



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0110963  
(43) 공개일자 2014년09월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C22C 26/00* (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2014-7020315  
(22) 출원일자(국제) 2012년12월20일  
심사청구일자 2014년07월21일  
(85) 번역문제출일자 2014년07월21일  
(86) 국제출원번호 PCT/EP2012/076430  
(87) 국제공개번호 WO 2013/092883  
국제공개일자 2013년06월27일  
(30) 우선권주장  
1122064.7 2011년12월21일 영국(GB)  
61/578,726 2011년12월21일 미국(US)

(71) 출원인  
엘리먼트 씩스 어브레시브스 에스.아.  
룩셈부르크 엘-1255 뤼 드 브라강스 48  
(72) 발명자  
아디아 무사 마호메드  
남아프리카공화국 스프링스 1559 누필드 테비드  
로드 1 엘리먼트 씩스 (프로덕션) (피티와이) 엘  
티디  
데이비스 죠프리 존  
남아프리카공화국 스프링스 1559 누필드 테비드  
로드 1 엘리먼트 씩스 (프로덕션) (피티와이) 엘  
티디  
(74) 대리인  
제일특허법인

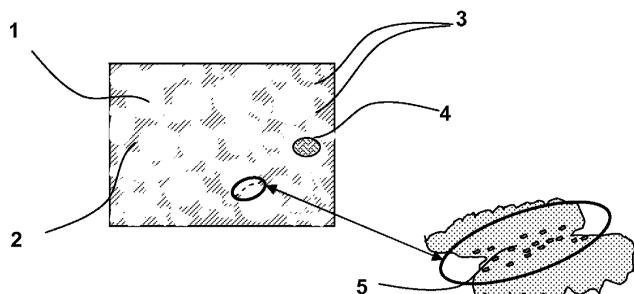
전체 청구항 수 : 총 63 항

(54) 발명의 명칭 **다결정질 다이아몬드 함유 물질의 바디를 포함하는 초경질 구조체 또는 물체**

### (57) 요 약

자유 직립형 PCD 물체는 다이아몬드 망상조직을 구성하는 상호 성장 다이아몬드 입자와 상호 침투 금속 망상조직의 조합으로 형성되는 PCD 물질을 포함하며, 상기 PCD 물체는 상이한 물질로 제조되는 제 2 물체 또는 기재에 부착되지 않는다. 다이아몬드 망상조직은 복수개의 입자 크기를 갖는 다이아몬드 입자로 형성되며, 평균 다이아몬드 입자 크기를 갖는 입자 크기 분포를 포함하고, 이 때 다이아몬드 입자 크기 분포의 최대 성분은 평균 다이아몬드 입자 크기의 3배 이하이다. 자유 직립형 PCD 물체를 형성하는 PCD 물질은 균질하여, PCD 물체는 다이아몬드 망상조직 대 금속 망상조직 부피비와 관련하여 공간적으로 일정하고 불변한다. 균질성은 평균 입자 크기의 10배보다 큰 규모에서 측정되며, PCD 물체의 치수에 걸쳐 있다. PCD 물질은 또한 상기 규모에서 거시적으로 잔류 응력을 갖지 않는다.

### 대 표 도 - 도1



## 특허청구의 범위

### 청구항 1

다이아몬드 망상조직을 형성하는 상호 성장(intergrown) 다이아몬드 입자(grain) 및 상호 침투(interpenetrating) 금속 망상조직의 조합으로 이루어진 PCD 물질을 포함하며, 상이한 물질로 제조되는 제 2 물체 또는 기재에 부착되지 않은, 자유 직립형(free standing) PCD 물체로서,

a) 상기 다이아몬드 망상조직이 복수개의 입자 크기를 갖는 다이아몬드 입자로 형성되고, 상기 다이아몬드 망상조직이 평균 다이아몬드 입자 크기를 갖는 입자 크기 분포를 가지며, 상기 다이아몬드 입자 크기 분포의 최대 성분이 평균 다이아몬드 입자 크기의 3배 이하이고;

b) 상기 자유 직립형 PCD 물체를 형성하는 PCD 물질이 균질하고, 상기 PCD 물체가 다이아몬드 망상조직 대 금속 망상조직 부피 비와 관련하여 공간적으로 일정하고 불변하며, 균질성은 PCD 물체의 치수에 걸쳐 있고 평균 입자 크기의 10배보다 큰 규모에서 측정되며, 상기 PCD 물질이 상기 규모에서 거시적으로(macroscopically) 잔류 응력을 갖지 않는,

자유 직립형 PCD 물체.

### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 금속 망상조직이, 용융된 금속 용액으로부터 다이아몬드 망상조직의 다이아몬드 입자 결합을 형성하기 위한 다이아몬드의 부분 재결정화를 촉진하는 금속(들)과의 탄소 함유 합금을 포함하고,

상기 금속 또는 금속들 및 임의의 다른 반응성 금속, 원소 또는 화합물로 제조되는 반응 생성물 화합물의 분산물이 PCD 물질의 물체에 존재하지 않는, 자유 직립형 PCD 물체.

### 청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 금속 망상조직이, 다이아몬드 망상조직을 형성하기 위하여 다이아몬드 입자를 고압 고온 부분 재결정화시키기 전에 출발 다이아몬드 분말의 일부와 금속 텅스텐, 몰리브덴, 티탄, 탄탈, 니오브, 지르코늄, 바나듐 및 크롬 중 하나 이상을 반응시킴으로써 생성되는 하나 이상의 금속 탄화물 반응 생성물의 분산물과 함께, 용융된 금속 용액으로부터 다이아몬드 망상조직의 다이아몬드 입자 결합을 형성하기 위한 다이아몬드의 부분적인 재결정화를 촉진하는 금속(들)과의 탄소 함유 합금을 포함하는, 자유 직립형 PCD 물체.

### 청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 평균 다이아몬드 입자 크기가 0.1 내지  $1.0\mu\text{m}$ 이고,

상기 금속 망상조직의 부피 함량이 2 내지 12부피%이며, 출발 다이아몬드 입자 크기 분포와 독립적으로, 및 이에 따라, 생성되는 PCD 자유 직립형 물체의 다이아몬드 입자 크기 분포와 독립적으로 선택되는,

자유 직립형 PCD 물체.

### 청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 평균 다이아몬드 입자 크기가 1.0 내지  $10.0\mu\text{m}$ 이고,

상기 금속 망상조직의 부피 함량이 2 내지 10부피%이며, 출발 다이아몬드 입자 크기 분포와 독립적으로, 및 이에 따라, 생성되는 PCD 자유 직립형 물체의 다이아몬드 입자 크기 분포와 독립적으로 선택되는,

자유 직립형 PCD 물체.

**청구항 6**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 평균 다이아몬드 입자 크기가 10.0 내지 20.0 $\mu\text{m}$ 이고,

상기 금속 망상조직의 부피 함량이 2 내지 8부피%이며, 출발 다이아몬드 입자 크기 분포와 독립적으로, 및 이에 따라, 생성되는 PCD 자유 직립형 물체의 다이아몬드 입자 크기 분포와 독립적으로 선택되는,

자유 직립형 PCD 물체.

**청구항 7**

제 1 항, 제 2 항, 및 제 4 항 내지 제 6 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 금속 망상조직의 부피 함량이  $y$ 부피% 값보다 낮으며, 이때  $y=-0.25x+10$ 이며,  $x$ 는 PCD 물질의 평균 입자 크기( $\mu\text{m}$ )이며,

상기 금속 망상조직의 부피 함량이 출발 다이아몬드 입자 크기 분포와 독립적으로, 및 이에 따라, 생성되는 PCD 자유 직립형 물체의 다이아몬드 입자 크기 분포와 독립적으로 선택되는,

자유 직립형 PCD 물체.

**청구항 8**

제 1 항, 제 2 항, 및 제 4 항 내지 제 7 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 PCD 물체 내의 임의의 선택된 방향에서 PCD 물체의 최대 치수가 5 내지 150mm인, 자유 직립형 PCD 물체.

**청구항 9**

제 8 항에 있어서,

상기 최대 치수에 대한 임의의 수직 방향에서 PCD 물체의 치수가 5 내지 150mm인, 자유 직립형 PCD 물체.

**청구항 10**

제 1 항, 제 2 항, 및 제 4 항 내지 제 9 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 금속 망상조직이 실온에서  $13\text{ppm}^{\circ}\text{K}^{-1}$ 보다 낮은 선형 열 팽창 계수를 갖는 고용액 중에 탄소를 함유하는 팽창 제어 합금(controlled expansion alloy)을 포함하고, 상기 각 합금의 성분의 조성이 선택된 값의  $+/- 0.1$ 중량% 이내여서, 금속이 코발트 탄소 합금인 경우 평균 입자 크기의 10배 미만의 규모에서 마이크로 잔류 응력 크기 미만의 미시적인 잔류 응력 크기를 PCD 물질이 갖도록 하며,

입자 크기의 최대 성분이 평균 입자 크기의 3배 이하인, 자유 직립형 PCD 물체.

**청구항 11**

제 10 항에 있어서,

상기 금속 망상조직이, 실온에서  $5\text{ppm}^{\circ}\text{K}^{-1}$ 의 선형 열 팽창 계수를 갖는, 철, 33중량% 니켈 및 0.6중량% 이하의 탄소로 제조되는 팽창 제어 합금을 포함하는, 자유 직립형 PCD 물체.

**청구항 12**

제 10 항 또는 제 11 항에 있어서,

상기 금속 망상조직이  $5\text{ppm}^{\circ}\text{K}^{-1}$ 의 미만의 선형 열 팽창 계수를 갖는 팽창 제어 합금을 포함하여, 금속 망상조직 내의 미시적인 잔류 응력이 일반적인 압축력 특성을 갖도록 하는, 자유 직립형 PCD 물체.

**청구항 13**

제 1 항, 제 2 항, 및 제 4 항 내지 제 12 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 금속 망상조직이 구리를 함유하도록 미리-선택되는, 자유 직립형 PCD 물체.

#### 청구항 14

제 13 항에 있어서,

상기 금속 망상조직의 금속 합금 성분이 니켈 구리 합금이도록 미리 선택되는, 자유 직립형 PCD 물체.

#### 청구항 15

제 1 항, 제 2 항, 및 제 4 항 내지 제 13 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 금속 망상조직의 금속 합금 성분이 우세하게 코발트인, 자유 직립형 PCD 물체.

#### 청구항 16

제 1 항, 제 2 항, 및 제 4 항 내지 제 15 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 금속 망상조직이 실질적으로 텅스텐을 함유하지 않는, 자유 직립형 PCD 물체.

#### 청구항 17

제 1 항, 제 2 항, 및 제 4 항 내지 제 16 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 PCD 물체가 직선 가장자리 및 편평한 면(face)에 의해 경계를 이루는 3차원 고체를 포함하는, 자유 직립형 PCD 물체.

#### 청구항 18

제 1 항, 제 2 항, 및 제 4 항 내지 제 17 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 PCD 물체가 하나 이상의 비-직선 가장자리 및 하나 이상의 편평하지 않은 면에 의해 경계를 이루는 3차원 고체를 포함하는, 자유 직립형 PCD 물체.

#### 청구항 19

제 17 항에 있어서,

상기 PCD 물체가 규칙적인 고체(regular solid)인, 자유 직립형 PCD 물체.

#### 청구항 20

제 1 항, 제 2 항 및 제 4 항 내지 제 16 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 PCD 물체가, 고체가 하나 이상의 비-직선 가장자리 및 하나의 편평하지 않은 표면에 의해 외부 경계를 이루는, 3차원의 불규칙적인 고체를 포함하는, 자유 직립형 PCD 물체.

#### 청구항 21

제 19 항에 있어서,

상기 PCD 물체가 규칙적이거나 반-규칙적인(semi-regular) 플라톤(Platonic) 또는 아르키메데스(Archimedean) 고체인, 자유 직립형 PCD 물체.

#### 청구항 22

제 19 항에 있어서,

상기 PCD 물체가 정육면체, 팔면체, 프리즘, 피라미드, 쇄기형, 기둥, 평행 파이프 또는 다각형 환상체인, 자유 직립형 PCD 물체.

#### 청구항 23

제 1 항, 제 2 항, 및 제 4 항 내지 제 16 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 PCD 물체가 원통, 원판, 평판, 구, 회전 타원면, 장구체, 원뿔, 원환체, 달걀 또는 고리인, 자유 직립형 PCD 물체.

#### 청구항 24

제 17 항, 제 18 항 및 제 20 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 자유 직립형 PCD 물체가 하나 이상의 요각(re-entrant) 표면을 추가로 포함하는, 자유 직립형 PCD 물체.

#### 청구항 25

제 1 항, 제 2 항, 및 제 4 항 내지 제 16 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 PCD 물체가, 제 17 항 내지 제 24 항중 어느 한 항에 따른 임의의 3차원 형상의 임의의 조합에 의해 형성되는 연결된 3차원 형상을 포함하는, 자유 직립형 PCD 물체.

#### 청구항 26

제 1 항, 제 2 항, 및 제 4 항 내지 제 25 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 다이아몬드 입자 크기 분포가 금속 함량 및 금속 합금 조성과는 독립적으로 단봉형(monomodal)이도록 미리 선택되는, 자유 직립형 PCD 물체.

#### 청구항 27

제 1 항, 제 2 항, 및 제 4 항 내지 제 25 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 다이아몬드 입자 크기 분포가 금속 함량 및 금속 합금 조성과는 독립적으로 다봉형(multimodal)이도록 미리 선택되는, 자유 직립형 PCD 물체.

#### 청구항 28

제 1 항, 제 2 항, 및 제 4 항 내지 제 27 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 PCD 물질이, 합성된 것이도록 미리 선택되고 질소의 단일 원자를 포함하는 우세한 격자 불순물을 갖는 다이아몬드를 포함하는, 자유 직립형 PCD 물체.

#### 청구항 29

제 1 항, 제 2 항, 및 제 4 항 내지 제 27 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 PCD 물질이, 천연적인 것이도록 미리 선택되고 응집된 질소 원자 구조체를 포함하는 우세한 격자 불순물을 갖는 다이아몬드를 포함하는, 자유 직립형 PCD 물체.

#### 청구항 30

제 1 항, 제 2 항, 및 제 4 항 내지 제 27 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 PCD 물질이 천연 다이아몬드와 합성 다이아몬드의 임의의 조합을 포함하는, 자유 직립형 PCD 물체.

#### 청구항 31

제 1 항, 제 2 항, 및 제 4 항 내지 제 30 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 PCD 물체중 적어도 일부가 PCD 물체의 외표면으로부터의 일정 깊이까지 다이아몬드 입자 사이의 간극 내에 금속 함량을 실질적으로 갖지 않는, 자유 직립형 PCD 물체.

#### 청구항 32

제 1 항, 제 2 항, 및 제 4 항 내지 제 31 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 PCD 물체 내의 다이아몬드 대 금속 질량 비가 99.9 내지 1이고, 상기 PCD 물체가 다이아몬드 입자 사이의 간극에 금속 함량을 실질적으로 갖지 않는, 자유 직립형 PCD 물체.

**청구항 33**

제 3 항에 있어서,

상기 평균 다이아몬드 입자 크기가 0.1 내지  $1.0\mu\text{m}$ 이고,

상기 금속 망상조직의 부피 함량이 2 내지 12부피%이고, 출발 다이아몬드 입자 크기 분포와 독립적으로, 및 이에 따라, 생성되는 자유 직립형 PCD 물체중 다이아몬드 입자 크기 분포와 독립적으로 선택되는,

자유 직립형 PCD 물체.

**청구항 34**

제 3 항에 있어서,

상기 평균 다이아몬드 입자 크기가 1.0 내지  $10.0\mu\text{m}$ 이고,

상기 금속 망상조직의 부피 함량이 2 내지 10부피%이고, 출발 다이아몬드 입자 크기 분포와 독립적으로, 및 이에 따라, 생성되는 자유 직립형 PCD 물체중 다이아몬드 입자 크기 분포와 독립적으로 선택되는,

자유 직립형 PCD 물체.

**청구항 35**

제 3 항에 있어서,

상기 평균 다이아몬드 입자 크기가 10.0 내지  $20.0\mu\text{m}$ 이고,

상기 금속 망상조직의 부피 함량이 2 내지 8부피%이고, 출발 다이아몬드 입자 크기 분포와 독립적으로, 및 이에 따라, 생성되는 자유 직립형 PCD 물체중 다이아몬드 입자 크기 분포와 독립적으로 선택되는,

자유 직립형 PCD 물체.

**청구항 36**

제 3 항, 및 제 33 항 내지 제 35 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 금속 망상조직의 부피 함량이  $y$ 부피% 미만이고, 이때  $y=-0.25x+10$ 이며,  $x$ 가 PCD 물질의 평균 입자 크기 ( $\mu\text{m}$ )이고,

상기 금속 망상조직의 부피 함량이 출발 다이아몬드 입자 크기 분포와 독립적으로, 및 이에 따라, 생성되는 자유 직립형 PCD 물체의 다이아몬드 입자 크기 분포와 독립적으로 선택되는,

자유 직립형 PCD 물체.

**청구항 37**

제 3 항, 및 제 33 항 내지 제 36 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 PCD 물체 내의 임의의 선택된 방향에서 PCD 물체의 최대 치수가 5 내지 150mm인, 자유 직립형 PCD 물체.

**청구항 38**

제 37 항에 있어서,

상기 최대 치수에 대한 임의의 수직 방향에서 PCD 물체의 치수가 5 내지 150mm인, 자유 직립형 PCD 물체.

**청구항 39**

제 3 항, 및 제 33 항 내지 제 38 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 금속 망상조직이 코발트, 및 탄화텅스텐(WC) 입자의 분산물을 포함하는, 자유 직립형 PCD 물체.

**청구항 40**

제 39 항에 있어서,

상기 금속 망상조직이 23중량% 코발트 및 77중량% 탄화텅스텐(WC)을 포함하는, 자유 직립형 PCD 물체.

#### 청구항 41

제 3 항, 및 제 33 항 내지 제 38 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 금속 망상조직이 탄화탄탈(TaC) 입자의 분산물과 함께 코발트를 포함하는, 자유 직립형 PCD 물체.

#### 청구항 42

제 3 항, 및 제 33 항 내지 제 38 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 금속 망상조직이 니켈 및 탄화티탄을 포함하는, 자유 직립형 PCD 물체.

#### 청구항 43

제 3 항, 및 제 33 항 내지 제 38 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 금속 망상조직이, 다이아몬드 망상조직을 형성하기 위한 다이아몬드 입자의 고압 고온 부분 재결정화 전에 출발 다이아몬드 분말의 일부와 금속 텅스텐, 몰리브덴, 티탄, 탄탈, 니오브, 지르코늄, 바나듐 및 크롬 중 하나 이상을 반응시킴으로써 형성되는 하나 이상의 탄화물 반응 생성물의 분산물과 함께,  $13\text{ppm}^{\circ}\text{K}^{-1}$  미만의 실온에서의 선형 열 팽창 계수를 갖는 고용액중 탄소를 함유하는 팽창 제어 합금을 포함하고, 상기 각 합금 성분의 조성이 선택된 값의  $+/- 0.1\text{중량\%}$  이내여서, 금속이 코발트 탄소 합금인 경우 평균 입자 크기의 10배 미만인 규모에서 마이크로 잔류 응력 크기 미만의 미시적인 잔류 응력 크기를 상기 PCD 물질이 갖도록 하고,

상기 입자 크기의 최대 성분이 평균 입자 크기의 3배 이하인,

자유 직립형 PCD 물체.

#### 청구항 44

제 3 항, 및 제 33 항 내지 제 43 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 PCD 물체에, 알루미나( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 같은 산화물 세라믹 입자로 예시되는, 물체 밀링 및 혼합 장치 상에서 마모 작용으로부터 유래되는 분산된 입자가 존재하지 않는, 자유 직립형 PCD 물체.

#### 청구항 45

제 3 항, 및 제 33 항 내지 제 44 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 PCD 물체가 직선 가장자리 및 편평한 면에 의해 경계를 이루는 3차원 고체를 포함하는, 자유 직립형 PCD 물체.

#### 청구항 46

제 3 항, 및 제 33 항 내지 제 45 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 PCD 물체가 하나 이상의 비-직선 가장자리 및 하나 이상의 편평하지 않은 면에 의해 경계를 이루는 3차원 고체를 포함하는, 자유 직립형 PCD 물체.

#### 청구항 47

제 46 항에 있어서,

상기 PCD 물체가 규칙적인 고체인, 자유 직립형 PCD 물체.

#### 청구항 48

제 3 항, 및 제 33 항 내지 제 44 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 PCD 물체가 3차원의 불규칙적인 고체를 포함하고, 이 고체가 하나 이상의 비-직선 가장자리 및 하나의 편

평하지 않은 표면에 의해 외부 경계를 이루는, 자유 직립형 PCD 물체.

#### 청구항 49

제 47 항에 있어서,

상기 PCD 물체가 규칙적이거나 반-규칙적인 플라톤 또는 아르키메데스 고체인, 자유 직립형 PCD 물체.

#### 청구항 50

제 47 항에 있어서,

상기 PCD 물체가 정육면체, 팔면체, 프리즘, 피라미드, 쇄기형, 기둥, 평행 파이프 또는 다각형 환상체인, 자유 직립형 PCD 물체.

#### 청구항 51

제 3 항, 및 제 33 항 내지 제 44 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 PCD 물체가 원통, 원판, 평판, 구, 회전 타원면, 장구체, 원뿔, 원환체, 달걀 또는 고리인, 자유 직립형 PCD 물체.

#### 청구항 52

제 45 항, 제 46 항 및 제 48 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 PCD 물체가 하나 이상의 요각 표면을 추가로 포함하는, 자유 직립형 PCD 물체.

#### 청구항 53

제 3 항, 및 제 33 항 내지 제 44 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 PCD 물체가 제 47 항 내지 제 54 항중 어느 한 항에 따른 임의의 3차원 형상의 임의의 조합에 의해 형성되는 연결된 3차원 형상을 포함하는, 자유 직립형 PCD 물체.

#### 청구항 54

제 3 항, 및 제 33 항 내지 제 53 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 다이아몬드 입자 크기 분포가 금속 함량 및 금속 합금 조성과는 독립적으로 단봉형이도록 미리 선택되는, 자유 직립형 PCD 물체.

#### 청구항 55

제 3 항, 및 제 33 항 내지 제 53 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 다이아몬드 입자 크기 분포가 금속 함량 및 금속 합금 조성과는 독립적으로 다봉형이도록 미리 선택되는, 자유 직립형 PCD 물체.

#### 청구항 56

제 3 항, 및 제 33 항 내지 제 55 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 PCD 물질이, 합성된 것이도록 미리 선택되고 질소의 단일 원자를 포함하는 우세한 격자 불순물을 갖는 다이아몬드를 포함하는, 자유 직립형 PCD 물체.

#### 청구항 57

제 3 항, 및 제 33 항 내지 제 55 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 PCD 물질이, 천연적인 것이도록 미리 선택되고 응집된 질소 원자 구조체를 포함하는 우세한 격자 불순물을 갖는 다이아몬드를 포함하는, 자유 직립형 PCD 물체.

#### 청구항 58

제 3 항, 및 제 33 항 내지 제 55 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 PCD 물질이 천연 다이아몬드와 합성 다이아몬드의 임의의 조합을 포함하는, 자유 직립형 PCD 물체.

### 청구항 59

제 3 항, 및 제 33 항 내지 제 58 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 PCD 물체중 적어도 일부가 PCD 물체의 외표면으로부터의 일정 깊이까지 다이아몬드 입자 사이의 간극 내에 금속 함량을 실질적으로 갖지 않는, 자유 직립형 PCD 물체.

### 청구항 60

제 3 항, 및 제 33 항 내지 제 58 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 PCD 물체중 다이아몬드 대 금속 질량 비가 99.9 내지 1이고, 상기 PCD 물체가 다이아몬드 입자 사이의 간극에 금속 함량을 실질적으로 갖지 않는, 자유 직립형 PCD 물체.

### 청구항 61

제 4 항 내지 제 60 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 다이아몬드의 부분적인 재결정화를 촉진하는 금속(들)이 철, 니켈, 코발트 및 망간중 하나 이상을 포함하는, 자유 직립형 PCD 물체.

### 청구항 62

제 4 항 내지 제 61 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 금속 망상조직을 구성하는 금속 또는 합금의 양 및 금속 또는 합금의 원자 조성이 출발 다이아몬드 입자 크기 분포와 독립적으로, 및 이에 따라, 생성되는 자유 직립형 PCD 물체의 다이아몬드 입자 크기 분포와 독립적으로 선택되는, 자유 직립형 PCD 물체.

### 청구항 63

첨부 도면에 도시되어 있는 임의의 한 실시양태를 참조하여 본원에 실질적으로 기재된 PCD 물질의 자유 직립형 물체.

## 명세서

### 기술분야

[0001]

본원은 다결정질 다이아몬드 함유 물질의 바디를 포함하는 초경질 구조체 또는 물체, 이러한 물체를 제조하는 방법, 및 다결정질 초경질 구조체를 포함하는 소자 또는 구조물에 관한 것이다.

### 배경기술

[0002]

본원에서 고려되는 다결정질 다이아몬드 물질(PCD)은 상호 침투(interpenetrating) 금속 망상조직과 다이아몬드 입자의 상호 성장(intergrown) 망상조직으로 구성된다. 이는 다이아몬드-금속 계면(3)에서 발생되는 면(face t)을 갖는 상호 침투 금속 망상조직(2)과 다이아몬드 입자(1)의 상호 성장 망상조직을 포함하는 PCD 물질의 미소구조체를 도시하는 도 1에 개략적으로 도시되어 있다. 각 입자는 어느 정도의 가성 변형(4)을 갖는다. 새로 결정화된 다이아몬드 결합(5)은 이 도면의 삽도에 도시된 바와 같이 다이아몬드 입자를 결합시킨다. 승압 및 승온에서 탄소에 대한 용융된 금속 촉매/용매에 의해 촉진되는 다이아몬드 분말의 소결에 의해 다이아몬드 입자의 망상조직이 형성된다. 다이아몬드 분말은 입자 수 또는 물질 크기 분포 면에서 하나의 최대치가 존재하도록 하는 단봉형(monomodal) 크기 분포를 가질 수 있는데, 이는 다이아몬드 망상조직에서의 단봉형 입자 크기 분포를 야기한다. 다르게는, 다이아몬드 분말은 입자 수 또는 물질 크기 분포 면에서 둘 이상의 최대치가 존재하는 다봉형(multimodal) 크기 분포를 가질 수 있는데, 이는 다이아몬드 망상조직에서의 다봉형 입자 크기 분포를 야기한다.

기한다. 이 공정에서 이용되는 전형적인 압력은 약 4 내지 7GPa이지만, 10GPa 이상의 더 높은 압력도 실제로 얻어질 수 있으며 이용될 수 있다. 이용되는 온도는 금속의 이러한 압력에서의 융점보다 높다. 금속 망상조직은 통상적인 실내 조건으로 복귀시 용융된 금속의 동결의 결과이며, 불가피하게 높은 탄소 함량의 합금이다. 원칙적으로는, 이러한 조건에서 다이아몬드 결정화를 가능케 할 수 있는 탄소에 대한 임의의 용융된 금속 용매를 사용할 수 있다. 원소 주기율표의 전이금속 및 이들의 합금이 이러한 금속에 포함될 수 있다.

