Fe₄N 焼結体の作製に関する一試行中島健介・瀧 健介[†]・高田雅介・岡本祥一^{††}

長岡技術科学大学, 940-21 長岡市上富岡町1603-1

An Effort on Preparing Sintered Bodies of Fe₄NKensuke NAKAJIMA, Kensuke TAKI[†], Masasuke TAKATA and Shoichi OKAMOTO^{††}

Faculty of Engineering, Nagaoka University of Technology, 1603-1, Kamitomioka-machi, Nagaoka-shi 940-21

[Received October 1, 1990; Accepted December 14, 1990]

Sintered bodies of Fe₄N were prepared by way of a hot-press, followed by firing in an atmosphere containing NH₃ and H₂ gases. After the hot-press, Fe₄N was not sintered and impurities of an iron oxide and a paramagnetic compound coexisted. The sintered bodies were obtained by firing the hot-pressed bodies in the atmosphere. It was found that, in firing, Fe₄N was reduced and sintered above the decomposition temperature (approx. 670°C) and then the sintered bodies were rapidly renitrified in the atmosphere to Fe₄N through open pores in cooling. X-ray diffraction and Mössbauer spectra showed that the sintered bodies were Fe₄N single phase.

Key-words: Iron nitride, Fe₄N, Sintering, Nitriding atmosphere

1. 緒 言

Fe₄N は、飽和磁化が191 emu/g と大きく、しかも化学的安定性、機械的強度が高いという特徴をもっている。

Fe₄N 磁性粉は α-Fe 粉末をアンモニア雰囲気中で窒化して容易に得ることができる。そのため、Fe₄N 粉末の磁気特性に関する報告は多く^{1),2)}、酸化鉄磁性粉に代わる塗布型磁気記録材料として応用する研究も行われている^{3),4)}。

Fe₄N の結晶構造は、図 1 に示すように鉄原子が構成する面心立方格子の体心位置に窒素が侵入した構造をしている。立方晶であるため、結晶磁気異方性は大きくないと考

Fig. 1. Crystal structure of Fe₄N.

えられ、その焼結体は軟磁気特性を示すことが期待される。磁心材料として考えた場合、Fe₄N 焼結体は大きな飽和磁化を生かしてフェライト磁心や鉄圧粉磁心に代わる材料として、また、高い耐食性や耐摩耗性が必要とされる用途の磁気回路部品として利用できる可能性もある。

しかし、Fe₄N は約670°Cで分解してしまうため⁵⁾、緻密な焼結体の作製は難しい。そこで著者らは、比較的低温でのホットプレスによって緻密な Fe₄N 焼結体の作製を試みてきた。ここでは、Fe₄N 粉末を空気中でホットプレスして予備焼結した後、水素とアンモニアの混合気流中で焼成して作製した Fe₄N 焼結体の微細構造と磁気特性ならびに熱重量分析によって検討した焼結過程について報告する。

2. 実 験

2.1 試料の作製

Fe₄N 粉末は、市販のカルボニル鉄(レアメタリック製: Fe 99.5%, 平均粒径 3 μmφ) をアンモニア窒化して作製した。窒化は、水素40 ml/min とアンモニア60 ml/min の混合気流で行い、500°C、4 時間にわたって加熱した後、炉内で冷却した。得られた窒化鉄粉末は、X 線回折測定ならびにメスbauer分光分析の結果、Fe₄N 単相と同定された。また、走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察の結果、Fe₄N 微粒子には粒子間焼結はみられず、カルボニル鉄粒子とはほぼ同じ直径の球状であった (図 2 (a))。

このようにして作製した Fe₄N 粉末を、まず内径13 mm、外径20 mm のトロイド型のダイスに2 g 充填し、空気中で500°Cに加熱した後、3 t/cm² の圧力で5 分間ホットプレスしてトロイド型の焼結体を作製した。ホットプレスしただけの試料は焼結性が低いため、更にこの焼結体を水素とアンモニアの混合気流中、600~1200°Cで2 時間焼成して焼結性を向上させた。

2.2 測 定

試料の同定は、CuKα 線を用いた X 線回折測定と ⁵⁷Fe のメスbauer分光分析によって行った。焼結体の測定は、粉碎してから行った。

焼結体の密度はアルキメデス法により測定し、これを Fe₄N の理論密度 (7.25 g/cm³) で除して相対密度を算出した。また、焼結体の微細構造は SEM を用いて観察した。

[†]現在: グンゼ(株)滋賀研究所, 524 守山市森川原町163
Now with Gunze Co., Shiga Laboratory

^{††}現在: 長岡工業高等専門学校, 940 長岡市西片貝町888
Now with Nagaoka College of Technology

Fig. 2. SEM photographs of (a) Fe₄N powder, (b) hot-pressed Fe₄N, (c) Fe₄N fired at 600°C, (d) at 800°C, (e) at 1000°C and (f) at 1200°C. Firing atmosphere was a mixture of NH₃, 50% and H₂, 50%.

