

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3814660号  
(P3814660)

(45) 発行日 平成18年8月30日(2006.8.30)

(24) 登録日 平成18年6月16日(2006.6.16)

(51) Int.C1.

F 1

C04B 35/52 (2006.01)  
C01B 31/06 (2006.01)C04B 35/52 301D  
C01B 31/06 A

請求項の数 1 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2002-332819 (P2002-332819)  
 (22) 出願日 平成14年11月15日 (2002.11.15)  
 (65) 公開番号 特開2004-168558 (P2004-168558A)  
 (43) 公開日 平成16年6月17日 (2004.6.17)  
 審査請求日 平成14年11月15日 (2002.11.15)

(73) 特許権者 503360115  
 独立行政法人科学技術振興機構  
 埼玉県川口市本町4丁目1番8号  
 (73) 特許権者 301023238  
 独立行政法人物質・材料研究機構  
 茨城県つくば市千現一丁目2番1号  
 (74) 代理人 100108671  
 弁理士 西 義之  
 (72) 発明者 赤石 實  
 茨城県つくば市並木2-209-101  
 (72) 発明者 川村 啓吾  
 茨城県つくば市天久保2-12-9 ルーブルマンション201号

審査官 五十嵐 毅

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】高硬度超微粒ダイヤモンド複合焼結体の製造法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

粒径幅 0 ~ 0 . 1 μm の超微粒天然ダイヤモンド粉末を脱シリケート処理した後に水溶液を用いて凍結乾燥することにより調製した粉末を Ta 製カプセルに封入し、該カプセルを超高压合成装置を用いてダイヤモンドの熱力学的安定条件の 1900 以上の温度、 8 . 5 GPa 以上の圧力下で炭素、酸素、及び水素からなる有機酸粉末を焼結助剤として加熱加圧することによりダイヤモンド粉末を焼結することにより焼結体中に Ta の化合物からなる生成物を含み、焼結体中のダイヤモンド粒子径が 100 nm 以下である焼結体を得ることを特徴とする高硬度超微粒ダイヤモンド複合焼結体の製造法。

## 【発明の詳細な説明】

10

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、超微粒ダイヤモンド複合焼結体とその製造法に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

従来、 Co 等の金属を焼結助剤とするダイヤモンド焼結体や微粒ダイヤモンド焼結体が通常の超高压合成装置で製造されることが知られている（特許文献 1, 2）。また、金属焼結助剤を全く使用しないで、アルカリ土類金属の炭酸塩を焼結助剤に用いて、従来よりも高い圧力、温度条件下で焼結することにより、耐熱性に優れた高硬度ダイヤモンド焼結体を得る合成法が知られている（非特許文献 1）。しかしながら、これらの焼結体は、焼結

20

体中のダイヤモンド粒子径が約 $5\text{ }\mu\text{m}$ と比較的大きな粒子径に限定されている。

【0003】

本発明者らは、 $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 流体相の源となるシュウ酸ニ水和物を炭酸塩に添加した混合粉末を作製し、この混合粉末上に粒径幅 $0 - 1\text{ }\mu\text{m}$ の天然ダイヤモンド粉末を積層し、微粒ダイヤモンド焼結体を製造する方法を報告した（特許文献3，非特許文献2，3）が、その製造には2200以上 の高温を必要とする。

【0004】

本発明者らは、同様な方法で、さらに微細なダイヤモンド粉末、例えば、粒径幅 $0 - 0.1\text{ }\mu\text{m}$ のダイヤモンド粉末を焼結した例を報告した（非特許文献4）。しかし、ダイヤモンドの異常粒成長が起こり、高硬度ダイヤモンド焼結体を製造することが出来なかった。 10

【0005】

最近、黒鉛からダイヤモンドへの直接変換反応により $12 - 25\text{ GPa}$ 、 $2000 - 2500$ の条件で焼結助剤なしでダイヤモンド焼結体を合成する方法が発表され、透光性焼結体となると報告されている（非特許文献5）。

