

## TiSi<sub>x</sub> (x=0.6, 0.8, 1.0, 2.0) 계의 비기체 합성법에 관한 연구

呂鐵鉉<sup>†</sup>·李成柱·李殷石·片戊實\*·吳應珠\*\*

연세대학교 이과대학 화학과

\*명지대학교 공과대학 화학공학과

\*\*명지대학교 이과대학 화학과

(1988. 8. 22 접수)

### Study of Gasless Combustion Synthesis of the TiSi<sub>x</sub> (x=0.6, 0.8, 1.0, 2.0) Systems

Chul Hyun Yo<sup>†</sup>, Sung Joo Lee, Eun Seok Lee, Moo Sil Pyon\*, and Eung Ju Oh\*\*

Department of Chemistry, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

\*Department of Chemical Engineering, Myongji University, Seoul 120-728, Korea

\*\*Department of Chemistry, Myongji University, Young In 449-800, Korea

(Received August 22, 1988)

**요약.** 비기체 연소란 테르미트 반응과 같이 고체혼합물 내에서 직접 점화할 때 자발적으로 진행되는 매우 격렬한 발열반응이다. 비기체 연소합성법은 빠른공정, 에너지절약, 저공정가, 그리고 고순도의 생산물을 만들 수 있는 장점이 있다. 이 비기체 연소법에 의하여 TiSi<sub>x</sub> (x=0.6, 0.8, 1.0, 2.0) 계의 시료를 외부적인 소결 공정없이 합성하였다. Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>와 Ti<sub>5</sub>Si<sub>4</sub>는 각각 육방정계와 정방정계 이었고 TiSi와 TiSi<sub>2</sub>는 사방정계 이었다. X-선 분석결과는 모두 JCPDS data와 매우 잘 일치하였다. 모든 반응의 연소형은 정류상태 연소였으며 Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, Ti<sub>5</sub>Si<sub>4</sub> 및 TiSi의 연소파의 전파속도는 0.6 cm/sec 이상이었고 TiSi<sub>2</sub>의 경우는 0.28 cm/sec 이었다.

**ABSTRACT.** Gasless combustion is a vigorous exothermic reaction ignited directly in solid mixture, similar to Thermit reaction. The gasless combustion synthesis has the advantages of rapid processing, energy saving, low processing cost, and high purity of products. The TiSi<sub>x</sub> (x=0.6, 0.8, 1.0, 2.0) systems are prepared by the gasless combustion synthesis without external sintering process. The crystallographic structures of Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, Ti<sub>5</sub>Si<sub>4</sub> are hexagonal and tetragonal system, respectively. Those of TiSi, TiSi<sub>2</sub> are orthorhombic systems. The results of X-ray analysis agree with the JCPDS data. The combustion modes of all combustion reactions are steady state combustions, and the propagation velocities of the combustion waves of Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, Ti<sub>5</sub>Si<sub>4</sub> and TiSi are greater than 0.6 cm/sec and that of TiSi<sub>2</sub> is 0.28 cm/sec.

### 서 론

내연성 세라믹물질 (refractory ceramic material)은 경도(hardness)가 크고 고온에서 안정하므로 로켓노즐(rocket nozzle) 열교환기, 절삭공구 등 그 응용성이 매우 광범위하지만 종래의 제조법은 장시간 고온 및 고압하에서 소결시켜 제조

하여야 하는 단점이 있었다. 그러나 테르미트 (Thermit) 반응과 같이 반응과 같이 고체와 고체 사이의 높은 발열반응열을 이용하여 외부적인 가열없이 생성물들을 소결(sintering) 할 수 있는 비기체 연소합성법<sup>1</sup>(Gasless combustion synthesis)이 개발되어 내화물(refractory compound) 특히 비산화물 세라믹스의 제조에 이용되어 왔다.

