

# 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Ⅶ

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

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Ⅶ

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

佐藤 博

Hiroshi SATO

### 1. はじめに

Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B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、Nd<sub>15</sub>Fe<sub>77</sub>B<sub>8</sub>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Nd<sub>15</sub>Fe<sub>77</sub>B<sub>8</sub>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<sup>1)-21)</sup>。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、 $\alpha$ -Fe相またはFe<sub>3</sub>Bとのコンポジット化により磁石の飽和磁化を高め、 $\alpha$ -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Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B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Nd<sub>4</sub>Fe<sub>77.5</sub>B<sub>18.5</sub>およびNd<sub>6</sub>Fe<sub>79</sub>B<sub>15</sub>組成において、アモルファス相、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B、 $\alpha$ -Fe相、Fe<sub>3</sub>B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、Nd<sub>4</sub>Fe<sub>77.5</sub>B<sub>18.5</sub>組成において、1at.% Cuを添加することで、Fe<sub>3</sub>BおよびNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>Bの析出温度が下がることがわかった<sup>22)</sup>。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Fe<sub>3</sub>BおよびNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>Bの析出温度が下がり、さらに0.2at.%添加により保磁力1000 Oeの範囲が広がることがわかった<sup>23)</sup>。しかしNd<sub>4</sub>Fe<sub>77.5</sub>B<sub>18.5</sub>よりNd<sub>4</sub>Fe<sub>77.3</sub>Cu<sub>0.2</sub>B<sub>18.5</sub>の保磁力は小さくなった。またNd<sub>6</sub>Fe<sub>79</sub>B<sub>15</sub>組成において、Cuを1at.%添加することで、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>23</sub>B<sub>3</sub>相、Fe<sub>3</sub>BおよびNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>Bの析出温度が下がり、保磁力1000 Oeの範囲が広がることわかった<sup>24)</sup>。また、Cuを0.2at.%添加することで、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>23</sub>B<sub>3</sub>相、Fe<sub>3</sub>BおよびNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>Bの析出温度が下がり、保磁力2000、1500Oeの領域が現れ、1000、500 Oeの範囲がさらに広がることがわかった<sup>25)</sup>。Nd<sub>4</sub>Fe<sub>77.5</sub>B<sub>18.5</sub>組成において、Coを5at.%添加することで、Fe<sub>3</sub>B相およびNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相の析出温度が下がり、500 Oeの範囲が広がることわかった<sup>26)</sup>。Nd<sub>4</sub>Fe<sub>77.5</sub>B<sub>18.5</sub>において、Crを5at.%添加することで、Fe<sub>3</sub>B相およびNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相の析出温度が上がり、新たに3000 Oeの領域が存在するようになり、2000、1500 Oeの領域は大きく拡がることわかった<sup>27)</sup>。Nd<sub>4</sub>Fe<sub>67.5</sub>Co<sub>5</sub>Cr<sub>5</sub>B<sub>18.5</sub>組成において、CrとCoをそれぞれ5at.%添加することで、Fe<sub>3</sub>B相およびNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相の析出温度が下がり、新たに3000 Oe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<sup>28)</sup>。Nd<sub>6</sub>Fe<sub>79</sub>B<sub>15</sub>組成において、Tiを3、4、5at.%添加することで、Fe<sub>3</sub>B相およびNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B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、5at.%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、7at.%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わかった<sup>29)-40)</sup>。

