磁場中反応を利用した選択的磁性材料合成

三井好古^{*1)} 尾上昌平^{**2)} 小山佳一^{*2)}

1. はじめに

磁場を用いた材料プロセスにおいては、ローレンツ力による対流抑制効果⁽¹⁾や、磁気力による磁気分離⁽²⁾、磁気異方性を有する結晶に対する配向効果や異方的な結晶成長が期待できる。磁場はシリコン単結晶育成⁽¹⁾や、異方性磁石を作製するための磁場配向、アルニコ磁石の異方的結晶成長⁽³⁾に利用されている。最近では、磁場中における組織や配向の制御によって永久磁石の保磁力⁽⁴⁾、磁気熱量効果⁽⁵⁾、磁歪特性⁽⁶⁾、熱電特性⁽⁷⁾や機械特性⁽⁸⁾の向上が報告されている。

磁場中プロセスは、鉄鋼材料をはじめとした強磁性相を含む状態図、拡散現象や相変態・反応に対しても有意に影響する。これまでに、相変態温度への磁場効果⁽⁸⁾⁽⁹⁾や磁場中状態図^{(10)–(15)}、異種金属拡散対を用いた拡散/反応^{(16)–(19)}、磁場中熱処理による組織制御^{(20)–(22)}に対する研究が行われてきた。

相変態温度や状態図が磁場で変化することが明らかになったが、磁場中における磁性相のエネルギー利得は10 T級の強磁場を印加したとしても0.1 kJ/mol から1 kJ/mol のオーダーである。この利得は、熱処理温度に対して小さく、合成する相を選択できるほど大きくないと考えられる。しかしながら最近我々は、磁性材料の固相反応、固液反応及び気相反応に対する磁場効果を評価し、強磁場と強磁性を組み合わせ、磁気エネルギー利得を最大限得ることで、有意に合成促進できることがわかってきた。

本稿では、まず相変態温度の観点から定常磁場によって得られる強磁性相のエネルギー利得について概説する。また、近年国内外で行われている定常磁場を用いた磁場中反応に関する研究について述べる。そして、著者らの最近の成果である、磁場を用いた 1) 固相反応 2) 固液反応及び 3) 気相-固相反応について紹介する。

2. 磁場によるエネルギー利得と反応への効果

(1) 磁場によるエネルギー利得

1 μ_B の磁化を有する強磁性体は1 Tの磁場中においては、磁気エネルギーによって0.67 K程度の利得が生じる。一般には、圧力及び磁場による自由エネルギー変化 dG は、圧力 p 、体積 V 、磁化 M 、外部磁場 H を用いて、

$$dG = p dV - M dH \quad (1)$$

で表されることから、磁場によるエネルギー利得 E_{mag} は、化学量論あたりの磁化及び磁束密度 $\mu_0 H$ [T] を用いて

$$E_{\text{mag}} = \mu_0 \int_0^H M dH \quad (2)$$

で表される。図1に E_{mag} の磁場依存性の概略図を示す。強磁性体の E_{mag} はキュリー温度 T_C を境にし、強磁性領域と常磁性領域で異なる。強磁性領域 $T \ll T_C$ では、磁化は磁場印加によって容易に飽和磁化 M_s となるため、 $E_{\text{mag}} = M_s H$ となり、 H に比例する。 $T > T_C$ では常磁性領域であるため、 $M = \chi(T) H$ ($\chi(T)$: 常磁性磁化率) となる。図1(b)に示すように $E_{\text{mag}} = (1/2) \chi H^2 = (1/2) M H$ であり磁場の2乗に比例する。強磁性 MnBi (3.9 $\mu_B/\text{f.u.}$, $T_C = 720$ K) の磁気特性をもとに、分子場計算によって得られた E_{mag} を図2に示す⁽¹⁴⁾。300 Kにおいては、 E_{mag} は磁場に対して線形となるのに対し、900 Kにおいては、磁場の2乗に比例する。無冷媒超伝導マグネットで発生される10 T程度の磁場では、強磁性領域では、0.1 kJ/mol のオーダーで E_{mag} が得られる。

