

# ナノ多結晶ダイヤモンド球状圧子による 微小破壊強度評価技術

Microfracture Strength Evaluation Technique Using Nano-polycrystalline  
Diamond Spherical Indenter

角谷 均\*  
Hitoshi Sumiya

濱木 健成  
Kensei Hamaki

原野 佳津子  
Katsuko Harano

ナノ多結晶ダイヤモンドから作製した球状圧子を用いた微小破壊強度評価技術を開発した。この技術により、これまで困難であったダイヤモンド関連材料の微小領域における破壊強度特性の評価が可能となった。本技術により種々の単結晶ダイヤモンドを評価した結果、天然ダイヤモンドの微小破壊強度は結晶間や結晶内の場所による違いが大きく、これに比べると合成ダイヤモンドは偏差が小さく安定していることが明らかとなった。また、ナノ多結晶ダイヤモンドの微小破壊強度は、組織の微細化とともに高くなり、耐亀裂性に優れた材料となることがわかった。

We have developed a microfracture strength evaluation technique that uses a spherical indenter made from nano-polycrystalline diamond. The technique enables us to evaluate the fracture strength characteristics in the micro regions of diamond materials with a high accuracy, which has been difficult in the past. Through evaluation tests on various types of single crystal diamonds using the technique, it was revealed that the fracture strength of natural diamond greatly differs depending on the location in each crystal, while that of synthetic diamond is uniform with small deviations. We also confirmed that the microfracture strength of nano-polycrystalline diamond is increased through grain refinement.

キーワード：ダイヤモンド、微小破壊強度、ナノ多結晶、単結晶、圧子

## 1. 緒言

天然や合成の単結晶ダイヤモンド（以下、SCDと記す）が、超精密バイトやカッター、ドレッサー、ダイスなどの加工工具材料として広く使われている。また近年、超々高圧下の直接変換焼結により、単結晶ダイヤモンドを超える硬さを持つナノ多結晶ダイヤモンド（以下、NPDと記す）が新たに開発され、超硬合金や硬質セラミックスなどの硬脆材料の精密加工工具として製品化されている<sup>(1),(2)</sup>。これと同様のプロセスで、ナノ多結晶cBN（cubic Boron Nitride）も開発されており、鉄系材料の切削工具として利用されている<sup>(2)</sup>。

これらの超硬質なダイヤモンド関連材料を機械加工用工具に適用する場合、その材料の機械特性を十分把握しておく必要がある。特に精密バイトやカッターなどの切削工具においては、その性能を左右する重要な因子として、工具の耐欠損性に関する破壊強度が挙げられる。特に、切削時の刃先の微細なチッピングに対応する微小領域における破壊強度（微小破壊強度）が重要である。しかし、ダイヤモンド材料は、硬度が非常に高く脆性体でもあるので、その破壊強度の定量的な評価は極めて困難である。セラミックス材料や金属材料の強度評価に通常用いられている抗折力（TRS）<sup>\*1</sup>は、ダイヤモンド材料では試料サイズや加工性の問題で測定が容易でなく、ミクロ領域における微小破壊強度は評価できない。

そこでわれわれは、ダイヤモンド材料の微小破壊強度評

価のため、ガラスなどの脆性材料の破壊強度評価法として知られているヘルツの破壊強度試験（Herzian fracture test）<sup>(3)</sup>をベースとした、簡便で精度の高い評価技術を開発した。これは球状のNPD圧子を試料に押し込み、弾性変形によって亀裂が発生する荷重を破壊強度（耐亀裂性）の指標とする方法である。この評価技術のポイントは、高強度で等方的な機械特性を有するNPDを圧子に用いた点である。これにより、ダイヤモンド関連材料に対しても圧子を破損することなく、高精度にかつ簡便に微小破壊強度を評価できるようになった。この評価技術を用いて、各種の工業用の天然単結晶ダイヤモンド（天然SCD）や合成単結晶ダイヤモンド（合成SCD）を評価した結果、天然SCDの破壊強度は結晶により、また同一結晶でも場所によって大きく異なることを実証した。これに対し、合成SCDの破壊強度のバラツキは小さく、特に高純度で欠陥の少ない高品質合成SCDは特に安定していることが確認できた。また、ナノ多結晶ダイヤモンドやナノ多結晶cBNの微小破壊強度は、組織が微細になるほど高くなり、耐亀裂性が向上する傾向が明らかとなった。

