



合成ダイヤモンドの新展開 「高硬度ナノ多結晶ダイヤモンド」

角 谷 均

Novel Development of High-Pressure Synthetic Diamond “Ultra-hard Nano-polycrystalline Diamond”—— by Hitoshi Sumiya —— Single-phase (binderless) ultra-hard nano-polycrystalline diamond (NPD) has been successfully synthesized by direct conversion sintering from graphite under ultra-high pressure and high temperature. The hardness of NPD is considerably high, far surpassing that of single-crystal diamonds even at high temperature. In addition, NPD shows outstanding strength, possessing no cleavage features and no anisotropy of mechanical properties. The NPD consists of very fine grains of several tens nanometers without containing any secondary phases and binder materials which greatly affect the mechanical properties and thermal stability. These characteristics of NPD suggest potential applications of this novel material to innovative cutting tools and wear resistance tools. This report reviews our systematic studies concerning NPD, featuring its synthesis mechanism, characteristics and applications.

Keywords: diamond, hardness, nano-polycrystal, high pressure synthesis, direct conversion

1. 緒 言

われわれは、従来のダイヤモンドを凌駕する「超ダイヤモンド」を開発した。数十nmの微細な粒子が極めて強固に直接結合した、透光性のあるナノ多結晶ダイヤモンド(NPD)で、その硬度、強度、耐熱性は従来のダイヤモンドをはるかに凌ぐ。ダイヤモンド単相(バインダレス)の多結晶であるが、単にダイヤモンド粉末をバインダー(結合材)なしに焼き固めた焼結体ではない。超々高圧下の直接変換法を発展させた新しいプロセスで得られる、単結晶でも焼結体でもない斬新なニューダイヤモンドである。

一般に、結晶は方向によって強さや硬さが異なる。立方晶系の結晶においても、格子面の間隔や面内原子密度が結晶方位によって違うため、劈開性がある、硬度や耐摩耗性などの機械特性に異方性がある。物質の中で最も硬いとされるダイヤモンドの結晶も、衝撃を与えると、方位によっては劈開により容易に壊れてしまう。また、その押し込み硬さは、面方位によっては2倍近くも変化し、耐摩耗特性も結晶面方位によって著しく異なる。このような単結晶ダイヤモンドが持つ劈開性や機械特性の異方性は、その応用に際して時として大きな問題となる。一方、多結晶体となると、劈開性がなくなり、強靱となって、機械特性が等方的となる。しかし、現在、切削工具や耐摩工具として市販されている多結晶ダイヤモンドはダイヤモンド粉末をCoなどの焼結助剤や結合材を用いて焼き固めた焼結体であり、粒界にこれらの添加物を含有する。この粒界介在物は、機械的特性や耐熱性を劣化させ、工具としての性能を大きく低下させる。このような焼結助剤や結合材を含まな

いダイヤモンド単相の多結晶は、硬さ、強さ、耐熱性が調和した理想の硬質材料と言える。このようなバインダレス多結晶ダイヤモンドは、ダイヤモンド粉末の超高压高温での固相焼結や、気相合成法(CVD)により得られることが知られているが、粒子界面の空隙や不十分な粒子間結合力のため、工具用バルク素材として十分な性能を有する多結晶は今のところ得られていない。

われわれは、高純度グラファイトを出発物質として、超々高圧高温下(15GPa以上、2200°C以上)での間接加熱による直接変換焼結法により、数十nmの微細なダイヤモンド粒子からなるダイヤモンド単相のナノ多結晶ダイヤモンド(Nano-polycrystalline diamond、以下NPDと記す)の作製に成功した^{(1),(2)}。このNPDは、構成するダイヤモンド粒子が数十nmと非常に微細で、粒界に介在物や気孔がなく、それぞれの粒子同士が極めて強い力で直接結合している⁽³⁾。このため、写真1に示すように透光性を有する。また、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のため、単結晶ダイヤモンドを凌駕する硬さを持つ^{(4)~(6)}。さらに、単結晶ダイヤモンドの欠点である劈開性がなく、高強度で、機械特性の異方性がない。ダイヤモンド単相であるため耐熱性も高く、高温下でも硬度や強度が大きく低下しない^{(7)~(9)}。この優れた特長から、NPDは切削工具や耐摩工具などの工具用硬質材料として大きな展開が期待できる。さらに、透光性を持つことから、高強度耐環境性の光学部品としても有用である。われわれは、このNPDの実用化に向けて、大型化や量産技術の開発を



写真1 超高压高温下での直接変換により得られた高硬度ナノ多結晶ダイヤモンド

推し進め、8-10mmサイズの大型で良質なNPDの量産ができるようになってきている。そして、各種用途に対して実用性能の評価を実施、いずれも良好な結果が得られ^{(7)、(8)}、一部用途には製品化を進めている。

