

Nd계 영구자석합금의 개발현황



최 철 진

(제조아금실 선임연구원)

- '84. 2 서울대학교 공과대학 금속공학과(학사)
- '86. 2 한국과학기술원 재료공학과(석사)
- '86. 3-현재 한국기계연구원 제조아금실



한 유 동

(제조아금실 선임연구원)

- '79. 2 서울대학교 공과대학 요업공학과(학사)
- '81. 2 한국과학기술원 재료공학과(석사)
- '90. 6 미국 Polytechnic Univ. 재료공학과(박사)
- '81. 3-현재 한국기계연구원 제조아금실

1. 서 론

최근의 산업발전은 제품의 고정밀화, 고성능화, 고부가가치의 방향으로 급속한 진보가 이루어지고 있다. 특히 부가가치가 높고 산업계에서 응용범위가 매우 넓은 비디오 recorder, computer disc drive, electric motor 등의 제품이 극소화, 고성능화, 고효율화 되어가고 있으며, 이들 제품에 필수적인 부품인 영구자석소재는 최종제품의 성능에 결정적인 영향을 미친다. 따라서 선진각국에서는 재료개발에 있어, 자성재료가 향후 가장 유망한 분야로 인식하여 막대한 연구개발투자가 진행중에 있다.

한편 최근까지 사용되고 있는 영구자석 중에서 성능이 가장 우수한 재료는 Sm-Co계 영구자석이었다. 하지만 Sm 및 Co의 원재료가격이 매우 높고 가격변동이 심해 Sm이나 Co를 함유하지 않거나 그 함유량이 적은 재료를 개발하는 것이 요구되어, 1980년대 초 상대적으로 자원이 풍부한 Nd 원소와 값싼 Fe를 기본으로 한 Nd-Fe-B계 합금이 개발되었다. 이 합금은 Sm-Co계 합금에 비해 가격이 매우 싸면서 자기적 특성은 Sm-Co계보다 우수하기 때문에 향후 세계 영구자석 시장을 석권할 재료로 인식되고 있다.

따라서 미국, 일본 등의 선진 각국에서는 기존의 Alnico, Ferrite계 자석, Sm계 자석 등은 그 성능이 한계점에 도달하였음을 판단하고, 차세대 첨단영구자석 소재인 Nd-Fe-B계 자성재료에 관해 막대한 연구개발이 진행중에 있으며, 일부는 기술개발에 성공하여 산업화가 이룩된 상태이다.

한편 국내의 경우, 고성능 영구자석은 전량 수입에 의존하고 있으며, 성능이 탁월한 급냉응고법에 의한 Nd-Fe-B계 자성재료에 관한 연구는

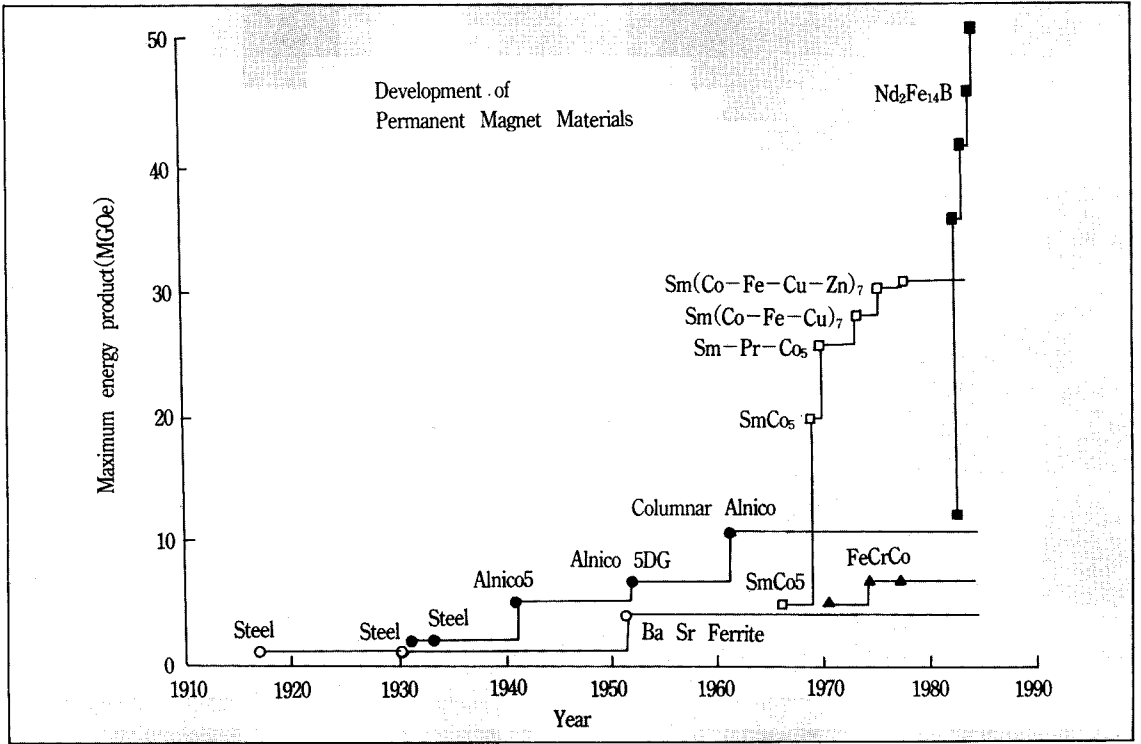


그림 1. 영구자석의 발전추이

매우 미미한 형편이다. 따라서 본 고에서는 지난 3년간 KIMM에서 수행한 급냉응고법에 의한 희토류계 영구자석 개발의 연구내용을 바탕으로 하여, Nd계 영구자석의 개발현황에 대해 기술하고자 한다.

