

Sintering Behavior and Mechanical Property of B₄C Ceramics Fabricated by Spark Plasma Sintering

Kyoung Hun Kim^{*,†}, Jae Hong Chae^{*}, Joo Seok Park^{*,***}, Dae Keun Kim^{*,**},
Kwang Bo Shim^{**}, and Byung Ha Lee^{***}

^{*}Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Seoul 153-801, Korea

^{**}Division of Advanced Materials Science and Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

^{***}Department of Materials Science and Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea

(Received November 9, 2007; Accepted December 13, 2007)

방전플라즈마 소결법에 의한 탄화 붕소 세라믹스의 소결 거동 및 기계적 특성

김경훈^{*,†} · 채재홍^{*} · 박주석^{*,***} · 김대근^{*,**} · 심광보^{**} · 이병하^{***}

^{*}요업기술원

^{**}한양대학교 신소재공학부

^{***}명지대학교 신소재공학부

(2007년 11월 9일 접수; 2007년 12월 13일 승인)

ABSTRACT

B₄C ceramics were fabricated by spark plasma sintering process and their sintering behavior, microstructure and mechanical properties were evaluated. Relative density of B₄C ceramics could be achieved by spark plasma sintering method reached as high as 99% at lower temperature than conventional sintering method, in addition, without any sintering additives. The mechanical properties of B₄C ceramics could be improved by the heat treatment at 1300°C during sintering process which can be removed B₂O₃ phase from a B₄C powder surface. This improvement results from the formation of a fine and homogeneous microstructure because the grain coarsening was suppressed by the elimination of B₂O₃ phase. Particularly, mechanical properties of the specimen experienced the B₂O₃ removing process improved over 30% compared with the specimen without that process.

Key words : B₄C, Microstructure, Mechanical property, Spark plasma sintering

1. 서 론

탄화 붕소(B₄C)는 경도가 매우 높을 뿐만 아니라 다른 탄화물이나 질화물 세라믹스 등과 비슷한 정도의 강도, 파괴인성을 가지며, 내화학성 및 내침식성이 매우 우수한 재료이다. 또한 우수한 중성자 흡수 능력을 가지기 때문에 원자력 발전에 매우 중요한 재료로 알려져 있다. 이러한 탄화붕소의 여러 특성 중 특히 경도는 다이아몬드, c-BN 다음으로 높기 때문에 내마모재, 연마재 등의 구조용 재료에서 우수한 특성을 나타내고 있으며 방탄재료로서도 매우 탁월한 특성을 발휘하고 있다.¹⁾ 최근에 탄화붕소의 고경도와 경량성(비중 2.52 g/cm³)에 주목하여 개인용 방호구, 비행기용 방탄소재, 차량용 방탄 소재로서 그 활용도가 점차 확대되고 있다. 이러한 우수한 특성에도 불구하고 높은 공유 결합성으로 인하여 낮은 가소성, 높은

슬립 저항성, 고온에서도 낮은 확산계수를 보이기 때문에 탄화붕소의 소결은 매우 어렵다고 알려져 있다.¹⁾

탄화붕소는 탄소함량이 8.8~21 at%의 넓은 범위에서 고용체를 이루기 때문에 붕소와 탄소의 함량비에 따라서 물성의 차이가 나타난다고 알려져 있다.²⁻⁴⁾ 일반적으로 탄화붕소의 경도는 붕소와 탄소비의 비가 B/C=4인 화학양론적인 조성에서 최대의 경도값을 나타내고 그 비가 커지거나 작아질 경우 모두 경도값이 감소한다고 알려져 있다.⁴⁾

탄화붕소의 경우 고밀도의 소결체의 제조를 위해서는 소결 조제의 첨가가 없는 경우에는 2,200°C 이상의 고온 소결이 요구되기 때문에 일반적으로 소결 조제로써 탄소나 붕소를 첨가하여 비화학양론 조성을 유도함으로써 소결을 촉진시키거나, 액상을 형성하는 소결조제를 첨가함으로써 액상 소결을 유발하여 소결 온도를 낮추고 고밀도의 소결체를 얻을 수 있다.⁵⁻¹¹⁾ 또한 SiC, TiB₂, Al₂O₃ 등과 같은 소결 조제를 첨가하여 소결 밀도를 증진시킬 수 있다고 보고되고 있다.¹²⁻¹⁴⁾ 하지만 이러한 소결조제의 첨가는 비화학양론 조성의 탄화붕소를 형성하거나, 소결

