メカニカルアロイング法で複合化された マグネシウム基強磁性粉末の特性

青木 翔*・久保田正広**

Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol. 60, No. 12 (2010), pp. 654-659

Properties of magnesium based composite powders exhibiting ferromagnetism produced by mechanical alloying

Sho AOKI* and Masahiro KUBOTA**

In order to fabricate Mg-based composite powders possessing magnetic properties, pure magnesium and Ni-Cu-Zn ferrite powders were mechanically alloyed (MAed) using a vibrational ball mill. Change in Vickers microhardness of the pure magnesium powders as a function of the mechanical milling (MM) times obeyed the Hall-Petch relation. Change in Vickers microhardness of the composite powders as a function of the amount of Ni-Cu-Zn ferrite obeyed the rule of mixture when the MA time was 2 h. On the other hands, a slope of Vickers microhardness of the composite powders as a function of the amount of Ni-Cu-Zn ferrite was higher than that of a theoretical value calculated from the rule of mixture when the MA time was 4 h and 8 h. Magnetization of the composite powders obeyed the amount of the Ni-Cu-Zn ferrite powder, whereas no systematic change for coercive force was observed. Mg-based composite powders exhibiting magnetic properties were successfully produced by mechanical alloying.

(Received June 24, 2010 Accepted August 16, 2010)

Keywords: mechanical alloying, magnesium, Ni-Cu-Zn ferrite, hardness, magnetic properties

1. 緒 言

近年、マトリックス金属中にセラミックスなどの強化材を分散させ、高い機械的特性や優れた機能性を有する金属基複合材料 (Metal Matrix Composite: MMC) が注目されている。特に、軽量化を目的としてアルミニウムやマグネシウムなどの軽金属をマトリックスとした MMC の作製とその特性評価に関する研究が多く報告されている^{1)~8)}。

軽金属にこれまでにない機能性として磁気特性を付与させ、かつ機械的特性を向上させるために、添加する強化材兼機能付与材として酸化物系磁性材料であるソフトフェライトに着目した。ソフトフェライトは、酸化鉄 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) を主成分とする複合酸化物で構成されており、軟磁気特性を有し、また、強化材として必要な高い硬さを有する磁性材料である。したがって、常磁性の純アルミニウムや純マグネシウムをマトリックスとし、ソフトフェライトと複合化すれば、酸化物粒子分散強化 (Oxide Dispersion Strengthened: ODS) による機械的特性の向上に加え、軟磁気特性が付与された新規な MMC が創製できる可能性がある。

MMC の作製方法には一般的に、溶解鋳造法と粉末冶金法が挙げられるが、粉末冶金法は溶解鋳造法と比較して添加する粒子を均一に分散させることができる利点がある。特に、メカニカルアロイング (Mechanical Alloying: MA) 法は、攪

拌や振動によって異なる粉末同士を均一に混合できるだけでなく、機械的エネルギーの付与により、粉末の機械的特性を向上させることができる⁹⁾。

著者らは、これまでに磁性を有する MMC の作製を目的として純アルミニウム粉末と Ni-Cu-Zn フェライト粉末に対して MA 処理を施した結果、MA 処理時間および Ni-Cu-Zn フェライト添加量の増加に伴い硬さが上昇するとともに、Ni-Cu-Zn フェライト添加量に相当する飽和磁束密度を有するアルミニウム基複合粉末の創製に成功している^{10),11)}。

本研究では、マトリックスを純アルミニウム粉末よりもさらに軽量の純マグネシウム粉末に変え、Ni-Cu-Zn フェライト粉末を固相分解せずに複合化することで、高比強度、かつ軟磁性を有するマグネシウム基複合材料の創製を試みた。本報では、MA 法による複合粉末の創製とその特性を評価した。すなわち、MA 処理時間の変化に対する MA 粉末の硬さ、磁気特性、構成相および組織の変化を明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

2.1 供試材の作製

Table 1 に本研究で用いた供試材の材料記号、配合組成、MA 処理時間を示す。マトリックスの純マグネシウム粉末は純度 99.91%、平均粒子径 $275.9\ \mu\text{m}$ 、添加した Ni-Cu-Zn

