

SHS화학로에 의한 SiC의 합성

김도경·박 성·조 건*·이형복

명지대학교 무기재료공학과

*한국과학기술원 무기재료공학과

(1994년 6월 29일 접수)

Synthesis of SiC by Self-Propagating High Temperature Synthesis Chemical Furnace

Do-Kyung Kim, Sung Park, Kurn Cho* and Hyung-Bock Lee

Dept. of Inorg. Mats. Eng., Myongji Univ.

*Dept. of Ceram. Sci. and Eng., KAIST

(Received June 29, 1994)

요 약

SHS화학로를 이용하여 단시간에 소결분말로 이용가능한 초미분의 β -SiC분말을 합성하였으며 합성변수로는 비표면적이 다른 탄소분말, C/Si의 몰비, 화학연료량의 무게비, 그리고 펠렛의 직경을 변화시켰다. 합성분말은 투과전자 현미경과 X-선 회절분석기를 사용하여 소량의 α -SiC를 포함하는 β -SiC 생성물을 확인하였다. C/Si몰비가 1.05, 화학연료량은 3배, 그리고 펠렛직경이 20 mm일 때 최적의 합성조건이었다. 최적의 합성변수에 의하여 미량의 2차상(α -SiC)을 갖는 β -SiC 분말을 제조하였다.

ABSTRACT

Ultra-fine β -SiC powders were fabricated by self-propagating high temperature synthesis process (SHS) using chemical furnace. The dependences of the C powders with different surface areas, the molar ratios of C/Si, the weight ratios of chemical fuel content, and pellet diameter-size on synthesis were investigated. Compositional and structural characterization of these powders was carried out by scanning electron micrograph and X-ray diffraction. The β -SiC powders which had C/Si mole ratio=1.05, 3 times chemical fuel contents, and pellet diameter=20 mm were optimum for synthesis efficiency. By optimizing process-variables, it is possible to fabricate β -SiC powders which have little secondary phases (α -SiC).

1. 서 론

탄화규소는 공융결합성이 매우 높은 물질로서 화학적, 열적으로 매우 안정하다. 1891년 미국의 Acheson에 의해 탄화규소의 제법¹⁾이 발견된 이래 탄화규소 소결체는 고온 고강도, 고경도, 높은 열전도도, 경량성, 전기적 반도체성, 우수한 산화저항과 내마모성, 그리고 creep저항등의 특성으로 인해 비산화물계 세라믹스중 가장 널리 산업 분야에 적용되어지고 있는 물질중의 하나이다. 순수한 SiC는 산이나 알칼리 수용액에 거의 침식이 되지 않으며 공기중에서 가열하면 산화가 일어나지만 표면에 형성되는 SiO₂층에 의해 산소확산이 억제되어 산화속도는 매우

느리다. SiC의 일반적인 특징은 제조방법에 따라 달라지며 특히 열전도율과 전기적 특성은 미량 불순물의 종류와 양에 따라 크게 달라진다. SiC소결은 1975년 Prochazka²⁾에 의해 고순도 β -SiC분말에 B와 C를 소결조제로 첨가하여 95%이상의 밀도를 갖는 상압소결을 성공한 이래 최근에는 Al과 C(또는 Al, B, 그리고 C)를 소결조제로 첨가하여 소결한 문헌³⁾이 발표되어지고 있다. 그러나 이러한 상압소결은 submicron의 β -SiC 분말로만 소결이 가능하기 때문에 이에 대한 연구가 필요하다.

현재까지 알려진 submicron의 SiC분말을 합성하는 방법으로는 다음의 두가지 범주로 나눌 수 있다⁴⁾. 첫째는 silica를 함유하고 있는 화합물을 탄화환원(car-

bothermal reduction)법⁵⁾에 의해 합성하는 것이고 둘째는 silane화합물의 열분해에 의해 합성하는 것이다. Acheson공정에 의한 α -SiC분말의 분쇄와 정제, silicates로부터 β -SiC분말 합성⁶⁾ 등은 첫번째 범주에 속한다. 두번째 범주는 다양한 기상반응을 이용하여 silane화합물로부터 SiC를 합성하는 방법이다. SHS법에 의한 물질합성은 Si와 C원소의 직접반응에 의해 SiC합성을 유도하는 것으로 이러한 원소간의 직접반응은 불순물의 함유가 적은 관계로 비산화물계 세라믹스의 합성시에는 유리한 잇점을 가지고 있으나 출발원소의 고가로 인해 합성이 기피되고 있다. 그러나 금속 Si는 비교적 가격이 싸고 자연계에 많이 분포하고 있는 원소로 주로 질화규소의 합성에 많이 이용되고 있으며 탄화규소의 합성에도 이용되고 있다. Hosaka⁷⁾ 등은 800~1400°C에서 Si와 C를 환원분위기중에서 반응시켜 0.3~35%의 산소함량을 갖는 β -SiC를 합성하였다. SHS법에 의한 탄화규소의 합성은 Acheson법⁸⁾과 비교할때 공정시간이 상당히 짧고, 비산 전기에너지를 사용하지 않으며, 불순물의 함량이 적으므로 산업화시에는 상당한 장점을 갖는다.

원소간의 직접반응을 이용하여 다양한 종류의 세라믹스를 합성할 수 있었으나 Si와 C에 의한 SiC의 합성시에는 반응자체의 발열량이 상온에서 -69 kJ/mole로 상당히 적어 실온에서의 직접접화가 불가능할 뿐만 아니라, 298~3260 K에서 SiC의 열용량 데이터를 사용하여 계산된 단열온도는 1825 K로 SHS반응전과온도인 1800 K보다 약간 높아 자발적인 SHS반응을 유도하기는 상당히 어렵다. 따라서 지금까지 SHS법에 의한 SiC합성연구는 거의 없는 형편이다. 그러나 최근에는 SHS법에 의해 SiC합성방법이 많이 발전하여 시편을 예열하여 단열온도를 증가시키는 열폭발법⁹⁾이나 합성과 동시에 소결이 가능한 전열폭발법¹⁰⁾(ETE) 및 높은 단열온도를 갖는 물질을 연료로 사용하는 화학로법¹¹⁾ 등이 연구되어 지고 있다.

