

Mechanical properties of B₄C ceramics fabricated by a spark plasma sintering process

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

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

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

(Received March 27, 2007)

(Accepted May 3, 2007)

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 were obtained 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 was improved by a methanol washing process which can be removed 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, fracture toughness of the sintered specimen using a methanol washed powder improved over 30 % compared with the specimen using an as-received commercial powder.

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

방전플라즈마 소결법을 이용한 고밀도 탄화 붕소 제조 및 기계적 특성

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

^{*}요업기술원 기술응용확산센터, 서울, 153-801

^{**}한양대학교 신소재공학부, 서울, 133-791

(2007년 3월 27일 접수)

(2007년 5월 3일 심사완료)

요약 방전플라즈마 소결법을 적용하여 탄화붕소 세라믹스를 제조하여 그 소결 특성, 미세 구조 및 기계적 특성을 평가하였다. 탄화붕소의 소결에 방전플라즈마 소결법을 적용하여 소결 조제의 첨가 없이 전통적인 소결법보다 낮은 온도에서 99 % 이상의 완전 치밀화된 소결체를 제작할 수 있었으며, 탄화붕소 분말의 메탄올 세척을 통하여 분말 표면에 형성되어 있는 B₂O₃ 상을 사전에 제거함으로써 결정립의 조대화를 방지하여 균일한 미세구조의 형성을 유도할 수 있었으며 결과적으로 탄화붕소 소결체의 기계적 특성을 향상시킬 수 있었다. 특히 파괴인성의 경우 메탄올 세척을 통하여 30 % 이상의 물성 향상을 달성하였다.

1. 서론

탄화 붕소(B₄C)는 매우 높은 경도를 가지면서도 다른 탄화물이나 질화물 세라믹스 등과 비슷한 정도의 강도, 파괴인성을 나타내며, 내화학성 및 내침식성이 매우 우수한 재료이다. 또한 우수한 중성자 흡수 능력을 가지기 때문에 원자력 발전에 매우 중요한 재료로 알려져 있다. 특히 탄화붕소의 경도는 다이아몬드, c-BN 다음으로 높

기 때문에 내마모재, 연마재 등의 구조용 재료에서 우수한 특성을 나타내고 있으며 방탄재료로서도 매우 탁월한 특성을 발휘하고 있다[1]. 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.

최근에 탄화붕소의 고경도와 경량성(비중 2.52 g/cm³)에 주목하여 개인용 방호구, 비행기용 방탄소재, 차량용 방탄 소재로서 그 활용도가 점차 확대되고 있다. 탄화붕소는 탄소함량이 8.8~21 at%의 넓은 범위에서 고용체를 이루기 때문에[2] 붕소와 탄소의 함량비에 따라서 물성

[†]Corresponding author

Tel: +82-2-3282-7870

Fax: +82-2-3282-2490

E-mail: khkim@kicet.re.kr

의 차이가 나타난다고 알려져 있다[3, 4]. Niihara 등[4]은 붕소와 탄소비에 따른 탄화붕소의 미세경도 변화를 고찰하여 B/C = 4인 화학양론적인 조성에서 최대의 경도 값을 나타내고 그 비가 커지거나 작아질 경우 모두 경도 값이 작아진다고 보고하였다.

방탄 소재는 고경도 및 고인성 특성을 동시에 요구하고 있는데[5, 6] 탄화붕소의 경우 고밀도의 소결체의 제조를 위해서는 소결 조제의 첨가가 없는 경우에는 2,200°C 이상의 고온 소결이 요구되기 때문에[7, 8] 일반적으로 소결 조제로써 탄소나 붕소를 첨가하여 비화학양론 조성을 유도함으로써 소결을 촉진시키거나[5, 9, 10], 액상을 형성하는 소결조제를 첨가함으로써 액상 소결을 유발하여 소결 온도를 낮추고 고밀도의 소결체를 얻을 수 있다[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 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].

