

B₄C의 소결에 관한 연구

오정훈 · 오근호 · 이종근
김도경 · 이준근 · 김종희
한양대학교 무기재료공학과
한국과학기술원 재료공학과
(1984년 12월 6일 접수)

A Study for the Sintering of Boron Carbide

J. H. Oh, K. K. Orr and C. K. Lee

D. K. Kim*, J. K. Lee* and C. H. Kim*

Dept. of Inorganic Materials Eng., Han Yang Univ.

*Dept. of Materials Science and Engineering, KAIST

(Received 6 Dec., 1984)

ABSTRACT

Hard, shaped bodies are made by sintering a cold-pressed compact of a boron carbide compound which contains a densification aid.

Titanium diboride and carbon were used as a densification aid in a range of 1% to 10% by weight.

The effects of sintering temperature and additives on linear shrinkage, porosity, hardness, bend strength and microstructure were examined.

The initial particle size dependence on the sintered density was also discussed.

1. 서 론

Boron과 Carbon이 강한 공유결합을 하여 이루어진 Boron Carbide는 약 9.5의 경도값(strength/weight)이 우수하며 특히 내마모성은 SiC나 W, V족의 천연금속군에 속하는 탄화물에 비해 월등히 높은값을 나타낸다⁽¹⁾.

또 Boron Carbide는 열기전력이 커서 고온열전대로 사용되며, 증청자 흡수능력이 우수하여 핵발전용 원자로에서 증청자제어봉으로 사용된다. 그리고 최근에는 방탄판(ballistic armor plate)으로 쓰이는 매우 중요한 재료이다⁽²⁾.

이러한 우수한 특성을 지닌 Boron Carbide의 소결을 통한 치밀화는 고온, 고압하에서만 이루어졌었으나⁽³⁾ 최근에는 소결촉진제의 활발한 연구로 상압하에서의 소결도 많이 진행되고 있다.

비슷한 화합물인 탄화규소의 경우 Prochazka⁽⁴⁾가 탄화규소의 분말에 B와 C를 소결촉진제로 첨가하여 상압소결에 처음 성공하였고, 그후 Lange와 Gupta⁽⁵⁾는 B₄C와 C를 소결촉진제로 사용하여 탄화규소의 소결을 성공하였다. 이러한 탄화규소의 소결성공은 역시 Boron Carbide에서도 상압소결의 가능성을 지시하였다.

이 때 소결촉진제의 역할은 다음과 같은 이론적 근거에 기인한다.

- (1) 액상을 형성하여 물질이동이 빠른 액상을 통하여 확산이 진행되게 함으로써 소결을 촉진시키는 역할
- (2) 고상-액상간의 표면에너지를 낮추거나 고상-고상간의 표면에너지를 높여서 평형이면각(dihedral angle)을 크게하여 열역학적 방해요인을 제거함으로써 소결을 촉진시키는 역할.

(3) 입계에 작용하여 입자성장을 저지하여 소결을 촉진시키는 역할 등으로 구분할 수 있다.

본연구는 분말상태의 Boron Carbide와 1900°C에서 공융점을 형성하는 TiB₂⁽⁶⁾를 첨가함으로써 액상을 수반하는 소결로 코밀도의 Boron Carbide를 제조하는 것과, 역시 소결촉진제인 C⁽⁷⁾,⁽⁸⁾를 첨가함으로써 입계에 작용하여 입자성장을 저지하여 소결을 촉진시키는 두 방법의 Boron Carbide 소결과 관계되는 것이다.

불성촉진은 소결촉진제의 종류, 함량, 소결온도에 따른 기공율, 수축율, 석입강도(MOR) 및 미세구조, 그리고 미세경도값을 측정하고 이를 통하여 Boron Carbide의 소결에 미치는 여러인자를 규명하고 상호연관성을 검토하였다.

2. 실험방법

2-1. 초기원료

초기원료로 사용된 Boron Carbide는 독일 Electro-Schmelzwerk Kepton사의 제품으로 순도는 99%이상, B와 C의 함량은 각각 77~79%, 23~21%이었다.

