

窒素プラズマ照射法による窒化鉄の生成に及ぼす応力の影響

日大生産工（院） ○ 升田 吉史
日大生産工 新妻 清純・移川 欣男

1. はじめに

1972 年東北大学の高橋実博士らによって鉄の窒化物である α'' -Fe₁₆N₂ が巨大な飽和磁化値を有する¹⁾と報告されて以来、数多くの研究がなされてきたが、高飽和磁化値となったものは基板上に生成された薄膜であった²⁾³⁾。そこで当研究室では、多結晶鉄箔に窒素プラズマを照射し、バルク状で α'' -Fe₁₆N₂ の生成を試みてきた。その結果、厚さ 20 μ m の多結晶鉄箔に 693K のプラズマ照射を施し、直後に液体窒素により急冷した後、得られた試料に熱処理を加えた結果、約 30% の α'' -Fe₁₆N₂ を含む試料を得ることに成功した⁴⁾。一般に、炭素鋼系マルテンサイトは、外部応力の影響を受けて、マルテンサイト変態が促進されることが知られている⁵⁾。この現象は、炭素系だけでなく窒素マルテンサイトにおいても同様の効果が期待できる。したがって、マルテンサイト変態時に外部応力を印加することで、より多くの α'' -Fe₁₆N₂ の生成が期待できる。そこで本研究では、 α'' -Fe₁₆N₂ の生成割合の増加及び高飽和磁化の α'' -Fe₁₆N₂ の生成を目的として、鉄箔に引張応力を印加し、窒素プラズマを照射して試料を作製し、特性について検討してきた⁶⁾。本報告では、引き続き結晶構造および磁気特性に及ぼす応力の効果について検討した。

2. 実験方法

2.1 作製方法

供試料として、厚さ 20 μ m、純度 99.85%、飽和磁化値 2.74×10^{-4} Wb $\cdot$ m/kg である直方体状態の多結晶鉄箔（ニラコ製）を用いた。装置図の概要を Fig.1 に示す。供試料をチャンバー内にセットする際に、供試料に荷重を付与することで 2.5 ~ 63 MPa の引張応力を印加した。窒化処理条件として、チャンバー内の真空度を 4.0×10^{-4} Pa 以下まで高真空排気した後、N₂+30%H₂ ガスを 8.0 Pa 一定として、プラズマを 60s 間照射した。処理温度の検出には IR サーモグラフィーを用いて箔表面温度を 693K とした。また、プラズマ照射終了直後にチャンバー内に液体窒素を導入し、試料の急冷処理を行った。

2.2 熱処理方法

得られた試料には、窒素マルテンサイトを規則化し、

α'' -Fe₁₆N₂ とするため、卓上型管状炉を用いて、炉内を 4.0×10^{-4} Pa 以下まで真空排気し、炉中温度を 423K とし、一定に保持し、216ks の熱処理を施した。

2.3 物性評価方法

試料の詳細な結晶解析のため、試料を裏面から電解研磨し、厚さを 10 μ m 以下とした。電解研磨溶液には 90% H₂PO₄ + 10% CrO₃ の電解液を用いた。

試料の評価方法として、磁気特性には振動試料型磁力計 (VSM)、結晶解析には Cu-K α (波長 $\lambda = 0.154$ nm) を線源とする X 線回折装置 (XRD)、内部磁場等の測定にはメスバウアー分光分析をそれぞれ用いた。

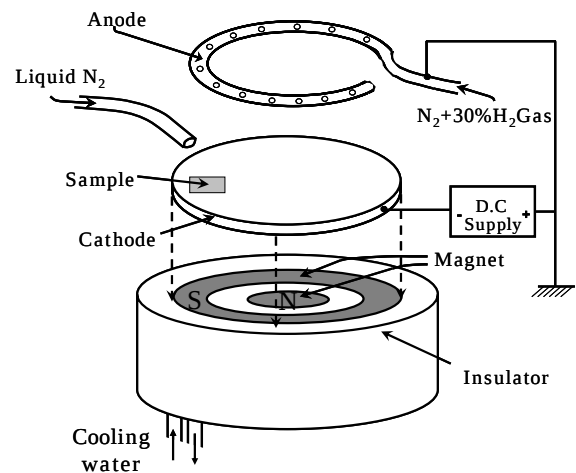


Fig.1 Schematic diagram of nitrogen plasma irradiation apparatus.

