

SHS 법에 의한 Ti_5Si_3 의 합성시 온도 Profile 분석

김도경 · 이형직* · 김익진** · 이형복

명지대학교 무기재료공학과

*강릉대학교 재료공학과

**한서대학교 재료공학과

(1994년 11월 25일 접수)

Temperature Profile Analysis of Ti_5Si_3 in Self-Propagating High Temperature Synthesis

Do-Kyung Kim, Hyung-Jik Lee*, Ik-Jin Kim** and Hyung-Bock Lee

Dept. of Inorg. Mater. Eng., Myongji University

*Dept. Mats. Eng., Kangnung National University

**Dept. of Mater. Sci. & Eng., Hanseo University

(Received November 25, 1994)

요 약

Ti_5Si_3 의 연소합성시의 kinetic 변수를 규명하기 위해 온도 profile을 이용하여 분석하였다. 이 온도 profile 분석에 의해 계산된 결보기 활성화 에너지는 12 KJ/mol이었다. 생성물 희석법으로 10 wt% Ti_5Si_3 반응시에 얻어진 최대 가열속도는 1.5×10^4 K/s이며, 파속 7.02 cm/s으로부터 최대온도구배는 2.14×10^3 K/cm이었다. 또한 $t_r (=t^*)$ 은 1.2×10^{-1} 이며 $t_d (=t_c)$ 값은 32.89 s이었다. t^* 의 정의와 파속에 의한 유효열확산도(α)는 0.59×10 cm²/s이었다. 이러한 분석들로부터 kinetic 함수인 power 함수 G를 계산하였다.

ABSTRACT

An analysis of the use of temperature profiles in the determination of the kinetic parameters of combustion synthesis of Ti_5Si_3 were investigated. From profile analysis, an apparent activation energy of 12 KJ/mol was calculated. The Maximum heating rate achieved during 10 wt% Ti_5Si_3 reaction by the product dilution method was approximately 1.5×10^4 K/s. Coupling this value with the measured wave velocity of 7.02 cm/s yields a maximum thermal gradient of 2.14×10^3 K/cm. The value of $t_r (=t^*)$ was calculated to be 1.2×10^{-1} s and the value of $t_d (=t_c)$ was calculated to be 32.89 s. Using the definition of t^* and the measured wave velocity, the effective thermal diffusivity, α , was calculated to be 0.59×10 cm²/s. From these analysis, the power function, G, was also calculated.

Key words: Temperature profile, Kinetic parameter, Combustion synthesis, Ti_5Si_3 , Activation energy, Thermal diffusivity, Power function

1. 서 론

SHS 법의 장점으로는 첫째, 고온에서 단시간에 합성되므로 생성물은 외부기체와 접촉하는 순간이 짧고 매우 높은 온도에서 반응이 진행 완결되므로 자기정제효과에 의한 고순도 화합물을 얻을 수 있다. 둘째, 비평형 상태의 SHS 반응은 큰 열적구배($>10^5$ K/cm), 높은 반응속도, 상당히 빠른 냉각속도 등으로 준안정상이나 중간상을

생성한다. 셋째, 기존의 물질합성과 소결장치에 비해 장치가 간단하고 극소량의 에너지를 이용하므로 산업화에 생산비의 절감효과를 기대할 수 있으며 여러가지의 생성물과 부산물을 얻을 수 있다.

응축계에서의 연소¹⁻²⁾는 여러가지 복잡한 물리 화학적 반응(용융, 하나의 반응물로의 확산, 중간상의 생성 등)과 종종 알려지지 않은 메커니즘을 포함한다. 연소합성시에 발생하는 기본적인 상호작용을 이해하기 위해서는 반응

자체를 모델화 하여 반응면의 속도, 온도변화, 전환, 물리화학적 변수와 같은 반응의 진행에 영향을 미치는 인자들간의 관계를 규명할 필요가 있다. 이 모델화는 또한 부차적인 반응을 유도하거나 최적화 시키는데 도움이 된다.

연소면은 연소파의 “점화” 부분과 화학반응대 그리고 여러가지의 물리-화학적 전환부로 구성되어 있다. 이러한 과정을 체계적으로 연구하는 것은 SHS 파의 진행여부를 예측 가능하기 때문에 다수의 SHS 연구자들은 연소온도, 연소면, 연소파의 구조 등을 규명하기 위해 많은 연구를 하고 있다. 일반적인 경우의 연소파는 열반응층과 반응대로 구성되어 있으며 반응대가 넓게 분포하는 경우의 연소파는 “증식”과 “연소후(postcombustion)”로 분류되는 두개의 종속대(subzone)로 구성되어 있다. 증식대는 연소면의 치환을 가속시키며, 넓게 분포한 SHS 반응대는 본질적으로는 불균질한 것이 크게 활성화되어진 과정이다. 온도곡선상의 변곡점은 두개의 화학반응대가 존재하기 때문이며, 단지 첫번째 화학반응대만이 면증식(front propagation)에 영향을 미친다. 이 유형에 의해 연소파가 복잡한 반응을 발생하는 것을 알 수 있다. 온도곡선상의 등온부분(高平部分)은 연소면으로부터 고온부분으로의 열적작용이 차단되어진 것으로 이러한 작용은 저온부분과 등온부분이 인접하고 있는 대(zone)에 의해 결정되어지며, 등온부분에서는 화학 반응과 상전이(예: 반응물 용융)가 동시에 일어난다.

