

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. C04B 35/52 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년11월10일 10-0642841 2006년10월30일
---	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-2005-7010387	(65) 공개번호	10-2005-0088415
(22) 출원일자	2005년06월08일	(43) 공개일자	2005년09월06일
번역문 제출일자	2005년06월08일		
(86) 국제출원번호	PCT/JP2003/014763	(87) 국제공개번호	WO 2004/054943
국제출원일자	2003년11월19일	국제공개일자	2004년07월01일

(30) 우선권주장      JP-P-2002-00367354      2002년12월18일      일본(JP)

(73) 특허권자      도꾸리쓰교세이호징 가가꾸 기쥬쓰 신히 기꼬  
                         일본 사이따마켄 가와구찌시 혼쵸 4쵸메 1방 8고

                         도꾸리쓰교세이호징 붓시쓰 자이료 켄큐키코  
                         일본 이바라키켄 츠쿠바시 센젠 1-2-1

(72) 발명자      아카이시, 미노루  
                         일본 이바라키, 츠쿠바시, 나미키 2쵸메, 209-101

                         카와무라, 케이코  
                         일본, 홋카이도, 후라노시, 니시키초, 13-27

(74) 대리인      홍성표  
                         최병길  
                         선종철

심사관 : 김장강

(54) 내열성 다이아몬드 복합 소결체와 그 제조법

요약

평균 입경이 200nm 이하인 초미립 합성 다이아몬드 분말의 소결체로 되고, 그 소결체는 소결조제없이 소결되어 다이아몬드 결정으로 생성한 미량의 비 다이아몬드 탄소로 되는 복합 소결체이고, 비커스(Vickers) 경도가 85GPa 이상인 내열성 다이아몬드 복합 소결체. 평균 입경이 200nm 이하인 합성 다이아몬드 분말을 Ta 또는 Mo제 캡슐에 봉입하고, 그 캡슐을 초고압 합성장치를 이용하여 다이아몬드의 열역학적 안정조건의 2100℃ 이상의 온도, 7.7GPa 이상의 압력하에서 가열 가압하는 것에 의해 제조한다.

대표도

도 1

## 색인어

소결체, 다이아몬드 분말, Ta제 캡슐, Ta박, Mo제 캡슐, Mo박

## 명세서

### 기술분야

본 발명은 내열성 다이아몬드 복합 소결체와 그 제조법에 관한 것이다.

### 배경기술

종래 Co 등의 금속을 소결조제(助劑)로 하는 다이아몬드 소결체나 탄산염을 소결 조제로 하는 다이아몬드 소결체가 통상의 초고압 합성장치로 제조되는 것이 알려져 있다(특허문헌 1,2). 또한, 금속 소결조제를 전혀 사용하지 않고, 알칼리토류 금속의 탄산염을 소결조제로 이용하여, 종래보다도 높은 압력, 온도 조건하에서 소결하는 것에 의해 내열성이 우수한 고경도 다이아몬드 소결체를 얻는 합성법이 알려져 있다(비 특허문헌 1). 그렇지만, 이러한 소결체는 용융 탄산염의 점성이 높기 때문에 그 입경은 작아도 약  $5\mu\text{m}$ 로 비교적 큰 입경으로 한정되어 있다.

소결조제를 아무것도 첨가하지 않은 다이아몬드 분말을 금속제 캡슐로 수납하여 그 외부에서 주로 폭약의 폭발에 의해 순간적으로 발생하는 초고압을 직접전하거나 폭약의 폭발등에 의해 발생하는 초고압을 받아 고속으로 비약하는 금속판을 충돌시키는 것에 의해 충격합성 다이아몬드 분말을 압축성형하여 개재물없이 소결하는 방법이 알려져 있다. 그러나 이 방법에서는, 정적(靜的) 압축법에 의해 합성한 입자 치수가  $250\sim 500\text{nm}$ 의 다이아몬드 분말을 이용하면, 이들이 부분적으로 흑연화하고, 고경도 다이아몬드 소결체가 얻어지지 않는다.

