

SHS 화학로에 의한 (B·Si)C 복합체의 합성 및 기계적 특성에 관한 연구

이형복 · 조덕호* · 이재원

명지대학교 무기재료공학과

*요업기술원

(1994년 12월 28일 접수)

Study on Synthesis and Mechanical Properties of (B·Si)C Composite by Self Propagating High Temperature Synthesis Chemical Furnace

Hyung-Bock Lee, Duk-Ho Cho* and Jea-Won Lee

Dept. of Inorganic Mater. Eng., Myong Ji University

*Institute of Ceramic Technology

(Received December 28, 1994)

요 약

SHS 화학로를 이용하여 Boron, Silicon, Carbon의 직접 합성에 의한 (B·Si)C 복합체를 합성하고 복합체의 분말특성과 소결특성을 연구하였다. 소결체의 미세구조 변화와 기계적 특성 등을 고찰한 결과 B₄C 입자의 경계면에 SiC가 형성됨을 알 수 있었으며 80 wt% B₄C-20 wt% SiC 조성에서 최고의 물성치인 상대 밀도가 95%, 적임강도 334 MPa, 파괴인성 3.5 MN/m^{3/2}의 소결체를 얻을 수 있었다.

ABSTRACT

The (B·Si)C composite was prepared from the mixture of metal boron, silicon, and carbon powders in Ar atmosphere by Self-propagating High-temperature Synthesis Chemical Furnace. The characterization of synthesized powder and sintered body were investigated. The microstructure of sintered body suggested that SiC boundary was made between B₄C grains. The most excellent mechanical properties, the relative density of 95% of theoretical value, 3 point flexural strength of 360 MPa, and fracture toughness of 3.6 MN/m^{3/2} could be obtained in 80 wt% B₄C-20 wt% SiC composite were obtained

Key words: (B·Si)C composite, SHS chemical furnace, SiC boundary, B₄C grain, Mechanical property

1. 서 론

탄화붕소(B₄C)는 보론과 탄소와의 강한 공유결합으로 인하여 diamond, cBN 다음으로 높은 경도를 가지고 있고 반도체, 중성자 흡수능 등의 우수한 특성으로 인하여 여러 분야에서 응용성이 높은 재료이며 특히 밀도에 대한 강도비가 높고 뛰어난 탄성계수와 1200°C의 높은 온도까지 상온의 경도를 그대로 유지하는 특성^{1,2)} 등은 구조재료의 내마모성 부품으로서의 활용이 매우 기대된다. 그러나 가소성이 부족하고 용점 부근까지 확산계수가 작기 때문에 소결되기 어렵고 또한 산화 저항성이 낮은 등의 이유로 이의 사용에는 많은 제약이 있어 왔다.

B₄C의 소결에는 2200°C 이상의 높은 온도를 필요로

하기 때문에 상압 소결은 거의 불가능하였으나 몇몇 연구자들에 의해 1~3 wt% C, 1~2 wt% AlN, 또는 1~9 wt% SiC 등의 소결조제의 사용으로 상압소결이 가능하게 되었다^{3,4)}. 그러나 이러한 연구결과에도 불구하고 소결시에 B₄C 입자의 강한 조대화 현상⁵⁾으로 인하여 출발물질로 사용되는 원료는 매우 미세한 분말이어야 하고 소결 과정에서 급격히 소성온도에 도달하도록 해야 하기 때문에 95% 이상의 상대 밀도를 갖는 치밀한 소결체를 제조하기 위해 고온가압소결법이 많이 이용되었다. 그러나, 형상이 복잡한 경우와 경제적인 측면을 고려한다면 B₄C 재료의 상압소결을 위한 제조 방법의 개발은 필수적이라 할 수 있다.

