

低 Pr 領域での Pr-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 と Nb の効果VII

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

佐 藤 博
Hiroshi SATO

低 Pr 領域での Pr-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 と Nb の効果Ⅶ

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

佐藤 博
Hiroshi SATO

1. はじめに

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 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、 $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ 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 $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ 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、 $\alpha\text{-Fe}$ 相または Fe_3B とのコンポジット化により磁石の飽和磁化を高め、 $\alpha\text{-Fe}$ 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 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 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 $\text{Nd}_4\text{Fe}_{77.5}\text{B}_{18.5}$ および $\text{Nd}_6\text{Fe}_{79}\text{B}_{15}$ 組成において、アモルファス相、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 、 $\alpha\text{-Fe}$ 相、 Fe_3B 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、 $\text{Nd}_4\text{Fe}_{77.5}\text{B}_{18.5}$ 組成において、1at.%Cuを添加することで、 Fe_3B および $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 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 Fe_3B および $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 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²³⁾。しかし $\text{Nd}_4\text{Fe}_{77.5}\text{B}_{18.5}$ より $\text{Nd}_4\text{Fe}_{77.5}\text{Cu}_{0.2}\text{B}_{18.5}$ の保磁力は小さくなった。また $\text{Nd}_6\text{Fe}_{79}\text{B}_{15}$ 組成において、Cuを1at.%添加することで、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ 相、 Fe_3B および $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 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²⁵⁾。 $\text{Nd}_4\text{Fe}_{77.5}\text{B}_{18.5}$ 組成において、Coを5 at.%添加することで、 Fe_3B 相および $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相の析出温度が下がり、500 Oeの範囲が広がることがわかった²⁶⁾。 $\text{Nd}_4\text{Fe}_{77.5}\text{B}_{18.5}$ において、Crを5 at.%添加することで、 Fe_3B 相および $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 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²⁷⁾。 $\text{Nd}_4\text{Fe}_{67.5}\text{Co}_5\text{Cr}_5\text{B}_{18.5}$ 組成において、CrとCoをそれぞれ5 at.%添加することで、 Fe_3B 相および $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 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²⁸⁾。 $\text{Nd}_4\text{Fe}_{77.5}\text{B}_{18.5}$ において、Crを5 at.%添加することで、 Fe_3B 相および $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 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²⁷⁾。 $\text{Nd}_4\text{Fe}_{67.5}\text{Co}_5\text{Cr}_5\text{B}_{18.5}$ 組成において、CrとCoをそれぞれ5 at.%添加することで、 Fe_3B 相および $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 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²⁸⁾。 $\text{Nd}_6\text{Fe}_{79}\text{B}_{15}$ 組成において、Tiを3、4、5 at.%添加することで、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ 相、 Fe_3B 相および $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 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、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)~34)}。Nd₄Fe_{77.5}B_{18.5}においてTiを0、5、7、9、11、13 at.%添加し、析出相と磁気特性との関係を検討した^{42), 44)}。Nd₄Fe_{77.5}B_{18.5}においてNbを0.5、1.0、1.5、2.0 at.%、Tiを0、5、7、9、11、13 at.%添加し、析出相と磁気特性との関係を検討した^{35), 37), 39), 46)}。さらにPr₄Fe_{77.5}B_{18.5}においてNbを0.5、1.0、1.5、2.0 at.%、Tiを0、5、7、9、11、13 at.%添加し、結晶相と磁気特性との関係を検討した^{36), 38), 40), 41), 43), 45)}。

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、Pr₄Fe₇₇Nb_{0.5}B_{18.5}においてTiを9 at.%添加し、アモルファス相、Pr₂Fe₁₄B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

Pr、Fe、Ti、Nb、Bまたはフェロポロン（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Pr₄Fe₇₇Nb_{0.5}B_{18.5}、Pr₄Fe₆₈Ti₉Nb_{0.5}B_{18.5}であった。Pr₂Fe₁₄B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Pr₄Fe_{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 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Pr₂Fe₁₄B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°C/minであった。図1にD T A曲線を示す。(a)はPr₄Fe₇₇Nb_{0.5}B_{18.5}、(b)はPr₄Fe₆₈Ti₉Nb_{0.5}B_{18.5}を示す。(a) (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、(b)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。D A T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)では第1の発熱ピークの始まる573°C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595°C以上でFe₃B相、 α -Fe相およびPr₂Fe₁₄B相の3相が結晶化した。(b)では第1の発熱ピークの始まる619°Cまでに α -Feが析出した。これは(a)と同様に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、 α -Fe相およびPr₂Fe₁₄B相の3相が結晶化した。