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、

$\text{Nd}_4\text{Fe}_{77.5}\text{B}_{18.5}$  において以前の研究よりTiをさらに追加して13at.%まで添加し、アモルファス相、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相、 $\alpha\text{-Fe}$ 相、 $\text{Fe}_3\text{B}$ 相等と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、 $\text{Nd}_4\text{Fe}_{77.5}\text{B}_{18.5}$ 、 $\text{Nd}_4\text{Fe}_{72.5}\text{Ti}_5\text{B}_{18.5}$ 、 $\text{Nd}_4\text{Fe}_{70.5}\text{Ti}_7\text{B}_{18.5}$ 、 $\text{Nd}_4\text{Fe}_{68.5}\text{Ti}_9\text{B}_{18.5}$ 、 $\text{Nd}_4\text{Fe}_{66.5}\text{Ti}_{11}\text{B}_{18.5}$ 、 $\text{Nd}_4\text{Fe}_{64.5}\text{Ti}_{13}\text{B}_{18.5}$  であった。 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相と $\text{Fe}_3\text{B}$ 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 $\text{Nd}_4\text{Fe}_{77.5}\text{B}_{18.5}$ 組成を選んだ。得られた母合金から1～2gを切り出し、石英ノズル中で熔融させ、高速で回転する単ロール表面上に射出することに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 $\phi 0.5\text{mm}$ 、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（DTA）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 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相、 $\alpha\text{-Fe}$ 相、 $\text{Fe}_3\text{B}$ 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（VSM）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、DTA測定とX線回折測定により検討した。昇温速度は $20^\circ\text{C}/\text{min}$ であった。図1にDTA曲線を示す。(a)は $\text{Nd}_4\text{Fe}_{77.5}\text{B}_{18.5}$ 、(b)は $\text{Nd}_4\text{Fe}_{72.5}\text{Ti}_5\text{B}_{18.5}$ 、(c)は $\text{Nd}_4\text{Fe}_{70.5}\text{Ti}_7\text{B}_{18.5}$ 、(d)は $\text{Nd}_4\text{Fe}_{68.5}\text{Ti}_9\text{B}_{18.5}$ を示す。(a)、(b)、(d)の曲線には最終安定相までに2段階の反応、(c)の曲線には最終安定相までに1段階の反応を示す発熱ピークが現れている。DTA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)、(d)では第1の発熱ピークの始まる570、610、617 $^\circ\text{C}$ までに $\alpha\text{-Fe}$ 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、 $\text{Fe}_3\text{B}$ 相が結晶化した。第2の発熱ピーク開始温度625、670、651 $^\circ\text{C}$ 以上で $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相が結晶化した。(c)は1段階の反応を示す発熱ピークがあり、第1の発熱ピークの始まる602 $^\circ\text{C}$ までに $\alpha\text{-Fe}$ が析出した。第1の発熱ピーク開始温度以上で、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相と $\text{Fe}_3\text{B}$ 相が結晶化した。

### 3-2 熱処理による析出相

図2に $\text{Nd}_4\text{Fe}_{77.5}\text{B}_{18.5}$ 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、

