

北海道大学工学部 ○秦野弘之 浜田弘一 岡田亜紀良 石田 巖
(株) いすゞ自動車 田中孝之

要旨

鉄微粒子から鉄窒化物 α'' -Fe₁₆N₂を生成するための窒化および熱処理の最適条件について、X線回折の結果をもとに検討した。

1. 序論

近年、鉄窒化物 α'' -Fe₁₆N₂が注目されている。この化合物は室温でSlater-Pauling曲線の上限を上回る大きな磁化をもつことが確認されており、磁気記録材料として極めて有望である。しかしこの α'' -Fe₁₆N₂は作成が困難で、再現性の良い作成条件及び方法はいまだ確立されていない。本研究はこの鉄窒化物 α'' -Fe₁₆N₂の作成条件と磁性について検討を行うことを目的とする。

α'' -Fe₁₆N₂は鉄を600~700°Cで窒化処理し、その後水及び液体窒素中に焼き入れて生成したマルテンサイトを120°C付近で熱処理することにより生成する。これまでに行われてきた研究では、1972年にKimと高橋(実)が窒素雰囲気中で蒸着した窒化鉄膜が鉄よりも20%高い飽和磁化をもつことを発見し⁽¹⁾、巨大磁化をもつ α'' -Fe₁₆N₂の存在を発表した。その後さまざまな手法で α'' -Fe₁₆N₂を含む窒化鉄膜の研究が行われてきたが高い磁化を示す試料は得られず、 α'' -Fe₁₆N₂の巨大磁化は確認されないままであった。しかし1991年に杉田らはMBE法を用いて、 α'' -Fe₁₆N₂単相をエピタキシャル成長させることに成功し、その飽和磁化が315 emu/gと鉄(220 emu/g)に比べて約1.5倍の大きさをもつことを報告している⁽²⁾。しかしこれらのデータはすべて薄膜でのものである。粉末で作成を行う場合、反応は表面から進行するため、窒化段階において γ -Feを作成する際に粉末の粒子の内部に未窒化の α -Feが残留したり、急冷時に γ -Fe内部がマルテンサイト変態せず、残留 γ として存在してしまうという問題がある。これらの問題を解決し、粉末で薄膜同様のデータが得られたならば磁気記録材料としての応用範囲は飛躍的に広がるであろう。

2. α'' -Fe₁₆N₂の作成方法

アトマイズ粉(α -Fe, 粒径<45 μ m)を400°Cで2時間水素還元し、原料の表面の酸化層を除き、次に600~700°Cで数時間窒化処理を行い、 γ -Feを作成する。その後水中及び液体窒素中へ2段階急冷しマルテンサイト変態させて α' -Feにし、120°Cで数時間~数日間熱処理すると α'' -Fe₁₆N₂を含む試料が生成する。

3. 実験結果

3.1 窒化温度条件

γ -Fe領域で窒化を行い、できるだけ窒素含有量の高い γ -Feを多量に作成することがポイントである。図1の状態図では650°C付近となるが、実験によって最適窒化温度は680°C付近であることがわかった。

3.2 窒素含有率についての条件

H₂を500 ml/minに固定し、NH₃の流量を変化させることによって窒化を行った。含有率11.1%の γ -Feを作成することが理想であるが状態図からわかるように、 γ -Feの窒素含有率の上限は10.3%である。その結果、NH₃が60~70 ml/minで10%前後窒素を含んだ γ -Feを作成することに成功した。

3.3 焼き入れ条件について

前述のように10%程度の窒素を含んだ γ -Feは多量の生成が可能であることがわかった。しかし状態図にあるように含有窒素濃度が10%にもなるとM₁、M₂点が極端に低くなり α'' -Fe₁₆N₂の前駆体となる α' -Feの生成量が大きく減少してしまうため、 γ -Feの窒素量を減少させ、M₁点を0°C付近まで上げる必要がある。そのための窒素流量は約9%となり、その

ときのNH₃流量は約50ml/minであることがわかった。

3.4 その他の条件について

窒化はある時間で平衡状態に達し、これ以上進行しなくなる。この実験における窒化温度の範囲では2時間以内で平衡に達することが確認されたため、窒化時間を2時間に固定した。また最後の熱処理条件は温度を120°Cに固定し、時間を変化させた。短時間では α' -Feから α'' -Fe₁₆N₂への変態が十分に進行せず、一方長時間(1日以上)では α'' -Fe₁₆N₂は準安定相であるために α -Feと γ' -Fe₄Nに分離してしまうことから、 α'' -Fe₁₆N₂を生成するための最適熱処理時間が存在する。120°Cにおける最適な熱処理時間は4時間程度であった。

