

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年9月3日(03.09.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/174921 A1

(51) 国際特許分類:

C04B 35/5831 (2006.01) B23B 27/20 (2006.01)
B23B 27/14 (2006.01) C04B 35/645 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/001436

(22) 国際出願日: 2020年1月17日(17.01.2020)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2019-036261 2019年2月28日(28.02.2019) JP

(71) 出願人: 住友電工ハードメタル株式会社 (SUMITOMO ELECTRIC HARDMETAL CORP.) [JP/JP]; 〒6640016 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 Hyogo (JP).

(72) 発明者: 松川 倫子 (MATSUKAWA, Michiko); 〒6640016 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電工ハードメタル株式会社内 Hyogo (JP).

久木野 暁(KUKINO, Satoru); 〒6640016 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電工ハードメタル株式会社内 Hyogo (JP). 東 泰助(HIGASHI, Taisuke); 〒6640016 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電工ハードメタル株式会社内 Hyogo (JP). 阿部 真知子(ABE, Machiko); 〒6640016 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電工ハードメタル株式会社内 Hyogo (JP).

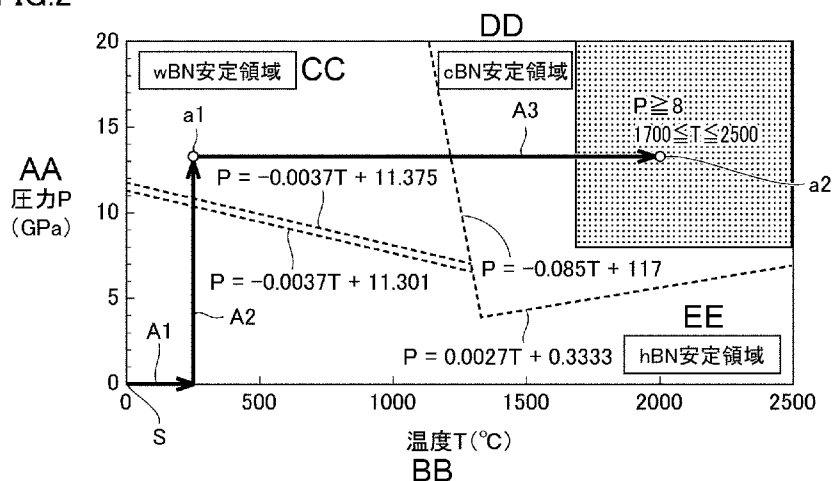
(74) 代理人: 特許業務法人深見特許事務所(FUKAMI PATENT OFFICE, P.C.); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号 中之島フェスティバルタワー・ウエスト Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,

(54) Title: POLYCRYSTALLINE CUBIC BORON NITRIDE AND PRODUCTION METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: 立方晶窒化硼素多結晶体及びその製造方法

FIG.2



AA Pressure P
BB Temperature T
CC wBN stable region
DD cBN stable region
EE hBN stable region

(57) Abstract: Polycrystalline cubic boron nitride containing at least 98.5 vol% cubic boron nitride, wherein the dislocation density of the cubic boron nitride is greater than $8 \times 10^{15}/\text{m}^2$, the polycrystalline cubic boron nitride includes multiple crystal grains, and the median diameter d50 of the equivalent circle diameters of the multiple crystal grains is 0.1-0.5 μm , inclusive.

(57) 要約: 立方晶窒化硼素を98.5体積%以上含む立方晶窒化硼素多結晶体であって、前記立方晶窒化硼素の転位密度は $8 \times 10^{15}/\text{m}^2$ より大きく、前記立方晶窒化硼素多結晶体は、複数の結晶粒を含み、前記複数の結晶粒の円相当径のメジアン径d50は0.1 μm 以上0.5 μm 以下である。

KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：立方晶窒化硼素多結晶体及びその製造方法

技術分野

[0001] 本開示は、立方晶窒化硼素多結晶体及びその製造方法に関する。本出願は、2019年2月28日に出願した日本特許出願である特願2019-036261号に基づく優先権を主張する。当該日本特許出願に記載された全ての記載内容は、参照によって本明細書に援用される。

背景技術

[0002] 立方晶窒化硼素（以下、「cBN」とも記す。）はダイヤモンドに次ぐ硬度を有し、熱的安定性及び化学的安定性にも優れる。このため、立方晶窒化硼素焼結体は工具の材料として用いられてきた。

[0003] 立方晶窒化硼素焼結体としては、バインダーを10～40体積%程度含むものが用いられていた。しかし、バインダーは焼結体の強度、熱拡散性を低下させる原因となっていた。

[0004] この問題を解決するために、バインダーを用いずに、六方晶窒化硼素を超高圧高温下で立方晶窒化硼素へ直接変換させると同時に焼結させることにより、バインダーを含まない立方晶窒化硼素焼結体を得る方法が開発されている。

[0005] 特開平11-246271号公報（特許文献1）には、低結晶性の六方晶窒化硼素を超高圧高温下で立方晶窒化硼素焼結体に直接変換させ、かつ焼結させて、立方晶窒化硼素焼結体を得る技術が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開平11-246271号公報

発明の概要

[0007] 本開示の立方晶窒化硼素多結晶体は、
立方晶窒化硼素を98.5体積%以上含む立方晶窒化硼素多結晶体であつ

て、

前記立方晶窒化硼素の転位密度は $8 \times 10^{15} / \text{m}^2$ より大きく、

前記立方晶窒化硼素多結晶体は、複数の結晶粒を含み、

前記複数の結晶粒の円相当径のメジアン径 d_{50} は $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $0.5 \mu\text{m}$ 以下である、立方晶窒化硼素多結晶体である。

[0008] 本開示の立方晶窒化硼素多結晶体の製造方法は、

上記に記載の立方晶窒化硼素多結晶体の製造方法であって、

六方晶窒化硼素粉末を準備する工程と、

前記六方晶窒化硼素粉末を、ウルツ鉱型窒化硼素の安定領域内の温度及び圧力を通過して、 1700°C 以上 2500°C 以下の温度、及び、 8 GPa 以上の圧力まで加熱加圧する工程と、

前記加熱加圧する工程により得られた立方晶窒化硼素多結晶体を、 1700°C 以上 2500°C 以下の温度、及び、 8 GPa 以上の圧力条件下で3分以上60分以下保持する工程とを備え、

前記ウルツ鉱型窒化硼素の安定領域は、温度を $T^\circ\text{C}$ 、圧力を $P \text{ GPa}$ とした時に、下記式1及び下記式2を同時に満たす領域であり、

$$\text{式1: } P \geq -0.0037T + 11.301$$

$$\text{式2: } P \leq -0.085T + 117$$

前記加熱加圧する工程において、前記ウルツ鉱型窒化硼素の安定領域への突入温度は 500°C 以下であり、

前記加熱加圧する工程は、前記ウルツ鉱型窒化硼素の安定領域内の温度及び圧力で10分以上保持する工程を含む、立方晶窒化硼素多結晶体の製造方法である。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]図1は、窒化硼素の圧力－温度相図である。

[図2]図2は、本開示の立方晶窒化硼素多結晶体の製造方法の一例を説明するための図である。

[図3]図3は、本開示の立方晶窒化硼素多結晶体の製造方法の他の一例を説明

するための図である。

[図4]図4は、本開示の立方晶窒化硼素多結晶体の製造方法の他の一例を説明するための図である。

[図5]図5は、立方晶窒化硼素多結晶体の製造方法の従来例を説明するための図である。

発明を実施するための形態

[0010] [本開示が解決しようとする課題]

近年、航空機の部品として使用されるTi合金等の難削材の加工が増加している。一般的に、難削材に対して高負荷加工を行った場合、刃先の欠損が生じて、工具寿命が短くなる傾向がある。従って、難削材の高負荷加工においても、優れた工具寿命を示すことのできる工具が求められている。

[0011] そこで、本目的は、工具として用いた場合に、特に難削材の高負荷加工においても、長い工具寿命を有することのできる立方晶窒化硼素多結晶体を提供することを目的とする。

[本開示の効果]

本開示によれば、立方晶窒化硼素多結晶体は、工具として用いた場合に、特に難削材の高負荷加工においても、長い工具寿命を有することができる。

[0012] [本開示の実施形態の説明]

最初に本開示の実施態様を列記して説明する。

[0013] (1) 本開示の立方晶窒化硼素多結晶体は、立方晶窒化硼素を98.5体積%以上含む立方晶窒化硼素多結晶体であって、

前記立方晶窒化硼素の転位密度は $8 \times 10^{15} / \text{m}^2$ より大きく、

前記立方晶窒化硼素多結晶体は、複数の結晶粒を含み、

前記複数の結晶粒の円相当径のメジアン径 d_{50} は $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $0.5 \mu\text{m}$ 以下である、立方晶窒化硼素多結晶体である。

[0014] 本開示によれば、立方晶窒化硼素多結晶体は、工具として用いた場合に、特に難削材の高負荷加工においても、長い工具寿命を有することができる。

[0015] (2) 前記転位密度は $9 \times 10^{15} / \text{m}^2$ 以上であることが好ましい。これに

よると、工具の耐欠損性が向上する。

[0016] (3) 本開示の立方晶窒化硼素多結晶体の製造方法は、上記の立方晶窒化硼素多結晶体の製造方法であって、

六方晶窒化硼素粉末を準備する工程と、

前記六方晶窒化硼素粉末を、ウルツ鉱型窒化硼素の安定領域内の温度及び圧力を通過して、 1700°C 以上 2500°C 以下の温度、及び、 8 GPa 以上の圧力まで加熱加圧する工程と、

前記加熱加圧する工程により得られた立方晶窒化硼素多結晶体を、 1700°C 以上 2500°C 以下の温度、及び、 8 GPa 以上の圧力条件下で3分以上60分以下保持する工程とを備え、

前記ウルツ鉱型窒化硼素の安定領域は、温度を $T (^{\circ}\text{C})$ 、圧力を $P (\text{GPa})$ とした時に、下記式1及び下記式2を同時に満たす領域であり、

$$\text{式1: } P \geq -0.0037T + 11.301$$

$$\text{式2: } P \leq -0.085T + 117$$

前記加熱加圧する工程において、前記ウルツ鉱型窒化硼素の安定領域への突入温度は 500°C 以下であり、

前記加熱加圧する工程は、前記ウルツ鉱型窒化硼素の安定領域内の温度及び圧力で10分以上保持する工程を含む。

[0017] この製造方法で得られた立方晶窒化硼素多結晶体は、工具として用いた場合に、特に難削材の高負荷加工においても、長い工具寿命を有することができる。

[0018] (4) 前記突入温度は 300°C 以下であることが好ましい。これによると、得られた立方晶窒化硼素多結晶体を用いた工具の寿命が更に向上する。

[0019] (5) 前記加熱加圧する工程は、前記ウルツ鉱型窒化硼素の安定領域内の温度及び圧力で15分以上保持する工程を含むことが好ましい。これによると、得られた立方晶窒化硼素多結晶体を用いた工具の寿命が更に向上する。

[0020] (6) 前記加熱加圧する工程は、温度を $T (^{\circ}\text{C})$ 、圧力を $P (\text{GPa})$ とした時に、下記式1、下記式2及び下記式3を同時に満たす領域内の温度及

び圧力で10分以上保持する工程を含むことが好ましい。

[0021] 式1： $P \geq -0.0037T + 11.301$

式2： $P \leq -0.085T + 117$

式3： $P \leq -0.0037T + 11.375$ 。

[0022] これによると、得られた立方晶窒化硼素多結晶体を用いた工具の寿命が更に向上する。

[本開示の実施形態の詳細]

本開示の立方晶窒化硼素多結晶体及びその製造方法を、以下に図面を参照しつつ説明する。

[0023] [実施の形態1：立方晶窒化硼素多結晶体]

本開示の一実施の形態に係る立方晶窒化硼素多結晶体について説明する。

[0024] <立方晶窒化硼素多結晶体>

本開示の立方晶窒化硼素多結晶体は、立方晶窒化硼素を98.5体積%以上含む立方晶窒化硼素多結晶体であって、該立方晶窒化硼素の転位密度は $8 \times 10^{15} / \text{m}^2$ より大きく、該立方晶窒化硼素多結晶体は、複数の結晶粒を含み、該複数の結晶粒の円相当径のメジアン径 d_{50} は $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $0.5 \mu\text{m}$ 以下である。

[0025] 本開示の立方晶窒化硼素多結晶体は焼結体であるが、通常焼結体とはバインダーを含むことを意図する場合が多いため、本開示では「多結晶体」という用語を用いている。

[0026] 本開示の立方晶窒化硼素多結晶体は、工具として用いた場合、特に難削材の高負荷加工においても、長い工具寿命を有することができる。この理由は明らかではないが、下記の(i)～(iii)の通りと推察される。

