

자전고온합성 공정에 의한 TiC 분말 및 TiC-Ni 서메트 제조

송인혁 · 전재호 · 김명진 · 한유동
한국기계연구원 재료기술부
(2000년 9월 6일 접수)

Fabrication of TiC Powder and TiC Based Cermet Through Self-propagating High Temperature Synthesis Process

In-Hyuck Song, Jae-Ho Jeon, Myoung-Jin Kim and Yoo-Dong Hahn

Dept. of Mater. Engineering, Korea Institute of Machinery & Materials, 641-010, Korea
(Received September 6, 2000)

초 록

TiC-Ni 혼합분말을 이용하여 SHS 공정에 의해 TiC-Ni 복합체를 제조하였으며, 리칭(leaching) 공정을 통하여 Ni를 제거함으로써 TiC 분말을 얻었다. TiC 분말의 특성분석을 위하여 XRD, SEM, TEM, AES 등을 사용하였다. 리칭 공정에 의해 얻어진 TiC 분말은 구형을 유지하고 있으며, 평균 입자크기는 0.4 μm 였다. 구형 TiC 분말을 다시 Ni 분말과 혼합하여 소결한 후 특성을 분석하였다. 1400°C에서 소결하였을 때 TiC 입자는 구형에서 각진 형태로 변화하였다. 기계적 특성결과 상용 TiC 분말을 사용하였을 때보다 SHS 공정에 의해 제조된 TiC 분말을 사용하여 소결하였을 경우 파괴 인성값이 약 20% 증가하였다.

ABSTRACT

TiC-metal composite powders were produced by SHS process. TiC powders were obtained by leaching process of eliminating the metal binder from TiC-metal composite and characterized by X-ray, SEM, TEM and AES. Leached TiC powders were round shaped single crystal of which size was smaller than 0.4 μm . Leached TiC particles and Ni powders were mixed and sintered for the cermet materials. The shape of carbide particles changed from round to angular after sintering at 1400°C for one hour. Toughness of sintered cermet manufactured from leached TiC powders increased by 20% compared with that of sintered cermet from commercial TiC powders.

Key words : SHS, Leaching process, Titanium carbide, Cermet

1. 서 론

자전고온합성(SHS: Self-propagating High temperature Synthesis)공정¹⁻⁵⁾은 널리 알려진 바와 같이 화합물의 합성 시 발생하는 발열을 이용하여 최종 화합물을 합성하는 방법이다. 이와 같은 SHS 공정은 자체적으로 발생하는 발열을 이용하므로 분말의 합성에 필요한 에너지 소모가 매우 적다. 또한 SHS 공정의 장점으로는 첫째, 고온에서 진행되는 합성반응에 의해 원료분말에 혼입되어 있는 불순물이 휘발되어 고순도의 화합물을 얻을 수 있다. 둘째, 합성반응이 0.1~20 cm/sec의 빠른 속도로 진행되어 종래의 로(furnace)를 이용한 합성방법과는 비교가 되지 않을 정도로 생산성이 높아 생산 단가를 절감할 수 있다. 셋째, 기존의 합성장치에 비해 간단한 형태의 반응로에서 합성이 가능하며, 초기 산업화에 소요되는 설비 투자비가 저렴하다. 넷째, 높은 반응 온도와 빠른 냉각속도에 의해 평형상의 화합물과는 다른 비평형상 혹은 준안정상을 얻을 수 있으며, 복합재료의 즉석(in-situ) 제조 공정이 가능하다.

이와 같은 SHS 공정에 의하여 제조되는 세라믹 분말들은 탄화물, 붕화물, 질화물 등으로 쉽게 합성되지만 분쇄 공정을 통해서만이 원하는 입도의 분말을 얻을 수 있다. 그러나 이와 같은 분쇄공정은 분말의 형태를 부정형의 각진 형태로 제한하며, 또한 마이크론 크기 이하의 미세한 분말 형태로 제조하기 위해서는 장시간의 분쇄가 요구되므로 불순물이 혼입된다. 그러므로 분말의 형태가 구형이며, 분쇄 공정을 사용하지 않음으로서 불순물이 혼입되지 않은 미세한 각종 세라믹 분말을 제조한다면 많은 응용 분야에서 독특한 특성을 나타낼 수 있을 것으로 기대된다. SHS 공정에 의하여 세라믹/금속의 복합체를 형성시킨 후 금속성분을 제거시키는 방법은 불순물이 제어된 구형분말의 제조방법으로서 가능하다. 즉 세라믹 분말의 구성 성분 외에 바인더 금속 분말을 혼합하여 SHS 공정에 의한 합성을 하는 경우, 용해/재석출 등의 과정을 통하여 생성되는 구형의 세라믹 분말이 바인더 금속 기지내에 고르게 분포된 복합체⁶⁾가 제조된다. 이와 같이 제조된 금속 기지내의 세라믹 입자가 분포된 혼합체는 기지금속 성분과만 반응을 일으키는 용액을 사용하여

여, 금속기지 성분을 제거함으로써 구형의 세라믹 분말을 제조할 수 있다. 또한 복합체내의 세라믹 입자의 크기는 바인더 금속분말의 양을 통한 발열량의 조절을 통하여 원하는 크기로 조절이 가능하다.

