# 永久磁石の保磁力メカニズム 第1回 非一様な磁化反転

# 1. はじめに一永久磁石の「保磁力メカニズム」についてもう一度考えてみる目的について

入門講座

永久磁石の保磁力は材料の組織とその中にあるすべての相 の磁気特性に依存する非常に複雑な性能指数であることは広 く認識されているが、磁性材料の講義で学んで知っているス トーナー・ウォールファースモデルや磁壁ピニングに関する 一次元モデルは,限界を超えた適用をしてしまうと誤った解 釈や目標設定に陥り、大切な研究時間とリソースを無駄に使 う結果に至る危険性がある.本講座では、それらのモデルの 前提と明快さを確認しつつ、熱の効果を無視することができ ない実用温度での永久磁石の保磁力を議論する上で注意すべ き点を明確にし、保磁力現象の直感的理解を深めることを目 的として,概念的な説明をしたいと考えている.本稿の対象 は大学および大学院で磁石の研究を始めた方々であり、スト ーナー・ウォールファースモデルや磁壁ピニングの概念につ いて知っておられる方々を想定している.本稿では特に,永 久磁石材料の保磁力を議論するときに常に中心的な課題であ る、逆磁区核の生成プロセスについて、著者自身が最近10 年間の磁石の研究プロジェクトに係る中で学んだ視点や着眼 点から、ごく基本的な事柄について3回に分けて説明を試 みたい. 第1回目の本稿では基本的な事柄について問題提 起をし,第2回に熱緩和過程,第3回に有限温度の保磁力 を記述する原子解像度のアプローチについて述べる予定であ る.

# 2. 過渡現象に付随した保磁力という量について

広 沢

哲\*

磁石の保磁力は磁界の掃引速度にも依存する過渡現象に付随した量であることを始めに確認しておきたい.言うまでもないことかもしれないが,永久磁石の磁束源としての機能は,材料が持つ大きな磁気ヒステリシス,すなわち,大きな保磁力により担保される残留磁束に依存している.図1に永久磁石のヒステリシス曲線の概念的な図を示す.永久磁石は 通常,ヒステリシス曲線の第一象限でフルに着磁された状態にした後,第二象限の磁化が正方向に維持されている部分で使用される.

一般にヒステリシスは測定時間に依存する過渡現象であ り,磁石を磁気的に飽和させた後,逆向きに磁界を印加し,



図1 永久磁石のヒステリシス曲線の概念図と残留磁束密度,磁化(磁気分極)Jが零になる印加磁界である保磁力(H<sub>cl</sub>),および,エネルギー密度(エネルギー積)の説明図.

\* 物質・材料研究機構;特別研究員(〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1)

Mechanisms of Coercivity of Permanent Magnets: 1. Inhomogeneous Magnetization Reversal; Satoshi Hirosawa\*(\*Materials Open Platform for Permanent Magnets, National Institute for Materials Science, Tsukuba)

Keywords: transient phenomena, coherent rotation, inhomogeneous magnetization, magnetic domain, Bloch wall, energy barrier, nucleation, pinning, micromagnetics

<sup>2022</sup>年9月29日受理[doi:10.2320/materia.62.307]



図2 永久磁石内部組織と材料表面粒子からの逆磁区の拡大 過程の模式図. 矢印は磁区の磁気分極の向き, H<sub>0</sub>は逆磁区の 拡大過程が始まる印加磁界を表す.本図は結晶粒子の磁化容易 方向がある程度そろった異方性磁石を想定し,多くの材料では 典型的な結晶粒径は数百 nm から数十 µm である.結晶粒界相 は誇張されて厚く描かれている.(オンラインカラー)

印加磁界が保磁力(H<sub>cJ</sub>)に近づくと磁石の磁気分極は目に見 える速さで減少し始める.通常の室温での磁気測定では1 秒程度の時間スケールで磁化がゼロを通過するような計測が され、この時に磁化Jが零となる印加磁界を保磁力(または J保磁力,H<sub>cJ</sub>)と呼んでいる.通常の範囲では磁界の掃引速 度を一桁程度変化させても測定結果にあまり大きな変化が現 れるわけではないので神経質になる必要はないが、本稿で議 論したいと思っているいわゆる「ブラウンのパラドクス」に はかなり密接に関係している.

