

ナノ多結晶ダイヤモンドの切削性能

原野 佳津子*・佐藤 武・角谷 均
久木野 暁

Cutting Performance of Nano-polycrystalline Diamond — by Katsuko Harano, Takeshi Sato, Hitoshi Sumiya and Satoru Kukino — Nano-polycrystalline diamond (NPD) obtained using direct conversion sintering process from graphite under high pressure and high temperature has a very fine texture composed of small diamond grains of several tens of nanometers without any binder materials or secondary phases. For this reason the NPD has significantly high hardness, no cleavage feature and high thermal resistance. Because of its superior features, the NPD is considered to be highly useful for cutting tools. Here, we describe some mechanical properties and several cutting performances of NPD. The Knoop indentation hardness tests showed NPD has very high Knoop hardness especially at high temperature; about 2 times higher than those of single-crystal diamonds (SCD) above 800°C. The data from wear tests using a diamond wheel indicated that the abrasive wear resistance of NPD is equivalent to those of the high wear-resistance directions on SCD, and 10 to 50 times higher than those of conventional polycrystalline diamond (PCD; sintered diamond with metal binder). The results of cutting tests for various work materials, such as Al-Si alloy, ceramics and cemented carbides, demonstrated that the NPD tool has a significantly higher cutting performance than conventional PCD tools or SCD tools. These results indicate that NPD has high potential with broad applications of cutting tool including a new processing method.

Keywords: polycrystalline diamond, cutting tool, mechanical properties, hardness, abrasive, wear

1. 緒言

ダイヤモンド結晶は物質中で最も高い硬度を持つため、耐摩工具や切削工具として広く利用されている。しかし、単結晶に特有の劈開性や結晶異方性は、用途によっては実用上大きな問題となる。一方、工具用材料として市販されている焼結ダイヤモンド（PCD）は、ダイヤモンド粉末をCoなどの結合材で焼結した多結晶体であり、劈開や機械的特性の異方性がなく靱性に優れるが、粒界に含まれる結合材の影響で、耐熱性に劣り、高温下において機械特性が著しく低下する。

当社は、グラファイト（Gr）を出発物質とした超高压高温下における直接変換焼結によって、焼結助剤や結合材を一切含まない、ダイヤモンド単相の強靱な多結晶体^{(1),(2)}を得ることに成功している。この多結晶体は、数十nmの超微粒ダイヤモンド粒子が互いに強固に直接接合した微細で緻密な組織を持つ⁽³⁾。このナノ多結晶ダイヤモンド（Nano-polycrystalline diamond, 以下NPDと記す）は極めて優れた機械特性を有する。単結晶を凌駕する硬度を持つ⁽⁴⁾上に、劈開性や結晶異方性がなく、粒界に介在物を一切含まない⁽⁵⁾。NPDは、これらの卓越した特長から、単結晶ダイヤモンドや焼結ダイヤモンドに替わる新硬質材料

として有望で、従来のダイヤモンド材料では対応できなかった切削工具の新たな用途への展開も期待される。

また、当社ではNPDの実用化に向けた大型化も進めており、写真1に示すような、最大径8mm、高さ10mmの良質な素材を安定して得る技術開発に成功しており、単結晶ダイヤモンドでは入手困難な大サイズの素材も安定供給が可能となっている。

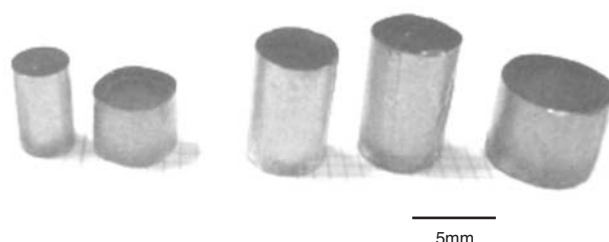


写真1 NPD大型素材 外観写真

本報では、NPDを切削工具材料として実用化する上で重要な機械的特性と、切削性能について調査した結果について報告する。

2. ナノ多結晶ダイヤモンドの合成と特徴

NPDは、等方性高純度グラファイトの成形体を出発物質として、圧力14～18GPa、温度2100～2300℃の超高压高温下で直接変換焼結させることにより得られる。超高压高温の発生は、マルチアンビル装置を用いて高融点金属ヒーターによる間接加熱により行なわれる。

