研 究

TbCu₇ 型 Sm-Fe-Co-W 系窒化化合物磁石の磁気特性

山元 洋, 塚田祐二郎

明治大学理工学部, 〒214-8571 川崎市多摩区東三田 1-1-1.

Magnetic Properties of TbCu₇-Type Sm-Fe-Co-W System Nitriding Compounds

Hiroshi Yamamoto and Yujirou Tsukada

School of Science and Technology, Meiji University, 1-1-1 Higashimita Tama-ku, Kawasaki 214-8571.

Received September 25, 2001

SYNOPSIS

Experiments were carried out to investigate the magnetic properties of Sm-Fe-Co-W system nitriding compounds with TbCu₇-type structure. Sm_y(Fe_{0.95}Co_{0.05})_{100-x-y}W_x (x=0~1.0, y=8~11) alloy ribbons were prepared by the single roller rapid-quenching method, and the effects of alloy composition, and conditions of heat-treatment and nitrogenation, were examined with regards to their magnetic properties. The optimum preparation conditions of the compounds are as follows. Composition: {Sm₁₀(Fe_{0.95}Co_{0.05})_{89.7}W_{0.3}}_{85.0}N_{15.0}, roller velocity: 50 m/s, heat treatment: 675 °C×60 min in high-purity Ar gas, and nitriding condition: 400 °C×15 h in high-purity N₂ gas. Typical magnetic properties of the obtained compound powders are H_{cJ}=765.7 kA/m (9.62 kOe), J_r=0.93 T (96.40 emu/g), (BH)_{max}=134.5 kJ/m³ (16.9 MGOe), and T_c=480 °C. It was found that this sample was an exchange spring magnet from TEM photographs and recoil loops of the hysteresis curve. The value of (BH)_{max} for the compression-molded isotropic bonded magnet prepared from the: {Sm₁₀(Fe_{0.95}Co_{0.05})_{89.7}W_{0.3}}_{85.0}N_{15.0} powder is 95.0 kJ/m³ (12.0 MGOe), when the density of bonded magnet is 6.1 Mg/m³. And the reversible temperature coefficient of J_r is α(J_r)=-0.071 %/°C, the temperature coefficient of H_{cJ} in the range from 25 °C to 125 °C obtained by a linear extrapolation is α(H_{cJ})=-0.42 %/°C.

KEY WORDS

TbCu₇-type structure, single roller rapid-quenching, nitrogenation, magnetic properties, exchange spring magnet

1 緒 言

近年,新しい磁石理論である軟質磁性相と硬質磁性相をナノオーダーで結合させた交換スプリング磁石が注目されている。これらは軟質磁性相の磁化を有効に使うことによって高い磁気特性が得られることが特徴である。このような交換スプリング磁石の中で,硬質磁性相に SmFe₇N_x 相,軟質磁性相に α-Fe 相を用いた,液体急冷法による Sm-Fe₇ 系窒化化合物の研究は盛んに行われている¹⁻⁹⁾。また,交換スプリング磁石は軟質磁性相と硬質磁性相をナノコンポジットにすることによって交換相互作用の働きが強くなり,磁気特性が向上することが知られている。そこで,本実験は高性能な SmFe₇ 系窒化化合物を開発する目的で,著者らは種々添加物について検討した結果,Sm-(Fe,Co) 系合金において (Fe,Co) の一部を W で置換した合金試料の組織が無置換試料に比べて微細化していることを見つけた。そこでこれら組成合金について,片

ロール液体急冷法を用いて試料を作製し,組成,熱処理,常圧窒化条件がこれらの窒化化合物の磁気特性に与える影響を詳細に実験,検討したので報告する。また,これら試料の粉末を用いてボンド磁石を作製し,それらの諸特性についても報告する。

2 実験方法

Fig.1は試料作製のブロックダイアグラムである。実験に用いた組成は,組成式 Sm_y(Fe_{0.95}Co_{0.05})_{100-x-y}W_x において x=0~1.0, y=8~11 まで変化させたものである。これら母合金は真空高周波炉にて溶解鑄造した(2kg)。試料作製は高純度 Ar ガス雰囲気中で片ロール液体急冷法により,周速度 50 m/s で薄帯を作製し,これら薄帯を 32~74 μm に粉碎した。熱処理は赤外線ゴールドイメージ炉を用いて,高純度 Ar ガス雰囲気中で熱処理温度 650~700 °C で熱処理時間 60 min 一定として行った。

