希土類-鉄系永久磁石における 水素の利用

杉 本 諭* 中 村 元**
岡 田 益 男*** 本 間 基 文***

1. はじめに

希土類磁石は、小型化、軽量化が要求されるエレクトロニクス産業を中心に広範多岐に渡って応用されており、その生産量はエレクトロニクス産業の成長とともに年々増加している。中でも Nd-Fe-B 系磁石⁽¹⁾に代表され、鉄が構成元素となっている希土類磁石は高い磁気特性が期待されることから、めざましい研究開発がなされ、大きな発展を遂げている。最近 Nd-Fe-B 系磁石の作製プロセスにおいて、図 1 の模式図に示すような水素との反応、すなわち合金の微粉化現象である HD 現象や組織微細化現象である HDDR 現象を利用した方法が報告され⁽²⁾⁽³⁾、永久磁石の作製プロセスにおける水素の利用が国内外の研究者の間で注目されはじめている。本報ではこれら HD 現象、HDDR 現象を取り上げ、希土類-鉄系永久磁石における水素の利用について概説する。なお本特集には中山、武下両氏による Nd-Fe-B 系磁石の HDDR 現象に関して組織観察を含めた詳細があるのでそちらも参照していただきたい。

2. HD 現象と HDDR 現象

HD 現象の HD は Hydrogen Decrepitation の頭文字をとったものである⁽⁴⁾。本現象は水素吸収時における合金の微粉化現象として知られており、合金中に存在する相の水素吸収

図1 HD 現象と HDDR 現象の模式図。

に伴う体積膨張により発生したクラックが、粒界、粒内を通じて伝播することによって生じるとされている。HD 現象は水素電池等に応用される水素吸蔵合金の分野では、電池の寿命を減少させるため敬遠される現象であるが、永久磁石の作製プロセスにおいては積極的に利用されている。これは本現象の利用により、粉碎されにくい相を含んだインゴットでも簡単に微粉末になる、作製された粉末は酸素含有量が少ない、などのメリットがあるためである⁽²⁾⁽⁵⁾。Nd-Fe-B 系磁石では、焼結磁石作製プロセスの粉碎工程に HD 現象を起こすための水素処理を導入し、生産コストの低減などに役立

* 東北大学助教授；工学部材料物性学科（〒980-77 仙台市青葉区荒巻字青葉）

** 東北大学助手；工学部材料物性学科

*** 東北大学教授；工学部材料物性学科

Hydrogen-Usage in Rare Earth-Iron Permanent Magnets; Satoshi Sugimoto*, Hajime Nakamura**, Masuo Okada***, Motofumi Homma*** (Department of Material Science, Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai)

Keywords: rare earth-iron permanent magnet, hydrogen, hydrogen decrepitation (HD), volume expansion, microstructure, hydrogenation disproportionation (or decomposition) desorption recombination (HDDR), grain refinement, coercivity, anisotropic powder

1994年11月16日受理

図2 Nd-Fe-B系磁石におけるHDDR現象.

ている⁽⁵⁾.

一方HDDR現象のHDDRは、Hydrogenation Disproportionation(またはDecomposition) Desorption Recombinationを意味する⁽²⁾⁽³⁾. 本現象は、化合物が水素と反応する過程において組織が微細化する現象として知られている. 具体的にNd-Fe-B系磁石において示すと図2および以下のようになる. Nd-Fe-B系磁石が現在最強の永久磁石であるのは、主相のNd₂Fe₁₄B相が高い磁氣的性質を示すためであるが、このNd₂Fe₁₄B化合物は973~1173 Kの水素中熱処理(Hydrogenation)によりNdH₂, Fe₂B, Feの3相に分解する不均化反応を生じる(Disproportionation). この分解温度域において熱処理雰囲気の水素から真空に切り換えて強制的に脱水素すると、NdH₂から水素が放出(Desorption)され、それと同時にNdがFe₂B, Feと再結合反応(Recombination)を起こしてサブミクロンオーダーのNd₂Fe₁₄B化合物相が形成する. HDDR現象後の磁石粉末では高保磁力が得られるため、本現象は主としてボンド磁石用粉末の作製方法として注目されている. 現在、Nd-Fe-B系ボンド磁石用粉末の作製方法としては液体急冷法が主流となっているが、本現象を利用した方法は液体急冷法以外で唯一工業化が可能な方法として位置づけられている. 特にCoとGa, Zr, Nb, Hfなどを複合添加した系において、図2に示すような液体急冷法では困難とされている磁化容易軸方向が一方に揃った異方性磁石粉末の作製が可能である⁽³⁾ため、高性能ボンド磁石用粉末の作製方法として期待されている.

