

# 대향류 확산 화염 중에서 비구형 입자 성장에 관한 해석

정재인\*, 황준영\*\*, 이방원\*\*\*, 최만수\*\*, 정석호\*\*\*\*  
(1998년 12월 30일 접수)

## Simulation of the Growth of Non-Spherical Particles in a Counterflow Diffusion Flame

Jae In Jeong, Jun Young Hwang, Bang Weon Lee, Mansoo Choi  
and Suk Ho Chung

Key Words: Counterflow Diffusion Flame (대향류 확산 화염), Sintering(소결), Two-Dimensional Section Method(이차원 구간 해석 방법), Morphology(형태), Fractal Dimension(프랙탈 차원), Surface Area Equivalent Diameter (표면적 동가 지름)

### Abstract

Silica particle formation and growth process including chemical reaction, coagulation and sintering was studied in a counterflow diffusion flame burner. The counterflow geometry provides a one dimensional flow field, along the stagnation point streamline, which greatly simplifies interpretation of the particle growth characteristics.  $SiCl_4$  has been used as the source of silicon in hydrogen/oxygen/argon flames. The temperature profiles obtained by calculation showed a good agreement with experiment data. Using one and two dimensional sectional method, aerosol dynamics equation in a flame was solved, and these two results were compared. The two dimensional section method can consider sintering effect and growth of primary particle during synthesis, thus it showed evolution of morphology of non-spherical particles (aggregates) using surface fractal dimension. The effects of flame temperatures and chemical loading on particle dynamics were studied. Geometric mean diameter based on surface area and total number concentration followed the trend of experiment results, especially, the change of diameters showed the sintering effect in high temperature environment.

### 기호설명

$a$  : 입자의 표면적  
 $a_{final}$  : 완전 소결된 입자의 표면적  
 $a_0$  : 단위 입자의 표면적  
 $\bar{c}$  : 입자의 속도

$C_i$  : i-번째 화학종 농도  
 $d_g$  : 표면적 동가 지름  
 $d_p$  : 기본 입자의 지름  
 $D_s$  : 표면적 프랙탈 차원  
 $\overline{H_{k,l}}$  : 구간 k,l 에서의 소결 계수  
 $k_B$  : 볼츠만 상수  
 $k_o$  : 산화 반응률 상수  
 $k_h$  : 가수 분해 반응률 상수  
 $K$  : 열영동 계수  
 $m$  : 입자의 질량  
 $n(v)$  : 입자 크기 분포함수

\* 서울대학교 대학원 기계공학과

\*\* 회원, 서울대학교 기계항공공학부, 나노입자제어기술 연구단

\*\*\* 서울대학교 기계항공공학부, 나노입자제어기술 연구단

\*\*\*\* 회원, 서울대학교 기계항공공학부

- $n(v, a)$  : 부피, 면적의 입자 크기 분포함수  
 $N_{av}$  : 아보가드로 수  
 $P$  : 압력  
 $Q_{k,l}$  : 구간  $k,l$  에서의 입자 부피 농도  
 $s_i$  : 입자의 표면적 접근도  
 $S(v)$  : 생성함  
 $T$  : 온도  
 $u, v$  : 입자의 부피  
 $U, V$  : 기체의 속도  
 $U_{ix}$  :  $i$ -번째 화학종의  $X$  방향으로의 확산 속도  
 $v_0$  : 단위 입자의 부피  
 $V_{th}$  : 열영동 속도  
 $W_i$  :  $i$ -번째 화학종의 분자량  
 $X_{SC}$  :  $SiCl_4$  의 몰분율  
 $Y_i$  :  $i$ -번째 화학종의 질량분율

## 그리스문자

- $\beta_{i,j}$  : 부피  $i$ 와  $j$  사이의 충돌빈도 함수  
 $\beta_{uv}(c, a)$  :  $(u,c)$ 와  $(v,a)$  (부피, 표면적) 사이의 충돌빈도 함수  
 $\overline{\beta_{k,l}^n}$  : 구간  $k,l$  의 충돌 계수  
 $\mu$  : 혼합기체의 점성계수  
 $\nu$  : 혼합기체의 동점성계수  
 $\omega_i$  : 단위체적당  $i$ -번째 화학종 몰생성률  
 $\rho$  : 기체의 밀도  
 $\rho_p$  : 입자의 밀도  
 $\tau_f$  : 소결 특성 시간

## 1. 서 론

화염 중 기상 반응에 의한 입자의 생성과 성장은 다른 공정에 비해 큰 규모의 세라믹 입자의 생성이 가능하다는 장점이 있으나, 대부분의 과정에서 화학반응과 입자성장이 매우 빠르게 진행되므로 (대부분 1초 이하) 그 근본적인 이해는 지금까지 부족한 상황이다. 화학 반응을 통해 화염 내에서 생성된 입자들은 표면반응(Surface Reaction), 응축(Condensation), 응집(Coagulation)하면서 성장하여 사슬 모양

과 같은 집합체(Aggregate)를 이루며 높은 온도에서는 소결(Sintering, Coalescence)을 통해 표면적을 줄여가며 점차 구형으로 변해간다. 화염의 종류와 반응 물질의 종류에 따라서 성장하는 메커니즘이 달라지고 응집된 입자들의 형상은 달라진다. 입자의 크기와 형태는 입자의 거동에 큰 영향을 미치며 최종 생산물의 품질과도 직접적인 관계를 가지게 된다. 화염 중 금속, 세라믹 입자들의 생성과 성장에 관해서 많은 연구<sup>(1)</sup>가 이루어져 왔다.

Chung과 Katz<sup>(2)</sup>는 입자 해석의 새로운 도구로 대향류 확산 화염 버너를 제시하였다. 대향류 확산 화염은 실제 공정에서 많이 사용되는 난류 동축류(Coflow) 확산 화염 등과는 달리 지금까지는 실험실에서 연구용으로만 사용되어 왔으나 화염과 그 속에서의 입자 성장을 연구하는 데 많은 장점을 제공한다. 동축류 화염이 위치에 따라 온도장과 속도장이 많은 차이를 나타내고 화염도 난류가 되어 안정되지 못한 점이 있어 해석이 어려운 반면 대향류 확산 화염은 화염이 안정되어 있고, 정체점 유선을 따라서 유동장을 1차원으로 기술할 수 있어 입자해석에 많은 이점이 있다. 이로 인해 많은 실험적, 수치적 연구가 이 화염을 통하여 이루어져 왔으며 Hung<sup>(3)</sup>은 수소, 산소, 아르곤을 이용한 화염으로  $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $GeO_2$  등의 산화물을 생성시켜 입자들의 수농도와 평균 지름 등을 광산란과 TEM 등으로 측정하였고, 온도와 입자의 체류시간, 유입 화학물질 농도의 영향을 고찰하는 연구를 하였다. Chung 등<sup>(4)</sup>은 실란(Silane)의 경우, 낮은 농도와 높은 온도에서는 생성물이 모두  $SiO_2$ 가 되지만 그 반대의 경우는  $SiO_x$ 와 같은 생성물이 생성될 수 있으며 이에 비해  $SiCl_4$ 를 주입 화학 물질로 사용한 경우는 오직  $SiO_2$ 가 생성된다는 결과를 보였다. 수치적인 해석은 화염의 특성상 해석이 어려운 관계로 많은 연구가 이루어져 있지는 않지만, 대향류 확산 화염의 경우 Zachariah 등<sup>(5)</sup>이 모멘트 방법과 구간 해석 방법을 사용하여 실란의 화학반응에 의한 실리카 입자성장을 모사하였고, 이를 광산란 기법을 통한 실험 결과와 비교하였다. 기하평균지름과 전체 수농도를 비교한 이 논문에서 수치적인 해석 결과가 실험 결과와 유사한 경향을 나타내었으며, 상세한 화학반응 메커니즘을 알 수 있다면 화염 내에서의 입자의 거동을 예측할 수 있음을 보여 주었다. 최근에 Katz<sup>(6)</sup> 등은 대향류 화염의 수평방향으로의 온도와 조성의 균일성의 이점을 이용하여 나노 입자의 크기와 형태를