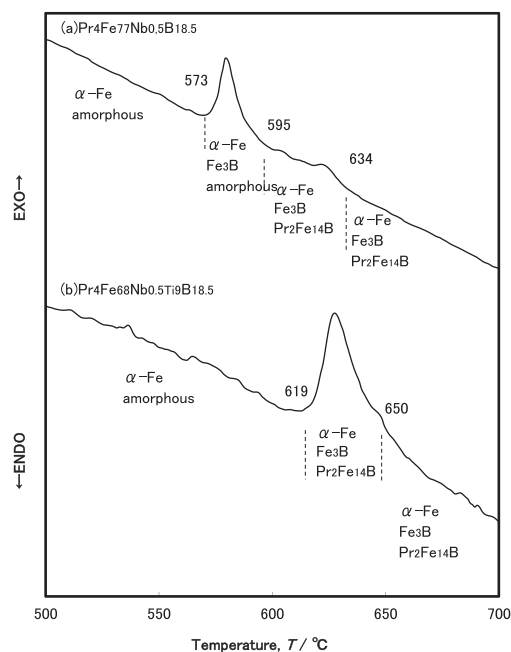


図1 D T A曲線

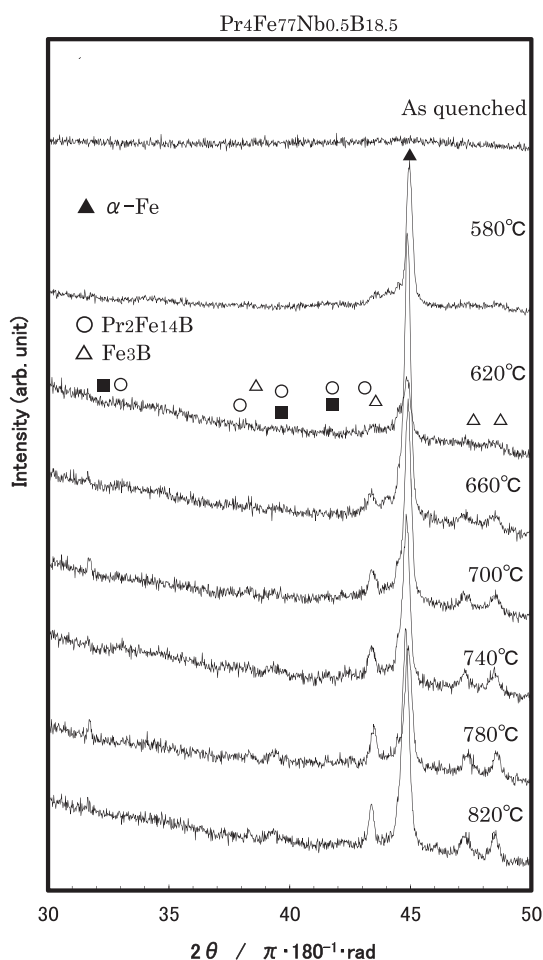


図2 1分間等時加熱した $\text{Pr}_4\text{Fe}_{77}\text{Nb}_{0.5}\text{B}_{18.5}$ 組成のX線回折パターン

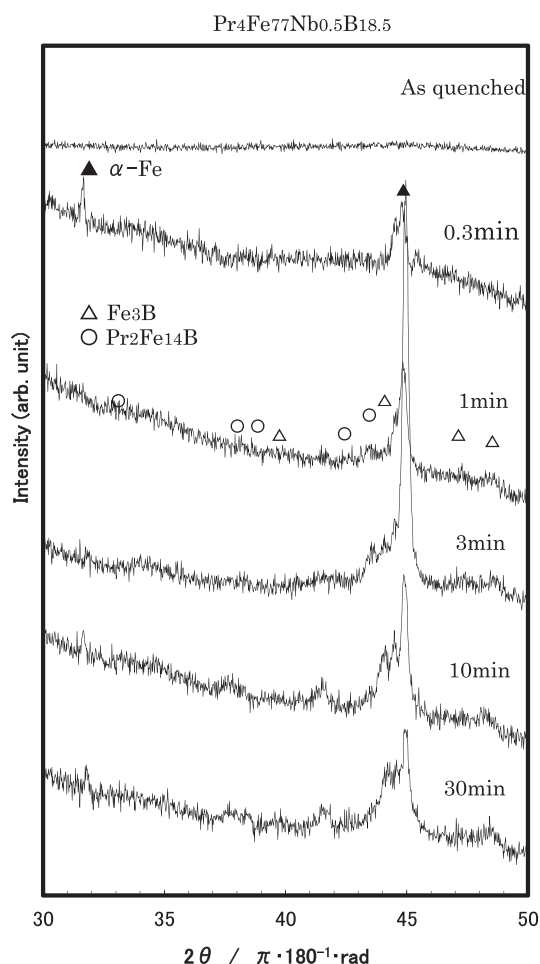


図3 620°C等温加熱した $\text{Pr}_4\text{Fe}_{77}\text{Nb}_{0.5}\text{B}_{18.5}$ 組成のX線回折パターン

3-2 熱処理による析出相

図2に $\text{Pr}_4\text{Fe}_{77}\text{Nb}_{0.5}\text{B}_{18.5}$ 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1分間とした。580°C加熱した試料の回折パターンには、 $\alpha\text{-Fe}$ 相のピークが大きく現れた。620°Cから820°Cまで加熱した試料の回折パターンには、 $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相、 Fe_3B 相および $\alpha\text{-Fe}$ 相の3相のパターンが共存した。図3に $\text{Pr}_4\text{Fe}_{77}\text{Nb}_{0.5}\text{B}_{18.5}$ 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分間保持した試料の回折パターンには、 $\alpha\text{-Fe}$ 相のピークが大きく現れた。さらに1分から30分間保持した試料の回折パターンには、 $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相、 Fe_3B 相および $\alpha\text{-Fe}$ 相の3相のパターンが共存した。