図1にNPDのX線回折図形、写真2に組織のTEM像を示す。NPDは立方晶ダイヤモンド単相の等方的材料であり、平均粒径30～50nmの微粒子からなる微細組織であることが確認できる。

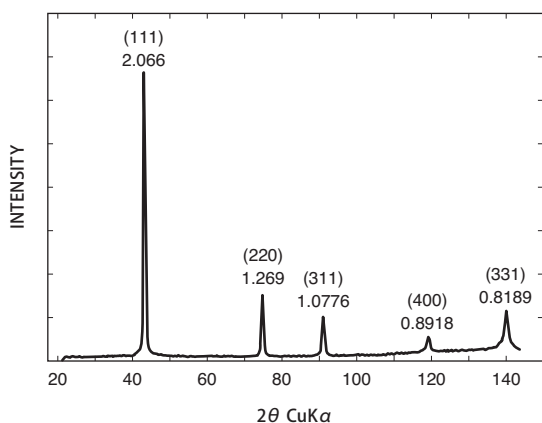


図1 グラファイトからダイヤモンドへの直接変換焼結により得られたNPDのX線回折図形

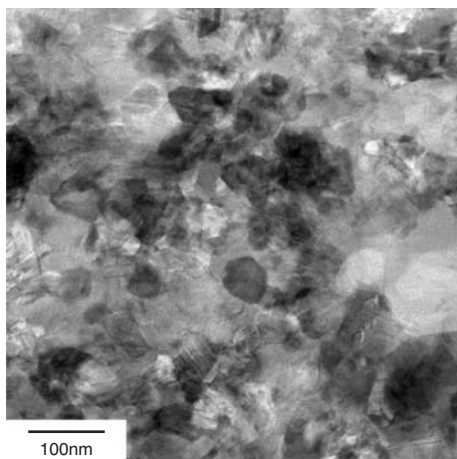


写真2 NPDの組織TEM像

3. ナノ多結晶ダイヤモンドの機械特性

次に切削工具材料として重要な指標である硬度と、耐摩耗性について述べる。硬度評価は微小ヌープ圧子により、室温から1000℃までの押し込み硬さ測定により実施した。また耐摩耗性評価として、メタルボンドダイヤモンドホイールによる高負荷高速条件での研削による擦り減り摩耗量を測定し、従来のダイヤモンド材料との比較を行なった。また、切削時の熱的負荷に対する機械特性の耐久性を調べるため、非酸化雰囲気におけるNPDの耐熱性を評価した。

3-1 硬度 各試料の表面をダイヤモンドホイールによりRa = 20nm程度に鏡面研磨して、その上にヌープ型圧子を押し込み、形成された圧痕のサイズから硬度を算出した。荷重は4.9N又は9.8Nとした。IIa型合成ダイヤモンド単結晶の(001)<100>方向の室温におけるヌープ硬度をリファレンスとして対比測定することによって、測定値の精度と信頼性を向上させた。

図2に示すようにNPDには単結晶ダイヤモンドに見られる硬度の結晶方位依存性がなく、室温では単結晶ダイヤの最も硬度が高い面方位と同等の硬度を有する。このため室温での硬度測定には合成IIa型ダイヤモンド単結晶の最も硬度が高い方位を圧子の先端方位に合わせて作成した高硬度ヌープ圧子(先端方位(001)<110>)を主に使用した⁽⁶⁾。

IIa型合成ダイヤモンド単結晶の硬度は200℃くらいから下がり始め、300℃では(001)<110>方向では50%以上低下する⁽⁷⁾。この硬度低下は結晶面のすべり変形が加熱により活性化されることによるもので、多結晶ダイヤモンドではこのような大幅な硬度低下は見られない。そこで、高温硬度測定にはNPDで作製したヌープ型圧子⁽⁸⁾を用いた。これらの圧子を用いることで圧子先端の破損なしに、NPD表面上に正常な圧痕を形成でき、正確な硬度評価を行うことが可能となった。