[0027] (i) 本開示の立方晶窒化硼素多結晶体は、立方晶窒化硼素を98.5体積%以上含み、実質的にバインダー、焼結助剤、触媒等を含まない。このため、立方晶窒化硼素同士が強固に結合しており、立方晶窒化硼素多結晶体の強度及び熱拡散性が向上している。従って、該立方晶窒化硼素多結晶体を用いた工具は、難削材の高負荷加工においても、長い工具寿命を有することがで

きる。

[0028] (ii) 本開示の立方晶窒化硼素多結晶体において、立方晶窒化硼素の転位密度は $8 \times 10^{15} / \text{m}^2$ より大きい。該立方晶窒化硼素多結晶体は、多結晶体中に比較的多くの格子欠陥を有し、歪みが大きいため、強度が向上している。従って、該立方晶窒化硼素多結晶体を用いた工具は、難削材の高負荷加工においても、長い工具寿命を有することができる。

[0029] (iii) 本開示の立方晶窒化硼素多結晶体は、これに含まれる複数の結晶粒の円相当径のメジアン径 d_{50} （以下、「粒径」とも記す。）が $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $0.5 \mu\text{m}$ 以下である。従来、立方晶窒化硼素多結晶体は、結晶粒の粒径が小さいほど強度が大きくなるため、切削性能が向上すると考えられていた。このため、立方晶窒化硼素多結晶体を構成する結晶粒の粒径を小さくしていた（例えば、平均粒径 100 nm 未満）が、これにより靱性が低下する傾向があった。一方、本開示の立方晶窒化硼素多結晶体は、上記 (ii) に記載の通り、立方晶窒化硼素の転位密度を大きくすることにより強度を確保しているため、粒径を従来よりも大きくすることができる。このため、本開示の立方晶窒化硼素多結晶体は、靱性が向上し、優れた耐亀裂伝搬性を有することができる。従って、該立方晶窒化硼素多結晶体を用いた工具は、難削材の高負荷加工においても、長い工具寿命を有することができる。

[0030] なお、上記では本開示の立方晶窒化硼素多結晶体は、難削材の高負荷加工において長い工具寿命を有することを説明したが、被削材及び加工方法はこれらに限定されない。被削材としては、Ti 6 Al 4 V 等の Ti 合金や、コバルトクロム合金等が挙げられる。加工方法としては、旋削加工やフライス加工等が挙げられる。

[0031] <組成>

本開示の立方晶窒化硼素多結晶体は、立方晶窒化硼素を 98.5 体積%以上含む。これにより、立方晶窒化硼素多結晶体は、優れた硬度を有し、熱的安定性及び化学的安定性にも優れる。

[0032] 立方晶窒化硼素多結晶体は、本開示の効果を示す範囲において、立方晶窒

化硼素に加えて、圧縮型六方晶窒化硼素及びウルツ鉱型窒化硼素の一方又は両方を合計で1.5体積%以下含んでいても構わない。ここで、「圧縮型六方晶窒化硼素」とは、通常の六方晶窒化硼素と結晶構造が類似し、c軸方向の面間隔が通常の六方晶窒化硼素の面間隔(0.333nm)よりも小さいものを示す。

[0033] 立方晶窒化硼素多結晶体は、本開示の効果を示す範囲において不可避不純物を含んでいても構わない。不可避不純物としては、例えば、水素、酸素、炭素、アルカリ金属元素(リチウム(Li)、ナトリウム(Na)、カリウム(K)等)及びアルカリ土類金属元素(カルシウム(Ca)、マグネシウム(Mg)等)等の金属元素を挙げることができる。立方晶窒化硼素多結晶体が不可避不純物を含む場合は、不可避不純物の含有量は0.1体積%以下であることが好ましい。不可避不純物の含有量は、二次イオン質量分析(SIMS)により測定することができる。

[0034] 立方晶窒化硼素多結晶体は、実質的にバインダー、焼結助剤、触媒等を含まない。これにより、立方晶窒化硼素多結晶体の強度及び熱拡散性が向上している。

[0035] 立方晶窒化硼素多結晶体中の立方晶窒化硼素の含有率は、98.5体積%以上100体積%以下が好ましく、99体積%以上100体積%以下が更に好ましい。

[0036] 立方晶窒化硼素多結晶体中の圧縮型六方晶窒化硼素及びウルツ鉱型窒化硼素の含有率の合計は、0体積%以上1.5体積%以下が好ましく、0体積%以上1体積%以下が更に好ましく、0体積%が最も好ましい。すなわち、立方晶窒化硼素多結晶体には、圧縮型六方晶窒化硼素及びウルツ鉱型窒化硼素のいずれも含まれないことが最も好ましい。

[0037] 立方晶窒化硼素多結晶体中の圧縮型六方晶窒化硼素の含有率は0体積%以上1.5体積%以下が好ましく、0体積%以上1体積%以下がより好ましく、0体積%が最も好ましい。すなわち、立方晶窒化硼素多結晶体には、圧縮型六方晶窒化硼素が含まれないことが最も好ましい。

- [0038] 立方晶窒化硼素多結晶体中のウルツ鉱型窒化硼素の含有率は0体積%以上1.5体積%以下が好ましく、0体積%以上1体積%以下がより好ましく、0体積%が最も好ましい。すなわち、立方晶窒化硼素多結晶体には、ウルツ鉱型窒化硼素が含まれないことが最も好ましい。
- [0039] 立方晶窒化硼素多結晶体中の立方晶窒化硼素、圧縮型六方晶窒化硼素及びウルツ鉱型窒化硼素の含有率（体積%）は、X線回折法により測定することができる。具体的な測定方法は下記の通りである。
- [0040] 立方晶窒化硼素多結晶体をダイヤモンド砥石電着ワイヤーで切断し、切断面を観察面とする。
- [0041] X線回折装置（R i g a k u社製「M i n i F l e x 6 0 0」（商品名））を用いて立方晶窒化硼素多結晶体の切断面のX線スペクトルを得る。このときのX線回折装置の条件は、下記の通りとする。
- [0042] 特性X線： C u - K α （波長1.54 Å）
管電圧： 45 kV
管電流： 40 mA
フィルター： 多層ミラー
光学系： 集中法
X線回折法： $\theta - 2\theta$ 法。
- [0043] 得られたX線スペクトルにおいて、下記のピーク強度A、ピーク強度B及びピーク強度Cを測定する。
- [0044] ピーク強度A：回折角 $2\theta = 28.5^\circ$ 付近のピーク強度から、バックグラウンドを除いた圧縮型六方晶窒化硼素のピーク強度。
- [0045] ピーク強度B：回折角 $2\theta = 40.8^\circ$ 付近のピーク強度から、バックグラウンドを除いたウルツ鉱型窒化硼素のピーク強度。
- [0046] ピーク強度C：回折角 $2\theta = 43.5^\circ$ 付近のピーク強度から、バックグラウンドを除いた立方晶窒化硼素のピーク強度。
- [0047] 圧縮型六方晶窒化硼素の含有率は、ピーク強度A / （ピーク強度A + ピーク強度B + ピーク強度C）の値を算出することにより得られる。ウルツ鉱型

窒化硼素の含有率は、ピーク強度 B / (ピーク強度 A + ピーク強度 B + ピーク強度 C) の値を算出することにより得られる。立方晶窒化硼素の含有率は、ピーク強度 C / (ピーク強度 A + ピーク強度 B + ピーク強度 C) の値を算出することにより得られる。圧縮型六方晶窒化硼素、ウルツ鉱型窒化硼素及び立方晶窒化硼素は、全て同程度の電子的な重みを有するため、上記の X 線ピーク強度比を立方晶窒化硼素多結晶体中の体積比と見なすことができる。

[0048] <転位密度>

本開示の立方晶窒化硼素多結晶体において、立方晶窒化硼素の転位密度は $8 \times 10^{15} / \text{m}^2$ より大きい。該立方晶窒化硼素多結晶体は、多結晶体中に比較的多くの格子欠陥を有し、歪が大きいため、強度が向上している。従って、該立方晶窒化硼素多結晶体を用いた工具は、難削材の高負荷加工においても、長い工具寿命を有することができる。転位密度は、 $9 \times 10^{15} / \text{m}^2$ 以上が好ましく、 $1.0 \times 10^{16} / \text{m}^2$ 以上が更に好ましい。転位密度の上限は特に限定されないが、製造上の観点から、 $1.4 \times 10^{16} / \text{m}^2$ とすることができる。すなわち、転位密度は $8 \times 10^{15} / \text{m}^2$ より大きく $1.4 \times 10^{16} / \text{m}^2$ 以下が好ましく、 $9 \times 10^{15} / \text{m}^2$ 以上 $1.4 \times 10^{16} / \text{m}^2$ 以下がより好ましく、 $1.0 \times 10^{16} / \text{m}^2$ 以上 $1.4 \times 10^{16} / \text{m}^2$ 以下が更に好ましい。

[0049] 本明細書において、転位密度とは下記の手順により算出される。

立方晶窒化硼素多結晶体からなる試験片を準備する。試験片の大きさは、観察面が $2.0 \text{ mm} \times 2.0 \text{ mm}$ であり、厚みが 1.0 mm である。試験片の観察面を研磨する。

[0050] 該試験片の観察面について、下記の条件で X 線回折測定を行い、立方晶窒化硼素の主要な方位である (111)、(200)、(220)、(311)、(400)、(331) の各方位面からの回折ピークのラインプロファイルを得る。

[0051] (X 線回折測定条件)

X 線源：放射光

装置条件：検出器 NaI（適切な RO I により蛍光をカットする。）

エネルギー：18 keV（波長：0.6888 Å）

分光結晶：Si（111）

入射スリット：幅5 mm×高さ0.5 mm

受光スリット：ダブルスリット（幅3 mm×高さ0.5 mm）

ミラー：白金コート鏡

入射角：2.5 mrad

走査方法：2 θ - θ scan

測定ピーク：立方晶窒化硼素の（111）、（200）、（220）、（311）、（400）、（331）の6本。ただし、集合組織、配向によりプロファイルの取得が困難な場合は、その面指数のピークを除く。

[0052] 測定条件：半値幅中に、測定点が9点以上となるようにする。ピークトップ強度は2000 counts以上とする。ピークの裾も解析に使用するため、測定範囲は半値幅の10倍程度とする。

[0053] 上記のX線回折測定により得られるラインプロファイルは、試料の不均一ひずみなどの物理量に起因する真の拡がりと、装置起因の拡がりの両方を含む形状となる。不均一ひずみや結晶子サイズを求めるために、測定されたラインプロファイルから、装置起因の成分を除去し、真のラインプロファイルを得る。真のラインプロファイルは、得られたラインプロファイルおよび装置起因のラインプロファイルを擬Voigt関数によりフィッティングし、装置起因のラインプロファイルを差し引くことにより得る。装置起因の回折線拡がりを除去するための標準サンプルとしては、LaB₆を用いた。また、平行度の高い放射光を用いる場合は、装置起因の回折線拡がりは0とみなすことができる。

[0054] 得られた真のラインプロファイルを修正Williamson-Hall法及び修正Warren-Averbach法を用いて解析することによって転位密度を算出する。修正Williamson-Hall法及び修正Warren-Averbach法は、転位密度を求めるために用いられている公知のラインプロファイル解析法である。

[0055] 修正Williamson-Hall法の式は、下記式 (I) で示される。

[0056] [数1]

【数 1】

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

[0057] (上記式 (I) において、 ΔK はラインプロファイルの半値幅、 D は結晶子サイズ、 M は配置パラメータ、 b はバーガースベクトル、 ρ は転位密度、 K は散乱ベクトル、 $O(K^2 C)$ は $K^2 C$ の高次項、 C はコントラストファクターの平均値を示す。)

上記式 (I) における C は、下記式 (II) で表される。

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

上記式 (II) において、らせん転位と刃状転位におけるそれぞれのコントラストファクター C_{h00} およびコントラストファクターに関する係数 q は、計算コード ANIZC を用い、すべり系が $\langle 110 \rangle \{111\}$ 、弾性スティフネス C_{11} が 8.44 GPa、 C_{12} が 1.9 GPa、 C_{44} が 4.83 GPa として求める。コントラストファクター C_{h00} は、らせん転位は 0.203 であり、刃状転位は 0.212 である。コントラストファクターに関する係数 q は、らせん転位は 1.65 であり、刃状転位は 0.58 である。なお、らせん転位比率は 0.5、刃状転位比率は 0.5 に固定する。

[0059] また、転位と不均一ひずみの間にはコントラストファクター C を用いて下記式 (III) の関係が成り立つ。

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

(上記式 (III) において、 R_e は転位の有効半径を示す。)

上記式 (III) の関係と、Warren-Averbach の式より、下記式 (IV) の様に表すことができ、修正 Warren-Averbach 法として、転位密度 ρ 及び結晶子サイズを求めることができる。

$$\ln A(L) = \ln A^s(L) - (\pi L^2 \rho b^2 / 2) \ln(R_e / L) (K^2 C) + O(K^2 C)^2$$

