

이규화 몰리브덴-텅스텐의 자전 고온 합성 반응 모델링

연순화 · 장대규 · 이철경

한국지질자원연구원, 자원활용연구부

Mathematical Modeling of Self-propagating High Temperature Synthesis of Molybdenum-Tungsten Disilicide

Sun-Hwa Yeon, Dae-Kyu Chang and Churl-Kyoung Lee

Korea Institute of Geology, Geoscience & Mineral Resources

(2000년 10월 27일 받음, 2001년 1월 9일 최종수정본 받음)

초 록 자전고온합성반응법을 이용하여 이규화 몰리브덴-텅스텐($(\text{Mo}_{1-z}, \text{W})\text{Si}_2$)을 합성하였다. 조성(z)을 변화시켜 성형한 원통형 시편에 합성반응 중 전달되는 온도변화를 예측하기 위하여 시편의 중앙에 열전대를 삽입하였다. 반응 선단면이 열전대를 통과할 때 가장 높은 반응온도를 보이고 이것을 단열반응 온도라 간주하였다. 따라서 본 연구에서는 이러한 온도변화를 예측하기 위하여 자전고온합성반응의 모델링을 제시하고자 하였으며, 실험을 통하여 측정된 반응온도 분포곡선의 거동을 비교하였다. 각각의 시료에 대한 실험결과 측정된 반응속도는 약 2.14~1.35mm/sec, 반응온도는 1883K~1507K의 값을 보였다. 두 항목 모두 텅스텐의 함량이 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타냈으며, 수치해석을 통하여 거의 유사한 반응온도를 얻었다. 시료의 초기온도를 증가시킬 경우 반응온도는 증가함이 예측되었고, $z=0.5$ 인 시료에 대하여 반응온도가 1900K 이상이 되기 위해서는 약 800K-900K의 예열이 필요하였다.

Abstract The Self-propagating High-temperature Synthesis (SHS) for synthesizing $(\text{Mo}_{1-z}, \text{W})\text{Si}_2$ was conducted experimentally with the mole fraction of Tungsten(W) from $z=0.0$ to $z=0.5$. The temperature profile was measured according to the reaction time through the thermocouple that was equipped into the center of these samples. When the reaction front is propagated around the thermocouple, the highest temperature appears and we regard this temperature as the adiabatic temperature. We found out by experimental results that the reaction velocity is in the range of 2.14~1.35mm/sec and the adiabatic temperature is in the range of 1883~1507K for the six samples. The reaction velocity and the adiabatic temperature were inclined to decrease with an increasing of the mole fraction of Tungsten (W). The SHS modeling is presented in order to predict the temperature profiles and these results are compared with the experimental results. It is predicted that in case of increasing the initial temperature of those six samples, the reaction temperature increased and that the sample of $z=0.5$ needs the preheating up to 800~900K in order to become reaction temperature 1900K.

Key words: Molybdenum-Tungsten Disilicide, SHS, modeling .

1. 서 론

자전 고온 합성법(self-propagation high-temperature synthesis, SHS)은 외부에서 에너지 공급 없이 자체적인 발열반응열을 이용하여 고온에서 각종 재료를 합성하는 방법이다. 이 방법은 제조 공정이 단순하고, 공정 시간이 짧은 장점으로 인하여 탄화물(carbides), 붕화물(borides), 질화물(nitrides), 규화물(silicides)과 같은 세라믹 재료와 금속간 화합물의 합성법으로 사용되고 있다.

자전고온합성법의 이론적 연구는 1967년 구소련의 A.G. Merzhanov¹⁾가 시작하였고, 1972년에 내산화성 화합물 제조 반응의 이해와 제어를 위하여 구체적인 이론 연구²⁾가 이루어졌다. 그 후 일본의 Koizumi와 Miyamota가 연소합성(combustion synthesis) 연구를 시작하면서 SHS에 관련된 이론들이 체계화되었다.

