

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

Preparation of the bct Iron Nitride Foils through Martensitic Transformation Induced by an External Magnetic Field

古谷野 有・池田 博・吉崎亮造・田崎 明

筑波大学低温センター・筑波大学物理工学系, 茨城県つくば市天王台 1-1-1 (☎305-8577)

T. Koyano, H. Ikeda, R. Yoshizaki, and A. Tasaki

Cryogenics Center and Institute of Applied Physics, Univ. of Tsukuba, Tsukuba, Ibaraki 305-8577

Foils of the γ -FeN phase were prepared by the conventional gas nitrification method in an $\text{NH}_3 + \text{H}_2$ atmosphere. We found the γ -FeN phase field extends beyond 11.1 at%N at 660°C, which is the stoichiometric composition of Fe_{15}N_2 . The γ -FeN phase with 9.8 at%N is transformed into a mixture of the α' and γ phases by cooling to below 180 K. An intense external magnetic field at 4.2 K is found to drive the martensitic transformation occurring in the γ phase, and a field of 170 kOe reduces the amount of residual γ phase from 38% to 16%. This results in a drastic increase in the spontaneous magnetization from 147 emu/g to 198 emu/g.

Key words: γ -FeN, martensitic transformation, bct phase, magnetization, high magnetic field

1. はじめに

金と高橋は窒素雰囲気で作製された Fe 薄膜の磁性を調べる過程で bct 構造の準安定相 α'' - Fe_{16}N_2 ¹⁾ が FeCo 合金より大きい 28 kG の磁化をもつことを見いだした²⁾。彼らの発見以降 α'' 相の磁性は多くの注目を集め、小室らによって単結晶薄膜が作製されるに至った³⁾。これまでに窒素雰囲気中蒸着^{2), 3)}、イオン注入⁴⁾、スパッタリング^{5), 6)}などの薄膜法による α'' 相あるいは α' 相 (窒素マルテンサイト相⁷⁾) の単相試料作製は報告されているが、バルク状の α'' あるいは α' 相の単相が作製された例はない。近年 Huang らはアンモニア窒化法で作製された γ 相 (窒素オーステナイト相⁷⁾) 粉末をヘリウム温度に冷却後熱処理することで α'' 相を 59% 含む試料⁸⁾ を作製しているが、単相を得るには至っていない。

アンモニア窒化法で鉄を窒化するには 400°C 程度の高温が必要であり、200°C で平衡状態の α -Fe + γ' -Fe₄N に分解してしまう α'' 相を直接合成できないので以下のような段階を経る。まず、純鉄を $\text{NH}_3 + \text{H}_2$ 混合気中 650°C 程度で熱処理して高温相である面心立方構造の γ 相を作製する。次に、これを急冷して fcc \rightarrow bct マルテンサイト変態によって α' 相を得た後に 120°C 程度で熱処理して格子間の窒素原子を規則配列させて α'' 相を得る。この方法で α'' 単相が得られない理由は以下の 2 点である⁹⁾。

- 1) 平衡状態図¹⁰⁾ 上で γ 相が含むうる最大の窒素量は 10.3 at%N であり、 α'' 相の化学量論的組成の 11.1 at%N に届かない。
 - 2) 非磁性の残留オーステナイトを避けることができない。
- 1) については、10.3 at%N の γ 相すべてを α' 相に変態させ

た後に熱処理で窒素を規則配列させることができれば鉄原子の 92% が α'' 相、8% が α -Fe となるので、 α'' 単相を得ることはできなくても高飽和磁化材料としての可能性は残る。したがって 2) がアンモニア窒化法にとって第一に解決すべき問題点である。 α'' 相を発見した Jack⁷⁾ を始め、前述の Huang ら⁸⁾、そして Coey ら¹¹⁾ は γ 相を単に冷却するだけで α' 相に変態させることを試みているが、窒素含有量が増えるにつれて残留オーステナイトが増加して 9.7 at%N になると α' 相は 56% にしかならない⁸⁾。 γ 相をすべて α' 相に変態させるには冷却するだけではなく何か別の方法を発見しなくてはならない。

