(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0041630
(43) 공개일자 2018년04월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B22F 1/02 (2006.01) *B22F 9/24* (2006.01)
B23K 35/02 (2006.01) *B23K 35/28* (2006.01)
B33Y 70/00 (2015.01) *C10L 1/12* (2006.01)
C10L 5/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B22F 1/02 (2013.01)
B22F 9/24 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0023072(분할)
(22) 출원일자 2018년02월26일
심사청구일자 2018년02월26일
(62) 원출원 특허 10-2016-0133712
원출원일자 2016년10월14일
심사청구일자 2016년10월14일

(71) 출원인
한국기계연구원
대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동)
(72) 발명자
김경태
부산광역시 북구 화명동 코오롱하늘채1차 109동1606호
유지훈
부산광역시 동래구 명륜동 명륜쌍용예가 101-1804
김동원
부산광역시 북구 덕천로259번길 5 1동 310호(만덕동,현대레포션)
(74) 대리인
이원희

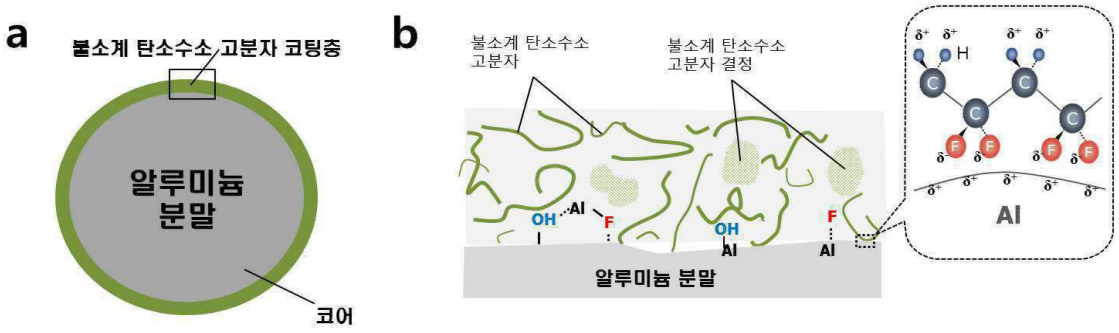
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 **불소계 탄화수소 고분자층이 코팅된 알루미늄 분말 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 불소계 탄화수소 고분자층이 코팅된 알루미늄 분말 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명에 따른 불소계 탄화수소 고분자층이 코팅된 알루미늄 분말 및 이의 제조방법은 분말 표면에 불소계 탄화수소 고분자층을 코팅함으로써 알루미늄 분말의 추가적인 산화 반응을 억제하고, 고체연료로서의 연료성능이 향상된 불소계 탄화수소 고분자층이 코팅된 알루미늄 분말을 제조할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B23K 35/0255 (2013.01)
B23K 35/286 (2013.01)
B33Y 70/00 (2013.01)
C10L 1/1208 (2013.01)
C10L 5/02 (2013.01)
B22F 2301/052 (2013.01)
B22F 2302/10 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 PNK4570
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 국가과학기술연구회
연구사업명 주요사업
연구과제명 계면재단형 3D 프린팅 소재 기술 개발(2/3)
기 여 율 1/1
주관기관 국가과학기술연구회
연구기간 2016.01.01 ~ 2016.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

알루미늄 코어; 및

상기 알루미늄 코어 상에 형성되는 불소계 탄화수소 고분자층;을 포함하는 것을 특징으로 하는 불소계 탄화수소 고분자층이 코팅된 알루미늄 분말.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 알루미늄 코어와 불소계 탄화수소 고분자층은 직접 접하는 것을 특징으로 하는 불소계 탄화수소 고분자층이 코팅된 알루미늄 분말.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 알루미늄 코어의 직경은 1㎛ 내지 10㎛인 것을 특징으로 하는 불소계 탄화수소 고분자층이 코팅된 알루미늄 분말.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 불소계 탄화수소 고분자층의 두께는 10nm 내지 500nm인 것을 특징으로 하는 불소계 탄화수소 고분자층이 코팅된 알루미늄 분말.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 불소계 탄화수소 고분자층을 이루는 고분자는 폴리플루오르화비닐리덴(Polyvinylidene fluoride, PVDF)인 것을 특징으로 하는 불소계 탄화수소 고분자층이 코팅된 알루미늄 분말.

청구항 6

제 1항에 따른 알루미늄 분말을 포함하는 것을 특징으로 하는 수중접합 소재.

청구항 7

제 1항에 따른 알루미늄 분말을 포함하는 것을 특징으로 하는 디젤 엔진 반응성 향상 첨가제.

청구항 8

제 1항에 따른 알루미늄 분말을 포함하는 것을 특징으로 하는 고체연료.

청구항 9

제 1항에 따른 알루미늄 분말을 포함하는 것을 특징으로 하는 레이저를 이용한 3차원 조형체 제조용 분말소재.

청구항 10

제 1항에 따른 알루미늄 분말을 포함하는 것을 특징으로 하는 용접용 고반응성 소재.

청구항 11

액상공정으로 알루미늄 분말 표면의 산화막을 제거하는 단계(단계 1);

상기 단계 1을 수행한 용액 내로 불소계 탄화수소 고분자 용액을 도입하는 단계(단계 2); 및

표면에 불소계 탄화수소 고분자층이 코팅된 알루미늄 분말을 회수하는 단계(단계 3);를 포함하는 불소계 탄화수소 고분자층이 코팅된 알루미늄 분말의 제조방법.

청구항 12

제 11항에 있어서,

상기 단계 1의 알루미늄 분말의 입자 직경은 1㎛ 내지 10㎛인 것을 특징으로 하는 불소계 탄화수소 고분자층이 코팅된 알루미늄 분말의 제조방법.

청구항 13

제 11항에 있어서,

상기 단계 1의 액상공정에 사용되는 용액은 불산 용액, 질산 용액, 황산 용액, 구연산용액, 말레산용액, 초산 용액, 염기성의 수산화나트륨, 염기성의 수산화칼륨 및 암모니아 수용액으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 불소계 탄화수소 고분자층이 코팅된 알루미늄 분말의 제조방법.

청구항 14

제 11항에 있어서,

상기 단계 2의 불소계 탄화수소 고분자 용액에 사용되는 용매는 알루미늄 분말의 산화를 억제하는 용매인 것을 특징으로 하는 불소계 탄화수소 고분자층이 코팅된 알루미늄 분말의 제조방법.

청구항 15

제 11항에 있어서,

상기 단계 2의 불소계 탄화수소 고분자 용액에 사용되는 용매는 디메틸포름아마이드(N,N-Dimethylforanamide, DMF, C_3H_7NO), 디메틸설폭사이드 (DMSO ,Dimethyl sulfoxide)및 테트라하이드로퓨란(THF, Tetrahydrofuran)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 불소계 탄화수소 고분자층이 코팅된 알루미늄 분말의 제조방법.

청구항 16

제 11항에 있어서,

상기 단계2의 불소계 탄화수소 고분자는 폴리플루오르화비닐리덴 (Polyvinylidene fluoride, PVDF)인 것을 특징으로 하는 불소계 탄화수소 고분자층이 코팅된 알루미늄 분말의 제조방법.

청구항 17

제 11항에 있어서,

상기 단계 3 에서 탄화수소 고분자층이 코팅된 알루미늄 분말을 회수하기 전에, 열처리하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 불소계 탄화수소 고분자층이 코팅된 알루미늄 분말의 제조 방법.