금속간화합물의 하나인 이규화 몰리브덴(MoSi_2)은 고온에서의 내산화성과 내식성이 우수하여 고온 발열체 및 고온구조용 재료로 사용된다. 이규화 몰리브덴에 텅스텐(W)을 첨가하면 고온에서 강도가 우수한 금속간 화합물이 된다. 이러한 금속간 화합물($(\text{Mo}_{1-z}, \text{W})\text{Si}_2$) 자체 반응열만으로 합성하면서 상(phase)과 조성을 균일하게 제조하기 위해서는 여러 가지 공정 변수들이 제어되어야 한다. 일반적으로 SHS에서 합성온도를 결정하는 주요한 인자로는 합성시료의 열역학적 엔탈피 및 열전도도, 압분체(compact)의 조성, 입도, 밀도 및 크기, 그리고 예열 등을 들 수 있다. 단열온도(adiabatic temperature)가 낮은 즉, 자체 반응열이 낮은 화합물의 경우 압분체의 밀도와 예열 여부가 연소의 전이(flame propagation) 및 생성물의 상에 크게 영향을 미친다. 특히 연소온도 분포는 생성물의 상과 분포에 많은 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 그리고 온도 상승

속도 및 최고 반응온도의 변화에 따라서 생성된 생성물의 분말의 입도, 형상, 응집정도 등이 좌우되기 때문에 요구되는 반응 생성물의 특성을 얻기 위해서는 반응 온도변화 특성을 적절하게 제어하는 것이 필수적이다. 따라서 SHS 반응 및 생성물 특성제어를 위해서는 앞에서 언급한 반응조건이 반응온도 분포 및 전이에 미치는 영향에 대한 이론적인 모델의 수립이 매우 중요하다. 그러나 $(Mo_{(1-z)}, W_z)Si_2$ 와 같은 금속간 화합물의 합성 및 이론적 반응해석에 대한 연구는 아직 미미하다. 특히 Mo과 W의 조성변화에 따라 단열온도 및 생성물의 상이 다양하게 변하기 때문에 조성변화에 따른 자전고온합성반응에 대한 수학적 모델링을 통하여 반응기구 규명과 반응 제어에 필요한 이론적 자료를 필요로 하고 있다.

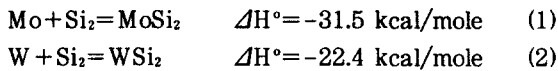
본 연구에서는 자전고온 합성반응에 대한 수학적 모델을 수립하고 수치해석적 방법을 통하여 금속간 화합물인 $(Mo_{(1-z)}, W_z)Si_2$ 의 온도분포를 예측하고자 하였다. 특히 조성 변화가 반응 온도분포에 미치는 영향을 이론적으로, 그리고 실험적으로 조사함으로써 $(Mo_{(1-z)}, W_z)Si_2$ 합성반응을 제어할 수 있는 기초자료를 제공하고자 하였다.

2. 이론적 고찰

2.1. 자전고온합성반응과 지배방정식

자전고온합성반응은 금속 혹은 비금속 반응물을 혼합하여 압분체를 만든 후, 한 끝에서 점화시키면 합성반응이 시작되면서 자체 반응열에 의해 반응이 선단부로 진행된다. 다음의 미반응 시료가 연쇄적으로 연소 반응함으로써 별도의 에너지가 없이 짧은 시간에 화합물을 합성할 수 있는 방법이다. 그림 1은 일반적인 자전고온합성반응의 진행상태를 나타낸 것이다. 적열된 텅스텐 코일에 의해 압분체 상부에서부터 점화 후 반응이 시작되고 일정한 속도로 반응이 진행하여 압분체의 하단부까지 전이되어 완전 연소한 후, 반응이 종료된다.

금속간 화합물인 $(Mo_{(1-z)}, W_z)Si_2$ 의 합성반응식은 다음과 같다.



$(1-z)Mo + zW + Si_2(Mo_{(1-z)}, W_z)Si_2 \quad (3)$

자전고온합성반응의 수학적 모델링을 위하여 압분체 시편은 균일한 조성과 물성을 갖는다고 가정하였다. 그리고 시료의 열용량 (C, J/kg · k)과 열전도도 (k, W/m · k)는 온도와 무관한 상수로 취급하였다. 또한 반응이 진행 하는 동안 압분체 외부로의 열손실은 무시할 수 있을 만큼 작고, 반응의 전이가 수직 방향으로 일 방향 반응을 이룬다고 가정하였다.

압분체 단위부피 (control volume) 안과 밖으로 흐르는 에너지는 열의 흐름 (q)으로 나타낼 수 있고, 단위부피 내부에서는 반응열 (q̇)이 생성되고, 열 전달은 물질의 전도에 의해 이루어지므로 Fourier law에 의해 나타낼 수 있으므로 이것을 정리하면 에너지 수지식 (4)가 된다.

