(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0065944
(43) 공개일자 2022년05월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B22F 1/00 (2022.01) *B23K 35/02* (2006.01)
C06B 45/32 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B22F 1/10 (2022.01)
B22F 1/142 (2022.01)
(21) 출원번호 10-2020-0151927
(22) 출원일자 2020년11월13일
심사청구일자 2020년11월13일

(71) 출원인
한국재료연구원
경상남도 창원시 성산구 창원대로 797 (상남동)
(72) 발명자
김경태
부산광역시 북구 화명동
유지훈
부산광역시 동래구 동래로 53, 101동 1804호 (명륜동, 명륜쌍용예가)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이원희

전체 청구항 수 : 총 15 항

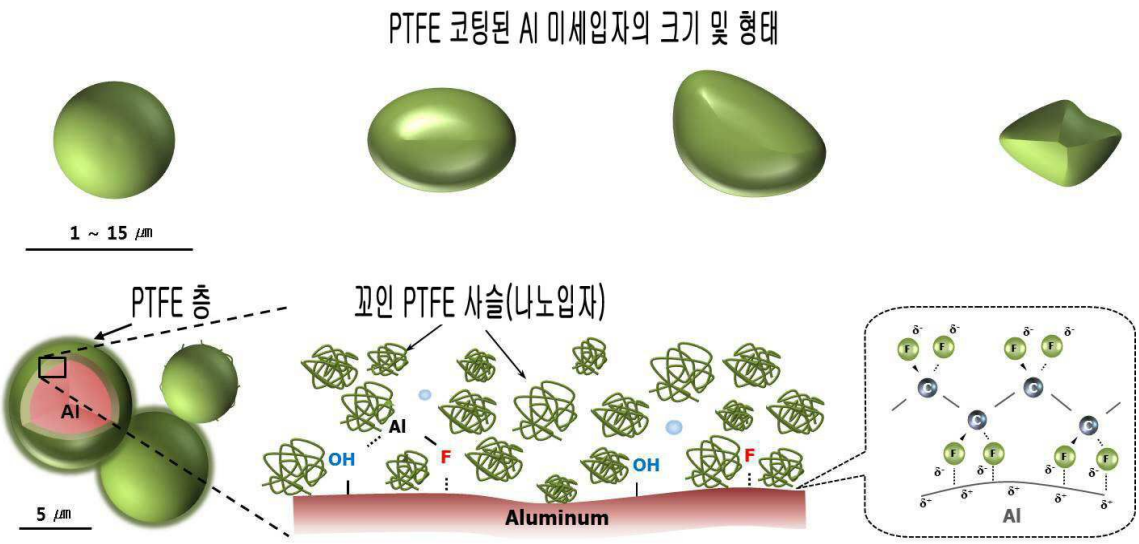
(54) 발명의 명칭 **알루미늄 복합분말 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 알루미늄 복합분말 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 직경이 1 ㎛ 내지 15 ㎛ 인 알루미늄 코어; 및 상기 알루미늄 코어 표면에 부착된 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 나노입자로 이루어진 코팅층;을 포함하는 알루미늄 복합분말을 제공한다.

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도2



본 발명의 알루미늄 복합분말은 표면 산화막이 제거된 미세 알루미늄 분말 표면에 PTFE 소재를 직접 코팅함으로써, 알루미늄의 용융점 이하에서, 조기점화반응(Pre-ignition reaction, PIR)을 유도하여, 점화효율을 높일 수 있고, 표면 코팅층이 산화제로 반응하여 추가적 발열반응으로 인해 에너지 효율을 극대화할 수 있다. 또한, 산성 에칭을 통한 알루미늄 산화막 제거 및 PTFE를 이용한 코팅층 형성으로 코어 알루미늄의 손실을 최소화하고 효과적으로 산화막을 대체할 수 있는 장점이 있다. 또한, 우수한 발열 반응성 및 안정성이 있어, 고체 또는 겔 추진제나 연료, 에어백 및 브레이징 재료 등 다양한 응용분야에 이용될 수 있다.

(52) CPC특허분류
B23K 35/0244 (2013.01)
C06B 45/32 (2013.01)
B22F 2301/052 (2013.01)
B22F 2303/25 (2013.01)

(72) 발명자
정수호
경상남도 창원시 의창구 서상동 중동대동다숲아파트

김동원
부산광역시 북구 덕천로259번길 5

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711120166
과제번호	PNK6820
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	국가과학기술연구회
연구사업명	재료연구소연구운영비지원(R&D)(주요사업비)
연구과제명	준안정 미세구조 기반 소재물성제어 원천기술 개발(3/3)
기 여 율	1/1
과제수행기관명	한국기계연구원 부설 재료연구소
연구기간	2020.01.01 ~ 2020.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

직경이 1 ㎛ 내지 15 ㎛ 인 알루미늄 코어; 및

상기 알루미늄 코어 표면에 부착된 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE, Polytetrafluoroethylene) 나노입자로 이루어진 코팅층;을 포함하는 알루미늄 복합분말.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 폴리테트라플루오로에틸렌 코팅층은 상기 폴리테트라플루오로에틸렌 나노입자를 열처리하여 얻어지는 것을 특징으로 하는 알루미늄 복합분말.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 폴리테트라플루오로에틸렌 나노입자의 크기는 10 nm 내지 200 nm 인 것을 특징으로 하는 알루미늄 복합분말.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 폴리테트라플루오로에틸렌 코팅층의 두께는 10 nm 내지 300 nm 인 것을 특징으로 하는 알루미늄 복합분말.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 폴리테트라플루오로에틸렌 코팅층은 상기 알루미늄 코어의 알루미늄과 직접 접촉하는 것을 특징으로 하는 알루미늄 복합분말.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 알루미늄 코어와 폴리테트라플루오로에틸렌 코팅층 계면에 Al-F 결합을 포함하는 것을 특징으로 하는 알루미늄 복합분말.

청구항 7

직경이 1 ㎛ 내지 15 ㎛ 인 알루미늄 분말을 산성 용액으로 처리하여 알루미늄 분말 표면의 산화막을 제거하는 단계; 및

상기 표면 산화막이 제거된 알루미늄 분말과 폴리테트라플루오로에틸렌 용액을 혼합하여 폴리테트라플루오로에

틸렌 나노입자를 상기 산화막이 제거된 알루미늄 분말 표면에 부착시키는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 알루미늄 복합분말의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 산성 용액의 pH 농도는 3 내지 6 인 것을 특징으로 하는 알루미늄 복합분말의 제조방법.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 산성 용액은 불산 용액, 질산 용액, 황산 용액 및 아세트산 용액으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 알루미늄 복합분말의 제조방법.

청구항 10

제7항에 있어서,

상기 폴리테트라플루오로에틸렌 나노입자의 크기는 10 nm 내지 200 nm 인 것을 특징으로 하는 알루미늄 복합분말의 제조방법.

청구항 11

제7항에 있어서,

상기 폴리테트라플루오로에틸렌 코팅층의 두께는 10 내지 300 nm 인 것을 특징으로 하는 알루미늄 복합분말의 제조방법.