따라서 본 연구에서는 탄화붕소의 표면의 산화막을 제거하기 위하여 메탄올을 이용하여 탄화붕소 분말을 세척한 후 난소결성 재료의 소결에 매우 우수한 특성을 나타내는 방전 플라즈마 소결(spark plasma sintering)법을 이용하여 소결 첨가제를 사용하지 않고 고밀도를 갖는 탄화 붕소 소결체를 제조하여 그 기계적 특성을 고찰하였다.

2. 실험 절차

출발 원료로서는 B₄C 분말(Grade HS, H. C. Stark, Germany)을 이용하였으며 업체에서 제시한 분말 특성을 Table 1에 나타내었다. 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 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 1800~2000°C의 온도에서 5분 동안 유지 후 로냉을 하였다.

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

제조된 소결체의 밀도는 Archimedes 법을 이용하여 측정하였으며, X-선 회절분석기를 이용하여 상분석을 실시하였다. 각각의 시편을 경면 연마 후 Vickers Indentation법을 이용하여 경도 및 파괴 인성을 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 5900-LV, Jeol, Japan)을 이용하여 미세구조를 관찰하였으며 liner intercept 법을 이용하여 평균 결정립의 크기를 구하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 가압축의 변위를 측정하여 방전 플라즈마 소결 중 분말의 치밀화 거동을 나타낸 것으로서 탄화붕소 분말의 경우 메탄올 세척 전후 매우 다른 치밀화 거동을 나타내었다. 메탄올 미처리 분말의 경우 약 1620°C 근처에서 소결 수축이 시작되는 것으로 나타나지만 메탄올

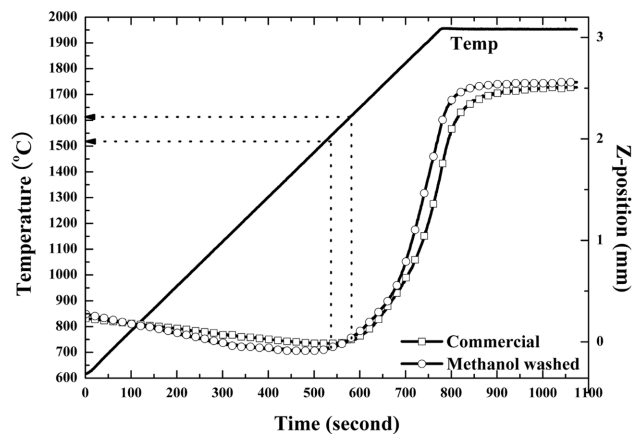


Fig. 1. Densification behavior of B₄C powders during spark plasma sintering process.

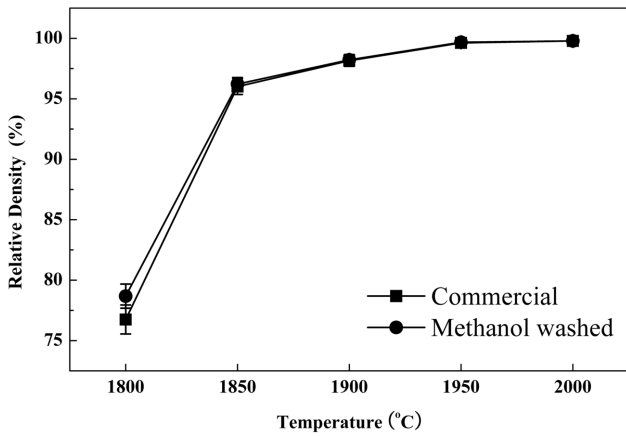


Fig. 2. Variation of relative density of commercial and methanol washed samples with the sintering temperature.

세척을 한 분말의 경우 약 1530°C 부근에서 소결 수축이 시작되고 있다. 즉 메탄올 세척의 경우가 저온에서 치밀화가 시작되는 것으로 이는 Fig. 3의 XRD 분석 결과에서 확인되듯이 고온에서 휘발성이 큰 B₂O₃ 상을 미리 제거함으로써 B₄C-B₄C 간의 직접적인 접촉이 증대되기 때문에 입계 확산 및 체적확산이 촉진되어 치밀화가 촉진된다고 사료된다[6, 9, 16]. 또한 휘발에 의한 기상 물질 이동을 억제하여 조대한 결정립 성장을 막을 수 있으리라 예상된다. 1950°C 소결의 경우 약 1분간의 소결 후에 더 이상의 가압축의 변화가 발생하지 않는 것으로 보아 거의 치밀화가 완료되었음을 예상 할 수 있다.

