

窒素マルテンサイト形成に及ぼす CO₂ の影響

日大生産工 (院) 村田 利明
 日大生産工 新妻 清純 蒔田 鐵夫

1.はじめに

高性能な磁石材料には、希少なレアアースが多く含まれている。レアアースは現在、産出国が偏在しており、特に近年の産出量の 90%以上を中国が担っている。資源リスク解消のため、レアアースレス材料への注目が高まっている。

窒化鉄は現在注目されているレアアースレス磁石材料の一つであり、1972 年、東北大学の T.K.Kim 氏と高橋實博士らによって提唱された。高橋博士らは、真空蒸着法で作製した窒化鉄薄膜の α -Fe₁₆N₂ が純鉄を上回る高飽和磁化値を有することを報告¹⁾²⁾した。しかし、実験データの再現性に乏しく、安定した生成は行えなかった。

この原因として、生成された薄膜が 50[nm]と非常に薄いこと、成膜時の真空度が比較的低かったことから、高飽和磁化値を持つ窒化鉄の生成には何らかの不純物が影響を与えていることが挙げられる。これらの不純物は、空気中に含まれている二酸化炭素や酸素、油拡散ポンプに使用されているオイルに含まれる炭素などが考えられる。

そこで本報告では、窒素プラズマ照射法を用いた窒化鉄箔の生成に及ぼす CO₂ の影響を、プラズマ照射に使用する N₂ ガスに CO₂ ガスを混合し処理を行い、得られた試料の結晶構造および磁気特性の観点から検討した。

2.実験方法

2.1 窒素プラズマ処理条件

供試料として、純度 99[%]、飽和磁化値 2.74×10^{-4} [Wb・m/kg]、および厚さ 20[μ m] の多結

晶鉄箔を用いた。

窒化処理装置の概略図を図 1 に示す。窒化処理条件として、チャンバー内の圧力を 1.0×10^{-3} [Pa] 以下まで高真空排気した後、箔表面処理温度を 513~713[K] とし、N₂+1~7%CO₂ ガスを導入し、ガス圧を 8.0[Pa]、窒化処理時間を 60[s] 間とし、プラズマ照射後液体窒素での急冷処理を施した。

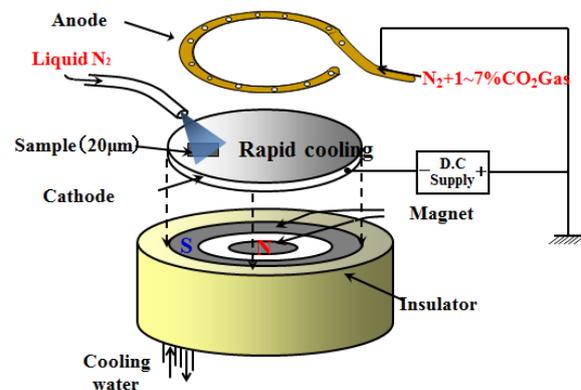


図 1 窒素プラズマ照射装置の概略図

2.2 物性評価方法

試料の物性評価として、結晶構造解析には Cu-K α (波長 $\lambda=0.154$ nm) 線を線源とする X 線回折装置 (XRD)、重量の測定にはマイクロ天秤、飽和磁化値 M_s および保磁力 H_c の測定には振動試料型磁力計 (VSM) をそれぞれ用いた。

3.実験結果

3.1 N₂ ガスにより処理した鉄箔の結晶構造と磁気特性

100%N₂ において、処理温度 513~713[K] と変化させ作製した試料を $2\theta=20\sim90$ [deg.] の範囲

Effect of CO₂ on nitrogen martensite formation

Toshiaki MURATA, Kiyozumi NIIZUMA and Tetsuo MAKITA

で X 線回折を行った.結果を図 2 に示す.

処理温度 553[K]で窒化処理を施した試料において最も顕著な変化が認められた.図よりそれぞれ, ϵ - Fe_3N (図中×印), γ' - Fe_4N (図中■印), α' -martensite (図中▽印), α -Fe (図中○印), γ -austenite (図中◇印) の回折線が確認された.

温度変化においては,処理温度 553[K]までは,窒化鉄の回折強度は増加傾向を示し,その後,鉄に戻る傾向にある.

