

低 Nd 領域での Nd-Fe-B ナノコンポジット磁石の組織と 磁気特性における添加元素 Ti の効果Ⅷ

Effects of Ti Addition on Structure and Magnetic Properties of Nd-Fe-B
Nanocomposite Magnets in a Nd-poor Composition Range, Part Ⅷ

佐藤 博
Hiroshi SATO

低Nd領域でのNd-Fe-B ナノコンポジット磁石の組織と 磁気特性における添加元素Tiの効果Ⅷ

Effects of Ti Addition on Structure and Magnetic Properties of Nd-Fe-B Nanocomposite Magnets in a Nd-poor Composition Range, Part VIII

佐藤 博
Hiroshi SATO

1. はじめに

Nd₂Fe₁₄Bの発見とそれに続く磁石材料のめざましい特性の向上により、Nd₁₅Fe₇₇B₈組成を中心とした永久磁石の発展は頂点を上りつめたことになっている。しかしこのNd₁₅Fe₇₇B₈系永久磁石を超える可能性があるナノコンポジット磁石の概念が提案されている¹⁾⁻²¹⁾。このコンポジット化は限界を超えるひとつの方法であり、 α -Fe相またはFe₃Bとのコンポジット化により磁石の飽和磁化を高め、 α -Fe相内での磁化回転を制御するために、ナノ結晶組織としてハード磁性相であるNd₂Fe₁₄Bとの間に強い磁気結合を持たせるようにして磁石を設計する必要がある。しかし現実には、高磁化強磁性相とハード磁性相との組み合わせにはいくつかの場合が考えられ研究が行われているが、磁気特性があまりよくない。その原因は、急冷凝固プロセスおよびアモルファスの結晶化過程でのナノ結晶組織制御が十分に行われていない点にある。鉄鋼材料において温度-時間-変態(TTT)線図が有用であると同様に、ナノコンポジット磁石の組織制御とプロセス設計を効果的に行う上で、きわめて有用である。そこでナノコンポジット磁石の急冷凝固と結晶化プロセスの合理的指針を得るためにおよびNd₄Fe_{77.5}B_{18.5}およびNd₆Fe₇₉B₁₅組成において、アモルファス相、Nd₂Fe₁₄B、 α -Fe相、Fe₃B相等のTTT線図を作成し、磁気特性との関係を検討した。さらにCuを1at.%および0.2at.%添加してTTT線図を作成し、磁気特性との関係を検討した。その結果、Nd₄Fe_{77.5}B_{18.5}組成において、1at.%Cuを添加することで、Fe₃BおよびNd₂Fe₁₄Bの析出温度が下がることがわかった²²⁾。しかし保磁力は小さくなった。0.2at.%Cuを添加することで、Cuを1at.%添加と同様にFe₃BおよびNd₂Fe₁₄Bの析出温度が下がり、さらに0.2at.%添加により保磁力1000Oeの範囲が広がることがわかった²³⁾。しかしNd₄Fe_{77.5}B_{18.5}よりNd₄Fe_{77.3}Cu_{0.2}B_{18.5}の保磁力は小さくなった。またNd₆Fe₇₉B₁₅組成において、Cuを1at.%添加することで、Nd₂Fe₂₃B₃相、Fe₃BおよびNd₂Fe₁₄Bの析出温度が下がり、保磁力1000Oeの範囲が広がることがわかった²⁴⁾。また、Cuを0.2at.%添加することで、Nd₂Fe₂₃B₃相、Fe₃BおよびNd₂Fe₁₄Bの析出温度が下がり、保磁力2000、1500Oeの領域が現れ、1000、500Oeの範囲がさらに広がることがわかった²⁵⁾。Nd₄Fe_{77.5}B_{18.5}組成において、Coを5at.%添加することで、Fe₃B相およびNd₂Fe₁₄B相の析出温度が下がり、500Oeの範囲が広がることがわかった²⁶⁾。Nd₄Fe_{77.5}B_{18.5}において、Crを5at.%添加することで、Fe₃B相およびNd₂Fe₁₄B相の析出温度が上がり、新たに3000Oeの領域が存在するようになり、2000、1500Oeの領域は大きく拡がることわかった²⁷⁾。Nd₄Fe_{67.5}Co₅Cr₅B_{18.5}組成において、CrとCoをそれぞれ5at.%添加することで、Fe₃B相およびNd₂Fe₁₄B相の析出温度が下がり、新たに3000Oeの領域が存在するようになり、2500、2000Oeの領域は大きく拡がることわかった²⁸⁾。Nd₄Fe_{77.5}B_{18.5}において、Crを5at.%添加することで、Fe₃B相およびNd₂Fe₁₄B相の析出温度が上がり、新たに3000Oeの領域が存在するようになり、2000、1500Oeの領域は大きく拡がることわかった²⁷⁾。Nd₄Fe_{67.5}Co₅Cr₅B_{18.5}組成において、CrとCoをそれぞれ5at.%添加することで、Fe₃B相およびNd₂Fe₁₄B相の析出温度が下がり、新たに3000Oeの領域が存在するようになり、2500、

2000 Oeの領域は大きく拡がることわかった²⁸⁾。Nd₆Fe₇₉B₁₅組成において、Tiを3、4、5 at.%添加することで、Nd₂Fe₂₃B₃相、Fe₃B相およびNd₂Fe₁₄B相の析出温度が上がり、4 at.%添加すると新たに4000 Oeの領域が存在するようになり、5 at.%添加すると新たに5000 Oeの領域が存在するようになり、6 at.%添加、7 at.%添加すると新たに7000 Oeの領域が存在するようになることがわかった²⁹⁾⁻⁴⁰⁾。

本研究では、ナノコンジット磁石の急冷凝固と結晶化プロセスの合理的指針を得るために、Nd₄Fe_{77.5}B_{18.5}においてTiを5 at.%添加し、アモルファス相、Nd₂Fe₁₄B相、 α -Fe相、Fe₃B相等のT T T線図を作成し、磁気特性との関係を検討し、Tiの効果をまとめた。

