炭化クロム被覆ダイヤモンド粒子の耐酸化性、耐熱性

島上誠司*, 福田洋一*, 久田栄一*, 沖 猛雄**

Oxidation and Thermal Resistance of Chromium-Carbide Coated Diamond Grains

Seiji SHIMAKAMI*, Yoichi FUKUTA*, Eiichi HISADA* and Takeo OKI**

Key Words : Oxidation Resistance, Thermal Resistance, Disproportionation, Chromium-Carbide, Molten Salt Bath

1. 緒 言

工業用ダイヤモンドの耐酸化性、耐熱性については金属被覆^{1)~4)}, CVD^{5)~7)}, PVD^{8),9)}等の方法がとられているが、まだ問題点がある。ダイヤモンド粒子表面に析出させたクロム炭化物層が、ダイヤモンドの耐酸化性、耐熱性におよぼす役割を明らかにするために、本研究では熔融塩レスプロポーション反応による被覆ダイヤモンド粒子の耐酸化性、耐熱性について調べた。

2. 方 法

実験の試料として用いた炭化クロム被覆ダイヤモンド粒子は、一般に熔融塩不均化反応法^{10)~13)}と呼ばれる方法により作製した。すなわち、 BaCl_2 - KCl - NaF 系を基塩とし、これにクロム金属およびクロム酸化物を添加することにより、熔融混合塩浴を調製し、この浴中に市販の人工ダイヤモンド粒子(粒径: $89 \sim 105 \mu\text{m}$)を投入した後、所定の条件(温度: $900 \sim 950^\circ\text{C}$, 時間: 3時間)で浸せき反応させ、ダイヤモンド粒子表面に炭化クロム層を形成させた。得られた炭化クロム被覆ダイヤモンド粒子を蒸留水で洗浄した後、これを各種実験に供した。なお炭化クロム被覆ダイヤモンド粒子の特性評価のための比較試料として、未被覆ダイヤモンド粒子を用いた。

試料は $700 \sim 800^\circ\text{C}$ 温度条件下の電気炉内に挿入し、大気中で30分間加熱処理した。処理後の試料は直ちに炉から取り出し放冷した。加熱処理した試料表面の評価は走査型電子顕微鏡(株)日立製作所製S-450型、以下SEMと略す)観察によって行った。

3. 結果および考察

図1-a)は加熱処理前の未被覆ダイヤモンド粒子の

SEM写真である。図1-a)の上図から明らかなように、粒子の形状は合成ダイヤモンド特有の八面体の{111}面のものに六面体の{100}面が現れた型となっている。また、下図からは、粒子の表面状態は非常に平滑な状態であることが観察できる。また、表面上に樹枝状の模様が認められるが、この模様は金属触媒法によって合成されるダイヤモンド特有のものであると考えられる。図2は加熱処理前の炭化クロム被覆ダイヤモンド粒子のX線回折図を示す。これから、表面には炭化クロム(Cr_7C_3 等)が存在することが分かる。そのSEM写真を図3-a)に示す。そのダイヤモンド粒子表面上に炭化クロムが析出し、被覆が形成され、未被覆ダイヤモンド粒子の表面とは異なる様相を呈していることが観察できる。なお、本試料の炭化クロム被覆量を測定した結果、被覆ダイヤモンド重量に対して約17wt%であった。被覆の厚さは約 $1.4 \mu\text{m}$ であった。

Fig. 1 SEM photographs no coated diamond grains. Heat treatment condition; a) no, b) at 700°C for 30 min, c) at 750°C for 30 min and d) at 800°C for 30 min

* (株)ノリタケカンパニーリミテド (〒451 愛知県名古屋市西區則武新町3-1-36)

Noritake Co., Ltd. (1-36, Noritake-shinmachi 3-chome, Nishi-ku, Nagoya-shi, Aichi 451)

** 名古屋大学工学部 (〒464 愛知県名古屋市千種区不老町)
Fac. of Eng., Nagoya Univ. (Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya-shi, Aichi 464)

Fig. 2 XRD pattern of chromium carbide coated diamond grains.

