

自傳高溫 合成法 (Self-propagating High-temperature Synthesis : SHS)에 의한 精密窯業 素材, 金屬間 化合物 및 複合素材의 合成

沈 建 周

〈韓國動力資源研究所 鑛物素材分析센터 · 工博〉

1. 서 론

발열 화학반응을 잘 이용하면 외부에서 에너지를 공급하지 않고도 자체적으로 반응을 지속시킬 수가 있다. 이러한 현상을 이용하여 규화물, 탄화물, 질화물, 붕화물 등 정밀요업 소재나 니켈-알루미늄, 티타늄-니켈 등의 금속간 화합물 또는 복합재료를 제조하는 SHS(Self-propagating High-temperature Synthesis)라고 불리는 새로운 소재 합성법이 소련을 중심으로 발전되어 최근에는 세계적인 관심의 대상이 되고 있다.^{1), 2)} <그림-1>은 고체-고체 원료물질을 사용하는 대표적인 SHS 공정의 개요를 나타낸다. 즉 미세한 분말상의 원료 물질들을 혼합하여 압축 성형한 후, 그 성형 시편의 한 끝을 전열 필라멘트나 레이저 펄스 등 적당한 방법으로 가열함으로써 반응을 개시시켜 준다. 그 다음부터는 추가로 외부에서 에너지를 공급하지 않아도 자체의 반응열에 의하여 저절로 반응이 진행된다. 반응이 정상적일 경우에는 그 반응 선단평면이 시편 전체를 휩쓸고 다른 한 끝에 도달하기까지 일정한 속도로 반응이 계속되며 반응이 끝난 후에는 시편 전체가 반응생성물로 변화하게 된다.

SHS법은 다음과 같은 점에서 종래의 합성방법보다 유리하다고 할 수 있다.

- ① 고온 반응로가 필요없고 제조공정이 단순하다.
- ② 점화만 시켜주면 반응이 자동적으로 진행되므로 에너지가 크게 절약된다.

③ 반응물보다 생성물의 순도가 높아지는 경향이 있다.

④ 가압반응을 병행하면 고밀도의 재료도 얻을 수 있다.^{3), 4)}

⑤ 다품종 소량생산의 중소기업에 특히 유리하다. 이상의 여러 가지 장점에도 불구하고 SHS법이 서방세계의 관심을 끌지 못한 이유는 그 반응이 일종의 연소반응으로서 반응과정에 대한 이해가 부족하였고 따라서 반응과정을 임의로 제어하는 것이 매우 어려웠기 때문으로 추정된다. 그러나 소련에서는 1970년대에 들어서면서 SHS법에 대한 연구를 본격적으로 수행하기 시작하여 적어도 30개 이상의 연구소에서 200종 이상의 각종 화합물을 합성하는데 성공하였다고 하며 <表-1>은 SHS법으로 합성할 수 있는 대표적인 화합물들의 예를 보여 준다.⁵⁾ 이 분야에서 소련의 성공에 자극 받아 1980년대에 들어와서는 일본, 미국 등지에서도 SHS법에 관한 연구가 활발히 이루어지고 있으며 특히 미국의 경우에는 일본에게 주도권을 빼앗기지 않기 위하여 소련과의 기술제휴까지 거론하고 있을 정도이다.

2. SHS법의 원리

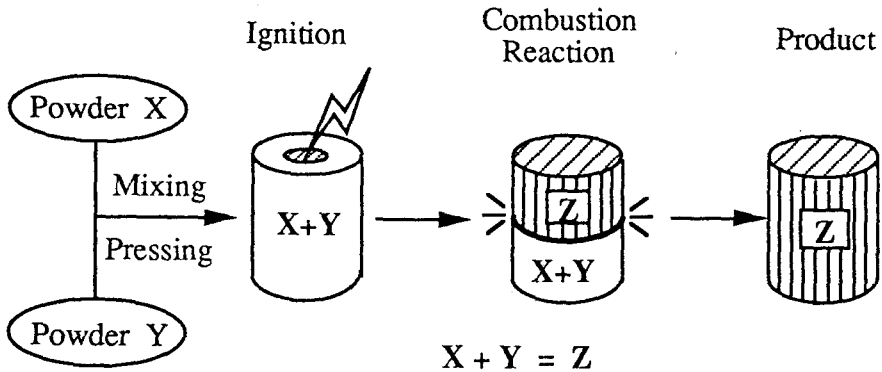
1) 단열반응 온도

SHS 외부와 반응은 열적으로 차단된 단열반응이라 할 수 있으며 이러한 시스템에서는 생성물질의 비열과 생성엔탈피 등을 이용한 적당한 방정식에 의해 반응생성물이 도달할 수 있는 최고온도 T_{ad} 를