2. 実験方法

Nd、Fe、Ti、Bまたはフェロボロン（Fe-B合金）を所定の成分になるように秤量し、アーク炉で不活性気体雰囲気中にて溶解し、母合金を作製した。合金組成はNd₄Fe_{77.5}B_{18.5}、Nd₄Fe_{72.5}Ti₅B_{18.5}であった。Nd₂Fe₁₄B相とFe₃B相の化合物組成を結んだ線上で、初晶面がFe相と液相になるようにNd₄Fe_{77.5}B_{18.5}組成を選んだ。得られた母合金から1～2gを切り出し、石英ノズル中で溶融させ、高速で回転する単ロール表面上に射出することよりアモルファス薄帯を作製した。このとき、石英ノズル先端からロール表面までの間隔は0.5mm、ノズル射出直径は ϕ 0.5mm、射出圧20kPaである。ロール周速度は33～47m/sで行った。示差熱分析装置（D T A）とX線回折装置により、アモルファスから析出する相の結晶化過程を調べた。この結果をもとに薄帯試料を電気炉にて種々の熱処理（温度、時間）を施し、X線回折装置により結晶化する種々の相を同定した。特にアモルファス相からNd₂Fe₁₄B相、 α -Fe相、Fe₃B相の析出する温度域を検討した。熱処理は、試料が酸化しやすいので、不活性ガス雰囲気中で行った。さらに、試料振動型磁力計（V S M）により磁気特性を測定した。

3. 実験結果および検討

3-1 結晶化過程

加熱によるアモルファスからの結晶化過程を、D T A測定とX線回折測定により検討した。昇温速度は20℃/minであった。図1にD T A曲線を示す。(a)はNd₄Fe_{77.5}B_{18.5}、(b)はNd₄Fe_{72.5}Ti₅B_{18.5}を示す。(a)および(b)の曲線には最終安定相までに2段階の反応を示す発熱ピークが現れている。D T A測定の結果に基づいて種々の温度まで加熱し、そこから急冷しX線回折測定より相を同定した。

(a)、(b)では第1の発熱ピークの始まる570℃、610℃までに α -Feが析出した。これは発熱ピーク開始温度以下で結晶化していることになる。第1の発熱ピークピーク開始温度以上で、Fe₃B相が結晶化した。第2の発熱ピーク開始温度625℃、670℃以上でFe₃B相、 α -Fe相およびNd₂Fe₁₄B相の3相が結晶化した。

3-2 熱処理による析出相

図2にNd₄Fe_{77.5}B_{18.5}の等時加熱保持温度とX線回折パターンを示す。保持時間は10分間とした。500、540℃加熱した試料の回折パターンには、 α -Fe相

