

초 고온 · 고압 소결 공정으로 제조된 다결정 다이아몬드 컴팩트의 열충격 특성에 미치는 다이아몬드 입자 크기의 영향

김지원 · 백민석 · 박희섭^a · 조진현^a · 이기안*
국립 안동대학교 신소재공학부, ^a일진다이아몬드(주)

Effect of Diamond Particle Size on the Thermal Shock Property of High Pressure High Temperature Sintered Polycrystalline Diamond Compact

Ji-Won Kim, Min-Seok Baek, Hee-Sub Park^a, Jin-Hyeon Cho^a, and Kee-Ahn Lee*

School of Advanced Materials Engineering, Andong National University, Andong, 760-749, Korea

^aILJIN Diamond Co., Eumsung, 614-2, Korea

(Received August 28, 2016; Revised October 12, 2016; Accepted October 14, 2016)

Abstract This study investigates the thermal shock property of a polycrystalline diamond compact (PDC) produced by a high-pressure, high-temperature (HPHT) sintering process. Three kinds of PDCs are manufactured by the HPHT sintering process using different particle sizes of the initial diamond powders: 8-16 μm ($D_{50} = 4.3 \mu\text{m}$), 10-20 μm ($D_{50} = 6.92 \mu\text{m}$), and 12-22 μm ($D_{50} = 8.94 \mu\text{m}$). The microstructure observation results for the manufactured PDCs reveal that elemental Co and W are present along the interface of the diamond particles. The fractions of Co and WC in the PDC increase as the initial particle size decreases. The manufactured PDCs are subjected to thermal shock tests at two temperatures of 780°C and 830°C. The results reveal that the PDC with a smaller particle size of diamond easily produces microscale thermal cracks. This is mainly because of the abundant presence of Co and WC phases along the diamond interface and the easy formation of Co-based (CoO , Co_3O_4) and W-based (WO_2) oxides in the PDC using smaller diamond particles. The microstructural factors for controlling the thermal shock property of PDC material are also discussed.

Keywords: Polycrystalline diamond compact, High pressure high temperature sintering, Thermal shock property, Diamond particle size

1. Introduction

다결정 다이아몬드 컴팩트(polycrystalline diamond compact, PDC) 소재는 초경 합금 층(WC-Co) 위에 다결정 다이아몬드(PDC) 층이 덮여있는 이중 소결체이며, 다이아몬드가 안정화되는 1400°C 이상, 5 GPa 이상의 초 고온 · 고압(high pressure high temperature, HPHT) 소결(sintering) 공정에 의해 제조된다[1,2]. 이러한 PDC소재는 매우 높은 경도, 높은 인성, 낮은 열 전도도 그리고 우수한 마모 특성을 가지고 있어[3], 석유 · 가스 시추[4-6] 및 절삭 공구 산업에서 내마모, 드릴링 소재[7]로 사용되고 있다.

최근 더욱 가혹한 조건에서 실시되는 지반 시추 작업 환경에 따라 내마모성, 내충격성, 내열성 등의 특성이 더욱 향상된 PDC소재가 요구되고 있다[8,9]. 이에 본 저자들은 내마모 특성에 미치는 초기 성형 압력 및 혼합 다이아몬드 입자 분율의 영향에 대하여 보고한 바 있다[10,11]. PDC 소재를 활용한 PDC 드릴 비트 부품은 1973년 General Electric사가 처음으로 제시하여 사용되고 있다[12]. 드릴 비트 부품 제조를 위하여 PDC 소재의 브레이징(brazing) 접합 공정이 적용되고 있으며, 공정 중에 PDC 소재의 고온 토치 가열이 사용된다. 이와 같이 브레이징 공정에서 높은 온도(600~850°C)의 열이 장시간 가해지기 때문에 접합 공정

*Corresponding Author: Kee-Ahn Lee, TEL: +82-54-820-5126, FAX: +82-54-820-6126, E-mail: keeahn@andong.ac.kr

후 PDC 소재에서 결합이 발생할 수 있고, 이후 실제 부품 사용 시 내마모 특성의 저하가 일어날 수 있다[13]. 또한 실제 PDC 드릴 비트 부품을 사용한 시추 작업 중에서도 마모 열에 의한 온도 증가로 열충격 현상이 나타날 수 있다[14].

현재까지 온도 상승으로 인한 PDC 소재의 열충격 특성에 미치는 주요 인자로는 상대 밀도(relative density)[15]와 다이아몬드 계면에 형성된 바인더 및 상변화[16] 등이 보고되고 있다. PDC 소재의 여러 제조 변수들 중에서 초기 다이아몬드 입자 크기는 미세조직과 특성에 영향을 미치는 주요 인자로 고려되고 있다. 그러나 현재까지 PDC 소재의 열충격 특성에 미치는 다이아몬드 입자 크기의 영향에 대해서는 보고된 바 없다.

본 연구에서는 초기 다이아몬드 입자 크기에 따라 HPHT 소결 공정을 사용하여 PDC 소재들을 제조하고 열충격 특성에 미치는 입자 크기의 영향을 조사하였다. 이와 함께 열충격 실험 전후의 미세조직을 관찰하여 PDC 소재의 열충격 미세 파괴 기구를 규명하고자 하였다.