[†]Corresponding author : Kyoung Hun Kim

E-mail : khkim@kicet.re.kr

Tel : +82-2-3282-7870 Fax : +82-2-3282-2490

Table 1. Characteristics of B₄C Powder

Specific surface area	18 m ² /g
Particle size	D 90% of particles ≤ 3.0 μm D 50% of particles ≤ 0.8 μm D 10% of particles ≤ 0.2 μm
Impurity levels	Max. 1.7 wt% of O Max. 0.7 wt% of N Max. 0.05 wt% of Fe Max. 0.15 wt% of Si Max. 0.05 wt% of Al Max. 0.5 wt% of other
Total boron	75.65 wt%
Total carbon	21.2 wt%
B/C molar ratio	3.7

체 결정립계에 비정질 2차상의 형성을 유도하기 때문에 탄화붕소 소결체의 물성을 저하시키는 요인이 된다고 알려져 있다. 또한 분말 표면에 형성되어 있는 산화막은 고온에서 휘발성이 높아 탄화붕소의 소결에 악영향을 미칠 뿐만 아니라 기상을 통한 물질 이동을 우세하게 하여 비정상 입성장을 유발하기 때문에 탄화붕소 물성을 저하시키는 것으로 알려져 있다.^{9,15)}

본 연구에서는 탄화붕소의 표면의 B₂O₃계 산화막이 고온에서 쉽게 휘발하는 특성을 이용하여 소결 중 치밀화가 시작되기 전에 진공 분위기하에서 일정시간 열처리를 통하여 분말 표면의 산화막을 제거한 후 난소결성 재료의 소결에 매우 우수한 특성을 나타내는 방전플라즈마 소결법(Spark plasma sintering)을 이용하여 소결 첨가제를 사용하지 않고 고밀도를 갖는 탄화 붕소 소결체를 제조하여 그 기계적 특성을 고찰하였다.

2. 실험 방법

출발 원료로서는 B₄C 분말 (Grade HS, H. C. Stark, Germany)을 이용하였으며 분말 특성을 Table 1에 나타내었다. 분말을 소결용 graphite mold (Φ 15 mm)에 충전시킨 후 방전플라즈마 소결장치 (Dr. Sinter 515S, Sumitomo Coal Mining Co., Japan)를 이용하여 소결을 진행하였다. 소결 공정은 진공 분위기에서 40 MPa의 압력을 가하며 분당 100°C의 승온 속도로 1300°C까지 승온하여 1시간 동안 유지 후 다시 1800~2000°C의 온도 조건에서 5분 동안 소결을 행한 후 로냉을 하였다.

제조된 소결체의 밀도는 Archimedes 법을 이용하여 측정하였으며, X-선 회절분석기를 이용하여 상분석을 실시하였다. 각각의 시편을 경면 연마 후 Vickers Indentation 법을 이용하여 경도 및 파괴 인성을 측정하였다. 소결체의 꺾임강도는 ASTM-F394-78 방법에 의거하여 상온에서 4점 꺾임 강도를 측정하였다.

경면 연마된 시편을 1% KOH 용액 내에서 전류 밀도

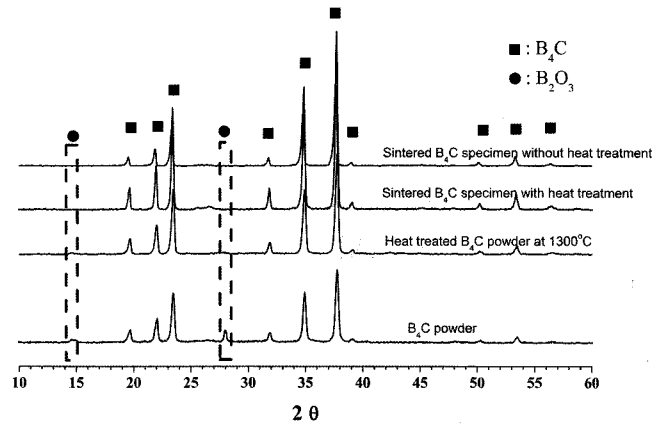


Fig. 1. XRD patterns of B₄C powders and sintered specimens at 2000°C.