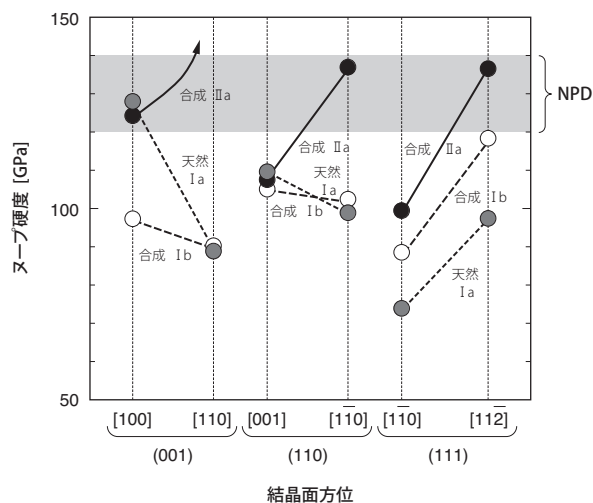


図2 室温におけるNPDと各種単結晶ダイヤモンドの硬度(荷重4.9N)

NPDは、**図3**に示すようにIIa型単結晶ダイヤモンドに比べて高温での硬度の低下率が低く400℃まで昇温させても室温の10%以下であった。さらに高温の800℃におけるNPDのヌープ硬度はIIa型合成単結晶の(001)<100>方向の硬度の10%以上、(001)<110>方向の硬度の2倍以上という高い硬度を示した。

高温下では、ヌープ圧子の押し込みによりダイヤモンド単結晶に特有の(111)<110>方向のすべり変形が誘起され易くなる。IIa型合成単結晶ダイヤモンドは、高純度で欠陥が少ないため、すべり変形による塑性変形が進展しやすく、塑性変形が誘起され易い高温下では、硬度低下が顕著となる。また、従来のダイヤモンド焼結体(PCD)の室温におけるヌープ硬度はダイヤモンド粒径が数μmの汎用材質で、約50GPa⁽⁹⁾と単結晶ダイヤモンドやNPDに比べて50%程度低い。更に金属結合材の影響で600℃~700℃から材質構造・特性に劣化が見られる。

一方、NPDは、粒界結合強度が高いこと、及び、塑性変形や亀裂伝播の粒界での抑制効果により、特に高温下での硬度特性に優れているものと考えられる。

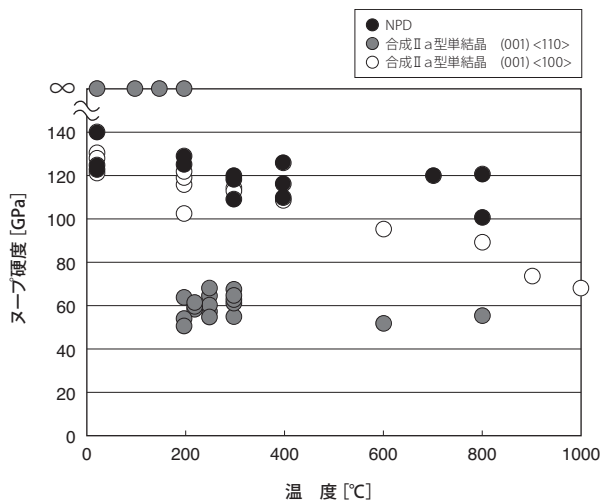


図3 NPDの高温硬度特性

3-2 耐摩耗性 試料から1mm□の角柱状のテストピースを作成し、高速自動研磨装置を用いて、一定荷重3kgf/mmにて2800rpmで高速回転させたメタルボンドダイヤモンドホイール(#800)に押し付けて研磨し、テストピースの摩耗量から摩耗速度を算出した。研磨の進行に伴い、砥石の砥粒表面形状や目詰まりの状態が変化し、研削能に影響を与える。この影響をなくすため、15秒間研磨するごとに10秒間ドレスを実施した。

