



나노 및 마이크로 입자 알루미늄의 폭발 특성

†한우섭 · 이근원

한국산업안전보건공단 산업안전보건연구원
(2014년 7월 25일 접수, 2014년 10월 15일 수정, 2014년 10월 16일 채택)

Explosion Properties of Nano and Micro-sized Aluminium Particles

†Ou-Sup Han · Keun-Won Lee

Occupational Safety & Health Research Institute, KOSHA
339-30 Exporo, Yuseong-gu, Deajeon 305-380, Korea

(Received July 25, 2014; Revised October 15, 2014; Accepted October 16, 2014)

요 약

마이크로 크기의 알루미늄 분진의 폭발 특성에 대한 연구는 많이 조사되어 왔지만 나노 크기의 알루미늄 분진에 대한 연구는 매우 적다. 본 연구에서는 나노 및 마이크로 크기의 알루미늄 분진 (70 nm, 100 nm, 6 μ m, 15 μ m) 이 분진폭발특성에 미치는 영향을 20 L 폭발시험 장치를 사용하여 실험적으로 조사하였다. 부유 상태의 알루미늄 분진의 입자 크기가 감소하면, 나노 크기에서의 알루미늄 분진의 폭발하한농도(LEC)는 마이크로 크기의 알루미늄 분진보다 감소하였다. 나노 크기의 알루미늄 분진에서의 폭발특성은 마이크로 크기의 알루미늄 분진과 명확한 폭발성의 차이를 보이지 않았다. 투과 전자 현미경(TEM)에 의해 나노 크기의 알루미늄 입자의 관찰로부터 입자 간의 응집성의 증가가 나노 알루미늄 분진의 폭발성에 영향을 미칠 수 있을 것으로 추정되었다.

Abstract - Explosion characteristics of micro-sized aluminum dusts had been studied by many researchers, but the research of nano-sized aluminum dusts were very insufficient. In this study, an experimental investigation was carried out on the influences of nano and micro-sized aluminum dusts (70 nm, 100 nm, 6 μ m, 15 μ m) on dust explosion properties of aluminum particles by using 20 L explosion apparatus. With decreasing of particle size in suspended aluminum dusts, the LEC (lower explosion concentration) of nano-sized aluminum is lower than that of micro-sized aluminum. The particle size change of nano-sized aluminum dusts seems no obvious explosion differences than that of micro-sized aluminum dusts. From the observation of nano-sized aluminum particles by TEM (Transmission Electron Microscopy), it is estimated that increase of particles aggregation may have effects on the explosion characteristics of aluminum nanopowders.

Key words : aluminium nanopowder, dust explosion, explosion pressure, lower explosion concentration

1. 서 론

알루미늄(Al)은 전자산업, 자동차, 건축 등의 다양한 재료로 사용량이 증가하고 있으며 화재·폭발

시에 연소속도가 매우 빠르기 때문에 로켓의 추진체나 폭약 화합물로도 활용되고 있다. 또한 Al은 분진 형태가 되면 비교적 작은 입자 비중으로 인하여 쉽게 부유될 수 있기 때문에 화재폭발사고 위험성이 증가하고 있다[1-2]. 최근 국내에서 발생하고 있는 분진폭발사고를 살펴보면 금속분진에 의한 사고가 많이 발생하고 있는데 특히 Al 분진은 폭발압력 위

†Corresponding author:hanpaule@kosha.or.kr
Copyright © 2014 by The Korean Institute of Gas

형성이 매우 높아 사고 피해가 큰 특징을 가지고 있다[3].

