

令和元年6月15日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H06121

研究課題名(和文)CVD技術による傾斜機能性ダイヤモンド粉体の創製と焼結原理の構築

研究課題名(英文) Synthesis of functionally graded surface and interface on diamond powders structures by a chemical vapor deposition technique and investigation on their sintering principle

研究代表者

且井 宏和 (Katsui, Hiromazu)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・主任研究員

研究者番号：70610202

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 18,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、セラミックス層の化学気相成長をダイヤモンド粉体粒子上でを行い、粒子表面やその焼結材内に傾斜機能構造を形成させ、高密度ダイヤモンド焼結体の作製とその焼結機構を検討することを目的とした。均質で緻密なSiC層で被覆された2-25 μ mのダイヤモンド粉体はSiO₂粉末と混合して放電プラズマ焼結法により高密度化でき、ダイヤモンド粒子とSiO₂相の界面にはSiCナノ結晶層が介在することで、緻密な傾斜機能性異相界面構造が形成された。さらには、これら傾斜機能構造をダイヤモンド粒子表面で気相成長することに成功し、MPa級の加圧焼結プロセスによるダイヤモンド焼結体の設計指針を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、粉体粒子表面での化学気相成長技術を発展させ、ダイヤモンド粒子表面におけるセラミックス層の気相成長や構造制御および傾斜機能化に成功した点は、粉体工学や結晶成長学等の学術面での発展に貢献する。また、これら気相成長層や傾斜機能構造を利用してダイヤモンド粉体を低加圧焼結プロセスで高密度化した点は、焼結科学やプロセス工学への発展にも寄与する。また、ダイヤモンド焼結体の大型化や製造プロセスの低コスト化を期待できだけでなく、本手法や原理は他の硬質材料や難焼結性材料にも展開可能なことから実学的にも意義深いものと考えられる。

研究成果の概要(英文)：This study aimed to synthesize highly dense diamond composites by designing functionally graded interface and surface structures on the diamond via chemical vapor deposition (CVD) of ceramic layers and to examine the sintering behavior. We have developed the coating process of SiC layers on the surface diamond powders with various particle sizes. The diamond powders with SiC coating layers were consolidated with SiO₂ powders to dense compacts by spark plasma sintering at temperatures of 1873-1923 K, forming well adhesive heterophase interfaces of SiO₂/SiC/diamond with no crack and pores. The dense structure was attributed to the rapid viscous flow of SiO₂ and functionally graded structure with excellent compatibility and wettability between the multiphases. Besides, we have successfully achieved the laminated coating of SiC and SiO₂ multi-layers on diamond particles by CVD to form functionally graded structure on the diamond particle surfaces, prior to the sintering process.

研究分野：無機材料工学

キーワード：化学気相析出 ダイアモンド 粉体コーティング 炭化珪素 シリカ 異相界面 放電プラズマ焼結 微細組織

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

切削技術は、精密な機械加工から掘削などの大型インフラ事業に至る広範な産業において不可欠な基盤技術である。ダイヤモンドは全ての材料の中で最も硬く、単結晶では硬さ 70-100 GPa を示す。WC 系超硬合金は硬さと靱性のバランスに優れるが、硬さは 15 GPa 程度であり、ダイヤモンド工具は WC 工具の加工や精密加工に適用されてきた。また、単結晶では硬さの異方性やへき開破壊が起こるが、緻密な多結晶は硬さの異方性がなく、へき開破壊が抑制されるため、工具特性に優れる。ダイヤモンドは GPa レベルの超高压では熱力学的に安定であるが、それ以下の低圧では準安定であり、常圧や MPa レベルの圧力では、高温に曝されると容易に黒鉛に相変態する。したがって、強固な共有結合で成るダイヤモンドの多結晶体の作製や焼結には、金属の結合助剤を添加した液相焼結法や直接変換法が提案され(引用文献)、一部では実用化されている。これら従来の焼結原理は、原子拡散や液相反応、溶解・再析出などダイヤモンド粒子表面の原子移動に支配されるため、ダイヤモンドが熱力学的に安定な超高压環境が必要条件であった。近年、ホットプレスや通電加圧などの MPa 級の低圧力下の焼結手法により、ダイヤモンド粒子で「分散強化」した硬質材料が開発されているが(引用文献)、このような低圧力下の焼結手法にはダイヤモンドを高密度化して硬化させることは困難であったが、MPa レベルでの比較的加圧プロセスを開拓できれば、ダイヤモンド焼結体の低コスト化や大型化を期待できる。

