

無容器凝固プロセスによる  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相の直接成長<sup>\*1</sup>小澤 俊平<sup>1</sup> 李 明軍<sup>1</sup> 杉山 卓<sup>2,\*2</sup> 神保 至<sup>2</sup> 栗林 一彦<sup>1</sup><sup>1</sup>文部科学省宇宙科学研究所, 現在: 宇宙航空研究開発機構宇宙科学研究本部 (ISAS/JAXA)<sup>2</sup>東海大学工学部材料科学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 68, No. 6 (2004), pp. 362-366

© 2004 The Japan Institute of Metals

Direct Growth of  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  Phase by Containerless ProcessingShumpei Ozawa<sup>1</sup>, Mingjun Li<sup>1</sup>, Suguru Sugiyama<sup>2,\*2</sup>, Itaru Jimbo<sup>2</sup> and Kazuhiko Kuribayashi<sup>1</sup><sup>1</sup>The Institute of Space and Astronautical Science, 3-1-1 Yoshinodai, Sagami-hara 229-8510<sup>2</sup>Department of Metallurgical Engineering, Tokai University, Hiratuka 259-1292

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  molten alloy droplets were containerlessly solidified using a 25 m drop tube. The relationship between the sample diameter and the microstructure was investigated. The diameter of the resultant spherical samples was in the range from 150 to 2000  $\mu\text{m}$ . When sample diameter was larger than 500  $\mu\text{m}$ , the microstructure of the spherical sample consisted of the  $\alpha$ -Fe phase embedded in the  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  matrix within entire sections. In the spherical sample with diameter of 400  $\mu\text{m}$ , the microstructures consisted of two regions, one was  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  columnar grains and the other was  $\alpha$ -Fe phase embedded in  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  matrix. The columnar  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  region expanded as the sample diameter decreased from 400  $\mu\text{m}$  to 350  $\mu\text{m}$ . When sample diameter reduced to 250  $\mu\text{m}$ , the microstructure of the spherical samples consisted of the pure  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  dendrite without any  $\alpha$ -Fe phase.

(Received February 18, 2004; Accepted April 5, 2004)

**Keywords:** containerless solidification, undercooling, direct crystallization, neodymium-iron-boron

## 1. 緒 言

ネオジウム-鉄-ボロン (Nd-Fe-B) 磁石は, 最も高性能な永久磁石として知られており, 最大エネルギー積が 444 kJ  $\text{m}^{-3}$  を超えるものも報告されている<sup>1)</sup>. この値は, 現在広く使われているフェライト磁石のものに比べ 10 倍以上大きい. ため, コンピュータや電子デバイスなどの需要拡大に伴って, 今後 Nd-Fe-B 磁石の生産量は, ますます増加することが予想される.

この Nd-Fe-B 磁石の高い磁気特性は, 高い飽和磁化と磁気異方性を持つ  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  金属間化合物に起因する<sup>2,3)</sup>. Fig. 1 に示す Schneider らによって報告された Nd-Fe-B 擬二元系状態図によると<sup>4)</sup>,  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相は, 初晶の  $\gamma$ -Fe 相と液相から包晶反応によって生成する. そのため, Nd-Fe-B 合金では, 一般的な包晶凝固組織と同様に, 初晶  $\gamma$ -Fe が  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  包晶相の中心に残存し<sup>5,6)</sup>, これが室温でソフト磁性相である  $\alpha$ -Fe 相へと変態して, Nd-Fe-B 磁石のハード磁気特性を低下させてしまう問題がある. したがって, Nd-Fe-B 合金中の  $\alpha$ -Fe 相を減少させることが非常に重要である.

