

## 고에너지볼밀을 이용한 PVA 고분자가 표면 코팅된 B<sub>4</sub>C 나노복합재 제조

엄영랑 · 김재우\* · 정진우 · 이창규  
한국원자력연구원 원자력재료연구부

### The Fabrication of PVA Polymer Coated on the Surface of B<sub>4</sub>C Nanocomposite by High Energy Ball Mill

Young Rang Uhm, Jaewoo Kim\*, Jinwoo Jung and Chang Kyu Rhee

Division of Nuclear Materials Research, Korea Atomic Energy Research Institute (KAERI)

(Received February 13, 2009; Revised February 23, 2009; Accepted March 10, 2009)

**Abstract :** Mechanical coating process was applied to form 89 %-hydrolyzed poly vinyl alcohol (PVA) onto boron carbide (B<sub>4</sub>C) nanopowder using one step high energy ball mill method. The polymer layer coated on the surface of B<sub>4</sub>C was changed to glass-like phase. The average particle size of core/shell structured B<sub>4</sub>C/PVA was about 50 nm. The core/shell structured B<sub>4</sub>C/PVA was formed by dry milling. However, the hydrolyzed PVA of 98~99% with high glass transition temperature (T<sub>g</sub>) was rarely coated on the powder. The T<sub>g</sub> of polymer materials was one of keys for guest polymer coating on to the host powder by solvent free milling.

**Keywords :** Core/shell structured B<sub>4</sub>C/PVA, Nano composite

#### 1. 서 론

세라믹 고분자 복합재는 세라믹과 고분자의 장점을 모두 가진 물질로 경량, 고압축강도, 낮은 열전달성, 극한 외부 환경 대응성 등의 장점이 필요한 산업 분야에서 그 이용가치가 높다[1]. 탄화붕소(B<sub>4</sub>C)은 다이아몬드(diamond)와 입방체 질화붕소(c-BN) 다음으로 강도가 높은 물질이며, 밀도(2.52 g/cm<sup>3</sup>)가 낮고 녹는점(2,427°C)이 높은 물질이다[2]. 이러한 B<sub>4</sub>C와 고밀도 폴리에틸렌(High density poly ethylene, HDPE)의 복합재는 경량 중성자 차폐재로 사용되는 데, 이는 붕소(B) 내의 B-10 동위원소가 가지는 높은 열중성자 흡수성능 때문이다[3-4]. 특히, 차폐재 기지 내에 나노입자가 균일분산된 경우, 차폐효과가 월등히 향상된다는 연구결과가 지속적으로 보고되고 있다[5-6]. 그러나 강도가 높은 B<sub>4</sub>C를 나노화하는 것은 매우 어려운 일이다. 특히, 볼밀링을 수행할 경우

입자간의 강한 반데르발스(Van der Waals) 인력은 입자의 나노화 및 기지 내 분산을 저해하는 요소이다. 때문에 복합재 필러(filler)로 사용되는 분말들은 대부분 표면 개질을 통하여 분산될 기지체와의 젖음성을 향상시킨 후 사용된다. 이러한 젖음성 향상을 위해서는 분말표면에 실란(silane)등을 처리하거나 아예 고분자를 표면에 코팅시키는 core/shell 구조의 복합재를 제조하는 방법이 있다[7-8]. 이중 core/shell 구조의 분말 제조는 마이크로에멀전 및 졸-겔법과 같은 화학적 방법으로 이루어진다. 이 경우 필터링 공정 등의 복잡한 단계가 필요하다[9].

분말야금의 전형적인 방법 중 하나인 기계적 합금화(Mechanical alloy) 법은 저비용, 단순 공정의 장점이 있어 산업화에 용이하다. 이러한 볼밀링 공정은 복합재 제조와 표면처리 공정에 자주 이용되기도 한다. 이 경우 호스트(host)분말 표면에 코팅되는 게스트(guest)분말은 영구적이거나 일시적인 코팅을 하게

\*Corresponding Author : [Tel : +82-42-868-8906; E-mail : kimj@kaeri.re.kr]

되어 표면특성을 바꾸거나 기능성 작용기(functionality)를 가지게 된다. 결국, 호스트 분말이 가지는 특성이 외에도 흐름성, 젖음성, 분산성 등의 특성이 향상되는 장점이 있다[10-11]. 특히, 전식밀링공정으로 이러한 호스트/게스트분말을 제조할 경우 일단계(one-step) 공정으로 분말 나노화와 표면개질이 가능하여 대량 생산 공정에 실제로 적용될 방안이 확보될 것이다.

