

住友電工 角谷 均

1 緒言

現在市販されているダイヤモンドや cBN の焼結体は通常、結合材を用いて高压焼結されている。この結合材は粒界に介在して、焼結体の機械的特性や熱的安定性に少なからず影響を及ぼす。結合材を含まない焼結体（多結晶体）合成の有効な方法の一つに、グラファイトあるいは hBN を出発物質として、超高压高温下でダイヤモンドや cBN に直接変換させ、同時に焼結させる方法が上げられる。この直接変換焼結法では、出発物質の状態や、変換焼結の温度圧力条件によって、得られる多結晶体の微細構造が異なり、それに対応して機械的特性も変化する。われわれは、直接変換焼結によるダイヤモンドおよび cBN 多結晶体の合成条件、原料による違い、微細構造、機械的特性などについて系統的に研究してきた¹⁻⁵⁾。ここでは、高純度で結晶性のよいグラファイトおよび hBN を出発物質にして合成した高純度ダイヤモンドおよび cBN 多結晶体の研究結果をまとめて報告する。

2 合成条件^{2,3)}

高純度グラファイトおよび高純度 hBN の成形体を出発物質として、超高压高温下でダイヤモンド、cBN への直接変換実験を行った。Figure 1 に各々の実験結果を示す。グラファイトは 15GPa 以上、2300℃ 以上必要でほぼ完全にダイヤモンドに直接変換し、hBN の方は、7.7GPa 以上、2300℃ 以上で cBN に完全に変換する。この圧力温度条件で、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。必要な最低温度は何れも 2300℃ 程度であるが、ダイヤモンドの方が 2 倍近く高い圧力が必要である。高压相へ完全変換する圧力温度は、出発物質の結晶性や純度に大きく依存することが知られている。低結晶性あるいは微細なグラファイトや hBN を出発物質とすると、より低温、低圧で高压相への変換が可能と報告されているが、不純物の影響も考えられる。

2 微細構造^{3,4)}

得られた多結晶体試料より薄板を作製して、高分解能 TEM (Hitachi, H-9000) により微細構造の観察、電子線回折による解析を行った。Figure 2 は典型的な高純度ダイヤモンド多結晶体の TEM 写真である。10-20nm の微細なダイヤモンド粒子からなる均質で緻密な組織と、ラメラ状組織が混在している。電子線回折による解析から、前者は拡散型転移、後者は無拡散型 (martensitic) の相転移によりダイヤモンドが生成したものと考えられる。約 2600℃ 以上で、粒成長が見られ、ラメラ構造も分裂し出すが、多くの粒子は 100nm 以下である。cBN の場合は、2300℃ で 0.1-0.5 μm 程度、2600℃ では数 μm の粗大化した cBN 粒子が多く見られる (Fig.3)。以

上のように、cBN はダイヤモンドに比べて粒成長しやすいこと、何れも 2600℃ 付近より急激に粒成長することがわかった。

3 機械的特性 (硬度)⁵⁾

得られた高純度ダイヤモンド、cBN 多結晶体の機械特性評価として、微小硬度計 (AKASHI, MVK-E) を用いて、荷重 4.9N でヌーブ硬度を測定した。比較のため、同一条件で、合成 IIa 型および Ib 型ダイヤモンド単結晶と合成 cBN 単結晶の各面方位におけるヌーブ硬度を測定した。Figure 4 に測定結果の一部を、従来の焼結体の値と併せて示す。15GPa 以上、2300℃ 以上で得られたダイヤモンド多結晶体のヌーブ硬度は、高純度な IIa 型ダイヤモンド単結晶の硬度と同程度かそれ以上で、窒素不純物を含む Ib 型のダイヤモンド結晶に比べると明らかに高い。同様に、粒径 0.5 μm 以下の高純度 cBN 多結晶体の硬度は cBN 単結晶より 10-20% 高い値を示す。直接変換により得られた高純度多結晶体は、非常に微細な粒子が介在物や不純物なしに強固に結合しているため、塑性変形の進展が粒界で阻止される効果が有効に働いて、単結晶と同等以上の高い硬度を示したと考えられる。

4 総括

高純度グラファイト、hBN を出発物質とした超高压下の直接変換焼結により、緻密で硬質な高純度ダイヤモンド多結晶体、高純度 cBN 多結晶体が得られる。必要な圧力温度条件は、前者が 15GPa 以上、2300℃ 以上、後者が 7.7GPa 以上、2300℃ 以上である。得られる多結晶体の粒径は、2600℃ 以下では、ダイヤモンドの場合は数十 nm、cBN はサブ μm のオーダーで、何れも 2600℃ 付近より急激に粒成長する。また、多結晶体の硬度は、単結晶の硬度と同程度以上と非常に高い。これは、極めて微細な粒子が強固に結合した構造をもつため、塑性変形の進展が粒界で有効に阻止されるためと思われる。

参考文献

- 1) T. Irifune, A. Kurio, S. Sakamoto, T. Inoue and H. Sumiya, *Nature*, **421**, 599 (2003).
- 2) T. Irifune, A. Kurio, S. Sakamoto, T. Inoue, H. Sumiya and K. Funakoshi, *Physics of Earth and Planetary Interiors*, in press.
- 3) H. Sumiya, S. Uesaka, S. Satoh, *J. Mater. Sci.*, **35** 1181 (2000).
- 4) H. Sumiya, T. Irifune, A. Kurio, S. Sakamoto, T. Inoue, *J. Mater. Sci.*, **39** 445 (2004).
- 5) H. Sumiya, T. Irifune, *Diamond Relat. Mater.*, in press.

