

SHS 공정에 의한 TiN 분말합성에 관한 연구

송인혁 · S. G. Vadchenko* · 전재호 · 한유동

한국기계연구원 재료공정부

*러시아 ISMAN

(1995년 11월 1일 접수)

Study on Self-Propagating High-Temperature Synthesis of TiN Powder

In-Hyuck Song, S. G. Vadchenko*, Jae-Ho Jeon and Yoo-Dong Hahn

Dept. of Mater. Processing, Korea Institute of Machinery & Metals

*Institute of Structural Macrokinetics, Russia

(Received November 1, 1995)

요 약

원통형 고압 반응로를 이용하여 SHS 공정에 의한 TiN 분말 합성에 대하여 연구하였다. N₂ 가스의 압력을 40~80 기압까지 변화시켰으며, 반응조절을 위해 이미 합성된 TiN_x(x=0.55) 분말을 희석제로 사용하였다. TiN 합성시 N₂ 가스 압력이 증가함에 따라 표면반응 속도와 TiN 합성비율은 증가하였다. 또한 희석제의 첨가량이 증가함에 따라 TiN 합성비율은 증가하였으며, 50Ti+50TiN_{0.94} 조성의 경우 균일한 TiN 분말을 합성할 수 있었다.

ABSTRACT

Self-propagating High-temperature Synthesis of Ti+N system has been investigated using the cylindrical high pressure reactor. The nitrogen pressure was varied from 40 to 80 atmosphere and TiN_x(x=0.55) powder produced by SHS process was used as a diluent in order to control the reaction. Both the velocity of surface reaction and the ratio of TiN synthesis increased with increasing the nitrogen pressure. As the amount of diluent increases, the degree of conversion to titanium nitride increases. Homogenous TiN powder was obtained in the composition 50Ti+50TiN_{0.94} (diluent).

Key words: TiN, SHS, Diluent, Nitrogen pressure

1. 서 론

TiN은 내산화성이 우수하고 화학적으로 안정하며 경도와 내마모성이 뛰어나 절삭공구용 chip, cutting tool의 coating 재료, 반도체 부품에 쓰이는 등 다양한 응용 범위¹⁾를 가지고 있다. 일반적으로 TiN과 같은 질화물의 제조방법으로는 금속분말을 질소 또는 암모니아 가스중에서 1200°C 정도로 가열하는 직접질화법, 금속산화물과 탄소의 혼합분말을 질소 또는 암모니아 가스중에서 가열하는 환원질화법등이 알려져 있다²⁾. 직접 질화법은 간단하며 가장 일반적으로 이용되고 있지만 합성을 위하여 장시간이 요구된다. 또 환원 질화법은 원료의 값이 싸지만 불순물의 혼입이 쉽다.

이러한 문제점을 해결하기 위하여 본 연구에서는 화

학반응시 발생하는 발열을 이용하여 화합물을 합성하는 SHS(Self-propagating High-temperature Synthesis) 공정을 도입하였다. 이 방법은 원료분말이 혼합된 상태에서 텅스텐 필라멘트 등과 같은 발열체에 의해 시작된 점화반응이 연쇄적으로 전파되면서 합성이 진행된다.

이와 같은 SHS 공정은 초기의 원료형태에 따라 고체-고체 합성, 고체-액체 합성, 고체-기체 합성으로 구분할 수 있다. 고체-고체 합성은 일반적인 연소합성의 대표적인 방법이며, 고체-액체 합성은 액체가 액체질소에 한정된 분야이며, 고체-기체 합성은 O₂, N₂, H₂, CO₂ 가스등을 사용하는 분야로서 본 실험의 TiN 분말합성이 이 범주에 해당된다. 그러나 이와 같은 분류는 초기 원료의 형태에 따른 분류로서 실제 반응에 있어서는 반응계면에서 합성반응에 의해 새로운 액체상 및 기체상이

Table 1. Crystalline Phase and Properties of TiN

Composition range (x in TiN _x)	0.6~1.0
Structure	B1 (NaCl type)
Melting point (K)	3,220
Adiabatic combustion temperature (K)	5,100
ΔH ₂₉₈ (kJ/mol)	336
Microhardness (GPa)	20

형성되므로 초기 원료상태의 형태분류와 반드시 일치하는 것은 아니다.

SHS 공정의 장점^{3,6)}으로는 첫째, 자체적으로 발생하는 발열을 이용하므로 분말의 합성에 필요한 에너지소모가 매우 적다. 둘째, 고온에서 진행되는 합성반응에 의해 원료분말에 혼입되어 있는 불순물이 휘발되어 고순도 화합물을 얻을 수 있다. 셋째, 합성반응이 0.1~20 cm/sec의 빠른 속도로 진행되어 종래의 furnace를 이용한 합성방법과는 비교가 되지 않을 정도로 생산성이 높아 생산단가를 절감할 수 있다. 넷째, 기존의 합성장치에 비해 간단한 형태의 반응로에서 합성이 가능하며, 초기 산업화에 소요되는 설비투자비가 저렴하다. 다섯째, 높은 반응온도와 빠른 냉각속도에 의해 평형상태의 화합물과는 다른 비평형상 혹은 준안정상을 얻을 수 있으며, 복합재료의 in situ 제조공정이 가능하다.