3. 希土類-鉄系永久磁石におけるHD現象

(1) Sm₂Fe₁₇N_x化合物におけるHD現象

Coey⁽⁶⁾, 入山ら⁽⁷⁾によって報告され、Sm₂Fe₁₇化合物を窒化して得られるSm₂Fe₁₇N_x化合物は、高い磁氣的性質を有するため次世代の永久磁石材料として注目されている. 特にNd₂Fe₁₄B化合物に比べて異方性磁界が大きいいため、数μmの粉末でも高い保磁力が得られる特徴を有している. しかしSm₂Fe₁₇N_x化合物は873 K以上の温度においてSmNとα-Feに分解するため、磁石材料としての研究はボンド磁石用粉末への応用を中心に進められている.

Sm₂Fe₁₇N_x磁石粉末を作製する場合、Sm₂Fe₁₇合金を粉碎してから窒化处理するが、この粉碎にHD現象が利用できれば有効な手段となる. しかし従来、Sm₂Fe₁₇合金では水素中熱処理しても、クラックがわずかに生じるだけであると報告されていた.

水素中昇温過程におけるSm₂Fe₁₇合金の水素吸収および放出の様子(水素吸収特性)を図3に示した. これによると(a)~(d)に示した4つの吸収または放出ピークが観察される. すなわち(a) 523 K付近の第1の吸収ピーク, (b) 623~823 Kの緩やかな第1の放出ピーク, (c) 873 K付近の第2の吸収ピーク(d) 1373 K付近の第2の放出ピークである. X線回折および熱磁曲線の測定から各ピークは以下の反応に対応していることがわかった. (a)の第1の吸収ピークは、Sm₂Fe₁₇化合物の格子間に水素が取り込まれ、Sm₂Fe₁₇H_x化合物が形成される反応, (b)の緩やかな第1の放出ピークは、格子間に吸収された水素が抜け出ていく反応, (c)の第2の吸収ピークはSm₂Fe₁₇化合物がSmH₂とFeに

図3 Sm₂Fe₁₇合金の水素吸収特性.

分解する不均化反応, (d)の第2の放出ピークは $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 化合物が形成される再結合反応に対応している. 図3で示した4つのピークのうち, HD現象に関係するピークは(a)の吸収ピークであり, この際の体積膨張率をX線回折から見積もとると3.4%⁽⁸⁾⁻⁽¹⁰⁾である. したがってこの体積膨張率の低さが $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 合金においてHD現象により微粉末が得られない原因と推察される.

我々は, 合金中に $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 化合物と異なった水素吸収特性および体積膨張率を示す相が存在すればHD現象が生じるのではないかと考え, Sm量が化学量論組成より多い $\text{Sm}_{2+\delta}\text{Fe}_{17}$ ($\delta=0, 0.4, 0.8, 1.2$)組成合金を用いてHD現象の可能性を検討した⁽¹¹⁾. 図4にその結果を示したが, Sm量が多くなるに従い微粉が得られることがわかる. この現象を詳細に調べるため, 1273 K-180 ksの均質化处理したインゴットとas-cast状態のインゴットに対して水素中熱処理調べた.

均質化处理したインゴットでは室温でHD現象は生じなかったが, 473 K以上でHD現象が観察され化学量論組成の $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 合金では2~3 mmの粗粒に, $\text{Sm}_{2.4-3.2}\text{Fe}_{17}$ 合金では100 μm 程度の微粉になった. これら試料の出現相および組織を観察したところ $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 相が主相, SmFe_3 相が副相として存在していた. SmFe_3 合金を用いて水素吸収特性を調べると SmFe_3 相は473 Kと, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 相より50 K低い温度で水素を吸収し, かつその際の体積膨張率も18.3%と $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 相より大きな値を示すことが判明した. すなわち均質化处理した $\text{Sm}_{2+\delta}\text{Fe}_{17}$ 合金のHD現象には, 水素吸収時における体積膨張率が高い SmFe_3 相が重要な役割を果たしていると考えられる.

