

고온자전 반응에 의한 MoSi₂ 합성법의 열전달 해석

채수원*, 조해규**, 김용석***

*홍익대학교 기계공학과, **대우중공업, ***홍익대학교 금속공학과

Heat Transfer analysis for Self-Propagating High Temperature Synthesis of MoSi₂

Soo-Won Chae*, Hae-Gyu Cho**, Yong-Seog Kim***

ABSTRACT

The finite element method has been used to model and analyze the heat transfer phenomena during manufacturing process of MoSi₂ by SHS. For this purpose nonlinear transient heat transfer analyses by using ANSYS have been performed to compute the temperature distribution and the peak temperature in the test specimen. The effects of manufacturing process parameters such as a pre-heating temperature, the velocity of reaction zone have also been investigated. The results of the analysis have been compared with the experimental results.

1. 서 론

항공기나 우주선등에 사용되는 고온 구조용 재료에서 요구되는 특성은 높은 용융점과 고온에서의 내산화성, 미세구조의 안정성 및 고온 크리프에 대한 저항성 뿐만 아니라 저온에서의 우수한 파괴인성 등이다. 각종 세라믹 재료들은 고온에서의 내산화성이 우수하나 파괴인성을 증가시키는데 많은 어려움이 수반된다. W, Mo 등의 내화금속은 저온취성과 함께 고온에서의 내산화성에 큰 문제가 있으며 비중이 무척 크기 때문에 경량화를 요구하는 고성능 우주선 및 항공기에 다량 사용하기에는 많은 어려움이 따른다. 따라서 이러한 문제점을 해결하기 위해서 가장 큰 관심을 끄는 재료가 초고온용 발열체로서 사용되어온 MoSi₂이다. MoSi₂는 높은 용융점 (2020°C) 및 비교적 낮은 비중 (6.24 g/cm³)과 함께 산화 분위기 내에서 표면에 안정한 Si₂층을 형성하여 뛰어난 내산화성을 갖기 때문에 차세대 초고온 구조용 재료로서 요구되는 각종 특성을 만족 시킬 수 있는 재료이다. 이러한 MoSi₂의 제조방법으로서 최근 고온자전 반응합성법이 많은 연구가 되고 있다[1,2,3]. 이는 Mo와 Si의 원료분말을 혼합상태에서 반응을 개시시

켜 주변 외부에서 추가적인 에너지를 공급하여 주지 않아도 분말간의 자체 반응열에 의해서 합성과 동시에 소결을 이룰 수 있는 방법이다. 그러나 이 공정은 매우 복잡한 연소과정을 통해 이루어지므로 제조 공정에서 주요 공정변수가 미치는 영향등이 아직 충분히 규명되지 않은 실정이다. 따라서 본 연구에서는 MoSi₂의 고온자전 반응합성법에 의한 제조 공정에서 특히 중요한 열전달 현상을 규명하고자 하며 이를 위하여 상용유한요소 해석 프로그램인 ANSYS에 의한 모델링과 해석기술을 개발하였다.

2. 고온자전 반응합성

2.1 고온자전 반응합성의 특징

고온자전 반응합성법은 다른 제조법에 비하여 여러 가지 독특한 특징을 나타내고 있다. 먼저 높은 생산성을 들 수 있다. 고온자전 반응합성법은 생산비용이 기존의 제조 방법에 비해 극도의 에너지 절약 생산 기술이고, 반응 전파 속도가 빠르기 때문에 생산성을 극대화 할 수 있다.

고온 자전 반응 합성법은 반응온도가 수천도에

이르는 고온 반응이다. 이러한 고온 반응 성격 때문에 고온 자전 반응 합성법은 다른 제조법에서는 전혀 찾아 볼 수 없는 독특한 특성을 나타내는데, 원료 분말에 포함된 흡착 가스와 일부분의 평형 증기 압이 높은 불순물들은 고온 반응 중에 상당량이 휘발되어 버린다는 것이다. 불순물이 휘발에 따른 고순도화와 함께 본 제조 방법에서는 시료를 담을 용기가 필요없기 때문에 용기와의 접촉에 따르는 오염을 없앨 수 있고, 또한 분말 생산시 생성물이 매우 큰 기공율을 가지기 때문에 오랜 분쇄에 따르는 오염도 최소화 할 수 있다. 고온자전 반응합성법은 생산과정과 설비가 간단하기 때문에 소량 단품종의 생산기술로 알맞은 방법이라 하겠다.