測定結果を**図4**に示す。NPDの耐摩耗性は、合成Ib型ダイヤモンド単結晶の(001)<100>の約20倍、ドレッ

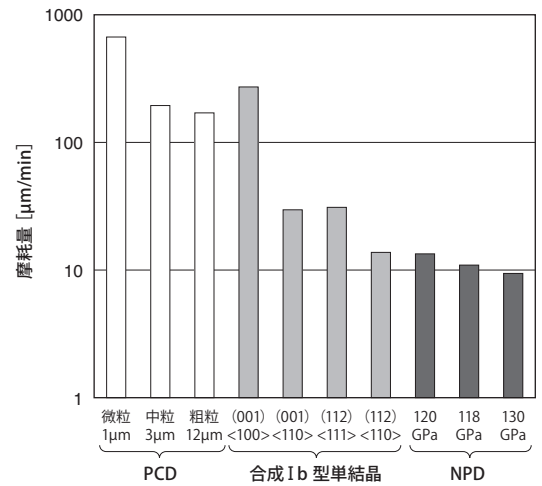


図4 NPDの耐摩耗特性
グラフ下段の表記はPCDは粒度、合成Ib型単結晶は評価した面方位、NPDはヌープ硬度を表す

サーなどの耐摩用途に用いられる高硬度方向である(112)<110>と同程度であった。また従来のダイヤモンド焼結体(PCD)の10~50倍の耐摩耗性を示した。

これらの摩耗機構を調査するため、NPD、Ib型単結晶ダイヤモンド(001)<100>及び、PCDの摩耗面の詳細観察を行った。**写真3**に磨耗面の高倍率SEM像を示す。本評価は加速試験として高負荷かつ高速条件で摩耗評価を行っ

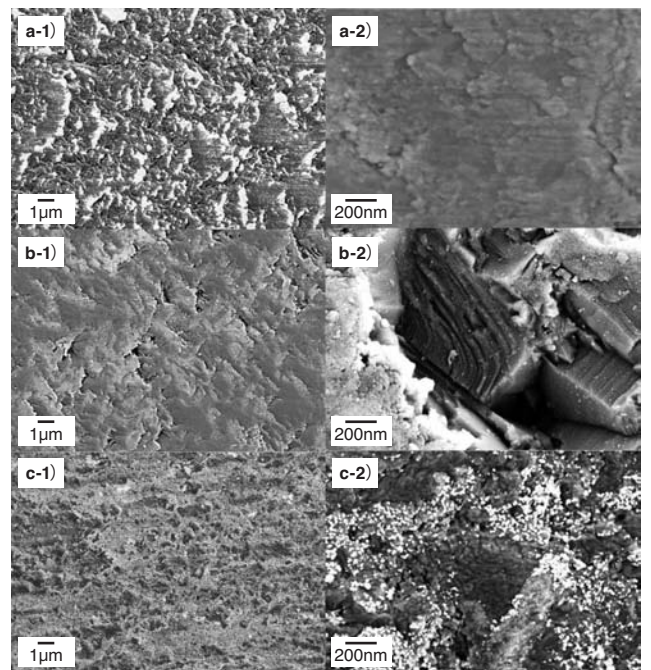


写真3 摩耗面の高倍率SEM観察像

- a) NPD
- b) Ib型単結晶ダイヤモンド(001)<100>
- c) PCD 微粒

たため、いずれの面も非常に荒い性状となっている。メタルボンドダイヤモンドホイールの砥粒による引っかきや擦過時の衝撃により、せん断応力が加わり多数のマイクロクラックが発生している。

NPDの摩耗面には、粒径に相当する数十nmの粒子が特徴的に現れている。これらは(111)<110>など耐摩耗性が極めて高い面方位が砥粒の擦過方向に合致した形で摩耗面に現れていた粒子であると考えられる。Ib型単結晶ダイヤモンド(001)<100>の摩耗面に現れているクラックには、劈開ステップが多数現れており、微小劈開の集積摩耗であることが分かる。また、PCDの摩耗面には多数のクラックの他に粒子脱落も観察された。

単結晶ダイヤモンドの摩耗速度は面方位への依存性が強く現れており、機械的摩耗における摩耗量の異方性に関するWilks⁽¹⁰⁾らの報告と矛盾しない。摩耗面の詳細観察により、微小劈開の集積による摩耗であると認められることから、砥粒による機械的摩耗が主体であり、ダイヤモンドホイールのメタルボンドとの反応による熱化学的摩耗の寄与は少ないと考えられる。PCDの耐摩耗性はダイヤモンド粒径や結合材の含有量に依存する。粒径が小さく、結合材の含有率が多いほど耐摩耗性が低下することが一般的に知られており、本評価でもこの傾向が認められる。PCDはダイヤモンド粒子同士が金属結合材の触媒作用によって結合した、連続的な構造体と金属結合材の複合材料である。二者の熱膨張差によって、ダイヤモンドの構造体に導入された微小クラックが、砥粒擦過時の機械的衝撃によって進展し、粒子脱落を招いたと推測される。またPCDに含まれる金属結合材(Co)が触媒として作用し、化学反応によりダイヤモンドの黒鉛化が生じ、摩耗が進行していると推測される。ダイヤモンド粒子が微粒であるほど、結合材との界面が多く反応断面積が大きくなり、化学的摩耗が進み易くなる。このため、摩耗速度が大きくなったものと考えられる。

