

学位論文の要約

氏名	尾上 昌平
学位論文題目	希土類系磁石 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ の合成及び分解過程における磁場効果

第1章 序論

$R_2\text{Fe}_{17}$ ($R =$ 希土類元素) の炭化物のうち、 $R = \text{Sm}$ において容易に磁気異方性が得られることが報告され¹⁾、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ に対する侵入型三元化合物の研究が進展した。 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 化合物は、母合金 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ と N_2 ガスまたは NH_3 ガスとの気相-固相反応によって合成され、菱面体 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 型結晶構造(図1.1)の格子間に窒素が侵入することが、1990年、Coeyらによって発見された²⁾。この結晶構造と窒素の侵入位置(図中9(e))を図に示す。図1.1に示すとおり、窒素はFeのカメノコ格子とその中心に存在するSm原子からなる面内に位置し、Smを囲んでカメノコ辺上に3個存在する。一つの辺は2つのSmで共有されるので、Nサイトの数はSm原子1個あたり3分の2個、したがって1分子式当たり3個まで窒素を収容できる³⁾。窒素原子の侵入による結晶構造の変態はなく、格子は a 軸、 c 軸ともに膨張し、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ の $x = 3$ のとき、体積は約6%膨張する⁴⁾。

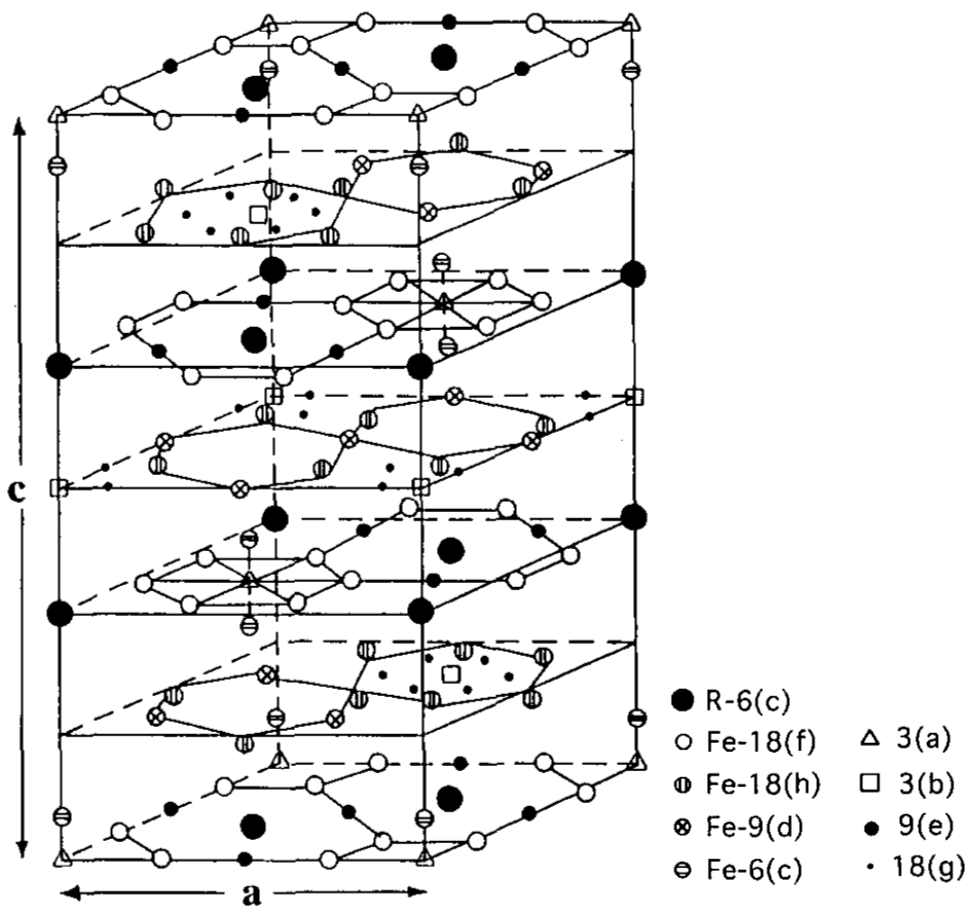
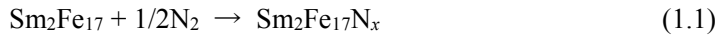


