

## B<sub>4</sub>C/Al 복합체 제조시 함침 분위기가 물성에 미치는 영향

임경란<sup>†</sup> · 강덕일 · 김창삼

한국과학기술연구원 재료연구부

(2002년 10월 1일 접수; 2002년 11월 19일 승인)

### Effects of Atmosphere during Al Infiltration on Properties of B<sub>4</sub>C/Al Cermets

Kyoung Ran Han<sup>†</sup>, Deog-Il Kang and Chang-Sam Kim

Division of Materials Science and Engineering, KIST, Seoul 130-650, Korea

(Received October 1, 2002; Accepted November 19, 2002)

#### 초 록

Al 함침에 의한 B<sub>4</sub>C/Al 복합체 제조시 Al 함침 분위기가 B<sub>4</sub>C/Al 복합체의 물성에 미치는 영향 및 후열처리에 미치는 영향을 조사하였다. 복합체 A(1100°C/10분, 진공 함침)의 Al 함량이 19.4 wt%로 복합체 B(1080°C/10분, 상압의 알곤 함침)의 14.4 wt%보다 많게 나타나 진공에서 B<sub>4</sub>C-Al 사이의 반응이 더디게 일어남을 알 수 있었다. 복합체 B의 열처리전의 물성은 밀도 2.65 g/cm<sup>3</sup>, MOR 503 MPa, Young's Modulus 237 GPa이고, 900°C/8 h/Ar 열처리 후에는 밀도 2.65 g/cm<sup>3</sup>, MOR 296 MPa, Young's Modulus 300 GPa로 복합체 A보다 우수한 물성을 보여주었다. 후열처리에 따른 구조의 변화는 XRD와 SEM에서 정성적으로 관찰되었으며, Al 함량은 DSC 분석으로 얻었다.

#### ABSTRACT

Properties of B<sub>4</sub>C/Al cermets were studied as a function of atmosphere during infiltration and post-heat treatment. The cermet A(infiltrated at 1100°C/10 min under vacuum) had 19.4 wt% of Al but the cermet B(infiltrated at 1080°C/10 min under a flowing argon) showed 14.4 wt% of Al. It indicated that the reaction between B<sub>4</sub>C and Al underwent slower under vacuum than under a flowing argon. The cermet B as infiltrated showed the density of 2.65 g/cm<sup>3</sup>, the MOR of 503 MPa and the Young's Modulus of 237 GPa, but the post-heat treatment at 900°C for 8 h under a flowing Ar gave rise to the cermet with the density of 2.65 g/cm<sup>3</sup>, the MOR of 296 MPa, the Young's Modulus of 300 GPa. The cermet B showed better properties than the cermet A. Changes in compositions of the cermets by the post-heat treatment were observed qualitatively by XRD and SEM, the amount of Al was determined by analysis of its DSC curve.

**Key words** : B<sub>4</sub>C/Al cermet, Atmosphere of infiltration, MOR, Young's modulus, Post-heat treatment

#### 1. 서 론

금속과 세라믹의 복합체는 가벼우면서도 높은 강도와 파괴인성으로 인하여 각광을 받고 있으며, 이에 관한 연구가 활발히 진행되어 오고 있다.<sup>1-4)</sup> 금속/세라믹 복합체 연구는 비중이 낮은 알루미늄을 사용하는 연구가 많이 되어 왔으며, 알루미늄 강화를 위해 B<sub>4</sub>C, SiC, TiB<sub>2</sub>, TiC 등의 세라믹 분말을 혼합하여 만드는 metal matrix의 복합체가 있고, 반대로 세라믹 성형체에 Al을 함침시켜 만드는 세라믹 matrix의 복합체가 있다. B<sub>4</sub>C/Al 복합체는 방탄, brake, 중성자 흡수 재료 등으로 많은 연구가 되어 오고 있다.<sup>5-9)</sup> 제조 방법은 진공에서 또는 고압의 알곤에서

Al을 함침하는 방법이 알려져 있다. B<sub>4</sub>C/Al 복합체는 reactive infiltration의 예로 B-Al-C의 여러 화합물이 반응 조건 및 열처리 조건에 따라 다르게 생성된다.<sup>10-13)</sup> 중성자 흡수용으로 사용될 때는 B<sub>4</sub>C의 함량이 많을수록 좋으므로, 반응을 억제하는 것이 바람직하다. 그러나 방탄용으로 응용될 때는 Al의 함량이 약 5 vol% 정도로 적은 것이 바람직하고, brake 용으로는 적당한 Al 함량이 필요하다. 그러므로 B<sub>4</sub>C/Al 복합체 제조 과정에서 Al 및 반응 생성물의 함량을 조절하기 위한 열처리 과정이 필요하다.

