

平成 21 年 6 月 15 日現在

研究種目：特別研究促進費

研究期間：2008～2008

課題番号：20900141

研究課題名（和文）希土類磁石材料物質におけるパノスピック微構造制御と磁化反転挙動の相関の研究

研究課題名（英文）A study of magnetic reversal mechanism in rare-earth magnet materials controlling panoscopic microstructure

研究代表者

小林 久理眞 (KOBAYASHI KURIMA)

静岡理科大学・理工学部・教授

研究者番号：40288402

研究成果の概要：現在電気自動車、ハイブリッドカーの駆動用モータ部品として、その特性向上が急務であり、注目されている希土類磁石、とくに Nd-Fe-B 系磁石について、その保磁力発現の基本となる磁化反転挙動を磁壁運動性に注目して研究した。とくに、ヒステリシス曲線の第 2, 3 象限の現象である保磁力と、第 1 象限の熱消磁状態からの初磁化率の相関を、直流磁化率測定装置の改良、新規作成により測定し、磁壁運動性と保磁力に相関性があることを明らかにした。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,800,000	0	1,800,000
年度			
総計	1,800,000	0	1,800,000

研究分野：材料工学

科研費の分科・細目：複合材料、金属物性

キーワード：磁性、金属物性、ナノ材料、強相関電子系、希土類磁石、保磁力、Dy 金属

1. 研究開始当初の背景

Nd₂Fe₁₄B 系焼結磁石は、現在話題になっている地球環境保全に関連する CO₂ ガス排出量対策に関連する材料である。すなわち、電気自動車やハイブリッドカーのモータ駆動用磁石として、現在、電池材料とならんで最大の関心を持たれる材料である。ただし、研究対象としてもっとも関心が持たれているのは、エンジンルームのような高温環境で磁石としての能力を保持するために、全体の約 10wt.% 添加される Dy 金属である。この資源的に希少で、高価な添加金属の使用量低減の研究は、国家プロジェクトとして取り上げられている。

このような背景で本研究も進められて来たが、

本研究にはより基礎的な別の観点からの興味もある。それは、磁石とくに焼結磁石における磁化反転機構や保磁力発現機構を明確に理解しようという目的である。すなわち、磁石の磁化反転はスピンの完全にそろった状態から出発し、完全に反対方向に再びスピンが完全にそろうことで終了する巨大なスピン系における、磁気相転移である。しかし、周知のとおり、磁気秩序はスピンのような原子レベルのみではなく、磁区のような μm サイズのスピン集団間の現象にも関連し、さらに、保磁力発現機構では、結晶粒界に存在する nm サイズの粒界相の存在状態で、マクロな保磁力が大きく変化することが知られている。したがって、保

磁力は、まさにパノスコピックな、サイズが大きく異なる数段階の現象の複合的な効果で決定されていると考えられる。したがって、その根本的理理解は容易ではないが、一方で、希少金属問題のような産業への応用上重要な問題の根底に、この容易ならざる現象が横たわっている。

2. 研究の目的

本研究は、磁石材料物質の保磁力に関連して平行的に進行している研究の一環をなすものである。すなわち、本グループでは磁区構造観察を光学的カー効果偏光顕微鏡 (MOKE) や、磁気力顕微鏡 (MFM) を用いて行うとともに、高感度磁力計を用いて μm サイズの微小磁石試料の磁化反転機構を観察しようとしている。それらに関連して、実用磁石の磁区構造や、微小試料内の少数磁区における磁壁の運動性から、磁化反転機構を考える方向からの研究を行おうとするのが、本科学研究費による助成で進行している研究である。すなわち、熱消磁状態から始まり、不完全な着磁状態、さらに減磁過程の途中段階で存在する磁壁の様態と、その運動性を測定して、保磁力発現機構の解明に役立てようとしているのが、本研究である。具体的には、直流磁化率の測定に主力をおき、磁化反転機構のモデルを構築しようとして研究を行っている。