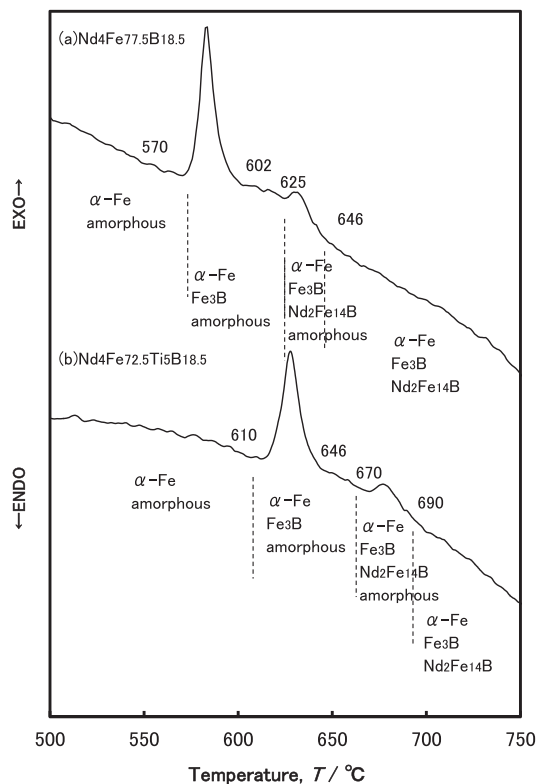


図1 D T A曲線
(a)Nd₄Fe_{77.5}B_{18.5}、(b)Nd₄Fe_{72.5}Ti₅B_{18.5}

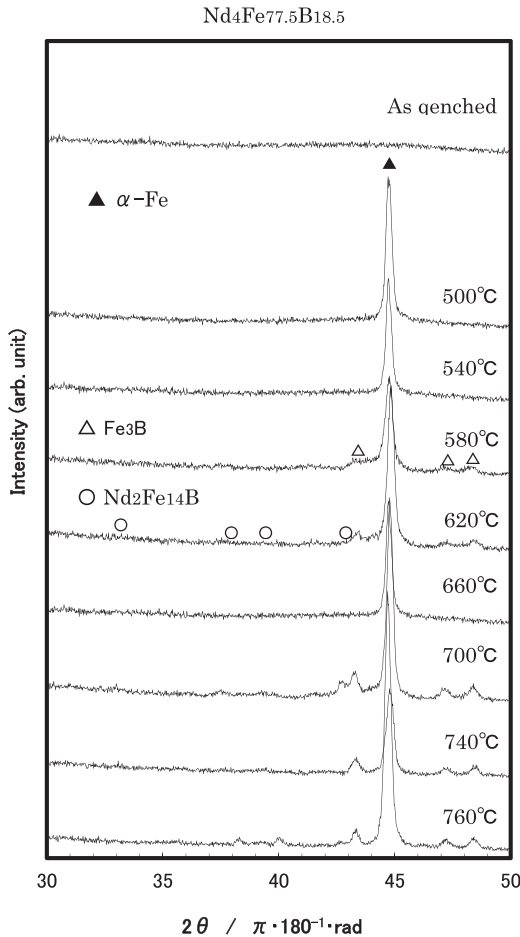


図2 10分間等時加熱したNd₄Fe_{77.5}B_{18.5}組成のX線回折パターン

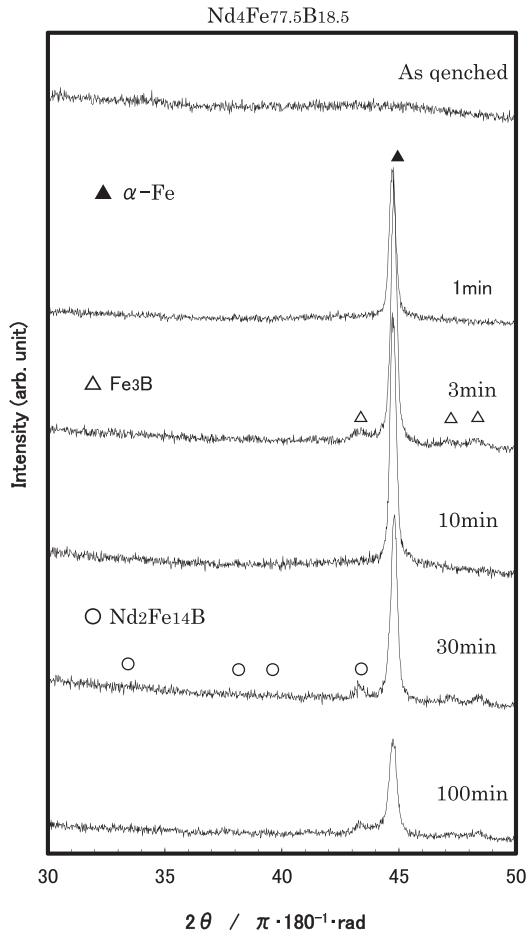


図3 580°C等温加熱したNd₄Fe_{77.5}B_{18.5}組成のX線回折パターン

のピークが大きく現れた。さらに580°C加熱した試料の回折パターンには、Fe₃B相とα-Fe相が共存した。620°Cから760°Cまで加熱した試料の回折パターンには、Nd₂Fe₁₄B相、Fe₃B相およびα-Fe相の3相が共存した。図3にNd₄Fe_{77.5}B_{18.5}の580°C等温加熱保持時間とX線回折パターンを示す。1分間保持した試料の回折パターンには、α-Fe相のピークが大きく現れた。さらに3分から10分間保持した試料の回折パターンには、Fe₃B相とα-Fe相が共存した。30分から100分間保持した試料の回折パターンには、Nd₂Fe₁₄B相、Fe₃B相およびα-Fe相の3相が共存した。

図4にNd₄Fe_{72.5}Ti₅B_{18.5}の等時加熱保持温度とX線回折パターンを示す。保持時間は1分間とした。620°C加熱した試料の回折パターンは、α-Fe相とFe₃B相のピークが現れた。660°Cから860°Cまで加熱した試料の回折パターンには、Nd₂Fe₁₄B、Fe₃B相およびα-Fe相の3相のパターンが共存した。図5にNd₄Fe₇₂Ti₅B_{18.5}の620°C等温加熱保持時間とX線回折パターンを示す。0.3分から3分間保持した試料の回折パターンには、α-Fe相のピークが現われた。10分間保持した試料の回折パターンには、Fe₃B相およびα-Fe相の2相のパターンが共存した。30分から100分間保持した試料の回折パターンには、Nd₂Fe₁₄B、Fe₃B相およびα-Fe相の3相のパターンが共存した。

