

자체반응열 고온합성법에 의한 Ti_3Al 생성반응의 동력학적 연구

전 광 식

재능대학 공업화학과
(1998년 4월 1일 접수)

Studies on the Kinetics for the Formation Reaction Ti_3Al by SHS (Self-propagating High-temperature Synthesis) Method

Kwang-Sik Chun

Department of Industrial Chemistry, JAENEUNG College

(Received April 1, 1998)

요 약

자체의 반응열에 의해 반응이 자발적으로 진행되는 SHS법을 이용하여 Ti_3Al 금속간 화합물의 생성반응에서의 화염대 두께, 반응속도 그리고 결보기 활성화에너지에 대하여 고찰하였다. 이 반응에서 화염대 두께는 1.4 mm이었고, 반응속도는 $0.4 \text{ g/cm}^2 \cdot \text{sec}$ 이었다. 또한, 반응물의 상대밀도를 조절하여 얻은 실험 data를 이용하여 구한 반응의 결보기 활성화에너지는 40 kJ/mol 이었다.

ABSTRACT

The thickness of flame zone, reaction rate and apparent activation energy in the formation reaction of Ti_3Al intermetallic compound were investigated, using SHS method which sustains the reaction spontaneously, and utilizes the heat generated by the exothermic reaction itself. In this reaction, the thickness of flame zone was 1.4 mm and the reaction rate was $0.4 \text{ g/cm}^2 \cdot \text{sec}$. Also, the apparent activation energy calculated using from the experimental data obtained by controlling the relative green density was 40 kJ/mol .

Key words : Thickness, Spontaneously, Activation, Density, Ti_3Al intermetallic

1. 서 론

최근 air frame 구조물, 미사일, gas turbine 엔진 등에 대한 고성능화 욕구는 현재의 재료와 생산기술의 대폭적인 개량 및 대체를 요구하고 있는 실정이다. 이와 관련하여 특히 티타늄을 기본으로 하는 재료들이 고온 재료로서의 획기적인 가능성(높은 강도와 내식성)으로 인해 큰 각광을 받고 있다.^{1,2)} 이것은 주로 미국, 일본을 중심으로 하는 선진공업국의 현상이기는 하지만 극히 최근에 들어 국내에서도 항공우주업계 및 관련 연구기관을 통해 그 관심이 날로 증가하고 있다. 제트엔진에서 효율향상과 연료절감을 위해서 현재 쓰이고 있는 고비중의 Ni계 초합금을 대체할 수 있는 재료의 개발이 필요한 실정이다. 기존 합금을 대체하기 위해서는 고온에서의 기계적 특성과 산화저항성이 대등해야 한다. 이와같은 조건을 만족할 수 있는 것으로 금속간 화합물이 주목되고 있다.

일반적으로 금속간 화합물은 강력한 원자결합에 의해서 고온에서도 안정한 특성이 있다.¹⁾ 특히 Ti-Al계 금속간 화합물($TiAl$, $TiAl_3$, Ti_3Al)은 초합금을 대체할 수 있는 잠재력을 지니고 있을 뿐만 아니라 이들이 경량성, 내산화성, 고온강도, 크리프 특성 등이 우수하기 때문에 항공기, 우주업계 및 관련 연구기관을 통해 그 관심이 날로 증가하고 있다.²⁾ 이들중 $TiAl_3$ 는 경량성과 고융점을 겸비하지만 Ti_3Al 과 $TiAl$ 에 비하여 상온연성이 현저히 낮기 때문에 현재의 연구 대상은 Ti_3Al 과 $TiAl$ 이다.

Ti-Al계 금속간 화합물의 합성은 종래의 방법에서는 밀폐된 용기속에서 Ti와 Al을 용융시켜 제조하고 있기 때문에 상당한 에너지와 설비를 필요로 한다. 또한 이 공정은 Ti의 용점이 1750°C 이고, Al의 용점이 660°C 여서 합성과정에서 증력편석 현상이 일어나 균일한 생성물을 얻기 힘들다.

