

Coercivity of Nd-Fe-B Sintered Magnets Produced by the Grain Boundary Diffusion Process with Various Rare-Earth Compounds

H. Nakamura, K. Hirota, T. Minowa, and M. Honshima

Magnetic Materials Research Center, Shin-Etsu Chemical Co. Ltd., 2-1-5 Kitago, Echizen-shi, Fukui 915-8515, Japan

In order to clarify the origin of coercivity enhancement of Nd-Fe-B sintered magnets by the Grain Boundary Diffusion Process (GBDP), microstructural observations were performed and the coercivities of magnets processed with various rare-earth oxides were investigated. Microstructural analysis using FE-EPMA revealed that Dy supplied from the magnet surface diffused into whole magnets with a thickness of 2 mm. At the center of a magnet, the Dy distribution width around a grain boundary is almost comparable to the width of the Nd-rich grain boundary phase. When rare-earth (R) oxides whose R provide higher anisotropy in $R_2Fe_{14}B$ than that of $Nd_2Fe_{14}B$, are used for GBDP, the magnets showed higher coercivity than that of the control, and vice versa. Although the diffusion depth of Dy into the $Nd_2Fe_{14}B$ grains was unclear at the center of the magnet, the relationship between the kinds of rare-earth elements used for GBDP and the resultant coercivities strongly suggests that the rare-earth elements supplied from the surface of the magnets and absorbed along the grain boundary phase may diffuse into very thin portions of the $Nd_2Fe_{14}B$ grain surface.

Key words: Nd-Fe-B sintered magnet, grain boundary diffusion, coercivity, rare-earth fluoride, rare-earth oxide

種々の希土類化合物を用いて粒界拡散処理した Nd-Fe-B 系焼結磁石の保磁力

中村元・廣田晃一・美濃輪武久・本島正勝

信越化学工業 磁性材料研究所, 福井県越前市北府 2-1-5 (〒915-8515)

1. はじめに

Nd-Fe-B 系焼結磁石は高い残留磁束密度を有することから各種機器の高効率化や小型化に貢献してきた。近年では、エアコンのコンプレッサモータや自動車関連（駆動モータ、発電機、電動パワーステアリングなど）へと応用分野も広がっており、これらの用途では耐熱性の高い、すなわち保磁力の高い磁石が用いられている。

本系磁石では $Nd_2Fe_{14}B$ 結晶粒の界面に逆磁区の核が生成し、それが成長することで磁化反転すると考えられている。界面は取り除くことのできない欠陥であり、そこでの結晶構造の乱れが結晶磁気異方性の低下をもたらした結果、異方性磁界の十数パーセントという小さな磁界で逆磁区が生成する。

最も一般的な保磁力増大の手法は Nd の一部を Dy あるいは Tb で置換することである。これは Dy 置換によって主相の異方性磁界が増大することを利用している。しかし、Dy 置換は $R_2Fe_{14}B$ 化合物の飽和磁気分極を減少させるため、この方法で保磁力増大を図る限りでは残留磁束密度の低下は避けられない。最近では耐熱性の高い磁石においても高い残留磁束密度が要求されており、従来のプロセスでは対応が困難になってきている。

結晶粒界で逆磁区が生成することが保磁力を決めるのであれば、異方性磁界は粒界近傍でのみ高ければよいことになる。したがって、粒界近傍にのみ Dy を濃化させれば、残留磁束密度の低下を抑制しつつ保磁力の増大が可能となる。ところで、本系磁石の高特性化のプロセスとして二合金法が知られている¹⁾。文献 1 では主相の化学両論組成に近い組成合金と、焼結時に液相となる組成に近い合金（焼結助剤合金）を別々に作製して混合し、さらに焼結助剤合金を液体急冷法により微細結晶としている。これにより液相の分散性が高まるので、Nd 量の低減が可能となり、残留磁束密度が増大する。著者らは粒界近傍にのみ Dy を濃化させた組織形態を実現するために焼結助剤合金を Co 含有合金として粉砕性を高め