$k \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \dot{q} = \rho c \frac{\partial T}{\partial t} \quad (4)$

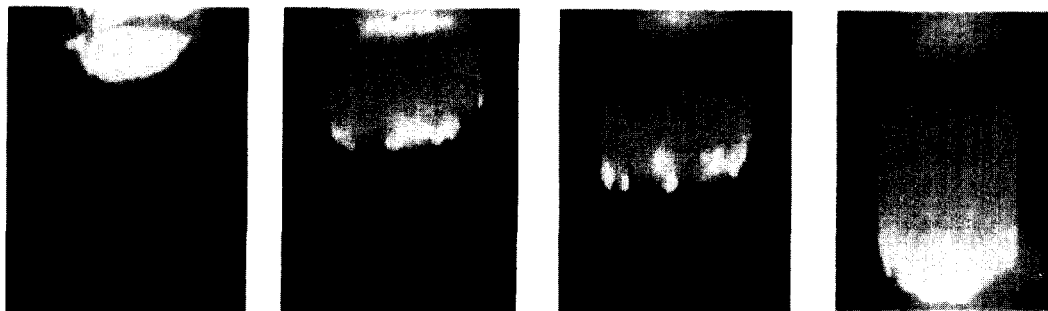
여기서 내부의 생성 열 q̇ (kcal/sec)는 반응이 일어날 경우 시료 내부에서 단위 시간당 질량 당 발생하는 내부 에너지이므로 단위질량 당 생성되는 열 Q (kcal/kg)과 반응속도 φ (1/sec)의 곱으로 변형할 수 있다. 생성열 Q는 물질이 반응할 경우 생성되는 반응열과 같고, 반응면상의 온도분포가 균일하다고 한다면 반응속도는 일반적으로 Arrhenius 형태가 적용되는 반응속도식 (rate of reaction, φ)을 이용할 수 있는데, 이 식은 온도 (T)와 변환률 (conversion, η)의 함수로 식 (5)와 같이 이루어진다.

$\phi(T, \eta) = k_0 e^{(-\frac{E}{RT})} (1-\eta)^n \quad (5)$

- k_0 : 반응상수
- n : 반응 차수
- η : 변환률
- E : 활성화 에너지 (kcal)
- R : 기체상수 (kcal/mol · k)

식 (5)를 식 (4)에 대입하여 정리하면 다음과 같다.

$k \frac{\partial T^2}{\partial x^2} + Q\rho\phi(T, \eta) = \rho c \frac{\partial T}{\partial t} \quad (6)$



(a) Ignition (b) Propagation (c) Completion

Fig. 1. Schema of SHS.

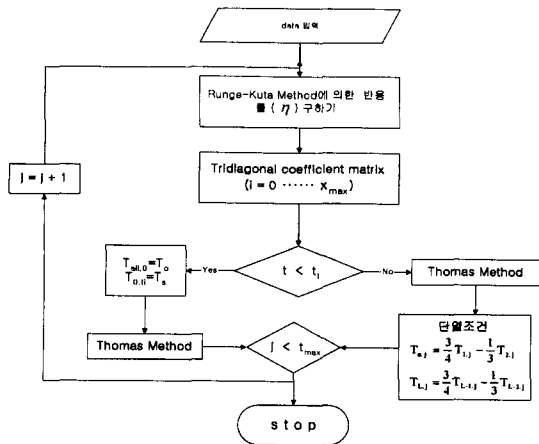


Fig. 2. Mathematical analysis algorithm

여기서 반응속도 식은 식 (7) 과 같이 시간 (t) 에 따른 반응 물질의 변환률의 변화로도 나타낼 수 있다.

$$\frac{d\eta}{dt} = k_0 e^{(-\frac{E}{RT})} (1-\eta)^n \quad (7)$$

그러므로 반응물이나 생성물의 열적, 물리적인 성질이 온도 변화에 크게 민감하지 않을 때, 대류와 복사 에 대한 열손실이 무시할 수 있을 만큼 작다는 가정하에 반응 선 단면에서의 온도분포에 대한 지배방정식 (8) 을 만족할 수 있다.

$$k \frac{\partial T^2}{\partial x^2} + Q_0 k_0 (1-\eta)^n e^{(-\frac{E}{RT})} = \rho c \frac{\partial T}{\partial t} \quad (8)$$

위의 지배 방정식의 초기조건과 경계조건을 다음과 같다.

$$T = \begin{cases} T = T_s, & x=0 \quad t \leq t_i \\ T = T_0, & x>0 \quad t=0 \end{cases} \quad (9)$$

$$\frac{\partial T}{\partial x} = 0 \quad \begin{cases} x=0 \quad t > t_i \\ x=L \quad \text{for all } t \end{cases} \quad (10)$$

시료의 전체길이 x=L, 점화시간 t_i, 시료의 초기온도 T₀, 점화 온도 T_s, 모든 경계에서는 열의 공급은 반응열만이 존재하므로 단열조건이 되어 heat flux, q_s는

$$q_s = \partial T / \partial x |_{s=0} = 0 \quad (11)$$

이 된다.