包晶反応を経ずに, 包晶化合物を液相から直接成長させるための, 最も有効な手段の一つに大過冷却の利用がある. 大過冷却は一般的には, メルトスピン法やスプラット急冷など

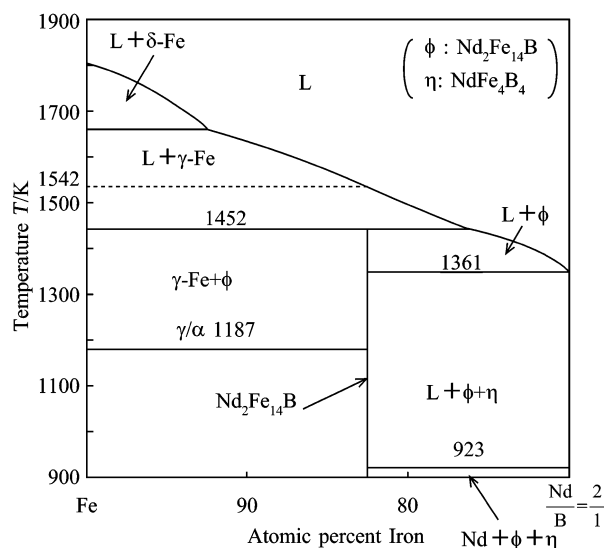


Fig. 1 Nd-Fe-B pseudo-binary phase diagram sectioned along the tie-line from Fe to  $\text{Nd}_2\text{B}$ .

の急冷凝固プロセスによって達成されるが<sup>7,8)</sup>, 同様の大過冷却は無容器凝固法によっても得ることができる<sup>9,10)</sup>. この方法では, 異質核生成サイトとなりうる容器壁がないので, メルトは凝固前に大きく過冷する.

本研究では, 高さ 25 m のドロップチューブを用いて Nd-Fe-B 合金融液を無容器凝固させ, 過冷却によって  $\alpha$ -Fe 相を含まない Nd-Fe-B 合金の作製が可能であることを検討し

<sup>\*1</sup> Mater. Trans. 44(2003) 806-810 に掲載<sup>\*2</sup> 東海大学大学院生 (Graduate Student, Tokai University)

た．特に，試料サイズと組織の関係について調査し，初晶 Fe 相を含まずに， $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相が直接成長できる臨界直径について検討した．

## 2. 実験方法

Fig. 2 にドロップチューブ実験の概要を示す．化学量論組成である  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  合金数グラムを，底部に直径 0.3–1.0 mm のノズルがついた石英ガラス製のるつぼに入れた．これをドロップチューブの上部チャンバーへセットし，チャンバー内を  $1 \times 10^{-3}$  Pa まで真空引きした後，純度 99.999% のアルゴンガスによって置換した．合金は高周波加熱によって，1650 K (液相線温度 + 100 K) まで加熱・溶解した．このときの試料温度は，石英ガラス製の保護管に入れた R 熱電対で測定した．溶解した合金は，るつぼ上部からアルゴンガスを用いて加圧し，ノズルから連続的に滴下させ，自由落下中に無容器状態で急冷凝固させた．得られた試料は直径 150–2000  $\mu\text{m}$  の球状で，ふるいを用いて直径ごとにグループ分けした．

試料は研磨した後，1% ナイタールで腐食し，走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて，赤道断面の組織を観察し，その試料の正確な直径を求めた．また EPMA によって化学組成を求めた．さらに試料に含まれる相は，Cu-K $\alpha$  を X 線源とした粉末エックス線回折 (XRD) によって同定した．

## 3. 実験結果および考察

ドロップチューブ実験では，メルトは異質核生成サイトとして作用する容器壁無しで凝固する．その上，液滴のサイズが小さいほど，核生成サイトとなりうる不純物が混入する確

率が小さくなるため，過冷度が大きくなる．したがって，試料サイズが相選択および組織形成に及ぼす影響を調べることが重要である．多くの金属や合金において，最大過冷度 ( $\Delta T_{\text{max}}$ ) が液相線温度の約 2 割となることが報告されており<sup>11,12)</sup>，これが  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  合金にも適用できると仮定すると，試料直径とメルトが  $0.2 \times T_L$  の温度まで過冷しうのに必要な自由落下距離の関係は Fig. 3 のようになる．これは，次の式を用いて求めた．

$$dT/dt = -6/(\rho C_p d) [h(T - T_0) + \sigma_{\text{SB}}(T^4 - T_0^4)] \quad (1)$$