2. 研究の目的

これまで、我々は化学気相成長による粉体粒子表面のコーティング技術開発を行ってきた。この中で、ダイヤモンド粉末に炭化珪素 (SiC) のコーティングを行い、高速に焼結することで 100 MPa 程度の比較的加圧条件でも緻密化することができ、硬質なダイヤモンド基複合材が得られることを見出した(引用文献)。本研究では、ダイヤモンドを含む多様な形態・形状の炭素材料表面において SiC や SiO₂ 等のセラミックス気相成長挙動を調べ、ダイヤモンド粒子表面に傾斜機能構造を付与するコーティングプロセスを確立することを第一目標とした。これにより得られる傾斜機能表面を有するダイヤモンド粉末の焼結挙動やその微細組織の形成、および異相界面構造を明らかにすることで、傾斜機能表面や界面を利用したダイヤモンド粉末の MPa 級加圧下における焼結・高密度化の指導原理を検討することを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 回転 CVD 法による粉体表面のセラミックスコーティング：出発原料のダイヤモンド粉末(平均粒径: 2-25 μm) や非晶質炭素(球状粉末や板状基材)、炭素繊維に対して図 1 に示すような回転 CVD 装置を用いて SiC や SiO₂ 層でコーティングした。SiC の前駆体には、Hexamethyldisilane (HDMS: C₆H₁₈Si₂) または CVD-4000 (Starfire 社製) を使い、SiO₂ の前駆体には Tetraethyl orthosilicate (TEOS: C₈H₂₀O₄Si) を用いた。これら Si 系前駆体は原料炉で加熱され、Ar キャリアガスとともに反応炉に輸送した。SiO₂ のコーティングでは、O₂ ガスを同時に導入した。ダイヤモンド粉末は反応炉中のドラム式で内壁にブレードを備える CVD 反応容器内に設置され、ダイヤモンド粉末が落下と上昇を繰り返す間、粉末が炉内で浮遊する。この浮遊したダイヤモンド粉末表面に前駆体ガスが到達し、SiC や SiO₂ 層が成膜される。本研究課題では、前駆体の選定、成膜温度、ガス供給条件、成膜雰囲気などの各種 CVD パラメータが SiC 層の結晶相や微細組織および膜厚に及ぼす影響を調べ、ダイヤモンド/SiC のコア/シェル構造の制御を試みた。また、SiC 層の成膜後、SiO₂ を積層し、ダイヤモンド粉末表面の傾斜機能構造化を試みた。

(2) SPS による傾斜機能化したダイヤモンド粉末の高速焼結：上記により得られたセラミックス層/ダイヤモンド粉末および SiO₂ 粉末を混合し、SPS (SPS-210LX; Fuji Electric Industrial) により焼結した。焼結温度を 1173-1973 K、昇温速度を 1.67 K/s、加圧は 80-100 MPa とし、焼結時間は 300 s とした。焼結温度やダイヤモンド粉末の粒径が焼結体の密度やピッカース硬さ、結晶相および微細組織に及ぼす影響を調べ、セラミックスコーティング層によるダイヤモンド表面や焼結体中の異相界面における傾斜機能構造と焼結挙動の相関を検討した。

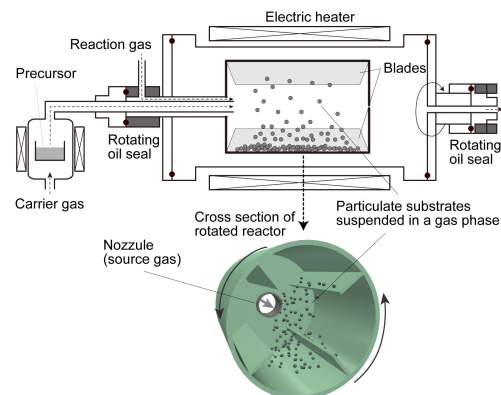


図 1 粉体コーティング (回転 CVD) 装置の概略

4. 研究成果

(1) ダイヤモンド粉末表面における SiC 気相成長層の構造制御：回転 CVD によりダイヤモンド粉末表面に形成する SiC 層の結晶相や微細構造および膜厚の制御を試みた。ダイヤモンド粉末への成膜に先立ち、成膜パラメータや前駆体が SiC 気相成長に及ぼす影響を把握し、気相成長条件の最適化を目的とし、炭素板材や繊維、球状粉末を用いて成膜実験を行った。その結果、