3. 研究の方法

本研究で保磁力を検討してきた Nd-Fe-B 系焼結磁石は、Dy 金属を添加せず、出発原料粉体径と焼結条件で結晶粒径を制御し、さらに工業的プロセスで製品の保磁力を大きく変化させることが知られている最終アニール温度も制御したものである。通常の $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 系磁石試料と同様に、原料由来の Cu 及び Al を 0.1-0.3wt.% 程度含んだ組成である。市販の NOEMAX-50 規格 (現日立金属 (株) 製) の同磁石で最終アニール温度を最適化して 773K 付近とした試料と、300K ほど高温でアニールし冷却した試料を、A1 及び A2 とした (平均粒径は約 $5\mu\text{m}$ で同様であり、粒度分布は $3-10\mu\text{m}$ で比較的広い)。また、出発粉体粒径を $2\mu\text{m}$ 程度まで微細化し、焼結条件で焼結体平均結晶粒径 (D_{ave}) を制御した試料群を B1 ($D_{\text{ave}}=3.1\mu\text{m}$)、B2 ($D_{\text{ave}}=5.1\mu\text{m}$)、及び B3 ($D_{\text{ave}}=8.4\mu\text{m}$) とした。これらはすべて最終アニール温度がほぼ 773K である。なお、本報告の上述の 5 試料で飽和磁気分極は 1.38-1.45T でほとんど変わらない。一方、保磁力は A1 試料が 1.2T、A2 試料が 0.8T で、B1 試料は最大の 1.62T を示し、他の B2、B3 試料はそれぞれ 1.35 及び 1.11T である。注目すべきは、保磁力最大の B1 試料と、最小の A2 試料の相違が何に起因するかという点である。

本研究に直接関連する磁壁運動測定では、熱消

磁状態からの初磁化挙動については、通常の VSM 装置 (東英工業 (株) VSM-15-5) で予備実験を行い、測定条件を最適化して装置起因の要素をできるだけ除去して測定した (時定数 0.01 秒、安定化待ち時間 1 秒)。また、減磁過程の磁壁運動については、本グループ独自の「ステップ法」と称する方法を用いて測定した。その方法は、磁化及び減磁過程で最大印加磁場を段階的に増加させるマイナーループ (第 1 象限内のみと、第 2 及び 3 象限内のみで、別途測定する) を多数測定し、その各ループにおける最大印加磁場下の磁化 (M_{ap}) と、ゼロ磁場に戻した場合の残留磁化 (M) を測定するものである。その測定結果では、第 1 及び第 2,3 象限で、それぞれの印加磁場方向の磁壁運動による磁化 (M_{DWM}) が、 $M_{\text{DWM}}=M_{\text{ap}} \cdot M$ として求められる。

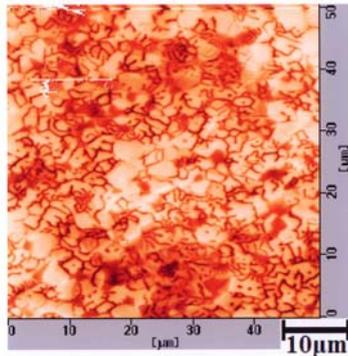
4. 研究成果

以下に結果の概要を述べる。まず、磁区構造観察によって、熱消磁状態では磁区構造が試料全体に広がっていることが、いずれの試料についても確認できた^{①, ②}。とくに注目すべき事項は、磁区が結晶粒子集団内に、広く形成されていることである。すなわち、熱消磁状態では、磁区構造は結晶粒子レベルの微構造に無関係に、磁区構造の連結性と磁区幅を微妙に変化させながら広がっている。したがって、とくに初磁化過程のように、着磁された領域がほとんど存在しない状態の Nd-Fe-B 系焼結試料では、磁化増加は磁壁運動によって起こる。