2. 영구자석개발의 현황

영구자석은 외부에서 자장을 제거해도 그 물체내에서 자장을 발생시키는 재료로서 motor, generator, 전자기기 등에 필수적인 부품이다. 실제적으로 일반적인 가정에서 평균 70개 정도가 사용되며 자동차에는 20여 개가 사용되는 실생활에도 아주 필수적인 부품이다.

따라서 최종제품의 성능에 결정적인 영향을 미치는 영구자석의 특성향상을 위한 연구가 1930년대 이후 꾸준히 이루어져 왔으며, 특히 지난 수십년간 영구자석의 특성은 급속히 증가하였으며 많은 새로운 영구자석도 개발되었다.

그림 1은 영구자석의 단위부피당 최대자기에너지의 증가추세를 나타낸 것으로 1900년대 초보다 약 100배 정도로 증가하였음을 보여준다.

그 구체적인 연구개발 추이를 살펴보면, 다음과 같다.

- * 1931년 : 三島에 의해 높은 보자력을 갖는 Fe-Ni-Al 삼원계 합금 발견
- * 1940년 : 소결 Al-Ni-Co 자석개발
- * 1950년대 초 : Philips사의 Went등에 의해 소결 Ba-ferrite 개발
- * 1959년 : Nesbitt 등에 의한 철족천이금속과 희토류금속 화합물의 자성 및 결정 구조에 관한 연구발표
- * 1960년대 중반 : Cocharadt에 의해 Sr-ferrite 개발
- * 1966년 : 미국의 Hoffer 등에 의해 결정자기 이방성이 큰 YCo₅ 단결정에 관한 연구발표
- * 1967년 : Strnat에 의해 분말야금법에 의한