SHS 공정의 단점은 빠른 반응속도와 높은 반응온도를 조절하기가 어렵다는 점이다. 그러나 이미 반응이 완료된 화합물이나 반응에 참여하지 않는 화합물 등과 같은 희석제(diluent)를 원료분말과 함께 혼합하여 반응온도 및 속도를 조절할 수 있다.

즉 TiN 분말합성의 경우 아래의 식(1)에서와 같이 적당량의 생성물((1-X)·TiN)을 첨가하여 단일연소온도(T_{m1})를 생성물의 융점(T_m) 이하가 되도록 제어하는 것이 중요하다.

$$X \cdot T_1 + (1-X) \cdot T_2 + 0.5 \cdot X \cdot N_2 = T_m \quad (1)$$

Table 1은 TiN의 결정구조 및 재료특성을 나타낸 것이다. TiN은 NaCl과 같은 B1 구조를 가지고 있으면서 비화학양론적으로 넓은 고용범위를 가지고 있기 때문에 침입형 원자인 질소원자가 고용되는 양에 따라 격자상수가 변한다^{1,7,8)}.

본 실험에서는 N₂ 가스의 압력이 비교적 고압인 40~80 기압에서 SHS 공정에 의한 TiN 분말 합성에 대하여

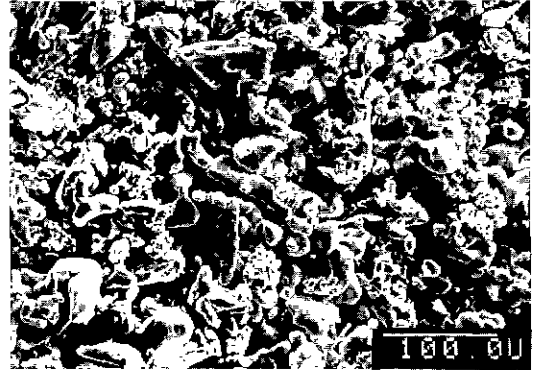


Fig. 1. Morphology of Ti powder.

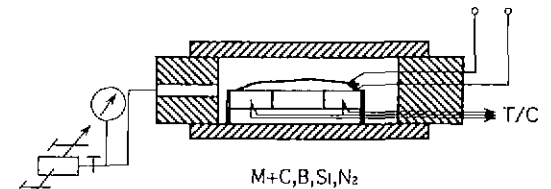


Fig. 2. Schematic diagram of experimental apparatus.

연구하였다. 이 때 각각의 압력변화에 대한 상분석을 통해서 합성거동을 규명하고자 하였다. 또한 반응이 1차 완료된 titanium 화합물을 분쇄하여 희석제(diluent)로 사용함으로써 기존의 대부분 연구에서와 같이 시제품 TiN 분말을 희석제로 사용하지 않고, 본 실험공정에 의한 합성물을 이용하여 화학양론적인 실제 사용이 가능한 균일한 titanium nitride 분체를 합성하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 원료 분말

Fig.1은 본 실험에 사용된 원료 Ti 분말의 형상이다. Ti 분말은 미국 Alfa사 제품으로서 순도 99.9%, 분말 크기는 -325 mesh이다. Coulter사의 입도분석기(Model : LS 130)에 의한 입도 분석결과 Ti 분말의 평균 입도는 39 μm이었다.

2.2. 반응로

Fig.2는 TiN 분말 합성을 위하여 사용된 장비의 내부 개략도이다. 기본형태는 내부 용적 2l의 원통형 용기로서 N₂의 압력을 200기압까지 증가시킬 수 있으며, 장비의 과열을 방지하기 위하여 반응용기 주위에 냉각장치를 설치하였다.

2.3. 합성

분말의 합성을 위하여 내부의 원통형 graphite 용기에 Ti 분말을 50g씩 장입하였다. 이때 원료분말은 가압성형하지 않았으며 상대밀도는 약 33%이었다. 합성반응은 장입한 분말의 약 1mm 직상에서 텅스텐 발열체로 점화시킴으로써 시작된다. 합성 반응속도와 반응온도를 측정하기 위하여 W-Re 열전대를 사용하였으며, 반응속도를 측정하기 위하여 일정한 거리의 시편 양단에 2개의 열전대를 설치하였다. 또한 압력 gauge를 부착하여 합성반응시 용기내 압력의 변화를 관찰하였다. 화학양론적인 TiN 분말을 얻기 위하여 SHS 공정에 의한 titanium nitride 합성물을 -325 mesh가 되도록 분쇄하여 회색재로 사용하였다.

