研 究

HIP 法による Fe_4N 焼結体の作成

広瀬 次郎, 伊藤 滋
明石 和夫, 小浦 延幸

東京理科大学理工学部工業化学科, 〒278 野田市山崎2641.

Preparation of Fe_4N Sintered Compact by HIP

Jiro Hirose, Shigeru Ito
Kazuo Akashi and Nobuyuki Koura

Department of Industrial Chemistry, Faculty of Science and Technology, Science University of Tokyo, 2641 Yamazaki, Noda 278.

Received January 21, 1994

Fe_4N powder, which is known as a softmagnetic material, was sintered by Hot Isostatic Pressing (HIP). The powder was obtained by heating a carbonyl iron powder at 500°C for 4h in the mixture of $\text{H}_2\text{-NH}_3$ (60vol%). Then, the Fe_4N powder was encapsulated into an Al tube in toroidal shape. Hipping was performed below 500°C to prevent the decomposition of Fe_4N . Single phase Fe_4N compact with 99% relative density was obtained under the condition of 450°C , 200MPa and 120min. The saturation magnetization of the compact was 150emu/g.

1 緒 言

Fe_4N は室温において $186\text{emu/g}^{1,2)}$ と高い飽和磁化を有しており有望な軟磁気性材料として注目を集めている。また、鉄と比べて耐食性、化学的安定性に優れている。さらに、工具鋼の表面硬化に用いられるなど機械的強度、耐磨耗性に優れているという特長も兼ね備えている³⁾。このため、 Fe_4N 粉末、薄膜⁴⁻⁷⁾の作成に関する報告は多く、その優れた磁気特性を生かして塗布型磁気記録材料として^{8,9)}、また薄膜磁気記録媒体や薄膜磁気ヘッドへの利用が試みられている。このように Fe_4N は有用な磁気材料としての関心が高い。しかしながら Fe_4N は熱的に非常に不安定であるという欠点を有している。すなわち、常圧では Fe_4N は高温に加熱すると窒素を放出して分解しはじめ、 670°C で完全に脱窒素して分解してしまう¹⁰⁾。したがって緻密な焼結体

の作成が困難であり、このため Fe_4N 焼結体の作成に関する報告も少ない¹¹⁾。緻密な Fe_4N 焼結体の作成が可能になれば高い耐食性や、機械的強度が要求される高密度磁気記録部品としての利用が期待されるところである。そこで本研究では Fe_4N の焼結にHIP法を適用し、緻密な焼結体の作成を試みた。すなわち、HIP法により加圧焼結を行えば Fe_4N の分解温度以下でも緻密な焼結体の作成が期待できる。またカプセル中という密閉雰囲気で行うことにより窒素の分解を抑えた高密度な焼結体の作成が期待できる。本研究では緻密な Fe_4N 焼結体の作成に適したHIP条件の検討、およびその磁気特性の測定を行った。

2 実験方法

Fe_4N 粉末は鉄粉を窒化することにより得た。すなわ

Fig.1 Diagram of HIP treatment.

ち、カルボニル鉄粉（添川理化学製、純度99%平均粒径 $5\mu\text{m}$ ）15gをアルミナ製ボートにのせ、横型環状電気炉の中央部に設置した。そして、アンモニア濃度60vol%（ NH_3 200ml- H_2 150ml）、温度500°C、時間4hの条件でアンモニアにより窒化を行い、炉冷した。得られた窒化鉄粉は粉末X線回折法により Fe_4N 単相と同定され、その飽和磁化は180emu/gであった。この Fe_4N 粉末をHIP処理することによりトロイド型の焼結体を得た。すなわち、カプセルとして内径29mm、長さ95mmのアルミニウム管を用い、その中心に外径10mmのアルミニウム棒を挿入した。これに Fe_4N 粉末を $4\text{ton}/\text{cm}^2$ の圧力で充填し、窒素ガス雰囲気中のドライボックス中で封管した。このカプセルをFig.1に示した昇温昇圧工程にしたがって温度400~600°C、圧力50~200MPa、時間120minの条件でHIP処理した。なおFig.1に示すように昇圧は温度100°Cから行った。HIP処理後、アルミニウムを削り取り、焼結体に付着したアルミニウムを2N水酸化ナトリウム水溶液に浸漬することにより除去した。得られた焼結体について、X線回折法による生成相の同定を行った。またX線回折法によりHIP処理後も Fe_4N の単相となっていることが確認されたものについては、アルキメデス法により密度を測定し、 Fe_4N の理論密度（ $7.18\text{g}/\text{cm}^3$ ）で除して相対密度を算出した。さらに焼結体破断面の微細構造を走査型電子顕微鏡（SEM）により観察した。ついで室温における磁化特性を直流磁化特性自動記録装置（理研電子（株）製 BHU-30A）を用いて測定した。得られた磁化曲線を磁界Hを無限大に外挿して、その飽和磁化を求めた。