$$dV/dt = g(\rho - \rho_g)/\rho_g - 3/4 D_r \rho (V^2/pd) \quad (2)$$

$$h = K_g/d(2.0 + 0.3Pr^{0.33}Re^{0.6}) \quad (3)$$

$$D_r = 24/Re \quad (Re < 1) \quad (4)$$

$$D_r = (0.55 + 4.8/Re^{1/2})^2 \quad (1 < Re < 10^4) \quad (5)$$

ここで， $d$  は試料直径， $\rho$  および  $\rho_g$  は液滴と雰囲気ガスの密度， $C_p$  は液滴の比熱， $h$  は熱伝達係数， $T$  および  $T_0$  はメルトと雰囲気温度， $\sigma_{\text{SB}}$  は Stefan-Boltzmann 定数， $\varepsilon$  は液滴の半球における表面放射率， $g$  は重力加速度， $D_r$  は抵抗定数， $V$  は液滴とガスの相対速度， $K_g$  はガスの熱伝導度である<sup>13)</sup>．計算に用いた物理的性質は Table 1 に示す．25 m のドロップチューブを自由落下する間に，メルトが  $0.2 \times T_L$  の温度まで過冷しうる最大直径は 2140  $\mu\text{m}$  である．本研究では，150–2000  $\mu\text{m}$  の試料が得られているので， $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

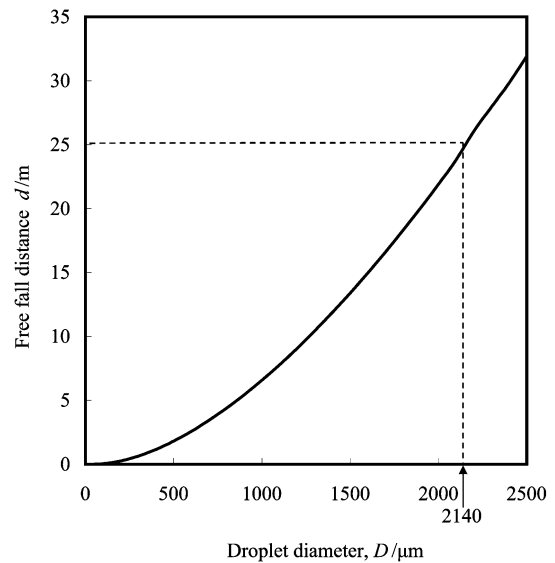


Fig. 3 Relationship between the sample size and free fall distance of the melt which experience the undercooling of  $0.2 \times T_L$  prior to solidification.

Table 1 Physical properties used in the theoretical calculation in Fig. 3.

Parameter	Unit	Value
$C_p$	$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$	502
$T$	K	1650
$T_0$	K	300
$\rho$	$\text{kg m}^{-3}$	7600
$\rho_g$	$\text{kg m}^{-3}$	1.784
$K_g$	$\text{Pa s}^{-1}$	0.0163
$\varepsilon$	—	0.1
$g$	$\text{ms}^{-2}$	9.8

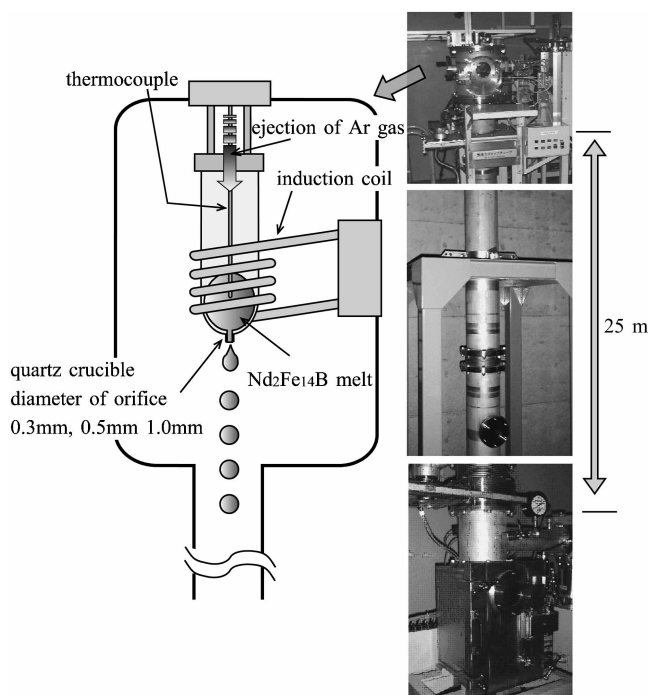


Fig. 2 Schematic diagram of the drop tube experiment.