* 日本大学大学院生産工学研究科機械工学専攻 (〒275-8575 千葉県習志野市泉町 1-2-1)。Postgraduate Student, Graduate School of Industrial Technology, Nihon University (1-2-1 Izumi-cho, Narashino-shi, Chiba 275-8575)。

** 日本大学生産工学部機械工学科 (習志野市)。Department of Mechanical Engineering, College of Industrial Technology, Nihon University (Narashino-shi, Chiba). E-mail: kubota.masahiro@nihon-u.ac.jp

Table 1 Designation, compositions and mechanical alloying time of test materials

Designation	Material (mass%)		MA time (h)
	matrix	compound	
12 MGFR	Pure Mg	10 Ferrite	2
14 MGFR			4
18 MGFR			8
32 MGFR		30 Ferrite	2
34 MGFR			4
38 MGFR			8
52 MGFR		50 Ferrite	2
54 MGFR			4
58 MGFR			8

フェライト粉末の組成は $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{49.41} (\text{ZnO})_{32.09} (\text{NiO})_{12.71} (\text{CuO})_{5.79}$ (at%) で平均粒子径 $4.3\text{ }\mu\text{m}$, 飽和磁化 6.2×10^{-5} Wbm/kg, 保磁力 1.4 kA/m を用いた。これらの原料粉末を混合粉末の総量 10 g に対して $10, 30, 50\text{ mass\%}$ フェライトになるように秤量した。助剤としてステアリン酸 $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH})$ を用いて各条件 0.75 g 一定で添加した。これらの粉末を Ar ガス雰囲気中で工具鋼製ボール 70 g とともに工具鋼製容器内に装入した。MA 処理は、振動型ボールミルを用いてそれぞれの配合組成に対して $2, 4, 8\text{ h}$ 行った。

2.2 供試材の特性評価

MA 粉末は樹脂に埋込み、エメリー紙で研磨後、バフ研磨で鏡面仕上げした面を測定面とし、マイクロビッカース硬さ試験機（荷重 10 g , 保持時間 15 s ）で 15 ポイント測定した。

X 線回折装置（島津 XRD-610）を用いて MA 粉末の化合物相の同定を行った。測定は 40 kV , 60 mA の強度で $\text{CuK}\alpha$ 線を用いて回折速度 $1.66 \times 10^{-2}^\circ/\text{s}$, 回折角度 $2\theta = 20 \sim 80^\circ$ の条件で行った。回折ピークの半価幅から Scherrer の式¹²⁾により粉末の結晶子の大きさを算出した。

MA 粉末の飽和磁化 (Wbm/kg) および保磁力 (A/m) は、振動試料型磁力計（東英工業社製 VSM5-15）を用いて 800 kA/m および 40 kA/m の磁界中で磁化-磁界 (M-H) 曲線を測定することにより求めた。測定に際して $6\text{ mm} \times 4\text{ mm}$ の Ni 箔を標準試料に用いて 800 kA/m の磁界中で磁化値を補正した。試料は 5 mg の MA 粉末を用いた。

MA 粉末をカーボン導電テープ上に固定し、その大きさや形態を走査型電子顕微鏡 (JEOL JSM-5410) を用いて観察した。粉末の平均粒子径は、撮影した写真から 50 個の粉末を無作為に選び、上下位 2 個ずつを除いた 46 個のデータから求めた。

MA 粉末の元素マッピングは、電子線マイクロアナライザ EPMA（島津製作所製 EPMA-8705）を用いて、電圧 15 kV , ビームサイズ $1\text{ }\mu\text{m}$, ステップサイズ $2\text{ }\mu\text{m}$ の条件で面分析した。

3. 実験結果

3.1 混合粉末の特性

Fig. 1 に MA 処理時間の変化に伴う純マグネシウム粉末お

Fig. 1 Change in Vickers microhardness of pure Mg powder together with ferrite powder as a function of mechanical alloying time.

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of Mg-10mass%FR powders with different mechanical alloying times.

