

Microstructure and mechanical properties of B₄C-SiC composites

Sung Min So^{*,**}, Kyoung Hun Kim^{*,†}, Joo Seok Park^{*}, Min Suk Kim^{**} and Hyung Sun Kim^{**}

^{*}Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Jinju 52851, Korea

^{**}Information Materials Lab. Materials Engineering, Inha University, Incheon 22212, Korea

(Received November 19, 2019)

(Revised December 9, 2019)

(Accepted December 12, 2019)

Abstract B₄C-SiC composites were fabricated using hot press sintering method without sintering additives at 1,900–2,000°C under a pressure of 40 MPa. The crystal phase, relative density, microstructure, and mechanical properties of B₄C-SiC composites were evaluated. When B₄C and SiC were uniformly dispersed in the composite, grain growth was inhibited, and a sintered body with a fine and uniform microstructure, with improved mechanical properties, was fabricated. The relative density of B₄C-SiC composites sintered under 2,000°C of temperature and 40 MPa of pressure was over 99.8%, and the bending strength and Vicker's hardness at 50 wt% of B₄C were 645 MPa and 30.6 GPa, respectively.

Key words B₄C, SiC, Composite, Hot press sintering, Microstructure, Mechanical properties

탄화붕소-탄화규소 복합체의 미세구조와 기계적 특성

소성민^{*,**}, 김경훈^{*,†}, 박주석^{*}, 김민숙^{**}, 김형순^{**}

^{*}한국세라믹기술원, 진주, 52851

^{**}인하대학교 신소재공학과, 인천, 22212

(2019년 11월 19일 접수)

(2019년 12월 9일 심사완료)

(2019년 12월 12일 게재확정)

요약 B₄C-SiC 복합체를 소결 첨가제 없이 일축가압소결법을 통해 제조하였으며 소결체의 결정상, 상대밀도, 미세구조 및 기계적 특성을 평가하였다. 제조된 B₄C-SiC 복합체에서 B₄C와 SiC는 균일하게 분산되어 결정립 성장을 억제하고 세밀하고 균일한 미세구조를 형성하였으며 이를 통해 B₄C-SiC 복합체의 기계적 특성을 향상시킬 수 있었다. 소결온도 2,000°C, 40 MPa 압력 조건에서 소결된 B₄C-SiC 복합체의 상대밀도는 99.8% 이상이었으며, B₄C 50 wt% 조성 복합체의 꺾임 강도와 비커스 경도는 각각 약 625 MPa과 30 GPa로 측정되었다.

1. 서론

탄화붕소(boron carbide, B₄C)는 경도, 강도, 내마모성, 탄성계수 같은 기계적 특성이 우수할 뿐만 아니라 다양한 산과 염기에 안정하며 중성자를 흡수할 수 있는 특성을 지니고 있기 때문에 내 마모 부품, 연마재와 같은 구조 세라믹스(engineering ceramics) 및 원자력 발전용 부품 소재 같이 산업 전반에 널리 응용되고 있는 비산화물 세라믹 재료이다[1-6]. 특히 다른 세라믹스에 비해 비중이(2.52) 낮아 개인용 방호구, 차량 및 비행기용 경량 세

라믹 방탄소재로도 응용이 기대된다[7]. 하지만 이러한 우수한 특성에도 불구하고 B₄C는 붕소(boron)와 탄소(carbon) 원자간 강한 공유결합을 하고 있기 때문에 낮은 가소성, 높은 슬립 저항성과 고온에서도 낮은 확산 계수를 보여 소결 중 물질 이동이 억제되어 치밀화 시키기 어려운 단점을 지니고 있다[1,3-6]. 따라서 치밀한 B₄C 소결체를 제작하기 위해서는 2,200°C 이상 온도에서 소결해야 하기 때문에 소결 온도를 낮출 수 있는 적절한 소결조제를 첨가하거나 열간가압소결(Hot-press sintering) 같은 가압소결 방법을 사용하는 것이 일반적이다[6,8].

B₄C의 가장 대표적인 소결조제인 붕소(boron)와 탄소(carbon)는 소결시 B₄C의 비화학양론 조성을 유도하여 입계의 표면에너지 낮추고 물질 확산을 촉진시켜 치밀

[†]Corresponding author

E-mail: khkim@kicet.re.kr

한 B₄C 소결체를 제조할 수 있게 해준다. 또한 고온에서 액상을 형성하는 소결조제를 첨가하면 액상소결을 통한 고밀도의 B₄C 소결체를 제작할 수 있다[6]. 하지만 이러한 소결조제의 첨가는 B₄C의 치밀화는 촉진시키지만 비화학양론적 B₄C가 형성되거나, 액상으로 인한 결정립계에 비정질 이차상의 생성을 유발시키고 결정립의 조대화를 촉진시켜 소결체의 기계적 특성이 저하되는 원인이 된다[6,9-13]. 반면 소결 중 생성되는 SiC, TiC, TiB₂, ZrB₂와 같은 탄화물(carbide)이나 붕화물(boride) 이차상은 B₄C 소결체의 파괴인성과 강도 증진에 효과가 있다고 알려져 있다[14-17]. 따라서 B₄C에 탄화물과 붕화물을 첨가하거나 소결 중 탄화물이나 붕화물 이차상을 형성할 수 있는 소결조제를 첨가함으로써 B₄C의 단점인 낮은 소결성과 파괴인성의 향상을 기대할 수 있다. 그 중에서 탄화규소(Silicon carbide, SiC)는 경도, 강도, 파괴인성 및 내마모성 같은 기계적 특성이 우수하고 높은 열전도도 및 열충격저항성 등 열적특성도 우수하기 때문에 B₄C와 복합체를 형성할 경우 B₄C나 SiC 단일체 세라믹스에 비해 낮은 온도에서 소결이 가능하고 강도 같은 기계적 특성을 증진시킬 수 있다[18,19]. 또한 B₄C-TiC/TiB₂/ZrB₂와 같은 다른 복합체 조성에 비해 상대적으로 밀도가 낮아 경량 구조재료 및 방탄소재로 응용이 가능하다.