2.4. 분석

합성물에 대한 질화율은 합성실험 전후의 중량변화를 측정하여 계산하였다. 즉 생성물이 완전하게 회색양론적으로 TiN이 되는 경우를 100%로 하였다. 합성된 시편의 부위별로 상분석하기 위해 X선 회절 분석장치(Rigaku, Japan)를 이용하였으며 이때의 분석조건은 Cu target의 K α 선, 주사속도 4°/min였다. 합성물의 미세구조는 광학 현미경과 주사전자 현미경으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. N₂ 가스압력에 따른 TiN 분말합성

Fig. 3은 초기 N₂ 가스압이 50기압일 때 생성된 반응물의 파단면 사진이다. 전체적으로 적색 및 금색을 보이는 분말부위의 상층부와 은색을 나타내는 용융부인 하층부로 크게 구분된다. 초기 가스압력이 40기압에서

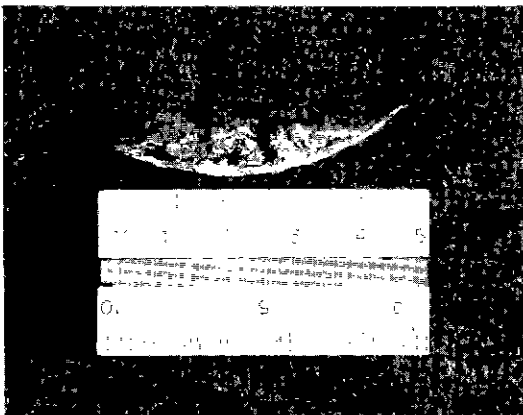


Fig. 3. Morphology of combustion product.

80기압으로 변화됨에 따라 시편의 반응양상은 큰 변화를 나타내지는 않았다. Fig. 4는 분말부위와 용융부위의 경계부분의 미세조직 사진이며, Fig. 5는 분말부위와 용융부위를 각각 고배율로 관찰한 조직사진이다. 분말 부위

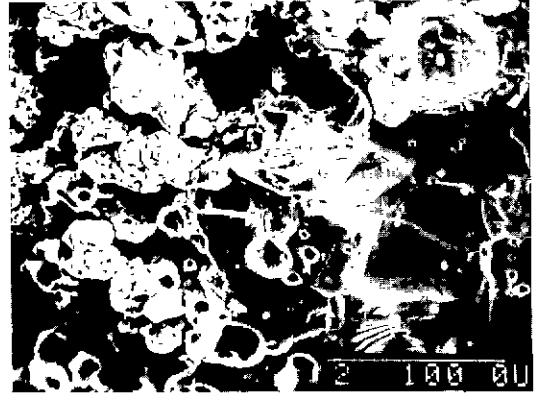


Fig. 4. Porous powder and melted regions in the combustion product.

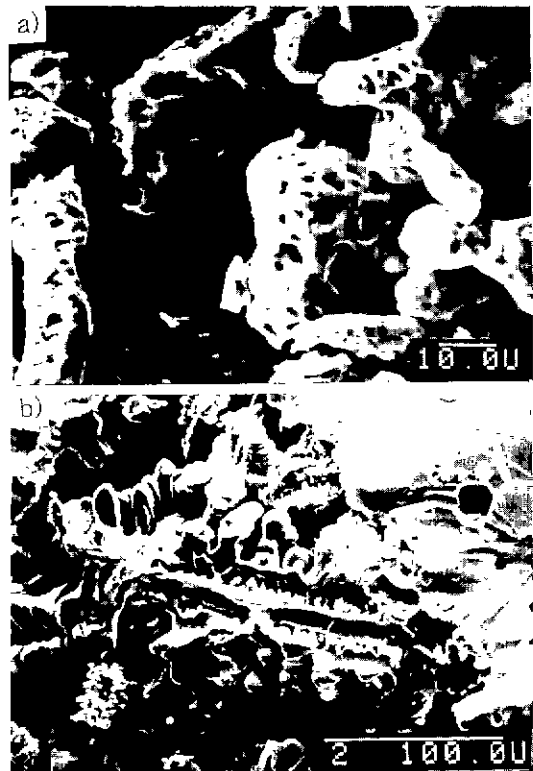


Fig. 5. Scanning electron micrographs of combustion product; (a) porous powder region, (b) melted region.

