



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0130809  
(43) 공개일자 2019년11월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
B02C 17/18 (2006.01)

(52) CPC특허분류  
B02C 17/18 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0055400

(22) 출원일자 2018년05월15일

심사청구일자 2018년05월15일

(71) 출원인

창원대학교 산학협력단

경상남도 창원시 의창구 창원대학교 20(퇴촌동)

(72) 발명자

최희규

부산광역시 동래구 충렬대로107번길 54, 19동 107호 (온천동, 럭키아파트)

김성수

경상남도 창원시 성산구 완암로 50, 메카동 704호 (성산동)

(74) 대리인

김종선, 이형석

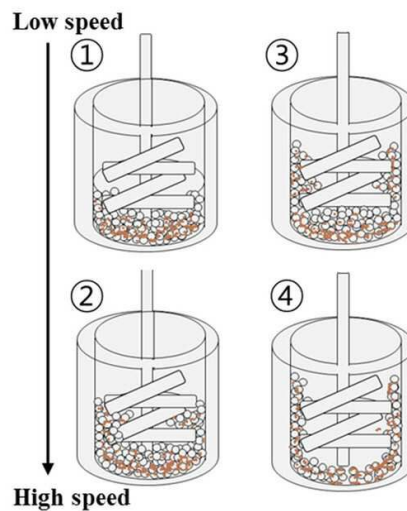
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 불밀링을 통한 판형입자의 제조방법 및 그 밀링효율의 산출방법

(57) 요약

본 명세서는 불밀링을 통한 판형입자의 제조방법을 개시한다. 본 발명의 판형입자의 제조방법은 불밀링에 사용되는 볼의 직경은 1 내지 3 mm이고, 볼과 금속입자의 BPR은 10 대 1이고, 불밀링은 300 내지 900 rpm으로 30분 내지 150분동안 수행된다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 N0001472

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술진흥원

연구사업명 창원산단 제조업혁신 인프라조성사업

연구과제명 기능성 입자코팅을 위한 초고속 매체형 분쇄기의 개발

기 여 율 1/1

주관기관 창원대학교 산학협력단

연구기간 2017.12.01 ~ 2018.04.30

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

볼밀링을 통한 판형입자의 제조방법에 있어서,  
상기 볼밀링에 사용되는 볼의 직경은 1 내지 3 mm이고,  
상기 볼과 금속입자의 BPR은 10 대 1이고,  
상기 볼밀링은 300 내지 900 rpm으로 30분 내지 150분동안 수행되는, 판형입자의 제조방법.

#### 청구항 2

제 1항에 있어서,  
상기 금속입자는 금, 백금, 은, 철, 및 구리로 이루어진 군에서 선택된 하나의 금속입자인, 판형입자의 제조방법.

#### 청구항 3

제 1항에 있어서,  
상기 볼은 알루미늄볼, 지르코니아볼, 및 스테인레스스틸볼로 이루어진 군에서 선택된 하나의 볼인, 판형입자의 제조방법.

#### 청구항 4

제 1항에 있어서,  
상기 볼은 직경이 1 내지 3mm인 지르코니아볼이고,  
상기 금속입자는 구리이며,  
상기 볼밀링은 500rpm 내지 700 rpm으로, 60분 내지 120분동안 수행되는, 판형입자의 제조방법.

#### 청구항 5

제 1항 내지 제4항 중 어느 한 항의 판형입자의 제조방법에 따라 제조된, 판형입자.

#### 청구항 6

수평타입 볼밀링의 밀링효율의 산출방법으로서,  
밀링과정을 연속이미지로 촬영하여 수집하는 제1단계;  
이산요소법이 적용된 3차원의 시뮬레이션을 수행하여 운동에너지 투입량을 계산하는 제2단계; 및  
상기 연속이미지와 상기 시뮬레이션을 비교하는 제3단계; 를 포함하는 것을 특징으로 하는 밀링효율의 산출방법.

## 청구항 7

제 6항에 있어서,

분쇄 후에 분석이미지를 수집하고, 상기 분석이미지와 상기 시뮬레이션 결과를 비교하는 제4단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 밀링효율의 산출방법.

## 청구항 8

제 7항에 있어서,

상기 분석이미지는 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 촬영된 이미지, 또는 투사전자 현미경(TEM)을 이용하여 촬영된 이미지로부터 얻는 것을 특징으로 하는 밀링효율의 산출방법.

## 청구항 9

제 8항에 있어서,

상기 시뮬레이션은,

볼의 직경, 상기 볼과 금속입자의 BPR, 볼밀링의 회전속도, 또는 볼밀링 시간 중 하나 이상을 달리하여 수행되는 것을 특징으로 하는 밀링효율의 산출방법.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 볼밀링을 통한 판형입자의 제조방법 및 그 밀링효율의 산출방법에 관한 것으로서, 구체적으로는 밀링효율이 개선된 조건의 볼밀링을 통한 판형입자의 제조방법과 이산요소법이 적용된 3차원 시뮬레이션을 활용한 밀링효율의 산출방법에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0003] 매체형 분쇄기는 매체의 운동에너지를 가공이 요구되는 입자에 전달하여 분쇄를 수행하는 기구이다. 근래에 들어, 매체형 분쇄기는 기술 및 기법의 발달에 힘입어 나노입자의 생성, 기능성 입자의 제조 및 복합재료의 합성 등에 널리 사용되는 추세이다.

[0004] 다만, 매체형 분쇄기를 사용함에 있어서 입자의 크기 변화에 따른 속도상수 등의 변화는 계산이 가능하였으나, 실제 매체형 분쇄기의 공정과정에서 요구되는 에너지의 값을 측정하는 것은 불가능하였다. 따라서, 매체형 분쇄기를 활용함에 있어서, 에너지적인 측면에서 가장 효율적인 매체의 조건이 무엇인지 확정하는 것이 난제로 남아 있었다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제10-1193259호

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

- [0007] 상술한 문제점을 해결하기 위하여, 본 출원인들은 밀링효율이 개선된 볼밀링 조건을 제공하는 것을 주요한 목적으로 한다.
- [0008] 또한, 밀링에 있어서 밀링효율을 산출할 수 있는 방법을 제공하는 것을 다른 목적으로 한다.
- [0009] 또한, 적은 양의 에너지 투입만으로도 판형입자를 제조하는 방법을 제공하는 것을 부수적인 목적으로 한다.

### 과제의 해결 수단

- [0011] 상술한 기술적 과제를 해결하기 위한 수단으로서, 본 명세서는 볼밀링을 통한 판형입자의 제조방법을 개시한다. 본 발명의 판형입자의 제조방법은 볼밀링에 사용되는 볼의 직경은 1 내지 3 mm이고, 볼과 금속입자의 BPR은 10 대 1이고, 볼밀링은 300 내지 900 rpm으로 30분 내지 150분동안 수행된다.
- [0013] 또한, 본 발명의 각 판형입자의 제조방법에 있어서, 금속입자는 금, 백금, 은, 철, 및 구리로 이루어진 군에서 선택된 하나의 금속입자인 것이 바람직하다.
- [0015] 또한, 본 발명의 각 판형입자의 제조방법에 있어서, 볼은 알루미늄볼, 지르코니아볼, 및 스테인레스스틸볼로 이루어진 군에서 선택된 하나의 볼인 것이 바람직하다.
- [0017] 또한, 본 발명의 각 판형입자의 제조방법에 있어서, 상기 볼은 직경이 1 내지 3mm인 지르코니아볼이고, 상기 금속입자는 구리이며, 상기 볼밀링은 500rpm 내지 700 rpm으로, 60분 내지 120분동안 수행되는 것이 더욱 바람직하다.
- [0019] 또한, 본 발명의 각 판형입자의 제조방법에 있어서, 볼밀링에 사용되는 볼의 직경은 3 mm이고, 볼의 K 값이 10 이상이며, 볼과 금속입자의 BPR은 10 대 1이고, 볼밀링은 300 내지 900 rpm으로 30분 내지 150분동안 수행되는 것이 더욱 바람직하다. 단, 이 때 K 값은 볼의 회전속도  $r$ 과  $\Delta E/\Delta t$  사이의 상관계수이다.
- [0021] 한편, 본 명세서는 본 발명의 각 판형입자의 제조방법에 따라 제조된 판형입자를 개시한다.
- [0023] 또한, 본 발명은 수평타입 볼밀링의 밀링효율의 산출방법으로서, 밀링과정을 연속이미지로 촬영하여 수집하는 제1단계; 이산요소법(DEM)이 적용된 3차원의 시뮬레이션을 수행하여 운동에너지 투입량을 계산하는 제2단계; 및 연속이미지와 시뮬레이션을 비교하는 제3단계;를 포함하는 밀링효율의 산출방법을 개시한다.
- [0025] 본 발명의 각 밀링효율의 산출방법에 있어서, 분쇄 후에 분석이미지를 수집하고, 상기 분석이미지와 상기 시뮬레이션 결과를 비교하는 제4단계를 더 포함하는 것이 바람직하다.
- [0027] 본 발명의 각 밀링효율의 산출방법에 있어서, 분석이미지는 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 촬영된 이미지, 또는 투사전자 현미경(TEM)을 이용하여 촬영된 이미지로부터 얻는 것이 바람직하다.
- [0029] 본 발명의 각 밀링효율의 산출방법에 있어서, 상기 시뮬레이션은, 볼의 직경, 상기 볼과 금속입자의 BPR, 볼밀링의 회전속도, 또는 볼밀링 시간 중 하나 이상을 달리하여 수행되는 것이 바람직하다.