Fig. 2는 소결 온도에 따른 상대밀도를 보여주고 있다. 소결 밀도는 1800°C의 경우 약 80% 이하는 매우 낮은 상대 밀도를 나타내지만 1850°C에서 95% 이상의 밀도를 나타내며 소결 온도의 상승에 따라 점진적으로 증가하여 1950°C에서 99% 이상의 완전 치밀화된 소결 밀

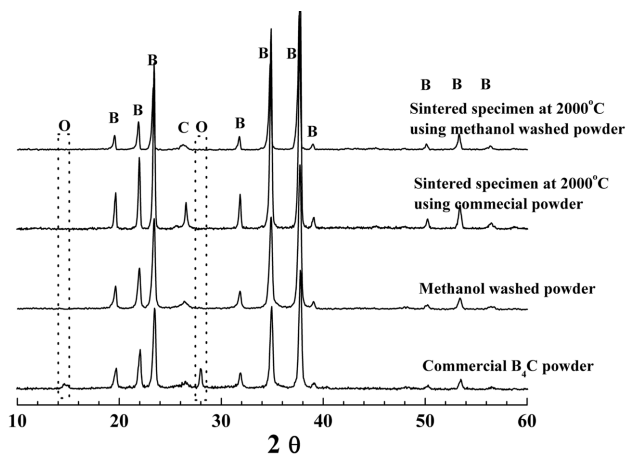


Fig. 3. XRD patterns of commercial B₄C powder, methanol washed powder and sintered specimens at 2000°C using each powder (B: B₄C, C: carbon-graphite, O: B₂O₃).

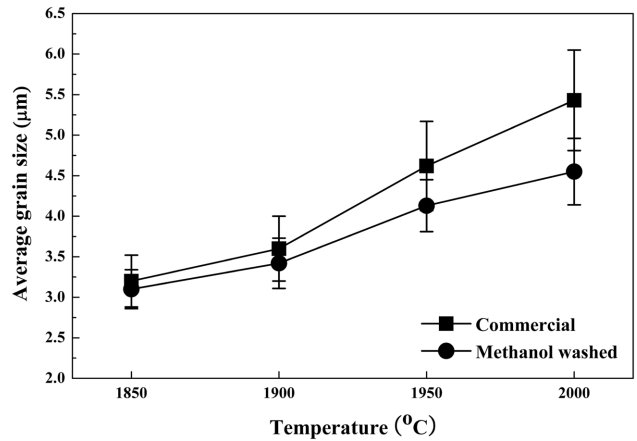


Fig. 4. Average grain size of sintered specimens using as-received commercial and methanol washed B₄C powder.

도를 나타내고 있다. 이러한 결과는 전통적인 소결법으로는 소결 조제의 첨가없이 불가능한 결과로서 방전플라즈마 소결법의 우수한 소결능을 매우 잘 보여주는 것이라 할 수 있다.

Fig. 3은 탄화붕소 분말 및 2000°C에서 소결된 소결체의 상분석 결과로서 메탄올 처리 전 분말에서는 B₂O₃ 상이 관찰되지만 메탄올 세척 후의 분말의 경우에는 관찰되지 않는 것으로 보아 메탄올에 의한 B₂O₃ 상의 제거 효과를 확인 할 수 있다. 또한 메탄올 미처리 분말은 소결 이후에는 B₂O₃의 상이 관찰되지 않는 데 이는 B₂O₃ 상은 소결 도 중 고온에서 휘발되기 때문이라 알려져 있다[6, 16].