図2に保磁力に近い印加磁界下で磁石表面の欠陥により低 磁界で磁化反転した逆磁区が結晶粒界を越えて材料内に拡大 するときのスナップショットの概念的な図を示す.このよう な有限温度での保磁力近傍の磁化反転は,磁石材料の一部で 生成した磁化反転領域が,材料組織に由来した障壁を,熱エ ネルギーの助けにより乗り越えて拡大し,隣接粒子の磁化反 転を次々に引き起こして材料内のほぼ全域に拡大することに よって生ずる.図はこの障壁が結晶粒界,あるいは,結晶粒 界に生成している層状の粒界相であるネオジム磁石を想定し て,模式的に表現している.障壁を形成する組織要素として は,このような層状粒界相の他にも,結晶粒子内部の析出相 などである場合もある.絶対零度でなければ,有限の障壁で あれば熱の助けによって,障壁を乗り越える過程が確率的に 起こり得るということが本質的に重要である.

永久磁石材料の保磁力がどういった要因によって支配され ているのかについて、以上のような概念的なことを考察する と、エネルギー障壁が零になる条件から保磁力を決める方法 では、十分に現実の磁石の保磁力を記述できないことが見え てくる.そこで、本稿では、永久磁石の保磁力の問題に絞っ て、基本的な事柄を復習した後、最近特に進展を見せた有限 温度の保磁力の問題について、概念的または図式的な記述方 法で解説を試み、主要な研究成果をご紹介したいと思う.

# 3. よく使われる基本的な概念

はじめに、いくつかの基本的な概念とその適用限界を確認

しておこう.

#### (1) 孤立粒子の保磁力

単磁区粒子径(*D*<sub>SD</sub>)以下であればストーナー・ウォールフ ァースの単磁区粒子の磁化が一斉に回転するモデル<sup>(1)</sup>に基づ く最大の値,すなわち,異方性磁界が保磁力の理論値とされ ている.このストーナー・ウォールファースの古典的名著は オープンアクセスになっている.本稿では,まず単磁区粒子 と磁区境界(すなわち磁壁),孤立粒子の磁化反転という基本 概念について確認しておく.

単磁区粒子は磁区が一つしかなく磁気的に飽和した粒子で あり、粒子の直径がある臨界値以下になると自発的に単磁区 状態が現れると理解されている.この単磁区粒子臨界径は, 結晶磁気異方性定数 Kuの一軸異方性を持つ孤立した球形単 結晶粒子が一方向に磁化した状態(すなわち単磁区構造)と,

一枚の磁壁を挟んだ領域が逆方向に磁化した状態(正味の磁 化が打ち消されて零の消磁状態)とのエネルギーが釣り合う という条件で導かれるもので、外部磁界のことは考慮されて いない.磁化方向が正負二方向しかないハード磁性体を想定 したモデルであるが、外部磁界が零の時にこの臨界粒径で磁 化状態と消磁状態が釣り合うのだから、D<sub>SD</sub>は保磁力とは直 接には関係がないことをまず確認したい.

この単磁区粒子径がどの程度の大きさかを見てみよう.  $D_{SD}$ の値は真空の透磁率を $\mu_0$ , 自発磁化を $M_S$ (磁気分極を $J_S$ とすると $M_S = J_S/\mu_0$ )として,式(1)で与えられる.

## $D_{\rm SD} = 72 \sqrt{AK_u} / \mu_0 M_{\rm S}^2 \tag{1}$

上式のAは交換スティフネスと呼ばれる強磁性結合の強 さの指標であり、連続体描像のマイクロマグネティックス理 論で磁化ベクトルの方位の空間的なねじれ(勾配)に伴って発 生する単位体積当たりのエネルギー増加量に関連付けて定義 される. その大きさは文献値に幅があり、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B では室 温(300 K)で約 6.6 pJ/m<sup>(2)</sup>ないし 12 pJ/m<sup>(3)</sup>である.したが って、臨界径の大きさは Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B では 200 nm 前後である.

#### (2) 永久磁石の磁壁厚みと結晶格子定数の比較

保磁力は磁化状態と消磁状態の状態間のエネルギー障壁の 大きさとその形に依存するはずである.しかし,D<sub>SD</sub>の式 (1)の計算では磁壁の構造が考慮されず,単磁区状態から 二磁区に分かれた状態に遷移する過程のエネルギー障壁につ いては議論が抜けている.どのようにして磁壁が生成するの か,その時のエネルギー障壁はどのようになっているか,と いうことが保磁力の問題であり,さらに,構造欠陥にトラッ プされた(ピン止めされた)磁壁がそこから離れる過程のエネ ルギー障壁が問題である.少しずつ掘り下げてみよう.