일반적으로 TiC 분말을 제조하는 기존의 방법⁷⁻⁸⁾은 티타늄 산화물(TiO₂)과 탄소를 혼합하여 1600~1700°C에서 제조하는 방법, TiS₂와 카본을 혼합하여 가열하여 제조하는 방법, TiH₂를 탄화하는 방법 등이 있다. 이와 같이 제조된 TiC 분말의 경우에도 최종적으로 사용하기 위해서는 분쇄공정을 통하여 부정형의 각진 모양을 가진다. 그러므로 미세한 구형의 TiC 분말을 얻기 위해서는 SHS 공정에 의한 바인더 제거 공정만이 가능하다. 특히 이와 같은 방법을 통하여 제조된 TiC 분말은 복합재료의 첨가제 및 서메트 재료 등의 원료분말로서 응용 가치가 매우 높다. 특히 TiC계 서멧⁹⁾은 절삭공구 재료로 사용되며 내마모 다이(die) 등의 재료로도 사용이 기대되는 재료이다. 그러나 TiC계 서멧은 WC계 초경합금에 비해 높은 경도와 고온에서의 화학적 안정성 및 저비중의 장점을 가지지만 낮은 인성 및 내열충격성 때문에 절삭공구재료로 많이 사용되지 못하였다. 그러므로 인성에 비해 경도 특성이 많이 요구되는 마무리 연삭에 있어 TiC계 서멧의 수요는 점차 증가할 것으로 판단되며, TiC 탄화물의 미세구조의 변화에 따른 인성 증진은 지속적인 연구가 필요하다.

본 연구에서는 Ti-C-Ni 혼합분말을 이용하여 SHS 공정에 의해 TiC-Ni 복합체를 제조할 수 있었으며, 복합체의 리칭 공정을 통하여 TiC 분말의 제조 조건 및 분말의 특성을 규명하였다. 또한 SHS 공정에 의하여 제조된 TiC 분말의 응용분야로서 TiC 분말과 Ni 분말과 혼합하여 서메트 재료로서 소결 특성을 규명하였다.

2. 실험 방법

2.1. 원료분말

SHS 반응을 위해 본 실험에서 사용된 원료분말의 특성을 Table 1에 나타내었다. SHS 분말과 비교하기 위해 사용된 상용 TiC 분말 (총 탄소량: 19.46%, 유리 탄소량: 0.08%)은 스타크(H. C. Starck)사의 제품으로 평균 입자 크기는 1.4 μm이다.

2.2. 혼합 및 합성

SHS 반응을 위한 원료 분말의 혼합은 내경 50 mm, 높

Table 1. Average Particle Size and Purity of Raw Powder

Materials	Purity(%)	Average particle size(μm)
Ti	99	39.63
C (carbon black)	99	0.7
Ni	99.5	2.5

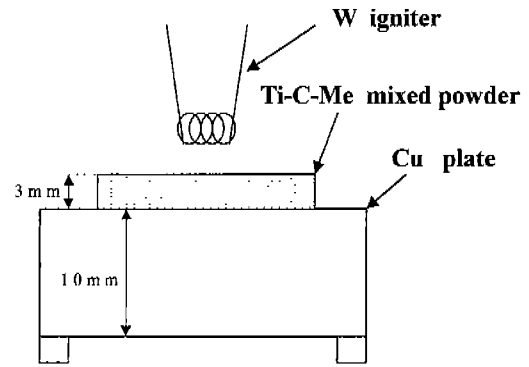


Fig. 1. Schematic illustration of the experimental setup for the fabrication of SHS products.

이 70 mm 크기의 원통형 스테인레스 강철 용기에 직경 13.5 mm와 6.5 mm의 강구 각각 2개를 TiC-X vol%Ni (X=10, 20, 30, 40)의 조성으로 칭량한 분말 30 g과 함께 장입한 뒤 스펙스밀(Sytech Coporation, USA)를 이용하여 10분 동안 혼합하였다. 혼합된 분말은 SHS 반응을 위하여 Fig. 1에 나타낸 것과 같이 열전도율이 우수한 구리판 위에 약 3 mm 두께로 가압하지 않은 상태로 적층시켰다. 합성 반응은 텅스텐 발열체를 열원으로 이용하여 Ar 분위기 하에서 실시함으로써 TiC계 복합체를 제조하였다.

