

표면 개질에 의한 상압에서의 B₄C/Al 복합체 제조 방법

임경란[†] · 강덕일 · 김창삼
한국과학기술연구원 재료연구부
(2002년 8월 7일 접수; 2003년 1월 17일 승인)

Pressureless Infiltration Processing of B₄C/Al Composite by Surface Modification

Kyoung Ran Han,[†] Deok Il Kang, and Chang-Sam Kim

Division of Materials Science and Engineering, KIST, Seoul 130-650, Korea
(Received August 7, 2002; Accepted January 17, 2003)

초 록

B₄C 분말 표면을 알루미나 전구체로 표면 개질하여 알루미늄의 wetting 각을 낮추어 알루미늄의 함침을 용이하게 함으로써 상압에서 B₄C/Al 복합체를 제조하고자하였다. 알루미나 전구체에 의한 표면개질은 제타전위의 변화로 확인하였으며, 표면개질된 B₄C 분말의 preform에 Al 6061 디스크를 올려놓고 흐르는 알곤 분위기에서 1030°C/20분 열처리로 Al이 완전히 함침된 B₄C/Al 복합체를 제조하였다. 반면 표면 개질되지 않은 B₄C 분말은 1250°C/30분에도 함침이 일어나지 않았다. 이 복합체의 XRD와 SEM 분석은 B₄C, Al 외에도 반응상 Al₃BC 상이 생성되었으며, 물성을 크게 저하시키는 Al₄C₃는 생기지 않았음을 보여 주었다.

ABSTRACT

Formation of B₄C/Al composite by pressureless infiltration was investigated by lowering wetting angle via surface modification of B₄C powder with alumina precursor. Surface modification was confirmed by zeta potential analysis. The B₄C/Al composite was prepared by placing an Al 6061 disk on the B₄C preform and heating at 1030°C/20 min under a flowing argon, but no infiltration took place for a bare B₄C preform even at 1250°C/30 min. Analysis of XRD and SEM showed the Al₃BC phase besides B₄C and Al, but no trace of deteriorative Al₄C₃.

Key words : B₄C/Al composite, Pressureless infiltration, Surface modification, Alumina sol

1. 서 론

탄화붕소(B₄C)는 비중이 2.52 g/cm³로 낮고, 경도는 9.5 (Moh's Scale)로 매우 높으나, 소결체의 파괴인성은 ~3.3 MPa·√m으로 낮은 편이며, 굽힘 강도는 ~350 MPa의 공유결합 화합물로, 중성자 흡수체, 연삭재료 등에 사용되고 있다. 그러나 낮은 파괴인성과 난소결성으로 인해 실제 사용물 제작에 어려움이 있다.

B₄C는 소결조제로 graphite를 사용하여 2200°C의 고온에서 이론밀도의 98% 이상의 소결체를 제조할 수 있으며, hot press로 fully densified 소결체를 얻을 수 있으나, 낮은 파괴인성으로 인하여 실사용에 문제가 있다. 파괴인성을 높이기 위해, Al과의 복합체를 만드는 노력이 많이 행

하여져 왔다.¹⁻³⁾ B₄C는 Al과 450°C 이상에서 반응하기 시작하여 온도가 올라갈수록 반응속도도 빨라지고, 반응 생성물, Al₄C₃, AlB₂, Al₃BC 등 여러 종류의 Al-B-C 화합물이 생성된다. 또한 반응속도를 마음대로 조절할 수 없어, 대부분의 Al이 다 소모되므로, B₄C와 Al의 복합체 제조하기가 용이하지 않다. 복합체를 만들기 위해서는 반응보다는 함침이 일어나야 한다. 함침이 일어나기 위해서는 "wetting"이 먼저 일어나야만 한다.^{6,7)} B₄C 성형체에 Al의 wetting을 일어나게 하는 방법이 B₄C/Al 복합체 제조 연구의 주요 요점이 되고 있다. 진공에서도 B₄C와 Al 사이의 wetting이 1200°C 이하에서는 잘 일어나지 않으므로, B₄C 분말에 Ti 또는 Al 분말을 혼합하여 B₄C 분말 표면에 반응물질 예를 들면, TiB₂, TiC, Al-B-C 화합물이 생성되게 하거나, 또는 B₄C 분말 표면을 C, TiO₂나 SiO₂로 코팅하여, wetting을 용이하게 하여 함침이 일어나게 하였다.⁸⁻¹⁰⁾ 또한 순수 알루미늄은 wetting이 잘 안 일어나므로, 일반적으로 소량의 Mg, Si, Ti 등이 첨가된 알루미늄 합금을

