

令和 6 年 6 月 14 日現在

機関番号：11401

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2023

課題番号：20K05162

研究課題名（和文）硼素・炭素・窒素複合六方晶系超硬質砥粒の爆発合成と切削加工への応用

研究課題名（英文）Explosive synthesis of composite hexagonal ultrahard abrasive grains composed of boron, carbon, and nitrogen and its application to cutting

研究代表者

神谷 修（Kamiya, Osamu）

秋田大学・名誉教授・名誉教授

研究者番号：60113891

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：震災により発生した産業廃棄物は、高温と放射線の影響で廃棄処理を難しくしている。これを処理するため、ホウ素B、炭素C、窒素Nの3元素から、ダイヤモンドと同等以上の硬度を持つ物質を合成して、強い工具を開発した。ここではダイヤモンド単結晶を被削材として実験を行い、成果を得た。初めにダイヤモンド砥粒を固定したソーワイヤ工具では、緩やかな速度でダイヤモンドを自由曲線に沿って加工することが出来た。次に、六方晶系の窒化ホウ素（ウルツ鉱、w-BN）を得て、10%加工速度を上昇させることが出来た。さらに、燃焼炎合成法により得た多結晶ダイヤモンド砥粒により、ダイヤモンドを脆性的に切削できることを確認した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ダイヤモンドの硬さを超える物質を合成して、固定砥粒型の工具を作成することにより、単結晶ダイヤモンドを加工することができた。留意すべき点は、ダイヤモンドの硬さを超える砥粒があったとしても、そのサイズが小さすぎる場合は、マクロな工具を作ることはできないことを示した。フラーレンの原子間結合は、ダイヤモンドよりも強いのであるが、機械加工に応用する事は出来なかった。一方で、爆発合成した六方晶型の窒化ホウ素と燃焼炎合成法による多結晶ダイヤでは、単結晶ダイヤモンドを加工することが出来た。このような工具は、震災で発生した産業廃棄物の早期解体処理に応用することが可能である。

研究成果の概要（英文）：Industrial waste generated by the earthquake is difficult to dispose of due to the effects of high temperatures and radiation. In order to process this, we synthesized a substance with a hardness equal to or greater than that of diamond from the three elements of boron B, carbon C, and nitrogen N, and developed a strong tool. Here, we conducted experiments using a single diamond crystal as a workpiece material and obtained results. First, the saw wire tool fixed the diamond abrasive grains made it possible to process the diamond along a free curve at a moderate speed. Next, hexagonal boron nitride (w-BN) was obtained, and the processing speed could be increased by 10%. Furthermore, it was confirmed that diamond can be cut brittlely using polycrystalline diamond abrasive grains obtained by the combustion flame synthesis method.

研究分野：素材の加工

キーワード：六方晶型窒化ホウ素 ウルツ鉱 多結晶ダイヤモンド 燃焼炎合成法ダイヤモンド 固定砥粒型工具 爆発合成法

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、研究者個人に帰属します。

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

相次ぐ震災により、処理が追いつかない産業廃棄物が負の遺産として存在している。従来の鉄筋コンクリートや岩石の他に、これらが高温で溶融したり強い放射線に変質したり、これまで経験した事のない廃棄物の処理を余儀なくされている。本研究は、代表者のこれまでの成果を生かし、廃炉原発の溶融デブリスや厚いコンクリート構造体を高速で解体するための、ダイヤモンドより硬い超高硬度工具を開発することを目標とする。代表者は、既に協力企業と連携して、蒸気圧破碎剤 (SPC : Steam pressure cracking agent) を用いたコンクリートの高速解体システムを開発した。ここで、き裂伝播を制御するための穿孔 (穴あけ) 用工具の先端に、超高硬度砥粒が必要となった。そのため、硼素 (B)、炭素 (C)、窒素 (N) の組合せからなる六方晶系超硬質砥粒の爆発合成を行い、切削加工への応用を行う。代表者は、日本工機と 2019 年にウルツ鉱 (wBN) の爆発合成実験を行った。その手法を応用して、本研究では B、C および N の 3 元物質から wBN より硬度の高い新しい物質を創生することを目指す。さらに、既存の装置により固定砥粒型の超高硬度工具を製造し、高速解体システムを改善して、廃炉工程を推進しようとするものである。