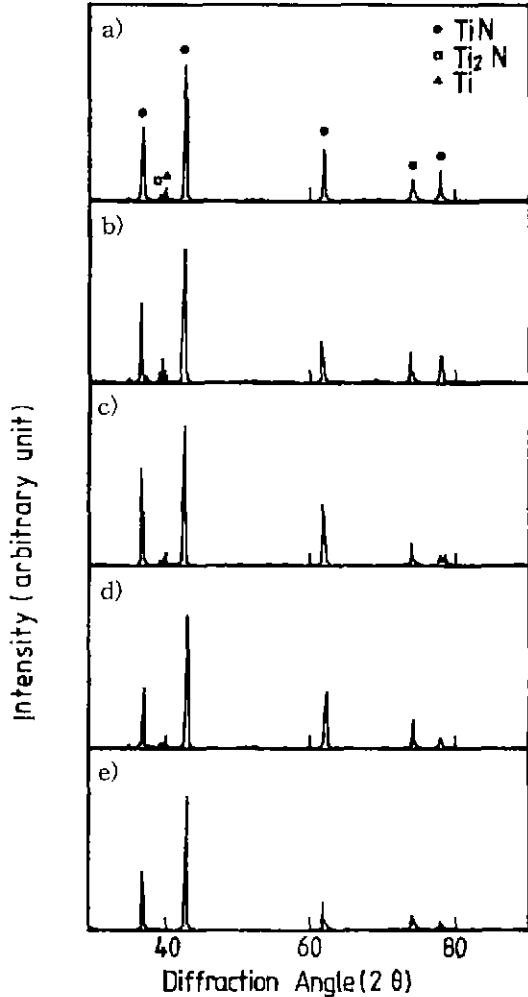


Fig. 6. XRD patterns obtained from the porous powder region of the combustion product at the nitrogen pressure of a) 40 atm, b) 50 atm, c) 60 atm, d) 70 atm, e) 80 atm.

에서는 용융현상이 나타나지 않았으며, 전체적인 모양은 초기 Ti 분말의 형태를 유지하고 있으나 다공성 분말의 형태를 보여주고 있다. 이는 합성반응이 급격하게 일어났기 때문으로 판단된다. 용융부위는 높은 반응열에 의한 용융현상으로 인하여 파단면에서는 용해후 응고현상에 의해 생겨난 미세조직을 보여주고 있으며 dendrite와 같은 전형적인 구조조직의 모습도 볼 수 있다.

본 실험에서는 합성실험 실시 후 시편의 체계적인 상분석을 위하여 분말 부위와 용융부위로 분리하여 X선 회절분석을 실시하였다. Fig. 6은 초기 N₂ 압력의 변화에 따른 다공성 분말 부위의 X선 회절분석 결과이다. N₂

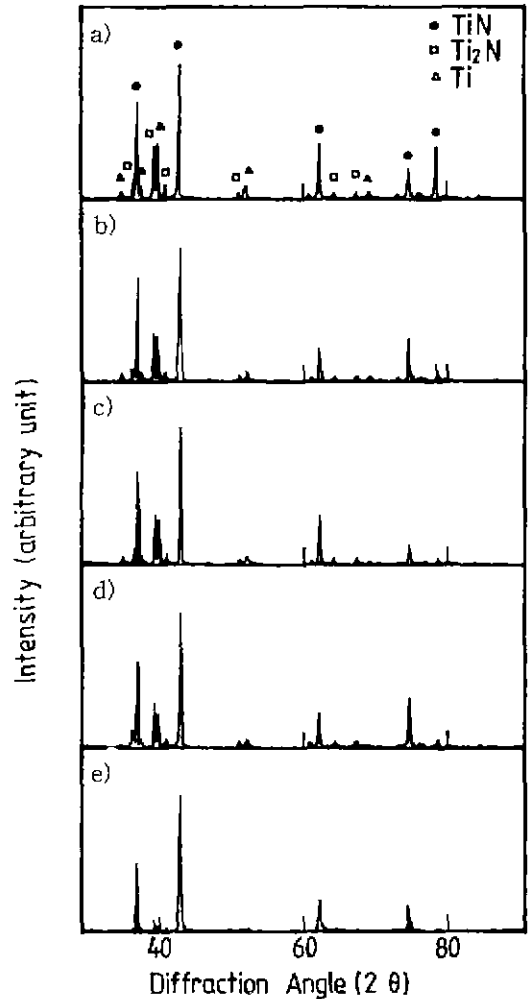


Fig. 7. XRD patterns obtained from the melted region of the combustion product at the nitrogen pressure of a) 40 atm, b) 50 atm, c) 60 atm, d) 70 atm, e) 80 atm.

가스압이 40기압일 경우 미소한 양의 미반응 Ti와 Ti₂N 상이 발견되었지만 대부분은 TiN 상이었다. N₂ 가스압이 증가함에 따라 Ti와 Ti₂N 상은 점차 감소하였으며 N₂ 기압이 80기압인 경우 Ti와 Ti₂N 상은 거의 발견되지 않았다. Fig. 7은 초기 N₂ 압력의 변화에 따른 용융부위의 X선 분석 결과이다. 초기 N₂ 가스압력이 40기압일 경우 주요 생성물은 TiN이며 분말부위와 비교하여 상대적으로 많은 미반응 Ti와 Ti₂N이 발견된다. 그러나 초기 N₂ 가스압이 증가함에 따라 미반응 Ti와 Ti₂N의 양은 감소하고 TiN의 생성량은 증가하는 모습을 보여준다. 그러나 N₂ 가스압이 80기압인 경우에도 미반응 Ti와 Ti₂N

