

MoSi₂ 자전 고온 반응 합성의 유한 요소 해석

채수원*, 손창현**, 김용석***

Finite Element Analysis of the Self-propagating High-temperature Synthesis of MoSi₂

Soo-Won Chae*, Chang-Hyun Son**, and 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(Self-propagating High-temperature Synthesis). For this purpose non-linear transient heat transfer analyses by using ANSYS have been performed to estimate the temperature distributions and the peak temperature in the test specimen. The effects of manufacturing process parameters such as pre-heating temperatures, the velocity of reaction zone have been investigated. The results of the analysis have been compared with the experimental results.

Key Words : SHS(Self-propagating High-temperature Synthesis)(자전고온반응합성), MoSi₂(이규화몰리브덴), Manufacturing Process(제조공정), Heat Transfer(열전달), Finite Element Analysis(유한 요소해석)

1. 서 론

항공기, 화력 발전소의 터빈엔진용 차세대 고온 구조용 재료로서 MoSi₂가 최근 주목을 받고 있다. MoSi₂는 융점이 2030°C로 매우 높고, 비중이 6.24g/cm³로 상대적으로 낮으며, 고온 구조용 재료로서 요구되는 가장 중요한 특성중의 하나인 고온 내산화성이 1700°C정도까지 유지되는 장점이 있다. 이러한 우수한 특성 때문에 MoSi₂는 기존에 고온 재료로서 사용되어 왔던 내열 초합금을 대체할 가능성이 있는 재료로서 각광을 받고 있다.^(1,2)

전통적으로 MoSi₂는 Mo와 Si분말을 혼합시켜 1200°C정도의 고온에서 장시간 반응시켜 합성한 후, 이를 밀링 공정 등을 통하여 분말형태로 제조된다. 이렇게 제조된 분말은 성형, 하소, 소성 공정을 거쳐 원하는 형태의 부품으로 제조된다. 그러나, 이러한 분말을 이용하여 제조된 부품의 미세구조 내에 다량의 SiO₂가 MoSi₂의 입계에 석출되어 있는 것이 관찰되었다.⁽³⁾ 이 SiO₂는 MoSi₂분말 합성 및 밀링시 공기중의 산소와 분말중의 Si이 산화 반응으로 형성되는 것인데, 이들은 입계의 고온 강도를 저하시켜 고온에서 입계 미끄러짐(grain boundary sliding)에 의한 고온 크리프 저항성을 감소시키고,

* 고려대학교 기계공학과,
 ** (주)태성에스엔이 부설기술연구소,
 *** 홍익대학교 금속재료공학과

상온에서는 균열의 전파 통로로 작용하여 상온의 인성 및 기계적 강도를 저하시키게 된다. 이러한 SiO_2 의 계재량을 감소시키기 위하여, 기계적 합금화⁽⁴⁾, 자전 고온 반응 합성법^(5,6) 등의 MoSi_2 합성 방법이 시도되고 있다.

자전 고온 반응 합성법(Self-propagating High-temperature Synthesis)이란 구성 원소들이 반응하여 세라믹 또는 금속간 화합물을 형성할 때 발생하는 합성열에 의하여 반응이 자발적으로 진행되는 재료 합성 공정을 말한다. Mo와 Si분말을 혼합, 압축하여 성형체로 제조한 후, 펠렛의 표면을 아크 또는 저항 가열체로 성형체를 반응 점화 온도 이상으로 가열하면 합성 반응이 점화된다. 이때 합성 반응이 점화된 부분에서 발생한 합성열이 인접한 반응물을 반응 점화 온도까지 가열시켜 반응이 시료 전체에 전파되어 MoSi_2 가 합성되게 된다. MoSi_2 는 합성 반응열이 220.877 kJ/mol정도인데, 이 반응열이 외부로 손실되지 않는 조건(단열 반응 조건)에서 생성물의 온도를 약 2000K정도까지 상승시키는 것으로 알려져 있다.⁽⁶⁾

자전 고온 반응 합성법으로 MoSi_2 를 제조할 경우, 기존 제조 방법에 비하여 여러 가지 장점을 가지고 있다. 먼저 이 방법은 외부의 추가적인 열원이 필요하지 않고 자체의 합성열을 열원으로 화합물이 합성되기 때문에, 기존의 제조 공정에 비하여 합성에 필요한 에너지가 거의 소요되지 않는 에너지 절약형 공정이다. 또한 합성 온도가 기존의 제조 공정보다 수백도에서 수천도 이상 높기 때문에 독특한 특성을 나타낸다. 즉 합성 온도가 높기 때문에 합성 반응속도가 신속하여 생산성이 높고, 합성 원료 분말의 표면에 흡착되거나 용해되어있던 기체상태의 원소 등이 휘발되기 때문에 합성된 분말의 순도가 원료 분말의 순도보다 높게 나타나게 된다.