図4に $\text{Pr}_4\text{Fe}_{68}\text{Ti}_9\text{Nb}_{0.5}\text{B}_{18.5}$ 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1分間とした。580°Cから620°C加熱した試料の回折パターンは、 $\alpha\text{-Fe}$ 相のピークが現れた。660°Cから780°Cまで加熱した試料の回折パターンには、 $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 、 Fe_3B 相および $\alpha\text{-Fe}$ 相の3相のパターンが共存した。図5に $\text{Pr}_4\text{Fe}_{68}\text{Ti}_9\text{Nb}_{0.5}\text{B}_{18.5}$ の620°C等温加熱保持時間とX線回折パターンを示す。1秒から1分間保持した試料の回折パターンには、 $\alpha\text{-Fe}$ 相のピークが現われた。3分から100分間保持した試料の回折パターンには、 $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 、 Fe_3B 相および $\alpha\text{-Fe}$ 相の2相のパターンが共存した。

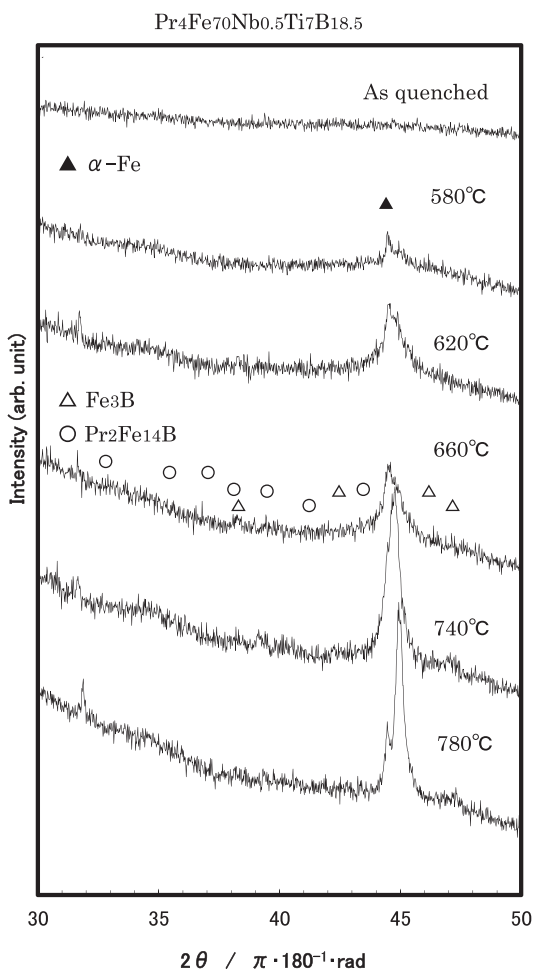


図4 1分間等時加熱した $\text{Pr}_4\text{Fe}_{68}\text{Nb}_{0.5}\text{Ti}_9\text{B}_{18.5}$ 組成のX線回折パターン

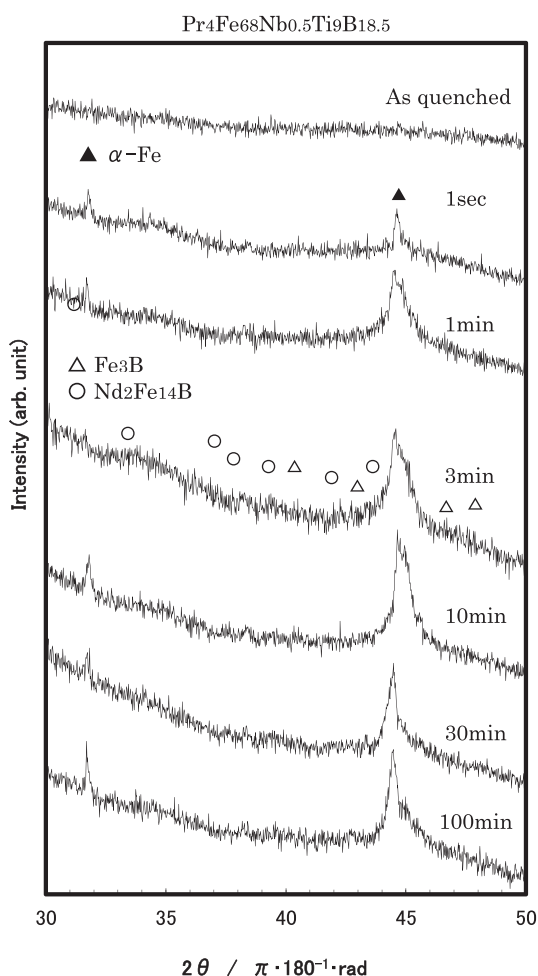


図5 620°C等温加熱した $\text{Pr}_4\text{Fe}_{68}\text{Nb}_{0.5}\text{Ti}_9\text{B}_{18.5}$ 組成のX線回折パターン

