

Mechanical Properties of B₄C Ceramics Fabricated by a Hot-press Sintering

Jae Hong Chae, Joo Seok Park, Jong Pil Ahn, and Kyoung Hun Kim[†]

Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Seoul 153-801, Korea
(Received November 14, 2008; Revised December 2, 2008; Accepted December 3, 2008)

일축 가압 소결법을 이용한 고밀도 탄화 붕소 제조 및 기계적 특성

채재홍 · 박주석 · 안종필 · 김경훈[†]

요업(세라믹)기술원 기술응용확산센터

(2008년 11월 14일 접수 ; 2008년 12월 2일 수정 ; 2008년 12월 3일 승인)

ABSTRACT

B₄C ceramics were fabricated by a hot-press sintering method and their sintering behavior, microstructure and mechanical properties were evaluated. Relative density of B₄C ceramics were obtained by a hot-press sintering method reached as high as 99% without any sintering additives. The mechanical properties of B₄C ceramics was improved by a methanol washing process which can remove B₂O₃ phase from a B₄C powder surface. This improvement results from the formation of homogeneous microstructure because the grain coarsening was suppressed by the elimination of B₂O₃ phase. Particularly, mechanical properties of the sintered specimen using a methanol washed powder improved compared with the specimen using an as-received commercial powder.

Key words : B₄C, Microstructure, Mechanical property, Hot-press sintering

1. 서 론

탄화 붕소(B₄C)는 다이아몬드, c-BN 다음으로 경도가 매우 높을 뿐만 아니라 강도, 파괴 인성 및 내마모성 등의 기계적 특성이 우수하고, 내화학성과 내침식성이 우수하며, 우수한 중성자 흡수 능력을 가지기 때문에 산업적인 응용성이 매우 뛰어난 재료이다.¹⁾ 특히 탄화붕소는 우수한 내마모성으로 인하여 내마모 부품 소재, 연마재 등의 산업적인 분야에서 폭넓게 이용되고 있으며, 높은 경도와 낮은 비중(2.52 g/cm³)으로 인하여 최근 개인용 방호구, 비행기용 방탄 소재, 차량용 방탄소재 등 경량 방탄 재료로서 그 활용이 매우 기대되고 있는 재료이다.¹⁻³⁾

이러한 우수한 특성에도 불구하고 높은 공유 결합성으로 인하여 낮은 가소성, 높은 슬립 저항성, 고온에서도 낮은 확산계수를 보이기 때문에 고밀도의 탄화붕소 소결체를 얻기에 어려움이 따르고 있다. 탄화붕소는 탄소함량이 8.8~21 at%의 넓은 범위에서 고용체를 이루기 때문에 붕소와 탄소의 함량비에 따라서 물성의 차이가 나타난다고 알려져 있다.⁴⁻⁶⁾ Niihara 등은 붕소와 탄소비에 따른 탄화붕소의 미세경도 변화를 고찰하여 B/C=4인 화학양론적인 조성에서 최대의 경도값을 나타내고 그 비가 커지거

나 작아질 경우 모두 경도값이 작아진다고 보고하였다.⁴⁾ 따라서 우수한 특성을 갖는 탄화붕소를 제조하기 위해서는 화학양론 조성에 가까운 고밀도의 소결체를 제조하는 것이 중요하다.

고밀도의 탄화붕소 소결체를 제조하기 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.⁷⁻¹¹⁾ 또한 SiC, TiB₂, Al₂O₃ 등과 같은 소결조제를 첨가하여 소결 밀도를 증진시킬 수 있다고 보고되고 있다.¹²⁻¹⁴⁾ 하지만 이러한 소결조제의 첨가는 비화학양론 조성의 탄화붕소를 형성하거나, 소결체 결정립계에 비정질 이차상의 형성을 유도하기 때문에 탄화붕소 소결체의 물성을 저하시키는 요인이 된다고 알려져 있다. 특히 탄화붕소 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)}

따라서 본 연구에서는 탄화붕소의 소결에 악영향을 미친다고 알려진 분말 표면의 산화막을 제거하기 위하여 메탄올을 이용하여 탄화붕소 분말의 세척을 실시하였으며,

[†]Corresponding author : Kyoung Hun Kim

E-mail : khkim@kicet.re.kr

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

소결 첨가제를 사용하지 않고 일축 가압 소결법을 적용하여 고밀도를 갖는 탄화붕소 소결체를 제조하여 소결 특성, 미세구조 분석 및 기계적 특성에 관하여 고찰하였다.