이와같은 종래의 합성방법의 단점을 보완하기 위한 여러가지 방법이 시도되어 왔는데, 그중에서도 발열반

응의 경우 대부분의 고온 합성 물질을 합성할 수 있는 가장 효과적인 방법이 SHS(Self-propagating High-temperature Synthesis)법으로 이 방법은 고온점의 무기 화합물이나 금속간 화합물을 구성하는 원소간의 화학반응이 높은 발열반응이라는 점을 이용한 재료합성법이다.

SHS법에 의한 Ti-Al계의 반응특성에 관해서 발표하였다.⁹⁾

본 연구에서는 SHS법으로 Ti₃Al의 합성반응에 대한 화염대의 두께, 반응속도 그리고 결보기 활성화 에너지 등에 관한 이론적 고찰을 하였다.

2. 이 론

Fig. 1에서 화염대(flame zone)를 고정시키고 물질이 이동한다고 생각하면 연소속도 v 로 화염대로 들어오는 온도 T_0 의 반응물은 예열대(preheating zone)를 지나면서 연소대로부터 열공급을 받고 예열된다. 예열에 의해 온도 T_1 에 달한 반응물은 연소대(combustion zone)에서 발열 화학반응을 거쳐 연소생성물이 되고, 온도 T_c 로 화염대를 나가게 된다.

이 공정은 아주 빠르게 진행되기 때문에 단열반응으로 간주하고, 단위 질량당 반응열을 Q , 평균비열을 C 라고 하면, 단지 입자의 현열 변화에만 소모되므로 (1)식의 관계가 성립된다.

$$Q = C(T_c - T_0) \tag{1}$$

따라서 화염대에서 단위면적당, 단위시간당 발생하는 열량은

$$q = C(T_c - T_0) \phi \delta \tag{2}$$

(2)식과 같다.

여기서 δ 는 화염대 두께(cm), ϕ 는 평균 화학반응속도($g/cm^2 \cdot sec$)이다. 또한, 미연측(unburned side)으로 공급되는 열량은 온도를 T , 반응물의 평균 열전도도를 λ , 화염대에 수직 방향 거리를 x 라고 하고, 화염대 내의 온도 분포를 직선으로 가정하여 전도에 의해서만 열이 전달된다고 하면 (3)식을 얻을 수 있다.

$$q = \lambda(dT/dx) \approx \lambda(T_c - T_0)/\delta \tag{3}$$

화염대에서 발생한 열량 모두가 미연측으로 공급된다면

$$C(T_c - T_0) \phi \delta = \lambda(T_c - T_0)/\delta \tag{4}$$

(4)식의 관계가 성립되므로 화염대 두께(δ)는

$$\delta = \{\lambda/(C\phi)\}^{1/2} \tag{5}$$

(5)식과 같이 된다. 또한, 화염대에서 단위넓이당, 단위 시간당 소비되는 반응물의 비율(ϕ)은 질량보존의 법칙에 의해 화염대로 들어오는 반응물의 질량유속(ρv)와 같게 되므로 (6)식의 관계가 성립된다.

$$\phi \delta = \rho v \tag{6}$$

따라서 연소속도 근사값은 (7)식과 같이 되고

$$v = (1/\rho)(\phi \lambda / C)^{1/2} \tag{7}$$

식 (6)과 (7)식으로 부터 화염대 두께 δ 에 관한 식 (8)을 얻을 수 있다.

$$\delta = \lambda / (C \rho v) \tag{8}$$

또한, 식 (7)의 양변을 \ln 을 취하면 (9)식이 된다.