NPDは、結合材を含まず、構成する粒子の方位もランダムで、非常に高い粒界強度で結合している⁽³⁾。このためPCDのような粒子脱落による摩耗が少なく、単結晶ダイヤモンドのような摩耗の方位依存性もなく、どの研磨方向に対しても(111)<110>のような高耐摩耗面方位のダイヤモンド粒子が多数存在する。摩耗面の高倍率SEM像に現れている微小粒子がこのような耐摩耗性の高い面方位が現れた粒子であり、これらの耐摩耗性が高い粒子面に依って、単結晶ダイヤモンドの高耐摩耗面方位と同等の非常に高い耐摩耗性を示したと考えられる。

3-3 耐熱性 試料をダイヤモンドホイールによりRa = 20nm程度に鏡面研磨し、Ar置換雰囲気中で1000℃以上に昇温して1時間保持した後、室温でRaman分光測定と硬度測定を行った。

1600℃まで昇温してもRamanスペクトルはダイヤモンドの1333cm⁻¹のピークのみが得られ、グラファイト化やアモルファスカarbonなどへの変換は認められなかった。

また、1400℃までの昇温では、室温における硬度と変化はなく、1600℃まで昇温した試料で室温硬度よりも約8%低下した。Ib型合成単結晶ダイヤモンドでも同様の傾向であり、(001)<100>の硬度は1400℃までの昇温では室温硬度と変化なく、1600℃まで昇温した試料で室温硬度より約6%の低下が認められた。

非酸化雰囲気中でダイヤモンドは1500~1600℃以上で黒鉛化することが知られており⁽¹¹⁾、1600℃での硬度低下は、黒鉛化の開始に伴い、結晶表面の結晶性が低下したことに起因していると考えられる。PCDは上述したように、金属結合材の影響で、600~700℃でダイヤモンドの構造体と結合材の熱膨張差によりマイクロクラックが導入されるため、600℃を超える熱履歴を与えると材質が大きく劣化してしまう。これに対し、結合材や焼結助剤を含まないNPDは、単結晶ダイヤモンドと同等の耐熱性を示し、非酸化雰囲気中では1400℃までの昇温履歴を与えても硬度低下は生じない。

4. 切削性能評価

NPDの切削工具として必要な機械特性である硬度と耐摩耗性、耐熱性の評価から、単結晶ダイヤモンドを凌駕する特性を持つことを確認した。そこで、切削工具としての実用性能を評価する目的で、Al合金、セラミックス、超硬材料に対する切削性能を調査した。

4-1 アルミ合金の高速切削 高精度刃先加工を施したNPD工具で、エンジンピストン・シリンダ材料である高Siアルミ合金A390(17% Si-Al: U字溝4本付き)丸棒を切削速度Vc = 800m/min、切込み量Ap = 0.2mm、送り量f = 0.1mm/revで高速断続切削した結果を図5に示す。NPD工具の耐摩耗性は、従来のPCD工具(粒径0.5μm)の10~20倍であった。高Siアルミ合金を切削する際の工具摩耗は、被削材中の硬質粒子によるアブレイジブな摩耗

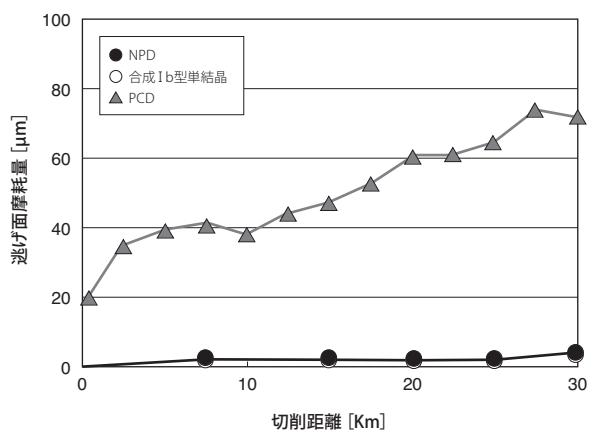


図5 高Siアルミ合金(A390)に対するNPDの切削性能(断続旋削)