4. 今後の課題

これらの実験条件を検討する際に生成物の相分析を行う必要があるのだが、これまではX線プロファイルの各回折線の積分強度から同定を行ってきた。しかし α'' -Fe₁₆N₂は生成量が少ないうえに回折強度も小さく、共存する他の相の回折線に重なるところがほとんどであるため量比の算出が容易ではない。そこで図2に示すように非常に微弱ではあるが、低角(20~40°)に存在する α'' -Fe₁₆N₂の単独ピークを用いて各相の組成比を算出すれば、信頼性の高い解析が可能となる。図3に示す α'' -Fe₁₆N₂の結晶構造については、N原子の位置に対するFe原子の相対的な位置と飽和磁化との関係についての詳細な検討を計画している。

参考文献

- (1) T.K.KIM and M.Takahashi:Appl. Phys. Lett., 20(1972), 492
- (2) Y.Sugita, K.Mitsuoka, H.Hoshiya, Y.Kozono and M.Hanazono:J. Appl. Phys. 70(1991), 5977

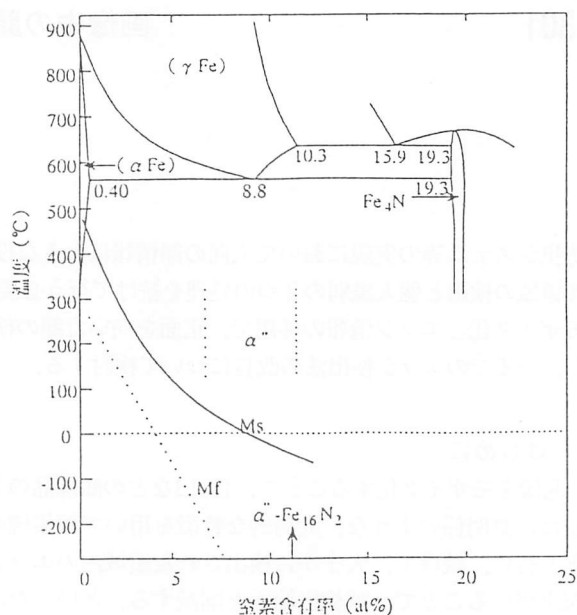


図1 Fe-N状態図

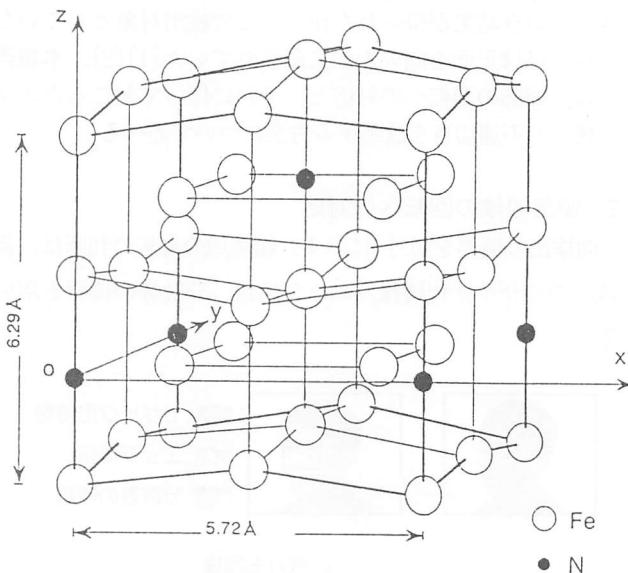


図2 α'' -Fe₁₆N₂の結晶構造

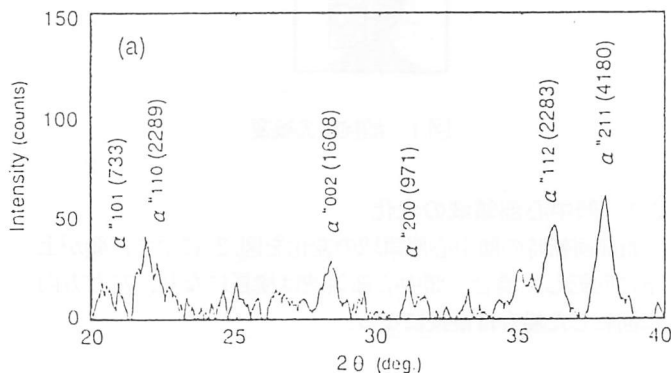


図3 α'' -Fe₁₆N₂の低角X線回折図形