계산하는 것이 가능하다. 그러나 T_{ad} 의 계산은 고체-고체 반응의 경우에는 비교적 간단하지만 반응물질중의 한 쪽 또는 양 쪽으로부터의 기화작용에 의한 질량 감소가 있을 경우에는 정확한 값을 얻을 수 없다. T_{ad} 는 반응물질에 따라 이론적으로 5,000 °K를 넘는 것도 있으나 실제의 반응에 있어서는 외부로의 열손실도 있고 반응물질이나 생성물질이 증발하기도 하므로 계산치가 반드시 실험치와 일치하지는 않는다. 그런 의미에서 T_{ad} 는 다만 연소반응 선단부가 도달할 수 있는 온도의 이론적인 최고치를 나타낼 뿐이다. 그러나 T_{ad} 는 어떤 반응계가 외부로부터의 에너지공급 없이도 정상적인 SHS 반응을 지속할 수 있는가를 가리키는 척도가 될 수 있음이 경험적으로 알려져 있다. 예를 들어 T_{ad} 가

1,800 °K 이하에서는 정상반응이 일어나기 어려우며 그런 경우에는 반응물질을 예열하여 주는 것이 필요해진다. 또 T_{ad} 와 관련하여 고융점 물질들의 반응계에서는 $\Delta H_{f298}/C_{p298}$, 즉 표준상태에서의 반응생성열과 생성물의 정압비열의 비도 비슷한 척도로 사용할 수가 있다. <그림-2>는 T_{ad} 와 몇 가지 대표적인 물질들에 있어서의 T_{ad} 와 $\Delta H_{f298}/C_{p298}$ 간의 관계를 보여 주는데 T_{ad} 1,800 °K에 해당되는 $\Delta H_{f298}/C_{p298}$ 값은 2,000 °K 정도임을 보여 준다.⁵ 두 양간에 선형적인 관계가 있는 것처럼 보이는 것은 그림에 나타난 화합물들의 비열이 온도에 비교적 무관하기 때문이다.

