

고온고압 합성다이아몬드 공정에서 인산칼슘 첨가의 영향

신운, 이봉, 송오성
서울시립대학교 신소재공학과
e-mail: songos@uos.ac.kr

The Effect of Calcium Phosphate Addition in HPHT Synthetic Diamond Process

Yun Shen, Feng Li, Oh sung Song
Dept of Materials Science and Engineering, University of Seoul

요 약

육방정프레스 4200를 활용한 고온고압(high pressure high temperature: HPHT) 방법으로 금속촉매층 (Ni₇₇Fe₁₁Mn₉Co₃)과 카본디스크가 순차적으로 적층된 셀에 인산칼슘을 첨가함에 따라 합성다이아몬드 성장에 미치는 변화를 확인하였다. HPHT 공정의 압력, 온도, 시간을 각각 8 GPa, 1500°C, 280s로 고정하고, 카본과 금속촉매 층 사이에 인산칼슘을 각각 0, 0.08, 0.20, 0.28 mg씩 첨가하여 고온고압 합성을 수행하였다. 합성공정 후 적층셀의 중간부 셀 수직단면을 광학현미경과 마이크로 라만분광기로 분석하였다. 결과적으로 인산칼슘을 0.08 mg 도포하여 첨가하면 다이아몬드의 생성이 향상되었다. 반면 0.20 mg 이상에서는 도포되는 양이 증가 할수록 다이아몬드 생성이 억제되다가 0.28 mg 이상 첨가에서는 다이아몬드가 거의 생성되지 않는 특징을 보였다.

1. 서론

산업용도의 분야별 합성다이아몬드는 각종 기계류의 정밀 가공의 기본 연마제로써 사용되며 그 외 고강도 소재의 절삭재료, 가공재로 쓰인다. 최근에는 다이아몬드의 고강도와 고열전도도 광학적 특성을 이용한 IR 센서, 방사능 센서 및 첨단 전자소자의 기관 등 산업적인 응용이 많아져 합성다이아몬드는 전략소재로서의 가치가 점점 중요해지고 있다.

합성다이아몬드는 고온고압(high pressure high temperature: HPHT)을 이용한 환경에서 제작되고 이러한 초고온고압환경을 만들기 위해 다양한 형태의 벨트타입, 멀티엔빌형 기기가 사용되고 있다. 특히 최근에는 세계적으로 합성다이아몬드 최대 공급처인 중국이 멀티엔빌형 프레스의 하나로서, 셀을 정수압을 가할 수 있도록 여섯 방향에서 압력을 가하는 육방정프레스를 개발하여 산업적으로 높은 수율의 기자재가 보급되기 시작하여 합성다이아몬드의 연구가 활성화 되고 있다.[1-4]

이러한 합성다이아몬드의 색상 또는 성장속도를 개선하기 위해서 여러 가지 첨가제와 촉매금속물질이 개발되고 있다. 특히 Ti, Al 등의 금속첨가제를 넣어 갈색 다이아몬드의 주요발색 인자인 N을 제거

(getter)하는 등의 색 개선 노력과, 가능하면 탄소를 많이 고용하고 응고 시 다이아몬드를 많이 석출시킬 수 있는 Ni, Co, Fe, Mn 등을 조합한 촉매물질의 개발이 활발하다.[5]

본 연구에서는 이러한 기존의 노력 외에 새로이 유기체의 뼈를 구성하고 있는 인산칼슘(Ca₃(PO₄)₂)을 대상으로 하여 향후 애완동물의 화장 후의 뼈 부산물을 이용하여 메모리얼 다이아몬드를 만드는 경우를 상정하여, 인산칼슘이 다이아몬드 합성공정에 혼입되는 경우의 기존 다이아몬드 합성공정에 미치는 영향을 확인하였다.[6-8]

따라서 본 연구에서는 HPHT 처리 방법으로 분말형 다이아몬드를 제조하였고, 이때 인산칼슘을 첨가하여 합성다이아몬드의 성장과 물성의 변화를 광학현미경, 마이크로 라만분광기를 활용하여 확인하였다.

