MA 法による窒化鉄の作製

真島 一彦^{☆1}, 柳生 宗一^{☆2}勝山 茂^{☆1}, 永井 宏^{☆1}^{☆1} 大阪大学工学部材料物性工学科, 〒565 吹田市山田丘2-1.^{☆2} 大阪大学大学院, 〒565 吹田市山田丘2-1.

Preparation of Iron Nitrides by MA Process

Kazuhiro Majima^{☆1}, Soichi Yagyu^{☆2}Shigeru Katsuyama^{☆1} and Hiroshi Nagai^{☆1}^{☆1} Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Osaka University,
2-1 Yamadaoka, Suita 565.^{☆2} Graduate Student, Osaka University, 2-1 Yamadaoka, Suita 565.

Received December 12, 1991

Mechanical alloying (MA) in NH_3 has been applied to prepare Fe_4N powder or Fe_{16}N_2 powder, where the two different kinds of iron powder, i.e., electrolytic iron powder and carbonyl iron powder, were used as the starting materials. N and O both in electrolytic iron powder and carbonyl iron powder were detected to increase in accordance with the time-length of MA. For example, after 160 hours of MA there were 12 at% N and 2 at% O in the specimen of electrolytic iron powder, and 11.5 at% N and 2.7 at% O in the specimen of carbonyl iron powder. In addition, H in the above mentioned electrolytic iron powder was confirmed to be very small amount of 17 ppm. Neither Fe_4N nor Fe_{16}N_2 were found to exist in the two kinds of mechanically alloyed specimens. However, after annealing treatment, Fe_4N was observed in the both specimens, while Fe_{16}N_2 was not.

I 緒言

窒化鉄は、一般に大きな飽和磁化を持つ材料として注目されている。1972年, Kimと高橋は低真空窒素雰囲気中にてFeを蒸着し, α - Fe_{16}N_2 が室温において今までの材料に認められない巨大な飽和磁化を持つことを示した¹⁾。その後, 多くの研究者によって α - Fe_{16}N_2 の合成が試みられてきたが, 平衡状態下での α -Feへの窒素の固溶量はごく僅かであり, また高温では α - Fe_{16}N_2 は容易に分解してしまうので通常の窒化法による単相の合成は不可能とされて

いる。そのため現在のところ, スパッタリング法²⁾, イオン窒化法, イオン注入法³⁻⁶⁾等の方法が検討されている。

上記の各手法に対し, メカニカルアロイング法は低温の固相反応による合金化により非平衡, 或は平衡から大きく離れた準安定相を形成する手段としての可能性を有している。従来は固相, 液相或は気相の急冷(焼き入れ)によって準安定相の実現が成し遂げられてきたが, メカニカルアロイング法ではゆっくりと時間をかけて機械的エネルギーの助けを借りてこれを実現して行くことが出来る。従って, 通

常の固相反応の他に固相-気相間の反応も可能である。

以上の様な事を踏まえた上で、本実験では純鉄粉をアンモニアガス中でメカニカルアロイングし、固相-気相間の反応を利用して窒化鉄 γ' -Fe₄N, 及び α'' -Fe₁₆N₂を得ることを試みた。

II 実験

(1) 原料

原料鉄粉として、東邦亜鉛製の#250電解鉄粉及びBadische Anilin-&Soda-Fabrik AG製カーボニル鉄粉(平均粒径4 μ m)を用いた。双方の初期条件を等しくする為に純度99.9999%, 露点-76℃の超高純度水素により300℃で20時間還元を行い、酸素を700ppm以下まで取り除いた。

(2) メカニカルアロイング

ステンレス製の振動ミル用ポット(内容積70cm³)にボールと共に上記の鉄粉を約20g入れ、10⁻⁵Torr迄脱気した後、NH₃ガスを3atm充填する処理を2度繰り返し行い実験に供した。また20時間メカニカルアロイングする度にサンプルを採りNH₃ガスを交換した。