磁化特性は、振動試料型磁力計 (VSM: Vibrating Sample Magnetometer) を用いて測定した。飽和磁化は、室温で測定した磁化曲線をもとに磁界 H を無限大に外挿して求めた。

3. 結果と考察

3.1 ホットプレス

ホットプレスしただけの試料の相対密度は71.9%であり、破断面のSEM写真(図2(b))を見てもわかるとおり、この段階では焼結はほとんど進んでいない。

図3(b)に示すX線回折図形からは、ホットプレスした試料はFe₄N単相であると判断される。しかし、その飽和磁化は161 emu/gであり、文献値 ($\sigma_s = 191$ emu/g at 17°C⁶⁾)に比較するとかなり小さい。

図4に試料のメスバウアースペクトルを示す。本来のFe₄Nのスペクトルは、図4(a)に示したホットプレス前のFe₄N粉末のスペクトルのように、ゼーマン分裂した3種類の鉄のスペクトル、すなわちFe I、Fe IIa及びFe IIbから構成される。このうち、Fe Iは図1に示したFe₄Nの面心立方格子の角位置の鉄原子に対応している。一方、面心位置の鉄原子は、結晶構造的にはすべて等価であるにもかかわらず、わずかに異なるFe IIaとFe IIbという2種類のスペクトルを与える⁷⁾。Fe IとFe IIa及びFe IIbとを合わせたスペクトル面積の比は単位胞当たりの原子数の比1:3とよく一致する。

ところが、ホットプレスした試料のメスバウアースペクトル(図4(b))には、Fe₄Nのスペクトルのほかに、ゼーマン分裂の大きい2種類のスペクトルと、ゼーマン分

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of (a) Fe₄N powder, (b) hot-pressed Fe₄N, (c) Fe₄N fired at 800°C, (d) at 1000°C and (e) at 1200°C. Firing atmosphere was a mixture of NH₃, 50% and H₂, 50%.

Fig. 4. Mössbauer spectra of (a) Fe₄N powder, (b) hot-pressed Fe₄N, (c) Fe₄N fired at 600°C and (d) at 800°C. Firing atmosphere was a mixture of NH₃, 50% and H₂, 50%.

裂していない常磁性のスペクトルが重畳して観測される。内部磁場の大きさから、前者はFe₃O₄のスペクトルと特定された。一方、後者は、Fe₂Nやオーステナイト相のような常磁性相が原因と考えられる。

以上のように、ホットプレスした試料の飽和磁化が Fe_4N の文献値より低いのは、メスbauer分光分析によって検出された飽和磁化の低い Fe_3O_4 ($\sigma_s \approx 80 \text{ emu/g}$) と常磁性相の生成が原因である。

3.2 焼 成

ホットプレスした試料の高密度化ならびに再窒化による焼結体の Fe_4N 単相化を目的として、この試料を水素とアンモニアの混合気流中で焼成した。ただし、全流量は 100 ml/min 一定とした。

焼成温度を Fe_4N の分解温度 ($\approx 670^\circ\text{C}$) 以下の 600°C 、焼成時間を2時間一定とし、流量比を変えたときにX線回折図形に現れる結晶相とその割合を図5に示す。縦軸に示した各相の割合は、観測されたすべての相の最強ピーク、すなわち $\alpha\text{-Fe}$ の110、 Fe_4N の111そして Fe_3N の101の強度比を表している。この図からアンモニアの流量比が50%から60%の範囲にあるとき Fe_4N 単相が得られることが分かる。しかも、このときのメスbauerスペクトル(図4(c))には酸化鉄や常磁性相は観測されない。すなわち、この焼成条件では Fe_3O_4 の還元・再窒化と、常磁性窒化鉄相の Fe_4N への相転移が同時に達成でき、 Fe_4N の純度が向上する。

以上のようにして得た試料の飽和磁化は 181 emu/g まで上昇したが、相対密度は71.5%であり焼成前とほとんど変わらなかった。この試料の破断面のSEM像(図2(c))にも焼成前と同様に球状の Fe_4N 粒子が認められ、焼結はほとんど進んでいないことが分かる。