2. 실험방법

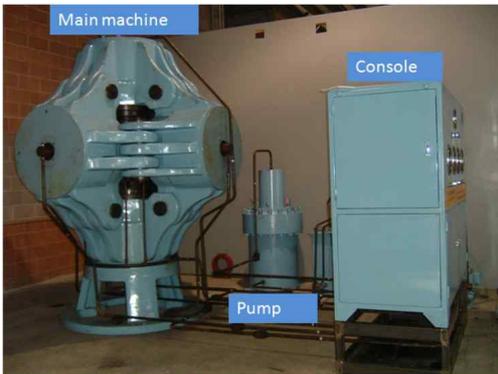
고온고압의 조건으로 다이아몬드 성장을 하기 위하여 Fig. 1과 같은 Guilin사의 420Φ HPHT 장비를 이용했다.

적층형 셀은 파이로필라이트 개스킷(gasket)에 직경 2cm의 반응부를 가지고 여기에 18개의 탄소디스

크와 촉매금속($Ni_{77}Fe_{11}Mn_9Co_3$) 디스크 13개씩을 서로 교차시켜 적층시켜 구성하였다. 완성된 적층셀은 탄소발열체가 직렬로 연결되어 $1500^{\circ}C$ 이상의 저항열로 발열함과 동시에 상하에 인접한 용융된 촉매 금속에 파괴화 되어 흡수된 후 다이아몬드로 성장되도록 하였다. 이러한 적층형 셀의 양쪽 끝에는 탄소강으로 제작된 캡형 전극체를 위치시켜 구성시켰다.

한편 인산칼슘의 첨가에 의한 분말형 다이아몬드의 생성 시 미치는 영향을 확인하기 위해서 적층형 셀의 중앙부에 있는 한 셀당 4개씩의 각 탄소디스크에 인산칼슘을 0, 0.08, 0.20, 0.28 mg을 준비하고 이를 인산칼슘을 종이 마스크를 이용하여 마스크의 면적을 각각 0, 2×4 , 4×4 , 6×4 mm²로 도포하여 4개의 셀 시편을 준비하였다.

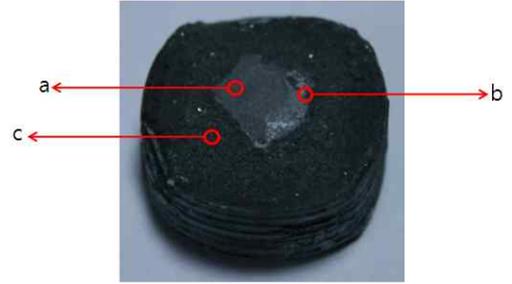
HPHT 장비를 압력을 8GPa로 하고 셀 안의 온도가 $1500^{\circ}C$ 되게 한 후 280sec간 동일한 조건으로 고온고압 실험을 진행하였다.



[Fig. 1] Guilin사의 420Φ HPHT 육방정프레스

Fig. 2는 시편 D에 대한 고온고압 장비를 활용하여 처리한 후, 적층셀의 중심부를 절단하여 보인 인산칼슘을 첨가한 층의 이미지이다. 육안으로도 인산칼슘을 첨가된 중심부와 테두리 부분이 현저한 차이점을 관찰할 수 있다. 그림에서 인산칼슘을 첨가한 부분을 'a', 계면부를 'b', 인산칼슘을 첨가하지 않은 부분을 'c'로 표시하였다.

완성된 HPHT 다이아몬드의 표면 Fig 2의 'a', 'b', 'c' 부분의 확대이미지와 내부 내포물을 분석하기 위하여 시편의 위쪽과 아래쪽 방향에서 백색광원을 조사하여 광학현미경 (바이먼스 XTL-3400D와 ANDO ELECTRIC JP/AQ6317C)를 이용하여 관찰하였고, 각 이미지를 접안렌즈에 연결된 디지털카메라 (Nikon coolpix4500)를 이용하여 촬영하였다.