초기원료분말을 Tungsten Carbide로 만들어진 ball mill을 사용하여 6시간과 48시간동안 분쇄하여 2-3 μ m의 입자크기를 가진 A시료와 1 μ m 이하의 입자크기를 가진 B시료를 만들었다.

2-2. 소결촉진제의 첨가와 성형

소결촉진제로 사용한 TiB₂는 서독 Electro Schmelzwerk Kepton사의 Titanboride이었으며, C는 Fisher Scientific Company의 Carbon lampblack이었다. 이러한 TiB₂와 C를 각각 입자크기가 다른 A, B 시료에 TiB₂는 1~10w/o, 그리고 C는 1~5w/o첨가한후 아세톤을 혼합매체로 polypropylene 병에 넣고 6시간 습식혼합 후 건조시켰다.

혼합된 시료는 40×7×4mm의 직육면체 모양의 틀에 넣고 유압압축기를 사용하여 3000kg/cm²의 단력으로 건식성형하였다. Table 1에 혼합시료의 조성표를 나타내었다.

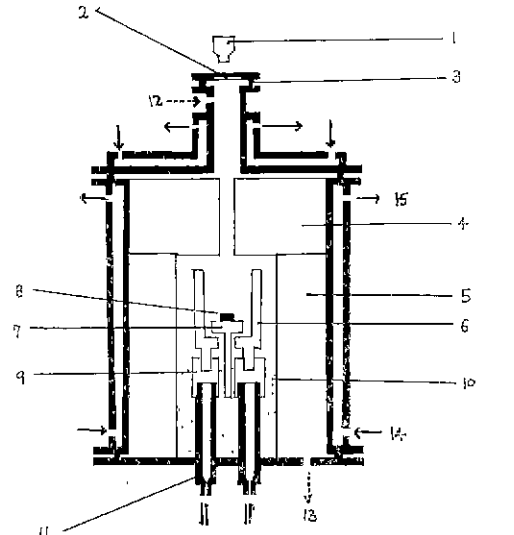
2-3. 소결실험

소결실험은 Fig. 1와 같은 수직흑연저항로에서 실시하였다.

소결은 상압의 Ar 분위기에서 승온속도 15°C/min로 1950~2150°C의 소결범위에서 50°C 간격으로 소결하였다. 이때 유지시간은 각각 30분으로 일정하게 하였고 온도는 흑연의 emissivity를 고려하여 보정된 optical pyrometer로 측정하였다.

Table 1. Batch Composition of Each Speciman.

Sample Sign	Additive (w/o)		
	B ₄ C	TiB ₂	C
A-1	100	0	
A-2	99	1	
A-3	95	5	
A-4	90	10	
A-5	99	1	
A-6	95	5	
B-1	100	0	
B-2	99		1
B-3	95		5
B-4	90	10	
B-5	99		1
B-6	95		5



- 1. Optical Pyrometer.
- 2. Quartz Glass.
- 3. O-Ring.
- 4. Graphite Felt.
- 5. Graphite Felt.
- 6. Graphite Heating Element.
- 7. Graphite Support Pin.
- 8. Sample.
- 9. Graphite Connector.
- 10. Carbon Black.
- 11. Water Cooled Brass Electrode.
- 12. Gas Inlet. (Ar)
- 13. Gas Outlet. (Ar)
- 14. Cooling Water Inlet.
- 15. Cooling Water Outlet.

Fig. 1. Schematic diagram of graphite heating element furnace.

2-1. 특성조사

각 온도에서 소결된 시편을 소결전과 소결후의 길이 폭, 두께를 Starrett Co.의 micrometer를 사용하여

1/100cm 까지 측정하여 선수축율($\Delta L/L_0$)을 구하였다.

기공율은 KSL 3114에 의하여 측정하였다. 또 소결된 시편의 입자크기, 소결온도, 첨가제의 영향에 따른 미세구조의 분석을 위해 ETEC. Co.의 주사전자현미경을 사용하였고 가속전압은 20KV였다.

