

철산화물과 텅스텐으로 표면 처리된 보론카바이드를 포함하는 에폭시 조성물의 열적·기계적 물성

김태희 · 이원주 · 서봉국 · 임충선[†]

한국화학연구원 화학산업고도화연구센터
(2018년 08월 10일 접수, 2018년 08월 30일 수정, 2018년 09월 13일 채택)

The Thermal and Mechanical Properties of Epoxy Composites Including Boron Carbide Surface Treated with Iron Oxide and Tungsten

Taehee Kim · Wonjoo Lee · Bongkuk Seo and Choong-Sun Lim[†]

The Center for chemical Industry Development, Korea Research Institute of Chemical Technology, 45,
Hongga-ro, Yugok-dong, Jung-gu, Ulsan 44412, Republic of Korea

(Received Aug 10, 2018; Revised Aug 30, 2018; Accepted Sep 13, 2018)

요약: 보론카바이드는 하드니스가 다이아몬드나 보론 나이트라이드 보단 낮지만 30 GPa이상의 높은 경도를 갖고 있으며, 높은 경도로 인해 탱크 장갑, 탄피 제조에 사용되고 있다. 또한 중성자를 흡수하는 능력이 있어 중성자 흡수제로 많이 사용되고 있어, 핵 발전 관련 사업에 활용도가 증가하고 있다. 중성자는 전자와의 상호작용이 없으며, 물질을 통과하는 과정에서도 상호작용 없이 통과하는 것으로 알려져 있다. 보론 카바이드와 함께 중성자와 상호작용이 높은 원자는 수소이며, 보론을 포함하는 수소 농도가 높은 폴리에스터, 에폭시 고분자 등이 원자력 발전 폐기물 보관을 위한 제품 제조를 위한 소재로 사용되고 있다. 본 논문에서는 보론 카바이드의 표면을 철산화물과 텅스텐으로 처리하여, 개질된 보론 카바이드와 에폭시 소재와의 상호작용을 향상시켰다. XRD, XPS를 이용하여 표면 개질 되었음을 확인하였고, 처리된 보론카바이드의 함량에 따른 기계적 강도는 만능시험기(UTM)로 측정하였으며, 동역학 분석기(DMA)를 사용하여 경화물의 동적 특성을 관찰하였다.

Abstract: Boron carbide is lower in hardness than diamond or boron nitride but has a hardness of more than 30 GPa and is used for manufacturing tank armors and ammo shells due to its high hardness. It is also used as a neutron absorber due to its ability to absorb neutrons, which is increasing its use in nuclear power projects. Neutrons have no interaction with electrons and are known to pass through the material without interactions. Along with boron carbide, the atoms with high interaction with neutrons are hydrogen, and high hydrogen concentration polyesters and epoxy polymers including boron are used as materials for manufacturing products for nuclear power generation waste. In this paper, the surface of boron carbide is treated with iron oxide and tungsten to improve interaction between modified boron carbide and epoxy polymer. XRD and XPS were used to confirm that iron oxide and tungsten are well attached on the surface of boron carbide, respectively. The mechanical strength of the surface treated boron carbide was measured by a universal testing machine (UTM) and the dynamic characteristics of the cured product were observed by using a dynamic analyzer (DMA).

Keywords: epoxy composites, boron carbide, surface treatment, tungsten, physical properties

1. 서론

보론 카바이드는 하드니스가 다이아몬드나 보론 나이트라이드 보단 낮지만 30 GPa이상의 높은 경도를 갖고 있으며, 높은 경도로 인해 탱크 장갑, 탄피 제조에

사용되고 있다. [1-4] 또한 중성자를 흡수하는 능력이 있어 중성자 흡수제로 많이 사용되고 있어 [5], 핵 발전 관련 사업 및 핵종을 담는 의약 용기에 활용도가 증가하고 있다. [6] 중성자는 전자와의 상호작용이 없으며, 물질을 통과하는 과정에서도 상호작용 없이 통과하는 것으로 알려져 있다. 사용 후 핵연료에서 발생하는 중성자는 고속중성자와 열중성자로 나눌 수 있는 데, 고

[†] Corresponding author: Choong-Sun Lim (chsunlim@kriect.re.kr)

속중성자는 수소와 같은 가벼운 원소와 충돌하여 감소되어 에너지를 잃어버려 열중성자화 된다. 열중성자는 열중성자 흡수 단면적이 큰 물질(보론, 리튬, 가돌리늄)에 최종적으로 흡수 된다. 또한 중성자에 의해서 생성되는 2차 감마선 차폐를 위해 고밀도 금속분말 (Fe, Ni, Cu, W, Pb)등을 혼합하여 사용하기도 한다. [7]

보론 카바이드와 함께 중성자와 상호작용이 높은 원자는 수소이며, 보론을 포함하는 수소 농도가 높은 폴리에스터, 에폭시 수지 등이 원자력 발전 폐기물 보관을 위한 소재로 사용되고 있다. [8] 원자력 관련 소재는 원자로 용기, 원자로연료 재처리시설, 사용완료 연료저장 시설, 방사성 물질 취급시설, 방사성 물질 수송용기 등의 제조에 사용될 수 있다.