[Fig. 2] 적층형 셀 HPHT처리 후 분리 이미지

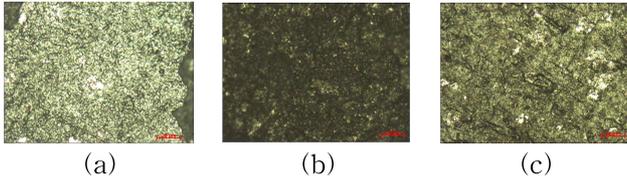
UniThink 사의 라만분광기 (Raman spectroscopy, UniRaman)을 이용하여 Fig. 2의 a, b, c 부분에 다이아몬드의 생성을 확인하였다. 다이아몬드 표면을 가시영역의 레이저로 입사하여 산란된 빛 파장의 주파수를 측정하여 성분분석을 진행하였으며, 이때 Ar-ion laser의 광원은 514 nm 유지하며 Back-illuminated CCD를 검출기로 이용하여 노출시간을 20s로 하여 광범위 영역을 측정하였다. 다이아몬드의 경우 1332 cm^{-1} , 그라파이트인 경우 1600 cm^{-1} 에서 각각 라만특성 피크가 나오는 것으로 알려져 있다.[9,10] 따라서 인산칼슘의 첨가에 따라 다이아몬드와 그라파이트 특성피크 강도(intensity)의 상대적인 크기 비율로 다이아몬드의 생성도를 판단하였다.

3. 실험결과

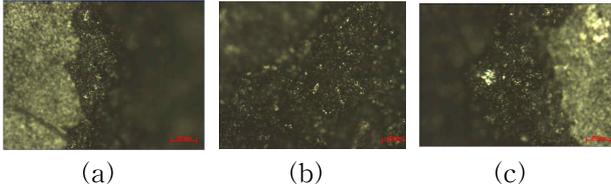
Fig. 3은 적층셀에 인산칼슘을 각각 0.08, 0.20, 0.28 mg씩 첨가한 시편들의 'a' 부분 즉 인산칼슘이 도포된 부분에 대한 광학현미경 이미지 결과이다. (a)는 인산칼슘을 0.08 mg으로 소량이 첨가된 경우이다. 이때 인산칼슘이 거의 영향을 받지 않고 반짝이는 다이아몬드를 확인할 수 있었다. 인산칼슘을 0.20, 0.28 mg 도포한 (b, c)는 인산칼슘의 첨가하였을 때 (a)보다 적은 량의 작은 밝은 점들인 다이아몬드 생성을 확인하였다. 따라서 확대분석을 통하여 인산칼슘 첨가에 따라 다이아몬드 생성이 줄어들었다고 판단되었다.

Fig. 4는 인산칼슘을 각각 0.08, 0.20, 0.28 mg씩 첨가한 시편들의 'b'(계면) 부분에 대한 광학현미경 이미지 결과이다. 그림에서 작은 밝은 점이 다이아몬드이다. 인산칼슘이 첨가되었을 때 계면부에서 모두 다이아몬드의 생성을 확인하였다. 또한 인산칼슘의 첨가량이 증가됨에 따라 계면에서는 차이점이 없다

고 판단하였다.

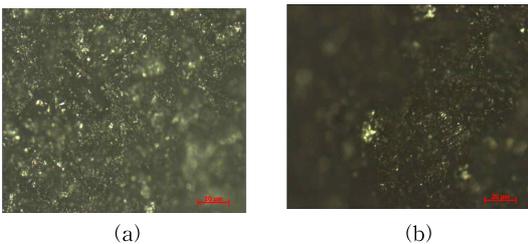


[Fig. 3] “a” 부분의 $\times 500$ 배 광학현미경 이미지: (a) 0.08 mg, (b) 0.20 mg, (c) 0.28 mg.



[Fig. 4] “b” 부분의 $\times 500$ 배 광학현미경 이미지: (a) 0.08 mg, (b) 0.20 mg, (c) 0.28 mg.

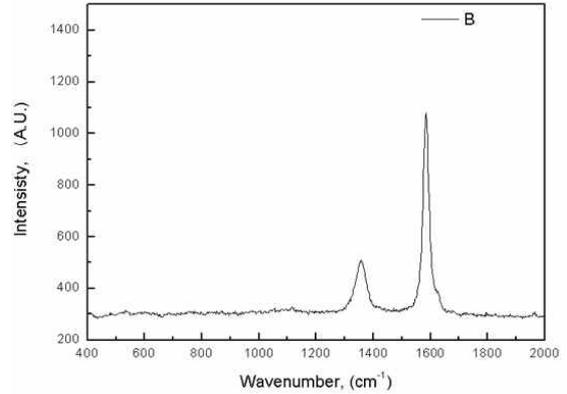
Fig. 5는 인산칼슘을 각각 0, 0.28 mg씩 첨가한 시편들에 대한 ‘c’ 부분에 대한 광학현미경 이미지 결과이다. 인산칼슘을 첨가하지 않은 (a)와 인산칼슘을 0.28 mg 첨가한 (b)의 광학현미경 이미지에서 모두 다이아몬드의 생성을 확인하였다. 또한 인산칼슘을 첨가한 시편과 첨가하지 않은 시편에서는 모두 다이아몬드가 성장 하였지만 인산칼슘의 첨가량에 따른 다이아몬드 생성의 차이점이 없음을 확인하였다. 나머지 0.08과 0.20 mg씩 첨가한 시편들의 경우도 비슷한 광학이미지 결과를 보였다.