に加え、刃先の局所な温度上昇が影響すると考えられる。PCDは金属結合材 (Co) を含むことから、切削点での温度上昇に伴い微細クラックや粒子脱落、グラファイト化が生じて摩耗が進行するが、NPDは結合材を含まず耐熱性に優れ、粒子間結合強度も高いため、優れた耐摩耗性を表したものと考えられる。NPD工具は、刃先稜線の精度を0.1 μm 以下に高精度化することで単結晶ダイヤモンド工具と同等の高い被削面精度 (Ra = 0.7 μm) が得られることが分かった。

4-2 セラミックレンズ加工 先端角45°先端刃幅2 μm の先鋭精密工具 (写真4) を試作し、精密旋盤により、遠赤外線カメラ用ZnSセラミックフレネルレンズの切削テストを行った。ナノ多結晶ダイヤモンドは数十nmの超微粒子が強固に粒子間結合しているため、工具先端部まで非常に精密な刃先が得られる。

直径20mmのセラミックレンズを2000rpmで回転させ、 $A_p = 0.01\text{mm}$ 、 $f = 0.007\text{mm/rev}$ で端面旋削した。その結果、図6に示すようにNPD工具は天然単結晶ダイヤモンド (110) <110>工具に比べ、はるかに優れた工具寿命を有することを確認した。本評価では、被削面精度が

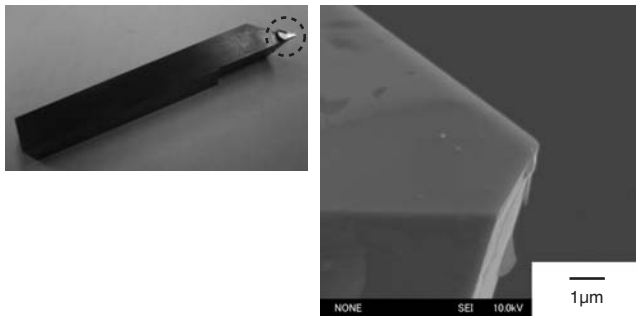


写真4 NPD先鋭工具刃先精度

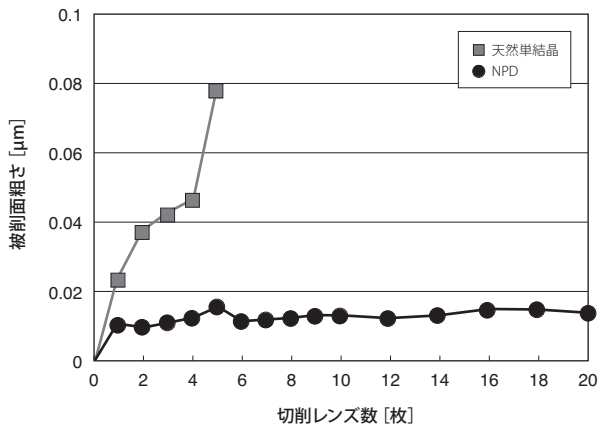


図6 ZnSセラミックスのレンズ加工におけるNPDの切削性能

0.05 μm 以上に悪化すると工具寿命と判断したが、単結晶ダイヤモンドが寿命となった切削長の5倍を超えても被削面精度0.02 μm 以下と安定して良好であった。切削後刃先の詳細観察により、単結晶ダイヤモンドでは、耐摩耗性の低い面方位の摩耗が進行し、刃先稜線を崩し、切れ刃を損なっていることがわかった。この摩耗は微小劈開の集積によるものと思われる。これに対し、NPD工具は、何れの方角も高い耐摩耗性を有するため刃先形状の崩れが少なかった。これにより、良好な加工面状態が維持できたと考えられる。

4-3 汎用超硬合金切削 (旋削) 汎用の金型用超硬合金 (D2: WC-7% Co、粒径2 μm) に対する切削性能を確認する目的で、 $V_c = 20\text{m/min}$ 、 $A_p = 0.05\text{mm}$ 、 $f = 0.1\text{mm/rev}$ で旋削による切削評価を行った。結果を図7に示す。単結晶ダイヤモンド工具は、切削長20mで大きく欠損したのに対し、NPD工具は280mまで切削後も顕著な欠損はなく、PCD工具B (平均粒径5 μm) の5倍以上、PCD工具C (平均粒径30-50 μm) の3倍以上の耐摩耗性を有することを確認した。