본 연구에서는 B₄C-SiC 복합체를 별도의 소결조제 첨가 없이 열간가압소결(Hot press sintering) 방법으로 제조하고, 복합체 조성 변화에 따른 소결 특성의 변화와 이에 따른 미세구조 및 기계적 특성을 고찰하였다.

2. 실험 방법

상업적으로 이용 가능한 B₄C 분말(Grade HS, H. C. Stark, Germany)과 6H 구조를 가지는 α-SiC 분말(15C, Saint-Gobain, Norway)을 출발 원료로 사용하였다. B₄C-SiC 복합체는 B₄C 함량이 30, 50, 70 wt%가 되도록 하였으며 원료 분말을 에탄올 용매와 SiC 볼을 이용하여 12시간 볼밀링하여 균일하게 혼합하였다. 균일하게 혼합된 슬러리는 침전이 발생하지 않도록 hot plate 위에서 교반하면서 에탄올을 증발 시켰으며 그 후 건조로에서 24시간 완전 건조시켜 B₄C-SiC 혼합 분말을 준비하였다. 준비된 혼합 분말은 50 × 50 mm 소결용 graphite mold에 충전시킨 후 일축 가압 소결장치(SHP-30, Samyang Ceratech, Korea)를 이용하여 진공분위기에서 40 MPa의 압력을 가하며 1,900~2,000°C 온도로 1시간 소결하였다.

이렇게 제조된 소결체의 밀도는 Archimedes 방법을 통해 측정하였으며, X-ray 회절분석기(Smart Lab, Rigaku, Japan)와 raman spectroscopy 이용하여 결정구조 분석을 진행하였다. 그리고 각각의 시편을 diamond suspension으로 경면 연마 후에 Vicker's indentation 방법(ZHU 0.2, Zwick Roell, Germany)을 이용하여 10 kgf 하중 조건으로 경도를 측정하였으며 이때 발생한 균열의 길이를 측정하여 파괴인성을 계산하였다. 소결체의 강도는 시편을 3 × 4 × 40 mm로 가공한 후 만능시험기(Z050TN, Zwick Roell, Germany)를 이용하여 3점 측정 방법으로 측정하였다. 그리고 경면 연마된 시편을 Murakami agent로 etching한 후 0.1% KOH 용액 내에서 5 V, 0.1 A/cm²

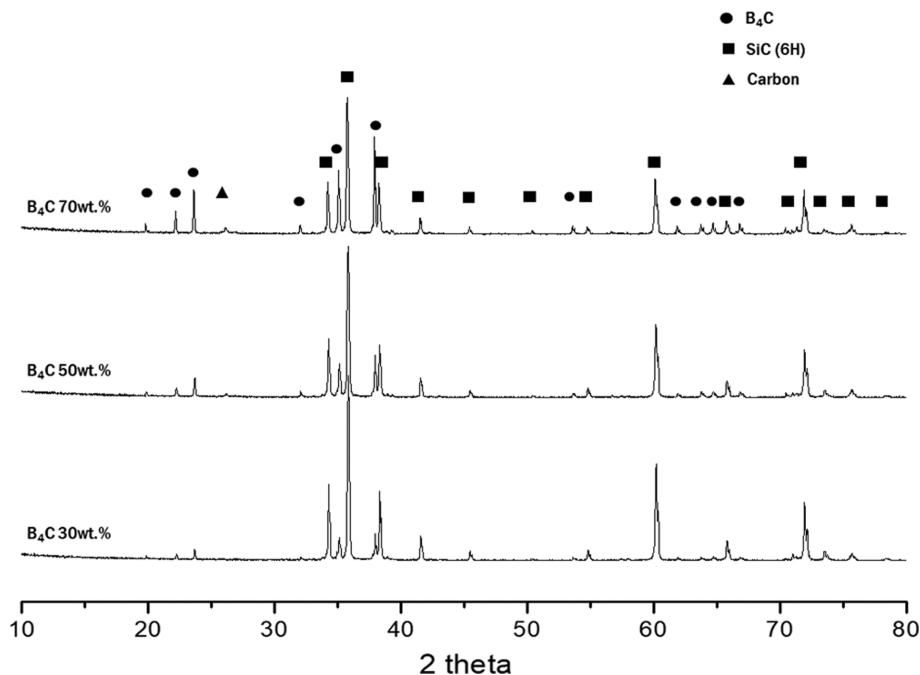


Fig. 1. XRD patterns of B₄C-SiC composites sintered at 2,000°C.