次にas-cast状態のインゴットにおけるHD現象を調べたところ $\text{Sm}_{3.2}\text{Fe}_{17}$ 組成合金において室温で図5に示すようなHD現象が観察された. $\text{Sm}_{3.2}\text{Fe}_{17}$ 組成合金におけるas-cast状態のインゴット組織を均質化处理した試料と比較すると, 図6のようにas-cast状態のインゴットでは $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 相, SmFe_3 相以外に SmFe_2 相, 共晶組成に近いSm-rich相が結晶粒界およびインゴットの空隙の周囲に存在し, 非常に複雑な組織形態をとっている. 以上のことから, as-cast状態の $\text{Sm}_{3.2}\text{Fe}_{17}$ 組成合金において室温でHD現象が生じる理由として, 図7に示す2つが考えられる. まず第1に複雑な組織形態をとっているため各相の水素吸収に伴う体積膨張によ

図4 HD現象後の $\text{Sm}_{2+\delta}\text{Fe}_{17}$ 合金の状態.

図5 as-cast状態の $\text{Sm}_{3.2}\text{Fe}_{17}$ 合金において室温で観察されたHD現象.

図6 $\text{Sm}_{3.2}\text{Fe}_{17}$ 合金における(a)均質化处理後および(b)as-cast状態のSEM組織.

1. 組織形態

- ① 均質化処理した試料 ② as-cast 状態の試料

2. SmFe₂ 相, Sm-rich 相の存在

- ① 低温で水素吸収
② 発熱反応→界面で温度上昇
→連鎖反応的に水素吸収

図7 as-cast 状態の Sm_{3.2}Fe₁₇ 合金において室温で HD 現象が生じた理由。

り発生したマイクロクラックが連結しやすく、亀裂が進行しやすいことが考えられる。第2に SmFe₂ 相、共晶組成に近い Sm-rich 相など低温で水素を吸収する相⁽¹²⁾が存在することが挙げられる。これらの相の水素吸収反応は発熱反応であるため各相の界面において温度上昇が生じ、水素吸収反応が連鎖反応的に進行すると考えられる。

以上を総合すると HD 現象は合金中に存在する相の水素吸収特性のみならずその組織形態に密接な関係があると推察される。

(2) Nd-Fe-B 系永久磁石における HD 現象

Nd-Fe-B 系永久磁石では、温度を上げることなく室温で HD 現象が生じ、インゴットから直接微粉が得られるため、焼結磁石の作製プロセスにおいて粉碎工程の前処理として HD 現象が利用されている⁽²⁾⁽⁵⁾。本系磁石の HD 現象には主相の Nd₂Fe₁₄B 相よりも粒界に存在する Nd-rich 相が重要な役割を果たしていると報告されている⁽²⁾⁽⁵⁾⁽¹³⁾。これは Nd₂Fe₁₄B 相は 473 K 以上の温度で水素中熱処理しないと水素の吸収を示さないのに対し、Nd-rich 相は室温付近で水素を吸収するためである。この水素吸収反応は発熱反応であるため Nd-rich 相と Nd₂Fe₁₄B 相との界面の温度が上昇し、水素吸収も Nd-rich 相から Nd₂Fe₁₄B 相へと連鎖反応的に生じて HD 現象が進行すると考えられている⁽²⁾。

4. 希土類-鉄系永久磁石における HDDR 現象

(1) Sm₂Fe₁₇N_x 化合物における HDDR 現象

我々は Sm₂Fe₁₇ 化合物において HDDR 現象が生じれば、

この現象も Sm₂Fe₁₇N_x 系磁石粉末の作製に有効な手段となり得ると考え、HDDR 現象適用の可能性を検討した⁽⁸⁾⁻⁽¹⁰⁾。図3の Sm₂Fe₁₇ 化合物の水素吸収特性において HDDR 現象に関係するピークは(c)の不均化反応を示す吸収ピークと(d)の水素中での再結合反応を示す放出ピークである。この2つのピーク間の温度である 873~1373 K において水素中熱処理すれば Sm₂Fe₁₇ 化合物は不均化反応を生じ、SmH₂ 相と α-Fe 相に分解する。分解状態の組織を TEM を用いて観察したところ、低温では数 nm の rod 状の組織形態を呈するが、高温では SmH₂ 相、α-Fe 相ともに粒成長を起し、α-Fe 相中に 50~100 nm の SmH₂ 相が分散した組織形態をとることがわかった。また電子線回折より分解相の SmH₂ 相と α-Fe 相との間には {111}_{SmH₂}//{110}_{α-Fe} なる方位関係があることが判明した⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾。

