

# SHS 공정의 기술현황



한 유 동

(제조야금실 선임연구원)

- '79. 2 서울대학교 공과대학 요업공학과 (학사)
- '81. 2 한국과학기술원 재료공학과 (석사)
- '85. 11-'90. 6 미국 Polytechnic Univ.  
재료공학과 (박사)
- '81. 3-현재 한국기계연구소 제조야금실



배 종 수

(제조야금실 선임연구원)

- '75. 2 서울대학교 공과대학 재료공학과 (학사)
- '86. 2 한국과학기술원 재료공학과 (석사)
- '78. 2-'80. 1 삼미종합특수강(주)
- '80. 2-현재 한국기계연구소 제조야금실

## 1. 서 론

SHS(Self-propagating High temperature Synthesis)공정은 화학반응시 발생하는 발열을 이용하여 생성물을 합성하는 기술로 combustion synthesis 혹은 solid flame synthesis라고도 불리운다. 이 방법은 원료분말이 혼합된 상태에서 텅스텐 필라멘트등과 같은 발열체에 의해 시작된 점화반응이 연쇄적으로 전파되면서 진행된다. SHS공정에 의해서 carbide, boride, silicide등의 세라믹제품과 금속간화합물을 합성할 수 있다. 현재 일반적으로 사용되고 있는 세라믹분말의 합성방법은 1500°C 이상의 고온에서 20시간 이상 유지하여야 한다. 그러나 SHS공정에 의해서는 자체적으로 발생하는 발열을 이용하므로 분말의 합성에 필요한 에너지 소비가 매우 적다. 또한 합성반응이 0.1~20cm/sec의 빠른속도로 진행되어 종래의 방법과는 비교가 되지 않을 정도로 생산성이 높다. SHS공정을 이용한 경우에는 간단한 반응로에서 합성을 할 수 있어 초기의 산업화에 필요한 설비투자비가 저렴하고 생산원가를 절감할 수 있다.

SHS공정은 1960년대에 소련의 Merzhanov와 Borovinskaya에 의해서 처음으로 개발되었다. 소련에서는 SHS공정에 관련된 분야에 대해 전문적으로 연구를 하고있는 ISMAN(Institute of Structural Macrokinetics)을 중심으로하여 20여군데 연구소 및 대학에서 연구가 진행중이다. SHS공정에 관련된 연구에 종사하는 소련의 과학자는 2,000명 정도라고 알려지고 있다. SHS공정에 의해 합성된 화합물은 300여 종류이며 소련에서는 carbide, nitride등의 분말이 이미 실용화되어 생산되고 있다. 미국에서는 1980년대에 국립연구소 및 대학에서

SHS공정에 대한 이론적연구를 중심으로 연구가 진행되고 있으며 Ceramtec, Inland steel등의 업체에서도 연구가 진행되고 있다. 일본에서는 미국과 비슷한 시기에 연구가 시작되었으며 일부 제품은 이미 실용화되어 있다. 일본에서는 1990년 1월 미국-일본 공동으로 SHS공정에 대한 workshop이 개최되었다. 또한 SHS공정에 대한 제1회 국제 symposium이 1991년 9월 소련의 Alma Ata에서 개최되었으며 1993년에는 미국에서 제2회 symposium이 개최될 예정이다. 이와같이 선진국에서는 SHS공정에 대한 관심이 증가하는 상황이다. 국내에서는 5년전부터 연구소 및 대학에서 SHS공정에 대한 연구가 시작되었다. 한국기계연구소에서는 SHS공정의 국내 실용화를 목표로하여 소련의 ISMAN과 한·소국제공동연구를 수행하고 있다. 소련과의 국제공동연구에 의해 그동안 알려지지 않았던 소련의 첨단기술에 대한 이해가 가능하고 국내 관련업체에 기술을 이전하여 소재산업의 발전에 기여할 수 있으리라 기대된다.

본고에서는 SHS공정에 대한 소개, 소련 및 선진국의 기술개발 현황, 한·소과제의 내용등에 대해 설명하고자 한다.

## 2. SHS공정의 소개

### 2.1. SHS공정의 개요

SHS공정에 의해 합성 가능한 재료는 carbide, nitride, boride, silicide등 국내 산업의 발전에 중요한 역할을 하는 첨단소재들이다. SHS공정에 의해서 합성된 화합물은 300여종류로 보고되고 있으며 대표적인 화합물을 표1에 나타내었다. 이와같은 화합물은 고온에서 강도가 우수하고 경도가 높아 고온재료, 절삭공구 및 연마재로 널리 사용되고 있다. SHS공정은 분말 형태의 미반응물을 일정한 화학성분 비율로 혼합하여 성형한 후에 반응과정을 거쳐 화합물이 합성된다. 혼합된 분말은 프레스에 의해 가압하여 성형을 하는

표 1) SHS공정에 의해 합성가능한 화합물 및 단일반응온도(K)

