

# First-order Reversal Curve (FORC)

## 解析と永久磁石材料への適用

岡本 聡<sup>1)</sup> 蓬田貴裕<sup>2)</sup> 宮澤和則<sup>2)</sup> 菊池伸明<sup>3)</sup>  
 北上 修<sup>4)</sup> 渡辺奈生巳<sup>\*\*</sup> 吹田尚久<sup>\*\*</sup>

### 1. はじめに

永久磁石材料はモーターや発電機をはじめとする電気/動力の変換に欠かせない、つまりエネルギー変換のキーマテリアルとして、我々の今日の社会生活を支えている。Nd-Fe-B 磁石<sup>(1)(2)</sup>は最強の永久磁石材料として長年君臨し続けているが、高温特性に難点がある。特に近年は、ハイブリッド/電気自動車の駆動用モーターに対する需要が高まっており、Nd-Fe-B 磁石に Dy などの重希土類元素を添加することによって、その高温特性改善が図られている。しかしながら、重希土類元素の産出地域偏在や供給不安などの問題などから、資源の乏しい我が国では元素戦略的な観点で、重希土類フリー高性能磁石材料の開発は極めて重要な課題となっている<sup>(3)-(5)</sup>。

では、高温特性に優れた高性能 Nd-Fe-B 磁石の開発のためには、何をすれば良いのであろうか。まずは現行 Nd-Fe-B 磁石における保磁力の発現機構や高温特性劣化機構を理解することが必要になるが、実はこれらに対する理解は、長年の数多くの取組みにもかかわらず<sup>(6)-(10)</sup>、未だ不十分なのが現状である。最も直接的に磁化反転挙動を評価するものとして磁気イメージング手法を挙げることができ、これまでに磁気力顕微鏡<sup>(11)-(13)</sup>、ローレンツ電子顕微鏡<sup>(14)(15)</sup>、可視光ならびに放射光を用いた磁気光学顕微鏡像<sup>(11)(16)-(19)</sup>などの測定が行われている。これらは、磁化反転の進行具合を直接可視化し、磁化反転過程に関する非常に多くの知見を与えてくれる。一方で、これらの磁気イメージング手法は試料の表面や薄板化した状態での磁化過程であり、バルク内部で同じ状態であるかを確かめる術は今のところない。

磁化曲線の解析手法の一つである First-order-reversal curve (FORC) 解析は、これまでに微粒子<sup>(20)(21)</sup>、薄膜<sup>(22)-(25)</sup>、岩石磁気<sup>(26)-(28)</sup>、永久磁石材料<sup>(29)-(32)</sup>など、様々な磁性材料や分野で用いられてきた。しかしながら、FORC 解析からどのような情報を得たいのかは試料形態や分野によって異なっており、それに基づいて適切な解析や考察を行わなければならない。この点でこれまでに多少の混乱が見受けられている。本稿では、バルク永久磁石材料に対して FORC 解析を行う場合に特化して、筆を進めたいと思う。その意味において、FORC 解析を一言で表せば、バルク内部での磁化過程に関する情報を可視化可能な手法、と行うことができる。むしろ、磁気イメージング手法のように磁化反転の様子を直接可視化している訳ではなく、その解釈には従来の磁気イメージング手法や構造解析など様々な手法と組み合わせることが必要であるが、今後の永久磁石研究において非常に強力なツールとなるものと期待される。

本稿では、まず FORC 解析の基礎について説明し、その後、永久磁石材料への適用事例とその解析結果の考察について説明する。

### 2. FORC 解析の基礎

FORC 解析は元々、Preisach モデルの解析手法として提案されたものである<sup>(33)</sup>。Preisach モデルとは磁化曲線の数値計算手法の古典的なものの一つであり、図 1(a)に示すような hysteron と呼ばれる磁化反転単位の集合を仮定してヒステリシス曲線を計算するものである。hysteron の左側と右側の反転磁場をそれぞれ  $H_r$ ,  $H$  (この定義の仕方は、のちに FORC 解析と同じパラメータとするためである) とする

\* 東北大学多元物質科学研究所；1)准教授 2)大学院生 3)助教 4)教授(〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1)

\*\* ㈱東陽テクニカ

First-order Reversal Curve (FORC) Analysis and Its Application for Permanent Magnet Materials; S. Okamoto\*, T. Yomogita\*, K. Miyazawa\*, N. Kikuchi\*, O. Kitakami\*, N. Watanabe\*\* and N. Suita\*\* (\*Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, Sendai. \*\*Toyo Corp., Tokyo)

Keywords: FORC (first-order-reversal curve), permanent magnet, magnetization reversal

2017年6月27日受理[doi:10.2320/materia.56.533]

と、保磁力  $H_c$  ならびにバイアス磁場  $H_{\text{int}}$  は、それぞれ

$$\begin{cases} H_c = (H - H_r)/2 \\ H_{\text{int}} = (H + H_r)/2 \end{cases} \quad (1)$$

と定義できる。バイアス磁場は各 hysteron に作用する仮想的な相互作用場とみなすことができる。したがって、 $H_c$  と  $H_{\text{int}}$  に対する hysteron の分布関数  $f(H, H_r)$  を仮定すると、 $(H, H_r)$  座標平面では図 1(b) に模式的に示す三角形の領域内で表示される。なお、ここで式 (1) の定義より、 $H_c$  軸ならびに  $H_{\text{int}}$  軸は、それぞれ斜め  $45^\circ$  下方ならびに斜め  $45^\circ$  上方

に伸びる軸となる。

一方、FORC 測定は、図 1(c) に示すように、正の飽和状態から磁場を負方向に掃引して磁化曲線を測定する際に、その減磁途中の磁場  $H_r$  で磁場掃引方向を反転させ、再び磁場  $H$  を正の飽和に向けて掃引する。このようにして得られるのが FORC であり、 $H_r$  を徐々に変えながらこのプロセスを順次行っていくことで、ヒステリシス曲線 (major curve) の内側が FORC で埋まっていく。この場合、各 FORC 上の磁化  $M$  は  $(H, H_r)$  の関数となっていることが分かる。なお、FORC の first-order とは、major curve を 0 次曲線としていることに起因する。この磁場掃引プロセスは図 1(b) の  $(H, H_r)$  座標平面では、hysteron 分布を仮定した三角形領域において、白矢印で示されるように  $H_r$  を順次変えながら  $H$  軸方向に走査していることになる。つまり、この三角形領域内部の磁化情報  $M(H, H_r)$  をくまなく取得していることになる。ここで、FORC 分布  $\rho(H, H_r)$  を以下のように定義する。

$$\rho(H, H_r) = -\frac{\partial M^2}{\partial H_r \partial H} \quad (2)$$

この  $\rho(H, H_r)$  の強度マップを  $(H, H_r)$  平面上に表したものが FORC diagram と呼ばれるものであり、図 2 に幾つかの例を示す。なお、FORC diagram の具体的な作図法は、詳しい解説があるのでそちらを参考にして欲しい<sup>(20)</sup>。また、Harrison らが開発した FORCinel というフリーソフトも利用することができる<sup>(34)</sup>。