掛下らは静水圧あるいは磁場が Fe-Ni 系、Fe-Ni-Mn 系、Fe-Pt 系などのマルテンサイト変態に与える影響を調べ、磁場によって変態が促進されることを見いだした¹²⁾。この現象のミクロなメカニズムは解明されていないが、磁場はマルテンサイト相の自由エネルギーを低下させると同時に母相とマルテンサイト相の間のエネルギー障壁の高さを減少させるのでマルテンサイト変態がより進むと考えられている¹²⁾。

我々は強磁場が窒化鉄の $\gamma \rightarrow \alpha'$ マルテンサイト変態に与える影響を調べ、強磁場を印加することで残留オーステナイトを大幅に減少させることに初めて成功した。本論文では上記の 1) と 2) に関連して γ 相の相境界と γ -FeN の磁場誘起マルテンサイト変態について報告する。

2. 実験方法

大きさ 1 cm 角の純鉄箔 (99.9%) を $\text{NH}_3 + \text{H}_2$ 混合気中 (ガス流量 500 SCCM)、660°C で 12 時間熱処理したのち水中に投入して γ 相単相を得た。窒素濃度の不均一を避けるため厚さ 10 μm のものを用いた。

X 線回折実験はグラフィート・アナライザー付き 2 軸回折計 (Rigaku RINT-2100) で行った。散乱ベクトルを箔の表面垂直にとった θ - 2θ ステップスキャンで測定した。Mo の管球を出力 2 kW で使った。 γ 相の格子定数は 21 本の回折線に対する Nelson-Riley プロットで求めた¹³⁾。磁化は SQUID 磁束計 (Quantum Design MPMS) で測定した。試料の窒素濃度は窒化前後の重量変化から計算した。電子天秤を用いて鉄箔を秤量すると磁気回路からの漏洩磁場が測定結果に影響を与える可能性があるため機械式マイクロ天秤 (Mettler M5SA) を用いた。

磁場誘起相変態の実験を行うために 8 vol% $\text{NH}_3 + \text{H}_2$ ガス中で 660°C 12 時間熱処理後に室温に急冷した γ 相単相試料 (3.6460 A < a_0 < 3.6470 A) を多数用意した。1 センチ角の試料

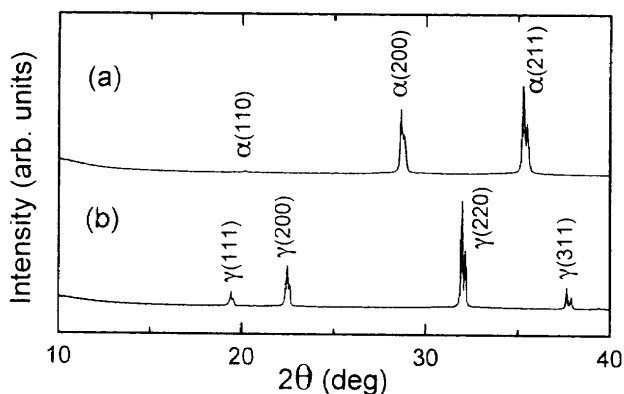


Fig. 1 X-ray diffraction spectra for a starting Fe foil (a) and the γ -FeN phase (b).

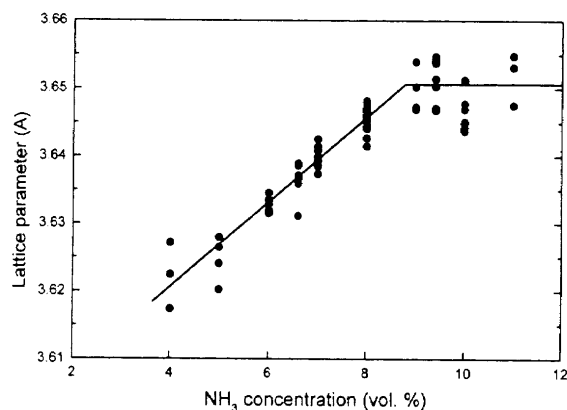


Fig. 2 Lattice parameter of the γ -FeN phase as a function of the NH_3 concentration. The annealing temperature is 660°C .