本稿では、このNPDの合成、キャラクタリゼーションから応用まで、われわれが系統的に取り組んできた研究の結果を総括する。

2. 直接変換による多結晶ダイヤモンドの合成

現在、工業生産されている合成ダイヤモンドのほとんどは、鉄系金属の溶媒（触媒）を用いて、圧力5-6GPa、温度1300-1400℃程度の条件で製造されているが、溶媒を用いずに、グラファイトを高圧高温下で直接ダイヤモンドに変換（無触媒相転移）させることもできる。このためには、溶媒を用いる方法に比べて10GPa以上の圧力と2000℃を超える温度が必要とされる^{(10)、(11)}が、この直接変換と同時に焼結させるとバインダーなしでダイヤモンド単相の強固な多結晶体が得られる可能性がある。このような超々高圧高温下での直接変換焼結によるバインダレス多結晶体は、ダイヤモンドと類似の結晶構造や性質を持つ立方晶窒化ホウ素（cBN）では8GPa、2100℃以上の条件で得られることが確認されている^{(12)、(13)}。しかし、ダイヤモンドに関しては種々試みられているものの、強固な多結晶体は確認されていなかった。この主な理由は、10GPaを超える超高压の安定発生が難しい上に、この圧力下では、通常使われるグラファイトヒーターがダイヤモンドに変換してしまい、加熱が不可能となるからである。そこで、直接通電^{(11)、(14)、(15)}やレーザー照射⁽¹⁶⁾による加熱が試みられたが、これらの方法では、加熱時間が短く、かつ温度分布に大きなムラがあり、未変換グラファイトの残留や焼結の不均一性が避けられない。試料サイズも0.1mm以下に限られていた。一方、高圧科学や地球科学の研究において、多段式マルチアンビル超高压装置による超々高圧発生技術と、高耐熱性ヒーターを用いた間接加熱技術の開発により、

圧力20GPa前後、温度2000～3000℃の発生がラポレベルで可能となりつつある。われわれはこの技術を発展させて、工業レベルでの超高压高温発生を実現し、出発物質（グラファイト）の調整や合成条件の最適化などの系統的なプロセス開発により、粒径数十nmの粒子が強固に、かつ均一に直接結合した高硬度のナノ多結晶体ダイヤモンド（NPD）の合成に成功した^{(1)、(2)}。開発当初は、1mm程度の小さな試料でクラックや欠陥も多かったが、高压容器や試料室の改善と大型化、生産技術の向上により、最近では8-10mmの大型で良質なNPDが安定して得られている。次に、そのプロセスの概要を述べる。

出発物質に、粒径数 μm のグラファイト粉末からなる純度99.99%以上の高純度グラファイト成形体を用い、**図1 (b)**に示すような川井式6-8型マルチアンビル装置と試料室構成で超高压高温を発生させる。従来は**図1 (a)**に示すアンビル-シリンダタイプ（ベルト型）の高压装置が利用されてきたが、工業的に発生できる圧力は8GPa程度に限られる。6-8型マルチアンビル装置の場合、8個のアンビルが等方的に圧されるため、それぞれのアンビルにかかる応力は圧縮が主体となり、引張応力があまりかからない。このため、アンビルを破壊することなく20GPaを超える超圧力を安定発生できる。良質なNPDを再現良く得るための主なポイントは、出発物質の純度や結晶性の選定、高融点ヒーターによる間接加熱の安定化と合成圧力温度の最適化である。種々の条件でダイヤモンドへの直接変換実験を行った結果を**図2**に示す。この図の破線付近で、立方晶のダイヤモンド（cubic diamond、以下c-Diaと記す）に変換し出し、六方晶ダイヤモンド（hexagonal diamond、以下h-Diaと記す）も回収される。未変換のグラファイトは圧縮型グラファイト（compressed graphite）として残留する。温度の上昇とともに、c-Diaの生成量が多くなり、未変換グラファイトやh-Diaは相対的に少なくなる。そして図の実線より高压高温側（およそ15GPa以上、2200℃以上）で、完全にダイヤモンドに直接変換し、強固に焼結

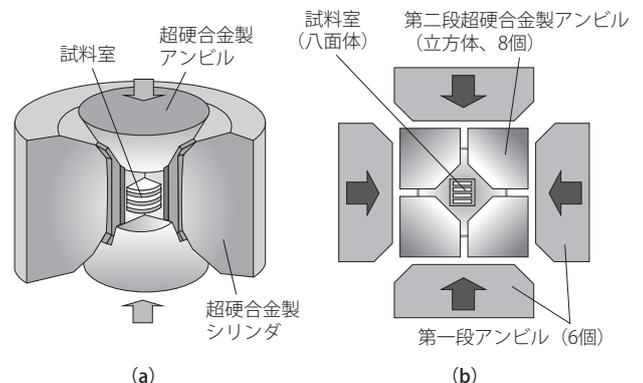


図1 ベルト型装置 (a)と、川井型 (6-8型) 二段式マルチアンビル装置 (b)

した多結晶ダイヤモンドが得られる。そのX線回折図形を見ると、立方晶ダイヤモンドの回折線のみでグラファイトや六方晶ダイヤモンドの回折線は認められない。この多結晶ダイヤモンドは写真1のように透光性を示す。

ここで、出発物質のグラファイトの粒径や結晶性により、立方晶ダイヤモンドへの変換開始圧力温度が変化する。グラファイトの粒径が小さい、あるいは結晶性が低いほど、次項で述べる拡散型相転移プロセスが進みやすく、合成温度圧力条件がよりマイルドになり、h-Diaの生成も少なくなる。たとえば、アモルファスカーボンやグラッシーカーボンを出発物質とすると、10GPaで1800℃、15GPaでは1600℃程度でもダイヤモンドに変換する^{(17),(18)}。また、フラーレン(C60)やカーボンナノチューブ(CNT)などのグラファイト以外の炭素材料からもダイヤモンドへ直接変換する^{(19),(20)}。これらの非グラファイト状の炭素は、低結晶性やアモルファスグラファイトと同様の低圧低温で立方晶ダイヤモンドに完全変換し、h-Diaの生成は全く見られない。そして1600-1800℃の合成温度条件で、10nm以下の非常に微細な多結晶ダイヤモンドが得られる⁽²¹⁾。ただし、このような出発物質から得られる多結晶ダイヤモンドは、低い温度での焼結であることと出発物質の不純物等の影響で粒子間結合が弱く、機械的特性に劣る傾向にある^{(5),(6)}。