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

사용한다.¹¹⁾ 또한 B₄C/Al 복합체의 미세구조는 후열처리 과정으로 제어가 가능하여 용도에 따라 복합체의 Al 양의 조절이 가능하다. Aksay 등은¹²⁾ B₄C에 순수 Al의 함침이 일어나지 못하지만, 유기물의 열 분해로 생기는 잔류 C가 Al에 대한 wetting을 촉진시킨다는 보고에 착안하여 B₄C 성형체를 graphite노에서 1800~2250°C에서 열처리하여 carbon-enriched B₄C 소결체를 제조하여 B₄C와 Al 사이의 심한 반응을 억제함으로써, 진공 (<10⁻¹ torr)에서 1180°C/105분 열처리로 Al 함침에 의한 B₄C/Al cermet을 제조하였다. Pyzik 등은¹³⁾ B₄C(0.1~3 m)와 Al(<325 mesh)을 건식 혹은 습식 혼합한 후 제조한 성형체를 low carbon steel can에 넣고 성형체와 can 사이를 Al 분말로 채운 후 600°C 이하로 가열하며 진공을 뿜은 후 진공에서 냉각하여 실온에서 봉한 다음, 이것을 유리로 채워진 fluid die에 넣고 Al이 녹기 직전 온도인 ~640°C로 가열한 후 forging press로 옮겨 120,000 psi (8270기압)에서 30초간 가압하여 성형하였다. 이것은 일종의 HIP(Hot Isostatic Press)으로 outgassing이 있어서인지 이 방법으로는 98%의 이론밀도를 얻을 수 있었으며, B₄C와 Al의 반응에 의한 생성물도 생기는 Al 양이 처음에 넣는 30%에서 16~24%로 줄어들며 AlB₃, Al₃BC, AlB₂C₄, Al₄C₃ 상이 생겼다고 한다. 또한 Al 함침 열처리 과정에서 휘발하는 Al은 진공로의 graphite heating element와 graphite crucible에 증착되어 Al₄C₃를 생성하게 되는데, 이 화합물은 공기중의 습기와 반응하여 하얀 가루의 Al(OH)₃을 생성하게 되어 노를 손상시키게 된다. 따라서 B₄C 분말의 표면을 modify하여 Al의 wetting 온도를 Al의 증발이 거의 문제되지 않는 온도 이하로 낮추는 것이 필요하다. 즉, 진공하에서는 1050°C 이하로, 분위기 아래서는 1100°C 이하로 낮추는 공정 개발이 필요하다.

본 연구에서는 B₄C 분말의 표면을 알루미늄 졸로 코팅하여 Al과의 wetting을 향상시켜 B₄C/Al cermet을 1100°C 이하의 상압에서 제조하는 방법을 소개하고자 한다.

2. 실험

본 실험에서 사용한 B₄C 분말은 Herman C. Starck사의 HP grade(B: 76.83, C: 21.85, O: 0.83, N: 0.43, Fe: 0.022, Si: 0.047, Al: 0.0045 wt%)이었다. B₄C의 이론치는 B: 78.25 wt%와 C: 21.74 wt%이다. 함침에 사용한 Al 판은 Al 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)로 B₄C 성형체와 접촉하는 면은 sand paper로 산화막을 제거한 후 사용하였다.