単磁区構造の臨界径よりも大きな粒子は自発磁化の方向が 揃った磁区に分かれて物体の外に現れる磁東密度を小さくす ることによって静磁気エネルギーを下げる.磁区の境界であ る磁壁は一定の厚みを持つ磁気構造であり,磁壁の内部では 磁化の向きが厚み方向の位置の関数として少しずつ変化して いる.各位置で磁気異方性エネルギーと交換エネルギーの和



図3 磁化の方向(磁壁中央すなわち困難方向から測った角度, φ)が位置の関数として連続的に少しずつ向きを変えている連 続体描像の磁壁の概念図(ブロッホ型磁壁).挿入図は磁壁幅と Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>Bの結晶構造のユニットセルとを比較できるように表 示.(オンラインカラー)

が極小になる磁化の配列が実現されており、典型的な構造と して、磁壁の厚み方向に対して磁化の回転方向が直角のブロ ッホ(Bloch)磁壁(図3)がある.図3は磁化の回転角度の磁 壁中央位置からの距離依存性であり、図からわかる通り実際 の磁壁に明確な表面が定まっているわけではない.その厚み の定義は図3に示した通りで、その大きさはおよそ

$$\delta_{\rm B} = \pi \sqrt{A/K_u} \tag{2}$$

である. Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B では室温で $A = 8 \text{ pJ/m}, K_u = 4.5 \text{ MJ/m}^3$ とすると、4.2 nm となる. これは Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B の単位胞の a 軸長、約 0.88 nm のおよそ5 倍に当たる. 磁化の方向が位 置の関数として連続的に少しずつ向きを変えている連続体描 像に対して、格子点に配置された原子それぞれの磁気モーメ ントの状態を議論する離散的な原子描像のモデルのサイズ感 を示すために、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B の単位胞を図 3 に挿入図として示 した.

#### (3) 磁化反転過程のエネルギー障壁

熱消磁状態では、粒子から外に磁束が出てこない安定な多 磁区構造をとっているので、いったん粒子に強い磁界を印加 して粒子を一方向に磁化して磁気的に飽和させ、その後磁界 をゼロに戻して単磁区状態を準安定的に作る(図1の点線の 過程).この準安定状態から安定な多磁区状態に移行するに は、磁壁を生成する必要があり、逆方向に磁化し磁壁に囲ま れた小さな「逆磁区」が生成して拡大すると考える.そのた めには有限のエネルギーが必要である.この磁壁生成に必要 なエネルギーの大きさが保磁力機構で最も重要な逆磁区形成 のエネルギー障壁と考える.この障壁の高さは外部磁界を印 加すると変化する(図4).磁化方向と逆向きに外部磁界を印 加して準安定状態を不安定化し、障壁がなくなれば(図4 (c))即座に磁化反転する.有限温度では、熱活性化過程によ



図4 エネルギー障壁の印加磁界依存性と磁化反転過程の概 念. (a)~(c)は系の磁化と逆向きに印加した磁界(絶対値)が (a):H=0の場合(安定),(b): $0 < H < H_0$ の場合(準安定), (c): $H \ge H_0$ の場合(不安定)に対応し,白丸は初期状態に対応 する.H=0で系の磁化が飽和点よりも小さいのは有限温度の 零磁界での熱平衡磁化は飽和磁化よりも小さいことを表現した ものである.

って、障壁の高さがゼロにならなくても(図4(b)),ある緩 和時間のうちに磁化反転が起こることになる.この議論は次 回以降の課題として、もう少し単粒子の場合について一斉回 転と逆磁区形成を伴う磁化回転過程について、基本的概念を 確認しよう.

#### (4) 保磁力の磁界印加方向への依存性

ストーナー・ウォールファースの一斉回転モデルでは磁界 Hと磁化容易方向(異方性定数が正の一軸異方性物質では異 方性エネルギー $E_A$ が零の方向)との角度を $\varphi$ ,孤立粒子の 磁化Mと磁化容易方向との角度を $\theta$ として(図5参照),HとMとの相互作用エネルギー(静磁エネルギー)と異方性エ ネルギーとが釣り合うという条件

 $K_u \sin^2 \theta = \mu_0 MH \cos(\varphi' - \theta)$  (3)

 から,磁化の安定角  $\theta$ が求められる.なお、ここでは粒子の形状を球として反磁界の異方性は考えに入れていない.