자전 고온 반응 합성이 진행중인 시료는 미반응 구역, 반응 구역, 반응 완료 구역의 세구역으로 구분할 수 있는데, 이를 도식적으로 나타내면 Fig. 1과 같다. 미반응 구역은 Mo와 Si 원료 분말이 혼합되어 있는 상태로 시료의 온도가 자전 고온반응의 점화 온도이상인 구역으로 합성 반응이 진행중인 구역이다. Mo와 Si 원료 분말로부터 MoSi_2 를 합성하는 반응의 반응 점화 온도는 Si 분말이 용융되어 Mo분말과 Si간에 접촉 면적이 급격히 증가하는 온도인 1685K부근에서 점화되는 것으로 알려져 있다⁽³⁾. 이 반응 구역에서 자전 고온반응 합성을 가능하게 하는 MoSi_2 합성 반응열이 방출되게 된다. 이 방출된 반응열은 반응대의 온도를 상승시킬 뿐만 아니라, 미반응 구역

으로 전달되어 미반응 반응물의 온도를 반응 점화 온도가 상으로 가열하여 반응이 연속적으로 전파되도록 한다. 반응 완료 구역은 합성 반응이 완료되어 MoSi_2 가 생성된 구역으로서, 주위로의 열 손실에 의하여 시간에 따라 온도가 감소하게 된다.

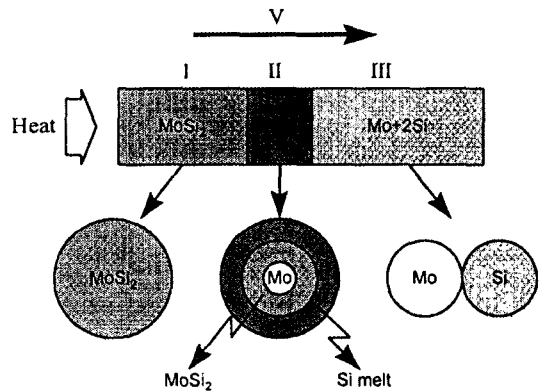


Fig. 1 Reaction mechanism of solid-solid system

Fig. 2는 자전 고온 반응 합성이 진행중인 시료에 열전대를 삽입하여 시간에 따라 온도 변화를 측정 한 전형적인 결과이다.⁽⁷⁾ 그림에서 보면 반응대가 이동하여 열전대로 접근함에 따라 온도가 급속도로 상승하여 최고 온도인 연소 온도(combustion temperature)에 도달하고, 반응 구역이 열전대를 통과하면 시료의 온도가 감소하는 현상을 볼 수 있으며, 자전 고온 합성 반응에서 이러한 온도 이력 곡선은 생성물의 특성에 많은 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 즉 온도 상승 속도, 연소 온도의 변화에 따라서 생성된 MoSi_2 분말의 입도, 형상, 생성 분말의

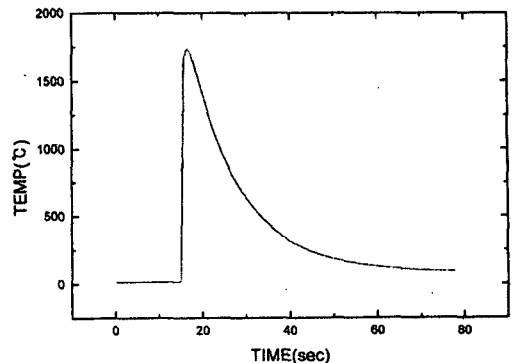


Fig. 2 Temperature change at one point vs. time(by experiment)

응집정도 등이 좌우되기 때문에, 요구되는 반응 생성물의 특성을 얻기 위해서는 반응 온도 변화 특성을 적절하게 제어하는 것이 필수적이다.

