



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사 학위논문

용융염법을 이용한 다이아몬드의
크롬 카바이드 코팅에
관한 연구



2018 년 2 월

부경대학교 과학기술융합전문대학원

LED 융합 공학 전공

정 영 우

공학석사 학위논문

용융염법을 이용한 다이아몬드의
크롬 카바이드 코팅에
관한 연구

지도교수 최희락

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함

2018 년 2 월

부경대학교 과학기술융합전문대학원

LED 융합 공학 전공

정 영 우

정영우의 공학석사 학위논문을 인준함



主 審 류 우 찬 (印)

委 員 최 희 락 (印)

委 員 안 용 식 (印)

목 차

I. 서	론	1
1. 연구 배경 및 목표		1
II. 본	론	4
1. 이	론	4
1.1	다이아몬드	4
1.2	금속카바이드 화합물의 특성	6
1.3	용융염법을 이용한 코팅	8
1.4	염의 공정 반응	9
2. 실험 방법 및 재료		12
2.1. 실험 방법		12
2.2. 용융염 속에서의 매커니즘		15
3. 실험 결과 및 고찰		17
3.1. 표면층 성분분석		17
3.1.1 KCl-CaCl ₂ 를 이용한 크롬카바이드 코팅		19
3.1.2 LiCl-KCl-CaCl ₂ 를 이용한 크롬카바이드 코팅		24
3.2. 표면 조직 관찰		30

3.2.1 KCl-CaCl ₂ 를 이용한 크롬카바이드 코팅	30
3.2.2 LiCl-KCl-CaCl ₂ 를 이용한 크롬카바이드 코팅 ..	34
3.3. 코팅 두께 측정	38
3.3.1 KCl-CaCl ₂ 를 이용한 크롬카바이드 코팅	38
3.3.2 LiCl-KCl-CaCl ₂ 를 이용한 크롬카바이드 코팅 ..	47
3.4. 용융염 속 반응 관찰	55
3.4.1 KCl-CaCl ₂ 를 이용한 크롬카바이드 코팅	55
3.4.2 LiCl-KCl-CaCl ₂ 를 이용한 크롬카바이드 코팅 ..	57
3.5. 두께를 이용한 열역학적 계산	59
3.5.1 속도상수 계산	59
3.5.2 활성화에너지 계산	62
Ⅲ. 결 론	64
참고문헌	66
abstract	70

표 목 차

Table 1. Properties of metal carbide	7
--	---

그 립 목 차

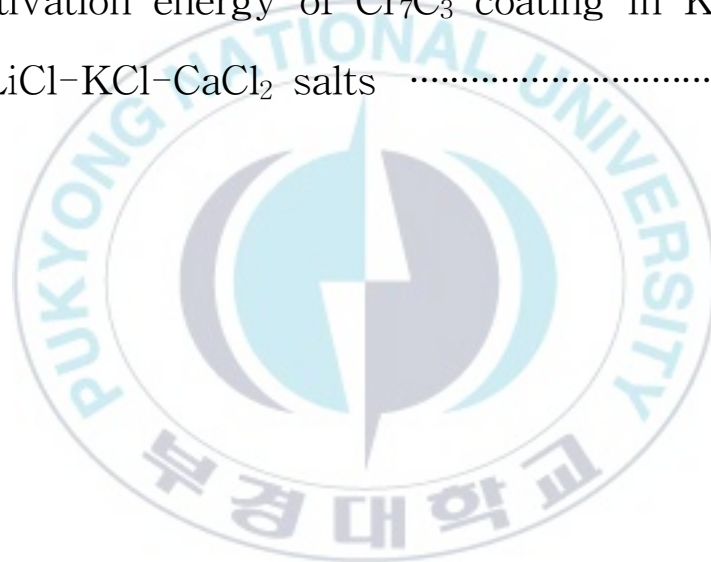
Fig 1. Relationship with reduction in thermal conductivity of diamond with annealing temperature	3
Fig 2. Structure of diamond	5
Fig 3. KCl-CaCl ₂ phase diagram	10
Fig 4. LiCl-KCl-CaCl ₂ phase diagram	11
Fig 5. SEM image of diamond powder	13
Fig 6. SEM image of Cr powder	14
Fig 7. Schematic diagram of Cr coated diamond in molten salts	16
Fig 8. (a) Uncoated diamond powder and (b) Cr coated diamond powder	18
Fig 9. XRD patterns by temperatures at (a) 900 °C-60 min., (b) 800 °C-60 min., (c) 700 °C-60 min. (Cr coated diamond in KCl-CaCl ₂ molten salts)	20
Fig 10. XRD patterns by heat treatment time at 800 °C (a) 60 min., (b) 30 min., (c) 15 min. (Cr coated diamond in KCl-CaCl ₂ molten salts)	21
Fig 11. XRD patterns by heat treatment time at 900 °C (a) 60 min., (b) 30 min., (c) 15 min. (Cr coated	

diamond in KCl-CaCl ₂ molten salts)	22
Fig 12. Presence or absence of Cr ₇ C ₃ synthesis (Cr coated diamond in KCl-CaCl ₂ molten salts)	23
Fig 13. XRD patterns by temperatures (a) 900 °C-60 min., (b) 800 °C-60 min., (c) 700 °C-60 min. (Cr coated diamond in LiCl-KCl-CaCl ₂ molten salts)	25
Fig 14. XRD patterns by heat treatment time at 800 °C (a) 60 min., (b) 30 min., (c) 15 min. (Cr coated diamond in LiCl-KCl-CaCl ₂ molten salts)	26
Fig 15. XRD patterns by heat treatment time at 900 °C (a) 60 min., (b) 30 min., (c) 15 min. (Cr coated diamond in LiCl-KCl-CaCl ₂ molten salts)	27
Fig 16. Presence or absence of Cr ₇ C ₃ synthesis (Cr coated diamond in LiCl-KCl-CaCl ₂ molten salts)	28
Fig 17. XRD patterns of Cr coated diamond in (a) KCl-CaCl ₂ and (b) LiCl-KCl-CaCl ₂ molten salts	29
Fig 18. SEM images of Cr coated diamond in KCl-CaCl ₂ molten salts at (a) 700 °C-60 min., (b) 800 °C-15 min., (c) 800 °C-30 min., (d) 800 °C-60 min.	31
Fig 19. SEM images of Cr coated diamond in KCl-CaCl ₂ molten salts at (a) 900 °C-15 min., (b) 900 °C-30	

min., (c) 900 °C-60 min.	32
Fig 20. EDS data of Cr coated diamond in KCl-CaCl ₂ molten salts	33
Fig 21. SEM images of Cr coated diamond in LiCl-KCl -CaCl ₂ molten salts at (a) 700 °C-60 min., (b) 800 °C-15 min., (c) 800 °C-30 min., (d) 800 °C -60 min.	35
Fig 22. SEM images of Cr coated diamond in LiCl-KCl -CaCl ₂ molten salts at (a) 900 °C-15 min., (b) 900 °C-30 min., (c) 900 °C-60 min.	36
Fig 23. EDS data of Cr coated diamond in LiCl-KCl-CaCl ₂ molten salts	37
Fig 24. Particle size analysis data of diamond	39
Fig 25. Particle size analysis data of Cr coated diamond in KCl-CaCl ₂ molten salts at 800 °C 15 min.	40
Fig 26. Particle size analysis data of Cr coated diamond in KCl-CaCl ₂ molten salts at 800 °C 30 min.	41
Fig 27. Particle size analysis data of Cr coated diamond in KCl-CaCl ₂ molten salts at 800 °C 60 min.	42
Fig 28. Particle size analysis data of Cr coated diamond in KCl-CaCl ₂ molten salts at 900 °C 15 min.	43

Fig 29. Particle size analysis data of Cr coated diamond in KCl-CaCl ₂ molten salts at 900 °C 30 min.	44
Fig 30. Particle size analysis data of Cr coated diamond in KCl-CaCl ₂ molten salts at 900 °C 60 min.	45
Fig 31. Diameter and thickness Cr coated diamond in KCl -CaCl ₂ molten salts	46
Fig 32. Particle size analysis data of Cr coated diamond in LiCl-KCl-CaCl ₂ molten salts at 800 °C 15 min.	48
Fig 33. Particle size analysis data of Cr coated diamond in LiCl-KCl-CaCl ₂ molten salts at 800 °C 30 min.	49
Fig 34. Particle size analysis data of Cr coated diamond in LiCl-KCl-CaCl ₂ molten salts at 800 °C 60 min.	50
Fig 35. Particle size analysis data of Cr coated diamond in LiCl-KCl-CaCl ₂ molten salts at 900 °C 15 min.	51
Fig 36. Particle size analysis data of Cr coated diamond in LiCl-KCl-CaCl ₂ molten salts at 900 °C 30 min.	52
Fig 37. Particle size analysis data of Cr coated diamond in LiCl-KCl-CaCl ₂ molten salts at 900 °C 60 min.	53
Fig 38. Diameter and thickness Cr coated diamond in LiCl -KCl-CaCl ₂ molten salts	54
Fig 39. DTA data (a) KCl-CaCl ₂ salts, (b) KCl-CaCl ₂ +Cr,	

(c) KCl-CaCl ₂ +Cr+diamond	56
Fig 40. DTA data (a) LiCl-KCl-CaCl ₂ salts, (b) LiCl-KCl- CaCl ₂ +Cr, (c) LiCl-KCl-CaCl ₂ +Cr+diamond	58
Fig 41. Reaction rate constants of Cr ₇ C ₃ coating in KCl- CaCl ₂	60
Fig 42. Reaction rate constants of Cr ₇ C ₃ coating in LiCl- KCl-CaCl ₂	61
Fig 43. Activation energy of Cr ₇ C ₃ coating in KCl-CaCl ₂ an d LiCl-KCl-CaCl ₂ salts	63



용융염법을 이용한 다이아몬드의 크롬 카바이드 코팅에 관한 연구

정 영 우

부경대학교 과학기술융합전문대학원 LED융합공학전공

요 약

다이아몬드는 높은 경도와 열전도도를 가지고 있으며 다이아몬드 compact는 전자 장치의 연삭 휠, 절삭 공구 및 방열판으로 사용된다. 복합재료 제조 시 다이아몬드와 금속 매트릭스 사이의 계면 결합 강도가 낮은 점과 950 °C 이상에서 다이아몬드가 그래파이트화 하는 점을 방지하기 위해 다이아몬드 입자를 보호하고 계면 결합 강도를 높일 수 있는 코팅을 하게 된다. 주로 사용되는 금속 카바이드는 Ti, Si, Cr, W, Mo 등의 카바이드가 사용된다. 본 연구에서는 다이아몬드 입자를 크롬 카바이드 층으로 코팅하는 방법을 연구하였다. 800 ~ 900 °C에서 LiCl, KCl, CaCl₂ 염과 다이아몬드, 크롬 분말을 혼합하여 코팅하였을 때 다이아몬드표면에서 Cr₇C₃이 형성된 것을 확인하였다. 다이아몬드 분말의 표면은 XRD 및 SEM을 사용하여 분석되었고, 코팅층의 평균 두께는 입도분석으로 계산하였다. 용융염법을 이용하여 다이아몬드 분말에 균일한 Cr₇C₃층을 형성하였다. 열처리 온도가 900 °C까지 증가함에 따라 코팅층의 두께는 증가하였고, KCl-CaCl₂의 용융염에 비해 LiCl-KCl-CaCl₂ 용융염을 사용할 경우에 훨씬 더 두꺼운 코팅층을 얻을 수 있었다. 또한 실험에 사용한 용융염을 열분석하여 염의 공정점을 확인하였다. 형성된 코팅층의 두께를 이용하여 활성화에너지를 계산하였고, 2원계염을 이용한 경우에는 44.6 kJ/mol, 3원계염을 사용한 경우에는 41.0 kJ/mol로 나타났다. 따라서 LiCl-KCl-CaCl₂을 사용하는 경우가 더 효과적으로 크롬카바이드 코팅할 수 있는 것을 확인하였다.

I. 서 론

1. 연구 배경 및 목표

다이아몬드의 높은 강도와 열전도도, 내마모성 등의 우수한 특성을 활용하여 공구 및 열관리 소재 등 다양한 분야에 이용되고 있다. 기술이 발전하면서 우주항공, 수송 재료 분야에서 고강도 복합소재를 가공하기 위한 공구로써 마찰열 발산이 쉽고 높은 강도를 가지는 다이아몬드가 필요하게 되었다. 또한 반도체의 집적이 가능해지면서 고출력 전기소자에서 발생하게 되었고 특히 LED에서는 70%이상의 에너지가 열로 방출되며 이러한 고에너지의 열로 인해 광효율 감소, 색온도 변화, LED 및 주변 부품의 사용수명 감소 등의 문제들이 발생한다. 그렇기 때문에 이러한 고에너지 열을 외부에 효과적으로 방출할 수 있는 방열소재가 필수적이고 이에 다이아몬드가 방열소재에 적용되기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다[1-12]. 다이아몬드를 방열소재로 사용하기 위해서는 단결정으로 제작하여 가공하는 것을 거의 불가능하고 비효율적이기 때문에 다이아몬드분말을 binder와 함께 compact를 제작하거나, 구리와 알루미늄 같은 금속과 복합소재로 제조하여야한다[3,7]. 그러나 다이아몬드의 낮은 젖음성으로 인해 금속기지와 다이아몬드 사이 계면 결합력이 낮다는 문제점이 있다. 또한 Fig 1에서 나타나듯이 공기 중의 경우 950 ℃ 이상에서는 그래파이트화가 일어나 열전도도가 감소한다[1-3,13-15]. 이러한 문제점들을 해결하기 위해서 B, Ti, Cr,

Mo, W의 카바이드로 다이아몬드 표면에 코팅을 하는 방법의 연구가 활발히 진행되고 있다[16]. 코팅방법으로는 스퍼터링 (sputtering), 진공 증착법 (vacuum evaporation), CVD (chemical vapor deposition), 용융염법 (molten salts method)등이 있다. 카바이드 코팅 중에 다이아몬드의 그라파이트화를 방지하기 위해서는 합성온도와 코팅의 균일성이 매우 중요하다. 스퍼터링은 박막의 두께조절이 쉽다는 장점이 있지만 분말처럼 둥근면에는 균일한 코팅이 어렵고 코팅층의 열충격에 의한 잔류응력 문제가 있다. 진공증착법도 스퍼터링과 마찬가지로 PVD (physical vapor deposition)의 일종이기 때문에 동일한 문제점을 가진다[17]. 또한 CVD는 코팅층의 두께조절이 어려우며, 반응 중에 위험한 반응물이 생성될 수 있다는 문제점이 있다[18-20]. 이러한 코팅법에 비해 용융염을 이용한 코팅 방법의 경우, 합성온도가 낮고 합성시간이 짧으며 독성의 물질이 생성되지 않는 장점을 가지고 있다[1-3,9,21-23]. 용융염을 이용한 코팅법은 주로 NaCl-KCl의 공정조성을 이용하여 900 °C 이상의 온도에서 합성이 이루어진다. 본 연구에서는 기존에 사용되는 염과는 다른 KCl-CaCl₂, LiCl-KCl-CaCl₂을 용융염법에 적용하였다. KCl-CaCl₂, LiCl-KCl-CaCl₂ 용융염의 공정점은 각각 600 °C와 400 °C로 NaCl-KCl 용융염보다 공정점이 낮아 코팅 처리 온도와 시간 감소에 효과적일 것으로 예상되었다. 코팅 원소는 천이 금속 중 탄소와의 친화력이 큰 크롬을 선택하였고 다이아몬드 표면에 균일한 크롬카바이드를 코팅하고자 하였다. 따라서 다양한 온도와 시간에서 코팅 처리를 수행하여 공정온도가 다른 두 가지 염이 크롬카바이드 형성과 두께 그리고 미세조직에 어떻게 영향을 미치는지 연구하였다.

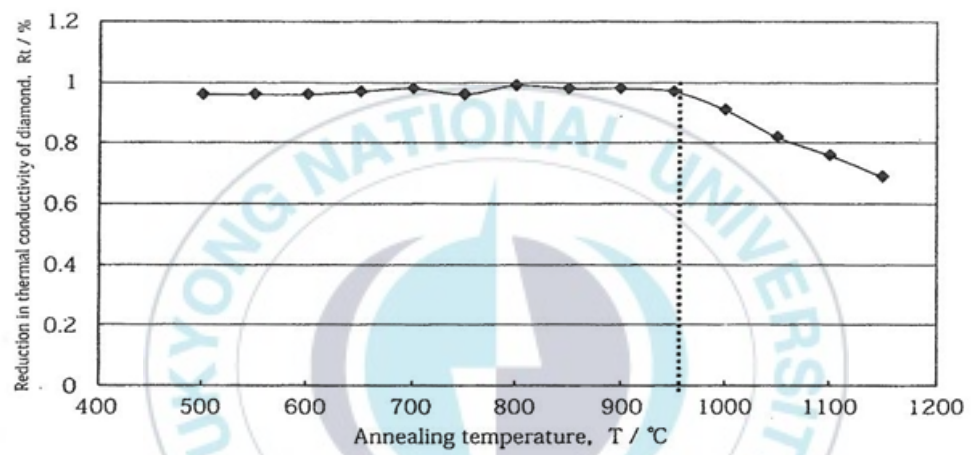


Fig 1. Relationship with reduction in thermal conductivity of diamond with annealing temperature[15]

Ⅱ. 본 론

1. 이 론

1.1. 다이아몬드

다이아몬드의 기본구조는 Fig 2와 같이 면심입방구조이며 모든 탄소가 3차원적으로 4개의 공유결합(σ 결합) 즉, sp^3 결합을 한 사면체 구조를 가진다[24]. 이러한 구조 때문에 다이아몬드는 높은 경도와 열전도도를 가지며 탄소의 최외각전자가 모두 결합에 참여하고 있기 때문에 자유전자가 없어 전기전도성은 띄지 않는다. (111) 면은 ABCABC...의 적층순서를 가지며 이 때 각 원자는 위 아래쪽 각각에 한 개와 세 개의 결합을 갖는다. 또 (400) 면은 ABCDABCD...의 적층 순서를 가지며, (220) 면은 ABAB...의 적층 순서를 갖고 각 원자는 위, 아래쪽에 한 개씩의 결합 구조를 갖는다 [24-25].

