

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月28日現在

機関番号：11401

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21560075

研究課題名（和文） 燃焼炎によるタングステンカーバイドへのナノ結晶ダイヤモンド皮膜合成と接合強度評価

研究課題名（英文） Synthesis of Nanocrystalline Diamond Films on Tungsten Carbide by Flame combustion and Evaluation of Bonding Strength of Synthesized Films

研究代表者

高橋 護（TAKAHASHI MAMORU）

秋田大学・工学資源学研究科・准教授

研究者番号：90261651

研究成果の概要（和文）：本研究では、燃焼炎により界面はく離を抑制しながらダイヤモンド結晶のナノ結晶化を行った皮膜をタングステンカーバイド基板上に合成することを目的に実験を行った。また、得られた合成皮膜の接合強度を引っかき試験により定量的に求め、検討を行った。以上のことより、以下のような結果を得た。

- ・モリブデン基板上へ燃焼炎によってマイクロ結晶上にナノ結晶ダイヤモンド皮膜の合成が可能となった。
- ・タングステンカーバイド基板上へ燃焼炎によってマイクロ結晶上にナノ結晶ダイヤモンド皮膜の合成が可能となった。
- ・合成皮膜の引っかき試験によりナノ結晶ダイヤモンド皮膜の接合強度を定量的に求めることができた。
- ・合成条件を変化させることにより合成皮膜の結晶性ならびに接合強度に影響を与えることを確認した。

研究成果の概要（英文）： In this study, to obtain nanocrystalline diamond films and to achieve good adhesion, diamond films were synthesized on tungsten carbide surface by flame combustion. To obtain the bonding strength of synthesized films, the scratch test was performed, and the bonding strength was determined and discussed.

- ・ The diamond nanocrystallites on the microcrystallites was synthesized on molybdenum substrate surface by flame combustion.
- ・ The diamond nanocrystallites on the microcrystallites was synthesized on tungsten carbide substrate surface, too.
- ・ The bonding strength of synthesized films was determined by the scratch test.
- ・ The diamond crystallites and the bonding strength of synthesized films were affected by the synthesis conditions.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	800,000	240,000	1,040,000
2010年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2011年度	1,600,000	480,000	2,080,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・機械材料・材料力学

キーワード：ダイヤモンド皮膜，材料加工・処理，表面・界面物性

1. 研究開始当初の背景

(1)ダイヤモンドは高硬度，耐摩耗性，低い摩擦係数，高い熱伝導率等の優れた性質を有するため，研磨や切削工具等の工業用に幅広く利用されている．また，近年，切削性能や工具寿命の向上，高速切削かつ切削時間の短縮を目的に，CVD法によりダイヤモンドを用いた工具の開発が盛んに行われており，歯科用回転切削工具上にダイヤモンド皮膜を施す技術や，バイトやドリル上への皮膜や，ダイヤモンドで強化された複合材料の開発等が行われている．この中でも，超硬合金であるタングステンカーバイド（WC）上にダイヤモンドを皮膜する研究が注目されている．しかしながら，一般に金属上にダイヤモンド皮膜を施した場合，核密度がとても低く，その皮膜と金属の接合強度が低くなり，容易に金属上からはく離しやすいといった問題がある．

(2)近年，工作物の加工表面の粗さ精度，切削寿命を向上させるためダイヤモンド結晶のナノ結晶化が求められ，研究開発が行われている．さらに，ダイヤモンド結晶のナノ結晶化により機械的，電気的，光学的特性を向上させる研究や，最近ではバイオデバイス等への適用の研究も行われている．しかしながら，これらのダイヤモンド結晶のナノ結晶化は，通常のCVD法等においては装置が大掛かりなものとなり，ダイヤモンドを成長させる時間が15時間以上と非常に長時間にわたるといった問題もある．

(3)ここで，申請者らは，CVD法の一種であり大気中でアセチレン-酸素燃焼炎によるダイヤモンド合成に着目してきた．燃焼炎法は，装置が安定，安全，安価で簡単あり，合成速度が他の方法に比べて数倍から10倍ほど極めて速い，電力が不要である，平面や凹凸面にも合成可能である等が挙げられ様々な工業的に有利な特徴を持っている．したがって申請者らは，この大気中でアセチレン-酸素燃焼炎によるダイヤモンド合成法を応用して，モリブデン（Mo）基板表面にダイヤモンド皮膜が初めから強固に接合されるような合成を試みてきた．しかしながら，ダイヤモンド合成後に熱応力により界面はく離してしまう問題がある．

