

低温窒化法で合成した巨大磁化 Fe₁₆N₂ の磁気特性

Magnetic Property of Fe₁₆N₂ with Gigantic Magnetization Prepared in Low Temperature Nitridation

北大・工 山下 祥平, 鱒渕 友治, 吉川 信一
 東北大・金研 小山佳一

S. Yamashita¹, Y. Masubuchi¹, S. Kikkawa¹ and K. Koyama²

¹Graduate School of Engineering, Hokkaido University

²Institute for Materials Research, Tohoku University

1. はじめに

α -Fe を上回る大きな磁化が期待される α'' -Fe₁₆N₂ が、十分に乾燥した超高純度アンモニア気流中で α -Fe 微粒子を 140~160°C の低温で穏やかに窒化すると再現性よく合成できることを示した^[1]。しかし 1.5T の磁場中では磁化は飽和せず、 α -Fe の値と大差がなかった。

本研究では α'' -Fe₁₆N₂ の磁化を減少する原因となる残留酸素および過剰窒素量を減らし、高純度な α'' -Fe₁₆N₂ を得る合成法と磁気特性を明らかにすることを研究目的とした。

2. 実験方法

既報^[1]に従ってシーアイ化成製 γ -Fe₂O₃ 微粉末を水素還元して窒化原料の α -Fe 微粉体を得た。この際に副成する水蒸気が残留酸素源と考えられた。還元終了後に室温で 24 時間アルゴン 100ml/min を流して管内の残留水蒸気をパージし、従来どおり超高純度アンモニア(住友精化製 NH₃-Research, 99.9995%)を用い 50ml/min の気流中 140°C で 50 時間窒化して試料①を得た。試料②では水素/窒素の混合ガス(50/450ml/min)を流し、ガスの総流量を増やして還元した。また試料③では混合ガスでの還元に加え、パージ温度を窒化温度と同じ 140°C に設定し、残留酸素成分が減少するか検討した。

3. 実験結果

α'' -Fe₁₆N₂ が主相の生成物について、10T までの強磁場で磁化を測定した。270K における磁化(σ)は Fig.1 に示すように 5T の磁場中ではほぼ飽和し、 $\sigma_{5T} / \sigma_{10T} = 99.2\%$ となることが明らかになった。飽和磁化が 217 A m²kg⁻¹ であり、未反応の α -Fe を 29wt% 含んでいたところから、Fe₁₆N₂ の単一相が得られれば 221 A m²kg⁻¹ の値を期待できた。さらに窒化反応の原料となる α -Fe 微粒子の飽和磁化が 207 A m²kg⁻¹ で、バルク体の 221 A m²kg⁻¹ のよりも小さかった。この減少割合も考

慮すると、 α'' -Fe₁₆N₂ バルク体には、236 A m²kg⁻¹ に及ぶ大きな値を算出できた。そこで 5T までの磁場を印加した量子干渉磁力計を用いて磁化を測定することとした。

XRD では試料①~③はいずれも 90wt% 前後の高収率で α'' -Fe₁₆N₂ が得られたものの、202 および 220 回折線の相対強度が正方晶の 2:1 からズレており、 α -Fe が不純物として存在した。含有酸素量は還元時に水素/窒素混合ガスを流した試料②で 5.7±1.0 mol% と、試料①の 6.0±0.1 mol% からわずかに減少した。また、140°C でパージした試料③の含有酸素量は 3.8±0.2 mol% となり更に減少した。しかし、磁化の値は逆に試料①で $\sigma_{5T} = 200$ A m²kg⁻¹ であったが、試料②のでは 195 A m²kg⁻¹ とわずかに減少した。試料③では 207 A m²kg⁻¹ であったことから残留酸素以外にも要因のあることがわかった。

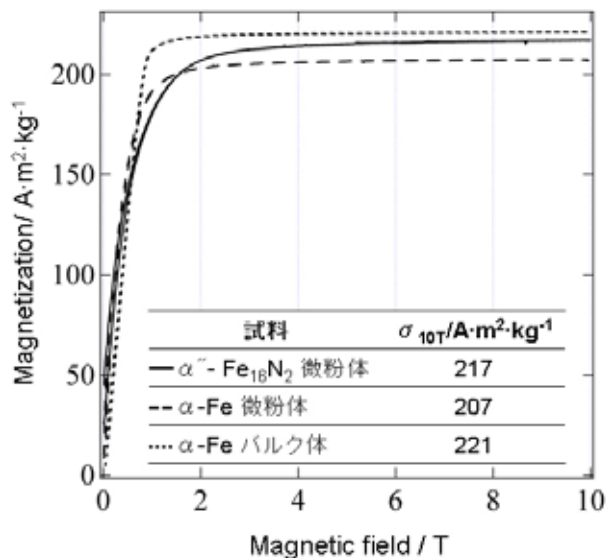


Fig.1 Magnetization of Fe₁₆N₂ powder under strong magnetic field.