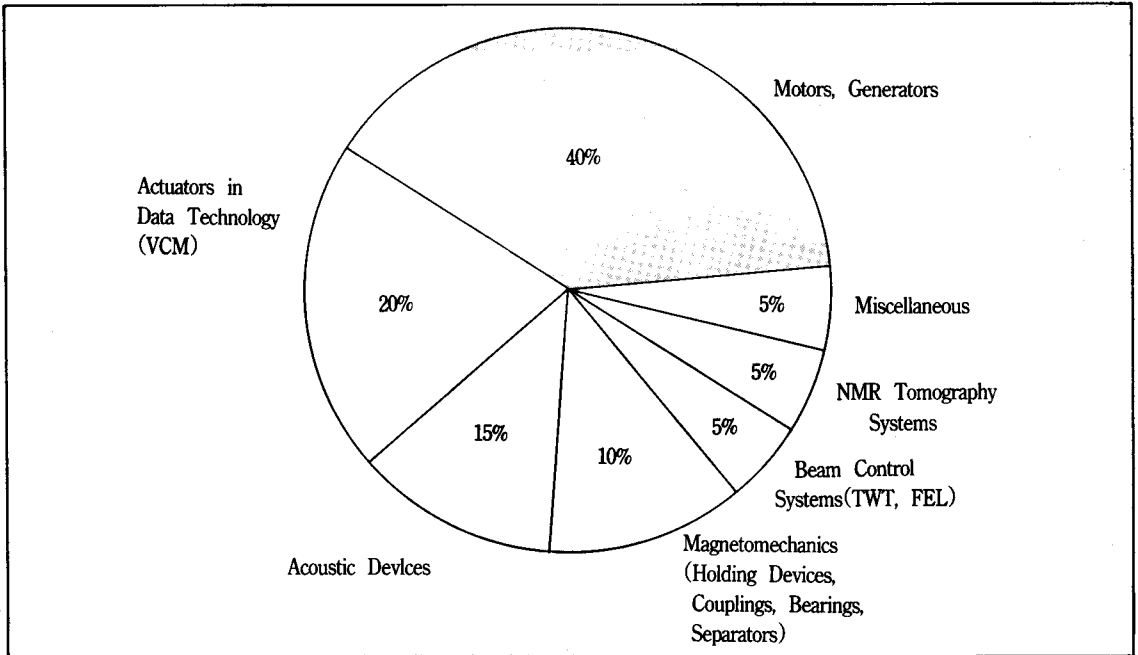


그림 2. 희토류 영구자석의 용도

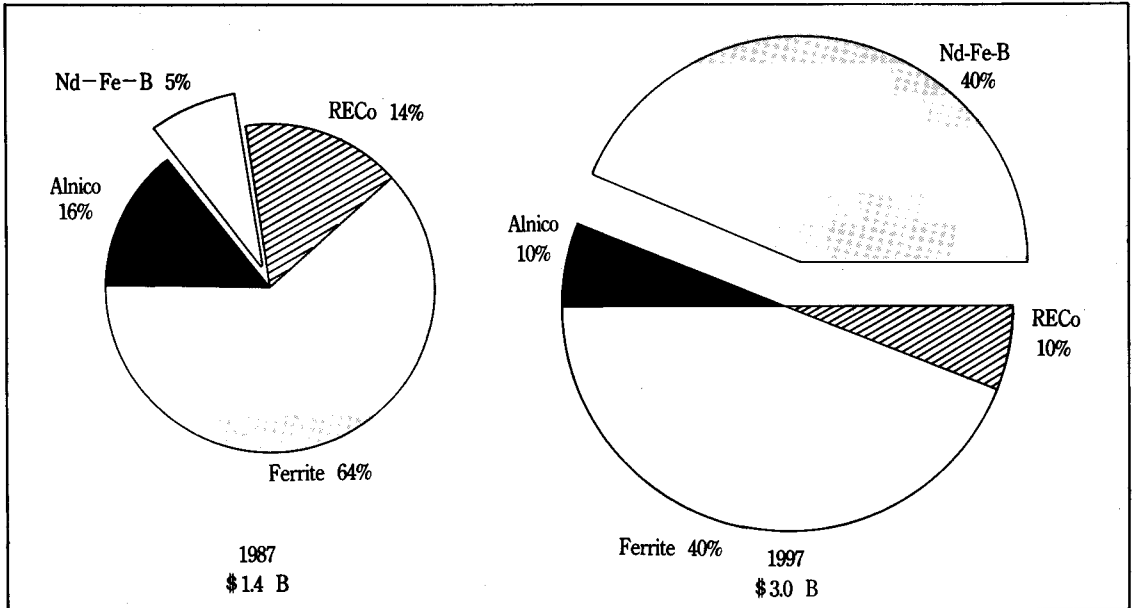


그림 3. 자석종류에 의한 세계 영구자석 현황

SmCo₅, YCo₅ 자석개발
 * 1969년 : Das에 의해 소결법으로 최대 자기에너지적이 20MG0인 SmCo 영구자석 제조

* 1973년 : SmCo보다 우수한 Sm₂(Co, M)₁₇계 영구자석 개발
 * 1984년 : 미국의 Hadjipanayis, Croat 등에 의해 melt-spinning법에 의한 R-Fe-B 합

금개발

일본의 Sagawa 등에 의한 Nd-Fe-B계의 새로운 화합물 발견

최근까지 사용되고 있는 영구자석 중 성능이 가장 우수한 재료는 Sm-Co계였다. 하지만 Sm 및 Co의 원재료 가격이 매우 높고 가격변동이 심해 Sm이나 Co를 함유하지 않거나 그 함유량이 적은 재료를 개발하는 것이 요구되어 1980년대 초 상대적으로 자원이 풍부한 Nd원소와 값싼 Fe를 기본으로 한 Nd-Fe-B계 합금이 개발되어 현재 일부 산업화되고 있다.

한편 희토류계 영구자석의 용도는 그림 2와 같으며, motor와 generator에 가장 많이 이용됨을 알 수 있다. 또한 현재의 세계 영구자석시장은 그림 3과 같으며 Nd-Fe-B계 영구자석이 향후 가장 빠른 속도로 증가하여 그 수요가 급증할 것으로 예상된다. 그림 4는 세계 각국의 영구자석 생산액을 나타낸 것으로, 현재 세계의 자동차, 전자산업을 석권하고 있는 일본이 전세계 영구자석 생산의 과반수를 차지하고 있는 점을 보아 카메라, 비디오, 컴퓨터기기 등의 첨단 고부가가치 제품을 기술경쟁하려면, 이들 제품에 필수적인 고성능 영구자석의 개발은 매우 절실한 과제라 아니할 수 없다.

3. Nd-Fe-B계 영구자석의 개발현황

Sm-Co계 영구자석이 처음으로 제조된 1970년

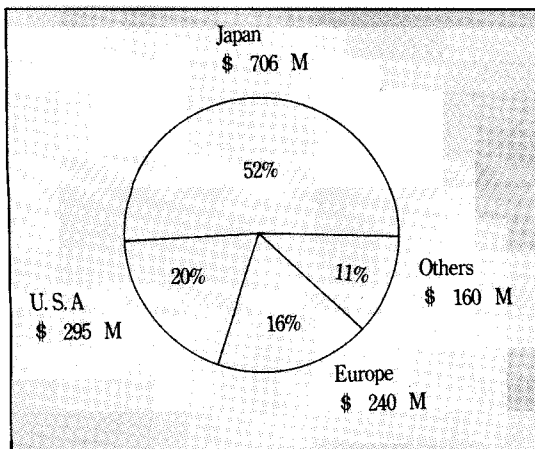


그림 4. 세계 각국의 영구자석 생산액

대초 이후 희토류(R)-천이금속(TM) 영구자석 개발에 관한 광범위한 연구가 행해졌다. 한편 Sm-Co계 영구자석은 자성특성은 우수하나, 원재료 가격이 비싸고 공급도 제한적이어서 이를 대체할 수 있는 새로운 합금계 개발에 관심이 집중되었다. 1983년에 B를 첨가한 Nd-Fe-B계 금속간화합물의 영구자석이 개발되어 현재까지 이 합금계에 대한 연구가 전세계적으로 활발히 진행중이며, 일부 특허화되어 생산중에 있다. 이 합금계는 Sm보다 풍부하고 가격이 싼 Nd와 전략물질이 아니고 가격도 저렴한 Fe를 많이 포함하는 합금계이므로 재료학자, 물리학자 뿐만 아니라 자성장치 설계디자이너에게도 중요한 관심의 대상이 되고 있다.

