기계적 밀링 공정에 의해 제조된 Al-B₄C 복합분말의 밀링 거동 연구

홍성모^{a,b} · 박진주^{b,*} · 박은광^b · 이민구^b · 이창규^b · 김주명^c · 이진규^a

^a공주대학교 신소재공학부, ^b한국원자력연구원 원자력재료개발부, ^c나노기술(주)

Milling Behaviors of Al-B₄C Composite Powders Fabricated by Mechanical Milling Process

Sung-Mo Hong^{a,b}, Jin-Ju Park^{b,*}, Eun-Kwang Park^b, Min-Ku Lee^b,
Chang-Kyu Rhee^b, Ju-Myoung Kim^c and Jin Kyu Lee^a

^aDivision of Advanced Materials Engineering, Kongju National University, Cheonan 330-717, Korea

^bNuclear Materials Development Division, Korea Atomic Energy Research Institute (KAERI), Daejeon 305-353, Korea

^cNano Technology Inc., Daejeon 306-801, Korea

(Received July 12, 2012; Revised August 1, 2012; Accepted August 7, 2012)

Abstract In the present work, Al-B₄C composite powders were fabricated using a mechanical milling process and its milling behaviors and mechanical properties as functions of B₄C sizes (100 μ m, 500 nm and 50 nm) and concentrations (1, 3 and 10 wt.%) were investigated. For achieving it, composite powders and their compacts were fabricated using a planetary ball mill machine and magnetic pulse compaction technology. Al-B₄C composite powders represent the most uniform dispersion at a milling speed of 200 rpm and a milling time of 240 minutes. Also, the smaller B₄C particles were presented, the more excellent compositing characteristics are exhibited. In particular, in the case of the 50 nm B₄C added compact, it showed the highest values of compaction density and hardness compared with the conditions of 100 μ m and 500 nm additions, leading to the enhancement its mechanical properties.

Keywords: Al-B₄C composite powder, Dispersion, Mechanical milling, Compaction density, Hardness

1. 서 론

탄화 붕소(B₄C, boron carbide)는 매우 높은 경도 및 강도와 파괴인성을 가지며, 낮은 비중과 우수한 화학적 안정성으로 인해 군용 산업의 방탄 소재 또는 높은 내마모성이 요구되는 구조용 소재 등에 널리 사용되고 있다[1-3]. 특히, 탄화 붕소는 중성자 차폐 및 흡수 성능이 매우 뛰어나기 때문에 원자력 발전소의 사용후 핵연료 저장용기 소재의 핵심적인 재료이다[4-6].

일반적으로 중성자 차폐/흡수용 금속기지 복합소재(MMCs, metal matrix composites)는 알루미늄[7, 8] 또는 스테인리스강[9] 기지에 수십 마이크로미터 크기의 보론(B) 또는

보론 화합물(BN, B₄C)등을 첨가하여 제조되는데, 일정 함량 이상이 되면 소재의 가공성과 용접성 및 인성이 급격히 저하되는 단점이 있으며, 스테인리스강의 경우 오스테나이트상 내의 보론 용해도가 매우 낮기 때문에 높은 차폐 성능을 기대하기 어려운 실정이다. 따라서 사용후 핵연료 저장용 차폐 소재는 보론의 함유량을 증가시켜 높은 중성자 흡수 성능을 가지며, 기계적 특성이 우수함과 동시에 가공성과 용접성이 확보될 수 있어야 하며, 이러한 합금소재 개발 연구에 관심이 높아지고 있다.