## 2. 開発のコンセプト

ヘルツの破壊強度試験（Herzian fracture test）<sup>(3)</sup>の概念を図1に示す。試料に球状の圧子を押し込んでいくと試料が弾性変形して表面に引張応力が生じ、破壊限界を超えると

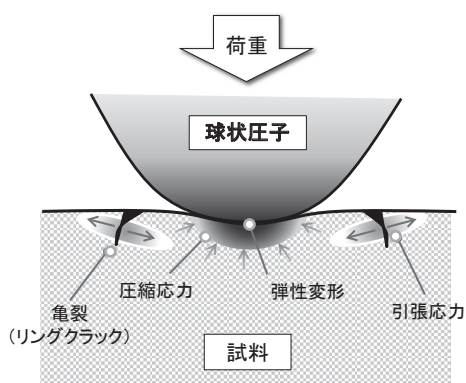


図1 球状圧子による破壊強度試験

リング状のクラックが発生する。このときの荷重とリングクラックの大きさ、接触面内平均圧力から破壊強度特性値を求めることができる。この方法は、ガラスやセラミックスの脆性材料の評価に用いられ、通常は硬鋼球やセラミックスの球体が圧子に用いられる。

この方法による単結晶ダイヤモンド (SCD) 材料の微小破壊強度の試験が以前に報告されている<sup>(4),(5)</sup>。このときの試験ではSCD製の円錐状の球状圧子が用いられたが、単結晶であるため面方位によって摩耗特性が大きく異なり、真球度が十分な球状圧子作製が困難である。圧子の真球度が不十分であると、亀裂発生荷重の値が不正確となり、再現性が悪化する。もう一つの大きな問題は、SCD製の球状圧子は、劈開により破損しやすいことである。特に、非常に硬いNPDに対して、SCD圧子で破壊強度試験を試みると、圧子は容易に破壊してしまうと考えられる。

通常のSCDのヌープ硬度は70-125GPaと、面方位により大きく異なる<sup>(6)</sup>のに対し、NPDのヌープ硬度は130GPa前後で、SCDより硬く、かつ等方的である<sup>(7)</sup>。NPDは耐摩

耗性も極めて高く、SCDのような異方性がない<sup>(8)</sup>。また、NPDは多結晶であるため劈開性がなく、このため抗折力としてはSCDより高くなる<sup>(2)</sup>。図2に、NPDの特性をまとめてSCDと比較した。この高硬度で高強度、かつ等方的な機械特性を有するNPDを球状圧子に用いることにより、SCDやNPDのようなダイヤモンド材料に対しても、圧子が破損することなく、高精度に微小破壊強度特性を評価できると考えられる。そこで今回、NPDより球状圧子を試作し、これを用いた微小破壊強度評価技術の開発に取り組んだ。

### 3. 新評価技術の開発

#### 3-1 NPD球状圧子の作製

高純度グラファイトを出発物質として、圧力16GPa、温度2300°Cで、直接変換によりNPDを合成した<sup>(1),(2)</sup>。これを、平面研削およびレーザーカットによりφ1~1.5mmの円板状に加工し、ホルダーにロウ付けして、ダイヤモンド砥石により、円錐角120°、先端が球形の円錐状圧子を成形した。圧子表面は粒度の細かい研磨盤で、面粗さ (Ra) が30nm以下の鏡面に仕上げた。得られたNPD球状圧子 (R=50μm) は、図3 (a) に示すように、先端の球面部は面精度、真球度も良好である。一方、SCDは、研磨仕上げると、図3 (b) に示すように、偏摩耗<sup>(9)</sup>により表面形状が歪み、四角張った形状となる。NPDは、機械特性が等方的<sup>(6)</sup>であるため、上記のような真球度の高い高精度な球状圧子を形成することができる。

