



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0135005
(43) 공개일자 2018년12월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 3/06 (2015.01) C30B 29/04 (2006.01)
C30B 33/04 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 3/065 (2013.01)
C30B 29/04 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-7033188
(22) 출원일자(국제) 2017년05월16일
심사청구일자 2018년11월16일
(85) 번역문제출일자 2018년11월16일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2017/061722
(87) 국제공개번호 WO 2017/198662
국제공개일자 2017년11월23일
(30) 우선권주장
1608669.6 2016년05월17일 영국(GB)

(71) 출원인
엘리먼트 썩스 (유케이) 리미티드
영국 오엑스11 0큐알 옥스포드셔 디드콧 하웰 옥
스포드 페르미 애비뉴 글로벌 이노베이션 센터
(72) 발명자
슈프스 프랭크
영국 오엑스11 0큐알 옥스포드셔 디드콧 하웰 캠
퍼스 페르미 애비뉴 엘리먼트 썩스 글로벌 이노베
이션 센터
홀 재클린
영국 오엑스11 0큐알 옥스포드셔 디드콧 하웰 캠
퍼스 페르미 애비뉴 엘리먼트 썩스 글로벌 이노베
이션 센터
보드킨 리차드
영국 오엑스11 0큐알 옥스포드셔 디드콧 하웰 캠
퍼스 페르미 애비뉴 엘리먼트 썩스 글로벌 이노베
이션 센터
(74) 대리인
제일특허법인(유)

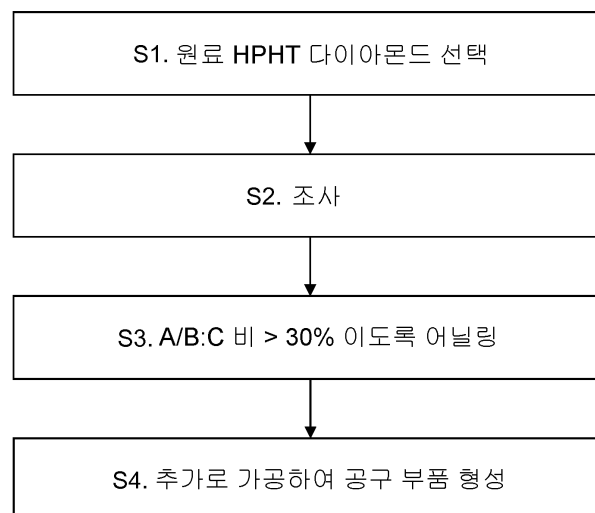
전체 청구항 수 : 총 23 항

(54) 발명의 명칭 다이아몬드 공구 부품

(57) 요약

본 발명은 고압 고온(HPHT) 다이아몬드 공구 부품, 및 HPHT 다이아몬드 공구 부품의 제조 방법에 관한 것이다. HPHT 다이아몬드 공구 부품의 적어도 일부는 30% 초과와 집합된 질소 중심 대 C-질소 중심 비를 포함한다. 상기 방법은 HPHT 다이아몬드 물질을 조사하여 다이아몬드 결정 격자에 빈자리를 도입하는 단계, HPHT 다이아몬드 물질의 적어도 일부가 30% 초과와 집합된 질소 중심 대 C-질소 중심 비를 포함하도록 HPHT 다이아몬드 물질을 어닐링하는 단계, 및 HPHT 다이아몬드 물질을 가공하여 HPHT 다이아몬드 공구 부품을 형성하는 단계를 포함한다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

C30B 33/04 (2013.01)

B01J 2203/062 (2013.01)

B01J 2203/0655 (2013.01)

B01J 2203/069 (2013.01)

B01J 2203/0695 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

적어도 일부가 30% 초과인 집합된 질소 중심 대 C-질소 중심 비를 포함하는 고압 고온(HPHT) 다이아몬드 공구 부품.

청구항 2

제1항에 있어서,

집합된 질소 중심이 A 중심 및 B 중심 중 어느 하나를 포함하는, HPHT 다이아몬드 공구 부품.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

일부가 HPHT 다이아몬드 공구 부품 부피의 40% 이상인, HPHT 다이아몬드 공구 부품.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

단결정 HPHT 다이아몬드 공구 부품인 HPHT 다이아몬드 공구 부품.

청구항 5

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

다결정성 다이아몬드(PCD)를 포함하는 HPHT 다이아몬드 공구 부품.

청구항 6

제5항에 있어서,

PCD가 결합제 물질을 함유하는, HPHT 다이아몬드 공구 부품.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

HPHT 다이아몬드 공구 부품의 일부가 300 ppm 초과, 350 ppm 초과 및 400 ppm 초과 중 어느 하나로부터 선택된 질소 함량을 포함하는, HPHT 다이아몬드 공구 부품.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

HPHT 다이아몬드 공구 부품의 일부가 800 ppm 이하 및 600 ppm 이하 중 어느 하나로부터 선택된 질소 함량을 포함하는, HPHT 다이아몬드 공구 부품.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

집합된 질소 중심 대 C-질소 중심 비가 40% 초과인, HPHT 다이아몬드 공구 부품.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

집합된 질소 중심 대 C-질소 중심 비가 50% 초과인, HPHT 다이아몬드 공구 부품.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,

마모 부품, 드레서, 신선 다이, 게이지 스톤, 절단기 및 각인 공구 중 하나로부터 선택되는 HPHT 다이아몬드 공구 부품.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항의 하나 이상의 HPHT 다이아몬드 공구 부품을 포함하는 공구.

청구항 13

HPHT 다이아몬드 물질을 조사하여 다이아몬드 결정 격자에 빈자리를 도입하는 단계;

HPHT 다이아몬드 물질의 적어도 일부가 30% 초과인 집합된 질소 중심 대 C-질소 중심 비를 포함하도록 HPHT 다이아몬드 물질을 어닐링하는 단계; 및

HPHT 다이아몬드 물질을 가공하여 HPHT 다이아몬드 공구 부품을 형성하는 단계를 포함하는 HPHT 다이아몬드 공구 부품의 제조 방법.