2. 研究の目的

ダイヤモンドの硬度を超える超硬質素材として、フラーレン (C₆₀)、ロンズデーライト (六方晶ダイヤモンド)、ウルツ鉱 (六方晶窒化ホウ素)、多結晶ダイヤモンド (PCD) が報告されている。超硬質材に共通する特性は、図 1 に示すようにホウ素 B、炭素 C および窒素 N の組合せで、破線で示した中央の位置に見られることである。フラーレンのみが sp² グラファイト結合であり、他の物質は sp³ 混成軌道によるダイヤモンド結合である。なお、図 1 の線状にある従来の物質は、炭素 C では立方晶ダイヤモンドであり、窒化ホウ素 (BN) では、立方晶窒化ホウ素 (c-BN) である。超硬質では六方晶である。これらの、超硬質砥粒の中から、ロンズデーライトを除く物質について、固定砥粒型の工具を作成して、産業廃棄物の解体に使用可能かどうかを評価する。

3. 研究の方法

超高压による物質合成 本研究では超高压を発生するために、トンネル掘削の発破などに使うゲル状含水爆薬 (日本工機製、エナージェル) を使う。爆薬を用いた実験は、共同研究先である、福島県白河市の日本工機白河製造所で行った。爆発合成のために、厚肉の鉄管に、出発物質の粉末を入れて密封する。図 2 (a) は爆発前の鉄管、(b) は爆発合成後の鉄管であり、直径が小さくなっていることが解る。

(3) 切削工具の開発方法

最初に、爆発合成した混合粉から合成物質を抽出する。10%

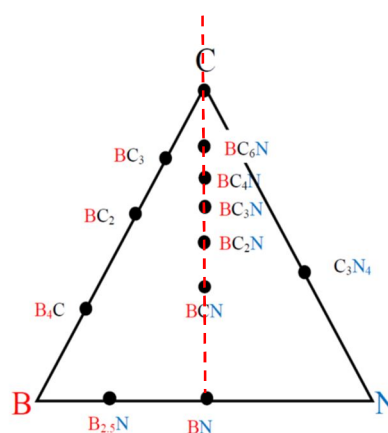


図 1. 硼素/炭素/窒素系の三元系素材マップ



図 2. 合成前後の鉄管 (a) 前、(b) 後、爆圧の影響で直径縮小

硝酸やふりいを用いて圧力媒体の鉄粉を分離し、合成されたBCN複合砥粒を抽出して、ソーワイヤを作る。製造装置は、代表者が開発した水素化チタンを用いた高温ろう材による固定砥粒方式である。芯線となるタングステンワイヤに、高分子ゲル材料を塗布し、超硬質砥粒、高温高強度金属ろう材(Cu-Sn合金)、水素化チタン(TiH₂)の混合粉を付着させて、乾燥させる。次に、真空炉で加熱して超硬質砥粒を基材に固定して工具を成形する。図3に固定砥粒型ソーワイヤの例を示した。

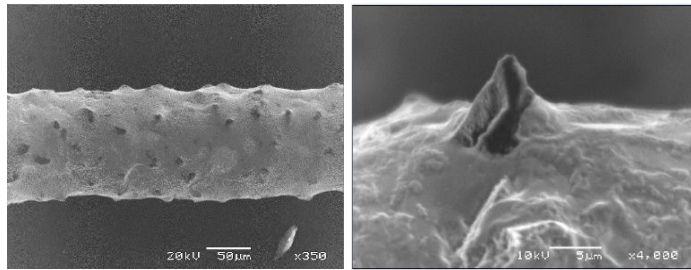


図3. 直径 10 μm 級のダイヤモンド砥粒を青銅ろう材で固定した本研究室で自作のソーワイヤ

代表者が行った、もう一つの超硬質素材の合成法は、図4に示したアセチレンガスを用いた燃焼炎合成法である。酸素不足の燃焼炎の中で、活性な炭素Cを発生させ、アセチレン燃焼反応熱により sp² 結合を sp³ 結合にし、急冷してダイヤモンドとして固定するものである。合成された物質を図5に示す。これらは、合体して薄膜を形成して成長する。

