



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공 학 석 사 학 위 논 문

니켈코팅된 알루미늄 분말 제조공정 및
열적 산화 거동 연구



2016년 2월

부경대학교 대학원

금속공학과

우재열

공 학 석 사 학 위 논 문

니켈코팅된 알루미늄 분말 제조공정 및
열적 산화 거동 연구

지도교수 왕 제 필

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함.

2016년 2월

부경대학교 대학원

금 속 공 학 과

우 재 열

우재열의 공학석사 학위논문을 인준함

2016년 2월 26일



주심 공학박사 김 권 후 (인)

부심 공학박사 왕 제 필 (인)

부심 공학박사 김 경 태 (인)

목 차

Abstract.....	i
1. 서론.....	1
2. 이론적 배경.....	4
2.1 에너지틱 금속의 특성.....	4
2.2 에너지틱 금속의 종류.....	6
2.3 에너지틱 금속입자 제조방법.....	9
2.4 에너지틱 금속입자 활용.....	10
2.5 무전해 도금.....	14
3. 실험 방법.....	24
3.1 실험재료.....	24
3.2 알루미늄의 분말의 무전해Ni 코팅방법.....	25
3.3 Ni 코팅 된 알루미늄 특성 분석 방법.....	25
4. 실험결과 및 고찰	27
4.1 Ni코팅 된 Al분말 제조.....	27
4.2. Al분말의 입도에 따른 산화 반응성 비교.....	38
4.3. Ni코팅된 Al분말의 입도별 산화 반응성.....	43
5. 결론.....	54

Fabrication process and Thermal Oxidation Behaviors research of Nickel-Coated Aluminum Powders

Jae Yeol Woo

Department of Metallurgical Engineering, The Graduate School
Pukyong National University

Abstract

Aluminum powders with average diameters of 24, 45, and 75 μm were homogeneously coated with nickel through an electroless plating process. The effect of the nickel coating on the thermal oxidation behavior of aluminum powders was clearly confirmed by observing the variation of the weight gain during a thermal gravimetric analysis in an air atmosphere. The results obtained from differential scanning calorimetry showed that the exothermic enthalpy values of aluminum powders increased significantly with a decrease in the powder size from 75 μm to 25 μm . Furthermore, the nickel-coated aluminum powders exhibited much higher exothermic enthalpy values than those of pure aluminum powders. It was found that nickel coated onto aluminum powders plays an important role as a protective layer to prevent pure aluminum powders from surface oxidation while also providing exothermic heat through a self-propagating high-temperature synthetic reaction between the nickel and the aluminum. These results indicate that nickel coating should be considered to achieve high reactivity in aluminum powders for energetic applications.

Key Words: aluminum, powder processing, coating, thermal oxidation

1. 서론

에너제틱 물질(Energetic Materials)은 외부의 에너지가 주입되면 내부에 가지고 있던 화학적 에너지를 급격하게 열에너지로 방출하는 물질로서 고체 로켓의 추진제(propellents), 폭발물(explosives), 연소기폭제(initiator) 등 국방 및 민수용 소재에 광범위 하게 사용되는 재료이다. 표1에서 나타낸 바와 같이 에너제틱 물질 중에 가장 대표적인 재료가 Al이며 산소와 반응 시 산화 특성이 매우 높고 산화 속도 또한 빨라 높은 발열 반응이 나타나는 특징이 있으며 가격 또한 다른 금속에 비해 경제적이어서 활용 가치가 높은 고반응성 금속으로써 분말의 형태로 응용이 되고 있다. 그러나, 알루미늄의 경우 입자표면에 3~5nm 두께의 산화막이 형성 되어 있어 그 자체로는 산소와의 반응은 표면의 산화막이 제거되어야 가능하다[1]. 알루미늄 분말 표면의 산화막이 제거 될 경우 알루미늄 분말의 반응성은 확보할 수 있으나 취급 안정성 문제가 대두되고 있다. 이를 해결하기 위해 해외에서는 많은 연구들이 수행되고 있지만 대부분 기술 특성상 군사용 목적으로 활용되고 있어 기술 보안을 위해 공개되어 있지 않다. 국내에서는 연구 초기 단계로서의 실험이 제한적인 곳에서 이루어졌는데, 마이크론 크기의 알루미늄 표면의 산화막을 제거하고 Ni을 증착하는 방법으로 점화촉진을 정성적으로 확인하는 연구가 수행되고 있다.[2]

본 연구에서는 고반응성 알루미늄의 취급 안정성 및 점화성 향상을 위해 많은 연구에서 보고 하였듯이 입자 표면 코팅을 통한 방법에 주목하였다. 일부 선행연구에서는 유기물인 테프론 코팅을 알루미늄 분말의 크기를 변화시킴에 따른 테프론 코팅의 유효성을 일부 밝혀내기도 하고

테프론 코팅에 관련된 결과를 최근까지도 고체로켓용 추진체등에 사용을 위하여 테프론 사용의 타당성을 검토한 결과를 내어놓아 점화효율을 일부 향상시키기도 하였다. 그리고 대부분의 선행 연구에서는 유기물이 아닌 금속계 전이금속 무기물 소재인 Ni을 Al표면에 코팅하는 연구가 발표 되고 있다. μm 단위의 Al 금속 분말에 다양한 두께로 니켈을 코팅하여 점화 및 발열 특성을 확인한 바가 있다. 실제로 알루미늄과 니켈이 상호반응 시 자전열합성 반응(SHS)에 의한 소결반응을 통하여 또 추가적인 발열이 기대되는 것을 확인 하였다. 또한 니켈 코팅의 특징으로 인하여 자연 상태의 알루미늄산화막인 알루미나와 달리 다공형태로 인한 열 출입이 용이하고 높은 부식저항력으로 인해 초기 점화 및 연소 반응 시 알루미늄의 열화에 의한 산화를 방지한다. 또한 미국의 NASA의 경우 니켈 코팅된 소재를 사용한 로켓용 고체추진체 등의 연료로서의 가능성이 보고되고 있다.

Al분말 표면에 Ni소재가 균일하게 코팅되어 있다면 Al표면의 산화 방지를 할 뿐만 아니라, 산화 반응 시 추가적이 Ni-Al의 반응을 유도 할 수 있는 장점이 기대된다. 하지만 Al분말 표면에 Ni소재를 균일하게 코팅하여 에너지 분야에 사용되는 연구는 현재까지도 크게 보고 되고 있지 않다. 따라서, 본 연구에서는 각각 $25\mu\text{m}$, $45\mu\text{m}$, $75\mu\text{m}$ 입도 사이즈를 가지는 Al분말을 활용하여 입도별로 산화반응속도와 경향을 상대비교 하였다. 특히 Al분말 표면 산화막을 화학적 공정으로 제거함과 동시에 표면 안정화를 위하여 분말 표면에 Ni을 코팅하는 연구를 수행 하였다. Ni코팅 된 Al분말 소재를 제조하고 XRD 화학종 분석을 수행하여 Ni코팅여부를 확인하였고, 또한 SEM/EDS 분석을 통해 Al 입자에 Ni코팅 정도를 정성적으로 확인하였으며, TEM SAED패턴 HR 격자 이미지

를 통하여 Ni이 Al분말 표면에 코팅되어 있는 것을 확인하였고, TGA/DSC분석을 통하여 평가하였다. 그 결과 Ni코팅 된 Al분말은 Ni 첨가에 의하여 Al분말의 표면 산화막(Al_2O_3) 생성이 억제되었고, Ni첨가에 의하여 Al분말의 산화반응성을 향상시킬 수 있음을 확인하였다. 이로부터 Al의 분말 입도에 상관없이 균일하게 Ni코팅이 가능하며 Al/Ni가 서로 반응하여 SHS(자연열합성반응)으로 인해 추가적인 반응열을 기대할 수 있다는 것을 확인하였고, Al분말의 입자 사이즈가 작아질수록 점화 및 연소특성이 향상 되는 것을 확인하였다.



2. 이론적 배경

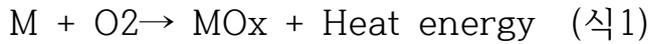
2.1 에너지틱 금속의 특성

2.1.1 에너지틱 금속의 개념 및 정의

대부분의 물질은 산화반응을 통해 산소와 반응하여 에너지를 방출한다. 대표적인 물질은 탄소를 예로 들 수 있으며 탄소는 대표적인 산화반응인 연소반응에 의해 자신은 CO_2 로 변하고 열에너지를 방출한다. 이와 같이 금속 또한 반응 속도가 느리거나 빠르거나의 차이만 있을 뿐이지 식 1과 같이 산소와 만나면 산화반응을 일으키며 특정한 열에너지를 방출한다. 에너지를 방출하는 특성에 따라 사용되는 용도가 다르기는 하지만 산화 반응 시 높은 에너지를 방출할 수 있는 금속은 베릴륨(Be), 붕소(B), 알루미늄(Al), 마그네슘(Mg), 리튬(Li) 등이 있으며 이러한 금속들의 산화 발열량은 Table 1에 자세하게 나타내었다.

Table 1 Chemical composition of specimen(wt. %)

Metal	Density (g/cm^3)	Mass Energy Density [kcal/g]	Volume Energy Density [kcal/ cm^3]
Be	1.85	8.62	16.0
B	2.35	4.50	10.5
Al	2.70	3.61	9.7
Mg	1.74	3.12	5.4
Li	0.53	7.59	4.0



여기서 M:금속

Table 1은 산화반응 시 발열량이 높아 에너지틱 소재로 사용되고 있는 금속에 대해 무게를 기준으로 하는 발열량(Mass Energy Density; M.E.D)과 부피를 기준으로 하는 발열량 (Volume Energy Density; V.E.D)을 보여준다. Table 1에서 보면 M.E.D 및 V.E.D 모두 Be이 가장 높게 나타났으나 Be은 인체에 암을 유발하는 치명적 유해성을 지니고 있어 일반적으로는 추진체나 특별한 열 또는 빛 에너지를 얻기 위한 연료로 잘 사용하지 않는다. B의 경우는 충분한 산화 발열량을 가지고 있어 연료로 사용이 충분한 금속소재라 할 수 있다. 특히 초기 발화가 잘 이루어지지 않고 산화속도 또한 다른 금속에 비해 느려 추진연료로 사용하기에는 적합하지 않을 수 있으나 화석연료와 혼합하여 열에너지를 발생시키는 에너지원으로 사용하기에 가능성을 지닌 금속소재라고 할 수 있다. 또한 Li은 산화 발생되는 에너지가 매우 높지만 원자량이 너무 작아 충분한 에너지를 발생시키기 위해서는 비교적 큰 부피의 Li이 사용되어야 한다. 상기 3종류의 금속은 가격이 비싸서 추진 및 폭발과 같이 특별한 용도의 에너지원으로 사용이 가능할 수는 있으나 일상생활의 에너지원으로 사용하기에는 경제적인 한계가 있는 것이 사실이다. 이러한 면을 종합적으로 고려해 보면 Al과 Mg이 산화반응을 통해 에너지를 발생시키는 에너지틱 금속소재로 가장 적합하다고 보고되고 있다. 여기서 Mg은 산화 에너지 발생 경로가 열에너지 보다는 빛에너지로 발생되는 율이 훨씬 커서 추진 및 폭발제와 같은 열에너지 발생용

금속소재라기 보다는 조명탄 등과 같이 빛 에너지원으로 활용되는 경우가 많다 반면 Si은 산화시 발생하는 에너지 중 많은 양이 열에너지로 발생되며 또한 그 속도 또한 매우 빨라 폭발 및 추진력을 필요로 하는 로켓 등의 무기 또는 우주선 등의 추진연료로 사용되는 금속소재 이다.

2.2 에너지틱 금속의 종류

2.2.1 Be(Beryllium)

Be은 산소와 매우 격렬하게 반응하여 높은 에너지를 방출하는 금속이다. 그러나 Be 표면에 존재하는 산화막으로 인해 산소가 쉽게 산화막 내부의 순수한 Be과 접촉할 수 있는 기회가 적기 때문에 Be 입자가 외부에 직접 노출되어 있어도 쉽게 격렬한 산화반응이 발생하지 않는다. 하지만 외부에서 발화에 필요한 에너지가 공급될 경우 매우 격렬한 산화반응이 일어나 Beryllium oxide 및 Beryllium nitride가 형성된다. 그러나 외부에는 Beryllium을 발화시킬 수 있는 정전기와 같은 에너지원이 많이 존재하므로 보관 시에는 반드시 안전한 표면처리 또는 산소가 포함되지 않은 용매에 보관하는 것이 바람직하다. 또한 앞에서 언급했듯이 Be은 인체 유해성이 매우 높아 가능한 인체노출은 최소화 하는 것이 바람직하다[3].

2.2.2 B(Boron)

B 또한 산소와 반응하여 매우 높은 열에너지를 방출하는 금속이며 산소와의 반응도 매우 격렬하다. 그러나 B은 상온에서 공기 중에 노출되는 것만으로는 산화반응이 발생되지 않으며 특정 온도 이상이 되고

산화반응에 적절한 온도가 되어야만 발화가 일어나며 그로인해 격렬한 산화반응이 시작되어 높은 열에너지를 발생하고 그 부산물로 B_2O_3 가 만들어진다.[4] 그러므로 B을 입자상태로 안전하게 보관하는 방법으로는 B 입자가 발화하지 않도록 낮은 온도에서 보관하는 방법만으로 가능하기 때문에 비교적 취급이 간단한 소재라 할 수 있다. 그러나 위에서 언급했듯이 B은 초기 발화가 잘 일어나지 않기 때문에 폭발 및 추진연료 보다는 안정하게 열에너지를 필요로 하는 곳에 열에너지 공급용 연료로 상용되는 것이 바람직하나 가격이 비싸서 100% B을 연료로 사용하기에는 경제적 부담이 되는 것이 사실이며 B입자와 화석연료를 혼합하여 사용하는 것이 오히려 바람직할 수 있다.