본 실험에서는 B₄C와 비교하여 탄성 특성과 경도가

비슷한 SiC를 원료 분말 제조 단계에서부터 B₄C 입자에 석출시켜 줌으로써 소결성 향상과 미세조직을 제어하고자 하였으며 지금까지의 분말 제조방법들이 가지고 있는 문제점인 고온에서의 장시간 반응, 고온로 내에서의 혼합물의 고상 반응의 불안정성, 이에 따른 불순물의 잔존 또는 합성 분말의 조대화 등을 개선하기 위하여 1970 년대에 소련에서 시작된 SHS(Self-propagating High-temperature Synthesis) 합성법을 이용하였다. 이 방법은 매우 간단하고, 경제적이며 최초 반응물로부터 발생한 연소파(combustion wave)가 자발적으로 진행되는 발열 반응에 의해 합성 반응이 매우 빨리 진행되고 냉각되므로 공정중의 매우 높은 발열이 self-heating 속도를 매우 빠르게 하고 반응대의 냉각 효과로 인하여 생성물의 격자결함 농도가 커짐으로써 소결성을 향상시킨다고 보고되고 있다⁶⁾. 그러나 이러한 반응은 초고온에 도달하기는 하나 B₄C 등과 같이 자기전과 연소 합성 반응이 강력하지 않을 때에는 계속적인 반응을 진행시키기가 어렵기 때문에 더 높은 온도에 도달하게 하고 쉽게 냉각되는 것을 방지하기 위하여 SHS 화학로(chemical furnace)를 고안하였다. 이 로는 본래 낮은 단열 반응 온도를 갖는 반응물 예행 주위를 덮는 열덮개(thermal blanket)로서 필요한 생성물을 얻기 위한 반응열보다 더 높은 온도에서 진행되는 다른 SHS 반응을 이용한 것이다. 그 반응열이 공급되는 화학적 에너지에 의한 '로'이므로 그 열덮개 자체가 '화학로'에 해당된다. 이러한 화학로를 이용한 B₄C 합성에 관한 연구 보고는 소련의 Merzhanov⁷⁾ 등의 특허만 있을 뿐 이에 따른 물성과 미세구조 등 여타의 연구는 지금까지 거의 없는 형편이다.

따라서 본 연구에서는 SHS 화학로를 이용하여 (B·Si)C 분말의 합성시 최적의 합성 조건을 규명하고 분말특성을 조사하였으며, 소결온도와 시간을 변화시켜 소결한 다음 소결특성과 미세구조 등을 관찰하였다.

2. 실험방법

2.1. 분말 합성 및 시편 제조

출발 원료로는 metal Titanium 분말, Boron 분말, Silicon 분말과 Carbon 분말을 사용하였으며 이들 원료의 특성을 Table 1에 나타내었다.

화학로에서 연료와 반응물과의 최적비를 구하기 위하여 연료[Ti+C] : 반응물[(4-n)B+C+nSi]의 비를 3 : 1, 2 : 1, 1 : 1, 0.8 : 1로 변화시켜 반응시켰다. (B·Si)C 복합체를 합성하기 위하여 boron, Silicon과 carbon의

Table 1. Characteristics of Ti, Si, C and B Powders Used as Starting Elements.

Materials	Manufacturer	Surface Area (m ² /g)
Titanium	Osaka Titanium, Co., Ltd.	---
Silicon	High Purity Chemical Laboratories, Co., Ltd.	6.78
Carbon	Columbian Chemicals, Co. Raven Series 1170	105.3
Boron	Aldrich Chemical Co.	28

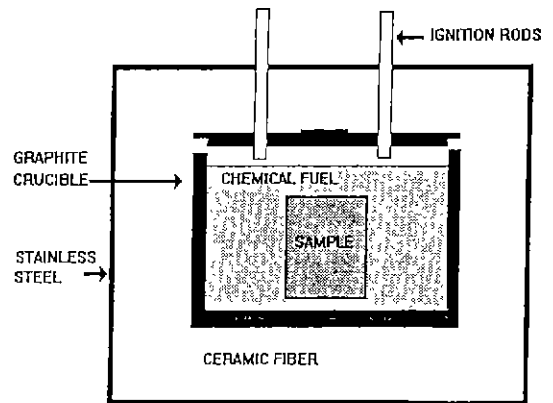


Fig. 1. Schematic view of chemical furnace.