중성자 차폐/흡수용 복합 소재는 일반적으로 용해 주조법[9], 분무법[10] 소결법[11], 기계적 밀링법[7] 등을 이용하여 제조되고 있다. 이 중 기계적 밀링 방법은 볼 밀을

*Corresponding Author : Jin-Ju Park, TEL: +82-42-868-4834, FAX: +82-42-868-4847, E-mail: jinjupark@kaeri.re.kr

이용하여 금속과 보론 화합물을 균일한 복합 소재로 제조할 수 있는 간단한 공정이다. 기계적 밀링 공정을 이용하여 금속기지 내에 나노 크기의 중성자 흡수용 보론 화합물 입자를 균일하게 분산시키면, 기존의 수십 마이크로 입자가 분산된 소재에 비해 입자간 거리가 짧아져 중성자 충돌 확률이 증가함으로써 흡수효율을 높일 수 있으며, 분산된 나노 입자로 인해 복합 소재의 기계적 특성도 함께 향상시킬 수 있을 것이다. 그러나 나노 크기의 보론 화합물 입자를 이용한 중성자 차폐/흡수용 복합소재 제조에 관한 연구는 전무한 실정이며, 이에 기계적 밀링 공정을 이용한 금속기지 나노 복합소재 제조 조건과 이에 따른 미세조직의 특성에 관한 연구는 매우 중요하다 할 수 있다.

따라서 본 연구에서는, 중성자 차폐/흡수용 복합 소재 제조를 위한 선행 기초 연구로서 알루미늄과 탄화 붕소 분말을 이용하여 기계적 밀링 공정을 통해 밀링 속도 및 시간에 따라 밀링을 실시한 후 최적의 Al-B₄C 복합분말 제조 조건을 결정하였고, 탄화 붕소의 크기 및 함량 변화에 따른 복합분말의 밀링 거동을 관찰하였다. 또한 Al-B₄C 복합분말을 자기펄스성형(MPC, magnetic pulse compaction) 기술을 통해 성형체로 제조한 후 밀도 및 경도 변화 특성을 고찰하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 Al-B₄C 복합 소재 제조를 위한 초기 원료로서 그림 1에 나타낸 바와 같이 고순도의 Al(~70 µm, 순도 99.9%, 고순도화학) 분말과 크기가 다른 세 종류의 B₄C(~100 µm, ~500 nm, ~50 nm, 순도 99%, 고순도화학) 분말을 사용하였다. Al-B₄C 복합 소재의 제조 과정은, 우선적으로 순수 Al 분말을 200~1000 rpm의 조건에서 밀링한

Fig. 1. SEM micrographs of the starting powders of (a) Al, (b) 100 µm B₄C, (c) 500 nm B₄C, and (d) 50 nm B₄C.

후 가장 적합한 밀링 속도를 결정하였고, 그 후 Al 분말에 B₄C 입자를 첨가하여 밀링 시간 변화에 따른 분말입자들의 관찰을 통해 Al-B₄C 복합분말 제조를 위한 최적의 밀링 조건을 결정하였다. 또한 3차원 혼합기(tubular mixer) 및 수평식 볼 밀 장비(planetary ball mill machine, P100)를 이용하여 최적화된 밀링 조건에서 B₄C 입자들의 크기 및 함량 변화(1, 3, 10 wt.%)에 따라 Al-B₄C 복합분말을 제조하였다. 이후 자기펄스성형장비(MPC, NTi-04H, ㈜나노기술)를 통해 약 2.6 GPa의 압력을 가하여 직경 2 cm, 높이 0.24 cm의 최종 성형체 시편으로 제조한 후 특성 평가를 실시하였다. 기계적 밀링은 열처리된 재질의 밀링 용기에 볼과 분말의 중량비를 20:1로 하였고, 밀링 공정에서의 모든 분말 처리 과정은 오염 및 산화를 방지하기 위해 진공 및 아르곤(Ar, 순도 99.999%) 분위기의 글로브 박스 내에서 진행되었다. 밀링된 Al 분말 및 성형체 시편 관찰을 위해 광학현미경(OM, STM6, Olympus)을 사용하였고, 후방산란전자(BSE) 측정이 가능한 주사전자현미경(FE-SEM, FEI, Sirion)을 통해 Al-B₄C 복합분말의 단면 미세조직을 관찰하였다. 또한 밀도계(Voyager analytical balance, OHAUS) 및 경도기(Hardness tester, Akashi, HM-124)를 이용하여 Al-B₄C 복합분말 성형체의 밀도 및 경도를 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Al-B₄C 복합분말 제조를 위한 최적의 밀링 조건 결정