[0003] 통상적으로, 종래 기술에서의 우세한 관행 및 실행은 승온 및 승압에서 다이아몬드 분말의 덩어리 중으로 침투할 수 있는 경질 금속 기재의 결합체 금속을 용융시킨 후 사용하는 것이다. 이는 종래의 PCD 구조물의 거시적 규모에서 용융된 금속의 침투, 즉 밀리미터 규모의 침투이다. 종래 기술에서의 가장 통상적인 상황은 경질 금속 기재로서 코발크 금속 결합체를 갖는 탄화텅스텐의 사용이다. 이는 불가피하게 생성되는 PCD에 동일 반응계 내에서 결합되는 경질 금속 기재를 생성시킨다. 현재까지 PCD 물질의 성공적인 상업적 이용은 이러한 관행 및 실행이 크게 점유해왔다.

[0004] 본원에서는, 지향성 침투 및 경질 금속 기재로의 동일 반응계 내 결합을 통해 용융된 금속 소결체의 공급원으로서 경질 금속 기재를 사용하는 PCD 구조물을 "종래의 PCD" 구조물 또는 물체라고 일컫는다. 이는 화살표가 PCD 층의 2 내지 3mm 두께를 통한 침투의 방향 및 긴 거리를 나타내는, 종래의 PCD 물체에서의 침투 과정의 개략적인 도식인 도 2에 도시되어 있다. 삽도에서의 화살표(11)는 다시 침투 거리가 다수개의 다이아몬드 입자를 뛰어넘음을 나타낸다. 종래의 PCD 물체에서의 PCD 층(6)은 통상 두께가 2 내지 3mm 정도이다. 기재(7)는 주로 탄화텅스텐/코발트 합금으로 제조된다. 숫자(8)은 대략 고압 고온 공정 동안 PCD 층의 두께를 통한 코발트 침투체의 침투 방향을 나타낸다. 달걀형 영역(11)은 탄화물 기재와 PCD 층 사이의 계면이고, 도 2의 삽도는 코발트의 긴 거리 침투가 이루어지는 이 영역 내에 다이아몬드 입자를 갖는 영역(11)의 확대도를 개략적으로 도시한다. 삽도는 지향성 침투가 PCD 층의 두께를 통해 다수개의 입자를 뛰어넘는다는 사실을 강조한다. 다이아몬드 입자(9, 10)는 전형적으로 물체 중에서 변화하는 크기를 가질 수 있고, 다이아몬드 입자의 다양한 혼합물로 제조될 수 있다.

[0005] PCD 물체의 제조에 대한 이러한 종래의 접근법은 다수의 용도에서 바람직하지 못한 결과를 갖는 일련의 한계 및 제약을 생성시키는 것으로 알려졌다. 이들 한계는 다음을 포함한다:

[0006] 1. 불가피하게 유해한 인장 성분을 갖는 PCD 물체에서의 거시적인 잔류 응력 분포(종래의 PCD 물체의 규모, 즉 밀리미터의 규모).

[0007] 2. 기재로부터의 용융된 금속의 침투 방향에서 PCD 물질 층의 치수 제한.

[0008] 3. 밀리미터 정도의 거리에 걸친 용융된 금속의 지향성 침투의 결과로서 구조 및 조성 면에서의 불균질성.

[0009] 4. 광범위한 금속 합금 조성물 및 그로부터 야기되는 한정된 금속학적 조성물을 이용함에 있어서의 상당한 실제적인 어려움.

[0010] 5. 다이아몬드 미세구조 입자 크기의 규모에서의 마이크로(micro) 잔류 응력 관리가 제한되고 비실용적임.

[0011] 6. 입자 크기 분포, 금속 함량 및 금속 합금 조성 같은 제조의 자유도가 상호 의존적이고, 용이하게 독립적으로 미리 선택, 선정 또는 변화될 수 없음.

[0012] 본 발명자들은 PCD 물체의 균질성, 거시적인 잔류 응력 및 미시적인 잔류 응력, 크기 및 형상과 관련된 한계 및 문제점, 및 종래의 PCD 물체 또는 구조물에 대해 상기 기재된 물질 조성의 제한된 선택이 다수의 용도에서 불량하거나 부적절한 성능을 야기함을 발견하였다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0013] 높은 물질 균질성을 갖고 매크로(macro) 잔류 응력이 없으며 PCD 물질 구조 및 조성의 선택이 확대되고 수반되는 마이크로 잔류 응력이 제어되는(이들 모두는 매우 바람직함) 임의의 3차원 형상의 PCD 물체를 개발한 필요가 있다.

## 과제의 해결 수단

[0014]

본 발명의 제 1 양태에서, 다이아몬드 망상조직을 형성하는 상호 성장 다이아몬드 입자와 상호 침투 금속 망상조직의 조합으로 제조되는 PCD 물질을 포함하는 자유 직립형 PCD 물체가 제공되는데, 이 PCD 물체는 상이한 물질로 제조되는 제 2 물체 또는 기재에 부착되지 않으며, a) 상기 다이아몬드 망상조직은 복수개의 입자 크기를 갖는 다이아몬드 입자로 제조되고, 다이아몬드 망상조직은 평균 다이아몬드 입자 크기를 갖는 입자 크기 분포를 포함하고, 다이아몬드 입자 크기 분포의 최대 성분은 평균 다이아몬드 입자 크기의 3배 이하이며; b) 상기 자유 직립형 PCD 물체를 형성하는 PCD 물질은 균질하고, PCD 물체는 다이아몬드 망상조직 대 금속 망상조직 부피비와 관련하여 공간적으로 일정하고 불변하며, 균질성은 평균 입자 크기의 10배보다 큰 규모에서 측정되고 PCD 물체의 치수에 걸쳐 있으며, PCD 물질은 상기 규모에서 거시적인 잔류 응력을 갖지 않는다.

## 도면의 간단한 설명

[0015]

이제, 첨부 도면을 참조하여 실시양태를 예로서 기재한다.

도 1은 다이아몬드-금속 계면에서 발생되는 면을 갖는, 상호 침투 금속 망상조직과 다이아몬드 입자의 상호 성장 망상조직을 도시하는 PCD 물질의 미소구조체의 개략적인 도식(diagram)이다.

도 2는 화살표가 PCD 층의 2 내지 3mm 두께를 통한 침투의 방향 및 긴 거리를 나타내는, 종래의 PCD 물체에서의 침투 과정의 개략적인 도식이다.

도 3은 균일하게 잘 분포된 더 작은 금속 입자를 갖는 다이아몬드 입자를 보여주는, PCD의 실시양태를 형성시키기 위한 다이아몬드 입자의 소결 동안 금속의 매우 국부화된 또는 짧은 거리의 이동의 개략적인 도식이다.

도 4는 종래의 경로에 의해 소결된 PCD의 출발 다이아몬드 입자의 코발트 함량 대 평균 입자 크기의 그래프이다.

도 5는 다이아몬드 분말을 적절한 금속과 조합하여 미립자 물질의 덩어리를 형성시킨 후 3차원 반-조밀 물체로 만든 다음 고온 및 고압 조건에 가하여 금속을 용융시키거나 부분적으로 용융시키고 다이아몬드를 부분적으로 재결정화시켜 자유 직립형 PCD 물체를 생성시키기 위한, 두 개의 칼럼으로 표현된 방법 및 선호되는 방법의 실시양태의 두 가지 다른 접근법을 보여주는 일반화된 흐름도이다.

도 6은 도 5의 칼럼 2의 방법의 개략적인 도식이다.

도 7은 코발트, 탄소 2원 상 도식이다.

도 8은 표면에 들러붙은 금속 입자를 보여주는 다이아몬드 입자의 개략도이다.

도 9a 및 도 9b는  $2\mu\text{m}$  크기의 다이아몬드 입자의 표면에 들러붙은 코발트의 휘스커(whisker)-유사 결정의 SEM 현미경 사진이다.

도 10a 및 도 10b는  $4\mu\text{m}$  크기의 다이아몬드 입자의 표면에 들러붙은 코발트 금속 입자의 SEM 현미경 사진이다.

도 11은 다이아몬드 표면의 개략적인 도식과 함께 코발트 금속 입자가 들러붙은 다이아몬드 입자의 TEM 현미경 사진이다.

도 12는 코발트 입자와 탄화텅스텐이 들러붙은 다이아몬드 입자의 두 SEM 현미경 사진이다.

도 13은 코발트 및 탄화탄탈 입자가 동시에 들러붙은 다이아몬드 입자의 다봉형 크기 분포를 보여주는 SEM 현미경 사진이다.

도 14는 범용으로 사용하도록 의도된 3차원 형상의 PCD 물체의 실시양태이다.

도 15는  $1\mu$  다이아몬드 입자에 들러붙은 혼합된 탄산니켈코발트 결정의 SEM 현미경 사진이다.

도 16은  $1\mu$  다이아몬드 입자의 표면에 들러붙은 95% 코발트, 5% 니켈 합금 금속 입자를 보여주는 SEM 현미경 사진이다.

## 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016]

PCD 물질을 제조하기 위한 종래 기술의 방법은 다이아몬드 입자의 덩어리를 침투하도록 하는 탄소에 대한 용융된 금속 용매의 공급원을 제공하는 금속 물질의 기재의 사용이 주를 이루고, 부분적인 다이아몬드 재결정화를 통해 다이아몬드 입자 대 입자 상호 성장 또는 소결을 초래한다. 불가피하게, 이러한 기재는 이러한 제조 절차 동안 생성되는 PCD 물질에 결합된다. 이러한 기재의 사용에 따르는 PCD 물질에 대한 구조, 조성 및 치수 면에서의 한계 및 제한이 다수 존재한다. 이들은 피할 수 없는 매크로 잔류 응력 분포, 약 3mm 이하로 실제로 제한되는 PCD 물질 층 두께, 및 다이아몬드 대 금속 및 금속의 원소 및 합금 조성에서의 제한을 포함한다. 본 발명자들이 알아낸 이들 종래 기술의 한계는 아래에 기재된다.

[0017]

1. 잔류 응력은 PCD 물질의 물체에서의 인장 및 압축 응력의 분포이다. 통상 평균 다이아몬드 입자 크기의 10배 미만의 규모인 것으로 생각될 수 있는 다이아몬드 입자 크기와 관련된 규모(여기에서는 입자 크기의 가장 거친 성분이 평균 다이아몬드 입자 크기의 3배 이하임)에서, 작동되는 응력은 "마이크로 잔류 응력"으로서 정의되고 "마이크로 잔류 응력"이라고 일컬어질 수 있다.

[0018]

평균 다이아몬드 입자 크기의 10배보다 큰 규모(여기에서는 다이아몬드 입자 크기의 가장 거친 성분이 평균 다이아몬드 입자 크기의 3배 미만임)에서, 작동되는 응력은 "매크로 잔류 응력"으로서 정의되고 "매크로 잔류 응력"이라고 일컬어질 수 있다. 전형적으로, 매우 미세한 PCD 입자 크기에 있어서, 이는 수십  $\mu\text{m}$ 보다 큰 규모이다. 거친 입자 크기의 PCD 물질의 경우, 이 규모는 전형적으로 1/10mm보다 더 클 수 있다.

[0019]

종래의 PCD 구조물의 경우, 기재의 PCD 층으로의 결합은 불가피하게 매크로 잔류 응력 분포를 야기한다. 이는 PCD 층 및 기재의 물질 사이의 열탄성 미스매치(mismatch)의 결과이며, 이는 차별적인 열 수축 및 탄성 팽창의 결과, 소결 공정 후 실온 및 실압으로 복귀할 때 잔류 응력 분포가 형성되도록 한다. 금속 기재의 일반적인 경우에, PCD 층에서의 전체적인 평균 거시적 응력은 압축력이지만, 잔류 응력 분포는 불가피하게 항상 결합된 PCD 물체의 굽힘 효과 때문에 상당한 인장 응력 요소를 갖는다. 이들 인장 응력 요소는 일반적인 기계적 사용 동안 PCD 물체의 초기 파쇄를 야기하는 균열 전파를 촉진시킨다. 초기 파쇄는 이러한 물체의 수명의 끝을 암시한다. 특정 경우, 예를 들어 PCD 및 기재에 매우 상이한 물질이 사용되는 경우(이는 매우 높은 잔류 인장 응력을 야기할 수 있음), 심지어는 제조 공정만으로도 파쇄가 야기될 수 있다. 이는 표준 생산 공정에서의 높은 제품 불량률의 요인이다.

[0020]

경질 금속 기재 요소에 결합된 PCD 요소를 포함하는 암석 천공 용도에 사용되는 종래의 PCD 커터는 특히 거시적인 잔류 응력에 의해 보조되는 균열 전파에 의해 초기 파쇄 문제점을 겪는다. 이러한 커터에 대한 종래 기술 중 다수는 이러한 문제를 제한하고자 하는 문헌 및 발명을 포함한다. PCD 층과 탄화물 기재 사이의 편평하지 않은 계면, PCD 커터 선단 가장자리에서의 침입 챔퍼(break-in chamfer), 표면에서의 침출에 의한 PCD에서의 금속의 부분적인 제거, 진공 열처리 어닐링 및 더욱 최근에는 PCD 층과 탄화물 기재의 기능적인 등급화 같은 양태를 개발하고 이용하여 인장 요소의 크기를 감소시키고/시키거나 이들 인장 최대치를 자유 표면으로부터 면 위치로 이동시키고, 그렇게 하는 동안 바람직하게는 커터의 균열 거동을 변화시킨다. 이들 종래 기술의 접근법은 일부 효과가 있으나, 거시적인 잔류 응력 분포에서의 인장 요소가 제거될 수 없기 때문에 이러한 특성의 초기 파쇄 문제에 대한 포괄적인 해결책을 제공하지 못한다.

[0021]

2. 원칙적으로는, 종래의 접근법으로, 임의의 크기 및 형상의 기재 상에 PCD 층을 형성할 수 있다. 침투 방향에서 이러한 PCD 층의 두께는 세 가지 가능성 중 임의의 하나 또는 조합에 의해 실제로 제한된다. 첫째, 약 3mm보다 큰 두께에서 잔류 응력의 인장 요소는 매우 커질 수 있고 제조 또는 기계적 계통의 용도에서 PCD의 파괴와 관련하여 우위를 차지할 수 있다. 둘째, 용융된 금속 침투 거리의 실제적인 제한은 금속이 PCD의 특정 두께를 지나 다이아몬드를 우수하게 소결시키도록 하기에 불충분하게 하며, 그 후 물질의 목적하는 특성이 상실된다. 침투 범위는 공극 크기 분포를 결정하는 다이아몬드 입자 크기 분포에 따라 달라진다. 다이아몬드를 우수하게 소결시키기에 금속이 불충분해지 수  $\mu\text{m}$  전까지의 두께의 제한된 범위는 특히 10  $\mu\text{m}$  미만의 입자의 미세한 입자 성분으로부터 또는 이러한 미세한 입자 성분으로 완전히 제조된 PCD의 경우이다. 셋째, 용융된 금속의 지향성 침투는 산소 및 그의 화합물 같은 불순물을 용융물 선단으로 닦아낸다. 이들 불순물은 다이아몬드 소결 기작에 개입하여 이제 불량한 특성을 갖게 되는 매우 불량한 품질의 PCD를 생성시킬 수 있는 특정 두께 범위에서 충분히 농축된다.

[0022]

두 번째 및 세 번째 인자는 PCD 물질의 구조 및 조성 둘 다에서의 불균질성에 기여한다. PCD 물질 구조물의 두께를 수  $\mu\text{m}$ 로 제한한 결과는, 이 작은 치수보다 더 큰 PCD 물질 성분의 큰 동축(equi-axed) 3차원 형상을 제조할 수 없다는 것이다. 그러므로, 3차원 구조물의 PCD 물질 성분은 그의 크기 또는 형상에 관계없이 3차원 기재 형상 위의 박층으로 제한된다. 이 두께 제한은 종래 기술에서 출발 다이아몬드 분말 공급원 층에 금속 분말을 첨

가하는 것과 같은 수단에 의해 최소한으로만 증가된다. 이는 그의 특성상 내재적으로 PCD 물질을 높은 금속 함량으로 한정하고, 따라서 이러한 구조체의 구조 및 특성, 그리고 균질성을 지속적으로 희생시킬 수 있다.

[0023] 지향성의 용융된 금속 침투의 결과로서의 구조 및 조성 면에서의 불균질성은 PCD 층으로의 용융된 금속 다이아몬드 소결 보조제의 공급원으로서 작용하는 기재로부터 연장되어 불연속적으로 발생된다. 시판중인 표준 탄화텅스텐 코발트 경질 금속이 기재로서 사용되는 가장 통상적인 경우에, 기재 바로 위에는 거의 모든 다이아몬드가 용융된 코발트에 의해 용액으로 취해져서 용해된 탄소 중에 포화되도록 하는 수십  $\mu\text{m}$  이하의 층이 항상 생성된다. 이 층은 잔류하는 다이아몬드 입자 사이에서 상호 성장이 거의 없거나 전혀 없는 낮은 다이아몬드 함량을 갖게 된다. 이 층 위에서는, 용해된 탄소에 포화된 용융된 코발트가 일부 다이아몬드의 용해 및 재침전을 용이하게 할 수 있는데, 이는 다이아몬드 대 다이아몬드 결합을 제공한다. 탄화텅스텐 코발트 경질 금속 기재가 사용되는 경우, 침투하는 용융된 코발트는 흔히 용액 중에 텅스텐을 갖는다. 급속하게 용액 중으로 들어오는 탄소와 부딪치게 되는 경우, 텅스텐은 이 탄소와 반응하고, 고체 탄화텅스텐 결정이 침전된다. 액체 매질 중에서의 고체 상의 핵 형성 및 성장의 통상적인 규칙에 의해 지배되는 탄화텅스텐 침전은 PCD의 금속 망상조직에 불균질하게 분포되는 탄화텅스텐 침전물을 생성시킨다. 흔히, 탄화텅스텐에 기초한 불균질성은 다이아몬드가 결핍되고 탄화텅스텐 침전물이 우세하게 존재하는 수십  $\mu\text{m}$ 에 걸친 구역을 함유하는 PCD 부피 영역에서 극심할 수 있다. 이러한 불균질성은 PCD 물질이 발생되는 경우 PCD 물질의 특성을 심각하게 희생시켜 사용시 불량한 성능을 초래한다.

[0024] 다이아몬드/금속 함량의 국부적인 불균질성은 또한 PCD와 기재 사이의 경계구역의 공간을 가로질러 동일하지 않고/않거나 동시에 이루어지지 않는 지향성 침투 때문에 발생된다. 이는 공간 면에서 제어되지 않는 구조/조성의 변화를 야기하고, 이는 PCD 특성의 국부적인 변화를 초래하며, 이 자체로서 원치 않는 결함으로 생각될 수 있다.

[0025] 이 부분에 기재된 불균질성은 물질의 인접한 불균질한 부분 사이의 열탄성 특성 차이 때문에 PCD 물체의 한정된 거시적인 규모에서 잔류 응력을 생성시킨다.

[0026] 4. PCD를 생성시키기 위한 기재로부터의 용융된 금속 침투는 다이아몬드 재결정화가 이루어지기에 적절한 압력 및 온도 조건 하에서 용융되는 상기 기재의 금속 성분으로 제한된다. 실제적인 경질 금속 물질의 결합체 금속 조성은 상당히 제한되고 코발트가 크게 우세하다. 이는 통상 가장 고도로 개발되고 대부분의 용도에서 탁월한 물질인 탄화텅스텐계 경질 금속 물질의 경우에 특히 그러하다. 더욱 희귀하게 이용되는 것은 탄화티탄 경질 금속이다(그러나, 이는 결합체 금속으로서 니켈을 주로 사용하여 제조됨). 그러므로, PCD 기재에 대해 탄화텅스텐/코발트 경질 금속 물질 유형을 사용하면(이는 압도적으로 통상적인 상업적인 상황임), 이러한 종래의 PCD 생성물을 PCD 물질 층에서의 금속 망상조직의 코발트계 금속으로 크게 제한한다. 이러한 기재로부터의 침투 코발트는 제조동안 다이아몬드 분말 층에 금속 분말을 첨가함으로써 한정된 한도까지 다른 금속과 합금될 수 있다.

[0027] 다르게는, 종래 기술은 기재와 다이아몬드 분말 층 사이에 금속 박층을 위치시킴을 이용할 것을 교시한다. 이 접근법은 또한 물론 기재로부터 침투하는 용융된 금속에 의해 동일 반응계 내에서 추가로 합금되어야 하는 스트립 형태의 입수 가능한 금속 합금으로 제한된다.

[0028] 본 발명자들은 PCD 물질의 금속 조성 변화에 대한 상기 접근법이 둘 다 통상 기재 기원의 금속의 지향성 침투 때문에 PCD 층에서의 합금 부정확성 및 불균질성을 초래함을 발견하였다. 그러므로, 본 발명자들은 원칙적으로 다이아몬드 결정화를 가능케 할 수 있는 전이금속 원소의 임의의 조합을 사용하여 PCD 물질 및 생성되는 금속 상호 침투 망상조직에 본질적인 다이아몬드 상호 성장을 형성시킬 수 있으리라고 생각하였으나, 현재까지 좁은 가능성 세트만이 통상적으로 이용되었고 이들은 주로 주요 금속 성분으로서 코발트로 제한된다.

[0029] 정확한 조성을 갖는 매우 특이적인 전이금속 합금이 자기 및 열 팽창 특성 같은 특수하고 현저한 특성을 나타낼 수 있는 것으로 알려져 있다. 전부 또는 부분적으로 기재로부터 금속 성분을 침투시킴으로써 제조되는 종래의 PCD로는, 충분히 정확하게 규정하거나 또는 PCD 물질의 선택된 합금에 도달하여 이러한 특수한 합금의 목적하는 특수한 특성을 이용하는 것이 실행될 수 없고 흔히 불가능하다.

[0030] 5. 다이아몬드 입자 크기 및 입자 사이에 수반되는 금속의 규모에서의 마이크로 잔류 응력이 제조 공정 동안 실압 및 실온으로 강하하는 동안 발생된다. 이는 다이아몬드 망상조직과 존재하는 특정 금속 상호 침투 망상조직 사이의 열-탄성 미스매치 때문이다. 전형적으로, 열 미스매치 유도되는 잔류 응력이 우세한 효과이다. 전이금속 합금의 탄성 모듈러스 및 열 팽창 계수는 정확하고 특수한 합금 조성에 따라 크게 달라진다. 이는 열 팽창 계수의 경우 특히 그러하다. 예를 들어, 철/니켈 시스템에서, 인바(invar)(Fe, 36% Ni) 같은 매우 구체적인 합

금에 있어서는, 각각 철 및 니켈의 12 및  $13\text{ppm}^\circ \text{K}^{-1}$ 의 순수한 금속 값과 비교될 수 있는,  $1.5\text{ppm}^\circ \text{K}^{-1}$ 의 선형 계수 최소치를 수득할 수 있다. 이 합금에서 0.1중량%의 편차는 선형 팽창 계수의 2배를 야기할 수 있어서, 합금 조성에 대한 높은 감수성을 보여준다. 순수한 코발트는  $13\text{ppm}^\circ \text{K}^{-1}$ 의 선형 팽창 계수를 갖고, 철 및 니켈과 이의 합금중 일부는 또한 유사한 저하된 열 팽창 거동을 나타낸다. 그러므로, 합금이 불균질하고 정확하게 결정되지 않은 PCD 물질에서는 마이크로 잔류 응력이 곳곳마다 상당히 달라진다. 따라서, 기재로부터의 침투가 이용되는 종래의 PCD 접근법에 전형적인 금속 조성의 불균질성 및 부정확성 때문에, 다이아몬드 미소구조 입자 크기의 규모에서 마이크로 잔류 응력 관리는 제한되고 비실용적이다.

[0031] 6. 종래의 PCD에서는, 압력 및 온도 조건 외에, PCD 물질의 유형을 결정하기 위해 유일하게 진정하게 자유로운 것은 출발 공급원 다이아몬드 분말의 크기 분포를 선택하고 규정하는 것이다. 구체적으로, 다이아몬드 출발 입자 크기가 선택되면, PCD 물질 층의 금속 함량은 한정된 범위로 제한된다. 이는, 통상 큰 기재에서 다이아몬드 입자의 상 또는 층이 용융된 금속의 큰 저장소에 노출되는 결과이다. 낮은 금속 함량을 갖는 PCD 물질은 용이하게 획득될 수 없다. 일반적으로, 종래의 PCD에서, PCD 물질의 금속 함량은 다이아몬드 입자 크기와 반대로 증가한다. 제조 압력을 증가시키면 금속 함량을 감소시킬 수 있으나, 한정된 정도까지만 감소시킬 수 있다. 그러므로, 종래의 PCD 물질의 조성은 제한되고 한정되며, 금속 함량 및 다이아몬드 크기 분포의 선택은 독립적으로 미리 선택될 수 없고 넓은 범위에 걸쳐 이루어질 수 없다. 결과는, 각각의 선택된 다이아몬드 크기 분포에서의 금속 함량이 전형적으로 매우 거친 등급의 경우 약 6부피%이고  $1\mu$  같은 매우 미세한 등급의 경우 약 13부피%인 평균 값 근처의 약 3 또는 4부피% 범위로 한정되는 것이다.

[0032] 이는 종래의 경로에 의해 소결된 PCD의 출발 다이아몬드 입자의 평균 입자 크기에 관련된 PCD 물질의 코발트 함량의 플롯이고 탄화텅스텐 경질 금속 기재로 제조되는 역사적인 종래의 PCD에 전형적인 금속 함량의 제한된 범위(평행한 파선 사이의 부분, 영역 1)를 보여주는 도 4에 도시된다. 도 4는 또한, 다년간의 개발 후에도, 종래의 PCD가 여전히 점선 사이의 대역(15)에서의 다이아몬드/코발트 비로 크게 제한됨을 보여준다. 이 도면은 또한, 평균 입자 크기가 미세할수록 금속 함량이 증가하는 경향도 보여준다.

[0033] 본 발명자들은 종래의 PCD에 있어서의 중요한 한계중 하나가 특히 미세한 다이아몬드 크기 분포에서 매우 높은 다이아몬드 함량, 즉 낮은 금속 함량을 달성할 수 없는 것임을 발견하였다. 이의 잘 확립된 예는 86 내지 88부피%보다 큰 다이아몬드 함량, 즉 12 내지 14부피% 미만의 금속 함량을 통상적으로 갖지 못하는  $1\mu$  PCD이다. 당 업계에서는 종래의 PCD 제조의 압력 및 온도 조건의 증가가 금속 함량을 약 1 내지 2부피%만큼 낮출 수 있는 것으로 실험적으로 결정하였다. 전형적인 역사적으로 이용되는 다이아몬드 입자 크기 분포를 갖는 종래 방식으로 제조되는 PCD 물질에서 용이하게 수득될 수 있는 금속 함량의 하한은 도 4에서 아래쪽 파선(A-B)에 의해 이러한 역사적인 종래의 PCD 물질에 대해 표시된다. 이 선은 수학식  $y=-0.25x+10$ 에 상응하는데, 여기에서  $y$ 는 PCD의 금속 함량(부피%)이고,  $x$ 는 PCD 물질의 평균 입자 크기( $\mu\text{m}$ )이다. 이 선 아래의 금속 함량 구역은 현재 개발된 상업적인 고압 고온 설비의 사용으로 얻어질 수 있는 전형적인 압력 및 온도를 이용하여서는 통상적으로 획득되지 못한다. 상기 번호가 매겨진 부분(4)에서 설명된 바와 같이, 금속 또는 합금 조성은 또한 통상적으로 제한되고, 정확하게 또한 제어가능하게 변화하기 어렵다. 그러므로, 일반적으로, 종래의 접근법에서, 입자 크기 분포, 금속 함량 및 금속 합금 같은 제조상의 자유는 서로 의존적이고, 용이하게 독립적으로 미리 선택되고 선정되고 변화되지 못한다.