Boddington⁶⁻⁷⁾ 등이 제시한 온도 profile 분석법을 적용하기 위해서 온도 profile의 적분이 필요하며 t_d 값을 얻기 위해 profile의 냉각부분을 분석하여야 한다. Zenin⁸⁾ 이 제시한 온도 profile 분석은 냉각시의 data와 최대온도 profile을 구할 필요가 없다. 이 경우 가장 큰 문제점은 완전한 온도 profile이 없이는 연소반응의 완결성($\eta=1.0$)을 기대하기가 어렵다.

이 온도 profile 분석시의 첫째 전제조건은 열전대가 사용가능한 온도계 이어야 하며, 둘째는 파속분석을 정확히 하기 위해 정류상태(steady-state) 연소이어야 한다. 불완전 연소방식은 파속을 진동연소로 만들며 넓은 반응대와 연소온도를 보이기 때문이다. 연소반응에서의 진동연소는 온도 profile의 미분시에 많은 난점을 수반한다.

불완전 연소는 온도 profile 분석에 영향을 미치며, 또한 계단식 연소는 수치적인 난점을 수반한다. 연소반응시의 계단식 비연속성은 반응이 이루어지는 사이에 중간상의 형성이나 상변태를 이루는 것으로 이러한 상변태는 온도 profile의 모양 뿐만 아니라 연소파 내부에서

재료의 열물리적 특성에 있어서 비연속적 변화를 가져온다.

연소반응의 메카닉적 해석을 위해서는 반응계에 $\eta(T)$ 값을 변화시켜야 하므로 일반적으로 생성물회석이나 반응물의 예열법이 이용되고 있으나 지금까지 이러한 연구는 거의 없는 형편이다.

본 연구에서는 연소합성시의 kinetic parameter를 규명하기 위해 열적 profile³⁻⁴⁾을 이용하여 이론적 접근과 실험적 방법으로 서로의 상관성을 규명하였으며 생성물회석으로 5Ti+3Si system의 열적 profile 분석⁸⁾을 행하였다.

2. 실험

2.1. 실험방법

본 실험에서는 최대 연소온도항을 쉽게 얻을 수 있는 SHS 법에 의한 생성물 회석법을 사용하였다. 회석량의 과다로 인해 연소형태가 불완전 연소가 일어나지 않도록 하기 위하여 5Ti+3Si+ λ Ti₅Si₃의 합성계중 정류상태 연소인 λ 가 10 wt%를 선택적으로 사용하였다. 회석에 사용된 Ti₅Si₃ 분말은 -270 mesh 통과분으로 이전에 보고된 논문¹²⁾에 의해 합성하였으며 Q 값을 변화시키기 위해 생성물 회석량을 변화시키며 최대연소온도(T_c)와 연소속도(u)를 측정하여 Arrhenius plot 화 하였다. Fig. 1은 본 실험에서 합성한 Ti₅Si₃ 세라믹스의 실험 공정도이다. Titanium(Osaka Titanium Co. Ltd., -16.4 μ m)과 silicon(Junsei chemical, -13.6 μ m)의 물비를 0.6의 화학양론적 조성으로 평량한 후 불밀에서 산화방지 용매로 n-hexane을 사용하여 24시간 동안 충분히 습식혼합하였다. 혼합후의 분말은 SEM을 사용하여 불균질한 혼합이 없음을 확인하였다. 혼합분말을 이론밀도의 50% 범위($\pm 2.0\%$)의 상대밀도가 되도록 일축가압 press를 사용하여 직경 10 mm, 높이 50 mm의 실린더형 시편을 제조하였다. 성형이 끝난 후 시편의 길이와 무게를 측정하였다. 온도 profile 측정을 위해 시편의 하단부에 직경 2 mm 정도의 hole을 시편의 중앙부까지 뚫었다. 온도 profile 측정시의 온도 오차분을 최대한 보정하기 위해 optical pyrometer(Minolta, TR630)를 사용하였다. 성형시편을 120°C의 진공건조기에서 5시간 충분히 건조하였다. 그 후 Ar 분위기 중에서 carbon sleeve를 통해 방전시키면 시편의 점화지점으로부터 자기증식적으로 연소파가 진행되면서 Ti₅Si₃ 세라믹스가 합성된다. 점화시에는 방전시 발생할 수 있는 전자기에너지에 의한 noise를 최소화 하기 위해 점화 pellet(Ti+C)을 사용하

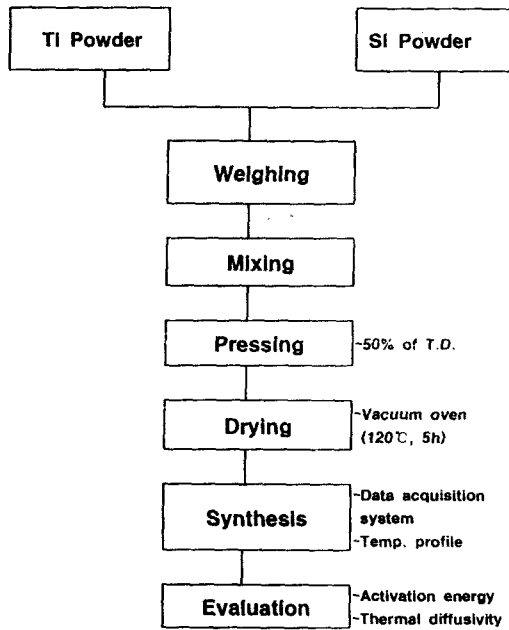
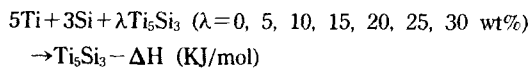


Fig. 1. Flow chart for the experimental procedure.