Table 1. Combustion temperature for industrial process

Process	Combustion temperature (°C)
Combustion of hydrocarbons	1,300~1,700
Gasflame synthesis	1,000~2,500
Oxidation treatment	600~ 900
Blast furnace processing	1,600~1,900
Metallothermic processing	2,000~3,000
Gasless combustion synthesis	2,500~4,000

비기체 연소합성법이란 산소가 관여하지 않은 연소로서 그 특징은 높은 자체 반응열에 의해 초고온(2500-4000 K)<sup>2-5</sup>을 유지하며 빠른 시간내에 합성을 완결하고 단 한번의 공정을 통하여 고순도, 고밀도의 생성물을 얻을 수 있다<sup>6,7</sup>. 비기체 연소합성법은 또한 자체 전파고온합성(self-propagating high temperature synthesis: SHS)<sup>8</sup>이라고도 한다. 이 SHS 공정은 소련이 지난 20년 동안 개발에 주력하여 1976년까지 약 200여개의 물질이 합성되었고 MoSi<sub>2</sub>와 TiC는 상품으로 생산되고 있다. 또한 소련연구에 대한 최근의 보고는 이 방법에 의하여 제조된 소재가 300여개가 넘는다고 밝혔다. 그리고 뒤늦게나마 미국, 일본, 폴란드, 호주 4개국에서 관심을 갖고 연구를 시작하였고 미국과 일본은 이 분야의 연구개발<sup>9-11</sup>에 많은 인력과 연구비를 투자하여 소련의 연구를 따르거나 앞지르기에 주력하고 있다.

종래의 여러 세라믹스들의 합성법과 비교할 때 비기체 연소합성법의 장점은 첫째 외부에서 열을 가할 필요성이나 복잡한 진행장치들이 필요없고 단지 간단한 전기방전만을 필요로 한다. 둘째 반응으로 온도가 극도로 높아진다는 점이다. 고온은 반응시간을 단축시키고, 반응을 완벽하게 진행되도록 한다. 즉 고온때문에 외부의 다른 가열장치가 필요없게 된다. Table 1에는 공정별 연소온도<sup>1</sup>를 수록하였다. Table 1에서 보는 바와 같이 비기체 연소합성법에서는 다른 어떤 공정의 연소온도보다 훨씬 높은 연소온도를 나타낼 수 있다. 세계로 연소대의 국부화이다. 외부가열이 필요한 종래의 공정에 있어서는 온도상승과 강하시간이 비기체 연소합성법에서 보다는 상당히 길다. 반응과 가열냉각에 있어서 단시간 노출에 기인하는 큰

장점은 미세한 구조와 성질의 조절에 응용할 수 있고 주변 대기에 포함된 물질과의 오염을 감소시킨다는 점이다. 한 예로 소련의 연구자들은 Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 합성할 때 출발물질(Ti, Si powder)에 0.7%의 불순물이 생성물 중에서는 0.05%로 감소하였다고 보고하였다. 대부분의 재래식 공정과는 반대로 출발물질보다 오히려 화학적 순도가 높은(불순물이 약 1/15로 감소함) 생성물을 얻을 수 있다. 이것은 반응시 고온에서 불순물이 기화되고 반응물이나 생성물이 액화된 상태에서 연소과가 이동하여 고체정제법의 zone melting<sup>12</sup> 효과를 나타내기 때문이다. 마지막으로 비기체 연소합성법의 장점은 한 가지 기본적인 공정기술로 여러가지 물질을 합성할 수 있다는 생성물의 다양성을 들 수 있다. 최근 20년간 많은 연구자들이 여러가지 세라믹스, 금속간화물, Cermet 등을 합성해 왔고, 그 기본 기술은 복합물(composite)과 조성과 성분이 다른 물질들에 까지 확장될 수 있다. 이 기술의 응용성은 광범위하여 세라믹스와 세라믹스 금속과 세라믹스 합성과 같이 한번의 조작으로 동시에 합성과 결합을 시키는 것이다. 그러나 이와 같은 장점을 갖는 비기체 연소법이 선진국에서 조차 제대로 개발되지 않은 이유는 순간적으로 고열이 발생하는 연소과정을 조절하기가 극히 어렵기 때문이다. 그러므로 테르밋(Thermit) 반응이 개발된지 50년 후인 20년 전부터 소련에서 처음 연구가 다시 체계적으로 시작하기에 이른 것이다. 이제는 이러한 극열반응을 생성물 희석(product dilution)법<sup>6</sup>을 이용하면 조절할 수 있음이 알려졌다.

