルギー変換においては, CaF_2 の弗素イオン伝導性が最も重要な因子であり, 弗素化学ポテンシャルおよび温度の関数として CaF_2 の導電率を求めることがそれを解析するための有効な手段であると考えられる。

CaF_2 均質相に Gibbs の相律を適用すると自由度は 3 であるから, 温度, 圧力および弗素化学ポテンシャルの 3 つの熱力学的因子を規制することにより CaF_2 の平衡が一義的に決まり, その規制された平衡状態の下で CaF_2 の導電率を求めることが基本的に要求される。

次に, CaF_2 の導電率を交流ブリッジで測定する場合, 測定セルの電極-電解質界面における等価回路は分布定数系であり, 界面インピーダンスは周波数に依存するので, 界面インピーダンスを除去して試料抵抗を分離する手段を講ずる必要がある。

** 京都大学工学部冶金学教室 (Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Kyoto University, Kyoto)

*** 京都大学大学院, 現在: 川崎製鉄株式会社 (Graduate School, Kyoto University, Kyoto. Present address: Kawasaki Steel Co. Ltd., Mizushima)

* 1977 年 4 月日本金属学会東京大会に発表

CaF_2 導電率に関する従来の研究について述べるならば, Ure, Jr.⁽¹⁾が 963~1193 K の温度, アルゴン雰囲気の下で, 5 kHz 固定周波数の交流ブリッジ法により CaF_2 の導電率を測定している. 次いで Hinze ら⁽²⁾は CaF_2 単結晶の両面に金属-弗化物混合電極を密着させて, 電極-電界界面を通して CaF_2 の弗素化学ポテンシャルを規制しながら, 823~1073 K の温度範囲で, 1.6 kHz の固定周波数の交流ブリッジ法により CaF_2 の導電率を測定している.

CaF_2 弗素化学ポテンシャルを制御する手段として, H_2 -HF 混合ガス流動法も考えられるが, 低弗素化学ポテンシャル領域になると, 混合比の大きな 2 成分ガスの混合精度の達成が技術的に困難である. ところが, Hinze らが用いた金属-弗化物の平衡弗素ポテンシャルにより規制する手法によれば, CaF_2 の分解弗素ポテンシャルに相当する Ca - CaF_2 平衡弗素ポテンシャルに至るまで, 不連続であるがその制御が可能になる. Hinze らは Ca - CaF_2 , Y - YF_3 , Th - ThF_4 , Ni - NiF_2 , Mn - MnF_2 および Co - CoF_2 などの金属-弗化物混合電極を使用している.

本研究では, 圧力をアルゴンで 1 気圧に規定するとともに, 弗素化学ポテンシャルを Ca - CaF_2 , Mg - MgF_2 , Al - AlF_3 , Mn - MnF_2 , Co - CoF_2 混合電極を用いて制御し, 高周波交流ブリッジ測定-複素インピーダンスプロット法により, CaF_2 単結晶の導電率を 880~1120 K の温度範囲で測定し, CaF_2 のイオン伝導性について検討を加えた.

II. 実験方法

測定セルの構成は Fig.1 の模式図に示したように, CaF_2 単結晶ペレットの両面に金属-弗化物混合電極を押し付け, 界面を通して CaF_2 の弗素化学ポテンシャルを等温下で一定に保持している.

Fig.1 Cell constitution.

CaF_2 : CaF_2 single crystal, M-MF: Metal-metal fluoride electrode.

CaF_2 単結晶内部の亜粒界, 転位および不純物などによる容量成分が無視でき, また金属-弗化物混合電極自体の抵抗がセルインピーダンスと比較してはるかに小さいものとすれば, 測定セルの等価回路としては, 水溶液電解セルの等価回路^{(3)~(5)}に準拠した界面二重層容量 C , 電荷移動抵抗 θ , ワールブルグインピーダンス W および CaF_2 の

Fig.2 Equivalent circuit for specimen.