図1.1 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ の結晶構造³⁾

Fujiiらは、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ に対して様々な N_2 ガス圧力下で気相-固相反応熱処理を行い、0.05 MPa未満の N_2 ガス圧力下では、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 粒子への窒化は主に窒素の拡散によるものであること、 N_2 ガス圧力が増加すると $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 相の相成長が、窒素化中の拡散よりも支配的になることを明らかにした⁵⁾。 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ の N_2 ガス下における窒化プロセスとして、以下の3つの基本的な反応によることが考えられる⁵⁾。

まず1つ目に、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 粉末表面で N_2 気相からN原子への窒素解離プロセス ($\text{N}_2 \rightarrow 2\text{N}$) が生じる。解離プロセスのみで合成された窒化物は図1.2(a)に示すとおり、粉末内で均一な窒素分布を示す。2つ目は、図1.2(b)に示すとおり、表面から粒内へ窒素の拡散が生じるのみのプロセスである。このプロセスで、式(1.1)に示すとおり、Nitrogen poorの $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ ($x < 3$) 相 (NP相) が粒内に生成される。



3つ目は、NP相から $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ のFully Nitride相 (FN相) への相成長が生じるプロセスである。Fujiiらの実験結果は、窒化時の窒素ガス圧力 P_n が0.1 MPa以上において、FN相の相成長が支配的であり、図1.2(c)のプロセスによって相成長するFN相は、NP相と2相共存になることを示した⁵⁾。

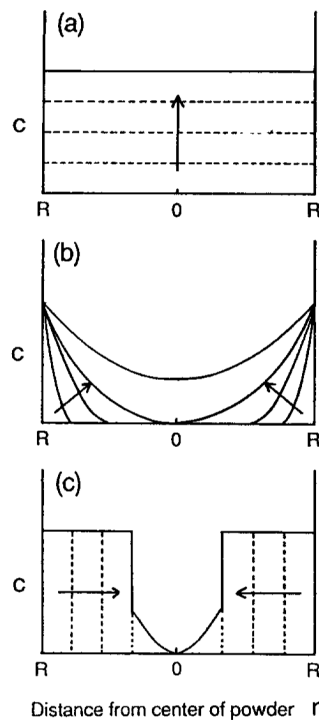


図1.2 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ に対する窒素侵入プロセス⁵⁾

$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ の窒化に伴い、磁気特性が大きく向上することが、Coeyらによって報告された²⁾。その後、Katterらは $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.94}$ において飽和磁化が1.09 Tから1.51 Tへ、磁気異方性は2.7 Tから21.0 Tへ、キュリー温度 T_C は390 Kから746 Kへ、磁気特性が飛躍的に向上することを報告した⁶⁾。これらの磁気特性は、Sagawaらが報告⁷⁾した $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ に匹敵する飽和磁化と磁気異方性を有し、キュリー温度は160 K高いものであった。このように、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ は高い磁気特性を持つことから、ポストNd-Fe-B系焼結磁石として注目されている。それにも関わらず、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ の実用化はボンド磁石に限られている。これまで述べた磁気特性は粉末試料状でのスペックであり、永久磁石材料で使用するためには、焼結固化の過程が必要である。Katterらは、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ は、300-500 K付近で窒化物から窒素原子の脱窒化が起きること、873 K以上でSmN、 α -Fe、窒素を含まない $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ に分解することを示した⁶⁾。これはバルクマグネットを作成する過程で経なければならない焼結が出来ないことを意味し、このことが本格的な実用化を阻む最大の要因となっている。よって、現在の用途は低密度のボンド磁石に限られており、その能力をフルに発揮できていない。そのため、この熱分解を避けて粉末緻密化につなげるアプローチが行われている。

一方で、磁場は物質の持つ磁化に作用し、ゼーマンエネルギーを生じさせることで自由エネルギーを低下させることが知られている⁸⁾。磁場中におけるギブスの自由エネルギーは、(1.2)式のとおり表される。

$$G = H - TS - G_M \quad (1.2)$$

ここで、 G はギブスエネルギー[J]、 H はエンタルピー[J]、 T は温度[K]、 S はエントロピー[J/K]、 G_M はゼーマンエネルギー[J]である。磁場中で生じるゼーマンエネルギー G_M は、(1.3)式で表され、 mB 曲線を積分することによって求められる。

$$G_M = \int m dB \quad (1.3)$$

従って、磁気モーメント $m = 1 \mu_B$ [J/T]に $B = 1$ Tの磁場が印加された場合、ゼーマンエネルギーは約0.67 Kに相当する。 10^2 Kオーダーで行う熱処理に影響を及ぼすには小さいエネルギーだが、大きな m を有する強磁性体に10 T級の熱処理を行うことで、相平衡のゼロ磁場からの変化、組織制御に関する報告が相次いだ⁹⁻¹¹⁾。

