

나노 파우더 제조용 비드밀 제작에 관한 연구

Study on Fabricating Bead Mill for Manufacturing Nano Powders

손재엽* 남권선** 김병희***
Son, Jae-Yub Nam, Kwon-Sun Kim, Byeong-Hee

Abstract

Manufacturing methods of Nano particles can be distinguished by top-down technology as physical method and bottom-up technology as chemical synthetic method. Top-down technology is a kind of method for making microstructure as like carving after forming a macroscopic structure in advance and its typical methods are ball milling, gas condensation method and so on. Nano Particles synthesized by bottom-up method have got to do dispersing process for using them as actual nano particles because their viscosity are very strong and so easy to shape cohesive substances. Therefore, this study is about a particle separating device which separates a certain constant size of grains processed already in mill and mixer because we mostly use media agitating mill as a device of milling and dispersing and we necessarily use very slight balls as media for manufacturing nano particles in the machine. The centrifugal device has been designed for passing and separating below a certain type of grain size after final process of particles in the mill.

키워드 : 나노 입자, 탑-다운, 밀

Keywords : *Nano particles, Top-down, mill*

1. 서론

최근 몇 년 동안 나노기술 (NanoTechnology)은 세계적인 큰 흐름으로 자리 매김을 하며 발전해 왔다. 미국이 지난 2000년 NNI (National Nanotechnology Initiative)를 선포한 이후 일본, 유

럽 등에서는 차세대 미래기술로서 나노기술에 대한 투자를 꾸준히 증가시켜왔다. 세계 각국은 미래 산업에 대한 주도권을 확보하기 위한 전략으로 나노기술을 채택하였으며 각각의 분야에서 맹렬히 경쟁하고 있다.

나노기술의 정의는 나라마다, 그리고 전략에 따라 약간의 차이가 있을 수 있으나 공통적으로 "0.1-100 nm 수준의 극미의 물질을 조작하는데 이용되는 기술과 공정"으로 규정한다.

드렉슬러(Drexler) 등에 따르면 나노기술이 실생활에 폭넓게 적용되는 시기(범용화 시기)는 연구 분야에 따라 다소 차이는 있을지 몰라도 대략 2010년에서 2040년 사이에 실현될 것으로 예측하고 있다. 물론 나노기술이 이미 실용화된 예도 있

-
- * 강원대학교 산업대학원 메카트로닉스공학과, 석사과정
 - ** 강원대학교 일반대학원 메카트로닉스공학과, 석사과정
 - *** 강원대학교 기계·메카트로닉스공학과 교수, 공학박사

어서 그 시기는 분야별, 재료별로 차이가 있을 수 있다.

나노기술은 근본적으로 원자 혹은 분자를 하나씩 제어하는 기술이므로 환경측면에서 나노 구조체, 소자 또는 시스템을 제조하는 과정에서 소비되는 자원의 손실을 최소화할 수 있는 가장 경제적이면서 친환경적인 기술이다.

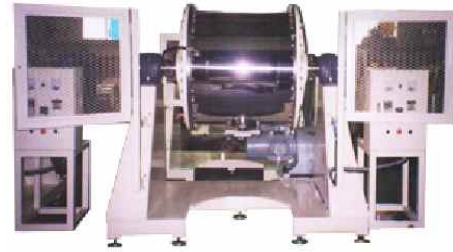
학문적 측면에서는 원자, 분자현상의 해석, 조작, 응용(제품화)을 위해서는 수학, 물리, 화학, 의학, 전자, 재료 등 여러 분야의 학문(또는 기술)이 복합적으로 결합되어야 하는 다 학제적 연구 분야로서 기존의 단일 학문에 의한 연구로 성과를 기대할 수 있는 분야는 아니다. 산업적 측면에서 나노기술은 단순히 기존기술의 연장선상이 아닌 과학기술적 한계를 뛰어넘을 수 있는 잠재력이 큰 기술이기 때문에 어떤 분야에서의 나노기술 실현은 기존시장을 완전히 대체하거나 신규 시장을 창출할 수 있는 잠재력이 큰 기술이다[1].