청구항 18

제 1항에 있어서,

상기 알루미늄 코어와 불소계 탄화수소 고분자층 사이에 알루미늄 산화물, 알루미늄 수산화물 및 알루미늄 불화물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상이 부분적으로 포함되는 것을 특징으로 하는 불소계 탄화수소 고분자층이 코팅된 알루미늄 분말.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 불소계 탄화수소 고분자층이 코팅된 알루미늄 분말 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

[0002]

배 경 기 술

[0003] 알루미늄은 산소와 반응시 격렬한 산화 반응으로 높은 발열반응이 나타나는 고반응성 금속(Energetic Metal)이다. 높은 반응성을 활용하여 알루미늄은 로켓의 고체추진체(Solid Propellant) 핵심소재로 활용되기도 하며 수중접합 소재 및 방위산업소재 등 다양한 용도로 응용되고 있다.

[0005] 한편, 분말 형태의 알루미늄은 자연적인 산화에 의해 알루미늄 표면에 산화알루미늄이 형성되기 때문에 실제로 산소와의 반응을 유도하기 위해서는 산화막이 제거되어야 가능하다.

[0007] 알루미늄 분말 표면의 산화막이 제거될 경우 알루미늄 분말의 반응성은 확보할 수 있다. 그러나 격렬한 알루미늄 표면 반응으로 인한 취급안정성 문제가 발생한다. 이에 알루미늄 표면에 유기물 또는 무기물 코팅을 함으로써 알루미늄 분말의 반응성을 유지하면서 알루미늄 자체의 추가적인 산화를 방지하는 연구가 진행되고있다.

[0009] 한편, 미국등록특허 US6843868(특허문헌 0001)에서는 알루미늄 분말에 다양한 유기물을 코팅하여, 해당 분말의 연소성능을 향상시키는 것이 개시된 바 있으며, 상세하게는 나노 입자의 알루미늄분말 표면에 폴리플루오로벤젠(Poly-fluoro-benzene) 및 테프론(Teflon) 등을 코팅하여 해당 분말의 연소 반응성을 높이는 것이다. 그러나 알루미늄 표면의 산화막을 제거하지 않고 유기물을 코팅하여, 산화막의 추가적인 성장은 억제될 수 있으나, 유기물이 모두 연소된 후 알루미늄 표면에 존재하는 알루미늄 산화물을 다시 제거해야 연소반응이 진행되는 점에서

문제가 있다.

[0011] 또한, 미국등록특허 US2009-00904440 A1(특허문헌 0002)에서는 알루미늄 코어에 니켈을 코팅하여 분말을 만드는 것에 대해 개시된 바 있으며, 상세하게는 알루미늄 분말 코어에 니켈을 코팅하는데 상기 두 금속간의 발열 반응을 이용하여 폭발 물질의 혼합재료로 사용하는 것이다. 상기의 알루미늄 코어에 니켈이 코팅된 분말은 폭발 장치의 첨가제로 활용이 되고, 폭발 물질에 혼합, 분산되어 제조 된다. 폭발 물질 내에 있는 상기 분말이 두 금속의 합금 온도 이상으로 올라가게 되면, 합금 반응이 분말 전체에 걸쳐 진행이 되고 높은 발열 반응을 나타낸다. 그러나 상기의 발명에서 알루미늄 분말에 존재하는 산화물층은 알루미늄, 니켈의 합금 반응을 방해하는 요소이기 때문에, 이의 제거를 위해 다소 복잡한 제조공정이 포함되었고, 산화물층의 제거 또한 완벽하지 않은 문제가 있다.

[0013] 이에, 본 발명자들은 알루미늄의 안정성 및 반응성 향상을 위해, 유기물 또는 무기물 코팅층의 형성에 대해 연구하던 중, 불소계 탄화수소 고분자층이 코팅된 알루미늄 분말이 알루미늄의 높은 산화 반응성을 억제하고, 동시에 효율적인 연소반응 특성이 있는 것을 확인하고 본 발명을 완성하였다.

[0015] [선행기술문헌]

[0016] [특허문헌]

[0017] (특허문헌 1) 미국등록특허 US6843868

[0018] (특허문헌 2) 미국등록특허 US2009-00904440 A1

발명의 내용

해결하려는 과제

[0020] 본 발명의 목적은 불소계 탄화수소 고분자층이 코팅된 알루미늄 분말 및 이의 제조방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0022] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은

[0023] 알루미늄 코어; 및

[0024] 상기 알루미늄 코어 상에 형성되는 불소계 탄화수소 고분자층;을 포함하되,

[0025] 상기 알루미늄 코어와 불소계 탄화수소 고분자층이 직접 접하고,

[0026] 상기 알루미늄 코어와 불소계 탄화수소 고분자층 사이에 알루미늄 산화물, 알루미늄 수산화물 및 알루미늄 불화물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 적어도 부분적으로 포함하는 것을 특징으로 하는 불소계 탄화수소 고분자층이 코팅된 알루미늄 분말을 제공한다.

[0028] 또한, 본 발명은

[0029] 상기 불소계 탄화수소 고분자층이 코팅된 알루미늄 분말을 포함하는 수중접합 소재, 용접용 반응성 소재, 디젤 엔진 반응성 향상 첨가제, 고체연료 및 레이저를 이용한 3차원 조형체 제조용 분말소재를 제공한다.

[0031] 나아가, 본 발명은

[0032] 액상공정으로 알루미늄 분말 표면의 산화막을 제거하는 단계(단계 1);

[0033] 상기 단계 1을 수행한 용액 내로 불소계 탄화수소 고분자 용액을 도입하는 단계(단계 2); 및

[0034] 표면에 불소계 탄화수소 고분자층이 코팅된 알루미늄 분말을 회수하는 단계(단계 3);를 포함하는 불소계 탄화수소 고분자층이 코팅된 알루미늄 분말의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0036] 본 발명에 따른 불소계 탄화수소 고분자층이 코팅된 알루미늄 분말 및 이의 제조방법은 분말 표면에 불소계 탄화수소 고분자층을 코팅함으로써 알루미늄 분말의 추가적인 산화 반응을 억제하고, 고체연료로서의 연료성능이 향상된 불소계 탄화수소 고분자층이 코팅된 알루미늄 분말을 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0038] 도 1은 불소계 탄화수소 고분자층이 코팅된 알루미늄 분말의 모식도이고,

도 2는 불소계 탄화수소 고분자층이 코팅된 알루미늄 분말의 제조방법에 대한 순서도이고,

도 3는 순수한 알루미늄 분말을 주사현미경(Scanning Electron Microscope, SEM)으로 관찰한 사진이고,

도 4은 본 발명에 따른 불소계 탄화수소 고분자층이 코팅된 알루미늄 분말을 주사현미경으로 관찰한 사진이고,

도 5(a)는 본 발명에 따른 불소계 탄화수소 고분자층이 코팅된 알루미늄 분말을 투과전자현미경(Transmission Electron Microscope, TEM)으로 관찰한 사진이고,

도 5(b)는 본 발명에 따른 불소계 탄화수소 고분자층이 코팅된 알루미늄 분말을 원소맵핑(Elemental Mapping)으로 관찰한 사진이고,

도 6은 본 발명에 따른 실시예 1에서 제조된 알루미늄 분말과 PVDF(폴리플루오르화비닐리덴, Polyvinylidene fluoride) 분말을 퓨리에 변환 적외선(Fourier Transform InfraRed,FT-IR) 분광으로 분석한 그래프이고,

도 7은 본 발명에 따른 실시예 1과 비교예 1에서 제조된 알루미늄 분말을 열중량 분석기(Thermogravimetric Analysis Spectroscopy) 로 분석한 그래프이고,

도 8은 본 발명에 따른 실시예 1과 비교예 1에서 제조된 알루미늄 분말을 시차주사열 분석기(Differential Scanning Calorimetry)로 분석한 그래프이고,

도 9는 본 발명에 따른 실시예 1과 비교예 1에서 제조된 알루미늄 분말의 열중량분석실험, 시차주사열분석실험의 결과를 결합한 그래프이고

도 10은 본 발명에 따른 실시예 1과 비교예 1에서 제조된 알루미늄 분말의 연소 실험에 대한 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0039] 본 발명은

[0040] 알루미늄 코어; 및

[0041] 상기 알루미늄 코어 상에 형성되는 불소계 탄화수소 고분자층;을 포함하되,

[0042] 상기 알루미늄 코어와 불소계 탄화수소 고분자층이 직접 접하고,

[0043] 상기 알루미늄 코어와 불소계 탄화수소 고분자층 사이에 알루미늄 산화물, 알루미늄 수산화물 및 알루미늄 불화물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 적어도 부분적으로 포함하는 것을 특징으로 하는 불소계 탄화수소 고분자층이 코팅된 알루미늄 분말을 제공한다.