2.3. 리칭 공정

TiC-Ni의 복합체에서 금속 Ni 바인더 부분을 제거하여 미세 구형 TiC를 얻기 위해서 리칭 공정을 실시하였다. TiC와는 화학반응을 하지 않고 Ni은 잘 용해시키는 HCl 50 vol% 수용액을 리칭 용액으로 선택하였다. 리칭 후 얻어진 TiC 분말은 초음파 세척기를 이용하여 30분씩 2회에 걸쳐서 세척하였다. 또한 이와 같이 제조된 TiC 분말은 진공 분위기(10⁻⁵ torr) 및 1200°C에서 등온 열처리를 시간변수(0, 1, 10시간)별로 실시하였다.

2.4. 소결공정 및 특성 평가

제조된 TiC 분말은 20 vol%의 Ni 분말과 혼합 후 직경 15 mm의 원통형 금형을 이용하여 3 ton의 하중으로 성형하였다. 이 때 성형체의 밀도는 액상소결에 적합한 약 55%이다. 성형체는 진공소결로를 사용하여 10⁻³ torr의 진공을 유지하면서 1400°C에서 1시간 소결을 실시하였다. 소결시 승온속도는 상온에서 1000°C까지는 10°C/min, 1000°C에서 1400°C까지는 5°C/min였다. 제조된 TiC 분말의 표면 분석을 위하여 AES(Auger Electron Spectroscopy: SAM 4300)를 사용하였다. SHS 생성물과 소결체의 미세조직의 관찰은 SEM(JSM-5800, JEOL사)을 이용하였으며, 조직의 상분석은 엑스선 회절분석기(D-MAX 3C, Rigaku사)를 이용하였다. TiC 입자크기는 영상분석기(Image pro plus 3.0, Media Cybernetics사)를 이용하여 측정하였다.

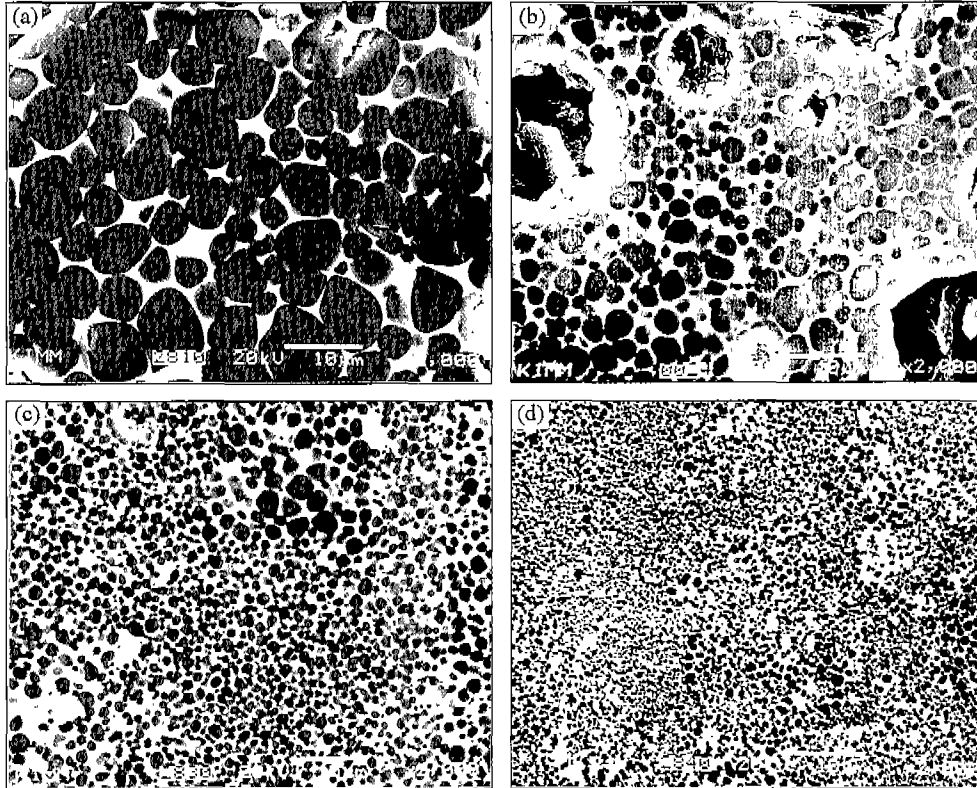


Fig. 2. Microstructure of SHS product with varying Ni content.
 (a) TiC-10 vol.%Ni, (b) TiC-20 vol.%Ni, (c) TiC-30 vol.%Ni and (d) TiC-40 vol.%Ni.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. 분말의 합성 및 제조

SHS 공정에 의하여 구리판 위에서 Ni 함량의 변화에 따른 생성물의 미세조직을 Fig. 2에 나타내었다. 일반적으로 알려진 바와 같이 구형의 TiC와 Ni의 결합상으로 된 조직을 관찰할 수 있다. SHS 생성물 내에서 구형의 TiC가 생성되는 이유는 이미 발표된 논문⁶⁾에서 설명된 바와 같이 SHS 반응시 순간적인 발열에 의해 2000 K 이상의 고온상태로 되었다가 급속히 냉각되기 때문에 합성된 탄화물은 상온의 평형 모양으로 변하는데 필요한 충분한 시간을 갖지 못하고 구형의 고온 평형 모양이 그대로 상온까지 냉각된 것으로 판단된다.