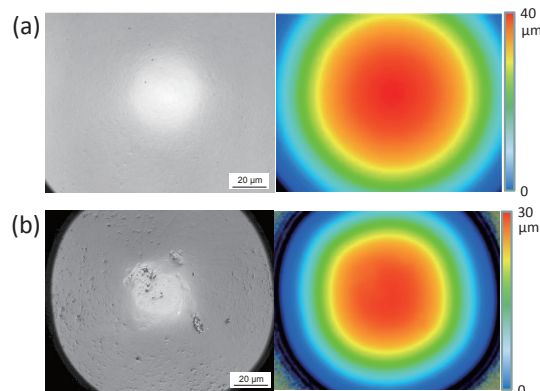


図3 球状圧子の光学顕微鏡像とレーザー顕微鏡による表面形状 (a) ナノ多結晶ダイヤモンド (NPD) 球状圧子 (b) 単結晶ダイヤモンド (SCD) 球状圧子

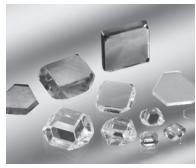

材質名		単結晶(SCD)	ナノ多結晶ダイヤモンド(NPD)
			
粒径		-	30~50nm
Knoop 硬度	RT	70-125GPa	130GPa
	800°C	50-60GPa	100GPa
抗折力		1-2GPa	3-5GPa
機械特性異方性		方位依存性大	等方的
劈開性		(111)劈開あり	なし

図2 単結晶ダイヤモンドおよびナノ多結晶ダイヤモンドの特徴

#### 3-2 破壊強度評価法

次に、このNPD球状圧子を用いた微小破壊強度評価法を述べる。図4は評価法の概略図である。NPD製球状圧子を試料に押し当てて、荷重制御装置で1N/sの速度で連続的

に荷重を上げ、接触領域の外側に生じる引張応力によりリング状の亀裂を発生させ、AE<sup>※2</sup>センサーにより検知して亀裂発生荷重を測定する。

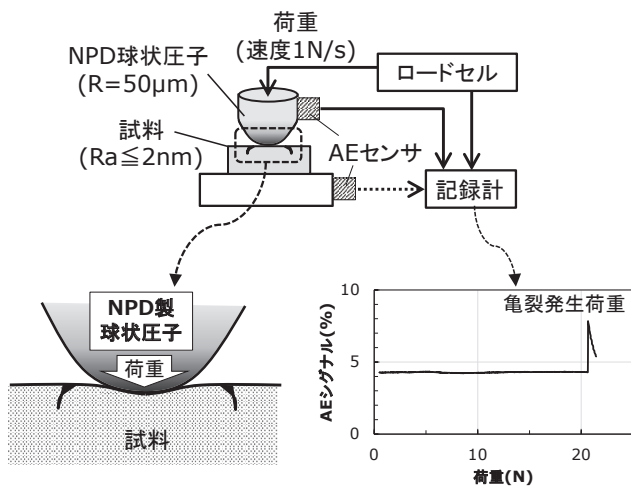


図4 亀裂発生荷重測定による微小破壊強度特性(耐亀裂性)の評価

ここで、球状圧子の半径Rが小さすぎると、試料の接触部に過剰な圧縮応力が加わるようになり、塑性変形が発生して、弾性変形域での引張応力による亀裂発生が見られなくなる。R=12µmとR=55µmのNPD球状圧子をNPD試料に押し込んだ後の圧痕の断面形状を光学表面プロファイラーで計測した例を図5に示す。R=12µmではNPD試料表面が塑性変形している(a)が、R=55µmでは塑性変形が見られず、弾性変形領域での引張応力による亀裂発生を実現できている(b)。Rを変えて行った実験の結果、測定試料がNPDやSCDの場合は圧子径がおおよそ30µm以上で塑性変形なく、目的とするリングクラックの発生が可能であることを確認した。そして、NPD球状圧子の半径や表面状態の影響を調査したところ、NPD圧子の形状をR=50±5µmとすることで、SCDおよびNPD材料の亀裂発生荷重を誤差±15%以下で測定できることがわかった。また、こ

