

## 절삭 공구용 다이아몬드 복합체의 저온 저압 소결 합성 및 후속 도전형 박막 공정 특성 연구

A Study on the Sintering of Diamond Composite at Low Temperature Under Low Pressure and its Subsequent Conductive PVD Process for a Cutting Tool

조민영<sup>1</sup>, 반갑수<sup>2\*</sup>

Min-Young Cho<sup>1</sup>, Kap-Soo Ban<sup>2\*</sup>

### 〈Abstract〉

Generally, high-temperature, high-pressure, high-priced sintering equipment is used for diamond sintering, and conductivity is a problem for improving the surface modification of the sintered body. In this study, to improve the efficiency of diamond sintering, we identified a new process and material that can be sintered at low temperature, and attempted to develop a composite thin film that can be discharged by doping boron gas to improve the surface modification of the sintered body. Sintered bodies were sintered by mixing Si and two diamonds in different particle sizes based on CIP molding and HIP molding. In CVD deposition, CVD was performed using WC-Co cemented carbide using CH<sub>4</sub> and H<sub>2</sub> gas, and the specimen was made conductive using boron gas. According to the experimental results of the sintered body, as the Si content is increased, the Vickers hardness decreases drastically, and the values of tensile strength, Young's modulus and fracture toughness greatly increase. Conductive CVD deposited diamond was boron deposited and discharged. As the amount of boron added increased, the strength of diamond peaks decreased and crystallinity improved. In addition, considering the release processability, tool life and adhesion of the deposition surface according to the amount of boron added, the appropriate amount of boron can be confirmed. Therefore, by solving the method of

---

1 경북대학교 자동차공학과, 정회원, 주저자.

E-mail: comcho10@gmail.com

2\* 경북대학교 자동차공학과, 정회원, 교신저자.

E-mail: gsban@knu.ac.kr

1 Dept. of Automotive engineering

2\* Dept. of Automotive engineering

low temperature sintering and conductivity problem, the possibility of solving the existing sintering and deposition problem is presented.

*Keywords : Diamond, SiC, Composite, HIP, CVD, Scribing Wheel, LCD*

## 1. Introduction

다이아몬드는 결정 구조내의 탄소 원자의 배열이 매우 치밀하게 서로 결합되어 있고, 동일한 길이의 3개의 축이 직각을 이루는 구조로 높은 강도와 열전도도, 낮은 전기 전도성, 내화학성 및 내마모성을 가지고 있다. [1] 이러한 특성을 지니고 있는 다이아몬드 소재는 복합체, 화학적 증착과 같이 다양한 방식으로 이종재료에 접목되어 그 물성을 개선 시키려는 다양한 연구들이 시도되고 있다. [2,3] 특히, 절삭 공구 분야에서는 소결 및 증착과 같은 다양한 공정으로 절삭 특성을 향상 시키려는 시도들이 널리 적용되고 있는 실정이다. [4,5] 위에서 언급된 두 가지 공정 중에서도, 가장 널리 적용되어온 다이아몬드 이종 복합 소재들의 소결 관련 공정은 적용 범위의 범용에 비하여 뚜렷한 문제점을 노출시켜 왔다. 즉, 타 소재와의 이종 복합 상태에서의 소결 시, 혼합분말이 일반적인 가스 가압 소결 장치의 가 압력 과정에서 불안정한 상태를 보여줌으로써, 일반적으로 가스 가압 소결 장치에서의 소결이 매우 곤란한 것으로 여겨지고 있다. [6] 결과적으로 이러한 난점을 해결하기 위해서 고온 고압의 고가형 소결 장비를 통상 사용하게 될 수밖에 없으나 [7], 본 연구에서 저온 소결이 가능한 새로운 공정 및 소재 기술을 다이아몬드 복합 소결체에 적용해 보고자 하였다. 즉, 본 연구에서는 결합체로서의 규소 용액을, 다이아몬드 분말을 포위하고 있는 반응 용기 재료에