청구항 14

제13항에 있어서,

어닐링이 800℃ 이상의 온도에서 불활성 환경에서 수행되는, 방법.

청구항 15

제13항에 있어서,

어닐링이 1300℃ 이상의 온도 및 4.5 GPa 이상의 압력에서 고압 고온 공정을 사용하여 수행되는, 방법.

청구항 16

제13항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서,

조사가 가공 전에, 가공 동안에 또는 가공 후에 수행되는, 방법.

청구항 17

제13항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서,

조사가 다이아몬드 물질을 1 μm 이상; 10 μm 이상; 100 μm 이상; 500 μm 이상; 1 mm 이상; 및 다이아몬드 물질의 총 두께 전체 중 어느 하나로부터 선택된 깊이로 조사함을 포함하는, 방법.

청구항 18

제13항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서,

조사가 500℃ 이하; 400℃ 이하; 300℃ 이하; 200℃ 이하; 100℃ 이하; 또는 50℃ 이하의 온도에서 수행되는, 방법.

청구항 19

제13항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서,

조사 동안 다이아몬드 물질을 냉각하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 20

제13항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서,

조사가 30 keV 이상; 0.1 내지 12 MeV; 0.5 내지 10 MeV; 및 1 내지 8 MeV 중 어느 하나로부터 선택된 에너지로 조사함을 포함하는, 방법.

청구항 21

제13항 내지 제20항 중 어느 한 항에 있어서,

조사가 $1 \times 10^{15} \text{ e}^-/\text{cm}^2$ 이상; 1×10^{16} 내지 $1 \times 10^{19} \text{ e}^-/\text{cm}^2$; 1×10^{17} 내지 $1 \times 10^{19} \text{ e}^-/\text{cm}^2$; 및 2×10^{17} 내지 $1 \times 10^{19} \text{ e}^-/\text{cm}^2$ 중 어느 하나로부터 선택된 선량률을 갖는 전자 조사를 포함하는, 방법.

청구항 22

제13항 내지 제21항 중 어느 한 항에 있어서,

가공이 HPHT 다이아몬드 물질을 성형하여 작업면을 형성함을 포함하는, 방법.

청구항 23

제13항 내지 제22항 중 어느 한 항에 있어서,

가공이 마모 부품, 드레서, 신선 다이, 게이지 스톤, 절단기 및 각인 공구 중 어느 하나를 형성함을 포함하는, 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 다이아몬드 공구 부품, 및 합성 다이아몬드 공구 부품의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 임의의 적용을 위해, 사용자는 공구 물질을 선택할 때 많은 인자를 고려해야 한다. 이러한 인자는 하기를 포함한다: 비용; 인성; 마모율/경도; 목적하는 작업면(working surface), 예컨대 절단 가장자리를 처리하는 능력; 유용한 수명; 및 처리될 물질에 의한 화학적 효과에 대한 불활성.

[0003] 이상적인 공구 물질은 경도 및 인성 모두를 갖는 것이다. 마모 및 인열 적용에 사용되는 물질의 이러한 2개의 특징은 2개의 수직 축 상에 흔히 존재한다. 매우 간단히, 마모는 작업 단위 당 제거된 물질의 양의 척도이다. 인성은 균열 전파에 대한 물질의 저항의 척도이다.

[0004] 보다 큰 경도, 보다 큰 인성, 보다 큰 강도 및 보다 큰 내마모성을 갖는 물질을 제공하고자 하는 바람이 있다. 또한, 비용 효율성 및 개선된 성능을 야기하는 보다 빠르고 보다 정밀하고 보다 깔끔한 제조 방법을 제공하고자 하는 진행중인 바람이 있다. 본 발명의 특정 실시양태의 목적은 이러한 필요성의 일부를 적어도 부분적으로 다루는 것이다.

[0005] 또한, 다이아몬드 물질은 많은 프리미엄 성능 절단, 천공, 연삭 및 연마 공구를 위해 선택된 물질이다. 다이아몬드 물질은 여러 금속, 돌 및 목공 산업을 포함하는 다양한 산업에 걸쳐 공구 제공법에서 사용된다. 예는 항공우주 산업 및 자동차 제조, 가구 생산, 채석, 건설, 채굴 및 터널링, 선광, 및 오일 및 가스 산업을 포함한다.

[0006] 다이아몬드의 경도 특성은 이를 내마모성에 있어서 특히 적합한 물질이도록 만든다. 그러나, 공구의 작업 온도에서 응력 하에 유연하게 변형하는 다이아몬드의 제한된 능력은 보다 큰 인성을 갖는 물질, 예컨대 강과 비교하여 보다 신속한 균열 전파를 야기한다.

[0007] 다이아몬드의 내구성을 개선하기 위한 이전의 시도는 다이아몬드 물질의 형성 방법을 조정함 또는 다이아몬드 물질의 형성 후에 다이아몬드 물질을 처리함을 수반하였다. 예를 들어, WO 01/79583은 다이아몬드-유형 공구의 내구성을 개선하여 충격 강도 및 파괴 인성을 증가시키는 방법을 교시한다. 상기 방법은 이온을 다이아몬드-유형 공구의 표면 내에 주입함을 수반한다. 이온 주입은 물질의 이온을 또 다른 고체 내에 주입하여 고체의 물리적 특성을 변화시킬 수 있는 물질 조작 방법이다. 전형적 환경에서, 이온은 10 nm 내지 1 μm 범위의 깊이로 주입된다. WO 01/79583은 0.02 내지 0.2 μm 범위의 깊이로 다이아몬드 표면에 침투하는 이온 주입을

교시한다. 바람직한 이온은 크롬, 니켈, 루테튬, 탄탈럼, 티타늄 및 이트륨을 포함한다.

