

## 금강석분말의 고압고온소결과정에 금강석의 소성변형에 미치는 결합제의 영향

김수건, 안철일

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《새 재료부문의 과학자, 기술자들은 전자공업에 절실히 필요한 화합물반도체와 정밀 사기재료를 개발하고 그 생산을 공업화하기 위한 연구사업을 다그치며 초전도재료와 금속 수지복합재료를 비롯한 새 재료들과 우리 나라에 없는것을 대신할수 있는 재료를 개발하기 위한 연구사업도 전망성있게 밀고나가야 합니다.》(《김정일선집》 증보판 제15권 487페이지)

금강석은 고압고온에서 소결하는 과정에 결합제와 화학반응하여 새로운 반응생성물을 형성할뿐만아니라 동시에 소성변형된다.[1-5]

초고압고온(8GPa, 1 850℃)에서 금강석과 립방질화붕소(cBN)를 각각 소결할 때 금강석과 cBN의 소성변형의 운동학[6, 7]이 연구되였다.

본문에서는 5.5GPa, 1 450℃의 초고압고온에서 금강석소결체를 합성하는 과정에 결합제의 종류가 금강석소결체의 소성변형에 미치는 영향을 밝혔다.

### 실험 방법

출발물질로는 금강석분말(립도 10~30μm), 규소분말(립도 1~3μm), 지르코늄분말(립도 1~3μm)을 리용하였다.

금강석소결체의 출발물질의 시료조성은 표 1과 같다.

표 1. 금강석소결체의 출발물질의 조성

시료 번호	금강석분말 /질량%	Si분말 /질량%	Zr분말 /질량%
1	90	10	—
2	90	8.5	1.5

출발물질들을 표 1과 같이 평량혼합하고 마 뇌절구에서 1h동안 에타놀과 함께 분쇄하였다. 마 뇌절구로부터의 오염을 피하기 위하여 분쇄를 조심히 하였다.

건조된 분말을 500μm채로 통과시키고 300MPa의 압력으로 성형하여 두께 3mm, 직경 10mm의 성형체를 얻었다. 이 성형체를 압력매질로부터의 오염을 피하기 위하여 두께가 0.08mm인 Zr박막으로 밀폐시켰다.

시료 1의 소결체를 9D1S로, 시료 2의 소결체를 9D0.85S0.15Z로 표시하였다.

고압소결을 위하여 토로이드형고압장치[8]를 리용하였다. 압력눈금새김은 압력정점소자인 Bi(2.5GPa), PbSe(4.3GPa), Ba(5.5GPa)의 상변환과정을 리용하여 진행하였다. 온도는 흑연가열체로 보장하였으며 눈금새김에는 Pt/Pt-13%Rh열전대를 리용하였다.

금강석소결체는 5.5GPa, 1 450℃의 초고압고온에서 5min동안 소결하였다. 금강석소결

체에 섞여있는 Zr피막은 금강석연마석을 리용하여 제거하였다.

소결후 금강석소결체의 두께는 약 2mm, 직경은 약 8mm였다.

X선회절(XRD)분석은 고분해능회전양극X선회절분석기(《Smart Lab》)에서 CuK $\alpha$ 선을 리용하여 진행하였다.

## 실험결과와 분석

5.5GPa, 1 450℃에서 5min동안 소결한 9D1S와 9D0.85S0.15Z시편의 X선회절도형은 그림 1과 같다.

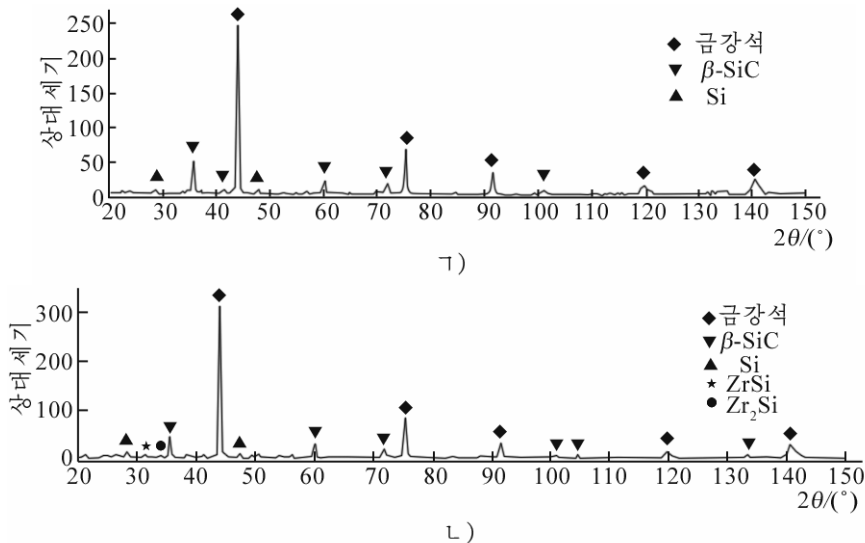


그림 1. 5.5GPa, 1 450℃에서 소결한 9D1S시편(가)과 9D0.85S0.15Z시편(나)의 XRD도형

시편 9D1S에서 X선회절선의 기본봉우리는 금강석과  $\beta$ -SiC의것이며 반응에 참가하지 않은 규소의 약한 봉우리가 검출되었다. 이로부터 우리는 Si결합체가 고압고온소결과정에 금강석의 탄소와 반응하여 탄화규소를 형성함으로써 금강석립자들을 견고하게 결합시켜준다는것을 알수 있다.

시편 9D0.85S0.15Z에서 X선회절선의 기본봉우리는 금강석과  $\beta$ -SiC의것이며 탄화지르코늄은 검출되지 않고 화합물 ZrSi, Zr<sub>2</sub>Si가 검출되었다.