몰비를 $(4-n)B+C+nSi$ 로 변화시켜 n-hexane을 이용하여 습식 혼합한 후, 진공 건조기에서 120°C, 12시간 동안 완전히 건조시켜서 50~60%의 상대습도를 갖는 직경 20 mm, 높이 20~30 mm의 pellet 형 시편을 제조하였다. 이 pellet을 Fig. 1에 나타낸 것과 같은 화학로에 넣고 Ti+C 혼합 분말을 연료로 하여 carbon sleeve를 통하여 15000 볼트의 전압으로 방전시켜 Ar 분위기 하에서 (B·Si)C 복합체를 합성하였다.

소결은 상압소결 방법을 이용하여 270 mesh를 전통시킨 분말을 이용하였으며 성형과 CIP 과정을 거쳐 소결 시편을 제조하고 Ar 가스분위기 하에서 승온속도 20°C/min로 2000°C에서 각각 15분, 30분, 45분간 행한 후 냉하였다. Fig. 2에 실험 공정도를 나타내었다.

2.2. 분석 및 측정

연료와 반응물 간의 정량비에 따른 분말특성을 고찰하고 화학로에서 합성된 (B·Si)C 복합체의 특성과 탄소 원의 변화에 따른 영향 등을 고찰하기 위하여 X-선 회절

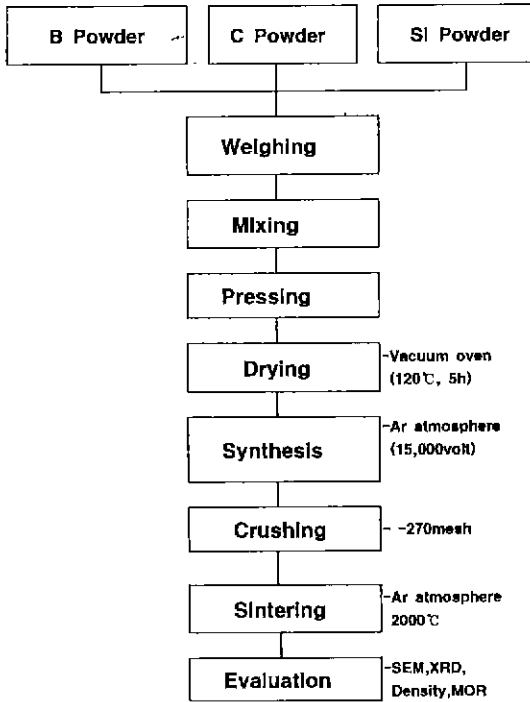


Fig. 2. Flow chart for the experimental procedure.

Table 2. Relation of Fuel to Reaction Product (by wt. ratio).

Fuel : Reaction product	Reaction	Phase
3 : 1	○	B ₄ C, SiC
2 : 1	○	B ₄ C, SiC
1 : 1	○	B ₄ C, SiC
0.8 : 1	×	B ₄ C, C, Si

분석(SHIMADZ 사, model XD-D1, CuKα)을 이용하였으며 주사전자현미경(ISI ABT 사 model SX-30E)을 이용하여 미세구조를 관찰하였고 소결된 시편의 상대밀도는 부피비중을 이론밀도로 나누어 rule of mixture에 의하여 계산하였다.

상온 격임 강도(MOR)는 Instron(Instron Japan 사의 Model 4240)을 사용하여 Cross head speed 0.5 mm/min, Span 거리 25 mm의 조건으로 파괴하중을 구한 뒤 3점 격임강도를 구하였다. 또한 파괴인성은 Indentation 법으로 측정하였으며 이때의 조건은 하중 5 Kgf, load time 30 sec, loading speed 150 μm/sec이었다

3. 결과 및 고찰

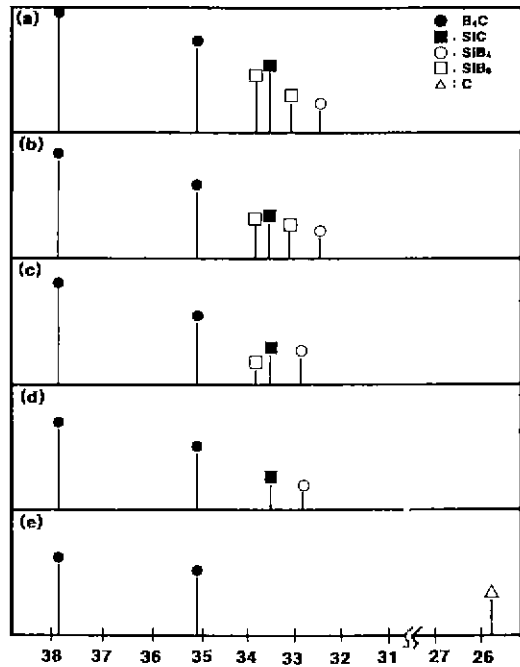


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of (B·Si)C composite powder.