조건으로 전해 etching을 실시한 후 FE-SEM(JSM-7100F, Jeole, Japan)을 이용하여 소결체의 미세구조를 관찰하였다. 그리고 linear intercept 방법을 이용하여 평균 결정립의 크기를 구하였다.

3. 결과 및 고찰

Figure 1은 2,000°C 온도에서 소결한 B₄C-SiC 복합체의 XRD 상분석 결과를 보여주고 있다. B₄C-50, 70 wt% 조성에서는 출발 원료와 동일하게 6H 결정구조를 가지는 α-SiC와 Rhombohedral 구조의 B₄C가 혼합되어 있는 것을 확인할 수 있었으며 추가로 Carbon 상이 관찰되어 Carbon-rich 조성임을 알 수 있다. 그리고 XRD 분석결과에서는 알 수 없었지만 Fig. 2의 Raman spectra 분석을 통해 B₄C-30 wt% 조성의 경우 주 성분인 B₄C, 6H-SiC 외에 4H, 15R-SiC 결정상이 관찰되었다. Boron이나 B₄C가 첨가된 6H-SiC는 소결 중 4H로 상전이가 진행되면서 결정립 성장이 촉진되어 치밀화가 진행된다고 알려져 있다[13,19,20]. 따라서 B₄C-30 wt% 조성 복합체에 4H-SiC 상이 존재한다는 것은 SiC의 상전이에 의해 치밀화가 촉진되는 것을 의미한다. 하지만 다른 두 조성에서는 이러한 상전이 없이 입계 확산 및 체적확산을 통해 치밀화가 진행되는 것으로 판단된다.

소결온도에 따른 B₄C-SiC 복합체의 상대밀도를 Fig. 3에서 확인할 수 있다. 소결온도가 증가함에 따라 상대밀도 또한 함께 증가하며 소결온도 2,000°C에서 모든 복합체 조성에서 99.8% 이상의 상대밀도를 나타냈다. 그리고 B₄C 함량이 증가할수록 상대밀도는 낮아져 치밀화 온도가 증가하는 경향을 보였다. 이러한 결과는 XRD 분석에서 확인할 수 있듯이 B₄C 함량이 낮은 조성에서

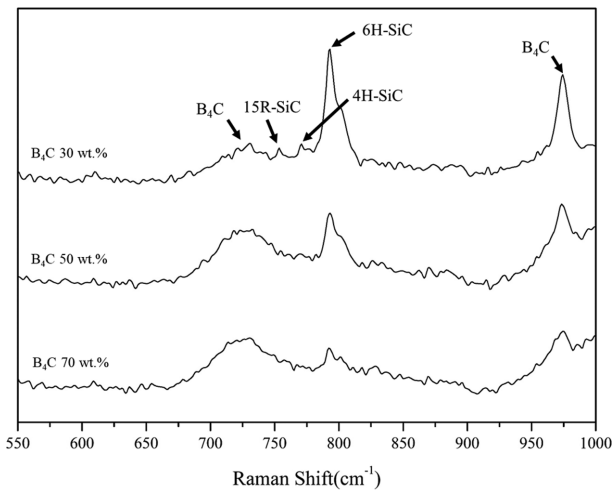


Fig. 2. Raman Shift of B₄C-SiC composites sintered at 2,000°C.

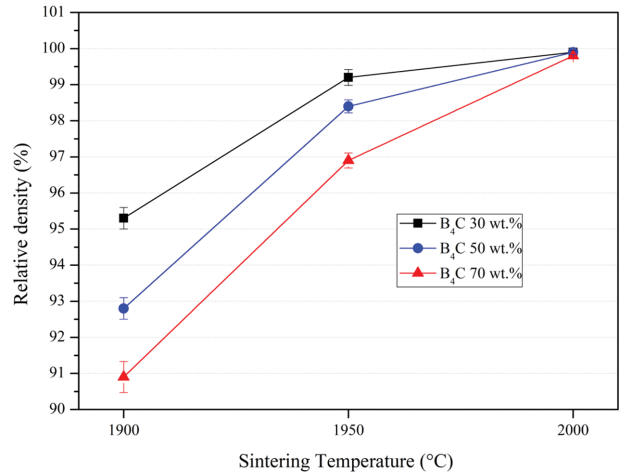


Fig. 3. Variation of relative density of B₄C-SiC composites as a function of sintering temperature.

는 SiC의 상전이를 통해 결정립의 성장과 치밀화가 비교적 쉽게 진행되기 때문인 것으로 보인다. 그리고 Murata와 Smoak(1978)는 2,000~2,100°C의 온도범위에서 α-SiC에 대한 B₄C의 용해도가 약 0.5 wt%로 보고하였다[21]. 따라서 B₄C의 함량이 0.5 wt%까지 증가할수록 B₄C와 SiC 입계의 표면에너지가 낮아지고 물질이동이 증진되어 SiC의 치밀화를 촉진시킬 수 있지만 첨가량이 용해도 이상이 되면 확산계수는 다시 낮아져 치밀화 속도는 느려지게 되기 때문에 B₄C-SiC 복합체에서 B₄C 함량이 증가할수록 치밀화 온도가 높아지는 것으로 사료된다[13].