一方、一旦 5T 程度の磁場印加で着磁された試料では、着磁された単磁区状態の結晶粒子がほとんどを占め、磁区構造が残存する少数の粒子が試料の研磨表面に散見される。その場合は、磁区構造は結晶粒子内か、少数個の結晶粒子集団内に閉じ込められており、粒子境界は磁氣的秩序の境界でもあることが確認される。さらに、この着磁状態から減磁過程に移ると、研磨表面の磁区構造を観察する限り、着磁がほどけて磁区構造に戻った領域 (粒子集団) が、減磁過程の進行につれて数的にも面積的にも増加して行く。この減磁過程の途中で、減磁して多磁区化している領域内の磁壁も運動性を有することが推測されるが、それは先述のステップ法による測定と解析で判定できることが期待できる。なお、A1、A2 試料ではこの減磁過程で戻る磁区構造の境界は結晶粒界にあるが、B 系列試料ではその点にあいまいさが残る。その観察例として、先に名称を定めた試料で B1 試料の 1.2T 印加後にゼロ磁場下で観察した磁区構造 (MFM 像) を図 1 に示す。

本研究における試料群の保磁力、磁化反転挙動は、ヒステリシス曲線の第 2,3 象限の減磁過程で起こる現象である。この減磁過程においては、観察されたとおりいずれの試料でも、着磁状態の結

晶粒子群と、減磁して多磁区状態へ戻った粒子群が混在する状態をへて、逆方向への着磁が進行する。その様子を模式化して表すと図2のようになる。図2のような磁区構造は、現実には、試料の平均粒子径や結晶粒相の組成、厚さなどの要因（それらは、試料調製条件の相違で制御可能である）で、サイズや様態が異なる。



07o27004 2u[- 1.2T 磁場印加後]

図1 B1 試料を 5T パルス磁場で着磁後、-1.2T 逆方向磁場を印加した磁区構造(MFM)

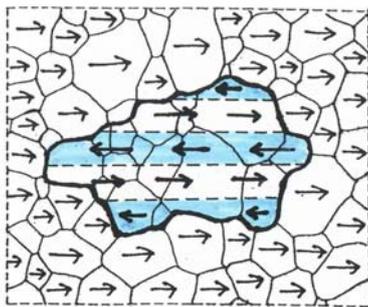


図2 減磁過程に粒子集団に再発生した多磁区領域の模式図

以上に概括した微構造、磁区構造にある試料群で、それらの保磁力と、磁区構造の変化がどのように相関するかを検討することが本グループの研究課題である。とくに、本申請課題の研究では磁壁の運動性と保磁力の関係を以上の試料群で検討した。以下に、第1象限の初磁化過程の直流磁化率の測定結果と、第2,3象限における磁壁の運動性を、磁壁運動に起因する磁化変化として測定した結果を、図3及び図4として示す。

図3の初磁化過程では、試料全体が熱消磁状態で多磁区化している場合の磁壁運動が、直流磁化率として測定されている。結晶粒子径を微細に調製した保磁力の大きな B1 試料(1.62T)、B2 試料(1.35T)では、初磁化挙動にピンニング的な磁場増加への磁壁運動の応答性の遅れが明瞭に検知される。一方、第2,3象限における磁壁運動に関しては、図4のように保磁力が大きな B1 試料(B)では磁壁の運動性が失われている（磁壁は図1のよう