成膜温度が約 1400 K 以上では結晶性 (β 相) の SiC 層が生成し、その微細組織は微結晶から構成される緻密質の薄膜や自形組織の薄膜が形成されることがわかった。しかしながら、このような高温成膜条件ではダイヤモンドが黒鉛に相変態する可能性があるため、本研究におけるダイヤモンド粉末への成膜実験では、比較的低温で成膜可能な非晶質 SiC 層を適用することとした。ダイヤモンド粉末表面の非晶質 SiC 層は均質で平滑な薄膜であり、その膜厚は成膜温度や成膜時間で制御でき、15–120 nm であった。また、各種成膜パラメータの最適化を行い、平均粒径 2–25 μm のいずれのダイヤモンド粉末に対しても均質で緻密質な非晶質 SiC 層のコーティングを可能にした。

(2) セラミックス層被覆ダイヤモンド粉末の焼結挙動と微細構造 (異相界面構造): 表面を SiC 層でコーティングしたダイヤモンド粉末は、単独で SPS により焼結を試みても高密度な成形体は得られなかった。SiC とダイヤモンドは双方ともに強固な共有結合で構成されるため焼結には高温が必要であるが、1900 K 以上の焼結温度ではダイヤモンドは相変態した。一方、焼結温度が 1900 K 以下では焼結が進まず、緻密化しなかった。このため、本研究では SiO₂ 粉末を添加し、SPS による緻密な成形体を作製した。焼結温度 1973 K 以上でダイヤモンドは部分的に黒鉛へ相変態したが、1923 K 以下では XRD において黒鉛の回折ピークは認められなかった。これら SiC 層でコーティングしたダイヤモンド粉末と SiO₂ 粉末の混合粉末は、焼結温度 1873–1923 K で最も緻密化し、相対密度は 90% 以上の焼結体が得られた。一方、SiC 層がない場合、相対密度は 90% 以下であった。SiC 層の有無は焼結体の相対密度に明確に影響を及ぼした。また、平均粒径を大きいダイヤモンドを出発原料するとき、同一焼結条件では相対密度が高まる傾向にあった。なお、本研究では SiO₂ 粉末の添加量は 35wt% としたが、今後、混合プロセスを最適化や (3) で示すような傾斜機能構造コーティング層の導入することで、SiO₂ 等のガラス成分を少量に抑制でき、焼結体の高硬化度を期待できる。

焼結温度 1923 K で得られた焼結体の微細組織を図 2 に示す。図 2(a) は CP 加工 (平滑加工) した焼結体の SEM 像であり、ダイヤモンド粒子が SiO₂ 相に分散した緻密な組織が形成した。一方、SiC 層がない場合、ダイヤモンド粒子と SiO₂ 界面には多数の空隙が形成され、図 2(a) のような緻密な界面が形成されなかった (成果: 雑誌論文 参照)。本研究におけるダイヤモンド/SiC/SiO₂ の系では、焼結温度で SiO₂ の粘性流動が緻密化を進め、SiC/SiO₂ の濡れ性に優れるため、緻密な界面が形成されるものと考えられる。図 2(b) は、ダイヤモンド粒子と SiO₂ 相の界面の STEM-EELS 像であり、界面には予めダイヤモンド粒子表面にコーティングした SiC 層を介して緻密なヘテロ構造が形成されることを明らかにした。さらにダイヤモンドと SiC の界面の高分解能像では、ダイヤモンド表面 (SiC との界面) での黒鉛化は認められず、SiC ナノ結晶層が高温焼結時に保護層として機能することが示唆された。このように、ダイヤモンド/SiC/SiO₂ の傾斜機能層はダイヤモンドの焼結に有用であることが分かった。