청구항 12

제7항에 있어서,

상기 방법은 상기 폴리테트라플루오로에틸렌 나노입자가 부착된 알루미늄 복합분말을 건조하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 알루미늄 복합분말의 제조방법.

청구항 13

제1항에 따른 알루미늄 복합분말을 포함하는 것을 특징으로 하는 고체연료.

청구항 14

제1항에 따른 알루미늄 복합분말을 포함하는 것을 특징으로 하는 용접용 고반응성 소재.

청구항 15

제1항에 따른 알루미늄 복합분말을 포함하는 것을 특징으로 하는 수중접합 소재.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 알루미늄 복합분말 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 알루미늄은 열 및 전기전도도가 우수하면서도 산소와 반응시 격렬한 산화 반응으로 높은 발열반응이 나타나는 고반응성 금속(Energetic Metal)이다. 높은 반응성을 활용하여 알루미늄은 로켓의 고체추진체(Solid Propellant) 핵심소재로 활용되기도 하며, 수중 접합 소재 및 고전도도 전극소재 등 다양한 용도로 응용되고 있다.

[0003] 한편, 알루미늄은 자연적인 산화에 의해 알루미늄 표면에 산화알루미늄이 형성되고, 수십 마이크론 크기의 알루미늄 분말의 경우 산화막이 매우 치밀하고 두꺼워 알루미늄 소재와 산소와의 접촉이 어려워 높은 열원이 요구되거나 반응의 양이 줄어들어 연료로서의 효율성에 문제가 있다.

[0004] 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 진행되고 있다.

[0005] 코팅 소재는 기존 산화막을 대체하여, 점화효율을 높이거나 기타 외부 요인으로 점화시 다량의 빠른 열적인 반응을 얻을 수 있는 것으로 선택하는 것이 바람직하다. 폴리테트라플루오로에틸렌(Polytetrafluoroethylene, PTFE)은 알루미늄(Al) 소재와 반응할 경우, Al-F 공유결합(665kJ/mol) 화합물을 형성하기 때문에 알루미늄이 산소(O)와 반응하여 생성하는 Al-O 공유결합(585 kJ/mol)보다 추가적인 발열반응을 발생시킨다.

[0006] 기존 몇몇 반응성 소재 분야에서 이를 활용하기 위해 PTFE 분말 혹은 PTFE 수지와 Al 분말과의 혼합을 통하여 반응 효율을 일부 개선했으나, 단순 기계물리적 혼합으로 발생하는 불균일 혼합으로 일관되지 않은 반응성과 Al 분말 표면에 있는 산화막에 의한 문제점이 여전히 남아있다.

[0007] 관련된 선행 특허문헌 1(대한민국 공개특허공보 제10-2017-0009466호)은 고반응성 테프론 코팅 알루미늄 분말 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 알루미늄 분말의 표면 산화막을 제거하고, 산화막이 제거된 표면에 테프론인 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)이 막 형태로 코팅한 분말 형성 기술을 제공한다. 다만, 특허문헌 1은 알루미늄 표면 산화막을 제거하는 방법으로 수산화나트륨(NaOH)을 사용하여, 15 ㎛ 이하 미세 분말의 경우 내부 코어 알루미늄 손실이 증가하므로 40 내지 50 ㎛ 이상의 크기의 입자에 최적화되어 있고, 알칼리 에칭의 경우 화학적 메커니즘에 의해 표면 산화막 일부가 남거나 알루미나 부산물이 발생하는 문제점이 있다.

[0008] 이에, 본 발명은 산성 공정을 이용해 수 마이크론 크기의 미세 알루미늄 분말의 산화막을 알루미늄 코어의 손실 없이 제거하고, 산화막을 대체할 수 있는 폴리테트라플루오로에틸렌 나노입자로 이루어진 코팅층을 도입하여, 발열 반응성 및 안정성을 개선하도록 연구한 결과 본 발명에 이르게 되었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 제10-2017-0009466호(2017.01.25)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 목적은 폴리테트라플루오로에틸렌 코팅층이 형성된 알루미늄 복합분말 및 이의 제조방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명의 일 측면에서는 직경이 1 ㎛ 내지 15 ㎛ 인 알루미늄 코어; 및 상기 알루미늄 코어 표면에 부착된 폴

리테트라플루오로에틸렌(PTFE, Polytetrafluoroethylene) 나노입자로 이루어진 코팅층;을 포함하는 알루미늄 복합분말을 제공한다.

[0013] 본 발명의 다른 일 측면에서는 직경이 1 ㎛ 내지 15 ㎛ 인 알루미늄 분말을 산성 용액으로 처리하여 알루미늄 분말 표면의 산화막을 제거하는 단계; 및 상기 표면 산화막이 제거된 알루미늄 분말과 폴리테트라플루오로에틸렌 용액을 혼합하여 폴리테트라플루오로에틸렌 나노입자를 상기 산화막이 제거된 알루미늄 분말 표면에 부착시키는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 알루미늄 복합분말의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0014] 발명에 따른 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 코팅층이 형성된 알루미늄 복합분말은 표면 산화막이 제거된 미세 알루미늄 분말 표면에 PTFE 소재를 직접 코팅함으로써, 알루미늄의 용융점(933K) 이하에서, 조기점화반응(Pre-ignition reaction, PIR) 유도하여, 점화효율을 높일 수 있고, 표면 코팅층이 산화제로 반응하여 추가적 발열반응으로 인해 에너지 효율을 극대화할 수 있는 효과가 있다.

[0015] 또한, 산성 에칭을 통한 알루미늄 산화막 제거 및 PTFE를 이용한 코팅층 형성으로 코어 알루미늄의 손실을 최소화하고 효과적으로 산화막을 대체할 수 있는 장점이 있다. 다습한 환경에서도 장시간 재부동태화가 일어나지 않는 안정성이 있으며, 표면 코팅층의 두께를 조절하여 재부동태화 제어가 가능하고, 이를 통해 복합분말 용도나 보관기간에 따른 반응성 및 안정성을 확보할 수 있다.

[0016] 본 발명에 따른 알루미늄 복합 분말은 발열 반응성 및 안정성이 우수하여, 항공 우주 응용분야 고체 또는 겔 추진제나 연료, 에어백 및 브레이징 재료 등 다양한 응용분야에 이용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1은 본 발명에 따른 폴리테트라플루오로에틸렌(Polytetrafluoroethylene, PFTE) 코팅층이 형성된 알루미늄 복합분말의 제조방법을 나타낸 순서도이다.

도 2는 본 발명의 따른 여러 형상의 알루미늄 복합분말을 나타내고, 알루미늄 분말과 폴리테트라플루오로에틸렌 코팅층의 계면 구조를 나타낸 모식도이다.

도 3은 본 발명에 따른 폴리테트라플루오로에틸렌 코팅층이 형성된 알루미늄 복합분말의 형태를 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM)으로 관찰한 도이다.

도 4는 본 발명에 따른 폴리테트라플루오로에틸렌 코팅층이 형성된 알루미늄 복합분말을 투과전자현미경(Transmission Electron Microscope, TEM)으로 관찰하고, 원소맵핑(EDS mapping)하여 관찰한 도이다.

