

ミニ特集・強磁場中相変態を利用した組織制御・機能制御 2

磁場誘起マルテンサイト変態を利用したbct窒化鉄の作製

Martensitic Transformation of γ -FeN in High Magnetic Field and Magnetic Properties of bct Iron Nitrides

古谷野有
Tamotsu Koyano

筑波大学 低温センター 講師

1 はじめに

磁場は物質に無接触で加えることの出来る外場であり、温度や圧力などと組み合わせると新しい材料の合成に役立つ可能性を秘めている。これまでに磁場は結晶成長、拡散、そしてマルテンサイト変態など材料合成プロセス全般に影響を与えることが知られており、代表的な研究成果が本ミニ特集で取り上げられている。筆者らは磁場のマルテンサイト変態促進効果¹⁾に着目し、bct構造をもつバルク窒化鉄の単相化に強磁場が有効であることを見いだした^{2,3)}。本稿ではハイブリッドマグネットや水冷銅マグネットなど強力な定常磁場発生装置を用いた実験結果を紹介する。

2 窒化鉄の磁性

窒素は炭素と同じく鉄の八面体空隙に侵入する元素として古くから知られている。鉄を溶かして混ぜれば合金化する炭素に対し、ガス元素である窒素と鉄を反応させるには900K程度でアンモニア窒化や塩窒化する、あるいはプラズマ窒化など面倒な方法を用いざるを得ない。製造の困難さはあっても鉄鋼の耐蝕性や機械的強度を向上させる窒素の作用には注目すべき点が多く、「ふえらむ」2002年11月号に特集が組まれているので是非こちらも御覧いただきたい。

窒化鉄の平衡相として窒素の少ない側から α 相(フェライト)、 γ 相(オーステナイト)、 γ' -Fe₄N、 ϵ 相、 ζ 相が知られている⁴⁾。 α 、 γ' 、 ϵ 相は室温で強磁性を示す。 γ 相は非磁性であるが、 γ 相が安定な温度領域から急冷するとfcc $\rightarrow$ bctマルテンサイト変態によって α' 相と呼ばれるbct構造の強磁性準安定相となる⁵⁾。Jackは α' 相を393Kで時効すると格子間の窒素が規則化して α' -Fe₁₆N₂という準安定化合物が生じることを見いだしたが⁶⁾、単相試料が得られなかったこともあり長く注目を集めるには至らなかった。Kimと高橋は窒素ガス中蒸着で作製した α' 相を含む鉄の薄膜が高い飽和磁化を持つことを見出し、 α' 相が純鉄を遙かに上回る2.8Tの“巨大磁化”を持つと報告して世界中の注目を集めた⁷⁾。その約20年後、小室らは α' 相のエピタキシャル薄膜作製に成功し巨大磁化を追認した⁸⁾。これまでに薄膜⁹⁻¹²⁾と超微粒子¹³⁾で単結晶あるいは単相が得られているが巨大磁化については賛否両論がある。巨大磁化を持つ α' 相は内部

磁場33Tの単一成分のメスバウアースペクトルを示すという見解^{12,14)}もあるが三つの鉄サイトがある α' 相の結晶構造⁶⁾と矛盾するなど、 α' 相の物性に関する議論全体を眺めると調べるに値することがまだ多く残されているようである。もし、 α' 相のバルク試料を得ることができれば各種の高精度な測定を用いて磁性と構造の関係をより明確にすることができることに加え、磁性材料としての用途も広がるであろう。その試みの一つとして筆者らはJackが行ったアンモニア窒化で γ 相を作製し、マルテンサイト変態で α' 相とした後に α' 相を得る方法の改良を試みている。この方法で最大のネックとなる $\gamma \rightarrow \alpha'$ 変態の残留オーステナイト除去に強磁場を利用している。

3 実験方法

純鉄の圧延箔(厚さ10 μ m)を1220Kの乾水素中で1時間熱処理して脱炭・粒成長させた後、923Kのアンモニア・水素混合気中で窒化、水急冷することで金属光沢を示す γ 単相を得た。作製した試料のうち格子定数が0.3646~0.3647nmのもの、すなわち窒素濃度9.6at.%Nのものだけを使用した。 γ 相を無磁場で4.2Kに冷却し、定常磁場を印加したのち無磁場に戻して室温に昇温した。10~23Tの実験は物質・材料研究機構強磁場研究センターの水冷銅マグネット、28Tと35Tについては同センターのハイブリッドマグネットを使用した。パルス磁場や磁場中冷却も試みたが本稿では割愛する。