비기체 연소법으로 시료를 합성할 때 올라갈 수 있는 최대온도를  $T_{ad}$ . (단열온도: 단열시켰을 때 올라가는 최대온도)라 한다.  $T_{ad}$ .는 일반적으로 3000 K 이상이다. 예를 들어 TiB<sub>2</sub>는 비기체 연소 반응시 발생하는 반응열은 960 cal/g으로  $T_{ad}$ .는 3193 K<sup>13,14</sup>이고 TiC의 경우는 발열반응열은 730 cal/g이고  $T_{ad}$ .는 3290 K<sup>14,15</sup>로서 극도로 높은 온도에서 반응이 진행된다. 그러나 Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> ( $T_{ad}$ . = 2360 K)<sup>16</sup>와 같이 매우 낮은 단열온도를 갖는 것도 비기체 연소합성법으로 쉽게 합성할 수 있음이 알려져 있다.

이상에서 살펴본 바와 같이 비기체 연소합성법

은 종래의 방법과 달리 손쉽게 내화물질울 얻을 수 있는 매우 좋은 반응임을 알 수 있다. 따라서 본 연구에서는 비기체 연소합성법을 이용하여 비산화물 세라믹스의 하나인 TiSi<sub>x</sub>(x=0.6, 0.8, 1.0, 2.0)의 합성을 체계적으로 연구하고자 한다. 또한 X-선 회절분석을 통하여 비기체 연소법에 의해 합성된 Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, Ti<sub>5</sub>Si<sub>4</sub>, TiSi, TiSi<sub>2</sub>들의 구조가 종래의 합성법<sup>17,18</sup>으로 제조된 화합물들의 구조와 비교할 때 어떠한 차이를 보이는지 알아보하고자 한다.

## 실 험

Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, Ti<sub>5</sub>Si<sub>4</sub>, TiSi, TiSi<sub>2</sub>를 제조하기 위하여 출발물질(starting material)로 Si(Yakuri Pure Chemical Co., 200-250 mesh) 분말과 Ti(Mitsuwa's Pure Chemicals, ~350 mesh) 분말을 사용하였다. Ti와 Si의 몰비가 1:0.6, 1:0.8, 1:1, 1:2 되게 정확히 평량하고 automatic ballmill grinder에서 각각 2시간씩 잘 혼합(mixing)하였다. 혼합된 분말을 각각 2g씩 취하여 hand press로 펠렛(pellet)을 만들었다. 펠렛의 두께를 마이크로미터로 정확히 측정하고(지름 1.5cm, 두께 약 1cm) 각각의 펠렛을 흑연판 위에 올려놓고 전기방전(D.C. 10,000V)시켜, Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, Ti<sub>5</sub>Si<sub>4</sub> 및 TiSi를 합성하였다. 반응시작 시간은 점화가 시작된지 모두 2초를 넘지 않았고, Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, Ti<sub>5</sub>Si<sub>4</sub>, TiSi 순으로 길게 나타났다. 또 반응시작부터 반응이 끝날 때 까지의 시간을 초시계로 정확히 측정하여 연소파의 전달속도를 계산하였다. 약 5분간의 전기방전에도 합성되지 않은 TiSi<sub>2</sub>는 예열을 사용하여 예열물질에 전기방전시켜 합성하였다. 이 때 예열물질로는 Ti와 Si를 1:0.6의 비율로 혼합한 분말을 약 0.1g 사용하였다.