제어할 수 있는 산업적인 측면에서의 가능성을 제시하였다. 그는 실제 사용되는 동축류 화염과 같은 수준의 화학물질들을 주입시켜 매 분 당 2g 이상의 실리카 입자를 생성하였고, 포집 면적을 넓히고 유동장의 규제 조건 등을 간단히 하여 80% 이상의 높은 포집률을 얻을 수 있었다. 비구형 입자의 형태와 거동을 나타내기 위해 프랙탈 차원이라는 개념이 도입되었으며, Xiong<sup>(7)</sup>은 표면적 프랙탈을 사용하여 입자의 형태학을 고려한 이차원 구간 해석 방법을 제시하였고, 이 방법을 통해 단일 온도 반응기에서 응집과 소결을 동시에 고려한 입자 방정식을 풀었다. Seto 등<sup>(8)</sup>은 이차원 구간 해석 방법을 통해 다분산된 나노 사이즈의 응집체들의 소결을 모사하여 실험과 비교하였다. 지금까지 화염중 SiCl<sub>4</sub>를 이용한 입자성장에 대해서는 가수 분해 반응에 대한 화학 반응식과 화염 중의 화학종들의 화학 반응식과 관련된 자료들이 거의 알려져 있지 않아서 해석이 제대로 이루어지지 않았고, 수행된 해석들도 모두 구형 입자가정에 국한된 것이었다.

본 연구에서는 대항류 확산 화염 중에서 SiCl<sub>4</sub>의 생성 및 성장을 산화 반응과 가수 분해 반응을 고려하고, 고온에서의 소결까지 포함하여 실제 화염에서의 입자의 거동과 형태의 변화를 모사하였다. 또 일차원과 이차원 구간 해석 방법을 각기 적용하여 그 차이점을 비교해 보았고 Hung<sup>(3)</sup>의 실험 결과들과 비교하였다.

## 2. 이 론

### 2.1 대항류 확산 화염

대항류 확산 화염은 평면적인 모양을 가지고 있어 상사 변수의 도입을 통해 1차원적인 이론 해석이 가능하다. 화염의 정체점 유선을 따라서는 1차원으로 가정할 수 있기 때문에 화염의 해석뿐 아니라 입자의 거동을 모사하는데도 많은 노력을 줄일 수 있는 장점이 있다. Fig. 1은 대항류 확산 화염의 개략도이다. 산화제인 O<sub>2</sub>가 위에서 나오고 연료인 H<sub>2</sub>와 화학물질인 SiCl<sub>4</sub>가 아래에서 나와 중간정도 지점에서 화염을 이루며 입자는 아래에서부터 생성되어 정체점에 이르며 성장하게 된다.

지배방정식

두 개의 속도 성분에 대해

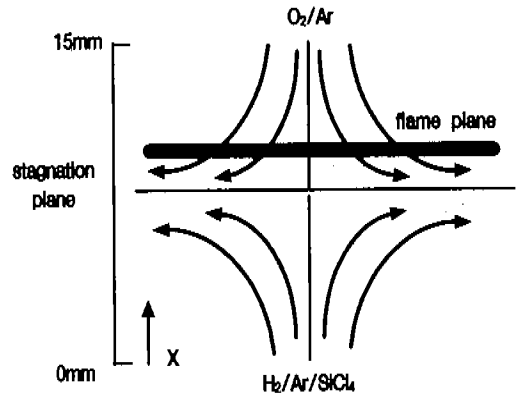


Fig. 1 Schematic diagram of counterflow diffusion flame.

$$U = U(x), \quad V = yf(x) \quad (1)$$

위와 같은 상사 관계가 있다고 가정하면, 다음과 같은 방정식을 연립하여 풀어야 한다.

연속 방정식

$$\rho f + \frac{dU}{dx} = 0 \quad (2)$$

운동량 방정식

$$\rho f^2 + \rho U \frac{df}{dx} + J = \mu \frac{d^2 f}{dx^2} \quad (3)$$

$$\frac{1}{y} \frac{dP}{dy} = J = \text{Const.}, \quad \frac{dU}{dy} = 0$$

화학종 방정식

$$\frac{d}{dx} (\rho Y_i U_w) + U \frac{dY_i}{dx} - \omega_i W_i = 0 \quad (4)$$

$i = 1, 2, \dots, n - \text{species}$

에너지 방정식

$$\frac{d}{dx} (\lambda \frac{dT}{dx}) - c_p U \frac{dT}{dx} - \sum_i \rho Y_i U_w c_p \frac{dT}{dx} - \sum_i \omega_i W_i h_i = 0 \quad (5)$$

대항류 화염의 해석을 위해 사용된 코드는 Smooke<sup>(9)</sup> 등에 의해 개발된 프로그램을 바탕으로

수정된 것이다. 이 코드를 이용하여 전체 화염 중에서의 유동장, 온도장, 화학종 방정식을 풀고, 이 결과를 이용하여  $\text{SiCl}_4$ 의 화학반응으로 생성된 입자들을 해석한다. 본 연구에는 9개의 화학종과 37개의 화학 반응 단계를 고려하여 계산하였다. 연료 유동층의  $\text{SiCl}_4$ 의 물분율이 미소하므로(0.3% 미만) 이 화학반응이 화염에 미치는 영향은 무시하였다. Hung<sup>(3)</sup>의 실험에서는 실란을 추가하여 온도측정을 해본 결과 0.3% 정도에서는 화학물질의 투입으로 인한 온도변화가 측정되지 아니하였다고 하였고, 이 가정은 타당하다고 생각된다.

## 2.2 입자 성장 모델

실리카 입자의 거동용 해석하기 위해서는 화학반응에 의한 핵생성(nucleation), 증발(evaporation), 응축(condensation), 응집(coagulation), 소결(sintering) 등이 고려되어야 한다. 이 연구에서 다루고자 하는  $\text{SiCl}_4$ 의 경우, 화학반응을 통해 생성되는  $\text{SiO}_2$  분자물 안정한 입자라고 볼 수 있으며 입자의 생성원은 화학반응물과 같고 응집을 통해 해석이 가능하다. 입자가 일단 생성되면 화염 중에서는 고온의 주위 가스들로 인해 응집과 소결이 동시에 발생하게 되며 이 두 현상은 서로 경쟁하게 되어 입자의 형태를 결정하게 된다. 대형류 확산 화염에서 입자 방정식은 공간적으로 일차원 해석이 가능하며, 정체점 유선을 따라 입자의 확산은 무시하고 계산되었다. 버너 출구 근처에서는 유동의 속도가 비교적 커서 대류의 영향이 확산보다 지배적이고 정체점 근처에서는 입자가 성장하여 큰 크기를 가지므로 확산계수가 작아져 확산의 영향을 무시할 수 있다고 가정하였다. 화염 중에서 입자는 유동의 속도와 온도의 구배로 인한 열영동 속도에 의해 움직인다. 이때 열영동 속도는 다음과 같다.

$$V_m = -Kv \frac{d \ln T}{dx} \quad (6)$$

### 2.2.1 구형 입자 가정의 방정식

이 연구에서 사용된 비구형 입자 해석에 앞서, 기존에 주로 사용되어 왔던 입자 부피에 기초한 구형 가정의 입자 해석 방정식을 설명하겠다. 화염중 입자성장의 지배방정식은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} [Un(v)] = & -\frac{\partial}{\partial x} [n(v)Kv \frac{\partial}{\partial x} \ln T] \\ & + \frac{1}{2} \int_0^v \beta(u, v-u)n(u)n(v-u)du \\ & - n(v) \int_0^\infty \beta(u, v)n(u)du + S(v) \end{aligned} \quad (7)$$