분진입경이 1 μm 이상의 마이크로 크기의 Al 분진의 폭발특성에 대한 조사는 많이 알려지고 있는데, 예를 들면 Al 분진의 발화위험성에 미치는 산소량의 영향[4], Al 분진의 발화과정특성[5], 공기중 분무상태의 Al 미세 분진의 연소특성[6], Al 분진의 발화온도특성[7], Al의 연소메커니즘[8] 등과 같이 많은 연구자들에 의해 연구되어 왔다. 반면에 나노 크기의 Al 분진에 대한 연구로서는 저온에서의 발화특성[9-10] 등이 있지만 폭발위험성에 대한 연구 조사는 거의 없다. 분진의 폭발위험성에 영향을 주는 요인은 많지만 그 중에서도 입경은 주요 영향 인자라고 할 수 있다. 나노입자는 입경이 매우 작고 표면적이 비약적으로 증대되기 때문에 제어하기 힘든 반응을 일으킬 수가 있다. 이는 분진의 화학반응이 주로 물질 표면에서 일어나기 때문에 나노 크기로 작아질수록 단위 질량당의 비표면적이 크게 증가하여 화재폭발 위험성이 증가할 가능성이 높기 때문이다. 나노입자의 폭발특성에 관련한 문헌은 국내외적으로 매우 적지만, 마이크로 크기의 입자에 대한 기존의 폭발특성을 고려하면 화학물질이 나노 크기의 레벨로 되는 경우에는 폭발위험성은 증가할 것으로 예상된다. 그러나 나노입자 레벨에서는 전기적, 자기적, 역학적 특성이 다양하게 변하기 때문에 마이크로 크기의 입자에서와 같이 입경에 따른 폭발성 경향과 유사하게 위험성이 나타난다고는 확신할 수가 없다. 그러므로 각각의 나노 입자에 대한 폭발특성 실험 및 평가를 통해 그 위험성을 확인하는 것이 필요하다.

본 연구에서는 Al 나노입자 물질의 폭발특성을 실험적으로 자세히 조사하고 그 위험성을 평가하여 관련 사업장에서 폭발예방대책에 필요한 안전기술 자료를 제공하고자 하였다. 실험에서는 Al분진이 마이크로 크기에서 나노입자로 입경이 감소하는 경우에 폭발 특성이 어떻게 변하는지를 20 L 분진폭발실험장치를 활용하여 조사하고 실험결과를 분석, 고찰하였다.

II. 실험

2.1. 시료

분진의 평균입경과 분진 농도는 분진폭발 특성을 지배하는 주요 영향인자이기 때문에 시료 분진의 분체 특성을 파악하는 것이 우선적으로 필요하다. 이를 위해 입도분석기(ZetaSizer Nano-ZS90)를 사용하여 Al분진 시료(Green Source 제품, 순도 99.9 %)

Table. 1. Particle distributions of Mg sample dusts

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

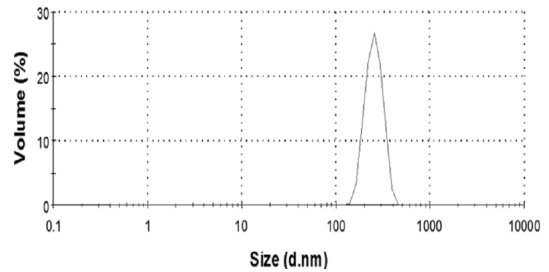


Fig. 1. Particle distributions of Al of 70 nm.

의 입도분포 및 입경을 조사하였다. Al 시료는 70 및 100 nm의 나노 Al분진을 사용하였으며 폭발특성 비교를 위하여 마이크로 레벨의 4~10 μm , 15~25 μm 의 2종의 시료에 대해서도 함께 조사하였다. 시료 종류와 입도 분석 실험을 통하여 측정된 각 시료의 평균입경을 <Table 1>에 나타냈다. 사용된 나노 Al 시료는 각각 70 nm 이하, 100 nm 이하의 제품이지만 평균입경은 각각 183 nm, 233 nm가 얻어졌다. Fig. 1의 측정 사례와 같이 나노입자의 평균입경 측정값(183 nm)은 실제 입경(70 nm)보다 큰 것으로 조사되었는데 입자 간의 정전기 또는 흡착 등으로 인하여 측정값이 크게 나타난 것으로 추정된다. 각 시료의 구분을 위한 명칭은 Table 1에서와 같이 측정 평균값(Mark in Figures)을 사용하였다. 또한 실험에서 사용한 Al분진은 건조 등의 전처리를 실시하지 않았고 실온(23 \pm 1 $^{\circ}\text{C}$)에서 실험을 실시하였다.

