Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 31, No. 7, PP. 739~744, 1994.

B_4C-SiC 복합체의 상압소결거동

김득중 · 강을손*
성균관대학교 재료공학과
*국방과학연구소
(1994년 3월 14일 접수)

Sintering Behavior of B_4C-SiC Composite

Deug Joong Kim and Eul Son Kang*
Dept. of Materials Eng. Sung Kyun Kwan Univ.
*Agency for Defense Development
(Received March 14, 1994)

요 약

B_4C-C계의 상압소결거동을 살펴보았으며 97% 상대밀도의 소결체를 얻기 위해서는 2250℃의 초고온을 필요로 하였다. 그와 같은 고온에서의 소결은 상업적으로 B_4C 재료 생산에 어려움이 많기 때문에 소결온도를 낮추기 위해 SiC를 첨가하고 그 소결거동을 살펴보았다. B_4C에 SiC를 첨가하면 2100℃ 부근에서 높은 소결속도를 보이며 55 wt% B_4C-40 wt% SiC-5 wt% C 조성에서 입자성장이 억제된 미세한 구조의 98% 이상의 상대밀도를 갖는 소결체 제조가 가능하였다. 소결능을 향상시킨 주원인을 조사하기 위해 B_4C-SiC간의 공정반응에 의한 액상출현 가능성을 XRD와 TEM을 사용 조사하였으나 액상 형성 흔적은 발견하지 못하였으며, SiC나 탄소 첨가에 의한 계면에너지 변화와 입자성장 억제로 입계확산이 촉진되어 소결이 잘 일어나는 것으로 추정되었다.

ABSTRACT

The B_4C-C system was investigated to gain an understanding of the sintering behaviors of B_4C. In order to get sintered density of 97% TD, sintering temperature of 2250℃ was necessary. Since such a high temperature operation is actually difficult on a commercial basis, our obejctive was to examine the possibility of decreasing the sintering temperature by adding SiC. The addition of SiC in B_4C increases the sintering rate about at 2100℃ and results in a fine microstructure with more than 98% relative density on 55 wt% B_4C-40 wt% SiC-5 wt% C composition. The probability of liquid phase sintering was investigated, but the evidences of liquid phase formation were not observed with XRD and TEM observation. It was proposed that the addition of SiC and carbon to B_4C reduce interface energy during sintering, which results in enhanced grain-boundary diffusion. Thus, the enhanced grain-boundary diffusion and retarded grain growth by SiC improve densification.

1. 서 론

보론과 탄소와의 공유결합물질인 B_4C는 강한 결합력에 의해 낮은 비중을 가지며 diamond, cBN 다음가는 높은 경도와 반도성, 중성자흡수 등의 우수한 특성으로 인하여 여러 분야에서 응용이 기대되는 재료이다. 특히 높은 탄성 계수와 1200℃의 높은 온도에서도 상온의 경도를 거의 유지하는 특성은[1,2] 내마모성 재료로서의 가치성을 높이고 있으나 낮은 가소성과 융점부근에서의 낮은 확산계수등에 의한 소결의 어려움 때문에 실제 응용범위가 상당히 제한되고 있다.

B_4C의 소결은 2200℃ 이상의 높은 온도를 필요로하기 때문에 상압 소결은 극히 힘들다고 알려져 있으며 이를 해결하기 위해 고온가압 소결법이 적용되고는 있으나 형상의 단순화 및 제조단가의 상승으로 인해 B_4C 재료의 상압소결 제조법의 개발은 필수적이다. B_4C의 상압소결은 거의 융점에 가까운 초고온을 필요로 하며 이 온도에서 발생하는 빠른 속도의 이상입자 성장은 제품의

물성을 저해하므로 이를 극복하기 위한 2차상 첨가에 의한 소결법 개발이 많이 연구되고 있으나, 주로 미량의 금속결합제를 사용한 방법으로 이상입자 성장의 제어나 고밀도의 소결체 제조에는 미흡한 감이 있다[3,4].

본 실험에서는 소결성 향상과 미세조직 제어를 위해 B_4C에 탄성 특성이나 경도가 비슷한 물성의 SiC를 첨가 소결하여 B_4C의 기계적 특성을 유지하면서 고밀도의 상압소결체를 제조하고져 하였다. 잘 알려진 바와 같이 SiC 소결에 있어서 소량의 보론 첨가는 소결능 향상에 아주 효과적인 것으로 보고되고 있으므로[5,6] 그의 역관계로서의 B_4C-Si 효과나, B_4C-SiC간에는 공정반응이 가능하여 비교적 낮은 온도에서 액상출현도 기대할 수 있을 것이다.