자전 고온 반응 합성법에서 반응 온도가 나타내는 이력 곡선의 경향은 매우 복잡한 요인에 의하여 좌우되는 것으로 알려져 있다. 영향을 미치는 요인들로서는 반응 성형체의 열전도도, 반응 성형체내의 희석제(diluent)의 양, 반응 성형체의 예열 온도 및 반응 기체의 종류 등이 있다. 먼저 반응 성형체의 열전도도가 높으면, 합성 반응열이 미 반응 부분으로 전달되는 양이 증가하기 때문에 온도 상승 속도가 감소하게 되고, 연소 온도도 감소하게 될 것이다. 이때 반응 성형체의 열전도도는 반응 분말의 입도 및 성형 밀도에 의하여 좌우되는 것으로 알려져 있다. 반응 성형체내의 응집 정도와 반응 온도를 조절하기 위하여 첨가하는 희석제로서 이미 합성된 MoSi₂가 주로 사용되는데, 희석제는 단위 부피당의 합성 반응열을 감소시키는 역할을 하여 연소 온도를 감소시키게 된다. 자전 고온 합성 반응을 안정화시키기 위하여 반응 성형체를 예열하면, 연소 온도가 증가하는 것으로 알려져 있다. 또한 반응 기체의 종류도 성형체 주위로의 열 손실에 영향을 미치기 때문에 온도 이력 곡선의 특성에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다.

이와 같이 자전 고온반응 합성의 온도 이력 곡선은 매우 복잡한 요인에 의하여 좌우되기 때문에 각 요인의 영향을 실험적으로 규명하는 것은 매우 어려운 일이며 이를 이론적으로 해석한 연구도 거의 없는 실정이다.⁽⁶⁾ 본 연구에서는 MoSi₂를 자전 고온 반응 합성법으로 제조할 때의 열전달 현상을 유한 요소법을 이용하여 해석함으로써, 공정변수들이 제조공정에 미치는 영향을 미리 예측할 수 있도록 하였다.

2. 자전 고온 반응 합성

2.1 자전 고온 반응 합성의 특징

자전 고온 반응 합성법은 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 극대화할 수 있다.

자전 고온 반응 합성법은 반응온도가 수천도에 이르는 고온 반응이다. 이러한 고온 반응 성격 때문에 자전 고온 반응 합성법은 다른 제조법에서는 전혀 찾아볼 수 없는

독특한 특성을 나타내는데, 원료분말에 포함된 흡착 가스 와 일부분의 평형 증기압이 높은 불순물들은 고온 반응 중에 상당량이 휘발되어 버린다는 것이다. 불순물의 휘발에 따른 고순도화와 함께 본 제조 방법에서는 시료를 담을 용기가 필요없기 때문에 용기와 접촉에 따르는 오염을 없앨 수 있고, 또한 분말 생성시 생성물이 매우 큰 기공율을 가지기 때문에 오랜 분쇄에 따르는 오염도 최소화할 수 있다. 자전 고온 반응 합성법은 생산과정과 설비가 간단하기 때문에 소량 다품종의 생산기술로 알맞은 방법이라 할 수 있다.

위와 같이 자전 고온 반응 합성법이 독특한 특징을 갖고 있음에도 불구하고, 지금까지 충분히 연구되고 생산에 직접 적용되지 못했던 이유는 이 반응에서 공정변수들의 제어가 어려웠기 때문이다. 따라서 MoSi₂의 제조 공정에서 공정변수들이 미치는 영향을 미리 예측하는 일은 이 공정의 실용화를 위해 매우 필요한 일이다.

2.2 자전 고온 반응 합성법의 원리

Fig. 1과 같이 고온자전 반응이 전파하는 모델은 미반응구역, 반응구역, 반응완료구역으로 나누어진다. 반응물질 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.

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 공유결합과 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℃까지 올라갈 수 있다.

어떠한 반응계가 자전 반응을 일으키려면 단열 반응 온도가 충분히 높아야 한다. 단열 반응 온도는 순수한 화합물의 생성뿐만 아니라 희석제가 첨가되어 있는 성형체에서도 큰 영향을 미친다. 희석제가 너무 많이 첨가된 반응계에서는 안정한 반응 전파가 일어나지 못하고 불안정한

반응 전파 또는 전파 중 반응이 소멸되는 경우도 있다. 그러나 이와 같이 반응열이 부족한 반응계도 적절한 제조변수 하에서는 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 둘러싸은 후, 바깥쪽 반응계의 발열량으로 내부 반응계를 예열하고 점화시키는 방법이다.

3. 유한 요소 해석

자전 고온 반응 합성법은 합성 반응에 의하여 발생하는 합성 반응열원이 반응 구역과 같이 이동하는 계로 가정할 수 있다. 미반응 구역은 기공을 함유한 고체상의 Mo와 Si분말이 혼합되어 있는 상태이고, 반응 구역에서는 반응열이 발생하며, Si이 용융되어 있기 때문에 그의 물리적 상수(열전도도, 비열 등)가 미반응 구역과는 매우 상이할 것이다. 반응이 완료된 구역은 MoSi₂가 생성되어 있기 때문에, 물리적 상수가 다르게 되고, 이 부분에서는 열원이 존재하지 않고 외부로의 열손실만이 대류, 복사 등을 통하여 발생하게 된다. 따라서 자전 고온 반응 합성법을 유한요소법으로 해석하기 위해서는 비선형(nonlinear)의 과도 해석(transient analysis)이 필요하다.