Figure 4, 5, 6은 B₄C-SiC 복합체의 소결 온도에 따른 미세구조를 보여주는 FE-SEM 사진이다. 상대밀도 결과와 같이 소결 온도가 증가할수록 그리고 B₄C 함량이 적을수록 기공이 감소하고 치밀한 미세구조를 보이고 있다. 2,000°C 소결 시편의 미세구조(Fig. 6)를 보면 기공이 거의 없는 치밀하고 균일한 복합체를 이루고 있음을 알 수 있다. B₄C-30 wt% 조성에서는 Matrix를 이루는 SiC (64.69 vol%)에 B₄C 결정립이 균일하게 분포하고 있으며, B₄C-50, 70 wt% 조성에서는 B₄C matrix(56.02 vol%, 74.83 vol%)에 SiC 결정립이 분산되어 있는 것을 미세구조 사진을 통해 알 수 있다. 또한 B₄C 함량이 증가함에 따라 SiC의 결정립 성장은 억제되고 B₄C 결정립의 크기는 증가하는 경향을 관찰할 수 있었으며 이는 Fig. 7에 복합체 조성에 따른 평균 결정립 크기 결과를 통해 보다 자세히 확인할 수 있다. 평균 결정립의 크기와 SiC 결정립의 크기는 B₄C-50 wt% 조성에서 각각 1.26 μm, 0.99 μm로 가장 작았으며 B₄C 결정립의 크기는 B₄C-30 wt% 조성에서 1.48 μm로 가장 작게 측정되었다. 이는 B₄C와 SiC 결정립이 균일하게 분포하면서 SiC-SiC, B₄C-B₄C 간의 직접적인 접촉을 방해하여 결정립의 성장을 억제하기 때문인 것으로 판단된다. 그리고 B₄C 결정

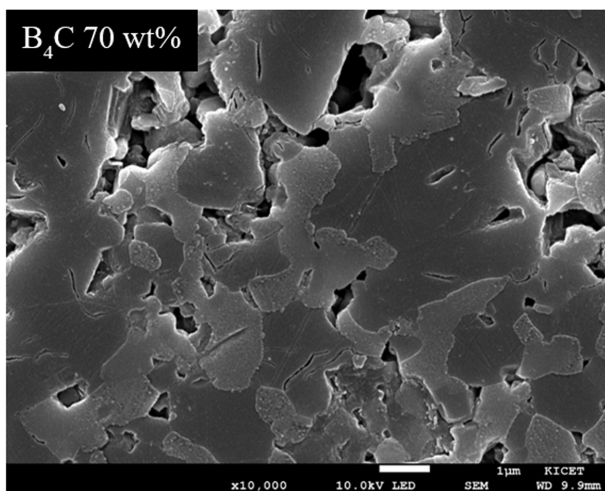
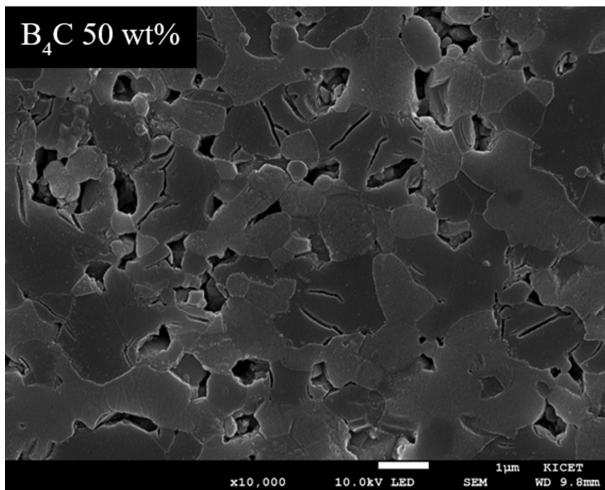
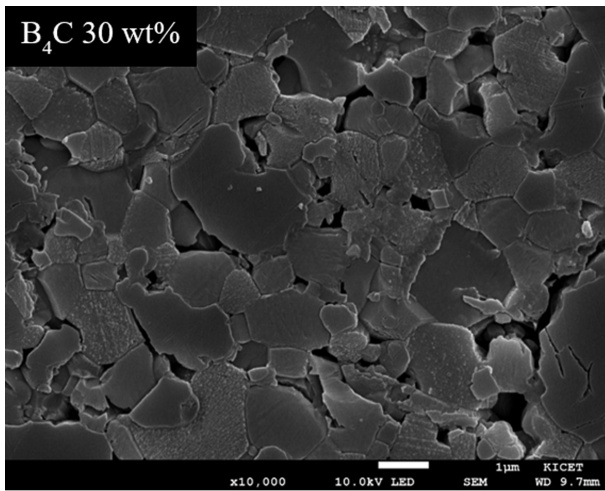


Fig. 4. SEM image of etched surface of B₄C-SiC composites sintered at 1,900°C.