に多量に存在する)。一方、保磁力の比較的小さな A2 試料(0.8T) (A)では、磁壁の運動性（図中の DWM の磁化値に対応）は明瞭に観測される。

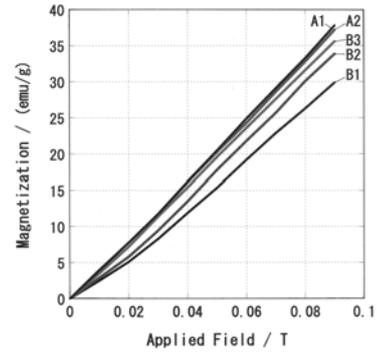


図3 初磁化過程の直流磁化率

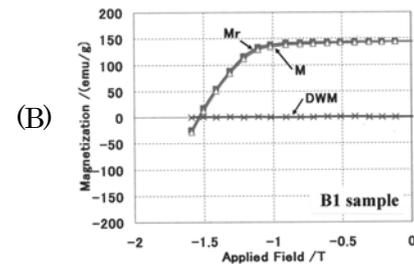
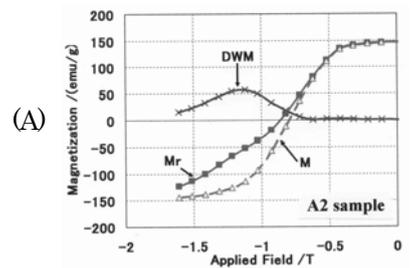


図4 ステップ法で測定した減磁過程の磁壁運動による磁化変化

ここまで述べた内容をまとめると、減磁過程において、着磁状態の結晶粒子で構成される焼結体磁石試料内部に磁化反転核が発生した後、粒子集団に広がる減磁領域が発生する。観察結果の示すとおり、その領域は多数の結晶粒子群における協同現象的磁化反転で形成されると考えられる。すなわち、反転核の発生した粒子の磁化反転は、いわゆる磁化反転の「雪崩現象(avalanche)」となって周囲の粒子群に広がる。図1に示した実際に観察される磁区構造は、そのような現象を減磁過程の途中で中止させた状態を示している。つまり、磁化反転領域は、いわゆる単磁区粒子の磁化反転挙動が粒子群に伝播して形成されるが、そのような磁化反転した結晶粒子集団により領域が形成された後に、印加磁場を観察時のゼロ磁場状態まで

低下させると、領域が十分に大きければ、その領域は多磁区状態で安定化される。以下に、その場合の磁気的エネルギーについて考察する。

まず、観察した磁区構造を3次的に拡大解釈して、その概略的なエネルギー状態から論ずることとする。形成された反転領域に働く磁場は、外部磁場が存在しなければ、反磁場のみである。そのエネルギー論はあとで考察する。しかし、試料全体のエネルギーについて明瞭なのは、反転領域が多磁区化して磁化を失えば ($M=0$)、磁気エネルギーは反磁場から来る自己エネルギーとしても消失する。つまり、多磁区化した反転領域における磁気エネルギーの消失による低下を、概略的に $-\Delta E_{\text{MAG}}$ と表現できる。もう一つの重要な要素が、領域表面と領域内部の磁区構造の形成エネルギーである。この磁区構造形成エネルギーを $+\Delta E_{\text{DW}}$ と表示すれば、エネルギー的には以下の関係が成立する状態が安定化される。

$$-\Delta E_{\text{MAG}} + \Delta E_{\text{DW}} < 0 \quad (1)$$

さて、議論を細部に進める。観察時の印加磁場は存在しない ($H_{\text{appl}}=0$) ので、反転領域に働く磁場は「反磁場」のみである。しかし、この場合の反磁場には注意が必要である。なぜなら、反転領域は多結晶の焼結体試料内部に発生しているため、全反磁場 (H_{a}) は試料自体のそれ ($-N_z M_z$)、反転領域空間のそれ ($+N_G M_z$)、さらに反転領域自体のそれ ($-N_G M_R$) の3要素から構成される⁹⁾。すなわち、

$$\begin{aligned} H_{\text{a}} &= -N_z M_z + N_G M_z - N_G M_R \\ &= -N_z M_z - N_G (M_R - M_z) \end{aligned} \quad (2)$$

であるが、ここで N_z は試料自体の(形状)反磁場係数であり、 N_G は反転領域の(形状)反磁場係数、さらに M_z は試料全体の平均磁化(単位体積あたりであることは言うまでもない)であり、 M_R は反転領域の磁化である。この式の内容は簡単に確認できる。すなわち、飽和磁化状態では $M_z = M_R$ であるので、その場合、どのような形状の反転領域が発生しようと、考慮するべき反磁場は試料自体の反磁場だけである(第1項のみが残る)。つまり、反転領域の形状が意味を持つのは、減磁過程途中の状態 ($M_z, M_R < \text{飽和磁化}$) のみである。