## 발명의 효과

- [0031] 본 발명은 상술한 수단을 통하여 불밀링을 수행할 수 있는 가장 효율적인 조건을 제공할 수 있다.
- [0032] 또한, 본 발명은 밀링의 밀링효율을 산출할 수 있는 체계적인 방법을 제공할 수 있다.
- [0033] 또한, 상술한 수단을 통함으로써 본 발명은 판형입자의 효율적인 제조방법을 제공할 수 있다.

## 도면의 간단한 설명

- [0035] 도 1은 본 발명의 수평적 불밀링의 원리를 간략하게 나타낸 개념도이다.
- 도 2 내지 도 7은 불밀링의 조건을 달리하였을 때의 결과를 TEM으로 측정된 것이다.
- 도 8은 본 발명의 밀링효율의 산출방법을 요약한 개념도이다.
- 도 9는 본 발명의 밀링효율의 산출방법 중 제3단계의 일 실시예를 도시한 것이다.
- 도 10은 조건을 달리하며 시뮬레이션하여 얻은 에너지 전달효율을 도시한 것이다.

## 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0036] 본 출원에서 사용하는 용어는 단지 특정한 예시를 설명하기 위하여 사용되는 것이다. 때문에 가령 단수의 표현은 문맥상 명백하게 단수여야만 하는 것이 아닌 한, 복수의 표현을 포함한다. 덧붙여, 본 출원에서 사용되는 "포함하다" 또는 "구비하다"등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 단계, 기능, 구성요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 명확히 지칭하기 위하여 사용되는 것이지, 다른 특징들이나 단계, 기능, 구성요소 또는 이들을 조합한 것의 존재를 예비적으로 배제하고자 사용되는 것이 아님에 유의해야 한다.
- [0037] 한편, 다르게 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가진 것으로 보아야 한다. 따라서, 본 명세서에서 명확하게 정의하지 않는 한, 특정 용어가 과도하게 이상적이거나 형식적인 의미로 해석되어서는 안 된다.
- [0039] <1. 본 발명의 판형입자의 제조방법>
- [0040] 본 명세서는 불밀링을 통한 판형입자의 제조방법을 개시한다. 본 발명의 판형입자의 제조방법은 불밀링에 사용되는 볼의 직경은 1 내지 3 mm이고, 볼과 금속입자의 BPR은 10 대 1이고, 불밀링은 300 내지 900 rpm으로 30분 내지 150분동안 수행된다.
- [0042] 도 1은 본 발명의 수평적 불밀링의 원리를 간략하게 나타낸 개념도이다. 특히, 본 발명의 일 실시예에 따른 수평적 불밀은 수평 교반자(Stirrer)가 평행하게 네 개 부착된 분쇄기를 사용하였다. 도 1을 참조하면, 도 1의 속이 빈 구체는 본 발명의 불밀링에 사용되는 볼이며, 채색된 점은 밀링의 대상이 되는 금속입자이다. 도 1에 도시된 숫자가 클수록 교반속도가 증가하며, 교반속도가 증가할수록 볼과 금속입자가 불밀러의 표면 측에 균일하게 분산되는 것을 확인할 수 있다.
- [0043] 다만, 판형입자의 제조에 있어서, 불밀링의 회전속도는 300 내지 900 rpm 사이인 것이 바람직하다. 회전속도가 900 rpm 이상인 경우, 분쇄기의 내구성이 현저히 저하될 수 있으며, 분쇄에 사용되는 볼의 손상 또한 초래할 수 있다는 문제점이 있다. 반대로, 회전속도가 300 rpm 이하인 경우, 밀도가 큰 볼을 사용하더라도 판형입자의 제조가 충분히 이루어지지 않는다는 문제점이 있다. 특히, 본 발명의 시험예와 같이 상대적으로 연성이 부족한 구리의 경우에는 300 rpm에서 거의 판형입자의 형성이 이루어지지 않았다.
- [0045] 또한, 본 발명의 각 판형입자의 제조방법에 있어서, 금속입자는 금, 백금, 은, 철, 및 구리로 이루어진 군에서 선택된 하나의 금속입자인 것이 바람직하다. 상술한 금속은 모두 연성이 뛰어난 금속이다. 본 발명은 연성이 뛰어난 금속에 볼의 운동에너지를 효율적으로 전달하는 것을 목적으로 한다. 연성이 뛰어난 금속의 경우, 전달된

운동에너지를 해소하기 위한 일 방도로서 그 표면적이 넓어지게 된다.

- [0046] 한편, 금의 연성이 가장 뛰어나며, 백금, 은, 철, 및 구리 순으로 연성이 저하된다. 따라서, 가령 금의 판형입자를 제조하고자 하는 경우, 본 발명의 시험예에 따른 rpm, 밀링시간 등의 제반조건에 비하여 더욱 에너지 공급이 적게 이루어지는 조건에서도 판형입자의 형성이 가능할 것이라는 점을 추측할 수 있다.
- [0048] 또한, 본 발명의 각 판형입자의 제조방법에 있어서, 볼은 알루미늄볼, 지르코니아볼, 및 스테인레스틸볼로 이루어진 군에서 선택된 하나의 볼인 것이 바람직하다. 지르코니아볼은 비중이 상대적으로 크다. 따라서, 효과적인 금속입자의 분쇄 및 분산이 가능하다. 또한, 지르코니아볼은 진구에 가까운 형상이며 표면의 매끄러워 내마모성이 뛰어나다는 장점이 있다. 고순도의 지르코니아볼은 내약품성, 내식성을 보이므로, 볼밀링 과정에서 발생할 수 있는 화학적 변성을 최소화할 수 있다.
- [0049] 알루미늄볼 역시 지르코니아볼처럼 경도가 높아 내마모성을 갖추며, 내열성 또한 우수하다. 따라서, 오염의 최소화를 요구하는 천연물질 및 식품, 약품생산에 알루미늄볼의 사용이 가능하다. 더불어, 고온에서의 절연저항과 고압에서의 절연내력이 우수하여, 전기, 전자용 소재의 생산에 응용될 수 있다. 또한, 알루미늄볼은 열팽창을 거의 하지 아니하여, 고(高)회전영역에서의 분쇄, 분산목적에 사용될 수 있다. 다만, 본 발명의 실시예에 따르면, 알루미늄볼의 경우, 지르코니아볼에 비하여 효율적인 에너지 전달이 어려운 것으로 나타났다.
- [0050] 스테인리스스틸볼은 다른 금속 재질의 볼들과 비교하여 강성이 뛰어나고, 고비중인 합금강이다. 비교적 고온에서도 내열성을 보이며, 화학적 오염의 우려가 적다는 장점이 있다. 다만, 스테인리스스틸볼은 볼 크기 분포가 상대적으로 지르코니아볼에 비하여 불규칙하여 금속입자의 입도분포를 균일하게 만드는 것이 용이하지 않다는 단점이 있다.
- [0052] 한편, 본 발명의 시험예에서 사용된 알루미늄볼의 밀도( $\text{kg/m}^3$ )는 약 4,400이고, 지르코니아볼의 밀도는 약 6,200이며, 스테인레스스틸볼의 밀도는 약 8,000이다. 통상적으로, 밀도가 높은 볼을 고속으로 회전할 시에 더 큰 에너지의 전달이 가능한 것으로 예측할 수 있다. 다만, 본 발명의 시험예에 따르면, 실제로는 지르코니아볼에 의한 에너지전달 효율이 가장 높은 것으로 나타났다.
- [0054] 또한, 본 발명의 각 판형입자의 제조방법에 있어서, 상기 볼은 직경이 1mm 내지 3mm인 지르코니아볼이고, 상기 금속입자는 구리이며, 상기 볼밀링은 500rpm 내지 700 rpm으로, 60분 내지 120분동안 수행되는 것이 더욱 바람직하다. 상술한 바와 같은 조건을 충족하는 경우에, 괴상의 구리입자가 대부분 마이크로 크기의 판형입자로 가공될 수 있다.
- [0056] 또한, 본 발명의 각 판형입자의 제조방법에 있어서, 볼밀링에 사용되는 볼의 직경은 3 mm이고, 볼의 K 값이 10 이상이며, 볼과 금속입자의 BPR은 10 대 1이고, 볼밀링은 300 내지 900 rpm으로 30분 내지 150분동안 수행되는 것이 더욱 바람직하다. 단, 이 때 K 값은 볼의 회전속도  $r$ 과  $\Delta E/\Delta t$  사이의 상관계수이다.
- [0057] 즉, 볼의 회전속도가 일정하다고 가정을 하였을 시에 K 값이 높다는 것은, 단위시간당 금속입자에 전달되는 에너지의 양이 많다는 것을 의미한다. 또한, 동일질량의 볼을 동일한 속도로 회전시키기 위하여 투입되는 에너지량은 일정하기 때문에, 특정 볼밀링 조건에서 K 값이 높다는 것은 곧 에너지의 전달효율이 높다는 것을 의미하게 된다.
- [0059] 한편, 본 명세서에서는 본 발명의 각 판형입자의 제조방법에 따라 제조된 판형입자를 개시한다. 판형입자는 괴상(塊狀)입자에 비하여 개선된 전기전도성, 유연성 및 투명성을 갖추며, 따라서 가요성 전도체로 사용될 수 있다.
- [0060] 가령, 괴상입자를 적층하여 얻어진 금속층의 경우, 상기 금속층의 종방향 내지 횡방향으로의 신축하면 전기전도성을 상실하는 경우가 많다. 반면에, 판형입자를 적층하여 얻어진 금속층의 경우, 상기 금속층의 종방향 내지 횡방향으로의 신축하더라도 전기전도성을 상실하지 않을 수 있다. 이는 판형입자의 2D-나노구조에 기인하는 특성이다.