メルトがそのように大きく過冷した可能性がある。

Fig. 4 に、インゴットおよび、自由落下中に凝固した様々な直径を持つ試料の XRD パターンを示す。インゴットの XRD パターンでは、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相と  $\alpha\text{-Fe}$  相の顕著な回折ピークが認められる。したがって、インゴットが  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相の他に、多少なりとも  $\alpha\text{-Fe}$  相を含むことが分かる。化学量論組成の  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  合金で  $\alpha\text{-Fe}$  相が存在する場合、Nd リッチ相等の他の相が共存しなければならない<sup>4)</sup>。しかしながら、他の相のエクス線回折ピークは認められなかった。

同様の XRD パターンは、ドロップチューブ実験で得られた直径 2000–340  $\mu\text{m}$  の試料でも得られる。しかしながら、試料直径が小さくなるにつれて、 $\alpha\text{-Fe}$  相の回折ピーク強度は小さくなり、逆に  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相の回折ピーク強度が強くなっている。これは試料直径が小さくなるにつれて、 $\alpha\text{-Fe}$  相の体積率が減少し、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相の割合が多くなることを示す。試料直径が 260–230  $\mu\text{m}$  の試料では、 $\alpha\text{-Fe}$  相の明確な回折ピークは観察されなくなり、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相の回折ピークのみが観察される。それゆえ、これらの試料は主に  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相から構成されることが分かる。

Fig. 5 に、ドロップチューブ実験で得られた試料の典型的な断面組織写真および、その中心部の拡大写真を示す。直径が約 500  $\mu\text{m}$  の試料では、分断したデンドライトがマトリクスの中心に存在する。EPMA 分析の結果、分断したデンドライトとマトリクスは、各々  $\alpha\text{-Fe}$  相と、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相であった。Schwarz らは、このようなデンドライトの分断は、比較的小さな冷却速度のためであると報告している<sup>14)</sup>。また EPMA 分析の結果から、含有量が少ないために XRD 分析では検出されなかったが、粒界に Nd リッチ相が存在することが明らかとなった。Nd–Fe–B 合金の凝固組織では、こ

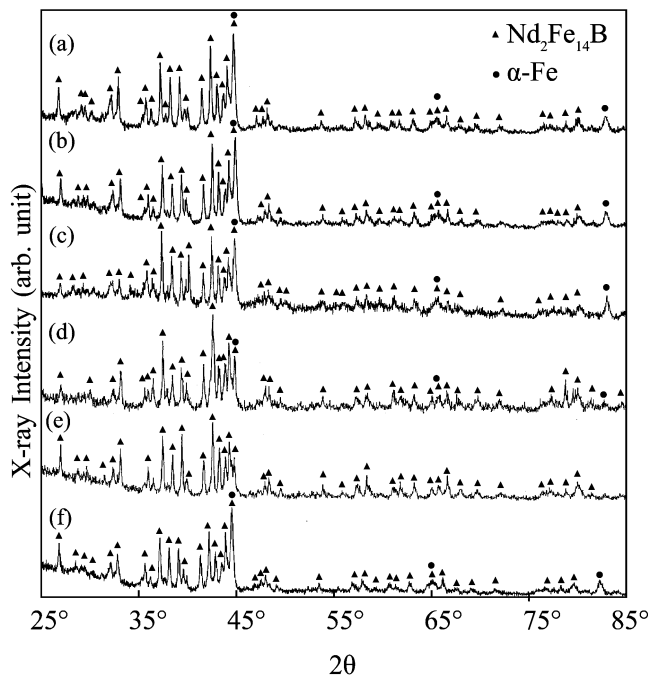


Fig. 4 XRD patterns of solidified spheres with diameter of (a) 2000–1900  $\mu\text{m}$ , (b) 520–480  $\mu\text{m}$ , (c) 415–385  $\mu\text{m}$ , (d) 360–340  $\mu\text{m}$ , and (e) 260–230  $\mu\text{m}$ . For comparison, XRD pattern of original alloy (f) is also shown.

