

平成 30 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】窒化物と関連物質の高圧構造物性調査研究と超硬質高密度材料開発

【整理番号】TK18-006

【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)】遊佐 齊

【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】

A 社: 高圧合成した焼結体を使用しての共同研究契約による切削試験

【報告書作成者】遊佐 齊

【報告書作成年月日】2019 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 TIA かけはしセミナーを物質・材料研究機構(NIMS)において共催し、第一原理計算フォノン計算の世界的第一人者である、京都大学 東後篤史博士に「高圧下の物性に関する第一原理フォノン計算の応用」のタイトルで講演いただいた。近年のマテリアルズインフォマティクスの潮流もあり、参加人数は TIA 参画者を入れて 35 名にのぼった。高圧下でのフォノン状態は、体積弾性率等の物性と相関があるため、硬質物性探索への重要な知見が得られたと考えられる。また、秋季に TIA かけはし研究会「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 NIMS 並木地区で開催し、連携機関代表者を中心に 13 名の参加者のもと研究促進を目的として意見交換をおこなった。講演時の質疑応答と引き続きおこなわれた意見交換会において、硬質材料として優れる結晶構造への言及が、実験・計算の両面からあった。実験による結晶構造一体積弾性率相関研究の結果(NIMS)から結論付けられた特徴的な構造の優位性が、広い組成範囲にわたる DFT 計算(産業技術総合研究所:AIST)の結果からも確認され、窒化物高圧構造探索の重要性が再認識されたといえる。また、代表者は窒化物の高圧合成を窒素流体と各種金属の反応により実施している名古屋大学の長谷川研究室を数度訪問し、進行中の新規窒化物構造研究に対して意見交換をおこなうとともに、将来の共同研究可能性について打ち合わせをおこなった。また、議論の中で、我々の調査研究では直接の対象としていなかった 14 族の窒化物において、新規構造が発見された等の知見を得ることができた。また、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 年後期以降に引き続き、放射光共同利用研究課題により(KEK, NIMS メンバーでの共同利用研究課題: 例えば 2017G042)連携研究体制を構築して研究をおこなった。得られた結果は、KEK-PF 主催の PF シンポジウムで発表された。本年は、さらに、窒化物における正確な窒素の定量の連携研究に進展があった。詳細は後述するが、NIMS のイオン打込み装置を利用した共同研究を行い、NanoSIMS による窒素定量用の標準試料を作成することで、窒素濃度定量測定が可能になった。この研究は、TIA 内連携である東大と NIMS の両者における共同研究契約「超高压下における無機化合物ならびに鉱物の構造変化および軽元素流体との反応に関する研究」の枠組みの中

でおこなわれた。外部資金については、科研費萌芽研究で獲得された一課題を初め、審査中（ヒアリング対象）の科研費課題がある。その他、財団助成金にも応募したが惜しくも採択には至らなかった。外部からの資金としては、企業との共同研究契約によるものがある。

