バインダレスナノ多結晶ダイヤモンドの実用化開発*

Practical Development of Binderless Nano-polycrystalline Diamond

角谷 均** 原野佳津子*** 佐藤 武***

Hitoshi SUMIYA, Katsuko HARANO and Takeshi SATO

Key words synthetic diamond, nano-polycrystal, high pressure synthesis, mechanical properties, cutting tool

1. はじめに

現在、工業生産されている合成ダイヤモンドは通常、触媒や溶媒を用いて、5~6 GPa、1300~1400℃程度の高压・高温条件下で製造されている。一方で、より高い圧力温度下(15 GPa 以上で、2000℃ 以上)では、グラファイトを触媒や溶媒なしに、直接的にダイヤモンドに変換させることができる。われわれは、この直接変換プロセスを発展させて、超高压・高温の安定発生、出発物質や合成条件の最適化などの技術開発により、数十 nm の非常に微細なダイヤモンド粒子が、結合材なしに強固に直接結合したナノ多結晶ダイヤモンド (Nano-Polycrystalline Diamond, 以下 NPD) の合成に成功した¹⁾²⁾。この NPD は、図 1 に示すように透光性のある、数十 nm の非常に微細なダイヤモンド粒子から構成された多結晶体である。われわれはこの材料の特徴を系統的に評価し、各粒子が強固に直接接合した緻密な組織をもち³⁾、単結晶ダイヤモンドを超える高い硬度を有すること⁴⁾、その破壊形態は粒内破壊が優勢⁵⁾⁶⁾で、粒子間結合力が非常に強いことを明らかにした。そして、われわれは、各種用途に対する性能評価を実施、いずれも良好な結果を確認した⁷⁾⁸⁾。

このように NPD は、非常に硬いだけでなく、強靱で、

かつ、耐熱性にも優れた画期的な硬質材料である。また、単結晶ダイヤモンドの欠点である劈開性や機械特性の異方性がなく、バインダレスであるため耐熱性も高い。特に機械加工用工具素材として、従来のダイヤモンド材料を大きく超える、非常に高いポテンシャルを有し、次世代の高性能切削工具や耐摩工具として大きな展開が期待できる。

次に、NPD の合成方法の概略と、特徴的な機械特性について述べ、その卓越した特長を生かした応用例として切削工具を挙げて、その優れた実用性能を紹介する。

2. 製 法

NPD は、グラファイトを出発物質として 15 GPa 以上、2200℃ 以上の超高压・高温下の直接変換により合成される。このような高压・高温発生は、従来のアンビル-シリンダタイプでは不可能で、われわれは、川井型二段式マルチアンビルと呼ばれる方式をベースにした超高压量産装置を開発した。高温発生には高融点ヒーターによる通電加熱法を用い、出発物質には高純度等方性グラファイト成形体を用いた。グラファイトがダイヤモンドに変換開始する温度条件は圧力によって異なるが、例えば 15 GPa では 1500℃ 前後よりダイヤモンドへの変換が始まり、2200~2300℃ 以上でダイヤモンドに完全変換する。ここで、変換と同時に焼結させると、図 1 (a) に示したような透光性を有するダイヤモンド単相 (バインダレス) の多結晶体が得られる。われわれは、この直接変換による多結

*原稿受付 平成 23 年 11 月 22 日

**正 会 員 住友電気工業(株)産業素材材料技術研究所 (兵庫県伊丹市昆陽北 1-1-1)

***住友電気工業(株)産業素材材料技術研究所 (兵庫県伊丹市昆陽北 1-1-1)

角谷 均

1984 年大阪大学大学院基礎工学研究科修士課程修了。同年、住友電気工業(株)入社、伊丹研究所勤務。博士(工学)。現在、住友電気工業

(株)産業素材材料技術研究所主幹、グループ長。大阪大学および愛媛大学客員教授。

原野佳津子

1992 年奈良女子大学大学院理学研究科修士課程修了。同年、住友電気工業(株)入社、伊丹研究所勤務。現在、住友電気工業(株)産業素材材料技術研究所主席。

佐藤 武

1994 年東京大学大学院金属工学研究科修士課程修了。同年、住友電気工業(株)入社、伊丹研究所勤務。現在、住友電気工業(株)産業素材材料技術研究所主席。

図 1 ナノ多結晶ダイヤモンド (NPD) の外観 (a) と、その透過電子顕微鏡 (TEM) 像 (b)