2.2.3 Al(Aluminum)

Al은 산화특성이 매우 높을 뿐만 아니라 산화속도 또한 매우 빨라 무기 또는 우주선 등의 추진체용 고체연료로 사용되는 금속소재이다. Al은 산화특성이 매우 높지만 Al 표면에 약 5~10nm 두께의 산화막이 매우 견고하게 형성되어 있어 대기 중에 노출되어도 주변 환경의 산소와 이미 형성되어 있는 산화막을 쉽게 뚫을 수 없어 자연적 산화 폭발반응이 일어나지 않는다.[5-9] 전기 등과 같은 외부 발화인자가 있을 경우는 Be과 같이 쉽게 발화하여 폭발과 같은 격렬한 산화반응이 유도될 수 있어 에너지원으로 그 활용도가 높다고 할 수 있지만 다르게 이야기 하면 폭발의 위험성이 높은 에너지 금속소재라 할 수 있다. 그러므로 Al을 탄화수소를 대체할 금속연료 소재로 활용하기 위해서는 반드시 산화 폭발의 위험성을 최소화할 수 있도록 Al 입자의 표면을 안정화시키는 작업이 반드시 필요하다.[5][6][10-12]

2.2.4 Mg(Magnesium)

Mg는 알칼리토금속으로 산소와 매우 격렬하게 반응하는 금속으로 폭발의 위험성이 매우높은 금속이다. Mg 또한 Al과 같이 공기 중에 노출이 될 경우 표면에서부터 산화반응이 일어나 얇은 산화막으로 감싸이는 형태로 존재하게 된다. Al은 산화반응을 통해 발생하는 에너지가 대부분 열에너지로 방출되지만 Mg의 경우는 상당량이 빛에너지로 방출되어 추진체 보다는 조명탄과 같은 분야의 제품에 주로 사용된다. Mg 역시 표면에 산화막이 존재하여 공기 중에 노출되어도 비교적 안정하나 외부 발화인자가 존재할 경우 격렬하게 폭발할 수 있어 매우 신중하게 보관하고 다루어져야 한다.[13]

2.2.5 Li(Lithium)

Li는 대표적인 알칼리금속으로 산소 및 물과 매우 격렬하게 반응하는 금속이라 할 수 있다. 그러므로 Li의 안정화를 위해서 대부분 다른 물질과 반응된 화합물로 존재하게 되며 그 물질은 대부분 극성이 커서 극성용매에 쉽게 분해되어 물과 은 용매에 녹일 경우 분해된 Li이 물과 격렬하게 반응하여 폭발하는 위험이 존재한다.[14] 그러므로 Li을 에너지 저장 소재로 활용하는 것을 에너지면에서는 매우 효과적인 방법으로 볼 수 있지만 취급의 안정성과 경제적 측면에서 보면 적합한 금속연료 소재로 보기에선 적당하지 않다고 할 수 있다. 또한 최근 Li은 이차전지의 핵심 원료로 사용되고 그 사용량도 매우 증가하는 추세에 있으므로 단순한 연소과정을 거쳐 열에너지를 이용하는 것 보다는 재활용이 가능한 신재생 에너지 분야에 활용하는 것이 더욱 효과적일 수 있다.

2.3 에너지 AI금속입자의 제조 방법

2.3.1 Aluminum(Al) 제조 방법

Aluminum(Al) 입자의 제조는 다른 여러 종류의 입자 제조방법과 같이 크게 물리적인 방법과 화학적인 방법으로 구분되어 이루어진다.

[7]. 대표적인 물리적 방법으로는 파쇄 및 밀링공정을 통한 제조방법과 가스아토마이징(gas atomizing) 공정을 통한 방법이 있다.

파쇄 및 밀링 공정을 이용하게 되면 비교적 공정은 간단하나 제조시간이 많이 걸리며 외부 충격에 의해 산화특성이 높은 Al입자의 폭발위험성이 매우 커서 최근에는 거의 사용하지 않는 방법이다. 반면 가스아토마이징 공정은 비교적 금속의 녹는점이 낮은 Al을 용융한 후 오리피스 타입의 분사판을 통해 하부로 흘러내리게 하며 주변의 노즐에서 강한 압력으로 질소 및 아르곤과 같은 안정한 가스를 공급해줘 Al 용융물이 분무되고 냉각되도록 하여 약 5~30 μm 크기의 Al 입자를 만들어 낸다. 또한 최근에는 Al 나노입자 제조도 이루어지고 있다.

2.4 에너지틱 금속입자의 활용

2.4.1 로켓 및 우주 발사체 추진용 연료

에너지틱 금속입자 중 Al은 로켓 및 우주 발사체 추진용 핵심 고체연료로 사용되고 있다. 로켓 및 우주 발사체 추진용 고체연료는 약 18~20 질량%의 Al입자와 약 50 질량% 산화제 그리고 나머지 약 30 질량%의 성형을 위한 폴리머와 혼합되어 만들어지고 있으며 이때 사용되는 Al입자는 대부분 가스아토마이징 공정을 통해 제조된 입자 표면이 passivation 기술을 통해 특수 표면처리되어 안정화가 확보된 5~30 μm 크기의 것이 이용된다.

2.4.2 열전지용 발열체

열전지 (thermal battery)는 대부분 장기간 저장하다가 원하는 시점에 즉각적으로 동작 시켜야하는 조종사 탈출용 시트, 미사일, 어뢰, 지뢰, 신관, 포탄 등 군사용 장비에 필요한 전원을 공급하는데 사용된다. 일반적으로 열전지는 고체 전해질을 화약열원으로 녹여서 활성화시키는 비축전지를 말한다. 전해액 활성화식 비축전지가 주로 액상의 전해질을 전극부와 분리하여 보관하는 방식을 채택하고 있는 것과는 달리, 활성화식(heat-activated) 비축전지인 열전지는 고체전해질이 동일한 전극

부 조립체 내에 위치하고 있어서, 전지의 제조와 제조공정이 상대적으로 단순하고 또한 신뢰성도 탁월하다. 비상시에만 사용되는 유도탄 및 전투기 조종사 탈출용 시트 등에 적용하기 위해서는 오랜시간 방전되지 않고 열전지 성능을 그대로 보존하는 기술이 필요하다. 그러므로 열전지에서는 전해질을 상온에서는 고체상태로 보존하다가 비상시 온도를 높여 전해질을 녹여 상태로 전환하는 기술이 매우 중요한 기술이며 이렇게 비상시 전해질을 액체로 만들기 위해 열을 발생시키는 발열체로 Fe 입자와 KClO₄ 산화제가 약 84:16의 혼합비로 혼합되어 펠렛 (pellet) 상태로 만들어져 이용된다 [15]

2.4.3 화력발전용 연료소재

상기 두 가지 분야는 현재 활용이 되고 이는 기술분야라면 앞으로 설명하는 분야는 아직까지 활용기술이 확립되지는 않았지만 활용 가능성이 높은 분야라 할 수 있다. 발열량이 높은 금속입자의 경우 연소에 필요한 적절한 산소공급만 이루어지면 어디서나 연소반응을 일으켜 열 에너지를 꾸준히 안정적으로 발생할 수 있다. 그러므로 강이나 바다 속에서 금속구조물을 제조할 때 충분한 열에너지를 발생할 수 있는 에너지 제틱 금속입자는 수중 접합용 소재로 활용 가능성이 매우 높을 것으로 기대된다. 그러나 고열량 금속소재에 대해서는 수중 접합용 소재로 활용 가능성이 매우 높다는 보고는 있지만 아직까지 현실화된 연구나 기술 보고는 없는 상태이다. 또한 Al 입자의 연소산화 반응 시 발생하는 열에너지는 온도로 환산할 경우 약 3000K로 온도가 매우 높아 웬만한

금속소재는 쉽게 녹일 수 있다. 실제로 AI 나노입자를 디젤 등에 분산시켜 로켓 및 우주 발사체의 액체연료로 사용할 경우 연소 후 발생하는 열에너지에 의한 온도가 매우 높아 발사체 노즐이나 외부 용기를 고온으로부터 보호하는 기술이 매우 중요한 기술이라 보고될 정도로 매우 높은 열에너지가 발생한다. 그러므로 이러한 고온의 열에너지는 금속 절단 및 가공 등에 활용할 경우 매우 효과적이면서도 짧은 시간에 절단 및 가공이 가능하리라 판단된다. 이러한 활용기술 또한 가능성만 제기되어 있는 상황이라 구체적인 기술을 소개하기 어려워 화학적으로 만들어진 AI 입자를 AI호일위에 올려놓고 인위적 에너지를 가하는 실험을 수행한 결과 산화막이 형성되어 있는 고온에서도 용해가 일어나지 않는 AI 포일이 순간적으로 용해되어 구멍이 뚫리는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과를 볼 때 에너지틱 금속 입자의 수증접합 및 금속 가공용 연료소재로 활용이 충분히 가능할 것으로 기대된다.

2.4.4 수증접합 및 금속가공용 소재

로켓 및 우주 발사체 액체연료로 활용가능성이 있는 AI 나노입자가 분산되어 있는 디젤연료는 발열량이 매우 높아 화력발전용 연료로 활용할 경우 그 활용성이 매우 높을 것으로 생각할 수 있다. 특히 로켓 추진용으로 만들어진 AI 나노입자가 디젤에 분산되어 있는 연료 연소 시 약 3000K 온도의 열에너지가 발생되므로 이를 증기발생에 사용할 경우 매우 효과적일 수 있다. 그러나 AI 입자가 분산되어 있는 디젤의 연소 시 너무 높은 온도의 분위기가 조성되어 노즐 및 챔버 등이 충분한

내열특성이 갖춰진 소재로 만들어져야 가능할 수 있는 기술이며 폭발 등의 위험성 등에 대한 대비책이 반드시 마련되어야 활용이 가능한 기술이라 할 수 있다.

2.4.5 신재생 에너지 발전소재

앞의 활용분야는 모두 연소를 통해 발생하는 열에너지를 이용하는 기수인 반면 본 기술은 Al입자를 이용하여 알칼리성 물속의 수소를 분리하여 연료로 사용하는 기술이라 할 수 있다. 좀 더 구체적으로 설명하면 Al 입자를 알칼리수에 넣어주면 Al입자 표면 산화막이 녹아내려 순수한 Al과 OH기가 반응하여 $Al(OH)_3$ 가 만들어지고 그로인해 물에 존재하던 수소가 분해되어 가스로 배출된다. 이때 발생하는 수소의 양은 순수한 Al 1g당 1.3리터가 발생하게 된다. 이러한 면을 고려할 때 연료전지에 필요한 수소공급을 위해 무거운 수소탱크를 가지고 다니는 것보다 Al과 물을 반응시켜 수소를 발생시키고 이를 연료로 사요하는 것이 보다 효율적일 수 있다. 그러나 이 공정을 통해 발생하는 수소는 발생 속도 및 압력 제어가 쉽지 않아 아직까지는 연료전지 시스템에 직접 사용할 정도로 충분히 연구되어 있지 않은 상태이다.

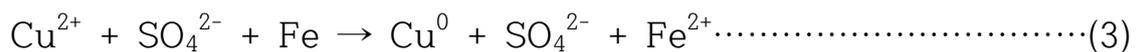
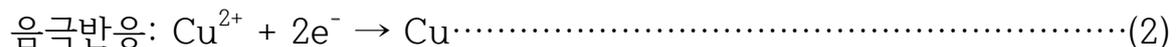
2.5 무전해 도금

2.5.1 무전해 도금의 분류

무전해 도금(Electroless Plating)은 외부에서 전류를 흐르게 하지 않고, 용액중의 금속이온을 환원 석출시켜 피도금체의 표면에 도금피막을 만들게 하는 방법으로 다음과 같이 구분 할 수 있다.

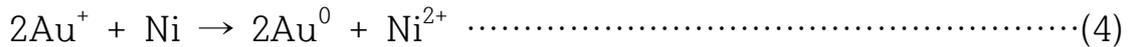
(1)치환도금

전기 화학적으로 이온화 경향이 큰 금속염 용액 중에 이온화 경향이 작은 금속을 담그면 간단한 화학 반응에 의해 거칠고 밀착이 나쁜 도금을 얻을 수 있다. 이것은 도금하려는 금속과 소재 금속 사이의 교환에 의해 반응한다. 소재 금속이 용액 안으로 용해되고, 그 몰수에 비례해서 유리되는 전자에 의해 소재 금속 위에 석출하게 된다. 치환도금의 예로 황산구리 용액에 철 시험편을 담그면 식 (1)과 같이 전기 화학적으로 낮은 철이 용해되고, 동시에 식(2)와 같이 용액 중의 구리 이온이 금속으로 철 재료에 석출 하며, 전체 반응은 식 (3)과 같다.



(Cu⁰는 금속 구리이다.)

염화금이나 시안화금 용액 중에 활성화된 니켈도금 시험편을 담그면 식(1-4)와 같은 반응으로 시편위에 금이 석출 된다.