Fig. 3 SEM photographs of Cr-C coated diamond grains. Heat treatment condition; a) no, b) at 700°C for 30 min, c) at 750°C for 30 min and d) at 800°C for 30 min

図1-b)は700°Cで30分加熱処理した未被覆ダイヤモンド粒子のSEM写真である。この図からダイヤモンド粒子の形状変化はほとんど認められないが、粒子表面には微細なエッチピットが観察できる。ダイヤモンド粒子は大気中において、すでに700°Cで酸化による劣化が生じていることが分かる。一方、図3-b)は同条件で処理した炭化クロム被覆ダイヤモンド粒子のSEM写真である。被覆を行ったダイヤモンド粒子には、形状、表面状態ともに変化は認められない。

図1-c)は750°Cで30分加熱処理した未被覆ダイヤモンド粒子のSEM写真である。この図から、粒子の形状自体には大きな変化は無いが、表面のエッチピットは大きくなり、粒子の稜の部分では、その変化は大きく稜形状変化が観察される。また、その変化は{100}面より{111}の方が大きいことも観察され、700°C加熱処理品より劣化が進行していることが認められた。図3-c)は750°Cで30分加熱処理した炭化クロム被覆ダイヤモンド粒子のSEM写真である。750°C30分加熱処理では、

700°C30分加熱処理に比較して炭化クロム被覆表面が若干劣化するが、未被覆ダイヤモンドの場合のように粒子の稜の部分に現れた顕著な変化は一切認められない。

図1-d)は800°Cで30分加熱処理した未被覆ダイヤモンド粒子のSEM写真である。800°Cの処理では粒子の形状の乱れが生じ、表面の劣化や稜形状変化の程度はかなり激しいことが分かる。一方、図3-d)は同条件で加熱処理した炭化クロム被覆ダイヤモンド粒子のSEM写真である。この図から、粒子の表面状態はそれ以下の温度での処理に比較して劣化が若干認められるが、未被覆品で観察された粒子形の変形はごく小さく、稜形状変化はほとんどないことが分かる。

これらの実験および観察により、炭化クロム被覆層は空气中加熱による酸化に対して内部ダイヤモンドを保護していることが分かる。

4. 結 論

以上、炭化クロム被覆ダイヤモンド粒子の空气中耐熱性、耐酸化性について、未被覆ダイヤモンド粒子と比較することにより検討したが、今回の実験における最高温度である800°Cでの加熱処理で、炭化クロム被覆ダイヤモンド粒子は若干の劣化は示すものの、未被覆ダイヤモンド粒子に比較して、熱酸化劣化が極めて小さく、炭化被覆層は内部に存在するダイヤモンドの耐酸化性、耐熱性を向上させることが分かった。

(1988-12-8 受理)

文 献

- 1) O. リンドストローム、他；特公昭49-13666 (1974)
- 2) 石塚 博；特公昭48-29716 (1973)
- 3) R. M. サッコ；特公昭45-22477 (1970)
- 4) F. H. フェーグス；特公昭52-31597 (1977)
- 5) A. G. ワイルダー、他；特公昭53-37599 (1978)
- 6) 吉川昌範、他；特開昭61-297079 (1986)
- 7) 戸倉 和、吉川昌範；精密工学会誌, 53, 4 (1987)
- 8) R. J. キャベネー；特公昭52-14874 (1977)
- 9) 片岡和喜；特公昭56-26548 (1981)
- 10) 沖 猛雄、谷川 純；溶融塩, 25, 115 (1982)
- 11) 沖 猛雄、谷川 純；金属表面技術, 31, 561 (1980)
- 12) 沖 猛雄；金属表面技術協会第61回学術講演大会講演要旨集, C21 (1980)
- 13) T. Oki and J. Tanikawa；Proc. of the 1st Int. Symp. on Molten Salt Chem. and Tech. p.265 (Electrochemical Soc. Japan, 1983)