여기에서, 좌변의 항은 입자 크기 분포의 유체의 유동에 의한 영향을 나타내고 있고, 우변의 첫째 항은 열영동에 의한 영향을, 둘째, 셋째 항은 응집에 의한 영향을, 마지막 항은 생성 및 소멸의 영향을 각각 나타내고 있다.  $\beta(u, v)$ 는 부피  $u$ 와  $v$ 를 가진 입자들 간의 충돌 함수이며, 자유 분자 영역의 경우 다음과 같은 식으로 표현된다.

$$\beta_{u,v} = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/6} \left(\frac{6k_B T}{\rho_p}\right)^{1/2} \left(\frac{1}{v_u} + \frac{1}{v_v}\right)^{1/2} (v_u^{1/3} + v_v^{1/3})^2 \quad (8)$$

초기 화학반응으로 생성된 입자는 지름이 나노미터 단위인 반면 입자가 충돌에 의해 성장하게 되면 마이크로미터 단위의 크기를 가지게 되므로 모든 입자의 크기를 정확히 고려하여 해석한다는 것은 현실적으로는 불가능하다. 입자 크기 분포를 로그 정규 분포로 가정하여 해석하는 방법이 모멘트방법이며, 입자의 크기 구간을 나누어 그 구간와 입자 크기 분포 함수를 가정하는 것이 구간 해석 방법인데, 이는 Gelbard<sup>(10)</sup> 등에 의해 도입되었다. 이 구간 해석 방법은 그 구간의 크기가 작아질수록 더 정확한 해가 얻어지며, 입자들의 실제 분포가 항상 로그 정규 분포가 아니라 화학 반응과 응집의 경쟁에 의해 다중 모드로 나타나는 것을 모사할 수 있다는 장점이 있다.<sup>(11,12)</sup>

### 2.2.2 비구형 입자 해석 방정식

기존의 부피에 기초한 일차원 입자 역학 방정식은 입자가 액적과 같은 상태임을 가정하여 입자사이의 충돌이 있을 때 즉시 유합(Coalescence)이 일어나서 다시 두 개의 부피의 합을 가지는 하나의 구형 입자가 생긴다는 가정을 하였다. 그러나 실리카와 같은 고체 입자의 경우 구형 가정은 실제와는 다른 것이 되며 비구형의 모양으로 인해 입자 거동도 달라지게 된다. 이 연구에서는 입자의 부피와 표면적에 기초한 이차원 입자 해석 방정식을 사용하였다. 식 (9)는 이차원 입자

해석 방정식을 대항류 확산 화염에 적용시킨 것이다.

$$\begin{aligned}
 & U \frac{\partial n(v, a)}{\partial x} - \frac{1}{\tau_f} \frac{\partial}{\partial a} \left[ \left[ a - \left( \frac{v}{v_0} \right)^{2/3} a_0 \right] n(v, a) \right] \\
 &= \frac{\partial}{\partial x} \left( n(v, a) K v \frac{\partial \ln T}{\partial x} \right) \\
 &+ \frac{1}{2} \int_0^v \theta \left( \frac{a}{a_0} \right) \left( \frac{v}{v_0} \right)^{2/3} + \left( \frac{v - \bar{v}}{v_0} \right)^{2/3} \\
 &\int_{\left( \frac{\bar{v}}{v_0} \right)^{2/3} a_0}^{\frac{v}{v_0} a_0} \beta_{\bar{v}, v - \bar{v}} (\bar{a}, a - \bar{a}) n(\bar{v}, \bar{a}) n(v - \bar{v}, a - \bar{a}) d\bar{a} d\bar{v} \\
 &- n(v, a) \int_0^v \int_{\left( \frac{\bar{v}}{v_0} \right)^{2/3} a_0}^{\frac{v}{v_0} a_0} \beta_{v, \bar{v}} (a, \bar{a}) n(\bar{v}, \bar{a}) d\bar{a} d\bar{v} + S(s, a)
 \end{aligned} \tag{9}$$

여기서 입자 크기 분포 함수는 입자의 부피와 표면적을 독립변수로 하게 된다  $n(v, a) dadv$  는  $v + dv$  의 부피와  $a + da$  의 표면적 사이 입자의 수농도를 나타내는 것으로 정의된다. 위 식에서 좌변의 두 번째 항은 소결로 인한 항으로 앞의 1 차원 구형 입자 해석 방정식에 새로이 추가되는 것이다.  $a_0, v_0$  는  $\text{SiO}_2$  분자 하나의 표면적과 부피를 나타낸다. 이 연구에서는 고온의 화염 중에서 입자 거동을 해석하기 때문에 주위 환경을 자유 분자 영역으로 가정하였다. 비구형 입자의 자유분자 영역에서 충돌 빈도 함수는 다음과 같이 정의될 수 있다.

$$\beta_{i,j} = \frac{1}{4} \left( \frac{8k_B T}{\pi m_1} + \frac{8k_B T}{\pi m_2} \right)^{1/2} \left[ (s_1 a_1)^{1/2} + (s_2 a_2)^{1/2} \right]^2 \tag{10}$$

위 식에서  $s_1, s_2$  는 표면적 접근도이며 다른 입자와의 충돌에서 접근할 수 있는 분율을 의미한다. 부피에 기초한 일차원 입자 방정식의 충돌함수는 입자를 단순히 구형으로 가정하여 충돌 면적이 구형 입자의 표면적이 되는 반면에 비구형 입자인 경우에는 비구형 표면적이 고려되어 구형의 입자보다 충돌이 더 빈번하게 발생함을 보여준다. 연속체 영역의 경우는 비구형 입자일 때, 표면적의 증가로 인해 충돌면적이 커지지만 동시에 마찰계수가 증가하여 그 효과가 상쇄되는 것으로 연구되어 있다.<sup>(13)</sup> 자유 분자 영역에서는 마찰계수를 고려하지 않기 때

문에 단순히 충돌빈도가 커지는 것만이 고려되어진다. 그러나 실제로 입자의 크기가 커져 연속체 영역에 있게되면 위의 가정은 맞지 않게 되며 추후로 연속체 영역까지 고려된 해석이 필요하다. 이차원 구간 해석 방법에서는 부피에 대해서 구간을 나눈 다음 한 부피 구간 내에서 표면적에 대하여 다시 구간을 나누게 된다. 일차원 구간 해석 방법과 마찬가지로 입자의 충돌과 소결 과정에서 입자의 총부피는 보존이 되므로 다음과 같은 적분량을 정의할 수가 있다.

$$\begin{aligned}
 Q_{k,l} &= \int_{v_{k-1}}^{v_k} \int_{a_{k-1}}^{a_k} v n(v, a) da dv \\
 k &= 1, 2, \dots, r, \quad l = 1, 2, \dots, m_k
 \end{aligned} \tag{11}$$

여기서  $k$  는 부피 구간에 대한 것이며,  $l$  은 표면적 구간을 나눈 것이다. 식 (9)에 적용시키면 최종적으로  $Q_{k,l}$  에 대한 보존식은 다음과 같이 된다.