(소재 표면의 Ni이 환원제로 작용)

치환 도금은 소재 표면이 도금 막으로 완전히 덮히면 반응이 전지해서 단원자층에 가까운 얇은 도금만 가능하다. 위 반응의 구리도 철의 표면이 모두 덮히면 반응은 더 이상 일어나지 않으며, 이 때 석출하는 구리 피막은 1~3 μm 이다. 치환 도금은 침지 도금이라고도 하며 비싸지 않고 우수한 피복력과 도금하기 어려운 표면에 도금이 가능하며, 튜브의 내부 또는 전기 접촉이 어려운 소재에 적용되고 있으며, 치환 도금의 용도는 플래시(flash) 전기 도금의 대체로 장식 목적, 철선 같은 제품의 드로잉(drawing)작업 때 금속윤활 등에 사용된다. 실용적으로 구리, 황동, 카드뮴, 금, 납, 니켈, 팔라듐, 백금, 로듐, 루테튬, 은, 비소, 주석, 아연 등을 철, 알루미늄, 구리소재에 도금을 한다.

(2)접촉 도금(contact plating)

접촉 도금은 치환 도금같이 종류가 다른 금속 사이의 전위차를 이용하는 방법이다. 구리 합금 소재 위에 주석도금 할 때가 그 예로 볼 수 있으며, 주석염 용액 중에서 구리합금과 아연을 접촉시켜 국부 전지를 만들고, 음극인 구리합금에 주석을 석출시키는 방법이다.

(3)비촉매 화학도금

거울을 만드는 방법, 보온병의 유리나 플라스틱 등의 부도체를 전도체로 만드는 은거울 반응이 환원도금을 잘 설명한다. 질산은-암모니아의 은 용액에 포르말린 또는 포도당 용액의 환원제를 혼합해 도금액을 만든다. 유리 표면을 염화제1주석 용액에 담가서 감수성화한 뒤 은 도

금액을 분무하면 표면에 은 도금막이 형성된다. 이 방법으로 얻은 Ag 피막은 치환도금과 같이 단원자 층에 가까운 얇은 막이어서 일회성으로 사용된다.

(4)자기 촉매 화학도금, 화학 환원도금)

환원제에 의해 도금 용액 중에 있는 금속의 이온이 환원 되어 소재 위에 석출된다. 도금 두께는 화학 환원 반응에 따라 증가해서 촉매가 필요하다. 이 촉매는 결국에는 금속으로 석출되기 때문에 자기 촉매형 환원 도금이라고 한다. 환원제의 공급과 도금액의 조성이 일정하게 유지된다면 반응은 계속되어서 두꺼운 도금이 가능하다. 무전해 도금은 환원제를 사용해서 연속적으로 금속을 석출시키기 때문에 자기 촉매 도금(auto catalytic deposition)이라고 한다. 또 무전해 도금은 자기화학형 환원도금, 자동 촉매도금(auto catalytic plating) 또는 화학 도금(chemical plating)이라고도 한다.

무전해 도금은 전자 제품인 메모리 디스크, 부도체 소재의 도금 및 경질 크롬을 대신 하는 철강 소재에 무전해 니켈, 사무기거나 컴퓨터 부품의 도금 그리고, 프린트 기판의 스루 홀 도금에서 중요한 역할을 담당하고 있다. 내마모성과 내식성을 목적으로 하는 공업용 도금에 응용되고 있다.

2.5.2 무전해 도금의 성분

무전해 도금은 도금액 중에 포함된 환원제의 산화 반응으로 생성되는 전자에 의해 금속 이온은 환원되고 금속 피막으로 석출된다. 도금액 중

에는 산화제인 금속 이온과 환원제가 공존해 열역학적으로 그다지 안정한 계가 아니다. 따라서 금속염 환원제의 주성분 외에 금속 이온을 안정화시키기 위하여 착화제, pH의 변동을 작게 하기 위한 완충제 및 도금액의 자연 분해를 방지하기 위한 안정제 등이 첨가된다.

(1) 금속염

도금하려는 금속 소재에 석출되는 금속을 포함한 염이다. 무전해 니켈도금에서 사용되는 니켈염으로는 황산염, 염화물이 일반적이고 그 밖에 아세트산염, 탄산염, 술파민산염 등이 사용된다.

(2) 환원제

금속 이온을 금속으로 석출하기 위해 전자를 공급해 주는 약품으로 무전해 니켈 도금에서는 차아인산나트륨, 디메틸아민보란, 수소화붕소나트륨, 히드라진 등이다.

무전해 니켈도금에서 사용되는 환원제는 다음의 특성을 갖춰야 한다.

- ① 금속이온의 환원 전위 보다도 낮은 환원 전위를 갖고 있을 것.
- ② 도금액의 자연 분해를 방지하는 것으로는, 용액 중에 들어있는 환원제의 산화 속도가 작고, 촉매 활성인 표면 위에 큰 산화 속도를 가질 것

실용적으로는 차아인산나트륨 및 디메틸아민보란 (DMAB)이 환원제로 사용되고 있다. 도금할 금속의 종류에 따라 환원제의 종류 및 사용되는 pH영역이 다르므로 환원제의 산화반응에 대해 촉매 활성이 없어 무전해 구리도금의 환원제로 사용하지 않는다. 촉매 활성의 관점에서,

무전해 구리도금에는 포름알데히드가 환원제로 사용되지만, 산성 영역에는 산화 속도가 작아서 알칼리성 도금액이 사용된다. 무전해 니켈도금에서는 차아인산염 및 디메틸아미보란이 산성에서 알칼리성 영역의 환원제로 사용된다. 또, 수소화붕소나트륨(NaBH_4)은 산성 영역에서는 가수분해해서 강알칼리성 영역에 사용된다. 이렇게 무전해 도금에서는 환원제, 착화제 및 pH의 선택이 중요하다.

(3)완충제

무전해 도금에서는 도금 반응의 진행에 따라 금속 이온이 감소하고, 금속 이온 석출에 따라 수소 이온이 증가해 도금액의 pH를 낮게 한다. pH가 낮아지면 환원 반응 활성에 영향을 미치며 도금 속도가 늦고, 도금 피막의 조성 및 형상을 변화시켜서 이런 현상을 억제해야 한다.

그래서 도금액에는 pH완충제가 첨가된다. 보통 구연산나트륨, 아세트산 나트륨 등의 옥시카본산 계통과 붕산, 탄산 등의 무기산 등 모두 해리 상수가 작은 것으로 유기산, 무기산과 알칼리염이 사용된다.

무전해 니켈 도금은 반응 진행에 따라 니켈 이온이 감소하고 환원제의 산화 반응에 의해 수소 이온 농도가 커지고 도금액 pH가 낮게 된다. 낮은 pH가 도금 반응의 구동력이나 속도를 떨어뜨려, 도금 피막의 조성 및 형상에 영향을 끼쳐서 pH의 변동을 적극 방지해야 한다. 이런 까닭에 도금액에는 반드시 완충제가 첨가된다.

pH완충제는 보통 약산과 그 알칼리 금속염과의 혼합 용액이 사용되며, pH값과 완충용량은 식(5) 및 (6)과 같다.

$$\text{PH} = \text{pK} + \log\frac{[\text{염}]}{[\text{염산}]} \dots\dots\dots(5)$$

$$\text{완충 용량} = 2.3 [\text{H}^+] \cdot K \cdot C / ([\text{H}^+] + K)^2 \dots\dots\dots(6)$$

여기서는 K는 약산의 산해리 상수, p는 그 농도, []는 성분 농도이다. 예로써 도금액이 pH 4~5로 유지하기 위해서는 K가 $10^{-4} \sim 10^{-5}$ 의 약산 또는 그 알칼리 금속염이 알맞은 농도가 되도록 첨가한다. 따라서 실제로 사용되는 유기산으로 폴리카르본산, 옥시카르본산, 등은 완충제 작용 이외에 착화제로서 작용하는 것이 있다. 간단한 완충제로서 아세트산으로 대표되는 모노카르본산 또는 그 알칼리 금속염을 사용하는 경우가 많다.

(4) 착화제

무전해 니켈도금 중에서 수산화나트륨을 사용하는 도금액은 pH조정제로만 작용해 침전이 생겨서 사용할 수 없게 된다. 그러나 암모니아성 알칼리를 사용하면 수산화암모늄이 착화제와 pH조정제로 작용해 니켈의 암모늄착염을 만들어 침전되지 않는다.

산성 니켈도금액은 니켈 이온의 침전 문제가 없지만 환원 석출 반응이 진행되면서 아인산 이온이 축적되어 일정 온도 이상에서 아인산니켈의 침전이 생기는 때가 있다. 이런 현상을 방지하고 도금액을 장시간 사용하기 위해 아인산니켈 이온의 생성을 막아 유리 인산니켈 이온 농도를 낮게 해야 한다. 이 때 사용하는 것이 착화제다. 착화제는 니켈 착이온을 만들며 구연산나트륨, 에틸렌글리콜, 주석산나트륨 외에 아세트산, 글리콜산, 구연산, 주석산 등의 알칼리염, 티오글리콜산, 암모니아, 히드라진, 트리에탄올아민, 에틸렌디아민, 글리세린, 피리딘 등이 있다. 무전해 니켈도금액 중에 니켈 이온과 안정한 가용성 착체를 형성하는

것이 사용된다. 무전해 니켈도금이 사용되는 착화제로 니켈착체 안정도 상수가 있다. 구연산을 예로 그 작용 기구에 의해 설명하면 0.1 mol/ℓ 황산니켈 수용액에 수산화나트륨을 첨가하면, pH6 부근에서 수산화니켈이 침전한다. 따라서 이것에 0.21mol/ℓ 구연산을 혼합하면 수산화니켈의 침전은다시 용해한다. 니켈 이온 존재 형태는 Ni^{2+} , $NiHL$, Ni^{-} 이고, pH2 이하에는 Ni^{2+} 가, pH3~4에는 $NiHL$ 이 pH5 이상에는 NiL^{-} 이 형성되어서 유리 Ni^{2+} 농도가 낮아지고, 평형 전위가 낮은 방향으로 이동하여 니켈도금이석출되지 않게 된다. 이런 형태로 EDTA와 같은 안정한 착화제를 과잉으로 사용하는 경우에는 유리의 Ni^{2+} 농도가 극단적으로 낮아지기 때문에 니켈이 석출되지 않게 된다. 이러한 착화제는 유리 Ni^{2+} 농도를 낮추어서 수산화니켈의 침전 생성을방지하고 도금액의 안정성을 향상시킨다. 또 차아인산염 산화 때 생성한차아인산염과 니켈 이온이 결합해서 아인산니켈로 침전하는 것을 막는 역할도 동시에 하게 된다.

(5)안정제

안정제는 도금할 소재 표면 외에는 환원 반응이 일어나는 것을 억제하기위한 것이 목적이다 무전해 도금에서는 용액 내에 분말 형태의 금속 미립자가 석출해 도금액이 불안정하게 된다. 이런 미립자는 환원 반응의 촉매로 활동해 결국 도금액의 분해를 유도하게 된다. 금속 미립자는 흡착성이 강해서 티오요소 등의 촉매독으로 작용하는 납 화합물이나 납 이온을 미량첨가해서 흡착시켜 촉매활성을 낮게 하면 도금액분해가 억제된다. 또 침전물이 환원제와 반응해 수소가스가 심하게 발생하는 것을 막는다.

(6)개량제

도금 피막의 상태를 양호하게 하기 위해 첨가한다. 광택을 위해 사용하는 광택제와 소재와의 접촉을 좋게 하는 습윤제가 있다. 일반적으로 계면 활성제를 미량 첨가하여 사용하며 첨가량이 너무 많으면 표면의 촉매성에 영향을 미쳐서 반응을 제어하게 된다.

(7)촉진제

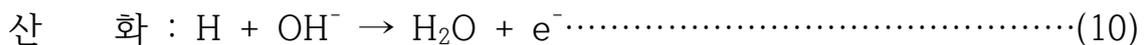
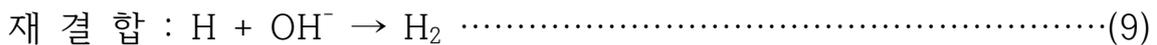
도금 속도를 촉진하고 수소 가스 발생을 억제시켜 금속 석출 효율을 좋게 하기 위한 것으로 미량 첨가한다. 황화물, 플루오르화물이 사용된다.

2.5.3 무전해 도금의 석출반응

무전해 도금은 금속의 석출과 환원제의 산화가 동시에 일어나는 조건으로 반응이 진행된다.

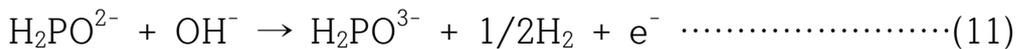
무전해 도금의 석출 반응은 혼성 전위론에 의해서 해석하고 있다. 주석산염은 착화제로 포름알데히드를 환원제로 무전해 구리 도금에 의해서 분극곡선을 측정한다. 무전해 도금 반응을 금속의 음극 석출과 환원제가 양극에서 산화하는 동시 반응으로 하고, 혼성 전위론으로 부터 해

석했다. EDTA를 착화제로 하는 무전해 구리 도금의 반응에 혼성 전위를 적용해서 혼성 전위에 의한 교환 전류 밀도가 도금 속도에 대응하는 것을 확인했다. 무전해 도금에는 환원제의 산화 반응에 의해서 금속 이온의 환원에 필요한 전자가 공급되며 그 반응은 다음과 같다.