0.05 A/cm²의 조건으로 약 1분 동안 전해 etching을 실시한 후 주사전자현미경 (JSM 5900-LV, Jeol, Japan)을 이용하여 미세구조를 관찰하였으며 liner intercept 법을 이용하여 평균 결정립의 크기를 구하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 탄화붕소 원료 분말, 원료 분말을 소결 도중 열처리 없이 2000°C에서 소결한 시편, 방전 플라즈마 소결 도중 1300°C 진공 중에서 1시간 유지 후 채취한 분말과 이 분말을 이용하여 2000°C에서 소결된 소결체의 상분석 결과를 보여주고 있다. 원료 분말에서는 B₂O₃상이 관찰되지만 1300°C에서 열처리 후 채취된 분말의 경우에는 B₂O₃상의 제거되었음을 확인할 수 있다. 또한 열처리를 거치지 않은 분말을 이용하여 소결한 경우에도 B₂O₃의 상이 관찰되지 않는 데 이는 B₂O₃상은 소결 중 고온에서 휘발되기 때문이라 알려져 있다.^{6,16)}

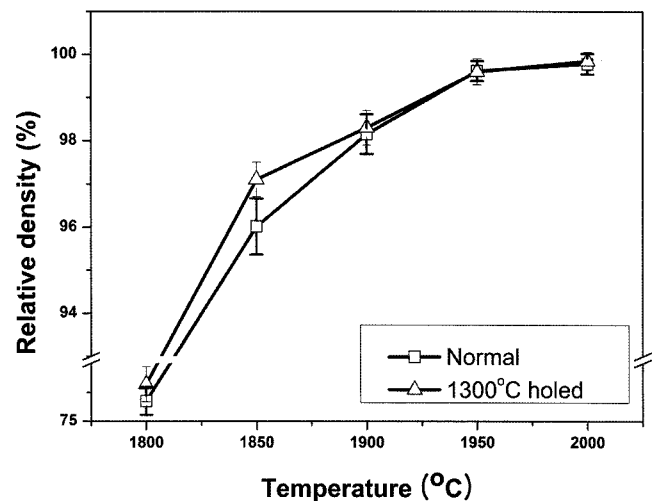


Fig. 2. Variation of relative density with the sintering process conditions.

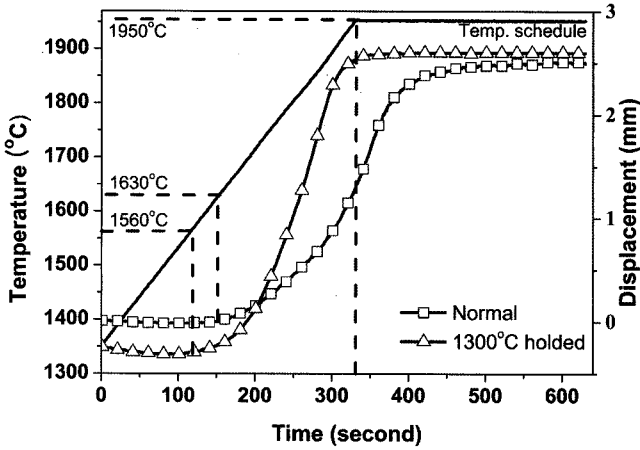


Fig. 3. Densification behavior of B₄C powders during spark plasma sintering process.