[0008] 또한, US 4,184,079 및 GB 1588445는 다이아몬드 표면을 침투하기에 충분한 에너지를 갖는 이온으로 다이아몬드를 충격시킴으로써 다이아몬드를 강인화시키는 방법을 교시한다. 탄소, 질소 및 수소 이온을 포함하는 다양한 이온이 제안된다. 이온이 다이아몬드 결정 격자에서 전위(dislocation) 네트워크를 형성하여 다이아몬드의 미세 절단을 억제함이 기재되어 있다. 전위는 표면 상의 단단한 껍질을 위해 다이아몬드 결정의 표면 아래 10 nm 내지 1 μ m 깊이로 국한될 수 있음이 추가로 기재되어 있다. 충격에 의해 주입된 종이 다이아몬드 물질에 대한 유해한 효과를 갖지 않도록 이온의 선량은 10^{16} 내지 10^{18} 이온/cm² 범위의 꽤 작은 양을 생산해야 하고 10 keV 내지 10 MeV 범위, 보다 바람직하게는 100 keV 미만의 에너지를 갖는 것이 교시되어 있다. 온도가 결정 구조를 유지하기에 충분이 높게 유지되지 않는 한, 다이아몬드의 이온 충격이 무정형화 및 표면의 연화를 야기하기 때문에, 이온 충격 동안 500℃ 이상의 온도의 사용이 교시되어 있다.

[0009] GB 1588418은 산업용 다이아몬드의 마모 특징을 개선하는 방법을 개시한다. 상기 방법은 이온을 다이아몬드의 표면 내에 주입함을 포함한다. 탄소 및 질소 이온이 이러한 목적을 위해 제안된다.

[0010] US 4,012,300은 입자를 조사시킴으로써 연마 입자, 특히 다이아몬드 및 입방형 질화 붕소 입자의 파쇄도를 변경하는 방법을 개시한다. 양성자, 중성자 및 감마선이 제안되고, 중성자가 바람직하다.

[0011] 본 발명의 특정 실시양태의 목적은 다이아몬드 공구의 인성 및/또는 내마모성을 개선하는 것이다. 본 발명의 특정 실시양태의 추가적 목적은 전술된 방법과 관련된 일부 문제를 피하는 것이다.

발명의 내용

[0012] 개선된 기계적 특성을 갖는 고압 고온(HPHT) 다이아몬드 공구 부품을 제공하는 것이 목적이다.

[0013] 제1 양상에 따라, 고압 고온(HPHT) 다이아몬드 공구 부품이 제공되며, HPHT 다이아몬드 공구 부품의 적어도 일부는 30% 초과와 집합된 질소 중심 대 C-질소 중심 비를 포함한다. 이러한 공구 부품이, 30% 초과와 집합된 질소 중심 대 C-질소 중심 비를 갖지 않는 유사한 공구 부품과 비교하여, 개선된 내마모성 및 내치핑성(chipping resistance)을 갖는 것이 밝혀졌다.

[0014] 옵션으로서, 집합된 질소 중심은 A 중심 및 B 중심 중 어느 하나를 포함한다.

[0015] 상기 일부는 임의적으로 HPHT 다이아몬드 공구 부품 부피의 40% 이상이고, 실질적으로 공구 부품의 전체 부피일 수 있다.

[0016] 옵션으로서, HPHT 다이아몬드 공구 부품은 단결정 HPHT 다이아몬드 공구 부품이다. 대안적으로, HPHT 다이아몬드 공구 부품은 다결정성 다이아몬드(PCD)를 포함할 수 있다. 이러한 경우, PCD는 임의적으로 결합제 물질을 함유한다.

[0017] 옵션으로서, HPHT 다이아몬드 공구 부품의 일부는 300 ppm 초과, 350 ppm 초과 및 400 ppm 초과 중 어느 하나로부터 선택된 질소 함량을 포함한다.

[0018] 추가적 옵션으로서, HPHT 다이아몬드 공구 부품의 일부는 800 ppm 이하; 및 600 ppm 이하 중 어느 하나로부터 선택된 질소 함량을 포함한다.

[0019] 집합된 질소 중심 대 C-질소 중심 비는 임의적으로 40% 초과이다. 추가적 옵션으로서, 집합된 질소 중심 대 C-질소 중심 비는 50% 초과이다.

[0020] HPHT 다이아몬드 공구 부품은 임의적으로 마모 부품, 드레서(dresser), 신선(wire drawing) 다이, 게이지 스톤(gauge stone), 절단기 및 각인 공구 중 하나로부터 선택된다.

[0021] 제2 양상에 따라, 제1 양상에 기재된 하나 이상의 HPHT 다이아몬드 공구 부품을 포함하는 공구가 제공된다.

[0022] 제3 양상에 따라, HPHT 다이아몬드 공구 부품의 제조 방법이 제공된다. HPHT 다이아몬드 물질은 조사되어 다이아몬드 결정 격자에 빈자리를 도입한다. 이어서, HPHT 다이아몬드 물질은, HPHT 다이아몬드 물질의 적어도 일부가 30% 초과와 집합된 질소 중심 대 C-질소 중심 비를 포함하도록 어닐링(annealing)된다. 이어서, HPHT 다이아몬드 물질은 가공되어 HPHT 다이아몬드 공구 부품을 형성한다.

[0023] 옵션으로서, 어닐링은 800℃ 이상의 온도에서 불활성 환경에서 수행된다.

