

자전연소합성법에 의한 B₄C 분말의 제조에 있어 반응성에 대한 반응변수의 고찰

신창윤[†] · 윤기석 · 박영철 · Hayk Nersisyan · 원창환
충남대학교 급속응고신소재연구소
(2004년 8월 30일 접수; 2004년 12월 1일 승인)

Reaction Parameters on the Reactivity in the Preparation of B₄C by SHS

Chang Yun Shin,[†] Ki Seok Yun, Yeong Cheol Park, Hayk Nersisyan, and Chang Whan Won

Engineering Research Center for Rapidly Solidified Materials, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea
(Received August 30, 2004; Accepted December 1, 2004)

초 록

B₂O₃-Mg-C계에서 자전연소합성법에 의한 B₄C의 제조가 본 연구에서 조사되었다. B₄C의 제조에 있어 반응기내 불활성 가스의 초기 압력, 혼합물내의 Mg와 C의 함량이 반응성과 반응생성물에 미치는 영향이 조사되었다. 본 반응계에서 자전연소합성 반응이 가능한 반응기내 불활성 가스의 최소 초기 압력은 25기압이었다. 압력이 증가할수록 미반응 Mg의 농도는 감소하였으며 연소온도는 증가하였다. 25기압의 반응기내 초기 불활성 가스 압력에서 순수 B₄C의 제조를 위한 최적 조성은 2B₂O₃+6.3Mg+0.94C이었다. 이 조건에서 제조된 B₄C는 부정형으로서 1~3 μm의 입자크기를 가지고 있었다.

ABSTRACT

The preparation of B₄C by SHS in B₂O₃-Mg-C system was investigated in this study. In the preparation of B₄C, the effect on reactivity and reaction products of the initial pressure of inert gas in reactor, the content of Mg and C in mixture was investigated. The minimum initial pressure of inert gas in reactor for SHS reaction in this system was 25 atm, and as the pressure increased, the concentration of unreacted Mg decreased and combustion temperature increased. At the initial inert gas pressure in reactor of 25 atm, the optimum composition for the preparation of pure B₄C was 2B₂O₃+6.3Mg+0.94C. The B₄C synthesized in this condition had an irregular shape and the particle size of 1~3 μm.

Key words : SHS, Initial pressure, Unreacted Mg, Composition

1. 서 론

최근 boron carbide(B₄C)는 매우 강한 공유결합을 가진 재료로서 비산화물계 요업 재료 중 중요한 재료로서 대두되고 있다.¹⁾ B₄C는 다이아몬드와 cubic Boron Nitride (BN) 다음으로 높은 경도를 가지고 있는 내마모성 세라믹으로서 높은 용점(2447°C), 고강도(28-35 GPa, Knoop hardness), 낮은 밀도(2.21 g/cm³), 높은 Young's modulus (450-470 GPa) 때문에 sand-blasting nozzle, drawing die, grinding mortar 및 고온경도 측정용 indenter 등으로 사용된다.²⁻⁴⁾ 또한 열기전력이 높고 화학적 안정성이 좋아 용융금속 내에서 장시간 사용되는 열전대에 이용될 뿐 아니라 높은 중성자 흡수 능력을 가지고 있어 오래전부터 핵발전의 중성자 흡수 및 차폐재로 사용되고 있다.⁵⁾ 그리고 B₄C가 가지고 있는 고경도와 아울러 높은 비탄성율과

충격에 대한 에너지 흡수능에 기인하여 최근까지 방탄소재로서 가장 우수한 요업재로서 평가받고 있다.³⁾

현재 B₄C 분말을 제조하는 방법으로 B와 C를 직접 반응시키는 방법, B 할로겐화물과 C 화합물을 수소분위기에서 반응시키는 열분해법, 또한 공업적으로 가장 일반적으로 이용되고 있는 단가가 낮은 boron oxide(B₂O₃)나 boric acid(H₃BO₃)를 C와 함께 2000°C 이상의 고온에서 장시간 열처리 하는 탄소환원법등이 있다.⁶⁻⁹⁾ 그러나 이들 제조법들은 출발물질의 높은 단가 또는 장시간 고온에서의 열처리에 따른 제조 비용 및 초기 설치비의 증가와 같은 단점을 수반하게 된다. 최근 높은 용점과 열적 화학적 안정성을 갖는 탄화물과 같은 비산화물계 세라믹을 제조하는데 있어 자전연소합성법이 보다 유리하다는 것이 알려져 왔다.^{10,11)} 미분말상의 반응물을 혼합하고 저항열이나 아크와 같은 열원을 이용하여 혼합물에 점화반응을 일으켜 주면 높은 발열반응을 일으키는 연소파의 전파에 의해 자발적으로 반응을 일으키면서 짧은 반응시간에 목적하는 화합물을 형성하는 자전연소합성법은 최근 지난 30여년간 눈부신 발전을 하여 왔고,¹²⁻¹⁴⁾ 특히 자전연소합성