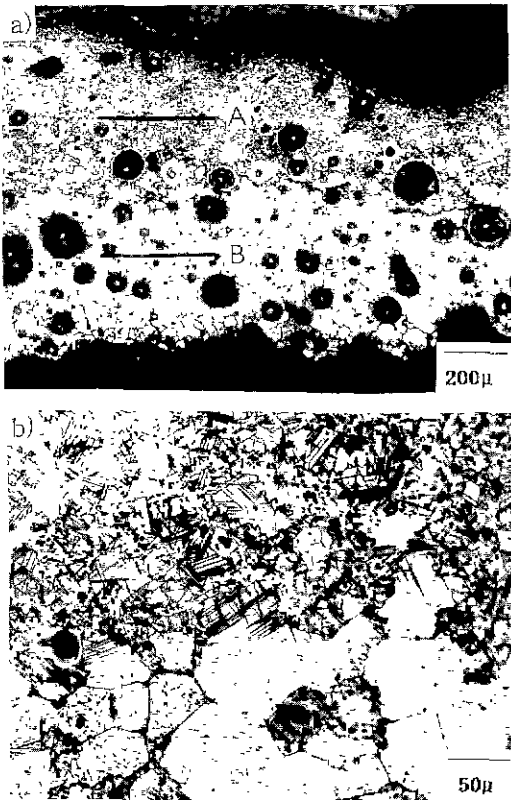


Fig. 8. Optical photographs of melted region at $P_{N_2}=50$ atm; a) low magnification, b) high magnification.

이 관찰되었다. Fig. 8은 초기 N_2 가스압이 50기압일 때 용융부위의 단면 광학현미경의 저배율과 고배율 사진이다. 용융부위는 크게 2층으로 구분할 수 있는데 상층부는 결정립이 뚜렷하게 구별되지 않는 반면 하층부는 잘 발달된 조대한 결정립 구조를 나타내었다. 또한 상층부와 하층부의 중간에는 β -Ti으로 판단되는 침상조직이 관찰되었다. Fig. 9는 Fig. 8의 시편 양면을 연마 후, A면과 B면에 대한 X선 회절분석 결과이다. 상층부는 전체 용융부에 비하여 Ti_2N 상이 우세하게 검출되었으며 하층부위는 대부분 TiN 상으로 이루어진 것을 알 수 있다. 이는 다공성 graphite 용기를 사용하였으므로 N_2 가스가 분말을 통과하여 공급되는 것보다 분말과 용기 사이의 공간을 통하여 공급되는 것이 더 원활하기 때문에 상층부보다 하층부에서 TiN 합성율이 더 높은 것으로 생각된다.

Fig. 10은 초기 N_2 가스 압력변화에 따른 표면 반응속도의 변화를 나타낸 것이다. 초기 N_2 가스압력이 증가됨에 따라 반응속도는 5 cm/sec에서 8 cm/sec로 증가

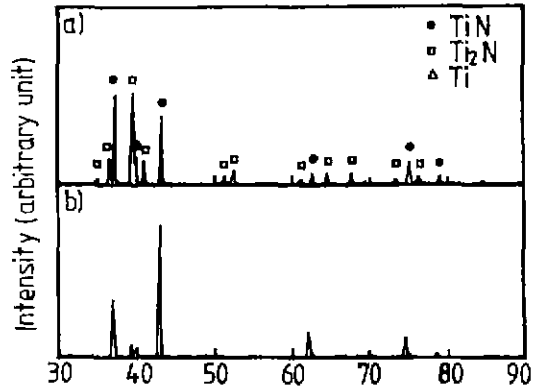


Fig. 9. XRD patterns from the melted region of combustion product; a) A of Fig. 8a), b) B of Fig. 8a)

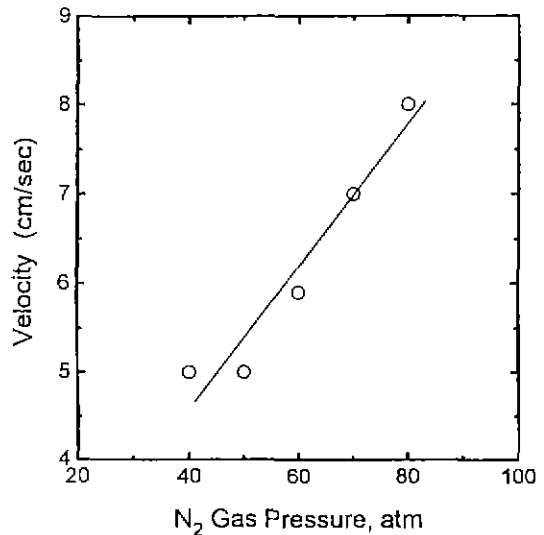


Fig. 10. Effect of nitrogen pressure on the combustion surface velocity.

하였다. 기존의 연구결과^{4,5)}에 의하면 반응속도는 분말의 성형밀도가 증가함에 따라 감소하며, N_2 가스압이 증가함에 따라 증가한다고 보고하고 있다. 본 연구에서도 N_2 가스압이 증가함에 따라 반응속도가 증가하였으므로 기존의 연구결과와 잘 일치함을 알 수 있다. 그러나 기존의 연구^{4,5)}에서는 시편이 pellet 형태로서 성형밀도가 높고 N_2 가스압력의 범위가 10기압 이하의 낮은 상태로써 반응속도가 2 cm/sec 이하로 느린 반면 본 연구에서는 N_2 가스의 압력을 80기압까지 높였기 때문에 반응속도가 상당히 빠른 것이 기존의 연구와 다른 점이다.