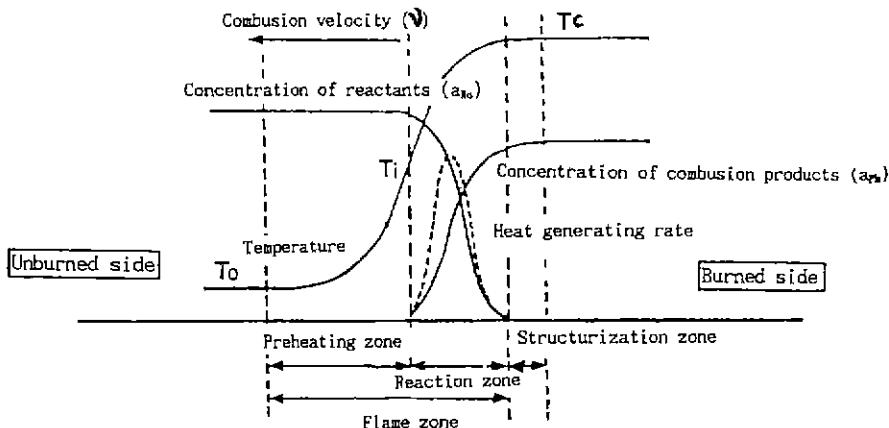


Fig. 1. Equilibrium adiabatic structure of combustion wave.

$$\ln v = \ln(L/\rho) + \frac{1}{2} \ln(\phi\lambda/C) \quad (9)$$

따라서 식 (9)로 부터 $\ln v$ 대 $\ln(1/\rho)$ 를 plot하여 graph의 절편값을 구하고 C, λ 값을 대입하면, 반응속도 ϕ (g/cm²·sec)를 구할 수 있다.

3. 실험방법

3.1. 실험재료

본 실험에 사용한 실험재료는 Table 1과 같으며, 가스는 모두 99.9%의 고순도 H₂, Ar 가스를 사용하였다.

3.2. 티타늄 분말 제조

티타늄 분말은 Ti-sponge와 수소 가스를 반응시켜 티타늄 수소화물(TiH_{1.924})을 합성하고, 이 티타늄 수소화물을 가볍게 분쇄하여 분말화 한 다음, 탈수소시켜 제조¹⁾한 다음, 체분리하여 사용하였다.

3.3. Ti₃Al의 합성

Ti₃Al 금속간 화합물의 합성 공정은 Fig. 2와 같다.

Table 1. Starting Materials

Starting Materials	Particle size	Manufacturing Co.
Ti-sponge	-----	日本 昭和電氣
Aluminium	under 325 mesh	日本 國産化學(株)

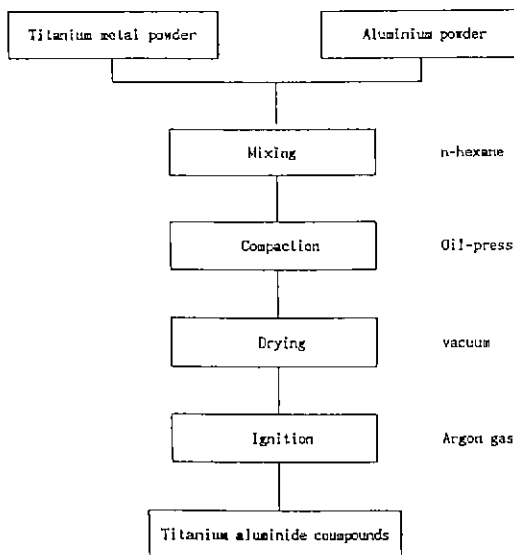


Fig. 2. Schematic diagram for the synthesis process of Titanium aluminide compounds.

제조한 티타늄 분말과 알루미늄 분말을 3:1의 몰비로 칭량하여 n-hexane을 사용하여 충분히 습식혼합하였다. 혼합된 시료를 내경이 20 mm인 mold에 양을 조절하여 넣고, 압분체의 높이를 일정하게 유압식 press로 맞춰 상대밀도를 조절 하였다. 여기서 만들어진 pellet형 시편¹²⁾에 나타난 반응장치 안에 넣고, Ar 분위기하에서 점화(반응)시켜 합성하였다.

