

알루미늄 나노 및 마이크로 입자의 열분해 위험성

†한우섭

한국산업안전보건공단 산업안전보건연구원
(2015년 9월 22일 접수, 2015년 10월 22일 수정, 2015년 10월 23일 채택)

Pyrolysis Hazard for Nano and Micro-sized Aluminium Dusts

†Ou-Sup Han

Occupational Safety & Health Research Institute, KOSHA
339-30 Exporo, Yuseong-gu, Deajeon 305-380, Korea
(Received September 22, 2015; Revised October 22, 2015; Accepted October 23, 2015)

요약

나노 및 마이크로 크기의 알루미늄(Al) 분진은 매우 높은 연소열을 가지고 있어서 로켓 추진체와 폭발물 등을 제조하는 원료로 많이 사용되고 있다. 본 연구에서는 서로 다른 크기의 입자경(70 nm, 100 nm, 6 μ m, 15 μ m)을 가진 알루미늄 분진을 사용하여 열분해 위험성을 실험적으로 검토하였다. 이를 위해 열중량분석장치(TGA)를 사용하여 승온속도의 변화에 따른 열분해특성을 조사하고 입경이 다른 나노 및 마이크로 크기의 Al에서의 중량개시 온도(Temperature of weight gain)로부터 발화온도를 추정하였다. 승온속도가 동일한 조건에서 Al분진의 중량개시 온도는 입경이 증가할수록 또한 공기중 승온속도가 증가할수록 증가하는 경향을 나타냈다. 이러한 실험결과로부터 Al분진의 열분해 위험성은 분진 입자경의 증가와 함께 감소할 것으로 추정되었다.

Abstract - Aluminum dusts, from micro to nano-scale, are widely used in various applications such as propulsion and pyrotechnic compounds because of high burning rate. In this study, the pyrolysis hazard of aluminum dusts with different median size (sized by 70 nm, 100 nm, 6 μ m, 15 μ m) were investigated experimentally. The thermal decomposition characteristics of aluminum dusts with the variation of heating rate were investigated using TGA (Thermo gravimetric analysis) and was estimated the minimum ignition temperature from temperature of weight gain in nano and micro-sized aluminum dusts with different diameter. In the same condition of heating rate, the temperature of weight gain in aluminum dust layers increased with increasing of particle size and increased with increasing of heating rates in air. From the results, it was estimated that the pyrolysis hazard of aluminum dusts decrease with increasing of mean diameter.

Key words : aluminium nanopowder, dust explosion, thermo gravimetric analysis, temperature of weight gain

1. 서론

최근의 산업 활동에서는 생산 효율성을 높이기 위한 미분화 공정의 증가로 분진 사용량이 증가하고 있으며, 새로운 원료 개발을 위한 나노 분진의 사용으로 인해 분진화재폭발 위험성이 증가하고 있다.

최근 국내에서 발생하고 있는 분진폭발사고를 살펴 보면 알루미늄(Al)에 의한 사고가 높은 빈도로 발생하고 있다 [1]-[2]. 알루미늄은 매우 높은 연소열을 가지고 있어서 로켓 추진체와 폭발물을 제조하는 원료로서 많이 사용되고 있는데 [3], 이러한 Al의 연소 위험성은 화재폭발사고 시에 높은 인적, 물적피해의 영향으로 나타나는 원인이 되고 있다. 또한 Al은 경금속으로서 입자 비중이 다른 금속에 비하여 작기 때문에 쉽게 부유하는 특징도 폭발사고 발생빈도가

†Corresponding author:hanpaule@kosha.or.kr
Copyright © 2015 by The Korean Institute of Gas