2. Experimental

본 연구에서는 다결정 다이아몬드 컴팩트(PDC)를 제조하기 위하여 세 가지 크기의 다이아몬드 분말 입자들 A 8~16 μm(D50 = 4.3 μm), B 10~20 μm(D50 = 6.92 μm), C 12~22 μm(D50 = 8.94 μm)을 사용하였다. 먼저 분말 입자들을 골고루 혼합하기 위해 2시간 동안 볼 밀링(ball milling)을 수행하였으며 그 후 진공 분위기 800°C에서 1시간 동안 열처리하였다. 볼 밀링/열처리 후 일진다이아몬드(주)에서 보유하고 있는 cubic press 타입(6방향으로 압을 가하는)의 초 고압 발생 장치를 사용하여 초 고온 · 고압 소결(HPHT, high pressure high temperature sintering) 공정을 수행하였다. 이 때 6 GPa의 압력 상태에서 1500°C의 온도가 도달되도록 제어하고 15분 동안 소결을 진행하여 최종 다결정 다이아몬드 컴팩트를 제조하였다.

제조된 다결정 다이아몬드 컴팩트의 상 분석을 위해 micro X-선 회절(Micro Beam X-ray Diffractometer, D/MAX RAPID-S) 분석을 수행하였다. 이 때 Cu 타겟(K_{α} , $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$)을 사용하였으며 가속 전압과 전류는 각각 40 kV, 30 mA로 하였다. 제조된 다결정 다이아몬드 컴팩트의 내부 미세조직을 관찰하기 위해 wire-EDM 기기를 이용하여 절단하고 이 후 표면을 연마하여 SEM(Scanning Electron Microscopy, TESCAN, VEGA LMU)과 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy)분석들을 수행하였다.

초기 입자 크기에 따른 다결정 다이아몬드 컴팩트의 열충격 특성을 평가하기 위해 열충격 시험 로에서 780°C와 830°C의 두 온도 조건을 사용하여 실험을 진행하였다. 이

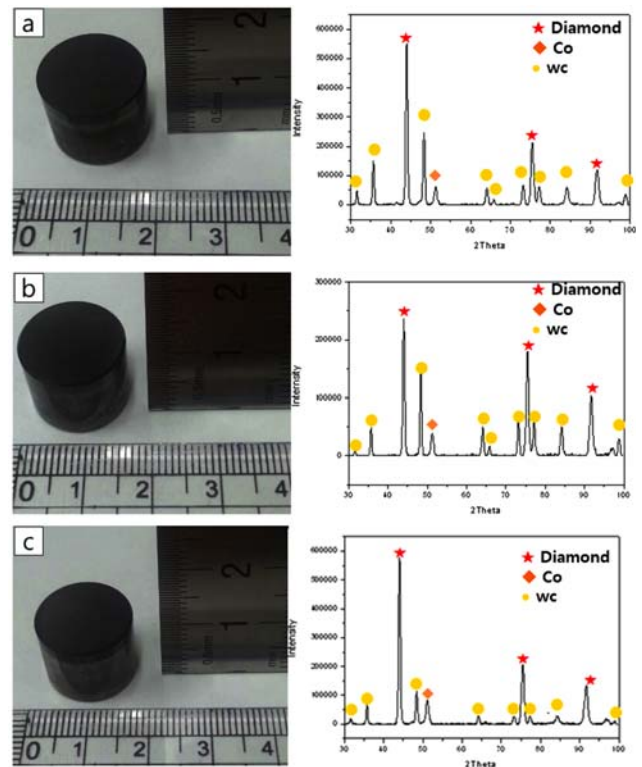


Fig. 1. Manufactured polycrystalline diamond compacts (PDCs) and XRD analysis results; having different diamond particle sizes of (a) 8~16 μm(D50 = 4.3 μm), (b) 10~20 μm (D50 = 6.92 μm), and (c) 12~22 μm(D50 = 8.94 μm).

때 목표 온도로 가열된 대기 분위기의 시험 로에 PDC 시편들을 장입하고 10분간 유지한 후 꺼내어 공랭하였다.

3. Results and Discussion

세 가지 다른 크기의 분말(A 4.3 μm, B 6.92 μm, C 8.94 μm)을 사용하여 제조한 다결정 다이아몬드 컴팩트(PDC)의 사진을 그림 1에 나타내었다. 이와 함께 제조된 다이아몬드 컴팩트의 XRD 분석 결과를 오른쪽에 조건별로 함께 제시하였다. PDC 소재들은 모두 직경 15 mm, 높이 16 mm로 제조되었다. PDC 다이아몬드 층 내부의 XRD 상 분석 결과 세 소재에서 모두 입자 크기와 관계 없이 diamond, Co, WC 상들이 확인되었다. 일반적으로 Co 상은 HPHT(high pressure high temperature) 소결 공정 중 아래의 WC-Co 초경 합금으로부터 PDC 층으로 침투되어 올라오는 것으로 알려져 있으며 다이아몬드의 결합력을 높이는 바인더(binder)의 역할을 한다고 보고되고 있다[7]. WC 상의 경우도 공정 중 초경 합금(WC-Co) 층으로부터 침투되어 올라 올 수 있으며 Co 보다는 약하지만 일부 바인더의 역할도 한다고 알려져 있다.

