



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I883277 B

(45)公告日：中華民國 114 (2025) 年 05 月 11 日

(21)申請案號：110137364

(22)申請日：中華民國 110 (2021) 年 10 月 07 日

(51)Int. Cl. : C01B32/25 (2017.01)

C04B35/52 (2006.01)

C30B29/04 (2006.01)

B23B27/20 (2006.01)

(30)優先權：2021/06/11 世界智慧財產權組織 PCT/JP2021/022259

(71)申請人：日商住友電工硬質合金股份有限公司(日本)SUMITOMO ELECTRIC HARDMETAL CORP. (JP)

日本

(72)發明人：石田雄 ISHIDA, YUH (JP)；松川倫子 MATSUKAWA, MICHIKO (JP)；久木野曉 KUKINO, SATORU (JP)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW 202014379A

EP 1704913A1

JP 2013-28500A

WO 2017/073257A1

WO 2020/017039A1

期刊 C. Pantea et al. Dislocation density and graphitization of diamond crystals PHYSICAL REVIEW B vol. 66, no. 9 2002/09/16
094106-1 - 094106-6

審查人員：陳思廷

申請專利範圍項數：8 項 圖式數：1 共 33 頁

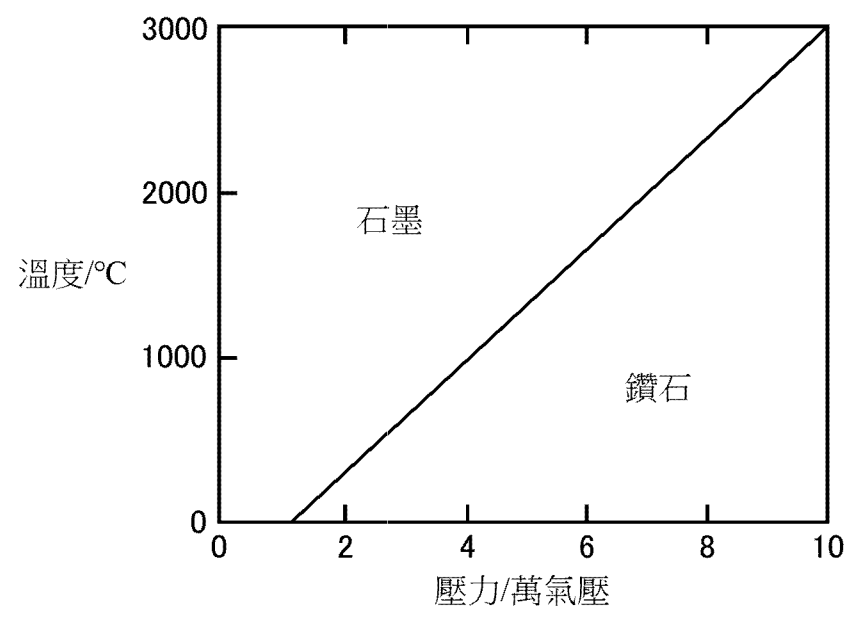
(54)名稱

鑽石多晶體、及具備鑽石多晶體之工具

(57)摘要

本發明係一種鑽石多晶體，其包含鑽石粒子，且上述鑽石粒子之含有率相對於上述鑽石多晶體超過 99 體積%，上述鑽石粒子之中值粒徑 d50 為 10 nm 以上 200 nm 以下，上述鑽石粒子之錯位密度為 $2.0 \times 10^{15} \text{m}^{-2}$ 以上 $4.0 \times 10^{16} \text{m}^{-2}$ 以下。

指定代表圖：



【圖1】



I883277

【發明摘要】

【中文發明名稱】

鑽石多晶體、及具備鑽石多晶體之工具

【中文】

本發明係一種鑽石多晶體，其包含鑽石粒子，且上述鑽石粒子之含有率相對於上述鑽石多晶體超過99體積%，上述鑽石粒子之中值粒徑d50為10 nm以上200 nm以下，上述鑽石粒子之錯位密度為 $2.0 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ 以上 $4.0 \times 10^{16} \text{ m}^{-2}$ 以下。

【指定代表圖】

圖1

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

鑽石多晶體、及具備鑽石多晶體之工具

【技術領域】

【0001】

本發明係關於一種鑽石多晶體、及具備鑽石多晶體之工具。

【先前技術】

【0002】

鑽石多晶體由於具有優異之硬度，並且無硬度之方向性及解理性，故而廣泛地用於切削刀具、修整器及模具等工具、以及挖掘鑽頭等。

【0003】

先前之鑽石多晶體係藉由將作為原料之鑽石之粉末與燒結助劑或結合材一起以鑽石於熱力學上穩定之高壓高溫(一般而言，壓力為5~8 GPa左右及溫度為1300~2200°C左右)之條件進行燒結而獲得。燒結助劑使用Fe、Co及Ni等鐵族元素金屬、CaCO₃等碳酸鹽等。結合材使用SiC等陶瓷等。

【0004】

利用上述方法獲得之鑽石多晶體包含燒結助劑或結合材。燒結助劑及結合材會導致鑽石多晶體之硬度及強度等機械特性或耐熱性降低。

【0005】

亦已知有藉由酸處理去除鑽石多晶體中之燒結助劑者、及使用耐熱性之SiC作為結合材之耐熱性優異之鑽石多晶體。然而，該鑽石多晶體之硬度或強度較低，作為工具材料之機械特性不充分。

【0006】

另一方面，能夠將石墨、玻璃碳、非晶形碳、洋蔥狀碳等非鑽石狀碳材料於超高壓高溫下，在不使用燒結助劑等的情況下直接轉換為鑽石。藉由在自非鑽石相直接轉換為鑽石相的同時進行燒結而獲得鑽石多晶體(國際公開第2005/065809號(專利文獻1)，H. Sumiya et al., Japanese Journal of Applied Physics 48(2009)120206(非專利文獻1))。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0007】

[專利文獻1]國際公開第2005/065809號

[非專利文獻]

【0008】

[非專利文獻1]H. Sumiya et al., Japanese Journal of Applied Physics 48(2009)120206

【發明內容】**【0009】**

本發明之鑽石多晶體係包含鑽石粒子者，且
上述鑽石粒子之含有率相對於上述鑽石多晶體超過99體積%，
上述鑽石粒子之中值粒徑 d_{50} 為10 nm以上200 nm以下，
上述鑽石粒子之錯位密度為 $2.0 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ 以上 $4.0 \times 10^{16} \text{ m}^{-2}$ 以下。