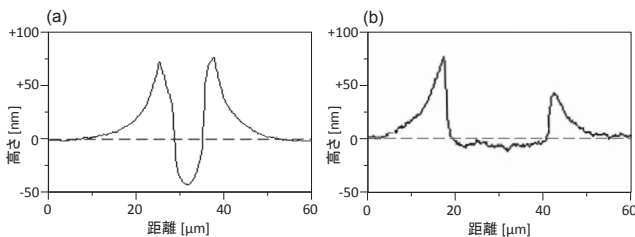


図5 NPD球状圧子によるNPD試料表面の圧痕断面形状  
圧子半径R: (a) 12µm、(b) 55µm

のサイズのNPD圧子で、SCDやNPDの試料に対して、数百回以上の使用でも圧子の破損はなく、表面形状もほとんど変化しないことを確認した。

SCDとNPDの試料に対し、R=50µmの圧子の押し込みで生じたリングクラックの例を図6に示す。SCDの(100)面上に発生するクラックは(111)劈開面との交線方向に沿って四角い形状を示す。なお、(111)面上では、六角形状のリングクラックとなる。いずれにしてもSCDに対しては円形のリングクラックは得られない。NPDは多結晶で劈開性がないため、円形に近いリングクラックが得られる。しかし、形状がやや歪むことが多く、複数のリングクラックが発生することもある。このため、ダイヤモンド材料に対しては、ヘルツの破壊強度の算出に必要なリングクラックの半径の評価が困難で、微小破壊強度値を求めることは容易ではない。そこで本研究では、亀裂発生荷重(Crack initiation load, N)を微小破壊強度の指標とした。

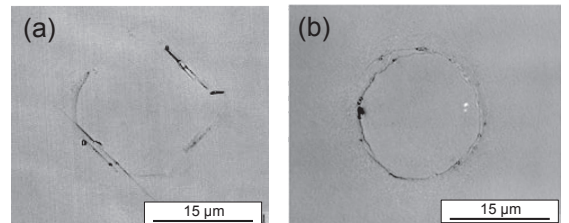


図6 NPD球状圧子(R=50µm)によるリングクラック例  
(a) 単結晶ダイヤモンド試料、(b) ナノ多結晶ダイヤモンド試料

## 4. 各種ダイヤモンド材料の評価試験

### 4-1 単結晶ダイヤモンド(SCD)

上記の評価法で、各種のSCD試料の評価を実施した。サンプルには、一般に工業用に用いられているIa型の天然SCD(凝集型の窒素不純物を数百~数千ppm含む)と、当社が工具用に製造販売しているIb型の高圧合成SCD(孤立置換型窒素不純物を100ppm前後含む)および、研究試作した高純度高品質なIIa型の高圧合成SCD(不純物0.1ppm以下)<sup>(9)</sup>を用いた。測定面は劈開の影響の少ない(100)とした。試料の測定面をダイヤモンド砥石(#800)で<110>方向研磨し、面粗度Ra ≤ 2nmに整えて実験に供した。

各試料の亀裂発生荷重を、0.3~0.5mm間隔で場所を変えて10回測定した。その平均値と偏差を図7に示す。天然SCDは試料によって亀裂発生荷重は数倍異なるが、高圧合成SCDはIb型、IIa型とも試料による違いは10%程度である。亀裂発生荷重の値としては高圧合成IIa型が最も高い。