試料のX線回折はグラファイトモノクロメーター付き2軸回折計で行なった。MoK α 線を用いたのでX線の侵入深さは $2\theta = 20^\circ$ において5.9 μ mと試料厚さの半分を越える。 γ 相の格子定数は23本の回折線に対してK $\alpha_{1,2}$ の分離後にNelson-Rileyプロットで求めた。SQUID磁束計を用いて280Kで $-4T < H < 4T$ の範囲で磁化曲線を測定し、2.2T~4Tの磁化過程を磁場0に外挿して自発磁化を求めた。マルテンサイト変態させた試料の熱処理は真空中393Kで行った。

4 結果と考察

Fig.1 (a)に γ 相のX線回折プロファイルを示す。この組成の γ 相のMs点は220K程度であるから4.2Kに冷却すると $\alpha' + \gamma$ の二相混合になるのでFig.1 (a)のfcc単相パターン

にbctの反射が重畳する (Fig.1 (b))。4.2Kで印加した磁場の増加とともに α' 相の回折線が強く γ 相の反射が弱くなり、磁場によるマルテンサイト変態促進が明瞭に観察された。Fig.2に280Kにおける試料の自発磁化と4.2Kでの印加磁場の関係を示す。 α' 相は強磁性、 γ 相は常磁性¹⁵⁾であるからFig.1 (b) に対応して磁場の増加とともに試料の自発磁化が単調に増加する。35Tで純鉄の磁化 $2.74 \times 10^{-4} \text{ Wb} \cdot \text{m/kg}$ (218emu/g) にほぼ等しい $2.69 \times 10^{-4} \text{ Wb} \cdot \text{m/kg}$ (214emu/g) 程度の磁化が得られたが、Fig.1 (b) でみられるとおり α' 単相にはならなかった。X線回折線の γ (220)/ α' (200) 強度比と磁化の関係を外挿して α' 単相の磁化を見積もると $2.89 \sim 3.02 \times 10^{-4} \text{ Wb} \cdot \text{m/kg}$ (230~240 emu/g) 程度である³⁾。 $2.95 \times 10^{-4} \text{ Wb} \cdot \text{m/kg}$ (235emu/g) とすると無磁場では γ 相の65 wt.%が、35Tでは91 wt.%が α' 相に変態したことに対応するので、35Tの強磁場によって残留オー

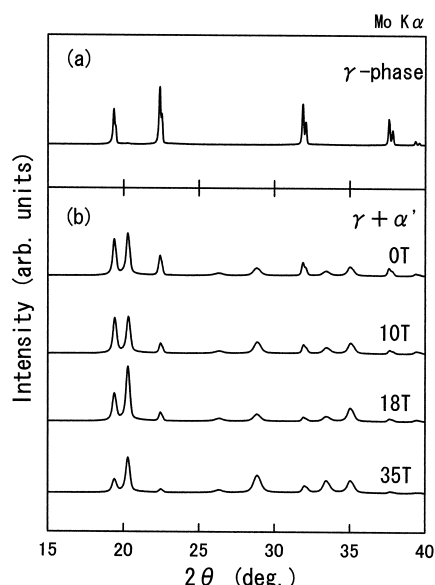


Fig.1 X-ray diffraction spectra for Fe-N foils. a) γ -Fe-N, (b) γ -Fe-N cooled to 4.2K and subjected to various magnetic field at that temperature.