次に FORC 分布  $\rho(H, H_r)$  と hysteron 分布  $f(H, H_r)$  の関係を考える。まず話を単純化させるため、単一の hysteron に対して考えると、式 (2) の定義より、この場合は  $\rho(H, H_r) \propto \delta(H, H_r)$  とデルタ関数となる。したがって、単一 hys-

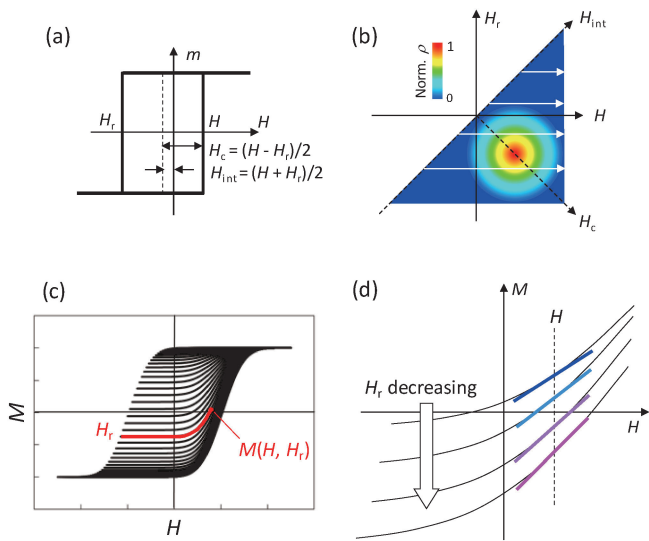


図 1 (a) hysteron の模式図。 (b)  $(H, H_r)$  座標平面上での hysteron 分布  $f(H, H_r)$  の模式図。 (c) FORCs の模式図。 (d) FORC の傾き変化の模式図。

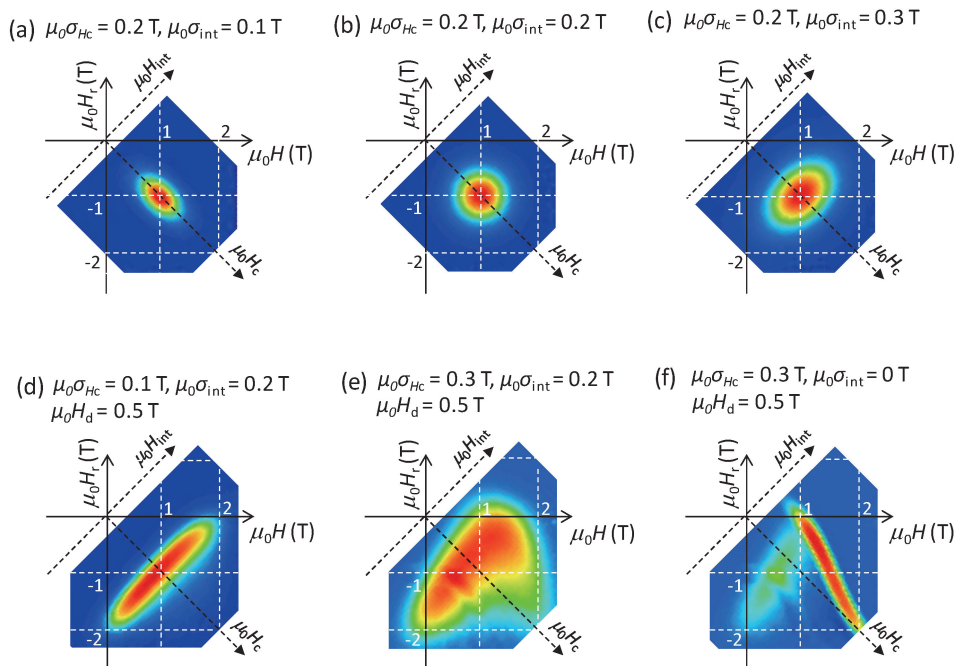


図 2 (a)–(c) Preisach モデルに基づいて計算した FORC diagram。 (d)–(f) 双極子磁場  $\mu_0 H_d = 0.5$  T を仮定して Moving Preisach モデルに基づいて計算した FORC diagram。

teronの集合である分布関数 $f(H, H_r)$ は $\rho(H, H_r)$ と一致することが理解される。つまり、FORC diagramを測定することでhysteron分布 $f(H, H_r)$ が得られることになる。図2(a)~2(c)は $f(H, H_r)$ として、Gauss分布に従う適当な保磁力分散 $\sigma_{H_c}$ ならびに相互作用分散 $\sigma_{H_{int}}$ を仮定し、計算したFORC diagramである。それぞれ $\sigma_{H_c}/\sigma_{H_{int}} > 1, = 1, < 1$ の場合であり、 $H_c$ 軸に沿って伸びたパターンから $H_{int}$ 軸に沿って伸びたパターンに形状が変化していることが確認できる。また、 $H_c$ 軸ならびに $H_{int}$ 軸に沿った広がり、最初に設定した $\sigma_{H_c}$ ならびに $\sigma_{H_{int}}$ に一致していることも確かめられる。このことから、FORC diagramを解析することにより、磁性材料の保磁力分散や相互作用分散が評価できるのではと期待される。しかしながら、ここで注意したいのは、FORC diagramより保磁力分散や相互作用分散が評価できるのは、上述の説明の通り、磁性材料の磁化反転がhysteron分布と同様の分布関数に従う場合に限られ、現実にはこのような理想的なケースは決して多くない。現に、実際の磁性材料のFORC diagramは非常に複雑なパターンをとることが多い<sup>(22)-(24) (29)-(32)</sup>。また、負の $\rho$ が高い頻度で現れることも知られているが<sup>(23) (24) (29)-(32)</sup>、これもhysteron分布に基づいた単純な議論では理解できない。さらに、現実の磁性材料での相互作用場は双極子相互作用や交換結合に起因するものであり、対象とする磁化の周囲環境、つまり磁性体の磁化状態によって方向や大きさが変わる。したがって、Preisachモデルが仮定するような個々のhysteronが固有の相互作用場を持つ、という状況は現実には殆ど存在し得ない。Preisachモデルに平均場近似で磁化状態に応じた相互作用場を取り込むことは可能であり、これはMoving Preisachモデルと呼ばれる。平均場近似で双極子磁場 $\mu_0 H_d = 0.5$  TとしてMoving Preisachモデルで計算したFORC diagramを図2(d)~2(f)に示す。 $\sigma_{H_c}$ の小さい図2(d)では $H_c$ 軸と $H_{int}$ 軸に沿った広がりそれぞれ $\sigma_{H_c}$ 、 $\sigma_{H_{int}} + H_d$ に一致したものが得られているが、それ以外の場合では、FORC diagramの広がり $\sigma_{H_c}$ 、 $\sigma_{H_{int}}$ とは全く対応していないことは明らかである。相互作用場とFORC diagramパターンとの相関を理論的に研究する試みも多数なされており、相互作用と相関のあるwishbone型などと呼ばれる特徴的なパターンがあることも報告されている<sup>(35)-(37)</sup>。しかし、これらは相互作用場が良く制御された理想的なケースであり、かつhysteron分布に対応する磁化反転挙動を示すことが前提である。したがって、永久磁石材料において、これらの議論を適用するのは無理があるように思われる。