다이아몬드는 3.52 g/cm^3 의 밀도를 가지고 있으며 탄소동소체 중 가장 높은 밀도를 가진 물질이다. 또한 300 K에서 10000 kg/mm^2 의 높은 경도를 가지고 열전도도는 구리의 약 6 배인 $2000 \text{ W/mm} \cdot \text{K}$ 이지만 열팽창계수는 300 K일 때 $1.1 \times 10^{-6} / \text{K}$ 로 매우 낮다[25].

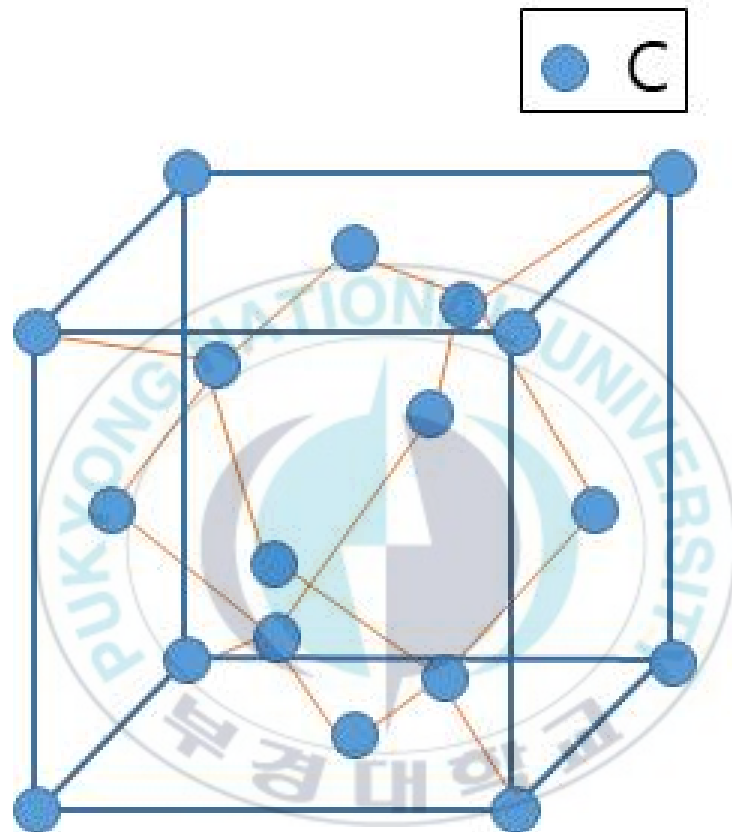


Fig 2. Structure of diamond

1.2. 금속카바이드 화합물의 특성

금속 카바이드는 일반적으로 용점과 강도, 경도가 높고 열적, 화학적으로 안정한 것이 특징이다. Table 1에서 보면 금속카바이드는 2000 °C 이상의 용점을 가지고 있으며 비커스 경도도 1300 이상으로 높게 나타난다. 단점으로는 열전도도가 매우 낮은 문제점이 있다. 그중 크롬카바이드는 크롬에 비하여 높은 경도를 가지는 것이 특징이고 고온에서 안정성이 커서 내마모성 및 내산화성이 필요한 공구에 많이 사용되고 있다[26-27]. 텅스텐 카바이드는 다른 카바이드재료보다 훨씬 좋은 물리적 특성을 가지고 있지만 가격이 비싸다는 문제점이 있다. 금속탄화물 중에 상대적으로 가격이 싼 탄화물로써 크롬카바이드가 점차적으로 적용되는 용도가 점차 넓어지고 있다[26]. 또한 크롬카바이드는 열전도도도 높아 공구에 적용하였을 때 마찰열을 효과적으로 방출할 수 있다[24].

Table 1. Properties of metal carbide[27]

Carbide Properties	Boron carbide	Molybdenum carbide	Titanium carbide	Chromium carbide	Tungsten carbide
Melting point (°C)	2723	2793	2903	2168	3049
Thermal conductivity (W/m • K)	28	24	17~21	19~189	29~121
Density (g/cm ³)	2.5	9.18	4.938	6.68	17.34
Vickers hardness	2940	1500	3200	1300	2400
Thermal expansion (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	6	5.76	7.7	11.7	6.9

1.3. 용융염법을 이용한 코팅

용융염법은 융점이 낮은 염의 용융액을 이용한 합성법으로 반응은 액상을 매개로 하기 때문에 상대적으로 반응속도가 빠르고 고상반응에 비해 저온에서 합성이 가능하며 균일한 코팅이 가능하다는 장점을 가지고 있다. R.H. Arendt에 따르면 생성물은 반응물보다 열역학적으로 안정할 때 생성되며 이 안정성은 혼합 엔트로피 그 이상에 기초하고 생성물은 반응물보다 용융염에 대한 용해도가 작기 때문에 용융염내에서 안정하다고 하였다 [22,28].

용매로써 사용되는 용매의 조건으로는 융점이 낮아 반응을 촉진시킬 수 있어야하고 용융염은 반응물이나 생성물과 목적하지 않은 다른 반응을 일으키지 말아야하며 물이나 알코올과 같은 용매에 대한 용해도가 높아 제거가 용이해야한다. 그렇기 때문에 용융염법에는 염화물이나 황산염을 많이 사용하고 탄산염은 고온에서 산화물과 이산화탄소로 분해되기 때문에 molten carbonate fuel cell에 이용된다[28]. 용융염의 대표적인 예로는 NaCl과 KCl의 공정혼합물로 NaCl과 KCl의 융점은 각각 801 °C와 770 °C이고 0.5NaCl-0.5KCl (공정 혼합물)의 융점은 650 °C이다. 이렇게 공정반응을 이용하면 효과적으로 염을 낮은 온도에서 녹여 반응속도를 높여줄 수 있다[1,22,28].

1.4. 염의 공정 반응

공정 반응(eutectic reaction)은 어원으로 따지면 쉽게 녹는 반응이라는 뜻인데, 즉 두가지 이상의 염이 공정 조성으로 혼합되어 있을 때 더 낮은 온도에서 용융되는 것을 말한다. 용액에서 냉각할 때 액상에서 두 개의 고상이 정출되는 반응($L \rightarrow \alpha + \beta$)으로 조직이 매우 미세한 것이 특징이다. 실험에 사용할 염은 $KCl - CaCl_2$, $LiCl - KCl - CaCl_2$ 이며, 염의 상태도는 Fig 3과 Fig 4에 각각 나타나며 2개의 공정점을 가지는 것이 특징이다[29]. 두 개의 공정조성에서 연구에 사용할 조성은 각각 75% KCl -25% $CaCl_2$ 와 50.5% $LiCl$ - 44.2% KCl - 5.3% $CaCl_2$ 이다[30].

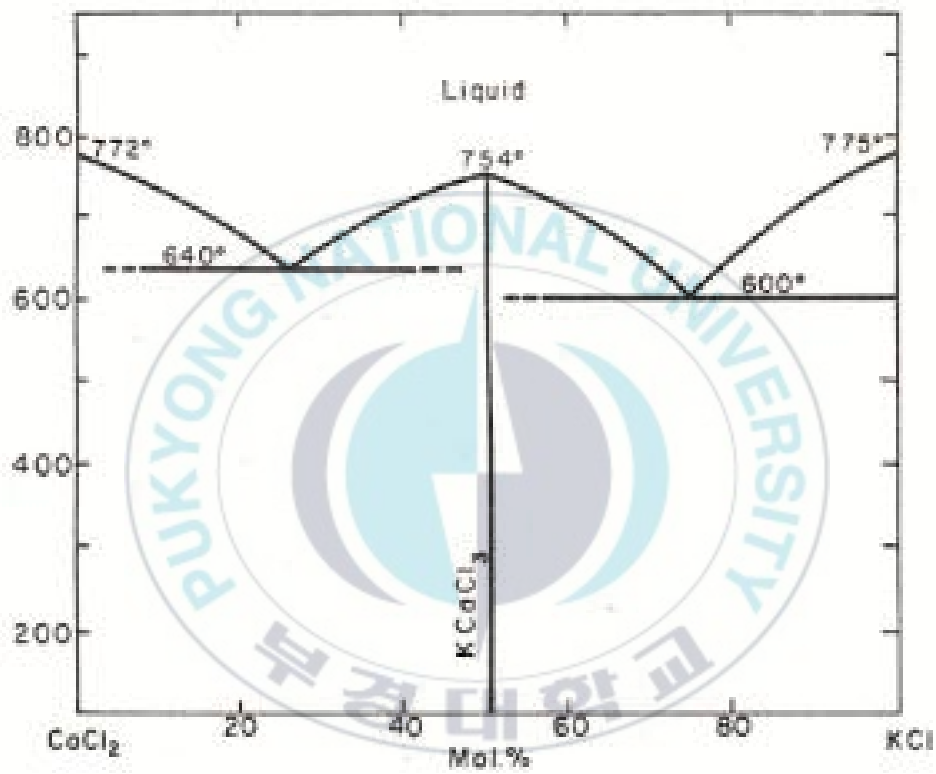


Fig 3. KCl-CaCl₂ phase diagram[30]

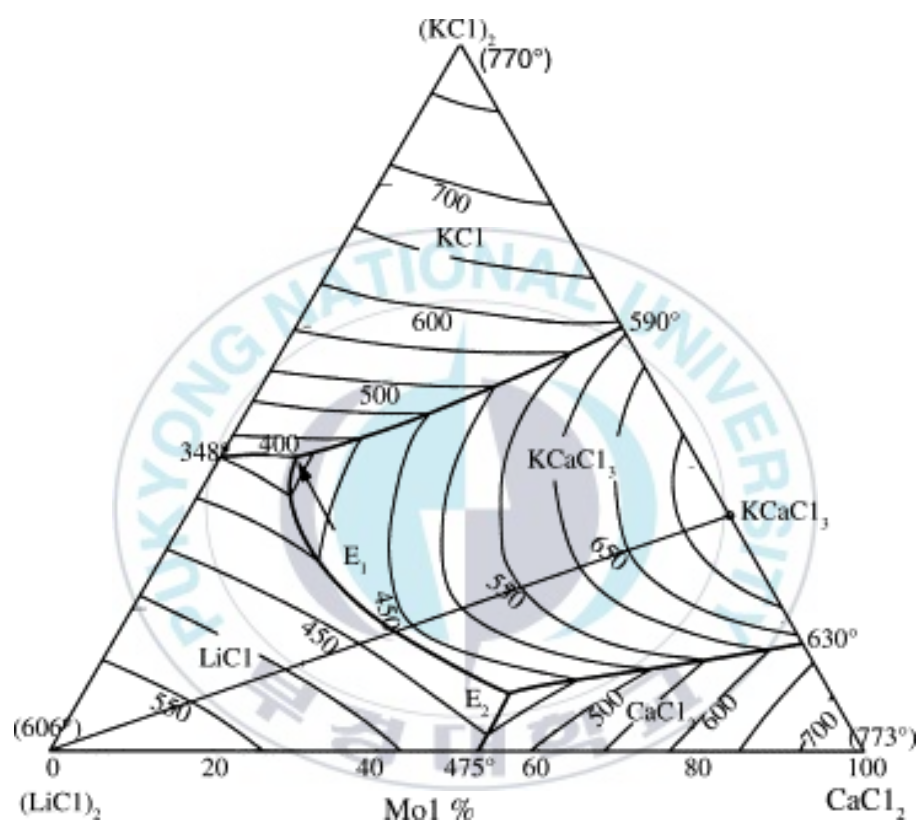


Fig 4. LiCl-KCl-CaCl₂ phase diagram[30]

2. 실험 방법 및 재료

2.1. 실험 방법

본 연구에서는 CRJ1002 타입의 120/140 mesh 합성 다이아몬드 (산동유한 다이아몬드 글로우(주))를 사용하였고, 코팅 금속인 크롬($\geq 99\%$)은 Sigma-Aldrich사의 분말을 사용하였다. Fig 5와 Fig 6은 실험에 사용된 다이아몬드와 크롬 분말의 SEM 사진이다. 용융염으로는 Junsei사의 LiCl($\geq 98\%$), KCl($\geq 99\%$)와 S.P.C.GR Reagent사의 Extra pure등급 CaCl₂를 사용하였다.

실험에 사용되는 용융염과 각각의 조성은 75% KCl-25% CaCl₂와 50.5% LiCl - 44.2% KCl - 5.3% CaCl₂이다. 염들은 반응에서 용매역할을 하기 때문에 반응물로 쓰이는 다이아몬드가 중량비로 염 : 다이아몬드=2:3이 되도록 하고 금속과 다이아몬드는 몰비로 금속:다이아몬드 =1:10이 되도록 혼합 하였다[3,10]. 혼합한 분말을 도가니에 넣고 수직열처리로를 이용하여 Ar 분위기에서 700, 800, 900 °C에서 열처리 후 상온까지 냉각 시킨다. 열처리 온도는 15, 30, 60 분으로 각각 실험하였다.

열처리가 완료된 분말의 염을 녹이기 위해서 증류수와 에탄올에서 각각 20분간 초음파 세척기로 세척하였다. 세척이 완료된 분말은 체(mesh)에 걸러 금속카바이드가 코팅된 다이아몬드를 얻어낸다.

실험을 통해 합성된 분말을 XRD(X-Ray diffraction)로 생성상의 분석하고 SEM (Scanning electron microscope)으로 표면관찰과 EDS (Energy dispersive spectrometry)로 표면의 성분을 분석하였다. 코팅층의 두께는 PSA (Particle size analysis)로 계산하였다. 용융염 내에서의 반응을 알아보기 위해 TG-DTA (Thermo-gravimetry-Differential Thermal Analysis) 측정을 하였다.