のような Nd リッチ相の粒界がしばしば観察される。

試料直径が約 400  $\mu\text{m}$  になると、500  $\mu\text{m}$  の場合と同様の組織を持つ試料も約 10% あったが、残りの試料は二つの領域から成る組織を有していた。一つは、 $\alpha\text{-Fe}$  相のデンドライトと  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相のマトリクスから構成される領域 (Fig. 5(b) 左側の黒い部分) で、もう一つは柱状晶と粒界から構成される領域 (Fig. 5(b) 右側の白い部分) である。EPMA 分析の結果、これらは、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相と Nd リッチ相であった。 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相が包晶反応によって生成する場合、それは初晶 Fe 相を取り囲むように成長し、それ以上の包晶反応の進行を妨げる。その結果、初晶 Fe 相は常に  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相の中心に残存する<sup>5,6)</sup>。しかしながら、直径約 400  $\mu\text{m}$  の試料で観察された柱状晶の中心には、初晶 Fe 相は全く観察されない。また、この  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相は、過冷融液から直接成長したもの<sup>6)</sup>によく似ている。したがって、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相の柱状晶は、過冷融液から直接成長したものと言える。試料直径が小

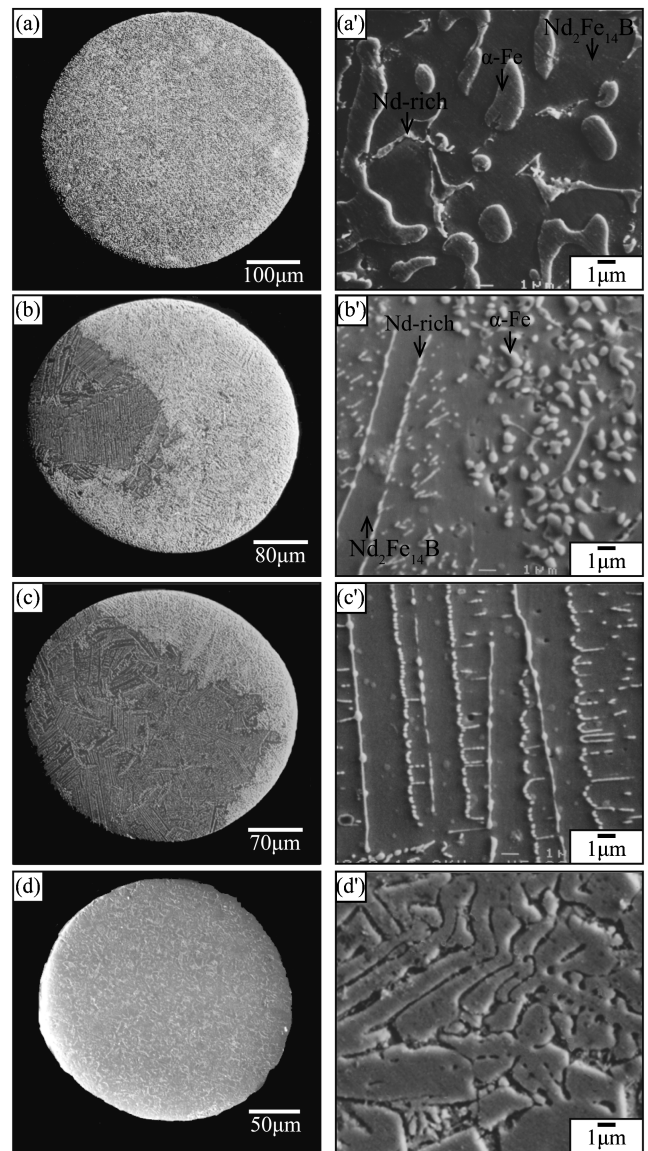


Fig. 5 Cross sectional microstructures of  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  alloy with (a) 496  $\mu\text{m}$ , (b) 393  $\mu\text{m}$ , (c) 341  $\mu\text{m}$ , and (d) 250  $\mu\text{m}$  in diameter. (a'), (b'), (c') and (d') are further magnified microstructures of those at the center, respectively.