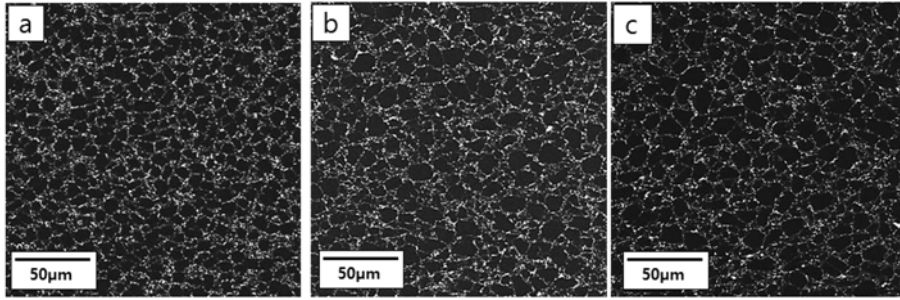


Fig. 2. SEM microstructures of HPHT sintered polycrystalline diamond compacts with different diamond particle sizes of (a) 8~16 μm(D50 = 4.3 μm), (b) 10~20 μm(D50 = 6.92 μm), and (c) 12~22 μm(D50 = 8.94 μm).

다이아몬드 입자 크기에 따른 PDC 소재들의 미세조직 관찰 결과를 그림 2에 나타내었다. 그림에서 검은 색의 다이아몬드 입자들 사이에 밝은 색의 Co, WC 들이 분포하고 있으며 초기 다이아몬드 입자 크기가 작을수록 PDC 내 다이아몬드 계면의 표면적이 커짐을 확인할 수 있었다. 세 가지 종류의 PDC 소재들 모두 결합 없이 조밀한 조직을 보여주고 있었다. 그림 2 미세조직의 다이아몬드 입자 크기에 따른 성분 분율을 EDS 및 image analyzer 를 사용하면 분석 결과를 통해 얻었으며 이를 표 1에 나타내었다. 분석 결과 입자 크기가 가장 작은 A 소재(4.3 μm) 의 Co 및 W(WC로 유추) 함량이 가장 높게 나타났으며 초기 다이아몬드 입자 크기가 커질수록 Co 및 W 함량이 낮아지는 것을 알 수 있었다. 이는 Co 및 W(WC로 유추) 들이 다이아몬드 계면에 존재하기 때문이다. 다이아몬드 입자 크기가 작을수록 계면 표면적이 넓으며 이에 따라 Co 및 W(WC로 유추) 들의 함량이 높아지는 것으로 판단된다.

780°C와 830°C에서 열 충격 실험을 수행 한 후 PDC시편의 표면을 관찰한 사진을 그림 3과 4에 나타내었다. 초기 다이아몬드 크기와 열 충격 온도에 상관없이 PDC 시편 표면에서 거시적으로 열 충격에 의한 표면 크랙(crack)은 관찰되지 않았다. 이에 추가로 열 충격 후 PDC 표면을 보다 자세히 관찰하기 위해 수행한 SEM 표면 관찰 결과를 그림 5에 나타내었다. 고배율 SEM 표면 관찰 결과(그림 5)에서도 그림 3, 그림 4와 동일하게 열충격 실험 후 표면에서는 균열이 관찰되지 않았다. 그러나 초기 다이아

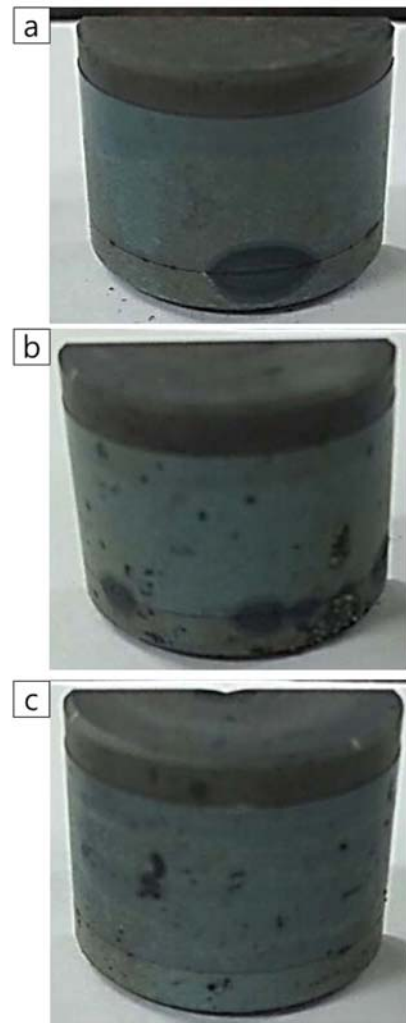


Fig. 3. Surface observation results of 780°C thermally shocked polycrystalline diamond compacts with different diamond particle sizes of (a) 8~16 μm(D50 = 4.3 μm), (b) 10~20 μm(D50 = 6.92 μm), and (c) 12~22 μm(D50 = 8.94 μm).

Table 1. EDS analysis results of PDC with different diamond particle sizes of PDC A (4.3 μm), PDC B (6.92 μm) and PDC C (8.94 μm).