본 연구에서는 B<sub>4</sub>C/Al 복합체가 reactive infiltration으로 이루어지므로 반응 조건에 많은 영향을 받을 것으로 예상되어 Al의 함침을 상압의 알곤 분위기에서 한 것과 진공에서 한 B<sub>4</sub>C/Al 복합체의 물성을 비교하고, 이들 복합체의 후열처리에 따른 물성의 변화를 조사하였다. 또한 Al의 용융열을 이용하여 B<sub>4</sub>C/Al 복합체에서 DSC 곡선을 분석하여 Al의 정량분석이 가능함을 소개하고자 한다.

<sup>†</sup>Corresponding author : Kyoung Ran Han  
E-mail : krlim@kist.re.kr  
Tel : +82-2-958-5543 Fax : +82-2-958-5548

## 2. 실험

사용한  $B_4C$  분말은 Electro Abrasive사의 1200과 -400 grade이었다. Al은 6061(Si:0.4~0.8, Cu:0.15~0.4, Mg:0.8~1.2, Zn<0.25, Fe<0.7, Mn<0.15, Cr<0.04~0.35 wt%, Al: rest)을 사용하였다.

$B_4C/Al$  복합체 제조에 사용한  $B_4C(-400)$  분말은 연마용으로 사용되는 -400 메쉬의 분말로 가격이 저렴하고, 구입된 그 자체 분말로는  $1300^\circ C$ 에서도 Al의 함침이 일어나지 않았다. 이 분말을 물로 세척하여 포함된 free C과 soluble boron을 제거한 후, 이미 발표된 방법<sup>8)</sup>으로 알루미늄나 졸로 표면 처리하여 성형밀도 55~60%의 성형체( $40 \times 65 \times 12$  mm)를 제조하였다. 이 성형체의 기공율을 감안하여 계산한 Al 양 보다 약 10 wt%가 많은 Al 판을 성형체 위에 올려놓고,  $10^{-2}$  mmHg의 진공(복합체 A) 또는 흐르는 알곤 분위기(복합체 B)에서 열처리하여 Al이 함침된  $B_4C/Al$  복합체를 제조하였다. 굽힘강도의 시편은 표면 연마된  $3 \times 4 \times \sim 50$  mm의 시편을 모서리를 둥글게한 후 MIL STD 1942에 따라 안과 밖의 span 길이 각각 20, 40 mm에서 Instron을 이용하여 head speed 0.5 mm/분으로 4점 굽힘강도를 측정하였다. Young's Modulus는 표면 연마된  $\sim 50 \times 10 \times 1$  mm의 시편을 KIST에서 제작된 장치를 사용하여 측정하였다.

Al 함침에 의한  $B_4C/Al$  복합체 제조시 생성되는 상을 알아보기 위하여 복합체 분쇄분말의 XRD를 조사하였다. XRD(PW1800, Philips사, 네델란드)를 사용하여 40 kV, 30 mA에서 분당  $2\theta=3^\circ$ 의 속도로 측정하였다.  $B_4C/Al$  복합체는 여러 상이 섞여 있어 각 상의 vol%을 계산하기 힘들어, 이론 밀도 계산이 불가능하므로 He-pycnometer(Accupyc 1330, Micromeritics사, 미국)를 사용하여 true density를 측정하고, 증류수에서 아르키메데스 방법으로 bulk density를 측정하였다. Al의 정량분석은 DSC에서 흡열 피크의 면적을 측정하여 계산하는 방법을 사용하였다. 이를 위한 표준 곡선을 만들기 위하여  $B_4C$  1200 분말과 Al 분말을 5, 10, 15, 40 wt%의 Al 비율로 건식 혼합한 후 TG/DSC(STA 409, Netzsch사, 독일)를 사용하여 alumina crucible에 약 30 mg의 혼합 분말을 넣고 알곤 분위기에서 분당  $10^\circ C$ 로  $800^\circ C$ 까지 승온하였다. 이때 얻어지는 흡열피크의 면적으로 얻어지는 열량과 Al 양으로부터 직선의 표준곡선을 얻었다(Fig. 1). 복합체의 분쇄된 분말을 DSC 분석하여  $570\text{--}660^\circ C$  사이의 흡열 피크의 면적 합이 Al에 해당하는 것으로 간주하였다. Al에 Si이 들어가면 Al의 융점이  $661^\circ C$ 에서 낮아지며, Si의 양이 증가할수록 더 낮아져 12.3 atm%(본 실험에서는 6.4 wt%에 해당)에서는  $580^\circ C$ 까지 낮아지며 eutectic point를 형성하기 때문에 그 사이의 모든 흡열 피크는 Si이 소량 포함된 Al로 간주하였다. 연마된  $B_4C/Al$ 의 표면을 SEM(S-4200, Hitachi사, 일본)를 사용하여 미세구조를 관측하였다.