3-3 TTT線図

3-2のように熱処理による析出相を調べ、 $\text{Pr}_4\text{Fe}_{77}\text{Nb}_{0.5}\text{B}_{18.5}$ 、 $\text{Pr}_4\text{Fe}_{68}\text{Ti}_9\text{Nb}_{0.5}\text{B}_{18.5}$ のTTT線図を作製した。

$\text{Pr}_4\text{Fe}_{77}\text{Nb}_{0.5}\text{B}_{18.5}$ において、ロール周速度40m/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。 Fe_3B 相が結晶化し始める境界を点線で、 $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相が結晶化し始める境界を実線で示す。図6に示すように580°C以下の低い保持温度、1分間以下の保持時間で $\alpha\text{-Fe}$ 相が結晶化している。580°C以下で $\alpha\text{-Fe}$ 相が結晶化しているが、DTAの結果では、明確な発熱反応が現れていない。

$\text{Pr}_4\text{Fe}_{68}\text{Ti}_9\text{Nb}_{0.5}\text{B}_{18.5}$ において、ロール周速度40m/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。Fe相との境界を点線で示す。 $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相が結晶化し始める境界を実線で示す。9at.%Tiを添加することにより、 Fe_3B 相、 $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相の析出温度領域が上がった。

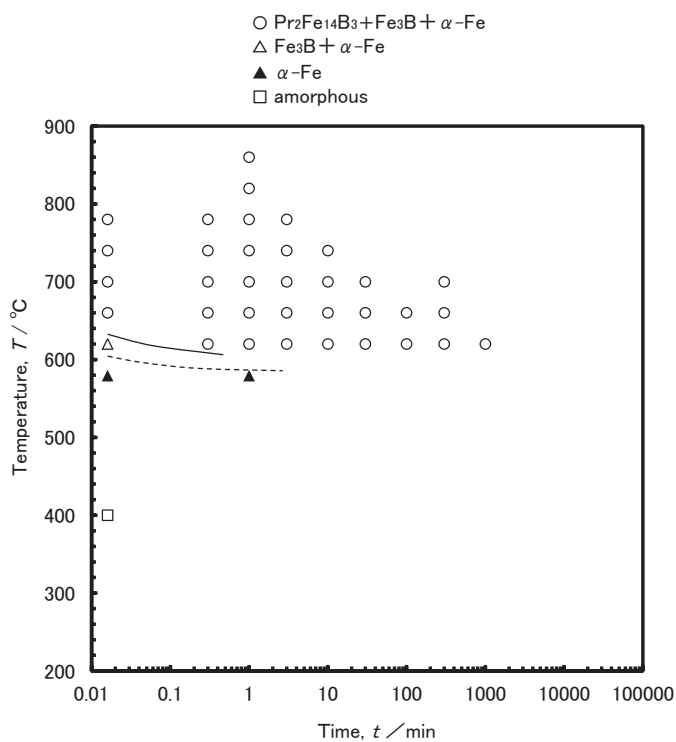


図 6 $\text{Pr}_4\text{Fe}_{77}\text{Nb}_{0.5}\text{B}_{18.5}$ 組成の TTT 線図

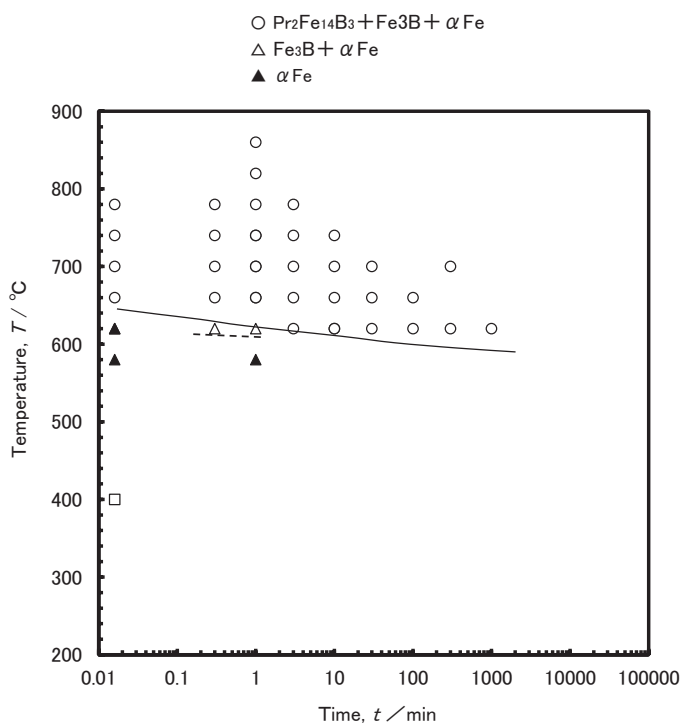


図 7 $\text{Pr}_4\text{Fe}_{68}\text{Ti}_9\text{Nb}_{0.5}\text{B}_{18.5}$ 組成の TTT 線図

