

TiB₂ 코팅이 함침법으로 제조되는 B₄C/Al 복합체의 기계적 특성에 미치는 영향

김선혜 · 임경란 · 심광보* · 김창삼[†]

한국과학기술연구원 재료연구부

*한양대학교 세라믹공학과

(2003년 6월 2일 접수; 2003년 7월 18일 승인)

Effect of TiB₂ Coating on the Mechanical Properties of B₄C/Al Composites Prepared by Infiltration Process

Seon Hye Kim, Kyoung Ran Han, Kwang Bo Shim,* and Chang-Sam Kim[†]

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

*Department of Ceramic Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

(Received June 2, 2003; Accepted July 18, 2003)

초 록

B₄C/Al 복합체의 기계적 물성은 제조 과정에서 B₄C와 Al의 반응에 의한 반응생성물의 종류와 양에 의해서 결정되므로, 강하고 경량 소재로서의 특성이 요구되는 복합체를 만들려면 반응생성물을 조절할 필요가 있다. TiB₂는 알루미늄과 반응성이 거의 없고 B₄C보다 낮은 접촉각(1000°C에서 85°)을 가지고 있다. 그러므로 B₄C를 TiB₂로 코팅하면 B₄C/Al 복합체를 함침법으로 제조하는 경우 알루미늄의 함침 온도를 낮출 수 있다. 본 연구에서는 TiB₂가 B₄C/Al 복합체의 미세구조와 기계적 특성에 미치는 영향을 조사하였다. TiB₂를 코팅한 B₄C 분말을 졸겔법을 이용하여 준비하였다. B₄C 입자에 코팅된 TiB₂ 입자 크기는 20-50 nm이었다. TiB₂를 코팅하고 제작한 B₄C/Al 복합체에는 17 wt%의 미반응 알루미늄이 남아있었고, 코팅하지 않고 제작한 것에는 14 wt%가 남았다. 결과적으로 코팅하고 제작한 복합체는 코팅하지 않고 제작한 것보다 파괴인성은 높고 경도는 낮았으며, 이러한 결과에서 TiB₂가 알루미늄의 함침 온도를 낮추고 B₄C와 Al이 반응하는 것을 억제하고 있다는 것을 알 수 있었다.

ABSTRACT

The mechanical properties of B₄C/Al composites normally depend on the species and quantity of reaction products between B₄C and Al, and then the control of reaction products is necessary to make desirable composites for lightweight advanced or armor materials. TiB₂ is chemically inert with aluminum and has a lower contact angle (85° at 1000°C) to liquid aluminum than B₄C. Thus, TiB₂ coating on B₄C may lower infiltration temperature of aluminum when the B₄C/Al composites is fabricated by infiltration process. In this study, the effects of TiB₂ on the microstructure and mechanical properties of the B₄C/Al composites have been investigated. TiB₂ coated B₄C powder was prepared using the sol-gel technique. It was found that the B₄C surface is homogeneously covered with TiB₂ having a particles size of 20-50 nm. While the B₄C/Al composites prepared by infiltration after TiB₂ coating had 17 wt% of unreacted Al, on the other hand, the B₄C/Al composites without coating included 14 wt% of Al. As a result, the composites infiltrated after the coating showed higher fracture toughness and lower hardness. This strongly suggests that TiB₂ not only lowers the infiltration temperature, but also inhibits the reaction between B₄C and Al.

Key words : B₄C/Al composite, TiB₂, Infiltration, Hardness, Fracture toughness

1. 서 론

B₄C(밀도 2.52)는 가볍고 경도가 매우 높은(Mohs 경도 9.5+) 우수한 기계적 특성이 있을 뿐만 아니라 구성 원소의 원자번호가 낮아 2차 방사선을 적게 방출하는 재료이다. 그러나 치밀한 B₄C 소결체를 제조하는 것은 매우 어

렵고, 치밀화 되어도 파괴인성이 낮기 때문에(K_{IC}=3.7 MPa·m^{1/2}) 응용이 크게 제한되고 있다.^{1,2)} 이러한 단점을 해결하기 위해서 알루미늄을 첨가한 B₄C/Al 복합체를 만들려는 많은 연구가 수행되고 있다.^{3,6)} 이 복합체는 가벼우면서도 B₄C에 비하여 파괴인성이 높아 비교적 저온에서 사용되는 방탄, 브레이크 및 중성자 흡수 재료 등으로의 응용이 기대된다.

B₄C/Al 복합체는 B₄C와 알루미늄 분말을 혼합하여 열처리하는 방법과 B₄C 성형체에 알루미늄을 함침하는 방법으로 제조할 수 있다. 분말을 혼합하여 제조하는 경우

[†]Corresponding author : Chang-Sam Kim
E-mail : cskim@kist.re.kr
Tel : +82-2-958-5483 Fax : +82-2-958-5489

알루미늄이 편석되거나 치밀해지기 전에 B₄C 입자 사이에 반응생성물에 의한 가교가 형성되어 기공을 완전히 제거하지 못하는 경우가 있다. 한편, 함침에 의한 방법에서는 반응생성물이 생성되는 속도보다 치밀화하는 속도가 빠르기 때문에 기공이 없는 치밀한 복합체를 제조할 수 있다. 그러나 알루미늄이 함침 되기 위해서는 wetting이 잘 되어야 하며, 대부분의 경우 1100°C 이상에서 함침이 일어나기 때문에 B₄C와 Al이 반응하여 여러 종류의 반응물이 생성된다. B₄C/Al 복합체의 기계적 특성은 제조 공정 중에 생성되는 반응물에 의해서 좌우되기 때문에 원하는 특성의 복합체를 제조하기 위해서는 반응생성물을 적절히 조절할 필요가 있다.