[0045] 본 발명에서 제공하고자 하는 불소계 탄화수소 고분자층이 코팅된 알루미늄 분말의 모식도를 도 1에 나타내었다. 도 1a는 불소계 탄화수소 고분자층이 코팅된 알루미늄 분말의 개략도이며, 도 1a의 코팅층 부분을

확대하여, 산화막이 제거된 알루미늄 표면과 불소계 탄화수소 고분자층이 서로 결합이 이루어지는 본 발명의 코팅분말 개념도를 도1b에 나타내었다.

[0047] 본 발명은 실질적으로 알루미늄 코어 표면에 존재하는 알루미늄 산화물층을 제거하고, 알루미늄 코어 상에 불소계 탄화수소 고분자층을 형성하는 것이 목적이다. 하지만, 알루미늄의 특성상 알루미늄 분말 표면의 알루미늄 산화물층을 완벽히 제거하기는 쉽지 않고, 만약 완벽히 제거를 하였다고 하여도 순수한 상태의 알루미늄은 미세한 농도의 산소와 반응하여 알루미늄 산화물층을 쉽게 형성하는 특성이 있다. 또한, 알루미늄 코어 표면에 산화물층이 존재하면 불소계 탄화수소 고분자층이 쉽게 형성되지 않는다.

[0049] 종래의 기술은 알루미늄 산화물층을 제거하지 않고, 알루미늄 산화물층 상에 불소계 탄화수소 고분자층을 코팅하거나, 알루미늄 산화물층의 제거와 유기물층, 무기물층의 코팅을 분리된 공정으로 수행하여, 알루미늄 코어와 알루미늄 코어 상에 형성되는 유기물층 및 무기물층의 사이에 두꺼운 알루미늄 산화물층이 존재하게 된다. 상기의 알루미늄 코어를 둘러싼 알루미늄 산화물층은 알루미늄의 연소반응성을 저하시키는 문제점이 있다.

[0051] 하지만 본 발명을 통해 제공되는 불소계 탄화수소 고분자층이 코팅된 알루미늄 분말은 산화막을 제거하는 동시에 불소계 탄화수소 고분자층을 알루미늄 코어 상에 직접 형성함으로써, 알루미늄과 불소계 탄화수소 고분자층의 경계면에 알루미늄 산화물층이 없거나, 극히 적은 양만 존재하게 된다. 이를 통해, 불소계 탄화수소 고분자층이 알루미늄과 알루미늄 산화물층의 방해 없이 쉽게 접하게 되고, 이는 종래의 알루미늄 분말에 비해 높은 발열반응과 많은 에너지 방출을 가능하게 한다.

[0053] 이때, 상기 산화물층은 액상공정으로 제거되고, 용액 내에서 재산화되고, 알루미늄 표면에 불소계 탄화수소 고분자층이 코팅되는 과정에서, 본 발명에 의한 불소계 탄화수소가 코팅된 알루미늄 분말은 알루미늄 코어와 불소계 탄화수소 고분자층 사이에 알루미늄 산화물, 알루미늄 수산화물 및 알루미늄 불화물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 적어도 부분적으로 포함할 수 있다.

[0055] 이때, 상기 알루미늄 코어의 직경은 1㎛ 내지 10㎛인 것을 특징으로 하는 알루미늄 분말인 것이 바람직하다.

[0057] 본 발명에 따른 불소계 탄화수소 고분자층이 코팅된 알루미늄 분말에 있어서, 알루미늄 분말의 크기가 10㎛를 초과하는 경우 이에 형성되는 산화막 두께가 두꺼워 크기가 작은 분말에 비하여 높은 점화온도가 요구되고 불완전 연소의 문제가 있다. 반면 1㎛ 미만의 나노 분말의 경우 반응성은 빠르지만 표면에 형성된 산화막의 상대적인 양이 마이크로 크기의 알루미늄 분말에 비하여 많기 때문에 산화반응으로 발생하는 에너지의 양이 적은 단점이 있을 수 있다. 이에 따라, 1㎛ 내지 10㎛ 크기의 알루미늄 분말은 나노 분말의 우수한 반응 특성과 수십 마이크로 크기의 분말의 우수한 에너지 방출양을 동시에 확보할 수 있는 장점이 있다.

[0059] 또한, 상기 불소계 탄화수소 고분자층의 두께는 10㎚ 내지 500㎚인 것이 바람직하나, 이에 제한된 것은 아니다.

[0061] 본 발명에 따른 불소계 탄화수소 고분자층이 코팅된 알루미늄 분말에 있어서, 상기의 불소계 탄화수소 고분자층은 알루미늄 코어의 추가 산화를 방지하는 역할과 100℃ 이하에서 알루미늄 분말의 열화를 막고, 고체 연료 등으로 활용 시에 고온에서 높은 발열반응을 제공하기 위한 목적으로 코팅된다. 또한, 본 발명에 의한 알루미늄 분말은 산화피막 대신 형성된 코팅층이 낮은 온도에서 빠른 시간 내에 제거되므로, 산화피막이 존재하는 일반적인 알루미늄 분말에서 알루미늄 코어 소재가 불완전하게 연소되는 문제를 효율적으로 해결할 수 있다. 불소계 탄화수소 고분자층이 500㎚을 초과하는 경우, 알루미늄 코어의 양이 줄어들게 되어 연소성능이 저하되고, 불소계 탄화수소 고분자층이 10㎚미만인 경우, 외부 산소의 확산을 충분히 막지 못해 대기 중에서 알루미늄 코어의 재산화가 일어날 수 있다. 다만, 상기 10 내지 500㎚ 두께 제한은 수 ㎛크기의 알루미늄 코어일 경우에 적합한

것으로 알루미늄 코어의 크기가 증가하거나 감소될 경우에는 이에 제한되는 사항은 아니다.

[0063] 이때, 상기 불소계 탄화수소 고분자층을 이루는 고분자는 폴리플루오르화비닐리덴(Polyvinylidene fluoride, PVDF)인 것이 바람직하다.

[0065] 본 발명에 따른 불소계 탄화수소 고분자층이 코팅된 알루미늄 분말에 있어서, 상기 고분자층의 특성을 평가 하기 위하여 종래에 다양한 물질의 코팅이 수행 되었다. 일반적인 탄화수소계열의 유기물은 손쉬운 공정으로 인하여 코팅의 용이성은 좋지만, 외부 산소로부터 알루미늄 분말의 재산화를 방지하기에는 코팅층의 강도가 약하고 열에 취약한 단점이 있다. 반면에 탄소(C)와 불소(F)로 이루어진 테프론의 경우에는 알루미늄(Al)과 불소(F) 원자 사이의 화학적 반응에 의하여 단단한 결합이 가능하므로 알루미늄 분말 표면에서 산소(O)에 의한 산화 방지에 중요하게 사용될 수 있다. 그러나, 탄화수소만큼 제거가 수월하지 못하고 보다 낮은 온도에서 반응을 유도하기 어려운 점이 있다. 폴리플루오르화비닐리덴은 사슬구조가 탄화수소와 불소 원자가 적절히 구성되어 있기 때문에, 탄화수소와 불소 계열의 유기물이 갖는 장점을 동시에 나타낼 수 있다. 따라서, 폴리플루오르화비닐리덴은 알루미늄의 재산화를 효과적으로 방지함은 물론이고 열적, 내화학적, 기계적 특성이 적절히 제어된 알루미늄 분말을 제조하는, 본 발명의 목적을 달성하기 위한 물질로서 바람직하다.