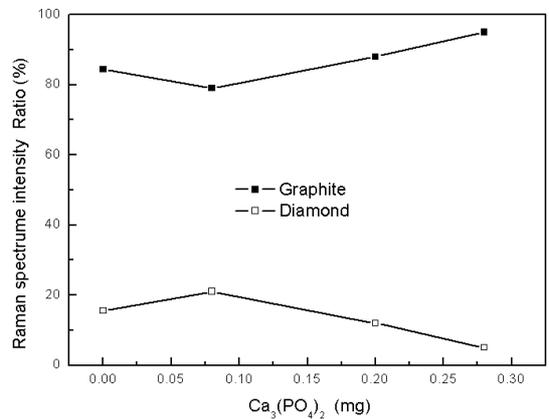
[Fig. 5] “c” 부분의 $\times 500$ 배 광학현미경 이미지: (a) 0 mg, (b) 0.28 mg.

Fig. 6의 (a)는 인산칼슘을 0.08 mg 첨가한 시편들의 ‘a’부분에 대한 마이크로 라만 스펙트럼이다. 인산칼슘을 첨가하여 적층형 방법으로 고온고압 처리를 하였을 때 다이아몬드와 그래파이트의 라만 스펙트럼인 1332 cm^{-1} 와 1600 cm^{-1} 에서 피크가 생성됨에 근거하여 고온고압 처리 과정에서 다이아몬드의 생성을 확인하였다. (b)에서는 인산칼슘을 각각 0, 0.08, 0.20, 0.28 mg씩 첨가한 시편들의 ‘a’부분에 대한 다이아몬드와 그래파이트 라만피크의 강도분율을

나타내었다. 다이아몬드의 라만피크의 강도분율은 인산칼슘 첨가에 따라 15.6, 21, 12, 5%로 나타났다. 이는 인산칼슘을 소량으로 첨가 시 다이아몬드의 성장이 증가하다가 일정한 양을 넘으면 인산칼슘의 첨가량이 증가함에 따라 다이아몬드 생성이 억제되는 것을 확인하였다.



(a)



(b)

[Fig. 6] (a) 인산칼슘을 0.08 mg 첨가한 시편의 ‘a’ 부분에 대한 라만 스펙트럼, (b) ‘a’ 부분에 대한 라만 스펙트럼의 피크 상대분율

Fig. 7은 인산칼슘을 각각 0, 0.08, 0.20, 0.28 mg씩 첨가한 시편들의 ‘b’ 부분에 대한 라만 스펙트럼을 Fig. 6과 같이 라만 스펙트럼의 인텐시티의 크기분율을 나타냈다. 계면부에서도 ‘a’ 부분과 동일하게 다이아몬드 라만 피크인 1332 cm^{-1} 에 근거하여 다이아몬드의 생성을 확인하였다. 계면에서는 다이아몬드의 라만스펙트럼 인텐시티 크기분율은 인산칼슘의 첨가량에 따라 각각 15.6, 15.9, 15.9, 15.7%로 나타났다. 이로써 계면에서 인산칼슘을 소량으로 첨가 시 다이아몬드의 생성을 돕다가 일정한 양을 넘어가면 인산칼슘의 첨가량의 증가에 따라 계면부의 다이아몬드의 성장에 영향을 주지 않음을 확인하였다.

감사의 글

이 논문은 2011년도 정부(과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 기초연구사업 지원을 받아 수행된 것임(2011-0006629).

참고문헌

[1] A. V. Nikiin, M. I. Samoilovich, G. N. Bezrukov, K. F. Vorozheikin, "The effect of heat and pressure on certain physical properties of diamonds", Soviet Physics Doklady, vol. 13 842-844, 1968.

[2] T. Evans, P. Rainey, "Changes in the Defect Structure of Diamond due to the High Temperature High Pressure Treatment", Proceeding of the Royal Society, vol. 344 111-130, 1975.

