

令和 6 年 6 月 21 日現在

機関番号：50102

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K03761

研究課題名（和文）強制固溶相の不安定さを逆利用した高強度ハイエントロピーオキシナイトライドの創製

研究課題名（英文）Creation of high strength high entropy oxynitrides by reversely using instability of forced solid solution phase.

研究代表者

浅見 廣樹（Asami, Hiroki）

苫小牧工業高等専門学校・創造工学科・准教授

研究者番号：00547961

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、MA-PECSプロセスを用いることで、非金属元素についても他成分化したハイエントロピーセラミックスの開発を試みた。まず、h-AlN、TiN、CrN、ZrN、NbN粉末を原料粉末に用い、MA-PECSプロセスにより(Al,Ti,Cr,Zr,Nb)N焼結体の作製に成功した。また、この焼結板がHV1900以上と言う優れた硬度を有することを明らかとした。さらに、この焼結体作製時の原料粉末中の一部をTiCおよびZrC粉末に置き換えることで、HV2050、Kic=4.7という非常に優れた機械的特性を有する(Al,Ti,Cr,Zr,Nb)(C,N)焼結体の作製に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

研究者が調査した範囲において、バルク体として単相固溶体と言える(Al,Ti,Cr,Zr,Nb)N系焼結体を作製した報告例はまだなく、これが可能であることを示した点において、まず学術的な意味があると言える。また、TaやHfなどの希少性の高い元素の含まれた窒化物や炭化物を使うことなく、HV2000以上の高硬度を有するセラミックス材料が作製可能であることを明らかにしたことは、産業的にも意義が非常に高いと言える。一定の靱性値も保有しているため、結合相とのマッチングが合えば、長年の課題となっているWC-Co系超硬合金の代替としても利用していけるものであると考える。

研究成果の概要（英文）：In this study, we developed high-entropy ceramics by using the MA-PECS process, in which non-metallic elements are also other-componentized. At first, (Al,Ti,Cr,Zr,Nb)N sintered compacts were successfully prepared by the MA-PECS process using h-AlN, TiN, CrN, ZrN, and NbN powders as raw powders. It was also found that the sintered plate has excellent hardness of more than HV1900. Furthermore, by replacing some of the raw powders with TiC and ZrC powders, they succeeded in fabricating (Al,Ti,Cr,Zr,Nb)(C,N) sintered compacts with very high mechanical properties (HV 2050, Kic=4.7).

研究分野：硬質セラミックス材料

キーワード：硬質セラミックス MA-PECS ハイエントロピーセラミックス

様式 C-19、F-19-1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

「タングステン使用量の削減」と「加工の能率向上と高品質化」という2つの観点より、WC-Co系超硬合金の代替となりえる工具材料の基材として高硬度・高靱性セラミックス材料を開発することは重要な研究課題と言える。一方、従来の炭化物やホウ化物系材料を中心とした「共有結合性元素の固溶添加・共有結合性材料の複合化」という材料設計では、硬度と同時に靱性を両立させることが難しいことより、新たな材料設計・高強度化機構を考える必要があると考えられる。これに対して研究者は、研究者が有する『メカニカルアロイング (MA) 法による硬質酸窒化物強制固溶相合成技術』に、新たな合金設計指針として知られる『高エントロピー効果』を適用したハイエントロピーセラミックスの合成により、新たな高硬度・高強度セラミックス材料の創製を行うことを考えた。

ハイエントロピー効果とは、「多元系高濃度合金合では、ギブスの自由エネルギー($\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix}$)において、相分離や化合物形成をもたらすエンタルピー項 (ΔH_{mix})よりも構成元素の配置エントロピー項 ($\Delta S_{mix} = -R\sum_i=1N_i \ln c_i$) の寄与が大きく不規則固溶体相が安定化される」というものであり、これまで合成がバルク体として固溶体化が難しかった結晶相も合成できる可能性がある。また、ハイエントロピー化された材料では、「固溶体相の安定化」という特徴に加えて、カクテル効果等により従来合金には見られない特異で優れた力学特性を発現することがあるという特徴が知られている。これらの効果を利用して、新たな高硬度・高強度セラミックス材料の創製が可能ではないかと考えた。