よび MA 粉末の硬さを示す。ここで、粉末の混合・粉砕プロセスには、単一元素を粉砕するメカニカルミリング (Mechanical Milling: MM) 処理と、2つ以上の元素を混合・粉砕する MA 処理がある。以下、MGFR 粉末の複合化処理を MA 処理と称し、マグネシウム粉末や Ni-Cu-Zn フェライト粉末単一の粉砕処理を MM 処理と称す。純マグネシウム粉末の硬さは、MM 2h で 33 HV を示し、MM 処理時間の増加に伴い上昇し、MM 8h で 81 HV を示した。MA 粉末の硬さは、各フェライト添加量において MA 処理時間が長くなるにつれて上昇する傾向を示した。特に、Ni-Cu-Zn フェライト添加量 $30\text{ mass\%}$ および $50\text{ mass\%}$ では、MA 2h でそれぞれ 48 HV および 70 HV を示し、MA 4h でそれぞれ 108 HV および 145 HV と急激に硬さが上昇した。しかし、MA 8h では MA 4h と比較して、硬さの上昇は飽和した。MM 処理前の Ni-Cu-Zn フェライト粉末の硬さは 111 HV であり、フェライト添加量 $30\text{ mass\%}$ および $50\text{ mass\%}$ で MA 処理を 4 h および 8 h 施した MA 粉末の硬さは、Ni-Cu-Zn フェライト粉末以上の値を示した。

Fig. 2 に MA 処理時間の変化に伴う Mg-10mass% FR 粉末の構成相を示す。MA 処理を行うとマグネシウムと Ni-Cu-Zn フェライトに加え、 $\alpha\text{-Fe}$ も同定された。しかし、Ni-Cu-Zn

Fig. 3 SEM micrographs together with mean particle size of Mg-10mass% FR powders with different mechanical alloying times of (a) 2 h, (b) 4 h and (c) 8 h.

Fig. 4 EPMA and SEM images of Mg-10mass%FR powders with different mechanical alloying times of (a) 2 h, (b) 4 h and (c) 8 h.

フェライトが同定されていることから、 α -Feは固相分解によって生成したのではなく、MA処理中に混入するコンタミネーションによって生成したと考えられる。MA処理時間の増加に伴い、マグネシウムとNi-Cu-Znフェライトの回折ピー

クがブロード化しており、結晶子の微細化が達成されていることが示唆された。

Fig. 3にMA処理時間の変化に伴うMg-10mass%FR MA粉末のSEM写真および平均粒子径を示す。MA 2hでは、扁

平な粒子が多く観察され、MA 処理中のボール同士の衝突により粉末は塑性変形した状態であると考えられる。一方、MA 4h および 8h では、角がとれ丸みを帯びた粒子が多く観察され、加工硬化が進行した状態であると考えられる。平均粒子径は、MA 2h で $49.0\mu\text{m}$ を示し、MA 処理時間の増加に伴い減少する傾向を示し、MA 8h で $24.1\mu\text{m}$ を示した。MM 処理前の純マグネシウム粉末の平均粒子径は 2.1 節で述べたように $275.9\mu\text{m}$ であることから、MA 2h の段階で粉末は急激に微細化されており、同時に結晶子も微細化されていると考えられる。また、 $4.3\mu\text{m}$ の Ni-Cu-Zn フェライト粉末は、マグネシウム粉末内部に取込まれていると考えられる。

処理時間の異なる Mg-10mass%FR MA 粉末を EPMA 面分析により元素マッピングした結果を Fig. 4 に示す。各 MA 処理時間で Ni-Cu-Zn フェライトの構成元素である Fe と O が粉末粒子の内部に分散している状態が観察された。しかし、MA 2h の MA 粉末では、丸印 (Fig. 4 (a)) で示した粒子の内部に Fe や O が均一に分散されていない領域も観察された。一方、MA 4h および 8h の粉末では、均一に分散した領域が観察された。このことから、MA 4h および 8h でマグネシウムと Ni-Cu-Zn フェライトの均一な混合が達成されていることが確認された。