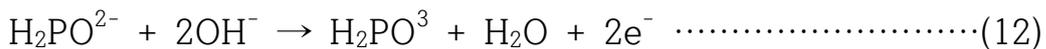


환원제의 산화 반응에는, 식 (7)의 수소 제거 반응으로 생성하는 라디칼(R)에서 식(8)과 같이 전자가 방출된다. 식 (7)로 생성한 수소 원자가 식(9)와 같이 재결합해서 수소 가스로서 떨어져 나가거나 식(10)와 같이 물로 산화된 것은 전극 촉매와 관련되고. 석출 한 금속의 종류에 의해 결정된다. 무전해 도금에 사용된 KBH_4 , DMAB, N_2H_4 , NaH_2PO_2 와 같은 환원제의 산화반응은 식(7)로 생성될 수소가 결합에 의해 수소 가스로 되지만, 다음에 물 또는 산화된 것에 의한 산화 반응은 식 (11), (12)와 같다.

차아인산염



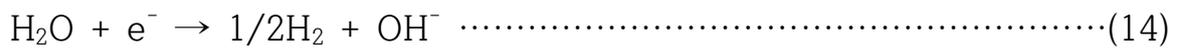
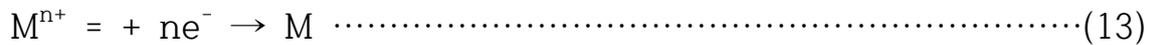
$$E_0 = -1.84 \text{ V}_{\text{vs}} \text{ NHE}$$



$$E_0 = -1.33 \text{ V}_{\text{vs}} \text{ NHE}$$

이러한 환원제의 산화반응에 의해서 전극에 전자가 공급되면 전위는 낮은 방향으로 이동하고, 금속 이온이 환원 된다.

국부 음극으로 식 (13), (14) 와 같은 금속 이온과 물의 환원 반응이 경쟁적으로 일어난다.



무전해 도금 반응으로는 네른스트 식에서 계산한 국부 양극과 국부 음극반응에 대한 전극 전위의 차가 도금 반응의 구동력이 된다. 통상 무전해- 11 -도금에는 수산화물이나 반응생성물과 금속 이온의 침전을 막기 위하여 여러 가지의 착화제가 유리 금속 이온을 낮게 할 목적으로 사용된다. 따라서 금속이 석출하는 전위는 네른스트식에서 계산 한 E0 보다 꽤 낮은 수치가 된다. 이렇게 사용하는 착화제의 종류와 pH에 의해서 도금속도가 크게 변화하기 때문에 이러한 인자는 무전해 도금의 석출 반응에 매우 중요하다.

3. 실험 방법

3.1 실험 재료

실험에 사용된 알루미늄(Al)분말 시료는 순도 99.99%의 알루미늄을 가스아토마이저(gas atom-izer system)를 이용하여 제조된 분말을 사용하였다. 가스아토마이저 공정은 비교적 금속의 녹는점이 낮은 Al을 용융 시킨 후 오리피스 타입의 분사판을 통해 하부로 흘러내리게 하여 주변의 노즐에서 강한 압력으로 질소 및 아르곤과 같은 안정한 가스를 공급해줘 Al용융물이 분무되고 냉각되도록 하여 약 5~30 μm 크기의 Al 입자를 만들어 낼 수 있다. 가스아토마이징 공정에 의한 분말 제조 시 가스분사압력, 가스의 종류에 따라 Al분말의 형상과 입도를 제어할 수 있다. 예를 들어 불활성 가스의 경우 Al분말은 둥근 형태를 가지게 되며, 산소 등이 포함된 혼합가스의 경우 분말의 형태가 불규칙한 형태를 띠게 된다. 가스아토마이저를 이용해 제조된 분말을 체질과정을 통해 각각, 25 μm , 45 μm , 75 μm 의 체 이하로 걸러지는 분말을 사용하였다. 니켈 도금용 수용액을 NiSO₄·6H₂O로 제조하고 환원제인 차 인산나트륨 (NaH₂PO₂·H₂O(Aldrich)염을 사용하였다. pH 조절제로 수산화 나트륨 (NaOH(Kanto chemicals사)용액이 사용되었다.

3.2 알루미늄 분말의 무전해 Ni 코팅 방법

Ni코팅 된 알루미늄 분말을 제조하기 위해서는 전처리 과정 중 하나인 알루미늄 표면 산화막 제거를 위한 5wt%의 수산화 나트륨 (NaOH(Kanto chemicals사)용액에 산화막이 제거 되지 않은 알루미늄 분말(2g)을 2분동안 담지하여 에칭(etching)처리 하여 산화막을 제거한다. 산화막이 제거 된 Al분말표면에 Ni소재를 코팅하기 위하여 무전해 도금 방법을 사용하였다. 전처리 과정을 통해 표면에 산화막이 제거 된 알루미늄 분말을 60°C pH9.0으로 조절된 200ml의 Ni 무전해 도금액에 넣고 환원제를 첨가, 교반(agitation 70~90rpm)기를 사용하여 10분간 무전해 Ni 도금 처리 한 뒤 필터를 사용하여 여과 후 80°C에서 1시간 건조를 하여 Ni코팅된 Al분말을 확보하였다.

3.3 Ni 코팅된 알루미늄 분석 방법

확보 된 Ni/Al분말에 대하여 주사전자현미경SEM/EDS(SHitachi S4700)를 이용하여 표면형상 및 Ni의 코팅정도를 정성적으로 확인하였고 Ni/Al분말을 마운팅 후 폴리싱 하여 단면을 FE-SEM 으로 Ni 코팅 여부를 확인 하였고, TEM 분석을 통하여 Ni 코팅된 Al 의 격자를 확인 하였다. XRD(X-ray Diffraction) 분석을 통해 Ni의 코팅여부를 확인하였다. 45 μ m Ni/Al분말을 FIB장비를 이용하여 TEM 시편을 확보 후 TEM을 통해 이미지 EDS, Mapping, SAED 패턴 HR를 통하여 Al분말에 Ni이 코팅 되어 있는 것을 확인하였다.

SHS(자전열합성반응) 을 확인하기 위해 Ni/Al 분말을 900°C 열처리

한 뒤 SEM/EDS, XRD, TEM 분석을 통하여 확인하였고, 열 중량분석 (Thermo Gravimetric Analysis TGA)을 이용하여 Ni 코팅된 분말 입자의 산화 거동을 분석하였다. 또한 시차열분석(Differential Scanning Calorimetry DSC)장비를 이용하여 온도에 따른 Ni코팅된 분말 입자의 발열 또는 흡열 거동을 확인하였다.



4. 실험 결과 및 고찰

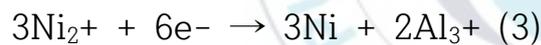
4.1 Ni코팅 된 Al분말 제조

그림 2에서는 본 연구에서 사용한 Al분말의 입도별 SEM표면 형상사진을 보여주고 있으며, 더불어 입도측정 결과를 함께 나타내었다. Al분말의 형상은 전반적으로 구형의 형상을 가지고 있으며, 평균입도는 각각 25 μm , 45 μm , 75 μm 의 세 종류로 분류되었다. 3가지 다른 평균크기를 가진 분말들은 크기가 단일하게 분산되어있지 않고 그림1과 같이 정규분포를 가지는 형태로 입도가 분포되어 있다. 특히 평균 75 μm 급 분말의 경우 75~100 μm 정도의 분말이 혼합되어 있는 분말로 특정 지을 수 있다. 이와 같이 크기 차이가 나는 분말들을 사용하여 입도에 따른 산화반응성을 확인함과 동시에 Ni코팅을 통한 반응성 차이에 대하여 분석하였다.

그림2과 같이 본 연구에서 사용된 Al분말의 표면에 자연적으로 형성된 산화막을 TEM으로 관찰하여 그림 3에 나타내었다. 고해상도 TEM사진에서 보는 바와 같이 약 5nm 두께의 Al 산화물이 Al분말 표면에 형성되어 있음을 확인할 수 있다. 이를 통해 비록 Al소재는 산화 반응성이 탄소재보다 높은 값을 나타내는 것으로 보고되고 있지만, 그 산화반응은 표면에 미리 형성된 치밀한 구조의Al산화물에 의하여 제한적으로 발생될 수 있음을 유추할 수 있다. 따라서, Al분말의 우수한 반응성을 확보하기 위해서는 외부로부터 산소가 확산되어 오는 것을 방해하는 산화막이 우선적으로 제거될 필요가 있다.

본 연구에서는 그림 4과 같이 기존 연구결과를 토대로Al분말의 표면에

존재하는 자연산화막을 제거시킴과 동시에 Ni소재를 산화막대신 코팅시키는 무전해 도금 공정을 이용하였다. 즉, Al분말 표면의 산화막은 제거와 동시에 외부 환경으로부터 다시 산소와 반응이 일어나 새로운 산화막이 형성되기 때문에, 분말 표면에 산화막이 다시 형성되기 전에 Ni소재를 코팅하는 공정조건의 확보가 중요하였다. 이와 같은 코팅조건은 본 연구팀의 이전 결과 [25]에서 확보된 공정조건을 활용하였으며, pH제어를 통해 아래 식 (1), (2) 그리고 (3)의 반응이 동시에 용액 중에 존재하는 Al분말 표면에서 발생되도록 제어하였다. (1) 식과 같이 Al₂O₃ 산화막은 염기성분위기에서 수용액중으로 녹아나오지만 식(2)와 같이 Al이 드러나는 순간 다시 Al₂O₃ 산화층이 형성되면서 수소가 발생하게 된다. 따라서 식(2)가 다시 진행되기 전에 식(3)이 진행될 수 있도록 pH농도를 제어하여야 한다.



즉, 위 반응이 지속적으로 용액에서 동시에 일어나게 하기 위해서는 pH농도를 Al산화물은 계속 용해될 수 있도록 약 염기성으로 맞추어주고 더불어 Ni도금액을 용액에 첨가하여 Ni이온이 표면 산화막이 제거되어Al이 드러나는 순간 열역학적인 환원전위 차이로 인하여 Ni이 Al위로 도금되는 원리를 이용하였다 [25].

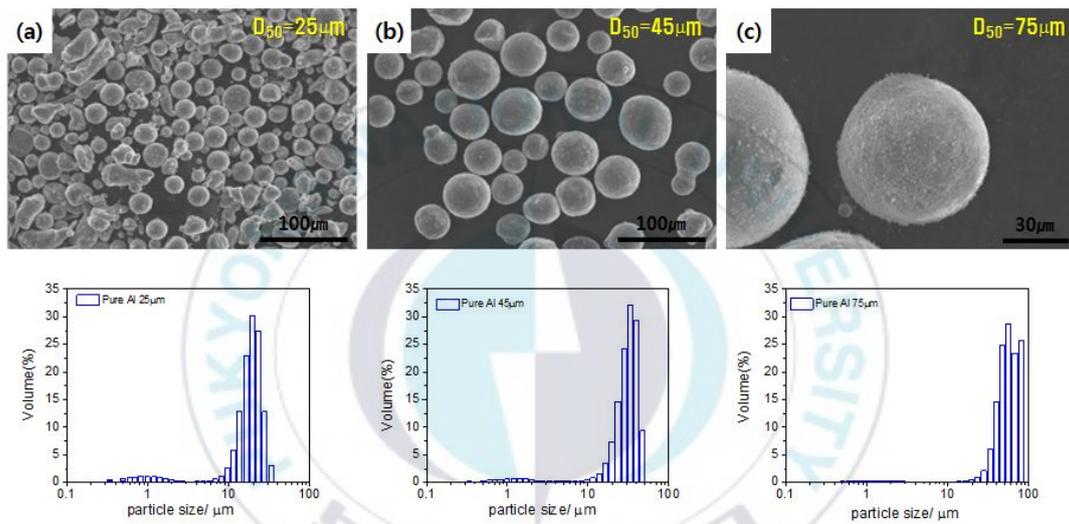


Fig. 2. SEM images of the (a)25 μm , (b)45 μm and (c) 75 μm Al powders utilized in this study

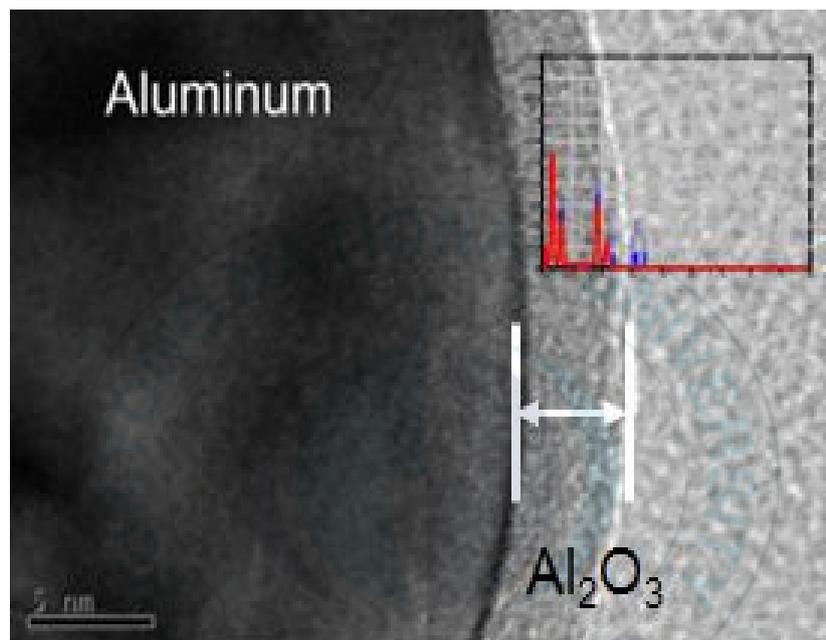


Fig. 3. A TEM image of oxide materials existing on the surface of the Al powder used in this study.