Borides	TiB <sub>2</sub> (3190), ZrB <sub>2</sub> (3310), NbB <sub>2</sub> (2400), TaB <sub>2</sub> (3370), MoB <sub>2</sub> (1800), LaB <sub>6</sub> (2800), HfB <sub>2</sub> , CrB, VB.
Carbides	TiC(3210), HfC(3900), B <sub>4</sub> C(1000), Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub> (1200), TaC(2700), SiC(1800). WC(1000), ZrC(3400), NbC(2800), Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> .
Carbonitrides	TiC-TiN, NbC-NbN, TaC-TaN.
Nitrides	TiN(4900), ZrN(4900), BN(3700), AlN(2900), Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (4300), TaN(3360), HfN(5100), NbN(3500), VN(3500), LaN(2500)
Hydrides	TiH <sub>2</sub> (1025), ZrH <sub>2</sub> (1325), PrH <sub>2</sub> (1540)
Oxides	PbMoO <sub>3</sub> (1600), PbWO <sub>4</sub> (2000), BaSiO <sub>3</sub> (3700), BaTiO <sub>3</sub> (3700), PbTiO <sub>3</sub> (2800), MnTiO <sub>3</sub> (2700), MnSiO <sub>3</sub> (2400)
Silicides	MoSi <sub>2</sub> (1900), Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> (2900), Zr <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> (2800), Nb <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> (3340), NbSi <sub>2</sub> (1900), TaSi <sub>2</sub> (1800), ZrSi <sub>2</sub> , WSi <sub>2</sub> (1500), V <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> (2260).
Intermetallics	NiAl(1911), CoAl(1901), TiAl(1654), CuAl(899), ZrAl <sub>2</sub> (1918), TiNi(1552), TiFe(1110), PtAl(2579), PdAl(2271)
Chalcogenides	MoS <sub>2</sub> , TaSe <sub>2</sub> , NbS <sub>2</sub> , WSe <sub>2</sub> .
Cemented carbides	TiC-Ni, TiC-(Ni, Mo), WC-Co, Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> -(Ni, Mo).
Composites	TiC-TiB <sub>2</sub> , TiB <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , B <sub>4</sub> C-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiN-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MoSi <sub>2</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3300), MoB+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (4000), Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (6500), 6VN+5Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (4800), TiC+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2300).