따라서 여기에서는 Nd-Fe-B계 영구자석의 주된 구성조직이며, 강자성을 나타내는 Nd₂Fe₁₄B 금속간화합물의 미세구조, 자기적성질 및 현재까지 특허화된 Nd-Fe-B계 영구자석의 제조방법에 대해 살펴보기로 한다.

3.1. Nd₂Fe₁₄B의 미세구조

희토류금속(R)과 천이원소(TM)의 2원계 합금에서는 여러가지의 금속간화합물이 존재하나 R-TM계에 하나의 다른 원소가 첨가된 3원계 합금에서는 금속간화합물의 형성이 극히 드물다. 그러나 R-TM계에서 metalloid나 non-metal(H₂, B, Si, S, Se) 등이 첨가된 3원계 금속간화합물은 많이 존재한다고 알려져 있다. 이러한 R-Fe계 영구자석의 개발은 여러가지 이유로 인해 상당히 어려웠다. 왜냐하면, 첫째는 Fe가 Co보다 희토류 원소와 금속간화합물을 거의 형성하지 않으며 둘째로는 안정한 RFe₂의 화합물이 존재하지 않는다는 것이다. 셋째로는 R₂Fe₁₇과 같은 안정한 화합물은 낮은 Curie온도와 planar preference anisotropy를 갖는다는 것이다. 그러나 1970년대 초에 cubic RFe₂ Laves 상이 RCo₂계와 유사한 결정자기이방성을 갖는다는 보고가 나왔다. 또한 급냉법에 의해 Clark 등이 1973년에 TbFe₂의 sputtering된 박막에서 iHc=3.4KOe를 얻음으로써 Fe를 포함하는 화합물에서 높은 보자력을 얻을 수 있

다는 것에 대해 관심이 집중되었다.

1984년에는 Hadjipanaysis 등이 높은 보자력을 갖는 정방정구조의 안정한 화합물이 R-Fe-B계 합금에서 형성된다고 보고된 후, 이 합금계에 대한 연구가 활발히 진행되었다. 이러한 여러 연구결과로부터 Fe를 주체로 하여 Tb보다 값싸며 상대적으로 풍부한 Nd를 기본으로 한 합금계에서 높은 보자력을 얻을 수 있다는 것을 알았다.

한편, Nd-Fe-B계 영구자석에서는 $Nd_2 Fe_{14}B$ 금속간화합물이 자기적 성질을 나타낸다고 알려져 있다. 이 $Nd_2 Fe_{14}B$ 상의 자세한 결정구조와 정확한 화학양론비(stoichiometry)는 처음에 neutron powder diffraction analysis에 의해 밝혀졌으며 다음에 단결정 X-ray연구에서 확인되었다. 이 금속간화합물은 Er과 Yb의 예외적인 원소를 제외한 대부분의

다른 희토류원소와 같은 구조를 갖는 $a=0.882nm$, $c=1.224nm$ 의 정방정구조이며 공간군은 $P4_3/m$ 이다.

$Nd_2 Fe_{14}B$ 의 결정구조는 그림 5에 표시된 바와 같이 매우 복잡한 단위격자로 68개 원자로 구성되어 있다. 이 단위격자는 4개의 unit, 즉 8개의 Nd, 56개의 Fe 및 4개의 B를 포함하며 결정학적으로 6개의 다른 Fe 자리와 2개의 희토류원소 자리 및 한 개의 B위치를 갖는다. 그리고 모든 Nd와 B는 $Z=0$ 와 $Z=0.5$ 면에 위치하고 Fe원자는 56개 중에 4개만이 이 면에 존재한다. 이들 사이에 다른 Fe원자들이 끼어들어 3각형의 net를 구성하게 된다.

이 $Nd_2 Fe_{14}B$ 금속간화합물은 Nd 대신에 다른 희토류원소를, Fe자리에 Co를, B자리에 Si 등을 치환하여 자기적 성질을 개선시키고자 하는 시도가 행해지고 있다.

영구자석을 만들기 위한 잉고트의 실제 합금 조성은 $Nd_2 Fe_{14}B$ 보다 Nd와 B가 조금 더 많은 hyperstoichiometry로 하여 제조과정 동안에 발생하는 산화나 입계편석량을 보정한다. 그러므로 미세조직에 나타나는 상들은 뛰어난 자기적 특성을 나타내는 정방정의 $Nd_2 Fe_{14}B$ 과 입계에 Nd-rich상과 Nd-rich 상이 형성되면서 입계에 형성되는 B-rich상 및 산화물과 같은 계재물이 존재하게 된다. 입계에 형성된 Nd-rich상은 $Nd_2 Fe_{14}B$ 이 응고된 후 형성되는 상으로 Nd-Fe계에서 Nd:Fe=28:72인 비율로 640°C에서 공정반응이 일어나는데, Nd-rich상이 이 조성에 가까우므로 용융점이 낮아 소결시 액상소결을 가능케 하여 이론 밀도의 99%까지 얻을 수 있게 된다. 그리고 Nd 원소는 반응성이 매우 높으므로 제조과정 동안에 산화가 과다하게 일어나면 합금조성이 상태도에서 Fe-rich 쪽으로 이동하여 최적의 조성범위를 이탈하게 됨으로 주의를 요한다. 또한 입계에서의 제2상들은 자벽이동의 pinning 역할을 제공하여 보자력을 증가시키는데, 결정립부피당 입계면적이 넓을수록 pinning 자리가 많아지게 되어 보자력이 최대가 되므로 이들 분포가 자성특성에 중요한 인자가 된다.