Al-B₄C 복합분말을 제조하기에 앞서 최적의 복합분말 제조 조건을 결정하기 위해 기지금속인 순수 Al 분말을 이용하여 밀링 속도 및 시간 변화에 따라 밀링을 실시하였다. 표 1은 밀링 속도 및 밀링 시간을 다양하게 변화시켜 밀링을 실시한 후 각각의 조건에서 제조된 Al 분말의 회수율을 나타내었다. 볼 밀링 공정에서는 일반적으로 Al과 같이 높은 연성을 갖는 금속은 밀링 에너지가 높을수

Table 1. Comparison of yield ratio of the milled Al powders as a function of milling speed and milling times

Milling speed, rpm	Milling time, min	Yield ratio, %
200	30	90
	60	90
	120	75
	240	95
400	480	86
	30	67
	60	67
	120	5
600	30	37
1000	60	0

Fig. 2. Optical images of Al powders milled at the milling speed of 200 rpm for different milling times of (a) 60 min, (b) 240 min, and (c) 480 min.

록 발생하는 충돌 에너지가 높기 때문에 용기 벽과 볼의 표면에 분말입자들의 응착(sticking) 또는 코팅이 심해진다 [12]. 표 1의 결과에서 보듯이 밀링 속도가 높아지거나 밀링 시간이 증가할수록 분말의 최종 회수율이 급격히 낮아지는 것을 알 수 있으며, 특히 밀링 속도 600 rpm 이상이 되면 회수율이 매우 낮거나 거의 없는 것으로 나타났다. 본 실험에서는 밀링 속도 200 rpm의 조건이 다른 조건들에 비해 매우 높은 분말 회수율을 나타내었으며, 240분 밀링 시 약 95%의 회수율을 보였다. 그림 2에 200 rpm 조건에서 밀링 시간에 따라 제조된 Al 분말입자들의 저배율 현미경 관찰 결과를 나타내었다. 밀링 시간 60분의 경우, 분말입자들은 약 1 mm 이상의 납작한 판상 또는 얇은 조각의 형태로서 크기 및 형상이 불균일하였고, 240분 조건의 경우 약 500 μ m 이하의 구형상으로서 전반적으로 다른 조건들에 비해 작고 균일한 것을 볼 수 있었다. 그러나 밀링 시간이 증가할수록 크기가 점차 증가하여 480분 조건에서 약 3 mm 내외의 매우 큰 판상 형태로 변화되는 것을 관찰할 수 있었는데, 이는 연성금속 밀링 시 입자들의 소성변형으로 인해 깨끗한 금속 표면이 형성되며, 이러한 표면은 밀링과정 동안 볼 표면 및 분말용기 벽면과 쉽게 응착하기 때문에 밀링 시간이 증가할수록 입자들의 분쇄보다는 응집 또는 코팅이 지배적으로 일어나기 때문이다.

기지 금속인 Al 분말에 B₄C 입자를 첨가하였을 때 균일 복합화를 위한 최적의 밀링 시간을 결정하기 위하여 밀링 속도 200 rpm의 조건에서 500 nm 크기의 B₄C 분말을 약 5 wt.%첨가하여 밀링한 후 밀링 시간에 따른 복합분말 입자들의 단면 미세조직과 형상을 관찰하였다(그림 3). 30분 조건의 경우, 복합분말 입자들은 불균일한 형상을 나타내었으며, Al 기지 내에 분산된 B₄C의 양이 적거나 단독의 Al이 다수 존재하는 것이 관찰되어 복합화가 완료되지 않은 것을 알 수 있었다. 밀링 시간이 60분, 120분으로 증가함에 따라 Al 기지 내에 분산된 B₄C의 함량이 점차 증가하고 균일해졌지만, B₄C 입자가 분산되지 않은 단독의 Al 기지가 여전히 존재하였고, 분말의 형상과 크기 또한 불균

Fig. 3. Cross sectional backscattered SEM images of the milled Al-5 wt.% B₄C composite powders fabricated at the milling speed of 200 rpm for different milling times of (a) 30 min, (b) 60 min, (c) 120 min, (d) 240 min, and (e) 480 min.