- [0024] 대안적 옵션으로서, 어닐링은 1300℃ 이상의 온도 및 4.5 GPa 이상의 압력에서 고압 고온 공정을 사용하여 수행된다.
- [0025] 조사는 가공 전에, 가공 동안에 또는 가공 후에 수행될 수 있으나, 어닐링은 반드시 조사 단계 후에 수행되어야 함에 주의한다.
- [0026] 옵션으로서, 조사는 다이아몬드 물질을 1 μm 이상; 10 μm 이상; 100 μm 이상; 500 μm 이상; 1 mm 이상; 및 다이아몬드 물질 총 두께 전체 중 어느 하나로부터 선택된 깊이로 조사함을 포함한다.
- [0027] 조사는 임의적으로 500℃ 이하; 400℃ 이하; 300℃ 이하; 200℃ 이하; 100℃ 이하; 또는 50℃ 이하의 온도에서 수행된다.
- [0028] 상기 방법은 임의적으로 조사 동안 다이아몬드 물질을 냉각하는 단계를 추가로 포함한다.
- [0029] 조사 단계는 임의적으로 30 keV 이상; 0.1 내지 12 MeV; 0.5 내지 10 MeV; 및 1 내지 8 MeV 중 어느 하나로부터 선택된 에너지를 갖는 조사를 사용함을 포함한다.
- [0030] 조사 단계는 임의적으로 $1 \times 10^{15} \text{ e}^-/\text{cm}^2$ 이상; 1×10^{16} 내지 $1 \times 10^{19} \text{ e}^-/\text{cm}^2$; 1×10^{17} 내지 $1 \times 10^{19} \text{ e}^-/\text{cm}^2$; 및 2×10^{17} 내지 $1 \times 10^{19} \text{ e}^-/\text{cm}^2$ 중 어느 하나로부터 선택된 선량률을 갖는 전자 조사를 사용함을 포함한다.
- [0031] 가공 단계는 임의적으로 HPHT 다이아몬드 물질을 성형하여 작업면을 형성함을 포함한다.
- [0032] 옵션으로서, 가공 단계는 마모 부품, 드레서, 신선 다이, 게이지 스톤, 절단기 및 각인 공구 중 어느 하나를 형성함을 포함한다.

도면의 간단한 설명

- [0033] 본 발명을 더 잘 이해하고 이를 어떻게 수행할 수 있는지를 나타내기 위해, 본 발명의 실시양태를 단지 예시로서 첨부된 도면을 참조하여 설명한다.
- 도 1은 다이아몬드 결정 격자에서 질소 치환을 개략적으로 도시한다;
- 도 2는 예시적 단계를 보여주는 흐름도이다;
- 도 3은 대안적 예시적 단계를 보여주는 흐름도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0034] 하기 설명은 다이아몬드의 결정 격자의 치환형 질소에 관한 것이다. 이러한 유형의 다이아몬드는 통상적으로 유형 1 다이아몬드로 지칭되고, 질소는 전형적으로 3개의 주요 배열 중 하나에서 결정 격자에서 위치를 차지한다. 질소는 A 중심, B 중심 또는 C 중심을 형성할 수 있다. 이들 유형의 질소 치환이 도 1에 도시되고, 명확성을 위해 이차원 다이아몬드 결정 격자로 나타냈다. 흑색원은 탄소 원자를 의미하고, 백색원은 질소 원자를 의미한다.
- [0035] 'A' 중심은 탄소 원자를 치환하기 위한 질소 원자의 중성 최근린 쌍으로 이루어진다. 대부분 A 형태인 질소를 함유하는 다이아몬드를 유형 IaA로 분류한다. 도 1은 2개의 A 중심을 갖는 격자를 나타낸다.
- [0036] 'B' 중심은 탄소 원자를 치환하기 위한 4개의 질소 원자로 둘러싸인 탄소 빈자리이다. 대부분 B 형태인 질소를 함유하는 다이아몬드를 유형 IaB로 분류한다.
- [0037] 'C' 중심은 또 다른 치환형 질소 원자에 대한 질서 잡힌 관계를 가지지 않는 결정 격자에서의 단일 치환형 질소 원자이다. 대부분 C 형태인 질소를 함유하는 다이아몬드를 유형 Ib로 분류한다.
- [0038] 유형 Ia 다이아몬드는 무색, 갈색, 분홍색 및 자색일 수 있다. 자연 발생적인 유형 Ib 다이아몬드는 진황색("카나리아색"), 주황색, 갈색 또는 녹색빛일 수 있다. 유형 IIa 및 유형 IIb 다이아몬드는 무시해도 될 정도의 질소를 함유하고; 일부 질소가 항상 존재하나, 유형 II 다이아몬드에서 그 수준은 유형 I 다이아몬드에서보다 훨씬 낮다. 유형 IIa 및 유형 IIb 다이아몬드는, 유형 IIb 다이아몬드가 불순물로서 붕소를 함유한다는 점에서 상이하다. 유형 II 다이아몬드는 무색에서 진청색, 분홍색 또는 갈색까지 다양하다. 다이아몬드의 색은 결정 구조 내 결함의 수, 유형 및 분포에 의해 결정된다. 또한, 색은 다이아몬드 물질에 금속성 입자의 미세 분산체가 존재하는 경우 도입될 수 있다. 결정 결함은 전위, 미세 균열, 이중 경계, 점 결함 및 저각 경계를 포함한다.

다. 이와 같이, 예를 들어, 다이아몬드의 색은 불순물(예컨대 질소 및 붕소)의 유형 및 분포, 및 다른 결함(예컨대 전위)의 유형 및 분포에 따른다. 다이아몬드 내 결함의 많은 상이한 유형 및 하위부류가 존재한다. 예를 들어, 각각 자체의 스펙트럼 특징을 갖는 질소 결함 단독의 많은 상이한 유형이 존재한다.