本研究では、飽和磁化及びキュリー温度が低い母合金 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ が、 N_2 ガスとの気相-固相反応に伴い、飽和磁化及びキュリー温度が高い $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 化合物へ合成される。従って適切な熱処理温度で反応させた場合、大きな ΔG_M が得られ、気相-固相反応における磁場効果が期待される。また、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 化合物の熱分解過程では、分離前の $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ と、分解によって現れる α -Feはそれぞれ飽和磁化、キュリー温度が異なるため、合成過程と同様に磁場効果が期待される。

そのため、本研究では、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ の合成及び分解過程の磁場効果を明らかにするため、以下の通り、研究目的を設定した。

- (1) 磁場中気相-固相反応熱処理装置を設計・作製し、母合金 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ に対して窒化熱処理を行う。
- (2) $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ の気相-固相反応における磁場効果を明らかにする。
- (3) $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ の熱分解過程における磁場効果を明らかにする。

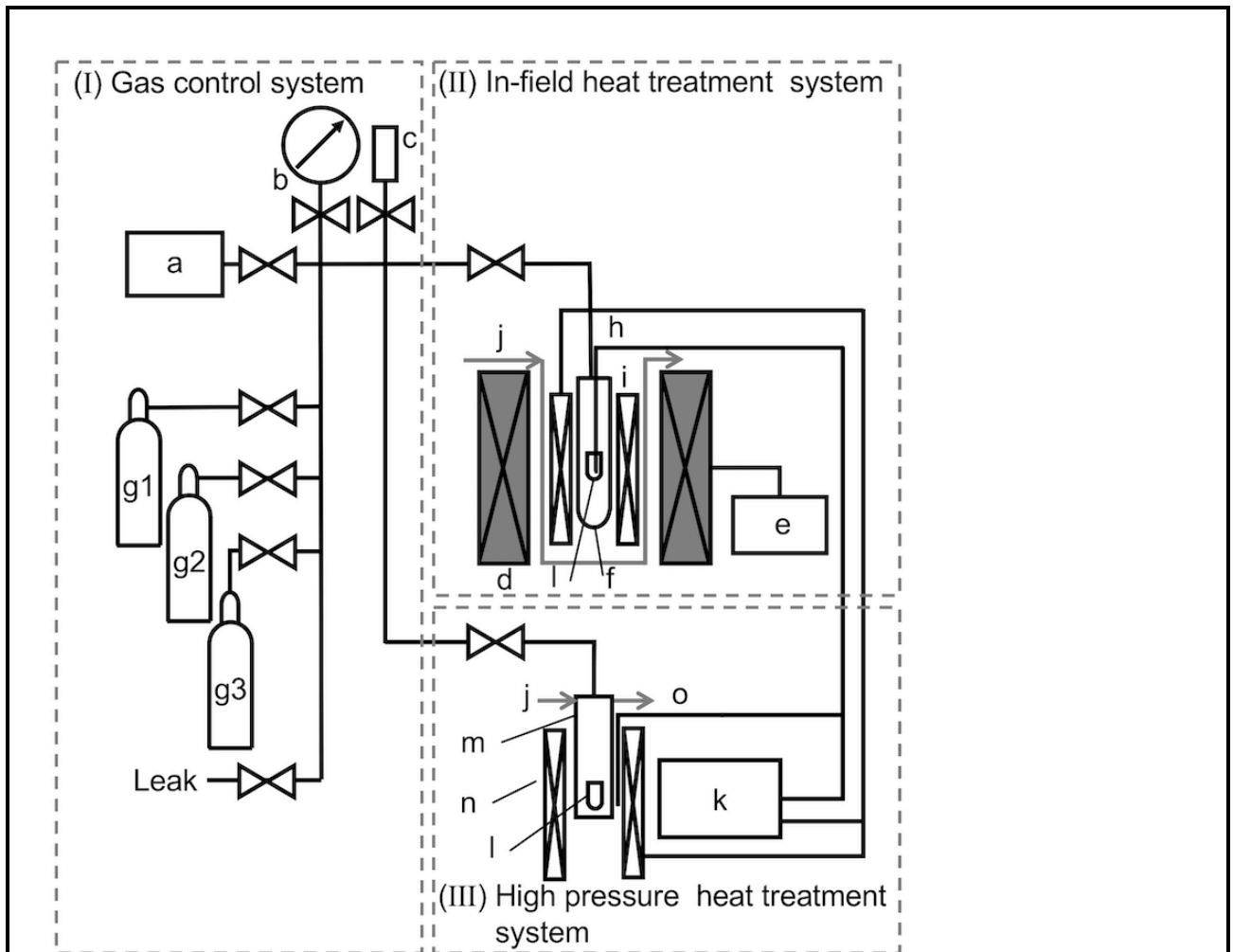
第2章 磁場中気相-固相反応熱処理装置の設計・作製

本研究の目的である $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ の窒化合成過程及び $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ の熱分解過程を明らかにするため、磁場中気相-固相反応熱処理装置の設計・作製を行った。作製した装置の模式図を図2.1に示す。本装置は、(I) ガス制御系、(II) 磁場中窒化系及び(III) 高圧窒化熱処理系で構成されている。

ガス制御系(I)は、油拡散ポンプ(a)、ガスボンベ(g1-g3)、圧力計(b)、真空計(c)で構成されている。ガス配管増設を可能とする予備のポートを設置しており、Ar、 N_2 、高純度 N_2 、水素吸蔵合金から放出される H_2 の4系統が接続されている。