よく用いられている「保磁力の理論限界値は異方性磁界 ( $H_A$ )に等しい」という議論は、 $\varphi' = \pi$ の場合であり、その 場合に磁化がHと反対側の半球にある準安定状態から磁化 反転に至るエネルギー障壁が零になるHの大きさ( $2K_{ul}/J_{s}$ = $H_A$ )である.しかし、磁界印加方向が $\varphi = \pi$ からずれるに したがってエネルギー障壁が零になるHの大きさは急速に



図5 単磁区粒子(球形)の一様な磁化が回転する一斉回転(整 合回転)モデルの説明図.



低下する.エネルギー式が(3)で与えられる場合, $\pi$ 方向から測りなおした磁界の印加角度を $\varphi$ とすると,球状粒子では次式に従って $\varphi = (1/4)\pi$ の時に最低値,異方性磁界の半

 $H_{c}(\varphi) = H_{c}(0) [(\cos \varphi)^{(2/3)} + (\sin \varphi)^{2/3}]^{-3/2}$  (4) 図には保磁力が構造欠陥にトラップされた磁壁の離脱によっ て決定される「磁壁ピニング型」の場合の理論式(コンドル スキー(Kondorskij または Kondorsky)モデル)

分になる(図6の点線 Stoner-Wohlfarth).

$$H_{\rm c}(\varphi) = \frac{H_{\rm c}(0)}{\cos\varphi} \tag{5}$$

の場合も示してあるが、磁壁ピニングについては次回考察する.ここではいずれのモデルを用いても、複雑な多結晶組織を持つ実際の磁石の測定結果とは一致しないことを示し、この理由について以下に考察したい.

# (5) 一斉回転と非一斉回転モードのクロスオーバー

ストーナー・ウォールファースの一斉回転モデルでは孤立 粒子の磁化を一つのベクトルとみなしてそれが回転する「一 斉回転」という描像が用いられているが、実際には粒子径が 大きくなると粒子内部の磁化の状態は不均一になり、局所的 な磁化方向が場所によって異なった不均一な磁化状態が形成 される.その典型例として、例えば針状磁性体の磁化反転メ カニズムのひとつであるカーリング(curling;針の外周表面 付近の磁化が傾いて周回磁区を形成して、外磁界方向に反転 する)があり、一斉回転モードで磁化反転するのは、一斉回 転とカーリングメカニズムのクロスオーバーを与える「一斉 回転臨界径、Dcoh」と呼ばれる粒子径(式(6))<sup>(7)</sup>までの微粒 子に限られる.

$$D_{\rm c}^{\rm coh} \cong 3.68 \sqrt{\frac{2A}{N_{\perp} \,\mu_0 \,M_{\rm S}^2}} \tag{6}$$

ここで、 $N_{\perp}$ は磁化困難方向の反磁界係数である(針状粒子 に対して $N_{\perp} \approx 1/2$ , 球状粒子に対しては1/3). 仮にハード 磁性体である Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B の物性値(A = 6.6 pJ/m,  $M_{\rm S} = 1.28$ MA/m)を入れ、反磁界係数 $N_{\perp} = 1/3$ としてみると、この



• Sintered (Givord 1988)

- O Hot-deformed (Bance 2014)
- □ 5% infiltrated (Bance 2014)
- ♦ 10% inltrated (Bance 2014)
- $\Delta$  20% infiltrated (Bance 2014)
- --- Stoner-Wohlfarth
- Kondorsky

図6 保磁力の印加磁界方向に対する依存性. 実験値は Nd-Fe-Al-B系焼結磁石 (Kronmüller 1988)<sup>(4)</sup>, Nd - Fe - B系焼結 磁石 (Givord 1988)<sup>(5)</sup>, および Nd-Fe-B系熱間加工磁石 (Bance 2014)<sup>(6)</sup>. 中抜き記号, Nd-Cu 合金を 粒界浸透させた磁石を含む).



図7 単磁区孤立粒子(a) や多粒子系の単磁区粒子(b) の粒子 の角に働く反磁界(H<sub>d</sub>).

臨界径は約12 nm となる. これよりも小さな球状単結晶な らば一斉回転となり,磁界印加角 $\theta=0$ に対してなら,異方 性磁界に等しい $H_c$ が得られることになる. 他方,角のある 非球形粒子では反磁界が磁化方向に反平行ではない成分を含 むので,有効減磁界が磁化容易軸から傾くことになり(図7 (a)),式(4)に従って図6から示唆されるように,より小 さな印加磁界でも磁化反転が起こる.また,実際の材料には 隣接粒子が多数存在し,それらの粒子の磁化容易方向が完全 に平行でなかったり,自発磁化の異なる相が隣接したりすれ ば,同様にそれらの粒子からの磁束線が横成分を持つので (図7(b)),着目している粒子が異方性磁界に等しい保磁力 を発現することはなくなる.このような反磁界の横方向成分 の効果については,粒径依存性の議論の際に立ち戻る.