た上に Dy に富む組成とした二合金法を開発している²⁾。従来の単一合金に Dy を添加した場合と比較して、同じ保磁力を示す磁石であれば、Dy に富む焼結助剤合金を用いた二合金法で作製したほうが Dy 量は少なく、より高い残留磁束密度を示す。しかし、焼結温度は 1050 ~ 1100℃ という高温であるために、Dy は結晶粒界面から 1 ~ 4 μm 程度内部まで拡散してしまい、より浅く、濃く Dy を拡散させる方法が望まれていた。

粒界拡散法では、まず焼結体を作製して、ある程度の大きさまで加工した後に、磁石表面から Dy を拡散させるための熱処理を施す。このプロセス自体の歴史は古く、当初は小物磁石の表面劣化を回復させることを目的としていた。1986 年に Nd や Tb をスパッタして時効することで厚さ 100 μm の磁石の磁気特性が回復することが報告されている^{3), 4)}。2000 年には Dy をスパッタした厚さ 50 μm の磁石に対して焼結温度よりも低い 800℃ で 5 分間の熱処理と時効処理を施すことにより残留磁束密度はほとんど低下せずに保磁力が増大すること、さらに粒界近傍に Dy が濃化していることが確認されている⁵⁾。著者が知る限りでは、Dy を表面から吸収させ粒界を拡散させて保磁力が増大する現象に関して、この文献が最初の報告である。その後、比較的大きな磁石に対しても Dy や Tb をスパッタして保磁力の増大が認められることが報告されており^{6), 7)}、薄板ではなくバルクに対してもこの現象が起こりうることが示された。

筆者らの開発した粒界拡散法^{8) ~ 10)} は同様な現象を利用しているが、金属 Dy を用いていないことが特徴の一つである。新しいプロセスでは粉末粒径が 1 μm ほどの Dy_2O_3 や DyF_3 を磁石表面に存在させた状態で 700 ~ 1000℃ の熱処理を施す。磁石に含まれている Nd-rich 粒界相は上記温度範囲では液相となる。液相は磁石表面にも拡散して Dy_2O_3 や DyF_3 粉末と反応し、Dy が液相に取り込まれた状態で粒界相に沿って磁石内部まで拡散していると考えられる⁸⁾。

本論文では、粒界拡散処理した Nd-Fe-B 系焼結磁石における保

磁力増大の原因を明らかにするために、粒界近傍における Dy あるいは Tb の分布形態の組織観察を行い、さらに種々の希土類元素を拡散させたときの磁気特性の変化から推測される拡散形態について検討した。

2. 実験方法

純度 99 mass%以上のネオジム、鉄、アルミニウム、銅、とフェロジルコニウム、フェロボロンを用いて、ストリップキャスト法により $\text{Nd}_{14.5}\text{Fe}_{61}\text{Al}_{0.5}\text{Cu}_{0.1}\text{Zr}_{0.1}\text{B}_6$ 組成の薄片を得た。これに対して室温にて水素を吸収させ、真空排気しながら 500°C まで昇温させる、いわゆる水素粉砕を施して粗粉とした。粗粉は高圧窒素を用いたジェットミルにより、平均粉末粒径が約 5 μm の微粉末に粉砕された。

得られた微粉末は窒素雰囲気中で 1.2 MA/m の磁界中で配向させながら約 100 MPa の圧力で成型された後、焼結炉内に投入された。焼結は真空中、1060°C で 2 時間という条件で行われた。焼結後の磁石に対して 510°C で 1 時間の時効処理を施した後急冷し、粒界拡散処理用の母材を得た。

母材磁石はダイヤモンドカッターを用いて 20 mm × 20 mm × 2 mm、あるいは 4 mm × 4 mm × 0.5 mm に加工され、0.1 N の硝酸と純水の順番で洗浄された。

磁石表面に塗布する希土類化合物粉末には粉末粒径が 0.1 ~ 2 μm の TbF_3 、 DyF_3 、 La_2O_3 、 Pr_6O_{11} 、 Sm_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Tb_4O_7 、 Dy_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Er_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Lu_2O_3 、 Y_2O_3 を用いた。これらの化合物粉末とエタノールを質量比が 50 : 50 の条件で混合したスラリーに磁石を 30 秒間浸して引き上げた後に直ちに熱風で乾燥させた。

