



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0082582
 (43) 공개일자 2017년07월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G21F 1/06 (2006.01) *G21F 1/08* (2006.01)
 (52) CPC특허분류
G21F 1/06 (2013.01)
G21F 1/08 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2017-7015430
 (22) 출원일자(국제) 2015년11월09일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2016년06월07일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2015/059705
 (87) 국제공개번호 WO 2016/077213
 국제공개일자 2016년05월19일
 (30) 우선권주장
 62/077,389 2014년11월10일 미국(US)

(71) 출원인
쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니
 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박
 스 33427 쓰리엠 센터
 (72) 발명자
란드리-테지 에티안느
 캐나다 지1케이 5와이6 퀘벡주 퀘벡 드 라
 포앵테-오 리에브르 95
베르니에 파브리스
 캐나다 케이1에이 0알6 온타리오주 오타와 몬트리
 올 로드 1200
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
양영준, 조윤성, 김영

전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 **방사선 차폐 조성물 및 그의 제조 방법**

(57) 요약

다음을 포함하는, 방사선 차폐 조성물 및 제조 방법이 본 명세서에 기재된다:

- (i) 적어도 쌍봉(bimodal) 입자 크기 분포를 포함하는 붕소-함유 분말, 및
- (ii) 방사선 차폐 조성물을 형성하도록 세라믹 분말을 캡슐화하는 금속
 을 포함하는, 방사선 차폐 조성물.

(72) 발명자

지아쑹 제네비에브

캐나다 지7에이치 5비1 퀘벡주 사귀네이 블러버드
탈보 2702

나와즈 무함마드 제트

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스
박스 33427 쓰리엠 센터

명세서

청구범위

청구항 1

방사선 차폐 조성물로서,

- (i) 적어도 쌍봉(bimodal) 입자 크기 분포를 포함하는 붕소-함유 분말, 및
- (ii) 방사선 차폐 조성물을 형성하도록 세라믹 분말을 캡슐화하는 금속을 포함하는, 방사선 차폐 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 5 질량% 이상의 붕소-함유 분말을 포함하는 방사선 차폐 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 적어도 쌍봉 입자 크기 분포는 10 마이크로미터 이상의 적어도 하나의 D_{50} 을 포함하는, 방사선 차폐 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 적어도 쌍봉 입자 크기 분포는 1 마이크로미터 이상 및 200 마이크로미터 이하의 최빈값(mode)을 포함하는, 방사선 차폐 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 붕소-함유 분말은 탄화붕소로부터 선택되는, 방사선 차폐 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 금속은 알루미늄, 마그네슘 및 스테인리스강, 및 이들의 조합물 중 적어도 하나로부터 선택되는, 방사선 차폐 조성물.

청구항 7

방사선 차폐 조성물의 제조 방법으로서,

- (a) (i) 적어도 쌍봉 입자 크기 분포를 포함하는 붕소-함유 분말 및 (ii) 금속 분말을 제공하는 단계;
- (b) 금속 분말과 붕소-함유 분말을 혼합하여 혼합된 분말을 제조하는 단계; 및
- (c) 혼합된 분말에 열간 가공을 수행하여 방사선 차폐 조성물을 수득하는 단계를 포함하는, 방사선 차폐 조성물의 제조 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 방사선 차폐 조성물은 5 질량% 이상의 붕소-함유 분말을 포함하는, 방사선 차폐 조성물의 제조 방법.

청구항 9

제7항 또는 제8항에 있어서, 적어도 쌍봉 입자 크기 분포는 30 마이크로미터 이상의 적어도 하나의 D_{50} 을 포함하는, 방사선 차폐 조성물의 제조 방법.

청구항 10

제7항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 적어도 쌍봉 입자 크기 분포는 1 마이크로미터 이상 및 200 마이크로

로미터 이하의 최빈값을 포함하는, 방사선 차폐 조성물의 제조 방법.

청구항 11

제7항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 붕소-함유 분말은 탄화붕소로부터 선택되는, 방사선 차폐 조성물의 제조 방법.

청구항 12

제7항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 금속 분말은 알루미늄, 마그네슘 및 스테인리스강, 및 이들의 조합물 중 적어도 하나로부터 선택되는, 방사선 차폐 조성물의 제조 방법.

청구항 13

제7항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 금속 분말은 적어도 쌍봉 입자 크기 분포를 포함하는, 방사선 차폐 조성물의 제조 방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 금속 분말의 적어도 쌍봉 입자 크기 분포는 30 마이크로미터 이상의 적어도 하나의 D₅₀을 포함하는, 방사선 차폐 조성물의 제조 방법.

청구항 15

제7항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 혼합된 분말을 압밀화하는 단계를 추가로 포함하는, 방사선 차폐 조성물의 제조 방법.

청구항 16

제15항에 있어서, 압밀화하는 단계는 진동, 고체 압밀화, 냉간 등압 프레스 및 냉간 단축 프레스 중 적어도 하나를 사용하여 수행되는, 방사선 차폐 조성물의 제조 방법.

청구항 17

제7항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 금속 상자는 알루미늄, 마그네슘 및 스테인리스강 중 적어도 하나로부터 선택되는, 방사선 차폐 조성물의 제조 방법.

청구항 18

제7항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 혼합된 분말은 열간 가공 전에 예열되는, 방사선 차폐 조성물의 제조 방법.

청구항 19

제7항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서, 열간 가공은 열간 압연, 열간 압출 및 열간 단조 중 적어도 하나로부터 선택되는, 방사선 차폐 조성물의 제조 방법.

청구항 20

방사선 차폐 조성물의 제조 방법으로서,

- (a) (i) 적어도 쌍봉 입자 크기 분포를 포함하는 붕소-함유 분말 및 (ii) 금속 분말을 제공하는 단계;
- (b) 금속 분말과 붕소-함유 분말을 혼합하여 혼합된 분말을 제조하는 단계;
- (c) 혼합된 분말로 금속 용기를 충전하는 단계;
- (d) 분말을 포함하는 금속 용기에 단단히 접하는 상태로 금속 용기 상으로 상단 형성 판을 배치하고, 그의 예지들 주변을 밀봉하여 예비-압연 조립체를 생성하는 단계; 및
- (e) 예비-압연 조립체에 열간 가공을 수행하여 금속 클래딩(cladding)을 갖는 방사선 차폐 조성물을 수득하는 단계

를 포함하는, 방사선 차폐 조성물의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 다봉(multimodal) 입자 크기 분포로 붕소-함유 분말을 포함하는 방사선 차폐 조성물 및 제조 방법이 기술된다.