B₄C와 Al은 450°C부터 반응하기 시작하여 Al₃BC, AlB₂₄C₄, Al₈B₄C₇, Al₃B₄₈C₂ 등의 3성분상과 AlB₂, AlB₁₀, Al₄C₃와 같은 2성분상 등 많은 반응물이 생성된다.^{7,8)} 생성되는 반응물의 종류와 양은 B₄C 분말의 입도와 표면 상태, 함침 온도, 시간 및 분위기 등의 공정 조건에 따라서 변한다. 복합체의 기계적 특성은 반응생성물에 의해서 결정되기 때문에 반응생성물을 조절하기 위해서 B₄C 입자 표면을 알루미늄과 잘 반응하지 않게 개질하거나 코팅하는 방법이 사용된다.⁹⁻¹³⁾ 이러한 전처리하는 함침 온도를 낮추고 B₄C와 알루미늄의 반응을 억제하거나 조절하려는 것이 목적이다. B₄C 표면을 SiO₂, Al₂O₃ 등으로 코팅하여 wetting을 용이하게 하고 알루미늄과의 반응을 억제시킨 것이 한 예이며, 이때 B₄C의 표면을 알루미늄으로 코팅함으로써 코팅하지 않은 경우보다 함침 온도를 200°C 이상 낮출 수 있었다.¹²⁾

본 연구에서는 B₄C 입자 표면을 TiO₂ 졸로 코팅하고 열처리하여 B₄C 표면에 TiB₂를 생성시킨 후 알루미늄을 함침시켜 B₄C/Al 복합체를 제조하였다. 이 과정에서 TiB₂가 B₄C 표면에 생성되는 양상을 SEM과 TEM으로 분석하였다. 또한, TiB₂가 이 복합체의 제조조건, 미세구조 및 경도와 파괴인성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험방법

본 실험에서 사용한 B₄C 분말은 Herman C. Starck사의 HP grade (입자크기 : 2.5 μm, B : 76.85%, C : 21.86%, O : 0.85%, N : 0.44%)이다. 작은 입자와 불순물을 제거하기 위해 B₄C 분말은 산과 알코올로 세척하였다. 함침에 사용한 알루미늄은 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)이었다. 함침 시에는 디스크형의 알루미늄 표면을 연마지에 연마하여 산화막을 제거하여 사용하였다.

B₄C 분말을 코팅할 TiO₂ 졸은 *n*-butanol에 Ti(Ti[O(CH₂)₃CH₃]₄)를 넣고 60°C에서 교반하면서 *n*-butanol에 아세트산과 물을 넣어 만든 촉매를 첨가하여 제조하였다.

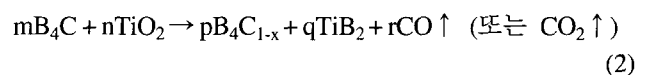
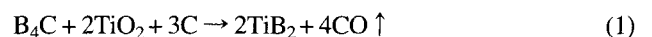
이렇게 만든 TiO₂ 졸을 B₄C 분말에 넣고 혼합한 후 evaporator로 건조하였다. 이때 졸의 첨가량은 최종적으로 남는 TiO₂의 양이 B₄C 분말에 대하여 3 wt%가 되게 하였다. TiO₂ 졸이 코팅된 B₄C 분말을 100 mesh체로 체거름한 후 직경 20 mm의 디스크 몰드에서 70~80 MPa의 압력을 가하여 1차 성형한 후 다시 20000 psi로 냉간 정수압 성형하여 높이가 10 mm이고 62%의 성형밀도를 가지는 성형체를 만들었다. 함침은 성형체 위에 기공을 완전히 충전할 수 있는 알루미늄 양보다 20% 더 많은 알루미늄을 올려놓고 튜브로에서 수행하였다. 승온 속도는 10°C/min이었으며, 950°C에서 1시간 유지시키고 다시 승온하여 1000~1200°C의 함침온도에서 20분 유지하고, 800°C까지는 50°C/min으로 빠르게 냉각하고, 그 이하의 온도에서는 5°C/min으로 냉각하였다. 함침 도중 950°C에서 온도를 유지한 것은 TiB₂상을 생성시키기 위해서이며, 800°C까지의 냉각속도를 빠르게 한 것은 냉각 중에 생성되는 반응물의 영향을 적게 하기 위해서이다.