3.1 열전달 해석

고온 자전 반응 공정의 열전달을 지배하는 방정식은 다음과 같다.

$$\nabla(k\nabla\theta) = -q^B \quad (1)$$

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

$$k_n \frac{\partial\theta}{\partial n} \Big|_{s_q} = q^S \quad (2)$$

여기서 q^S 는 표면에 가해지는 열흐름(heat flow)을 나타내고, s_q 는 열흐름이 주어진 표면의 영역을 나타내며, k_n 은 표면에 수직한 방향의 열전도계수를 나타낸다.

고온 자전 반응은 반응온도가 대단히 높기 때문에 (2000K 내외), 대류에 의한 열전달은 물론 복사에 의한 열전달도 함께 고려하여야 한다. 대류 열전달은 식(3)과 같이 고려된다.

$$q^S = h(\theta_e - \theta^S) \quad (3)$$

여기서 h 는 대류 열전달 계수(convection heat transfer coefficient), θ_e 는 주위온도(25℃), θ^S 는 시편의 표면온도를 나타낸다. 복사에 의한 열전달은 다음식과 같이 나타내어진다.

$$q^S = \kappa(\theta_e - \theta^S) \\ \kappa = h_r(\theta_r^2 + \theta^S)^2(\theta_r + \theta^S) \quad (4)$$

여기서 θ_r 은 외부 복사열원의 온도를 나타내고, h_r 은 Stefan-Boltzmann상수, 시편의 방사율(emissivity) 및 형상계수(geometric view factor)등에 의해 결정되는 변수이다.

열전달해석은 시간 t 에서의 온도 분포를 알고 있다고 가정하고 시간 $t+\Delta t$ 에서의 온도분포를 구하는 것으로, 변분법(variational formulation)을 적용하면 시간 $t+\Delta t$ 에서의 열전달 지배 방정식은

$$\int_V \delta\theta^{t+\Delta t} k^{t+\Delta t} \theta' dV = {}^{t+\Delta t}Q + \int_{s_c} \delta\theta^{t+\Delta t} h^{t+\Delta t} (\theta_e - {}^{t+\Delta t}\theta^S) ds \\ + \int_{s_r} \delta\theta^{t+\Delta t} k({}^{t+\Delta t}\theta_r - {}^{t+\Delta t}\theta^S) ds \quad (5)$$

$${}^{t+\Delta t}Q = \int_{s_q} \delta\theta^{t+\Delta t} q^S dS + \int_V \delta\theta({}^{t+\Delta t}q^B - {}^{t+\Delta t}c \cdot {}^{t+\Delta t}\dot{\theta}) dV \quad (6)$$

및

$$\theta'^T = \left[\frac{\partial\theta}{\partial x} \quad \frac{\partial\theta}{\partial y} \quad \frac{\partial\theta}{\partial z} \right] \quad (7)$$

$$\underline{k} = \begin{bmatrix} k_x & 0 & 0 \\ 0 & k_y & 0 \\ 0 & 0 & k_z \end{bmatrix} \quad (8)$$

로 표시된다.⁽⁹⁾

여기서 θ 는 물체의 온도, c 는 단위부피당의 열용량

(heat capacity), s_c 는 대류열전달이 이루어지는 표면, s_r 는 복사열전달이 이루어지는 표면을 나타낸다. 일반적으로 식(5), (6)은 θ 가 미지수인 비선형 방정식이므로, 이를 식(9)에서와 같이 시간 t 에서의 상태로 선형화(linearize)시킨다.

$${}^{t+\Delta t} \theta^{(i)} = {}^{t+\Delta t} \theta^{(i-1)} + \Delta \theta^{(i)} \quad (9)$$

여기서 ${}^{t+\Delta t} \theta^{(i-1)}$ 은 $(i-1)$ 번째 반복계산에서 얻는 온도 분포를 나타내고 $\Delta \theta^{(i)}$ 는 (i) 번째 반복계산에서 얻는 온도증분(temperature increment)을 나타낸다. 이와 같이 얻은 증분 방정식(incremental equation)에 식(10)과 같이 유한 요소들로 격자화된 요소망을 사용함으로써 효율적으로 해를 구할 수 있다.

$${}^{t+\Delta t} \theta = \underline{H} {}^{t+\Delta t} \theta \quad (10)$$

$${}^{t+\Delta t} \theta' = \underline{B} {}^{t+\Delta t} \theta$$

$$\text{및 } {}^{t+\Delta t} \theta^T = [{}^{t+\Delta t} \theta_1, {}^{t+\Delta t} \theta_2, \dots, {}^{t+\Delta t} \theta_n]$$