도 5는 본 발명에 따른 폴리테트라플루오로에틸렌 코팅층이 형성된 알루미늄 복합분말의 단면을 투과전자현미경(TEM)으로 확대 관찰한 도이다.

도 6은 본 발명에 따른 비교예 1 내지 3 및 실시예 1 에서 제조된 알루미늄 (복합)분말을 시차주사열 분석기(Differential Scanning Calorimetry, DSC)로 분석한 그래프이다.

도 7은 본 발명의 비교예 1 및 실시예 1 에서 제조된 알루미늄 (복합)분말을 1173K에서의 산화반응 이후 주사전자현미경(SEM)으로 관찰한 도이다.

도 8은 본 발명의 비교예 1 및 실시예 1 에서 제조된 알루미늄 (복합)분말의 자연적 노화시간에 따른 발열반응성 변화 곡선을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0020] 본 발명의 일 측면에서는,

[0021] 직경이 1 ㎛ 내지 15 ㎛ 인 알루미늄 코어; 및

[0022] 상기 알루미늄 코어 표면에 부착된 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE, Polytetrafluoroethylene) 나노입자로 이루

어진 코팅층;을 포함하는 알루미늄 복합분말을 제공한다.

[0024] 이하, 본 발명에 따른 알루미늄 복합분말을 각 구성 별로 자세히 설명한다.

[0026] 본 발명은 미세 알루미늄 분말 표면에 존재하는 알루미늄 산화물 층을 제거하고, 알루미늄 코어 상에 탄화불소 고분자층을 형성하는 것이 목적이다. 구체적으로, 본 발명의 알루미늄 복합분말은 미세 분말로서 직경 1 ㎛ 내지 15 ㎛ 인 알루미늄 코어를 포함한다. 또한, 본 발명의 알루미늄 코어 상에 형성되는 탄화불소 고분자층의 소재는 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)에 해당한다.

[0028] 상기 알루미늄 코어의 직경은 직경 1 ㎛ 내지 15 ㎛ 이고, 바람직하게는 3 ㎛ 내지 10 ㎛ 일 수 있다.

[0029] 알루미늄 코어의 직경이 15 ㎛을 초과하는 경우, 알루미늄 코어에 형성되는 산화막 두께가 두꺼워 연소효율이 크기가 작은 분말에 비해 낮은 문제가 있다. 반면, 알루미늄 코어의 직경이 1 ㎛ 미만인 경우, 반응성은 빠르지만 표면에 형성된 산화막의 상대적 양이 마이크로 크기의 알루미늄 분말에 비해 많아 산화반응으로 발생하는 에너지의 양이 작은 문제가 있을 수 있다. 이에 따라, 알루미늄 코어의 크기가 상기 범위인 경우, 알루미늄 분말은 나노분말의 우수한 반응성 및 마이크로 분말의 우수한 에너지 방출량을 동시에 확보할 수 있는 장점이 있다.

[0031] 본 발명의 알루미늄 복합분말은 상기 알루미늄 코어 표면에 부착된 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 나노입자로 이루어진 코팅층을 포함한다.

[0032] PTFE 나노입자를 이용하여 부착시키는 코팅공정의 경우 알루미늄 코어의 표면 형태 (표면기공 및 모서리 등)에 상관없이 균일한 코팅을 할 수 있으며, 공정 시간 및 농도를 제어함으로써 원하는 두께의 코팅층이 형성 가능한 장점이 있다.

[0034] 폴리테트라플루오로에틸렌(Polytetrafluoroethylene, PTFE)은 알루미늄(Al) 소재와 화학적 반응할 경우, Al-F 결합(665kJ/mol)을 형성하여 알루미늄이 산소(O)와 반응하여 생성하는 Al-O 결합(585 kJ/mol)보다 단단한 결합을 형성하며, 추가적인 발열반응을 발생시킨다. 알루미늄 분말 표면에서 산소에 의한 재산화 방지에 유용하다.

[0036] 상기 폴리테트라플루오로에틸렌 코팅층은 상기 폴리테트라플루오로에틸렌 나노입자를 열처리하여 얻어질 수 있다.

[0037] PTFE 나노입자를 부착시키는 코팅공정 후 알루미늄 표면에 형성되는 코팅층에 일부 잔존 용매 및 PTFE 입자 사이의 공극이 존재할 수 있다. 이때, 상기 부착되는 PTFE 입자의 크기를 조절하여 코팅층이 형성할 때 발생할 수 있는 공극을 최소화한 경우, 단순 건조 공정만으로 물성이 확보될 수 있다.

[0038] 또한, 열처리 공정을 거쳐 코팅층 내부의 용매와 공극을 제거함으로써 더 치밀한 코팅층이 얻어질 수 있다.

[0040] 상기 폴리테트라플루오로에틸렌 나노입자의 크기는 10 nm 내지 200 nm 일 수 있다. 상기 폴리테트라플루오로에틸렌 나노입자의 크기가 200 nm 를 초과하는 경우, 코팅 두께의 조절이 어렵고 코팅층 내부의 공극에 의해 물성이 확보되지 않을 수 있다는 문제점이 있다. 반면, 상기 나노입자의 크기가 10 nm 미만인 경우, 용액 내 분산안정성의 확보가 어렵고 이에 따라 분산상의 임계농도가 낮아질 수 있으며, 부분적인 응집으로 인하여 매끄럽고 균일한 두께의 코팅층을 얻을 수 없다는 문제점이 있다.

[0042] 상기 폴리테트라플루오로에틸렌 코팅층의 두께는 10 nm 내지 300 nm 일 수 있다. 상기 코팅층의 두께는 바람직하게는 30 nm 내지 250 nm 일 수 있고, 더욱 바람직하게는 50 nm 내지 200 nm 일 수 있다. 더욱 바람직하게는 70 nm 내지 150 nm 일 수 있다.

[0043] 상기 코팅층의 두께가 300 ㎚ 을 초과하는 경우, 알루미늄 코어의 양이 줄어들게 되어 연소 성능이 저하되는 문제점이 있다. 반면, 코팅층의 두께가 10 ㎚ 미만인 경우, 균질한 코팅이 어려워 알루미늄 코어의 재산화를 방지하는 기능이 충분하지 못하여, 대기 중에서 알루미늄 코어의 재산화가 일어날 수 있다. 다만, 상기 코팅층의 두께 범위는 수 마이크로 크기의 알루미늄 코어의 경우 적합한 것으로, 알루미늄 코어의 크기의 증감 등에 따라 혹은 알루미늄 분말의 최종 용도에 따라 적절한 두께 범위가 달라질 수 있다.

[0045] 상기 폴리테트라플루오로에틸렌 코팅층은 상기 알루미늄 코어의 알루미늄과 직접 접촉할 수 있다. 상기 알루미늄 분말의 산화막을 제거하는 동시에 알루미늄 코어의 알루미늄에 직접 접촉하도록 폴리테트라플루오로에틸렌 코팅층을 형성하여, 알루미늄과 폴리테트라플루오로에틸렌 코팅층의 경계면에 알루미늄 산화물이 거의 존재하지 않을 수 있다. 이로써, 폴리테트라플루오로에틸렌 코팅층이 알루미늄과 알루미늄 산화물 층의 방해 없이 쉽게 접하게 되고, 종래 알루미늄 분말에 비해 높은 발열반응성을 가질 수 있다.