図2には比較のため、高純度六方晶窒化ホウ素(hBN)を出発物質にしたときの立方晶窒化ホウ素(cBN)への直接変換の実験結果⁽²²⁾も合わせて示した。強固に焼結した緻密で高純度なダイヤモンド、cBNの多結晶体が得られる最低温度は何れも2300℃程度であるが、圧力としてはダイヤモンドの方が1.5-2倍高い。なお、hBNからcBNに直接変換する圧力温度は、出発物質の結晶性に大きく依存することが知られており^{(23),(24)}、上に述べたように、ダイヤモンドの場合でも類似の傾向を示す。

3. 微細構造と変換メカニズム

上記のようにして、高純度グラファイトから16GPa、2300℃の条件で得られたNPDの透過電子顕微鏡(TEM)像を写真2に示す。非常に微細で緻密な組織で、主に直径数十nmの自形を持つ粒状のダイヤモンドから形成されている。出発物質の粒径や結晶性、合成条件によっては、部分的にラメラ状(層状)の組織が見られる場合がある。このラメラ状組織も立方晶ダイヤモンドからなるが、それぞれのダイヤモンドは自形を持っていない。電子線回折像から、前者の粒状ダイヤモンドの方位は全くランダムであるのに対し、後者の層状ダイヤモンドの層方向はいずれも<111>方位に揃っていることがわかる⁽³⁾。このラメラ構造の占める割合は、出発物質のグラファイトの結晶性や粒径によって左右され、グラファイトの結晶性が高いほど多く、逆に、低結晶あるいは微粒であるほど少なくなる。後述するように、グラファイト構造を持たない非グラファイト状炭素を出発原料とすると、このようなラメラ構造はまったく見られない。TEMおよび電子線回折の詳細な調査から、このラメラ構造は、グラファイトから無拡散型相転移により、六方晶ダイヤモンドを経て立方晶ダイヤモンドに変換したものであることが判明している⁽³⁾。無拡散で相転移したために、ラメラ構造部の立方晶ダイヤモンドは自形を持たず、出発物質のグラファイトの形を反映した層状の形状を持つのである。なお、組織の大部分を占める粒子状のダイヤモンドからなる均質な組織は、「グラファイトの原子結合の切断」→「原子の移動」→「ダイヤモンド格子への組み替え(再編成)」のプロセスからなる拡散型相転移により形成されたもので、それぞれの粒子はランダムな方位を向いている。拡散型相転移プロセスでは、表面エネルギーが最小になるように結晶が形成されていくため、それぞれ多面体の自形を持った粒状の結晶となる。

このような機構の異なる2つの相転移が同時に起こる理由は、それぞれのグラファイト粒子にかかる最大の圧縮応力や剪断応力の方位が粒子によって異なり、それぞれが

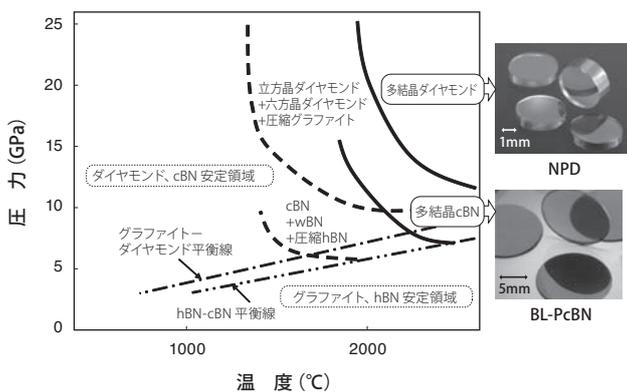


図2 直接変換によるダイヤモンドおよびcBNへの変換開始条件(破線)と、高硬度多結晶ダイヤモンドおよび多結晶cBNの合成領域(実線)

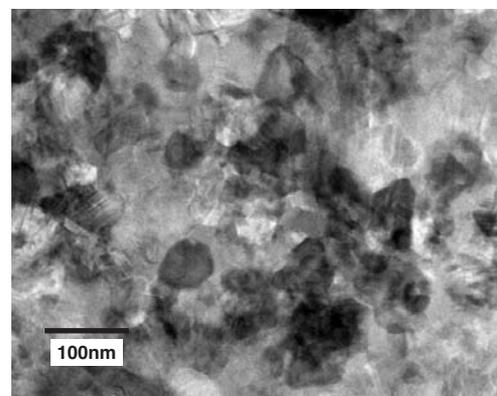


写真2 ナノ多結晶ダイヤモンドの微細構造(TEM像)

違った変形をするからと考えられる⁽⁶⁾。この変形の仕方によって変換パスが拡散型相転移と無拡散型相転移に分かれ、その結果上記のような複合組織が形成される。無拡散型相転移は、出発物質のグラファイトが高い結晶性を有し、かつc軸方向に優勢的な圧縮を受けたときに起こりやすい。このときab軸方向に圧縮を優勢的に受けると無拡散型相転移となる。一方、グラファイトの結晶性が低く、あるいは微粒である程、無拡散型相転移による変換プロセスが少なくなり、ラメラ構造の占める割合が少なくなる。そして、グラファイト型構造を持たない炭素材料、たとえばアモルファスカーボンやフラーレン、カーボンナノチューブなどのいわゆる非グラファイト状炭素を出発物質に用いると、すべてが拡散型相転移によりダイヤモンドに変換し、ラメラ構造は見られなくなる⁽⁶⁾。

4. 各種特性

このようにNPDは非常に微細な粒子が、強い力で互いに直接結合した組織構造を持つ。このため、従来のダイヤモンドでは見られない特徴的で驚くべき特性を有している。ここでは、高純度グラファイトから16GPa、2300℃の条件で直接変換により得られたNPDの各種特性について述べる。低結晶性グラファイトや非グラファイト状の各種炭素を出発物質とした多結晶ダイヤモンドは、非常に微細な粒子からなるものの、その特性は出発物質の不純物や吸着ガス等の影響により大きく変化するため、ここでは述べない。この詳細は文献(5)、(6)を参照されたい。