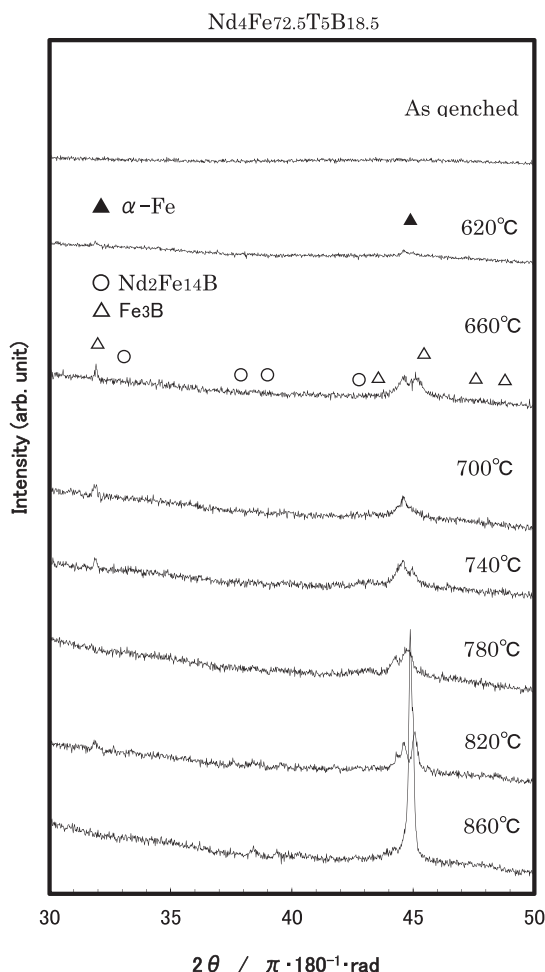


図4 1分間等時加熱したNd₄Fe_{72.5}Ti₅B_{18.5}組成のX線回折パターン

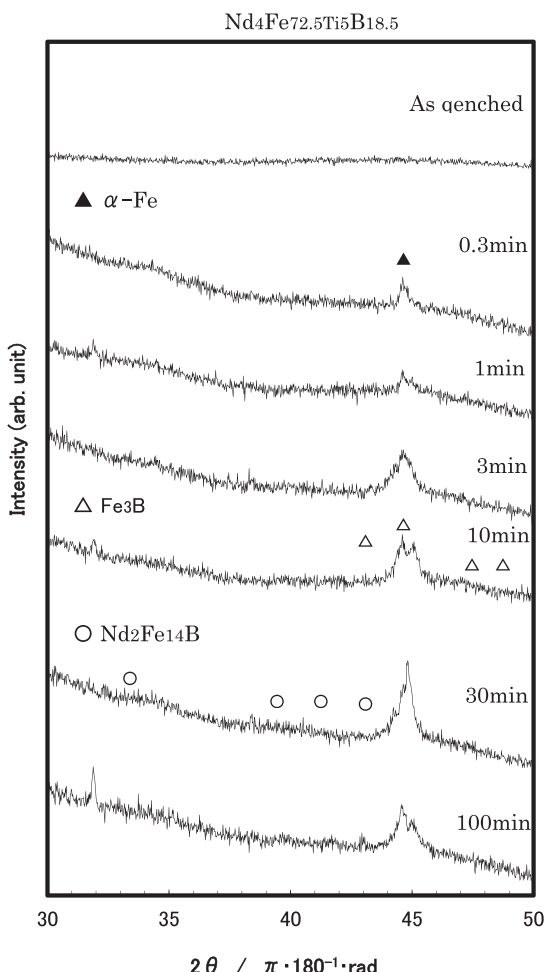


図5 620°C等温加熱したNd₄Fe_{72.5}Ti₅B_{18.5}組成のX線回折パターン

3-3 TTT線図

3-2のように熱処理による析出相を調べ、Nd₄Fe_{77.5}B_{18.5}、Nd₄Fe_{72.5}Ti₅B_{18.5}のTTT線図を作製した。Nd₄Fe_{77.5}B_{18.5}において、ロール周速度38m/sにて得られたアモルファス薄帯試料から、熱処理条件を変えて作製したTTT線図を図6に示す。図中、縦軸が加熱温度、横軸が保持時間を示し、結晶化した析出相を各記号で示す。Fe₃B相が結晶化し始める境界を点線で、Nd₂Fe₁₄B相が結晶化し始める境界を実線で示す。DTAの結果では、α-Fe相が結晶化する明確な反応が現れていない。図6に示すように500°C以下の低い保持温度、1分間以上の保持時間でα-Fe相が結晶化しているが、1秒という短時間ではα-Fe相が結晶化せずアモルファス相になっている。したがって、この間にアモルファス相からα-Fe相が結晶化する境界がある。

Nd₄Fe_{72.5}Ti₅B_{18.5}において、ロール周速度38m/sにて得られたアモルファス薄帯試料から、熱処理条件を変えて作製したTTT線図を図7に示す。Fe₃B相が結晶化し始める境界を点線で示す。Nd₂Fe₁₄B相が結晶化し始める境界を実線で示す。5 at.% Ti添加することにより、Fe₃B相、Nd₂Fe₁₄B相の析出温度領域がやや下がった。