이 문제를 해결하는 방법으로서, 충격합성한 다결정 다이아몬드 입자를 이용해서 충격 압축법에 의해 초미립자로 되는 다이아몬드 소결체를 제조하는 방법이 알려져 있다(특허문헌 3). 이 특허문헌 3의 실시예 4에는 입자 치수가  $100\text{nm}\sim 500\text{nm}$ 의 충격합성 다결정 다이아몬드 입자를 충격 압축법에 의해 압력  $71.8\text{GPa}$ , 반응시간 수십  $\mu\text{초}$ 에서 소결시킨 예가 나타나 있지만, 소결체의 딱딱함은  $5000\sim 6700\text{kg}/\text{mm}^2$ ( $49\sim 65.7\text{GPa}$ )이고, 소량의 흑연을 함유하는 소결체이다. 이 때문에 소결체의 경도는 천연의 단결정의 약  $100\text{GPa}$ 와 비교해서 낮아져 있다.

본 발명자들은  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  유체상(流體相)의 원천으로 되는 옥살산 이수화물(oxalic acid dihydrate)을 탄산염에 첨가한 혼합분말을 제작하고, 이 혼합분말상에 입경 폭  $0\sim 1\mu\text{m}$ 의 천연 다이아몬드 분말을 적층하고, 미립(微粒) 다이아몬드 소결체를 제조하는 방법을 보고하였지(특허문헌 4, 비 특허문헌 2,3)만, 그 제조에는  $2200^\circ\text{C}$  이상의 고온을 필요로 한다.

본 발명자들은 동일한 방법으로 또한 미세한 다이아몬드 분말, 예를 들면, 입경 폭  $0\sim 0.1\mu\text{m}$ 의 다이아몬드 분말을 소결한 예를 보고하였다(비 특허문헌 4). 그러나, 다이아몬드의 이상(異常) 입성장이 일어나고, 고경도 다이아몬드 소결체를 제조할 수 없었다.

최근, 흑연으로부터 다이아몬드로의 직접변환 반응에 의하여  $12\sim 25\text{GPa}$ ,  $2000\sim 2500^\circ\text{C}$ 의 조건에서 소결조제없이 다이아몬드 소결체를 합성하는 방법이 발표되어, 투광성 소결체로 된다고 보고되어 있다(비 특허문헌 5).

특허문헌 1 특공소 52-12126호 공보

특허문헌 2 특공평 4-50270호 공보

특허문헌 3 특개평 2-30668호 공보

특허문헌 4 특개 2002-187775호 공보

비 특허문헌 1 Diamond and Related Mater., 5권, 34-37 페이지, Elsevier Science S.A, 1996년

비 특허문헌 2 제 41회 고압 토론회 강연 요지집, 108 페이지, 일본 고압력 학회, 2000년

비 특허문헌 3 Proceedings of the 8th NIRIM International Symposium on Advanced Materials, 33-34 페이지, 무기재료 연구소, 2001년

비 특허문헌 4 제 42회 고압 토론회 강연 요지집, 89 페이지, 일본 고압력 학회, 2001년

비특허문헌 5 T.Irifune et al., 「Characterization of polycrystalline diamonds synthesized by direct conversion of graphite using multi anvil apparatus」, 6th High Pressure Mineral Physics Seminar, 28 August, 2002, Verbania, Italy

## 발명의 상세한 설명

### (발명의 개시)

절삭공구의 분야에서의 고성능 공구로서의 사용은 물론, 내열성이 높고, 종래는 오로지 단결정이 사용되고 있던 초정밀 가공 공구, 나아가서는, 귀금속품으로서도 가치가 높은 다이아몬드 소결체가 요구되고 있다. 특히, 석유 굴착용 오일 비트나 자동차용 특수부품의 절삭의 고속화에 수반하여 다이아몬드 소결체 공구의 내열성이 요구되고 있다.

종래 금속 및 비금속을 불문하고 소결조제를 이용하여 고경도 다이아몬드 소결체가 5.5Gpa~7.7Gpa의 초고압 조건하에서 고압 고온 소결에 의하여 제조되고 있다. 이와 같은 소결조제를 이용하는 다이아몬드 소결체의 제조법에서는 소결조제에 이용한 물질이 고압 고온 소결후에 소결체중에 고체로서 잔류하기 때문에 다이아몬드 입자간의 결합의 비율이 감소한다.