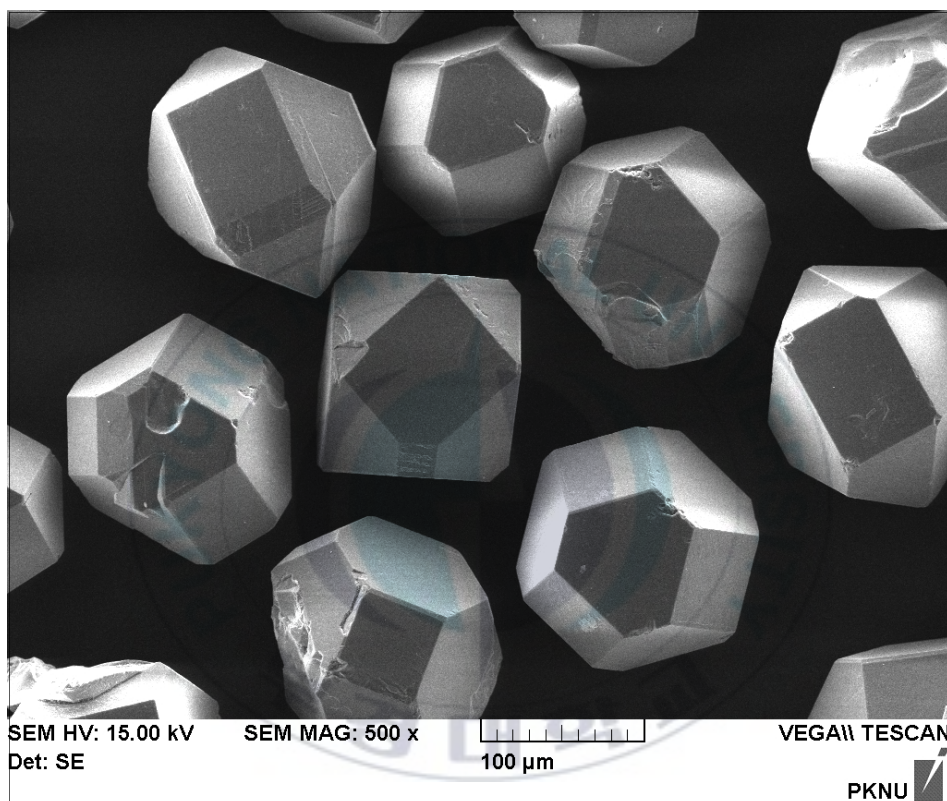


Fig 5. SEM image of diamond powder

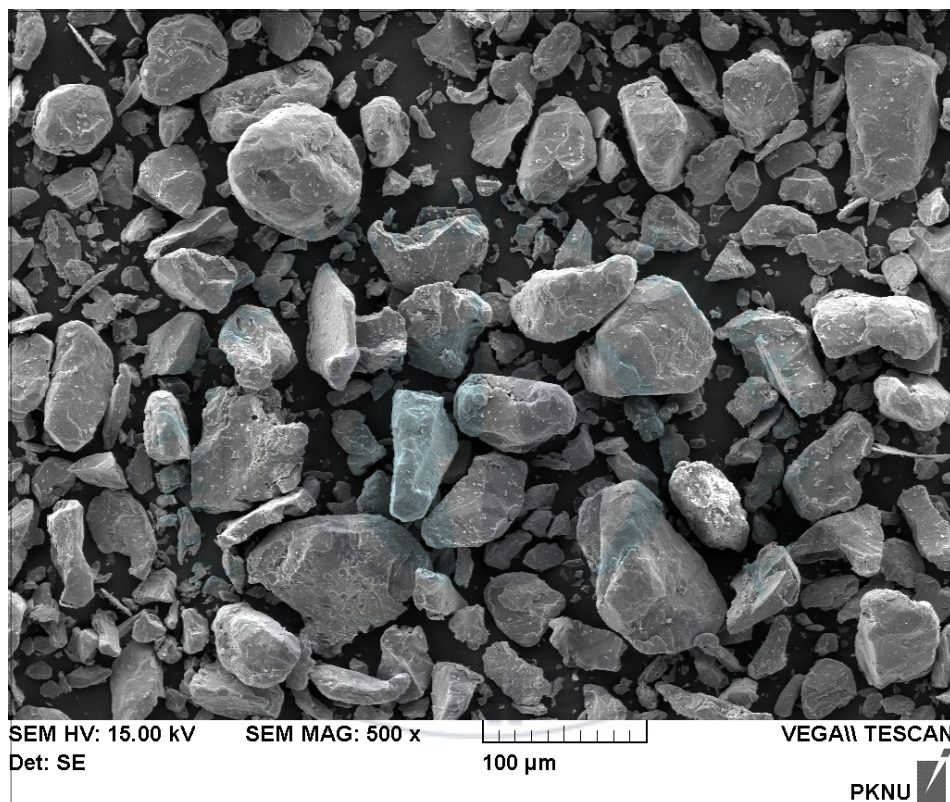


Fig 6. SEM image of Cr powder

2.2. 용융염 속에서의 코팅 매커니즘

Fig 7에 용융염법을 이용하여 크롬카바이드 코팅을 할 때 예상되는 매커니즘을 나타내었다. 염과 크롬분말, 다이아몬드 분말을 혼합하여 열처리할 때 크게 4가지 단계로 설명할 수 있다[28].

- 1) 염의 용융단계 : 온도가 염의 융점까지 상승하면 염이 용융하여 액상을 형성하게 되는 단계
- 2) 크롬의 용해 : 액상이 존재하게 되면 그 액상에 대한 크롬의 용해도만큼 크롬이 용해되는 단계
- 3) 크롬의 확산 : 용해된 크롬이 다이아몬드 표면으로 확산되는 단계
- 4) 카바이드 형성 : 표면으로 확산된 크롬이 다이아몬드와 반응하여 카바이드가 형성되는 단계로 형성되는 카바이드는 용해된 크롬보다 열역학적으로 안정하고 염에 대한 용해도가 낮기 때문에 코팅층이 성장할 수 있는 단계

액상 속을 확산하여 이루어지는 반응이기 때문에 고상반응보다 낮은 에너지로도 반응시킬 수 있다.

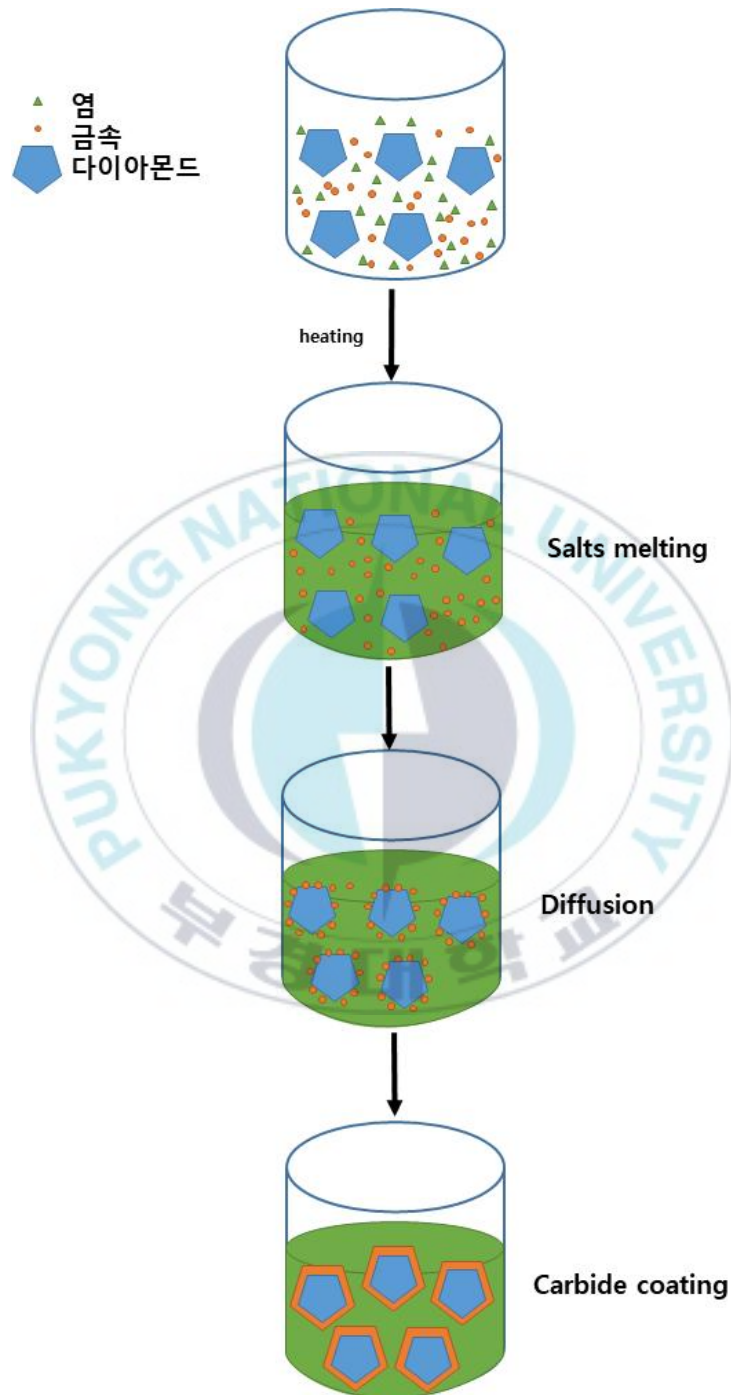


Fig 7. Schematic diagram of Cr coated diamond in molten salts

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. 코팅층의 상분석

Fig 8은 기존의 합성 전과 후의 사진이다. 합성 전의 다이아몬드는 금색을 띄고 크롬카바이드 층을 표면에 코팅하게 되면 짙은 회색으로 변하는 것을 알 수 있다. 분말의 색으로 우선적인 확인 후에 표면의 생성상 분석을 진행하였다.



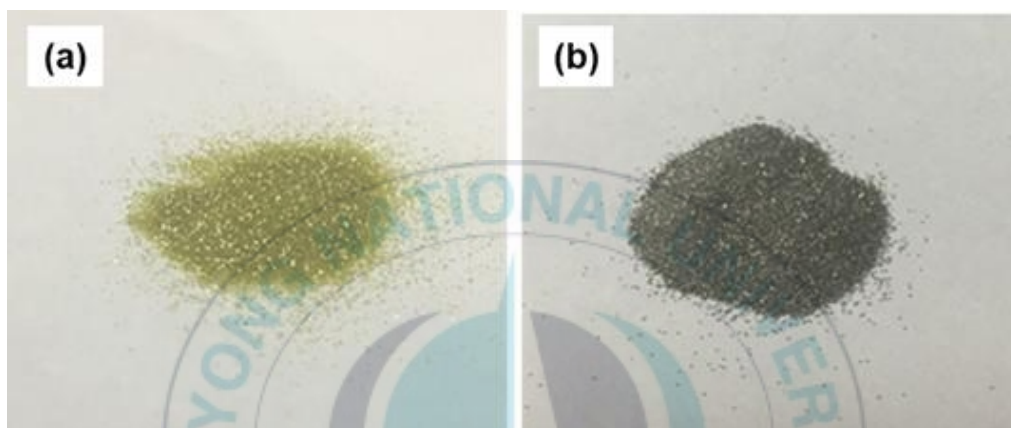


Fig 8. (a) Uncoated diamond powder and (b) Cr coated diamond powder

3.1.1 KCl-CaCl₂를 이용한 크롬카바이드 코팅

Fig 9는 KCl-CaCl₂ 2원계염을 이용하여 합성했을 때, 열처리 온도에 따른 XRD pattern이다. 형성된 크롬카바이드는 Cr₇C₃로 확인되었다. 700 °C에서 60 분간 열처리한 경우에는 크롬카바이드가 형성되지 않아 다이아몬드 피크만 관찰된 것을 알 수 있었다.

Fig 10과 11은 각각 열처리 시간을 변화시켜 얻어낸 XRD pattern이다. 800 °C에서 15 분간 열처리한 경우는 합성이 되지 않아 다이아몬드 피크만 관찰되었고 나머지 열처리 조건에서는 Cr₇C₃ peak가 관찰되었다. 또한 Cr₇C₃ 피크와 diamond 피크는 나타나지만 그라파이트의 피크는 나타나지 않는데 이로써 그라파이트화가 일어나지 않고 표면에 크롬카바이드 합성이 가능한 것을 알 수 있었다. 불순물 피크가 관찰되지 않은 것으로 보아 용융염이 완전히 제거되었다고 판단된다.

Fig 12는 Fig 9~11의 XRD 결과를 토대로 열처리 조건에 따라 Cr₇C₃의 형성유무를 나타낸 것이다. Cr₇C₃가 형성되기 위해서는 800 °C 15 분 이상의 열처리 조건에서 합성이 가능하다는 것을 알 수 있다.

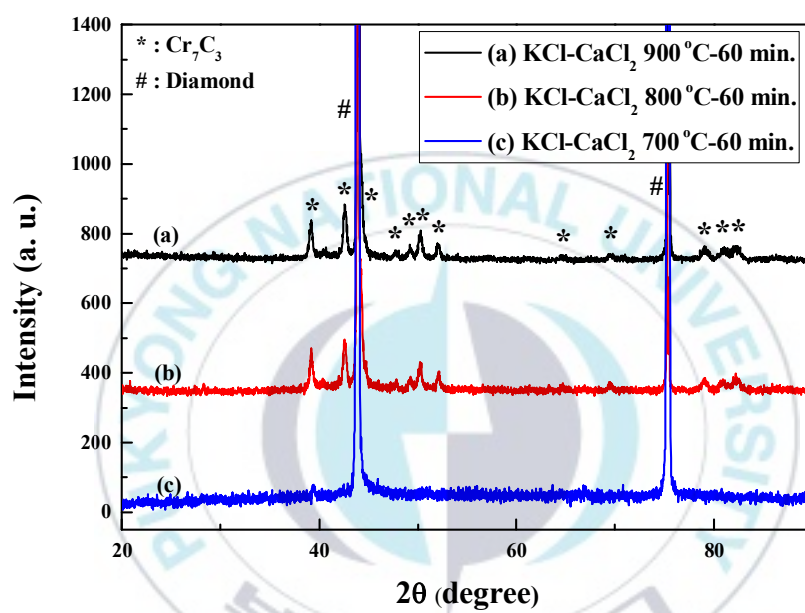


Fig 9. XRD patterns by temperatures at (a) 900 °C-60 min., (b) 800 °C-60 min., (c) 700 °C-60 min. (Cr coated diamond in KCl-CaCl₂ molten salts)

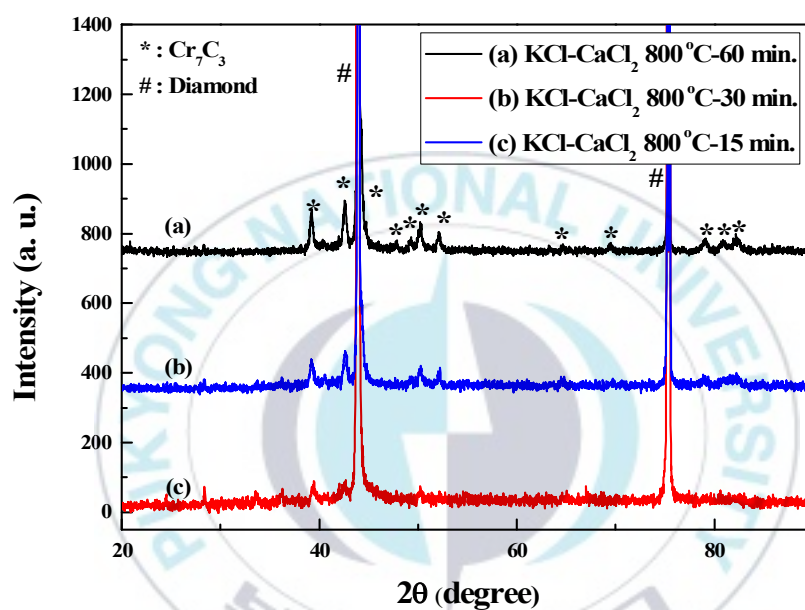


Fig 10. XRD patterns by heat treatment time at 800 °C (a) 60 min., (b) 30 min., (c) 15 min. (Cr coated diamond in KCl-CaCl₂ molten salts)

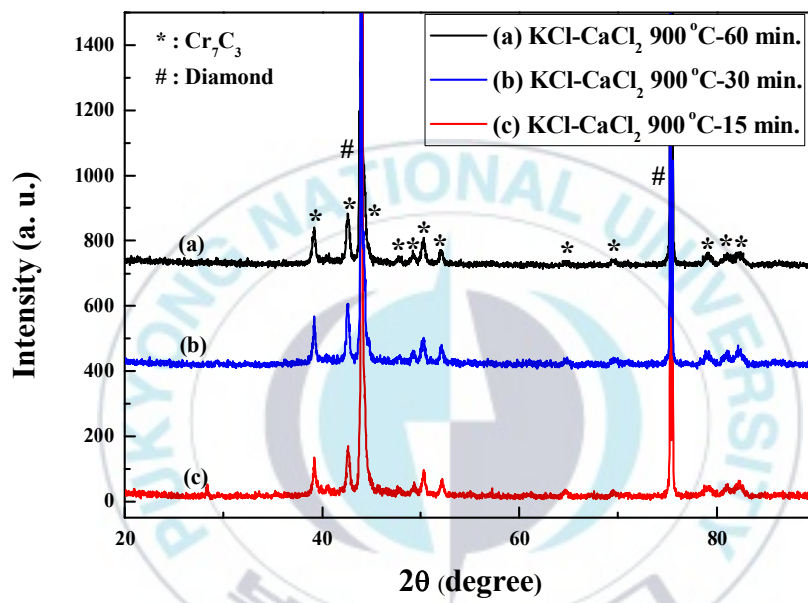


Fig 11. XRD patterns by heat treatment time at 900 °C (a) 60 min., (b) 30 min., (c) 15 min. (Cr coated diamond in KCl-CaCl₂ molten salts)

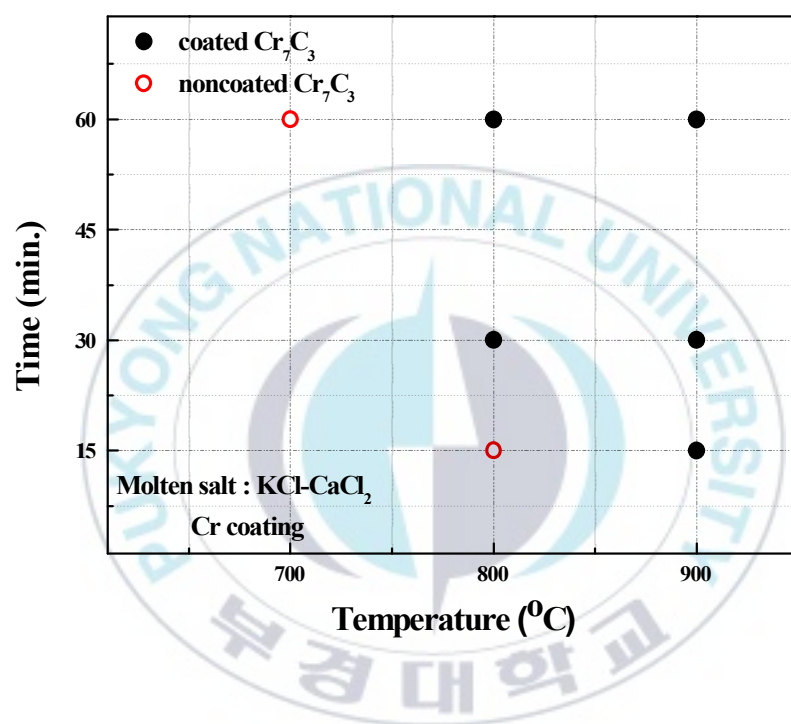


Fig 12. Presence or absence of Cr_7C_3 synthesis (Cr coated diamond in KCl-CaCl_2 molten salts)

3.1.2 LiCl-KCl-CaCl₂를 이용한 크롬카바이드 코팅

Fig 13은 LiCl-KCl-CaCl₂ 3원계염을 이용하여 합성할 경우, 열처리 온도에 따른 XRD pattern이다. 2원계염에서와 마찬가지로 700 °C에서 60 분간 열처리한 경우에는 크롬카바이드가 Cr₇C₃로 형성된 것을 확인하였다.