보론 카바이드를 포함할 수 있는 수지 중에서, 에폭시 수지는 높은 기계적 물성과, 내화학적, 내수성, 내열성 때문에 다른 고분자 수지보다 더 많은 주목을 받고 있다. [9-11] 보론 카바이드를 에폭시 수지에 혼합하여 조성물을 제조할 경우 두 물질의 상호작용이 에폭시 조성물의 경화 후 물성에 많은 영향을 미친다. 이에 따라 본 논문에서는, 에폭시 수지와 상호작용을 개선할 수 있도록 보론 카바이드의 표면처리에 관한 연구를 진행 하였다. 보론 카바이드의 표면은 철산화물과 텅스텐으로 각각 처리하여, 에폭시 수지와 상호작용이 향상되도록 개질된 보론 카바이드를 제조하였으며, 표면처리는 X-ray powder diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)를 이용하여 분석하였다. 표면개질된 보론 카바이드를 비스페놀 A 에폭시 수지와 아민 경화제로 사용되는 Jeffamine D-230이 혼합된 조성물에 첨가하여 변화된 열적·기계적 물성에 대해서 조사하였다. 기계적 물성 연구를 위하여 제조된 에폭시 조성물을 금형몰드에서 경화시켜 시험편을 만든 후 universal test machine (UTM, 만능재료시험기)을 이용하여 기계적 물성을 측정하였으며, dynamic mechanical Analysis (DMA) 등의 장비를 이용하여 동역학적 특성을 측정하였다.

2. 실험

2.1. 재료 및 시약

에폭시 수지는 모멘티브사의 diglycidylether of bisphenol A (DGEBA, EPIKOTE 828)를 사용하였으며, 에폭시 당량이 187 g/eq이다. 경화제는 아민계 경화제인 Jeffamine D-230 (주) 국도화학)을 사용하였으며, 보론카바이드는 (주) 동원엔텍으로부터 제공받아 사용하였다. 보론카바이드 표면 개질에 사용한 전구체로는 Iron (III) nitrate nonahydrate 와 Sodium tungstate dihydrate를 Sigma Aldrich 사로부터 구입하여 사용하였다 (Table 1).

Table 1. 보론카바이드 표면 개질에 사용한 전구체

	Iron (III) nitrate nonahydrate	Sodium tungstate dihydrate
구조	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
분자량 (g/mol)	404.00 g/mol	329.85 g/mol
사용량 (g)	7.23	1.79

Table 2. 실험에 사용한 에폭시 조성물의 배합비

(g)	Binder	BB	FB	WB
Epoxy resin	100	100	100	100
Jeffamine D-230	32.1	32.1	32.1	32.1
B ₄ C	-	3	-	-
Fe-B ₄ C	-	-	3	-
W-B ₄ C	-	-	-	3

2.2. 보론카바이드 표면 개질

보론카바이드 총 중량에 대해서 표면 처리된 양이 10 wt%가 되도록 표면개질을 하였다. 500 ml 비커에 Iron (III) nitrate nonahydrate 7.23 g (Sodium tungstate dehydrate 의 경우 1.79 g)을 넣고 200 ml의 물을 넣은 뒤 마그네틱바를 이용하여 약 10분 동안 녹여준다. 보론카바이드 10 g을 넣어준 다음 3시간동안 교반 시켜 준다. 90 °C 오븐에서 하루 동안 수분을 건조시킨 다음 200 °C 오븐에서 3시간동안 calcination하여 철산화물로 표면처리된 보론카바이드(Fe-B₄C)와 텅스텐으로 표면처리된 보론카바이드(W-B₄C)를 얻었다.