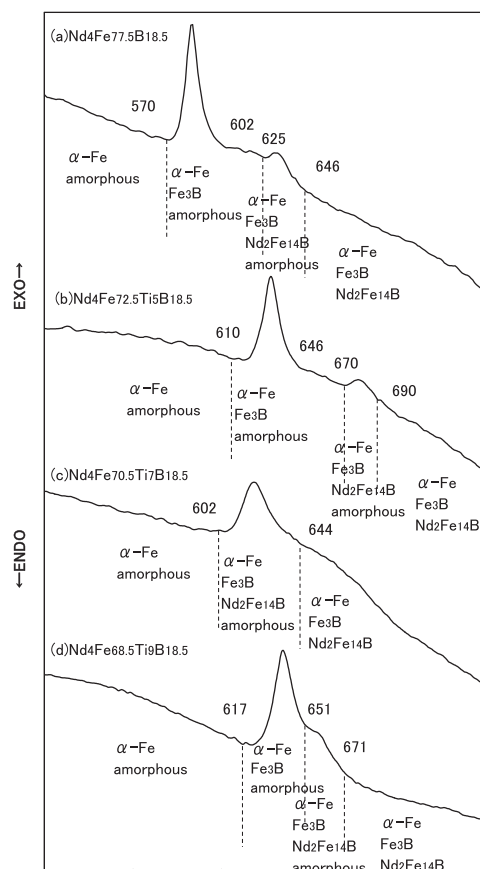


図1 DTA曲線

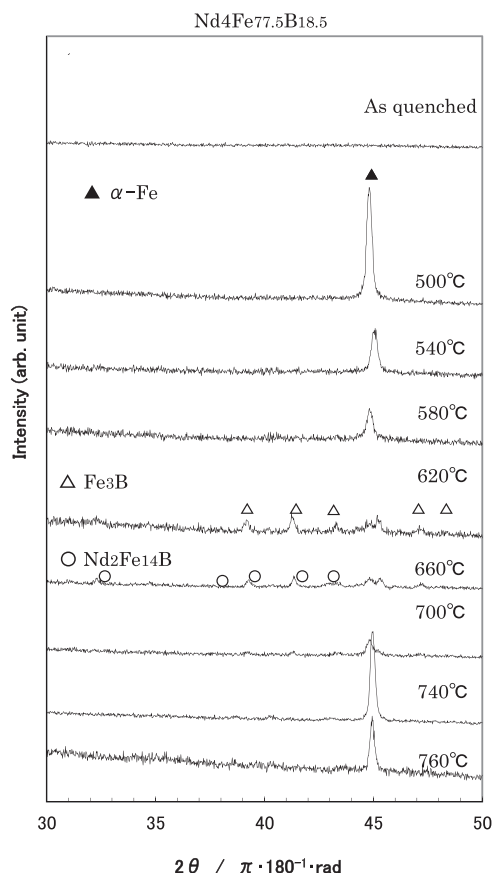


図2 10分間等時加熱したNd<sub>4</sub>Fe<sub>77.5</sub>B<sub>18.5</sub>組成のX線回折パターン

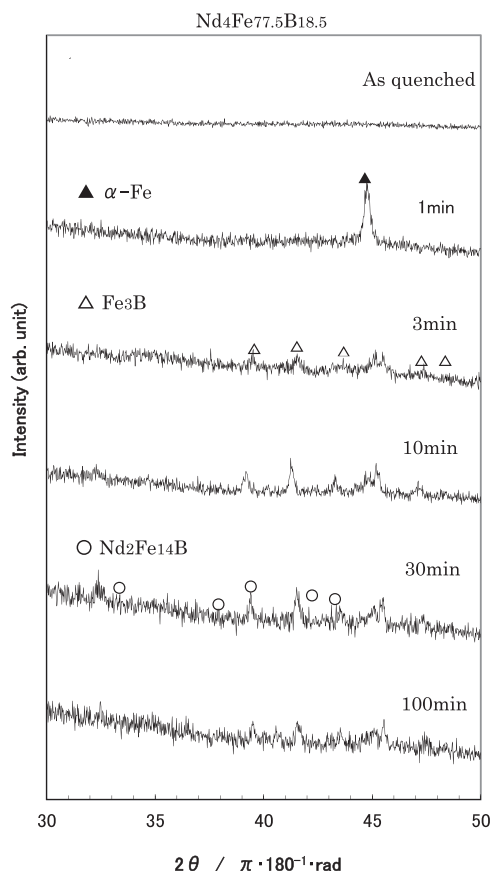


図3 620℃等温加熱したNd<sub>4</sub>Fe<sub>77.5</sub>B<sub>18.5</sub>組成のX線回折パターン

540、580℃加熱した試料の回折パターンには、 $\alpha$ -Fe相のピークが大きく現れた。さらに620℃加熱した試料の回折パターンには、Fe<sub>3</sub>B相と $\alpha$ -Fe相のパターンが共存した。660℃から760℃まで加熱した試料の回折パターンには、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相、Fe<sub>3</sub>B相および $\alpha$ -Fe相の3相のパターンが共存した。図3にNd<sub>4</sub>Fe<sub>77.5</sub>B<sub>18.5</sub>の580℃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、 $\alpha$ -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、Fe<sub>3</sub>B相と $\alpha$ -Fe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、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相、Fe<sub>3</sub>B相および $\alpha$ -Fe相の3相のパターンが共存した。

図4にNd<sub>4</sub>Fe<sub>70.5</sub>Ti<sub>7</sub>B<sub>18.5</sub>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℃加熱した試料の回折パターンは、小さい $\alpha$ -Fe相のピークが現れた。660℃から780℃まで加熱した試料の回折パターンには、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub>B相および $\alpha$ -Fe相の3相のパターンが共存した。図5にNd<sub>4</sub>Fe<sub>70.5</sub>Ti<sub>7</sub>B<sub>18.5</sub>の620℃等温加熱保持時間とX線回折パターンを示す。1秒から3分間保持した試料の回折パターンには、 $\alpha$ -Fe相のピークが現れた。10分から100分間保持した試料の回折パターンには、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相、Fe<sub>3</sub>B相および $\alpha$ -Fe相の3相のパターンが共存した。