一方、外場を利用した合成として、高圧環境を用いた研究が行われている⁽²³⁾⁽²⁴⁾。そこで、磁場と圧力の相変態に対する効果をFeを例に比較する。Choiらは、 αFe と γFe の磁化率からそれぞれのエネルギー利得の差 ΔE_{mag} を評価し α - γ 変態温度への磁場効果を報告した⁽¹¹⁾。 α - γ 変態温度では αFe 、 γFe はともに常磁性であるが、 αFe の磁化率が γFe よ

* 鹿児島大学大学院理工学研究科；1) 准教授 2) 教授(〒890-0065 鹿児島市郡元 1-21-35)

** 鹿児島大学研究推進機構 研究支援センター；技術専門職員

Selective Synthesis of Magnetic Materials by Reaction under Magnetic Fields; Yoshifuru MITSUI*, Masahira ONOUE** and Keiichi KOYAMA* (*Kagoshima University, Kagoshima)

Keywords: magnetic field annealing, reactive sintering, solid-phase reaction, gas-solid reaction, ferromagnetic alloys

2020年6月15日受理[doi:10.2320/materia.59.422]

図1 磁化の磁場依存性と E_{mag} の関係. (a)強磁性領域 (b)常磁性領域.

図2 分子場計算によって得られた MnBi ($3.9 \mu_B/\text{f.u.}$, $T_c = 720 \text{ K}$) の E_{mag} の磁場依存性⁽¹⁴⁾.

り大きい磁場中では α - γ 変態温度は上昇する. 70 T 印加による α - γ 変態温度の上昇で, γ 相が非平衡相になることが示唆された. 一方, 高圧下では γ 相が安定化し, α - γ 変態温度は低下する⁽²⁵⁾. 従って Fe の α - γ 変態においては, 磁場と圧力では相平衡へ与える効果が逆になる. また, 磁場は磁気異方性に作用し, 結晶配向や異方的な組織形成を誘起することができることから磁場をパラメータとした独自の合成や結晶成長が期待できる.

(2) 拡散・反応への磁場効果

拡散や反応が磁場によって抑制/促進することが報告されている. 拡散対を用いた磁場中実験が多く行われている. これらの磁場効果は, 反応の速度定数 k について, 頻度因子 k_0 , 活性化エネルギー Q , 気体定数 R を用いた以下の速度式

$$k = k_0 \exp(-Q/RT) \quad (3)$$

を用いて速度論的に議論されている. Ni-Al や Mg-Al といった系について, 反応生成物の厚さは磁場によって減少する. これは, 頻度因子の低下によると報告されている⁽¹⁶⁾⁻⁽¹⁸⁾. この磁場効果の起源として, 原子が空孔移動する際にローレンツ力による阻害によるモデルが提案されている⁽¹⁸⁾. また, αFe 及び γFe 中への炭素の拡散に対する磁場効果について, αFe への炭素の拡散が磁場で抑制され, 抑制度は磁場強度に比例することが報告された⁽²⁶⁾. この磁場による抑制効果は, Ni-Al や Mg-Al と同様に頻度因子の減少による. 頻度因子の減少の起源は強磁性 $\alpha\text{-Fe}$ の磁歪によって bcc 格子に侵入する炭素の侵入過程が変化するモデルが提案された.

一方で, 磁場が活性化エネルギーへ作用する場合もある. これまでに, Fe 基アモルファスからの $\alpha\text{-Fe}$ の結晶化に対する磁場効果が報告されている. Fujii ら⁽²⁷⁾ や Onodera ら⁽²⁸⁾ によって, Fe 基アモルファスの結晶化に対する磁場効果が調べられており, 強磁性 αFe の核生成が促進されることが報告された. Yardley らによって熱力学計算が行われ, 6 T で得られる結晶相のエネルギー利得では, 磁場誘起の結晶相の増大効果は得られないことが示された⁽²⁹⁾. その後, 核生成の促進は, 結晶化の活性化エネルギー Q 及び臨界核半径が結晶相 αFe の磁気エネルギー利得によって低下すると考えられた⁽²⁷⁾.