(II) 磁場中熱処理系が、本システムに該当する。 $d = 52$ mm の室温ボアを備えた無冷媒超伝導マグネット(d)、磁場コントローラー(e)、石英セル(直径 $d = 14$ mm)(f)、R熱電対($d = 1$ mm)(h)、VSM用小型加熱炉($d = 24$ mm)(i)、水冷ジャケット(j)および温度コントローラー(k)で構成されている。石英ポート(I)内の粉末サンプルは、熱電対とともに石英セル内で磁場中心に配置された。石英セル上端と石英ポート上端の間に、固定支持棒を配置し、磁場印加時にも試料が動かないよう固定した。気相-固相反応に支障が出ないように、固定支持棒端部には複数の穴を開けている。安全対策として、マグネット内壁に設置した熱電対は温度過昇防止器と接続され、マグネットに対する熱的負荷がかかる前に温度コントローラーを遮断できる設計とした。磁場中熱処理系にて、磁場5 Tにおける $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ の窒化合成及び $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ の熱分解実験が行われ、結果はそれぞれ第4章及び第5章に示された。

高圧熱処理系(III)は、ステンレス鋼反応セル(m)、電気炉(n)、R熱電対($d = 1$ mm)(o)、および温度コントローラー(k)で構成されている。この系は、試料熱処理部に当たるセルの外径が23 mmであり、内径52 mmボアの超伝導マグネット内で熱処理を行う内径16 mm、外径24 mmの小型ヒーターでの熱処理はできない。そのため、高圧窒化熱処理は全てゼロ磁場で行われた。熱処理時の圧力 $P_n = 0.7$ MPa、熱処理温度 $T_n = 743$ K、熱処理時間 $t_n = 24$ hのとき、窒素量 x は、平均で $x = 3.0$ の試料が得られた。得られた窒化物試料は、磁場中熱分解実験の標準試料として使用された。



- | | |
|----------------|-------------------|
| a: 油拡散ポンプ | i: 磁場中熱処理用小型ヒーター |
| b: 圧力計 | j: ヒーター・マグネット間冷却水 |
| c: 真空計 | k: 温度コントローラー |
| d: 無冷媒超伝導マグネット | l: 試料 |
| e: 磁場コントローラー | m: 高圧窒化用金属セル |
| f: 磁場中熱処理用石英セル | n: 高圧窒化用電気炉 |
| g: ガスボンベ | o: 試料温度測定用R熱電対 |
| h: 試料温度計測用R熱電対 | |