Nd-Fe-B계 영구자석의 미세구조에 대한 자

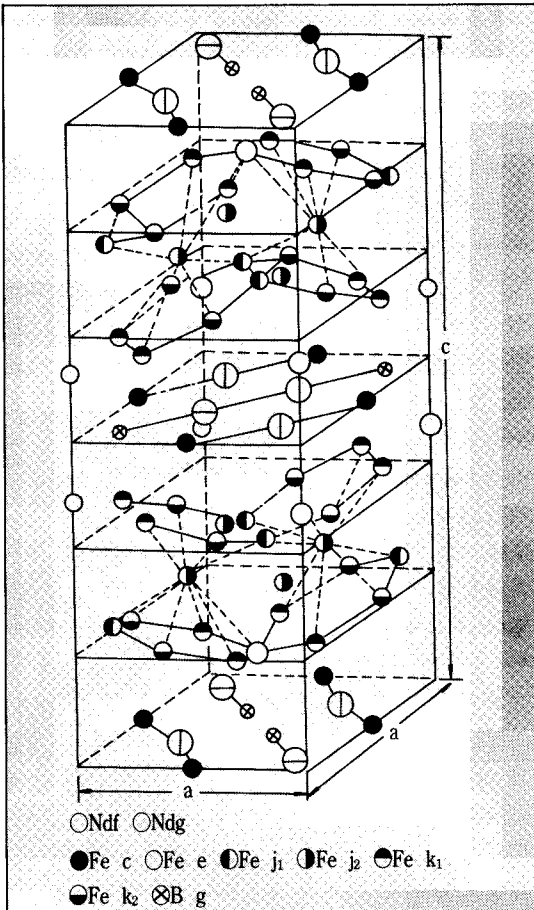


그림 5. $Nd_2 Fe_{14}B$ 의 단위격자

표 1. Nd-Fe-B계 영구자석의 자성에 미치는 미세조직의 영향

Compositional, Structural Feature	Alteration	Effect
Nd ₂ Fe ₁₄ B	Nd substitution by Dy increases H _A Fe substitution by Co increases T _c	increase of temperature stability
Nd-rich constituent Borides(Nd ₁₁ Fe ₄ B ₄) Oxides etc.	microstructural distribution minimization	increase of H _c increase of B _r and H _c
microstructure:grain size and phase distribution	grain refinement(e.g. by H ₂ -decrepitation); optimization of sintering and annealing	increase of H _c and temperature stability
chemical reactivity	alloying and/or surface coating	increase of corrosion resistance

료를 종합해 보면 표 1과 같다.

3.2. Nd₂Fe₁₄B의 자기적 성질

일반적으로 R-(Co, Fe)계로 이루어진 것보다 R-Fe-B계로 이루어진 화합물이 자기이방성에너지가 상당히 크므로 영구자석재료로 매우 유망하다. 그 중에서 Nd₂ Fe₁₄ B은 3원계의 자기상(magnetic phase)으로 높은 일축자기결정이방성(uniaxial magnetocrystalline anisotropy)을 갖는다. 자기이방성은 결정자기이방성(magnetocrystalline anisotropy), 형상자기이방성(shape anisotropy) 및 변형자기이방성(strain anisotropy)으로 분류되는데 형상자기이방성을 갖는 석출형자성재료와는 달리 Nd-Fe-B 화합물은 결정자기이방성을 나타낸다. 이 결정자기이방성은 재료의 고유한 특성으로 특정한 결정방향으로 자화가 우선적으로 일어나는 정도를 말한다. 이때 이 에너지를 자기이방성에너지라 하여,

$$E_a = K_1 \sin^2\theta + K_2 \sin^4\theta$$

로 표시되고, E_a는 자화용이축으로부터 θ만큼 자화벡터를 바꾸는데 필요한 단위체적당 에너지(erg/cm³)를 의미한다.

Nd₂Fe₁₄B 화합물의 경우 정방정구조의 C축을

자화용이축으로 하며 Sagawa 등에 의해 발표된 바에 따르면 실온에서의 단결정 이방성상수인 K₁은 4.5MJ/m³, K₂는 0.66MJ/m³이다.