2) 반응속도와 반응의 형태

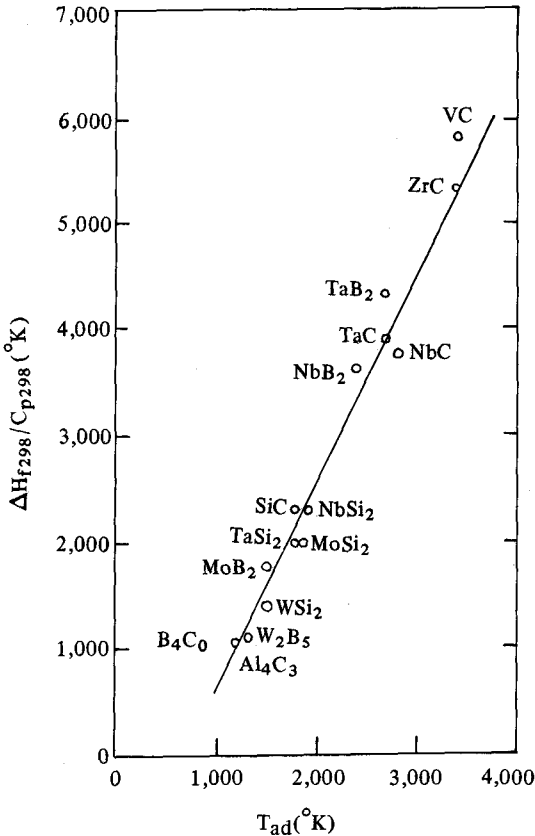


<그림-1> 자전고온 합성의 개요도

SHS법에 의하여 합성될 수 있는 소재들의 예

<表-1>

Borides	CrB, HfB, NbB ₂ , TaB ₂ , TiB ₂ , LaB ₆ , MoB ₂
Carbides	TiC, ZrC, HfC, NbC, SiC, Cr ₃ C ₂ , B ₄ C, WC
Carbonitrides	TiC-TiN, NbC-NbN, TaC-TaN
Cemented Carbides	TiC-Ni, TiC-(Ni, Mo), WC-Co, Cr ₃ C ₂ -(Ni, Mo)
Chalcogenides	MoS ₂ , TaSe ₂ , NbS ₂ , WSe ₂
Composites	TiC-TiB ₂ , TiB ₂ -Al ₂ O ₃ , B ₄ C-Al ₂ O ₃ , TiN-Al ₂ O ₃
Hydrides	TiH ₂ , ZrH ₂ , NbH ₂
Intermetallics	NiAl, FeAl, NbGe, TiNi, CoTi, CuAl
Nitrides	TiN, ZrN, BN, AlN, Si ₃ N ₄ , TaN (Cube and hexagonal)
Silicides	MoSi ₂ , TaSi ₂ , Ti ₅ Si ₃ , ZrSi ₂



〈그림-2〉 $\Delta H_{f298}/C_{p298}$ 와 T_{ad} 의 관계

반응속도는 기본적으로 반응에 의한 열의 발생 과정 및 외부로의 열의 방출속도 등에 의존하며 이들은 또 반응의 종류, 반응 물질의 혼합비, 반응물질의 밀도, 원료입자의 크기 등 제반조건에 의하여 결정된다. 지금까지 실험적으로 측정된 반응속도는 매우 넓은 범위에 걸쳐 있으나 대체로 0.01~0.15 m/s의 범위에 들어 간다고 할 수 있다. 일반적으로 몰리브덴, 니오븀, 탄탈륨 등의 고융점금속과 붕소, 탄소와의 반응속도는 상기속도 범위의 낮은 쪽에 속하고 티타늄, 지르코늄, 하프늄 등 고활성 금속과 붕소, 탄소 등의 반응은 높은 쪽에 속하는 것으로 알려져 있다. 주어진 반응계에 있어서의 반응속도를 이론적으로 예측하기 위한 모델링은 여러 가지로 시도되고 있으나 실제의 반응은 완전한 단열 반응이 아니고 반응물질이 균질성과 연속성을 가지지 않으며 반응중에 상변태가 일어날 수 있는 등 여

러 가지 문제의 복잡성 때문에 일반적인 이론은 아직 개발되지 못한 상태에 있다.

위에 열거한 반응의 제반조건을 변화시키면 반응의 온도와 속도가 변화하는 것은 물론이거니와 반응의 형태도 변화한다고 하는 흥미있는 현상이 관찰되고 있다. SHS 반응에 있어서 가장 이상적인 형태는 정상연소(Steady-state Combustion)로서 반응이 일정한 속도로 진행되는 경우이다. 이러한 상태에서는 반응이 전체적으로 균일하게 일어나므로 반응이 끝난 후 미반응물질이 남지도 않고 또 원하지 않는 다른 상이 생성될 가능성도 적으므로 SHS법에 의한 소재합성의 경우에는 항상 정상연소의 상태를 얻으려고 노력하게 된다.

〈그림-3〉은 당연구소에서 현재 연구 개발중인 고온저항 발열소자의 소재로 사용되는 이규화몰리브덴(MoSi₂)을 SHS법에 의하여 합성하는 과정을 사진으로 나타낸 것이다.⁶⁾ 몰리브덴과 규소분말을 적당량으로 혼합하여 원주상으로 압축 성형한 시편을 텅스텐 휠라멘트에 의하여 점화시켜 주면 사진에서와 같이 일정한 속도로 반응이 진행하여 마지막에는 전체 시편이 목적물인 이규화몰리브덴으로 변화하게 된다. 그러나 반응물질이나 실험조건에 따라서는 이와 같은 정상연소가 이루어지지 못하고 소위 진동연소(Oscillatory Combustion), 나선연소(Spin Combustion) 등 비정상 연소가 일어나게 된다. 진동연소는 반응속도가 일정한 주기를 가지고 빨라졌다 느려졌다 하는 것이고 나선연소는 시편의 한 끝에서 다른 끝까지 나선상으로 반응이 진행되는 것이다. 그 밖에도 반응이 시편의 표면에서만 일어나는 표면연소(Surface Combustion), 반응의 일파가 지나간 후 다시 또 다른 일파가 지나가는 반복연소(Repeated Combustion) 등의 비정상 연소 형태도 관찰된 바 있다.