【0010】

本發明之工具具備上述鑽石多晶體。

【圖式簡單說明】

【0011】

圖1係碳之相平衡圖。

【實施方式】**【0012】**

[本發明所欲解決之問題]

近年來要求更高效率(例如，進給速度較大)之切削加工，期待鑽石多晶體之性能進一步提高(例如，熱導率提高、硬度提高、韌性提高等)。

【0013】

本發明係鑒於上述情況而完成者，目的在於提供一種具有優異之韌性及優異之硬度之鑽石多晶體、及具備鑽石多晶體之工具。

【0014】

[本發明之效果]

根據本發明，能夠提供一種具有優異之韌性及優異之硬度之鑽石多晶體、及具備鑽石多晶體之工具。

【0015】

[本發明之實施方式之說明]

首先，列舉本發明之實施形態進行說明。

[1]本發明之一形態之鑽石多晶體係

包含鑽石粒子者，且

上述鑽石粒子之含有率相對於上述鑽石多晶體超過99體積%，

上述鑽石粒子之中值粒徑 d_{50} 為10 nm以上200 nm以下，

上述鑽石粒子之錯位密度為 $2.0 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ 以上 $4.0 \times 10^{16} \text{ m}^{-2}$ 以下。

【0016】

上述鑽石多晶體由於鑽石粒子之錯位密度適度低，故而韌性及硬度提高。即，上述鑽石多晶體具有優異之韌性及優異之硬度。

【0017】

[2]上述鑽石粒子之錯位密度較佳為 $4.0 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ 以上 $1.0 \times 10^{16} \text{ m}^{-2}$ 以下。藉由如此規定，而成為韌性及硬度更優異之鑽石多晶體。

【0018】

[3]上述鑽石粒子之中值粒徑d50較佳為10 nm以上100 nm以下。藉由如此規定，而成為硬度更優異之鑽石多晶體。

【0019】

[4]較佳為，上述鑽石多晶體進而包含硼，上述硼之含有率相對於上述鑽石多晶體為0.01質量%以上1質量%以下。藉由如此規定，而成為具備滑動性及導電性之鑽石多晶體。

【0020】

[5]常溫下之努氏硬度較佳為80 GPa以上。藉由如此規定，而成為耐磨性更優異之鑽石多晶體。

【0021】

[6]較佳為，本發明之鑽石多晶體中，選自由週期表之第4族元素、第5族元素、第6族元素、鐵、鋁、矽、鈷及鎳所組成之群中的至少1種金屬元素之含有率未達1體積%。藉由如此規定，而成為硬度更優異之鑽石多晶體。

【0022】

[7]較佳為，本發明之鑽石多晶體中，選自由氫、氧、氮、鹼金屬元素及鹼土類金屬元素所組成之群中的至少1種不可避免之雜質之含有率未

達0.1體積%。藉由如此規定，而成為硬度更優異之鑽石多晶體。

【0023】

[8]本發明之一形態之工具具備上述鑽石多晶體。

【0024】

上述工具由於具備韌性及硬度優異之鑽石多晶體，故而於各種材料之高速加工等中具有優異之耐磨性及優異之耐缺損性。此處，所謂「耐磨性」，係指材料加工時工具對磨耗之耐性。所謂「耐缺損性」，係指材料加工時工具對缺損之耐性。

【0025】

[本發明之實施方式之詳細情況]

以下說明本發明之實施方式之詳細情況。再者，本發明並不限定於該等例示。此處，本說明書中「A~Z」之形式之表述係指範圍之上限下限(即A以上Z以下)，於A未記載單位而僅對Z記載有單位之情形時，A之單位與Z之單位相同。

【0026】

《鑽石多晶體》

本實施方式之鑽石多晶體係包含鑽石粒子者，且

上述鑽石粒子之含有率相對於上述鑽石多晶體超過99體積%，

上述鑽石粒子之中值粒徑 d_{50} 為10 nm以上200 nm以下，

上述鑽石粒子之錯位密度為 $2.0 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ 以上 $4.0 \times 10^{16} \text{ m}^{-2}$ 以下。

【0027】

上述鑽石多晶體包含鑽石粒子。即，鑽石多晶體以作為粒子之鑽石為基本組成，實質上不包含由燒結助劑及結合材之一者或兩者形成之結合

相(黏合劑)。因此，上述鑽石多晶體具備非常高之硬度與強度。又，上述鑽石多晶體即便於高溫條件下亦不會產生因與結合材之熱膨脹率之差異或結合材之觸媒作用所致之機械特性之劣化或脫粒。又，於本實施方式之一態樣中，鑽石粒子亦可理解為鑽石之晶粒。

【0028】

上述鑽石多晶體係由複數個鑽石粒子構成之多晶體。因此，上述鑽石多晶體不會具有如單晶般之方向性(異向性)及解理性，而具有相對於全方位而言等向性的硬度及耐磨性。

【0029】

鑽石多晶體亦可於表示本實施方式之效果之範圍中包含不可避免之雜質。不可避免之雜質例如可列舉氫、氧、氮、鹼金屬元素(鋰(Li)、鈉(Na)、鉀(K)等)及鹼土類金屬元素(鈣(Ca)、鎂(Mg)等)等金屬元素等。即，於本實施方式中，較佳為，上述鑽石多晶體中，選自由氫、氧、氮、鹼金屬元素及鹼土類金屬元素所組成之群中的至少1種不可避免之雜質之含有率未達0.1體積%。上述不可避免之雜質之含有率之下限值例如亦可為0體積%以上。再者，於上述不可避免之雜質包含兩種以上之元素之情形時，各元素之含有率之合計成為上述不可避免之雜質之含有率。

【0030】

鑽石多晶體中之氫、氧、氮等之濃度可藉由二次離子質譜法(SIMS)而測定。該測定方法中，例如裝置使用「CAMECA IMS-7f」(AMETEK公司製造)，一次離子種為 Cs^+ ，一次加速電壓為15.0 kV，檢測區域設為 ϕ 30 μm ，以此測定雜質濃度。

【0031】

本實施方式之鑽石多晶體係燒結體，但通常多數情況下旨在燒結體包含黏合劑，故而於本實施方式中使用「多晶體」之用語。

【0032】

<鑽石粒子>

(鑽石粒子之含有率)

於本實施方式中，上述鑽石粒子之含有率相對於上述鑽石多晶體超過99體積%，較佳為超過99體積%且為100體積%以下。

【0033】

鑽石多晶體中之鑽石粒子之含有率(體積%)可藉由將使用附帶掃描式電子顯微鏡(SEM)(例如，日本電子公司製造之「JSM-7800F」(商品名))之能量分散型X射線分析裝置(EDX)(例如，OXFORD製X-MAX80 EDS系統)(以下亦記為「SEM-EDX」)之方法、及X射線繞射法組合而測定。具體的測定方法如下所述。