#### (6) 反転磁区の核生成·成長の概念

上に述べたように、粒子径が一斉回転臨界径よりも大きな 粒子では、磁壁の生成と磁区の形成という非一様な磁化反転 が起こり、一部分の領域で磁化が反転して、その領域(逆磁 区)が拡大するというプロセスによって逆磁区が結晶全体に 広がり、全体の磁化反転に至る。そのプロセスで、最初に磁 化反転が起こる部分を逆磁区の核とみなし、逆磁区核の生成 を引き起こす磁界の大きさをその粒子の保磁力と見なせばよ い、まず、およそのサイズスケールを見るために、磁化同士 の双極子相互作用を無視して析出の核生成成長の理論の類推 から,逆磁区核が生成する磁界の大きさ(すなわち保磁力)を 見積もってみよう.

問題点を探るため、試しに例えば図8(a)のような状況を 考えて、磁壁の面積が小さく済んで反磁界の横成分も大きい と考えられる立体の角部から磁化方向が完全に反転した逆磁 区が核生成する場合を考える.核生成・成長理論の一般的な 考え方を流用するために、非常に簡素化して頂点を中心に半 径rの180度反転核が生成するとして、表面エネルギー増加 分を磁壁エネルギーと面積の積、核生成によるエネルギーの 利得を磁化反転による静磁気エネルギーの低下分と考えて, 両者が釣り合う条件から、核生成エネルギーの粒子径依存性 は図8(b)のようになる(磁性に関する物性値はNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>Bの ものを用いた). すぐに気付かれるように, 異方性磁界より も大きな磁界でもエネルギーバリアが残っているので、磁気 的に飽和した状態から逆磁区が核生成することはなく、逆磁 界が異方性磁界になったときに、磁壁ができる前に一斉回転 様式で磁化反転が起こってしまうことになる.したがって, 磁気的に飽和した状態から出発すれば、保磁力は異方性磁界 よりも小さくなることはないという結論になるが、実際には 我々が実現できる保磁力の値は異方性磁界よりもかなり小さ い. これはブラウン(W. F. Brown, Jr.)のパラドクスと呼ば れている逆説の一つの表現である. また, Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B では M<sub>S</sub>=1.28 MA/m とすると異方性磁界の1/2の磁界を印加し た時の臨界半径は約1.3 nm, 直径は約2.6 nm となり, 磁壁 幅(約4.2 nm)の約62%である.したがって磁壁幅を無視し た図8(a)のような磁区構造は不自然であり、逆磁区核発生 過程のエネルギー障壁の形状は図8(b)とはかなり異なって いるはずである.

上記の議論から,逆磁区核のサイズはおそらく磁壁幅のオ ーダーの大きさであるが、その生成のメカニズムを考察する 場合は、磁壁を含む反転核の構造や、その場所の微視的な磁 気物性値が主相とは異なっている可能性などを考える必要が あることが分かる.例えば、図9に模式的に示すように、印 加磁界によって磁化が回転し始め、磁壁構造が生成するに至 る過程と捉えるべきである. その際には反磁界の横成分も考 える必要がある.磁化が局所的に回転すると,周囲との間に 磁化がねじれた構造が生じるので磁気異方性と交換エネルギ ーの損が生じて磁化反転核の生成を押し戻そうとする.この 構造のサイズは我々が対象にしている物質の結晶格子単位胞 のサイズの数倍にしか過ぎないことを思い起こすと、逆磁区 生成のエネルギー障壁の地形図を描くためには、物質固有の 結晶構造と磁性を原子尺度の解像度で知ることが必要と考え られる.現在,そのことが可能になってきていることを本講 座第3回で紹介する予定であるが、今回は、古典的な連続 体の描像の枠内で, 保磁力の粒径依存性の議論に進みたい.

#### (7) 保磁力の結晶粒径依存性

永久磁石の保磁力が材料の結晶粒径に依存していることは 経験的に良く知られ,実際に,粒径の微細化が保磁力向上の



図8 仮に磁壁厚みを無視(この取り扱いは正しくないが)した場合の結晶の角部での逆磁区核発生のイメージ(a)と種々の印加磁界下での逆磁区核のエネルギーのサイズ依存性(b).図(b)では Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B の物性値を用いた.



図 9 逆磁区核発生初期段階の磁壁生成過程の概念図. 点線 は磁化反転領域のおよその境界,矢印は磁化の向きを示すが, 磁壁内の正確な磁気構造を反映した図ではない.