발명의 내용

[0002] 방사선 차폐 재료는 원자력 산업에서 널리 사용된다. 응용들 중에서, 캐스크(cask) 및 랙(rack)은 새로운 핵 연료 전지 및 사용후 핵 연료 전지를 취급하고 저장하기 위해 사용된다. 방사선 차폐 재료는 캐스크에서 2가지 주요 목적을 갖는 패널 형태로 사용된다; 핵 연쇄 반응에 책임이 있는 방출된 중성자를 포획함 및 핵 반응에 의해 발생된 열을 방산시킴.

[0003] 금속 및 세라믹을 포함하는, 금속 매트릭스 복합물(metal matrix composite, MMC) 재료는 새로운 연료 및 사용후 연료의 저장 및 운송을 위해 원자력 산업에서 방사선 차폐 재료로서 점점 더 많이 사용되어 왔다.

[0004] MMC 재료에 대한 2가지 공통 제조 경로가 산업에서 관찰된다: 액상 공정 및 분말 야금 (고상 공정). 액상 공정에서, 붕소-함유 재료의 입자와 용융된 금속 조성물과의 균질한 혼합을 가능하게 하는 다양한 방법이 존재한다. 분말 야금에서, 붕소-함유 재료의 입자와 금속 입자는 전형적으로 가압, 소결 및/또는 열 성형되기 전에 분말 상태에서 혼합된다.

[0005] 중성자 흡수 재료는 원자력 산업의 중요한 성분이며, 공공 안전에 기여한다. 이들의 제조, 인증 및 용도는 정부의 엄격한 법률 하에 있다. 특정한 디자인 및 재료 조성에 대해서 캐스크 제조업자에게 자격이 부여된다.

[0006] 게다가, 시장의 추세는 저장된 연료 반응성을 증가시키는 것이고, 이는 더 높은 탄화붕소 농도를 필요로 하고, 방사선 차폐 패널 전도도를 증가시킨다. 그러나, 붕소-함유 분획 (전형적으로 세라믹) 농도를 증가시키는 것은 밀도 감소를 초래하고, 이는 전도도를 감소시킬 것이다. 따라서, 최적 열 전도도 및 밀도를 유지하면서 붕소-함유 함량을 증가시키는 기술이 발견되어야 한다.

[0007] 따라서, 증가된 최종 밀도 및/또는 더 높은 붕소 함량을 가짐으로써, 하나 이상의 실시 형태에서, 성능을 개선시키는, 중성자 흡수 용품에 대한 요구가 존재한다. 또한, 개선된 가공 및/또는 제조 비용의 감소에 대한 필요성이 존재한다.

[0008] 일 태양에서, 다음을 포함하는, 방사선 차폐 조성물이 제공된다:

[0009] (i) 적어도 쌍봉 입자 크기 분포를 포함하는 붕소-함유 분말, 및

[0010] (ii) 방사선 차폐 조성물을 형성하도록 세라믹 분말을 캡슐화하는 금속.

[0011] 다른 태양에서, 다음을 포함하는 방사선 차폐 조성물의 제조 방법이 제공된다:

[0012] (a) (i) 적어도 쌍봉 입자 크기 분포를 포함하는 붕소-함유 분말 및 (ii) 금속 분말을 제공하는 단계;

[0013] (b) 금속 분말과 붕소-함유 분말을 혼합하여 혼합된 분말을 제조하는 단계; 및

[0014] (c) 혼합된 분말에 열간 가공을 수행하여 방사선 차폐 조성물을 수득하는 단계.

[0015] 본 발명의 내용은 각각의 실시 형태를 설명하고자 하는 것은 아니다. 본 발명의 하나 이상의 실시 형태에 대한 상세사항이 또한 하기의 상세한 설명에 기술된다. 다른 특징, 목적 및 이점이 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용 및 청구범위로부터 명백할 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어

[0017] 부정관사("a", "an") 및 정관사("the")는 상호 교환적으로 사용되며, 하나 이상을 의미하고;

[0018] "및/또는"은 하나 또는 양자 모두의 언급된 경우가 발생할 수 있음을 표시하기 위해 사용되며, 예를 들어, A 및/또는 B는 (A 및 B) 및 (A 또는 B)를 포함한다.