(IV) (上記式 (IV) において、 $A(L)$ はフーリエ級数、 $A^s(L)$ は結晶子サイズに関するフーリエ級数、 L はフーリエ長さを示す。)

修正Williamson-Hall法及び修正Warren-Averbach法の詳細は、“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.” 及び “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.” に記載されている。

[0062] <結晶粒>

(メジアン径 d_{50})

本開示の立方晶窒化硼素多結晶体に含まれる複数の結晶粒の円相当径のメジアン径 d_{50} (以下、「メジアン径 d_{50} 」とも記す。) は $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $0.5 \mu\text{m}$ 以下である。従来、立方晶窒化硼素多結晶体は、結晶粒の粒径が小さいほど高強度となり、切削性能が向上すると考えられていた。このため、立方晶窒化硼素多結晶体を構成する結晶粒の粒径を小さくしていた (例えば、平均粒径 100 nm 未満) が、これにより靱性が低下する傾向があった。

[0063] 一方、本開示の立方晶窒化硼素多結晶体は、上記 (ii) に記載の通り、立方晶窒化硼素の転位密度を大きくすることにより強度を確保しているため、粒径を従来よりも大きくすることができる。このため、本開示の立方晶窒化硼素多結晶体は、靱性が向上し、優れた耐亀裂伝搬性を有することができる。従って、該立方晶窒化硼素多結晶体を用いた工具は、難削材の高負荷加工においても、長い工具寿命を有することができる。

[0064] (メジアン径 d_{50} の測定方法)

本明細書において、立方晶窒化硼素多結晶体に含まれる複数の結晶粒の円

相当径のメジアン径 d_{50} とは、任意に選択された 5 箇所各測定箇所において、複数の結晶粒のメジアン径 d_{50} をそれぞれ測定し、これらの平均値を算出することにより得られた値を意味する。

[0065] なお、出願人が測定した限りでは、同一の試料においてメジアン径 d_{50} を測定する限り、立方晶窒化硼素多結晶体における測定視野の選択箇所を変更して複数回算出しても、測定結果のばらつきはほとんどなく、任意に測定視野を設定しても恣意的にはならないことが確認された。

[0066] 立方晶窒化硼素多結晶体が工具の一部として用いられている場合は、立方晶窒化硼素多結晶体の部分を、ダイヤモンド砥石電着ワイヤー等で切り出して、切り出した断面を研磨し、当該研磨面において 5 箇所の測定箇所を任意に設定する。

[0067] 各測定箇所における複数の結晶粒の円相当径のメジアン径 d_{50} の測定方法について下記に具体的に説明する。

[0068] 測定箇所が露出するように立方晶窒化硼素多結晶体をダイヤモンド砥石電着ワイヤー等で切断し、切断面を研磨する。当該研磨面上の測定箇所を SEM（日本電子株式会社製「JSM-7500F」（商品名））を用いて観察し、SEM画像を得る。測定視野のサイズは $12\mu\text{m} \times 15\mu\text{m}$ とし、観察倍率は 10000 倍とする。

[0069] 5 つの SEM画像のそれぞれについて、測定視野内に観察される結晶粒の粒界を分離した状態で、画像処理ソフト（Win Roof ver.7.4.5）を用いて、各結晶粒の円相当径の分布を算出する。

[0070] メジアン径 d_{50} は、測定視野の全体を分母として算出する。結晶粒の円相当径の分布から、メジアン径 d_{50} を算出する。

[0071] <用途>

本開示の立方晶窒化硼素多結晶体は、切削工具、耐摩工具、研削工具などに用いることが好適である。

[0072] 本開示の立方晶窒化硼素多結晶体を用いた切削工具、耐摩工具および研削工具はそれぞれ、その全体が立方晶窒化硼素多結晶体で構成されていても良

いし、その一部（たとえば切削工具の場合、刃先部分）のみが立方晶窒化硼素多結晶体で構成されていても良い。さらに、各工具の表面にコーティング膜が形成されていても良い。

[0073] 切削工具としては、ドリル、エンドミル、ドリル用刃先交換型切削チップ、エンドミル用刃先交換型切削チップ、フライス加工用刃先交換型切削チップ、旋削加工用刃先交換型切削チップ、メタルソー、歯切工具、リーマ、タップ、切削バイトなどを挙げることができる。

[0074] 耐摩工具としては、ダイス、スクライバー、スクライビングホイール、ドレッサーなどを挙げることができる。研削工具としては、研削砥石などを挙げることができる。

[0075] [実施の形態2：立方晶窒化硼素多結晶体の製造方法]

本開示の立方晶窒化硼素多結晶体の製造方法を、図1～図5を用いて説明する。図1は、窒化硼素の圧力－温度相図である。図2～図4は、本開示の立方晶窒化硼素多結晶体の製造方法を説明するための図である。図5は、立方晶窒化硼素多結晶体の製造方法の従来例を説明するための図である。

[0076] 本開示の立方晶窒化硼素多結晶体の製造方法は、実施の形態1の立方晶窒化硼素多結晶体の製造方法である。本開示の立方晶窒化硼素多結晶体の製造方法は、六方晶窒化硼素粉末を準備する工程（以下、「準備工程」とも記す。）と、該六方晶窒化硼素粉末を、ウルツ鉱型窒化硼素の安定領域内の温度及び圧力を通過して、1700℃以上2500℃以下の温度、及び、8 GPa以上の圧力まで加熱加圧する工程（以下、「加熱加圧工程」とも記す。）と、加熱加圧する工程により得られた立方晶窒化硼素多結晶体を、1700℃以上2500℃以下の温度、及び、8 GPa以上の圧力条件下で3分以上60分以下保持する工程（以下、「最終焼結工程」とも記す。）とを備える。ここで、ウルツ鉱型窒化硼素の安定領域は、温度をT（℃）、圧力をP（GPa）とした時に、下記式1及び下記式2を同時に満たす領域であり、

$$\text{式1：} P \geq -0.0037T + 11.301$$

$$\text{式2：} P \leq -0.085T + 117$$

加熱加圧する工程において、ウルツ鉱型窒化硼素の安定領域への突入温度は500℃以下であり、加熱加圧する工程は、ウルツ鉱型窒化硼素の安定領域内の温度及び圧力で10分以上保持する工程を含む。

[0077] 本開示の立方晶窒化硼素多結晶体の製造方法の詳細な説明を行う前に、その理解を助けるため、立方晶窒化硼素多結晶体の製造方法の従来例について説明する。

[0078] 図1に示されるように、窒化硼素には、常温常圧の安定相である六方晶窒化硼素、高温高压の安定相である立方晶窒化硼素、及び、六方晶窒化硼素から立方晶窒化硼素への転位の間の準安定相であるウルツ鉱型窒化硼素の3つの相が存在する。

[0079] 各相の境界は一次関数で表すことができる。本明細書において、各相の安定領域内の温度及び圧力は、一次関数を用いて示すことができるものとする。

[0080] 本明細書において、ウルツ鉱型窒化硼素の安定領域内の温度及び圧力（図1において、「wBN安定領域」と記す。）は、温度を T （℃）、圧力を P （GPa）とした時に、下記式1及び下記式2を同時に満たす温度及び圧力として定義する。

[0081] 式1： $P \geq -0.0037T + 11.301$

式2： $P \leq -0.085T + 117$ 。

[0082] 本明細書において、六方晶窒化硼素の安定領域内の温度及び圧力（図1において、「hBN安定領域」と記す。）は、温度を T （℃）、圧力を P （GPa）とした時に、下記式A及び下記式Bを同時に満たす温度及び圧力、又は下記式C及び下記式Dを同時に満たす温度及び圧力として定義する。

[0083] 式A： $P \leq -0.0037T + 11.301$

式B： $P \leq -0.085T + 117$

式C： $P \leq 0.0027T + 0.3333$

式D： $P \geq -0.085T + 117$ 。

[0084] 本明細書において、立方晶窒化硼素の安定領域内の温度及び圧力（図1に

において、「cBN安定領域」と記す。)は、温度を T (°C)、圧力を P (GPa)とした時に、下記式D及び下記式Eを同時に満たす温度及び圧力として定義する。

[0085] 式D : $P \geq -0.085T + 117$

式E : $P \geq 0.0027T + 0.3333$ 。

[0086] 従来、六方晶窒化硼素を、立方晶窒化硼素の安定領域内の温度及び圧力まで到達させるための加熱加圧経路として、図5に示される経路(以下、「図5の経路」とも記す。)が検討されていた。

[0087] 図5の経路では、開始点Sの温度及び圧力(常温常圧)から、立方晶窒化硼素の安定領域内の温度(以下、「目的温度」とも記す。)及び圧力(以下、「目的圧力」とも記す。)まで加熱加圧する際に、まず、圧力を目的圧力(図5では約8GPa)まで上げ(図5の矢印E1)、その後に、温度を目的温度(図5では約1900°C)まで上げる(図5の矢印E2)。図5の経路は、加熱と加圧がそれぞれ1回ずつ行われるため、加熱加圧操作の制御が単純であり、従来採用されていた。

[0088] 図5の経路では、開始点Sから立方晶窒化硼素の安定領域内の温度及び圧力へ到達する途中で、ウルツ鉱型窒化硼素の安定領域を通過する。従来は、製造工程のサイクルタイムを短くするために、開始点Sから立方晶窒化硼素の安定領域内へ到達するための時間は短い方が良いと考えられていた。また、加熱加圧工程において、ウルツ鉱型窒化硼素の安定領域内の温度及び圧力で一定時間保持することにより、得られる立方晶窒化硼素多結晶体の品質が向上するという知見も存在しなかった。このため、加熱加圧条件は、ウルツ鉱型窒化硼素の安定領域を通過する時間がより短くなるように設定されていた。

[0089] しかし、図5の経路で得られた立方晶窒化硼素多結晶体では、加工時に欠損が生じやすく、工具寿命が短くなる傾向があった。本発明者らは、その理由を究明すべく図5の経路で得られた立方晶窒化硼素多結晶体について分析評価を行ったところ、立方晶窒化硼素多結晶体中の立方晶窒化硼素の含有率

が工具寿命に影響を与えると推察された。ここで、立方晶窒化硼素多結晶体中の立方晶窒化硼素の含有率とは、立方晶窒化硼素多結晶体が立方晶窒化硼素とともに、六方晶窒化硼素及び／又はウルツ鉱型窒化硼素を含む場合、立方晶窒化硼素、六方晶窒化硼素及びウルツ鉱型窒化硼素の含有率の合計を分母とした場合の立方晶窒化硼素の含有率を意味する。

[0090] 具体的には、図5の経路では、ウルツ鉱型窒化硼素の安定領域内での保持時間が短いため、六方晶窒化硼素からウルツ鉱型窒化硼素への変換率が低下し、結果として立方晶窒化硼素への変換率も低下する傾向があると推察された。このため、得られた立方晶窒化硼素多結晶体では、立方晶窒化硼素の含有率が低下し、加工時に欠損が生じやすく、工具寿命が短くなる傾向があると推察された。

[0091] 更に本発明者らが検討を重ねた結果、立方晶窒化硼素多結晶体の製造工程において、ウルツ鉱型窒化硼素の安定領域への突入温度が、立方晶窒化硼素の転位密度と関係し、結果として、得られた立方晶窒化硼素多結晶体の強度に影響を与えることが推察された。

[0092] 本発明者らは上記の状況、並びに、立方晶窒化硼素多結晶体に含まれる複数の結晶粒の粒径が靱性に与える影響を考慮しつつ、立方晶窒化硼素多結晶体の製造工程における圧力及び温度の経路を鋭意検討した。この結果、本発明者らは、難削材の加工においても、長い工具寿命を有することができる立方晶窒化硼素多結晶体を得ることができる加熱加圧条件を見いだした。

[0093] 本開示の立方晶窒化硼素多結晶体の製造方法の各工程の詳細について、図2～図4を用いて下記に説明する。なお、図2～図4において、矢印は加熱加圧経路を示す。また、矢印の先端に丸が記載されている場合は、その温度及び圧力で一定時間保持されることを示す。また、図2～図4で示される経路は一例であり、これに限定されるものではない。

[0094] <準備工程>

立方晶窒化硼素多結晶体の原料として、六方晶窒化硼素粉末を準備する。六方晶窒化硼素粉末は、純度（六方晶窒化硼素の含有率）が98.5%以上

が好ましく、99%以上がより好ましく、100%が最も好ましい。六方晶窒化硼素粉末の粒径は特に限定されないが、例えば、 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下とすることができる。