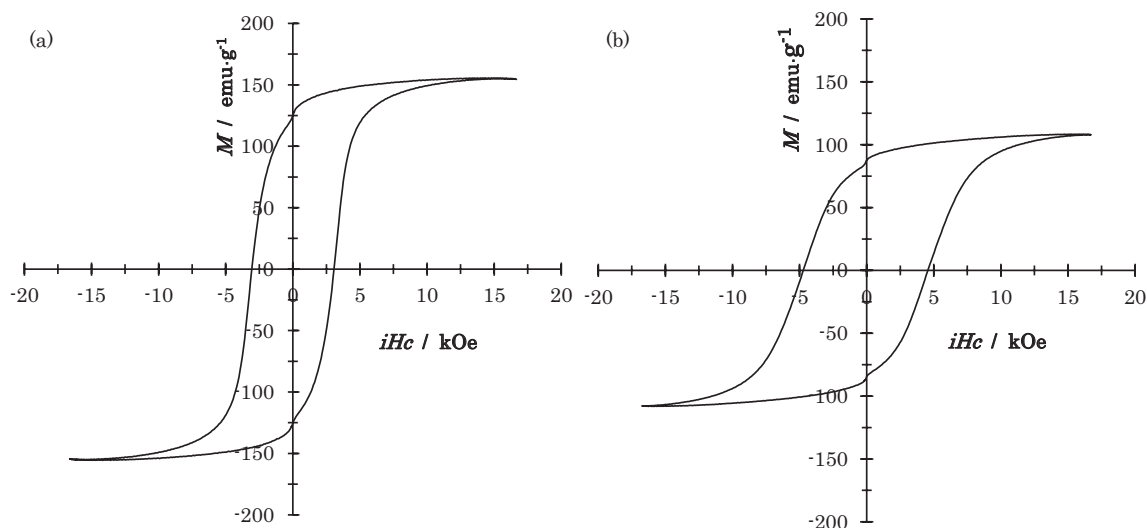


図8 磁気履歴曲線 (a) $\text{Pr}_4\text{Fe}_{77}\text{Nb}_{0.5}\text{B}_{18.5}$; 660°C, 10min (b) $\text{Pr}_4\text{Fe}_{68}\text{Ti}_9\text{Nb}_{0.5}\text{B}_{18.5}$; 700°C, 1s

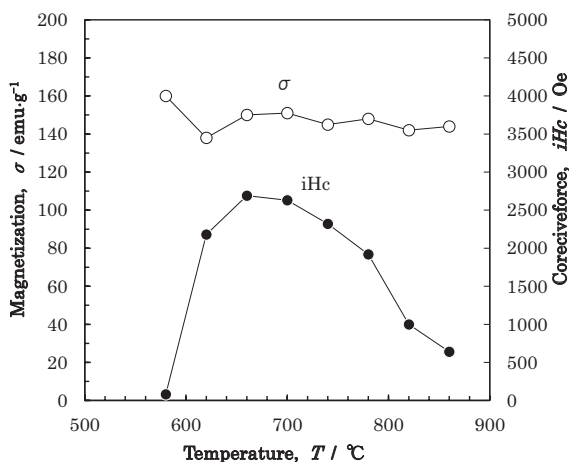


図9 $\text{Pr}_4\text{Fe}_{77}\text{Nb}_{0.5}\text{B}_{18.5}$ の熱処理温度と磁気特性:1min

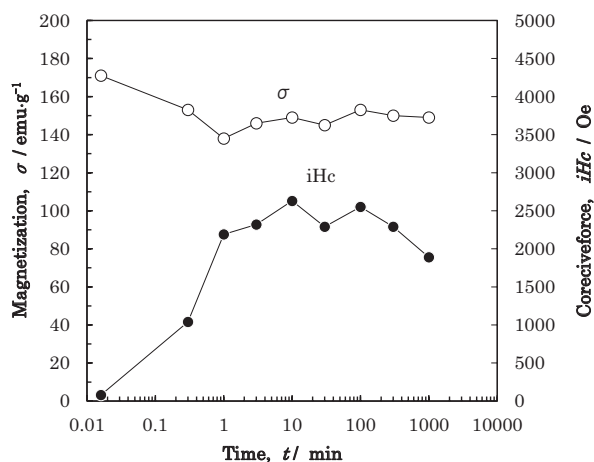


図10 $\text{Pr}_4\text{Fe}_{77}\text{Nb}_{0.5}\text{B}_{18.5}$ の熱処理時間と磁気特性;620°C

3-4 磁気特性

$\text{Pr}_4\text{Fe}_{77}\text{Nb}_{0.5}\text{B}_{18.5}$ 、 $\text{Pr}_4\text{Fe}_{68}\text{Ti}_9\text{Nb}_{0.5}\text{B}_{18.5}$ のV S M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660°Cで10分間熱処理をした試料である。磁化および保磁力は155emu/g、3050 Oeであった。やや保磁力は小さかった。(b)は700°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108emu/g、4640 Oeであった。 $\text{Pr}_4\text{Fe}_{77}\text{Nb}_{0.5}\text{B}_{18.5}$ の磁化より $\text{Pr}_4\text{Fe}_{68}\text{Ti}_9\text{Nb}_{0.5}\text{B}_{18.5}$ の磁化は小さくなっている。保磁力は $\text{Pr}_4\text{Fe}_{77}\text{Nb}_{0.5}\text{B}_{18.5}$ より $\text{Pr}_4\text{Fe}_{68}\text{Ti}_9\text{Nb}_{0.5}\text{B}_{18.5}$ の方が大きくなっている。