- [0019] 또한 본 명세서에서, 종점(endpoint)에 의한 범위의 언급은 그 범위 내에 포함되는 모든 수를 포함한다 (예를 들어, 1 내지 10은 1.4, 1.9, 2.33, 5.75, 9.98 등을 포함함).
- [0020] 또한, 본 명세서에서, "적어도 하나"라는 언급은 1 및 그를 초과하는 모든 수 (예를 들어, 적어도 2, 적어도 4, 적어도 6, 적어도 8, 적어도 10, 적어도 25, 적어도 50, 적어도 100 등)를 포함한다.
- [0021] 최근에, 금속 매트릭스 복합물 (MMC) 재료는 그의 강도 및 저 밀도를 위해서뿐만 아니라 고 영률(Young's modulus), 내마모성, 열 방산, 내부식성, 저 열 팽창 및 중성자 흡수 능력을 요구하는 다른 용도를 위해서 개발되어 왔다. 일반적으로, 각각의 기능은 필요한 기능을 갖는 세라믹의 양을 증가시키므로써 증가될 수 있지만, 단순히 양을 증가시키는 것은 작업성, 압출 능력, 압연(rolling) 능력, 연성 및 단조(forging) 능력이 대단히 감소되게 할 수 있다.
- [0022] 따라서, 세라믹을 예비 성형하고, 금속 용융물로 함침시킨 후, 고 농도 세라믹을 매트릭스 상에 고르게 분산시키는 방법이 고려되어 왔지만, 이는 응고화 동안 부적당한 용융물의 침투 및 수축 형성으로 인하여 발생할 수 있는 결함이 있다는 단점을 지닌다. 추가로, 금속 중 세라믹의 응집 및 편석이 종종 존재한다.
- [0023] 분말 야금 공정은 분말이 균질하게 혼합된다면 편석 문제에 대한 해결책으로서 통상적으로 제안된다. 미국 특허 제7,725,520호는 균질 조성물을 제공하는 분말 야금 기술을 개시하지만, 이 공정은 다른 것들처럼 몇몇 대규모 가공 단계를 필요로 하며, 이는 공정을 값비싸게 만든다.
- [0024] 미국 특허 제7,998,401호 (오카니와(Okaniwa) 등)는 MMC 중의 세라믹 함량을 증가시키는 대안의 방법을 개시하며, 이는 생성이 용이하다고 한다. 오카니와 등은 금속 시트 내에 알루미늄/세라믹 분말 믹스(mix)를 전압 소결하는 단계 및 이어서, 이러한 금속 클래드(clad) 재료를 소성 가공 단계로 처리하는 단계를 개시한다.
- [0025] 본 발명에서, 다봉 입자 크기 분포를 포함하는 붕소-함유 분말을 사용함으로써, 고 밀도의 분말이 획득될 수 있으며, 이로 인해, 예를 들어 성능 효율이 증가된 금속 내에 캡슐화된 붕소-함유 분말을 포함하는 재료가 생성됨을 발견하였다.
- [0026] 금속 분말
- [0027] 금속 분말 및 세라믹 분말을 포함하는 혼합된 분말이 형성된다. 금속 성분의 목적은 (a) 세라믹 분말을 기계적으로 결합시키고, (b) 방사선 차폐 조성물을 통해 열을 전도하는 것이다. 전형적으로, 금속 분말은 알루미늄이지만, 마그네슘 또는 스테인리스 스틸을 포함한 다른 금속 분말이 사용될 수도 있다. 금속 분말의 예시적인 유형에는 순수한 알루미늄 (순도가 99.0% 이상인 알루미늄 분말, 예를 들어 AA1100, AA1050, AA1070 등), 또는 알루미늄과 0.2 내지 2 질량%의 다른 금속을 함유하는 알루미늄 합금이 포함된다. 그러한 합금에는 Al-Cu 합금 (AA2017 등), Al-Mg 합금 (AA5052 등), Al-Mg-Si 합금 (AA6061 등), Al-Zn-Mg 합금 (AA7075 등) 및 Al-Mn 합금이, 단독으로 또는 둘 이상의 혼합물로서 포함된다.
- [0028] 선택되는 금속 분말의 조성은, 예를 들어 원하는 특성, 내부식성, 오염 조절성, 열간 가공 중 내변형성, 혼합된 붕소-함유 입자의 양 및 원료 비용을 고려하여 결정될 수 있다. 예를 들어, 작업성 또는 열 방산을 증가시키거나 할 때, 순수한 알루미늄 분말 (예컨대, AA1XXX 알루미늄 시리즈, 여기서 X는 번호임)이 바람직할 수 있다. 또한, 순수한 알루미늄 분말은 원료 비용 면에서 알루미늄 합금 분말의 경우와 비교할 때 유리하다. 순수한 알루미늄 분말로서, 99.0 질량% 이상의 순도를 갖는 것을 사용하는 것이 바람직할 수 있다 (구매가능한 순수한 알루미늄 분말은 보통 99.7 질량% 이상의 순도를 갖는다).
- [0029] 생성된 중성자 흡수 능력을 더욱 증가시키고자 할 때, 하프늄 (Hf), 사마륨 (Sm) 또는 가돌리늄 (Gd)과 같은 중성자 흡수 능력을 제공하는 원소의 한 유형을 1 내지 50 질량%로 알루미늄 분말에 첨가하는 것이 바람직할 수 있다. 추가적으로, 고온 강도가 필요한 경우, 티타늄 (Ti), 크롬 (Cr), 망간 (Mn), 구리 (Cu), 니켈 (Ni), 몰리브덴 (Mo), 니오븀 (Nb), 지르코늄 (Zr) 및 스트론튬 (Sr)으로부터 선택되는 하나 이상의 원소를 첨가하는 것이 가능할 수 있고, 실온 강도가 필요한 경우, 규소 (Si), 구리 (Cu), 마그네슘 (Mg) 및 아연 (Zn)으로부터 선택된 하나 이상의 원소를 각 원소에 대해서 2 질량% 이하 및 전체 15 질량% 이하의 비율로 첨가하는 것이 가능할 수 있다.
- [0030] 본 발명의 일 실시 형태에서, 금속 분말은 단봉 입자 크기 분포를 갖는다. 본 발명의 다른 실시 형태에서, 금속 분말은 다봉 입자 크기 분포 (예를 들어, 쌍봉, 삼봉 등)를 갖는다.
- [0031] 금속 분말의 평균 입자 크기는 특별히 제한되지 않지만, 금속 분말은 일반적으로 최대 약 500 μm (마이크로미터), 150 μm 또는 심지어 60 μm 이어야 한다. 평균 입자 크기의 하한은 생성될 수 있는 한 특별히

제한되지 않지만, 분말은 일반적으로 적어도 1 μm , 5 μm , 10 μm 또는 심지어 20 μm 이어야 한다. 본 발명의 목적을 위해서, 평균 입자 크기는 레이저 회절 입자 크기 분포에 의해 측정되는 D_{50} 값을 지칭할 것이다.

[0032] 일 실시 형태에서, 금속 분말에 대한 적어도 쌍봉 입자 크기 분포는 적어도 1 μm , 3 μm , 5 μm 또는 심지어 10 μm 및 최대한 약 60 μm , 40 μm 또는 심지어 20 μm 의 D_{50} 을 포함한다. 일 실시 형태에서, 금속 분말은 다봉 분포를 갖고, 이때 제1 최빈값 (더 작은 입자를 포함함) 대 제2 최빈값 (더 큰 입자를 포함함)의 평균 입자의 비율은 적어도 1:2, 1:3, 1:5, 1:7, 1:11 또는 심지어 1:20이다.