- [0061] 특히, 본 발명의 판형입자의 제조방법에 의하여 제조된 판형입자의 경우, 기계적 공정을 통하여 얻어지는 것으로서 판형입자의 화학적 변형이 최소화될 수 있다. 또한, 볼의 K 값이 10 이상인 경우에는 적은 에너지의 투입만으로도 쉽게 대량의 판형입자의 제조가 가능하다.
- [0063] <2. 본 발명의 밀링효율의 산출방법>
- [0064] 도 8은 본 발명의 밀링효율의 산출방법을 요약한 개념도이다. 본 발명은 수평타입 볼밀링의 밀링효율의 산출방법으로서, 밀링과정을 연속이미지로 촬영하여 수집하는 제1단계; 이산요소법(DEM)이 적용된 3차원의 시뮬레이션을 수행하여 운동에너지 투입량을 계산하는 제2단계; 및 연속이미지와 시뮬레이션을 비교하는 제3단계;를 포함하는 밀링효율의 산출방법을 개시한다.
- [0066] 본 발명의 제1단계에서 수집된 연속이미지는 동영상의 형태로 저장된다. 시뮬레이션과의 정밀한 비교를 위하여, 볼밀링 과정을 전면, 측면, 및 상면에서 모두 촬영한 연속이미지를 사용하는 것이 바람직하다. 상기 연속이미지의 수집 시에는 외면이 투명한 분쇄기를 사용할 필요가 있다. 또한, 상기 분쇄기의 외면에는 바닥면으로부터의 높이를 확인할 수 있는 척도가 표시되어 있는 것이 바람직하다.
- [0067] 본 발명의 제2단계에서는 제1단계에서 수행된 밀링과정과 동일한 조건으로 시뮬레이션을 진행하고, 시뮬레이션 결과 산출되는 운동에너지 투입량을 계산한다. 상기 시뮬레이션 과정에서는 볼의 운동 및 입자의 운동을 정밀하게 묘사하기 위하여 이산요소법(DEM)을 적용한다. 이산요소법이란, 각각의 볼을 별개의 개체로 모델링하여 입자의 집합의 거동을 정밀하게 묘사하는 방식이다.
- [0069] 본 발명의 제2단계에서 3차원의 DEM 시뮬레이션을 적용함으로써, 볼밀과정에서의 개별 볼의 거동속도, 각각의 볼 간의 충격에너지 전달 등을 계산할 수 있다. 따라서, 종래에는 불가능 하였던 볼밀 내에서 금속입자에 대한 볼의 운동에너지 투입량을 정확히 계산할 수 있다.
- [0071] 다만, 3D 시뮬레이션을 통하여 계산된 운동에너지의 투입량이 실제 볼밀과정에서의 운동에너지의 투입량과 얼마나 유사한지 검증할 필요성이 남아있다. 그와 같은 필요성을 달성하기 위하여 본 발명의 제3단계에서는 상기 연속이미지와 시뮬레이션을 비교한다.
- [0072] 상기 시뮬레이션에 여러 조건들과 연속이미지의 촬영시에 볼밀과정의 조건이 정확히 동일한 경우에는, 시뮬레이션이 모든 물리법칙을 충분히 반영하고 있다는 전제하에, 연속이미지와 시뮬레이션에서 볼 및 금속입자의 거동이 동일할 것이라는 점이 자명하다.
- [0074] 도 9는 본 발명의 밀링효율의 산출방법 중 제3단계의 일 실시예를 도시한 것이다. 도 9는 볼의 종류와 rpm을 각각 달리하여 본 발명의 시뮬레이션과 밀링과정을 비교하여 도시한 것이다. 밀링 시 볼의 분산이 나타나는 양상이 시뮬레이션과 실제 밀링과정에서 유사한 것을 확인할 수 있다. 특히, 분쇄기의 외측면 상단에서 볼의 분산에 있어서, 시뮬레이션과 실제 밀링과정이 극히 유사한 것을 확인할 수 있다.
- [0075] 도 9를 참고하면, 연속이미지와 시뮬레이션의 결과가 rpm 및 볼의 종류에 따라서 각각 유사하게 나타나는 것을 확인할 수 있다. 이와 같은 검증은, 제2단계에서의 시뮬레이션을 통한 운동에너지 투입량의 계산이 비교적 정확하게 이루어졌다는 점을 입증한다.
- [0077] 본 발명의 각 밀링효율의 산출방법에 있어서, 분쇄 후에 분석이미지를 수집하고, 상기 분석이미지와 상기 시뮬레이션 결과를 비교하는 제4단계를 더 포함하는 것이 바람직하다. 제4단계를 더 포함함으로써, 실제 운동에너지의 투입으로 인한 결과와 시뮬레이션 결과의 비교가 가능해진다.
- [0078] 가령, 볼의 경도가 충분하다는 전제하에, 괴상의 구립입자는 전술한 바와 같이 운동에너지 투입 시 판형입자로 변형된다. 따라서, 실제 에너지 투입의 효율이 개선된 것으로 계산되는 조건의 경우에는, 판형입자의 제조도 충

분히 이루어지는 것으로 나타나야 한다. 즉, 본 발명의 제4단계를 통하여, 밀링효율의 계산이 정확한 것인지 다시 한번 확인할 수 있다.

[0080] 본 발명의 각 밀링효율의 산출방법에 있어서, 분석이미지는 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 촬영된 이미지, 또는 투사전자 현미경(TEM)을 이용하여 촬영된 이미지로부터 얻는 것이 바람직하다.