Fig 14와 Fig 15는 3원계염을 이용한 경우 각각의 온도에서 열처리 시간에 따른 XRD pattern을 나타낸 것이다. 800, 900 °C에서 15~60 분 모두 Cr₇C₃가 형성된 것을 확인하였고, 열처리 온도가 높아지고 열처리 시간이 길어질수록 Cr₇C₃의 피크가 높아지는 것을 확인할 수 있었다. 또한 Cr₇C₃와 다이아몬드 피크 이외에 그래파이트나 불순물의 피크는 관찰되지 않았다.

Fig 16은 3원계염을 이용한 경우의 Cr₇C₃ 형성유무를 나타낸 것이다. 2원계염과 달리 800 °C 15 분에서 Cr₇C₃ 형성이 가능한 것을 알 수 있었다.

900 °C 60 분의 동일한 열처리 조건에서 2원계염과 3원계염을 사용한 경우의 XRD pattern을 비교한 것을 Fig 17에 나타냈다. 동일하게 Cr₇C₃가 형성되는 것을 알 수 있고 3원계염을 사용한 경우가 더 높은 피크를 가지는 것을 확인 하였다.

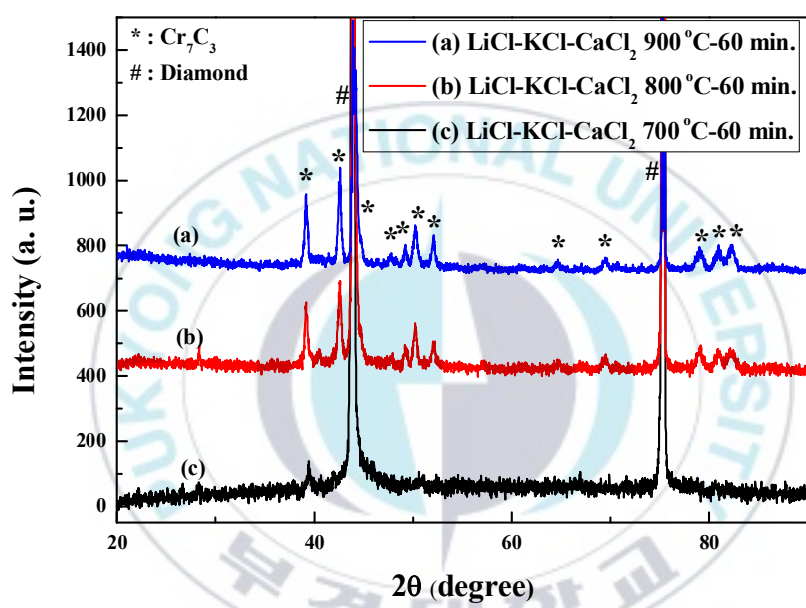


Fig 13. XRD patterns by temperatures (a) 900 °C-60 min., (b) 800 °C-60 min., (c) 700 °C-60 min. (Cr coated diamond in LiCl-KCl-CaCl₂ molten salts)

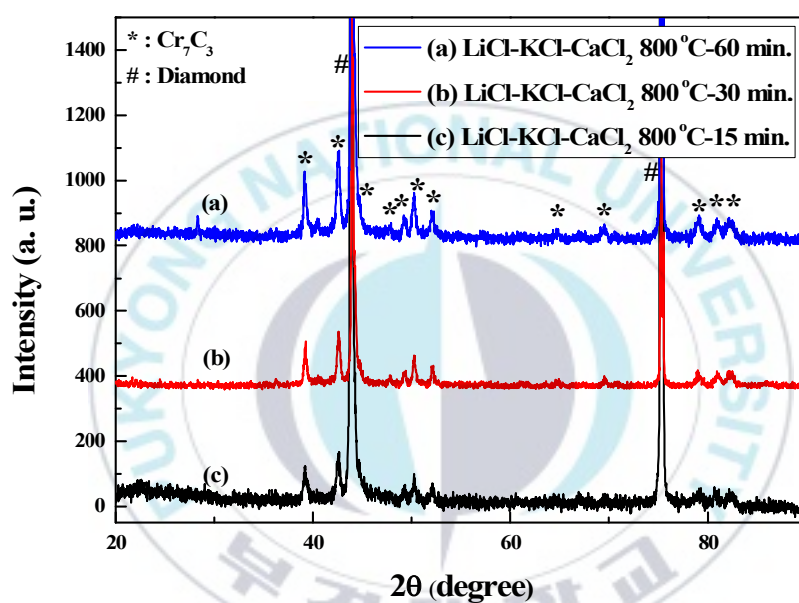


Fig 14. XRD patterns by heat treatment time at 800 °C (a) 60 min., (b) 30 min., (c) 15 min. (Cr coated diamond in LiCl-KCl-CaCl₂ molten salts)

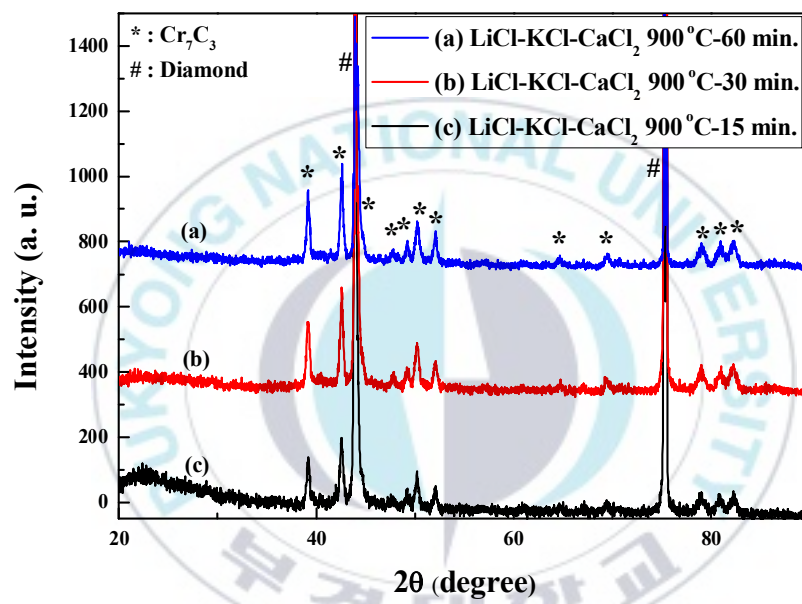


Fig 15. XRD patterns by heat treatment time at 900 °C (a) 60 min., (b) 30 min., (c) 15 min. (Cr coated diamond in LiCl-KCl-CaCl₂ molten salts)

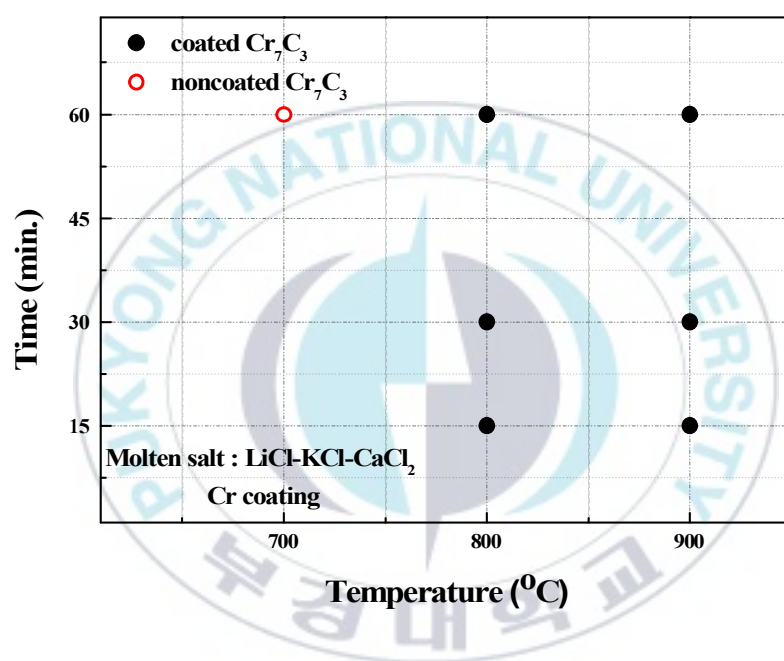


Fig 16. Presence or absence of Cr_7C_3 synthesis (Cr coated diamond in LiCl-KCl-CaCl_2 molten salts)

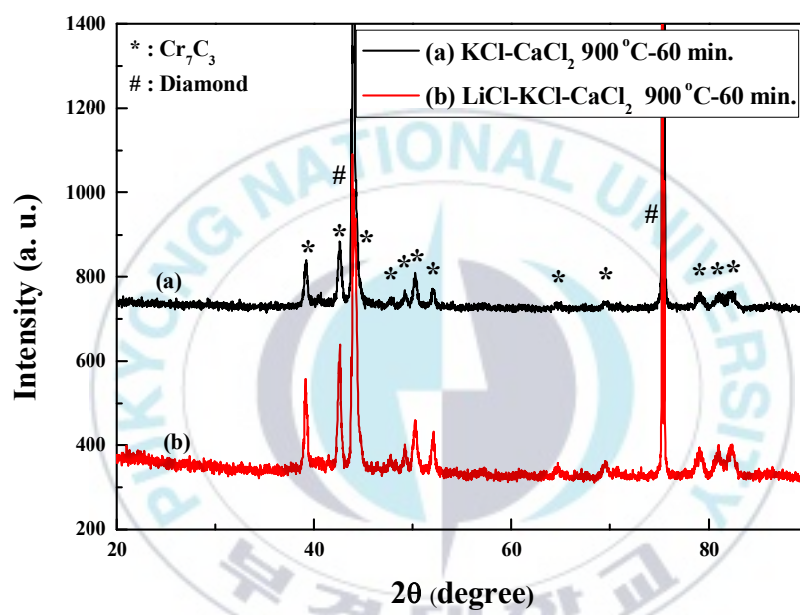


Fig 17. XRD patterns of Cr coated diamond in (a) KCl-CaCl₂ and
(b) LiCl-KCl-CaCl₂ molten salts

3.2. 표면 조직 관찰

3.2.1 KCl-CaCl₂를 이용한 크롬카바이드 코팅

Fig 18은 2원계 염을 이용한 경우, 700 °C 60 분과 800 °C에서 각각의 열처리 온도에 대한 SEM 사진이다. 700 °C 60 분에서는 XRD와 동일하게 크롬카바이드가 형성되지 않았다. 하지만 800 °C 15 분에서 합성한 경우에는 일부분에서 크롬카바이드의 형성이 진행되고 있는 것이 관찰되며, 800 °C 30 분 동안 열처리할 경우는 코팅층이 절반 이상을 덮게 되고, 800 °C 60 분이 지나서야 거의 균일한 코팅층이 나타나는 것을 확인할 수 있었다. XRD에서는 800 °C에서 30 분 이상에서 Cr₇C₃ 형성이 가능 했지만 균일한 코팅층을 얻기 위해서는 800 °C 60 분 이상에서 가능하다는 것을 확인하였다.

Fig 19에서는 900 °C의 열처리 시간에 따른 SEM사진을 나타냈고 모든 열처리 시간에서 균일한 코팅층이 형성된 것을 확인하였다.

Fig 20은 EDS를 통하여 표면의 구성원소를 분석한 것이다. 크롬카바이드가 형성되었을 경우, 표면에 존재하는 원소는 Cr과 C이며 원자비율이 약 7:3임을 확인하였다. 즉 XRD를 통해 확인한 Cr₇C₃가 다이아몬드 표면을 덮고 있는 것을 알 수 있다.

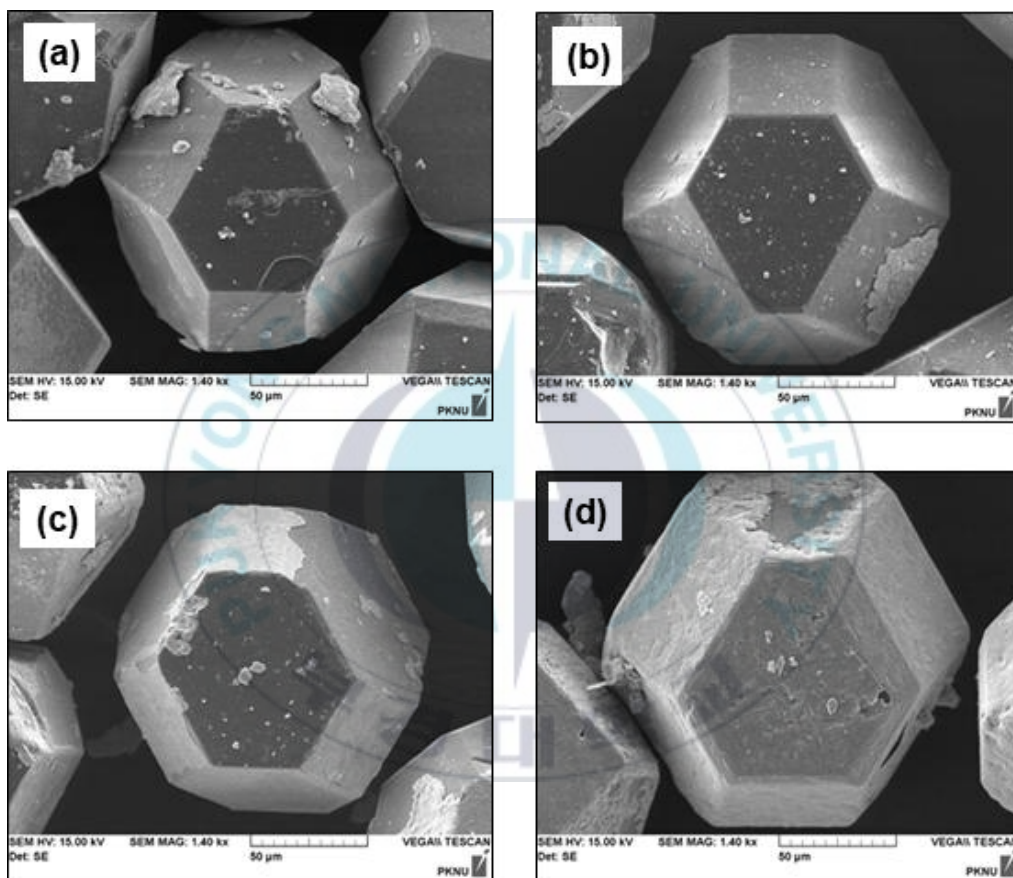


Fig 18. SEM images of Cr coated diamond in KCl-CaCl₂ molten salts at (a) 700 °C-60 min., (b) 800 °C-15 min., (c) 800 °C-30 min., (d) 800 °C-60 min.