以上のことから反応や合成に対し, 磁場は反応の頻度因子及び活性化エネルギーの両方に作用する可能性がある. また反応物と原料の磁性にも関係することが想定される. 次節では, 磁場中反応と磁性の関係について, 我々が最近得た3つの系(固相反応, 固液反応, 気相-固相反応)の成果について紹介する.

3. 固相反応への磁場効果 —MnBi の反応焼結⁽³⁰⁾⁻⁽³³⁾—

まず, 固相反応への磁場効果として, 強磁性体 MnBi の反応焼結を紹介する. MnBi は, 六方晶 NiAs 型を有する強磁性体である. Bi-Mn 状態図⁽³⁴⁾によれば, 平衡相の化合物は, 低温相 MnBi 及び高温相 $\text{Mn}_{1.08}\text{Bi}$ だけである. どちらの化合物も室温以上のキュリー温度を有し, かつ強い一軸の結晶磁気異方性を有している.

MnBi は包晶反応によって合成されるため, Mn の偏析によって純良な試料の合成が困難である. 磁石特性に関する研究では, 液体急冷法によるアモルファスを母合金とする合成が行われている⁽³⁵⁾.

MnBi の強い一軸の磁気異方性に着目し、磁場中プロセスが試みられてきた。Bi-rich 液相中での磁場中結晶成長により、異方的な組織形成や、それに伴う磁気特性制御に関する研究が行われている^{(2)(36)–(38)}。MnBi の合成に対し、磁気エネルギー利得の観点からは、構成元素である Mn と Bi はともに非強磁性体であり反応物である MnBi 相は強磁性であることから、原料と反応相の間に大きな磁気エネルギー利得が得られる。すなわち、固相反応に対する有意な磁場効果が期待できる。

図 3 に磁場中反応焼結した MnBi の X 線回折パターン⁽³¹⁾を示す。ゼロ磁場中では、MnBi 相の生成は微量で、反応した MnBi 相は 9 wt% である。15 T を印加することで 82 wt% に反応率が向上する。また、Scherrer の式から求めた結晶子サイズはゼロ磁場で 34 nm、15 T で 63 nm となり、磁場中熱処理による MnBi 相の粗大化が確認された。また、図 3 (b) に示す、磁場中熱処理試料のバルク X 線回折測定では、00*l* 回折線だけが観測され、一軸の結晶配向した MnBi 相が生成したことがわかる。

組織観察及び反応率の熱処理時間依存性から磁場による反応促進効果及び結晶配向効果については以下のように考えられる。まず、反応焼結において、生成率 f は熱処理時間 t を用いて、

$$1 - (1 - f)^{1/3} = kt^{1/2} \quad (4)$$

で進行する⁽³⁹⁾。複数の温度での固相焼結が困難であるため、式 (3) における k_0 及び Q の絶対値は評価されなかった。しかし、強磁性 MnBi の E_{mag} 利得 (~ 0.25 kJ/mol) により Q が低下することが予想される。 k_0 が磁場による影響を受けないと仮定した場合、 Q が 4 kJ/mol 程度低下することが示された⁽³³⁾。

図 4 に電子線プローブマイクロアナライザ (EPMA) で観

図 3 固相反応焼結によって作製した MnBi の XRD パターン⁽³¹⁾。(a) 0 T (粉末試料)、15 T (粉末試料) 及び (b) 15 T (バルク試料) の XRD パターン。

察した 0 T 及び 10 T 磁場中で 3 h 反応させた MnBi 圧粉体の組織を示す。ゼロ磁場中で反応させた場合に比べ 10 T 中で反応させることで、Mn 粒あたりの MnBi の反応サイトが増加していることがわかる。すなわち、磁場は反応初期における Mn と Bi の粒界での反応を促進していることが示された。

また、上記の Mn と Bi の粒界での初期の反応促進が磁場効果の発現に対し支配的であることが明らかになった。表 1 に磁場中熱処理条件と反応率の関係を示す。ゼロ磁場中熱処理試料は、磁場中熱処理を施した他の 2 つの試料に対し反応率が著しく低い。一方、3 h、10 T 熱処理後、9 h ゼロ磁場熱処理した試料と、12 h、10 T 熱処理した試料では、生成した MnBi の相分率が同等であることがわかった。