서 공급하고, 용침 소결법에 의해 다이아몬드 입자 간의 최소한의 분량의 결합체, 즉 실질적으로 금속 규소가 다이아몬드와 반응에 의해 전환한 탄화 규소에 강고하게 결합된, 미소결부나 금속 규소의 잔류부가 없는 새로운 형태의 저온 소결체 제조법을 개발하고자 하였다. 여기에 더하여 통상적인 절삭용 소결체의 경우 표면 개질 향상을 위해 추가 박막 증착 등이 일반적으로 고려되고 있는 실정이다. [8] 그러나 이 경우 증착 박막의 도전성 문제로 인하여 후가공이 전혀 불가능한 특성을 보이게 된다. [9,10] 본 연구에서는 이러한 문제점을 추가적으로 개선하기 위하여 도전성이 없는 다이아몬드에 보론 가스를 도핑함으로써, 도전성을 가지는, 즉, 방전가공이 가능한 복합 박막의 개발을 시도하였다. 즉, 박막에서의 기계적 전기적 효과를 살펴보기 위하여 HWCVD 장비를 사용한 보론 도핑 CVD 다이아몬드 증착을 행하고, 보론 도핑 조건이 방전가공에 미치는 영향을 추가로 검토하였다.

## 2. Experimental Procedure

### 2.1 저압 소결 합성

30wt%의 규소 분말 ( $\leq \text{dia. } 25\mu\text{m}$ )과 70wt%의 탄화 규소 분말 (avg. dia.  $30\mu\text{m}$ )과의 혼합 분말 CIP 성형 후 외경 10mm, 내경 5mm, 길이

50mm의 밀폐관 모양의 가스 가압 소결 반응 용기를 제작하여, 1100°C, 1Pa의 감압하에 1시간 유지시켜서 탈가스를 실시했다. 상기의 가압 소결 반응 용기내에 공칭 8 ~ 16 $\mu\text{m}$ 의 Si 분말을 충전하고 (충전 밀도 2.18g/cm<sup>3</sup>), 반응 용기와 같은 재료의 뚜껑을 씌웠다. 이 반응 용기를 분화 규산 유리관 내에 넣고서 800°C, 1Pa로 진공 봉입하고, 가압 소결의 출발 물질로 했다. 가압 소결 조건은, 350bar, 1450°C, 30분 유지의 조건으로 실시했다. 70wt%의 규소 분말 ( $\leq \text{dia. } 25\mu\text{m}$ )과 30wt%의 탄화 규소 분말 (avg. dia. 40 $\mu\text{m}$ )과의 혼합 분말 CIP 성형하고, 외경 24mm, 내부 치수 10.3 x 10.3mm, 깊이 15.6mm의 각주의 구멍을 가지는 길이 23mm의 반응 용기를 제작하고서, 1100°C, 1Pa의 감압하에 1시간 유지하는 것으로서 탈가스 처리를 시행했다. 상기 HIP 소결 반응 용기 내에, 공칭 4 ~ 8 $\mu\text{m}$ 의 다이아

몬드 분말을 충전하고 (충전 밀도 2.17g/cm<sup>3</sup>), 반응 용기와 같은 재료의 뚜껑을 씌웠다. 이 반응 용기를 분화 규산 유리관 내에 넣고서 800°C, 1Pa로 진공 봉입하고, HIP 소결의 출발 물질로 선정했다. HIP 조작은, 200MPa, 1450°C, 30분간 유지의 조건으로 실시했다. 얻어진 다이아몬드/탄화 규소 소결체는 10.1 x 10.1 x 10.1mm 이었다. Fig. 1은 소결과정의 몇가지 조건을 그림으로 나타낸 것이다. 한편 입경이 큰 다이아몬드 입자 사이에 미세한 다이아몬드 입자를 분산시키기 위하여, Si 양을 20wt%로 고정하고, 입경이 다른 다이아몬드 입자를 Fig. 2와 같은 비율로 분말을 혼합하였다.