図8に、一つの結晶での場所による違いを示す。天然ダイヤモンドは、結晶の場所によって亀裂発生荷重が大きく異なり、最大では6倍ほどの差がある。これに比べると、高



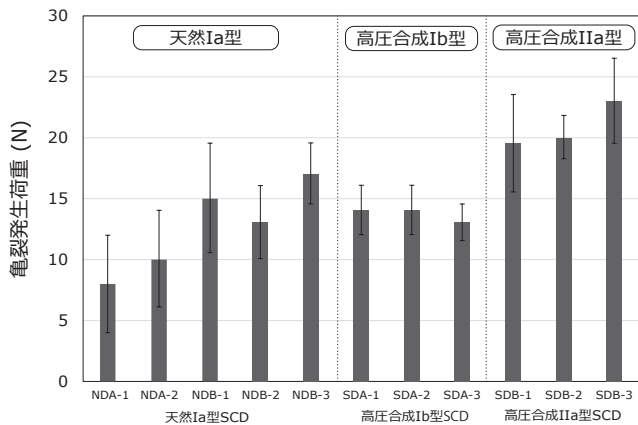


図7 天然および高圧合成の各種単結晶ダイヤモンドの亀裂発生荷重

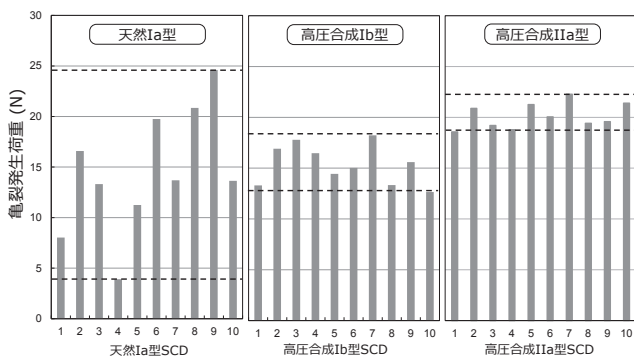


図8 天然および高圧合成の亀裂発生荷重の結晶内での場所による違い

圧合成SCDの結晶内の亀裂発生荷重の差異は10~20%程度と小さいことがわかった。それぞれの亀裂発生荷重測定点近傍の残留応力をラマン散乱スペクトルのシフト量より調査したところ、天然SCDは応力が場所により $\pm 0.2$  GPa程度異なることがわかった。この内部応力が亀裂発生荷重の大きな変動の原因と考えられる。一方、高圧合成SCDでは内部応力の分布は $\pm 0.01$  GPa以下と特に目立った差異は見られず、このため亀裂発生荷重の偏差も小さいと考えられる。ただし、通常工業用に製造されている高圧合成Ib型SCDは、0.1mm程度の細かいピッチで評価すると、特異的に低荷重でクラックが生じることがある。これは、種結晶から $\langle 001 \rangle$ と $\langle 112 \rangle$ 方向に派生した転位欠陥<sup>(10)</sup>の影響と考えられ、局所的に発生する。しかし、その他の欠陥の少ない部分では安定した破壊強度特性を示す。特に合成IIa型SCDは結晶欠陥や内部歪が非常に少ない<sup>(9)</sup>ため、亀裂発生荷重は全体に高く偏差も小さい。

#### 4-2 ナノ多結晶ダイヤモンド (NPD)

黒鉛化度 (P1)<sup>(11)\*3</sup>の異なる種々のグラファイトを出発物質として、超高压高温下での直接変換により粒径の異なる

ナノ多結晶ダイヤモンド (NPD) を合成し、それぞれの亀裂発生荷重を上記と同様の方法で評価した。試料の測定面はダイヤモンド砥石 (#800) で研磨し、面粗度Ra  $\leq 2$  nmとした。

表1に、得られた3種類のナノ多結晶ダイヤモンド (平均粒径:  $\sim 100$  nm、 $\sim 30$  nm、 $\sim 10$  nm) の評価結果を示す。粒子の微細化とともに亀裂発生荷重が明らかに高くなることがわかり、微細化により切削工具としたときの刃先の耐久損性がより向上することを示唆した。

また、ここでは詳細は省くが、超高压高温下の直接変換によるナノ多結晶cBNも評価しており、NPDと同様に微細な組織のものほど破壊強度が向上することを確認している<sup>(12)</sup>。