[0046] 상기 알루미늄 코어와 폴리테트라플루오로에틸렌 코팅층 계면에 Al-F 결합을 포함할 수 있다. 상기 폴리테트라플루오로에틸렌 코팅층은 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 나노입자의 불소(F)와 알루미늄(Al)과 사이에 결합을 통해 알루미늄 분말 표면에 코팅될 수 있다.

[0048] 본 발명에 따른 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 코팅층이 형성된 알루미늄 복합분말은 표면 산화막이 제거된 미세 알루미늄 분말 표면에 PTFE 소재를 직접 코팅함으로써, 알루미늄의 용융점(933K) 이하에서, 조기점화반응(Pre-ignition reaction, PIR) 유도하여, 점화효율을 높일 수 있고, 표면 코팅층이 산화제로 반응하여 추가적 발열반응으로 인해 에너지 효율을 극대화할 수 있는 효과가 있다.

[0049] 또한, 산성 에칭을 통한 알루미늄 산화막 제거 및 PTFE를 이용한 코팅층 형성으로 코어 알루미늄의 손실을 최소화하고 효과적으로 산화막을 대체할 수 있는 장점이 있다. 다습한 환경에서도 장시간 재부동태화가 일어나지 않는 안정성이 있으며, 표면 코팅층의 두께를 조절하여 재부동태화(재산화) 제어가 가능하고, 이를 통해 복합분말 용도나 보관기간에 따른 반응성 및 안정성을 확보할 수 있다.

[0050] 본 발명에 따른 알루미늄 복합 분말은 발열 반응성 및 안정성이 우수하여, 항공 우주 응용분야 고체 또는 겔 추진제나 연료, 에어백 및 브레이징 재료 등 다양한 응용분야에 이용될 수 있다.

[0052] 본 발명의 다른 일 측면에서는

[0053] 직경이 1 ㎛ 내지 15 ㎛ 인 알루미늄 분말을 산성 용액으로 처리하여 알루미늄 분말 표면의 산화막을 제거하는 단계; 및

[0054] 상기 표면에 산화막이 제거된 알루미늄 분말과 폴리테트라플루오로에틸렌 용액을 혼합하여 폴리테트라플루오로에틸렌 나노입자를 알루미늄 분말 표면에 부착하여 코팅층을 형성하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 알루미늄 복합분말의 제조방법을 제공한다.

[0056] 이하, 본 발명의 알루미늄 복합분말의 제조방법을 각 단계별로 자세히 설명한다.

[0057] 도 1은 본 발명에 따른 알루미늄 복합분말의 제조방법을 나타낸 순서도이다. 본 발명의 제조방법은 산화막 제거된 알루미늄 분말의 용액에 폴리테트라플루오로에틸렌 나노입자가 분산된 용액을 혼합하여, 알루미늄 산화물 제거하고, 곧바로 산화막이 제거된 알루미늄 표면에 폴리테트라플루오로에틸렌 나노입자가 부착되어 코팅되도록 하는 제조방법을 제공한다.

[0059] 먼저, 본 발명의 제조방법은 직경이 1 ㎛ 내지 15 ㎛ 인 알루미늄 분말을 산성 용액으로 처리하여 알루미늄 분말 표면의 산화막을 제거하는 단계를 포함한다. 상기 단계는 PTFE 코팅층을 형성하기 전에 미세 알루미늄 분말의 표면에 이미 형성되어 있는 산화막을 제거하는 단계이다.

[0061] 상기 알루미늄 코어는 1 ㎛ 내지 15 ㎛ 직경의 알루미늄 분말이고, 바람직하게는 직경은 3 ㎛ 내지 10 ㎛ 일 수 있다.

[0062] 알루미늄 코어의 직경이 15 ㎛을 초과하는 경우, 알루미늄 코어에 형성되는 산화막 두께가 두꺼워 연소효율이 크기가 작은 분말에 비해 낮은 문제가 있다. 반면, 알루미늄 코어의 직경이 1 ㎛ 미만인 경우, 반응성은 빠르지만 표면에 형성된 산화막의 상대적 양이 마이크로 크기의 알루미늄 분말에 비해 많아 산화반응으로 발생하는 에너지의 양이 작은 문제가 있을 수 있다. 이에 따라, 알루미늄 코어의 크기가 상기 범위인 경우, 알루미늄 분말은 나노분말의 우수한 반응성 및 마이크로 분말의 우수한 에너지 방출량을 동시에 확보할 수 있는 장점이 있다.

[0064] 상기 산성 용액의 pH 농도는 3 내지 6 일 수 있다. 바람직하게는 상기 산성 용액의 pH 농도는 4 내지 6 일 수 있다. 상기 pH 농도 범위 보다 낮은 경우, 미세 알루미늄 분말은 급격한 표면반응이 일어나 폭발의 위험성이 있고, 표면 산화층만 선택적으로 제거하기 어려워지는 문제점이 있다. 반면, 상기 pH 농도 범위 보다 높은 경우, 에칭 시간이 길어질 수 있으며 용액 내 H+ 농도가 낮아짐에 따라 표면 재산화가 일어날 수 있는 문제점이 있다.

[0066] 상기 산성 용액은 불산 용액, 질산 용액, 황산 용액, 및 아세트산 용액으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0068] 상기 산성 용액은 불소를 포함할 수 있다. 바람직하게는 상기 산성 용액에 불화칼슘(CaF2), 불화바륨(BaF2)과 같은 불소계 금속염을 소량 첨가할 수 있다. 더욱 바람직하게는 상기 산성 용액은 불산(HF) 용액일 수 있다. 이는 불소를 포함하여, 알루미늄의 손실을 방지할 수 있는 산화막 에칭을 수행함과 동시에 표면을 불화 처리할 수 있다. 산화막이 제거된 산성 용액 중의 불소 이온(F^-)이 국부적으로 선흡착되어 알루미늄 코어의 손실을 방지할 수 있다.

[0070] 알루미늄 표면 산화막을 알칼리 에칭으로 제거하는 경우, 하기의 반응식 1 내지 3과 같은 반응이 일어날 수 있다. 이때, 화학적 매커니즘에 의해 표면에 산화알루미늄 부산물이 형성되고, 산화막이 불규칙하게 제거되어 표면 산화물이 남거나, 알루미늄 코어의 손실이 일어날 수 있다.

[0072] [반응식 1]

[0073] $2Al + 6H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3 + 3H_2$

[0075] [반응식 2]

[0076] $2Al + 4H_2O \rightarrow 2AlO(OH) + 3H_2$

[0078] [반응식 3]

[0079] $2Al + 3H_2O \rightarrow \underline{Al_2O_3} + 3H_2$

[0081] 반면, 알루미늄 표면 산화막을 산성 에칭으로 제거하는 경우, 하기의 반응식 4 내지 7과 같은 반응이 일어날 수 있다. 이때, 산화물 형태 부산물이 형성되지 않고, 산화막이 균일하게 제거되고, 알루미늄 코어의 손실이 거의 일어나지 않을 수 있다.