[0067] 또한, 본 발명은 상기 본 발명에 따른 불소계 탄화수소 고분자층이 코팅된 알루미늄 분말을 포함하는 수중접합 소재 또는 용접용 고반응성 소재를 제공한다.

[0069] 발열량이 높은 금속입자의 경우 연소에 필요한 적절한 산소공급만 이루어지면 어디서나 연소반응을 일으켜 열에너지를 꾸준히 안정적으로 발생할 수 있다. 그러므로 강이나 바다 속에서 금속구조물을 제조할 때 오랫동안 충분한 열에너지를 발생할 수 있는 불소계 탄화수소 고분자층이 코팅된 알루미늄 분말은 수중 접합용 소재 및 용접용 고반응성 소재로 활용 가능성이 매우 높은 장점이 있다. 부가적으로 불소계 탄화수소 고분자층이 코팅된 알루미늄 분말의 표면은 소수성의 특성을 가지므로 수중 접합용 소재로 활용시 물과 알루미늄 코어의 직접 반응도 방지할 수 있다.

[0071] 또한, 본 발명은 상기 본 발명에 따른 불소계 탄화수소 고분자층이 코팅된 알루미늄 분말을 포함하는 디젤 엔진 반응성 향상 첨가제를 제공한다.

[0073] 디젤엔진은 성능은 뛰어나지만 각종 오염물질의 배출, 매연의 발생, 미연소 탄화수소(Hydrocarbons) 등 다양한 배출 문제를 가지고 있다. 이에 대한 문제를 해결하기 위해 엔진을 개조하거나, 새로운 연료를 개발 또는 방출가스 처리 장치를 도입하는 노력이 시도되고 있다. 본 발명에 의한 알루미늄 분말은 액체 연료에 혼합되는 높은 발열 반응을 가지는 연료 첨가제로 사용되어, 높은 연소 효율로 디젤 엔진의 성능을 높이고, 오염 배출 문제를 저감시킬 수 있는 장점이 있다.

[0075] 나아가, 본 발명은 상기 본 발명에 따른 불소계 탄화수소 고분자층이 코팅된 알루미늄 분말을 포함하는 고체연료를 제공한다.

[0077] 고체연료는 액체연료보다 월등히 높은 에너지 밀도를 가지는 것을 특징으로 하여, 우주선 발사체용 고체연료, 순간적인 반응열이 필요한 영역, 자동차 에어백 등의 화약 대체 소재 등으로 활용되고 있다. 본 발명에 의한 불소계 탄화수소층이 형성된 알루미늄 분말은 순수한 알루미늄 보다 750 내지 1200℃ 온도범위에 약 20 내지 40%의 많은 에너지를 방출함으로써, 기존에 알루미늄 고체연료에 비하여 빠른 산화거동을 보이면서 효과적인 연소가 가능한 특성을 가지고 있어 해당 분야에 대해 월등한 대체 물질로서 사용될 수 있는 장점이 있다.

[0079] 나아가, 본 발명은 상기 본 발명에 따른 불소계 탄화수소 고분자층이 코팅된 레이저를 이용한 3차원 조형체 제조용 분말소재를 제공한다.

[0081] 레이저를 이용한 3차원 조형체를 제조하기 위해서 다양한 조성의 알루미늄 합금이 사용되고 있다. 알루미늄은 금속 중에서 반사율이 높아 100W이상의 레이저 파워가 요구되어 높은 파워를 내는 3차원 조형용 프린터가 필요하다. 본 발명에 의한 불소계 탄화수소 고분자층이 코팅된 분말소재 표면은 순수한 알루미늄 소재에 비하여 낮은 반사율을 보일 수 있고, 열 흡수가 빠른 장점이 있기 때문에 낮은 레이저 파워에도 3차원 조형이 가능한 효과가 있다. 따라서, 일부 금속 3D프린터에서 제공하지 못하는 100W이상의 높은 파워 이하에서도 조형이 가능하다.

[0083] 더욱 나아가, 본 발명은

[0084] 액상공정으로 알루미늄 분말 표면의 산화막을 제거하는 단계(단계 1);

[0085] 상기 단계 1을 수행한 용액 내로 불소계 탄화수소 고분자 용액을 도입하는 단계(단계 2); 및

[0086] 표면에 불소계 탄화수소 고분자층이 코팅된 알루미늄 분말을 회수하는 단계(단계 3);를 포함하는 불소계 탄화수소 고분자층이 코팅된 알루미늄 분말의 제조방법을 제공한다.

[0088] 이하, 본 발명에 의한 불소계 탄화수소 고분자층이 코팅된 알루미늄 분말의 제조방법을 도면을 참조하여 각 단계별로 상세히 설명한다.

[0090] 본 발명에 따른 불소계 탄화수소 고분자층이 코팅된 알루미늄 분말의 제조방법과 관련한 순서도를 도 2에 도시하였다. 본 발명의 제조방법은 종래의 방법과는 다르게 산화막이 제거된 알루미늄 분말의 액상 용액에 불소계 탄화수소 고분자가 용해된 용액을 도입하여, 알루미늄 산화물층의 제거와 불소계 탄화수소 고분자층의 코팅이 동시에 이루어지는 제조방법을 제공한다. 일반적으로 종래의 제조 방법에서 산화물층의 제거와 유기물층의 코팅이 별개의 공정으로 분리되어 진행되지만, 본 발명에서는 산화물층 제거와 유기물층 코팅이 하나의 용기에서 연속된 공정으로 이루어지게 되어 공정이 간소화되고 제조의 비용이 낮아지는 장점이 있다.

[0092] 본 발명에 따른 단계 1은 액상공정으로 알루미늄 분말 표면의 산화막을 제거하는 단계로, 이후에 산화를 방지하기 위한 불소계 탄화수소 고분자층을 코팅하기 전에, 알루미늄 표면에 이미 형성되어 있는 산화막을 제거하는 단계이다.

[0094] 이때, 상기 단계 1의 알루미늄 분말의 입자 직경은 1㎛ 내지 10㎛ 인 것이 바람직하다.

[0096] 알루미늄 분말의 크기가 10㎛를 초과하는 경우 이에 형성되는 산화막 두께가 두꺼워 연소효율이 크기가 작은 분말에 비하여 낮은 문제가 있다. 반면 1㎛ 미만의 나노 분말의 경우 반응성은 빠르지만 표면에 형성된 산화막의 상대적인 양이 마이크로 크기의 알루미늄 분말에 비하여 많기 때문에 산화반응으로 발생하는 에너지의 양이 적은 단점이 있을 수 있다. 이에 따라, 1㎛ 내지 10㎛ 크기의 알루미늄 분말은 나노 분말의 우수한 반응 특성과 수십 마이크로 크기의 분말의 우수한 에너지 방출양을 동시에 확보할 수 있는 장점이 있다.

[0098] 또한, 상기 단계 1의 액상공정에 사용되는 용액은 불산 용액, 질산 용액, 황산 용액, 구연산용액, 말레산용액, 초산 용액, 염기성의 수산화나트륨, 염기성의 수산화칼륨 및 암모니아 수용액으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것이 바람직하다.