위와 같이 고온자전 반응합성법은 독특한 특징을 갖고 있으면서도 여지껏 충분히 연구되고 생산에 직접 적용되지 못했던 이유는 이 반응의 제어가 어려웠기 때문이다. 본 연구를 통하여 MoSi_2 의 제조 공정에서의 열전달 현상을 유한요소 해법을 사용하여 고온반응에서 공정변수들이 제조공정에 미치는 영향을 미리 예측할 수 있게 된다.

2.2 고온 자전 반응 합성법의 원리

Fig.1과 같이 고온자전 반응이 전파하는 모델은 반응전구역, 반응구역, 반응후구역으로 나누어 진다. 반응 물질 A와 B가 혼합되어 있는 성형체에서 자전 반응 현상은 다음과 같이 생각할 수 있다. 외부 열원에 의해서 시료의 한 부분이 반응 개시 온도까지 올라가면 반응열을 발생하게 되고, 이 반응열은 다시 인접한 부분의 온도를 반응 개시 온도까지 이르게 하는 열원이 된다. 즉, 반복적인 반응열의 발생과 열전도에 의한 재반응 과정에 의해 반응대는 외부 열원의 도움없이 성형체의 끝까지 전파할 수 있다.

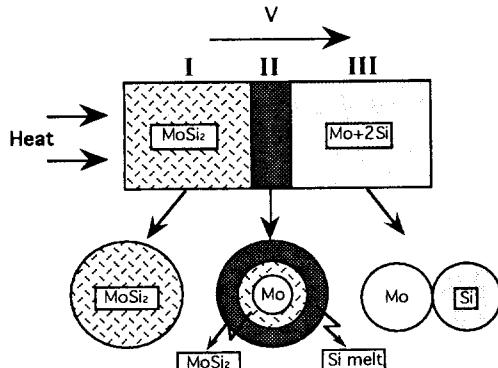


Fig.1 Reaction mechanism of solid - Solid system

이와 같은 반응 과정에서 자전 반응 여부와 반응

제어를 하는데 가장 중요한 변수는 화합물의 형성에너지와 성형체의 열전도도를 들 수 있다. 금속간 화합물이나 세라믹 재료는 안정 화합물로서 강한 공유 결합과 이온 결합으로 이루어진다. 이들 화합물의 형성 에너지는 몰당 수십 kJ에서 수백 kJ에 이르며, 이 에너지가 고온 자전 합성에 사용될 경우에는 반응계에 따라서 생성물의 온도가 3000°C 까지 올라갈 수 있다. 고온 자전 합성법에서 생성물이 도달하는 최고 온도는 식 (1) 과 같은 간단한 식에서 알 수 있다.

$$\Delta H_{T_0} + \int_{T_0}^{T_1} C_p(\text{product}) dT = 0 \quad (1)$$

이 식은 반응이 열역학적 단열 상태에서 일어난다고 가정할 때, 예열 온도 T_0 에서 형성 에너지 ΔH 를 가지는 시료가 올라갈 수 있는 최고 온도를 나타내는 것이다. 만약 $T_0 \sim T_{ad}$ 의 온도 구간에서 생성물의 상변태가 일어나면, 각각의 변태상에 대하여 C_p 를 분리하고 변태시의 잠열을 본식에 포함시켜야 한다. 예를 들어 $T_0 \sim T_{ad}$ 의 온도사이 T_1 에서 격자 변태가 일어났다면 식(1)를 식(2)와 같이 수정해야 한다.

$$\Delta H_{T_0} + \int_{T_0}^{T_1} C_{p1} dT + \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} C_{p2} dT = 0 \quad (2)$$

여기서 ΔH_{T_1} 은 온도 T_1 에서 변태 잠열에 해당되고 C_{p1} 은 변태전의 생성물의 열용량, C_{p2} 는 변태후의 생성물의 열용량을 나타낸다.