4-1 硬度 NPDは非常に硬いため、通常の天然単結晶ダイヤモンド圧子ではすぐに破壊してしまい、正しい評価が困難である。そこでわれわれは、NPDのより正確な硬度評価のため、高硬度方位を持つ合成IIa型単結晶ダイヤモンド製の高硬度ヌープ圧子⁽²⁵⁾を用いた。この圧子の軸方向(001) <110>の硬度は150GPa以上である⁽²⁵⁾。図3

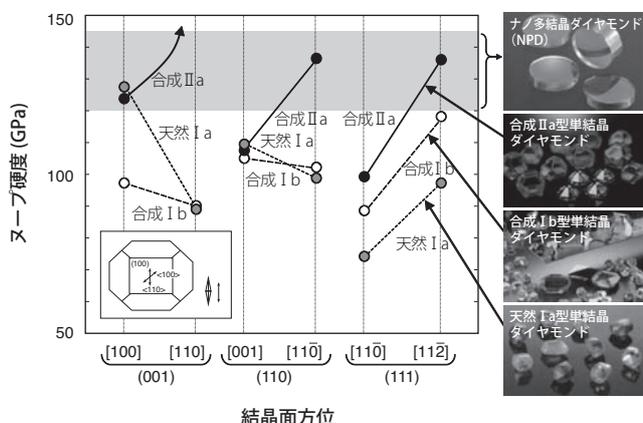


図3 ナノ多結晶ダイヤモンドと各種単結晶ダイヤモンドのヌープ硬度 (室温、荷重: 4.9N)

に、NPDのヌープ硬度を、天然および合成の単結晶ダイヤモンド (以下SCD) と比較して示した。NPDの硬度はおよそ130GPa (±10GPa) で、天然Ia型や合成Ib型などの、ダイヤモンドの中で最も普遍的なI型 (窒素不純物を含む) の単結晶の硬度 (70-120GPa) より高い。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く、劈開性がない。さらに、圧痕近傍の微細クラックのTEM観察により、破壊モードは粒内破壊が優勢であって粒子間結合力が非常に高いこと、クラックの進展が粒界で阻止される効果で耐亀裂伝搬性 (破壊靱性) も高いことが明らかになっている^{(5)、(6)}。

図4に、NPDの高温ヌープ硬度を、単結晶ダイヤモンドの中で最も高い硬度を有する合成のIIa型SCDと比較した結果を示す^{(7)~(9)}。なお、高温下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、この高温硬度測定にはNPDから作製したヌープ圧子⁽²⁶⁾を用いている。図4からわかるように、NPDは高温下でも硬度の低下率は小さく、800℃においても100GPaを超える高い硬度を維持している。一方、合成IIa型SCDの(001) <110>のヌープ硬度は、室温において150GPa以上と、異常に高く、圧痕が形成されない⁽²⁷⁾。しかし、温度を上げていくと200-300℃から熱によって塑性変形が活性化され、硬度が急激に低下し、300℃以上で60GPa程度 (Ib型結晶と同程度) にまで下がる⁽²⁸⁾。この結果、800℃におけるNPDのヌープ硬度は、合成IIa型SCD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。高温下では、SCDは(111) <110>すべり系を主体とした面すべりにより塑性変形が促進されて硬度が大きく低下するが、NPDは、粒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ダイヤモンド焼結体 (以下PCD) は600-

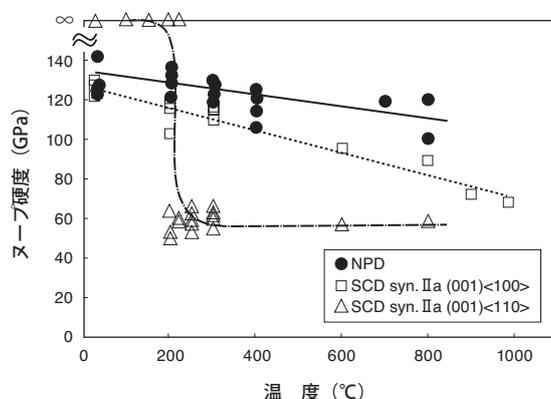


図4 ナノ多結晶ダイヤモンド (NPD) と、合成IIa型単結晶ダイヤモンド (SCD syn. IIa) の高温ヌープ硬度

700℃で材質が大きく劣化し、硬度が著しく低下する(4-2および4-4項参照)。

4-2 強度特性 図5は、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である。ここで、NPDとPCDのTRSは、SiC製の治具を用いてスパン長4mmで測定した。NPDの室温におけるTRSは約3GPaで、その値は他のセラミック材料や従来の結合材を含むPCDより高く、超合金に近い。図5の中でNPDは、一番右上に位置しており、高い硬度と靱性を同時にあわせ持つ、非常に優れた硬質材料であることを示している。NPDが高いTRSを持つ理由は、粒子間結合力がとても強いため、クラックは粒界ではなく粒内を進展し、微細なクラックの一部は粒界でその進展が阻止されるからである。TEM観察により微細クラックは粒界に関係なく粒内を進展することが判っている(5)、(6)。

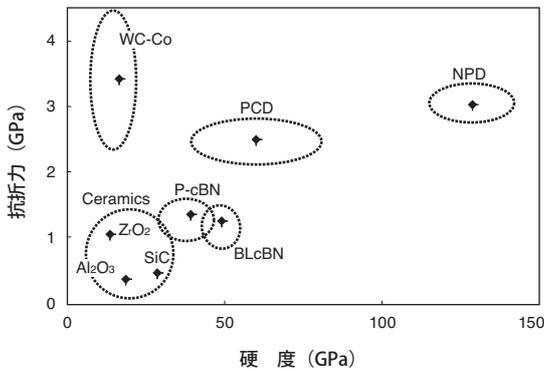


図5 ナノ多結晶ダイヤモンド(NPD)と、他材料の抗折力(TRS) PCD：従来の結合材を含む多結晶ダイヤモンド P-cBN：従来の結合材を含む多結晶cBN BLcBN：直接変換による多結晶cBN、スパン長：4mm

