Nd-Fe-B 系合金における $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相と Nd-Rich 相間の濡れ性

西尾 翔太^{*1} 後藤 龍太 松浦 昌志^{*2} 手束 展規 杉本 諭

東北大学大学院工学研究科知能デバイス材料科学専攻

J. Japan Inst. Metals, Vol. 72, No. 12 (2008), pp. 1010-1014
© 2008 The Japan Institute of Metals

Wettability between $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ and Nd-Rich Phase in Nd-Fe-B Alloy System

Shota Nishio^{*1}, Ryota Goto, Masashi Matsuura^{*2}, Nobuki Tezuka and Satoshi Sugimoto

Department of Materials Science, Graduate School of Engineering, Tohoku University, Sendai 980-8579

The wettability between $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ and Nd-rich phases has been investigated through the sessile drop method. The compositions of prepared Nd-rich ingots were $\text{Nd}_{72.0}\text{Fe}_{26.1}\text{B}_{1.9}$ (ternary) and $\text{Nd}_{72}\text{Fe}_{22.4}\text{Cu}_{3.7}\text{B}_{1.9}$ (Cu-added). Nd-rich ingots were cut and put on a polished $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ plate and heated in a furnace. Contact angles between $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ plate and Nd-rich ingots were measured as a parameter of wettability under controlled temperature. For the Cu added sample, both contact angles in all temperature range and temperatures when contact angle starts to change were lower than those for ternary sample. These results indicate Cu substitution yields improvement of wettability. DTA measurements for two Nd-rich ingots reveal that their contact angles starts to change at lower temperature than their melting points. It is considered that those phenomena are derived from the existence of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ /Nd-rich interface.

(Received May 21, 2008; Accepted September 4, 2008)

Keywords: Nd-Fe-B magnet, Nd-rich phase, wettability, sessile drop method, copper

1. はじめに

Nd-Fe-B 系焼結磁石は Sagawa ら¹⁾による開発以来、最高の最大エネルギー積をもつ永久磁石として、ハードディスクドライブに用いられるボイスコイルモータをはじめ様々な機器で使用されてきた。また、近年では新たな用途として、ハイブリッドカーの駆動用モータへの搭載が進んでいる。自動車内部では使用環境が高温であるため、搭載される永久磁石には高温で安定な磁力を発揮することが求められる。しかし Nd-Fe-B 系焼結磁石の主相である $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相はキュリー温度が 312°C と低いため、高温環境での保磁力の劣化が著しく、不可逆減磁を生じてしまう。高温環境で高保磁力を実現するためには、室温で十分に高い保磁力を有していることが必要となる。その方法として、重希土類元素の添加などが行われており、現在では Nd の一部を Dy と置換して保磁力が確保されている。Dy は Nd よりも 4f 電子雲の異方性が大きく、結晶磁気異方性を増大させるが、その磁気モーメントが Fe 原子の磁気モーメントと反平行的に結合するため、磁石全体での飽和磁化が下がり、結果的に最大エネルギー積も低下させてしまう²⁾。また、埋蔵量が少なく特定地

域に偏って産出するなど、資源供給の面からも安定とは言えず、Dy の使用量を低減しながら保磁力を向上させることが望まれている。この観点から着目されるのが、Nd-Fe-B 系焼結磁石内部における主相と Nd-rich 相界面の改善による保磁力の向上である。