### 3-3 磁気特性

Nd<sub>4</sub>Fe<sub>77.5</sub>B<sub>18.5</sub>、Nd<sub>4</sub>Fe<sub>70.5</sub>Ti<sub>7</sub>B<sub>18.5</sub>のVSM測定で得られた代表的な磁気履歴曲線を図6の(a)、(b)、に示す。

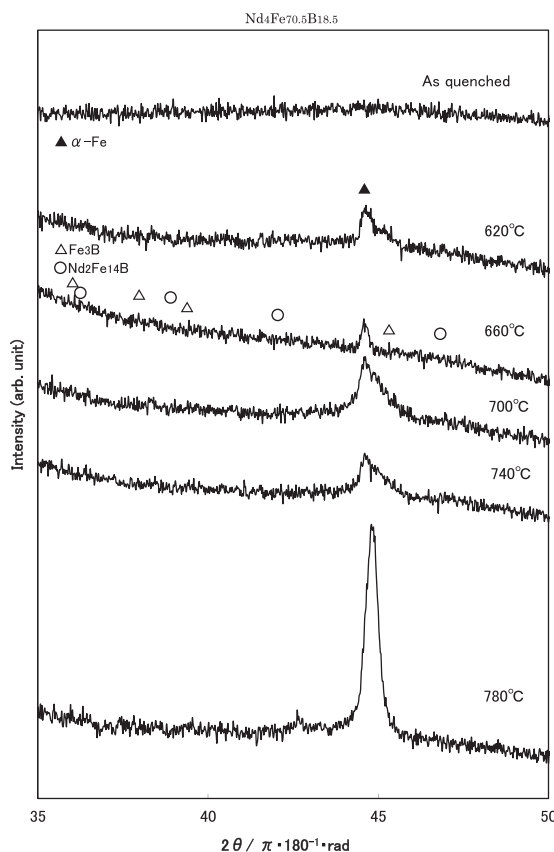


図 4 1 分間等時加熱した $\text{Nd}_4\text{Fe}_{70.5}\text{Ti}_7\text{B}_{18.5}$ 組成の X 線回折パターン

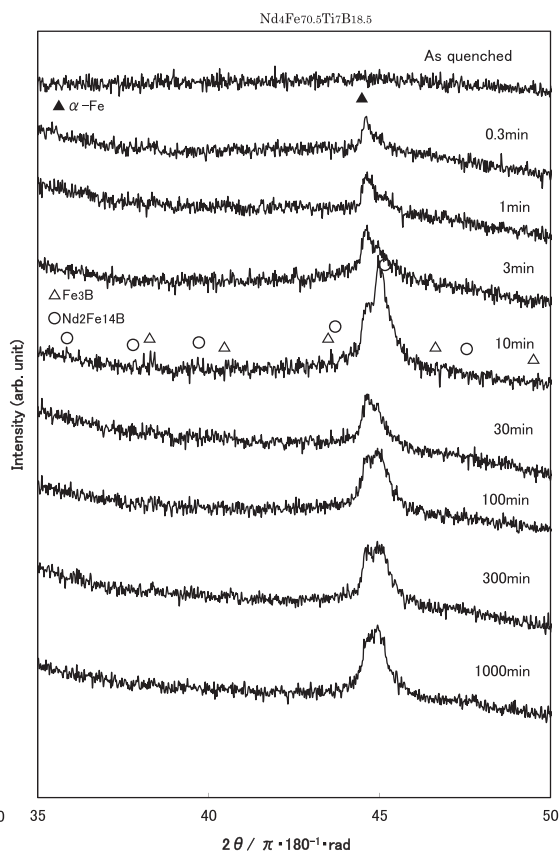


図 5 620°C等温加熱した $\text{Nd}_4\text{Fe}_{70.5}\text{Ti}_7\text{B}_{18.5}$ 組成の X 線回折パターン