다른 금속분진에 비하여 높게 나타나는 요인이라 할 수 있다. 분진 입자의 연소 화학반응은 주로 물질 표면에서 일어나기 때문에 나노 크기로 작아질수록 단위 질량당의 비표면적이 크게 증가하여 화재폭발 위험성이 증가한다. 그러나 나노입자 레벨에서는 전기적, 자기적, 역학적 특성이 다양하게 변하기 때문에 마이크로 크기의 입자에서와 같이 입경에 따른 폭발성 경향과 유사하게 위험성이 나타나는데에 대한 실험적 검토가 필요하다. 나노 및 마이크로 크기의 AI 입자에 대한 폭발특성을 실험적으로 조사한 지금까지의 연구를 살펴보면, 양자 간의 명확한 폭발성의 차이를 보이지 않았으며 나노 크기의 AI입자에 대한 투과전자현미경(TEM)의 관찰로부터 입자 간의 응집성의 증가가 나노 알루미늄 분진의 폭발성에 영향을 미칠 수 있음을 나타내고 있다 [4]. AI 입자는 공기와 접촉하면 산화반응이 일어나며 입자 감소는 표면적의 증가로 이어져서 발화 위험성이 증가하는 것으로 보고되고 있다 [5]-[6]. 또한 AI입자의 표면에 생성되는 산화막은 마이크로 크기의 입자보다 나노입자에서 증가하는 것으로 나타났다 [7]. 이와 같이 종래의 연구 결과를 살펴보면 AI의 발화위험성을 추정하기 위한 열적 분해특성은 입자의 크기에 영향을 받을 것으로 추정되지만, 나노 입자 상태의 AI 분진의 발화 위험성을 검토하기 위한 열분해특성과 같은 정량적인 화재폭발 위험성자료는 거의 찾아 볼 수가 없다. 본 연구에서는 화재폭발사고의 발생 빈도가 높은 AI분진을 사용하여 입경이 마이크로 크기에서 나노 입자 크기로 감소하는 경우에 열분해 위험성이 어떻게 변하는지를 실험적으로 조사하였다. 이를 위해 입자경이 서로 다른 나노 및 마이크로 크기의 AI분진을 대상으로 열중량분석장치(TGA ; Thermo gravimetric analysis)를 사용하여 열적 분해특성을 분석하고 결과를 고찰하였다.

II. 실험

2.1 시료

분진이 가지고 있는 물리적 분체특성은 분진의 화재폭발 크기와 발생 빈도에 큰 영향을 준다. 특히 입자경(Median size)과 분진농도는 분진폭발 특성을 지배하는 주요 영향인자라 할 수 있다 [6]. 그러므로 시료 분진의 분체특성을 사전에 조사하는 것이 필요하다. AI분진 시료(99.9 %)의 입도특성을 입도분석시험장치(ZetaSizer Nano-ZS90, Malvern Instruments Limited, England)를 사용하여 조사한 결과를 Table 1에 나타냈다. 실험에 사용한 AI 분진은 나노 크기의 2종 및 마이크로 크기의 2종 등 총 4종류의 시료

를 사용하였다. 특히 2종의 나노 AI분진 시료는 평균입경이 각각 70 및 100 nm가 되도록 제조된 것을 구매(Greenre Source 제품, 99.9 %)하여 사용하였다. 그러나 입도분석에 의한 실험 결과에서는 Table 1과 같이 평균입경이 각각 183 nm, 233 nm가 얻어져 실제 입경보다 큰 값으로 조사되었다. 투과형전자현미경(TEM ; Transmission Electron Microscopy ; Hitachi H-7100FA)을 사용하여 70 nm의 AI입자를 3000배율로 확대하여 관찰한 모습을 Fig. 1에 나타냈다. Fig. 1의 TEM 분석은 가속 전압을 100 kV로 하여 나노입자 시료를 저배율로 관찰하여 최적 시야상을 선택한 다음에 고배율로 확대하는 방법으로 입자크기와 형상을 관찰한 결과이다. AI입자의 형태는 모두 구형(Spherical)에 가까운 모습을 하고 있는 것을 알 수 있으며, 또한 정전기나 흡착 등에 의한 것으로 추정되는 AI입자 간의 응집 등을 볼 수 있다. 이러한 원인으로 인해 측정값(Average diameter, D_p)이 실제 입경보다 크게 측정된 것으로 판단된다. 본 연구에서 사용한 각 시료의 명칭은 Table 1의 평균값(Mark in Figures)을 사용하여 구분하였다.

Table 1. Particle distributions of Al sample dusts.