한편 영구자석에서는 온도에 따른 자기적 성질의 열적안정성도 중요한 특성중의 하나인데, 온도가 높아질수록 열적에너지로 인한 스핀의 배열이 무너지므로 온도계수가 상대적으로 높은 Nd-Fe-B계 영구자석의 경우 자성의 온도의존성이 가장 중요한 문제로 되어 있다. 표 2에는 Sm-Co계와 Nd-Fe-B계의 특성을 비교한 것으로, Nd-Fe-B계 자석의 잔류자속밀도(B_r)의 온도계수가 Sm-Co계에 비해 상대적으로 높다. 따라서 Nd-Fe-B계 영구자석의 열적안정성 향상을 위해 Co에 의한 Fe의 일부치환, Dy, Tb에 의한 Nd의 일부치환 및 Al, Ga 등의 원소첨가에 의한 특성개선이 행해지고 있다. 그러나 치환되는 Co량이 증가하면 NdCo의 석출물이 생성되어 자기적 특성이 감소하게 되므로 적절한 양의 첨가가 중요하며 NdCo의 석출을 억제하는 원소를 첨가하여 최대 자기에너지적의 증가와 Curie온도를 높이고자 하는 연구가 행해지고 있다. 또한 Nd-Fe-B계 자석은 제조방법에 따라 자화방법이나 에너지밀도 및 미세조직이 달라지므로 사용될 목적에 따라 적절한 방법의 선정이 중요하다. 지금까지 보고된 이들 자료는 표 3과 같다.

표 2. Sm-Co계와 Nd-Fe-B계 자석의 특성

자석특성	Sm-Co계			Nd-Fe-B계			
	CORM- AX-18	REC- -30	SAM- F-X	MQ- I*	MQ- II	MQ- III	NEOM -AX-35
보자력, $iH_c(KOe)$	20	6.7	10.0	15.0	16.0	13.0	11.1
잔류자속밀도, $Br(KG)$	8.5	11.0	8.8	6.1	7.9	11.75	12.5
최대에너지적, (BH) $_{max}(MG \cdot Oe)$	18	30	17	8.0	13.0	32	36
가역투자율, M_r	1.1	-	1.01	1.15	1.15	1.05	1.05
Curie온도($^{\circ}C$)	~750	~850	-	312	312	312	312
Br 온도계수($\%/^{\circ}C$)	-0.04	-0.03	-0.035	-0.192	-0.157	-0.157	-0.126
밀도(g/cm^3)	8.2	8.4	7.0	6.0	7.5	7.5	7.4

MQ-I, II, III : 미국 G·M사 제품

REC-30 : 일본 TDK사 제품 * : 수지결합형

NEOMAX

: 일본 Sumitomo사 제품

CORMAX

SAM : 일본 Seico-Epson사 제품

표 3. Nd-Fe-B 영구자석의 제조방법에 따른 특성비교

Production Technique	Type of Magnetization	Typical Grain Size (μm)	Energy Density (kJ/m^3)	$d_i H_i / dT$ ($\%/K$) 20~100 $^{\circ}C$	Scale of Production
sintering	anisotropic	10~20	350	-0.7~-0.8	industrial
melt quenching		0.04~0.08		-0.4~-0.5	
* polymer bonding	isotropic		65		industrial
* hot pressing	isotropic		105		laboratory
* die upsetting	anisotropic		160~300		laboratory
liquid dynamic compacting	isotropic	1~30	85	-0.6~-0.7	laboratory
mechanical alloying	isotropic	0.1~0.2	~100	-0.5~-0.6	laboratory
reaction sintering	isotropic	<1	~100	-	laboratory

3.3. Nd-Fe-B계 영구자석의 제조방법

Nd-Fe-B합금에서 실제적인 영구자석을 제조하는 방법에는 크게 두 가지 다른 방법이 있다. 첫번째 방법은 미국 General Motors사에서 개발한

방법으로 melt spinning법에 의해 급냉응고한 Nd-Fe-B리본을 기초로 하여 여러 process를 거쳐 최종자석을 만드는 방법이며, 두번째 방법은 일본 Sumitomo사에서 개발한 것으로 Sm-Co계, ferrite 등의 제조에 전통적으로 응용되는 분말야