次に HDDR 現象が生じるか否かを調べるため、不均化反応が生じる温度域において雰囲気水を水素から真空中に切り替えて熱処理(以下 HV 処理と略す)した。図8に 1048 K で HV 処理した試料における X 線回折結果を示した。(b)の水素中熱処理後では SmH₂ 相と α-Fe 相とに分解しているが、(c)の HV 処理後では(a)の HV 処理前の試料と同じ Th₂Zn₁₇ 型構造を示している。すなわち熱処理雰囲気を水素から真空中に切り換えることにより再結合反応が生じていると判断され、HDDR 現象が確認された⁽⁸⁾⁻⁽¹⁰⁾。この真空中熱処理における組織変化を TEM を用いて調べた結果、再結合反応は SmH₂ の脱水素と同時に Fe が SmH₂ 中に拡散、反応して Sm₂Fe₁₇ 化合物が形成するという過程で進行すると考えられる⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾。また真空中熱処理を長時間行った試料では、図9のようにサブミクロンオーダーまで Sm₂Fe₁₇ 化合物が粒成長していた⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾。

Sm₂Fe₁₇ 化合物においても HDDR 現象が生じることがわかったので、HV 処理後窒化処理し Sm₂Fe₁₇N_x 化合物とした。この結果 773 K-14.4 ks の窒化処理した Sm₂Fe₁₇N_x 粉末において、図10のヒステリシス曲線に示すように 696 kA·m⁻¹ と高い保磁力が得られた⁽⁸⁾⁻⁽¹⁰⁾。また化学量論組成から Sm 量を増加させた Sm_{2+δ}Fe₁₇ (δ=0~1.2) 合金において磁気特性に及ぼす Sm 量の影響について検討したところ、Sm 量の増加とともに保磁力が増加し δ=1.2 の試料において 1280 kA·m⁻¹ なる値が得られた⁽¹⁶⁾。

以上より、Nd-Fe-B 系磁石と同様に Sm₂Fe₁₇N_x 化合物においても高保磁力磁石粉末を得る方法として HDDR 現象の利用は有効であると考えられる。

(2) Nd-Fe-B 系永久磁石における HDDR 現象

現在、Nd-Fe-B 系磁石の HDDR 現象における研究は、組織学的な立場から本現象の過程や異方性粉末の形成機構を明らかにする研究が盛んに行われている。Nakayama ら⁽¹⁷⁾は TEM を用いて得られた粉末の組織観察を行い、HDDR 現象後の結晶粒サイズは焼結磁石と急冷薄帯磁石のものと比較すると中間的サイズであること、その結晶粒界には Nd-rich

図8 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 合金における(a) HV 処理前、(b) 水素中熱処理後および(c) HV 処理後の X 線回折図。

相やアモルファス相などの層状の粒界層は存在しないことを報告している。また HDDR 現象の各過程における組織観察も行われており、不均化反応時の分解相である NdH_2 と $\alpha\text{-Fe}$ 相間には結晶方位関係があること、再結合反応過程では分解相である NdH_2 相の周囲から再結合した $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相が生成することなどが報告されている(18)-(20)。

Co と Ga, Zr, Hf などの元素との複合添加による異方性粉末の形成機構に関しては、2つの機構が考えられている。すなわち(a) HDDR 現象の過程において分解前の元の結晶粒の結晶方位が記憶され、これが核となって異方性化すると考える Structure Memory 的機構と(b)再結合反応時における結晶粒成長により異方性化が進行すると考える機構である。

(a)の Structure Memory 的機構に関して、記憶箇所として武下、中山⁽²¹⁾は、① NdH_2 , Fe-Co, $(\text{Fe}, \text{Co})_2\text{B}$ の結晶方位、サイズ、分布、組成の揺らぎ、②不均化反応終了時における未分解の $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 結晶粒、③添加元素による新たな相などを提案している。②の記憶箇所についてサポートする報告としては、再結合反応で形成した大きな結晶粒の c 軸方向が元のインゴット中に存在していた結晶粒の c 軸方向と一致していることを磁区観察により示した Harris らの報告⁽⁵⁾、不均化状態において $0.3 \mu\text{m}$ の $\text{Nd}_2(\text{Fe}, \text{Co})_{14}\text{B}$ 結晶粒が存在することを組織観察により示した Uehara ら⁽²²⁾の報告がある。