본 연구에서는 고에너지 볼밀 장치를 이용하여 PVA로 표면이 개질된 B<sub>4</sub>C 나노분말을 제조하였으며 core/shell 구조가 형성되는 볼밀링의 조건을 확인하였다.

## 2. 실험방법

시작 물질로는 B<sub>4</sub>C(평균입도 5 μm, 순도 99.9%) 그리고 89% 가수분해 폴리비닐알코올(poly vinyl alcohol-PVA, 분자량 50,000, 순도 99.9%) 분말을 사용하였다. 고에너지볼밀은 스테인리스스틸강(stainless steel-STs) 재료의 자(jar)를 사용하였으며 냉각수를 이용하여 용적 133 cm<sup>3</sup>의 자 외부를 식힐 수 있는 구조로 개발되었다. 자의 뚜껑에는 고무계열의 O-ring이 있어 자 내부의 압력, 분위기 가스 등을 유지할 수 있다. 직경 5 mm의 스테인리스스틸(STs)볼이 사용되었으며, B<sub>4</sub>C와 PVA는 무게비로 1:1로 혼합하였다. 또한 볼과 분말의 비는 10:1이었다. 볼밀의 회전속도는 700 rpm을 유지하였으며 볼밀 시간에 따라 입도를 측정하였다. 제조된 분말 상의 구조 및 입도 분석은 X선 회절, 레이저입도분석기(Laser Particle Size Analyzer-LPSA)과 투과전자현미경(Transmission Electron Microscopy-TEM)을 이용하였다. 표면개질용 촉매로 98~99% 가수분해 폴리비닐알코올(poly vinyl alcohol-PVA, 분자량 85,000, 순도 99.9%)을 비교 사용하여 core/shell 구조 형성 조건을 확인하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

볼밀링 공정을 수행하기 위하여 B<sub>4</sub>C 분말이 새로 개발된 고에너지볼밀장치 내에서 볼과 충돌할 때 받게 될 에너지 전이 값을 계산하여 보았다. Magini & Isonna 모델은 볼과 분말 충돌 시의 질량당 에너지 전이를 나타내는 볼밀 공정의 대표적 메커니즘이

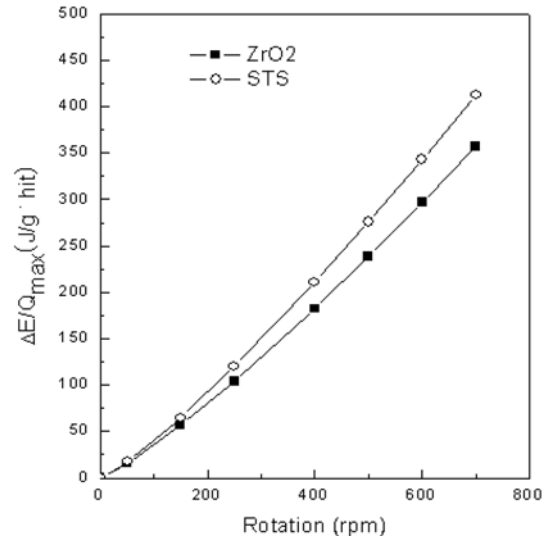


Fig. 1. The calculated results of the  $\Delta E/Q_{max}$  for ZrO<sub>2</sub> and STS ball.

다[12]. 그림 1은 새로 제작된 볼밀링 장치에서 지르코니아(zirconia, ZrO<sub>2</sub>)와 스테인리스스틸(Stainless steel, STS)볼의  $\Delta E/Q_{max}$  결과를 계산한 결과이다. 볼비에 대한 영향은 고려하지 않았다. ZrO<sub>2</sub>와 STS볼 모두 질량당 에너지전이가 값이, 낮은 rpm에서는 큰 차이를 보이지 않으나 고 rpm에서는 STS볼이 비교적 높은  $\Delta E/Q_{max}$  값을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 때문에 본 연구에서는 STS볼을 이용하여 B<sub>4</sub>C분말과 89%가수분해 PVA를 함께 볼밀을 이용하여 나노화 및 표면개질을 수행하였다.