단열 반응 온도는 외부로의 열손실이 없는 단열 상태를 가정하여 계산된다. 본 제조법의 반응속도가 매우 빠르기 때문에 실험치와 비교하여 수십도 정도의 차이가 나타나는 것으로 알려져 있다.

어떠한 반응계가 자전 반응을 일으키려면 단열 반응 온도가 충분히 높아야 한다. 단열 반응 온도는 순수한 화합물 조성에서 뿐만 아니라 희석제가 첨가되어 있는 성형제에서도 큰 영향을 미친다. 성형제가 너무 많이 첨가된 반응계에서는 안정한 반응 전파가 일어나지 못하고 불안정한 반응 전파 또는 전파중 반응이 소멸되는 경우도 있다. 그러나 이와 같이 반응열이 부족한 반응계도 적절한 제조 변수하에서는 안정된 반응 전파를 할 수 있다. 이러한 방법은 주로 외부에서 반응계에 열을 가해주는 방법으로서 예열 온도를 올려 주는 것과 이른바 화학로를 사용하는 방법이 있다. 화학로는 반응열이 부족한 반응계 주위를 높은 반응열을 발생하는 반응계로 둘러쌓은 후, 바깥쪽 반응계의 발열량으로 내부 반응계를 예열시키고 점화시키는 방법이다.

3. 유한요소해석

고온자전 반응합성은 반응온도가 높고 반응 속도가 빠르기 때문에 이 반응과정을 이해하고 이를 공정변수들을 적절히 조절하는 것이 필요하다. 이 공정은 아르곤(Ar) 상태하에서 일정한 화염전파 속도를 가지고 반응하게 된다. 이 열전달 현상모델은 생성물질의 내부에 반응에 의해서 이동하는 열원이 존재하고, 시편의 물성치(열전도계수, 비열 등)가 온도에 따라서 변화한다. 시편의 주위에서 복사와 대류가 동시에 발생하므로 비선형(nonlinear)이고 비정상상태(non-steady state)의 과도해석(transient analysis)이 필요하다.

3.1 열전달 해석

고온 자전 반응 공정의 열전달을 지배하는 방정식은 다음과 같다.

$$\nabla(k\nabla\theta) = -q^B \quad (3)$$

여기서 k 는 열전도도(thermal conductivity), q^B 는 단위 부피당 발생하는 열량(rate of heat generation per unit volume)을 나타낸다. 이때 시편의 표면에서의 경계조건은 다음과 같다.

$$k_n \frac{\partial \theta}{\partial n} \Big|_{s_2} = q^s \quad (4)$$

여기서 s_2 는 열흐름(heat flow)이 주어진 표면의 영역을 나타내며, k_n 은 표면에 수직한 방향의 열전도계수를 나타낸다.

고온 자전 반응은 반응온도가 대단히 높으므로($2000^\circ K$ 내외), 대류에 의한 열전달은 물론 복사에 의한 열전달도 함께 고려하여야 한다. 대류 열전달은 식(5)과 같이 고려된다.

$$q^s = h (\theta_e - \theta^s) \quad (5)$$

여기서 h 는 대류 열전달 계수(convective heat transfer coefficient), θ_e 는 주위온도($25^\circ C$), θ^s 는 시편의 표면온도를 나타낸다. 복사에 의한 열전달은 다음식과 같이 나타내진다.

$$q^s = k (\theta_e - \theta^s)^2 (\theta_t + \theta^s) \quad (6)$$

$$k = h_r (\theta_r^2 + \theta^s)^2 (\theta_t + \theta^s)$$

여기서 h_r 은 Stefan - Boltzmann 상수, 시편의 방사율(emissivity), 및 형상계수(geometric view factor)등에 의해 결정되는 변수이다.