[0082] 또한, 본 발명의 또 다른 바람직한 예로서, TEM을 사용하여 입자형상을 촬영할 경우, TEM은 표본에 전자선을 투과시켜 상을 얻는 원리이므로, 2차원 입자형상의 이미지를 얻을 수 있다. 한편, 입자형상들의 대조효과를 뚜렷이 하기 위해서는 증금속 염색(positive 또는 negative staining)을 이용할 수 있으며, 입자의 형태를 쉽게 구별하기 위해 백금이나 크롬을 고진공 하에서 스퍼터링하는 웨도잉 기법을 사용할 수도 있다.

[0084] 본 발명의 각 밀링효율의 산출방법에 있어서, 상기 시뮬레이션은, 볼의 직경, 상기 볼과 금속입자의 BPR, 볼밀링의 회전속도, 또는 볼밀링 시간 중 하나 이상을 달리하여 수행되는 것이 바람직하다. 후술하는 실시예와 동일한 조건에서 시뮬레이션을 진행함으로써, 전술한 제1단계 내지 제4단계의 신뢰도를 향상할 수 있다.

[0086] 이하, 첨부한 도면 및 실시예들을 참조하여 본 명세서가 청구하는 바에 대하여 더욱 자세히 설명한다. 다만, 본 명세서에서 제시하고 있는 도면 내지 실시예 등은 통상의 기술자에게 의하여 다양한 방식으로 변형되어 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 본 명세서의 기재사항은 본 발명을 특정 개시 형태에 한정되는 것이 아니고 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 균등물 내지 대체물을 포함하고 있는 것으로 보아야 한다. 또한, 첨부된 도면은 본 발명을 통상의 기술자로 하여금 더욱 정확하게 이해할 수 있도록 돕기 위하여 제시되는 것으로서 실제보다 과장되거나 축소되어 도시될 수 있다.

[0088] {실시예 및 비교예}

[0089] 실시예 1. 직경이 1mm인 지르코니아볼

[0090] 실시예 1-1. 지르코니아볼의 회전속도가 300rpm일 때

[0091] 도 1에 도시된 분쇄기와 동일한 구조의 분쇄기를 사용하여 볼밀링을 진행하였다. 분쇄기의 부피의 1/3을 직경이 1 mm인 지르코니아볼로 충전하였다. 한편, 지르코니아볼과 구리입자의 BPR(Ball Powder Ratio)는 10 : 1이었다. 관형입자의 제조상황을 밀링 시작 이후 15분, 30분, 60분, 120분에 TEM 촬영하여 확인하였다.

[0093] 실시예 1-2. 지르코니아볼의 회전속도가 500rpm일 때

[0094] 상기 실시예 1-1과 동일하게 진행하되, 지르코니아볼의 회전속도만 500rpm이었다.

[0096] 실시예 1-3. 지르코니아볼의 회전속도가 700rpm일 때

[0097] 상기 실시예 1-1과 동일하게 진행하되, 지르코니아볼의 회전속도만 700rpm이었다.

[0099] 실시예 2. 직경이 3mm인 지르코니아볼

[0100] 실시예 2-1. 지르코니아볼의 회전속도가 300rpm일 때

[0101] 도 1에 도시된 분쇄기와 동일한 구조의 분쇄기를 사용하여 볼밀링을 진행하였다. 분쇄기의 부피의 1/3을 직경이 1 mm인 지르코니아볼로 충전하였다. 한편, 지르코니아볼과 구리입자의 BPR(Ball Powder Ratio)는 10 : 1이었다. 관형입자의 제조상황을 밀링 시작 이후 15분, 30분, 60분, 120분에 TEM 촬영하여 확인하였다.

- [0103] 실시예 2-2. 지르코니아볼의 회전속도가 500rpm일 때
- [0104] 상기 실시예 2-1과 동일하게 진행하되, 지르코니아볼의 회전속도만 500rpm이었다.
- [0106] 실시예 2-3. 지르코니아볼의 회전속도가 500rpm일 때
- [0107] 상기 실시예 2-1과 동일하게 진행하되, 지르코니아볼의 회전속도만 700rpm이었다.
- [0109] 비교예 1. 직경이 1mm인 알루미늄볼
- [0110] 비교예 1-1. 알루미늄볼의 회전속도가 300rpm일 때
- [0111] 도 1에 도시된 분쇄기와 동일한 구조의 분쇄기를 사용하여 볼밀링을 진행하였다. 분쇄기의 부피의 1/3을 직경이 1 mm인 알루미늄볼로 충전하였다. 한편, 알루미늄볼과 구립입자의 BPR(Ball Powder Ratio)는 10 : 1이었다. 판형입자의 제조상황을 밀링 시작 이후 15분, 30분, 60분, 120분에 TEM 촬영하여 확인하였다.
- [0113] 비교예 1-2. 알루미늄볼의 회전속도가 500rpm일 때
- [0114] 상기 실시예 1-1과 동일하게 진행하되, 알루미늄볼의 회전속도만 500rpm이었다.
- [0116] 비교예 1-3. 알루미늄볼의 회전속도가 700rpm일 때
- [0117] 상기 실시예 1-1과 동일하게 진행하되, 알루미늄볼의 회전속도만 700rpm이었다.
- [0119] 비교예 2. 직경이 3mm인 알루미늄볼
- [0120] 비교예 2-1. 알루미늄볼의 회전속도가 300rpm일 때
- [0121] 도 1에 도시된 분쇄기와 동일한 구조의 분쇄기를 사용하여 볼밀링을 진행하였다. 분쇄기의 부피의 1/3을 직경이 3 mm인 알루미늄볼로 충전하였다. 한편, 알루미늄볼과 구립입자의 BPR(Ball Powder Ratio)는 10 : 1이었다. 판형입자의 제조상황을 밀링 시작 이후 15분, 30분, 60분, 120분에 TEM 촬영하여 확인하였다.
- [0123] 비교예 2-2. 알루미늄볼의 회전속도가 500rpm일 때
- [0124] 상기 실시예 2-1과 동일하게 진행하되, 알루미늄볼의 회전속도만 500rpm이었다.
- [0126] 비교예 2-3. 알루미늄볼의 회전속도가 500rpm일 때
- [0127] 상기 실시예 2-1과 동일하게 진행하되, 알루미늄볼의 회전속도만 700rpm이었다.
- [0129] 비교예 3. 직경이 1mm인 스테인레스스틸볼
- [0130] 비교예 3-1. 스테인레스스틸볼의 회전속도가 300rpm일 때
- [0131] 도 1에 도시된 분쇄기와 동일한 구조의 분쇄기를 사용하여 볼밀링을 진행하였다. 분쇄기의 부피의 1/3을 직경이 1 mm인 스테인레스스틸볼로 충전하였다. 한편, 스테인레스스틸볼과 구립입자의 BPR(Ball Powder Ratio)는 10 : 1이었다. 판형입자의 제조상황을 밀링 시작 이후 15분, 30분, 60분, 120분에 TEM 촬영하여 확인하였다.

