

革新的超硬質材料の創製 ～バインダレス ナノ多結晶ダイヤモンド ・ ナノ多結晶cBN～

Innovative Ultra-hard Materials: Binderless Nano-polycrystalline Diamond and Nano-polycrystalline Cubic Boron Nitride

角谷 均*
Hitoshi Sumiya

原野 佳津子
Katsuko Harano

我々は、非常に硬くて強靱な革新的超硬質材料：ナノ多結晶ダイヤモンドとナノ多結晶cBN (cubic Boron Nitride) を開発した。超高压高温下での直接変換焼結法と呼ばれる独自の新製法により創製した、従来の焼結体や単結晶とは全く異なる形態の新材料である。非常に微細な粒子が、バインダー（結合材）や介在物なしに極めて強固に直接接合しているため、非常に高い硬度と強度を同時に合わせ持ち、優れた耐熱性や高精度性も備える画期的な硬質材料である。ナノ多結晶ダイヤモンドは非鉄金属や硬質セラミックス、超硬合金の加工、ナノ多結晶cBNは鉄系金属材料の加工用の精密切削工具材料あるいは耐摩工具材料として非常に高いポテンシャルを有す。これらは、各産業分野における昨今の強い市場要請である加工の高速化、高能率化、高精度化に十分応えうる究極の硬質材料であり、今後大きな活躍が期待される。

We have succeeded in the production of novel ultra-hard materials: single-phase (binderless) nano-polycrystalline diamond and nano-polycrystalline cubic Boron Nitride (cBN). These nano-polycrystals were synthesized under static ultra-high pressure and high temperature using a new method, direct conversion sintering. The new hard materials consist of fine grains of several tens of nano-meters without containing any secondary phases or binder materials. They thus have high hardness and high strength that surpass those of single crystals and conventional sintered compacts containing binder materials. The fine microstructure containing no secondary phases and the outstanding mechanical properties of these new hardmaterials are promising for applications to next-generation high-precision and high-efficiency cutting tools.

キーワード：ダイヤモンド、立方晶窒化ホウ素 (cBN)、ナノ多結晶、超高压高温、直接変換

1. 緒 言

自動車や航空機、医療機器や電子機器などの各産業分野においてコスト低減や生産性向上が推進される中、耐久性の高い難削材料の適用が進んでいる。このような背景でさらに強まっている加工技術の高速・高能率化の要求や被削材の難削化に対応するため、より硬く、より強靱な切削工具用材料が強く望まれている。これまで広く使われてきたセラミックスや超硬合金では対応できず、超硬質材料であるcBNやダイヤモンドをベースに図1の矢印で示す高硬度、高強度化の開発が行われている。そのメインアプローチはバインダー（結合材）の低減による硬度向上と構成粒子の微細化による強度向上である（図1のI）。その究極の材料はダイヤモンドやcBNのナノオーダー粒子がバインダーを介さず直接強固に結合されたナノ多結晶体である（図1のII）。これは単結晶のような高精度な刃先成形も可能で、劈開性がないため単結晶より優れた刃先強度が実現でき、精密微細加工用途への展開も有望である。しかし、このようなナノ多結晶体を従来技術の延長で実現することは不可能であり、全く新しいプロセスによる新材料創製（プロダクトイノベーション）が必須となる。

我々は、高速・高能率加工、さらに高精度加工に適用可能

な究極の工具材料であるナノ多結晶ダイヤモンドとナノ多結晶cBNの実現を目指して研究開発に着手した。新たな超々高压技術の構築と直接変換焼結法と呼ばれる新プロセス技術を確立することで、これらの革新的硬質材料の創製に成功した。本稿では、これら新硬質材料開発の経緯と、得られた材料の特徴と応用について総括する。