を二つに切断し、磁化測定とX線回折にそれぞれ用いた。両方の試料を一緒に室温から4.2 Kに無磁場で冷却し、試料面内に超伝導磁石で磁場を印加した。磁場の掃引速度は1.75 kOe/minである。無磁場に戻してから室温に昇温し、磁化測定とX線回折実験を室温で行った。

3. 結果と考察

3.1 γ 相の作製と γ 相境界

純鉄箔を $\text{NH}_3 + \text{H}_2$ 混合気中 660°C で12時間熱処理し、水中に急冷することにより銀色の金属光沢を呈する窒化鉄を得ることができた。Fig. 1aに出発試料である純鉄箔 ($a_0 = 2.867 \text{ \AA}$, 36°C にて)、Fig. 1bに8 vol.% NH_3 ガス中で熱処理して得た γ 相単相試料 ($a_0 = 3.647 \text{ \AA}$)のX線回折プロファイルを示す。出発物質が圧延箔であるために配向しており、純鉄箔、 γ 相ともに回折強度比がパウダーパターンと大きく異なっている。 γ 相は(220)反射が特に強く、(110)配向している結晶粒が多いことがわかる。

Mo- K_α 線に対する鉄の質量吸収係数は $37.74 \text{ cm}^2/\text{g}^{12)}$ であるから、回折角 2θ が20度でも試料表面から $5.9 \mu\text{m}$ 程度までX線が侵入している。試料の厚さが $10 \mu\text{m}$ であることを考慮するとFig. 1のX線回折パターンは試料表面だけでなく試料全体の結晶構造を反映しているので均質な γ 相が作製されていることがわかる。なお、 $2\theta = 10^\circ$ 付近のハローはガラスのサン

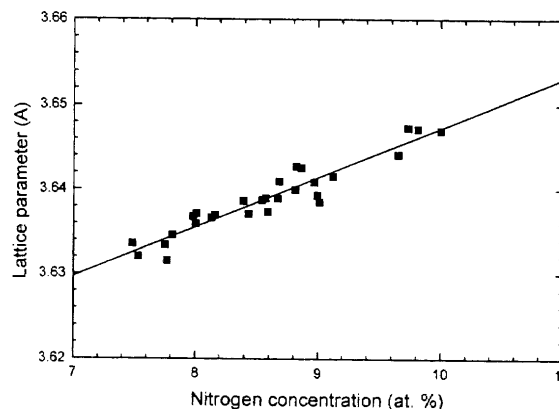


Fig. 3 Lattice parameter of the γ -FeN phase as a function of the nitrogen concentration.

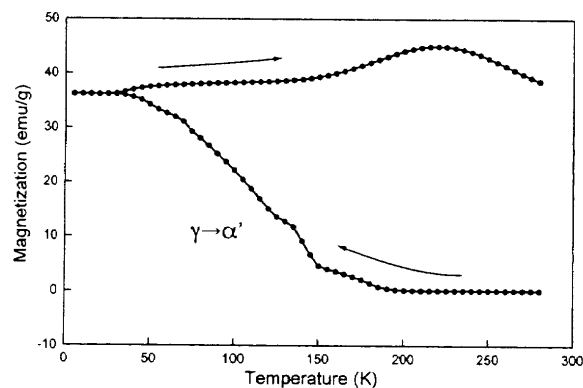


Fig. 4 Temperature dependence of magnetization of γ -FeN phase containing 9.8 at.% of nitrogen. The applied magnetic field is 100 Oe in the sample plane. The sample was cooled from 280 K to 5 K, and subsequently heated up to 280 K.