Si content (at%) (a) 25, (b) 20, (c) 15, (d) 10, (e) 0

3.1. 합성분말의 특성

화학로 상에서 (B·Si)C 복합체를 합성하기 위한 화학연료와 반응물간의 최적비를 구하기 위하여 이들의 무게비를 변화시켜 합성한 결과를 Table 2에 나타내었다. 여기서 보면 그 비가 3 : 1에서 1 : 1까지는 (B·Si)C가 합성되지만 1 : 1 이하일 경우는 합성되지 않음을 알 수 있었다. 이 결과로 화학로에서 (B·Si)C 복합체를 합성하기 위한 최소한의 연료의 양은 반응물과 같은 양임을 알 수 있었다. 이 결과는 B₄C만을 합성한 연구결과²⁾와 비교할 때 좀 더 적은 양의 연료가 필요함을 알 수 있다. 이것은 B₄C, SiC 모두 자기 전파가 어려운 물질이지만 B, C, Si 3상의 반응 중에 B, Si 등이 비교적 낮은 온도에서 용융되고 반응하여 SiB₆, SiB₄ 등의 액상을 형성하고 이 액상을 통하여 반응이 쉽게 이루어질 수 있기 때문인 것으로 생각된다. Fig. 3은 Si 함량 변화에 따른 X-선 회절 결과를 나타낸 것으로 Si 함량이 증가함에 따라 SiB₄ 또는 SiB₆의 회절강도가 커지는 것을 볼 수 있는데 이것은 반응 중에 액상이 생성되고 이 액상을 통하여 반응물의 확산이 이루어지게 됨으로써 연소 속도가 빨라지고 필요한 연료의 양도 상대적으로 감소되

Table 3. Lattice Parameters of B₄C Synthesized by Chemical Furnace (Unit: Å).

Composition	Lattice Constant, hexagonal notation			Structure
	a ₀ [nm]	c ₀ [nm]	c ₀ /a ₀	
B _{12.00} C _{4.00}	0.5611	1.2080	2.1529	hexagonal
B _{12.00} C _{3.50} Si _{0.5}	0.5613	1.2084	2.1529	hexagonal
B _{12.00} C _{3.00} Si _{1.0}	0.5616	1.2087	2.1522	hexagonal
B _{12.00} C _{2.50} Si _{1.5}	0.5616	1.2087	2.1522	hexagonal

있음을 보여주는 결과라 생각할 수 있다⁹⁾.

Table 3은 분말합성시 Si와 C의 함량을 변화시켰을 때 격자 상수값의 변화를 나타낸 것으로 C에 대한 Si 함량의 증가에 따라서 격자 상수값이 증가함을 볼 수 있다. 이것은 B₄C 단위격자 내의 C-C-C 또는 C-B-C chain의 C의 자리로 Si가 치환되거나 격자 간극 등으로 치환되기¹⁰⁾ 때문이며 C_{3.00}Si_{1.0} 이상에서는 더 이상 격자 상수의 증가가 없는 것으로 볼 때 Si의 B₄C 격자내로의 C에 대한 Si의 최대 치환량은 6at%임을 알 수 있었다.

3.2. 소결 특성

Fig 4는 (B·Si)C 복합체를 소결하였을 때 Si 증가에 따른 상대밀도의 변화를 나타낸 것이다. Si가 증가함에 따라 소결 밀도도 증가하고 있으며 Si 함량이 20%이고 15분간 소결한 경우의 소결체가 95%로 가장 높은 소결 밀도를 나타내었다. 이것은 화학로 상에서 Si와 C가 반응하여 SiC가 생성되는데 SiC가 B₄C 입자의 성장을 억제시킬 뿐만 아니라 소결시에 SiB₆, SiB₄와 같은 많은 액상을 동반하여 입계 확산의 에너지 장벽을 낮춤으로써¹¹⁾ 물질 이동이 활성화되고 소결이 촉진된 것이라 생각된다. 그러나 소결 시간이 길어진 경우에는 B₄C와 SiC 입자가 과도한 입성장을 하게 되고 화학 양론적인 조성이 아닌 B₁₃C₃ 또는 B₁₂(B, C, Si) 등의 입자가 많이 생성되므로 밀도값은 감소된다.