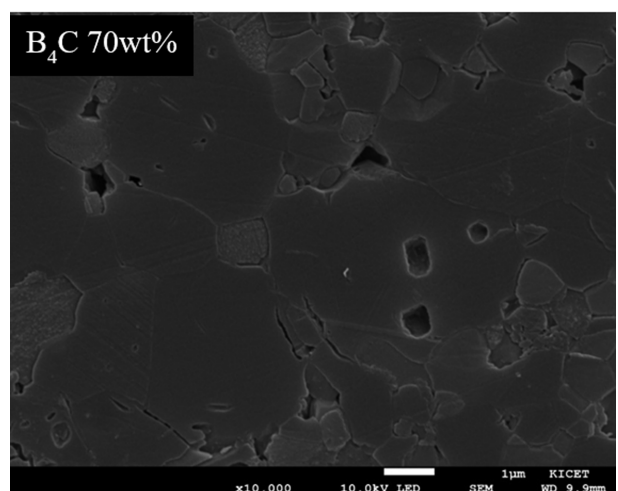
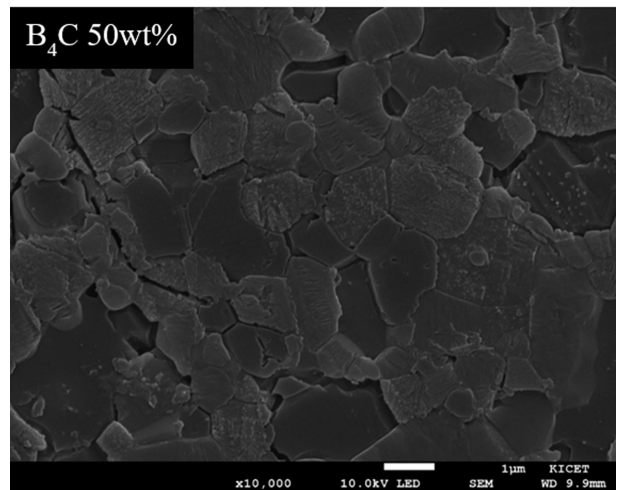
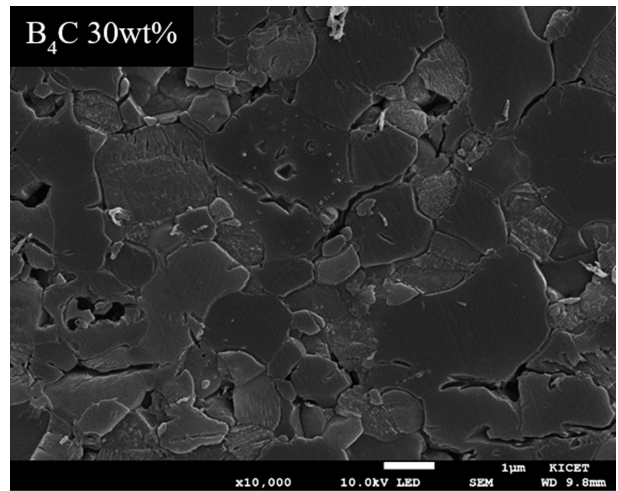


Fig. 5. SEM image of etched surface of B₄C-SiC composites sintered at 1,950°C.

립 크기가 SiC에 비해 큰 것은 boron과 carbon의 확산에 의한 B₄C 결정립 성장으로 인한 것으로 사료된다[19].

Figure 8은 소결온도에 따른 복합체의 비커스 경도 측정 결과 보여주고 있다. 경도는 소결온도가 높아짐에 따라 증가하는 경향을 보이고 있으며 이는 소결밀도의 증

가로 인한 것으로 상대밀도 그래프(Fig. 3)와 유사한 경향을 보이고 있다. 하지만 2,000°C 소결 시편에서는 소결밀도와 상관없이 B₄C 함량이 증가할수록 경도도 함께 증가하여 B₄C-70 wt% 조성에서 최대 30 GPa의 경도가 측정되었는데 이는 치밀화가 이루어지기 전까지는