2. 실험 절차

출발 원료로서는 상업적으로 구입 가능한 B₄C 분말 (Grade HS, H. C. Stark, Germany)을 이용하였으며, 메탄올(99.9% J. T. Baker, USA)을 이용하여 B₄C:메탄올=1:5의 비율로 혼합 후 초음파 교반기를 이용하여 12시간 동안 총 3회의 세척을 실시한 후 완전 건조하여 메탄올 세척된 B₄C 분말을 준비하였다.

준비된 분말을 소결용 graphite mold에 충전시킨 후 일축가압 소결장치(MHP-350, Mono Cerapia, Korea)를 이용하여 소결을 진행하였다. 소결 공정은 진공 분위기에서 40 MPa의 압력을 가하며 1,900~2,000°C의 온도에서 1시간 동안 유지 후 로냉을 하였다.

제조된 소결체의 밀도는 Archimedes 법을 이용하여 측정하였으며, X-선 회절분석기(M03XHF22, MAC Science Co. Ltd., Japan)를 이용하여 상분석을 실시하였다. 각각의 시편을 경면 연마 후 Vickers indentation법(VMT-7, Matsuzawa, Japan)을 이용하여 경도를 측정하였으며, 꺾임 강도 측정을 위해 시편을 3×4×36 mm로 가공 후 만능 시험기(4205, Instron, USA)를 이용하여 3점 측정법(KSL 1591)으로 꺾임 강도를 측정하였다.

또한 경면 연마된 시편을 1% KOH 용액 내에서 전류 밀도 0.05 A/cm²의 조건으로 약 1분 동안 전해 etching을 실시한 후 주사전자현미경(JSM 6700F, Jeol, Japan)을 이용하여 미세구조를 관찰하였으며, linear intercept 법(ASTM E112-96)을 이용하여 1,000개 이상의 결정립 크기를 측정하여 평균 결정립의 크기를 구하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 메탄올 처리 전후의 탄화붕소 분말 및 2,000°C에서 소결된 소결체의 상분석 결과로서 메탄올 처리 전 분말에서는 주상인 B₄C 이외에 Carbon 상과 B₂O₃ 상이 관찰되고 있는 것으로 보아 Carbon-rich 조성임을 확인할 수 있다. 메탄올 세척 후의 분말의 경우에는 B₂O₃ 상이 관찰되지 않는 것으로 보아 메탄올에 의한 B₂O₃ 상의 제거 효과를 확인할 수 있다. 또한 메탄올 미처리 분말은 소결 이후에는 B₂O₃의 상이 관찰되지 않는 데 이는 B₂O₃ 상은 고온에서 휘발성이 크기 때문에 소결 중 고온에서 휘발되기 때문이라 알려져 있다.^{3,16)}

Fig. 2는 소결 온도에 따른 소결체의 상대밀도를 나타내고 있다. 모든 소결 온도 조건에서 메탄올 처리 후 분말을 이용하여 제작된 소결체가 그렇지 않은 경우보다 높

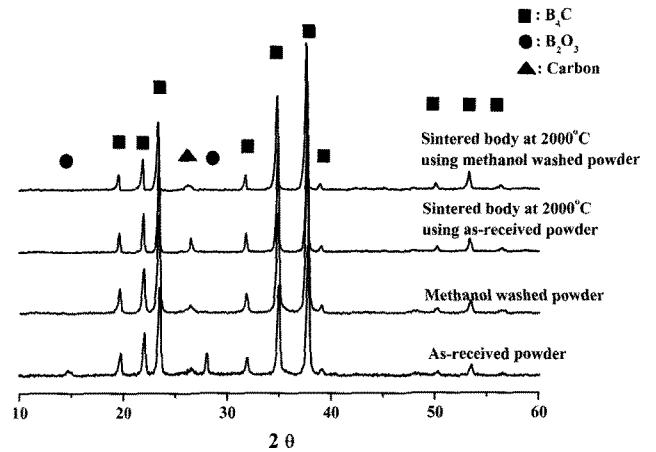


Fig. 1. XRD patterns of as-received B₄C powder, methanol washed powder and sintered specimens at 2,000°C using each powder.