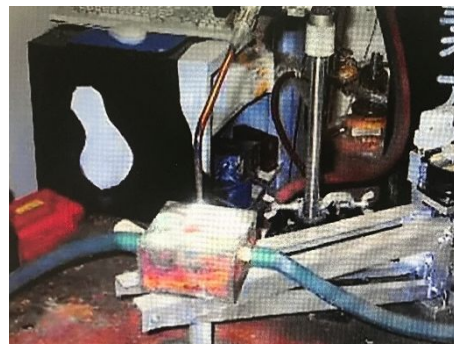


図4 燃焼炎ダイヤモンド合成装置

代表者が企業と連携して開発した、自動ソーワイヤ切断機械で評価を行う。被切削材として、4×4×1mm程度の工業用単結晶ダイヤモンドを用いる。ダイヤモンド厚さ、1mmあたり0.1~1.0Nの切削加重をデッドウイトで負荷し、ワイヤ速度10~100m/minの幅広い切削条件で評価する。優れた超硬質砥粒を選定して、高温真空炉を用いてドリルチップにろう付けを行う。超硬チップへの硬質砥粒のろう材による接合に関しては、水素化チタンを還元剤として行った実績がある。

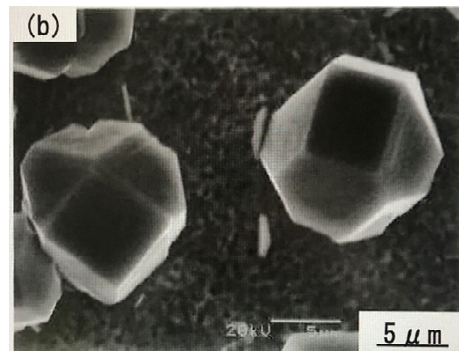


図5 燃焼炎合成ダイヤモンド

超硬質砥粒として選定した4種の素材を図6に示す。製作した工具は、直径約100 μmのソーワイヤと直径16mm厚さ0.5mmのホイールソーである。砥粒は、真空炉中で青銅ろう材(Cu85%、Sn15%)で接合した。ダイヤモンドは通常ろう付けが難しいため、水素化チタン(TiH₂)を添加して、熱分解による還元雰囲気を形成して行った。

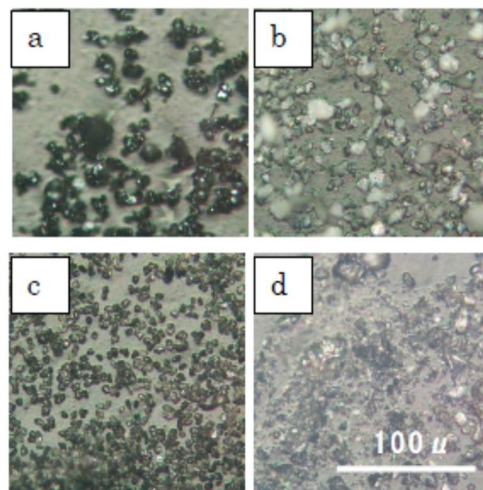


図6. 超硬質砥粒として選定した4種の素材。a. フラーレン、b. ウルツ鉱(w-BN)、c. 多結晶ダイヤ(PCD)、d. 燃焼炎合成ダイヤ。

ダイヤモンド単結晶の加工条件は、ソーワイヤの場合は切削荷重0.2Nでワイヤ速度100m/minで、ホイールソーの場合は切削荷重を約3N、ホイール周速度

約 80m/min で行った。

4 . 研究成果

硼素 B・炭素 C・窒素 N の元素を含む超硬質粒子で工具を製作して、難削材の加工を行った。これまで、用いた超硬質粒子は、フラレン(C60)、ウルツ鉱(W-BN)、単結晶ダイヤモンド、多結晶ダイヤモンド(PCD)およびタングステンカーバイド(WC)である。また、本研究室で行っている、アセチレン燃焼炎法による合成ダイヤモンドを粉砕して粒子として用いた。加工対象物としては、ダイヤモンド単結晶、タングステンカーバイド(WC)および複合セラミックスを用いた。最終年度である 2023 年は、2 つの実験を行い成果を上げた。ひとつは、多結晶ダイヤモンド(PCD)の粒子(砥粒)を固定した工具(直径 100 μm ソーワイヤとホイール)を研究室内で作成し、ダイヤモンド単結晶の加工を行ったことである。ソーワイヤにより、単結晶ダイヤモンドを一定速度で加工することが出来た。その加工速度は 1.0 μm/km、つまりワイヤ走行距離 1km に対してダイヤモンド加工量は、1 μm 前後であった。