【0006】

【特許文献1】

特公昭52-12126号公報

【特許文献2】

特公平4-50270号公報

【特許文献3】

特開2002-187775号公報

20

【0007】

【非特許文献1】

Diamond and Related Mater., 5巻, 2-7ページ, Elsevier Science S.A, 1996年

【非特許文献2】

第41回高圧討論会講演要旨集108ページ, 日本高圧力学会, 2000年

【非特許文献3】

Proceedings of the 8th Nirim International Symposium on Advanced Materials, 33-34ページ, 無機材質研究所, 2001年

30

【非特許文献4】

第42回高圧討論会講演要旨集89ページ, 日本高圧力学会, 2001年

【非特許文献5】

T. Irifune et al., "Characterization of polycrystalline diamonds synthesized by direct conversion of graphite using multi anvil apparatus", 6th High Pressure Mineral Physics Seminar, 28 August, 2002, Verbania, Italy

【0008】

40

【発明が解決しようとする課題】

焼結助剤を含むダイヤモンド焼結体では、固体の助剤を含有しているため、助剤の占有する体積の量だけダイヤモンド粒子の体積が減少する。その結果、焼結助剤を含有するダイヤモンド焼結体では、助剤を全く含有しない理想的なダイヤモンド焼結体に比較し、それらのヴィカース硬さは低くなる。

【0009】

従来から、本発明者らは、 $7.7\text{ GPa}$ 、 $\sim 2500$ の高圧高温条件で新しいダイヤモンド合成触媒を探索してきた。その結果、金属触媒、非金属触媒に加えて、第3の範疇に属する $\text{CO}_2$ と $\text{H}_2\text{O}$ からなる $\text{C}-\text{O}-\text{H}$ 流体相等の流体相がダイヤモンド合成触媒となることを発見し、報告した（例えば、 $\text{C}-\text{O}-\text{H}$ 流体触媒によるダイヤモンド合成の論文

50

、 M . A k a i s h i a n d S . Y a m a o k a , " C r y s t a l l i z a t i o n o f d i a m o n d f r o m C - O - H f l u i d s u n d e r h i g h - p r e s s u r e a n d h i g h - t e m p e r a t u r e c o n d i t i o n s " , J . C r y s t a l G r o w t h , 2 0 9 , 9 9 9 ( 2 0 0 0 ) 。

#### 【 0 0 1 0 】

従来のダイヤモンド粉末の焼結助剤は、 Co 等の金属系助剤や Mg CO<sub>3</sub> のような非金属系炭酸塩である。既存の焼結助剤は、金属又は非金属助剤に拘わらず、何れもダイヤモンド合成触媒の範疇に属している。

そこで、本発明者らが、新たにダイヤモンド合成触媒となることを明らかにした高圧高温条件下で分解して C - O - H 流体触媒となるシュウ酸二水和物（以下「 O A D 」と略記する）がダイヤモンドの焼結助剤として機能すれば、ダイヤモンド焼結体中に固体の焼結助剤が全く残らない焼結体の合成が期待された。

#### 【 0 0 1 1 】

しかし、粒径幅 0 ~ 1 μm の粒子径からなる天然ダイヤモンド粉末を脱シリケート処理後、これらの粉末を O A D 粉末上に積層し、 Ta 製カプセルに充填して、 7 . 7 G P a ~ 9 . 4 G P a と広範な圧力条件下で加熱加圧しても、 O A D はダイヤモンドの焼結助剤としては全く機能しなかった。すなわち、 7 . 7 G P a 、 2 0 0 0 の条件で処理後に回収したダイヤモンド試料は無数にクラックの存在する乳白色の塊状体であったが、研削抵抗の全くないものであった。