では、FORC diagramを永久磁石材料に適用する場合、得られる情報とは何であろうか。この問いに答えるには、式(2)の定義式に立ち戻って考える必要がある。式(2)を $\rho = \partial(\partial M / \partial H) / \partial H_r$ と書換えると、図1(d)に模式的に示すように $\rho$ は各FORCの傾きの変化を表すものであることが分かる。したがって、 $H_r$ が減少するに従って、傾きが増加すれば $\rho > 0$ 、傾き変化がなければ $\rho = 0$ 、傾きが減少すれば $\rho < 0$ となり、実験において $\rho < 0$ が生じることは何の不思議

もない。このFORCの傾き変化が物理的に意味するものは不可逆磁化反転であり、FORC diagramは不可逆磁化反転が $(H, H_r)$ 座標平面のどこで、どれくらいの強さで生じているのかを表すもの、というのが式(2)の定義式に基づいた理解である。本稿の冒頭で、「FORC解析はバルク内部での磁化過程の可視化ツールである」と述べたのはこの意味である。以下では実際の永久磁石材料への適用事例を参考に、FORC diagramと実際の磁化反転挙動の相関について議論していきたい。

### 3. 永久磁石材料へのFORC解析適用事例

図3に例として、焼結Nd-Fe-B磁石とSm-Co磁石のFORCsならびにFORC diagramを示す。電磁石を用いているため、測定温度を高くして電磁石で飽和できる範囲で測定を行っている(焼結Nd-Fe-B磁石: 100°C, Sm-Co磁石: 350°C)。両者を比較すると、それぞれのFORC diagramパターンは大きく異なっていることが分かる。特に焼結Nd-Fe-B磁石のそれは複数のスポットパターンで構成されており、不可逆磁化反転が多数の異なる磁場領域で断続的に生じていることが示される。一方、Sm-Co磁石は比較的広い領域にひろがったスポットパターンとなっており、不可逆磁化反転が広い磁場範囲で連続的に起きていることが分かる。各スポットと磁化曲線との対応を色付けした丸で囲んだ領域で表した。また特徴的なFORC挙動を見やすくするため、減磁始め、保磁力近傍、飽和点近くの各FORCを青点線でトレースした。

焼結Nd-Fe-B磁石のFORC diagramで見られている比較的強度の強いスポットは、高磁場側と低磁場側の $\rho > 0$ の

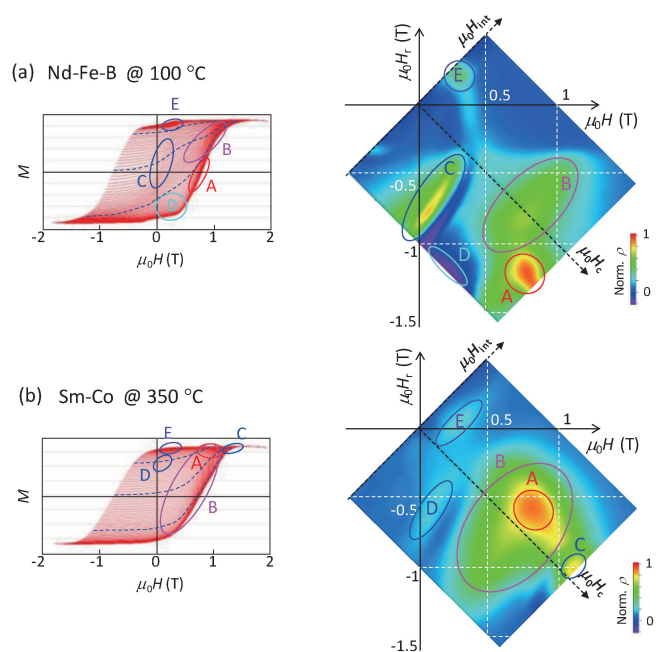


図3 (a)焼結Nd-Fe-B磁石ならびに(b) Sm-Co磁石のFORCsとFORC diagram。

スポット A, C ならびにその中間に位置する  $\rho < 0$  のスポット D があり, このようなスポットパターンは, これまでに報告されている焼結 Nd-Fe-B 磁石においても確認されることから<sup>(24)(29)(30)</sup>, 焼結 Nd-Fe-B 磁石における特徴的なパターンと言って良さそうである. また,  $\rho < 0$  のスポット D の上方に強度が弱く広がったスポット B があり, さらにスポット C の上方にも強度の弱いスポット E が確認できる. これらスポットが生じている ( $H, H_r$ ) を FORC 上で辿ることで, 容易に FORC との対応が付けられる. まず, スポット A からみていく. これは FORC ではまさに保磁力点付近に対応している. ここで注意したいのは, このスポットは  $\mu_0 H_r = -1.2 \sim -1.4$  T 付近にあり, これは飽和点近くまで  $H_r$  を印加しないと保磁力が発現しないことを意味している. 次に減磁途中の  $H_r$  領域で生じているスポット B, C について見てみよう. スポット C に対応するのはゼロ磁場付近の FORC で生じているキंकであり, この領域では非常に弱い磁場で磁化反転が生じていることを表している. 一方, スポット B では, スポット C とほぼ同じ  $H_r$  領域で生じているが,  $H$  軸に対してより高磁場側であるため, 各 FORC の飽和領域に対応し, nadarakan 磁化反転が生じていることが分かる. 次に  $\rho < 0$  のスポット D については, 磁化曲線の肩の部分に対応している.  $\rho < 0$  は  $H_r$  減少に伴い FORC の傾きが減少することに対応していることを思い出すと,  $H_r$  が飽和磁場に近づくにつれて, 磁化曲線の肩が張り出してくる様子を反映している.