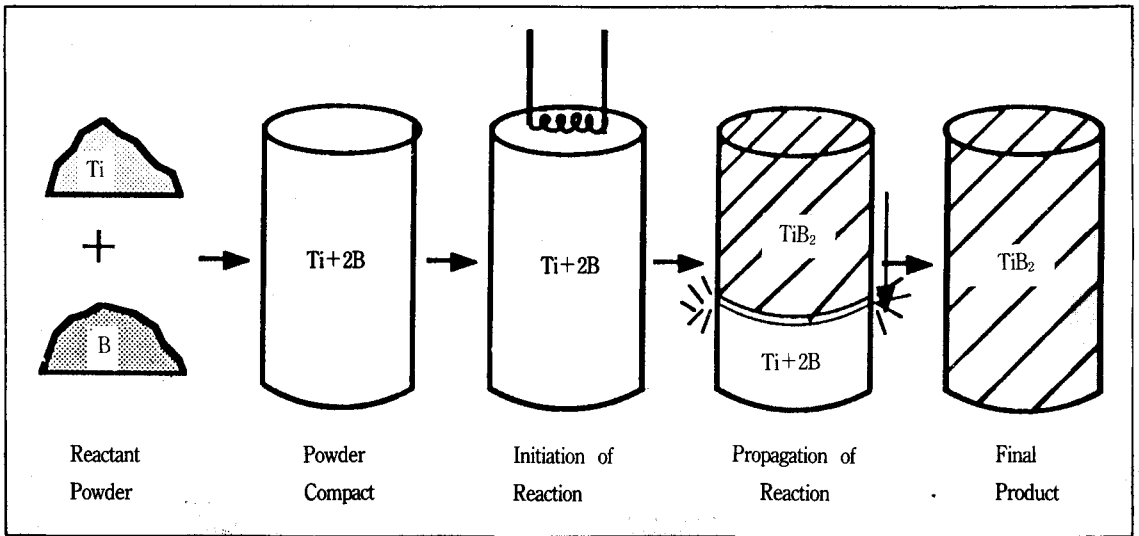


그림1) SHS공정의 개요도

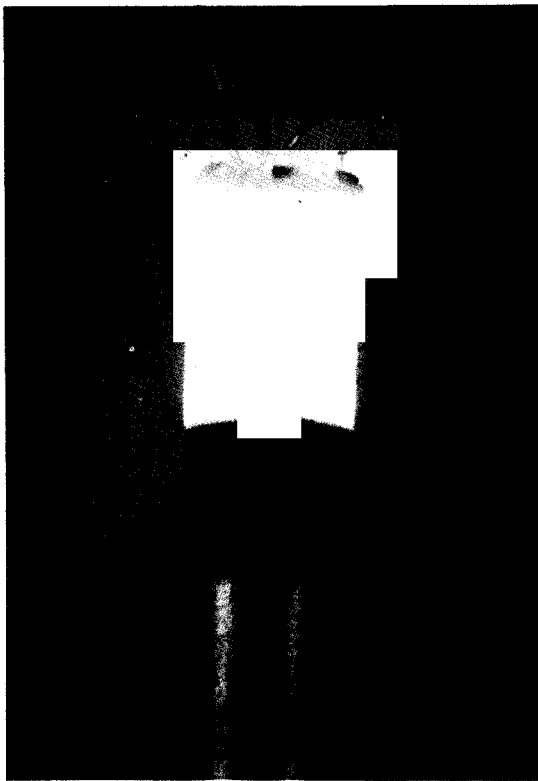


그림2) SHS공정에 의해 합성이 진행되는 모습

것이 일반적인 방법이고, graphite도가나에 손으로 다져서 사용하기도 한다. SHS공정에는 원료분말

혼합체 사이의 반응외에 가스와의 반응에 의해 화합물을 합성하기도 한다. 표1의 화합물 중에서 nitride, hydride, oxide등은 원료분말과 질소, 수소, 산소가스와의 반응에 의해 화합물이 합성된다. 이러한 가스를 이용한 SHS공정은 carbide와 nitride의 복합체인 carbonitride를 쉽게 합성할 수 있는 장점이 있다. 그림1에  $TiB_2$  화합물 합성에 대한 SHS공정의 개요도를 나타내었다. 원료분말의 혼합체에 텅스텐 필라멘트등으로 점화를 시켜주면 순간적으로 합성이 시작되어 연소반응이 혼합체에 전파된다. SHS공정의 반응속도는  $0.1\sim 20\text{cm/sec}$ 로 매우 빨라서 짧은 시간내에 화합물이 합성된다. SHS공정에 의해 화합물이 합성되는 모습을 그림2에 나타내었다. SHS공정의 반응과정에는 화합물의 합성에 의한 발열에 의해 온도가 상승된다. 외부로의 열손실이 없다고 가정했을때 화합물의 최고 온도를 단열반응온도(adiabatic temperature)라고 한다. 표1에 대표적인 화합물의 단열반응온도를 화합물과 함께 나타내었다. 이러한 단열반응온도는 최고  $4000^\circ\text{C}$ 까지 나타나고 있으며, 높은 온도에 의해서 원재료분말에 흡착되어 있는 불순물이 쉽게 제거되어 순도가 높은 화합물을 합성할 수 있다. 또한 단열반응온도가 화합물의 용융온도보다 높아 SHS반응 과정에서 화합물이 액상으로 존재하기도 한다. SHS공정에 일반적으로 사용되는

조건을 정리하여 표2에 나타내었다.

SHS공정은 발열체에 의한 점화에 의해 합성이 진행되어 종래의 고온 furnace에 의한 합성방법에 비교하여 많은 에너지가 절약되고, SHS반응속도가 빨라서 생산성이 높은 장점이 있다. 그러나 반응이 점화에 의해 시작된 후 제어하기가 어렵고, 화합물의 밀도가 낮은 단점이 있다. SHS공정의 반응 온도, 속도를 조절하기 위해서 혼합 원료분말의 조성을 변화시키고, 원료분말크기 및 성형압등을 조절 한다. SHS공정에 의한 합성물의 밀도를 높이기 위해서 열간등압성형기(Hot Isostatic Press)와 같은 압력용기 내에서 SHS반응을 진행시켜 고압의 가스에 의해 성형하는 방법이 연구되고 있다. 그 외에 SHS합성물을 열간가공에 의해 밀도를 높이는 방법도 소련에서 개발되어 있다. SHS밀도화 기술에 대해서는 다음장에 설명하기로 한다.

표 2) SHS공정의 주요변수

반응온도	1500~4000°C
반응속도	0.1~20cm/sec
반응부의 두께	0.1~5.0mm
발열속도	1000~1,000,000°C/sec
반응유지 시간	0.05~4.0sec
반응물의 입자크기	0.1~200µm
반응물 성형체 직경	5~20mm
반응물 성형체 밀도	40~80%
화합물의 순도	99.2%~99.9%

2.2. SHS공정의 이론적 고찰

SHS공정에 의해서 합성되는 화합물은 원료 상태의 미반응물에 비해 열역학적으로 안정한 상태이다. 원료분말 혼합체와 화합물의 온도에 대한 enthalpy변화를 살펴보면 SHS공정에 대한 열역학적 이해가 가능하다. Ti과 C이 반응하여 TiC가 합성되는 경우 enthalpy변화를 그림3에 나타내었다. 원료물질인 Ti과 C은 TiC에 비해 enthalpy가 높아 TiC가 합성되면서 enthalpy차이에 해당되는 에너지가 발열된다. 이러한 발열에 의해 화합물의 온

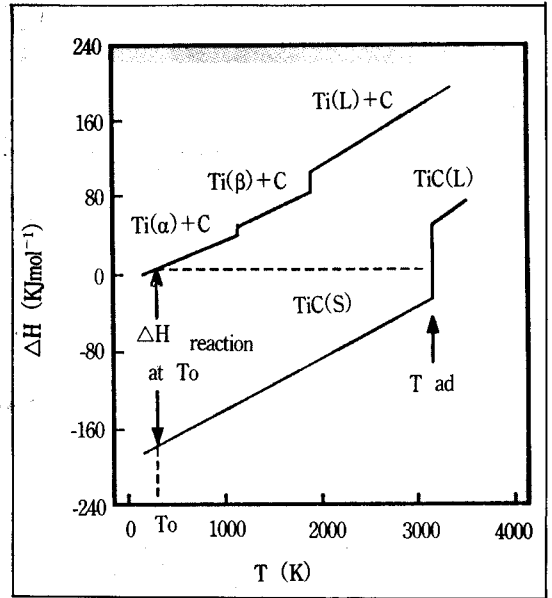


그림3) (Ti+C)혼합체 및 TiC 화합물의 enthalpy 변화 곡선

도가 상승되며, 단일반응온도는 그림3의 enthalpy 변화 곡선에서 이론적으로 계산할 수 있다. 그러나 SHS공정 중에 실제로 관찰되는 화합물의 최고 온도는 외부로의 열손실등에 의해 단일반응온도보다 낮아진다. SHS공정에서 원료분말의 종류에 따라 단일반응온도가 낮은 경우에는 SHS반응이 연쇄적으로 진행되지 않고 시편의 중간에서 소멸되는 경우도 있다. 실험실적으로 단일반응온도가 1500°C이하 일때는 SHS반응이 연쇄적으로 진행되기 어렵다고 알려져 있다. 단일반응온도가 낮은 경우에는 반응을 연쇄적으로 지속시키기 위해서 예열을 하면 반응이 끝까지 진행된다. 표1의 화합물 중에서 금속간화합물은 발열량이 작아 SHS반응이 연쇄적으로 진행되기 어렵다. 이러한 경우에는 원료 분말 혼합체를 반응이 시작되는 온도까지 천천히 가열하여 화합물을 합성하는 thermal explosion 방법이 사용되기도 한다. Thermal explosion 방법은 SHS공정에서 나타나는 연소파의 진행이 관찰되지 않고 원료 분말 혼합체에서 전체적으로 반응이 일어난다.