[0034] 종래 기술의 통상적인 PCD 물체 또는 구조물에 대해 상기 기재된 균질성, 거시적인 잔류 응력과 미시적인 잔류 응력, PCD 물체의 크기 및 형상, 및 물질 조성의 제한된 선택과 관련되는 한계 및 문제점은 다수의 용도에서 불량하거나 부적절한 성능을 초래한다.

[0035] 본 발명자들은 높은 물질 균질성을 갖도록 특수하게 가공되고, 거시적인 잔류 응력이 없으며, PCD 물질 구조 및 조성을 크기 확장된 범위에서 독립적으로 미리 선택하고, 수반되는 마이크로 잔류 응력을 제어하는, 임의의 3차원 형상의 자유 직립형 PCD 물체를 개발하는 것이 매우 바람직함을 발견하였다. 본원에서 이후 기재되는 일부 실시양태는 PCD 물질의 진정한 잠재력을 더 잘 이용할 수 있는 PCD 물체 또는 구조물에 대한 종래의 접근법의 한계를 제거하거나 경감시키는데 관한 것이다.

[0036] 종래의 PCD 물질의 한계를 제거하거나 경감하면 상기 나타낸 용도가 더욱 실현가능하고, PCD 물질의 새로운 용도가 더욱 가능해진다.

[0037] 평균 입자 크기의 10배보다 큰 거시적인 규모에서 잔류 응력이 없고 균질한 자유 직립형 단일 부피의 PCD 물질(입자 크기의 가장 거친 성분이 평균 입자 크기의 3배 이하임)이 개시된다.

[0038]

이 PCD 부피 또는 물체의 자유 직립 특성은 PCD로 결합되는 상이한 물질의 기재가 없기 때문에 가능하다. 기재가 없다는 것은 또한 다이아몬드 물질을 부분적으로 재결정화시켜 입자 대 입자 다이아몬드 결합을 형성시키도록 하는데 요구되는 용융된 금속이 이러한 기재 본체로부터의 긴 거리의 지향성 침투로부터 발생되지 않음을 의미한다. 그보다는, 요구되는 용융된 금속은 오로지 다이아몬드 입자 및 더 작고 순수한 금속 입자 또는 존재의 초기의 균질하고 긴밀하며 정확한 조합 또는 덩어리에 의해서 제공된다. 평균 및 최대 다이아몬드 입자 크기와 관련되는 규모 이상에서 균질한 이러한 다이아몬드와 금속 입자의 덩어리를 형성하는데 이용되는 방법의 세부사항은, 미리 선택된 크기 및 형상의 소위 미가공 물체(green body)를 형성시키기 위하여 덩어리를 합체시킨 후 고압 및 고온에서 다이아몬드 입자를 후속 소결시키는 동안 균질성을 지속적으로 유지시키는 수단과 함께, 아래에 기재된다.

[0039]

금속이 용융되도록 하기에 적절한 고압 및 고온 조건에 금속 입자가 노출될 때, 용융된 금속은 각각의 다이아몬드 입자에 국부적으로 인접한 주위의 간극으로만 침투한다. 이러한 다이아몬드 입자/금속 조합의 덩어리가 이를 조건에 노출되면, 각각의 다이아몬드의 둘레로 용융된 금속이 이렇게 매우 짧은 거리로 침투하여 다이아몬드와 금속의 높은 균질성을 초래한다. 이는, PCD에서 다이아몬드 입자의 소결 동안 금속의 매우 국부화된 또는 짧은 거리의 이동의 개략적인 도식인 도 3에 도시된다. 이는 다이아몬드 입자(13)와 균질하게 잘 분포된 더 작은 금속 입자(12)를 보여준다. 금속 이동은 모든 방향으로, 그러나 이웃한 다이아몬드 입자만큼만 이동하는 화살표(14)에 의해 표시된다. 본원에 기재된 방법의 실시양태에 의해 보장되는 다이아몬드 금속 조합의 고순도는 높은 균질성을 발생시키는데 도움을 주어, 산화물 및 탄화텅스텐 등과 같은 제 3 상 침전물을 피할 수 있도록 한다.

[0040]

균질한 PCD 물질의 자유 직립형 부피 또는 물체는 제조 동안 어떠한 방식으로도 다른 물질 물체(상이한 물질 또는 PCD의 상이한 조성 및 구조)에 결합되지 않는다. 그러므로, 제조 공정 후 실압 및 실온으로 복귀되는 동안 거시적인 잔류 응력이 발생될 수 없다. 따라서, 이러한 자유 직립형 PCD 물체는, 균질하고 공간상 불변하며 하나의 평균적인 특성의 물질로 제조되는 것으로 생각되는 규모에서, 거시적인 응력을 갖지 않는 것으로 생각될 수 있다. 전형적인 PCD 물질에 있어서, 이 규모는 평균 입자 크기의 10배보다 더 큰 것으로 생각될 수 있는데, 이 때 입자 크기의 가장 거친 성분은 평균 입자 크기의 3배 이하이다. 평균 다이아몬드 입자 크기가 약 10 내지  $12\mu\text{m}$ 이고 최대 입자 크기가 약  $40\mu\text{m}$  미만인 경우, 이 규모는  $120\mu\text{m}$ 를 초과하는 것으로 생각될 수 있다. 평균 다이아몬드 입자 크기가 약  $1\mu\text{m}$ 이고 최대 입자 크기가 약  $3\mu\text{m}$ 인 경우, 이 규모는  $10\mu\text{m}$ 보다 큰 것으로 생각될 수 있다.

[0041]

앞서 기재된 바와 같은 종래의 PCD 제조에서 기재로부터의 용융된 금속의 긴 거리에 걸친 지향성 침투는 침투 방향에서의 PCD의 치수가 약 3mm로 한정되는데 기여한다. 몇몇 실시양태는 자유 직립형 PCD 물체의 제조의 각 단계에서 다이아몬드와 금속 균질성의 유지를 보증하거나 보조하며, 소결 단계 동안 용융된 금속의 짧은 거리의 침투를 이용함으로써, 상기 언급된 한계를 제거하거나 실질적으로 경감시킨다. 결과적으로, 임의의 수직 방향에서 자유 직립형의 무-응력 PCD 물체에서 가능한 치수는 그러한 방식으로 제한되지 않는다. 그러므로, 종래의 PCD 선행 기술에서 가능하지 못했던 임의의 목적하는 3차원 형상을 발생시킬 수 있는 것으로 생각된다. 뿐만 아니라, 본원에 기재된 방법의 실시양태는 거의 최종적인 크기 및 형상 가능성을 제공할 수 있는 바, 정확하고 변형되지 않은 자유 직립형 PCD 물체를 제조할 수 있다.

[0042]

PCD 물체 내의 한 방향이 그에 대한 직각에서의 임의의 치수보다 상당히 더 큰 중요한 일반 형상을 갖는 PCD의 생성이 가능한 것으로 생각된다. 예를 들어, 축에 수직인 단면이 원형(원통형), 타원형 또는 임의의 규칙적이거나 불규칙적인 다각형 형상인 기둥형 구조체를 제조할 수 있다.

[0043]

다르게는, 고체에서의 한 방향이 그에 대한 직각에서 임의의 치수보다 상당히 더 작은 일반 형상을 또한 용이하게 제조할 수 있는데, 예를 들어 이들 형상은 원판 및 평판을 포함한다. 평판의 큰 면은 임의의 규칙적이거나 불규칙적인 다각형일 수 있다.

[0044]

본원에 기재된 방법의 실시양태중 일부의 거의 최종적인 형상 가능성은 구, 타원체(회전타원면 및 장구체) 및 규칙적인 고체 같은 고도의 대칭성을 갖는 3차원 고체가 제조될 수 있도록 한다. 규칙적인 고체는 다섯 가지의 소위 "플라톤(Platonic)" 고체, 즉 사면체, 정육면체, 팔면체, 이십면체 및 십이면체를 포함할 수 있다. 육팔면체, 위가 잘려진 정육면체, 위가 잘려진 팔면체, 위가 잘려진 십이면체 및 위가 잘려진 십사면체를 포함하는 13개의 반-규칙적인 소위 "아르키메데스(Archimedes)" 고체도 제조될 수 있다. 또한, 프리즘, 피라미드 등과 같은 다른 불록한 다면체의 생성도 가능한 것으로 생각된다. 또한, 다면체 환상체 형상과 함께 원뿔 형상 및 환상체 형상으로서 제조되는 PCD 물체도 제조될 수 있다. 더욱 통상적으로, 고체가 하나 이상의 비-직선 가장자

리 및 하나 이상의 편평하지 않은 표면에 의해 경계를 이루는 임의의 불규칙적인 형상도 가능할 수 있다. 상기 기재된 3차원 고체 형상(고도로 대칭적이거나 불규칙적임)은 모두 오목한 요곡 표면을 형성함으로써 변형될 수 있다. 이러한 요곡 표면은 평면 다각형 표면, 곡선 표면, 불규칙한 표면 또는 이들의 임의의 조합에 의해 경계를 이룰 수 있다. 요곡 표면은 자유 직립형 물체가 기초 또는 다른 물체에 기계적으로 부착되어야 하는 경우 특정한 가치를 가질 수 있다. 예를 들어, 원주 흡은 상호 맞물림 목적을 위한 분할 링의 사용을 용이하게 할 수 있다.

[0045] 그러나, 이러한 3차원 형상의 자유 직립형 PCD 물체의 실제 치수는 이들을 제조하는데 사용되는 고압 고온 장치의 치수 및 디자인 특징에 의해 제한된다. 1.0리터보다 큰 샘플 부피를 갖고 직경 132mm 정도로 큰 치수의 고압 반응 부피를 갖는 큰 고압 고온 시스템이 기술 문헌(참조 문헌 5)에 개시된 바 있다. 더욱 최근에는, 2.0리터 이상의 반응 부피를 갖는 고압 시스템이 실행 가능한 것으로 당 업계에서 확인된 바 있다. 이러한 시스템은 다축(예컨대, 정육면체) 시스템 또는 벨트형 시스템일 수 있는데, 이를 둘 다는 당 업계에 공지되어 있다. 후자인 벨트형 시스템이 바람직하며, 반응 공정 동안 큰 부피 변화를 수용함으로써 압력을 유지하는 능력 때문에 큰 반응 부피에 실제로 더 적합하다.

[0046] 본원에 기재된 방법의 일부 실시양태에 따라 제조되는 자유 직립형 PCD 물체는 물체의 임의의 방향에서의 가장 큰 치수가 5 내지 150mm 내에 속할 수 있도록 제조될 수 있다. 예를 들어, 직경 100mm 및 길이 100mm의 직원기 등으로 구성되는 자유 직립형 PCD 물체는 물체 대각선을 따라 141.4mm의 가장 큰 치수를 갖는다. 다른 예는 85mm의 가장자리 길이를 갖는 자유 직립형 PCD 정육면체이고, 이는 120.2mm의 면 대각선 및 147.2mm의 물체 대각선을 갖는다. 가장 큰 치수가 언급된 범위 내에 속하는 작은 자유 직립형 PCD 직원기등의 다른 예는 4mm의 직경, 4mm의 길이, 및 5.66mm의 물체 대각선을 갖는다.

[0047] 종래의 PCD 선행 기술에서의 한계에 이르도록 하는, 본 발명자들에 의해 인식된 다른 심각한 실행상의 어려움은, 기재로부터의 침투에서 유래되는 한정된 금속 조성 영역이다. 이는, 심지어 금속 분말이 PCD 출발 다이아몬드에 첨가되는 경우에도 그러하다. 요구되는 용융된 금속의 지향성 침투의 결과인 종래의 PCD 접근법의 내재적인 금속 조성 불균질성 특징은 PCD 물질의 부피를 가로질러 여러 장소에서 동일한 정확하고 특수한 합금 조성의 생성 및 선정을 불가능하게 한다. 실제로, PCD 부피 또는 층의 치수를 가로질러 다이아몬드 대 금속 비가 불변하도록 하는 것도 매우 어렵다. 합금의 특성이 통상 매우 특수하고 정확하게 제조된 조성물에 따라 크게 달라진다는 것은 널리 알려져 있다. 또한, PCD 물질 자체가 정확한 조성에 따라 크게 달라지는 특성을 나타낸다. 그러므로, 종래의 PCD에 있어서 이의 일반적인 결과는 종래의 PCD 부피 또는 층의 치수를 가로질러 조성, 따라서 특성의 진정한 영역이 균일하게 획득될 수 없다는 것이다.

[0048] 대조적으로, 본원에 기재된 방법의 몇몇 실시양태는, 매우 정확하고 특수한 넓은 범위의 합금 조성이 선택될 수 있고 자유 직립형 PCD 부피의 치수를 가로질러 불변하게 만들 수 있기 때문에, 조성의 이러한 불균질성 및 부정 확성 문제에 의해 제한받지 않는다.

[0049] 본원에 기재된 방법의 일부 실시양태의 다이아몬드 대 금속 비 특징에서의 정확성은 금속 또는 합금이 다이아몬드 입자 크기보다 더 작고 균질하게 분포되며 각 다이아몬드 입자에 결합됨으로부터 야기된다. 이는 선택되는 금속(들) 또는 합금(들)이 출발 다이아몬드 분말의 개별적인 다이아몬드 입자 각각의 표면 상에 들려붙거나 결합되는 방법에서 특히 그러하다. 각각의 다이아몬드 입자 표면 상의 금속이 용융되는 제조 공정의 고압 고온 단계 동안, 용융된 금속은 다이아몬드 입자 사이의 간극을 주위 입자 사이의 매우 한정된 거리까지 침투한다. 이는, 선정된 다이아몬드 대 금속 비가 거시적인 규모에서 자유 직립형 PCD 물체의 치수를 가로질러 일정하고 불변하며 균질하도록 보장한다. 조성의 이러한 균질성 및 불변성이 이루어지는 규모는 PCD 물질의 입자 크기 분포에 따라 달라지며, 더 작은 평균 입자 크기의 경우 더 작다. 평균 입자 크기가  $1\mu\text{m}$ 이고 최대 입자 크기가 약  $3\mu\text{m}$ 인 경우, 물질은 약  $10\mu\text{m}$  이상에서 균질하고 공간상 불변하는 것으로 생각될 수 있다. 더욱 일반적으로는, PCD 물질이 공간상 불변하는 것으로 생각되는 거시적인 규모는 평균 입자 크기의 10배보다 큰 규모인 것으로 정의될 수 있으며, 이 때 가장 큰 입자는 평균 입자 크기의 3배 이하이다.

[0050] 본원에 기재된 일부 실시양태에서 합금 조성의 정확성은 본원에 기재된 방법에서 선택되는 금속의 분자 전구체의 사용의 결과로서 달성될 수 있다. 금속의 질산염 또는 탄산염 같은 분자 전구체 중 일부는 혼합된 결정 또는 고용액으로서 제조될 수 있다. 이는 금속 염이 동형인, 즉 동일한 결정학적 구조를 갖는 경우에 가능하다. 구체적으로, 이는 철, 니켈, 코발트 및 망간 같은 몇몇 전이금속의 탄산염의 경우에 그러하다. 가용성 염 또는 화합물의 용액을 반응시킴으로써 혼합된 분자 전구체를 화학적으로 생성시키거나 침전시키는 경우, 선택된 금속의 공급원 화합물의 용액의 용이하게 제공되는 농도 비에 의해 특수하게 선택되는 금속 원소 비의 정확도를 결

정할 수 있다. 이의 예중 하나는 물중 금속 질산염의 혼합된 용액을 생성시킨 탄산나트륨 또는 탄산암모늄 용액과 반응시킴으로써 선택된 합금의 혼합된 탄산염 전구체를 침전시키는 것이다. 이 방법에서 혼합된 분자 전구체를 사용하면 선택된 금속 원소가 원자 규모에서 합쳐질 수 있다. 대조적으로, PCD 제조에 대한 종래의 접근법은 필히 용융물에 의해 합금화되고 유동하고 함께 확산됨을 포함하는데, 이는 항상 공간상 변화 및 부정화도를 생성시킨다.

[0051] 금속 및 합금으로 분리되고/되거나 환원될 수 있는 전구체 화합물은 원소 주기율표의 거의 모든 금속에 대해 용이하게 입수할 수 있다. 탄소와 반응시킴으로써 금속 또는 금속 탄화물로 환원될 수 있는 전구체가 바람직할 수 있다. 구체적으로, 원소 주기율표의 VIIA족 금속을 개별적으로 또는 완전히 합금된 조합체로 이용할 수 있다. 그러나, 완전히 또는 부분적으로 선택되는 금속은 PCD에서 필요한 다이아몬드 입자 대 입자 결합을 형성시키기 위하여 다이아몬드 결정화를 촉진시킬 수 있어야 한다. 이것이 암시하는 중요점은 생성되는 PCD 물질의 금속 망상조직이 고용액 중의 탄소를 통상 적절한 금속학적 단계 다이어그램으로 표현되는 최대 수준까지 갖는다는 것이다. 또한, 안정한 탄화물을 용이하게 형성하는 금속 원소도 탄화물 성분으로서 금속 망상조직에 존재하게 된다. 그러므로, PCD에 이용되는 금속 합금은 이러한 금속의 높은 탄소 버전(version)이다.

[0052] 따라서, 본원에 기재된 몇몇 실시양태의 자유 직립형 PCD 물체는 조성의 높은 균질성 및 정확성 때문에 매우 특수한 선택된 조성물의 특수한 특성을 이용할 수 있다. 예를 들어, 매우 특수한 원소 비를 갖는 제어되는 팽창 합금으로부터 제조되도록 금속 망상조직을 선택할 수 있다. 따라서, 금속 망상조직의 열탄성 특성은 넓은 범위로부터 특수하도록 선택될 수 있으나, 균질성 때문에 자유 직립형 PCD 물체의 모든 부분에서 동일할 수 있다. 금속 망상조직의 선형 열 팽창 계수의 범위는 코발트 같은 원소에 전형적인 크기(실온에서  $13\text{ppm}^{\circ}\text{K}^{-1}$ )에서 인바의 높은 탄소 버전 같은 저팽창 합금에 전형적인 크기(Fe, 33% Ni, 0.6% C, 실온에서 약  $3.3\text{ppm}^{\circ}\text{K}^{-1}$ , 참조 문헌 4)까지 연장된다. 금속 망상조직의 금속 조성을 정확하게 선택함으로써, 다이아몬드 망상조직과 상호 침투 금속 망상조직 사이의 열탄성 특성 차이를 정확하게 선택 및 결정할 수 있다. 독립적으로 선택될 수 있는 금속 함량과 함께, 두 상호 침투 망상조직의 열탄성 특성의 이러한 차이는 제조 공정 후 실내 조건으로의 급랭 동안 미소구조체의 규모에서 잔류 응력을 발생시킨다. 우세한 응력 발생 효과가 열 수축률 차이 및 다이아몬드 팽창 계수(실온에서 약  $1\text{ppm}^{\circ}\text{K}^{-1}$ ) 때문이라면, 다이아몬드 망상조직은 통상 압축 응력을 받고, 금속 망상조직은 통상 장력하에 놓인다. 이 마이크로 잔류 응력의 크기는 금속 망상조직의 선형 열 팽창 계수가 10 내지  $14\text{ppm}^{\circ}\text{K}^{-1}$ 인 경우 높고, 5 내지  $10\text{ppm}^{\circ}\text{K}^{-1}$ 의 선형 팽창 계수의 경우 중간이며,  $5\text{ppm}^{\circ}\text{K}^{-1}$  미만의 경우 낮은 것으로 생각될 수 있다. PCD 물체가 앞서 정의된 바와 같이 거시적인 규모에서 균질한 경우, 이를 마이크로 잔류 응력 합은 0 이어서, 거시적인 잔류 응력이 0인 것으로 생각되고, 자유 직립형 PCD 물체 자체가 거시적인 응력을 갖지 않는 것으로 생각된다.  $5\text{ppm}^{\circ}\text{K}^{-1}$  미만의 선형 열 팽창 계수를 갖는 합금이 사용되는 경우에는, 합금과 다이아몬드 사이의 탄성 모듈러스 차이가 더 상당해지고, 금속 망상조직에서의 마이크로 잔류 응력이 실제로 압축력이 될 수 있다. 각각 150GPa 및  $3.3\text{ppm}^{\circ}\text{K}^{-1}$ 의 탄성 모듈러스 및 선형 열 팽창 계수의 문헌 값을 갖는 철, 33중량% 니켈, 0.6중량% 탄소 같은 저팽창 합금이 이러한 합금의 예이다.

[0053] 금속 망상조직에서의 마이크로 잔류 응력이 전체적인 압축 특성을 갖는 PCD 물체가 일부 실시양태를 구성하고, 이제 개시된다.

[0054] 본 발명자들의 생각은 마이크로 잔류 응력이 PCD 물질의 기계적인 사용 동안 균열 개시 및 국부적인 균열 응집에 상당한 역할을 담당한다는 것이다. 이는 입자 대 입자 수준에서 마모 거동의 핵심적인 양태로서 간주될 수 있다. 따라서, 본원에 기재된 접근법 및 방법을 이용하여 미소 균열의 경향이 낮은 물질을 개발할 수 있다.

[0055] 상기 논의된 바와 같이 마이크로 구조적 응력 관리를 위해 PCD 물질의 금속 함량 및 금속 조성 유형을 독립적으로 설정하고 미리 선택하는 능력, 즉 구조 변수 및 조성 변수를 독립적으로 설정 및 제어하는 능력은 일부 실시 양태의 중요하고 뚜렷한 특징의 예이다.

[0056] 다이아몬드 입자 크기 및 크기 분포의 초기 선택이 다른 변수를 크게 고정시키거나 근복적으로 한정하는 종래의 기재로부터의 침투 PCD 접근법과는 달리, 본원에 기재된 몇몇 실시양태의 방법은 이를 변수의 독립적인 설정 및 제어를 가능케 하고, 또한 최종 생성물의 균질성이 높도록 특수하게 가공할 수 있다. 예를 들어, 금속 함량, 금속 유형, 다이아몬드 크기 및 크기 분포를 독립적으로 설정 및 제어할 수 있다. 도 4에서 볼 수 있는 바와 같이, 통상적으로 경질 금속 기재로부터의 금속의 침투에 의해 약  $1\mu$  평균 입자 크기의 미세 입자 PCD를 제조

하는 경우, 금속 함량은 약 12 내지 14부피%로 제한된다.

[0057] 대조적으로, 본원에 기재된 일부 실시양태는 금속 유형과는 독립적으로 선택되고 약 1 내지 20%중의 어느 비율인 금속 함량을 제공한다. 유사하게, 본원에 기재된 PCD 물체의 실시양태에 대해 다봉형 입자 크기가 선정되고 평균 입자 크기가 약  $10\mu\text{m}$ (최대 입자 크기는 약  $30\mu\text{m}$ 임)인 경우, 다시 금속 함량은 약 1 내지 약 20%의 범위에서 선택될 수 있다. 도 4에 도시되는 바와 같이 약 9부피%에 가깝게 제한되는 종래의 PCD 물질의 금속 함량이 더 이상 적용되지 않는다. 따라서, 본원에 기재된 방법을 이용하여, 수학식  $y=-0.25x+10$ [여기에서,  $y$ 는 금속 함량(부피%)이고,  $x$ 는 PCD 물질의 평균 입자 크기( $\mu\text{m}$ )]에 대략 상응하는 도 4의 아래쪽 파선 A-B 아래의 금속 함량 범위를 이용할 수 있으며, 이러한 범위의 금속 함량을 갖는 자유 직립형 PCD 물체의 실시양태를 실현한다.

[0058] 금속 망상조직은 원소 주기율표의 금속의 대부분의 조합 및 치환이 되도록 선택될 수 있으나, 단 이러한 금속에 의해 다이아몬드 결정화가 촉진될 수 있어야 하며, 이는 합금 모두가 높은 탄소 함량을 가짐을 의미한다. 이 선택은 평균 입자 크기, 입자 크기 분포 및 다이아몬드 대 금속 비와는 완전히 독립적으로 이루어진다. 명백하게, 이제 크게 확장된 범위의 PCD 물질 유형 및 이들에 수반된 특성이 수득될 수 있다. 본원에 기재된 몇몇 실시양태의 또 다른 특징은 의도적으로 포함되지 않는 한 원소 텅스텐이 존재하지 않는다는 것이다. 이는 탄화텅스텐/코발트 경질 금속 기재가 사용되는(이는 불가피하게 텅스텐이 PCD 층의 탄화텅스텐 침전물로서 불균질하게 혼입되도록 함) 종래 기술의 PCD 접근법의 우세한 관행 및 실행과는 대조적이다. 본원에 기재된 방법의 몇몇 실시양태는 이러한 조성이 선정되는 경우 제어가능하고 균질한 수준의 첨가되는 상으로서 탄화텅스텐을 혼입시킬 수 있도록 돋는다. 그러나, 전형적으로는, 텅스텐이 없는 PCD 조성물을 용이하게 제조할 수 있다.

[0059] 용융 후 다이아몬드 결정화를 촉진시킬 수 있는 금속 및 합금은 원소 주기율표의 전이금속의 임의의 조합된 치환 또는 합금을 포함하는데, 이로써 하나 이상의 금속이 다이아몬드 결정화에 적절한 온도 및 압력 조건에서 안정한 탄화물 화합물을 형성하지 않는다. 이들 금속중 전형적인 것 및 다이아몬드 결정화 공정에 바람직한 것은 철, 니켈, 코발트 같은 원소 주기율표의 VIIIA족 금속 및 망간 같은 VIIA족 금속이다. 금속 용액으로부터 다이아몬드 재결정화에 전형적인 조건 하에서 안정한 탄화물을 형성하는 전이금속은 텅스텐, 티탄, 탄탈, 몰리브덴, 지르코늄, 바나듐, 크롬 및 니오브를 포함한다. 본원에 기재된 일부 실시양태는 PCD 물체의 금속 망상조직이 철, 니켈, 코발트 또는 망간과 이들 원소의 탄화물의 정확하게 선정된 조합이도록 한다. 특히, 이를 방법의 일부 실시양태에 의해 높은 코발트 함량에서 낮은 코발트 함량까지 이르는 코발트, 탄화텅스텐(WC) 조합이 제공될 수 있다.

[0060] 이러한 압력 및 온도 선택으로부터 바람직하지 못한 잔류 응력 분포가 발생되지 않기 때문에 제조 압력 및 온도 조건을 폭넓게 선택할 수 있다는 점에서, 거시적인 잔류 응력의 부재의 결과로서 다른 몇몇 실시양태의 특징이 발생된다. 종래의 PCD 접근법은, 더 높은 압력 및 온도가 이용되어 제조 동안 PCD 부품의 균열 및 파쇄 발생률을 높이기 때문에, 잔류 응력 분포의 상당한 증가 문제를 갖는다. 그러므로, 본원에 기재된 일부 실시양태의 접근법은 더 높은 압력 및 온도의 유리한 이용을 가능케 할 수 있다. 이점은 다이아몬드 입자의 증가된 상호 성장 및 증가된 다이아몬드 대 금속 비와 함께 경도, 강도 및 열 특성에서의 증가 같은 수반되는 특성 개선을 포함할 수 있다. PCD 물질을 1 또는 2부피%의 특히 낮은 금속 함량으로 제한하고자 노력하는 경우, 증가된 압력 및 온도를 편리하게 이용하면 충분히 조밀한 PCD 물질을 획득할 수 있도록 할 수 있다.

[0061] 다이아몬드, 금속 및 합금의 미립자 덩어리를 형성시키는 수단에 이어 이들 덩어리를 미리 결정된 형상 및 크기의 미가공 물체로 통합시키고 최종적으로 다이아몬드 입자를 소결시키기 위하여 미가공 물체에 고압 고온 조건을 가하는 기법을 포괄하는 자유 직립형 PCD 물체를 제조하는 방법의 일부 실시양태가 아래에 상세하게 기재된다.

