

# 超耐摩耗性材料の開発研究

(昭和61～平成2年度 無機材質特別研究)

1 9 9 1

科学技術庁

無機材質研究所研究報告書第68号

# 目 次

1. 研究概要および構成 .....	1
1.1 研究目的 .....	1
1.2 研究の概要 .....	1
1.3 研究構成員および執筆分担 .....	2
2. ダイヤモンド焼結体の合成に関する研究 .....	3
2.1 金属溶浸挙動の解明 .....	3
2.2 微粒ダイヤモンド焼結体の合成 .....	8
2.3 非金属無機化合物を焼結助剤とするダイヤモンド焼結体の合成 .....	14
3. 高純度cBN焼結体の合成に関する研究 .....	20
3.1 hBN—cBN相転移に及ぼす不純物酸素の影響 .....	20
3.2 直接変換による透光性・高純度cBN焼結体の合成 .....	23
4. ダイヤモンドの耐摩耗特性に関する研究 .....	27
4.1 ダイヤモンド焼結体の切削工具特性 .....	27
4.2 ダイヤモンド単結晶の耐酸化特性 .....	29
5. cBNの耐摩耗特性に関する研究 .....	33
5.1 高純度cBN焼結体の切削工具特性 .....	33
5.2 cBN単結晶の切削工具特性 .....	39
6. 残された問題と将来の将来の展望 .....	44
7. 研究成果 .....	46
7.1 発表論文 .....	46
7.2 特許出願 .....	47

# 1. 研究概要および構成

## 1.1 研究目的

セラミックスは、耐熱性、耐食性、高硬度等優れた性質を有しているが、加工の難しさが利用範囲の著しい制約をもたらしている。特に最近の先端科学技術の進歩に伴い、機械構造部材に用いられる高性能エンジニアリングセラミックスが注目されている。この分野でセラミックスを利用するには、高能率、高精度の機械加工、特に切削加工が必要であり、このためにはこれらセラミックス材料に対して高い耐磨耗性を持つ新たな工具材料を開発することが急務と考えられる。

この目的に対応し得る材料としては、現存する物質の中で最高の硬さと熱伝導率を持つダイヤモンド及び立方晶窒化ほう素（以下、cBNと言う）の焼結体の利用が考えられるが、両物質とも典型的な難焼結性物質であるので、現状では多量の焼結助剤を用いて焼結体が作製されている。この焼結助剤の存在が、焼結体の硬度と熱伝導率を低下させ、また、熱応力の発生や黒鉛化を促進させる。その結果、ダイヤモンドやcBNが本来持つ耐磨耗特性が著しく低下することとなる。

両物質はまた、代表的な高圧安定相であるので、その焼結体作製には、最低、5 GPa以上の圧力と1400°C以上の温度が必要である。しかも、焼結助剤の減少は、必然的に焼結温度、圧力の増大をもたらす。特に、本特別研究が目的とする高純度の焼結体の合成には、7 GPa以上の高圧と2000°C以上の高温が必要であり、この高い圧力、温度がこのような焼結体合成の障壁となっている。即ち、本研究の遂行には高度の超高圧力発生技術とその利用技術が必要不可欠である。

無機材質研究所では、従来より研究グループと超高圧カステーションが共同で、ダイヤモンドおよびcBNの高圧合成研究と超高圧力合成システムの開発研究を並行して行ってきた。本特別研究の目的は、これら長年蓄積してきたダイヤモンドおよびcBNの合成技術と超高圧力技術をベースに新しい焼結体合成方法の開発研究を行い、焼結助剤を極力抑えた均質、高緻密焼結体を作製し、

上記目的に適した新素材を提供することである。また、合成した焼結体で実際に切削工具を作製して切削試験を行い、工具材料としての評価を行なうとともに、その摩耗機構の解明を行なうことを目的とした。

従来、これら焼結体の合成研究は、企業の研究機関による開発研究が主体であった。此のため、発表は特許に偏りがちで、焼結機構など基礎的研究はほとんど発表されていない。本特別研究のもう一つの目的は、焼結体合成条件を明確にし、焼結機構解明など基礎的研究を行い、この方面の研究を一層進展させることである。

## 1.2 研究の概要

本特別研究は、高性能の切削工具材料を新たに提供することを目的に行われたが、合成と評価に大別することができる。第2、第3章で、高い耐磨耗性を有するダイヤモンド、cBNの焼結体の合成研究について、第4、第5章で新たに合成された焼結体の耐磨耗・切削工具特性について述べる。

第2章では、より優れたダイヤモンド焼結体を合成し、新しい工具素材を提供することを目的に合成研究を行なった。

まず、現在ダイヤモンド焼結体の合成に利用されている溶浸法に注目し、ダイヤモンド粉末層に溶浸し焼結助剤として働くCoの溶浸挙動を調べた。その結果、Coの溶浸はダイヤモンド粒子間隙に生じる負圧を駆動力として進行すること、温度が高いほど、ダイヤモンド粒子径が大きいほど、溶浸は容易であることが明らかになった。また、Co基板とダイヤモンド層との界面接合部の微細構造を明らかにした。

次に、工具材料としての特性が期待されていないが未だ合成技術として確立されていない、粒径が1 μm以下の微粒ダイヤモンド焼結体の合成研究を行なった。粒子径が小さくなると溶浸が不均質になって未焼結部分ができたり、異常粒成長が生じたりする。これを防ぐため、本研究では出発原料にPEGを添加して2次粒子の形成を防ぎ、溶浸の均質化を図るとともに、少量のcBNもしくはは

SiCの微粉末を添加し、高温高圧焼結時の異常粒成長を抑制した。その結果、均質、緻密で単結晶並みの硬度を有する微粒ダイヤモンド焼結体を合成することができた。

更に、金属を焼結助剤に使用しないでダイヤモンド焼結体を合成する方法を開発した。これは、焼結助剤に用いられる金属が一方で易黒鉛化触媒として作用し、焼結体の耐熱性低下の原因となっているからである。研究の結果、CaCO<sub>3</sub>、MgCO<sub>3</sub>を焼結助剤に使用し、7.7GPa、~2000°Cの高圧、高温条件で、均質・緻密な焼結体を作ることができた。焼結体は、単結晶並みの硬度を有するだけでなく、耐熱温度が1400°Cと従来の金属含有焼結体に比較し、400°C~600°Cも高いものであった。

以上、本研究により二つの新しいダイヤモンド焼結体、即ち、微粒ダイヤモンド焼結体と非金属助剤ダイヤモンド焼結体を創製することができた。これらは新しく合成法を開発することにより可能となった新しい工具素材である。

第3章では、焼結助剤を全く含まないcBN焼結体の合成研究について述べる。現在、切削工具に使用されているcBN焼結体の大半は、焼結助剤を多量に含んだ複合焼結体と言うべきものである。本研究では、高純度処理した六方晶窒化ほう素

(hBN)を7.7GPa、2150°Cの高圧、高温下に処理することにより、cBN焼結体が合成できることを見いだした。hBNからcBNへの変換反応に伴って焼結体が合成されるので、焼結助剤を全く使用しないで高純度のcBN焼結体が得られる。焼結体は、均質・緻密で透光性があり、ヴィッカーズ硬さも~50GPaと単結晶並の硬さを有しており、前述したダイヤモンド焼結体と同様、新しい工具材料としての特性を備えている。

第4章では、本研究で合成に成功した非金属助剤系ダイヤモンド焼結体で切削工具を作製し、切削工具特性を調べた。被削材にはWC/Co系超硬合金を用いた。また、比較工具として従来型の市販ダイヤモンド焼結体工具でも切削試験を行った。その結果、耐摩耗性は市販工具よりも優れており、工具材料としての可能性が確認された。また、ダイヤモンドの摩耗の原因の一つに高温での酸化がある。そこで、ダイヤモンドの不純物として一般的な窒素とほう素に注目し、それらがダイヤモンドの耐酸化特性に与える影響について調べた。そ

の結果、窒素やほう素の存在は、ダイヤモンドの酸化を促進させることがわかった。

第5章では、第3章で合成した高純度cBN焼結体で切削工具を作製し、切削工具特性を調べた。被削材には第4章と同様、WC/Co系超硬合金を用いた。また、比較工具として市販のダイヤモンド及びcBN焼結体工具でも切削試験を行った。その結果、耐摩耗性は市販のダイヤモンド焼結体より優れており、また市販のcBN焼結体と同程度であった。耐溶着性は比較工具より優れており、被削材の切削面も平滑であったが、切削時に刃先先端の脱落が見られ、粒子間結合に問題があることがわかった。この点が改善されれば、優れた工具材料になる可能性があると言える。更に、cBNの耐摩耗特性を見るため、cBN単結晶で切削工具を作製し、焼入れ鋼を被削材に切削試験を行った。超精密切削加工用単結晶バイトの実用化の可能性を探ることも目的とした。その結果、刃先先端の初期摩耗が常に見られ、実用化の障壁になっていることがわかった。初期摩耗がcBN自身の特性なのか、それとも結晶の品質、大きさによるものなのか本研究では明らかにできなかった。

### 1.3 研究構成員および執筆分担

本特別研究は、前超高压カステーション総合研究官で現客員研究官の福長脩・東京工業大学教授により提案され、昭和61年度から平成2年度の5カ年にわたって実施された。初年度は同教授を代表者、次年度以降は超高压カステーション、山岡信夫が代表者になり、焼結体関係を第8研究グループ(現超高压カステーション)、赤石實が、単結晶関係を同グループ、神田久生が主に担当した。焼結体の工具材料としての評価は、三菱金属(株)(現、三菱マテリアル)との共同研究で、単結晶のそれは、オグラ宝石精機(株)と東芝タンガロイ(株)との共同研究で行われた。また、本研究は第8研究グループと超高压カステーション各構成員の協力のもとに遂行された。研究協力者については、発表論文の共著者として明示されている方々をはじめ多くの本研究所内外の方々に多大のご援助、ご協力を頂いた。

執筆については、4.2を除いて、赤石、山岡が共同執筆した。4.2は神田が執筆した。

## 2. ダイヤモンド焼結体の合成に関する研究

### 2.1 金属溶浸挙動の解明

#### 2.1.1 はじめに

現在、工具材料として利用されているダイヤモンド焼結体のほとんどは、WC/Co超硬合金基体上にダイヤモンド圧粉体を積層し、これを高温高压処理して合成されている。この方法（ここでは、溶浸法と言う）の特徴は、基体に含まれるCoがダイヤモンド層に溶浸し焼結助剤として作用することにある。溶浸法は、5.5GPa、1500°C程度の工業的に利用できる圧力、温度領域で焼結体が合成できること、基体が超硬合金の複合焼結体のため、ろう付けが可能で工具への利用が便利なこと、ダイヤモンド層の厚みを～0.5mm程度に抑えることができ経済的であることなど、実用材料の合成法として非常に優れている<sup>1-2)</sup>。

ただ、溶浸法では、溶浸するCo量を制御することが困難で、通常、5～10容積%のCo（あるいは、より一般的にFe、Ni等を含めた金属）を焼結体中に含む。このように多量の金属が焼結体中に存在すると、その分、ダイヤモンド粒子間の直接結合部の割合が低下し、硬度など機械的強度が低下する。それだけでなく、熱伝導率が低下し、加工熱が放散せず加工時に温度が上昇する、ダイヤモンドと金属の熱膨張率の違いのため熱応力が生じ亀裂発生の原因となる、金属は易黒鉛化触媒として作用しダイヤモンド粒子を黒鉛化させる、等の現象が生じ、結果として焼結体の特性が劣化する。また、金属は微粒粉末には溶浸しにくいいため、通常、溶浸法では粒径数ミクロン以上の中・粗粒系焼結体しか合成できない。微粒粉末を出発原料にして、均質・緻密な焼結体をいかに作るかもこの方法の問題点である。

そこで、我々は従来から溶浸法に代わって粉末混合法を研究し、金属量をできるだけ少なくした均質、緻密なダイヤモンド焼結体（我々はこれを低金属含有ダイヤモンド焼結体と言っている）の合成研究を行なって来た<sup>3)</sup>。その結果、超微粉金属粉末を焼結助剤に用い、粒度2～4 $\mu\text{m}$ のダイヤ

モンド粉末と均質に混合することにより金属量を2～5%程度にまで下げた焼結体を合成することができた。更に、金属をより効率よく均質にダイヤモンド粉末に混合し、助剤効果を高める手段として、スパッター法を開発した。これは、超音波で遊動しているダイヤモンド粉末に金属をスパッターさせて出発原料を作り、焼結体を合成するので、金属量は1%台にまで下げることができた。その結果、焼結体は、ほぼ単結晶並の硬さを有するとともに、耐熱性も著しく向上した。

ただ、これらの方法は工業的生産という点に関しては必ずしも有利ではない。そこで本特別研究では、溶浸法を再び見直すことにより、より優れたダイヤモンド焼結体を合成し、新しい工具素材を提供することを考えた。

溶浸法の問題として、前述したように溶浸するCo量を任意に制御できず多量のCoが焼結体中に含まれること、ダイヤモンド粉末が微小になると溶浸が困難となるため微粒系の焼結体が合成できないことなどがある。これらの問題を解決し、より優れた焼結体を合成するためには、溶浸法で最も基本的なCoの溶浸挙動を解明することが重要不可欠である。しかし、この点に関する研究報告は全くなされていない。

本研究ではCoの溶浸挙動を明らかにするため、モデル実験として超硬合金の代わりにCo円板を基体に用い、この上にダイヤモンド圧粉体を配置して高温高压実験を行ない、Coの溶浸に及ぼす温度とダイヤモンド粒子サイズの効果を調べた。また、焼結体の微細構造を調べた。

#### 2.1.2 実験方法

実験は、シリンダー口径25mmのベルト型高压装置FB25を用いて行なった。圧力とプレス荷重の関係は、室温におけるBi、Tl、Baの高压転移点より求めた<sup>4,5)</sup>。温度は、予め、Pt6%Rh-Pt30%Rh熱電対を用いて加熱電力との関係を求めておき、電力により制御した。熱電対起電力の圧力依存性は考慮していない。また、高温における圧力は、銀の融点を測定し、これをピストン-シリンダー

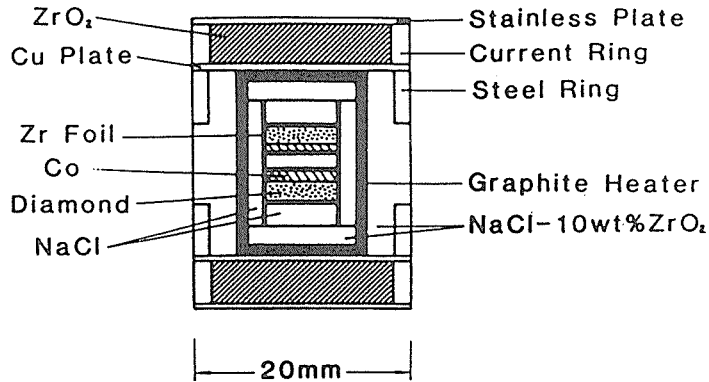


図2.1 高温高压実験用使用構成

装置で求められている圧力—温度関係に基づいて補正した<sup>9)</sup>。図2.1に本研究で用いた試料構成を示す。試料は通常の焼結実験に従って、まず所定の圧力まで加圧し、ついで所定の温度まで加熱、一定時間保持後、室温まで冷却、最後に除圧し試料を取り出した。出発原料として、粒径を変えた3種類のダイヤモンド粉末、即ち、0—1 $\mu\text{m}$ 、5—10 $\mu\text{m}$ 、20—30 $\mu\text{m}$ の粉末（いずれも、東名ダイヤモンド製）と純度99.9%のCo円板を用いた。

全実験を通して圧力は5.8GPaで行なった。温度は、Coが液相で存在するという条件から、ダイヤモンド—Co系の共融点以上で行なうこととしたが、5.6GPaのそれが1336°Cと報告されているので<sup>7)</sup>、本実験では1350°Cから1500°Cの範囲で行なった。表2.1に今回行なった実験の出発物質と焼結条件を示す。得られた試料を切断・研磨し、あるいは破断し、場合によってはこれらを熱塩酸で処理し表面のCoを除去した。これら研磨面あるいは破断面を光学顕微鏡、走査型電子顕微鏡（SEM）、エネルギー分散型X線マイクロアナライザー（EDX）などで調べた。

### 2.1.3 Coの溶浸挙動

表2.1に示した全実験を通して、程度の差はあれ、Coはダイヤモンド層へ溶浸した。また、同一実験の上下の試料間で溶浸の差は認められなかった。このことは、溶浸が重力にほとんど影響されないことを示している。

表2.1 出発原料と焼結条件

実験	出発ダイヤモンド粒径( $\mu\text{m}$ )	保持温度(°C)	保持時間(分)
A	0—1	1350	60
B	0—1	1375	60
C	0—1	1400	60
D	5—10	1350	60
E	5—10	1400	60
F	5—10	1450	60
G	5—10	1500	60
H	20—30	1350	60
I	20—30	1400	60
J	5—10	1450	10
K	5—10	1450	360

図2.2は、出発ダイヤモンド粒径0—1 $\mu\text{m}$ 、保持時間60分で実験した試料A, B, Cのダイヤモンド層断面の反射電子像であり、白い部分が溶浸したCoである。図で、1350°Cに保持した試料Aでは、Coが少量分散する程度に存在しているに過ぎないが、1375°Cと1400°Cに保持した試料B, Cでは、かなりの量のCoが溶浸している。しかし、後者では、Coの少ない、大きさ数10から~100 $\mu\text{m}$ の領域（図で暗い部分）が多数存在し、不均一組織が形成されている。微粉末は凝集体を形成しやすい。そのため、Coがダイヤモンド層に溶浸しても凝集体内部には入りにくく、このような不均一なCo分布が生じたと考えられる。ただ、試料Cでは

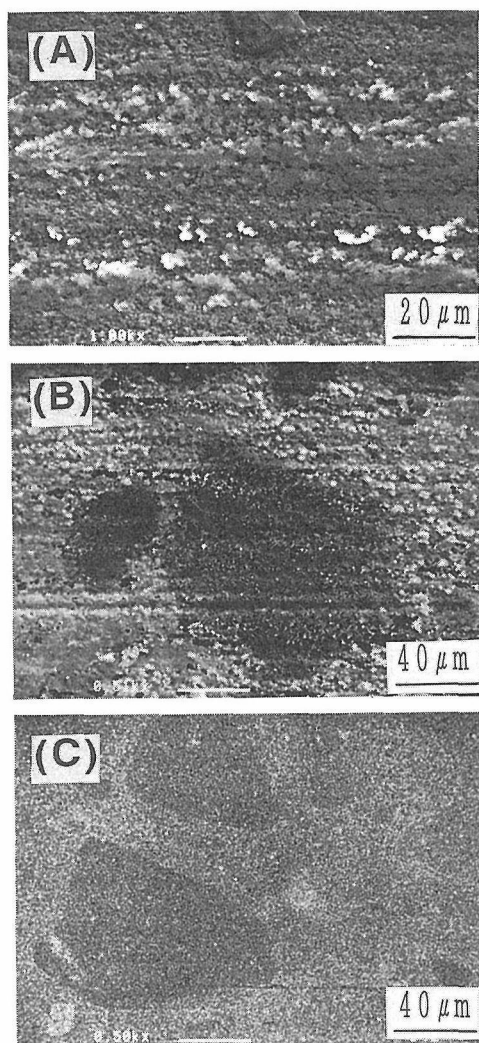


図2-2 ダイヤモンド層研磨面の反射電子像。(A)試料A, (B)試料B, (C)試料C

不均一領域の境界が不鮮明になっていることから、高温になるとCoは凝集体内部にも溶浸できるようになり、不均一性が解消されることがわかる。一方、粒径5–10 $\mu\text{m}$ と20–30 $\mu\text{m}$ の試料DからIでは、Coは厚み約2mmのダイヤモンド層全体わたって均質に溶浸し、時には厚さ数10 $\mu\text{m}$ のCo層がダイヤモンド層の他端に形成された。

Coの溶浸に及ぼすダイヤモンド粒径の効果を見るため、1350 $^{\circ}\text{C}$ で行なったA, D, Hの実験を比較した。粒径0–1 $\mu\text{m}$ の実験Aでは、上述したようにCoの溶浸は少なく、不均質に分布した。一方、粒径5–10 $\mu\text{m}$ と20–30 $\mu\text{m}$ の実験DとHでは、溶浸量はずっと多く、分布も均質であった。

これから、粒径が大きいほど、Coは溶浸しやすいことがわかる。

以上からCoの溶浸は、高温、且つダイヤモンド粒子径が大きいほど容易であることが明らかになった。溶浸の因子として次の2点を考えることができる。一つは、ダイヤモンド粒子間に形成される空隙である。空隙の圧力は、当然粒子圧力より低く、また、Co層の圧力よりも低い。それ故、液相のCoは空隙を通してダイヤモンド層へ吸い込まれる。粒径が大きいほど空隙も大きくなり、Coの移動も容易になる。他の一つは、Coの粘性である。当然、温度が高いほど粘性が低下し、Coの移動が容易になる。

これら物理的因子の他に、化学的な因子も考慮する必要がある。粒子間の空隙は負圧になっていると述べたが、そのため加熱時に空隙にさらされたダイヤモンド粒子表面は一部黒鉛化が進行すると考えられる。熔融Coへの溶解度はダイヤモンドより黒鉛の方が大きいので、黒鉛部が選択的に溶解され、直ちにダイヤモンドとして析出する。これを駆動力としてCoが移動することも十分考えられる。事実、膜成長法によるダイヤモンド合成は、この機構を利用してダイヤモンドを合成している<sup>9)</sup>。また、部分黒鉛化したダイヤモンド粉末を出発原料に使用すると、Coが溶浸しやすく焼結体が作りやすいと言う我々の研究もある<sup>9)</sup>。

#### 2.1.4 接合部の微細構造

ダイヤモンド層中へ溶浸したCoの濃度分布を見るため、Co-K $\alpha$ 線によるEDXの線分析を行なった。図2.3に、試料F断面接合部におけるCoの濃度分布を示す。図から分かるように、Co層(I)とダイヤモンド層(IV)の間に、Coをほとんど含まない層(II)と多量に含む層(III)が存在する。尚、ダイヤモンド(IV)におけるCo濃度はほぼ均一である。図2.4(a), (b)は同じく試料F接合部の酸処理前後の二次電子像である。図から、層(II)は粗粒のダイヤモンドで構成されているのがわかる。ダイヤモンド粒子は出発粒径よりはるかに大きくなっており、この層で異常粒成長が生じたと言える。一方、層(III)ではダイヤモンド粒子は出発粉末よりむしろ小さく、図2.4(a)と(b)の比較から大量のCoが粒子間に存在していたことがわかる。

異常粒成長の挙動を更に詳しく見るため、保持

時間、保持温度、原料粒径の効果を調べた。保持時間のみを変化させた実験 J, F, K の試料を観察すると、異常成長粒子の平均粒子サイズは時間とともに増大した。平均粒径は、保持時間10分の実験 J で約 $20\mu\text{m}$ 、1時間の実験 F で約 $50\mu\text{m}$ 、6時間の実験 K で約 $90\mu\text{m}$ であった。また、層 (II) の厚みも時間とともに増大し、特に実験 K では異常成長領域はダイヤモンド層全域に及んだ。

保持温度だけを変化させた実験 D, E, F, G を比較すると、温度上昇に伴い層 (II) の厚みと異常成長粒子の平均粒子径はともに増大した。図 2.5(A)~(D) は、それぞれ実験 D~G で得られた試料断面の反射電子像である。保持温度 $1350^\circ\text{C}$ の実験 D では、少数の異常成長粒子が見られるに過ぎないが (図 2.5(A)),  $1400^\circ\text{C}$  に保持した実験 E では異常成長粒子が増え互いに接触するに至る (図 2.5

(B))。更に、 $1450^\circ\text{C}$  と  $1500^\circ\text{C}$  に保持した実験 F, G では、この傾向がより増大し、異常成長層の厚みも増大した (図 2.5(C), (D))。以上から、異常成長は温度に強く依存するのが分かった。

次に、保持温度 $1400^\circ\text{C}$ 、保持時間60分で、ダイヤモンド粉末にそれぞれ  $0-1\mu\text{m}$ 、 $5-10\mu\text{m}$ 、 $20-30\mu\text{m}$  を用いた実験 C, E, I を比較し、出発粉末の粒径の効果を見た。図 2.6(A), (B), (C) はそれぞれの実験で得られた試料の破断面 2 次電子像である。図から、異常成長粒子径は出発粉末粒径の増大とともに大きくなるが、その増大の割合は粒径とともに減少するのが分かる。

以上の実験結果より、異常成長は焼結体ダイヤモンド粒子の Co への溶解・析出による再結晶化で説明することができる。即ち、焼結体ダイヤモンドは層 III で熔融 Co に溶解し、大径粒子として層 II に再結晶する。この考えは図 2.7 の観察からも支持される。図 2.7 は出発原料に  $20-30\mu\text{m}$  のダイヤモンド粉末を用いた試料 H の断面を酸処理し、2 次電子像を観察したものである。層 III のダイヤモンド粒径は明らかに出発粉末より小さく、この領域でダイヤモンドが溶解を受けたと考えることができる。ただ、溶解・析出反応は本実験で純粋の Co を基板に使用したから顕著に起きたと考えられる。実際の WC/Co 系基板では、異常成長の割合いははるかに低いと思われる。