Unit: at. %

Element	C	Co	W	Total
A	95.76	3.22	1.02	100
B	96.47	2.76	0.77	100
C	97.15	2.32	0.53	100

몬드 입자 크기가 가장 작은 A 소재(그림 5 (a), (d))에서 다른 입자 크기 PDC 소재들에 비하여 열충격 후 국부적으로 표면 산화(흰 점선 원)가 상대적으로 촉진되어 거시

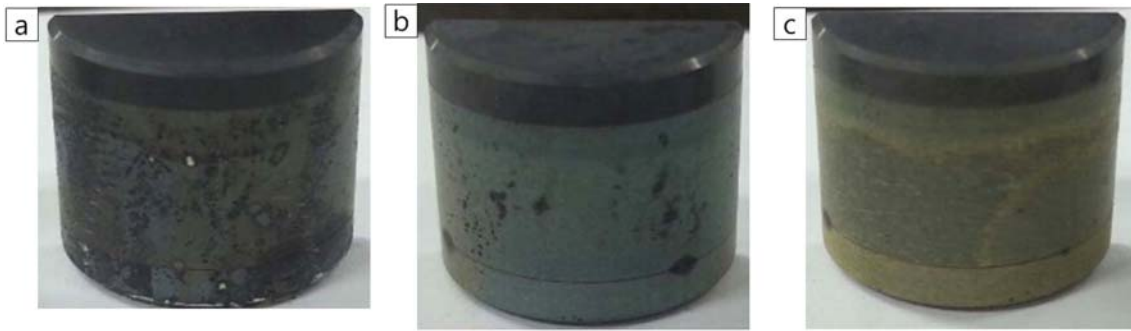


Fig. 4. Surface observation results of 830°C thermally shocked polycrystalline diamond compacts with different diamond particle sizes of (a) 8~16 μm(D50 = 4.3 μm), (b) 10~20 μm(D50 = 6.92 μm), and (c) 12~22 μm(D50 = 8.94 μm).

적으로 쉽게 관찰되고 있음을 확인할 수 있었다.

상기 열충격 시험 이후 추가 형성된 생성상 확인을 위한 XRD분석 결과를 그림 6과 그림 7에 나타내었다. 세 소재 모두 열충격 온도와 관계 없이 CoO, Co₃O₄, WO₂의 산화물들이 검출되었다. D. Jianxin 등[8]은 PDC 내부에 분포하고 있던 Co와 O₂가 반응하여 Co₃O₄와 같은 산화물들이 형성시킬 수 있다고 보고한 바 있다[17,18].



또한 고온에서는 PDC 층에 존재하던 WC는 C가 탈탄되고 W와 O가 반응하여 WO₂의 산화물들을 형성시킬 수 있다고 알려져 있다[19].



본 연구에서 초기 다이아몬드 입자 크기가 작을수록 다이아몬드 입자 사이 계면의 면적이 넓어지고 이에 따라 Co 및 W 함량이 높아지며 고온에서의 노출 후 Co 및 W계 산화물이 더욱 많이 형성되는(그림 5) 것으로 해석될 수 있다.

열충격 실험 후 PDC 내부에 생성된 미세 결함들을 관찰하기 위해서 단면을 고배율로 관찰한 결과를 열충격 온도 별로 그림 8과 9에 나타내었다. 780°C 열충격 시편의 관찰 결과(그림 8)에서, 다이아몬드 입자 크기가 가장 작은 시편(A)의 경우 다이아몬드 입자들 계면에서 생성된 바인더와 산화물 근처에서 미세한 thermal crack들이 쉽게 발생함을 알 수 있었다. EDS 분석 결과 추가로 생성된

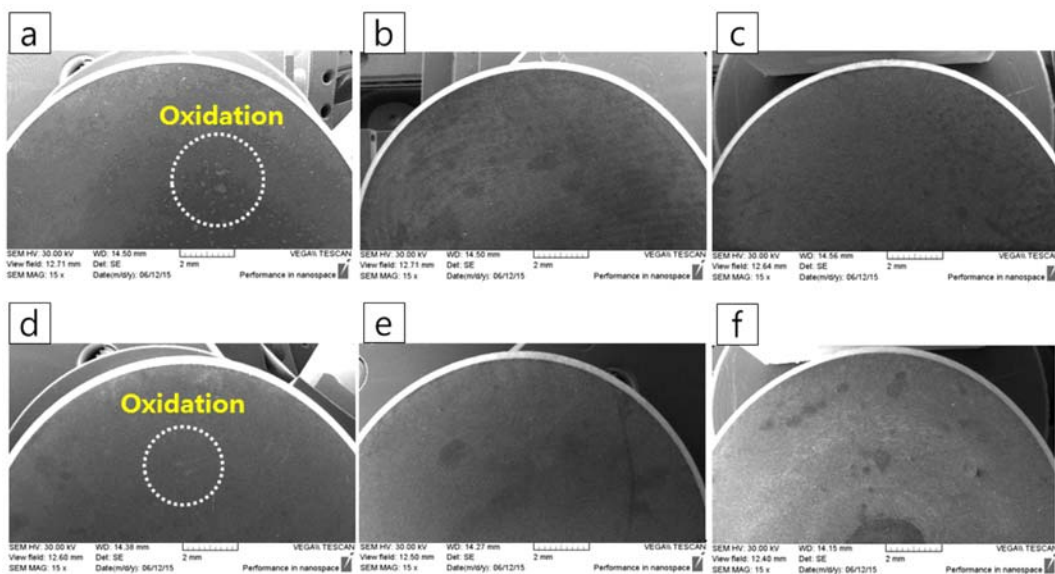


Fig. 5. Surface observation results of upper diamond regions of PDCs with different diamond particle sizes and thermal shock temperatures; 4.3 μm and 780°C, (b) 6.92 μm and 780°C, (c) 8.94 μm and 780°C, (d) 4.3 μm and 830°C, (e) 6.92 μm and 830°C, and (f) 8.94 μm and 830°C.