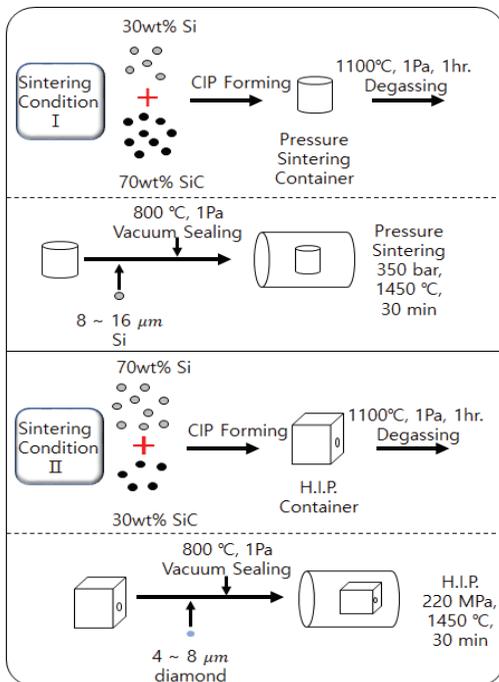


Fig. 1 Schematic of Pressure sintering conditions

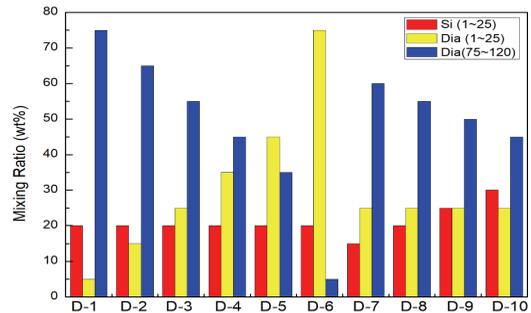


Fig. 2 Mixing ratio (wt%) of diamond and Si powders

## 2.2 CVD 다이아몬드 증착

WC-Co (6%)의 초경합금에 대한 다이아몬드의 합성에는 CH<sub>4</sub>와 H<sub>2</sub>가스를 원료로 하는 CVD 장치 사용하였다. 다이아몬드 중의 보론의 첨가는 수소에서 1000ppm으로 희석한 B(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>을 합성실에 공급하여 도핑을 실시하였다. 수소 유량 500sccm, 메탄 20sccm으로 일정하게 유지하고 보론 공급량을 변화시켜 다이아몬드 박막의 합성을 행하였다. 보론의 공급량은 공급하는 탄소량에

대하여 0 - 27200ppm의 범위로 하였다. 합성 압력은 50Torr, 기판 온도는 850 °C로 하였다. 모든 다이아몬드 증착막의 두께는 20 μm이고, 합성 속도는 0.5 - 0.6 μm/hr 범위에서 행해졌다. 합성한 다이아몬드의 결정성의 평가와 보론 함유의 유무를 라만 분광 분석으로 행하였다. 전기저항률은 오옴미터기(Ohm-meter)를 사용하여 측정하였고, 방전가공은 가공전류 70A, 전압 80V, 정극성, 800rpm의 회전동전극, 방전유지시간 100 μs, 무수구산소다 수용액을 분사하는 형조 방전 가공을 실시하였다.

### 3. Result and Discussion

#### 3.1 저압 소결 합성

탄화 규소계의 결합상을 사용하는 다이아몬드 소결물체는 고온으로 다이아몬드의 graphite 화를 촉진하는 천이 금속을 포함하지 않으므로, 가혹한 조건에서 이용되는 굴착 비트나 절삭 공구로서 이용되고 있다. 다이아몬드가 열역학적으로 안정한 6GPa 정도의 초고압력 아래에서 용해 규소를 다이아몬드 입자 사이에 도입시키기 때문에, 소결체의 밀도는 Fig. 3에서 보이듯이 1400 °C 이상에서 급격히 증가한다. Si의 용점을 고려하면 1400 °C를 경계로 하는 SiC 양의 증가가 그 생성 과정이 고상 반응으로부터 액상 반응으로 이행하기 때문이다.

Fig. 4는 원료 분말 조성비에 따른 HIP 소결체의 비커스 경도의 변화를 나타내고, Fig. 5는 항절 강도의 변화를 나타내며, Fig. 6은 다이아몬드 입자와 Si 함량을 달리한 경우의 현미경 조직을 보이고, Fig. 7은 그 때의 파면을 보인다. Fig. 4에서 보이는 바와 같이 Si 함량이 증가할수록 비커스 경도는 급격히 감소하고, 항절 강도와 영계

수(Young's modulus) 및 파괴 인성 값은 큰 증가를 나타낸다.