以上, ここまでの挙動は焼結 Nd-Fe-B 磁石の磁化過程の特徴を非常に良く反映したものであり, 十分に飽和させないと焼結 Nd-Fe-B 磁石では磁化曲線の角形性は悪く, 保磁力も低くなってしまふ. またスポット E についても言及しておく. これは磁化曲線では major curve 上でも確認できるゼロ磁場近傍の微小なキंकに対応している. これは一般には磁石表面のダメージ層であると言われている. 問題は, このダメージ層の影響がどの程度か, である. FORC diagram においてスポットが観測されている, ということはこのダメージ層が不可逆磁化反転を引き起こしていることを表しており, 磁石全体の磁化過程に多少なりとも影響を及ぼしている可能性が示唆される.

次に Sm-Co 磁石では, 比較的強いスポットは A と C であり, 弱いスポット B が広い範囲にひろがっている. FORCs との対応をみるとスポット A, C は各 FORC の飽和点付近に対応していることが分かる. またスポット B は, 先にも述べた通り, nadarakan 磁化反転が広い範囲で生じていることに対応する. また弱いスポット D, E は, FORC 上では殆ど認識できないものの, これらの磁場領域でわずかに不可逆磁化反転が生じていることを示している.

焼結 Nd-Fe-B 磁石と Sm-Co 磁石の FORC diagram パターンの違いは両者の磁化過程の違いを非常に良く反映したものである. 焼結 Nd-Fe-B 磁石は直径が数~数 10  $\mu\text{m}$  の主相粒子が粒界相で分断された組織構造を有しており, 各主相粒子はほぼ単結晶である. したがって, 主相粒内に磁壁が侵入

すると, その磁壁は低い磁場で容易に動くことが出来る. これが焼結 Nd-Fe-B 磁石で観測されたスポット C に対応するものと思われる. また, これら主粒子内に侵入した磁壁が抜けて完全に飽和することで, 磁化曲線の角形性が向上し, 大きな保磁力が発現することになり, これがスポット D, A に対応している. 一方, Sm-Co 磁石は磁壁ピニング型の磁化反転挙動であることが知られており, 非常に細かいピニングサイトが無数に分布している. したがって, スポット B でみられるように, nadarakan 磁化反転が広い領域で生じるのはこのためである. また強度の強いスポット A, C が  $H_c$  軸に近いところで生じていることも特徴として挙げられる.  $H_c$  軸上では  $H_{\text{int}} = 0$ , つまり式 (1) より  $(H + H_r) = 0$  である. これは, 減磁場  $H_r$  での FORC において,  $H_r$  とほぼ同じ  $H$  で磁化反転が生じていることを意味する.

次に 2 種類の異なる焼結 Nd-Fe-B 磁石での FORC diagram パターンを比較し, 磁石特性との相関をみてみよう.

図 4 に FORCs ならびに FORC diagram の 100°C から 300°C までの挙動を示す. Sample-A, B で示した 2 種類の磁石は製造元の異なるものであるが, 100°C での保磁力はそれぞれ 0.8 T と 0.7 T とほぼ同程度である. ただし, 高温特性がわずかであるが Sample-A の方が優れている. Major curve から得られる情報はせいぜいこの程度であるが, FORC diagram を測定することで, 両者の違いが明瞭に浮かび上がる. なお図 3 で示した焼結 Nd-Fe-B 磁石の FORC diagram は, Sample-A のものである.

Sample-A では高磁場側スポットの強度が低磁場側のそれに比べて強く, 温度上昇とともに高磁場側のスポットが低磁場領域にシフトしながら次第に弱まっていく. 一方, Sample-B では, 低磁場スポットの強度が高磁場スポットのそれよりも強いことが分かる. また低磁場スポットの位置が  $H_r$  軸の原点に近づいており, 減磁過程のより早い段階で低磁場スポットに対応する磁化反転が起きていることが分かる. また, Sample-A でみられる高磁場スポットと低磁場スポットの中間にある弱く広がったスポットが, Sample-B ではほとんど確認できない. これは図 3 のスポット B で示した通り, 減磁途中での FORC が飽和に近づいた領域に対応するものであり, これがほとんど見られない, ということは図 3 のスポット C で示したゼロ磁場付近での磁化反転で, 各 FORC がほぼ飽和近くまで磁化されてしまうことを意味している. また 200°C では低磁場スポットがより原点近くに移動し, かつ高磁場スポットが弱まっている.

このように FORC diagram を測定することで, どの磁場範囲でどのような磁化反転が生じ, それが温度上昇にともなって, どのように変化していくのか, などに関する情報が定量的にかつ視覚的に得ることができる. これらの情報は, 特性の異なる磁石を数多く比較することで, より詳細な磁化過程と磁気特性の関係が議論できるものと期待される.



