

平成 29 年度 TIA 連携プログラム探索推進事業「かけはし」

調査研究報告書(公開版)

【研究題目】窒化物高圧構造探索による新たな超硬質高密度材料開発のための調査研究

【整理番号】

TK17-015

【代表機関】国立研究開発法人 物質・材料研究機構

【調査研究代表者（氏名、連絡先 TEL & Mail）】遊佐 齊、茨城県つくば市並木 1-1
TEL 029-860-4420、yusa.hitoshi@nims.go.jp

【TIA 内連携機関：連携機関代表者】

高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所：亀卦川卓美

産業技術総合研究所・物質計測標準研究部門：藤久裕司

筑波大学・数理物質系：松石清人

東京大学・大学院理学系研究科：鍵 裕之

【TIA 外連携機関】なし

【報告書作成者】遊佐 齊

【報告書作成年月日】2018 年 3 月 29 日

【連携推進（具体的な連携推進活動内容とその活動の効果等）】

夏季に研究会「窒化物高圧構造探索による新たな超硬質高密度材料開発のための調査研究」を物質・材料研究機構並木地区で開催し、連携機関代表者を中心に 15 名の参加者および NIMS:TIA 室長の参加のもと研究促進を目的として緊密な意見交換をおこなった。その場での議論の結果、窒化物高圧構造の探索のためには、高圧下での構造探索、物性測定が非常に重要な役割を果たすことが再認識された。その具体的な方策として、高エネルギー加速器研究機構放射光実験施設（KEK-PF）において、2017 年後期に放射光共同利用研究課題（2017PF-17「窒化物高圧構造探索による新たな超硬質高密度材料開発のための調査研究」）による組織形成（KEK と NIMS）をおこなうこととなった。その具体的方向性については、成果とともに次章で述べるが、ここでは、各種遷移金属窒化物の体積弾性率を高圧下で系統的に測定すること、緻密高圧相焼結体合成においては、粒成長抑制のための正確な相境界決定が必要であること、などが挙げられた。また、計算科学（AIST）との連携の重要性も再認識され、現在、各種文献で、異なる計算科学手法による弾性率データの蓄積が見られるが、統一された計算手法で物性値を比較すべきであるという必要性が力説された。さらに、硬質性能に密接に関係するビッカース硬度の DFT 計算による導出法について議論された。これは、第一原理計算により高圧構造の安定性を検討するという当初の目標を超えたものであり、超硬質高密度材料開発のための鍵となる有効な調査研究といえる。

一方で、天然鉱物における窒化物が酸化物等と比較して希少であるという問題について議論され、鉱物生成場としての地球深部での窒素状態についての検討がなされた。ここでは、実験手法として高温高圧下での窒素流体とケイ酸塩鉱物の直接反応が提案され、NIMS の高圧ガス充填装置を活用する方針のもと、東大と NIMS の両者において共同研究契約「超高圧下における無機化合物ならびに鉱物の構造変化と軽元素流体との反応に関する研究」を結ぶことにより、幾つかの関連研究が進行中である。