본 연구에서는 ETE법이나 열폭발법보다 안전하고 간단한 화학로법에 의한 점화법을 사용하여 탄화규소의 최적 합성조건을 규명하고 합성하였다. 생성물질의 반응상을 확인하기 위해 X-선 회절분석을 하였고 massive상태의 미세구조를 SEM으로 관찰하였으며 출발물질의 BET, 입도분석 등을 통해 SHS반응생성물의 입자크기 및 결정형에 미치는 영향등을 연구하였다.

2. 실험

2.1. 시편제조 및 분말합성

Table 1. Characteristics of Ti, Si and C Powders Used as Starting Elements

No	Materials	Manufacturer	Surface* Area (m ² /g)
T1	Titanium	Osaka Titanium, Co., Ltd	—
S1	Silicon	High Purity Chemical	6.78
S2	Silicon	ALPHA Co., Ltd	28.6
C1	Graphite	Junsei Chemical Co.	15.7
C2	Carbon	Columbian Chemicals, Co. Raven series 1170	105.3
C3	Carbon	Cabot Co.	220**

*: BET method

** : Almost X-ray amorphous

Table 1은 출발물질로 사용한 Ti, Si 그리고 C분말의 특성을 나타내고 있다. Si는 -325 mesh(S2)와 -270 mesh(S1) 두 종류를 사용하였고 탄소원으로 비표면적이 15.7 m²/g인 graphite(C1), 105.3 m²/g인 무정형 탄소(C2), 그리고 220 m²/g인 무정형탄소(C3)를 사용하여 출발물질의 입자크기 및 비표면적이 SHS반응생성물의 입자크기 와 반응생성여부에 미치는 영향등을 조사하였다.

Fig. 1은 본 실험에서 사용한 출발물질의 미세구조 사진으로 입자의 크기 및 결정형을 관찰할 수 있다. (d)와 (e)는 bead형 무정형 탄소로 입자가 응집되어져 있는 bead알갱이 1개를 촬영한 것으로 입자크기가 상당히 작은((e)의 입자크기=0.16 nm)것을 볼 수 있다.

Fig. 2는 SHS법으로 합성한 탄화규소의 대략적인 실험공정도이다. carbon과 silicon의 몰비를 0.95, 1.0, 1.05, 1.1이 되도록 화학양론적 조성으로 무게를 평량한 후 attrition mill(WC-6Co)에서 산화방지 용매로 n-hexane을 사용하여 3시간가량 충분히 습식혼합한 후 진공건조기에서 완전히 건조한다. 그 후 혼합분말을 5g씩 채취하여 이론밀도의 50-65%범위의 상대밀도가 되도록 압력을 가하여 성형한다. 이때 시편크기와 화학연료사용에 의한 생성상간의 관계를 조사하기 위해 직경 10, 20, 30 mm의 pellet형 시편을 제조한 후 성형시편을 120°C의 진공건조기에서 5시간 충분히 건조한 후 수냉식 진공반응기(5 × 10⁻⁴ torr)에서 화학로를 사용하여 합성하였다. 합성시 연료대 반응물과의 관계를 규명하기 위해 반응물대 연료의 몰비를 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 mole로 변화시키며 합성하였다.