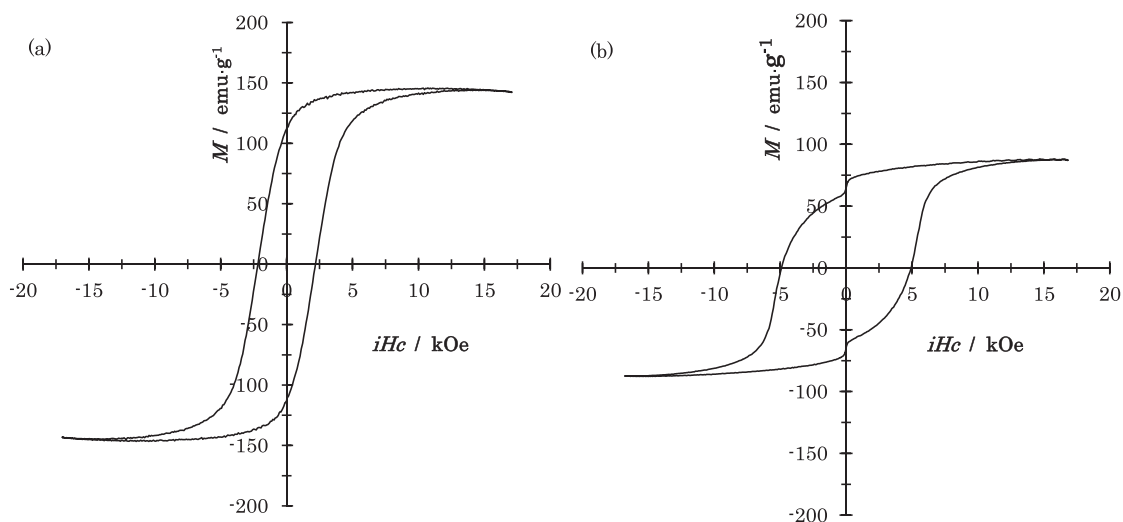


図 6 磁気履歴曲線 (a) $\text{Nd}_4\text{Fe}_{77.5}\text{B}_{18.5}$ ; 700°C, 3min, (b) $\text{Nd}_4\text{Fe}_{70.5}\text{Ti}_7\text{B}_{18.5}$ ; 780°C, 1sec