[0095] <加熱加圧工程>

次に、六方晶窒化硼素粉末を、ウルツ鉱型窒化硼素の安定領域内の温度及び圧力を通過して、 1700°C 以上 2500°C 以下の温度（以下、「到達温度」とも記す。）、及び、 8GPa 以上の圧力（以下、「到達圧力」とも記す。）まで加熱加圧する（図2では矢印A1、A2及びA3、図3では矢印B1、B2、B3及びB4、図4では矢印C1、C2、C3及びC4）。加熱加圧工程において、ウルツ鉱型窒化硼素の安定領域への突入温度は 500°C 以下である。更に、加熱加圧工程は、ウルツ鉱型窒化硼素の安定領域内の温度及び圧力で10分以上保持する工程を含む（図2ではa1、図3ではb1、図4ではc1及びc2）。

[0096] 本明細書中、ウルツ鉱型窒化硼素の安定領域への突入温度とは、加熱加圧工程において、初めてウルツ鉱型窒化硼素の安定領域内へ到達した時点での温度を意味する。該突入温度は、図2では、矢印A2と $P=-0.0037T+11.301$ の線との交点における温度（約 250°C ）であり、図3では、矢印B2と $P=-0.0037T+11.301$ の線との交点における温度（約 250°C ）であり、図4では、矢印C2と $P=-0.0037T+11.301$ の線との交点における温度（約 250°C ）である。

[0097] 加熱加圧工程において、ウルツ鉱型窒化硼素の安定領域への突入温度は 500°C 以下である。これによると、六方晶窒化硼素粉末は原子拡散が起こり難い環境で、ウルツ鉱型窒化硼素に変換され、その後、立方晶窒化硼素に変換される。このため、得られた立方晶窒化硼素多結晶体は、多結晶体中に比較的多くの格子欠陥を有し、立方晶窒化硼素の転位密度が大きく、歪みが大きいいため、強度が向上している。よって、該立方晶窒化硼素多結晶体を用いた工具は、難削材の高負荷加工においても、長い工具寿命を有することができる。

[0098] ウルツ鉱型窒化硼素の安定領域への突入温度は300℃以下が好ましく、100℃以下が更に好ましい。突入温度が低いほど原子拡散が起こりにくく、格子欠陥が増加する傾向がある。突入温度の下限は、例えば10℃とすることができる。ウルツ鉱型窒化硼素の安定領域への突入温度は10℃以上500℃以下が好ましく、10℃以上300℃以下がより好ましく、10℃以上100℃以下が更に好ましい。

[0099] 加熱加圧する工程は、ウルツ鉱型窒化硼素の安定領域内の温度及び圧力で10分以上保持する工程を含む。これによると、ウルツ鉱型窒化硼素の安定領域内での保持時間が長いため、六方晶窒化硼素からウルツ鉱型窒化硼素への変換率が向上し、結果として立方晶窒化硼素への変換率も向上する。このため、得られた立方晶窒化硼素多結晶体は、立方晶窒化硼素の含有率が増加し、加工時に欠損が生じ難い。よって、該立方晶窒化硼素多結晶体を用いた工具は、難削材の高負荷加工においても、長い工具寿命を有することができる。

[0100] ウルツ鉱型窒化硼素の安定領域内の温度及び圧力での保持時間は、15分以上が好ましく、30分以上がより好ましい。保持時間の上限は、製造上の観点から、60分が好ましい。保持時間は10分以上60分以下が好ましく、15分以上60分以下がより好ましく、30分以上60分以下が更に好ましい。

[0101] 加熱加圧する工程は、温度をT（℃）、圧力をP（GPa）とした時に、下記式1、下記式2及び下記式3を同時に満たす領域内の温度及び圧力で10分以上保持する工程（以下、「加熱加圧工程A」とも記す。）を含むことが好ましい。

[0102] 式1： $P \geq -0.0037T + 11.301$

式2： $P \leq -0.085T + 117$

式3： $P \leq -0.0037T + 11.375$ 。

[0103] 上記式1、式2及び式3を同時に満たす領域とは、ウルツ鉱型窒化硼素の安定領域内で、六方晶窒化硼素の安定領域とウルツ鉱型窒化硼素の安定領域

との境界近傍の領域である。この領域で10分以上保持することにより、格子欠陥が更に生じやすくなる。このため、得られた立方晶窒化硼素多結晶体は、多結晶体中に多くの格子欠陥を有し、歪みが大きいため、更に強度が向上すると考えられる。よって、該立方晶窒化硼素多結晶体を用いた工具は、難削材の高負荷加工においても、更に長い工具寿命を有することができる。

[0104] 上記式1、式2及び式3を同時に満たす領域内の温度及び圧力での保持時間は、15分以上がより好ましく、20分以上が更に好ましい。保持時間の上限は、製造上の観点から、60分が好ましい。保持時間は10分以上60分以下が好ましく、15分以上60分以下がより好ましく、20分以上60分以下が更に好ましい。

[0105] 加熱加圧工程が上記式1、式2及び式3を同時に満たす領域内の温度及び圧力で10分以上保持する工程を含む場合、加熱加圧工程は、その後、更に下記式2及び下記式4を満たす領域内の温度及び圧力で1分以上保持する工程（以下、「加熱加圧工程B」とも記す。）を含むことができる。

[0106] 式2： $P \leq -0.085T + 117$

式4： $P > -0.0037T + 11.375$ 。

[0107] これによると、六方晶窒化硼素からウルツ鉱型窒化硼素への変換率が更に向上し、結果として立方晶窒化硼素への変換率も向上する。このため、得られた立方晶窒化硼素多結晶体は、立方晶窒化硼素の含有率が増加し、加工時に欠損が生じ難い。よって、該立方晶窒化硼素多結晶体を用いた工具は、難削材の高負荷加工においても、長い工具寿命を有することができる。

[0108] 上記式2及び式4を満たす領域内の温度及び圧力での保持時間は、10分以上がより好ましく、15分以上が更に好ましい。保持時間の上限は、製造上の観点から、60分が好ましい。保持時間は1分以上60分以下が好ましく、10分以上60分以下がより好ましく、15分以上60分以下が更に好ましい。

[0109] 加熱加圧工程において、上記の加熱加圧工程Aのみを行っても良いし、上記の加熱加圧工程Aの後に、上記の加熱加圧工程Bを行っても良い。また、

加熱加圧工程は、上記式 2 及び上記式 4 を満たす領域内で 10 分以上保持する工程とすることもできる。

[0110] 加熱加圧工程における到達圧力は 8 GPa 以上であり、10 GPa 以上が好ましく、13 GPa 以上が更に好ましい。該到達圧力の上限は特に限定されないが、例えば、15 GPa とすることができる。加熱加圧工程における到達圧力は、8 GPa 以上 15 GPa 以下が好ましく、10 GPa 以上 15 GPa 以下がより好ましく、13 GPa 以上 15 GPa 以下が更に好ましい。

[0111] 加熱加圧工程において、図 2～図 4 の経路では、加熱を行った後に加圧を行い、更に加熱を行っているが、加熱加圧の経路はこれに限定されない。加熱加圧の経路は、ウルツ鉱型窒化硼素の安定領域への突入温度を 500℃ 以下とし、ウルツ鉱型窒化硼素の安定領域内の温度及び圧力で 10 分以上保持でき、到達温度を 1700℃ 以上 2500℃ 以下、到達圧力を 8 GPa 以上とすることができる経路であればよい。例えば、加熱と加圧を同時に行ってもよい。

[0112] 上記の通り、六方晶窒化硼素粉末に加熱加圧工程を行うことにより、立方晶窒化硼素多結晶体を得ることができる。

[0113] <最終焼結工程>

上記の加熱加圧工程の後に、加熱加圧工程により得られた立方晶窒化硼素多結晶体を、1700℃ 以上 2500℃ 以下の温度（以下、「最終焼結温度」とも記す。）、及び、8 GPa 以上の圧力（以下、「最終焼結圧力」とも記す。）条件下で 3 分以上 60 分以下保持する工程を行う。これにより、得られた立方晶窒化硼素多結晶体は、立方晶窒化硼素の含有率が大きくなり、更に長い工具寿命を達成することができる。

[0114] 最終焼結温度は 1900℃ 以上 2400℃ 以下が好ましい。最終焼結圧力は 8 GPa 以上 15 GPa 以下が好ましく、10 GPa 以上 15 GPa 以下がより好ましい。最終焼結工程における保持時間は 10 分以上 20 分以下が好ましい。

[0115] <図2～図4の経路により得られる立方晶窒化硼素多結晶体の特性>

[図2の経路]

図2の経路では、まず、開始点Sから500℃以下の所定温度（図2では約250℃）まで昇温し（矢印A1）、その後、温度を維持したままウルツ鉱型窒化硼素の安定領域内の圧力（図2では約13GPa）まで加圧し（矢印A2）、該温度（約250℃）及び該圧力（約13GPa）において、10分以上保持する（図2のa1）。その後、該圧力（約13GPa）を維持したまま、温度を1700℃以上2500℃以下（図2では約2000℃）に昇温し（矢印A3）、該温度（約2000℃）及び該圧力（約13GPa）において、3分以上60分以下保持する（図2のa2）。図2では、加熱加圧工程は、矢印A1、A2及びA3、並びにa1で示され、最終焼結工程はa2で示される。

[0116] 図2の経路では、ウルツ鉱型窒化硼素の安定領域への突入温度が500℃以下（約250℃）である。これによると、六方晶窒化硼素粉末は原子拡散が起こり難い環境で、ウルツ鉱型窒化硼素に変換され、その後、立方晶窒化硼素に変換される。このため、得られた立方晶窒化硼素多結晶体は、多結晶体中に比較的多くの格子欠陥を有し、立方晶窒化硼素の転位密度が大きく、歪みが大きいため、強度が向上している。よって、該立方晶窒化硼素多結晶体を用いた工具は、難削材の高負荷加工においても、長い工具寿命を有することができる。

[0117] 図2の経路では、ウルツ鉱型窒化硼素の安定領域内の温度及び圧力で10分以上保持する。これによると、ウルツ鉱型窒化硼素の安定領域内での保持時間が長いため、六方晶窒化硼素からウルツ鉱型窒化硼素への変換率が向上し、結果として立方晶窒化硼素への変換率も向上する。このため、得られた立方晶窒化硼素多結晶体は、立方晶窒化硼素の含有率が増加し、加工時に欠損が生じ難い。よって、該立方晶窒化硼素多結晶体を用いた工具は、難削材の高負荷加工においても、長い工具寿命を有することができる。

[0118] 図2の経路では、加熱加圧工程により得られた立方晶窒化硼素多結晶体を

、1700℃以上2500℃以下の温度、及び、8 GPa以上の圧力条件下で3分以上60分以下保持する。これにより、得られた立方晶窒化硼素多結晶体は、立方晶窒化硼素の含有率が大きくなり、更に長い工具寿命を有することができる。

[0119] [図3の経路]

図3の経路では、まず、開始点Sから500℃以下の所定温度（図3では約250℃）まで昇温し（矢印B1）、その後、温度を維持したまま、下記式1、下記式2及び下記式3を同時に満たす領域内の圧力（図3では約10.4 GPa）まで昇圧し（矢印B2）、該温度（約250℃）及び該圧力（約10.4 GPa）において、10分以上保持する（図3のb1）。

[0120] 式1： $P \geq -0.0037T + 11.301$

式2： $P \leq -0.085T + 117$

式3： $P \leq -0.0037T + 11.375$ 。

[0121] 次に、該温度（約250℃）を維持したまま、ウルツ鉱型窒化硼素の安定領域内で昇圧する（図3では約13 GPa）（矢印B3）。続いて、該圧力（約13 GPa）を維持したまま、温度を1700℃以上2500℃以下（図3では約2000℃）に昇温し（矢印B4）、該温度（約2000℃）及び該圧力（約13 GPa）において、3分以上60分以下保持する（図3のb2）。図3では、加熱加圧工程は、矢印B1、B2、B3及びB4、並びに、b1で示され、最終焼結工程はb2で示される。

[0122] 図3の経路では、ウルツ鉱型窒化硼素の安定領域への突入温度が500℃以下（約250℃）である。これによると、六方晶窒化硼素粉末は原子拡散が起こり難い環境で、ウルツ鉱型窒化硼素に変換され、その後、立方晶窒化硼素に変換される。このため、得られた立方晶窒化硼素多結晶体は、多結晶体中に比較的多くの格子欠陥を有し、立方晶窒化硼素の転位密度が大きく、歪みが大きいため、強度が向上している。よって、該立方晶窒化硼素多結晶体を用いた工具は、難削材の高負荷加工においても、長い工具寿命を有することができる。