窒化処理は、熱処理から所定の温度に下げ、引き続き高純度 N_2 ガス雰囲気中で $375\sim 425^\circ\text{C}$ の温度範囲で窒化処理時間を $10\sim 25\text{h}$ の間で行った。なお、粉末の磁気特性は 4.8MA/m のパルス着磁を行った後に振動試料型磁力計(VSM)を用いて測定した。また、結晶構造は粉末X線回折法($\text{CuK}\alpha$)を用いて測定し、試料の組織は透過型電子顕微鏡(TEM)により観察した。次にこれらの粉末をエポキシ樹脂2.5wt%を混合攪拌し、 980MPa で圧縮成形した後、 $150^\circ\text{C}\times 1\text{h}$ のキュア処理を行いボンド磁石を作製した。ボンド磁石の磁気特性は、 4.8MA/m のパルス着磁後、高感度自記磁束計を用いて測定した。

Fig.1 Block diagram of making specimens.

Fig.2 X-ray diffraction patterns of $\text{Sm}_{10}(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})_{90-x}\text{W}_x$ compounds (as melt-spun samples, V_s : 50m/s).

3 実験結果並びに考察

まず最初に、組成を Sm 量 $y = 10\text{at.}\%$ で固定し、 $\text{Sm}_{10}(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})_{90-x}\text{W}_x$ 合金を W 量 $x=0\sim 1.0\text{at.}\%$ と変化させたとき、試料の磁気特性及び結晶構造にどのような影響を与えるかについて実験検討した。

Fig.2 は $\text{Sm}_{10}(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})_{90-x}\text{W}_x$ 組成において、 W 量 $x=0\sim 1.0\text{at.}\%$ と変化させた4つの急冷後の試料のX線回折における結晶構造を示したものである。この図より、 TbCu_7 型構造 $\text{Sm}(\text{Fe}, \text{Co})_7$ 相からのピークが明瞭に現れ、 $\alpha\text{-(Fe, Co)}$ 相からのピークも若干ではあるが確認された。Fig.3 は $\text{Sm}_{10}(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})_{90-x}\text{W}_x$ 組成において W 量 $x=0\sim 1.0\text{at.}\%$ と変化させた4つの急冷後の試料の $\sigma\text{-T}$ 曲線を示したものである。この図より、4つの試料とも TbCu_7 型構造 $\text{Sm}(\text{Fe}, \text{Co})_7$ 相と $\alpha\text{-(Fe, Co)}$ 相が確認され、二相であることがわかった。また W 量の増加に伴い、キュリー温度が若干減少することが知られた。

Fig.4 は $\text{Sm}_{10}(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})_{90-x}\text{W}_x$ 組成において W 量 $x=0\sim 1.0\text{at.}\%$

Fig.3 $\sigma\text{-T}$ curves of $\text{Sm}_{10}(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})_{90-x}\text{W}_x$ compounds (as melt-spun samples, V_s : 50m/s).

Fig.4 Effect of x value on magnetic properties of $\text{Sm}_{10}(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})_{90-x}\text{W}_x$ compounds.

と変化させた4つの試料に熱処理条件 675°C×60 min, 窒化処理条件 400°C×15 h 一定として施したときの磁気特性を示したものである。この図から知られるように, 保磁力 H_d は W 量 $x=0$ at.% のとき最高値をとり, W を添加すると減少することが知られた。また, 残留磁化 σ_r , $(BH)_{\max}$ については W 量 $x=0.3$ at.% のとき最高値を示した。 σ_r が高くなった理由は, 後の組成でわかるが, 微細な粒子間相互作用により σ_r のエンハンスメントが起こるものと考えられる。このことから, 最適 W 量は 0.3 at.% であることがわかった。