열전달 해석은 시간 t 에서의 온도 분포를 알고 있다고 가정하고 시간 $t + \Delta t$ 에서의 온도 분포를 구하는 것으로, variational formulation을 적용하면 시간 $t + \Delta t$ 에서의 열전달 지배 방정식은

$$\int_V \delta\theta^{ST,t+\Delta t} \underline{k}^{t+\Delta t} \underline{\theta}^t dV = \int_{S_c} \delta\theta^{ST,t+\Delta t} h^{t+\Delta t} \theta_e^{t+\Delta t} e^s dS + \int_{S_r} \delta\theta^{ST,t+\Delta t} k^{t+\Delta t} \theta_r^{t+\Delta t} \theta^s dS \quad (7)$$

$$\int_{S_2} \delta\theta^{ST,t+\Delta t} q^s dS + \int_V \delta\theta^{ST,t+\Delta t} q^B dV - \int_V \delta\theta^{ST,t+\Delta t} c^{t+\Delta t} \dot{\theta} dV \quad (8)$$

로 표시된다. 여기서 δ 는 온도 경계 조건을 만족시키는 온도의 변분(variation)을 나타내며, $\underline{\theta}^T$ 와 \underline{k} 는 각각 다음과 같다.

$$\underline{\theta}^T = \begin{bmatrix} \frac{\partial \theta}{\partial x} & \frac{\partial \theta}{\partial y} & \frac{\partial \theta}{\partial z} \end{bmatrix}$$

$$\underline{k} = \begin{bmatrix} k_x & 0 & 0 \\ 0 & k_y & 0 \\ 0 & 0 & k_z \end{bmatrix}$$

일반적으로 식(7),(8)은 θ 가 미지수인 비선형 방정식이므로 이를 시간 t 에서의 상태로 선형화(linearize) 시킨 증분 방정식(incremental equation)에 유한 요소들로 격자화된 요소망을 사용함으로써 효율적으로 해를 구할 수 있다. 따라서, 임의의 유한요소망에 대해 다음과 같은 선형화된 비정상 방정식을 얻을 수 있다.

$$(\underline{K}^k + \underline{K}^c)^{t+\Delta t} \underline{\theta} = \underline{Q}^e + \underline{Q}^s \quad (9)$$

여기서

$$\int_{S_2} \underline{Q}^e = \int_V \underline{H}^{ST,t+\Delta t} q^s ds + \int_V \underline{H}^T q^B dv - (\int_V c \underline{H}^T \underline{H} dv) \dot{\underline{\theta}} \quad (10)$$

$$\int_S \underline{Q}^s = \int_S h \underline{H}^{ST} [\underline{H}^{ST,t+\Delta t} \theta_e] ds \quad (11)$$

식(9)에서 시간 적분에 사용된 Newmark integration 방법에서는 온도의 시간에 대한 미분율이

$$\dot{\theta} = (\theta^{t+\Delta t} - \theta^t) / \Delta t \quad (12)$$

로 가정된다.

3.2 유한요소모델링

고온자전 반응합성을 유한요소해석 상용 프로그램인 ANSYS[5]로 해석하기 위해서 다음과 같은 Fig. 2 모델을 사용하였다. 모델은 길이 0.03m이고 반경이 0.0065m인 원통형 빌렛으로 축대칭을 고려하여 축대칭 요소를 사용하였고 모델의 온도 분포를 세부적으로 알기 위해서 축방향으로 200개, 반경 방향으로 8개인 총 1600개의 직사각형 요소와 복사 및 대류 열전달 경계조건을 위해서 I-II 영역에서 총 208개의 복사 및 대류 열전달 요소를 사용하였다.

시편의 밀도는 Mo 와 Si 가 배합된 가루상태가 압축된 것으로 보아 몰비에 의해 구한 밀도의 60%를 사용하였다. 결국 공극률 (porosity) 이 0.4인 Mo 와 Si 혼합물이 된다. 고온자전 반응합성법은 초기 온도에 따라서 화염 전파속도가 변하므로 초기반응