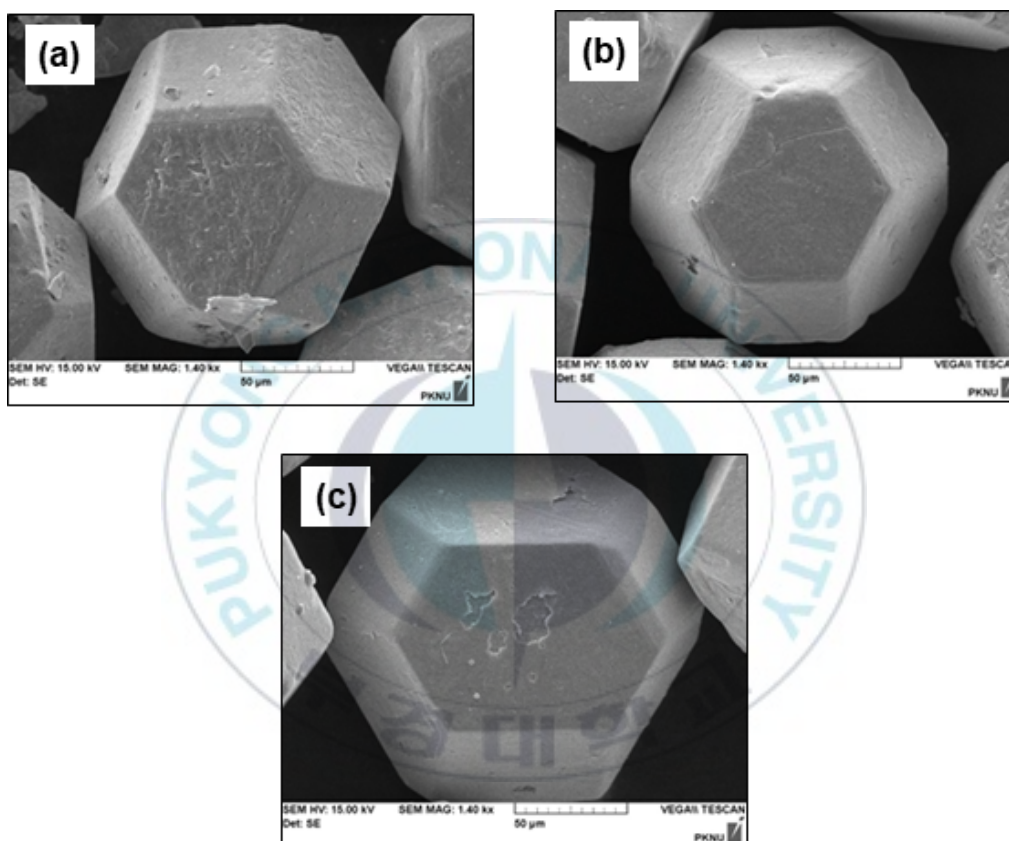
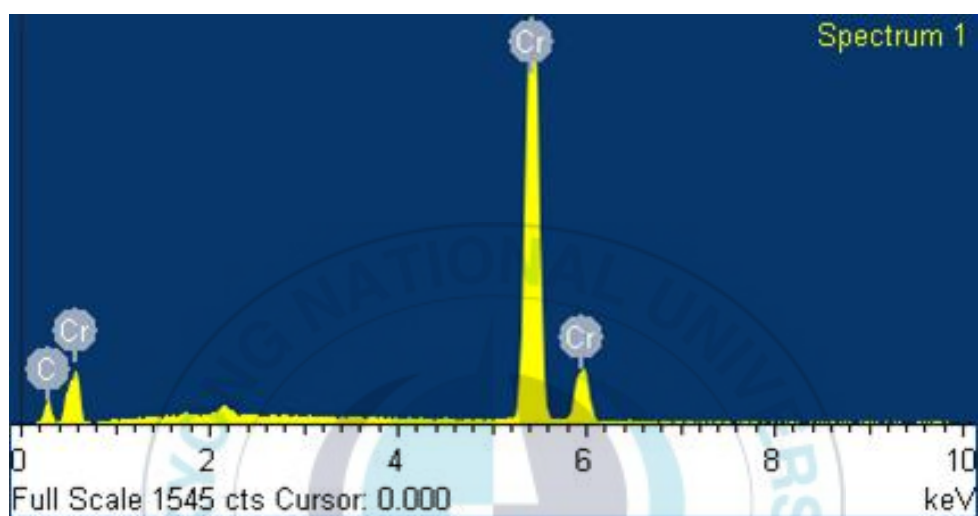


Fig 19. SEM images of Cr coated diamond in KCl-CaCl₂ molten salts at (a) 900 °C-15 min., (b) 900 °C-30 min., (c) 900 °C-60 min.



Element	Weight%	Atomic%
C	10.29	33.18
Cr	89.71	66.82
Totals	100.00	

Fig 20. EDS data of Cr coated diamond in KCl-CaCl₂ molten salts

3.2.2 LiCl-KCl-CaCl₂를 이용한 크롬카바이드 코팅

Fig 21은 3원계 염을 이용한 경우, 700 °C 60 분과 800 °C에서 각각의 열처리 온도에 대한 SEM 사진이다. 800 °C에서 모든 열처리시간에 균일한 코팅층이 형성되었고 700 °C 60 분에서는 코팅층이 형성되지 않았다. 코팅층의 형성이 균일하게 일어나기 위해서는 800 °C에서 15 분 이상의 시간의 온도와 시간이 필요하다는 것을 알 수 있었다.

Fig 22는 900 °C의 열처리 시간에 따른 SEM사진을 나타냈고 모든 열처리 시간에서 균일한 코팅층이 형성된 것을 확인하였다.

Fig 23에서 EDS를 통하여 표면의 구성원소를 분석하였다. 크롬카바이드가 형성되었을 경우, 표면에 존재하는 원소는 Cr과 C이며 원자비율이 약 7:3임을 확인하였다. 2원계염을 사용한 경우와 동일하게 Cr₇C₃가 다이아몬드 표면을 덮고 있는 것을 알 수 있었다.

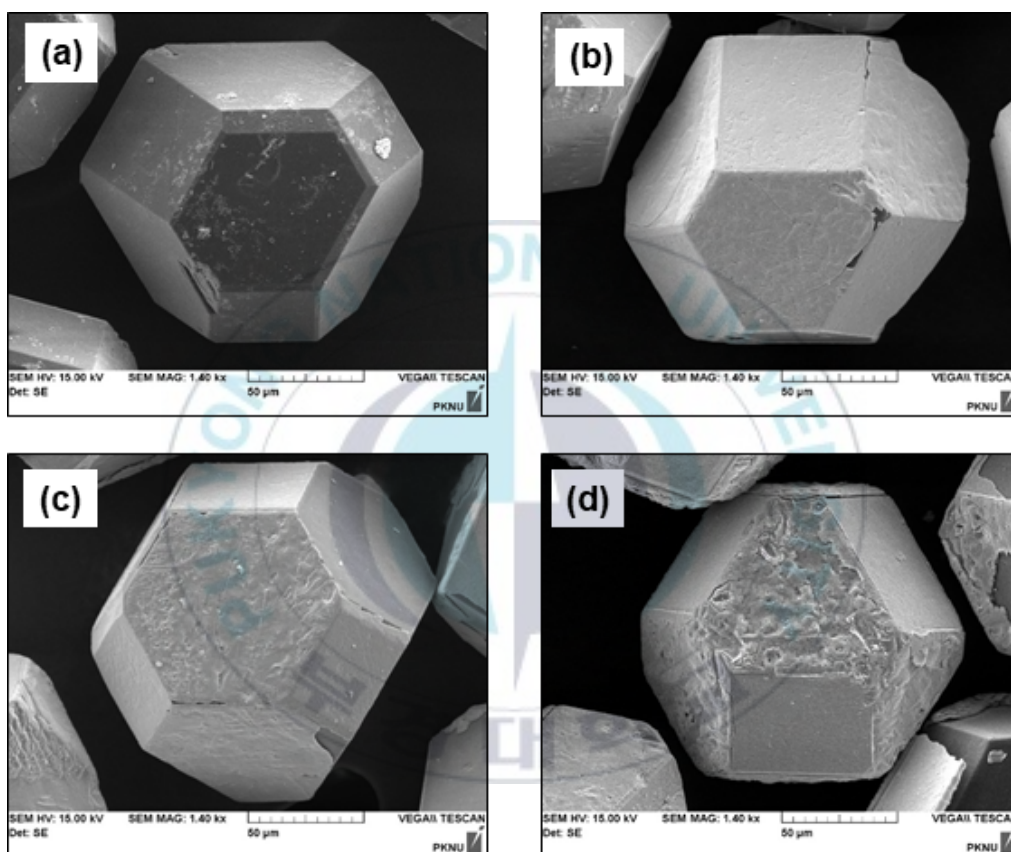


Fig 21. SEM images of Cr coated diamond in LiCl-KCl-CaCl_2 molten salts at (a) 700 °C-60 min., (b) 800 °C-15 min., (c) 800 °C-30 min., (d) 800 °C-60 min.

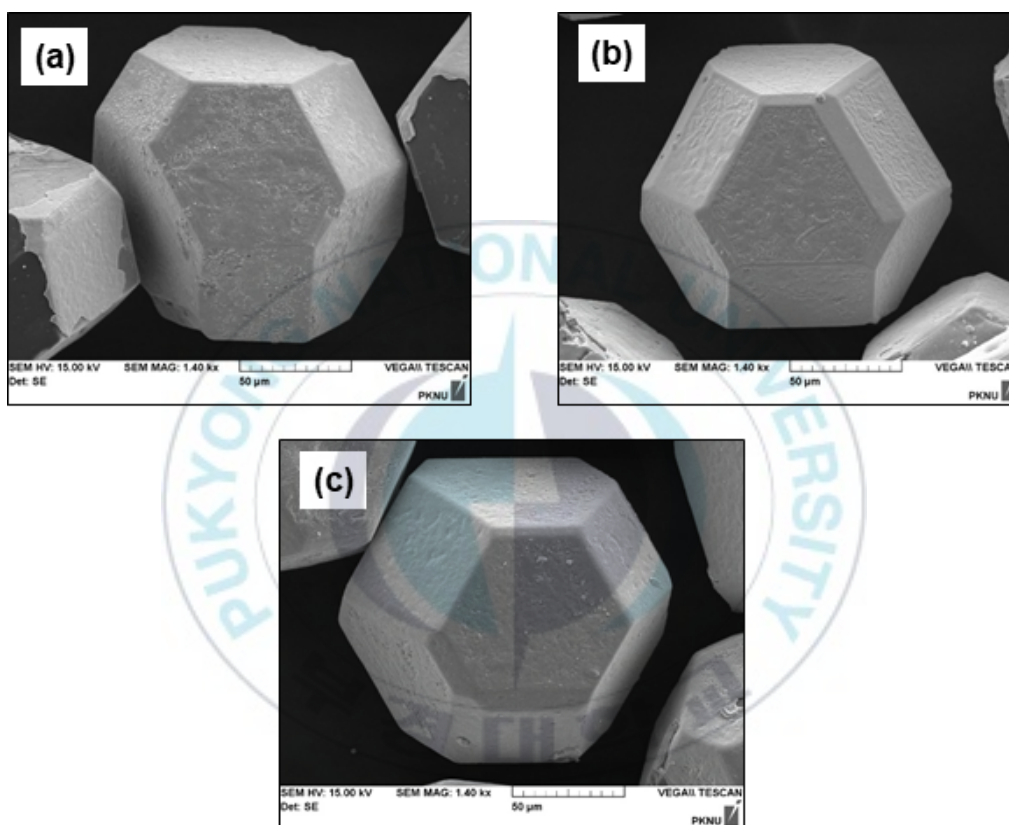
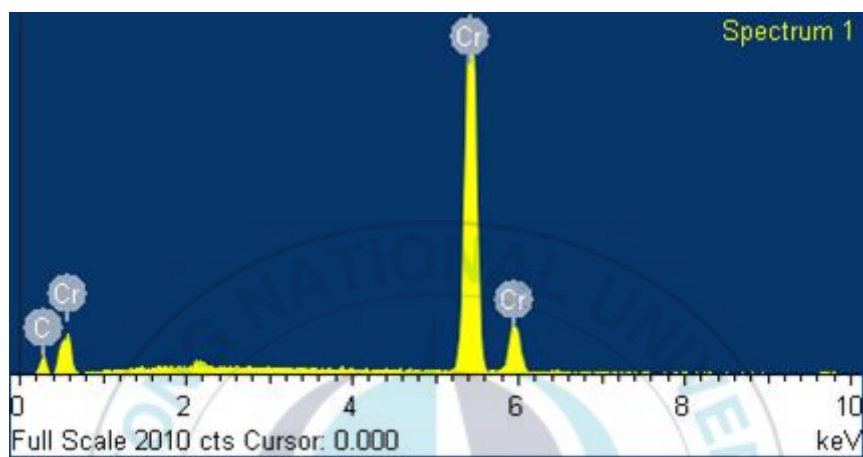


Fig 22. SEM images of Cr coated diamond in LiCl-KCl-CaCl₂ molten salts at (a) 900 °C-15 min., (b) 900 °C-30 min., (c) 900 °C-60 min.



Element	Weight%	Atomic%
C	10.13	32.80
Cr	89.87	67.20
Totals	100.00	

Fig 23. EDS data of Cr coated diamond in LiCl-KCl-CaCl₂ molten salts

3.3. 코팅 두께 측정

3.3.1 KCl-CaCl₂를 이용한 크롬카바이드 코팅

코팅층의 두께를 직접적으로 측정하기 위해서는 분말을 가공하여 단면을 관찰하는 방법이 필요하다. 하지만 다이아몬드는 높은 강도와 내마모성을 가진 재료이기 때문에 가공에 어려움이 있으므로 입도분석을 이용하여 간접적으로 코팅층의 두께를 측정하였다. 실험에 사용한 재료는 그림과 같이 입도가 120~140 μm 로 균일한 다이아몬드를 사용하였으며 평균입도는 Fig 24에서 나타나듯이 132.954 μm 로 측정되었다.

Fig 25~30은 2원계염을 사용한 경우 각각의 열처리 온도와 시간으로 열처리하여 얻어낸 분말의 입도분석 결과값과 평균입도를 나타낸 것이다. 또한 Fig 25~30을 토대로 Cr₇C₃의 두께를 계산한 것을 Fig 31에 나타냈다. 동일한 온도에서 열처리 시간이 길어질수록 분말의 직경이 커지는 것을 알 수 있었다. 800 °C에서는 약 1 μm 이하의 두께로 층이 형성되었으며 900 °C에서는 2 μm 이상의 층이 형성되었다. 900 °C 60 분에는 3.67 μm 의 층이 형성되었다.

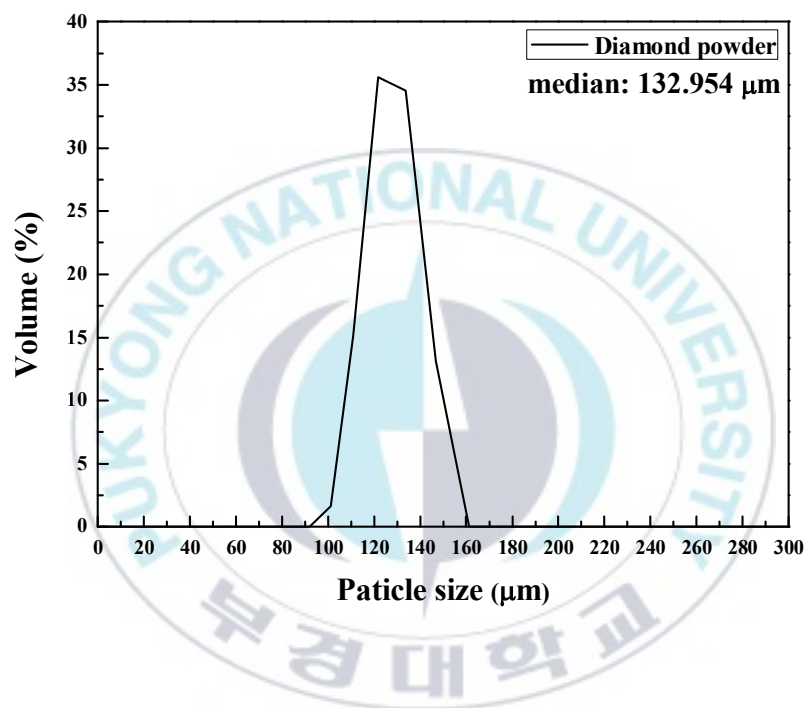


Fig 24. Particle size analysis data of diamond

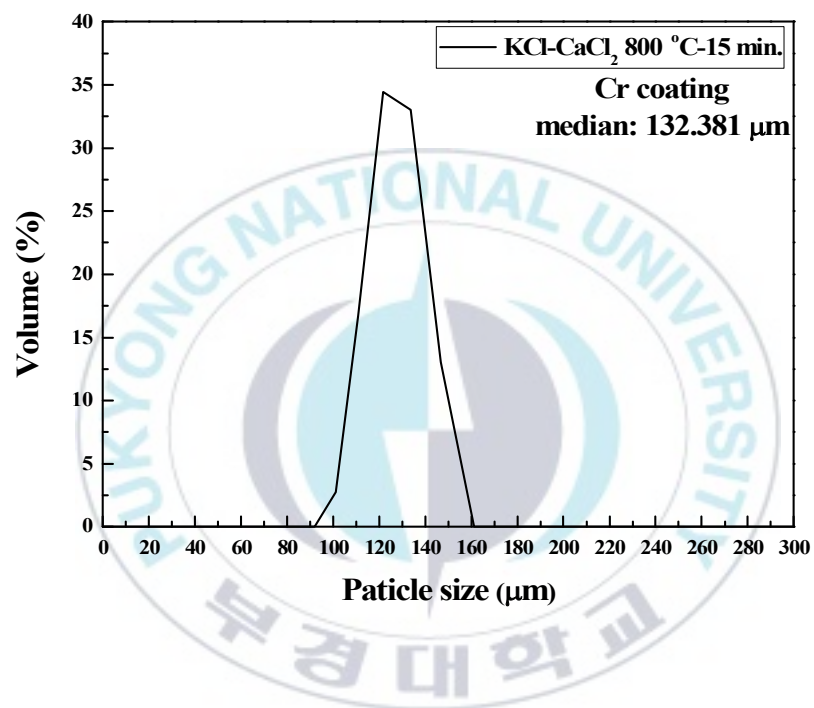


Fig 25. Particle size analysis data of Cr coated diamond in KCl-CaCl₂ molten salts at 800 °C 15 min.