次に, W 量 $x=0.3$ at.% で固定し, $\text{Sm}_y(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})_{99.7-y}\text{W}_{0.3}$ 組成式で Sm 量 $y=8\sim 11$ at.% と変化させたとき, 試料の磁気特性及び結晶構造にどのような影響を与えるのかについて実験検討した。Fig.5 は, $\text{Sm}_y(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})_{99.7-y}\text{W}_{0.3}$ 組成において, Sm 量 $y=8\sim 11$ at.% と変化させた4つの急冷後の試料の X 線回折における結晶構造を示したものである。この図から, 4つの試料全て TbCu₇ 型構造 $\text{Sm}(\text{Fe}, \text{Co})_7$ 相が明瞭に現われ, α -(Fe, Co) 相からのピークも若干ではあるが確認された。Fig.6 は $\text{Sm}_y(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})_{99.7-y}\text{W}_{0.3}$ 組成において, Sm 量 $y=8\sim 11$ at.% と変化させた4つの急冷後の試料の σ -T 曲線を示したものである。前述の X 線回折に見られるように, 全ての試料とも TbCu₇ 型構造 $\text{Sm}(\text{Fe}, \text{Co})_7$ 相と α -(Fe, Co) 相の二相が確認された。また, Sm 量の増加に伴い, キュリー温度が若干ではあるが減少していることが知られた。

Fig.7 は $\text{Sm}_y(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})_{99.7-y}\text{W}_{0.3}$ 組成において, Sm 量 $y=8\sim 11$ at.% と変化させた4つの試料に熱処理条件 675°C×60 min, 窒化処理条件 400°C×15 h 一定として施したときの磁気特性を示したものである。図より, H_d は Sm 量 y の増加とともに上昇し, σ_r と $(BH)_{\max}$ はともに Sm 量 $y=10$ at.% で最高値をとり, その後減少した。このことから, この系での最適 Sm 量は 10 at.% であることがわかった。

Fig.5 X-ray diffraction patterns of $\text{Sm}_y(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})_{99.7-y}\text{W}_{0.3}$ compounds (as melt-spun samples, V_s : 50 m/s).

以上の結果より, W 量 $x=0.3$ at.%, Sm 量 $y=10$ at.% のときに最高の磁気特性を示すことがわかり, 以後の実験では $\text{Sm}_{10}(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})_{89.7}\text{W}_{0.3}$ 組成を中心に詳細な検討を行った。

Fig.8 は $\text{Sm}_{10}(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})_{89.7}\text{W}_{0.3}$ 組成において, 窒化処理条件 400°C×15 h とし, 熱処理時間 60 min 一定にして熱処理温度を 650~700°C と変化させたときの磁気特性を示したものである。図から知られるように, H_d は熱処理温度が上昇するとともに増加するが, σ_r と $(BH)_{\max}$ は 675°C のときに最高値をとり, その後減少した。このことにより, 最適熱処理温度は 675°C であることがわかった。次に窒化処理温度を変化させて実験を行った。

Fig.9 は $\text{Sm}_{10}(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})_{89.7}\text{W}_{0.3}$ 組成において, 熱処理条件を 675°C×60 min, 窒化処理時間 15 h 一定とし, 窒化処理温度を 375~425°C と変化させたときの磁気特性を示したものである。 H_d は窒化処理温度 400°C のときに一度減少しているが, σ_r と $(BH)_{\max}$ は 400°C のときに最高値を示した。このことによ

Fig.6 σ -T curves of $\text{Sm}_y(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})_{99.7-y}\text{W}_{0.3}$ compounds (as melt-spun samples, V_s : 50 m/s).

Fig.7 Effect of y value on magnetic properties of $\text{Sm}_y(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})_{99.7-y}\text{W}_{0.3}$ compounds.

Fig. 8 Effect of heat treatment temperature on magnetic properties of $\text{Sm}_{10}(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})_{89.7}\text{W}_{0.3}$ compound.

Fig. 10 Effect of nitriding time on magnetic properties of $\text{Sm}_{10}(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})_{89.7}\text{W}_{0.3}$ compound.

Fig. 9 Effect of nitriding temperature on magnetic properties of $\text{Sm}_{10}(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})_{89.7}\text{W}_{0.3}$ compound.

Fig. 11 X-ray diffraction patterns of $\text{Sm}_{10}(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})_{89.7}\text{W}_{0.3}$ specimens and nitriding compound. Heat treatment condition: 675 °C × 60 min, Nitriding condition: 400 °C × 15 h, $V_s=50$ m/s.