Fig. 5는 2000°C에서 15분간 소결한 시편의 Si 함량 변화에 따른 시편의 미세 구조 SEM 사진으로 Si 함량이 0인 경우와 비교하여 대부분의 입자가 균일하게 분포하고 입성장이 억제된 미세한 입자로 이루어져 있음을 알 수 있다. 이것은 Si 함량이 증가함에 따라 분말 합성 단계에서부터 B₄C 입자 주위에 존재하는 SiC의 양이 증가하게 되어 소결시에 증발-응축의 활성화 에너지를 더욱 낮추고 체적확산으로 인한 물질 이동을 억제하였기 때문이라 생각된다.

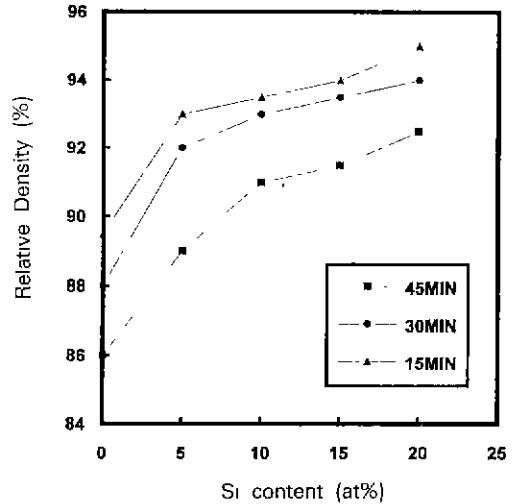


Fig. 4. Relative density of (B·Si)C composite sintered at 2000°C as a function of Si content.

입자 표면이 많이 손상된 것으로 나타나는 것은 액상으로 작용한 SiB₄, SiB₆ 등의 붕화물이 소결 후의 냉각과정 중에 열팽창 계수와 탄성계수 등의 차이로 인하여 미소 크랙을 생성하고 있다가 소결체의 파괴시 파괴된 또는 파면으로 작용하게 되어 표면에서 떨어져 나간 것으로 생각된다.

Fig. 6은 소결온도 2000°C에서 Si의 변화와 소결시간에 따른 (B·Si)C 소결체의 3점 꺾임 강도를 나타낸 것이다. 소결 시간이 15분일 때는 밀도값의 변화와 Si 양의 증가에 따라 밀도값의 변화와 거의 유사하게 강도값도 증가하나 소결시간이 30, 45분일 경우에는 Si의 첨가량이 10 at%까지 증가하다 다시 감소한다. 이것은 탄화붕소가 이방성 열팽창 특성을 가지고 있기 때문에 입자의 크기가 소결체의 강도에 영향을 미치는¹²⁾ 것으로 설명할 수 있다. 즉 소결시간이 증가함에 따라 액상을 통한 물질 이동 중에 입자는 과도하게 성장하고 이방성 열팽창 특성 때문에 잔류응력이 생겨 파괴강도가 저하된 것으로 생각된다.

Fig. 7은 15분간 소결했을 때의 Si 값의 변화에 따르는 파괴인성 값을 나타내고 있다. 꺾임강도와 밀도값의 양상과 거의 일치하며 SiC의 생성량이 20 at%일 경우에 3.6 MN/m^{3/2}으로 최대값을 나타내고 있다. 이러한 결과는 소결온도에서 치밀화에 필요한 최적의 액상을 형성함으로써 입자성장은 최대한 억제되어 미세한 입자가 균일하게 분포하게 됨으로서 crack deflection 수가 최대로 증가되었기 때문으로 생각된다.

