

102 高硬度ナノ多結晶ダイヤモンドの超高压合成とその特徴

住友電工 ○角谷 均 愛媛大学 入船 徹男

High pressure synthesis and properties of super-hard nano-polycrystalline diamond

Hitoshi SUMIYA and Tetsuo IRIFUNE

1 緒言

われわれは数年前、高純度グラファイトを出発物質として、超高压高温下の直接変換焼結により、ダイヤモンド単相の高硬度多結晶の合成に成功した^{1,2)}。この多結晶ダイヤモンドは、数十 nm の非常に微細なダイヤモンド粒子からなる緻密な組織を有し³⁾、単結晶ダイヤモンドを越える高い硬度を有する⁴⁾。さらに、単結晶のようなへき開性や硬度の異方性がなく、耐熱性にも優れる。このような優れた特長から、このナノ多結晶ダイヤモンド（以下 NPD と記す）は、切削工具や耐摩工具用の新しい硬質材料として期待できる。この NPD の実用化に向けて、われわれは現在、その大型化技術や量産技術の開発を行っている。開発当初¹⁾は、試料サイズは 1mm 以下と小さかったが、最近では Fig.1 に示すような直径 5 mm 前後の大型で、クラックや異物のない良質な NPD が合成可能となっている⁵⁾。ここでは、この NPD の合成技術と各種特性や出発物質の影響について、われわれが行ってきた研究の結果を総括する。

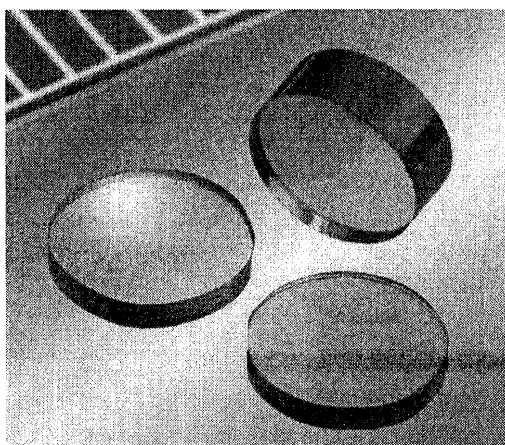


Fig. 1 Nano-polycrystalline diamonds synthesized by direct conversion sintering from graphite.

2 合成方法

出発物質に高純度等方性グラファイト成形体（粒径数 μm , >99.99%）を用い、これを Kawai-type multi-anvil 超高压発生装置を用いて、圧力 15GPa 以上、2200℃以上の超高压高温を発生させ、グラファイト(Gr)を立方晶ダイヤモンド(c-Dia)に直接変換させ同時に焼結させる。加熱は、円筒状の Re ヒータに通電することにより生じる発熱を利用した間接加熱で行う。

15GPa の圧力下ではおよそ 1500-1600℃で Gr→c-Dia 変換が開始し、2200-2300℃以上で c-Dia に完全に変換す

る。c-Dia に完全変換すると、ダイヤモンド単相の強固に焼結した NPD が得られる。ここで得られる NPD は、透光性があり、黄色から茶色がかった色を呈す。この色は、合成温度とともに薄く明るくなっていく傾向があり、主に結晶欠陥により生じる紫外領域の連続吸収によるものと考えられる。2200℃以下では六方晶ダイヤモンド(h-Dia)や圧縮型グラファイト(comp.Gr)が残留し、回収される試料は黒色で不透明となる。Gr→c-Dia に完全に変換する温度は、圧力とともに低くなる傾向が見られる。

なお、非グラファイト炭素（グラッシーカーボン、アモルファスカーボン、C60 等）を出発原料とすると、1600-1700℃以上で完全に立方晶ダイヤモンドに変換し、緻密な多結晶体が得られ、h-Dia や comp.Gr の生成は認められない⁶⁾。

3 微細構造

グラファイトから得られた NPD は、数十 nm 以下の微細なダイヤモンド粒子からなる微細均質組織と、層状ダイヤモンドが積み重なったラメラ組織とが混在した複合組織を有する³⁾。前者は拡散型転移 (Gr→c-Dia)、後者は無拡散転移 (Gr→h-Dia→c-Dia) により形成されたダイヤモンドである。何れの転移機構を経るかは加圧時のグラファイト粒子の変形状態や最大圧縮応力のかかる方位によって決定される。

一方、非グラファイト炭素から得られた多結晶ダイヤモンドは何れも、ラメラ構造が見られず、拡散型転移プロセスで形成された微細粒子からなる均質構造のみである⁶⁾。なお、2000℃以下の低温領域では 5-10 nm（シングルナノ）の非常に微細な粒子からなるナノ多結晶が得られるが、2000℃以上では急速に粒成長が起こり、2000-2250℃の温度では 50-100 nm 程度にまで大きくなる。非グラファイト炭素の結晶化状態や、微量に含まれる H や OH などの不純物が原子の拡散に影響を与え、粒成長の開始温度や速度を左右すると考えられる。

4 機械的特性

4-1. 室温硬度 グラファイトからの直接変換焼結により得られた NPD は非常に硬い。通常の天然単結晶ダイヤモンド製の圧子ではすぐに破壊してしまう。そこで、高純度合成ダイヤモンド結晶 (IIa 型) から、その結晶の非常に硬い方向 ((001)<110>方位) が圧子先端となるようにして作製された高硬度ヌーブ圧子⁷⁾を用いて微小押し込み硬度 (荷重 5N) を評価した。その結果、圧力 15GPa 以上、温度 2200℃以上の条件で合成された NPD は