Fig. 3은 Ni 함량의 변화에 따른 TiC 입자의 크기를 정량적으로 나타낸 것이다. Ni의 첨가량이 많아질수록 TiC 입자들이 미세해지는 것을 알 수 있는데 이는 Ni가 Ti+C → TiC의 반응에 있어 생성되는 열을 흡수하는 역할을 함으로서 Ni의 함량이 많아질수록 TiC의 입자가 성장하는데 필요한 열량이 Ni의 온도를 높이는 쪽으로 소모되기 때문이다. 따라서 Ni 첨가량이 증가할수록 연소온도 및 연소속도는 감소하게 된다. Table 2에서는 Ni 첨가량에 따른 이론적 단열연소온도를 나타내었다. Ni 첨가량이 증가할수록

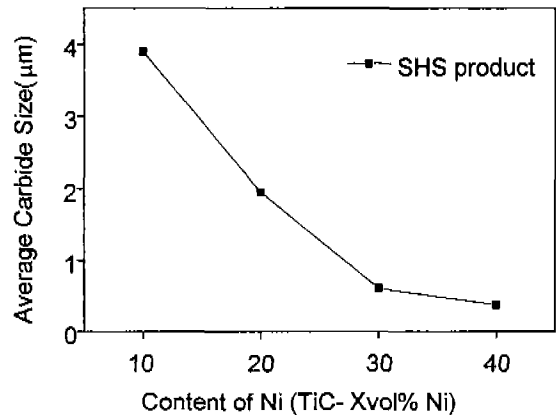


Fig. 3. Average particle size of SHS product with varying Ni content.

Table 2. Calculated Adiabatic Combustion Temperatures of Ti-C-Ni System with Ni Content in Reactant

SHS product	adiabatic combustion temperature
TiC-10 vol.%Ni	3111K
TiC-20 vol.%Ni	2810K
TiC-30 vol.%Ni	2447K
TiC-40 vol.%Ni	2045K

연소온도가 감소하는 것을 알 수 있는데 Ni의 첨가량이 40 vol%일 경우 단일연소온도가 2045 K로서 실험적 반응 한계 온도로 알려진¹⁰⁾ 1800 K보다 약간 높은 온도인 것을 알 수 있다.

본 연구에서는 실험적으로 SHS 반응이 유지되며, 미세한 TiC 입자크기를 가지는 TiC-40 vol%Ni 조성을 이용하여 TiC 분말을 제조하고자 하였다. 즉 제조된 TiC-Ni의 복합체 내의 Ni 부분을 제거한 뒤 미세 구형 TiC 분말을 얻기 위해서 리칭 공정을 적용하였다. 리칭 용액의 선택기준은 제조하고자 하는 TiC와는 화학반응을 하지 않고 제거하고자 하는 Ni를 잘 용해시키는 50 vol%HCl 수용액을 선택하였다. Fig. 4는 SHS 합성 복합체를 염산 수용액을 사용하여 1시간 리칭 공정을 실시한 후의 미세구조 사진이다. TiC 강화 복합분말의 형태가 아직 완전히 분해되지 않고 일부 금속 Ni 성분이 제거된 모습을 보여주고 있다.

Fig. 5는 10시간 리칭 공정에 의하여 얻어진 분말을 이용하여 XRD 분석을 실시한 결과이다. XRD 분석상에는 TiC 성분만 존재하고 Ni 바인더 성분은 모두 제거되었음을 알 수 있다. Fig. 6은 10시간 리칭 공정에 의하여 얻어진 TiC 분말과 상용화되어 시판되고 있는 TiC 분말의 입자의 크기

및 형태를 나타내는 SEM 사진이다. 리칭 공정에 의하여 제조된 TiC 분말은 0.4 μm의 구형의 형태를 나타내고 있다. 이와 같이 제조된 TiC 분말은 기존의 다른 공정에 의해서는 제조할 수 없는 미세한 구형의 비평형 석출입자의 형태를 나타내고 있다.

3.2. 소결에 의한 분말 특성 평가

Fig. 7은 리칭 공정에 의해 제조된 TiC 분말을 투과전자 현미경을 이용하여 관찰한 결과이다. Fig. 7(a)는 리칭 공정 직후 구형 TiC의 모습으로서 분말 표면에 제2상이 피막이 불균일 하게 분포되어 있음을 알 수 있었다. 이와 같은 제2상은 다음과 같은 2가지로 분석이 가능하다. 첫째, 리칭 공정시 형성된 Cl 화합물일 가능성이 있다. 생성 가능한 Cl계 화합물은 NiCl₂, TiCl₂, TiCl₄, TiCl₃ 등이 있다. 그러나 이와 같은 화합물은 모두 1000°C 이하의 고온에서 분해되어 제거되는 것으로 보고¹¹⁾되고 있다. 둘째, 물과 염산의 혼합용액을 사용하여 리칭 공정을 하였으므로 이때 사용된 물에 의한 산화 피막일 가능성이 있다. 불균일 피막 성분을 분석하기 위한 방법으로 AES를 사용하여 표면분석을 Fig. 8과 같이 실시하였다. Fig. 8(a)에서 관찰 된 것과 같이 1차적으로 리칭 직후에는 Ti와 C 피크 이외의 Cl, O, Ni 피크를 관찰할 수 있었다. 그러므로 TiC 분말의 표면에 형성된 제2상의