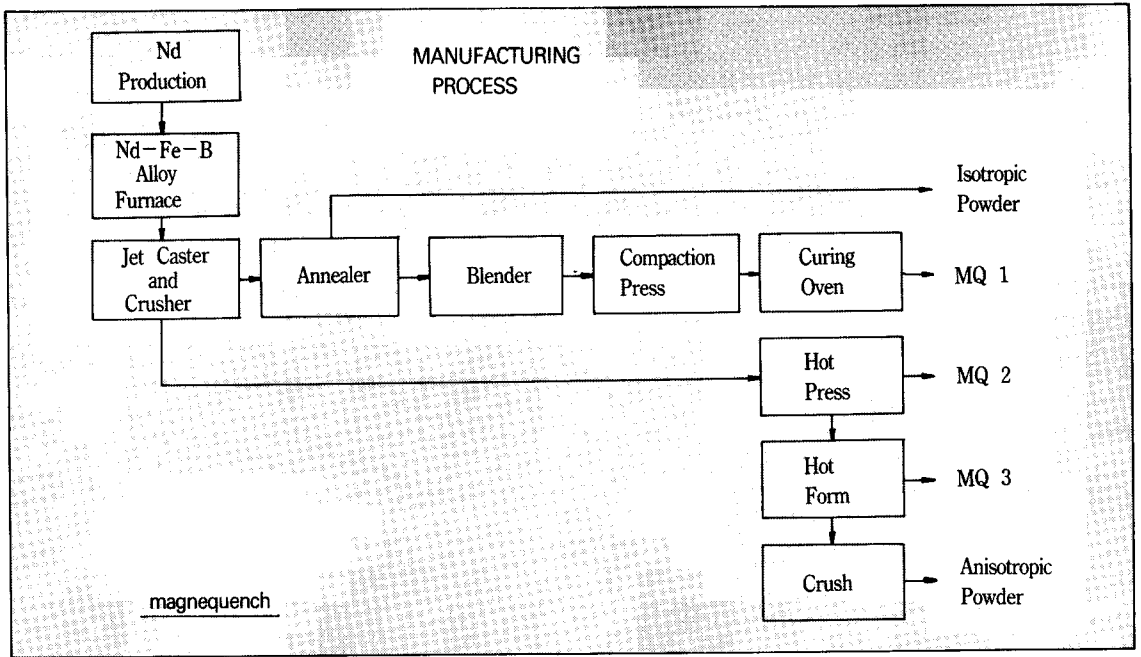


그림 6. Nd-Fe-B계 자석의 G.M.사 제조공정

금법을 사용한 것이다. 여기서는 각각의 제조방법 및 특징을 살펴보기로 한다.

가. G·M사의 제조방법

원하는 조성비로 Nd-Fe-B계 잉고트를 만든 후, 이 잉고트를 불활성가스(Ar) 분위기에서 용해하여 고속으로 회전하는 휠에 노즐을 통해 분사시켜 급냉응고체를 얻는 melt spinning법으로 리본을 제조한다. 이때의 냉각속도는 10°C/sec 정도로 매우 미세한 결정립을 갖게 된다. 냉각속도에 따라 자기적 특성이 급속히 변화하므로 최적의 특성이 얻어진다는 Nd₂Fe₁₄B 결정립이 20~100nm 정도의 크기를 갖는 냉각속도 설정이 중요하다. 이 리본을 분쇄하여, 분말을 만든다. 제조된 분말을 성형하는 공정에 따라 다음의 세가지로 나누어진다.

- *MQ 1: 분말을 polymer로 접착시킨 자석으로, 밀도는 이론밀도의 약 85%이다. 조성은 등방성을 띠며 최대에너지적은 약 9 MGO 정도이다.
- *MQ 2: 분말을 hot pressing하여 완전히 치밀화한 자석으로 등방성을 가지며

최대에너지적은 14 MGO 정도이다.

- *MQ 3: MQ 2를 hot forming한 것으로, 이방성을 띠며 최대에너지적은 20~45 MGO 정도이다.

개략적인 제조공정을 그림 6에 나타내었다.

이 제조공정에 의해 현재 G·M사에서 Magnequench라는 상표로 제조되어 있으며, 초기투자가 많이 드는 반면에 연속적인 방법으로 제조되는 장점을 지닌다. 그리고 합금조성의 변화가 용이하며, 보자력을 증가시키고 내부식성이 강한 재료를 얻고자 할 때 유리한 방법으로 알려져 있다.

나. Sumitomo사의 제조방법

일반적인 분말야금공정을 이용한 방법으로써, 잉고트를 매우 미세한 분말(3µm정도)로 분쇄한 후, 자장중에서 성형하여 소결한다. 자장성형시에 자장은 10KOe 정도이고, 압력은 200 MPa로 성형한다. 이렇게 제조된 자석을 최대에너지적이 45 MGO까지 얻을 수 있다고 알려져 있다. 또한 이 방법에 의한 자석의 미세구조는 melt spinning법에 의해 제조된 자석의 그것과 달리 Nd₂Fe₁₄B, Nd_{1+x}Fe₄B₄, α-Fe, Nd-rich상, Nd-Fe입계상, Nd