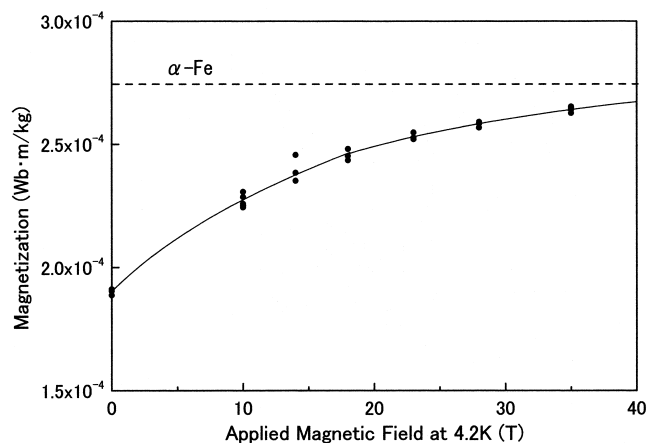


Fig.2 Spontaneous magnetization of $\alpha' + \gamma$ phase samples at 280K plotted as a function of applied magnetic field at 4.2K.

ステナイトを約1/4に減らせることがわかった。現在、磁化測定した試料そのものの ^{57}Fe メスバウアー透過スペクトルを測定することで γ 相の体積分率をより正確に求め α' 相の磁化を精度良く決める作業を進めている。また、純鉄より磁化の大きいバルク試料の実現に向けて γ 相をさらに減らす方策の探索も続けている。

Fig.3に窒化鉄の質量あたりの磁化と組成の関係を示す。もし、 α'' 相の磁化が2.8Tすなわち $3.8 \times 10^{-4} \text{ Wb} \cdot \text{m/kg}$ (300emu/g) 程度あるならば (Fig.3 (a))、 $\alpha' \rightarrow \alpha'' + \alpha$ 変態によって試料の磁化は図中の矢印のように一度上昇し、 α'' 相が分解して平衡状態である $\alpha + \gamma'$ になると始めより減少すると考えられる。 α' と α'' の磁化が等しい、すなわちbct相の磁化は窒素の規則度に殆ど関係せず窒素量に対してリニアに磁化が大きくなるならばFig.3 (b) のように $\alpha' \rightarrow \alpha'' + \alpha$ 変態で磁化は変化せず、 $\alpha'' \rightarrow \alpha + \gamma'$ 分解で減少すると考えられる。35T印加した試料を393Kで真空熱処理した結果をFig.4に示す。数時間の熱処理で α'' 相の超格子反射と、 α'' 相に特徴的な内部磁場40Tのメスバウアー吸収が観測されるが磁化は殆ど変化しなかった。これを単純に解釈すれば α' と α'' の磁化はほぼ等しいことになるが、過去になされた様々な議論を振り返ると更に検討を加えなければならない。この結果は、もし α'' 相の巨大磁化が存在するならば格子定数、結晶構造や規則度などの微妙な関係の上に成り立っていることを示していると解釈すべきであろう。現在進めている ^{57}Fe メスバウアー分光や放射光を用いた粉末X線回折実験の解析結果を用いて磁化と構造の関係を明らかにし、いつの日

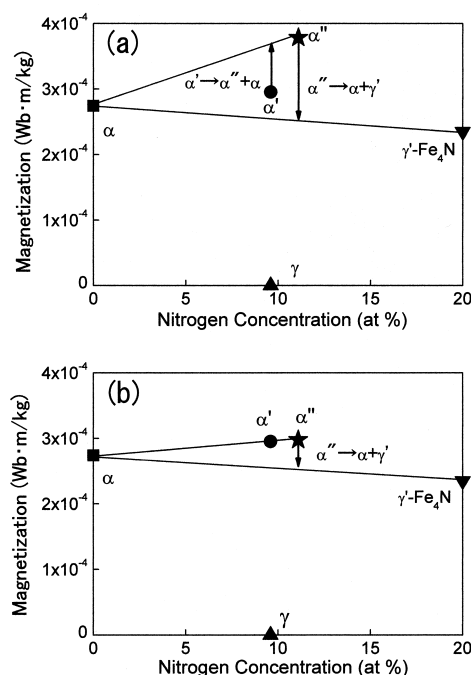


Fig.3 Magnetization of iron nitrides as a function of nitrogen concentration. Magnetization of α'' phase is assumed to be $3.8 \times 10^{-4} \text{ Wb} \cdot \text{m/kg}$ (300 emu/g) in a), and $3.0 \times 10^{-4} \text{ Wb} \cdot \text{m/kg}$ (240 emu/g) in b), respectively.