2.2. 화학로제작 및 상태이타 분석

JANAF table의 열역학 data를 이용하여 계산¹²⁾한 화

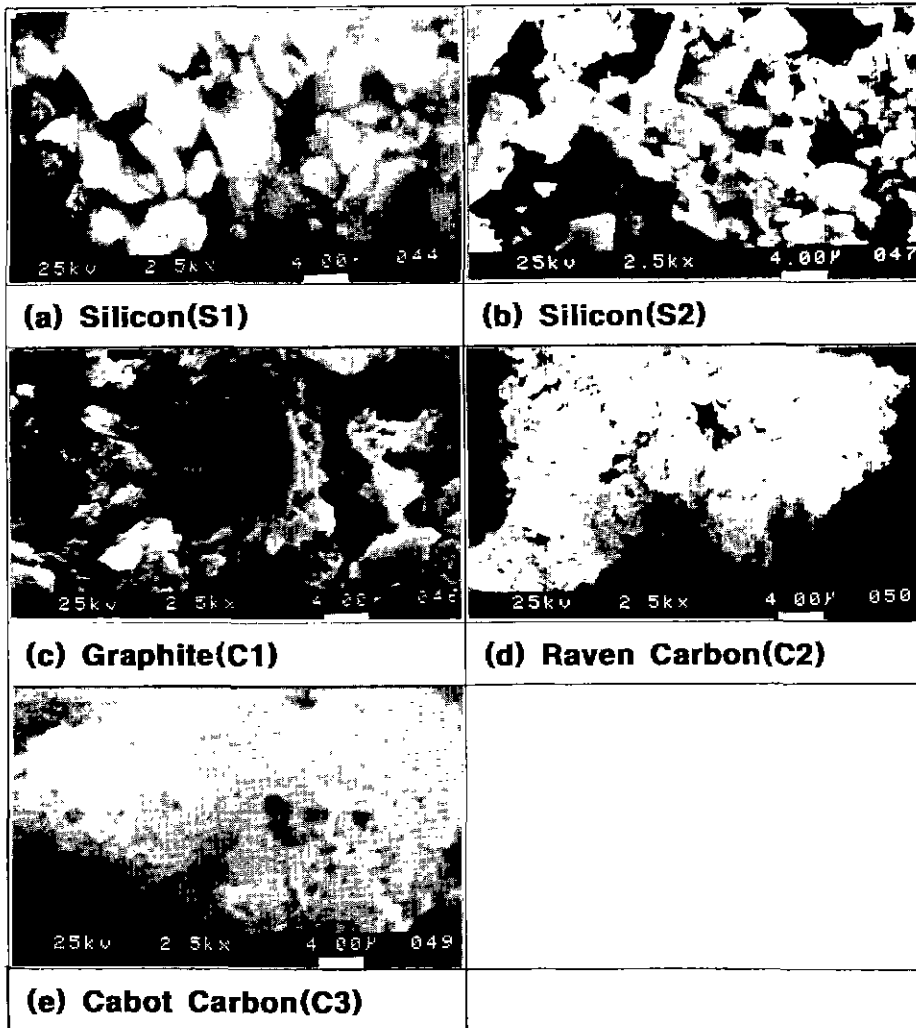


Fig. 1. SEM photographs of silicon and carbon powders used as strating materials.

학연료 $Ti + C(T_{ad}=3210\text{ K})$ 의 발열반응열량은 -184.5 kJ/mole 로 기존의 화학로에서는 이 열량의 상당부분이 외부로 빠져나가 이상적인 열량전달이 일어나지 못할 뿐만 아니라 반응의 지속도 이루어 지지 못했었다. Fig. 3은 graphite crucible 주위를 세라믹 섬유로 단열하여 개선된 화학로를 제작한 것으로 화학연료로 사용한 $Ti + C$ 반응 화학열량이 충분히 시편으로 전달되며 오랫동안 반응이 지속되도록 제작한 것이다. 기존의 화학로는 반응지속시간이 30초를 넘지 못하고 화학연료의 열량이 시편으로 전부 전달되는 것이 아니라 외부의 손실이 많았으나 본 모식도와 같이 단열하여 제작할 경우 3분~5분 가량 반응이 지속되어 반응완결효과를 기대할 수

있었다. 이 개선된 SHS화학로의 사용은 입계확산과 격자확산이 상대적으로 우세하게 일어나는 고온부에서 반응을 지속하게 한다. SiC의 합성에서의 반응지속의 효과 및 시편이 받는 열량의 영향은 구동력의 증가를 수반하여 반응생성상의 결정형에 지대한 영향을 미치는 것으로 나타나 있다¹⁰⁾.

Fig. 4는 SHS법에 의한 SiC의 상테이타로 SiC의 융점은 3073 K 로 그 이상에서는 분해가 일어난다. 단열온도는 1850 K 로 고상의 C성분과 Si의 융점인 1693 K 보다 약간 높은 액상중에서 반응하여 SiC로 전환된다. 반응물중의 액상은 zone melting에 의한 자기정제효과(self-purification)를 기대할 수 있다. 이 자기정제효과는 고

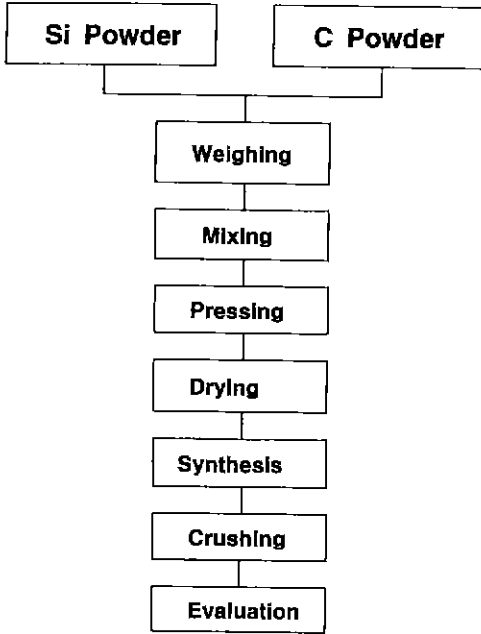


Fig. 2. Flow chart for the experimental procedure.

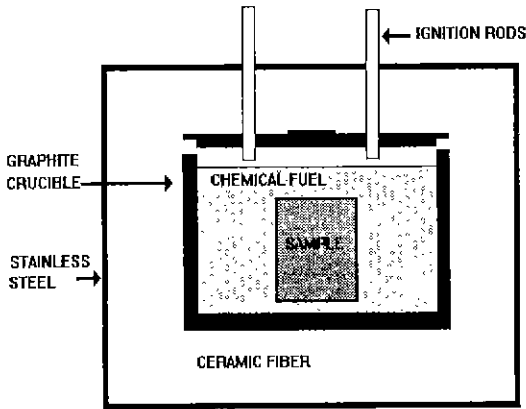


Fig. 3. Schematic view of chemical furnace.

온연소반응의 특징으로 반응물내의 휘발성 불순물 증발 및 금속입자표면의 산화물막을 제거할 수 있다.

2.3. 분석 및 측정방법

합성한 분체의 결정상과 반응상을 확인하기 위해 XRD분석(Shimadzu사, model XD-D1, CuK θ)기를 사용하여 30~80°의 회절각(2 θ)범위에서 분석하였으며 각각의 합성조건에 따른 입자형태와 크기 및 미세구조를 알아보기 위해 massive 상태를 SEM(ISI ABT사, model SX-30E)으로 관찰하였다. 출발 입자의 비표면적은 BET

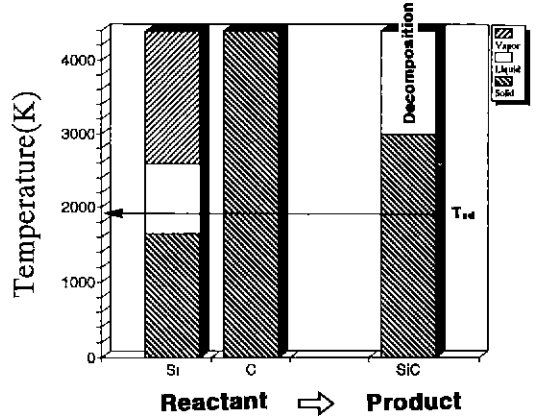


Fig. 4. Phase data for SiC obtained by SHS process¹⁰.