$$\begin{aligned}
 & U \frac{dQ_{k,l}}{dx} = K \frac{\partial}{\partial x} \left( v Q_{k,l} \frac{\partial \ln T}{\partial x} \right) \\
 &+ \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{l-1} \sum_{j=1}^{m_i} \sum_{s=1}^{m_s} \overline{\beta_{ik,sl}^1 Q_{i,s} Q_{j,t}} \\
 &+ \sum_{i=1}^{l-1} \sum_{j=1}^{m_i} \overline{\beta_{ik,sl}^2 Q_{i,s} Q_{k,t}} \\
 &- Q_{k,l} \sum_{i=1}^{l-1} \sum_{j=1}^{m_i} \overline{\beta_{ik,sl}^3 Q_{i,s}} + \sum_{i=1}^{l-1} \sum_{j=1}^{m_i} \sum_{t=1}^{m_t} \overline{\beta_{ik,sl}^4 Q_{i,s} Q_{k,t}} \\
 &+ \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{l-1} \sum_{j=1}^{m_i} \overline{\beta_{k,sl}^5 Q_{k,s} Q_{k,t}} - Q_{k,l} \sum_{i=1}^{l-1} \overline{\beta_{k,sl}^6 Q_{k,s}} \\
 &+ \sum_{i=1}^{l-1} \sum_{j=1}^{m_i} \overline{\beta_{k,sl}^7 Q_{k,s} Q_{k,t}} - \frac{1}{2} \overline{\beta_{k,l}^8 Q_{k,l}^2} \\
 &- Q_{k,l} \sum_{i=1}^{l-1} \sum_{j=1}^{m_i} \overline{\beta_{k,sl}^9 Q_{k,s}} - Q_{k,l} \sum_{i=1}^{l-1} \sum_{j=1}^{m_i} \overline{\beta_{ik,sl}^{10} Q_{i,s}} \\
 &+ \overline{H_{k,l+1} Q_{k,l+1}} - \overline{H_{k,l} Q_{k,l}} \\
 &+ \delta(k-1) N_{av} v_0 [k_o + k_h \cdot C_{H_2O}] C_{SiCl_4}
 \end{aligned} \tag{12}$$

입자의 부피만을 고려한 입자 방정식에 비해 부피와 표면적이 고려된 방정식은 매우 많은 계산량이 필요하다. 이것들을 해결하기 위해 기하학적 구속 조건을 도입하였다. 부피구간의 등비는 2로 하였다. 이렇게 할 때 위의 식에서 몇 개의 항들이 없어지며 조금 더 간단해지게 된다. 이 연구에서는 Xiong 등<sup>(7)</sup>의 연구에서와 같이 부피 구간

의 증가에 따라 표면적 구간도 증가시켜 소결의 영향을 해석하였다. 부피 구간을 33개로 나누었는데, 이렇게 되면 561개의 전체 구간이 발생하며 같은 수만큼의 상미분 방정식을 동시에 연립하여 풀어야만 한다. 이차원 입자 방정식에서는 입자의 부피와 표면적만을 고려하므로 입자의 지름을 나타내는 양이 명확하지는 않다. 여기에서는 입자의 표면적을 기초로 등가의 지름을 사용하기로 하는데, 그 정의는 다음과 같다.

$$d_g = \sqrt{a/\pi} \quad (13)$$

위 식의 등가 지름은 같은 부피를 가지는 집합체라 할지라도 표면적이 큰 입자가 더 큰 등가 지름을 가지게 된다. 이는 팽산란 신호의 intensity가 입자의 단면적에 연관되며, 입자의 하전량이 표면적에 비례하는 점, 마찰계수의 정의등을 고려할 때 단순히 부피에 기초한 등가 지름에 비해 더 합리적인 정의라 할 수 있다.

### 2.2.3 소결 모델

입자의 소결은 고체 상태의 표면 혹은 부피의 확산으로 인한 것과 점성 유동으로 인한 결과이다. 실험으로 밝혀진 바<sup>(14)</sup>에 의하면 점성 유동의 경우 아주 짧은 초기 시간 스케일 이후에는 입자들 사이의 접합 부분인 목의 크기가 최종 구 형태 입자의 반 지름에 지수적으로 접근하며, 시간이 더 경과하면 입자의 표면적도 비슷한 거동을 보인다. 이것을 토대로 다음과 같은 모델링이 가능하다.

$$\left[ \frac{\partial n(v, a)}{\partial t} \right]_{\text{net}} = - \frac{\partial}{\partial a} \left[ \frac{da}{dt} n(v, a) \right] \quad (14)$$

$$\frac{da}{dt} = - \frac{1}{\tau_f} (a - a_{\text{final}}) \quad (15)$$

$\tau_f$ 는 특성 용합 시간이며 집합체의  $a_{\text{final}}$ 에 대한 초과 표면적이 63% 줄어드는 시간으로 정의한다. 이러한 소결 변화의 선형 근사는 전체 시간으로 확장될 수 있으며 고체 상태의 확산과 점성 유동의 경우 모두에 적용될 수 있음이 알려져 있다. 특성 용합시간은 점성 유동으로 인한 실리카 입자의 경우에 다음과 같은 관계식<sup>(15)</sup>이 주어진다.

$$\tau_f = 6.3 \times 10^{-10} d_p \exp\left(\frac{6.1 \times 10^4}{T}\right) \quad (16)$$

$d_p$ 는 집합체를 구성하는 기본 입자의 크기를 나타내고  $d_p = 6v/a$  [cm]로 정의된다. 최근 Ehrman<sup>(15)</sup> 등의 연구에 의하면 지금까지 사용된 특성 용합시간은 실리카 큰 덩어리(bulk)의 물성치이다. 이 값은 입자가 충돌에 의해 충분히 성장하여 비교적 많은 입자들로 구성된 집합체가 되었을 때는 적용이 가능하지만 발생 초기의 작은 부피를 가진 입자들에 대해서는 정확하지 않다고 알려지고 있다. 입자크기가 작을 경우 소결은 이론적인 값보다 더 빨리 발생하며, 또 화염 중과 같이 OH기가 있는 상황에서 더 가속된다는 결과들이 보고되고 있다.

### 2.2.4 프랙탈 차원

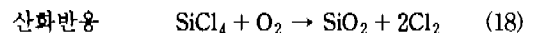
비구형 입자 성장을 해석하기 위해서 그 모양을 대표할 수 있는 개념들이 필요하다. 이것을 위해 프랙탈 차원이라는 개념이 도입되었고 주로 많이 사용되는 것은 질량 혹은 부피 프랙탈 차원이라는 것과 표면적 프랙탈 차원이다. 이 연구에서는 표면적과 부피를 독립변수로 하므로 표면적에 대한 프랙탈 차원을 사용하였다.

$$\frac{a}{a_0} = \left(\frac{v}{v_0}\right)^{D_s/3} \quad (17)$$

표면적 프랙탈 차원  $D_s=2$ 인 경우는 완전히 유향되어 구가 된 상태이며 질량에 대한 프랙탈 3의 값에 해당된다.  $D_s=3$ 이라면 이것은 소결이 일어나지 않고 입자들이 충돌만 하여 붙어 있는 상태를 의미하게 된다. 고온의 공정 중에 있는 입자들은 응집과 함께 항상 소결이 일어나게 되므로 그 값이 2와 3 사이에 있게 됨을 알 수 있다.

### 2.2.5 화학 반응

화염 중에서 실리카 입자생성과 관련된 화학반응은 산화 반응과 가수 분해 반응이 지배적이다. 전체적인 반응식은 다음과 같이 알려져 있다.



산화반응은 Powers<sup>(16)</sup>가 제시한 1차 반응만을 고려하였고, 가수분해반응은 Kochubei<sup>(17)</sup>의 반응상수를 사용하였다. 산화 반응은 1300 K 이상의 높은 온도에서 그 반응이 시작되지만, 가수 분해 반응은 상온에서도 일어나고 실제의 SiCl<sub>4</sub>와 수소 산소 기체를 사용한 화염 중에서는 1500 K 정도 이하의 온도 영역에서 그 역할이 지배적이라 할 수 있다. 이 연구에서는 가수 분해 반응과 산화 반응이 동시에 발생한다고 생각하여 계산을 수행하였다. 또 이 연구에서는 화학반응으로 인해 생긴 분자들을 실리콘 입자로 간주하여 입자 방정식을 해석하였다.