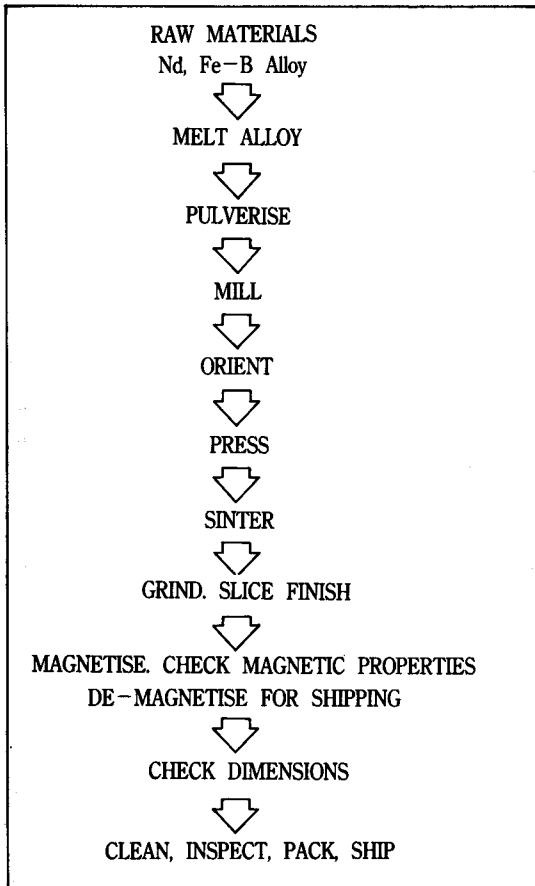


그림 7. Nd-Fe-B계 자석의 Sumitomo사 제조공정

산화물 등 상당히 복잡하다. 그러나 85%정도는 높은 자화와 결정자기이방성을 나타내는 $Nd_2Fe_{14}B$ 가 차지하고, $Nd_{1+x}Fe_2B_x$, Nd-rich상 같은 비자성상은 입계에 불규칙하게 분포한다. 이들 입계에 분포된 상들은 역자구 핵생성의 자리로도 작용하고 자구벽의 이동시 이를 방해하는 pinning 역할도 하는 이중역할을 하여 보자력을 증가시키는 작용을 한다. 개략적인 제조공정을 그림 7에 나타내었다.

이 제조공정에 의해 현재 Sumitomo사에서 Neomax라는 상표로 제조되고 있으며, Sm-Co계 자석과 제조방법이 동일해 Nd-Fe-B 자석의 제조로서 변화가 쉬운 반면, 분말이 미세하므로($\sim 3 \mu m$) 산화 및 오염방지를 위한 처리가 어렵다.

4. 결 론

技術現況分析

1980년대 미국, 일본 등에서 개발된 Nd-Fe-B계 영구자석은 기존의 희토류계 영구자석에 비해 가격이 저렴하고 자기적 특성이 탁월해, 기존의 영구자석의 대체는 물론, 영구자석이 사용되는 제품을 소형으로 만들 수 있어 제품의 design까지 바꿀 수 있는 소재로 인식되고 있다.

KIMM에서는 1989년부터 3년간 급냉응고법을 이용하여 Nd계 영구자석 개발에 관한 연구를 수행하여, 급냉응고분말 제조, 분말의 열간압축성형 및 성형체의 die upsetting 공정을 확립하였다. 사진 1은 상기 연구에서 수행한 Nd계 영구자석합금의 공정별 사진을 나타낸 것이다.

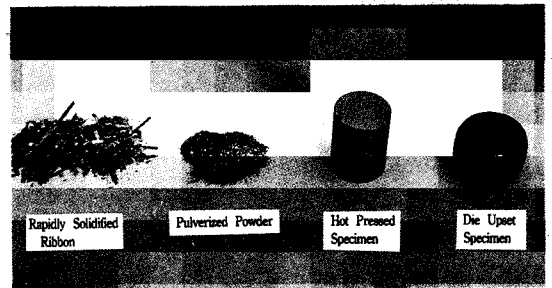


사진 1. KIMM에서 수행한 Nd계 영구자석합금개발의 공정단계

한편 국내에서는 이와같은 고성능 영구자석은 전량 수입에 의존하고 있으며, 국내산업의 발전에 의해 소형이고 성능이 우수한 Nd-Fe-B계 영구자석에 대한 수요가 급증하고 있다. 따라서 본 연구팀은 상기 연구에서 축적된 기술을 국내업체에 이전하기 위해, 향후 기업체와 연계하여 Nd-Fe-B계 영구자석 국산화 연구과제를 추진할 예정이다.

참 고 문 헌

- [1] MPR, Feb(1987) 25
- [2] 佐川眞人: 日本應用磁氣學會誌, 9, 1(1985) 25
- [3] Jacqui Robbins: Materials Edge, Oct(1987) 17
- [4] MPR, June(1987) 420
- [5] 飯田修一外 6名: "硬質磁性材料", 丸善株式會社, 99
- [6] E. Nesbitt et al: J. Appl. phys., Vol. 30(1959) 365.

- [7] G. Hoffer and K.J. Strnat : IEEE. Trans. Magn., Vol. Mag-2(1966) 487.
- [8] K.J. Strnat : Cobalt, Vol.36(1967) 133.
- [9] D.K. Das : IEEE. Trans, Magn., Vol. Mag-5(1969) 214.
- [10] Raja K. Mishra et al : J. Appl. phys., Vol.55, No.6 (1984) 2073.
- [11] G.C. Hadjipanayis et al : J. Appl. phys., Vol.55, No.6(1984) 2073.
- [12] J.J. Croat et al : J. Appl. phys, Vol.55, No.6(1984) 2078.
- [13] M. Sagawa et al : J. Appl. phys, Vol.55, No.6 (1984) 2083.
- [14] J. Ormerod : Nd-Fe Permanent Magnets-Their Present and Future Applications, Elsevier Applied Science Publishers, (1985) 69.
- [15] J.F. Herbst et al : Ann., Rev. Mater Sci, (1986) 467.
- [16] J.D. Livingston : J. Appl. phys. 52(3) (1981) 2544.
- [17] M. Sagawa et al : J. Appl, phy. 57(1) (1985) 4094.
- [18] 芝田次男 : 新金屬工業, 1987年 春秀號, 1
- [19] Permanent Magnets 1988 Update, Wheeler Associates, April(1988) 192.
- [20] J.J. Croat : J. Appl. phys. 53(4), April(1982) 3161.
- [21] F.E. Pinkerton and D.J. Van Wingerden : J. Appl. phys. 60(10), No.1(1986) 3285.