소결조제를 전혀 함유하지 않는 이상적인 다이아몬드 소결체와 비교해서 그러한 소결체의 경도는 낮아지거나 소결체중에 잔존하는 소결조제가 다이아몬드와 화학반응하거나 하여 소결체의 특성을 저하시키는 원인으로 된다. 또한, 소결조제를 전혀 함유하지 않는 소결체의 합성은 대단히 높은 압력과 온도가 필요하다.

탄산염-C-O-H 유체상으로 되는 소결조제를 이용하여 입경 폭 0~0.1 $\mu$ m의 천연 다이아몬드 분말을 소결하면 다이아몬드 입자간에 균질하게 탄산염이 분포한 고경도 미립 다이아몬드 소결체를 7.7GPa, 1700℃이상의 조건에서 용이하게 합성하는 것이 가능하다(특원2002-030863호=특개2003-226578).

그래서, 본 발명자들은 탄산염을 소결조제로 하는 고경도 미립 다이아몬드 소결체의 합성 비용의 절감을 목적으로, 평균입경 100nm의 수소 종단처리(終端處理)한 합성 다이아몬드 분말을 탄산염-C-O-H 유체상으로 되는 소결조제상에 적층하고, 고압 고온 조건하에서 처리하여 다이아몬드 소결체의 합성을 시도해 보았다. 회수 시료는 층상에서 나누어져 도중까지 탄산염은 용침(溶浸)하고 있지만, 다이아몬드 분말중의 탄산염-C-O-H 유체상으로 되는 소결조제의 균질 용침은 실현할 수 없었다. 이 이유를 검토해 본 결과, 합성 다이아몬드 분말이 소성변형하기 용이하므로 다이아몬드 분말 입자간의 공극이 일부 부서져 버리기 때문에 용용 소결조제가 균질 용침하지 않는다는 결론에 도달하였다.

또한, 발명자들은 소결조제를 전혀 사용하지 않는 시스템에서 입경 폭 0~0.1 $\mu$ m의 천연 다이아몬드 분말을 7.7Gpa, 2300℃의 조건으로 15분간 소결 처리를 행하였다. 그 결과, 입경 폭0~0.1 $\mu$ m의 천연 다이아몬드 분말로부터는 고경도 다이아몬드 소결체를 합성하는 것은 어려운 것이 분명해졌다.

본 발명자들은 평균 입경 200nm 이하의 합성 다이아몬드 분말을 출발 물질로 이용해서, 탄산염 등의 소결조제를 이용하여 다이아몬드 소결체를 제조하고 있는 고압 고온 조건과 동등의 제조 조건에서 고압 고온 소결하면 의외로 상기와 같은 문제가 발생하지 않는 것을 발견하고, 소결조제를 전혀 함유하지 않는 미세한 입자로 되는 내열성 다이아몬드 소결체를 합성하는 것에 성공하였다.

게다가, 이 제조법으로 얻어진 소결체에는 미량의 비 다이아몬드 탄소가 생성물로서 함유되어 다이아몬드 결정과 비 다이아몬드 탄소와의 복합 소결체로 되고, 소결체에 전기 전도성이 부여된다. 이 비 다이아몬드 탄소는 출발 물질의 다이아몬드 분말이 일부 흑연화하는 것에 의해 생성한 것으로 추정된다. 그 결과, 전기 전도성이 부여되는 것에 의하여방전가공이 가능해진다. 또한, 종래의 다이아몬드 소결체에 전혀 없는 반짝임과 광택을 가진다.

즉, 본 발명은 (1) 평균 입경이 200nm 이하인 초미립 합성 다이아몬드 분말의 소결체로 되고, 그 소결체는 소결 조제없이 소결되어 다이아몬드 결정으로 생성한 미량의 비 다이아몬드 탄소가 되는 복합 소결체이고, 비커스(Vickers) 경도가 85GPa 이상인 것을 특징으로 하는 내열성 다이아몬드 복합 소결체이다.

또한, 본 발명은 (2) 평균 입경이 200nm 이하인 합성 다이아몬드 분말을 Ta 또는 Mo제 캡슐에 봉입하고, 그 캡슐을 초고압 합성장치를 이용하여 다이아몬드의 열역학적 안정조건의 2100℃ 이상의 온도, 7.7GPa 이상의 압력하에서 가열 가압하는 것에 의해 다이아몬드 분말을 소결하는 것을 특징으로 하는 상기 (1)의 내열성 다이아몬드 복합 소결체의 제조법이다.