일한 것으로 나타났다. 밀링 시간이 점차 증가할수록 Al과 B₄C 입자들의 복합화가 잘 이루어졌으며, 특히 240분 조건에서는 약 300 μ m 크기의 구형의 Al 기지 내에 B₄C 입자가 매우 균일하게 분산되어 있는 것을 관찰할 수 있었다. 이상의 관찰 결과로부터 밀링 속도 200 rpm 및 밀링 시간 240분 조건이 B₄C 입자가 Al 기지 내에 균일하게 분산된 Al-B₄C 복합분말의 제조가 가능한 공정 조건임을 확인할 수 있었다.

3.2. B₄C 입자의 크기 및 함량에 따른 복합화 특성

기계적 밀링 공정을 이용하여 중성자 차폐/흡수 성능 및 기계적 특성이 향상된 복합소재를 제조하기 위해서는 분

말 입자들에 대한 최적의 밀링 조건을 결정하는 것과 동시에 Al 기지 내에 분산되는 B_4C 입자의 크기 및 함량 변화에 따른 복합분말 입자들의 밀링 거동을 이해하는 것이 매우 중요하다. 이를 위해 본 절에서는 B_4C 입자들의 크기 및 함량을 변화시키면서 복합화를 실시한 후 각각의 조건에 따른 밀링 특성을 고찰하였다. 복합화 방법은 두 가지로 구분하여 진행하였는데, 세 종류의 크기를 갖는 B_4C 입자에 대하여 함량 변화에 따라 Al 분말과 함께 혼합 및 밀링을 실시하였다. 먼저 100 μm B_4C 의 경우 입자 크기가 최대한 감소되지 않도록 하기 위해 3차원 혼합기를 이용하여 70 rpm의 속도로 24시간 동안 혼합하였고, 500 nm 및 50 nm 입자들의 경우에는 최적의 밀링 조건으로 결정된 밀링속도 200 rpm에서 240분 동안 복합화를 수행하였다. 그림 4에 B_4C 입자들의 크기 및 첨가 함량 변화에 따른 Al- B_4C 복합분말의 단면 SEM 사진을 나타내었다. 그림 4(a)는 Al 분말에 100 μm B_4C 입자를 각각 1, 3, 10 wt.%로 혼합한 것으로서 B_4C 함량 증가에 따라 Al 기지 내에서 B_4C 입자들의 증가는 관찰할 수 있으나 전반적으로 Al과 B_4C 입자들이 서로 독립적으로 분포하는 불균일한 특성을 보였다. 그림 4(b)의 500 nm 입자를 첨가하여 밀링한 경우에는 Al 입자들의 크기가 혼합 조건에 비해 약 3배 이상 증가하였으며, Al 기지 내에 B_4C 입자들이 매우 균일하게 분산되어 있어 복합화가 잘 이루어진