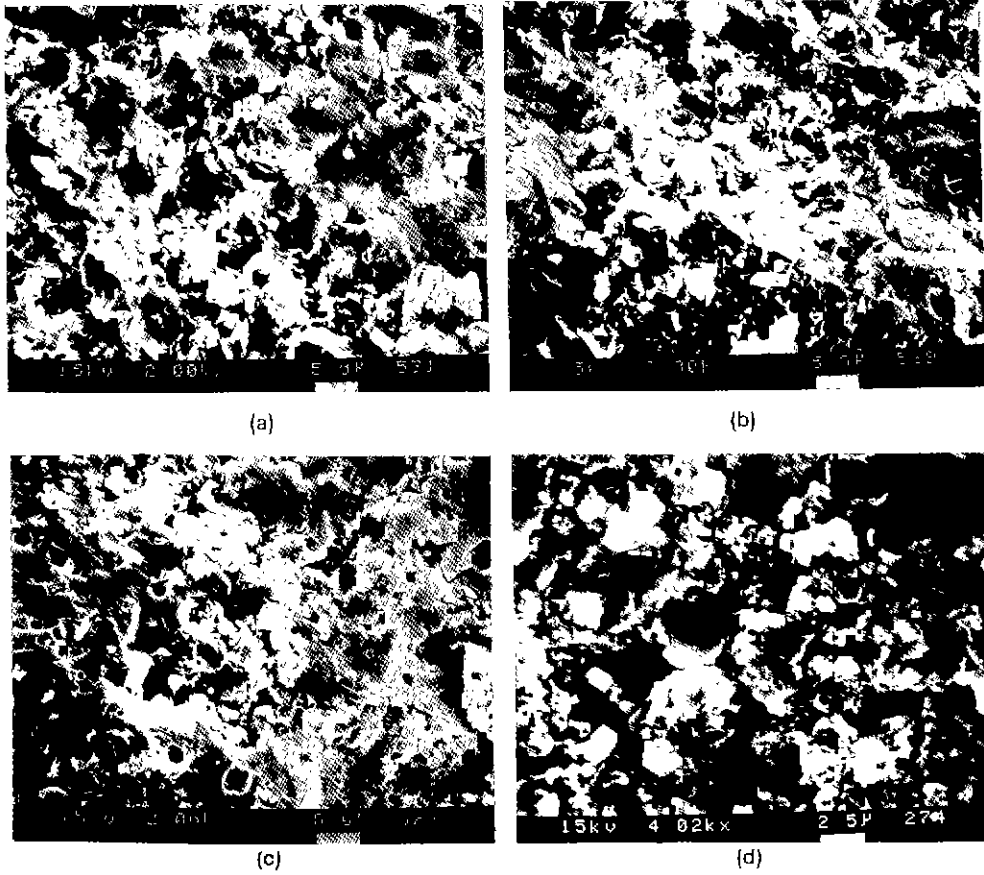


Fig. 5. SEM photographs of (B·Si)C composite sintered at 2000°C for 15 min as a function of Si content (at%). (a) 25, (b) 20, (c) 10, (d) 0

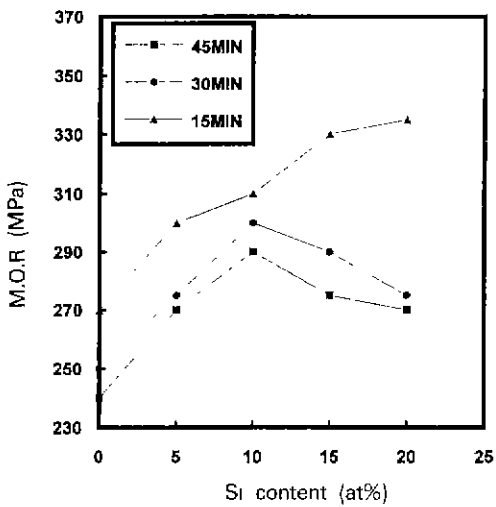


Fig. 6. M.O.R. of (B·Si)C composite sintered at 2000°C as a function of Si content.