(4)そこで，界面はく離の抑制を考慮した新たな合成方法として，ダイヤモンドの合成途中に皮膜の表面温度を段階的に変化させる合成法を提案し，界面はく離を防ぐ合成法を確立してきた．この方法を応用して，歯科用回転切削工具上に燃焼炎法により界面はく離を抑制しながらダイヤモンド皮膜を合成し，接着強度が高いダイヤモンド皮膜を作成し，その性能評価を行う研究を行ってきた．こ

でタングステン（W），WCへの燃焼炎法によるダイヤモンド皮膜合成，ならびに接着の可能性の評価を行い，W，WC上へ接合強度の高いダイヤモンド皮膜合成の最適条件の評価を行っている．

(5)しかしながら，燃焼炎法によるWC基板に界面はく離の抑制を考慮したナノ結晶ダイヤモンド皮膜を合成する研究は見あたらない．さらに，合成された皮膜の接合強度を定量的に評価している研究も見あたらないのが現状である．

2. 研究の目的

本研究では，現在まで確立してきた合成方法，ならびに最適条件を応用して，燃焼炎法により界面はく離を抑制しながらダイヤモンド結晶のナノ結晶化を行ったダイヤモンド皮膜をWC基板上に合成し，その接合強度の定量化を行うことを目的とする．そのため，燃焼炎法により様々な合成条件を用いダイヤモンド皮膜合成を行い，以下のことを明らかにする．

- Mo基板上への燃焼炎法によるナノ結晶ダイヤモンド皮膜の合成，接合の可能性
- WC基板上への燃焼炎法によるナノ結晶ダイヤモンド皮膜の合成，接合の可能性
- ナノ結晶化の際のWC基板における接合表面の前処理である化学処理による接合強度への影響
- ナノ結晶ダイヤモンド皮膜を施したWC基板の引っかかり試験によるダイヤモンド皮膜の接合強度の定量化

3. 研究の方法

(1)ダイヤモンド結晶の超微細化についてメタン-水素ガスに窒素が有効であることが研究されている．さらに，申請者らは，高純度アセチレン-酸素に窒素を添加した際，窒素がダイヤモンド合成に影響を与えていることを確認している．したがって，本研究においても通常のアセチレン-酸素を用いた燃焼炎によりダイヤモンドを合成する際に窒素に注目し，アセチレン-酸素に窒素を添加することで，ダイヤモンド結晶の微細化が可能と考えた．また，燃焼炎の白心から基板表面までの距離を変化させることでダイヤモンド結晶の成長速度をコントロールすることが可能なことがわかっており，ダイヤモンド結晶の微細化が可能と考えた．

(2)①図1に示すような現有設備である燃焼炎法によりダイヤモンドを合成することが可能な実験装置を使用した．この実験装置は窒素を添加することが可能である．まず，基礎実験としてMo基板上に，燃焼炎法によりナノ結晶ダイヤモンド合成を行った．この際，

ナノ結晶ダイヤモンドが合成可能な添加する窒素の流量，ならびにダイヤモンド結晶の成長速度をコントロールできる燃焼炎の白心から基板表面までの距離の最適値を求めた。

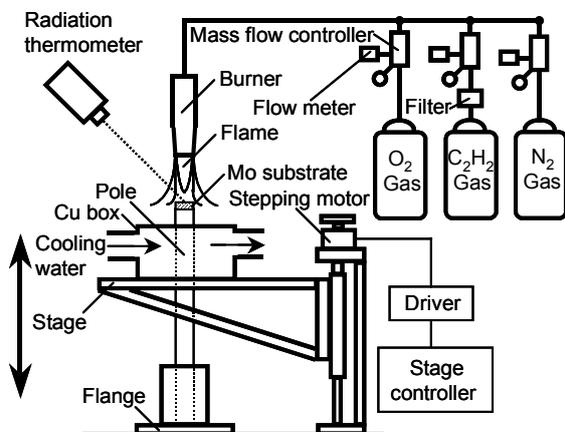


図1 燃焼炎によるダイヤモンド皮膜合成装置

②申請者らは皮膜の表面温度を段階的に変化させる合成法を提案し接合強度が高いダイヤモンドを合成してきた。そこで，この段階的に温度を変化させる方法を用いて Mo 基板上にダイヤモンドの合成を行い，その接合状況を確認した。

③Mo 基板の表面形状がダイヤモンド皮膜の接合に影響を与えることがわかっている。よって，ダイヤモンドを合成する前に基板の前処理として，スクラッチ処理を行うことで基板表面の粗さを変化させナノ結晶ダイヤモンド皮膜を合成し，これらの影響を接合状況により確認し，最適な前処理条件を決定した。

④合成されたダイヤモンド皮膜を走査型電子顕微鏡 (SEM)，X線回折装置 (XRD) によりその結晶形状や成分等の特性を評価した。

(2)①図1の実験装置を使用し，W 支柱上の WC 基板上に，燃焼炎法によりナノ結晶ダイヤモンド合成を行った。この際，Mo 基板上で得られたナノ結晶ダイヤモンドを合成することが可能な窒素流量，ならびに燃焼炎の白心から基板表面までの距離の最適値を参考とした。