Fig. 11은 titanium nitride 합성이 진행됨에 따라 반

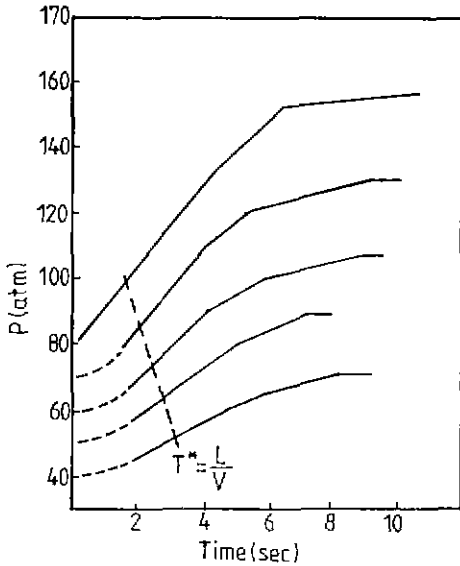


Fig. 11. Variations of the chamber pressure against the reaction time.

응시권에 따른 반응용기 내부의 압력변화를 측정할 결과이다. 초기 장입된 N_2 가스는 titanium nitride 생성시 반응이 진행됨에 따라 소모되기 때문에 가스량은 감소되지만 합성온도가 높기 때문에 기체의 부피팽창을 유발시켜 용기내의 압력은 증가된다.

Fig. 11의 시선으로 표시된 T^* 는 표면 반응속도의 측정결과를 토대로 표면반응이 완료된 시점을 표시한 것이다. 즉 일반적인 고체-기체 반응계에서 표면의 반응속도가 내부방향의 반응속도보다 빠른 것을 고려하면 시선으로 표시된 지점을 기준으로 하여 좌측은 표면반응으로 인한 압력증가를 나타내며, 우측은 내부로의 반응으로 인한 압력증가를 나타낸다. Fig. 11에서 표면반응으로 인한 압력증가에 대해 내부로의 반응으로 인한 압력증가는 초기 N_2 가스압이 증가함에 따라 증가하는 것을 알 수 있다. 즉 초기 N_2 가스압이 증가함에 따라 표면반응부위에 비하여 내부로의 반응부위의 상대적 양이 증가하는 것을 알 수 있다.

Fig. 12는 N_2 가스압력변화에 대한 titanium nitride로의 전환비율을 실험전후의 중량변화로 나타낸 것이다. 즉 N_2 가스압력이 증가함에 따라 titanium nitride로의 전환율이 증가하였다. 그러나 초기 가스 압력이 80기압인 경우에도 합성율은 약 55%로서 화학양론적인 TiN을 얻기 위해서는 반응온도 및 속도를 적절하게 조절해야 함을 알 수 있다.

Z.A. Munir 등에 의하면 금속 분말과 기체 N_2 의 합

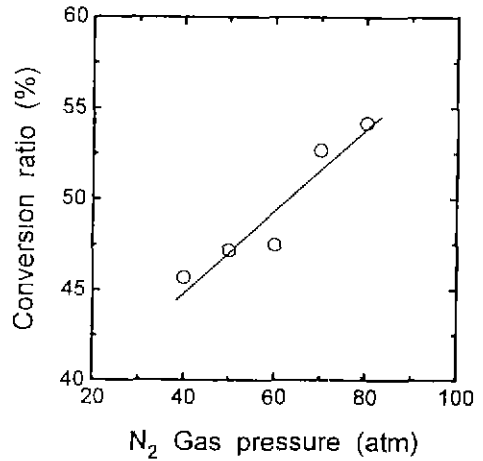


Fig. 12. Effect of nitrogen pressure on the conversion to TiN.

성반응은 다음의 두가지 요소에 크게 의존하는 것으로 알려져 있다.¹⁰⁾ 첫째, N_2 가스의 국부적 유용성(local availability)이다. 시편전체에 걸쳐서 반응을 지속적으로 유지하기 위해서는 금속 분말 사이에 N_2 가스의 투과 속도는 반응에 의한 가스의 소모속도보다 커야 한다. 즉 합성반응의 정도는 분말 입자사이의 기공을 통한 질소 기체의 투과성에 의존하기 때문에 합성되는 동안 금속의 용융에 의한 기공의 소멸은 이후의 합성반응에 큰 영향을 미친다. 둘째, N_2 가스 압력의 변화에 따른 반응성이다. 즉 N_2 가스 압력은 합성반응 동안 단일반응온도(T_{ad})에서 nitride의 분해 압력보다 높아야 한다는 것이다. 열역학 자료에 의하면¹¹⁾ 약 1000기압의 질소압력일 때 형성된 nitride는 안정하며, 금속과 N_2 가스로 분해되지 않는다. 그러나 실제 합성시에는 상당히 많은 양의 열손실로 인하여 단일반응온도(T_{ad})에 이르지 못한다. 그러므로 이러한 환경은 단일반응온도(T_{ad})로 계산된 온도보다 낮은 온도에서 nitride의 합성가능성을 제공하는 것이다. 본 연구에서는 주로 N_2 가스의 국부적 유용성을 극대화시키기 위하여 기공도를 최대화시킬 수 있는 상대밀도 33%에서 고압의 N_2 가스의 조건으로 실험하였다. 즉 분말사이에 다량의 N_2 가스가 존재하기 때문에 압축성형시편에서 볼 수 없는 비교적 넓은 범위의 TiN 다공성 분말층을 얻을 수 있었다. 높은 반응열에 의해 형성된 용융부위의 질화반응은 기존 분체내에 함유하고 있는 N_2 의 양과 용융체내의 N_2 가스의 침입에 의해 결정된다. 즉, 본 실험의 경우 압축성형시편에 비하여 높은 기공율을 가지고 있으며 고압 질소가스를 사용함으로써 분체내의 N_2 가스 함유량을 증대시켰으며 또한 시편의