110GPa を越える硬度を示し、よく焼結した高硬度なものでは 120-145GPa という非常に高い値を示すことがわかった⁴⁾。この硬度は、合成 IIa 型結晶(001)<100>と同程度以上で、I 型のダイヤモンド結晶の硬度と比べると明らかに高い。Co などの結合材を含む従来の多結晶ダイヤモンド(PCD)の硬度と比べると 2 倍以上である。

NPD は、グラファイトからの直接変換と同時にダイヤモンド粒子同士を直接結合させる焼結プロセスによるため、粒子間結合力が非常に高くなる。圧痕近傍の微小クラックを TEM 観察すると、破壊の形態は粒界破壊より粒内破壊が優勢であること、すなわち、粒子間結合が非常に強いことがわかる⁸⁾。また、NPD は非常に微細な粒子から構成されているため、粒界面積が大きい。このため、応力を加えたときに粒内に生じる転位(塑性変形)や粒内クラックの進展が、この粒界で阻止される。こうして、単結晶ダイヤモンドに比べて、より高い変形抵抗を持ち、非常に高い硬度を示すと考えられる。なお、合成温度が 2000-2100℃以下では、h-Dia や comp.Gr の残留により硬度が低下する。

一方、非グラファイト状炭素から得られる多結晶ダイヤモンド(均質微細組織のみからなる)は、70-110GPa で、特に 2000℃以下の低温で得られる粒子径 5-10nm のナノ多結晶の硬度は 70-90GPa 程度である。後者のナノ多結晶の圧痕付近のクラックの状態を TEM で調査したところ、微細クラックはほとんどが粒界に沿って進展しており、粒界破壊が優勢で、粒界結合力があまり高くないことを示す。2000℃以下では焼結不足のため粒界結合力が不十分となり、グラファイトから 2000℃以上で得られる NPD に比べて硬度が低くなったと思われる。

4-2. 高温硬度 次に、NPD の高温下での硬度を評価した結果を述べる。いずれの NPD も 300℃まで昇温させても硬度の低下率は 10%以内と小さい。なお、IIa 型合成ダイヤモンド単結晶では 200℃を超えると硬度が下がり始め、300℃では(001)<100>で 10%程度、(001)<110>では 50%以上、硬度が低下することが知られている⁹⁾。

さらに高温では、上記の合成 IIa 単結晶製高硬度圧子は熱により活性化された大きな塑性変形が起り出す⁹⁾ため、微小硬度が評価できない。そこで、300℃以上の高温硬度測定には、NPD から作製したヌープ圧子¹⁰⁾を用いた。荷重 9.8N にて、アルゴンガス雰囲気中で～1000℃の高温硬度を測定した。その結果、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、IIa 型合成単結晶の(001)<110>方向の硬度と比べると 2 倍以上であった。

高温下では、単結晶ダイヤモンドは、(111)<110>すべり系を主体としたすべり変形による塑性変形が加速され、硬度が大きく低下する。これに対して、NPD は、多くの粒界で塑性変形の進展を阻止する効果が高温下でより有効に作用し、高温硬度が単結晶ダイヤモンドより遥かに高くなると考えられる。

4-3. 耐摩耗性評価 NPD の耐摩耗性を評価するため、

1mm□の試料を、回転数 2800rpm で高速回転させたメタルボンド#800 ダイヤモンド砥石に押し当て(荷重 3Kgf)、単位時間あたりの摩耗量を測定した。グラファイトを出発原料とした NPD の耐摩耗性は、Ib 型単結晶の(001)<100>方向や、従来の焼結ダイヤモンド(PCD)の耐摩耗性の 10 倍以上であった。これは、耐摩用途に汎用されている Ib 型単結晶の高耐摩耗方向(211)<110>とほぼ同等である。単結晶は、耐摩耗性が方向により大きく異なるが、NPD は等方的でどの方向も耐摩耗性が高い。このように耐摩耗性に関しても、NPD は従来の焼結ダイヤモンドや単結晶ダイヤモンドに比べ非常に優れている。

5 結語

超高圧高温下の直接変換により、高純度グラファイトからダイヤモンド単相の多結晶ダイヤモンド(直径 5mm 前後)を合成することに成功した。この多結晶ダイヤモンドは、粒径数十 nm 以下の微粒子からなる緻密な組織を有する。また、塑性変形、転位の進展が粒界で阻止される効果により、単結晶ダイヤモンドを凌駕する高い硬度を有し、耐摩耗性にも優れる。このナノ多結晶ダイヤモンドは究極の硬質材料と言うことができ、次世代の切削工具や耐摩工具材料として極めて有望である。

参考文献

- 1) T. Irifune, A. Kurio, S. Sakamoto, T. Inoue, H. Sumiya: *Nature*, **421**, 599 (2003).
- 2) 角谷均, 入船徹男, SEI テクニカルレビュー, **165**, 68 (2004).
- 3) H. Sumiya, T. Irifune, A. Kurio, S. Sakamoto, T. Inoue, J. Mater. Sci., **39**, 445 (2004).
- 4) H. Sumiya, T. Irifune, *Diamond Relat. Mater.*, **13**, 1771 (2004).
- 5) 角谷均, 入船徹男, SEI テクニカルレビュー, **172**, 82 (2008).
- 6) H. Sumiya, H. Yusa, T. Inoue, H. Ofuji, T. Irifune: *J. High Press. Res.*, **26**, 63 (2006).
- 7) H. Sumiya, *Rev. Sci. Instrum.*, **76**, 026112 (2005).
- 8) H. Sumiya, T. Irifune, *J. Mater. Res.*, **22**, 2345 (2007).
- 9) H. Sumiya, *Diamond Relat. Mater.*, **15**, 1576 (2006).
- 10) H. Sumiya, K. Harano, T. Irifune: *Rev. Sci. Instrum.*, **79**, 056102 (2008).