[0062] 거시적으로 구조 및 조성 면에서 균질하고 거시적인 규모에서 응력을 갖지 않는, 임의의 형상 및 임의의 치수에서 약 100mm 이하의 자유 직립형 3차원 PCD 물체 또는 구조물을 생성시키는 방법이 기재된다. 이 거시적인 규모는 PCD 물질의 입자 크기 분포에 따라 달라지며, 평균 입자 크기의 10배보다 큰 것으로 정의되고, 이 때 최대 입자 크기는 평균 입자 크기의 약 3배이다. 대부분의 전형적인 소위 거친 입자 크기의 PCD 물질에 있어서, 이는 약  $0.2\text{mm}$ ( $200\mu\text{m}$ )보다 크다. 평균  $1\mu\text{m}$ 에 가까운 매우 미세한 입자의 PCD 물질에 있어서, 이 규모는 약  $10\mu\text{m}$ 보다 크다. 이를 달성하기 위하여, 소정 입자 크기 분포의 다이아몬드 분말을 금속 또는 금속 합금(이들중 하나 이상은 다이아몬드 결정화를 촉진할 수 있음)과 합치는 수단이 요구된다. 전형적으로는, 그러나 배제하지 않으면서,  $20\mu\text{m}$  미만의 평균 입자 크기를 갖는 다이아몬드 분말을 사용할 수 있다. 적절한 압력 및 온도 조건에서 조합된 다이아몬드 입자와 금속의 통합된 덩어리에서 금속을 용융시킨 후, 용융된 금속은 각 다이아몬드 입자로부터 바로 주위의 입자 사이의 영역 내로 침투할 뿐이다. 이 짧은 거리의 침투는 PCD 물체의 균질성에

기여하고 그 균질성을 보장하며, 또한 거시적으로 응력이 없는 PCD 물체를 제공할 수 있다.

[0063] 고압 및 고온에서 다이아몬드 입자의 후속 소결을 위해 다이아몬드 분말과 적절한 금속 및 합금의 덩어리 또는 조합을 제조하는데 이용되는 접근법 및 수단은 다이아몬드 크기 분포, 다이아몬드 대 금속 분포 및 금속 조성 면에서 균질성을 제공할 수 있다. 분말 덩어리 또는 조합의 이 균질성은 최종 소결된 PCD 물질 물체의 균질성을 제공할 수 있다. 또한, 바람직하게는 금속 또는 금속 합금의 형태가 선정된 목적하는 입자 크기 분포를 갖는 PCD를 생성시키는데 요구되는 다이아몬드 입자의 각각의 선택된 크기 또는 크기 범위에 있어서 다이아몬드 입자의 크기보다 더 작은 금속 입자 또는 존재인 경우, 이것이 촉진될 수 있다.

[0064] 도 5는 3차원 반-조밀한 소위 "미가공(green)" 물체를 형성시킨 후 고온 및 고압 조건을 가하여 금속을 용융시키거나 부분적으로 용융시키고 다이아몬드를 부분적으로 재결정화시켜 자유 직립형 PCD 물체를 생성시키는 미립자 물질의 덩어리를 형성시키기 위하여 적절한 금속과 다이아몬드 분말을 조합하는 다른 접근법 및 선호되는 방법을 도시하는 일반화된 흐름도이다.

[0065] 조합된 다이아몬드 입자 및 더 작은 금속(들) 또는 합금(들)의 출발 덩어리를 형성시키는 하나 이상의 실시양태에 따른 방법은 제어된 환경에서의 열처리에 의해 분리 또는 환원되어 충분히 순수한 금속 및 합금을 형성할 수 있는 전구체 화합물을 사용한다. 이러한 환경의 예는 진공 또는 수소 또는 일산화탄소 등과 같은 환원성 기체가 존재하는 적절한 기체를 포함한다. 이들 전구체는 전이금속의 염, 산화물 및 유기금속 화합물을 같은 화합물, 또는 분리 및/또는 환원되어 하나 이상의 요구되는 금속을 생성시킬 수 있는 임의의 화합물을 포함한다. 최종 합금 형성을 위해, 이들 전구체를 혼합할 수 있다. 다르게는, 목적하는 합금의 원소 조합을 함유하는 개별적인 전구체 화합물, 예를 들어 질산코발트니켈철  $Fe_xNi_yCo_z(NO_3)_2$ (여기에서,  $x+y+z=1$ ) 등과 같은 혼합된 염을 사용할 수 있다. 이는 최종 합금 원자 조성 및 균질성의 최고 정확도를 생성시킨다.

[0066] 분리되고/되거나 환원되어 순수한 금속을 형성시킬 수 있는 염 같은 이온성 화합물이 전구체의 후보의 예일 수 있다. 이러한 몇몇 염의 예는 전이금속의 질산염, 황산염, 탄산염, 옥살산염, 아세트산염 및 수산화물이다.

[0067] 몇몇 실시양태에서 특히 흥미를 끄는 것은 각각 매우 낮은 온도(예컨대, 310°C 및 360°C) 이상에서 질소 같은 불활성 대기 중에서 금속으로 분해되는(참조 문헌 1) 코발트 및 니켈의 옥살산염( $CoC_2O_4$  및  $NiC_2O_4$ )이다. 이러한 옥살산염은 수화된 형태, 예를 들어  $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$  및  $NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$ 의 결정, 또는 탈수된 형태로 사용될 수 있다.

[0068] 질산염, 특히 각각 질산코발트(II) 육수화물 결정[ $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ], 질산니켈 육수화물 결정[ $Ni(II)(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ] 및 질산제일철(II) 육수화물 결정[ $Fe(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ]가 몇몇 실시양태에서 특정 금속에 대한 결정화된 전구체로서 바람직할 수 있다. 이러한 질산염 결정은 200°C에 가까운 저온에서 용이하게 탈수 및 분리되고, 수소 함유 기체 환경에서 약 350°C의 낮은 온도 이상에서 순수한 금속으로 환원된다(참조 문헌 2 및 3).

[0069] 염을 혼합함으로써, 또는 혼합된 염 같은 혼합된 금속 단일 화합물, 예를 들어  $Fe_xCo_yNi_z(NO_3)_2$ (여기에서,  $x+y+z=1$ ) 같은 혼합된 결정을 형성하기 위하여 동시 결정화된 철, 코발트 및 니켈의 질산염을 사용함으로써, 합금 조성물을 수득할 수 있다. 이러한 혼합된 염을 사용하는 한 가지 이점은 금속 상태로의 분리 및/또는 환원시, 금속이 이미 원자 규모에서 혼합되어 합금 조성과 관련하여 최대의 균질성을 초래한다는 것이다.

[0070] 탄산염도 철, 니켈, 코발트, 구리 및 망간 같은 금속의 탁월한 전구체이다. 열에 의한 분리 및 환원시, 이들 염은 흔히 수십nm까지의 특히 미세한 크기의 금속을 형성한다.

[0071] 코발트, 니켈, 철, 망간 또는 구리 같은 금속이 분해/환원 및/또는 다이아몬드 소결 동안 안정한 탄화물을 형성하는 금속, 예를 들어 텉스텐, 몰리브덴, 크롬, 탄탈, 니오브, 바나듐, 지르코늄, 티탄 등과 조합되어야 하는 경우, 유용한 접근법은 앞의 금속이 양이온을 형성하고 후의 탄화물 형성 금속이 음이온, 예를 들어 각각 텉스테이트, 몰리브데이트, 크로메이트, 탄탈레이트, 니오베이트, 바나레이트, 지르코네이트 및 티타네이트를 형성하는 이온성 화합물을 사용하는 것이다. 이러한 화합물의 몇 가지 중요한 예는 각각 텉스텐산코발트( $CoWO_4$ ), 몰리브덴산니켈( $NiMoO_4$ ) 및 바나듐산코발트[ $Co_3(VO_4)_2$ ]이다.

[0072] 주석산코발트( $CoSnO_3$ ) 같은 전구체의 분리/환원에 의해  $CoSn$  같은 중간체 화합물을 또한 제조할 수 있다.

[0073] 사용될 수 있는 산화물의 예는 산화제일철 및 산화제이철( $Fe_2O_3$  및  $Fe_3O_4$ ), 산화니켈( $NiO$ ), 산화코발트( $CoO$  및  $Co_3O_4$ )를 포함한다. 300 내지 400°C 같은 저온에서 공기 중에서 탄산코발트를 분해시킴으로써 20 내지 100nm 입

자의  $\mu\text{m}$  크기의 응집체로서 마지막 산화물,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 를 생성시킬 수 있다. 최종 합금 형성을 위해, 이들 전구체를 혼합할 수 있다.

[0074] 금속(들) 또는 합금(들)의 다른 전구체 화합물을, 다이아몬드 분말이 고체 혼탁액으로서 존재하는 액체중 용액으로부터 결정화시킬 수 있다(도 5, 칼럼 1). 몇몇 전구체 화합물은 물 또는 알콜 같은 용매 액체에 가용성이고, 온도 감소 및/또는 용매의 증발 또는 용액으로부터의 결정화 분야에 공지되어 있는 방법(여기에서는 적합한 정도의 과포화 및/또는 종정 첨가가 이용될 수 있음)에 의해 이러한 용액으로부터 결정화될 수 있다.

[0075] 0.1 내지  $30\mu\text{m}$  범위 내의 목적하는 다이아몬드 입자 크기 분포의 적합한 혼탁액을, 물 또는 알콜 중에서, 특히 혼탁액을 격렬하게 교반할 때 수득할 수 있다. 적절하게 침강시키고 따라낸 후, 건조 절차를 수행한 다음, 금속의 고체 전구체(들)와 다이아몬드의 조합이 생성된다. 입자 또는 결정 크기가 다이아몬드 분말의 크기보다 더 작도록 전구체의 결정화를 계획한다. 이어, 진공 또는 환원성 기체 중에서의 열처리에 의한 전구체의 분리 및/또는 환원은 다이아몬드와 더 작은 크기의 금속 입자 또는 존재의 덩어리를 생성시킨다. 다이아몬드 혼탁액이 사용되는 경우, 특히 이들이 연속적으로 교반되는 경우 이 접근법은, 결정화되는 전구체와의 탁월한 균질한 혼합을 야기할 수 있다. 다이아몬드에 대한 액체 혼탁 매질 및 전구체 화합물에 대한 용매는 물 또는 에탄올 등과 같은 알콜 또는 임의의 적절하고 편리한 액체일 수 있다. 순수한 물이 사용되는 경우, 금속에 대한 바람직한 전구체는 염, 특히 질산염이다. 이는 모든 금속 질산염이 물에 높은 용해도를 갖고 저온 열처리에 의해 순수한 금속으로 열에 의해 용이하게 분리 및/또는 환원될 수 있기 때문이다. 다시, 각각 질산코발트(II) 육수화물 결정 [ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ], 질산니켈 육수화물 결정 [ $\text{Ni}(\text{II})(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ] 및 질산제일철(II) 육수화물 결정 [ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ]가 예컨대 특정 금속의 결정화된 전구체로서 사용될 수 있다. 이러한 질산염 결정은  $200^\circ\text{C}$ 에 가까운 저온에서 용이하게 탈수 및 분리되고, 수소 함유 기체 환경에서 약  $350^\circ\text{C}$  정도로 낮은 온도 이상에서 순수한 금속으로 환원된다(참조 문헌 2 및 3). 또한, 다수의 금속 질산염을 혼합된 결정으로서 동시에 결정화시킴으로써, 금속 상태로의 분리 및 환원시 매우 정확한 합금의 원자 규모 혼합이 달성될 수 있다.

[0076] 이러한 접근법의 전구체 화합물의 다른 부류는 옥살산염  $\text{M}_x(\text{C}_2\text{O}_4)_y$ 이며, 이 때 x 및 y는 음이온이  $(\text{C}_2\text{O}_4)^{2-}$ 이기 때문에 금속 M의 원자가에 따라 달라진다. 사용될 수 있는 옥살산염의 예는 옥살산코발트 이수화물 결정 [ $\text{Co}(\text{II})\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ], 옥살산니켈 이수화물 결정 [ $\text{Ni}(\text{II})\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ] 및 옥살산제일철 이수화물 결정 [ $\text{Fe}(\text{II})\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ]를 포함한다. 옥살산제이철 오수화물 결정 [ $\text{Fe}(\text{III})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ]도 결정화되어 이 접근법에 사용될 수 있다. 이들 화합물은 저온에서 순수한 금속으로 매우 용이하게 분리 및/또는 환원될 수 있다(참조 문헌 1).

[0077] 아세트산코발트 사수화물 [ $\text{Co}(\text{II})(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ], 아세트산니켈 사수화물 [ $\text{Ni}(\text{II})(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ] 결정 및 아세트산제일철 사수화물 [ $\text{Fe}(\text{II})(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ] 결정 같은 전이금속 아세트산염 결정을 또한 이 접근법에서 사용할 수 있다.

[0078] 상기 기재된 방법을 이용하여, 다이아몬드 대 금속 조성 비, 금속 합금 조성 및 순도의 탁월한 정확도 및 균질성이 가능할 수 있다.

[0079] 그러나, 다이아몬드 분말과 금속(들)의 덩어리 또는 조합을 형성시키는 다른 접근법은 도 5의 칼럼 2에 도시되어 있는 바와 같이 혼탁액중 다이아몬드 분말의 존재하에서 액체중 금속의 전구체 화합물(들)을 형성시키고/시키거나 침전시키는 화학적 반응(들)을 포함한다. 여기에서, 전구체는 선택된 혼탁 액체에 상당히 불용성이다. 가용성 화합물의 용액을 첨가함으로써, 침전된 전구체를 형성시키기 위한 반응물을 다이아몬드 혼탁액 중으로 도입한다. 이들 용액중 하나 이상은 목적하는 금속 또는 금속들의 공급원이다.

[0080] 도 6은 이 접근법의 개략적인 도식이고, 금속 원자 또는 이온의 공급원인 화합물의 용액(16)을 반응물의 용액(17)과 동시에 다이아몬드 분말의 연속적으로 교반되는 혼탁액(18)에 첨가함을 도시한다. 용액(16, 17)으로부터의 금속 공급원 화합물 및 반응물을 반응시켜 다이아몬드 입자 표면에서 핵 형성하여 성장하는 침전물 결정 또는 화합물을 형성시킨다. 이어, 이들 결정 또는 화합물은 다이아몬드 표면에 들러붙고, 미리 선택된 금속 입자의 전구체(들)이다. 입자 표면에 들러붙은 전구체 화합물(20)을 갖는 대표적인 다이아몬드 입자(19)가 도시된다. 이 접근법의 중요한 예는 다이아몬드 입자의 표면 상에서의 전구체 화합물의 핵 형성 및 성장의 특징을 가질 수 있다. 이러한 방식으로, 금속의 전구체 화합물(들)은 다이아몬드 표면에 부착되고, 상기 표면에 들러붙는다고 표현될 수 있다. 흔히, 전구체는 개별적으로 분포되고, 다이아몬드 입자 표면의 연속적인 코팅을 형성하지 않는다. 그러나, 몇몇 전구체는 다이아몬드 표면 상에 연속적인 코팅을 형성할 수 있으나, 금속 상태로

의 분리 및 환원시 금속 입자가 개별적이고 불연속적으로 분포되며 다이아몬드 표면에 들러붙는다. 후자의 예는 아래에 기술되는 물과 금속 알록시화물의 반응에 의해 형성되는 비정질 산화물이다.

[0081] 다이아몬드 입자의 표면 상에서의 전구체(들)의 핵 형성 및 성장 거동을 향상시키기 위하여, 다이아몬드 입자의 표면 화학적 조성을 정교하게 선택하고 전구체(들)의 핵 형성에 적합하도록 생성시킬 수 있다. 침전되는 전구체 화합물이  $\text{CO}_3^{2-}$  또는  $\text{OH}^-$  같은 옥시-음이온을 갖거나, 이들 음이온이 중축합에 의해 형성되는 경우,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{C=O}$  또는  $-\text{C-O-C-}$  등과 같은 산소 종류에 기초한 친수성 다이아몬드 표면 화학적 조성이 적합하다. 이러한 다이아몬드 표면 화학적 조성을 강조하는 수단은 당 업계에 널리 공지되어 있고, 물중 다이아몬드의 고강도 초음파 처리를 포함한다. 도 6은 결정질 전구체 화합물이 들러붙은 표면을 갖는 다이아몬드 입자의 개략도를 포함한다.

[0082] 전구체 화합물이 표면에 들러붙거나 표면 코팅이라는 것은 전구체와 접촉하는 다이아몬드 표면에서의 탄소가 후속 열처리시 금속 전구체 화합물의 효율적인 환원제로서 작용할 수 있음을 의미한다. 환원제로서 수소 기체를 사용하는 것과 같은 다른 분리 또는 환원 단계와 함께 또는 단독으로 전구체의 이러한 탄소 열 환원을 이용할 수 있다. 이 접근법을 이용하는 경우에서와 같이, 전구체 물질이 다이아몬드 표면과 긴밀하게 접촉하는 경우, 생성되는 금속은 다이아몬드 표면으로부터 탄소를 취하고 고용액중에 탄소를 함유한다. 또한 이러한 조건에서 안정한 탄화물이 형성될 수도 있다. 들러붙는 금속에서 고용액중 탄소의 양은 전구체의 분리 및 환원을 위해 선정된 온도에 따라 크게 달라진다. 특정 금속 및 합금에 대해 예측되는 탄소 함량에 대한 지침은 특정 금속 및 합금과 탄소의 문헌상 도식에 의해 수득될 수 있다. 이들을 도시하기 위한 예로서, 2원 코발트, 탄소 상 도식인 도 7을 고려한다. AB로 라벨링된 선은 고체 면심입방 코발트중 탄소의 고체 용해도 한계이다. 금속을 수득하기 위한 코발트의 전구체의 분리, 환원이  $700^\circ\text{C}$ 에서 수행되는 경우, 생성되는 코발트 금속의 탄소 함량은  $700^\circ\text{C}$ 에서의 이 선에 의해 주어지며(즉, 약 0.2원자% 탄소), 유사하게 분리, 환원이  $1050^\circ\text{C}$ 에서 수행되는 경우, 코발트의 탄소 함량은 약 0.8원자%이다. 실내 조건으로의 급랭시, 이들 탄소 함량은 준안정적으로 유지될 수 있다. 그러므로, 생성되는 다이아몬드 표면 상의 금속의 탄소 함량을 선정하고 미리 결정할 수 있다.

[0083] 또한, 열처리 조건을 선택된 온도에서 충분한 기간동안 유지하는 경우, 금속에서 고용액중 탄소는 표면에 들러붙은 금속을 통해 확산되고 탄소를 다이아몬드 표면으로부터 금속 표면의 용액으로 지속적으로 수송하여 비-다이아몬드 탄소의 침착물을 형성할 수 있다. 이것이 이루어지는 경우에는, 열처리 온도 및 시간의 선택에 의해, 비정질 및/또는 나노-결정질 비-다이아몬드 탄소의 제어된 소정량이 금속 표면 상에 생성될 수 있다. 출발 다이아몬드 금속 미립자 덩어리의 이 비-다이아몬드 탄소 성분은 최종 PCD 물체에서 다이아몬드 입자를 함께 결합시키는 다이아몬드의 효과적인 결정화에 기여할 수 있다.

[0084] 출발 덩어리의 이러한 비-다이아몬드 탄소 성분을 제어함으로써, 탁월한, 특히 잘 상호 성장된 다이아몬드 망상 조직을 생성시킬 수 있다. 비-다이아몬드 탄소가 낮거나 존재하지 않도록 적절한 금속, 탄소 상 도식에 의해 안내되어, 단기간 동안 더 낮은 온도 조건을 또한 선택할 수 있다.

[0085] 도 8은 다이아몬드 입자(21) 및 그의 표면에 들러붙은 금속 입자(22)의 개략도를 도시한다. 금속 입자는 상당량의 비-다이아몬드 탄소를 갖거나 갖지 않는 입자 또는 다른 존재를 포함할 수 있다. 금속 입자는 분리, 환원 온도의 선택에 따라 비정질 비-다이아몬드 탄소(23)로 덮인 표면을 가질 수 있다. 도 7에서 A 근처에서 선택되는 온도는 겸출가능한 비-다이아몬드 탄소를 생성시키지 않는다. 도 7에서 B 근처에서 선택되는 온도는 금속 입자를 덮는, 비-다이아몬드 탄소의 상당한 형성을 초래한다.

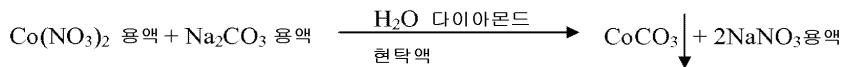
[0086] 이 바람직한 접근법으로부터 초래되는 들러붙는 금속 입자 또는 존재의 특징은 이들이 다이아몬드 입자 자체보다 훨씬 더 작고 연속적인 금속 코팅을 형성하지 않는다는 것이다. 들러붙는 금속은 전형적으로 크기가 약 10 내지  $100\text{nm}$ 이다. 이는 0.1 내지  $1\mu\text{m}$ 의 매우 미세한, 소위 마이크론 이하의 다이아몬드 입자 크기가 선택된 금속과 정학하고 균질하게 조합될 수 있도록 한다. 이는  $1\mu\text{m}$  미만의 극히 미세한 다이아몬드 입자 크기의 PCD 물체를 제조하는 수단을 제공할 수 있다.

[0087] 이 다이아몬드 혼탁액 기법의 다른 이점은 상업적인 PCD 제조(여기에서는, 수kg의 배치 양이 요구될 수 있음)에 요구되는 규모로 용이하고 편리하게 만들 수 있다는 것이다. 필요한 경우 연속적인 작업이 가능한 열처리로 디자인과 함께 혼탁액 용기 크기의 적절한 선택에 의해 이를 수행할 수 있다.

[0088] 다음은 다이아몬드 표면 상에서 전구체가 핵 형성하고 성장하는 이러한 반응에 기초한 전구체 화합물 생성 접근법을 이용하여 수행될 수 있는 몇몇 금속의 일부 화학적 방법의 예이다. 이들은 예일 뿐이고 한정하고자 하지 않는다.

[0089] 코발트는 PCD 물질에 사용되는 역사적으로 우세한 금속이다. 코발트의 매우 편리한 공급원 용질은 결정질의 순수한 질산코발트 염 $[Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$ 이다. 이는 방법의 일부 실시양태에서 가능한 용매 및 혼탁 액체인 물 및 에틸 알콜 둘 다에서의 질산코발트의 매우 높은 용해도 때문이다. 용액중 질산코발트를 각각 탄산나트륨 또는 탄산암모늄 용액 $[Na_2CO_3$  또는  $(NH_4)_2CO_3$ ]과 반응시켜, 탄산나트륨의 경우에 대해 아래 반응식 1로 표시되는 바와 같이 탄산코발트 결정 $[CoCO_3]$ 을 침전시킨다.

[0090] [반응식 1]



[0091]

[0092] 더욱 일반적으로는, 원소 주기율표의 임의의 전이금속의 질산염 용액을 탄산나트륨 또는 탄산암모늄 용액과 반응시켜, 상응하는 비수용성 금속 탄산염을 침전시키고 이 탄산염이 혼탁액중 다이아몬드 입자의 표면에 들러붙게 한다. 상이한 전이금속 질산염 용액을 사용하는 반응을 연속적으로 또는 동시에 수행할 수 있다. 또한, 질산염의 용액의 혼합물을 사용하여  $Fe_xNi_yCo_zCO_3$ (여기에서,  $x+y+z=1$ 임) 같은 혼합된 탄산염 결정을 침전시킬 수 있다.

[0093]

도 9a 및 도 9b는 매우 미세하고 약 100nm의 길이를 갖는 휘스커 같은 탄산코발트 결정이 들러붙은  $2\mu m$  다이아몬드 입자의 주사 전자 현미경(SEM) 이미지이다. 휘스커 같은 탄산코발트의 결정은  $2\mu m$  크기의 다이아몬드 입자의 표면에 들러붙은 것으로 보인다. 탄산코발트는 코발트 금속의 전구체 화합물이다.

[0094]

다이아몬드 입자 표면 상에 들러붙은 미립자로서 코발트 금속을 형성시키기 위하여, 이러한 탄산코발트가 들러붙은 다이아몬드 입자를 예를 들어 아르곤중 10% 수소의 유동 기체 혼합물 중에서 500 내지 1320°C에서 선택되는 일정한 온도에서 수십분 내지 수시간동안 가열할 수 있다. 온도가 선택된 단기간동안 약 850°C 미만으로 유지되면, 비-다이아몬드 탄소가 검출될 수 없다.

[0095]

도 10a 및 도 10b는 850°C에서 10% 수소 아르곤 기체 혼합물 중에서 환원시킨 후 약 22중량%(10부피%)의 코발트가 들러붙은  $4\mu m$  크기의 다이아몬드 입자의 SEM 이미지이다. 입자에 들러붙은 코발트 금속은 크기가 약 10 내지 120nm로 변한다. 이 실시양태에서는, SEM 또는 투과 전자 현미경(TEM) 기법으로 비-다이아몬드 탄소를 검출 할 수 없었다.

[0096]

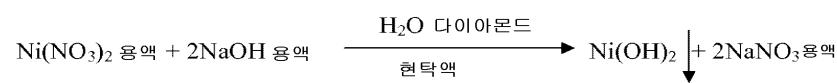
도 11은 다이아몬드 표면(25)의 개략적인 도식과 함께, 코발트 금속 입자(26)가 들러붙은 다이아몬드 입자의 TEM 현미경 사진이다. 각 코발트 금속 입자(26)는 수소화된 다이아몬드 표면(25) 상에서 비-다이아몬드 탄소 광륜(halo)(27)으로 둘러싸여 있다. 다이아몬드 표면의 들러붙지 않은 표면은 이러한 열처리 후 수소 종결된다. 도 11의 개략도는 유동하는 10% 수소/아르곤 기체 혼합물 중에서 1050°C에서 2시간동안 들러붙은 탄산코발트를 환원시킨 후의 다이아몬드 입자 표면에 들러붙은 나노 코발트 입자를 도시한다. 들러붙은 금속이 존재하지 않는 다이아몬드 표면의 수소 종결은 수소 열처리가 포함되는 경우의 방법의 몇몇 실시양태의 유용한 특징이다.

[0097]

불용성 수산화물도 또한 혼탁액중 다이아몬드 입자 표면 상으로 침전되어 들러붙을 수 있다. 예를 들어, 하기 반응식 2에서 표시되는 바와 같이 물중 수산화나트륨 용액과 질산니켈 용액을 반응시킴으로써 수산화니켈 $[Ni(OH)_2]$ 을 생성시킬 수 있다:

[0098]

[반응식 2]



[0099]

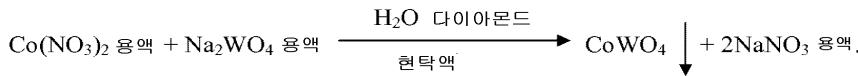
[0100] 양이온으로서 철, 니켈, 코발트, 망간, 구리 등과 같은 금속을 옥시-음이온으로서 텅스텐, 몰리브덴, 크롬, 탄탈, 니오브, 바나듐, 지르코늄, 티탄 등과 같은 안정한 탄화물을 용이하게 형성할 수 있는 원소 주기율표의 금속과 조합하는 전구체에 침전 접근법을 또한 적용할 수 있다.

[0101]

이들 전구체는 텅스테이트, 몰리브데이트, 크로메이트, 탄탈레이트, 니오베이트, 바나레이트, 지르코네이트 및 티타네이트를 포함할 수 있다. 예를 들어, 하기 반응식 3에서 표시되는 바와 같이 질산코발트 용액과 물중 텅

스텐산나트륨 용액의 반응에 의해 텉스텐산코발트[Co(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]를 다이아몬드 입자 표면 상에 들러붙게 할 수 있다:

[0102] [반응식 3]



[0103]

텅스텐산코발트 전구체를 환원시킨 후, 코발트와 텉스텐의 원자비가 50%인 코발트 및 탄화텅스텐이 들러붙은 다이아몬드가 생성된다. 50 내지 100%에 가까운 임의의 코발트 대 텉스텐 원자비가 생성될 수 있도록 이 화학적 방법을 탄산코발트 침전과 조합할 수 있다.