다이아몬드 분말의 입경을 거의 동일하게 비교한 경우, 합성 다이아몬드 분말은 천연 다이아몬드 분말과 비교해서 소성변형하기 쉬운 분말이다. 출발 다이아몬드 분말의 입경 분포가 적은 분말은 분포가 큰 분말과 비교하여 입자간의 공극 크기의 분포가 적다고 생각된다. 그래서, 다이아몬드 분말의 입경이 대략 일정하고, 동시에 평균 입경의 가능한 한 작은 합성 다이아몬드 분말을 출발 물질로 사용하면, 다이아몬드 입자는 용이하게 소성변형하고, 작은 다이아몬드 입자가 고유하게 갖고 있는 큰 표면 에너지를 구동력으로 하여, 소결조제를 전혀 사용하지 않아도 내열성 다이아몬드 복합 소결체가 합성된다고 생각된다.

평균 입경이 200nm를 초과하여 큰 합성 다이아몬드 분말을 이용하면 다이아몬드 입자의 입경이 커짐에 따라 입자의 표면 에너지가 작아지고 다이아몬드 소결체의 합성이 곤란해진다.

본 발명의 제조법에 의해 합성되는 내열성 다이아몬드 복합 소결체는 절삭공구 분야에서의 고성능 공구, 내열성이 요구되는 오일 비트등의 공업용 용도뿐만 아니라 다이아몬드 고유의 높은 굴절율을 갖고 있는 것은 말할것도 없지만 소결조제없는 다이아몬드 소결체 독특한 반짝임을 갖고 있는 것이며, 대형 소결체를 제조하는 것이 용이하므로 귀금속용의 용도로서의 새로운 용도가 기대된다.

본 발명의 제조법은 탄산염을 소결조제로 하는 다이아몬드 소결체와 동등의 압력·온도 조건에서의 제조가 가능하기 때문에 대형 소결체의 제조가 용이하다.

#### 도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 제조법에 있어서, 다이아몬드 분말을 소결하기 위한 소결체 합성용 캡슐에 다이아몬드 분말을 충전한 상태의 일례를 개념적으로 나타내는 단면도이다.

도 2는 실시례 1에서 얻어진 소결체의 X선 회절 도형((a)는 열처리 전, (b)는 열처리후)이다.

도 3은 실시례 1에서 얻어진 소결체의 파면의 도면대용 전자현미경 조직 사진이다.

#### (발명을 실시하기 위한 최선의 형태)

본 발명의 다이아몬드 소결체의 제조법에서는 합성 초미립 다이아몬드 분말을 출발 물질로서 이용한다. 도 1은 본 발명의 제조법에 있어서, 다이아몬드 분말을 소결하기 위한 소결체 합성용 캡슐에 다이아몬드 분말을 충전한 상태의 일례를 나타내는 단면도이다.

도 1에 나타난 것처럼, 원통형의 Ta제(製) 캡슐(3)의 바닥에 캡슐의 변형 억제용의 흑연제 원반(4A)을 두고, Ta 또는 Mo 박(箔)(1A)을 이용하여 다이아몬드 분말(2A)을 가압 충전한다. Ta 또는 Mo박은 원하는 두께의 소결체를 합성하기 위한 다이아몬드 분말끼리의 분리, 흑연과 다이아몬드 분말의 분리, 압력매체의 침입방지, 유체상의 실(seal) 등 때문에 이용하고 있다. 이 다이아몬드 분말(2A) 위에 Ta 또는 Mo박(1B)을 배치한다. 동일한 방법에 의해 또한 3층의 다이아몬드 분말(2B, 2C, 2D)을 Ta 또는 Mo박(1C, 1D)을 개재시켜 충전한 후에 Ta 또는 Mo박(1E)을 배치하고, 그 위에 캡슐의 변형 억제용의 흑연제 원반(4B)을 배치한다.