り、最適窒化処理温度は 400 °C であることが知られた。

次に窒化処理時間を変化させて実験を行った。Fig. 10 は $\text{Sm}_{10}(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})_{89.7}\text{W}_{0.3}$ 組成において、熱処理条件を 675 °C × 60 min、窒化処理温度 400 °C 一定とし、窒化処理時間を 10 ~ 25 h と変化させたときの磁気特性を示したものである。この図からわかるように、 H_{c2} は窒化処理時間の増加とともに上昇し、20 h のときに最高値をとり、その後減少した。これは過度の窒素侵入により結晶の一部分が分解し始めたためと考えられる。一方、 σ_r と $(BH)_{\max}$ は窒化処理時間が 15 h のとき最高値をとり、その後徐々に減少した。このことから、最適窒化処理時間は 15 h である。

以上の結果より、 $\text{Sm}_{10}(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})_{89.7}\text{W}_{0.3}$ 組成における最適処理条件は、熱処理条件 675 °C × 60 min、窒化処理条件 400 °C × 15 h である。

Fig. 11 は $\text{Sm}_{10}(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})_{89.7}\text{W}_{0.3}$ 組成の急冷後、熱処理後、窒化処理後のそれぞれの試料の X 線回折における結晶構造を示したものである。急冷後では TbCu_7 型構造 $\text{Sm}(\text{Fe}, \text{Co})_7$ 相のピークが明瞭に現れ、 α -(Fe, Co) 相のピークもわずかであるが確認でき、熱処理後では両相の結晶の回折強度が強くなっていることがわかった。また、窒化処理後では TbCu_7 型構造 $\text{Sm}(\text{Fe}, \text{Co})_7$ 相のピークが若干低角度側にシフトしていることが確認された。これは窒化処理により結晶格子間に窒素が侵

入し、結晶格子の間隔が伸びたためと思われる。Table 1 は急冷後、熱処理後、窒化処理後の試料の格子定数を示したものである。急冷後と熱処理後と比較して、窒化処理後は a 軸、c 軸ともに格子が伸びていることが確認でき、このことから窒素が結晶格子間に侵入していることが確かめられた。

Fig.12 は Sm₁₀(Fe_{0.95}Co_{0.05})_{89.7}W_{0.3} 組成において、最適処理条件である、熱処理条件 675°C×60min、窒化処理条件 400°C×15h 施した試料の σ -T 曲線である。この図より、TbCu₇ 型構造 Sm(Fe, Co)₇ 相と α -(Fe, Co) 相の 2 相であり、TbCu₇ 型構造 Sm(Fe, Co)₇ 相のキュリー温度は 480°C であった。これは一般的な窒化化合物に見られる、窒素侵入によりキュリー温度が高くなったものと考えられ、急冷後と比べ約 170°C 上昇した。また窒素分析の結果から、窒素 N は 15.0 at.% (31000 ppm) 入っていることがわかり、また図より磁化に寄与する α -(Fe, Co) 相の割合は約 34% であった。

Fig.13 は本実験で最高の磁気特性を得られた粉末の減磁曲線とリコイル曲線を示したものである。この試料の磁気特性は $J_r = 0.93$ T, $H_d = 765.7$ kA/m, $H_{cb} = 532.6$ kA/m, $(BH)_{max} = 134.5$ kJ/m³ (16.9 MGOe) であった。このとき、保磁力付近から磁界を 0 に戻したときのスプリングバック率は 33.8% であり、この試料は交換スプリング磁石であることが確認された。

Fig.14 は Sm₁₀(Fe_{0.95}Co_{0.05})₉₀ 組成と Sm₁₀(Fe_{0.95}Co_{0.05})_{89.7}W_{0.3} 組成の急冷後の試料に、熱処理条件 675°C×60min で施した後の TEM 写真を示したものである。この写真より、両試料ともほとんどが結晶粒子で構成されており、Sm₁₀(Fe_{0.95}Co_{0.05})₉₀ 組成の結晶の平均粒径は約 172.1 nm、Sm₁₀(Fe_{0.95}Co_{0.05})_{89.7}W_{0.3} 組成の結晶の平均粒径は約 27.1 nm であり、W 添加によって結晶が約

Table 1 Lattice constants of Sm₁₀(Fe_{0.95}Co_{0.05})_{89.7}W_{0.3} compound.

composition	Heat treatment condition	Nitriding condition	a(nm)	c(nm)	c/a
Sm ₁₀ (Fe _{0.95} Co _{0.05}) _{89.7} W _{0.3}			0.489	0.419	0.86
	675°C × 60min		0.490	0.419	0.86
	675°C × 60min	400°C × 15h	0.499	0.426	0.85

Fig.12 σ -T curve of {Sm₁₀(Fe_{0.95}Co_{0.05})_{89.7}W_{0.3}}_{85.0}N_{15.0} nitriding compound. Heat treatment condition: 675°C×60min, Nitriding condition: 400°C×15h, V_s: 50 m/s.