### 3. 결과와 토의

#### 3.1 일차원과 이차원 구간 해석 방법 비교

먼저 부피를 기초로 한 일차원 구형 가정의 구간 해석 방법과 부피와 표면적을 독립 변수로 한 비구형 이차원 구간 해석 방법을 비교해 보았다. Fig. 2, 3은 1700 K에서 SiCl<sub>4</sub>의 산화 반응만을 고려하여 시간에 따른 실리콘 입자 성장을 나타낸 것이다. 예상한 대로 이차원 구간 해석 방법은 일차원 해석에 비해 응집효과를 더 크게 보여 주고 있다. Fig. 2는 총 입자 수농도 변화와 기하 평균 지름의 변화를 보여 준다. 이차원 구간 해석 방법에 의한 경우, 입자의 평균 지름은 더 크게 나타나며 전체 수농도의 변화도 입자들 사이의 더 빈번한 충돌에 의해 작은 입자들이 더 빨리 소멸되고 있음을 알 수 있다. 기하 평균 지름

이 갑자기 증가하는 부분은 화학 반응이 끝나서 더 이상 작은 입자들은 생성되지 않는 반면, 이미 생성된 작은 입자들은 큰 입자와의 충돌에 의해 급격하게 소멸되기 때문에 생기는 것이다. 여기서 주목할 것은 집합체를 구성하는 기본 입자들의 성장이다. 처음에는 화학 반응과 응집에 의한 영향이 지배적이기 때문에 집합체는 주로 반응에 의해 생긴 가장 작은 크기의 입자들로 구성되게 된다. 그러나 시간이 더 지나고 화학반응이 줄어들게 되면 집합체에는 높은 온도로 인한 소결이 발생하게 된다. 이로 인해 집합체를 구성하는 기본 입자들이 더욱 성장하게 되고 최후에는 집합체의 부피와 같은 부피를 가지는 구의 형태로 변하게 될 것이다. 기본 입자들은 부피에 기초한 일차원 입자방정식에서는 계산할 수가 없는 양이며 이것을 통해서 간접적으로 입자의 형태와 소결 정도를 예측할 수 있다. Fig. 3은 수농도의 분포이다. 0.01초 지났을 때에 이차원 구간 해석 방법은 일차원에 비해 작은 크기의 입자들이 더 많이 충돌에 의해 큰 입자의 영역으로 이동되고 있음을 보여주며 시간이 더 많이 지난 후에는 전체적으로는 대수 정규 분포로 그 모양이 변해가고 있으나 부피가 큰 입자들이 많이 분포하고 있음을 보여 준다.

#### 3.2 실험과의 비교

##### 3.2.1 화염 온도 비교

계산에서 구한 온도 분포를 Hung<sup>(3)</sup> 이 실험으로

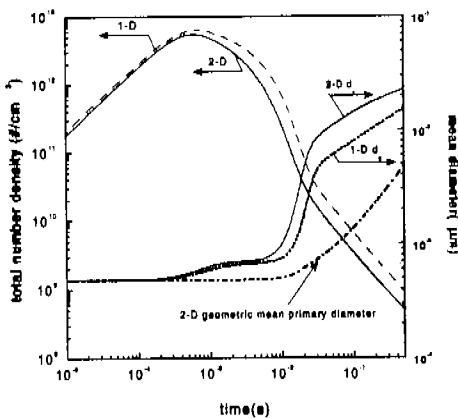


Fig. 2 Comparison between one and two dimension aerosol dynamics analyses.

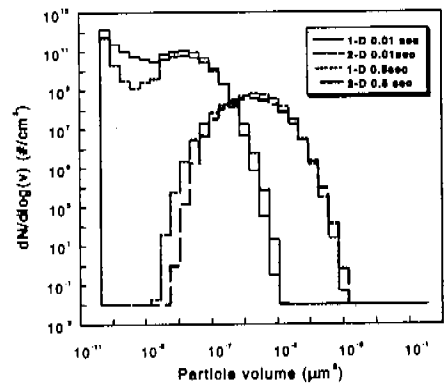


Fig. 3 Comparison of number concentration distributions between one and two dimensional aerosol dynamics results.

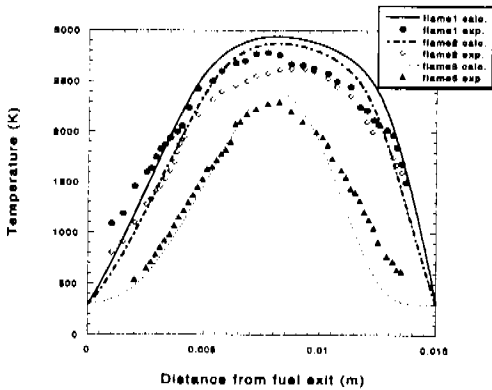


Fig. 4 Temperature Profiles as a function of height from the burner surface(experiments Hung,<sup>(3)</sup> 1992).

측정한 결과와 비교해보았다. Fig. 4에서 볼 수 있듯이 전체적으로 잘 일치하는 것을 볼 수 있다. Hung<sup>(3)</sup>은 2000 K 이하는 실리카로 코팅된 Pt-Pt 10% Rh 열전대를 사용하고 1500 K 이상의 온도는 OH의 UV 흡수 스펙트럼으로부터 광학적인 방법을 사용하여 온도를 측정하였다. Hung<sup>(3)</sup>의 실험에서 사용된 화염의 조건은 Table 1과 같다. Fig. 1의 개략도에 나타낸 것처럼 화염의 최고 온도는 정체점을 지난 곳에서 생기는 것을 알 수 있다.

3.2.2 입자 크기 비교

Hung<sup>(3)</sup>이 입자 크기를 측정한 결과와 계산 결과를 비교해 보았다. Hung<sup>(3)</sup>은 동적 광산란 기법(DLS)을 이용하여 입자 크기를 측정하였는데, 동적 광산란은 단일 크기 분포를 가지며 그 형태가 구형인 입자에 대해서 적용할 수 있다는 가정을 한다. 그런데 화염 중에서는 대부분이 비구형의 입자로 존재하며 크기도 다양하다. 그리고 계산한 입자의 지름은 비구형인 입자의 표면적을 등가로 계산한 지름이다. 따라서 위에 열거한 여러 가지 이유들로 인하여 정확한 수량적인 비교는 어렵다. 그렇지만 입자 크기의 변화 경향은 파악할 수 있기 때문에 대체적인 비교를 하였다. 정체점 근처에서는 고온의 영향으로 입자가 구형으로 변하고 그 분포도 대수정규분포로 변화되므로 비교가 가능하다고 할 수 있다. 그럼에서는 모든 입자를 다 고려한 평균 지름과 크기가 2 nm 이하

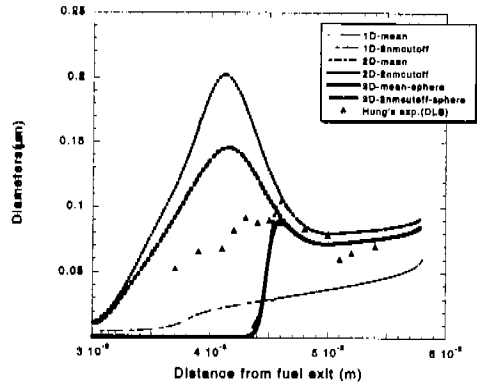


Fig. 5 Comparison of diameter variations between experiments and calculations.