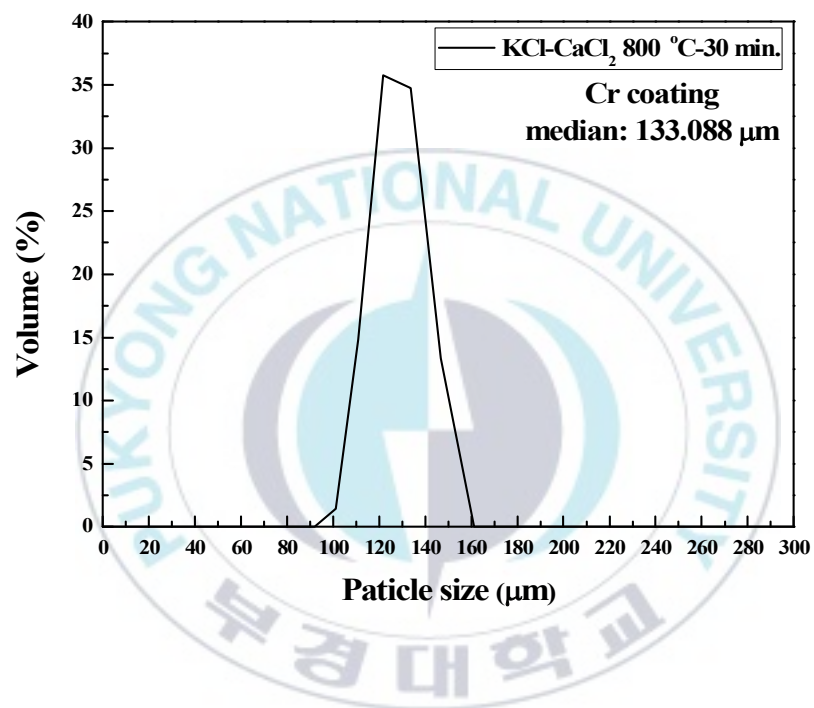


Fig 26. Particle size analysis data of Cr coated diamond in KCl-CaCl₂ molten salts at 800 °C 30 min.

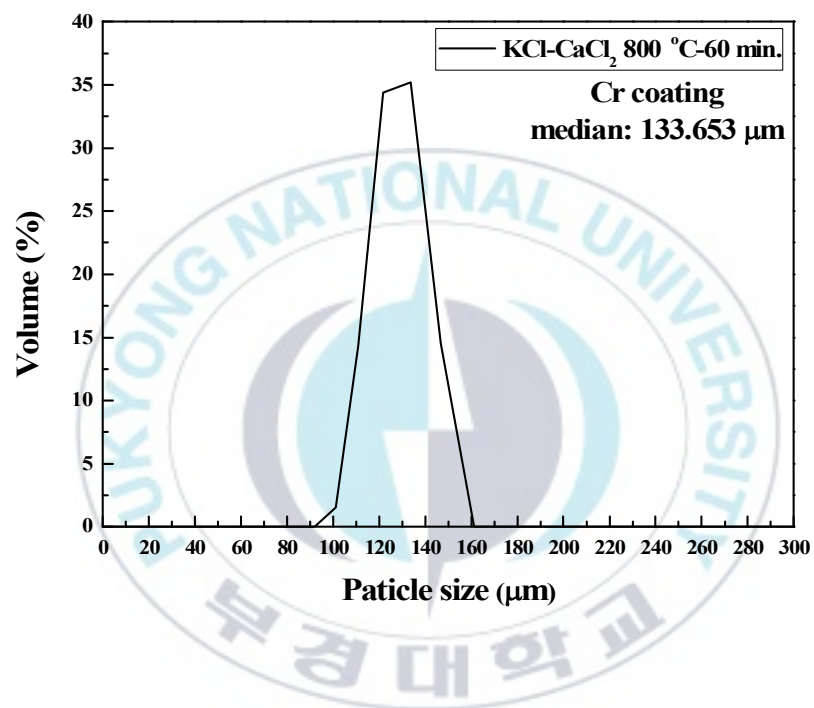


Fig 27. Particle size analysis data of Cr coated diamond in KCl-CaCl₂ molten salts at 800 °C 60 min.

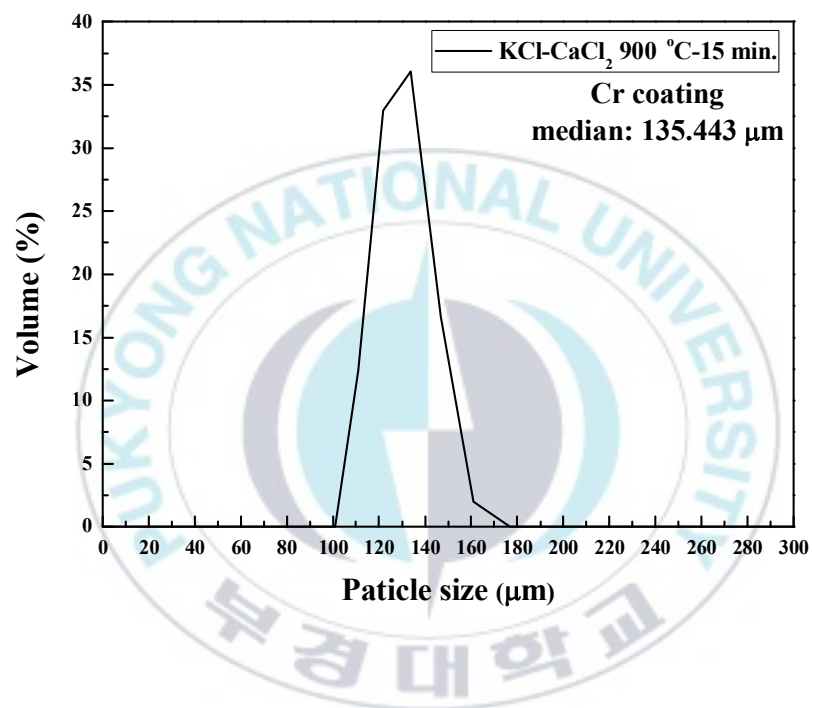


Fig 28. Particle size analysis data of Cr coated diamond in KCl-CaCl₂ molten salts at 900 °C 15 min.

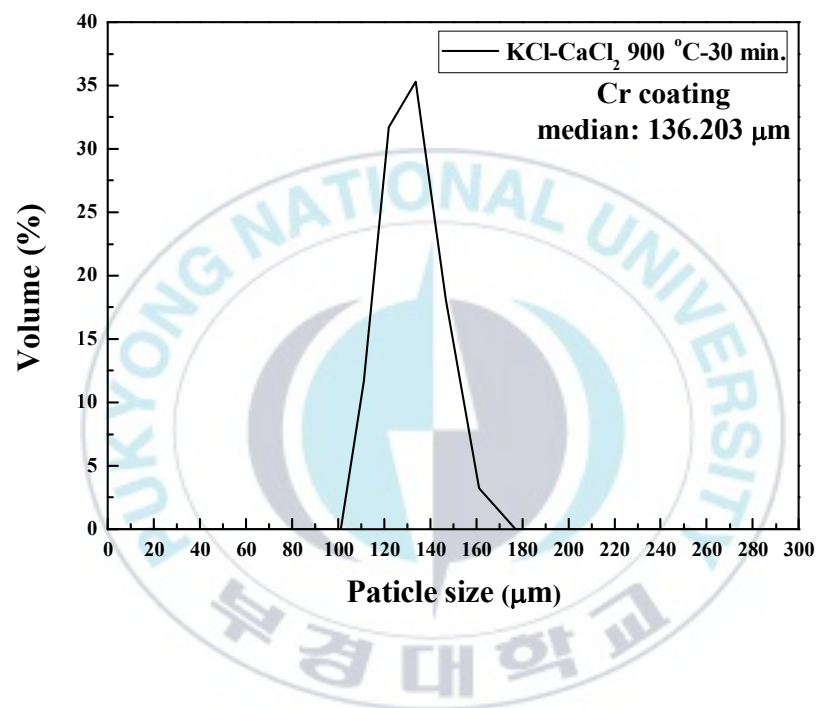


Fig 29. Particle size analysis data of Cr coated diamond in KCl-CaCl₂ molten salts at 900 °C 30 min.

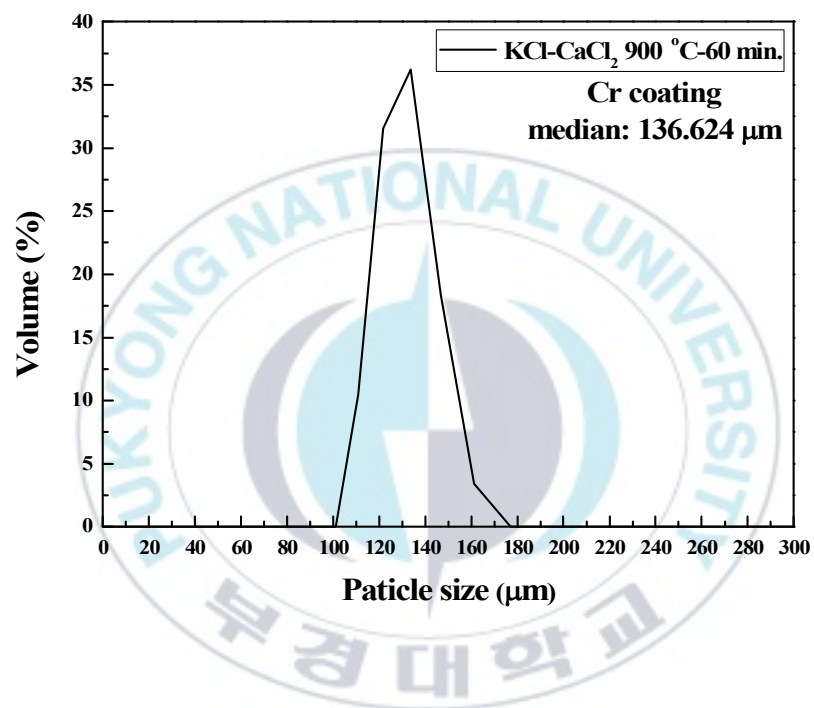
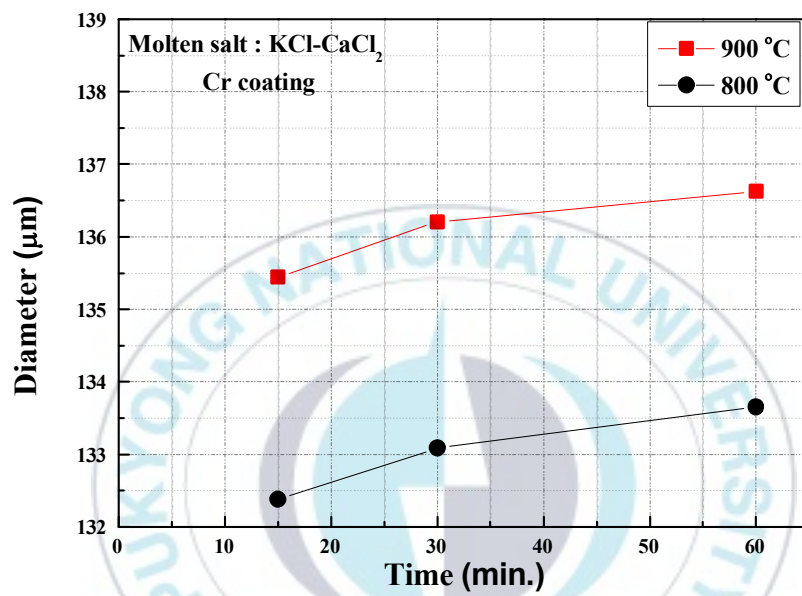


Fig 30. Particle size analysis data of Cr coated diamond in KCl-CaCl₂ molten salts at 900 °C 60 min.

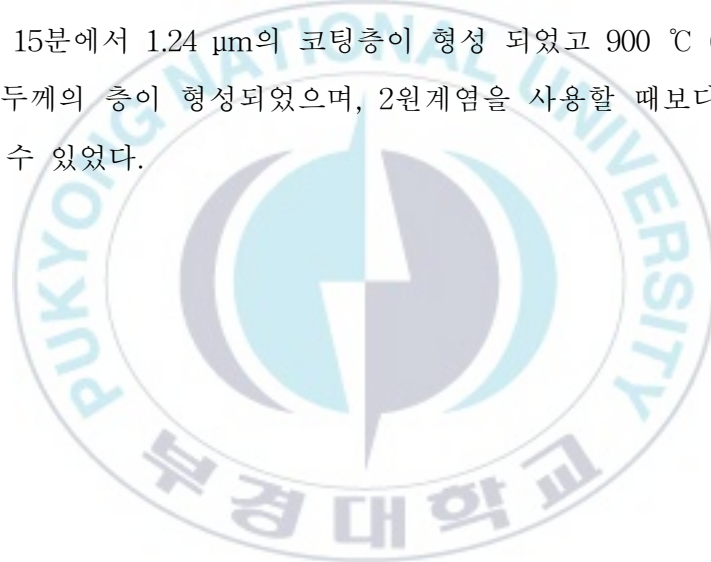


Synthesis condition	Diameter (μm)	Thickness (μm)
800 °C - 30 min.	133.088	0.134
800 °C - 60 min.	133.653	0.699
900 °C - 15 min.	135.443	2.489
900 °C - 30 min.	136.203	3.249
900 °C - 60 min.	136.624	3.67

Fig 31. Diameter and thickness Cr coated diamond in KCl-CaCl₂ molten salts

3.3.2 LiCl-KCl-CaCl₂를 이용한 크롬카바이드 코팅

Fig 32~37은 3원계염을 사용한 경우 각각의 열처리 온도와 시간으로 열처리하여 얻어낸 분말의 입도분석 결과값과 평균입도를 나타낸 것이다. Fig 38에는 Fig 32~37을 이용하여 형성된 Cr₇C₃의 두께를 계산한 것이다. 2원계염을 사용한 경우와 마찬가지로 동일한 온도에서 열처리 시간이 길어질수록 분말의 직경이 커지는 것을 알 수 있었고, 2원계염을 사용한 경우와 비교했을 때 3원계염을 사용한 경우가 직경이 더 큰 것을 알 수 있었다. 800 °C 15분에서 1.24 μm의 코팅층이 형성 되었고 900 °C 60 분에서는 4.335 μm 두께의 층이 형성되었으며, 2원계염을 사용할 때보다 두꺼운 층을 형성할 수 있었다.



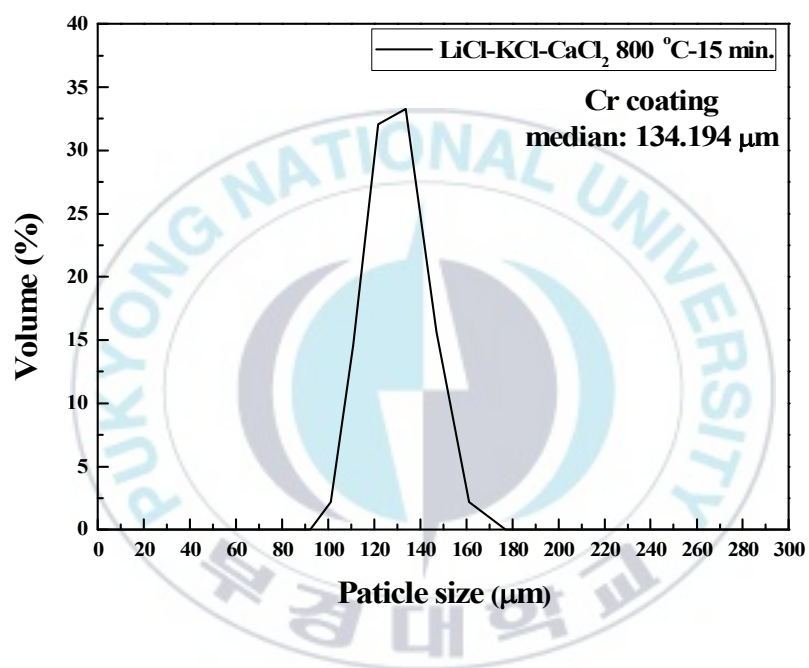


Fig 32. Particle size analysis data of Cr coated diamond in
LiCl-KCl-CaCl₂ molten salts at 800 °C 15 min.

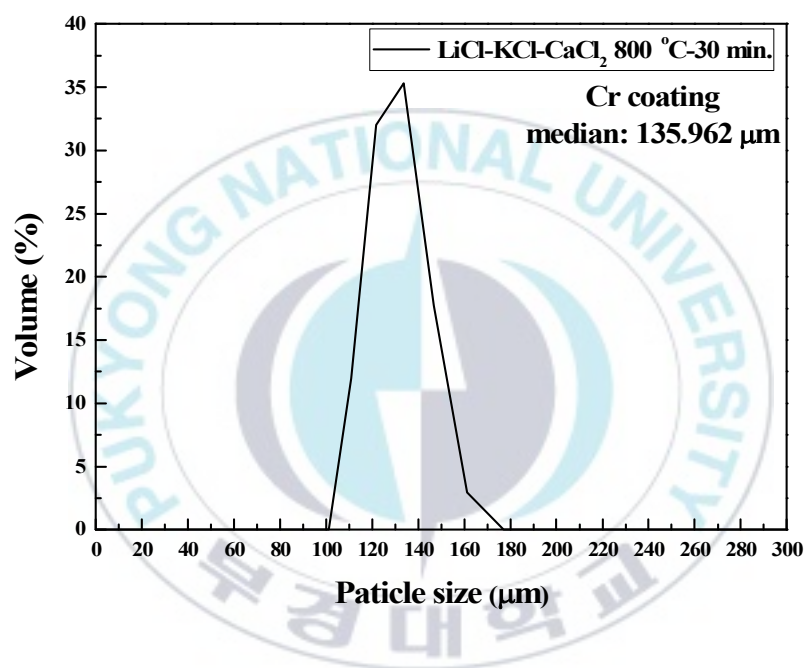


Fig 33. Particle size analysis data of Cr coated diamond in
 LiCl-KCl-CaCl_2 molten salts at 800 °C 30 min.