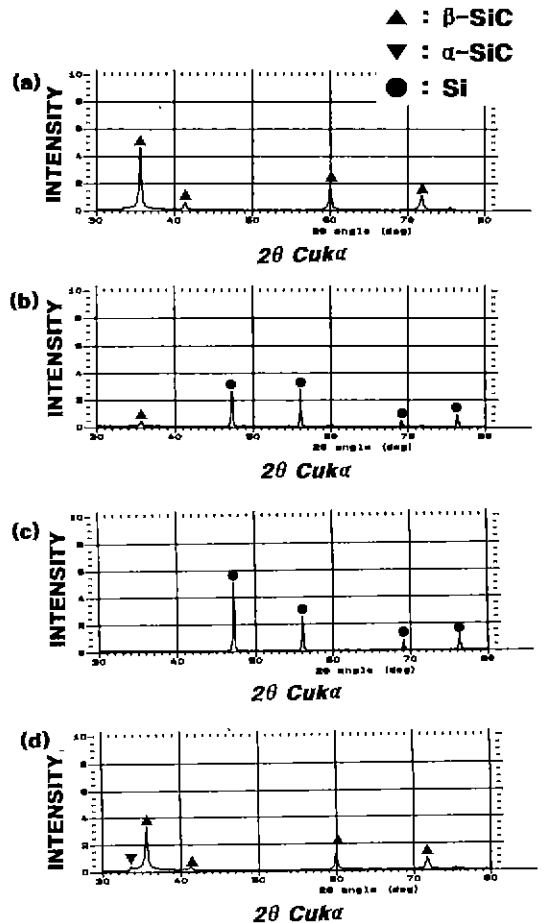


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of SiC powders fabricated from the mixed reactants with different kinds of carbon.

(a) Cabot (b) Graphite (c) Raven (d) Conventional

(micromeritics사, model FlowSorb II 2300)를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 출발원료에 따른 생성물특성

Fig. 5은 C/Si의 몰비를 1.0로 하고 화학연료의 양을 3 : 1, 시편의 두께를 20 mm, 그리고 Si는 -325 mesh(S2)로 고정하고 탄소원의 종류를 변화시키며 합성한 분말의 X-선 회절도이다. (a)는 ibiden Co., Ltd.의 betarundum β -SiC이며 (b)는 graphite (c)는 Raven탄소 (d)는 Cabot탄소를 사용하여 합성한 경우를 나타내고 있다. (b)는 약간의 β -SiC가 합성되고 (c)는 전혀 합성이 이루어지지 않고 있다. (d)는 약간의 α -SiC를 포함하는 β -SiC임을 알 수 있다. 이는 출발물질의 탄소입자 크기가 작을수록 비표면적이 클수록 합성이 잘 이루어진 것을 볼 수 있으며, 또한 Raven사의 비정질 탄소에 비해 더 작은 비표면적을 갖는 graphite에서 미량의 SiC peak가 검출된 것으로 보아 탄소원으로 사용한 물질의 결정질과 비정질의 영향도 있었던 것으로 보인다.

Fig. 6에는 C/Si의 몰비를 1.0로 하고 화학연료의 양을 3 : 1, 시편의 두께를 20 mm, 그리고 Si는 -325 mesh(S

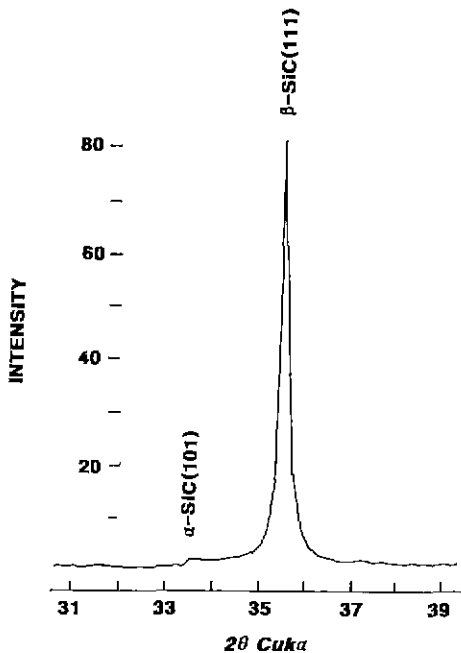


Fig. 6. Representative X-ray diffraction patterns of SiC powders fabricated by SHS chemical furnace.

2)를 사용하여 SHS법으로 합성한 SiC의 전형적인 XRD pattern으로 생성물에는 미량의 α -SiC(6H)를 포함하는 화학양론적 β -SiC(3C)로 구성되어져 있다. 또한 날카로운 β -SiC peak는 grain의 결정화가 잘 되었다는 것을 나타낸다. 이 합성분말은 회색빛과 녹색빛을 띠는 다공성의 물질로 이것은 쉽게 미분말로 분쇄된다.