알루미늄을 함침하기 전 TiB₂의 생성 유무와 함침한 후 복합체의 결정상은 XRD(Rigaku, 40 kV, 30 mA)로 분석하였다. 원료 분말과 함침한 복합체 연마면을 SEM(Hitachi S-4200)으로 관찰하였고, TiO₂ 졸을 코팅하고 950°C에서 1시간 유지한 분말은 SEM과 TEM(Jeol社, 200CX)으로 관찰하여 TiB₂가 생성되었는지를 확인하였다.

함침 후 복합체에 남아있는 미반응 알루미늄의 양은 이전에 보고한 바와 같이¹³⁾ TG/DSC(STA 409, Netzsch사, 독일)를 사용하여 570~680°C에서 일어나는 알루미늄 용융열을 측정하여 정량화하였다. 또한 경도와 파괴인성은 Vickers 경도기로 30 kgf의 하중을 가하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

B₄C/Al 복합체를 함침법에 의해 제조하는데 있어서 TiO₂는 알루미늄의 wetting을 촉진시키지 못하나, TiN, TiB₂, TiC는 함침 온도를 낮출 수 있다.¹⁴⁾ 이 중에서 TiB₂에 대한 알루미늄의 접촉각은 1000°C에서 85°이기 때문에 TiB₂가 코팅되어 있는 B₄C 분말은 1000°C에서도 알루미늄이 충분히 함침 될 것으로 예상된다. TiB₂를 B₄C 표면에 생성시키기 위해서 B₄C에 코팅한 TiO₂는 탄소가 있는 경우에는 탄소에 의해서 환원된 후 B₄C와 반응하여 TiB₂를 생성하고(식(1)),⁹⁾ 탄소가 없는 경우에는 식(2)¹⁰⁾와 같이 B₄C에 의해서 환원되어 TiB₂를 생성한다.



(단, m, n, p, q, r은 CO/CO₂ 비에 따라 변하는 상수)

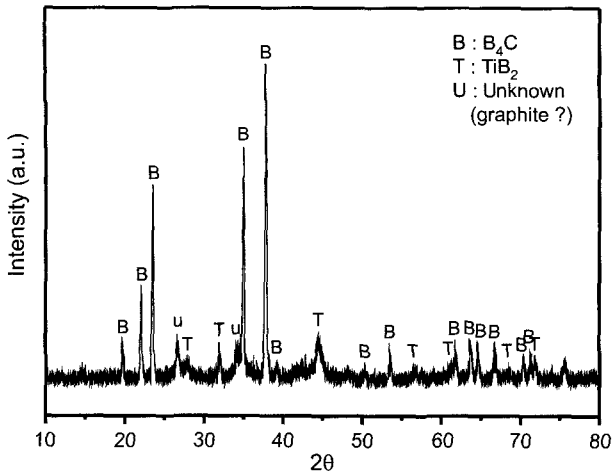
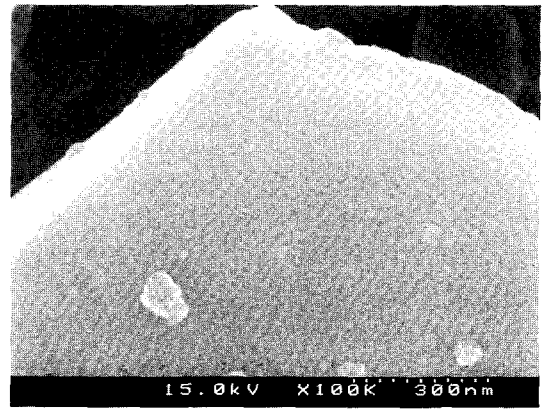


Fig. 1. XRD pattern of TiB₂ coated B₄C powder at 950°C for 1 h.

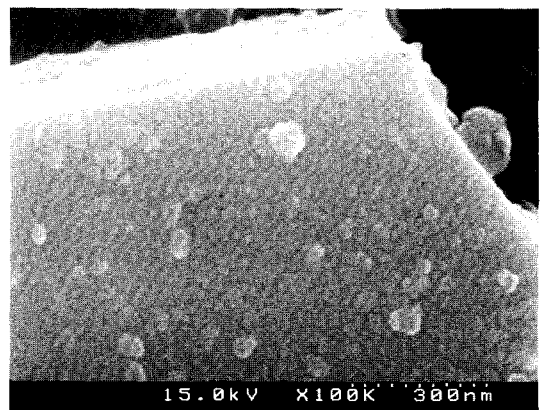
위 반응식에 의해서 TiB₂가 생성되는 온도가 알루미늄이 B₄C 성형체에 함침되는 온도보다 낮으면 TiB₂를 생성시키는 열처리 공정과 알루미늄을 함침시키는 열처리 공정을 별도로 수행하지 않고 연속 공정으로 B₄C/Al 복합체를 제조할 수 있을 것이다.