[0033] 또한, 금속 분말의 형태는 제한되지 않고, 눈물형, 구형, 타원형, 박편형 또는 불규칙형 중 어느 하나 일 수 있다.

[0034] 금속 분말의 생성 방법은 금속성 분말의 공지된 생성 방법에 의해 생성될 수 있다. 생성 방법은, 예를 들어 원자화, 용융-방사, 회전 디스크, 회전 전극 또는 다른 금속-냉각 응고화 방법에 의해 수행될 수 있지만, 원자화 방법, 특히 불활성 기체 원자화 방법 (이때, 분말은 용융물을 원자화시킴으로서 생성된다)이 산업적 생성을 위해 바람직할 수 있다. 이러한 생성 방법은 생성되는 입자의 형태에 영향을 줄 수 있고, 이는 분말의 패키징 효율에 영향을 줄 수 있다.

[0035] 붕소-함유 분말

[0036] 방사선 차폐를 위해 사용되는 다양한 원소들 중에서, 붕소는 그의 비교적 높은 존재비, 낮은 비용 및 높은 방사선 흡수 능력으로 인하여 가장 인기있다. 붕소는 중성자를 포획함으로써 방사선을 조절하기 위해 행동하며; 약 20 원자%로 자연에 존재하는 ^{10}B 동위원소가 통과하는 중성자와 상호작용하여, ^{11}B 동위원소로 변형될 확률이 높다. 또한, 붕소는 더 높은 ^{10}B 농도로 농축될 수 있고, 이는 방사선 차폐 능력을 비례적으로 증가시키지만, 또한 비용을 상당히 증가시킨다. 따라서, 붕소는 원자력 산업에서 다양한 형태로 발견된다.

[0037] 붕소-함유 분말은 금속 분말과 혼합되어 결국 금속 매트릭스 복합물을 형성한다. 예시적인 붕소-함유 분말에는, 예를 들어 B_4C , TiB_2 , B_2O_3 , BN, FeB 또는 FeB_2 가 포함되며, 이들은 단독으로 또는 혼합물로서 사용된다. 본 발명의 일 실시 형태에서, 탄화붕소 (B_4C)는 그의 높은 이온 안정성 및 그의 높은 붕소 중량 분율 (핵 등급 탄화붕소에 대해서 >76.0%)로 인하여 바람직한 붕소 형태이다. 탄화 붕소는 경질의 취성 세라믹이다.

[0038] 붕소-함유 분말의 생성 방법은 공지된 생성 방법에 의해 생성될 수 있다. 붕소-함유 분말의 합성 후, 마무리 공정 (예컨대, 제트 밀링(jet milling) 또는 볼 밀링(ball milling))을 사용하여 입자 크기를 조절할 수 있다. 이러한 생성 방법은 생성되는 입자의 형태에 영향을 줄 수 있고, 이는 분말의 패키징 효율에 영향을 줄 수 있다. 분말의 형태는 구형, 타원형, 박편형 또는 불규칙형 중 어느 하나일 수 있다. 타원형 입자 또는 구형 입자를 유도하는 마무리 공정이 바람직하다.

[0039] 본 발명에서, 붕소-함유 분말은 다봉 입자 크기 분포 (예를 들어, 쌍봉, 삼봉 등)를 갖는다.

[0040] 붕소-함유 분말 입자의 평균 입자 크기는 특별히 제한되지 않지만, 일 실시 형태에서, 적어도 쌍봉 입자 크기 분포는 적어도 1 μm , 3 μm , 5 μm 또는 심지어 10 μm 및 최대한 약 60 μm , 40 μm 또는 심지어 20 μm 의 D_{50} 을 포함한다. 평균 입자 크기가 60 μm 초과인 경우, 조립자는 금속 매트릭스 복합물을 취약하게 만들어 기계적인 특성에 영향을 미친다. 또한, 큰 붕소-함유 입자 크기는 더 낮은 중성자 흡수 효율을 초래하는 경향이 있다. 입자 크기는 흔히 재료 사용 허가 및 사양에서 60 마이크로미터 미만으로 제한된다. 평균 입자 크기가 1 μm 미만인 경우, 미세 분말들은 함께 클럼핑될 수 있고, 이는 금속 분말과의 고른 혼합물을 획득하는 것을 곤란하게 만든다. 본 발명의 목적을 위해, 평균 입자 크기는 레이저 회절 입자 크기 분포 측정에 의해 측정되는 D_{50} 값을 지칭할 것이다.

[0041] 일 실시 형태에서, 붕소-함유 분말은 다봉 분포를 갖고, 이때 제1 최빈값 (더 작은 입자를 포함함) 대 제2 최빈값 (더 큰 입자를 포함함)의 평균 입자는 적어도 1:2, 1:3, 1:5, 1:7, 1:11 또는 심지어 1:20이다. 일 실시 형태에서, 다봉 입자 크기 분포는 둘 이상의 최빈값, 즉 1 마이크로미터 이상의 제1 최빈값 및 200 마이크로미터 이하의 제2 최빈값을 포함한다.

[0042] 제조 방법

[0043] 본 발명의 조성물은 금속 분말과 붕소-함유 분말을 먼저 혼합하여 혼합된 분말을 형성함으로써 제조된다. 일

실시 형태에서, 혼합된 분말은 적어도 0.1, 0.5, 1, 5, 10, 20 또는 심지어 30 질량% 및 최대한 40, 45, 50, 55 또는 심지어 60 질량%의 붕소-함유 분말을 포함한다. 중성자 차폐 조성물의 경우, 붕소-함유 분말이 더 많이 존재할수록 더 우수해진다. 그러나, 붕소-함유 분말의 함량이 증가함에 따라, 열간 가공에 대한 내변형성이 증가하고, 작업성은 더욱 어려워지고, 성형된 용품의 취성은 더욱 커진다. 추가적으로, 금속과 붕소-함유 입자의 접착력은 열등해지고,亀裂 발생할 수 있으며, 따라서 원하는 기능을 수득하기가 더욱 어려워지고 생성되는 MMC의 밀도, 강도 및 열 전도도가 감소된다. 더 나아가, 절단 능력 또한 붕소-함유 함량이 증가함에 따라 감소된다.