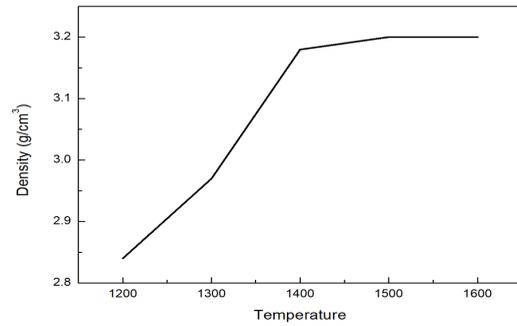


Fig. 3 Variation of densities of samples sintered at various temperatures

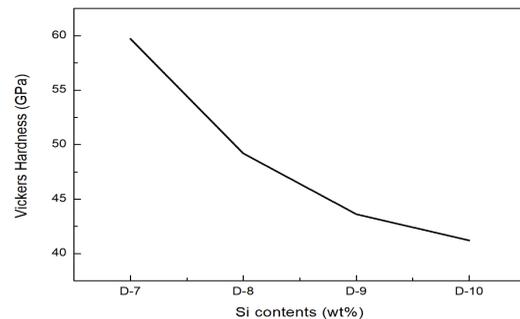


Fig. 4 Vickers hardness of samples sintered with various Si contents

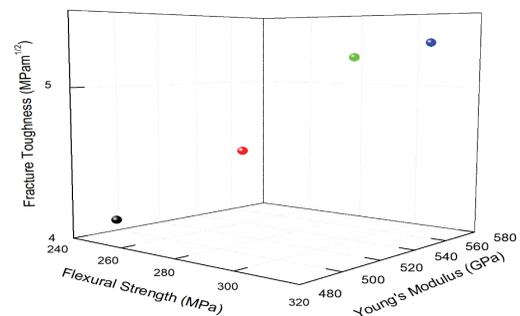


Fig. 5 Variation on property of samples sintered with various Si contents. (From left ⇒ Black :D-7, Red : D-8, Green : D-9, Blue : D-10)

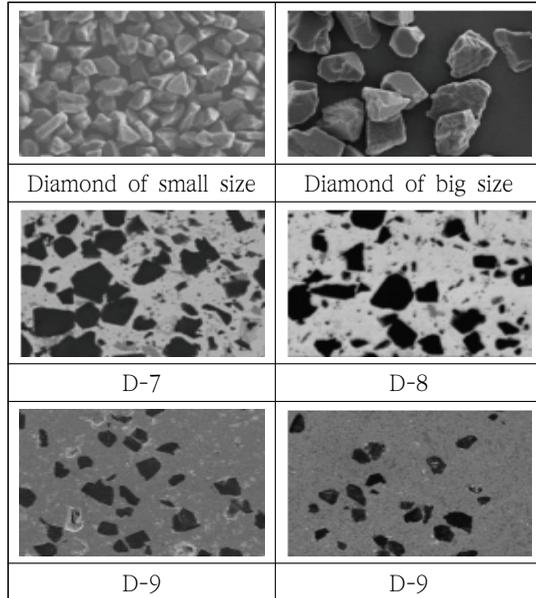


Fig. 6 Micro-structure image of HIPed products and diamond grain used

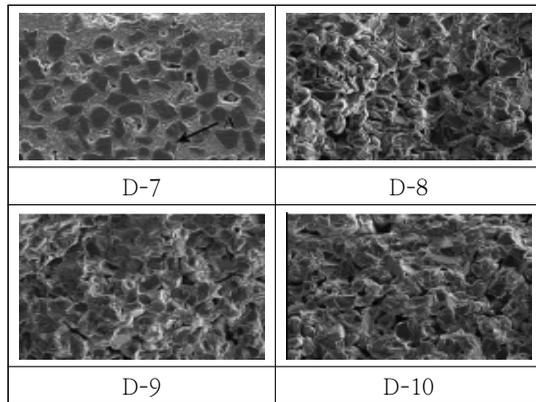


Fig. 7 Fractured surface during flexural test

경도가 가장 높은 D-7과 D-8은 항절 강도, 영계수 및 파괴인성을 볼 때, 절삭 공구용으로 사용할 수 있을 것으로 보이고, D-9과 D-10은 항절 강도, 영계수 및 파괴인성은 양호하나, 경도가 가장 낮아 절삭공구용으로는 다소 미흡한 것으로 판단된다.