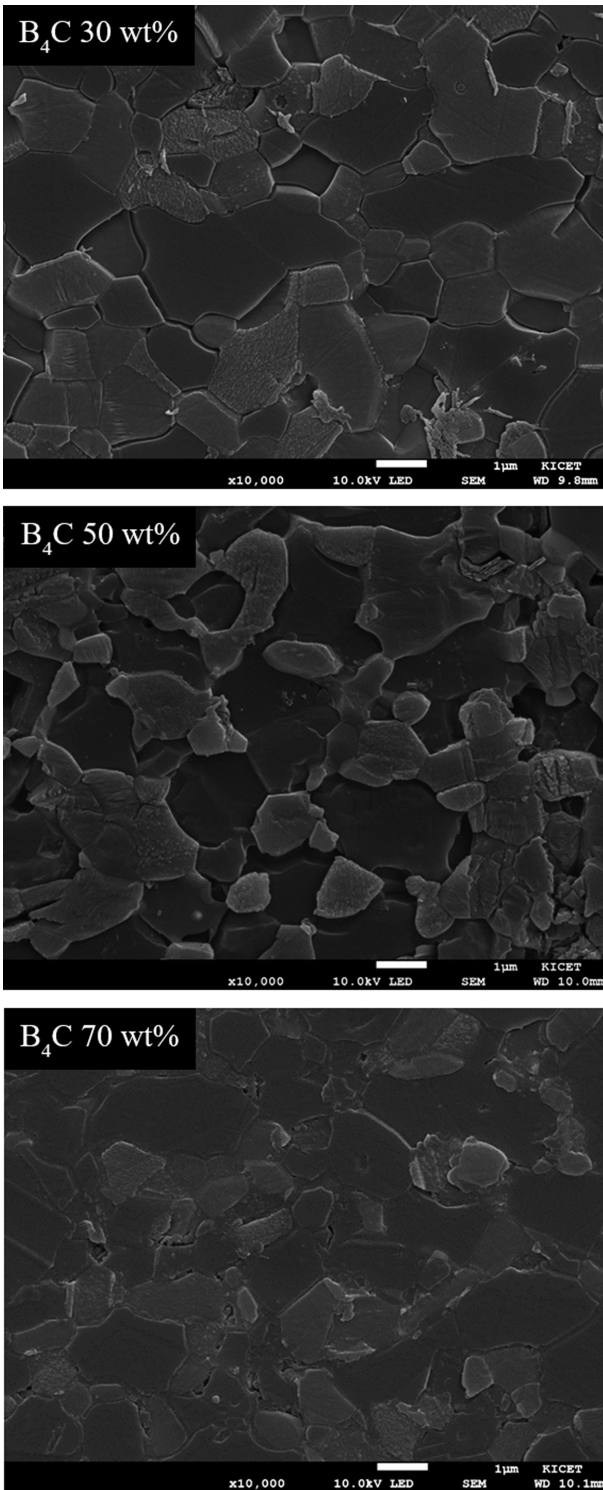


Fig. 6. SEM image of etched surface of B₄C-SiC composites sintered at 2,000°C.

소결체의 밀도에 의해 경도 값이 결정되었지만 치밀한 소결체에서는 SiC에 비해 상대적으로 경도가 높은 B₄C 함량이 증가할수록 경도도 함께 증진되는 것으로 보인다.

Figure 9는 B₄C-SiC 복합체의 꺾임강도를 측정한 결과로 소결온도 1,950°C까지는 모든 조성이 비슷한 꺾임

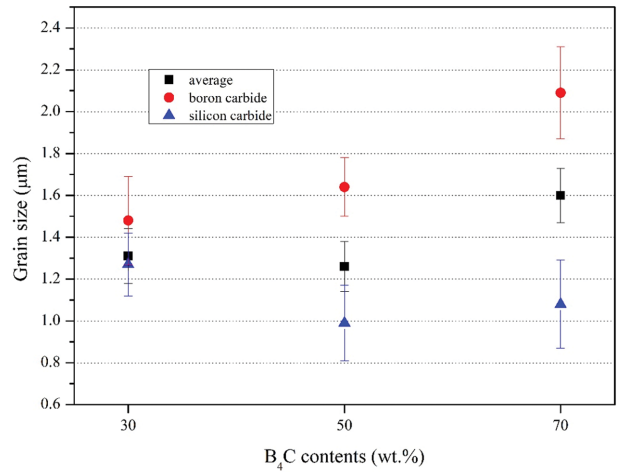


Fig. 7. Grain size of B₄C-SiC composites sintered at 2,000°C.

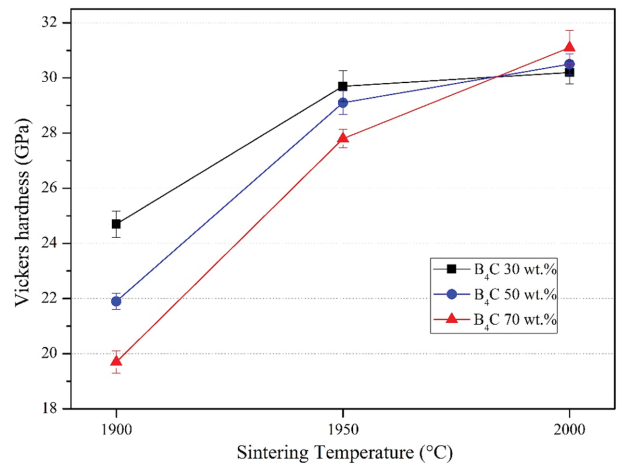


Fig. 8. Variation of Vickers hardness of B₄C-SiC composites as a function of sintering temperature.

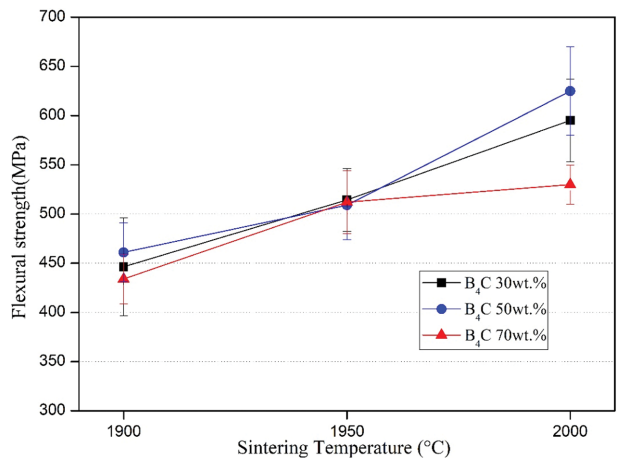


Fig. 9. Variation of flexural strength of B₄C-SiC composites as a function of sintering temperature.