Fig. 5 に MA 処理時間の変化に伴う Ni-Cu-Zn フェライト粉末および各 MA 粉末の磁気特性を示す。MM 処理前の Ni-Cu-Zn フェライト粉末の飽和磁化値は $6.2 \times 10^{-5} \text{Wbm/kg}$ を示した。MM 処理した Ni-Cu-Zn フェライト粉末の飽和磁化値は、非磁性のステアリン酸の影響により MM 処理前と比較してやや低下したが、MM 処理時間の増加による変化は示さず組成に依存した値が得られた。MA 粉末の飽和磁化は、MA 処理時間の増加による変化は認められず、Ni-Cu-Zn フェライト添加量に相当する値 (Mg-10% FR: 0.6Wbm/kg , Mg-30% FR: 1.8Wbm/kg , Mg-50% FR: 3.0Wbm/kg) が得られた。Ni-Cu-Zn フェライト粉末の保磁力は、MM 処理前で 1.4kA/m を示し、MM 処理時間の増加に伴い上昇する傾向を示し、MM 8h で 11.1kA/m を示した。ここで、保磁力の値が増加するということは軟磁気特性が劣化することを意味している。一方、MA 粉末の保磁力は、フェライト添加量 10mass% では MA 処理時間の増加に伴い特性が劣化する傾向を示したが、Ni-Cu-Zn フェライト添加量 30mass% および 50mass% では、MA 処理時間の増加に伴う劣化傾向を示さず一定値を示した。

4. 考察

4.1 粉末の強化機構

MM 処理時間の増加に伴い粉末は破片化および冷間鍛接、すなわち Kneading が繰返される。この効果によってラメラ組織が発達し、粉末の結晶子は急激に微細化することが知られている¹³⁾。純アルミニウム粉末を本研究と同様のボールミル装置で MM 処理を施した場合、MM 4h で結晶子の大きさは 38nm まで微細化し、硬さが 138HV まで向上したと報告されている¹⁴⁾。また、純マグネシウム粉末を本研究と同様のボールミル装置で MM 処理を施した場合も、短い MM 処理時間で結晶子の大きさが急激に減少すると報告されている¹⁵⁾。そこで、純マグネシウム粉末の 34, 37, 48, 63° 付近の (002), (101), (102), (103) 面の回折ピークの半価幅および回折角

Fig. 5 Change in the magnetization and coercive force of MA and FR powders as a function of mechanical alloying time.

Fig. 6 Crystallite size vs. Vickers microhardness of MMed pure magnesium powder.

度を Scherrer の式¹²⁾に代入し、各 MM 粉末の結晶子の平均値を見積もり、硬さとの関係について検討した結果を Fig. 6 に示す。ここで、MM 処理前の純マグネシウム粉末の平均粒子径は 2.1 節で述べたように $275.9\mu\text{m}$ であり、その結晶子がランダムな方位で構成されていると仮定した場合、その大きさが 500nm から $10\mu\text{m}$ 程度るとき、ブロードではなく鋭い回折ピークとして表れることが知られている¹⁶⁾。本研究でも鋭い回折ピークが認められたことから結晶子の大きさは 500nm から $10\mu\text{m}$ の範囲にあると考えられる。粉末の結晶子の大きさは、MM 0h から MM 2h にかけて 500nm から 32nm まで急激に減少したが、硬さは上昇せずに 44HV から 33HV へ減少した。一般的に多結晶材料の結晶粒径 d (結晶子 d_c) と降伏強さ σ_y (硬さ HV) にはホールペッチの経験則^{17),18)}が成立し、結晶粒径を小さくすれば材料の降伏強さ、すなわち硬さが増加することが知られている。しかし、MM 0h から MM 2h にかけて結晶子の大きさと硬さの関係には、そのような相関が認められなかった。一方、MM 4h および 8h 施した粉末の結晶子の大きさは、それぞれ 30nm および 26nm と比例的に減少し、それに伴い硬さも 44HV から 81HV に急激に上昇

Fig. 7 Comparison of Vickers microhardness between theoretical value calculated from rule of mixture and experimental value as a function of Ni-Cu-Zn ferrite additions.