### 3.2 CVD 다이아몬드 증착

스크라이빙 휠 초경 합금의 모재에 CVD 방식으로 다이아몬드 막을 피복하면, 경도가 PCD 보다 높고, 제조 원가가 낮으나, 절삭날이 무디고 다이아몬드 막의 표면 거칠기가 나쁘므로 절단 불량을 초래한다. 그리고 CVD 증착 다이아몬드는 PCD와 달리 도전성을 가지지 않으므로 방전가공이 불가능하다. 하지만 다음 실험들을 통해 보론 증착을 하여 도전성을 띄게 하여 방전가공에 활용할 수 있었다. Fig. 8은 실험에 사용된 지름 2mm의 스크라이빙휠을 나타내고, Fig. 9는 합성 분위기 중에서의 보론 첨가량을 0~27200 ppm 범위로 변화시켜 합성한 다이아몬드 박막의 SEM 조직 사진을 보이고, 증착된 다이아몬드의 라만 분광 분석 결과를 Fig. 10에 나타낸다.

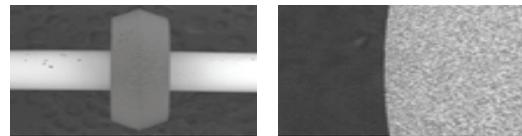


Fig. 8 Photograph of a scribing wheel with the vapor deposition of diamond

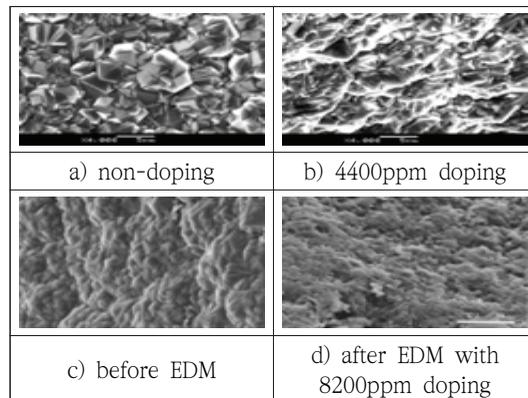


Fig. 9 SEM microphotograph of various CVD polycrystalline diamond with different boron contents.

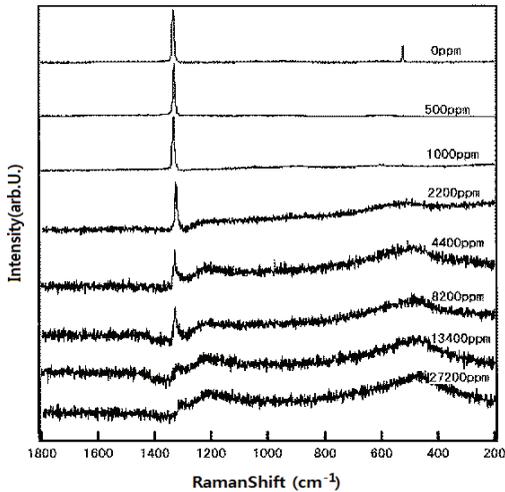


Fig. 10 Raman spectra of the various CVD polycrystalline diamond

Fig. 10 에서 보론 첨가량이 많아질수록 다이아몬드 피크( $1332\text{cm}^{-1}$ )의 강도가 저하되고, 첨가량이 가장 많은 13400과 27200ppm에서는 예리한 다이아몬드 피크가 나타나지 않았다. 피크 반가폭이 0ppm에서  $6.74\text{cm}^{-1}$ , 1000ppm에서  $5.42\text{cm}^{-1}$ , 2200ppm에서  $6.21\text{cm}^{-1}$ , 4400ppm에서  $11.62\text{cm}^{-1}$ , 8200ppm에서  $19.78\text{cm}^{-1}$ 로 감소되는 것은, 보론 함량의 증가에 따라 결정성이 향상되기 때문으로 보인다.

Table 1은 보론 첨가량을 변화시킨 경우의 전기저항율, 방전가공 가능 여부 및 압자 압입 시의 균열 지름을 보이고, Fig. 11은 압자 압입 시의 균열 상태를 보이는 현미경사진이다. 4,400ppm 이하의 보론 첨가량에서는 방전 가공이 곤란함을 보이고, 압자 압입 시의 균열 지름은 4,400ppm에서 가장 작고, 이 보다 보론 함량이 크거나 작은 경우에는 균열 지름이 커진다. 균열 지름이 작을수록 다이아몬드 증착막의 초경합금 기판에 대한 부착력이 크을 의미한다.