시료의 X-선회절분석(X-ray diffraction analysis)은 Philips PW-1710 X-ray diffractometer를 사용하여 CuK $\alpha$ ( $\lambda=1.5418\text{\AA}$ )를 광원으로 2 $\theta$  값이 15~90° 사이의 영역에서 수행하였다. X-선 회절분석의 지수표시(indexation)는 육방정계, 정방정계 및 사방정계 각각의 식에 최소자승법<sup>19</sup>을 사용하여 실시하였고 이 결과를 JCPDS(Joint Committee on Powder Diffrac-

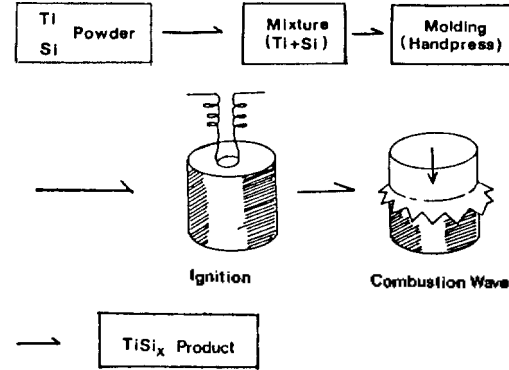


Fig. 1. Gasless combustion synthesis of the TiSi<sub>x</sub>.

Table 2. Indexation of X-ray diffraction spectra of Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>

$d_{(obs.)}$	$h k l$	$d_{(calc.)}$	Intensity
3.2299	0 2 0	3.2225	8
2.5736	0 0 2	2.5699	14
2.4364	1 2 0	2.4360	40
2.3901	0 1 2	2.3871	18
2.1976	1 2 1	2.2013	100
2.1489	0 3 0	2.1483	44
2.1155	1 1 2	2.1146	93
1.5047	2 2 2	1.5070	25
1.4235	2 3 1	1.4210	3
1.4022	1 2 3	1.4013	21
1.3635	0 4 2	1.3651	11

tion Standards)와 비교하였다.

## 결과 및 고찰

Fig. 1에는 TiSi<sub>x</sub>계의 비기체 연소합성단계를 도시하였다. 우선 출발물질(Ti, Si powder)을 정량적으로 잘 혼합하여 매우 낮은 압력(hand press)으로 성형한다. 전기방전으로 전기에너지가 전달되면 순간적으로 반응이 진행되어 구성물질(Ti, Si)들 사이에 열화학 반응이 자가유지되고 생성물(TiSi<sub>x</sub>)이 얻어지면서 압력 매체를 통해 연소파동이 넓게 퍼진다. 이 생성물은 이론밀도에 가까울 것이며 쉽게 이용할 수 있는 모양이 될 것이다. 실제로 본 실험에서 합성한 Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>의 경우 handpress의 압력만을 가하였지만 측정밀도가 3.90g/cm<sup>3</sup>로 이론밀도<sup>20</sup> 4.36g/cm<sup>3</sup>와 비교하였을 때 90%에 가까운 상대밀도를 얻을 수 있었다.

Table 3. Indexation of X-ray diffraction spectra of  $Ti_5Si_4$ 

$d_{(obs.)}$	$h k l$	$d_{(calc.)}$	Intensity
2.6880	2 1 2	2.6899	19
2.4092	2 1 3	2.4105	100
2.3704	2 2 0	2.3720	67
2.3282	2 2 1	2.3280	25
2.1664	1 1 5	2.1620	97
2.1362	2 1 4	2.1341	65
2.1042	3 0 2	2.0986	84
2.0010	3 1 2	2.0028	24
1.4997	3 0 6	1.5007	30
1.4001	2 2 7	1.4003	29

Table 4. Indexation of X-ray diffraction spectra of  $TiSi$ 

$d_{(obs.)}$	$h k l$	$d_{(calc.)}$	Intensity
2.7337	2 0 1	2.7311	10
2.6802	1 1 1	2.6837	40
2.4223	2 1 0	2.4326	100
2.3283	1 0 2	2.3288	44
2.1879	2 1 1	2.1862	96
1.9949	3 0 1	1.9946	31
1.9626	1 1 2	1.9629	52
1.8243	0 2 0	1.8238	24
1.4979	3 1 2	1.4953	14
1.4352	1 2 2	1.4359	12
1.3643	4 0 2	1.3655	9