プルホルダーからのバックグラウンドである。

Fig. 2 に $\text{NH}_3 + \text{H}_2$ 混合気のアンモニア濃度と試料に含まれる γ 相の格子定数の関係を示す。 660°C では3 vol.% NH_3 以上の場合に γ 相を含有する試料が得られた。アンモニア濃度とともに単調に格子定数が増加し、9.4 vol.% NH_3 程度で格子定数は飽和する。これ以上アンモニア濃度を増加させると ϵ 相を含む試料が得られた。 γ 相に対する格子定数の測定精度は $\pm 0.0004 \text{ \AA}$ 程度であるから、データ点のばらつきは混合気のアンモニア濃度設定の誤差に起因すると考えられる。

Fig. 3 に窒素含有量と格子定数の関係を示す。本研究では窒化前後の重量変化で窒素含有量を求めているため γ 相よりも多量に窒素を含む ϵ 相が含まれている試料のデータは除外した。 γ 相と α' 相の混合物になっている試料については両者が同じ組成であるとして計算した。なお、7.4 at.% N より窒素が少ない試料は α' 相が多く含まれていて急冷により試料が砕けて重量を正確に測定できないので除外した。単相試料は得られていないが、データ点を直線で最少二乗フィットしてFig. 2にある最大の格子定数 3.655 \AA に対応する組成を求めると11.3 at.% N である。相境界の温度変化は現在測定中であるが、最適温度ではもう少し拡大される可能性も残されている。 γ 相が11.3 at.% の窒素を含みうる事が明らかとなり、アンモニア窒化法

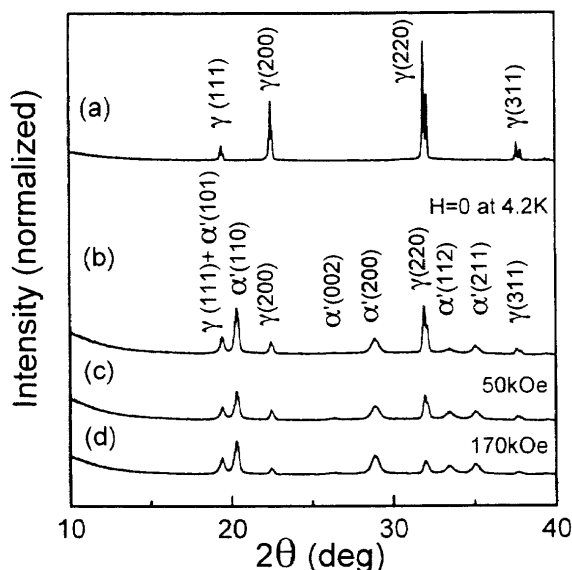


Fig. 5 (a): X-ray diffraction spectrum for as-quenched γ phase containing 9.8 at%N. (b), (c), (d): X-ray diffraction spectra for γ phase samples with 9.8 at%N cooled from room temperature to 4.2 K. Samples at this temperature were subjected to various external magnetic fields of (b) 0 kOe, (c) 50 kOe, and (d) 170 kOe. All diffraction spectra in Fig. 5 were recorded at room temperature.

でバルク Fe_{16}N_2 を作製する可能性があることがわかった。

3.2 γ 相の磁場誘起マルテンサイト変態

以下に記述するすべての実験は、純鉄箔を 8 vol% $\text{NH}_3 + \text{H}_2$ ガス中で 660°C 12 時間熱処理後に室温に急冷した 9.8 at%N の γ 単相試料 ($3.6460\text{Å} < a_0 < 3.6470\text{Å}$) で行った。