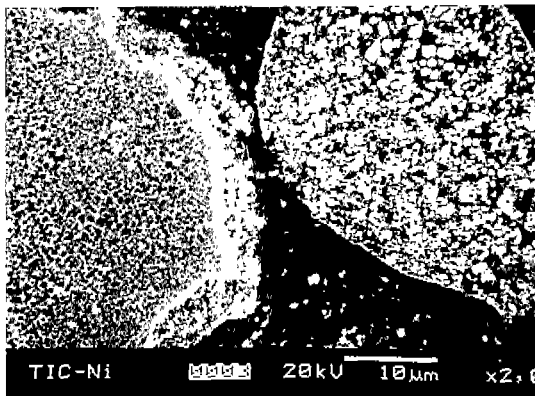


Fig. 4. Microstructure of partially leached powder of SHS product (HCl+H₂O(1:1), 80°C, 1 hr).

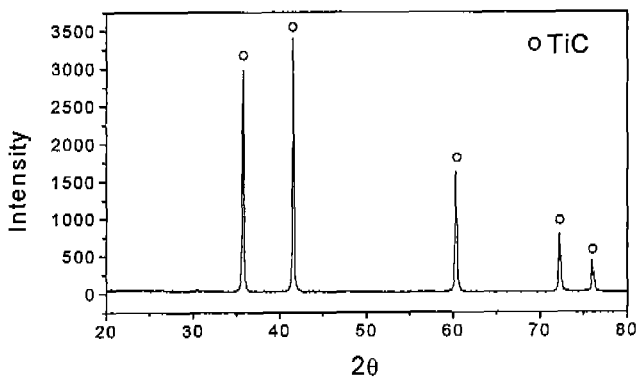


Fig. 5. XRD patterns of leached TiC powder (HCl+H₂O(1:1), 80°C, 10 hr).

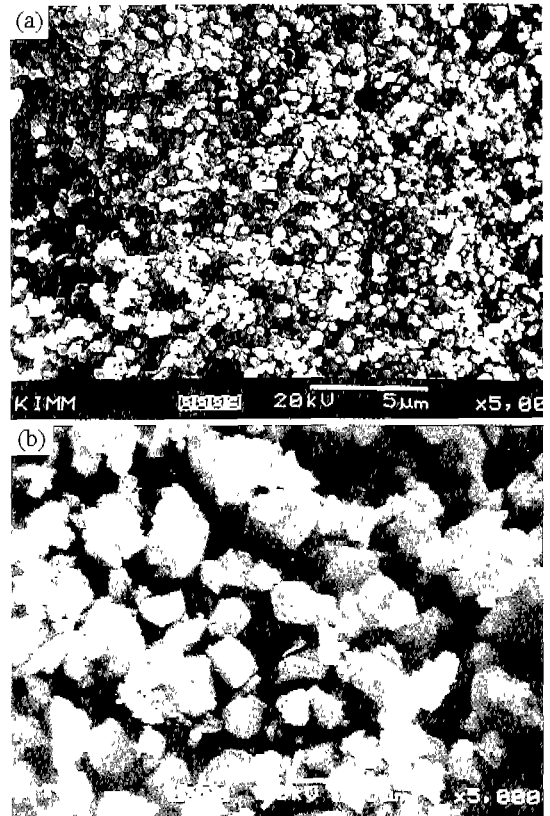


Fig. 6. Microstructure of TiC powders. (a) leached TiC powder by SHS process and (b) commercial TiC Powder.

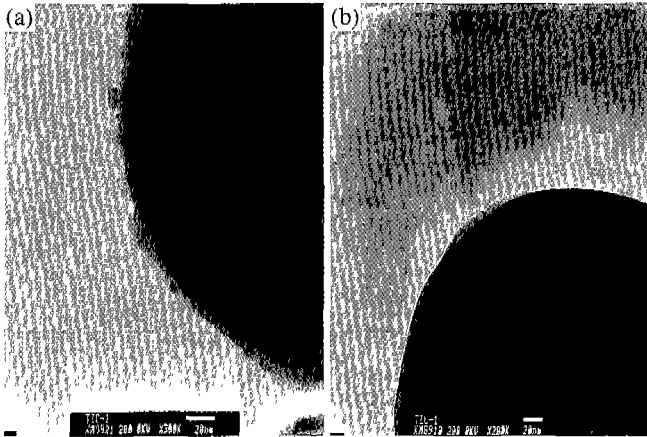


Fig. 7. Microstructure of the TiC powders obtained by TEM. (a) leached TiC powder before the ultrasonic cleaning and (b) leached TiC powder after the ultrasonic cleaning.