Samples	Average diameter, D_p	Mark in Figures
70 nm	183 nm	AI-70nm
100 nm	233 nm	AI-100nm
4~10 μm	6 μm	AI-6 μm
15~25 μm	15 μm	AI-15 μm

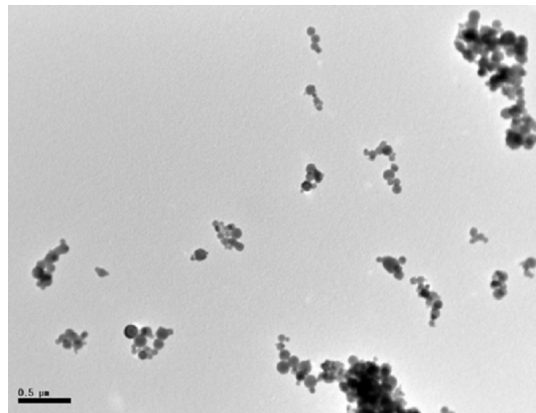


Fig. 1. Appearance of 70 nm Al dust observed by TEM (Mag. 3000 \times).



Fig. 2. Thermogravimetric analyzer (TGA/DSC1).

2.2 실험장치 및 방법

Al분진의 열분해 위험성을 조사하기 위하여 Fig. 2의 TGA/DSC1 (METTLER TOLEDO, Swiss)을 사용하였다. TGA시험장치는 크게 시료의 무게를 측정하는 부분, 온도와 시료의 환경을 조절하기 위한 가열로, 전기/기계 구성품 등을 감싸는 캐비닛으로 구성되어 있다. TGA(열중량분석기)는 시료에 온도프로그램을 가하여 시료의 질량변화를 시간이나 온도의 함수로써 측정한다. 재료의 질량손실은 증발(Vaporization)이나 가스 상태의 산물을 생성하는 화학반응에 의해 발생된다. TGA 실험 시 재료는 가스상 분위기에 민감하여 사용된 Purge gas가 불활성(N₂, He, Ar)이 아닌 경우에는 시료는 가스(O₂, Air)와 반응하여 나타난 거동을 관찰할 수 있다. 질량변화는 감도가 좋은 전자저울(Electronic balance)에 의해 연속적으로 측정된다. 시험조건 및 구체적 시험방법은 다음과 같다. 산화알루미늄 재료의 시료 용기에 Al 분진을 10~25 mg을 투입하고, 시료와 기준 물질을 각각 저울에 올려놓은 후 승온속도를 5, 10, 20, 30 °C/min로 일정하게 하고, 공기 분위기(유량 50~60 ml/min)의 각각의 조건으로 30~900 °C 온도범위에서 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

3.1 승온속도에 따른 열적 분해특성

Al-70 nm의 나노 Al에 대하여 공기중 승온속도 5 °C/min의 조건에서 실시한 열중량분석결과의 예를 Fig. 3에 나타냈다. Fig. 3에서 알 수 있듯이 온도 증가는 2단계의 S자 곡선을 나타내며 산화물의 중량이 늘어나는 것을 알 수 있다. 중량증가는 약 380 °C에서 시작되어 407.91 °C에서 101.04 %, 527 °C에

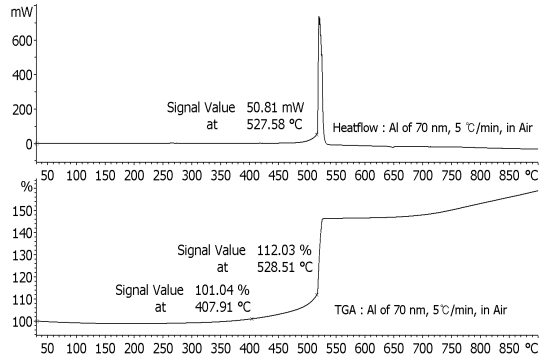


Fig. 3. TGA of Al-70 nm with heating rate of 5 °C/min.

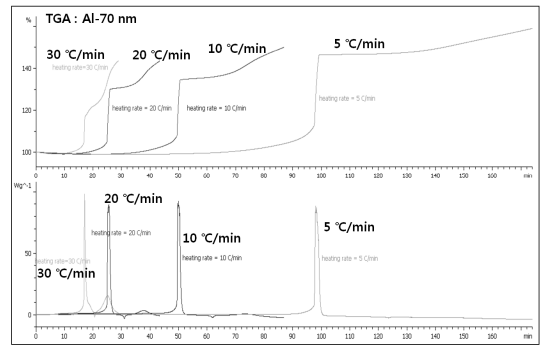


Fig. 4. TGA of Al-70 nm with the variation (5, 10, 20 and 30 °C/min) of heating rate in air atmosphere.