Fig. 7은 C3탄소를 사용하여 Si분말의 입도만 다르게 하고 동일한 조건에서 합성한 미세구조 사진이다. (a)는 -325 mesh(S2) Si분말을 사용한 것이며 (b)는 -270 mesh(S1) Si분말을 사용하여 합성한 사진이다. (a) 생성물은 생성입자가 일정한 크기로 분산되어져 있으나 (b) 생성물은 입성장의 전단계인 입자와 입자간에 neck를 형성하는 부분소결 현상을 보이며 입자들이 서로 뭉쳐 응집입자(agglomerate)형태로 존재하는 것을 볼 수 있다. (a) (b) 모두 생성입자의 크기가 submicron인 것을

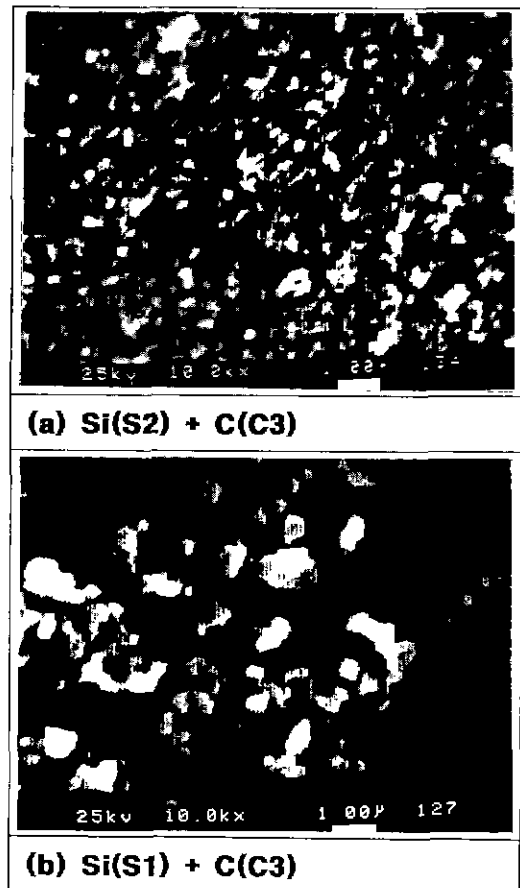


Fig. 7. SEM photographs of SiC surfaces fabricated from the mixed reactants with particle sizes.

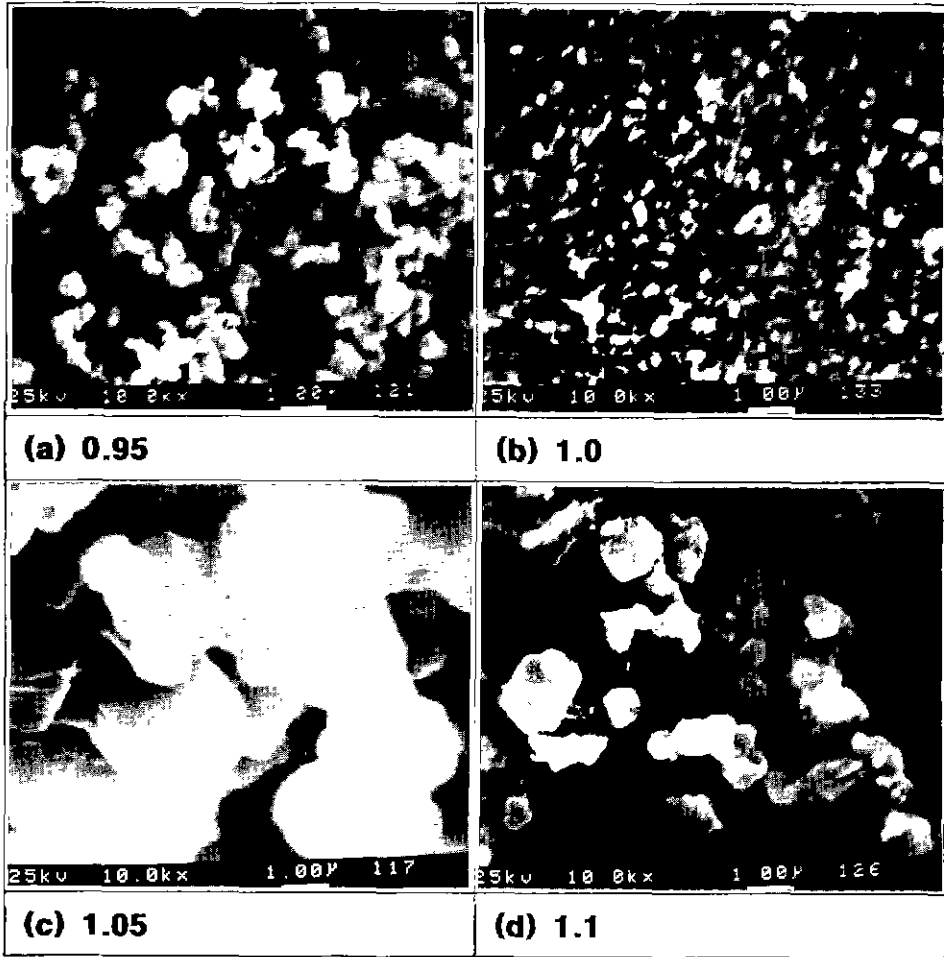


Fig. 8. SEM photographs of SiC surfaces fabricated from the mixed reactants with C/Si molar ratios.
 *dia.: 20 mm, Ch. fuel: 3 folds (wt%)

볼 수 있는데 이것은 SHS법의 장점중 하나인 입자크기 감소(size reduction)효과로 합성중 고상 Si의 용융으로 점성유동을 띠며 고상 C입자 사이로 확산되어 들어가 SiC핵생성 후, 상대적으로 빠른 냉각속도로 인해 충분한 입성장이 일어나지 못하였기 때문이다. 사용 Si의 입도의 영향을 보면 작은 Si의 입도를 사용함에 따라 생성 β -SiC의 입도가 작아짐을 볼 수 있다. 상대적으로 Si입자크기가 작은 (a)의 경우가 (b)보다는 더 작은 생성입자분포를 보이는 이유는 작은 입도를 사용하여 구동력이 증가하고 물질합성을 위한 물질이동거리도 짧아진 것으로, 합성중 용융 Si 액상이 점성유동과 모세관력으로 인해 단위부피당 계면에너지가 높은 작은 모세기공부터 떼어나간 결과이다. 전술한 Fig. 4의 상테이

타에서도 본 바와도 같이, 금속 Si와 C의 반응에 의한 SiC의 합성에서는 용융 Si가 미립의 탄소입자와 반응하여 생성입자의 비표면적을 증가시킨다고 보고되고 있다. Rigtrup⁹⁾ 등에 의하면 합성온도가 증가하여도 생성물의 비표면적은 출발탄소원의 입자크기의 함수이며 반응후의 지속시간의 증가는 생성물의 비표면적을 감소시키는 것으로 보고하였다.