[0100] 상기 용액들은 산성 용액으로 알루미늄 분말 표면의 산화물층을 효과적으로 제거 가능하다. 또한, 상기 산성 용액 이외에도 염기성 수산화나트륨(NaOH), 염기성 수산화칼륨(KOH) 및 암모니아 (NH_4OH) 수용액을 통해서도 산화물층을 제거하는 것이 가능하다. 상기 용액 중에서도 산성의 불산을 활용하는 것이 가장 바람직하며, 그 이유는 불산을 이용할 경우 산화막이 균일하게 용해되어 제거된다. 반면, 염기성 용액의 경우 산화막이 불규칙하게 제거되는 단점이 있다. 상기 산성 용액 이외의 산성 용액도 사용될 수 있으나 약한 산성을 나타내는 유기산의 경우 제공되는 이온화된 수소이온 양이 중량대비 적기 때문에 산화막 제거 효율이 매우 낮다. 따라서, 경제적이고, pH 조절이 쉬운 용액인 상기 불산 용액, 질산 용액, 황산 용액, 구연 산(Citric acid)용액, 말레산(maleic acid)용액 및 초산 용액으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것이 바람직하다.

[0102] 본 발명에 따른 단계 2는 단계 1을 수행한 용액 내로 불소계 탄화수소 고분자 용액을 도입하는 단계로, 상기 단계 1에서 알루미늄 분말 표면에서 산화막을 제거한 후, 다시 산화막이 형성되는 것을 방지하기 위한 산화방지 코팅층을 형성하는 단계이다.

[0104] 이때, 상기 단계 2의 불소계 탄화수소 고분자 용액에 사용되는 용매는 알루미늄 분말의 산화를 억제하는 용매인 것이 바람직하다.

[0106] 본 발명에 따른 불소계 탄화수소 고분자층이 코팅된 알루미늄 분말의 제조방법에 있어서, 상기 단계 2의 용매가 알루미늄 분말의 산화를 억제하지 못한다면 알루미늄 분말 표면에 산화물층이 다시 형성되게 되고, 결국 알루미늄 분말과 불소계 탄화수소 고분자 사이에 알루미늄 산화물층이 형성되어, 본 발명에 따른 알루미늄 분말의 성능을 감소시키는 문제가 발생한다.

[0108] 또한, 상기 단계 2의 불소계 탄화수소 고분자 용액에 사용되는 용매는 디메틸포름아마이드(N,N-Dimethylforanamide, DMF, C3H7NO), 디메틸설폭사이드 (DMSO ,Dimethyl sulfoxide)및 테트라하이드로퓨란(THF, Tetrahydrofuran)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것이 바람직하다.

[0110] 상기의 용매는 화학구조에서 전자구조의 비대칭성으로 인한 쌍극자 모멘트(dipole moment) 형성으로 극성을 나타내는 구조를 가진 용매 또는 이들을 일부 포함한 수용액으로 이루어지는 것이 바람직하다. 이들 용액에서는 수용액상에서 이온화가 일어나지 않거나 극히 적게 일어난다. 따라서, 알루미늄 산화막을 제거하는데 사용되는 용액과 직접적인 이온교환을 통한 반응이 일어나지 않는 특징이 있다. 이로 인해 PVDF가 용해된 용매는 온전히 알루미늄표면과만 반응하게 된다. 만약 PVDF 용해 용매와 산화막 제거용 산성 용액이 서로 반응하게 된다면, 산화막 제거와 코팅공정이 모두 중복되어 발생하므로 각각 공정을 제어하기 어려워진다.

[0112] 본 발명에 따른 불소계 탄화수소 고분자층이 코팅된 알루미늄 분말의 제조방법에있어서, PVDF를 용해시키는 디메틸포름아마이드 (N,N-Dimethylforanamide,DMF) 및 DMSO와 같은 용매는 추가적으로 알루미늄 분말이 재산화되는 것을 방지해 주는 효과가 있다. 즉, DMF 용액은 다른 탄화수소계열의 용매에서 나타내는 바와 같이 산소이온 교환을 통한 알루미늄의 산화를 직접적으로 유도하지 않는다. DMF 및 DMSO 용액은 수소이온을 발생시키지 않으므로 식(1)과 같이 산화막이 제거된 상태에서 Al의 손실을 방지할 수 있다. 즉, 식 (2)와 같이 알루미늄 표면에서 알루미늄 표면 일부를 불소화(fluorination)하는 과정이 이루어질 수 있도록 하여 추가적인 산화를 방지하는 역할을 수행한다.

[0114] $Al(s) + \text{exceed } 3H^{+}(aq) \rightarrow Al^{3+}(aq) + 3/2H_2(g) \uparrow$ 식 (1)

[0115] $Al^{3+}(aq) + 3F^{-}(aq) \rightarrow AlF_3(aq)$ 식 (2)

[0117] 이때, 상기 단계2의 불소계 탄화수소 고분자는 폴리플루오르화비닐리덴(Polyvinylidene fluoride, PVDF)인 것이 바람직하다.

[0119] 즉, 본 발명에 의한 불소계 탄화수소 고분자층이 코팅된 알루미늄 분말은 도 1(b)에 나타난 바와 같이, PVDF층과 알루미늄 표면 사이에는 Al-F 반응이 형성되어 Al-OH반응에 의한 재산화를 방지할 수 있는 특징을 가지고 있다.

[0121] 본 발명에 따른 단계 3은 상기 단계 2를 통하여 표면에 불소계 탄화수소 고분자층이 코팅된 알루미늄 분말을 회수하는 단계로, 용매의 건조를 위한 공정, 입자의 크기를 균일화하기 위하여 메쉬로 거르는 공정 등이 수행될 수 있다.

[0123] 또한, 상기 단계 3 에서 불소계 탄화수소 고분자층이 코팅된 알루미늄 분말을 회수하기 전에, 열처리하는 단계를 더 포함하는 것이 바람직하다.

[0125] 본 발명에 따른 불소계 탄화수소 고분자층이 코팅된 알루미늄 분말의 제조방법에 있어서, 상기의 열처리 단계는 열처리를 통해 불소계 탄화수소 고분자층에 존재하는 용매들을 증발시키고, 수용액 내에서 다소 엉성하게 형성되었던 불소계 탄화수소 고분자 코팅층이 열처리를 통해 치밀한 구조로 변화하게 된다. 바람직하게는, 상기 열처리 온도는 DMSO의 휘발을 고려하여 50℃ 이하에서 수행하는 것이 바람직하다. 이를 통해, 치밀한 불소계 탄화수소 고분자 코팅층은 알루미늄의 재산화를 방지하고, 100℃ 미만에서 열적 안정성을 가지게 된다.

[0127] 이하, 본 발명을 실시예를 통하여 더욱 상세히 설명한다. 단, 하기 실시예 들은 본 발명을 예시하는 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0129] <실시예 1 > PVDF층이 코팅된 알루미늄 분말의 제조

[0130] 평균 5㎛의 직경을 가지는 알루미늄 분말을 준비하여, 불산이 1.0 ~ 5.0중량%로 혼합된 수용액에 상기 알루미늄 분말 1.0g을 투입하여, 알루미늄 분말 표면에 존재하는 알루미늄 산화물을 제거하였다.

[0131] DMSO가 60중량% 첨가된 수용액에 PVDF 0.2g을 용해시켜 다른 액상을 준비하였다. PVDF가 용해된 용액을 상기의 산 수용액에 도입하여, 반응을 통해 알루미늄 표면에 PVDF층을 형성하였다.