2.2. 실험장치 및 방법

본 연구에서 사용한 분진폭발 시험장치는 국제 시험규격(ASTM)의 분진폭발 표준시험장치를 채용한 Siwek 20 L Chamber (Kühner AG, Swiss)를 사용하였으며 장치의 개략도를 Fig. 2에 나타냈다. 구체적인 시험방법은 먼저 시험할 농도의 분진을 6 L의 저장컨테이너에 충전한 다음에 분진 컨테이너의 밸브를 순간적으로 열고 20 bar의 압력을 갖는 공기를 유입시켜 대기압 상태의 분진-공기 혼합물을 폭

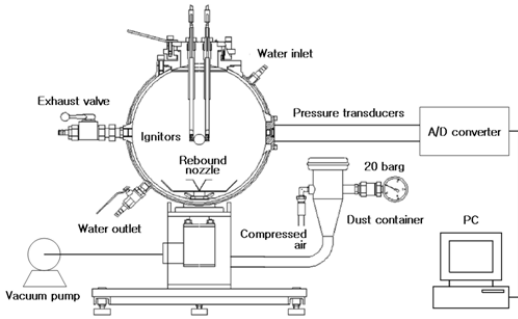


Fig. 2. Siwek 20 L Chamber (Kühner AG, Swiss).

발용기 내에 분산시킨다. 이 때 발생하는 분체 유동으로 인한 난류는 폭발압력, 압력상승속도, 폭발한계 등의 폭발특성에 영향을 주기 때문에 난류 레벨을 안정화 시킬 필요가 있다. 이를 위해 분진 분산 후에 60 ms의 일정한 시간 지연을 두어 부유 분진의 유동성이 최대한 억제하도록 하였다[11]. 지연 시간 경과 후에 2개 전극사이로 전압을 인가시켜 10 kJ의 착화에너지를 갖고 있는 화학점화기를 사용하여 착화시켰다. 분진이 착화되어 폭발이 일어나면 시간-압력 곡형이 관찰되는데 이러한 압력 곡형을 통하여 폭발한계농도, 폭발압력, 최대압력상승속도 등을 측정한다. 일정 농도에서의 폭발특성평가는 상온(23±1 °C), 대기압(1 atm)의 조건에서 실험을 3회 반복하여 그 결과를 평균하였다. 또한 분진의 폭발강도 비교를 위해서 각 Al시료에 대한 폭발지수(K_{st})를 $K_{st} = (dP/dt)_{max} \cdot V^{(1/3)}$ 의 관계식을 이용하여 계산하였다. 이 때 V는 폭발용기의 체적(0.02 m³)이며 $(dP/dt)_{max}$ 는 최대폭발압력상승속도[bar/s]를 나타낸다.

III. 결과 및 고찰

3.1. 평균입경에 따른 폭발한계농도

나노 Al입자(183 nm, 233 nm) 및 마이크로 Al입자(6 μm, 15 μm)에서의 폭발한계농도(LEC ; lower explosion concentration)를 조사하기 위해 농도변화에 따른 폭발압력 측정결과 예를 Fig. 3에 나타냈다. 밀폐용기 내에서 분진의 LEC는 폭발에 따른 상승압력을 측정하여 일정 크기 이상의 압력이 발생하였을 때를 폭발이라고 한다. 본 연구에서는 폭발 유무의 판단을 BS EN 14034-3의 시험규격에 따라 시료의 연소에 의해 발생하는 압력 상승이 0.2 bar 이상이 되는 경우를 폭발로 판정하였다[12]. 나노 Al입자(183 nm, 233 nm)에서는 농도 60 g/m³에서 0.2 bar