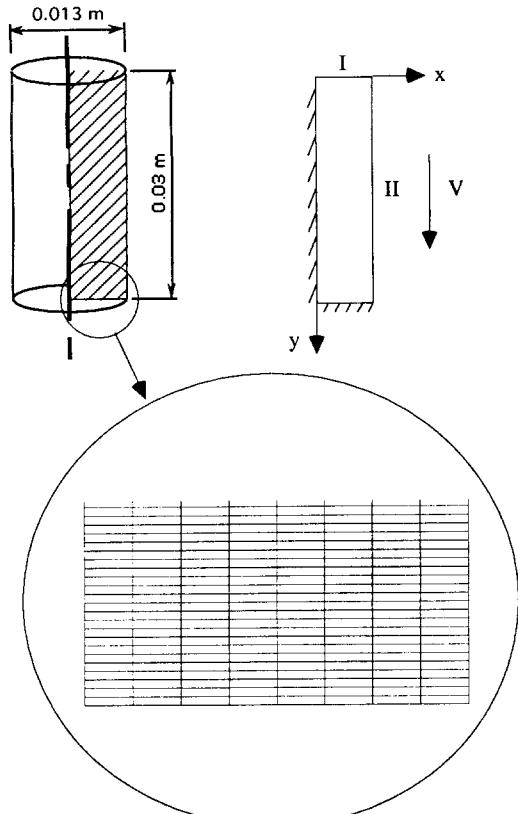


Fig.2 Model for finite element analysis (1600 elements)

물의 온도는 실온 (298°K)에서 부터 873 °K로 구분하여 검토 하였다. 반응물의 화염 전파속도는 예열 온도에 따라서 실험한 실험치를 근거로 대입하였고, 화염 전파속도를 유한요소해석하기 위해서 화염 반응대가 일정속도로 이동하는 것으로 가정하여 내부 발열을 시간대별로 다르게 주었다. 본 해석에서는 단위 요소당 단위 발열량이 주어져야 하므로 반응 발열량 (31.3Kcal/mol) 과 밀도 (Kg/m^3)를 곱한 값에 시간(sec)을 나누어 얻어진 값을 사용한다.

내부발열을 모델링하기 위한 시간함수는 Fig.3 같이 첫번째 털에 발열이 진행되어 최고 발열에 도달하면 다음 두번째 털에 발열이 시작되고 처음의 발열이 줄어드는 방식으로 가정하여 사용하였다.

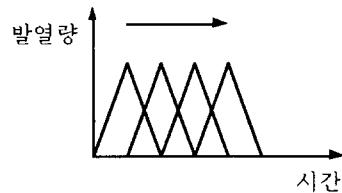


Fig.3 Modeling of heat generation due to reaction mechanism.

(비열 ($C_p: \text{J}/\text{kg}^\circ\text{K}$)의 산출)

비열 C_p 는 식(13)을 사용하여 온도에 따른 정압 비열을 계산하였다[6].

$$C_p = 4.1868 (a + b \times 10^{-3} T + c \times 10^5 T^{-2}) \times \left(\frac{\text{kg}}{\text{mol}}\right)^{-1} \quad (13)$$

여기서 si는 $a = 5.72, b = 0.59, c = -0.99$

MoSi_2 는 $a = 16.22, b = 2.86, c = -1.57$

Mo 는 $a = 5.77, b = 0.28, c = 0, (+ 2.26 \times 10^{-6} T^2)$ 이다.

Table.1 C_p 산출식에 의한 결과치

$(^\circ\text{K})$	200	800	1400	2000
Mo	258.2	324.7	462.2	670.7
Si	501.3	899.9	968.1	1028
MoSi_2	354.1	520.6	555.4	602.8

Table.2 Table.1의 결과를 몰비로 합성

$(^\circ\text{K})$	200	400	800	1200	1400	1685	2000	2200
Mo+2Si	348.0	465.7	537.1	607.7	671.2	738.0		
MoSi_2							602.8	618.7

(열전도 계수, k : W/m °K)

열전도 계수(k)는 용융온도 전에는 Mo 와 Si의 열전도 계수(k_m)와 공기의 열전도 계수(k_g), 공극률을 식(14)에 대입하여 구할 수 있다.[4]

$$k_{eff} = k_g \left[\frac{\frac{1 + k_m / k_g}{1 - k_m / k_g} - (1 - \psi)}{\frac{1 + k_m / k_g}{1 - k_m / k_g} + (1 - \psi)} \right] \quad (14)$$

두 물질이 반응 결합하는 온도인 $1685^{\circ}K$ 에서는 Si가 용융되어 Mo를 둘러싸므로 Si의 용융온도의 열전도 계수값을 사용하며, 반응 후에는 반응물이 모두 $MoSi_2$ 가 되므로 $MoSi_2$ 의 열전도 계수값을 사용하였다.