Fig. 1은 TiB₂가 생성되는 것을 확인하기 위해서, B₄C에 10 wt%의 TiO₂를 줄 상태로 첨가하여 건조하고 디스크로 성형한 시편을 알콘을 흘려주면서 950°C에서 1시간 열처리한 것의 XRD 결과이다. 2θ=27.5, 34.1 그리고 44.5°에서 broad 하지만 TiB₂ peak이 확인되었다. 이 peak들의 폭과 강도는 열처리 온도를 높여 1100°C까지 올려도 전혀 변화가 없었다. 이것은 950°C에서 TiB₂ 생성반응이 완료된 것을 의미하며, peak이 broad한 것에서 생성된 입자는 아주 미세할 것으로 예상되었다. 또한 본 실험에서 TiB₂ 함침을 위한 열처리와 알루미늄 함침을 위한 열처리 공정을 분리하지 않고 연속적인 열처리 공정으로 수행할 수 있었던 것은, 950°C에서는 1시간을 유지하여도 알루미늄이 B₄C에 전혀 함침 되지 않았기 때문이다. B₄C와 TiB₂ peak 외에 26.7°와 34.3°에서 확인할 수 없는 peak이 있었는데, 이는 B₄C 분말이 화학양론적인 양보다 B는 적고 C는 많았다는 것으로 보아 과잉 첨가된 흑연에 의한 peak으로 사료되었다.

Fig. 2는 B₄C 입자를 SEM으로 관찰한 것이다. (a)는 TiO₂ 졸을 코팅하지 않은 분말이고 (b)는 TiO₂ 졸을 코팅하고 950°C에서 1시간 열처리 한 것이다. 모서리가 날카로운 것은 큰 입자를 분쇄하여 제조한 것으로 추정되며, 산과 알코올 그리고 물로 세척하였지만 표면에 부착한 미세한 입자를 제거할 수 없었다. 이 미세한 입자는 물에 잘 용해되는 B₂O₃가 아니라 과잉으로 첨가된 흑연이나 분쇄 공정에서 미세해진 B₄C로 생각되었다. 한편 TiO₂를 코팅하여 열처리한 B₄C 표면에는 출발 분말에 부착되어 있던 미세한 입자와는 다른 형상을 한 TiB₂로 생각되는



(a)



(b)

Fig. 2. SEM micrographs of (a) B₄C particle and (b) TiB₂ coated B₄C particle.

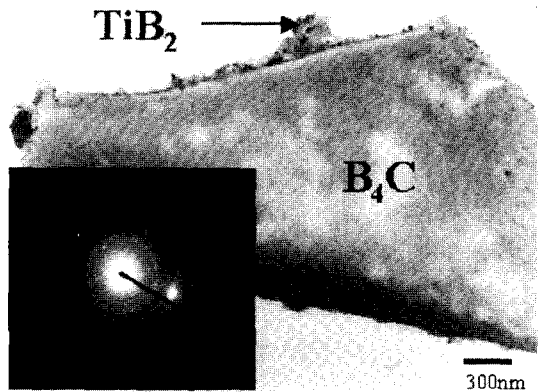


Fig. 3. TEM microscope of TiB₂ coated B₄C particle prepared at 950°C for 1 h in an Ar flow and diffraction pattern of TiB₂.

20–50 nm 크기의 많은 둥근 입자가 조밀하게 부착되어 있는 것을 확인할 수 있었다. XRD 결과에 의하면 열처리한 시편에서 TiB₂가 확인되었기 때문에 표면의 둥근 입자가 TiB₂로 예상된다. 더 확실하게 분석하기 위해서 TEM으로 관찰하였다.

Fig. 3은 열처리한 분말을 TEM으로 분석한 암시야상과 회절패턴이다. 암시야상의 사진에서 검은 점이 TiB_2 입자로, Fig. 2(b)에서 나타난 표면의 둥근 점들이 TiB_2 임을 확인할 수 있었다. 사진에서 TiB_2 입자는 B_4C 표면에 조밀하게는 분포되어 있으나 치밀하게 B_4C 를 감싸지는 못하고 있음을 알 수 있다. B_4C 표면을 TiB_2 로 코팅하는 것은 함침 온도를 낮추고 알루미늄과 B_4C 가 접촉하지 못하게 하여 반응생성물의 생성을 억제하는 것을 목적으로 하고 있다. 그러나 TiB_2 가 치밀하게 B_4C 를 코팅하지 못하면 알루미늄과 B_4C 의 반응을 완전히 억제하지 못할 것이다. 치밀한 TiB_2 코팅층을 얻기 위해 첨가하는 TiO_2 졸의 양을 늘리고 열처리 온도를 변화시켜 치밀한 TiB_2 층을 만들려고 시도하였다. 그러나, 생성되는 TiB_2 의 양만 증가하였을 뿐 치밀한 TiB_2 층을 얻지는 못하였다. 치밀한 코팅층을 얻을 수 없는 것은 B_4C 표면을 산화물이나 수산화물 졸로 코팅하고 열처리하여 TiB_2 를 생성시키는 경우, 졸이 건조하면서 코팅막에 균열이 발생하거나 TiB_2 생성 시 부피 변화가 발생하는 것이 주된 원인이라 생각되었다.