[0123] 図3の経路では、上記式1、上記式2及び上記式3を同時に満たす領域内の温度及び圧力で10分以上保持する工程を含む。すなわち、図3の経路は、図2の経路に比べて、ウルツ鉱型窒化硼素の安定領域内で、より六方晶窒化硼素の安定領域に近い温度及び圧力（すなわち、ウルツ鉱型窒化硼素の安定領域と六方晶窒化硼素の安定領域の境界近傍の温度及び圧力）で10分以上保持している。このため、図2の経路よりも、格子欠陥が更に生じやすく、図3の経路で得られた立方晶窒化硼素多結晶体は、図2の経路で得られた立方晶窒化硼素多結晶体に比べて、多結晶体中により多くの格子欠陥を有し、歪みが大きいため、更に強度が向上すると考えられる。よって、図3の経路で得られた立方晶窒化硼素多結晶体を用いた工具は、難削材の高負荷加工においても、更に長い工具寿命を有することができる。

[0124] 図3の経路では、加熱加圧工程により得られた立方晶窒化硼素多結晶体を、1700℃以上2500℃以下の温度、及び、8GPa以上の圧力条件下で3分以上60分以下保持する。これにより、得られた立方晶窒化硼素多結晶体は、立方晶窒化硼素の含有率が大きくなり、更に長い工具寿命を有することができる。

[0125] [図4の経路]

図4の経路では、まず、開始点Sから500℃以下の所定温度（図4では約250℃）まで昇温し（矢印C1）、その後、温度を維持したまま、下記式1、下記式2及び下記式3を同時に満たす領域内の圧力（図4では約10.4GPa）まで昇圧し（矢印C2）、該温度（約250℃）及び該圧力（約10.4GPa）において、10分以上保持する（図3のc1）。

[0126] 式1： $P \geq -0.0037T + 11.301$

式2： $P \leq -0.085T + 117$

式3： $P \leq -0.0037T + 11.375$ 。

[0127] 次に、該温度（約250℃）を維持したまま、ウルツ鉱型窒化硼素の安定領域内で昇圧し（図4では約13GPa）（矢印C3）、該温度（約250℃）及び該圧力（約13GPa）（図4のc2で示される温度及び圧力）に

において、1分以上保持する。すなわち、図4の経路では、上記式1、上記式2及び上記式3を同時に満たす温度及び圧力で10分以上保持する工程の後に、更に下記式2及び下記式4を満たす領域内の温度及び圧力で1分以上保持する工程を含む。

[0128] 式2： $P \leq -0.085T + 117$

式4： $P > -0.0037T + 11.375$ 。

[0129] 続いて、上記の圧力（約13 GPa）を維持したまま、温度を1700℃以上2500℃以下（図4では約2000℃）に昇温し（矢印C4）、該温度（約2000℃）及び該圧力（約13 GPa）において、3分以上60分以下保持する（図4のc3）。図4では、加熱加圧工程は、矢印C1、C2、C3及びC4、並びに、c1及びc2で示され、最終焼結工程はc3で示される。

[0130] 図4の経路では、ウルツ鉱型窒化硼素の安定領域への突入温度が500℃以下（約250℃）である。これによると、六方晶窒化硼素粉末は原子拡散が起こり難い環境で、ウルツ鉱型窒化硼素に変換され、その後、立方晶窒化硼素に変換される。このため、得られた立方晶窒化硼素多結晶体は、多結晶体中に比較的多くの格子欠陥を有し、立方晶窒化硼素の転位密度が大きく、歪みが大きいため、強度が向上している。よって、該立方晶窒化硼素多結晶体を用いた工具は、難削材の高負荷加工においても、長い工具寿命を有することができる。

[0131] 図4の経路では、上記式1、上記式2及び上記式3を同時に満たす領域内の温度及び圧力で10分以上保持する工程を含む。すなわち、図4の経路は、図2の経路に比べて、ウルツ鉱型窒化硼素の安定領域内で、より六方晶窒化硼素の安定領域に近い温度及び圧力（すなわち、ウルツ鉱型窒化硼素の安定領域と六方晶窒化硼素の安定領域の境界近傍の温度及び圧力）で10分以上保持している。このため、図4の経路では、図2の経路よりも、格子欠陥が更に生じやすく、図4の経路で得られた立方晶窒化硼素多結晶体は、図2の経路で得られた立方晶窒化硼素多結晶体に比べて、多結晶体中に多くの格

子欠陥を有し、歪みが大きいため、更に強度が向上すると考えられる。よって、図4の経路で得られた立方晶窒化硼素多結晶を用いた工具は、難削材の高負荷加工においても、更に長い工具寿命を有することができる。

[0132] 図4の経路では、上記式1、上記式2及び上記式3を同時に満たす領域内の温度及び圧力で10分以上保持する工程の後、更に、ウルツ鉱型窒化硼素の安定領域内で昇圧し（図4では約13 GPa）（矢印C3）、該温度（約250℃）及び該圧力（約13 GPa）において、1分以上保持する（図4のc2）。すなわち、図4の経路では、上記式1、上記式2及び上記式3を同時に満たす温度及び圧力で10分以上保持する工程の後に、更に下記式2及び下記式4を満たす領域内の温度及び圧力で1分以上保持する工程を含む。

[0133] 式2： $P \leq -0.085T + 117$

式4： $P > -0.0037T + 11.375$ 。

[0134] このため、図4の経路では、図3の経路よりも、六方晶窒化硼素からウルツ鉱型窒化硼素への変換率が更に向上し、結果として立方晶窒化硼素への変換率も更に向上する。このため、図4の経路で得られた立方晶窒化硼素多結晶は、図3の経路で得られた立方晶窒化硼素多結晶に比べて、立方晶窒化硼素の含有率が増加し、加工時に欠損が生じ難い。よって、該立方晶窒化硼素多結晶を用いた工具は、難削材の高負荷加工においても、更に長い工具寿命を有することができる。

[0135] 図4の経路では、加熱加圧工程により得られた立方晶窒化硼素多結晶を、1700℃以上2500℃以下の温度、及び、8 GPa以上の圧力条件下で3分以上60分以下保持する。これにより、得られた立方晶窒化硼素多結晶は、立方晶窒化硼素の含有率が大きくなり、更に長い工具寿命を達成することができる。

実施例

[0136] 本実施の形態を実施例によりさらに具体的に説明する。ただし、これらの実施例により本実施の形態が限定されるものではない。

[0137] [実施例 1]

実施例 1 では、立方晶窒化硼素多結晶体の製造条件と、得られる立方晶窒化硼素多結晶体の構成（組成、結晶粒のメジアン径、転位密度）と、該立方晶窒化硼素多結晶体を用いた工具で難削材の高負荷加工を行った場合の工具寿命との関係を調べた。

[0138] <立方晶窒化硼素多結晶体の作製>

試料 1-1 ～ 試料 9 の立方晶窒化硼素多結晶体を、下記の手順に従って作製した。

[0139] （準備工程）

六方晶窒化硼素粉末（デンカ社製の「デンカボロンナイトライド」（商品名）、粒径 $5\ \mu\text{m}$ ）を 6 g 準備した。上記の六方晶窒化硼素粉末を、モリブデン製のカプセルに入れ、超高压高温発生装置に設置した。

[0140] （加熱加圧工程及び最終焼結工程）

[試料 1-1、試料 1-3、試料 2-2、試料 3-2、試料 4 ～ 試料 9]

上記の六方晶窒化硼素粉末を、超高压高温発生装置を用いて、表 1 の「開始点」の「温度」及び「圧力」欄に記載される温度及び圧力から、「第 1 段階」の「到達温度」及び「到達圧力」欄に記載される温度及び圧力まで昇温及び／又は昇圧し、「保持時間」の欄に記載される長さで保持した。

[0141] 続いて、温度を維持したまま、表 1 の「第 2 段階」の「到達圧力」欄に記載される圧力まで昇圧し、「保持時間」の欄に記載される長さで保持した。

[0142] 続いて、圧力を維持したまま、表 1 の「第 3 段階」の「到達温度」欄に記載される温度まで昇温し、「保持時間」の欄に記載される長さで保持して立方晶窒化硼素多結晶体を得た。試料 1-1、試料 1-3、試料 2-2、試料 3-2、試料 4 ～ 試料 9 では、「第 3 段階」に記載されている「到達温度」、「到達圧力」及び「保持時間」での高温高压処理は最終焼結工程に該当する。

[0143] [試料 1-2]

上記の六方晶窒化硼素粉末を、超高压高温発生装置を用いて、表 1 の「開

始点」の「温度」及び「圧力」欄に記載される温度及び圧力から、温度を維持したまま、「第１段階」の「到達圧力」欄に記載される圧力まで昇圧し、「保持時間」の欄に記載される長さで保持した。

[0144] 続いて、圧力を維持したまま、表１の「第２段階」の「到達温度」欄に記載される温度まで昇温し、「保持時間」の欄に記載される長さで保持して立方晶窒化硼素多結晶体を得た。試料１－２では、「第２段階」に記載されている「到達温度」、「到達圧力」及び「保持時間」での高温高压処理は最終焼結工程に該当する。

[0145] [試料２－１、試料２－３、試料３－１、試料３－３]

上記の六方晶窒化硼素粉末を、超高压高温発生装置を用いて、表１の「開始点」の「温度」及び「圧力」欄に記載される温度及び圧力から、「第１段階」の「到達温度」及び「到達圧力」欄に記載される温度及び圧力まで昇温及び昇圧し、「保持時間」の欄に記載される長さで保持した。

[0146] 続いて、温度を維持したまま、表１の「第２段階」の「到達圧力」欄に記載される圧力まで昇圧し、「保持時間」の欄に記載される長さで保持した。

[0147] 続いて、温度を維持したまま、表１の「第３段階」の「到達圧力」欄に記載される圧力まで昇圧し、「保持時間」の欄に記載される長さで保持した。

[0148] 続いて、圧力を維持したまま、表１の「第４段階」の「到達温度」欄に記載される温度まで昇温し、「保持時間」の欄に記載される長さで保持して立方晶窒化硼素多結晶体を得た。試料２－１、試料２－３、試料３－１、試料３－３では、「第４段階」に記載されている「到達温度」、「到達圧力」及び「保持時間」での高温高压処理は最終焼結工程に該当する。

[0149] <評価>

(組成の測定)

上記で得られた立方晶窒化硼素多結晶体中の立方晶窒化硼素の含有率を、X線回折法により測定した。X線回折法の具体的な方法は、実施の形態１に示される通りであるため、その説明は繰り返さない。結果を表１の「cBN含有率」欄に示す。

[0150] なお、全ての試料において、cBN、wBN及び圧縮型hBN以外の成分は同定されなかった。

[0151] (転位密度の測定)

上記で得られた立方晶窒化硼素多結晶体中の立方晶窒化硼素の転位密度を、X線回折測定により得られるラインプロファイルを修正Williamson-Hall法及び修正Warren-Averbach法を用いて解析することにより算出した。転位密度の具体的な算出方法は、実施の形態1に示される通りであるため、その説明は繰り返さない。結果を表1の「転位密度」欄に示す。

[0152] (結晶粒のメジアン径d50の測定)

上記で得られた立方晶窒化硼素多結晶体に含まれる結晶粒について、円相当径のメジアン径d50を測定した。具体的な方法は、実施の形態1に示される通りであるため、その説明は繰り返さない。結果を表1の「メジアン径(d50)」欄に示す。

[0153] (切削試験)

上記で得られた立方晶窒化硼素多結晶体を、レーザにより切断して仕上げ加工し、インサート型番NU-CNGA120408(住友電工ハードメタル(株)製)の切削工具を作製した。得られた切削工具を用いて、以下の切削条件でTi6Al4V丸棒(φ200mm、V形状スリット1本あり)の断続切削を行い、工具寿命を評価した。なお、被削材であるTi6Al4V丸棒は難削材である。

[0154] (切削条件)

被削材: Ti6Al4V丸棒(φ200mm、V形状スリット1本あり)

工具形状:

ホルダー型番DCLNR2525(住友電工ハードメタル(株)製)

インサート型番NU-CNGA120408(住友電工ハードメタル(株)製)

切削速度: 180m/min

送り量: 0.1mm/刃

切込み量：0.15 mm

クーラント：WET

なお、上記の切削条件は、難削材の高負荷加工に該当する。

[0155] 上記の切削条件で切削し、逃げ面から観察した工具の欠損量が100 μ m以上となるまでの加工時間を工具寿命として測定した。加工時間が長いほど、耐欠損性に優れ、工具寿命が長いことを示している。結果を表1の「工具寿命」欄に示す。

[0156]

[表1]