것을 확인할 수 있었고, B_4C 함량 증가에 따라 기지 내에 분포하는 B_4C 입자수도 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 반면에, 그림 4(c)의 50 nm 입자를 첨가한 조건에서는 500 nm 첨가 조건과 비교하여 복합분말 입자들의 형상과 크기가 다르게 나타났다. 1 wt.% 및 3 wt.% B_4C 를 첨가한 경우, 복합분말 입자들은 약 300 μm 이상의 타원 형상을 나타내었으나, 10 wt.% 첨가 조건에서는 복합분말 입자들이 약 50 μm 내외의 얇고 납작한 판상 형태로 변화된 것을 관찰할 수 있었다. 이는 Al에 비해 상대적으로 매우 경한 B_4C 입자가 밀링 과정 동안 Al의 크기를 감소시키는 역할을 하였으며, 작아진 Al 입자는 볼과의 충돌 및 마찰 작용에 의해 납작한 형태를 갖는 것으로 생각된다. 또한 동일한 첨가 함량에서 50 nm 분말이 500 nm에 비해 부피가 크기 때문에 복합분말 입자들의 형상 거동이 서로 다른 것을 알 수 있었다. 한편, 복합분말 기지 내에 존재하는 B_4C 입자는 50 nm 이하이므로 SEM 상으로는 명확한 관찰이 어려웠으나, 10 wt.% 조건에 나타난 바와 같이 작고 납작한 형태의 Al 기지 내에 B_4C 입자가 균일하게 분산된 것을 고배율 이미지를 통해서 확인할 수 있었다.

3.3. Al- B_4C 복합분말 성형체 제조 및 특성 평가

본 절에서는 B_4C 크기 및 함량에 따라 밀링된 Al- B_4C 복합분말 입자들을 자기펄스성형(MPC) 기술을 이용하여

Fig. 4. Cross sectional backscattered SEM images of the Al- B_4C composite powders fabricated with various sizes and concentrations of B_4C particles.

Fig. 5. Compaction sample of Al-3 wt.% B₄C composite powders fabricated with various sizes of B₄C particles of (a) 100 nm, (b) 500 nm, and (c) 50 nm.

Fig. 6. Cross sectional backscattered SEM images of compaction sample of Al-B₄C composite powders fabricated with various sizes and concentrations of B₄C particles.

성형체로 제조하였고, 그에 따른 미세조직 관찰 및 기계적 특성을 평가하였다. MPC 방법은 자기적 펄스를 통해 매우 높은 압력으로 분말을 성형하는 동적 성형법으로서 극히 짧은 시간(ms) 동안에 수 GPa의 압력을 가하여 효과적으로 고밀도화를 실현할 수 있다[13]. 그림 5는 3 wt.% B₄C가 첨가된 복합분말을 MPC를 통해 성형한 사진이며, 약 2.6 GPa의 압력하에서 각 조건에서 밀링된 복합분말들을 고밀도의 성형체로 제조할 수 있었다. 그림 6에 B₄C의 크기 및 함량 변화에 따라 제조된 복합분말 성형체의 단면 SEM 사진을 나타내었다. 전반적으로 모든 조건에서 기공이 거의 없는 치밀하고 균일한 조직이 관찰되었고, 기지 내 B₄C의 함량에 따른 입자들의 증가는 확인할 수 있

었으나, 50 nm 조건의 경우 단면 SEM 사진에서는 분산된 입자들의 명확한 관찰이 어려웠다.

복합분말 성형체의 성형 특성을 평가하기 위하여 성형 밀도 및 비커스 경도를 측정하였고, 그 결과를 그림 7에 나타내었다. 그림 7(a)에서 보이는 바와 같이 50 nm B₄C 첨가 조건이 100 μm 및 500 nm 조건에 비해 밀도가 높게 나타났는데, 이는 동일한 부피의 성형체 내에서 동일한 중량의 B₄C 입자가 첨가될 경우, B₄C 입자의 크기가 미세할수록 성형체 내부에서 기공의 분율이 작아지기 때문이다. 그림 7(b)는 복합분말 성형체의 경도 측정 결과를 나타내는데, 전반적으로 B₄C 입자의 크기가 미세하고 함량이 증가할수록 경도는 높아지는 것으로 나타났다. 특히 50

Fig. 7. Changes in the values of (a) compaction density and (b) hardness as functions of size and concentration of B₄C particle.

nm B₄C의 경우 다른 크기 조건들에 비해 매우 높은 경도 값을 갖는 것을 알 수 있는데, 이는 그림 4(c)의 10 wt.% 첨가 조건에서 보는 바와 같이 B₄C 입자들이 Al 기지 내에서 균일하게 분산되어 있기 때문으로 사료된다.