以上の考察を前提にして図1の磁区構造写真を検討すると、まず、写真にある磁区構造では、図上で暗く見える磁区で、明るく見える磁区よりも磁区幅が明瞭に狭い。もし、印加磁場 (H_{appl}) が存在すれば、一方の磁区の磁区幅が、他方のそれと異なることは簡単に説明できる(孤立した多磁区領域について $H_{\text{appl}} = N_R M_R$ が満たされるように両方の磁区幅が変化して磁化 M_R が発生する)。しかし、図1の観察時に存在する磁場は反磁場のみである。しかも、多磁区化した領域内部に磁区構造観察で明らかに優勢な明るく見える磁区は、

着磁された領域と同じ方向の磁気モーメントを有している。すなわち、磁化反転領域に見かけ上働いている磁場は、反磁場とは反対方向を向いている。したがって、暗く見える磁区の幅が狭い理由は、領域に働く磁場の影響では説明できない(さらに言えば、保磁力付近ではその反磁場自体がほとんど存在しない)。それでは、暗く見える磁区の幅が明らかに狭い理由は何であろうか。

図5に模式的に示すように、磁化反転し多磁区化した領域を2磁区状態にあると単純化して考える(図5(a))。このようなモデルはエネルギーバランスを考えるためには十分な意義がある。なぜなら、磁化反転領域が多数の磁区から形成された領域におけるそれ(図5(b))でも、エネルギー的には内部磁区のエネルギーを除く領域表面の境界部分は2磁区モデル(a)に集約することが可能である。このモデルから明らかなのは、周囲の粒子群の磁気モーメントと反対方向を向く磁区のc軸方向の界面には、Néel磁壁的な境界面が形成されることである。この界面のエネルギーは、Bloch磁壁的な境界面に比較して明瞭に高いと考えられる。すなわち、式(1)に戻って考えれば、領域の $+\Delta E_{\text{DW}}$ が非常に大きくなる。

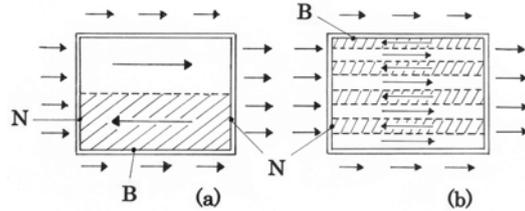


図5 多磁区化した領域内部の磁区構造の模式図。現実の多磁区状態(b)は、界面のみに注目して単純化すると、(a)のような2磁区状態にモデル化できる。

N: Néel磁壁様境界面、B: Bloch磁壁様境界面。

ここで、現象の見方を変更して、一般的な磁気エネルギー ($-\mu_0 H M$) と磁壁エネルギー(ここでは $+\Delta E_{\text{DW}}$) で磁化反転領域の全エネルギーが構成されるとすると、その表現は以下ようになる。

$$E_{\text{total}} = -\mu_0 H M + \Delta E_{\text{DW}} \quad (3)$$

もし、領域の全エネルギーをある値とすると、 $+\Delta E_{\text{DW}}$ 項のエネルギー変化は、以下の関係で印加された磁場に読み替えることが可能である。

$$H = \Delta E_{\text{DW}} / \mu_0 M \quad (4)$$

以上の考察は物理的にも有意義である。すなわち、もし図2に模式的に示したような領域が存在すれば、外部磁場の影響を受けない場合、エネルギーの高いNéel磁壁的な境界面の面積をできるだけ減少させる磁区構造を取るが、それは、あた

かも外部磁場として式 (4) が加えられた場合と同じ様子となる。結局、図4の B1 試料の場合のような磁壁の運動性の低下は、この見かけの磁場が働くことで、磁壁の安定位置が発生することによってと解釈できる。