【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）】

論文報告された[Kawamura, Yusa, and Taniguchi, J. Am. Ceram. Soc., 101, 949-956 (2018)] 二種の窒化タングステン高圧相に引き続き、より高温側で高圧メタテシス反応により立方体のモルフォロジーを有する単結晶が合成され、放射光微小部 X 線回折実験により立方晶 W_3N_4 相と同定された。そこで、高圧下で体積弾性率測定をおこなったところ、330 GPa となり、WC 型 WN に次いで、高い体積弾性率を示すことが確認された。興味深いことに、この結果は、次に述べる DFT による包括的な硬質特性の探索の中でも出現する構造となった。AIST では、Castep コードを用いた体積弾性率 (B_0) の計算と、Tian らの半経験式によるビッカース硬さ (Hv) の計算手法を用いて、今年度は新規金属窒化物を理論予測することを試みた。昨年度の調査の結果、金属窒化物で高い Hv が最も期待できるものは、窒化タングステン (WN) をはじめとする 5d 遷移金属窒化物であると考えた。探索の対象としてルテチウム (Lu) から金 (Au) までの各種組成の窒化物 ($MxNy$) とし、各モデル (162 個) について B_0 と Hv を計算した。高い B_0 と Hv をもつ物質として、ReN や TaN の既知物質はもとより、新規物質も多く見つけられた。この結果については、第 59 回高圧討論会で発表された。5d 窒化物以外では、硬質材料関連物質として 3d 炭化物である Cr-C 系についても各種化合物の B_0 について炭素濃度との相関を DFT 計算により検討した。その結果、 Cr_2C と CrC が 330 GPa もの高い B_0 を有することが明らかとなった。焼結体合成研究としては、比較的高い B_0 を有する立方晶 Zr_3N_4 の焼結体作製において、従来の 7.7 GPa から 10 GPa での焼結を試みた。その結果、7.7 GPa での焼結において見られていた空隙が明瞭に減少し、緻密な焼結体を得ることに成功した。しかしながら、ビッカース硬度においては変化が見られず ($Hv \approx 20$ GPa)、今後さらに焼結温度や焼結時間について検討を要することが明らかとなった。切削工具材料として要求される硬質特性は高い B_0 、Hv のみではなく、被削材と非反応性も重要な要素の一つである。TaN 焼結体において硬度 $Hv \approx 30$ GPa という高い値が得られたが、切削試験により、鉄との反応性が大きいことが判明した。しかしながら、非鉄金属用の切削工具として利用の可能性について、新たに検討を開始することとなった。5d 以外の 4d 遷移金属、Nb, Mo について、その窒化物、ホウ化物の固体を合成し硬さの評価をおこなった。 $(Mo_{0.5}Nb_{0.5})_2Ni_{1.5}$ の焼結体試料を 1800~2100 °C の温度領域で合成し、ビッカース硬度測定を実施した結果、1900 °C で合成した試料が最大の Hv を示した。1900 °C よりも高温で合成した試料ではビッカース硬度は徐々に減少する傾向が観察された。また、7.7 GPa 圧力領域において立方晶 $Mo_2(N_{1-x}B_x)$ の合成を試み、2000 °C の合成温度では $0 \leq x \leq 0.1$ まで、2100 °C の合成温度では $0 \leq x \leq 0.2$ までの単相試料が得られることが確認された。さらに、 $Mo_2(N_{0.9}B_{0.1})$ ($x=0.1$ 相) については、1500~2100 °C の温度領域において、立方晶単相の焼結体試料が合成されることを確認した。このうち、立方晶 $Mo_2(N_{0.9}B_{0.1})$ および $Mo_2(N_{0.8}B_{0.2})$ 焼結体試料のビッカース硬度測定を実施したが、いずれの試料も $Hv = 18$ GPa 程度の値を示し、 Mo_2N 焼結体試料のビッカース硬度 ($Hv = 17.6$ GPa) からの向上はほとんど見られなかった。これは炭素置換量の増大に伴いビッカース硬度がリニアに増大した $Mo_2(N_{1-x}C_x)$ 系とは対照的であることが明らかとなった。本内容は第 59 回高圧討論会で発表された。

5d 窒化物 (TaN) 構造相転移の追跡について、KEK-PFAR で MAX80 を用いて、高温高圧下でのその場 X 線観察によりおこなった。TaN 型から WC 型への変化は圧力に余り依存せず 800 °C 付近で転移が完了するのに対し、WC 型から NaCl 型への変化は 1 GPa 付近の低圧側で約 1200 °C から転移が始まり、7 GPa 程度の高圧側では 1500 °C 以上の高温で始まることが明らかになった。これらの構造相転移は、1 次の相転移にもかかわらず変化が緩慢で、広い温度範囲で高温・低温両相が共存することも明らかになった。このような構造相転移の場合の厳密な相境界決定は速度論的な手法で行う必要があるが、実験時間が限られていたために実施することはできなかった。しかしながら、その中で、TaN 構造から WC 構造への転移に関しては、高圧下で転移が急激に進行するという興味深い現象が観察された。これは、TaN から WC 構造への相転移機構が変位型であることをよく説明しているといえる。

超硬質材料である立方晶窒化ホウ素 (cBN) 結晶の合成は、これまでアルカリ金属、アルカリ土類金属のホウ窒化物が溶媒として知られており、工業的にも切削工具原料、砥粒などに向けた量産

がなされている。調査研究員である谷口らはバリウムホウ窒化物が高純度 cBN 単結晶(バンド端発光特性の発現など)の合成に有用であることを明らかにしてきたが、同溶媒の化学量論組成の同定をはじめとする評価は困難であった(多くの高温多形が存在し、化学的に極めて活性であるために、組成の評価等が難しい)。この為同溶媒の更なる高品位化のための高純度化、への洞察を得ることが課題となっていた。そこで、今年度アルカリ金属であるバリウムのアジ化物($Ba(N_3)_2$)による hBN \rightarrow cBN 転換条件を 4-6 万気圧、1200-1600 °Cにおいて検証し、その合成加減が 5 万気圧、1400 °C付近(保持時間 20 分間)であることを明らかにした。更にホウ窒化バリウムとアジ化バリウムの混合溶媒により、BN 結晶の高純度化に向けた改善の効果が得られており、今後良質 BN 結晶合成のための溶媒設計に向けた有用な知見を得ることができた。このような、BN 合成の溶媒研究をはじめ一連の卓越した超硬質材料開発研究「超高压高温領域での BN 系物質の材料科学的研究」により、谷口氏は本年度の日本高圧力学会賞を受賞した。