소련의 과학자들은 SHS반응에 대한 이론적 해석을 하고, 반응을 제어하기 위해서 SHS공정의

반응속도에 대해 연구를 진행하였다. Strunina 등은 SHS반응과정에서 발생된 발열과 외부로의 열손실에 대한 열평형을 고려하여 식(1)과 같은 이론식을 제시하였다.

$$C_p \rho \frac{dT}{dt} = K \frac{\partial^2 T}{\partial X^2} + \rho Q(1-\eta)^n K_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) - q(T-T_0) - \frac{2\epsilon\sigma_0}{r}(T^4 - T_0^4) \quad (1)$$

식(1)에서  $C_p$ 는 화합물의 열용량,  $\rho$ 는 밀도,  $K$ 는 열전도도,  $Q$ 는 반응열,  $\eta$ 는 반응분율(reacted fraction),  $n$ 는 반응차수,  $E$ 는 활성화에너지,  $q$ 는 열손실계수,  $\epsilon$ 는 방열계수,  $\sigma_0$ 는 Stefan-Boltzman 상수,  $r$ 은 시편의 크기를 나타낸다. Merzhanov 등은 SHS반응에서 반응물과 생성물의 열전도는 적고, 대류 및 복사에 의한 열손실은 무시할 정도로 적다는 가정하에 반응속도를 식(2)와 같이 제안하였다.

$$V^2 = f(n) \frac{a C_p (T_{ad})^2}{QE} K_0 \exp\left(-\frac{E}{RT_{ad}}\right) \quad (2)$$

식(2)에서  $V$ 는 반응속도,  $f(n)$ 은 반응차수에 의해 결정되는 상수이며,  $a$ 는 열확산계수이다. 식(2)의 반응속도는 SHS반응이 균일하게 진행된다는 가정에서 제시되었으며, 반응물의 입자크기, 분포 등에 대해서는 고려되지 않았다. Hardt와 Phung는 반응물의 입자크기 및 화학성분을 고려하여 식(3)과 같은 SHS반응속도를 제시하였다.

$$V^2 = \frac{2K}{d^2 C_p S} D_0 \exp\left(-\frac{E}{RT_{ad}}\right) \quad (3)$$

식(3)에서  $d$ 와  $S$ 는 반응물의 입자크기 및 화학양론비(stoichiometric ratio)이며,  $D_0$ 는 확산계수,  $K$ 는 상수이다. 그러나 이와같은 이론식들은 SHS반응에서 발열량이 큰 경우 액상이 존재하고, 반응물에 존재하는 기공에 의해 균질성이 결여되어 실제의 현상과 잘 일치하지 않고 있다.

SHS공정에서 나타나는 연소반응은 정상연소와 비정상연소로 구분된다. 정상연소는 연소파가 일정한 속도로 진행되는 경우이며, 비정상연소는 연소속도가 시간에 따라 변화하는 진동연소(oscillatory combustion), 연소파가 나선형으로 전파하는 나선연소(spin combustion), 또는 시편의 표면에서만 반응이 진행되는 표면연소(surface combustion)등으로 구분된다. 비정상 연소반응에서는 미반응 원료물질이 남아있게 되고, 연소파의 진행 방향에 따라 화합물과 미반응물이 교대로 존재하는 층상구조를 갖게된다. SHS반응이 정상연소에서 비정상연소로 변화하는 이유는 열역학적 및 반응속도론적으로 설명될 수 있다. 열역학적으로는 발열반응의 양이 감소하는데 기인하고 있으며, 반응속도론적으로는 원료분말의 표면에 존재하는 산화물 피막에 의해 반응이 저지된다. Shkadinskii 등은 단열반응온도, 발열량등을 고려하여 수치해석법에 의해 정상연소와 비정상연소를 구분할 수 있는 파라메타  $\alpha$ 를 아래와 같이 구하였다.

$$\alpha = \frac{RT_{ad}}{E} \left( 9.1 \frac{C_p T_{ad}}{Q} - 2.5 \right) \quad (4)$$

식(4)에서  $\alpha \leq 1$ 이면 정상연소반응이 일어나고  $\alpha < 1$ 이면 비정상연소반응이 발생된다고 알려지고 있다.

### 3. 국·내외 연구동향

#### 3.1. 소련의 연구동향

SHS공정은 1967년 소련의 Merzhanov와 Borovinskaya에 의해  $TiB_2$  화합물을 합성하면서 처음 개발되었다. 소련에서는 2000여명의 과학자가 SHS공정에 대해 연구를 계속하고 있으며, SHS공정에 의해 300여종의 화합물을 합성하였다. 소련에서는 1987년 Academy of Science 산하의 ISMAN(Institute of Structural Macrokinetics)을 설립하여 SHS공정에 대해 전문적으로 연구가 진행중이며, SHS공정의 실용화도 추진하고 있다. 이외에도 우크라이나, 카자흐공화국에 위치한 SHS Problem Institute, Kuibyshev대학등 20여곳에서 SHS공정에 대한 연구가 진행중이다. ISMAN에서는 SHS공정의 실용화를 위해 다음과 같은 5개 분야로 분류하여 연구, 개발을 진행중이다.