Nd-Fe-B 系焼結磁石は主に、主相であり強磁性・ハード磁性相である $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相と非強磁性相である Nd-rich 相、B-rich 相から構成されている。開発当初から、主相の化学量論組成よりも Nd-rich な組成において保磁力が発現することが報告されており、Sagawa ら¹⁾は、低融点の Nd-rich 相が熱処理時に液相となって液相焼結を起こすことで、主相表面のダメージ層をクリーニングし、保磁力発現に寄与している可能性を指摘した。この界面におけるクリーニングの機構として、結晶歪みの開放や³⁾、原子レベルでの主相粒表面の平坦化⁴⁻⁷⁾、Nd-rich 相による主相粒間の磁氣的相互作用の切断^{4,8)}、ネオジム亜酸化物の主相粒表面への配向による結晶場の回復⁹⁾など、複数の候補が提案されているが、Nd-Fe-B 系焼結磁石の保磁力機構に関して確定的なモデルは未だ得られていない。しかしこれら報告されている候補に共通していることは、保磁力の発現には Nd-rich 相が重要な役割を担っているとされている点である。

Nd-rich 相は熱処理過程において融解し、粒界に濡れ広がることで主相表面に作用していると考えられている。すなわち Nd-rich 相と主相の反応が起こるためには、磁石中に存在する少量の Nd-rich 相が主相粒界に十分に濡れ広がる必

^{*1} 東北大学大学院生、現在：松下電器産業㈱(Graduate Student, Tohoku University, Present address: Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.)

^{*2} 東北大学大学院生(Graduate Student, Tohoku University)

要がある．このため，Nd-rich 相の主相に対する濡れ性は，保磁力に影響を与える重要なパラメーターであると考えられてきた．これらのことから，Nd-rich 相の主相に対する濡れ性を向上させることで，Dy の添加量を減少させながら，高い保磁力を持つ磁石を作製できる可能性がある．Knoch ら¹⁰⁻¹²⁾は，静滴法によって 1050℃ における Nd-rich 相/主相間の接触角を測定し，それまで焼結磁石の微細組織に影響を与えると考えられていた Al および Ga の添加によって Nd-rich 相の濡れ性が向上することを報告した．しかし濡れ性の測定範囲が焼結温度のみにとどまっており，濡れ性の温度に対する挙動は報告されていない．また，Cu も Al と同様に Nd-rich 相の濡れ性を向上させる効果があると考えられてきたが¹³⁻¹⁵⁾，Cu を添加した系について濡れ性を測定した報告はない．そこで本研究では，各温度における Nd-rich 相の濡れ性の評価を試み，Cu の添加が濡れ性に与える影響について調査を行った．

2. 実験方法

接触角測定試料の作製のため， $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相と Nd-rich 相のインゴットを別々に用意した．Nd-rich インゴットの組成は，Tsai ら¹⁶⁾による Nd-(Fe, B) 擬二元系状態図に基づいて決め，状態図中最も低融点で，より広い温度範囲で濡れ性の測定が可能であると考えられる共晶組成を選び， $\text{Nd}_{72.0}\text{Fe}_{26.1}\text{B}_{1.9}$ とした．また，これに Cu を添加した試料として $\text{Nd}_{72}\text{Fe}_{22.4}\text{Cu}_{3.7}\text{B}_{1.9}$ を用意した．この合金における Cu 添加量は，Sakamoto ら¹⁷⁾による報告における磁石組成 28.0 mass % Nd-1.00B-0.04Cu-0.06Co-0.01Al-bal.Fe を参考として計算した．その手順を以下に示す．まず Sakamoto らの磁石組成から Co と Al を除き，28.0 mass % Nd-1.00B-0.04Cu-bal.Fe なる組成の磁石を考える．Cu は希土類との親和力が強く，Nd-rich 相に偏在し，主相には固溶しないことが報告されている^{17,18)}．磁石に添加した Cu の全量が Nd-rich 相に存在していると仮定し，この磁石が主相 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ と共晶組成 Nd-rich 相 $\text{Nd}_{72.0}(\text{Fe}, \text{Cu})_{26.1}\text{B}_{1.9}$ の 2 相に分離すると考えた．Tsai ら¹⁶⁾による Nd-(Fe, B) 擬二元系状態図を用い，天秤の法則によって，主相と共晶組成 Nd-rich 相の存在比率および Nd-rich 相の組成を求めた．この間，Cu は Nd-rich 相中の Fe と同様に振舞うとして計算している．