3. 実験結果及び考察

3.1 X線回折による結晶解析

箔表面温度を 693K とし、引張応力を印加しながら窒化処理を施し、熱処理を行った試料の結晶構造について検討するため、X 線回折を行った。その X 線回折図形を Fig.2 に示す。図より、無負荷の条件で窒化処理を施した試料では、 α -Fe、 α'' -Fe₁₆N₂、 γ -オーステナイト及び γ' -Fe₄N の回折線が認められ、混相状態であることが分かった。特に、44.7° 付近に見られる α (110) 及び α'' (220) からの回折線が顕著に認められた。引張応力を印加して作製した試料では、無負荷の試料と同様に α -Fe、 α'' -Fe₁₆N₂、 γ -オーステナイト及び γ' -Fe₄N からの

回折線が認められ、他の回折線と比較して、 α'' -Fe₁₆N₂ 及び γ -オーステナイトからの回折線強度が著しく強いことが分かった。また引張応力の増加に伴い、49.8° 付近における γ -オーステナイトからの回折線強度は減少する傾向を示した。他方、 α'' -Fe₁₆N₂ からの回折線強度は引張応力の増加によらず、ほぼ一定となっている。これらの結果から、試料表面においては、 α'' -Fe₁₆N₂ 及び γ -オーステナイトが大部分を占めていることが分かった。以上の結果から、引張応力はマルテンサイト変態に影響するだけでなく、 γ -オーステナイトの生成にも影響を及ぼしているものと考えられる。次に、 α'' -Fe₁₆N₂の生成を確認するために、 α'' -Fe₁₆N₂が生成されていると考えられる箔表面温度 693K、引張応力 37MPa で窒化処理を施した試料の低角側の 20 ~ 22° までのX線回折図形をFig.3 に示す。図から、回折強度は弱いですが、 α'' -Fe₁₆N₂固有の回折線である(101)面からの超格子反射が確認された。このことにより、 α'' -Fe₁₆N₂の生成を確認することができた。

また、XRDによる積分強度計算から、試料内部における各種窒化鉄の生成割合を計算した結果をFig.4 に示す。なお積分強度計算には試料の両面から測定したX線回折図形を用いた。図より無負荷の条件で作製した試料では、 α'' -Fe₁₆N₂、 γ -オーステナイト、 α -Feの生成割合がそれぞれ 28, 14, 56%となり、 α'' -Fe₁₆N₂の生成割合が約 30%となったが、窒化されていない α -Feの割合も高い値となっている。引張応力を印加して窒化処理した試料では、 α'' -Fe₁₆N₂の生成割合は、引張応力 2.5MPaにおいては無負荷の試料と比較して若干低いものの、引張応力 25MPa以上の条件で作製した試料は、約 40%と高い値となる傾向を示した。特に引張応力 63MPaの条件の試料において 42%と最大値となることが分かった。しかし、いずれの試料においても、残留 γ -オーステナイトが高い割合を占めており、また窒化されていない α -Feも 40%程度含まれている。このことから引張応力を印加することは、 α'' -Fe₁₆N₂の生成割合の増加に効果は認められるが、今後、窒化されていない α -Feの割合を減少させることが課題であると言える。

3.2 VSMによる磁気特性

次に、引張応力を 2.5 ~ 63MPaとして窒化処理を施した試料の飽和磁化M_s及び保磁力H_cをFig. 5 に示す。図より飽和磁化M_sは、引張応力の上昇に伴い増加し、引張応力 63MPaにおいて最大値 $2.22 \times 10^{-4} \text{Wb} \cdot \text{m/kg}$ となった。保磁力H_cは引張応力の上昇に関わらずほぼ一定となる傾向