C : Double layer capacity, W : Warburg impedance, θ : Charge-transfer resistance, R : Ohmic resistance of CaF_2 .

抵抗 R から成る等価回路が考えられ, それを Fig.2 に示した.

この場合, ワールブルグインピーダンスは次式の形に書くことができる^{(6)~(8)}.

$$W = \delta \omega^{-1/2} - j \delta \omega^{-1/2} \quad (1)$$

ここで, δ は電極反応関与物質の濃度, 拡散係数および温度によって決まる定数であり, ω は角周波数である. 式(1)を用いると, Fig.2 に相当する等価回路のインピーダンス Z は

$$Z = Z' - j Z'' \\ = R + \frac{1}{j\omega C + \frac{1}{\theta + \delta \omega^{-1/2} - j \delta \omega^{-1/2}}} \quad (2)$$

で表わされるから, インピーダンスの実数部と虚数部は次式で与えられる.

$$Z' = R + \frac{\theta + \delta \omega^{-1/2}}{(C \delta \omega^{1/2} + 1)^2 + \omega^2 C^2 (\theta + \delta \omega^{-1/2})^2} \quad (3)$$

$$Z'' = \frac{\omega C (\theta + \delta \omega^{-1/2})^2 + \delta \omega^{-1/2} (\omega^{1/2} C \delta + 1)}{(C \delta \omega^{1/2} + 1)^2 + \omega^2 C^2 (\theta + \delta \omega^{-1/2})^2} \quad (4)$$

いま, セルインピーダンスが複素平面で描く図形を調べるために便宜上 $\theta = \delta = 1$ と置き, 式(3)および(4)を用いて Z を Cole-Cole プロットで図示すると低周波数領域で Z は 45° の勾配をもつ直線となり, ワールブルグインピーダンスが支配的な領域に対応している. 高周波数側ではワールブルグインピーダンスが無視できて, 複素平面に半円部分が現われる. 中間領域では両者の合成による複雑な曲線図形を描き, Z'' が零に当る Z' の値が電解質内抵抗を与えることになる. このようなセルインピーダンスの周波数に対する挙動は, 本測定結果から得られる図形を基にして測定セルの等価回路を検討する上で重要である.

金属-弗化物混合電極に使用する弗化物の種類は, MnF_2 , AlF_3 , MgF_2 , CoF_2 および CaF_2 であるが, Ca - CaF_2 平衡の弗素化学ポテンシャルで CaF_2 電解質を規制する場合は, 金属カルシウムのみを直接に CaF_2 電解質に密着させる方法をとっている.

無水金属弗化物粉末は不純物として付着水および結晶水を含有している. 水分は高温において弗化水素を生成し, セル構成材料を腐食するほか, 導電率測定に誤差の原因となるので脱水処理を行なう必要がある. 弗化物の脱水処理は黒鉛ルツボに上記の弗化物粉末を入れてニッケル容器に

格納し、まず 373 K で真空乾燥させたのち、弗化水素-水素-アルゴンの混合ガスを通じながら 773 K で数時間加熱した。

金属-弗化物混合電極の作成は、金属粉末と弗化物粉末をモル比で 1:1 に混合し、直径 12 mm、厚さ 3 mm に 400 kg/cm² でペレット状にプレス成形し、Ca 電極は金属カルシウム塊を粉碎して同様の形状に圧縮成形したものを使用した。なお上記の混合、成形操作は脱酸された清浄アルゴン雰囲気グローブボックス内で行なった。