図9に $\text{Pr}_4\text{Fe}_{77}\text{Nb}_{0.5}\text{B}_{18.5}$ 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。磁化はほぼ150emu/gと一定で、620°Cでやや小さくなった。保磁力は580°Cでは小さいが、620°Cで大きくなり660°Cで最大2690 Oeになった。さらに温度が上がると小さくなった。図10に $\text{Pr}_6\text{Fe}_{70}\text{B}_{15}$ の620°C等温加熱保持時間と磁気特性を示す。磁化は1秒間から1分間で小さくなり、時間が長くなるとほぼ150emu/gと一定であった。保磁力は1秒間では小さいが、0.5秒間で大きくなり10分間で最大2630 Oeになった。さらに時間が長くなると小さくなった。

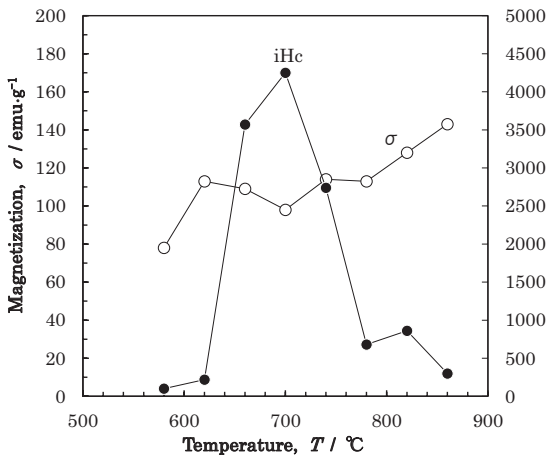


図11 $\text{Pr}_4\text{Fe}_{68}\text{Ti}_9\text{Nb}_{0.5}\text{B}_{18.5}$ の熱処理温度と磁気特性;
1min

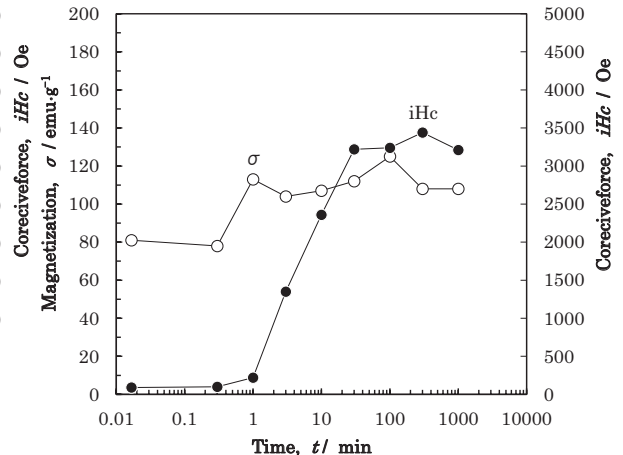


図12 $\text{Pr}_4\text{Fe}_{68}\text{Ti}_9\text{Nb}_{0.5}\text{B}_{18.5}$ の熱処理時間と磁気特性;
620°C

図11に $\text{Pr}_4\text{Fe}_{68}\text{Ti}_9\text{Nb}_{0.5}\text{B}_{18.5}$ 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。保磁力の増加とともに磁化はやや減少し700°Cで98emu/gになり、保磁力の減少とともにやや増加した。保磁力は660°Cから増加し、700°Cで4250 Oeになり、さらに温度が高くなると減少した。Tiを9 at.%添加することにより $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相が結晶化し始める温度が高くなり、保磁力は小さくなった。図12に $\text{Pr}_4\text{Fe}_{68}\text{Ti}_9\text{Nb}_{0.5}\text{B}_{18.5}$ の620°C等温加熱保持時間と磁気特性を示す。時間の増加とともに磁化はやや増加し100分間で100emu/gになり、時間の増加とともにやや減少した。保磁力は、 $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相が結晶化し始める3分で大きくなった。9 at.%Tiを添加することにより $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 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