室温に急冷された 9.8 at%N の γ 単相試料の磁化曲線を室温で ± 40 kOe 範囲で測定したところ $\chi = 3 \times 10^{-5} \text{ emu/g}$ の常磁性であることがわかった。10 μm の箔を 660°C から水中に急冷する衝撃で生成した微量の α' 相によると考えられる試料中の強磁性成分は 0.8 emu/g 程度に抑えられている。磁場 100 Oe で測定されたこの試料の磁化の温度変化を Fig. 4 に示す。室温では常磁性であるが、冷却すると 180 K 付近から 30 K にかけて磁化が増大し、昇温しても磁化は冷却前の値に戻らなかった。Fig. 5a に室温以下に冷却する前の γ 相の、Fig. 5b に磁場 0 で 4.2 K に冷却した試料の X 線回折パターンを示す。Fig. 5b では $\gamma + \alpha'$ の 2 相になっていることがわかる。したがって、Fig. 4 の 180 K 付近から 30 K にかけての磁化増大は $\gamma \rightarrow \alpha'$ 変態によるものであると結論される。この温度領域では $\gamma \rightarrow \alpha'$ 変態は自由エネルギーを低下させるので低温から室温に戻しても α' が γ 相に戻ることはなく、磁化の温度変化に顕著なヒステリシスが現れた。

Fig. 5b の α' 相の格子定数は $a = 2.84\text{Å}$, $c = 3.12\text{Å}$ である。 α' (200) と α' (002) の強度比はランダムな配向から期待される 2:1 よりもはるかに前者が強いことから c 軸を試料面内に向けている α' 結晶粒が多いことがわかる。変態前の γ 相が (110) 配向であり、 α' 相の c 軸が試料面内を向いていることから方位関係は $\gamma < 001 > // \alpha' < 001 >$, $\gamma < 100 > // \alpha' < 1\bar{1}0 >$ であると考えられる。

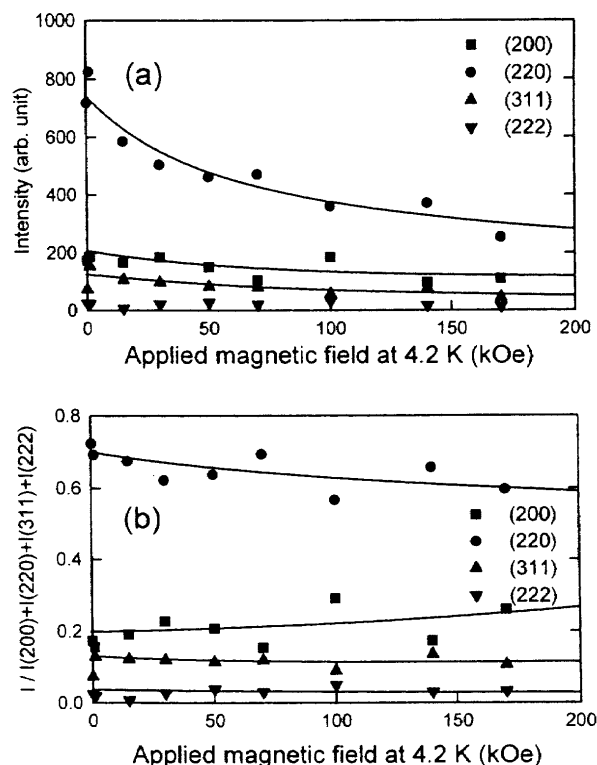


Fig. 6 Integrated intensities of diffraction lines from the γ -FeN phase as a function of the applied magnetic field at 4.2 K. (a) Intensities normalized with irradiated sample volume. (b) Intensity of each line normalized by the sum of the intensities of the (200), (220), (311), and (222) lines for the respective samples. The (111) line is excluded from these plots because of a substantial overlap with the (101) line of the α' phase.