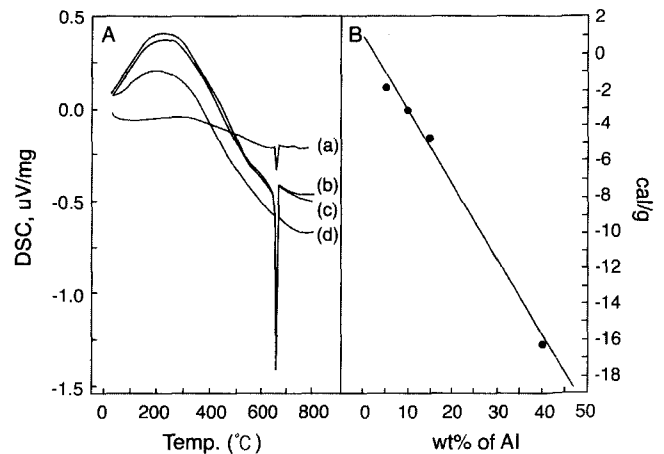


Fig. 1. (A) DSC curves of the various mixtures of  $B_4C$  and Al powder at wt% of Al : (a) 5, (b) 10, (c) 15 and (d) 40 with a heating rate of  $10^\circ C/min$  under Ar flow, (B) Plot of calorie versus amount of Al.

## 3. 결과 및 고찰

금속/세라믹 복합체는 일반적으로 가압 또는 진공에서 용융 금속의 함침으로 이루어지나, 진공에서는 상압에 비하여 금속의 증기압이 높아져 금속의 휘발이 많이 일어난다. 그러므로 상압에서의 함침이 공정도 간편하고 바람직하다. 본 연구는  $B_4C/Al$  복합체 제조에 있어  $B_4C$  분말의 표면을 알루미늄나 전구체를 사용하여 표면개질하여 사용하였다. 진공( $10^{-2}$  mmHg)과 상압의 알곤 분위기가 제조된 복합체의 물성에 영향을 어떻게 미치는가를 조사하였다.  $B_4C-Al$  사이에는 고온에서 반응이 일어나 여러 종류의 B-C-Al 화합물이 생성되며, 이는 열처리 조건에 따라 변한다.<sup>2)</sup> 복합체 A( $1100^\circ C$ /진공)와 복합체 B( $1080^\circ C$ /알곤)의 후열처리에 따른 XRD의 변화를 보여주는 Fig. 2에서 보면 peak의 위치는 같으나 그 강도는 차이를 알 수 있다. 즉 정성적으로는 같으나, 구성 화합물의 비율이 다를 수 있다. 이들 복합체는  $B_4C$ (밀도  $2.52$  g/cm<sup>3</sup>), Al(밀도  $2.7$  g/cm<sup>3</sup>),  $Al_3BC$ (밀도  $2.83$  g/cm<sup>3</sup>),  $AlB_2$ (밀도  $3.19$  g/cm<sup>3</sup>)<sup>14)</sup>로 이루어졌으며,  $AlB_2$ 의 분율은 XRD 상에서는 거의 나타나지 않으나, 광학현미경에서 노란색 부분이 소량 있어 소량 존재한다고 사료된다. 주 반응화합물은  $Al_3BC$ 이다. 복합체의 Al양을 Al과 Al-Si의 DSC 분석을 이용하여 계산하였다. 진공 함침한 복합체 A의 경우 남아 있는 Al 양이 19.4 wt%로 알곤 분위기 때의 14.4 wt% 보다 많이 남아 있었다. 이는 진공에서  $B_4C$ 와 Al사이의 반응이 알곤 분위기에서 보다 느리게 진행되었음을 말해준다. 복합체를  $900^\circ C$ 에서 4시간 후열처리하면, 복합체 A, B 모두 Al이  $B_4C$ 와 반응하여  $Al_3BC$ 가 생성되면서 약 50%의 Al이 소모되어 상대적인 peak의 크기가 작아짐을 알 수 있었다. 그러나 이 현상은 그 후 4시간 열처