2. 실험방법

본 실험에서 사용한 원료분말은 상압소결이 가능한 1 μm 이하의 분말을 사용하였다. B_4C 원료 분말은 HCST사의 HS grade였으며 제2상으로 첨가된 α-SiC 분말은 Lonza사의 UF-15 grade였다.이들의 자세한 특성은 Table 1에 나타내었다.

먼저 탄소의 첨가는 균일한 혼합을 위해 페놀레진을 알코올에 녹여 사용하였으며 탄소량은 레진 중의 열처리 후 잔류 탄소량을 기준으로 계산 하였다. B_4C - 0~40 wt% SiC 혼합물을 정량의 페놀레진과 함께 alumina ball milling jar에서 알코올과 함께 10시간 습식 milling한 후 spray dryer로 구상화 분말을 제조하였다. spray dryer는 disk type의 Sakamoto사의 DCR-2를 이용하였으며 구상화분말 제조를 위해 사용한 조건은 회전속도 12,000 rpm, 열풍온도 80℃ 였다. 이 분말을 원통형의 steel mold에서 2 ton/cm^2 압력으로 성형한 후 흑연 발열체의 진공 소결로에서 소결하였다. 1500℃ 까지는 10^{-2} Torr의 진공분위기를 유지하였으며, 이후 소결온도까지는 Ar 가스를 주입하여 상압을 유지하였다. 소결과정에서 일어나는 수축거동은 2,200℃ 까지 측정가능한 KCE사의 dilatometer(FPW 100/150-2200-100)를 이용하여 조사하였으며 이때 승온속도는 10℃/min.였다.

소결된 시편의 밀도는 아르키메데스의 원리에 의한 수침법으로 측정하였고 형성된 광물상은 Siemens사의 D-500 XRD를 이용 조사하였으며 미세조직 및 파단면은 광학현미경, 투과전자현미경(Jeol, 200CX)과 주사전자현미경(Jeol, JSM-35C)으로 관찰하였다. 이때 미세조직 관찰을 위한 시편의 애칭은 B_4C가 대부분의 화학적 애칭액에 강한 저항도를 나타내기 때문에 전기전도성을 이용한 전해애칭법을 이용하였다. 전해용액으로는 1% KOH을 이용하였으며 흘려준 전류 밀도는 0.1 A/cm^{2}였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 B_4C 단일조성에서 0~6 wt% 탄소 함량 변화에 따른 소결밀도 변화를 살펴본 것으로 탄소가 첨가 안된 시편의 경우 2200℃ 의 소결온도에서 85%의 낮은 밀도 수준을 보였으며 탄소의 첨가량이 증가할수록 소결밀도도 증가하여 5 wt% 탄소 첨가 시편에서는 이론밀도의 94%에 달하는 소결체를 얻을 수 있었다. 탄소는 우선적으로 원료분말 표면에 불순물로 존재하는 산화물을 환원시켜 물질이동의 장애물을 제거하며 또한 Schwetz 등[7]은 boron carbide 표면에 존재하는 탄소는 표면확산을 저지하고 입계를 통한 확산을 촉진시켜 소결을 향상시키는 것으로 보고하고 있다. 5 wt% 탄소 첨가 시편을 2250℃ 의 온도에서 소결하였을 때야 비로소 97% 이상의 소결체를 얻을 수 있었다. 이는 Prochazka 등의 결과[8]와 비슷하며 그들은 그온도에서 B_4C-C 공유액상 형성을 보고하고 있다.