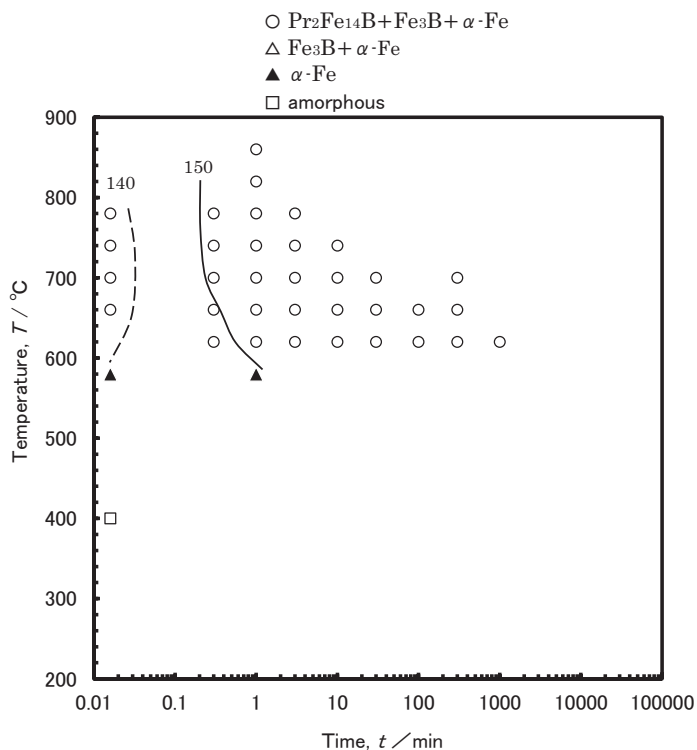
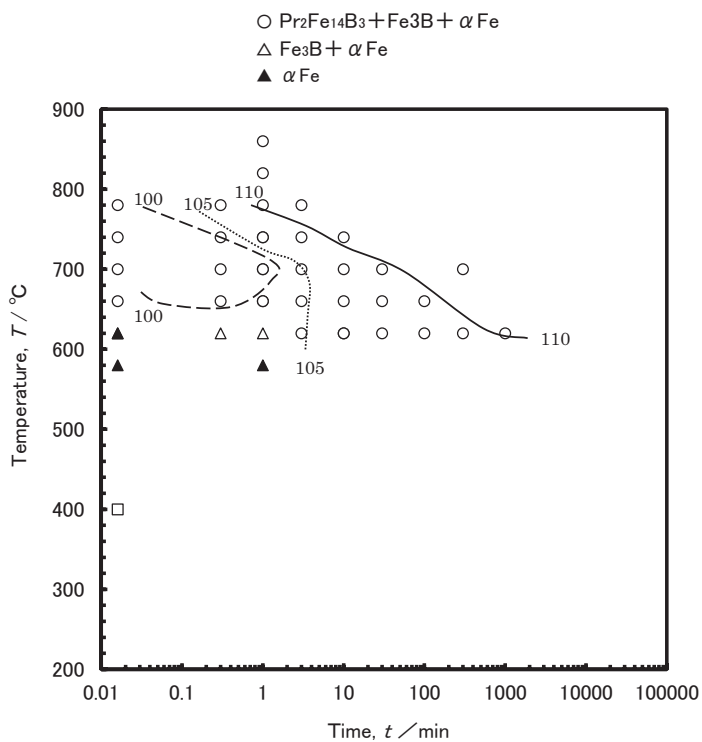
$\text{Pr}_4\text{Fe}_{77}\text{Nb}_{0.5}\text{B}_{18.5}$ の熱処理条件と磁化の等高線を図13に示す。図中の数字は磁化 (emu/g) を示す。磁化は0.3分間付近が150 emu/gになり時間が長くなってもほぼ同じくらいの値であった。図に示すように $\alpha\text{-Fe}$ 相が結晶化し始めるとやや高い磁化の値の値になった。

図14に $\text{Pr}_4\text{Fe}_{68}\text{Ti}_9\text{Nb}_{0.5}\text{B}_{18.5}$ の熱処理条件と磁化の等高線を示す。 $\text{Pr}_4\text{Fe}_{77}\text{Nb}_{0.5}\text{B}_{18.5}$ の結果より磁化の値は小さくなった。図に示すように $\text{Pr}_4\text{Fe}_{77}\text{Nb}_{0.5}\text{B}_{18.5}$ の結果と同様に $\alpha\text{-Fe}$ 相が結晶化し始めるとやや高い磁化の値になった。熱処理温度が10分以上になると磁化の値がやや低い値になった。高温側で磁化の値が大きくなった。

3-6 熱処理条件と保磁力

$\text{Pr}_6\text{Fe}_{79}\text{B}_{15}$ の種々の熱処理を行った試料をV S M測定した結果、磁化の値および保磁力はそれほど変わらなかった。図15に $\text{Pr}_4\text{Fe}_{77}\text{Nb}_{0.5}\text{B}_{18.5}$ 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。3000、2500、2000 Oeの領域が現れた。図6に示すように $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相が結晶化し始める境界線に沿ってやや高い保磁力の値の値になっている。 $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相が結晶化している660°C、10分間の熱処理で、磁化が155 emu/g、保磁力が最高3050 Oeあった。

図16に $\text{Pr}_4\text{Fe}_{68}\text{Ti}_9\text{Nb}_{0.5}\text{B}_{18.5}$ の熱処理条件と保磁力の等高線を示す。 $\text{Pr}_6\text{Fe}_{79}\text{B}_{15}$ の結果より保磁力の値は大きくなり、3000、3500、4000 Oeの領域が存在した。 $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 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た。 $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相が結晶化している700°C、1秒間の熱処理で、磁化が108emu/g、保磁力が最高4640 Oe Oeあった。

図13 $\text{Pr}_4\text{Fe}_{77}\text{Nb}_{0.5}\text{B}_{18.5}$ 組成における磁化の等高線図14 $\text{PrFe}_{68}\text{Ti}_9\text{Nb}_{0.5}\text{B}_{18.5}$ 組成における磁化の等高線