CaF_2 導電率の測定に使用したセルの構造を Fig. 3 に示した。電解質は直径 12 mm、厚さ 4 mm の東神光石工業製光学用の CaF_2 単結晶であり、黒鉛ルツボに充填した金属-弗化物混合電極ペレットを CaF_2 の両面から石英製の押し棒で密着させている。Ca, Mg, Al などの溶融する金属を電極に使用する場合は、黒鉛ルツボの側壁に直径 1 mm の穴を開け、穴を上部に向けて溶融による体積膨張の際の融体の逃げ道とした。リード線としては金線を使用した。加熱炉はカンタル線抵抗炉を用い、カンタル線を炉心管に逆回しに反転させて巻き、また炉心管内には円筒状にしたステンレスシールド板を装入してアースし、誘導によるノイズの減少をはかった。なお、電極、黒鉛、リード線のみで組んだ回路の測定温度範囲での抵抗は 0.1 Ω 程度であり、 CaF_2 導電率測定抵抗に対して高い場合でも 1% 以下の影響しかないため補正は行なわなかった。

Fig. 3 Apparatus for conductivity measurements.

セルインピーダンスの測定には交流ブリッジを使用し、インピーダンスを実成分と虚数成分に別けて Cole-Cole プロットで解析した。

測定回路の結線を Fig. 4 に示した。可変蓄電器はブリッジの可変抵抗に並列に結線したが、これはコンデンサーの最大容量が 11 μF で、直列に結線すると低周波数で平衡をとるのが困難になるためである。測定電圧を可能な限り小さくする必要上、平衡検出の感度を上げる目的で、ブリッジ検出端の出力を増幅器で約 76 倍に増幅したのち、フィルターを通して検波し、さらに増幅器で 10~100 倍に

Fig. 4 Bridge wiring diagram for impedance measurements.

増幅した波形をオシロスコープで観測した。セルへの印加電圧は約 20 mV である。

III. 実験結果

測定セルを 1 週間、900 K に保持したのち、24 時間当一个の温度に保持してインピーダンス測定を行ない、昇温と降温は交互に繰り返した。5 種類の金属-弗化物混合電極を適用した場合の複素インピーダンスプロットの一例を Fig. 5~9 に示した。周波数を増大させてゆくと、インピーダンスの虚数成分が零に落ち、インピーダンス図形が完結しない場合もみられた。低周波数領域ではいずれも物質移動に関するワールブルグインピーダンスによるものと考えられる直線部分が認められたが、高周波数側では円弧の一部あるいは曲線的に変化する図形が現われている。また高周波数側の円弧は等価回路の理論的解析で求められるような正確な半円ではなく、中心は Z' 軸からはずれている。同様の現象はジルコニア固体電解質の導電率測定に関する研究⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾でも認められており、その理由として鈴木ら⁽⁹⁾は、拡散過程も完全には無視できず、拡散過程と電荷移動

Fig. 5 Impedance plot for the cell, Co, $\text{CoF}_2/\text{CaF}_2/\text{Co, CoF}_2$. The number over the experimental points represents the applied a.c. frequency in kHz.

Fig.6 Impedance plot for the cell, Mn, MnF₂/CaF₂/Mn, MnF₂.

Fig.9 Impedance plot for the cell, Ca/CaF₂/Ca.

Fig.7 Impedance plot for the cell, Al, AlF₃/CaF₂/Al, AlF₃.

Fig.10 Plot of the total conductivity of CaF₂ as a function of temperature for a number of reversible electrodes.

Fig.8 Impedance plot for the cell, Mg, MgF₂/CaF₂/Mg, MgF₂.

過程の両方がともに律速過程であると推察しているが、詳細な原因は不明である。

本実験で求めた複素インピーダンス図形は Fig.2 の等価回路に相応するものとみなして、複素インピーダンス曲線が高周波数側で Z' 軸と交わる点を CaF₂ の抵抗値とした。また上に述べた未完結の複素インピーダンス曲線については、外挿により抵抗値を求めた。

Ca, Mg-MgF₂, Al-AlF₃, Mn-MnF₂, Co-CoF₂ の各電極で CaF₂ の弗素ポテンシャルを制御したときの導電率を温度に対してプロットしたのが Fig.10 である。図から

明らかなように、Ca 電極以外の電極で規制した CaF₂ の導電率の値は、ばらついているもののほぼ等しい値を示しているが、Ca 電極の場合における導電率はとくに大きな値を示している。しかし温度が高くなるにしたがってその差は小さくなる傾向にある。