였으며, Ti_5Si_3 의 합성시 발열량(Q)과 연소형태를 변화시키기 위해 다음의 기본적 반응식에 따라 생성물 희석법⁹⁾(product dilution)을 사용하였다.



2.2. 실험 system

Fig. 2는 실험에 사용된 전체적인 system을 개략적으로 보여준다. 연소시편의 온도를 측정하기 위하여, C type (W-5%Re vs. W-26%Re) thermocouple을 시편에 삽입하였다. 이 thermocouple은 Omega Eng., Inc.의 것으로 $\phi=0.25 \text{ mm}$ 의 것으로 bead 크기가 최소가 되도록 welding 하였다. 이 bead의 크기는 이론적으로 시편의 합성시 연소파가 진행되는 면적보다 작아야 한다. 합성시의 고온으로부터 thermocouple bead를 보호하기 위해 BN을 사용하여 coating 하였다.

IBM PC와 data 인식 system(A/D converter)을 사용하여 W-Re thermocouple의 열기전력을 측정하였다. 이 데이터 측정 시스템은 초당 400 Hz의 출력 기전력 data를 두개의 다른 channel로 받아 들이게 setting 되어 있다. thermocouple signal은 Adventec. 사의 amplifier(Model PCL770)를 사용하여 외부의 전기적 noise를 최대한 감소시키기 위하여 열기전력을 50배 증폭하였다.

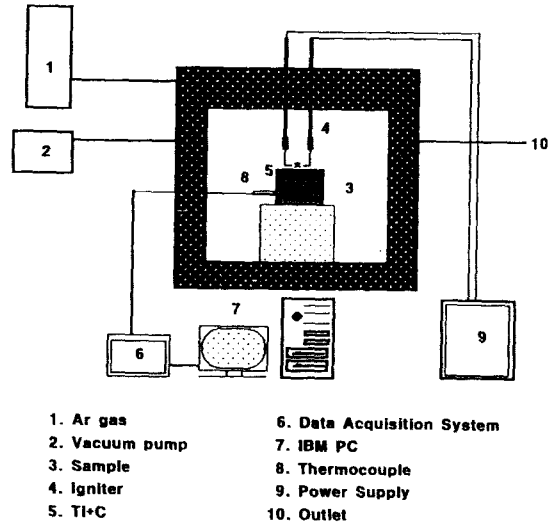


Fig. 2. Schematic view of SHS equipment.

합성시 연소파의 형태와 속도를 측정하기 위하여 128 frames/sec 고속카메라(Cannon scopic 16 MS, ND 8 filter, Krem Znach microlens, 22 Exposure)로 반응의 진행과정을 촬영한 후 16 frames/sec 영사기로 연소파 형태를 정밀분석 하였다.

2.3. 온도 profile 분석

실험에 사용된 program은 실험적으로 측정된 온도 profile을 여러가지 방법으로 분석되도록 하였으며, data의 smoothing은 Savitzky와 Golay⁹⁾에 의한 방법으로 행하였다. $\partial T/\partial t$, $\partial^2 T/\partial t^2$ 은 Microsoft 사의 EXCEL을 사용하였다.

2.4. Kinetic 분석¹⁻⁴⁾

온도 profile로부터 kinetic을 분석하기 위해 실험데이터를 사용하여 여러가지의 계산을 행하였다. 측정 profile을 외부적인 noise를 제거하기 위해 smoothing 처리한 후, 일차미분과 이차미분($\partial T/\partial t$, $\partial^2 T/\partial t^2$)을 계산하고 도식화하였다. 두 종류의 다른 온도분포 지역에서의 분석은 $\ln(T-T_0)$ 대 시간을 도식화하여 온도 상승대(열이 영향을 미치는 반응대)의 기울기로부터 상승시간(t_r)을 구하고 이로부터 반응물의 열확산도(α_1)을 얻었다. 유사한 방법으로 온도의 냉각대 profile로부터 감소시간(t_d)를 계산하고, 또한 이 t_r 과 t_d 로부터 t^* 와 t_s 를 계산하였다.

이상의 data($T(^\circ C)$, $\tau(t)$, $\partial T/\partial t$, $\partial^2 T/\partial t^2$, t_r , t_d)로부터