서 급격하게 중량이 증가하고 있으며 발열량이 최대값(Peak value)이 된다. 이와 같이 중량증가개시온도(Temperature of weight gain)는 380 °C에서 시작하여 527 °C에 중량증가 포화값에 도달하여 완만한 증가를 보이고 있다. Al-70nm(평균입경 183 nm)의 Al분진에 대하여 공기중 승온 속도를 5, 10, 20, 30 °C/min으로 변화시키면서 실온에서 900 °C까지 가열 시키는 경우의 시료의 중량 변화에 따른 열분해 특성을 Fig. 4에 나타냈다. 승온속도가 증가할수록 2단계의 S자 곡선은 완만하게 상승을 나타내며 중량증가개시온도가 높아지는 경향을 보이고 있다. 중량증가개시온도가 승온속도에 따라 변화하는 결과를 나타내고는 있지만, 시료량의 증가에 따른 영향을 열중량분석 실험방법의 제약으로 인하여 확인할 수는 없었다. 그러나 만일 시료량이 크게 증가하는 경우에는 동일한 승온조건에서 중량증가 개시온도는 낮아질 가능성이 있다. 중량증가는 시료의 산화반응

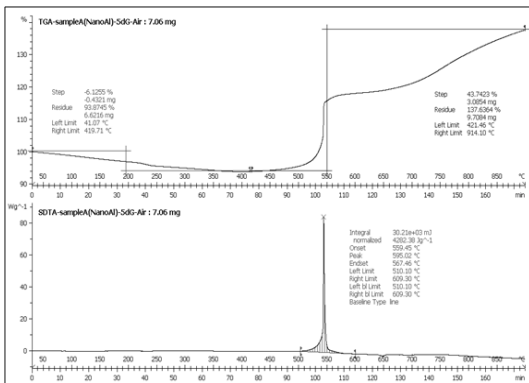


Fig. 5. TGA of Al-100 nm with heating rate of 5 °C/min in air atmosphere.

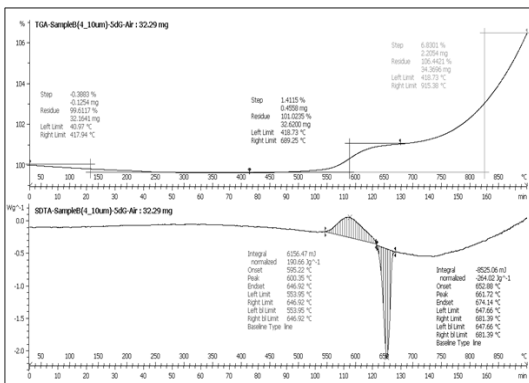


Fig. 6. TGA of Al-6 μm with heating rate of 5 °C/min in air atmosphere.

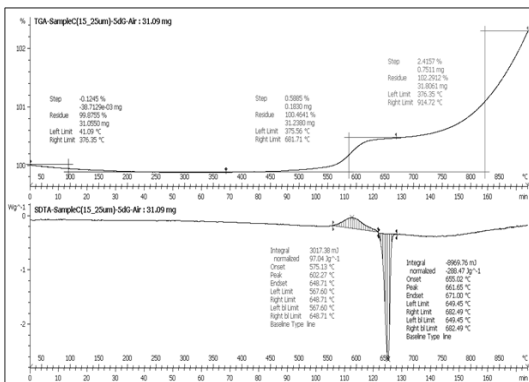


Fig. 7. TGA of Al-15 μm with heating rate of 5 °C/min in air atmosphere.