Fig. 2는 2250℃ 에서 소결한 5 wt% 탄소 첨가 시편의 조직 사진으로 치밀화와 함께 빠른 입자성장속도에 의한 50 μm이 넘는 이상 성장된 입자들과 많은 입내 기공들이 관찰되어 이로인해 최종 소결밀도가 제한되고 있음을 알 수 있었다. 이런 급격한 입자성장은 Schwetz 등[7]이 밝힌 것처럼 B_4C-C계에서 2250℃ 이후 재결정이 일어난 것으로 생각된다. Fig. 3은 이 시편의 파단면 사진으로 공유결합성 물질에서 나타나는 전형적인 입내 파괴 양상을

Table 1. Characteristics of Powders Used in This Experiments

grade	size (μm)	distribution (wt%/μm)	BET (m^2/g)	impurities (wt%) O	N	Fe	Al	Si
B_4C (HCST HS)	0.8	90/4.5	17-22	1.7	0.7	0.05	0.05	0.15
SiC (Lonza UF-15)	0.77	90/1.8	14.8	0.81	0.009	0.04	0.05	0.12

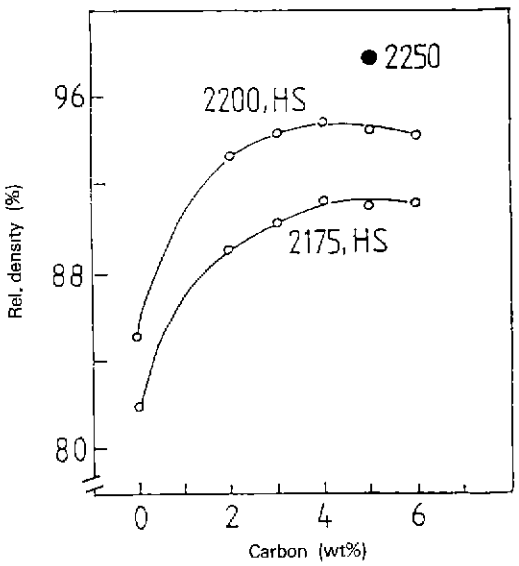

Fig. 1. Sintered density of B_4C with various carbon content.

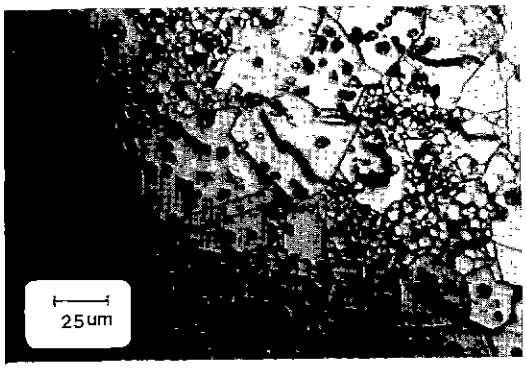

Fig. 2. Microstructure of B_4C-5 wt%C specimen sintered at 2250℃.

Fig. 3. Fracture surface of B_4C-5 wt%C specimen sintered at 2250℃.
(white bar=25 μm).

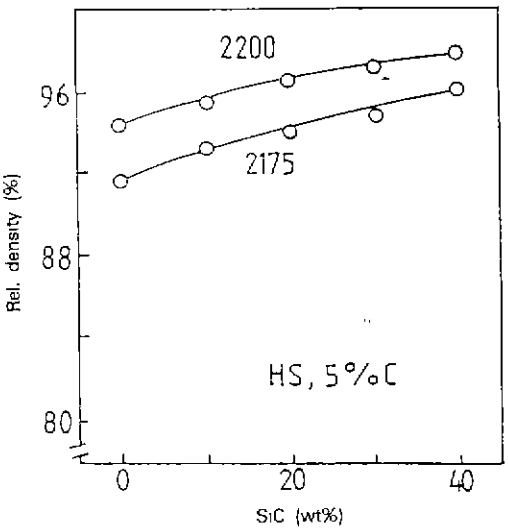

Fig. 4. Sintered density of B_4C with various SiC contents.

띠고 있어 입계를 관찰하기가 어려웠다.

Fig. 4는 0~40 wt% SiC 첨가량 변화에 따른 소결밀도 변화를 온도별로 도시한 것으로 SiC 함량이 증가함에 따라 거의 직선적인 소결밀도 증가를 보였으며 2200℃에서 소결한 40 wt% SiC를 첨가한 시편의 경우 98% 이상의 높은 소결밀도를 나타내었다.