2.2. 수치해석

온도 (T) 는 두 독립변수 시간 (t) 과 위치 (x) 의 함수이므로 이 편미분 방정식에 유한 차분법을 적용하고 (Crank-Nicolson 법) 차분화 하여 행렬식으로 변환하고, Thomas method를 이용하여 시간과 위치에 따른 온도분포를 구할 수 있다.

또한 식 (7) 에서 변환률은 시간과 온도에 관한 함수이므로 상수로 취급될 수 없다. 따라서 식 (12) - (13) 의 Runge-Kutta 법을 이용하여 구한 변환률을 식 (7) 에 대입 하였다.

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = k_0 (1-\eta)^n \exp \left(-\frac{E}{RT_{i,j}} \right) = f(\eta, t) \quad (12)$$

$$\eta_{i+1,j} = \eta_{i,j} + \frac{\Delta t}{6} (k_1 + k_2 + k_3 + k_4) \quad (13)$$

$$\begin{aligned} k_1 &= f(t, \eta_i) \\ k_2 &= f(t_i + 1/2 \Delta t, \eta_i + 1/2 k_1 \Delta t) \\ k_3 &= f(t_i + 1/2 \Delta t, \eta_i + 1/2 k_2 \Delta t) \\ k_4 &= f(t_i + \Delta t, \eta_i + k_3 \Delta t) \end{aligned}$$

다음의 그림 2는 수치해석을 위한 순서도를 나타낸 것이다.

수치해석을 위하여 각 시료의 활성화 에너지 (E*), 반응열 (Q), 열전도도 (K), 열용량 (C) 등의 열역학적 자료가 필요하다.

2.3. 반응열 (Q)

외부와 열적으로 차단된 단열반응에 있어서 반응 생성물의 온도변화에 기여하는 것은 반응열, Q 뿐이므로 초기 온도 T₀에서의 반응 엔탈피, ΔH_{T₀}와 같다. 따라서 자체 반응열에 의하여 도달할 수 있는 반응 최고온도, 즉 단열온도, T_{ad}와 생성물의 열용량, C_p(z)을 안다면 반응열 (Q)도 다음 식 (14)와 같이 구해질 수 있다.

$$Q = -\Delta H_{T_0} = \int_{T_0}^{T_{ad}} C_p(Z) dT \quad (14)$$

표 1과 표 2는 열역학적 자료로부터 구한 MoSi₂와 WSi₂의 열전도도와 열용량을 나타내었다.

화합물의 열전도도 (K_{eff})는 각각의 원소 Mo, W, Si₂의 열전도도 (K_m)와 공기의 열전도도 (K_g) 그리고 공극률 (φ)을 토대로 식 (15)에 대입하여 온도 800K-1000K에 해당하는 열전도도를 사용하였다.

$$K_{eff} = k_g \left[\frac{1 + \frac{k_m}{k_g} - (1-\phi)}{1 - \frac{k_m}{k_g}} \right] \quad (15)$$

Table 1. Thermal conductivity of solids

	K _m (M)	K _m (Si)	K _m (W)	K _g	φ	(1-Z)Mo + ZW + 2Si K _m	thermal conductivity (K _{eff}) (W/m.K)
Z=0.0	105.0	31.2	115	0.0773	0.2	72	17.2
Z=1.0	105.0	31.2	115	0.0773	0.2	95	9.7

Table 2. Heat capacity of solids.⁹⁾

Compound	Heat capacity of solid (kcal kmol ⁻¹ K ⁻¹) C _p = A + BT + CT ⁻²		
	A	B	C
MoSi ₂	16.212	2.861 × 10 ⁻³	-1.57 × 10 ⁻⁵
WSi ₂	16.212	2.639 × 10 ⁻³	-1.45 × 10 ⁻⁵

Table 3. The adiabatic temperature and the reaction heat of (Mo_(1-z), W_z)Si₂

	Z=0.0	Z=0.1	Z=0.2	Z=0.3	Z=0.4	Z=0.5
T _{ad} (K)	1950	1900	1850	1810	1790	1700
Q(kJ/kg)	886	808	734	680	636	567

Table 4. The dimension of six cylindrical samples

	D(mm)	L(mm)
Z=0.0	25.2	21.4
Z=0.1	25.2	20.4
Z=0.2	25.2	19.9
Z=0.3	25.2	19.0
Z=0.4	25.2	18.2
Z=0.5	25.2	17.6

표 3은 W의 성분비 z의 변화에 따른 이론적 단열온도와 이론적인 반응열을 나타내었다.