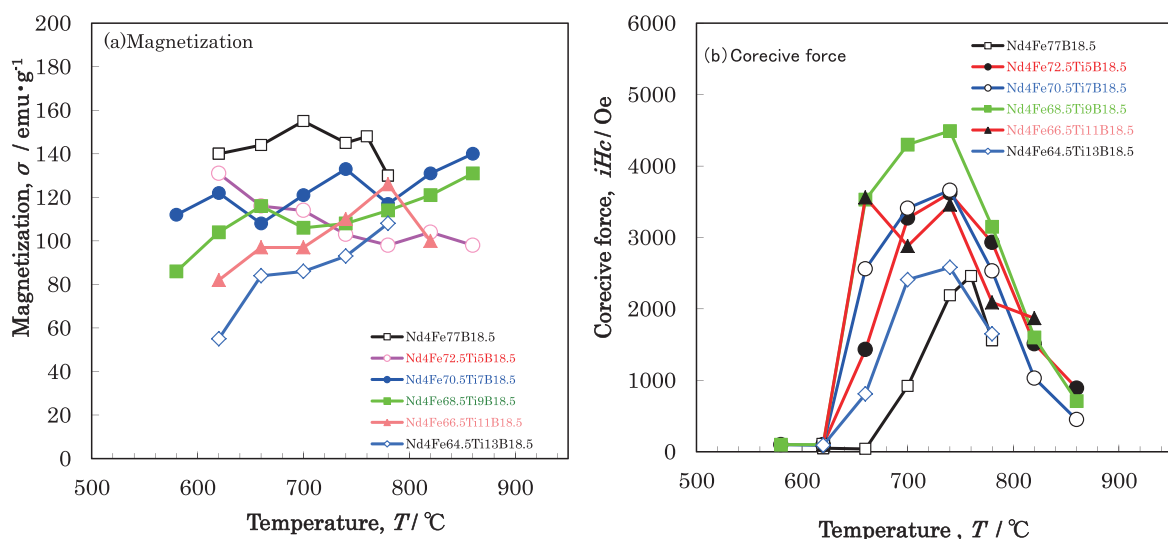


図 7 熱処理温度と磁気特性 保持時間：1 min (a) 磁化 (b) 保磁力

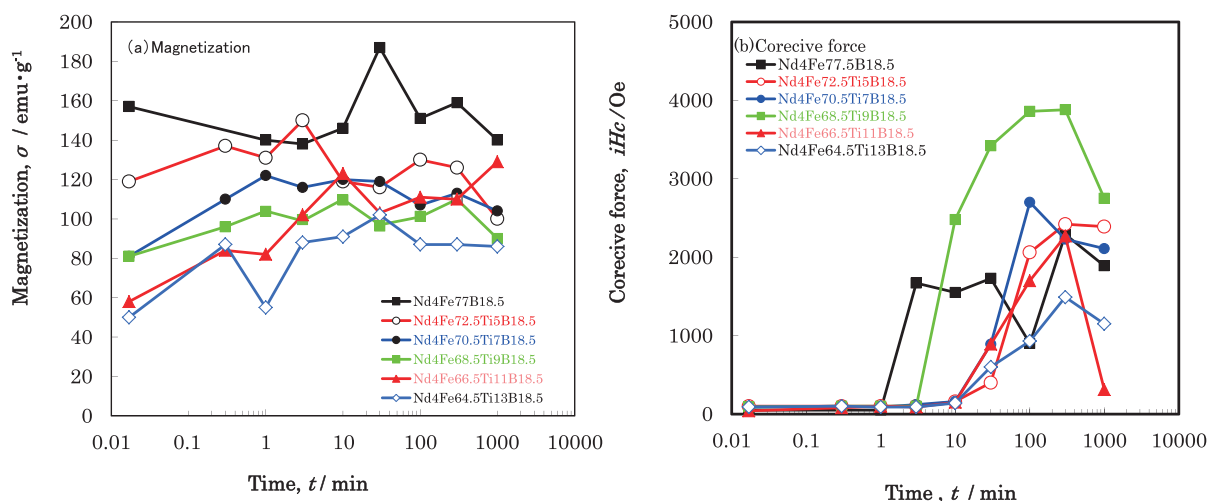


図 8 熱処理時間と磁気特性 保持温度：620 °C (a) 磁化 (b) 保磁力

(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 145 emu/g、2240 Oe であった。保磁力は小さかった。(b) は 780 °C で 1 秒間熱処理をした試料である。磁化および保磁力は 101 emu/g、4900 Oe であった。Nd<sub>4</sub>Fe<sub>77.5</sub>B<sub>18.5</sub> の磁化より Nd<sub>4</sub>Fe<sub>70.5</sub>Ti<sub>7</sub>B<sub>18.5</sub> の磁化は小さくなっている。保磁力は Nd<sub>4</sub>Fe<sub>77.5</sub>B<sub>18.5</sub> より Nd<sub>4</sub>Fe<sub>70</sub>Ti<sub>7</sub>B<sub>18.5</sub> の方が大きくなっている。

図 7 に Ti を添加した各試料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。保持温度が高くなると、Nd<sub>4</sub>Fe<sub>72.5</sub>Ti<sub>5</sub>B<sub>18.5</sub> の磁化は減少した。保持温度が高くなると、Nd<sub>4</sub>Fe<sub>77.5</sub>B<sub>18.5</sub> の磁化は 700 °C まで増加し、さらに高温では減少した。保持温度が高くなると、Nd<sub>4</sub>Fe<sub>66.5</sub>Ti<sub>11</sub>B<sub>18.5</sub> の磁化は 780 °C まで増加し、さらに高温では減少した。保持温度が高くなると、Nd<sub>4</sub>Fe<sub>70.5</sub>Ti<sub>7</sub>B<sub>18.5</sub>、Nd<sub>4</sub>Fe<sub>68.5</sub>Ti<sub>9</sub>B<sub>18.5</sub>、Nd<sub>4</sub>Fe<sub>64.5</sub>Ti<sub>13</sub>B<sub>18.5</sub> の磁化は増加した。Nd<sub>4</sub>Fe<sub>77.5</sub>B<sub>18.5</sub> の保磁力は 700 °C で急激に増加し、780 °C で最大になり、さらに高温では減少した。Nd<sub>4</sub>Fe<sub>66.5</sub>Ti<sub>11</sub>B<sub>18.5</sub> の保磁力は 660 °C で急激に増加し、さらに高温では減少