그리고 미세경도의 측정은 각 온도에서 소결된 시편을 30, 15, 6 μ m의 diamond disc로 연마하고 1 μ m의 diamond paste로 미세연마한후 Tukon. Co.의 Vicker's 정도측정기를 사용하여 측정하였으며 한 시편에 대해 15번의 측정치를 구하여 그 평균치를 미세경도값으로 택하였다.

상온적임강도(MOR)는 40 \times 7 \times 4mm의 직육면체시편을 미국 Instron. Co.의 Instron model 1127을 사용하여 3-point bending test를 행하였다. 이때 span의 길이는 30mm, loading speed는 0.5mm/min였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 소결온도에 대한 수축율의 변화

각 온도에서 소결한 Boron Carbide 시편의 수축율 변화는 Fig. 2와 같다.

A, B 시료에 소결촉진제를 넣고 소결한 시편의 수축율을 비교하면 A 소결체의 수축율은 1950 $^{\circ}$ C \sim 2100 $^{\circ}$ C 까지 느리고 일정한 비율로 증가한 반면 2100 $^{\circ}$ C \sim 2150 $^{\circ}$ C에서는 첨가제에 상관없이 급격한 증가를 보였다. 그러나 B 소결체의 수축율은 2000 $^{\circ}$ C \sim 2150 $^{\circ}$ C 까지 일정한 비율로 높은 증가를 보였다. 이는 M. A. Kuzenkova 등⁽¹⁾이 Boron Carbide의 상압소결의 한 방법으로 제시한 초기시료를 활성화하여 소결하는 방법을 감안하면, A 시료의 경우에는 1950 \sim 2100 $^{\circ}$ C 까지 분말의 활성화가 이루어지지 않아 Boron Carbide의 자체소결이 이루어지지 않았고 소결촉진제의 영향만으로 소결이 진행되었으리라 생각된다.

그리고 2100 $^{\circ}$ C \sim 2150 $^{\circ}$ C의 경우에서 순수한 Boron Carbide 소결체도 소결촉진제를 첨가한 시편의 경우에 비하면 적지만 1950 $^{\circ}$ C \sim 2100 $^{\circ}$ C까지의 수축율에 비해 높은 수축율을 나타내었다. 이것은 고온에서 약간의 자체소결이 진행됨으로서 수축율의 증가에 영향을 미쳤으리라 생각된다.

또 B 시료의 경우에는 A 시료에 비해 저온에서부터 급격한 수축율의 변화를 보였다. 이는 A 시료에 비해 처음부터 시료의 활성화를 통한 소결과 소결촉진제를 통한 소결촉진의 효과가 동시에 나타난 것으로 생각된다.

그리고 A, B 시료에서 소결촉진제로 C를 첨가한 경

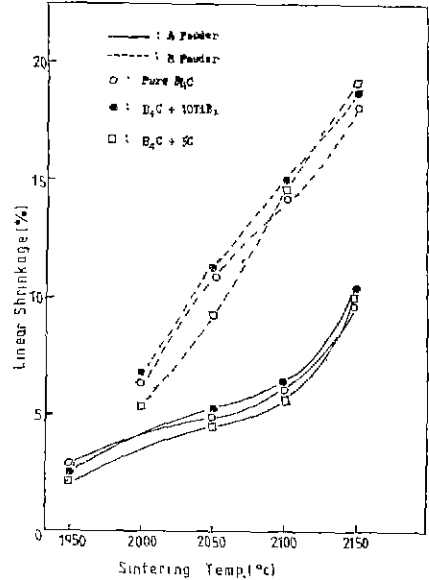


Fig. 2 The linear shrinkage VS sintering temperature.