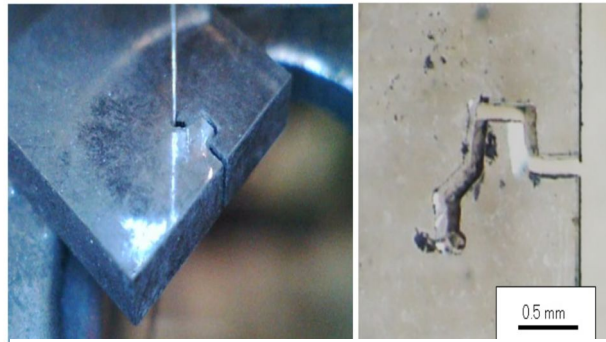


図7 ソーワイヤで自由曲線に沿って切削した例。ワイヤ走行距離 6,000 km でダイヤモンドを 2 mm 切断加工することが出来た。

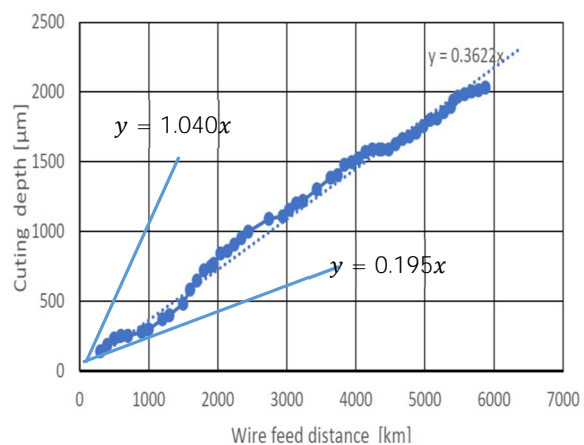


図8 試作固定砥粒型ソーワイヤによる、ダイヤモンド基板の切削深さとワイヤ走行距離との関係

加工速度を増加させるには、切削荷重を増加させることと予測される。ソーワイヤでは張力以上の切削荷重をかけることが出来ないため、ダイヤモンドホイールを使った方が切削荷重を高く出来ると予測される。ふたつめは、タングステンカーバイド工具を用いた複合セラミックス(コンクリート)の掘削実験である。これは、産業廃棄物構造物の早期解体システムの開発を目標とするものである。ルートハンマーと呼ぶ機械システムで掘削中に、工具にセラミックス粒子が噛み込んでシステムが急停止する問題が多発した。そのため、工具を改良して、らせん状の溝を付加することにより解決することが出来た。これに関しては論文で発表した。

初めに、図7にソーワイヤでダイヤモンドを加工した例を示した。切削荷重が低いので、切断速度は図8に示すように、低い。切削深さを y [mm] でワイヤ走行距離を x [km] とすると次式で表される[1]。

$$y = 0.362x \quad \dots \dots \dots (1)$$

ソーワイヤの利点は、自由曲線に沿って加工できる点であり欠点は、切断速度が遅いことであり、ワイヤ走行距離 1 km で、加工量が 0.362 μm である。

一方、ホイールソーの場合は、直線的な切断に限定されるが、切削速度が大きくなる可能性がある。それは、ホイールソーでは切削荷重がソーワイヤの 10 倍以上で、回転による振動が負荷されているためである。

超硬質砥粒のホイールソーにおける固定状況を図9に示す。これは、燃焼炎法合成ダイヤモンドを粉砕した砥粒であり、図9の中央に見られるように砥粒とろう材のぬれ性が良く、十分な強度で固定されていると考えられる。4種類の超硬質材においても、ソーホイールを製作し、ダイヤモンド表面の加工を試みた。