【0034】

首先，將鑽石多晶體之任意之位置切斷，製作包含鑽石多晶體之剖面之試樣。剖面製作可使用聚焦離子束裝置、截面拋光儀裝置等。其次，利用SEM觀察上述剖面，獲得反射電子像。於反射電子像中，鑽石粒子及非鑽石狀碳存在之區域成為黑色區域，其他區域(例如，來自結合材之元素等)成為灰色區域或白色區域。利用SEM觀察上述剖面時之倍率以於測定視野中觀察到之鑽石粒子之數量成為100個以上的方式適當調整。例如，利用SEM觀察上述剖面時之倍率可為10000倍。

【0035】

其次，對上述反射電子像使用圖像解析軟體(三谷商事(股份有限公

司)之「Win ROOF ver.7.4.5」、「WinROOF2018」等)進行二值化處理。上述圖像解析軟體係基於圖像資訊自動地設定適當之二值化之閾值(測定者不會隨意設定閾值)。又，發明者等人確認到即便於使圖像之亮度等變動之情形時測定結果亦無較大之變動。根據二值化處理後之圖像，算出來自暗視野之像素(來自鑽石粒子及非鑽石狀碳之像素)占測定視野之面積的面積比率。藉由將算出之面積比率視為體積%，可求出鑽石粒子之含有率與非鑽石狀碳之含有率之合計(體積%)。

【0036】

藉由根據二值化處理後之圖像，算出來自明視野之像素(來自其他區域之像素)占測定視野之面積的面積比率，可求出其他區域之含有率(體積%)。

【0037】

本發明者等人確認到，只要於同一試樣中測定鑽石多晶體中之鑽石粒子之含有率與非鑽石狀碳之含有率之合計(體積%)，則即便變更測定視野之選擇部位而進行複數次計算，測定結果亦基本無偏差。即，本發明者等人認為，即便任意地設定測定視野，亦不得隨意設定。

【0038】

再者，可藉由對鑽石多晶體進行利用SEM-EDX之元素分析而確認來自暗視野之像素來自鑽石粒子及非鑽石狀碳。

【0039】

其次，使用X射線繞射裝置(Rigaku公司製造「MiniFlex600」(商品名))獲得鑽石多晶體之上述切剖面之X射線光譜。此時之X射線繞射裝置之條件如下所述。

特性X射線：Cu-K α (波長1.54Å)

管電壓：45 kV

管電流：40 mA

濾光器：多層鏡

光學系統：集中法

X射線繞射法： θ -2 θ 法。

【0040】

於所獲得之X射線光譜中，測定下述峰值強度A、及峰值強度B。

【0041】

峰值強度A：自繞射角 $2\theta = 28.5^\circ$ 附近之峰值強度去除背景後之非鑽石狀碳之峰值強度。

峰值強度B：自繞射角 $2\theta = 43.9^\circ$ 附近之峰值強度去除背景後之鑽石粒子之峰值強度。

【0042】

鑽石粒子之含有率(體積%)藉由算出 { 峰值強度B/(峰值強度A + 峰值強度B) } \times { 於上述SEM-EDX中所求出之鑽石粒子之含有率與非鑽石狀碳之含有率之合計(體積%) } 之值而獲得。由於非鑽石狀碳與鑽石粒子全部具有相同程度之電子權重，故而可將上述X射線峰值強度比視為鑽石多晶體中之體積比。再者，本方法中未檢測到來自硼之峰值。因此，即便於鑽石多晶體包含硼之情形時，亦存在鑽石粒子之含有率成為100體積%之情形。

【0043】

(鑽石粒子之中值粒徑d50)

鑽石粒子之中值粒徑d50為10 nm以上200 nm以下，較佳為10 nm以上100 nm以下。藉由鑽石粒子之中值粒徑d50為10 nm以上，而成為強度優異之鑽石多晶體。藉由鑽石粒子之中值粒徑d50為200 nm以下，而成為硬度優異之鑽石多晶體。

【0044】

於本實施方式中，所謂鑽石粒子之中值粒徑d50，係指藉由於任意選擇之5個部位之各測定視野中，分別測定複數個鑽石粒子之中值粒徑d50，算出其等之平均值而獲得之值。具體的方法如下所述。

【0045】

首先，將鑽石多晶體之任意之位置切斷，製作包含鑽石多晶體之剖面之試樣。剖面製作可使用聚焦離子束裝置、截面拋光儀裝置等。其次，利用SEM觀察上述剖面，獲得反射電子像。利用SEM觀察上述剖面時之倍率以於測定視野中觀察到之鑽石粒子之數量成為100個以上的方式適當調整。例如，利用SEM觀察上述剖面時之倍率可為10000倍。

【0046】

對5個SEM圖像之各者，於將測定視野內觀察到之鑽石粒子之晶界分離之狀態下，使用圖像處理軟體(三谷商事(股份有限公司)之「Win ROOF ver.7.4.5」、「WinROOF2018」等)，算出各鑽石粒子之圓相當徑。此時，關於一部分出現在上述測定視野之外的鑽石粒子不進行計數。

【0047】

根據算出之各鑽石粒子之圓相當徑之分佈，算出各測定視野中之中值粒徑d50，算出其等之平均值。該平均值相當於鑽石粒子之中值粒徑d50。

【0048】

再者，本發明者等人確認到，只要於同一試樣中算出鑽石粒子之中值粒徑d50，則即便變更鑽石多晶體中之測定視野之選擇部位而進行複數次計算，測定結果亦基本無偏差。即，本發明者等人認為，即便任意地設定測定視野，亦不得隨意設定。

【0049】

(鑽石粒子之粒徑d90)

於本實施方式中，鑽石粒子之粒徑d90為15 nm以上300 nm以下，較佳為15 nm以上150 nm以下。藉由鑽石粒子之粒徑d90為15 nm以上，而成為強度優異之鑽石多晶體。藉由鑽石粒子之粒徑d90為150 nm以下，而成為硬度優異之鑽石多晶體。

【0050】

於本實施方式中，所謂鑽石粒子之粒徑d90，係指藉由於任意選擇之5個部位之各測定視野中，分別測定複數個鑽石粒子之粒徑d90，算出其等之平均值而獲得之值。具體的方法為與上述求出中值粒徑d50之方法相同之方法。