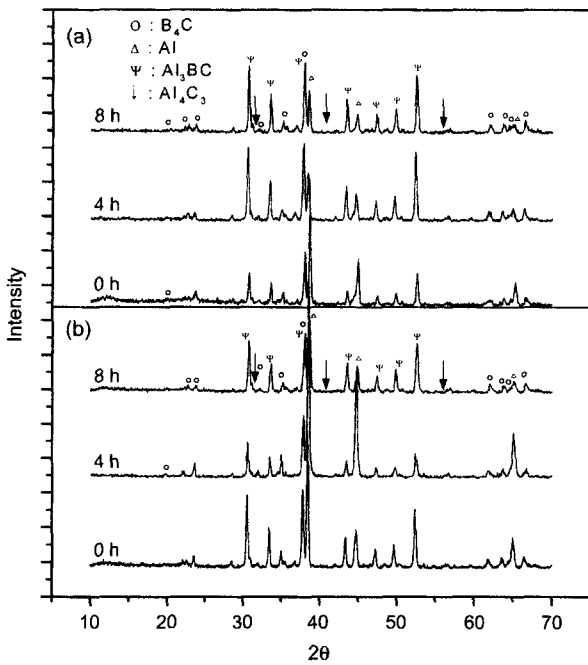


Fig. 2. XRD patterns of B<sub>4</sub>C/Al cermet prepared by infiltration at : (a) 1080°C/10 min under a flowing argon and (b) 1100°C/10 min under vacuum and followed by post heat treatment at 900°C under a flowing argon.

리에서는 적게 일어나 복합체 B는 약 25% 진행하여 5.87 wt%의 Al이 남게되었으나, 복합체 A의 경우는 약 3% 진행되어 9.12 wt%의 Al이 남아 있었다. Fig. 3의 DSC 분석에서 보면 Al은 B<sub>4</sub>C와 반응하여 Al-B-C 화합물을 형성하면서, Al 6061에 0.4-0.8 wt% 들어 있는 Si는 반응에 참여하지 못하고 남아 Al의 Si 농도를 증가시키게 되어 Al 6061의 용점온도인 660°C에서의 흡열피크 대신 634°C, 629°C, 576°C의 3 흡열 피크가 나타났다. 이는 함침 온도도 1100°C 정도로 낮은 편이며, 시간도 10분으로 비교적 짧아, B<sub>4</sub>C와 Al 사이의 반응이 균일하게 진행되지 못하고 반응에 참여한 Al에서 남은 Si이 미반응 Al에 확산되

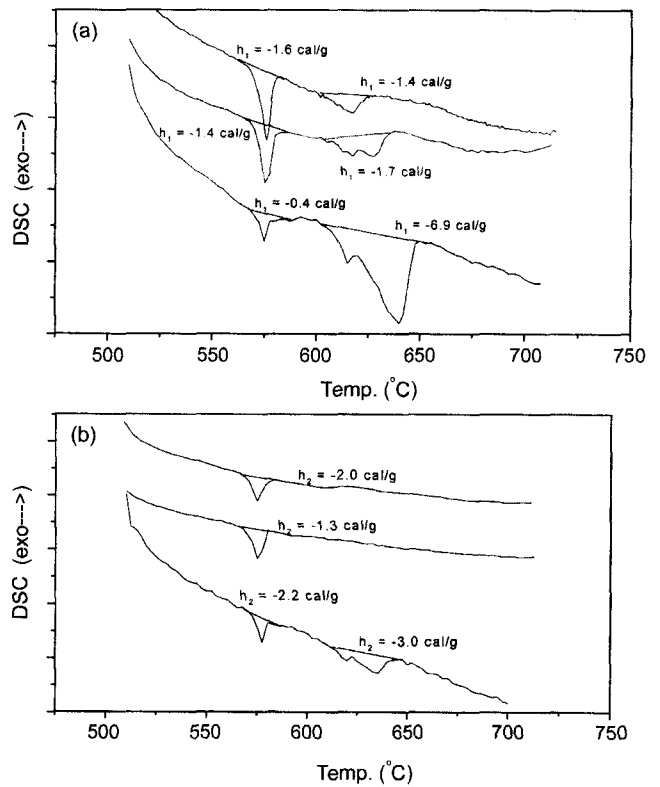


Fig. 3. DSC curves of the B<sub>4</sub>C/Al cermet heated at a heating rate of 10°C/min under Ar flow : (a) infiltrated under Ar flow and (b) infiltrated under vacuum.