3. 실험 방법

(Mo_(1-z), W_z)Si₂ 합성을 합성하기 위하여 Mo(Johson Matthey사, 99.9%, -325mesh), W(Cerac Co., 99.9%, -325mesh), Si(Cerac Co., 99.9%, 4-5 μ m) 금속분말을 사용하였다. 정해진 당량비대로 Mo, W과 Si 분말을 불밀을 이용하여 10시간동안 균일하게 혼합한 후, 약 30kg/cm²의 압력으로 가압하여 직경 25mm, 길이 16~22mm의 원통형 시편을 제조하였다. 특히, W의 함량에 따른 합성반응의 영향을 알아보기 위하여, W의 몰비(z)를 0에서 0.5까지 변화시키면서 조성을 조절한 다음, 균일하게 혼합하여 원통형 압분체를 표 4와 같은 크기로 제조하여 합성반응에 사용하였다.

합성반응은 시편을 자전고온 합성장치에 넣고, 장치 내 분위기를 진공 혹은 불활성 분위기(Ar)로 조절한다. 그리고 시편 상부에 설치한 텅스텐 코일을 가열하여 시편 상부를 점화시키는 방법으로 자전고온 반응을 시작하면 그림 1과 같은 합성반응이 진행된다.

시간에 따라 시편의 위치에 따른 온도분포를 측정하기 위하여 시편 중앙에 W-Rh열전대를 장착하여 온도변화를 측정하였다. 위의 합성실험은 생성물의 조직의 변화에 영향을 주는 단열반응온도를 알아보기 위하여 실시하였고, 또한 열전대가 측정한 시편의 온도 변화를 조사하여 실제 수치 해석의 거동과 비교하였다.

4. 실험 및 고찰

4.1. 활성화에너지(E*)

합성반응식의 지배방정식을 위한 차분법에 적용하기 위해서는 반응 속도식에 포함되어있는 활성화에너지(E*)를 구해야 한다. Novozhilov 및 Khaikin과 Merzhanov^{2,3)}는 열적으로 영향을 받는 부분에 비하여 반응면의 두께가 매우 좁다는 가정아래 실험적 연소반응 전달속도(v) 식 (16)을 만들었다.

$$v^2 = \frac{\sigma_n a c_p R k_0}{Q E^*} \exp\left(-\frac{E^*}{RT_{ad}}\right) \quad (16)$$

σ_n : 반응 차수에 의해 결정되는 상수
 a : 열확산 계수(K/(\sigma \cdot C_p), m²/sec)
 T_{ad} : 단열 반응 온도(K)
 k_0 : 반응 속도 상수

위 식에서 연소반응 전달속도(v)와 단열반응 온도(T_{ad})를 알 수 있으므로 활성화 에너지(E*)를 구할 수 있다. 연소반응 전달속도는 시료의 길이를 전체 반응시간으로 나누어 줌으로써 표현할 수 있고, 반응시간은 시료의 상단에서 하단까지 반응하는데 걸리는 시간과 같다.

표 5는 각 시료의 전체 반응시간을 측정함으로써 연소반응 전달속도를 산출한 것이다.

그림 3은 각 시료에 대해 산출된 활성화에너지를 나타내었다. 텅스텐(W)의 함량이 증가할수록 반응속도는 작아지

Table 5. The reaction velocity of (Mo_(1-z), W_z)Si₂

	Time(sec)	v(mm/s)
Z=0.0	10	2.14
Z=0.1	12	1.69
Z=0.2	12	1.65
Z=0.3	13	1.46
Z=0.4	12	1.53
Z=0.5	13	1.35