[0083] [반응식 4]

[0084] $Al_2O_3 + 3H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3$

[0086] [반응식 5]

[0087] $Al_2O_3 + H2O \rightarrow 2AlO(OH)$

[0089] [반응식 6]

[0090] $Al(OH)_3 + 3H^+ \rightarrow Al^{3+} + 3H_2O$

[0092] [반응식 7]

[0093] $AlO(OH) + 3H^+ \rightarrow Al^{3+} + 2H_2O$

[0095] 본 발명의 제조방법은 상기 표면에 산화막이 제거된 알루미늄 분말과 폴리테트라플루오로에틸렌 용액을 혼합하여 폴리테트라플루오로에틸렌 나노입자를 상기 산화막이 제거된 알루미늄 분말 표면에 부착하여 코팅 형성하는 단계를 포함한다.

[0096] 상기 단계는 알루미늄 분말 표면에서 산화막을 제거한 후, 다시 산화막 형성되는 것을 방지하고, 알루미늄 분말의 발열반응성을 개선하기 위한 코팅층을 형성하는 단계이다.

[0098] 상기 폴리테트라플루오로에틸렌 용액은 폴리테트라플루오로에틸렌 나노입자가 분산된 용액일 수 있다.

[0099] 상기 폴리테트라플루오로에틸렌 나노입자의 크기는 10 nm 내지 200 nm 일 수 있다. 상기 폴리테트라플루오로에틸렌 나노입자의 크기가 200 nm 를 초과하는 경우, 코팅 두께의 조절이 어렵고 코팅층 내부의 공극에 의해 물성이 확보되지 않을 수 있다는 문제점이 있다. 반면, 상기 나노입자의 크기가 10 nm 미만인 경우, 용액 내 분산안정성의 확보가 어렵고 이에 따라 분산상의 임계농도가 낮아질 수 있으며, 부분적인 응집으로 인하여 매끄럽고 균일한 두께의 코팅층을 얻을 수 없다는 문제점이 있다.

[0101] 상기 폴리테트라플루오로에틸렌 코팅층의 두께는 10 nm 내지 300 nm 일 수 있다. 상기 코팅층의 두께는 바람직하게는 30 nm 내지 250 nm 일 수 있고, 더욱 바람직하게는 50 nm 내지 200 nm 일 수 있다. 더욱 바람직하게는 70 nm 내지 150 nm 일 수 있다.

[0102] 상기 코팅층의 두께가 300 nm 을 초과하는 경우, 알루미늄 코어의 양이 줄어들게 되어 연소 성능이 저하되는 문제점이 있다. 반면, 코팅층의 두께가 10 nm 미만인 경우, 균질한 코팅이 어려워 알루미늄 코어의 재산화를 방지하는 기능이 충분하지 못하여, 대기 중에서 알루미늄 코어의 재산화가 일어날 수 있다. 다만, 상기 코팅층의 두께 범위는 수 마이크로 크기의 알루미늄 코어의 경우 적합한 것으로, 알루미늄 코어의 크기의 증감 등에 따라 적절한 두께 범위가 달라질 수 있다. 다만, 상기 코팅층의 두께 범위는 수 마이크로 크기의 알루미늄 코어의 경우 적합한 것으로, 알루미늄 코어의 크기의 증감 등에 따라 혹은 알루미늄 분말의 최종 용도에 따라 적절한 두께 범위가 달라질 수 있다.

[0104] 상기 방법은 상기 폴리테트라플루오로에틸렌 나노입자가 부착된 알루미늄 복합분말을 상기 혼합된 용액에서 필터링하여 회수하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0106] 상기 방법은 상기 폴리테트라플루오로에틸렌 나노입자가 부착된 알루미늄 복합분말을 건조하는 단계를 더 포함

할 수 있다.

[0108] 본 발명에 따른 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 코팅층이 형성된 알루미늄 복합분말은 표면 산화막이 제거된 미세 알루미늄 분말 표면에 PTFE 소재를 직접 코팅함으로써, 알루미늄의 용융점(933K) 이하에서, 조기점화반응(Pre-ignition reaction, PIR) 유도하여, 점화효율을 높일 수 있고, 표면 코팅층이 산화제로 반응하여 추가적 발열반응으로 인해 에너지 효율을 극대화할 수 있는 효과가 있다.

[0109] 또한, 산성 에칭을 통한 알루미늄 산화막 제거 및 PTFE를 이용한 코팅층 형성으로 코어 알루미늄의 손실을 최소화하고 효과적으로 산화막을 대체할 수 있는 장점이 있다. 다습한 환경에서도 장시간 재부동태화가 일어나지 않는 안정성이 있으며, 표면 코팅층의 두께를 조절하여 재부동태화 제어가 가능하고, 이를 통해 복합분말 용도나 보관기간에 따른 반응성 및 안정성을 확보할 수 있다.

[0110] 본 발명에 따른 알루미늄 복합 분말은 발열 반응성 및 안정성이 우수하여, 항공 우주 응용분야 고체 또는 겔 추진제나 연료, 에어백 및 브레이징 재료 등 다양한 응용분야에 이용될 수 있다.

[0112] 나아가, 본 발명은 상기 본 발명에 따른 알루미늄 복합분말을 포함하는 고체연료를 제공한다.

[0113] 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 알루미늄 복합분말은 순수한 알루미늄 보다 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.

[0115] 본 발명은 상기 본 발명에 따른 알루미늄 복합분말을 포함하는 수중접합 소재 또는 용접용 고반응성 소재를 제공한다.

[0116] 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 본 발명에 따른 알루미늄 복합분말은 수중 접합용 소재 및 용접용 고반응성 소재로 활용 가능성이 매우 높은 장점이 있다. 부가적으로 폴리테트라플루오로에틸렌 코팅층이 형성된 알루미늄 분말의 표면은 소수성의 특성을 가지므로 수중 접합용 소재로 활용시 물과 알루미늄 코어의 직접 반응도 방지할 수 있다.

[0118] 이하, 실시예 및 실험예를 통하여 본 발명을 상세히 설명한다.

[0119] 단, 하기의 실시예 및 실험예는 본 발명을 설명하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예 및 실험예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[0121] **<실시예 1> PTFE 코팅층이 형성된 알루미늄 복합분말의 제조**

[0122] 도 1은 본 발명에 따른 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 코팅층이 형성된 알루미늄 복합분말 제조방법을 나타낸 순서도이다. 상기 도 1에 따르면, 다음과 같은 순서로 PTFE 알루미늄 복합분말을 제조한다.

[0123] 먼저, 평균 5 ㎛의 직경을 갖는 알루미늄 분말을 준비하고, 불산(HF)이 포함된 수용액에 2.0g/100ml의 양으로 투입하여 pH 5에서, 알루미늄 분말 표면의 산화막을 제거하였다.

[0124] 또한, 200nm 크기의 상용 PTFE 나노입자 분산액을 20배 가량 증류수에 희석시킨 후 70℃온도에서 교반과 동시에 60분 정도 초음파 처리하여 PTFE 코팅층 형성을 위한 PTFE 용액을 준비하였다.