Fig. 5는 SiC가 10, 20, 30, 40 wt% 첨가된 시편의 조직사진이다. 각 조성들은 정도의 차이는 있으나, SiC가 첨가되면 B_4C 단순 조성의 경우와 비교할 때 훨씬 균일하고 성장도 억제된 미세한 입자의 조직 양상을 보여주고 있으며 이는 SiC량이 증가함에 따라 명백하게 관찰할 수 있었다. 액상의 흔적은 발견할 수 없었으나 SiC 함량이 많아짐에 따라 입계는 10% SiC의 경우처럼 linear한 양상에서 점차 들쑥날쑥(corrugated)한 모습을 띄고 있었다. 이는 SiC 이차상에 의한 새로운 계면 형성이나 액상 출현으로 계면에너지의 변화에 의한 것으로 생각될 수 있으며, 또한 SiC 함량이 많은 Fig. 5D의 경우 검은 SiC 입자표면이 손상된 것으로 보아 전해애칭 과정에서 이차상의 증가로 인한 애칭 조건의 변화에 의한 과애칭 조직으로도 예측할 수 있었다.

Fig. 6은 B_4C 시편과 10, 20 wt% SiC가 첨가된 시편의 2200℃까지 승온 과정중 일어나는 시편의 수축거동을

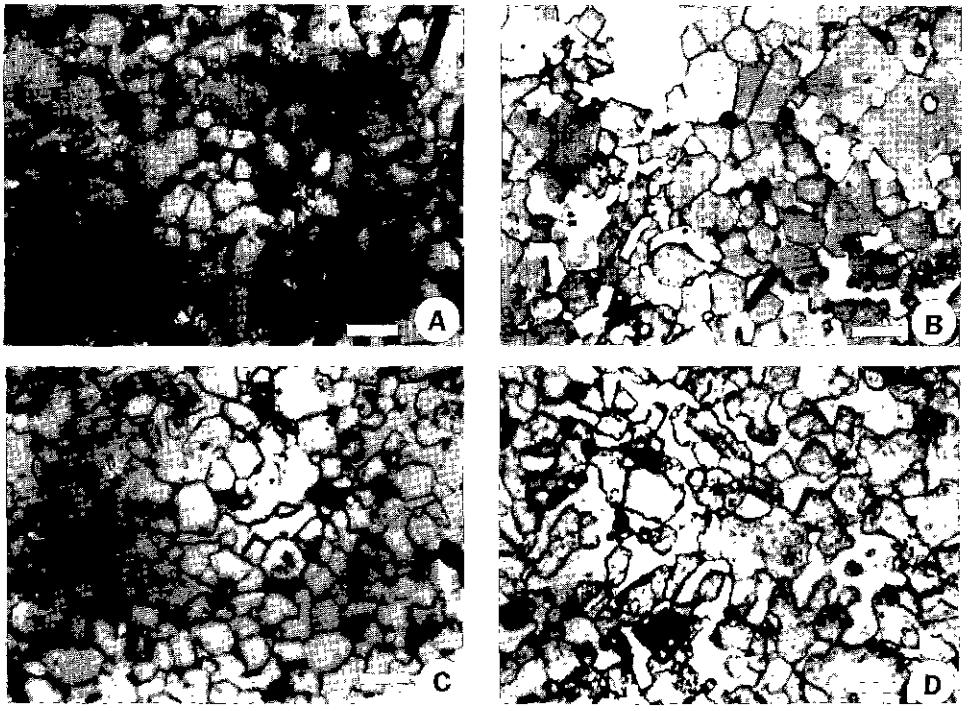

Fig. 5. Microstructures of B_4C-SiC-5C specimens sintered at 2200℃. (white bar=10 μm)
(A) 10 wt% SiC, (B) 20 wt% SiC, (C) 30 wt% SiC, (D) 40 wt% SiC

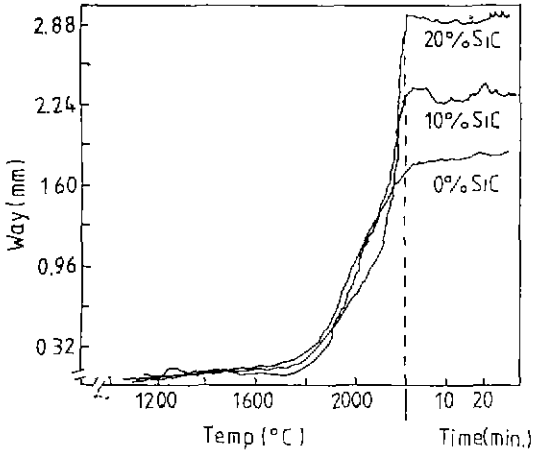

Fig. 6. Shrinkage behaviors of B_4C-SiC specimens measured by dilatometer.