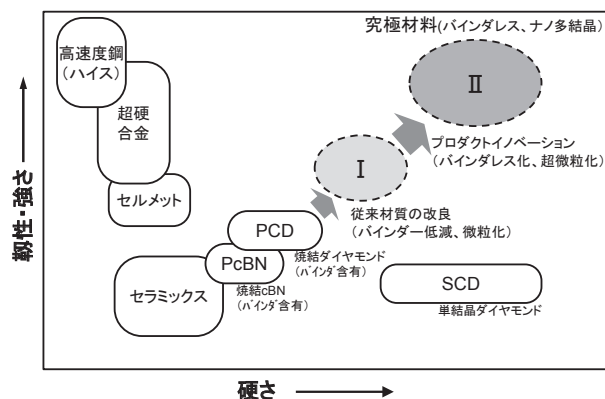


図1 現状の工具材料の機械的特性と開発方向

2. 開発コンセプトとアプローチ

工具用途に汎用されている焼結ダイヤモンド（以下、Poly Crystalline diamond : PCDと記す）や焼結cBN（以下、Polycrystalline cubic Boron Nitride : PcBNと記す）は、ダイヤモンドやcBNの粉末をコバルトなどの金属や硬質セラミックスをバインダーとして圧力5-6 GPa、温度1300-1500°Cの高圧高温条件下で焼結することにより製造されている。ここで添加されたバインダーはダイヤモンドやcBNの粒子の界面に介在して、焼結体の機械的特性や耐熱性に多大な影響を及ぼす。バインダーなしにダイヤモンドやcBNの粉末を直接焼結させる方法も試みられているが、ダイヤモンドやcBNの粒子同士を強固に結合させることが困難であり、現在のところ実用化はされていない。

一方、グラファイトやhBN (hexagonal Boron Nitride) などの常圧相を出発物質として、超々高圧高温下でダイヤモンドやcBNの高圧相に直接変換^{(1)、(2)}させ、この相転移プロセスで同時に焼結すると、微細な粒子が直接結合した多結晶体が研究レベルでは得られることが知られている^{(3)~(8)}。しかし、得られた材料特性が十分わかっておらず、しかも従来の2-3倍の超々高圧と高温を発生させるプロセスであるためコスト・量産性の問題から実用化された例はない。

我々はこの超々高圧下での直接変換プロセスで、目標とする高硬度で強靱なバインダレス多結晶体が創製できると考えた。まず、これまで培ってきた技術を発展展開することで超々高圧高温を工業レベルで安定発生できると考え、新しい超々高圧高温発生技術開発に取り組んだ。そして直接変換プロセスにおける出発物質の状態や合成条件が、得られる多結晶体の組織や特性に及ぼす影響について系統的に調査した。その結果、ターゲットとする微細な粒子が直接強固に結合したナノ多結晶cBN^{(9)~(11)}、次いでナノ多結晶ダイヤモンド^{(12)~(15)}の開発に成功した。以下、これらの新規硬質材料の合成とその特性・応用について述べる。

3. 合成方法と生成メカニズム

ダイヤモンドとcBNは、結晶構造や熱力学的エネルギー状態は類似的で、直接変換のプロセスも類似的に論じることができる。ここではそれぞれの合成について並行、対比しながら述べる。

我々はまず、新しい超々高圧技術の開発を実施し、圧力温度の発生可能な領域を、従来の5-6GPa、1300-1500°Cレベルから、8-20GPa、2000-2500°Cまで拡大した。次に、ダイヤモンドおよびcBNの常圧相であるグラファイト（黒鉛）およびhBNを出発物質とした超々高圧高温下での直接変換により、高圧相の立方晶型に変換する条件を求めた。図2に我々の実験結果による合成領域を示す。図の点線以上（領域A'およびB'）で、それぞれ常圧相の六方晶型から高圧相の立方晶型（ダイヤモンド構造）に変換を開始し、実線より右上（領域AおよびB）で立方晶型に完全に変換する。この完全変換のために必

要な条件は、圧力はcBNが8GPa、ダイヤモンドが15GPa以上で、温度条件は原子の拡散を活発化させるエネルギーに相当するため、両者ともほぼ同等で2100°C以上である。