(3) 分析

メカニカルアロイングを施した試料に関し窒素、酸素の定温分析、昇温分析及び、X線回折を行なった。窒素、酸素分析には堺堀場製作所製EMGA-650, EMGA-621, またX線回折には島津製作所製XD-5Aを用いた。なおX線回折のターゲットにはCuを使用し、走査速度は1°/minであった。その後、SEM及びTEMによる粉末試料の形状及び組織の観察を行った。

III 結果及び考察

カーボニル粉、電解粉をメカニカルアロイングして20時間毎に採取したサンプルの窒素、酸素定温分析の結果をFig. 1に示す。当然のごとく、時間と共に窒素量、酸素量とも増加するが、原料粉による違いが見られる。実験当初はカーボニル鉄粉の方が微細であるため電解鉄粉の場合より窒化が急速に進行すると予想したが実験結果は逆に電解鉄粉が急速に進行する傾向にある事がわかった。この要因に関しては以下の様に考察される。純鉄に対する窒素および酸素の親和力を示す熱力学データ⁷⁾を参考にすると、窒素より酸素の方が強いことが示されている。本実

Fig.1 Nitrogen and oxygen contents of mechanically alloyed powder plotted against mechanical alloying time.

Fig.2 Analysis curve of nitrogen for the mechanically alloyed electrolytic Fe powder during heating process.

験では99.9999% (5 N) という高純度のNH₃ガスを使用したそれでも雰囲気中に含有する酸素ガスによる酸化も同時に進行することがFig. 1に示されている。この場合、図中の△の電解鉄粉の場合と比較して▲のカーボニル鉄粉の方が酸化が急速に進行しているのはカーボニル鉄粉の方が微細粉であるからと考えられる。この様に酸化が進行すると当然の事

Fig.3 SEM photographs of mechanically alloyed electrolytic Fe powder.

MA time : (a) and (b)0h, (c)60h, (d)120h, (e) and (f)180h.

ながら窒化が遅れることになる。●で示すカーボニル鉄粉の窒化が○で示す電解鉄粉の窒化より緩慢に進行する結果となっているのは以上の様な理由によるものと考えられる。

Fig. 2 に電解粉をメカニカルアロイングしたサンプル中に含まれる窒素を昇温分析した結果を示す。この方法は、るつばにサンプルを入れ10℃/sの昇温速度のもとに分析を行い、分析計に窒素の発生が認められると自動的に温度をホールドし、ピーク値の70%になるとホールドを解除するオートホールド機構が採用されている。これを見ると、窒素ピークはひとつであり窒素原子の固溶の状態は一種類である事がわかる。同様の方法により行った水素昇温分析から水素も固溶状態は一種類である事が解った。

Fig.4 SEM photographs of mechanically alloyed carbonyl Fe powder.

MA time : (a)0h, (b)60h, (c)120h, (d)180h, (e) and (f)240h.

またNH₃ガスを使用している為水素の固溶が心配されるが、水素濃度を測定した結果17ppmと窒素、酸素に比べ非常に少ないことが確かめられた。従って水素による影響は無視して良いものと思われる。

Fig. 3 は電解粉をメカニカルアロイングしたサンプルのSEM観察である。(a)(b)は原料電解粉でありかなり大きい。(c)は60時間メカニカルアロイングしたものであり、やや粉碎され始めているがまだ大きな粒子が残留している。120時間、180時間と経つにつれ、小さく粉碎されていく様子が観察される。180時間メカニカルアロイングした(e)を10000倍に拡大した(f)を見ると、メカニカルアロイングされた粒子に特有の層状の組織を見ることが出来る。

Fig. 4 はカーボニル粉をメカニカルアロイングし

Fig. 5 TEM photographs of carbonyl Fe powder mechanically alloyed for 120 hour.
(a) bright field image and (b) diffraction pattern.

Fig. 6 X-ray diffraction patterns of mechanically alloyed carbonyl Fe powder.

MA time : (a) 0h, (b) 60h, (c) 120h,
(d) 180h and (e) 240h.