Fig. 2는 소결 온도에 따른 상대밀도를 보여주고 있다. 소결 밀도는 1800°C의 경우 약 80% 이하는 매우 낮은 상대 밀도를 나타내지만 소결 온도의 상승에 따라 점진적으로 증가하여 1900°C에서 98% 이상의 밀도를 나타내며 1950°C에서 99% 이상의 완전 치밀화된 소결 밀도를 나타내고 있다. 또한 1300°C에서 열처리 공정을 거친 경우가 그렇지 않은 경우보다 좀 더 높은 상대 밀도를 나타내고 있는데 B₂O₃상의 제거로 인해 좀 더 빠른 치밀화가 이뤄진다고 예상할 수 있다. 소결 조제의 첨가 없이 완전 치밀화된 탄화붕소 소결체를 얻을 수 있는 이러한 결과는 전통적인 소결법으로는 불가능한 것으로서 방전플라즈마 소결법의 우수한 소결능을 매우 잘 보여주는 것이라 할 수 있다.

Fig. 3은 방전플라즈마 소결 공정 중에 가압축의 변위를 측정하여 나타낸 것으로서 이 그래프를 통하여 소결되는 분말의 치밀화 거동을 분석할 수 있다. 탄화 붕소의 경우 열처리 공정을 거친 경우와 그렇지 않은 경우 뚜렷한 소결 거동의 차이를 보여주고 있는데, 소결 중 열처리 시간을 가지지 않고 일반적인 소결 조건으로 소결한 경우 약 1630°C 근처에서 소결 수축이 시작되고 최종 소결 온도인 1950°C에서 약 3분 정도 동안 꾸준히 소결 수축이 진행되다가 완료되는 것으로 나타나지만, 1300°C에서 1시간 동안의 유지 기간을 가진 공정 조건의 경우 그렇지 않은 경우와는 달리 1560°C 부근에서 소결 수축이 시작되고 있으며 소결 최종 온도에 도달하면서 소결 수축이 종료되어 치밀화가 완료되는 것을 보여주고 있다. 이러한 열처리 공정을 가진 경우가 저온에서 치밀화가 시작되는 것으로 이는 fig. 1의 XRD 분석 결과에서 확인되듯이 고온에서 휘발성이 큰 B₂O₃상을 미리 제거함으로써 B₄C-B₄C간의 직접적인 접촉이 증대되기 때문에 입계확산 및 체적확산이 촉진되어 치밀화가 촉진된다고 사료된다.^{6,9,16)} 또한 이러한 B₂O₃상의 제거는 휘발에 의한 기상 물질이

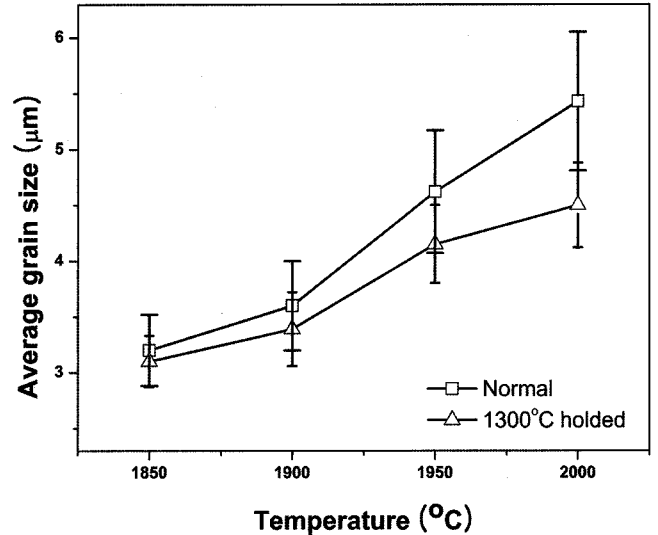


Fig. 4. Average grain size of sintered specimens with the sintering process conditions.

등을 억제하여 조대한 결정립 성장을 막을 수 있으리라 예상된다.

Fig. 4는 공정 조건 및 소결 온도에 따른 소결체의 평균 결정립의 측정 한 것으로서, 공정 조건에 따라 뚜렷한 차이를 나타내고 있다. 즉, 열처리 공정을 갖지 않은 경우가 더 큰 평균 결정립 크기를 가짐을 알 수 있는데 B₂O₃상의 휘발에 의해 유발되는 결정립의 조대화를 예상할 수 있다.