Table.3 열전도 계수값 (K: W/m °K)

(°K)	273	1000	1685	1800	2500
Mo+2Si	158	58.1	12 (몰비로 구함)		
$MoSi_2$			15	14	
Dry air	0.0242	0.0675			
공극률	0.4	0.4			
K_{eff}	0.0967	0.2688	7.2	9.0	8.4

(대류열전달 : h)

대류열전달은 아르곤가스가 장입된 상태의 자연 대류이므로 대류 열전달계수(h)는 다음과 같은 식을 사용하였다[7].

$$h = \frac{\overline{Nu}_H k}{H} \quad (15)$$

$$\overline{Nu}_H = \frac{4}{3} \left[\frac{7 \cdot Ra_H \cdot Pr}{5(20 + 21Pr)} \right]^{\frac{1}{4}} + \frac{4(272 + 314Pr) \cdot H}{35(64 + 63Pr) \cdot D} \quad (16)$$

여기서 H 는 시편의 높이, D 는 시편의 직경을 나타내며 \overline{Nu}_H 는 Nusselt number, Ra_H 는 Rayleigh number, Pr 은 Prandtl number를 각각 나타낸다.

(복사 열전달)

복사열전달에서 다음과 같이 고려하였다. Stefan - boltzmann 상수는 $5.67E-8$ (W/m²K⁴), 방사율은 시편이 거친 표면을 가지고 있어 0.8을 사용하였고, 형상 계수(geometric view factor)는 ANSYS에서 자체적으로 구해지게 되어있다.

4. 해석 결과의 비교 검토

초기 예열온도와 화염전파 속도를 실험에서 얻어진 값인 $298K$ 와 0.677cm/sec [8]로 하여, ANSYS로 계산한 결과는 다음과 같다.

Fig.4는 반응이 1/3정도 지난 시점에서의 거리에 대한 온도 분포를 도시한 것이다. Fig.4에서 보면 초기온도 $298(K)$ 에서 $1685(K)$ 까지 급격히 증가하다가 증가속도가 다소 감소하여 최고온도인 $2150(^{\circ}K)$ 까지 올라간다. 이 최고온도 이후에는 열전도와 대류, 복사에 의하여 서서히 식어간다. 이를 실험결과와 비교해 보면 $1685(^{\circ}K)$ 에서 Si가 용융되면서 열을 빼어가고 또한 용융된 규소가 Mo를 둘러싸서 규소에 의한 열전달이 이루어지므로 온도구배가 약간 낮아진

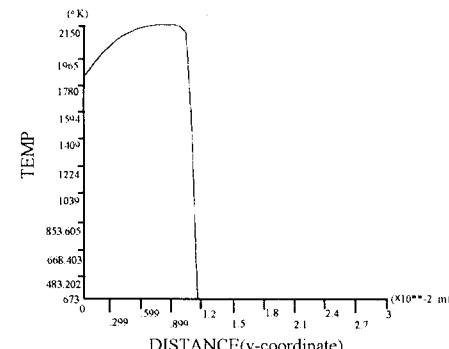


Fig.4 Temperature distribution along the centerline of specimen.

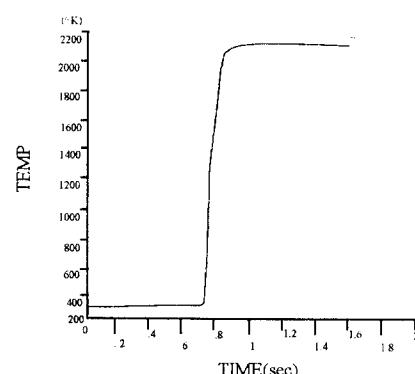


Fig.5 Temperature change at a point($y=0.75\text{cm}$) vs. time(by ANSYS).