晶ダイヤモンドは、図1(b)に示すように粒径が数十ナノメートルの非常に微細な粒子からなること、出発物質や合成条件によっては、後で述べるように単結晶ダイヤモンドを凌駕する硬さのものが得られることを見いだした³⁾⁴⁾。開発当初は1 mm以下の小さく、亀裂や欠陥のある試料であったものが、最近では8~10 mmの高品質で均質なナノ多結晶ダイヤモンドが得られるまでになっている。

3. 各種特性

NPDは非常に微細な粒子が極めて強い力で互いに結合した組織構造をもつ。また、結合材や異相を一切含まない。このためNPDは、種々の特性において、従来のダイヤモンドでは見られない特徴的な振る舞いをする。ここでは機械工具材料として重要とされる、硬度、強度、摩耗特性、耐熱性について述べる。

NPDの室温における硬度は120~140 GPaで、ダイヤモンドの中で最も普遍的なI型（天然Ia型や合成Ib型など、窒素不純物を含む）の単結晶の硬度（70~120 GPa）より高い（図2）。NPDは、微細な粒子が強固に結合した組織構造を有するため、塑性変形や微細クラックの進展が粒界で阻止される効果により、非常に硬くなったと考えられる。また、それぞれの粒子はランダムな方位を向いた多結晶体であるため、単結晶のような硬度の異方性がない。

図3は、NPDの高温ヌープ硬度を、単結晶ダイヤモンド（以下SCD）の中で最も高い硬度を有する合成の高純度単結晶ダイヤモンド（合成IIa型SCD）と比較した結果である^{7)~9)}。この実験では単結晶ダイヤモンド圧子は塑性変形してしまうため、NPDから作製したヌープ圧子¹⁰⁾を用いている。NPDは高温下でも硬度の低下率は小さく、800℃においても100 GPaを超える硬度を維持している。一方、SCDは、高温下で塑性変形が活性化され、硬度が大きく低下する。800℃におけるNPDのヌープ硬度は、合成IIa型単結晶ダイヤモンドの〈001〉〈110〉方向のヌープ硬度と比べると、およそ2倍にもなる。NPDは、粒

図2 ナノ多結晶ダイヤモンド（斜線部）と各種単結晶ダイヤモンドの室温におけるヌープ硬度（荷重：4.9 N）

界での塑性変形阻止効果が高温下でも有効に作用して、SCDより遥かに高い高温硬度を示したと考えられる。なお、従来の結合材を含む焼結ダイヤモンド（以下PCD）は、結合材が原因で600~700℃で材質が大きく劣化し、硬度が著しく低下する。

図4に、NPDの室温におけるTRS（抗折力）と硬度を、従来の結合材を含むPCDや、他の硬質セラミックス材料と比較した結果を示す。NPDの室温におけるTRSは約3 GPaで、他のセラミック材料や従来の結合材を含むPCDと同等以上で、超合金の値に近い。NPDは、高い硬度と靱性を同時にあわせもつ、優れた硬質材料といえる。また、NPDは粒界に不純物相を含まず、粒子間結合力が強固であるため、そのTRSは高温下でも低下しない。一方、PCDのTRSは、結合材の影響により500℃前後で急激に低下する。

図5は、NPDの摩耗特性をメタルボンドダイヤモンド砥石による研削実験により評価した結果である^{7)~9)}。NPDの耐摩耗性は、SCDの高耐摩耗方向（112）〈110〉と同程度で、低耐摩耗方向（001）〈100〉と比べると約10倍、

図3 ナノ多結晶ダイヤモンド（NPD）と、合成IIa型単結晶ダイヤモンド（SCD syn. IIa）の高温ヌープ硬度

図4 ナノ多結晶ダイヤモンド（NPD）と、他材料の抗折力（TRS）。PCD：従来の結合材を含む多結晶ダイヤモンド、P-cBN：従来の結合材を含む多結晶cBN、BLcBN：直接変換による多結晶cBN。スパン長：4 mm。

図5 ナノ多結晶ダイヤモンド (NPD) と、従来の結合材を含む多結晶ダイヤモンド (PCD) と Ib 型単結晶ダイヤモンド (SCD) の耐摩耗性評価結果

PCD の 10～20 倍以上である。NPD を構成する粒子はそれぞれランダムな方位を向いており、高耐摩耗粒子面が NPD 表面に多数現れている。このため NPD の耐摩耗性は非常に高くなり、単結晶のような異方性もない。なお、SCD はへき開の集積によって摩耗が進行し、面方位によっては大きく摩耗する。また、PCD は結合材の影響による微細クラックや粒子の脱落により摩耗が大きく進行する。