이 캡슐을 압력 매체중에 수용하고, 벨트형 초고압 합성장치등의 정적(靜的) 압축법에 의해 초고압 장치를 이용하여 실온 조건하에서 7.7GPa 이상까지 가압하고, 동 압력조건하에서 2100℃ 이상의 소정의 온도까지 가열하여 소결을 행한다. 압력이 7.7GPa 미만에서는 2100℃ 이상의 온도라도 원하는 내열성 소결체를 얻을 수 없다. 또한, 소결온도가 2100℃ 미만에서는 7.7GPa 이상의 압력이라도 원하는 내열성 소결체를 얻을 수 없다. 온도, 압력은 필요이상으로 높게 하여도 에너지 효율을 나쁘게 하는 것 뿐이기 때문에 장치의 대응한도도 고려하여 필요 최소한도로 하는 것이 바람직하다.

평균입경이 200nm 이하인 합성 다이아몬드 분말은 입경이 큰 합성 다이아몬드 분말을 분쇄후 분급(分級)에 의해 얻어진 분말이고, 측정법은 마이크로 트랙 UPA 입도측정기(microtrack UPA particle size-measuring apparatus)에 의한 측정

값이다. 이와 같은 측정법은 공지이다(예를 들면, 특개2002-35636호 공보 참조). 이와 같은 합성 다이아몬드 분말은 시판 품으로 입수할 수 있다(예를 들면, 동명 다이아몬드사제(社製) 상품명 MD200(평균 입경 200nm), MD100(평균 입경 100nm)).

### 실시예

이하, 본 발명의 다이아몬드 소결체의 제조법을 실시예에 근거하여 구체적으로 설명한다.

#### (실시예 1)

시판의 평균 입경 100nm의 합성 다이아몬드 분말을 출발 물질로 준비하였다.

두께 0.8mm, 외경 11.6mm의 원통형 Ta제 캡슐의 바닥에 캡슐의 변형 억제용의 2.6mm 두께의 흑연제 원반을 두고, Ta 박을 이용하여 다이아몬드 분말 250mg를 층상(層狀)에 100MPa의 압력으로 충전하였다. 이 다이아몬드 분말 위에 Ta박을 두고, Ta박의 위에는 캡슐의 변형을 억제하기 위해 2.6mm 두께의 흑연제 원반을 배치하였다. 캡슐을 가압 성형후에 상부의 여분의 흑연을 깎았다.

다음에, 캡슐을 NaCl-10% ZrO<sub>2</sub>의 압력 매체중에 충전하고, 벨트형 초고압 합성장치를 이용하여 7.7GPa, 2200℃의 조건에서 30분간 소결한 후, 합성장치로부터 캡슐을 취출하였다.

소결체의 표면에 형성된 TaC 등을 불화 수소산-초산 용액으로 처리하여 제거하고, 소결체의 상하면을 평면으로 하기 위해서 다이아몬드 휠로 연삭하였다. 연삭저항이 높은 소결체이고, 연삭후의 소결체의 비커스 경도의 평균치는 90GPa 이상이었다.

이 소결체의 내열성을 평가하기 위해서 진공중 1200℃로 30분간 처리하였다. 처리후의 비커스 경도는 처리전과 전혀 변하지 않았다. 도 2에, 얻어진 소결체의 X선회절 도형을 나타낸다. 도 2 (a)는 열처리 전, 도 2 (b)는 1200℃, 30분간, 진공중 열처리후이다. 도 2 (a)에 나타나는 결과로부터 명확한 것처럼, 비(非) 다이아몬드 탄소의 회절선의 위치는 흑연의 (002)의 회절선보다 고각측(高角側)의  $d=3.26\sim 3.19$ 의 위치에 폭넓은 회절선으로 관측되어 다이아몬드와 아주 약간의 비 다이아몬드 탄소(도면 중 ●로 나타냈다)가 확인되지만, 도 2 (b)의 결과로부터 명확한 것처럼, 이 회절선의 위치도 강도(Intensity)도 전혀 변화는 인지할 수 없고, 비 다이아몬드 탄소의 양은 열처리후도 전혀 변화하지 않는다. 도 3에 나타낸 것처럼, 소결체의 파면의 전자현미경에 의한 조직관찰의 결과, 평균 입경 80nm와 미세 입자로 이루어진 소결체인 것이 분명해졌다.

#### (비교예 1)

소결온도를 2000℃로 한 다른 것은 실시예 1과 동일한 방법으로 소결하였다. 얻어진 소결체는 연삭저항이 낮고, 비커스 경도의 평균은 50GPa이었다.