3.2. 공정변수의 영향

Fig. 8은 S2와 C3를 사용하여 시편의 지름을 20 mm, 화학연료를 3배로 하고 C/Si의 몰비를 0.95, 1.0, 1.05, 1.1로 변화시키며 합성한 분말의 미세구조 사진이다. 미세구조결과에 따르면 (c)에서 결정형이 확실히 보이는

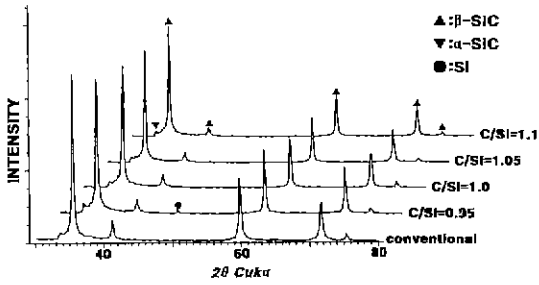


Fig. 9. XRD patterns of SiC powders fabricated from the mixed reactants with C/Si molar ratios.
*dia.: 20 mm, Ch. fuel: 3 folds (wt%)

것을 알 수 있다. (a)는 Fig.9의 X-선 회절결과에서 나타난것 같이 미반응 Si peak가 검출되고 있다. 미세구조

사진상으로는 입자의 형태가 구형쪽에 가깝게 보이고 있다. 이는 SiC의 합성온도가 연료로 사용한 TiC의 반응온도에 가깝기 때문에 미반응으로 남은 Si의 용융액상이 SiC입자주위를 감싸며 구형을 형성하는 것으로 생각된다. (b)는 입자의 크기면에서는 submicron으로 상당히 좋은것을 볼 수있다. 그러나 SiC의 소결이론과도 같이 SiO₂산화물막의 제거 및 합성중 증발되는 탄소성분을 보충할 필요가 있다. (c)와 (d)는 과량의 탄소가 첨가된 경우로, (d)사진의 SiC입자주위의 미세한 입자들은 미반응 C로 간주된다. (c)에 비해 (d)의 입자 크기가 더 적게 나타나는 이유는 시편의 외부로부터 내부로 온도가 전달되는 동안 (d)에 과량으로 첨가된 미반응 탄소가 합성열량을 받아들여 합성 SiC가 입성장을 하는데 방해했던 것으로 여겨진다. X-선 회절결과상 C/Si를

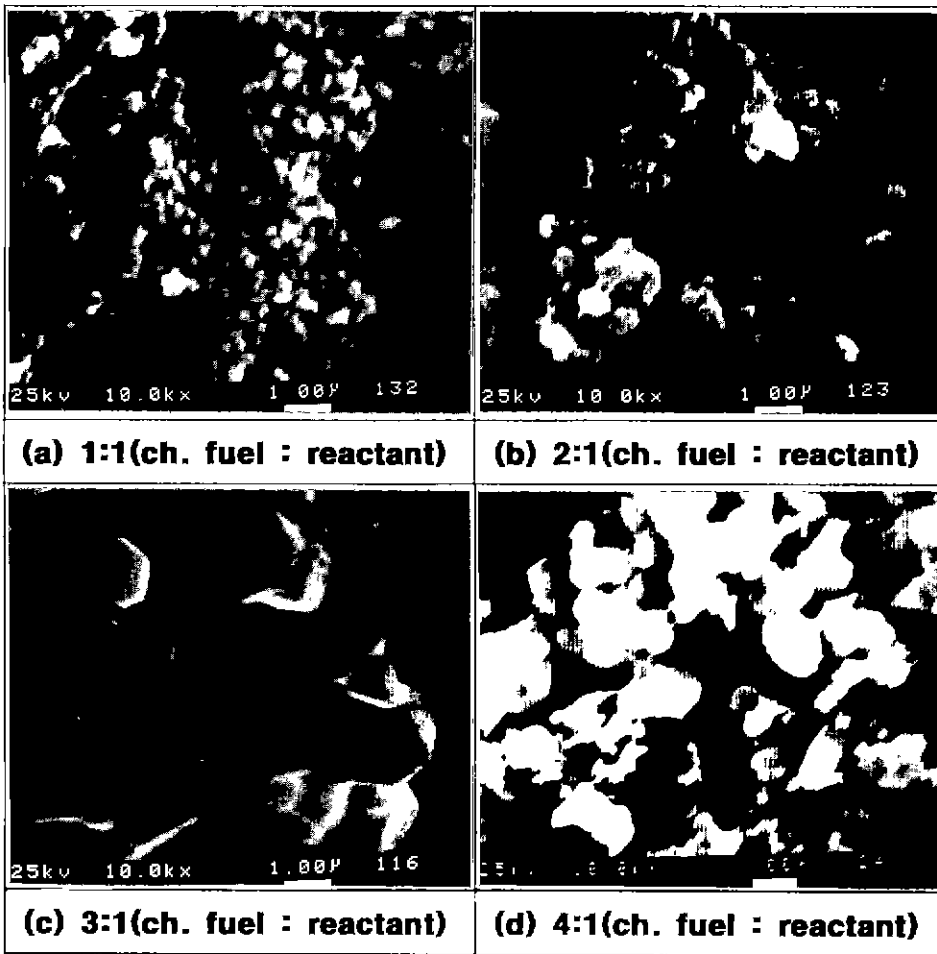


Fig. 10. SEM photographs of SiC surfaces fabricated from the mixed reactants with chemical fuel ratios.
*dia.: 20 mm, C/Si=1.05