2. 연구 배경 및 내용

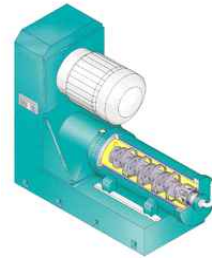
종래에 미립자의 분리에 사용하던 미립자 분리장치는 스크린(세망)을 이용하거나, 나선형의 슬릿(slit) 홈을 이용하거나, 디스크와 실린더 사이의 작은 틈을 이용하고 있는데, 스크린은 납땀이나 용접에 의하여 구멍에 고정하기 때문에 그물막이 손상되면 교체하기가 어렵고, 입자에 의하여 막히면 청소를 하는 중에 그물막에 결함이 발생하는 문제점이 있다. 또한, 나선형의 슬릿 홈을 이용한 미립자의 분리에 있어서는 분리효율이 높고 수명이 긴 장점도 있지만 경도가 높은 재료를 가공할 경우에 슬릿이 손상되어 미립자의 분리가 원활하지 못하며 이때 손상된 분리는 전체를 교환하여 주어야 하는 단점이 있다.

또한, 디스크와 실린더 사이의 작은 틈을 이용한 미립자분리방법은 디스크의 마모나 틈새에 분말이 끼었을 때 분리성능이 현격하게 저하되는 현상이 나타나는 문제점이 있었다. 또한, 상술한 방법은 일반적인 미립자의 분리에는 적용이 가능하나 직경이 약0.3mm이하의 초미립자의 분리에는 적용자체가 불가능하여 새로운 방법의 미립자분리장치의 개발이 시급한 실정이다.

그림 1(a)는 기존에 상용화 되어 있는 볼밀(ball mill)을 보여주고 있다. 그림. 2(b)는 수평형 비드밀의 내부도이다. 저점도부터 고점도의 슬러리카지 펌프에 의해 이송하여 분산, 분쇄가 가능하다. 베셀에 냉각수를 흘려보냄으로써 고속 회전으로 발생하는 마찰열을 효과적으로 줄일 수 있는 장점을 가지고 있다. 하지만 수평형이기 때문에 발생하는 문제점들을 극복하기 위해 본 연구에서는 수직형 습식 분쇄기를 개발하였다.



(a) Ball mill



(b) Horizontal bead mill

그림 1 Picture of ball mill and horizontal bead mill

기존의 습식 분쇄 분산기는 그 내부에서 가공된 일정한 입도 이하의 분말입자를 분리하기 위한 미립자 분리장치에 관한 것으로 실린더(cylinder) 내부에 있는 디스크(disk) 형태의 로터(rotor)가 회전하면서 연마액, 연마석, 가공재료 등이 혼합된 유체와 회전되는 디스크 사이에 전단력이 발생하여 유체는 유동운동이 시작되고 유체 내에 경도와 비중이 큰 연마석과 입도가 큰 재료는 서로 충돌하며 재료의 분쇄 분산이 연속적으로 일어난다. 이러한, 입자의 충돌운동은 실린더의 내벽 근처에 있는 미립자 분리를 위한 오리피스의 공간을 마모시키거나, 미립자 분리장치에 균열을 일으키기도 하고, 입자가 오리피스의 공간에 끼어 미립자의 분리를 방해하기도 한다. 따라서 나노 파우더 제조용 비드밀 제작에 앞서 기초 설계 시 발생하는 기술적, 경제적인 문제에 대해 고려해 보아야 한다.

첫째, 회전 디스크의 메카니즘(mechanism)적인 문제점이 있다. 회전 디스크의 형상에 따라 미립자의 분리, 분산 효율이 달라 디스크의 설계에 어려움을 갖고 있다.

둘째, 회전 디스크의 재질 및 가공성의 문제점이 있다. 회전 디스크의 재질 선정에 있어서 제일 먼저 가공성을 고려하게 되는데 이는 지르코니아(zirconia, ZrO₂)의 물질적 특성 때문이다. 지르코늄(zirconium)의 산화물인 지르코니아는 비중이 5.7, 용점 2700°C 이고 고온에 견디며 내식성 및

내마모성에 강한 반면 가공에 제한이 있어 디스크 형상 설계 시 많은 검토 및 연구가 요구되어 왔다. 그러나 현재 국내의 세라믹 가공 기술로는 만족할 만큼의 가공 결과를 얻기 힘든 실정이다.