그림 2는 고에너지 볼밀을 수행한 후 측정된 복합분말의 X선 회절도이다. 분말제조 시 밀링 시간을 증가시키면서 700 rpm에서 B<sub>4</sub>C와 PVA 분말의 볼밀을 수행한 결과 밀링시간이 증가할수록 PVA의 X선의 회절강도가 감소하며 선폭이 증가하다가 700 rpm에서 50분 밀링 후 주회절선 강도가 거의 사라지고 선폭이 극도로 넓어져 비정질 상태가 되었음을 확인할 수 있었다. 이는 PVA가 글라스 상태로 변한 것을 입증하는 중요한 결과이다.

89% 가수분해 PVA입자는 물에 매우 잘 녹는 특징이 있다. 때문에 제조된 복합재를 증류수에 넣어 표면의 PVA를 녹여낸 후 레이저입도분석기(LPSA)를 이용하여 입도를 측정하였다. 입자의 나노화의 진행 속도를 알기위하여 PVA를 사용하지 않은 순수한

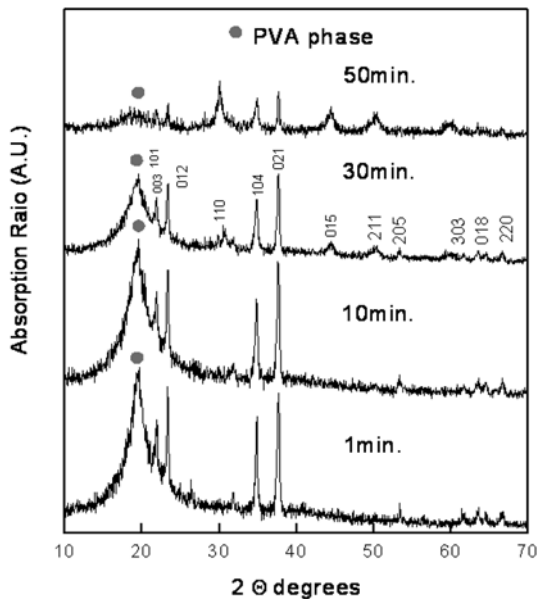


Fig. 2. Variation of X-ray diffraction patterns dependent on the milling time for the  $B_4C$  powder milled with 89% hydrolyzed PVA.

$B_4C$  분말도 같은 조건으로 볼밀을 수행하여 입도 크기를 비교하여 보았다. 입자 분쇄율은 그림 3(a)와 같이 PVA를 넣지 않고 순수한  $B_4C$ 를 밀링하는 경우, 초기 10분간 밀링을 수행할 때, PVA와 함께  $B_4C$ 를 밀링하는 경우 보다 분쇄가 더 빠르게 진행되었다. 그러나 밀링 시간이 증가할수록  $B_4C$  분말만 밀링하는 경우, 복합 분말 보다 분쇄율이 낮아지는 것을 확인하였다. 이는  $B_4C$  입자들 간의 응집 때문으로  $B_4C$ 와 PVA를 함께 밀링할 경우, PVA가  $B_4C$  분말의 응집을 방지하는 역할을 하는 것을 확인 할 수 있었다. 많은 연구결과들로부터 일반적으로  $B_4C$ 를 나노화 할 경우 극단적으로 긴 시간(약 60시간 이상)의 볼밀시간이 필요한 것으로 알려져 있으나 [13-14] 촉매재 역할을 하는 PVA없이  $B_4C$ 만 본 연구에서 사용한 수냉 시스템이 있는 고에너지 볼밀 장치를 이용하여 밀링한 경우, 일반 상용화 볼밀 장치와 비교하여 매우 급속히 분말 나노화가 일어나는 것을 확인할 수 있었다.

PVA와 함께 볼밀을 수행한 분말의 TEM 측정 결과는 그림 3(b)에 나타내었다. 분말 코어(core)에  $B_4C$  나노분말이 있으며 표면에 얇은 필름이 코팅된 것처럼 PVA가 존재한다. 분말의 모양은 구형부터 구

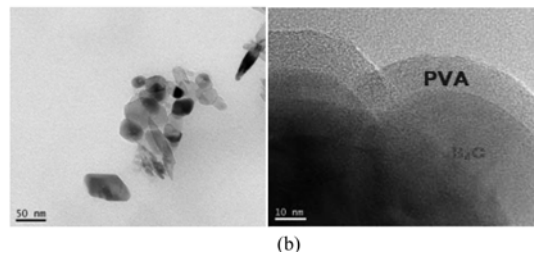
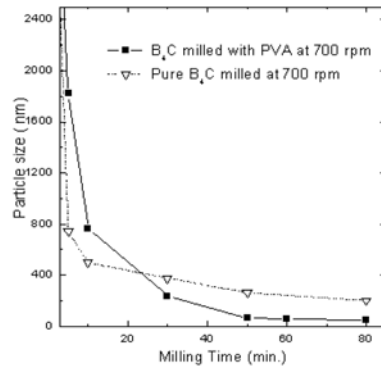


Fig. 3. (a) The influence of milling time on resulting particle size for pure  $B_4C$  and  $B_4C$  with 89% hydrolyzed PVA at 700 rpm and (b) TEM images of the core/shell structured  $B_4C$ /PVA particles after ball milling at 700 rpm for 50 min. The core/shell structure was confirmed by high resolution TEM measurement.

