유성 볼밀을 사용한 MWCNT와 Al_2O_3 의 혼합 분쇄 특성에 관한 연구

Study on the Grinding Characteristic of MWCNT and Al_2O_3 Composite by Using Planetary Ball Mill

서창명* · 김영근** · 지명국****† · 정효민***** · 정한식*****

Chang-Myung Seo*, Yeong-Geun Kim**, Myoung-Kuk Ji****†, Hyo-Min Jeong*****
and Han-Shik Chung*****

(접수일 : 2012년 11월 09일, 수정일 : 2012년 12월 12일, 채택확정 : 2012년 12월 18일)

Abstract : The present paper focuses on the fabrication of materials with higher thermal conductivity. Nanofluid is a novel transfer prepared by dispersing nanometer-sized solid particles in traditional heat transfer fluid to increase thermal conductivity and heat transfer performance. The purpose of this study is making the nano-size particle. The experiment of MWCNT and Al_2O_3 was carried out using a planetary ball mill at several rotation speeds: 200 ~ 400 rpm. The results were examined using scanning electron microscope(SEM). In the case of the MWCNT, it could be more grinding into the small particle in the dry condition and it confirm in the case of the Al_2O_3 to be more grinding into the small particle contrary to the MWCNT in the wet condition. In the mixture grinding result of MWCNT and Al_2O_3 , the dry condition showed the good result in low rotation speed than the wet condition.

Key Words : Planetary Ball Mill, Al_2O_3 , Scanning Electron Microscope, Multi Walled Carbon Nanotubes

1. 서 론

세계적으로 나노분야는 다방면에서 많은 연구가 이루어지고 있다. 그중에서도 나노유체에 관한 연구도 활발히 이루어지고 있다. 나노유체란 일반적인 열전달 매체인 유체에 나노 사이즈의 분말

을 첨가하여 열전달 효율을 향상시킨 것을 말한다. 일반적인 유체보다 열전달율이 높은 구리, 산화구리, 산화티타늄, 산화알루미늄, 탄소나노튜브 등을 나노 사이즈의 분말로 만들어 유체에 분산, 부유시킴으로서 열전달 효율 향상을 꾀하고 있다. 나노 입자의 연구로는 나노 입자와 보통 입자들

**** 지명국(교신저자) : 영진단조(주) 기술개발부

E-mail : mkji73@hotmail.com, Tel : 055-587-8833

*서창명 : 한국폴리텍대학

**김영근 : 경상대학교 대학원 정밀기계공학과

***정효민 : 경상대학교 에너지기계공학과

****정한식 : 경상대학교 에너지기계공학과

****† Myoung-Kuk Ji(corresponding author) : Young Jin Forging Co., LTD.

E-mail : mkji73@hotmail.com, Tel : 055-587-8833

*Chang-Myung Seo : Korea Polytechnic College.

**Yeong-Geun Kim : Graduate School of Precision Mechanical Engineering, Gyeongsang National University.

***Hyo-Min Jeong : Department of Energy and Mechanical Engineering, Gyeongsang National University.

****Han-Shik Chung : Department of Energy and Mechanical Engineering, Gyeongsang National University.

사이의 열전도도 및 열전달을 비교를 통해 나노 입자의 우수성을 입증하였으며,^{1,2)} 나노 입자의 기계적, 광학적, 전자기적, 열적 특성이 종래의 일반 입자들보다 우수함을 나타내는 연구도 진행되었다.³⁻⁶⁾

나노 입자의 제조 방법에는 분말을 제조하는 접근방식에 따라 원자를 조립해나가는 방식(bottom up)과 큰 것을 분쇄하여 작게 만드는 방식(top-down)으로 나누어진다. 후자의 경우 합성원리에 따라 물리적 방법과 화학적 방법으로 구별 되는데 대표적인 방법으로는 기계적으로 분쇄하여 나노미터 크기까지 작게 하는 방법, 열 혹은 전자빔 등 높은 에너지를 가하여 대상 물질을 용해시킨 후 증발-응축하여 나노분말을 얻는 방법 등으로 가스 증발법, 스퍼터링법, 진공 증발법, 분쇄법, 아크 방전법, 냉동 용해법 등이 있다. 화학반응을 이용하여 나노분말을 합성하는 방법 자체는 오래 전부터 다양하게 이용되어 왔다. 화학반응에 수반되는 에너지를 활용할 수 있으므로 적은 양의 에너지 투입으로 합성이 가능하며, 합성반응의 속도가 빠르고 균일한 반응제어가 가능하다는 장점이 있다. 합성방법은 화학반응을 일으킬 수 있는 환경에 따라 고상반응, 액상반응, 기상반응으로 구분되며, 세부적으로는 공침법, 졸-겔법, 수열 합성법, 열분해법, 에어로졸법, 기상가수분해법, 화학 증착법, 화학기상증착법 등이 있다.