IV. 考 察

Hinze ら⁽²⁾は CaF₂ 単結晶の導電率を弗素化学ポテンシャルの関数として求めたが、固定周波数の交流ブリッジ法で測定しているため電極-電解質界面のインピーダンスの寄与が明らかにされていなかった。そこで本研究は、弗素化学ポテンシャル制御法では Hinze らの手法に準拠しつつも、広い周波数範囲の交流ブリッジ測定を行ない、複素インピーダンス法で解析して CaF₂ の導電率を求めることを試みたものである。この方法は原理的には、界面インピーダンスの効果を除去してバルク抵抗のみを分離できる利点があるものの、測定セルの等価回路の妥当性に関して慎重な検討を要するほか、測定されたインピーダンス図形

の解析に誤差が混入して、最終的な導電率データにばらつきを生ずる恐れがある。

まず Fig. 2 の等価回路, したがって式 (2) が本測定セルの場合に正確に対応しているか否かに関しては, 実験で得られたインピーダンス図形が式 (2) を数値解析して得られる図形, すなわち低周波数領域でワールブルグインピーダンスが支配的な直線および高周波数側でワールブルグインピーダンスの無視できる円弧を描く傾向と一致することで式 (2) が保証されているものとみなしている。しかしこれは, 等価回路の成立を保証する必要かつ十分条件ではなく, 試料抵抗を直接的に求めることのできる直流四端子法による結果と対比して判定すべきものであるが, この測定法は交流法に比べて試料の大きさ, 形状に制約があり, 実測に困難が予想される。

次いでインピーダンス図形の解析上の問題に関しては, とくに実験によるインピーダンス図形のひずみが主として誤差の原因であると考えられる。インピーダンス曲線が高周波数側で実数軸と交わる点を試料のバルク抵抗とみなしているため, 図形のひずみはインピーダンス図形の円弧が完結していない場合の外挿操作の精度に影響を与える。事実, Fig. 10 に示した CaF_2 導電率データのばらつきは, Ure, Jr.⁽¹⁾ および Hinze ら⁽²⁾ の結果と比較してより大きいと判断される。しかしその平均的な値は, Ca 電極以外の電極の場合について 1073 K で $1.6 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ であり, Ure, Jr. の $9.3 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, Hinze らの $1.8 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ のうち Hinze らの結果とより良好な一致を示している。

Fig. 11 は弗素分圧の関数として CaF_2 の導電率を描いたものであるが, 金属-弗化物平衡の弗素分圧値は JANAF のデータ集に記載の弗化物標準生成自由エネルギーから計算した値であり, 図中の数字 1, 2, 3, 4, 5 はそれぞれ Ca- CaF_2 , Mg-MgF₂, Al-AlF₃, Mn-MnF₂ および Co-CoF₂ 電極を表わしている。ただし Fig. 11 において, Mg-MgF₂

Fig. 11 Total conductivity of CaF_2 as a function of $\log P_{\text{F}_2}$. 1, 2, 3, 4 and 5 indicate Ca- CaF_2 , Mg-MgF₂, Al-AlF₃, Mn-MnF₂ and Co-CoF₂ equilibrium fluorine partial pressures, respectively.

平衡弗素分圧と Ca- CaF_2 平衡弗素分圧の中間領域における CaF_2 導電率の正確な値は不明で, 単に曲線で結んだものである。また, Ca 電極を除く 4 種類の金属-弗化物混合電極に対する CaF_2 導電率の間には実際上の差はなく, Mg-MgF₂ 平衡弗素分圧より高い分圧領域で CaF_2 の導電率は一定であるとみなした。