3.4. 측정 및 분석 방법

3.4.1. 연소온도, 연소파속도 및 상대밀도

연소온도와 연소파속도는 optical pyrometer(Minolta, TR-630)와 자체 제작한 속도 측정장치로^{4,5)} 의한 방법과 같이 측정하였으며, 상대밀도는 Archimedes법⁶⁾으로 측정하였다.

3.4.2. X-선 회절 분석

반응 생성물의 성분은 X-ray diffractometer(Philips, PW1710)를 사용하여 분석하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. Ti₃Al의 연소합성 반응에 미치는 상대밀도의 영향

Figs. 3, 4는 Titanium powder(-325 mesh)와 Aluminium powder(-325 mesh)를 3:1의 몰비로 혼합하고, 상대밀도를 50.08%~81.03%로 변화해 가며 승온속도 50°C/min으로 가열시킨 반응에서 측정된 연소온도,

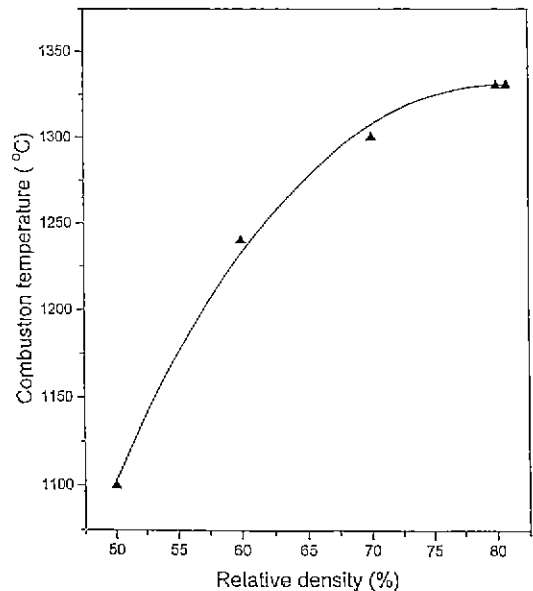


Fig. 3. Effect of relative green density on the combustion temperature in the combustion reaction of Ti₃Al.

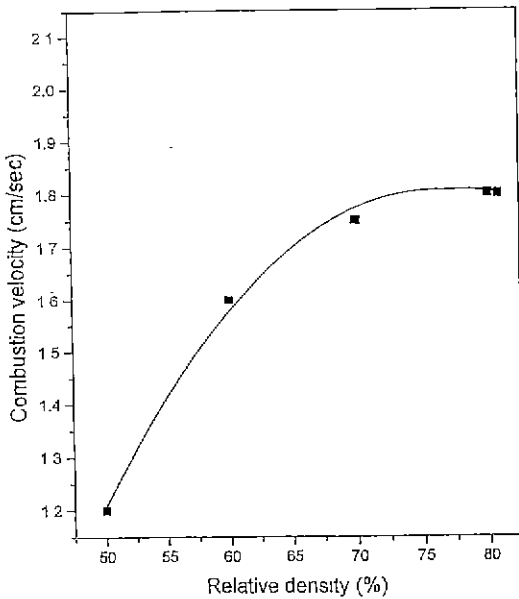


Fig. 4. Effect of relative green density on the combustion wave velocity in the combustion reaction of Ti_3Al .

연소파 속도를 나타낸 것이다.

상대밀도가 증가함에 따라 연소온도와 연소파 속도가 증가하는 것은 입자간의 접촉면적이 커지고, 열전도도가 증가하기 때문에 연소온도와 연소파 속도가 증가하는 것으로 생각된다.