에 의한 것이므로 시료량의 증가는 시료 내부에의 열의 축적을 용이하게 하여 보다 낮은 온도에서도 산화반응이 충분히 일어나는 조건이 형성되기 때문이다. Fig. 5은 5 °C/min의 승온속도에서 Al-100 nm 분진의 열분해특성을 나타낸 것이다. 반면에 Fig. 6 및 Fig. 7에서와 같이 중량증가는 입자경의 증가와 함께 감소하는데 가장 작은 경우는 Fig. 7의 15 μm로서 1.27%의 중량증가를 보였다. 승온속도가 증가할수록 산화 반응에 참여하는 연소입자는 증가할 것으로 예상할 수 있는데, 나노 및 마이크로의 모든 Al시료에서 입자크기와 가열속도에 상관없이 최종 중량은 증가하고 있지만, 산화반응의 경향성은 마이크로 크기와 나노크기에서 서로 다르게 나타났다. Fig. 3 및 Fig. 5과 같이 나노 입자에서는 용융에 의한 흡열 없이 산화에 의한 발열만이 관측되는데, Fig. 6 및 Fig. 7과 같이 마이크로 크기 입자는 산화에 의한 발열과 용융에 의한 흡열이 동시에 관측되었다. 마이크로 크기의 입자가 커질수록 중량변화율은 증가하였으며, 승온속도가 증가할수록 중량변화율은 감소하였다. 나노 크기의 입자에서는 서로 상이한 경향을 보였는데, 평균입경 Al-70 nm는 가열속도가 증가할수록 중량변화율과 발열량이 감소하였으나, 평균입경 Al-100 nm는 반대로 가열속도가 증가할수록 중량변화율과 발열량이 증가하였다. 가장 변화가 큰 경우는 Al-70 nm로서 각각 59 %의 중량증가와 10,370 J/g의 발열량을 보였다.

3.2 입경의 증가에 따른 발화온도 특성

분진이 가열되면 발열, 용해, 열분해 등의 여러 가지 물리화학적 변화가 일어나며 발화에 의한 화재폭발이 일어날 위험성이 있다. 퇴적 분진의 최소발화온도는 주어진 온도 조건에서 스스로 발화할 수 있는 가장 낮은 고온표면의 온도이다. 분체취급 공정 내에서는 온풍 배관, 보일러 룸, 과열된 베어링, 드라이브 풀리와 벨트와의 마찰 부분 등과 같이 분진이 고온표면에 쌓여 있는 경우가 적지 않다. 분진의 발화온도는 열 발생과 열 방출의 균형에 의해 결정되며 비 균일성이나 입도 분포 등의 물리적 특성에 영향을 받는다. 분진의 발화특성은 이론적으로 연구가 많이 시도되기는 하였지만 실제 분진의 발화온도를 설명하기 위해서는 분진의 착화 메커니즘 등에 대해 해명되어야 할 부분도 많다. Fig. 8은 5 °C/min의 일정한 승온속도 조건에서 입경 크기에 따른 Al 분진의 열분해반응으로 생성된 중량증가(산화물량)의 결과이다. 또한 Fig. 9는 일정 크기의 승온속도(5 °C/min)에 있어서 입경 크기(70 nm, 100 nm, 6 μm, 15 μm)에 따른 Al분진의 열분해 온도 특성을 나타

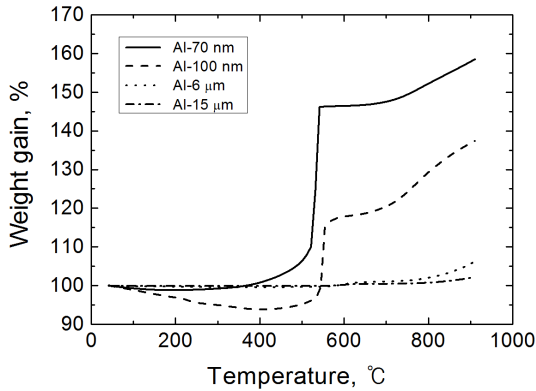


Fig. 8. TGA of Al with the variation of particle size in heating rate of 5 °C/min.

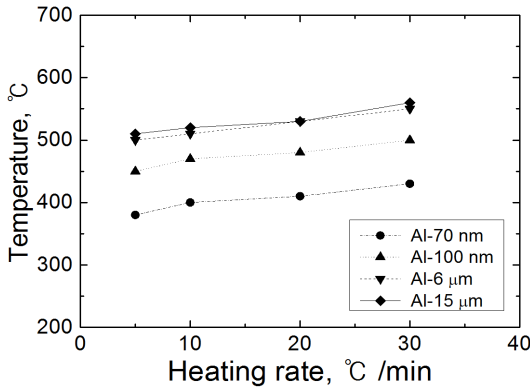


Fig. 9. TGA of Al dusts with heating rates.