[0044] 금속 분말은 한 가지 유형만을 가질 수 있거나, 복수개의 유형들의 혼합물일 수 있고, 붕소-함유 입자는 유사하게 한 가지 유형만으로 또는 복수개의 세라믹 유형들로 (예컨대 B₄C 및 Al₂O₃에서 혼합함으로써) 이루어질 수 있다.

[0045] 전형적으로, 금속 분말 및 붕소-함유 분말의 평균 입자 크기는 최종 재료의 균일성 및 최대 가공 용이성 (예를 들어, 압축성을 증가함)을 위해 선택될 것이다. 예를 들어, 금속 및 붕소-함유 분말이 유사한 밀도를 갖는 경우, 금속 분말 입자 크기 분포를 붕소-함유 입자 크기 분포와 부합시키는 것이 바람직할 수 있다. 이는 붕소-함유 분말 입자가 생성되는 MMC에서 더욱 고르게 분포되게 하여, 특성 안정화 효과를 갖는다. 평균 입자 크기가 너무 큰 경우, 붕소-함유 입자와의 고른 혼합물 (이것의 평균 입자 크기는 파쇄 경향으로 인하여 너무 크게 제조될 수 없다)을 획득하기가 어려워지게 되고, 평균 입자 크기가 너무 작은 경우, 미세 금속 분말은 함께 클립핑될 수 있고, 이는 붕소-함유 분말과의 고른 혼합물을 수득하기 어렵게 만든다.

[0046] 분말화 재료를 철저히 혼합하여 실질적으로 절대적인 균일성을 보장한다. 이러한 목적을 위해, 필요한 양의 분말화 재료를 전력 혼합기 중에 넣고 한 재료의 다른 재료를 통한 균일한 분포가 생성될 때까지 교반하는 것이 바람직하다. 당업계에 공지된 혼합 방법, 예를 들어 직교류 V-블렌더, V 블렌더 또는 교차-회전 혼합기와 같은 혼합기 또는 진동 밀 또는 유성 밀을 지정된 시간 동안 (예를 들어, 5분 내지 10시간) 사용하는 방법이 사용될 수 있다. 추가적으로, 알루미늄나 볼 등과 같은 매체가 혼합 동안 분쇄 목적을 위해 첨가될 수 있다. 더 나아가, 혼합은 건조 또는 습윤 조건 하에 수행될 수 있다. 예를 들어, 용이한 압밀화 또는 분진 제어를 위해서, 물, 오일, 용매, 용해제 또는 다른 유기 또는 무기 화합물과 같은 재료가 사용될 수 있다.

[0047] 선택적으로, 혼합된 분말을 압밀화시켜 그의 밀도를 증가시킬 수 있다. 그러한 압밀화는 진동, 고체 압밀화, 냉간 등방압 프레스 및 냉간 단축 프레스를 포함할 수 있다. 압밀화는 압밀화되지 않은(loose) 분말을 관, 예컨대 금속 상자 안에 넣고, 분말을 그 안에서 압밀화시킴으로서 발생될 수 있다. 압밀화된 분말은 관 (예를 들어, 금속 상자로서, 여기에 조성물을 넣는다)과 함께 추가로 가공될 수 있거나, 압밀화된 분말은 관에서 제거되어, 그 자체가 열간 가공되거나, 또는 금속 내에 놓여 열간 가공 동안 압밀화된 분말을 둘러쌀 수 있다.

[0048] 일 실시 형태에서, 혼합된 분말은 금속 상자 (하단 및 4개의 측면을 포함함) 내에 놓여진다. 금속 상자는 다이 내에 놓여지고, 금속 상자는 혼합된 분말로 완전히 충전된다. 분말화 재료가 침강됨을 보장하고 상당한 양의 공기의 포함을 제거하기 위해서, 상자의 측면을 맬릿(mallet) 또는 망치로 타격할 수 있거나, 충전된 용기를 격렬하게 진동시켜 동일한 목적을 달성할 수 있다. 압밀화 시에, 이상적으로, 혼합된 압밀화된 분말의 수준이 금속 상자의 상단면과 동일하도록 계산된 양의 혼합된 분말을 사용한다. 상자는 초기에 과다 충전되기 때문에, 일 실시 형태에서, 수직관 프레임 (또는 슬리브(sleeve))을, 제1 밀도를 갖는 여분의 혼합된 분말을 함유하도록 금속 상자 위에 놓는데, 이는 다이 안에 위치한다. 혼합된 분말을 고체 압밀화, 냉간 등방압 프레스 또는 냉간 단축 프레스를 사용하여 금속 상자 내에서 압밀화시키며, 이는 재료의 밀도를 증가시키며, 분말이 고상으로 유지되게 한다. 입자는 뽁뽁하게 패킹되어 추가의 취급 및 가공 시에 그의 변위를 방지한다. 그러나, 압밀화 단계 동안 금속 분말의 상당한 용융이 전혀 발생하지 않는다. 재료의 압밀화 후, 금속 상자에 대해 단단히 접하게 금속 상자의 상단에 상단 형성 관을 배치하고, 그의 에지 주변을 밀봉한 후 열간 가공한다. 그러한 공정은 본 명세서에서 참고로 포함된 미국 가출원 제61/939,357호 (3M 문서 번호 제75072US002호, 2014년 2월 13일자로 출원됨)에 기재되어 있다.

[0049] 이론에 제한되길 원하지 않지만, 압밀화는 재료를 치밀하게 할 뿐만 아니라, 입자를 "세팅"시켜 후속 취급 및 가공 동안 입자의 이동 또는 유동을 방지하여, 균일한 금속 매트릭스 복합물을 생성하는 것으로 여겨진다. 따라서, 일 실시 형태에서, 압력 (또는 힘)은 금속 분말을 변형시키고 혼합된 분말을 세팅하도록 충분히 커서, 취급 및/또는 가공 시에 입자의 침강 또는 이동을 방지해야 한다. 전형적으로, 재료는 더 큰 압력이 가해짐에 따라 더욱 치밀화될 수 있다. 일부 응용에서, 붕소-함유 입자는 압밀화 압력 하에 분쇄될 수 있고, 이는 생성된 MMC의 성능을 감소시킬 수 있다.