ための有効なアプローチの一つとして古くから採用されてい る.いくつかの文献から Dy などの重希土類元素を含まない Nd-Fe-B系で異方性磁石の保磁力を拾ってきて,粒径を横 軸にプロットすると,図10に示すように,ほぼ粒径の対数に 従って変化することが分かる.組成や製法が異なる磁石が含 まれるので若干のばらつきがあるが,このように,粒径を小 さくすると保磁力が増加するのが一般的傾向である.一斉回 転モデルでは粒径に依存する因子がないので,この保磁力の 粒径依存性を,説明できない.

保磁力の粒径依存性に関する説明としては、逆磁区の核発 生サイトの分布確率に基づく議論と、材料内の逆磁区核発生 個所に働く局所的な反磁界の粒径依存性に基づく議論とがあ る. 前者の立場では, 逆磁区核生成の起点になる構造欠陥の 数が粒子の体積あるいは表面積に比例して増加するため、粒 子の集合体では、観測される保磁力が平均粒径の増加ととも に減少すると説明されている.後者の立場では、例えば図8 や図9のように隅に頂点がある粒子であれば,頂点部分に 働く反磁界が磁化容易方向とは角度をもって働き、その大き さが粒子全体の磁化とともに増加するので、体積の増加(す なわち粒径の増加)とともに保磁力が減少すると考える.反 転核の大きさは前節で議論したように粒子の径には依らずに 磁壁幅程度の微小なものであるが、回転楕円体ではない一般 的な隅のある形状の粒子ではこの微小領域に働く反磁界が微 小領域の径に対する粒子径の比とともに変化する点がポイン トである. すなわち, この粒子の角から一定の位置(例えば



図10 異方性 Nd-Fe-B系永久磁石の室温の保磁力の粒径依存性. 点線の直線は恣意的に2本の平行線を引いたもの.(オンラインカラー)

磁壁の厚み  $\delta_B$  程度離れた点)で生じる反磁界の横成分は粒径 の対数に比例する成分を含んでいる<sup>(8)</sup>ので,そこから粒径依 存性が生ずる.ここでは,反磁界を一様な平均磁化が作る平 均場として,平均磁化に一定の反磁界係数を乗じて表現する 立場とは異なり,非一様な反磁界の局所的な分布に着目して いることに注意していただきたい.

立方体微粒子の頂点に働く反磁界( $H_d$ )が逆磁区核の発生 磁界に与える効果はクロンミュラーとフェーンレ (Kronmüller and Fähnle)がマイクロマグネティックス理論 を用いて,

$$-n_{\rm eff} M_{\rm S} \ln \left(\frac{D}{\delta_{\rm B}}\right)$$
 (7)

と表現している<sup>(9)</sup>. ここで,Dが粒径, $\delta_{\rm B}$ はブロッホ磁壁 の幅, $M_{\rm S}$ は自発磁化, $n_{\rm eff}$ は係数である.したがって,(熱 活性化過程を考えない場合の)保磁力の粒径依存性は,粒径 に依存せず異方性常数と交換常数の比にのみ依存する項  $H_N(\delta_{\rm B})$ からこの有効反磁界と言える項(絶対値)を差し引い たものとして,

$$H_N = H_N(\delta_{\rm B}) - n_{\rm eff} M_{\rm S} \ln\left(\frac{D}{\delta_{\rm B}}\right) \tag{8}$$

という形が提案されている<sup>(9)</sup>.この式は,実験結果を定性的 によく説明できるとして一般的に用いられている次の式,

$$H_{\rm c} = \alpha_N H_A - N_{\rm eff} M_{\rm S} \tag{9}$$

と同じ形をしている.ここで、 $\alpha_N \ge N_{\text{eff}}$ は材料の組織に依存するとされる係数であり、前者は異方性磁界に対する保磁力(逆磁区核生成磁界)の減少因子( $0 \le \alpha_N \le 1$ )である.両式を比較すると、第二項の部分は

$$N_{\rm eff} = n_{\rm eff} \ln\left(\frac{D}{\delta_{\rm B}}\right) \tag{10}$$

と対応している. N<sub>eff</sub>は有効反磁界係数とも言える.