図2.1 磁場中気相-固相反応熱処理装置の模式図

第3章 実験方法

$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 母合金は、高周波誘導炉にてアルゴンガス雰囲気で作製され、1423 Kで24時間、均質化熱処理が行われた。母合金試料は、広島大学藤井名誉教授から提供された⁵⁾。試料は大気中で53 μm 以下に粉碎され、X線回折パターンにて $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 型構造のほぼ単相であることが確認された。 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ の格子定数 $a = 0.85557(3)$ nm及び $c = 1.24456(5)$ nmは、文献値とほぼ同等の値だった⁴⁾。

確認された母合金試料に対して、磁場中気相-固相反応熱処理が行われた。窒素量決定のフローチャートを図3.1に示す。大気中で53 μm 以下に粉碎された母合金粉末約300 mgを、窒化合成用石英ボートに配置し、秤量した。試料は、無冷媒超伝導マグネットの磁場中心に配置され、 $\mu_0 H = 0$ 、5 Tで熱処理が行われた。合成後の試料の質量を再度秤量し、侵入した窒素量 x を決定した。秤量における質量差の有効数字は2桁であった。

窒化後の試料に対して、初めに室温XRDを行った。リートベルト解析¹²⁾からそれぞれの試料の結晶構造の特性及び相分率が求められた。次に、各試料に対して、磁化の磁場依存性及び温度依存性の