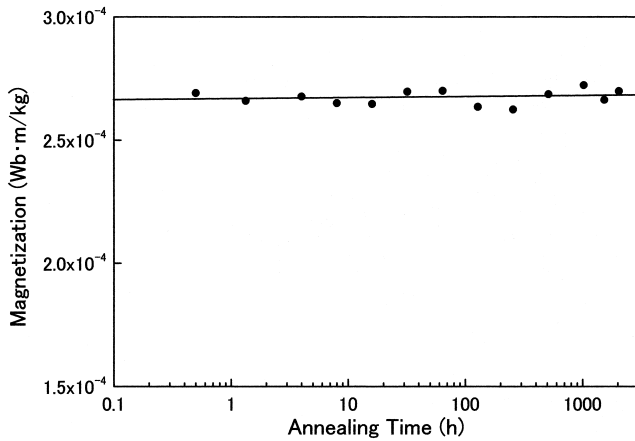


Fig.4 Magnetization of 35T sample plotted against annealing time at 393K in vacuum.

か巨大磁化のバルク試料を手にするを夢(幻?)に筆者は虚心の努力を続けている。

謝辞

本研究は筑波大学低温センターの池田博講師、筑波大学大学院の野見山貴弘氏、島根大学総合理工学部の大庭卓也助教授、島根大学大学院の加納尚子氏、物質・材料研究機構の大塚秀幸主幹研究員、和田仁強磁場研究センター長、筑波大学物理工学系の喜多英治教授との共同研究です。ここに深く感謝の意を表します。

参考文献

- 1) T.Kakeshita, S.Saburi, and K.Shimizu : Mater. Sci. and Eng., A273-275 (1999), 21, 掛下知行, 佐分利敏雄, 金道浩一, 遠藤将一 : 日本物理学会誌, 51 (1996), 498.
- 2) 古谷野有, 池田博, 吉崎亮造, 田崎明 : 日本応用磁気学会誌, 22 (1998), 1069.
- 3) T.Koyano, H.Ikeda, R.Yoshizaki, K.Uehara, A.Tasaki, H.Ohtsuka, T.Takamasu, H.Wada, G.Kido, and T.Ohba : Mater. Trans., JIM., 41 (2000), 923.
- 4) H.A.Wriedt, N.A.Gokcen, and R.H.Nafziger : Fe-N (Iron-Nitrogen), in Phase Diagrams of Binary Iron Alloys, ed. by H. Okamoto, ASM International, Materials Park, (1993), 222.
- 5) K.H.Jack : Proc. R. Soc. London, Ser. A 208 (1951), 200.
- 6) K.H.Jack : Proc. R. Soc. London, Ser. A 208 (1951), 216.
- 7) T.K.Kim and M.Takahashi : Appl. Phys. Lett., 20 (1972), 492.
- 8) M.Komuro, Y.Kozono, M.Hanazono, and Y.Sugita : J. Magn. Soc. Jpn., 13 (1989), 301.
- 9) K.Nakajima and S.Okamoto : Appl. Phys. Lett., 56 (1990), 92.
- 10) M.Takahashi, H.Shoji, H.Takahashi, T.Wakiyama, M.Kinoshita, and W.Ohta : IEEE Trans. Magn., 29 (1993), 3040.
- 11) Y.Takahashi, H.Shoji, and M.Takahashi : J. Magn. Magn. Mater., 210 (2000), 333.
- 12) S.Okamoto, O.Kitakami, Y.Shimada : J. Magn. Magn. Mater., 208 (2000), 102.
- 13) 永富晶, 吉川信一, 樋野村徹, 那須三郎, 金丸文一 : 粉体および粉末冶金, 46 (1999), 151, 服部毅, 神谷信雄, 加藤義雄 : 日本応用磁気学会誌, 25 (2001), 927.
- 14) Y.Sugita, H.Takahashi, M.Komuro, K.Mitsuoka, and A.Sakuma : J. Appl. Phys., 76 (1994), 6637.
- 15) T.Yamaoka, M.Mekata, and H.Takaki : J. Phys. Soc. Jpn., 35 (1973), 63.

(2002年12月3日受付)