【0051】

(鑽石粒子之錯位密度)

上述鑽石粒子之錯位密度為 $2.0 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ 以上 $4.0 \times 10^{16} \text{ m}^{-2}$ 以下，較佳為 $4.0 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ 以上 $1.0 \times 10^{16} \text{ m}^{-2}$ 以下。藉由鑽石粒子之錯位密度為 $2.0 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ 以上，而成為韌性及硬度優異之鑽石多晶體。藉由鑽石粒子之錯位密度為 $4.0 \times 10^{16} \text{ m}^{-2}$ 以下，而成為強度優異之鑽石多晶體。

【0052】

先前，未著眼於不包含結合相之鑽石多晶體中之鑽石粒子之錯位密度與該鑽石多晶體之物性的相關關係。因此，本發明者等人著眼於兩者之相關關係，對鑽石多晶體中之鑽石粒子之錯位密度與鑽石多晶體之韌性及硬度的關係進行了銳意調查。其結果為，初次發現若與先前存在之鑽石多晶體相比，適度降低鑽石粒子之錯位密度，則韌性及硬度提高。若將此種韌性及硬度優異之鑽石多晶體用於切削工具等工具(例如，超微細端銑刀、超微細鑽孔器)，則即便於進行超硬合金等硬質材料或陶瓷等硬脆材料之微細加工之情形時或進行嚴酷之斷續切削加工之情形時，亦可發揮優異之耐磨性及優異之耐缺損性。再者，根據該調查明確得知，先前之鑽石多晶體(例如，專利文獻1中所記載之鑽石多晶體)中，鑽石粒子之錯位密度為 $5 \times 10^{16} \text{ m}^{-2}$ 以上 $8 \times 10^{16} \text{ m}^{-2}$ 以下。如此，先前之鑽石多晶體較本發明之鑽石多晶體而言錯位密度過高，故而認為因其錯位成為龜裂之起點或者龜裂沿著錯位進展等，導致鑽石多晶體之性能(韌性、硬度等)降低。

【0053】

於本說明書中，鑽石多晶體之錯位密度利用大型放射光設施(例如，九州同步加速器光研究中心(佐賀縣))來測定。具體而言利用下述方法來測定。

【0054】

準備包括鑽石多晶體之試驗體。試驗體之大小設為，觀察面為 $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ ，厚度為 1.0 mm 。使用平均粒徑 $3 \text{ }\mu\text{m}$ 之鑽石漿料，對試驗體之觀察面進行鏡面研磨。

【0055】

對該試驗體，以下述條件進行X射線繞射測定，獲得來自鑽石之主要

方位即(111)、(220)、(311)、(331)、(422)、(440)、(531)之各方位面之繞射峰之譜線輪廓。

【0056】

(X射線繞射測定條件)

X射線源：放射光

裝置條件：檢測器NaI(藉由適當之ROI(region of interest，感興趣區域)截斷螢光)

能量：18 keV(波長：0.6888Å)

分光結晶：Si(111)

入射狹縫：寬度3 mm×高度0.5 mm

受光狹縫：雙狹縫(寬度3 mm×高度0.5 mm)

鏡：鉑塗層鏡

入射角：2.5 mrad

掃描方法：2 θ - θ scan

測定峰值：鑽石之(111)、(220)、(311)、(331)、(422)、(440)、(531)之7個。但是，於藉由織構、配向等難以取得輪廓之情形時，將該面指數之峰值除外。

測定條件：於與各測定峰值對應之半峰全幅值中，測定點設為9個點以上。峰頂強度設為2000 counts以上。峰麓亦用於解析，故而測定範圍設為半峰全幅值之10倍左右。

【0057】

藉由上述X射線繞射測定而獲得之譜線輪廓成為包含由試驗體之非均勻應變等物理量引起之真正擴散與裝置引起之擴散之兩者的形狀。為了求

出非均勻應變及微晶尺寸，自測定出之譜線輪廓中去除裝置引起之成分，獲得真正之譜線輪廓。真正之譜線輪廓係藉由將所獲得之譜線輪廓及裝置引起之譜線輪廓利用擬Voigt函數擬合，減去裝置引起之譜線輪廓而獲得。用以去除裝置引起之繞射線擴散之標準樣品使用LaB₆。又，於使用平行度較高之放射光之情形時，亦可將裝置引起之繞射線擴散視為0。

【0058】

藉由使用修正Williamson-Hall法及修正Warren-Averbach法對所獲得之真正之譜線輪廓進行解析而算出錯位密度。修正Williamson-Hall法及修正Warren-Averbach法係用於求出錯位密度之公知之譜線輪廓解析法。

【0059】

修正Williamson-Hall法之式子由下述式(I)表示。

[數1]

$$\Delta K = \frac{0.9}{D} + \left(\frac{\pi M^2 b^2}{2} \right)^{1/2} \rho^{1/2} K C^{1/2} + O(K^2 C) \quad (I)$$

【0060】

於上述式(I)中， ΔK 表示譜線輪廓之半寬值。D表示微晶尺寸。M表示配置參數。b表示伯格斯向量。ρ表示錯位密度。K表示散射向量。O(K²C)表示K²C之高次項。C表示對比因子之平均值。

【0061】

上述式(I)中之C由下述式(II)表示。

$$C = C_{h00} [1 - q(h^2 k^2 + h^2 l^2 + k^2 l^2) / (h^2 + k^2 + l^2)^2] \quad (II)$$

【0062】

於上述式(II)中，螺旋錯位與刃形錯位中之各自之對比因子C_{h00}及與對比因子相關之係數q使用計算碼ANIZC，將滑動系統設為<110>

{ 111 }、彈性剛度 C_{11} 設為1076 GPa、 C_{12} 設為125 GPa、 C_{44} 設為576 GPa而求出。於上述式(II)中， h 、 k 及 l 分別相當於鑽石之密勒指數(hkl)。對比因子 C_{h00} 係螺旋錯位為0.183，刃形錯位為0.204。與對比因子相關之係數 q 係螺旋錯位為1.35，刃形錯位為0.30。再者，螺旋錯位比率固定為0.5，刃形錯位比率固定為0.5。

【0063】

又，於錯位與非均勻應變之間使用對比因子 C 且下述式(III)之關係成立。於下述式(III)中， R_e 表示錯位之有效半徑。 $\varepsilon(L)$ 表示非均勻應變。

$$\langle \varepsilon(L)^2 \rangle = (\rho C b^2 / 4\pi) \ln(R_e/L) \quad (\text{III})$$