②この際，段階的に温度を変化させる方法を用いて WC 基板上にナノ結晶ダイヤモンドの合成を行い，その接合状況を確認した。

③ダイヤモンドを合成する前に WC 基板の前処理の化学処理として Murakami 溶液 (水:100ml，ヘキサシアノ鉄酸カリウム ($K_3[Fe(CN)_6]$):10g，水酸化カリウム (KOH):10g) によるエッチングを行い，基板表面の粗さを変化させナノ結晶ダイヤモ

ンド皮膜を合成した。また，WC の焼結材としてコバルトが混入されており，このコバルトがダイヤモンド合成を阻害しグラファイトの生成を促進し，接合強度を低下させることがわかっている。そのため，酸溶液によりコバルトを除去し合成を行った。これらの影響を接合状況により確認し，最適な前処理条件を決定した。

④合成されたダイヤモンド皮膜を SEM，XRD によりその結晶形状や成分等の特性を評価した。

(3)①引っかかり試験を行うための引っかかり試験用の試験装置を製作した。

②引っかかり試験は，図2に示すように合成ナノ結晶ダイヤモンド皮膜試料に AE センサを取り付け，垂直方向から荷重をかけたダイヤモンド圧子により合成皮膜試料をステッピングモータである一定速度で水平方向に移動させ行った。その際に AE センサからプリアンプ，ディスクリミネータを介しはく離が生じる限界荷重を測定した。

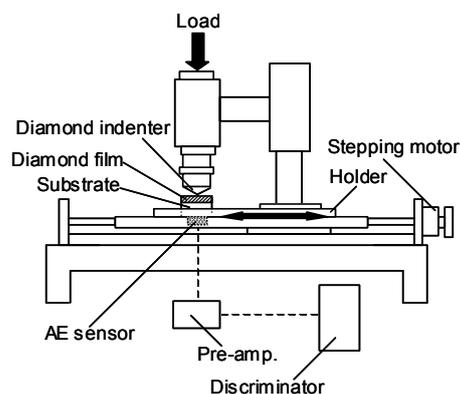


図2 合成ダイヤモンド皮膜引っかかり試験装置

③得られた限界荷重と引っかかり痕からせん断応力を求め，接合強度を定量的に求め，接合強度の検討を行った。

4. 研究成果

(1)①基礎実験としてモリブデン (Mo) 基板上への燃焼炎によるナノ結晶ダイヤモンド皮膜の合成，接合の可能性について検討した。まず，窒素をアセチレン-酸素ガスに添加し，この際の窒素流量を変化させ合成を行い，ナノ結晶ダイヤモンドの合成が可能か確かめた。

②通常市販されているアセチレンを用い窒素添加流量を変化させ燃焼炎によりダイヤモンド合成を行った結果，図3に示すように，Mo 基板上のマイクロダイヤモンド結晶上にナノ結晶ダイヤモンドを合成することが可能となった。しかしながら，合成されたナノ結晶ダイヤモンドが密な状態とはならなかった。

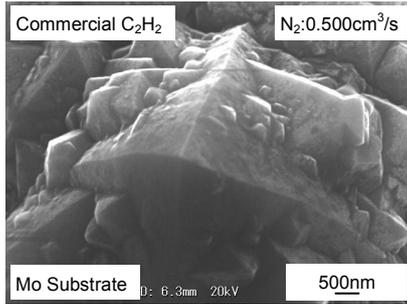


図3 モリブデン基板に通常市販されているアセチレンを用いた燃焼炎により合成したダイヤモンド皮膜のSEM画像（窒素流量：0.500cm³/s）

③そこで、アセチレン純度が高い高純度アセチレンを用いて合成を行った。この高純度アセチレンは、窒素等の不純物をほとんど含んでおらず、よって、窒素流量を変化させることで、合成皮膜の結晶の形態を変化させることが可能である。この高純度アセチレンを用いて窒素流量を変化させ合成を行った結果、図4に示すように、Mo基板上のマイクロダイヤモンド結晶上にナノ結晶ダイヤモンドを合成することが可能となり、さらに、合成されたナノ結晶ダイヤモンドを密な状態で合成することが可能となった。