1) 분말제조

SHS공정에 의한 화합물 분말제조는 SHS공정에서 가장 간단한 분야이며, 소련에서 실용화되어 있다. 화합물 분말제조를 위해서 혼합된 원료분말을 반응로에서 점화하여 합성을 한다. 합성된 화합물은 기공이 많고, 화합물이 부분적으로 소결되어 있는 lump형태를 갖는다. 이러한 화합물은 milling에 의한 분쇄공정에 의해 최종적으로 분말로 제조된다. 소련에서 실용화되어 있는 분말은 carbide, nitride등이며 표3에 년간 생산량이 나타나 있다. TiC분말은 paste와 혼합된 상태에서 연마제로 사용되고 있으며 Mo합금등의 금속부품 연마에 우수한 특성을 나타내고 있다. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>분말은 소결과정을 거쳐 고온구조물에 사용되고 있으며, Nitri-

ded Ferroalloy는 금속재료의 용해과정에서 질소 첨가용으로 사용되고 있다. MoSi<sub>2</sub>분말은 고온발열체에 사용되고 있으며, SHS공정에 의해 합성된 MoSi<sub>2</sub>분말은 MoSi<sub>2</sub>발열체 제조의 30%를 차지하고 있다. 이외에도 소련에서는 연자성용 ferrite분말, AlN, BN 분말등이 생산되고 있다.

2) SHS고밀도화 기술

SHS고밀도화 기술은 SHS공정에 의한 화합물 합성과 동시에 밀도를 높이는 방법이다. SHS고밀도화 기술은 원료분말 상태에서 기공이 적은 최종부품을 짧은 시간내에 제조할 수 있는 장점이 있다. SHS고밀도화 기술은 압력용기를 사용하여 SHS반응과 동시에 고압가스에 의해 밀도를 높이는 방법과 SHS화합물을 프레스등에 의해 열간가공하는 방법으로 구분된다. ISMAN에서는 압력용기를 사용하여 BN, BN+SiO<sub>2</sub>, Sialon+SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>+SiC등의 고밀도 화합물을 제조하였다. 이러한 방법은 사용되는 가스의 압력이 최고 5000기압에 달하는 고압이어서 압력용기에 대한 특별한 주의가 필요하다. SHS반응 후에 열간가공하는 방법은 SHS반응에 의한 합성물이 상온으로 냉각되기 전에 기계적가압에 의해 밀도를 높이는 방법이다. ISMAN에서는 SHS반응물을 프레스에 의해 가압하는 SHS-pressing방법과 SHS반응물을 extrusion금형에 의해 밀도를 높이는 SHS-extrusion방

표 3) SHS공정에 의한 소련의 분말 생산량

SHS 화합물	생산량
TiC, TiN, Ti(CN)	300ton/yr
BN, B <sub>4</sub> C, TiB <sub>2</sub>	50ton/yr
AlN, Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> , MoS <sub>2</sub> , Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> -TiC	30ton/yr
MoSi <sub>2</sub>	50ton/yr
LiNbO <sub>3</sub>	10ton/yr
Ferrite	100ton/yr
Nitrided Ferroalloy	1000ton/yr

표 4) SHS-Pressing 방법에 의해 합성된 화합물의 특성

Alloy grade	Alloy phase	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Grain Size (μm)	Hardness (HRA)	Bending strength (MPa)	Recommended Applications
STIM 1B/3	TiC-TiB <sub>2</sub> -Ni	4.94	5-7	93.5	700-800	cutting tools
STIM 2	TiC-Ni	5.50	5-7	90.0	1000-1100	wear-resistant coatings
STIM 2A	TiC-Ni-Mo	6.40	1-2	87.0	1600-1800	die tools
STIM 3B/3	TiC-Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> -Ni	5.37	3-4	92.5	800-1000	cutting tools
STIM 3V	TiC-Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> -Fe	5.40	2-4	92.5	700-800	scale-resistant parts
STIM 4	TiB-TiB <sub>2</sub> -Ni	4.20	1-2	86.0	1200	termal-shock-resistant parts

법이 개발되어 있다. SHS-pressing 방법에 의해 개발된 재료의 특성을 표4에 나타내었다. 이러한 화합물은 강도가 높고 내마모 특성이 우수하여 roller, drawing die, 프레스부품, 질삭공구등에 이용할 수 있다. SHS-extrusion방법에 의해서는 rod형태의 부품을 제작하는데 적합하다. ISMAN에서는 SHS-extrusion방법을 이용하여 MoSi<sub>2</sub>발열체, 코팅용 전극봉의 제조기술을 개발하였으며, 산업화에 필요한 pilot설비도 갖추고 있다.

### 3) SHS야금기술

SHS반응에 의한 발열량이 높은 경우에는 반응된 화합물이 용해되어 액상으로 존재하게 된다. SHS공정에서 높은 반응열을 얻기 위해서는 Al, Mg금속등의 강한 산화력을 이용하는 Thermite반응이 사용된다. Thermite반응을 이용한 SHS야금기술에 의해서 Al, Mg의 산화물과 금속재료가 혼합된 복합재료 제조가 가능하며, 반응도중 액상으로 존재하는 요업재료와 금속재료를 비중차이에 의해 분리하면 성질이 서로 다른 재료를 동시에 제조할 수 있다. ISMAN에서는 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al, C등의 분말을 반응물로 사용하여 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>와 pink corundum을 제조하는 방법이 개발되어 있다.

SHS야금기술에서 Thermite반응을 금속강관의 내부에서 진행되도록 하여 요업재료와 금속재료가 층상으로 존재하는 복합체 tube제작이 가능하다. SHS반응과 함께 금속강관의 길이 방향을 축으로 회전시키면 액상으로 존재하는 요업재료와 금속재료는 원심력에 의해 분리되어 비중이 낮은 요업재료는 강관의 내면에 형성된다. 이러한 복합체 tube는 부식성이 강한 가스나 금속재료용융물 이송에 사용이 가능하며, 내면에 형성된 요업재료에 의해 부식 및 마모에 대한 저항성이 높다. ISMAN에서는 SHS-원심력을 이용하여 그림4와 같은 복합체 tube 및 세라믹 tube제조기술이 개발되어 있다.