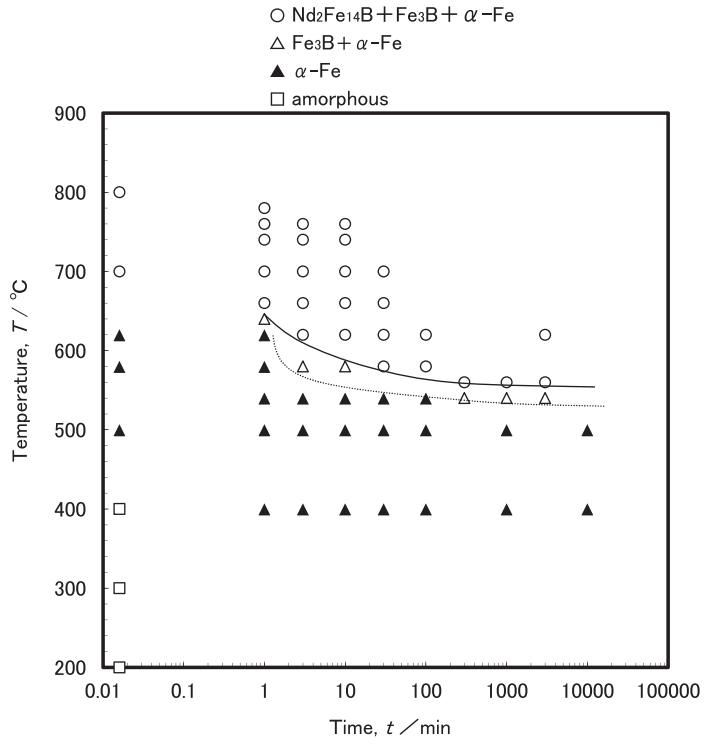


図 6 $\text{Nd}_4\text{Fe}_{77.5}\text{B}_{18.5}$ 組成の TTT 線図

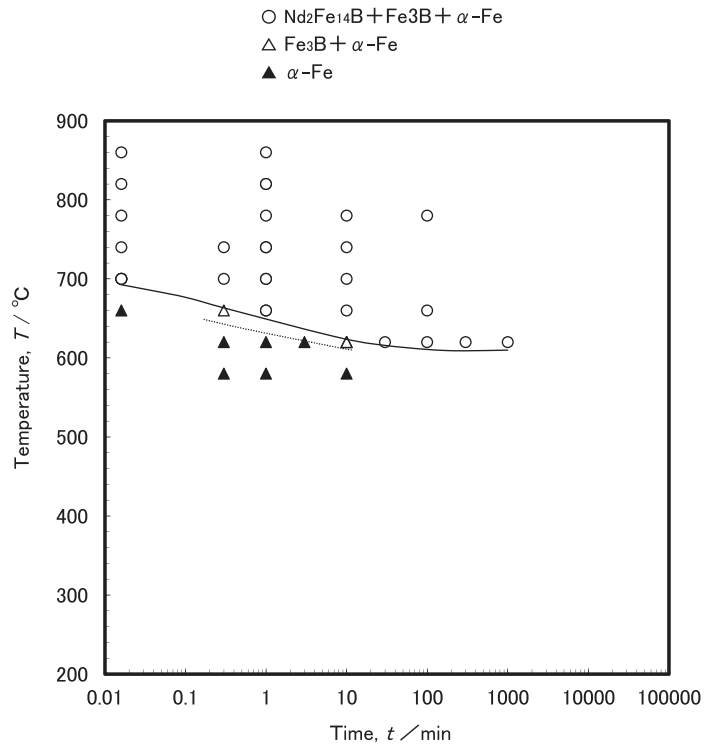


図 7 $\text{Nd}_4\text{Fe}_{72.5}\text{Ti}_5\text{B}_{18.5}$ 組成の TTT 線図

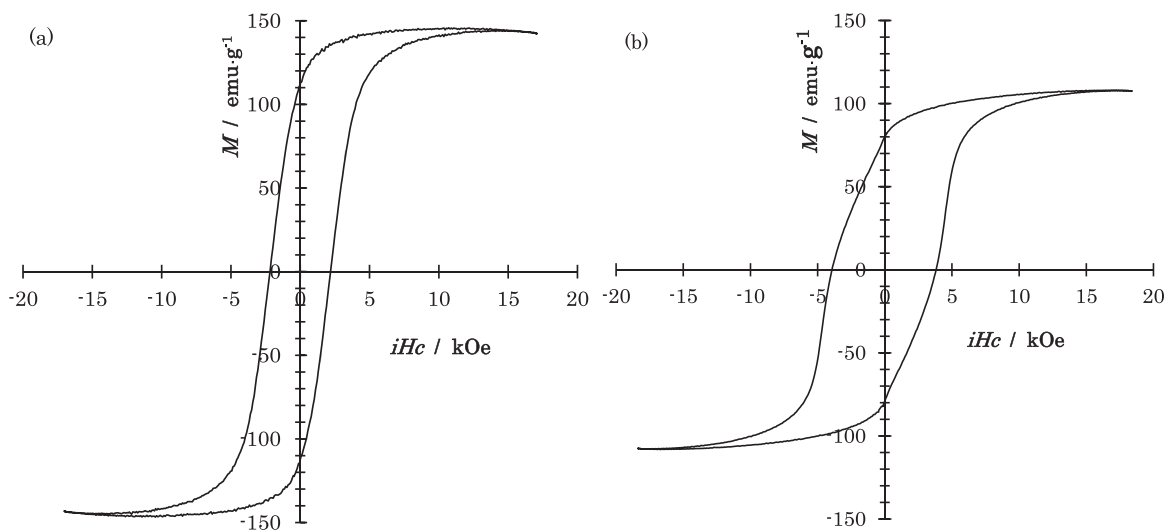


図8 磁気履歴曲線 (a)Nd₄Fe_{77.5}B_{18.5}; 700°C, 3min, (b)Nd₄Fe_{72.5}Ti₅B_{18.5}; 740°C, 1min

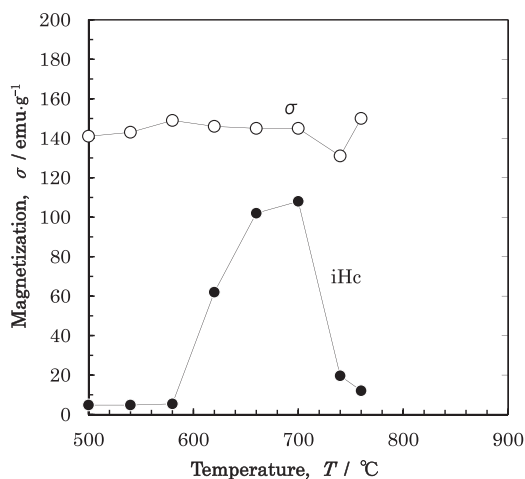


図9 Nd₄Fe_{77.5}B_{18.5}の熱処理温度と磁気特性;10min

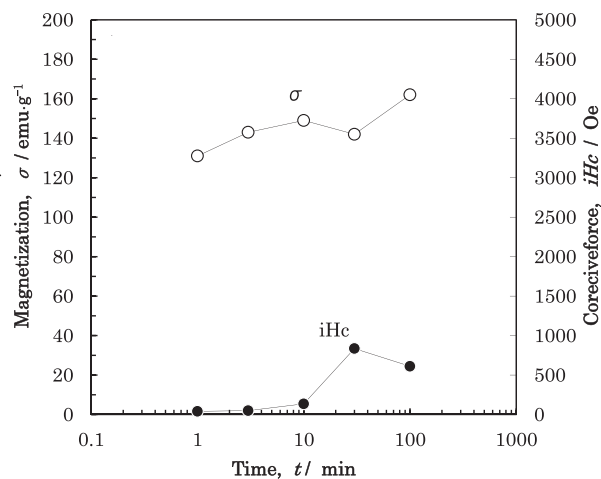


図10 Nd₄Fe_{77.5}B_{18.5}の熱処理時間と磁気特性;620°C

3-4 磁気特性

Nd₄Fe_{77.5}B_{18.5}、Nd₄Fe_{72.5}Ti₅B_{18.5}のVSM測定で得られた代表的な磁気履歴曲線を図8の(a)、(b)に示す。(a)は700°Cで3分間熱処理をした試料である。磁化および保磁力は145emu/g、2240Oeであった。(b)は740°Cで1分間熱処理をした試料である。磁化および保磁力は108 emu/g、3620 Oeであった。Nd₄Fe_{77.5}B_{18.5}の磁化よりNd₄Fe_{72.5}Ti₅B_{18.5}の磁化は小さくなっている。保磁力はNd₄Fe_{77.5}B_{18.5}よりNd₄Fe_{72.5}Ti₅B_{18.5}の方が大きくなっている。

図9にNd₄Fe_{77.5}B_{18.5}の等時加熱保持温度と磁気特性を示す。保持時間は10分間とした。磁化はほぼ145emu/gと一定である。保磁力は580°Cまで小さいが、Nd₂Fe₁₄B相が結晶化し始める620°Cからおおきくなり、700°Cで最高2690Oeになった。さらに加熱温度が高くなると小さくなった。図10にNd₄Fe_{77.5}B_{18.5}の580°C等温加熱保持時間とX線回折パターンを示す。磁化はほぼ145emu/gと一定である。保磁力は10分間まで小さいが、Nd₂Fe₁₄B相が結晶化し始める30分間から大きくなった。