[0105]

텅스텐을 도입하기 위한 다른 화학적 방법은 파라텅스텐산암모늄[(NH<sub>4</sub>)<sub>10</sub>W<sub>12</sub>O<sub>41</sub>] 용액과 질산(HNO<sub>3</sub>) 같은 묽은 무기산을 반응시켜 표면에 들러붙는 물질로서 산화텅스텐(WO<sub>3</sub>)을 침전시키고, 이를 다시 다이아몬드의 존재하에서 용이하게 환원시켜 탄화텅스텐 입자를 생성시키는 것이다. 산화텅스텐의 침전 후 반응식 1을 이용하여 탄산코발트 같은 탄산염을 침전시킴으로써 다이아몬드 표면에 동시에 들러붙게 할 수 있다.

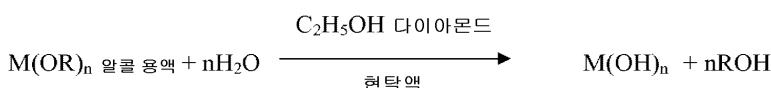
[0106]

1050°C에서 10% 수소, 아르곤 유동 기체 혼합물 중에서 동시에 들러붙게 하도록 환원시킨 후 코발트(28) 및 탄화텅스텐(29) 입자가 들러붙은 약 2μm 크기의 다이아몬드 입자의 표면을 보여주는 2개의 SEM 현미경 사진이 도 12에 도시되어 있다. 코발트에 사용된 전구체는 탄산코발트였고, 탄화텅스텐에 사용된 전구체는 산화텅스텐이었다. TEM 현미경법은 또한 이러한 조건 후 코발트 입자 상의 코팅을 형성하는 상당량의 비-다이아몬드, 주로 비정질 탄소를 검출하였다. 매우 유사한 화학적 방법을 이용하여 탄화몰리브덴을 포함하는 들러붙은 입자를 형성시킬 수 있다.

[0107]

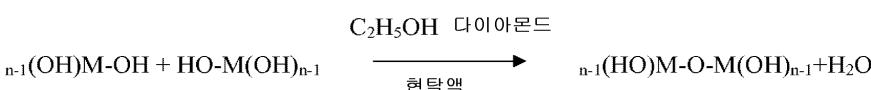
특히 티탄, 탄탈, 니오브, 바나듐, 지르코늄, 크롬 등과 같은 소위 우수한 탄화물을 형성하는 금속 원소의 탄화물을 포함하는 들러붙는 입자를 발생시킬 것이 요구되는 경우, 바람직한 화학적 경로는 금속 알콕시화물의 무수 알콜 용액을 물과, 알콜에 혼탁된 다이아몬드 분말과 반응시키는 것이다. 이것이 수행되면, 다이아몬드 입자 상에 금속 산화물의 비정질 미세다공성 코팅이 형성된다. 후속 열처리시, 이들 산화물 코팅은 다이아몬드 입자 표면 상에 개별적으로 들러붙은 금속 탄화물을 형성한다. 금속 알콕시화물의 일반식은 M(OR)<sub>n</sub>이고, 여기에서 n은 금속 M의 원자가에 따라 달라지며, R은 메틸(-CH<sub>3</sub>), 에틸(-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 아이소프로필(-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>) 등과 같은 알칸 기이다. 금속 알콕시화물은 반응식 4에서 주어지는 바와 같이 물과 반응하여 수산화물을 생성시키고, 이는 중축합 반응을 거쳐 하기 반응식 5에서와 같이 비정질 산화물 코팅을 형성한다:

[0108] [반응식 4]



[0109]

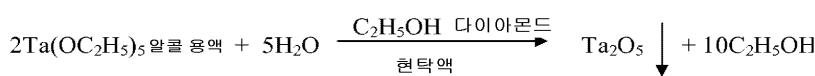
[반응식 5]



[0111]

비정질 산화탄탈(Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)의 예시적인 반응이, 에톡시화탄탈[Ta(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub>]을 에틸 알콜(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) 중에서 물과 반응시키는 반응식 6에서 주어진다:

[0113] [반응식 6]



[0114]

이러한 미세다공성 산화물 코팅을 형성시킨 후, 탄산염 또는 수산화물 같은 금속(예컨대, 코발트, 니켈, 철, 망간 등)의 전구체를 이미 표시된 화학 반응을 이용하여 산화물 코팅 내로 또한 산화물 코팅 상으로 침전시킬 수 있다. 이어, 환원성 환경에서의 적절한 열처리에 의해 탄화물과 조합되어 들러붙은 이들 금속의 서넷(cermet)

또는 경질 금속 같은 조성물을 형성시킬 수 있다.

[0116] 도 13은 미세한 다이아몬드 입자(직경 약  $2\mu\text{m}$ ) 및 더 거친 입자(직경 약 15 내지  $30\mu\text{m}$ )로 구성된 다봉형 다이아몬드 분말[여기에는 3중량%의 코발트 입자와 함께 5.3중량%의 탄화탄탈(TaC) 입자가 들려붙음]의 SEM 현미경 사진을 도시한다. TaC의 전구체는 반응식 6에 의해 다이아몬드 표면 상으로 침착되는 비정질  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 였다. 침강, 세척 및 건조 절차 후, 이어 반응식 1을 이용하여 다이아몬드 분말에 탄산코발트 결정을 동시에 들려붙게 하였다. 이어, 합쳐진 전구체를 환원시켜 TaC를 형성시켰는데, 도 13에서는  $1100^\circ\text{C}$ 에서 유동하는 5% 수소, 질소 기체 중에서 3시간동안 열처리함으로써 코발트 금속을 동시에 들려붙게 하였다. 외관상 밝게 보이는 TaC 입자(31) 및 외관상 더 흐리게 보이는 코발트 금속 입자(30) 둘 다가 다이아몬드 입자보다 훨씬 더 작고, 거친 다이아몬드 입자 및 미세한 다이아몬드 입자 둘 다를 균질하게 덮고 있음을 도 13에서 볼 수 있다.

[0117] 이어, 금속, 금속 탄화물의 조합이 들려붙은 이들 같은 다이아몬드 입자의 덩어리로부터 자유 직립형 PCD 물체를 제조할 수 있다. 이러한 경우에는, 생성되는 PCD 물질의 금속, 금속 탄화물 망상조직이 서랫 또는 경질 금속 탄화물 같은 조성을 가질 수 있다. 이러한 조성의 몇몇 실시양태는 WC/Co, TaC/Co 및 TiC/Ni를 포함한다.

[0118] 다이아몬드 입자 표면에 전구체 화합물을 들려붙게 하는 이들 화학 반응중 임의의 반응을 연속적으로 수행할 수 있고, 미리 선택된 다이아몬드 분말 전체에 또는 적절한 혼탁 매질중 다이아몬드 분말의 임의의 일부 또는 성분에 적용할 수 있다.

[0119] 다이아몬드 분말 성분은 이들의 질량 분율 또는 크기, 크기 분포 또는 임의의 목적하는 조합에 기초할 수 있다. 목적하는 다이아몬드 크기 분포의 일부 또는 성분을 먼저 액체 매질에 혼탁시키고, 선택된 전구체(들)를 이 성분에 들려붙게 하는 선택된 화학 반응 방법(들)을 수행한다. 이어, 나머지 다이아몬드 분말 성분 또는 부분을 첨가하고 혼탁시킨다. 혼탁 및 수반되는 격렬한 교반 작용은 다이아몬드 분말의 들려붙은 부분과 들려붙지 않은 부분을 균질하게 혼합하는 효율적인 수단을 제공한다. 이러한 방식으로, 전구체(들)의 금속(들)으로의 후속 분리/환원 후, 다이아몬드 분말의 미리 선정된 성분에 선택된 금속을 들려붙게 할 수 있고 다른 부분은 들려붙지 않은 상태로 유지할 수 있다.

[0120] 또한, 성분을 혼탁, 반응 용기에 연속적으로 첨가함으로써, 다이아몬드 분말의 상이한 질량 분획 및/또는 크기 분획에 동일한 전구체의 상이한 양을 들려붙일 수 있다.

[0121] 다르게는, 상이한 양 및/또는 상이한 유형의 전구체(들)를 별도의 혼탁 용기에서 선택된 다이아몬드 분말 성분 상으로 들려붙일 수 있다. 다시, 혼탁액의 최종 조합은 이들 성분의 효율적인 균질한 혼합을 제공할 수 있다.

[0122] 또한, 임의의 다이아몬드 분말 분획 또는 성분은 다이아몬드 유형과 관련하여 상이한 다이아몬드 입자로 구성될 수 있다. 상이한 유형의 다이아몬드 입자는 여기에서 구조 및/또는 당 업계에 공지되어 있는 격자 결함의 양의 차이와 관련하여 구분된다. 구체적으로 다이아몬드의 물질 특성에 영향을 끼치는 것으로 알려져 있는 질소 관련 격자 결함이 예이다. 다이아몬드 유형을 구분하는 편리한 방법은 표준 합성 다이아몬드와는 대조되는 천연 다이아몬드를 사용하는 것인데, 천연 다이아몬드는 전형적으로 약 100ppm의 수준으로 탄소 원자를 대체하는 단일 질소 원자를 함유하는 표준 합성 다이아몬드에 비해 응집된 질소 격자 결함을 갖는다.

[0123] 상이한 다이아몬드 분획 또는 성분과 상이한 양 및/또는 상이한 금속 조성을 결합시키는 이들 수단은 다이아몬드 입자의 국부적인 규모에서 다이아몬드 소결 기작을 다루고, 다시 이러한 규모에서 구조 및 조성을 처리하는 매우 정확하고 다재다능한 방법을 제공할 수 있다. 예를 들어, 특정 분획이 고압 장치에서 로드 및 열을 최초로 가하는 동안 금속 없이 유지되는 경우, 이러한 분획의 입자에서 표면 접촉하도록 지적되는 다이아몬드 입자는 들려붙는 금속에 의해 구속되지 않아 이러한 입자의 가성 변형을 향상시킬 수 있다. 이는 다시 국부적인 향상된 다이아몬드 대 다이아몬드 결합을 촉진시킬 수 있다. 또한, 고정된 "용융되지 않은" 입자를 일부 다이아몬드 입자 분획(다른 분획에는 아님)과 연결할 수 있다. 예를 들어, 탄화텅스텐, 탄화티탄, 탄화탄탈 등과 같은 금속 탄화물 입자가 다이아몬드의 특정 크기 분획 상으로 들려붙을 수 있고, 상기 특정 크기 분획과만 결합될 수 있다. 이러한 제조된 금속이 들려붙은 다이아몬드 분말, 금속 조합 또는 덩어리를 사용하여, 신규 조성, 구조 및 특성을 갖는 다수개의 PCD 자유 직립형 물체 실시양태를 이러한 방식으로 제조할 수 있다.

[0124] 다이아몬드 및 금속의 균질한 덩어리를 통합하여 소위 목적하는 크기 및 3차원 형상의 "미가공 물체"를 형성한다. 미가공 물체를 제조하는 수단은 단순 다이 경화 압착, 등방 압밀, 젤 캐스팅, 사출 성형 등 및 당 업계에 공지되어 있는 임의의 다른 기법 또는 절차를 포함한다. 등방 압밀이 이용되는 경우에는, 발생되는 미가공 물체의 탁월한 강도 때문에 고온 등방 절차가 바람직하다. 미가공 물체를 생성시키는 이러한 수단 중에서의 선호

도는 각 기법이 일반적인 조성 및 공간상의 균질성을 유지할 수 있는 정도에 의해 결정될 수 있다. 메틸 셀룰로즈, 폴리비닐 알콜, 폴리비닐 비테를 등과 같은 일시적인 유기 결합제를 사용하여 미가공 물체의 일체성 및 실제 취급에 충분한 강도를 보조할 수 있다.

[0125] 이어, 균질한 미가공 물체가 다결정질 다이아몬드 제조 분야에 널리 공지되어 있는 고압 및 고온 셀, 캡슐 또는 반응 챔버의 압력 및 온도 매체 및 구조체에 함유되어 단리될 수 있도록 균질한 미가공 물체를 캡슐화시킨다. 목적하는 PCD 물체의 3차원 형상이 기하학적으로 단순한 경우, 내화성 금속으로부터 제조되는 깡통을 사용할 수 있다. PCD 물체의 통상적인 볼록한 3차원 형상이 요구되는 경우, 적절한 깡통을 내화성 금속으로부터 성형할 수 있다. 캡슐화 물질 또는 금속 깡통이 당 업계에서 확립되고 널리 공지되어 있는 바와 같이 배기될 수 있고 다시 밀봉될 수 있도록 이들을 바람직하게 조직한다. 미가공 물체의 공극으로부터 대기 기체를 제거하고 미가공 물체의 캡슐화 물질을 밀봉하여 공극 내에 진공을 유지하는 것이 바람직하다. 캡슐화 물질 또는 깡통을 밀봉하기 전에 미가공 물체를 제조하는데 사용될 수 있었던 일시적인 유기 결합제를 열처리 등과 같은 절차에 의해 제거해야 한다.

[0126] 이어, 당 업계에 공지되어 있는 바와 같이, 밀봉된 캡슐화 물질 내의 미가공 물체를, 압력 및 온도 전송 매질 및 가열 요소 구조체를 포함하는 셀 또는 캡슐로 조립한다. 소결 조건에서 미가공 물체가 겪는 압력 및 온도 구배가 최소화되도록 셀 또는 캡슐의 디자인을 선정한다. 흔히 세라믹 분말과 조합된 이온성 염 같은 저전단 강도 압력 전송 매질, 예를 들어 지르코니아( $ZrO_2$ )와 조합된 염화나트륨을 사용할 수 있다. 이들 수단은 미가공 물체의 구조 및 조성의 균질성이 소결시 PCD 물체의 상응하는 균질성으로 바뀌어질 수 있도록 하는데 도움을 준다. 또한, 이와 관련하여, 미가공 물체중 금속 성분의 동시 및/또는 대칭적인 용융이 이루어지도록 압력 및 온도 시간 사이클을 선택할 수 있다.

[0127] 응력이 없고 균열이 없는 자유 직립형 PCD 물체를 생성시키는 추가적인 조치는 셀 또는 캡슐의 압력 전송 매질을 가능한 한 플라스틱 상태로 유지하기에 충분한 온도를 유지하면서 제조 사이클의 말기 단계 동안 압력을 이완시키는 것일 수 있다. 상기 개략적으로 기재된 조치와 함께 미가공 물체의 균질성은 다이아몬드 입자의 소결 동안의 수축률이 모든 수직 방향에서 동일하도록 하는데 필요하다. 이러한 방식으로, 미가공 물체의 미리 선택된 3차원 형상이 유지될 수 있고, 최종 자유 직립형 PCD 물체로 바뀔 수 있다. 또한, PCD 물질 및 물체의 각각의 변형체 또는 실시양태의 동일 방향 수축률의 정도 및 크기를 실험적으로 결정할 수 있다. 그러므로, 본원에 기재된 방법의 일부 실시양태는 최종적인 또는 거의 최종적인 크기 및 형상의 매크로 응력이 없는 자유 직립형 PCD 물체가 생성되도록 할 수 있다.

[0128] 최종적인 또는 거의 최종적인 크기 및 형상의 이 특징은 추가적인 사이징 및 성형이 최소화되거나 요구되지 않기 때문에 실제적이고 상업적인 실행가능성 및 매력을 제공할 수 있다.

[0129] 상기 방법에 의해 생성되는 미가공 물체를, 다이아몬드 입자의 소결을 초래하기에 적절한 시간동안 고압, 고온 조건에 가하고, 이 미가공 물체는 자유 직립형 PCD 물체를 형성한다. 각각의 구체적으로 선택된 금속 조성물은 재결정화되는 다이아몬드가 우수한 품질의 결정이고 매우 결함을 갖지 않도록 실험적으로 결정되는 특수한 온도, 압력 및 시간 사이클을 요구할 수 있다. 전형적인 압력 및 온도 조건은 각각 5 내지 15GPa 및 1200 내지 2500°C이다. 바람직하게는, 1350 내지 2200°C의 온도와 함께 5.5 내지 8.0GPa의 압력을 이용한다.

[0130] 한정하고자 하지 않는 실시예를 참조하여 일부 실시양태를 아래에 더욱 상세하게 기재한다.

### 실시예

#### 실시예 1:

[0133] 95중량%의 코발트 및 5중량%의 니켈로 구성되는 미리 선택된 합금으로 제조되는 상호 침투 금속 망상조직과 함께  $1\mu m$ 에 근접하는 단봉형 평균 입자 크기의 상호 성장 다이아몬드 망상조직을 각각 포함하는, 매크로 잔류 응력이 없는 PCD 자유 직립형 물체를 제조하였다. 전체적인 다이아몬드 함량은 약 93부피%이도록 다이아몬드 크기 분포 및 합금 조성과는 무관하게 미리 선택되었고, 금속은 상응하게 7부피%였다. PCD 물체는 직경 13mm, 길이 8mm의 직원기둥이었다. 도 5의 칼럼 2에 개략적으로 기재된 방법을 이용함으로써, PCD 물체의 금속 성분의 전구체를 출발 다이아몬드 입자의 물 혼탁액 중에서 반응에 의해 생성시켰고, 출발 다이아몬드 입자의 표면 상에서 핵 형성하고 성장하도록 하였다. 이 PCD 자유 직립형 물체를 제조하기 위하여 하기 연속적인 단계 및 절차를 수행하였다.

[0134] a) 하기 방식으로, 조합된 다이아몬드 입자와 금속 물질의 덩어리를 형성시켰다.

- [0135] 약 0.75 내지  $1.25\mu\text{m}$ 에 이르는 평균 입자 크기 약  $1\mu\text{m}$ 의 단봉형 다이아몬드 분말 100g을 탈이온수 2.5리터에 혼탁시켰다. 크기 분포는  $1\mu\text{m}$ 의 평균 입자 크기에서 최대치를 하나만 가졌다. 이러한 유형의 크기 분포를 단봉형이라고 지칭하였다. 당 업계에 공지되어 있는 분쇄 및 분류 절차에 의해 다이아몬드 분말을 미리 생성시켰는데, 이의 원료 물질은 통상적인 시판중인 합성 Ib형 다이아몬드 마모제였다. 또한 탈이온수 중에서 세척한 후 다이아몬드 분말을 황산과 질산의 혼합물 중에서 미리 가열하면, 분말이 이제 -OH, -C-O-C-, -C=O 등과 같은 산소 분자 종류가 우세한 표면 화학적 조성을 가지면서 친수성임을 보장하였다. 혼탁액을 격렬하게 교반하면서, 혼탁액에 질산코발트 및 질산니켈의 혼합된 수용액 및 탄산나트륨의 수용액을 서서히 또한 동시에 첨가하였다. 아래 반응식 7을 이용하여 요구되는 질산코발트 및 질산니켈의 양을 계산하였다:
- [0136] [반응식 7]
- [0137]  $0.95\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + 0.05\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{Co}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{CO}_3 + 2\text{NaNO}_3$
- [0138] 질산코발트 육수화물 [ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ] 결정 89.25g 및 질산니켈 육수화물 [ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ] 결정 4.71g을 탈이온수 200ml에 용해시킴으로써, 혼합된 질산코발트 및 질산니켈 수용액을 제조하였다. 이러한 방식으로, 코발트:니켈의 원자비는 95:5였다. 탈이온수 200ml에 탄산나트륨 ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) 35g을 용해시킴으로써 탄산나트륨 수용액을 제조하였다. 혼합된 질산코발트, 질산니켈 및 탄산나트륨은 반응하여 혼합된 탄산니켈코발트 침전 결정을 형성하였다.
- [0139] 혼합된 탄산니켈코발트 전구체는 다이아몬드 입자 표면 상에서 핵 형성하고 성장하여, 표면에 들러붙는 개별적인 입자 세트를 형성하였다. 따라내고(decantation) 탈이온수 중에서 세척하는 사이클을 수회 반복함으로써, 물에 고도로 가용성인 반응식 7의 질산나트륨 생성물을 제거하였다. 순수한 에틸 알콜 중에서 최종적으로 세척한 후, 다이아몬드 분말에 들러붙은 전구체를 진공하에  $60^\circ\text{C}$ 에서 건조시켰다.
- [0140] 이어, 건조된 분말을 약 5mm의 느슨한 분말 깊이로 알루미나 세라믹 보트에 넣고, 5% 수소를 함유하는 아르곤 기체의 유동 스트림 중에서 가열하였다. 로의 상부 온도는  $1050^\circ\text{C}$ 였고, 이를 2시간동안 유지시킨 후 실온을 냉각시켰다. 이로 처리는 혼합된 탄산니켈코발트를 분리 및 환원시켜, 다이아몬드 입자의 표면에 들러붙는 합금 입자를 형성하였다. 이러한 방식으로, 다이아몬드 입자보다 합금 금속 입자가 항상 더 작고 합금이 균질하게 분포되도록 보장하였다.
- [0141] 도 15는  $1\mu$  다이아몬드 입자 표면에 들러붙은 미세한 탄산니켈코발트 결정을 보여주는 SEM 현미경 사진이다. 전구체 결정 또는 입자가 모두 다이아몬드 입자보다 상당히 더 작음을 볼 수 있다.
- [0142] 도 16은 다이아몬드 입자 표면에 들러붙은 합금 금속 입자를 도시하는 SEM 현미경 사진이다. 합금 금속 입자는  $1\mu$  다이아몬드 입자의 표면에 들러붙은 것으로 보이는 코발트 95%, 니켈 5% 합금 금속 입자를 포함한다. 열처리의 조건은 또한 비정질 비-다이아몬드 탄소가 코발트-니켈 합금 입자의 표면에서 형성되도록 하였다. 생성된 분말 덩어리는 흑색 외관을 가졌다. 분말 덩어리를 무수 질소하에 기밀 용기에 저장하였다.
- [0143] b) 이어, 다이아몬드-금속 분말 덩어리의 4.4g 부분을, 1축 경질 금속 압착 다이를 사용하여 니오브 원통형 깡통에 미리 압착시켰다. 이어, 미리 압착된 분말 덩어리를 둘러싸서 보유하기 위하여 약간 더 큰 직경의 제 2 니오브 원통형 깡통을 제 1 깡통 위에 놓았다. 예비-콤팩트(pre-compact)의 공극중 유리 공기를 배기시키고, 당 업계에 공지되어 있는 전자 빔 용접 시스템을 이용하여 진공하에서 깡통을 밀봉시켰다. 이어, 깡통 조립체를 200MPa의 압력에서 저온 등방 압밀시켜 높은 미가공 밀도로 통합시키고 공간상의 밀도 변화를 없앴다. 이러한 방식으로, 측정된 밀도가 약  $2.7\text{g.cm}^{-3}$ 인 균질한 미가공 물체를 생성시켰는데, 상기 밀도는 약 35부피%의 공극률에 상응하였다.
- [0144] c) 이어, 각각의 캡슐화된 원통형 미가공 물체를 당 업계에서 잘 확립되어 있는 바와 같이 고압 고온 처리에 적합한 압착가능한 세라믹 염 성분의 어셈블리에 위치시켰다. 캡슐화된 미가공 물체를 바로 둘러싸는 물질은 염화나트륨 같은 전단 강도가 매우 낮은 물질로부터 제조되었다. 이는 유체 정역학적 조건에 근접하는 압력에 가해지는 비가공 물체를 제공한다. 이러한 방식으로, 미가공 물체의 압력 구배 유도되는 변형을 경감시킬 수 있다.
- [0145] 당 업계에서 잘 확립되어 있는 바와 같은 벨트형 고압 장치를 사용하여 미가공 물체에 7.5GPa의 압력 및 약  $1950^\circ\text{C}$ 의 온도를 가하였다. 고압 고온 절차의 말기 단계 동안, 온도를 수 분간에 걸쳐 약  $750^\circ\text{C}$ 로 서서히 감소시키고 이 값으로 유지시킨 다음 압력을 주위 조건으로 감소시켰다. 이어, 고압 장치로부터 제거하기 전에 고

암 어셈블리를 주위 조건으로 냉각시켰다. 고압 고온 처리의 말기 단계 동안의 이 절차는 둘러싸는 열 매질을 압력 제거 동안 플라스틱 상태로 유지시켜 이제 소결된 PCD 물체에 전단력이 가해지는 것을 방지하거나 억제할 수 있는 것으로 생각되었다. 이어, 자유 직립형 PCD 원통형 물체의 최종 치수를 측정하고 수축률을 계산하였다.

[0146] d) PCD 물체의 분할 및 연마된 샘플 상에서 SEM 이미지 분석을 수행하였다. 이들은 다이아몬드의 잘 소결된 연속 망상조직 및 금속의 상호 침투 망상조직을 보여주었다. 산화물 및 탄화물 같은 다른 물질 상은 존재하지 않았다. 미소구조체의 균질성을 평가하기 위하여, 축방향 및 직경 방향 둘 다에서 취한 분할 및 연마된 샘플의 평균 입자 크기의 10배×10배 이상의 SEM 이미지 범위를 고려하고 비교하였다. 평균 입자 크기가  $1\mu\text{m}$ 에 가까운 이 특수한 예에서는,  $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$  이미지 범위를 연마된 단면 상의 곳곳에서 비교하였다. 이용된 배율은 ×10,000이었다. 축 구획을 가로질러, 중심 위치 및 가장자리 위치를 대표하는 9개의 범위를 선정하였다. 또한, 직경 구역을 가로질러 추가로 5개의 중심 내지 가장자리 위치를 비교하였다. 다이아몬드 입자 및 금속 풀(pool)의 이미지 콘트라스트 및 기하학적 패턴 면에서, 차이를 발견할 수 없었다.  $3\mu\text{m}$ 보다 큰 입자는 발견되지 않았다. 따라서, PCD 물질 미소구조는 이미지별로 변함이 없어서 물질이 이 규모 이상에서, 즉 평균 입자 크기의 10배 규모 이상에서, 이 특정 경우에서는  $10\mu\text{m}$  규모 이상에서 균질함을 보여주는 것으로 결론지어졌다. 앞 부분에서 설명한 바와 같이, 이 구체적인 예는 PCD 물질의 한 조성으로부터 제조되었기 때문에, 이는 자유 직립형 PCD 물체가 이 규모 이상에서 거시적으로 응력을 갖지 않음을 암시한다.

[0147] 이를 점검하기 위하여, 2축 변형 계이지를 PCD 원통의 한 면에 부착하고, 방전 가공(EDM)을 이용하여 그의 축을 따라 절반에서 원통을 절단하였다. 변형의 변화가 관찰되지 않았음을 알게 되었다. PCD 자유 직립형 물체가 그의 치수를 가로질러 거시적인 잔류 응력 분포를 갖는 경우에는, 물체의 제거되는 절반이 불가피하게 변형 응답을 생성시켰다. 변형 응답이 관찰되지 않았기 때문에, 자유 직립형 물체가 거시적으로 응력을 갖지 않는 것으로 결론지어졌고 확인되었다.