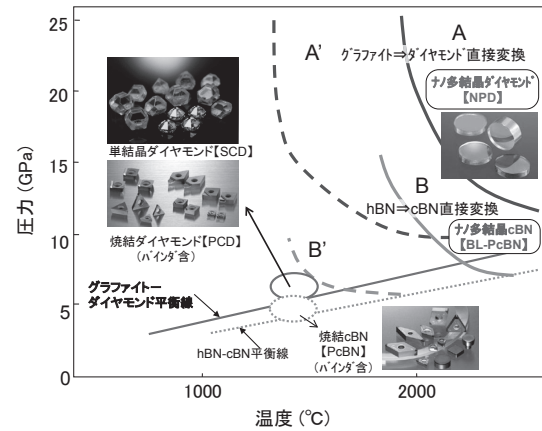


図2 ナノ多結晶ダイヤモンド/cBNの合成領域

変換のメカニズムは、両者とも拡散型相転移と無拡散型相転移の競合である^{(14)、(16)}が、出発物質の状態や圧力温度条件により、それぞれの相転移経路が変わる。出発物質の結晶性が高く、かつ圧力が高い程、低温域で無拡散型転移の割合が多くなる。この場合は、準安定高圧相である六方晶型ダイヤモンド（hexagonal Diamond）やウルツ鉱型BN（wurtzite Boron Nitride : wBN）が中間相として変換過程で一度生成するがそのまま温度を上げていくとおよそ2100°C以上でほぼ100%立方晶形のダイヤモンドやcBNとなる。このAおよびBの領域内で100%ダイヤモンドや100%cBNの多結晶体が得られるが、合成の条件によって微細構造や特性が大きく変わる。特に重要であるのが、①出発物質、②加圧加熱プロセス条件、③変換焼結温度の3点である。すなわち、次項で述べるように、これら三要素の最適化と制御により、目標とする緻密で高硬度かつ強靱な多結晶体が得られる。

4. 特徴

4-1 微細組織

図2のAおよびB条件下2100-2200°Cで合成されたダイヤモンドやcBNの多結晶体は数十nmの微細粒子から構成される。出発物質として、より微細な、あるいは低結晶性のグラファイトやhBNを用いると、A'やB'の領域のより低い温度条件でも100%高圧相に変換した多結晶体が得られる。合成温度が2000°C以下で得られる多結晶体の粒径はさらに微細（10nm前後）になるが、焼結が不十分のため硬度特性は低下する^{(17)、(18)}。一方、およそ2300°Cをこえると原子の拡散速度が急激に早くなり、ダイヤモンド、cBNともに粒成長し始める^{(17)、(18)}。cBNの場合では特にミクロンオーダーまで

異常に粒成長することがあり、粒界整合による粒界の脆弱化により、硬度や強度が大幅に低下してしまう⁽¹⁸⁾。

また、出発物質や加圧加熱条件によって層状構造^{(19)、(20)}が残存する。この残存量は、上述した三要素の選定により変化する。機械的特性を向上させ、工具に適した材質を得るためには、これらを制御し最適化することが重要である。

4-2 機械的特性

粒径と焼結性を精密に制御して作製したナノ多結晶ダイヤモンド(NPD、またはBL-PCD)やナノ多結晶cBN(Binderless PcBN: BL-PcBN)は、**図3**に示すようにいずれも従来のバインダーを含むPCDやPcBNより遙かに硬い。単結晶は面方位によって大きく硬度が異なるが、この平均値と比べてもナノ多結晶の硬度の方が高く、単結晶のような硬度の異方性が無い。また、ナノ多結晶は高温下でも高い硬度を維持し、ダイヤモンドの場合は1000℃付近では単結晶の2倍近い硬度を有する^{(13)、(14)}。

またナノ多結晶の抗折力(TRS)^{*1(13)、(14)}は、**図4**のように、従来のPCDやPcBNに比べて高い値を示す。さらに高温下でもTRSは低下せずに、800-1000℃以上でやや向上する傾向を示す。なお、従来のバインダーを含むPcBNは800℃、PCDは500℃前後で、TRSが急激に低下する。これはバインダーとcBNやダイヤモンドとの熱膨張差によって数百℃の温度下で微細クラックが生じることによる。