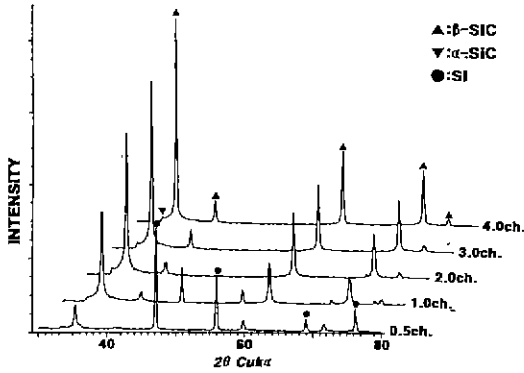


Fig. 11. XRD patterns of SiC powders fabricated from the mixed reactants with chemical fuel ratios.
*dia.: 20 mm, C/Si=1.05

1.1로 한경우 C peak가 검출되어야 하나 비정질 탄소의 사용으로 검출되지 않았다. Si는 공기중에서 쉽게 산화되므로 Si 분말표면에 형성된 산화물층은 SHS반응의 진행에 나쁜 영향을 미친다. 이 산화물층은 소량의 C의 첨가로 제거할 수 있는데 이러한 파피는 SHS반응의 활성화에 큰 영향을 미친다. 이상의 결과와 Yamada¹⁰⁾의 보고결과인 C/Si가 1.05에서 가장 최적의 합성조건이라는 것을 기준으로 이후의 실험을 행하였다.

Fig. 10은 S2와 C3를 사용하여 시편의 지름을 20 mm, C/Si의 몰비를 1.05로 하고 화학연료의 양을 1 : 1, 2 : 1, 3 : 1, 4 : 1로 변화시키며 합성한 분말의 미세구조 사진이다. 미세구조결과에 따르면 화학연료의 양이 많아짐에 따라, 즉 화학연료가 증가함에 따라 입자가 성장하다가

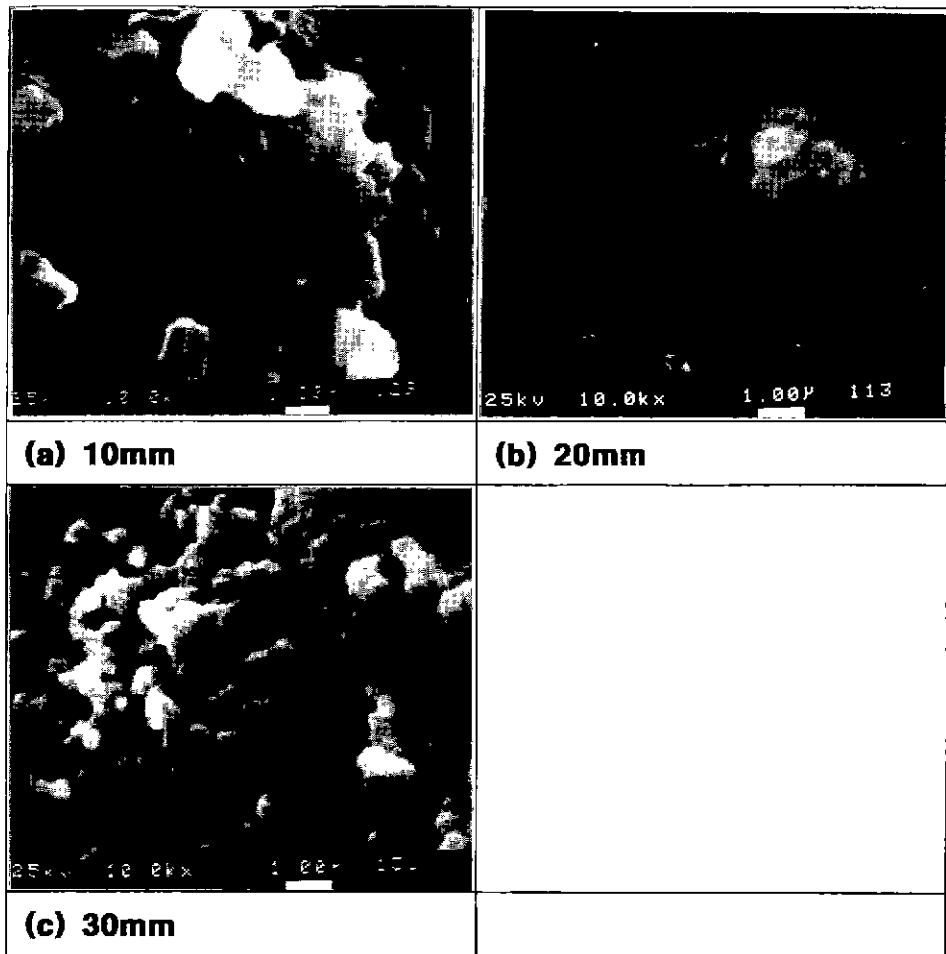


Fig. 12. SEM photographs of SiC surfaces fabricated from the mixed reactants with pellet diameters.
*Ch. fuel: 3 folds (wt%), C/Si=1.05

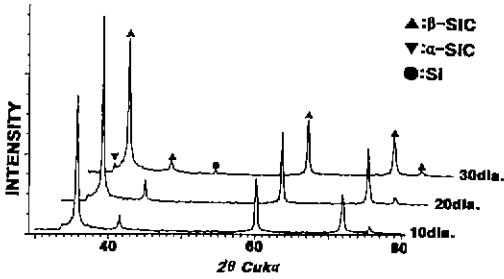


Fig. 13. XRD patterns of SiC powders fabricated from the mixed reactants with pellet diameters.
*Ch. fuel: 3 folds (wt%), C/Si=1.05

