



高圧下で合成された微小試料の常圧および高圧その場回折測定 ：窒化タングステンの体積弾性率測定

丹羽 健, 佐々木 拓也, 長谷川 正
名古屋大学工学研究科

キーワード: 超高圧, ダイヤモンドアンビルセル, WN, 体積弾性率

1. 背景と研究目的

遷移金属の中でも W や Re, Os や Ir といった 5d 遷移金属の窒化物は非常に高い体積弾性率を有することが報告されている。しかし、これらの元素は元々常圧下において窒化しにくく、窒化物そのものについて不明な点が多い。一方、超高圧合成法を用いてこれらの元素の窒化物の合成に成功したという研究成果が相次いで報告された。合成手法が確立できれば、硬質性の起源を系統的に調べることができる。本研究では 5d 窒化物の中でも、とりわけ高い硬質性が期待されている窒化タングステンに着目した。窒化タングステンは超高圧下における副分解反応を利用することで、WC 型、NaCl 型などが合成されることが報告されている[例えば 1–3]。一方、我々は最近、塩化アンモニウムを窒素源に用いた窒化物の高圧合成手法を確立し、六方晶系の新しい窒化タングステン合成に成功した。そこで本研究では、新しく合成に成功した六方晶窒化タングステンに対して、硬さの指標である体積弾性率を決定し、他の窒化タングステンの体積弾性率と比較することで硬質性を評価することを目的とした。

2. 実験内容

タングステン粉末(99.95%)とNH₄Cl(99.99%)を所定の比で混合し、BN カプセルに充填して DIA 型マルチアンビル高圧発生装置にセットした。充填した出発試料粉末を 6 GPa, 1000-1200°C で 30 分保持したのち常温常圧に取り出し、温水で洗うことで NH₄Cl を除去した。得られた試料は XRD 測定により相同定した。次に、粉末試料を適当な形に成型し、圧力標準であるルビーと圧力媒体であるメタノールエタノールと共にダイヤモンドアンビルセルに充填した。高圧その場 XRD 測定はあいち SR の BL2S1 にておこない、カメラ長は 100 と 200 mm、波長は 0.75 Å, X 線サイズは 75 μm で測定した。高角度まで回折ピークを得るため、入射 X 線に対してセルを一定角度傾けて測定した。高圧その場 XRD 測定は 10 GPa 以下の圧力範囲でおこなった。

3. 結果および考察

高圧合成により、WC 型、NaCl 型に加えて、MoC 型をプロトタイプに持つと思われる窒化タングステンの合成に成功した[現在論文投稿中]。条件を変えて実験を行うことで、MoC 型の単相に近い試料を得ることに成功したが、どうしても他の多形が不純物相として残存してしまった。しかしながら体積弾性率の測定には大きな影響はないと判断し、新規窒化タングステンの高圧その場 XRD 測定をおこなった。圧力媒体の静水圧性が担保されている約 10 GPa までの高圧実験から、回折ピークはシャープなまま高角側にシフトするだけで構造相転移は起きないことがわかった。高圧下で得られた回折ピークから格子定数および体積を計算し、圧力と格子体積をバーチマーナガンの状態方程式にフィッティングすることで体積弾性率 $K_0=338(3)$ GPa を得た。現在、他の窒化タングステンの体積弾性率との比較や圧縮特性などを詳細に調べている。

4. 参考文献

- [1] Wang, S.-M. et al. *Chem. Mater.* **2012**, 24 (15), 3023–3028.
- [2] Wang, C. et al., *Inorg. Chem.* **2017**, 56 (7), 3970–3975.
- [3] Kawamura, F. et al., *J. Am. Ceram. Soc.* **2018**, 101 (2), 949–956.