다는 실험 결과와 유사한 경향을 보였다[8]. 한편 거리가 일정한 위치($y=0.75\text{cm}$)에서 시간에 따른 온도 분포는 Fig.5에 나타나 있으며 여기서도 1685°K 까지는 급격히 증가하다가 규소에 의한 참열손실로 온도구배가 변하고 최고온도까지 오른 다음에는 서서히 식으며, 이는 Fig.6의 실험 결과와 잘 일치하는 것을 알 수 있다. 이와 같은 해석 기법을 여러 가지 조건에 적용하기 위하여 예열온도와 화염속도를 298°K (0.0677cm/sec), 473°K (0.785cm/sec), 673°K (1.089cm/sec), 873°K (1.673cm/sec)로 각각 다르게 하여 해석하고 각 경우의 최고온도를 실험 결과[8]와 비교하면 Fig.7과 같다. Fig.7에서 보는 바와 같이 최고온도는 실험 결과와 해석 결과가 대체로 일치하고 있으나, 유한요소 해석 결과가 조금 높게 나타났다. 그 이유는 유한요소 모델링에서 오는 오차와 실험 시에 열전대(thermal couple)를 시료에 장입할 때 열전대가 시료에 충분히 접촉하지 못하기 때문에 측정 온도의 감소에서 발생하는 것으로 추정된다. 이와 같이 유한요소 해석으로 공정의 중요한 변수가 되는 최고온도를 예열과의 관계로 예측할 수 있게 된다.

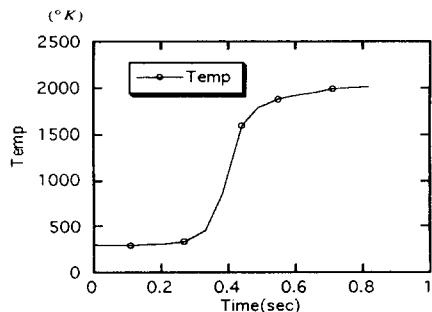


Fig.6 Temperature change at one point vs. time (by experiment) [7].

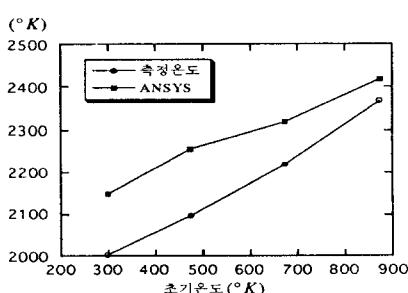


Fig.7 Peak temperature according to preheating temperature of the specimen.

5. 결 론

Mo와 Si가 고온에서 합성되는 제조공정을 상용 프로그램인 ANSYS를 사용하여 해석하고 실험 결과와 비교해 본 결과 서로 잘 일치함을 알 수 있었다.

MoSi_2 고온 자전 반응 합성은 매우 복잡한 연소 과정을 나타내므로 해석이 까다로우나 본 연구에서 제안한 모델링기법에 의하면 실제 제조공정의 공정 변수의 영향을 비교적 정확히 예측 할 수 있으므로 앞으로 더욱 다양한 조건의 제조공정을 해석할 수 있게 된다.

참고문헌

- [1] A. G. Merzhanov, "Self-Propagating High Temperature Synthesis : Twenty Years of Search and Findings", in Combustion and Plasma Synthesis of High - Temperature Materials, Edited by Z. A. Munir and J. B. Holt, VCH, 1990
- [2] J. Subrahmanyam, M. Vijayakumar, J. Mat. Sci., 1992
- [3] Z. A. Munir, Ceram. Bull., 1988
- [4] R. L. Goring, S. W. Churchill, "Thermal Conductivity of Heterogeneous Materials", Chemical Eng. Pro., Vol.57, No.7, 1961
- [5] ANSYS Heat Transfer User Guide for Revision 5.0 (1992).
- [6] Swithells Metals Reference Book, 6th Ed., edited by E.A. Brandes Butterworths, 1983.
- [7] Adrian Bejan, Heat Transfer, John Wiley & Sons, Inc., 1993
- [8] 조성원, 이기욱, 문종태, 김용석, "고온자전반응 합성시 MoSi_2 의 합성기구 및 제조변수가 생성물의 특성에 미치는 영향", 대한금속학회지 제 33 권 제 1호 pp.107-116, 1995.