비기체 연소합성법으로 제조한  $Ti_5Si_3$ ,  $Ti_5Si_4$ ,  $TiSi$ 와  $TiSi_2$ 에 관한 X-선 회절분석 결과는 Table 2~5에서 보는 바와 같다. 표에서  $d_{(obs.)}$ 값과  $d_{(calc.)}$ 값이 잘 일치하는 것을 보아 밀러지수 표시(Miller indexation)가 잘 되었고 고용체(solid solution)가 잘 생성되었음을 알 수 있다. Table 6에는 비기체 연소합성법으로 제조된 시료의 결정구조와 격자상수를 수록하였다.  $Ti_5Si_3$ 는 육방정계로  $a=7.442 \text{ \AA}$ ,  $c=5.140 \text{ \AA}$  ( $v=246.5 \text{ \AA}^3$ )이며 JCPDS의  $a=7.444 \text{ \AA}$ ,  $c=5.143 \text{ \AA}$  ( $v=246.8 \text{ \AA}^3$ )과 매우 잘 일치함을 확인할 수 있다. 또한  $Ti_5Si_4$ 는 정방정계  $TiSi$ 와  $TiSi_2$ 는 사방정계로 역시 JCPDS의 결과와 잘 일치하였다.

즉, 비기체 연소합성법으로 만든 시료가 종래의 방법<sup>17,18</sup>으로 만든 시료와 같은 상을 이루고 있음이 확인되었다.

본 실험에서 비기체 연소합성법에 규화티탄을

Table 5. Indexation of X-ray diffraction spectra of  $TiSi_2$ 

$d_{(obs.)}$	$h k l$	$d_{(calc.)}$	Intensity
2.2961	3 1 1	2.2976	100
2.1318	0 0 4	2.1353	28
2.0901	0 2 2	2.0887	90
1.8284	3 1 3	1.8285	60
1.3895	3 1 5	1.3889	18
1.3629	3 3 1	1.3631	10

Table 6. Lattice parameters and phase structures of the  $TiSi_x$  system

Composition	Lattice parameter	System
$Ti_5Si_3$	$a = 7.442$ $c = 5.140$	Hexagonal
$Ti_5Si_4$	$a = 6.713$ $c = 12.190$	Tetragonal
$TiSi$	$a = 6.529$ $b = 3.648$ $c = 4.985$	Orthorhombic
$TiSi_2$	$a = 8.253$ $b = 4.789$ $c = 8.541$	Orthorhombic

사용하는 이유는 다음과 같다. 첫째로 규화티탄은 다른 비산화물 세라믹스들의 합성시 발생하는 단열온도 ( $T_{ad} > 3000 \text{ K}$ )보다 대단히 낮은 단열온도 ( $T_{ad} = 2000 \text{ K}$ )를 나타낸다. 둘째로 규소(Si)의 원자반경(118 pm)이 크기 때문에 규화물은 틈새형(interstitial) 화합물을 생성하지 않고 다양한 화학양론적비(stoichiometric ratio)를 갖는 규화물이 합성될 수 있기 때문이다. Frankhouser와 Sullivan은 내화물질의 자체유지 합성법(self-sustaining synthesis)에 관한 열역학적 연구<sup>21</sup>에서 생성된 규화물의 분자량의 증감에 따라 연소반응의 정도가 차이를 보인다고 설명하였다.

규화티탄의 경우 Ti의 몰비가 커질수록 즉 생성물의 분자량이 증가할수록 연소가 쉽게 일어나고 Si의 몰비가 증가할수록 즉 생성물의 분자량이 감소할수록 반응 강도가 줄어들었다고 하였다. 이는 본 연구에서 방전시작 후 반응이 일어날 때 까지의 시간이  $Ti_5Si_3$ ,  $Ti_5Si_4$ ,  $TiSi$ 의 순으로 즉 Si의 몰비(mole ratio)가 증가할수록 길어지는 현상과 잘 일치하는 것이다. 그러나  $TiSi_2$ 의 경우는 연소