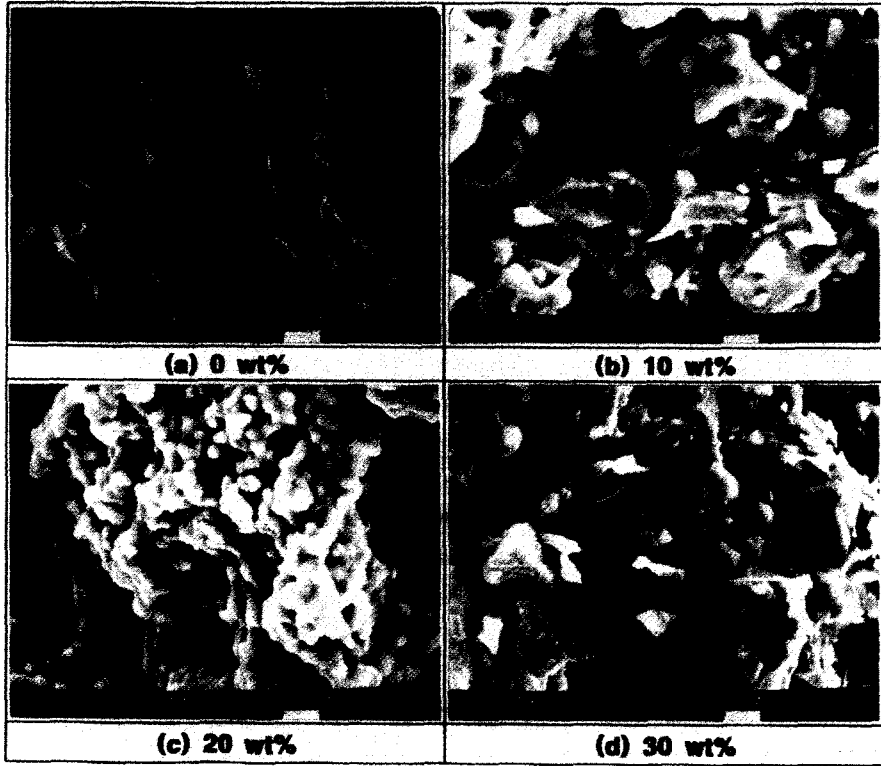


Fig. 3. SEM photographs of Ti₅Si₃ surface at different dilution contents.

power 함수 G 를 계산하였으며, 일단 계산이 끝난 후 온도 profile 자체를 적분하여 단열온도(τ_{ad}) 상승을 얻었다. 반응속도 $\partial \eta / \partial t$ 는 kinetic 분석에 필요하며, 이 반응속도를 적분하여 반응비 $\tau(t)$ 를 계산할 수 있다.

Kinetic data($\partial \tau / \partial t$, τ , T)로부터 연소반응에 대한 활성화 에너지를 계산하였으며, 이는 절대온도 T 의 함수로서 $\ln(\partial \eta / \partial t)$ 를 도식화하여 이의 기울기로부터 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 화학반응계 선택(λ 변화)

Fig. 3은 Ti₅Si₃($T_{ad}=2,500$ K)의 연소방식을 완전연소 형태인 정류상태(steady-state) 연소로 전환시키기 위해 생성물의 회석량을 0, 10, 20, 30 wt% 씩 변화시키며 합성한 생성물의 미세구조사진이다. 20 wt%의 구형의 용융부는 Ti₅Si₃의 핵으로 간주되며 10 wt% 일 때 가장 결정형이 좋은 것을 알 수 있다. 고속카메라에 의한 연소 모드 측정과 비교하여 생성물 회석시 정류상태연소는 10~20 wt% 범위(50±2% 상대밀도)에서 나타나며 그

이후는 다시 불완전 연소로 전환된다. 본 실험에서는 20 wt%를 변곡점으로 다시 정류상태 연소방식에서 불안정 연소방식으로 전이되는 이유는 생성물의 양이 많아짐에 따라 단열반응온도의 감소(<1,800 K)와 연소파의 증식에 필요한 Q 값의 부족 때문이다. 생성물 회석량의 변화에 따른 생성상을 관찰하기 위해 X-선 분석을 한 결과 회석량에 따라 강도값은 약간 변화되나 상변화는 관찰할 수 없었다.

3.2. 5Ti+3Si+10 wt% Ti₅Si₃ 반응의 파속분석

파속(u)와 최고연소온도(T_c)는 파속분석을 하는데 중요한 변수이다. 생성물 회석량에 따른 파속과 최고 연소속도로부터 Fig. 5에 $\ln(u/T_c)$ 대 $1/T_c$ 로 나타내었다. 이 Fig. 5에 나타낸 두개의 직선은 반응열 Q 에 따라 Q 값이 변할 때와 변하지 않을 때를 다음의 파속분석식에 따라 계산하였다.

$$u^2 = f(n) \alpha \left(\frac{C_p}{Q} \right) \left(\frac{RT_c^2}{E} \right) K_0 \exp \left(\frac{-E}{RT_c} \right) \quad (1)$$

여기서 u 는 정류상태연소속도(cm/sec), $f(n)$ 은 반응(n)

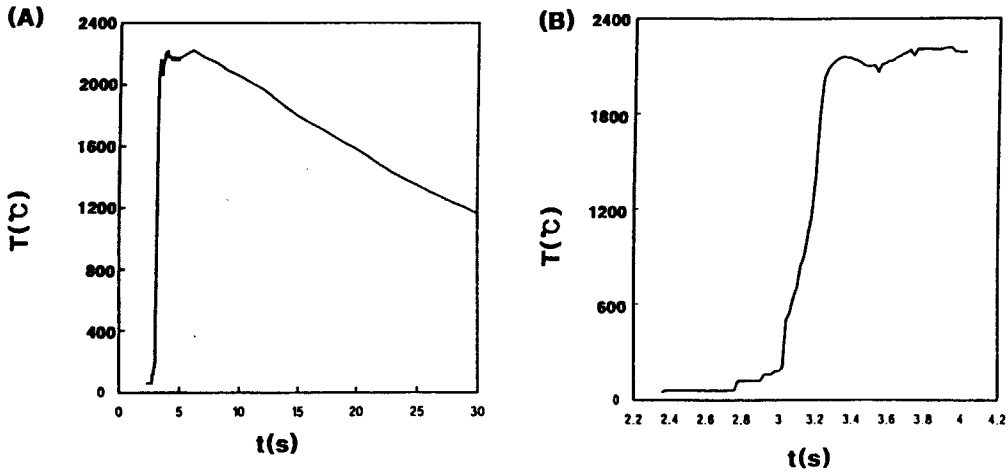


Fig. 4. Temperature profile of a 50% dense 5Ti+3Si+10 wt% Ti₅Si₃ specimen: (A) complete profile, (B) enlarged initial portion of profile.