室温から 4.2 K に試料を冷却したのちに磁場を印加し、無磁場に戻してから室温まで昇温した試料の X 線回折パターンを Fig. 5c と Fig. 5d に示す。印加磁場はそれぞれ 50 kOe, 170 kOe である。Fig. 6a に残留オーステナイト (γ 相) からの回折線の積分強度を磁場の関数として示す。(111) 反射は α' 相の (101) 反射と重なるので除外し、(200) 反射から (222) 反射までをプロットした。(222) より高次の反射は強度が弱く積分強度を正確に見積もれないので省略した。印加磁場の増加とともに (220) 反射の積分強度が急激に低下しており、磁場の効果があることがわかる。Fig. 5a の as quenched の γ 相のパターンに現れているとおり (110) 配向している結晶粒が多いので他の回折線に比べて積分強度の低下が著しいと考えられる。反射強度の磁場依存性をより詳しく検討するために、各々の試料について回折線の強度を (200), (220), (311), (222) 回折線の積分強度の和で規格化してプロットしなると Fig. 6b のようになった。 $\gamma \rightarrow \alpha'$ 相変態が結晶軸と磁場の方位関係によらず等方的に進行する、すなわち特定の方向に磁場をかけると相変態がより促進されることがなければ各回折線の相対強度は印加磁場に対して一定であると考えられる。ところが Fig. 6b で明らかなように γ (220) 反射の相対強度は磁場とともに低下する一方で γ (200) 反射はわずかながら強くなっている。 γ (220) 回折線の強度に寄与する結晶粒に対して磁場は (110) 面内、 γ (200) 回折線

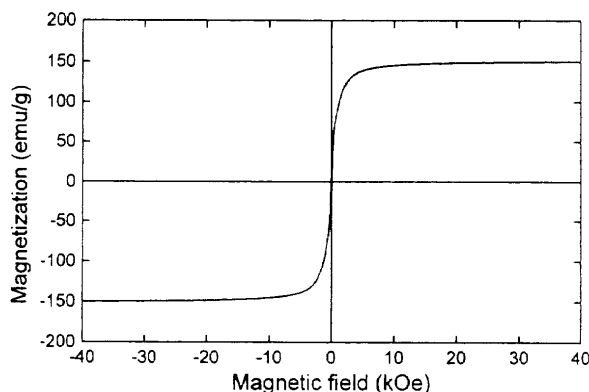


Fig. 7 Magnetization curve for the 9.8 at%N foil after cooling to 4.2 K in zero magnetic field. Magnetization was measured at room temperature in a magnetic field in the sample plane.

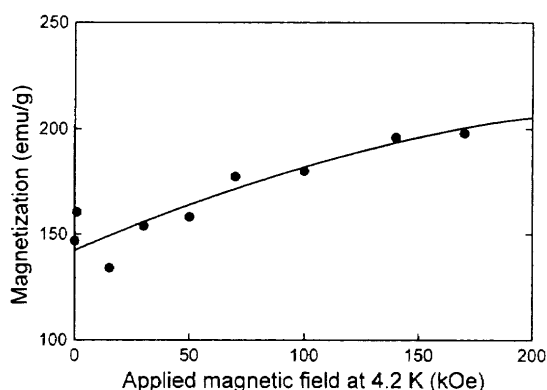


Fig. 8 Spontaneous magnetization at room temperature as a function of the applied magnetic field at 4.2 K.

のものに対しては(100)面内に印加されている。したがって、この結果は $\gamma(110)$ 面内に磁場をかけると $\gamma \rightarrow \alpha'$ 変態が促進されることを示すものと考えられる。

Fig. 7 に無磁場で室温から 4.2 K に冷却し室温に昇温した試料の室温における面内の磁化曲線を示す。保磁力は 55 Oe である。磁場を試料面内にかけていることもあり、磁場 20 kOe 程度から磁化は磁場に対してほぼリニアに増加する。20 kOe から 40 kOe のデータを直線で最少二乗フィットし磁場 0 に内挿して求めた自発磁化は 147 emu/g である。同様な測定を出発試料の純鉄箔に対して行ったところ 219 emu/g であった。Huang らは 9.7 at%N の γ 相をヘリウム温度に冷却した試料の磁化が 146 emu/g であると報告しており、我々の結果とはほぼ一致している¹⁴⁾。

同様に 4.2 K で磁場を印加した試料の室温での自発磁化を求め、印加磁場の関数として Fig. 8 に示す。自発磁化は印加磁場に対して単調に増大し、磁場は $\gamma \rightarrow \alpha'$ 変態を促進することがわかった。この結果は強磁場が α' 相の単相化、さらには α'' 相の単相化を進める上で有効であることを示している。