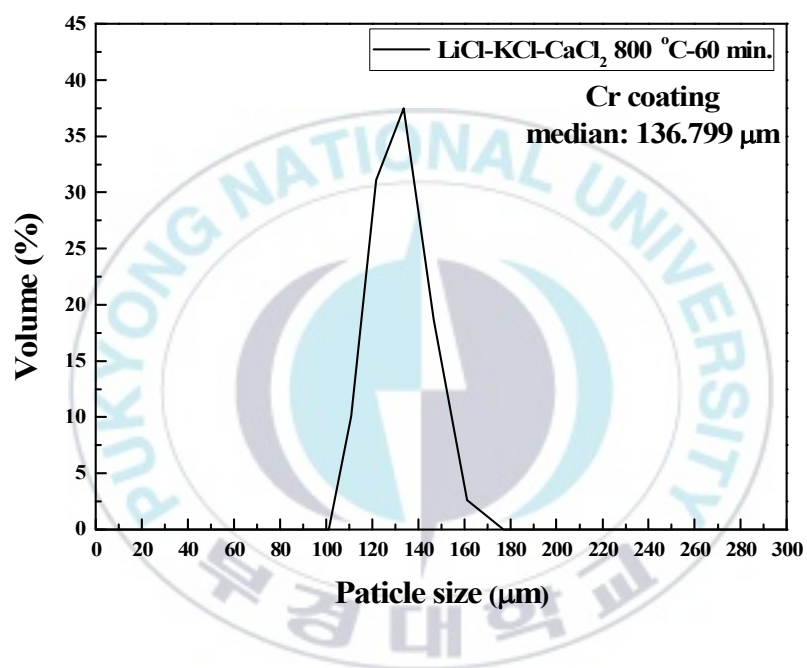


Fig 34. Particle size analysis data of Cr coated diamond in
LiCl-KCl-CaCl₂ molten salts at 800 °C 60 min.

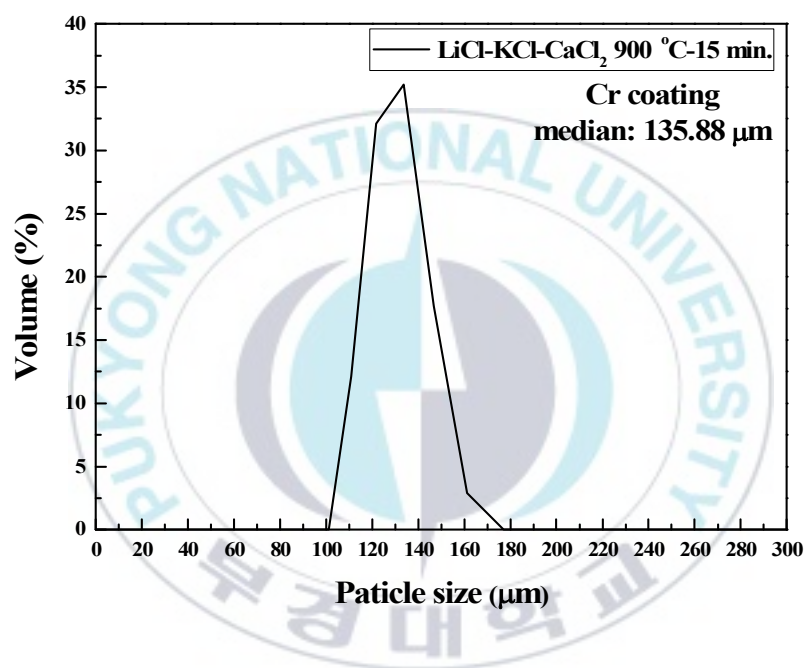


Fig 35. Particle size analysis data of Cr coated diamond in
LiCl-KCl-CaCl₂ molten salts at 900 °C 15 min.

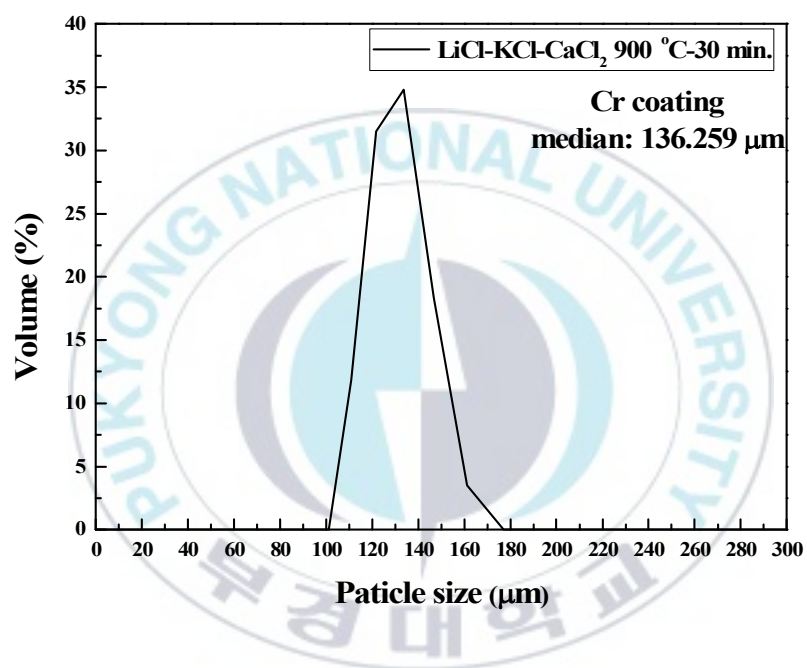


Fig 36. Particle size analysis data of Cr coated diamond in
LiCl-KCl-CaCl₂ molten salts at 900 °C 30 min.

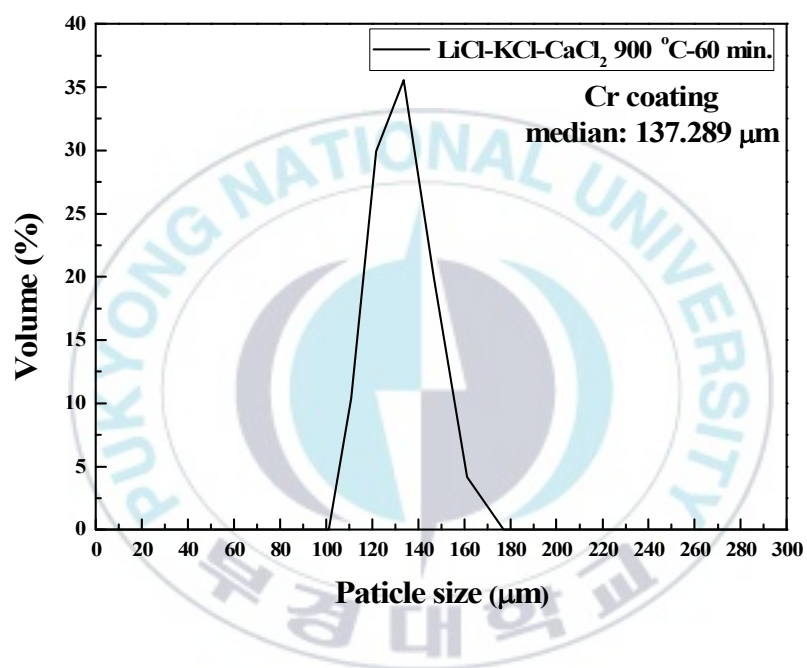
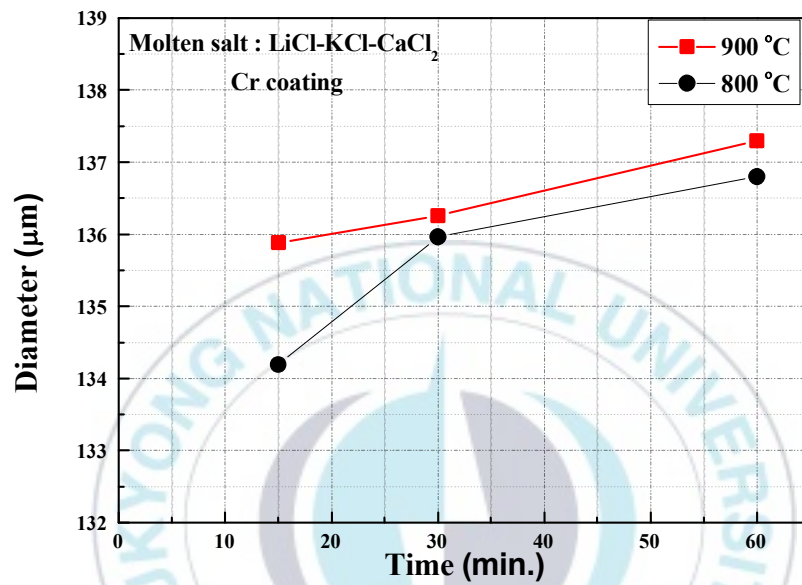


Fig 37. Particle size analysis data of Cr coated diamond in
LiCl-KCl-CaCl₂ molten salts at 900 °C 60 min.



Synthesis condition	Diameter (μm)	Thickness (μm)
800 °C - 15 min.	134.194	1.24
800 °C - 30 min.	135.962	3.008
800 °C - 60 min.	136.799	3.845
900 °C - 15 min.	135.88	1.926
900 °C - 30 min.	136.259	3.305
900 °C - 60 min.	137.289	4.335

Fig 38. Diameter and thickness Cr coated diamond in
LiCl-KCl-CaCl₂ molten salts

3.4. 용융염 속 반응 관찰

3.4.1 KCl-CaCl₂를 이용한 크롬카바이드 코팅

용융염의 용점을 관찰하기 위해서 TG-DTA를 이용하여 열분석하였다. Fig. 39는 KCl-CaCl₂ 2원계염을 이용한 경우의 열분석곡선을 나타낸다. KCl-CaCl₂ 공정조성의 용점인 약 600 °C에서 염의 용융에 의한 흡열피크가 나타나, 염을 공정점을 확인할 수 있었다.



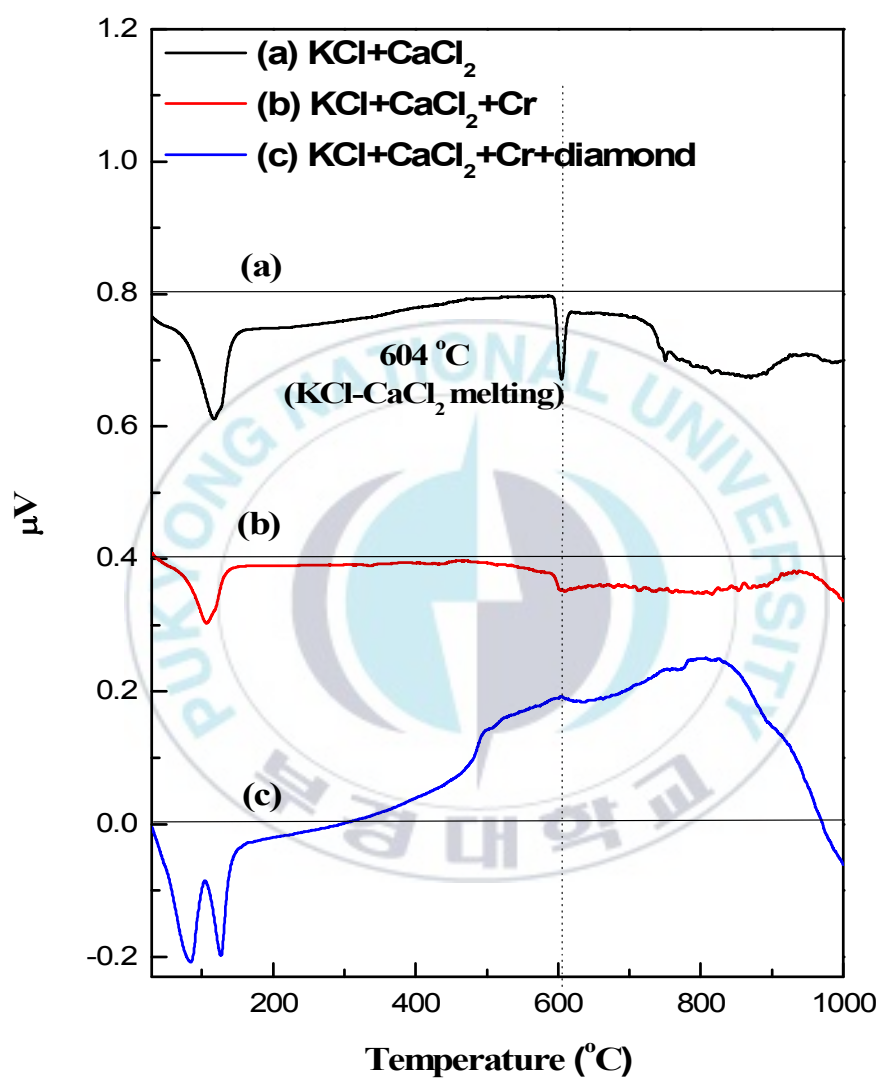


Fig 39. DTA data (a) KCl-CaCl₂ salts, (b) KCl-CaCl₂+Cr, (c) KCl-CaCl₂+Cr+diamond

3.4.2 LiCl-KCl-CaCl₂를 이용한 크롬카바이드 코팅

Fig 40은 LiCl-KCl-CaCl₂ 3원계염을 이용한 경우의 열분석 곡선을 나타낸다. 약 358 °C에서 흡열피크가 관찰되었는데 이는 염의 용융에 의한 피크이며, 공정조성의 용융온도와 거의 일치하는 것을 확인하였다.



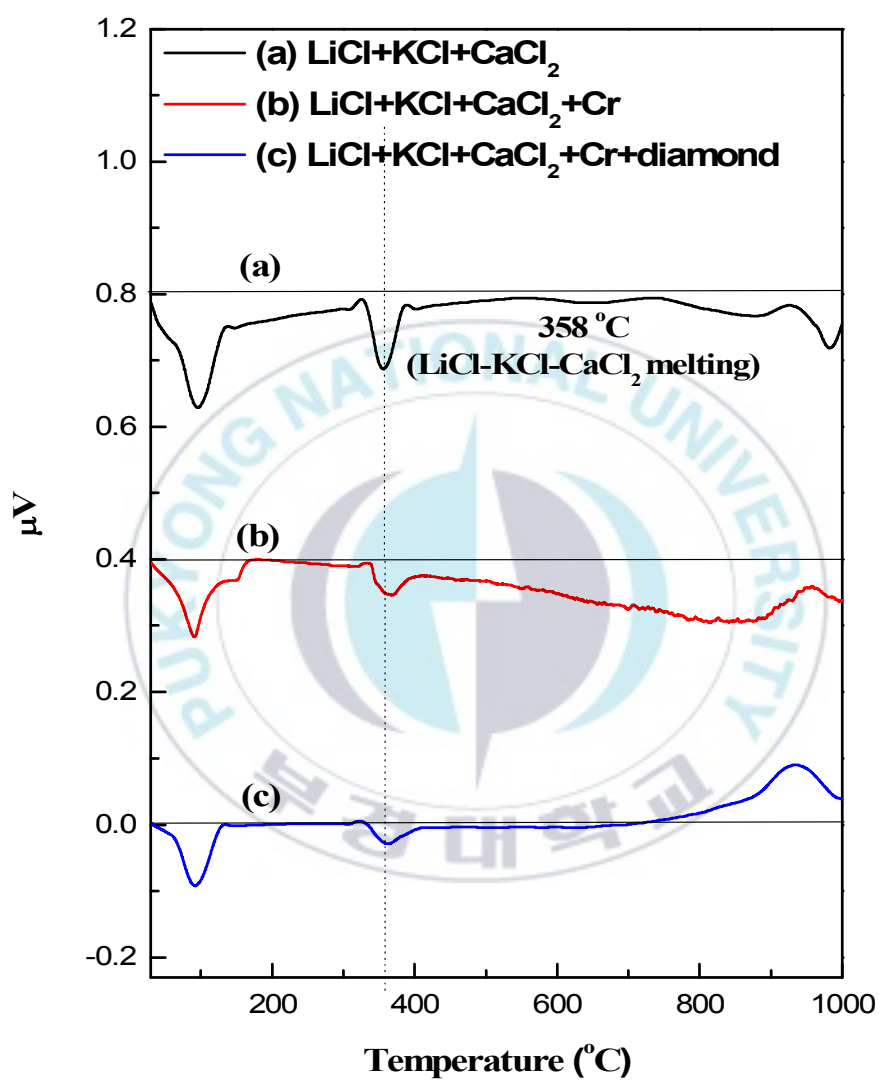


Fig 40. DTA data (a) LiCl-KCl-CaCl_2 salts, (b) $\text{LiCl-KCl-CaCl}_2+\text{Cr}$, (c) $\text{LiCl-KCl-CaCl}_2+\text{Cr}+\text{diamond}$

3.5. 두께를 이용한 열역학적 계산

3.5.1 속도상수 계산

각각의 용융염 속에서 크롬카바이드가 형성될 때, 효율성을 열역학적으로 계산하여 나타내기 위해서는 활성화에너지계산이 필수적으로 필요하다. 또한 화학반응에서 활성화에너지는 반응속도의 영향을 받는데 반응속도는 속도상수로 나타낼 수 있다.