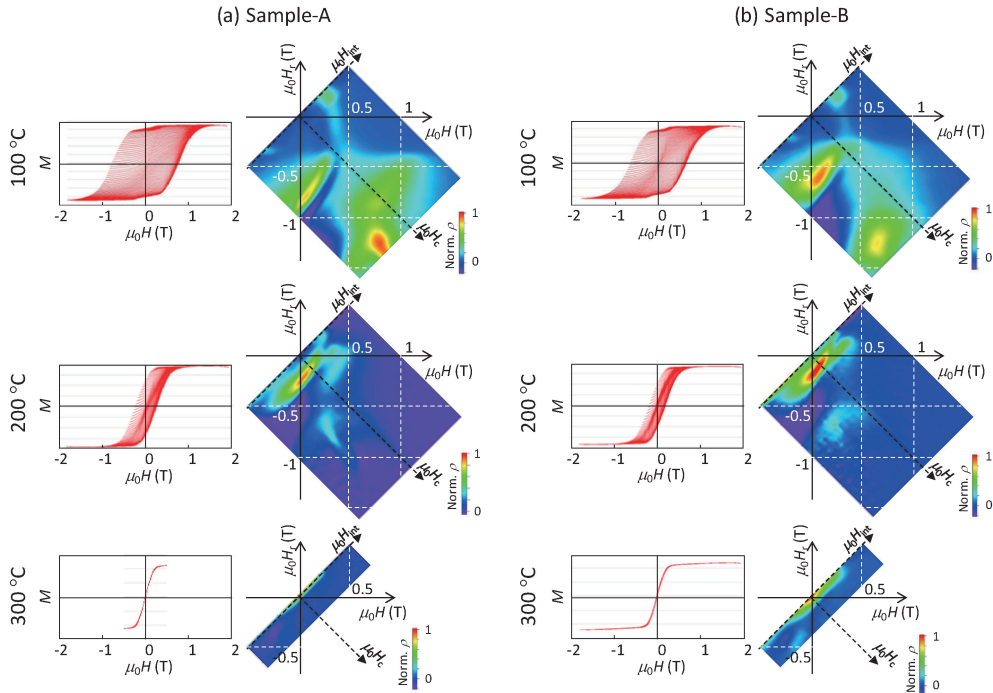


図4 製造元の異なる2種類の焼結Nd-Fe-B磁石、(a) Sample-A、(b) Sample-B、のFORCsとFORC diagramの温度変化。

#### 4. 熱間加工Nd-Fe-B磁石のFORC解析

熱間加工Nd-Fe-B磁石は、新規Dyフリー高性能磁石として最近実用化されたものであり<sup>(38)</sup>、その作製法の違いから焼結Nd-Fe-Bとは異なり、直径数100nm、厚み数10nmの微細な平板粒子が緻密に配列した組織構造となっている<sup>(15)</sup>。平板の厚み方向がc軸となっており、試料全体のc軸配向性も非常に高い。この試料に対して、秋屋らが開発した膨張拘束下でのNd-Cu共晶合金の粒界拡散を施すことで、残留磁化を大きく低減させることなく、保磁力を大幅に高めることができる<sup>(39)</sup>。ここでは、熱間加工処理を施したままの試料と、膨張拘束下でのNd-Cu粒界拡散処理を施した試料の2種類でFORC解析を実施し、磁化反転に関する考察を行った結果を紹介する。本稿では前者をHD、後者をGBDとして表記する。

図5に外形をロッド(1mm×1mm×2mm)と平板(3mm×3mm×0.3mm)に加工したGBD試料の150°Cで測定したFORCsならびにFORC diagramを示す。c軸はそれぞれ、ロッド試料の長軸、平板試料の厚み方向であり、反磁場係数 $N_z$ はそれぞれ0.17と0.93である。 $N_z$ の違いを反映して、ロッド試料に比べて平板試料の磁化曲線は傾きの大きい形状となっていることが分かる。ただし、両者のFORCsをみると、焼結Nd-Fe-B磁石で観察されたようなゼロ磁場近傍でのキंकは見られておらず、各FORCはmajor curveに接するまではH軸に沿ってほぼ真横に伸びている。それぞれのFORC diagramも焼結Nd-Fe-B磁石のそれとは大きく

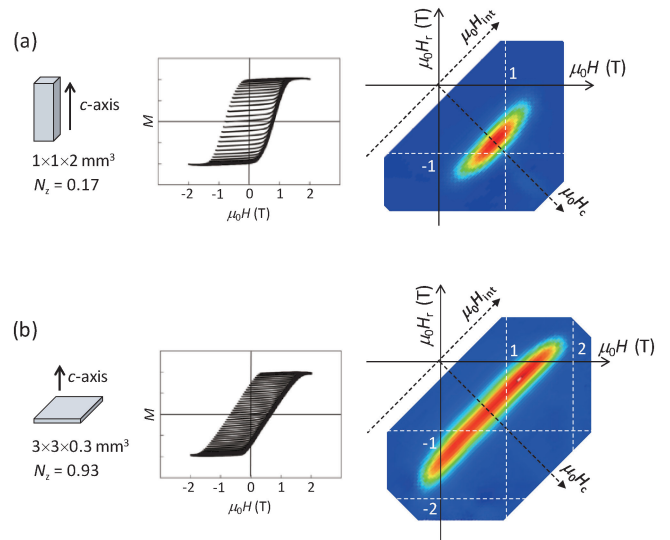


図5 (a)ロッド形状ならびに(b)平板形状の熱間加工Nd-Fe-B磁石(GBD試料)のFORCsとFORC diagram。測定温度は150°C。

異なっており、 $H_c$ 軸上ならびに $H_{int}$ 軸に対して対称なパターンとなっている。これは図2(d)に示した保磁力分散の小さい場合のMoving Preisachモデルで計算されるFORC diagramパターンに非常によく似ていることが分かる。実際に、 $H_{int}$ 軸に沿った広がり反磁場 $N_z M_s$ にはほぼ一致しており、熱間加工Nd-Fe-B磁石の磁化過程が平均場近似の下でPreisachモデルに良く対応するものであることが示唆される<sup>(40)</sup>。本稿の冒頭で、Preisachモデルは、現実の磁性材料

の磁化過程に対応するような状況は殆どないと述べたが、熱間加工 Nd-Fe-B 磁石は、そのような状況が成立している非常に珍しいケースであると言える。

熱間加工 Nd-Fe-B 磁石の FORC diagram の詳細な解析のためには、図 5 で用いたロッド試料でも反磁場が大きく、その FORC diagram パターンがほぼ反磁場でのみ形状が決まっている。したがって、さらに細長いピラー形状 (0.5 mm × 0.5 mm × 3 mm) に試料を加工し、 $N_z = 0.04$  まで小さくした。図 6 にピラー形状に加工した HD 試料と GBD 試料の FORCs と FORC diagram を示す。 $H_c$  軸上に強いスポットパターンがみられ、明らかに図 5 の FORC diagram と比較して、スポットサイズが小さくなっていることが確認できる。 $H_c$  軸上のスポット位置は major curve の保磁力と一致しており、やはり Preisach モデルに対応する挙動であることが分かる。また、このスポットパターンに加えて、 $H_r$  軸に沿って  $\rho < 0$  と  $\rho > 0$  が対になった弱いライン状パターンも確認できる。HD 試料と GBD 試料を比較すると、それぞれ保磁力は 1.1 T ならびに 2 T と大きく異なるものの、 $H_c$  軸上の強いスポットパターンと  $H_r$  軸に沿った弱いライン状パターンは両方の試料で確認できる。この  $H_c$  軸上の強いスポットパターンの広がりから保磁力分散を見積もると、HD 試料と GBD 試料で保磁力に対して約 2% と非常に小さな値であることが分かった。この非常に小さな保磁力分散の値については、後ほど熱間加工 Nd-Fe-B 磁石の磁化反転機構と併せて考察する。次に  $H_r$  軸に沿った弱いライン状パターンについては、これは Preisach モデルに対応させることは難しく、焼結 Nd-Fe-B 磁石の場合と同様に式 (2) に基づいて考察する必要がある。 $H_r$  軸に対して  $H_r < -H_c$  の領域でのみこのパターンが現われていることを考えると、飽和磁場に近い  $H_r$  領域で、保磁力や角型性が  $H_r$  に対してわずかに増加していることを反映したパターンであることが分かる。実