[†]Corresponding author : Chang Yun Shin
E-mail : chenje96@empal.com
Tel : +82-42-821-7081 Fax : +82-42-822-9401

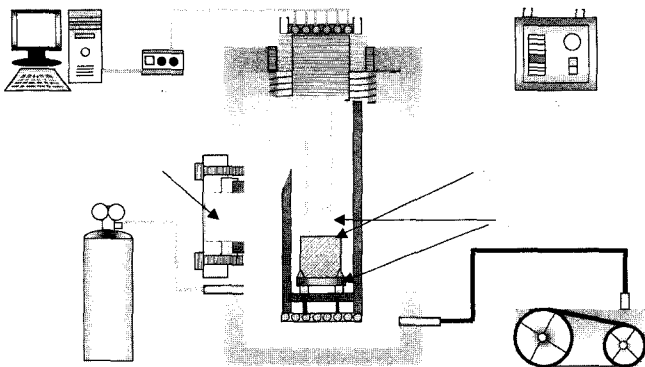
법¹⁵⁻¹⁸⁾이 가지는 간단한 공정, 낮은 생산단가, 높은 열효율과 같은 장점 때문에 최근에 자전연소합성법을 산업화에 적용하려는 시도가 계속하여 이어져 오고 있다. 자전연소합성법을 이용한 B₄C 제조의 경우 그 반응계에서 일어나는 발열반응이 스스로 연소파를 전파하는데 충분하지 않아 자전연소합성 반응이 일어나지 않는 것으로 알려져 있다. 따라서 Joo 등은 B₂O₃-Mg-C계에서 연소반응을 일으키기 위해 반응 펠렛 주위에 화학로(chemical furnace)로서 Al₂O₃-TiC를 생성하는 TiO₂-Al-C계 혼합물을 설치하여 반응시킴으로써 B₂O₃-Mg-C 반응계의 발열량을 보충하여 주는 방법으로 B₄C를 제조하였다고 보고한 바 있다.^{19,20)}

본 연구에서는 기존의 제조법에서 대두되었던 고온의 반응기로 인한 초기 설치비 증가와 장시간의 반응시간에 의한 불순물의 잔존 또는 합성 분말의 조대화 등의 문제점을 극복하고자 자전연소합성법을 이용하여 B₄C를 제조하고자 하였으며 또한 자전연소합성법의 장점을 극대화하고자 화학로와 같은 복잡하고 번거로운 부수적인 공정 없이 단지 연소반응의 반응 변수를 변화시킴으로써 자발적인 연소반응을 유도하여 이에 따른 반응계에 대한 영향과 반응생성물의 변화를 고찰하고자 하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서 사용된 자전연소반응기의 개략도와 원료

분말의 특성을 Fig. 1과 Table 1에 각각 나타내었다. 자전연소반응기의 재질은 SUS316을 사용하였고 반응기의 내부 부피는 5L이다. 내부에 걸리는 최대 압력은 250 atm이 되도록 설계되었고 최대 사용 압력은 230 atm이 되도록 제조되었다. 반응기 내부는 진공과 분위기를 만들 수 있도록 vacuum pump와 in-gas valve가 장착되었고, 반응기 외부에는 반응의 진행을 관찰할 수 있도록 내열·내압유리가 부착되었다. 한편 연소반응기의 하부에는 C type (W/5%Re vs W/20%Re) 열전대를 설치하여 데이터 수집 및 분석기가 부착된 컴퓨터와 연결함으로써 연소반응의 온도 및 연소파의 전파속도를 측정하였다. Fig. 2에 본 실험의 공정도를 나타내었다. 각각의 분말을 소정의 몰비로 칭량한 다음 ZrO₂ ball mill에서 약 12시간 동안 충분히 혼합하였다. 혼합된 시료는 직경 30 mm 몰드에 5 MPa의 일정한 압력으로 압축 성형하여 반응기 내에 장입하고 실험조건에 따라 1~50기압으로 Ar gas가 주입되었다. 전기적 저항열이 적용된 직경 0.5 mm의 Ni-Cr wire를 이용하여 시편위에 장착된 Ti+C₂F₄의 점화용 분말에 점화되었고 반응후 생성물은 -100 mesh로 분쇄하여 50°C의 25% H₂SO₄ 용액으로 1시간 동안 교반 침출하여 고-액 분리하고 5~10회 수세한 후 건조하였다. 본 실험에서 얻은 생성물의 결정구조 분석은 XRD(SIEMENS사, Model:D5000)를 이용하였다. 또한 생성물의 미세구조를 관찰하기 위하여 SEM(JEOL사, Model:JSM-5410)을 사용하였다.