강도 값을 보였지만 소결체가 치밀화되는 2,000°C 소결 시편의 경우 B₄C-50 wt% 조성에서 가장 높은 625 MPa

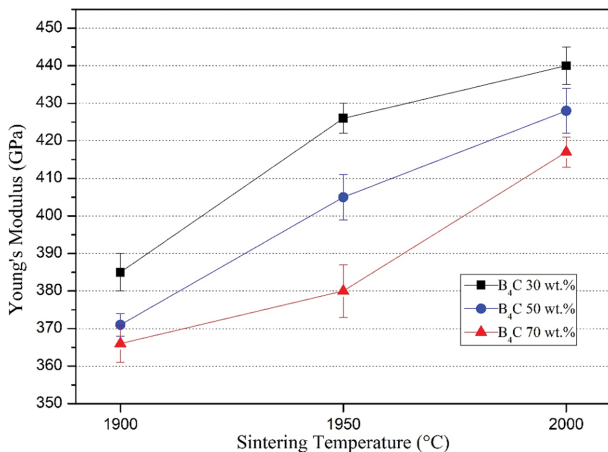


Fig. 10. Variation of Young's modulus of B₄C-SiC composites as a function of sintering temperature.

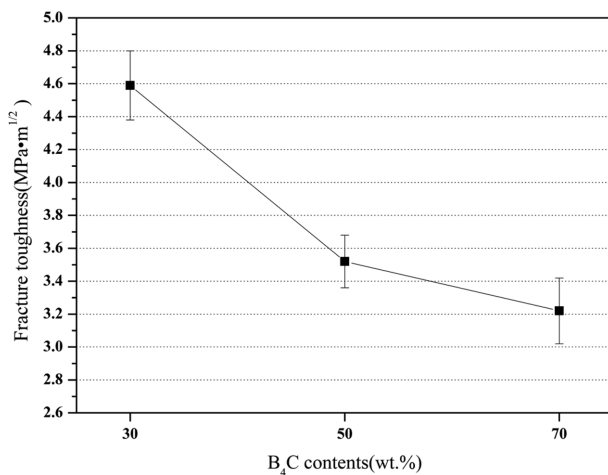


Fig. 11. Fracture toughness of B₄C-SiC composites sintered at 2,000°C.

의 꺾임강도 결과를 보였고 B₄C-70 wt% 조성에서 가장 낮은 560 MPa의 꺾임강도 값이 측정되었다. 이러한 강도 값의 변화는 평균 결정립 크기의 영향으로 보인다. B₄C의 함량이 30에서 50 wt%로 증가하면서 Fig. 7과 같이 평균 결정립 크기가 감소하였고 70 wt% 조성에서는 다시 증가하는 것을 알 수 있다. 탄성율은 Fig. 10과 같이 소결 온도가 증가할수록 B₄C의 함량이 적을수록 증가하였다. Figure 11은 2,000°C에서 소결된 B₄C-SiC 복합체의 B₄C 함량 변화에 따른 파괴인성의 변화를 보여주고 있다. B₄C-30 wt% 조성에서 가장 높은 값을 보였으며 B₄C 함량이 증가할수록 감소하는 경향을 보였다. 세라믹 복합체에서 강도 및 파괴인성은 matrix와 분산된 세라믹 입자간 열팽창계수 차이에서 발생하는 잔류 응력에 의해 증진된다고 알려져 있으며 이때 matrix의 열팽창계수보다 첨가된 입자의 열팽창계수가 큰 경우 matrix에 압축 잔류 응력이 작용하여 강도 및 파괴인성

이 증진 된다[22]. B₄C-30 wt% 조성의 경우 matrix를 구성하는 SiC($4.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)보다 B₄C($6.54 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)의 열팽창 계수가 크기 때문에 SiC에 압축 잔류 응력이 작용하기 때문에 상대적으로 가장 높은 파괴인성을 보이는 것으로 생각된다. 반면 B₄C-50, 70 wt% 조성은 B₄C가 matrix를 구성하기 때문에 첨가 조성인 SiC가 압축 응력을 받게 된다. 하지만 B₄C와 SiC의 열팽창계수의 차이는 다른 B₄C-ZrO₂/TiB₂ 같은 복합체에 비해 작기 때문에 잔류 응력에 의한 기계적 특성의 향상이 미미한 것으로 보이며 오히려 결정립 크기와 조성이 더 큰 영향을 주는 것으로 사료된다[18].

4. 결 론

Hot press sintering 방법을 이용하여 B₄C, α-SiC 분말을 소결 첨가제 없이 2,000°C 온도에서 소결하여 99.8% 이상의 상대밀도를 가지는 B₄C-SiC 복합체를 제조할 수 있었다. B₄C-SiC 복합체의 치밀화는 SiC 함량이 높은 B₄C 30 wt% 조성에서 SiC의 상변화와 함께 촉진되었으며, B₄C 함량이 높아질수록 SiC 상전이는 관찰되지 않고 입계 및 체적 확산에 의해 진행되었다. 또한 B₄C-SiC 복합체의 기계적 특성은 소결체의 상대밀도와 미세구조 그리고 잔류 응력에 의해 결정되는 것을 확인하였다. 꺾임강도는 미세구조에서 평균 결정립 크기가 가장 작은 B₄C 50 wt% 조성이 가장 높은 값을 보이며 결정립 크기에 반비례하는 것을 확인하였다.