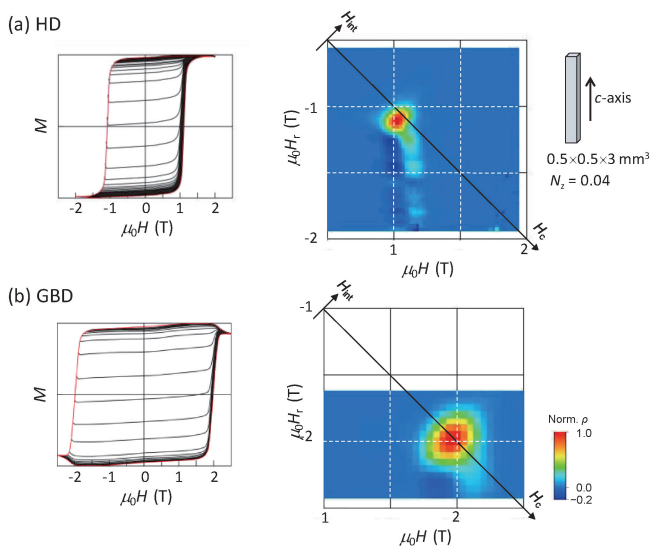


図 6 ピラー形状に加工した熱間加工 Nd-Fe-B 磁石、(a) HD 試料、(b) GBD 試料、の FORCs と FORC diagram.

際にわずかであるが保磁力の着磁場依存性が確認されている。なお、ここで強調したいことは、この  $H_r$  軸に沿った弱いライン状パターンはピラー形状にして  $N_z$  をできる限り小さくすることで確認できたものであり、実際の測定に際してはこういった点も留意すべき事項である。

次に図 7 に HD 試料の FORCs と FORC diagram の温度依存性を示す。焼結 Nd-Fe-B 磁石で見られたようなパターン形状の著しい温度変化は見られず、 $H_c$  軸上の強いスポットパターンと  $H_r$  軸に沿ったライン状パターンそのものは変化せず、単調に  $H_c$  軸上を低磁場側にシフトしていく。この挙動は GBD 試料でも同様であった。つまり、熱間加工 Nd-

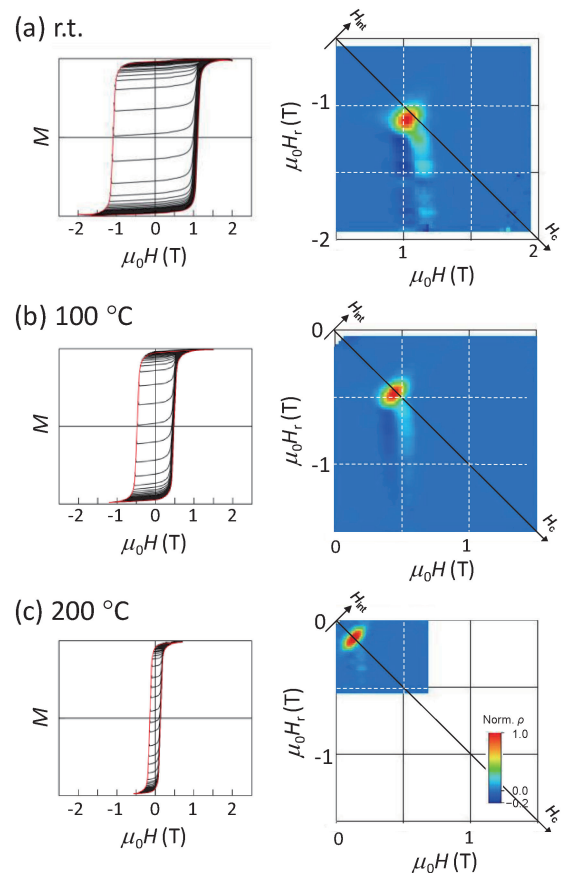


図 7 熱間加工 Nd-Fe-B 磁石、HD 試料、の FORCs と FORC diagram の温度依存性。

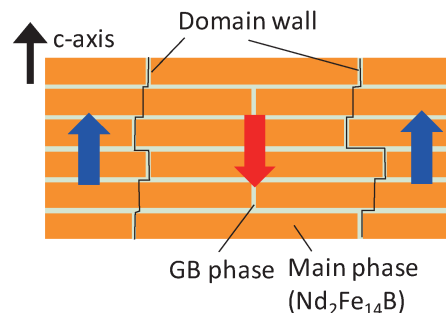


図 8 熱間加工 Nd-Fe-B 磁石の組織と磁壁の模式図。

Fe-B 磁石では、保磁力が大きく異なる状況、つまり粒界拡散プロセスや異なる温度下などでも、その FORC diagram パターンそのものには変化はみられない。このことは、保磁力が大きく異なっても、その磁化反転過程自体はほぼ同じであることを意味する。