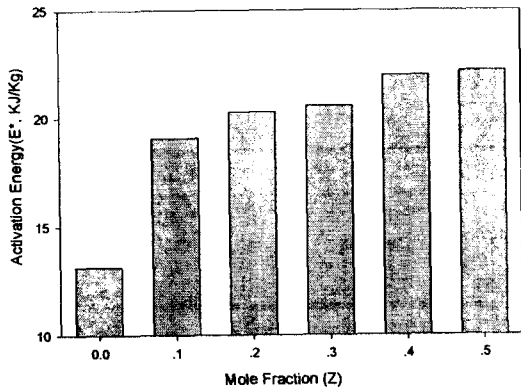


Fig. 3. The activation energy of six samples

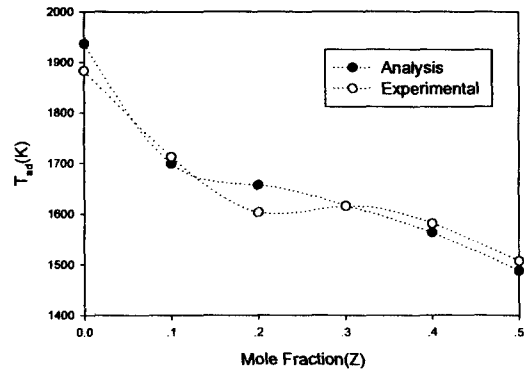


Fig. 6. The comparison of experimental and numerical result about six samples (initial temperature $T_0=298K$)

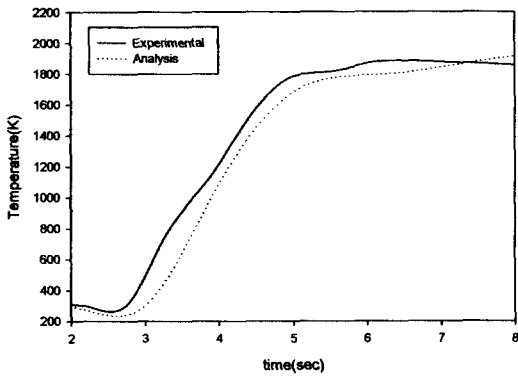


Fig. 4. The temperature profile at the center of the sample according to the reaction time ($z=0.0$)

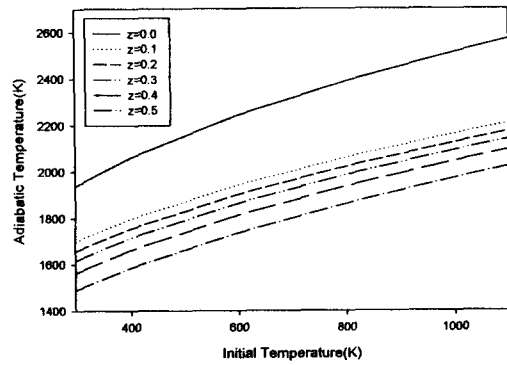


Fig. 7. The adiabatic temperature of six samples according to the change of the initial temperature

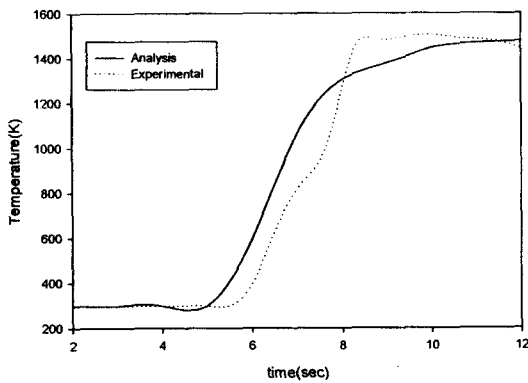


Fig. 5. The temperature profile at the center of the sample according to the reaction time ($z=0.5$)

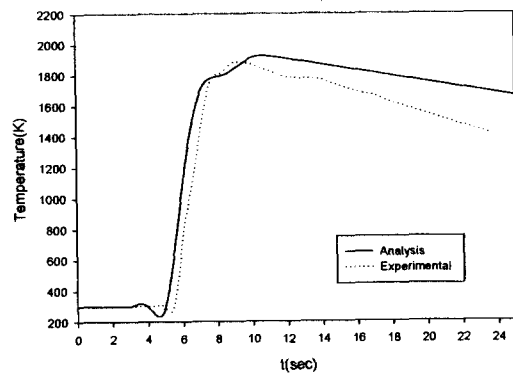


Fig. 8. The temperature profile considering heat loss after reaction ($z=0$)

는 반면 활성화 에너지는 증가함을 알 수 있다.