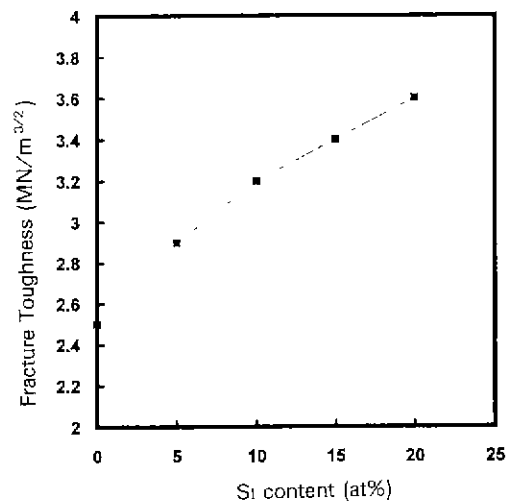


Fig. 7. Fracture toughness of (B·Si)C composite sintered at 2000°C for 15 min as a function of Si content.

4. 결 론

본 연구에서는 SHS 화학로를 이용하여 (B·Si)C 복합체를 직접 합성하고 Si 함량에 따른 소결시간을 변화시켜 2000°C에서 상압소결하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. SHS 화학로에서 (B·Si)C 복합체를 합성하기 위한 반응물에 대한 연료의 비는 1 : 1 이상이었으며 Si 양이 증가함에 따라 B₄C, SiC 주상에 SiB₄, SiB₆의 생성이 증가하였다. 또한 B₄C 입자내에서 C가 Si로 치환되는 비율은 6 at%이었으며 이때의 격자 상수값은 a₀=0.5616 nm, c₀=1.2087 nm이었다.

2. (B·Si)C 복합체 합성시 Si 함량이 20 at%인 경우에 2000°C에서 15분간 소결하였을 때 가장 우수한 소결특성을 나타내었는데 이때 얻어진 상대밀도와 꺾임강도 값은 각각 95%, 334 MPa이었으며, 파괴인성 값은 3.6 MN/m^{3/2}이었다.

감사의 글

본 연구는 93년도 한국과학재단 특정연구(과제번호 93-0300-08-01-3) 연구 지원비에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. L.M. Fitzgerald, "The Hardness at High Temperature of some Refractory Carbides and Borides," *J. Less-Common Met.*, **5**, 356 (1963).
2. V.I. MatKovich Ed. "Boron and Refractory Borides," Springer-Verlag Berlin pp. 633-648 (1977).
3. 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).
4. R.G. Lange, Z.A. Munir, "Sintering of Pure and Doped Boron Carbide," *Mater. Sci. Res.*, Vol. 13, Ed. by G.C. Kuczinski, Plenum Press, N.Y., (1980).
5. S.L. Dole, S. Prochazkaet, and R.H. Doremus, "Microstructural Coarsening During Sintering of Boron Carbide," *J. Am. Ceram. Soc.* **72**(6), 958-966 (1989).
6. A.G. Merzhanov and I.P. Borovinskaya, "Self-Propagated High-Temperature Synthesis of Refractory Inorganic Compounds," *Acad. Sci. USSR Chem. Phys.*, **204**, 366-69 (1972).
7. U.S.S.R. Patent No. 556,110, "A Method for Obtaining Refractory Compounds of Borides or Carbides," A.G. Merzhanov et al., April 29 (1974).
8. Hyung-Back Lee, Duk-Ho Cho and Sung Park, "Study on Synthesis and Mechanical Properties of B₄C by Self Propagating High Temperature Synthesis Chemical Furnace," *Journal of the Korean Ceramic Society*, **30**(8), (1993).
9. S. Sadachi, T. Wada, T. Mihara, Y. Miyamoto, M. Koizumi, and O. Yamada, "Fabrications of Titanium Carbide Ceramics by High Pressure Self-Combustion Sintering of Titanium Powder and Carbon Fiber," *J. Am. Soc.*, **72**(5), 805-809 (1989).
10. R. Telle, "Structure and Properties of Si-Doped Boron Carbide," *Applied Sciences Vol. 185*, Edited by Robert Freer, ASI (1990).
11. M.A. Kuzenkova, P.S. Kisly, B.I. Grabchuk and N.I. Boelnaruk, "Structures and Properties of Sintered Boron Carbide," *J. Less-Common Metals*, **67**, 217-223 (1979).
12. S.L. Dole and S. Prochazka, "Densification and Microstructural Development in Boron Carbide," *Ceram Eng. Sci. Proc.* **6**(7-8), 1151-60 (1985).