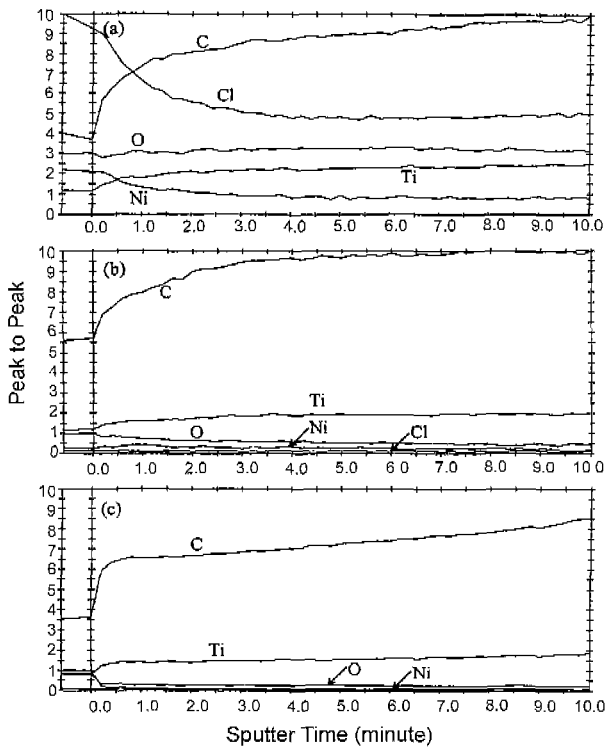


Fig. 8. Surface analysis of the TiC powder obtained by AES. (a) leached TiC powder before the ultrasonic cleaning (b) leached TiC powder after the ultrasonic cleaning (c) annealed TiC powder (1200°C, 10⁻⁵ torr, 10 hr).

피막은 바인더 성분인 Ni이 Cl과 반응하여 형성된 NiCl₂ 등과 같은 화합물과 Ni이 산소와 반응하여 형성된 NiO 등의 산화물이 혼합된 것으로 판단된다.

Cl 화합물과 산화물에 의한 불균일 피막은 1차적으로 초음파세척 공정에 의하여 제거가 가능하였다. Fig. 7(b)는 리칭 TiC 분말을 초음파 세척 직후의 TEM 사진으로 분말

Table 3. Chemical Composition of Leached TiC after Ultrasonic Cleaning (wt%)

element	Ti	C	Ni	Cl
composition	78.1	21.8	0.1	-

표면의 불균일한 피막이 제거되었음을 관찰 할 수 있었다. 또한 Fig. 8(b)에서는 TiC 분말을 30분간 2회 초음파 세척 후의 TiC 분말의 표면 분석 결과, 리칭 직후 관찰되었던 Cl, O, Ni peak가 초음파 세척 후 대부분 제거되었다. 그러나 초음파 세척 공정 후에도 AES 분석결과 O peak가 아직 일부 존재하고 있으며, 초음파 세척 후 분말의 습식 성분분석 결과 Table 3과 같이 잔류 Ni이 0.1 wt% 잔류하는 것을 알 수 있다.

이는 리칭 공정시 사용된 물성분에 의해 발생된 Ni 산화 피막이 완전히 제거되지 않은 것으로 판단된다. 이와 같은 산화물 피막을 제거하기 위하여 본 연구에서는 TiC 분말을 진공 분위기(10⁻⁵ torr)하에서 1200°C의 온도로 열처리를 실시하였다. 왜냐하면 산화 피막은 고진공 분위기에서 가열시 환원되기 때문이다. 이를 열역학적으로 설명하면 다음과 같다. NiO 산화피막을 1200°C에서 가열할 경우 환원 반응이 발생하기 위한 임계 산소 압력을 구해 보면 아래 (1)식에 의해 계산된다.

$$2Ni + O_2 = NiO \quad \Delta G^\circ = -200kJ \quad (1)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = RT \ln P_{O_2}^2$$

$$= 8.314 \times 1473 \ln P_{O_2}^2 = -200,000 \text{ (J)}$$

여기서 K : 평형상수

R : 기체상수 (8.314 J/mol.K)

T : 온도 (K)