ここまでの FORC 解析の結果に基づいて、熱間加工 Nd-Fe-B 磁石の磁化反転過程を考察してみよう。まず、平均場近似によく従う FORC diagram パターンである点について考える。これは言い換えれば磁化状態によらずマクロな反磁場係数が変化しない、と言える。つまり、内部反磁場などの影響は熱間加工 Nd-Fe-B 磁石においては非常に小さいと考えてよく、磁区もマクロな反磁場係数を変化させないような形状で生成していることを示す。次に、FORC diagram が Preisach モデルによく対応する点について考えてみる。これまでに熱間加工 Nd-Fe-B 磁石の磁化過程評価は、磁気粘性解析<sup>(41)</sup>や磁区観察<sup>(13)(15)</sup>などにより行われ、図 8 に模式的示すように、 $c$ -軸に沿って形成される磁壁のピニングによるものであることが分かっている。一見すると、磁壁ピニングは Preisach モデルで想定する磁化反転挙動とは全く異なるようにも思われるが、1次元の磁壁ピニング系では Preisach モデルとの対応が非常に良いことが理論的に示されている<sup>(26)</sup>。熱間加工 Nd-Fe-B 磁石の磁区観察結果より、各磁壁は  $c$ -軸に沿って多数の粒子にまたがって形成されており、そのピニングが  $ab$ -粒界面で生じている状況を考えれば、個々の磁壁は 1次元磁壁ピニングモデルに近い振る舞いを取っているとみなして良さそうである。ここまでの考察より、熱間加工 Nd-Fe-B 磁石の  $H_c$  軸上の強いスポットは磁壁ピニングによるものであり、 $H_r$  軸に沿ったライン状パターンは保磁力の飽和特性を反映したものであることが分かった。またこの挙動自体は粒界拡散処理や温度など、保磁力の値が大きく変わる状況でも変化しないことも分かった。では、保磁力分散、つまりピニング磁場分散が保磁力のわずか数%と非常に小さいことはどう考えれば良いのであろうか。ピニングが  $ab$ -粒界面で生じている状況を考えれば、もっと大きなピニング磁場分散が生じる筈と考えるのが自然である。これは粒子サイズに比べて非常に広い磁壁を考えることで理解できる。図 8 の模式図のように、各磁壁は多数の粒子にまたがった状態で  $ab$ -粒界面でピニングされている状況を考える。個々の粒子の  $ab$ -粒界面がピニングサイトとして振る舞うことを考えれば、各磁壁は膨大な数のピニングサイトを含んでいることになる。それぞれの磁壁のデピニングは、そこに含まれる最も弱いピニングサイトを起点として生じると考えれば、ピニング磁場分散は各磁壁に含まれる最も弱いピニングサイトの分布が反映される。したがって、各磁壁に含まれるピニングサイト数が十分に多ければ、試料全体でみたピニングサイト分布の最も弱いピニングサイトがすべての磁壁に含まれることになり、結果としてピニング磁場分散が非常に狭くなる。同様の現象は垂直磁化ドットの反転磁場分散でも観測されており、ドット径が大きくなるにつれて、反転磁場分散が狭くなることが報告されている<sup>(42)</sup>。こ

の  $c$ -軸方向に伸びた広い磁壁形成は、上述のようにマクロな反磁場係数を変化させない磁区生成とも非常に良く対応するものである。

以上の磁区観察と FORC 解析に基づく考察より、熱間加工 Nd-Fe-B 磁石の磁化過程は、まず  $c$ -軸方向に広い磁壁が形成され、その磁壁移動により進行するものであることが示され、その結果としてピニング磁場分散が極めて狭くなることが分かった。また、僅かではあるが保磁力の飽和磁場依存性も確認できる。このような挙動は、磁区観察の詳細な考察からも同様の結論が得られるかもしれない。しかし、本稿の冒頭でも述べた通り、これらは試料表面や薄板状に加工した試料の情報であり、バルク内部での磁化過程に関する情報を得ることは非常に難しい。FORC 解析は、このバルク内部での磁化反転挙動に関する情報を非常に高感度に提供してくれるものである。むしろ FORC 解析は万能ではなく、磁区観察、組織観察など他の分析手法と組み合わせる解析することが重要であるが、非常に細かな磁化反転挙動の変化も敏感に可視化できることも含めて、今後の永久磁石開発において非常に重要なツールとなることを期待している。

## 5. ま と め

本稿では永久磁石材料に対する FORC 解析の適用について、基礎的な部分から実際の適用事例などを紹介した。永久磁石材料以外にも FORC 解析は広く適用されており、用いる材料やその分野によって、FORC 解析に求める内容は異なり、必然的に解析や考察なども異なる。この点を十分に踏まえて解析することが FORC 解析を有効に活用する上で重要なことであろう。永久磁石材料への適用に際しては、FORC 解析の定義に基づいて磁化曲線との対応を丹念に検討することにより、バルク内部での磁化反転挙動を定量的に議論することが可能となる。さらに磁区観察や構造解析結果と併せて考察することで、得られる情報は飛躍的に増大する。このようなバルク内部の磁化反転挙動の可視化ツールとして、他に中性子を用いた小角散乱法(SANS)<sup>(43)</sup>もあり、これらの分析手法も相補的に活用することで、今後、永久磁石内部の磁化挙動がより詳細に解明されることを期待する。

本稿に記載した成果の一部は物質・材料研究機構 H. Sepelri-Amin 博士、大久保忠勝博士、宝野和博博士ならびに大同特殊鋼株式会社 秋屋貴博氏、日置敬子氏、服部 篤氏との共同研究によるものであり、文部科学省の委託事業である元素戦略プロジェクト<拠点形成型>ならびに物質・デバイス領域共同研究拠点による支援の下で実施された。

## 文 献

- (1) M. Sagawa, S. Fujimura, N. Togawa, H. Yamamoto and Y. Matsuura: J. Appl. Phys., **55**(1984), 2083-2087.
- (2) J. J. Croat, J. F. Herbst, R. W. Lee and F. E. Pinkerton: Appl.

Phys. Lett., **44**(1984), 148-149.

(3) S. Sugimoto: J. Phys. D: Appl. Phys., **44**(2011), 064001.

(4) K. Hono and H. Sepehri-Amin: Scr. Mater., **67**(2012), 530-535.

(5) S. Hirotsawa: J. Magn. Soc. Jpn., **39**(2015), 85-95.

(6) H. Kronmüller: Phys. Status Solidi B, **144**(1987), 385-396.

(7) R. Ramesh, G. Thomas and B. M. Ma: J. Appl. Phys., **64**(1988), 6416-6423.

(8) X. C. Kou, H. Kronmüller, D. Givord and M. F. Rossignol: Phys. Rev. B, **50**(1994), 3849-3860.

(9) D. Givord, M. Rossignol and V. M. T. S. Barthem: J. Magn. Magn. Mater., **258-259**(2003), 1-5.

(10) S. Bance, J. Fischbacher and T. Schrefl: J. Appl. Phys., **117**(2015), 17A733.

(11) E. Zueco, W. Rave, R. Schafer, A. Hubert and L. Schultz: J. Magn. Magn. Mater., **190**(1998), 42-47.

(12) J. Thielsch, H. Stopfel, U. Wolff, V. Neu, T. G. Woodcock, K. Güth, L. Schultz and O. Gutfleisch: J. Appl. Phys., **111**(2012), 103901.

(13) 日置敬子, 森田敏之, 服部 篤, 入山恭彦: 電気製鋼, **86**(2016), 83-92.