어 들어가는 속도가 충분히 빠르지 못하여 위치에 따라 Al에 포함된 Si 양이 다른 Al군이 형성됨에 기인한 것으로 사료되며, 열처리 시간이 길어지면 Fig. 3(a)에서 보듯이 Al-Si의 eutectic point(578°C)에 가까운 576°C 피크만 남게되었다. Eutectic point에 차이가 있는 것은 Al 6061에는 Si 외에 미량의 여러 금속들이 포함되어 있기 때문으로 사료된다. 따라서 Al 양을 계산할 때는 이들의 면적을 합하여 사용하였다. 이런 현상은 복합체 B에서도 나타났



Fig. 4. SEM pictures of B<sub>4</sub>C/Al cermet prepared by: (a) infiltration at 1100°C/10 min in vacuum and then followed by post-heat treatment at 900°C for (b) 4 h and (c) 8 h.

**Table 1.** Comparison of Properties of B<sub>4</sub>C/Al Cermets Prepared at Various Conditions

Sample	Properties	As prepared	Post heat treatment at 900°C	
			4 h	8 h
Cermet A(1100°C/10 min, vacuum)	Density (g/cm <sup>3</sup> )	2.62	2.57**	2.64
	Modulus of Rupture (MPa)	545	n.a*	198
	Young's Modulus (GPa)	193	227	220
Cermet B(1100°C/10 min, Argon)	Density (g/cm <sup>3</sup> )	2.65	2.58	2.65
	Modulus of Rupture (MPa)	503	255	296
	Young's Modulus (GPa)	237	272	300

\* : not available

\*\* : true density 2.59 g/cm<sup>3</sup>

다. 그러나 Fig. 3(b)에 보여준 것처럼 복합체 A의 경우는, 즉 진공 함침의 경우는 알곤 분위기 경우와는 달리 3개의 흡열피크가 8시간 열처리후에도 남아 있음은 Al과 반응이 느리고, 후열처리 과정에서도 반응이 더디게 나타났음을 말해 주고 있다. Fig. 4의 복합체 A 표면의 SEM을 보면 후열처리 시간이 길어짐에 따라 미세구조가 변함을 알 수 있었다. 사진에서 검은 부분은 B<sub>4</sub>C, 회색은 Al<sub>3</sub>BC, 흰색은 Al에 해당하며, 후열처리한 시편 (b), (c)에 회색 부분이 많음을 볼 수 있다. 미세 구조가 균일하지 못함은 사용한 B<sub>4</sub>C 분말이 최저가의 연마제용 분말이므로 성형체의 불균일성에 기인한다고 사료된다.

이들 복합체의 물성을 비교한 Table 1을 보면 상압의 알곤 분위기에서 함침한 복합체 B가 진공에서 함침한 복합체 A 보다 굽힘 강도는 약 10% 낮으나, Young's modulus가 약 20% 큰 것은 복합체 B의 Al 양이 적기 때문으로 사료된다. 열처리한 과정에서 B<sub>4</sub>C와 Al 사이의 반응이 진행되어 복합체의 구성 화합물의 비율이 변하게 되어, Al 양이 감소함에 따라 굽힘 강도는 감소하고, 반대로 Young's modulus는 증가하게 됨을 볼 수 있었다. 이러한 현상은 복합체 B에 더 크게 작용하였다. 즉 진공을 사용하지 않고도 상압의 알곤 분위기에서 Al 함침으로 우수한 B<sub>4</sub>C/Al 복합체의 제조가 가능하였으며, 복합체의 물성은 복합체 구성 화합물의 구성비에 의존함으로 제조 공정 제어로 물성을 제어할 수 있음을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

함침에 의한 B<sub>4</sub>C/Al 복합체 제조에 있어서 함침 분위기가 복합체의 물성 및 후열처리에 미치는 영향을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Al의 진공 함침이나, 가압 함침이 아닌 상압 함침으로 우수한 물성의 B<sub>4</sub>C/Al을 간단한 공정으로 제조할 수 있음을 알았다.
2. 진공(1100°C/10분, 10<sup>-2</sup> mmHg)에서 B<sub>4</sub>C-Al 사이의 reactive infiltration이 1080°C/10분 알곤 분위기에서 보다

더 느리게 일어났다.