そこで次に、アンモニアの流量比を50%に保ち、焼成温度を Fe_4N の分解温度より高い 800°C まで上げて2時間焼成し、焼結性と窒化相の変化を調べた。破断面のSEM像(図2(d))を見ると、焼結性は同図(b)、(c)の試料に比べて明らかに向上しており、相対密度も79.9%と他に比べて10%近く上昇した。図3(c)のX線回折図形から、焼成温度が Fe_4N の分解温度 (670°C) 以上であるにもかかわらず、試料は Fe_4N 単相であることが分かる。しかも、図4(d)に示したこの試料のメスbauerスペクトルは、この試料が異相を含まない高純度な Fe_4N であることを示している。飽和磁化は 600°C 焼成の試料と同じ 181 emu/g であった。

この試料の焼結過程を明らかにするために、熱天秤を用いて焼成中の試料の重量変化を測定した。図6は、熱天秤の温度ダイアグラム(下線)とそれに対する試料の重量変化(上線)を示したものである。これによると試料(Hot-pressed Fe_4N) の重量は 600°C 以上で急激に減少し約 780°C で一定となる。このときの減少重量が 400 mg の Fe_4N 中に含まれる全窒素重量とはほぼ一致することから、 780°C では完全に脱窒素したことになる。しかも、降温過程においては逆に急激な重量増加が見られ、約 400°C で昇温前の重量まで回復する。つまり、 Fe_4N は昇温過程で一旦完全に脱窒素、分解して金属鉄となり、それが焼結した後、冷却過程で急激に再窒化が進んで Fe_4N に変化したと考えられる。

Fig. 5. Changes in crystalline phases of samples fired in the nitriding atmosphere with various ratios of NH_3 and H_2 .

Fig. 6. Changes in sample weight during firing in a mixture of NH_3 and H_2 .

このように、 Fe_4N をその分解温度以上の温度で焼成する場合でも、焼成雰囲気制御することによって降温過程で再窒化すれば、結果的に高密度な Fe_4N 焼結体が得られることが明らかとなった。

しかし、窒化雰囲気中での焼成工程における再窒化を考えた場合、焼結体の密度が高くなるほど雰囲気に触れる表面積が減少し、再窒化が難しくなることは容易に想像される。実際、焼結体の破断面のSEM像に多数の開気孔が観察される焼成温度 1000°C (図2(e)) までは、そのX線回折図形(図3(d))は Fe_4N 単相である。一方、開気孔が見当たらない焼成温度 1200°C の試料(図2(f))では、そのX線回折図形(図3(e))に強い $\alpha\text{-Fe}$ の回折線が観察され、再窒化が不十分であることが明らかとなった。

この方法によって高密度の Fe_4N 焼結体を得るためには、降温時の再窒化を促進することが重要であり、雰囲気制御を含めた焼成工程のより一層の最適化が必要と考えられる。

4. まとめ

Fe_4N の分解温度以下でホットプレスして予備焼結した試料を、水素とアンモニアの混合気流中で焼成することによって高密度な Fe_4N 焼結体の作製を試みた。分解温度以上の高温で焼成することによって Fe_4N が金属鉄に還元されて焼結し、窒化雰囲気での降温過程で開気孔を通じて急速に再窒化することにより Fe_4N 単相の焼結体が得られる

ことを見いだした。より高密度な焼結体を作製するためには雰囲気と空孔の制御が重要である。

謝 辞 本研究の熱重量分析は日本鋼管(株)において行った。お世話頂いた同社新材料事業部セラミック部の皆様に感謝致します。

文 献

- 1) K. Tagawa, E. Kita and A. Tasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **21**, 1596-98 (1982).
- 2) 中島健介, 佐藤武志, 岡本祥一, 日本応用磁気学会誌, **14**, 77-80 (1990).
- 3) S. Suzuki, H. Sakumoto, Y. Omoto and J. Minegishi, *IEEE Trans. on Magn.*, **MAG-20**, 48-50 (1984).
- 4) S. F. Matar, G. Demazeau and B. Siberchicot, *IEEE Trans on Magn.*, **MAG-26**, 60-62 (1990).
- 5) K. H. Jack, *Proc. Roy. Soc. London*, **A208**, 200-15 (1948).
- 6) C. Guillaud and H. Creveaux, *Compt. Rend. Acad. Sci.*, **222**, 1170-73 (1946).
- 7) A. J. Nozik, J. C. Wood and G. Haacke, *Solid State Commun.*, **7**, 1677-79 (1969).