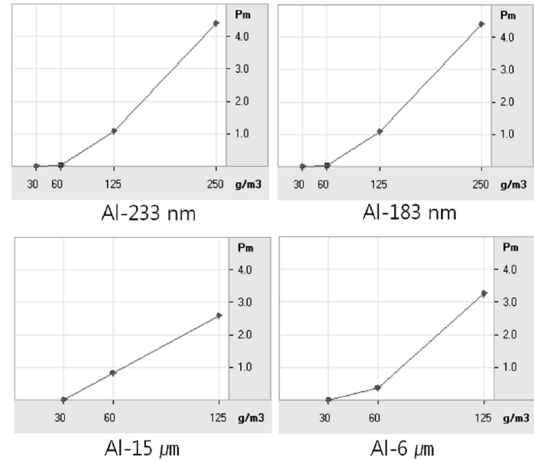


Fig. 3. LEC(lower explosion concentration) of Al samples.

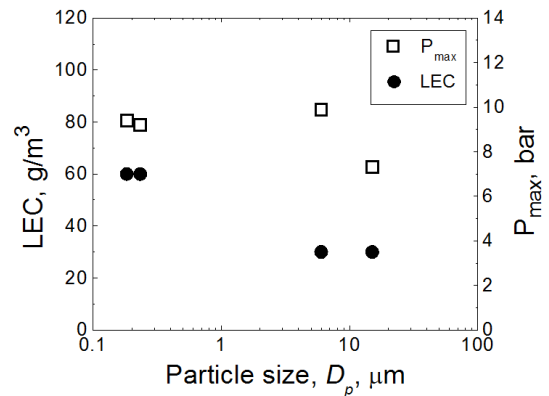


Fig. 4. Lower explosion concentration(LEC) and maximum explosion pressure with mean dia-meter of nano and micro-sized Al particles.

의 폭발압력을 나타내고 있으며 마이크로 Al입자(6 μm, 15 μm)에서는 30 g/m³에서 0.2 bar의 폭발압력을 나타내고 있는데 이 농도에서 폭발한계농도 기준이 되는 것을 알 수 있다. Fig. 4에서와 같이 입경(183 nm, 233 nm, 6 μm, 15 μm)에 따른 Al의 LEC는 각각 60, 60, 30, 30 g/m³이 얻어졌다. Al 입경이 마이크로 단위에서 나노 크기로 감소하면 LEC는 증가 경향을 나타냈다. Al 분진이 마이크로 크기에서 나노 크기로 입경이 감소하면 LEC는 감소할 것으로 예상하였지만, LEC는 증가하는 결과로 나타났다.

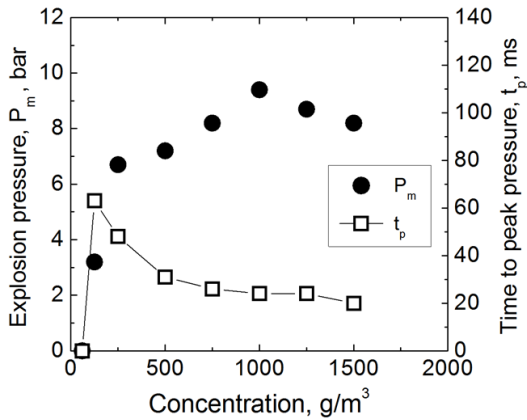


Fig. 5. Explosion pressure and time to peak pressure in dust explosion of Al-183 nm.

나노 Al에서 입경 감소에 따른 영향이 작은 원인은 노 입자 간의 정전기 발생 및 흡착 등이 증가하여 분진 비표면적의 증가가 마이크로 단위의 Al분진보다 상대적으로 작아지기 때문인 것으로 추정된다.