의 kinetic에 의존하는 함수, α 는 생성물의 열확산도, C_p 는 생성물의 열용량(cal/g·°C), Q 는 반응열(cal/g), E 는 반응의 겉보기 활성화에너지(KJ/mole), T_c 는 반응의 최고연소온도, R 은 기체상수, 그리고 K_0 는 상수이다. 위의 식에 따라 기울기를 구하였으며, 이 기울기로부터 계산된 겉보기 활성화에너지는 10 KJ/mole이었다. 또한 생성물 Ti₅Si₃의 회석에 따라 Q 값이 변할 때의 식은 위의 식을 변화시킨 다음의 식과 같다.

$$\frac{u^2}{T_c^2} (1-\lambda) = f(n) k_0 \alpha \frac{C_p}{Q_0} \cdot \frac{R}{E} \exp\left(\frac{-E}{RT_c}\right) \quad (2)$$

여기서 Q_0 는 시편에 생성물회석을 하지 않았을 때의 반응열, λ 는 Ti₅Si₃ 회석량의 무게비이다. 이상의 결과를 $\ln[(1-\lambda)^{1/2} u/T_c]$ 대 $1/T_c$ 로 나타내었을 때도 상당히 잘 맞는 직선화로부터 기울기를 구하였으며, 이 기울기로부터 계산된 겉보기 활성화에너지는 12 KJ/mole이었다.

3.3. 5Ti+3Si+10 wt% Ti₅Si₃ 반응의 온도 profile 분석

정류상태연소인 5Ti+3Si+10 wt% Ti₅Si₃ 계에 대한 실험데이터의 완전분석을 선택적으로 사용하였다. 5Ti+3Si+10 wt% Ti₅Si₃ 반응의 온도 profile과 급속승온지역을 확대하여 Fig. 4(A)(B)에 각각 도식화하였다. Fig. 4(A)는 5Ti+3Si+10 wt% Ti₅Si₃의 온도 profile이며 Fig. 4(B)는 profile의 온도상승부분을 확대한 것이다.

이 Fig. 4로부터 반응계의 최고 연소반응온도는 2215°C (2492 K)로 optical pyrometer 측정치와 거의 일치하였다.

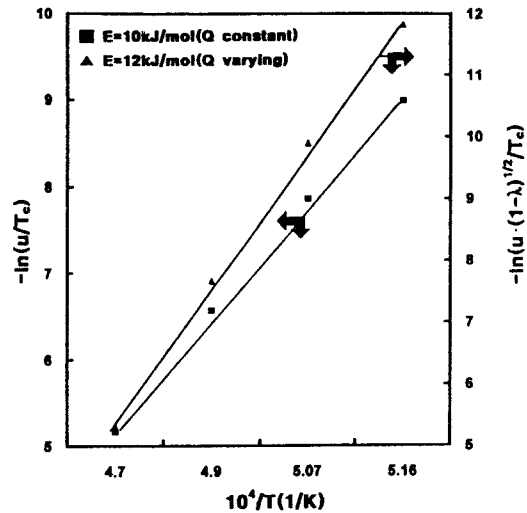


Fig. 5. Temperature dependence of the reaction rate for the 5Ti+3Si+xTi₅Si₃ reaction.

본 실험에 사용된 data 인식시스템은 초당 400 Hz로 smoothing 처리 후에도 noise가 약간 남아 있었다. 이러한 noise는 이후의 1차 미분과 2차 미분에 x축 부근의 잔 peak로 나타나는 주 원인이 되나 실제적인 kinetic의 경향성과 고속승온시의 파속과 연소온도 등의 데이터를 얻는데는 영향을 미치지 않는다. 이 smoothing 처리한 data를 사용하여 온도 profile의 일차 미분, $\partial T/\partial t$ 을 계산하여 Fig. 6에 나타내었다. 이 Fig. 6으로부터 5Ti+3Si+10 wt% Ti₅Si₃ 계의 연소반응의 최대가열속

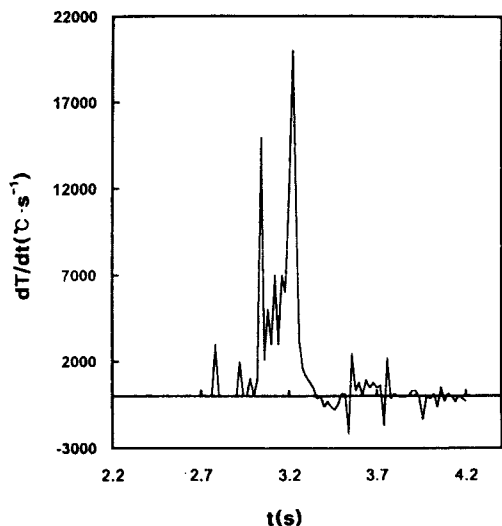


Fig. 6. First derivative, $\partial T/\partial t$, for the temperature profile of the 5Ti+3Si+10 wt% Ti_5Si_3 system.