셋째, 유체 속에서의 고체 입자의 유동현상 및 미립 입자의 컨트롤의 어려움을 가진다. 나노입자를 효율적으로 분쇄하기 위해서는 최소경의 볼의 사용이 필요하며 종래의 스크린이나 잭 방식으로는 0.3mm 이하의 볼을 사용하지 못하므로 기존의 방식과 완전히 다른 방식으로 효율적인 분쇄를 해야 한다. 이를 위해서는 유체속에서의 입자의 운동에 대해 많은 연구가 수행되어야 하고 실제로 이 과정에서 많은 어려움을 겪고 있는 것이 현실적이다.

본 논문에서는 기존의 분산기가 가지고 있는 이러한 문제점들을 극복하기 위하여 수직형 습식 분쇄 분산기를 제작하였으며 이를 통한 나노 파우더 제조를 수행하였다.

3. 나노파우더 제조의 조건

나노 미립자 분쇄 분리장치의 효율을 높여주는 가장 중요한 인자는 연마적인 비드의 직경이다. 이 비드의 직경을 작게 함으로써 다음과 같은 장점을 얻을 수 있다.

첫째, 미분쇄물이 작아지면 효율이 작아진다. 그림 2에서 보듯이 미분쇄물에 혼합된 비드경을 작게 하면 효율이 상승되므로 작은경의 비드를 사용한다. 표 1은 비드경에 따른 비드의 수이다.

둘째, 비드의 수를 증가하면 접촉점이 증가한다. 그림 3은 비드경을 작게 하는 것으로 비드의 수량을 증가시킬 수 있다는 것을 보여준다.

셋째, 질량이 작게 되는 점을 보충하기 위해 고속회전이 필요하다[2]. 비드밀은 볼밀의 1천배 가까운 가속도를 가진다. 위에서 상기된 3가지의 장점으로 부터 나노입자에는 가능한 작은경의 비드가 반드시 필요하다. 습식의 분쇄 및 분산장비에 쓰이는 비드(media)는 가격, 분쇄효율, 내마모도, 성분의 안정성과 기계의 구조재료 등에 따라 생산물에 영향 등을 고려하여 신중하게 선정 되어야한다.

안료 및 페인트업계에서는 현재 글래스(Glass)계의 지르코니아 비드(zirconia bead)를 사용하여 대부분의 화인(fine)전자 세라믹 분야에서는 지르코니아(ZrO_2), 0.1mm~25mm 비드를 주로 사용되며 분쇄, 분산을 목적으로 널리 사용된다. 안정화재질 및 제조방식에 따라 여러 종류의 비드가 있으며, 가장 널리 사용되고 있는 재질은 Y2O3 5% 안정화된 YSZ가 가장 일반적이다. 그림 4는 가공되어진 비드를 보여준다.