3.2. 폭발압력과 분진의 연소시간

분진운의 LEC를 연소현상 측면에서 보면 화염전파의 지속이 가능한 분진운의 최소농도라고 할 수 있다. 이러한 관점에서 LEC에 대하여 분진의 연소시간(t_c)을 고려하여 검토하였다. Al-183 nm의 입경에 있어서 농도 변화에 따른 폭발압력(P_m)과 폭발압력 도달시간(t_p)의 측정값을 Fig. 5에 나타냈다. P_m 은 분진화염이 용기의 벽에 도달한 시점에서 일어나며 t_p 는 착화에서부터 폭발압력(Peak pressure)이 최대가 될 때까지 소요되는 시간이므로 분진의 연소시간(t_c)은 t_p 와 거의 같다고 가정 할 수 있다. 분진농도가 감소하면 연소열이 줄어들기 때문에 화염전파속도가 작아지므로 t_c 는 증가하게 된다. 농도가 더욱 감소하여 LEC가 되면 화염전파속도는 한계 최소값이 되므로 t_c 는 최대값이 된다. 고농도에서의 P_m 은 높고 t_p 가 작게 나타나고 있으나, 농도가 감소함에 따라 P_m 이 감소하며 그와 반대로 t_c 는 증가한다. 농도가 계속 감소하여 LEC에 이르게 되면 P_m 은 감소하는 반면에 t_c 는 급격히 증가하지만, LEC 이하의 농도가 되면 분진의 연소가 이루어지지 않으므로 t_c 는 제로가 된다. 폭발하한농도 근방에서의 t_c 의 급격한 변곡점은 용기의 중심에 있는 착화원의 착화로부터 화염이 용기의 벽면까지 전파할 수 있는 최소의 농도라는 것을 의미한다. 변곡점 이하의 농도에서는 화염이 용기 벽면까지 전파하지 못하거나 부분적으

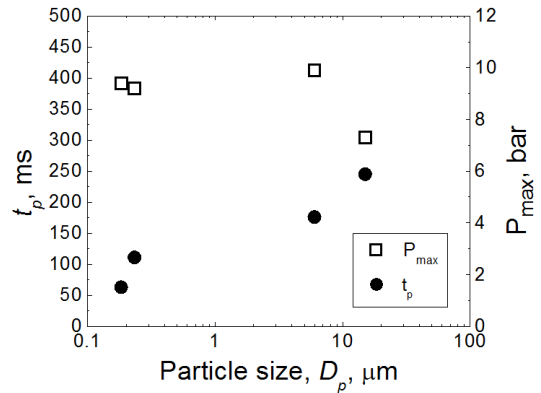


Fig. 6. Time to peak pressure (t_p) and maximum explosion pressure (P_{max}) with mean diameter of nano and micro-sized Al particles.

로 분진이 연소하기 때문에 t_c 는 감소한다. 그러므로 LEC는 변곡점에서의 t_c 에 해당되는 분진농도보다는 작은 농도범위에 존재하는 것으로 추정된다. 평균입경 크기에 따른 최대폭발압력(P_{max})과 t_c 를 살펴보면 Fig. 6과 같다. 입경 증가(183 nm, 233 nm, 6 μm , 15 μm)에 따른 t_c 는 각각 63, 111, 176, 245 ms로 증가하였으나 반면에 P_{max} 는 감소 경향(9.8, 9.6, 9.9, 7.3 bar)을 나타내고 있다. 그러므로 t_p 가 증가할수록 화염전파속도가 감소하기 때문에 P_{max} 가 감소한다는 사실을 알 수 있으므로, 입경의 증가는 분진의 연소 반응속도를 저하시켜 P_{max} 및 K_{st} 의 감소로 나타나게 된다.