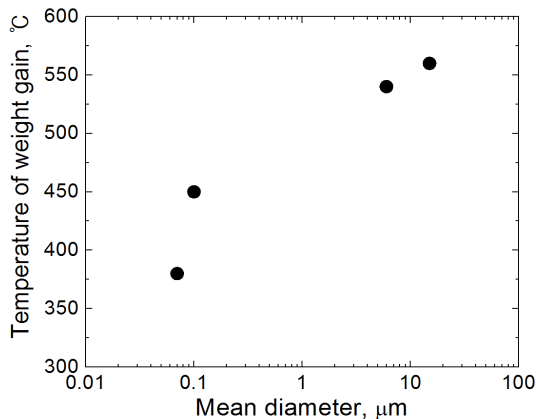


Fig. 10. Temperature of weight gain of Al dusts with particle size.

낸 것이다. 입경이 작을수록 산화반응에 의한 중량 증가가 급격히 증가하는 것을 알 수 있다. 입경이 증가하면 입자표면적이 작아지며 입자 내부로의 열전도율이 감소하여 산화반응속도가 작아지는 것으로 추정된다. 나노 Al분진(70 nm, 100 nm)에 있어서 승온속도(5, 10, 20, 30 °C/min)에 따른 중량개시온도는 입경 70 nm에서는 각각 380, 400, 410, 430 °C로 나타났으며, 100 nm에서는 각각 450, 470, 480, 500 °C가 얻어졌다. 승온속도의 증가에 따라 중량개시온도는 증가하는 경향을 나타냈으며 이러한 결과는 승온속도가 증가할수록 발화위험성이 감소함을 나타내고 있다. 동일 조건의 승온속도(5 °C/min)에서 Al분진의 평균 입경(70 nm, 100 nm, 6 μm, 15 μm)에 따른 중량개시온도는 Fig. 10에서와 같이 각각 380, 450, 540, 560 °C로서 승온속도가 일정한 조건에서 입경이 증가하면 중량개시온도는 증가하였다. 이러한 결과로부터 나노Al에 있어서 입경이 감소할수록 발화위험성이 증가하는 것을 알 수 있다. 나노 Al에서 입경 감소에 따라 발화위험성이 급격하게 증가하는 원인으로서는 분진 비표면적의 증가가 마이크로 크기의 Al분진보다 상대적으로 크기 때문인 것으로 판단된다.

Al이 공기 중에 존재하면 산소와의 산화반응으로 인하여 Al입자의 표면에 산화알루미늄(Al_2O_3)이 생성이 되며 연소가 쉽게 일어나지 않는다. 그러므로 Al분진이 화재나 폭발이 일어나기 위해서는 산화알루미늄 피막이 제거되어야 하며 이를 위해서는 충분한 크기의 온도조건이나 착화원이 존재하여야 한다. 산화알루미늄의 융점은 2054 °C로 알려져 있는데 [7], 연소를 위해서는 산화알루미늄 입자를 융점 이상의 온도로 올리기 위한 에너지가 필요하다. 본 연구에서는 Fig. 10에서와 같이 알루미늄 나노 분진에서는 발화온도로 추정되는 중량개시온도가 마이크로 입자경의 경우보다 감소하는 결과가 얻어졌다. Al이 가열되면 열팽창으로 인해 기존에 형성되어 있던 산화 피막이 녹으며 미 산화된 Al의 산화반응으로 발화가 일어난다. 기존의 연구에 따르면 [8], 마이크로 크기의 Al은 약 660 °C에서 산화피막 내의 Al이 고체에서 액체로 변화하면서 비체적이 증가하여 산화피막에 응력이 발생하면서 피막이 파괴되고 또한 파괴되는 응력은 산화 피막의 두께에 의존한다. 또한 나노 크기의 Al의 녹는점은 마이크로 크기 Al의 경우보다 약 30 % 이상 낮아지고 산화피막의 곡률도 커져서 동일 온도조건에서 산화피막 자체가 받는 응력도 증가하며 산화피막 내부의 Al의 부피 팽창도 높아져 산화피막 파괴 현상이 매우 낮은 온도에서 발생하게 되어 발화가 보다 쉽게 일어나는

것으로 보고되고 있다. 이와 같이 Al분진에 있어서 마이크로 크기의 경우보다 나노 크기에서 보다 쉽게 발화가 일어나는 현상은 본 연구 결과에서도 확인되었다.