#### (실시예 2)

평균 입경 200nm의 합성 다이아몬드 분말을 출발물질로 하여, 소결온도를 2300℃로 한 다른 것은 실시예 1과 동일한 방법으로 소결하였다. 얻어진 소결체는 연삭저항이 극히 높고, 비커스 경도의 평균은 85GPa 이상으로 상당히 고경도이었다.

#### (비교예 2)

평균 입경 300nm의 합성 다이아몬드 분말을 출발 물질로 한 다른 것은, 실시예 2와 동일한 방법으로 소결하였다. 얻어진 소결체는 층상(層狀) 균열이 인지되고, 그 연삭저항은 실시예 2의 소결체와 비교하여 현저하게 낮은 것이었다. 평균 입경을 크게하면 고경도 다이아몬드 소결체를 합성하는 것은 어렵다.

### 산업상 이용 가능성

본 발명의 다이아몬드 소결체는 우수한 내열성과 내마모성을 갖고, 고경도이며, 예를 들면, 고 Si-Al 합금등의 난삭(難削) 재료의 마무리 절삭, 금속·합금의 초정밀 가공, 선긋기 다이스 등에 적용한 경우, 우수한 절삭성능이나 선긋기 성능을 발



휘한다. 나아가서는 석유 굴착용 오일 비트나 자동차용 특수부품의 고속절삭에 적합한 충분한 내열성을 갖는다. 또한, 비 다이아몬드 탄소로 이루어진 생성물이 복합되어 소결체에 전기 전도성이 부여되어 있기 때문에 소결체의 절단가공에 방전 가공이 적용가능해지고, 가공 비용의 절감을 도모하는 것이 가능해진다.

또한, 방전가공에 더하여 레이저 가공, 연삭 및 연마가공에 의해 다양한 형상을 부여하는 것이 가능한 소결체이기 때문에 종래의 다이아몬드 소결체에 없는 반짝임과 광택을 가지는 귀금속용 블랙 다이아몬드로서 이용이 기대된다.

## (57) 청구의 범위

### 청구항 1.

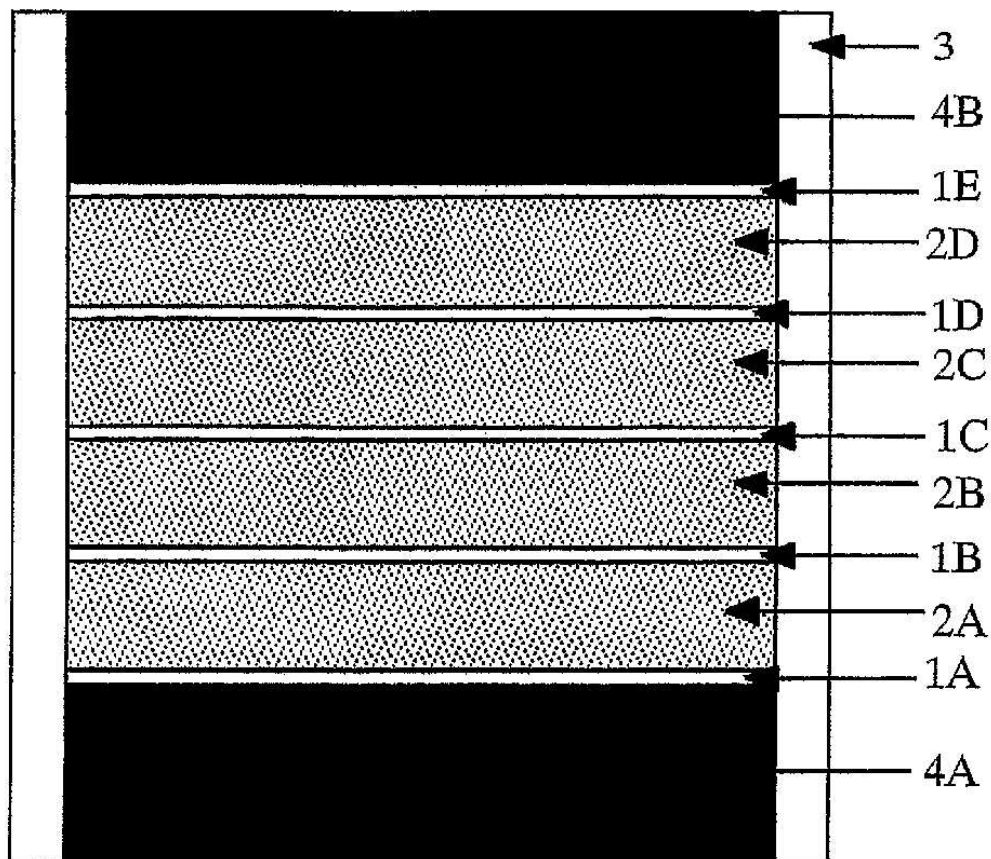
평균 입경이 200nm 이하인 초미립 합성 다이아몬드 분말의 소결체로 되고, 그 소결체는 소결조제없이 정적 압축법에 의한 초고압장치를 이용하여 소결된 다이아몬드 결정으로 생성한 미량의 비 다이아몬드 탄소로 되는 복합 소결체이고, 비커스 (Vickers) 경도가 85GPa 이상인 것을 특징으로 하는 내열성 다이아몬드 복합 소결체.