さくなるにつれて、異質核生成サイトとなる不純物が含まれる確率が減少するだけでなく、冷却速度が増加する。その結果過冷度が大きくなり、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相の直接成長が達成されたと思われる。しかしながらこの試料では、 $\alpha\text{-Fe}$  相を含む領域が共存したので、過冷度が十分ではないことが予想される。最近、約 165 K 過冷したメルトから凝固した  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  合金は、主に  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相から構成されることが報告された<sup>15)</sup>。このことを考慮すると、本研究で得られた直径約 400  $\mu\text{m}$  の試料では、過冷度が 165 K 以下であり、メルトから十分な抜熱が行われなかったものと思われる。また、たとえ多くの液滴が大過冷したとしても、不純物はどこかに存在しなければならないので、いくつかの液滴は大過冷できないと考えられる。それゆえ、約 10% の試料は、 $\alpha\text{-Fe}$  相と  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相のマトリクスから構成されたものと思われる。試料直径が約 350  $\mu\text{m}$  の場合も、依然として約 10% の試料は  $\alpha\text{-Fe}$  相のデンドライトと  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相のマトリクスから構成されていたが、残りの試料は上述したような二つの領域から構成されている。しかしながら  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相と粒界からなる領域 (Fig. 5(c) 左側の黒い部分) が占める割合が、より大きくなっている。これは、試料直径の減少に伴って、過冷度がより大きくなったためと思われる。組織がこのような二つの領域から構成される原因として、次の二つのことが考えられる。一つは、 $\gamma\text{-Fe}$  相と  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相が同時に別の場所で核生成し、各々が成長した場合である。もう一つは、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相が最初に核生成し、それが成長した場合である。この場合、まず  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相の凝固界面で潜熱が放出され、界面過冷度が低下する。その結果、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相よりも  $\gamma\text{-Fe}$  相の成長が優位になる。これらのいずれかの凝固によって、Fig. 5(b) や (c) のような二つの領域から構成される組織が得られたと思われる。

試料直径が 250  $\mu\text{m}$  まで減少すると、全ての試料において、組織はデンドライトのみから構成された。EPMA 分析の結果、樹間は非常に細かいため相の同定はできなかったが、デンドライトは  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相であることが分かった。このことから、 $\alpha\text{-Fe}$  相を含まない  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  合金が得られる臨界直径は、約 350–250  $\mu\text{m}$  の間にあることが明らかとなった。またこの値は、Gao と Wei によって報告されたものと一致していた<sup>16)</sup>。一般に、デンドライトは初晶として成長する。さらに、本研究で得られた  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相のデンドライト内には、 $\alpha\text{-Fe}$  相の残存は全く観察されない。したがって、形状は直径約 400  $\mu\text{m}$  および 350  $\mu\text{m}$  の柱状晶とは異なっているが、この  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相のデンドライトは液相から直接生成したものと考えられる。また、この  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相の直接成長が大過冷のためであるならば、直径約 400  $\mu\text{m}$  および 300  $\mu\text{m}$  の試料と同様に、過冷しない試料も得られるはずである。しかしながら直径 250  $\mu\text{m}$  の試料では、50 個の試料を組織観察したが、 $\alpha\text{-Fe}$  相を含む試料が一つも観察されなかった。このことは、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相の直接成長が、メルトの大過冷却によって得られたわけではないことを示す。試料直径が減少すると、それに伴って冷却速度は増加し、直径 250  $\mu\text{m}$  の場合、前述した式 (1) から  $1.3 \times 10^4 \text{ K/s}$  と非常に大きな値となる。そのため、この試料での  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相の直接

成長は、メルトが大過冷したためではなく、大きな冷却速度によって  $\gamma\text{-Fe}$  相の成長が抑制されたためであると思われる。また、最近いくつかの研究で、過冷メルトから成長した  $\text{Nd-Fe-B}$  合金では、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{B}_x$  相が準安定相として成長することが示された<sup>17,18)</sup>。しかしながら本研究では、そのような準安定相は全く観察されなかった。

以上のように、本研究では直径 250  $\mu\text{m}$  の試料において、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相のデンドライトのみから構成されることが明らかとなった。この  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相のデンドライトは、平均デンドライトアーム間隔が約 2.2  $\mu\text{m}$  で、この値は、高性能焼結磁石を作製する際に用いられる、ストリップキャスト法で作製した  $\text{Nd-Fe-B}$  合金のものに匹敵する<sup>19)</sup>。したがってドロップチューブ法は、 $\alpha\text{-Fe}$  相を含まない  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  合金の作製方法として、とても有効的であると思われる。