#### 【 0 0 1 2 】

また、圧力を 9 . 4 G P a に高くして処理して回収したダイヤモンド試料は、僅かに灰色がかかった白色のものであった。この試料はクラックはほとんど存在しないものの、全く研削抵抗のないものであった。

このように、焼結助剤を全く含有しない理想的な高硬度ダイヤモンド焼結体の製造は困難であった。

#### 【 0 0 1 3 】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、粒径幅 0 ~ 0 . 1 μm の超微粒天然ダイヤモンド粉末を脱シリケート処理した後に凍結乾燥して調製した粉末を O A D とともに Ta 製カプセルに充填し超高压合成装置により 9 . 4 G P a 、 2 1 5 0 の条件で 2 0 分間処理し、試料を回収したところ、試料はほぼ灰色で、研削抵抗の大変大きい焼結体が得られた。その結果、炭素、酸素、水素からなる有機酸が超微粒天然ダイヤモンドの焼結に有効な焼結助剤となることを発見した。ダイヤモンドの粒子径を小さくすると、粒子の表面エネルギーが大きくなるため、このエネルギーが焼結の駆動力として働くと考えられる。

#### 【 0 0 1 4 】

また、この焼結体は灰色を呈するが、その理由が明確でないので、試料の X 線回折図形を測定したところ、驚くことに、ダイヤモンドの回折線の他に、 Ta の酸化物と炭化物が確認された。これらの化合物は、 O A D の分解生成物の酸素や炭素と円筒状のカプセル材料の Ta やダイヤモンド粉末層に積層した Ta 箔とが反応して生成したものと考えられる。 Ta の酸化物の最強回折線の相対強度はダイヤモンドの最強回折線の強度を 1 0 0 とする 40 と 6 8 であり、 Ta の炭化物の最強回折線の相対強度は、 5 0 であった。

#### 【 0 0 1 5 】

すなわち、本発明は、下記のとおりである。

#### 【 0 0 1 6 】

( 1 ) 粒径幅 0 ~ 0 . 1 μm の超微粒天然ダイヤモンド粉末を脱シリケート処理した後に水溶液を用いて凍結乾燥することにより調製した粉末を Ta 製カプセルに封入し、該カプセルを超高压合成装置を用いてダイヤモンドの熱力学的安定条件の 1 9 0 0 以上の温度、 8 . 5 G P a 以上の圧力下で炭素、酸素、及び水素からなる有機酸粉末を焼結助剤として加熱加圧することによりダイヤモンド粉末を焼結することにより焼結体中に Ta の化合物からなる生成物を含み、焼結体中のダイヤモンド粒子径が 1 0 0 n m 以下の焼結体

10

20

30

40

50

を得ることを特徴とする高硬度超微粒ダイヤモンド複合焼結体の製造法。

【0017】

本発明のダイヤモンド焼結体中のダイヤモンドの粒子径は電子顕微鏡観察で100nm以下であり、硬さは、ヴィッカース硬さ80GPa以上の高硬度を有しており、異常粒成長の全く認められない均質な微細な粒子からなるので、優れた耐摩耗性と耐熱性を有し、鋭利な刃先形状に加工可能であることから、例えば、高Si-A1合金等の難削材料の仕上げ切削、金属・合金の超精密加工等に適用した場合、優れた切削性能を發揮する。

【0018】

【発明の実施の形態】

本発明のダイヤモンド焼結体を製造するために用いる脱シリケート処理した超微粒天然ダイヤモンド粉末は具体的には以下のようにして調製する。なお、この方法は、特願2002-030863号明細書に開示した二次粒子の形成を抑制したダイヤモンド粉末の調製法と同様の方法である。

【0019】

市販の粒径幅0~0.1μmの天然ダイヤモンド粉末をジルコニウム坩堝を用いて、溶融水酸化ナトリウム中で処理し、ダイヤモンド中に不純物として含有する珪酸塩を水溶性の珪酸ナトリウムに変換する。