[0132] 상기의 PVDF가 코팅된 알루미늄 분말을 회수하기 전에, 열처리를 하였다. 열처리된 분말을 필터링 하여 회수하였고, 이를 통해 5㎛ 크기의 알루미늄 코어에, 약 0.1㎛ 두께의 PVDF 층이 형성된 알루미늄 분말을 제조하였다.

[0133] 제조된 PVDF코팅된 알루미늄은 도 1(b)에 나타낸 바와 같이, PVDF층과 알루미늄 표면 사이에는 Al-F 반응이 형성되어 외부 산소에 의한 재산화를 방지할 수 있는 특징을 가지고 있다.

[0134] <비교예 1>

[0135] 실시예 1에서 사용된 동일한 평균 5㎛ 직경의 알루미늄 분말을 준비하였다. 상기의 알루미늄 분말은 자연 상태에서 표면에 약 5nm 내지 6nm의 산화 알루미늄 층이 존재한다.

[0137] <실험예 1> 투과전자현미경 분석

[0138] 본 발명에 따른 실시예 1을 통해 준비된 불소계 탄화수소 고분자층이 코팅된 알루미늄 분말의 표면을 확인하기

위하여 실시예 1에 대하여 투과전자현미경 (JEOL, JEM-2100F) 분석을 실시하였고, 그 결과를 도 5(a)에 나타내었다. 도 5(a)에 나타난 바와 같이, 알루미늄 분말 표면에 평균 약 100nm의 두께를 가지는 알루미늄 분말과 이질적인 형태(Morphology)의 층이 울퉁불퉁하게 존재하는 것을 확인할 수 있었다.

[0140] <실험예 2> 원소 맵핑(Elemental Mapping) 분석

[0141] 본 발명에 따른 실시예 1을 통해 준비된 불소계 탄화수소 고분자층이 코팅된 알루미늄 분말에 대하여 상기 실험예 1에서 확인한 알루미늄 분말 표면의 이질한 형태의 코팅층을 분석하기 위하여, TEM(JEOL, JEM-2100F) 장비에 부착된 EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)장치를 통하여 원소 맵핑 분석을 실시하였고 그 결과를 도 5(b)에 나타내었다. 도 5(b)에 나타난 바와 같이 분석 결과 상기의 이질한 층에서 다량의 탄소(C), 불소(F)가 존재하는 것을 확인할 수 있다. 특히 불소(F)가 상기 이질층에 집중되어 존재함으로 미루어 알루미늄 코어 상에 형성되어 있는 층은 PVDF로 이루어져 있음을 확인할 수 있었다. 이를 모식도로 예측한다면 도 1(b)와 같이 Al분말 표면에서는 Al-F우선적으로 형성되어 있고, 일부 Al-OH의 결합이 형성된 계면구조를 가질 것으로 예상된다. Al-F의 화학적 결합에너지는 Al-O의 결합에너지에 비하여 상대적으로 안정하기 때문에 Al표면의 추가 재산화가 방지될 수 있을 것으로 예상할 수 있다.

[0142]

[0143] <실험예 3> 퓨리에 변환 적외선 분광 분석

[0144] 본 발명에 따른 실시예 1을 통해 준비된 불소계 탄화수소 고분자층이 코팅된 알루미늄 분말에 대하여 실험예 1에서 확인된 알루미늄 표면의 코팅층을 확인하기 위하여 퓨리에 변환 적외선 분광(FTIR-ATR, Thermo Scientific, Nicolet iS5) 분석을 실시예 1에 의해 준비된 알루미늄 분말 및 PVDF 분말에 대해 실시하였고, 그 결과를 도 6에 나타내었다. 도 6에서 나타난 바와 같이, PVDF 분말에서 검출된 PVDF 대표 분광 피크인 3022, 2980 cm-1 이 동일하게 실시예 1에 대한 실험에서 검출되었다. 이를 통해, 본 발명을 통해 제조된 알루미늄 분말에 PVDF층이 성공적으로 코팅된 것을 확인하였다. 800에서 1300 cm^{-1}사이에서 나타난 peak들은 플루오르화된 화합물과 일치하는 것으로부터 앞서 설명한 바와 같이 Al표면에 F를 중심으로한 플로우르화 화합물이 코팅분말 표면에 그대로 남아 화학결합을 형성하고 있음을 확인하였다.

[0146] <실험예 4> 열중량 분석

[0147] 본 발명에 따른 실시예 1과 비교예 1에서 제조된 알루미늄 분말의 열분석을 위해 열중량 분석기(TGA-DSC, TA Instruments, Modle no. Q600) 장비 내에 장착 후 분당 5℃ 승온 후 1200℃까지 온도를 상승시키는 동안 상대중량 변화를 관찰하였고 그 결과를 도 7에 나타내었다.

[0148] 도 7에서 보는 바와 같이, PVDF층, 알루미늄 산화층을 포함하는 알루미늄 분말은 100℃이하의 온도에서 제거되기 시작하며 600℃ 부근까지 PVDF가 모두 제거된 후 재산화되는 경향이 나타나며, 이때 중량 증가가 일어나는데 비교예 1의 결과와 비교하였을 때 큰 증가를 보임을 알 수 있다. 즉, PVDF가 코팅된 알루미늄 분말은 순수한 알루미늄 분말보다 더 많은 산화반응이 더 일어나는 것을 알 수 있다. PVDF를 사용하면 초기 100℃이하의 온도까지 본 발명에 의한 알루미늄 분말의 안정성이 보장됨을 본 실험을 통해 확인하였다.

[0150] <실험예 5> 시차 주사 열분석 비교

[0151] 본 발명에 따른 실시예 1과 비교예 1에서 제조된 알루미늄 분말의 열분석을 위해 시차 주사 열분석기(TGA-DSC, TA Instruments, Modle no. Q600) 장비 내에 장착 후 분당 5℃ 승온 후 1200℃까지 온도를 상승시키는 동안, 각 온도에서의 열량 흐름을 관찰하였고, 그 결과를 도 8에 나타내었다.

[0152] 실시예 1에 의해 제조된 알루미늄 분말의 경우 400℃ 부근에서부터 발열 반응이 확인되고 있으며 이는 PVDF의 탄화수소 또는 플루오르 등이 반응에 의하여 제거되는 과정과 관련있으며, PVDF로 보호되던 Al층이 PVDF 제거에 따라 드러나게 되면서 매우 큰 산화반응이 1000℃에서 발생함을 확인하였다. 이러한 발열반응은 산화막이 제거되지 않은 순수한 알루미늄 분말에 비하여 상대적으로 증가된 경향을 보이는 것으로, 도 8을 통하여, 본 발명에 따른 알루미늄 분말은 상대적으로 낮은 온도에서 반응이 시작되며, 발열반응 시 상대적으로 더 많은 열을 발생

시킨다는 것을 확인할 수 있었다.

[0154] <실험예 6> 연소 실험 비교

[0155] 본 발명에 따른 실시예 1과 비교예 1에서 제조된 알루미늄 분말의 연소성능 실험을 위하여, 연소 실험을 진행하였고 그 결과를 도 10에 나타내었다.