図 4 (a) 0 T、(b) 10 T 中で合成した固相反応焼結初期における MnBi 試料の反射電子像⁽³²⁾。523 K、3 h の熱処理を行った。黒は Mn 粒、白は Bi、グレーが生成した MnBi 相であり、MnBi 相が生成した部分を矢印で示している。

表 1 磁場中反応焼結によって得られた MnBi 相の生成率 f ⁽³²⁾。

熱処理条件	MnBi 相生成率 f (%)
0 T-12 h	1.78
10 T-12 h	12.6
10 T-3 h + 0 T-9 h	12.1

磁場による結晶配向効果については、反応初期では結晶配向度が低く、熱処理時間の増加とともに向上することがわかった。これは磁場方向に配向した MnBi 粒が優先的に粗大化することに起因すると説明された⁽³³⁾。

以上のことから、非強磁性から強磁性への反応である MnBi の反応焼結は磁場で著しく促進すること、及び MnBi の強い一軸磁気異方性に由来し結晶配向した試料が合成されることがわかった。この磁場効果は、1) 反応促進効果は初期の粒界における反応サイトの増加 2) 結晶配向効果は結晶成長過程における粗大化に起因すること、が明らかになった。

4. 固液反応への磁場効果 —Ga と遷移金属の固液反応⁽⁴⁰⁾⁽⁴¹⁾—

前項では、磁場が強磁性への反応を促進させる効果について紹介した。本項では磁場が反応を抑制する効果について紹介する。

磁場による拡散現象・結晶成長に対する影響は、拡散対を用いた固相反応や、凝固過程に対して調べられてきた。我々は、固液反応の磁場効果を明らかにするため、Ga と遷移金属(Fe, Mn)について固液界面を作成し、その結晶成長に対する磁場効果を評価した。特に、Fe-Ga 系では α -Fe の磁性と反応に対する磁場効果の関係を明らかにするために、973 K(強磁性領域)、1023 K(キュリー温度付近)、1073 K(常磁性領域)での磁場中熱処理を行った。磁場中熱処理した Fe-Ga, Mn-Ga について、EPMA による組織観察を行った。

図 5 に 1023 K で磁場中反応させた Fe/Ga の組織を示す⁽⁴¹⁾。4 つの合金相と 1 つの共析領域が得られた。10 T 磁場中熱処理試料では Fe_3Ga 相や共析領域の厚さが減少していることがわかる。973 K 及び 1073 K での反応についても、磁場による反応の抑制が観察された。すなわち、 α -Fe の磁性によらず Fe/Ga 固液反応は抑制されることがわかった。反応抑制効果に対する磁性の影響について速度定数 $k(T, H)$ の比 $k(10 \text{ T})/k(0 \text{ T})$ によって評価された。973 K, 1023 K, 1073 K における $k(10 \text{ T})/k(0 \text{ T})$ は、それぞれ 0.53, 0.40, 0.43 となり、強磁性領域でわずかに大きい。しかし、973 K では測定誤差が大きく、磁性が反応に与える影響について明瞭ではない。ただし、上記のように強磁性が反応抑制効果を低減する要因となる場合、Fe-Ga α 相が有する磁歪⁽⁴²⁾による可能性がある。

表 2 に式(3)から評価した Fe_3Ga と $\text{Fe}_3\text{Ga} + \text{Fe}_6\text{Ga}_5$ 共析領域の 2 相の反応の頻度因子と活性化エネルギーを示す⁽⁴¹⁾。磁場中では式(3)の頻度因子 k_0 は大きく低下し、活性化エネルギー Q の大きな変化は見られなかった。これは、これまでに報告されてきた Mg-Al⁽¹⁶⁾や Ni-Al⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾の固相反応と同様の傾向である。

Mn-Ga の場合、Fe-Ga と異なる磁場中熱処理効果が得られた。0 T, 5 T 中で 773 K, 12 h 熱処理を施した Mn/Ga の元素マッピング像を図 6 に示す。3 つの合金相(MnGa_3 ,