Figs. 5와 6은 각각 열처리 공정을 갖지 않은 경우와 열처리 공정을 가진 경우 소결 온도에 따른 소결체의 미세구조를 보여주는 SEM 사진으로써 1950°C 이상의 소결인 경우에 완전 치밀화된 고밀도의 미세구조를 보여주고 있다. 열처리 공정을 갖지 않은 경우(fig. 5)는 소결 온도 증

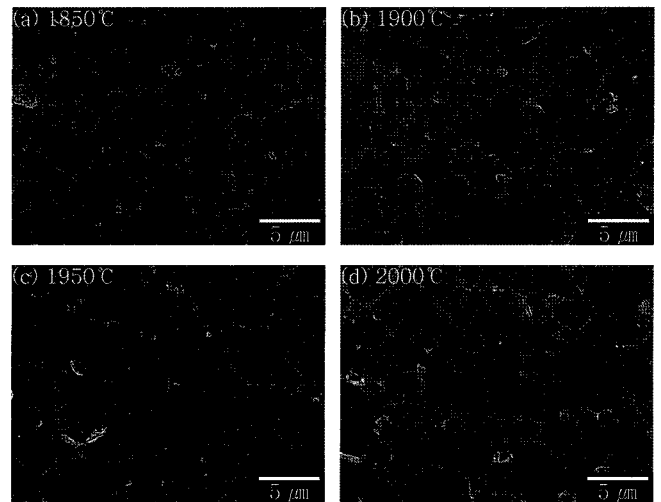


Fig. 5. SEM etched surface images of B₄C specimens fabricated by normal spark plasma sintering process.

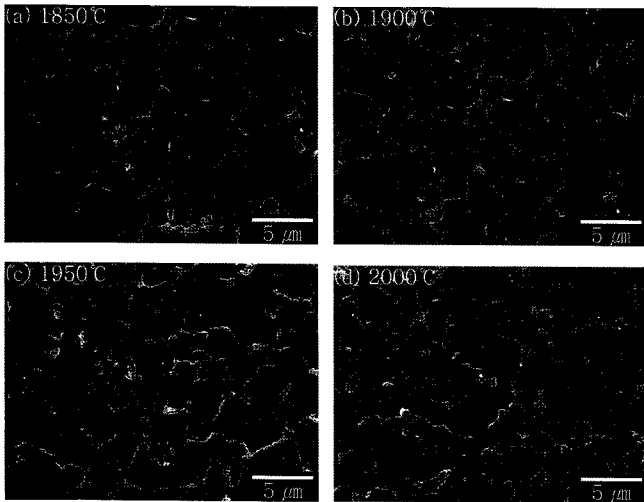


Fig. 6. SEM etched surface images of B₄C specimens experienced the B₂O₃ removing during spark plasma sintering process.

가에 따라서 조대화된 결정립이 다수 관찰 되고 있지만 소결 중 열처리 공정을 가진 경우(fig. 6)는 그렇지 않은 경우 경우(fig. 5) 보다 작은 결정립을 가지며 조대화된 결정립이 거의 관찰되지 않는 균일한 크기의 결정립 분포를 나타냄을 잘 보여주고 있다.

Figs. 7, 8과 9는 각각 열처리 공정을 갖지 않은 경우와 열처리 공정을 가진 경우 소결 온도에 따른 소결체의 경도, 파괴인성과 격임강도를 보여주는 것으로서 경도의 경우(fig. 7) 양자 모두 1950°C까지는 소결 온도 증가에 따라 증가하는 경향을 나타내고 있지만 완전 치밀화 이후 2000°C의 경우에는 열처리 공정을 갖지 않은 경우는 그 값이 다소 감소되지만 열처리 공정을 가진 경우는 증가되고 있음을 알 수 있다. 또한 열처리 공정을 가진 경우가 그렇지 않은 경우보다 더 높은 경도 값을 나타내고 있