CaF_2 結晶はホタル石構造をとり, Ca^{2+} が面心立方格子, F^- が単純立方格子を構成し, Ca^{2+} に 8 個の F^- が立方体型に配位しており, 一方 F^- には 4 個の Ca^{2+} が正四面体型に配位している。Ure, Jr.⁽¹⁾ によれば, F^- 空孔と同数の格子間 F^- から成る Frenkel 型欠陥が CaF_2 の主な欠陥であり, F^- イオン伝導性を支配するものと考えられている。他方, CaF_2 の分解弗素化学ポテンシャルに相当する Ca- CaF_2 平衡の弗素ポテンシャル近傍に電子伝導領域が存在するかどうかに関しては, 現在まで異論があり多くの検討を必要とする。

Wagner⁽¹¹⁾によれば, 過剰カルシウムイオンの存在により過剰電子が導入されて, 一部は F^- イオン空孔にトラップされて F 中心を形成するが, 一部は自由電子として CaF_2 の導電性に寄与するものと考えられている。

CaF_2 に電子欠陥が不在のときは, F^- イオンが空孔を媒介として伝導するので, それによる導電率は次式で与えられる。

$$\sigma_{\text{F}^-} = e \cdot n_{\text{VF}^-} \cdot U_{\text{F}^-} \quad (5)$$

e : 単位電荷量

n_{VF^-} : F^- イオン空孔数

U_{F^-} : F^- イオンの易動度

n_{VF^-} および U_{F^-} は温度のみの関数であるから σ_{F^-} は一定温度で弗素化学ポテンシャルに依存しないで一定になる。一方, 低弗素化学ポテンシャル下での CaF_2 の電子伝導領域で Wagner⁽¹¹⁾は次式

$$\sigma_e = e \cdot n_{\text{F}} \cdot U_{\text{F}} \cdot a_{\text{Ca}}^{1/2} \quad (6)$$

a_{Ca} : CaF_2 中の Ca の活量

n_{F} : Ca の活量が 1 のときの CaF_2 中の F 中心の濃度

U_{F} : F 中心の易動度

が成立するとしており, 式 (6) を CaF_2 の標準生成自由エネルギー $\Delta G_{\text{CaF}_2}^0$ を用いて書き換えると

$$\sigma_e = \{e \cdot n_{\text{F}} \cdot U_{\text{F}} \cdot \exp(\Delta G_{\text{CaF}_2}^0 / 2RT)\} P_{\text{F}_2}^{-1/2} \quad (7)$$

となるので, 導電率は $P_{\text{F}_2}^{-1/2}$ に比例することになる。

逆に, Hinze ら⁽²⁾によれば, Ca- CaF_2 平衡の低弗素化学ポテンシャルの近傍で導電率は増加するが, 導電率の P_{F_2} 依存性が $\sigma \propto P_{\text{F}_2}^{-1/2}$ よりはるかに小さいこと, ならびに Ca| CaF_2 |Th, ThF₄ 電池の実測起電力値は CaF_2 が 100% 弗素イオン伝導体であるとみなした場合の理論値とほぼ良好に一致することから, 電子伝導の存在は否定されている。しかし Hinze らの実験において, Th-ThF₄, Y-YF₃, Ca- CaF_2 混合電極を CaF_2 に適用した場合に導電率の増加が認められたのは, CaF_2 中への酸素の溶解による

ものであるとされているが、何故これらの電極の場合にのみ酸素で汚染され、他の電極の場合には影響を受けないかについての説明はなされていない。

本実験においても Ca-CaF_2 平衡 弗素ポテンシャルに対する CaF_2 の導電率はより高い弗素ポテンシャル領域における導電率よりも明らかにより大きな値を示しているが、 Ca 電極を適用した際に不純物が CaF_2 中に導入されたとは考えられない。本実験では Ca-CaF_2 平衡と Mg-MgF_2 平衡の中間弗素ポテンシャル下での測定を行なっており、この領域での導電率の P_{F_2} 依存性は明らかではないが、 Ca-CaF_2 平衡 弗素ポテンシャル近傍で CaF_2 中のイオン伝導に電子伝導の混入してくる遷移領域の存在する可能性は否定し切れない。

