

多重窒化処理による窒化鉄箔の磁気特性

日大生産工 (院) ○飯島 達也
日大生産工 新妻 清純・移川 欣男

1.はじめに

1972年,東北大学の高橋實博士らは,真空蒸着法で作製した窒化鉄薄膜の α' - Fe_{16}N_2 が高飽和磁化値を有することを報告¹⁾した。

一方,2011年東北大学の高橋研博士らが作製した窒化鉄粉末(バルク) α' - Fe_{16}N_2 の飽和磁化値は,純鉄と同程度であるという報告をしており, α' - Fe_{16}N_2 の飽和磁化値の報告は研究者により異なる。

この理由として, α' - Fe_{16}N_2 は再現性よく多量に作製することが困難であり,精密な各種物性評価が難しいため α' - Fe_{16}N_2 の高飽和磁化を示す理論的機構が明確でないことが挙げられる。

そこで本研究室では,各種製品に応用しやすい鉄箔を用い,多量に α' - Fe_{16}N_2 を生成することを目的し,そしてさらに, α' - Fe_{16}N_2 の飽和磁化値の値も検討した。

本研究では,上記目的を達成するため窒化処理を2度行う多重窒化処理を採用した。さらに,従来の処理方法である急冷窒化処理 60[s]間と比較することで,多重窒化処理の優位性について検討した。

2.実験方法

2.1 窒素プラズマ処理条件

多重窒化処理時の供試料として,純度 99.99 [%],飽和磁化値 2.74×10^{-4} [Wb·m/kg],および厚さ $25 \mu\text{m}$ の多結晶 α -Fe 鉄箔を用いた。窒化処理装置の概略図を Fig.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 493~573[K]とし, $\text{N}_2+30\%\text{H}_2$ 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,液体窒素での急冷処理を施した。これらを急冷窒化 60[s]処理とする。

次に,さらにプラズマ照射を 60[s]間施し,チャ

ンバー内で 1.8[ks]間の自然冷却処理を行い,その後さらにプラズマ処理を 60[s]間行い,液体窒素での急冷処理を施した。これを多重窒化処理とした。

2.2 熱処理条件

窒化処理後,準安定相である α' -martensite を, N サイトの位置が確定している α'' - Fe_{16}N_2 に規則化することを目的に,試料を 1.0×10^{-3} [Pa]の真空中で処理温度 423[K],処理時間 2.2[ks]の条件で熱処理を施した。

2.3 電解研磨条件

X線解析では,表面から $4 \mu\text{m}$ 程度の情報を得ることが出来る。

そこで,試料を $8 \mu\text{m}$ 程度まで電解研磨する。窒化処理面をエレクトロンワックス(フルウチ化学株式会社製デコチンスキーセメント)により,ソーダライムガラス基板に接着保護し,90% $\text{H}_2\text{PO}_4+10\%\text{CrO}_3$ (電解研磨溶液)に浸し,陽極を試料,陰極を銅板とし電圧 10[V],電流 2[A]の条件で非窒化照射面を研磨した。

2.4 物性評価方法

磁気特性には振動試料型磁力計(VSM),結晶解析には $\text{Cu-K}\alpha$ (波長 $\lambda=0.154\text{nm}$)線を線源とするX線回折装置(XRD)をそれぞれ用いた。

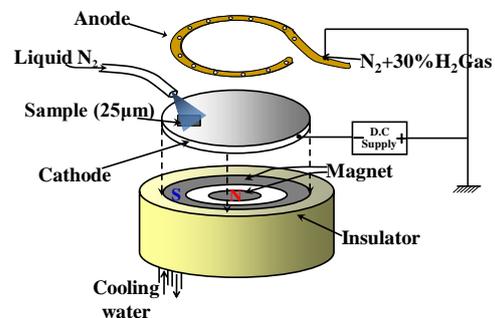


Fig.1 Schematic diagram of nitrogen plasma irradiation method.

Magnetic Properties of Iron Nitride Foils by Multiple Nitriding Treatment.