2.3. 조성물의 혼합 및 경화

에폭시-경화제 조성물 제조를 위해 에폭시 수지와 경화제의 당량비를 1:1로 하였으며, B₄C 는 에폭시 중량의 3 wt%가 되도록 하였으며, Fe-B₄C 및 W-B₄C 도 B₄C 와 같은 용량으로 각각 배합하였다. 실험에 사용된 에폭시 조성물의 배합비를 Table 2. 에 정리 하였다. 에폭시 수지에 B₄C, Fe-B₄C 또는 W-B₄C 를 각각 3-roll-mill을 이용하여 잘 분산시켜준 다음, 기계 교반기 (mechanical overhead stirrer)를 이용하여 혼합물을 40°C로 가열 후, 진공 하에서 400 rpm 으로 20분간 교반하여 기포를 제거해준다. 그 후 경화제를 첨가한 뒤 400 rpm으로 20분간 교반하였다. 에폭시 조성물은 폐쇄된 모양 (closed type)의 금형몰드를 사용하여 80°C에서 1시간경화 시켜 주었다.

2.4. 측정 및 분석

보론카바이드 표면 개질을 확인하기 위해서 XRD (X-ray diffraction, Rigaku Ultima IV)을 사용하였으며,

철산화물 및 텅스텐의 산화상태를 확인하기 위해 XPS (X-ray photoelectron spectroscopy, AXIS NOVA, Kratos)를 사용하여 측정하였다.

에폭시 경화물의 인장강도와 굴곡강도는 만능재료 시험기 (UTM 5982, INSTRON)를 사용하여 관찰하였다. 시험편은 금형 몰드 내에서 경화되었고, 다이아몬드 컷터로 절단하였으며, 시편 연마기를 이용하여 제조 하였다. 굴곡강도는 ASTM D 790 M 규격에 따라 60 mm x 25 mm x 3 mm (길이 x 폭 x 두께)의 크기로 제조하였다. 인장강도는 ASTM D 638 규격에 따라 실험하였으며, 150 mm x 13 mm x 3 mm (길이 x 폭 x 두께)의 크기로 제조하여 실험하였다. 기계적 강도는 한 조건 당 10개의 시험편으로 시험을 하여 최대값, 최소값을 제외한 값들의 평균값을 사용하였다

에폭시 경화물의 동적 열특성을 조사하기 위해 동역학분석기 (DMA Q800, TA Instruments)를 사용하였다. 시험편은 위와 동일한 방법으로 가공하여 60 mm x 12 mm x 3 mm (길이 x 폭 x 두께)의 크기로 제조하였다. 측정조건은 dual cantilever probe에 시편을 장착하고, 진동수 1 Hz, 진폭 10 μm , 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 승온 하면서 25~200 $^{\circ}\text{C}$ 온도 범위에서 저장 탄성률, 손실 탄성률, tan delta를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. B4C 표면 개질 확인

아무 처리되지 않은 보론카바이드와 철 및 텅스텐으로 처리된 보론카바이드의 XRD 분석결과를 Fig 1. 에 나타내었다. 철산화물의 경우 보론카바이드의 peak와 Fe의 xrd peak가 약 35, 37 degree에서 겹쳐져서 특성 peak를 확인하기 힘들었고, 텅스텐의 경우 약 48, 52, 57 degree에서 텅스텐의 특성 peak를 발견할 수 있었다.

또한 표면 처리된 B4C의 산화상태를 확인하기 위해 XPS 분석을 수행하였고 그 결과를 Fig 2. 에 나타내었다. Fig 2. (a)의 722.8 eV, 708.4 eV 에서 FeO 피크가 존재함을 확인 할 수 있었으며, 2(b)의 34.1 eV, 31.9 eV 에서 W 피크를 확인하였다. 이는 철산화물 및 텅스텐이 B4C의 구조내에 성공적으로 개질 되었음을 보여준다고 할 수 있다.

3.2. 기계적 물성 측정

위 만능시험기를 사용하여 인장강도 (tensile strength)와 굴곡강도 (flexure strength)를 측정하였고 그 결과를 Fig 3. 에 나타내었다.

인장 강도 실험의 결과, 아무 처리 하지 않은 B4C 및 Fe-B4C가 첨가된 경우 결과값에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 보였고 W-B4C가 첨가된 WB의 경우