TbF_3 または DyF_3 を塗布した 20 mm × 20 mm × 2 mm の磁石は、アルゴン中、850°C で 7 時間という条件で熱処理され、引き続きアルゴン中、510°C で 1 時間の条件で時効した後急冷された。各種酸化物を塗布した 4 mm × 4 mm × 0.5 mm の磁石については、アルゴン中、950°C で 1 時間の熱処理に引き続きアルゴン中、510°C で 1 時間の時効処理が施された。20 mm × 20 mm × 2 mm の磁石については中央部をダイヤモンドカッターで 4 mm × 4 mm × 2 mm に切り出したものを磁気特性測定および組織観察用の試料とした。

磁気特性の測定は、4.8 MA/m のパルス磁界で着磁した試料に対して、最大印加磁界 2.0 MA/m の試料振動型磁力計 (VSM) にて行われた。磁化の校正および反磁界係数の算出には、試料と同形状の高純度 Ni を用いた。

粒界拡散処理前後の試料の組成は誘導結合型高周波プラズマ発光分析法 (ICP-AES) により測定された。

断面組織観察用試料として、通常の湿式研磨による方法の他に、薄片を切り出した後にアルゴンイオンミリングにより観察領域を 0.2 μm 程度まで薄くした試料も作成した。組織観察には電解放出型電子線マイクロアナライザ (FE-EPMA) を用いた。

3. 実験結果および考察

3.1 フッ化物を塗布して粒界拡散処理した磁石

DyF_3 あるいは TbF_3 を塗布して粒界拡散処理した磁石の減磁曲

線を、粒界拡散処理をしていない磁石の減磁曲線とともに Fig. 1 に示す。処理前の磁石の保磁力が 1.01 MA/m だったのに対して、 DyF_3 あるいは TbF_3 を塗布して処理した磁石ではそれぞれ 1.23 MA/m、1.61 MA/m まで保磁力が増大している。残留磁束密度は粒界拡散処理により 13~14 mT 減少しているが、後述するように、磁石表面の極薄い領域 (~15 μm) を除去すれば粒界拡散処理前の磁石と同値にまで回復する。

Fig. 2 に TbF_3 を塗布した磁石の反射電子像と Tb と Nd の組成像を示す。(a) ~ (c) は磁石表面近く、(d) ~ (f) は表面から 100 μm 内部、(g) ~ (i) は中央部 (表面から 1 mm 内部) の組織である。フッ化物を塗布した場合、表面近傍では $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 結晶粒の外壳が Tb リッチになっていることが走査型電子顕微鏡レベルで容易に確認できる。Tb の $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 結晶粒への拡散深さは 0.5 ~ 1 μm 程度であるが、結晶粒によっては内部まで完全に拡散しているものも観察される。表面から深さ 100 μm の部分では、粒界近傍に Tb が濃化していることは確認できるが、 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 結晶粒に拡散しているかどうかは判断できない。さらに、磁石の中央部では三重点近傍に Tb の存在が確認できるものの、粒界のところどころで途切れているように観察された。また、反射電子像は粒界における Nd リッチ相の存在が容易に確認できるだけの分解能を有しているが、Nd の組成像では X 線の励起領域を絞りにきれていないために三重点しか観察されない。フッ化物を塗布して粒界拡散処理した磁石の表面を削っていったときの磁気特性の変化^{9), 10)} より、100 μm 削っても保磁力は低下しないことから粒界拡散法による保磁力の増大に対しては Fig. 2 (e) あるいは (h) で観察される Tb の分布形態で十分であるということになる。また、表面から 15 μm 以上削ることで、残留磁束密度が処理前の磁石と同値にまで回復することから Fig. 2 (b) で観察される非常に濃い Tb の分布は残留磁束密度を低下させる要因となっていると言える。