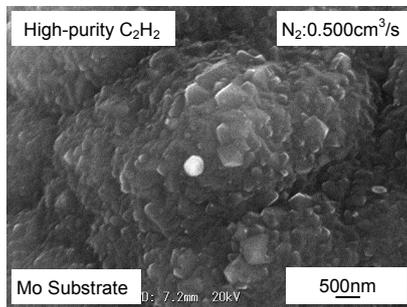


図4 モリブデン基板に高純度アセチレンを用いた燃焼炎により合成したダイヤモンド皮膜のSEM画像（窒素流量：0.500cm³/s）

(2)①Mo 基板上で得られた合成条件を参考にWC 基板上への燃焼炎によるナノ結晶ダイヤモンド皮膜の合成、接合の可能性について検討した。この際、高純度アセチレンを用い窒素を高純度アセチレン-酸素ガスに添加し、窒素流量を変化させ合成を行った。また、燃焼炎の白心から基板表面までの距離を定め、合成中に皮膜表面温度を段階的に変化させる方法を用いて合成を行い、ナノ結晶ダイヤモンドの合成が可能かどうか確かめた。さらに、ダイヤモンドを合成する前にWC基板の前処理である化学処理を行い、基板表面の粗

さならびに形態を変化させ合成を行った。この際、前処理である化学処理の時間を変化させ合成を行い、ナノ結晶ダイヤモンドの合成にどのような影響を与えるか検討を行った。

②その結果、図5に示すように、最適な窒素流量ならびに基板の前処理時間において、WC 基板上のマイクロダイヤモンド結晶上にナノ結晶ダイヤモンドを合成することが可能となった。

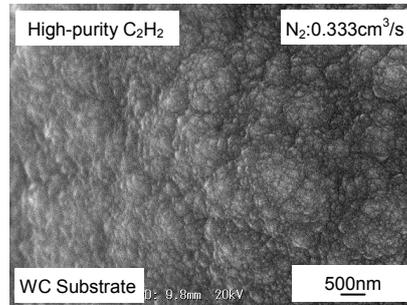


図5 タングステンカーバイド基板に高純度アセチレンを用いた燃焼炎により合成したダイヤモンド皮膜のSEM画像（窒素流量：0.333cm³/s）

③さらに、これらのパラメータを変化させることで、合成されたナノ結晶ダイヤモンドの形態が変化することを確認した。

(3)①前述の(2)までに得られた合成条件に加え、さらなる合成条件を用いてWC 基板上への燃焼炎によるナノ結晶ダイヤモンド皮膜の合成を行った。また、合成されたナノ結晶ダイヤモンド皮膜の引っかかり試験を行い接合強度の定量化について検討した。合成されたナノ結晶ダイヤモンド皮膜の引っかかり試験によるダイヤモンド皮膜の接合強度の定量化を行うため、引っかかり試験装置の製作を行い、この装置により合成皮膜の引っかかり試験を行った。

②その結果、さらなる合成条件を用いた場合でも適度な窒素添加流量ならびに基板の前処理時間において、ナノ結晶ダイヤモンドを合成することが可能となった。

③また、合成されたナノ結晶ダイヤモンド皮膜に対して引っかかり試験を行い、この際に得られたはく離が発生した限界荷重の値とダイヤモンド圧子による引っかかり痕の幅からせん断応力を求め、このせん断応力の値から接合強度を定量的に求めることができた。得られた接合強度から、窒素を添加することにより合成されたナノ結晶ダイヤモンド皮膜の接合強度が変化することがわかった。また、前処理による基板表面の粗さならびに形態の変化により、合成されたナノ結晶ダイヤモンド皮膜の接合強度が影響を受けることも確認した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計1件)

- ① Mamoru Takahashi, Masataka Sugawara, Osamu Kamiya and Tadashi Ohyoshi, Synthesis of Nanocrystalline Diamond Films on Molybdenum Substrate by Flame Combustion Method, International Journal of Modern Physics: Conference Series, 査読有, Vol. 6, 2012, pp. 485-490.

[学会発表] (計3件)

- ① 高橋護, 菅原将高, 渡辺功輔, 神谷修, 高純度アセチレン燃焼炎によるWC基板表面へのナノ結晶ダイヤモンド皮膜合成, 日本機械学会東北支部第47期秋期講演会講演論文集, pp.422-423, 2011年9月22日, 山形大学
- ② Mamoru Takahashi, Masataka Sugawara, Osamu Kamiya and Tadashi Ohyoshi, Synthesis of Nanocrystalline Diamond Films on Molybdenum Substrate by Flame Combustion Method, 6th International Conference on Advanced Materials Development and Performance 2011 (AMDP2011), 2011, July, 18, Tokushima University
- ③ 高橋護, 菅原将高, 神谷修, 大好直, 燃焼炎法によるナノ結晶ダイヤモンド皮膜の合成, 日本機械学会東北支部第46期秋期講演会講演論文集, pp.107-108, 2010年9月24日, 秋田大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高橋 護 (TAKAHASHI MAMORU)

秋田大学・工学資源学研究科・准教授

研究者番号：90261651