B₄C 분말의 표면처리에 사용되는 알루미늄 졸은 Al(O-iBu)₃을 물에서 산 가수분해 및 중합반응으로 농도가 약 5 wt% 되게 제조하였다. Al³⁺이온이 B₄C 분말 표면에 흡

착되는지 보기 위하여 B₄C 분말을 증류수에 농도 약 1 wt%되게 첨가한 다음 약 4시간 동안 교반시킨 후 pH를 변화시키며, Zetasizer IV(Malvern사, 영국)를 사용하여 zeta potential을 측정하였다. B₄C 분말 표면에 Al³⁺ 이온이 흡착이 얼마나 되는가를 보기 위해, 25 wt% 슬러리에 Al 졸을 소량씩 첨가한 다음 pH가 안정될 때까지 교반한 후 (약 5분 정도 걸림) 약 1 wt% 농도가 되게 묽힌 후 zeta potential을 측정하였다. 흡착된 Al 졸이 건조 및 하소 후에도 코팅층을 이루고 있는 지 보기 위하여, 알루미늄으로 3.0 wt%에 해당하는 Al 졸을 B₄C 슬러리에 첨가한 다음 1시간 교반한 후 건조한 분말을 400°C, 또는 600°C에서 1시간 열처리한 다음 알루미늄 막자사발에서 분쇄 후 증류수에 1.0 wt% 농도의 slurry를 제조하여 같은 방법으로 zeta potential을 측정하였다.

B₄C 분말에 3 wt% Al 졸을 첨가한 슬러리를 약 1시간 교반 후 건조하여 얻은 분말을 100 mesh 체로 가름한 다음 ~1000 kg/cm²로 일축가압 성형하여 ~60%의 성형밀도를 가지는 20×4 mm 크기의 페렛을 제조하였다.

직경 ~20 mm의 B₄C 또는 Al 졸로 표면 처리된 B₄C 페렛을 용융 Al이 graphite crucible에 붙는 것을 막기 위해 BN을 바른 graphite crucible에 넣고 직경 18~20 mm의 Al 6061 disk를 B₄C 성형체 위에 올려놓았다. 이 때 사용한 Al disk의 무게는 성형체의 기공도를 감안하여 계산하여 필요한 Al양의 10~20 wt% 더 무거운 Al을 사용하였다. 열처리하는 진공에서 분당 3°C로 가열하여 450°C로 승온하고 30분 유지 한 다음, 알곤 흐름에서 분당 10°C로 승온하여 1030°C에서 20분 유지 후 분당 10°C로 냉각하였다.

Al 함침에 의한 B₄C/Al 복합체 제조시 생성되는 상을 알아보기 위하여 복합체를 분쇄하여 분말로하여 XRD(Philips PW1800)을 사용하여 40 kV, 30 mA에서 분당 2θ=3°의 속도로 측정하였다. B₄C/Al 복합체는 여러 상이 섞여 있어 각상의 vol%를 계산하기 힘들어, 이론 밀도 계산이 불가능하므로 He-pycnometer(Accupyc 1330, Micromeritics사, 미국)을 사용하여 true density를 측정하고, 증류수에서 아르키메데스 방법으로 bulk density를 측정하였다. 경면 연마된 B₄C/Al의 표면을 SEM(Hitachi S-4200)를 사용하여 미세구조를 관측하였다. 경도는 Rockwell 경도기로 측정하였으며, scale A 60 kg을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

금속/세라믹 복합체는 일반적으로 진공에서 가압으로 제조되며, 금속상이 더 많아 금속 강화제로 세라믹이 첨가된 경우가 많다. 그러나 세라믹 상이 더 많을 경우는 금속을 세라믹의 preform에 함침시켜 제조한다. 이때 함침 도중 용융 금속이 붕치는 현상이나, 반응하여 solid

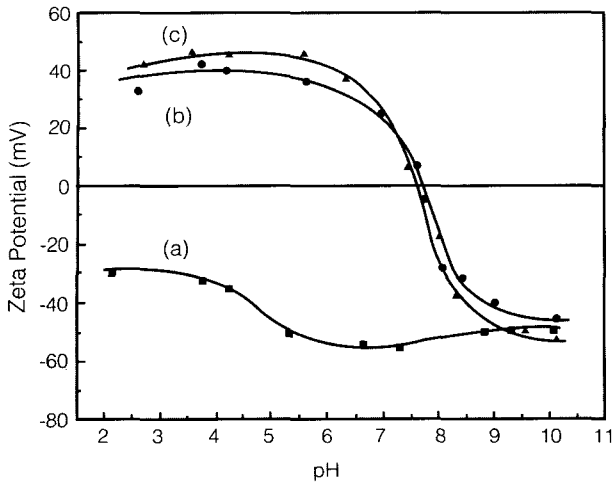


Fig. 1. Zeta potential as a function of pH : (a) B₄C (HP) in distilled water, (b) B₄C (HP) treated with 3 wt% of the alumina sol and followed by calcination at 400°C for 1 h, (c) 600°C for 1 h (~1 wt% of B₄C (HP) slurry was used).