図 5 Fe/Ga 拡散対の 0 T と 10 T 中で 1023 K 24 時間熱処理した試料の反射電子像⁽⁴¹⁾。

表 2 Fe_3Ga と $\text{Fe}_3\text{Ga} + \text{Fe}_6\text{Ga}_5$ 共析領域の磁場に対する頻度因子 k_0 と活性化エネルギー Q ⁽⁴¹⁾。

相	磁場(T)	k_0 ($\times 10^3 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)	$Q(\text{kJ/mol})$
Fe_3Ga + 共析相 ($\text{Fe}_3\text{Ga} + \text{Fe}_6\text{Ga}_5$)	0	25.0	336
	10	1.32	318

Mn_2Ga_5 , MnGa) が明瞭に観察された。反応相の厚さは、磁場の有無によって有意な差がないことがわかった。磁場効果が現れなかった原因を式(3)をもとに議論する。反応の頻度因子 k_0 は Fe-Ga の場合と同様に磁場によって減少する。一方、Mn-Ga 系では T_c が高い強磁性 MnGa 相が反応相として存在するため MnBi の場合と同様に反応の活性化エネルギーも下がると考えられる。その結果、 k_0 と Q の両方が低下したことで、結果的に反応の速度定数 k に対する磁場効果が明瞭に現れなかった、と考察された。

一方で、磁場効果の発現には、相変態を考慮する必要がある。Co/Si の場合、hcp 構造から fcc 構造への相変態が磁場効果に大きく影響する⁽⁴³⁾。磁性と磁場の関係の他にも、磁

図6 0 T及び5 T中で773 K, 12 h熱処理した Mn/Ga 拡散対の元素マッピング像⁽⁴⁰⁾.

場効果に影響を及ぼす要因を考慮する必要がある。図6で観察された相は Mn₂Ga₅ や MnGa₃, MnGa 相と、Ga-rich 側が主であったが、反応過程で生成すると考えられる Mn-rich 相には770 K 程度の高いキュリー温度を有し、D0₂₂ 相-D0₁₉ 相間の結晶変態が存在するフェリ磁性 Mn₃Ga 相⁽⁴⁴⁾が存在する。これらの磁性相の結晶変態や磁気変態が反応に対する磁場効果に影響することも考えられる。

以上のことから、強磁性である α Fe と Ga の反応は、Fe の磁性に関わらず反応が抑制されることがわかった。一方、反応化合物に強磁性相を含む Mn-Ga の反応では、明確な磁場効果が現れなかった。ただし、この2つの実験では印加した磁場強度が異なる。これらの系では、磁場強度や相変態の影響をもとにした議論が望まれる。

図7 磁場中空化された $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 試料の熱磁化曲線⁽⁴³⁾. 比較のため、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 及び $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ の磁化曲線も掲載した。

5. 気相-固相反応への磁場効果 — $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ の窒化反応⁽⁴⁵⁾⁻⁽⁴⁷⁾—

気相反応に対する磁場効果は、これまでに、 LaCo_5 の水素化に関する研究⁽⁴⁸⁾や、強磁場化学気相法によって成膜された高温超伝導膜⁽⁴⁹⁾や、磁場中パルスレーザー成膜によるスピノーダル分解に対する磁場効果に関する研究が行われてきた⁽⁵⁰⁾。

我々は、永久磁石材料である $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ の窒化反応に着目し、磁場が窒化を促進することを明らかにした。

$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ は、菱面体 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 型を有する母相 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 相に窒素原子が侵入する窒化反応によって生成する。このとき体積膨張とともに、 T_C が396 K から746 K へと上昇し、磁化は1.5倍に増大し室温で1.51 Tを示す。すなわち、母相の T_C 以上での熱処理で、大きな磁気エネルギー利得による反応促進効果が期待できる。