また、図6に示すように、NPDのTRSは高温下でもほとんど低下せず、1000℃以上でやや上昇している(9)。これに対して、従来の結合材を含むPCDは、500℃前後でTRSが急激に低下する。NPDの抗折力が1000℃以上の高温で向上する理由は、高温下で生じるダイヤモンド粒内の微視的な塑性変形(転位の移動)によって、クラック先端の応力集中が緩和されるからと考えられる。SiCやSi3N4などのセラミックス材料や、直接変換により得られたバインダーを含まない多結晶cBNでも、粒界に不純物相が存在せず、粒子間結合力が十分強固、すなわち粒内破壊が優勢な場合にこのような傾向が見られる(29)、(30)。上で述べたように、NPDは粒内破壊が優勢であることが確認されている。粒子間結合力が不十分である場合は、クラックは粒界を伝播し、このような効果は現れない。なお、PCDのTRSが500℃前後で急激に低下しているが、これは、結合材とダ

イヤモンドとの熱膨張差によって生じる熱応力や微細クラックが原因である。

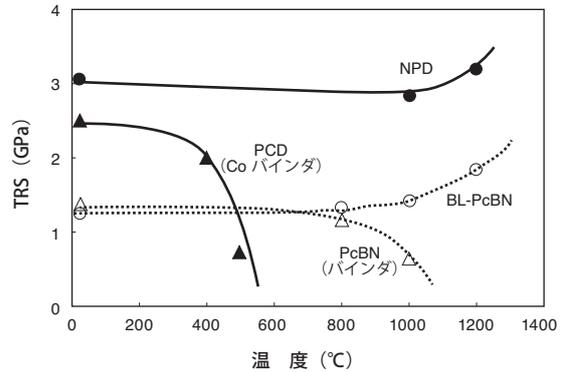


図6 ナノ多結晶ダイヤモンド(NPD)と、他材料の高温抗折力(TRS) PCD：従来の結合材を含む多結晶ダイヤモンド PcBN：従来の結合材を含む多結晶cBN BL-PcBN：直接変換による多結晶cBN、スパン長：4mm

4-3 耐摩耗特性 NPDの摩耗特性を、メタルボンダダイヤモンド砥石による研削実験により評価した。図7にテスト条件と、実験結果を示す(7)、(8)。他のダイヤモンド材料も比較のため同条件で評価した。NPDの耐摩耗性は、高压合成Ib型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、従来の結合材を含む多結晶ダイヤモンド(PCD)の10-20倍以上であった。NPDの研削表面を高分解SEMで観察すると、粒子の脱落痕はあまり見られず、(111)面などの高耐摩耗面と思われる粒子面構造が多く浮き出ていることがわかる。NPDは微細なダイヤモンド粒子が非常に強固に結合しているため、粒子の脱落が少ない。同時にNPDを構成する粒子はそれぞれランダムな方位を向いているので、上記のような高耐摩耗粒子面もNPD表面に多数現れている。

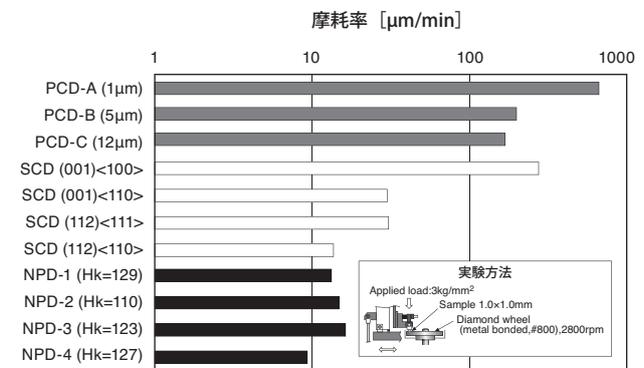


図6 ナノ多結晶ダイヤモンド(NPD)と、従来の結合材を含む多結晶ダイヤモンド(PCD)とIb型単結晶ダイヤモンド(SCD)の耐摩耗性評価結果

この二つの理由で、NPDは高い耐摩耗性を示したと考えられる。なお、SCDは劈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進行する。

4-4 熱的特性 NPDを不活性雰囲気中で1500℃まで加熱し、回収後のX線回折、ラマンスペクトル、硬度を評価した結果、いずれも加熱前と変わらなかった。1600℃の加熱でやや表面のグラファイト化が見られるようになる。純粋な単結晶ダイヤモンド(SCD)は、不活性雰囲気中では、1500~1600℃まで安定で、それ以上でグラファイト化することが知られており⁽³¹⁾、NPDの耐熱性は、SCDとほとんど同じと言える。一方、PCDは、加熱により結合材とダイヤモンドとの熱膨張差による熱応力が生じ、400-500℃付近より微細クラックが発生して、800-900℃で材質が劣化する⁽³²⁾。さらにPCDは、700℃以上で、結合材の触媒作用によるダイヤモンドからグラファイトへの変換も起こる⁽³¹⁾。このためPCDは、前に述べたように硬度やTRSが極端に低下する。このように、NPDの耐熱性はSCDと同等で、従来のPCDより遥かに優れている。