- [0050] 혼합된 분말의 압밀화는 주어진 부분에서 활성 재료의 양을 최대화하여, 생성된 재료의 기능을 개선시킨다. 또한, 분말의 압밀화는 열간 가공 전에 분말을 세팅하여, 압밀화를 강제하고 열간 가공 단계 동안 변형을 제한할 수 있다.
- [0051] 열간 가공
- [0052] 이어서, 전형적으로 압밀화된, 혼합된 분말을, 열간 압연, 열간 압출, 열간 단조 또는 열간 진공 가압과 같은 열간 가공으로 처리하여, 혼합된 분말의 밀도를 더욱 개선시키면서 동시에 원하는 형태에 접근시킨다. 판형의 클래드 재료를 제조하는 경우, 금속 판 재료와 지정된 클래드 비율을 갖는 클래드 판 재료를 수득할 수 있다. 열간 가공은 단일 절차로 이루어질 수 있거나, 복수개의 절차들의 조합일 수 있다. 추가적으로, 열간 가공 후 냉간 가공을 수행할 수 있다. 냉간 가공의 경우, 가공 전에 100 내지 530℃ (바람직하게는 400 내지 520℃)에서 어닐링함으로써 재료를 가공하기에 용이하도록 만들 수 있다.
- [0053] 열간 가공의 경우, 전형적으로 열간 가공 (예를 들어, 열간 압연) 단계 전에, 압밀화된 분말을 먼저 예열하여 금속을 연화시킨다. 사용된 온도는 혼합된 분말 및 존재하는 경우, 금속 인클로저(enclosure)의 조성에 따라 달라질 수 있다. 예를 들어, 혼합된 분말이 22 중량% 초과인 붕소-함유 분말을 포함하는 경우, 사용된 온도가 금속 분말의 용융 온도의 적어도 90%, 92%, 94% 또는 심지어 96%이지만, 금속 상자 융점보다 크지 않도록 예열해야 한다. 일 실시 형태에서, 금속 (예를 들어, 알루미늄 (AA1XXX 시리즈))은 가열되어 재료의 저항을 더욱 낮추며, 그러한 온도에는 적어도 400℃, 450℃ 또는 심지어 500℃, 및 최대한 600℃, 620℃ 또는 심지어 630℃가 포함된다.
- [0054] 일 실시 형태에서, 압밀화된 분말은 소킹 노(soaking furnace)에서 스택 적재되고, 바람직하게는 1 인치 스페이서가 압밀화된 분말들 사이에 제공되어 모든 측면으로부터 균일한 발열을 허용한다. 예를 들어, 알루미늄을 사용하는 경우, 노 온도는 400℃, 바람직하게는 500℃, 심지어 600℃만큼 높지만 660℃보다 높지 않은 온도에서 유지되고, 조립체가 필요한 열간 가공 온도로 가열될 때까지 가열된다.
- [0055] 압밀화된 분말이 금속성 재료에 의해 클래딩된다면, 표면은 어떠한 붕소-함유 입자도 갖지 않을 것인데, 이는 다르게는 열간 가공 동안 손상의 원인일 수 있거나 다이, 롤 또는 재료에 의해 접촉되는 임의의 다른 장비를 마모시킬 수도 있다. 결과적으로, 우수한 작업성, 뛰어난 강도 및 표면 특성을 갖는 금속 매트릭스 복합물 재료를 수득할 수 있다. 추가적으로, 열간 가공으로 처리된 생성된 재료는 표면 상의 금속과 내부의 금속 매트릭스 재료 사이에 우수한 접착력을 갖는, 금속에 의한 표면 클래드를 가질 것이고, 따라서 표면이 금속성 재료로 클래딩되지 않는 알루미늄 복합물 재료보다 뛰어난 내부식성, 내충격성 및 열 전도도를 갖는다. 사용된 금속 클래딩은 금속이 접착력 면에서 분말 재료보다 뛰어나고 열간 압연에 적합하다면 특별히 제한되지 않고, 그러한 금속에는 알루미늄, 마그네슘 및 스테인리스 스틸이 포함된다. 예시적인 금속에는, 예를 들어 순수한 알루미늄 (AA1100, AA1050, AA 1070 등); 알루미늄 합금 재료, 예컨대 Al-Cu 합금 (AA2017 등), Al-Mg 합금 (AA5052 등), Al-Mg-Si 합금 (AA6061 등), Al-Zn-Mg 합금 (AA7075 등) 및 Al-Mn 합금; 마그네슘 합금 재료, 예컨대 Mg-Al-Zn-Mn (AZ31, AZ61 등); 및 스테인리스 스틸 합금 재료, 예컨대 Fe-Cr (SAE 304, 316, 316L 등)이 포함된다.
- [0056] 열간 가공 작업은 붕소-함유 분말과 금속 분말의 혼합물의 두께를 감소시킬 뿐만 아니라 마무리된 재료를 피복하는 클래딩의 두께도 감소시키는 것으로 이해될 것이다. 마무리 클래드 대 코어 비율은 압밀화된 분말 상의 상단 및 하단 금속 판의 출발 두께 비율에 좌우된다. MMC 코어의 대향하는 면들 상의 금속 덮개는 획득한 최종 층 두께의 5 내지 75% 다르다. 물론, MMC 코어는 세라믹 분말 및 금속 분말의 야금 결합된 입자로 형성되고, 외부 덮개의 내부 표면에 영구적으로 야금 결합된다.
- [0057] 정확한 치수는 필요에 따라 달라질 수 있지만, 열간 가공 단계를 거친 예비-롤 조립체의 두께를 원래의 두께의 1/4 내지 1/60을 초과하지 않도록 감소시키고, 압연된 재료의 대향하는 면들에서의 금속 덮개를 0.002 인치 (0.05 mm)보다 더 얇지 않은 두께로 감소시키는 것이 바람직할 수 있다.
- [0058] 일 실시 형태에서, 열간 가공 단계 후에, MMC 재료는 평탄화된다. 이를 위해, 이는 무게에 의해 열 평탄화될 수 있거나, 코일 세팅 제거제, 롤러 레벨러 또는 임의의 유사한 공정을 사용하여 평탄화될 수 있다. 일 실시 형태에서, 오븐에서의 열 평탄화가 바람직하다. 이를 달성하기 위해서, MMC 재료를 약 400℃의 온도의 오븐 중에서 무거운 무게에 의해 스택으로 놓는다. 모든 재료가 주기의 말미에서 평탄화되지 않는 경우, 평평한 조각들을 제거하고, 평탄화를 위해 나머지를 되돌린다. 일부 경우, MMC 재료는 압연 후에 평평할 것이고, 평탄화 처리를 겪지 않을 것이다.