3.3 α' 相の磁化

現在のところ α' の単相試料が得られていないので、 α' 相の磁化を求めるためには何らかの方法で試料中の α' 相の含有率を決定しなくてはならない。Huang らは粉末試料の磁化を回

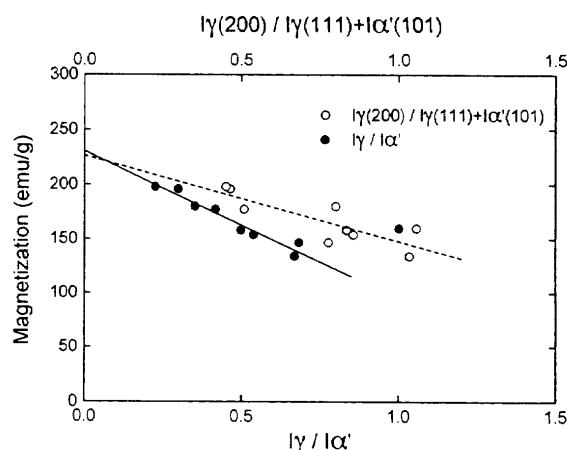


Fig. 9 Spontaneous magnetization plotted against the ratios of the X-ray diffraction intensities from the α' and γ phases. Open circles are for $I_{\gamma(200)} / I_{\gamma(111)} + I_{\alpha'(101)}$ (top axis), and closed circles are for $I_{\gamma} / I_{\alpha'}$ (bottom axis), where $I_{\gamma} = I_{\gamma(200)} + I_{\gamma(220)} + I_{\gamma(311)} + I_{\gamma(222)} + I_{\gamma(400)}$, and $I_{\alpha'} = I_{\alpha'(110)} + I_{\alpha'(002)} + I_{\alpha'(200)} + I_{\alpha'(112)} + I_{\alpha'(211)}$, respectively.

折線の強度比

$$I_{\gamma(200)} / I_{\gamma(111)} + I_{\alpha'(101)} \quad (1)$$

に対してプロットし、強度比を 0 に直線で外挿することによって α' 相の磁化を見積もり 9.7 at%N 試料に対し 262 emu/g を得た¹⁴⁾。

9.8 at%N の γ 相に 4.2 K で磁場を印加して γ 相と α' 相の割合を変化させた試料の X 線回折 (Fig. 5) と自発磁化 (Fig. 8) のデータを用いて同様な計算を行ったところ Fig. 8 の破線となり、 α' 相の磁化が 227 emu/g であるとの結果を得た。Fig. 6a に見られるとおり、我々の試料で α' 相に変態する γ 相結晶粒の多くは回折プロファイルの(220)回折線の強度に寄与しているが、式(1)では(220)回折線の強度が全く考慮されていない。そこで、観測された回折線のうちで十分は強度があり、 α' 相と γ 相の反射が重ならない反射、すなわち α' 相の(110), (200), (002), (112), および(211)回折線の積分強度の和と、 γ 相の(200), (220), (311), および(222)回折線の積分強度の和の比、すなわち

$$I_{\gamma} / I_{\alpha'} \quad (2)$$

ただし、

$$I_{\alpha'} = I_{\alpha'(110)} + I_{\alpha'(002)} + I_{\alpha'(200)} + I_{\alpha'(112)} + I_{\alpha'(211)}$$

$$I_{\gamma} = I_{\gamma(200)} + I_{\gamma(220)} + I_{\gamma(311)} + I_{\gamma(222)} + I_{\gamma(400)}$$