以上の結果より、初磁化時の磁壁運動による磁化率に見られるピンニング挙動や、減磁過程に存在する磁壁の運動性の低下は、減磁過程の活性化エネルギーを変化させていることが推定され、保磁力と密接に関連することが示唆された。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計4件)

- 1) K. Kobayashi, Y. Ochiai, K. Hayakawa, and M. Sagawa, "Relation between domain wall motion and coercivity in Nd-Fe-B sintered magnets prepared in various conditions", IOP Conf. Series: Material Science and Engineering, vol. 1 (2009) No.012035
- 2) K. Kobayashi, S. Sakamoto, T. Matsushita, K. Hayakawa, M. Sagawa, "Magnetic reversal in groups of crystal grains in sintered Nd-Fe-B magnets", Proc. of 20th International Workshop on REPM, Crete (2008) pp.138-143.
- 3) 松下亨、早川一生、小林久理眞、佐川真人、「磁区構造観察によるDyフリーNd-Fe-B系焼結磁石の磁化及び減磁過程の解析 (2)」、マグネティックス研究会 ((社) 電気学会) MAG-08-151 (2008.12) pp.39-42.
- 4) 小林久理眞、松下亨、「Nd-Fe-B系焼結磁石内の粒子集団における協同現象的減磁挙動の定量的解析方法について」、マグネティックス研究会 ((社) 電気学会) MAG-08-152 (2008.12) pp.43-47.

[学会発表] (計7件)

- 1) K. Kobayashi, Y. Ochiai, K. Hayakawa, M. Sagawa, "Relation between domain wall motion and coercivity in Nd-Fe-B sintered magnets prepared in various conditions", AAO-35, IUMRS-ICA2008, Nagoya, (2008.12).
- 2) 小林久理眞、松下亨、「Nd-Fe-B系焼結磁石内の粒子集団における協同現象的減磁挙動の定量的解析方法について」、マグネティックス研究会 ((社) 電気学会) MAG-08-152, (2008.12.4) .
- 3) 松下亨、早川一生、小林久理眞、佐川真人、「磁区構造観察によるDyフリーNd-Fe-B系焼結磁石の磁化及び減磁過程の解析 (2)」、マグネティックス研究会 ((社) 電気学会) MAG-08-151, (2008.12.4) .

- 4) K. Kobayashi, T. Matsushita, S. Sakamoto, K. Hayakawa, M. Sagawa, "Domain wall motion in incompletely magnetized and partially demagnetized regions in the Dy-free Nd-Fe-B sintered magnets", FM01, Joint European Magnetic Symposia, Dublin, (2008.9.16).
- 5) K. Kobayashi, S. Sakamoto, T. Matsushita, K. Hayakawa, M. Sagawa, "Magnetic reversal in groups of crystal grains in sintered Nd-Fe-B magnets", Proc. of 20th International Workshop on REPM, Crete (2008.9.9).
- 6) 落合佑紀、早川一生、小林久理眞、増田宏、佐川真人、「調製条件の異なるDyフリーNd-Fe-B焼結磁石における磁壁運動と保磁力」、日本金属学会 2008 年春期大会、176、(2008.3.27).
- 7) 松下亨、坂元敏志、早川一生、小林久理眞、板倉賢一、町田憲一、「Tb熱拡散法で調製したNdFeB系焼結磁石の磁区構造と磁化過程」、日本金属学会 2008 年春期大会、175 (2008.3.27).

[その他]

- 1) 小林久理眞、静岡新聞、6.1-6.29 (計5回毎日曜日連載)「レアメタル争奪線一次世代磁石をめぐる」.

6. 研究組織

(1) 研究代表者
小林 久理眞 (KOBAYASHI KURIMA)
静岡理工科大学・理工学部・教授
研究者番号：40288402

(2) 研究分担者
なし

(3) 連携研究者
なし