【0064】

根據上述式(III)之關係與Warren-Averbach之式，可如下述式(IV)般表示，修正Warren-Averbach法可求出錯位密度 ρ 及微晶尺寸。於下述式(IV)中， $A(L)$ 表示傅立葉級數。 $A^S(L)$ 表示與微晶尺寸相關之傅立葉級數。 L 表示傅立葉長度。

$$\ln A(L) = \ln A^S(L) - (\pi L^2 \rho b^2 / 2) \ln(R_e/L) (K^2 C) + O(K^2 C)^2 \quad (\text{IV})$$

【0065】

修正Williamson-Hall法及修正Warren-Averbach法之詳細情況記載於 "T.Ungar and A.Borbely, "The effect of dislocation contrast on x-ray line broadening : A new approach to line profile analysis" Appl. Phys. Lett., vol.69, no.21, p.3173, 1996." 及 "T.Ungar, S.Ott, P.Sanders, A.Borbely, J.Weertman, "Dislocations, grain size and planar faults in nanostructured copper determined by high resolution X-ray diffraction and a new procedure of peak profile analysis" Acta Mater., vol.46, no.10, pp.3693-

3699, 1998."。

【0066】

本發明者等人確認到，只要於同一試樣中測定鑽石粒子之錯位密度，則即便變更測定範圍之選擇部位而進行複數次計算，測定結果亦基本無偏差。即，本發明者等人認為，即便任意地設定測定視野，亦不得隨意設定。

【0067】

<硼>

於本實施方式中，上述鑽石多晶體進而包含硼，上述硼之含有率相對於上述鑽石多晶體較佳為0.01質量%以上1質量%以下，更佳為0.05質量%以上0.6質量%以下。藉由如此設定，而成為具備滑動性及導電性之鑽石多晶體。硼之含有率可藉由上述二次離子質譜法(SIMS)而測定。

【0068】

於本實施方式之一態樣中，上述鑽石多晶體中，選自由週期表之第4族元素、第5族元素、第6族元素、鐵、鋁、矽、鈷及鎳所組成之群中的至少1種金屬元素之含有率較佳為未達1體積%，更佳為0體積%以上0.1體積%以下。此處，於金屬元素包含2種以上之情形時，上述「金屬元素之含有率」係指此2種以上之金屬元素之合計含有率。上述金屬元素之含有率可藉由使用附帶SEM之EDX，對鑽石多晶體實施組織觀察、元素分析等而確認。

【0069】

週期表之第4族元素例如包含鈦(Ti)、鋯(Zr)及鈪(Hf)。第5族元素例如包含釩(V)、鈮(Nb)及鉭(Ta)。第6族元素例如包含鉻(Cr)、鉬(Mo)及鎢

(W)。

【0070】

<努氏硬度>

本實施方式之鑽石多晶體中，室溫下之努氏硬度較佳為80 GPa以上，更佳為100 GPa以上。上述努氏硬度之上限並未特別設定，但自製造上之觀點而言亦可為150 GPa以下。上述努氏硬度係藉由在JIS Z2251：2009所規定之條件下進行之努氏硬度試驗而求出。

【0071】

已知JIS Z 2251：2009所規定之努氏硬度試驗係測定工業材料之硬度之一種方法。努氏硬度試驗係藉由以規定之溫度及規定之荷重(試驗荷重)將努氏壓頭向被測定材料按壓，而求出被測定材料之硬度者。於本實施方式中，規定之溫度為室溫(23°C±5°C)，規定之荷重為4.9 N。所謂努氏壓頭，係指具有底面為菱型之四角錐形狀之鑽石製壓頭。

【0072】

《工具》

本實施方式之鑽石多晶體由於硬度及韌性優異，故而可較佳地用於切削工具、耐磨工具、研削工具、摩擦攪拌接合用工具、筆尖等。即，本實施方式之工具具備係上述鑽石多晶體者。上述工具於各種材料之高速加工中具有優異之耐磨性及優異之耐缺損性。於上述工具為切削工具之情形時，上述切削工具特別適合於超硬合金、陶瓷、樹脂、碳等之微細加工。

【0073】

上述工具可整體由鑽石多晶體構成，亦可僅一部分(例如切削工具時為刀尖部分)由鑽石多晶體構成。

【0074】

切削工具可列舉鑽孔器、端銑刀、鑽孔器用刀尖更換型切削鑽尖、端銑刀用刀尖更換型切削鑽尖、銑削加工用刀尖更換型切削鑽尖、車削加工用刀尖更換型切削鑽尖、金屬用鋸、齒輪切製工具、鉸刀、螺絲攻、切削刀具等。

【0075】

耐磨工具可列舉模具、刻劃器、劃線輪、修整器等。

【0076】

研削工具可列舉研削磨石等。

【0077】**《鑽石多晶體之製造方法》**

本實施方式之鑽石多晶體之製造方法具備：

準備非鑽石狀碳材料作為起始物質的步驟(第1步驟)；

以自石墨穩定區域向鑽石區域移動之方式，自開始壓力及開始溫度，一面維持300°C以下之溫度一面進行升壓的步驟(第2步驟)；

於提高溫度而自鑽石區域移動至石墨穩定區域之後，維持石墨穩定區域中之壓力及溫度達10分鐘以上60分鐘以下之時間的步驟(第3步驟)；

以及

進而進行升壓及升溫直至達到燒結壓力及燒結溫度為止，於上述燒結壓力及上述燒結溫度下，使上述非鑽石狀碳材料轉換為鑽石粒子，且使之燒結的步驟(第4步驟)。

【0078】

<第1步驟：準備非鑽石狀碳材料之步驟>

於本步驟中，準備非鑽石狀碳材料作為起始物質。非鑽石狀碳材料只要為碳材料則並無特別限制。非鑽石狀碳材料較佳為包含低結晶性石墨、熱解性石墨或非晶形碳。該等可單獨使用1種，亦可組合複數種使用。

【0079】

非鑽石狀碳材料之純度較佳為99體積%以上，更佳為99.5體積%以上，進而較佳為99.9體積%以上，最佳為100體積%。換言之，自抑制晶粒生長之觀點而言，非鑽石狀碳材料較佳為不包含作為雜質之鐵族元素金屬。鐵族元素金屬例如可列舉鐵(Fe)、鈷(Co)、鎳(Ni)等。

【0080】

自抑制晶粒生長，促進其直接轉換為鑽石之觀點而言，非鑽石狀碳材料較佳為作為雜質之氫、氧、氮等之濃度較低者。非鑽石狀碳材料中之氫、氧及氮之濃度分別較佳為0.1體積%以下，更佳為0.01體積%以下。又，非鑽石狀碳材料中之所有雜質濃度較佳為0.3體積%以下，更佳為0.1體積%以下。