References

- [1] F. Thevenot, "Boron carbide - a comprehensive review", J. Eur. Ceram. Soc. 6 (1990) 205.
- [2] L. Vargas Gonzalez, R.F. Speyer and J. Campbell, "Flexural strength, fracture toughness, and hardness of silicon carbide and boron carbide armor ceramics", Int. J. Appl. Ceram. Technol. 7 (2010) 643.
- [3] H. Lee and R.F. Speyer, "Pressureless sintering of boron carbide", J. Am. Ceram. Soc. 86 (2003) 1468.
- [4] T.K. Roy, C. Subramanian and A.K. Suri, "Pressureless sintering of boron carbide", Ceram. Int. 32 (2006) 227.
- [5] R. Telle, L.S. Sigl and K. Takagi, "Boride-based hard materials, in: Handbook of Ceramic Hard Materials" (Wiley-VCH Verlag GmbH, 2000) p. 802.
- [6] A.K. Suri, C. Subramanian, J.K. Sonber and T.C.R.C. Murthy, "Synthesis and consolidation of boron carbide: a review", Int. Mater. Rev. 55 (2010) 4.
- [7] M. Grujicic, B. Pandurangan, K.L. Koudela and B.A. Cheeseman, "A computational analysis of the ballistic performance of light-weight hybrid composite armors", Appl. Surf. Sci. 253 (2006) 730.
- [8] R. Angers and M. Beauvy, "Hot-pressing of boron car-

- bide”, *Ceram. Int.* 10 (1984) 49.
- [9] C. Greskovich and J.H. Rosolowski, “Sintering of covalent solids”, *J. Am. Ceram. Soc.* 59 (1976) 336.
- [10] X. Zhang, Z. Zhang, W. Wang, H. Che, X. Zhang, Y. Bai, L. Zhang and Z. Fu, “Densification behaviour and mechanical properties of B_4C -SiC intergranular/intragranular nanocomposites fabricated through spark plasma sintering assisted by mechanochemistry”, *Ceram. Int.* 43 (2017) 1904.
- [11] C. Cheng, K.M. Reddy, A. Hirata, T. Fujita and M. Chen, “Structure and mechanical properties of boron-rich boron carbides”, *J. Eur. Ceram. Soc.* 37 (2017) 4514.
- [12] J.E. Zorzi, C.A. Perottoni and J. Da Jornada, “Hardness and wear resistance of B_4C ceramics prepared with several additives”, *Mater. Lett.* 59 (2005) 2932.
- [13] M.S. Datta, A.K. Bandyopadhyay and B. Chaudhuri, “Sintering of nano crystalline α silicon carbide by doping with boron carbide”, *Bull. Mater. Sci.* 25 (2002) 181.
- [14] V. Skorokhod and V.D. Krstic, “High strength-high toughness B_4C - TiB_2 composites”, *J. Mater. Sci. Lett.* 19 (2000) 237.
- [15] K. Sairam, J.K. Sonber, T.S.R.C. Murthy, C. Subramanian, R.C. Hubli and A.K. Suri, “Development of B_4C - HfB_2 composites by reaction hot pressing”, *Int. J. Refract. Metals Hard Mater.* 35 (2012) 32.
- [16] M.S. Asl, M.G. Kakroudi and B. Nayeibi, “A fractographical approach to the sintering process in porous ZrB_2 - B_4C binary composites”, *Ceram. Int.* 41 (2015) 379.
- [17] A. Li, Y. Zhen, Q. Yin, L. Ma and Y. Yin, “Microstructure and properties of $(SiC, TiB_2)/B_4C$ composites by reaction hot pressing”, *Ceram. Int.* 32 (2006) 849.
- [18] Z. Zhang, X. Du, W. Wang, Z. Fu and H. Wang, “Preparation of B_4C -SiC composite ceramics through hot pressing assisted by mechanical alloying”, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 41 (2013) 270.
- [19] B.M. Moshtaghioun, A.L. Ortiz, D. Gómez-García and A. Domínguez-Rodríguez, “Toughening of super-hard ultra-fine grained B_4C densified by spark-plasma sintering via SiC addition”, *J. Eur. Ceram. Soc.* 33 (2013) 1395.
- [20] K. Raju and D. H. Yoon, “Sintering additives for SiC based on the reactivity: a review”, *Ceram. Int.* 42 (2016) 17947.
- [21] Y. Murata and R.H. Smoak, “Densification of silicon carbide by addition of BN, BP and B_4C and correlation to their solid solubilities”, in *Proceedings of the International Symposium on Factors in Densification and Sintering of Oxide and Non oxide Ceramics (Japan: Hakone) (1978) 382.*
- [22] M. Taya, S. Hayashi, A.S. Kobayashi and H.S. Yoon, “Toughening of a particulate-reinforced ceramic-matrix composite by thermal residual stress”, *J. Am. Ceram. Soc.* 73 (1990) 1382.