우에서는 순수한 Boron Carbide 소결체에 비해 적은 수축율을 나타내었다. 이는 똑같은 양의 첨가제를 넣는 경우 입자가 미세할수록 그 전체적인 표면적이 커지게 되는데 이로인한 반응면적의 증가로 인해 입자가 미세할수록 소결과정은 낮은 온도에서부터 일어날 것이라는 생각을 할 수 있다. 이러한 이유로 2100 $^{\circ}$ C까지 C가 소결촉진의 효과를 보이지 않고 오히려 C의 큰 입자가 소결의 방해요인으로 작용한 것으로 생각된다. 이는 C를 첨가한 소결체가 2100 $^{\circ}$ C 이상에서 급격한 수축율을 나타냄으로서 C가 2100 $^{\circ}$ C 이상에서 소결촉진의 효과를 나타내는 것으로 생각할 수 있다.

또 TiB₂를 소결촉진제로 사용한 경우에는 모든 온도에서 높은 수축율을 보이고 있는데, 이는 TiB₂와 Boron Carbide가 1900 $^{\circ}$ C부터 공융점을 형성하여 C를 첨가한 소결체에 비해 상대적으로 낮은 온도에서 소결촉진의 효과를 보임으로서 나타나는 현상으로 생각된다.

조성비에 따른 변화는 Fig. 3에서 나타난것과 같이 TiB₂ 10 w/o, C 5w/o를 첨가했을 때 가장높은 수축율을 나타내었다.

3-2. 소결온도에 대한 기공율의 변화

온도에 대한 기공율의 변화물 Fig. 4와 Fig. 5에 나타내었다.

먼저 Fig. 4를 보면 온도가 증가함에 따라 첨가제에 상관없이 기공율은 감소하고 있음을 알 수 있다. 그러나 Fig. 5와 비교해보면 감소폭선은 현저히 느리며 이

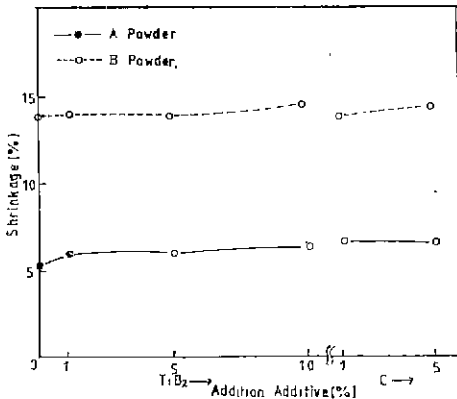


Fig. 3. Effect of TiB₂ and C content on linear shrinkage with A and B powder, sintered at 2100°C 30 minutes.

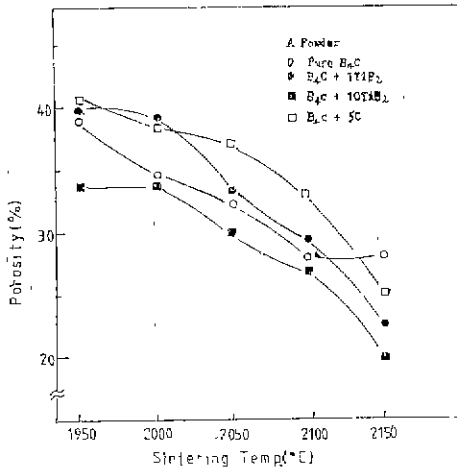


Fig. 4. Variation of porosity with sintering temperature.

는 기공율도 수축율의 경우와 마찬가지로 초기시료가 활성화 되어있지않으면 소결속진 효과만으로는 소결체를 치밀화시키지 못할을 말한다. 또 첨가제를 첨가한 경우에는 2100°C 이상에서 급격한 기공율의 저하를 보이고 있지만 순수한 Boron Carbide 소결체는 거의 기공율의 저하를 보이지 않았다. 이것은 German 등⁽⁹⁾이 주장한 순수한 붕소의 소결에서 밀도의 증가는 없고 neck size 만 커진다는 보고와 일치한다. 즉 순수한 Boron Carbide의 상압소결은 시료자체의 활성화를 통하지 않고서는 큰 소결효과를 기대할 수 없음을 말한다.