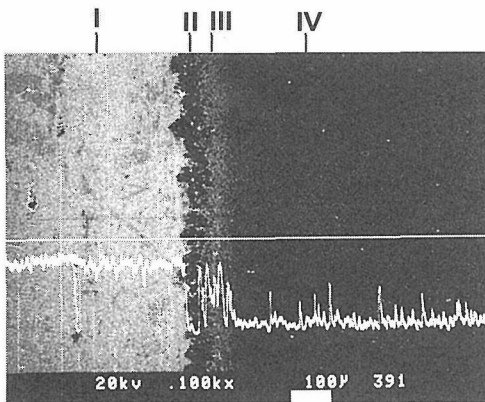


図2.3 試料F研磨面のCo濃度分布 (EDX, Co K $\alpha$ 線分析)

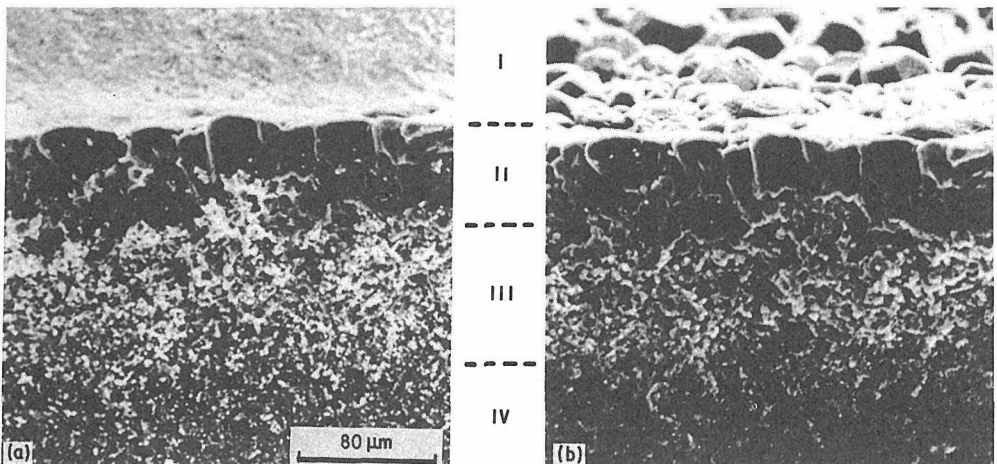


図2.4 試料Fの二次電子像 (a)酸処理前,(b)酸処理後



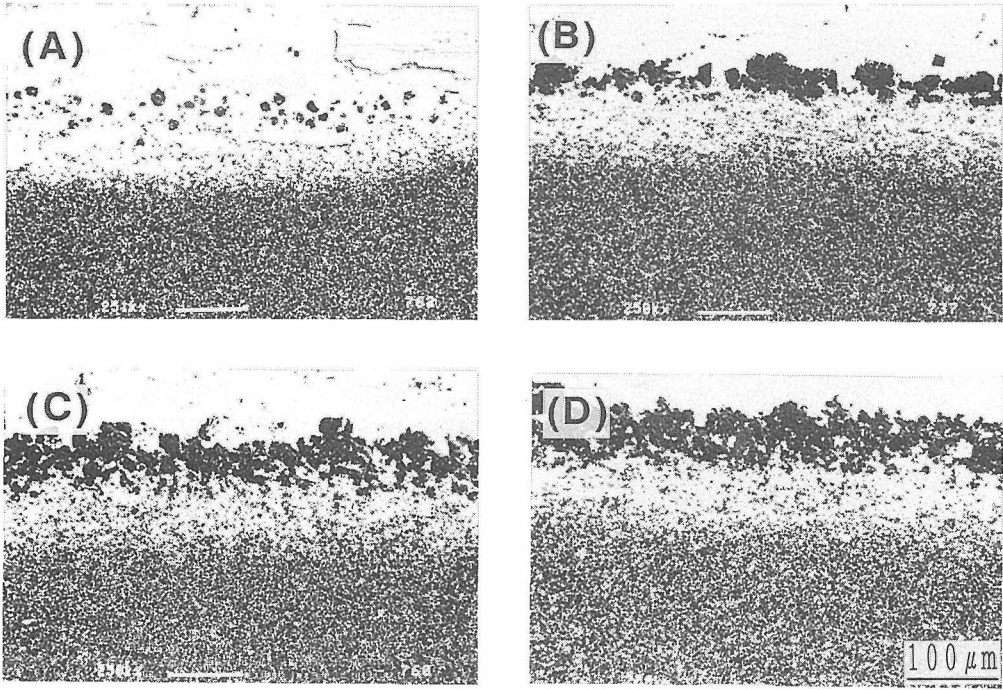


図2.5 研磨面の反射電子像  
(A)試料D, (B)試料E, (C)試料F, (D)試料F

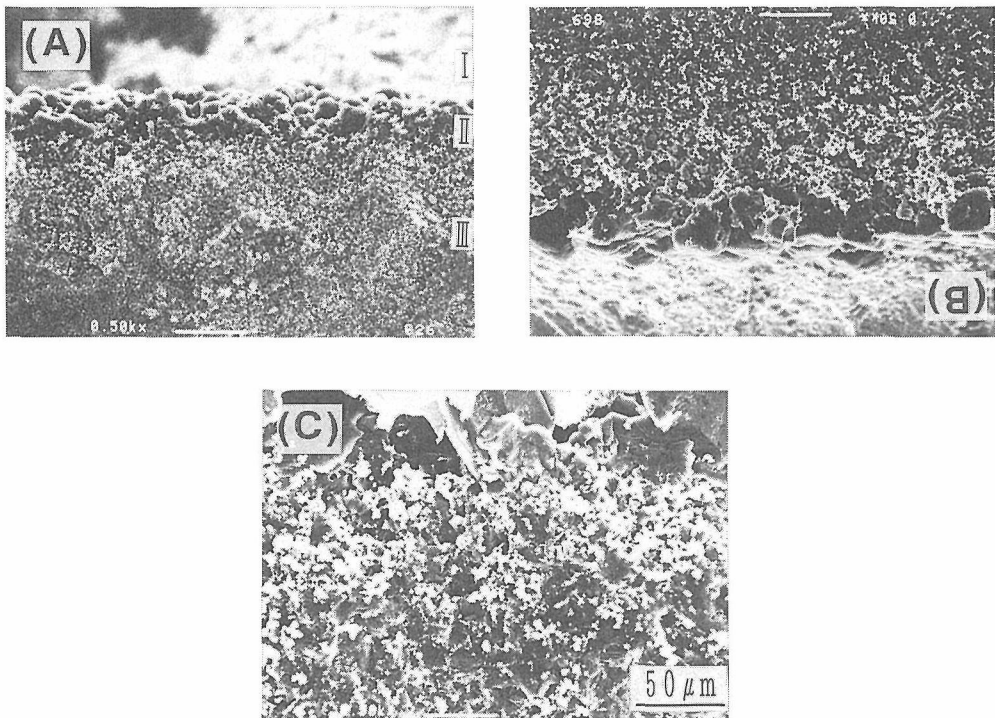


図2.6 破断面の二次電子像  
(A)試料C, (B)試料E, (C)試料I



図2.7 試料H研磨面の酸処理後の二次電子像

### 2.1.5 ま と め

現在ダイヤモンド焼結体の合成に一般的に利用されている溶浸法では、溶浸する金属（通常Coが使われる）を如何に制御するかが重要である。その観点から、本研究では、Coの溶浸挙動を明らかにするため、Co基板上にダイヤモンド粉末を積層し、Coの溶浸に及ぼす温度とダイヤモンド粒子径の効果を調べた。その結果、溶浸は粒子間隙に生じる負圧を駆動力として進行すること、温度が高いほど、またダイヤモンド粒子径が大きいほど、溶浸は容易であることが明らかになった。また、基板とダイヤモンド層との界面接合部の微細構造を明らかにした。

## 2.2 微粒ダイヤモンド焼結体の合成

### 2.2.1 はじめに

前述したように、工具材料として一般に市販されているダイヤモンド焼結体は、WC/Co超硬合金を基体とし、この上にダイヤモンド層を同時焼結させた複合焼結体である<sup>9)</sup>。基体が超硬合金のため、ろう付けによる支持体への固定が可能で、工具への利用を非常に便利にしている。ただ、前節で述べたように、Coの溶浸を円滑に行なわせるに

はある程度のダイヤモンド粒子径が必要で、粒子径が小さくなると溶浸が不均質になって未焼結部分ができたり、異常粒成長が生じたりする。そのため、市販されているダイヤモンド焼結体の粒子径は数 $\mu\text{m}$ 以上が普通である。一方、微粒ダイヤモンド焼結体、特に、粒子径 $1\mu\text{m}$ 以下の焼結体は、工具材料として見た場合、仕上げ精度が向上するだけでなく機械的性質特に靱性が向上すると期待される。この目的で、最近、微粒ダイヤモンド粉末と同じく微粒のWC/Co粉末を混合して出発原料とし、微粒ダイヤモンド焼結体を合成する方法が開発された<sup>10)</sup>。この場合、WCがダイヤモンドの異常粒成長を抑える働きをしている。ただ、異常粒成長を抑えるため多量のWC/Co粉末が添加され、そのためダイヤモンド本来の性質が十分発揮されないくらいがある。

焼結体中の添加剤の量を減らせれば、ダイヤモンド本来の硬度や耐摩耗性を持つ優れた焼結体を得られるはずである。そのためには、異常粒成長抑制効果のより優れた添加剤を見いだす必要がある。その候補の一つが、ダイヤモンドとほぼ同様の物理的性質を有する立方晶窒化ほう素（cBN）である。我々はかつて、（黒鉛-cBN）/WC-Co積層系の出発試料から反応焼結により均質・緻密な（ダイヤモンド-cBN）/WC-Co積層系焼結体を作った経験がある<sup>11)</sup>。この場合、黒鉛から生成するダイヤモンドの粒子径は出発cBNの粒子径に強く依存した。このことは、cBN粉末がダイヤモンド粒子の異常粒成長を抑制する働きのあることを示唆している。他の候補として、炭化珪素（SiC）を選んだ。cBNと同様高融点・高硬度物質であり、焼結時にダイヤモンドと反応せず、異常粒成長抑制効果が期待されたからである。また、両物質は共に高硬度物質であるから、ダイヤモンド焼結体中に存在してもその本来の特性を大きく低下させないと期待できる。

以上の理由により、cBNおよびSiC粉末を添加剤に用いて微粒ダイヤモンド焼結体の合成実験を行なった。焼結条件、焼結挙動などを調べるとともに、合成した焼結体の組織、硬度等の特性を調べた。

### 2.2.2 実験方法

高压焼結実験は、前節と同様、シリンダー口径25mmのベルト型高压装置FB25を用いて行なった。

図2.8に本研究で用いた高圧実験用の試料構成を示す。試料は通常の焼結実験に従って、まず5.8GPaまで加圧し、ついで所定の温度まで加熱し、30分間加熱保持後、室温まで冷却、最後に除圧し試料を取り出した。

出発物質として、ダイヤモンドとcBN粉末は、米国GE社製、粒径0—0.5 $\mu\text{m}$ 品を、SiC粉末は三井東圧化学(株)製、 $\beta$ 型、平均粒径0.15 $\mu\text{m}$ 、純度99.85%品を、ポリエチレングリコール（以後、PEGと略記する）は和光純薬工業(株)製、平均分子量4000のものを用いた。混合は、振動ミルで上記ダイヤモンド粉末とcBNもしくはSiC、およびPEGを、溶剤として少量のベンゼンとともに添加し、30分間湿式混合した。尚、振動ミルのポットとボールは、不純物混入を防ぐためポリアセタール樹脂でライニングされている。この場合、混合時に不純物として混入したポリアセタールは熱処理により除去可能で、たとえ残存物が生じても炭素の形で存在し、これは最終的にダイヤモンドに変換するので生成物の性質に大きな影響を与えない<sup>12)</sup>。混合後、自然乾燥、粉碎し、約400MPaの圧力で成形した。成形後、混合の際に混入したポリアセタールおよび成形助剤のPEGを除去するため、窒素雰囲気中で500°C、2時間、更に、900°C、2時間熱処理した。熱処理後、試料を炭化ほう素製乳鉢で粉碎し、400MPaの成形圧で円板状に加

圧成形した。これを、WC/16%Co粉末成形体に積み重ね、Zr箔で包んで試料とし、更に、図2.8に示すように外側にNaCl圧力媒体、黒鉛ヒーター等を配置し、高温高圧実験を行なった。尚、cBNやSiCあるいはPEGの効果を見るため、これらを添加しない試料も調製した。

結局、本研究で使用した出発原料は、表2.2に示すようにAからGの7種類である。Aはダイヤモンド粉末2gのみの場合、Bはダイヤモンド粉末2gにPEGのみ0.4g添加した場合、C、Dはダイヤモンド粉末2g、PEG0.4gに対し、cBN粉末をそれぞれ50mgおよび100mg添加した試料である。また、E、F、Gはダイヤモンド粉末2g、PEG0.4gに対しSiC粉末をそれぞれ25mg、50mg、100mg添加した試料である。尚、cBNおよびSiC添加量を容積%で示すと、C、D、E、F、Gの試料はそれぞれ2.4%、4.8%、1.3%、2.6%、5.2%と計算される。

得られた試料を、まずダイヤモンド砥石で研削し、試料表面に付着しているZr箔を除去した。この場合の研削抵抗が焼結体形成の程度を知る大きな目安になる。研削後の試料を顕微鏡観察するとともに、X線回折を行い、黒鉛の存在の有無を確かめた。次に、試料を切断あるいは破断し、切断面・破断面の走査型電子顕微鏡（SEM）による二次電子像（SEI）および反射電子像（BEI）観察を行なった。また必要に応じて、試料を熱塩酸で処理し、表面のCoを除去してSEM観察を行なった。焼結体中のcBNおよびSiCの分布を調べるため走査型オージェ電子分光による面分析を行なった。また、切断面を鑄鉄研磨板で研磨し、荷重19.6N（2 kgf）でヴィッカーズ硬度測定を行なった。

## 2.2.2 実験結果と考察

### (1) cBN添加効果

まず、ダイヤモンド粉末のみの成形体（試料A）を作り、これをWC/Co粉末成形体に積層し、5.8GPaの圧力下、1370と1400°Cの温度に30分間保持した（表2.2のA-1とA-2）。得られた試料を研削したところ、試料表面が剝離脱落し、また研削抵抗も低かった。これから、試料は未焼結で、処理温度が低すぎると考えられる。次に、これより高温の1430°Cと1480°Cで合成実験を行なった（試料A-4とA-5）。得られた試料は、研削時に試料表面の剝離脱落は認められず、また研削抵

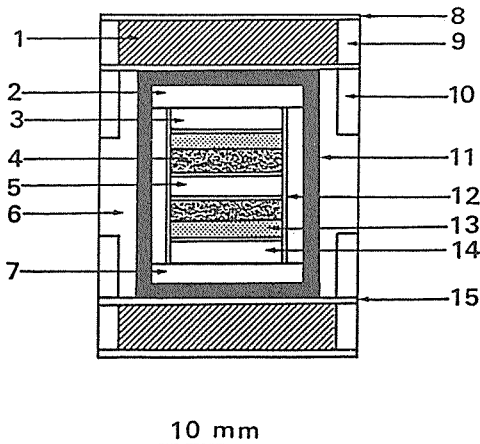


図2.8 高圧焼結実験用の試料構成

- 1 : ジルコニヤ断熱板, 2, 6, 7 : NaCl-10wt%ZrO<sub>2</sub>圧力媒体, 3, 5, 14 : NaCl圧力媒体, 4 : WC/16wt%Co, 8 : ステンレス板, 9, 10 : 鋼リング, 11 : 黒鉛ヒーター, 12 : Zr箔, 13 : ダイヤモンド粉末, 15 : 鋼板

表2.2 出発原料, 焼結条件, 実験結果

試料	実験No	出発原料				焼結条件(5.8GPa)		焼結体
		ダイヤモンド(g)	cBN(mg)	SiC(mg)	PEG(g)	温度(°C)	時間(分)	
A-1		2	0	0	0	1370	30	未焼結
A-2		2	0	0	0	1400	30	未焼結
A-3		2	0	0	0	1430	10	部分焼結
A-4		2	0	0	0	1430	30	異常粒成長
A-5		2	0	0	0	1480	30	異常粒成長
B-1		2	0	0	0.4	1430	30	部分異常粒成長
C-1		2	50	0	0.4	1430	30	微粒焼結体
C-2		2	50	0	0.4	1480	30	部分異常粒成長
D-1		2	100	0	0.4	1430	30	微粒焼結体
D-2		2	100	0	0.4	1480	30	部分異常粒成長
E-1		2	0	25	0.4	1400	30	未焼結
E-2		2	0	25	0.4	1430	30	部分異常粒成長
E-3		2	0	25	0.4	1450	30	部分異常粒成長
E-4		2	0	25	0.4	1480	30	部分異常粒成長
F-1		2	0	50	0.4	1400	30	未焼結
F-2		2	0	50	0.4	1430	30	微粒焼結体
F-3		2	0	50	0.4	1450	30	微粒焼結体
F-4		2	0	50	0.4	1480	30	微粒焼結体
F-5		2	0	50	0.4	1500	30	部分異常粒成長
F-6		2	0	50	0.4	1550	30	異常粒成長
G-1		2	0	100	0.4	1400	30	未焼結
G-2		2	0	100	0.4	1430	30	微粒焼結体
G-3		2	0	100	0.4	1450	30	微粒焼結体
G-4		2	0	100	0.4	1480	30	微粒焼結体
G-5		2	0	100	0.4	1500	30	微粒焼結体
G-6		2	0	100	0.4	1550	30	部分異常粒成長

抗も高かった。一見、強固な焼結体が得られたが、研削後の試料を顕微鏡で観察すると、両試料とも明らかに異常粒成長が認められ、特に、A-5の方が顕著であった。図2.9は、試料A-4のダイヤモンド層とWC/Co層境界付近断面の二次電子像で、Coの線分析結果も同時に示している。この図でダイヤモンド層に見られる黒っぽい領域が100  $\mu\text{m}$ 以上にも異常粒成長したダイヤモンドである。

この異常粒成長を抑えるため、焼結時間を短くすることを試みた。実験は1430°Cで10分の条件で行なったが(A-3), 得られた試料はダイヤモンド層間で剝離した。このことは、焼結時間10分は本焼結プロセスにとって短かすぎると言える。

以上の実験結果から、溶浸法で、微粒ダイヤモンド粉末のみを出発原料として異常粒成長を伴わ

ずに均質な焼結体を合成するのは、非常に困難あるいは実際のでないことが分かった。しかし、ダイヤモンド粒子間結合を形成し、焼結体が合成できる最低条件は、5.8GPaの高圧力下において、温度1430°C、保持時間30分であることが明らかになった。

微粒ダイヤモンド焼結体を合成するには、異常粒成長を抑える必要がある。異常粒成長が生じる理由の一つは、ダイヤモンド微粉末が凝集体を作りやすいことにあると考えられる。前節で述べたように、ダイヤモンド粉末は粒径が1  $\mu\text{m}$ 以下になると、大きな粉末凝集体を形成し、これがWC/Co層からダイヤモンド層へのCoの溶浸を不均質にし、異常粒成長の原因を作る。それで、凝集体形成を防ぐため、まず少量のPEGを添加すること

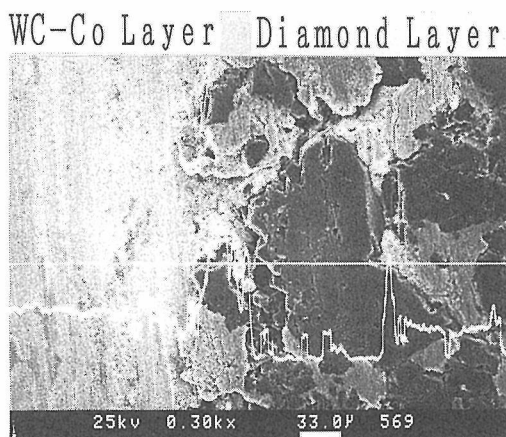


図2.9 試料A-4のダイヤモンド層とWC/Co層境界付近断面の二次電子像 (SEI)

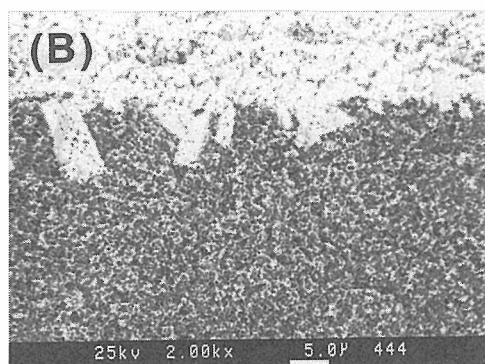
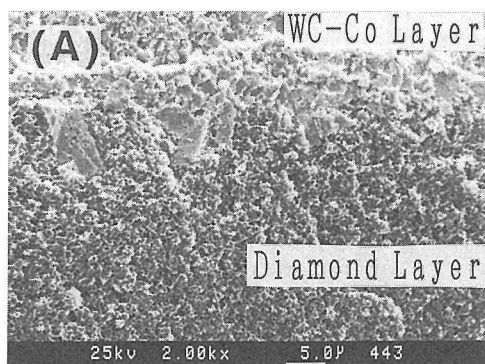


図2.10 cBN添加試料C-1のWC/Co層との境界部破断面の(A)二次電子像と(B)反射電子像

にした。PEG添加試料を $N_2$ 雰囲気中で熱処理すると、粉末混合体は乳白色から灰色に変化した。この色の変化はPEGの熱分解によって少量の炭素が生じ、これがダイヤモンド粒子表面に析出したためと考えられる。SEM観察からも炭素と思われる不定形の薄片が観察された。

PEG添加の粉末成形体を出発原料として、同様

の焼結実験を5.8GPa, 1430°C, 30分の条件で行なった(B-1)。得られた試料は、周辺部およびWC/Co相との境界部に部分的に異常粒成長が認められたが、同じ条件で焼結したA-4の試料に比べ明らかに異常粒成長は減少した。

均質な微粒焼結体を得るためには、PEGだけでなく、焼結時に粒成長を抑制する他の添加物が必要と考えられる。その観点から、PEG添加試料に更に粒径 $0.5\mu\text{m}$ 以下のcBN微粉末を少量(50mg)添加して上と同じ条件で焼結実験を行なった(C-1)。得られた試料の研削面を光学顕微鏡で観察したが、異常粒成長は全く認められなかった。次に破断面のSEM観察を行なった。図2.10(A)は、WC/Co層との境界部の二次電子像であるが、異常粒成長は認められない。また、図2.10(B)は同じ場所の反射電子像で、明るい部分がWC/Co合金かCo金属、暗い部分がダイヤモンド層である。図から、WC/Co層との境界は明瞭に認められるが、ダイヤモンド層にはCoプールもダイヤモンドの異常成長粒子も観察されない。このことから、cBN粉末はダイヤモンド粒子の異常粒成長を効果的に抑える働きがあり、均質微粒ダイヤモンド焼結体の合成に有効であることが明らかになった。

次に、cBN粉末を2倍の100mg添加した出発原料を調製し、同じ条件で焼結実験を行なった(D-1)。得られた試料の光学顕微鏡観察とSEM観察を行なったが、C-1と同様、研削面、破断面とも均質で異常粒成長は認められなかった。研削抵抗も高く、両試料とも粒子同士の結合の強い焼結体と言える。

異常粒成長に及ぼす焼結温度の効果を見るため、上記より $50^\circ\text{C}$ 高温の $1480^\circ\text{C}$ で焼結実験を行なった(C-2, D-2)が、得られた試料には異常粒成長が部分的に認められた。従って、PEG/cBN添加系においても、異常粒成長を抑えることのできる焼結温度範囲は非常に狭く、厳密な温度制御が必要と言える。

## (2) SiC添加効果

PEG/cBN添加系で均質な微粒焼結体を合成するには、非常に狭い温度領域で合成しなければならないことが分かった。焼結温度領域を拡げる目的で、cBNの代わりにSiCを異常粒成長抑制剤に用いて焼結実験を行なった。PEG添加ダイヤモンド粉末に対してSiCをそれぞれ25mg, 50mg, 100mg