본 연구에서는 이러한 다양한 나노입자 제조 방법 중에서 공정이 간단하고 제조비용이 저렴한 기계적 방법의 하나인 분쇄법을 이용한 유성 볼밀(planetary ball mill)장치를 사용하여 MWCNT와 Al₂O₃의 혼합 분쇄 특성을 알아보고자 한다.

2. 전자석의 흡인력

Fig. 1은 본 실험에 사용된 유성 볼밀 장치의 구조를 나타내고 있다. 유성 볼밀은 고속으로 공전과 자전을 동시에 할 수 있도록 제작되어진 장비로 2개의 포트를 가지고 있으며, 원형의 주 회전판이 시계방향으로 회전함과 동시에 2개의 포트가 독립적으로 주 회전판의 회전방향과 반대

방향으로 회전하게끔 구성되어 있다. 유성 볼밀은 고속회전을 시켜 발생하는 충격력에 의해서 분쇄-분산이 이루어지는 원리를 이용하며, 습식조건과 건식조건 모두 적용이 가능한 장점을 가지고 있다. 실험에 사용된 유성 볼밀의 사양을 Table 1에 나타내었다.

실험 방법은 직경 3 mm의 볼을 포트 볼륨의 약 70% 정도로 채운다음 그 위에 MWCNT 및 Al₂O₃를 넣고 각각 분쇄한 후 혼합 특성 실험을 실시하였다.

Fig. 1 Configuration of the planetary ball mill unit

Table 1 Specification of planetary ball mill unit

Pot diameter	40 mm
Pot depth	40 mm
Pot volume	49 mm ³
Ball diameter	3 mm
Number of balls(1 pot)	1,200 EA
Material of ball	Zirconia
Ration of rotation-to-revolution	1:1

Table 2 Experimental parameter

RPM	MWCNT		Al ₂ O ₃		MWCNT + Al ₂ O ₃	
	Dry	Wet	Dry	Wet	Dry	Wet
200	C	F	I	L	O	R
300	D	G	J	M	P	S
400	E	H	K	N	Q	T

Table 2는 실험 조건을 나타내고 있다. 실험에서는 유성 볼밀 장치의 회전수와 분쇄 시 포트에

Fig. 2 SEM photograph of original MWCNT and Al_2O_3 (A : MWCNT, B : Al_2O_3)

Fig. 3 SEM photograph of MWCNT dry condition (C : 200 rpm, D : 300 rpm, E : 400 rpm)

Fig. 4 SEM photograph of MWCNT wet condition (F : 200 rpm, G : 300 rpm, H : 400 rpm)

증류수의 첨가 유무로 건식(dry) 및 습식(wet) 상태로 나누었으며, 100 rpm 이하에서는 분쇄가 거의 이루어지지 않아 200 rpm 부터 100 rpm 단위로 400 rpm 까지 증속시켜 1시간씩 실험을 진행하였다. 실험을 400 rpm 까지 실시한 이유는 실험에 사용된 유성 볼밀 장치의 최대 회전수가 400 rpm 이다.

실험에 사용된 MWCNT는 튜브형태의 직경 약 20 nm 이며, 길이는 약 5 μm 이다. Al_2O_3 는 53 μm 의 체를 사용하여 거른 후 53 μm 이하의 입자를 사용하였다.

실험 결과의 분석을 위하여 SEM(scanning electron microscope)를 사용하여 촬영하였으며, 사진의 배율은 MWCNT 및 혼합물은 10만 배로 하

였고 Al_2O_3 는 1만 배로 하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

본 연구에서는 MWCNT와 Al_2O_3 를 사용하여 유성 볼밀 장치의 회전수와 분쇄방식(건식 및 습식)에 따른 분쇄 특성을 확인하고자 실험을 실시하였다.

Fig. 2는 실험에 사용된 MWCNT와 Al_2O_3 의 사진을 나타내고 있다. A-1은 1만 배 배율의 MWCNT를 촬영한 사진으로 튜브 형태의 MWCNT들이 엉켜있는 모습을 볼 수 있으며, 사진 상의 비교 스케일은 2 μm 이다. A-2는 10만 배

배율이며, 비교 스케일은 200 nm 이다. MWCNT는 직경이 약 20 nm이며, 길이는 약 5 μm 정도이다. Fig. 2의 B-1은 Al_2O_3 의 사진으로 작은 알갱이들이 뭉쳐져 있는 것을 볼 수 있으며, 배율은 2천 배이며, 비교 스케일은 10 μm 이다. B-2는 1만 배율의 사진이고 비교 스케일은 2 μm 이다.