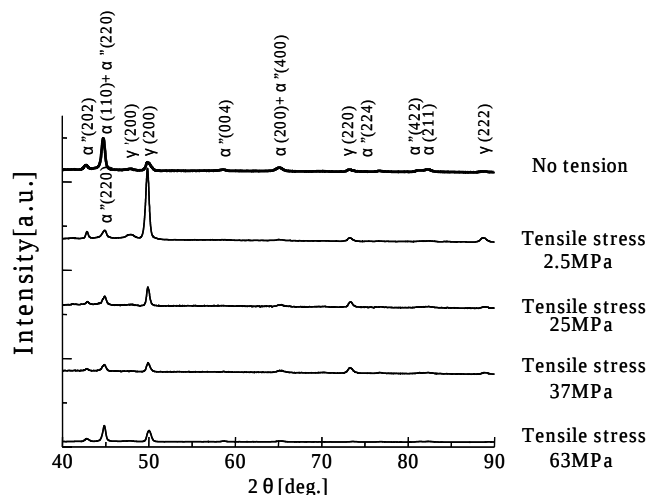


Fig.2 X-ray diffraction patterns for various tensile stress of Fe-N foils annealed at 423K for 144ks.

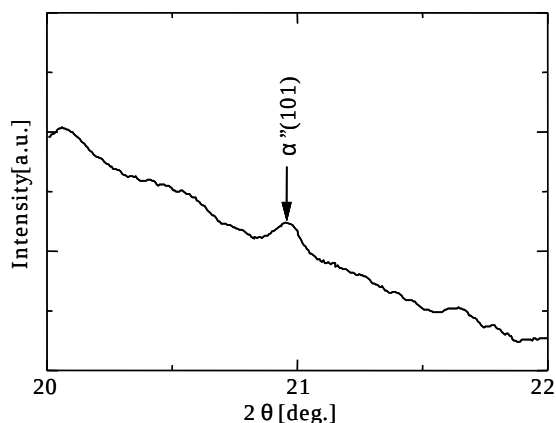


Fig.3 X-ray diffraction pattern of Fe-N foil irradiated with N₂+30%H₂ plasma under the surface temperature of 693K and annealed at 423K for 216ks.(tensile stress 37MPa)

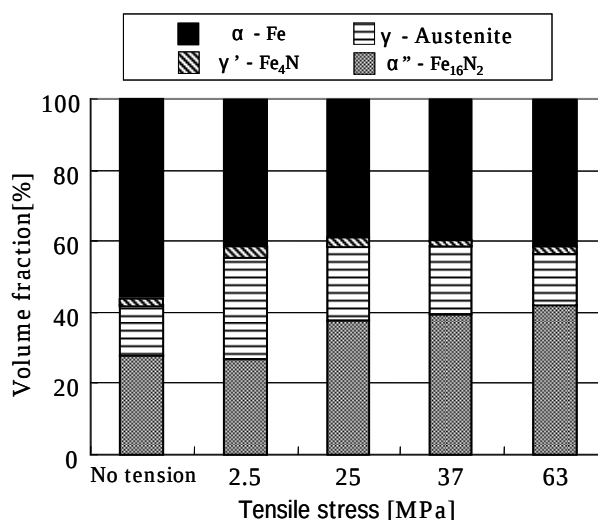


Fig.4 Dependence of volume fraction on tensile stress of Fe-N foils.