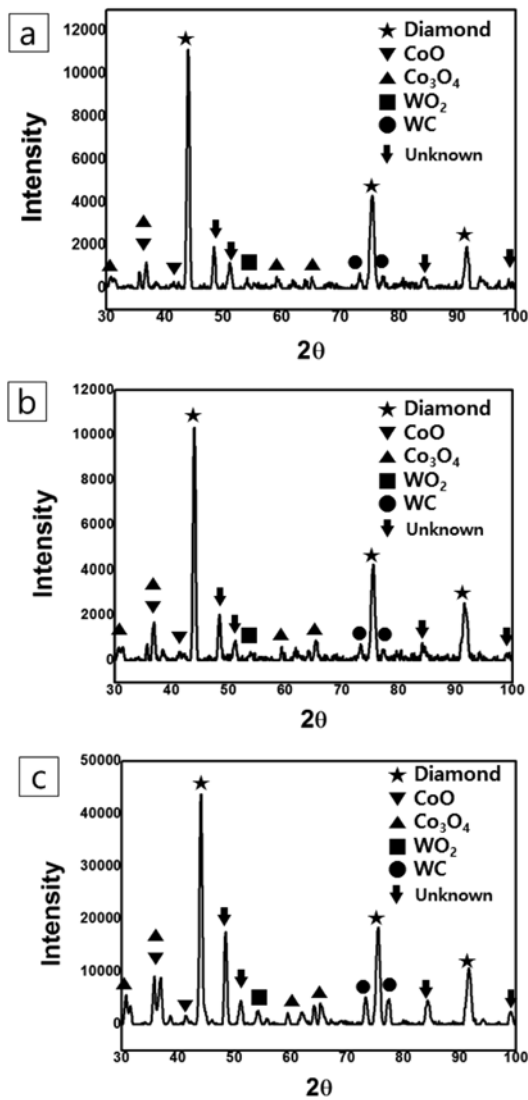


Fig. 6. X-ray analysis results of thermally shocked (780°C) polycrystalline diamond compacts having different diamond particle sizes of (a) 8~16 μm (D50 = 4.3 μm), (b) 10~2 μm (D50 = 6.92 μm), and (c) 12~22 μm (D50 = 8.94 μm).

산화물들은 Co 계 및 W 계 산화물들임을 확인할 수 있었으며 이것은 XRD 분석 결과(그림 6)와도 일치하는 것이다. 830°C 열충격 시편(그림 9)에서도 미세한 thermal crack 들이 다이아몬드 입자 계면(Co, WC, Co계 산화물, W계 산화물이 존재하는)을 중심으로 발생하고 다이아몬드 입자 크기가 작은 소재(A)일수록 thermal crack 들이 더 쉽게 생성되는 유사한 경향을 확인할 수 있었다. 이와 함께 780°C와 830°C 열충격 시편들을 비교해보면 열충격 온도가 높아짐에 따라 생성되는 thermal crack 의 크기와 빈도가 상대적으로 더 커지고 많아지는 것으로 나타났다.

일반적으로 PDC 소재는 약 700°C 이상의 온도에서 열적 불안정성이 나타난다고 알려져 있다. Mehan 등[13]은

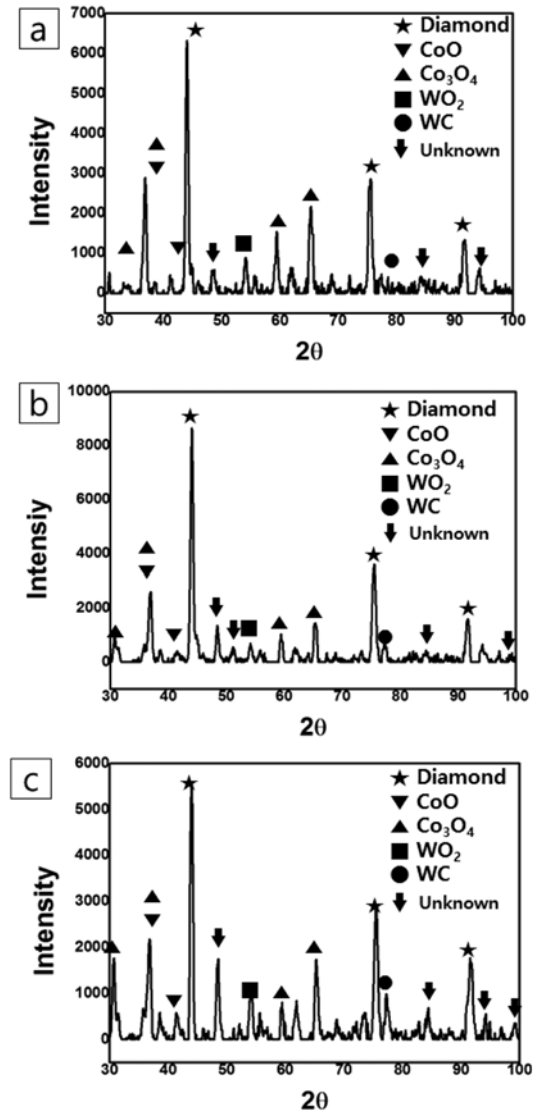


Fig. 7. X-ray analysis results of thermally shocked (830°C) polycrystalline diamond compacts having different diamond particle sizes of (a) 8~16 μm (D50 = 4.3 μm), (b) 10~20 μm (D50 = 6.92 μm), and (c) 12~22 μm (D50 = 8.94 μm).