Fig. 4는 소결 온도 및 메탄올 처리 유무에 따른 소결체의 평균 결정립의 크기를 보여주고 있는데 소결 온도의 증가에 따라 결정립의 평균 입경이 증대 되고 있다. 탄화붕소 분말을 메탄올 세척을 거치지 않는 경우 세척을 한 경우보다 더 큰 평균 결정립 크기를 가짐을 알 수 있는데 B₂O₃ 상의 휘발에 의해 유발되는 결정립의 조대화를 확인 할 수 있다.

Fig. 5와 6은 각각 메탄올 처리 전후 분말의 소결 온도에 따른 소결체의 미세구조를 보여주는 SEM 사진으로서 1950°C 이상의 소결인 경우에 완전 치밀화된 고밀도의 미세구조를 보여주고 있다. 메탄올 미처리 분말을 사용한 경우(Fig. 5)는 소결 온도 증가에 따라서 일부 조대화된 결정립이 다수 관찰 되고 있다. 메탄올 처리의 경우(Fig. 6)가 미처리된 경우(Fig. 5) 보다 작은 결정립을 가지며 조대화된 결정립이 거의 관찰되지 않는 균일한 크기의 결정립 분포를 나타냄을 잘 보여주고 있다.

Fig. 7과 8은 메탄올 처리 전후 분말의 소결 온도에 따른 소결체의 경도와 파괴인성을 보여주는 것으로서 경도의 경우(Fig. 7) 양자 모두 1950°C까지는 소결 온도 증가에 따라 증가하는 경향을 나타내고 완전 치밀화 이

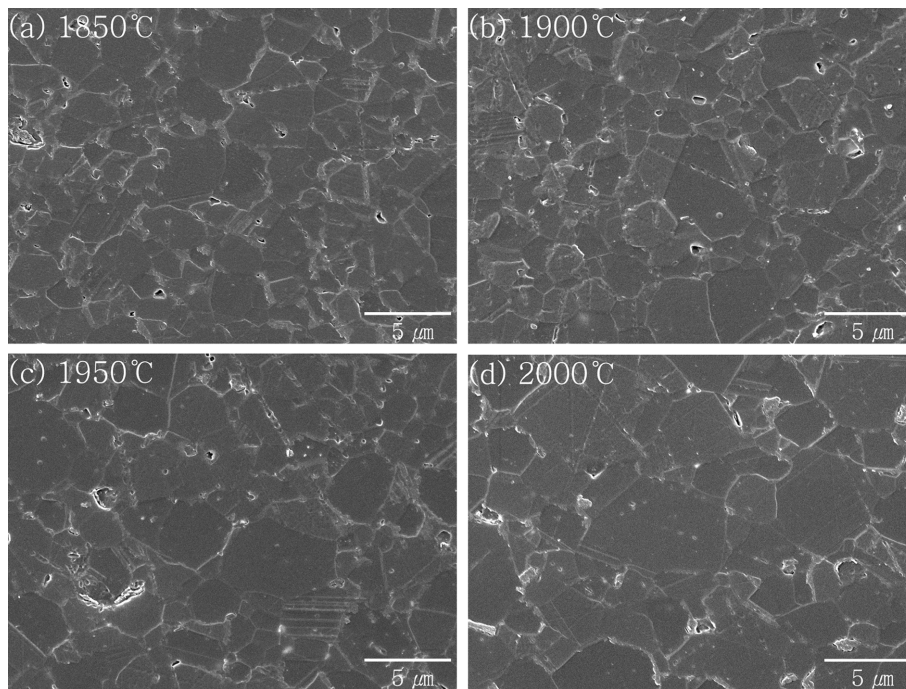


Fig. 5. SEM images of B_4C etched surface using commercial powder.