Fig. 3은 MWCNT의 건식 상태의 실험 결과 사진으로 배율은 10만 배이며, 비교 스케일은 200 nm 이다. 200 rpm 에서는 분쇄가 거의 일어나지 않고 원형의 형태를 유지하고 있음을 확인할 수 있었다. 그러나 300 rpm 부터는 튜브 형태가 간간히 관찰되었으며, 그 길이도 현저히 줄어들었음을 확인할 수 있었다. 400 rpm 은 튜브가 사라져 형태를 알아볼 수 없었으며, 작은 덩어리들이 엉켜 붙어 하나의 덩어리를 이루는 형상을 나타내고 있다. MWCNT의 건식 실험 결과에서 회전수가 증가할수록 볼밀들의 충격량이 증가하여 분쇄가 잘 이루어 졌음을 확인하였다.

Fig. 4는 MWCNT의 습식 상태의 실험 결과 사진으로 400 rpm 까지는 건식의 200 rpm 과 비슷하게 튜브 본래의 형태를 유지하고 있음을 확인할 수 있었다. 즉 회전수의 증가에 따른 큰 변화를 보이지 않았다. 이는 MWCNT가 증류수 속에서 잘 분산되지 않고 입자들의 응집으로 인하여 볼밀의 충격이 고르게 전달되지 않은 것으로 생각된다. MWCNT의 경우 일반적인 교반으로는 증류수 속에서 잘 분산되지 않으며, 초음파를 가할 경우 고르게 분산되었다. 따라서 습식의 경우 차후 초음파를 가하여 분산된 시료를 사용할 경우 좀 더 좋은 결과를 얻을 수 있을 것이다.

Fig. 5는 Al_2O_3 의 건식 상태의 실험 결과 사진으로 배율은 1만 배이며, 비교 스케일은 2 μm 이다. 400 rpm 까지는 입자의 크기가 줄어들음을 확인할 수 있었으며, 원 소재에 비해 크기가 많이 작아지기는 하였으나 2 μm 이하의 크기는 확인할 수 없었다.

Fig. 6은 Al_2O_3 의 습식 상태의 실험 결과 사진으로 회전수가 증가할수록 입자 크기가 작아짐을 확인할 수 있었다. 건식 상태와의 차이점은 원 재료처럼 날카로운 모서리가 없는 비교적 둥근 형

상이었지만 습식 상태에서는 날카로운 형상을 확인할 수 있었다. 이는 건식 상태가 원 재료의 뭉쳐있는 입자들이 분리된 경향이 있는 반면 습식 상태에서는 입자들이 분쇄되어 날카로운 형상이 나타나는 것으로 생각된다. Al_2O_3 의 결과는 MWCNT 때와는 반대의 현상으로 건식 상태보다 습식 상태에서 더 잘게 분쇄되었는데 이는 Al_2O_3 의 경우 특별한 후처리 없이도 증류수 속에서 잘 분산되어 입자들의 고른 분쇄가 이루어진 것으로 판단된다.

Fig. 7은 MWCNT와 Al_2O_3 를 건식 상태에서 각각 회전수별로 분쇄한 후 동일 회전수대 시료들을 혼합하여 분쇄한 사진을 나타내고 있다. 200 rpm 에서는 Al_2O_3 입자 위에 몇몇 MWCNT 입자들이 붙어 있음을 확인할 수 있었고 300 rpm 부터는 Al_2O_3 입자 위에 코팅되듯이 MWCNT 입자들이 골고루 붙어 있음을 확인할 수 있다. 400 rpm 에서도 MWCNT 입자들이 Al_2O_3 위에 고루 분포되어 있었으며, 300 rpm 의 결과보다는 작은 입자들을 확인할 수 있었다.

Fig. 8은 MWCNT와 Al_2O_3 를 습식 상태에서 각각 회전수별로 분쇄한 후 동일 회전수대 시료들을 혼합하여 분쇄한 사진을 나타내고 있다. 200 rpm 에서는 건식 상태의 결과와 같이 Al_2O_3 입자 위에 몇몇 MWCNT 입자들이 붙어있음을 확인할 수 있었으나, 300 rpm 에서는 건식 상태와 달리 소수의 MWCNT만이 붙어있는 것을 확인할 수 있었다. 400 rpm 에서는 건식 상태와 같이 MWCNT 입자들이 Al_2O_3 위에 고루 분포되어 있는 것을 확인할 수 있으나 건식 상태보다 MWCNT의 입자가 크다. 이는 MWCNT들이 완전히 분쇄되지 않았기 때문인 것으로 생각된다.

이런 결과를 바탕으로 좀 더 향상된 MWCNT와 Al_2O_3 의 혼합 분쇄 결과물을 얻기 위해서는 습식 상태의 Al_2O_3 와 건식 상태의 MWCNT를 혼합하여 분쇄하는 것이라 판단된다. 또는 MWCNT를 증류수에 분산시킨 후 분쇄한 시료를 습식 상태의 Al_2O_3 와 혼합하여 분쇄 시 더 좋은 결과를 얻을 수 있을 것으로 생각된다.