여기서 ${}^{t+\Delta t} \theta^T$ 는 시간 $t + \Delta t$ 에서 모든 절점의 온도벡터를 나타내고, 행렬 \underline{H} 과 \underline{B} 는 온도의 보간행렬(interpolation matrix)과 온도구배의 보간행렬을 각각 나타낸다. 따라서, 임의의 유한요소망에 대해 다음과 같은 선형화된 비정상 방정식을 얻을 수 있다.⁽⁹⁾

$${}^{t+\Delta t} \underline{C} {}^{t+\Delta t} \dot{\theta}^{(i)} + ({}^{t+\Delta t} \underline{K}^k {}^{(i-1)} + {}^{t+\Delta t} \underline{K}^c {}^{(i-1)} + {}^{t+\Delta t} \underline{K}^r {}^{(i-1)}). \quad (11)$$

$$\Delta \theta^{(i)} = {}^{t+\Delta t} \underline{Q} + {}^{t+\Delta t} \underline{Q}^c {}^{(i-1)} + {}^{t+\Delta t} \underline{Q}^r {}^{(i-1)} - {}^{t+\Delta t} \underline{Q}^k {}^{(i-1)}$$

여기서

$${}^{t+\Delta t} \underline{Q} = \int_{s_q} \underline{H}^S T {}^{t+\Delta t} q^S ds + \int_V \underline{H}^T {}^{t+\Delta t} q^B dV \quad (12)$$

이다.

3.2 유한요소 모델링

고온 자전 반응 합성을 유한요소해석 상용 프로그램인 ANSYS⁽¹⁰⁾로 해석하기 위해서 Fig. 3과 같은 모델을 사용하였다. 모델은 길이가 0.03m이고 반경이 0.0065m인 원통형 빌렛으로 축대칭을 고려하여 축대칭 요소를 사용하였으며, 모델의 온도분포를 세부적으로 알아보기 위하여 반경방향(I)으로 8개, 축방향(II)으로 200개의 총

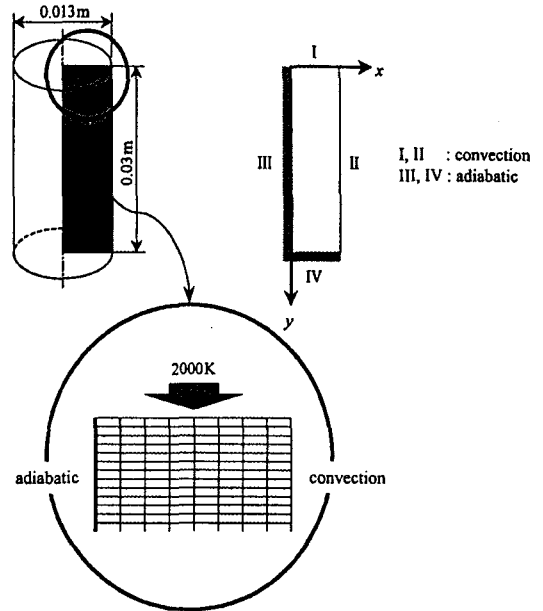


Fig. 3 Model for FEA

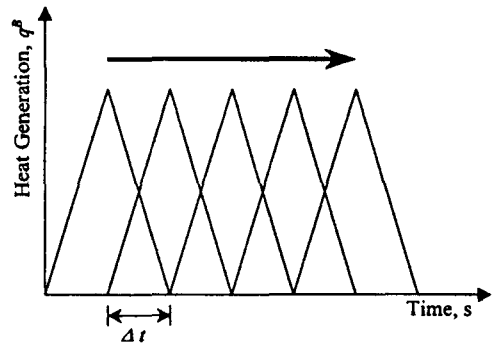


Fig. 4 Modeling of heat generation due to reaction mechanism

1600개의 4-절점 사각형 요소를 사용하였다.