2. 研究の目的

研究者は、上記のハイエントロピー効果により、金属元素だけでなく非金属元素も材料強化に活用したハイエントロピーオキシナイトライド (high entropy oxynitride: HEON) 高硬度・高靱性セラミックス材料の創製が可能ではないかと考えた。3d 遷移金属は比較的単純な結晶構造である NaCl 型 (B1 型) の酸化物あるいは窒化物を形成することが知られている。これらを中心に、NaCl 型構造を有する窒化物あるいは酸化物をハイエントロピー効果が得られる成分数および成分比率にて単相固溶体化することができれば、酸窒化物セラミックスにおける特異な高強度化とカクテル効果の掛け合わせにより、特異な機械的特性を有する焼結体になると予測される。また酸窒化物系であることより、焼結温度は比較的低温、焼結性も良好であることが考えられる。

一方、これまでに金属元素を等原子量で他成分化させると同時に非金属元素も他成分化させた研究報告例はなく、まず HEON 焼結体が作製可能か否かという点を解明する必要がある。また合成できた場合においても、特に非金属元素の複合化が機械的特性に与える影響は全く不明である。そこで、バルク状 HEON 創製の可能性と、ハイエントロピー系セラミックス材料における非金属元素の複合化の影響について解明していくことを本研究の目的とした。

3. 研究の方法

(1) 本研究では、機械的合金法 (MA 法) を用いて粉末の合成を行った。原料粉末には、市販粉末を用いた。MA 処理では、まず試料粉末を所定の量秤量した。その後、WC-Co 製粉砕ポッドに WC-Co 製粉砕ボール、原料粉末の順に投入した。なお、試料粉末の総量は、粉砕ポッド容積と粉末体積比が 30:1 になるようにした。またボール個数は、粉砕ポッド容積に対してボール体積が 1/3 となるように設定した。粉砕ポッドは遊星ボールミル装置を使用し、窒素雰囲気圧力 0.7 MPa、公転回転数 400 rpm、MA 時間 10 h の条件で粉砕混合をした。なお、本研究では、原料粉末を固溶体化させる MA 処理の前に、MA 時における固溶体化を促進される目的で、全ての原料粉末について粒径を微細化・均一化させるための予備 MA 処理を施した。この事前の MA 処理については、CrN 粉末など原料粉末段階において含まれる一窒化物となっていない結晶相を、一窒化物化させる目的も含む。

(2) 合成した粉末の焼結体作製にパルス通電焼結 (PECS) 装置を用いた。まず、 $\phi 20$ 用の黒鉛型に試料粉末を充填し、保温のため黒鉛フェルトを黒鉛型の周囲に巻き付けた。その後、黒鉛型をチャンバー内に設置し、チャンバー内を真空 (10 Pa 以下) まで排気した。焼結時は加圧力を 50 MPa とし、電流制御により 100 °C/min に近い昇温速度にて焼結完了温度まで昇温を行った。その後、焼結完了温度で 3 min の保持をした。保持終了後は、通電・加圧を止め、100 °C 以下まで自然冷却後に試料を取り出した。

(3) 作製した焼結体試料の結晶相同定には、X 線解析装置 (XRD) を用いた。入射 X 線には、 $\lambda = 0.15418$ nm の CuK α 線を使用し、管電圧 40 kV、管電流 40 mA、スキャンステップ幅 0.01 °、スキャンスピード約 10 °/min にて $\theta/2\theta$ 法により結晶相を同定した。焼結体の嵩密度および開気孔率の測定は、アルキメデス法により行った。焼結体の硬さの試験にはビッカース硬さ試験機を用い、試験荷重 98 N、保持時間 10 s として試験を行った。測定は 7 回行い、最大値と最小値を除いた 5 回の平均値を測定値とした。この試験の圧痕に生じた亀裂長さを用いて、破壊靱性につ