[0126] 다음으로, 상기 산화막이 제거된 알루미늄 분말이 포함된 용액과 상기 PTFE 나노입자 분산된 PTFE 코팅층 형성

을 위한 용액을 혼합하고 교반하여 PTFE 나노입자가 산화막이 제거되면서 드러나는 알루미늄 분말 표면에 화학적 반응을 통해 흡착되도록 하였다.

[0127] 상기 반응이 완료된 후, PTFE 나노입자가 표면 상에 흡착된 알루미늄 분말을 필터링하여 회수하였고, 건조하여 PTFE 코팅층을 형성하였다. 이를 통해, 5 ㎛ 크기의 알루미늄 코어에, 약 0.1 ㎛ 두께의 PTFE 코팅층이 형성된 알루미늄 복합분말을 제조하였다.

[0129] 도 3은 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 알루미늄 복합분말의 형태를 도시한다. 상기 도 3을 살펴보면, PTFE 나노입자가 알루미늄 분말 표면에 흡착되어, PTFE 나노입자로 이루어진 코팅층이 형성된, 알루미늄 복합분말을 확인할 수 있다.

[0131] **<비교예 1>**

[0132] 상기 실시예 1에서 사용된 동일한 평균 5 ㎛ 직경의 알루미늄 분말을 준비하였다. 상기 알루미늄 분말은 자연 상태에서 표면에 약 5 nm 내지 6 nm의 산화알루미늄 층이 존재한다.

[0134] **<비교예 2>**

[0135] 상기 실시예 1에서 알루미늄 분말의 평균 직경이 45 ㎛ 이고, 알루미늄 표면 산화막을 산 에칭하는 대신 다음과 같이 알칼리 에칭하여 제거한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 PTFE 코팅층이 형성된 알루미늄 복합분말을 제조하였다.

[0136] 알루미늄 분말을 4.0 중량% 수산화나트륨(NaOH) 수용액에 2.0g/100ml의 양으로 투입하여 pH 13 에서 적절한 교반 하에 알루미늄 분말 표면의 산화막을 제거하였다.

[0138] **<비교예 3>**

[0139] 상기 실시예 1에서 알루미늄 표면 산화막을 산 에칭하는 대신 다음과 같이 알칼리 에칭하여 제거한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 PTFE 코팅층이 형성된 알루미늄 복합분말을 제조하였다.

[0140] 알루미늄 분말을 1.0 중량% 수산화나트륨(NaOH) 수용액에 1.0g/100ml의 양으로 투입하여 pH 12 에서 적절한 교반 하에 알루미늄 분말 표면의 산화막을 제거하였다.

[0142] **<실험예 1>**

[0143] 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 PTFE 코팅층이 형성된 알루미늄 복합분말의 표면을 확인하기 위하여 투과전자현미경(TEM)(JEOL, JEM-2100F) 분석을 실시하였다. 그 결과를 도 4(a)에 도시하였다.

[0144] 상기 도 4(a)에 나타난 바와 같이, 알루미늄 분말 표면에 평균 약 100nm의 두께를 갖는 알루미늄 분말과 이질적인 형태(morphology)의 코팅층이 울퉁불퉁하게 존재하는 것을 확인할 수 있었다.

[0146] **<실험예 2>**

[0147] 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 PTFE 코팅층이 형성된 알루미늄 복합분말에 대하여 상기 실험예 1에서 확인한 알루미늄 분말 표면의 이질적 형태의 코팅층을 분석하기 위하여, TEM(JEOL, JEM-2100F) 장비에 부착된 EDS(Energy Dispersive X-RAY Spectroscopy)장치를 통하여 원소맵핑 분석을 실시하였다. 그 결과를 도 4(b)에 도시하였다.

[0148] 상기 도 4(b)에 도시된 바와 같이, 분석 결과 상기 이질적 형태 코팅층에서 다량의 탄소(C), 불소(F)가 존재하는 것을 확인할 수 있었다. 특히, 불소(F)가 코팅층에 집중되어 존재하는 것으로 나타나, 알루미늄 코어 상에 PTFE 코팅층이 형성된 것을 확인하였다.

[0149] 도 2는 본 발명에 따른 알루미늄 복합분말의 알루미늄 분말과 폴리테트라플루오로에틸렌 코팅층의 계면 구조를 나타낸 모식도이다. 상기 도 2의 하단에 나타난 바와 같이, 알루미늄 분말 표면에 PTFE 나노입자가 Al-F 결합으로 직접 접하는 계면 구조를 가질 것으로 예상된다. 이때, Al-F의 화학적 결합에너지(665 kJ/mol)는 Al-O의 결합에너지(585 kJ/mol)에 비하여 상대적으로 안정하므로 알루미늄 표면의 재부동태화를 방지할 수 있을 것으로 예상된다.

[0151] **<실험예 3>**

[0152] 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 PTFE 코팅층이 형성된 알루미늄 복합분말의 코팅층 미세구조를 확인하기 위하여 투과전자현미경(TEM)(JEOL, JEM-2100F) 분석을 실시하였다. 그 결과를 도 5에 도시하였다.

[0153] 도 5(a)는 본 발명의 실시예 1에 따른 알루미늄 복합 분말의 절단면을 관찰한 도이다. 도 5(b)는 상기 도 5(a)의 알루미늄/ PTFE 코팅층 계면 부분(붉은색 박스 영역)을 확대한 도이다. 도 5(c)는 상기 도 5(b)의 알루미늄/ PTFE 코팅층 계면 부분(파란색 박스 영역)을 더욱 확대한 도이다.

[0154] 상기 도 5를 살펴보면, 실험예 1의 도 4(a)에서 도시된 바와 같이, 알루미늄 분말 표면에 PTFE 코팅층이 확인된다. 알루미늄/PTFE 계면을 더 확대해보면, PTFE 코팅층은 PTFE 나노입자들로 이루어진 것을 알 수 있었다. 또한, 알루미늄/PTFE 계면을 더욱 확대 관찰한 결과 PTFE분자 사슬이 엉킨 형태로 PTFE 나노크기의 일차입자(primary particle)가 구성되는 것으로 추정된다.

[0156] **<실험예 4>**

[0157] 본 발명에 따른 실시예 1과 비교예 1 내지 3에서 제조된 알루미늄 복합분말의 열분석을 위해 시차주사 열분석기(TGA-DSC, TA Instruments, Model no. Q600)로 일반 대기에서 분당 10℃씩 승온 후 1400℃까지 온도를 상승시키는 동안, 각 온도에서의 열량 흐름을 관찰하였고, 그 결과를 도 6에 나타내었다. 1400K 미만에서의 실시예 1 및 비교예 1 내지 3의 발열량을 하기의 표 1에 도시하였다.

[0159] 상기 도 6 및 표 1에 따르면, 실시예 1에 따라 제조된 알루미늄 복합분말은 800 ℃ 부근에서 발열반응이 확인되고, 이는 PTFE 코팅층이 크기가 작은 미세 알루미늄 직접 접하여 알루미늄 용융점(933K) 이하에서 조기점화반응(Pre-ignition reaction, PIR)을 나타내는 것과 관련 있다.