高飽和磁化値を有する可能性を持つ α' -martensite の回折線は処理温度 513[K], および 553[K]において確認された.

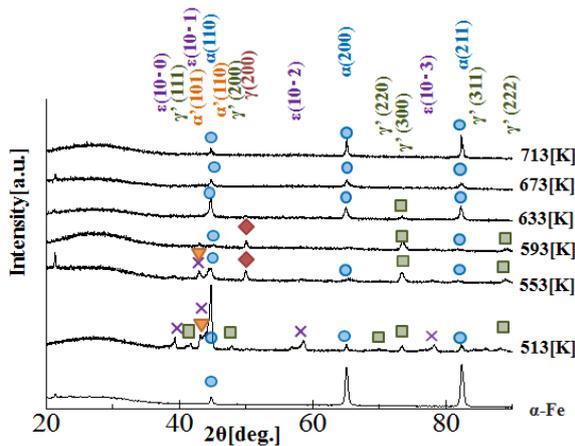


図 2 N_2 ガスにより処理した鉄箔の X 線回折図形

同様の試料において,飽和磁化値 M および保磁力 H_c の測定を行った.処理温度依存性の結果を図 3 に示す.飽和磁化値 M_s は処理温度 593[K]において最小値 $1.76 \times 10^{-4} [\text{Wb} \cdot \text{m/kg}]$ を,保磁力 H_c は 553[K]において最大値 $4.707 [\text{kA/m}]$ をそれぞれ示した.

処理温度変化において,飽和磁化値 M_s は 593[K]までは減少傾向を示し,その後鉄の飽和磁化値に戻る傾向を示した.保磁力 H_c については,553[K]までは増加傾向を示し,その後減少傾向を示した.

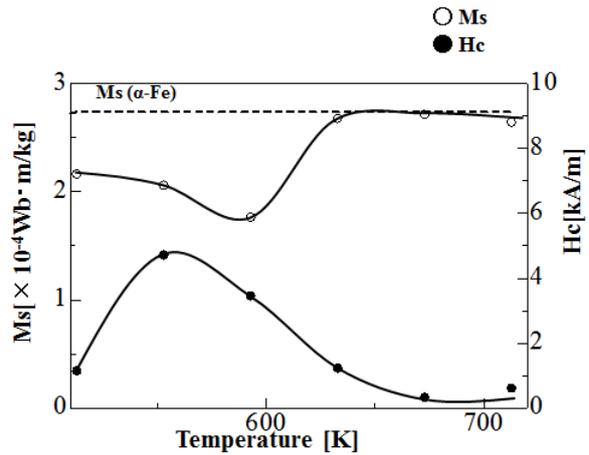


図 3 N_2 ガスにより処理した鉄箔の磁気特性

X 線回折結果と考え合わせると,処理温度 553[K]において, α' -martensite の回折線が認められ,保磁力 H_c は最大値を示した.この時飽和磁化値 M_s は常磁性体である γ -austenite の回折線が認められているにも関わらず $2.055 \times 10^{-4} [\text{Wb} \cdot \text{m/kg}]$ と値の減少が小さいことから,高飽和磁化値を有する α' -martensite の生成の可能性が考えられる.

3.2 $\text{N}_2 + \text{CO}_2$ ガスにより処理した鉄箔の結晶構造と磁気特性

100% N_2 ガスにおける実験結果より,高飽和磁化値を有する α' -martensite の生成の可能性が考えられる処理温度 553[K]において, N_2 ガスに対する CO_2 ガス混合率を 1~7[%]に変化させ,作製した試料に $2\theta = 20 \sim 90 [\text{deg.}]$ の範囲で X 線回折を行った.結果を図 4 に示す.

図より,1~3% CO_2 ガスによる処理において, ϵ - Fe_3N (図中×印), γ' - Fe_4N (図中■印) の回折線がそれぞれ認められた.また, CO_2 ガス混合率の増加に伴い窒化鉄の回折強度の増加が認められた. CO_2 ガス混合率 5[%]では α' -martensite (図中▽印), α - Fe_2O_3 (図中▲印) の回折線がそれぞれ認められ, γ' - Fe_4N の回折線強度の増加が認められた. CO_2 ガス混合率 7[%]では ϵ - Fe_3N の回折線強度の増加が確認された.