두께와 시간의 관계식을 (1)을 이용하여 각각의 온도에서의 속도상수 k 를 구한다[31-32].

$$y = kx^n \quad (1)$$

이 반응에서 반응차수 $n=1$ 로 계산하였으며 2원계염을 이용한 경우의 속도상수 계산값은 Fig 41에 나타났다. 2원계염을 이용한 경우의 속도상수는 각각 800 °C에서 $k=960.29$, 900 °C에서 $k=1470$ 로 얻을 수 있었다.

Fig 42에서는 3원계염을 이용한 경우의 속도상수를 나타내는데, 800 °C에서 $k=3216.29$, 900 °C에서 $k=1904.57$, 950 °C에서 $k=7435.43$ 의 값을 얻어냈다. 2원계염과 3원계염을 각각 이용한 경우의 속도상수는 3원계염을 이용한 경우가 더 높은 것을 확인하였다.

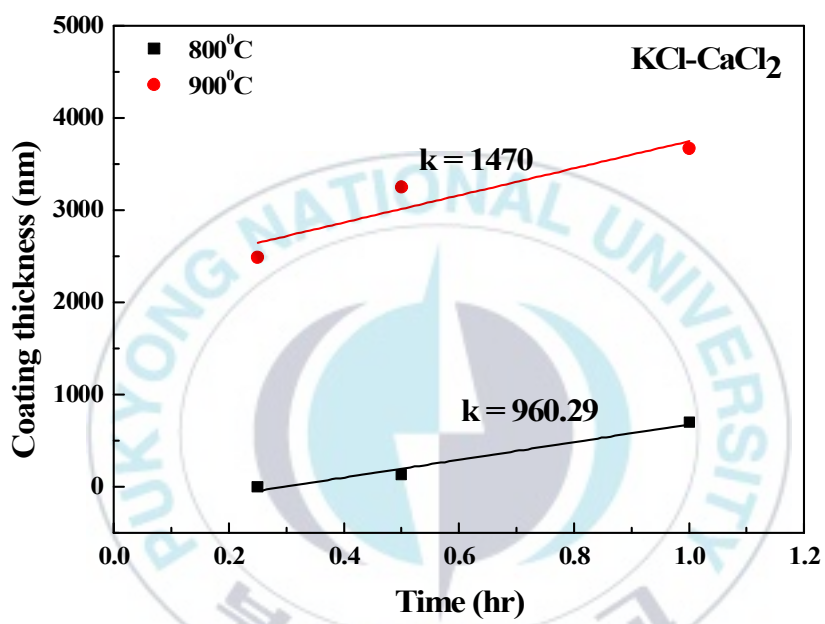


Fig 41. Reaction rate constants of Cr_7C_3 coating in KCl-CaCl_2

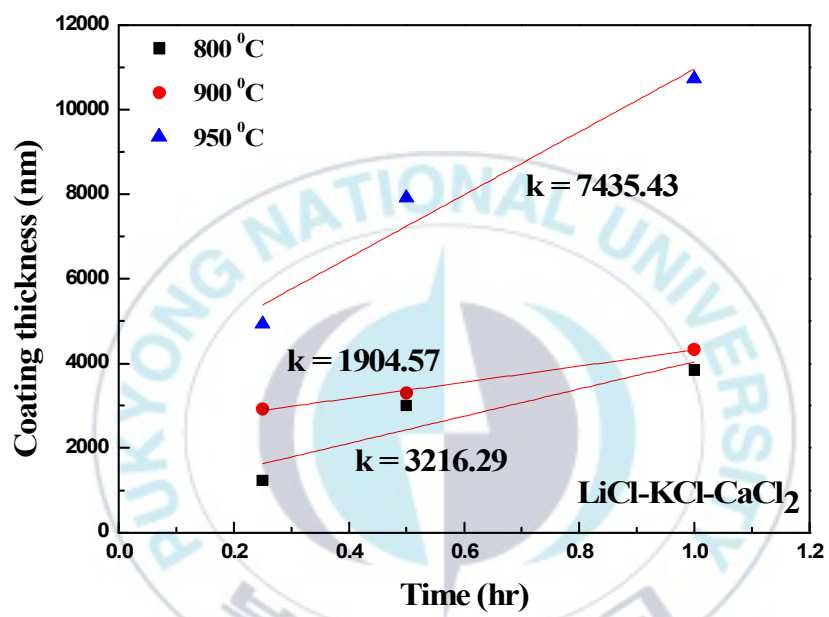


Fig 42. Reaction rate constants of Cr_7C_3 coating in LiCl-KCl-CaCl_2

3.5.2 활성화에너지 계산

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2)$$

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (3)$$

아레니우스식(2)를 정리하면 식(3)으로 나타난다. 각각의 온도에서의 반응 속도로 $1/T$ - $\ln k$ 그래프를 그리면 그래프의 기울기는 $-(E_a/R)$ 이 되고 이것으로 활성화에너지를 얻어낼 수 있다[31-32].

Fig 43은 Fig 41과 Fig 42의 속도상수를 이용하여 2원계염과 3원계염을 이용하여 계산한 것으로 활성화에너지는 각각 44.6 kJ/mol과 41.0 kJ/mol 이었다. 3원계염을 이용할 때가 더욱 낮은 활성화에너지 값을 가지는 것을 알 수 있으며, 3원계염을 이용하는 경우가 더 효과적으로 코팅이 가능함을 나타낸다.

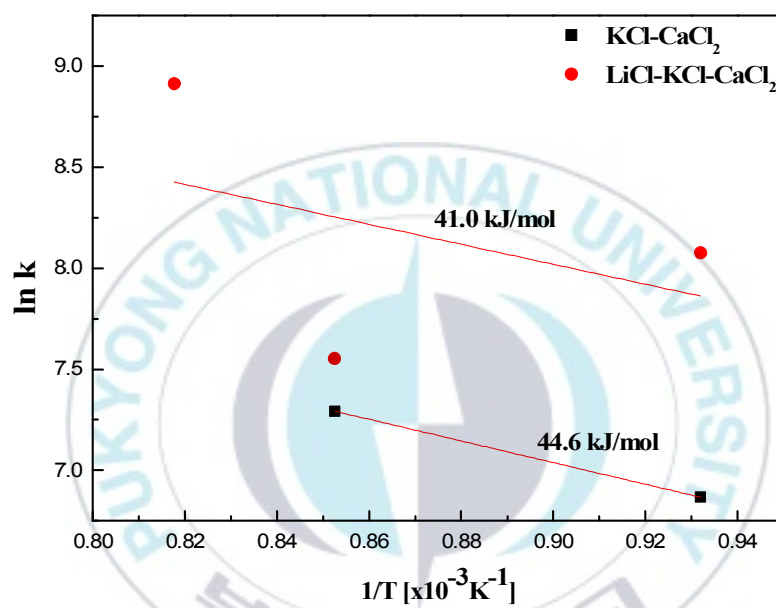


Fig 43. Activation energy of Cr_7C_3 coating in KCl-CaCl_2 and LiCl-KCl-CaCl_2 salts

III. 결 론

본 논문에서는 KCl-CaCl₂, LiCl-KCl-CaCl₂의 용융염법으로 다이아몬드 표면에 크롬카바이드를 형성하는 연구를 수행하였다. 2원계염과 3원계염의 공정조성에서 각각 실험하여 코팅의 유무와 두께 등을 비교하였으며 열역학적 계산도 시도해보았다.

- (1) 용융염법을 통해 형성된 코팅층의 상분석을 하였을 때 다이아몬드의 표면에 Cr₇C₃가 형성되었고, 그라파이트화 없이 코팅층을 형성하였음을 확인하였다.
- (2) 코팅 시간 및 온도에 따른 다이아몬드 표면 관찰을 통해 코팅층의 형성과정을 관찰할 수 있었다. 표면층을 분석하였을 때 Cr:C 비가 약 7:3을 나타냄을 확인하였고, 코팅층이 균일하게 형성되기 위해서는 2원계염일 때 800 °C-60분, 3원계염일 때 800 °C-15분 이상의 온도와 시간이 필요한 것을 알 수 있었다.
- (3) 입도분석을 통하여 코팅층의 두께를 계산한 결과, 열처리 시간이 길수록 열처리 온도가 높을수록 코팅층이 두꺼워지고 900 °C-60분에서의 두께는 2원계염을 이용하였을 때 3.67 μm였고 3원계염을 이용하였을 때 4.335 μm였다. 이로써 3원계염을 이용할 때가 더욱 효과적으로 코팅층을 형성할 수 있음을 확인할 수 있었다.
- (4) 사용한 염을 열분석한 결과, 염의 공정용융점을 확인할 수 있었다.
- (5) 코팅층의 두께와 아레니우스 식을 이용하여 활성화에너지를 열역학적으로

로 계산해보았다. 2원계염을 이용하였을 경우 44.6 kJ/mol이고 3원계염을 이용하였을 경우 41.0 kJ/mol으로 나타났다.

결과를 토대로 살펴본 바와 같이 2원계염을 이용할 때보다 3원계염을 이용할 때 더욱더 효과적인 코팅이 가능하였고, 용융염법을 이용하여 균일한 코팅층 형성이 가능함을 알 수 있었다.

추후에는 복합재료를 제조하여 계면결합력이 향상되는지의 유무와 복합재료의 열전도도를 측정하여 방열소재에 적용이 가능한지를 알아볼 필요가 있고 코팅두께와 열전도도의 관계를 규명할 필요가 있다.



참 고 문 헌

- [1] Takashi Okada et al., “Tungsten carbide coating on diamond particles in molten mixture of Na_2CO_3 and NaCl ”, *Diamond & Related Materials* 52 (2015) 11 - 17
- [2] Else Breval et al., “Development of Titanium Coatings on Particulate Diamond”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 [8] (2000) 2106 - 2108
- [3] Songdi Ma, Naiqin Zhao, Chunsheng Shi, Enzuo Liu, Chunnian He, Fang He, Liying Ma, “ Mo_2C coating on diamond: Different effects on thermal conductivity of diamond/Al and diamond/Cu composites”, *Applied Surface Science* 402 (2017) 372 - 383
- [4] Ke Chu, Zhaofang Liu, Chengchang Jia, Hui Chen, Xuebing Liang, Wenjia Gao, Wenhui Tian, Hong Guo, “Thermal conductivity of SPS consolidated Cu/diamond composites with Cr-coated diamond particles”, *Journal of Alloys and Compounds* 490 (2010) 453 - 458
- [5] T. Schubert, Ł. Ciupinski, W. Zielinski, A. Michalski, T. Weisgarber, B. Kieback, “Interfacial characterization of Cu/diamond composites prepared by powder metallurgy for heat sink applications”, *Scripta Materialia* 58 (2008) 263 - 266
- [6] 장준호, 박현국, 임재원, 오익현, “화학반응법을 이용한 Cu-coated 복합 분체 합성”, *Korean J. Met. Mater.*, 55 [5] (2017), 315-319
- [7] Y. Zhang, H.L. Zhang, J.H. Wu, X.T. Wang, “Enhanced thermal conductivity in copper matrix composites reinforced with titanium-coated diamond particles”, *Scripta Materialia* 65 (2011) 1097

- [8] Andrey M. Abyzov, Sergey V. Kidalov , Fedor M. Shakhov, “High thermal conductivity composites consisting of diamond filler with tungsten coating and copper (silver) matrix”, J. Mater. Sci. 46 (2011) 1424 - 1438
- [9] Aaron Rape, “COPPER MATRIX COMPOSITES FABRICATED VIA FIELD ASSISTED SINTERING TECHNOLOGY FOR THERMAL MANAGEMENT APPLICATIONS, The Pennsylvania State University, Doctor of Philosophy, (2015)
- [10] Qiping Kang, Xinbo He, Shubin Ren, Lin Zhang, MaoWu, Caiyu Guo, Wei Cui, Xuanhui Qu, “Preparation of copperediamond composites with chromium carbide coatings on diamond particles for heat sink applications”, Applied Thermal Engineering 60 (2013) 423-429
- [11] Katsuhito Yoshida, Hideaki Morigami, “Thermal properties of diamond/copper composite material”, Microelectronics Reliability, 44 (2004) 303 - 308
- [12] 조능제, “LED 조명기구 냉각 효율 증대를 위한 설계 최적화 연구”, 성균관대학교, 공학석사학위논문, (2012)
- [13] 함종오, “Cu-Sn-Ti계 및 Ni-Sn-Cr계 Filler합금과 다이아몬드 Grit (흑연)의 브레이징 특성 연구, 인하대학교, 공학박사학위논문, (2007)
- [14] C. Xue, J.K. Yu, X.M. Zhu, “Thermal properties of diamond/SiC/Al composites with high volume fractions”, Materials and Design 32 (2011) 4225 - 4229
- [15] 방열 고열전도재료 부품의 개발과 특성

- [16] Jianbang Ge, Shuai Wang, Feng Zhang, Long Zhang, Handong Jiao, Hongmin Zhu, Shuqiang Jiao, “Electrochemical preparation of carbon films with a Mo_2C interlayer in $\text{LiCl-NaCl-Na}_2\text{CO}_3$ melts”, *Applied Surface Science* 347 (2015) 401 - 405
- [17] Donald M. 『Mattox, Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing』
- [18] Karl E. Spear, John P. Dismukes, 『Synthetic Diamond: Emerging CVD Science and Technology』, The Electrochemical Society
- [19] Hugh O. Pierson, 『Handbook of chemical vapor deposition: principles, technology and applications』
- [20] 백영준, 세라믹박막 coating 기술, *CERAMIST* 8[3] (1993), 311-320
- [21] George J. Janz, 『Molten Salts Handbook』
- [22] Costas Sikalidis, 『Advances in Ceramics - Synthesis and Characterization, Processing and Specific Applications, 75, INTECH
- [23] Ning-bo Sun, Ying-chun Zhang, Fan Jiang, Shao-ting Lang, Min Xia, “Preparation of tungsten coatings on graphite by electro-deposition via $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{WO}_3$ molten salt system”, *Fusion Engineering and Design* 89 (2014) 2529 - 2533
- [24] 정연진, “화학증착법에 의한 고속도강에의 다이아몬드 박막 증착에 관하여”, 단국대학교, 석사학위논문
- [25] 전아람, “Microwave PECVD 방식으로 합성시킨 다이아몬드 박막에 대한 연구”
- [26] 백영남, “크롬카바이드의 고온산화에 관한 연구”, *Journal of the Corrosion Science Society of Korea*, 12 [2] (1983) 1-8
- [27] James F. Shackelford, William Alexander, 『Materials Science and

Engineering Handbook』, CRC Press

- [28] 김근수, “용융염법에 의한 ferroxplana의 제조와 실리콘 고무를 이용한 전파흡수체의 설계”, 부산대학교, 석사학위논문, (2003)
- [29] William D. Callister, David G. Rethwisch, 『Fundamental of material science and engineering, Wiley
- [30] Robert S. Roth, Mary A. Clevinger, Delrdre McKenna, 『Phase Diagram for Ceramists』, The American Ceramic Society
- [31] Y.S Lee, B.J Oh, B.S Rhee, “The Prediction of Deposition Thickness onto Carbon Fibers and the Effect of Deposition Thickness on Properties”, 한국복합재료학회지 10 (1997) 46-54
- [32] 홍원식, 김휘성, 박노창, 김광배, “Sn-40Pb/Cu 및 Sn-3.0Ag-0.5Cu/Cu 솔더 접합계면의 금속간화합물 형성에 필요한 활성화에너지”, Journal of KWJS, 25[2] (2007) 82-88

A study of chromium carbide film coating on diamond using molten salt method.

Young Woo Jeong

Department of LED Convergence Engineering, Specialized Graduate School Science
& Technology Convergence,
Pukyong National University

Abstract

Diamond has high hardness and thermal conductivity, and the diamond compacts are used as grinding wheels, cutting tools, and heat sinks of electronic devices. There are several methods to improve interfacial bonding between diamond and metal matrix. The most effective method is to modify the surface of diamond particles with coatings, which can protect the diamond particles from graphitization at high temperature and promote the interfacial bonding without deteriorating the thermal conductivity of the metal matrix. So far, carbide forming elements such as Ti, Si, Cr, W, and Mo were coated on diamond particles to improve the wettability. In this study, The coating of diamond particle with a chromium carbide layer has been investigated. on heating at 800~900 °C of diamond and chromium powders in molten salts of LiCl, KCl, CaCl₂, the diamond was coated with Cr₇C₃. The surface of diamond powders was analyzed using X-ray diffraction and SEM. The average thickness of Cr₇C₃ coating layers was calculated from the result of a particle size analysis. By using molten salt method, the Cr₇C₃ coating layer was uniformly formed on the diamond particles, at a relatively low temperature, at

which the graphitization of diamond could be avoid. The coated later was thickened with the increase of heating temperature up to 900°C. The coating reaction of diamond particle with chromium carbide was much more rapid in LiCl-KCl-CaCl₂ molten salts compared with the molten salts of KCl-CaCl₂.