- [0039] 용어 '집합된 질소 중심'은 C 중심 이외의 모든 유형의 질소 중심을 의미하는 것으로 본원에 사용된다. 이들은 대부분 A 및 B 중심이나, 숙련가는 질소 원자가 또 다른 질소 원자에 인접한 결정 격자 또는 빈자리, 또는 많은 이들의 조합에 위치하는 다른 유형의 중심이 존재함을 이해할 것이다.
- [0040] 도 2는 본 발명의 실시양태에 따른 방법의 수행에 수반되는 기본 단계를 보여준다. 하기 넘버링은 도 2의 것에 상응한다:
- [0041] S1. 원료 고압 고온(HPHT) 다이아몬드 물질(10)을 선택한다. 이는 예를 들어 단결정 HPHT 다이아몬드 또는 다결정성 다이아몬드(PCD)일 수 있다. PCD는 물질, 예컨대 다이아몬드 입자 사이에 위치된 코발트를 함유할 수 있거나 이러한 물질을 함유하지 않을 수 있다. HPHT 다이아몬드 물질(10)은 고질소 HPHT 다이아몬드 물질일 수 있다. 이는 예를 들어 다이아몬드 합성 원료 물질을 전이 금속 질화물 화합물(예컨대 질화 철) 또는 유기 질소 함유 화합물로 도핑함으로써 제조될 수 있다.
- [0042] S2. 다이아몬드 물질(10)을 전자(또는 또 다른 공급원, 예컨대 중성자)로 조사하여 증가된 인성 및/또는 내마모성을 갖는 조사된 다이아몬드 물질(12)을 형성한다. 조사는 고온, 한 예에서, 50 내지 500°C에서 형성될 수 있다. 다이아몬드 물질은 조사 공정 동안 냉각될 수 있다. 다른 실시양태에서, 조사는 30 keV 이상; 0.1 내지 12 MeV; 0.5 내지 10 MeV; 및 1 내지 8 MeV로부터 선택된 에너지를 갖는다. 바람직한 에너지는 4.5 MeV이다. 다른 실시양태에서, 선량률은 $1 \times 10^{15} \text{ e}^-/\text{cm}^2$ 이상; 1×10^{16} 내지 $1 \times 10^{19} \text{ e}^-/\text{cm}^2$; 1×10^{17} 내지 $1 \times 10^{19} \text{ e}^-/\text{cm}^2$; 및 2×10^{17} 내지 $1 \times 10^{19} \text{ e}^-/\text{cm}^2$ 중 어느 하나로부터 선택된다. 조사가 다이아몬드 물질(10)의 전체 두께 이하(이를 포함함)의 임의의 적합한 깊이로 수행될 수 있음에 주의한다.
- [0043] S3. 이어서, 조사된 다이아몬드 물질(12)을 어닐링하여 집합된 질소 중심 대 C-질소 중심 비가 30% 초과인 어닐링된 다이아몬드 물질(14)을 형성한다. 어닐링은 800°C 이상의 고온에서 10^{-4} mbar보다 양호한 진공에서, 또는 어닐링 온도에서 다이아몬드에 대해 불활성인 기체, 예컨대 아르곤 또는 질소에서 수행될 수 있다. 대안적 어닐링 공정은 4.5 GPa 이상의 압력 및 1300°C 이상의 온도에서 HPHT 공정을 사용한다.
- [0044] S4. 이어서, 어닐링된 다이아몬드 물질(14)을 가공하여 다이아몬드 공구 부품(16)을 형성한다. 가공은 예를 들어 레이저 또는 기계적 절단기를 사용하는 성형을 위한 절단일 수 있다. 다이아몬드 공구 부품(16)은 캐리어로 브레이징(brazing)되어 다이아몬드 공구를 형성할 수 있다. 다이아몬드 공구 부품을 갖는 공구의 예는 마모 부품, 드레서, 신선 다이, 게이지 스톤; 절단기 및 각인 공구를 포함한다.
- [0045] 단계 S2, S3 및 S4는 임의의 적합한 순서로 수행될 수 있고 반복될 수 있음에 주의한다. 예를 들어, S4의 가공 단계는 S2의 조사 및 S3의 어닐링 전에 수행될 수 있거나 S2의 조사 단계와 S3의 어닐링 단계 사이에 수행될 수 있다. 유사하게, 하나 초과와 조사 단계 S2 또는 어닐링 단계 S3은 상이한 처리, 예컨대 방사선 에너지 또는 선량, 및 상이한 양의 시간을 적용하기 위해 사용될 수 있다. 숙련가는, 단계가 임의의 적합한 순서로 수행되나, 예로서 도 3은 대안적 순서를 나타내며, 하기 넘버링은 도 3의 것에 상응함을 이해할 것이다.
- [0046] S5. 원료 HPHT 다이아몬드 물질(10)을 선택한다.
- [0047] S6. 원료 HPHT 다이아몬드 물질을 가공하여 다이아몬드 공구 부품을 형성한다.
- [0048] S7. 다이아몬드 공구 부품을 조사한다.
- [0049] S8. 조사된 다이아몬드 공구 부품을 어닐링한다.
- [0050] 전자 조사(예를 들어, 12 MeV 이하)는 전형적으로 단리된 형태로 빈자리를 도입한다. 이는 중성(V^0) 및 음성 전하 상태(V^-)일 수 있다. 조사 후 총 빈자리 농도($[V_T] = [V^0] + [V^-]$)는 바람직하게는 하기 범위 내에 있어야 한다: 1×10^{14} 내지 1×10^{22} 빈자리/ cm^{-3} ; 1×10^{15} 내지 1×10^{21} 빈자리/ cm^{-3} ; 5×10^{15} 내지 1×10^{20} 빈자리/ cm^{-3} ; 1×10^{16} 내지 5×10^{19} 빈자리/ cm^{-3} ; 또는 5×10^{16} 내지 1×10^{19} 빈자리/ cm^{-3} . 반복 공정이 최적의 결함 수준을 발견하는 데 사용될 수 있다. 다이아몬드 물질은 조사되고 시험되고 재조사되고, 공구 부품의 특정 유형 및 공구 적용을 위한 특정 다이아몬드 물질에 대한 최적의 결함 수준을 찾을 수 있다.

[0051] 전자 조사는 전형적으로 0.1 내지 12 MeV의 에너지 범위의 빔 공급원을 사용하여 수행된다. 바람직한 에너지는, 캐스케이드 손상, 예를 들어 빈자리 쌍의 형성을 최소화하면서, 질소 도핑된 다이아몬드에 거의 균일한 농도의 빈자리를 도입한다. 4.5 MeV는 이들 2개의 인자 사이에 양호한 절충 내용을 제공하는 것으로 밝혀졌다.

[0052] 인자, 예컨대 다이아몬드 온도, 빔 에너지, 빔 플럭스 및 출발 다이아몬드의 특성은 고정된 실험적 조사 구성 및 시간의 경우 생성된 $[V^-]$ 에 영향을 미칠 수 있다. 조사는 전형적으로 약 300 K의 주위 조건 하에 장착된 샘플을 사용하여 수행되고, 조사 선량 동안 단지 최소의 온도가 상승한다(예를 들어 100 K 미만). 그러나, 인자, 예컨대 빔 에너지 및 빔 플럭스는 샘플 가열을 야기할 수 있다. 바람직하게는, 샘플은 가능한 한 차갑게 유지되어(일부 경우에 유리한 77 K에서 극저온 냉각을 사용) 온도 제어 절충 없이 고선량률을 가능하게 하여 조사 시간을 최소화한다. 이는 상업적인 이유로 유리하다.