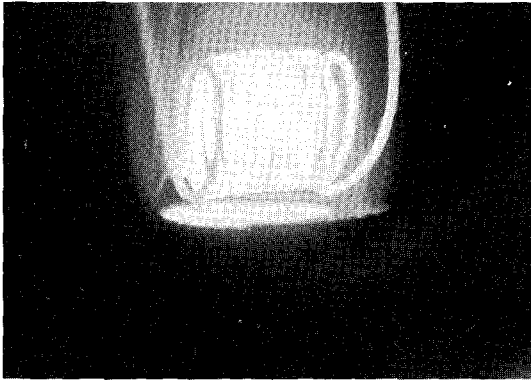
3. SHS 반응의 실제

SHS 반응의 기구를 상세히 이해하여 반응의 진행 과정을 정량적으로 정확히 예언하는 이론을 정립하는 것은 가장 유리한 반응조건 선택, 반응공정의 최적화 및 반응의 임의적인 제어에 의한 제품의 품질관리 등을 위하여 매우 중요한 일이지는 하지만

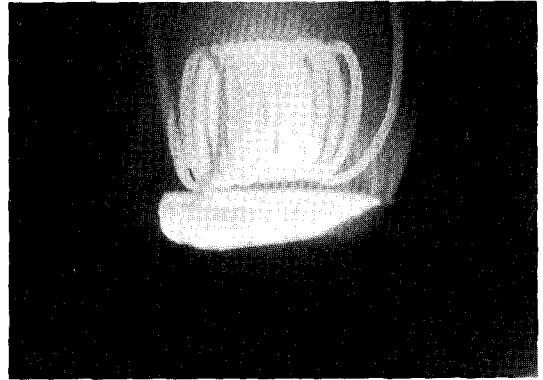
SHS에 영향을 미치는 변수들은 대단히 많아서 이러한 변수들을 모두 감안한 정확한 이론을 정립하는 것은 매우 어렵다. 그러나 지금까지의 연구결과를 잘 이용하면 반응조건을 적당히 변화시켜줌으로써 반응온도나 반응속도를 높이거나 또는 그 반대로 반응을 지연 또는 약화시키는 등 어느 정도 반응공정

을 원하는 대로 제어하는 것이 가능하다.

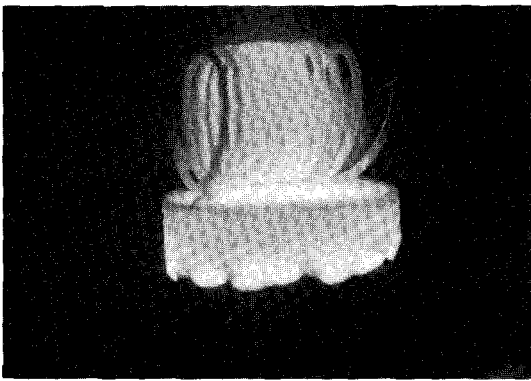
SHS에 의하여 제조될 수 있는 물질은 전술한 바와 같이 200여가지나 되며 각각 제너름의 특징을 가지고 있지만 그 모두의 경우를 전부 설명할 수는 없으므로 여기에서는 그중 금속규화물을 중심으로 하여 반응상의 각종 변수가 SHS 반응에 미치는 영