성형체에 알루미늄이 함침되는 조건을 알아보기 위해서 $950^\circ C$ 부터 $1050^\circ C$ 까지는 $25^\circ C$ 간격으로 각 온도에서 20분 유지하여 함침을 시도하였다. TiB_2 를 생성시키지 않은 시편은 $1000^\circ C$ 이하에서는 전혀 함침이 일어나지 않았고, $1000^\circ C$ 에서는 일부 함침 되었으며, $1050^\circ C$ 에서 완전히 함침 되었다. 반면 TiB_2 를 생성시킨 시편은 $950^\circ C$ 에서는 함침되지 않았으나 $975^\circ C$ 에서는 일부 함침되었고, $1000^\circ C$ 에서는 완전히 함침되는 것을 확인하였다. 이 결과는 알루미늄의 TiB_2 에 대한 $1000^\circ C$ 에서의 젖음각이 85° 라는 것에서 예측되었던 것으로,¹⁴⁾ 결과적으로 TiB_2 를 B_4C 입자의 표면에 생성시킴으로써 알루미늄이 완전히 함침되는 온도를 $1050^\circ C$ 에서 $1000^\circ C$ 로 약 $50^\circ C$ 낮출 수 있었다. 아무런 전 처리 없이 함침법으로 B_4C/Al 복합체를 만들 때 함침 온도는 일반적으로 $1200^\circ C$ 로 본 실험의 $1050^\circ C$ 보다 높다. 이것은 알루미늄의 함침 조건이 알루미늄과 B_4C 의 순도, B_4C 입자 크기, 형상 및 표면상태, 분위기 등에 영향을 받는데, 사용한 B_4C 분말에 wetting을 촉진시키는 흑연이 존재하고 알루미늄에 Si나 Cu와 같이 용점을 낮출 수 있는 미량성분이 함유되어 있었기 때문이라 생각되었다.

Fig. 4는 TiB_2 를 생성시킨 시편을 $1000\text{--}1200^\circ C$ 에서 열처리하여 제작한 B_4C/Al 복합재료의 XRD 결과이다. 함침 온도가 $1000\text{--}1100^\circ C$ 에서는 B_4C 와 Al의 peak 강도에 큰 차이가 없었으며 반응생성물로 Al_3BC , AlB_2 가 확인되었다. 그러나 $1200^\circ C$ 에서는 B_4C 와 Al peak이 현저하게 줄어들고 Al_3BC 와 AlB_2 peak이 크게 늘어났으며 이전에는 생성되지 않았던 AlB_{10} 이 나타났다. 즉, $1000\text{--}1100^\circ C$ 까지는 Al_3BC , AlB_2 의 생성된 양이 거의 변하지 않고 $1100^\circ C$ 이상에서부터 급격하게 Al_3BC 양이 증가하고 있었다. 이

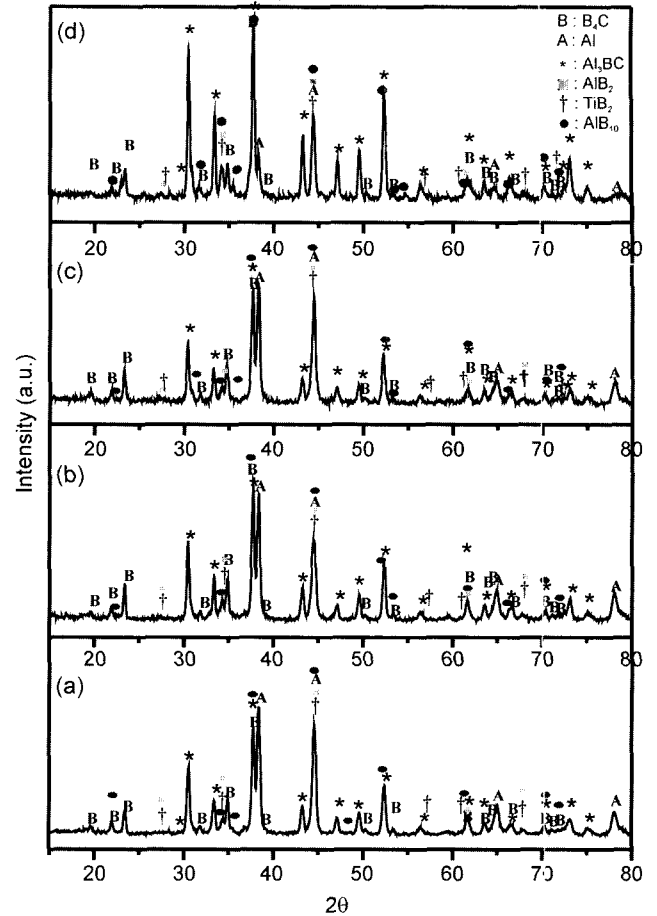


Fig. 4. XRD patterns of B_4C/Al composites prepared by infiltration at (a) 1000, (b) 1050, (c) 1100, and (d) $1200^\circ C$ for 20 min in an Ar flow.