3.3. 폭발위험성에 미치는 입경의 영향

입경 변화(183 nm, 233 nm, 6 μm , 15 μm)에 따른 Al의 폭발압력(P_m)을 Fig. 7에 나타냈다. 농도 증가와 함께 P_m 은 점점 증가하는데 입경 크기에 따라 농도 약 1000~1500 g/m^3 의 근방에서 최대값을 나타내며 그 이상의 농도에서 점차로 감소하는 경향을 보이고 있다. 입경 크기에 따라 P_m 이 발생한 분진 농도가 일치하지 않는 것은 각각의 시험에서 분진운이 완전 균일하지 않기 때문으로 판단된다. Fig. 7에서와 같이 1500 g/m^3 까지의 농도 범위에서 P_m 은 6 μm 의 입자가 183 및 233 nm의 나노 입자보다 크게 나타났다. 또한 1500 g/m^3 이상의 농도에서는 233 nm, 6 μm , 183 nm의 순으로 P_m 이 높게 나타나고 있다. 마이크로 크기의 분진폭발에서는 입경이 감소하면 P_m 이 증가하는 것이 일반적인 경향이다. 그러나 나노 크기 레벨의 입경에서는 마이크로 크기에서의 폭발

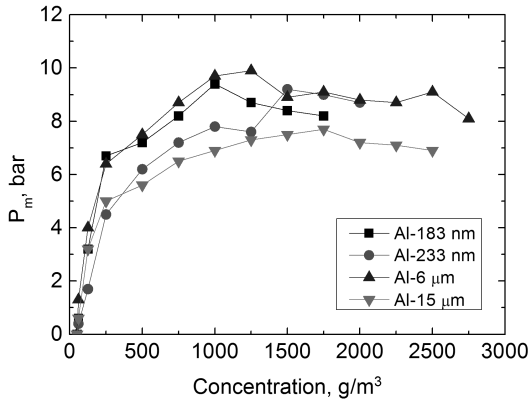


Fig. 7. Explosion pressure (P_m) of nano and micro-sized Al dust clouds.

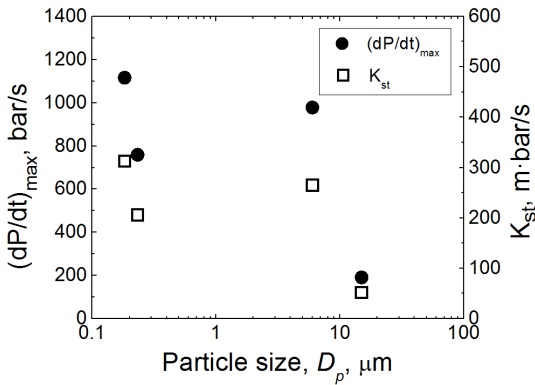


Fig. 8. Variation of $(dP/dt)_{max}$ and K_{st} with nano and micro-sized Al dust clouds.

특성과는 다소 다른 결과를 보이고 있다. 183 및 233 nm의 나노 입자의 P_m 이 6 μm 의 경우보다 작게 나타나는 원인은 이러한 분체의 물리적 성질의 변화에 따른 것으로 보인다.

Fig. 8은 입경변화에 따른 최대폭발압력상승속도 $(dP/dt)_m$ 및 폭발지수(K_{st})와의 관계를 나타낸 것이다. 입경 증가에 따라 $(dP/dt)_{max}$ 는 1116, 839.3, 1426.7, 225.1 [bar/s], K_{st} 는 302.9, 227.8, 387.3, 61.1 [m · bar/s]로 나타났다. 특히 183 nm, 233 nm 및 6 μm 의 K_{st} 는 폭발 3등급(St 3)에 해당되는 매우 강한 폭발성을 가지고 있다. Al분진의 입경이 감소하면 $(dP/dt)_m$ 및 K_{st} 는 전체적으로 증가하는 경향을 보이고 있다. 또한 $(dP/dt)_m$ 및 K_{st} 에 미치는 입경의 영향은 나노 크기의 입자보다 마이크로 입자에서 더 큰 것을 알 수 있다. 이러한 실험 결과를 보면 나노