- [0059] 일 실시 형태에서, 금속 클래딩을 갖는 MMC 재료는 두께가 적어도 1 mm, 1.5 mm, 2 mm, 5 mm, 10 mm, 15 mm 또는 심지어 20 mm이고, 최대한 50 mm, 100 mm, 또는 심지어 200 mm이다.
- [0060] 길로틴 절단(guillotine shear), 워터 제트 절단, 레이저 절단, 플라즈마 절단 또는 임의의 다른 금속 절단 공정을 사용하여 MMC 재료를 사용에 필요한 크기로 절단할 수 있다.
- [0061] 일 실시 형태에서, MMC는 재료 제작 후 금속 클래딩으로부터 제거된다.
- [0062] 실시예
- [0063] 본 개시 내용의 이점 및 실시 형태는 하기 실시예에 의해 추가로 예시되지만, 이들 실시예에 열거된 특정 재료 및 그 양뿐만 아니라 다른 조건 및 상세 사항은 본 발명을 부당하게 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다. 이들 실시예에서, 모든 백분율, 비율 및 비는 달리 표시되지 않는 한 중량 (wt) 기준이다.
- [0064] 재료

재료	공급처
AI A	알루미늄, 원자화됨, 구형, $D_{50} = 15.3$ 마이크로미터, 정규 분포, 영국 소재의 알루미늄 파우더 컴퍼니, 리미티드(Aluminium Powder Company, Ltd.)
AI B	알루미늄, 원자화됨, 구형, $D_{50} = 29.2$ 마이크로미터, 정규 분포, 영국 소재의 알루미늄 파우더 컴퍼니, 리미티드
BC A	탄화붕소, 제트 밀링됨, $D_{50} = 12$ 마이크로미터, 미국 (일리노이주) 시카고 소재의 유케이 어브래시브즈(UK Abrasives)
BC B	탄화붕소, 제트 밀링됨, $D_{50} = 22.8$ 마이크로미터, 미국 (일리노이주) 시카고 소재의 유케이 어브래시브즈
BC C	탄화붕소, 제트 밀링됨, $D_{50} = 12.8$ 마이크로미터, 미국 (일리노이주) 시카고 소재의 유케이 어브래시브즈
BC D	탄화붕소, 볼 밀링됨, $D_{50} = 39.0$ 마이크로미터, 독일 켐프텐 소재의 이에스케이 세라믹스(ESK Ceramics)
BC E	탄화붕소, 볼 밀링됨, $D_{50} = 83$ 마이크로미터, $D_{50} \pm 8$ 마이크로미터 내지 좁은 분포로 체별됨
BC F	탄화붕소, 제트 밀링됨, $D_{50} = 36.5$ 마이크로미터, 미국 (일리노이주) 시카고 소재의 유케이 어브래시브즈
BC G	탄화붕소, 볼 밀링됨, $D_{50} = 17.9$ 마이크로미터, 독일 켐프텐 소재의 이에스케이 세라믹스
BC H	탄화붕소, 제트 밀링됨, $D_{50} = 29.2$ 마이크로미터, 미국 (일리노이주) 시카고 소재의 유케이 어브래시브즈
BC I	탄화붕소, 볼 밀링됨, $D_{50} = 11$ 마이크로미터, 독일 켐프텐 소재의 이에스케이 세라믹스
상단 및 하단 판	열간 압연된 AA1100 (상업적으로 순수한) 알루미늄 (0.250 인치 (6 mm) 두께), O-템퍼, 중국 허난성 정저우 소재의 정저우 명타이 인더스트리 컴퍼니(Zhengzhou Mingtai Industry Co.)
측면 판	열간 압연된 AA1100 (상업적으로 순수한) 알루미늄 (0.500 인치 (12 mm) 두께), O-템퍼, 미국 아이오와주 바텐도르프 소재의 알코아 인크.(Alcoa Inc.)

- [0065]
- [0066] 탭 밀도
- [0067] 다양한 양의 붕소-함유 분말 및 알루미늄 분말을 실험실 규모 1 쿼트 V-블렌더를 사용하여 함께 블렌딩하였다. 모든 분말을 블렌딩 전에 믹스 요법에 따라 블렌더에 넣었다. 이어서, 혼합된 분말을 저장 용기로 옮기고, ASTM 표준 B527-06 (100 ml 실린더 중 3000 탭)을 적용하여 탭 밀도를 측정하였다. 하기 표 1에는 사용된 다양한 분말의 유형과 양 및 이들의 탭 밀도가 나타나 있다.

[0068] [표 1]

샘플	양 및 유형 BC		양 및 유형 AI		탭 밀도 (g/cm ³)
CE 1	100% A		100% A		1.493
CE 2	100% D		100% B		1.538
CE 3	100% F		100% B		1.640
1	90% A	10% E	100% A		1.538
2	90% A	10% E	100% B		1.613
3	90% A	10% E	71% B	29% A	1.587
4	90% A	10% E	71% B	29% A	1.563
5	90% A	10% E	71% B	29% A	1.538
6	19% A	81% D	81% B	19% A	1.639
7	29% A	71% D	71% B	29% A	1.695
8	39% A	61% D	61% B	39% A	1.667
9	90% B	10% E	100% B		1.613
10	90% B	10% E	71% B	29% A	1.587
11	29% G	71% B	71% B	29% A	1.613
12	29% G	71% D	71% B	29% A	1.639
13	30% C	70% H	70% B	30% A	1.613

[0069]

[0070]