시편의 밀도는 Mo와 Si가 배합된 가루상태가 압축된 것으로 보아 몰비에 의해 구한 밀도의 60%를 사용하였으며, 고온 자전 반응 합성법은 초기온도에 따라서 화염 전파속도가 변하므로 반응물의 초기온도를 실온(298K)에서부터 873K로 구분하여 검토하였다. 초기화염을 적용하기 위하여 시편의 상단부(Fig. 3의 영역I)에 0.002초동안 2000K 온도경계조건을 작용시켰으며, 반응물의 화염 전파속도는 예열 온도에 따라서 실험한 실험치를 근거로 대입하였고, 화염 반응대가 일정속도로 이동하는 것

으로 가정하여 내부발열을 적용하였다. 본 해석에서는 단위 요소당 발열량이 주어져야 하므로 반응 발열량 (220.877kJ/mol)과 밀도(Kg/m³)를 곱한 값에 시간(sec)을 나누어 얻어진 값을 사용하였다. 내부발열은 Fig. 4와 같이 첫 번째 열에 발열이 진행되어 최고 발열에 도달하면 다음 열에서 발열이 시작되고 처음의 발열은 줄어드는 방식으로 내부 발열의 전파속도를 조절하였으며, 각 열에서의 발열시간은 실험에서 얻은 각 초기온도별 전체 전파시간을 진행 방향의 유한요소의 개수인 200을 나눈 값으로 하였다.

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

3.3 유한요소해석을 위한 물성치의 산출

유한요소해석에서는 정확한 물성치가 중요한 인자 중의 하나인데, 본 연구와 같이 혼합물을 대상으로 하는 해석의 경우 그 물성치를 정확하게 얻어내기가 상당히 어렵다.

(비열(C_p)의 산출)

비열의 경우 Mo와 Si의 온도에 따른 정압비열을 식 (13)와 같이 물분율로 환산하여 사용하였으며, Table.1에 이 값을 나타내었다.⁽¹¹⁾

$$C_{P_{Mo+2Si}} = \frac{C_{P_{Mo}} \times M_{Mo} + 2 \times C_{P_{Si}} \times M_{Si}}{M_{Mo} + 2 \times M_{Si}} \quad (J/Kg \cdot K) \quad (13)$$

Table 1 Specific Heat (C_p, J/Kg · K)

Temperature(K)	Mo	Si	Mo+2Si	MoSi ₂
298	284.488	714.000	443.113	
400	298.560	791.214	480.504	
800	326.571	905.607	540.417	
1200	350.940	971.679	580.188	
1600	386.917	1002.036	614.089	
1800				591.743
2000				607.737

(열전도계수(k)의 산출)

용융온도 이전의 열전도계수는 Mo와 Si의 열전도계수(k_m)와 공기의 열전도계수(k_g) 및 공극률(Ψ=0.4)을 식 (13)에 대입하여 계산하였고⁽¹²⁾, 용융온도 이후에는 MoSi₂의 열전도계수를 그대로 사용하였다. Table 2는 열전도계수의 산출결과를 나타낸 것이다.

Table 2 Thermal Conductivity (k, W/m · K)

Temperature(K)	Mo	Si	Mo+2Si	Air	k _{eff}
298	139.0	168.0	158.3	0.0250	3.9976
400	134.0	98.9	110.6	0.0331	3.9955
800	118.0	42.2	67.5	0.0559	3.9876
1200	105.0	31.2	52.1	0.0773	3.9779
1600	94.6	20.5	45.2	0.0977	3.9679
1800					15.00
2000					14.75

(대류열전달계수(h)의 산출)

대류 열전달은 아르곤 가스가 장입된 상태의 자연대류이므로 대류 열전달계수(h)는 다음과 같은 식을 사용하였다.⁽¹³⁾

$$h = \frac{\bar{N}u_H k}{H} \quad (15)$$

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

여기서 H는 시편의 높이, D는 시편의 직경을 나타내며 $\bar{N}u_H$ 는 Nusselt number, Ra_H는 Rayleigh Number, Pr은 Prandtl number를 각각 나타낸다.

4. 해석 결과의 검토

우선 복사의 영향을 판단하기 위하여 복사를 고려한 경우와 고려하지 않은 경우를 별도로 해석해 본 결과, Fig. 5와 같이 복사의 영향은 전체 온도 변화에 많은 영향을 미치지 않은 것으로 나타나 이후에는 해석시간의 단축을 위하여 복사의 영향을 고려하지 않았다.

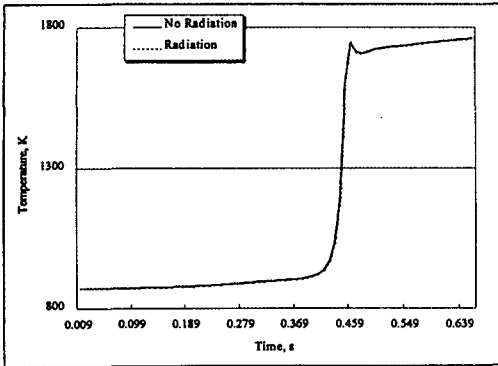


Fig. 5 Evaluation of Radiation Effect

반응물의 예열 온도가 298K인 시료에서 화염 전파 속도를 실험적으로 얻어진 $0.677\text{cm/sec}^{(12)}$ 로 가정하여 계산한 결과는 다음과 같다.