- [0133] 비교예 3-2. 스테인레스스틸볼의 회전속도가 500rpm일 때
- [0134] 상기 실시예 1-1과 동일하게 진행하되, 스테인레스스틸볼의 회전속도만 500rpm이었다.
- [0136] 비교예 3-3. 스테인레스스틸볼의 회전속도가 700rpm일 때
- [0137] 상기 실시예 1-1과 동일하게 진행하되, 스테인레스스틸볼의 회전속도만 700rpm이었다.
- [0139] 비교예 4. 직경이 3mm인 스테인레스스틸볼
- [0140] 비교예 4-1. 스테인레스스틸볼의 회전속도가 300rpm일 때
- [0141] 도 1에 도시된 분쇄기와 동일한 구조의 분쇄기를 사용하여 볼밀링을 진행하였다. 분쇄기의 부피의 1/3을 직경이 3 mm인 스테인레스스틸볼로 충전하였다. 한편, 스테인레스스틸볼과 구리입자의 BPR(Ball Powder Ratio)는 10 : 1이었다. 관형입자의 제조상황을 밀링 시작 이후 15분, 30분, 60분, 120분에 TEM 촬영하여 확인하였다.
- [0143] 비교예 4-2. 스테인레스스틸볼의 회전속도가 500rpm일 때
- [0144] 상기 실시예 2-1과 동일하게 진행하되, 스테인레스스틸볼의 회전속도만 500rpm이었다.
- [0146] 비교예 4-3. 스테인레스스틸볼의 회전속도가 500rpm일 때
- [0147] 상기 실시예 2-1과 동일하게 진행하되, 스테인레스스틸볼의 회전속도만 700rpm이었다.
- [0149] 평가 1. 관형입자의 생성여부 평가
- [0150] 도 2 내지 도 7은 볼밀링의 조건을 달리하였을 때의 결과를 TEM으로 측정한 것이다. 도 2와 도 3은 지르코니아 볼을 사용하였을 때의 TEM 촬영결과이고, 도 4와 도 5는 알루미나볼을 사용하였을 ?의 TEM 촬영결과이며, 도 6과 도 7은 스테인레스스틸볼을 사용하였을 때의 TEM 촬영결과이다. 상기 도 2 내지 도 7에 있어서, 각 도의 (a)는 rpm이 300일 때이며, 각 도의 (b)는 rpm이 500일 때이고, 각 도의 (c)는 rpm이 700일 때이다. 한편, 도 2, 도 4, 및 도 6에 있어서, 볼의 직경은 1mm였고, 도 3, 도 5, 및 도 7에 있어서, 볼의 직경은 3mm였다.
- [0152] 도 2를 참고하면, 실시예 1-1(도 2(a))의 경우, 거의 관형입자의 생성이 이루어지지 않았으나, 실시예 1-2(도 2(b)) 또는 실시예 1-3(도 2(c))의 경우, 30분 이후부터 관형입자의 생성을 확인할 수 있다. 다만, 실시예 1의 경우에는 120분 이상 밀링을 진행하여도 과상이 여전히 남아있는 것을 확인할 수 있다.
- [0153] 도 3을 참고하면, 실시예 2-1(도 3(a))의 경우, 120분 구리입자 대부분이 관형입자로 가공된 것을 확인할 수 있다. 실시예 2-2(도 3(b)), 실시예 2-3(도 3(c))에서도 마찬가지로, 90분 이후부터 관형입자의 생성이 주로 이루어지며, 120분 이후에는 과상이었던 대부분의 구리입자가 관형입자로 가공된 것을 확인할 수 있다. 특히,
- [0154] 도 3(b)를 참고하면, rpm이 500이고, 지르코니아볼을 사용하며, 상기 지르코니아볼의 직경이 3mm일 때, 관형입자의 제조가 가장 잘 이루어지는 것을 확인할 수 있다.
- [0156] 한편, 비교예 1-1(도 4(a)), 비교예 1-2(도 4(b)), 비교예 1-3(도 4(c))의 경우, 관형입자의 형성을 뚜렷하게 확인할 수 없으며, rpm이 높을수록 구리입자가 도리어 미세하게 분쇄되는 것을 확인할 수 있다. 마찬가지로, 비교예 2-1(도 5(a)), 비교예 2-2(도 5(b)), 비교예 2-3(도 5(c))의 경우, 관형입자의 형성을 뚜렷하게 확인할 수 없으며, rpm이 높을수록 구리입자가 도리어 미세하게 분쇄되는 것을 확인할 수 있다.
- [0158] 한편, 비교예 3-1(도 6(a))에서는 관형입자의 형성을 뚜렷하게 확인할 수 없었다. 다만, 비교예 3-2(도 6(b)),

비교예 3-3(도 6(c))의 경우, 판형입자의 형성은 확인할 수 있으나, 판형입자의 표면적 성장이 미미한 것으로 나타났다. 이는 구립입자로의 운동에너지 전달이 효율적이지 않은 까닭으로 사료된다.

[0159] 비슷한 맥락에서, 비교예 4-1(도 7(a))에서는 판형입자의 형성을 뚜렷하게 확인할 수 없었다. 다만, 비교예 4-2(도 7(b)), 비교예 4-3(도 7(c))의 경우, 판형입자의 형성은 확인할 수 있으나, 판형입자의 표면적 성장이 미미한 것으로 나타났다.

[0161] {시험예}

[0162] 시험 1. 시뮬레이션의 K 값과 밀링결과의 비교

[0163] 도 10은 조건을 달리하며 시뮬레이션하여 얻은 에너지 전달효율을 도시한 것이다. 도 10의 그래프는 볼밀링 과정을 이산요소법(Discrete Element Method, DEM)이 적용된 시뮬레이션을 통하여 분석한 것이다. 모든 조건은 상술한 실시예 및 비교예와 동일하게 적용되었으며, 마찰계수의 결정은 기존의 문헌자료를 통하여 이루어졌다.

[0165] 도 10을 참조하면, 적색 막대그래프는 실시예 1 및 2과 동일한 조건에서 시뮬레이션 하였을 때의 K 값을 나타내고, 흑색 막대그래프는 비교예 1 및 2과 동일한 조건에서 시뮬레이션 하였을 때의 K 값을 나타내며, 청색 막대 그래프는 비교예 3 및 4와 동일한 조건에서 시뮬레이션 하였을 때의 K 값을 나타낸다.

[0166] 도 10에 도시된 바에 따르면, DEM 시뮬레이션 결과 본 발명의 판형입자의 제조방법에 사용되는 볼의 직경이 클수록 K 값이 일반적으로 증가하는 것을 확인할 수 있다. 전술한 바와 같이, 높은 K 값은 높은 운동에너지의 전달효율을 의미한다. 따라서, 높은 K 값으로부터 금속입자의 변형이 더욱 많이 일어났을 것이라고 예측할 수 있다

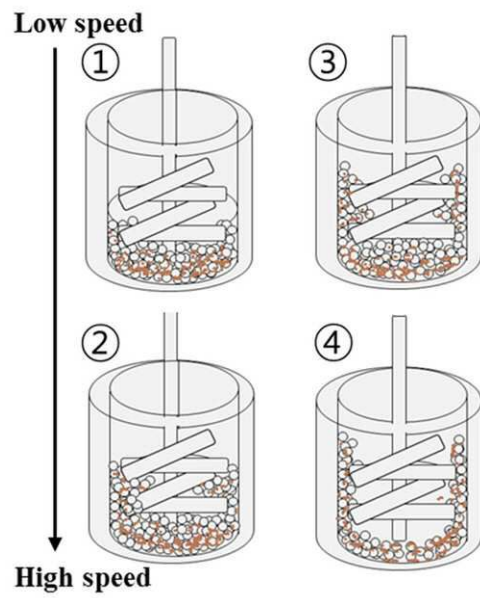
[0168] 특히, 본 발명의 실시예 2와 동일한 조건의 시뮬레이션의 경우, 볼 자체의 경도가 뛰어난 동시에 높은 에너지 전달 효율을 확보하고 있다는 것이다. 이는 3 mm의 지르코니아볼을 사용하였을 때에 판형입자의 제조가 가장 원활하게 이루어졌다는 점에 잘 부합하는 시뮬레이션 결과이다. (도 3 참조)

[0170] 한편, 알루미늄볼의 경우, 시뮬레이션 결과 지르코니아볼과 유사하게 높은 K 값을 확보할 것으로 나타났다. 다만, 알루미늄볼은 그 경도가 부족하여 판형입자의 제조결과는 성공적이지 못할 것이라고 예상할 수 있다. 실제로 도 4 내지 5를 참조하면, 알루미늄볼의 경우, 판형입자가 아닌 미세입자의 제조에 더욱 적합한 것을 확인할 수 있다. 미세입자의 제조가 충분히 이루어졌다는 점 또한 본 발명의 밀링효율 산출방법의 높은 정확도를 뒷받침한다.