(b)の結晶粒成長による機構に関しては、HDDR 現象の各過程における相変化を調べた研究⁽¹⁸⁾⁻⁽²⁰⁾⁽²³⁾⁽²⁴⁾がある。これらの報告では(a)の機構とは全く異なり、水素中熱処理後の分解状態では未分解の $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相は存在しないとしてい

図9 1048 K-1.8 ks 間の HV 処理した $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 合金の TEM 組織、(a) 明視野像および電子線回折図、(b) $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ の回折点で結像した暗視野像。

図10 (a) HV 処理をせずに、または(b)行ってから窒化処理した $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 合金のヒステリシス曲線。

る。また水素中熱処理後の真空中熱処理の温度による磁気特性の変化を調べた実験結果もある⁽²³⁾⁽²⁴⁾。これによると真空中熱処理温度が低い場合では磁界中配向した試料と等方性試料との間に残留磁束密度の差はほとんど無いが、真空中熱処理温度が高くなるに従い両者の差は大きくなる。すなわち真空中熱処理を高温にした方が異方性化が進行していることを示しており、これは再結合した $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相の結晶粒成長によるものと考えられている。

(3) $\text{Sm}(\text{Fe}, \text{M})_{12}$ および $\text{Nd}(\text{Fe}, \text{M})_{12}\text{N}_x$ 化合物における HDDR 現象

Mooij ら⁽²⁵⁾, Ohashi ら⁽²⁶⁾により報告された $\text{Sm}(\text{Fe}, \text{M})_{12}$ 化合物(M: 遷移金属)および Yang ら⁽²⁷⁾によって報告された窒素侵入型 $\text{Nd}(\text{Fe}, \text{M})_{12}$ 系化合物は ThMn_{12} 型結晶構造を有し, 比較的高い磁気的性質を有する. 我々は, これら ThMn_{12} 型結晶構造を有する磁性化合物に対しても HDDR 現象適用の可能性について検討した. その結果 $\text{SmFe}_{10}\text{TiV}$, $\text{Nd}_{1.3}\text{Fe}_{10}\text{VMoN}_x$, $\text{Nd}_{1.6}(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_{10}\text{V}_2\text{N}_x$ 組成の合金においてそれぞれ $480 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$, $456 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ ⁽²⁸⁾, $664 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ ⁽²⁹⁾なる保磁力が得られ, これらの磁性化合物においても HDDR 現象の適用が可能であることがわかった.

5. お わ り に

HDDR 現象, HD 現象に代表される永久磁石材料への水素の応用は磁石粉末を作製する方法のひとつとして確立しつつあると考えられる. しかしこれらの現象の利用が実際に磁石粉末の作製方法として確立するためには, 問題点がかなり残存している. HDDR 現象の場合では, 現在の異方性粉末の異方性分散度は立体角でまだ18度あり⁽³⁰⁾, かなりの集合度を有した異方性粉末の製造およびその最適条件の確立が望まれる. また HD 現象の場合には脱水素処理がどこまで完全にできるかなどが問題点となっている. これらの問題点の解決は今後の研究に期待するところが大きいと考えられる.