インゴットは，いずれも水冷銅板を鋳型として用いた鋳造により作製し， $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ インゴットには均質化のために 1100℃ にて 40 時間の熱処理を施した．インゴット表面は酸化などの汚染が大きいと思われるため，試料作製に当たってはインゴットの内部を切り出して使用し，その試料形状・サイズは，Knoch ら^{10,12)}の報告と同一とした． $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ インゴットは $20 \times 20 \times 1.5 \text{ mm}^3$ の板状に切り出し，片面を SiC 研磨紙を用いた湿式研磨およびオイルダイヤ琢磨により鏡面とした．Nd-rich インゴットは， $2 \times 2 \times 2 \text{ mm}^3$ のサイズに切り出した後，表面を SiC 研磨紙とエタノールを用いてグローブボックス内にて不活性雰囲気中で研磨した．

赤外線イメージ炉内に設置されたステージ上に，ステージ保護のために厚さ 0.1 mm の Pt 板を挟んで $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 板を

Fig. 1 Schematic diagram of positional relationship of specimen and contact angle, θ .

研磨面が上を向くように設置し，その上に Nd-rich インゴットを乗せ，炉内を 10^{-3} Pa 以下の真空度まで真空引きした後，Ar ガスを Knoch¹⁰⁾ と同じ 84 kPa まで封入した．10, 50, 100℃・min⁻¹ の 3 種類の昇温速度で昇温し，炉外に設置された CCD カメラによってインゴットのシルエットを撮影し，昇温時に二つのインゴット間に形成される接触角を濡れ性の指標として測定，評価した．試料配置と接触角の関係を Fig. 1 に模式的に示す．

本実験に用いたイメージ炉の焦点はステージ中央上 1 mm の位置に存在し， $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 板内部，上面から 0.6 mm の深さにある．均等加熱範囲は焦点を中心とする直径 10 mm の球形であり，Nd-rich 相は全てこの範囲内となるように設置されている．また，Nd-rich インゴットの液相出現温度を評価し，接触角の温度に対する挙動との対応を調査するため，Nd-rich インゴットに対して示差熱分析 (Differential Thermal Analysis: DTA) による熱分析を行った．

10, 50, 100℃・min⁻¹ の 3 種類の昇温速度で昇温した際の Nd-rich インゴットの吸放熱を測定し，インゴット内での液相出現温度を評価した．

3. 実験結果および考察

3.1 示差熱分析

まず Nd-rich インゴットの測定温度内での変態温度を確認するため，DTA による熱分析を行った．Nd-Fe-B 三元系の Nd-rich インゴット ($\text{Nd}_{72.0}\text{Fe}_{26.1}\text{B}_{1.9}$) を 10, 50, 100℃・min⁻¹ の各昇温速度にて測定した結果を Fig. 2 に示す．各昇温速度とも 700℃ 付近において 2 つの吸熱ピークが確認された．本研究における DTA 測定では，Tian ら¹⁹⁾，Yanga ら²⁰⁾と同様，ピークトップ温度を反応温度として採用し，評価した．表中にみられるように，いずれのピークも昇温速度が大きいほど高温になる傾向が見られた．昇温速度の影響を除き，平衡状態における吸熱ピーク温度を得るため，各昇温速度における吸熱ピーク温度を昇温速度に対してプロットし，直線近似を用いて 0℃・min⁻¹ に外挿した．その結果，吸熱ピーク温度は，680℃ と 705℃ であった．DTA から得られた平衡状態でのピーク温度は，Nd-Fe-B 系擬二元系状態図¹⁶⁾における液相出現反応

の温度と非常に近いことから，液相の出現にともなう吸熱ピークであると考えられる．Cu を添加した Nd-rich インゴット ($\text{Nd}_{72}\text{Fe}_{22.4}\text{Cu}_{3.7}\text{B}_{1.9}$) においても同様に熱分析を行ったところ，同様の吸熱ピークが現れ，昇温速度が 0℃・min⁻¹