(14) Y. Shinba, T. J. Konno, K. Ishikawa, K. Hiraga and M. Sawa: J. Appl. Phys., **97**(2005), 053504.

(15) J. Liu, H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, K. Hioki, A. Hattori, T. Schrefl and K. Hono: Acta Mater., **61**(2013), 5387-5399.

(16) J. D. Livingston: J. Appl. Phys., **57**(1985), 4137-4139.

(17) M. Takezawa, T. Shimada, S. Kondo, S. Mimura, Y. Morimoto, T. Hidaka and J. Yamasaki: J. Appl. Phys., **101**(2007), 09K106.

(18) K. Ono, T. Araki, M. Yano, N. Miyamoto, T. Shoji, A. Kato, A. Manabe, H. Nozaki, Y. Kaneko and J. Raabe: IEEE Trans. Magn., **47**(2011), 2672-2675.

(19) M. Suzuki, A. Yasui, Y. Kotani, N. Tsuji, T. Nakamura and S. Hirotsawa: Acta Mater., **106**(2016), 155-161.

(20) C. Pike, A. Roberts and K. Verosub: J. Appl. Phys., **85**(1999), 6660-6667.

(21) N. Sakuma, T. Ohshima, T. Shoji, Y. Suzuki, R. Sato, A. Wachi, A. Kato, Y. Kawai, A. Manabe and T. Teranishi: ACS Nano, **5**(2011), 2806-2814.

(22) J. E. Davies, O. Hellwig, E. E. Fullerton, G. Denbeaux, J. B. Kortright and K. Liu: Phys. Rev. B, **70**(2004), 224434.

(23) J. E. Davies, O. Hellwig, E. E. Fullerton, J. S. Jiang, S. D. Bader, G. T. Zimanyi and K. Liu: Appl. Phys. Lett., **86**(2005), 262503.

(24) J. Yin, H. Zhang, F. Hu, B. Shen and L. Q. Pan: J. Appl. Phys., **106**(2009), 103901.

(25) V. Bonanni, Y. Fang, R. K. Dumas, C. Zha, S. Bonetti, J. Nogués and J. Åkerman: Appl. Phys. Lett., **97**(2010), 202501.

(26) C. R. Pike, A. P. Roberts, M. J. Dekkers and K. L. Verosub: Phys. Earth Planet. Inter., **126**(2001), 11-25.

(27) C. Carvallo, A. R. Muxworthy and D. J. Dunlop: Phys. Earth Planet. Inter., **154**(2006), 308-322.

(28) R. Egli, A. P. Chen, M. Winklhofer, K. P. Kodama and C. S. Horng: Geochem. Geophys. Geosyst., **11**(2010), Q01Z11.

(29) H. Chiriach, N. Lupu, L. Stoleriu, P. Postolache and A. Stancu: J. Magn. Magn. Mater., **316**(2007), 177-180.

(30) C. Rong, Y. Zhang, M. J. Kramer and J. P. Liu: Phys. Lett. A, **375**(2011), 1329-1332.

(31) T. Schrefl, T. Shoji, M. Winklhofer, H. Oezelt, M. Yano and G. Zimanyi: J. Appl. Phys., **111**(2012), 07A728.

(32) P. Chen, C. Yang, S. Chang, M. Lee, N. Tang, S. Yen and Y. Tseng: J. Magn. Magn. Mater., **370**(2014), 45-53.

(33) I. D. Mayergoyz: IEEE Trans. Magn., **MAG-22**(1986), 603-608.

(34) R. J. Harrison and J. M. Feinberg: Geochem. Geophys. Geosyst., **9**(2008), Q05016.

(35) A. Stancu, C. Pike, L. Stoleriu, P. Postolache and D. Cimpoesu: J. Appl. Phys., **93**(2003), 6620-6622.

(36) C. R. Pike, C. A. Ross, R. T. Scalettar and G. Zimanyi: Phys. Rev. B, **71**(2005), 134407.

(37) D. A. Gilbert, G. T. Zimanyi, R. K. Dumas, M. Winklhofer, A. Gomez, N. Eibagi, J. L. Vicent and K. Liu: Sci. Rep., **4**(2014), 4204.

(38) 灰塚 弘, 服部 篤: 電気製鋼, **82**(2011), 85-88.

(39) T. Akiya, J. Liu, H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, K. Hioki, A. Hattori and K. Hono: Scr. Mater., **81**(2014), 48-51.

(40) T. Yomogita, S. Okamoto, N. Kikuchi, O. Kitakami, H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, K. Hono, T. Akiya, K. Hioki and A. Hattori: Proc. 24th Inter. Workshop on Rare-Earth and Future Permanent Magnets and Their Applications (REPM 2016), Darmstadt, Germany, (2016), 649-653.

(41) S. Okamoto, R. Goto, N. Kikuchi, O. Kitakami, T. Akiya, H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, K. Hono, K. Hioki and A. Hattori: J. Appl. Phys., **118**(2015), 223903.

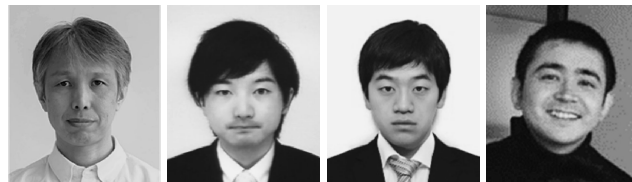
(42) T. Thomson, G. Hu and B. D. Terris: Phys. Rev. Lett., **96**(2006), 257204.

(43) M. Yano, K. Ono, M. Harada, A. Manabe, T. Shoji, A. Kato and J. Kohlbrecher: J. Appl. Phys., **115**(2014), 17A730.

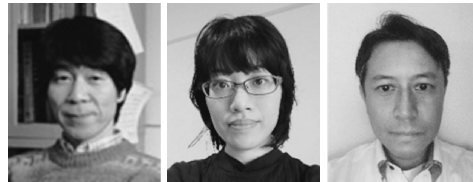
★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★  
岡本 聡

1997年3月 東北大学大学院工学研究科修士課程修了  
1997年4月 東北大学 科学計測研究所 助手  
2001年4月 東北大学 多元物質科学研究所 助手  
2007年4月 現職  
専門分野: 磁性薄膜, 磁気デバイス  
©磁性薄膜の物性, ナノスケール磁気デバイスの磁化制御技術開発, 永久磁石材料の磁化反過程解析などを中心に研究を進めている。

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★



岡本 聡      蓬田貴裕      宮澤和則      菊池伸明



北上 修      渡辺奈生巳      吹田尚久