4. 切削性能

以上のように、NPD は高硬度で、非常に優れた耐摩耗性、耐熱性を有することから、切削工具として非常に有用と考えられる。そこで次にわれわれは、NPD から図6に示すような種々の切削バイトを作製し、高強度 Al-Si 合金、ZnS セラミックス、超硬合金の各種の被削材に対して、表1に示す条件で切削加工テストを行った。

図7は NPD バイトによる高強度アルミ合金の高速断続切削のテスト結果である。NPD バイトの耐摩耗性は、従来の微粒系の焼結ダイヤモンド (PCD) バイト A (粒径 $0.5\mu\text{m}$) の 10～20 倍であった。PCD は Co バインダーの影響による微細クラックや粒子脱落により摩耗が進行するが、NPD は結合材を含まず、粒子間結合強度も高いため高い耐摩耗性を示したと考えられる。また、単結晶ダイヤモンド (SCD) バイトと同等の高い被削面精度が得られることが判った。

セラミックス (ZnS) レンズの精密加工テストの結果を図8に示す。NPD バイトは、SCD バイトが寿命 (被削面粗度が $0.05\mu\text{m}$ 以上) となる切削長の 5 倍を超えても切削面の面粗さは $0.02\mu\text{m}$ 以下と安定して良好であった。切削後の刃先を SEM 観察したところ、SCD バイトは、単結晶ダイヤモンドの耐摩耗性の低い面方位が大きく摩耗し、刃稜形状が崩れていた。これに対し、NPD バイトは、いずれの方向も高い耐摩耗性を有するため刃稜形状の崩れが少なく、良好な加工面状態が維持できたと考えられる。

次に、超硬合金に対する切削性能を評価した。まず、従来の Co バインダーを含む PCD 工具と比較するため、表

図6 ナノ多結晶ダイヤモンド (NPD) から作製したバイト

表1 被削材と切削テスト条件

① Al-Si 合金、旋削	
・被削材	Al-17Si-5Cu (A390-T6), HB150, 4U-溝 丸棒
・工具形状	先端角 = 60° , $R = 0.4\text{ mm}$, 逃げ角 = 11°
・切削条件	$V = 800\text{ m/min}$, $d = 0.2\text{ mm}$, $f = 0.1\text{ mm/rev}$
② ZnS セラミックス フレネルレンズ 端面切削	
・被削材	ZnS セラミックス ($\phi 20\text{ mm}$ レンズ)
・工具形状	先端角 = 45° , 逃げ角 = 10° , 刃幅 = $2\mu\text{m}$
・切削条件	$V = \sim 63\text{ m/min}$ (1000 rpm), $d = 10\mu\text{m}$, $f = 7\mu\text{m/rev}$
③ 超硬合金	
(a) 高速旋削	
・被削材	WC-7%Co ($2\mu\text{m}$)
・工具形状	先端角 = 90° , $R = 0.4\text{ mm}$, 逃げ角 = 11°
・切削条件	$V = 20\text{ m/min}$, $d = 0.05\text{ mm}$, $f = 0.1\text{ mm/rev}$, wet
(b) 超精密切削	
・被削材	WC-12%Co ($0.3\mu\text{m}$), $\phi 19\text{ mm}$
・工具形状	先端角 = 45° , 逃げ角 = 10°
・切削条件	$V = 9.6 \sim 5.2\text{ m/min}$ (160 rpm), $d = 1\mu\text{m}$, $f = 0.5\mu\text{m/rev}$, wet
(c) 超精密溝加工	
・被削材	WC-0%Co ($0.7 \sim 0.8\mu\text{m}$)
・工具形状	先端角 = 90° , 逃げ角 = 10° , すくい角 = -20°
・切削条件	$V = 10\text{ mm/min}$, $d = 0.3\mu\text{m}$, planar

図7 アルミ合金の断続切削におけるナノ多結晶ダイヤモンドバイト (NPD)、単結晶ダイヤモンドバイト (SCD)、従来の結合材を含む多結晶ダイヤモンド (PCD) の切削性能

図8 ZnS セラミックスのレンズ加工におけるナノ多結晶ダイヤモンドバイト (NPD) および単結晶ダイヤモンドバイト (SCD) の精密切削性能

1の③(a)に示すような高送り条件で、超硬合金(WC-7%Co, 粒径 $2\mu\text{m}$)の旋削による超硬亜精密切削試験を行った。結果を図9に示す。PCDバイトB(粒径 $5\mu\text{m}$)の5倍以上、PCDバイトC(粒径 $30\sim 50\mu\text{m}$)の3倍以上の耐摩耗性を有することがわかる。