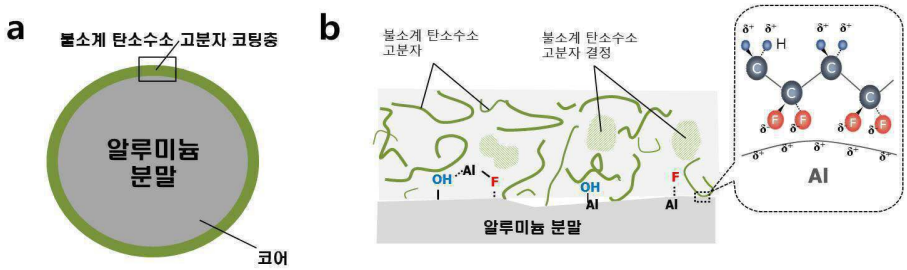
[0156] 도 10에서 보는 바와 같이, 순수한 알루미늄은 점화에서 완전 연소까지 6.6 msec가 소요되었다. 반면, 실시예 1에서 제조된 알루미늄 분말은 점화에서 완전 연소까지 26.6 msec가 소요되었다. 이를 통해, PVDF층, 알루미늄 산화층을 포함하는 알루미늄 분말은 고체 연료로서 순수한 알루미늄에 비해 더욱 많은 열량을 방출하고, 연소가 오래 지속될 수 있다는 것을 확인하였다. 사용된 연소시험법은 압력셀시험(Pressure Cell Test)으로서 밀폐된 용기내에 PVDF코팅된 분말을 일정량을 장입한 후 텅스텐 팁 끝에 집중되는 열원을 이용해 알루미늄 분말을 점화시키고 연소시킨다. 동일한 양의 알루미늄 분말을 비교군으로 장입하여 동일한 조건에 점화시키고 연소시킴으로써 이들의 연소시간을 측정한다. 이때 사용한 고속카메라는 Photron社 FASTCAM SA3120K장비로서 5kHz의 frame rate로 순간영상을 측정하였다.

[0158] 상기 실험예 1 내지 3의 결과를 통해, 본 발명에 의한 알루미늄 분말을 투과전자현미경으로 단면을 분석하여 알루미늄 코어 상에 PVDF층이 50내지 100nm의 두께로 형성된 것을 확인하였다. 또한, 원소 맵핑 실험을 통해 PVDF층에서 PVDF의 주요 구성 성분인 불소(F)가 집중적으로 존재하는 것을 확인하였고, 퓨리에 변환 적외선 분광 실험을 통해 상기의 층에서 PVDF 분말과 동일한 특성 분광 피크가 검출됨을 확인하였다.

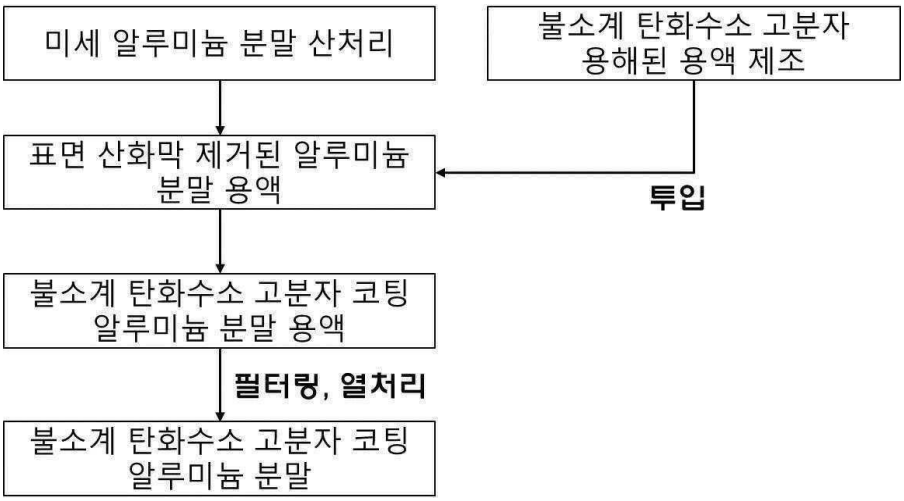
[0160] 상기 실험예 4 내지 6의 결과를 통해, 실시예 1, 비교예 1에 의해 제조된 알루미늄 분말의 열적 특성을 확인하였다. 도 9에서 나타낸 바와 같이, 순수한 알루미늄 분말의 경우보다 실시예 1에 의한 알루미늄 분말이 비교예 1에 의한 순수한 알루미늄 분말보다, 연소 과정에서 더욱 많은 중량 증가가 있는 것을 확인하였고, 750℃ 이상 1200℃ 이하에서 약 40% 많은 발열 반응 에너지를 보이는 것을 확인할 수 있었다. 이를 통해 본 발명에 따른 알루미늄 분말이 순수한 알루미늄 보다 낮은 온도에서 높은 반응성과 높은 발열량을 보이는 것을 확인하였고, 연소 실험을 통해 오랫동안 연소성능을 유지할 수 있다는 것을 확인하였다.

도면

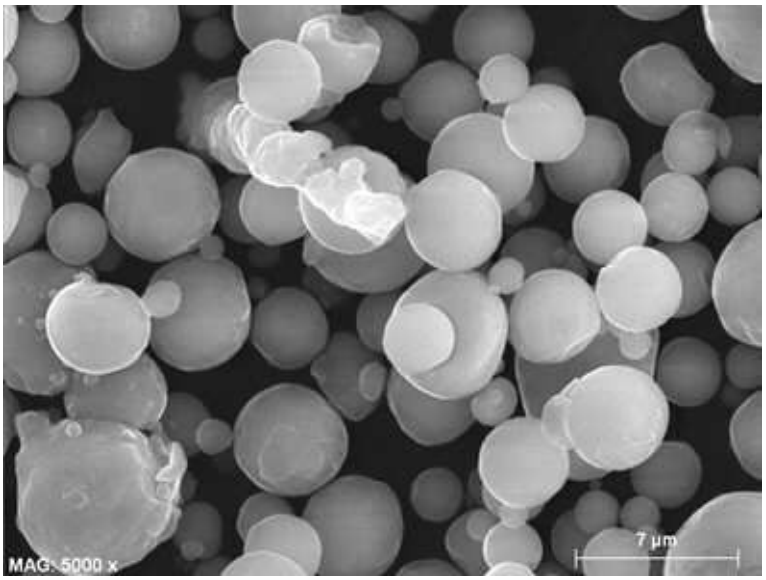
도면1



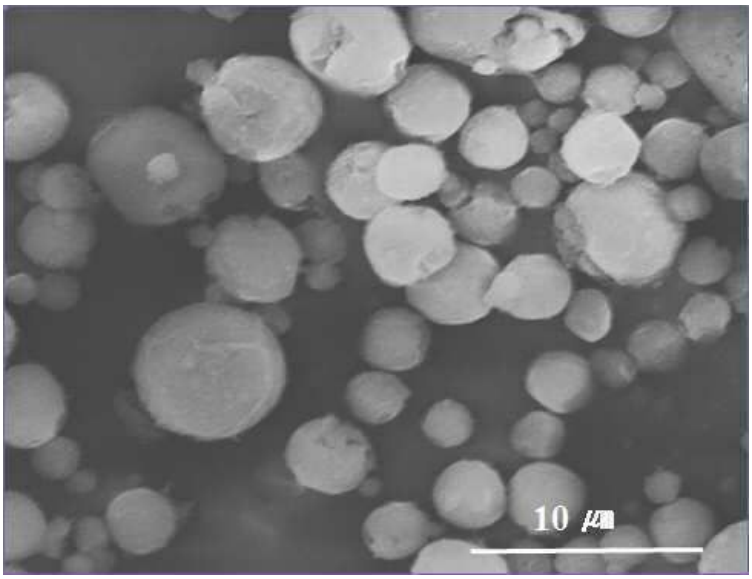
도면2


미세 알루미늄 분말 산처리
불소계 탄화수소 고분자
용해된 용액 제조
표면 산화막 제거된 알루미늄
분말 용액
투입
불소계 탄화수소 고분자 코팅
알루미늄 분말 용액
필터링, 열처리
불소계 탄화수소 고분자 코팅
알루미늄 분말