dilatometer를 통해 측정한 결과로서, SiC가 첨가되지 않은 시편은 일반적으로 고상소결에서 이야기되는 소결후기에 속도가 저하되는 전형적인 S자형의 소결곡선을 보여주고 있으며 이는 Fig. 2의 조직사진에서도 알 수 있었듯이 고온에서의 빠른 부피확산에 의한 급격한 입자성장으로 기공들이 입자내에 포집되어 더이상의 소결을 제한하며 최종적인 소결속도를 감소시키는 것으로 생각된다. 한편 SiC가 첨가된 시편의 경우는 SiC가 첨가되지 않은 시편과는 뚜렷하게 다른 양상을 보이고 있다. SiC가 첨가되면 2100℃ 이상의 온도에서 소결곡선의 기울기가 급격히 증가하기 시작하여 소결후기까지도 계속적으로 소결속도를 유지하며 2200℃에서 최대의 소결속도를 보이고 있다. 특히 이 양상은 SiC양이 증가할수록 심하였다. 이런 소결거동은 Fig. 5의 미세조직에서 살펴본 바와같이 SiC 2차상에 의해 입자성장이 저지되고 입계확산이 촉진되면서 소결이 진행되는 것으로 사료된다.

이상에서 기술한 바와같이 B_4C-SiC 계에서의 소결능(sinterability)의 향상 현상은 명확하게 설명하기는 어려우나 우선 액상에 의한 액상소결 기구 가능성을 살펴보아야 할 것이다. B_4C-SiC계에서의 액상형성 가능성은 다음의 두가지를 고려할 수 있다. 첫째는 첨가된 탄소가 B_4C, SiC 원료표면에 존재하는 산화물을 환원시킴으로 인한 B, Si에 의한 액상 형성이다. Si-B-C계의 상평형 관계에서 SiB_6 액상 형성 온도가 2100℃ 이하로 보고되고 있고[9], SiC의 상압소결을 가능하게한 B의 첨가 역할이

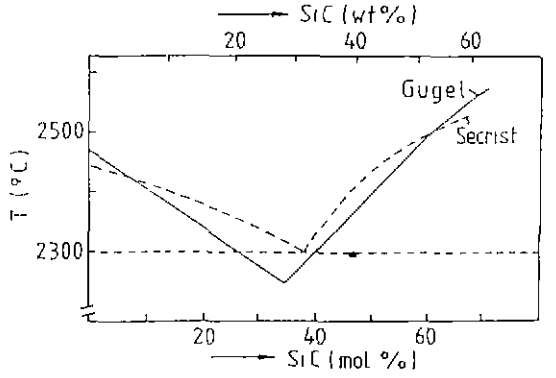

Fig. 7. Phase diagram of B_4C-SiC pseudo binary system.

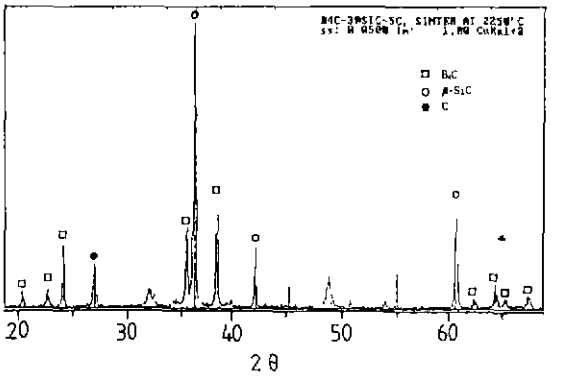

Fig. 9. XRD pattern of 65 wt% B_4C-30 wt% SiC-5 wt% C specimen melted at 2250℃.

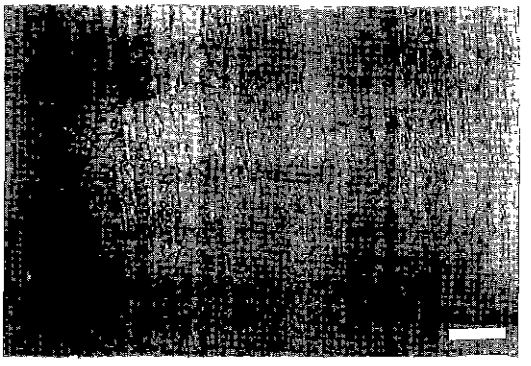

Fig. 8. Eutectic microstructure 65 wt% B_4C-30 wt% SiC-5 wt% C specimen melted at 2250℃. (white bar=25 μm).