なお、微粉末ダイヤモンドについては規格化された測定方法に基づく粒度規格は存在しないが、粒径幅を0~1/4, 0~1/2, 0~1, 0~2, 1~3, 2~4, 4~8のように区分して標準粒度規格（中心粒径は粒径幅の中間値）としたものに基づいて市販されており、本明細書において、天然ダイヤモンド粉末の粒径幅はこのような区分に基づくものである。

【0020】

溶融水酸化ナトリウム中からダイヤモンド粉末をアルカリ水溶液中に回収し、塩酸で中和処理してから、蒸留水で数回水洗して、塩化ナトリウムを除去する。

ダイヤモンド粉末が分散した溶液に王水を加えて、熱王水中でダイヤモンド粉末を処理し、ジルコニウム坩堝から混入の可能性のあるジルコニウムを除去する。熱王水処理後、蒸留水で3回以上水洗し、弱酸性溶液中にダイヤモンド粉末を回収する。ダイヤモンド粉末を分散している処理溶液はpH約3~5の弱酸性となっている。

【0021】

この脱シリケート処理したダイヤモンド粉末を分散した弱酸性水溶液をプラスチック製等の容器中で好ましくは、約20~30分間、振盪器を用いて十分に振盪処理をし、次に、液体窒素中で該容器を攪拌しながら、短時間で凍結する。振盪器から移して液体窒素に浸すまでの時間はできるだけ短く、好ましくは30秒以内とする。その結果、プラスチック製容器の底へのダイヤモンド粉末の沈降は抑制され、二次粒子の形成も抑制される。液体窒素は安価であること、及び溶液を容易に凍結可能であるので冷凍処理に用いるのに適している。

【0022】

凍結乾燥は、凍結したダイヤモンド粉末の入った容器の蓋を緩めて、真空中に配置し、凍結物を真空状態にすると、凍結した弱酸性の氷が昇華する。昇華熱により凍結物の入った容器は冷却され、凍結した状態を保つことができる。気化した水分は、真空ポンプの排気系の途中に-100以下の冷凍器を配置して、トラップする。この場合、15grのダイヤモンド粉末/100mlの溶液系では、凍結乾燥に約4日間を要する。

【0023】

この方法は、容器中の水溶液に微細なダイヤモンド粉末を分散させたまま、ダイヤモンド粒子表面が水溶液で覆われている状態で凍結し、そのまま凍結乾燥することにより、二次粒子の形成を抑制する方法である。凍結乾燥した状態でダイヤモンド粉末はバラバラの粉末状となり、従来法のろ過・加熱乾燥法のそれらと全く異なり、流動性に富んださらさらとした粉末が得られる。上記の凍結乾燥法により調製した粉末は、電子顕微鏡観察で平均粒子径約80nmの一次粒子である。なお、上記には具体的な数値条件を例示したが、

10

20

30

40

50

凍結乾燥により結果として上記のように二次粒子の形成を抑制したさらさらした粉末が得られればよく、具体的な数値条件は適宜変更できる。

#### 【0024】

本発明のダイヤモンド焼結体の製造法には、上記のような方法で凍結乾燥により調製した天然超微粒ダイヤモンド粉末を出発物質として用いる。図1は、本発明の製造法において、ダイヤモンド粉末を焼結するための流体相封止可能な焼結体合成用カプセルにダイヤモンド粉末を充填した状態の一例を示す断面図である。

#### 【0025】

図1に示すように、円筒状のTa製カプセル3の底にカプセルの変形抑制用の黒鉛製円盤5Aを置き、Ta箔又はMo箔1Aを介してOADC等の炭水素化合物の粉末4を充填し、その上にダイヤモンド粉末2を加圧充填する。Ta又はMo箔は、所望の厚さの焼結体を合成するためのダイヤモンド粉末どうしの分離、黒鉛とダイヤモンド粉末の分離、圧力媒体の侵入防止、流体相のシール等のために用いている。