### 4) 가스 전달에 의한 코팅기술

가스 전달 코팅기술은 반응물질인 가스가 시편의 표면에 존재하는 반응물과 SHS반응에 의해서 시편의 표면에 화합물이 합성되는 기술이다. 코

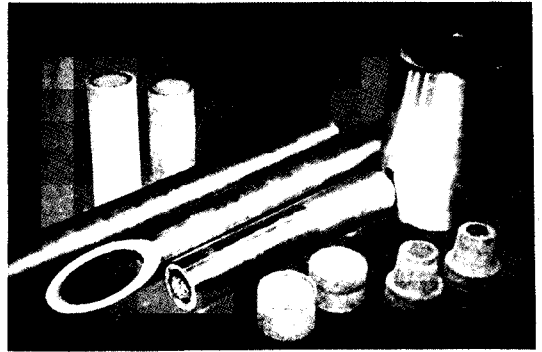


그림 4) SHS-원심력 방법에 의해 제조된 복합체 강관 및 세라믹 tube

팅층의 두께는 5~150 $\mu$ m이며, 코팅층의 조성은 두께 방향에 따라 경사를 갖고 변화한다. ISMAN에서는 가스 전달 코팅기술을 이용하여 WC질삭공구의 표면에 TiN을 코팅하는 기술을 개발하였다. WC질삭공구를 Ti분말에 매립한 후, 질소가스를 통과하여 Ti분말과 질소가스에 의한 SHS반응에 의해 TiN이 코팅된다. SHS반응에 의한 TiN의 합성과 함께 발생하는 발열에 의해 모재인 WC에서 C이 외부로 확산되어 모재와 TiN코팅층 사이에 Ti(CN)중간층이 형성된다. 가스 전달 코팅기술은 짧은 시간내에 코팅이 완료되며, 복잡한 형상의 시편에도 코팅을 할 수 있다. 또한 프레스의 금형과 같은 부피가 큰 시편에도 코팅이 가능한 장점이 있다. 그러나 가스 전달 코팅기술에 의한 코팅층에 일부 기공이 존재하며, 코팅층의 두께가 균일하지 않은 단점이 있어 실용화를 위해서는 더욱 노력이 필요하다.

### 5) SHS용접기술

SHS용접기술은 SHS반응에 의한 화합물이 용융되어 모재를 용접하는 방법이다. SHS반응물은 결합하고자 하는 모재사이에 위치하며, 반응물을 통전에 의해 가열하는 electro-heat explosion방법이 이용된다. SHS용접기술은 현재 사용되고 있는 일반적인 방법에 의해 용접이 어려운 TiC, 텅스텐, 몰리브덴등에 이용 가능하다. SHS용접기술은 같은 종류의 재료 혹은 상이한 재료 사이의 용접이 가능하다. SHS용접기술에 의한 용접부위의 강도는 일반강의 강도와 비슷하다고 알려져 있다.

표 5) 실용화 가능한 SHS분야 및 소련의 기술제공 방법

분 야	부 품 및 공 정	part delivery	license selling	joint venture	engineering study
Abrasive Materials	Abrasive powders of refractory material	○	○	○	
	Abrasive powders of titanium carbide and paste	○	○	○	
	Pink corundum	○	○	○	
	Magnetoabrasive powder	○	○	○	
Hard Alloys	Coarse-grain high-strength abrasive powder				○
	Powders of carbide, boride, nitride, carbonitride	○	○	○	○
	Cutting inserts of STIM group		○	○	○
	Hard-alloy parts (drawing blocks, press-dies, press rig)			○	○
	Large-size rollers for hot and cold rolling			○	○
Technical Ceramics	Supper-hard material "Boronite"	○	○	○	○
	Powder of boron, aluminum, and silicon nitrides, and boron and silicon carbides	○	○	○	
	Sialon powders			○	○
	High temperature insulators for vacuum furnace	○		○	○
	Ceramic crucibles for metal melting			○	○
Ferroalloys	Ceramic moulds for casting			○	○
	Ceramic pipe			○	○
	Nitrided ferroalloys ingots (Ferrovanadium, Ferrochromium, Ferroniobium, Ferroaluminum)	○	○	○	
	Master alloys from chromium nitride "Nitrochrom"	○	○	○	
	Boron-containing master alloy "Ferrotib"	○	○	○	
Heat-Resistant Material	Aluminum-containing master alloy			○	○
	Exothermic heat-resistant mixtures of "Termok" type	○	○	○	○
	Heat-resistant bricks			○	○
	Building tiles			○	○
Hard Surface Coating	Large-size building plates			○	○
	Intermetallic powders for gasothermic sputtering	○	○	○	○
	Composite and clad powders for gasothermic sputtering			○	○
	Electrodes for electric spark alloying and alloyed parts			○	○
	Electrodes for surfacing			○	○
Electronic Materials	Wear-resitant SHS surfacing		○	○	○
	Gas-transport SHS coating		○	○	○
	Molybdenum disilicide powders and high temperature heating elements	○	○	○	○
	Electroconducting lubricant and antifriction materials	○	○	○	○
	Gas absorbers for electrovacuum devices	○	○	○	○
	Ferrite powders	○	○	○	○
	Resistive pastes	○	○	○	○
	Oxide powder for single crystal growing	○	○	○	○
	Titanium diboride single crystals			○	○
	Chip substrate based on aluminum nitride			○	○
	Silica coating (film, low temperature process)			○	○
	Targets for magnetron sputtering based on molybdenum disilicide			○	○
Chemical Products	Yttrium based superconducting ceramics	○		○	○
	Bismuth based superconducting ceramics			○	○
	Luminophores based on rare-earth metals			○	○
	Mechanoluminophores based on zink sulfides and selenides			○	○
	Hydrides of metals	○	○	○	○
	Technical boron powder of "termobor" grade	○	○	○	○
	"Termophos" fumigant based on aluminum and magnesium phosphides			○	○
	Catalysts for hydrocarbon recycling			○	○
Bioprotection Materials	"Nickel Rheney" catalyst	○	○	○	○
	Catalyst carriers with honey-comb structure			○	○
	Cermics and cermet filters			○	○
	Large-size filters based on Intermetallics for liquid and gas			○	○
	Inorganic pigments for paints production			○	○
	Composite material based on titanium diboride	○	○	○	○
Bioprotecting material based on boron nitride	○	○	○	○	
Shape-memory parts and materials from titanium nickel	○	○	○	○	