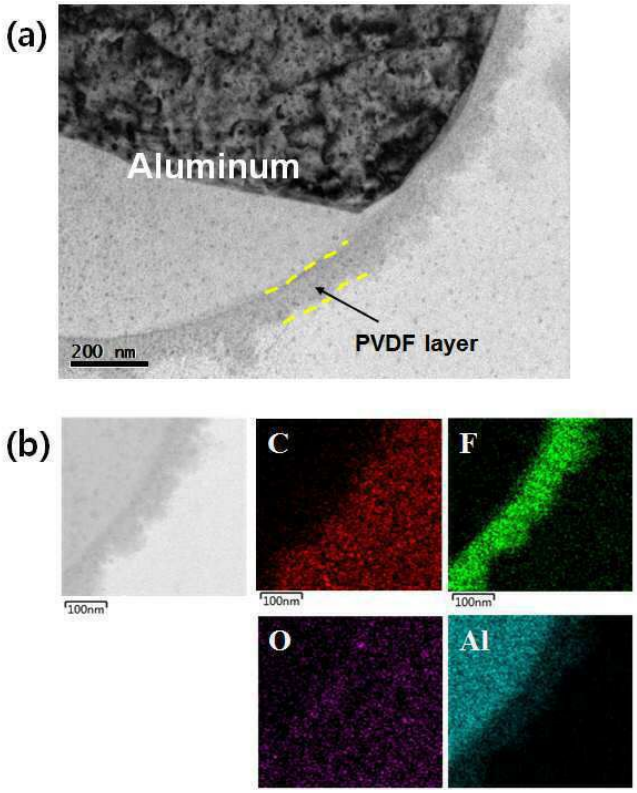
도면3


MAG: 5000 x
7 μm

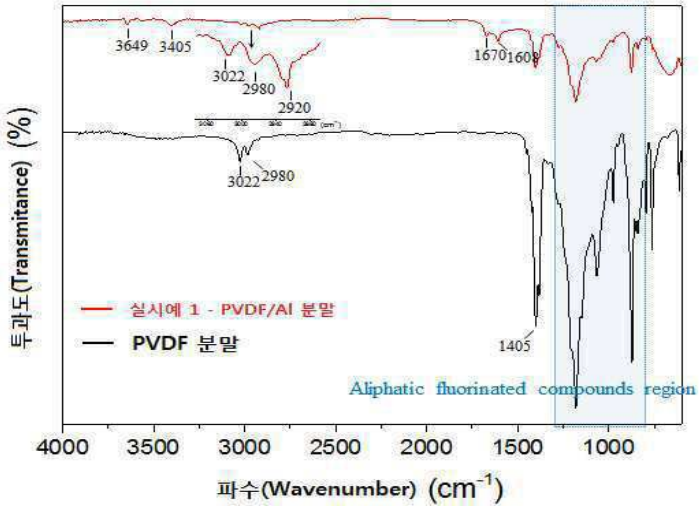
도면4



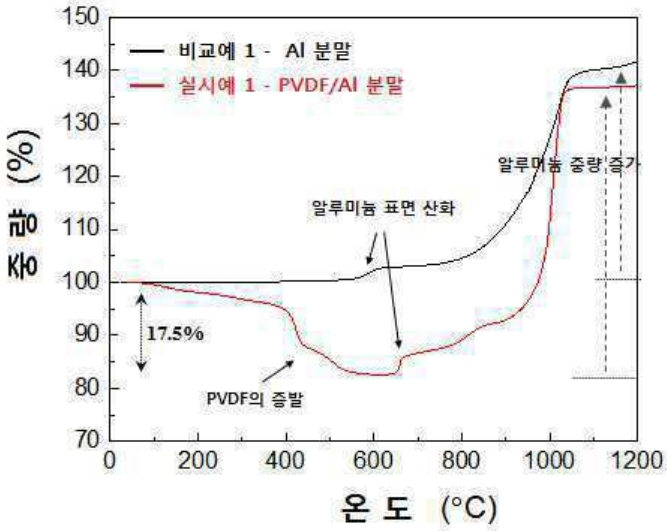
도면5



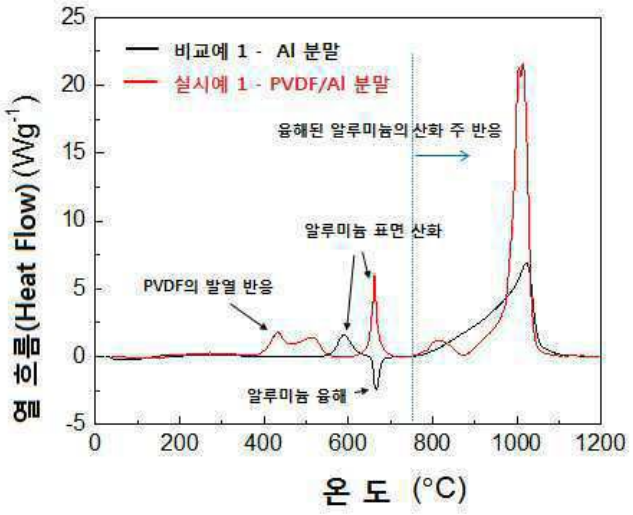
도면6


3649
3405
3022
2980
2920
1670
1608
3022
2980
1405
실시예 1 - PVDF/Al 분말
PVDF 분말
Aliphatic fluorinated compounds region
투과도(Transmitance) (%)
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
파수(Wavenumber) (cm-1)

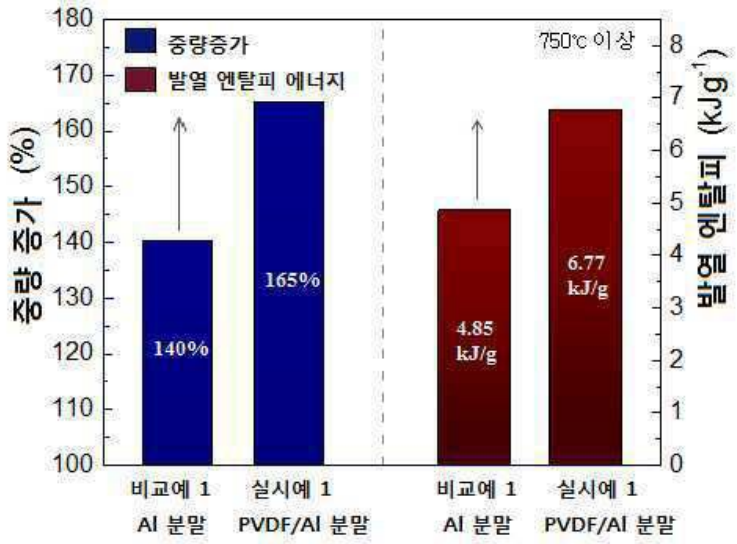
도면7


비교예 1 - Al 분말
실시예 1 - PVDF/Al 분말
알루미늄 중량 증가
알루미늄 표면 산화
17.5%
PVDF의 증발
무게 (%)
150
140
130
120
110
100
90
80
70
0
200
400
600
800
1000
1200
온 도 (°C)

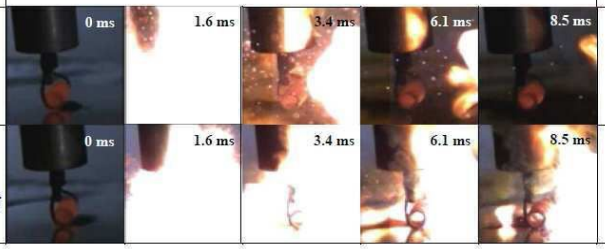
도면8



도면9



도면10

분말	스냅샷	총 연소 시간
비교예 1 Al 분말		6.6 ms
실시예 1 PVDF/Al 분말		26.6 ms