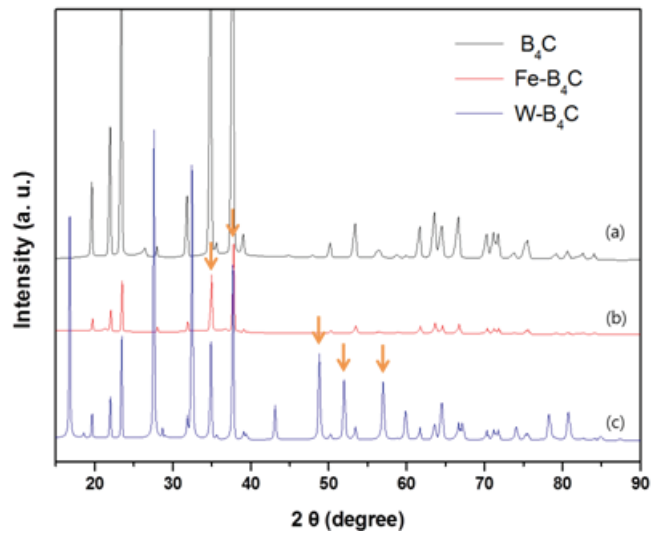


Figure 1. X-ray diffraction patterns of (a) B4C, (b) Fe-B4C and (c) W-B4C.

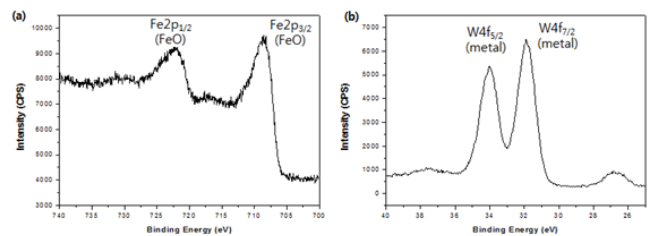


Figure 2. X-ray photoelectron spectra of (a) Fe-B4C and (b) W-B4C.

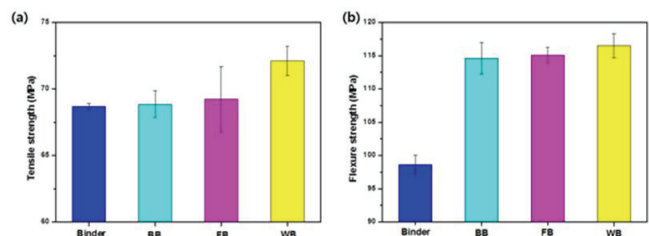


Figure 3. 에폭시 조성물의 (a) 인장강도와 (b) 굴곡 강도.

Binder 대비 약 5%의 상승효과를 확인 할 수 있었다. 굴곡 강도 실험의 결과 표면개질 여부와 관계없이 B4C가 첨가된 조성물이 Binder 대비 약 15% 이상 상승하는 것을 확인 할 수 있었다. 소량의 첨가제는 조성물 내에서 불순물로 작용하여 에폭시 수지의 신율을 방해하여 인장강도가 감소하는 경향을 보이지만, WB의 경우 텅스텐 자체의 기계적 물성 및 에폭시 조성물과의 상호작용 증가로 인해 인장강도가 증가한 것으로 보인다.