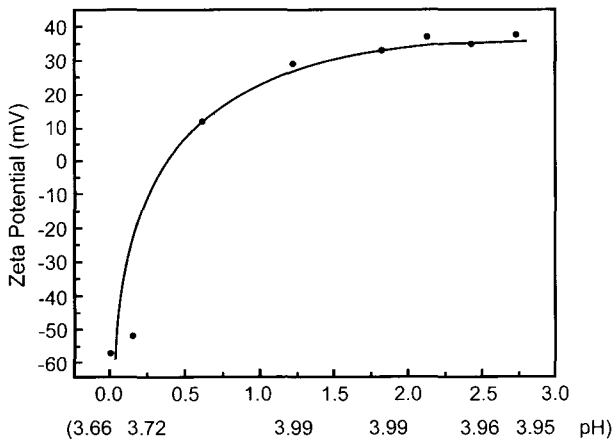


Fig. 2. Zeta potential as a function of amount of the added alumina sol (25 wt% of B₄C slurry was used).

phase을 형성하게 되면 preform의 기공이 급속으로 모두 채워지지 못하게되어 fully densified 복합체를 얻지 못하게 된다. 특히 B₄C의 경우 Al과 반응이 쉽게 일어나므로 이를 억제하고 Al의 wetting을 향상시키기 위하여 B₄C 분말 표면을 알루미늄으로 코팅하는 시도를 하였다. Fig. 1(a)는 B₄C 분말의 pH에 따른 zeta potential을 나타낸 것으로 pH 2~pH 10 사이에서 -30~-60 mV의 전위를 나타내며, Point of Zero Charge(P.Z.C)점은 나타나지 않았다. Fig. 2를 보면 이 B₄C 슬러리(25 wt%)에 알루미늄졸을 0.14 wt% 첨가하면 zeta potential이 -57 mV에서 -52 mV로 약간 변하고, 0.6 wt% 첨가시 12 mV로 급격히 증가하였다. 1.2 wt%로 증가시키면 28.5 mV로 증가하고, 2 wt%에서는 37 mV로 증가하나, 더 첨가되는 Al 졸에 대해서는 큰 변화를 나타내지 않았다. 이 때 첨가된 Al 졸의 양은 pH에 거의

영향을 미치지 못함을 알 수 있었다. 이런 현상은 Al 졸이 B₄C 표면에 쉽게 흡착되어 B₄C 표면의 morphology가 변화되었음을 말하며, 과잉의 Al 졸은 용액 속에 투명하게 머무르며, zeta potential에 영향을 미치지 못함을 알 수 있었다. 또한 3 wt%의 Al₂O₃에 해당하는 Al 졸로 표면 처리한 B₄C 분말을 400°C, 600°C에서 열처리하면 Fig. 1(b)와 (c)에 보여 주듯이 전혀 다른 모양의 zeta potential 곡선을 보여주며 P.Z.C이 400°C, 600°C에서 열처리한 경우 모두 ~pH 7.6에 나타났다. 이는 알루미늄의 zeta potential 곡선과 매우 유사하므로 B₄C 분말 표면이 알루미늄으로 코팅되었음을 알 수 있었다. Al 졸의 무게 감량이 ~400°C에서 거의 다 이루어지므로 400°C 이상의 열처리 과정에서 Al 졸에 포함되어 있는 유기성분이 분해되면서 생기는 잔류 탄소가 다 제거되지 않으면 Al 함침을 촉진시킬 수 있을 것으로 예상되었다. 따라서 표면 처리된 B₄C 분말을 건조 후 유기물 제거를 위한 중간 열처리 과정 없이 사용하였다. 흐르는 알곤 분위기에서 B₄C 성형체는 1250°C에서도 Al의 함침이 일어나지 않았으나, 표면 처리된 B₄C 분말의 성형체는 1030°C/20분에서도 Al의 완전 함침이 일어났으며, 1000°C에서도 함침이 일어나나 때때로 완전 함침이 일어나지 않아, 재현성 있게 완전 함침이 일어나는 1030°C에서 제조된 복합체를 분석에 사용하였다. 이 복합체의 물에서 측정된 비중은 2.65 g/cm³로 pycnometer로 측정된 true density 2.66 g/cm³에 접근하였다. 이 B₄C/Al 복합체의 미세구조를 Fig. 3의 광학사진에서 보면 반응상이 있음을 알 수 있었다. 이들 복합체를 분쇄하여 측정된 Fig. 4의 XRD를 보면, 광학 사진에서 예상했던대로 B₄C, Al 외에 이들간의 다른 반응상이 있음을 알 수 있었다. 코팅막 알루미늄은 B₄C와 Al 사이의 반응을 억제하지는 못하여 Al₃BC가 주 반응 생성물로 형성되었으나 물성을 저해하는 Al₄C₃는 생성되지 않아 공기 중 오랜 방치에도 경면을 유지하였다. 이 복합체의 경도는