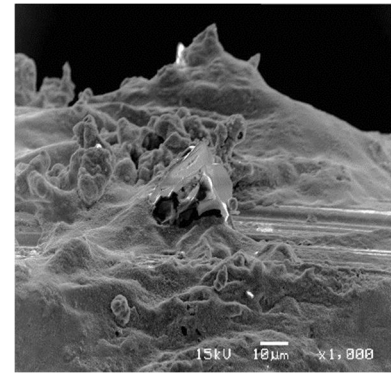


図9 ホイールソー工具において、燃焼炎合成ダイヤモンド砥粒がろう材で固定されている。

図10に、加工後のダイヤモンド表面を観察した。図6aは、多結晶ダイヤモンド(PCD)砥粒で加工した表面であるが、幅が10µmで長さが100µm程度の研削したような傷が観察される。b.には燃焼炎合成ダイヤモンド砥粒による加工痕を示した。砥粒の移動方向は写真の上下方向であり、被削材である

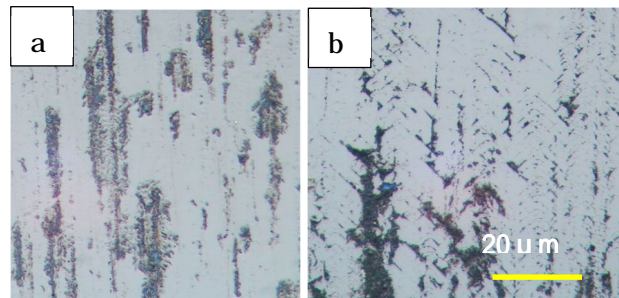


図10 超硬質砥粒を固定したホイールソーによる単結晶ダイヤモンドの加工表面。加工方向は写真の上下方向。a.多結晶ダイヤモンド(PCD)により加工表面。b. 燃焼炎合成ダイヤモンドを固定した工具による加工表面。上下方向の(100)に対して斜めの(111)のダイヤモンド劈開面に二次き裂が観察される。

ダイヤモンド基板の(100)面に平行である。PCD砥粒の場合と異なり、(100)方向の加工痕の他に、これに斜めの方向に多数の二次き裂が存在している。このき裂は、ダイヤモンドの(111)劈開面と考えられ、加工が劈開面に沿ったミクロな脆性破壊により進行していることを示している。PCD砥粒では、二次き裂が見られないのは、砥粒が微細過ぎて、脆性破壊ではなく研削のようになっているためと考えられる。フラーレンおよびw-BNを固定したホイ

ールソーにおいても、加工を試みたのであるが、ダイヤモンド表面にキズは発生しなかった。分子レベルでは、超硬質であっても、砥粒が微細過ぎる場合には、ダイヤモンドをキズをつけることが出来ないと考える。そして、加工は別の形で進行すると言える。図3のソーワイヤの場合は、加工面にはキズは見られないが、研磨と言う形で緩やかに加工は進行している。以上の観点から、超硬質材としては、爆発合成した六方晶窒化ホウ素(w-BN)砥粒および燃焼炎合成法による多結晶ダイヤモンド砥粒が、工具と材料として適することが解る。また、w-BN砥粒サイズを大きくするにはさらに大きな爆発エネルギーを必要とする。こんご、規模の大きな爆発実験は、環境問題の観点から実施が難しいと考えられる。したがって、砥粒サイズを大気中で簡単に制御できる燃焼炎合成法の多結晶ダイヤモンドが工具用の超硬質材料として有望である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 7件）