[0160] 또한, 약 1200 ℃ 내지 1300 ℃ 부근의 온도에서 나타나는 알루미늄 산화 반응에 의한 발열 피크가 비교예 1의 코팅되지 않은 알루미늄 분말보다 비교예 3 및 실시예 1의 PTFE 코팅층이 형성된 알루미늄 복합분말이 상대적으로 크게 나타났다. 이를 통해, 본 발명에 따른 PTFE 코팅 알루미늄 복합분말은 알루미늄 분말 표면에 코팅된 PTFE가 알루미늄 표면에 산화막 형성을 억제하여, 내부 알루미늄을 보존할 수 있고, PTFE 코팅층이 제거된 후에는 산화막이 없는 알루미늄 표면이 산소와 결합하므로 비교예 1에 비해 실시예 1이 빠른 반응 효율을 얻을 수 있음을 알 수 있다.

[0161] 또한, 비교예 3의 알루미늄 복합분말의 발열에너지(7.53 kJ/g)에 비해 실시예 1의 발열에너지(12.26 kJ/g)가 1.6배 가량 높은 것을 확인하였다. 이는 산화막을 제거하는 에칭 공정에서, 알칼리 에칭된 비교예 3과 비교하여, 산 에칭된 실시예 1의 알루미늄 코어의 손실이 적고, 에칭 잔여물 혹은 부산물이 거의 없는 것에 따른 결과로 예상된다.

표 1

[0163]

	발열량(<1400K)
비교예 1	4.85 kJ/g
비교예 2	4.80 kJ/g
비교예 3	7.53 kJ/g
실시예 1	12.26 kJ/g

[0165] **<실험예 5>**

[0166] 본 발명에 따른 실시예 1 및 비교예 1 에서 제조된 알루미늄 (복합)분말에 대하여 1173K 에서 산화 반응시킨 이후 주사전자현미경 (FE-SEM, MIRA II LMH, Tescan)으로 관찰하였다. 그 결과를 도 7에 도시하였다.

[0168] 상기 도 7에 따르면, 비교예 1의 코팅되지 않은 알루미늄 분말은 코어의 알루미늄의 국부적인 반응만이 일어났지만, 실시예 1의 PTFE 코팅된 알루미늄 분말은 내부 코어의 알루미늄 대부분이 반응에 참여하였음을 알 수 있다.

[0169] 이는 코팅된 PTFE가 코어 알루미늄 용융점 부근에서 표면 산화를 최소화 시킴과 동시에 산화반응에 참여함으로써 추가적인 발열에너지와 외부산소의 원활한 유입경로를 제공해주는 것으로 예상된다.

[0171] **<실험예 6>**

[0172] 본 발명에 따른 실시예 1에서 제조된 알루미늄 복합분말의 재부동태화에 대한 안정성을 확인하기 위해 다음과 같은 실험을 진행하였다.

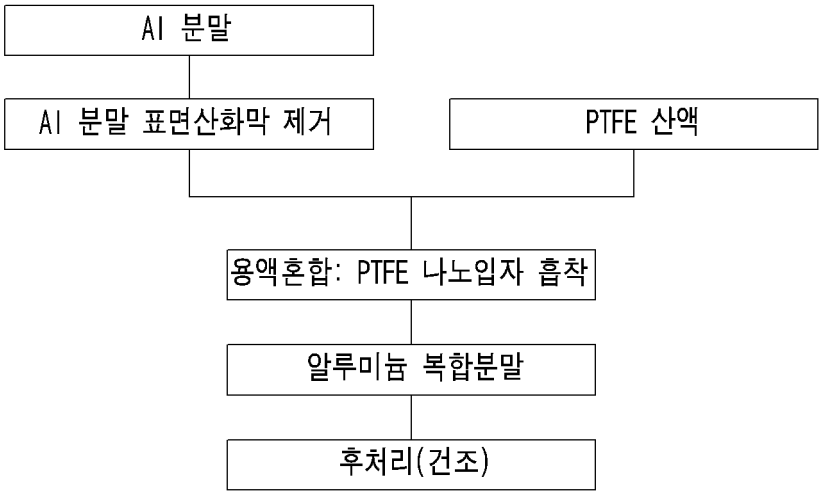
[0173] 일반 대기 및 아르곤 분위기에서 자연적 노화에 따른 발열에너지에 대한 경시변화를 관찰하였다. 그 결과를 도 8에 도시하였다.

[0174] 상기 도 8에 도시된 바와 같이, 24개월 경과된 분말의 발열량 값이 10.71 kJ/g으로, 초기 분말의 발열량 값의 측정 오차범위(12.26 ± 1.3 kJ/g)와 거의 차이가 없음이 확인되었다.

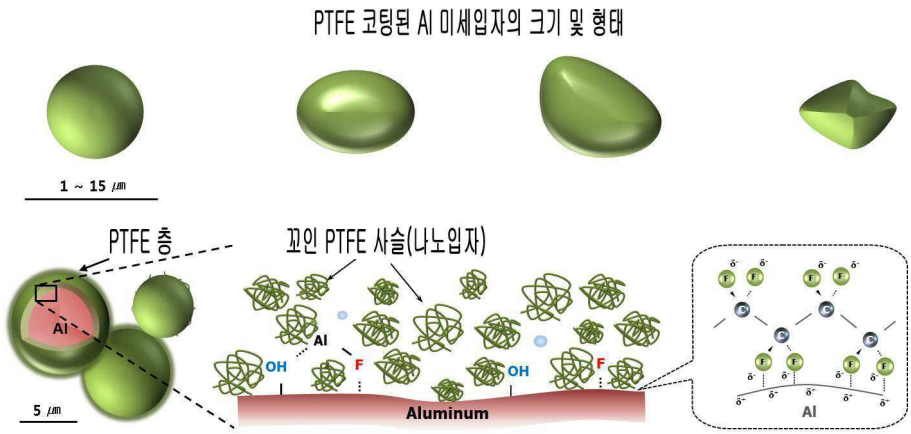
[0175] 따라서, 본 발명에 따른 PTFE 코팅된 알루미늄 분말은 수분이나 산소 등 외부 환경에 의한 재부동태화에 대한 안정성, 즉 방식력이 있음을 알 수 있다.