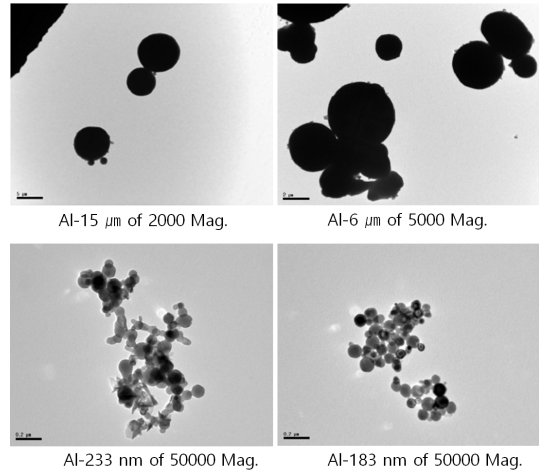


Photo 1. Appearance of nano and micro-sized Al particles observed by TEM.

크기에서보다 마이크로 크기에서의 폭발성에 미치는 입경의 영향이 다소 불규칙적으로 나타나고 있지만, 입경이 감소하여 나노 크기로 갈수록 폭발위험성은 증가한다고 할 수 있을 것이다. 나노입자 입도 분석기(Zeta Sizer Nano-ZS90)에 의해 측정된 Al시료의 분체특성을 알기 위하여 에너지분산 X선 분산 장치가 포함된 투과형 전자현미경(TEM ; Transmission Electron Microscopy ; Hitachi H-7100FA)을 사용하여 입자를 조사하였다. 분진시료는 분산제를 사용하여 최대한 입자간을 분리시켰으며, TEM 분석 방법은 가속전압을 100 kV로 하여 나노입자 시료를 저배율로 관찰하여 양호한 시야상을 선택한 다음에 고배율로 확대하여 입자크기와 형상을 관찰하였다. 측정된 TEM사진을 Photo 1에 제시하였다. Al 입자의 형태는 모두 구형(Spherical)에 가까운 모습을 하고 있는 것을 알 수 있으며, 마이크로 크기에서보다 나노 크기에서는 입자 응집성이 크게 증가하는 것을 알 수 있다. 이러한 TEM사진에 의한 결과는 입도분석기에 의해 측정된 평균 입경과 유사한 결과를 나타내고 있다.

IV. 결론

본 연구에서는 폭발사고 발생 빈도가 높은 알루미늄(Al)분진을 대상으로 입경이 마이크로 크기에서 나노 입자 크기로 변하는 경우에 폭발위험성이 어떻게 변하는지를 조사하였다. 이를 위해 나노(70 nm, 100 nm) 및 마이크로(4~10 μm , 15~25 μm) 크기의 Al분진을 20 L 분진폭발실험장치를 사용하여 폭발

특성을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

(1) 나노입자 입도분석장치(ZetaSizer Nano-ZS90)를 사용하여 나노 및 마이크로 AI의 입도분포를 측정 한 결과 체적기준의 평균입경은 각각 183 nm, 233 nm, 6 μ m, 15 μ m로 나타났다. 또한 투과형 전자현미경(TEM)의 관찰로부터 나노AI입자의 응집성이 높은 것을 알 수 있었으며 이러한 분체특성이 나노AI의 폭발특성에 영향을 주었을 것으로 판단되었다.

(2) 입경(183 nm, 233 nm, 6 μ m, 15 μ m)에 따른 AI 폭발하한농도(LEC)는 각각 60, 60, 30, 30 g/m³이 얻어졌다. AI 입경이 마이크로 단위에서 나노 크기로 감소하면 LEC는 증가 경향을 나타냈다. 마이크로 AI에서는 입경이 감소하면 LEC는 감소하였으나, 나노 AI에서는 입경이 감소하여도 LEC는 감소 경향을 나타내지 않았다. 나노 AI에서 입경 감소에 따른 영향이 작은 원인으로서는 입자 간의 정전기 발생 및 흡착 등이 증가하여 분진 비표면적의 증가가 마이크로 단위의 AI분진보다 크지 않거나 상대적으로 작기 때문인 것으로 추정된다.