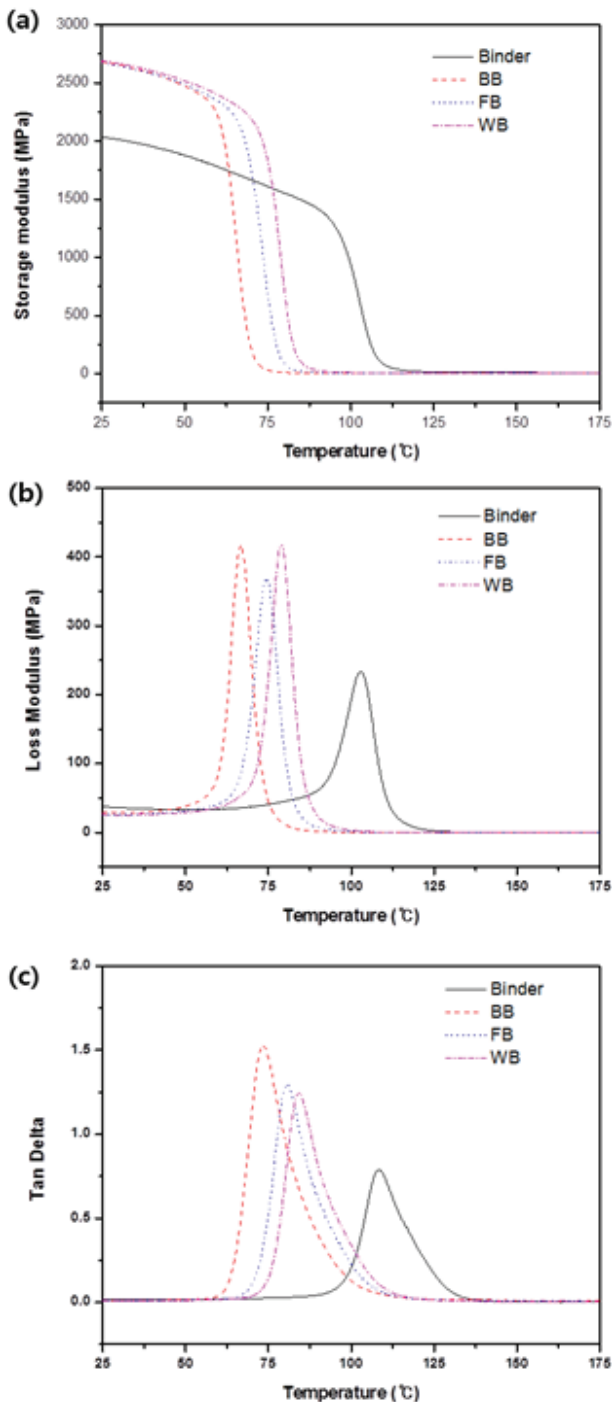


Figure 4. 에폭시 조성물의 동적 열특성: (a) storage modulus, (b) loss modulus, (c) Tan δ

3.3. 경화물의 동적 열특성 분석

DMA를 사용하여 경화물의 동적 열특성을 측정하였고 그 결과를 Fig 4. 에 나타내었다. Fig 4(a)에서 초기 25°C에서의 저장 탄성률은 표면개질 여부와 관계없이

B4C가 첨가된 조성물이 Binder 대비 약 600 MPa 이상 증가 하였다. 그러나 온도가 상승함에 따라 급격한 저장탄성률 감소를 보이는데, 그 순서는 B4C < F-B4C < W-B4C < Binder 순으로 나타났다. 이것은 B4C 첨가가 에폭시 수지와 경화제의 가교구조 형성을 방해하는 역할을 하여, 온도상승에 따른 저장 탄성률 유지가 어려워 지게 된 것으로 보이며, 표면에 개질된 금속이 에폭시 매트릭스와의 상호작용을 통해 이 효과를 상쇄해주는 것으로 보인다.

4. 결론

본 연구에서는 두 종류의 철산화물 및 텅스텐으로 각각 처리된 B4C가 함유된 에폭시 조성물의 열적·기계적 물성에 대해서 조사하였다. 기존 B4C 대비 표면 처리한 F-B4C, W-B4C가 첨가된 조성물의 기계적 물성 및 열적 특성이 우수한 것으로 나타났으며, 그 중에서도 텅스텐으로 처리된 보론카바이드가 3 wt.% 함유된 조성물이 가장 우수한 것으로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 중소벤처기업부와 한국산업기술진흥원의 “지역특화산업육성사업(R&D, R0006338)”으로 수행된 연구결과입니다.

References

- Ş. Karabulut, H. Karakoç, R. Çıtak, *composites. Compos B Eng*, **101**, 87-98, (2016).
- Ş. Karabulut, U. Gökmen, H. Çinici, *Compos B Eng*, **93**, 43-55, (2016).
- M. F. Ibrahim, H. R. Ammar, A. M. Samuel, M. S. Soliman, A. Almajid, F. H. Samuel, *Int J Cast Met Res*, **27**, 7-14, (2014).
- V. Auradi, G. L. Rajesh, S. A. Kori, *Procedia Mater Sci*, **6**, 1068-76, (2014).
- A. M. Sukegawa, Y. Anayama, S. Ohnishi, S. Sakurai, A. Kaminaga, K. Okuno, *J Nuc Sci Tech*, **48**, 585-590, (2011).
- U. Kara, H. O. Tekin, A. Calik, I. Akkurt, *Acta Physica Polonica A*, **128**, B-335-336, (2015).
- M. Salimi, E. A. Amirabad, N. Ghal-Eh, Z. Soltani, G. Etaati, *International Journal of Innovative and Applied Studies*, **4**, 437-440, (2013).
- T. Korkut, O. Gencel, E. Kam, W. Brostow, *Int J Polym Anal Chara*, **18**, 224-231, (2013).
- A. Li, B. Liu, H. Kong, M. Yu, M. Qin, *Polymers*, **10**, 820, (2018).

10. J. H. Lee, Y. J. Park, J. H. Choi, S. Y. Nam, S. W. Kim, Y. T. Hong, *J. Adhes. Adhes.*, **10**, 98-105, (2009)
11. C. H. Lee, K. M. Kim, *J. Adhes. Adhes.*, **10**, 117-126, (2009).