

論文の内容の要旨

氏名：新 妻 清 純

博士の専攻分野の名称：博士（工学）

論文題名：窒素プラズマ照射による窒化鉄の形成に関する研究

α'' - Fe_{16}N_2 は現在注目されているレアアースレス材料の一つであり、1951年 K.H.Jack により発見され、1972年東北大学の高橋實博士らによって高飽和磁化を有することが報告された。その後、 α'' - Fe_{16}N_2 もしくはその不規則状態である α' -マルテンサイトの形成に関する研究が各所で盛んに行われた。しかし得られた試料の大半は薄膜状であり、 α'' - Fe_{16}N_2 のバルク試料における飽和磁化の報告例は極めて少ない。バルク試料において α'' - Fe_{16}N_2 の生成が可能となれば、磁化特性や結晶解析等の評価がしやすく、またその応用も多方面に利用できる可能性を持っている。

バルク試料の窒化処理技術としてイオン窒化法がある。窒素を含んだガスを電界によりプラズマ化し、イオンの状態で材料の表面に侵入させ窒化する方法であり、比較的短時間で処理できる特徴を有している。しかしながら、この方法だと、窒化させるために真空チャンバー内である程度の温度まで試料を加熱する必要があり、 γ -オーステナイト化温度からの急冷過程により誘導する α' -マルテンサイト相を形成するのは困難である。

そこで、イオン窒化法により α' -マルテンサイト相を形成するために、窒化処理装置を改造した。比較的低温でも窒化反応が成されるように、カソードの下部に永久磁石を配しその磁界でプラズマ密度を高めた。いわゆる、マグネトロンスパッタ装置のカソードと同様の構造である。試料への高温処理に対する磁石保護のため、カソード電極下部に冷却水導入管を取り付けた。さらに、試料の急冷処理のために、チャンバー外部に液体窒素導入バルブを取り付け、液体窒素導入管を試料近傍に設置した。カソード上に供試料を置き、窒素プラズマを照射することにより、高飽和磁化を有する α' -マルテンサイト相もしくは α'' - Fe_{16}N_2 を形成することを目的とした。

本論文は以下の構成になっている。

第1章は序論であり、本研究の背景および目的を述べた。

第2章は実験方法であり、鉄薄膜ならびに鉄箔への窒素プラズマの照射方法、得られた試料の評価方法について記述している。

第3章では、鉄薄膜へのプラズマ照射と窒化鉄の形成について記述した。飽和磁化 $1.70 \times 10^3 \text{ emu/cc}$ の鉄多結晶薄膜に、窒素ガス圧 $4.5 \times 10^{-2} \text{ Torr}$ のもとで60分間の処理を施すと飽和磁化は $2.06 \times 10^3 \text{ emu/cc}$ となり21.2%増加する。X線回折結果から、窒化処理により飽和磁化が増加した薄膜では、 α'' - Fe_{16}N_2 もしくは α' -マルテンサイト相が形成され、他方、窒化処理により飽和磁化が減少した薄膜では、鉄よりも飽和磁化の低い γ '- Fe_4N 、 ϵ - Fe_{2-3}N および常磁性の ζ 相が形成していることを確認した。X線回折による回折線の積分強度比から、薄膜中の窒化鉄の割合を求め、その結果から算出した α'' - Fe_{16}N_2 もしくは α' -マルテンサイト相の飽和磁化値は、それらの形成量により異なり、 2.21×10^3 あるいは $1.71 \times 10^3 \text{ emu/cc}$ となる。

第4章では、鉄箔へのプラズマ照射と窒化鉄の形成について記述した。処理時間の増加に伴い、各種窒化鉄の生成量は増大する傾向にある。特に5時間以上の処理では、試料の裏面においても α' 相の形成が確認され、箔の厚さ方向全体に窒化鉄が形成される。処理後の鉄箔の表面付近には γ 相および ϵ 相が形成され、内部には α' 相が形成される。13時間の処理により形成した α' 相の飽和磁化は 223 emu/g (α -Fe : 218 emu/g) である。本方式により形成した、 α' 相の格子定数から見積もった窒素濃度は0.5at%である。

第5章では、窒化鉄の形成に及ぼす急冷処理の影響について記述した。693Kの温度で処理し急冷した α'' 相の格子定数は、 $a=5.709 \text{ \AA}$ 、 $c=6.281 \text{ \AA}$ および $c/a=1.10$ となった。格子定数と窒素濃度の関係から、窒素濃度を求めると11.0at%である。飽和磁化の温度依存性から、 α'' 相と γ -オーステナイト相は513K付近の温度で γ 相と α -Feに相変化する。メスバウアー・スペクトルによる α'' 相の形成割合は30.3%となった。 α'' 相の内部磁界 H_i の平均値は、33.5Tとなり α -Feの値(33.0T)とほぼ同値となった。

第6章では、窒化鉄の形成に及ぼす引張応力の影響について記述した。鉄箔に引張応力を印加し処理することにより、 α'' 相の形成割合は増加し、最大で39.5%となった。なお、 α'' 相の内部磁界は、引張応力を印加しても変化しなかった。

第7章は結論である。

以上、本研究で得られた結果を総括すると、以下のようである。

(1) 鉄薄膜へのプラズマ照射から、 α -Feを上回る 2.21×10^3 emu/ccの飽和磁化を有する α' もしくは α'' 相を形成することに成功した。

(2) 鉄箔へのプラズマ照射から、693Kの温度で処理し急冷して得られた α'' 相の窒素濃度は11.0at%であり、ほぼ α'' 相のストイキオメトリとなった。ただし、メスbauerによる内部磁界は α -Feと同値であった。

(3) 鉄箔に引張応力を印加しながら処理することにより、内部磁界は変化しなかったが、 α'' 相の形成量は増加し最大で約40%となった。

従来の作製法で得られる α'' 相は、薄膜状か粉末状がほとんどであり、箔の状態では α'' 相を40%形成できたことは、磁性材料としての応用を考えた場合、工学的に有用な成果である。

今後の課題は、薄膜において高飽和磁化を有する相を安定的に形成するための手法を確立すること、およびバルクにおいて高飽和磁化を有する相を形成することである。