図7にゼロ磁場及び5 T中で窒化した $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ の熱磁化曲線を示す⁽⁴⁵⁾。 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ と $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ の磁化曲線を共に示している。ゼロ磁場窒化した試料と磁場中空化した試料を比較すると、400 K 付近と750 K 付近に2つのキュリー温度が存在し、磁化及び400 K 付近のキュリー温度が上昇しているようにみえる。2つのキュリー温度は、窒素量 x の相と $x = 3$ の相が2相共存していることを示唆している。ゼロ磁場では $x = 0.6$ に対し、5 T では、 $x = 1.0$ となり磁場中熱処理によって窒化が促進することが示された。これは、窒化温度における $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ と $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ の E_{mag} の差 ΔE_{mag} によるものと考えられる。図8に磁場による窒素量の増大量 Δx と、窒化温度の関係を示す。図中に ΔE_{mag} の窒化温度依存性をともに示している⁽⁴⁷⁾。 ΔE_{mag} は温度を低下させると上昇し、窒化促進効果の増大が期待される。しかしながら、実験においては、温度低下とともに Δx は低下した。すなわち、磁場による窒化促進効果は ΔE_{mag} の効果だけでは説明ができない。

そこで、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ の2つの窒化プロセスそれぞれに異なる

図8 窒化温度と磁場による窒素量の増加量 Δx 及び $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ と $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ の磁気エネルギー差 ΔE_{mag} の窒化温度依存性⁽⁴⁵⁾.

(a) 窒素拡散プロセス

(b) 相成長プロセス

図9 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ の窒化プロセスの概略図⁽⁴⁴⁾. (a) 窒素拡散プロセスおよび(b) 相成長プロセス.

(FN相)が成長する(相成長プロセス). $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ から $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 相への相変化において, NP相への窒素の拡散とFN相の成長が同時に進行する.

ここで, 窒化プロセスはその初期の段階で, 粒内への窒素の拡散が支配的であると報告されている⁽⁵¹⁾. 前節で述べたFe-Gaのように拡散プロセスが磁場によって抑制された場合, FN相の成長は侵入した窒素量が少ないことで制限されてしまう. つまり, 磁場による拡散抑制によって十分に窒素が供給されないことで, 磁場によるFN相の成長促進効果が十分に現れないと考えられる. 今後, 拡散抑制効果を抑制しつつ成長促進効果を最大限得られる条件の最適化が必要である.

6. まとめと今後の展望

強磁性相の選択的な合成を促す強磁場プロセスについて紹介した.

強磁性相を合成する反応は, 磁場によって促進する. つまり, 選択的に強磁性相を合成可能であることが示された. 一方, 拡散プロセスは磁性によらず磁場によって抑制されることが固液反応の結果によって示された.

$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ の窒化反応のように, この2つの効果は同時に起こる可能性がある. 反応促進効果及び拡散の抑制効果は磁場に依存することから, 狙った効果を最大限発揮できる磁場強度の最適化が必要である.

一方, MnBiの固相反応のように反応初期は反応促進効果, 後期では結晶配向効果と磁場が作用しているプロセスを分離することができれば, より効果的な磁場中プロセスの活用が期待できる.

本研究の遂行にあたり, JSPS 科研費(課題番号26820281, 16H04547, 16K14374), 第26回日本鉄鋼協会鉄鋼研究振興助成, 池谷科学技術振興財団研究助成(0301019-A)の支援を受けました. また, 強磁場中の熱処理は, 東北大学金属材料研究所附属強磁場超伝導材料研究センターの共同利用によって行われました. 磁化測定は, 東北大学金属材料研究所新素材共同研究開発センター及び, 東京大学物性研究所の共同利用で行われました. 電子線プローブマイクロアナライザによる組織観察は鹿児島大学機器分析施設で行われました. 本稿で紹介した結果について, 東北大学金属材料研究所の梅津理恵教授, 高橋弘紀先生, 名古屋大学 水口将輝教授, 東京大学物性研究所の上床美也教授にご協力, ご助言いただきました. ここに, 感謝いたします.

文 献

- (1) 布施川泉, 太田友彦, 長澤 繁: 低温工学, **33**(1998), 54-59.
- (2) Q. Wang, C. Lou, T. Liu, N. Wei, C. Wang and J. He: J. Phys. D: Appl. Phys., **42**(2009), 025001.
- (3) 佐川真人, 浜野正昭, 平林 真 編: 永久磁石—材料科学と応用—: アグネ技術センター (2007), 170-172.