Table 1. Electrical resistance of various CVD polycrystalline diamond with different boron contents

Doping content	Specific resistance ( $\Omega \cdot \text{m}$ )	EDM possibility	Crack indentation diameter ( $\mu\text{m}$ )
0	$1 \times 10^{-6}$	impossible	571
500	$1 \times 10^{-4}$	Impossible	429
1000	$1 \times 10^{-2}$	Impossible	384
2200	$1 \times 10^{-1}$	Impossible	365
4400	$8.3 \times 10^{-1}$	impossible	202
8200	$2.0 \times 10^{-2}$	possible	231
13400	$1.9 \times 10^{-2}$	possible	323
27200	$1.8 \times 10^{-2}$	possible	568

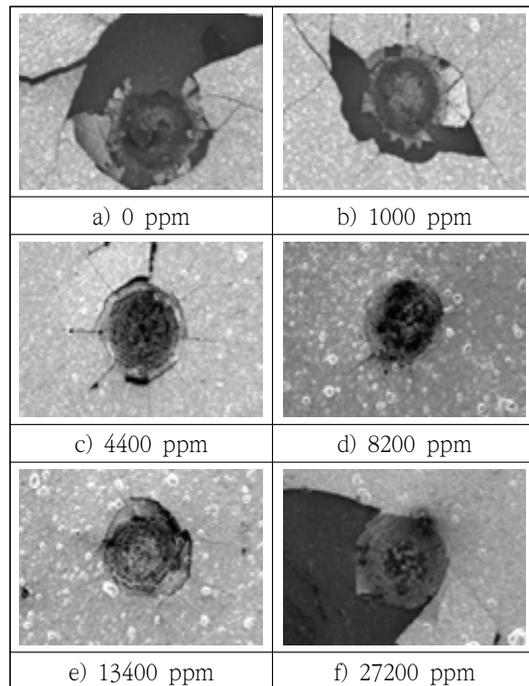


Fig. 11 SEM microphotograph showing indentation crack diameter of various CVD diamonds with different boron contents.

Fig. 12는 보론 첨가량을 달리하여 증착한 경우의 스크라이빙과 브레이킹 공정 후의 절단면을 나

타난다. 8200ppm의 보론을 첨가한 경우가, 4400ppm의 보론을 첨가한 경우에 비해 같은 절단 거리에서 절단면이 현저히 양호함을 알 수 있다. 따라서, 방전 가공성, 공구 수명, 증착면의 부착 강도를 고려할 때, 8200ppm의 보론 첨가량이 가장 적절하다고 판단된다.

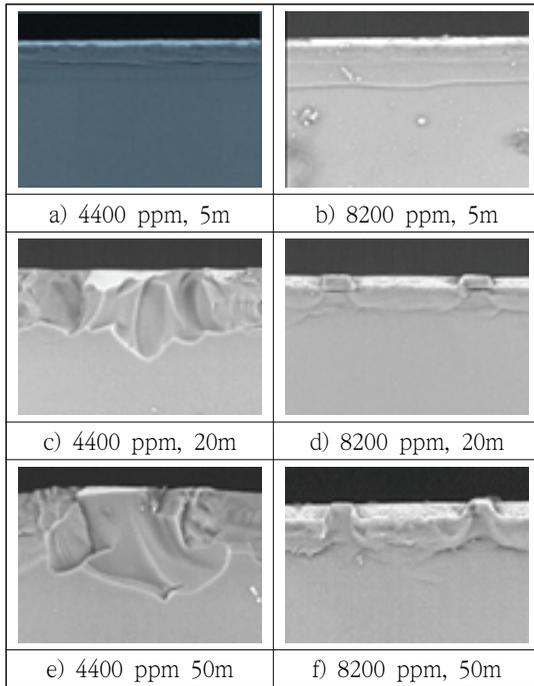


Fig. 12 Photograph of scribed surfaces in case of using the CVD diamond wheels of various boron contents with different cutting length.

#### 4. Conclusion

본 연구에서 저온 소결이 가능한 새로운 공정 및 소재 기술을 다이아몬드 복합 소결체 적용에 대해 새롭게 제안된 다이아몬드 함유 복합소재의 저압 소결 합성 시, 열역학적으로 안정된 초고압