【0081】

非鑽石狀碳材料中之雜質之濃度可藉由二次離子質譜法(SIMS)而測定。該測定方法中，例如裝置使用「CAMECAIMS-7f」(AMETEK公司製造)，一次離子種為Cs⁺，一次加速電壓為15.0 kV，檢測區域設為φ30 μm，以此測定雜質濃度。

【0082】

<第2步驟：以自石墨穩定區域向鑽石區域移動之方式，一面維持低溫一面進行升壓之步驟>

於本步驟中，以自石墨穩定區域向鑽石區域移動之方式，自開始壓力及開始溫度，一面維持300°C以下之溫度一面進行升壓。此處，所謂「石墨穩定區域」，係指碳之相平衡圖(圖1)中之石墨於熱力學上穩定之區域。於上述石墨穩定區域中之壓力P(單位：GPa)與溫度T(單位：°C)之間以下之關係式成立。

$$P < T \times 0.00286 + 1.4185$$

【0083】

於本實施方式中，所謂「鑽石區域」，係指碳之相平衡圖(圖1)中之鑽石於熱力學上穩定之區域。於上述鑽石區域中之壓力P(單位：GPa)與溫度T(單位：°C)之間以下之關係式成立。

$$P > T \times 0.00286 + 1.4185$$

【0084】

藉由自開始壓力及開始溫度，以自石墨穩定區域向鑽石區域移動之方式進行升壓及升溫，可形成為目標之錯位密度。

【0085】

於本實施方式中，開始溫度為常溫(23±5°C)，開始壓力為大氣壓(1013.25 hPa)。

【0086】

於本步驟中，當自開始壓力及開始溫度進行升壓時，較佳為一面維持300°C以下之溫度一面進行，更佳為一面維持0°C以上300°C以下之溫度一面進行。於本實施方式之一態樣中，於自開始壓力及開始溫度進行升壓時，亦可於不超過300°C之範圍內進行升溫。

【0087】

<第3步驟：於石墨穩定區域中維持壓力及溫度之步驟>

於本步驟中，於提高溫度而自鑽石區域移動至石墨穩定區域之後，維持石墨穩定區域中之壓力及溫度達10分鐘以上60分鐘以下之時間。藉由自鑽石區域再次向石墨穩定區域移動，於石墨穩定區域中維持壓力及溫度可使錯位密度增加。

【0088】

上述石墨穩定區域中之壓力較佳為1.5 GPa以上8 GPa以下，更佳為2 GPa以上8 GPa以下。

【0089】

上述石墨穩定區域中之溫度較佳為0°C以上2500°C以下，更佳為100°C以上2000°C以下。

【0090】

於本實施方式之一態樣中，較佳為，上述石墨穩定區域中之壓力P為3 GPa以上5 GPa以下，上述石墨穩定區域溫度T為1000°C以上1300°C以下，上述壓力P與上述溫度T滿足以下之關係式。

$$P < T \times 0.00286 + 1.4185$$

【0091】

於石墨穩定區域中維持壓力及溫度之時間較佳為10分鐘以上，更佳為20分鐘以上。於石墨穩定區域中維持壓力及溫度之時間之上限自製造上之觀點(例如，生產之週期時間之觀點)而言較佳為60分鐘以下。

【0092】

<第4步驟：轉換為鑽石粒子，且使之燒結之步驟>

於本步驟中，進而進行升壓及升溫直至達到燒結壓力及燒結溫度為

止，於上述燒結壓力及上述燒結溫度下，使上述非鑽石狀碳材料轉換為鑽石粒子，且使之燒結。於本實施方式之一態樣中，可同時進行升溫及升壓直至達到燒結壓力及燒結溫度為止，亦可進行升壓直至燒結壓力，然後進行升溫直至燒結溫度為止。

【0093】

上述燒結壓力較佳為12 GPa以上，更佳為15 GPa以上。上述燒結壓力之上限自製造上之觀點而言較佳為25 GPa以下。

【0094】

上述燒結溫度較佳為1800°C以上2800°C以下，更佳為2000°C以上2600°C以下。

【0095】

上述燒結壓力及上述燒結溫度下之燒結時間較佳為1分鐘以上20分鐘以下，更佳為5分鐘以上20分鐘以下，進而較佳為10分鐘以上20分鐘以下。

【0096】

本實施方式之鑽石多晶體之製造方法中所使用之高壓高溫產生裝置只要為獲得鑽石相於熱力學上穩定之相之壓力及溫度之條件的裝置則並不特別限制，但自提高生產性及作業性之觀點而言，較佳為高壓高溫產生裝置或多砧型之高壓高溫產生裝置。又，收納作為原料之非鑽石狀碳材料之容器只要為耐高壓高溫性之材料則並不特別限制，例如，較佳地使用Ta、Nb等。

【0097】

為了防止雜質混入鑽石多晶體中，例如，首先將作為原料之非鑽石

狀碳材料放入至Ta、Nb等高熔點金屬製之容器(capsule)並於真空中進行加熱後密封，自非鑽石狀碳材料去除吸附氣體及空氣。然後，較佳為進行上述第2步驟至第4步驟。

【0098】

於本實施方式中之複合多晶體之製造方法中，自開始溫度及開始壓力進行升溫及升壓直至達到燒結溫度及燒結壓力為止時，複數次跨及石墨穩定區域與鑽石區域之邊界。藉由如此進行升溫及升壓，能夠使所製造之鑽石多晶體中之錯位密度增加。

[實施例]