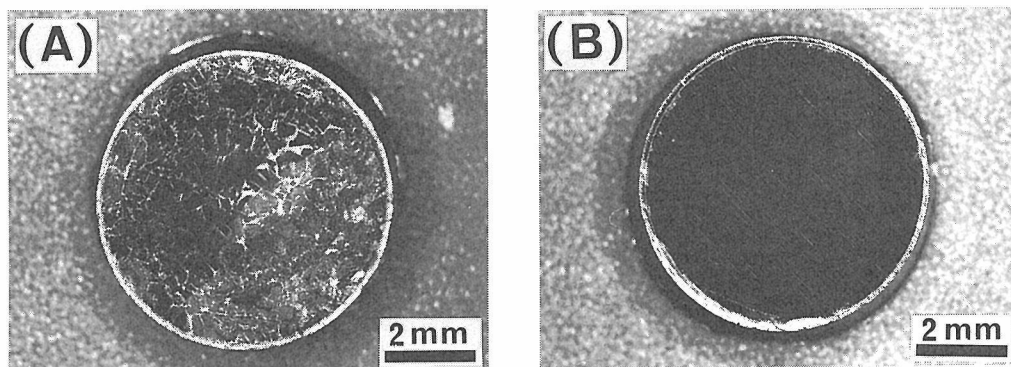


図2.11 SiC添加焼結体研磨面の光学顕微鏡写真  
(A)試料A-4, (B)試料G-3

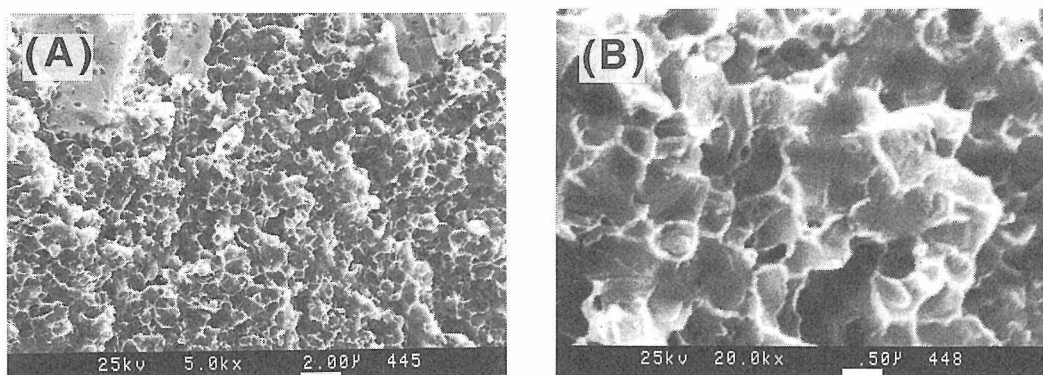


図2.12 (A)試料C-1 破断面, WC/Co層との境界部のSEI写真。上部の大きな柱状粒子はWC。(B)はその拡大。

添加した3種類の出発原料を作り、焼結温度1400°Cから1550°Cの範囲で実験した。

いずれの試料も、1400°Cの焼結温度では未焼結であった(E-1, F-1, G-1)。また、SiCを25mg添加した試料は1430°Cから1480°Cの実験の全てに部分的に異常粒成長が認められた(E-2~E-4)。一方、SiCを50mg添加した試料においては、1430°C~1480°Cの温度領域で異常粒成長の認められない均質な微粒焼結体が得られた(F-2~F-4)。更に、SiCを100mg添加した試料では、1500°Cの焼結温度でも異常粒成長は生じなかった(G-5)。

以上の結果から、異常粒成長抑制効果と言う観点から見ると、SiCの方がcBNより有効であり、その結果、微粒ダイヤモンド焼結体の焼結温度領域を拡大することができた。ただ、SiC添加の焼結体は、一般に亀裂が現われやすく、現実に工具材料

としたときの問題を残すことになった。多分、SiCはcBNほど圧縮率や熱膨張率でダイヤモンドに等しくなく、このため残留応力がcBN添加焼結体より大きくなり亀裂が生じやすくなるのではないかと考えられる。図2.11に、SiC添加焼結体で異常粒成長が生じたものと生じなかったものの、焼結体研削面の光学顕微鏡写真を示す。同図(B)は異常粒成長を伴わない均質焼結体であるが、この表面にも亀裂が走っている。

### (3) 微粒ダイヤモンド焼結体の微細構造

微粒ダイヤモンド焼結体の微細構造を明らかにするため、高倍率SEM観察を行なった。図2.12(A)は、試料C-1の破断面のWC/Co層との境界部の二次電子像で、上部の大きな柱状粒子はWCである。図2.12(B)はその拡大で、粒径1μm以下のダイヤモンド粒子で構成されており、WC/Co層との境界部でも異常粒成長が生じていないのが観察され

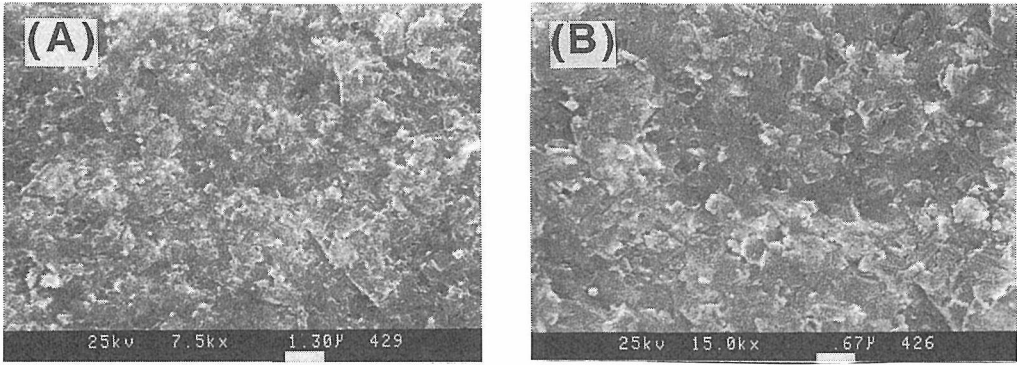


図2.13 (A)試料C-1 中心部破断面のSEI写真, (B)中心付近の拡大

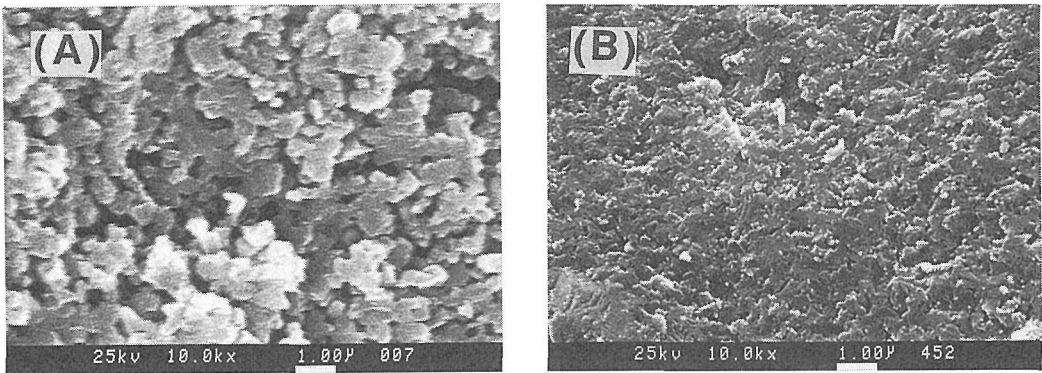


図2.14 試料C-1 破断面酸処理後のSEI写真。  
(A)WC/Co層との境界部近傍, (B)他の領域。

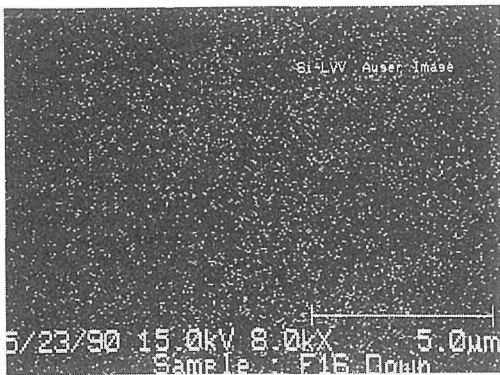


図2.15 試料G-4 破断面上のSiの面分析オージェ・イメージ

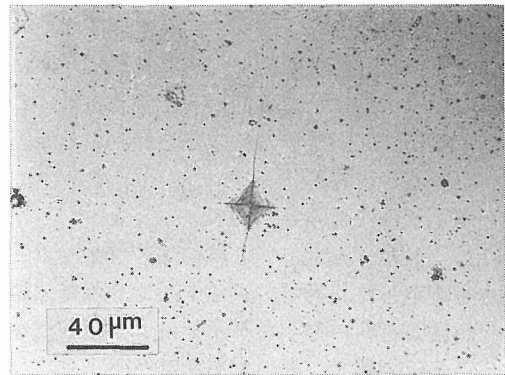


図2.16 試料C-1 研磨面上のヴィッカース硬度測定  
のダイヤモンド圧子痕 (荷重: 19.8N)

る。ただ、破断面は粒内破壊よりは粒界破壊の特徴を持っていることから、ダイヤモンド粒子間にCoが存在していると考えられる。従って、WC/Co層との境界部ではダイヤモンド粒子の直接結合している部分は少ないと考えられる。

一方、図2.13は、同じ試料の中心部破断面の二次電子像である。異常粒成長を伴わない均質な焼結体で、各粒子を識別することも困難なほどである。この均質性は、Co量が非常に少ないことと対応しており、従って、強固な粒子間結合が形成さ

れていると考えられる。

微細構造をより明らかにするため、破断面を熱塩酸で30分処理し、Co金属を表面から溶解除去した。図2.14(A)に示すように、WC/Co層との境界部近傍では多くの気孔のある組織が観察された。気孔の部分にCoが存在していたと考えることができる。一方、他の領域は図2.14(B)に示す組織が観察された。明らかに気孔の割合は少なく、WC/Co層との境界部近傍以外ではCo量は減少するのが分かる。また、これらの写真から、ダイヤモンド粒子径は1  $\mu\text{m}$ 以下とすることができる。

SiC添加の焼結体試料もほぼ上と同様の微細構造を示した。

以上から、cBN, SiC共に微粒系ダイヤモンド焼結体の異常粒成長を抑制する働きがあることが明らかとなった。前述したように、cBN添加量は出発原料に対し、容積で2.4~4.8%、SiCは2.6~5.2%と計算される。異常粒成長抑制効果を知るため、焼結体中のcBN, SiCの分布を走査型オージェ分光法で調べた。cBNの場合は、両元素とも軽元素で且つ少量のため、白黒のコントラストで明瞭なオージェ面分析写真を得ることが難しく、BとNのカラーマッピングを採った。図2.15に試料G-4破断面上のSiの分布を示す。B, Nについても同様の結果が得られた。

以上の結果、cBNおよびSiCは焼結体中にいかなる凝集体も形成することなく均質に分散していることが分かった。焼結時も両物質は反応せずにほとんど元の状態に留まっていると考えられ、これがダイヤモンド微粒子の粒成長を抑制する原因になっていると言える。

#### (4) ヴィッカーズ硬さ

得られた微粒ダイヤモンド焼結体のヴィッカーズ硬さを測定した。通常、ダイヤモンド焼結体のような超硬質材料に鮮明なダイヤモンド圧子痕を付けることは困難で、そのため測定が不正確になりやすい。測定値の正確さを増すため、試料は鋳鉄板を用いてできるだけ平滑に研磨し、荷重は19.6Nで行なった。その結果、図2.16に示す鮮明な圧痕が得られた。一つの試料で独立に5個の圧痕を作り、その対角線長さの平均からヴィッカーズ硬さを求めた。ヴィッカーズ硬さは、cBN添加試料で $55 \pm 5 \text{ GPa}$ と測定され、19.6Nの荷重のもとでの単結晶の硬さに近い値であった<sup>13)</sup>。また、SiC添

加試料はそれよりやや小さく、 $50 \pm 5 \text{ GPa}$ であった。

## 2.2.4 結 論

本研究で微粒ダイヤモンド焼結体の合成が試みられ、以下ような結果が得られた。

(1) 粒径0.5  $\mu\text{m}$ 以下の微粉末ダイヤモンドのみを出発原料として、微粒ダイヤモンド焼結体を合成する場合、異常粒成長が生じ、均質な焼結体が得られなかった。

(2) PEGを添加することにより出発原料粉末の凝集化を防ぐことができ、ある程度異常粒成長を抑制できたが、完全ではない。

(3) 少量のcBNおよびSiC微粉末を更に添加することにより、異常粒成長の伴わない均質微粒焼結体を得ることができた。

(4) cBN添加の場合、微粒焼結体の得られる温度幅は50°C以下と狭いが、焼結体の機械的性質は優れている。一方、SiC添加の場合、焼結温度幅は100°C程度に拡大されたが、焼結体には亀裂が走り、硬度も前者に比べて低下した。

(5) 添加したcBNおよびSiC粉末は凝集体を作ることなく焼結体中に均質に分散しており、これが異常粒成長の抑止効果として作用する原因と考えられる。

(6) cBN添加した微粒ダイヤモンド焼結体のヴィッカーズ硬さは荷重19.6Nの測定で、 $55 \pm 5 \text{ GPa}$ であり、単結晶に近い硬さを有している。一方、SiC添加の焼結体は $50 \pm 5 \text{ GPa}$ のヴィッカーズ硬さを有していた。

## 2.3 非金属無機化合物を焼結助剤とするダイヤモンド焼結体の合成

### 2.3.1 はじめに

2.1でも述べたように、現在、工具材料として一般に使用されているダイヤモンド焼結体は、ダイヤモンド合成触媒であるFe, Co, Ni等の金属を焼結助剤とし、これをダイヤモンド粉末と共存させ、高圧高温処理して合成したものである。このため、焼結体中には5~10%程度の金属が含まれており、これが焼結体の特性、特に高温強度あるいは耐熱性を低下させる一因になっている。無添加あるいは少量の非ダイヤモンド合成触媒を添加して焼結体を合成することも試みられているが、工業的には成功はしていない<sup>14-16)</sup>。また、上記焼結体を酸



処理し、金属を溶出除去して使用することも試みられている<sup>17)</sup>。ただ、耐熱性は向上するが、金属が溶出した跡が空孔になり機械的強度は低下する。このため、穿岩用のドリルビットとして一部使用されているが、切削工具材としては使用されていない。本研究においても、当初、金属助剤を含まないダイヤモンド焼結体の合成を種々試みた。例えば、ダイヤモンド粉末あるいは黒鉛のみを出発原料とし、固相反応で焼結体合成を試みたが成功には至らなかった。

一方、我々は従来より天然ダイヤモンドの成因に関連し、金属溶媒を用いないダイヤモンドの合成に大きな関心を寄せていたところ、1990年初頭に至り、アルカリ、アルカリ土類金属の炭酸塩、硫酸塩、水酸化物が、黒鉛—ダイヤモンド変換反応に対して強い触媒作用を有することを見いだした。即ち、黒鉛はこれら無機化合物と共存することにより、自然核発生により数 $10\mu\text{m}$ のダイヤモンド結晶に変換し<sup>18-19)</sup>、またダイヤモンド種結晶上にダイヤモンドを成長させることができた<sup>20)</sup>。これらの実験から、上記反応条件においてこれら無機化合物は液相で存在し、且つダイヤモンドの溶媒として機能していることが明らかになった。そこで、これらが焼結助剤としても有効ではないかと考えられた。もし、非金属無機化合物を焼結助剤にした焼結体が得られれば、耐熱性の向上が期待できる。また、天然の多結晶質ダイヤモンドであるカーボナードには珪酸塩や酸化鉄が存在しているという報告<sup>21)</sup>もあり、その成因を知る興味もある。

本研究では、上記無機化合物を焼結助剤としてダイヤモンド焼結体の合成実験を行なった。その結果、高硬度で均質、緻密な焼結体を合成することができたので、これについて報告する。

### 2.3.2 実験方法

#### (1) 出発物質

ダイヤモンド粉末としては、天然品 (Triefus社、粒径 $2-4\mu\text{m}$ 及び $5-10\mu\text{m}$ の2種類) を予め溶融NaOHで脱珪酸塩処理を行い、更に熱王水で処理した。天然ダイヤモンドを用いたのは、合成ダイヤモンド粉末には微量であるが触媒金属が含まれ、その影響を避けるためである。ただ、後に無機化合物が焼結助剤として作用することが明らかになってからは、合成ダイヤモンド粉末も出

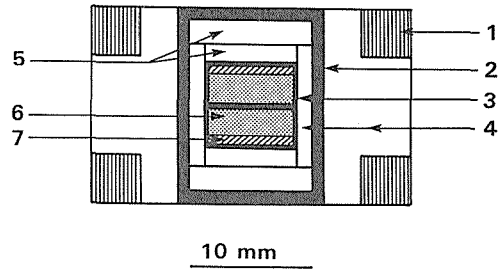


図2.17 ダイヤモンド焼結体合成用試料構成

1 : 鋼リング, 2 : 黒鉛ヒーター, 3 : タンタル箱, 4 : NaCl-10wt%ZrO<sub>2</sub>, 5 : NaCl-20wt%ZrO<sub>2</sub>, 6 : 天然ダイヤモンド粉末, 7 : 非金属触媒 (炭酸塩, 硫酸塩)

発原料に使用した。焼結助剤としては、炭酸塩 (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, MgCO<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub>) と硫酸塩 (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub>, CaSO<sub>4</sub>) の粉末を用いた。MgCO<sub>3</sub> (Laboratory made) 以外は何れもレアメタリック社の高純度試薬 (99.99%) である。

#### (2) 高圧実験

ダイヤモンド粉末を上記無機化合物粉末上に積層し、Ta箔に包み成形した。ついで、図2.17に示す試料構成を作り、内径30mmのベルト型高圧装置 (FB30H) を用いて、7.7GPa、2000—2450°Cの条件で30分間高温高圧処理した。また、比較のため、ダイヤモンド粉末のみをTa箔に包み同一条件で実験した。

#### (3) キャラクタリゼーション

高温高圧処理後、Ta箔を研削除去し、X線回折により試料の黒鉛化の有無を調べた。試料の破面・研削面の光学顕微鏡とSEM観察を行い焼結体組織を調べるとともに、ヴィッカース硬さ (荷重: 1, 2, 5 kgf) を測定した。また、耐熱性を見るため、試料を $1-2 \times 10^{-5}$  Torrの真空中、1100°C及び1400°Cに各30分保持した。

### 2.3.3 実験結果と考察

#### (1) 焼結助剤としての効果

高温高圧処理した試料のX線回折測定を行なった。ダイヤモンド粉末のみを処理した試料では図2.18に示すように黒鉛 (002) のピークがわずかに現われた。ダイヤモンド粒子間隙が負圧となり、表面が一部黒鉛化したと言える。一方、無機化合物との積層試料では黒鉛 (002) のピークは認められず、黒鉛化は少なくともX線レベルでは生じな

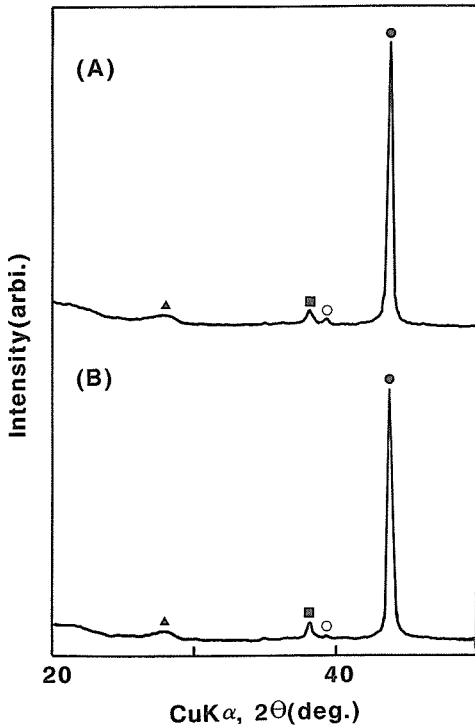


図2.18 天然ダイヤモンド粉末の高温高压処理後のX線回折図形。(A): 2—4  $\mu\text{m}$ , (B): 5—10  $\mu\text{m}$ 。高温高压処理: 7.7GPa, 2200°C, 30分間。●: ダイヤモンド (111), ○: 同K $\beta$ 反射, ▲: 黒鉛, ■: TaあるいはTaC $_x$ 。

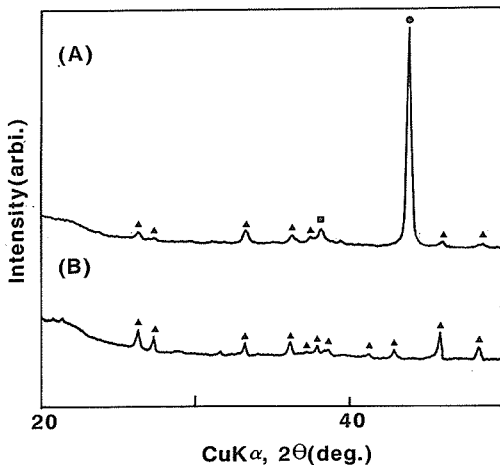


図2.19 天然ダイヤモンド(5—10 $\mu\text{m}$ )/CaCO $_3$ 積層試料の高温高压処理後のX線回折図形 (A): ダイヤモンド層, (B): CaCO $_3$ 層。●: ダイヤモンド (111), ▲: アラゴナイト, ■: TaあるいはTaC $_x$ 。

かった。その代わりに、溶浸した無機化合物が共存した。図2.19は、CaCO $_3$ との積層試料のX線回折図形で、(A)はダイヤモンド層、(B)はCaCO $_3$ 層のパターンである。これから、CaCO $_3$ 層は高压相のアラゴナイトに変化しており、ダイヤモンド層にも溶浸したCaCO $_3$ がアラゴナイトとして存在しているのが認められる。

高温高压処理した試料は、まずカプセル材に使用したTa箔を除去するため、ダイヤモンドホイールで研削したが、このときの研削抵抗で、試料が焼結されているかどうか判定することができる。その結果、ダイヤモンドのみの試料やLi $_2$ CO $_3$ 、Na $_2$ CO $_3$ 、K $_2$ CO $_3$ 、Na $_2$ SO $_4$ 、MgSO $_4$ 、CaSO $_4$ と共存させた試料は、研削抵抗は低く焼結していなかった。一方、CaCO $_3$ 、MgCO $_3$ 、SrCO $_3$ と共存させた試料では、研削抵抗は高く、研磨面も光沢を持ち、焼結体が形成されていた。焼結体は灰色から褐色を呈し、いずれも電気的絶縁性であった。

以上から、CaCO $_3$ 、MgCO $_3$ 、SrCO $_3$ のアルカリ土類金属炭酸塩は、いずれも焼結助剤として作用することが明らかになった。一方、他の無機化合物は、ダイヤモンド粒子に溶浸しその黒鉛化を防ぐことはできたが、焼結助剤としては作用しなかった。ただ、この場合もダイヤモンドの粒成長は認められた。

## (2) CaCO $_3$ を焼結助剤に用いたダイヤモンド焼結体

CaCO $_3$ を焼結助剤に用いたダイヤモンド焼結体のキャラクタリゼーションを行った。

研磨面、破面を光学顕微鏡で観察したが、異常粒成長の全く認められない均質な焼結体であった。次に、焼結体破面をSEM観察した。その2次電子像、反射電子像を図2.20、図2.21に示す。図から、焼結体組織は粒界の識別が難しく、空孔の少ない緻密なものであることがわかる。また、焼結体の破断は粒子間ではなく粒子内で起こっていると考えられる。反射電子像より焼結体中のCaCO $_3$ はそれほど多くなく、孤立して存在しているのが認められる。図2.22は研磨面のSEM像である。ダイヤモンド粒子間の結合状態は良好で、粒子の脱落も殆ど認められない。均質且つ強固なダイヤモンド—ダイヤモンド粒子間結合を持つ焼結体と考えることができる。