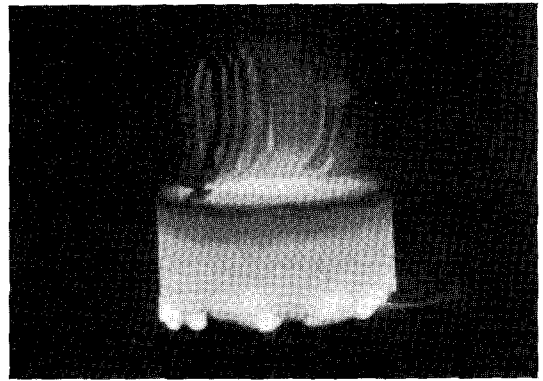
[1]



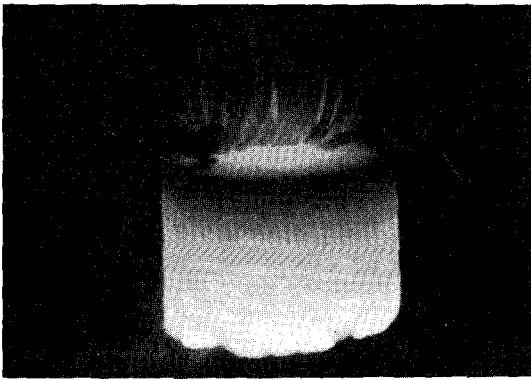
[2]



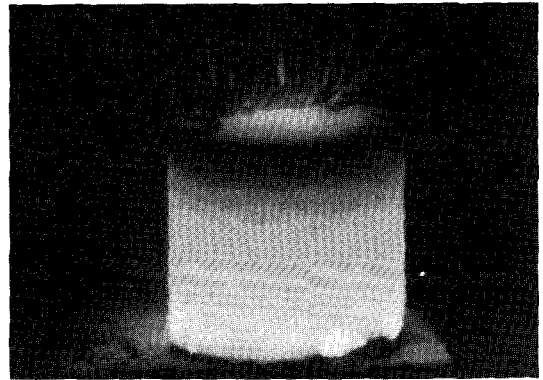
[3]



[4]



[5]



[6]

〈그림-3〉 몰리브덴과 규소의 혼합물로부터 SHS법에 의해 이규화몰리브덴을 합성하는 과정의 연속사진

향과 그를 이용한 반응공정의 제어방법에 대하여 검토해 보기로 한다.

1) SHS 반응에 영향을 미치는 주요 변수들

(1) 화학량론비(Stoichiometric Ratio)

목표로 하는 반응생성물을 얻기 위하여 화학량론적으로 반응물질들의 양을 정확히 계산하여 투입하는 것이 보통이나 반응의 온도, 속도 또는 형태(정상연소, 진동연소 등)를 조절하기 위하여 양론비에서 어느 정도 벗어난 양의 반응물질을 사용하여 반응을 일으키기도 한다. MoSi₂ 합성의 경우 Mo의 양을 증가시키면 반응온도가 낮아지는 반면 Ti₅Si₃ 합성의 경우에는 Ti증가에 따라 오히려 반응온도가 높아진다. MoSi₂의 경우에는 T_{ad}가 1,900°K로서 비교적 낮기 때문에 화학량론비에서 어느 정도 벗어나면 진동연소 현상을 피하기가 어려우나 티타늄이나 지르코늄의 규화물은 T_{ad}도 높고 반응속도도 빨라 넓은범위의 조성에 걸쳐 정상연소가 일어난다.

(2) 분말의 입도(Particle Size)

반응에 사용되는 분말의 입도는 반응온도와 반응속도에 큰 영향을 미친다. 일반적으로 입도가 크거나 입도의 분포가 넓으면 반응온도와 반응속도는 낮아지는 것으로 알려져 있다. 반응온도의 강하는 미반응 부분을 남기거나 저온에서 제 2상의 형성(Ti-Si계의 경우 TiSi₂)을 조장하기 쉽다. 일반적으로 금속규화물의 경우 입자의 직경이 200 μm를 넘으면 반응이 정상적으로 진행되기 어렵고 진행된다 하더라도 단일상의 생성물을 얻기 어렵다고 한다.