した。ここで、MM 2h から 8h にかけて結晶子と硬さの変化からホールペッチ係数を算出し、 $0.07 \text{ MPam}^{-1/2}$ が得られた。今井らは、反復塑性加工法である RCP (Roll Compaction Process) 法を用いて AZ31 急冷凝固マグネシウム合金粉末の結晶粒を微細化し、その粉末を押出加工によって作製したバルク材のホールペッチ係数を求め、 $0.12 \text{ MPam}^{-1/2}$ であると報告している¹⁹⁾。本研究で適用した MM 法でも粉末に繰返し塑性加工を付与することができ、それによって結晶子を微細化できるプロセスにより作製した純マグネシウム粉末のホールペッチ係数は、今井らの報告とほぼ同等の値が得られていることから、ホールペッチ則に基づいて硬さが上昇していることが確認された。したがって、MM 処理した粉末の硬さの向上に寄与している強化機構は、結晶子の微細化であることが示された。

MA 粉末の硬さの増加には、マトリックスの結晶子微細化だけでなく Ni-Cu-Zn フェライトの分散による ODS の強化機構が同時に寄与していると考えられる。そこで、Ni-Cu-Zn フェライト添加量の増加に伴う硬さの変化を純マグネシウム粉末の硬さ 44HV と Ni-Cu-Zn フェライト粉末の硬さ 111HV から複合則を用いて算出し、その理論値と本研究で作製した MA 粉末の硬さを比較した。Ni-Cu-Zn フェライト添加量の変化に伴う MA 粉末の硬さの変化を Fig. 7 に示す。相対的に短い MA 2h で作製した粉末の Ni-Cu-Zn フェライト添加量の変化に伴う硬さの変化は、複合則から算出した基準線 (破線) と同様の変化を示した。一方、MA 4h および 8h 施した粉末の硬さは、基準線 (破線) よりも高い硬さを示し、また、添加量の増加に伴う硬さの増加の傾きも基準線 (破線) より大きいことがわかる。

次に、Ni-Cu-Zn フェライトの添加量が 10 mass% で MA 4h および 8h の硬さの値をプロットし、基準線 (破線) と同様の傾きで直線を引いた。つまり、この 2つの直線上の硬さは、結晶子の微細化とフェライトの分散による ODS の 2つの強化機構が同時に寄与していると仮定した場合の MA 4h および 8h の理論硬さを意味している。MA 4h および 8h で Ni-Cu-Zn フェライトの添加量が 30 mass% および 50 mass% の粉末の硬さは、基準線 (破線) との間に差が生じており、

この差は結晶子の微細化と Ni-Cu-Zn フェライトの分散による ODS 以外の別の強化因子がかかっていると考えられる。Fig. 4 で示した Ni-Cu-Zn フェライトの分散状態もこの差が生じたことに起因していると考えられる。また、Fig. 2 に示したように MA 処理時間が長くなると $\alpha\text{-Fe}$ の生成が確認されており、 $\alpha\text{-Fe}$ の分散による強化と考えることもできる。したがって、Ni-Cu-Zn フェライト添加量が 10 mass% の粉末で MA 4h および 8h 施した粉末では、結晶子の微細化と Ni-Cu-Zn フェライトによる ODS の 2つの強化機構が同時に寄与することで硬さが増加していると考えられる。一方、Ni-Cu-Zn フェライト添加量が 30 mass% および 50 mass% の粉末で MA 4h および 8h 施した粉末では、前述した 2つの強化機構と Ni-Cu-Zn フェライトの分散状態や $\alpha\text{-Fe}$ の分散強化が加算的に寄与していると考えられる。

4.2 粉末の磁気特性に及ぼす MA の影響

Ni-Zn 系ソフトフェライト粉末を遊星型ボールミルで 100h 処理した場合、Ni-Zn 系ソフトフェライトの Fe-O の結合が部分的に破壊されることで、ヘマタイト ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) がマグネタイト (Fe_3O_4) に還元され、それに伴い飽和磁化が上昇すると報告されている²⁰⁾。一方、本研究では Ni-Cu-Zn フェライト粉末を振動型ボールミルで MM 2, 4, 8h 施したが、MM 処理時間の増加による構成相および飽和磁化値の変化は認められなかった。この結果は、MM 2, 4, 8h の範囲では、Ni-Cu-Zn フェライトの Fe-O の結合が破壊されないため、MM 処理によって飽和磁化は損われないことを示唆している。マグネシウムとヘマタイト ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) を遊星型ボールミルで約 2h 処理した場合、(1) 式に示した固相還元反応が生じ始め一部 $\alpha\text{-Fe}$ と MgO が生成し、約 7h 処理した場合、固相還元反応が終了し MgO と $\alpha\text{-Fe}$ の混合粉末が生成すると報告されている²¹⁾。