この焼結体のヴィッカース硬さ(荷重2 kgf)を

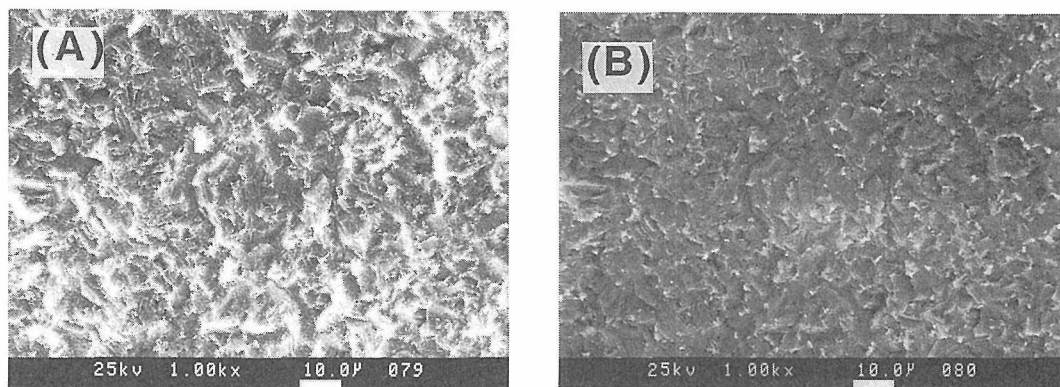


図2.20 CaCO<sub>3</sub>を焼結助剤とした焼結体破面のSEM像。  
(A) 2次電子像, (B) 反射電子像

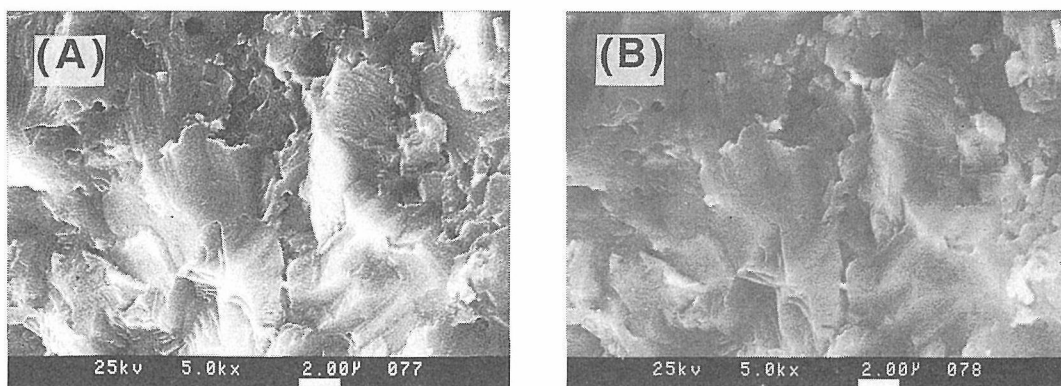


図2.21 CaCO<sub>3</sub>を焼結助剤とした焼結体破面のSEM像(拡大写真)。(A)：2次電子像, (B)：反射電子像

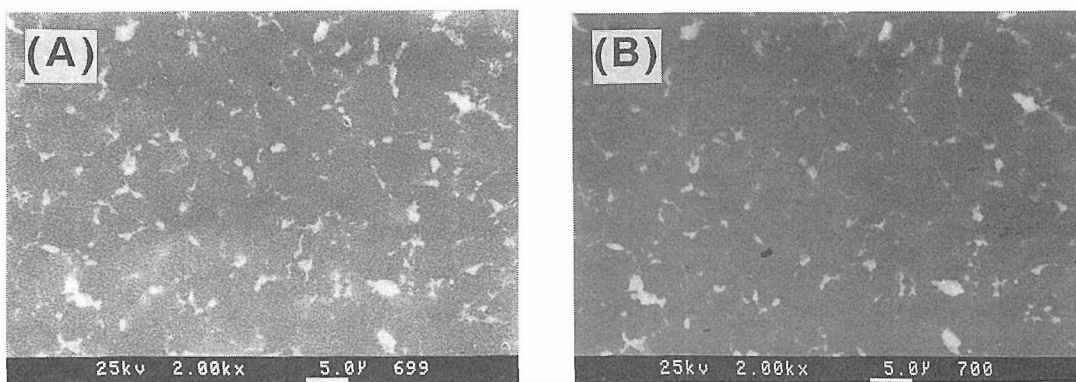


図2.22 CaCO<sub>3</sub>を焼結助剤とした焼結体研磨面のSEM像。(A)：2次電子像, (B)：反射電子像

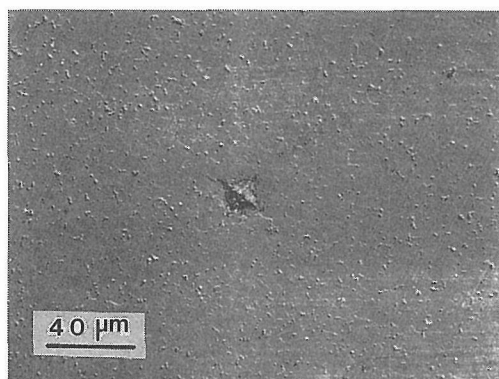


図2.23 ヴィッカーズ圧子による圧痕の光学顕微鏡写真

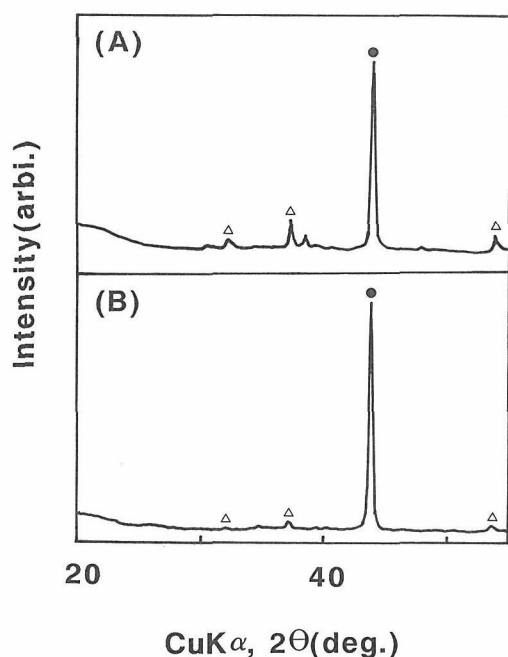


図2.24 加熱処理後の焼結体のX線回折図形。  
(A) : 1100°C, 30分処理後, (B) : 1400°C, 30分処理後。● : ダイヤモンド (111), △ : CaO

測定した。圧痕の光学顕微鏡写真を図2.23に示す。5個の圧痕の対角線長さを測定し求めたヴィッカーズ硬さは、単結晶ダイヤモンドと同等の80GPa以上であった。

焼結体の耐熱性を調べるため、試料を $1-2 \times 10^{-5}$  Torrの真空中、1100°C及び1400°Cに各30分保持した。そのX線回折図形を図2.24に示す。

1100°Cで熱処理を行ったところ、図2.24(A)に示すようにいかなる黒鉛もX線回折図形には認められなかったが、焼結体に存在したCaCO<sub>3</sub> (アラゴ

ナイト)は分解し、CaOになっていた。また、顕微鏡観察では焼結体にクラックは認められなかった。熱処理後、焼結体をサンドペーパーで研磨し、その後超音波洗浄した。洗浄後、X線回折を行ったが、回折図形は図2.24(A)とほとんど変化がなく、CaOが認められた。これから、熱処理により生じたCaOは焼結体内部に存在しているものと考えられる。

続いて、1400°Cで熱処理を行った。熱処理後のX線回折図形を図2.24(B)に示す。CaOのピークが半分程度弱くなった。その理由は明らかでないが、一部蒸発して抜け出した可能性がある。また、非常に弱くではあるが、黒鉛(002)の回折線が認められた。わずかに黒鉛化が進行したと言える。ただ、この熱処理後も焼結体にクラックは認められなかった。熱応力はそれほど大きくないと言える。

以上から、CaCO<sub>3</sub>を焼結助剤に用いて、単結晶並の硬さを有する均質、緻密な焼結体が合成できることが明らかになった。これはまた、1400°Cの高温でもクラックの発生しない耐熱性の高い焼結体であった。

無機化合物を焼結助剤 (バインダー) として、ダイヤモンド焼結体が合成できたのは世界でも本特別研究が始めてであり特筆すべきことと考える。この焼結体は従来の金属バインダーのものに比べ、高温強度に優れていることが明らかになった。ただ、本研究では、アルカリ土類金属の炭酸塩が選択的に焼結助剤として作用し、他の無機化合物では粒成長を起こさせるが粒間結合を形成しなかった。現時点ではその理由は明らかでないが、ダイヤモンドに対する溶解作用と濡れ性の関係で違いが出てきたのではないかと考えられる。いずれにしろ、無機化合物は無限の広がりがあり、新しい焼結助剤の探索、焼結機構の解明、使用条件の最適化といった研究は、天然多結晶質ダイヤモンドの成因とも関連して今後更に発展させるべき課題と考える。

### 2.3.4 ま と め

金属の代わりに非金属無機化合物を焼結助剤に使用し、耐熱性の高いダイヤモンド焼結体の合成を試みた。その結果、溶浸法で、CaCO<sub>3</sub>、MgCO<sub>3</sub>等のアルカリ土類金属の炭酸塩を焼結助剤とし、均質緻密な焼結体を作ることができた。焼結体は、単結晶並みの硬度を有するだけでなく、耐熱温度

が1400°Cと従来の金属含有焼結体に比較し, 400°C ~ 600°Cも高いものであった。ただ, 合成圧力, 温度が7.7GPa, 2000°Cと, 金属助剤使用時の~6 GPa, ~1500°Cより高く, 実用化に際しての問題点として残った。

### 参考文献

- 1) R.H. Wentorf, Jr. and W.A. Rocco, US Patent 3745623 (1973)
- 2) R.H. Wentorf, Jr. and W.A. Rocco, US Patent 3767371 (1973)
- 3) 無機材質研究所研究報告書第58号「ダイヤモンドに関する研究」 pp. 38-48, (1989).
- 4) M. Akaishi, H. Kanda, Y. Sato, N. Setaka, T. Osawa and O. Fukunaga, "Sintering Behavior of Diamond-Cobalt System at High Temperature and Pressure" *J. Mater. Sci.*, **17**, 193-98 (1982).
- 5) M. Akaishi, Y. Sato, N. Setaka, M. Tsutsumi, T. Osawa and O. Fukunaga, "Effect of Additive Graphite on Sintering of Diamond" *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, **62**, 689-94 (1983).
- 6) P.W. Mirwald, I.C. Getting and G.C. Kennedy, "Low Friction Cell for Piston-Cylinder High Pressure Apparatus" *J. Geophys. Res.*, **80**, 1518-25 (1975).
- 7) H.M. Strong and R.E. Tuft, "Report No. 74CRD118" (G.E. Research and Development, New York, 1974)
- 8) H.M. Strong and R.E. Hanneman, *J. Chem. Phys.* **46** (9) 3668-3676 (1967)
- 9) 無機材質研究所研究報告書第39号「ダイヤモンドに関する研究」 pp. 3-15, (1984).
- 10) 矢津修示, 原昭夫, 特許61-58432, 1986.
- 11) M. Akaishi, T. Endo, O. Fukunaga, Y. Sato and N. Setaka, "A New Approach to the Reaction Sintering of Superhard Materials under Very High Pressure" pp. 809-19 in *Emergent Process Methods for High-Technology Ceramics* (Materials Science Research, Vol. 17). Edited by R.F. Davis, H. Palmour, III, and R. L. Porter, Plenum Press, New York, 1984.
- 12) M. Akaishi, S. Yamaoka, J. Tanaka, T. Osawa and O. Fukunaga, "Synthesis of Sintered Diamond with High Electrical Resistivity and Hardness" *J. Amer. Ceram. Soc.*, **70**, C237-C239 (1987).
- 13) C.A. Brooks, "Indentation Hardness", pp. 383-402 in *The Properties of Diamond*. Edited by J.E. Field. Academic Press, London, U.K., 1979.
- 14) H.D. Stromberg and D.R. Stephens, "Sintering of diamond at 1800°C-1900°C and 60-65 kbar", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **49**, 1030-1032 (1970).
- 15) H.T. Hall, "Sintered diamond: a synthetic carbonado", *Science*, **169**, 868-869 (1970).
- 16) 鈴木紀生, 中上明光, 大隈修, "ダイヤモンドの焼結", *圧力技術*, **12**, 301-307 (1974)。
- 17) H.P. Bovenkerk, "Temperature resistant abrasive compact and method for making same", US patent 4224380 (1980).
- 18) M. Akaishi, H. kanda and . Yamaoka, "Synthesis of diamond from graphite-carbonate systems under very high temperature and pressure", *J. Cryst. Growth*, **104**, 578-581 (1990).
- 19) M. Akaishi, H. Kanda and S. Yamaoka, "High pressure synthesis of diamond in the systems of graphite-sulfate and graphite-hydroxide", *Jap. J. Appl. Phys.*, **29**, L1172-L1174 (1990).
- 20) H. Kanda, M. Akaishi and S. Yamaoka, "Morphology of synthetic diamonds grown from Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> solvent-catalyst", *J. Cryst. Growth*, **106**, 471-475 (1990).
- 21) L.F. Trueb and W.C. Buttermann, "Carbonado: a microstructural study", *Amer. Mineral.*, **54**, 412-425 (1969).

### 3. 高純度cBN焼結体の合成に関する研究

#### 3.1 hBN-cBN相転移に及ぼす不純物酸素の影響

##### 3.1.1 はじめに

いかなる触媒も添加せずに、六方晶窒化硼素 (hBN) がダイヤモンド類似構造を持つ立方晶窒化硼素 (cBN) に高温高压下 (10GPa) で相転移することがBundyとWentorfにより見いだされた<sup>1)</sup>。その後、一次粒子の小さい、結晶化の進んでいないhBNを原料に用いると、hBN—cBN直接変換反応が6 GPaと極めて低い圧力でも起こることが若槻らにより見いだされ、この反応を利用し極めて微細かつ緻密な組織のcBN焼結体が合成された<sup>2)</sup>。熱分解窒化硼素 (pBN) 等の種々のBNを出発物質に用いた詳細な直接変換反応の研究<sup>3)</sup>、pBNを出発物質に用い直接変換反応を利用した高熱伝導性cBN焼結体の合成<sup>4)</sup>及び6 GPa, 800°Cと非常に低温でのアモルファスBNからcBNの合成<sup>5)</sup>について報告されている。しかしながら、hBN-cBN直接変換に及ぼす不純物酸素の影響についての系統的な報告はない。そこで、不純物酸素量の異なる出発物質を用い、hBN—cBN直接変換に及ぼす不純物酸素の影響を調べた<sup>6)</sup>。

##### 3.1.2 実験方法

不純物酸素量の異なる種々のhBN及びpBN (いずれも電気化学製) を出発物質に用いた。hBNはいずれも焼結体であるが、pBNはいずれも板状試料である。これらのBNのBN含有量、酸素含有量、結晶子径を表3.1に示す。表3.1における脱酸素処理は、佐藤により報告されている方法<sup>7)</sup>にしたがって、1650°C、2時間真空中で処理後、窒素気流中2100°Cの条件で2時間処理することによりhBN焼結体の脱酸素処理を行なった。脱酸素処理の結果、酸素含有量0.06—0.07wt%のhBN試料 (N-1 (DO)) を得ることができた。表3.1に示すpBNの酸素含有量は、測定していないが、N-1 (DO) よりもさらに不純物酸素量は少ない<sup>8)</sup>とされている。pBN (L) は結晶子径の小さい試料で、pBN (H) は結晶子径の大きい試料である。これらの試料

表3.1 出発物質の酸素含有量と結晶子径

Sample No.	BN content %	Additive	Oxygen content wt%	Crystallite size (A), Lc
TG	85	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CaO		700
HC	95	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CaO	4.4	>1000
HC(DO)	99	CaO	0.1	>1000
N-1	≥99	trace B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.3	>1000
N-1(DO)	≥99		0.06—0.07	>1000
PBN(L)	100		<0.06*	100
PBN(H)	100		<0.06*	>1000

DO: Deoxygenation treatment, 2100°C, hrs in N<sub>2</sub> atmosphere.

<0.06\*: 酸素含有量は測定していないが、0.06%よりは少ない。

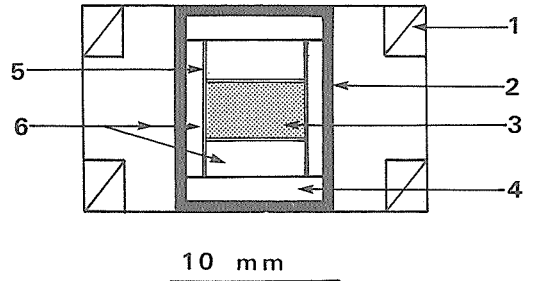


図3.1 hBN, pBNの高温高压処理に用いた試料構成

1: 鋼リング, 2: 黒鉛ヒーター, 3: 試料, 4: NaCl-20wt%ZrO<sub>2</sub>成形体, 5: MoまたはTa箔, 6: CaCl-20wt%ZrO<sub>2</sub>成形体

を図3.1に示す試料構成を用い、内径25mmのフラットベルト型高压装置により、5.8—7.7GPa, 1800—2000°Cの条件で1時間高温高压処理した。処理試料表面の金属箔を研削除去し、得られた試料のX線回折を行い、hBN—cBN変換反応を調べた。また、hBN—cBN直接変換反応で合成された焼結体のヴィカース硬さ (荷重, 1 kg) 及び微細構造をSEM観察により調べた。

##### 3.1.3 実験結果と考察

表3.1に示す全ての試料を7.7GPa, 2000°C, 1時間の条件で処理した。得られた試料のX線回折の

結果、TG、HC両試料ともわずかにcBNの生成が認められたが、ほとんどは未変換のままであった。TGはHCに比較し、結晶子径が小さく、酸素含有量が多いにもかかわらず、定性的には両試料の間にcBN生成量に差は認められなかった。一方、TG、HCに比較し酸素含有量の少ないN-1試料では、高温高压処理によりhBNはcBNに完全に交換していた(図3.2(A))。さらに酸素含有量の少ないN-1(DO)を同一圧力温度条件で処理したところ、hBNはcBNに完全に交換していた。pBNの両試料とも7.7GPa、2000°Cの条件では、cBNに完全に交換していたが、わずかにcompressed hBN(002)に相当するピーク<sup>3)</sup>(以後、'hBN\*(002)'と記述する)が認められた。上記の結果から、7.7GPa、2000°Cの条件では、酸素含有量の少ない試料は、hBN、pBNにかかわらず、容易にcBNに変換することが明らかである。出発物質の酸素含有量の、hBNからcBNへの直接変換挙動に及ぼす影響を明確にするために、HCを脱酸素処理することにより、酸素含有量を0.1wt%まで少なくした試料、HC(DO)を7.7GPa、2000°Cの条件で処理した。その結果、処理後の試料には、わずかに'hBN\*(002)'は存在するが、ほとんどはcBNに変換していた。これから、出発物質の酸素含有量は、hBNからcBNへの直接変換挙動に強く影響し、酸素含有量の少ない試料は、この温度圧力条件では容易にcBNに変換することがわかる。

出発物質の酸素含有量の影響をより明確にするため、更に低温低圧の6.5GPa、1800°Cの条件でN-1、N-1(DO)、pBN(L)、pBN(H)の4種類の出発物質を処理した。酸素含有量の多いN-1ではcBNの生成は認められなかったが、酸素含有量の少ないN-1(DO)の試料では、cBNの生成が明らかに認められた(図3.2(B))。これらの結果から、より低温低圧の条件では、出発物質中の不純物酸素量はhBN-cBN直接変換に強く影響し、不純物酸素量の少ない試料程容易にcBNに変換すると言える。このような観点からすれば、酸素含有量の非常に少ないpBNは、容易にcBNに変換すると考えられる。事実、図3.3から明らかなように、pBN(H)を処理した試料では、'hBN\*(002)'は認められるが、相当量のcBNの生成が認められた。しかしながら、pBN(L)の場合、cBNの生成は全く認められなかった。この両試料の違いは、pBN(L)

の結晶子径が、pBN(H)に比較し極めて小さい、すなわちpBN(H)は高結晶性であるが、pBN(L)は低結晶性であることである。これらの実験結果から、pBNからcBNへの変換挙動には、試料の結晶性も強く影響していると考えられる。

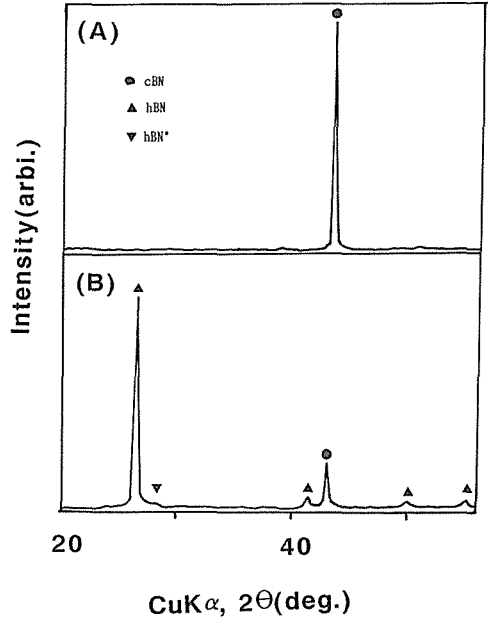


図3.2 hBNの高温高压処理後のX線回折図形。  
(A): N-1, 7.7GPa, 2000°C  
(B): N-1(DO), 6.5GPa, 1800°C

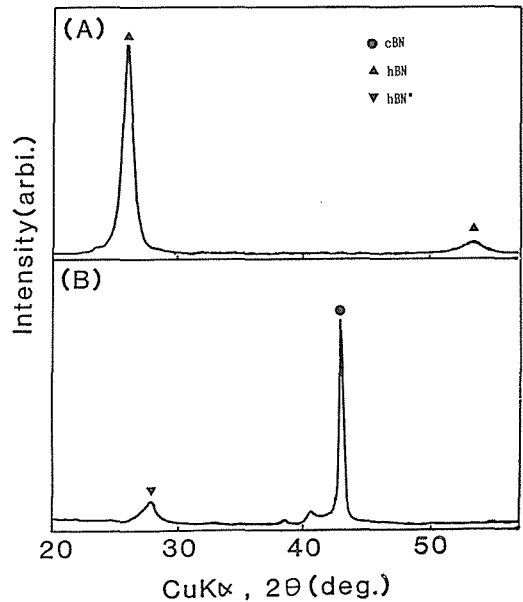


図3.3 pBNの高温高压処理後のX線回折図形。  
処理条件: 6.5GPa, 1800°C。(A)pBN(L), (B)pBN(H)

hBN, pBNからcBNへの直接変換の最低生成条件を明らかにするため、N-1 (DO)及びpBN (H)の両試料をさらに低温低圧の5.8GPa, 1900°C, 1時間の条件で処理した。処理試料のX線回折の結果、N-1 (DO)の場合cBNの生成は認められなかったが、pBN (H)の場合わずかにhBNと'hBN\* (002)'は共存するものの、大部分はcBNに変換していた(図3.4(A))。pBN (H)については、同一圧力でさらに低い温度の1800°Cの条件で処理した。図3.4(B)に示すように、相当量のhBN及び'hBN\* (002)'は共存するが、明らかにcBNの生成

が認められた。

種々のhBN及びpBNを出発物質に用い、5.8—7.7GPa, 1800—2000°Cの条件で処理した試料のX線回折から明らかとなった、生成相をまとめて表3.2に示す。この表から明らかのように、N-1及びN-1 (DO)を7.7GPa, 2000°C条件で処理した試料は、少なくともX線的にはcBNの単一相であった。

5.8—7.7GPa, 1800—2000°Cの条件で種々のhBN, pBNを処理し、まず、試料表面に付着した金属箔を研削除去した。このときの研削抵抗と、研削後の試料の光学顕微鏡観察から、N-1, N-1 (DO), pBN (L), pBN (H)を7.7GPa, 2000°Cの条件で処理した試料は、cBNの良焼結体と判断された。これらの試料の中で、'hBN\* (002)'が検出されなかった、N-1, N-1 (DO)試料から得られたcBN焼結体のヴィッカーズ硬さ(荷重, 1 kg)を調べたところ、約50GPaであった。同一試料の破面及び研削面のSEM観察をした。SEM観察の結果、焼結体は緻密かつ均質な組織であった。焼結体の組織、硬さの詳細は、次の節で記述する。

### 3.1.4 まとめ

不純物酸素量の異なる種々のhBN, pBNからcBNへの直接変換挙動を、5.8—7.7GPa, 1800—2000°C, 1時間の条件で試料を処理し調べた。その結果次のことが明らかとなった。

(1) 上記実験条件では、出発物質の不純物酸素量はhBNからcBNへの直接変換挙動に強く影響し、酸素含有量の少ない試料程容易にcBNに変換した。

(2) 不純物酸素量の極めて少ないpBNの場合、pBNからcBNへの変換挙動には試料の結晶子径

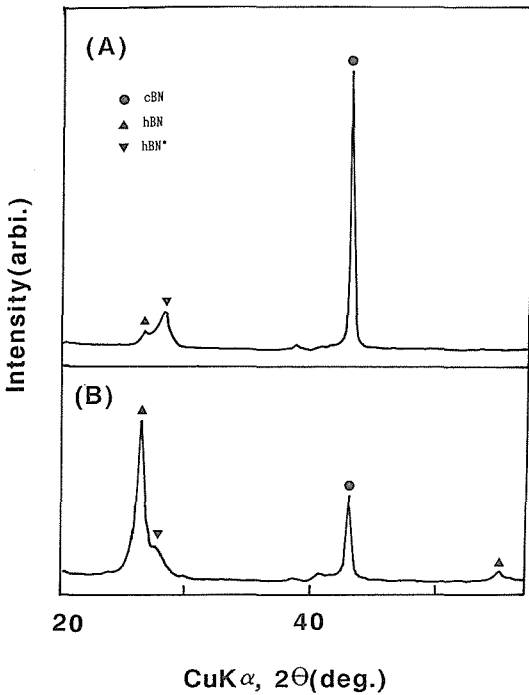


図3.4 pBN(H)の高温高圧処理後のX線回折図形。  
(A): 5.8GPa, 1900°C, (B): 5.8GPa, 1800°C

表3.2 種々のhBN, pBNからcBNへの直接変換の結果

試料	高温高圧処理条件		
	7.7GPa, 2000°C	6.5GPa, 1800°C	5.8GPa, 1900°C
TG	hBN+trace cBN		
HC	hBN+trace cBN		
HC(DO)	cBN+trace hBN*	hBN	
N-1	cBN	hBN	
N-1(DO)	cBN	hBN+cBN+trace hBN*	hBN
pBN(L)	cBN+trace hBN*	hBN	
pBN(H)	cBN+trace hBN*	cBN+trace hBN*	cBN+trace hBN, hBN*

hBN\*: compressed hBN(002)