력 아래에서 용해 규소를 입자 사이에 도입시키기 때문에, 소결체의 밀도는 1400 °C 이상에서 급격히 증가한다. 또한 1400 °C를 경계로 하는 SiC 양의 증가가 생성 과정이 고상 반응으로부터 액상 반응으로 이행되기 때문에 Si 함량이 증가할수록 비커스 경도는 급격히 감소하며, 항절 강도는 큰 증가를 나타낸다. 다시 말해 D-7과 D-8일 경우 비커스 경도가 가장 높은값을 나타내는 59.7GPa, 49.2GPa으로 나타내며, 항절 강도는 245MPa, 279MPa, 영계수는 494GPa, 513GPa, 마지막으로 파괴 인성은 4.1MPa<sup>1/2</sup>, 4.6 MPa<sup>1/2</sup> 이 나타난다. 이러한 실험결과를 볼 때 D-7과 D-8 조성이 절삭 공구용으로 사용이 가능한 것으로 판단된다. 산업적으로 방전 가공이 가능한 복합 박막의 개발을 위해서 CVD 다이아몬드 증착을 하는 경우 4,400ppm 이하의 보론 첨가량에서는 방전 가공이 곤란함을 보인다. 압자 압입 시의 균열 지름은 4,400ppm에서 가장 작고, 이보다 보론 함량이 크거나 작은 경우에는 균열 지름이 커진다. 다이아몬드 증착막의 초경합금 기판에 대한 부착력이 균열 지름과 관련이 있음을 알 수 있다. 그리고 보론 첨가량을 달리하여 공정 후의 절단면을 보았을 때, 절단 거리에서 절단면의 양호함을 관찰 가능하다. 이를 통해 방전 가공성, 공구 수명, 증착면의 부착 강도 모두를 고려할 때, 8200ppm의 보론 첨가량이 가장 적절한 것으로 판단된다.

#### Acknowledgement

이 논문은 중소기업청에서 지원한 창업·성장기 술개발사업(S2234845) 및 한국 재료 학회 기초 연구 프로그램 (POC3330)에 의해 뒷받침 되고 2018학년도 경북대학교 연구년 교수 연구비에 의하여 완성된 연구 결과입니다.

## 참고문헌

- [1] Bragg, W. Henry, and Bragg W. L. "The structure of the diamond." Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character vol.89, no.610, pp.277-291, (1913).
- [2] Schäfer, L., Höfer, M., & Kröger, R. "The versatility of hot-filament activated chemical vapor deposition." Thin Solid Films vol.515, no.3, pp.1017-1024, (2006).
- [3] Deshpandey, C. V., and R. F. Bunshah. "Diamond and diamondlike films: Deposition processes and properties." Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films vol.7, no.3, pp.2294-2302, (1989).
- [4] Zeren, M., & Karagöz, Ş. "Sintering of polycrystalline diamond cutting tools." Materials & design vol.28, no.3, pp.1055-1058, (2007).
- [5] Zong, W. J., et al. "The material removal mechanism in mechanical lapping of diamond cutting tools." International Journal of Machine Tools and Manufacture vol.45, no.7-8, pp. 783-788, (2005).
- [6] Danninger, H., CALDERON, R. D. O., & GIERL-MAYER, C. H. R. I. S. T. I. A. N. "Powder Metallurgy and Sintered Materials." Additive Manufacturing vol.19, no.4, (2017).
- [7] Hall, H. Tracy. "Some high-pressure, high-temperature apparatus design considerations: Equipment for use at 100 000 atmospheres and 3000° C." Review of Scientific Instruments vol.29, no.4, pp.267-275, (1958).
- [8] Garcia, J., & Pitonak, R. "The role of cemented carbide functionally graded outer-layers on the wear performance of coated cutting tools." International Journal of Refractory Metals and Hard Materials vol.36, pp.52-59, (2013).
- [9] Gracio, J. J., Q. H. Fan, and J. C. Madaleno. "Diamond growth by chemical vapour deposition." Journal of Physics D: Applied Physics vol.43, no.37, pp.374017, (2010).
- [10] Balmer, R. S., Brandon, J. R., Clewes, S. L., Dhillon, H. K., Dodson, J. M., Friel, I., Inglis, P. N., Madgwick, T. D., Markham, M. L., Mollart, T. P., "Chemical vapour deposition synthetic diamond: materials, technology and applications." Journal of Physics: Condensed Matter vol.21, no.36, pp.364221, (2009).
- [11] K.S. Ban, et al. "Development of manufacturing method to Ultra low cost and low pressure Sintered Diamond compared to the PCD (polycrystalline diamond sintered body), Final Report of SMTECH (2016)

(접수: 2019.12.25. 수정: 2020.02.07. 게재확정: 2020.02.07.)