いても評価した。この際、破壊靱性値 K_{Ic} の算出には式(1)に示す新原の式を用いた。また、試料の弾性率評価には、ISO14577-1 に基づいたナノインデンテーション試験にて評価した。この際、測定時に得られた押し込み硬さについても評価した。

$$K_{Ic} = 0.203(c/a)^{-3/2}Ha^{1/2} \quad (1)$$

4. 研究成果

(1) まず、出発材料として定めた TiN に対して、金属元素比が等しくなるようにしながら他の窒化物を添加して MA 処理を施した。その後、この粉末を PECS 法により焼結し、結晶相や機械的特性について調査を行った。Table 1 に、合成した試料の金属元素比率を示す。前出したように、試料 A は出発材料である TiN であり、試料 B は TiN と h-AlN を金属元素比が 1:1 となるようにしたものとなる。以降の試料 C, D, E については、CrN, ZrN, NbN を順に添加した試料となっている。

Fig. 1 に、PECS 法により作製した Al-Ti-Cr-Zr-Nb-N 焼結体の XRD 図形を示す。また同図下部には、h-AlN, TiN, CrN, ZrN, c-NbN および WC の ICDD カードデータを示した。Fig. 1 より、全ての XRD 図形において NaCl 型構造相に起因すると考えられるピークが確認された。Sample A の XRD 図形では、WC に起因したピークが確認されるが、これは MA 時にポットおよびボールから混入した不純物になる。Sample A でもっとも強く検出されるのは、粉末の中で最も高硬度であるのが TiN であるためであると考えられる。なお、これまでの研究成果や MA 後の粉末重量の増加値から、TiN 中に混入している WC は 10 mass%程度であると予測される。Sample B の XRD 図形では、h-AlN のピークが確認された。このことから、TiN と h-AlN は固溶体を形成していないことが予測される。このことは、主相の格子定数からも予測される。Sample B の NaCl 型構造相の格子定数は、 $a = 0.424 \text{ nm}$ とほぼ Sample A の TiN と同等の値となった。このことから、Sample B においては固溶体が形成されていないと考えられる。一方で、XRD 図形中には Unknown とした未同定ピークが見られる。このことから、NaCl 型構造相の形成はなされないものの、何らかの別の相が合成されている可能性はあると思われる。Sample C の XRD 図形では、Sample B の場合と同様に h-AlN のピークが観察されるものの、NaCl 型構造相の格子定数は大きく予測値側に変化していることが確認された。このことから、h-AlN は NaCl 型構造相中に固溶していないものの、TiN と CrN は固溶体(Ti,Cr)N 相を形成しているのではないかと予測される。Sample D の XRD 図形では、ZrN に起因するピークが確認されるほか、主相とは別に NaCl 型構造相を持つと考えられる結晶相が確認された(未同定のため、図中では Unknown とした)。ピークシフトから考えられる主相である NaCl 型構造相の格子定数は $a = 0.430 \text{ nm}$ と算出されており、これは等原子比で構成された場合の(Ti,Cr,Zr)N 相の格子定数予測値($a = 0.432 \text{ nm}$)と近い。このことから、主相は(Ti,Cr,Zr)N 相になっていると考えられる。一方、未同定の相については、ZrN と主相の中間位置にピークがあり、なおかつ NaCl 型の結晶構造を有することより、ZrN に対して Cr と Ti が少量固溶した Zr リッチな(Ti,Cr,Zr)N 相なのではないかと予測される。これらの結果に対して、Sample E の XRD 図形では、焼結体がほぼ NaCl 型構造単相となっていることが確認された。この結果より、本研究の手法により、単相(Al,Ti,Cr,Zr,Nb)N 焼結体の作製に成功したと考えられる。これまで、非平衡プロセス以外の手法において 6 配位構造中に Al-N 結合を固溶させたバルク体合成の報告は無い。ハイエントロピー化による生成自由エネルギーの低下によりこれを可能にすることを示したのは、学術的に非常に大きな成果と言える。

Table 1 Component composition of cations in each sample.