의 입자는 제한된 입자들로 평균한 지름을 나타내었다. 수치적인 해석에 있어서는 분자 단위의 모노머들도 입자로 간주하지만 실제 실험에서는 아주 작은 입자들은 다양한 크기의 입자들이 분포된 상황에서는 동적 광산란 기법으로 검출하기 어려울 것이다. Fig. 5에서 입자의 지름이 갑자기 증가하는 부분은 화학반응이 끝남에 따라 아주 작은 입자들이 더 이상 발생하지 않고 입자들 사이의 충돌에 의해 더 큰 입자로 응집되면서 대부분의 수를 차지하던 입자의 영향이 사라지는 구간이다. 반면에 작은 입자를 제외한 지름은 완만한 증가를 보인다. 이 이후에는 전체를 다 고려한 입자의 평균 지름과 특정 크기 이상의 입자의 평균지름이 거의 같은 값으로 접근하며 1차원과 2차원에서 더 후류로 가면서 입자 크기가 비슷해진다. 실험 결과를 보면 입자의 크기가 계속 증가만 하는 것이 아니라 처음 구간과 후류에서 잠시 감소하는 영역이 나타나게 된다. 처음 감소하는 영역은 화학반응이 특정 온도 이상에서 활발하게 일어나 새로이 생성된 작은 입자들의 영향으로 감소한다고 생각할 수 있다. 이미 이전에 생성되어 응집이 되어 입자가 커져가고 있는 상황에서 급격한 화학반응으로 인해 작은 입자의 생성이 더 많아졌기 때문이다. 주목할 것은 1차원과 2차원 구간해석방법의 차이를 보이는 두 번째 감소구간이다. 이 구간에서는 화학반응이 거의 끝나고 고온에서 응집과 소결 중 소결의 영향이 더 지배적이 된다. 2차원 해석의 경우 입자들



사이의 충돌로 인해 비구형으로 응집체를 이루고 있던 입자들이 소결의 급속히 진행되므로 입자의 표면적이 감소하여 표면적 증가 지름이 오히려 감소하게 된다. 팽산란 실험에서도 같은 경향을 예측하고 있다. 또 이 영향은 1차원 해석의 경우는 보여 주지 못하는 것을 알 수 있다. 화학 반응에 의해 생성된 입자는 응집에 의해서 전체적으로 부피는 점점 커지게 되므로 입자의 형태 변화를 고려하지 아니하고 단순히 구형으로 생각하는 일차원 해석 결과는 시간이 지날수록 입자 크기가 증가할 수 밖에 없다. 입자의 표면적과 부피를 고려한 2차원 구간 해석 방법이 실제 입자의 거동을 더 잘 묘사한다는 사실을 보여준다. 가장 굵은 선으로 표시한 지름은 앞에서 언급한 바와 같이 나노미터 단위의 아주 작은 입자들은 소결이 모델링에 비해 더 급속히 진행되어 사실상 구형이라 생각하여 계산해 본 결과이다. 모노머의 500배 부피를 가진 입자까지는 모두 구형이라 가정하고 그 보다 더 큰 입자는 소결 모델링을 적용하여 계산하였다. 전체에 모델링을 적용한 값보다 증가와 감소가 완만해지고 정체점에 접근할수록 실험값에 더 유사해짐을 알 수 있다.

3.2.3 입자의 형태학적 변화

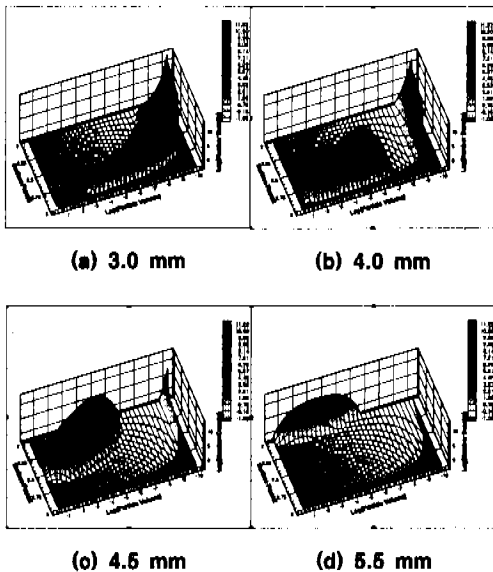


Fig. 6 Evolution of particle morphology along the stagnation flow stream line.

Fig. 6에서 입자 형태의 분포변화를 나타내고 있다. 입자의 부피를 한 축으로 하고 표면적을 프랙탈 차원을 이용하여 다른 축으로 나타내었고 수 농도의 로그값을 표시하였다. 처음에는 분자단위의 나노 입자들이 형성되어 곧 응집이 일어나지만 낮은 온도에서 소결은 발생하지 아니하여 대부분의 입자가 프랙탈 차원이 3에 가까운 곳에 위치하고 있다 (Fig. 6(a)). 그후에 화학반응과 응집, 소결이 동시에 발생하여 입자의 크기는 점점 커지며 조금씩 표면적이 줄어들게 된다. 후류로 가면서 입자의 생성과 응집이 경쟁하여 작은 크기와 큰 입자 크기의 두가지 모드 분포를 보이며 (Fig. 6(b)) 아주 고온에서 입자의 응집보다 소결이 빨리 발생하여 입자들이 구형으로 빠르게 변화하고 있으며 (Fig. 6(c)), 마지막으로 입자들이 전체적으로 대수 정규 분포의 형태로 변화하는 양상을 보이고 있다 (Fig. 6(d)). 이것은 물리적으로 예측할 수 있는 형태의 변화와 일치한다. Fig. 5에서의 평균 입자 지름의 감소는 Fig. 6의 (c)와 (d)의 형태 변화로 설명이 가능하다. 4.5 mm를 조금 지나면 입자의 지름이 감소하는 데 Fig. 6에서와 같이 입자의 형태는 사슬 모양의 분포에서 구형으로 빠르게 변화되고 있다.

3.3 화염 온도와 초기 농도의 영향

화염의 온도와 초기 유입 화학물질 농도의 영향을 보기 위해 두 개의 다른 화염과 0.03%와 0.3% SiCl<sub>4</sub> 물 분율을 사용하여 해석을 수행하였다. 여기에 사용된 대항류 확산 화염의 온도 분포와 연료, 산화제등의 유입량은 Table 2와 같고 화염의 온도 분포는 Fig. 7에 나타나 있다. 화염 1은 화염 2에 비해 온도가 더 높다.

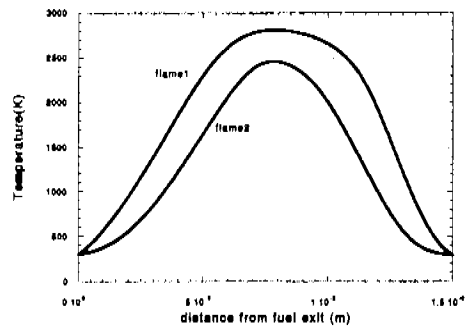


Fig. 7 Temperature profiles for flame 1 and flame 2.