に対して試料の自発磁化をプロットし、0 に直線 (Fig. 9 の実線) で外挿することで α' 相の自発磁化を求めたところ、237 emu/g を得た。この値は上記の Huang らが報告している 260 emu/g よりかなり小さいが、イオン注入で α' 相を作製した中嶋らの結果⁴⁾のほぼ延長線上にあり、スパッタで作製した高橋らの結果⁶⁾より少し大きい程度である。9.8 at%N の α' 相の自発磁化を 237 emu/g とすると、無磁場で 4.2 K に冷却した試料の α' 相含有率は 62%、4.2 K で 170 kOe 印加した試料では 84% となり、170 kOe の磁場が残留オーステナイトの量を半分に以下に減少させたことがわかった。

4. ま と め

γ -FeN に低温で強磁場を印加することにより $\gamma \rightarrow \alpha'$ マルテンサイト変態を促進し、残留オーステナイトを減少させることに初めて成功した。4.2 K で 170 kOe の磁場を印加することで γ 相を無磁場の半分以上に削減することができた。また、 γ 相が 11.3 at% の窒素を含みうることが判明し、アンモニア窒化法にバルク Fe₁₇N₂ を作製する可能性があることが明らかとなった。

謝 辞 本研究を進めるに当たり御助言いただきました名古屋大学工学部 岩間義郎名誉教授に感謝いたします。本研究は筑波大学低温センターの共同利用で行われました。筑波大学分析センターで試料の秤量をさせていただきました。文部省科学研究費補助金（課題番号 08750762, 09875150, 特定領域研究・相転移 10136205）そして（財）倉田記念科学技術振興会倉田奨励金と（財）新世代研究所研究助成金の交付を受けました。厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) K. H. Jack: *Proc. Roy. Soc. London, Ser. A*, **208**, 216 (1951).
- 2) T. K. Kim and M. Takahashi: *Appl. Phys. Lett.*, **20**, 492 (1971).
- 3) 小室又洋, 小園裕三, 華園雅信, 杉田 愼: 日本応用磁気学会誌,

13, 301 (1989).

- 4) 中島健介, 岡本祥一: 日本応用磁気学会誌, **14**, 271 (1990).
- 5) M. Takahashi, H. Shoji, H. Takahashi, H. Nashi, T. Wakiyama, M. Doi, and M. Matsui: *J. Appl. Phys.*, **76**, 6642 (1994).
- 6) S. Okamoto, O. Kitakami, and Y. Shimada: *J. Appl. Phys.*, **79**, 1678 (1996).
- 7) K. H. Jack: *Proc. Roy. Soc. London, Ser. A*, **208**, 200 (1951).
- 8) M. Q. Huang, W. E. Wallace, S. Simizu, and S. G. Sankar: *J. Magn. Magn. Mat.*, **135**, 226 (1994).
- 9) K. H. Jack: *J. Appl. Phys.*, **76**, 6620 (1994).
- 10) H. A. Wriedt, N. A. Gokcen, and R. H. Nafziger: Phase Diagrams of Binary Iron Alloys, p. 222, ed. by H. Okamoto (ASM International, Materials Park, 1993).
- 11) J. M. D. Coey, K. O'Donnell, Qi. Qinian, E. Touchais, and K. H. Jack: *J. Phys. Condens. Matter*, **6**, L23 (1994).
- 12) T. Kakeshita, K. Kuroiwa, K. Shimizu, T. Ikeda, A. Yamagishi, and M. Date: *Mater. Trans., JIM*, **34**, 415 (1993).
T. Kakeshita, T. Yamamoto, K. Shimizu, K. Sugiyama, and S. Endo: *Mater. Trans., JIM*, **36**, 1018 (1995).
T. Kakeshita, T. Saburi, and K. Shimizu: *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **459**, 269 (1997).
- 13) B. D. Culity: X 線回折要論（アグネ、東京、1980）.
- 14) M. Q. Huang, W. E. Wallace, S. Simizu, A. T. Fedziwiatr, R. T. Obermeyer, and S. G. Sankar: *J. Appl. Phys.*, **75**, 6574 (1993).
この論文では鉄 100 原子当たりの窒素原子数で at% を定義しているため、彼らの 10.7 at% は我々の 9.67 at% N に相当する。

1997 年 12 月 8 日受理, 1998 年 3 月 19 日採録