Tatsuya IJIMA, Kiyozumi NIIZUMA and Yoshio UTSUSHIKAWA

3.実験結果

3.1 処理温度における磁気特性

処理温度を 493~573[K]とし多重窒化処理を施し得られた試料の磁気特性を Fig.2 に示す。処理温度が増加するにしたがって飽和磁化値 M_s は減少傾向を示し、保磁力 H_c は増加傾向を示した。そして、553[K]で飽和磁化値 M_s 、保磁力 H_c ともに、処理前の α -Fe 鉄箔と同程度の値を示した。

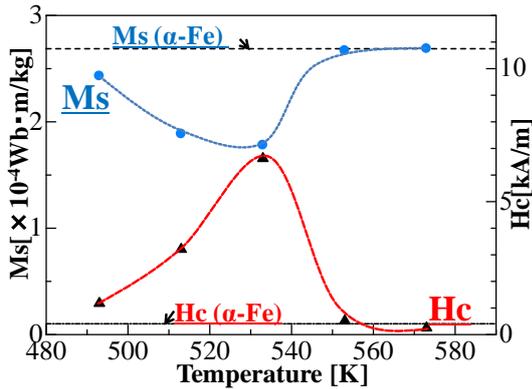


Fig.2 Dependence of M_s and H_c on treatment temperature for iron nitride foils before polishing (multiple treatment).

3.2 結晶構造解析

3.2.1 X線回折図形

Fig.3 に電解研磨処理を施した試料,および電解研磨を施していない試料の,非窒化照射面の X 線回折図形を示す。それぞれの X 線回折図形から α'' - $Fe_{16}N_2$, γ -austenite の回折線が認められた。このことから,多重窒化処理により深さ方向に多量の窒化鉄の生成が確認された。

次に,処理温度を 493~573[K]とし多重窒化処理を施した試料を,高真空中で 423[K],2.2[ks]の熱処理を施し,その後電解研磨処理を行った。それらの試料の窒化照射面の X 線回折図形を Fig.4 に,非窒化照射面の X 線回折図形を Fig.5 に示す。

図から窒化照射面, 非窒化照射面それぞれから,強磁性の α -Fe, α'' - $Fe_{16}N_2$, γ' - Fe_4N , 常磁性の γ -austenite の回折線がそれぞれ認められた。

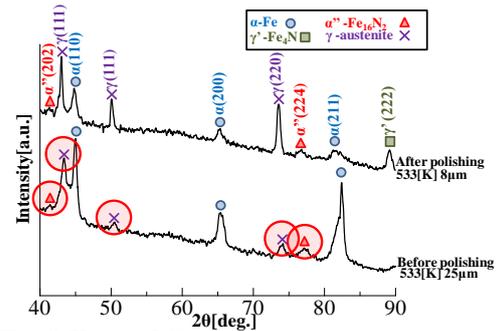


Fig.3 X-ray diffraction patterns of iron nitride foils under various treatment types before polishing (non Nitrided face).

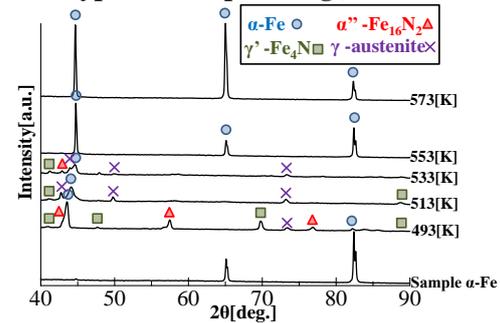


Fig.4 X-ray diffraction patterns of iron nitride foils under various temperatures after polishing (multiple treatment, Nitrided face).