Table 1. Density, Hardness and Fracture Toughness of B_4C/Al Composites Infiltrated after TiB_2 Coating

Infiltration Temp. ($^\circ C$)	Density (g/cm^3)	HV/30	K_{IC} ($MPa \cdot m^{1/2}$)
1000	2.65	880	5.8
1050	2.64	850	6.0
1050*	2.64	990	5.6
1100	2.64	910	5.8
1200	2.62	1470	4.6

*uncoated

것은 Al_3BC 의 양이 $1035^\circ C$ 부터 $1100^\circ C$ 까지 급격하게 증가하며 AlB_2 는 감소한다는 Arslan 등의 결과와는 다른 결과이다.¹⁴⁾ 앞에서 기술한 것과 같이 B_4C 와 Al은 많은 종류의 반응생성물을 만들며, 공정 조건에 따라서 그 종류와 양이 영향을 받으나 주 반응생성물은 Al_3BC 이며, 생성물이 증가하면 경도가 증가하고 파괴인성이 감소한다.^{7,8)} 그러나 TiB_2 가 B_4C 표면에 생성되어 있으면 $1100^\circ C$ 이하에서 Al_3BC 의 생성을 억제하여, 복합체의 기계적 특성에

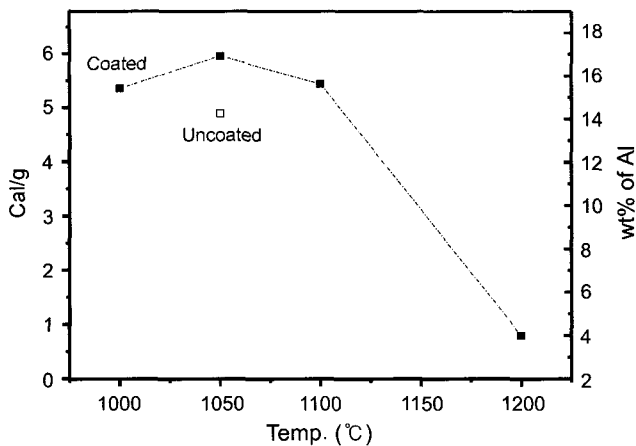


Fig. 5. Measured calories by DSC and corresponding aluminum contents in B₄C/Al composites as a function of infiltrating temperature.

영향을 줄 것으로 예상되었다.

Table 1에 복합체의 밀도, 경도와 파괴인성 값을 정리하였다. 밀도는 구성하는 상에 변화가 거의 없었던 XRD의 결과와 마찬가지로 1000–1100°C에서 같았다. 그러나 Al₃BC와 AlB₂가 다량 생성된 1200°C 시편의 밀도는 다른 시편보다 다소 낮았다. Al₃BC(2.83 kg/cm³)와 AlB₂(3.19 kg/cm³)의 밀도가 B₄C(2.52 kg/cm³)와 Al(2.70 kg/cm³)보다 높음에도 1200°C 시편의 밀도가 낮은 원인을 정확히 알 수는 없으나, 기공이 증가하였기 때문이라 생각된다.

Fig. 5는 반응하지 않고 남아있는 알루미늄의 양을 DSC를 이용하여 측정한 결과이다. TiB₂를 생성시키지 않고 1050°C에서 함침한 복합체에는 미반응 알루미늄이 14 wt% 남아 있었다. 한편 TiB₂를 생성시키고 1000, 1050, 1100°C에서 함침한 복합체에는 각각 15, 17, 16 wt%의 미반응 알루미늄이 남아 있었다. 미반응 알루미늄은 함침 온도에 관계없이 TiB₂를 생성시킨 시편에 더 많이 남아 있었다. 이는 TiB₂가 B₄C와 Al의 반응을 억제하고 있다는 증거이다. TiB₂는 Al과의 반응성이 B₄C에 비하여 매우 낮아 TiB₂가 B₄C를 완전히 코팅하고 있으면 알루미늄은 대부분이 반응하지 않고 남아있을 것이다. 그러나 TiB₂를 생성시킨 시편에서도 함침한 알루미늄의 1/2 이상이 B₄C와 반응하였는데, SEM과 TEM 사진에서 관찰된 것과 같이 TiB₂가 B₄C를 치밀하게 코팅하지 못하여 알루미늄이 B₄C와 직접 접촉하는 부분이 있었기 때문일 것이다. 특기할 것은 1050°C에서 가장 많은 알루미늄이 남아있었다는 것으로, 이는 B₄C와 Al의 반응 생성속도가 온도가 높아질수록 빨라진다는 일반적인 결과와는 다른 것이다. 알루미늄 함량이 낮고 B와 C의 함량이 많은 반응생성물이 생성되는 경우 높은 온도에서 제조한 B₄C/Al 복합체에 더 많은 미반응 알루미늄이 남아있을 수 있다. 그러나 본 실험에서는 1100°C까지 온도에 따라서 반응생성물의 종류

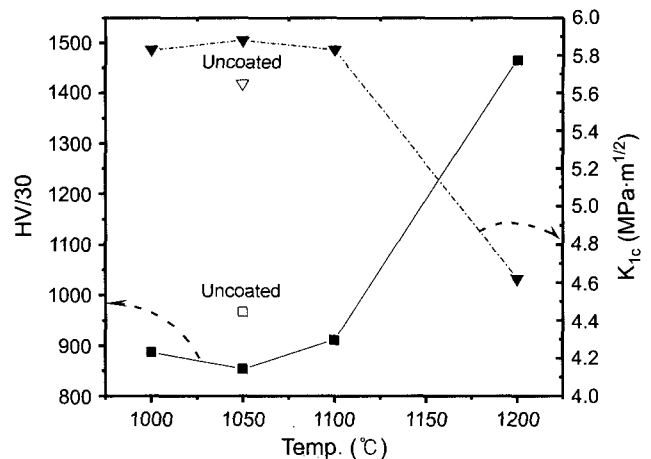


Fig. 6. Vickers hardness (HV/30) and fracture toughness of B₄C/Al composites as a function of infiltrating temperature.