고온 열충격 환경에서 Co 와 다이아몬드의 열팽창 계수 (Co $14 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$, 다이아몬드의 $1 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$) 차이에 의해 Co 와 다이아몬드 계면에서 thermal crack이 발생한다고 보고한 바 있다. 또한 Glowka[14]는 PDC 소재가 높은 열을 받을 경우 산화물의 생성으로 인하여 균열이 형성되고 이에 따라 기계적 특성이 저하될 수 있다고 제시하였다.

본 연구 결과에서도 PDC 열충격 시편에서 금속 바인더가 존재하고 있는 다이아몬드 입자 계면을 중심으로 산화물들이 생성되고 미세 균열들이 발생한 것(그림 8과 그림 9)을 관찰할 수 있었다. 또한 PDC 소재의 열충격 특성에 영향을 미치는 주요 요인은 다이아몬드와 바인더 간의 열팽창 계수 차이와 대기 열충격 분위기 하에서 생성되는

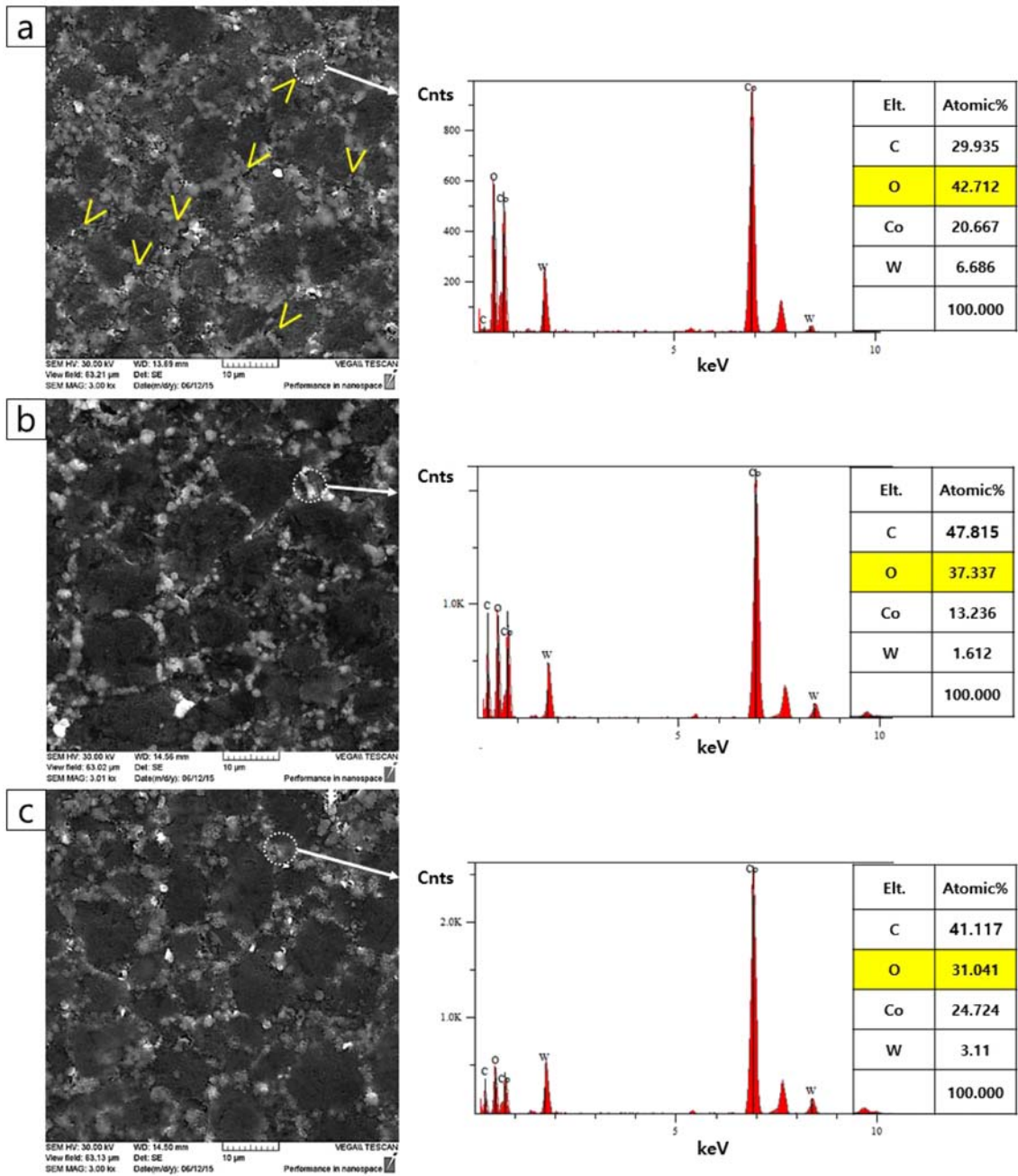


Fig. 8. Microstructures of cross-sectional PDC samples after thermal shock tests at 780°C; having different diamond particle sizes of (a) 8~16 μm(D50 = 4.3 μm), (b) 10~20 μm(D50 = 6.92 μm), and (c) 12~22 μm(D50 = 8.94 μm).