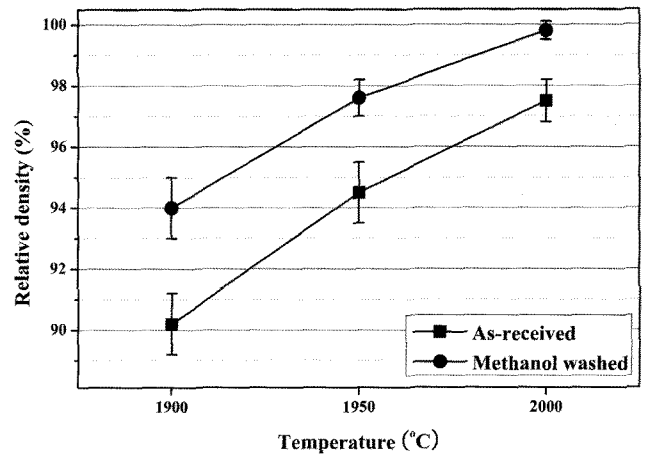


Fig. 2. Variation of relative density of as-received and methanol washed specimens with the sintering temperature.

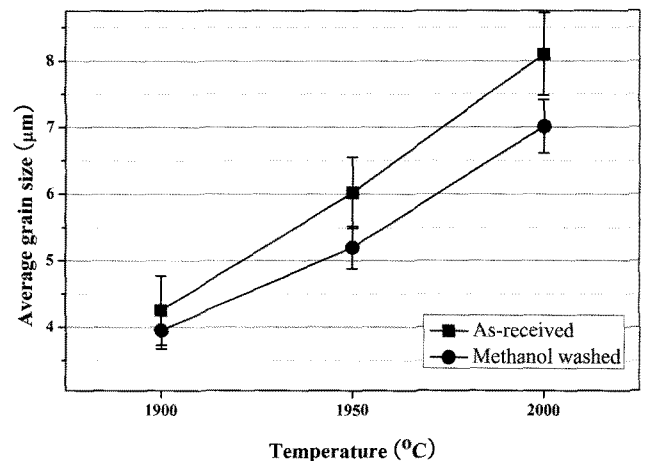


Fig. 3. Variation of the average grain size of sintered specimens using as-received and methanol washed B₄C powder.

은 소결 밀도를 나타내고 있다. 특히 2,000°C 소결 조건에서는 메탄올 처리를 거친 분말의 경우 99.8%의 완전 치밀화된 소결 밀도를 나타내고 있다. 이러한 결과는 Fig. 1의 XRD 분석 결과에서 확인되듯이 고온에서 휘발성이 큰 B₂O₃ 상을 미리 제거함으로써 B₄C-B₄C 간의 직접적인 접촉이 증대되기 때문에 입계확산 및 체적확산이 촉진

되어 치밀화가 촉진된다고 사료되며, 휘발에 의한 기상물질 이동을 억제하여 조대한 결정립 성장을 막을 수 있으리라 예상된다.^{3,9,16)}

Fig. 3는 소결 온도 및 메탄올 처리 유무에 따른 소결체의 평균 결정립의 크기를 보여주고 있다. 평균 결정립의 크기는 소결 온도의 증가에 따라 증대되고 있으며,

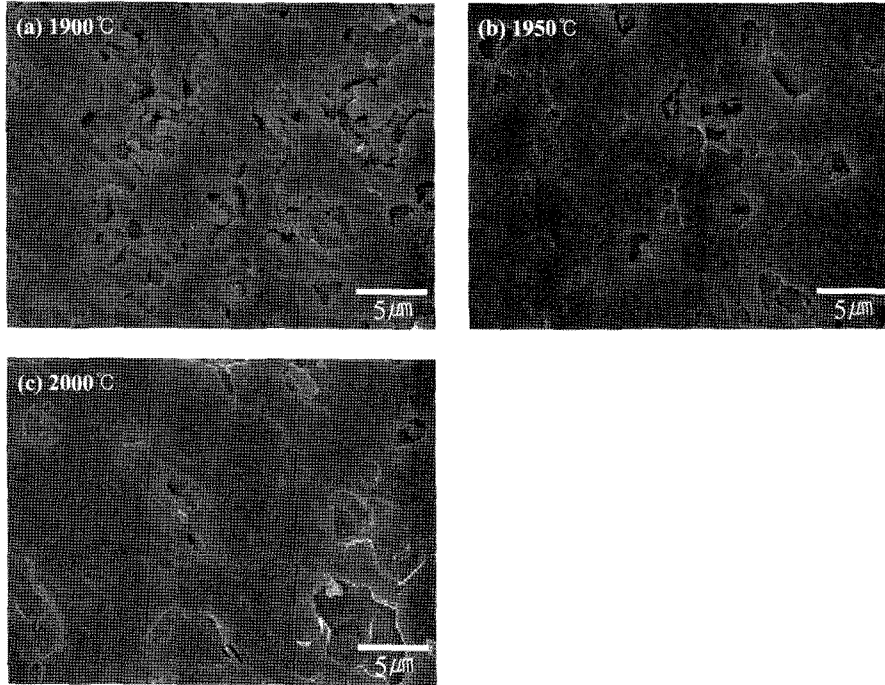


Fig. 4. SEM images of B₄C etched surface using as-received powder.