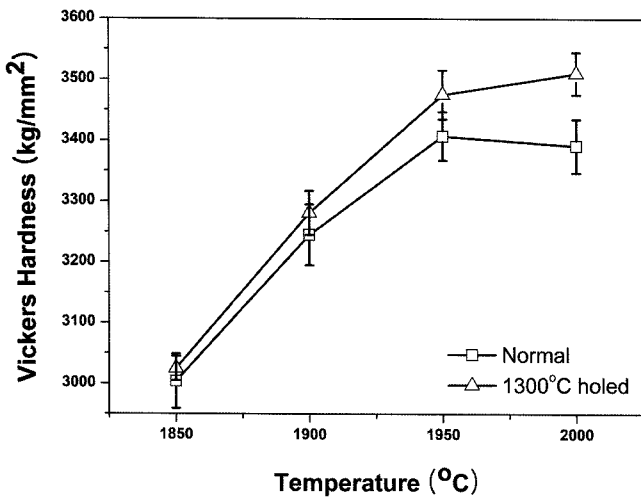


Fig. 7. Variation of Vickers hardness with the sintering process conditions.

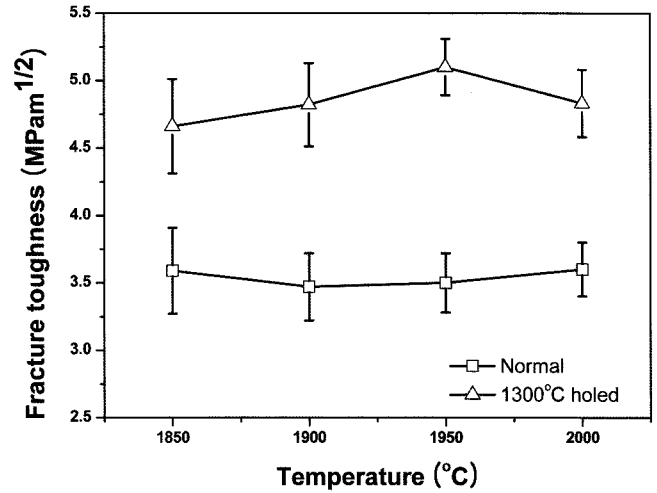


Fig. 8. Variation of fracture toughness with the sintering process conditions.

는데 이는 평균 결정립과 미세구조 분석의 결과에서 알 수 있듯이 열처리 공정을 가진 경우가 더 작은 평균 결정립과 균일한 미세구조를 갖기 때문이라 사료된다.

파괴인성의 경우(fig. 8) 양자 모두 소결 온도에 따라 뚜렷한 증감의 경향을 나타내지는 않는다. 하지만 모든 소결 온도 조건에서 열처리 공정을 가진 경우가 그렇지 않은 경우보다 크게 향상된 파괴인성 값을 나타내고 있다. 이는 미세구조 분석을 통해서 밝혀진 바와 같이 소결 공정 중 치밀화가 시작되기 전에 열처리를 통해 결정립의 조대화를 유발하는 B₂O₃상을 미리 제거함으로써 상대적으로 균일한 미세구조의 형성하여 기계적 특성을 향상시킨 것으로 사료된다. 이러한 미세구조의 차이에 의한 기계적 특성의 향상은 격임 강도 측정 결과(fig. 9)에서도 뚜렷하게 보여지고 있다.

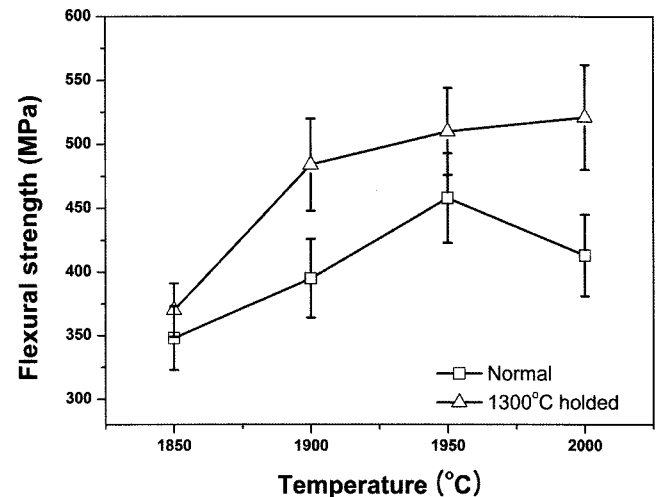


Fig. 9. Variation of flexural strength with the sintering process conditions.