Table 1		開始点		加熱加圧工程及び最終焼結工程												立方晶窒化硼素多結晶体				評価
				第1段階			第2段階			第3段階			第4段階							
				試料 No.	温度 (°C)	圧力 (GPa)	到達 温度 (°C)	到達 圧力 (GPa)	保持 時間 (分)	到達 温度 (°C)	到達 圧力 (GPa)	保持 時間 (分)	到達 温度 (°C)	到達 圧力 (GPa)	保持 時間 (分)	到達 温度 (°C)	到達 圧力 (GPa)	保持 時間 (分)	cBN 含有率 (体積%)	
1-1	25	0	25	11.25	10	25	13	15	2000	13	15	-	-	-	25	99.7	0.25	10.9	70	
1-2	25	0	25	13	15	2000	13	15	-	-	-	-	-	-	25	99.5	0.25	10.5	60	
1-3	25	0	25	11.25	10	25	13	1	2000	13	15	-	-	-	25	99.4	0.25	10.7	65	
2-1	25	0	250	0	5	250	10.40	10	250	13	15	2000	13	15	250	99.6	0.25	9.5	58	
2-2	25	0	250	0	5	250	13	15	2000	13	15	-	-	-	250	99.5	0.24	9.2	55	
2-3	25	0	250	0	5	250	10.40	10	250	13	1	2000	13	15	250	99.5	0.24	9.3	56	
3-1	25	0	350	0	5	350	10.05	10	350	13	15	2000	13	15	350	99.5	0.25	9.0	50	
3-2	25	0	350	0	5	350	13	15	2000	13	15	-	-	-	350	99.4	0.25	8.8	45	
3-3	25	0	350	0	5	350	10.05	10	350	13	1	2000	13	15	350	99.4	0.24	8.9	47	
4	25	0	450	0	5	450	13	15	2000	13	15	-	-	-	450	99.4	0.26	8.1	40	
5	25	0	550	0	5	550	13	15	2000	13	15	-	-	-	550	99.5	0.25	7.7	15	
6	25	0	700	0	5	700	13	15	2000	13	15	-	-	-	700	99.4	0.23	5.0	10	
7	25	0	450	0	5	450	11	15	2000	11	15	-	-	-	450	98.7	0.23	8.2	35	
8	25	0	450	0	5	450	9.6	15	2000	9.6	15	-	-	-	450	98.3	0.20	8.2	10	
9	25	0	450	0	5	450	13	1	2000	13	15	-	-	-	450	98.2	0.25	8.3	5	

[試料 1-1 ~ 試料 1-3]

試料 1-1 ~ 試料 1-3 の製造方法は、いずれも実施例に該当する。試料 1-1 ~ 試料 1-3 の立方晶窒化硼素多結晶体は、いずれも立方晶窒化硼素を 98.5 体積%以上含み、立方晶窒化硼素の転位密度が $8 \times 10^{15} / \text{m}^2$ より大きく、結晶粒のメジアン径 d_{50} が $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $0.5 \mu\text{m}$ 以下であり、実施例に該当する。試料 1-1 ~ 試料 1-3 の立方晶窒化硼素多結晶体を用いた工具は、難削材の高負荷加工においても、長い工具寿命を有することが確認された。

[0158] なお、試料 1-1 ~ 試料 1-3 の工具寿命を比べると、試料 1-1 及び試料 1-3 は、試料 1-2 よりも長かった。これは、試料 1-1 及び試料 1-3 は、第 1 段階での到達温度及び到達圧力が、上記式 1、式 2 及び式 3 を同時に満たす温度及び圧力であり、該温度及び該圧力で 10 分以上保持する工程を含むため、該工程を含まない試料 1-2 よりも格子欠陥が生じやすく、強度が大きいためと考えられる。

[0159] 更に、試料 1-1 及び試料 1-3 の工具寿命を比べると、試料 1-1 は、試料 1-3 よりも長かった。これは、試料 1-1 は、試料 1-3 に比べて、第 2 段階での到達温度及び到達圧力（すなわち、ウルツ鉱型窒化硼素の安定領域内）での保持時間が長いため、六方晶窒化硼素からウルツ鉱型窒化硼素への変換率が更に向上し、結果として立方晶窒化硼素への変換率が試料 1-3 よりも高く、立方晶窒化硼素の含有率が大きいためと考えられる。

[0160] [試料 2-1 ~ 試料 2-3]

試料 2-1 ~ 試料 2-3 の製造方法は、いずれも実施例に該当する。試料 2-1 ~ 試料 2-3 の立方晶窒化硼素多結晶体は、いずれも立方晶窒化硼素を 98.5 体積%以上含み、立方晶窒化硼素の転位密度が $8 \times 10^{15} / \text{m}^2$ より大きく、結晶粒のメジアン径 d_{50} が $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $0.5 \mu\text{m}$ 以下であり、実施例に該当する。試料 2-1 ~ 試料 2-3 の立方晶窒化硼素多結晶体を用いた工具は、難削材の高負荷加工においても、長い工具寿命を有することが確認された。

[0161] なお、試料 2-1～試料 2-3 の工具寿命を比べると、試料 2-1 及び試料 2-3 は、試料 2-2 よりも長かった。これは、試料 2-1 及び試料 2-3 は、第 2 段階での到達温度及び到達圧力が、上記式 1、式 2 及び式 3 を同時に満たす温度及び圧力であり、該温度及び該圧力で 10 分以上保持する工程を含むため、該工程を含まない試料 2-2 よりも格子欠陥が生じやすく、強度が大きいためと考えられる。

[0162] 更に、試料 2-1 及び試料 2-3 の工具寿命を比べると、試料 2-1 は、試料 2-3 よりも長かった。これは、試料 2-1 は、試料 2-3 に比べて、第 3 段階の到達温度及び到達圧力（すなわち、ウルツ鉱型窒化硼素の安定領域内）での保持時間が長いため、六方晶窒化硼素からウルツ鉱型窒化硼素への変換率が更に向上し、結果として立方晶窒化硼素への変換率が試料 2-3 よりも高く、立方晶窒化硼素の含有率が大きいためと考えられる。

[0163] [試料 3-1～試料 3-3]

試料 3-1～試料 3-3 の製造方法は、いずれも実施例に該当する。試料 3-1～試料 3-3 の立方晶窒化硼素多結晶体は、いずれも立方晶窒化硼素を 98.5 体積%以上含み、立方晶窒化硼素の転位密度が $8 \times 10^{15} / \text{m}^2$ より大きく、結晶粒のメジアン径 d_{50} が $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $0.5 \mu\text{m}$ 以下であり、実施例に該当する。試料 3-1～試料 3-3 の立方晶窒化硼素多結晶体を用いた工具は、難削材の高負荷加工においても、長い工具寿命を有することが確認された。

[0164] なお、試料 3-1～試料 3-3 の工具寿命を比べると、試料 3-1 及び試料 3-3 は、試料 3-2 よりも長かった。これは、試料 3-1 及び試料 3-3 は、第 2 段階での到達温度及び到達圧力が、上記式 1、式 2 及び式 3 を同時に満たす温度及び圧力であり、該温度及び該圧力で 10 分以上保持する工程を含むため、該工程を含まない試料 3-2 よりも格子欠陥が生じやすく、強度が大きいためと考えられる。

[0165] 更に、試料 3-1 及び試料 3-3 の工具寿命を比べると、試料 3-1 は、試料 3-3 よりも長かった。これは、試料 3-1 は、試料 3-3 に比べて、

第3段階での到達温度及び到達圧力（すなわち、ウルツ鉱型窒化硼素の安定領域内）での保持時間が長いため、六方晶窒化硼素からウルツ鉱型窒化硼素への変換率が更に向上し、結果として立方晶窒化硼素への変換率が試料3-3よりも高く、立方晶窒化硼素の含有率が大きいためと考えられる。

[0166] [試料4、試料7]

試料4及び試料7の製造方法は、いずれも実施例に該当する。試料4及び試料7の立方晶窒化硼素多結晶体は、いずれも立方晶窒化硼素を98.5体積%以上含み、立方晶窒化硼素の転位密度が $8 \times 10^{15} / \text{m}^2$ より大きく、結晶粒のメジアン径 d_{50} が $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $0.5 \mu\text{m}$ 以下であり、実施例に該当する。試料4及び試料7の立方晶窒化硼素多結晶体を用いた工具は、難削材の高負荷加工においても、長い工具寿命を有することが確認された。

[0167] なお、試料4及び試料7の工具寿命を比べると、試料4の方が長かった。これは、試料4は、試料7よりも、最終焼結工程における圧力が高く、立方晶窒化硼素の含有率が大きいためと考えられる。

[0168] [試料5、試料6]

試料5及び試料6の製造方法は、いずれもウルツ鉱型窒化硼素の安定領域内への突入温度が 500°C を超えており、比較例に該当する。試料5及び試料6の立方晶窒化硼素多結晶体は、いずれも立方晶窒化硼素の転位密度が $8 \times 10^{15} / \text{m}^2$ 以下であり、比較例に該当する。試料5及び試料6の立方晶窒化硼素多結晶体を用いた工具は、工具寿命が短かった。これは、試料5及び試料6の製造方法では、ウルツ鉱型窒化硼素の安定領域内への突入温度が 500°C を超えているため、格子欠陥が生じ難く、得られた立方晶窒化硼素多結晶体において転位密度が小さくなり、強度が低下したためと考えられる。

[0169] [試料8]

試料8の製造方法は、ウルツ鉱型窒化硼素の安定領域内の温度及び圧力で10分以上保持する工程を含まず、比較例に該当する。試料8の立方晶窒化硼素多結晶体は、立方晶窒化硼素の含有率が98.3体積%であり、比較例に該当する。試料8の立方晶窒化硼素多結晶体を用いた工具は、工具寿命が

短かった。これは、試料 8 の製造方法はウルツ鉱型窒化硼素の安定領域内の温度及び圧力で 10 分以上保持する工程を含まないため、六方晶窒化硼素からウルツ鉱型窒化硼素への変換率が低く、結果として立方晶窒化硼素への変換率も低くなり、得られた立方晶窒化硼素多結晶体の立方晶窒化硼素の含有率が小さいためと考えられる。また、試料 8 の製造方法は、試料 4 及び試料 7 に比べて、最終焼結工程における焼結圧力が低いため、立方晶窒化硼素への変換率が低くなり、得られた立方晶窒化硼素多結晶体において立方晶窒化硼素の含有率が小さくなり、結果として、試料 8 の立方晶窒化硼素多結晶体は、試料 4 及び試料 7 に比べて、工具寿命が短くなったと考えられる。

[0170] [試料 9]

試料 9 の製造方法は、ウルツ鉱型窒化硼素の安定領域内の温度及び圧力で 10 分以上保持する工程を含まず、比較例に該当する。試料 9 の立方晶窒化硼素多結晶体は、立方晶窒化硼素の含有率が 98.2 体積%であり、比較例に該当する。試料 9 の立方晶窒化硼素多結晶体を用いた工具は、工具寿命が短かった。これは、試料 9 の製造方法はウルツ鉱型窒化硼素の安定領域内の温度及び圧力で 10 分以上保持する工程を含まないため、六方晶窒化硼素からウルツ鉱型窒化硼素への変換率が低く、結果として立方晶窒化硼素への変換率も低くなり、得られた立方晶窒化硼素多結晶体において立方晶窒化硼素の含有率が小さいためと考えられる。また、試料 9 の製造方法は、試料 4 に比べて、ウルツ鉱型窒化硼素の安定領域内での保持時間が短いため、立方晶窒化硼素への変換率が低くなり、得られた立方晶窒化硼素多結晶体において立方晶窒化硼素の含有率が小さくなり、結果として、試料 9 の立方晶窒化硼素多結晶体は、試料 4 に比べて、工具寿命が短くなったと考えられる。

[0171] [実施例 2]

実施例 2 では、立方晶窒化硼素多結晶体の製造条件と、得られる立方晶窒化硼素多結晶体の構成（組成、結晶粒のメジアン径、転位密度）と、該立方晶窒化硼素多結晶体を用いた工具で鉄系材料の高負荷加工を行った場合の工具寿命との関係を調べた。

[0172] <立方晶窒化硼素多結晶体の作製>

試料 1 0 ～ 試料 1 6 の立方晶窒化硼素多結晶体を、下記の手順に従って作製した。

[0173] (準備工程)

六方晶窒化硼素粉末（デンカ社製の「デンカボロンナイトライド」（商品名）、粒径 $5\ \mu\text{m}$ ）を 6 g 準備した。上記の六方晶窒化硼素粉末を、モリブデン製のカプセルに入れ、超高压高温発生装置に設置した。

[0174] (加熱加圧工程及び最終焼結工程)

[試料 1 ～ 試料 1 6]

上記の六方晶窒化硼素粉末を、超高压高温発生装置を用いて、表 1 の「開始点」の「温度」及び「圧力」欄に記載される温度及び圧力から、圧力を維持したまま、「第 1 段階」の「到達温度」欄に記載される温度まで昇温し、「保持時間」の欄に記載される長さで保持した。