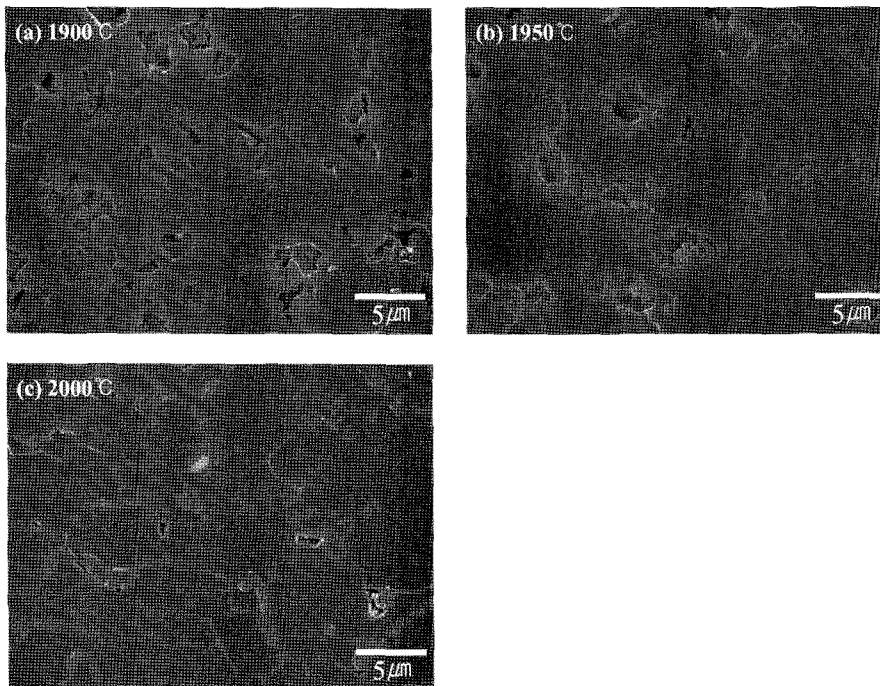


Fig. 5. SEM images of B₄C etched surface using methanol washed powder.

탄화붕소 분말을 메탄올을 세척을 거치지 않는 경우 세척을 한 경우보다 더 큰 평균 결정립 크기를 가짐을 알 수 있는데 B_2O_3 상의 휘발에 의해 유발되는 결정립의 조대화를 확인할 수 있다.

Figs. 4와 5는 각각 메탄올 처리 전후 분말의 소결 온도에 따른 소결체의 전형적인 미세구조를 보여주는 SEM 사진으로서 메탄올 미처리 분말을 사용한 경우(Fig. 4)는 소결 온도 증가에 따라서 일부 조대화된 결정립이 다수 관찰되고 있다. 하지만 메탄올 처리의 경우(Fig. 5)에는 미처리된 경우(Fig. 4)보다 작은 결정립을 가지며 상대적으로 균일한 결정립 분포를 나타냄을 잘 보여주고 있다.

Fig. 6은 메탄올 처리 전후 분말의 소결 온도에 따른 소결체의 경도를 보여주는 것으로서 양자 모두 소결 온도 증가에 따라 증가하는 경향을 나타내고 있는데 이는 소결 밀도의 증가에 따른 것으로 사료된다. 메탄올로 세척

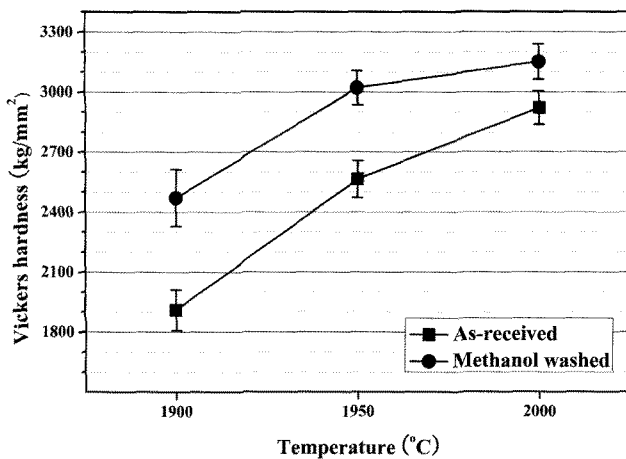


Fig. 6. Variation of Vickers hardness of as-received and methanol washed specimens with the sintering temperature.