次に精密切削性能を評価する目的で、先端角45°のV字型先鋭工具を作製して、超精密旋盤を用い、超微粒超硬合

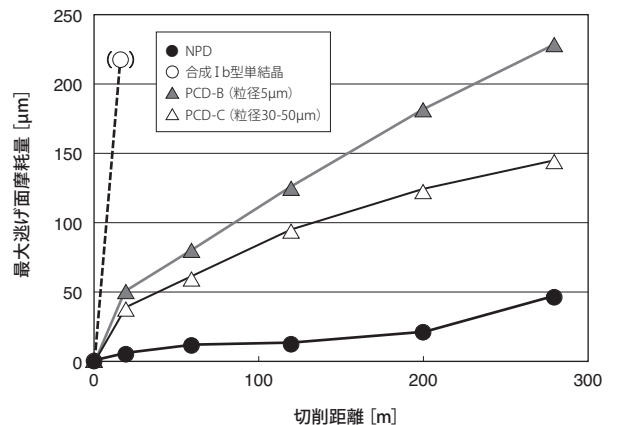


図7 汎用超硬合金 (D2) に対するNPDの切削性能

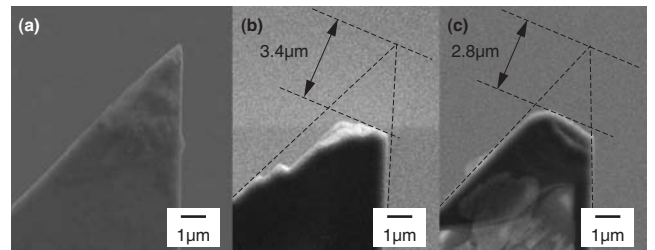


写真5 超微粒超硬切削前後の刃先写真

- a) 切削前の刃先形状
- b) Ib型単結晶ダイヤモンド切削後の刃先 (切削距離400m)
- c) NPD切削後の刃先 (切削距離800m)

金 (WC-12% Co、粒径0.3 μ m) を $V_c = 9.6 \sim 5.2$ m/min、 $A_p = 1.0$ μ m、 $f = 0.5$ μ m の切削条件にて端面施削を行い、Ib型合成単結晶ダイヤモンド工具と比較した。

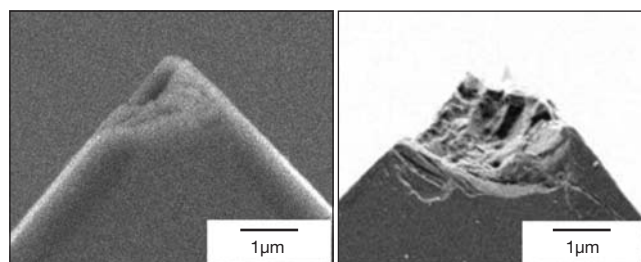
切削前後の刃先形状を写真5に示す。単結晶ダイヤモンド工具では切削初期に欠損が生じ、切り込み側の稜線から刃先が大きく欠損しているのに対し、NPD工具では顕著な欠損なく、刃先先端のみ摩耗していた。また、NPD工具では、単結晶ダイヤモンド工具が切削不能となった2倍以上の切削距離まで溝形状加工が可能であることがわかった。

以上のように、汎用超硬合金の比較的高効率な切削、精密切削のいずれにおいてもNPDは、PCD及び、単結晶ダイヤモンドに比べ、耐欠損性・耐摩耗性共に非常に優れた工具材料であることを確認した。

4-4 バインダレス超硬合金精密切削（プレーナ加工）
次に、ガラス製光学部品などの金型として用いられるバインダレス超硬合金の超精密切削性能評価を行った。バインダレス超硬合金は非常に硬質 (Hv23~25GPa) であり、切削では対応できず、通常は研削により加工されている。研削では面性状に劣るため、仕上げ研磨を行なうが、形状精度と面精度を同時に達成できる超精密切削での鏡面加工が望まれている。

先端角90°すくい角20°のV字型先鋭工具により、超精密ナノ加工機を用いて、導光板を模擬した深さ1.2 μ mのV溝のプレーナ加工を行った。 $V_c = 10$ mm/minで、深さ0.3 μ mずつ4回切り込み、1本の溝を加工した後、横方向に2 μ m工具を移動させて次の溝へ移る加工方法により、長さ20mmの溝を30本形成した。

その結果、単結晶ダイヤモンド工具による加工では、1本目から溝形状が崩れているのに対し、NPD工具では、20本目まで工具形状を転写したV溝形状に加工することができることが分かった。写真6にV溝を30本切削した後の刃先写真を示す。単結晶ダイヤモンド工具の刃先は大きく欠損し、先端形状が崩れてしまっているが、NPD工具では、先端のすくい面側に1 μ m程度の欠損が見られるだけで、逃げ面側の形状は保たれていた。NPDは、超硬合金材料であるバインダレス超硬合金に対しても単結晶ダイヤモンドを超える切削性能を持つことを確認した。