[0175] 続いて、温度を維持したまま、表 1 の「第 2 段階」の「到達圧力」欄に記載される圧力まで昇圧し、「保持時間」の欄に記載される長さで保持した。

[0176] 続いて、圧力を維持したまま、表 1 の「第 3 段階」の「到達温度」欄に記載される温度まで昇温し、「保持時間」の欄に記載される長さで保持して立方晶窒化硼素多結晶体を得た。なお、「第 3 段階」に記載されている「到達温度」、「到達圧力」及び「保持時間」での高温高压処理は最終焼結工程に該当する。

[0177] <評価>

(組成の測定)

上記で得られた立方晶窒化硼素多結晶体中の立方晶窒化硼素の含有率を、X線回折法により測定した。X線回折法の具体的な方法は、実施の形態 1 に示される通りであるため、その説明は繰り返さない。結果を表 2 の「c B N 含有率」欄に示す。

[0178] (転位密度の測定)

上記で得られた立方晶窒化硼素多結晶体中の立方晶窒化硼素の転位密度を

、X線回折測定により得られるラインプロファイルを修正Williamson-Hall法及び修正Warren-Averbach法を用いて解析することにより算出した。転位密度の具体的な算出方法は、実施の形態1に示される通りであるため、その説明は繰り返さない。結果を表2の「転位密度」欄に示す。

[0179] (結晶粒のメジアン径 d_{50} の測定)

上記で得られた立方晶窒化硼素多結晶体に含まれる結晶粒について、円相当径のメジアン径 d_{50} を測定した。具体的な方法は、実施の形態1に示される通りであるため、その説明は繰り返さない。結果を表2の「メジアン径 (d_{50})」欄に示す。

[0180] (切削試験)

上記で得られた立方晶窒化硼素多結晶体を、レーザにより切断して仕上げ加工し、インサート型番SNEW1203ADTR (住友電気ハードメタル (株) 製) の切削工具を作製した。得られた切削工具を用いて、以下の切削条件でねずみ鋳鉄FC300ブロック材 (80 mm × 300 mm × 150 mm) の正面フライス加工を行い、工具寿命を評価した。

[0181] (切削条件)

被削材：ねずみ鋳鉄FC300ブロック材 (80 mm × 300 mm × 150 mm)

工具形状：

カッタ型番FMU4100R (住友電気ハードメタル (株) 製)

インサート型番NU-CNGA120408 (住友電気ハードメタル (株) 製)

切削速度：2400 m/min

送り量：0.15 mm/刃

切込み量：0.4 mm

クーラント：DRY

なお、上記の切削条件は、鉄系材料の高負荷加工に該当する。

[0182] 上記の切削条件で切削し、逃げ面から観察した工具の欠損量が250 μ m

以上となるまでの加工時間を工具寿命として測定した。加工時間が長いほど、耐欠損性に優れ、工具寿命が長いことを示している。結果を表2の「工具寿命」欄に示す。

[0183] [表2]

試料 No.		開始点		加熱加圧工程及び最終焼結工程												立方晶窒化硼素多結晶体				評価
				第1段階			第2段階			第3段階			wBN							
				到達 温度 (°C)	到達 圧力 (GPa)	到達 保持 時間 (分)	到達 温度 (°C)	到達 圧力 (GPa)	到達 保持 時間 (分)	到達 温度 (°C)	到達 圧力 (GPa)	到達 保持 時間 (分)	安定領域 突入温度 (°C)	cBN 含有率 (体積%)	メジアン径 (d50) (μm)	転位 密度 (×10 ¹⁵ /m ²)	工具 寿命 (分)			
10	25	0	200	0	5	200	15	15	2300	15	2	200	98.8	0.08	9.4	110				
11	25	0	200	0	5	200	15	15	2300	15	11	200	99.0	0.15	9.4	150				
12	25	0	200	0	5	200	15	15	2300	15	25	200	99.2	0.46	9.5	180				
13	25	0	200	0	5	200	15	15	2300	15	70	200	99.1	0.59	9.5	100				
14	25	0	200	0	5	200	15	15	1650	15	11	200	98.8	0.09	9.4	115				
15	25	0	200	0	5	200	15	15	2550	15	25	200	99.2	0.60	9.5	90				
16	25	0	1000	0	5	1000	15	15	2300	15	25	1000	99.3	0.45	6.6	20				

[0184] <考察>

[試料 1 0]

試料 1 0 の製造方法は、第 3 段階（最終焼結工程）における保持時間が 3 分未満（2 分）であり、比較例に該当する。試料 1 0 の立方晶窒化硼素多結晶体は、結晶粒のメジアン径 d_{50} が $0.1 \mu\text{m}$ 未満（ $0.08 \mu\text{m}$ ）であり、比較例に該当する。試料 1 0 の立方晶窒化硼素多結晶体を用いた工具は、工具寿命が短かった。これは、試料 1 0 では、最終焼結工程での保持時間が短かったため、粒成長が不十分となり、結晶粒のメジアン径 d_{50} が小さくなったためと考えられる。

[0185] [試料 1 1 及び試料 1 2]

試料 1 1 及び試料 1 2 の製造方法は、いずれも実施例に該当する。試料 1 1 及び試料 1 2 の立方晶窒化硼素多結晶体は、いずれも立方晶窒化硼素を 98.5 体積%以上含み、立方晶窒化硼素の転位密度が $8 \times 10^{15} / \text{m}^2$ より大きく、結晶粒のメジアン径 d_{50} が $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $0.5 \mu\text{m}$ 以下であり、実施例に該当する。試料 1 1 及び試料 1 2 の立方晶窒化硼素多結晶体を用いた工具は、鉄系材料の高負荷加工においても、長い工具寿命を有することが確認された。

[0186] [試料 1 3]

試料 1 3 の製造方法は、第 3 段階（最終焼結工程）における保持時間が 60 分超（70 分）であり、比較例に該当する。試料 1 3 の立方晶窒化硼素多結晶体は、結晶粒のメジアン径 d_{50} が $0.5 \mu\text{m}$ 超（ $0.59 \mu\text{m}$ ）であり、比較例に該当する。試料 1 3 の立方晶窒化硼素多結晶体を用いた工具は、工具寿命が短かった。これは、試料 1 3 では、最終焼結工程での保持時間が長かったため、粒成長が過剰に進み、結晶粒のメジアン径 d_{50} が大きくなったためと考えられる。

[0187] [試料 1 4]

試料 1 4 の製造方法は、第 3 段階（最終焼結工程）の温度が 1700°C 未満（ 1650°C ）であり、比較例に該当する。試料 1 4 の立方晶窒化硼素多

結晶体は、結晶粒のメジアン径 d_{50} が $0.1 \mu\text{m}$ 未満 ($0.09 \mu\text{m}$) であり、比較例に該当する。試料 14 の立方晶窒化硼素多結晶体を用いた工具は、工具寿命が短かった。これは、試料 14 では、最終焼結工程の温度が低かったため、粒成長が不十分となり、結晶粒のメジアン径 d_{50} が小さくなったためと考えられる。

[0188] [試料 15]

試料 15 の製造方法は、第 3 段階（最終焼結工程）の温度が 2500°C 超 (2550°C) であり、比較例に該当する。試料 15 の立方晶窒化硼素多結晶体は、結晶粒のメジアン径 d_{50} が $0.5 \mu\text{m}$ 超 ($0.60 \mu\text{m}$) であり、比較例に該当する。試料 15 の立方晶窒化硼素多結晶体を用いた工具は、工具寿命が短かった。これは、試料 15 では、最終焼結工程の温度が高かったため、粒成長が過剰に進み、結晶粒のメジアン径 d_{50} が大きくなったためと考えられる。

[0189] [試料 16]

試料 16 の製造方法は、ウルツ鉱型窒化硼素の安定領域への突入温度が 500°C を超えており (1000°C) であり、比較例に該当する。試料 16 の立方晶窒化硼素多結晶体は、立方晶窒化硼素の転位密度が $8 \times 10^{15} / \text{m}^2$ 以下 ($6.6 \times 10^{15} / \text{m}^2$) であり、比較例に該当する。試料 16 の立方晶窒化硼素多結晶体を用いた工具は、工具寿命が短かった。これは、試料 16 では、ウルツ鉱型窒化硼素の安定領域内への突入温度が 500°C を超えているため、格子欠陥が生じ難く、転位密度が小さくなり、強度が低下したためと考えられる。

[0190] 以上のように本開示の実施の形態および実施例について説明を行なったが、上述の各実施の形態および実施例の構成を適宜組み合わせたり、様々に変形することも当初から予定している。

[0191] 今回開示された実施の形態および実施例はすべての点で例示であって、制限的なものではないと考えられるべきである。本開示の範囲は上記した実施の形態および実施例ではなく請求の範囲によって示され、請求の範囲と均等

の意味、および範囲内のすべての変更が含まれることが意図される。

請求の範囲

- [請求項1] 立方晶窒化硼素を98.5体積%以上含む立方晶窒化硼素多結晶体であって、
- 前記立方晶窒化硼素の転位密度は $8 \times 10^{15} / \text{m}^2$ より大きく、
- 前記立方晶窒化硼素多結晶体は、複数の結晶粒を含み、
- 前記複数の結晶粒の円相当径のメジアン径d50は0.1 μm 以上0.5 μm 以下である、立方晶窒化硼素多結晶体。
- [請求項2] 前記転位密度は $9 \times 10^{15} / \text{m}^2$ 以上である、請求項1に記載の立方晶窒化硼素多結晶体。
- [請求項3] 請求項1又は請求項2に記載の立方晶窒化硼素多結晶体の製造方法であって、
- 六方晶窒化硼素粉末を準備する工程と、
- 前記六方晶窒化硼素粉末を、ウルツ鉱型窒化硼素の安定領域内の温度及び圧力を通過して、1700℃以上2500℃以下の温度、及び、8GPa以上の圧力まで加熱加圧する工程と、
- 前記加熱加圧する工程により得られた立方晶窒化硼素多結晶体を、1700℃以上2500℃以下の温度、及び、8GPa以上の圧力条件下で3分以上60分以下保持する工程とを備え、
- 前記ウルツ鉱型窒化硼素の安定領域は、温度をT℃、圧力をPGPaとした時に、下記式1及び下記式2を同時に満たす領域であり、
- 式1： $P \geq -0.0037T + 11.301$
- 式2： $P \leq -0.085T + 117$
- 前記加熱加圧する工程において、前記ウルツ鉱型窒化硼素の安定領域への突入温度は500℃以下であり、
- 前記加熱加圧する工程は、前記ウルツ鉱型窒化硼素の安定領域内の温度及び圧力で10分以上保持する工程を含む、立方晶窒化硼素多結晶体の製造方法。
- [請求項4] 前記突入温度は300℃以下である、請求項3に記載の立方晶窒化

硼素多結晶体の製造方法。

[請求項5] 前記加熱加圧する工程は、前記ウルツ鉱型窒化硼素の安定領域内の温度及び圧力で15分以上保持する工程を含む、請求項3又は請求項4に記載の立方晶窒化硼素多結晶体の製造方法。

[請求項6] 前記加熱加圧する工程は、温度を $T^{\circ}\text{C}$ 、圧力を $P\text{ GPa}$ とした時に、下記式1、下記式2及び下記式3を同時に満たす領域内の温度及び圧力で10分以上保持する工程を含む、