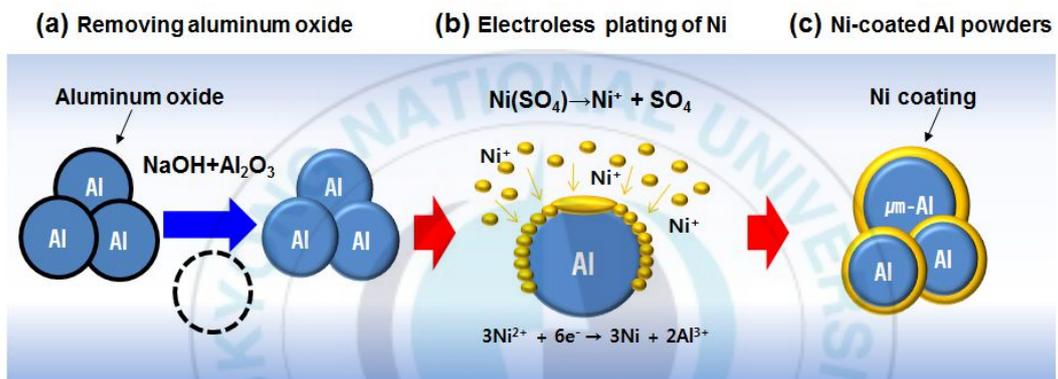


Fig. 4. Schematic illustration of coating process of nickel materials on the surface of Al powders.

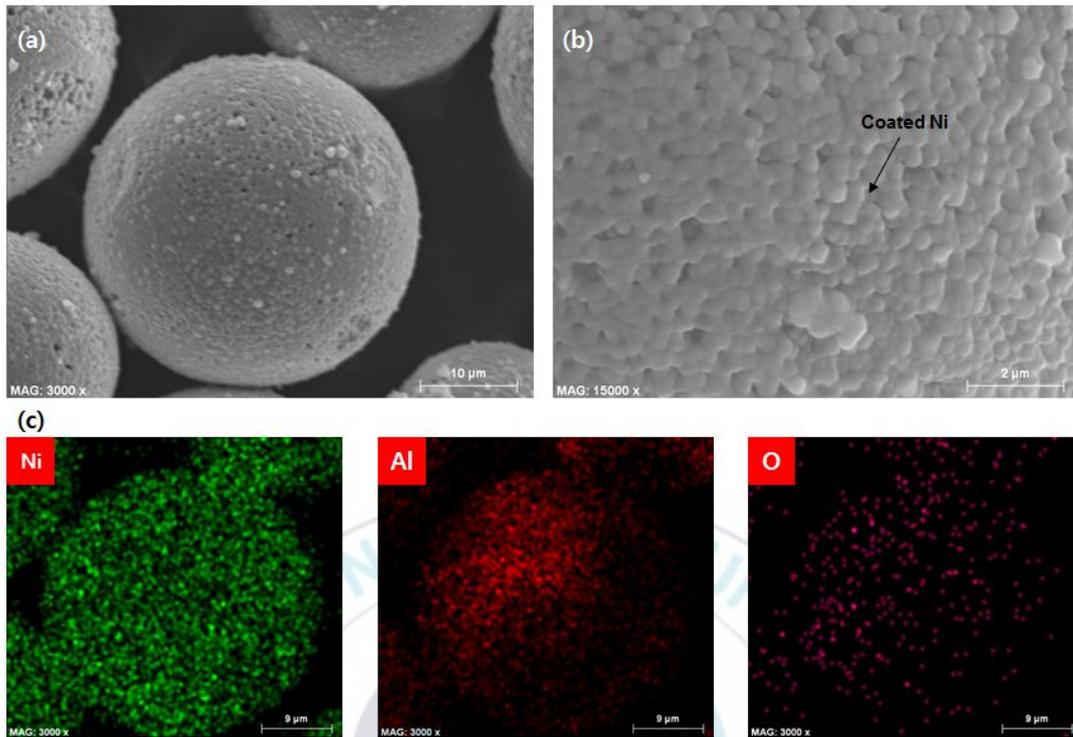


Fig. 5. SEM images of (a) Ni-coated Al powders, (b) enlarged surface of the powders as denoted by the red box in (a), and (c) EDS mapping images showing the distribution of the Al and Ni atoms.

무전해 Ni도금공정을 통해 제조된 Ni이 코팅된 Al분말의 표면 미세조직을 그림 3에서 나타내었다. 그림 5(a)의 분말은 45 μ m의 입도를 가진 Al분말에 Ni이 코팅된 것으로 Ni소재가 Al분말 표면 전체에 균일하게 코팅된 형태를 볼 수 있다. 표면 조직을 좀 더 확대 하여 확인하면 그림 5(b)에 보이는 바와 같이 수백 나노미터 크기의 Ni입자가 Al 표면을 둘러싸고 있는 형태임을 확인할 수 있었고. 이를 EDS 맵핑을 통한 성분분석으로 확인한 결과 그림 5(c)에 나타난 바와 같이 Ni 소재가 Al전체를 덮고 있는 형태가 나타남을 알 수 있다. 표면에는 산소(O)도 일부 검출되는 것으로 보아 표면의 Ni이 일부 산화된 것으로 판단된다. 보다 정확한 Ni코팅상태를 확인하기 위하여 Ni코팅된 Al분말의 단면을 관찰하였다.

단면 관찰은 45 μ m 입도를 가진 Ni코팅한 분말을 마운팅 후 기계적으로 연마하여 SEM으로 표면을 확인하였다. 그림 6(a)에서 나타난 바와 같이 밝은 띠 모양의 소재가 400~900nm 수준의 두께로 중심부의 구형 Al분말을 둘러싸고 있음을 확인하였으며, 이러한 미세조직은 그림 6(b)의 확대된 SEM이미지에서 확인되는 바와 같이 흰띠모양의 소재가 매우 치밀하고 균일하게 Al분말 소재를 코팅하고 있는 것을 관찰하였다. 실제로 그림 6(a) SEM사진에 대한 성분분석 결과, 그림 6(c)에 보이는 바와 같이 흰색 띠 모양의 코팅소재는 Ni임을 밝혀졌으며 중심부는 Al분말임이 확인되었다. 이때 산소는 샘플 전체적으로 분포하는 것처럼 검출되었으나, 상대적으로 Al분말의 내부보다는 외부 즉 Ni코팅부위에서 조금 더 검출되고 있음을 알 수 있다. 실제로 분말 단면을 관찰하기 위한 샘플 제작과정에서 기계적인 연마 공정중에 내부의 Al이 산화될 수 있기 때문에, 산소의 존재 자체는 샘플 전체적으로 나타나는 것이

타당하다. 그림에도 불구하고 존재하는 산소의 상당량이 Al이 존재하는 중심부보다는 Ni코팅부를 따라 존재하고 있음을 그림 6(c)의 산소(O)에 대한 EDS분석으로부터 확인할 수 있다. 이와 같은 단면은 무전해 도금을 통해 제조된 25 μ m, 45 μ m, 75 μ m의 Al분말의 입도에 따라 모두 동일한 결과를 보였다 [26]. 이러한 Ni코팅된 Al분말의 계면을 확인하기 위하여 FIB를 사용하여 TEM시편을 제조하였다. 그림 7.(a)에서 나타낸 바와 같이 Ni과 Al의 interface에 빨간색 화살표에 표시된 부분인 흰색 띠가 남아있는 것을 확인할 수 있다. 이와 같은 흰색 띠는 산화막이 완전히 제거되지 않은 부분이라고 판단하여 TEM/EDS 맵핑을 통한 성분분석으로 확인한 결과 그림7(a)아래에 나타낸 바와 같이 산소(O)가 매우 명확하게 검출이 되는 것으로 보아 산화막이 완전히 제거되지 않고 일부 남아있는 구간으로 확인하였다. 또한 흰색 화살표에 표시된 부분은 Al 산화막이 완전히 제거된 후 Ni과Al이 직접적으로 맞닿아 있는 구간이 존재하는 것을 확인하였다. 이러한 결과를 그림7(b)모식도로 나타내보면 본 연구에서 제조한 Ni코팅된 Al분말은 Ni과Al의 interface 구간에 산화막이 일부 존재하는 구간과 산화막 제거된 후 Ni과 Al이 직접적으로 맞닿아 있는 구간이 공존하는 interface를 확인하였다.

결과적으로 그림 8(a)의 각각의 25 μ m, 45 μ m, 75 μ m의 입도를 가지는 분말에 표면 SEM사진과 그림8(b)의 단면 SEM 사진을 통하여 본 연구에서 수행한 Ni코팅 공정이 Al의 입자의 크기에 영향을 받지 않고 매우 균질한 두께의 Ni코팅을 가진 Al분말을 제조할 수 있음을 확인하였다.

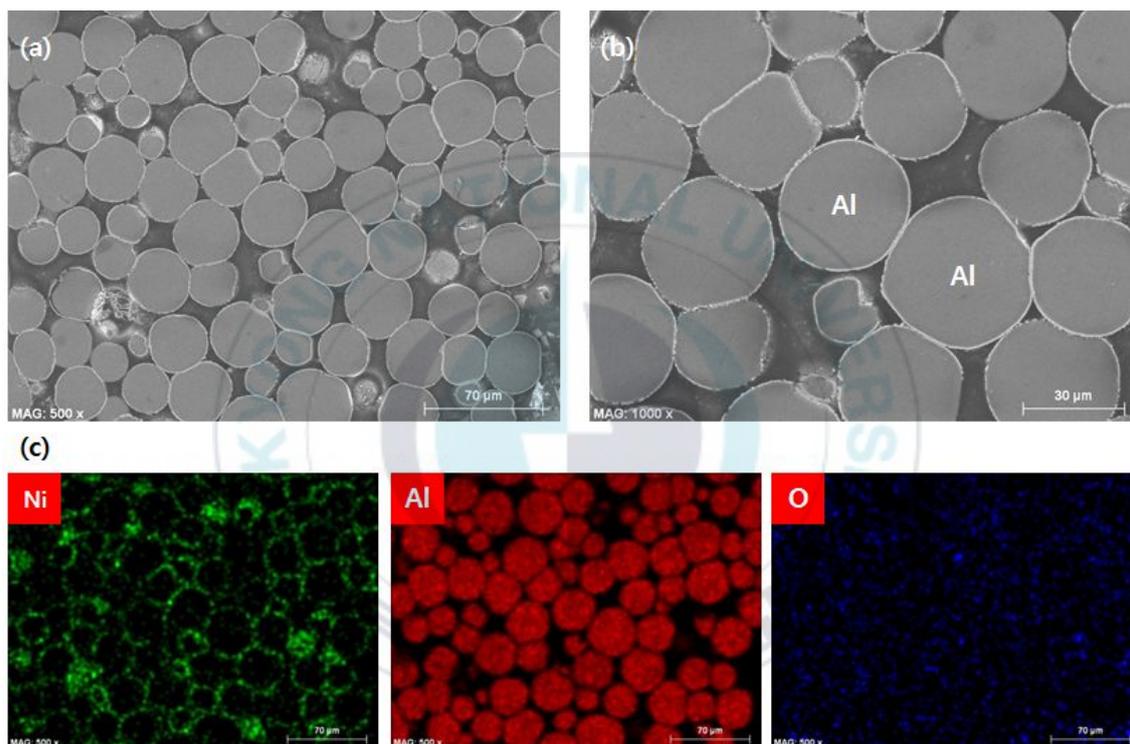


Fig. 6. (a) Cross-sectional SEM images of Ni-coated Al powders, (b) surface images of the powders enlarged in (a), and (c) distributions of the Ni, Al and O atoms obtained from the EDS results

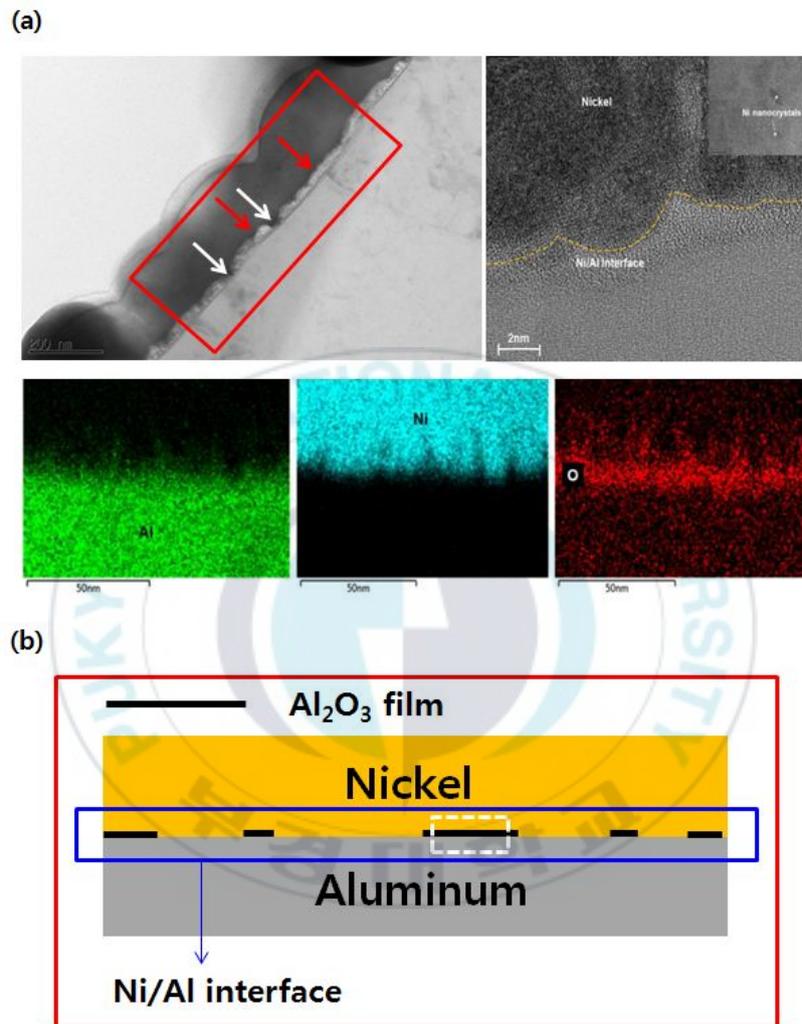


Fig. 7. (a) Cross-sectional TEM images of Ni-coated Al powders. (b) Schematic diagram of Ni-coated Al powders.