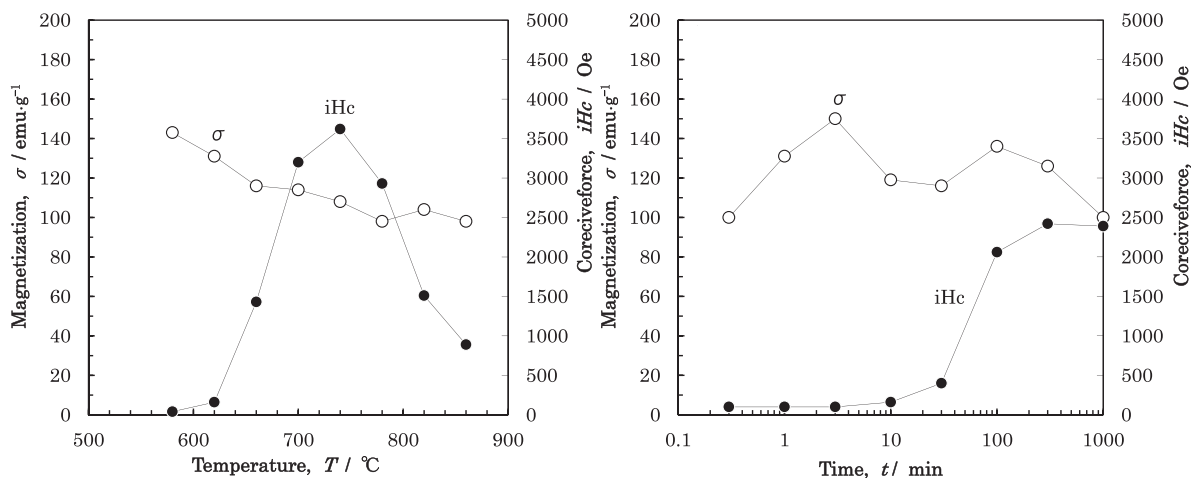


図11 $\text{Nd}_4\text{Fe}_{72}\text{Ti}_{7.5}\text{B}_{18.5}$ の熱処理温度と磁気特性;1min

図12 $\text{Nd}_4\text{Fe}_{72.5}\text{Ti}_5\text{B}_{18.5}$ の熱処理時間と磁気特性;620°C

図11に $\text{Nd}_4\text{Fe}_{72.5}\text{Ti}_5\text{B}_{18.5}$ の等時加熱保持温度と磁気特性を示す。保持時間は1分間とした。磁化は温度が高くなるにつれ小さくなった。保磁力は660°Cから増加し、740°Cで3620 Oeになり、さらに温度が高くなると減少した。Tiを5 at.%添加することにより $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相が結晶化し始める温度が高くなり、保磁力は大きくなった。図12に $\text{Nd}_4\text{Fe}_{72.5}\text{Ti}_5\text{B}_{18.5}$ の620°C等温加熱保持時間と磁気特性を示す。磁化は、時間が長くなるにつれ大きくなり、3分間で最大150 $\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$ となり、さらに温度が高くなると減少した。保磁力は、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相が結晶化し始める30分で大きくなり300分間で最大2630 Oeとなり、さらに長くなると減少した。5 at.% Ti添加することにより $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相が結晶化し始める温度が高くなり、保磁力は大きくなった。

3-5 熱処理条件と磁化

$\text{Nd}_4\text{Fe}_{77.5}\text{B}_{18.5}$ の熱処理条件と磁化の等高線を図13に示す。図中の数字は磁化 ($\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$) を示す。磁化は1秒間付近が140 $\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$ になった。図に示すように α -Fe相が結晶化し始めると130 $\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$ になり、時間が長くなるにつれ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相が結晶化し始めると増加した。

図14に $\text{Nd}_4\text{Fe}_{72.5}\text{Ti}_5\text{B}_{18.5}$ の熱処理条件と磁化の等高線を示す。 $\text{Nd}_4\text{Fe}_{77.5}\text{B}_{18.5}$ の結果より磁化の値は小さくなった。図に示すように $\text{Nd}_4\text{Fe}_{72.5}\text{Ti}_5\text{B}_{18.5}$ の結果と同様に α -Fe相が結晶化し始めるとやや高い磁化の値になっている。 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相が結晶化し始める境界線に沿って磁化が110 $\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$ 、100 $\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$ と低い値になった。

3-6 熱処理条件と保磁力

図15に $\text{Nd}_4\text{Fe}_{77.5}\text{B}_{18.5}$ の熱処理条件と保磁力の等高線を示す。図中の数字は保磁力 (Oe) を示す。加熱温度が高く、保持時間が短い領域から、加熱温度が低く、保持時間が長くなる領域、すなわち図6に示すように $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相が結晶化し始める境界線に沿って高い保磁力の値になっている。 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相が結晶化している700°C、10分の熱処理で、磁化が159 $\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$ 、保磁力が最高2690 Oeであった。

図16に $\text{Nd}_4\text{Fe}_{76.5}\text{Cu}_1\text{B}_{18.5}$ 熱処理条件と保磁力の等高線を示す。 $\text{Nd}_4\text{Fe}_{77.5}\text{B}_{18.5}$ の結果より保磁力は低くなった。 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相が結晶化し始める境界線に沿って高い保磁力の値になっている。 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相が結晶化している740°C、1分の熱処理で、磁化が108 $\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$ 、保磁力が最高3620 Oeで、 $\text{Nd}_4\text{Fe}_{77.5}\text{B}_{18.5}$ の保磁力より高くなった。