### 청구항 2.

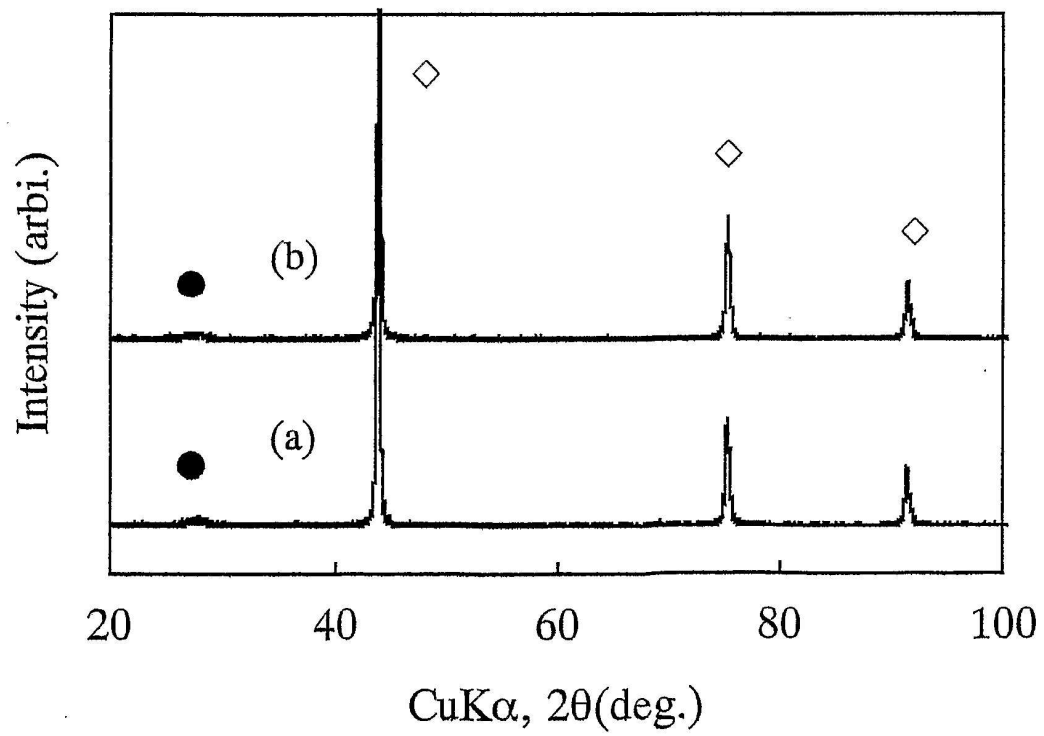
평균 입경이 200nm 이하인 합성 다이아몬드 분말을 Ta 또는 Mo제 캡슐에 봉입하고, 그 캡슐을 압력매체중에 수용하고, 정적 압축법에 의한 초고압 합성장치를 이용하여 다이아몬드의 열역학적 안정조건의 2100℃ 이상의 온도, 7.7GPa 이상의 압력하에서 가열 가압하는 것에 의해 다이아몬드 분말을 소결하는 것을 특징으로 하는 청구항 1 기재의 내열성 다이아몬드 복합소결체의 제조법.

## 도면

도면1



도면2



도면3