EPMA では電子ビームを照射した際に励起された X 線のスペクトルから励起領域における元素の存在や量を知ることができる。励起領域は電子ビームの照射領域よりも空間的な広がりを持っているためにビーム径を絞っても組成像の分解能はある程度以上には上がらない。X 線が励起される深さよりも試料を薄くして、深さ方向に対しての情報を減らすことで励起領域の広がり起因し

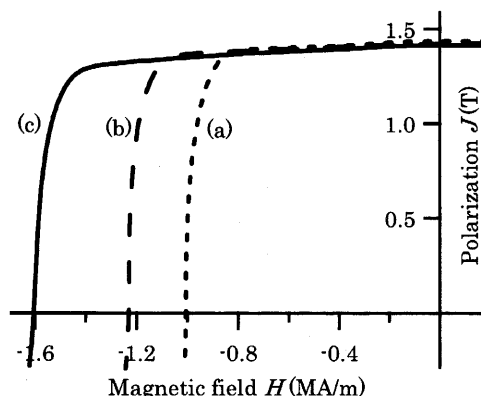


Fig. 1 Demagnetization curves of Nd-Fe-B sintered magnets before (a) and after the Grain Boundary Diffusion Process with DyF_3 (b) and TbF_3 (c).

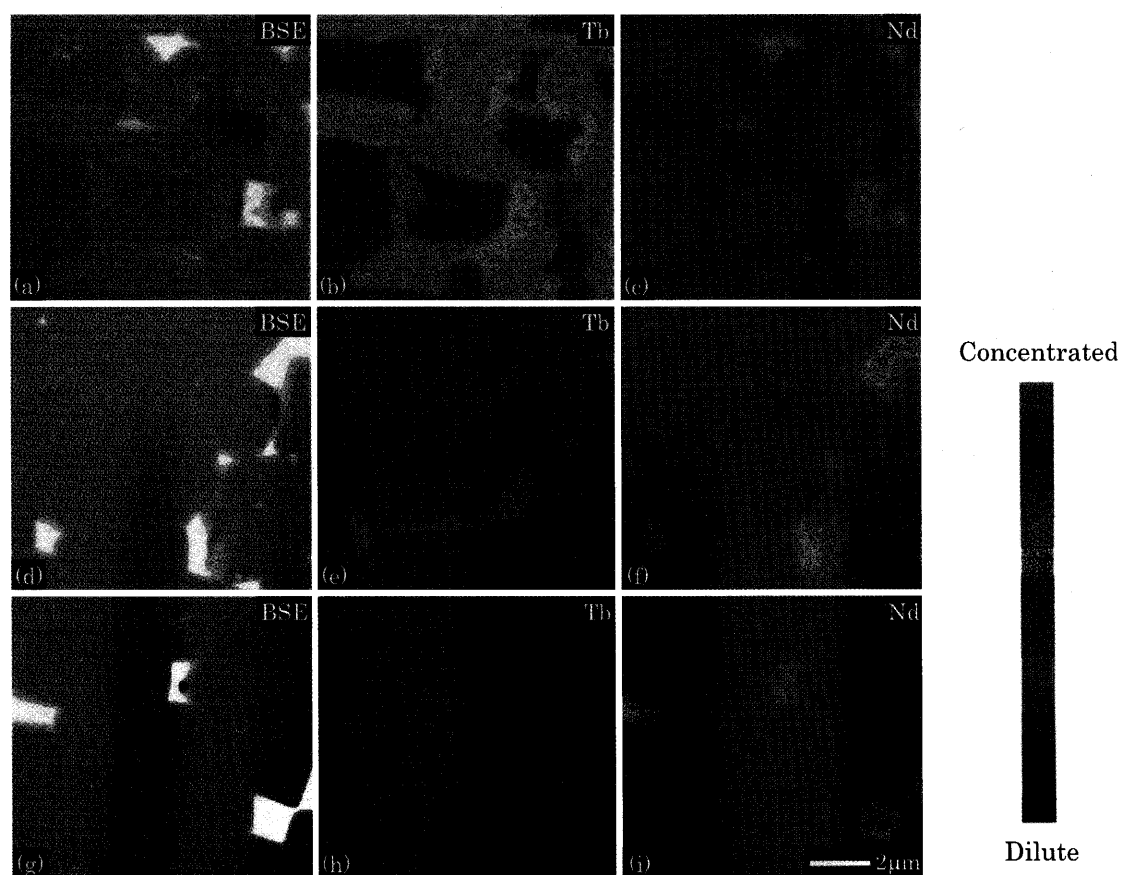


Fig. 2 Back-scattered electron images and compositional profiles of Tb and Nd taken from a magnet processed with TbF_3 : near the magnet surface (a) – (c); at a depth of 100 μm from the magnet surface (d) – (f); at the center of the magnet (1 mm from the surface) (g) – (i).

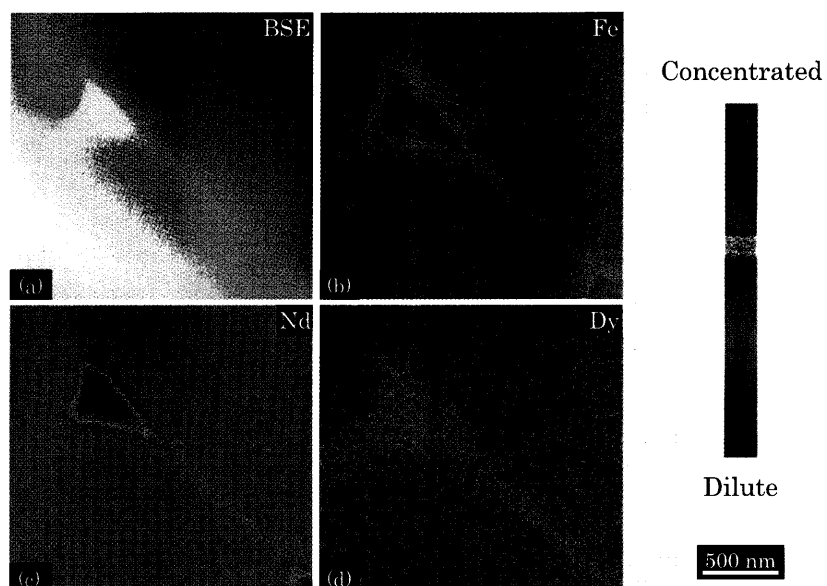


Fig. 3 A back-scattered electron image (a) and compositional profiles of Fe (b), Nd (c), and Dy (d) taken from a thin magnet processed with DyF_3 .

Table 1 Contents of absorbed *R* elements and coercivities (H_c) of magnets processed with *R*-O powders. Some intrinsic properties of $R_2Fe_{14}B$ ¹¹⁾ are also listed: H_A , the anisotropy field at room temperature; K_1 , the anisotropy constant at room temperature; and J_s , the magnetic polarization at room temperature.

<i>R</i>	Content (mass %)	H_c (MA/m)	$\mu_0 H_A$ (T)	K_1 (MJ/m ³)	J_s (T)
La	0.07	0.770	2.0	—	1.38
Pr	0.06	0.766	7.5	5.6	1.56
Control (Nd)	—	0.844	7.5	5.0	1.60
Sm	0.19	0.162	—	-12	1.50
Gd	0.07	0.848	2.3	0.67	0.84
Tb	0.22	1.315	—	5.9	0.70
Dy	0.11	1.111	—	4.5	0.71
Ho	0.09	0.910	9.2	2.5	0.81
Er	0.12	0.786	—	-0.03	0.90
Tm	0.21	0.634	—	-0.03	1.15
Yb	<0.03	0.778	—	—	—
Lu	0.07	0.805	2.6	—	1.17
Y	0.06	0.758	2.3	1.06	1.38