6分の1に微細化されたことがわかった。このことによりW添加が微細結晶形成に寄与して、粒子間相互作用を強くしているために、先に述べた磁気特性(特に α)が向上しているものと考えられる。また、電子線回折写真より両試料とも等方性であることが確認された。

Fig.15 は本実験で最高の磁気特性が得られた {Sm₁₀(Fe_{0.95}Co_{0.05})_{89.7}W_{0.3}}_{85.0}N_{15.0} 組成において、最適処理条件で施した粉末を用い作製したボンド磁石の減磁曲線を示したものである。この図より、磁気特性は $J_r = 0.78$ T, $H_d = 693.8$ kA/m, $H_{cb} = 464.5$ kA/m, $(BH)_{max} = 95.0$ kJ/m³ (12.0 MGOe) であり、このときのボンド磁石の密度は 6.1 Mg/m³ であった。また、同じ粉末でも密度が 5.9 Mg/m³ の時のボンド磁石の磁気特性は、 $J_r = 0.75$ T, $H_d = 731.7$ kA/m, $H_{cb} = 462.6$ kA/m, $(BH)_{max} = 91.3$ kJ/m³ (11.5 MGOe) であり、密度が高いときと比べ J_r が低くなり、 H_d が高くなった。

Fig.16 はこのボンド磁石の J_r と H_d について、温度を 25~125°C と変化させたときの温度特性を示したものである。図から、 J_r と H_d は温度の上昇とともに減少する傾向にあり、 J_r の可逆温

Fig.13 Demagnetization curves and recoil loop of {Sm₁₀(Fe_{0.95}Co_{0.05})_{89.7}W_{0.3}}_{85.0}N_{15.0} nitriding compound. Heat treatment condition: 675°C×60min, Nitriding condition: 400°C×15h, V_s: 50 m/s.

Fig.14 TEM photographs of melt-spun alloy ribbons. Heat treatment condition: 675°C×60min, V_s: 50 m/s.

Fig.15 Demagnetization curves of $\{\text{Sm}_{10}(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})_{89.7}\text{W}_{0.3}\}_{85.0}\text{N}_{15.0}$ bonded magnet. Heat treatment condition: $675^{\circ}\text{C} \times 60 \text{ min}$, Nitriding condition: $400^{\circ}\text{C} \times 15 \text{ h}$, V_r : 50m/s.

度係数 $\alpha(J_r) = -0.071\%/^{\circ}\text{C}$, H_{cj} の不可逆温度係数は直線外挿で求めると $\alpha(H_{cj}) = -0.42\%/^{\circ}\text{C}$ であった。この温度係数の値は Sm-(Fe, Co)-Zr 系窒化化合物磁石⁵⁾ とほぼ同等の値である。