각이한 결합제로 소결된 소결체의 XRD도형의 (331)회절선은 그림 2와 같다.

(331)봉우리의 반값폭을 표 2에 보여주었다.

표 2. (331)봉우리의 반값폭

회절도형번호	1	2	3	4
(331)봉우리의 반값폭(°)	0.230	0.280	0.658	0.683

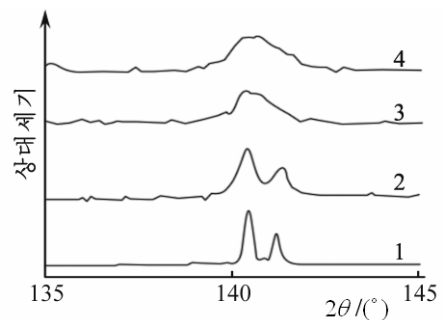


그림 2. 각이한 결합제로 소결된 소결체의 XRD도형의 (331)회절선  
1-초기금강석, 2-가열하지 않고 고압만을 받은 시료, 3, 4-5.5GPa, 1 450℃에서 5min동안 각각 소결한 시료 1과 2

그림 2와 표 2에서 보는바와 같이 가열하지 않고 고압만 받은 시료에서 (331)봉우리의 반값폭은 초기금강석보다 더 크다. 이것은 금강석분말을 압축할 때 금강석립자들의 크기를 감소시키는 취성과파괴에 의한 분쇄때문이다.

그림 2의 3과 4회절선들은 5.5GPa, 1 450°C에서 5min 유지할 때 (331)회절의 2중선이 겹쳐지면서 반값폭이 더 넓어졌는데 이것은 금강석립자가 소성변형되었기때문이다. 또한 회절선 4의 반값폭이 회절선 3의 반값폭보다 더 넓은것은 결합제의 종류가 차이 있기 때문이다. 사실 X선상분석에 의하면 Si는 고압고온에서 소결할 때 금강석의 탄소와 반응하여 SiC를 형성하며 Zr는 금강석의 탄소와 반응하여 ZrC를 형성하는것이 아니라 Si와 반응하여  $Zr_2Si$ ,  $ZrSi$ 와 같은 난용성화합물을 형성한다. 그러므로 두 경우에 금강석립자들의 경계에서 응력의 농도가 차이하게 된다. SiC가  $Zr_2Si$ ,  $ZrSi$ 보다 더 굳으므로 금강석-Si계의 경우가 금강석-Si-Zr계의 경우보다 금강석립자들의 경계에서 응력의 농도가 더 커지며 이때 소성변형이 더 강하게 일어난다고 생각된다. 또한 규소와의 화학반응은 우선 금강석립자표면의 결합이 있는 부분 특히 전위가 있는 부분에서 일어나는데 이것은 금강석립자안에서 전위의 이동성을 감소시키는 고정효과(pinning effect)를 일으킬수 있다. 그런데 그림 2에서 3의 경우에는 4의 경우보다 규소의 함량이 적는데다가 그 일부가 Zr와의 반응에 참가하므로 3의 경우는 4의 경우보다 더 적은 고정효과를 일으킬것이다. 즉 두 경우에 전위운동의 방해정도가 다른것으로 하여 응력의 제거와 재결정화비율이 다르게 된다. 이것이 4의 회절선의 반값폭이 3의 회절선의 반값폭보다 더 커지는 또 하나의 이유이다.

## 맺 는 말

본문에서는 결합제의 종류가 금강석을 고압고온에서 소결할 때 생기는 금강석의 소성변형에 미치는 영향을 실험적으로 연구하였다.

Si결합제만을 쓴 경우에 Si-Zr결합제를 쓴 경우보다 금강석알갱이의 소성변형이 더 강하게 나타난다. 이 현상은 결합제가 다르면 고압고온소결과정에 형성되는 생성물들이 달라지므로 금강석립자들의 경계에서 응력의 농도차이와 금강석알갱이안에서 전위의 이동을 감소시키는 고정효과와 차이가 생기기때문이다.

## 참 고 문 헌

- [1] H. T. Hall; Science, **169**, 868, 1970.
- [2] L. E. Hibbs et al.; High Temp. High Press., **6**, 409, 1974.
- [3] B. Yao et al.; J. Mater. Sci. Lett., **14**, 931, 1995.
- [4] W. Monika et al.; Diamond Relat. Mater., **17**, 84, 2008.
- [5] J. H. Sheng et al.; Science China Physics, Mechanics and Astronomy, **55**, 1394, 2012.
- [6] G. A. Voronin et al.; Influence of High Pressure on the Properties of Materials, IPM, 96~99, 1990.
- [7] C. A. M. Casanova et al.; Diamond Relat. Mater., **8**, 1451, 1999.
- [8] L. G. Khvostantsev; High Temp. High Press., **16**, 165, 1984.

## **Influence of Binders on Plastic Deformation during Sintering of Diamond Powder under High Pressure and Temperature**

*Kim Su Gon, An Chong Il*

In this work polycrystalline diamond compacts, prepared using silicon and silicon-zirconium as binders, respectively, are sintered at 1450°C under 5.5GPa for 5minutes. It was shown that the compact sintering involving only Si as a binder displayed more intense plastic deformation of diamond grains than that with the Si-Zr binder. This result indicated that if the binders are different then products formed during sintering diamond powder under the high pressure and high temperature are different so that the stress concentration at the diamond grain boundaries and a pinning effect, reducing the mobility of the dislocations and preventing annealing, are different in two cases.

Key words: sintered diamond compact, high pressure and high temperature sintering, plastic deformation