취약한 산화물(Co 계 및 W 계)임을 확인할 수 있었다. 즉 열충격 환경에서 열팽창 계수가 다른 바인더(Co 및 WC)와 다이아몬드의 계면에서 응력이 집중되고 이와 함께 추가적인 취약한 산화물 생성으로 인하여 바인더와 다이아몬드 계면이 분리되어 보다 쉽게 미세 thermal crack 이 유발되는 것으로 사료된다.

또한 본 연구에서는 초기 다이아몬드 입자 크기가 작은 PDC 소재가 열충격에 대하여 낮은 저항성을 나타냄을 알

수 있었다. 이는 초기 다이아몬드 입자 크기가 작은 PDC 소재는 다이아몬드 입자간 계면이 넓고 이에 따라 내부에 높은 바인더(Co 와 WC) 분율을 가지게 되어 열충격 시 열팽창 계수 차이에 의한 응력이 더 크게 유발될 수 있으며 추가적으로 Co 계 및 W계 산화물 생성도 더 활발하게 일어나 균열 생성을 촉진시키는 것으로 이해될 수 있다.

열충격에 대한 저항성을 고려할 경우 일정 수준 이상의 초기 다이아몬드 입자 크기를 사용하여 PDC 소재를 제조

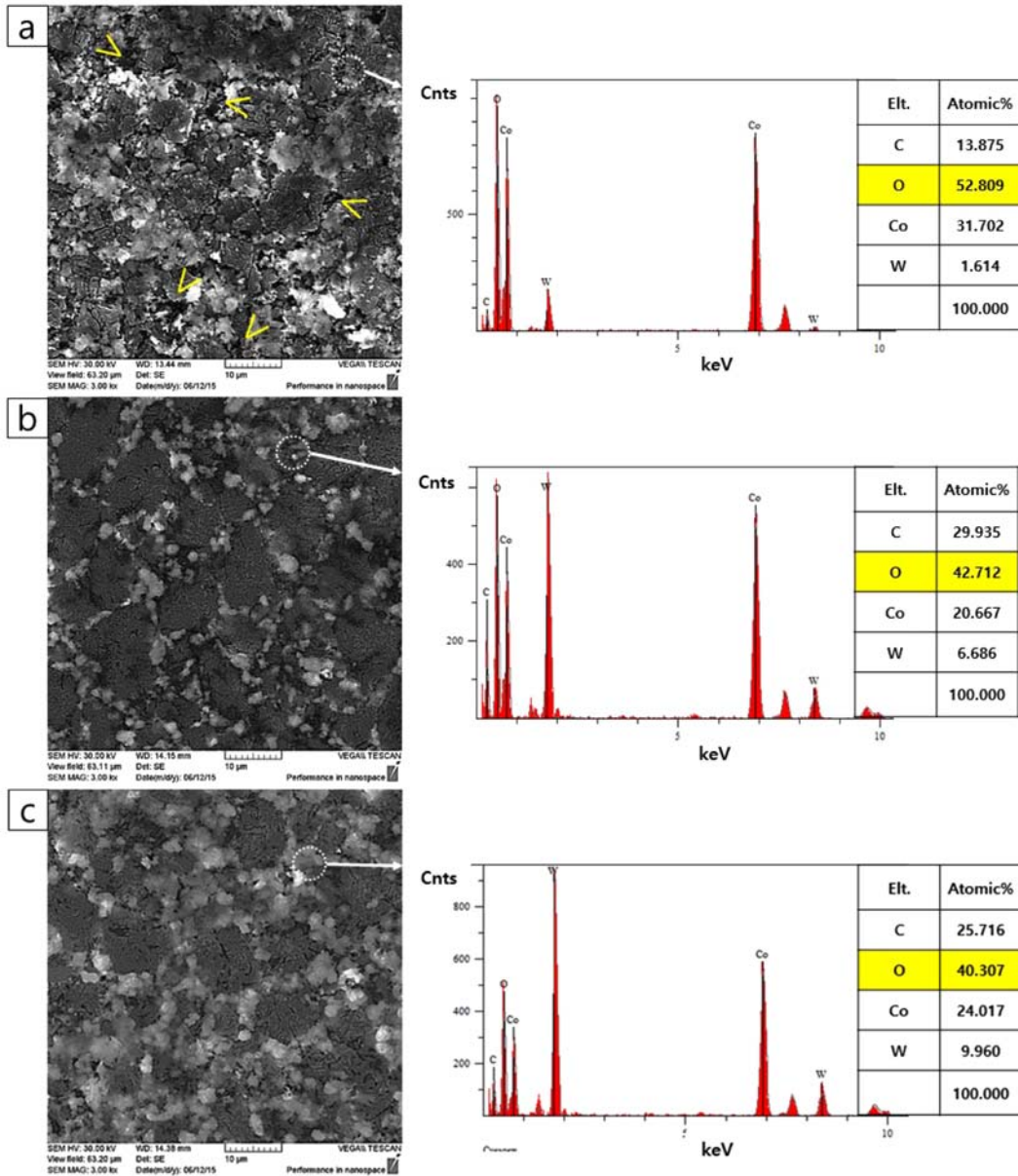


Fig. 9. Microstructures of cross-sectional PDC samples after thermal shock tests at 830°C; having different diamond particle sizes of (a) 8~16 μm(D50 = 4.3 μm), (b) 10~20 μm(D50 = 6.92 μm), and (c) 12~22 μm(D50 = 8.94 μm).