그림 4와 그림 5는 $z=0$ 과 $z=0.5$ 인 시료에 대하여 초기 온도 (T_0)가 298K이고, 점화온도 (T_c)가 1300K일 때 시편 중심에서 W-Rh 열전대가 측정 한 온도변화와 수치해석을 통한 중심에서의 온도변화를 나타낸 것이다. 반응 선단면이 열전대 근처에 도달할 때 온도가 급속도로 증가하여 반응의 최고 온도에 도달함을 알 수 있고, 시료의 성분에 따라 최고 반응온도와 도달 시간이 달라짐을 알 수 있다.

그림 6은 텅스텐(W)의 첨가량에 따른 시료의 최고 반응 온도를 알아보기 위한 것이다. 몰비 $z=0$ 에서 $z=0.5$ 의 6

개의 시편을 위와 같은 실험을 실시하여 얻어낸 반응온도 (단열온도, T_{ad})와 6개 시편의 수치해석을 통해 수행된 반응 온도를 비교하였다. 성분 z 의 값이 점점 증가할수록 T_{ad} 는 감소하는 경향을 보인다. 이것은 텅스텐이 첨가될수록 시료의 강도는 증가하지만 생성 엔탈피가 감소하고, 열용량이 대체적으로 감소하는 경향을 보이기 때문이라 사료된다.

그림 7은 시료의 초기온도변화가 단열반응온도에 어떠한 영향을 주는지 알아보기 위한 것이다. 각 시편에 대하여 초기온도를 298K에서 1100K까지 변화 시킨 후 수치해석을 통하여 단열 반응온도를 예측하였다. 초기온도를 변화 시켜

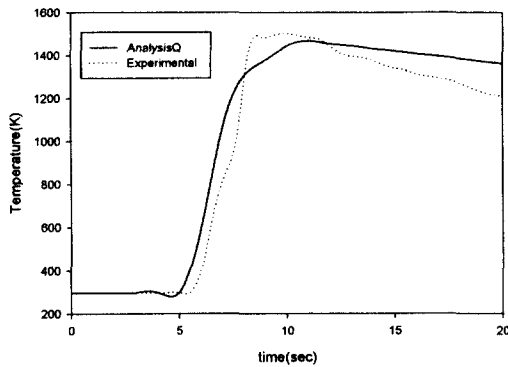


Fig. 9. The temperature profile considering heat loss after reaction. ($z=0.5$)

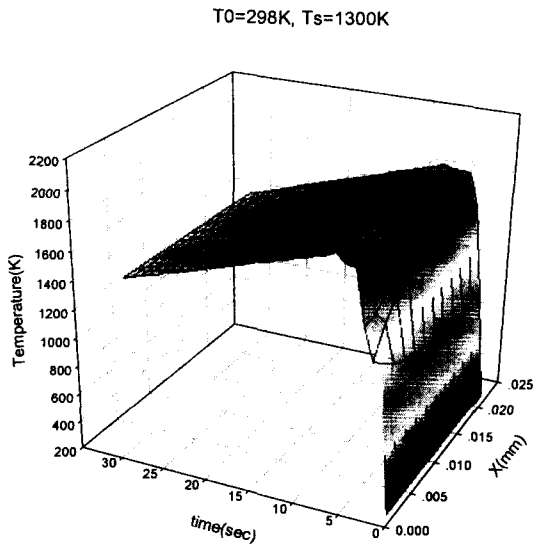


Fig. 10. The temperature profile of the time and position ($z=0.0$)

증으로써 반응온도는 전체적으로 상승함을 알 수 있다. 이러한 초기온도의 변화는 시편의 예열로 설명이 가능하며 이러한 예열은 연소 반응온도를 증가 시켜줌으로써 연소속도를 증가 시킨다. 그리고 단열반응 온도가 낮아 정상반응이 어려운 물질에 대해서 효과적으로 적용시킬 수 있는 장점이 있다.

그림 8과 그림 9는 반응 종료 후 열손실을 고려한 온도 변화 그래프이다. 반응이 종료하고 난 후 반응열은 사라지고 대류에 의한 열손실만을 가정하였다. 그림 7과 그림 8은 반응 종료 후 자전고온합성 반응 지배 방정식 (4)에서 반응열 \dot{q} 은 사라지고 대류에 의한 열 (Q_{conv}) 이 식의 오른쪽 항에 대입되어 해석한 온도분포다. 실선은 실험 중 열전대가 측정한 시편 중심에서의 온도변화 곡선이고, 점선은 $T_0=298K$, $t_r=2$ 그리고 점화온도 T_r 를 1300K로 가정하여 해석한 곡선이다. 반응이 종료된 후 시료 자체에 존재하던 열 (Q_{conv}) 이 일정하게 감소한다는 가정 아래 반응 종료 시간을 약 10초로 가정하였다. 반응 최고 온도에 도달된 후 반응이 종료 (10초후) 되면 시료의 온도가 감소됨을 알 수

있다.