이와 같이 계산된 임계 산소 분압은 8.09×10⁻⁸ atm이며, 진공 단위로 환산하면 6.14×10⁻⁵ torr에 해당한다. 즉 6.14×10⁻⁵ torr 이상의 진공도를 이용하여 1200°C로 가열시 환원 분위기로 분해된다는 것을 알 수 있다. 또한 일반적인 엘링감 다이어그램(Ellingham diagram)¹²⁾에서 알 수 있는 바와 같이 약 700°C 이상의 온도 영역에서는 산소 1몰당 표준 깃스 자유에너지가 NiO보다 CO가 낮으므로, 700°C 이상의 온도에서 C성분이 존재할 경우 낮은 진공도에서도 CO 가스 형성으로 인한 환원분위기가 발생하기 용이하다고 보고¹³⁾되고 있다. 그러므로 리칭 TiC 분말의 경우 초기 TiC 합성 반응시 즉석(in-situ) 반응으로 인하여 잔류하는 미반응 C 성분에 의해 Ni 산화물의 분해가 촉진될 것으로 판단된다. Fig. 8(c)는 1200°C, 10⁻⁵ torr에서 TiC 분말을 열처리 후 AES 분석 결과이다. 초음파 세척 직후의 TiC 분말(Fig. 8(b))에 비하여 산소성분이 대부분 환원되어 제거된 것을 관찰 할 수 있었다.

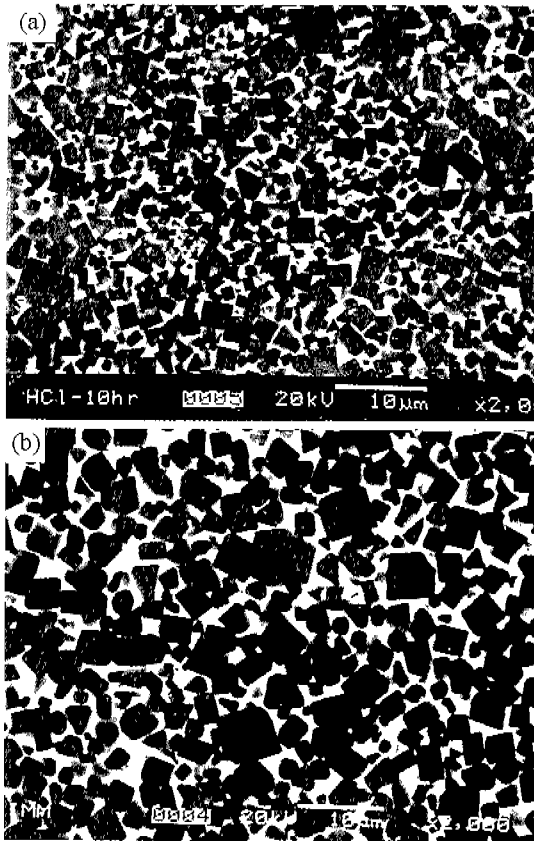


Fig. 9. Microstructure of sintered cermet
(a) leached TiC powder + 20 vol%Ni
(b) commercial TiC Powder + 20 vol%Ni.

3.3. 소결공정

본 연구에서는 이와 같이 제조된 TiC 분말을 응용 가능 분야인 cermet 재료 등의 원료분말로서 사용하여 소결 후 기계적 특성에 미치는 영향을 고찰하였다. Fig. 9는 리칭 공정에 의해 제조된 분말에 20 vol%의 Ni를 첨가하여 소결된 시편의 미세조직을 나타낸 것이다. 소결전 고온 안정상의 구형 TiC 분말은 소결 공정에 의하여 저온 안정상인 각진 TiC 형태와 Ni 결합상으로 변화하였다. 또한 소결 전의 TiC 분말의 입자의 크기에 비하여 TiC의 입자 성장이 이루어진 것을 관찰할 수 있다. 이는 액상소결시 TiC가 Ni 내에서 용해-재석출 과정⁶⁾(solution-reprecipitation process)에 의해 입자 성장을 하기 때문이다. 즉 미세한 탄화물일수록 탄화물 표면의 화학 포텐셜이 높아서 계 전체 에너지를 높이는 원인이 되므로 액상으로 용해된 후 입경이 큰 탄화물 주위에 석출되어 계 전체의 에너지를 낮추는 방향으로 진행하기 때문이다.

Fig. 10은 1200°C에서 열처리 시간 변수에 따라 소결 공정 후 비커스 압입법에 의한 파괴 인성치의 변화를 나타낸 결과이다. 초기 TiC 분말의 열처리 온도인 1200°C의 유지 시간이 증가할수록 파괴인성 값의 증가를 나타냈으며, 특히

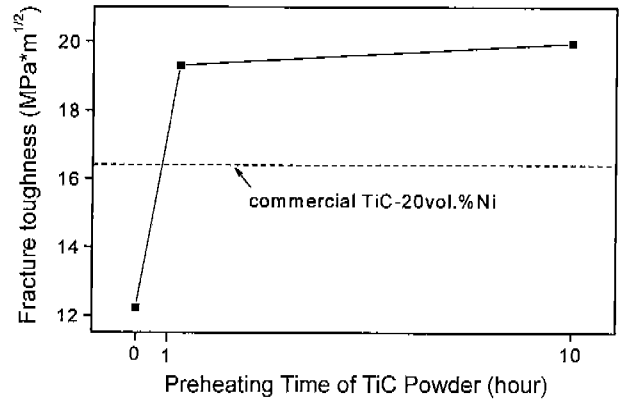


Fig. 10. Variation of fracture toughness of the sintered TiC-20 vol%Ni cermet with a change of preheating time of TiC powder.