の平衡状態におけるピーク温度は 620℃ および 675℃ となり，三元系 Nd-rich インゴットと比較して，30～60℃ 低い値を示した．Nd-Cu 二元系状態図²¹⁾によると，Cu の添加により合金の融点が低下することから，Nd-rich 相においても，Nd-Cu 合金と同様に Cu の添加によって融点が低下したものと考えられる．

3.2 接触角変化

3.2.1 三元系 Nd-Fe-B 合金

Fig. 3 に，三元系共晶組成試料を昇温速度 100℃・min⁻¹ で昇温した際の，インゴットの形状変化の様子を写真で示した．図中(a)のように，はじめ 90°程度であった接触角は(b)，(c)に見られるように一度 90°以上まで増大し，その後

Fig. 2 DTA curves for Nd_{72.0}Fe_{26.1}B_{1.9} ingots at each heating rate.

Fig. 3 Shapes for Nd_{72.0}Fe_{26.1}B_{1.9} ingots on Nd₂Fe₁₄B ingots at each temperature (heating rate: 100℃・min⁻¹).

Fig. 4 Variation of contact angles between Nd₂Fe₁₄B and Nd_{72.0}Fe_{26.1}B_{1.9} ingots vs. temperature at various heating rates.

昇温に伴って減少した((d)～(f))．三元系共晶組成試料を 10, 50, 100℃・min⁻¹ の各昇温速度で昇温した際の，温度に対する接触角の変化を Fig. 4 に示す．100℃・min⁻¹ で昇温したインゴットでは，接触角は昇温に伴って一度増大し，その後急激に減少し，減少が緩やかになった後，最終的にはほとんど変化を示さなくなった．一方，50℃・min⁻¹ および 10℃・min⁻¹ で昇温した試料では，変形開始後の接触角の増大は僅かで，その後，100℃・min⁻¹ で昇温した試料と同様の挙動を示した．この接触角の挙動を定量的に評価するため，接触角変化を特徴づける 6 つの点を定義した．各点の定義を Table 1 および Fig. 5 に示す．以後各点の示す温度を低温側から順番に $T_1 \sim T_6$ ，接触角を $\theta_1 \sim \theta_6$ とする． T_1 は接触角の増大が開始する温度， T_2 は接触角が最大となる温度， T_3 は一度増大した接触角が昇温前の接触角(θ_{initial})と等しくなるときの温度， T_4 は角度の温度に対する変化速度が最大となるところ， T_5 および T_6 は接触角の変化率が大きく変化する屈曲点を表している．これら 6 つの特異点を各試料について求めた結果を Table 2 に示す．Table 2 に見られるように，昇温速度が大きい試料ほど各点における T および θ が大きくなる傾向が得られた．これら T , θ を昇温速度に対してプロットし，DTA の解析と同様，直線近似を用いて昇温速度が 0℃・min⁻¹ のときの各 T および θ を見積もった．得られた平衡状態における T および θ を Table 3 に，これをプロットしたものを Fig. 6 に示す．昇温速度が 10℃・min⁻¹ および 50℃・min⁻¹ のとき， θ の増大がほとんど見られなかったため，これを 0℃・min⁻¹ に外挿した平衡状態に

Table 1 Definitions for specific angles, θ_i and temperatures, T_i ($i=1 \sim 6$) in θ - T curves.

i	Definition
1	$\frac{d^2\theta}{dT^2} = \text{Peak}$
2	$\theta = \text{Max}$
3	$\theta = \theta_{\text{initial}}$
4	$\frac{d\theta}{dT} = \text{Minimum}$
5	$\frac{d^2\theta}{dT^2} = \text{Peak}$
6	$\frac{d^2\theta}{dT^2} = \text{Peak}$

Fig. 5 Schematic diagram of definitions of 6 specific angles ($\theta_1 \sim \theta_6$) and temperatures ($T_1 \sim T_6$).