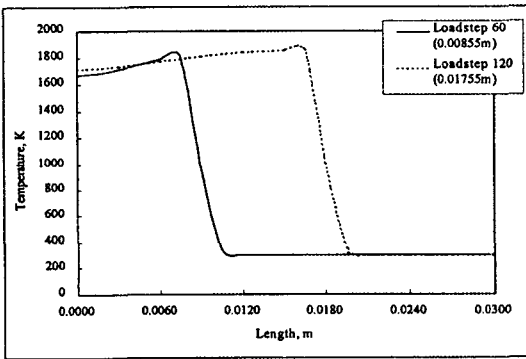


Fig. 6 Temperature distribution along the center line

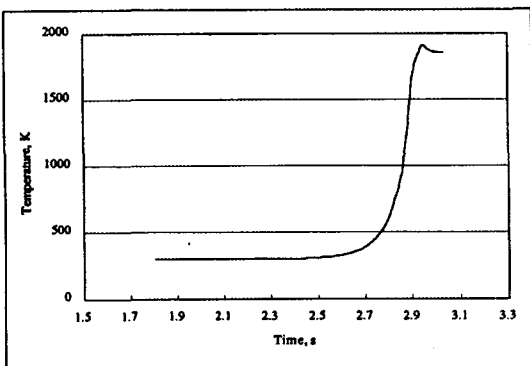


Fig. 7 Temperature change of an arbitrary point by heat generation during the reaction process

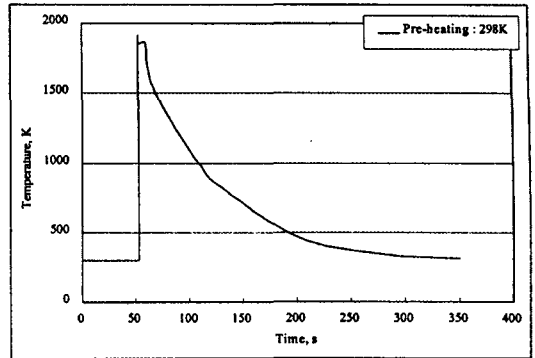


Fig. 8 Temperature change of an arbitrary point by heat generation during the entire process

Fig. 6은 반응 구역이 시료의 약 1/3과 2/3정도를 전파한 시점에서 거리에 따른 온도 분포를 나타낸 것이다. 이러한 거리에 따른 온도 분포를 열전대를 삽입하여 측정된 실험 결과(12)와 비교를 용이하게 하기 위하여, 일정 지점에서 시간에 따른 온도 변화를 Fig. 7에 나타내었다. 반응 구역 부분에서 온도가 1685K까지 급격히 증가한 후, 그 증가 속도가 다소 감소하여 최고 온도까지 상승하는 것을 볼 수 있으며, 이 반응구역이 통과한 부분(그림의 왼쪽)에서는 온도가 반응 분위기로의 열손실에 의하여 서서히 감소하는 것을 볼 수 있다. 이러한 현상은 Si이 용융되어 용융 잠열 손실이 발생하고, 열전도도 값이 Si의 용융에 의하여 증가하기 때문으로 생각된다. Fig. 8은 일정 지점에서 시간에 따른 온도 변화를 반응의 전과정을 걸쳐 나타낸 것으로 자연대류에 의하여 냉각되는 모습까지 볼 수 있다. 반응 후 물성치를 정확하게 반영하지 못하여 냉각속도가 실험결과에 비해 다소 느린 것으로 계산되었으나, 온도 변화 거동이 유사하게 나타나는 것을 볼 수 있다.

이와 같은 해석 기법을 이용하여 예열 온도를 각각 298, 473, 673, 873K로 변화시키면서 연소 온도를 해석하여 보았다. 이와 같이 예열 온도를 변화시키게 되면, 반응 구역의 전파 속도가 변화하게 되는데, 실험적으로 측정된 $0.677, 0.785, 1.089, 1.673\text{cm/sec}$ 의 값이 각각의 계산에 사용하였다. 실험적으로 측정된 결과⁽⁷⁾와 유한요소법으로 해석한 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 그림에서 보면 연소 온도가 예열 온도가 증가함에 따라서 대체적으로 증가하는 것으로 측정되었고, 유한요소법에 의한 해석 결과도 기울기가 약간 다를 뿐 거의 유사한 경향으로 증가하는 것을 볼 수 있다. 결과값의 기울기가 약간 다르