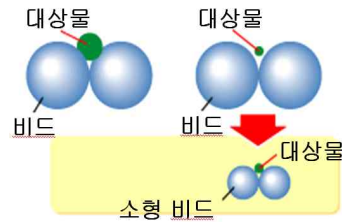


그림 2 Relation between bead and object

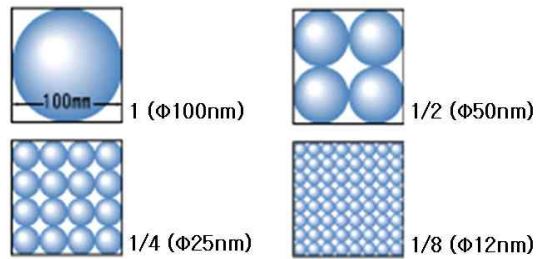


그림 3 Bead quantity per unit measure

표 1 Bead quantity per diameter

비드경(mm)	비드의 수
100	1
50	8
10	1,000
1	1,000,000
0.1	1,000,000,000



그림 4 Bead classification as per bead diameter

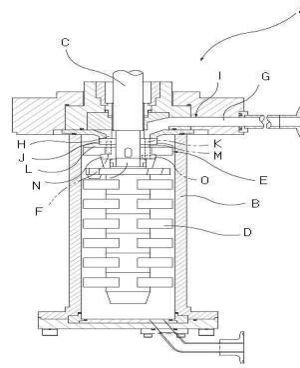
4. 나노파우더 제조용 비드밀 제작

본 연구는 습식 분쇄 분산기 내에서 가공된 일정한 입도 이하의 분말입자를 분리하기 위한 미립자 분리장치에 관한 것으로, 분리장치의 핀 디스크 로터 상부에 설계하였다. 분리장치에 의해서 분산·분쇄되는 미립자는 임펠러의 회전에 의하여 원심력이 발생한다. 임펠러에는 회전하면서 미립자가 배출될 수 있도록 배출공을 만들어 가공이 완

료된 미립자가 원심력에 의해 배출공으로 통과하도록 하여 분리시키는 습식 분쇄 분산기의 미립자 분리장치에 관한 것이다.

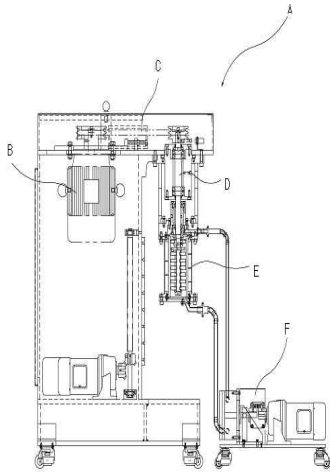
이를 위해서 전기 에너지를 기계 에너지로 변환시켜 주는 모터와, 모터의 회전력을 회전로터가 부착된 회전축으로 전달하는 동력 전달장치가 설계되었다. 원료를 분쇄 및 분산시키기 위해서는 분쇄실린더에 회전로터를 설계하여야 한다. 또한 분쇄실린더에서 발생된 미립자를 배출할 수 있도록 분쇄실린더의 내측 상면에 회전로터의 외주면에 배출링을 설계하였고, 배출링과 분쇄실린더의 외부를 연결시켜주는 배출관로를 설계하였다. 배출링의 하부에 위치하고 원형 관상의 중앙부에 회전로터가 삽입될 수 있도록 세팅디스크삽입공을 설계하였고, 배출링에 대응되는 위치에 다수의 배출공이 가공된 세팅디스크가 있다. 회전로터가 삽입되는 임펠러삽입공이 설계되었다. 또한 다수의 관통공, 임펠러가 있으며, 임펠러의 하부에 위치하며, 회전로터가 삽입되도록 회전디스크삽입공을 설계하고 외주면 방향으로 방사형태의 흡입공이 형성된 회전디스크를 설계하였다.

그림 5와 그림 6은 자체 제작한 나노파우더 제조용 수직형 습식 분쇄 분산기의 도면 각 부분의 명칭을 설명하고 있다. 그림 6은 실제 제작한 사진을 나타낸다. 그림 7(a)는 정면에서 촬영한 것이고, 그림 7(b)는 파우더 제조에 있어서 가장 중요한 핀디스크의 삽입 과정을 확대한 것이다.



기호	명칭	기호	명칭
A	분쇄실린더	I	배출관
B	실린더	J	세팅디스크
C	회전로터	K	배출공
D	핀디스크	L	임펠러
E	원심배출부	M	관통공
F	고정핀	N	회전디스크
G	배출관로	O	흡입공
H	배출링		

그림 6 Large scale drawing of particle separating device



기호	명칭	기호	명칭
A	습식 분쇄 분산기	D	회전축
B	모터	E	분쇄실린더
C	동력전달장치	F	반송펌프

그림 5 Simple diagram for mill and mixing device



(a)Internal processing (b)compartment
그림 7 Picture of internal processing and compartment

표 2 Experimental condition

분쇄원료	코발트알루미늄이트
배설체적	1.105 ℓ
실체적	0.65 ℓ
회전수	2500rpm
주속	0m/s-9.2m/s
용제	솔벤트(메칠셀룰로솔브)
사용펌프	호스펌프 1.5 ℓ/min
기준 비드 투입량	80%(0.52 ℓ)
사용비드 사이즈	Φ0.2mm