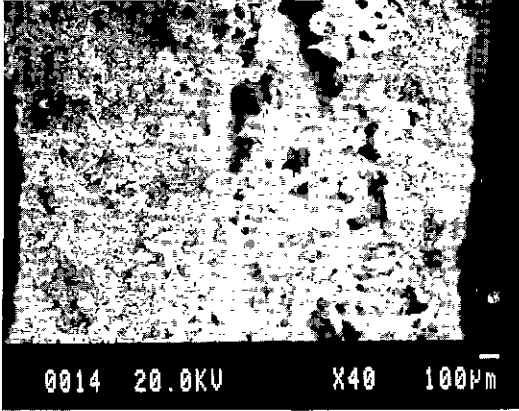


Fig. 13. Scanning electron micrograph of combustion product in the composition of (70 wt% Ti+30 wt% TiN_{0.55}).

용융부위가 관재의 모양으로 형성됨에 따라 체적당 N₂ 가스 침입면적을 극대화 함으로서 외부에서의 N₂의 공급을 원활하게 하였다. 그 결과 TiN이 주된 상으로 이루어진 용융부위를 얻을 수 있었다.

3.2. 희석제에 의한 TiN 분말합성

본 연구에서는 1차 반응에 의해 생성된 titanium 화합물을 분쇄하여 희석제(diluent)로 사용하였으며, 합성시 N₂ 가스의 압력은 50기압으로 하였다. 이는 기존의 대부분의 연구에서와 같이 시제품 TiN 분말을 희석제로 사용하지 않고, 본 실험공정에 의한 합성물을 이용하여 화학양론적인 실제 사용이 가능한 균일한 titanium nitride의 분체를 합성하는데 목적을 두었다. 먼저 앞절의 실험에 의해 합성된 TiN_{0.55} 분말을 희석제로 사용하여 10 wt%에서 40 wt%까지 첨가하여 반응양상을 관찰하였다. 또한 실제적인 균일한 TiN 분체를 합성하기 위하여 40 wt%의 TiN_{0.55} 희석제를 첨가하여 합성시킨 TiN_{0.76} 질화물을 다음 단계의 희석제로 사용하였다. 그리고 여기서 합성된 TiN_{0.94} 질화물을 다시 Ti 분말과 혼합하여 반응시킴으로써 최종적으로 균일한 분말상태의 TiN 분체를 합성하였다. 합성된 질화물의 외관은 10 wt%와 20 wt%의 TiN_{0.55} 희석제를 첨가한 경우 희석제를 첨가하지 않은 경우와 유사하게 다공성분말과 용융부위의 두 부분으로 이루어졌다. 그러나 30 wt%와 40 wt%의 TiN_{0.55} 희석제를 첨가한 경우 Fig. 13과 같이 다공성 분말에 용융부위가 혼재되어 있는 양상을 나타내었다. 그리고 50 wt%의 TiN_{0.76}과 TiN_{0.94}를 희석제로 사용한 경우에는 용융부위가 없는 분말이 합성되었다. Table 2는 희석제를

Table 2. Crystalline Phases in Products Determined by X-ray Diffraction

Composition	X선 분석 결과		
	TiN	Ti ₂ N	Ti
90Ti+10TiN _{0.55}	***	*	×
80Ti+20TiN _{0.55}	***	*	*
70Ti+30TiN _{0.55}	***	—	—
60Ti+40TiN _{0.55}	***	—	—
50Ti+50TiN _{0.76}	***	—	—
50Ti+50TiN _{0.94}	***	—	—

***major product, *minor product

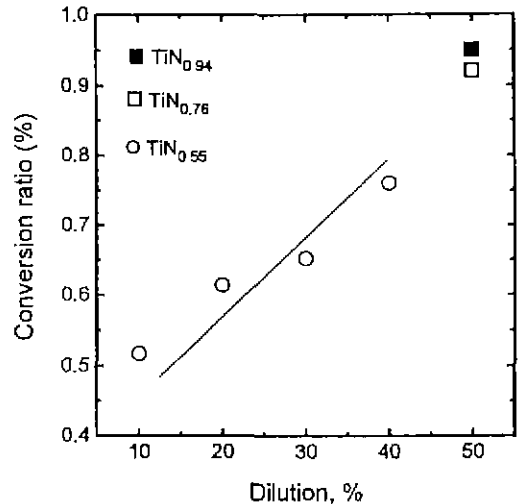


Fig. 14. Effect of dilution on the conversion to TiN.