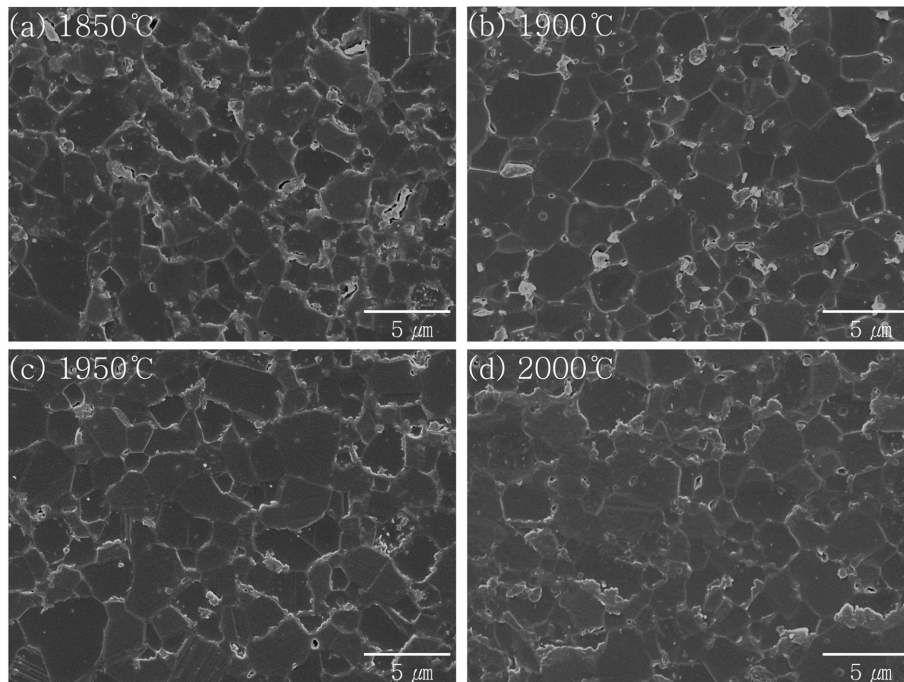


Fig. 6. SEM images of B_4C etched surface using methanol washed powder.

후에는 그 값이 수렴되고 있음을 알 수 있다. 하지만 메탄올로 세척된 분말의 경우가 그렇지 않은 경우보다 더 높은 경도 값을 나타내고 있는데 이는 평균 결정립과 미세구조 분석의 결과에서 알 수 있듯이 메탄올로 세척한 경우가 더 작은 평균 결정립과 균일한 미세구조를 갖기 때문이라 사료된다.

파괴인성의 경우(Fig. 8) 1900°C 이후는 소결 온도에 따라 소폭으로 증가되고 있지만 소결 온도에 따라 뚜렷한 차이를 나타내지는 않는다. 하지만 모든 소결 온도 조건에서 메탄올 세척을 통해 제조된 시편이 비처리 시편보다 30% 이상의 향상된 파괴인성 값을 나타내고 있다. 이는 미세구조 분석을 통해서 밝혀진 바와 같이 메

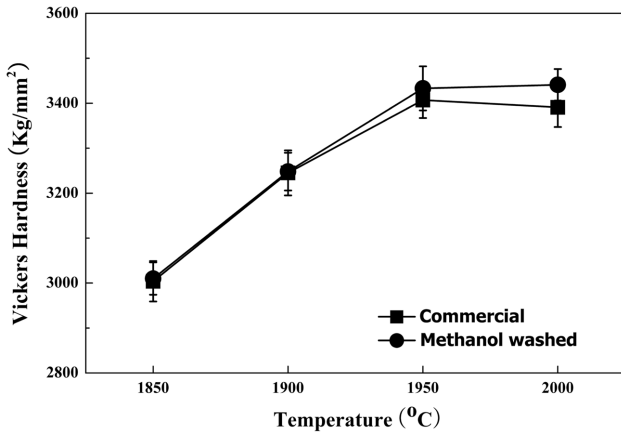


Fig. 7. Variation of Vickers hardness of commercial and methanol washed specimens with the sintering temperature.