を示した。無負荷で作製した試料と比較すると、 H_c にあまり差は認められないが、 M_s は低下する傾向となった。これらの結果とXRDとの相関について考察すると、引張応力に伴う試料の M_s の増加は、非磁性である γ -オーステナイトの減少によるものと言える。また、無負荷条件で窒化処理を施した試料の M_s の値は高い傾向を示しているが、これは γ -オーステナイトの割合が少なく、窒化されていない α -Feの割合が高いためである。 H_c は8 kA/m前後の大きい値となったが、これは異方性が高く H_c の大きい α'' -Fe₁₆N₂の生成によるものと考えられる。

XRDによる積分強度計算から、引張応力 37MPa条件での試料において、混相での α'' -Fe₁₆N₂の飽和磁化値を α -Feと同等である $2.74 \times 10^{-4} \text{Wb} \cdot \text{m/kg}$ として試料の M_s を算出すると、 $2.22 \times 10^{-4} \text{Wb} \cdot \text{m/kg}$ となり、VSMによる実測値 $2.18 \times 10^{-4} \text{Wb} \cdot \text{m/kg}$ とよく一致する値となった。このことにより、本報告における α'' -Fe₁₆N₂の飽和磁化値は、現状では α -Feと同程度であることが確認された。

3.3 M_s の温度依存性

試料のより詳細な特性について考察するため、XRD及び磁気特性の結果から、引張応力 37MPa条件の試料についての M_s の温度依存性をFig.6 に示す。図から、温度の上昇に伴い、 M_s は単調に減少し、約 510K付近で急激に減少した。この M_s の減少は、 α'' -Fe₁₆N₂が温度の上昇により、 α -Fe及び磁化値の低い γ' -Fe₄Nに変態したためと考えられる。その後 540K付近において、 M_s は大きく増加し、673Kまで緩やかに減少した。540Kにおける M_s の増加は、常磁性である γ -オーステナイトが、 γ' -Fe₄Nに変態したためと考えられる。673Kまで昇温測定した後、50Kまで降温測定を行った。降温測定では昇温測定時における510及び540Kでの急激な変化は認められず、50Kまで緩やかに上昇した。510K付近での α'' 相の分解は、高橋氏の報告による 523Kでの分解との相違が認められる⁷⁾。この分解温度の相違については、今後検討を進める必要がある。次に、温度測定前後の M_s 及び H_c をTable1 に示す。表より、測定前の M_s は $2.22 \times 10^{-4} \text{Wb} \cdot \text{m/kg}$ であったが、測定後では $2.32 \times 10^{-4} \text{Wb} \cdot \text{m/kg}$ と増加した。また、 H_c は、測定前後を比較すると、8.0kA/mから 2.2kA/mと大幅な減少となった。

測定前後の結晶構造解析の結果をFig.7 に示す。図より、測定前では α'' 相、 α 相、 γ 相及び γ' 相からの回折線が認められるが、測定後では α 相及び γ 相のみとなっている。このXRDと磁気特性の結果との相関から、測定後における M_s の増加の要因として、常磁性である γ -オーステナイトが γ' -Fe₄Nに変態したことによる影響が考えられる。また H_c は減少したが、これは H_c の大きい α'' -Fe₁₆N₂が変態し、 α 相及び γ 相に変態したことによるものと言える。

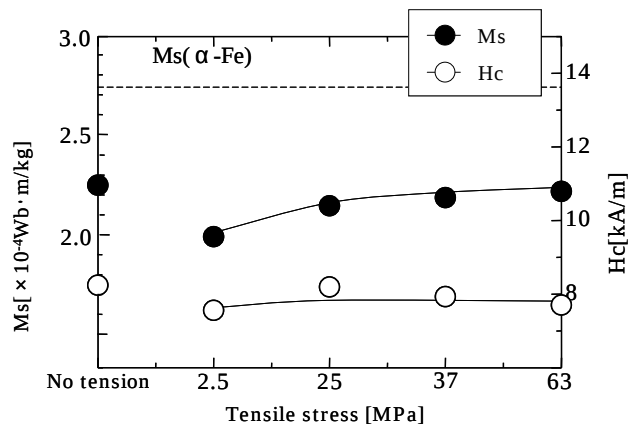


Fig.5 Dependence of M_s and H_c of Fe-N foils on tensile stress.