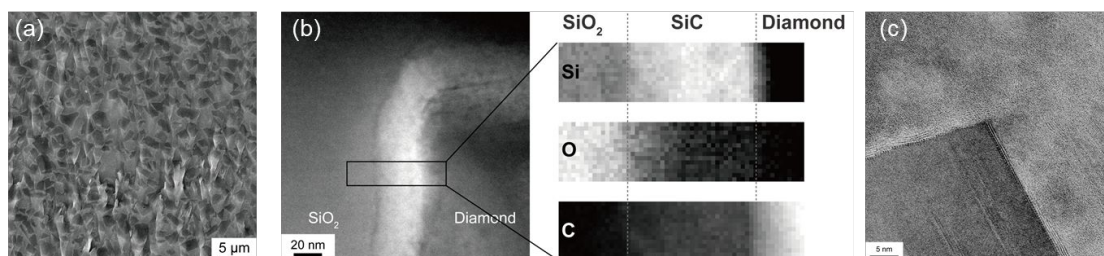


図 2 SPS により焼結した SiC 層/ダイヤモンド-SiO₂ 複合材の微細組織と異相界面構造: (a) CP 処理後の SEM 像、(b) STEM-EELS によるダイヤモンド/SiC 層/SiO₂ の界面構造、(c) ダイヤモンド/SiC 層界面の高分解能 TEM 像

(3) 積層化による傾斜機能性を高めたダイヤモンド粉体の作製: 上記で得られた知見に基づき、ダイヤモンド粉末表面に SiC 層を形成した後、SiO₂ 層を積層することで、ダイヤモンド粉末粒子表面に傾斜機能構造を持つセラミックス層の気相成長を試みた。図 3 に SiC/SiO₂ 積層膜をコーティングしたダイヤモンド粒子の STEM 像 (a) と EDX による元素分布像 (b) を示す。粒径約 4 μm のダイヤモンド粒子表面を約 20 nm の SiC 層が形成され、その外殻には 20 nm 程度の SiO₂ 層の形成が認められた。このようにダイヤモンド粒子表面に成膜された傾斜機能構造は、高温・焼結条件においてダイヤモンド粒子は SiC 層により相変態や外界の反応から保護され、さらに外殻の SiO₂ 層は SiC 層との濡れ性を保ちながら粘性流動をとともなう表面機能を付与できる。これにより SPS 等の MPa レベルの加圧焼結プロセスでも、焼結体中の SiO₂ などのガラス成分を抑制しながら高密度化でき、硬度を向上することが期待できる。

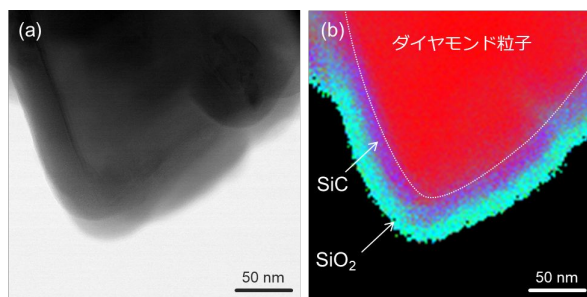


図 3 SiC/SiO₂ 積層膜をコーティングしたダイヤモンド粒子の STEM 像 (a) と EDX による元素分布像 (b)。

<引用文献>

- Tetsuo Irifune, Ayako Kurio, Shizue Sakamoto, Toru Inoue, Hitoshi Sumiya, Ultrahard polycrystalline diamond from graphite, *Nature*, vol. 421, 2003, 599–600
- Andrzej Michalski, Marcin Rosiński, Sintering diamond/cemented carbides by the pulse plasma sintering method, *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 91, 2008, 3560–3565
- Zhenhua He, Hirokazu Katsui, Takashi Goto, High-hardness diamond composite consolidated by spark plasma sintering, *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 91, 2016, 3560–3565

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 7 件)