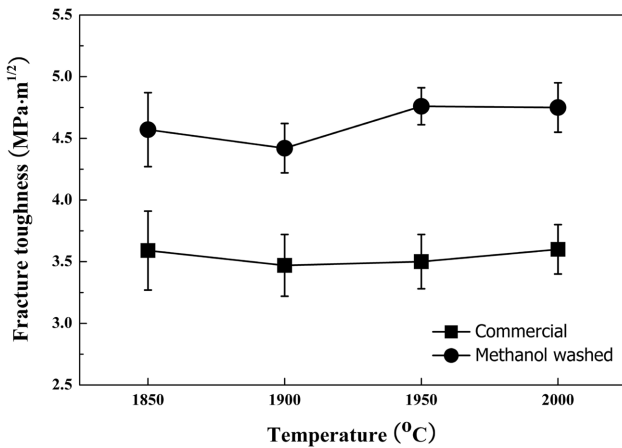


Fig. 8. Variation of fracture toughness of commercial and methanol washed samples with the sintering temperature.

탄을 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

방전플라즈마 소결법을 적용하여 메탄올로 세척된 탄화붕소 분말의 소결을 진행하여 전통적인 소결법 보다 낮은 온도에서 소결 조제의 첨가 없이도 99% 이상의 상대밀도를 가지는 완전 치밀화된 소결체를 제조할 수 있었다. 메탄올에 의한 탄화붕소 원료 분말은 세척은 분말의 표면에 형성되어 있는 B_2O_3 상을 효과적으로 제거할 수 있었다. 이러한 B_2O_3 상의 제거는 고온에서 기상을 통한 물질 이동을 억제하여 결정립의 조립화를 방지할 수 있을 뿐만 아니라 B_4C - B_4C 간의 직접적인 접촉

을 증대시켜 입계확산 및 체적확산을 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 있었고, 특히 파괴인성의 경우 30% 이상 물성이 증진됨을 확인할 수 있었다.

참 고 문 헌

- [1] F. Thevenot, "Boron carbide - a comprehensive review", J. Euro. Ceram. Soc. 6[4] (1990) 205.
- [2] J. Beauvy, "Stoichiometric limits of carbon-rich boron carbide phases", J. Less Common Metals 90[2] (1983) 169.
- [3] R.D. Allen, "The solid solution series, boron-boron carbide", J. Am. Chem. Soc. 75[14] (1953) 3582.
- [4] K. Niihara, A. Nakahira and T. Hirai, "The effect of stoichiometry on mechanical properties of boron carbide", J. Am. Ceram. Soc. 67[1] (1984) c13.
- [5] H. Lee and R.F. Speyer, "Pressureless sintering of boron carbide", J. Am. Ceram. Soc. 86[9] (2003) 1468.
- [6] M. Grujcic, 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] (2006) 730.
- [7] R.M. Spriggs and S.K. Dutta, "Sintering and related phenomena", G.C. Kuczynski, Ed., Vol. 6 (Plenum, NY, 1973) pp. 369-394.
- [8] R. Angers and M. Beauvy, "Hot-pressing of boron carbide", Ceram. Int. 10[2] (1984) 49.
- [9] C. Greskovich, and J.H. Rosolowski, "Sintering of covalent solids", J. Am. Ceram. Soc. 59[7/8] (1976) 336.
- [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] (1974) 453.
- [12] Y. Kanno, K. Kawase and K. Nakano, "Additive effect on sintering of boron carbide", J. Ceram. Soc. Jpn. 95[11] (1987) 1137.
- [13] V. Skorokhod Jr., M.D. Vlajic and V.D. Krstic, "Mechanical properties of pressureless sintered boron carbide containing TiB_2 phase", J. Mater. Sci. Lett. 15[15] (1996) 1337.
- [14] C.H. Lee and C.H. Kim, "Pressureless sintering and related reaction phenomena of Al_2O_3 -doped B_4C ", J. Mater. Sci. 27[23] (1992) 6335.
- [15] S.L. Dole, S. Prochazka and R.H. Doremus, "Microstructural coarsening during sintering of boron carbide", J. Am. Ceram. Soc. 72[6] (1989) 958.
- [16] H. Lee, W.S. Hackenberger and R.F. Speyer, "Sintering of boron carbide heat-treated with hydrogen", J. Am. Ceram. Soc. 85[8] (2002) 2131.