



高圧下で合成された微小試料の X 線回折測定 ：低温 XRD 測定による種々の窒化タングステンの熱膨張係数測定

佐々木 拓也, 丹羽 健, 長谷川 正
名古屋大学 大学院工学研究科

キーワード：高圧力合成法, 窒化物, 窒化タングステン, 硬質材料

1. 背景と研究目的

遷移金属窒化物は高融点, 高硬度, 超伝導など様々な物性を示す化合物群として知られている. 近年, これらの遷移金属窒化物の合成法としてダイヤモンドアンビルやマルチアンビルプレスを使用した高圧力合成法が注目され, 様々な組成や結晶構造を持つ新規物質が多数, 合成されている. 従来, マルチアンビルプレスを用いた遷移金属窒化物の合成には不安定なアジ化物を窒素源とした高圧複分解反応が利用されてきた. 我々は, マルチアンビルプレス高圧発生装置を使用した高圧複分解反応に代わる新たな遷移金属窒化物の合成手法の開発を目指し, 高圧高温下で遷移金属やその化合物とハロゲン化アンモニウムを反応させることで, 新規化合物を含む遷移金属窒化物の合成に成功した[1-2]. 特に, 窒化タングステンは非常に高い体積弾性率を示し, 硬質材料として期待されているが, 体積弾性率以外の諸物性を系統的に調査した報告はない. そこで, 本課題では高圧合成した種々の窒化タングステン (MoC 型 WN, WC 型 WN および NaCl 類似 WN) の放射光低温 XRD 測定による熱膨張係数の算出を行った.

2. 実験内容

窒化タングステン試料の高温高圧合成には DIA 型マルチアンビルプレスを使用した. 原料粉末 W 及び NH₄Cl を 1:8 のモル比となるように混合した粉末を出発原料とした. 出発試料を充填した高圧セルを所定の圧力 (4, 5, 6 GPa) まで加圧し, 1200-1400 °C で 30 分間, 加熱を行った. 加熱終了後, 常圧まで減圧し, NH₄Cl を除去するために純水で洗浄して試料を回収した. 得られた試料を 20 °C から -140 °C までの範囲で 20 °C ごとに低温その場粉末 X 線回折測定し, 熱膨張 (収縮) 挙動を観察した.

3. 結果および考察

高温高圧合成した窒化タングステン MoC 型 WN, WC 型 WN および NaCl 類似 WN は測定した 20 °C から -140 °C までの範囲では構造相転移を示さなかった. 格子定数の変化から算出された窒化タングステンの平均線熱膨張係数は $3.0 \times 10^{-6} \sim 4.3 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ であった. 同じ結晶構造の試料でも合成条件によってわずかに平均線熱膨張係数は異なり, 窒素量の違いによると推察される. また, 六方晶 MoC 型 WN および WC 型 WN はどちらも a 軸に比べ c 軸の方が縮みやすかった. 高圧その場 X 線回折実験によって得られた MoC 型 WN の軸圧縮挙動は a 軸の方が縮みやすかったことから, 圧力と温度で格子定数の変化の挙動が異なる結果である. 圧力と温度による軸長の変化の挙動を比較した研究報告はなく, 今後, 窒化タングステンの他の物性の評価を行うとともに, 他の物質についても軸圧縮および軸収縮挙動の比較を行う予定である.

4. 参考文献

- [1] T. Sasaki, T. Ikoma, K. Sago, Z. Liu, K. Niwa, T. Ohsuna, and M. Hasegawa, *Inorg. Chem.*, **58**, 16379–16386 (2019).
- [2] N.A. Gaida, T. Sasaki, Z. Liu, K. Niwa, M. Hirozawa, T. Ohsuna, and M. Hasegawa, *Appl. Phys. Lett.*, **116**, 123102 (2020).