たサンプルをSEM観察したものである。(a)は、原料のカーボニル粉であり粒径約 $4\mu\text{m}$ の球形である。これを60時間メカニカルアロイングすると電解粉とは異なり(b)の様に一旦凝集した大きな粒子になる。

Fig. 7 X-ray diffraction patterns of mechanically alloyed electrolytic Fe powders annealed (a) at 723K for 48h, (b) at 673K for 48h, (c) at 623K for 48h and (d) at 673K for 24h.

その後120時間後、180時間後となるにつれ徐々に粉砕され、240時間後には原料粉よりも小さい粒子も多く見られる。これを10000倍に拡大した(f)を見ると電解粉の場合と同じく層状の組織を見ることが出来

る。

Fig. 5はカーボニル粉を120時間メカニカルアロイングしたサンプルのTEM写真である。多数の非常に細かい粒子を観察できるが、電子線回折図にリング状の図形が現れることからこれらの粒子はそれぞれが微結晶であることが解る。

Fig. 6はカーボニル粉を60時間メカニカルアロイングする毎にX線回折したものである。メカニカルアロイング時間が長くなるにつれピーク形状がブロードになっていくのが解る。また、(110)ピークに注目するとメカニカルアロイング時間が長くなるにつれ、低角度側にずれていくのが解る。これはFe格子中にN原子が侵入し格子が広がられた為であると考えられる。また、鉄以外のピークは観察されなかった。尚、電解鉄粉についてもほぼ同じ結果が得られた。

Fig. 7は電解鉄粉をメカニカルアロイングし、窒素14at%を含んだサンプルを真空焼鈍したものである。(a)は450℃, 48時間焼鈍したものであり鉄のピークと共にFe₄N相のピークが現れている。(b)は400℃, 48時間焼鈍したものであり(a)よりもFe₄Nの割合が多くなっている。(c)は350℃, 48時間焼鈍したものでありピークはややブロード気味のままであるがFe₄Nの割合は一番多い。このことからFe₄N相の析出の為にはもう少し低い焼鈍温度がよい。(d)は400℃, 24時間で焼鈍したものであり(b)の48時間焼鈍のものとピークの大きさ、形状共ほぼ等しい。従って24時間より短い時点で焼鈍による効果はピークに達していると思われる。なお上記の様な焼鈍条件ではFe₁₆N₂の析出は認められなかった。また、カーボニル鉄粉においても電解鉄粉の場合と同様であり焼鈍によりFe₄N相が認められたがFe₁₆N₂相は認められなかった。

IV 結言

本実験で得られた結果を要約すると以下の様にな

る。

- ① 電解鉄粉はカーボニル鉄粉に比べ、メカニカルアロイング初期に於てより多くの窒素を含有するが、後に飽和する傾向にある。
- ② 粒径の大きい電解鉄粉は、始めから粉碎されて細かくなっていくが、カーボニル鉄粉はメカニカルアロイング初期に凝集して一旦大きな粒子になった後に微細な粒子に粉碎される傾向にある。
- ③ メカニカルアロイングが進むにつれ、X線のピークがブロードになり、ピークが低角度側にずれる。
- ④ 熱処理によりFe₄N相は析出したが、Fe₁₆N₂相は確認できなかった。従って今後熱処理の工夫、アンモニアガス圧力の増加などによりFe₁₆N₂相作製の可能性を追求して行く。

文 献

- 1) T. K. Kim and M. Takahashi : Appl. Phys. Lett., 20(1972), 492.
- 2) A. Kano, N. S. Kazama and H. Fujimori : J. Appl. Phys., 53(1982), 8332.
- 3) K. Nakajima, S. Okamoto and T. Okada : J. Appl. Phys., 65(1989), 4357.
- 4) K. Nakajima and S. Okamoto : Appl. Phys. Lett., 54(1989), 2536.
- 5) K. Nakajima and S. Okamoto : Appl. Phys. Lett., 56(1990), 92.
- 6) 中島健介, 岡本祥一 : 日本応用磁気学会誌, 14(1990), 271.
- 7) 日本金属学会編 : 講座・現代の金属学 製錬編 4「冶金物理化学」, (1982), 65.