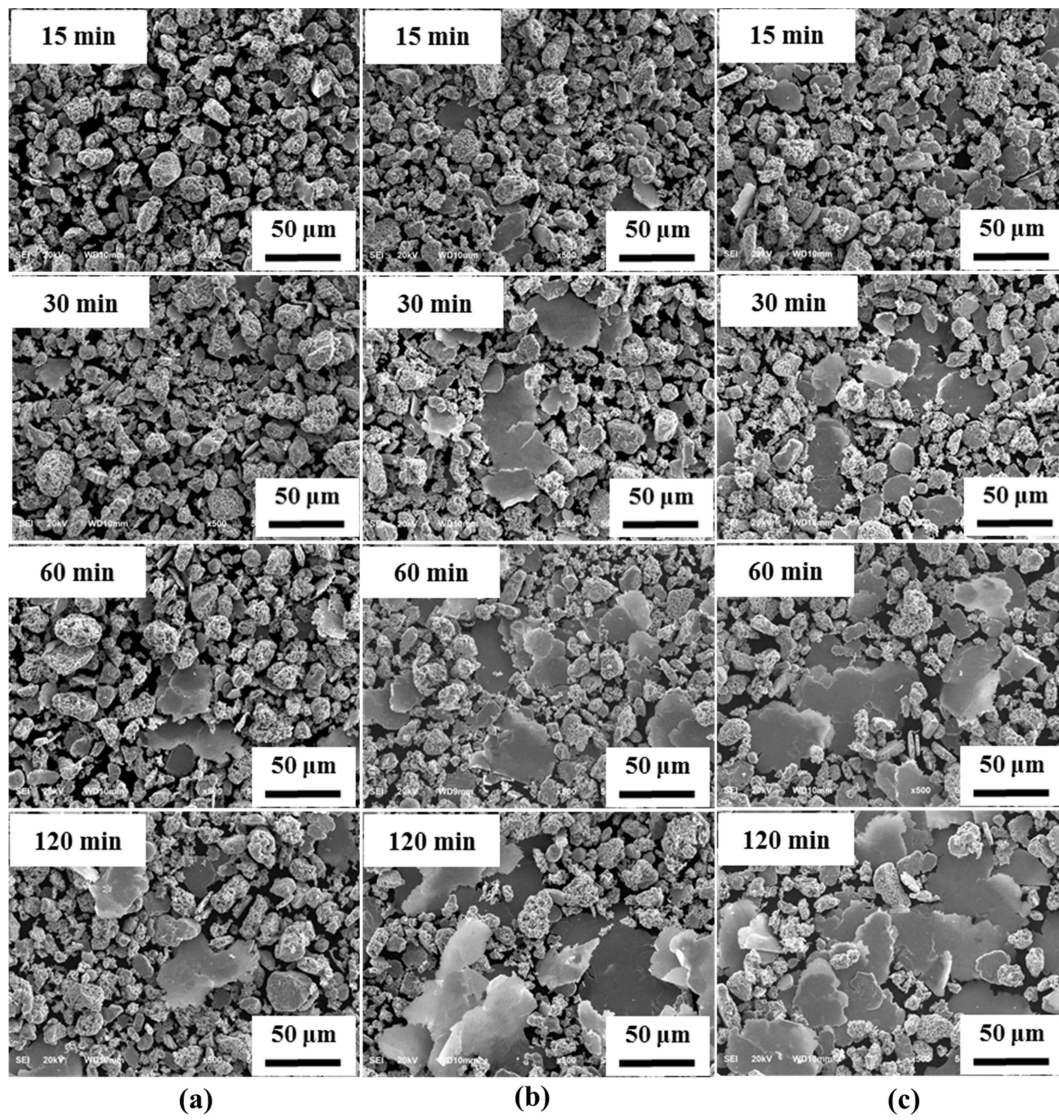
[0172] 한편, 스테인레스스틸볼의 경우, 지르코니아볼 보다 경도가 높은 것으로 알려져 있으나, 시뮬레이션 결과 K 값은 몹시 낮은 것으로 나타났다. 따라서, 판형입자의 충분한 제조가 이루어지지 않을 것이라고 예측할 수 있다. 실제로 도 6 내지 도 7에서 나타난 바와 같이, 판형입자의 제조 자체는 이루어지나 제조효율은 충분하지 않다는 점을 확인할 수 있다.