[3] T. R. Anthony, W. F. Banholzer, C. L. Spiro, B. E. Williams, "Toughened Chemically Vapor Deposited Diamond", European patent 0671482, 1995.

[4] D. Fisher, R. A. Spits, "Spectroscopic evidence of GE POL HPHT-Treated Natural Type Iia Diamonds", Gem & Gemology, vol. 36 No. 1 42-49, 2000.

[5] G. E. Harlow, "The Nature of Diamonds, American Museum of Natural History", Cambridge University Press, New York, 214-272, 1998.

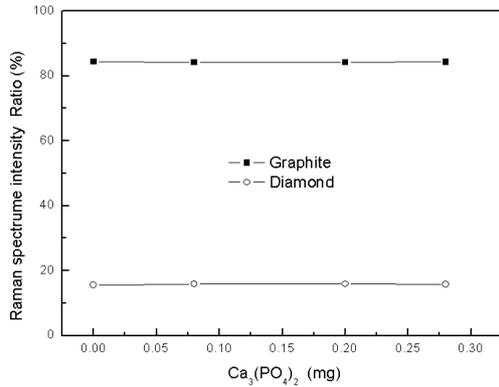
[6] J. E. Field (Ed.), "The Properties of Natural and Synthetic Diamonds", Academic, London, p. 710, 1992.

[7] G. Davies, "The optical properties of diamond, Chemistry and Physics of Carbon", Marcel Dekker, New York, p. 143, 1977.

[8] S. C. Lawson, H. Kanda, K. Watanabe, I. Kiflawi, Y. Sato, A. T. Collins, "Spectroscopic study of cobalt related optical centers in synthetic diamond", J. Appl, Phys, 79, 4348, 1996.

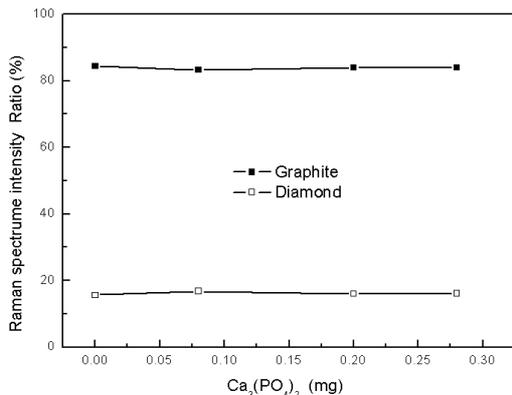
[9] S. Ganesan, A. A. Maradudin and J. Oitmaa. Ann. "A lattice theory of morphic effects in crystals of the diamond structure", Phys, 56 p. 556, 1970.

[10] M. H. Grimsditch, E. Anastassakis and M. Cardona, "Effect of uniaxial stress on the zone-center optical phonon of diamond" Phys, Rev, B 18 p. 901, 1978.



[Fig. 7] 'b'부분에 대한 라만 스펙트럼의 피크 상대분율

Fig. 8은 인산칼슘을 각각 0, 0.08, 0.20, 0.28 mg씩 첨가한 시편들의 'c' 부분에 대한 Fig. 6과 같이 라만 스펙트럼의 피크강도분율을 나타냈다. 인산칼슘을 첨가한 시편과 첨가하지 않은 시편의 'c' 부분은 모두 그래파이트와 다이아몬드의 라만피크인 1332 cm⁻¹, 1600 cm⁻¹가 생성되었다. 다이아몬드 피크의 인텐시티 크기분율은 인산칼슘을 첨가량에 따라 각각 15.6, 16.8, 16, 16.1%로 큰 변화 없이 나타났다. 이는 인산칼슘의 첨가와 관계없는 'c' 부분에서는 인산칼슘의 첨가량의 증가에 따른 다이아몬드의 형성에 변화가 없음을 보였다.



[Fig. 8] 'c' 부분에 대한 라만 스펙트럼의 피크 상대분율

4. 결론

적층형 셀을 이용하여 압력, 온도, 시간을 8 GPa, 1500°C, 280s 조건으로 고온고압환경에서 인산칼슘을 첨가하여 다이아몬드 합성이 가능하였다. 광학현미경 확대분석과 마이크로 라만분석을 통해 인산칼슘이 0.08 mg 정도로 소량으로 혼입되면 다이아몬드 생성을 도울 수 있으나 그 이상이 되면 오히려 다이아몬드 생성을 방해하는 특징을 가짐을 확인하였다.