1. Pellet 2. Ignition system 3. Power supply
4. Data acquisition 5. Data analysis 6. Glass
7. Vacuum pump 8. N₂ gas

Fig. 1. Schematic diagram of SHS reactor.

Table 1. The Properties of Raw Materials Used in This Study

Materials	Particle size (μm)	Purity (%)	Co.
B ₂ O ₃	<30	98.0	Junsei
Mg	<45	99.8	Grand chemical
Carbon black	<5	99.9	Cancarb Ltd.

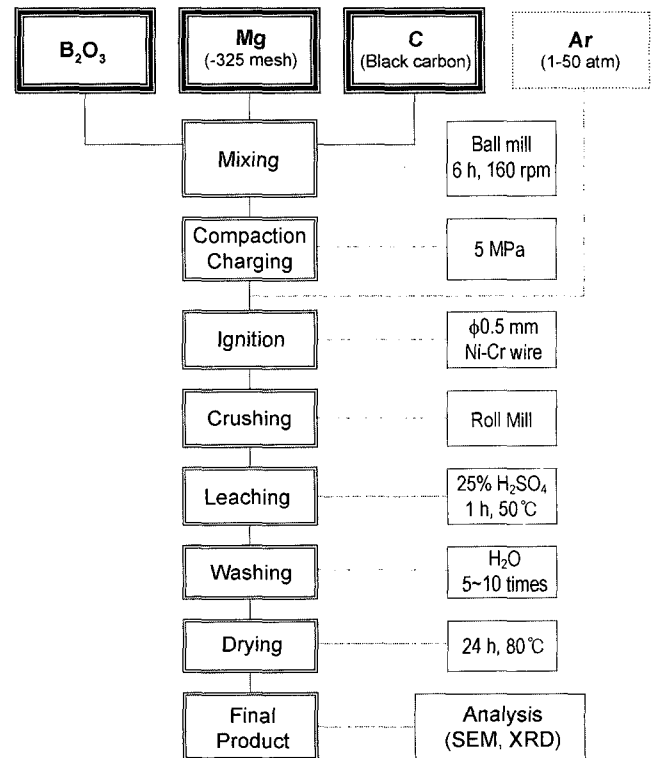
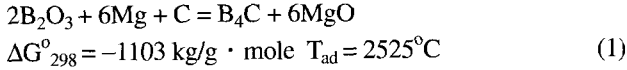


Fig. 2. Flow chart of experimental procedure of B₄C synthesis.

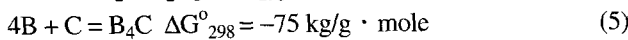
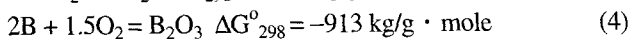
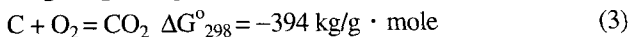
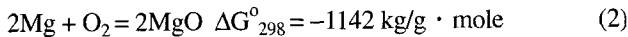
3. 결과 및 고찰

본 연구에서 자전연소합성법을 이용한 B_4C 분말의 제조를 위한 기본 반응계는 다음과 같다.



식 (1)에서 이론적으로 자전연소반응이 가능함을 알 수 있다.

아래 식 (1)에 대한 각각의 반응을 살펴보면



식 (2)-(5)를 살펴보면 식 (1) 반응의 단계적 순서는 Mg에 의해 B_2O_3 가 환원되어 B와 MgO가 생성되고 이 반응에서 생성된 반응열에 의해 B와 C가 반응하여 B_4C 가 생성되는 것을 예측할 수 있다. 그러나 실제 반응에 있어 식 (1)의 반응계는 자전연소반응이 불가능하였다. 이에 Joo 등은 Mg에 의해 B_2O_3 가 B로 환원되면서 생성되는 반응열이 B와 C가 B_4C 로 반응되는데 필요한 충분한 열을 공급하지 못했다고 생각하였고, 이에 B_4C 의 제조에 필요한 충분한 열을 제공하기 위해 Al_2O_3 -TiC를 생성하는 TiO_2 -Al-C계 혼합물을 화학로로서 설치 반응시켜 B_4C 제조에 성공하였다고 보고하였다.^{19,20)} 그러나 본 연구에서는 실제 B_2O_3 -Mg-C계의 자전연소반응에 있어 B-C계의 반응으로 인한 B_4C 의 합성 뿐 아니라 그 이전 반응 단계인 자발적 반응성이 큰 B_2O_3 -Mg계의 반응에 의한 MgO와 B 생성 반응조차도 일어나지 않았음에 착안하여 B_2O_3 -Mg-C계의 자전연소반응이 일어나지 않는 이유는 Mg에 의한 B_2O_3 의 환원 반응시 생성되는 발열량이 연소파를 스스로 전파하는데 필요한 열량을 만족시키지 못하는 것 외에 다른 반응변수가 원인이 될 것임을 예상할 수 있었다.