一般に、単結晶では特定の結晶方位への面すべりによる塑性変形や劈開割れによるクラックが進展し、変形・破壊が進

む。一方、多結晶は、粒界で発生するすべりや割れにより破壊が進行するため、硬度は単結晶より低下する。しかし、粒子間結合が十分強固である場合には、粒界で破壊せず粒内での破壊が優勢となる。このとき粒内に生じた転位やクラックの進展は、原子配列が不連続となっている粒界で阻止され、単結晶より高い機械特性を示すようになる。今回開発したナノ多結晶ダイヤモンドやナノ多結晶cBNは、出発物質・加圧加熱条件と加圧昇温プロセスの最適化により非常に高い粒子間結合力(粒界強度)を持ち、粒内破壊が優勢となっている^{(10)、(17)}。この結果、ナノ多結晶は単結晶よりも硬度・TRSともに高い値を有する。さらに高温下で生じる粒内の微視的な塑性変形によって、クラック先端の応力集中が緩和される効果により、高温下でも硬度・TRSともに高い値を示すものと考えられる。これは粒界強度が強くて粒内破壊が優勢な場合にのみ見られる現象である^{(10)、(13)}。

図5に粒界状態の概念図を示す。高強度ナノ多結晶では各粒子の結晶格子が粒界で複雑に絡み合い、粒界強度が非常に高くなっており、粒内破壊が優勢となっている。一方、合成条件の不適合により焼結性が不十分な場合や、粒成長が生じた場合は粒界強度が弱体化し、粒界破壊が優勢となる。

条件を最適化して得られたナノ多結晶ダイヤモンド及びナノ多結晶cBNの硬さとTRSの関係を**図6**にまとめて他の材料と比較した。バインダレスのナノ多結晶材料は、従来材料を超越した硬さと強靭さを兼ね備えた、冒頭で述べた究極のターゲット(**図1のII**)に相当する材料である。

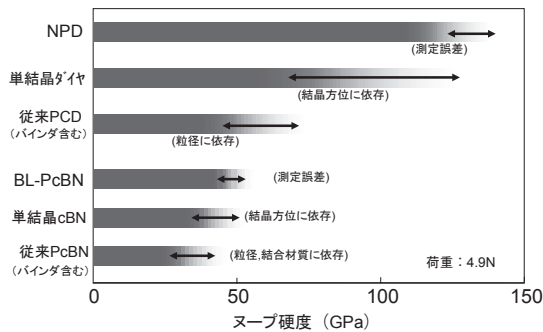


図3 ナノ多結晶ダイヤモンド/cBNのヌープ硬度

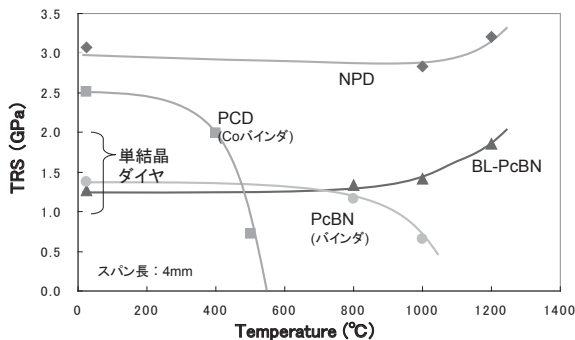


図4 ナノ多結晶ダイヤモンド/cBNの抗折力 (TRS)