Fig. 5는 소결온도에 대한 B시료소결체의 기공율

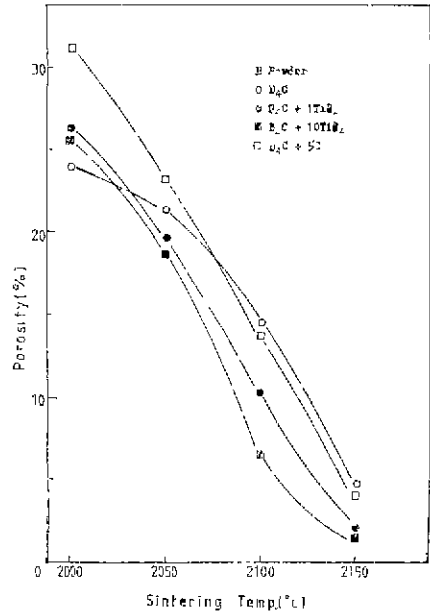


Fig. 5. Variation of porosity with sintering temperature.

이다.

일반적으로 수축율과 비슷한 경향을 보여주고 있고 A시료의 소결체에 비해 B시료는 시료의 미분쇄로 인한 활성화로 Boron Carbide 자체소결과 소결속진제의 소결작용이 동시에 일어나 2000°C부터 큰 기공율의 감소를 보여주는 것으로 생각된다. 특히 2000°C에서의 순수한 Boron Carbide 소결체의 기공율이 가장 낮은 이유는 첨가제의 입도(-44 μ m)크기가 시료의 입도(1 μ m)에 비해 일등히 큰것을 감안하면 순수한 Boron Carbide 시료의 초기밀도(green density)가 높은 것에 원인이 있는것으로 생각된다.

3-3. 소결온도에 대한 미세경도의 변화

상압소결한 Boron Carbide 소결체의 미세경도값은 정확한 보고가 없으나 Boron Carbide 자체경도값은 3000~5000kg/mm²이다.

온도와 조성에 따른 미세경도값의 변화는 Fig. 7과 Fig. 8에서 나타내었다.

Fig. 7을 보면 A시료의 소결체는 온도의 증가에 따라 일정한 비율로 미세경도 값이 증가하고 B시료의 소결체는 2100°C 이상에서 더욱 급격한 증가를 보여주고 있다. 이는 B시료가 A시료에 비해 활성화되어 더 큰 소결효과를 나타낸것으로 생각된다.

그리고 2100°C~2150°C의 경우 10 w/o의 TiB₂를 소결속진제로 첨가한 B시료 소결체의 미세경도값이

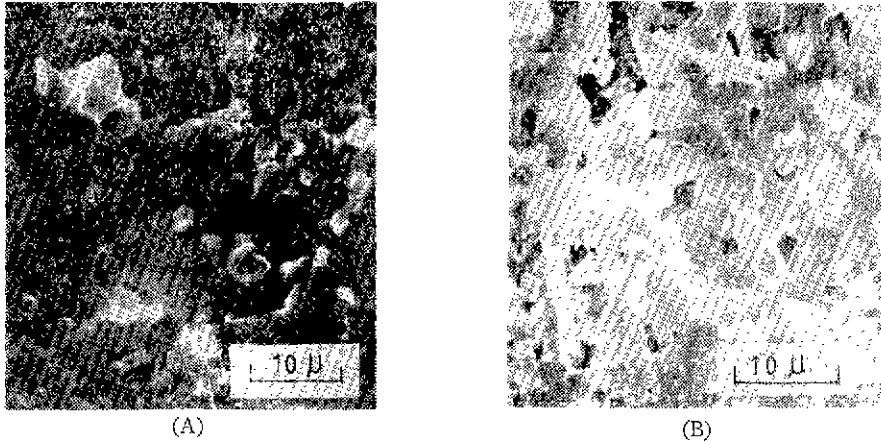


Fig. 6. Fractographs of sintered $B_4C+10w/o TiB_2$ for 30 minutes. (A) at $2100^\circ C$, (B) $2150^\circ C$