[0053] 빈자리 농도는 분광기로 측정될 수 있다. 예를 들어, 단리된 빈자리의 농도를 측정하기 위해, 스펙트럼을 샘플 냉각용 액체 질소를 사용하여 77 K에서 취득하는데, 이는 그 온도에서, 각각 중성 및 음성으로 하전된 단리된 빈자리에 기인하는 741 nm 및 394 nm에서의 날카로운 피크가 관찰되기 때문이다. 본원에서 단리된 빈자리의 농도의 계산을 위해 사용된 계수는 문헌[G. Davies in Physica B 273-274 (1999) 15-23]에 제시된 것으로서, 하기 표 1에 상세히 제공된다. 표 1에서, "A"는 77 K에서 측정된, 전이의 0(영) 음자선에서 통합된 흡수(meV cm^{-1})이 되, 흡수 계수의 단위는 cm^{-1} 이고, 광자 에너지의 단위는 meV이다. 농도의 단위는 cm^{-3} 이다.

표 1

[0054]

결합	농도
V^-	$A_{ND1} = (4.8 \pm 0.2) \times 10^{-16} [V^-]$
V^0	$A_{GR1} = (1.2 \pm 0.3) \times 10^{-16} [V^0]$

[0055] 전술된 조사는 전자 조사에 관한 것이지만, 중성자 조사를 사용하여 빈자리를 도입하는 것이 가능함에 주의한다. 또한, 이론적으로 조사 단계 없이 30% 초과와 집합된 질소 중심 대 C 질소 중심 비를 갖는 HPHT 다이아몬드 공구 부품을 제조하는 것이 가능하다. 그러나, 이는 달성하는 데에 훨씬 더 많은 시간 또는 훨씬 더 높은 온도를 요구할 수 있다.

[0056] 빈자리가 조사에 의해 도입된 후에, 조사된 다이아몬드 물질(12)은 어닐링된다. 어닐링은 다이아몬드 결정 격자 내에서 빈자리가 보다 유동적하도록 만들고, 빈자리는 치환형 질소에 의해 대체될 수 있다. 전술된 바와 같이, 결정에서 치환형 질소 원자는 대부분 A 중심, B 중심 또는 C 중심을 형성한다. 전술된 바와 같이, 어닐링은 800°C 초과에서 진공에서, 또는 HPHT 공정을 사용하여 수행될 수 있다. 전형적 어닐링 처리는 2-단계 공정이고, 여기서 제1 어닐링 처리는 800°C에서 진공에서 수행되고, 제2 어닐링 처리는 1500°C에서 진공에서 수행된다.

[0057] 집합된 질소 중심 대 C-중심 비가 30% 초과하도록 전술된 바와 같이 처리된 다이아몬드 물질은 다이아몬드 물질의 내마모성 및 인성을 개선하여 이를 공구로서 사용하기에 적합하도록 만든다는 것이 밝혀졌다. 특성 개선의 가능한 이유는, C-중심으로만 이루어진 다이아몬드 결정 격자와 비교하여 집합된 질소 중심이 다이아몬드에서 격자 변형을 감소시킨다는 것이다. 어닐링의 시간 및 온도 둘 다가 집합된 질소 중심 대 C-중심의 비에 영향을 미칠 수 있음이 이해될 것이다.

[0058] 본 발명의 실시양태에 사용된 다이아몬드 물질은 HPHT 다이아몬드이다. 천연 다이아몬드, HPHT 다이아몬드 및 화학 증기 증착(CVD) 다이아몬드가 그들 자신의 독특한 구조적 및 기능적 특징을 가지며, 따라서 용어 "천연", "HPHT" 및 "CVD"는 다이아몬드 물질의 형성 방법에 관한 것인 뿐만 아니라 이들 자체의 특정 구조적 및 기능적 특징에 관한 것임이 이해될 것이다. 예를 들어, 합성 CVD 다이아몬드 물질은 전위 구조에 의해 HPHT 기술을 사용하여 합성된 합성 다이아몬드 물질과 명백하게 구별될 수 있다. 합성 CVD 다이아몬드에서, 전위는 일반적으로 기판의 초기 성장 표면에 대해 거의 수직인 방향으로 스레딩(threading)하고, 즉, 여기서 기판은 (001) 기판이고, 전위는 [001] 방향에 대해 거의 평행하게 정렬된다. HPHT 기술을 사용하여 합성된 합성 다이아몬드 물질에서, 시드 결정의 표면(흔히 {001}에 근접한 표면) 상에 핵을 형성하는 전위는 전형적으로 <110> 방향으로 성장한다. 따라서, 2개의 유형의 물질은 예를 들어 X-선 토포그래프에서 관찰된 이들의 상이한 전위 구조에 의해

구별될 수 있다.