(3) AI 입경이 183 nm, 233 nm, 6 μ m, 15 μ m와 같이 증가하면 최대폭발압력 도달시간(t_p)은 63, 111, 176, 245 ms로 증가하였다. t_p 를 입자연소시간(t_c)과 같다고 가정하면 입경증가는 연소반응속도를 저하시키므로 최대폭발압력(P_m) 및 폭발지수(K_{st})의 감소로 나타날 수 있음을 제시하였다.

(4) 입경(183 nm, 233 nm, 6 μ m, 15 μ m)에 따른 최대폭발압력(P_{max})은 각각 9.8, 9.6, 9.9, 7.3 bar가 얻어졌으며, 최대폭발압력상승속도 $[(dP/dt)_{max}]$ 는 1116, 839.3, 1426.7, 225.1 [bar/s], 폭발지수(K_{st})는 302.9, 227.8, 387.3, 61.1 [$m \cdot bar/s$]가 얻어졌다. 특히 183 nm, 233 nm 및 6 μ m의 분진폭발등급은 3등급(St 3)에 해당되는 매우 강한 폭발위험성을 가지고 있다.

참고문헌

[1] May, D. C. and Berard, D. L., Fires and explosions associated with aluminum dust from finishing operations. *Journal of Hazardous Materials*, 17, 81-88, (1987)

[2] Anderson, I. E., & Foley, J. C., Determining the role of surfaces and interfaces in the powder metallurgy processing of aluminum alloy powders, *Surface and Interface Analysis*, 31, 599-608, (2001)

[3] Han, O.S., Fire and explosion characteristics of

combustible nanoparticles, *Occupational Safety & Health Research Institute, KOSHA*, 2013-OSHIR-590, 6-8, (2012)

[4] Baudry, G., Bernard, S., & Gillard, P., Influence of the oxide content on the ignition energies of aluminum powders, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 20(4.6), 330-336, (2007)

[5] Dreizin, E. L., Experimental study of stages in aluminum particle combustion in air. *Combustion and Flame*, 105, 541-556, (1996)

[6] Eapen, B. Z., Hoffmann, V. K., Schoenitz, M., & Dreizin, E. L., Combustion of aerosolized spherical aluminum powders and flakes in air, *Combustion Science and Technology*, 176(7), 1055-1069, (2004)

[7] Nifuku, M., Koyanaka, S., Ohya, H., Barre, C., Hatori, M., Fujiwara, S., Ignitability Characteristics of Aluminium and Magnesium Dusts that are generated During the shredding of Post-consumer Wastes, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 20(4-6), 322-329 (2007)

[8] Kwon, Y., Gromov, A. A., Ilyin, A. P., Popenko, E. M. and Rim, G., The mechanism of combustion of superfine aluminum powders, *Combustion and Flame*, 133, 385-391, (2003)

[9] Eisenreich, N., Fietzek, H., del Mar Juez-Lorenzo, M., Kolarik, V., Koleczko, A. and Weiser, V., On the mechanism of low temperature oxidation for aluminum particles down to the nano-scale, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 29(3), 137-145, (2004)

[10] Kwok, Q. S. M., Fouchard, R. C., Turcotte, A., Lightfoot, P. D., Bowes, R. and Jones, D. E. G., Characterization of aluminum nanopowder compositions, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 27, 229-240, (2002)

[11] ASTM E1226, "Standard Test Method for Pressure and Rate of Pressure Rise for Combustible Dusts", *The American Society for Testing and Materials*, (1988)

[12] BS EN 14034-3, "Determination of explosion characteristics of dust clouds - Part.3 : Determination of the lower explosion limit LEL of dust clouds", *BSI*, (2006)