- Hirokazu Katsui, Takashi Goto, Coatings on ceramic powders by rotary chemical vapor deposition and sintering of the coated powders, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 査読有, vol. 126, 2018, pp.413–420
<https://doi.org/10.2109/jcersj2.17279>
- 後藤孝、且井宏和、SPS 焼結によるダイヤモンド基コンポジットの作製、セラミックス、査読有、53 巻、2018、pp. 607–610
- 且井宏和、後藤孝、CVD による機能性セラミックスの合成と粉体コーティング、溶接学会誌、査読無、87 巻、2018、pp. 97–100
<https://doi.org/10.2207/jjws.87.97>
- Mettaya Kitiwan, Hirokazu Katsui, Takashi Goto, Consolidation of diamond composites using silicon carbide-coated diamond powder, *Science of Advanced Materials*, vol.9, 2017, pp. 1093–1098
<https://doi.org/10.1166/sam.2017.3095>
- Mettaya Kitiwan, Hirokazu Katsui, Takashi Goto, Spark plasma sintering of SiC-coated large-size diamond powder, *Materials Today: Proceedings*, 査読有, vol.4, 2017, pp. 11453–11456
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.09.027>
- Zhenhua He, Hirokazu Katsui, Takashi Goto, Mechanical properties of nano-grain SiO₂ glass prepared by spark plasma sintering, *Journal of the European Ceramic Society*, 査読有, vol. 37, 2017, pp. 721–725
10.1016/j.jeurceramsoc.2016.09.020
- Ying Li, Hirokazu Katsui, Takashi Goto, Highly (111)-oriented SiC films on glassy carbon prepared by laser chemical vapor deposition, *Journal of the Korean Ceramic Society*, 査読有, vol. 53, 2016, pp. 647–651
10.4191/kcers.2016.53.6.647

[学会発表] (計 7 件)

- Hirokazu Katsui, Takashi Goto, Naoki Kondo, Consolidation of diamond powders with CVD-coated ceramic layers, 43rd International Conference and Expo on Advanced Ceramics and Composites (ICACC2019), Jan. 27–Feb. 1, 2019, Daytona Beach, US
- 且井宏和、通電加圧焼結による難焼結性セラミックスの高密度化と微細組織制御、第 176 委員会 第 37 回研究会、2018 年 10 月 3 日、東京
- 且井宏和、後藤孝、CVD による高機能成膜とマイクロ界面制御、第 120 回マイクロ接合研究委員会、2017 年 12 月 8 日、東京
- 且井宏和、後藤孝、化学気相析出による高付加価値セラミックスコーティング、日本溶接協会 表面改質技術研究委員会 30 周年記念シンポジウム～多次元アディティブ・マニュファクチャリング～、2018 年 3 月 1 日、東京
- 且井宏和、後藤孝、化学気相析出による機能性セラミックス薄膜成長と粉体表面改質、日本セラミックス協会 2017 年年会、2017 年 3 月 17–19 日、東京
- Mettaya Kitiwan, Hirokazu Katsui, Takashi Goto, Consolidation of diamond-SiO₂ by SPS using bimodal size SiC-coated diamond, 日本セラミックス協会 2017 年年会、2017 年 3 月 17–19 日、東京
- 堀大樹、且井宏和、後藤孝、回転 CVD により繊維基材にコーティングした SiC 膜の微細組織、日本セラミックス協会 2017 年年会、2017 年 3 月 17–19 日、東京
- 堀大樹、且井宏和、後藤孝、回転 CVD 法による繊維・粉体表面への炭化ケイ素コーティング、第 55 回セラミックス基礎科学討論会、2017 年 1 月 12–13 日、岡山市
- Mettaya Kitiwan, Hirokazu Katsui, Takashi Goto, SPS Densification of SiC-coated Diamond and Mullite-Silica Composites, 粉体粉末冶金協会 平成 28 年秋季大会、2016 年 11 月 9–10 日、仙台市
- 堀大樹、且井宏和、後藤孝、回転 CVD による繊維系材料表面への SiC コーティング、日本セラミックス協会 東北北海道支部研究発表会、2016 年 10 月 27–28 日、札幌市

〔図書〕(計1件)

且井宏和、後藤孝、気相コーティング法、多次元アディティブ・マニファクチャリング、
日本溶接協会表面改質技術研究委員会編、2018、pp. 77-104

〔産業財産権〕

特になし

〔その他〕

特になし

6. 研究組織

(1)研究分担者

なし

(2)研究協力者

研究協力者氏名：後藤 孝

ローマ字氏名：(GOTO, takashi)

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。