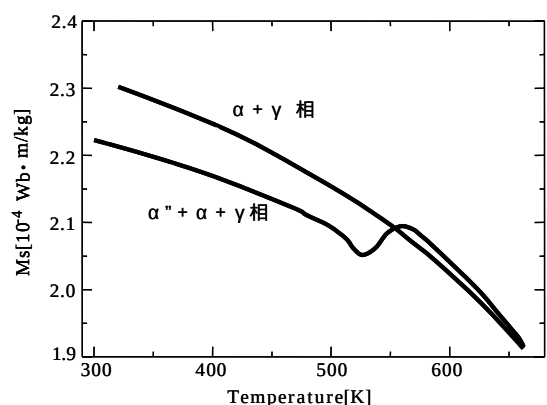


Fig.6 Dependence of saturation magnetization M_s on temperature of Fe-N foil irradiated with $\text{N}_2+30\%\text{H}_2$ plasma under the surface temperature of 693K (tensile stress 37MPa).

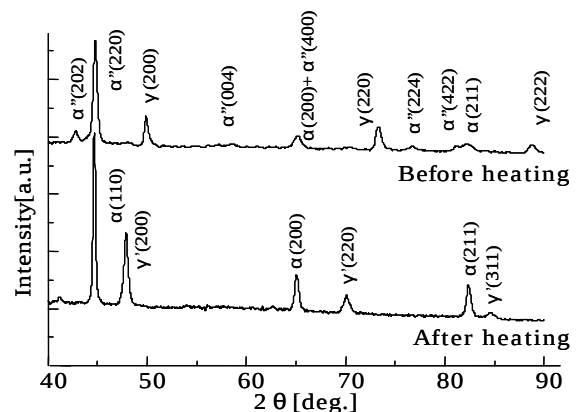


Fig.7 X-ray diffraction patterns of Fe-N foil irradiated with $\text{N}_2+30\%\text{H}_2$ plasma under the surface temperature of 693K after heating.

Table1 Magnetic properties of Fe-N foil

	M_s [$\times 10^{-4} \text{Wb} \cdot \text{m/kg}$]	H_c [kA/m]
Before heating	2.23	8.0
After heating	2.32	2.2

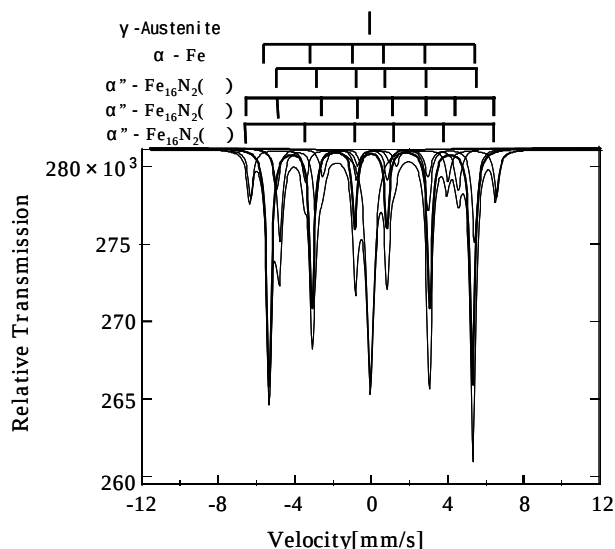


Fig.8 Mössbauer spectrum of Fe-N foil (tensile stress 37MPa).

Table2 Mössbauer parameters of Fe-N foils

(a) No tension			(d) Tensile stress 37MPa		
site	Hi[T]	Area [%]	site	Hi[T]	Area [%]
α'' ()	39.9	8	α'' ()	40.0	9.5
α'' ()	31.4	14	α'' ()	31.7	16.4
α'' ()	28.8	10	α'' ()	29.4	13.6
γ-Austenite	-	13	γ-Austenite	-	18.0
α-Fe	33.0	55	α-Fe	33.0	42.5