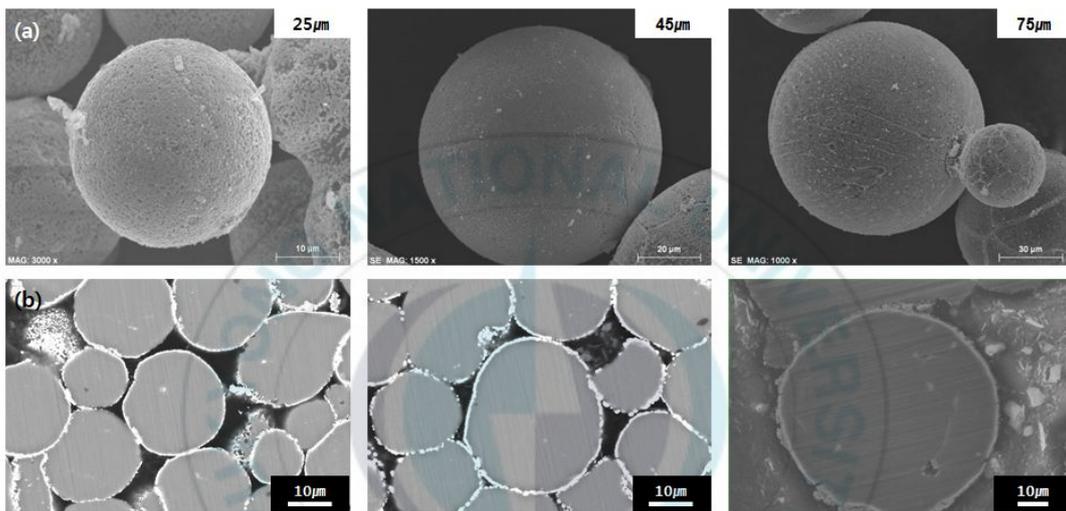


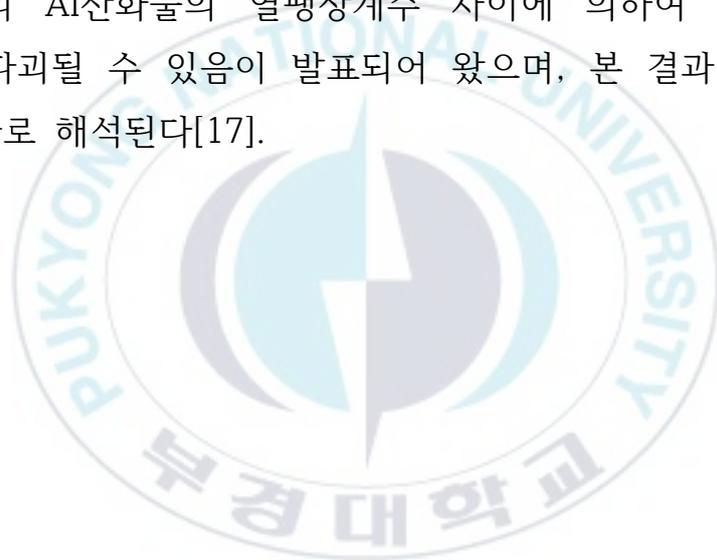
Fig. 8. (a) 25µm, 45µm, 75µm Ni-coated Al powders. (b) Cross-sectional SEM images of 25µm, 45µm, 75µm Ni-coated Al powders.

4.2. Al분말의 입도에 따른 산화 반응성 비교

Al분말의 입자크기에 따른 산화 반응성을 먼저 평가하였다. 그림 9(a)에서는 Al분말의 입도별로 평가된 TGA결과를 비교하였다. 그 결과, Al분말의 입도가 75 μm 에서 25 μm 로 작아질수록 온도가 증가함에 따라 빠르고 큰 Al분말의 무게증가가 나타남을 확인할 수 있다. 이는 Al분말의 입도가 작을수록 산화 반응이 활발히 일어나 Al분말소재에 Al산화물이 형성된 정도가 커지기 때문인 것으로 판단된다. 특히 입도가 감소할수록 초기 600 $^{\circ}\text{C}$ 부근에서는 무게 증가가 현저히 드러나고 있으며 1000 $^{\circ}\text{C}$ 부근에서는 급격한 산화반응에 의한 무게증가가 발생함을 확인하였다. 즉, 25 μm 크기의 Al분말의 경우 1000 $^{\circ}\text{C}$ 부근에서 약 120%까지 중량증가가 일어나는 반면 75 μm 크기의 Al분말은 약 105%의 중량증가만 보이고 있다.

Al분말의 입도가 감소함에 따라 산화 반응성 크기의 차이가 나타나는 이유는 분말 자체의 비표면적 (specific surface area) 변화가 관계가 있다. 즉, 일반적으로 입도가 감소할수록, 분말의 비표면적은 증가하기 때문에 상대적으로 외부로부터 공급되는 산소와의 접촉면적이 커지게 되고 이로 인하여 산화반응이 더욱 활발하게 나타난다. 본 연구에서도 25 μm 급의 Al분말의 경우 600 $^{\circ}\text{C}$ 이하에서부터 무게증가가 직접적으로 나타나고 있으며, 이는 다른 두 소재에 비하여 산화반응이 낮은 온도에

서부터 시작됨을 간접적으로 나타내는 결과로 해석된다. 열에 의한 산화반응과 무게 증가의 원인을 확인하기 위하여 그림 9(b)에서와 같이 각 입도별 분말의 DSC분석을 수행하였다. 그 결과 세가지 크기의 분말 소재 모두 공통적으로 약 660°C 부근에서 Al소재의 용융으로 인한 흡열반응이 피크로 나타남을 알 수 있다. 또한, TGA그래프에서 확인된 바와 같이 900°C~1000°C부근에서는 Al소재의 산화반응에 의한 발열 피크가 매우 크게 나타나고 있음을 확인하였다. 일반적으로 Al분말소재의 산화막은 내부 알루미늄의 용융에 의한 내부 액체 Al소재의 열팽창 계수와 외부의 Al산화물의 열팽창계수 차이에 의하여 표면 산화막이 1000°C부터 파괴될 수 있음이 발표되어 왔으며, 본 결과 또한 이를 뒷받침하는 결과로 해석된다[17].



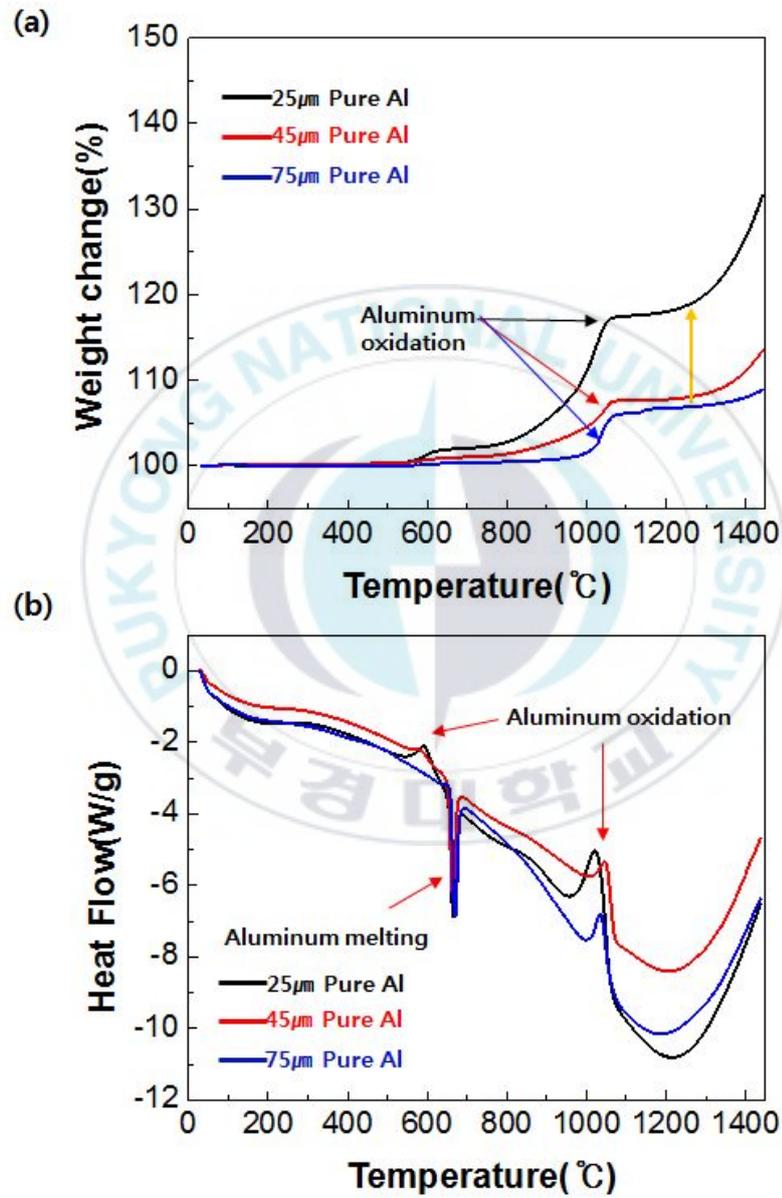


Fig. 8. Comparison of (a) the weight gain and (b) heat flow

curves of Al powders of different sizes as a function of the temperature.

이때 25 μm 크기의 알루미늄의 경우 발열 피크가 두 온도영역에서 확인되고 있는데 그림 8(b)에 화살표로 표시한 바와 같이 500~600 $^{\circ}\text{C}$ 사이의 온도에서 약한 발열 현상이 보이며, 다른 두 가지 분말에 비하여 다소 빠른 950 $^{\circ}\text{C}$ 부근에서부터 발열반응이 발생하고 있음을 확인하였다. 이로부터 Al분말의 입도 크기가 작아질수록 산화 발열반응이 빨리 발생함을 알 수 있었다. 또한 발열량을 정량적으로 분석한 표 2에서 보는 바와 같이 25 μm Al분말소재가 1350 J/g의 발열량으로 45 μm , 75 μm 크기의 Al분말이 발생시키는 882, 569 J/g 산화반응에 의한 발열량에 비하여 1.5~2배 이상 높음을 확인하였다. 25 μm 크기의 알루미늄 분말의 초기 발열량은 약 165 J/g으로 비교적 작은편이지만, 소재의 점화온도를 낮추는 측면에서는 이와 같이 낮은 온도에서 산화 발열반응은 긍정적으로 검토될 수 있다. 따라서 낮은 점화온도를 얻으면서 초기에 높은 발열량을 얻기 위해서는 Al분말소재의 크기가 작을수록 우수함을 확인하였다.

Table 2. Comparison of exothermic enthalpy values with Ni-coating at different Al powder size

Size	Sample	$\Delta H(\text{J/g})$ @600°C	$\Delta H(\text{J/g})$ @950°C
25 μm	Al powders	165	1350
	Ni-coated Al powders	0	4220
45 μm	Al powders	0	882
	Ni-coated Al powders	0	2512
75 μm	Al powders	0	569
	Ni-coated Al powders	0	1330

4.3. Ni코팅된 Al분말의 입도별 산화 반응성

그림 9(a)에 나타난 바와 같이 Ni코팅된 Al분말의 산화반응에 의한 무게증가 경향은 코팅되지 않은 분말의 경우와 마찬가지로 Al분말의 입도가 감소함에 따라 크게 증가하는 곡선을 보이고 있다. 특히 25 μm 크기의 Al분말 표면에 Ni이 코팅된 분말의 경우 1000 $^{\circ}\text{C}$ 부근에서의 무게증가량이 최대 138%까지 증가하고 있으며, 이는 45, 75 μm Al분말 표면에 Ni이 코팅된 경우의 117%, 109%에 비하여 비약적으로 증가한 값을 알 수 있다. 이를 통해 Al분말에 Ni이 코팅된 경우에도 산화반응성은 분말입도 의 영향이 반영되는 것을 확인할 수 있었다. Al분말의 입도에 따른 Ni코팅된 Al분말소재의 DSC 결과를 나타난 그림 9(b)를 살펴보면 그 경향은 더욱 뚜렷이 나타난다. 즉 660 $^{\circ}\text{C}$ 부근의 Al분말소재의 용융에 의한 흡열피크를 제외하면 900 ~ 1000 $^{\circ}\text{C}$ 사이에서 세가지 분말모두 매우 큰 발열 피크가 나타나고 있는데 이는 바로 산화반응에 의한 것임을 알 수 있다. 그 중에서도 25 μm Al분말의 발열 피크가 가장 크게 나타나고 있음을 알 수 있다. 이를 정량적으로 분석하여 보면 표1에서 보는 바와 같이 25 μm Al분말의 경우 약 4220 J/g의 발열량을 보이고 있으며 45, 75 μm Al분말에 Ni코팅된 소재의 경우 각각 2512, 1330 J/g 의 발열량을 보이고 있다. 이러한 경향 또한 분말의 크기 자체가 작아짐에 따른 비표면적 증대에 의하여 발생한 산화 반응성 향상 효과에서 기인하는 것으로 판단된다.