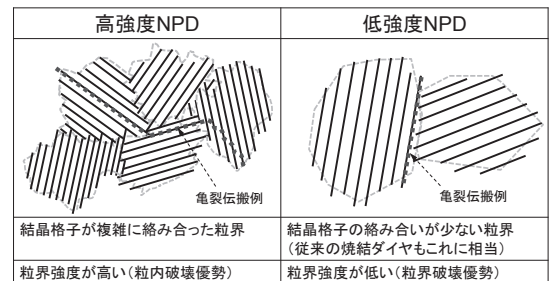


図5 ナノ多結晶ダイヤモンド/cBNの微細構造概念図

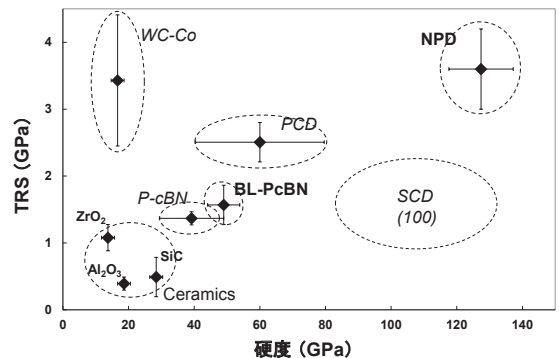


図6 各種硬質材料の硬度とTRSの関係

5. 応用

5-1 ナノ多結晶ダイヤモンド

出発物質を適切に選択・調整し、合成条件を最適化したナノ多結晶ダイヤモンド (NPD) は、前項で述べたように、非常に硬く強靱で、単結晶ダイヤモンド (SCD) のような劈開性や機械特性の異方性もない。また、従来のバインダーを含む焼結ダイヤモンド (PCD) に比べて耐摩耗性や熱的安定性 (耐熱性)^{(13)、(14)}にも優れる。図7にNPDの特性をまとめて、従来ダイヤモンドと比較した。

このような非常に優れた特性から、NPDは、切削工具や耐摩工具などのダイヤモンド工具として極めて有用と考えられる。そこで我々は、写真1に示すような種々の切削工具を作製し、様々な加工用途に対する実用性能の評価を行い、いずれも良好な結果を確認している^{(12)、(15)、(21)}。

図8は、NPD工具で超硬合金を旋削加工試験した例である。単結晶工具は切削初期の段階で劈開性のため大きく欠損してしまうが、NPD工具は目立った損傷は見られない。図9に、NPDより作製したボールエンドミル (半径0.5 mm) で光学素子用の超硬金型を精密に切削仕上げ加工した例を示す。研磨仕上げに匹敵する高品位な加工面が得られ、従来困難であった超硬合金の切削による鏡面加工が可能であることが実証された。

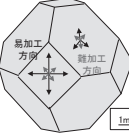
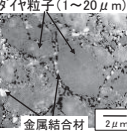
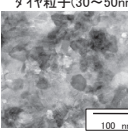
材質名	単結晶(SCD)	焼結ダイヤ(PCD)	ナノ多結晶ダイヤ(NPD)
組織 または イメージ		ダイヤ粒子(1~20 μm) 	ダイヤ粒子(30~50nm) 
ヌーブ硬度	△70-120GPa(方位依存)	△ 50GPa	○110-130GPa
等方性	× 方位依存性大	○ 等方的	○ 等方的
強度、耐欠損性	× (111)劈開あり	○	○
耐熱性(不活性雰囲気)	○ 1600°C	× 600°C	○ 1600°C
加工精度	○ <50nm	× <0.5 μm	○ <50nm