3 結果および考察

3.1 HIP処理後の試料

Photo.1にHIP処理前および典型的なHIP処理後のア

Photo.1 Al capsules, before Hipping and after Hipping.

Photo.2 Troidal sintered compact obtained by HIP treatment.

ルミニウムカプセルの写真を示す。HIP処理後は等方加圧によりカプセルが均一に収縮している。さらに、Photo.2にはこのカプセルから切り出したトロイド型

焼結体の写真を示す。得られた焼結体は外側、内側ともほぼ真円であり、HIP法の等方加圧成型の効果が確認できる。

3.2 HIP処理後の生成相

HIP処理により得られた試料がHIP処理前同様 Fe_4N 単相でなければHIP焼結の意味はない。そこで、HIP処理後の生成相を調べるため、Fig.2にHIP処理前の試料および温度400～600℃でHIP処理後（圧力100MPa、時間120分）の試料のX線回折図を示す。温度450, 500℃でHIP処理した場合には Fe_4N 単相となっていることが確認された。しかし、温度が550℃になるとFeの110の回折線が現れ、Feへの分解が認められた。さらに、温度が600℃に上昇するとFeの回折線が強く現れ、Feへの分解が顕著となった。以上のことから、当初期待された

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of a) Fe_4N powder and Fe_4N HIPed at b) 450°C, c) 500°C, d) 550°C, e) 600°C. (Pressure : 100MPa, Time : 120min)

HIP圧による分解の抑制効果は現実には見られなかった。他方、 Fe_4N を温度600℃においてカプセルフリーで窒素圧下にさらすと Fe_4N の分解が抑制される傾向が見られた。したがって、HIP処理中のカプセルへの窒素の吸収が考えられるが、詳細については今後の検討を要する。

3.3 HIP処理後の焼結体の密度

上述のように Fe_4N のHIP処理温度としては400～500℃が適当であると考えられた。そこでこの温度条件のもとで緻密な焼結体を得るためのHIP条件の検討を行った。Fig.3にはHIPして得られた焼結体の相対密度とHIP温度の関係をHIP時間120分の場合について示す。HIP温度が400℃の場合は圧力200MPaをかけてもその相対密度は93%にしかならなかった。しかし、焼結温度が450℃になると相対密度99%の高密度な焼結体 が得られ、さらにこの値は焼結温度500℃でもほぼ同じであった。次に圧力の影響を見るためにFig.4には焼結体の相対密度とHIP圧力の関係をHIP時間120分の場合について示す。400～500℃という比較的低温において圧力の効果は非常に大きく、特に温度450℃においては圧力50MPaの場合相対密度は84%であり、100MPaをかけても90%にしかならないのに対し、圧力が200MPaになると相対密度は99%にまで上昇し、ほぼ理論密度通りの焼結体 が得られた。このようにHIP法により加圧焼結を行えば窒素の分解が認められない450～500℃という比較的低温においても高密度な焼結体 が作成できることが確かめられた。なお、保持時間の効果についてはいずれの温度、圧力条件下においても保