表1 粒径の異なる各種NPD試料の亀裂発生荷重評価結果

試料	NPD-A	NPD-B	NPD-C
NPD粒径 (nm)	$\sim 100$	$\sim 30$	$\sim 10$
亀裂発生荷重 (N)	7	10	16

## 5. 結 言

NPDより作製した球状圧子を用いて亀裂発生荷重を計測し、これを微小破壊強度 (耐亀裂性) の指標とする簡便で精度の高い評価技術を開発した。これにより、これまで困難であった超硬質なダイヤモンド関連材料の微小領域での破壊強度を定量的に把握できるようになった。本手法で種々のダイヤモンド材料に対して評価した結果、天然SCDの破壊強度は結晶間、結晶内ともバラツキが大きく、結晶欠陥の少ないSCDは安定した強度特性を有することが明らかとなった。さらに、微細領域でより詳細に評価することで結晶欠陥の分布状態も調査できることもわかった。また、NPDは組織を微細に制御することで耐亀裂性がより向上することを明確化できた。以上のように本評価手法は、ダイヤモンド材料を工具としたときの耐久損性や耐損耗性などの実用性能の代用評価として有用である。また、局所的な構造欠陥や微小内包物によるマイクロな領域での強度特性の調査や、破壊発生メカニズムの解明にも有効である。

## 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。

### ※2 AE

Acoustic Emission : 材料が変形または破壊する際に、材料内部に蓄えられて弾性エネルギーを音波 (弾性波、AE波) として放出する現象。

### ※3 黒鉛化度P1

黒鉛のX線回折から求めた乱層構造部の比率から、黒鉛の結晶化度を表したものの。

## 執筆者

角谷 均\* : フェロー  
アドバンストマテリアル研究所 技師長  
博士 (工学)



濱木 健成 : アドバンストマテリアル研究所



原野佳津子 : アドバンストマテリアル研究所  
硬質材料研究部 次長



\*主執筆者

## 参考文献

- (1) 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
- (2) 角谷均、原野佳津子, 「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～」, SEIテクニカルレビュー第188号 (2016) 15-19
- (3) H. E. Powell and F. W. Preston, Microstrength of glass, J. Amer. Ceram. Soc. 28 (1945) 145-149
- (4) 井川直哉、島田尚一, 「アコースティックエミッションを利用した硬ぜい材料の微小破壊強度測定法」、精密機械 48 (1982) 23-29
- (5) N. Ikawa and S. Shimada, Microfracture of diamond as fine tool material, Annals of the CIRP, 30 (1982) 71-74
- (6) H. Sumiya, Super-hard diamond indenter prepared from high-purity synthetic diamond crystal, Rev. Sci. Instrum., 76 (2005) 026112
- (7) H. Sumiya, T. Irifune, Indentation hardness of nano-polycrystalline diamond prepared from graphite by direct conversion, Diam. Relat. Mater., 13 (2004) 1771-1776
- (8) H. Sumiya, K. Harano, Distinctive mechanical properties of nano-polycrystalline diamond synthesized by direct conversion sintering under HPHT, Diam. Relat. Mater., 24 (2012) 44-48
- (9) H. Sumiya, N. Toda, Y. Nishibayashi, S. Satoh, Crystalline perfection of high purity synthetic diamond crystal, J. Crystal growth, 178 (1997) 485-494
- (10) H. Sumiya, K. Tamasaku, Large defect-free synthetic type IIa diamond crystals synthesized via high pressure and high temperature, Jpn. J. Appl. Phys. 51 (2012) 090102
- (11) B. E. Warren, X-Ray Diffraction in Random Layer Lattices, Phys. Rev. 59 (1941) 693-698
- (12) 角谷均、濱木健成、原野佳津子, 「超微粒高純度ナノ多結晶ダイヤモンド/cBN工具材料の強度特性と切削性能」、2017年度精密工学会秋季大会学術講演会講演論文集 B30 (2017) 115-116