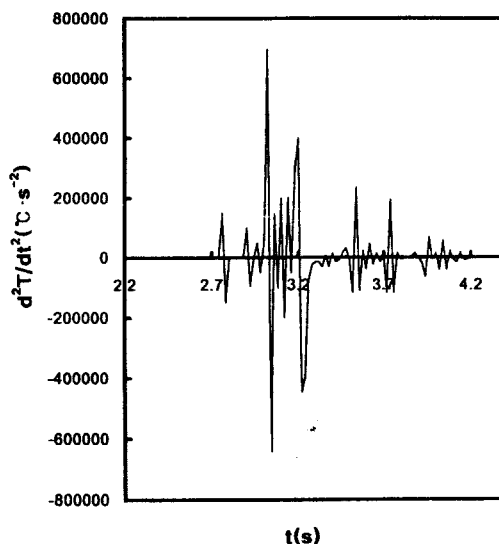


Fig. 7. Second derivative, $\partial^2 T/\partial t^2$, for the temperature profile of the 5Ti+3Si+10 wt% Ti_5Si_3 system.

도는 1.5×10^4 K/s 임을 알 수 있으며, 두개의 채널로부터 측정된 파속(u) 7.02 cm/s로부터 최대온도구배가 2.14×10^3 K/cm로 계산된다. Fig. 7은 5Ti+3Si+10 wt% Ti_5Si_3 반응의 2차 미분, $\partial^2 T/\partial t^2$ 을 나타낸다.

Zenin³⁾이 제시한 방법은 대류와 방사에 의한 열손실을 무시하였을 때 다음의 열평형 방정식으로부터 유도된다.

$$C_p \cdot \rho \frac{\partial T}{\partial t} = k \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + Q \rho \Phi(T, \eta) \quad (3)$$

$$\Phi(T, \eta) = \frac{\partial \eta}{\partial t} = u \left(\frac{\partial \eta}{\partial x} \right) \quad (4)$$

$$= K_0 \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) (1-\eta)^n$$

k는 열전도도(cal/sec·cm·°C), Φ 는 반응속도(1/sec), η 는 전환도, x는 파속이 진행한 거리 등이다. 이 방법에 의한 생성물 회석이나 예열시의 Q 값과 ρ 값을 알아야 Φ 값을 계산 가능하며, 또한 반응계 자체도 상당히 이상적인 열유속도표와 유사한 경우만 수식의 적용이 가능하다.

그러나 Boddington^{6,7)}이 제시한 온도 profile 분석법은 다음 식과 같다.

$$C_p \cdot \rho \frac{\partial T}{\partial t} = k \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + Q \rho \Phi(T, \eta) - h(T - T_0) \quad (5)$$

여기서 h는 일축열전달계수(cal/cm²·sec·°C)로 $t_x (= \rho$

C_p/h)의 정의로부터 계산가능하며, Φ' 는 $Q \rho \Phi(T, \eta)$ 를 나타내는데 $Q \rho \Phi(T, \eta) (= Q \rho (\partial \eta/\partial t))$ 는 열방출속도(cal/g·sec), T_0 는 주변온도를 나타낸다.

$\partial T/\partial x = (1/u)(\partial T/\partial t)$ 의 관계를 이용하여 식 (5)를 정리한 후 주변 온도와의 온도차를 $\tau = T - T_0$ 로 정의하고 $C_p \rho$ 로 나누어 주면 식 (5)는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$(\alpha/u^2) \ddot{\tau} - \dot{\tau} + \Phi'/C_p \rho - \tau t_x^{-1} = 0 \quad (6)$$

여기서 $\dot{\tau} = \partial \tau / \partial t$, $\ddot{\tau} = \partial^2 \tau / \partial t^2$ 이며, $t_x (= \rho C_p/h)$ 는 반응영역의 후방에서의 axial conduction에 의한 계의 열적완화시간을 나타낸다. 식 (5)와 (6)에서 k, u, ρ , C_p , h는 주어진 연소파에 대해서 일정하다고 가정한다.

식(6)을 더 간략화하여 power 함수인 $G(\Phi'/C_p \rho)$ 를 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$G = \tau t_x^{-1} + \dot{\tau} - t_x^{-1} \ddot{\tau} \quad (7)$$

$t^* = \alpha/u^2$ 이며 반응영역의 전방에서의 승온시간이다.

Fig. 8은 온도의 함수로서 1차 미분하여 도식화한 것으로 Zenin의 방법을 사용하여 이 그림을 u^2 으로 나누면 열전도도 k를 구할 수 있다. 그러나 이 방법은 상당히 이상적인 열유속 그래프와 유사하여야 하며, 이상적인 경우는 급속승온 영역까지는 직선형으로 상승하다 T_c 를 기준으로 파라볼릭하게 감소하는 경우만 가능하며, 이 반응계와 같이 500°C 부근의 일차 peak와 1700°C 부근의 이차 peak, 그리고 1400°C 부근의 변곡점등으로 인해

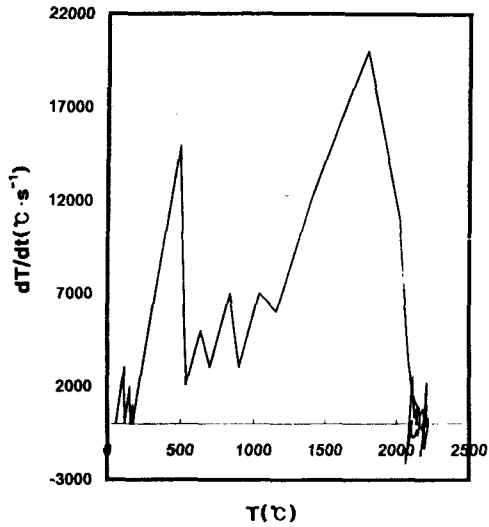


Fig. 8. First derivative, $\partial T/\partial t$, vs temperature for the $5Ti+3Si+10\text{ wt\% }Ti_5Si_3$ system.