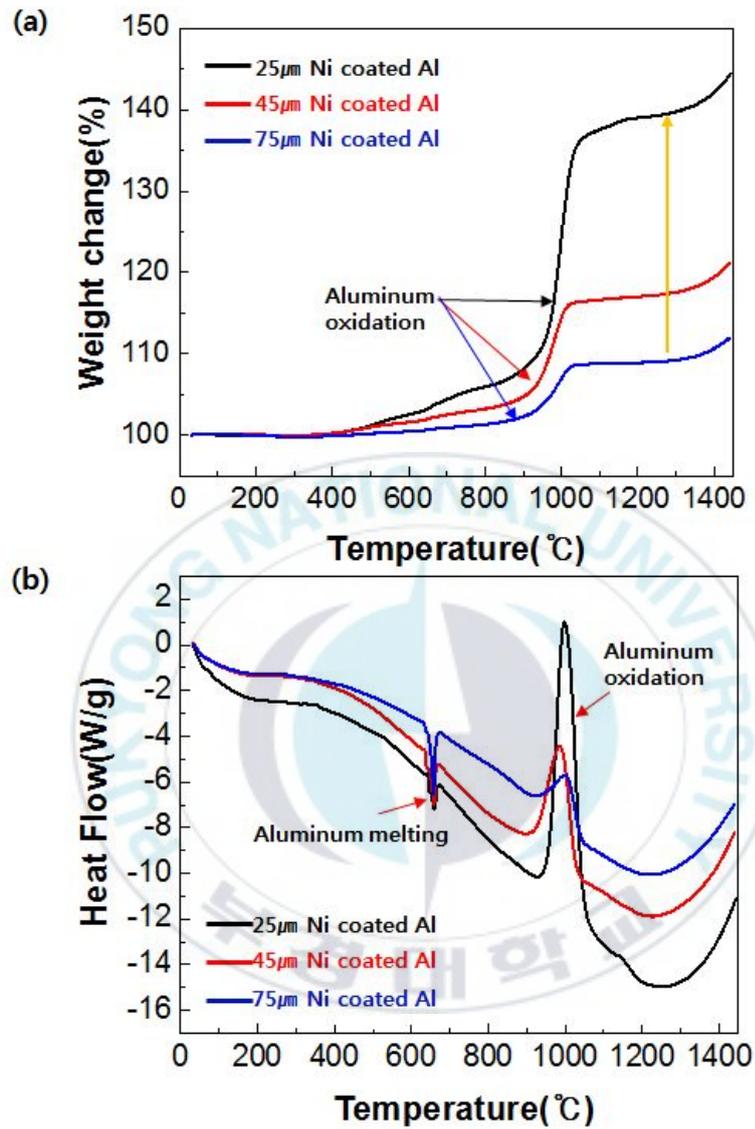


Fig. 9. (a) TGA curves and (b) heat flow curves of Ni-coated Al powders with different Al powder sizes as a function of the temperature

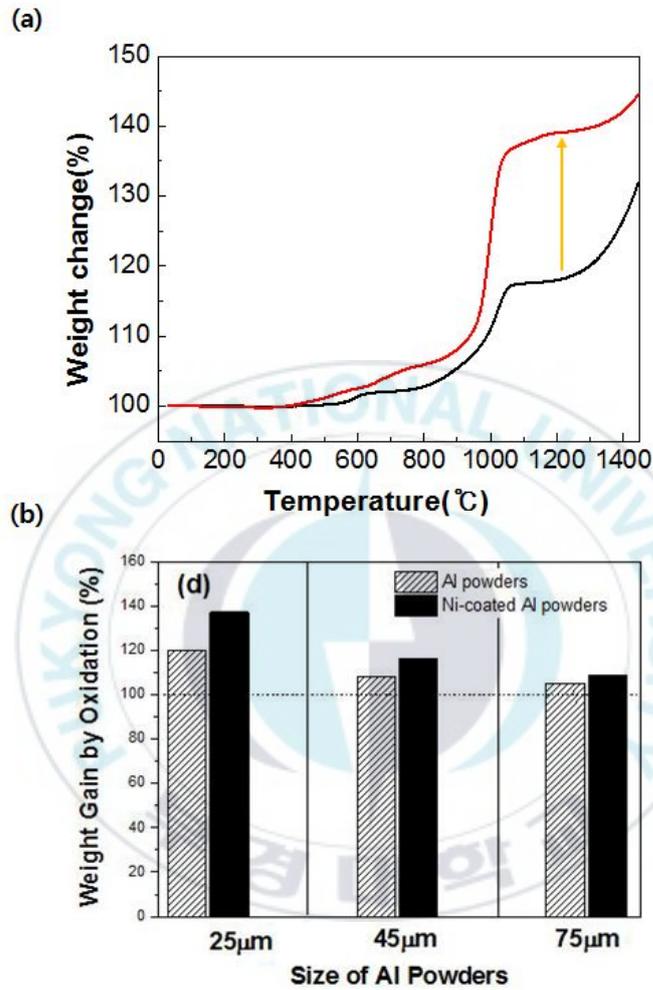


Fig. 10. (a) comparison of TGA curves with Ni coatings of 25 μm -sized Al powders (b) comparison of the weight gain values (%) by oxidation with Ni coatings of 25, 45 and 75 μm -sized Al powders.

더불어, 그림 10 (a)의 비교에서 명확히 드러나는 바와 같이 25 μ m 입도를 가지는 Al분말에 대해 Ni코팅 여부에 따라 산화반응을 비교한 결과 무게변화가 매우 크게 나타남을 알 수 있다. 즉, Ni코팅이 도입된 경우 산화반응에 의한 무게증가량이 그렇지 않은 경우의 120%에서 138%로 급격히 향상되고 있는 것이다. 이는 Ni 코팅시 산화막이 제거된 Al분말이 Ni소재의 산화로 형성된 NiO산화물이 Al분말에 직접적으로 산소를 공급하고 산화반응을 일으키기 때문인 것으로 판단되며, 추가적으로 Ni과 Al소재의 반응으로 SHS열이 존재하기 때문인 것으로 판단되고 있다. 그림 10(b)에서 Al분말의 입도에 따른 산화반응에 의한 무게증가량의 변화를 Ni코팅된 소재와 비교하여 도시하였다. 결과에서 보는 바와 같이 산화반응성이 가장 우수한 분말은 Ni이 코팅된 25 μ m이하의 Al분말임이 확인되었으며, 마찬가지로 45, 75 μ m크기의 Al분말도 Ni코팅에 의하여 산화반응성이 증대됨을 확인할 수 있었다. 즉, 그림 10(b)에서 Ni코팅에 의한 산화반응량 증대는 모든 분말에서 동일하게 나타나고 있으며 Al분말소재의 입도가 작아짐에 따라 Ni코팅의 효과는 극대화됨을 확인하였다.

그림 10(b)의 무게 증가량을 전체 발열에너지로 표현하여 보면 그림 11과 같이 Ni코팅의 효과와 분말입도 감소에 의한 발열에너지 증가효과가 확연히 드러남을 알 수 있다. 그림 11에서 분말 입도가 작아지고 Ni소재가 코팅된다면 발열에너지가 증가하게됨을 알 수 있다. 즉, 100

0°C 근처에서 상대적으로 발열 반응성을 극대화시킬 수 있는 방법으로 Al분말의 크기를 최소화하고 Ni코팅을 추가한다면, Al분말 크기 감소에 따른 반응성 향상효과와 Ni코팅의 효과를 동시에 확보할 수 있음을 알 수 있다. 이러한 두 가지 효과가 동시에 나타나는 원인은 비교재료로 사용된 Al분말의 경우 대부분 자연 산화막이 제거되지 않은 상태에서 산화반응실험이 진행된 데 반해, Ni코팅된 Al분말은 표면 산화층이 제거되고 산화층대신 Ni층이 형성되어 있기 때문에 Ni의 산화가 바로 Al의 산화로 이어질 수 있었기 때문인 것으로 판단된다. 또한 추가로 Ni과 Al의 자전 열합성 반응이 Al분말 산화반응열 증대에 일부 도움을 준 것으로 추측된다.



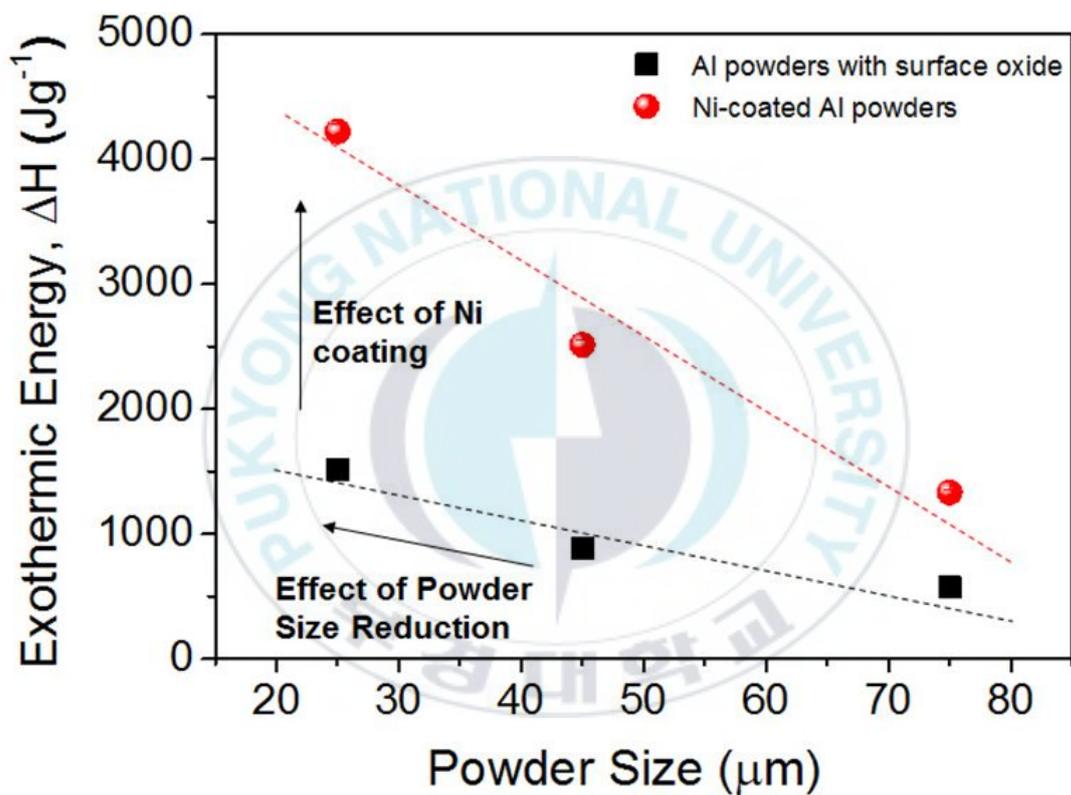


Fig. 11. Comparison of the total exothermic energy values showing both effects of the Ni coating and reduction of the powder size

실제로 약 1000°C 부근에서 산화반응이 일어난 분말을 표면 미세조직과 성분을 분석한 결과 그림 12(a)에서 보는 바와 같이 내부의 Al소재가 용융되어 팽창함에 따라 표면산화층을 파괴한 분말이 발견되고 있다. 이들 분말에 대하여 성분 분석을 해보면 그림 4에서 확인된 바와 같이 Ni코팅된 표면 부위가 대부분 산소(O)성분으로 변화되어 있고 전반적으로 Ni과 Al이 골고루 혼합된 형태임을 알 수 있다. 이때 내부의 Al은 대부분 산화되거나 용융되어 Ni과 반응한 상태로 존재함을 예측할 수 있다. 알루미늄 입자 표면에서 형성된 Ni산화물층이 내부로 침투하여 용융된 알루미늄과 반응함에 따라 산화반응성이 증대되는 것으로 예측할 수 있다. 이를 확인하기 위하여 산화반응이 일어난 분말들의 단면미세조직을 SEM으로 관찰한 결과 그림 12(b)에서와 같이 산화반응이 완전히 일어나지 않은 Al분말의 경우 내부에 Ni-rich 상들이 발견되는 것을 확인하였다. 성분분석결과 1000°C부근에서 연소가 진행중인 분말들의 경우 내부에는 Ni과 용융된Al이 각각 반응중인 상태로 남아 있음을 알 수 있다. 코팅분말 표면에 존재하던 Ni이 대부분 Al과 반응하거나 연소되어 표면층이 산소층으로 변화되었음을 확인할 수 있었다.

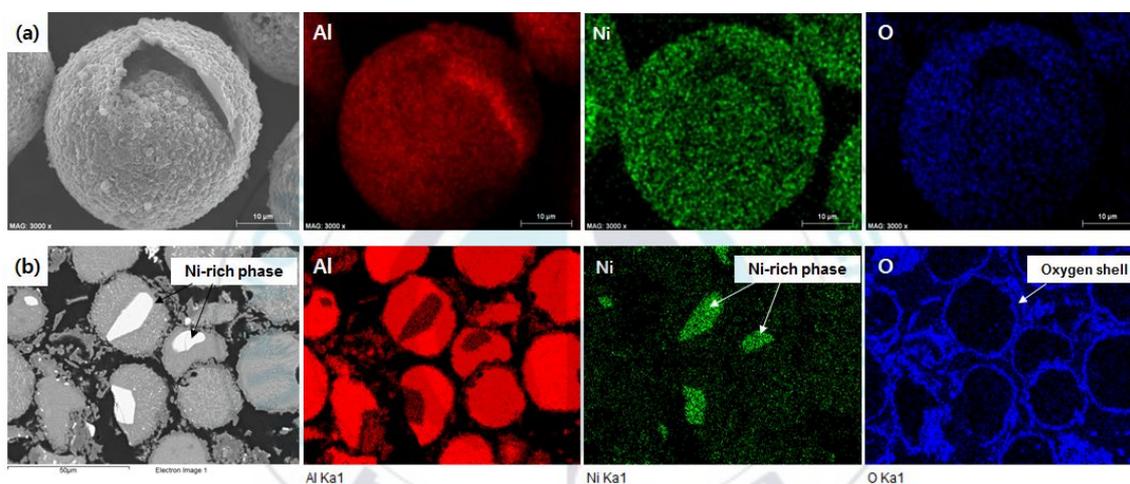


Fig. 12. (a) Surface morphology and EDS mapping results (b) a cross-sectional SEM image and EDS mapping results on Ni-coated Al powders after a heat treatment at 1000°C for 1hour at an air atmosphere.