Table 2 Specific temperatures and angles for Nd _{72.0} Fe _{26.1} B _{1.9} alloy in θ - T curves obtained by each heating rate.							
Heating rate, $R/^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	i						
		1	2	3	4	5	6
10	$T_i/^{\circ}\text{C}$	585	600	630	635	665	740
	$\theta_i(^{\circ})$	92	92	90	56	28	8
50	$T_i/^{\circ}\text{C}$	585	615	621	650	660	720
	$\theta_i(^{\circ})$	92	93	90	66	40	17
100	$T_i/^{\circ}\text{C}$	585	665	690	705	725	775
	$\theta_i(^{\circ})$	98	106	90	64	33	23

Table 3 Specific temperatures and angles extrapolated to equilibrium state (heating rate : $0^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) for Nd _{72.0} Fe _{26.1} B _{1.9} alloy.		
i	$T_i/^{\circ}\text{C}$	$\theta_i(^{\circ})$
1	585	90
2	588	88
3	610	90
4	621	58
5	646	31
6	723	7

Fig. 6 Contact angles change of equilibrium state for Nd_{72.0}Fe_{26.1}B_{1.9} ingots. The equilibrium state is estimated by the extrapolation of heating rate to $0^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

おいても θ の増大は現れない．接触角は 610°C 付近までは変化せず，その後急激に減少し， 720°C 程度で約 7° の接触角を示した後，ほとんど変化を示さなくなる．Knoch¹¹⁾ の報告した 1050°C における三元系 Nd-rich 相 (Nd₄₅Fe₄₈B₇) と主相の間の接触角は，最終的に 8° 付近に分布しており，組成は異なるものの，同じ Nd-Fe-B 系において同程度の接触角を示す結果が得られた．Fig. 6 より得られた，平衡状態における Nd₂Fe₁₄B インゴットと三元系共晶組成 Nd-rich インゴットの作る接触角の特徴をまとめると，以下のようになる．

- (1) 610°C 程度まではほぼ一定のまま変化せず，その後急激に減少する．
- (2) 720°C 程度まで減少した後ほとんど変化しなくなり，最終的に約 7° の接触角を示す．

3.2.2 Cu 添加 Nd-Fe-B 合金

Cu 添加の濡れ性に与える影響を調査するため，Cu を添加

Fig. 7 Contact angles change of equilibrium state for Nd₇₂Fe_{22.4}Cu_{3.7}B_{1.9} ingots. The equilibrium state is estimated by the extrapolation of heating rate to $0^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

した Nd-rich インゴットを用い，三元系 Nd-rich インゴットと同様の方法で平衡状態における接触角挙動を求めた．各昇温速度にて観測された最大の接触角 θ_2 は，10, 50, $100^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ についてそれぞれ 109° ， 111° ， 116° であり，三元系 Nd-rich 相を用いた Fig. 4 の場合と異なり，全ての昇温速度において接触角の増大が観測された．これを昇温速度 $0^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ に外挿して求めた，平衡状態における接触角の挙動をプロットしたものを Fig. 7 に示す．平衡状態における Cu 添加 Nd-rich インゴットでは， 560°C から接触角が一度増大を開始し， 580°C 程度で最大となった後急激に減少し， 700°C 付近で 4° 程度の接触角を示し，飽和する．平衡状態において Nd₂Fe₁₄B インゴットと Cu 添加共晶組成 Nd-rich インゴットの作る接触角の特徴をまとめると以下のようになる．

- (1) 560°C 程度で増大を開始し， 580°C 程度において最大の接触角を示す．
- (2) 600°C 程度において急激に減少を開始する．
- (3) 700°C 程度まで減少した後ほとんど変化しなくなり，最終的に 4° 程度の接触角を示す．