그림 10은 시편의 위치를 10개로 나누어 각 위치와 시간에 따른 온도변화를 예측하였다. 반응조건은 그림 7에서의 조건과 같고, 반응 종료 후 시간이 지남에 따라 시편 x축의 온도는 일정해지면서 전체적인 온도는 감소하는 경향을 볼 수 있다.

위의 실험 결과로 텅스텐의 물비가 증가할수록 반응열의 감소와 열용량의 감소로 반응온도는 낮아짐을 알 수 있었다. 또한 시료의 초기온도는 반응온도를 결정하는 중요한 인자로서 합성 반응온도가 높아야 하는 물질에 대하여 예열의 형태로 적용시킬 수 있었다.

일반적으로 반응온도를 증가 시키면 합성된 시편의 적분 강도 값이 증가하고 상당량의 기공이 줄어든 단일상의 물질을 만들 수 있다고 보고되고 있다.⁹⁾ 이규화 몰리브덴-텅스텐 화합물은 X-Ray 분석 결과 $z=0.5$ 일 경우 미반응 시료가 가장 적어 안정적인 화합물을 제조할 수 있었고, 이 경우 반응온도가 1900K 이상이 되어야 단상의 $(Mo,W)Si_2$ 을 만들 수 있다고 알려져 있다.⁹⁾ 그러므로 강도가 우수한 이규화 몰리브덴-텅스텐 화합물을 만들기 위해서는 약 800-900K까지의 예열이 필요함을 알 수 있다.

5. 결 론

$(Mo,W)Si_2$ 를 합성하기 위한 자전 고온 합성 반응의 수학적 모델링을 제시하였고 그 결과는 다음과 같다.

1) 자전 고온 합성 반응법을 (SHS)을 이용하여 $(Mo,W)Si_2$ 를 합성하였다. 실험결과 $z=0.0$ 인 시료에서 반응온도가 1883K로 가장 높은 반응온도를 보였고 텅스텐의 함량이 증가하면서 반응온도가 작아졌으며, 각각의 시료의 반응시간은 약 10~13초 사이에서 종료되었다.

2) 자전 고온 합성의 합성반응 모델링을 통하여 반응온도분포를 예측하였고, 반응 선단면이 열전대를 통과할 때 급격한 온도상승이 존재 하였으며 이를 단열반응 온도라 간주하였다. 이러한 예측 온도분포곡선과 실험을 통해 측정된 반응온도분포 곡선이 유사한 거동을 보였다.

3) 수치해석 결과 텅스텐 (W)의 첨가량이 증가함에 따라서 단열반응온도가 감소하였고, 각각의 시료에서 실험적으로 측정된 반응온도와 유사한 결과를 나타내었다. 이는 반응속도, 열용량, 열전도도등이 텅스텐의 함량이 증가함에 따라 감소하기 때문이라 사료된다.

4) 수치해석결과 시료를 예열 할 경우 각각의 반응온도는 증가하는 경향을 나타냈고, $z=0.5$ 인 시료에 대하여 반응온도가 1900k 이상이 되기 위해서는 약 800K-900K의 예열이 필요하였다.

참 고 문 헌

1. B.W. Novozhilov, Ibid., 144, 1328-30 (1962).
2. J.F. Crider, Ceram. Eng. Sci. Proc., 3 [9-10] 519-28 (1982).
3. ZUHAIR A. MUNIR, Ceramic Bulletin, vol. 67. No. 2 (1988).

4. B.W. Novozhilov, Dokl.Akad. Nauk SSSR (phys. Chem), **131**, 1400-03 (1960).
5. F. Booth, Trans, Farad. Soc., **49**, 272-81 (1953).
6. Alexander G. Merzhanov, Pure & Appl. Chem., vol. **62**, No. 5, pp. 861-875 (1990).
7. B.I. Khaikin and A.G. Merzhanov, Fizika Goreniya I Vzryva, vol. **2**, No. 3, pp. 36-46 (1966).
8. A.P. ALDUSHIN, Combustion and Flame **42** : 1-6 (1981).
9. J. Subrahmanyam and R. Mohan Rao, Material Science and Engineering, **A183**, 205-210 (1994).
10. Y. ZELDOVICH, Combustion and Flame **39**, 219-224 (1980).