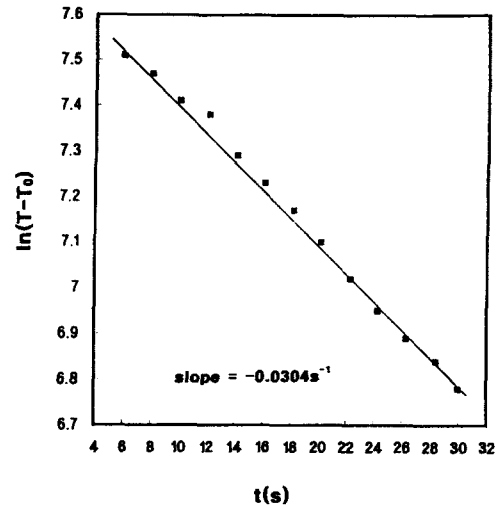


Fig. 10. $\ln(T-T_0)$ as a function of time for the remote decay zone of the temperature profile for the $5Ti+3Si+10\text{ wt\% }Ti_5Si_3$ combustion reaction.

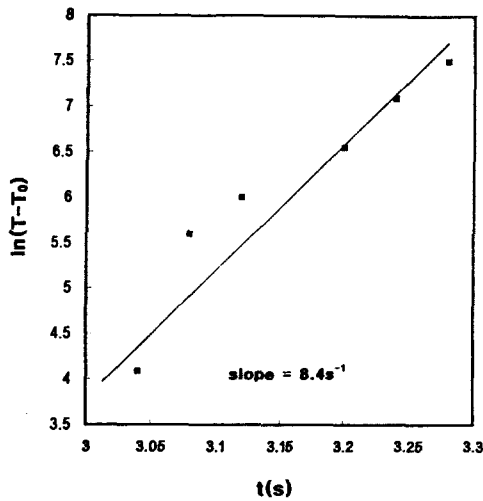


Fig. 9. $\ln(T-T_0)$ as a function of time for the remote rise zone of the temperature profile for the $5Ti+3Si+10\text{ wt\% }Ti_5Si_3$ combustion reaction.

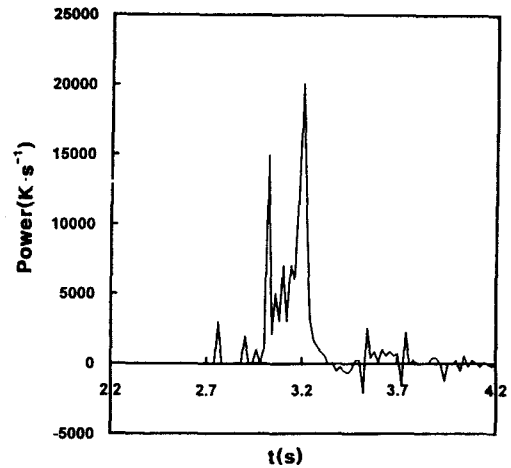


Fig. 11. Time dependence of the power function, G , for the combustion reaction $5Ti+3Si+10\text{ wt\% }Ti_5Si_3$.

실제로는 zenin이 제시한 방법에 의해 열전도도 k 를 구할 수가 없다. 이러한 peak와 변곡점의 주 원인은 $5Ti+3Si+10\text{ wt\% }Ti_5Si_3$ 계의 연소합성시에 중간생성물 형성과 생성상의 용융에 의한 상전이에 의한 것으로 생각된다^{10,11}.

Boddington이 제시한 방법에 따라 감속구간과 상승구간의 상수 t_0 , t_r 을 계산하기 위해서는 온도 profile 상의 급속승온 구간과 냉각구간을 시간의 함수로서 $\ln(T-T_0)$

로 나타낼 필요가 있다. Fig. 9와 10은 각각 급속승온 구간과 냉각구간을 시간의 함수로서 $\ln(T-T_0)$ 로 도식화한 것이다. 이 그래프의 기울기로부터 t_r 은 1.2×10^{-1} s, t_d 는 32.89 s이었으며 이러한 값으로부터 열적완화시간 t_x 는 대략 32.89 s, $t^*(\alpha/u^2)$ 는 1.2×10^{-1} s이며 t^* 의 정의와 과속 7.02 cm/s로부터 α 는 $0.59 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{s}$ 이었다.

최종적으로 kinetic 함수인 G 를 위 식에 따라 계산하여 Fig. 11에 나타내었다. 최대 G 값은 3.2 s에서 2.0056×10^4

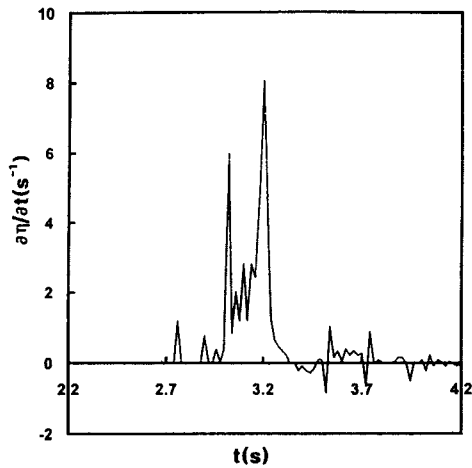


Fig. 12. Time dependence of the reaction rate, $\partial \eta / \partial t$, for the combustion reaction $5\text{Ti} + 3\text{Si} + 10 \text{ wt\% Ti}_5\text{Si}_3$.