10

#### 【0026】

炭水素化合物は充填するときは固体状態であるが、高圧高温条件では分解してCO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O及びCが生成する。この分解したCO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O流体がダイヤモンドの粒子間に溶浸する。この溶浸したC-O-H流体とTaが反応して、酸化物及び炭化物を生成すると考えられる。したがって、本発明の超微粒焼結体中には、主にタンタル酸化物及び炭化タンタルからなる生成物が均質に分散して含まれることになる。炭水素化合物としては、OADC以外のダイヤモンド合成触媒となる炭素、酸素、及び水素からなるマロン酸、コハク酸、無水シウ酸等の有機酸でもよい。このダイヤモンド粉末2上にTa箔1Bを配置して、その上にカプセルの変形抑制用の黒鉛製円盤5Bを配置する。

20

#### 【0027】

このカプセルを圧力媒体中に収容し、ベルト型超高压合成装置などの静的圧縮法による超高压装置を用いて、室温条件下で8.5GPa以上まで加圧し、同圧力条件下で1900以上の所定の温度まで加熱して、焼結を行う。圧力が8.5GPa未満では、1900以上の温度でも所望の高硬度焼結体が得られない。また、焼結温度が1900未満では、8.5GPa以上の圧力でも所望の高硬度焼結体が得られない。温度、圧力は必要以上に高くしてもエネルギー効率を悪くするだけであるから、装置の対応限度も考慮して必要最小限度とすることが望ましい。

30

#### 【0028】

##### 【実施例】

以下、本発明のダイヤモンド焼結体の製造法を実施例により具体的に説明する。

##### （実施例1）

市販の粒径幅0~0.1μmの天然ダイヤモンド粉末を出発物質として上記のとおりの凍結乾燥法で調製した粉末を用意した。この粉末は電子顕微鏡観察から平均粒径80nmと決定された。肉厚0.2mm、外径6mmの円筒状Ta製カプセルの底にカプセルの変形抑制用の0.6mm厚の黒鉛製円盤を置き、Ta箔を介してOADC粉末15mgを加圧積層し、その上にこのダイヤモンド粉末60mgを層状に100MPaの圧力で充填した。このダイヤモンド粉末上にTa箔を置き、Ta箔の上には、カプセルの変形を抑制するために、0.6mm厚の黒鉛製円盤を配置した。

40

#### 【0029】

次に、カプセルを塩化セシウムの圧力媒体中に充填し、ベルト型超高压合成装置を用いて、9.4GPa、2000の条件で30分間処理した後、合成装置よりカプセルを取り出した。

#### 【0030】

焼結体の表面に形成されたTaC等をフッ化水素酸-硝酸溶液で処理して除去した。焼結体の上下面をダイヤモンドホイールで研削した。研削後の焼結体のヴィカース硬さは、105GPaと非常に高硬度であった。焼結体のX線回折図形の測定の結果、ダイヤモンドとTaの酸化物と炭化物からなる複合焼結体であった。

50

(A) 及びその拡大図である図2(B)に示すように、焼結体の破面の電子顕微鏡による組織観察から、焼結体中のダイヤモンド粒子径は、100nm以下であった。

**【0031】**

**(比較例1)**

実施例1のOADの代わりにMgCO<sub>3</sub>-0.1molとOAD混合粉末を20mgを用いた他は、実施例1と同じ方法で焼結した。得られた焼結体を光学顕微鏡観察した結果、クラックのない均質な乳白色の焼結体であった。焼結体のヴィカース硬さは、70GPaであり、焼結助剤を用いた系におけるダイヤモンド焼結体としては十分高硬度であるが、実施例1に比較し低かった。