本研究では、遊星型ボールミルよりも機械的エネルギーが大きい振動型ボールミルを用いて MA 2, 4, 8h 施したが、Fig. 2 に示したようにマグネシウムと Ni-Cu-Zn フェライトとの間で固相反応は生じなかった。すなわち、本研究で設定した MA 処理条件は、Fig. 6 に示したようにマトリックスのマグネシウムの結晶子を小さくしながら固相反応を誘起させずに複合粉末が創製でき、MA 処理条件が最適であることが示された。

磁気特性の中でも保磁力は、構造依存型の特性で結晶構造の変化や結晶粒径の増減によりその値は変化することが知られている²²⁾。一般的に、結晶粒径が数十 nm まで減少した際、保磁力は上昇するが、数 nm 以下 (アモルファス) になると 10^6 に比例して保磁力が急激に低下することが知られている²³⁾。異なる大きさの Fe_3O_4 (マグネタイト) 粉末を化学反応により作製し、粒子径と保磁力の関係について調査した結果も同様に、粒子径が 27 nm までは、粒子径の減少に伴い保磁力が上昇し、これ以下では粒子径の減少に伴い急激に保磁力が減少すると報告されている²⁴⁾。セラミックスのように延性に乏しい粉末に対して MM 法を適用すると、粉末は変形されずに破砕され、微細化されることが知られている²⁵⁾。そこで、MM 0, 2, 4, 8h 施した Ni-Cu-Zn フェライト粉末の 62° 付近の (440) 面の回折ピークの半幅および回折角度を

Fig. 8 Crystallite size vs. Coercive force of Ni-Cu-Zn ferrite MMed powder.

Scherrer の式¹²⁾に代入し、各 MM 粉末の結晶子の大きさを見積もり、保磁力との関係を Fig. 8 に示す。結晶子の大きさの減少に伴い明らかに保磁力が上昇し、上記の報告^{23),24)}と一致した結果が得られた。すなわち、本研究で Ni-Cu-Zn フェライト粉末の保磁力が MM 処理時間の増加に伴い急激に上昇した理由は、脆性な Ni-Cu-Zn フェライト粉末が MM 処理中に破砕され粉末（結晶子）が微細化されたことに起因していると考えられる。一方、MA 粉末の保磁力が Ni-Cu-Zn フェライト添加量 10 mass% 以外の混合粉末で処理時間の増加に伴う劣化傾向を示さなかったのは、マグネシウムとともに MA 処理した Ni-Cu-Zn フェライトは、結晶子が微細化されていないと考えることができる。このような傾向は、アルミニウム粉末と Ni-Cu-Zn フェライト粉末を MA 処理した場合でも同様の報告¹⁰⁾がされており、延性に富むマトリックスが脆性な Ni-Cu-Zn フェライト粒子を覆うことで、Ni-Cu-Zn フェライトの結晶子の微細化が抑制されたことが主な要因であると考えられる¹⁰⁾。したがって、本研究においても、上記の報告と同様の理由から MA 粉末の保磁力は劣化傾向を示さなかったと考えられる。

5. 結 言

MA 処理によって純マグネシウム粉末と Ni-Cu-Zn フェライト粉末の複合粉末を創製し、MA 処理時間の変化に対する MA 粉末の硬さ、磁気特性、構成相および組織の変化を調べた。得られた知見を以下にまとめる。

(1) MM 処理を施したマグネシウム粉末の硬さは、ホールベッチの経験則に基づいて上昇する傾向を示した。MA 処理を施したマグネシウムと Ni-Cu-Zn フェライトの混合粉末の硬さは、MA 2h ではフェライト添加量の増加に伴い複合則と同様の傾きで硬さが上昇したが、MA 4h および 8h では複合則よりも大きな傾きで硬さが増加した。