이상과 같은 SHS공정에 대한 응용분야는 IS-MAN에서 개발되어 plant설비가 설치되어 있으며,

일부 부품에 대해서는 이미 실용화되어 생산되고 있다. ISMAN에서 대외적으로 협력이 가능한



표 6) 미국의 SHS공정에 대한 연구동향

	연구 기관	연구 책임자	연구 분야
국립연구소	Army Materials Technology Lab Army Ballistic Research Lab Army Research Office Los Alamos National Lab Lawrence Livermore National Lab Sandia National Labs (Livermore)	Croft, Marzik, McCauley Niiler, Kottke Crowson Behrens Holt, Halverson, Chow et. al. Margolis	Powder characterization, sintering, phase equilibria Dynamic compaction, modeling Coordination High temperature chemistry, models Powders, bulk materials, models Modeling
대학교	Alfred University Oregon State University Washington State University University of California-Davis Northwestern University Georgia Tech. Research Institute Rice University New Mexico Inst. of Min. & Tech. State Univ. of New York-Buffalo Univ. of California-San Diego	Spriggs Kanury Wojecki Munir Matkowsky Logan Margrave Thadhani Hlavacek Meyers	Materials processing, reviews Materials processing, eutectics Materials processing, eutectics Materials processing, fundamentals Modeling Materials processing, powders, thermite High temperature mass spectrometry Explosive compaction Powders, fibers, materials, models Explosive compaction
산업체	Research Triangle Institute Ceramatec General Sciences Inc. System Planning Corp. Lockheed Corning Glass Works N. J. Damaskos, Inc. W. R. Grace Advanced Refractory Technologies Benchmark Structural Ceramic Corp. Powder Technologies Inc. Synergetic Materials Inc.	Mullens Cutler Zavitsanos Frankhouser Hardt DeAngelis Senft Rice Blackely Itida Logan Halverson	Fibers+Metal matrix composite Powders, materials thermite Low pressure processing Reviews, analysis Sintering, phase equilibria Reaction hot pressing Processing Materials processing Powders+whiskers Powders/whiskers blends Powders, bulk materials Advanced Materials

SHS공정을 부품별로 정리하여 표5에 나타내었다.

### 3.2. 미국의 연구동향

미국에 SHS공정이 알려지기 시작한 것은 1980년대 초반이며, 국립연구소, 대학에서 중심이 되어 연구가 진행되고 있다. 미국에서는 SHS공정에 대한 이론적 해석등 기초적인 분야에 대해 연구가 진행되었으며, SHS공정에 대한 경제성 분석등의 연구가 시작되고 있다. 소련의 개방화 정책과 함께

ISMAN에서는 SHS공정의 실용화를 위해 미국내의 기업체와 접촉을 하고 있으며 미국내의 기업에서 많은 관심을 보인것으로 알려지고 있다. SHS공정에 대한 미국내의 연구기관과 분야를 표6에 나타내었다.

### 3.3. 일본의 연구동향

일본에는 미국과 비슷한 시기에 SHS공정이 알려졌다. 일본에서는 연구소, 학계, 산업계에서

SHS공정에 대해 공동으로 연구가 진행되고 있으며 실용화 분야에 대해 중점적으로 연구가 진행되고 있다. 일본에서는 비교적 짧은 기간의 연구에도 불구하고 두가지분야에 대해 실용화가 되어 있다. 한가지 분야는 SHS-원심력 방법을 이용하여 세라믹이 내면에 위치한 강관을 제조하는 기술이다. 일본에서 생산되는 강관은 길이 6m, 직경 1m 정도이며, die casting에 사용되는 Al합금의 용융물 이송에 사용되고 있다. 다른 한가지는 TiNi계 형상기억합금의 제조에 이용되고 있다. SHS공정에 의해 합성된 TiNi합금은 용해 및 열간가공에 의해 제조된 합금에 비해 편석이 없는 균일한 조직을 갖고있다. SHS공정에 의해 합성되는 TiNi합금의 생산성도 종래의 방법과 대등하다고 알려져 있다. 현재 일본에서는 SHS공정에 의해 TiNi합금이 연간 2ton정도 생산되고 있으며, 전체 TiNi합금 수요의 30%를 차지하고 있다.