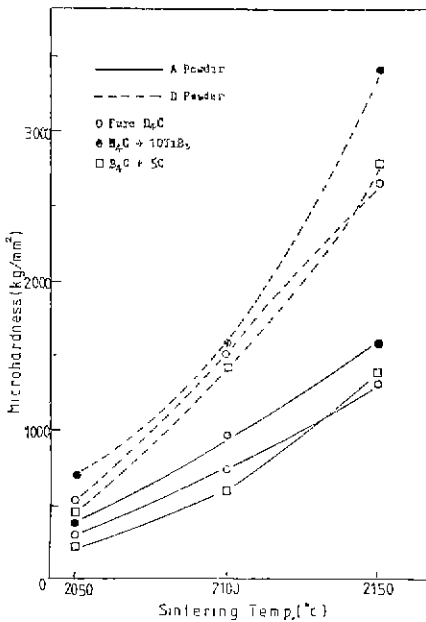


Fig. 7. Variation of microhardness with sintering temperature.

큰 증가를 보인것은 Fig. 6에서 보여주는 것과 같은 비정상입자성장과 TiB_2 자체경도값에 원인이 있는 것으로 생각된다. 즉 비정상입자는 강도의 경우에 있어서는 응력집중의 원인이 되어 기계적 강도값을 저하시키지만^{(10), (11)}, 경도의 경우에는 재료변형에 관한 저항도를 나타내며 평균입자가 커지는 동시에 입자가 크게 성장되기때문에 입자간의 물립현상이 가중되어 재료변형에 대한 저항도를 높여 경도를 증가시키는 것으로 생각된다.⁽¹²⁾

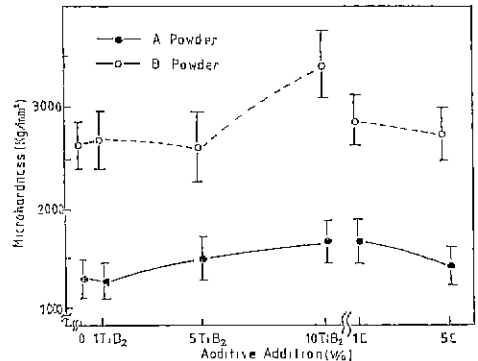


Fig. 8. Effect of TiB_2 and C content on microhardness with powder A and B sintered at $2150^\circ C$ 30 minutes.

또한 TiB_2 의 자체경도값은 $2500kg/mm^2$ 으로 $B_4C+10w/o TiB_2$ 시편의 경도증가에 영향을 미쳤으리라 생각된다.

조성비에 따른 미세경도값은 $TiB_2 10w/o$ 첨가시에 가장 높은값을 나타내었다. 그리고 C를 소결촉진제로 사용한 경우에는 오히려 1w/o를 첨가한 시편이 5w/o를 첨가한 시편에 비해 높은 미세경도값을 나타내었다 이는 본 실험에서 첨가한 C의 입자크기가 시료의 입자에 비해 월등히 큰것에 원인이 있는것으로 생각되며, 이는 K.A. Schwetz 등이 3w/o의 C첨가시에 가장 높은 물성값을 얻었다는 보고와 상통하는 것으로 생각된다.

3-4. 온도에 대한 미세경도와 수축율의 관계

B시료에 있어서 온도에 대한 미세경도와 수축율의 관계는 Fig. 9에서 나타내었다.