も強く影響し、結晶子径の大きい試料程容易にcBNに変換した。

(3) 7.7GPa, 2000°Cの条件下で、不純物酸素量の少ないhBN, pBNを出発物質に用い、高硬度、均質なcBN焼結体が合成できた。

(4) N-1及びN-1 (DO)以外の出発物質を用い、相当量のcBNの生成が認められた試料には、量の多少にかかわらず'compressed hBN (002)'が共存していた。

### 3.2 直接変換による透光性・高純度cBN焼結体の合成

#### 3.2.1 はじめに

cBN焼結体は、ダイヤモンドに次ぐ硬さと鉄系金属との反応の少なさから、高硬度鉄系材料の切削加工用工具材料として注目され、種々の焼結助剤を用い超高压焼結により合成されている。これらのcBN焼結体をcBN粒子間結合という観点から大別すれば、1)cBN粒子間に部分的に結合が存在した比較的高硬度の焼結体<sup>9)</sup>、2)cBN粒子が結合材を介して結合している焼結助剤量の多い焼結体<sup>10)</sup>が工業的に現在大量生産され、多くの分野で使用されている。

一方、焼結助剤を全く使用しないで、高純度cBN焼結体を合成しようとする試みも、上記cBN焼結体開発とほぼ同時期に着手されていたと推定される。高純度cBN焼結体の合成法としては、hBN—cBN直接変換反応を利用した、反応焼結法による微細かつ緻密な組織のcBN焼結体の合成が1972年に報告されている<sup>3)</sup>。その後、出発物質としてpBNを用いた反応焼結法による高熱伝導性cBN焼結体の合成が報告されている<sup>4)</sup>。しかしながら、直接変換反応を利用した反応焼結法により、透光性、高純度焼結体を合成したとの報告はない。

透光性、高純度cBN焼結体の合成を目的として、hBNとrBN(菱面体晶窒化硼素)を出発物質に用い、直接変換反応を利用した反応焼結法によりcBN焼結体の合成を試みた。その結果、透光性、高純度cBN焼結体を合成することができた<sup>11,12)</sup>。rBN, hBNからcBNへの変換挙動及び反応焼結法によって得られた焼結体の性質について以下に述べる。

#### 3.2.2 実験方法

出発物質として、ホウ水素化ナトリウムと塩化

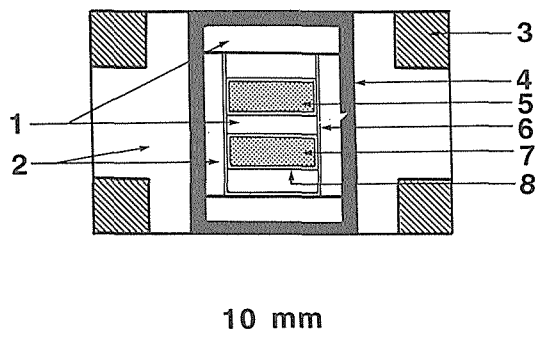


図3.5 cBN焼結体合成用試料構成

1 : NaCl-20wt%ZrO<sub>2</sub>成形体, 2 : NaCl-20wt%ZrO<sub>2</sub>成形体, 3 : 鋼リング, 4 : 黒鉛ヒーター, 5, 7 : 試料, 6, 8 : Ta箱カプセル

アンモニウム混合物から合成したrBN<sup>7)</sup>及びhBN焼結体(電気化学, N-1 type)を用いた。不純物酸素を除去するために、両試料とも窒素気流中2100°Cの条件で処理した。これらの試料をTa箔に封入し、図3.5に示す試料構成を用い、内径30mmのベルト型高压装置(FB30H)を用いて、6—7.7GPa, 2000—2150°Cの条件で処理した。電力対温度の関係をPt 6%Rh—Pt30%Rh及びW 5%Re—W26%Re熱電対を用いて、2150°Cまで求め、この関係から所定の温度に相当する電力を推定し、電力制御により通常の焼結実験を行なった。室温におけるBi, Tl, Baの既知の高圧相転移点を電気抵抗変化から検出し、圧力とプレス荷重の関係を求めた。この関係から所定の圧力を推定した。得られた試料をX線回折、光学顕微鏡、SEM、IR、ヴィッカース硬度計(荷重: 2.5kg)を用いて調べた。また、cBN焼結体の耐熱性を調べるために、焼結体をhBNルツボに入れ、真空中(1—2×10<sup>-5</sup>torr) 1300°C(2時間)及び1400°C(1時間)の条件で加熱処理した。加熱処理後の試料をX線回折及びSEMで調べた。

#### 3.2.3 実験結果と考察

##### (1) 透光性、高純度cBN焼結体の合成

前節の合成条件(5.8—7.7GPa, 1800—2000°C)では、種々の窒化硼素を出発物質に用いても、cBN焼結体は合成できたが、透光性焼結体は合成出来なかった。この理由は明確ではないが、焼結温度が低いことによると考え、さらに高温の条件、2150°Cで焼結体の合成を試みた。その結果、透光性焼結体の合成できる条件が明らかになった。以

下にその結果を述べる。

焼結温度2150°C、圧力6—7.7GPaの条件で、30分間、rBN、hBNを同時に高温高压処理した。得られた試料のX線回折の結果、6GPa、2150°Cの条件では、rBN、hBN両試料ともcBNには変換しなかった。一方、6.5GPa、2150°Cの条件では、いずれの試料も完全にcBNに変換していたが、試料の研削抵抗は低く、焼結体としては不十分であった。さらに高压の条件、7GPa以上の条件で得られた試料は、rBN、hBNとも完全にcBNに変換し、透光性の焼結体を得られた。しかしながら、更に圧力の高い7.7GPa、2150°Cの条件で得られた焼結体の方が、より光を透過する傾向が認められた。rBNを出発物質にして合成した透光性cBN焼結体は、いずれの試料にも層状割れが認められた。hBNの場合には、ほとんど層状割れは認められなかった。rBNは粉末を、hBNは焼結体を出発物質に用いた違いがあるので、hBNも粉末を用いて見たがこの場合も層状割れは認められなかった。現在までのところその理由は明らかではないが、その違いはむしろ出発物質の結晶構造に起因し、低圧相から高压相への相移転のメカニズムの違いが関係しているのではないと思われる。hBN焼結体を出発物質に用い、hBNからの反応焼結法により合成した、透光性cBN焼結体の光学顕微鏡写真を図3.6に示す。この図から明らかなように、厚さ0.7mmの焼結体を介して、下地の文字をはっきりと読むことができる。

## (2) 透光性焼結体のキャラクタリゼーション

図3.6に示した透光性cBN焼結体のX線回折の結果、cBNの回折線の他にいかなる回折も検出され

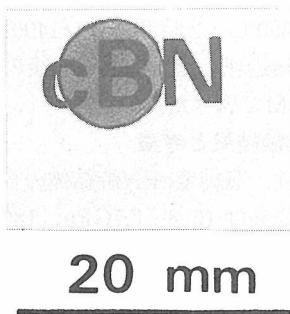


図3.6 cBN焼結体の透過光写真。

出発物質：hBN(N1(DO))、焼結条件：7.7GPa、2150°C、30分間。

なかった。また、焼結体中にカプセル材に用いたTaが存在するかどうか、EPMAを用いて調べたが、Taを検出することは出来なかった。これらの結果から、この焼結体は、不純物の非常に少ない高純度焼結体であると言える。焼結体の組織を光学顕微鏡及びSEMで観察した。光学顕微鏡観察の結果、この焼結体は異常粒成長の全くない、巨視的には均質な組織であった。図3.7に焼結体破面の二次電子像を示す。この図からも明らかなように、微視的にも異常粒成長の全く認められない、粒界の明瞭でない、均質かつ緻密な組織の焼結体である。焼結体を溶融NaOHで処理し、組織観察したところ、この焼結体の粒径は、2—5 $\mu$ m程度の大さきであると考えられる。

上記のように、hBNからcBNの直接変換を利用し、反応焼結法により合成した透光性cBN焼結体は、不純物の非常に少ない、均質かつ緻密な焼結体であることが明らかとなった。この透光性、高純度cBN焼結体の硬さがどの程度であるか大変興味深い。焼結体を粒径の細かいダイヤモンドホイール(#1500)で研削し、ヴィッカース硬度を

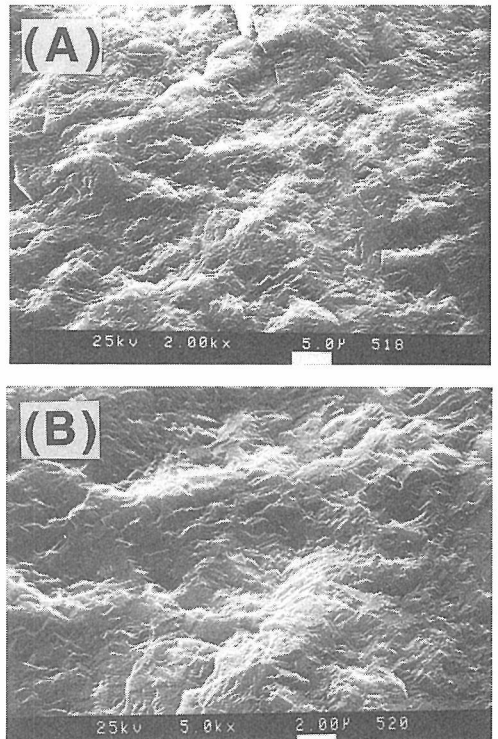


図3.7 透光性cBN焼結体破面の二次電子像。  
(B)は(A)の視野中央部の拡大

荷重 2 kg 及び 5 kg で測定した。典型的な圧痕の光学顕微鏡写真(微分干渉法)を図3.8に示す。この図からも明らかのように、きわめて明瞭な圧痕である。5個の圧痕の大きさを測定し、求めた焼結体の硬さは、50GPa以上であった。硬さ測定からも明らかのように、透光性cBN焼結体は、非常に高硬度である。そのうえ不純物が非常に少ないことより、この焼結体の耐熱性がどの程度であるか大変興味深い。

図3.6に示した試料と同一条件でcBN焼結体を合成し、得られた焼結体をhBNルツボに入れ、真空中、1300°Cに2時間処理した。処理試料のX線回折図形は、処理前の試料と全く変わりはなく、焼結体は依然透光性を有していた。1300°C、2時間処理試料をさらに高温の1400°Cの条件で1時間処理した。処理後の試料のX線回折図形を図3.9(B)に示す。図からも明らかのように、処理後の試料にはわずかなhBNの析出が認められた。処理後の焼結体は不透明に変化していたが、焼結体にはいかなるクラックも認められなかった。熱処理によ

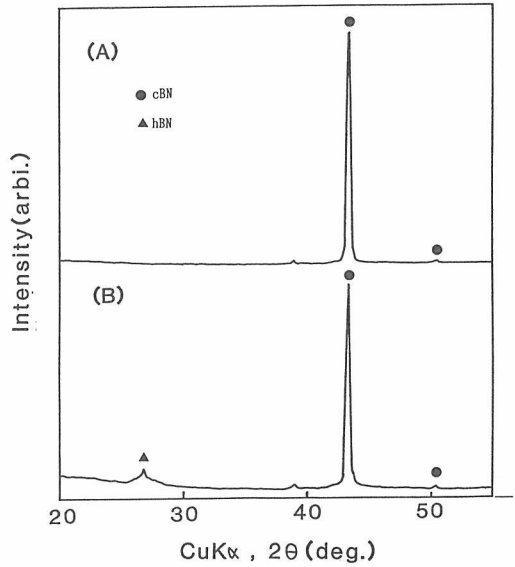


図3.9 加熱処理前後のcBN焼結体のX線回折図形。

(A): 加熱前, (B): 加熱後

加熱処理: 真空中, 1300°C: 2時間, 1400°C: 1時間

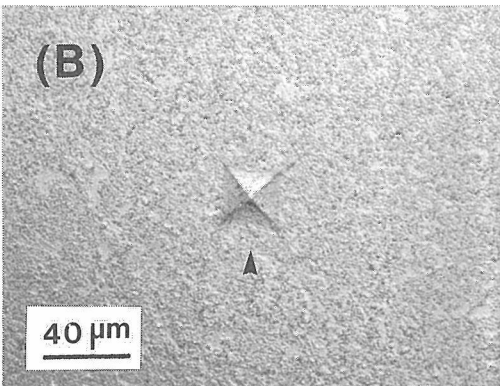
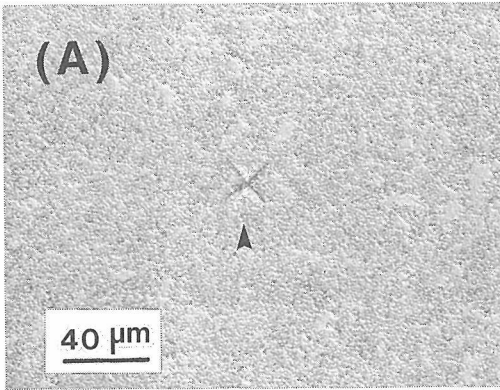


図3.8 圧痕の微分干渉顕微鏡写真。

(A): 荷重 2 kg, (B): 荷重 5 kg

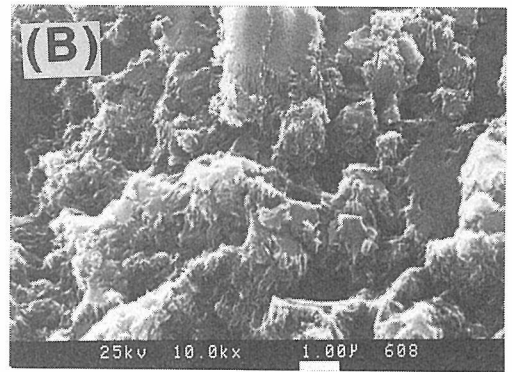
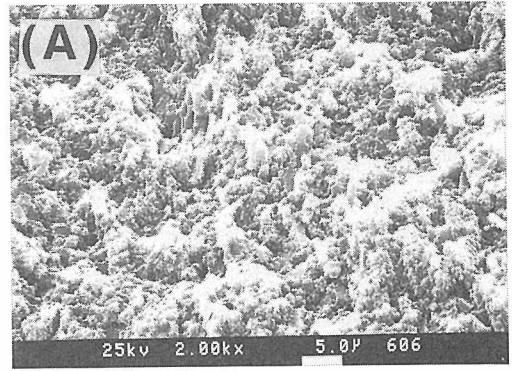


図3.10 1300°C: 2時間, 1400°C: 1時間加熱処理後の焼結体破面の二次電子像。(B)は(A)の中央部拡大

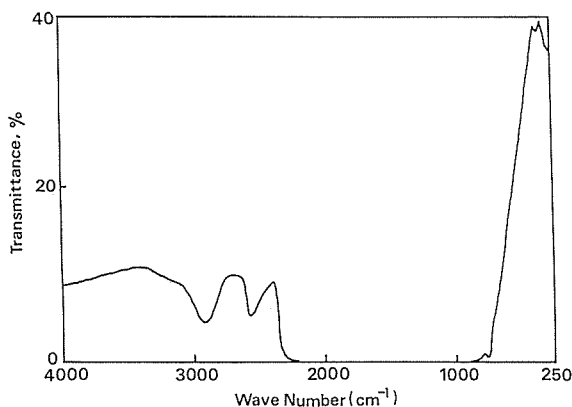


図3.11 透光性cBN焼結体のIRスペクトル。

試料の厚さ：0.7mm。

り、焼結体が不透明に変化したのは、hBNが析出したためと考えられる。hBNの析出が認められた、1400°C、1時間処理後の焼結体破面をSEM観察した(図3.10)。処理後の焼結体破面は、処理前の焼結体破面の組織(図3.7)と著しく異なっていたが、処理前の組織表面に雪がわずか降り積もったような組織が、処理後の組織(図3.10)に相当すると考えられる。この雪に相当する部分が、cBNから変換析出したhBNに相当するのではないかと考えている。

透光性cBN焼結体のIRスペクトルを250—4000  $\text{cm}^{-1}$ の波数範囲で測定した(図3.11)。その結果、約900—2200  $\text{cm}^{-1}$ の領域に強い吸収が認められた。この強い吸収が認められる領域は、cBN単結晶のIRスペクトル<sup>14)</sup>と良く一致していた。強い吸収が認められる波数領域以外の領域では、光を透過していた。

### 3.2.4 まとめ

脱酸素処理したhBN焼結体を出発物質に用い、

7.7GPa, 2150°C, 30分間の条件で高温高压焼結した結果、透光性、高純度cBN焼結体が合成できた。得られた焼結体の粒子径は、2—5  $\mu\text{m}$ であった。焼結体の耐熱性を調べた結果、1300°C, 2時間の条件ではいかなるhBNの析出も認められなかったが、さらに高温の1400°C, 1時間の条件では少量のhBNの析出が認められた。

### 参考文献

- 1) F.P. Bundy and R.H. Wentorf, Jr., J. Chem. Phys., **38**, 1144 (1963).
- 2) M. Wakatsuki, K. Ichinose and T. Aoki, Mater. Res. Bull., **7**, 999 (1972).
- 3) F.R. Corrigan and F.P. Bundy, J. Chem. Phys., **63**, 3812 (1975).
- 4) F.R. Corrigan, High Pressure Science and Technology, vol. 1, Plenum, New York, 1979, pp 994-998.
- 5) H. Sumiya, T. Iseki and A. Onodera, Mater. Res. Bull., **18**, 1203 (1983).
- 6) 赤石 實, 大沢俊一, 山岡信夫, 福長 脩, 第28回高压討論会講演要旨集, p 182, 1987年11月.
- 7) 佐藤忠夫等, 日本特許1327525.
- 8) 川崎 卓私信.
- 9) R.H. Wentorf, Jr. and W.A. Rocco, U.S. Patent 3,767,371, October 23, 1973.
- 10) 矢津修示他, 特開昭52—77811.
- 11) 赤石 實, 佐藤忠夫, 大沢俊一, 山岡信夫, 第30回高压討論会講演要旨集, p 36, 1989年10月.
- 12) 赤石 實, 佐藤忠夫, 大沢俊一, 山岡信夫, 第3回ダイヤモンドシンポジウム講演要旨集, p 43, 1989年11月.
- 13) T. Sato, Proceedings of the Japan Academy, **61**, Ser. B, No 10 (1985).
- 14) R.C. DeVries, Cubic Boron Nitride: Handbook of Properties, GE Research and Development Center Report 72 CRD 178 (June 1972).

## 4. ダイヤモンドの耐摩耗特性に関する研究

### 4.1 ダイヤモンド焼結体の切削工具特性

#### 4.1.1 はじめに

第2章で述べたように、本特別研究では炭酸塩を焼結助剤にしたダイヤモンド焼結体を新しく合成することができた。これは高硬度且つ均質、緻密な焼結体であり、しかも従来の金属助剤系焼結体に比して耐熱性に優れており、切削工具材料として充分利用可能なものと考えられる。そこで、実際に切削工具を作成して切削試験を行い、その切削工具特性を調べることにした。ただ、切削工具特性は、工具形状、切削条件、被削材の種類等により大きく変化し一義的に決まらない。本特別研究は、工具材料の開発研究を主目的にしているため、切削工具の特性評価についてはその可能性を見る程度に留めた。特に、上記焼結体は耐熱性に優れているという特徴を持っているので、これを調べる目的でWC-Co系超硬合金を被削材にして切削試験を行い工具摩耗を調べた。試験は切削温度の高い条件を意図し、乾式且つ比較的高速で行った。超硬合金を被削材に選んだのは、被削材にCoが含まれているため高温下でダイヤモンドの摩耗が進行しその効果が見やすいからである。そのため敢えて超硬合金のなかでもCo量の多い種類を被削材に選んだ。

切削試験は三菱マテリアル㈱との共同研究で行なわれた。

#### 4.1.2 試験方法

切削試験に使用したダイヤモンド焼結体は、 $\text{CaCO}_3$ を焼結助剤にしたもので、粒径5—10 $\mu\text{m}$ の合成ダイヤモンド粉末を出発原料とし、2.4.2に述べた方法で合成した。焼結条件は、7.7GPa、2200°C、30分で、焼結体の厚みは約2mmである。

工具作製は次のようにした。焼結体の両端面を平面研削して平行平面を出した後、これとほぼ同寸法の超硬合金にTi系ろう材で真空中、約900°Cでろう付けする。これを超硬のスローアウェイチップ(チップ型番TNMA332)に銀ろう付けし、

図4.1に示す切削工具チップを作製した。これを、バイト(型番PTGNL44M16)に固定し、切削試験に供した。また、比較のため市販の焼結体ダイヤモンド工具(三菱マテリアルMD220)で同形のスローアウェイチップを作製し同一条件で切削試験を行った。以後、前者を評価工具、後者を比較工具とする。

被削材には、WC-24wt%Co系超硬合金(三菱マテリアルGTi50S)丸棒を用い、外周面連続切削を行った。切削は乾式で行い、切削速度 $V=30\text{m}/\text{分}$ 、切り込み深さ $d=0.1\text{mm}$ 、送り $f=0.05\text{mm}/\text{回}$ の切削条件で行なった。

切削工具としての評価は、0.5分切削を行なった後、刃先先端の摩耗状況を光学顕微鏡で調べるとともに、逃げ面の平均摩耗幅 $V_B$ を測定することに

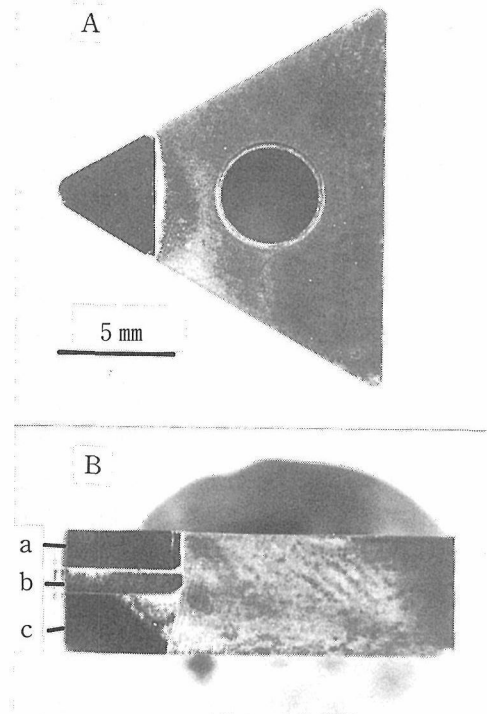


図4.1 試作したダイヤモンド焼結体切削工具チップ  
A：すくい面，B：逃げ面，a：焼結体工具，  
b：超硬合金，c：スローアウェイチップ

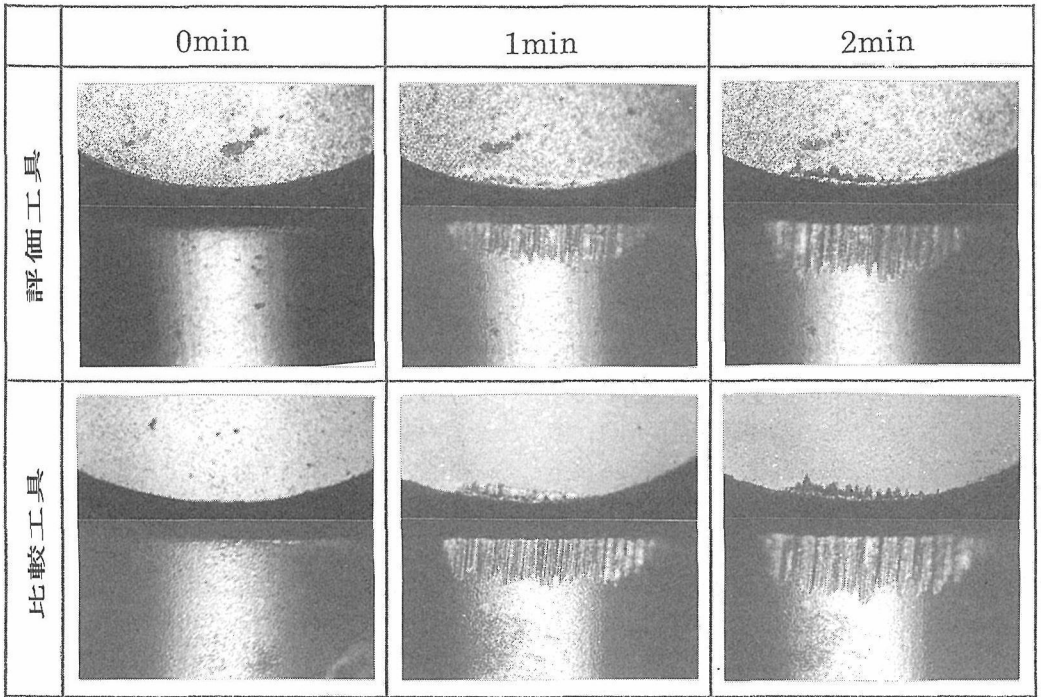


図4.2 掘削試験前後の工具刃先  
(上段：すくい面，下段：逃げ面)