た像の不鮮明さを低減し、見かけの分解能の向上が期待できる。そこで、試料を0.2 μm 程度にまで薄片化して組織観察を行った。Fig. 3にDyF₃を塗布した磁石を薄片としてから観察したときの反射電子像とFe, Nd, Dyの組成像を示す。なお、観察したのは中央部(表面から1 mm内部)の組織である。反射電子像において全体的に左下が明るく、右上が暗くなっているのは薄片の厚みが不均一な(くさび形にエッチングされている)ためであり、暗いコントラストを与えている部分ほど試料が薄くなっている。検出される特性X線強度も試料が薄いほど弱くなるが、図に示した組成像に関しては補正をかけてある。像を左上から右下に走る粒界部に注目すると、結晶粒内と比較してNdの濃度は高くなり、逆にFeの濃度が低下していることが確認できる。さらに、粒界近傍にDyが連続的に分布していることも確認できた。

最終的に明らかにすべきことは拡散したDyは粒界相に留まっているのか、それとも $R_2Fe_{14}B$ 粒の内部に拡散しているかどうか、拡散しているならばその深さと濃度はどれくらいか、ということである。Fig. 3におけるDyの分布形態を詳細に解析した結果、粒界に直交する方向におけるDyの分布幅はNdリッチあるいはFeプアな領域の分布幅、さらに反射電子像のコントラストから見積もられるNdリッチ相の幅とほぼ同等であった。また、Dyは注目している粒界の下に位置する結晶粒側に多く分布している。これらの解析結果からは上記疑問は明らかにではなく、アトムプローブ等による高精細な分析が必要である。

3.2 種々の酸化物を塗布して粒界拡散処理した磁石

各種希土類酸化物(La₂O₃, Pr₆O₁₁, Sm₂O₃, Gd₂O₃, Tb₄O₇, Dy₂O₃, Ho₂O₃, Er₂O₃, Tm₂O₃, Yb₂O₃, Lu₂O₃, Y₂O₃)を塗布して粒界拡散処理を施した磁石における吸収された希土類成分の量と保磁力を、塗布なしで熱処理のみを施した対照磁石の保磁力とともにTable 1に示す。また、一部の試料については減磁曲線をFig. 4に示した。Table 1には塗布した酸化物の希土類が $R_2Fe_{14}B$ のRをなすときの室温における異方性磁界、異方性定数、飽和磁

気分極¹¹⁾も併記した。対照試料についてはR = Ndの物性値を記してある。なお、文献11に記載されている諸定数はいくつかの報告値の平均値も含まれる。用いた希土類種は結晶磁気異方性の観点から以下の5種に分類できる。

- ① $Nd_2Fe_{14}B$ より異方性磁界が大きくなる元素 (Tb, Dy, Ho)
- ② $Nd_2Fe_{14}B$ と同等な異方性磁界となる元素 (Pr)
- ③ Fe副格子の異方性のみとなる元素 (Y, La, Gd, Lu)
- ④ 面内異方性となる元素 (Sm, Er, Tm)
- ⑤ 磁気異方性が明らかではない元素 (Yb)

①~③のRについて、対照磁石との保磁力の差を吸収された希土類0.1 mass%あたりに規格化した値を、それぞれの $R_2Fe_{14}B$ の異方性磁界に対してプロットした結果をFig. 5に示す。なお、Table 1に異方性磁界の値が示されていない元素については異方性定数 K_1 と飽和磁気分極より異方性磁界を算出した。①のR = Tb, Dy, Hoは $Nd_2Fe_{14}B$ のNdの一部を置換することで保磁力の増大が見られる元素であるが、これらのうちDy, Hoについては異方性磁

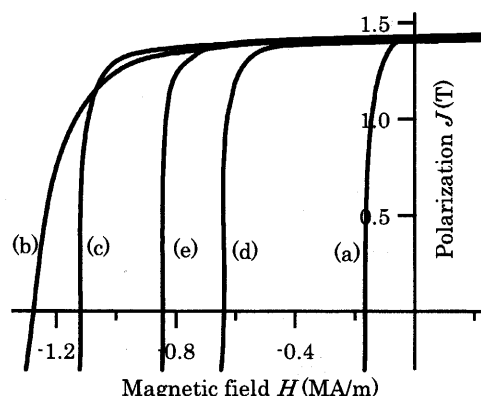


Fig. 4 Demagnetization curves of Nd-Fe-B sintered magnets processed with Sm₂O₃ (a), Tb₄O₇ (b), Dy₂O₃ (c), Tm₂O₃ (d) and without compound powder (control, e).