형에서 찌그러진 모양 및 판상 등이 혼합되어 있다. 평균 입도는 약 50 nm급의 분말이 제조되었다.

한편, 89% 가수분해 PVA는 친수성이 너무 강하여 이러한 단점을 보완하고자 98-99% 이상 가수분해된 PVA를 이용하여 같은 조건에서 볼밀공정을 수행하였으며 제조된 분말의 투과전자 현미경 사진은 그림 4에 제시하였다. 그러나 이 경우 그림 3(b)에서와 같은 PVA의 코팅 층은 전혀 존재하지 않음을 확인할 수 있었다. PVA는 폴리비닐아세테이트(poly vinyl acetate, PVAc)를 가수분해하여 제조하게 되는데 일반적으로 89% 가수분해된 PVA가 제조된다. 만일 PVAc를 98% 이상 가수분해시킬 경우 가장 크게 변화되는 특성은 수용성과 글라스전이온도(glass transition temperature,  $T_g$ )이다. 건식공정이므로 수용성의 차이는 표면 코팅에 영향이 없을 것이므로 결국,  $T_g$ 온도의 차이가 표면코팅층 형성에 기여한 것으로 볼 수 있다. 고분자의  $T_g$ 는 고분자의 사출, 압연, 압출 등의 공정에서 매우 중요한 물성이다. 89%가수

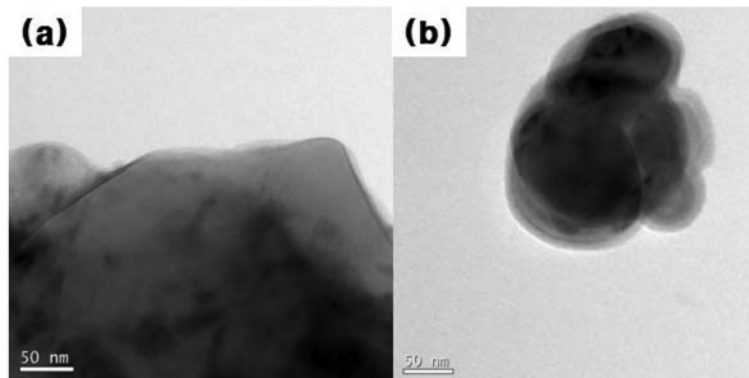


Fig. 4. HRTEM images for B<sub>4</sub>C powder milled with 98~99% hydrolized PVA particles (a) after ball milling at 700 rpm for 50 min. by high energy ball mill with water cooling system and (b) after ball milling at 500 rpm for 12 h by planetary mill without water cooling system.

분해된 PVA와 98~99% 가수분해된 PVA의  $T_g$ 는 각각 58°C와 85°C로 큰 차이가 난다. 그림 4(a)는 98~99% 가수분해된 PVA와 B<sub>4</sub>C 분말을 700 rpm에서 50분간 볼밀을 수행한 투과전자현미경 결과이다. B<sub>4</sub>C 표면에 PVA층이 존재하지 않음을 확인할 수 있다. 본 연구에서 제조된 고에너지 볼밀 장치는 수냉(水冷) 시스템을 가지고 있어 에너지 전이 순간에 발생하는 순간적인 열을 빨리 식혀주면서 자의 회전에 의해 발생하는 마찰열도 없애주는 특징이 있다. 때문에 다른 볼밀장치에서 사용 할 수 없는 높은 회전속도(600~1,100 rpm)가 가능하다는 장점이 있다. 그러나 PVA를 분말 표면에 코팅하는 과정에서 필요한  $T_g$  온도 이상으로 자 내부의 온도를 올리는 것은 불가능하다. 에너지 전이 순간 온도가  $T_g$  이상으로 올라가더라도 수냉 시스템에 의하여 곧 식어버리기 때문에  $T_g$ 가 낮은 89% 가수분해 PVA는 코팅이 가능한 반면,  $T_g$ 가 매우 높은 고분자는 복합물질을 제조하는데 어려움이 있다. 이런 경우는 건식보다는 고분자를  $T_g$  상태처럼 만들 수 있는 유기용매를 사용하는 습식 밀링법의 이용이 바람직할 것이다. 그림 4(c)는 볼밀장치의 자 외부를 수냉하지 않고 상대적으로 낮은 500 rpm에서 B<sub>4</sub>C와 98~99% 가수분해 PVA를 12 시간 동안 밀링을 수행한 투과전자현미경 결과이다. 분말입도는 수냉시스템을 가진 고에너지볼밀 장치를 이용한 경우보다 상대적으로 크지만 분말 표면에 PVA층이 코팅된 것을 확인할 수 있었다. 이는 건식볼밀에서  $T_g$ 가 고분자 코팅층 형성에 중요한 역할을 하는 것을 확인해 주는 증거이다. 수냉을 하