첨가하여 합성시킨 titanium nitride를 X선 회절분석된 결과이다. 10 wt% TiN_{0.55}와 20 wt% TiN_{0.55}의 희석제를 사용한 경우 Ti₂N 상과 미반응 Ti가 검출되나 30 wt% TiN_{0.55} 이상의 희석제를 첨가하여 합성시킨 경우 X선 회절분석상에는 오직 TiN 상만 관찰되었다.

Fig. 14는 희석제 첨가량에 따른 질화물의 합성비율을 나타낸 그림이다. 희석제의 양이 증가할수록 합성율은 증가하였다. 그리고 50Ti+50TiN_{0.76}과 50Ti+50TiN_{0.94} 조성의 경우 거의 순수한 TiN 상으로 이루어졌다. Fig. 15는 50 wt% TiN_{0.94}를 희석제로 첨가하여 반응시켰을 때 나타난 생성물의 SEM 사진이다. 외형적으로 완전한 분말 형태를 나타내고 있으며 미세구조적으로 희석제가 첨가되지 않은 경우 관찰되었던 분말부위의 다공성구조는 관찰할 수 없었다.

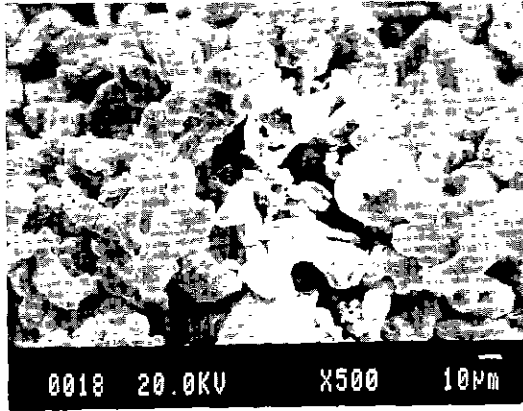


Fig. 15. Scanning electron micrograph of final combustion product in the composition of (50 wt% Ti+50 wt% TiN_{0.91}).

4. 결 론

SHS 공정에 의한 TiN 분말의 합성에 관하여 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. TiN 합성시 다공성 분말층과 용융층의 두 부위로 반응이 진행되었다.
2. N₂ gas 압력이 증가함에 따라 TiN 합성 비율은 증가하였다.
3. TiN 합성시 N₂ 가스압력이 증가함에 따라 표면 반응 속도는 증가하였다.
4. 회석제 첨가량이 증가함에 따라 TiN 합성 비율은 증가하였다.
5. 50Ti+50TiN_{0.91} 조성의 경우 균일한 TiN 분체를 합성할 수 있었다.

REFERENCES

1. K. Hirao, Y. Miyamoto and M. Koizumi, "Combustion

Synthesis of Transition Metal Nitrides under High Nitrogen Pressure," *J. Mater. Soc. (JPN)*, **36**(400), 12-16 (1987).

2. Louis E. Toth, "Transition Metal Carbides and Nitrides," Academic Press, New York and London, (1971).

3. Z.A. Munir, S. Deevi and M. Eslamloo-Grami, "The Synthesis of Titanium Nitride by Self-Sustaining Combustion Method," *High Temperature-High Pressures*, **20**, 19-24 (1988).

4. M. Eslamloo-Grami and Z.A. Munir, "Effect of Porosity on Combustion Synthesis of Titanium Nitride," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(5), 1235-1239 (1990).

5. M. Eslamloo-Grami and Z.A. Munir, "Effect of Nitrogen Pressure and Diluent Content on the Combustion Synthesis of Titanium Nitride," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(8), 2222-2227 (1990).

6. 한유동, 송인혁, "SHS 공정에 의한 기술 현황," *요업기술*, **10**(2), 162-172 (1995).

7. J.B. Holt and D.D. Kingman, "Combustion Synthesis of Transition Metal Nitrides," *Mat. Sci. Res.*, **17**, 167-175 (1984).

8. K. Hirao, Y. Miyamoto and M. Koizumi, "Combustion Synthesis of Nitride Powders Under High Nitrogen Pressure," *Advances in Ceramics*, **21**, 289-300 (1987).

9. R.W. Rice, W.R. Grace and Co.-Conn., "Review: Microstructural Aspects of Fabricating Bodies by Self-Propagating Synthesis," *J. Mater. Sci.*, **26**, 6533-6541 (1991).

10. Z.A. Munir, "Synthesis of High Temperature Materials by Self-Propagating Combustion Methods," *Ceramic Bulletin*, **67**(2), 342-349 (1988).

11. Z.A. Munir and J.B. Holt, "The Combustion Synthesis of Refractory Nitrides," *J. Mater. Sci.*, **22**, 710-714 (1987).