**【0032】**

10

**(比較例2)**

実施例1のOADの代わりにIrO<sub>2</sub>と黒鉛粉末を等モル混合した粉末20mgを用いた他は、実施例1と同じ方法で焼結した。得られた焼結体を光学顕微鏡観察した結果、ダイヤモンド粒子間に分解生成物のIrが入り込んだ、数多くのクラックの存在する焼結体であった。IrO<sub>2</sub>+Cから生成するCO<sub>2</sub>流体の焼結助剤能を調べたのであるが、ダイヤモンド中にIrが入り込むため、この混合粉末は焼結助剤としては、有効でないことが明らかとなった。

**【0033】**

**(比較例3)**

焼結温度を1800とした以外は実施例1と同じ方法で焼結した。処理後の焼結体の研削抵抗は高くなかった。この処理条件では、OADは焼結助剤としては機能しないと言える。

20

**【0034】**

**【発明の効果】**

本発明の製造法により合成される高硬度超微粒ダイヤモンド複合焼結体は、従来の天然ダイヤモンド粉末から合成される焼結体とは異なる優れた高硬度材料としての特性を持っている。

**【0035】**

30

さらに、このダイヤモンド焼結体は、ダイヤモンドの他に高温安定物質であるTaの化合物から構成されている複合焼結体であることから、例えば、大気中高温条件においても優れた特性を発揮するものと考えられる。地球環境保全の立場から、炭酸ガスの排出抑制の観点から切削油を殆ど使用しないエミッショナーフリーマシニングが今後の機械加工に求められている。この観点からも、切削工具材料の高温安定性は、工具材料に求められる極めて重要な特性の一つである。本発明のダイヤモンド複合焼結体は、今後、地球親和型の高硬度材料として、各種切削工具等の分野での用途が期待される。

**【図面の簡単な説明】**

【図1】図1は、本発明の方法において、ダイヤモンド粉末を焼結するための流体相封止可能な焼結体合成用カプセルにダイヤモンド粉末を充填した状態の一例を示す断面図である。

【図2】図2は、実施例1で得られた焼結体の破面の図面代用電子顕微鏡組織写真である。

40

**【符号の説明】**

1A, 1B Ta箔

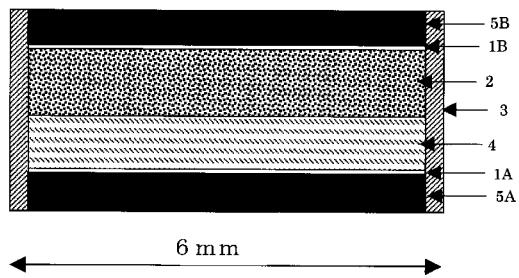
2 ダイヤモンド粉末

3 Ta製カプセル

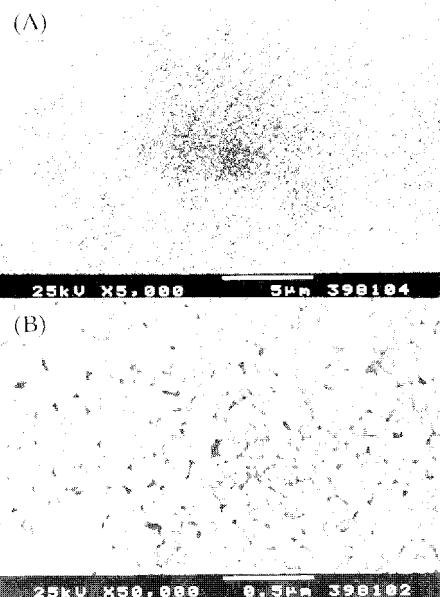
4 シュウ酸ニ水和物

5A, 5B 黒鉛製円盤

【図1】



【図2】



---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平08-333116(JP,A)  
特開昭64-051369(JP,A)  
特開2002-187775(JP,A)  
特開2004-131336(JP,A)  
赤石實 他, 第42回高圧討論会講演要旨集, 日本高圧力学会, 2001年11月 1日, 89  
ページ

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C04B 35/52  
C01B 31/06  
CAplus(STN)  
JSTPlus(JDream2)