Sample	Chemical composition in cations					Configuration Entropy, ΔS
	TiN	h-AlN	CrN	ZrN	NbN	
A	1.0	0	0	0	0	0
B	0.5	0.5		0	0	-0.69R
C	0.34	0.33	0.33	0	0	-1.10R
D	0.25	0.25	0.25	0.25	0	-1.39R
E	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	-1.61R

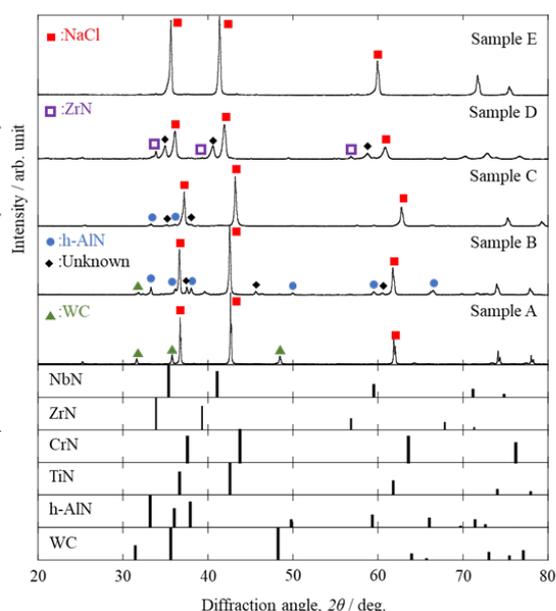


Fig. 1 XRD patterns of HEN ceramics.

Table 2 に、各焼結体試料の機械的特性を示す。Table 3 より、試料 A~D のビッカース硬度と破壊靱性値については、系統的な変化は確認されなかった。Fig. 1 の XRD 図形の結果と合わせて考えると、これらの結果は固溶体相の形成と、析出相の影響が大きく寄与していると考えられる。これらの結果に対して、Sample E の試料では硬度が向上することが確認され、最大硬度 HV1930 が示された。一般的な材料設計で考えれば、硬度の低い NbN が固溶する影響や硬質材料である TiN や ZrN の比率が下がることで、Sample E の硬さは低下するのが妥当である。また、XRD 図形の結果から考えて、材料の複合化により高硬度化していることは考えづらい。これらのことから、今回作製した(Al,Ti,Cr,Zr,Nb)N 焼結体のビッカース硬さが向上したのは、ハイエントロピー化の影響なのではないかと考えらえる。

Table 2 Mechanical properties of each sintered sample.

Sample	Vickers hardness, HV	Fracture toughness, K_{Ic} / MPa·m ^{1/2}	Elastic modulus, E / GPa	Indentation hardness, H_{It} / GPa
A	1670 ⁺¹⁵ ₋₃₀	4.6 ^{+1.5} _{-0.6}	339 ⁺⁸ ₋₇	18.7 ^{+0.5} _{-0.4}
B	1792 ⁺⁸ ₋₈	3.5 ^{+0.2} _{-0.2}	363 ⁺⁴ ₋₁	20.1 ^{+0.7} _{-1.1}
C	1680 ⁺³ ₋₅	4.7 ^{+0.1} _{-0.3}	389 ⁺⁵ ₋₄	19.5 ^{+0.6} _{-1.2}
D	1880 ⁺⁴ ₋₁₅	3.9 ^{+0.3} _{-0.2}	360 ⁺⁹ ₋₃	21.8 ^{+1.6} _{-2.0}
E	1930 ⁺¹⁶ ₋₁₈	4.3 ^{+0.4} _{-0.4}	366 ⁺⁴ ₋₅	22.1 ^{+0.9} _{-1.5}
h-AlN	1520 ⁺³¹ ₋₁₈	4.3 ^{+0.3} _{-0.3}	272 ⁺¹⁰ ₋₁₁	16.4 ^{+1.3} _{-1.5}
CrN	1290 ⁺²³ ₋₂₉	3.8 ^{+0.1} _{-0.1}	264 ⁺⁵ ₋₂	13.5 ^{+0.2} _{-0.5}
ZrN	1710 ⁺⁸⁹ ₋₁₅₂	4.8 ^{+1.0} _{-0.6}	347 ⁺³¹ ₋₁₄	18.4 ^{+0.8} _{-0.7}
NbN	1300 ⁺⁵¹ ₋₇₉	5.0 ^{+0.5} _{-0.7}	300 ⁺¹⁸ ₋₁₅	13.5 ^{+1.8} _{-0.7}