[0148] PCD 물질의 이 조성에서 마이크로 잔류 응력 크기를 수치적으로 평가하기 위하여 유한 요소법을 이용하였다. 다이아몬드 및 95% Co-5% Ni 합금에 대한 계산에서 추정된 탄성 모듈러스는 각각 1050GPa 및 200GPa였다. 선형 열 팽창 계수에서 차이는  $11\text{ppm}^{\circ}\text{K}^{-1}$ 이었다. 이 합금의 선형 열 팽창 계수는 10 내지  $14\text{ppm}^{\circ}\text{K}^{-1}$ 이다. 그러므로, 이 특정 PCD 물질의 마이크로 잔류 응력은 앞선 정의에 의해 "높음" 부류에 있는 것으로 간주되었다. 수반되는 추정과 함께 유한 요소 분석을 이용하여 금속 망상조직에서 계산된 마이크로 잔류 주요 인장 응력 크기는 2300MPa로, 마이크로 잔류 응력이 높은 것으로 간주되는 것에 일치되었다.

#### 실시예 2:

[0149] 순수한 코발트로 제조되는 상호 침투 금속 망상조직과 함께  $10\mu\text{m}$ 에 근접하는 평균 입자 크기를 가지면서 입자 크기 분포가  $2\mu\text{m}$  내지 약  $30\mu\text{m}$ 로 연장되는 상호 성장 다봉형 다이아몬드 망상조직을 각각 포함하는, 매크로 잔류 응력이 없는 PCD 자유 직립형 물체를 제조하였다. 전체적인 다이아몬드 함량은 약 91부피%이도록 다이아몬드 크기 분포 및 금속 조성과는 무관하게 미리 선택되었고, 금속은 상응하게 9부피%였다. PCD 물체는 직경 16mm, 길이 16mm의 직원기둥이었다. 도 5의 칼럼 2에 개략적으로 기재된 방법을 이용함으로써, PCD 물체의 금속 성분에 대한 전구체를 출발 다이아몬드 입자의 물 혼탁액 중에서 반응에 의해 생성시켰고, 출발 다이아몬드 입자의 표면 상에서 핵 형성하고 성장하도록 하였다. 이 PCD 자유 직립형 물체를 제조하기 위하여 하기 연속적인 단계 및 절차를 수행하였다.

[0150] a) 하기 방식으로, 조합된 다이아몬드 입자와 금속 물질의 덩어리를 형성시켰다.

[0151] 다이아몬드 분말 100g을 탈이온수 2.5리터에 혼탁시켰다. 다이아몬드 분말은 각각 평균 입자 크기가 상이한 5개의 별도의 소위 단봉형 다이아몬드 분획을 포함하였다. 따라서, 다이아몬드 분말은 다봉형인 것으로 생각되었다. 다이아몬드 분말 100g은 다음과 같이 구성되었다: 평균 입자 크기  $1.8\mu\text{m}$  5g, 평균 입자 크기  $3.5\mu\text{m}$  16g, 평균 입자 크기  $5\mu\text{m}$  7g, 평균 입자 크기  $10\mu\text{m}$  44g 및 평균 입자 크기  $20\mu\text{m}$  28g. 이 다봉형 입자 크기 분포는 약  $1\mu\text{m}$ 에서 약  $30\mu\text{m}$ 까지 연장되었다.

[0152] 선행 산 세정 및 탈이온수에서의 세척에 의해 다이아몬드 분말을 친수성으로 만들었다. 혼탁액을 격렬하게 교반하면서, 혼탁액에 질산코발트의 수용액 및 탄산나트륨의 별도의 수용액을 서서히 또한 동시에 첨가하였다. 질산코발트 욕수화물 결정  $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$  123.5g을 탈이온수 200ml에 용해시킴으로써, 질산코발트 용액을 제조하였다. 탈이온수 200ml에 순수한 무수 탄산나트륨( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) 45g을 용해시킴으로써 탄산나트륨 용액을 제조하였다. 질산코발트 및 탄산나트륨을 혼탁된 다이아몬드 분말의 존재하에서 반응식 1에 따라 용액 중에서 반응시켰다.

고, 탄산코발트 결정이 다이아몬드 입자 표면 상에서 핵 형성하고 성장하였다. 코발트에 대한 탄산코발트 전구체 화합물은 도 9a 및 도 9b에 도시된 것과 동일한 형태로 다이아몬드 입자 표면에 들러붙는 휘스커형 결정의 형태를 취하였다. 따라내고 탈이온수 중에서 세척하는 사이클을 수회 반복함으로써, 질산나트륨 반응 생성물을 제거하였다. 순수한 에틸 알콜 중에서 분말을 최종적으로 세척한 후, 따라내어 알콜로부터 제거하고 진공하에 60°C에서 건조시켰다.

[0154] 이어, 건조된 분말을 약 5mm의 느슨한 분말 깊이로 알루미나 세라믹 보트에 넣고, 5% 수소를 함유하는 아르곤 기체의 유동 스트림 중에서 가열하였다. 로의 상부 온도는 700°C였고, 이를 2시간동안 유지시킨 후 실온을 냉각시켰다. 이로 처리는 탄산코발트 전구체를 분리 및 환원시켜, 다이아몬드 입자의 표면에 들러붙는 순수한 코발트 입자를 형성하였다. 이러한 방식으로, 코발트가 균질하게 분포되는 다이아몬드 입자보다 코발트 입자가 항상 더 작도록 보장하였다. 도 7의 코발트 탄소 상 도식을 참조하여 열처리의 조건을 선정하였다. 700°C에서 는, 코발트중 탄소의 고체 용해도가 낮음을 볼 수 있다. 그러므로, 이 온도에서의 비정질 비-다이아몬드 탄소의 형성은 매우 낮으며, 최종 다이아몬드-금속 미립자 덩어리에서 비-다이아몬드 탄소를 검출할 수 없었다. 생성된 분말 덩어리는 담화색 외관을 가졌다. 분말 덩어리를 기밀 용기에서 무수 질소 하에 저장하였다.

[0155] b) 이어, 다이아몬드-금속 분말 덩어리의 13.4g 부분을, 1축 경질 금속 압착 다이를 사용하여 나오브 원통형 깡통에 미리 압착시켰다. 실시예 1에 규정된 절차를 이용하여, 나오브 깡통에 캡슐화되고 진공 밀봉된, 균질한 공극 분포를 갖는 직원기둥 미가공 물체를 생성시켰다. 각각의 캡슐화된 미가공 물체 원통의 직경 및 길이를 측정하였고, 깡통의 벽 두께에 대한 지식을 이용하여 각각의 원통형 미가공 물체 자체의 직경 및 길이를 계산하였다. 미가공 물체 실린더의 평균 직경 및 길이는 둘 다 18.25mm인 것으로 계산되었다.

[0156] c) 이어, 부분적인 다이아몬드 재결정화를 통해 다이아몬드 입자 대 입자 결합을 초래하기 위하여 각각의 캡슐화된 미가공 물체에 고압 고온 조건을 가하였다. 압력 및 온도 조건이 상당히 더 낮은(구체적으로는 5.6GPa 및 1400°C) 것을 제외하고는 실시예 1에 기재된 절차를 이용하였다. 다시, 제조 사이클의 말기 단계에서 실온으로 복귀하는 동안의 온도를 약 750°C에 가깝게 유지시켰다. 이 조치는 사이클의 말기 단계 동안 가해지는 임의의 가능한 전단 응력을 경감시키고자 한 것이었다.

[0157] d) PCD 물체의 분할 및 연마된 샘플 상에서 SEM 이미지 분석을 수행하였다. 이들은 다이아몬드의 잘 소결된 연속 망상조직 및 금속의 상호 침투 망상조직을 보여주었다. 산화물 및 탄화물 같은 다른 물질 상은 존재하지 않았다.  $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$  이미지 범위를 연마된 단면 상의 이 곳 저 곳에서 비교하였다. PCD 물질 미소구조는 이미지별로 변함이 없어서 물질이 이 규모 이상에서 균질함을 보여주었다. 이는 자유 직립형 PCD 물체가 이 규모 이상에서 거시적으로 응력을 갖지 않음을 암시한다.

[0158] PCD 물질의 이 조성에서 마이크로 잔류 응력 크기를 수치적으로 평가하기 위하여 유한 요소법을 이용하였다. 다이아몬드 및 Co 금속 망상조직에 대한 계산에서 추정된 탄성 모듈러스는 각각 1050GPa 및 200GPa였다. 코발트의 선형 열 팽창 계수는  $13\text{ppm}^{\circ}\text{K}^{-1}$ 이었고, 이는 10 내지  $14\text{ppm}^{\circ}\text{K}^{-1}$ 의 범위에 속한다. 수반되는 추정과 함께 유한 요소 분석을 이용하여 금속 망상조직에서 계산된 마이크로 잔류 주요 인장 응력 크기는 2000MPa를 초과하는데, 이는 마이크로 잔류 응력이 높은 것으로 간주되는 것에 일치되었다.

[0159] 원통의 길이를 따라 다양한 위치에서 각각의 최종 원통형 PCD 자유 직립형 물체의 치수를 측정하고, 직각도를 점검하였다. 기하학적 변형이 최소한으로만 발생하여 거의 최종적인 형상을 달성하였음을 보여주는 것으로 밝혀졌다. 물질의 소결로 인한 직경 및 길이의 평균 수축률은 12%였다. 이 특정 PCD 물질의 이 수축률 계수를 얇으로써 최종 치수를 미리 선택할 수 있도록 하여 거의 최종적인 사이징이 가능하게 하였다.

#### 실시예 3:

[0161] 순수한 코발트로 제조되는 상호 침투 금속 망상조직과 함께  $10\mu\text{m}$ 에 근접하는 평균 입자 크기를 가지면서 입자 크기 분포가 약  $2\mu\text{m}$  내지 약  $30\mu\text{m}$ 로 연장되는 상호 성장 다이아몬드 망상조직을 각각 포함하는, 매크로 잔류 응력이 없는 PCD 자유 직립형 물체를 제조하였다. 전체적인 다이아몬드 함량은 약 95부피%이도록 다이아몬드 크기 분포 및 금속 조성과는 무관하게 미리 선택되었고, 금속은 상응하게 5부피%였다. 다이아몬드 입자의 상호 성장 및 접촉 정도와 관련하여 바람직한 미소구조 결과를 생성시키고자 하는 의도로 본 실시예의 제조 방법을 실시예 2의 제조 방법과 비교하여 변화시켰다. 제조 방법의 변화의 기본은 PCD의 금속 성분에 대한 전구체 화합물이 다이아몬드 분말의 미리 선택된 부분 상으로 들러붙도록 하는 것이었다. 이 실시예에서, 모든 금속이 들러붙는 미리 선택된 부분은 전체 다이아몬드 입자 표면적의 대략 절반에 상응하는 3개의 가장 거친 크기 분획으로 구성되었다.

- [0162] a) 하기 방식으로, 조합된 다이아몬드 입자와 금속 물질의 덩어리를 형성시켰다.
- [0163] 다이아몬드 분말 두 분량을 총 100g으로 사용하였다. 평균 입자 크기  $5\mu\text{m}$  7g, 평균 입자 크기  $10\mu\text{m}$  44g, 및 평균 입자 크기  $20\mu\text{m}$  28g으로 구성된 다이아몬드 분말의 한 분량 79g을 탈이온수 2.5리터에 혼탁시켰다. 다이아몬드 분말의 이 부분은 각각 평균 입자 크기가 상이한 3개의 소위 단봉형 다이아몬드 분획을 포함하였다. 다이아몬드 분말의 이 부분의 다이아몬드 입자 표면적은 모든 분말의 전체 표면적의 약 50%에 상응하였다. 평균 입자 크기  $1.8\mu\text{m}$  5g 및 평균 입자 크기  $3.5\mu\text{m}$  16g으로 구성된 다이아몬드 분말의 총 질량 21g의 나머지 분량을 보유하였다. 혼탁액을 격렬하게 교반하면서, 혼탁액에 질산코발트의 수용액 및 탄산나트륨의 별도의 수용액을 서서히 또한 동시에 첨가하였다. 질산코발트 육수화물 결정[ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ] 65.7g을 탈이온수 200ml에 용해시킴으로써, 질산코발트 용액을 제조하였다. 탈이온수 200ml에 순수한 무수 탄산나트륨( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) 24g을 용해시킴으로써 탄산나트륨 용액을 제조하였다. 질산코발트 및 탄산나트륨은 반응식 1에 따라 용액 중에서 반응하는 것으로 추정되었다. 혼탁된 다이아몬드 분말의 존재하에서, 탄산코발트 결정은 다이아몬드 입자 표면 상에서 핵 형성하고 성장하였다. 이 혼탁액을 계속 교반하면서, 나머지 21g 분량의 다이아몬드 분말을 첨가하였다. 이렇게 첨가하기 전에 탄산코발트 전구체를 생성시키는 반응이 종결되었기 때문에, 이 미세한 크기의 다이아몬드 분말 부분은 탄산코발트 전구체가 들러붙지 않은 채로 유지되었다. 이 부분을 혼탁액에 혼입시키면 다이아몬드 분말의 두 부분을 균질하게 혼합하는 역할을 하였다. 이어, 실시예 2의 세척 및 건조 절차를 이용하여 분말의 무수 미립자 덩어리를 제조하였다.
- [0164] b) 실시예 2에 기재된 미가공 물체 통합 및 고압 고온 소결 절차를 이용하여, 합쳐진 다이아몬드와 코발트의 이 덩어리를 사용하여 자유 직립형 PCD 물체를 제조하였다.
- [0165] c) 분할 및 연마된 샘플 상에서 SEM 이미지 분석 절차를 수행하였다. 우수한 일반적인 균질성과 함께 탁월한 다이아몬드 입자 접촉이 생성된 것으로 결론지어졌다.
- [0166] 실시예 4:
- [0167] 실시예 2에서와 동일한 다이아몬드 조성 및 크기 분포로 매크로 잔류 응력이 없는 PCD 자유 직립형 물체를 제조하였다. 금속은 9부피%의 순수한 니켈로 독립적으로 미리 선택되었다. 실시예 2에서와 같이, 도 5의 칼럼 2에 개략적으로 기재된 방법을 이용하였다. 전구체 화합물이 탄산염이 아닌 수산화물인 점에서 실시예 2와 상이하게 하면서, 이 PCD 자유 직립형 물체를 제조하기 위하여 하기 연속적인 단계 및 절차를 수행하였다.
- [0168] a) 실시예 2에 사용된 것과 동일한 다이아몬드 분말 100g을 탈이온수 2.5리터에 혼탁시켰다. 혼탁액을 연속적으로 교반하면서, 질산니켈의 수용액을 서서히 첨가하였다. 동시에, 수산화나트륨의 수용액을 서서히 첨가하였다. 질산니켈 육수화물[ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ] 96.8g을 탈이온수 200ml에 첨가함으로써 질산니켈 용액을 제조하였다. 순수한 수산화나트륨 결정( $\text{NaOH}$ ) 27g을 탈이온수 200ml에 첨가함으로써 수산화나트륨 용액을 제조하였다. 불용성 수산화니켈[ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ]이 반응식 2에 따라 침전되었고, 다이아몬드 입자의 표면에 들러붙었다. 이 경우, 수산화니켈이 니켈 금속에 대한 전구체 화합물이었다. 이어, 침강시키고 순수한 물에서 세척하고  $60^\circ\text{C}$ 에서 진공하에 건조시키는 사이클을 수회 반복함으로써 수산화니켈이 들러붙은 다이아몬드 분말의 무수 덩어리를 수득하였다. 수산화니켈이 들러붙은 다이아몬드 분말의 덩어리를 상부 온도가  $800^\circ\text{C}$ 인 진공로에서 1시간동안 가열하였다. 수산화니켈이 다이아몬드 입자 표면에 들러붙은 니켈 금속으로 전환되었다.  $800^\circ\text{C}$ 에서 니켈중 탄소의 고체 용해도는 낮고 매우 소량의 비-다이아몬드 비정질 탄소가 형성되었다. 생성된 덩어리는 회색 외관을 가졌다.
- [0169] b) 이어, 실시예 2에 주어진 것과 동일한 절차를 이용하여 직원기등 미가공 물체를 제조하였다.
- [0170] c) 이어, 부분적인 다이아몬드 재결정화를 통해 다이아몬드 입자 대 입자 결합을 야기하기 위하여 캡슐화된 미가공 물체 각각에 대해 고압 고온 조건을 하였다. 압력, 온도 및 시간 사이클은 실시예 2에서와 동일하였다.
- [0171] d) SEM 이미지 분석을 수행하였으며, 이는 다이아몬드와 니켈의 균질성과 함께 잘 소결된 다이아몬드의 연속적인 망상조직을 보여주었다. 산화물 및 탄화물 같은 다른 물질 상이 존재하지 않아서, 특히 오로지 순수한 니켈 금속만이 존재함을 나타내었다. 연마된 단면의 다양한 부분으로부터 취해진 약  $100 \times 120\mu\text{m}$ 의 범위를 보여주는 SEM 이미지는 다이아몬드 및 금속의 분포와 관련하여 동일하였다. 이는 이 규모 이상에서는 물질이 균질하였고 거시적으로 응력이 없는 것으로 생각될 수 있음을 나타내었다.
- [0172] 실시예 5:

- [0173] 실시예 2 및 4에서와 동일한 다이아몬드 조성 및 크기 분포를 갖는 매크로 잔류 응력이 없는 PCD 자유 직립형 물체를 제조하였다. 금속은 철 9부피%, 니켈 합금 33중량%인 것으로 독립적으로 미리 선택되었다. 실시예 2 및 4에서와 같이, 도 5의 칼럼 2에 개략적으로 기재된 방법을 이용하였다. 이 PCD 자유 직립형 물체를 제조하기 위하여 하기 연속적인 단계 및 절차를 수행하였다. 전구체 화합물은 혼합된 탄산제일철, 탄산니켈이었다.
- [0174] a) 실시예 2 및 4에서 사용된 것과 동일한 다이아몬드 분말 100g을 탈이온수 2.5리터에 혼탁시켰다. 혼탁액을 연속적으로 교반하면서, 질산제일철 및 질산니켈의 혼합된 수용액을 서서히 첨가하였다. 동시에 탄산나트륨의 수용액을 서서히 첨가하였다. 탈이온수 200ml에 질산제일철 육수화물 결정 $[Fe(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$  79.4g 및 질산니켈 육수화물 $[Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$  37.6g을 첨가함으로써 혼합된 질산제일철, 질산니켈 용액을 제조하였다. 탈이온수 200ml에 순수한 무수 탄산나트륨 $(Na_2CO_3)$  44g을 첨가함으로써 탄산나트륨 용액을 제조하였다. 공칭 화학식  $Fe_{0.67}Ni_{0.33}CO_3$ 의 혼합된 탄산니켈제일철이 침전되었으며, 다이아몬드 입자 표면에 들러붙었다. 이어, 침강, 따라내기 및 순수한 물에서 세척한 후 60°C에서 진공하에 건조시키는 사이클을 수회 반복함으로써 이 합금 전구체가 들러붙은 다이아몬드의 무수 미립자 덩어리를 생성시켰다. 이어, 혼합된 탄산염이 들러붙은 다이아몬드 분말 덩어리를 상부 온도가 850°C인 진공로에서 1시간동안 가열하였다. 혼합된 탄산염이 철 니켈 합금으로 전환되었으며, 이는 다이아몬드 입자 표면에 들러붙었다. 유도 결합 플라즈마 분광법(ICP) 같은 화학적 분석 기법을 적용하여 합금 조성을 결정 및 확인할 수 있도록 하기 위하여, 생성된 미립자 덩어리의 작은 샘플을 취하고, 질산에 용해시켰다. 합금은 철, 33% 니켈인 것으로 밝혀졌고, 따라서 정확하게 미리 선택된 바와 같았다.
- [0175] b) 실시예 2에 주어진 것과 동일한 절차를 이용하여 직원기동 미가공 물체를 제조하였다.
- [0176] c) 이어, 부분적인 다이아몬드 재결정화를 통해 다이아몬드 입자 대 입자 결합을 야기하기 위하여 각각의 캡슐화된 미가공 물체에 고압 및 고온 조건을 가하였다. 압력, 온도, 시간 사이클은 실시예 2 및 4와 동일하였다.
- [0177] d) SEM 이미지 분석을 수행하였으며, 이는 다이아몬드 및 금속 합금의 균질성과 함께 다이아몬드의 잘 소결된 연속적인 망상조직을 보여주었다. 산화물 및 탄화물 같은 다른 물질 상이 존재하지 않아서, 특히 철 니켈 합금 만이 존재함을 나타내었다. 연마된 단면의 다양한 부분으로부터 취해진 약  $100 \times 200 \mu\text{m}$ 의 범위를 보여주는 SEM 이미지는 다이아몬드 및 금속의 분포와 관련하여 동일하였다. 이는 이 규모 이상에서는 물질이 균질하였고 거시적으로 응력을 갖지 않는 것으로 생각될 수 있음을 나타내었다.
- [0178] PCD 물질의 이 조성에서 마이크로 잔류 응력 크기를 수치적으로 평가하기 위하여 유한 요소법을 이용하였다. 고용액중 철, 니켈 33%, 탄소 0.6%가, 대략 실온에서  $3.3 \text{ppm}^\circ \text{K}^{-1}$ 의 선형 열 팽창 계수(이는  $5 \text{ppm}^\circ \text{K}^{-1}$  미만의 범위 내에 속함)를 나타내는 낮은 열 팽창 합금임이 문헌(참조 문헌 4)으로부터 공지되어 있다. 그러므로, 다이아몬드와 이 합금 사이의 열 팽창 계수의 차이는 작았다. 이 합금의 문헌상 탄성 모듈러스는 약 150GPa이다. 그러나, 다이아몬드와 이 합금 사이의 탄성 모듈러스의 차이는 높게 유지되고, 전이 합금에서 전형적이다. 그러므로, 제조 사이클 후 압력 및 온도 이완 동안, 잔류 응력이 압력 이완시 다이아몬드에 대한 금속의 차별적인 팽창으로부터 주로 유래되는 것으로 예상되었다. 금속의 마이크로 잔류 응력은 특성상 압축력이다. 수반되는 추정과 함께 유한 요소 분석을 이용하여 금속 망상조직에서 계산된 마이크로 잔류 주요 인장 응력 크기는 -2000MPa를 초과하였다. 이 유한 요소 분석은, 특정한 정확하게 생성된 저 팽창 합금을 사용하여 마이크로 잔류 응력이 압축력일 수 있음을 명백하게 나타낸다. 이는 본 발명의 양태이다.
- [0179] 실시예 6:
- [0180] 실시예 2, 4 및 5에서와 동일한 다이아몬드 조성 및 크기 분포를 갖는, 매크로 잔류 응력이 없는 PCD 자유 직립형 물체를 제조하였다. PCD의 9부피%가 되도록, 또한 코발트, 탄화텅스텐 서멧이 되도록, 금속 망상조직을 독립적으로 미리 선택하였다. 코발트 78부피% 및 탄화텅스텐 22부피%(코발트 66.8중량%, 탄화텅스텐 33.2중량%)로 구성되도록 이 서멧 자체를 미리 선택하였다.
- [0181] 실시예 2, 4 및 5에서와 같이, 도 5의 칼럼 2에 개략적으로 기재된 방법을 이용하였다. 이 PCD 자유 직립형 물체를 제조하기 위하여 하기 연속적인 단계 및 절차를 수행하였다. 사용된 전구체 화합물은 탄산코발트 및 산화텅스텐( $WO_3$ )이었다.
- [0182] a) 실시예 2, 4 및 5에 사용된 것과 동일한 다이아몬드 분말 100g을 탈이온수 2.5리터에 혼탁시켰다. 혼탁액을 연속적으로 교반하면서, 질산코발트의 수용액을 서서히 첨가하였다. 동시에, 탄산나트륨의 수용액을 서서히 첨가하였다. 탄산코발트가 침전되었고, 다이아몬드 입자 표면에 들러붙었다. 탄산코발트가 들러붙은 이 다이아

몬드 분말을 혼탁액 중에 유지시키면서, 파라텅스텐산암모늄의 수용액을 서서히 첨가하였다. 동시에, 둑은 질산을 첨가하였다. 산화텅스텐( $WO_3$ )이 침전되었고 다이아몬드 입자 표면에 들러붙었다. 이러한 방식으로, 다이아몬드 표면에 탄산코발트 및 산화텅스텐이 같이 들러붙었다. 탈이온수 200ml에 질산코발트 육수화물 결정 [ $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ] 96.3g을 첨가함으로써 질산코발트 용액을 제조하였다. 탈이온수 200ml에 순수한 무수 탄산나트륨( $Na_2CO_3$ ) 35.5g을 첨가함으로써 탄산나트륨 용액을 제조하였다. 탈이온수 200ml에 파라텅스텐산암모늄 오수화물[ $(NH_4)_{10}(W_{12}O_{41}) \cdot 5H_2O$ ] 12.9g을 첨가함으로써 파라텅스텐산암모늄 용액을 제조하였다. 탈이온수 200ml에 AR 등급의 진한 질산을 첨가하여 0.25몰/리터의 농도를 제공함으로써, 둑은 질산 용액을 제조하였다. 이어, 침강, 순수한 탈이온수 첨가 및 따라내기의 사이클을 수회 반복함으로써, 미립자 다이아몬드 덩어리에서 반응의 부산물인 질산나트륨 및 질산암모늄 및 임의의 미반응 가용성 물질을 세척해내었다. 마지막으로, 탄산코발트 및 산화텅스텐이 같이 들러붙은 다이아몬드 미립자 덩어리를 60°C에서 진공하에 건조시켰다. 이어, 건조된 분말을 약 5mm의 느슨한 분말 깊이로 알루미나 세라믹 보트에 넣고, 5% 수소를 함유하는 아르곤 기체의 유동 스트림에서 가열하였다. 로의 상부 온도는 1000°C였고, 이를 실온으로 냉각시키기 전에 2시간동안 유지시켰다. 이로 처리는 탄산코발트 전구체를 분리 및 환원시켜 순수한 코발트 입자를 형성시켰다. 산화텅스텐 전구체를 환원시키고, 생성된 텅스텐을 존재하는 다이아몬드중 일부와 반응시켜, 탄화텅스텐을 형성시켰다. 이제, 이러한 방식으로 다이아몬드 입자의 표면에 코발트 및 탄화텅스텐 입자가 들러붙었다. 이를 입자는 항상 다이아몬드 입자 보다 더 작고, 매우 우수하게 또한 균질하게 분포되었다.

[0183] 미립자 덩어리의 샘플을 산에서 열처리하여 금속 성분을 용해시키고 ICP 화학 분석을 수행하였다. 코발트 대텅스텐의 원자비는 Co 약 68%, W 32%인 것으로 밝혀졌는데, 이 비는 미리 선택된 서랫 조성(즉, 코발트 78부피%, 탄화텅스텐 22부피%)과 일치한다.

[0184] b) 실시예 2에 기재된 것과 동일한 절차를 이용하여 직원기등 미가공 물체를 제조하였다.

[0185] c) 이어, 부분적인 다이아몬드 재결정화를 통해 다이아몬드 입자 대 입자 결합을 초래하기 위하여, 캡슐화된 미가공 물체 각각에 고압 및 고온 조건을 가하였다. 압력 및 온도 조건이 실시예 2에 이용된 것처럼 상당히 더 낮음(구체적으로는 5.6GPa 및 1400°C)을 제외하고는 실시예 1에 기재된 절차를 이용하였다. 다시, 제조 사이클의 말기 단계에서 실온으로 복귀하는 동안의 온도를 약 750°C에 가깝게 유지하였다. 이 처리는 사이클의 말기 단계 동안 가해지는 임의의 가능한 전단 응력을 경감시키고자 하는 것이었다.

[0186] d) SEM 이미지 분석을 수행하였고, 이는 코발트와 결합된 미세한 탄화텅스텐 입자를 포함하는 상호 침투 서랫 망상조직과 다이아몬드의 잘 소결된 연속적인 망상조직을 보여주었다. 산화물 같은 다른 물질 상은 존재하지 않았다. 연마된 단면의 다양한 부분으로부터 취해진 약  $100 \times 120 \mu\text{m}$ 의 범위를 보여주는 SEM 이미지는 다이아몬드 및 서랫 망상조직의 분포와 관련하여 동일하였다. 이는, 상기 규모 이상에서는 물질이 균질하였고 거시적으로 응력이 없는 것으로 생각될 수 있음을 나타내었다.