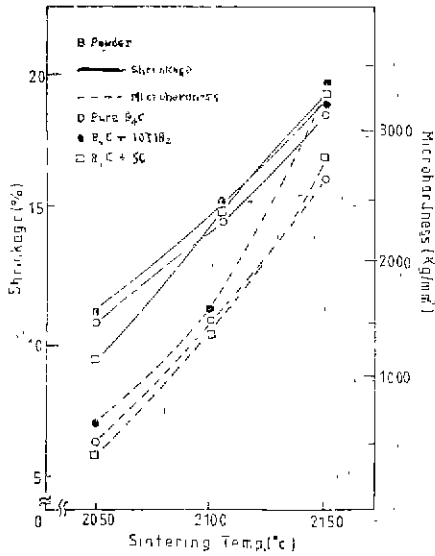


Fig. 9. Variation of shrinkage and microhardness with sintering temperature

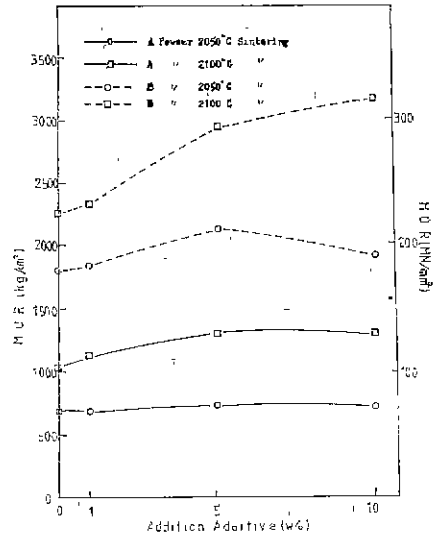


Fig. 10. Effect of TiB₂ content on MOR with A and B, sintered at 2100, 2150°C

온도가 증가함에 따라 전체적으로 수축율과 미세경도는 비슷한 증가를 보여주고있다. 그러나 10w/o의 TiB₂를 첨가한 경우에는 2100~2150°C에서 미세경도값은 급격한 증가를 보이고 있으나 수축율은 오히려 5w/o의 Carbon을 첨가한 시편에 비해 감소하였음을 볼 수 있다.

이는 C가 2100°C 이상에서 급격한 소결축진의 효과를 나타낸 반면, TiB₂를 첨가한 소결체는 1900°C부터 Boron Carbide와 용융점을 형성하여 소결축진의 효과를 나타냄으로 2150°C에서 C를 첨가한 소결체에 비해 비정상입자생장이 많이 일어나 입자간의 물리현상이 확산되어 경도값이 증가했을 가능성과 TiB₂ 자체경도가 높음으로 인해 급격한 미세경도값의 증가를 보였으리라 생각된다.

3-5. TiB₂ 첨가에 따른 꺾임강도의 변화

1~10w/o의 TiB₂를 첨가한 A, B 시료의 Boron Carbide 시편을 2050°C, 2100°C에서 30분간 소결한 소결체의 3-point bending test의 결과는 Fig. 10에 나타내었다.

전체적으로 첨가량에 관계없이 소결온도가 증가함에 따라 꺾임강도는 증가하였고 A 시트의 소결체에 비해 B 시트의 소결체가 온도가 낮음에도 불구하고 높은 물성값을 나타내었다. 이는 B 시트의 경우, 곡선기울기의 증가를 감안하면 자체소결도 잘 진행되고 소결축진의 효과도 높은 것으로 생각된다.

또 전체적으로 10w/o의 TiB₂를 첨가한 소결체가 높

은 꺾임강도를 보였지만 2050°C에서 소결한 B 시료의 소결체에서만 5w/o의 TiB₂를 첨가한 경우가 가장 높은 꺾임강도를 나타내었다. 이는 30μm, 15μm, 6μm, 1μm로 같은 조건하에서 얻어하였으므로 표면결함의 차이가 없다는 것을 감안하면 H. P. Kichner⁽¹³⁾이 주장한 기공이나 입체에 모인 불순물, 시편제작중에 유입된 이물질이 증발하고 난뒤의 기공, 혹은 입자간의 열팽창계수와 탄성계수가 달라져 재트내부에 존재하는 잔존응력등이 영향을 미쳤을 경우이거나, 시편제작시의 미세한 균일등으로 생각할 수 있다.