測定ならびに熱分析（DSC）を行い、その磁気特性を明らかにした。最後に室温メスバウア分光測定を行い、微視的状态を明らかにした。

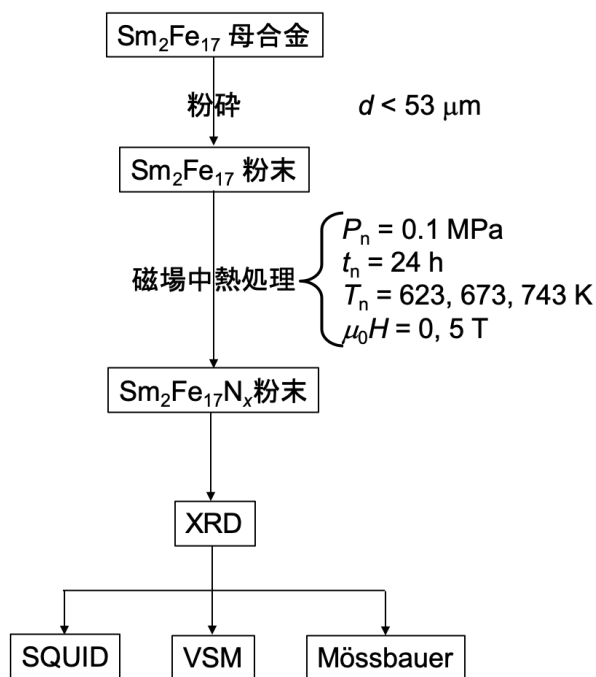


図3.1 合成実験のフローチャート

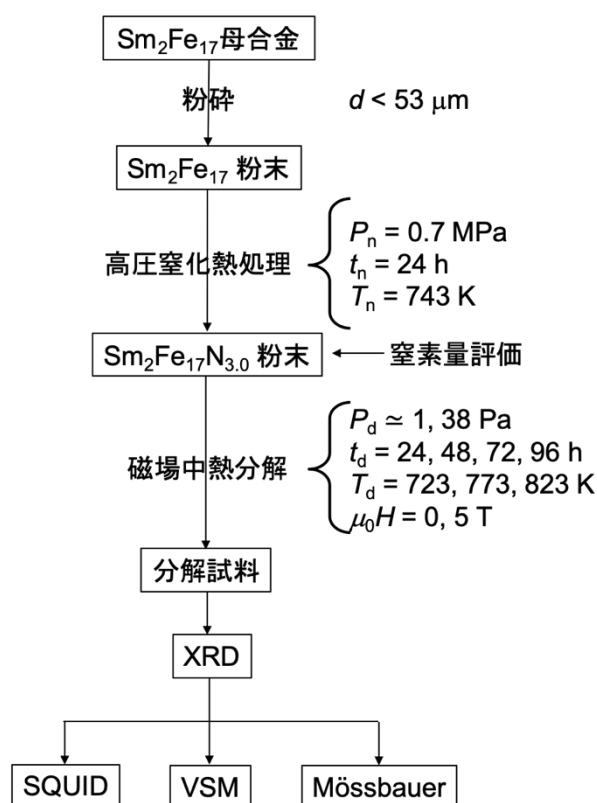


図3.2 分解実験のフローチャート

$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 相の磁場中熱分解実験のフローチャートを図3.2に示す。初めに高圧 N_2 ガス窒化プロセス法を用いて $x=3.0$ の $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3.0}$ の試料が作製された。高圧 N_2 ガス窒化プロセス法で得られた $x=3.0$ 試料の格子定数 $a=0.87405(5)\text{ nm}$ 、 $c=1.26581(7)\text{ nm}$ は、文献値とほぼ同等の値だった⁴⁾。 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3.0}$ 試料は約150 mgずつに分けられ、Al箔に封入後、磁場中熱処理用石英セルに配置され、真空排気状態で熱分解を行われた。熱分解は酸素の影響を受けるため^{13,14)}、真空度を $38\text{ Pa} \pm 2\text{ Pa}$ の環境（低真空状態、LV）、1 Pa以下の環境（高真空状態、HV）とで行った。熱処理温度は $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ のキュリー温度近傍またはそれ以上である723 K、773 K及び823 K、熱処理時間は24-96時間、磁場0 T及び5 Tの下で行われた。熱分解を行ったサンプルに対して、初めに室温XRDを行い、リートベルト解析からそれぞれの試料の相分率が求められた。次に、各試料の磁化の温度依存性を測定し、その磁気特性を明らかにした。最後に室温メスバウア分光測定を行い、微視的状态について調べた。

第4章 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 試料の気相-固相反応における磁場効果

$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 試料の気相-固相反応の磁場効果を明らかにするために、磁場中気相-固相反応熱処理装置を利用して、ゼロ磁場中熱処理（ZFHT）及び5T磁場熱処理（IFHT-5T）を行い、以下に示す結果が得られた。

1. ZFHT及びIFHT-5Tによる熱処理前後の質量変化から、試料への侵入窒素量を評価した。IFHT-5Tサンプルは、ZFHTサンプルと比較して、窒素量が増加した。
2. XRDパターンから、113、300、024回折線等のピーク分離が検出されたことから、NP相とFN相が共存することが示唆された。また、IFHT-5TサンプルのFN相のピーク強度は、すべての熱処理温度においてZFHTサンプルのピーク強度よりも大きくなり、FN相の相成長が磁場で促進されたことが示唆された。
3. 窒素量 $0.6 \leq x \leq 2.3$ のサンプルにおいて、磁気モーメントの温度変化は、Brillouin関数のような

曲線ではなく、2つの温度変化曲線の重ね合わせを示した。すべての熱処理温度において、IFHT-5Tの磁気モーメントは、ZFHTのそれより大きく、FN相がIFHT-5Tで成長していることが示唆された。

4. IFHT-5Tサンプル及びZFHTサンプルに対して、室温で ^{57}Fe - γ 線メスバウアー測定を行った。 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ と $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3.0}$ の2相の超微細相互作用パラメーターを初期値とした解析結果は、測定結果と非常に良い一致を示した。このことから、すべての試料において、FN相とNP相の2相が共存していることが明確に示された。
5. サイト占有率は、窒素量 x の増加に伴い、FN相の占有率が増加し、NP相の占有率が減少した。また、すべての熱処理温度で、IFHT-5TのFN相はZFHTのそれよりも高い占有率を示した。この結果から、磁場は、NP相からFN相への相成長を促進したことを示した。
6. 磁場中気相-固相反応過程の相成長モデルについて考察した。窒素原子は粉末試料内に拡散し、 $0 < x \leq 3$ のNP相を形成した。その後、NP相からFN相への相成長が起きた。FN相の相成長の過程で、磁場は、飽和磁気モーメント m_s 及び T_C の小さいNP相から、 m_s 及び T_C の大きいFN相への相成長を促進したと考えられる。

第5章 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 試料の熱分解過程気相-固相反応における磁場効果

$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3.0}$ 試料の熱分解過程における磁場効果を明らかにするために、真空度1Pa以下の高真空(HV)及び約40Paの低真空(LV)環境で、ZFHT及びIFHT-5Tの熱処理を24-96時間行った。分解試料の組成、磁気特性は、XRD、磁化測定、 ^{57}Fe - γ 線メスバウアー測定で評価され、以下に示す結果が得られた。