5. 나노 파우더 재료실험

5.1 실험 조건

표 2는 코발트알루미늄네이트(무기 안료) 나노 입자 파우더를 가공하기 위한 실험 조건을 나타낸다. 사용되어지는 비드는 직경 0.2mm를 갖는 지르코니아를 사용하여 주축의 회전 속도를 0~2500rpm으로 단계적으로 증가시킴으로써 형성되는 입자의 크기와 형상을 관찰하는데 실험의 목표를 둔다. 300nm 이하의 사이즈를 가지는 코발트알루미늄네이트를 제조하기 위해 용제로는 솔벤트를 사용하였고 비드의 투입량은 베셀 실체적 80%로 하였다. 토출 속도가 1.5 l/min인 펌프를 사용하였다. 실험 후 제조된 나노 입자들의 측정은 입도 측정기와 SEM을 이용하였다.

5.2 실험 방법

나노 재료와 구조의 경우, 특정한 제한이나 분류가 있기보다는 나노 기술에 적용되는 재료들과 이에 입자의 형상을 부여한 구조체라는 다소 막연한 표현만큼이나 그 종류도 매우 광범위하다. 나노 재료는 금속, 반도체, 세라믹, 유리, 폴리머, 합성체 등이 대상이 되고 있으며, 이들은 대부분 나노 크기의 입자나 분말, 박막, 섬유, 튜브 등과 같은 다양한 형태로 존재하거나 가공될 수 있다.

나노 공정 및 제조에 있어서, 나노 재료, 나노 구조체 및 소자, 나노 시스템 등을 실현하는 데에는 기존에 활용되고 있는 화학, 기계, 재료, 반도체, 전기·전자, 생명 공학 등과 관련한 다양한 공정 기술들이 근간이 되며, 이의 기반 위에 나노 스케일을 제공하는 공정 기술이 마련되어야 한다. 나노 스케일을 구현하는 방법은 그림 8에 보인 바와 같이 바텀-업(bottom-up)식과 탑-다운(top-down)식 접근으로 분류되는 2 가지 방식이 있다.

바텀-업식 접근은 화학적인 수단에서 출발하는데, 각각의 원자나 분자들을 제어 및 조작하여 나노 구조체를 구축하는 방식으로 자기 조립(self-assembly)과 입자 조작(manipulation)이 주요 도구가 된다.

탑-다운식 접근은 기계적인 가공을 주요 수단으로 하며, 벌크 재료들을 가공하여 나노 구조체로 조각하는 방식으로 기계적인 밀링이나 초정밀 가공, 리소그래피 등을 이용한다[3].

표 3는 미립자 제조 방법에 따른 분류를 나타낸다. 본 연구에서 사용한 방법은 탑다운 방식에서 습식 분쇄 방식을 채택하였으며 최종적으로 비드밀 장비를 이용한다.

실험 방법은 다음과 같은 과정을 거치게 된다. 회전수를 0rpm에서 단계적으로 2500rpm까지 상승,

시킨 후 믹싱탱크로부터 슬러리 이송펌프를 통해 베셀 내부로 슬러리를 이송시키며 베셀 내부의 온도와 압력을 확인하며 슬러리의 이송량을 펌프로부터 조절한다.

그림 9는 습식 분쇄기의 베셀 내부에 비드가 70% 들어 있는 모습으로 회전 로터가 회전하기 전의 상태를 보여 준다. 그림 10과 그림 11은 회전수 2500rpm으로 회전하는 모습과 배출 투명 튜브에 비드가 나오지 않는 모습을 보여 준다.

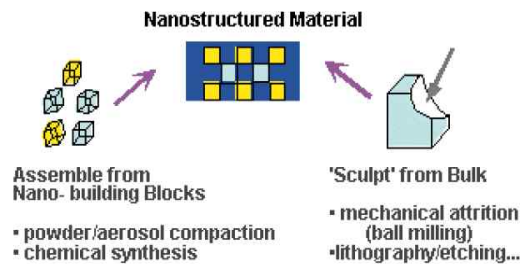


그림 8 Bottom-up and top-down

표 3 Classification by particle's manufacturing methods.