このように,孤立粒子の保磁力の粒径依存性が粒径の対数 に比例する項を含むことの起源として立体の角部の反磁界の 非一様性があることが理解されたが,実際の磁石は多結晶材



図11 粒界相で区切られた磁化 M が互いに逆向きの一辺 Dの 2 つの矩形粒間の相互作用の説明図.保磁力の粒径依存性は、 反対磁化の隣の粒からの減磁場と、点線内の角領域の自己減磁 場  $H_d(D$ の対数に比例する成分)の2 つの起源から現れると考 えられる.図中の  $l_{ex}$  は磁壁幅特性長 $\sqrt{A/K_u}$ .

料なので、隣接する粒子が磁化反転して、例えば図11に模式 的に示したような状況になった瞬間に、磁化方向に連なる隣 接粒子が作る双極子磁界が順方向から逆方向に反転する.そ の場合は、孤立粒子に適用できる式(8)の右辺に、その効 果をさらに加算すべきである.磁化反転した隣接粒子が作る 磁界は粒子の体積が大きくなればそれに伴って増加するの で、保磁力の粒径依存性にそれに対応した寄与を生む.

多結晶の磁石では,磁石(素材)の表面には加工により生じた磁壁幅特性長 $\sqrt{A/K_u}$ よりも大きな多くの構造欠陥があり,主相の磁性とはほぼ無関係に低磁界で逆磁区が生成して磁化反転する粒子が存在する(図2).先に議論したように,そのような既に磁化反転してしまった粒子がその隣接粒子に及ぼす磁場の大きさは,反転済み粒子の磁化にほぼ比例する.また,仮に隣接粒子の磁化状態を考えない場合でも,一個の逆磁区核が粒子一個の磁化反転を引き起こすとすれば,結晶粒径が大きいほど表面積が増加するため逆磁区核の発生頻度が高くなる.この確率論的効果のほかに,平均粒径の増

加と共に磁石中に含まれる粒子数が減少し,さらに,個々の 粒子が磁石の中で占める体積比率も増加するため,一回の逆 磁区核の発生が磁石の磁化を減少させる割合も増える.これ らの相乗効果によって,結晶粒径の増加とともに保磁力が顕 著に低下することになる.ラメッシュとスリクリシュナ (Ramesh and Srikrishna)は孤立粒子の集合体について,こ の視点から確率論に従った考察をしており,粒界での磁壁ピ ニングの効果は考えず,個々の粒子における逆磁区核の発生 確率と粒子間の静磁気的相互作用が保磁力の支配要因となる 場合(すなわち,粒子間には直接的に磁気結合がない場合)を 考察して,保磁力の粒径依存項が粒径の対数に比例すること を導いている<sup>(10)</sup>.

ところが、実際の Nd-Fe-B 系では焼結磁石や熱間加工磁石の主相結晶粒間には厚み数 nm の粒界相が薄い層として存在し、その組成は主相よりも Nd に富むが Fe も60~70原子パーセント含むため、強磁性を有していることが、2014年までに明らかになった<sup>(11)-(13)</sup>.したがって、すでに磁化反転した隣接粒からの減磁効果は静磁気成分のほかに、粒界相を介した強磁性的な結合によってももたらされる(図11参照). ラメッシュとスリクリシュナの取り扱いはその点で現実と乖離している.

Nd-Fe-B系磁石の主相間が双極子磁界だけでなく強磁性 的な交換相互作用によっても結合されているという発見は, その強磁性結合を切ればさらに高保磁力化が見込めることを 意味し,Nd-Fe-B磁石の研究開発において,大きなパラダ イムシフトをもたらした.図10には他の試料群よりも一段 高保磁力の試料群<sup>(14)(15)</sup>が含まれているが,これらは,磁石 の組成を調整して粒界相の磁性を弱めるとともにその厚みを 厚くして,粒子間の強磁性結合を大幅に弱めたものであり, その効果によって,保磁力の粒径依存性が高保磁力側に平行 移動されたようになっていると理解できる.粒界相の磁性と 保磁力との関係は次回以降,立ち入って議論することにした い.

多結晶磁石の3次元モデルについては、粒界相が強磁性 で主相粒子間には強磁性的な結合がある場合の一般的な理論 式を立てることが困難なため、3次元組織モデルを使ったマ イクロマグネティックス・シミュレーションの対象として研 究されている<sup>(16)(17)</sup>.例えばセペリ・アミン(Sepehri-Amin)らは強磁性粒界相で交換結合した Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>Bの多結晶 磁石モデルの最表面層の磁化が既に反転した場合について計 算し、磁化が既に反転した粒子層が直下の粒子に及ぼす磁界 が平均粒子径の増加とともに増加し、全体の効果としては、 保磁力の粒径依存性が粒径の対数を横軸にとったプロットで 直線的に粒径の増加とともに減少することを示している<sup>(16)</sup>.