1. 高真空分解を熱処理温度 $T_d = 773 \text{ K}$ で行った。XRDで検出されたFN相及び α -Fe相の2相でリートベルト解析が行われ、相分率が見積もられた。高真空、 $T_d = 773 \text{ K}$ 熱処理試料では、熱処理時間数の増加に伴う2相の相分率に変化はなく、FN相の相分率はほぼ一定だった。
2. 高真空分解を $T_d = 823 \text{ K}$ で行った。XRDで検出されたFN相及び α -Fe相の2相でリートベルト解析が行われ、相分率が見積もられた。高真空、 $T_d = 823 \text{ K}$ 熱処理試料では、熱処理時間数の増加に伴い、FN相が減少する傾向が示された。一方、ZFHT及びIFHT-5Tの間の違いは小さく、高真空環境におけるFN相分解の磁場効果は小さかった。
3. 低真空(LV)分解試料は、XRDの結果から、 α -Fe相、 α - Fe_2O_3 相が析出していたため、FN相、 α -Fe相、 α - Fe_2O_3 相の3相でリートベルト解析を行った。熱処理時間96hのとき、FN相はZFHTと比較してIFHT-5Tでは減少したのに対して、IFHT-5T試料の α - Fe_2O_3 、 α -Fe相分率は、ZFHT試料と比較して増加した。このことから、磁場でFN相の分解が促進されたことが明確に示された。
5. LV-723K試料の磁化の温度変化は、熱処理時間48h、72h、96hのIFHT-5Tにおいて、Brillouin関数のような曲線ではなく、2相共存の磁化の温度変化を示した。このことから、脱窒素に伴って生じたNP相とFN相が共存していることが示唆された。
6. 熱処理時間48h、72h、96hのIFHT-5Tにおいて、飽和磁化はZFHTのそれと比較して減少した。これは、 α - Fe_2O_3 相の析出によるものと考えられた。
7. LV-723K試料に対して、室温で ^{57}Fe - γ 線メスバウアー分光測定を行い、FN相、NP相、 α -Fe相、 α - Fe_2O_3 相、 Fe_3O_4 相が観測された。熱処理時間96hの試料に対して5相12サイトで解析を行った結果、FN相分率はZFHT試料と比較して、IFHT-5Tでより分解した。代わりに析出したIFHT-5T試料のNP相、 α -Fe相、 α - Fe_2O_3 相、 Fe_3O_4 相分率はZFHT試料と比較して、より増加した。IFHT-5TとZFHT試料の間の相分率の変化量は、リートベルト解析結果と同様の傾向を示した。FN相の分解が磁場で促進されたことが明確に示された。
8. 高真空では、磁場効果は見出されず、低真空では鉄酸化物を伴ったFN相の分解促進効果が得られたことから、FN相の分解の磁場効果には真空度、とりわけ酸素濃度が重要であることが示唆された。

第6章 総括

本論文では、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ の気相-固相反応及び $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3.0}$ 試料の熱分解過程における磁場効果を明

らかにした。得られた研究成果を合成過程、分解過程でそれぞれ以下のとおり、総括する。

1. 合成過程の磁場効果

IFHT-5T熱処理試料の窒素量 x は、ZFHTと比較して増加し、磁場が合成を促進する結果が得られた。

磁化の温度依存性及び ^{57}Fe - γ 線メスbauer分光測定結果から、窒化過程において、NP相とFN相の2相が共存していることが示された。FN相は、 x の増加に伴い、相分率が増加することが明らかになった。本研究の条件においては、NP相からFN相への相成長が支配的である。IFHT-5T試料は、ZFHTより全ての熱処理条件で x が大きかったことから、磁場がFN相の相成長を促進したことが示された。

磁化の温度変化から、FN相の m 及び T_c は、それぞれNP相より大きいことが示唆された。このことから、磁場はゼーマンエネルギーの利得によってNP相からFN相への相成長を促進すると結論付けた。

2. 分解過程の磁場効果

分解実験は、真空度1 Paの高真空(HV)環境と約40 Paの低真空(LV)環境において行われた。

高真空分解を行ったとき、出現した相はFN相と α -Fe相であった。熱処理温度773 Kで、FN相の相分率は、熱処理時間数に関わらずほぼ一定だった。熱処理温度823 Kで、FN相の相分率は熱処理時間数に伴い減少したが、FN相分解の磁場効果は小さかった。