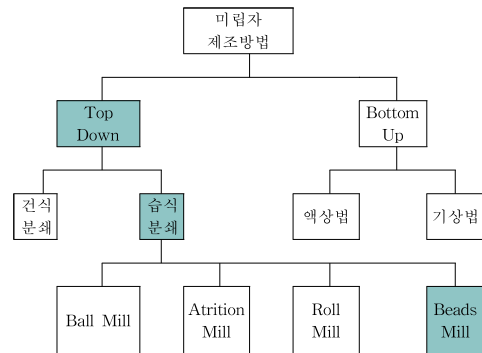


그림 9 Picture of filling the bottle with 70 Percent of beads.



그림 10 Picture of rotation at 2500 rpm



그림 11 Picture of no beads into the transparent out let pipe.

5.3 실험 결과

그림 12는 지르코니아 비드가 베셀 내부의 실제 적의 80%가 충전되고 주축의 속도가 12m/s로 회전할 때 실 투입동력에 따른 비드의 투입량을 나타낸다. 그림 12에서 알 수 있듯이 비드의 직경의 크기가 0.3mm 일 경우가 0.1mm일 경우보다 같은 실 투입동력하에서 더 많은 비드가 충전됨을 알 수 있다.

그림 13은 입도 분석기를 사용하여 얻은 입자의 크기 및 입도를 나타낸다. 본 연구에서 원하는 300nm이하의 입자는 약 91.6%가 제조 되어진다. 오차는 8.44%이다. 입자의 최소 사이즈는 37nm, 최대 사이즈는 1.78 μ m로 관찰 되었다. 그러나 그 양은 극히 미소량 이었다. 오차율이 크게 나온 이유는 샘플이 제조되어진 직후 바로 측정을 하여야 정확한 결과를 얻을 수 있으나 시간이 흐른 뒤 측정 하여 샘플이 응결하는 현상이 일어나 큰 오차율이 발생하게 되었다.

평균 사이즈는 약 110nm로 체적의 약 11.4%의 분포를 나타내었다. 그러나 입도 측정기로는 정확한 측정을 할 수 없었다. 이유는 입도 측정기의 성능의 한계 때문에 200~300nm 이하의 나노 입자의 정확한 입자 크기 및 분포를 알 수는 없었다. 다만 입자의 대략 적인 경향과 분포도만 확인 할 수 있었다. 따라서 FE-SEM을 통하여 재측정을 실시하였다.

그림 14는 비드밀 공정을 마친 후 생성된 코발트알루미늄네이트를 배율을 달리하여 FE-SEM으로 측정 한 사진이다. 그림 13에서 보듯이 입자의 크기는 대략 60~110nm 의 사이즈를 가진다. 따라서 300nm이하의 파우더를 가공하는데 부합된다. 또한 수많은 나노 입자들이 고르게 분산되어 있다는 것을 확인 할 수 있다.

그림 15는 똑같은 실험 조건하에서 은(Ag)을 가공하여 TEM으로 관찰 한 것이다.

그림 15(a)에서 보는 바와 같이 평균입도 10nm 이하로 분산상태가 매우양호하며 10nm이하의 입도분포도 높게 나타나 나노입자기술의 핵심인 나노 사이즈와 분산요소가 뛰어난 것을 보여준다.

그림 15(b)는 TEM관찰 시 Dark field에서 관찰 한 것으로 무수한 Ag 나노입자들이 잘 분산되어 있다는 것을 보여준다.

그림 16(a)는 실험 후 제조된 코발트알루미늄네이트를 보여 준다. 용제로 이소프로필알콜(IPA)가 사용되었고, 그림 16(b)는 분산 과정을 거친 코발트알루미늄네이트를 사용하여 차량용 램프의 표면에 딥코팅(Dip-coating)한 실 예를 보여 준다.