도면

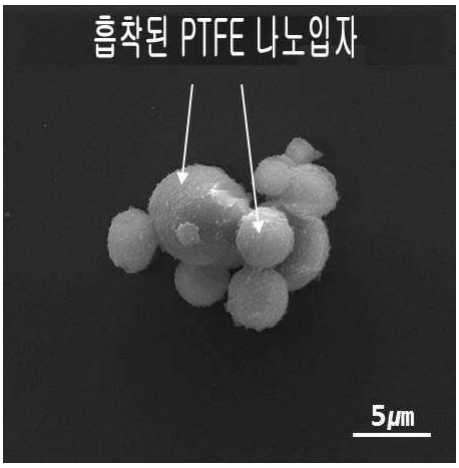
도면1



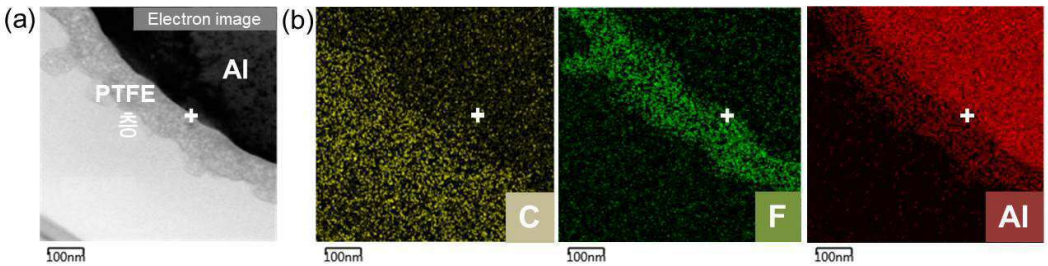
도면2



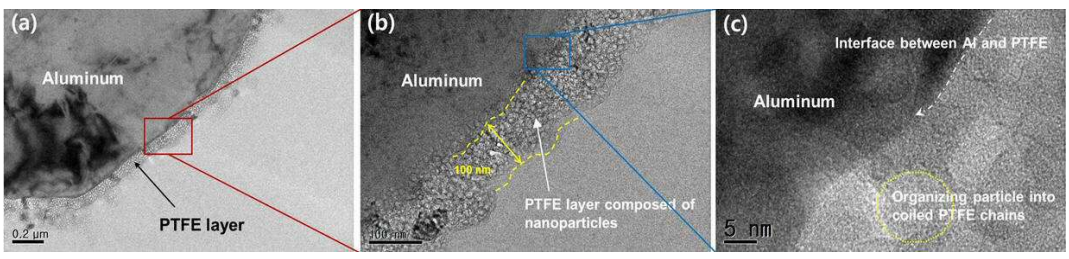
도면3



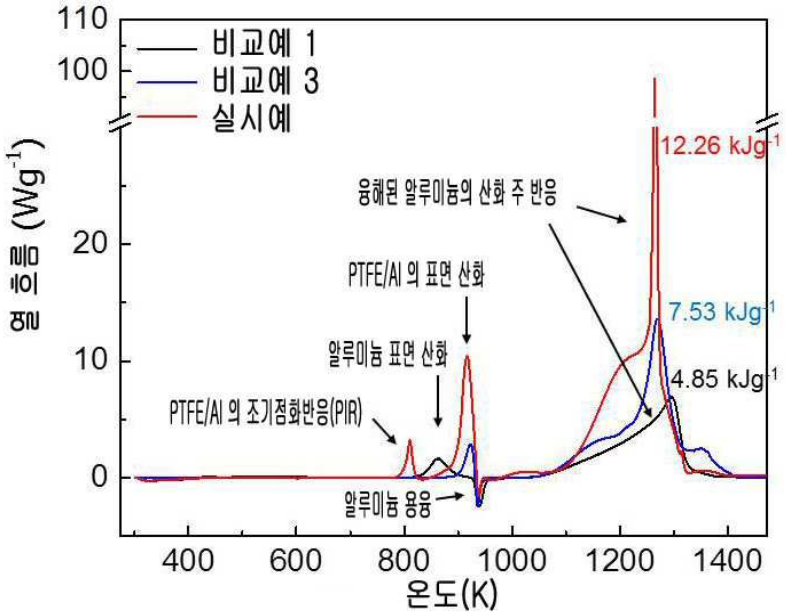
도면4



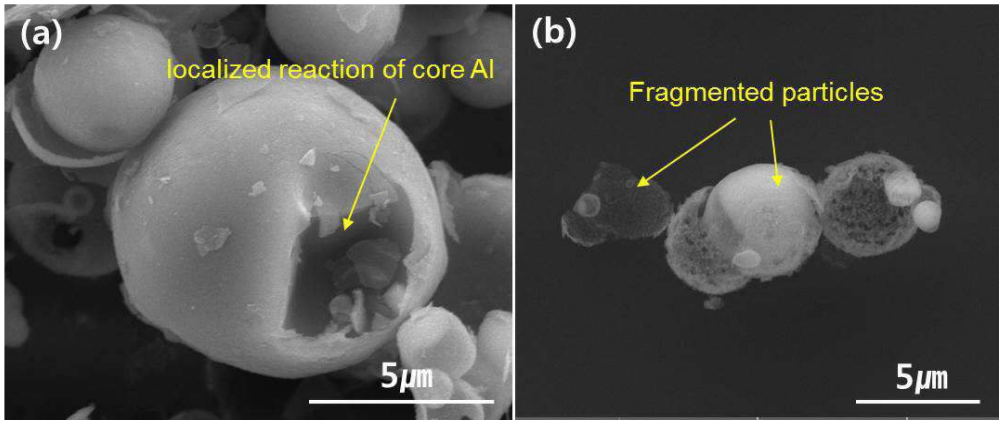
도면5



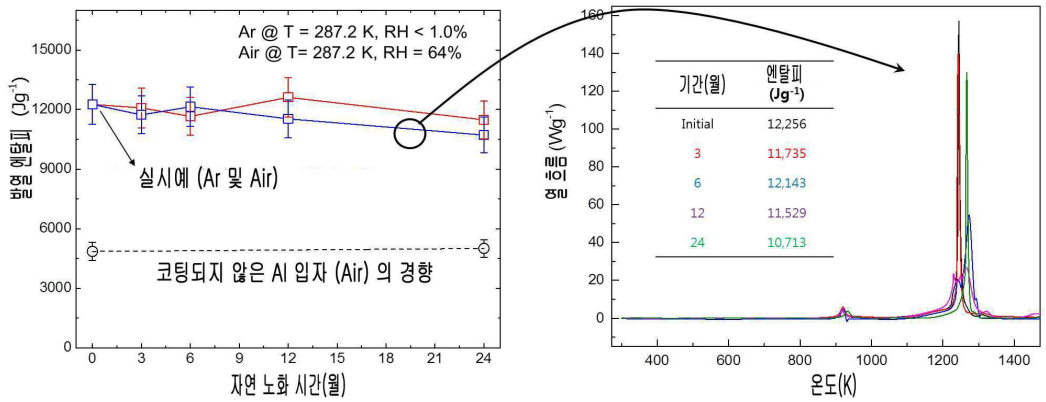
도면6


비교예 1
비교예 3
실시예
열 흐름 (Wg-1)
온도(K)
12.26 kJg-1
7.53 kJg-1
4.85 kJg-1
융해된 알루미늄의 산화 주 반응
PTFE/Al 의 표면 산화
알루미늄 표면 산화
PTFE/Al 의 조기점화반응(PIR)
알루미늄 용융

도면7


(a)
localized reaction of core Al
5μm
(b)
Fragmented particles
5μm

도면8


Ar @ T = 287.2 K, RH < 1.0%
Air @ T= 287.2 K, RH = 64%
실시예 (Ar 및 Air)
코팅되지 않은 Al 입자 (Air) 의 경향
발열 엔탈피 (Jg-1)
자연 노화 시간(월)
기간(월)
엔탈피 (Jg-1)
Initial 12,256
3 11,735
6 12,143
12 11,529
24 10,713
열 흐름 (Wg-1)
온도(K)