3.3.1 화염 온도에 따른 변화

유동의 속도와 열영동으로 인한 입자들의 정체점 유선을 따른 속도분포를 Fig. 8에 나타내었다. 열영동은 화염과 같은 고온에 있는 입자가 온도의 구배로 인해 높은 온도 영역에서 낮은 온도영역으로 이동되는 현상이다. 화염에서는 급격한 온도 구배가 생기므로 열영동의 영향이 중요하다라는 것을 알 수 있다. 화염 1의 경우 열영동의 영향이 더 크다. 입자의 실제속도는 유동의 속도에 비해 온도가 급격히 증가하는 구간에서 열영동의 영향으로 작아져서 유동을 따라가지 못하며 일찍 입자의 정체점에 이르게 되며 유동의 정체점까지는 진행하지 못하는 것을 볼 수 있다. Fig. 9에서는 화염 1과 2에 대해 주입 화학물질의 초기 농도를 달리했을 때의 화학반응을 살펴보았다. 온도가 더 높은 화염 1에

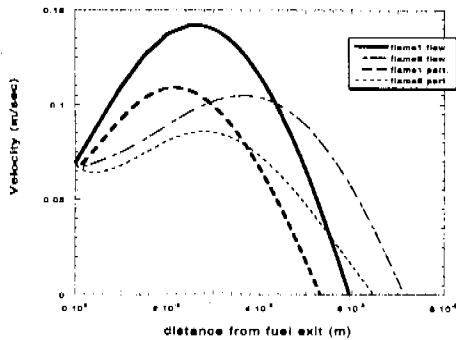


Fig. 8 Flow and particle velocities for flame 1 and 2.

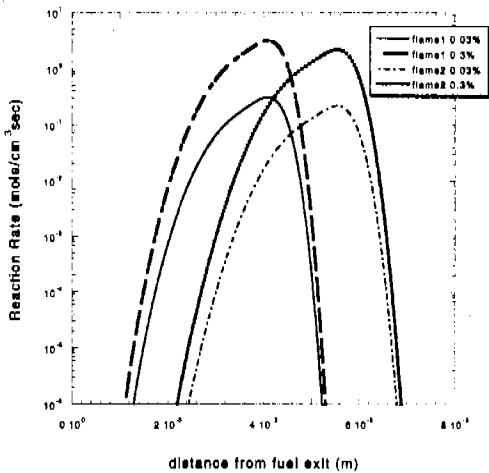


Fig. 9 Reaction rates of SiCl<sub>4</sub> for flame1 and flame2.

서는 두 개의 다른 초기 농도에서 모두 빨리 화학반응이 일어나서 더 짧은 거리에서 화학반응이 소멸한다. 농도의 변화에 따른 화학반응은 전체적인 형태는 비슷하며 그 크기의 차이만을 보인다. 온도가 더 낮은 화염 2의 경우는 정체점에 이르기까지 계속하여 입자의 생성이 발생한다. 뒤의 결과에서도 볼 수 있듯이 입자의 생성이 끝나는 곳에서 전체 기하 평균 지름이 급격히 증가한다. Fig. 10은 화학반응에서 산화 반응과 가수

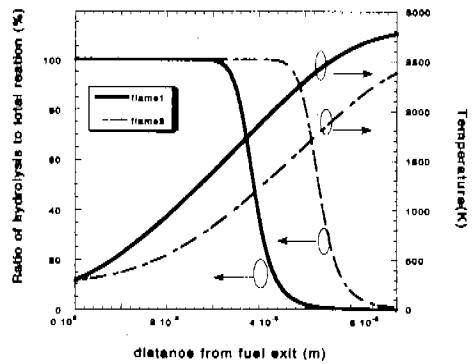


Fig. 10 Ratio of hydrolysis to total reaction rates in different flame conditions.

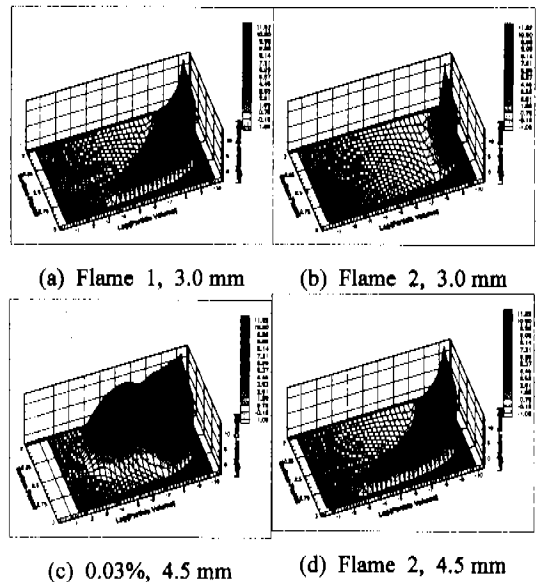


Fig. 11 Evolution of particle morphology for different flame conditions.

분해 반응이 차지하는 비율을 비교해 보았다. 입자의 발생률을 비교한 이 그림에서 가수 분해 반응은 산화 반응에 비해 비교적 온도가 낮은 곳에서 지배적이며 1500 K 정도의 온도에서는 반드시 고려할 해 주어야 하는 것을 알 수 있다. 온도가 더 낮은 화염 2의 경우 먼 거리까지 가수 분해의 반응이 중요함을 보여 준다. 그러나 온도가 1500 K 이상이 되면 가수 분해 반응보다는 산화 반응이 훨씬 큰 비중을 차지하게 되며 고온의 화염에서는 전체적으로 산화 반응이 지배한다고 볼 수 있다. Fig. 11에서는 같은 버너 위치에서 같은 초기 유입 농도를 가진 두 개의 다른 화염에서 생성된 입자의 형태 분포를 보여 준다. 두 개의 입자 분포는 상당히 다른 경향을 보이고 있다. 입구로부터 3.0 mm인 경우에 온도가 더 높은 화염 1의 경우 화학반응이 더 빨리 발생하여 부피가 큰 입자까지 많이 성장하였지만 화염 2의 경우는 초기 입자 생성 단계임을 알 수 있고 입자의 성장은 그다지 이루어지지 않았다. 화염 1의 경우에 입자들의 대부분은 소결이 아직 활발하지 못한 이유로 사슬모양의 집합체를 이루고 있음을 보여준다. 더 진행하여 4.5 mm의 위치에서는 화염 1의 경우 화학반응이 계속 일어나며 응집이 동시에 발생하여 입자분포가 이중 모드를 보여주고 있다. 큰 입자들은 고온에서 소결이

일어나서 구형으로 많이 변해 있음을 알 수 있다. 이에 비해 화염 2의 경우는 이전 보다 입자의 크기는 응집으로 인해 많이 성장하여 있으나 소결의 영향은 거의 보이지 아니하여 대부분 표면적 프랙탈 차원 3에 가까운 값을 유지하고 있음을 보여준다. 온도에 따라 입자의 형태는 상당한 차이를 나타낸다는 것을 보여주는 결과라 할 수 있다.

3.3.2 유입 화학물질의 농도에 따른 변화

Fig. 12는 화염 1에 대해 유입 화학물질의 초기 농도를 변화시킨 결과이다. 농도가 0.03% 물분율인 경우에는 0.3%의 경우보다 화학반응이 덜 발생하므로 생성된 입자의 수는 적다. 이 영향으로 응집이 덜 발생하게 되어 입자의 크기가 농도가 큰 경우보다 전체적으로 작게된다. 입자 형태의 분포를 살펴보면 4.5 mm에서 이 두 농도 조건에 따라 입자의 평균 지름 크기가 상당히 다른 결과를 나타낸다. 모두 다 입자의 발생이 계속 생기는 과정이므로 입자 분포가 이중모드를 보이고 있으나 더 높은 농도에서 더 뚜렷한 모드가 나타난다. 농도가 클 때 화학반응이 더 활발하며 많이 생성된 입자들끼리 응집이 더 많이 발생하게 되므로 입자들은 빨리 큰 입자로 변해가며 작은 입자들은 더 빨리 소멸해 가는 상황을 보여준다. 농도가 클 때는 온도가 높은 경우와 유사한 크기 분포를 보이지만 형태는 사슬모양의 비구형 입자가 더 많이 생기는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