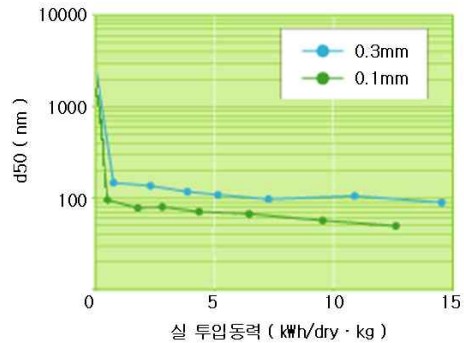


그림 12 Dispersing efficiency as per bead diameter.[2]

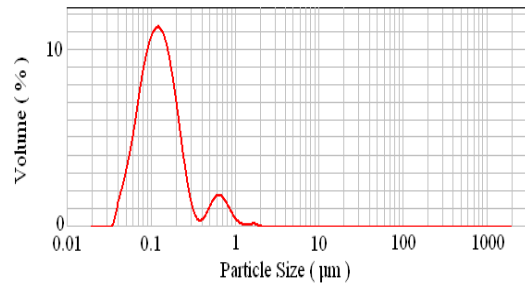


그림 13 Particle size distribution

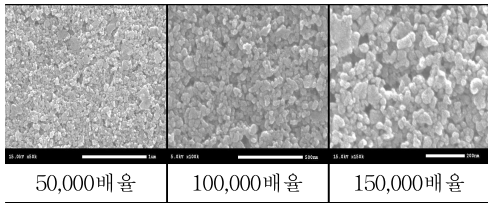
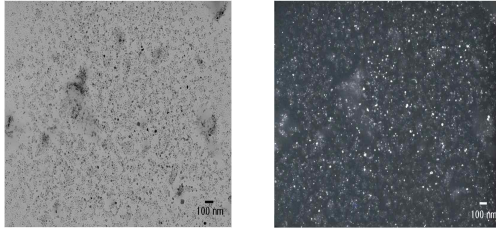


그림 14 FE-SEM image



(a) Normal (b) Dark field

그림 15 TEM image



(a) Nano powder (b) Lamp

그림 16 Nano powder sample and manufacturing example

로 잉크, 안료 등의 분산은 물론 전자세라믹 채용에도 문제없이 사용가능하다.

⑤ 특수 설계된 Mechanical seal의 채용으로 내부압력으로 부터 효율적이다.

나노결정입자는 2-50nm 사이의 입자크기를 가진 결정성을 가진 입자들을 통틀어서 이야기한다. 이 나노입자는 입자크기에 따른 물리적인 성질의 변화를 관찰하는 측면에서 많은 연구가 진행되고 있다. 또한 나노입자는 나노기술을 구현하기 위한 기반핵심물질이다. 예를 들면 반도체 나노입자는 LED, 태양전지, 바이오 이미징 등에 이용되고 있고, 자성체 나노입자는 MRI 조영제 등에 이용되고 있다. 그 외에도 타이타니아(TiO₂)나노입자는 태양전지, 오염물질 제거용 광촉매 등에 광범위하게 이용된다[4].

참 고 문 헌

- [1] 정상기, 조경목, “한국의 나노기술 연구개발 현황”, *Trends in Materials*, Vol.5, pp.39-45, December 2004.
- [2] アシザワ・ファインテック (株) www.ashizawa.com/qtoa.htm, 2005.
- [3] 한국과학기술정보연구원, *나노기술연감 2003*, pp.5-9, 2004.
- [4] 현택환, “화학적 방법을 이용한 나노입자의 합성”, *NICE*, 제23권 제2호, pp.138-139, 2005.

6. 결 론

나노 파우더 제조용 수직형 습식 분쇄 분산기를 개발함으로써 다음과 같은 결론을 도출하였다.

① 고속 원심 분리 방식의 비드분리 방식의 채용으로 나노분산 영역까지 실현 하였으며 현재 전 세계적으로 연구 개발된 Ø0.3mm이하의 비드를 사용할 수 있기에 초미립 분산기로 사용가능하다.

② 기존의 갭 및 스크린의 채용을 뛰어넘는 방식으로 스크린의 막힘이나 베셀 내부의 압력 증가에 따른 문제점을 해결 하였으며 수직형 비드밀의 형태로 비드의 손실 없이 청소가 용이하게 설계되었다.

③ 100nm 이하의 원료 분산에 0.3mm 이하의 비드를 사용함으로써 나노분산의 효능을 볼 수 있다.

④ 그라인딩 베셀 및 디스크, 핀 등의 세라믹 채용으로 철분등의 불순물 혼입이 전혀 없는 형태