

論文審査の結果の要旨

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

審査委員：（主査） 教授 山 本 寛
（副査） 教授 中 川 活 二 准教授 岩 田 展 幸
元日本大学教授 移 川 欣 男

四半世紀以上に遡るが、鉄を超える高い飽和磁化を示す窒化鉄化合物（ $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ ）の存在が報告され、新たな高性能磁性材料として注目を集めた。以来、高飽和磁化を有する α' -マルテンサイト相もしくは $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ 化合物の合成方法、結晶構造、磁性に関する活発な研究がなされてきた。しかし、報告されている高飽和磁化窒化物はほとんど薄膜状の試料であり、未だバルク状の単相が作製されたという報告はない。近年、微粒子状の窒化鉄合成プロセスが新たに開発され、鉄と同レベルの比較的大きな磁化が得られることが報告され、その潜在的性能の高さがあらためて注目されつつある。特に、レアアースを含まない強力な永久磁石への応用展開が期待されており、資源問題の観点からも現在窒化鉄に関する精力的な研究が展開されつつある。

既存技術として、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、イオン窒化法が知られている。しかし、従来の方法によれば、窒化反応を促進させるために真空チャンバー内で一定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。

申請者は、 α' -マルテンサイト相を形成するために、上記窒化処理装置を改造し、比較的低温でも窒化反応が進行できるように、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る手法を開発した。これはマグネトロンスパッタ装置のカソードと同様の構造を導入したものであるが、加えて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するという工夫を加えている。この装置の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 $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ を形成することを目指しているところが本研究の特徴である。

本論文の構成と内容の概要は以下のようになっている。

第1章「序論」では、本研究の背景および目的が述べられている。

第2章「実験方法」では、申請者が独自に工夫し、開発したイオン窒化装置の説明がなされている。また、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述べられている。

第3章「鉄薄膜へのプラズマ照射と窒化鉄の形成」では、鉄薄膜へのプラズマ照射と窒化鉄の形成について述べられている。窒化処理時の窒素ガス圧と飽和磁化の関係について調べられ、生成した窒化鉄とそのX線回折による積分強度比から、 $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ の飽和磁化値が見積もられた。

飽和磁化 1700 emu/cc の鉄多結晶薄膜に対し、窒素ガス圧 4.5×10^{-2} Torr のもとで 60 分間の処理を施すと飽和磁化は 2060 emu/cc となり 21.2%増加した。X線回折結果、窒化処理により飽和磁化が増加した薄膜では、 $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ もしくは α' -マルテンサイト相が形成されていることが確認された。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 $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ 、 $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ および常磁性の δ 相が形成されていることが明らかにされた。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算出し、その結果から見積もられる $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ 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るが、2210 あるいは 1710 emu/cc となることが分かった。

第4章「鉄箔へのプラズマ照射と窒化鉄の形成」では、鉄箔へのプラズマ照射と窒化鉄の形成について述べられている。窒化処理時の処理時間と厚さ方向における窒化鉄の同定、ならびに飽和磁化の関係について検討され、試料表面と内部では異なる窒化鉄が形成されることが明らかにされた。

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ことが分かった。特に、5時間以上の処理がなされた場合、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ていた。処理後の鉄箔の表面付近には γ' - Fe_4N 相および ϵ - $\text{Fe}_{2.3}\text{N}$ 相が形成され、内部には α' -マルテンサイト相が形成されることが確認された。13時間の処理により形成した α' 相の飽和磁化は223emu/gとなり、 α -Feの218emu/gに比べて大きな値であった。得られた α' 相の格子定数から見積もられる窒素含有量は0.5 at%であった。

第5章「窒化鉄の形成に及ぼす急冷処理の影響」では、窒化鉄の形成に及ぼす急冷処理の影響について述べられている。鉄箔に比較的高温の窒素プラズマを照射し、その後、液体窒素により急冷処理した試料の構造と飽和磁化について検討されている。X線回折とメスbauer分光分析による解析から、 α'' - Fe_{16}N_2 の生成が確認され、その飽和磁化値を求めている。

例えば、693Kの温度で処理し、急冷した α'' 相の格子定数は、 $a=0.5709\text{nm}$ 、 $c=0.6281\text{nm}$ 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%と見積もられる。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に相変化した。メスbauer・スペクトルによる α'' 相の形成割合は30.3%であった。 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)とほぼ同値であることが確認された。

第6章「窒化鉄の形成に及ぼす引張応力の影響」では、窒化鉄の形成に及ぼす引張応力の影響について述べられている。鉄箔に窒素プラズマを照射する際に引張応力を印加して得られた試料の構造と飽和磁化について検討された。X線回折とメスbauer分光分析による解析から、引張応力の変化により α'' - Fe_{16}N_2 の生成量が変化することが見出された。

X線回折結果から、引張応力を印加し窒化処理を施した試料は、 α'' 相、 γ 相、 γ' 相および α -Feの混相状態であることが分かった。磁気特性の測定から、引張応力の増加に伴う飽和磁化の増加は、反強磁性である γ 相の減少および α'' 相の生成割合の増加によるものであると考えられた。メスbauer・スペクトルからのフィッティング・パラメータより、引張応力の増加に伴い α'' 相の生成割合は増加し、最大で39.5%となり、無負荷の試料と比較して約10%上昇していることが確かめられた。また、窒化されていない α -Feの割合は約10%減少し、引張応力の印加により窒化が促進されることが分かった。なお、 α'' 相の内部磁界は引張応力を印加しても変化していなかった。

第7章「結論」では、本研究で得られた結果を総括されている。

申請者は、従来のイオン窒化装置のカソードにマグネトロン方式を導入して窒素プラズマの高密度化を図り、併せて効果的な窒化処理後の急冷プロセスを施すプロセスを開発した。このプロセスを鉄薄膜ならびに鉄箔に適用し、高飽和磁化窒化物 α'' - Fe_{16}N_2 相を30%程度含有する試料を合成することに成功したことは、学術的にも意義深い、着目すべき成果である。さらに加えて、窒化鉄の形成に及ぼす引張応力の影響についても検討を加え、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40%近い含有率の試料の作製に成功した点は独創的なアプローチであるといえる。

本論文は、こうした一連の実験的アプローチの成果をまとめたものであり、高飽和磁化窒化鉄相形成へ向けた新しい知見を提示しており、学術的に価値あるものであると判断される。このことは、本論文の提出者が自立して研究活動を行い、又はその他の高度な専門的業務に従事するに必要な能力及びその基礎となる豊かな学識を有していることを示すものである。

よって本論文は、博士(工学)の学位を授与されるに値するものと認められる。

以 上

平成26年10月16日