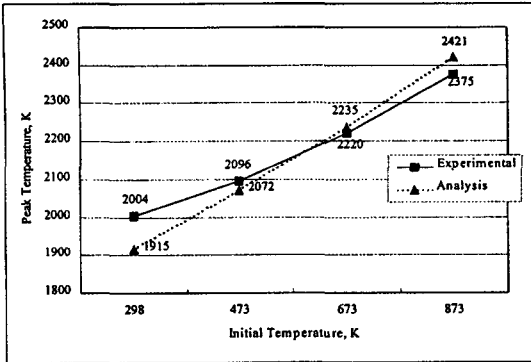


Fig. 9 Peak temperature due to preheating temperature of the specimen

게 나타나는 이유는 저온과 고온에서의 복사열의 영향차이를 무시함으로써 발생하게 된 차이와 온도에 따라 변하는 대류 열전도계수의 실제값과 본 연구에서 산출한 입력값 사이의 차이, 그리고 유한요소해석을 통해 반응구역과 반응 후 구역에서의 정확한 물성치를 반영하지 못한 때문으로 생각된다. 특히 자전 고온 합성 반응은 반응 속도가 빠르고 반응 온도가 높기 때문에, 열전대와 시료간에 접촉이 완전하지 않거나, 열전대의 열질량(thermal mass)이 크게 되면, 실제의 온도와 상당한 오차를 유발할 수 있다.

5. 결 론

Mo와 Si가 자전 고온 합성 반응에 의하여 MoSi₂를 생성하는 공정을 상용 유한 요소 프로그램인 ANSYS를 이용하여 해석하고 이를 실험적 결과와 비교하였다. 유한요소법을 이용하여 해석한 온도구배는 실험적으로 측정된 결과와 거의 유사한 경향을 나타내는 것을 볼 수 있었다. 또한 예열 온도가 연소 온도에 미치는 영향을 분석한 결과도 실험적으로 측정된 결과와 유사한 거동을 나타내는 것이 확인되었다. 따라서 본 연구에서 제안한 모델링 기법을 사용하게 되면, 복잡한 제조 변수들이 자전 고온 반응 합성법에 미치는 영향을 예측할 수 있게 되고, 이를 이용하여 제조 공정을 보다 정확하게 설계하는 것이 가능하게 될 것이다.

6. 참 고 문 헌

1. Subrahmanyam J., Vijayakumar M., "Review :

Self Propagating High Temperature Tynthesis," J. Mat. Sci., Vol. 27, pp. 6249-6273, 1992.

2. Munir Z. A., "Synthesis of High Temperature Materials by Self Propagating Combustion Methods," Ceramic Bulletin, Vol. 67, No. 2, pp. 342-349, 1988.

3. Cotton J. D., Kim Y. S., and Kaufman M. J., "Effect of Second Particles on the Mechanical Properties of MoSi₂," Materials Science and Engineering, A144, pp. 287-291, 1991.

4. 박형상, 신광선, "기계적 합금화한 MoSi₂의 미세 구조 변화 및 상변태 과정," 대한 금속학회지, 제33권, 제6호, pp. 750-756, 1995.

5. Jo S.-W., Lee G.-W., Moon J.-T., and Kim Y. S., "On the formation of MoSi₂ by Self-propagating High-temperature Synthesis," Acta Metallurgica, 44(11), pp. 4317-4326, 1996.

6. Merzhanov A. G., "Self-Propagating High Temperature Synthesis - Twenty Years of Search and Findings," in Combustion and Plasma Synthesis of High-Temperature Materials, Edited by Munir Z. A. and Holt J. B., VCH, 1990.

7. 조성원, 이기욱, 문종태, 김용석, "고온자전 반응합성 시 MoSi₂의 합성기구 및 제조변수가 생성물의 특성에 미치는 영향," 대한 금속학회지, 제33권, 제1호, pp. 107-116, 1995.

8. 채수원, 조해규, 김용석, "고온자전 반응에 의한 MoSi₂합성법의 열전달해석," 한국정밀공학회 '95년도 추계학술대회논문집, pp. 303-308, 1995.

9. Bathe K. J., Finite Element Procedures, Prentice Hall Intl., Inc., 1996.

10. ANSYS Heat Transfer User Guide for Revision 5.4, 1997.

11. Swithells Metals Referencs Book, 6th Ed., edited by Brandes E. A., Butterworths, 1983.

12. Gorring R. L., Churchill S. W., "Thermal Conductivity of Heterogeneous Materials," Chemical Eng. Pro., Vol. 57, No. 7, 1961.

13. Adrion Bejan, Heat Transfer, John Wiley & Sons, Inc., 1993.