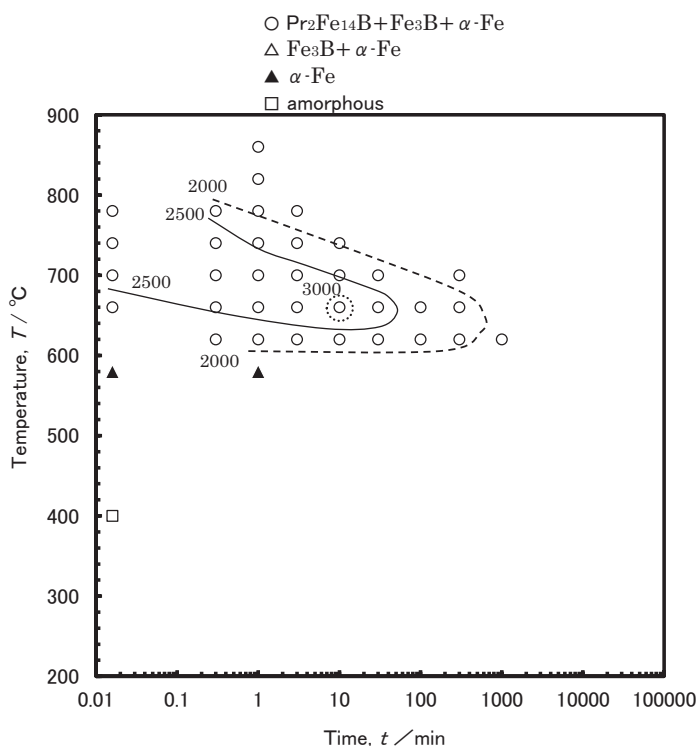


図15 $\text{Pr}_4\text{Fe}_{77}\text{Nb}_{0.5}\text{B}_{18.5}$ 組成における保磁力の等高線

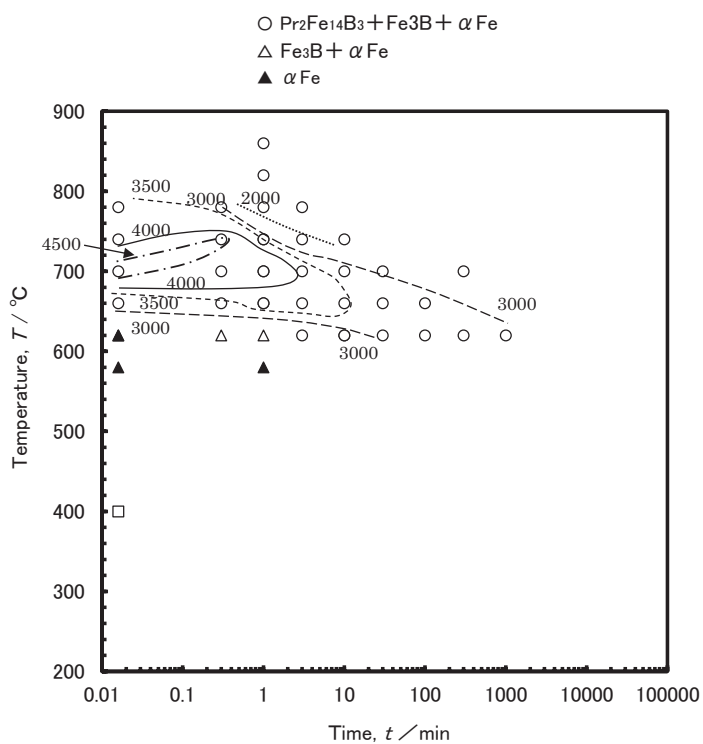


図16 $\text{Pr}_4\text{Fe}_{68}\text{Ti}_9\text{Nb}_{0.5}\text{B}_{18.5}$ 組成における保磁力の等高線

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、 $\text{Pr}_4\text{Fe}_{77}\text{Nb}_{0.5}\text{B}_{18.5}$ 、 $\text{Pr}_4\text{Fe}_{68}\text{Ti}_9\text{Nb}_{0.5}\text{B}_{18.5}$ 5組成のアモルファス相、 $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 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、3000、3500、4000 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.
- 41) H.Sato: Bulletin of the Faculty of Education & Human Science University of Yamanashi, Vol.26(2017) pp.165-172.
- 42) H.Sato: Bulletin of the Faculty of Education & Human Science University of Yamanashi, Vol.26(2017) pp.173-180.
- 43) H.Sato: Bulletin of the Faculty of Education & Human Science University of Yamanashi, Vol.27(2018) pp.115-126.
- 44) H.Sato: Bulletin of the Faculty of Education & Human Science University of Yamanashi, Vol.27(2018) pp.127-138.
- 45) H.Sato: Bulletin of the Faculty of Education & Human Science University of Yamanashi, Vol.28(2018) pp.137-147.
- 46) H.Sato: Bulletin of the Faculty of Education & Human Science University of Yamanashi, Vol.28(2018) pp.149-159.