図7 ナノ多結晶ダイヤモンドと従来材の特徴

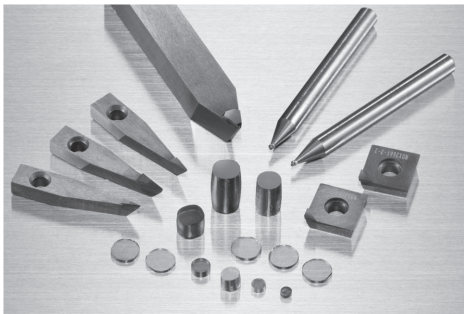


写真1 ナノ多結晶ダイヤモンドから作製した切削工具

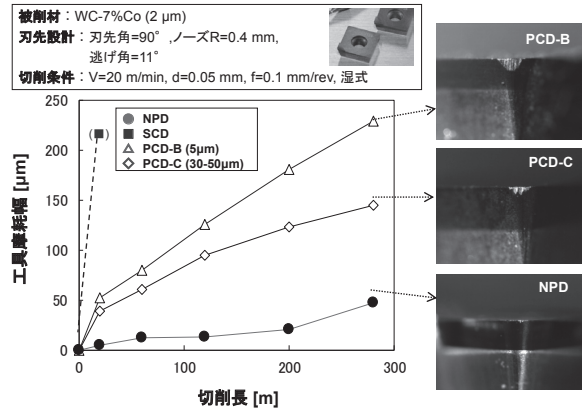


図8 NPD工具による超硬合金の高送り旋削試験結果

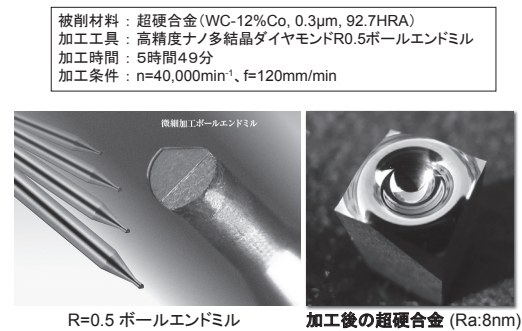


図9 NPDボールエンドミルによる超硬金型加工例

その他、高強度Al-Si合金、セラミックス、各種超硬合金の被削材に対して様々な切削条件で加工テストを実施し、いずれもPCDやSCDに比べてはるかに優れた切削性能を示し加工精度も高いことを検証している^{(12)、(15)、(21)}。

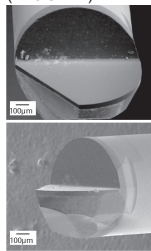
5-2 ナノ多結晶cBN

cBNの場合についてもダイヤモンドと同様に、出発物質と合成条件を適切に調整・制御して得られたナノ多結晶cBN (BL-PcBN) は、従来のバインダーを含むcBN焼結体 (PcBN) や単結晶cBNを超える硬さ (図3) と強度 (図4、5) を有し、高温下でも高い硬度とTRSを維持する。しかも、熱伝導率や熱的安定性も従来のcBN焼結体に比べて高い⁽¹⁰⁾。

これらの優れた機械特性、熱特性から、このナノ多結晶cBNは切削工具として優れたポテンシャルを有する。特に鉄系材料の高速高能率加工、高精度精密加工において高い切削性能を有することが確認されている。たとえば、ナノ多結晶cBNより切削工具を作製し、ねずみ鋳鉄を高速フライス切削の加工試験を行った結果では、従来のcBN焼結体では熱亀裂により初期の段階で刃先が欠損するが、ナノ多結晶cBNはほとんど熱亀裂が見られず、十分長時間の切削加工が可能であった⁽⁹⁾。また、ナノ多結晶cBNから作製した微小ボールエンドミルを用いた高硬度焼入鋼の切削加工試験の結果では、面粗度Ra20 nm以下の高品位な加工面が得られた (図10)^{(18)、(22)}。

被削材: 焼入鋼ELMAX (HRC=60)
 切削条件: n=60000 rpm, f=200mm/min,
 ap=5 μ m, ae=3 μ m, L= 8m

BL-PcBNボールエンドミル
 (R=0.5 mm)



切削面 Ra: 20 nm

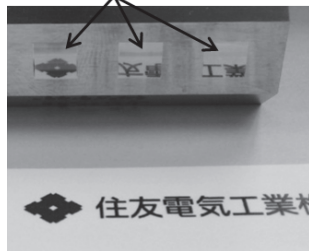


図10 BL-PcBNボールエンドミルによる高強度鋼加工例

6. 結 言

我々は、超々高圧高温下での直接変換焼結法において、出発物質や合成条件の最適化と高精度制御により、非常に高硬度で強靱、かつ耐熱性にも優れる画期的な硬質材料、バインダレスのナノ多結晶ダイヤモンドとナノ多結晶cBNの開発に成功した。

これらナノ多結晶は単結晶を凌駕する硬さを有し、単結晶のような劈開性や異方性がない。また、高温下での硬度や強度は単結晶や従来の焼結体を大きく超える。ナノ多結晶ダイヤモンドは非鉄金属あるいは硬質セラミックスや超硬合金の精密加工工具材料として、ナノ多結晶cBNは鉄系材料の切削加工用として、それぞれ非常に高いポテンシャルを備えており、次世代の高性能高精度切削工具材料や耐摩工具として大きな展開が期待される。今後、これら新硬質材料が日本のモノづくり産業の発展に少なからず貢献していくことを期待する。

用語集

※1 抗折力 (TRS)