【0099】

藉由實施例對本實施方式更具體地進行說明。但是，本實施方式並不受該等實施例限定。

【0100】

《鑽石多晶體之製作》

<第1步驟：準備非鑽石狀碳材料之步驟>

首先，於試樣1～試樣12中，準備以下之非鑽石狀碳材料作為原料。

非鑽石狀碳材料

試樣1～5及8～11：粒徑3 μm之石墨粉末

試樣6、7及12：對粒徑3 μm之石墨粉末添加硼而成之粉末

【0101】

<第2步驟：以自石墨穩定區域向鑽石區域移動之方式，一面維持低溫一面進行升壓之步驟>

其次，將上述非鑽石狀碳材料放入至Ta製之容器並於真空中進行加

熱後密閉。然後，使用高壓高溫產生裝置，自表1所示之開始壓力及開始溫度升壓至表1所示之第一階段之極限壓力及極限溫度為止。表1中之開始壓力雖記為「0 GPa」，但指的是大氣壓。再者，關於試樣9及10，不經過第2步驟(第一階段)而使其升溫及升壓至下述第二階段之極限壓力及極限溫度為止。第一階段之極限壓力及極限溫度與上述鑽石區域對應，以下之關係式成立。

$$P > T \times 0.00286 + 1.4185$$

【0102】

<第3步驟：於石墨穩定區域中維持壓力及溫度之步驟>

自上述第一階段起提高溫度，使其達到表1所示之第二階段之極限壓力及極限溫度為止，於表1所示之第二階段之保持時間之期間維持該狀態。此處，試樣1~9及試樣10~12中之第二階段之極限壓力及極限溫度與上述石墨穩定區域之壓力P(單位：GPa)及溫度T(單位：°C)對應，以下之關係式成立。

$$P < T \times 0.00286 + 1.4185$$

【0103】

<第4步驟：轉換為鑽石粒子，且使之燒結之步驟>

於進行第3步驟之後，經由表1所示之第三階段之極限壓力及極限溫度進行升溫、升壓直至第四階段之燒結壓力及燒結溫度為止，於表1所示之第四階段之燒結時間進行加壓加熱處理，藉此，使上述非鑽石狀碳材料轉換為鑽石粒子，且使之燒結。此處，關於試樣9，不經過第三階段而使其升溫及升壓至燒結壓力及燒結溫度為止。利用以上之順序，獲得試樣1~試樣12之鑽石多晶體。再者，不對非鑽石狀碳材料添加燒結助劑及結合

材之任一者。又，準備市售之鑽石燒結體(住友電工硬金屬股份有限公司製造，商品名：DA1000)作為試樣13。試樣1～試樣7相當於實施例。試樣8～試樣13相當於比較例。上述鑽石燒結體中，鑽石粒子之中值粒徑d50為0.5 μm，鑽石粒子之含有率為90－95體積%。又，上述鑽石燒結體使用鈷作為結合材。

【0104】

[表1]

試樣	第2步驟					第3步驟			第4步驟					
	開始點		第一階段			第二階段			第三階段			第四階段		
	開始溫度	開始壓力	極限溫度	極限壓力	保持時間	極限溫度	極限壓力	保持時間	極限溫度	極限壓力	保持時間	燒結溫度	燒結壓力	燒結時間
	°C	GPa	°C	GPa	分鐘	°C	GPa	分鐘	°C	GPa	分鐘	°C	GPa	分鐘
1	25	0	25	3	0	1000	3	10	1000	16	0	2300	16	20
2	25	0	25	3	0	1000	3	10	1000	15	0	2100	15	20
3	25	0	25	3	0	1000	3	10	1000	13	0	2600	13	20
4	25	0	25	5	0	1300	5	10	1300	16	0	2300	16	20
5	25	0	25	5	0	1300	5	20	1300	16	0	2300	16	20
6	25	0	25	3	0	1000	3	10	1000	16	0	2300	16	20
7	25	0	25	3	0	1000	3	10	1000	16	0	2300	16	20
8	25	0	25	3	0	1000	3	0	1000	16	0	2300	16	20
9	25	0	-	-	-	25	16	10	-	-	-	2300	16	20
10	25	0	-	-	-	300	0	10	300	16	0	2300	16	20
11	25	0	25	5	0	1300	5	10	1300	13	0	2250	13	20
12	25	0	25	3	0	1000	3	10	1000	16	0	2800	16	20
13	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

【0105】

《鑽石多晶體之特性評估》

對所獲得之鑽石多晶體，如以下所示，測定鑽石粒子及硼之含有率、金屬元素之含有率、不可避免之雜質之含有率、鑽石粒子之中值粒徑d50及粒徑d90、鑽石粒子之錯位密度、鑽石粒子之電阻率、以及鑽石粒子之努氏硬度。

【0106】

< 鑽石粒子及硼之含有率 >

藉由將使用附帶SEM之EDX方法及X射線繞射法組合使用而特定出鑽石多晶體中之鑽石粒子。藉由SIMS而特定出鑽石多晶體中之硼之含有率。具體的測定方法與上述[本發明之實施方式之詳細情況]之欄中所記載之方法相同，故而不再重複其說明。將結果示於表2(參照「鑽石含有率」及「硼含有率」之欄)。再者，關於試樣2及3，確認到剩餘部分為未轉換之石墨。

【0107】

< 金屬元素之含有率(鐵族元素之含有率) >

藉由附帶SEM之EDX而特定出鑽石多晶體及鑽石燒結體中之鐵族元素之含有率。具體的測定條件如下所述。將結果示於表2(參照「鐵族元素Fe、Co、Ni含有率」之欄)。

EDX之條件

加速電壓15 kV

【0108】

< 不可避免之雜質之含有率 >

藉由SIMS而特定出鑽石多晶體中之不可避免之雜質之含有率。具體的測定方法與上述[本發明之實施方式之詳細情況]之欄中所記載之方法相同，故而不再重複其說明。將結果示於表2(參照「不可避免之雜質含有率」之欄)。

【0109】

< 鑽石粒子之中值粒徑d50及粒徑d90 >

測定各鑽石多晶體中所包含之鑽石粒子之中值粒徑d50及粒徑d90。具體的測定方法與上述[本發明之實施方式之詳細情況]之欄中所記載之方

法相同，故而不再重複其說明。將結果示於表2(參照「中值粒徑d50」及「粒徑d90」之欄)。

【0110】

<鑽石粒子之錯位密度>

測定鑽石多晶體中之鑽石粒子之錯位密度。具體的測定方法與上述[本發明之實施方式之詳細情況]之欄中所記載之方法相同，故而不再重複其說明。將結果示於表2(參照「錯位密度」之欄)。

【0111】

<鑽石粒子之電阻率>

依據JIS規格之JIS K 7194利用4端針法測定鑽石多晶體中之電阻率。此時，試樣尺寸設為 $\phi 5 \times 1$ mm。將結果示於表2(參照「電阻率」之欄)。於表2中，表記為「-」之部位係指由於鑽石多晶體為絕緣體故而無法測定。

【0112】

<鑽石粒子之努氏硬度>

測定鑽石多晶體及鑽石燒結體中之努氏硬度。具體的測定方法與上述[本發明之實施方式之詳細情況]之欄中所記載之方法相同，故而不再重複其說明。將結果示於表2(參照「努氏硬度」之欄)。