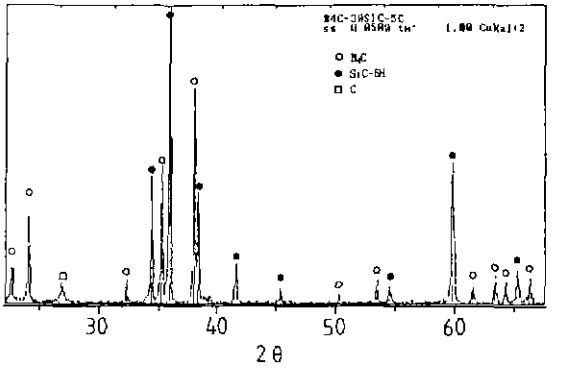

Fig. 10. XRD pattern of 65 wt% B_4C-30 wt% SiC-5 wt% C specimen sintered at 2200℃.

보론을 많이 함유한 액상 형성에 의한 것으로 보고한 논문도 있다[6]. 이 경우 액상의 흔적은 미세연마시 입자들의 triple junction에서 금속성 광채로 관찰되나 본 연구의 시편에서는 관찰되지 않았다.

또한 B_4C-SiC간에는 공정반응이 가능하고 이온도가 2240℃로서 본 실험의 소결온도보다 약간 높으나 미세분말의 경우 용융점보다 낮은 온도에서도 액상 출현이 가능할 수 있으므로 소결중 공유 액상의 출현에 의한 소결거동에 미치는 영향도 무시할 수 없을 것이다.

Fig. 7은 B_4C-SiC 유사 이원계(*pseudo binary system*)를 도시하였다. 여기에서 Gugel 등[10]은 약 2240℃에서 28 wt% SiC-72 wt% B_4C 조성의 시편이 액상을 형성함을 보고하였다. 그러나 이들은 피라밋 모양의 시편이 반구형(hemisphere)으로 될때를 용융온도로 평가하였으므로 실제 액상은 이보다도 더 낮은 온도에서 형성하기 시작할 것이다. 이러한 액상의 형성을 살펴보기 위해 공정조성에 가장 가까운 65 wt% B_4C-30 wt% SiC-5 wt% C 조성 시편을 선택하여 2250℃까지 가열하였다. 이때 시편은 용융되었으며 냉각된 시편의 미세구조는 Fig. 8에서 살펴본 바와 같이 공정반응의 증거로서 lamellar조직을 형성하고 있었다.

용융 시편의 X-선 회절 분석결과는 Fig. 9에 주어졌다. 첨가된 30 wt% α-SiC는 용융 냉각 과정에서 거의 β-SiC로 변태되었고 미지의 상도 발견되었다. Shaffer 등[11]의 연구결과에서 B_4C-SiC 용융액은 공정조성의 B_4C를 다량 함유한 조성 쪽에서 냉각시 비평형상태에서 $B_{12}Si_xC_{3-x}$를 형성한다고 보고한 것으로 보아, 분석결과에서 나타난 미지의 상도 이 상으로 추측되었다.

Fig. 10에는 2200℃에서 소결된 65 wt% B_4C-30 wt% SiC-5 wt% C 조성 시편에 대한 X-선 회절 실험 결과를 나타내었다. 소결 온도 범위에서 만일 액상이 형성되었다면 2250℃의 경우와 같이 (101)면의 α-SiC peak의

Fig. 11. TEM microstructure of 55 wt% B_4C-40 wt% SiC-5 wt% C specimen sintered at 2200℃. (white bar=2 μm)
Marked arrow shows liquid phase at grain boundary.

감소와 함께 액상이 냉각되는 과정에서 공정액상 형성의 증거인 β-SiC상이나 미지의 상이 발견될 것으로 예측되었으나 B_4C, α-SiC 및 탄소 외에 어떤 새로운 상도 발견되지 않았다.

Fig. 11은 공정조성에 가까운 40 wt% SiC가 첨가된 소결시편의 TEM 조직 사진으로 입계나 triple junction부위에서 공정반응에 의한 액상 형성 흔적이나 액상의 존재는 발견할 수 없었으며 잔류 탄소로 추측되는 까만 상만을 관찰할 수 있었다. 화살표로 표시한 입자간의 계면에 보이는 하얀 상은 국부적으로 나타나는 미처 환원되지 못한 산화물 불순물에 의한 잔류 유리상일 가능성이 높으며 소결에 영향을 줄 정도로 많은 양은 아니었다.