より行なった。この過程をそれぞれ5回繰り返して切削試験を終了した。また試験終了後、刃先先端のSEM観察を行なった。

#### 4.1.3 試験結果と考察

切削前後の刃先の光学顕微鏡写真を図4.2に、切削時間と逃げ面摩耗の関係を図4.3に示す。両図から、評価工具は比較工具に比べて耐摩耗性にやや優れていると言える。特に、図4.3から初期摩耗が小さいことがわかる。また、切削試験後の刃先先端のSEM写真を図4.4に示すが、両工具で摩耗形態は類似し、ともにチップングのない正常摩耗を示している。ただ、比較工具では摩耗のため送り境界部で著しい刃先の後退が見られるが、評価工具ではその程度ははるかに小さい。また、逃げ面摩耗の溝の深さは評価工具の方が浅い傾向にある。尚、反射電子像（下段）で白く光っている部分は被削材が溶着したところと見られるが、両者に大きな違いは認められない。

以上、一度限りの予備的な切削試験ではっきりしたことは言えないが、少なくとも評価工具は市販のダイヤモンド焼結体工具に比して同等以上の耐摩耗性を有していると言えよう。切削工具材料

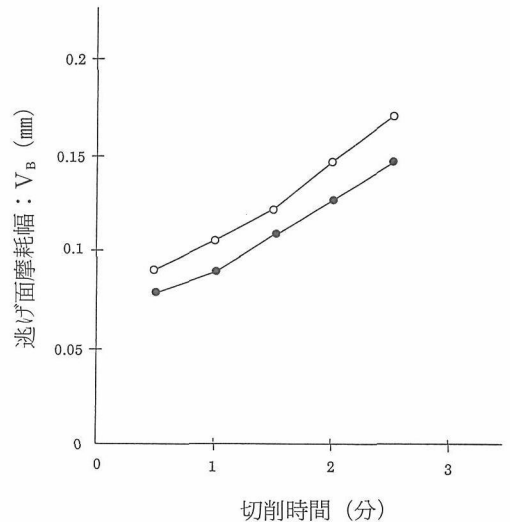


図4.3 逃げ面摩耗 ( $V_B$ ) と切削時間の関係  
●：評価工具，○：比較工具

としての改良を加えるとともに、被削材の選択、切削条件の最適化などを行なえば実用工具材料として十分可能性があると考えられる。

尚、予備的にアルミナ焼結体を被削体にした切削試験も行ない、図4.5に示すように、一応、アル

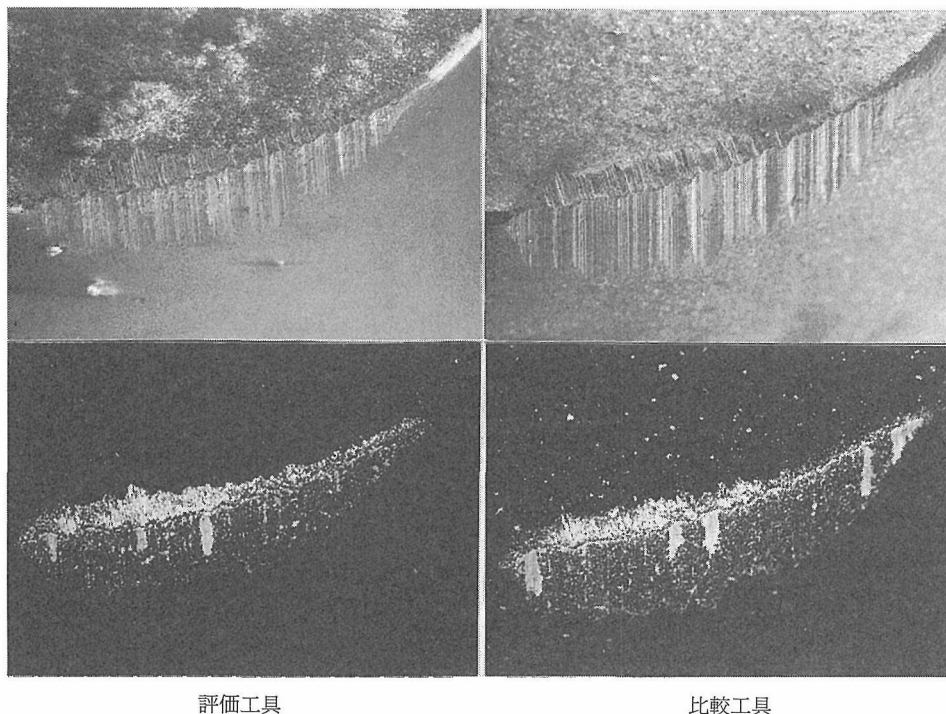


図4.4 切削試験後の工具刃先のSEM写真  
上段：二次電子像、下段：反射電子像

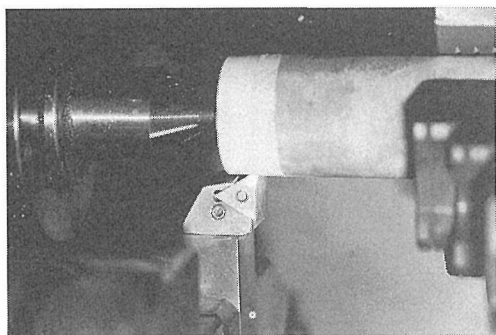


図4.5 アルミナ焼結体を被削材にした切削試験

ミナを切削することができた。摩耗は超硬合金を被削材にしたときよりも小さかったが、ただ刃先の微小チップングが認められた。本焼結体は、セラミックスの切削工具材料としての可能性も有していると考えられる。

## 4.2 ダイヤモンド単結晶の耐酸化特性

### 4.2.1 はじめに

ダイヤモンド工具で切削加工をするとき刃先は被削材との摩擦熱で高温になるため、ダイヤモンド

の耐摩耗特性を考える場合、空気中の酸素による酸化反応も考慮する必要がある。ダイヤモンドの酸化速度は結晶方位に依存するであろうが、実際の結晶では同じ方位でも酸化速度は一定ではない。酸化速度は不純物によっても異なるであろうし、転位、積層欠陥などの格子欠陥も酸化速度に影響を与える。平らな結晶表面や断面を酸化すると、不均一な酸化速度からその面に凹凸が生じる。これを利用して結晶の欠陥分布やセクター構造を観察することができるため、この手法が結晶成長過程の研究に古くから応用されている<sup>1,2)</sup>。天然ダイヤモンドによく見られるトライゴンと呼ばれる三角形のピットは転位の位置と対応すると言われており、これは実験室では{111}面を高温で酸化することによって作ることができる<sup>3,4)</sup>。本研究ではダイヤモンドの酸化速度に対する不純物（窒素、ほう素）の影響を調べた。

### 4.2.2 実験方法

高圧合成ダイヤモンドは、通常{111}、{100}、{110}、{113}面で囲まれており、この結晶の断面を見るとそれぞれの面で成長した領域（セク

ター)を観察することができる<sup>5)</sup>。一般にそれぞれのセクターでは不純物の濃度が異なる。ここではセクター間の酸化速度の差を測定することにより酸化速度に対する不純物の影響を調べた。

ダイヤモンド結晶は、80%Ni-20%Fe合金を触媒にして、5 GPa、1500°Cで育成し約2 mmのものを得た。ほう素を含む結晶を合成するときには、容器内に数ミリグラムのほう素粉末を添加した。

育成した結晶を(110)面に平行に研磨し厚さ0.3-1 mmの薄板にし、それをKNO<sub>3</sub>中、700°Cで15分間酸化処理した。この処理によって(110)研磨面には不均一な酸化速度によりセクター間に段差が生じたので、この段差を微分干渉顕微鏡で観察した。また段差の高さを二光束干渉計で測定した。

4.2.3 実験結果と考察

図4.6(a)に示すように、セクターに対応した不均一な着色が透過光により認められる。これは、不純物濃度がセクター間で異なることにより生じたものである。また図4.6(b)のようにセクター間に段差が見られる。不純物の違いが、酸化速度に違いをもたらし、段差となって現われたものである。このステップ高さから求めたセクター間の酸化速度の差と各セクターの色を表4.1に示す。ここで黄色が濃いほど窒素濃度が高く<sup>6)</sup>、ほう素濃度と窒素濃度の差が大きいほど青色は濃くなると判断した<sup>7)</sup>。

表4.1からわかるように、結晶1(ほう素添加なし)では、酸化速度は{111}>{100}>{110}={113}の順に小さくなっている。窒素濃度(黄色の濃さ)もこの順に小さくなっている。この結果から窒素濃度が高くなるほど酸化速度が大きくなると結論される。コバルト合金(54%Fe-17%Co-

20%Ni)触媒を用いて合成した結晶においても同様な傾向が見られた。つまり、黄色の{111}セクターの方が無色の{113}セクターより酸化速度は大きかった。この結晶では、{100}、{110}は現われなかった。

ほう素添加の結晶の場合、セクター間の酸化速度の差は、色やほう素添加量と簡単な対応は認められなかった。酸化速度の差とほう素添加量との関係を図4.7に示す。{111}セクターの酸化速度を

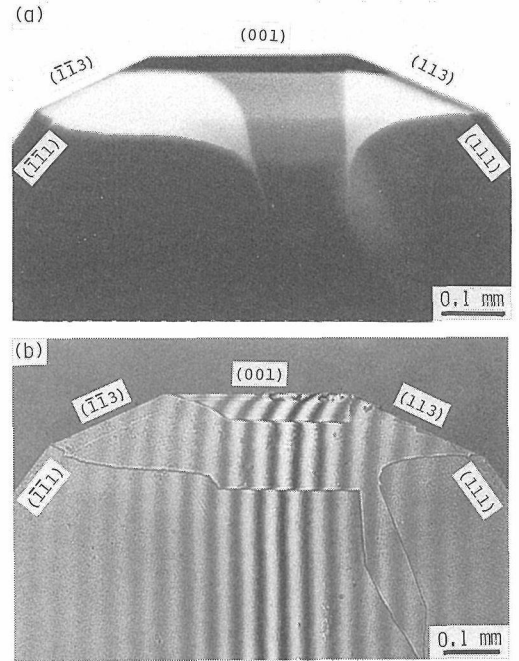


図4.6 表4.1のNo.1結晶の(110)断面の(a)透過光写真と(b)二光束干渉顕微鏡写真。(a)は黄色の濃さのセクター依存性を示す(暗い場所が濃い黄色)、(b)では、セクターの酸化速度の違いによってセクター間にステップが生じている。

表4.1 80%Ni-20%Fe合金から成長したダイヤモンドにおける(110)断面上の各セクター間の色と相対酸化速度との関係

試料 no.	ほう素の 添加量 (mg)	セクターの色*				{111}セクターに対する相対酸化速度 (nm min <sup>-1</sup> )		
		{111}	{100}	{110}	{113}	{100}	{110}	{113}
1	0	Y	LY	C	C	-2.3±1.3	-9.2±2.1	-8.5±2.3
2	1	Y	LY	LB	LB	-3.3±1.6	-19.0±8.2	-15.4±5.7
3	10	B	LB		DB	-5.7±0.3	-5.3±0.3	-6.0±0.9
4	15	DB	LB		DB	-9.4±1.1	-7.4±1.0	-7.0±0.7

\* Y, 黄色; LY, 薄黄; C, 無色; B, 青色; LB, 薄青色; DB, 濃青色



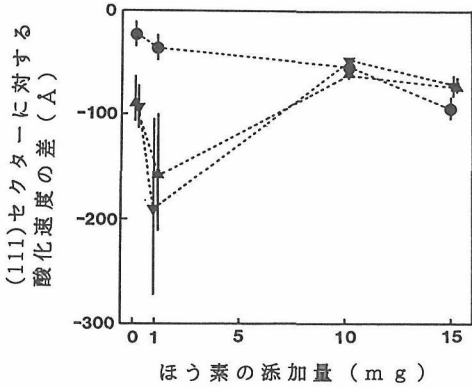


図4.7 ほう素添加量を変えて育成した結晶の (110) 断面における {111} セクターに対する {100} (●), {110} (▼), {113} (▲)の相対酸化速度。

基準にとった場合, {110} や {113} セクターの相対的な酸化速度は, ほう素添加により一旦減少するが, 添加量の増加によりまた増加している。一方, {100} の {111} セクターに対する酸化速度はほう素添加量の増加とともに単調に減少している。

ほう素添加に伴うセクターの色の変化も単純ではない<sup>8)</sup>。ほう素添加した場合, まず{110}, {113} セクターが青く着色する。添加量が増加すると {100}, {111} セクターも青くなるが, 多い添加量では {111} セクターは {110}, {113} セクターよりも濃い青色になる。しかし, {100} セクターは淡い青色のままである。青色はほう素による着色であるが, その濃さはほう素濃度だけに比例するのではなく, ほう素と窒素の差に比例すると言われている<sup>7)</sup>。

酸化速度は, ほう素と窒素の両方に影響されるであろうが, 結晶の色からこれらの濃度を知ることにはできない。従って, ほう素が酸化速度にどのような影響を与えるか今回の実験結果から直接知ることにはできない。しかし, 少なくとも次のことは言えるであろう。

表4.1の試料番号4の結晶については青色の濃さから判断して,  $X_B\{111\} - X_N\{111\} > X_B\{100\} - X_N\{100\}$  であると言える。ここで,  $X_B, X_N$ , はそれぞれほう素, 窒素の濃度で,  $X_B\{111\}$  は {111} セクター内のほう素濃度を表す。この試料番号4の結晶においても1の結晶と同様に  $X_N\{111\} > X_N\{100\}$  と仮定すれば,  $X_B\{111\} > X_B\{100\}$  となる。従って, ほう素添加により {111} セクターに

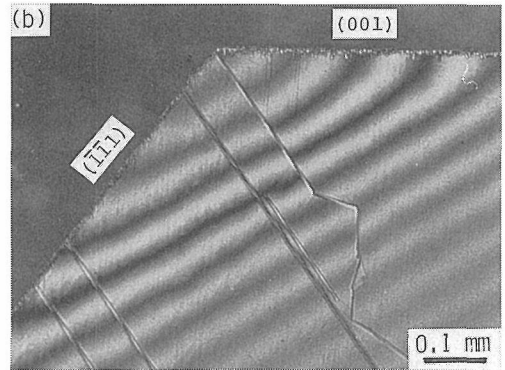
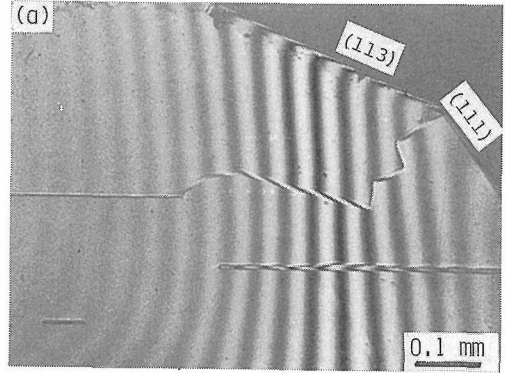


図4.8 酸化によって現れた(a) {110}, (b) {112} 方向の筋。筋上での干渉縞の曲がりを見ると, {110} 方向の筋は {113} セクターと同じ方向に曲がっているのに対して, {112} 方向の筋は {100} セクターと逆方向に曲っている。このことから前者は周囲の {111} セクター面に対して凸, 後者は凹になっていることがわかる。

より多くのほう素が混入すると言える。

図4.7の結果では, {100} セクターの {111} セクターに対する相対的な酸化速度はほう素の添加量の増加に伴い小さくなっているが, これは {111} セクターの酸化が促進されたか, または {100} セクターの酸化が抑制されたことによる。ほう素を添加したとき {111} セクターへのほう素の混入量が大きく影響を受けていることから, {111} セクターの酸化が促進されたと考える方が妥当である。このことから, ほう素もまたダイヤモンドの酸化速度を増大させると言えそうである。

尚, (110) 研磨面を酸化することにより, 上記のようにセクター間に段差ができたが, それ以外にも図4.8に示すような筋が現われた。これには  $\langle 110 \rangle$  に平行なものと,  $\langle 112 \rangle$  に平行なものがあった。この面を再度研磨するとこの筋は消えたが, 再び酸化するとまた現われた。このことから,

この筋は二次元に広がった面と研磨面との交線であるといえる。この特徴はPipkin<sup>9)</sup>によって報告されている{111}面に平行な面と結晶表面との交線として現われる線状のエッチピットと同じであるように見える。つまり、この二方向の筋はどちらも{111}面に平行に広がる同じ二次元の面状欠陥によるものと考えられる。一般に欠陥では結晶格子は歪んでいるため周囲より酸化速度は大きいはずであるが、この場合、 $\langle 112 \rangle$ に平行な筋は凹であったけれども、奇妙なことに $\langle 110 \rangle$ に平行な筋は周囲に対して凸であった。つまり、 $\langle 110 \rangle$ に平行な筋の部分は酸化されにくいと言える。何故この筋が酸化されにくいのか、その原因はまだ理解できていない。今後の研究課題である。

#### 4.2.4 ま と め

ダイヤモンドの不純物として一般的な窒素とほう素に注目し、それらがダイヤモンドの耐酸化特性に与える影響について調べた。実験は、これら両元素が結晶育成時に各成長領域(セクター)でダイヤモンド格子に取り込まれる割合が異なることを利用し、セクター間の相対的酸化速度を測定することによって行った。その結果、窒素をより多く含むセクターほど酸化速度が大きく、耐酸化性が低下することがわかった。ただ、ほう素につ

いては、ほう素が常に窒素と共存してセクターに入りこむため一義的にその効果を調べることができなかった。しかし、ほう素添加量の増大とともに、ほう素含有量の多い{111}面がその少ない{100}面に比して酸化速度が増大したことから、ほう素もやはり耐酸化性を低下させると考えることができる。

#### 参 考 文 献

- 1) A.R. Lang, Proc. Roy. Soc., **A278**, 234 (1964).
- 2) M. Seal, Amer. Mineral., **50**, 105 (1965).
- 3) S. Yamaoka, H. Kanda and N. Setaka, J. Mater. Sci., **15**, 332 (1980).
- 4) I. Sunagawa, K. Tsukamoto and T. Yasuda, in "Materials Science of the Earth's Interior" ed. I. Sunagawa, p. 331, TERAPUB, Tokyo (1984).
- 5) H. Kanda, T. Osawa, O. Fukunaga and I. Sunagawa, J. Cryst. Growth, **94**, 115 (1989).
- 6) R.M. Chrenko, H.M. Strong and R.E. Tuft, Phil. Mag., **23**, 313 (1971)
- 7) P.T. Wedepohl, Proc. Phys. Soc. Lond., **B78**, 177 (1957).
- 8) 神田久生, 大沢俊一, 福長 脩, 第28回高压討論会要旨集 (1987)。
- 9) N.J. Pipkin, J. Mater. Sci., **15**, 1755 (1980).

## 5. cBNの耐磨耗特性に関する研究

### 5.1 高純度cBN焼結体の切削工具特性

#### 5.1.1 はじめに

第3章で述べたように、本特別研究により高純度のcBN焼結体を得ることができた。その耐磨耗特性を見るため、実際に切削工具チップを作製し切削試験を行なった。

今回得られた高純度cBN焼結体は新しい工具材料であり、これに適した相手材料(被削材)を見出すことも重要である。しかし、これを行なうには膨大な探索実験を必要とし、本特別研究の範囲を越える。そこで、本実験では以下の理由により、前章で使用したのと同じCo量の多いWC/Co系超硬合金を被削材に用いた。

WC/Co超硬合金は耐磨耗・耐衝撃・耐蝕工具として多方面で使用されているが、その加工も高能率化、高精度化の要求に伴い、研削加工から切削加工へ移行している。現在、超硬合金の切削加工には多結晶ダイヤモンド(PCD, Poly-Crystalline Diamond)が工具材として使われている。PCDは前述したように、多量のCoを焼結助剤として含有し、そのため超硬合金中のCo量が多くなると、PCD工具の摩耗が著しくなる。一方、市販されている多結晶cBN(PCBN, Poly-Crystalline BN)工具も、前述したように多量のバインダーを含有した複合焼結体である。このため、例えばヴィッカーズ硬さは30~40GPaとcBN本来の~50GPaに比してかなり低い。一方、超硬合金はヴィッカーズ硬さ~10GPaの硬質材料で、市販のPCBNを切削工具材料として使うには硬度が足りない。以上から、現在、Co量の多い超硬合金の切削加工は、PCDでもPCBNでも対処できない状態にある。

本特別研究で得られた高純度cBN焼結体は、単結晶並みの硬さを持つ均質・緻密な多結晶体なので、上記超硬合金の切削工具として利用できる可能性がある。このため、実際に切削試験を行ない、工具として実用化の可能性、問題点等を調べることにした。

切削試験は三菱マテリアル(株)との共同研究でな

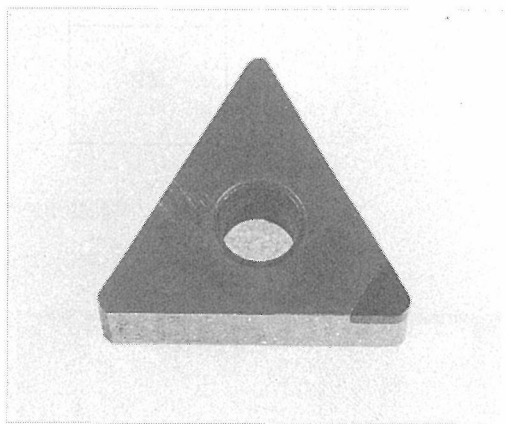


図5.1 試作したスローアウェイチップ

された。

#### 5.1.2 工具作製

本特別研究で新たに合成された高純度cBN焼結体の切削工具特性を見るため、図5.1に示すスローアウェイチップ(チップ型番TNGA332, バイト型番PTG NR44M16)を作製し、切削試験を行った。ただ、高純度cBN焼結体は、チップの台金となる超硬合金にろう付けできない。この為、cBN焼結体を超硬合金にエポキシ系接着剤で接着してチップとし、切削試験に供した。この場合、cBNチップ刃先を特製の駒押さえを作ってバイトにクランプしたが、クランプ力は必ずしも十分でなかった。

そこで、超硬合金とろう付けが可能となるような材料(基材)との接合材料をcBN焼結体合成時に同時に作ることにした。即ち、図5.2に示すように、hBN焼結体を基材材料の圧粉体と積層させて出発物質とし、8 GPa, 2150°Cの高圧高温下で一体焼結した。その結果、hBN部は高純度cBN焼結体に変換し、同時に、基材と拡散接合した接合材料を得ることができた。しかし、基材の種類によってはcBN層でクラックが発生したり、基材層で層状割れを起こし剝離するといった問題が残された。クラックや層状割れが起こる原因として、cBNと基材材料との熱膨張率・圧縮率の差による残留応力や、出発物質のhBNがcBNに変換する際の体積

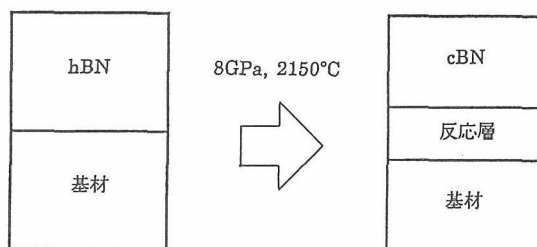


図5.2 高純度cBN焼結体/基材接合材料の作製方法

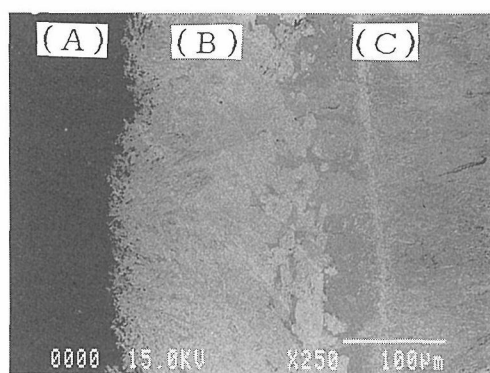


図5.3 Ta/W-Co基材に接合したcBN焼結体のSEM写真

(A) : cBN, (B) : Ta, (C) : W-Coの各領域

変化による歪みなどが考えられる。

今回、試作した接合試料は、表5.1に示すように5種類である。TiC及びTiNとは直接接合を行った(試料No. 1, No. 2)が、WC-Co及びW-Coとの接合の際には、境界部の歪みを減少させることを目的に中間層にTa箔あるいはW箔を用いた(試料No. 3~No. 5)。これら5種類の試料のうち、No. 4の試料以外は全てクラックや層状割れが認められた(表5.1)。このため、切削試験にはNo. 4の試料を用いた。尚、図5.3にNo. 4試料接合部のSEM写真を示す。cBN側へ基材部元素が多量に拡散しているのが認められる。EPMAの線分析でもW-CoがcBN層やTa層中に拡散しているのが確かめられた。