해야 할 것으로 판단된다. 이에 더하여 PDC 소재의 열충격 특성을 향상시키기 위해서는 브레이징 공정을 대기 분위기가 아닌 진공 분위기에서 수행하는 것이 좋으며, PDC 내부의 바인더를 다이아몬드와의 열팽창 계수 차이가 작은 것으로 제어, 분포시켜야 할 것으로 생각된다.

4. Conclusions

본 연구에서는 초기 다이아몬드 입자 크기가 8~16 μm, 10~20 μm, 12~22 μm 인 세 가지 다이아몬드 분말들을 사

용하여 HPHT 소결 공정으로 PDC 소재들을 제조하였다. 미세조직 관찰결과 다이아몬드 입자들 사이에 Co와 WC가 분포하고 있었으며 조밀한 조직을 나타내었다. 초기 다이아몬드 입자 크기가 작을수록 PDC에서 다이아몬드가 계면의 면적이 넓어졌으며 이에 따라 Co와 WC의 분율도 증가하였다.

780°C와 830°C 두 온도 조건에서 열충격 실험을 수행하였으며 열충격 시편의 표면 관찰 결과 균열이나 결함을 관찰하기 어려웠다. 그러나 열충격 실험 후 국부적으로 Co계 및 W계 산화물들이 생성되었다. 특히 PDC 내 바인

더와 산화물들이 존재하는 다이아몬드 계면 영역에서 미세 thermal crack 들이 발생함을 알 수 있었다. 이러한 열충격에 의한 미세 균열은 초기 다이아몬드 입자의 크기가 작을수록 그리고 열충격 온도가 높을수록 더 크고 빈번하게 발생하였다.

PDC 소재의 열충격 특성에 미치는 주요 인자는 다이아몬드 층의 상대밀도, 다이아몬드와 바인더의 열팽창 계수 차이로 인한 국부적 응력, 생성된 취성의 산화물에 기인하는 바인더와 다이아몬드 분리인 것으로 나타났다. 상기 요인들에 의하여 열충격 도중 내부에 미세 thermal crack 들이 발생하게 되고 이에 따라 내마모 등 기계적 특성이 저하될 수 있다. PDC 소재의 열충격 특성 향상을 위해서는 열충격 분위기의 제어나 열팽창 계수를 고려한 바인더의 선정이 고려될 수 있다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부의 “글로벌전문기술개발사업 (World Class 300)”의 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사 드립니다.

References

[1] H. D. Stromberg and D. R. Stephens: Am. Ceram. Soc. Bull., **49** (1990) 1030.
 [2] H. Katman and W. F. Libby: Science, **172** (1971) 1132.
 [3] J. Hu, Y. K. Chou, R. G. Thompson, J. Burgess and S. Street: Surt. Coat. Technol., **202** (2007) 1113.
 [4] F. Bellin, A. Dourfaye, W. King and M. Thigpen: World Oil, **231** (2010) 41.
 [5] D. Belnap and A. Griffo: Dia. Rel. Mater., **13** (2004) 1914.
 [6] D. E. Scott: Ind. Diamond Rev., **1** (2006) 48.
 [7] D. Miess and G. Rai: Mater. Sci. Eng. A, **209** (1996) 270.
 [8] D. Jianxin, Z. Hui, W. Ze. and L. Aihua: Int. J. Refract. Met. Hard Mater., **29** (2011) 631.
 [9] M. V. Sneddon and D. R. Hall: J. Petrol. Technol., **40** (1988) 1593.
 [10] J. W. Kim, H. S. Park, J. H. Cho and K. A. Lee: J. Korean Powder Metall. Inst., **22** (2015) 1.
 [11] J. W. Kim, M. S. Baek, H. S. Park J. H. Cho, B. G. Park and K. A. Lee: to be submitted.
 [12] C. J. Kerr: J. Pet. Technol., **40** (1988) 327.
 [13] R. L. Mehan and L. E. Hibbs: J. Mater. Sci., **24** (1989) 942.
 [14] D. A. Glowka: Sandia National Laboratories (Master thesis).
 [15] X. Q. You, T. Z. Si, N. Liu, P. P. Ren, Y. D. Xu and J. P. Feng: Ceram. Inter., **31** (2005) 33.
 [16] D. Che, P. Han, P. Guo and K. Ehmman: J. Manuf. Sci. Eng., **134** (2012) 1.
 [17] S. N. Basu and V. K. Sarin: Mater. Sci. Eng. A, **209** (1996) 206.
 [18] J. X. Deng, Y. S. Li and W. L. Song: Wear, **265** (2008) 1776.
 [19] C. A. Ribeiro, W. R. de Souza, M. S. Crespi, J. A. Gomes Neto and F. L. Fertoni: J. Therm. Anal. Cal., **90** (2007) 801.