초기 열처리시간이 1시간인 경우 급격히 파괴인성 값이 증가하였다. 이는 TiC 분말의 제2상의 제거가 초기 분말의 1시간 열처리시 대부분의 Ni 산화피막이 분해되기 때문으로 판단된다. 또한 파괴인성 값은 상용 TiC 분말을 Ni 20 vol%와 혼합하여 소결한 경우 보다 약 20% 파괴인성 값이 증가함을 관찰 할 수 있었다. 이와 같이 상용 TiC 분말을 사용한 경우보다 SHS 공정에 의해 제조된 TiC 분말을 사용한 경우 우수한 파괴인성 특성을 보이는 이유는 미세한 TiC 입자 때문으로 보고¹⁴⁾되고 있다. 즉 균열의 진행시 미세한 TiC 입자로 인하여 Ni 바인더 상과 만날 수 있는 단위 길이당 횡수가 증가함으로써 균열의 진행을 억제시키기 때문이다.

4. 결 론

SHS 공정에 의한 TiC 분말 및 TiC계 Cermet 제조 연구에 관한 연구결과는 다음과 같다.

1. SHS 반응시 바인더 재료인 Ni의 첨가량이 많아질수록 TiC 입자가 미세해지는 것을 관찰하였으며, 이는 Ni의 함량이 많을수록 TiC의 입자가 성장하는데 필요한 열량이 Ni의 온도를 높이는 쪽으로 소모되기 때문이다.

2. Ni의 첨가량이 40 vol%일 경우 SHS 반응을 이용하여 0.4 μm 크기의 구형 TiC가 형성된 복합체를 제조할 수 있었으며, 복합체내의 바인더 성분을 50 vol% HCl 수용액을 이용하여 제거함으로써 구형 TiC 분말을 제조하였다.

3. 리칭 공정 후 TiC 분말의 표면에 형성된 Cl 화합물은 초음파 세척 공정에 의해 제거하였으며, Ni 산화피막은 1200°C에서 열처리 공정을 통하여 제거하였다.

4. SHS 공정에 의해 제조한 TiC 분말을 이용하여 TiC-20 vol%Ni 조성으로 소결한 결과 상용 TiC 분말을 이용하여 소결한 경우와 비교하여 20%의 인성증가를 관찰할 수 있었다.

REFERENCES

1. A. G. Merzhanov, "Self-Propagating High Temperature Synthesis: Twenty Years of Research and Findings, in Combustion and Plasma Synthesis of High-Temperature Materials," Z. A. Munir and J. B. Holt (Ed). pp.1, VCH Publishers, New York, 1990.
2. Z. A. Munir and Anselmi-Tamburini, "Self-Propagation Exothermic Reactions; The Synthesis of High-Temperature Materials by Combustion," *Mater. Sci Rep.*, **3**, 277-365 (1989).
3. H. C. Yi and J. J. Moore, "Review: Self-Propagating High-Temperature Synthesis (SHS) of Powder-Compacted Materials," *J. Materials Sci.*, **25**, 1159-1168 (1990).
4. R. W. Rice, "Microstructural Aspects of Fabricating Bodies by Self-propagation Synthesis," *J. Materials Sci.*, **26**, 6533-6541 (1991).
5. J. Subrahmanyam and M. Vijayakumar, "Review: Self-Propagating High- Temperature Synthesis," *J. Materials Sci.*, **27**, 6249-6273 (1992).
6. 송인혁, 전재호, 한유동, "SHS 공정에 의한 TiC-Ni-Mo 분말합성 및 소결체 제조," *요업학회지*, **35**(7), 749-756 (1998).
7. H. Suzuki, Ed., "Cermets Alloy and Sintered Hard Materials" (*in Jpn.*), pp. 307 Ganzen Co. (1986).
8. E. K. Storms, "The Refractory Carbides," pp. 1-17 London, Academic Press (1967).
9. 강신후, "Cermets 기술의 동향," *요업 기술*, **10**(1), 14-23 (1995).
10. 이희철. "연소합성의 화학," 151-166, 서울, 반도출판사, 1979.
11. R. C. Weast, Ed., "Handbook of Chemistry and Physics," pp. 73-166, Florida, CRC Press, 1980.
12. D. R. Gaskell, "Introduction to Metallurgical Thermodynamics," pp.287, Second Ed., McGraw-hill, 1981.
13. R. Fabian, Ed., "Vacuum Technology," pp.1-23, Ohio, ASM International, 1993.
14. 이동녕, 김정수, 이성근 역, "변형 및 파괴역학," 3판, pp. 384-389, 선중당, 1990.