도면

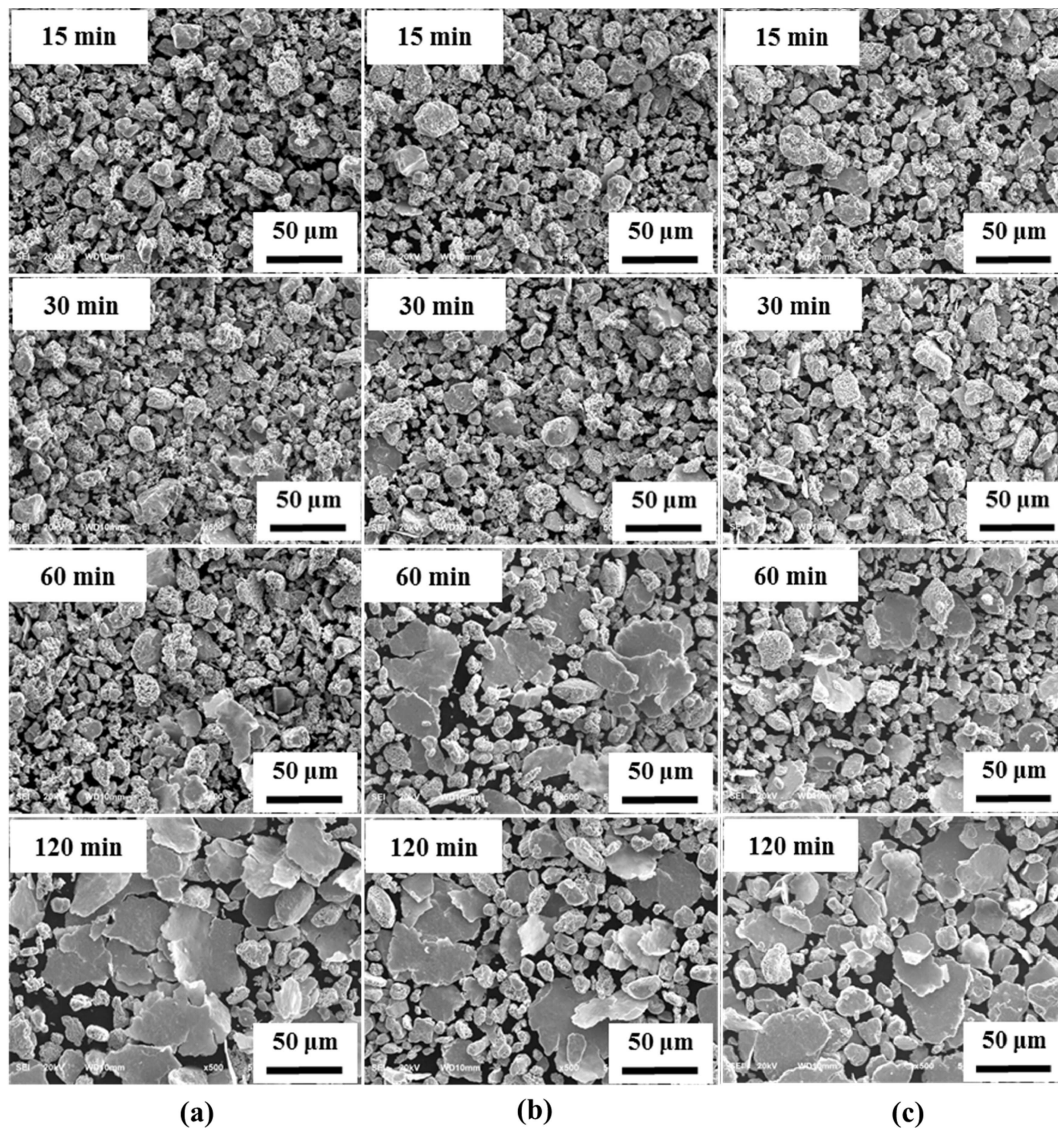
도면1



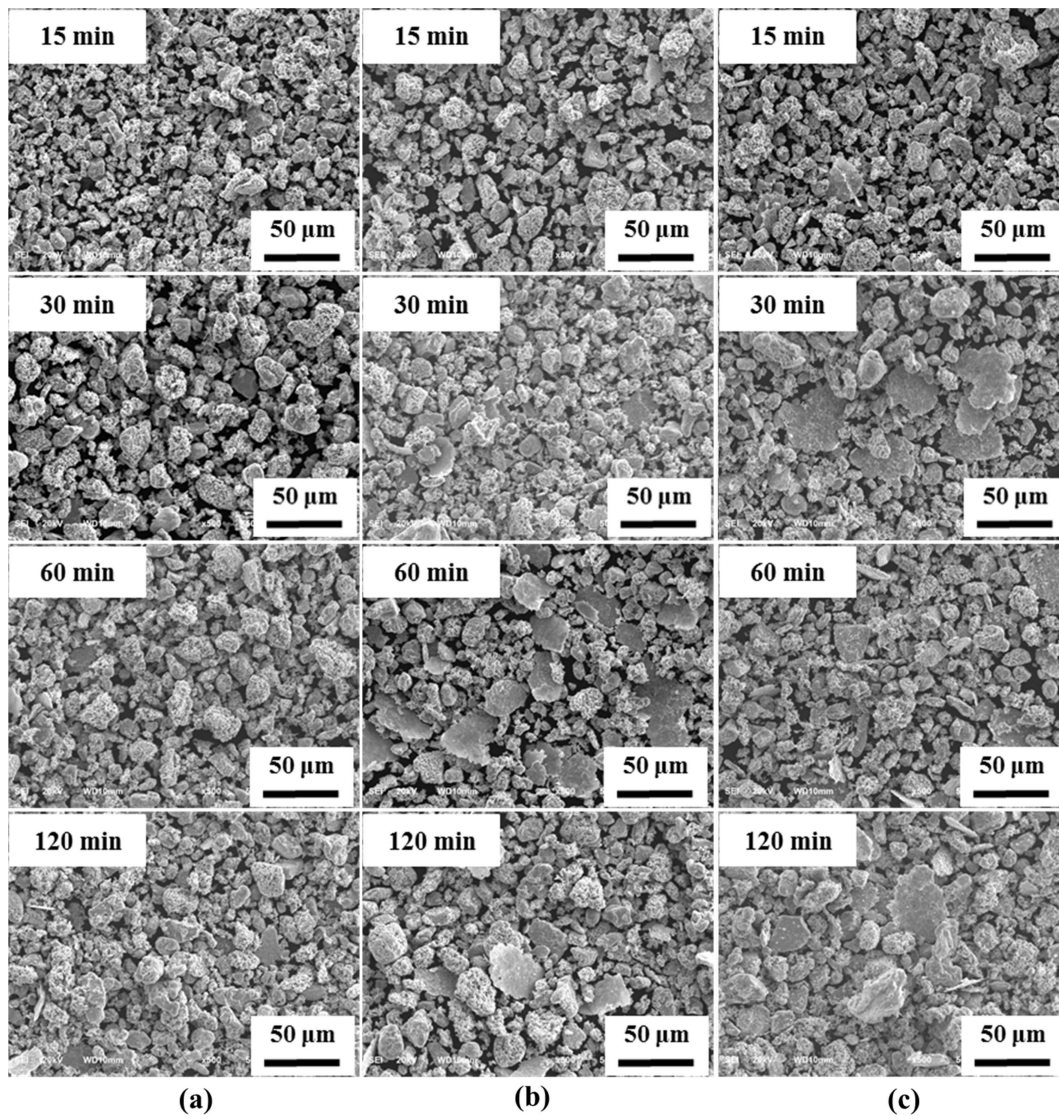
도면2



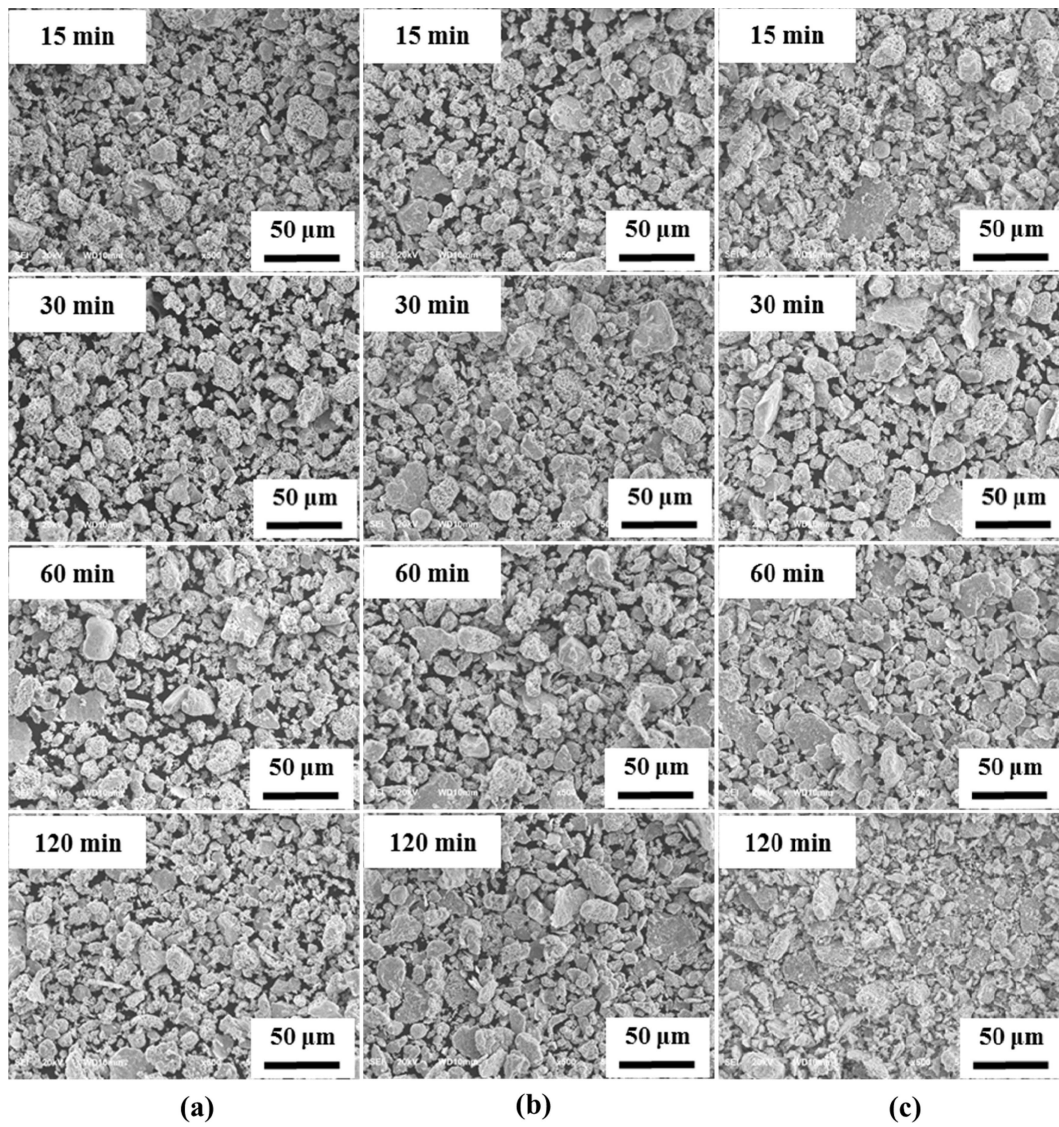
도면3



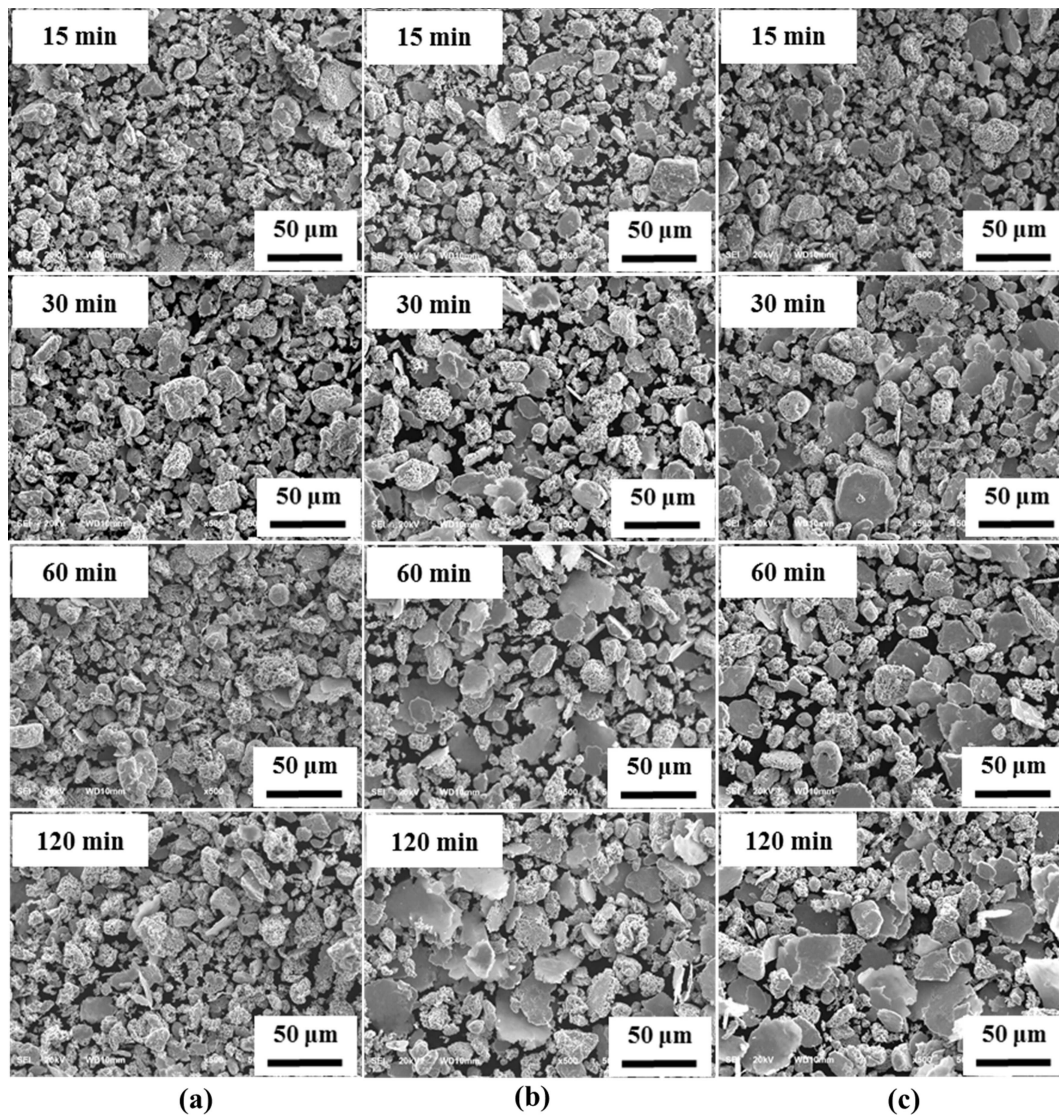