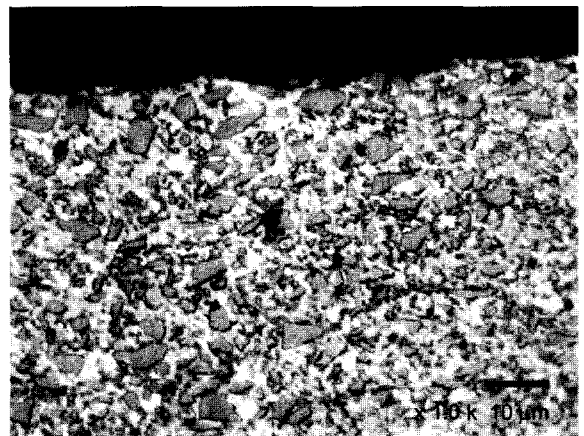


Fig. 3. Optical micrograph of the B₄C/Al cermet prepared by infiltration at 1030°C/20 min under a flowing Ar.

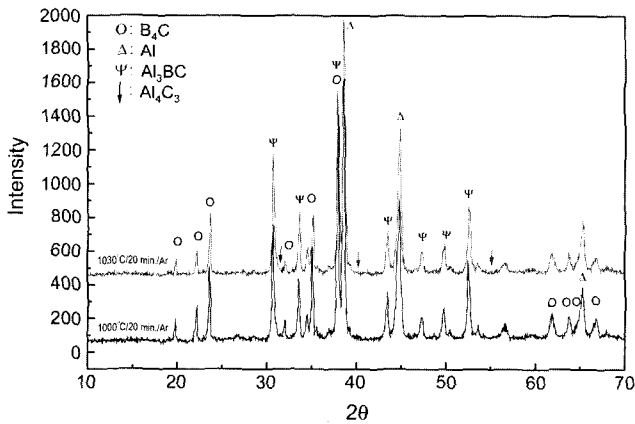


Fig. 4. XRD patterns of the B₄C/Al cermets prepared by infiltration at various temperatures under a flowing Ar.

Rockwell scale A 60 kg을 사용하였을 때 90의 높은 값을 보여 주었다.

E₄C 분말 표면을 알루미늄이나 전구체로 처리하여 표면 개질을 함으로서 Al의 wetting을 촉진시켜 상압의 알곤 분위기에서 1030°C에서 B₄C/Al 복합체를 원하지 않는 Al₄C₃ 생성없이 간단하게 제조할 수 있었다. B₄C/Al 복합체 제조에서 Al₄C₃ 생성을 3 vol% 이하로 억제하여야 한다는 점을 고려할 때¹³⁾ 본 논문에서 소개하는 표면 개질 방법은 B₄C/Al 복합체 제조 뿐 아니라, 여러 종류의 cermet 제조에 응용 가능할 것으로 예상된다. B₄C/Al 복합체는 용도가 다양하여 방탄 재료로 사용할 때는 Al의 양을 최소화하는 것이 중요하므로, 복합체를 800~900°C에서 열처리하여 Al과 B₄C 사이의 반응물이 생기게 하여야 하나,¹³⁾ 중시자 흡수제로 사용할 목적에는 B₄C가 많아야 하므로 반응 생성물이 없는 것이 바람직하다. 그러나 내마모성의 브레이크 재료로는 Al-B-C 여러 상이 제어된 복합체가 유망시키고 있다.¹⁴⁾ 그러므로 여기에서 소개하는 B₄C/Al 복합체의 단순한 제조 방법은 이 분야 연구에 많은 기여를 할 것으로 기대된다.