Fig.3 Relative density vs. HIP temperature. holding time : 120min

Fig.4 Relative density vs. HIP pressure.
holding time : 120min

持時間30分と240分の間で焼結体の相対密度に大きな差はなく焼結体の緻密化によぼす保持時間の効果は少なかった。したがって本実験では保持時間は120分とした。

3.4 焼結体の微細構造

Photo.3に温度450℃, 時間120分でHIP処理して得られた焼結体破断面のSEM写真をHIP圧力50, 100, 200MPaの場合についてそれぞれ示す。圧力が50MPa (相対密度84%) の場合は, 多数の開気孔が観察される。しかし, 圧力が100MPa (相対密度89%) になると粒子間の焼結が進行し, 空隙もかなり減少する。さらに圧力が200MPa (相対密度99%) になると粒子間の焼結に加えて圧力による塑性流動が起こり加圧焼結が進行しており空隙のほとんどない緻密な焼結体となっているのが確認できる。このように温度450℃という低温度においては圧力が焼結体の緻密化に大きく影響していることがわかった。

以上, X線回折および焼結体の密度の結果から, Fe_4N 焼結体作成のHIP条件としては温度450℃, 圧力200MPa, 時間120分が適当であると考えられる。そして, この条件のもと作成された焼結体は Fe_4N 単相であり, その相対密度は99%であった。

3.5 焼結体の磁気特性

前述のように Fe_4N 焼結体作成のHIP条件としては温度450℃, 圧力200MPa, 時間120分が適当であると考えられた。そこでこの条件で得られた焼結体の飽和磁化を求めたところ150emu/gが得られた。この値をHIP処理前の180emu/gと比較すると30emu/gの飽

Photo.3 SEM photographs of fractured surface

- a) 50MPa, 450℃, 120min
- b) 100MPa, 450℃, 120min
- c) 200MPa, 450℃, 120min

和磁化の減少となる。中島らは Fe_4N のホットプレス後の飽和磁化の低下について飽和磁化の低い Fe_3O_4 の生成, および Fe_2N やオーステナイト相のような常磁性相の生成によるものであると報告している¹¹⁾。しかしながら, 本実験の場合の30emu/gの飽和磁化の低下にはかなりの量の Fe_3O_4 や Fe_2N の生成が必要で, これらがX線回折からは見出されなかったことから, この飽和磁化の低下については, さらに検討が必要であると考えられる。

4 結 言

本研究では Fe_4N 粉末の焼結にHIP法を適用し, 窒素の分解を抑えた高密度な焼結体の作成を試みた。その結果, 粒径5μmの窒化鉄粉を 温度450℃, 圧力200MPa, 時間120分の条件でHIP処理することにより, Fe_4N 単相からなるほぼ理論密度通りの高密度な焼結体を得ることができた。また, このとき得られた焼結体の飽和磁化は150emu/gであった。

文 献

- 1) B.C.Frazer : Phys. Rev., **112** (1958) 751-54.
- 2) G.Shirane, W.J.Takei and S.L.Ruby : Phys. Rev., **126** (1962) 49-52.
- 3) 中谷 功 : セラミックス , **28** (1993) 1056-64.
- 4) K.Umeda, Y.Kawashimo, M.Nakasone, S.Harada and A.Tasaki : Jpn. J. Appl. Phys., **23** (1984) 1576-79.
- 5) A. Morisako, K.Takahashi, M. Matsumoto and M.Naoe : J. Appl. Phys., **63** (1988) 3230-35.
- 6) M.Konuma, Y.Kanzaki and O.Matsumoto : DENKI KAGAKU, **47** (1979) 597-601.
- 7) S.Takabayashi and Y.Inoue : 第15回日本応用磁気学会予稿集 (1991) 495.
- 8) S.Suzuki, H.Sakamoto, Y.Omoto and J.Minegishi : IEEE Trans. on Magn., MAG-20 (1984) 48-50.
- 9) S.F.Matar, G.Demazeau and B.Siberchicot, IEEE Trans. on Magn., MAG-26 (1990) 60-62.
- 10) K.H.Jack : Proc. Roy. Soc. London, **A208** (1948) 200-15.
- 11) 中島健介, 瀧 健介, 高田雅介, 岡本祥一 : 日本セラミックス協会学術論文誌 , **99** (1991) 311-314.