4.2. Ti_3Al 의 연소합성 반응에서의 화염대 두께

압분체가 연소하기 시작하여 화염대가 상부로 부터 하부로 이동하는 속도는 압분체의 상대밀도에 비례할 것이다.

Fig. 3과 4에서 보는 바와같이 Ti_3Al 의 연소반응의 경우 연소온도와 연소파 속도가 상대밀도에 따라 증가하였고, 상대밀도 80%에서 부터 거의 일정하게 나타났다. 따라서 상대밀도 80%일때 압분체 반응혼합물의 porosity가 없다고 가정하면, 이때의 연소온도에서의 연소속도와 반응 혼합물의 평균비열 그리고 Table 2의 값들의

Table 2. Specific Heats and Thermal Conductivities of the Elements

material	temperature (K)	specific heat (kJ/kg·K)	thermal conductivity (W/m·K)
Al	1613	1.18	105.35
Ti	1613	0.69	13

평균값을 이용하여 (8)식으로 부터 화염대 두께의 근사 값을 구할 수 있다.

Ti_3Al 의 연소합성의 경우 연소속도 19.04 mm/sec, 평균비열 0.87(kJ/kg·K), 평균밀도 3.37×10^3 kg/m³, 평균 열전도도 80.4(W/m·K)의 값들을 (8)식 $\delta = \lambda / (C\rho v)$ 에 대입하면 화염대의 두께(δ)는 1.4 mm가 된다.¹⁰⁾

4.3. 반응속도

Fig. 5는 화염대에서 반응물이 생성물로 전환되는 반응속도(g/cm²·sec)를 알아보기 위하여 Fig. 4의 측정값을 (9)식에 적용시켜 $\ln v$ 대 $\ln(1/\rho)$ 을 plot한 것이다.

여기서 구한 graph의 절편값은 (10)식과 같다.

$$\frac{1}{2} \ln(\phi \lambda / C) = -0.48 \tag{10}$$

따라서 반응물의 평균비열 0.87(kJ/kg·K), 평균 열전도도 80.4(W/m·K)의 값을 (10)식에 대입하여 구한 반응속도(ϕ)는 0.4(g/cm²·sec)이었다.

4.4. Ti_3Al 의 생성반응에 대한 동력학적 해석

연소이론에 관해서는 연소 model를 토대로 다음과 같은 가정하에 연소파 전파에 관해 해석적 취급⁷⁾을 하고 있다.

- 연소대 시편의 반경 방향의 온도 분포는 일정하다.
- 열원은 반응에 의한 생성열 뿐이다.
- 열손실은 대류와 복사에 의해서만 일어난다.
- 열전도는 반응이 진행되는 방향으로만 전열된다.

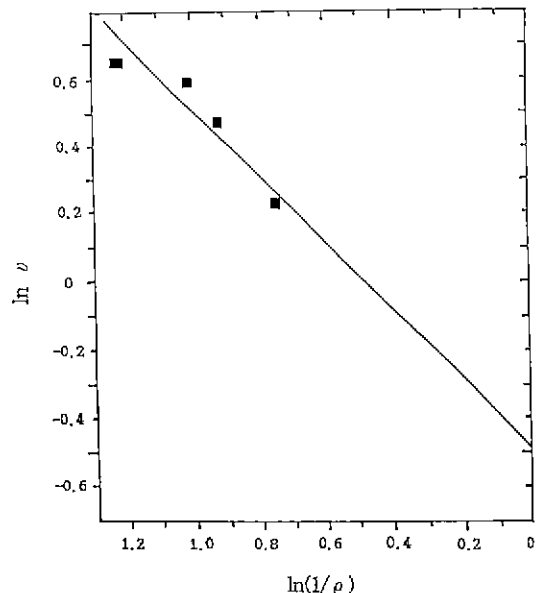


Fig. 5. Plot of $\ln v$ vs $\ln(1/\rho)$.