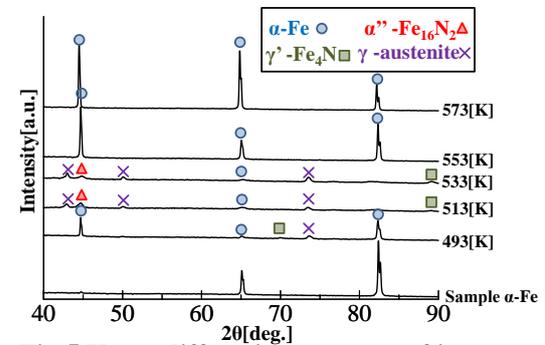


Fig.5 X-ray diffraction patterns of iron nitride foils under various temperatures after polishing (multiple treatment, non Nitrided face).

3.2.2 多重ピーク分離による回折線の同定

Fig.4 より,複数の重なった回折線が認められた。これらに多重ピーク分離を施し,回折線を同定した。例として多重窒化処理,窒化照射面の処理温度 533[K],多重ピーク分離図を Fig.5 に示す。2 θ =42.9[deg.]付近に α'' (202), 2 θ =43.9[deg.]付近に γ (111), 2 θ =44.6[deg.]付近に α (110) がそれぞれ認められた。

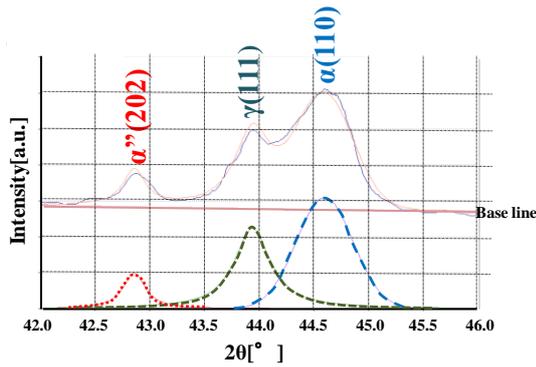


Fig.6 Multiple-peak separation of X-ray diffraction pattern (multiple treatment, Nitrided face).

3.2.3 積分強度計算

処理温度を 493~573[K]とし多重窒化処理を施した試料の X 線回折図形を多重ピーク分離、および積分強度計算を行い、各種窒化鉄の生成割合を算出した結果を Fig.7 に示す。処理温度が増加するにつれ $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ の生成割合が増加傾向にあることが確認された。本研究室における従来の急冷窒化 60[s]処理では、553[K]で最大 17[%]生成しているのに対して、今回の多重窒化処理では、533[K]で最大 21[%]を生成した。このことから、多重窒化処理が $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ を多く生成するうえで、有効であることが確認された。

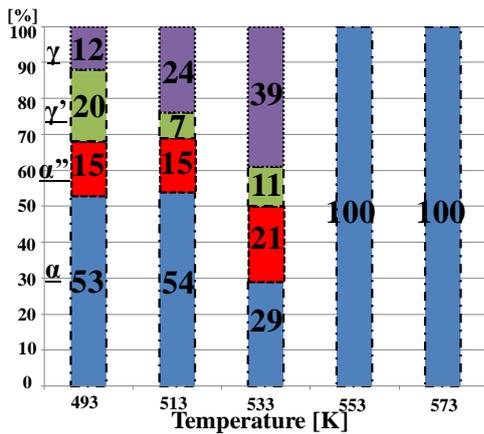


Fig.7 Dependence of volume fraction of various iron nitrides under various temperatures (multiple treatment).

4. 計算値,実測値の比較

積分強度計算により算出した、各種窒化鉄の生成割合と報告されている飽和磁化値を代入し実測値との比較を行った。その結果を Fig.8 に示す。

まず、高橋實博士報告の値 $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2=3.52$ [Wb·m/kg], さらに $\alpha\text{-Fe}=2.74$ [Wb·m/kg], $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}=2.29$ [Wb·m/kg], $\gamma\text{-austenite}=0$ [Wb·m/kg]として値を代入し、高橋實 Ms とした。それぞれの実測値 Ms との誤差率は、処理温度 493[K]では 15[%],処理温度 513[K]では 40[%],処理温度 533[K]では 39[%],処理温度 553[K]で 10[%],処理温度 573 [K]では 7[%]を示した。