또 첨가제로 들어간 TiB₂ 입자크기가 -44μm임을 감안하면 D. stibbs⁽¹⁴⁾의 보고에 의한 7.5w/o의 TiB₂를 소결축진제로 쓴 경우가 정량이었다는 보고와 일치한다.

4. 결 론

Boron Carbide의 소결에 있어서

- (1) 초기입자의 크기가 작을수록 모든 물성값이 높게 나타났다. 이는 초기시료를 활성화 시켜 소결하는 방법도 Boron Carbide 소결에 있어서 훌륭한 보조수단임을 말해준다.
- (2) 소결축진제로 C를 첨가한 경우에는 2100°C까지 소결축진제의 역할이 적었지만 2100°C 이상에서는 소결축진의 효과를 활발히 나타내었다. 그리고 5w/o의 C를 첨가한 경우에 가장 높은 물성값을 나타내었다.

- (3) 소결촉진제로 TiB_2 를 첨가한 경우에는 $1950^\circ C \sim 2150^\circ C$ 까지 전체적으로 활발한 소결 반응을 나타내었다. 그리고 10w/o의 TiB_2 를 첨가했을 때 가장 좋은 물성값을 보였다.
- (4) TiB_2 를 첨가할 시편을 $2150^\circ C$ 에서 소결했을 때 비정상입자성장이 일어나기 시작하였다. 따라서 TiB_2 를 소결촉진제로 첨가하는 Boron Carbide 소결은 $2150^\circ C$ 까지 소결 함이 바람직하다.

참 고 문 헌

- 1) M. A. Kuzenkova, P. S. Kisly, B. I. Grabchuk, N. I. Bodnaruk "Structure and Properties of Sintered Boron Carbide." *J. Less-Common Metals.*, **67**, 217~223 (1979).
- 2) V. I. Matkovich Ed. "Boron and Refractory Borides." Springer-Verlag Berlin 633~648 (1977).
- 3) T. Vasilos, S. K. Dutta. "Low Temperature Hot Pressing of Boron Carbide and it's Properties." *Am. Ceram. Bull.*, **53**, 1453 (1974).
- 4) S. Prochazka. "Sintering of Silicon Carbide." Ceramics for high performance application. Ed. by Bdrke, Gorun and Kaiz, Brook Hill. Mass 239 (1974).
- 5) F. F. Lange, T. K. Gupta. "Sintering of SiC with Boron Compounds." *J. Am. Ceram. Soc.*, **59** S 537 (1976).
- 6) H. J. Goldschmidt. "Interstitial Alloys." N.Y., Plenum Press, 546 (1967).
- 7) K. A. Schwetz, W. Grellner. "The Influence of Carbon on the Microstructure and Mechanical Properties of Sintered Boron Carbide." *J. Less-Common Metals.*, **82**, 37 (1981).
- 8) H. Suzuki, T. Hase, T. Maruyama. "Effect of Carbon on Sintered of Boron Carbide." *Yogyo-Kyokai-Shi.*, **87**, 52 (1979).
- 9) R. M. German, W. Mar, J. C. Hastings. "Sintering Behavior of Boron." *Am. Ceram. Bull.*, **54**, 178 (1975).
- 10) R. W. Rice. "Comments on Surface-finish Effect on Strength-VS-grain Size Relations in Polycrystalline Al_2O_3 ." *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**, 154 (1975).
- 11) R. E. Tressler, R. A. Langensipen, R. C. Bradt. "Surface Finish Effect on Strength-VS-grain Size Relations in Polycrystalline Al_2O_3 ." *ibid.*, **57**, 226 (1974).
- 12) Y. H. You. "The Effect of Surface Finish and Abnormal Grain Growth on the Strength of Sintered Silicon Carbide." M. S. Thesis., KAIST, (1984).
- 13) H. P. Kichner, R. H. Graver. "Strength-anisotropy-grain Size Relation in Ceramic Oxides" *J. Am. Ceram. Soc.*, **53**, 232 (1970).
- 14) D. Stibbs. "Cold-pressed Compositions." U. S. Pat., 3, 749, 571 (1971).