(e) Tensile stress 2.5MPa			(e) Tensile stress 63MPa		
site	Hi[T]	Area [%]	site	Hi[T]	Area [%]
α'' ()	39.9	7.5	α'' ()	40.1	9.5
α'' ()	31.7	14.4	α'' ()	31.7	17.9
α'' ()	29.2	8.7	α'' ()	29.5	11.3
γ-Austenite	-	28.5	γ-Austenite	-	15.6
α-Fe	33.0	40.9	α-Fe	33.0	45.7

(c) Tensile stress 25MPa		
site	Hi[T]	Area [%]
α'' ()	40.0	9.5
α'' ()	31.6	19.3
α'' ()	29.5	10.2
γ-Austenite	-	17.3
α-Fe	33.0	43.7

3.4 メスバウアー分光分析によるFe-N箔の内部磁場ならびに生成割合

試料の詳細な解析を行うため、引張応力を印加して窒化処理した試料についてメスバウアー分光分析を行った。その結果の一例として、引張応力 37MPaの条件で作製した試料のメスバウアースペクトルをFig.8に、各条件におけるフィッティングパラメータをTable2 にそれぞれ示す。図より α''-Fe₁₆N₂ からのスペクトルが確認され、α''-Fe₁₆N₂の各サイトに対応する3つのスペクトルに分離することができた。スペクトルからのフィッティングデータにより、応力を印加して窒化処理した試料では約40%のα''-Fe₁₆N₂の体積分率となり、無負荷の試料と比較して10%程度増加することが分かった。また各サイトの比率及び内部磁場Hiからα''-Fe₁₆N₂のHiは33.0Tとなり、α-Feとほぼ同等の値となった。このことから、引張応力を印加す

ることにより、α''-Fe₁₆N₂の生成割合増加するが、引張応力は高飽和磁化のα''-Fe₁₆N₂の生成には寄与しないことが明らかとなった。

以上の結果より本報告におけるα''-Fe₁₆N₂の内部磁場及び飽和磁化はα-Feと同程度であると考えられる。

4.まとめ

本報告では、α''-Fe₁₆N₂の生成割合の増加及び高飽和磁化を目的として、試料に負荷を与えるために引張応力を印加した。次にN₂+30%H₂プラズマ照射を行い、液体窒素によって急冷処理し、さらに熱処理を施して試料を作製した。得られた試料の磁気特性、結晶構造、Msの温度依存性、内部磁場等について検討した。本報告をまとめると次の通りとなる。

- (1) 20 ~ 22 ° におけるX線回折図形より、α''-Fe₁₆N₂の生成を確認することができた。
- (2) X線回折図形より、引張応力を印加することでα''-Fe₁₆N₂の生成量の増加が確認された。
- (3) XRDによる積分強度計算の結果から、本報告では、α''-Fe₁₆N₂の生成割合が 28 ~ 42%となり、特に引張応力 63MPaの試料において 42%と最大値となることが分かった。
- (4) Msの温度依存性から、α''-Fe₁₆N₂の分解温度は約510K付近に認められた。
- (5) メスバウアー分光分析から、α''-Fe₁₆N₂の体積分率は約40%となり、引張応力の印加により、α''相の生成は促進されることが明らかとなった。
- (6) α''-Fe₁₆N₂の飽和磁化値及び内部磁場は現状では、α-Feと同程度であることが分かった。

参考文献

- 1)高橋実：「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 - 」日本応用磁気学会誌, 15, 659-666(1991)
- 2)小室又洋,小園祐三,華園雅信,杉田：「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,14,701,(1990)
- 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,18,271,(1990)
- 4)堀川直之,新妻清純,移川欣男,喜多英治：「窒素プラズマ照射によるα''-Fe₁₆N₂薄板の作製」第35回日本大学生産工学部学術講演概要集 2-27(2002)
- 5)社団法人日本金属学会：金属便覧,丸善,(2000)
- 6)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)
- 7)高橋秀行：「α''-Fe₁₆N₂スパッタ薄膜の作製と磁性に関する研究」東北大学博士学位論文(1996)