Fig. 8 において，平衡状態における三元系及び Cu 添加 Nd-rich インゴットの濡れ挙動を比較した．三元系 Nd-rich インゴットの結果と比べ，Cu 添加 Nd-rich インゴットでは，濡れ挙動が全体的に低温にシフトしており，最終的に示す接触角 θ_6 も三元系 Nd-rich インゴットの 7° に対して 4° と小さいことから，Cu の添加によって Nd-rich 相の Nd₂Fe₁₄B 相に対する濡れ性が向上したといえる．

また，Fig. 8 中に，DTA から得られた三元系および Cu 添加 Nd-rich インゴットの，液相出現温度 (Lower peak) および全融解温度 (Higher peak) を示した．2 つのインゴットの DTA におけるピーク温度と濡れ挙動を比較すると，Nd-rich インゴットは DTA から得られた液相出現温度よりも三元系 Nd-rich インゴットで 95°C ，Cu 添加 Nd-rich インゴットで 56°C 低温において接触角の変化が開始している．これは，DTA では Nd-rich インゴットのみを測定しており，接触角測定は Nd-rich インゴットと Nd₂Fe₁₄B インゴットが接触した状態で行われていることから，Nd₂Fe₁₄B/Nd-rich 界面が存在することで Nd-rich インゴットの挙動が変化して

Fig. 8 Relationships between contact angle and endothermic peaks in DTA curve at equilibrium. The compositions of Nd-rich phases are (a) $\text{Nd}_{72.0}\text{Fe}_{26.1}\text{B}_{1.9}$ and (b) $\text{Nd}_{72}\text{Fe}_{22.4}\text{Cu}_{3.7}\text{B}_{1.9}$.

いる可能性を示唆している。Taylor ら²²⁾は、 $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ なる組成のインゴットを水素破碎およびボールミルによって粉末化した後、磁場中成型し、連続昇温下で熱処理をして圧粉体の収縮率を測定した。その結果、液相の出現による粉末粒子の再配列が 640°C 付近から起こり始めると報告している。これは状態図上の液相出現温度よりも低温であり、この結果からも、界面において Nd-rich 相の融点が低下することが示唆される。Nd は非常に活性であるため、本来ならば、インゴット表面に形成された酸化物の影響も考慮する必要があるが、実際の焼結磁石の作製プロセスにおいても、その粉末表面はわずかに酸化されている。このため、本実験で得られた濡れに関する挙動は実際のプロセスと対応していると考えられる。

4. ま と め

三元系および Cu 添加共晶組成 Nd-rich インゴットにおいて、連続昇温下における接触角変化を測定し、各温度における平衡の接触角を見積もった。得られた知見を以下に示す。

(1) Nd-rich インゴットに Cu を添加することで、DTA から求められる融点が $30\sim 60^\circ\text{C}$ 程度低下した。

(2) Cu を添加した Nd-rich インゴットでは、全ての昇温速度において、昇温に伴う接触角の増大が観測されたが、三元系 Nd-rich インゴットでは昇温速度が小さくなると接触角の増大が現れにくくなる傾向が見られた。

(3) 三元系 Nd-rich インゴットと Cu 添加 Nd-rich インゴ

ットの $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相に対する濡れ性を比較すると、Cu 添加により接触角挙動がより低温で変化するようになり、最終的に得られる接触角も 7° から 4° へと減少する。これより、Cu の添加によって Nd-rich 相の $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相に対する濡れ性が向上することが分かった。

(4) 平衡状態において比較すると、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ /Nd-rich インゴット界面における Nd-rich インゴットの変形はインゴット単体の DTA から求めた液相出現温度よりも、三元系 Nd-rich インゴットで 97°C 、Cu 添加 Nd-rich インゴットで 58°C 低温で起こる。これにより、界面が存在することで Nd-rich インゴットの挙動が変化していることが示唆される。