4 結 言

Sm-Fe-Co-W 系合金を急冷、熱処理、窒化処理することにより、高性能なナノコンポジット磁石を作製することができた。得られた結果をまとめると次のようになる。

- (1) $\text{Sm}_y(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})_{100-x-y}\text{W}_x$ 組成の各試料を、周速度 50 m/s で急冷した試料の結晶構造は X 線回折、 σ -T 曲線より TbCu_7 形構造 $\text{Sm}(\text{Fe}, \text{Co})_7$ 相と α -(Fe, Co) 相の二相であった。
- (2) $\text{Sm}_y(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})_{100-x-y}\text{W}_x$ 組成の各試料に熱処理、窒化処理条件を一定で施し比較すると、 $\text{Sm}_{10}(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})_{89.7}\text{W}_{0.3}$ 組成のときに最も良好な磁気特性を示し、熱処理条件 $675^{\circ}\text{C} \times 60 \text{ min}$, 窒化処理条件 $400^{\circ}\text{C} \times 15 \text{ h}$ 施したときに最高の磁気特性を示した。このときの値は、 $H_{cj} = 765.7 \text{ kA/m}$, $J_r = 0.93 \text{ T}$, $(\text{BH})_{\text{max}} = 134.5 \text{ kJ/m}^3$ (16.9 MGOe), $T_c = 480^{\circ}\text{C}$ であった。また、このときの保磁力付近から磁界を 0 に戻したときのスプリングバック率は 33.8% であり、交換スプリング磁石であることが確認された。
- (3) TEM 観察の結果、 $\text{Sm}_{10}(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})_{90}$ 組成の結晶の平均粒径は約 172.1 nm, $\text{Sm}_{10}(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})_{89.7}\text{W}_{0.3}$ 組成の結晶の平均粒径は約 27.1 nm であった。このことから、W 添加により結晶が約 6 分の 1 に微細化されたことがわかり、粒子間相互作用が強くなり磁気特性が向上したと考えられる。また、電子線回折写真より両試料とも等方性であることが確認された。
- (4) 最高の磁気特性が得られた $\{\text{Sm}_{10}(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})_{89.7}\text{W}_{0.3}\}_{85.0}\text{N}_{15.0}$ 粉末試料を用いて圧縮成形ボンド磁石を作製したところ、密度が 6.1 Mg/m^3 のとき、 $J_r = 0.78 \text{ T}$, $H_{cj} = 693.8 \text{ kA/m}$, $H_{cb} = 464.5 \text{ kA/m}$, $(\text{BH})_{\text{max}} = 95.0 \text{ kJ/m}^3$ (12.0 MGOe) であり、このときの J_r の可逆温度係数 $\alpha(J_r) = -0.071\%/^{\circ}\text{C}$, H_{cj} の不可逆

Fig.16 Temperature dependence of J_r and H_{cj} in $\{\text{Sm}_{10}(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})_{89.7}\text{W}_{0.3}\}_{85.0}\text{N}_{15.0}$ bonded magnet.

温度係数は $\alpha(H_{cj}) = -0.42\%/^{\circ}\text{C}$ であった。

文 献

- 1) M.Katter, J.Wecker and L.Schultz: "Structural and hard magnetic properties of rapidly solidified Sm-Fe-N", J. Appl. Phys., 70 (1991)3188-3196.
- 2) T.Yoneyama, T.Yamamoto and T.Hidaka: "Magnetic properties of rapidly quenched high remanence Zr added Sm-Fe-N isotropic powder", Appl. Phys. Lett., 67(1995)3197-3199.
- 3) S.Suzuki, S.Suzuki and H.Yamamoto: "Magnetic properties of Melt-Spun $\text{Sm}_{10}(\text{Fe}, \text{V})_{90}\text{N}_y$ with TbCu_7 type structure", IEEE Trans. Magn., 31(1995)902-905.
- 4) S.Sakurada, A.Tsutai, T.Hirai, Y.Yanagida and M.Sahasi: "Structural and magnetic properties of rapidly quenched (R, Zr) $(\text{Fe}, \text{Co})_{10}\text{N}_x$ ", J. Appl. Phys., 79(1996)4611-4613.
- 5) T.Yamamoto, T.Hidaka, T.Yoneyama, H.Nishino and A.Fukuno: "Magnetic Properties of Rapidly Quenched $(\text{Sm}, \text{Zr})(\text{Fe}, \text{Co})_7\text{-N} + \alpha\text{Fe}$ ", Materials Trans. JIM., 37(1996)1232-1237.
- 6) 福野亮, 山本智美, 日高徹也: "SmFe₇N_x + αFe 系微細複合磁石の開発", 粉体および粉末冶金誌, 46(1999)581-588.
- 7) 山元洋, 高橋加州, 岡野健, 鈴木俊治, 福野亮: "Sm(Fe, Co, V)₇ 窒化化合物の磁気特性", 粉体および粉末冶金誌, 44 (1997)812-817.
- 8) 山元洋, 岡野健: "SmFe₇ 型構造 Sm-Fe-Co-V-Cu-Nb 系窒化化合物の磁気特性", 粉体および粉末冶金誌, 46(1999)589-593.
- 9) 山元洋, 松本成典, 福野亮: "TbCu₇ 形 Sm-Fe-Co-Nb-Zr 系窒化化合物の磁気特性", 粉体および粉末冶金誌, 48(2001)184-190.