1. 著者名 Osamu Kamiya, Mamoru Takahashi, Yasuyuki Miyano, Shinichi Ito, Masanobu Nakatsu, Hiroyuki Mizuma, Yuichi Iwama, Kenji Murata, Junpei Nanao, Makoto Kawano, Arata Maisawa and Takashi Kazumi	4. 巻 15
2. 論文標題 Cutting of Diamond Substrate Using Fixed Diamond Grain Saw Wire	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Materials	6. 最初と最後の頁 5524-5535
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/ma15165524	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Osamu Kamiya, Mamoru Takahashi, Yasuyuki Miyano, Shinichi Ito, Kenji Murata, Makoto Kawano, Arata Maisawa, Junpei Nanao, Takashi Kazumi, Masanobu Nakatsu, Hiroyuki Mizuma, Tatsuya Miyota, Kota Nagao and Yuichi Iwama	4. 巻 16
2. 論文標題 Dismantling of Reinforced Concrete Using Steam Pressure Cracking System: Drilling and Crack Propagation	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Materials	6. 最初と最後の頁 1398-1415
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/ma16041398	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Osamu Kamiya, Mamoru Takahashi, Yasuyuki Miyano, Shinichi Ito, Kenji Murata, Makoto Kawano, Arata Maisawa, Junpei Nanao, Takashi Kazumi, Masanobu Nakatsu, Hiroyuki Mizuma, Yuichi Iwama	4. 巻 11(1)
2. 論文標題 Demolition of Reinforced Concrete by Steam Pressure Cracking System	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Materials and Applications	6. 最初と最後の頁 1-9
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.32732/jma.2022.11.1.1	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Osamu KAMIYA, Etsushi OKUYAMA, Mamoru TAKAHASHI, Yasuyuki MIYANO, Shinichi Ito, Kenji MURATA, Junpei NANA0, Arata MAISAWA, Makoto KAWANO, Takashi KAZUMI, Masanobu NAKATSU, Hiroyuki MIZUMA, Yuichi IWAMA	4. 巻 11(1)
2. 論文標題 Elastic Wave Property of Concrete Decomposed by Steam Pressure Cracking Agent	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Materials and Applications	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Mamoru TAKAHASHI, Tatsuya FUJITA, Takahito YANAGI, Riki SUZUKI, Osamu KAMIYA	4. 巻 11(1)
2. 論文標題 Influence of substrate surface roughness on synthesized diamond films by flame combustion on Ti substrate for dental implant	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Materials and Applications	6. 最初と最後の頁 17-26
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.32732/jma.2022.11.1.17	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Osamu KAMIYA, Kaito SUZUKI, Etsushi OKUYAMA, Naoya KOJIMA, Shinichi ITO, Mamoru TAKAHASHI, Kenji MURATA, Takashi KAZUMI, Arata MAISAWA, Masanobu NAKATSU, Hiroyuki MIZUMA, Hiroshi SODEYAMA, Yuichi IWAMA, Nobuyasu FURUUCHI, Keizo SHINYA	4. 巻 Vol.24
2. 論文標題 Controlled Cracking for Industrial Concrete Waste by Steam Pressure Cracking Agen	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 International Journal of the Society of Materials Engineering for Resources	6. 最初と最後の頁 18-22
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Osamu Kamiya, Kaito Suzuki, Etsushi Okuyama1, Naoya Kojima, Jyunpei Nanao, Shinichi Ito, Mamoru Takahashi, Yasuyuki Miyano, Kenji Murata, Takashi Kazumi, Arata Maisawa, Masanobu Nakatsu, Hiroyuki Mizuma, Yuichi Iwama	4. 巻 10(1)
2. 論文標題 Controlled Cracking of Large Size Concrete Structures by a Steam Pressure Cracking Agent	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Materials and Applications	6. 最初と最後の頁 43-51
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.32732/jma.2021.10.1.43	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件(うち招待講演 0件/うち国際学会 2件)

1. 発表者名 Osamu KAMIYA, Mamoru TAKAHASHI, Yasuyuki MIYANO, Shinichi Ito, Kenji MURATA, Makoto KAWANO, Arata MAISAWA, Junpei NANA, Takashi KAZUMI, Masanobu NAKATSU, Hiroyuki MIZUMA and Yuichi IWAMA
2. 発表標題 Cracking of Reinforced Concrete by Steam Pressure Cracking Agent
3. 学会等名 The Ninth International Conference on Materials Engineering for Resources (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Mamoru Takahashi, Osamu Kamiya
2. 発表標題 Effect of Diamond Seed Attachment Processing on Synthesis of Diamond Films on Tungsten Carbide Substrate by Flame Combustion
3. 学会等名 The Ninth International Conference on Materials Engineering for Resources (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------