低真空分解を行ったとき、出現した相はFN相、NP相、 α -Fe相、 α - Fe_2O_3 相及び Fe_3O_4 相であった。IFHT-5Tにおいて、熱処理時間数の増加に伴いFN相の相分率は減少し、分解の磁場効果が明確に示された。

高真空では、磁場効果は見出されず、低真空では鉄酸化物を伴ったFN相の分解促進効果が得られたことから、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ の分解の磁場効果には真空度、とりわけ酸素濃度が重要であると結論づけた。

3. 今後の展望

$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 化合物は、その磁気特性から永久磁石として有望であるが、熱分解による焼結ができないため、様々な手法で低温焼結が行われている。今回の研究成果は、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ が分解しないためには酸素濃度が重要であることを明らかにした。また、磁場を利用することで、低温で良質な $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ を合成できることを明らかにした。今後、磁場中低温合成過程と焼結過程を結びつけることで、良質な $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 焼結磁石の作製に寄与できる可能性がある。

また、国内で採掘できない希土類元素を安定的に獲得するためのリサイクル効率の改善は、重要な課題である。今回、酸に溶解しにくい酸化鉄を析出させて $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ の分解を促進した成果の意義は大きく、磁場を用いた希土類元素の再利用に貢献できる可能性がある。

参考文献

- 1) X. P. Zhong, R. J. Radwański, F. R. de Boer, T. H. Jacobs and K. H. J. Buschow, "Magnetic and crystallographic characteristics of rare-earth ternary carbides derived from $R_2\text{Fe}_{17}$ compounds" J. Magn. Magn. Mater. 86, 333(1990)
- 2) J. M. D. Coey, H. Sun, "Improved magnetic properties by treatment of iron-based rare earth intermetallic compounds in ammonia" J. Magn. Magn. Mater. 87, L251(1990)
- 3) C. N. Christodoulou and T. Takeshita, "Preparation, structural and magnetic properties and stability of interstitial $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ -carbonitrides" J. Alloys Compd. 198, 1 (1993)
- 4) H. Fujii, H. Sun in: K.H.J. Buschow (Ed.), "Handbook of Magnetic Materials", Vol. 9, Elsevier, Amsterdam (1995)
- 5) H. Fujii, K. Tatami, K. Koyama, "Nitrogenation process in $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ under various N_2 -gas pressures up to 6 MPa" J. Alloys Compd. 236, 156-164, (1996)
- 6) M. Katter, J. Wecker, C. Kuhrt, L. Schultz, R. Grössinger, "Magnetic properties and thermal stability of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ with intermediate nitrogen concentrations" J. Magn. Magn. Mater. 117, 419(1992)

- 7) M. Sagawa, S. Fujimura, H. Yamamoto, Y. Matsuura, K. Hiraga, "Permanent Magnet Materials Based on the Rare Earth Iron Boron Tetragonal Compounds" IEEE Trans. Magn. 20, 1584-1589 (1984)
- 8) M. Yamaguchi in: M. Yamaguchi, Y. Tanimoto (Ed.), Magneto-Science, Springer, Berlin, (2007).
- 9) J-K. Choi, H. Ohtsuka, Y. Xu, W-Y. Choo, "Effects of a strong magnetic field on the phase stability of plain carbon steels" Scripta Mater. 43, 221 (2000)
- 10) M. Shimotomai and K. Maruta, "Aligned two-phase structures in Fe-C alloys" Scripta Mater. 42, 499 (2000)
- 11) Y. Liu, J. Zhang, S. Cao, G. Jia, X. Zhang, Z. Ren, X. Li, C. Jing, K. Deng, "Effect of magnetic field on the T_c and magnetic properties for the aligned MnBi compound" Solid State Commun. 138, 104 (2006)
- 12) H. M. Rietveld, "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures", J. Appl. Crystallogr. 2, 65 (1969)
- 13) K. Kobayashi, Q. Qi, J.M.D. Coey, "Magnetic properties of partially oxidized $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ " J. Magn. Magn. Mater. 140-144, 1077 (1995)
- 14) D. T. Zhang, M. Yue, J. X. Zhang, "Study on bulk $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ sintered magnets prepared by spark plasma sintering" Powder Metals. 50, 215 (2007)