Fig. 5 SEM photograph of Al₂O₃ dry condition (I : 200 rpm, J : 300 rpm, K : 400 rpm)

Fig. 6 SEM photograph of Al₂O₃ wet condition (L : 200 rpm, M : 300 rpm, N : 400 rpm)

Fig. 7 SEM photograph of MWCNT and Al₂O₃ dry condition (O : 200 rpm, P : 300 rpm, Q : 400 rpm)

Fig. 8 SEM photograph of MWCNT and Al₂O₃ dry condition (R : 200 rpm, S : 300 rpm, T : 400 rpm)

5. 결 론

본 실험에서는 유성 불밀 장치를 이용하여 불밀의 회전수와 분쇄방식에 따른 MWCNT와 Al₂O₃의 분쇄 특성을 알아보려고 하였으며, 다음

과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) MWCNT의 경우 습식 상태보다는 건식 상태에서 더 작은 입자로 분쇄되는 것을 확인할 수 있었다. 이는 MWCNT가 증류수 속에서 충분히 분산되지 못하고 응집하여 불밀의 충격이 고르게

전달되지 못한 것으로 생각된다. 따라서 MWCNT를 증류수에 분산 시킨 후 분쇄할 경우 Al_2O_3 와 같이 습식에서도 좋은 결과를 얻을 수 있을 것으로 생각된다.

2) Al_2O_3 의 경우 MWCNT 때와는 반대로 건식 상태보다는 습식 상태에서 더 작은 입자로 분쇄됨을 확인할 수 있었으며, 건식 상태의 경우 서로 붙어 있던 입자들이 분리만 되는 경향을 보였으나 습식 상태에서는 입자들이 분쇄되어 날카로운 형상의 입자들을 형성하는 것을 확인할 수 있었다.

3) MWCNT와 Al_2O_3 의 혼합 분쇄 결과에서는 건식 상태가 습식 상태보다는 저 회전수에서 좋은 결과를 보였으며, 건식 상태의 MWCNT와 습식 상태의 Al_2O_3 를 혼합 분쇄하거나 MWCNT를 증류수에 분산시킨 후 분쇄한 시료를 습식 상태의 Al_2O_3 와 혼합하여 분쇄할 경우 더 좋은 결과를 얻을 것으로 생각된다.

4) 본 실험으로 유성 불밀 장치를 사용하여 나노 입자의 제작 가능성을 확인하였으며, 향상된 균일도를 가진 입자를 가공하고자 할 경우 필터 등을 사용한 후처리 공정을 거치면 다양한 크기의 입자를 확보할 수 있을 것으로 판단된다.

5) MWCNT의 경우 사진 상 입자들이 서로 엉켜 붙어 있어 전체 크기가 상당히 크나 유체에 넣어 초음파를 가하면 각각의 입자들이 떨어져 직경 및 길이 모두 나노 크기의 입자를 얻을 수 있을 것으로 판단된다.

6) 습식 분쇄의 경우 샘플의 분산 정도가 분쇄에 많은 영향을 미치는 것으로 여겨진다.

후 기

본 논문은 2011년도 정부 (교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업 (No.2012-008150)과 중소기업청의 중소기업기술혁신개발사업 미래선도과제 (No. S2044441) 사업에 의하여 수행된 결과이며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. S. K. Das, S. U. S. Choi, W. Yu and T. Predeep, 2007, "Nanofluids Science and Technology", Wiley-Interscience, 7-31, pp. 337-348.
2. Y. Li, J. Zhou, S. Tung, E. Schneider and S. Xi, 2009, "A Review on Development of Nanofluid Preparation and Characteristic", Journal of Powder Technology, 196, pp. 89-101.
3. N. R. Pradhan, 2010, "Thermal Conductivity of Nanowires, Nanotubes and Polymer-Nanotube Composites", Worcester Polytechnic Institute, Department of Physical, pp. 1-14.
4. B. Wu, Y. Kuang, X. Zhang and J. Chen, 2011, "Noble metal nanoparticles/carbon nanotubes nanohybrids: Synthesis and applications:", Journal of Nano Today, 6, pp. 75-90.
5. K. Chu, H. Guo, C. Jia, F. Yin, X. Zhang, X. Liang and H. Chen, 2010, "Thermal Properties of Carbon Nanotube-Copper Composites for Thermal Management Applications", Journal of Nano Lett, 5, pp. 868-874.
6. X. Tang, S. Bansaruntip, N. Nakayama, E. Yenilmez, Y. Chang and Q. Wang, 2006, "Carbon Nanotube DNA Sensor and Sensing Mechanism", Journal of Nano Lett, 6, pp. 1632-1636.