4-5 光学特性 次に、NPDの各種光学特性⁽³³⁾を述べる。図8は、厚み1mmのNPDと各種SCD⁽³⁴⁾の紫外可視透過スペクトルである。700-800nmより短波長側に連続吸収が見られる。これは、転位欠陥や歪を多く含む単結晶ダイヤモンドに見られる拡張欠陥による連続吸収⁽³⁵⁾に類似しており、NPDの粒子内の転位欠陥と、粒界に多く存在する格子欠陥による吸収と考えられる。この連続吸収によりNPDは黄色みがかかった褐色を呈する。なお、611nm、669nmに見られる吸収は構造欠陥によるルミネッセンスに対応するものである。また、500nm付近より別の結晶欠陥によると思われる吸収が認められる。NPDを50μmまで薄くすると、225nmの間接エネルギーバンドギャップに相当する吸収端まで光を透過するようになるが、通常の合成単結晶ダイヤモンド(Ib型)で見られる孤立置換型

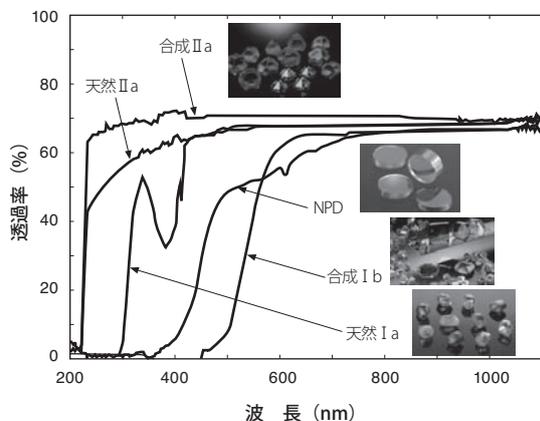


図8 ナノ多結晶ダイヤモンド(NPD)と各種単結晶ダイヤモンドの紫外可視透過スペクトル、試料厚み: 1mm

窒素不純物による吸収(270nm)や、天然のIa型結晶で見られる凝集型窒素不純物の吸収は明瞭には認められない。また、フォトルミネッセンス測定で、凝集型窒素不純物の関与したN3センターなどのカラーセンターと転位欠陥によると思われる発光が幾つか認められる⁽³³⁾。

図9に、NPDの赤外領域の透過スペクトルを示す。NPDでは、ダイヤモンドのフォノンによる吸収以外に、6H型の六方晶ダイヤモンドによると思われる吸収(1220 cm⁻¹)⁽³⁶⁾が観察され、その両側に、天然のダイヤモンドで見られるIaA型(窒素2原子ペア)の吸収(1282 cm⁻¹)やIaB型(窒素4原子凝縮)の吸収(1175 cm⁻¹)の現れる位置に弱い吸収が見られる。合成ダイヤモンドでよく知られている孤立置換型窒素不純物によるIb型の吸収(1130 cm⁻¹)ははっきりとは見られない。

以上のように、紫外域、赤外域とも、孤立置換型窒素不純物による吸収は明瞭には認められず、窒素2原子ペアや窒素4原子凝縮のシグナルが微量ながら観察された。NPDのSIMSによる不純物分析で、50~100ppmの窒素が検出されたが、ESRによる分析では、孤立置換型の不純物は1ppm以下であった⁽³³⁾。したがって、NPDの窒素不純物の多くは、通常の合成ダイヤモンドのような孤立置換型ではなく、天然ダイヤモンドに見られる凝集型不純物として存在していると考えられる。NPDは、2200℃を超える高温で合成されるため、窒素原子の多くは合成中に拡散して寄り集まり、2~4個の窒素原子が凝集した形で粒子内に残っていると考えられる。

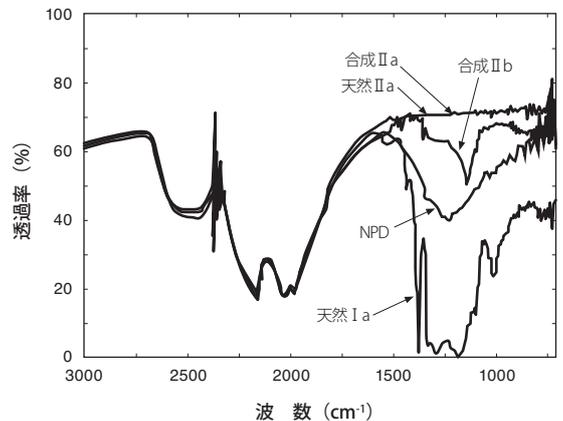


図9 ナノ多結晶ダイヤモンド(NPD)と各種単結晶ダイヤモンドの赤外透過スペクトル、試料厚み: 1mm

5. 応用例

以上のように、NPDは非常に高硬度・高強度で、単結晶のような劈開性や異方性もなく、非常に優れた耐摩耗性、耐熱性を有することから、バイトやドレッサー、スクライバ、

スタイラス、ダイス、ノズルなど、切削工具や耐摩工具などのダイヤモンド工具全般に適用可能である。また、耐圧強度が優れており、しかも透光性があるため耐圧窓や研究用超高压ダイヤモンドアンビルなどの高強度光学窓材にも有用である。われわれは、それぞれの用途について実用性能を評価し、いずれも良好な結果が得られている (7)、(8)、(37)。ここでは、切削工具としての性能を評価した結果の概要を示す。

NPDから、写真3に示すような切削バイトを作製し、高強度Al-Si合金、セラミックス、超硬合金の各種の被削材に対して、各種条件で切削加工テストを行った。その結果、いずれも従来の結合材を含む焼結ダイヤモンド(PCD)や単結晶ダイヤモンド(SCD)に比べて数倍以上の優れた切削性能を有することがわかった(7)、(8)。