에 변화가 없었기 때문에, TiB₂가 Al₃BC의 생성을 억제하고 AlB₂의 생성을 촉진하는 작용을 했기 때문인 것으로 추측되었다.

Fig. 6은 TiB₂를 생성시킨 시편의 함침 온도에 따른 경도와 파괴인성의 변화를 나타낸 것이다. Vickers 경도(HV/30)는 1000–1100°C 사이에서 850–890로 큰 차이는 없으나 1050°C에서 가장 낮은 값을 나타냈으며, 1200°C에서는 1470로 증가하였다. 한편 파괴인성은 경도와는 반대되는 경향을 보여 1000–1100°C에서는 5.8–6.0 MPa·m^{1/2}로 오차범위외기는 하였으나 1050°C에서 가장 높았고, 함침 온도가 높아지면서 4.6 MPa·m^{1/2}으로 감소하였다. 한편, TiB₂를 생성시키지 않고 1050°C에서 알루미늄을 함침한 시편의 Vickers 경도(HV/30)와 파괴인성은 각각 990과 5.6 MPa·m^{1/2}으로 TiB₂를 생성시키고 1100°C에서 함침한 시편보다 경도는 높고 파괴인성은 낮았다. B₄C/Al 복합체를 이루는 상의 Vickers 경도는 B₄C(3220) > Al₃BC(1400) > AlB₂(1050) > Al(125) 순이다.⁸⁾ 그러므로 반응생성물이 많이 생성되어 알루미늄이 적어지면 경도는 증가하고, 반대로 파괴인성은 감소한다. 함침 온도가 낮았던 1000°C보다 1050°C에서 경도가 가장 낮고 파괴인성이 가장 높은 것은 시편에 남아있는 미반응 알루미늄의 양이 1050°C 시편에 가장 많았기 때문으로 기계적 특성은 반응생성물의 종류보다는 알루미늄의 함량에 매우 민감하게 영향을 받고 있었다.

Fig. 7은 1050°C에서 제조한 B₄C/Al 복합체의 연마면을 SEM 관찰한 사진으로, (a)는 TiB₂를 생성시키지 않은 것이고 (b)는 생성시킨 것이다. 그림에서 검은 부분이 B₄C, 밝은 흰색 부분이 Al이고 그 외의 회색 부분이 Al₃BC와 AlB₂ 등의 반응생성물이다. TiB₂를 생성시킨 복합체는 생성시키지 않은 것에 비하여 검은 부분과 밝은 흰색 부분이 더 많이 남아있는 것으로 보인다. 상대적으로 TiB₂를

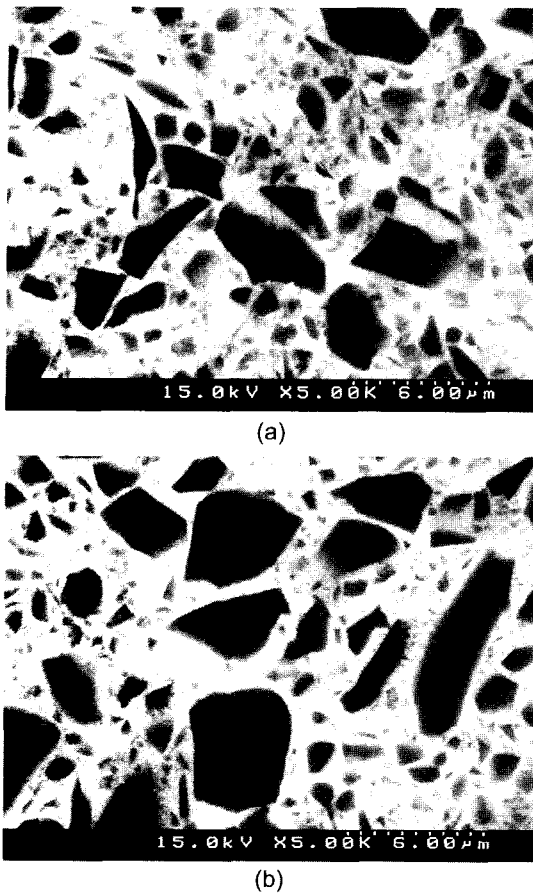


Fig. 7. SEM micrographs of polished surface of B_4C/Al composites prepared at $1050^\circ C$ for 20 min in an Ar flow; (a) without and (b) with TiB_2 coating.