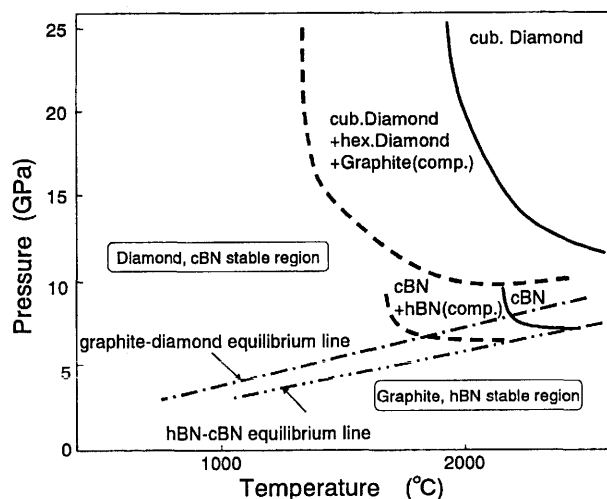


Fig. 1 Results of high pressure and high temperature experiments of graphite $\rightarrow$ diamond and hBN $\rightarrow$ cBN conversion.

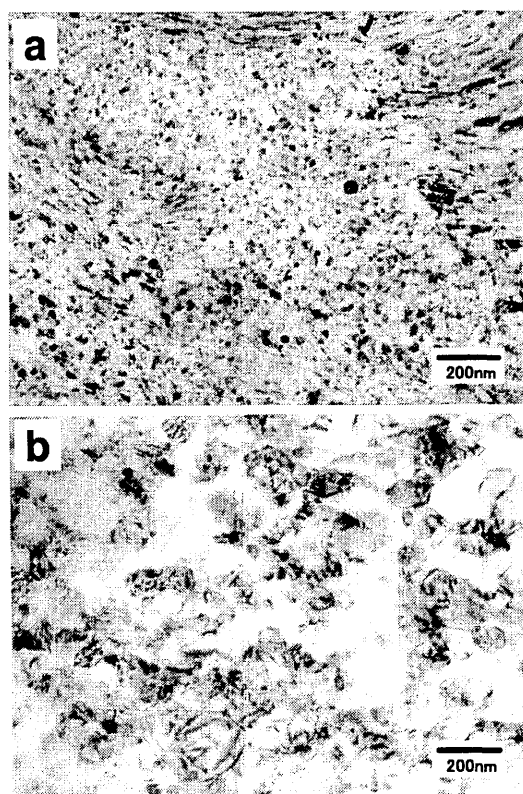


Fig. 2 Transmission electron micrograph of a polycrystalline diamond. (a) 18GPa 2500 °C 15sec, (b) 18GPa 2600-2700°C 600sec.

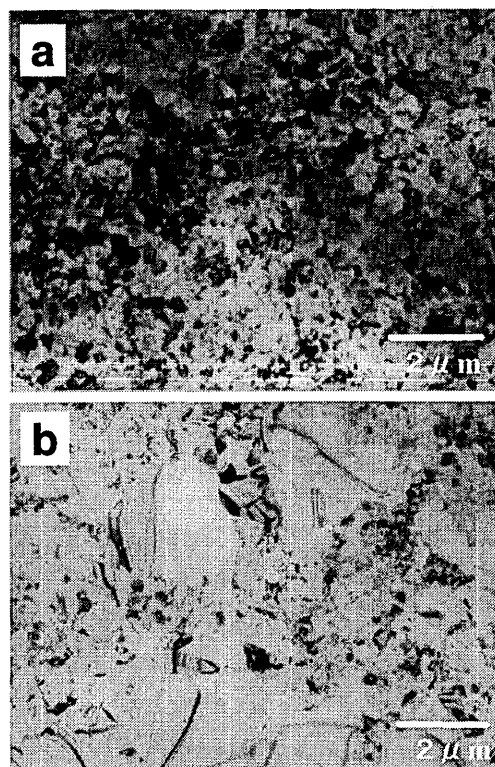


Fig. 3 Transmission electron micrograph of a polycrystalline cBN. (a) 7.7GPa 2300 °C 15min, (b) 7.7GPa 2600°C 15min.

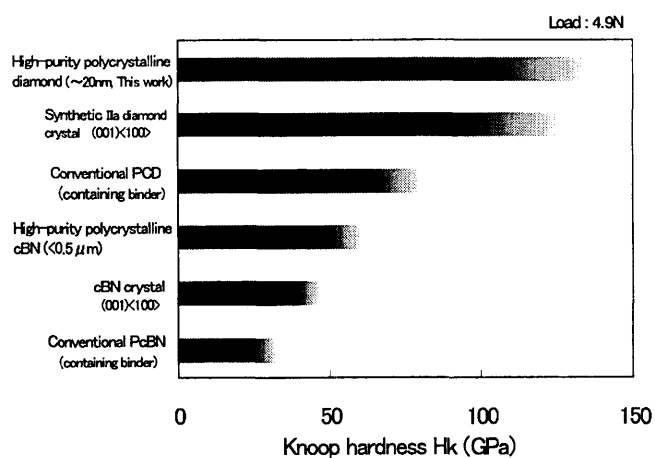


Fig. 4 Knoop hardness of high-purity polycrystalline diamond and high-purity polycrystalline cBN. (4.9N load)