(2) 次に、(Al,Ti,Cr,Zr,Nb)N に対して原料粉末として酸化物粉末を混入させ、同様の手法にて焼結体の作製を試みた。Fig. 2 に、NiO, MnO, FeO および Fe₃N を原料粉末として混入させて作製した焼結体の XRD 図形を示す。なお、各原料粉末の混入においては、金属元素比が等原子量比となるように調整した。Fig. 2 より、NiO を加えた場合においては、XRD 図形中に ZrO₂ 相と金属 Ni 相に起因したピークが確認された。一方、MnO を原料粉末に加えた場合には、ZrO₂ 相の析出のみが観察された。他の酸化物粉末 (TiO, Cr₂O₃ など) を加えた場合においても、同様に必ず ZrO₂ 相が析出された。この結果より、本研究の目的であったハイエントロピーオキシナイトライドの合成は非常に難しいということが明らかとなった。これまでの研究成果において、MA 処理後の粉末においてはハイエントロピー効果による単純固溶体相は形成されないことが確認されており、固溶体相の形成は焼結時においてなされること分かっている。上述の結果は、この結晶相の再構築時に際して、単純に標準自由生成エネルギーの低い順から結晶相が合成されていることを示している。例えば、NiO を原料粉末に加えた場合、NiO は Ni と O に分解され、O が構成元素の中で最も酸化物相形成の標準自由生成エネルギーの低い Zr と化合していると考えられる。一方、MnO の場合には金属 Mn が見られず、NiO の場合にのみ金属 Ni 相が見られたのは、Mn-N という結合状態の形成は可能であるが、Ni-N という結合状態は形成することが電子配置的に難しかったためと予測される。FeO および Fe₃N を原料粉末に加えた際は、Fe が溶体化して黒鉛型から漏れてしまう結果となった。また、FeO については、NiO や MnO を加えたときと同様に ZrO₂ 相が形成されるのが確認された。Fe が溶出した原因は、焼結時の加熱により金属元素と非金属元素が分解され、Fe 中に黒鉛型の炭素が固溶されることにより低融点化したことであると予測される。

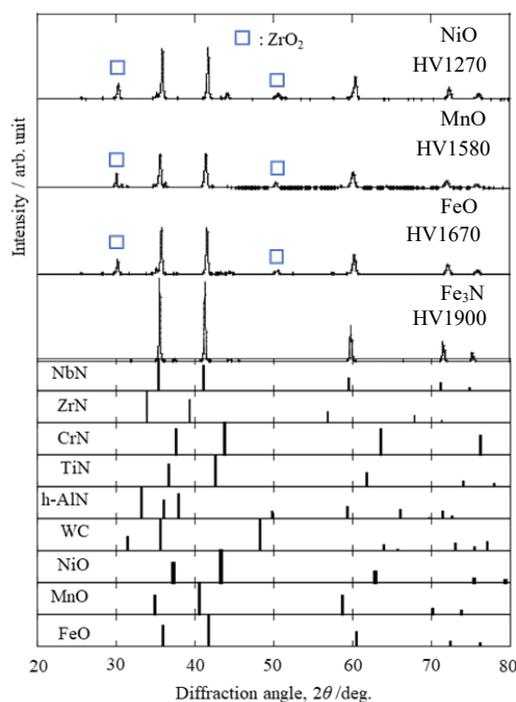


Fig. 2 XRD patterns of HEON ceramics.

今回の結果より、酸化物固溶体を合成するためには、ハイエントロピー化により系全体の標準自由生成エネルギーが ZrO₂ などの酸化物形成より低下する必要があると言える。これは、現実的とは言えず、事実上は不可能であると考えられる。一方で、Al が NaCl 型構造相中に固溶していることと合わせて、炭化物を作る原素、例えば B や Si、また C 自体を結晶相中に取り込み単固溶体化することは比較的容易なのではないかと予測された。そこで、本研究では当初の研究目的には無かった、炭窒化物系ハイエントロピーセラミックスの合成について調査した。