도면4



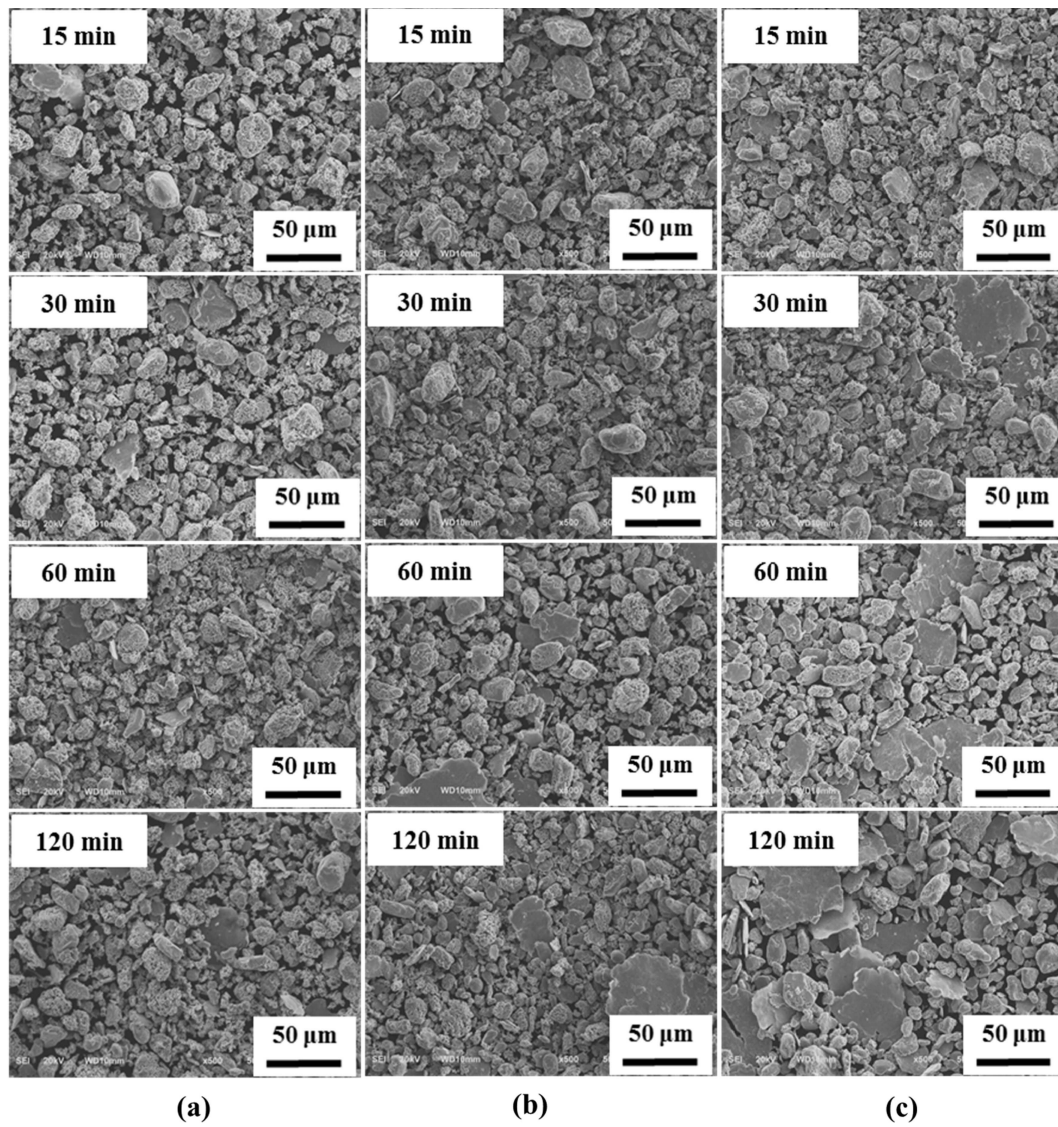
도면5



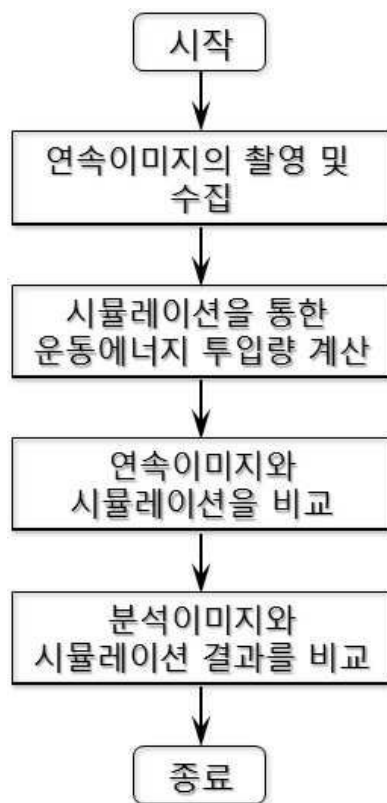
도면6



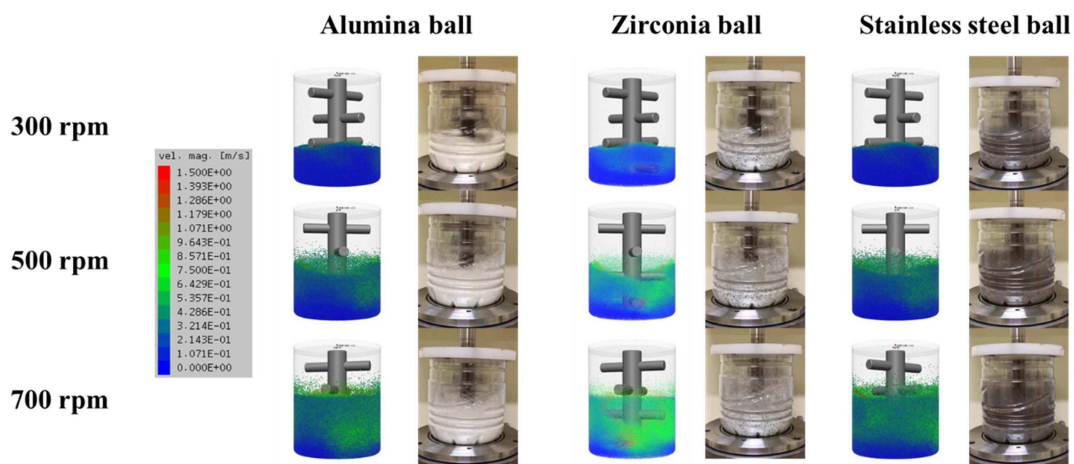
도면7



도면8



도면9



도면10