[0187] PCD 물질의 이 조성에서 마이크로 잔류 응력 크기를 수치적으로 평가하기 위하여 유한 요소법을 이용하였다. 생성된 특정 서랫 망상조직(코발트 66.8중량%, 탄화물 33.2중량%)의 선형 열 팽창 계수는 코발트 및 탄화텅스텐에 대한 문헌 값으로부터  $10.6 \text{ ppm}^\circ \text{ K}^{-1}$ 인 것으로 추정되었다. 이는 10 내지  $14 \text{ ppm}^\circ \text{ K}^{-1}$ 의 범위 내에 속한다. 유사하게, 탄성 모듈러스는 360GPa인 것으로 추정되었다. 금속/서랫 망상조직에서 계산된 마이크로 잔류 인장응력 크기는 1800 내지 2200MPa이었으며, 이는 이 PCD 물질의 조성에서 예상되는 바와 같이 높은 범위인 것으로 생각되지만, 그럼에도 불구하고 실시예 2의 코발트의 경우에 계산된 크기보다 명백하게 더 낮았다.

[0188] 실시예 7:

[0189] 평균 입자 크기가  $0.5 \mu\text{m}$ 인 출발 다이아몬드 분말을 사용하여 각각 상호 성장 다이아몬드 망상조직 및 상호 침투 금속 망상조직을 포함하는 PCD 자유 직립형 물체를 제조하였다. 금속 망상조직은 PCD 물질의 11부피%가 되도록 미리 선택되었고, 금속은 니켈 50중량%, 구리 합금 50중량%가 되도록 독립적으로 미리 선택되었다. PCD 물체는 직경 13mm 및 길이 8mm의 직원기등이었다. 도 5의 칼럼 2에 개략적으로 기재된 방법을 이용함으로써 PCD 물체의 금속 성분에 대한 전구체를 출발 다이아몬드 입자의 물 혼탁액 중에서 반응에 의해 형성시켰으며, 출발 다이아몬드 입자의 표면 상에서 핵 형성하고 성장하도록 하였다. 이 PCD 자유 직립형 물체를 제조하기 위하여 하기 연속적인 단계 및 절차를 수행하였다.

[0190] a)  $0.5 \mu\text{m}$ 에 가까운 평균 입자 크기를 갖는 다이아몬드 분말 60g을 탈이온수 2.0리터에 혼탁시켰다. 혼탁액을 연속적으로 교반하면서, 질산구리와 질산니켈의 혼합된 수용액을 서서히 첨가하였다. 동시에, 탄산나트륨의 수

용액을 서서히 첨가하였다. 무수 질산구리[Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] 26g 및 질산니켈 육수화물[Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O] 40g을 탈이온수 200ml에 첨가함으로써 혼합된 질산구리, 질산 니켈 용액을 제조하였다. 탈이온수 200ml에 순수한 무수 탄산나트륨(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) 35g을 첨가함으로써 탄산나트륨 용액을 제조하였다. 혼합된 구리, 니켈 염기성 탄산염이 침전되었고 다이아몬드 입자 표면에 들러붙었다. 이어, 실험실용 원심분리기를 사용하여, 혼합된 알칼리성 탄산염 전구체가 들러붙은 0.5μm 분말을 혼탁액으로부터 제거하였다. 차가운 탈이온수에 재현탁시키고 원심분리에 의해 혼탁액으로부터 제거하는 사이클을 수회 반복함으로써, 가용성 탄산나트륨 부산물을 물질로부터 세척해냈다. 물질을 진공하에 건조시켰다. 이어, 건조된 분말을 약 3mm의 느슨한 분말 깊이로 알루미나 세라믹 보트에 넣고, 5% 수소를 함유하는 아르곤 기체의 유동 스트림에서 가열하였다. 로의 상부 온도는 1000°C였고, 이를 실온으로 냉각시키기 전에 1시간동안 유지시켰다. 이로 처리는 혼합된 구리, 니켈 염기성 탄산염 전구체를 분리 및 환원시켜 다이아몬드 입자의 표면에 들러붙는 순수한 50% 구리, 50% 니켈 합금 입자를 형성시켰다.

[0191] b) 이어, 통합되고 캡슐화된 직원기동 미가공 물체를 생성시키기 위하여 실시예 1에서 이용된 일반적인 절차를 수행하였다.

[0192] c) 미가공 물체에 7.5GPa의 압력 및 1950°C의 온도를 1시간동안 가하기 위해 실시예 1에서 이용된 일반적인 절차를 수행하였다.

[0193] d) 생성된 PCD 물체의 연마된 구역 상에서 SEM 이미지 분석을 수행하였고, 이는 단일 상 구리 니켈 합금을 포함하는 상호 침투 망상조직과 다이아몬드의 잘 소결된 연속 망상조직을 보여주었다.

[0194] 실시예 8:

[0195] 다이아몬드 출발 분말의 다봉형 입자 크기에 기초하고 코발트 9부피%를 갖는 실시예 2에서 제조된 PCD 물질을 선정하고, 도 14에 주어진 3차원 형상의 자유 직립형 PCD 물체를 생성시켰다. 도 14는 일반적인 용도에 사용하고자 하는 3차원 형상의 PCD 물체를 도시한다. 물체는 전체 길이가 45mm였다. 회전식 암석 드릴 또는 도로 계획 헤드에서의 절단 요소 같은, 암석 제거가 요구되는 일반적인 용도에 이들 PCD 물체를 사용하고자 한다. 물체는 직경 25mm 및 길이 25mm의 원통형 배럴을 가졌다. 절단 말단은 비스듬하게 둥글려진 정 형상을 갖도록 디자인되었다. 물체는 전체 길이가 45mm였다.

[0196] a) 상기 실시예 2의 단락 (a)에 기재된 바와 같이 도 5의 칼럼 2의 방법에 이용되는 절차 및 물질 양을 사용하여 코발트가 들러붙은 다량의 다이아몬드 미립자 덩어리를 제조하였다.

[0197] b) 이어, 다이아몬드-금속 분말 덩어리중 65g 분획을 목적하는 기하학적 형상의 압착 도구에 위치시킨 미리 제조된 나오브 깡통에 채워넣었다. 이어, 원통형 피스톤을 사용하여 다이아몬드, 금속 분말 충전물을 압착하였다. 이어, 제 2 나오브 원통형 깡통을 도구에 삽입하여, 그의 외표면이 제 1 깡통의 원통 내벽 내부로 들어가도록 하였다. 이 미리 압착된 미가공 물체를 압착 도구로부터 제거한 다음, 탄화텅스텐 경질 금속 맨드릴을 제 2 나오브 깡통의 개방된 말단 내로 삽입하였다. 예비-콤팩트의 공극에 존재하는 유리 공기를 배기시키고, 당 업계에 공지되어 있는 전자 빔 용접 시스템을 이용하여 진공하에서 깡통을 밀봉하였다. 이어, 깡통 조립체를 200MPa의 압력에서 저온 등방 압밀시켜 높은 미가공 밀도로 통합시키고 공간상의 밀도 변화를 제거한 다음, 맨드릴을 제거하였다. 이러한 방식으로, 측정된 밀도가 약 2.6g.cm<sup>-3</sup>(이는 약 35부피%의 공극률에 상응함)인 캡슐화된 균질한 미가공 물체를 생성시켰다.

[0198] c) 이어, 캡슐화된 미가공 물체를 이들의 형상을 비추는 미리 압착된 반-소결된 높은 공극률의 세라믹 구성요소 내로 삽입하였다. 이 써브-어셈블리(sub-assembly)를 다시 염화나트륨 구성요소 내에서 미리 제조된 원통형 강내로 삽입하여, 전단 강도가 낮은 염화나트륨이 미가공 물체를 함유하는 써브-어셈블리를 완전히 둘러싸도록 하였다. 이어, 다이아몬드 입자의 소결 및 PCD 자유 직립형 물체의 형성을 야기하기에 적절한 조건에서 PCD 제조 분야에 널리 공지되어 있는 바와 같은 고압 고온 사이클에 미가공 물체를 가하였다. 전형적인 조건은 25분동안 유지되는 약 5.7GPa 및 약 1400°C였다. 상기 실시예 1의 단락 (c)에 개략적으로 기재된 바와 같이 압력 이완 및 실온으로의 복귀를 수행하였다.

[0199] d) 소결된 자유 직립형 PCD 물체의 샘플을 분할 및 연마하고, SEM을 이용하여 시험하였다. 구역의 다양한 부분으로부터 취한 이미지를 비교함으로써, 잘 소결된 균질한 PCD 물질이 형성된 것으로 밝혀졌다. 미리 선택되고 도 14에서 표시된 바와 같은 3차원의 기하학적 형태를 상당한 변형 없이 유지하였다. 미가공 물체 및 최종 소결된 물체의 치수를 비교함으로써, 치수 수축률이 12%인 것으로 밝혀졌다. 따라서, 제조 동안 거의 최종적인 크기 및 형상 거동이 획득되었다.

## [0200] 실시예 9:

[0201] 각각  $10\mu\text{m}$ 에 가까운 평균 입자 크기를 갖는 상호 성장 다이아몬드 망상조직 및 9부피%의 코발트로 구성되는 상호 침투 금속 망상조직을 포함하는 매크로 잔류 응력이 없는 PCD 자유 직립형 물체를 제조하였다. PCD 물체는 목적하는 직경 100mm 및 두께 3mm의 큰 원판이도록 선택되었다.

[0202] a) 도 5, 칼럼 2의 방법 및 실시예 2에 규정된 절차, 화학적 방법 및 전구체를 사용하여, 9부피%의 코발트 입자가 들려붙은 다이아몬드 미립자 덩어리를 생성시켰다.

[0203] b) 이어, 이 덩어리중 95g 분획을 직경 106mm 및 두께 4mm의 원판 미가공 물체로 형성시켰다. 단순한 부유 피스톤 및 실린더 도구를 사용하여, 각각의 미가공 물체를 나오브 깡통 내에 미리 압착시켰다. 미가공 물체를 진공 탈기시키고, 전자빔 용접을 이용하여 깡통을 밀봉하였다. 깡통의 공지 벽 두께에 대해 보정하면서 미가공 물체의 치수를 측정하였고, 미가공 물체 밀도는  $2.7\text{g.cm}^{-3}$ 인 것으로 계산되었는데, 이는 약 33부피%의 공극률에 상응한다.

[0204] c) 당 업계에 공지되어 있는 큰 부피의 벨트형 고압 장치에서 각각의 미가공 물체에 압력, 온도 및 시간 사이클을 가하였다. 이용된 구체적인 조건은 전형적으로 35분간 유지되는 5.6GPa 및 1400°C였다. 실시예 1에 개략적으로 기재된 바와 같이 변형을 경감시키고자 하는 처리를 이용하였다.

[0205] d) 생성된 자유 직립형 미가공 물체는 최소한의 축방향 대칭 변형을 가짐으로써, 중심에서의 두께가 선택된 3mm 보다 약 1% 더 커졌고, 원판의 가장자리에서의 두께가 선택된 3mm보다 약 1% 더 작았다. 다이아몬드-금속 미립자 덩어리의 균질성 및 미가공 물체 밀도는 소결 동안의 수축률이 거의 일정하도록 한다. PCD 원판에서 겪는 약간의 변형은 불가피한 물질 유동 특징으로부터 생성되고, 이는 이용되는 고압 장치에서 전형적이다. 변형은 미가공 물체의 보상 치수가 이용될 수 있는 범위 내에 있다. 다이아몬드 부하량의 질량 및 압착 도구의 형상을 적절하게 약간 변화시킴으로써 이를 수행할 수 있다. 일련의 실험적인 실행에 의해, 자유 직립형 PCD 물질의 거의 최종적인 크기 및 형상의 큰 원판을 획득할 수 있다. 최소한의 최종 성형 및 연마 후, 직경 100.5mm 및 두께 2.95mm의 자유 직립형 PCD 원판을  $3.9\text{g.cm}^{-3}$ 의 최종 밀도로 수득하였다.

[0206] SEM 절차를 이용한 이미지 분석은 약  $100\mu\text{m}$  규모 이상에서 PCD 물질의 균질성을 확인시켜 주었다.

[0207] 요약하자면, 본원에서는 PCD의 제조의 임의의 단계 동안 어떠한 방식으로든 상이한 물질의 제 2 물체 또는 기재에 부착되지 않고 결합되지 않는다는 점에서 자유 직립형인 다결정질 다이아몬드(PCD) 구조물 또는 물체를 개시한다. 특히, 코발트 결합재 금속이 다이아몬드 분말의 덩어리 내로 침투하여 다이아몬드 입자-대-입자 소결을 촉진시키는 종래의 PCD 구조물에 통상적으로 이용되는 탄화텅스텐/코발트 경질 금속 같은 기재가 배제된다.

[0208] 다이아몬드 입자의 소결을 가능케 하는데 요구되는 금속을 선택된 특정 크기 분포의 미리 선택된 다이아몬드 분말과 균질하게 조합하는 제조 방법도 기재된다. 이들은 금속의 양 및 구체적인 금속 조성이 선택된 다이아몬드 크기 및 크기 분포에 독립적이도록, 금속의 양 및 구체적인 금속 조성 둘 다가 독립적으로 미리 선택 및 선정될 수 있도록 한다. 그러므로, 다이아몬드 입자 크기 분포, PCD 물질의 금속 함량, 및 금속의 원자 및 합금 조성 같은 핵심적인 제조 자유도를 서로 독립적으로 선정하고 미리 선택할 수 있다.

[0209] 이렇게 제조된 PCD 물체는 거시적인 규모에서, 즉 평균 다이아몬드 입자 크기의 10배보다 큰 것으로 본원에서 정의된 규모 이상에서 균질한 단일 부피의 PCD 물질을 포함할 수 있고, 이 때 입자 크기의 가장 거친 성분은 평균 입자 크기의 3배이다. 이 규모에서의 균질성은 PCD 물체가 공간상 불변한 물질로서 생각되도록 한다. 따라서, 이 거시적인 규모에서, PCD 물체는 잔류 응력을 갖지 않는 무응력 상태이다. 기재로부터 지향성 침투되지 않는 다른 결과는 PCD 물체 또는 구조물이 임의의 또는 모든 대각성 방향에서 이와 관련하여 치수 면에서 제한되지 않는다는 것이다. 임의의 특정 방향에서의 치수는 PCD 물체를 제조하는데 사용되는 고압 장치의 크기에 의해서만 제한된다. 당 업계에 공지되어 있는 고압 장치를 사용하여, 임의의 또는 모든 수직 방향에서의 치수는 100mm 이상일 수 있다. 그러므로, PCD 물체 또는 구조물은 임의의 형상의 3차원 물체로서 보여질 수 있으며, 종래의 PCD 물체 또는 구조물의 경우에서와 같이 한 치수가 수mm 수준인 층 또는 판으로 제한되지 않는다.

[0210] 금속 입자 또는 존재가 다이아몬드 입자보다 더 작도록 다이아몬드 입자를 PCD 물질을 위한 금속, 합금 또는 금속/금속 탄화물 조합과 합치는 방법이 기재되어 있다. 이는 다이아몬드 입자 또는 후속 입자 크기 최대치보다 더 큰 규모에서 금속 다이아몬드 분포의 균질성을 보장할 수 있다. 덩어리중 금속, 합금 또는 금속/금속 탄화물은 필요한 용융된 금속의 유일한 공급원이고, 부분적인 다이아몬드 재결정화 기작을 통한 다이아몬드 입자의

소결을 야기하는데 요구된다.

[0211] 미립자 다이아몬드-금속 덩어리를 형성시키는 한 방법은 도 5의 칼럼 1에 도시된 바와 같이 다이아몬드 분말 입자가 용액중에 혼탁되어 있는 용액으로부터 목적하는 금속 입자의 전구체 화합물을 또는 화합물들을 결정화시킴을 포함한다. 온도 감소의 이용 및/또는 증발에 의한 용매의 제거 같은 당 업계에 공지되어 있는 임의의 결정화 절차를 이용하여 전구체 화합물을 형성시킬 수 있다. 용매, 즉 액체 혼탁 매질을 완전히 제거한 후, 다이아몬드 분말 및 금속 입자의 전구체 화합물을 또는 화합물들의 잘 혼합된 긴밀한 조합이 생성된다. 이 방법은 액체 혼탁 매질에 가용성인 전구체 화합물을 사용한다. 액체 매질 또는 용매의 예는 물 및 알콜이다. 가능한 전구체 화합물의 예는 이온성 염, 구체적으로는 전이금속의 질산염이다. 다시, 바람직하게는 환원성로 환경에서 열처리함으로써 전구체 화합물을 분리 및 환원시켜 금속 입자를 형성시킨다.

[0212] 도 5의 칼럼 2에 도시된 다른 방법은 혼탁액에 다이아몬드 분말이 존재하는 상태에서 액체 매질 중에서 목적하는 금속 입자의 목적하는 전구체를 화학적 반응에 의해 생성시키는데 관한 것이다. 이러한 전구체는 혼탁 매질에 상당히 불용성이다. 전구체 화합물은 다이아몬드 입자 표면 상에서 핵 형성하고 성장하여, 전구체 화합물의 입자가 다이아몬드 표면에 미립자로 들러붙을 수 있다. 다이아몬드 표면 상에서의 전구체 물질의 핵 형성을 촉진하기 위하여, 전구체 화합물이 혼탁액에서 들러붙기 전에 친수성이도록 또한 산소 종류가 우세하도록 다이아몬드 입자의 표면 화학적 조성을 미리 선택하고/하거나 의도적으로 변화시킬 수 있다.

[0213] 다시, 예를 들어 환원성로 환경에서 열처리함으로써 전구체 화합물을 분리 및 환원시켜 다이아몬드 입자 표면에 들러붙고 연속적인 금속 코팅을 형성하지 않는 금속 입자를 형성시킨다.로 환경은 진공일 수 있거나 또는 전구체 또는 그의 분리 생성물을 금속 상태 및/또는 금속 탄화물로 환원시킬 수 있는 하나 이상의 기체를 함유하는 유동하는 기체 혼합물을 포함할 수 있다. 전형적인 환원성 기체는 수소 및 일산화탄소이다. 비정질 비-다이아몬드 탄소가 금속 및 다이아몬드 표면 상에서 형성되도록 하기에 온도가 충분히 높고 기간이 충분히 길도록 열처리 조건을 미리 선택할 수 있다. 다르게는, 비-다이아몬드 탄소가 검출가능한 수준으로 형성되지 않도록 하기에 온도가 충분히 낮고 시간이 충분히 짧도록 열처리 조건을 미리 선택할 수 있다. 예를 들어, 코발트가 PCD 금속 성분으로서 사용되는 경우에는, 1시간 이상동안 800°C를 초과하는 온도가 전자의 경우에 전형적이다. 다이아몬드 입자의 소결 기작에서 한 봇을 담당할 수 있는 비정질 비-다이아몬드 탄소의 존재 또는 부재는 다이아몬드/금속 미립자 덩어리중 비정질 비-다이아몬드 탄소의 양의 제어와 함께 자유롭다.

[0214] 이제, 금속 입자는 다이아몬드 입자 표면에 들러붙는다. 이 접근법은 금속 입자가 다이아몬드 입자보다 항상 더 작음을 보장하는데 도움을 줄 수 있다. 액체 매질의 예는 물 및 알콜을 포함할 수 있다. 몇몇 전구체는 탄산염, 옥살산염, 아세트산염, 텅스텐산염, 탄탈산염, 티탄산염, 몰리브덴산염, 니오브산염 등과 같은 전이금속의 불용성 염일 수 있다. 이들 전구체를 반응에 의해 형성하기 위한 반응물은 선택된 용매 또는 혼탁 매질에 가용성인 염이다. 철, 니켈, 코발트, 망간, 크롬, 구리 등과 같은 전이금속의 반응물 공급원은 질산염일 수 있다. 다르게는, 텅스텐, 몰리브덴, 탄탈, 티탄, 니오브, 지르코늄 등과 같은 안정한 탄화물을 형성하는 전이금속의 전구체 화합물은 알콜 혼탁 매질 중에서 알콕사이드 화합물과 물의 반응에 의해 생성되는 산화물일 수 있다. 다이아몬드 입자 표면에 탄화텅스텐을 형성시키기 위한 전구체로서 산화텅스텐( $WO_3$ )을 생성시키는 반응은 다이아몬드에 대한 혼탁 매질 및 용매로서의 물 중에서 질산 같은 묽은 무기산과 파라텅스텐산암모늄의 반응일 수 있다.

[0215] 다이아몬드 입자 표면 상에 들러붙는 전구체 화합물을 형성하기 위한 이들 임의의 화학 반응을 연속적으로 수행할 수 있고, 적절한 혼탁 매질중 다이아몬드 분말의 임의의 성분에 또는 전체로서의 미리-선택된 다이아몬드 분말에 적용할 수 있다. 다이아몬드 분말 성분은 이들의 질량 분율 또는 크기, 크기 분포 또는 임의의 목적하는 조합에 기초할 수 있다. 다이아몬드 분말 성분중 일부는 들러붙지 않은 채로 유지될 수 있다.

[0216] 상기 기재된 다이아몬드 입자와 전구체를 제조하는 방법은 소결된 생성물에서 높은 균질성을 달성하는데 도움을 준다.

[0217] 격자 결함 조성 및 다이아몬드 결정의 구조에 기초하여, 다이아몬드 분말 분획 또는 성분은 다이아몬드 유형마다 상이할 수 있다. 다이아몬드 분말 분획 또는 성분 사이의 다이아몬드 유형의 이러한 차별을 위한 편리한 방법은 표준 합성 다이아몬드 기원과는 대조적으로 천연 기원의 다이아몬드를 사용하는 것일 수 있다. 천연 다이아몬드에서의 격자 결함은 전형적으로 또한 주로 응집된 질소 불순물 원자 구조체로 구성된다. 대조적으로, 용융된 전이금속 용매를 사용하여 상업적으로 결정화된 전형적인 합성 다이아몬드의 격자 결함은 개별적인 탄소 원자를 대체하는 단일 질소 원자가 압도적으로 주를 이룬다. 또한, 천연 다이아몬드중 총 질소 함량은 전형적으로 이러한 합성 다이아몬드에서보다 더 큰 크기 수준이다. 이들 상이한 유형의 다이아몬드로 제조된 PCD 물

짙은 상당히 상이한 특성을 나타낸다. 천연 및 합성 다이아몬드의 미리 선택된 조합을 또한 이 목적에 사용할 수 있다.

[0218] 다시, 예를 들어 환원성로 환경에서의 열처리에 의해 전구체 화합물을 분리 및 환원시켜 금속 입자를 형성시킨다. 이러한 방식으로, 다이아몬드 분말의 상이한 성분에 임의의 상이한 금속 입자가 임의의 상이한 정도로 들려붙을 수 있다. 그러므로, 다이아몬드 입자의 임의의 선택된 부속 성분 상으로 결합되고 그 성분 상에 들려붙도록 원소 조성 및 양 면에서 금속 입자를 미리 선택할 수 있다. 이러한 방식으로, 이렇게 제조된 들려붙은 다이아몬드 분말, 금속 조합 또는 덩어리를 사용하여, 목적하는 조성, 구조 및 특성을 갖는 다수의 PCD 자유 직립형 물체 실시양태를 생성시킬 수 있다.

[0219] 액체 혼탁 절차를 포함하는 방법은 이들이 규모 면에서 용이하게 변화될 수 있고 다이아몬드 및 금속 및 금속/금속 탄화물의 정확하고 균질한 조합이 킬로그램 이상의 양으로 제조될 수 있도록 한다는 점에서 특정 효용을 가질 수 있다. 또한, 한 방법의 눈에 띄는 중요한 특징은 다이아몬드 입자와 금속의 광범위한 조합이 이루어질 수 있다는 것인데, 이러한 조합은 미리 선택되어 다이아몬드 입자 크기, 금속 양 및 금속 원소 조성 면에서 독립적으로 달라질 수 있다.

[0220] 상기 방법에 의해 생성된 다이아몬드 입자, 금속 조합의 덩어리를 소정 크기 및 3차원 형상의 소의 응집성 "미가공 물체"로 통합시킨다. 당 업계에 공지되어 있는 바와 같이 압착 다이 배열 또는 등방 압밀 장치에서 통합을 수행할 수 있다. 바람직하게는, 고온 등방 압밀을 이용할 수 있다. 등방 압밀 기법은 미가공 물체의 밀도의 공간상 균일성의 이점을 가질 수 있는데, 이는 출발 다이아몬드 분말 및 금속 조합의 균질성을 유지하고 또한 다이아몬드 입자의 후속 소결 동안 동일한 지향성 수축을 초래하도록 보장하는데 도움이 된다. 거의 최종적인 소정 형상의 자유 직립형 PCD 물체를 제조할 수 있다. 각각의 구체적인 다이아몬드 및 금속 조성물에 대해 PCD 물체를 제조하기 위한 소결시 수축률을 측정할 수 있다. 이러한 지식은 각각의 PCD 조성물에 있어서 생성되는 PCD 물체의 크기를 미리 선택할 수 있도록 한다. 거의 최종적인 소정 크기의 자유 직립형 PCD 물체가 제조될 수 있다.

[0221] 일시적인 유기 결합제를 사용하여 미가공 물체에 응집력을 제공할 수 있다. 이 특수한 경우에 또한 등방 압밀에 대한 대안으로서 당 업계에 공지되어 있는 바와 같이 겔 캐스팅 기법을 이용할 수 있다. 미가공 물체를 형성시키는 이 기법은 또한 다이아몬드 및 금속 분포의 공간상 균질성을 유지하여 소결시 동일한 지향성 수축이 일어나도록 할 수 있어, 자유 직립형 물체의 형성시 미가공 물체의 3차원 형상이 유지될 수 있도록 한다. 미립자 출발 물질로부터 물질을 제조하는 분야에 공지되어 있는 다수의 분말, 슬러리 및 혼탁액계 통합 및 미가공 물체 형성 기법이 존재한다. 앞서 상기 개시한 것들에 덧붙여, 이들은 사출 성형, 슬립 캐스팅, 전기영동에 의해 향상되는 침강, 원심분리에 의해 향상되는 침강, 3차원 인쇄 등을 포함한다. 통합 및 미가공 물체 제조 기법 각각은 유용하게 적용될 수 있는 입자 크기 및 공극률을 비롯한 균질성이 유지될 수 있는 정도와 관련하여 고유의 특징을 갖는다. 임의의 소정 3차원 물질 실시양태를 제조하는데 적용되는 바람직한 기법은 고려되는 기법의 이러한 특징을 갖는다. 구체적으로, 모두 공극률과 관련하여 정확하고 재현성 있으며 공간상 균질성을 유지하는 기법의 능력은 임의의 특정 실시양태에 대해 이용되는 바람직한 기법의 선택에 있어서 중요하다. 이러한 고려는 거의 최종적인 크기 및 형상을 달성하는데 관련된다.

[0222] 상기 방법에 의해 생성된 미가공 물체를, 다이아몬드 입자를 소결시키고 자유 직립형 PCD 물체를 형성시키는데 적절한 시간동안 고압 고온 조건에 가한다. 전형적인 압력 및 온도 조건은 각각 5 내지 15GPa 및 1200 내지 2500°C이다. 바람직하게는, 1350 내지 2200°C의 온도와 함께 5.5 내지 8.0GPa의 압력을 이용할 수 있다.