- [0059] 또한, HPHT 다이아몬드 물질은 금속 개재물의 존재를 검출함으로써 천연 또는 CVD 다이아몬드로부터 분명히 구별될 수 있다. 금속 개재물은 합성 공정의 결과로서 HPHT 다이아몬드 내로 혼입되되, 상기 금속 개재물은 용제 촉매 금속으로서 사용되는 금속, 예를 들어 철, 코발트 또는 니켈 등으로부터 유래한다. 이들 개재물은 크기 (전형적으로 1 μm 미만 내지 100 μm 초과 범위)가 다양할 수 있다. 상기 크기 범위 내에서 보다 큰 개재물은 입체 현미경(예를 들어 자이스(Zeiss) DV4)을 사용하여 관찰될 수 있는 반면에; 상기 범위 내에서 보다 작은 개재물은 투과광 금속 현미경(예를 들어 자이스 "엑시오포트(Axiophot)")을 사용하여 관찰될 수 있다.
- [0060] CVD 및 HPHT 방법에 의해 제조된 합성 다이아몬드 사이의 분명한 구별을 제공하기 위해 사용될 수 있는 추가적 방법은 광발광 분광법(PL)이다. HPHT-합성된 물질의 경우, 합성 공정에 사용된 촉매 금속(전형적으로 전이 금속)(예를 들어 니켈, 코발트 또는 철 등)의 원자를 함유하는 결함은 빈번히 존재하고, PL에 의한 이러한 결함의 검출은, 물질이 HPHT방법에 의해 합성되었음을 분명히 시사한다.
- [0061] 본 발명의 실시양태에 의해 형성된 공구는 절단, 연삭, 연마, 천공 및/또는 신선을 포함하는 다양한 적용에 사용될 수 있다.
- [0062] 공구의 다이아몬드 물질은 각각 {110}, {111} 및 {100} 결정학적 면에 상응하는 2-점, 3-점 및 4-점 결정을 포함하는 많은 가능한 결정학적 배향으로 구성될 수 있다. 특히 양호한 결과가 신선 공구의 3-점 HPHT 유형 Ib 다이아몬드 및 절단 공구의 2-점 HPHT 유형 Ib 다이아몬드에 대해 획득되었다. 임의적으로, 다이아몬드 공구 부품의 작업면은 다이아몬드 물질의 단일 섹터에 의해 형성된다.
- [0063] 일부 실시양태에서, 30% 초과와 집합된 질소 대 C 중심 비를 갖는 HPHT 다이아몬드 공구 부품의 일부는 300 ppm 초과, 350 ppm 초과 또는 400 ppm 초과와 다이아몬드 내 질소 함량을 갖는다. 질소 함량은 일부 실시양태에서 800 ppm 이하 또는 600 ppm 이하이다. 0 내지 500 ppm의 질소 함량이 시험되었고 조사 및 어닐링 단계 후에 개선된 마모율 및 경도를 제공하는 것으로 밝혀졌다.
- [0064] **실시예**
- [0065] 각각 HPHT 단결정으로부터 여러 샘플을 제조하였다. 다양한 조사 선량 및 어닐링 처리를 하기에 기재되는 바와 같이 사용하였다. 이들을 분석하여 질소의 농도 및 집합된 질소 중심의 백분율을 결정하였다. 또한, 일부 샘플을 내마모성 및 내치핑성에 대해 시험하여, 조사되고 어닐링된 HPHT 단결정으로부터 제조된 공구의 기계적 특성에 대한 집합된 질소 중심 대 C-중심 비의 효과를 결정하였다.
- [0066] 실시예를 1300 내지 1500°C의 온도 및 5 GPa 초과와 압력에서 HPHT 공정을 사용하여 모두 합성하였다. 다른 HPHT 온도 및 압력이 사용될 수 있음이 이해될 것이다. 일부 경우에, 합성 용제는 합성된 HPHT 단결정 다이아몬드에서 질소의 농도를 상승시키기 위해 하나 이상의 질소 화합물을 포함하였다.
- [0067] 질소 결함 농도는 적외선 분광법, 피팅 피크 강도를 사용하고 적절한 비례 상수를 사용하여 결정되었고, 이는 당업자에게 주지되어 있다.
- [0068] 내마모성 및 내치핑성은 Al-SiC 금속 매트릭스 복합체(20 μm 입자의 25% 부피 분율)에 대한 터닝 시험에서 측정하였다. 절단 깊이는 150 μm 이었다. 절단 속도는 500 m/분이었고, 공급비는 0.3 mm/rev였다. 내마모성은 물질 절단 1 m 당 절단력 증가의 역수로서 고려되었다. 내치핑성은 광학 현미경을 사용한 시험 후에 공구로부터 결정되었고, 2개의 가장자리 칩 사이의 최단 거리의 역수이다. 절대값을 제공하기 보다는, 내마모성 및 내치핑성에 대한 값은 조사 또는 어닐링을 수행하지 않는 단결정 HPHT 다이아몬드 공구에 대해 정규화된 값으로서 제시된다.
- [0069] 상이한 배향에서 성장된 HPHT 단결정 다이아몬드를 사용하였음에 주의한다. 전형적으로, (100) 배향을 갖는 단결정 다이아몬드를 절단 적용에 사용하고, (111) 배향을 갖는 단결정을 와이어 다이 적용에 사용한다.
- [0070] 표 2는 (111) 배향을 갖는 샘플에서 A-중심 내지 C-중심의 농도에 대한 조사 및 어닐링 방식에 대한 효과를 나타낸다. A-중심은 집합된 질소 중심의 대부분이 이들인 것으로 측정되었으나, 다른 집합된 중심, 예컨대 B-중심이 존재할 수 있음에 주의한다. 어닐링을 10^{-6} mbar보다 양호한 진공에서 또는 HPHT 공정으로 수행하였다. 일부 경우, 진공 어닐링을 2개의 상이한 드웰(dwell) 온도에서 2-단계 공정으로서 수행하였다.

표 2

실시예	조사	진공 어닐링	HPHT 어닐링	질소 결함
1	-	-	-	135 ppm 0% A
2	-	5시간 1500℃	-	105 ppm 0% A
3	4.5 MeV $9 \times 10^{16} \text{ e}^-/\text{cm}^2$	2시간 800℃	-	92 ppm 7% A
4	4.5 MeV $9 \times 10^{16} \text{ e}^-/\text{cm}^2$	5시간 1500℃	-	163 ppm 20% A
5	4.5 MeV $9 \times 10^{16} \text{ e}^-/\text{cm}^2$	2.5시간 1500℃	-	125 ppm 31% A
6	4.5 MeV $9 \times 10^{16} \text{ e}^-/\text{cm}^2$	2시간 900℃ 5시간 1500℃	-	59 ppm 46% A
7	4.5 MeV $9 \times 10^{16} \text{ e}^-/\text{cm}^2$	2시간 800℃ 5시간 1550℃	-	131 ppm 46% A
8	-	-	2분 1900℃ 8 GPa	150 ppm 3% A
9	-	-	1시간 1900℃ 8 GPa	113 ppm 49% A
10	4.5 MeV $9 \times 10^{16} \text{ e}^-/\text{cm}^2$	-	2분 1900℃ 8 GPa	103 ppm 42% A
11	4.5 MeV $9 \times 10^{16} \text{ e}^-/\text{cm}^2$	-	1시간 1900℃ 8 GPa	170 ppm 9% A
12	4.5 MeV $3 \times 10^{17} \text{ e}^-/\text{cm}^2$	2시간 800℃ 5시간 1500℃	-	405 ppm 59% A