# 4. 第1回のまとめ

永久磁石の保磁力の問題について考察するために,よく使われている概念について復習した.保磁力という量が測定速度に依存する過渡的なヒステリシス現象に付随した量である

ことを思い起こし,磁化反転の始まりがどのような因子によ って支配されるのかを,その一部に過ぎないが,定性的に考 察した.いわゆるブラウンのパラドクスや粒径依存性は局所 反磁界の概念や非常に小さな領域での逆磁区核の生成によっ て定性的に説明できる.また,保磁力の印加磁界角度依存性 が単純な一斉回転モデルと一致しない理由についても,局所 の減磁界の横成分や粒界相を介した粒子間の結合などの要因 の下で逆磁区核が生成する過程から定性的に理解できる.こ の点についてさらに理解するため,次回は磁壁が離脱する過 程と,熱活性化過程による磁化反転過程を考察し,これらの 準備をした後,第3回で,より原子的な描像による保磁力 現象の理解について記述する計画である.

#### 献

 E. C. Stoner and E. P. Wohlfarth: Philos. Trans. R. Soc. London, 240A (1948), 599–642.

文

- (2) K. Ono, N. Inami, K. Saito, Y. Takeichi, M. Yano, T. Shoji, A. Manabe, A. Kato, Y. Kaneko, D. Kawana, T. Yokoo and S. Itoh: J. Appl. Phys., 115(2014), 17A714 (1–3).
- (3) H. Naser, C. Rado, G. Lapertot and S. Raymond: Phys. Rev. B, 102(2020) 014443 (1–7).
- (4) H. Kronmüller, K.-D. Durst and M. Sagawa: J. Magn. Magn. Mater., 74(1988), 291–302.
- (5) D. Givord, P. Teraud and T. Viadieu: J. Magn. Magn. Mater., **72**(1988), 247–252.
- (6) S. Bance, et al.: Appl. Phys. Lett., 104(2014), 182408 (1-5).
- (7) H. Kronmüller and M. Fähnle: Micromagnetism and the Microstructure of Ferromagnetic Solids, Cambridge University Press, (2003), 104.
- (8) A. Thiaville, D. Tomâš and J. Miltat: Phys. Stat. Sol. (a), 125 (1998), 125–135.
- (9) H. Kronmüller and M. Fähnle: Micromagnetism and the Microstructure of Ferromagnetic Solids, Cambridge University Press, (2003), 383.
- (10) R. Ramesh and K Srikrishna: J. Appl. Phys., 64(1988), 6406– 6415.
- (11) Y. Murakami, T. Tanigaki, T. T. Sasaki, Y. Takeno, H. S. Park, T. Matsuda, T. Ohkubo, K. Hono and D. Shindo: Acta Mater., **71**(2014), 370–379.
- (12) T. Kohashi, K. Motai, T. Nishiuchi and S. Hirosawa: Appl. Phys. Lett., **104**(2014), 232408 (1–5).
- T. Nakamura, A. Yasui, Y. Kotani, T. Fukagawa, T. Nishiuchi, H. Iwai, T. Akiya, T. Ohkubo, Y. Gohda, K. Hono and S. Hirosawa: Appl. Phys. Lett., **105**(2014), 202404 (1-4).
- (14) 三輪将史,岩佐拓郎,榎戸靖:日本金属学会春期講演大会 (2018),講演概要276.
- (15) Y. Enokido, M. Miwa, S. Goto and Y. Fujikawa: Mater. Trans., 57 (2016), 1960–1965.
- (16) H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, M. Gruber, T. Schrefl and K. Hono: Scr. Mater., 89(2014), 29–32.
- (17) S. Bance, B. Seebacher, T. Schrefl, L Exl, M. Winklhofer, G. Hrkac, G. Zimanyi, T. Shoji, M. Yano, N. Sakuma, M. Ito, A. Kato and A. Manabe: J. Appl. Phys., **116**(2014), 233903 (1– 7).



広沢 哲

1984年 住友特殊金属㈱(現 日立金属㈱)入社 2012年4月-現職 専門分野:希土類磁石材料 ◎Nd-Fe-B系焼結磁石,および,ナノコンポジット 磁石の研究開発等に従事,元素戦略プロジェクト の磁石分野研究代表者として活動後,その成果を 基盤とする産学連携マテリアルズオープンプラッ トフォームの企画運営に2022年から従事.

\*\*\*\*\*

1981年 京都大学大学院工学研究科博士後期課程修了

\*\*\*\*