このようにして作製した接合試料を超硬合金台金に銀ろう付けし、図5.1に示す工具を作製した。

### 5.1.3 試験方法

切削試験は上述した2種類の工具チップ、即ち、

表5.1 接合実験の試料

試料 No	試料構成	接合後の状況
1	hBN/TiC	cBN層で横クラック TiC層で層状割れ
2	hBN/TiN	TiN層で層状割れ
3	hBN/Ta/WC-16wt%Co	WC-Co層で層状割れ
4	hBN/Ta/W-10wt%Co	良好な接合試料
5	hBN/W/W-10wt%Co	cBN層に縦クラック

表5.2 切削試験条件

		実験 A	実験 B
工具	評価チップ	接着タイプ	ろう付けタイプ
	比較チップ	MB730, MD220	MB730
被削材		GTi50S	GTi50S
切削条件	切削速度 (m/min)	10	30
	切り込み (mm)	0.2	0.2
	送り (mm/rev)	0.1	0.1
	切削油	なし	なし

超硬台金に接着剤で固定したものと、接合試料を銀ろう付けしたもので行った。前者を実験A、後者を実験Bとする。また、比較のため、市販の焼結体ダイヤモンド工具(三菱マテリアルMD220)及び焼結体cBN工具(同MB730)を用いても試験を行なった。ここでは、これら市販工具を簡単のため、それぞれPCD工具、PCBN工具ということにする。被削材には、いずれの実験もWC-24wt% Co超硬合金(三菱マテリアル製GTi50S)丸棒を用

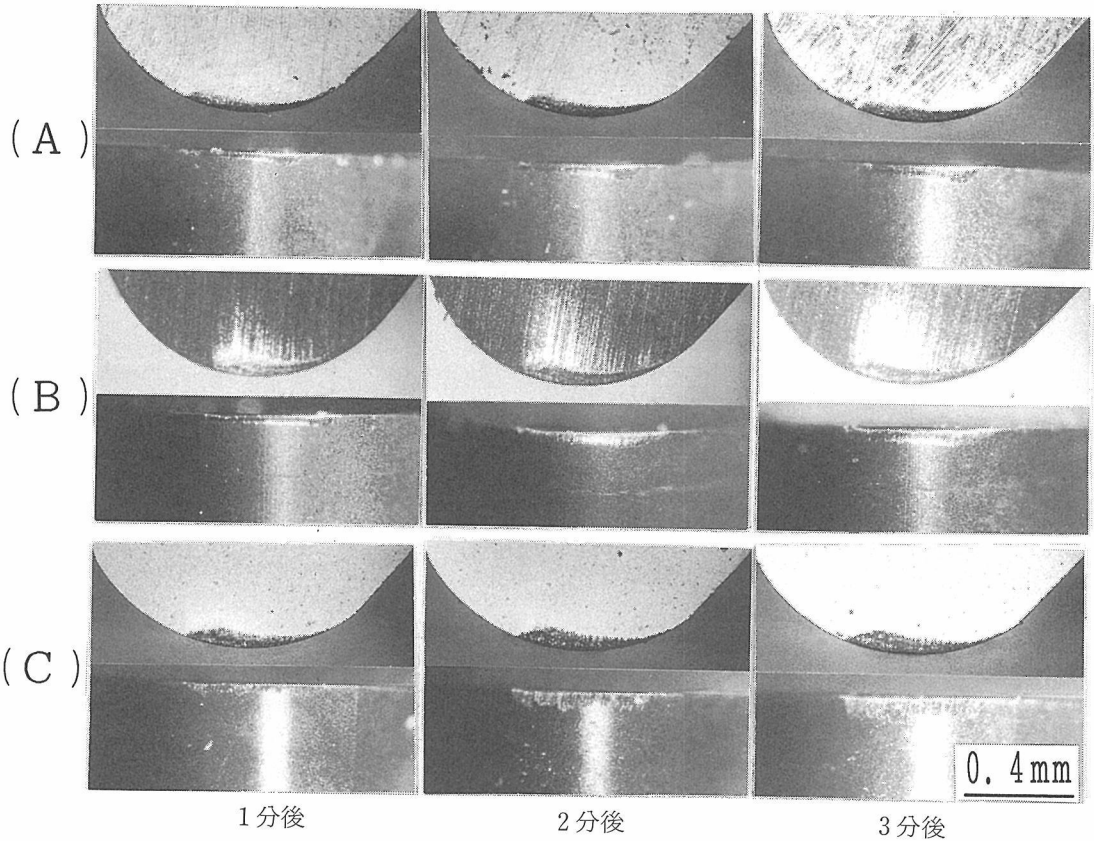


図5.4 実験A切削試験後の刃先の光学顕微鏡写真，上段：すくい面，下段：逃げ面。  
(A)：評価工具，(B)：PCBN工具，(C)：PCD工具

い、外周面連続切削を行なった。表5.2に切削条件を示すが、切削速度は実験Aでは10m/分、実験Bでは30m/分とし、切削速度の影響も調べた。

切削工具としての評価は、一定時間（実験Aでは1分、実験Bでは0.5分）切削を行なった後、刃先先端の摩耗状況を光学顕微鏡で調べ、それと同時に逃げ面の平均摩耗幅 ( $V_B$ ) と最大摩耗幅 ( $V_{Bmax}$ ) を測定することにより行なった。この過程をそれぞれ3回繰り返した。さらに実験Aの場合、試験終了後、刃先先端のSEM観察及び被削材の面粗さ測定を行なった。

#### 5.1.4 試験結果

実験Aにおける切削試験後の刃先の光学顕微鏡写真を図5.4に、切削時間と逃げ面摩耗幅の関係を図5.5に示す。図5.4から、評価工具はPCD工具に比べ、逃げ面、すくい面ともに摩耗が少なく、PCBN工具と同程度の摩耗量であることが分かる。前2者に比べてPCD工具は摩耗が激しい。図

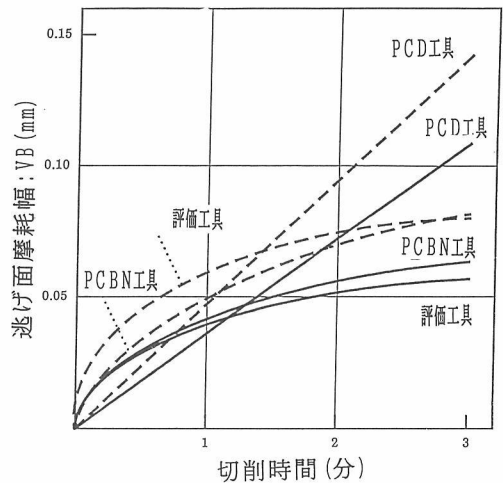


図5.5 実験Aにおける切削時間と逃げ面摩耗幅 ( $V_B$ ) の関係  
実線：平均逃げ面摩耗幅，点線：最大逃げ面摩耗幅

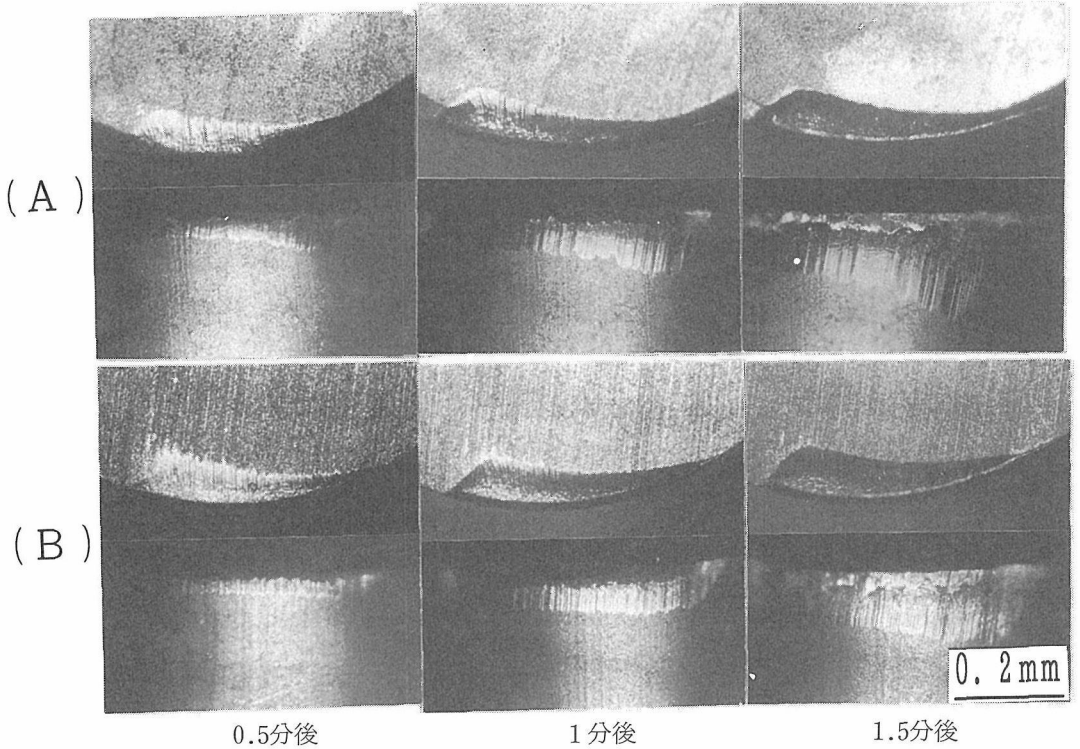


図5.6 実験B切削試験後の刃先の光学顕微鏡写真，上段：すくい面，下段：逃げ面。  
(A)：評価工具，(B)：PCBN工具

5.5に示す切削時間～逃げ面摩耗の関係からも、評価工具の耐摩耗性はPCD工具よりはるかに優れており、PCBN工具と比べてもやや上回っていることが分かる。また、評価工具とPCBN工具は、摩耗幅がゆるやかに増加する定常摩耗域に達しているのに対し、PCD工具の摩耗は、少なくともこの切削時間内においては切削時間に対して勾配の大きい直線関係にある。

ただ、切削速度を早くした実験Bでは、図5.6、図5.7に示すように評価工具はPCBN工具よりも摩耗が激しくなった。このことは、評価工具の摩耗の進行は切削速度によって大きく左右され、切削速度を上げると摩耗も増大すると言える。また、最大逃げ面摩耗 $V_{Bmax}$ が、切削時間1分付近から急に増大しているのも実験Bの特徴である。

実験Aでは試験終了後、刃先先端のSEM観察を行い、特に逃げ面上における被削材からの溶着状況を調べた。図5.8、図5.9、図5.10はそれぞれ評価工具、PCD工具、PCBN工具逃げ面の二次電子像と反射電子像である。これから、評価工具は、

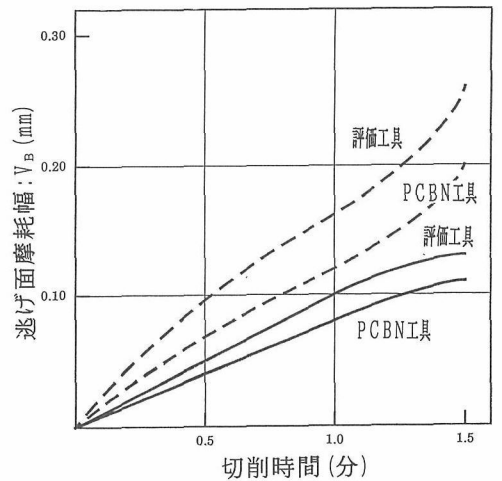


図5.7 実験Bにおける切削時間と逃げ面摩耗幅( $V_B$ )の関係  
実線：平均逃げ面摩耗幅，点線：最大逃げ面摩耗幅

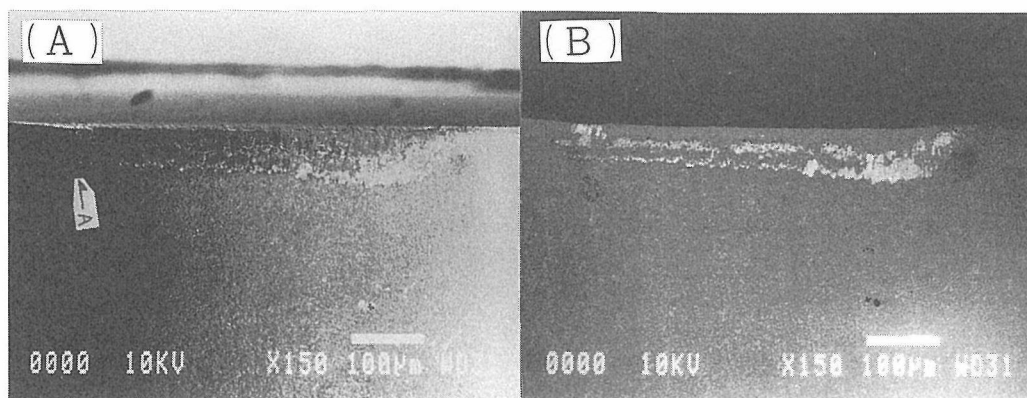


図5.8 実験A終了後の評価工具逃げ面の(A)二次電子像と(B)反射電子像

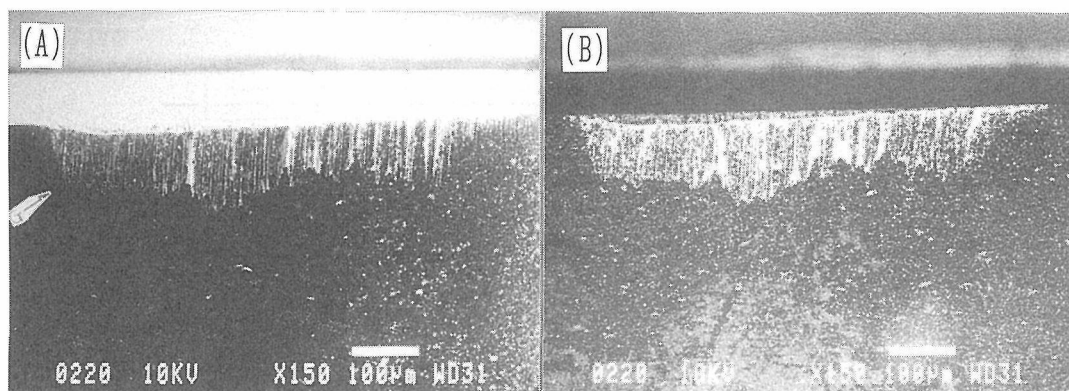


図5.9 実験A終了後のPCD工具逃げ面の(A)二次電子像と(B)反射電子像

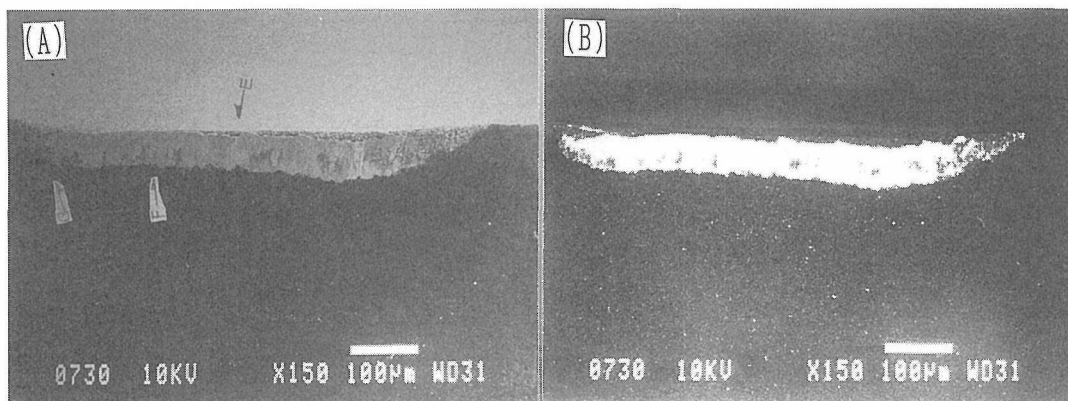


図5.10 実験A終了後のPCBN工具逃げ面の(A)二次電子像と(B)反射電子像

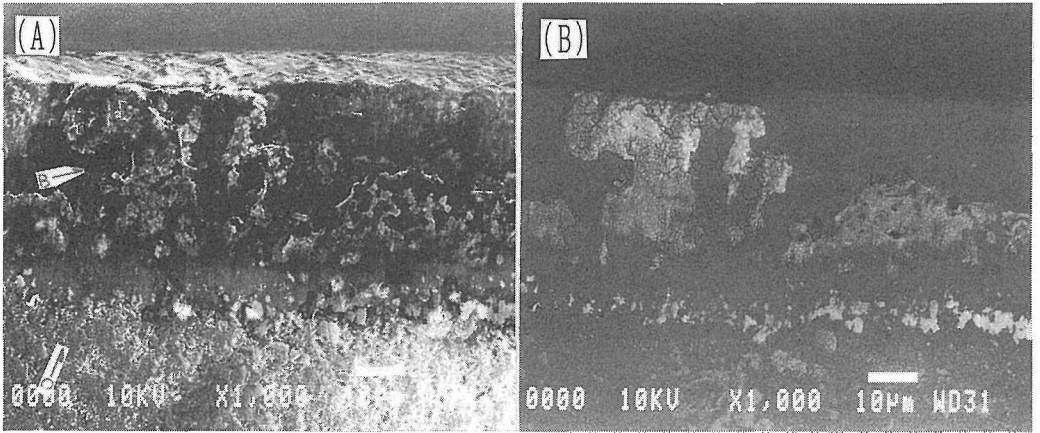


図5.11 実験A終了後の評価工具逃げ面，図5.8矢印部の拡大  
(A)二次電子像と(B)反射電子像

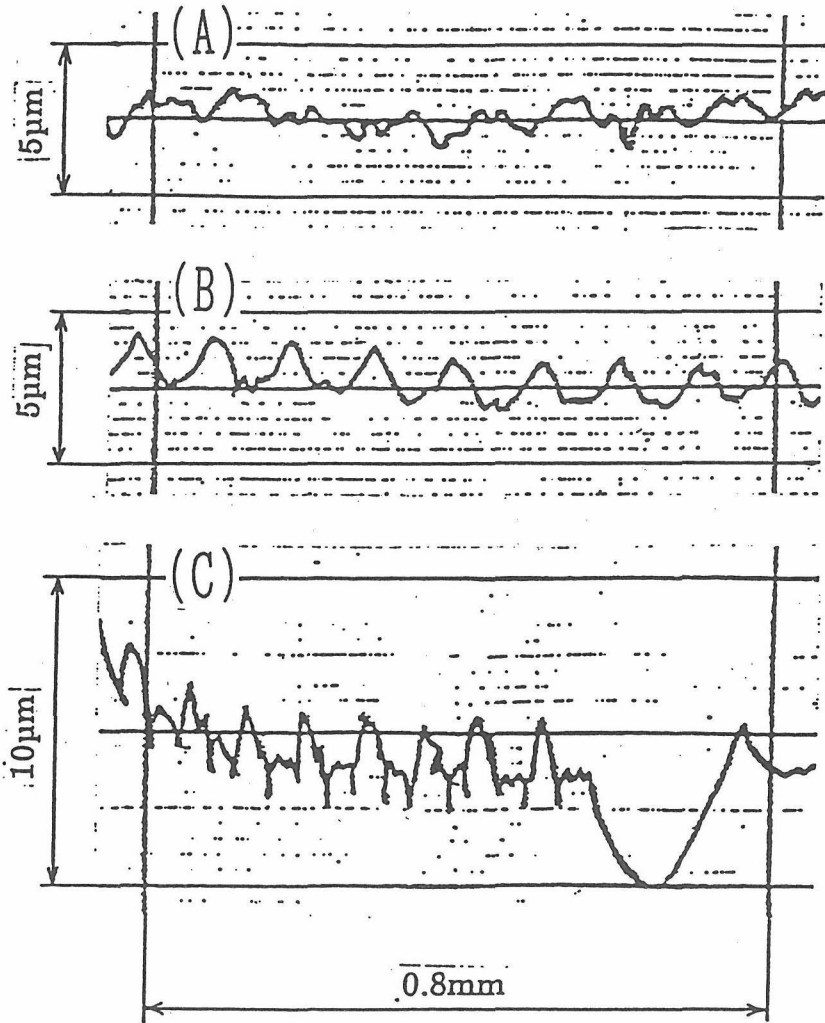


図5.12 実験A終了後の被削材面粗さ  
(A)：評価工具，(B)：PCBN工具，(C)：PCD工具



他2者に比べて被削材からの溶着が非常に少ないことがわかる。同じ焼結体cBN工具でも、PCBN工具では図5.10に示すように溶着は摩耗面全体にわたっている。これは、PCBN工具が多量のバインダーを含む複合焼結体で、バインダーが被削材と反応し溶着層を形成したと考えられる。一方、図5.9に示すように、PCD工具はすきとられるように摩耗しており、逃げ面摩耗域の境界線が大きく波を打っている。ダイヤモンド粒子は切削方向にすきとられ、溶着もこの方向に沿っているのが認められる。これら市販の工具に比べると、評価工具は被削材からの溶着が非常に少なく、表面に薄く溶着しているだけのように見える。ただ、図5.11に示すように、評価工具ではcBN粒子の脱落が逃げ面とすくい面の境界で頻繁に発生しており、粒子間結合力に問題がある。実験A終了後の被削材面粗さを図5.12に示す。評価工具を用いた場合の面粗さは、他の場合に比べて小さいことがわかる。このことは、評価工具で切削した被削材の面が、他の場合に比べて光沢を持っていることと対応する。ただ、面粗さの周期が不規則であり、切削時のcBN粒子の脱落と対応するものと考えられる。

### 5.1.5 ま と め

高純度cBN焼結体を評価工具とし、Co量の多いWC系超硬合金を被削材とした切削試験の結果をまとめると以下ようになる。

1. 評価工具の耐磨耗性は、市販のPCD工具をはるかに上回っているが、市販のPCBN工具に比べると同等かやや劣っている。
2. 評価工具の摩耗の進行は、切削速度によって大きく左右され、切削速度が速くなるにつれて、摩耗は急激に増加する。
3. 評価工具は、粒子間強度が不足しており、刃先先端で粒子の脱落が起き易い。
4. 評価工具は、超硬合金に対する耐溶着性に関して、市販PCD、PCBN工具をはるかに上回っている。
5. 評価工具を用いた場合の被削材の面粗さは、市販PCD、PCBN工具を用いた場合に比べて小さく、切削面に光沢が見られる。

以上、高純度cBN焼結体工具は従来品にない特徴を持ち、粒子間結合力が強化されれば非常に優れた工具材料に成り得ると考えられる。

## 5.2 cBN単結晶の切削工具特性

### 5.2.1 はじめに

前節で行った高純度cBN焼結体の耐磨耗特性をより明確にするため、cBN単結晶で切削バイトを作り、切削試験を行った。単結晶バイトの実用化の可能性を探ることも目的とした。

単結晶ダイヤモンドバイトは、サブミクロン以下の加工精度を持つ超精密切削加工ができ、現在、超精密CNC旋盤の普及とともに、アルミニウムや銅合金など軟質金属の球面、非球面の鏡面超精密切削加工に多用されている。ただ、ダイヤモンドは鉄系材料に対しては非常に摩耗しやすく、被削材に用いることはできない。一方、機械部品には鉄系材料が圧倒的に多く使われており、高精度の切削加工の要求も大きい。

これに対処できる材料として考えられるのがcBN単結晶である。前述したように、cBNは鉄系材料に対して高い耐磨耗性を有するとともに、機械的性質はダイヤモンドに類似して優れている。ただ、cBNはダイヤモンドのように天然に産出せず、本特別研究を始めた1986年当時は、粒径0.2mm程度の砥粒用微粒結晶が合成されるだけであった。このような観点から、超高压ステーションでは、本特別研究と平行してcBN大型良質結晶の育成研究を行なった。その結果、3mm程度のcBN単結晶を育成することができた<sup>1)</sup>。

現在得られている結晶は、大きさ、品質とも切削工具のような苛酷な条件で使用できるものとは必ずしも言えないが、一応の評価は可能である。そこで、できるだけ良質の結晶を選びだし、超精密切削加工に不可欠なシャープエッジを持つ刃先ができるか、鉄系材料を本当に切ることができるのか、工具摩耗はどの程度かを調べてみた。

切削試験は東芝タンガロイ(株)及びオグラ宝石精機(株)との共同研究で行われた。

### 5.2.2 切削工具の作製

結晶は、 $\text{Li}_3\text{BN}_2$ あるいは $\text{LiCaBN}_2$ を溶媒とし、温度差法により $\sim 5.5\text{GPa}$ 、 $\sim 1700^\circ\text{C}$ 、 $\sim 1$ 日の条件で種結晶(砥粒用cBN結晶を使用)上に育成した<sup>2,3)</sup>。実体顕微鏡観察により結晶内部にクラックや包有物のないものを選び、バイト材料に供した。尚、3mm程度の大粒結晶にはどうしても欠陥が存在し使用することができず、本研究では比較的小