本研究の一部は、経済産業省、希少金属代替材料開発プロジェクト「希土類磁石向けディスプレイ用低減技術開発」、NEDO 先導研究「希土類磁石向けディスプレイ用低減技術開発」、および文部科学省科研費補助金、特定領域研究「希土類系物質のパノスコピック形態制御と高次機能設計(課題番号 16080202)」により行われた。また、本研究で使用したインゴットは、株式会社三徳より提供して頂いた。

文 献

- 1) M. Sagawa, S. Fujimura, N. Togawa, H. Yamamoto and Y. Matsuura: J. Appl. Phys. **55**(1984) 2083-2087.
- 2) K. J. Strnat: *Ferromagnetic Materials*, vol. 4, (K. H. J. Buschow, ed., North-Holland Publishing, Amsterdam, 1989) p. 131.
- 3) M. Sagawa, S. Fujimura, H. Yamamoto, Y. Matsuura and K. Hiraga: IEEE Trans. Magn. **MAG-20**(1984) 1584-1589.
- 4) S. Hirose and Y. Tsubokawa: J. Magn. Magn. Mater. **84**(1990) 309-316.
- 5) D. Eckert, D. Hinz, A. Handstein and J. Schneider: Phys. Stat. Sol. A **101**(1987) 563-566.
- 6) Y. Tsubokawa, S. Hirose and R. Shimizu: Jpn. J. Appl. Phys. **29**(1990) 2737-2740.
- 7) F. Vial, F. Joly, E. Nevalainen, M. Sagawa, K. Hiraga and K. T. Park: J. Magn. Magn. Mater. **242-245**(2002) 1329-1334.
- 8) G. F. Zhou, S. Y. Fu, X. K. Sun and Y. C. Chuang: Phys. Stat. Sol. A **121**(1990) 257-264.
- 9) K. Makita and O. Yamashita: Appl. Phys. Lett. **74**(1999) 2056-2058.
- 10) K. G. Knoch, G. Schneider, J. Fidler, E.-Th. Henig and H. Kronmüller: IEEE Trans. Magn. **25**(1989) 3426-3428.
- 11) K. G. Knoch, E.-Th. Henig and J. Fidler: J. Magn. Magn. Mater. **83**(1990) 209-210.
- 12) K. G. Knoch, B. Grieb, E.-Th. Henig, H. Kronmüller and G. Petzow: IEEE Trans. Magn. **26**(1990) 1951-1953.
- 13) J. Fidler and J. Bernardi: J. Appl. Phys. **70**(1991) 6456-6458.
- 14) A. Kianvash, K. G. Knoch and I. R. Harris: J. Alloy. Compd. **182**(1992) 223-231.
- 15) O. M. Ragg and I. R. Harris: J. Alloy. Compd. **209**(1994) 125-133.
- 16) D. S. Tsai, T. S. Chin, S. E. Hsu and M. P. Hung: IEEE Trans. Magn. **MAG-23**(1987) 3607-3609.
- 17) A. Sakamoto, T. Hidaka, C. Ishizaka, N. Uchida and A. Fukuno: Trans. Mater. Res. Soc. Jpn. **29**(2004) 1719-1722.
- 18) A. Kianvash and I. R. Harris: J. Alloy. Compd. **178**(1992) 325-341.
- 19) Z. Tian, S. Li, K. Peng, B. Gu, J. Zhang, M. Lu and Y. Du: Mater. Sci. Eng. A **380**(2005) 143-146.
- 20) S. Yanga, X. Song, B. Gub and Y. Dub: J. Alloy. Compd. **394**(2005) 1-4.
- 21) M. M. Carnasciali, G. A. Costa and E. A. Franceschi: J. Less-Common Met. **92**(1983) 97-103.
- 22) M. G. Taylor, B. E. Davies and I. R. Harris: J. Magn. Magn. Mater. **242-245**(2002) 1375-1377.