## 4. 結 言

本研究では、化学量論組成である  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  合金を 25 m のドロップチューブを用いた無容器凝固法で作製し、試料直径と組織の関係について調査するとともに、 $\alpha\text{-Fe}$  相を含まない  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  合金が作製できる臨界直径を明らかにすることを目的とした。その結果、以下のことが明らかとなった。

(1) 試料直径が約 500  $\mu\text{m}$  の場合、組織は  $\alpha\text{-Fe}$  相の分断したデンドライトと  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相のマトリクスから構成される。

(2) 試料直径が約 400  $\mu\text{m}$  になると、過冷融液から  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相が直接生成するが、過冷度が十分大きくないため、組織は  $\alpha\text{-Fe}$  相のデンドライトと  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相のマトリクスから成る領域と、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相の柱状晶と  $\text{Nd}$  リッチ相の粒界から成る領域の二つから構成される。

(3) 試料直径が約 350  $\mu\text{m}$  の場合、過冷度の増加によって、液相から直接生成した  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相柱状晶が占める割合が大きくなる。

(4) 試料直径が約 250  $\mu\text{m}$  まで減少すると、冷却速度の増加によって、組織は  $\alpha\text{-Fe}$  相を全く含まない  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相のデンドライトのみから構成される。

(5)  $\alpha\text{-Fe}$  相を含まない  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  合金が作製できる臨界直径は、約 350–250  $\mu\text{m}$  の間にある。

本研究は文部科学省科学研究費によって補助されており、ここに感謝の意を表します。

## 文 献

- 1) Y. Kaneko: the Sixteenth International Workshop on Rare-Earth Magnets and their Applications, ed. by H. Kaneko, M. Hoshino and M. Okada, (Sendai, Miyagi, 2000) 83–98.
- 2) N. C. Koon, B. N. Das, M. Rubinstein and J. Tyson: J. Appl. Phys. **57** (1985) 4091–4093.
- 3) C. Abache and Oesterreicher: J. Appl. Phys. **57** (1985) 4112–4114.
- 4) G. Schneider, E. T. Henning, G. Petzow and H. H. Stadelmaier: Z. Metallk. **77** (1986) 755–771.
- 5) S. Ozawa, J. Yoshizawa, T. Saito and T. Motegi: Mater. Trans., JIM **41** (2000) 1121–1124.

- 6) S. Ozawa, T. Saito, J. Yu and T. Motegi: *J. Alloy. Compd.* **322**(2001) 276-280.
- 7) J. J. Croat, J. F. Herbst, R. W. Lee and F. E. Pinkerton: *J. Appl. Phys.* **55**(1984) 2078-2082.
- 8) M. Li, K. Nagashio and K. Kuribayashi: *J. Mater. Res.* **17**(2002) 2026-2032.
- 9) K. Nagashio, Y. Takamura, K. Kuribayashi and Y. Shiohara: *J. Cryst. Growth* **200**(1999) 118-125.
- 10) K. Nagashio, K. Kuribayashi and Y. Shiohara: *Acta Mater.* **50**(2002) 3003-3012.
- 11) D. Turnbull: *J. Chem. Phys.* **20**(1952) 411-424.
- 12) D. Turnbull and R. E. Cech: *J. Appl. Phys.* **21**(1950) 804-810.
- 13) D. M. Herlach, R. F. Cochrane, I. Egry, H. J. Fecht and A. L. Greer: *Int. Mater. Rev.* **38**(1993) 273-347.
- 14) M. Schwarz, A. Karma, K. Eckler and D. M. Herlach: *Phys. Rev. Lett.* **73**(1994) 1380-1383.
- 15) S. Ozawa, H. Sato, T. Saito and T. Motegi: *J. Appl. Phys.* **91**(2002) 8831-8833.
- 16) J. Gao and B. Wei: *J. Alloy. Compd.* **285**(1999) 229-232.
- 17) J. Gao, T. Volkman and D. M. Herlach: *J. Alloy. Compd.* **308**(2000) 296-300.
- 18) J. Gao, T. Volkman and D. M. Herlach: *Acta Mater.* **50**(2002) 3003-3012.
- 19) W. Pei, C. He, F. Lian, G. Zhou and H. Yang: *J. Magn. Magn. Mater.* **239**(2002) 475-478.