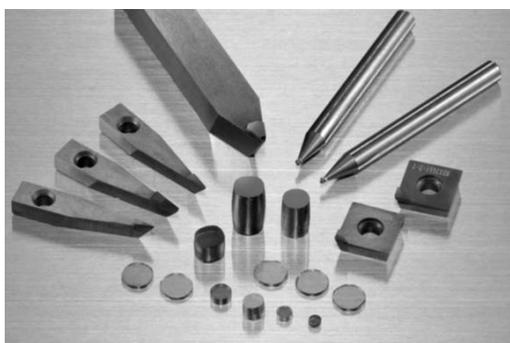


写真3 ナノ多結晶ダイヤモンド (NPD) から作製したバイト

NPDは、PCDに見られる結合材による材質劣化が無く、SCDのような劈開や、摩擦減摩に対する異方性が無いため、すべての加工テストにおいて刃先の欠損や偏摩耗による損耗が少なく、優れた切削性能を示した。図10に、超硬合金に対する切削性能の評価結果の一例を示す。SCDバイトは切削初期の段階で大きく欠損したのに対し、NPDバイト

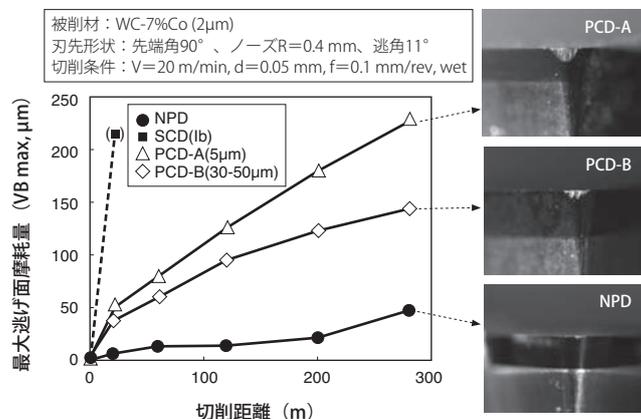


図10 超硬合金に対するNPD製バイトの切削性能

は顕著な欠損がなく摩耗も小さい。その切削時の刃先の耐摩耗性は、PCDバイトA (粒径5 μ m) の5倍以上、PCDバイトB (粒径30-50 μ m) の3倍以上と、非常に優れた切削性能を示す。

NPDはバインダレスで微細な粒子が直接強固に接合した多結晶体であるため、特に、先鋭バイトによる硬脆材料の精密切削に高い性能を発揮すると考えられる。従来のPCDやSCDでは不可能であった精密光学素子用超硬金型の切削加工用途に対しても、NPDを用いることで可能となり、従来の研削加工では困難であった高能率・高精度加工が実現できると期待される。

6. 結 言

超高压下のグラファイトからの直接変換焼結により、極めて高硬度なナノ多結晶ダイヤモンドの合成に成功した。この多結晶体は、単結晶を凌駕する硬さを持ち、高温下での硬度低下が小さい。また、強度特性にも優れ、単結晶のような劈開性や、機械特性の異方性もない。構成粒子が非常に微細で、機械的特性、熱的安定性に大きな影響を及ぼす結合材や異相物質は一切含まない。このように、非常に硬だけでなく、強靱で、かつ、耐熱性にも優れた画期的な硬質材料である。工具用素材として非常に高いポテンシャルを持ち、その応用展開に限りない可能性を有している。特に、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。今回開発した高硬度ナノ多結晶ダイヤモンドが今後、幅広い分野で活躍し、産業界の発展に少なからず貢献していくことを期待する。さらに、NPDのプロセス (超高压高温下での直接変換) 技術の横展開により、機能性ダイヤモンドや新物質の創製の可能性もある。われわれは今後もこの新展開を推し進め、第二、第三のニューダイヤモンドの創製に挑戦していく所存である。

7. 謝 辞

ナノ多結晶ダイヤモンド合成に関する研究は、愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センターの入船徹男教授との共同によるものです。ここに深く感謝の意を表します。