위의 실험 결과들로부터, 밀링 속도 및 시간 그리고 B₄C의 크기 및 함량 변화에 따른 분석을 통해 Al-B₄C 복합분말의 밀링 거동을 이해할 수 있었으며, 이를 통해 Al 기지 내에 나노 크기의 B₄C 입자가 균일하게 분산된 복합분말 제조 공정을 확립하였다. 또한 자기펄스성형 기술을 이용하여 기계적 특성이 향상된 고밀도의 Al-B₄C 복합소재를 성공적으로 제조할 수 있었으며, 향후 본 연구에서 제조된 Al-B₄C 복합소재를 이용하여 중성자 차폐 및 흡수 성능에 관한 추가 연구를 수행할 예정이다.

4. 결 론

본 연구에서는 Al 기지 내에 B₄C 나노 입자의 균일 분

산과 동시에 기계적 특성이 향상된 Al-B₄C 복합소재 제조를 위해 기계적 밀링 및 성형 공정을 수행하였고, 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) Al-B₄C 복합분말은 밀링 속도 200 rpm, 밀링 시간 240분 조건에서 입자들의 형상 및 크기가 균일하였으며, Al 기지 내 B₄C 입자의 분산성이 가장 우수하였다.

2) B₄C 입자의 크기가 미세해지고 함량이 증가한 경우에도 균일한 복합분말 제조가 가능하였고, 특히 50 nm B₄C를 첨가한 경우 Al 기지 내에 B₄C 입자가 균일하게 분산되는 것을 관찰할 수 있었다.

3) 50 nm B₄C가 첨가된 복합분말 성형체의 경우, 이론 밀도에 가까운 높은 상대밀도를 보였으며, 경도 또한 100 μm 및 500 nm B₄C 첨가 조건에 비해 매우 높은 값을 나타내어 기계적 특성의 향상을 확인할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 방사선 폐기물 관리 기술 개발 사업인 “고온 등압 성형을 이용한 사용후 핵연료 저장용 보론 화합물 분산 알루미늄 복합재 제조 기술 개발” 과제의 연구비 지원에 의해 이루어진 것이며, 이에 감사 드립니다.

참고문헌

- [1] F. Thevenot: J. Eur. Ceram. Soc., **6** (1990) 205.
- [2] M. Khakbiz and F. Akhlaghi: J. Alloys Compd., **479** (2009) 334.
- [3] J. Abenojar, M. A. Martinea and F. Velasco: J. Alloys Compd., **422** (2006) 67.
- [4] I. Topcu, H. O. Culsoy, N. Kadioglu and A. N. Gulluoglu: J. Alloys Compd., **482** (2009) 516.
- [5] J. B. Fogagnolo, E. M. Ruiz-Navas, M. H. Robert and J. M. Torralba: Scripta Mater., **47** (2002) 243.
- [6] Y. Wang, W. M. Rainforth, H. Jones and M. Lieblich: Wea, **251** (2001) 1421.
- [7] J. Abenojar, F. Velasco and M. A. Martinez: J. Mater. Proc. Tech., **184** (2007) 441.
- [8] C. J. Beidler, W. E. Hauth and A. Geol: J. Test. Eval., **20** (1992) 67.
- [9] A. K. Rai, S. Raju, B. J. Ganesh, G. Panneerselvam, M. Vijayalakshmi, T. Jayakumar and B. Raj: Nucl. Eng. Design, **241** (2011) 2287.
- [10] T. G. Haynes, K. Anderson and L. E. Oschmann: United States Patent, 5,965,829 (1999).
- [11] V. Bedekar, A. K. Patra, D. Sen, S. Mazumder and A. K. Tyagi: J. Alloys Compd., **453** (2008) 347.
- [12] C. Suryanarayana: Prog. Mater. Sci., **46** (2001) 1.
- [13] J. K. Lee, S. J. Hong, M. K. Lee and C. K. Rhee: J. Kor. Powd. Met. Inst., **12** (2005) 345 (Korean).