이 경우 반응차수가 n일때의 연소속도식은

$$v^2 \approx \frac{(2-n)\lambda}{Q} \left(\frac{v_R}{M_R} \right) \left(\frac{\rho_0 a_{R0}}{M_R} \right)^{n-2} B \exp \left(\frac{E}{R^n T_c} \right) \left(\frac{R^n T_c^2}{E} \right) \quad (11)$$

(11)식과 같고, (11)식의 양변에 ln을 취하면 (12)식과 같이 나타낼 수 있다.

$$2 \ln \left(\frac{v}{T_c} \right) \approx - \left(\frac{E}{R^n} \right) \left(\frac{1}{T_c} \right) + \frac{(2-n)\lambda}{Q} \left(\frac{v_R}{M_R} \right) \left(\frac{\rho_0 a_{R0}}{M_R} \right)^{n-2} \left(\frac{BR^n}{E} \right) \quad (12)$$

따라서 ln(v/T_c) 대 1/T_c을 plot한 직선의 기울기로 부터 반응의 겉보기 활성화에너지를 구할 수 있다.

SHS 법에 의한 반응은 반응시료에 따라 일정온도에서 연소합성이 일어나기 때문에 반응온도를 변경하여 가며 속도상수를 구하여 겉보기 활성화에너지를 구하는 균일상계 반응에서와 같은 방법은 이용할 수 없다. 이와 같은 이유 때문에 Azatyan,⁸⁾ Brovinskaya⁹⁾ 등은 단열 반응온도(adiabatic temperature)가 높은 반응물에 순수한 생성물을 적당량 혼합하여 반응물을 희석시킨 다음, 반응시키므로써 희석량에 따라 반응온도와 반응속도를 달라지게 하여 (12)식에 의해 겉보기 활성화 에너지를 구하였다.

Ti₃Al의 연소합성 반응의 경우에는 단열반응 온도가 낮기 때문에 생성물로 희석하여 반응을 시키면 자발적인 자기전과 반응을 유도하기가 어렵다. 그러나 반응물의 상대밀도를 변화시키는 방법을 취하면 자발적인 자기전과 반응을 일으키면서 연소온도와 연소파 속도의 변화 값을 Figs. 3, 4와 같이 알 수 있다. 따라서 Fig. 3의 연소온도와 Fig. 4의 연소파 속도 측정결과로부터 구한 값들과 이들의 계산값을 나타낸 Table 3을 (12)식

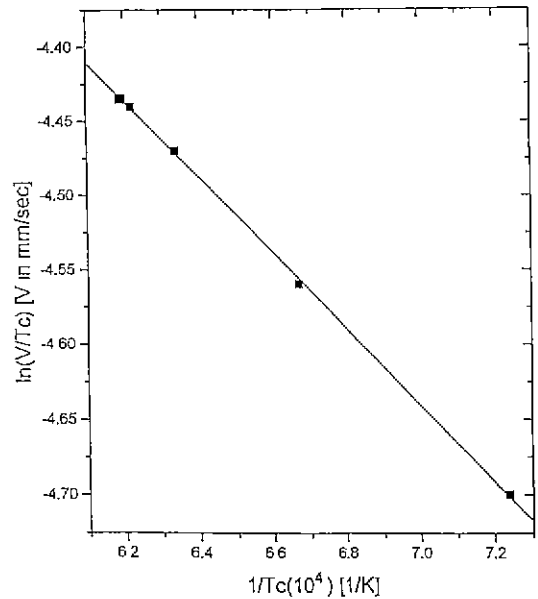


Fig. 6. Temperature dependence of the combustion wave velocity with green density in the combustion synthesis of Ti₃Al.

에 적용시켜 Arrhenius plot한 것이 Fig. 6이다.

Fig. 6은 ln(v/T_c)와 1/T_c가 직선관계임을 나타내었으며, 여기서 구한 기울기 값(E/2R)은 약 0.24이었다. 따라서 Ti₃Al의 연소합성 반응의 겉보기 활성화 에너지 값은 40(kJ/mol·K)이었다.