Transverse Rupture Strength : 三点曲げ試験で試験片が破断するまでに加えた最大荷重より算出する材料強度の指標。

参 考 文 献

- (1) F. P. Bundy, "Direct conversion of graphite to diamond in static pressure apparatus," Science, 137 (1962) 1057-1058
- (2) F. P. Bundy, R. H. Wentorf, Jr., "Direct transformation of hexagonal boron nitride to denser forms," J. Chem. Phys., 38 (1963) 1144-1149
- (3) M. Wakatsuki, K. Ichinose, T. Aoki, "Notes on compressible gasket and Bridgman-anvil type high pressure apparatus", Jpn. J. Appl. Phys., 11 (1972) 578-590
- (4) S. Naka, K. Horii, Y. Takeda, T. Hanawa, "Direct conversion of graphite to diamond under static pressure," Nature, 259 (1976) 38-39
- (5) T. Irifune, A. Kurio, S. Sakamoto, T. Inoue, H. Sumiya, "Ultrahard polycrystalline diamond from graphite," Nature, 421 (2003) 599-600

- (6) M. Wakatsuki, K. Ichinose, T. Aoki, "Synthesis of polycrystalline cubic BN," Mat. Res. Bull., 7 (1972) 999-1003
- (7) F. R. Corrigan, F. P. Bundy, "Direct transitions among the allotropic forms of boron nitride at high pressures and temperatures," J. Chem. Phys., 63 (1975) 3812-3820
- (8) M. Akaishi, T. Satoh, M. Ishii, T. Taniguchi, S. Yamaoka, "Synthesis of translucent sintered cubic boron nitride", J. Mater. Sci. Let., 12 (1993) 1883-1885
- (9) 上坂伸哉、角谷均、糸崎秀夫、白石順一、富田邦洋、中井哲男、「高純度cBN多結晶体を用いた切削工具」、SEIテクニカルレビュー第156号、(2000) 18-23
- (10) H. Sumiya, S. Uesaka, S. Satoh, "Mechanical properties of high purity polycrystalline cBN synthesized by direct conversion sintering method," J. Mater. Sci., 35 (2000) 1181-1186
- (11) H. Sumiya, K. Harano, Y. Ishida, "Mechanical properties of nano-polycrystalline cBN synthesized by direct conversion sintering under HPHT," Diamond Relat. Mater., 41 (2014) 14-19
- (12) 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 (2010) 107-113
- (13) H. Sumiya, K. Harano, "Distinctive mechanical properties of nano-polycrystalline diamond synthesized by direct conversion sintering under HPHT," Diamond Relat. Mater., 24 (2012) 44-48.
- (14) 角谷均、「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」、SEIテクニカルレビュー第180号 (2012) 12-19
- (15) K. Harano, T. Satoh, H. Sumiya, "Cutting performance of nano-polycrystalline diamond," Diamond Relat. Mater., 24 (2012) 78-82
- (16) 角谷均、材料学会誌、「超高压高温下での直接変換による超硬質材料の合成とその機械特性」、61 (2012) 412-418
- (17) 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 (2007) 2345-2351
- (18) H. Sumiya, K. Harano, Y. Ishida, "Mechanical properties of nano-polycrystalline cBN synthesized by direct conversion sintering under HPHT," Diamond and Related Materials, 41 (2014) 14-19.
- (19) Y. Ishida, H. Sumiya, "HTHP synthesis of nanocomposite of cBN and wBN and its characterization," Proceedings of the 2012 Powder Metallurgy World Congress & Exhibition (2012) 18D-T13-28
- (20) 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 (2004) 445-450
- (21) 角谷均、原野佳津子、村上大介、「ナノ多結晶ダイヤモンドの切削工具への応用」、SEIテクニカルレビュー第181号 (2012) 13-18
- (22) K. Harano, K. Arimoto, Y. Ishida, H. Sumiya, "Cutting performance of binder-less nano-polycrystalline cBN tool," Advanced Mater. Res., 1017 (2014) 389-392

執 筆 者

角谷 均* : フェロー
 アドバンストマテリアル研究所
 博士 (工学)



原野佳津子 : アドバンストマテリアル研究所
 主幹



*主執筆者