3. 후열처리(900°C)로 B<sub>4</sub>C-Al 사이의 반응을 진행시켜 Al<sub>3</sub>BC가 주반응 생성물로 생기며, 미세구조의 변화로 인하여 복합체의 물성이 변화됨을 알 수 있었다. 이런 현상은 알곤 분위기에서 제조한 B<sub>4</sub>C/Al 복합체 경우 더 크게 나타났다.

4. 알곤 분위기에서 제조한 B<sub>4</sub>C/Al 복합체의 열처리 전의 물성은 밀도 2.65 g/cm<sup>3</sup>, MOR 503 MPa, Young's Modulus 237 GPa이고, 900°C/8 h/Ar 열처리 후에는 밀도 2.65 g/cm<sup>3</sup>, MOR 296 MPa, Young's Modulus 300 GPa로 진공에서 함침한 복합체 보다 우수한 물성을 보여주었다.

5. 복합체의 Al 함량은 물성에 크게 영향을 미치며, 이의 정량 분석을 DSC 곡선을 분석하여 얻을 수 있었다.

#### REFERENCES

1. A. J. Pyzik and R. T. Nilsson, "B<sub>4</sub>C/Al Cermets and Method for Making Same," US patent 5,039,633 (1991).
2. A. J. Pyzik and I. A. Aksay, "Multipurpose Boron Carbide-aluminum Composites and its Manufacture via the Control of the Microstructure," US patent 4,702,770 (1987).
3. W. C. Harrigan, "Commercial Processing of Metal Matrix Composites," *Mater. Sci. Eng.*, **A244** 75-9 (1998).
4. M. Kouzeli, C. S. Marchi and A. Mortensen, "Effect of Reaction on the Tensile Behavior of Infiltrated Boron Carbide Aluminum Composites," *Mater. Sci. Eng. A*, **337**(1-2) 264-73 (2002).
5. G. Arsian, F. Kara and S. Turan, "Mechanical Properties of Melt Infiltrated Boron Carbide-aluminum Composites," *Key Eng. Mater.*, **206/213** 1157-60 (2002).
6. B.-S. Lee and S. Kang, "Low-temperature Processing of B<sub>4</sub>C-Al Composites via Infiltration Technique," *Mater. Chem. Phys.*, **67** 249-55 (2001).
7. L. Levin, N. Frage and M. P. Dariel, "A Novel Approach for the Preparation of B<sub>4</sub>C-based Cermets," *Int. J. Refr. Metals Hard Mater.*, **18** 131-35 (2000).
8. K. R. Han, D. I. Kang and C. S. Kim, "Preparation of B<sub>4</sub>C-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composite Powder by Self-propagation High-temperature Synthesis(SHS) Process under High Pressure,"

*Submitted to J. Kor. Ceram. Soc.*

9. F. C. Sahin, O. Ozdemir and O. Yucel, "Production of B<sub>4</sub>C/Al Composites," *Key Eng. Mater.*, **206/213** 1045-48 (2002).
10. G. Arslan, F. Kara and S. Turan, "Phase Studies of Reactive Infiltrated Boron Carbide-aluminium Composites by Quantitative XRD," *Key Eng. Mater.*, **206/213** 759-62 (2002).
11. A. J. Pyzik and D. R. Beaman, "Al-B-C Phase Development and Effects on Mechanical Properties of B<sub>4</sub>C/Al-derived Cermets," *J. Am. Ceram. Soc.*, **78** [2] 305-12 (1995).
12. J. C. Viala, J. Bouix, G. Gonzalez and C. Esnouf, "Chemical Reactivity of Aluminium with Boron Carbide," *J. Mater. Sci.*, **32** 4559-73 (1997).
13. H. M. Hu, E. J. Lavernia, W. C. Harrigan, J. Kajuch and S. R. Nutt, "Microstructural Investigation on B<sub>4</sub>C/Al-7093 Composite," *Mater. Sci. Eng.*, **A297** 94-104 (2001).
14. F. D. Meyer and H. Hillebrecht, "Synthesis and Crystal Structure of Al<sub>3</sub>BC, the First Boridecarbide of Aluminium," *J. Alloy & Comp.*, **252** 98-102 (1997).