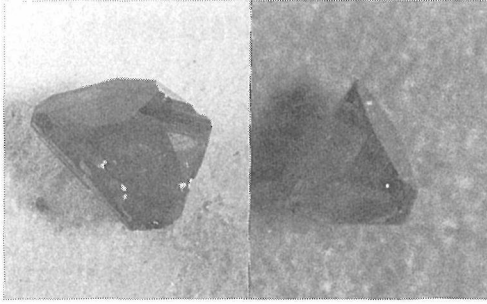


図5.13 切削試験に使用したcBN単結晶例

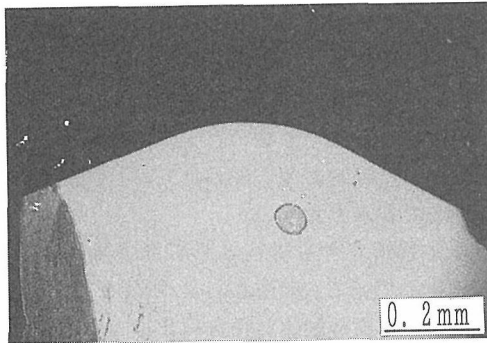


図5.14 試作したcBN単結晶Rバイトすくい面の微分干渉顕微鏡写真。

(R=0.5mm, 切削試験No. 1, No. 2に使用)

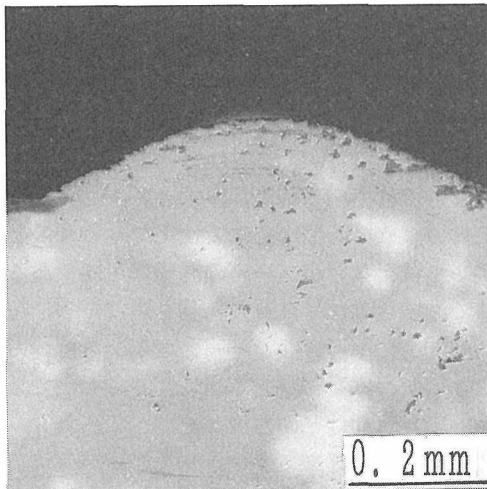


図5.15 シャープエッジを形成できないcBN単結晶バイト

(すくい面, 微分干渉顕微鏡写真)

さい1.5から2mm程度の結晶を用いた。図5.13に使用した結晶の一例を示す。

工具形状は、単結晶ダイヤモンドバイトを参考に決めた。10×10×60 (mm) の角柱状シャンクを作り、その先端にcBN結晶を樹脂で埋め込み固定

した。その際、結晶方位等は特に考慮せず、外形を優先した。結晶は、ダイヤモンドペーストで研磨し、逃げ角3°、スクイ角0°のRバイトに加工した。Rは5mmと0.5mmの2種類を作った。図5.14は、試作したcBN単結晶Rバイトの刃先を拡大した微分干渉顕微鏡写真である。シャープエッジが形成されている。ただ、結晶によっては加工時に微小劈開が生じ、全く刃先ができないものもあった。図5.15にそのようなバイト刃先を示す。

### 5.2.3 切削試験

全部で8個の単結晶バイトを製作し、SUS420J2, S45C, SS41等を被削材に切削試験を行った。その結果、単結晶バイトはいずれも初期摩耗が著しく、実用化レベルにはるかに及ばないことが分かった。以下に、一例としてSUS420J2を被削材とした切削試験結果について述べる。

被削材は、Cr系ステンレス鋼SUS420J2 (HRC62に熱処理)で、径100mmの円柱の端面を切削加工した。理研製鋼製の超精密CNC旋盤UPL-1K (FANAC-6M)のコレットチャックに固定し、テスト加工面となる端面をまず多結晶cBNバイトで切削加工し、平面を出した。単結晶cBNバイトは、R寸法0.5mmを使用。クーラントとして白灯油をキムワイブに浸して被削材に塗布した。切屑は、自由落下させた。

切削試験は、表5.3に示す条件で4回行なった。試験は全て端面部で行い、外周から内周(径50mm)へ一定周速で切削した。尚、No. 1とNo. 2の実験、及びNo. 3とNo. 4の実験はそれぞれ同じ単結晶バイトを使用し、No. 2とNo. 4はNo. 1とNo. 3の実験後無修正で使用した。試験結果は、以下のよう

にまとめることができる(表5.3参照)。  
No. 1, 2の実験では切屑は粉状に発生し、No. 3, 4の実験では連続で発生するというように極端に異なる結果が得られた。両者の違いは、切り込み深さの違いからくると考えられる。連続した切屑が発生するためには、10 $\mu$ m程度の切り込み深さが必要である。切り込みが浅いとバイトは被削材に食い込むことができず、逆にチッピングが発生した。

図5.16に加工前後の被削材端面の面粗度を示す。(a)は、多結晶cBNバイトで切削した前加工面で、 $R_{max}$ が1.3 $\mu$ mのほぼ均一な面になっている。(b)は実験No. 1 (切り込み2 $\mu$ m)の切削面で、 $R_{max}$ は

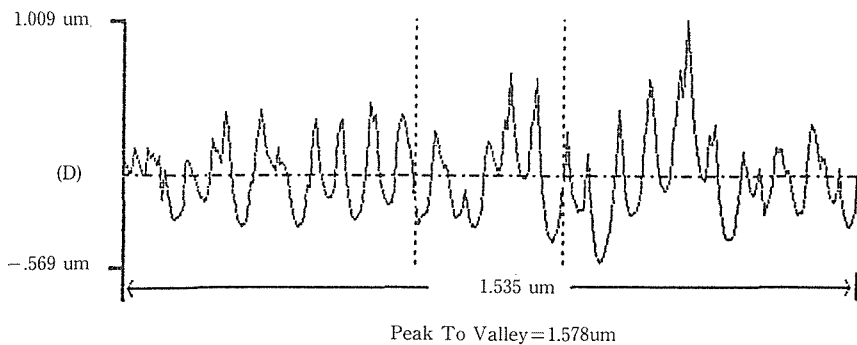
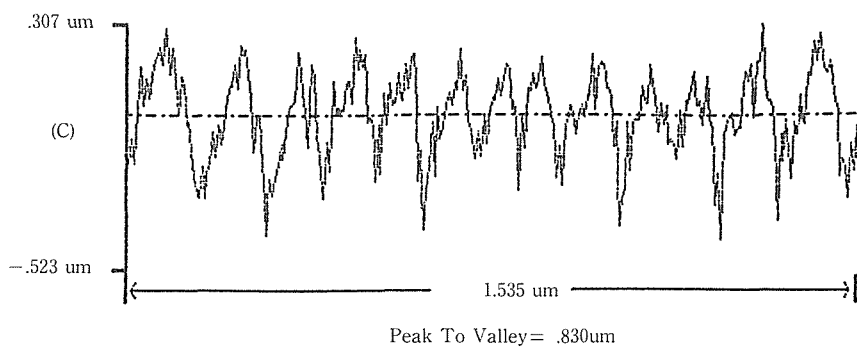
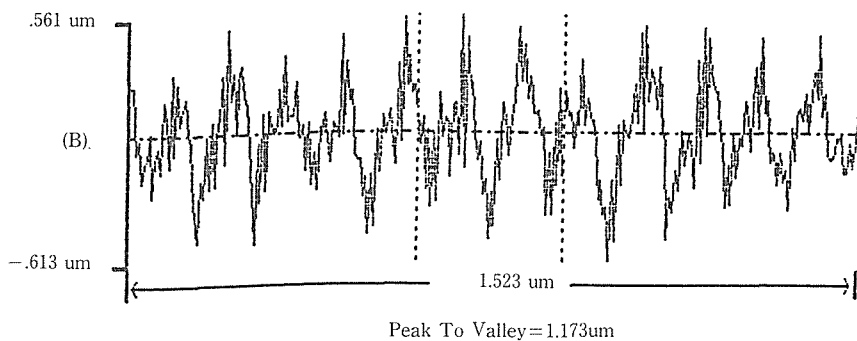
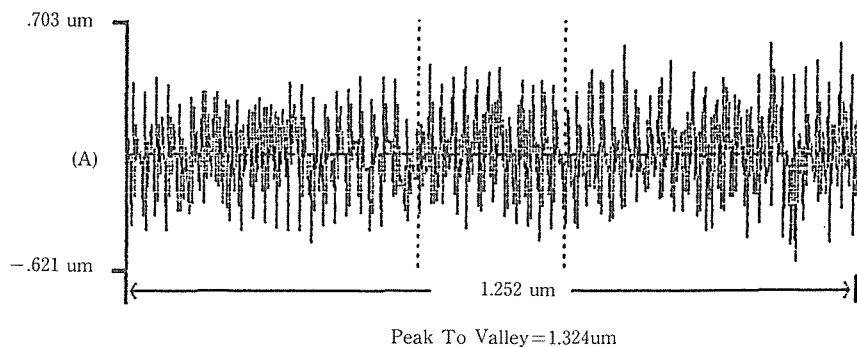


図5.16 切削加工前後の被削材端面の面粗さデータ  
(A)焼結体工具切削, (B)実験 1, (C)実験 2, (D)実験 3

表5.3 cBN単結晶バイトの切削試験結果

実験 No	切 削 条 件			結 果
	切削速度 (m/分)	切 込 み ( $\mu\text{m}$ )	送 り ( $\mu\text{m}/\text{回}$ )	
1	60	2	3	1) 粉状の切屑が発生。発生仕方により均一性がない。 2) 切削加工面は前加工の状態と差が見られない。
2	100	5	3	3) 刃先は多少のチッピングとともに初期摩耗が発生。
3	100	10	3	1) 連続した切屑が発生。発生状態は連続的に変化。 2) 切屑加工面は前加工面より良いがびびりが発生。
4	150	10	3	3) スクイ面, 逃げ面とも初期摩耗が発生。

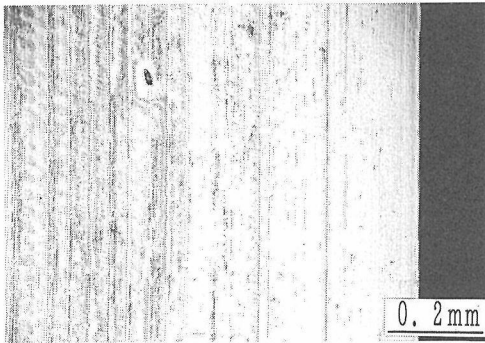
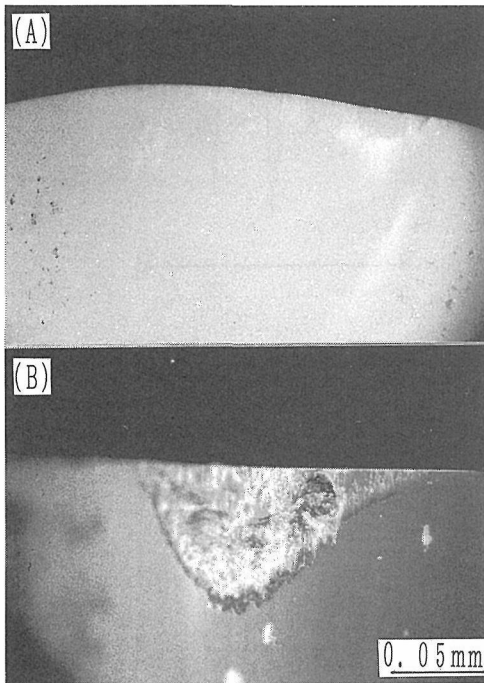


図5.17 実験No. 3終了後の切削面の微分干渉顕微鏡写真

ほとんど変化ないが、間隔約0.1mmのうねりが生じている。(c)は実験No. 2 (切り込み5 $\mu\text{m}$ ) の切削面で $R_{\text{max}}$ はやや小さくなったが基本的に前者と同じパターンである。(d)は実験No. 3(切り込み10 $\mu\text{m}$ ) の切削面でうねりが不規則になり $R_{\text{max}}$ は逆に大きくなったが、各うねり面内は平滑になっている。図5.17は図5.16(d)に対応する切削面の微分干渉顕微鏡写真である。うねりを与える縦縞が見られるとともに、それに直交してびびりマークも認められる。これらは、切削抵抗が大きいため、バイトの刃先が振動することにより生じたと考えられる。

図5.18 実験No. 3終了後のcBN単結晶バイトの微分干渉顕微鏡写真  
(A)すくい面, (B)逃げ面

次に、cBN単結晶チップの摩耗を見てみる。切り込みの浅い実験No. 1とNo. 2では、刃先先端部にチッピングが発生し、切り込みが10 $\mu\text{m}$ の実験No. 3では、図5.18に示すような摩耗が見られた。ただ、その後行なったNo. 4の実験後も摩耗状態は殆ど変わらず、図5.18の摩耗は切削初期の段階で発生した初期摩耗と考えられる。逃げ面の摩耗状態は、縦傷が切削方向に走っており、初期摩耗のため切削は逃げ角なしで進行したと考えられる。

尚、本実験では、cBN結晶をエポキシ系接着剤でシャンクに固定したが、接着剤に剛性がなく、うねりやびびりの原因になったと考えられる。この影響を見るため、チタンでシャンクを作り、先端の溝にcBN結晶を銀ろう付けした工具を試作した。この場合、結晶は銀ろうと良く濡れ、シャンクに一体固定された。このバイトで切削試験を行ったところ、前記実験と同様、被削材切削面にはうねりが見られ、バイトには初期摩耗が生じた。ただ、 $R_{\text{max}}$ は0.3 $\mu\text{m}$ 程度に減じ、結晶を固定する効果もあることが分かった。

#### 5.2.4 ま と め

本切削試験の結果を見るかぎり、cBN単結晶を焼入れ鋼等の超精密切削工具として実用化できるとは思えない。焼結体工具が、容易に焼入れ鋼を切削している現状を考えると、cBN自身に問題があるというより本実験で使用したcBN結晶に問題があると言える。この点、単結晶ダイヤモンドバイトに使用されているような良質で、5 mm以上の大型結晶の育成が先決である。しかし一方で、本実験で認められた単結晶バイトの初期摩耗がどのような機構で現れるのかは重要である。これが、本質的なものか、結晶の質や大きさで解決されるのか、実用化にとって早急に明らかにすべき問題

であろう。

#### 参 考 文 献

- 1) 無機材質研究所研究報告書第63号「超高压力技術に関する研究 (第3報)」, 1990。
- 2) O. Mishima, S. Yamaoka and O. Fukunaga, "Crystal Growth of Cubic Boron Nitride by Temperature Difference Method at ~55 kbar and ~1800°C" J. Appl. Phys. **61**, (8) 2822-2825 (1987).
- 3) M. Kagamida, H. Kanda, M. Akaishi, A. Nukui, T. Osawa and S. Yamaoka, "Crystal Growth of Cubic Boron Nitride Using Li BN Solvent under High Temperature and Pressure" J. Cryst. Growth, **94**, 261-269 (1989).

## 6. 残された問題と将来の展望

本特別研究では、特性の優れたダイヤモンドとcBNの焼結体を合成し工具材料に利用することを目的に研究を行った。

ダイヤモンドやcBNは、融点が $\sim 4000\text{K}$ に達する強い共有結合性物質で、典型的な難焼結性物質とされている。少なくとも我々が合成に利用できる $\sim 8\text{GPa}$ 、 $\sim 2000^\circ\text{C}$ の圧力、温度条件では、固相反応で焼結体を合成することはできない。そのため、一般的には液相焼結、即ち、焼結助剤といわれる液相が介在することにより粒子間結合が形成され焼結体が合成される。我々は、この焼結助剤が、ダイヤモンド及びcBN焼結体の本来の特性を低下させていると考えた。そこで、その影響をできるだけ避けるため、添加量の低減を試み、また焼結助剤そのものを変えた。また、cBNでは、高温高圧下でhBNが無触媒でcBNに変換することに注目し、相変換のエネルギーを利用して焼結助剤なしで粒子間結合を形成することを試みた。

その結果、ダイヤモンドにおいては粒径 $1\mu\text{m}$ 以下の微粒ダイヤモンド焼結体や非金属無機化合物を焼結助剤とした焼結体を合成することができ、cBNにおいては焼結助剤を全く使用しない高純度焼結体を合成することができた。これらは、既存の焼結体にはない特徴を持ち、新しい工具材料としての可能性を有している。即ち、微粒ダイヤモンド焼結体は、粒径 $1\mu\text{m}$ 以下の微粒で構成された均質、緻密な焼結体であり、韌性の向上とともに高い仕上げ精度が期待できる。非金属助剤系ダイヤモンド焼結体は、従来の金属系焼結体に比較してはるかに高い耐熱性を有し、セラミックスなどの高硬度材料の切削工具材に期待できる。また、高純度cBN焼結体は、従来の複合焼結体に比較して高硬度であり、WC/Co系超硬合金の切削工具材として期待できるものである。予備的な切削試験においても、その可能性を確かめることができた。

しかし、これら焼結体は従来品に比較し耐摩耗性に優れていると言っても、定性的な意味しか持たない。何故なら、これら焼結体の摩耗機構については、ほとんど未解明のままだからである。摩

耗は、相手材料により変化するだけでなく、微小劈開等の物理的な要因と、酸化、黒鉛化等の化学的な要因が複雑に作用しあう。これを系統的に調べることは、残念ながら本研究では行えなかった。しかし、より高度の工具材料を目指すならば、摩耗機構の解明は不可避の問題であることは勿論である。

例えば、cBNは鉄系材料に対して高い耐摩耗性を有するとされている。このため、cBN砥石は鉄系材料の研削に、cBN焼結体は鉄系材料の切削に多用されている。一方、本研究で明らかになったように、単結晶cBNは鉄系材料にも簡単に摩耗する。cBN焼結体においても、cBN/バインダー比が60/40程度が最も耐摩耗性が高いとされている。これらの現象に対する明確な説明はなされていないのが現状である。

焼結体の機械的性質は、粒子間結合で決まると言っても過言でない。真に超耐摩耗性焼結体を開発するなら、粒子間の直接結合は本当に形成されているのか、その割合はどの程度なのか、その結合様式はどのようなか等の基本的問題を解明しなければならない。これに関して、本研究では、焼結体断面の微細構造をSEM観察したり、或は硬度など測定し、何らかの粒子間結合が形成されていると言う感触を得たに過ぎず、残念ながら粒子間結合を直接確かめた訳ではなく、ましてそれを定量化した訳ではない。ダイヤモンドやcBNが焼結体としてどこまで特性を出せるのかは、その工具材料への利用にとっても重要な問題であり、そのためには粒子間結合の直接観察とその定量化は今後に残された重要な問題であろう。

合成法の一層の開発も重要である。ダイヤモンドやcBNは、熱力学的に安定な超高压条件下で焼結体を合成しなければならない。一方、それを工業材料として利用するためには、できるだけ大型品を低コストで大量生産しなければならない。現在、工業的合成に一般に利用できる高压容器の発生圧力は約 $6\text{GPa}$ である。本研究では、焼結温度をより高くする必要から、 $\sim 8\text{GPa}$ の圧力を必要

とした。この圧力は、実験室レベルでは可能でも、工業的生産という点では大きな制約になる。合成圧力を $\sim 6$  GPa領域に下げることが、実用化にとって重要な課題である。

cBNでは透光性を有する高純度焼結体を合成することができた。ダイヤモンドでもこれと同等の焼結体ができないか興味あるところである。もし、焼結助剤を全く含まない透光性ダイヤモンド焼結体が合成できれば、工具材料はもとより、高硬度、光熱伝導性、高電気絶縁性、耐放射線の電子・光学材料として注目されよう。

高純度ダイヤモンド焼結体の合成に関しては、ダイヤモンド粉末のみを高温高圧処理して焼結体を合成する試みもなされたが、成功していない。一つの可能性は、cBNで行ったように、黒鉛-ダイヤモンド変換反応を利用した反応焼結である。しかし、現在のところ黒鉛は、少なくとも $\sim 8$  GPa

領域では、それ単独でダイヤモンドに変換しない。ダイヤモンドに変換しやすい出発炭素原料を作るか、あるいは $H_2O$ や $CO_2$ など常圧下では揮発性物質の存在下で反応焼結を起こさせる方法などが考えられよう。更に高い圧力、温度が必要かもしれない。いずれにしろ、今後取り組むべき興味ある研究課題と考えられる。

近年、ダイヤモンド、cBNの合成研究は、常圧下の気相法によっても盛んに行われるようになった。特にダイヤモンドにおいては、気相法で高純度の多結晶膜が合成でき、その特徴を生かした工具材料への応用が図られている。我々高圧合成研究者にとっても、今後は気相法で得られる研究成果を取り込みつつ、超高圧力合成技術の一層の開発を行い、より優れたダイヤモンド、cBN材料の合成を目指して研究を続けなければならないと考えている。

## 7. 研 究 成 果

## 7.1 発 表 論 文

- M. Akaishi, S. Yamaoka, J. Tanaka, T. Osawa and O. Fukunaga, 'Synthesis of Sintered Diamond with High Electrical Resistivity and Hardness', *J. Am. Ceram. Soc.*, **70** [10] C237-C239 (1987).
- M. Akaishi, S. Yamaoka, J. Tanaka, T. Osawa and O. Fukunaga, 'Synthesis of Sintered Diamond with High Electrical Resistivity and Hardness', *Mater. Sci. & Eng.* **A105/106**, 517-523 (1988).
- S.M. Hong, M. Akaishi, H. Kanda, T. Osawa, S. Yamaoka, O. Fukunaga, 'Behaviour of cobalt infiltration and abnormal grain growth during sintering of diamond on cobalt substrate', *J. Mater. Sci.* **23**, 3821-3826 (1988).
- S.J. Li, M. Akaishi, T. Ohsawa, S. Yamaoka 'Sintering behaviour of the diamond-super invar alloy system at high temperature and pressure' *J. Mater. Sci.* **25**, 4150-4156 (1990).
- Z. Zheng, H. Kanda, T. Osawa and S. Yamaoka, 'Inhomogeneous oxidation rate measured on the (110) cross-section of synthetic diamonds', *J. Mater. Sci. Letters*, **9**, 331-333 (1990).
- M. Akaishi, H. Kanda and S. Yamaoka, 'Synthesis of diamond from graphite-carbonate systems under very high temperature and pressure', *J. Cryst. Growth*, **104**, 578-581 (1990).
- M. Akaishi, H. Kanda and S. Yamaoka, 'High pressure synthesis of diamond in the systems of graphite-sulfate and graphite-hydroxide', *Jap. J. Appl. Phys.*, **29** (7) L1172-L1174 (1990).
- H. Kanda, T. Osawa and S. Yamaoka, 'Differences in morphology and impurity content of synthetic diamond grown from molten nickel', *J. Cryst. Growth*, **99**, 1183-1187 (1990).
- M. Akaishi, T. Ohsawa and S. Yamaoka 'Synthesis of Fine-grained Polycrystalline Diamond Compact and Its Microstructure' *J. Am. Ceram. Soc.* **74** (1) 5-10 (1991).
- S.M. Hong, M. Akaishi, H. Kanda, T. Osawa and S. Yamaoka 'Dissolution behaviour of fine particles of diamond under high pressure sintering conditions' *J. Mater. Sci. Let.* **10**, 164-166 (1991).
- M. Akaishi, T. Ohsawa, S. Yamaoka and O. Fukunaga, 'Thermal properties of sintered diamond with small amounts of metal', in *Science and technology of New Diamond* ed. by S. Saito et al., pp. 129-134, KTK Scientific Pub., Tokyo (1990).



## 7.2 特許出願

出願年月日	出願番号	発 明 の 名 称	発 明 者
63.12.22	63-324514	微粒ダイヤモンド焼結体の製造法	赤石 實, 山岡信夫
元.7.20	元-186105	高絶縁性, 高熱伝導性ダイヤモンドおよびその製造法	赤石 實, 山岡信夫 石田 積, 丹治宏彰
2.2.16	2-36972	非金属触媒によるダイヤモンドの合成法	赤石 實, 神田久生 山岡信夫
2.7.13	2-185949	ダイヤモンド基焼結材料	赤石 實, 神田久生 山岡信夫, 植田文洋
2.7.30	2-201717	耐ピッチング性に優れた複合焼結切削工具材およびその製造法	赤石 實, 洪 時明 山岡信夫, 植田文洋
2.8.16	2-216361	耐摩耗性および耐密着性に優れた複合硬質焼結材およびその製造法	赤石 實, 山岡信夫 植田文洋
2.8.31	2-230189	耐摩耗性に優れたダイヤモンド基焼結材料の製造方法	赤石 實, 神田久生 山岡信夫, 植田文洋
2.9.28	2-261961	非金属触媒によるダイヤモンド砥粒の製造法	神田久生, 赤石 實 山岡信夫

---

発行日 平成3年11月27日

無機材質研究所研究報告書第68号

超耐摩耗性材料の開発研究

編集・発行 科学技術庁 無機材質研究所  
〒305 茨城県つくば市並木1丁目1番地

電話 0298-51-3351

---