연료양이 4배부터는 다시 줄어들고 입자의 모양이 구형으로 되어지는 것을 볼 수 있다. 이는 4배의 연료양으로 합성시에는 과잉열량으로 인해 SiC가 부분 소결되었다가 순간적으로 냉각된 결과로 보인다. Fig. 11은 연료양 변화에 따른 X-선 회절결과로 화학연료를 0.5배 사용하였을 때는 합성이 거의 이루어지지 않고 미반응 Si peak가 검출되고 있다. 또한 SEM사진분석 결과와는 달리 변곡점을 갖고 peak강도값이 변화하는 것이 아니라 β -SiC의 주 peak가 일정하게 증가하는 것을 볼 수 있다. SEM 사진상에서 가장 좋은 입자모양을 유지하며 충분한 입성장이 일어난 3:1의 연료비에서 실험한 경우중 가장 최적으로 여겨진다.

Fig. 12는 S2와 C3를 사용하여 C/Si의 몰비율 1.05로 하고 화학연료의 양을 3:1로 고정하고 시편의 두께를 10 mm, 20 mm, 30 mm로 변화시키며 합성한 분말의 미세구조 사진이다. 미세구조결과에 따르면 (a)의 10 mm 경우는 시편의 지름이 작아 동일한 연료양이라도 다른 경우에 비해 충분한 열량이 전달되지 못한 것으로 보인다. Fig. 13의 X-선 회절결과에서도 peak 강도값이 상용에 비해 약간 작은 것을 볼 수 있다. 이는 발열량 때문이기도 하지만 지름의 변화에 따라 비례적으로 더 많은 연료를 사용한 20 mm의 경우가 외부로 방출되는 열량이 10 mm에 비해 더 적으므로 그만큼 반응의 유지시간이 증가된 결과로 보인다. 30 mm를 사용한 경우는 X-선회절분석상으로 미반응 Si peak가 검출되고 있다. 또한 미세구조상으로도 입자성장이 일어난다 멈춘 것으로, 이는 wt%로 사용한 화학연료의 양이 30 mm 시편을 합성하는데에는 모자랐던 것도 있지만 시편의 크기가 상대적으로 커서 시편내부와 외부의 온도구배가 컸던 것으로 생각된다.

4. 결 론

본 연구에서는 SHS화학로법을 이용하여 탄소의 종류를 변화시켜 비표면적과 생성상과의 관계를 조사하였고, C/Si의 몰비를 0.95, 1.0, 1.05, 1.1로 변화시켜 과량 탄소가 합성에 미치는 영향과 시편크기 및 화학열량의 변화에 따른 생성상간의 관계를 고찰하고 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) SHS화학로에 의한 SiC의 합성은 출발물질로 사용되는 carbon의 종류에 따라 합성여부가 결정되는데 graphite와 비정질 Raven사 carbon은 SiC생성수율이 좋지 않았으나 Cabot사 carbon은 초미분의 완전한 SiC를 합성할 수 있다.

2) 미세구조와 결정성을 비교분석하여보면 C/Si의 몰비가 1.05, 연료 대 반응물의 무게비는 3:1, 시편의 지름은 20 mm일 때 최적의 합성조건이었다.

감사의 글

본 연구는 93년도 한국과학재단(과제번호: 93-0300-08-01-3) 연구비지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. T. Hosaka, T. Sasaki, and H. Suzuki, "Process for Producing Powder of Beta Type Silicon Carbide," U. S. Patent 4, 117, 096 (Sept. 26, 1978).
2. S. Prochazka, "Sintering of SiC," Proc. of the Conference on Ceramics for High Performance Applications, Hyannis, MA., 1973, Edited by J.J. Burke, A.E. Gorum and R.M. Katz, Brook Hill Publ. Co. 239-252 (1974).
3. H. Tanaka, "炭化硅素の燒結," pp. 155-173 in 炭化硅素セラミックス, Uchida Rokakuho, Japan, 1988.
4. K.M. Rigrtrup and R.A. Cutler, "Synthesis of submicron Silicon Carbide Powder"; 17-33 in Ceramic Transactions, Vol. 2, Silicon Carbide. Edited by W.S. Young, G.L. McVay and G.E. Pike. American Ceramic Society, Westerville, OH (1987)
5. J.G. Lee, "Carbide and Nitride Ceramics by Carbothermal Reduction of Silica," Ph. D. Dissertation, University of Utah (1976).
6. B.W. Jong, "Formation of Silicon Carbide from Silica Residues and Carbon," *Bull. Am. Ceram. Soc.*, **58**(8), 788-789 (1979).
7. S. Prochazka, "The role of Boron and Carbon in the Sintering of Silicon Carbide," 171-81 in Special Ceramics Vol. 6. British Ceramic Association (1975).
8. J.G. Lee and I.B. Cutler, "Formation of Silicon Carbide from Rice Hulls," *Bull. Am. Ceram. Soc.*, **54**(2), 195-

- 198 (1975).
9. K.A. Philpot, Z. A. Munir and J.B. Holt, "An Investigation of the Synthesis of Nickel Aluminides through Gasless Combustion," *J. Mater. Sci.*, **22**, 159-169 (1987).
 10. O. Yamada, "Studies on Combustion Synthesis and High Pressure Sintering for Non-Oxide Ceramics," Doctoral Thesis, Osaka Univ. (1989).
 11. A.P. Hardt, "Dense Refractories Without Compaction," Darpa/Army Symposium on Self-Propagating High-Temperature Synthesis (SHS), 131-144 (1985).
 12. G.L. Humphrey, S.S. Todd, J.P. Coughlin, and E.G. King, "Some Thermodynamic Properties of Silicon Carbide," United states department of the interior bureau of mines (Report of Investigation 4888), 1-23 (1952).