文 献

- (1) M. Sagawa, S. Fujimura, N. Togawa, H. Yamamoto and Y. Matsuura: J. Appl. Phys., **55**(1984), 2083.
- (2) I. R. Harris and P. J. McGuiness: Proc. 11th Int'l. Workshop on R. E. Magnets & Their Applications, Pittsburgh, (1990), 29.
- (3) T. Takeshita and R. Nakayama: Proc. 11th Int'l. Workshop on R. E. Magnets & Their Applications, Pittsburgh, (1990), 49.
- (4) P. J. McGuiness, E. Devlin, I. R. Harris, E. Rozendaal and J. Ormerod: J. Mater. Sci., **24**(1989), 2541.
- (5) I. R. Harris: Proc. 12th Int'l. Workshop on R. E. Magnets & Their Applications, Canberra, (1992), 347.
- (6) J. M. D. Coey, H. Sun and Y. Otani: Proc. 11th Int'l. Workshop on R. E. Magnets & Their Applications, Pittsburgh, (1990), 36.
- (7) T. Iriyama, K. Kobayashi, N. Imaoka, T. Fukuda, H. Kato and Y. Nakagawa: IEEE Trans. Magn., **28**(1992), 2326.
- (8) 中村 元, 栗原研一, 田附 匡, 杉本 諭, 岡田益男, 本間基文: 日本応用磁気学会誌, **16**(1992), 163.
- (9) H. Nakamura, S. Sugimoto, M. Okada and M. Homma: Mater. Chem. Phys., **32**(1992), 280.
- (10) S. Sugimoto, H. Nakamura, M. Okada and M. Homma: Proc. 12th Int'l. Workshop on R. E. Magnets & Their Applications, Canberra, (1992), 372.
- (11) S. Sugimoto, H. Nakamura, M. Okada and M. Homma: Ferrites: Proc. 6th Int'l. Conf. of Ferrites (ICF 6), Tokyo and Kyoto, Japan, (1992), 1145.
- (12) D. G. R. Jones, J. S. Abell and I. R. Harris: J. Less-Common Met., **172-174**(1991), 1285.
- (13) I. R. Harris and P. J. McGuiness: J. Less-Common Met., **172-174**(1991), 1273.
- (14) 霜野大保, 斎藤恭子, 中村 元, 杉本 諭, 岡田益男, 本間基文: 第18回日本応用磁気学会学術講演概要集, (1994), 411.
- (15) M. Okada, K. Saito, H. Nakamura, S. Sugimoto and M. Homma: Proc. 13th Int'l. Workshop on R. E. Magnets & Their Applications, Birmingham, (1994), 49.
- (16) M. Okada, S. Sugimoto and M. Homma: Ferrites: Proc. 6th Int'l. Conf. of Ferrites (ICF 6), Tokyo and Kyoto, Japan, (1992), 1087.
- (17) R. Nakayama, T. Takeshita, M. Itakura, N. Kuwano and K. Oki: J. Appl. Phys., **70**(1991), 3770.
- (18) 板倉 賢, 山口勝義, 桑野範之, 沖 憲典, 中山亮治, 駒田紀一, 武下拓夫: 日本金属学会秋期大会講演内容および概要, (1994), 188.
- (19) 山口勝義, 板倉 賢, 桑野範之, 沖 憲典, 中山亮治, 駒田紀一, 武下拓夫: 日本金属学会秋期大会講演内容および概要, (1994), 189.
- (20) O. Gutfleisch, N. Martinez, I. R. Harris, M. Matzinger and J. Fidler: 8th Int'l. Symposium on Magnetic Anisotropy and Coercivity in RE-TM Alloys, Birmingham, (1994), 243.
- (21) 武下拓夫, 中山亮治: 日本応用磁気学会誌, **17**(1993), 25.
- (22) M. Uehara, H. Tomizawa, S. Hirose, T. Tomida and Y. Maehara: IEEE Trans. Magn., **29**(1993), 2770.
- (23) H. Nakamura, S. Sugimoto, T. Tanaka, M. Okada and M. Homma: International Conference on Nitromagnetics ICN'94, Honolulu, Hawaii, (1994), Paper No. P-14 (J. Alloys Comp. (Submitted)).
- (24) H. Nakamura, S. Suefuji, S. Sugimoto, M. Okada and M. Homma: The 6th Joint MMM-Intermag Conf., Albuquerque, New Mexico, June 20-23, (1994), Paper No. FR-2 (J. Appl. Phys., (1995), to be published).
- (25) B. D. Mooij and K. H. J. Buschow: Philips J. Res., **42**(1987), 246.
- (26) K. Ohashi, T. Yokoyama, R. Osugi and Y. Tawara: IEEE Trans. Magn., **MAG-23**(1987), 3101.
- (27) Y. C. Yang, X. D. Zhang, L. S. Kong, Q. Pan and S. L. Ge: Appl. Phys. Lett., **58**(1991), 2042.
- (28) 田附 匡, 中村 元, 杉本 諭, 岡田益男, 本間基文: 日本応用磁気学会誌, **17**(1993), 165.
- (29) S. Sugimoto, T. Tatsuki, H. Nakamura, M. Okada and M. Homma: Proc. IUMRS Int'l. Meeting on Advanced Materials, (1993), (in press).
- (30) R. Nakayama, T. Takeshita, M. Itakura, N. Kuwano and K. Oki: J. Appl. Phys., **76**(1994), 412.

略 号

HDDR 現象: hydrogenation disproportionation (または decomposition) desorption recombination, 化合物が水素と反応する過程において組織が微細化する現象.
HD 現象: hydrogen decrepitation, 水素吸収に伴う微粉化現象.
TEM: transmission electron microscope, 透過型電子顕微鏡.