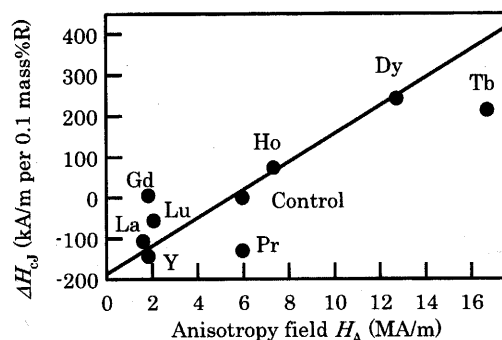


Fig. 5 Changes in coercivity per 0.1 mass% of absorbed rare-earth elements for the magnets processed with R oxides plotted against the anisotropy fields of the $R_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ compounds.

界が大きくなるほど保磁力が大きくなっている。Tb については Dy より 30%以上も異方性磁界が大きいのにもかかわらず、保磁力の増加分は Dy と同程度であり、さらに Fig. 4 に見られるように減磁曲線における角形が悪化していた。Tb₄O₇は他の酸化物 ($R_2\text{O}_3$) と比較して酸素が多いが、粒界拡散処理時には高温で低酸素分圧である上に、Nd が置換型に固溶するので(Tb,Nd)₂O₃が安定となる。その結果、過剰な酸素が生じ、これが Nd-rich 液相の一部を酸化させてしまうために保磁力の増大が少なかったと推測される。②の $R = \text{Pr}$ は保磁力の変化がないことが見込まれるが、実際には若干の低下が見られた。これも Tb と同様に Pr₆O₁₁の過剰な酸素が Nd-rich 液相を酸化させてしまうためと思われる。③の $R = \text{Y}$, La, Gd, Lu は Nd₂Fe₁₄B の Nd の一部を置換することで異方性磁界の減少が予想される元素であるが、これらのうち Gd を除いて保磁力は減少している。Fig. 6 には④の $R = \text{Sm}$, Er, Tm について、対照磁石との保磁力の差を吸収された希土類 0.1 mass% 当りに規格化した値を、それぞれの $R_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の異方性定数 K_1 に対してプロットしたものを示す。これらの希土類は、単体では面内異方性であるので③と同様に Nd₂Fe₁₄B の Nd の一部を置換することで異方性磁界の減少が予想される元素であるが、異方性定数が小さくなるほど保磁力も小さくなっている。

ところで、粒界相中の Nd³⁺ (および O²⁻) の電荷の影響で Nd₂Fe₁₄B 結晶粒の最外殻における結晶磁気異方性の減少が緩和される時に保磁力が増大するというモデルが Makita らにより提唱されている¹²⁾。このモデルでは主相と粒界相との整合性と構成元素の電荷が局所的な磁気異方性に変化を与えているとしている。前節では明らかとはならなかったが、もし粒界相に拡散した希土類が $R_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 結晶粒内に拡散していないとすれば、このモデルに基づいた説明が可能かもしれない。しかし、文献 12 では希土類元素として Nd しか取り扱っていないため、本研究で得られた保磁力のバリエーションと希土類種との関係を説明することはできない。

逆磁区の核生成磁界 (H_N) により保磁力 (H_c) が決定される本系磁石の保磁力は、異方性磁界 (H_A)、飽和磁化 (M_s)、および組織パラメーター (α , N_{eff}) を用いて、

$$H_N = H_c = \alpha H_A - N_{\text{eff}} M_s \quad (1)$$

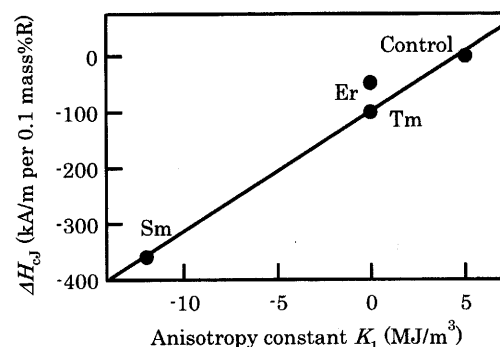


Fig. 6 Changes in coercivity per 0.1 mass% of absorbed rare-earth elements for magnets processed with R oxides plotted against the anisotropy constant (K_1) of the $R_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ compounds.