[0223] 또한, 매크로 잔류 응력이 없는 자유 직립형 PCD 물체의 마이크로 잔류 응력 크기를 평균 입자 크기의 10배 미만으로 정의되는 규모 미만으로 관리 및 제어하는 수단도 개시되며, 이 때 입자 크기의 가장 거친 성분은 평균 입자 크기의 3배 이하이다. 이 규모 이상에서, 일부 실시양태는 PCD 자유 직립형 물체가 잔류 응력을 갖지 않도록, 즉 매크로 잔류 응력을 갖지 않도록 한다. 개시된 방법은 매우 넓은 범위의 다이아몬드 대 금속 비 및 정확한 금속 조성이 생성되는 다이아몬드 입자 크기 및 크기 분포와는 독립적으로 미리 선택되도록 할 수 있다. 그러므로, 다이아몬드 망상조직과 금속 망상조직 사이의 열탄성 특성의 상대적인 차이를 미리 선택할 수 있고 정확하게 제어할 수 있다.

[0224] 흔히, 그러나 배타적이지는 않게, 이와 관련하여 우세한 특성은 다이아몬드의 열 팽창 계수와 비교되는 금속의 열 팽창 계수이다. 이 경우, 제조 공정 동안 온도 및 압력의 주위 조건으로 복귀시, 특성의 상대적인 차이는 다이아몬드 망상조직을 통상 압축되도록 하고, 금속 망상조직을 통상 인장 상태에 둔다. 다이아몬드 및 전체 금속 함량과 관련하여 미리 선택된 각각의 PCD 물체 물질의 경우, 따라서 마이크로 잔류 응력 크기는 각각 10

내지 14, 5 내지 10 및  $5\text{ppm}^{\circ}\text{K}^{-1}$  미만의 열 팽창 계수를 갖는 금속 조성물을 사용함으로써 크기 면에서 높거나, 중간이거나 낮은 것으로 생각될 수 있다.

[0225] 일부 실시양태는 제어 팽창 전이금속 합금의 고탄소 버전을 포함한다. 매우 낮은 선형 열 팽창 계수 최소치를 갖는 눈에 띄는 저 팽창 합금은 철, 33중량% 니켈, 0.6중량% 탄소 합금이다(참조 문헌 4). 이 합금은  $3.3\text{ppm}^{\circ}\text{K}^{-1}$ 의 문헌상의 선형 열 팽창 계수를 가지며, 이는  $5\text{ppm}^{\circ}\text{K}^{-1}$  미만의 부류에 속한다. 이어, 이 합금은 금속 망상조직의 인장 잔류 응력 크기가 낮은 PCD 물질의 금속 망상조직을 제공할 것으로 예측된다. 그러나, 이 합금은 약 200GPa의 탄성 모듈러스를 가지며, 이는 다이아몬드 망상조직의 탄성 모듈러스(전형적으로는 1050GPa)와 매우 상이하고 그로부터 이동된다. 이러한 경우, 탄성 특성 차이는 제조 조건이 실내 조건으로 복귀될 때 두드러짐이 분명하다. 압력 이완시 다이아몬드 및 금속 망상조직의 차별적인 팽창은 압축 마이크로 잔류 응력을 줬는 금속 망상조직을 생성시킴이 분명하다. 따라서, 낮은 열 팽창 계수의 금속이 사용되는 경우에는, 금속 망상조직의 잔류 응력이 압축력이 될 수 있다.

[0226] 상기 임의의 양태 또는 모든 양태는 독립적으로 미리 선택된 특수한 금속 상호 침투 망상조직과 함께 구체적인 크기 및 크기 분포의 상호 성장 다이아몬드 입자의 미리 선택된 조합을 포함하는(독립적으로 미리 선택된 구체적인 전체 금속 대 다이아몬드 비), 상이한 물질에 부착되지 않은 자유 직립형 PCD 물체를 제조할 수 있다.

[0227] PCD 물체의 표면으로부터 또는 PCD 물체의 부피 전체에 걸쳐 선택된 깊이로부터 금속을 제거함으로써 몇몇 실시양태는 이점을 취할 수 있다. 예를 들어 당 업계에 널리 공지되어 있는 화학적 침출 기법을 이용하여 이를 수행할 수 있다.

[0228] 요약하자면, 실시양태를 제조하는 방법은 예를 들어 액체중 다이아몬드 입자 혼탁액을 포함하고, PCD 물질의 요구되는 금속에 대한 전구체 화합물이 형성되도록 결정화 및/또는 침전시킴을 포함하며, 이들 전구체의 후속 열분해/환원을 포함하여 금속을 형성시킨다. 이들 방법은 내재적으로 생성되는 금속 입자가 선택된 다이아몬드 입자보다 더 작음을 그 특징으로 한다. 다이아몬드 입자 혼탁액 및 금속에 대한 전구체 화합물의 결정화 및/또는 침전을 포함하는 기재된 방법은, 다이아몬드 입자 크기가 점점 더 작아지고  $\mu$  미만의 크기를 포함하기 때문에 더욱 더 실용적이고 효율적이 된다. 이는, 금속에 대한 전구체 화합물이 전체 다이아몬드 표면적에 의해 결정화 및/또는 침전에 영향을 받기 때문에이며, 이 전구체 화합물은 다이아몬드 입자가 더 작아질수록 점진적으로 커진다. 또한, 금속에 대한 전구체 화합물의 분리/환원은 매우 미세한, 흔히 나노 크기의 금속 입자를 용이하게 생성시킨다. 따라서, PCD 물질의 자유 직립형 물체의 실시양태를 형성시키는 본원에 기재된 방법은 특히  $\mu$  미만의 범위의 다이아몬드 입자 크기에 있어서 목적하는 매우 미세한 다이아몬드 입자 크기를 갖는 PCD 물질에 우수한 실용성을 제공한다.

[0229] 이 혼탁 방법의 이러한 특징은 혼탁액 교반 역학과 함께 다이아몬드 입자와 금속 입자의 혼합물에 고도의 균질성을 제공하고, 이와 관련하여 궁극적인 균질성에 더욱 접근할 수 있다. 미립자 덩어리중 다이아몬드 및 금속의 균질성은 다이아몬드 망상조직의 다이아몬드 입자 크기의 평균 및 최대 입자 크기와 관련되고 자유 직립형 PCD 물체의 치수에 걸쳐있는 규모 이상에서 그의 다이아몬드 및 금속 조성과 관련하여 균질한 미가공 물체 및 고압 고온에서 형성되는 후속 자유 직립형 PCD 물체의 형성에 도움을 준다. 이러한 규모를 이용하여 PCD 물질의 소위 "거시적인" 규모를 한정할 수 있다. 본원에 기재된 방법을 이용하면 다이아몬드 망상조직 대 금속 망상조직 부피 비가 평균 다이아몬드 입자 크기의 10배보다 큰 규모 이상에서(단, 다이아몬드 입자 크기의 최대 성분이 평균 다이아몬드 입자 크기의 3배 이하임) 공간상 일정하고 불변하다는 것을 본 발명자들은 경험에 의해 알게 되었다. PCD 물체의 치수 폭을 가로질러 한정된 거시적인 규모에서 다이아몬드 망상조직 대 금속 망상조직 부피 비의 이러한 공간상의 불변성은 제조 공정이 종결된 후 자유 직립형 PCD 물체가 거시적으로 잔류 응력을 갖지 않음을 의미한다.

[0230] 반대로, PCD 물체에서 다이아몬드 망상조직 대 금속 망상조직 부피 비가 곳곳마다 변하여 PCD 물체가 불균질하면, 곳곳마다의 PCD 물질이 열 팽창 및 탄성 특성 면에서 상이하다. 이들 특성의 공간상 차이는 고온 고압 공정 후 PCD 물체가 실온 및 실압으로 복귀할 때 수축의 공간상 차이에 의해 야기되는, PCD 물체의 치수 폭을 가로질러 상당한 거시적인 잔류 응력을 범위를 꽤 야기한다.

[0231] 잔류 응력이 없는 실시양태의 자유 직립형 PCD 물체는 일반적인 기계 가공, 천공 등과 같은 기계적 작업을 포함하는 용도에서 상당한 이점을 가질 수 있다. 이러한 용도에서, 도구 물질 효율은 흔히 조개짐 및 깨짐 같은 바람직하지 못한 파쇄 거동으로 이어지는 균열 관련 과정에 의해 지배된다. 당 업계에서는, 거시적인 도구 치수에 걸친 잔류 응력 범위가 균열 전파를 용이하게 향상시킬 수 있고 이에 의해 조개짐 및 깨짐 발생을 증가시킬

수 있음이 널리 알려져 있다. 거시적인 잔류 응력 범위의 부재는 이러한 거동을 경감시키고, 따라서 이러한 부재는 바람직하다.

[0232] 참조 문헌:

[0233] 1. 돌리모어(D. Dollimore), "The thermal decomposition of oxalates. A review", *Thermochimica Acta*, 117 (1987), 331-363.

[0234] 2. 에르하르트(C. Ehrhardt), 기카이(M. Gjikaj), 브로크너(W. Brockner), "Thermal decomposition of cobalt nitrate compounds: Preparation of anhydrous cobalt (II) nitrate and its characterization by Infrared and Raman spectra", *Thermochimica Acta*, 432 (2005), 36-40.

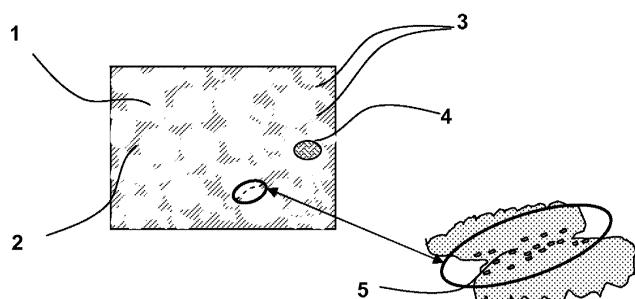
[0235] 3. 브로크너, 에르하르트, 기카이, "Thermal decomposition of nickel nitrate hexahydrate,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ", *Thermochimica Acta*, 456 (2007), 64-68.

[0236] 4. 프란츠(E. L. Frantz), "Low-Expansion Alloys", *Metals Handbook*, 제10판, vol. 2, 889-896.

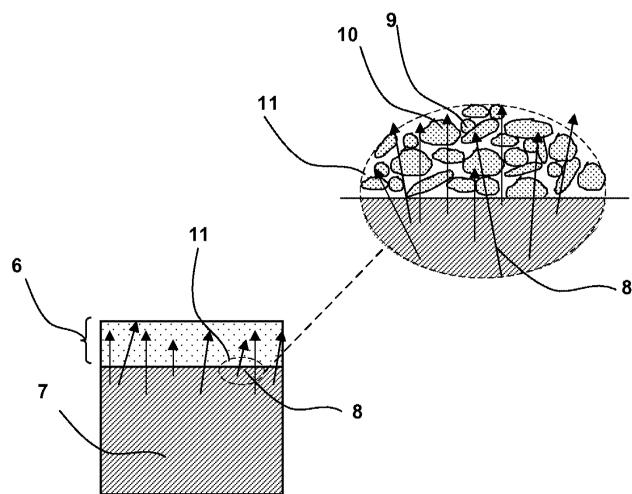
[0237] 5. 성(Chien-Min Sung), "A Century of Progress in the Development of Very High Pressure Apparatus for Scientific Research and Diamond Synthesis", *High Temperatures-High Pressures*, Vol. 29, p 253-293. (1997).

## 도면

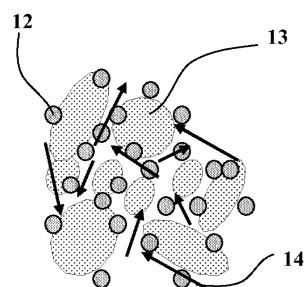
### 도면1



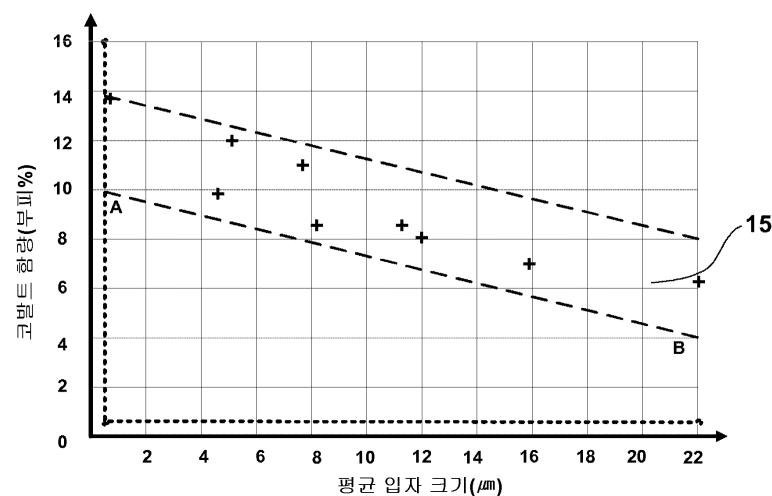
도면2



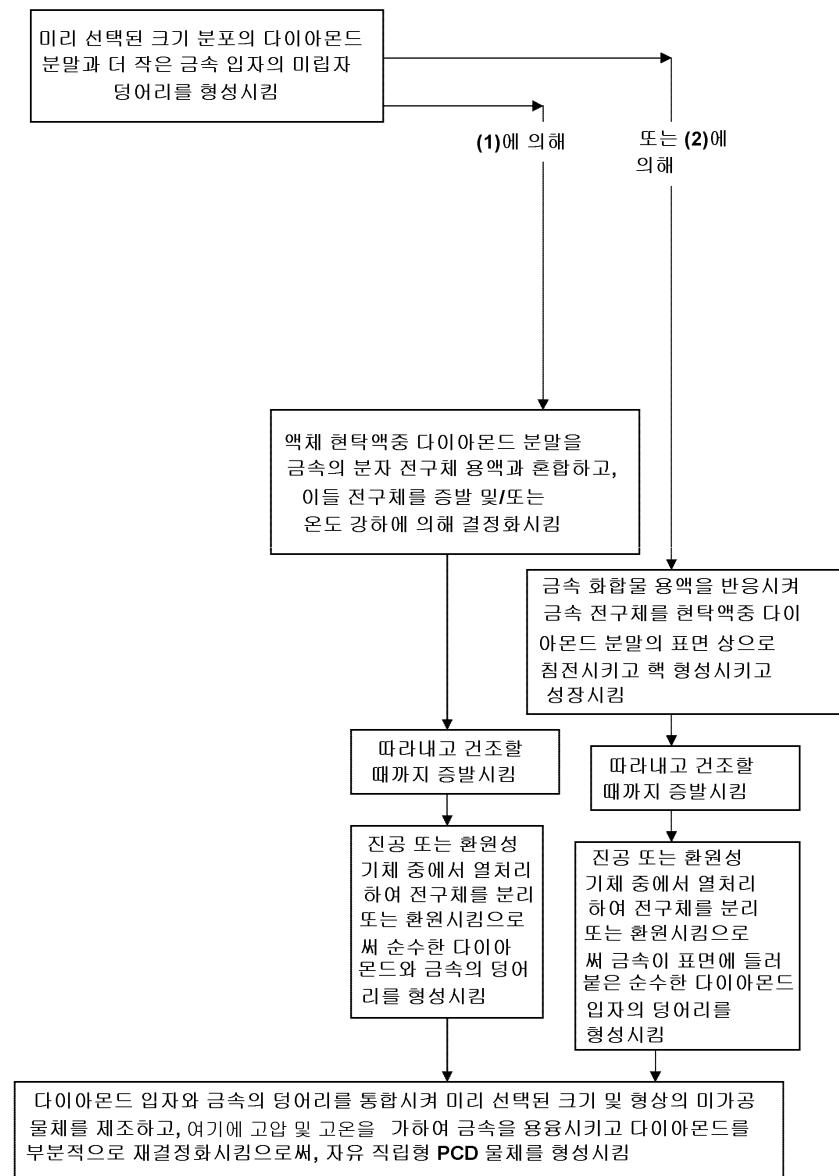
도면3



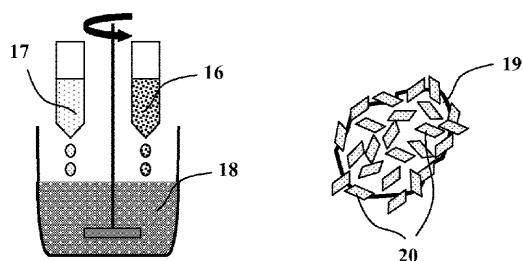
도면4



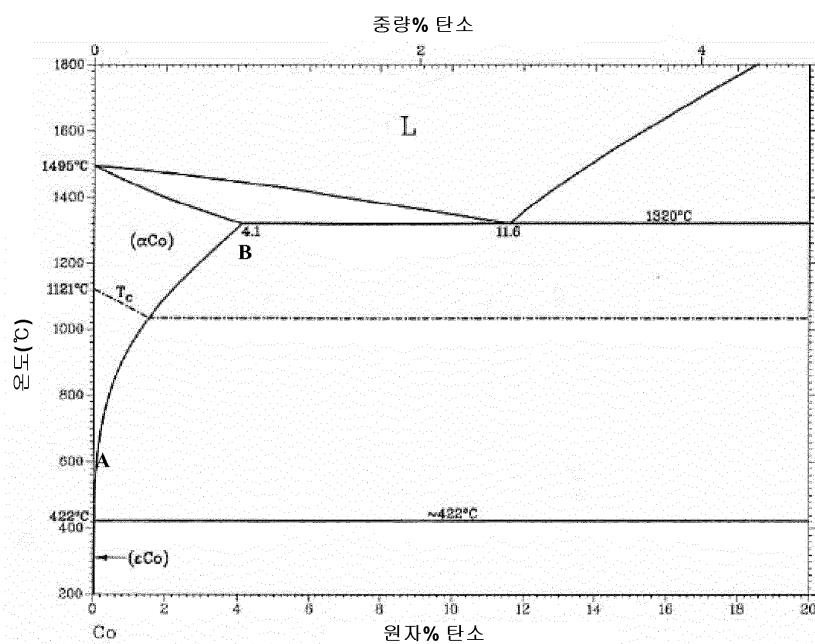
## 도면5



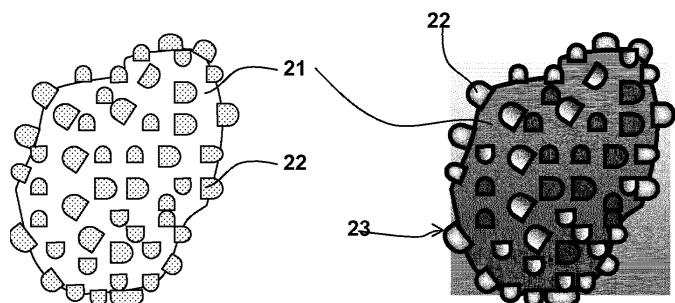
## 도면6



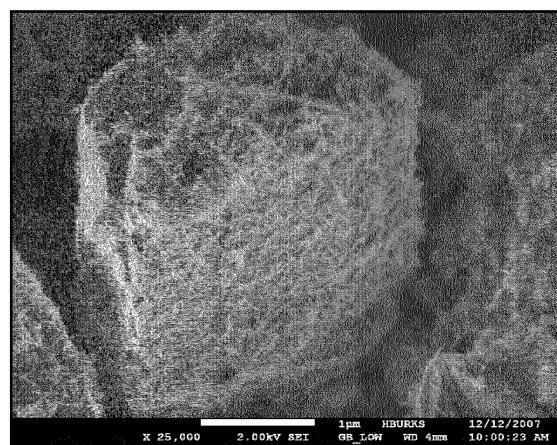
도면7



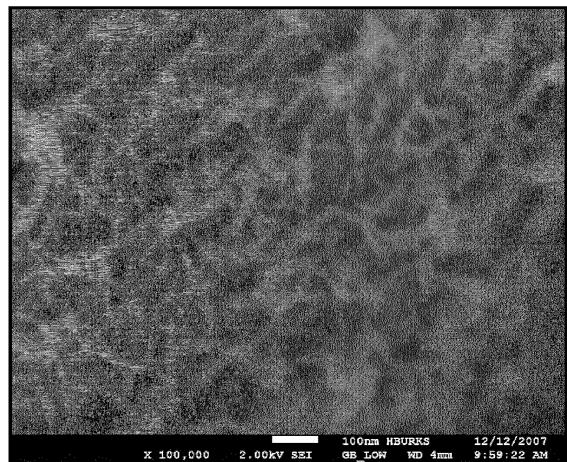
도면8



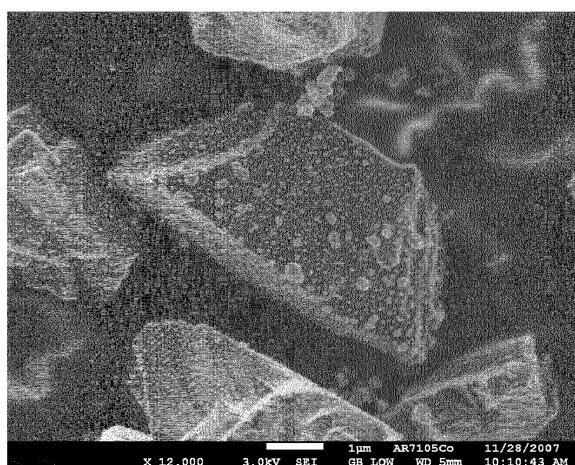
도면9a



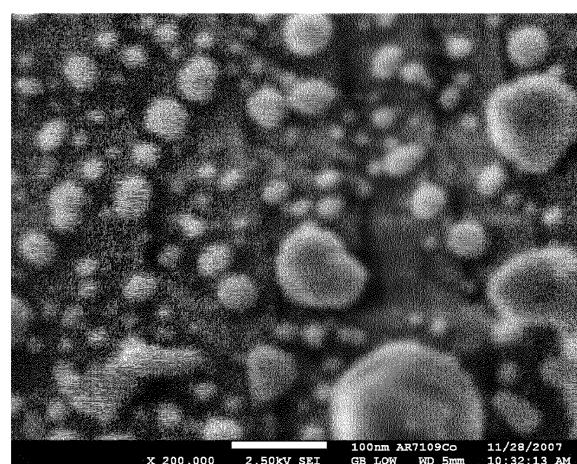
도면9b



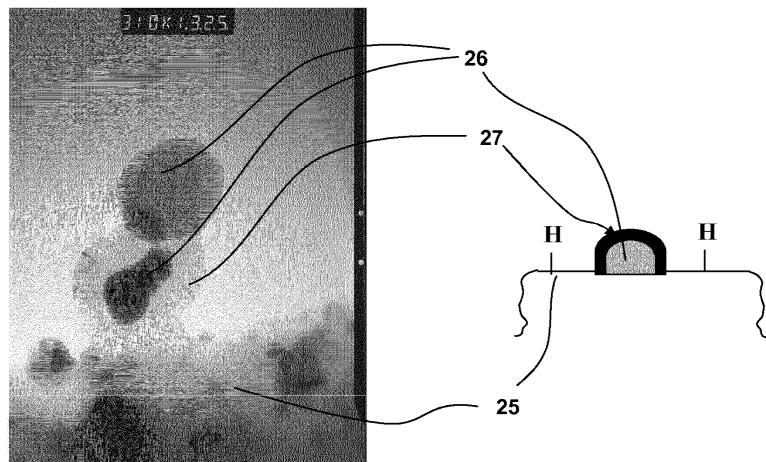
도면10a



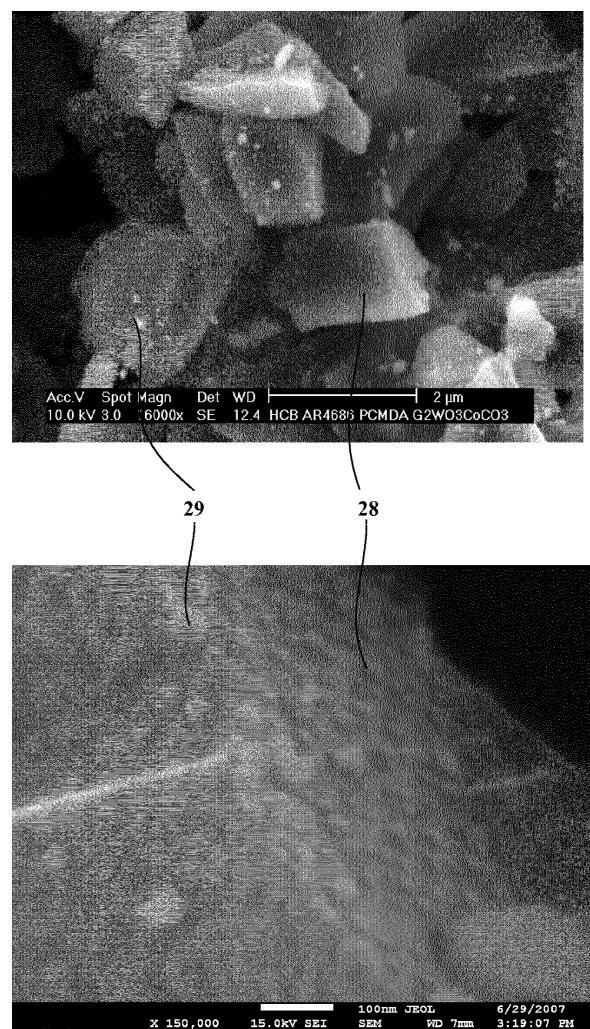
도면10b



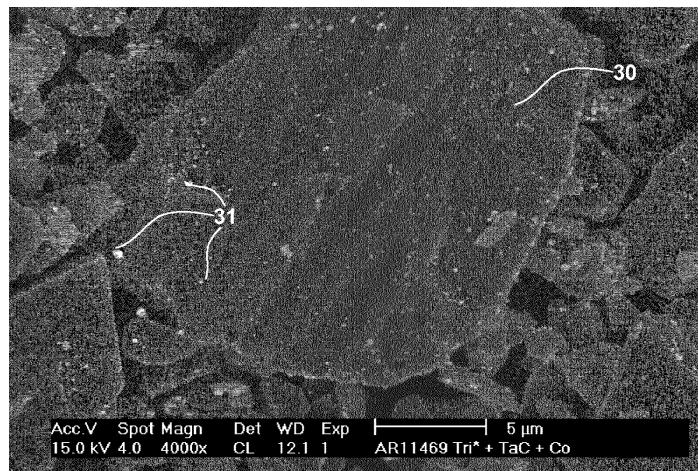
도면11



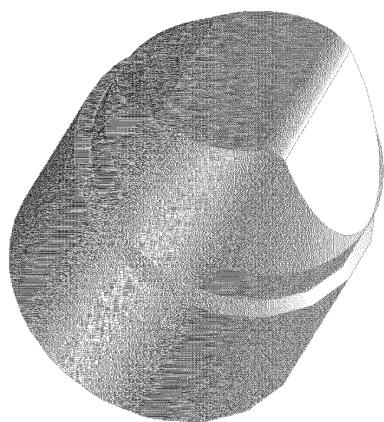
도면12



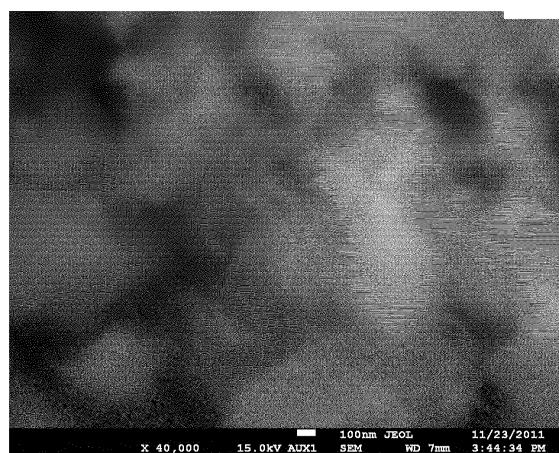
도면13



도면14



도면15



도면16