4. 결 론

B₄C 분말 표면을 알루미늄이나 전구체로 표면 개조하여 Al의 wetting을 향상시켜 B₄C 성형체에 Al을 상압에서 함침시켜 B₄C/Al 복합체를 제조하는 시도에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. B₄C 분말을 알루미늄이나 전구체인 Al 졸과 혼합한 후 건조하여 알루미늄으로 표면 개질된 B₄C 분말을 제조할 수 있었다. Al 졸의 양은 2~3 wt%가 적합하였다.
2. Al의 함침은 상압의 알곤 분위기에서 1030°C/20분에 4 mm 두께의 성형체에 이루어졌다.
3. B₄C/Al 복합체는 코팅층 알루미늄이나 B₄C와 Al 사이

의 반응을 억제하지 못하여 B-Al-C의 AlB₂, Al₃BC 상이 생성되었으나, 물성을 크게 저해하는 Al₄C₃상은 거의 생성되지 않아 Rockwell A scale 60 kg에서 경도 90을 나타내고, 공기 중 오랜 방치에도 경면을 유지하였다.

감사의 글

본 연구는 국방과학연구소의 용역 사업으로 이루어졌으며 이에 감사 드립니다.

REFERENCES

1. D. C. Halverson, A. J. Pyzik, I. A. Aksay, and W. E. Snowden, "Processing of Boron Carbide-aluminum Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72** [5] 775-80 (1989).
2. W. B. Hillig, "Ceramic Matrix Composites by Means of Melt Infiltration," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **8** [7-8] 834-38 (1987).
3. C. Toy and W. D. Scott, "Ceramic-metal Composite Produced by Melt Infiltration," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** [1] 97-101 (1990).
4. W.-F. Du and T. Watanabe, "High-toughness B₄C-AlB₁₂ Composite Fabricated by Al Infiltration," *J. Europ. Ceram. Soc.*, **17** 879-84 (1997).
5. A. J. Pyzik and D. R. Beaman, "Al-B-C Phase Development and Effects on Mechanical Properties of B₄C/Al-derived Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **78** [2] 305-12 (1995).
6. A. R. Kennedy and B. Brampton, "The Reactive Wetting and Incorporation of B₄C Particles into Molten Aluminium," *Scripta Mater.*, **44** 1077-82 (2001).
7. A. R. Kennedy and A. E. Karantzalis, "The Incorporation of Ceramic Particles in Molten Aluminium and the Relationship to Contact Angle Data," *Mater. Sci. Eng.* **A264** 122-29 (1999).
8. B. S. Lee and S. Kang, "Low-temperature Processing of B₄C-Al Composites via Infiltration Technique," *Mater. Chem. Phys.*, **67** 249-55 (2001).
9. L. Levin, N. Frage, and M. P. Dariel, "A Novel Approach for the Preparation of B₄C-based Cermets," *Int. J. Refr. Metals and Hard Mater.*, **18**(2-3) 131-35 (2000).
10. L. Levin, N. Frage, and MP. Dariel, "The Effect of Ti and TiO₂ Additions on the Pressureless Sintering of B₄C," *Metall. Trans.*, **30A** 3201-10 (1999).
11. Gazza et al., "Ceramic-metal Systems by Infiltration," *U. S. Patent No.* 3,864,154 (1975).
12. A. J. Pyzik, "A Multipurpose Boron Carbide-aluminum Composite and its Manufacture via the Control of the Microstructure," *PCT No.* WO 87/00557 (1987).
13. A. J. Pyzik, "Boron Carbide-aluminum Cermets having Microstructures Tailored by a Post-densification Heat Treatment," *U. S. Patent No.* 5,298,468 (1994).
14. T. R. Chapman, D. E. Niesz, R. T. Fox, and T. Fawcett, "Wear-resistant Aluminum/Boron/Carbide Cermets for Automotive Brake Applications," *Wear* **236** 81-7 (1999).