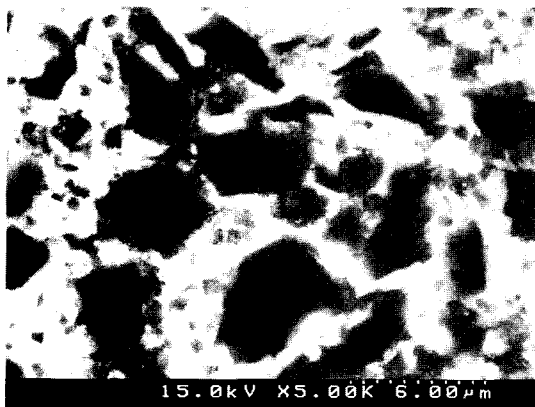


Fig. 8. SEM micrograph of polished surface of B_4C/Al composite prepared by infiltration at $1200^\circ C$ for 20 min in an Ar flow.

생성시키지 않은 시편에는 반응생성물인 회색 부분이 더 많았으며, 이것은 DSC에 의한 알루미늄의 측정 결과와 일치하고 있었다. 한편 Fig. 8은 $1200^\circ C$ 에서 제조한 복합체의 SEM 사진으로 밝은 흰색 부분은 거의 보이지 않음

며 작은 B_4C 입자는 거의 사라졌고, 큰 B_4C 입자도 작아지면서 표면에 반응생성물 많이 생성되어 매끄럽고 뚜렷했던 표면이 거칠어지고 작은 기공이 생겼음을 볼 수 있다.

4. 결 론

B_4C/Al 복합체를 알루미늄 함침에 의해 제조하는데 있어서, B_4C 표면에 TiB_2 를 생성시켜 함침 조건과 복합체의 특성 변화를 조사하였다. TiB_2 는 TiO_2 졸을 코팅한 B_4C 분말을 $950^\circ C$ 에서 열처리하여 생성시킬 수 있었다. B_4C 표면에 생성된 TiB_2 입자의 크기는 20–50 nm이었으며, 완벽하게 B_4C 입자를 감싸고 있지 않았다. TiB_2 가 생성된 B_4C 성형체는 그렇지 않은 성형체보다 $50^\circ C$ 낮은 $1000^\circ C$ 에서 알루미늄이 완전히 함침되었고, 복합체에는 최대 3 wt% 더 많은 알루미늄이 포함되어 있었다. TiB_2 는 알루미늄의 함침 온도를 낮추고 B_4C 와 알루미늄이 반응하는 것을 억제하는 역할을 하였다. 이 복합체의 기계적 특성은 반응생성물의 종류보다는 남아있는 알루미늄의 양에 민감하게 영향을 받고 있었으며, 알루미늄이 많이 남아있는 TiB_2 를 생성시킨 B_4C/Al 복합체의 파괴인성은 상대적으로 높고 경도는 낮았다.

REFERENCES

1. G. D. With, "High Temperature Fracture of Boron Carbide : Experiments and Simple Theoretical Models," *J. Mater. Sci.*, **19** 457-66 (1984).
2. V. Skorokhod, Jr., M. D. Vljajic, and V. D. Krstic, "Mechanical Properties of Pressureless Sintered Boron Carbide Containing TiB_2 Phase," *J. Mater. Sci. Lett.*, **15** 1337-39 (1996).
3. 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).
4. D. C. Halverson, A. J. Pyzik, I. A. Aksay, and W. E. Snowden, "Processing of Boron Carbide-aluminium Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72** [5] 775-80 (1989).
5. G. Arsian, F. Kara, and S. Turan, "Mechanical Properties of Melt Infiltrated Boron Carbide-aluminium Composites," *Key Eng. Mater.*, **206/213** 1157-60 (2002).
6. A. J. Pyzik, P. D. Williams, and A. McCombs, "New Low Temperature Processing for Boron Carbide/Aluminium Based Composite Armor," Report 1990, ARO-26166.1-MS-A (1991).
7. G. Arslan, F. Kara, and S. Turan, "Quantitative X-ray Diffraction Analysis of Reactive Infiltrated Boron Carbide-aluminium Composites," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **23** 1243-55 (2003).
8. A. J. Pyzik and D. R. Beaman, "Al-B-C Phase Development and Effects on Mechanical Properties of B_4C/Al -derived Cermets," *J. Am. Ceram. Soc.*, **78** [2] 305-12 (1995).
9. B.-S. Lee and S. Kang, "Low Temperature Processing of

- B₄C-Al Composites via Infiltration Technique," *Mater. Chem. & Phys.*, **67** 249-55 (2001).
10. L. Levin, N. Frage, and M. P. Dariel, "A Novel Approach for the Preparation of B₄C-based Cermets," *Int. J. Ref. Metals & Hard Mater.*, **18** [2-3] 131-35 (2000).
 11. L. Levin, N. Frage, and M. P. Dariel, "The Effect of Ti and TiO₂ Additions on the Pressureless Sintering of B₄C," *Metall. Trans.*, **30A** 3201-10 (1999).
 12. K. R. Han, D. I. Kang, and C. S. Kim, "Pressureless Infiltration Processing of B₄C/Al Composite by Surface Modification," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **40** [2] 128-31 (2003).
 13. K. R. Han, D. I. Kang, and C. S. Kim, "Effects of Atmosphere During Al Infiltration on Properties of B₄C/Al Cermets," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** [11] 1069-73 (2002).
 14. S. K. Rhee, "Wetting of Ceramics by Liquid Aluminum," *J. Am. Ceram. Soc.*, **53** 386-89 (1970).