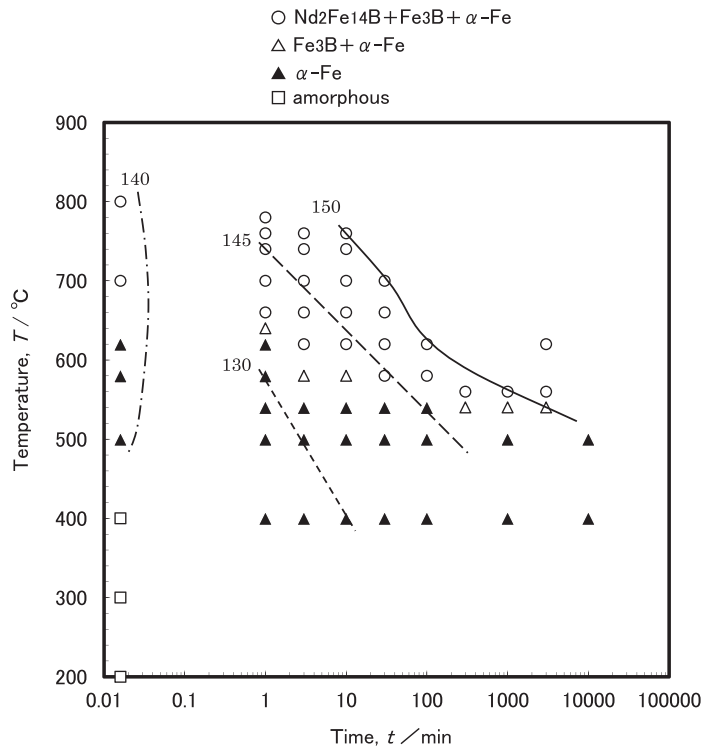


図13 $\text{Nd}_4\text{Fe}_{77.5}\text{B}_{18.5}$ 組成の磁化の等高線

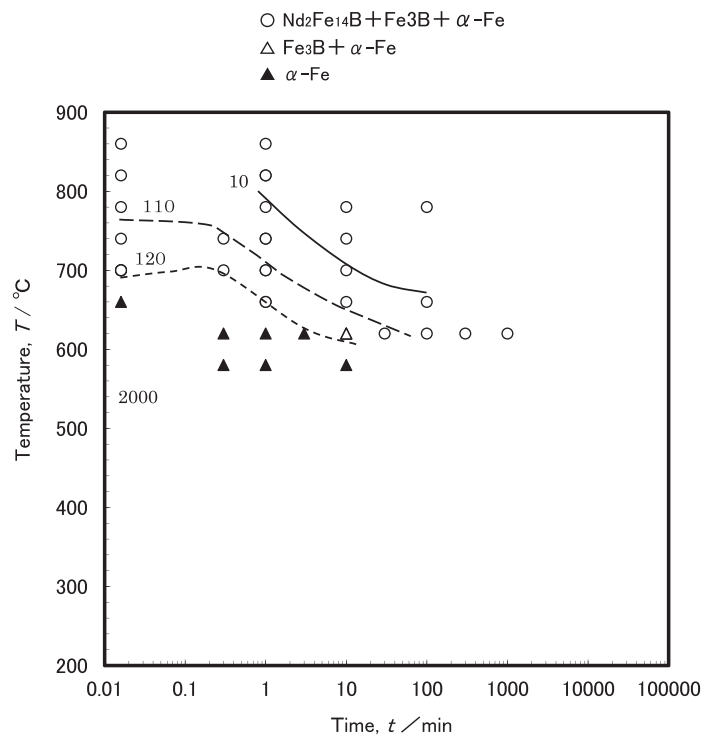


図14 $\text{Nd}_4\text{Fe}_{72.5}\text{Ti}_5\text{B}_{18.5}$ 組成における磁化の等高線

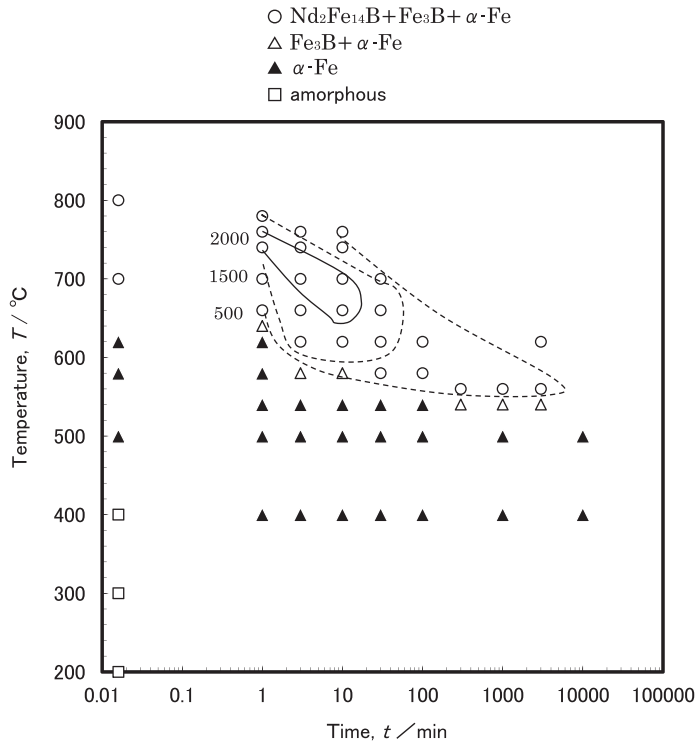


図15 $\text{Nd}_4\text{Fe}_{77.5}\text{B}_{18.5}$ 組成における保磁力の等高線

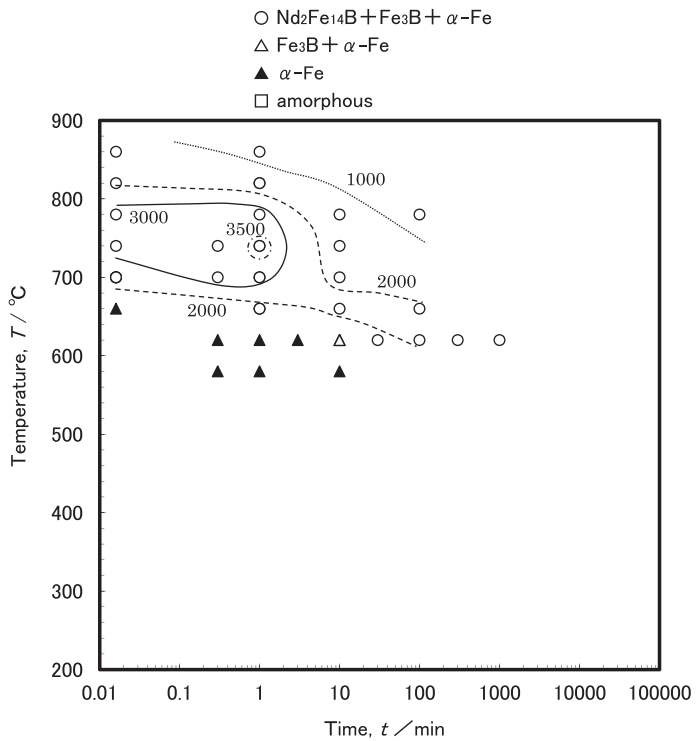


図16 $\text{Nd}_4\text{Fe}_{72.5}\text{Ti}_5\text{B}_{18.5}$ 組成における保磁力の等高線

4. おわりに

本研究では、ナノコンポジット磁石の急冷凝固と結晶化プロセスの合理的指針を得るために、 $\text{Nd}_4\text{Fe}_{77.5}\text{B}_{18.5}$ 、 $\text{Nd}_4\text{Fe}_{72.5}\text{Ti}_5\text{B}_{18.5}$ 組成のアモルファス相、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相、 Fe_3B 相、 $\alpha\text{-Fe}$ 相等のT T T線図を作成し、磁気特性との関係を調べた。その結果、Tiを5 at.%添加することで、保磁力の3000 Oeの領域が存在した。