[0072] 조사 또는 어닐링을 수행하지 않은 실시예 1이 135 ppm의 질소 농도 및 실질적으로 A-중심 없음을 나타냈음을 알 수 있다. 어닐링되었으나 조사되지 않은 실시예 2는 또한 실질적으로 A-중심 없음을 나타냈다. 2개의 상이한 온도에서 진공 어닐링된 실시예 5, 6 및 7은, 단일 단계 공정으로 진공 어닐링된 실시예 3 및 4보다 큰 비율의 A-중심을 나타냈다. HPHT 어닐링된 샘플은 또한 A-중심의 높은 비를 나타냈다.

[0073] 표 3은 (100) 배향된 단결정 HPHT 다이아몬드의 기계적 특성에 대한 조사 및 진공 어닐링의 효과를 나타내고, 조사 또는 어닐링을 수행하지 않은 비교 샘플에 대한 정규화된 값으로서 측정되었다.

표 3

실시예	조사	진공 어닐링	질소 결함	정규화된 내마모성	정규화된 내치평성
13	-	-	214 ppm 0% A	1.0	1.0
14	4.5 MeV $9 \times 10^{16} \text{ e}^-/\text{cm}^2$	2시간 800℃ 5시간 1500℃	153 ppm 35% A	1.3	
15	4.5 MeV $3 \times 10^{17} \text{ e}^-/\text{cm}^2$	2시간 800℃ 5시간 1500℃	137 ppm 50% A	1.3	1.1
16	4.5 MeV $9 \times 10^{16} \text{ e}^-/\text{cm}^2$	2시간 800℃ 5시간 1500℃	463 ppm 47% A	5.3	3.7

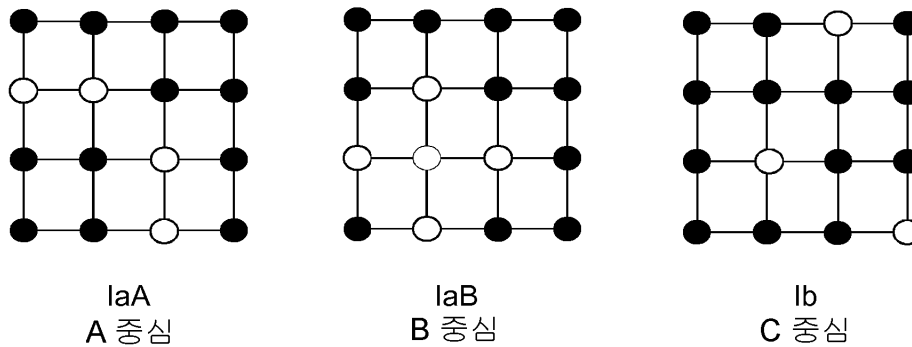
17	4.5 MeV $9 \times 10^{16} \text{ e}^-/\text{cm}^2$	2시간 800℃ 5시간 1500℃	461 ppm 46% A	1.9	1.3
18	4.5 MeV $3 \times 10^{17} \text{ e}^-/\text{cm}^2$	2시간 800℃ 5시간 1500℃	515 ppm 66% A	2.3	2.1
19	4.5 MeV $3 \times 10^{17} \text{ e}^-/\text{cm}^2$	2시간 800℃ 5시간 1500℃	388 ppm 61% A	3	2.2

[0075] 내마모성 및 내치핑성은 HPHT 단결정 다이아몬드가 A 중심 대 C 중심의 높은 비를 갖도록 조작하는 조사 및 후속 어닐링에 의해 개선된다. 보다 높은 질소 농도가 또한 개선된 기계적 특성을 제공하는 것으로 보인다. 그러나, 약 800 ppm 초과와 질소 함량은 정상 HPHT 조건 하에 합성하기에 어려울 수 있다.

[0076] 본 발명은 바람직한 실시양태를 참조하여 도시되고 설명되었지만, 당업자는 첨부된 특허청구범위에 정의된 본 발명의 범위를 벗어나지 않고 형태 및 세부 사항의 다양한 변화가 이루어질 수 있음을 이해할 것이다.

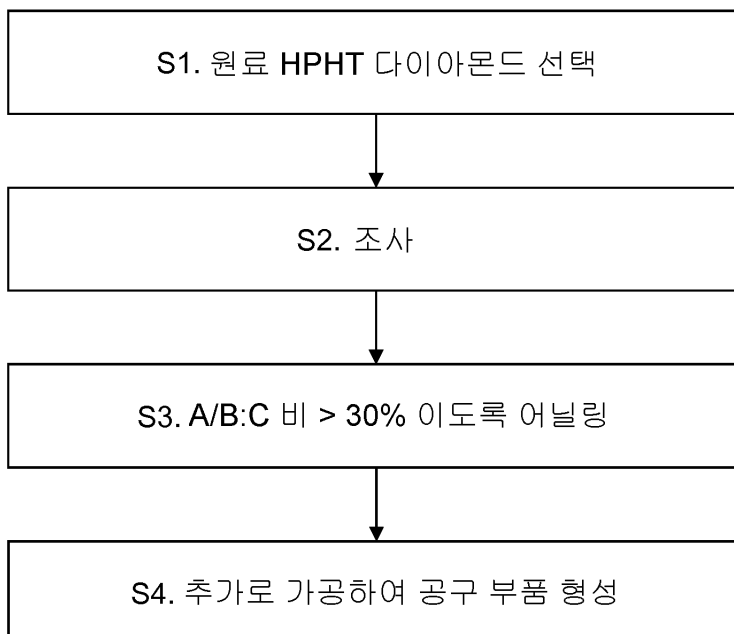
도면

도면1



(선행 기술)

도면2



도면3