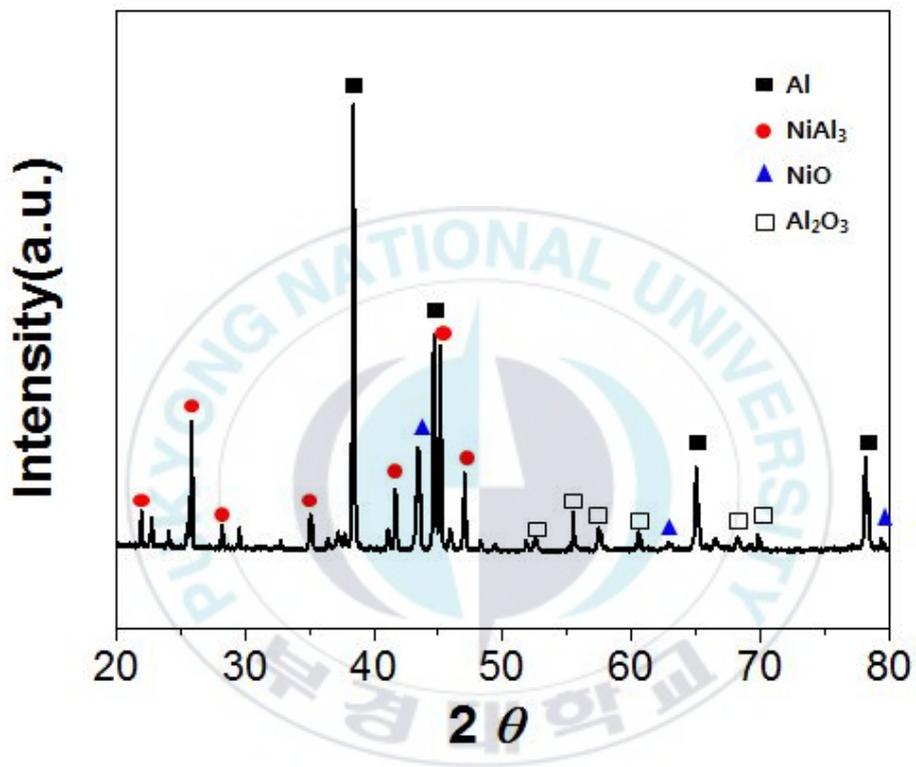


Fig. 13. XRD diffraction patterns of Ni-coated Al powders 45 μm in size after a heat treatment at 1000 $^{\circ}\text{C}$ for 1 hour.

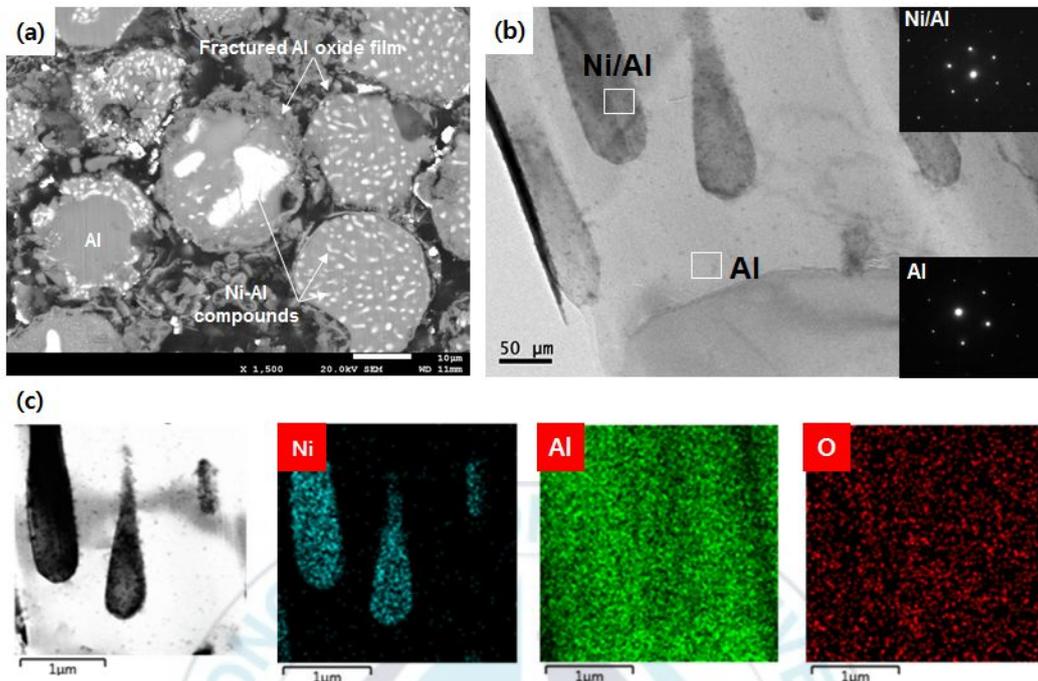


Fig. 14. XRD diffraction patterns of Ni-coated Al powders $45\mu\text{m}$ in size after a heat treatment at 1000°C for 1 hour.

XRD분석결과 그림 13에 나타난 바와 같이 Al소재가 여전히 남아 있으며 Ni이 일부 검출되고 있다. 또한 산소로부터 형성된Ni산화물 (NiO)이 회절패턴으로 검출되고 있으며, 이들 산화물에 의하여 내부로 침투된 산소가 형성시킨 것으로 예상되는 Al₂O₃상이 매우 강하게 나타남을 알 수 있다. 더불어 NiAl₃와 같이 Ni과 Al사이의 반응에 의한 반응생성물이 일부 검출됨을 확인하였다. 또한 그림 14(a)에 나타난 바와 같이 900°C 열처리 된 단면 이미지 확인 결과 NiAl₃와 Ni 그리고 Al₂O₃상이 실제로 존재하는 것을 확인하였고 이를 좀 더 명확하게 확인하기위하여 그림 14(b)의 TEM 분석결과 외부의 Ni산화물층이 내부로 침투하여 용융된 알루미늄과 반응함에 따라 내부에 Ni 석출물이 형성되어 있는 것을 그림 13(c)의 TEM EDS 분석결과를 통하여 확인하였다. 형성된 금속간 화합물은 안정하게 계속 존재하는 것이 아니라 열이 가해지는 환경에서 다른 상으로 다시 변태될 수 있는 것으로 알려져 있다 [17]. 이로부터 Ni이 코팅된 Al분말 소재의 경우 산화반응시 Ni과 Al의 반응에 의한 발열반응이 추가될 수 있음을 확인하였다. 그러나, Ni의 경우 SHS반응도 중요하지만, Ni의 산화에 의하여 보유한 산소를 빠르게 Al에 공급하고 이를 통해 Al의 산화반응을 더욱 가속화시키는 역할을 하고 있음을 일부 확인하였다 [18]. 이 결과를 통해 Al표면에 균질한 Ni 코팅이 산화반응성 향상에 큰 역할을 하고 있음을 확인 하였고 Ni 코팅 된 알루미늄의 입자 크기가 작아 질수록 점화 및 산화반응성이 더 향상되는 것을 확인하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 25 μm , 45 μm , 75 μm 의 입자 크기를 가진 Al분말을 Ni 무전해 도금 공정을 이용하여 Al분말의 입자 크기에 영향을 받지 않고 표면에 Ni입자가 수백nm두께로 매우 균일한 코팅할 수 있는 공정 조건을 확보하였다. Ni코팅이 이루어진 Al분말의 열적 산화 반응성 평가를 통하여 Ni층에 의하여 Al분말 표면에 자연적으로 형성되는 산화막의 재형성을 억제할 수 있을 뿐만 아니라 Al소재를 산화반응시킬 경우 Ni소재와의 발열 반응을 추가적으로 도입할 수 있음을 확인하였다. 또한, Al분말의 크기가 작아질수록 더욱 빠르고 높은 산화 반응성을 확보할 수 있음을 확인하였다. 이러한 본 연구 결과는 고체로켓 추진제, 열압력폭탄등과 같은 군수 분야에 사용되는 Al분말 소재의 취급안정성을 확보하면서, 연소와 폭발 효율을 획기적으로 향상시킬 수 있는 실마리를 제공하는 측면에서 의미가 크다.

참고문헌

- [1] E. L. Dreizin, *Prog. Energ. Combust.* 35, 141 (2009)
- [2] R.J. Jouet, A.D.Warren, D.B. Rosenberg, V.J. Bellitto, K. Park, M.R. Zachariah, *Chem. Mater.* 17, 2987 (2005).
- [3] Puchta, R., A brighter beryllium, *Nature Chemistry* 5, 416 (2011)
- [4] Oganov, A. R., Chen, J., Gatti, C., Ma, Y., Ma, Y., Glass, C. W., Liu, Z., Yu, T., Kurakevych, O. O., and Slolozhenko, V. L. Ionic high-pressure form of elemental boron, *Nature* 457(12), 863-867 (2009)
- [5] Lee, H. M., Choi, S.-Y., and Yun, J-Y. *Advanced Powder Technology* 22(5), 608-612(2011)
- [6] Lee, H. M., Choi, S.-Y Kim, K T., Yun, J-Y., Jung, D-S., Park, S. B., and Park, J. *Advanced Materials* 23, 5524-5528 (2011)
- [7] Lee, H. M., H. B., Jung, D. S., Yun, J.-Y., Ko, S. H., and Park. S. B. Solution proc-essed aluminum paper for flexible electronics, *Langmuir* 28, 13127-13135(2012)
- [8] Lee, H. M., Choi, S.-Y., and Jung A. *ACS Applied Materials and Interfaces* 5, 4581-4585(2013)
- [9] Lee, H. M., Choi, S.-Y., and Jung A., and Ko, S. H. *Angewandte Chemie International Edition* 52, 7718-7723 (2013)
- [10] Gromov, A. A., Forter-Barth, U., Teipel, U. *Powder*

Technology 164, 111-115 (2006)

[11] Park. K., Rai, A., and Zachariah, M. R. J. Nanoparticle Research 8, 455-464 (2006)

[12] Foley, T. J., Johnson, C. E., and Higa, K. T. Chemistry of Materials 17(16), 4086-4091 (2006)

[13] Dreizin, E. L., Berman, C. H., and Vicenzi, E. P. Scripta Materialia 122(1), 30-42. (2000)

[14] Tuoriniemi, J., Juntunen-Nurmilaukas, K., Uusvuori, J., Pentti, E., Salmela, A., and Sebedash, A. Nature 447 187-189 (2007)

[15] Kim. J. H., Koo, H. Y., Hong, S.K., Han, J. M., Jang, H. C., Y. N. Ko, Hong, Y. J., Kang, Y. C., Kang, S. H., and Cho, S. B. Advanced powder Technology 23(3), 387-392 (2012)

[16] H. -M. Lee and K. -T. Kim, S.-S. Yang J.-H. Yu Y.-J Kim, Part. Aerosol Res. 9, 173 (2013).

[17] F. Velasco, S. Guzman, C. Moral, A. Bautista, Oxid. Met., 80, 403 (2013).

[18] M.A.Trunov, M. Schoenitz, X. Zhu, E. L. Dreizin, Combust Flame 140, 310 (2005).

[19] S.W.Chung, E.A.Guliants, C.E.Bunker, D.W.Hammerstoem, Y.Deng, M.A.Burgers, P.A. Jelliss, S.W.Buckner, Langmuir 25(16), 8883, (2009).

[20] H. Li, M. J. Meziani, F.Lu, C.E.Bunker, E.A.Guliants, Y. Sun, J. Phys. Chem. C, 113(48), 20539 (2009).

[21] T. J. Foley, C. E. Jonhson, K. T. Higa, Chem. Mater. 17,

4086, (2005).

[22] S.C. Hanyaloglu, B. Aksakal, I.J. McColm, Mater. Charact. 47, 9 (2001).

[23] T.A. Andrzejak, E. Shafirovich, A. Varma, Combust Flame, 150, 60 (2007).

[24] S. -H. Lee and J. -W. Lim, K. -Y. Noh W. -S. Yoon, J Korean Soc Propuls Eng.,18, 9, (2014).

[25] K.T.Kim, J.Y.Woo, J. H. Yu, H.M. Lee, T.S.Lim, Y.J.Choi, C. K.Kim, Part. Aerosol Res. 10, 177 (2014).

[26]D.T. Osborne, M. L.Pantoya, Combust. Sci. and Tech. 179, 1467 (2007).

[27]B.A.Mason, L.J.Groven, S.F.Son, J Appl Phys. 114, 113501 (2013).

[28]T.Bazyn, P. Lynch, H. Krier, N. Glunac, Propellants Explos. Pyrotech. 35, 93 (2010)