筑波大においては、昨年に引き続き、大気圧窒素プラズマ法で作製されたナノ非晶質グラファイト状 2次元窒化炭素から超硬質 3次元窒化炭素形成に向けての初期段階の構造及び電子状態変化について分光学的データを中心に解析を進めた。その結果、高温高压処理により、初期の段階で 2次元窒化炭素の面間隔が狭くなり、積層方向の構造秩序化が起こっていることが理解された。

困難とされてきた高压鉍物中の窒素定量の試みは、東大と NIMS の連携により、本年、技術的進展が見られた。東大の鍵教授は地球深部の鉍物に窒素が取り込まれている可能性を検討するため、下部マントルに相当する温度圧力で窒素を共存させて鉍物を合成し、鉍物中の窒素濃度を測定する研究をおこなっている。窒素濃度の測定には二次イオン質量分析計を用いるが、窒素濃度が既知の標準試料を準備する必要がある。今年度は NIMS のイオン打込み装置を利用した共同研究を行い、窒素濃度測定のための標準試料を作製した。その結果、 SiO_2 の高压相であるステイショバイトに他の鉍物よりも 1 桁近く高い濃度で窒素が取り込まれる可能性が明らかになった。この結果は、日本鉍物科学会 2018 年会、および Goldschmidt conference, IMA (国際鉍物学会)、JPGU2018 において報告された他、雑誌 *Geochemistry International* に論文が受理されている。

【今後の活動予定】

卓越した研究機関の専門家が一堂に会し、様々な意見を交わした結果、上述したように、様々な研究に関し、新規硬質材料開発への展望が見いだされてきている。高压合成、高压下その場観察と構造物性測定、DFT 計算予測、光学測定等により、それぞれのプロフェッショナルの目をもって、問題解決にあたる枠組みは非常に効率的かつ、魅力的なものである。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とともに、この強力な枠組みを発展させることで、さらに挑戦的な課題に取り組む予定である。具体的な新機軸として、高压高密度構造の前駆的構造といえる二次元物質の物性研究を対象の一つに加える。二次元物質は、グラフェンをその代表として、電子デバイス材料への応用のみならず、量子コンピューティング開発に至るまでの大きな期待をもって迎えられている物質群の一つである。幸いなことに、調査研究構成員の一人である谷口(NIMS)は、その一端を占める hBN 研究においては世界に代表する研究実績を積み重ねているキーパーソンである。高压構造シーケンスとしては、二次元物質であるグラファイト・hBN はダイヤモンド・cBN といった硬質構造への相転移前駆構造ともとらえることができるため、二次元物質の探索は、硬質構造研究とも関連するものである。さらに、視点を硬質材料以外にも向け、化合物半導体や水素吸蔵、触媒といった材料物性も視野に入れることで、高压合成プロセスを活かした特徴ある先端材料研究を拡大・展開していく予定である。化合物の範囲も広げ、これまで、窒化物一辺倒であった研究を硼化物等へも拡大する。ホウ化物は高融点物質が多いことで知られ、窒化物同様、硬質特性を有する。また、金属窒化物や炭化物と類似する構造も多く、硬質サーメット材料の一翼を担う成分となっているため、硬質材料研究において欠くことのできない物質群といえる。そこで、硼化物の硬質特性についても追及していく。研究の連携体制は、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(J-PARC 等)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 社と共同研究契約を締結しており、さらに、実用面での協力関係を深めていく方向である。また、上述したように、今年度は NIMS のイオン打込み装置を利用した連携研究を進めることで、予定通り窒素濃度測定のための NanoSIMS 標準試料を作製した。本調査研

究において窒素の定量はキーポイントであり、確立した手法により本年は様々な高圧鉱物について SIMS による窒素定量分析をおこなっていく予定である。

外部資金の獲得としては、硬質切削材料関連分野に特化した助成金に再度応募する。また、本年は、化合物半導体や二次元物質等の機能性材料にも焦点をあてるため、より広い分野で科研費等の応募を試みたい。また、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