일본에서는 우주 항공산업에 이용되는 rocket의 nose부품 개발을 위해 국책연구가 진행되고 있으며, 연구소, 학계, 기업체등 17개 기관에서 공동 참여하고 있다. 개발 중인 rocket nose부품의 외

면에는 최고 1800°C에 견디는 내열재료가 필요하며, 내면은 냉각수에 의해 냉각이 된다. 이러한 부품은 두께가 약10mm로서, 외면과 내면의 온도 차이가 1750°C에 이르는 가혹한 조건에서 사용될 예정이다. Rocket nose부품 개발을 위해서 SHS공정에 의한 복합재료 합성에 대한 연구가 진행중이며 화학 증착법, 분말야금, 플라즈마 용사기술등도 함께 연구되고 있다. SHS공정에 의해 합성 가능한 재료로 TiB<sub>2</sub>-Cu, TiC-Ni, MoSi<sub>2</sub>-SiC-TiAl등이 검토되고 있으며, 내열재료와 금속재료가 두께 방향에 따라 조성이 경사되도록 제작할 계획이다. SHS공정에 대한 일본의 연구동향을 표7에 나타내었다.

### 3.4. 국내의 연구동향

국내에서는 1985년 경부터 SHS공정이 알려지기 시작하여 연구소, 대학등에서 연구가 진행 중이다. MoSi<sub>2</sub>, TiC, TiB<sub>2</sub>등의 화합물에 대한 SHS합성기술이 연구되고 있으며 이들 재료의 소결공정에 대한 연구도 진행되고 있다. 소련과의 국교 수립

표 7) 일본의 SHS공정에 대한 연구동향

	연구 기관	연구책임자	연구 분야
국립연구소	National Research Institute for Metals (Tokyo)	Kaieda	NiTi alloy, powders, processing
	National Institute for Research in Inorganic Materials (Tsukuba)	Ohtani	TiC single crystal growth
	Government Industrial Research Institute (Giri, Tohoku)	Sata	RFA †, FGM ‡, low pressure
	National Aerospace Lab	Niino	Coordination FGM
대학교	Ryukoku University (Kyoto)	Koizumi	Materials processing, pressure, FGM
	Osaka University	Miyamoto	Powders, Nb(N, C), pressure, FGM
	Tokyo Institute of Technology	Odawara	Centrifugal-thermit process
	Iwate University	Ikeda	Materials processing
기업체	Kubota Co. Ltd.	Shinkuma	Centrifugal-thermit process
	Kyoritsu Ceramic Materials Co. Ltd.	Oie	Powders, NiTi alloy
	Osaka Cement Co. Ltd.	Izawa	SiC, C/SiC Materials (Porous)
	Nippon Crucible	Takeda	SiC Powder+Bricks
	Kurrimoto Co.	Nakamika	RFA, bent-reducer pipes

†RFA=reaction fusion adhesion. ‡FGM=functionally gradient materials.

이후 체결된 한·소과학기술협력에 의해 한국기계연구소에서는 소련의 ISMAN과 SHS공정에 대한 한·소 국제공동연구가 진행중이다. 한·소 국제공동연구에는 진양(주), 유유(주), 원진(주)등 국내 기업체가 참여하고 있으며, 소련에서 실용화되어 있는 분야를 중심으로 SHS공정을 국내 기업체에 이전할 계획이다. 한·소 국제공동연구에서 개발 중인 분야는 carbide연마재,  $Cr_3C_2$  용사용 분말, ferrite분말 및  $MoSi_2$  발열체등이다.

#### 4. 결 론

SHS공정은 에너지가 절약되고 반응속도가 빠른 장점을 갖고 있다. 또한 간단한 반응로에서 점화에 의해 합성이 완료되어 초기의 산업화에 필요한 설비투자비가 저렴하다. SHS공정에 의해 합성 가능한 화합물은 300여 종류이며 많은 종류의 화합물이 중요한 소재로서 사용되고 있다. 이러한 소재들은 최종제품의 성능에 직접적인 영향을 미치고 있다. 국내에서도 소재산업에 대한 중요성이 점차 증대되고 있으며 선진국과의 기술격차를 줄이기 위해서는 소재산업 육성에 대한 노력이 필요하다.

SHS공정은 소련에서 일부 실용화되어 있으며 미국, 일본등에서 SHS공정에 대한 꾸준한 연구, 개발에 의해 실용화는 앞으로 증가하리라 예상된다. 따라서 국내에서도 국내산업계에 필요한 소재합성의 방법으로 SHS공정에 대한 집중적

연구, 개발 투자가 필요한 상황이라 생각된다.

#### 참 고 문 헌

- [1] Z. A. Munir and U. Anselmi-Tamburini : Materials Science Report, vol. 3, p. 277, 1989
- [2] H. C. Yi and J. J. Moore : J. Materials Science, vol. 25, p. 1159, 1990
- [3] A. G. Merzhanov : The Commercialization of SHS, 1990, R. W. Rice ed., Gorham Adv. Matl. Inst.
- [4] J. Kiser : Ceramic Bulletin, vol. 68, p. 1165, 1989
- [5] A. G. Strunina et al. : Comb. Explos. Shock Wave, vol. 10, p. 449, 1974
- [6] B. I. Khachin and A. G. Merzhanov : Comb. Explos. Shock Wave, vol. 2, p. 22, 1966
- [7] K. G. Shkadinskii et al : Comb. Explos. Shock Wave, vol. 7, p. 15, 1971
- [8] A. P. Hardt and P. V. Phung : Comb. Flame, vol. 21, p. 77, 1973
- [9] Y. Kaieda et al : Combustion and Plasma Synthesis of High-Temperature Materials, Z. A. Munir and J.B. Holt eds., VCH Publishers Inc., p. 106, 1990
- [10] O. Odawara : ibid, p. 179, 1990
- [11] 김상환, 박원훈 : 요업재료의 과학과 기술, vol. 6, p. 24, 1991