(3) 本研究では、原料粉末の TiN および ZrN の一部を、金属元素が等原子量比となるようにしながら TiC および ZrC に置き換えることで、(Al,Ti,Cr,Zr,Nb)(C,N)焼結体の作製を試みた。Fig.3 に、非金属元素中の炭素量を 10 at.%および 20 at.%と変化させて作製した焼結体の XRD 図形を示す。Fig.3 より、10%C の資料には ZrO₂ 相が存在することが確認された。これは、MA 後の粉末回収時に付着したアルコールより酸素が取り込まれてしまったものと考えられる。一方で、20%C の焼結体については、ボールおよびポッドから混入した WC 相に起因するピークは見られるものの、NaCl 型単相固溶体が形成されていることが確認された。また、同焼結体の焼結温度は 1500 °C 程度であり、概算した焼結密度も 98 %以上と非常に高い値となった。同様の手法で合成した Ti(C_{0.5},N_{0.5})の焼結温度が 1650 °C であり、概算焼結密度が 90 %程度であることと比較すると、非常に焼結性の良い材料であると言える。また、Fig. 3 に示したように硬度は HV2060 と非常に高く、新原の式により算出した破壊靱性値も $K_{IC} = 4.7 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ と優れた値が得られた。

Fig. 4 に、Si₃N₄を原料粉末として加えた焼結体試料の XRD 図形を示す。なお、-1.61R の試料は NbN を除き 5 元素目の金属元素を Si とした試料であり、-176R の試料は 6 元素目として Si を加えた試料となる。いずれの試料も、金属元素は等原子量比となるようになっている。この結果より、-1.61R の場合には Si が上手く固溶されず、Si₃N₄ 相が含まれる結果となった。これは、Si を含んだ状態において単相固溶体とするには標準自由生成エネルギーの低下量が少なかったためと考えられる。一方、6 元素として配置エントロピーを大きくした場合には、単相固溶体化することが確認された。粉末回収時のアルコールより取り込まれた酸素により、ZrO₂ 相が形成されたことで硬さは HV1880 と改善が確認できなかったが、ZrO₂ 相がなければ HV2000 程度の硬度が得られたものと予想される。

今回の結果より、少なからず現状においても WC の代替となりえる硬質セラミックス材料の開発に成功したと考える。また、本研究で作製された(Al,Ti,Cr,Zr,Nb)(C,N)焼結体の炭素量を調整することに加えて、Si などの共有結合性の高い金属元素をさらに固溶させることにより、より機械的特性に優れた硬質セラミックス材料の開発が可能になると考える。

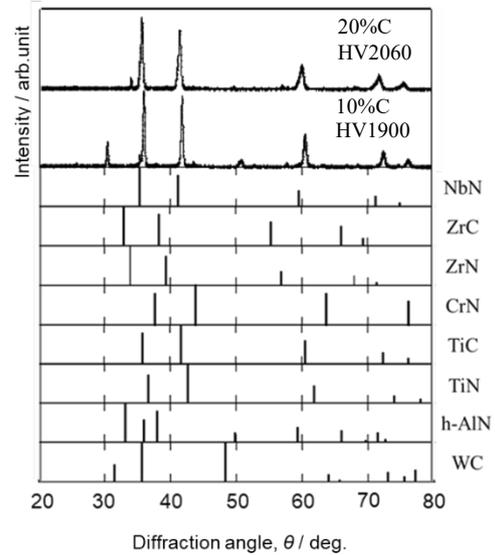


Fig. 3 XRD patterns of HECN ceramics.

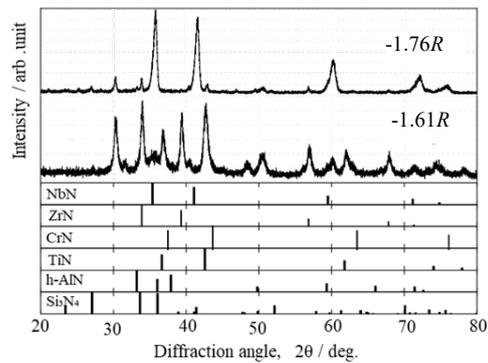


Fig. 4 XRD patterns of HEN ceramics.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	末松 久幸 (Suematsu Hisayuki) (30222045)	長岡技術科学大学・工学研究科・教授 (13102)	
研究分担者	高澤 幸治 (Takazawa Koji) (20331952)	苫小牧工業高等専門学校・創造工学科・准教授 (50102)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関