これまで合成した全試料のうち、含有酸素量がほぼ同じ試料間で比較した。Fig.3 の試料は上から順に a: Fe₁₆N_{1.9}O_{1.3}、b: Fe₁₆N_{2.3}O_{1.2}、c: Fe₁₆N_{2.8}O_{1.1} と順次含有窒素量が増すとともに、結晶性が悪くなった。また飽和

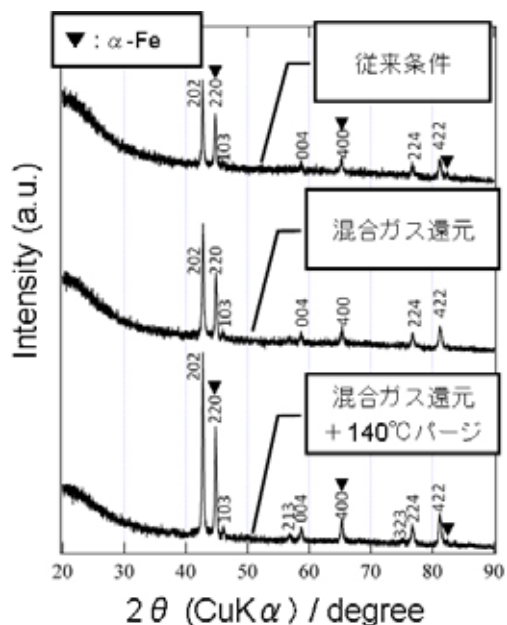


Fig. 2 XRD of Fe_{16}N_2 powder prepared through different reduction process of the $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ powder.

磁化の値も、 $208 \text{ A m}^2\text{kg}^{-1}$ 、 $200 \text{ A m}^2\text{kg}^{-1}$ 、 $195 \text{ A m}^2\text{kg}^{-1}$ と減少し、窒素含有量が多く磁化の小さい窒化鉄に類似した状況が局所的にできている可能性が考えられた。また、過剰窒素を含む試料のメスバウアースペクトルには、酸素による常磁性成分のほかに窒素含有量が多い窒化鉄によると思われる成分も存在した。以上のことから還元ガスの総流量を増やし 140°C でパージして残留

酸素を減少するとともに、量論値以上の窒素を導入しないことが磁化を向上するうえで重要であった。

4. まとめ

還元する際の総ガス流量を多くするとともに、窒化温度と同じ 140°C にてアルゴンガスでパージすると、窒化生成物に含まれる酸素量を減らすことができた。また $\alpha\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ には $236 \text{ A m}^2\text{kg}^{-1}$ までの大きな飽和磁化が期待でき、供給窒素量を減らして高温窒化するなどによってこの期待値に近づくと考えられた。

参考文献

- [1] S. Kikkawa, A. Yamada, Y. Masubuchi and T. Takeda, Fine Fe_{16}N_2 powder prepared by low-temperature nitridation, Mater. Res. Bull., 43, 3352–3357 (2008).

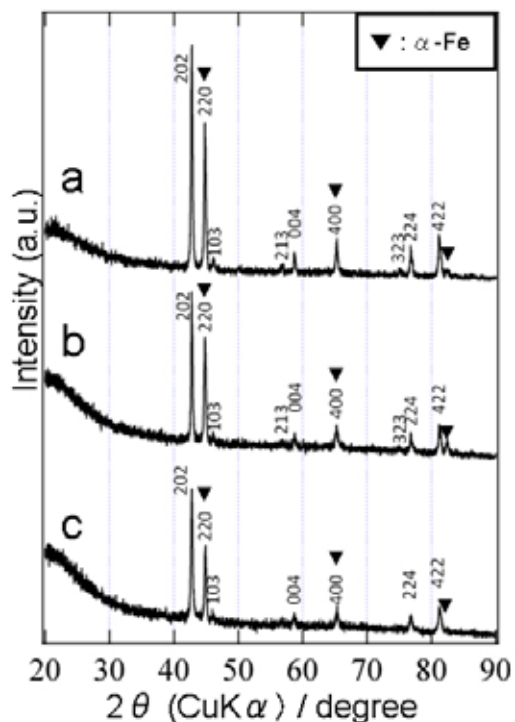


Fig. 3 XRD of Fe_{16}N_2 powder with different amount of nitrogen.