また,100% N_2 ガスによる処理との大きな違いとして,常磁性体である γ -austenite の回折線

が確認されないことである。

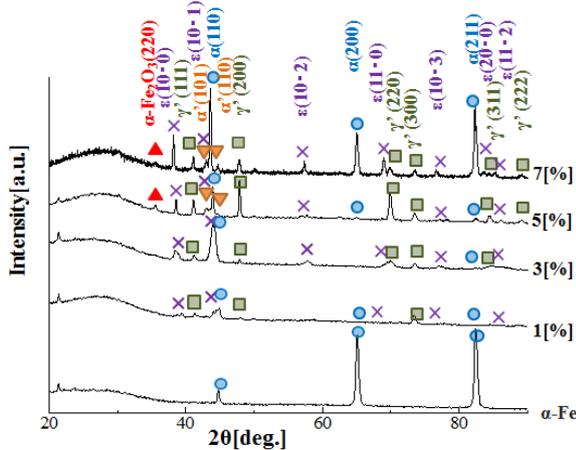


図4 N_2+CO_2 ガスにより処理した鉄箔の X 線回折図形

これらの結果より、最も顕著な変化が認められた $N_2+7\%CO_2$ ガスにおける処理温度 513~713[K] で作製した試料に $2\theta=20\sim90$ [deg.] の範囲で X 線回折を行った。結果を図 5 に示す。

それぞれのパターンには、 $\epsilon-Fe_3N$ 、 $\gamma'-Fe_4N$ 、 α' -martensite、 $\alpha-Fe_2O_3$ の回折線が確認された。

温度変化においては、処理温度 553[K] までは、 α' -martensite の回折強度は増加傾向を示し、その後鉄に戻る傾向が認められた。

また、常磁性体である γ -austenite の回折線はすべての温度で確認されなかった。

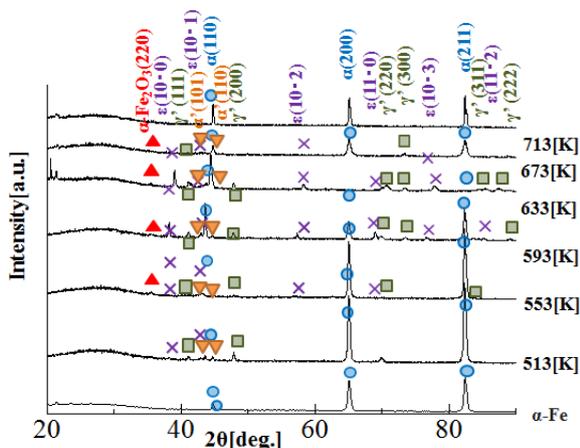


図5 $N_2+7\%CO_2$ ガスにより処理した鉄箔の X 線回折図形

同様の試料において、飽和磁化値 M_s および保磁力 H_c の測定を行った。処理温度依存性の結果を図 6 に示す。飽和磁化値 M_s は処理温度 633[K] において最小値 1.801×10^{-4} [Wb \cdot m/kg] を、保磁力 H_c は 553[K] において最大値 6.190[kA/m] をそれぞれ示した。

処理温度変化において、飽和磁化値 M_s は 633[K] までは減少傾向を示し、その後鉄の飽和磁化値に戻る傾向を示した。保磁力 H_c は、553[K] までは増加傾向を示し、その後減少傾向を示した。