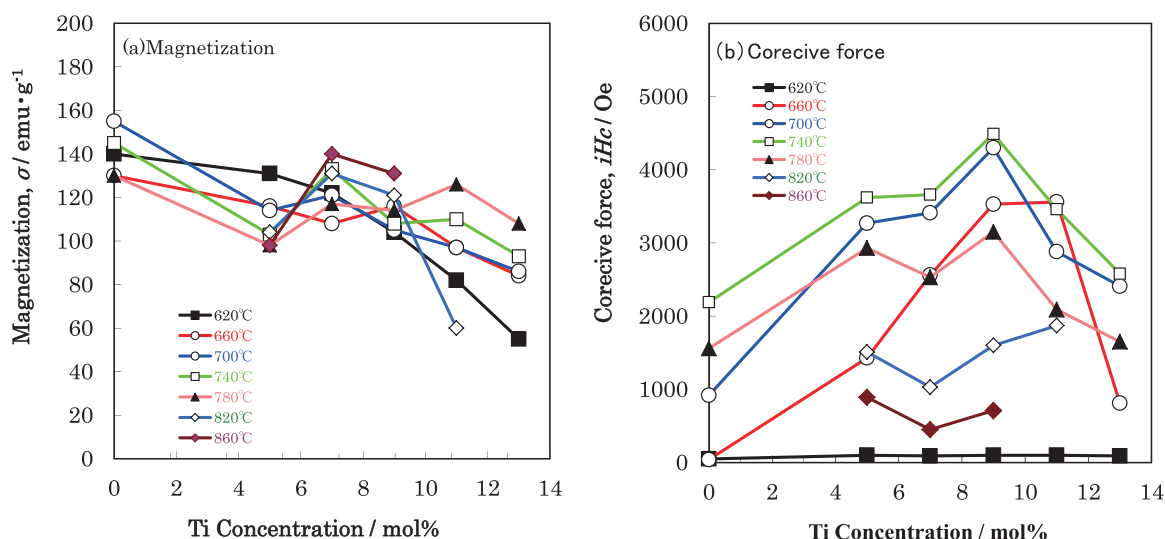


図9 熱処理温度とTi量における磁気特性 保持時間：1min (a) 磁化 (b) 保磁力

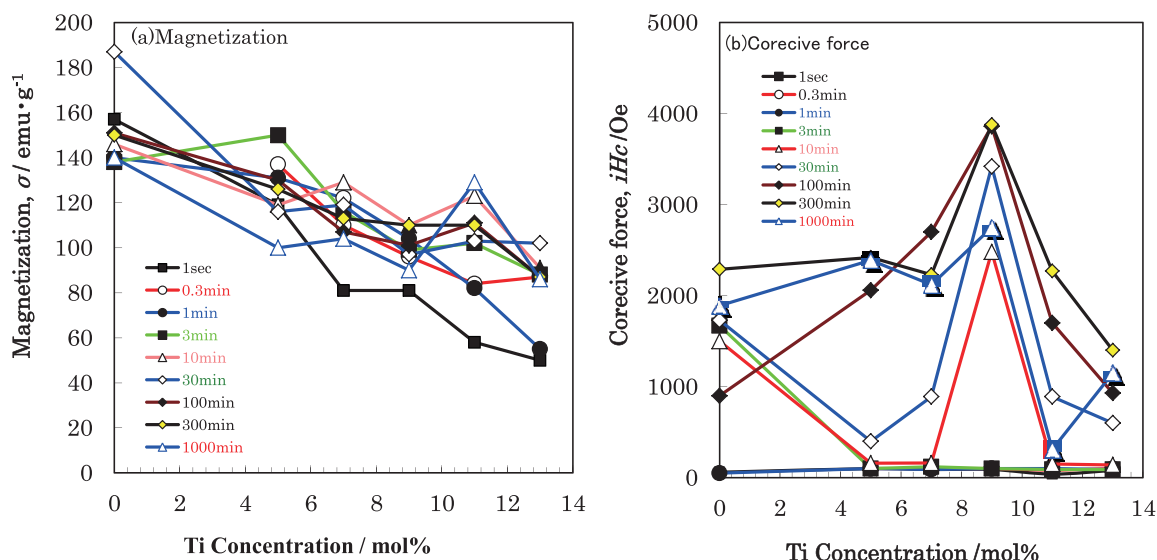


図10 熱処理時間とTi量における磁気特性 保持温度：620°C (a) 磁化 (b) 保磁力

した。 $\text{Nd}_4\text{Fe}_{72.5}\text{Ti}_5\text{B}_{18.5}$ 、 $\text{Nd}_4\text{Fe}_{70.5}\text{Ti}_7\text{B}_{18.5}$ 、 $\text{Nd}_4\text{Fe}_{68.5}\text{Ti}_9\text{B}_{18.5}$ 、 $\text{Nd}_4\text{Fe}_{64.5}\text{Ti}_{13}\text{B}_{18.5}$ の保磁力は660°Cで急激に増加し、780で最大になり、さらに高温では減少した。 $\text{Nd}_4\text{Fe}_{68.5}\text{Ti}_9\text{B}_{18.5}$ 、740°C、1分で最高4490 Oeになった。図8に各試料の620°C等温加熱保持時間と磁気特性を示す。各試料とも時間が長くなるにつれて磁化は増加した。さらに時間が長くなると $\text{Nd}_4\text{Fe}_{77.5}\text{B}_{18.5}$ 、 $\text{Nd}_4\text{Fe}_{72.5}\text{Ti}_5\text{B}_{18.5}$ 、 $\text{Nd}_4\text{Fe}_{70.5}\text{Ti}_7\text{B}_{18.5}$ 、 $\text{Nd}_4\text{Fe}_{68.5}\text{Ti}_9\text{B}_{18.5}$ 、 $\text{Nd}_4\text{Fe}_{64.5}\text{Ti}_{13}\text{B}_{18}$ の磁化は減少した。Tiが多くなるにつれて磁化は小さくなった。 $\text{Nd}_4\text{Fe}_{77.5}\text{B}_{18.5}$ 、 $\text{Nd}_4\text{Fe}_{72.5}\text{Ti}_5\text{B}_{18.5}$ 、 $\text{Nd}_4\text{Fe}_{68.5}\text{Ti}_9\text{B}_{18.5}$ 、 $\text{Nd}_4\text{Fe}_{66.5}\text{Ti}_{11}\text{B}_{18.5}$ 、 $\text{Nd}_4\text{Fe}_{64.5}\text{Ti}_{13}\text{B}_{18.5}$ の保磁力は、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相が結晶化し始める時間から増加し、300分間で最大になり、さらに長くなると減少した。 $\text{Nd}_4\text{Fe}_{70.5}\text{Ti}_7\text{B}_{18.5}$ は100分間で最大になり、さらに長くなると減少した。Tiが9%で保磁力は大きくなり、 $\text{Nd}_4\text{Fe}_{68.5}\text{Ti}_9\text{B}_{18.5}$ は300分間で最大3860 Oeになっ



た。

図 9 に Ti を添加した試料の等時加熱保持温度と Ti 量における磁気特性を示す。保持時間は 1 分間とした。磁化は Ti 増加により減少した。保磁力は 620℃では、時間が長くなってでも小さい。660℃以上では保磁力は増加し、Ti が増加すると大きくなり、Nd<sub>4</sub>Fe<sub>68.5</sub>Ti<sub>9</sub>B<sub>18.5</sub>、740℃で最高 4490 Oe になった。図 10 に Ti を添加した各試料の 620℃等温加熱保持時間と Ti 量における磁気特性を示す。磁化はすべて Ti が増加すると減少した。保磁力は、1 秒、0.3 分、1 分で小さかった。Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 相が結晶化し始める 10 分間より長時間になると大きくなり、また、Ti の増加とともに大きくなった。ただし 10、30 分で Ti が 5% のとき保磁力が低くなっている。

#### 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、Nd<sub>4</sub>Fe<sub>77.5</sub>B<sub>18.5</sub> において Ti を 0 から 13at.% まで添加し、アモルファス相、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 相、α-Fe 相、Fe<sub>3</sub>B 相等と磁気特性との関係を検討した。Ti を添加すると磁化は小さくなるが、保磁力は増加し Nd<sub>4</sub>Fe<sub>70.5</sub>Ti<sub>7</sub>B<sub>18.5</sub>、780℃、1 秒間で最高 4900 Oe が得られた。

#### 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 and S.Iikubo: 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.