5. 결 론

1. SHS 법에 의한 Ti₃Al의 합성반응에서 희석량을 조절하는 대신 반응물의 상대밀도를 조절하여 연소온도와 연소파 속도를 변화시키므로써 반응의 겉보기 활성화 에너지를 구할 수 있었으며, 이때의 겉보기 활성화 에너지는 40 kJ/mol이었다.

Table 3. The Measurement Values for the Stable Combustion and the Calculation Values

Green density (g/cm ³)	Relative density (%)	ln(1/ρ)	T _c (K)	v (mm/sec)	ln v	1/T _c (×10 ⁴)	ln(v/T _c)
2.12	50.08	-0.75	1373	12.52	0.23	7.28	-4.70
2.52	59.50	-0.92	1523	16.03	0.47	6.66	-4.56
2.97	70.10	-1.09	1573	18.02	0.59	6.36	-4.47
3.39	80.06	-1.22	1613	19.04	0.64	6.20	-4.44
3.43	81.03	-1.23	1611	19.04	0.64	6.20	-4.44

2. 단위 넓이당, 단위 시간당 반응물이 생성물로 전환 되는 반응속도는 화염대가 전파되는 선속도와 상대밀도의 역수와의 관계를 plot하므로써 구할 수 있었으며, Ti_3Al 의 합성반응의 경우에는 $0.4 \text{ g/cm}^2 \text{ sec}$ 이었다.

3. 이 반응에서의 화염대의 두께는 1.4 mm 이었다.

NOMENCLATURE

C : 평균비열(J/g K)
 E : 활성화에너지(J/mol)
 Q : 반응물의 단위질량당 반응열(J/g)
 q : 단위면적당 단위시간당 발생열량($\text{J/cm}^2 \cdot \text{sec K}$)
 T : 온도(K)
 T_c : 단열연소온도(K)
 v : 속도(cm/sec)
 x : 길이(cm)

[Greeks]

δ : 화염대 두께(cm)
 λ : 열전도도($\text{J/cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{K}$)
 ρ : 밀도(g/cm^3)
 ϕ : 평균 화학반응속도($\text{g/cm}^2 \cdot \text{sec}$)

REFERENCES

1. Aircraft Engine Business Group, GE: Very High Temperature Titanium Base Materials, R-86-AEB-572 (1986).
2. H. A. Lipsitt, *Proc. of MRS Symposium*, **39**, 351 (1985).
3. 하 호, 한희동, 이희철, "자체반응열 고온합성법에 의한 Ti-Al 금속간화합물의 연소특성에 관한 연구", *공업화학회지*, **6**(3), 452-457 (1995).
4. 하 호, 박승수, 이희철, "SHS 법에 의한 티타늄 수소화물 합성 및 티타늄 분말 제조에 관한 연구", *공업화학회지*, **5**(2), 263-273 (1993).
5. 한희동, "SHS 법에 의한 Ti-Al 금속간화합물의 연소특성에 관한 연구", 인하대학교 대학원 박사학위 청구논문 (1995).
6. 여철현, "비기체 연소합성(SHS)", 민음사, 201 (1991)
7. 이희철, "연소합성의 화학-재료합성·가공의 순간 프로세스", 반도출판사, **71**, (1993).
8. T. S. Azatyan, V. M. Maltsev, A. G. Merzhanov and V. A. Seleznev, *Comb. Expl. Shock Waves*, **13**, 156 (1977).
9. I. P. Borovinskaya, A. G. Merzhanov, N. P. Novikov and A. K. Filonenko, *Comb. Expl. Shock Waves*, **10**, 2 (1974).
10. V. K. Prokudina *et al.*, "Synthetic Molybdenum and Tungsten Disulfides" *poroshkovaya Metallurgiya* **6**, 48-52 (1978).