$\text{K} \cdot \text{s}^{-1}$ 이었으며 다시 이 G 값을 단열온도상승(τ_{ad})로 나눠주면 반응속도 $\partial \eta / \partial t$ 를 계산할 수 있으며 Fig. 12는 시간에 관한 반응속도의 관계를 나타낸다. 이때 최대반응속도는 8.04 s^{-1} 이었다. 또한 이 Fig. 12를 적분하면 전환도 η 를 얻을 수 있다. 그러나 이 data 인식 시스템이 온도 profile 측정시에 많은 noise와 여러번의 미분으로 인해 재차 적분한 경우에는 이상적인 그래프를 얻을 수가 없었다.

4. 결 론

SHS 법에 의한 Ti_5Si_3 를 합성하였고 합성시 온도 profile을 분석하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 합성시의 연소 mode는 생성물의 회석량이 20 wt% 까지 증가할 때는 정상연소로 전환하였으나 회석량이 더 증가하면 불완전 연소로 다시 전환되었다.

2) $5\text{Ti} + 3\text{Si} + 10 \text{ wt\% Ti}_5\text{Si}_3$ 의 합성시 Q 값이 일정할 때의 겔보기 활성화 에너지는 10 kJ/mol 이었고, Q 값이 변할 때(dilution) 겔보기 활성화 에너지는 12 kJ/mol 이었다.

3) $5\text{Ti} + 3\text{Si} + 10 \text{ wt\% Ti}_5\text{Si}_3$ 의 합성시 고속승온 지역의 온도 profile 결과 반응시의 최대가열속도 $1.5 \times 10^4 \text{ K/s}$ 와 파속 7.02 cm/s 로부터 $2.14 \times 10^4 \text{ K/cm}$ 의 최대온도구배를 얻었다.

4) $5\text{Ti} + 3\text{Si} + 10 \text{ wt\% Ti}_5\text{Si}_3$ 의 합성시 고속승온 지역의 $t_r = 1.2 \times 10^{-1} \text{ s} (=t^*)$ 로 이 $t^* = 1.2 \times 10^{-1} \text{ s}$ 와 파속 7.02 cm/s 로부터 유효열전도도 $\alpha = 0.59 \times 10 \text{ cm}^2/\text{s}$ 이었다.

5) 최대 G 값은 3.2 s에서 $2.0056 \times 10^4 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ 이었으며 최대반응속도는 8.04 s^{-1} 이었다.

REFERENCES

1. A.G. Merzhanov, "Self-Propagating High-Temperature Synthesis: Twenty Years of Search and Findings," *Chernogolovka*, pp. 1-53 (1990).
2. V.V. Aleksandrov and M.A. Korchagin, "Mechanism and Macrokinetics of Reactions Accompanying the Combustion of SHS Systems," *Comb. Explos. Shock Waves*, **23**, 557-564 (1987).
3. S.D. Dunnead, Z.A. Munir, and J.B. Holt, "Temperature Profile Analysis in Combustion Synthesis: I, Theory and Background," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(1), 175-79 (1992).
4. S.D. Dunnead, Z.A. Munir, and J.B. Holt, "Temperature Profile Analysis in Combustion Synthesis: II, Experimental Observations," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(1), 170-88 (1992).
5. A.A. Zenin, A.G. Merzhanov, and G.A. Nersisyan, "Structure of the Heat Wave in Some Self-Propagating High-Temperature Processes," *Dokl. Acad. Sci. USSR (Phys. Chem.)*, **250**(4), 83-87 (1980).
6. Boddington, P.G. Laye, J. Tipping, and D. Whalley, "Kinetic Analysis of Temperature Profile in Pyrotechnic System," *Combust. Flame*, **6**, 359-68 (1986).
7. Boddington, P.G. Laye, H.Morris, C.A. Rosser, E.L. Charsle, M.C. Ford, and D.E. Tolhurst, "A Study of Pyrotechnic Reactions by Temperature Profile Analysis and Differential Thermal Analysis," *Combust. Flame*, **24**, 137-38 (1975).
8. T.S. Azatyan and A.G. Mrezhanov, "Some Principles of Combustion of Titanium-Silicon Mixtures," *Fizika Goreniya i Vzryva*, **15**(1), 43-49 (1979).
9. A. Savitzky and M.J.E. Golay, "Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least-Squares Procedures," *Anal. Chem.*, **36**(8), 1627 (1964).
10. R. Rosenkranz, G. Frommeyer and W. Smarsly, "Microstructures and Properties of High Melting Point intermetallic Ti_5Si_3 and TiSi_2 Compounds," *Materials Sciences and Engineering*, **A152**, 288-294 (1992).
11. J. Trambukis and Z.A. Munir, "Effect of Particle Dispersion on the Mechanism of Combustion Synthesis of Titanium Silicide," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(5), 1240-45 (1990).
12. D.K. Kim, S. Park, D.K. Cho, K. Cho, H.B. Lee, "Studies on Synthesis and Sintering Characterization of Ti-Si System Ceramics by Self-Propagating High-Temperature Synthesis," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **31**(3), 265-274 (1994).