$$\text{式1 : } P \geq -0.0037T + 11.301$$

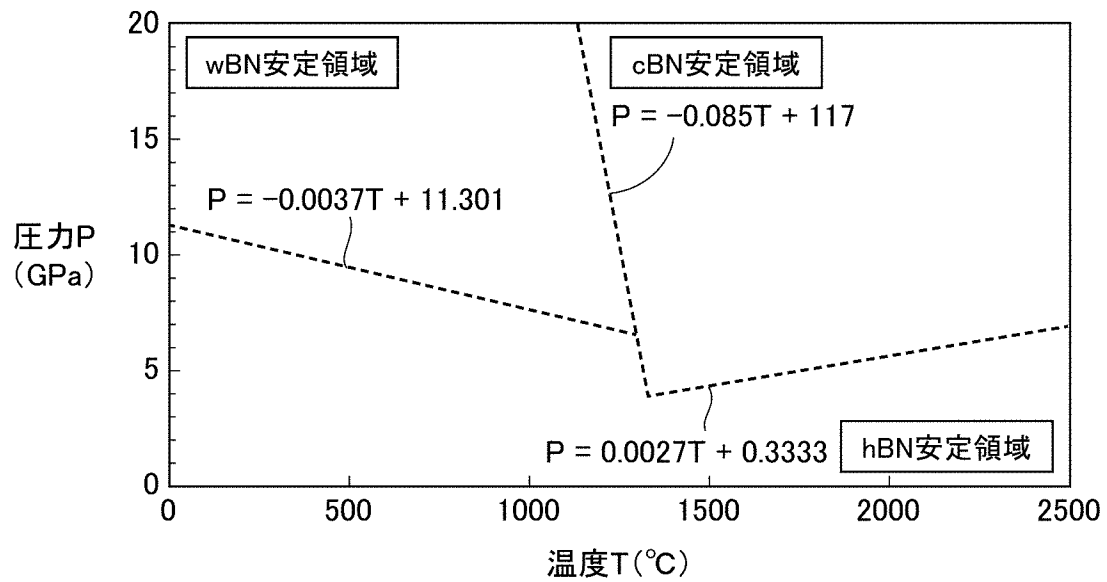
$$\text{式2 : } P \leq -0.085T + 117$$

$$\text{式3 : } P \leq -0.0037T + 11.375$$

請求項3から請求項5のいずれか1項に記載の立方晶窒化硼素多結晶体の製造方法。

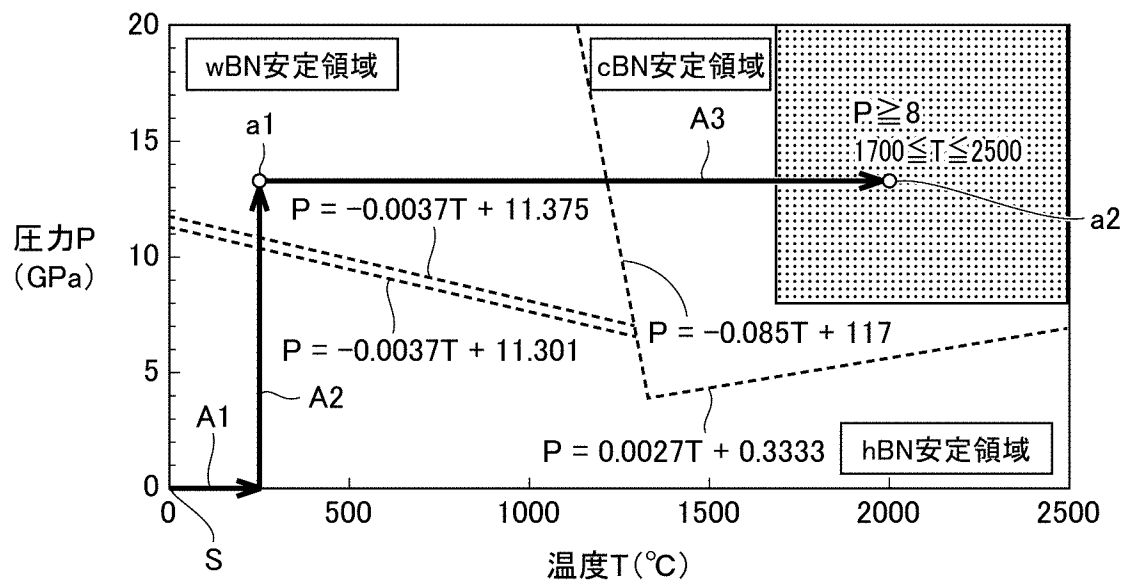
[図1]

FIG.1



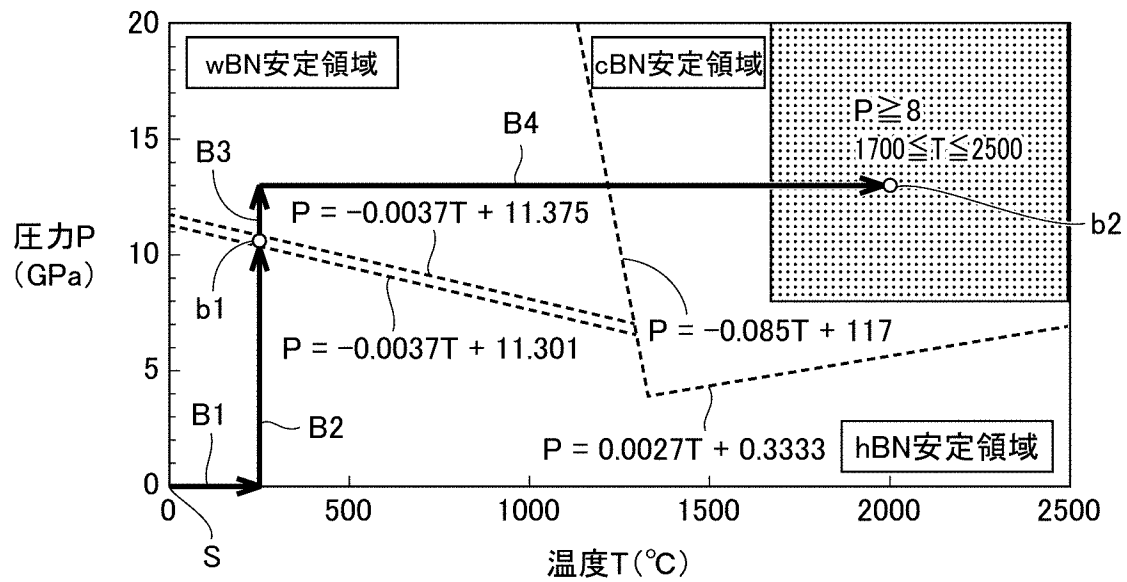
[図2]

FIG.2



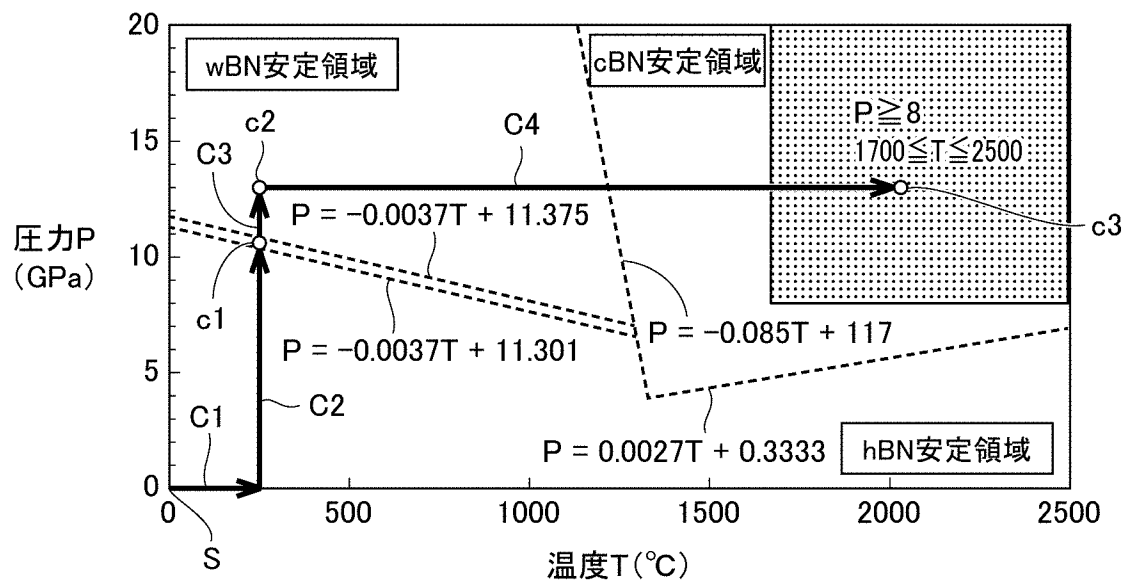
[図3]

FIG.3



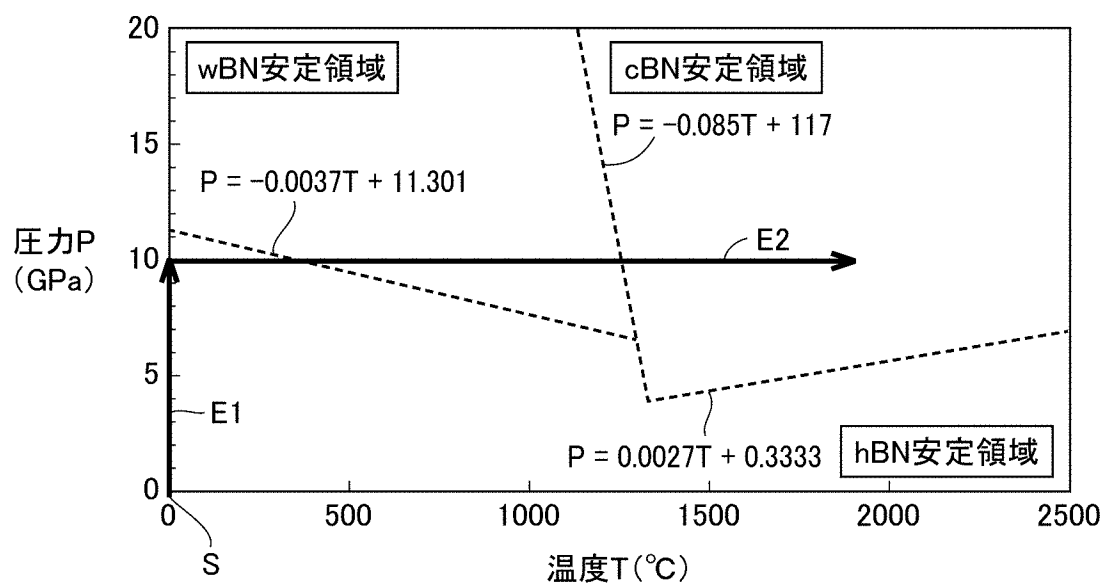
[図4]

FIG.4



[図5]

FIG.5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/001436

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B 35/5831(2006.01)i; B23B 27/14(2006.01)i; B23B 27/20(2006.01)i; C04B 35/645(2006.01)i

FI: C04B35/5831; B23B27/20; C04B35/645; B23B27/14 B

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C04B35/5831; B23B27/14; B23B27/20; C04B35/645

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JSTChina/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2014-80323 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) 08.05.2014 (2014-05-08) claims	1-6
A	JP 11-246271 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) 14.09.1999 (1999-09-14) claims	1-6
A	JP 2015-202981 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) 16.11.2015 (2015-11-16) claims	1-6
A	WO 2018/066261 A1 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) 12.04.2018 (2018-04-12) claims	1-6
A	JP 61-17406 A (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 25.01.1986 (1986-01-25) claims	1-6
A	JP 58-2269 A (BELORUSS TEKH POLITEKHNI INST) 07.01.1983 (1983-01-07) claims	1-6



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

04 March 2020 (04.03.2020)

Date of mailing of the international search report

31 March 2020 (31.03.2020)

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/001436

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2014-80323 A	08 May 2014	(Family: none)	
JP 11-246271 A	14 Sep. 1999	(Family: none)	
JP 2015-202981 A	16 Nov. 2015	(Family: none)	
WO 2018/066261 A1	12 Apr. 2018	US 2019/0248652 A1 claims EP 3333141 A1 CN 108349821 A	
JP 61-17406 A	25 Jan. 1986	US 4289503 A claims EP 22177 A1	
JP 58-2269 A	07 Jan. 1983	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C04B 35/5831(2006.01)i; B23B 27/14(2006.01)i; B23B 27/20(2006.01)i; C04B 35/645(2006.01)i FI: C04B35/5831; B23B27/20; C04B35/645; B23B27/14 B										
B. 調査を行った分野										
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C04B35/5831; B23B27/14; B23B27/20; C04B35/645										
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2020年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年
日本国実用新案公報	1922 - 1996年									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年									
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） JSTPlus/JSTChina/JST7580 (JDreamII)										
C. 関連すると認められる文献										
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号								
A	JP 2014-80323 A（住友電気工業株式会社）08.05.2014（2014 - 05 - 08） 特許請求の範囲	1-6								
A	JP 11-246271 A（住友電気工業株式会社）14.09.1999（1999 - 09 - 14） 特許請求の範囲	1-6								
A	JP 2015-202981 A（住友電気工業株式会社）16.11.2015（2015 - 11 - 16） 特許請求の範囲	1-6								
A	WO 2018/066261 A1（住友電気工業株式会社）12.04.2018（2018 - 04 - 12） 請求の範囲	1-6								
A	JP 61-17406 A（ゼネラル・エレクトリック・カンパニー）25.01.1986（1986 - 01 - 25） 特許請求の範囲	1-6								
A	JP 58-2269 A（ペロルススキー・ポリテクニチエスキー・インステイテユト） 07.01.1983（1983 - 01 - 07） 特許請求の範囲	1-6								
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。										
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献										
国際調査を完了した日 04.03.2020		国際調査報告の発送日 31.03.2020								
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 西垣 歩美 4T 1190 電話番号 03-3581-1101 内線 3416								

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/001436

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2014-80323	A	08.05.2014	(ファミリーなし)	
JP	11-246271	A	14.09.1999	(ファミリーなし)	
JP	2015-202981	A	16.11.2015	(ファミリーなし)	
WO	2018/066261	A1	12.04.2018	US 2019/0248652	A1
				Claims	
				EP 3333141	A1
				CN 108349821	A
JP	61-17406	A	25.01.1986	US 4289503	A
				Claims	
				EP 22177	A1
JP	58-2269	A	07.01.1983	(ファミリーなし)	