【0113】

《具備鑽石多晶體之工具之評估》

<切削加工試驗>

為了調查具備試樣1～試樣12之鑽石多晶體或試樣13之鑽石燒結體之切削工具之耐磨性，使用上述鑽石多晶體或上述鑽石燒結體製作小徑端銑刀(工具形狀：與住友電氣工業股份有限公司製造之NPDB1050-020為相

同形狀，R0.5)，於以下之切削條件下進行切削加工，算出切削距離成為24 m之時間點之磨耗量。此時，以試樣1之磨耗量為基準求出上述磨耗量之比。將結果示於表2。超硬合金作為難加工材眾所周知，於在下述切削條件下進行切削加工之情形時，認為切削工具之刀尖負荷變大。因此，可評估為上述磨耗量之比越小，則於進行微細加工之切削加工中耐缺損性及耐磨性越優異。

【0114】

(切削條件)

被削材：超硬合金VF20(HRA92.5)

旋轉速度：40000/分鐘

進給速度：200 m/分鐘

冷卻劑：油霧

【0115】

[表2]

試樣	鑽石含有率	硼含有率	鐵族元素Fe、Co、Ni含有率	不可避免之雜質含有率	中值粒徑d50	粒徑d90	錯位密度	電阻率	努氏硬度	切削評估磨耗量比(試樣1基準)
	體積%	質量%	體積%	體積%	nm	nm	$\times 10^{15}/m^2$	m Ω ·cm	GPa	
1	100	0	0	0.01	61	79	4.2	-	125	1
2	99.1	0	0	0.02	41	55	7.2	-	110	1.2
3	99.5	0	0	0.01	122	166	2.1	-	110	1.15
4	100	0	0	0.01	59	77	7.7	-	123	0.97
5	100	0	0	0.01	62	81	9.2	-	120	0.9
6	100	0.01	0	0.02	60	81	4.4	-	122	0.95
7	100	1	0	0.01	60	80	4.3	1	117	0.9
8	100	0	0	0.01	63	85	1.8	-	130	1.4
9	100	0	0	0.01	57	78	1.3	-	132	1.45
10	100	0	0	0.01	59	82	0.7	-	133	1.5
11	98	0	0	0.01	50	70	8.8	-	97	加工中止(10 m時間點)
12	100	1.3	0	0.01	206	270	4.1	0.7	95	2
13	93	0	7	未測定	500	700	4.8	未測定	55	加工中止(7 m時間點)

【0116】**《結果》**

根據表2之結果可知，試樣1～試樣7(實施例)中，磨耗量之比為0.9～1.2，耐缺損性、耐磨性優異。另一方面，試樣8～10及12(比較例)中，磨耗量之比為1.4～2.0。試樣11(比較例)中，於切削距離到達至10 m之時間點刀尖缺損，故而中止以後之切削試驗。試樣13(比較例)中，於切削距離到達至7 m之時間點，刀尖缺損，故而中止以後之切削試驗。根據以上之結果可知，實施例之切削工具之耐缺損性及耐磨性優異。又，可知用於實施例之切削工具之鑽石多晶體之硬度及韌性優異。

【0117】

如上所述，對本發明之實施方式及實施例進行了說明，但當初亦預定將上述各實施方式及實施例之構成適當組合，或者進行各種變化。

【0118】

應認為此次所揭示之實施方式及實施例於所有方面為例示而並非限制性者。本發明之範圍由申請專利範圍表示而並非由上述說明表示，意圖包含與申請專利範圍均等之意義及範圍內之所有變更。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種鑽石多晶體，其係包含鑽石粒子者，且
上述鑽石粒子之含有率相對於上述鑽石多晶體超過99體積%，
上述鑽石粒子之中值粒徑 d_{50} 為10 nm以上200 nm以下，
上述鑽石粒子之錯位密度為 $2.0 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ 以上 $4.0 \times 10^{16} \text{ m}^{-2}$ 以下。

【請求項2】

如請求項1之鑽石多晶體，其中上述鑽石粒子之錯位密度為 $4.0 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ 以上 $1.0 \times 10^{16} \text{ m}^{-2}$ 以下。

【請求項3】

如請求項1或2之鑽石多晶體，其中上述鑽石粒子之中值粒徑 d_{50} 為10 nm以上100 nm以下。

【請求項4】

如請求項1或2之鑽石多晶體，其中上述鑽石多晶體進而包含硼，
上述硼之含有率相對於上述鑽石多晶體為0.01質量%以上1質量%以下。

【請求項5】

如請求項1或2之鑽石多晶體，其中常溫下之努氏硬度為80 GPa以上。

【請求項6】

如請求項1或2之鑽石多晶體，其中選自由週期表之第4族元素、第5族元素、第6族元素、鐵、鋁、矽、鈷及鎳所組成之群中的至少1種金屬元素之含有率未達1體積%。

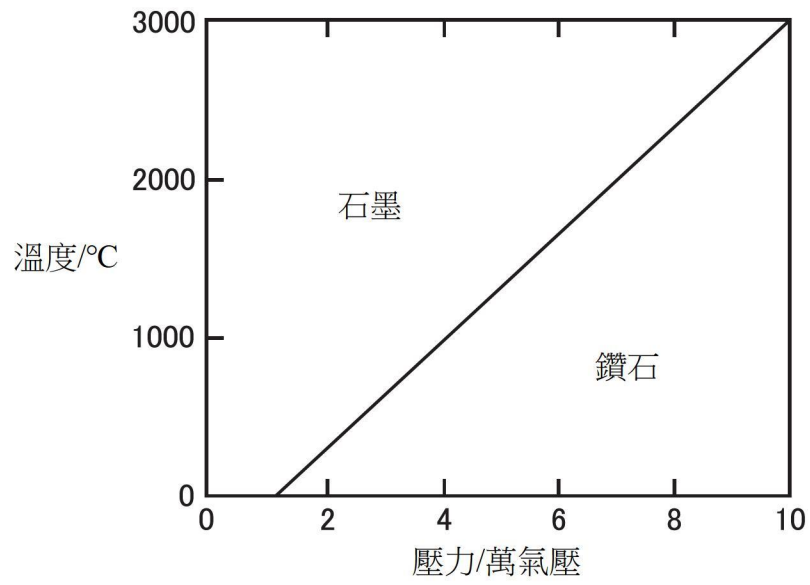
【請求項7】

如請求項1或2之鑽石多晶體，其中選自由氫、氧、氮、鹼金屬元素及鹼土類金屬元素所組成之群中的至少1種不可避免之雜質之含有率未達0.1體積%。

【請求項8】

一種工具，其具備如請求項1或2之鑽石多晶體。

【發明圖式】



【圖1】