상기 표 1에 나타난 바와 같이, 붕소-함유 입자의 쌍봉 분포를 사용하는 것은 패킹 효율을 개선시키는 것으로 보이고, 이는 혼합된 분말의 탭 밀도의 증가에 의해 관찰된다. 실시예 1 및 실시예 2에 나타난 바와 같이, 큰 알루미늄 입자를 사용하는 경우, 탭 밀도가 증가한다. 그러나, 더 큰 알루미늄 입자는 붕소-함유 분말 분포에서 불균질성을 유발할 수 있다. 따라서, 탭 밀도를 최대화하지만 공기 갭의 존재를 최소화하기 위해서 금속 입자에 대해 다봉 분포를 사용하는 것이 유리할 수 있다. 이러한 동일한 현상은 붕소-함유 입자에 대해서도 또한 관찰된다. 실시예 2 및 실시예 9를 참고한다. 사용된 입자 크기에 대해서, 최적 값이 존재할 수 있다. 예를 들어, 실시예 6 내지 실시예 8은 동일한 분말을 사용하지만, 양은 다르고, 실시예 7은 실시예 6 또는 실시예 8 중 어느 하나보다 더 높은 탭 밀도를 갖는다.

[0071]

냉간 가압

[0072]

표 1로부터의 샘플 7 및 샘플 8을, 가해진 힘의 함수로서 분말 밀도를 정확하게 측정하는 분말 시험 센터 (powder testing center) (캐나다 부서빌 소재의 내셔널 리서치 카운슬(National Research Council))에서 냉간 가압하였다. 특성화된 분말의 알려진 일정한 질량을 정확하게 측정된 직경을 갖는 원통형 다이 공동에 부었다. 상단 구멍에 힘을 가하는데, 이것 뿐만 아니라 구멍의 변위는 정확하게 측정된다. 분말의 일정한 질량을 다이 공동의 부피로 나눔으로써 실시간 밀도를 측정한다. 측정은 1 입방 센티미터의 분말 샘플에 대하여 수행하였다. 샘플을 가압 전에 진동시키지 않았다. 다이는 폴리싱된 톨 스틸로 이루어진다. 결과가 하기 표 2에 나타나 있다.

[0073]

[표 2]

샘플	하기 작업 후 밀도 (g/cm ³)	
	10 TSI 에서 냉간 프레스 밀도	15 TSI 에서 냉간 프레스 밀도
7	2.048	2.189
8	2.043	2.191

[0074]

열간 압연

[0076]

알루미늄 금속 상자 (7 인치 (178 mm) 폭 × 11 인치 (279 mm) 길이 × 2 인치 (50.8 mm) 높이의 외부 치수)를 4개의 측면 판 및 하단 판을 용접하는 금속 불활성 기체(metal inert gas, MIG)에 의해 제작하였다. 베이스 재료를 45°, 3/8 인치 (9.5 mm) 깊이로 챔퍼링하여 용접 저항률을 최적화하였다. 1/16 인치 (1.6 mm) AA1100 용접 와이어를 사용하여 용접을 수행하였다. 상자의 측면들은 두께가 0.5 인치 (12.7 mm)이었고, 한편 상자의 하단 및 상단 판은 두께가 0.25 인치 (6.4 mm)이었다.

[0077]

하기 표 3에 기재된 분말을 질소 대기 하에 패터슨-켈리(Patterson-Kelley) 직교류 V-블렌더 (미국 뉴욕주 버팔로 소재의 버플로락 엘엘씨(Buflovak LLC))에서 10분 동안 블렌딩하였다. 계산된 양의 혼합된 분말을 금속 상자에 넣고, 압밀화 후 충전된 상자를 수득하였다. 주: 압밀화를 수행할 때, 압밀화되지 않은 혼합된 분말이 금속 상자에 과다 충전되므로, 따라서 압밀화되지 않은 분말을 함유하도록 금속 상자 주변에 슬리브를 놓는다.

금속 상자를 7 인치 × 11 인치 스틸 다이에 놓고, 6 인치 × 10 인치 스틸 구멍을 상단에 놓았다. 이어서, 혼합된 분말을 470T 용량 압밀화 프레스 (미국 캘리포니아주 벨 가든스 소재의 아큐딘 엔지니어링 앤드 이큅먼트 컴퍼니(Accudyne Engineering & Equipment Co.))를 사용하여 7 TSI (제공인치당 톤) 압력에서 압밀화하였다. 이어서, 슬리브를 제거하고, 상단 판을 상자의 상단에 놓고, MIG를 AA1100 충전제 와이어로 용접하여 예비-롤 조립체를 만들었다. 금속 상자의 2개의 대향하는 면 상에서 각각의 말단으로 3개의 배출구 (구멍 직경 4 × ¼)를 천공하였다. 조립체를 대류 노에서 600°C ±10°C로 16시간 동안 가열하였다. 이어서, 가열된 조립체를 2-단 펜 가역 압연 밀(2-high Fenn reversing rolling mill) (800 톤 분리력)을 사용하여 압연하였다. 예비-롤 조립체를 22% 감소율로 13회 통과시켜 두께를 2.5 인치 (63.5 mm)로부터 0.100 인치 (2.5 mm)로 감소시켰다. 압연 냉각제를 매 통과마다 30 인치 직경 스틸 롤 상에 적용한다. 3 및 4 통과 시에 2개의 교차-롤 (횡방향 압연)을 수행한다. 조립체를 0.100 인치 (2.5 mm) 두께로 압연하였고, 생성된 용품을 실온으로 냉각되게 하였다.

[0078] 결과가 하기 표 3에 나타나 있다. 최종 밀도는 판의 전단 절단 부분 상에서 ASTM B311-08에 따라 측정한다. 밀도 샘플은 1 인치 × 1 인치 × 0.100 인치 (2.5cm × 2.5cm × 0.25cm)이다.

[0079] [표 3]

샘플	양 및 유형 BC	양 및 유형 AI	밀도 (g/cm ³)
CE 4	100% I	100% A	2.598
CE 5	100% D	100% B	2.602
14	29% I, 71%D	71% B, 29%A	2.604

[0080]

[0081] 본 발명의 범주 및 사상으로부터 벗어남이 없이, 본 발명의 예측가능한 변형 및 변경이 당업자에게 명백할 것이다. 본 발명은 예시의 목적으로 본 출원에 기재된 실시 형태로 제한되어서는 안 된다.