강도가 너무 작아서 인지 5분간의 방전에도 합성되지 않았다. 소련의 연구자들은 Ti:Si의 몰비가 1:0.6일 때 연소반응 강도가 최대이며, 비기체 연소법으로 제조할 수 있는 Ti:Si의 몰비는 1:3까지라고 하였다. 그러나 Si의 몰비가 2 이상에서는 입자크기를 보다 작게 조절하고 200~600°C 사이의 온도로 예열한 후 점화시켜야 TiSi<sub>2</sub>를 얻을 수 있다 하였다. 본 연구에서도 TiSi<sub>2</sub>의 합성시 200~1500°C까지 예열한 후 매 100°C 마다 각각 5분 이상 방전시켜 보았으나 입자크기(Ti: 350 mesh 이하)가 너무 커서인지 합성되지 않았다. 그러므로 TiSi<sub>2</sub>를 합성하기 위하여 예열물질을 사용하는 방법을 시도하였다. 예열물질로는 Ti+Si (Ti:Si=1:0.6) 분말 약 0.1g을 펠렛으로 만들어 사용하였다. 이 예열물질 펠렛을 Ti와 Si를 1:2의 비로 혼합한 펠렛 위에 올려놓고, 방전시켰다. 방전 직후 예열물질에 점화가 되었고, 곧 반응물에도 점화가 일어나 매우 느린 속도로 반응이 진행되었다. 예열물질과 생성물은 손으로도 쉽게 분리가 되었다. 따라서 이제까지 예열에 의해서 합성되었던 반응성이 약한 물질들은 예열물질을 사용하면 빠른 시간내에 손쉽게 합성할 수 있을 것이다. 그리고 Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, Ti<sub>5</sub>Si<sub>4</sub>와 TiSi의 합성시 공기와 접촉되는 부분에서 소량의 TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> 등이 합성되었으나 표면의 소량을 제외하고는 내부로 확산되지 않았음을 확인할 수 있었으며 이같은 산화물 생성방지는 진공 또는 불활성 기체를 흘려 주므로써 가능할 것이라 생각한다.

Table 7에서는 각각의 시료에 대한 연소파가 전달되는 속도를 수록하였다. Si의 몰비가 증가함에 따라 연소파의 속도는 감소하는 경향을 보여주고 있다. 즉 Si의 몰비가 증가함에 따라 연소반응 강도가 떨어짐을 나타낸다. 연소 양식은 크게 두 가지로 구분할 수 있다. 정류상태(steady-state) 연소와 불안정(unstable) 연소가 그것이다. 정류상태의 연소에서는 연소파가 점화표면으로부터 반응물질을 통해 일정한 전파속도로 진행되어 반대편 표면에 이르렀을 때 완료된다. 또한 기체형태의 연소(gaseous forms of combustion)와 비교하여 비기체 연소에서는 연소파의 진행 방향으로 질

Table 7. Steady-state combustion wave velocities of the TiSi<sub>x</sub> (x=0.6, 0.8, 1.0, 2.0)

Composition	Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	Ti <sub>5</sub> Si <sub>4</sub>	TiSi	TiSi <sub>2</sub>
Combustion wave velocity (cm/sec)	1.16	1.00	0.72	0.28

량이동(mass transfer)이 거의 없다는 점이다. 연소파는 파동면의 확산에 의해서 전달된다. 이것은 비교적 넓고 천천히 움직이는 연소파가 되게 한다. 정류상태의 연소는 0.1~15 cm/sec(일반적으로 0.6 cm/sec 이상) 정도의 일정한 전달속력으로 점화 위치에서 일차원 파동 운동으로 표시된다. 불안정 연소는 진동연소(oscillating combustion), 회전연소(spin combustion), 반복연소(repeated combustion) 그리고 표면연소(surface combustion)의 4가지로 구분할 수 있다<sup>22,23</sup>. 불안정 연소는 계의 점화 한계점 근처에서 일어나며 단일연소반응의 성취를 위한 한계조건을 나타낸다. 불안정 연소는 보통 연소파 전파속도가 1 cm/sec 보다 크게 적은 값을 가지고 있다. 본 연구에서 제조한 Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, Ti<sub>5</sub>Si<sub>4</sub>, TiSi는 모두 정류상태의 연소로 연소파의 속도가 0.6 cm/sec 보다 큰 값을 나타내었다. TiSi<sub>2</sub>의 경우는 연소파의 속도가 0.28 cm/sec로 매우 느리게 반응이 진행되었고 파의 모양이 점화위치로부터 일정한 속도로 진행되는 일차원 파동 운동을 하였으므로 정류상태 연소임을 알 수 있었다.