(3) 압축시편의 밀도(Compact Density)

반응물질들을 혼합한 후 압력을 가하여 성형한 압축시편의 밀도도 반응에 큰 영향을 미칠 수 있다. 단일반응온도 T_{ad}가 매우 높고 반응열이 큰 경우에는 밀도가 아주 낮아도 정상연소가 일어날 수 있지만 그렇지 못한 경우에는 어느 정도의 밀도를 부여하는 것이 필요하다. 그러나 밀도가 너무 높아지면 열전도도가 커져서 외부로의 열손실이 커지고 또 기체가 생성될 경우 빠져 나가기 어려워져 압축시편을 팽창시키는 경향이 있다. 이것은 반응완료 후에

미반응 부분을 많이 남기는 원인이 된다. 이상의 이유로 정상연소를 이루기 위해서는 압축시편의 밀도가 적당한 범위내에 있을 것이 요구되며 금속 규화물의 경우 소련문헌을 종합하면 대체로 진밀도의 40~65%인 것으로 추정된다.

(4) 압축시편의 직경(Compact Diameter)

SHS 반응이 단일반응이라고는 하지만 실제에 있어서 외부로의 열손실을 무시할 수 없고 또 반응이 계속되기 위해서는 어느 정도 이상의 질량이 필요하므로 압축시편의 직경이 문제가 된다. 소련학자들의 연구결과, 단일반응의 온도와 반응속도는 압축시편 직경이 어느 정도 증가할 때까지 따라서 증가하지만 그 이후에는 변하지 않는다는 것이 밝혀졌다.⁷⁾ 이 임계직경은 압축시편의 밀도와도 관련되어 있을 것으로 추정되나 아직까지 그에 대한 연구결과는 없다.

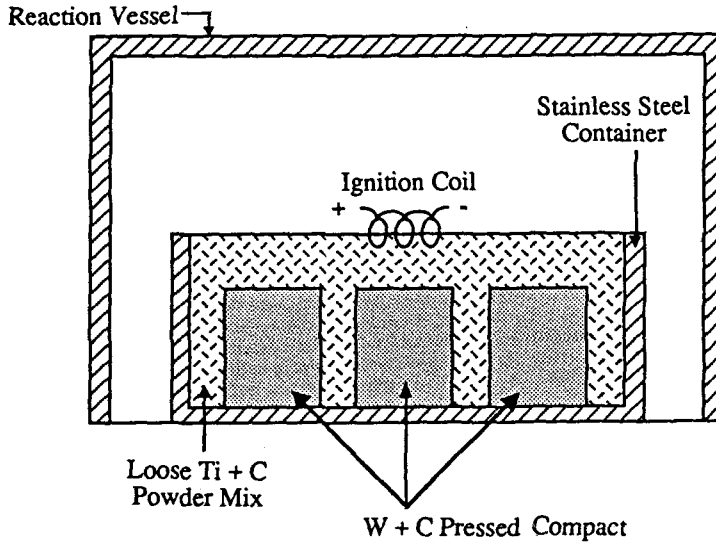
2) 반응공정의 제어

반응공정의 제어에는 두가지 방향이 있다. 즉 반응온도와 반응속도를 높이는 방향과 그 반대의 방향이다. 실제의 SHS 공정에 있어서 전술한 네가지 변수들을 적절히 변화시킴으로써 반응온도와 반응속도를 완전하지는 못하나마 비교적 원하는 방향으로 제어하는 것이 가능하다. 그러나 소련의 연구자들은 이상의 변수들의 조절에 의한 반응의 제어외에도 다음과 같은 몇가지 흥미 있는 방법들을 제안하였다.

(1) 반응물질의 예열(Reaction Mass Pre-heating)

단일반응 온도가 낮고 반응열이 작은 시스템에서는 정상연소를 위하여 반응물질의 예열이 필요한 경우가 있다. 금속규화물의 경우 대체로 200~600°C의 예열에 의해 반응온도를 높이는 것이 가능하며 Ti-Si계중 단일반응 온도가 낮은 TiSi₂의 경우에도 300~400°C의 예열에 의해 단일상을 합성할 수 있다고 한다[6]. 예열은 생성물을 용융상태로 하는 목적으로도 사용되며 TiC와 AlNi를 이 방법에 의해 용융상태로 얻는데 성공하였다는 보고가 있다.⁸⁾