参考文献

- (1) T. Irifune, A. Kurio, S. Sakamoto, T. Inoue, H. Sumiya, "Ultra-hard 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第165号、68-74 (2004)
- (3) H. Sumiya, T. Irifune, A. Kurio, S. Sakamoto, T. Inoue, "Microstructure features of polycrystalline diamond synthesized directly from graphite under static high pressure", *J. Mater. Sci.*, 39, 445-450 (2004)
- (4) H. Sumiya, T. Irifune, "Indentation hardness of nanopolycrystalline diamond prepared from graphite by direct conversion", *Diamond Relat. Mater.*, 13, 1771-1776 (2004)
- (5) H. Sumiya, T. Irifune, "Hardness and deformation microstructures of nano-polycrystalline diamonds synthesized from various carbons under high pressure and high temperature", *J. Mater. Res.*, 22, 2345-2351 (2007)
- (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第172号、82-88 (2008)
- (7) H. Sumiya, K. Harano, T. Sato, S. Kukino, "Mechanical properties and cutting performance of nano-polycrystalline diamond", *Proceedings of 4th CIRP International conference on High Performance Cutting 2010, Vol. 2*, pp. 347-350 (2010)
- (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第177号、107-113 (2010)
- (9) H. Sumiya, K. Harano, "Distinctive mechanical properties of nano-polycrystalline diamond synthesized by direct conversion sintering under HPHT", *Diamond Relat. Mater.*, in press.
- (10) F. P. Bundy, W. A. Bassett, M. S. Weathers, R. J. Hemley, H. K. Mao, A. F. Goncharov, *Carbon*, "The pressure-temperature phase and transformation diagram for carbon; updated through 1994", 34, 141-153 (1996)
- (11) F. P. Bundy, *Science*, "Direct conversion of graphite to diamond in static pressure apparatus", 137, 1057 (1962)
- (12) M. Akaiishi, T. Satoh, M. Ishii, T. Taniguchi, S. Yamaoka, *J. Mater. Sci. Lett.*, "Synthesis of translucent sintered cubic boron nitride", 12, 1883-1885 (1993)
- (13) 角谷均、上坂伸哉、「高純度cBN多結晶体の高圧合成と特徴」、NEW DIAMOND 55号、15、14-19 (1999)
- (14) M. Wakatsuki, K. Ichinose, T. Aoki, "Notes on compressible gasket and Bridgman-anvil type high pressure apparatus", *Japan. J. Appl. Phys.*, 11, 578-590 (1972)
- (15) S. Naka, K. Horii, Y. Takeda, T. Hanawa, "Direct conversion of graphite to diamond under static pressure", *Nature* 259, 38-39 (1976)
- (16) H. Yusa, K. Takemura, Y. Matsui, H. Morishima, K. Watanabe, H. Yamawaki, K. Aoki, "Direct transformation of graphite to cubic diamond observed in a laser-heated diamond anvil cell", *Appl. Phys. Lett.*, 72, 1843-1845 (1998)
- (17) S. Hirano, K. Shimono, S. Naka, "Diamond formation from glassy carbon under high pressure and temperature conditions", *J. Mater. Sci.*, 17, 1856-1862 (1982)
- (18) K. Higashi, A. Onodera, "Non-catalytic synthesis of diamond from amorphous carbon at high static pressure", *Physica*, 139&140B, 813-815 (1986)
- (19) H. Yusa, "Nanocrystalline diamond directly transformed from carbon nanotubes under high pressure", *Diamond Relat. Mater.*, 11, 87-91 (2002)
- (20) N. Dubrovinskaia, L. Dubrovinsky, F. Langenhorst, S. Jacobsen, C. Liebske, "Nanocrystalline diamond synthesized from C60", *Diamond Relat. Mater.*, 14, 16-22 (2005)
- (21) H. Sumiya, H. Yusa, T. Inoue, H. Ofuji, T. Irifune, "Conditions and mechanism of formation of nanopolycrystalline diamonds on direct transformation from graphite and non-graphitic carbon at high-pressure and high-temperature", *J. High Press. Res.*, 26, 63-69 (2006)
- (22) 角谷均、上坂伸哉、「高純度cBN多結晶体の微細構造と特性」、粉体および粉末冶金、49、327-332 (2002)
- (23) M. Wakatsuki, K. Ichinose, T. Aoki, "Synthesis of polycrystalline cubic BN", *Mat. Res. Bull.*, 7, 999-1003 (1972)
- (24) A. Onodera, H. Sumiya, K. Higashi, N. Takahashi, R. Oshima, H. Saka, K. Nobugai, F. Kanamaru, "Phase relationships of boron nitride at high static pressures up to 15GPa", *High Temperatures-High Pressures*, 24, 45-54 (1992)
- (25) H. Sumiya, "Super-hard diamond indenter prepared from high-purity synthetic diamond crystal", *Rev. Sci. Instrum.*, 76, 026112 (2005)
- (26) H. Sumiya, K. Harano, T. Irifune, "Ultra-hard diamond indenter prepared from nano-polycrystalline diamond", *Rev. Sci. Instrum.* 79, 056102 (2008)
- (27) H. Sumiya, N. Toda, S. Satoh, "Mechanical properties of synthetic type II a diamond crystal", *Diamond Relat. Mater.*, 6, 1841-1846 (1997)
- (28) H. Sumiya, "Thermally activated deformation under Knoop indentations in super-hard directions of high-quality synthetic type II a diamond crystals", *Diamond Relat. Mater.*, 15, 1576-1579 (2006)
- (29) K. Nihara, "Mechanical properties of chemically Vapor deposited nonoxide ceramics", *Ceram. Bull.*, 63, 1160 (1984)
- (30) H. Sumiya, S. Uesaka, S. Satoh, "Mechanical properties of high purity polycrystalline cBN synthesized by direct conversion sintering method", *J. Mater. Sci.*, 35, 1181-1186 (2000)
- (31) J. Wilks, E.M. Wilks, in *Properties and Applications of Diamond*, pp. 342, Butterworth-Heinemann Ltd., Oxford, 1991
- (32) R. L. Mehan, L. E. Hibbs, "Thermal degradation of sintered diamond compacts", *J. Mater. Sci.*, 24, 942-950 (1989)
- (33) H. Sumiya, K. Harano, K. Arimoto, H. Kagi, S. Odake, T. Irifune, "Optical Characteristics of nano-polycrystalline diamond synthesized directly from graphite under high pressure and high temperature", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 48, 120206 (2009)
- (34) H. Sumiya, N. Toda, Y. Nishibayashi, S. Satoh, "Crystalline perfection of high purity synthetic diamond crystal", *J. Crystal growth*, 178, 485-494 (1997)
- (35) L. S. Hounsome, R. Jones, P. M. Martineau, D. Fisher, M. J. Shaw, P. R. Briddon, S. Oberg, "Origin of brown coloration in diamond", *Pys. Rev. B*, 73, 125203 (2006)
- (36) B. R. Wu, "Structural and vibrational properties of the 6H diamond: First-principles study", *Diamond Relat. Mater.*, 16, 21 (2007)
- (37) Y. Nakamoto, M. Sakata, H. Sumiya, K. Shimizu, T. Irifune, T. Matsuoka, Y. Ohishi, "High-pressure generation using nano-polycrystalline diamonds as anvil materials", *Rev. Sci. Instrum.* 82, 066104 (2011)

執筆者

角谷 均 : シニアスペシャリスト
産業素材材料技術研究所
グループ長 博士 (工学)
ダイヤモンドやcBN、新材料の超高压合成
と応用の研究に従事