また、超微粒超硬合金(WC-12%Co, 粒径 $0.3\mu\text{m}$)の端面旋削による微小V形溝入れ切削テスト(表1③(b))を実施した。SCDバイトは初期の段階でへき開によるチッピングが見られたのに対し、NPDバイトは顕著な欠損はなく、SCDバイトが正常な切削加工ができなくなる時間の2倍を超える長時間の加工においても刃先形状を維持して、V溝加工が可能であった。

さらに、バインダレス微粒超硬に対してプレーナー加工によるV溝加工(深さ約 $1\mu\text{m}$)を実施した(表1③(c))。この結果においても、NPDは、単結晶ダイヤモンドのような大きな欠損もなく、バインダレス超硬の直彫り加工が可能であることを確認した。

5. 最 後 に

超高压・高温下でグラファイトからの直接変換焼結により得られたNPDの機械的特性を評価し、切削工具として重要な特性である硬度・耐摩耗性・耐熱性において、従来の焼結ダイヤモンド(PCD)や単結晶ダイヤモンド(SCD)を大きく凌駕する優れた特性を有することを見いだした。そして、このNPDを用いて切削工具を試作し、各種被削材に対して種々の条件で切削性能を評価した結果、硬質アルミ合金など従来のダイヤモンド材料で切削加工されている材料はもとより、切削加工の適用が困難とされていたセラミックスや超硬質合金の精密切削においても高い切削性能を有することを確認した。

NPDバイトはPCDに比べると遥かに工具性能に優れ、アルミ合金など、従来、主にPCDが用いられていた用途に広く適用できる他、これまで不可能であったより高速・高負荷加工にも対応できると考えられる。さらに、NPD

図9 超硬合金(D2)に対するナノ多結晶ダイヤモンドバイト(NPD)、単結晶ダイヤモンドバイト(SCD)、従来の結合材を含む多結晶ダイヤモンド(PCD)の切削性能

バイトはSCDと同等の高精度な切削加工が可能で、高い耐摩耗性と耐欠損性を生かして、SCDでは短寿命のため不可能であった大面積加工や、SCDでは欠損や偏摩耗の進行によって困難であった超硬質硬脆材料の精密切削加工にも対応可能と考える。今後、NPDの活躍によって、加工技術の大幅なステップアップやイノベーションが期待される。NPDが今後の産業界の発展に大きく貢献していくことを期待する。

参 考 文 献

- 1) T. Irifune, A. Kurio, S. Sakamoto, T. Inoue and H. Sumiya: Ultrahard Polycrystalline Diamond from Graphite, **421** (2003) 599.
- 2) 角谷均, 入船徹男: 高純度ナノダイヤモンド多結晶の合成とその特徴, SEIテクニカルレビュー, **165** (2004) 68.
- 3) H. Sumiya, T. Irifune, A. Kurio, S. Sakamoto and T. Inoue: Microstructure Features of Polycrystalline Diamond Synthesized Directly from Graphite under Static High Pressure, J. Mater. Sci., **39** (2004) 445.
- 4) H. Sumiya and T. Irifune: Indentation Hardness of Nanopolycrystalline Diamond Prepared from Graphite by Direct Conversion, Diamond Relat. Mater., **13** (2004) 1771.
- 5) H. Sumiya and T. Irifune: Hardness and Deformation Microstructures of Nano-polycrystalline Diamonds Synthesized from Various Carbons under High Pressure and High Temperature, J. Mater. Res., **22** (2007) 2345.
- 6) 角谷均, 入船徹男: 高硬度ナノ多結晶ダイヤモンドの微細構造と機械特性, SEIテクニカルレビュー, **172** (2008) 82.
- 7) H. Sumiya, K. Harano, T. Sato and S. Kukino, Proceedings of 4th CIRP International Conference on High Performance Cutting 2010: Mechanical Properties and Cutting Performance of Nano-polycrystalline Diamond, Vol. 2 (2010) 347.
- 8) 原野佳津子, 佐藤武, 角谷均, 久木野暁: ナノ多結晶ダイヤモンドの切削性能, SEIテクニカルレビュー, **177** (2010) 107.
- 9) H. Sumiya and K. Harano, Diamond Relat. Mater.: Distinctive Mechanical Properties of Nano-polycrystalline Diamond Synthesized by Direct Conversion Sintering under HPHT, in press.
- 10) H. Sumiya, K. Harano and T. Irifune: Ultra-hard Diamond Indenter Prepared from Nano-polycrystalline Diamond, Rev. Sci. Instrum., **79** (2008) 056102.