4. 결 론

방전플라즈마 소결법을 적용하여 탄화붕소 분말의 소결을 진행하여 전통적인 소결법 보다 낮은 온도에서 소결 조제의 첨가 없이도 99% 이상의 상대밀도를 가지는 완전 치밀화된 소결체를 제조 할 수 있었다. 방전플라즈마 소결 중 1300°C에서 1시간 동안의 열처리 공정을 가짐으로써 분말의 표면에 형성되어 있는 B₂O₃상을 효과적으로 제거할 수 있었다. 이러한 B₂O₃상의 제거는 고온에서 기상을 통한 물질 이동을 억제하여 결정립의 조립화를 방지 할 수 있을 뿐만 아니라 B₄C-B₄C간의 직접적인 접촉을 증대시켜 입계 확산 및 체적확산을 촉진하게 되어 소결을 촉진시키기 때문에 결정립의 성장이 억제되고 균일한 미세구조를 갖는 소결체를 제조할 수 있었다. 따라서 이러한 열처리 공정을 가진 경우 그렇지 않은 경우보다 기계적 특성의 뚜렷한 증진을 확인할 수 있었다.

REFERENCES

1. F. Thevenot, "Boron Carbide - A Comprehensive Review," *J. Euro. Ceram. Soc.*, **6** [4] 205-25 (1990).
2. J. Beauvy, "Stoichiometric Limits of Carbon-rich Boron Carbide Phases," *J. Less Common Metals*, **90** [2] 169-75 (1983).
3. R. D. Allen, "The Solid Solution Series, Boron-Boron Carbide," *J. Am. Chem. Soc.*, **75** [14] 3582-83 (1953).
4. K. Niihara, A. Nakahira, and T. Hirai, "The Effect of Stoichiometry on Mechanical Properties of Boron Carbide," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67** [1] c13-4 (1984).
5. H. Lee and R. F. Speyer, "Pressureless Sintering of Boron Carbide," *J. Am. Ceram. Soc.*, **86** [9] 1468-73 (2003).
6. M. Grujicic, B. Pandurangan, K. L. Koudela, and B. A. Cheeseman, "A Computational Analysis of The Ballistic Performance of Light-weight Hybrid Composite Armors," *App. Surf. Sci.*, **253** [2] 730-45 (2006).
7. R. M. Spriggs and S. K. Dutta, pp. 369-394 in *Sintering and Related Phenomena*, Vol.6, Ed. by G. C. Kuczynski, Plenum, NY, 1973.
8. R. Angers and M. Beauvy, "Hot-pressing of Boron Carbide," *Ceram. Int.*, **10** [2] 49-55 (1984).
9. C. Greskovich and J. H. Rosolowski, "Sintering of Covalent Solids," *J. Am. Ceram. Soc.*, **59** [7/8] 336-343 (1976).
10. K. Schwetz and G. Vogt, "Process of the Production of Dense Sintered Articles of Boron Carbide," US Patent 4,195,066, (1980).
11. T. Vasilos and S. K. Dutta, "Low Temperature Hot Pressing of Boron Carbide and Its Properties," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **53** [5] 453-54 (1974).
12. Y. Kanno, K. Kawase, and K. Nakano, "Additive Effect on Sintering of Boron Carbide," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **95** [11] 1137-40 (1987).
13. V. Skorokhod Jr., M. D. Vlajic, and V. D. Krstic, "Mechanical Properties of Pressureless Sintered Boron Carbide Containing TiB₂ Phase," *J. Mater. Sci. Lett.*, **15** [15] 1337-39 (1996).
14. C. H. Lee and C. H. Kim, "Pressureless Sintering and Related Reaction Phenomena of Al₂O₃-doped B₄C," *J. Mater. Sci.*, **27** [23] 6335-40 (1992).
15. S. L. Dole, S. Prochazka, and R. H. Doremus, "Microstructural Coarsening During Sintering of Boron Carbide," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72** [6] 958-66 (1989).
16. H. Lee, W. S. Hackenberger, and R. F. Speyer, "Sintering of Boron Carbide Heat-treated with Hydrogen," *J. Am. Ceram. Soc.*, **85** [8] 2131-33 (2002).