(2) 화학로(Cheical Furnace)의 사용



〈그림-4〉 텅스텐 카바이드의 SHS를 위한 화학로의 개요도

화학로라는 용어는 좀 생소한 것이지만 이것 역시 반응온도가 낮고 반응속도가 느린 시스템에 외부에서 열을 공급해 주는 방법의 일종이다. 예를 들어 초경공구에 사용되는 텅스텐 카바이드 <WC>는 단일반응 온도가 낮아 그 자체로는 정상적인 SHS 반응을 일으키기 어려우므로 그 원료인 <W+C>의 콤팩트 주위를 반응열이 큰 <Ti+C>의 저밀도 혼합물로 둘러싸고 그것에 점화함으로써 TiC가 생성되는 반응열에 의하여 내부의 <W+C>의 점화와 연소를 행하는 것이다.⁶⁹⁾ 〈그림-4〉에 그 개요도를 보인다. 금속규화물의 경우에는 Mo_3Si 를 이 방법에 의해 합성하는 것이 가능하다고 하며 그 경우 <Ti+0.6Si>를 화학로로 이용한다.⁷¹⁾

(3) 희석제를 사용한 반응의 지연 (Reaction Braking by Dilution)

지금까지의 경우들과는 반대로 반응온도나 반응속도가 너무 높아서 문제가 될 수도 있다. 소련에서는 이 문제를 해결하기 위하여 반응물질에 미리 제조한 반응생성물질을 혼합하여 반응물질의 농도를 희석하는 방법을 고안하였다. 그러나 희석물질의 양이 너무 많아지면 반응온도의 강하로 인하여 연소형태가 정상연소에서 비정상연소로 바뀔 우려가 있으므로 주의를 요한다.

(4) 가압하의 SHS (SHS under Pressure)

SHS 반응에 의해 제조된 화합물들의 일반적인 문제점은 밀도가 낮고 기공이 많다는 점이다. 고온 발열체의 소재로 사용되는 $MoSi_2$ 나 연마제로 사용되는 TiC 등의 경우에는 이들 화합물을 분쇄하여 사용하므로 이러한 특성들이 오히려 장점이 될 수도 있으나 많은 경우에 있어서 저밀도 고기공물은 별로 바람직한 현상이 아니다. 물론 합성된 물질을 사후에 다시 소결하여 고밀도화 하는 방법도 있겠지만 한 단계의 SHS 공정으로 최종형상에 근접한 (Near-Net-Shape) 고밀도의 제품을 만들 수 있다면 매우 이상적일 것이다. 이를 위해 제안된 것이 SHS 반응이 진행되는 동안 외부로부터 압력을 가해 주는 방법이다. 가압방법으로서는 반응장치내의 기체압력을 높이는 방법, 프레스 등 기계장치를 이용하는 방법 또는 이상 두 가지를 함께 사용하는 방법 등이 있다. 반응중 가압은 생성물의 밀도를 높이는 외에도 반응속도를 빠르게 하는 부수적인 효과도 있다.

4. 앞으로의 전망

SHS법에 의한 세라믹재료와 금속간 화합물의 제조에 관한 연구는 소련에 의해 주도적으로 수행되어

왔으며 적어도 소련인들은 이 기술의 자체개발에 대해 커다란 자부심을 가지고 있다. 그것은 1986년에 고르바초프가 행한 연설중에서 “우리는 SHS에 의한 소재의 제조기술로부터 많은 것을 기대하고 있으며 이 기술은 세계에 그 유례가 없는 것이다.”라고 말한 사실로부터 짐작할 수 있을 것이다.¹⁰⁾ 일본에서는 극히 최근에 와서야 SHS 연구가 시작되었으나 이 기술이 가진 잠재적인 가능성 때문에 급격히 이 분야에 대한 관심이 고조되고 있으며 최근에는 상당한 수준에까지 도달해 있는 것으로 보인다. 특히 일본에 의해 경제, 기술면에서 압박을 받고 있는 미국에서는 일부 성급한 사람들에 의해 이 분야에서 일본에 뒤떨어지기 전에 소련에서 직접 현재까지 개발된 기술을 도입하여 그것을 개량함으로써 일본을 앞지르는 전략을 취하는 것이 어떤가 하는 제안이 나오고 있을 정도이다.¹¹⁾