(a) NPD工具

(b) 単結晶工具

写真6 バインダレス超硬切削後の刃先SEM像

5. 結 言

超高圧高温下 (14~18GPa、2100~2300°C) でグラファイト原料を直接変換焼結させて得られる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、PCD及び、単結晶ダイヤモンドを大きく凌駕する優れた特性を確認した。

さらに、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。その結果NPD工具は、硬質アルミ合金やセラミックス材料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超硬材質の精密切削においても高いポテンシャルを持つことを確認した。

NPD工具は、単結晶ダイヤモンド工具と同等の高精度な切削加工が行える上、工具寿命が要求される大面積加工や、これまで刃先の欠損により切削加工が適用できなかった超硬質材料の精密切削にも対応できる可能性があり、次世代の精密切削工具として非常に有望な材料である。

用語集

PCD

polycrystalline diamond：市販されている焼結ダイヤモンドで、金属バインダや焼結助剤を含む多結晶ダイヤモンド。

CVD

Chemical Vapor Deposition：原料ガスを化学反応させて合成する方法。

Ib型合成単結晶ダイヤモンド

超高圧高温下で合成して得られる結晶内に孤立置換型の窒素を含む黄色い単結晶ダイヤモンド。

当社製SMICリスタルなど工業用に用いられる人工単結晶ダイヤモンドのほとんどを占める。

ラマンスペクトル

結晶性や不純物評価に用いられるラマン分光により得られるスペクトル。

炭素材料の同定や結晶性の評価に多用される。

参考文献

- (1) T. Irifune, A. Kurio, S. Sakamoto, T. Inoue, H. Sumiya, "Ultrahard polycrystalline diamond from graphite", Nature., 421, 599-600 (2003)
- (2) 角谷均、入船徹男、「高純度ナノダイヤモンド多結晶体の合成とその特徴」、SEIテクニカルレビュー vol.165、68-74 (2004)
- (3) H. Sumiya, T. Irifune, A. Kurio, S. Sakamoto, T. Inoue, "Micro structure features of polycrystalline diamond synthesized directly from graphite under static high pressure" J. Mater. Sci., 39, 445-440 (2004)

- (4) H. Sumiya, T. Irifune, "Indentation hardness of nano-polycrystalline diamond prepared from graphite by direct conversion", *Diamond relat. Mater.*, 13, 1771-1776 (2004)
- (5) 角谷均、入舩徹男、「高硬度ナノ多結晶ダイヤモンドの微視構造と機械特性」、SEIテクニカルレビュー vol. 172、82-88 (2008)
- (6) H. Sumiya, "Super-hard diamond indenter prepared from high-purity synthetic diamond crystal", *Rev. Sci. Instrum.*, 76, 026112 (2005)
- (7) H. Sumiya, "Thermally activated deformation under Knoop indentations in super-hard directions of high-quality synthetic type IIa diamond crystals", *Diamond Relat. Mater.*, 15, 1576 (2006)
- (8) H. Sumiya, K. Harano, T. Irifune, "Ultrahard diamond indenter prepared from nano polycrystalline diamond", *Rev. Sci. Instrum.*, 79, 056102 (2008)
- (9) E. M. Wilks, "Properties and application of diamonds", Butterworth-Heinemann Ltd., Oxford, pp. 310 (1991)
- (10) E. M. Wilks, J. Wilks, "The resistance of diamond abrasion", *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 5, 1902 (1972)
- (11) E. M. Wilks, "Properties and application of diamonds" Butterworth-Heinemann Ltd., Oxford, pp. 342 (1991)
-

執筆者

原野佳津子* : エレクトロニクス・材料研究所
アドバンストマテリアル研究部 主席
ダイヤモンド材料及び応用製品の開発に
に従事



佐藤 武 : エレクトロニクス・材料研究所
アドバンストマテリアル研究部 主席

角谷 均 : エレクトロニクス・材料研究所
アドバンストマテリアル研究部 グループ長
部門スペシャリスト 工学博士

久木野 暁 : 住友電工ハードメタル(株) ダイヤ技術開発部
グループ長

*主執筆者