【調査研究内容（実験等中心に背景・課題と実行された課題解決の内容と結果）】

高圧下複分解反応で合成された六方晶窒化タングステンの二種類について、得られた高圧下での X 線回折データの詳細を解析し、窒素組成分析と調和的な構造の推定をおこなった。その結果、今回合成した δ -WN (WC 型) は、既報のものより窒素置換による格子定数の減少が明確に認められ、他の 5d 窒化物と同様の傾向が確認された。もう一種の六方晶相は、窒素量測定により $W_{2.25}N_3$ が妥当とされた。その組成を考慮したうえで、X 線回折データから構造を再検討した結果、示唆されていた大きな面間隔をも有する層状構造ではなく、基本構造は八面体型配位とプリズム型配位の面共有複合構造モデルで説明できること提案された。さらに、本研究により δ -WN 単相の合成に成功したことから、体積弾性率が初めて実測され、342GPa と超硬質物質として有力であることが確認できた。この結果は、Kawamura, Yusa, and Taniguchi, *J. Am. Ceram. Soc.*, 101, 949-956 (2018) として論文報告された。また、高圧下複分解反応による c-Zr₃N₄ 合成実験もおこなった。複分解反応に最適な試薬の組み合わせを検討した結果、ZrCl₄ と Ca₃N₂ を 7.7GPa の圧力下で反応させることで、c-Zr₃N₄ の単相合成を初めて実現した。さらに、複分解反応によって合成された c-Zr₃N₄ を 7.7GPa の圧力下で焼結させた結果、c-Zr₃N₄ は焼結可能であり、ピッカース硬度 Hv=16GPa 程度であることが判明した。これらの結果については、特許出願をおこなうとともに、前者の δ -WN とともに、窒化物に関する国際会議 (ISNT2017 & ISSNOX5) において報告をおこない多くの反響を得た。さらに、c-Zr₃N₄ と hBN の複合焼結体合成についても検討した結果、c-Zr₃N₄ は hBN から cBN への相転移を促進する触媒的作用を有していることが明らかとなった。その c-Zr₃N₄ と cBN の複合焼結体 (体積比 1:1) の焼結体のピッカース硬度は Hv≒22GPa であり、WC 系超硬合金と同程度であることが分かった。この焼結体合成に関して A 社と業務実施契約を結んでいる。また、c-BN の単結晶 (111) 面へのナノインデンテーションテストをおこない、Hv = 61±1 GPa, ヤング率で 1070 ±30 GPa を有することが論文報告された [Deura, Taniguchi+, *Phys. Status Solidi B*, 1700473 (2017)]。

KEK・NIMS による組織連携による放射光共同利用研究課題 2017PF-17 においては、遷移金属窒化物における結晶構造—体積弾性率相関について、ダイヤモンドアンビルセルを用いて、様々な窒化物 (Ta-N, W-N, Mo-N 系) にわたり調査し、体積弾性率における WC 型構造の堅牢性や、既報測定値の信憑性について再検討を促す結果を得た。また、キュービック型高圧下 X 線回折装置 (MAX80) を用いて、窒化タンタル (TaN) の WC 型から NaCl 型への構造相転移を初めて直接その場観察することに成功した。その結果によれば、まだデータ数は少ないものの、相転移は 2.8 GPa で約 1400°C から開始することが観察され、従来の報告値より低い温度で NaCl 型相が出現することが示唆されている。また、挑戦的な調査研究として、AR リングの高エネルギー単色放射光を活用することで約 67.5keV の吸収端を持つ Ta の XAFS 測定が実現可能となった。測定は各相を常温常圧に戻した状態のものでおこなったが、圧媒体中のサンプルでの測定に変わりはないため、高温高圧下でも同様な測定が可能であり、このような極端条件下での反応過程の観察にも使えることが明らかとなった。これは、予備的な研究を推奨できる調査研究ならではの成果であり、今後の展開が期待される。

AIST との連携においては、弾性率、硬度が実測されている各種軽元素窒化物、金属窒化物について、それらが DFT 計算で精度良く再現できるかどうかについて検証を行った。CASTEP コードを用いて体積弾性率を、Tian らの半経験的計算式 [Tian+, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 33, 93 (2012)] よりピッカース硬さを導出した。対象とした窒化物組成は ZrN, TiN, TaN, c-BN 等である。この方法により得られた各種窒化物の体積弾性率、ピッカース硬さの計算値は、それぞれの実験値と約 15%以内で一致することが確認できた。この精度は、高い体積弾性率、硬度を持った物質を計算で予測し、実験による材料合成にフィードバックするのに十分であると考えられる。この結果は、第 58 回高圧討論会において発表されるとともに、高圧力学会賞受賞講演でも紹介された。