V. 結 言

CaF_2 を金属-弗化物平衡の弗素化学ポテンシャルで規制しながら、 CaF_2 の導電率を高周波交流ブリッジ測定-複素インピーダンスプロット法により 880~1120 K の温度範囲で測定した。その結果、 CaF_2 の導電率は一定の温度で Mg-MgF_2 平衡より高い弗素ポテンシャル領域ではば一定値を示し、 Ca-CaF_2 平衡 弗素ポテンシャル下で導

電率は増加した。導電率が弗素ポテンシャルに依存しない領域では弗素イオンの伝導が優位となり、 CaF_2 の分解弗素ポテンシャルに近づくにしたがって電子伝導が導入されてくる傾向が推察されるが、現在のところ断定は不可能である。

文 献

- (1) R.W.Ure, Jr.: J.Chem. Phys., **26**(1959), 1363.
- (2) J.W.Hinze and J.W.Patterson: J.Electrochem. Soc., **120**(1973), 96.
- (3) J.E.B.Randles: Discussions Faraday Soc., **1**(1947), 11.
- (4) H.Ershler: Discussions Faraday Soc., **1**(1947), 269.
- (5) H. Gerischer: Z. Physik. Chem., **198**(1951), 286.
- (6) E.Warburg: Ann. Physik, **67**(1899), 493.
- (7) D.C.Grahame: J.Electrochem. Soc., **90**(1952), 370.
- (8) J.H.Slyter: Recueil Trav. Chim. Pays-Bas, **79**(1960), 1092.
- (9) 鈴木 豊, 高橋武彦: 電気化学, **39**(1971), 406.
- (10) J.E.Bauerle: J.Phys. Chem. Solids, **30**(1969), 2657.
- (11) C. Wagner: J. Electrochem. Soc., **115**(1968), 933.

Mn-Ga系における DO_{22} 型合金とその磁気特性について*

増 本 量** 渡 辺 清** 三 寺 正 雄**

Hakaru Masumoto, Kiyoshi Watanabe and Masao Mitera: On the DO_{22} -Type Alloys in the Mn-Ga System and Their Magnetic Properties. Crystal structures and magnetic properties of Mn-21.0~35.0 at% Ga alloys have been investigated by means of X-ray diffraction, thermal expansion and magnetic measurements. It has been found that a metastable phase is revealed in the face-centered tetragonal DO_{22} -type alloys in the composition range of 23.5~31.2 at% Ga when reheated at 350~450°C after water-quenching from the γ -Mn phase.

This metastable phase has lattice parameters a of $7.09\sim 7.18\times 10^{-10}$ m and axial ratios c/a of $1.816\sim 1.840$. Both of the values increase with Ga concentration. These DO_{22} -type alloys in the Mn-Ga system have coercive forces greater than 3.7×10^5 A/m and a magnetocrystalline anisotropy constant of about 1.4×10^6 J/m³.

(Received October 28, 1977)

I. 緒 言

Krén ら⁽¹⁾によれば $\text{Mn}_{2.85}\text{Ga}_{1.15}$ の組成をもつ合金を 800°C から徐冷した後 480°C の温度に再加熱するとフェリ磁性の面心正方晶 DO_{22} 型が六方晶 DO_{19} 型⁽²⁾と 2 相共存の状態であられることになっている。また Tsuboya

ら⁽³⁾⁽⁴⁾は $\sim \text{Mn}_2\text{Ga}$ を中心とする組成の合金を高温から急冷後 450~600°C の温度に再加熱すると CuAu 型の規則構造をもつ面心正方晶 (L_{10}) があらわれ、高保磁力を発揮すると報告している。これらの現象は結晶学上非常に興味深い。著者らはこれらの合金についてあらためてその結晶構造および磁気特性を詳細に研究することにした。

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

* 1971 年 10 月日本金属学会金沢大会に発表; 財団法人電気磁気材料研究所研究報告第 110 号