(2) MA 処理を施した混合粉末の構成相は、 α -Fe が同定されたが固相反応による化合物相は生成されず、原料粉末のマ

グネシウムと Ni-Cu-Zn フェライトが同定された。

(3) MA 処理を施した混合粉末の飽和磁化は、MA 処理中に固相反応が誘起しなかったために Ni-Cu-Zn フェライト添加量に相当する飽和磁化値を示した。また、MA 処理を施した混合粉末の保磁力は、延性なマグネシウムとともに処理することで、結晶子の微細化が抑制されたために劣化傾向を示さなかった。

謝 辞

本学電気電子工学科、新妻清純先生からは磁気特性に関して有益な助言を賜りました。感謝の意を表します。VSM の使用方法を御教示して下さい本学電気電子工学科、松島弘樹院生（現；キャノン株式会社）に深く感謝申し上げます。本研究に熱心に取り組んだ平成 21 年度卒業研究生の渡辺 唯君（現；日本大学（院））に深く感謝申し上げます。

参 考 文 献

- 1) K. Mizuuchi, K. Inoue, K. Hamada, M. Sugioka, M. Itami, M. Fukusumi and M. Kawahara: Mater. Sci. Eng. A, A367 (2004), 343–349.
- 2) 山中俊佑, 門倉歩久斗, 川崎 亮, 坂元宏規, 馬久地裕, 久野昌樹, 塚田高行: 粉体および粉末冶金, **53** (2006), 965–970.
- 3) 河部昭雄, 押田 篤, 小林俊郎, 戸田裕之: 軽金属, **49** (1999), 149–154.
- 4) 彦坂武夫, 今井恒道, 小林俊郎, 戸田裕之: 軽金属, **51** (2001), 86–92.
- 5) 榎並啓太郎, 小野昌二, 大原正樹, 五十嵐貴教: 粉体および粉末冶金, **56** (2009), 350–354.
- 6) 會田哲夫, 高辻則夫, 松木賢司, 佐藤琢磨, 鎌土重晴: 軽金属, **58** (2008), 104–110.
- 7) 山崎晃弘, 金子純一, 菅又 信: 軽金属, **52** (2002), 421–425.
- 8) 佐々木元, 原 俊輔, 吉田 誠, 府山伸行, 藤井敏男: 軽金属, **52** (2002), 216–220.
- 9) C. Suryanarayana: Progress in Mater. Sci., **46** (2001), 32–39.
- 10) 青木 翔, 久保田正広: 軽金属, **59** (2009), 666–671.
- 11) 青木 翔, 久保田正広: 粉体および粉末冶金, **57** (2010), 401–406.
- 12) C. Suryanarayana and M.G. Norton: X-Ray Diffraction A Practical Approach, Plenum Press, (1998), 207.
- 13) 渡辺龍三: 日本金属学会会報, **27** (1988), 799–801.
- 14) M. Kubota: J. Alloys Comp., 434–435 (2007), 294–297.
- 15) S. Hwang, C. Nishimura and P. G. McCormick: Mater. Sci. Eng. A, A318 (2001), 22–33.
- 16) 早稲田嘉夫, 松原英一郎: X線構造解析, 内田老鶴圃, (1998), 119.
- 17) E. O. Hall: Proc. Phys. Soc., **B64** (1951), 747–753.
- 18) N. J. Petch: Philos. Mag., **3** (1958), 1089–1097.
- 19) 今井久志, 近藤勝義: 軽金属学会第 118 回春期大会, (2010), 215–216.
- 20) 武智 弘, 大崎知恵, 鹿谷 昇, 小田伸昭, 川崎宏一: 粉体および粉末冶金, **44** (1997), 668–673.
- 21) M. Sherif El-Eskandarany, H.N. El-Bahnasawy, H. A. Ahmed and N. A. Eissa: J. Alloys Comp., 314 (2001), 286–295.
- 22) 小沼 稔: 磁性材料, 工学図書株式会社, (1996), 53–54.
- 23) G. Herzer: IEEE. Trans. Magn., **25** (1989), 3327–3329.
- 24) M. Ma, Y. Wu, J. Zhou, Y. Sun, Y. Zhang and N. Gu: J. Magn. Magn. Mater., 268 (2004), 33–39.
- 25) R. M. Davis, B. McDermott and C. C. Koch: Met. Trans., **19A** (1988), 2867–2874.