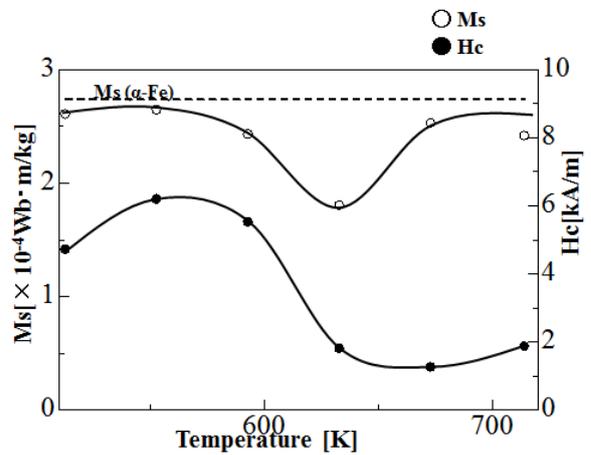


図6 $N_2+7\%CO_2$ ガスにより処理した鉄箔の磁気特性

X 線回折結果と考え合わせると、処理温度 553[K] において、 α' -martensite の回折線が認められ、保磁力 H_c は最大値 6.190[kA/m] を示した。この時飽和磁化値 M_s は鉄よりも小さな飽和磁化値を持つ $\epsilon-Fe_3N$ 、 $\gamma'-Fe_4N$ 、 α' -martensite、 $\alpha-Fe_2O_3$ の回折線が認められているにも関わらず、 2.644×10^{-4} [Wb \cdot m/kg] と値の減少が小さいことから、高飽和磁化値を有する α' -martensite の生成の可能性が考えられる。

以上のことから、 $N_2+7\%CO_2$ ガス、処理温度 553[K] による処理では高飽和磁化値を有する α' -martensite の生成の可能性が認められた。

また、 CO_2 ガス混合により常磁性体である γ -austenite の生成を抑制することができる

考えられ、その点においても CO₂ ガス混合による優位性が確認できた。

4.まとめ

本実験をまとめると以下の通りである。

- 1) 100%N₂ ガスにより処理した鉄箔の X 線回折パターンにおいて、処理温度 513[K], 553[K] で ε-Fe₃N, γ'-Fe₄N, α'-martensite, γ-austenite の回折線が確認された。
- 2) 1~3%CO₂ ガスにより処理した鉄箔において、ε-Fe₃N, γ'-Fe₄N の回折線がそれぞれ認められた。CO₂ ガス混合率 5~7% では上記の窒化鉄に加えて α'-martensite, α-Fe₂O₃ の回折線がそれぞれ認められた。
- 3) N₂+7%CO₂ ガス・処理温度 553[K]において、α'-martensite の最も大きな回折強度が確認された。
- 4) N₂+1~7%CO₂ ガスによる窒化処理において、常磁性体である γ-austenite の生成は確認されなかった。
- 5) 処理温度 553[K]において保磁力 H_c が最大値 6.190[kA/m]を示した。この時飽和磁化値 M_s は鉄よりも小さな飽和磁化値を持つ ε-Fe₃N, γ'-Fe₄N, α'-martensite, α-Fe₂O₃ の回折線が認められているが、 2.644×10^{-4} [Wb · m/kg]と値の減少が小さいものとなった。

参考文献

- 1) T.K.Kim and M.Takahashi : Magnetic Material Having Ultrahigh Magnetic Moment, Appl. Phys.Lett., 20,492(1972)
- 2) 高橋實:「高飽和磁気モーメント Fe₁₆N₂ 磁性体の発見-発見までの経緯と将来の展望-」固体物理,7,(1972),483
- 3) 中島健介,岡本祥一:「窒素イオン注入によって作製した Fe₁₆N₂ 薄膜の構造と磁性」日本応用磁気学会誌,18,(1990),271
- 4) 小室又洋,小園祐三,華園雅信,杉田 恒 : 「Fe₁₆N₂ 単結晶薄膜のエピタキシャル成長と磁気特性」日本応用磁気学会誌,14,(1990),701
- 5) 升田吉史,新妻清純,移川欣男:「窒素プラズマ照射法による窒化鉄の生成に及ぼす応力効果」2004 年電気学会基礎・材料・共通部門大会講演概要集 31,(2004)
- 6) 松島弘樹,新妻清純,移川欣男:「鉄箔による窒化鉄の創製に関する研究」2009 年電気学会基礎・材料・共通部門大会講演概要集 (2009)
- 7) 松島弘樹,新妻清純,移川欣男:「N₂+CH₄ プラズマによる窒化鉄の生成と磁気特性に関する研究」2010 年度修士論文
- 8) 飯島達也, 新妻清純,移川欣男:「N₂+CH₄ プラズマによる窒化鉄の生成に及ぼす温度依存性」2010 年学術講演会・電気電子部会・講演概要集