次に、当研究室では $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ が $\alpha\text{-Fe}$ と同程度の値を示すと報告しており、 $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2=2.74$ [Wb·m/kg]とした。さらに、 $\alpha\text{-Fe}=2.74$ [Wb·m/kg], $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}=2.29$ [Wb·m/kg], $\gamma\text{-austenite}=0$ [Wb·m/kg]として値を代入し、 $\alpha\text{-Fe}$ Ms とした。それぞれの実測値 Ms との誤差率は、処理温度 493[K]では 9[%],処理温度 513[K]では 33[%],処理温度 533[K]では 27[%],処理温度 553[K]では 10[%],処理温度 573[K]では 7[%]を示した。

これらの結果から、 $\alpha\text{-Fe}$ Ms を代入し、計算値を求めたものが全て小さい誤差率となり、今回作製された $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ の飽和磁化値 Ms は $\alpha\text{-Fe}$ と同程度であることが確認された。

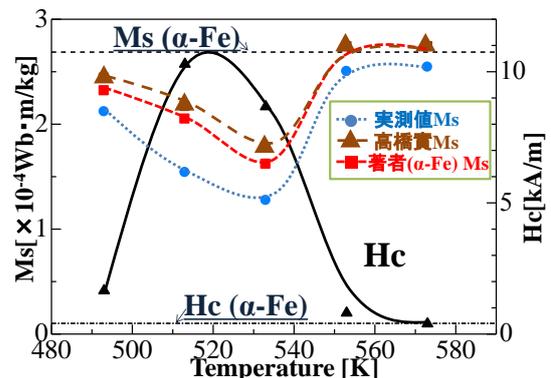


Fig.8 Dependence of various reported α'' values on treatment temperatures (multiple treatment).

4. 考察

4.1 磁気特性と積分強度計算との相関

Fig.8 より処理温度を増加するにつれて 533 [K]まで,飽和磁化値 Ms が減少傾向を示し,保磁力 Hc が増加傾向を示した.これは, Fig.7 より, α -Fe よりも飽和磁化値の小さい γ '-Fe₄N,常磁性の γ -austenite の生成量が増加したためであると考えられる.

次に,保磁力 Hcが増加傾向を示したのは,磁気異方性の大きい α "-Fe₁₆N₂ などの生成量が増大したことが理由だと考えられる.

また,553[K]以降では,飽和磁化値 Ms,保磁力 Hc 共に処理前の α -Fe 鉄箔試料とほぼ同程度の値を示した.これは,温度上昇に伴い窒化鉄が分解し, α -Fe が 100[%]となったことが原因と考えられる.

5. まとめ

本研究では, α "-Fe₁₆N₂ の生成量の増加を目的として多重窒化処理を施し,生成された窒化鉄箔の磁気特性および結晶構造の観点から検討した.本研究結果をまとめると以下の通りである.

- 1) 多重窒化処理により深さ方向に多量の窒化鉄の生成が確認された.
- 2) 処理温度が増加するにしたがって飽和磁化値 Ms は減少傾向を示し,保磁力 Hc は増加傾向を示した.そして,553[K]で飽和磁化値 Ms,保磁力 Hc とともに,処理前の α -Fe 鉄箔試料と同程度の値を示した.
- 3) 多重窒化処理温度が増加するにつれ α "-Fe₁₆N₂ の生成割合が増加傾向にあることが確認され, 本研究室における従来の急冷窒化 60[s]処理では 553[K]で最大 17[%]を生成するのに対して, 多重窒化処理では 553[K]で最大 21[%]を生成した.

- 4) 今回作製された α "-Fe₁₆N₂ の飽和磁化値 Ms は α -Fe と同程度であることが確認された.

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 愼 : 「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 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
- 9) 飯島達也, 新妻清純,移川欣男 : 「窒素プラズマ照射による窒化鉄薄帯の磁気特性」 2011 年電気学会 基礎・材料・共通部門大会