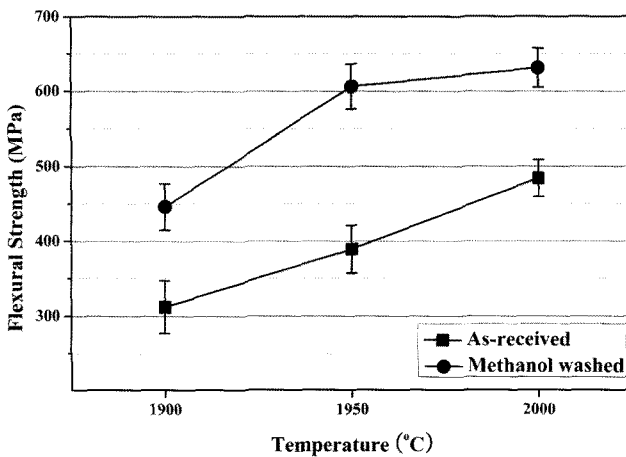


Fig. 7. Variation of flexural strength of as-received and methanol washed specimens with the sintering temperature.

된 분말의 경우가 그렇지 않은 경우보다 더 높은 정도 값을 나타내고 있는데 이는 평균 결정립과 미세구조 분석의 결과에서 알 수 있듯이 메탄올로 세척한 경우가 더 작은 평균 결정립과 상대적으로 균일한 미세구조를 갖기 때문이라 사료된다.

Fig. 7은 소결된 시편의 꺾임 강도를 측정된 결과를 나타낸 것으로 분말의 메탄올 처리에 의해 꺾임 강도가 급격히 향상됨을 보여주고 있다. 특히 비슷한 밀도값을 갖는 메탄올 미처리 2,000°C 시편의 경우와 메탄올 처리 1,950°C 시편의 경우 평균 결정립은 크기는 약 1 μm 정도 차이를 나타내지만 꺾임 강도의 경우 130 MPa 정도로 큰 차이를 나타내고 있다. 이는 미세구조 분석을 통해서 밝혀진 바와 같이 메탄올 세척을 통해 고온에서 휘발하여 결정립의 조대화를 유발하는 B_2O_3 상을 미리 제거함으로써 상대적으로 균일한 미세구조의 형성하여 기계적 특성을 향상시킨 것으로 사료된다.

4. 결 론

일축 가압 소결법을 적용하여 메탄올로 세척된 탄화붕소 분말의 소결을 진행하여 소결 조제의 첨가 없이도 99% 이상의 상대밀도를 가지는 완전 치밀화된 탄화붕소 소결체를 제조할 수 있었다. 메탄올에 의한 탄화붕소 원료 분말의 세척은 분말의 표면에 형성되어 있는 B_2O_3 상을 효과적으로 제거할 수 있었으며 이러한 B_2O_3 상의 제거는 고온에서 기상을 통한 물질 이동을 억제하여 결정립의 조대화를 방지할 수 있을 뿐만 아니라 B_4C - B_4C 간의 직접적인 접촉을 증대시켜 입계 확산 및 체적 확산을 촉진하게 되어 소결을 촉진시키기 때문에 결정립의 성장이 억제되고 균일한 미세구조를 갖는 소결체를 제조할 수 있었다. 따라서 메탄올 세척을 한 탄화붕소 분말을 이용할 경우 그렇지 않은 경우보다 기계적 특성이 향상됨을 확인할 수 있었다.

REFERENCES

1. F. Thevenot, "Boron Carbide - A Comprehensive Review," *J. Euro. Ceram. Soc.*, **6** [4] 205-25 (1990).
2. H. Lee and R. F. Speyer, "Pressureless Sintering of Boron Carbide," *J. Am. Ceram. Soc.*, **86** [9] 1468-73 (2003).
3. 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).
4. J. Beauvy, "Stoichiometric Limits of Carbon-rich Boron Carbide Phases," *J. Less Common Metals*, **90** [2] 169-75 (1983).
5. R. D. Allen, "The Solid Solution Series, Boron-Boron Carbide," *J. Am. Chem. Soc.*, **75** [14] 3582-83 (1953).
6. K. Niihara, A. Nakahira, and T. Hirai, "The Effect of Sto-

- ichiometry on Mechanical Properties of Boron Carbide," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67** [1] c13-c14 (1984).
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] 336-43 (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. Vljajic, 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).