이상과 같이 B_4C-SiC계의 소결이 감지할 만한 양의 액상형성에 기인하지 않다면 소결능의 향상 원인은 계면 또는 입계에너지 변화로 설명이 가능할 것이다. Greskovich 등[12]이 제안한대로 공유결합성물질에서 높은 입계에너지의 기상 고상간의 계면에너지에 대한 비는 소결을 제한하며, 열역학적인 측면에서 고려할 때 기공이 3개의 입자로 둘러싸인 경우 다음의 입계에너지(γ_{GB})와 기상 고상간의 계면에너지(γ_{SV}) 관계에서

$$\gamma_{GB}=2\ \gamma_{SV}\cos(\theta/2) \qquad (1)$$

두 입자간의 이면각(dihedral angle) θ가 60°보다 커야 입자의 곡율반경이 음이되어 기공속으로 물질이동이 일어난다. 즉 γ_{GB}/γ_{SV}비는 $\sqrt{3}$보다 작아야 한다. 정량적으로는 어려우나 정성적으로 살펴 볼 때 Prochazka[5]의 SiC-B-C 계 실험에서와 마찬가지로 탄소에 의한 환원으로 생성된 B, Si가 입계에 편석되어 입계에너지를 낮추고, 환원된 입자의 깨끗한 표면은 표면에너지가 증가되므로 소결을 가속화시킬 것이다. 또한 이차상에 의한 입자성장의 억제는 상대적 입계면적을 증가시킴으로서 빠른 소결에 기여할 것이다.

4. 결 론

B_4C에 탄소 만을 첨가하여 소결할 경우 2250℃ 이상의 초고온을 필요로 하며 입자의 이상 성장으로 인한 입내기공 형성으로 소결이 제한된다. 반면 SiC를 첨가하면 소결능 향상과 SiC에 의한 입자 성장 억제로 2200℃ 에서 97% 이상의 치밀화된 미세한 입자의 소결체 제조가 가능하였다. SiC 첨가에의한 소결능 향상은 환원에 의해 생성된 B, Si로 인한 입계에너지 변화와 입자성장 억제로 인한 입계확산의 활성화로 설명할 수 있었으며, Si-B간의 반응이나 B_4C-SiC 공정반응에 의한 액상소결 가능성을 조사하였으나 XRD, TEM 조사에서도 액상의 흔적은 발견하지 못하였다.

REFERENCES

1. R. Kieffer and Bensovsky, Hartmetalle, Springer-Verlag, Wien (1965).
2. L.M. Fitzerald, "The Hardness at High Temperature of some Refractory Carbides and Borides." J Less-Common Met.,5, 356 (1963).
3. R.G. Lange et al, "Sintering Kinetics of Pure and Doped Boron Carbide," *Mat. Sci. Res.*, **11**, 247 (1976).
4. D K. Kim, Ph. D. Thesis. KAIST (1987).
5. S.Prochazka: Special Ceramics 6, P. Popper(Ed.), British Ceramics Research Assoc. Stoke-on-Trent, 171 (1975).
6. F.F. Lange and T.K. Gupta, "Sintern of SiC with Boron Compounds," *J. Am. Ceram. Soc-Disc. & Notes*, **59**(11-12), 537 (1976).
7. K.A. Schwetz and G. Grellner. "The Influence of Carbon on the Microstructure and Mechanical Properties of Sintered Boron Carbide." *J. Less-Common Met.*, **82**, 37 (1981).
8. S.L. Dole and S. Prochazka, "Densification and Microstructural Development in Boron Carbide," *Ceram. Eng. Sci. Proc*, **6**, 1151 (1985).
9. R. Kieffer et al., "Investigations of the System Boron-Carbon-Silicon," *Ber Dtsch. Keram. Ges.*, **49**(2), 41 (1972).
10. E. Gugel et al., Proc. 5th Mat. Res. Symp., NBS-Special Publ., 364, 505 (1972).
11. P.T.B. Shaffer *Mat. Res Bull.*, **4**, 213 (1969).
12. C.Greskovich and J.H.Rosolowski, "Sintering of Covalent Solids," *J Am. Ceram. Soc.*, **59**(7-8), 336 (1976).