文 献

- 1) R. Coehoorn, D.B. De Mooij and C.De. Waard: J. Magn. Magn. Mater., 80 (1989) pp.101-104.
- 2) E.F. Kneller and R. Hawig: IEEE Trans. Magn., 27 (1991)pp.3588-3600.
- 3) H. Fukunaga, N. Kitajima and Y. Kanai. Mater. Trans. JIM, 37 (1996) pp.864-867.
- 4) S.Hirosawa: Materials Science and Technology, 69(1999)pp.692-698.
- 5) D.H. Ping, K. Hono, H. Kanekiyo and S. Hirosawa. Acta Mater., 47 (1999) pp.4641-4651.
- 6) R. Skomski and J.M.D. Coey. Phys. Rev. B, 48 (1993) pp.15812-15816.
- 7) T. Schrefl, J. Fidler and H. Kronmuller. J.Appl.Phys., 76 (1994)pp.7053-7064.
- 8) T. Schrefl, J. Fidler and H. Kronmuller. Phys. Rev. B, 49 (1994) pp.6100-6110.
- 9) S.Hirosawa, H. Kanekiyo and M.Uehara: J. Appl.Phys., 73 (1993) pp.6488-6490.
- 10) A.Inoue, A.Takeuchi, A.Makino and T.Masumoto, IEEE Trans. Mag., 31(1995) pp.3626-3628.
- 11) T.Yoneyama, T.yamamoto and Hidaka: J. Appl.Phys. Latt., 67 (1995) pp.3197-3199.
- 12) J.P.Liu,C.P.Luo, Y.Liu and D.J.Sellmyer: J. Appl.Phys. Latt., 72 (1998) pp.483-485.
- 13) D.H. Ping, Y.Q.Wu and K. Hono: J. Magn. Magn. Mater., 239(2002) pp.437-440.
- 14) R.Hermann and I.Bacher: J. Magn. Magn. Mater., 213(2000) pp.82-86.
- 15) S.Hirosawa, H. Kanekiyo Y.Shigemoto,K.Mrakami,T.Miyoshi and Y.Shioya: J. Magn. Magn. Mater., 239(2002) pp.424-429.
- 16) H. Kanekiyo and S.Hirosawa: J. Appl.Phys., 83(1998) pp.6265-6267.
- 17) H. Kanekiyo, M.Uehara and S.Hirosawa: IEEE Trans. Mag., 29(1993) pp.2863-2865.
- 18) S.Hirosawa:Japan Institute of Metals, 41(2002)397-401.
- 19) M.Yamasaki, H.mizuguti, M.Hamano, T.Kobayashi, K.Uno, H.Yamamoto and A.Inoue: J. Magn. Soc. Jpn., 24(2000) pp.419-422.
- 20) H.Ono, T.Tayu, N.Waki, T.Sugiyama, M.Shimada, M.Kanou, HiYamamoto and K.Takasugi: J. Magn. Soc. Jpn., 26(2002) pp.350-353.
- 21) S.Hirosawa, H. Kanekiyo and T.Miyoshi: J. Magn. Magn. Mater., 281(2004) pp.58-67.
- 22) H.Sato: Bulletin of the Faculty of Education & Human Science University of Yamanashi, Vol.6 No.1(2004) pp.1-8.
- 23) H.Sato: Bulletin of the Faculty of Education & Human Science University of Yamanashi, Vol.6 No.2(2005) pp.22-30.
- 24) H.Sato: Bulletin of the Faculty of Education & Human Science University of Yamanashi, Vol.7 No.1(2005) pp.26-33.
- 25) H.Sato: Bulletin of the Faculty of Education & Human Science University of Yamanashi, Vol.7 No.2(2006) pp.22-29.
- 26) H.Sato: Bulletin of the Faculty of Education & Human Science University of Yamanashi, Vol.8 (2006) pp. 50-58 .
- 27) H.Sato: Bulletin of the Faculty of Education & Human Science University of Yamanashi, Vol.8 (2007) pp. 59-67.
- 28) H.Sato: Bulletin of the Faculty of Education & Human Science University of Yamanashi, Vol.9 (2008) pp. 63-70.
- 29) H.Sato: Bulletin of the Faculty of Education & Human Science University of Yamanashi, Vol.10(2009) pp. 77-84.
- 30) H.Sato: Bulletin of the Faculty of Education & Human Science University of Yamanashi, Vol.10(2010) pp. 76-83.
- 31) H.Sato: Bulletin of the Faculty of Education & Human Science University of Yamanashi, Vol.11(2011) pp.68-79.
- 32) H.Sato: Bulletin of the Faculty of Education & Human Science University of Yamanashi, Vol.11(2012) pp. 52-59.
- 33) H.Sato: Bulletin of the Faculty of Education & Human Science University of Yamanashi, Vol.11(2012) pp. 60-66.
- 34) H.Sato: Bulletin of the Faculty of Education & Human Science University of Yamanashi, Vol.11(2013) pp.51-58.
- 35) H.Sato and S.Iikubo: Bulletin of the Faculty of Education & Human Science University of Yamanashi, Vol.11(2013) pp. 59-66.
- 36) H.Sato and T.Nagai: Bulletin of the Faculty of Education & Human Science University of Yamanashi, Vol.11(2014) pp. 301-

308.

- 37) H.Sato and K.Ogi: Bulletin of the Faculty of Education & Human Science University of Yamanashi, Vol.11(2014) pp. 309-316.
- 38) H.Sato: Bulletin of the Faculty of Education & Human Science University of Yamanashi, Vol.16(2015) pp.195-202.
- 39) H.Sato: Bulletin of the Faculty of Education & Human Science University of Yamanashi, Vol.16(2015) pp. 203-210.
- 40) H.Sato: Bulletin of the Faculty of Education & Human Science University of Yamanashi, Vol.25(2017) pp.201-208.