と表すことができる。本研究で得られた結果では拡散させた希土類種が $R_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の磁気異方性に与える変化と保磁力の変化との相関が非常に高いことから、粒界拡散法で磁石内に吸収・拡散させた希土類は(1)式における H_A に変化をもたらしていると考えべきであろう。異方性磁界に変化を生じさせているのであれば粒界相に拡散した希土類は $R_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 結晶粒内に拡散しているとするのが妥当である。Kronmüller らの解析によれば、逆磁区の核生成に影響を及ぼす異方性が低下した領域は、結晶界面から深さ 0.8 ~ 2.4 nm 程度である¹³⁾。組織観察では明らかとはならなかったが、磁石表面から吸収されて粒界相に拡散した希土類は $R_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 結晶粒の界面近傍において、少なくとも逆磁区の核生成に影響を及ぼす深さ程度までは拡散していると推察される。

4. まとめ

粒界拡散処理した Nd-Fe-B 系焼結磁石における保磁力増大の原因について明らかとするために、結晶粒界近傍の組織観察と種々の希土類酸化物を塗布したときの保磁力の変化を調べた。2 mm の厚みを有する磁石の中央部分においても表面から吸収・拡散させた希土類成分が粒界相に連続的に分布していることがわかった。また、粒界相に拡散した希土類は $R_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 結晶粒の界面近傍において、少なくとも逆磁区の核生成に影響を及ぼす深さまでは拡散していると考えられる。

謝辞 実験のサポートに対し、大橋徹也氏に感謝いたします。また、FE-EPMA 観察にご協力いただきました日本電子株式会社に感謝いたします。

References

- 1) E. Otsuki, T. Otsuka, and T. Imai: Proc. 11th Int. Workshop Rare-Earth Magnets and Their Applications, p. 328 (1990).
- 2) M. Kusunoki, T. Minowa, and M. Honshima: *Trans. IEEE Japan*, 113-A, 849 (1993) (in Japanese).
- 3) K. Tokuhara, S. Hirose, M. Sagawa, Y. Otani, H. Miyajima, and S. Chikazumi: Abstracts of Spring Meeting of Japan Institute of Metals, p. 287, 1986 (in Japanese).
- 4) S. Hirose, K. Tokuhara, and M. Sagawa: *Jpn. J. Appl. Phys.*, 26, L1359 (1987).
- 5) K. T. Park, K. Hiraga, and M. Sagawa: Proc. 16th Int. Workshop Rare-Earth Magnets and Their Applications, p.

- 257 (2000).
- 6) S. Suzuki and K. Machida: *Material Integration*, **16**, No. 7, p.17 (2003) (in Japanese).
 - 7) K. Machida, T. Kawasaki, S. Suzuki, M. Ito, and T. Horikawa: Abstracts of Spring Meeting of Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, p. 202, 2004 (in Japanese).
 - 8) H. Nakamura, K. Hirota, M. Shimao, T. Minowa, and M. Honshima: *IEEE Trans. Magn.*, **41**, 3844 (2005).
 - 9) H. Nakamura: Bull. Topical Symposium of Magn. Soc. Jpn., **147**, 13 (2006).
 - 10) K. Hirota, H. Nakamura, T. Minowa, and M. Honshima: *IEEE Trans. Magn.*, **42**, to be published (2006).
 - 11) K. H. J. Buschow: *Ferromagnetic Materials*, vol.4, p.20 (North-Holland, Amsterdam, 1986).
 - 12) K. Makita, O. Yamashita and H. Kato: *J. Magn. Soc. Jpn.*, **26**, 1060 (2002).
 - 13) H. Kronmüller, K.-D. Durst and M. Sagawa: *J. Magn. Magn. Mat.*, **74**, 291 (1988).

2006年8月31日受理, 2006年11月13日採録