窒素流体とケイ酸塩鉱物の高圧下反応実験についてマルチアンビル高圧発生装置を用いて、下部マントルの温度圧力条件で窒素が下部マントル鉱物に取り込まれるかを検討した。窒素の定量分析は大気海洋研究所の NanoSIMS を利用した。これまでの実験結果から、ステイショバイトに多くの窒素が取り込まれうることが明らかになってきた。この結果は、日本鉱物科学会 2017 年会、および日本地球化学会第 64 回年会において報告された。

筑波大においては、グラファイト的局所構造を有するナノ非晶質窒化炭素 g-C₃N₄ を出発材料として、超硬質物質の候補の一つである 3次元共有結合性の窒化炭素 (3D-C₃N₄ 結晶) の高温高圧合成を探索的に試みている。まず、大気圧窒素プラズマ法で作製された出発材料の g-C₃N₄ についてその非晶質性と光物性を調べた。光吸収においてはワイドギャップ非晶質半導体特有の裾吸収が

現れ、サイト選択励起による局在状態からの強い発光を観測し、その発光が酸素雰囲気下での紫外光照射によって増強されることを明らかにした。次に、10 GPa 以下の高圧下で高温処理を行うことによって $g\text{-C}_3\text{N}_4$ の結晶性が向上し、その結晶性の改善に伴ってバンド間の電子遷移由来の吸収及び発光が新たに出現することを見出した。

【今後の活動予定】

本調査研究においては、上述したように、多くの研究に関して順調に推移し、高圧合成・構造物性測定・DFT 計算予測等により新規硬質材料開発への様々な展望が見いだされてきている。よって、来期も本課題を継続しておこなうことにより、さらなる硬質材料開発の展開が期待できる。特に、高圧合成と放射光実験の親和性は高く、本年度は高エネルギー単色放射光を活用による 5d 遷移金属元素の XAFS 解析等の新手法も試された。今後も、放射光実験は KEK との連携を中心におくが、その他の量子ビーム研究施設とも積極的に共同利用をおこなうことで、硬質材料研究に有用な新しい実験手法を見出し、研究を加速していきたい。硬質材料開発の観点からは、現在、A 社と業務実施契約を締結しているが、今後も切削試験など、実用面での協力関係を深めていく方向である。

また、今まで試みてきた計算科学手法との連携を一層密にし、異なる計算手法で散発的に論文報告されている物性値（体積弾性率等）を、集積・再考し、統一された計算手法により最適構造を導出することを検討したい。この作業は、マテリアルズインフォマティクス的手法に近いものになるかもしれない。

多くの元素は窒素化性であるが、高圧極限環境場により窒化を促進することが可能である。しかしながら、窒化物合成における窒化現象の化学的追跡に関しては未踏領域も多い。また、高硬度、高体積弾性率を有する物質探索は硬質材料開発において必要条件となるが、耐摩耗性の観点から考察すると、鉄などの切削性能を左右する物性は、必ずしもこうした硬質特性のみに依らず、被削材との化学的親和性も十分条件として考慮する必要があると考えられる。よって、来期は今までの研究の裾野を広げ、窒化物端成分のみならず、酸化物、ホウ化物、炭化物、水素化物を成分として化学的に拡張した総合的な硬質材料研究を進めていくことも重要と考えられる。また、本調査研究において窒素の定量はキーポイントであり、今まで主に窒素分析は燃焼法等が試されてきたが、本調査研究では鉍物中への窒素定量手段として NanoSIMS による分析も試みられている。そこでは、SIMS 用の標準試料の準備が必要不可欠である。来年度は TIA の枠組みを最大限に活用し、NIMS の菱田俊一博士との共同研究により、鉍物高圧相に窒素イオンを打ち込むことで、SIMS による窒素定量分析を完結する予定である。

外部資金の獲得としては、連携で得られた成果に着目し、まず硬質切削材料関連分野に特化した助成金に狙いを定め応募する予定である。その獲得状況によっては、より大きな枠組みでの大型競争的資金への応募も視野に入れていきたい。その際には TIA 外の組織との共同で申請する可能性もあるため、合同で研究会を開催することも考慮したい。

以上。