대항류 확산 화염 버너에서 SiCl<sub>4</sub>를 사용하여, 산화 반응과 가수 분해 반응을 고려한 입자의 성장을 표면적과 체적이 독립변수인 이차원 입자 역학 방정식을 구간 해석 방법으로 모사하였고 확산관을 통한 실험 결과와 비교해 보았다. 이차원 입자 역학의 해석은 일차원 입자역학의 해석에 비해 비구형인 입자의 충돌을 더 정확히 고려할 수 있었으며, 고온에서의 입자의 소결을 모사할 수 있어, 입자가 화염 중에서 그 형태를 변화시켜 가는 상황을 예측할 수 있었다. 화염의 온도는 대체로 해석과 실험이 잘 일치하였고, 입자의 크기 비교에서는 변화하는 경향이 같음을 보여주었다. 특히 소결의 영향으로 평균지름이 감소하는 영역을 해석할 수 있었다. 화

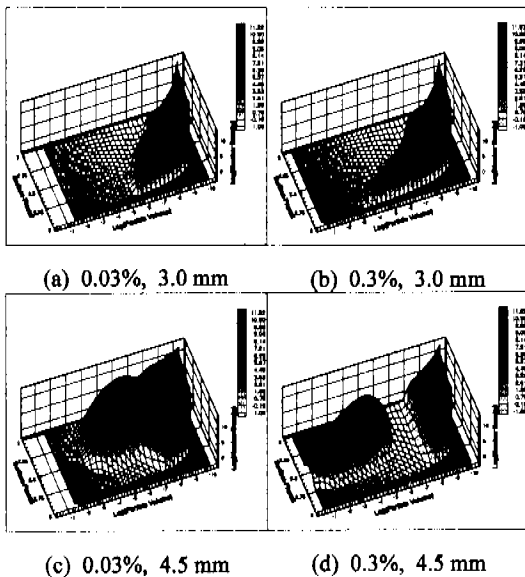


Fig. 12 Evolution of particle morphology for different loading of precursor.

염의 온도가 높은 경우는 화학반응이 활발하여 더 일찍 화학반응이 종결되고 소결이 더 빨리 일어나서 화염의 정체점으로 접근할수록 입자들이 구형에 가까운 분포를 많이 가지게 된다. 초기 주입 화학종의 농도가 더 높은 경우는 화학반응과 응집이 더 활발하여 더 큰 부피와 표면적을 가진 입자들이 생기며 입자들이 비구형의 부분적으로만 소결된 사슬 모양의 분포를 가지는 것을 볼 수가 있었다.

**Table 1** Flame conditions for Hung's experiment.

|        | Mole fraction  |                     |                |                     | Velocity(cm/s)     |                    |
|--------|----------------|---------------------|----------------|---------------------|--------------------|--------------------|
|        | H <sub>2</sub> | Ar(H <sub>2</sub> ) | O <sub>2</sub> | Ar(O <sub>2</sub> ) | H <sub>2</sub> +Ar | O <sub>2</sub> +Ar |
| Flame1 | 0.589          | 0.411               | 0.659          | 0.341               | 7.237              | -4.584             |
| Flame2 | 0.660          | 0.340               | 0.916          | 0.084               | 7.091              | -4.102             |
| Flame3 | 0.326          | 0.674               | 0.254          | 0.746               | 7.853              | -7.138             |

**Table 2** Different flame conditions considered in the present study.

|         | Mole fraction  |                     |                |                     | Velocity(cm/s)     |                    |
|---------|----------------|---------------------|----------------|---------------------|--------------------|--------------------|
|         | H <sub>2</sub> | Ar(H <sub>2</sub> ) | O <sub>2</sub> | Ar(O <sub>2</sub> ) | H <sub>2</sub> +Ar | O <sub>2</sub> +Ar |
| Flame 1 | 0.53           | 0.47                | 0.52           | 0.48                | 6.95               | -5.49              |
| Flame 2 | 0.30           | 0.70                | 0.33           | 0.67                | 6.59               | -5.48              |

후 기

이 연구는 과학기술부의 창의적 연구 진흥 사업(나노입자제어기술 연구단)에 의해 지원을 받아 수행된 결과임.

참고문헌

(1) Pratsinis, S. E., 1998, "Flame Aerosol Synthesis of Ceramic Powders," *Prog. Energy Combust. Sci.*, Vol. 24, pp. 197~219.  
 (2) Chung, S. L., and J. L. Katz, 1985, "The Counterflow Diffusion Flame Burner: A New Tool for the Study of the Nucleation of Refractory Compounds," *Combustion and Flame*, Vol 61, pp. 271~284.  
 (3) Hung, C. H., 1992, Ph. D. Thesis, "Formation of Ceramic Oxide Powders in Flames," The Johns

Hopkins University.  
 (4) Chung, S. L., M. S. Tsai, and H. Lin, 1991, "Formation of Particles in a H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> Counterflow Diffusion Flame Doped with SiH<sub>4</sub> or SiCl<sub>4</sub>," *Combustion and Flame*, Vol 85, pp. 134~142.  
 (5) Zachariah, M. R., and H. G. Semerjian, 1989, "Simulation of Ceramic Particle Formation: Comparison with in-situ Measurements," *AIChE Journal*, Vol. 35, No. 12, pp. 2003~2012.  
 (6) Katz, J., T. Donald, Y. Xing, 1998, "Using the Counterflow Diffusion Flame Burner for Nano-sized Powder Production," *AIChE annual meeting, Advanced Technologies for Particle Processing*, Vol. 1. pp. 190~191.  
 (7) Xiong, Y., 1992, "Dynamics of Particle Formation and Growth in Gas Phase Processes," Ph. D. Thesis, University of Cincinnati.  
 (8) Seto, T., A. Hirota, T. Fujimoto, M. Shimada, and K. Okuyama, 1997, "Sintering of Polydisperse Nanometer-Sized Agglomerates," *Aerosol Sci. and Tech.*, Vol. 27, No. 3, pp. 422~438.  
 (9) Smooke, M. D., I. K. Puri, and K. Seshadri, 1993, *Int. Symp. on Combustion*.  
 (10) Gelbard, F., Y. Tambour, and J. H. Seinfeld, 1980, "Sectional Representations for Simulating Aerosol Dynamics," *J. of Colloid and Interface Sci.*, Vol. 76, No. 2, pp. 541~556.  
 (11) Landgrebe, J. D., S. E. Pratsinis, 1990, "A Discrete-Sectional Model for Particulate Production by Gas-Phase Chemical Reaction and Aerosol Coagulation in the Free-Molecular Regime," *J. of Colloid and Interface Sci.*, Vol. 139, No. 1, pp. 63~86.  
 (12) 박경순, 1997, "실리콘계 박막제조 공정에서 열 및 물질전달과 입자역학에 관한 연구," 공학 박사학위논문, 서울대학교 대학원 기계공학과.  
 (13) Vemury, S. and S. E. Pratsinis, 1994, "Self-Preserving Size Distributions of Agglomerates," *J. Aerosol Sci.*, 26, No.2, pp. 175~185.  
 (14) Koch, W., and S. K. Friedlander, 1990, "The Effect fo Particle Coalescence on the Surface Area of a Coagulating Aerosol," *J. of Colloid and Interface Sci.*, Vol. 140, No. 2, pp. 419~427.  
 (15) Ehrman, S. H., Friedlander, S. K. and

Zachariah, M. R., 1998, "Characteristics of  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  Nanocomposite Particles Formed in a Premixed Flat Flame," *J. Aerosol Sci.* Vol. 29, No. 5/6, pp. 687~706.

(16) Powers, D. R., 1978, "Kinetics of  $\text{SiCl}_4$  Oxidation,"

*J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 61, pp. 295~297.

(17) Kochubei, V. F., 1997, "Kinetics of the Gas-Phase Hydrolysis of Silicon Tetrachloride," *Kinetics and Catalysis*, Vol. 38, No. 2, pp. 212~214.