VI. 결론

본 연구에서는 화재폭발사고 위험성이 높은 Al분진이 고온 분위기에 존재하는 경우의 발화위험성에 대해서 분진입경에 따른 영향을 실험적으로 검토하였다. 이를 위해 나노 및 마이크로 크기의 Al분진을 대상으로 열중량분석장치(TGA)를 사용하여 열분해 특성을 조사, 분석하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 나노 Al분진(70 nm, 100 nm)은 고온 분위기에서 초기에 중량이 감소하다가 발열 피크 발생과 동시에 급격한 중량 증가가 발생하였다. 그러나 마이크로 스케일의 Al분진(6, 15 μm)에서는 산화로 추정되는 발열과 용융에 의한 흡열이 동시에 발생하면서 중량이 증가하는 경향을 나타냈다.

(2) 동일 조건의 승온속도(5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$)에서 Al분진의 입경(70 nm, 100 nm, 6 μm , 15 μm)에 따른 중량개시온도(Temperature of weight gain)는 각각 380, 450, 540, 560 $^{\circ}\text{C}$ 로서 승온속도가 일정한 조건에서 입경의 증가는 중량개시온도의 증가로 나타났다. 이러한 결과로부터 나노 및 마이크로 크기의 Al분진에 있어서 입경감소는 발화위험성을 증가하는 요인이 됨을 알 수 있었다.

(3) 공기 중 승온속도를 5, 10, 20, 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 변화시키는 조건에서의 나노 Al분진의 중량개시온도를 조사한 결과, 입경 70 nm에서는 각각 380, 400, 410, 430 $^{\circ}\text{C}$ 로 나타났으며, 100 nm에서는 각각 450, 470, 480, 500 $^{\circ}\text{C}$ 가 얻어졌다. 승온속도의 증가에 따라 발화위험성은 낮아지는 경향을 나타냈다.

(4) Al분진 입경이 감소할수록 중량증가개시온도가 감소하는데 이러한 경향은 승온속도(5, 10, 20, 30

$^{\circ}\text{C}/\text{min}$)에 관계없이 나타났다. 이러한 결과로부터 입경의 감소가 산화반응속도에 큰 영향을 주는 것으로 판단된다.

REFERENCES

- [1] Database for Major industrial accidents, Korea Occupational Safety and Health Agency, (1988~2014)
- [2] Han, O.S., Fire and explosion characteristics of combustible nanoparticles, Occupational Safety & Health Research Institute, KOSHA, 2013-OSHIR- 590, 6-8, (2013)
- [3] Yetter, R.A., Risha, G.A., Son, S.F., Metal particle combustion and nanotechnology, *Proc. Combust. Inst.* 32, 1819-1838 (2009)
- [4] Han, O.S., Explosion Properties of Nano and Micro-sized Aluminium Particles, *KIGAS*, Vol.18, No.5, 20-25 (2014)
- [5] Kwok, Q., Fouchard, R., Turcotte, A., Lightfoot, P., Bowes, R., Jones, D., Characterization of aluminum nanopowder compositions, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 27, 229-240, (2002)
- [6] Eckhoff, R.K., Dust Explosions in the Process Industries, third ed., Gulf Professional Publishing, (2003)
- [7] Trunov, M.A., Schoenitz, M., Zhu, X., Dreizin, E.L., Effect of polymorphic phase transformation in Al_2O_3 film on oxidation kinetics of aluminum powders, *Combust. Flame*, 140, 310-318, (2005)
- [8] Richard A. Yetter, Grant Risha, Steven F. Son, "Metal particle combustion and nano technology". *Proceedings of the Combustion Institute*, 32, 1819-1838, (2009)