지 않고 분말을 제조 한 후, 볼밀장치의 자 내부 온도를 측정한 결과 내부온도는 73°C였다. 실제로 분말과 볼이 충돌하는 순간의 온도는  $T_g$ 인 85°C에 이르거나 높을 것으로 예상되며 상승한 온도가 쉽게 떨어지지 않아 제거가 쉽게 되지 않는 얇은 코팅막이 분말 표면에 생성되었음을 확인할 수 있었다. 이러한 견고한 수용성 표면 막을 가지는 복합분말의 one-step 제조법은 산업적인 응용관점에서도 매우 중요할 것이다.

#### 4. 결 론

수냉시스템을 보유한 고에너지볼밀 장치를 이용하여 PVA가 코팅된 B<sub>4</sub>C 나노복합 분말을 제조하였다. 고에너지볼밀로 700 rpm 50분 조건으로 제조된 B<sub>4</sub>C와 PVA 복합재 분말의 평균입도는 50 nm였다. B<sub>4</sub>C와 PVA를 함께 밀링할 경우, PVA가 B<sub>4</sub>C 분말의 응집을 방지하는 역할을 하는 것을 확인할 수 있었다. 분말 표면의 고분자 코팅을 건식 볼밀로 수행할 경우 글라스전이온도 ( $T_g$ )가 표면 코팅층 형성에 영향을 미쳤다.

#### 감사의 글

본 연구는 지식경제부 전력연구사업 “초미세보론 분산경량고효율 폴리머 방사선 차폐재 개발”과제(과제번호 : R-2007-3-155)의 지원으로 수행되었습니다.

## 참고문헌

- [1] R. Rodriguez, E. Arteaga, D. Rangel, R. Salazar, S. Vargas and M. Estevez: *Journal of Non-Crystalline Solids*, **355** (2009), p.132.
- [2] F. Thevenot: *J. Eur. Ceram. Soc.* **6** (1990) 205.
- [3] N. Vast, J. M. Besson, S. Baroni and A. Dal Corso: *Comput. Mater. Sci.*, **17** (2000) 127.
- [4] F. Mauri, N. Vast, C. Pickard: *Phys. Rev. Lett.* **87** (2001) 085506.
- [5] H. Lee, R. F. Speyer and W. S. Hackenberger: *J. Am. Ceram. Soc.*, **85** (2002) 2131.
- [6] V. A. Artem'ev, **93**(2) (2002) 665.
- [7] V. A. Artem'ev, **94**(4) (2003) 282.
- [8] M. Alexandre and P. Dubois: *Materials Science and Engineering*, **28** (2000) 1.
- [9] Jeonghwan Kim, Munetake Satoh and Tomohiro Iwasaki: *Materials Science and Engineering A*, **342** (2003) 258.
- [10] K. S. Venkataraman and K.S. Narayanan: *Powder Technol.* **96** (1998) 190.
- [11] Y. Ouabbas, A. Chamayou, L. Galet, M. Baron, G. Thomas, P. Grosseau and B. Guilhot: *Powder Technology*, **190**(1-2) (2009) 200.
- [12] M. Magini, A. Iasonna and F. Padella: *Scripta Materialia*, **34**(1) (1996) 13-19.
- [13] Alfeu S. Ramos, Simone P. Taguchi, Erika C.T. Ramos, Vera L. Arantes and Sebastiao Ribeiro: *Materials Science and Engineering A*, **422** (2006) 184.
- [14] F. Deng, H.-Y. Xie, L. Wang: *Materials Letters*, **60** (2006) 1771.