이상에서 논한 바와 같이 본 연구에서는 한 가지 기본적인 조작에 의하여 수많은 물질들을 바로 합성할 수 있는 비기체 연소법에 대하여 설명하였다. 또한 비기체 연소합성법을 이용하여 Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, Ti<sub>5</sub>Si<sub>4</sub>, TiSi를 합성하였고, 예열물질을 사용하는 새로운 방법으로 TiSi<sub>2</sub>를 손쉽게 합성하였으며 X-선 회절분석을 통하여 중래 방법에 의해 합성한 것과 같은 동일상을 가짐을 확인하였다. 본 연구실에서 처음 실시한 비기체 연소합성법 또는 SHS에 의한 TiSi<sub>x</sub>계 고용체의 제조 성공으로 많은 단순 및 복합 세라믹스 제조에 도움이 될 것을 기대한다.

## 인 용 문 헌

1. W. L. Frankhouser, K. W. Brendley, M. C. Kieszek, and S. T. Sullivan, "Gasless Combustion Synthesis of Refractory Compounds", Noyes Publications, Park Ridge, N. J., p. 1~152, 1985.
2. G. V. Samsonov and K. I. Pormoi, "Alloy Based on Refractory Compounds [in Russian]", Moscow, 1961.
3. G. V. Samsonov *et al.*, Boron, Its Compounds and Alloys [in Russian]", Kiev, 1960.
4. R. Kiffer and F. Benezovskii, "Hard Materials [in Russian]", Moscow, 1968.
5. A. G. Merzhanov and I. P. Borovinskaya, *Translated from Doklady Akademii nauk SSSR*, **204**(2), 336 (1972).
6. Z. A. Munir, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **67**(2), 342 (1988).
7. J. F. Crider, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **3**(9,10), 519 (1982).
8. A. G. Merzhanov, V. M. Shkiro, and I. P. Borovinskaya, *USSR Patent* No. 255221, *Byull. Izobr.* No. 10 (1971).
9. L. J. Bowen and T. G. Carruthers, *J. Mater. Sci.*, **13**, 684 (1978).
10. D. H. Stutz, S. Prochazka, and J. Lorenz, *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**, 470 (1985).
11. D. R. Armstrong, A. Breeze, and P. G. Perkins, *J. Phys. (c)*, **8**, 3558 (1975).
12. A. R. West, "Solid State Chemistry and its Applications", John Wiley & Sons, New York, p. 37, 1984.
13. V. I. Itin *et al.*, *Poroshkovaya Metallurgiya*, **5**(209), 24 (1980).
14. O. Yamada, "Studies on Combustion Synthesis and High Pressure Sintering for non oxide Ceramics", Doctoral Thesis Osaka Univ., 1987.
15. V. M. Shkiro *et al.*, *Poroshkovaya Metallurgiya*, **4**(196), 14 (1979).
16. T. S. Azatyan, V. M. Mal'tsev, A. G. Merzhanov, and V. A. Selezney, *Fizika Goreniya i Vzryva*, **15**(1), 43 (1979).
17. P. G. Cotter, J. A. Kohn and R. A. Potter, *J. Am. Ceram. Soc.*, **39**(1), 11 (1956).
18. O. Honigschmid, *Compt. Rend.*, **143**, 224 (1906).
19. J. B. Hess, *Acta Cryst.*, **4**, 209 (1951).
20. J. Quarkernaat and Visser, *High Temp. High Press.*, **6**, 515 (1974).
21. W. L. Frankhouser and S. T. Sullivan, "Thermochemical Consideration in Self-Sustaining Synthesis of Refractory Compounds", SPC Report 814, System Planning Corporation, August 1982.
22. A. G. Merzhanov and I. P. Borovinskaya, *Combustion Science and Technology*, **10**, 195 (1975).
23. V. M. Shkiro *et al.*, *Fizika Goreniya i Vzryva*, **14**(1), 149 (1977).