현재까지의 기술개발 방향은 SHS 반응의 생성물이 저밀도이고 다공성이라는 특징 때문에 주로 각종 세라믹재료나 금속간 화합물의 분말을 제조하는 것이었으나 기체가압, 기계적 가압, 압출, 충격파 가압 등의 가압 SHS 기술이 발전됨에 따라 고밀도의 판재, 봉재, 관재 및 Near-Net-Shape 정밀요업 제품의 직접제조에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. SHS법이 에너지 절약형이고 공정이 단순하며 다양하고 우수한 품질의 제품을 만들 수 있는 등 여러 가지 장점을 가지고 있다고는 하나 아직까지 상업성과는 거리가 먼 경직된 공산주의 사회인 소련을 중심으로 연구가 진행되어 왔다는 약점도 가지고 있다. 그러나 이 기술은 그 역사가 일천함에도 불구하고 벌써 기술적 성취도 면에서 상당한 수준에 이르러 있고 미·일 등이 큰 관심을 표명하고 있으므로 머지 않은 장래에 SHS를 이용한 다양한 제품의 상업화가 기대된다.

우리는 여러 첨단기술 분야에서 선진국에 크게 뒤떨어져 있기 때문에 이들 분야에서 선진국의 뒤를 쫓는 것은 여간 힘겨운 일이 아니다. 그러나 SHS 기술은 소련만이 앞서 있을 뿐 미·일 등의 나라들도 이제야 연구개발을 시작하는 단계에 있기 때문에 우리가 지금이라도 이 분야의 연구에 적극적으로 힘을 기울인다면 다른 분야보다는 훨씬 적은 노력과 투자로 선진국 수준에 도달할 수 있을 것이다. 특

히 우리 자체의 연구노력과 더불어 현재 활발해지고 있는 소련과의 교류물결에 편승하여 소련의 기술을 적극 도입하는 전략을 취한다면 미·일을 앞지르는 것도 충분히 가능하므로 정부와 관련 기업체가 이 SHS 기술의 개발에 많은 관심을 가져줄 것을 기대한다.

〈참 고 문 헌〉

- 1) J. F. Crider, 'Self-Propagating High Temperature Synthesis—A Soviet Method for Producing Ceramic Materials', in Proc. Ceramic Engineering and Science, V. 4, 1983.
- 2) W. L. Frankhouser, K. W. Brendley, M. C. Kieszek and S. T. Sullivan, Gasless Combustion Synthesis of Refractory Compounds, Noyes Publications, New York, 1985.
- 3) O. Yamada, Y. Miyamoto and M. Koizumi, 'High Pressure Self-Combustion Sintering of Silicon Carbide', Ceramic Bulletin, V. 64, (2), p. 319, 1985.
- 4) Y. Miyamoto, M. Koizumi and O. Yamada, 'High-Pressure Self-Combustion Sintering for Ceramics', Communications of the American Ceramic Society, p. 224, 1984.
- 5) Z. A. Munir, 'Synthesis of High Temperature Materials by Self-propagating Combustion Methods', Ceramic Bulletin, V. 67, (2), p. 342, 1988.
- 6) G. Shim, To be Published.
- 7) A. R. Sarkisyan, S. K. Dolukhanyan, I. P. Borovinskaya and A. G. Merzhanov, 'Laws of the Combustion of Mixtures of Transition Metals with Silicon and the Synthesis of Silicides', Fizika Goreniya i Vzryva, V. 14, (3), p. 49, May-Jun. 1978.
- 8) A. G. Merzhanov et al., USSR Pat. No. 584,052, 'Method for Obtaining Refractory Compounds', May 1975.
- 9) A. G. Merzhanov et al., USSR Pat. No. 556,110, 'A Method for Obtaining Refractory Compounds of Borides or carbides', Apr. 1974.
- 10) M. S. Goryachev, in a Speech Given at the 11th Congress of the Social Unity Party of Germany, Apr. 1986, Novosti Press Agency Publishing House, Moscow, 1986.
- 11) J. Kiser and R. M. Spriggs, 'Soviet SHS Technology: A Potential U. S. Advantage in Ceramics', Ceram. Bull., V. 68, (6), p. 1165, 1989. 