Fig. 3은 본 연구의 기본 반응계인 식 (1) $2B_2O_3 + 6Mg + C = B_4C + 6MgO$ 조성의 혼합물을 반응기 내부의 불활성 가스의 초기 압력의 변화에 따른 평형 반응 생성물, 연소온도, 생성물의 내부 압력 등을 자전연소합성법의 열역학적 계산 프로그램인 'THERMO'²¹⁾를 이용하여 계산한 결과이다. 그림에서 보면 1기압에서 자전연소반응이 일어나지 않은 이유를 알 수 있다. 우선 미반응의 기상 Mg의 농도를 살펴보면 1기압일 경우 약 0.6 mole임을 알 수 있다. 또한 연소온도는 약 1880°C 정도로 가장 낮았으며, 반응 중 생성되는 가스의 부피는 약 180 liter 이상임을 알 수 있었다. 반대로 반응기 내부의 초기 압력이 증가할수록 미반응의 기상 Mg의 농도와 반응 중 생성되는 가스의 부피는 급격히 감소하며 이와 함께 이론적인 절

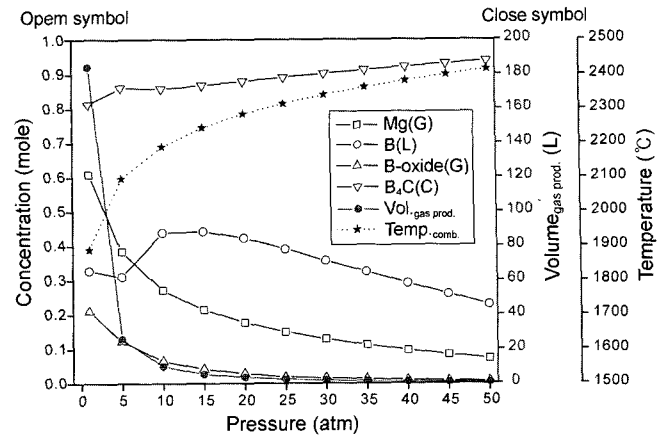


Fig. 3. Reaction properties with various initial pressure of inert gas in reactor calculated by 'THERMO' program.²¹⁾

대 연소온도는 높아지는 것을 확인 할 수 있다. 물론 실제 반응에 있어 연소반응이 펠렛의 한쪽에서 다른 한쪽으로 연소파의 전파에 따라 일어나므로 연소반응이 시간적·공간적으로 차이가 존재하고 완벽한 단일반응계가 아니므로 생성되는 가스의 부피나 최대연소온도는 계산치보다 어느 정도 낮음을 예상할 수는 있지만 그렇다 하더라도 반응기 내부의 초기 압력에 따른 이러한 반응의 경향성은 본 반응계의 반응성을 규명할 수 있는 중요한 단서가 된다. 반응기 내부의 초기 압력이 낮을 경우 미반응의 기상 Mg의 농도가 높다는 사실은 실제 B_2O_3 의 환원반응에 참여하여 발열반응을 일으키는 Mg의 농도가 감소한다는 점을 나타내고 결국 연소온도를 낮추게 되는 원인이 된다. 또한 이러한 미반응의 기상 Mg는 펠렛안에 그대로 남아있지 않고 펠렛 밖으로 휘발되어 배출되므로 펠렛 내부의 열량은 더욱 감소하여 연소온도의 감소로 나타난다. 이러한 반응열의 관점에서 뿐 아니라 펠렛 내부에서 휘발하여 배출되는 Mg의 양이 증가할수록 원료 혼합물간 거리가 증가하게 되어 원활한 연소반응을 저해하는 원인이 된다. 그러나 반응기 내부의 초기 압력이 높아질 경우 생성되는 가스의 부피는 압력에 반비례하여 당연히 감소하게 되고, 이와 더불어 휘발되어 펠렛 외부로 배출되는 미반응의 기상 Mg의 농도가 감소함에 따라 반응기내 생성되는 가스의 부피는 더욱 감소하게 된다. 이는 결국 연소온도의 증가로 나타나게 된다. 여기서 알 수 있는 바와 같이 반응기내 초기 압력을 높여주었을 때 휘발되어 펠렛 외부로 배출되는 미반응의 기상 Mg의 농도가 감소함으로써 보다 원활한 연소반응을 유도할 수 있으리라 사료된다.

Fig. 4는 Fig. 3의 조건에서 실제 반응기내 초기 압력을 변화시켜 주었을 때의 연소온도 및 연소파의 전파속도를 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 20기압 이하일 때는 연소반응이 일어나지 않았지만 25기압 이상

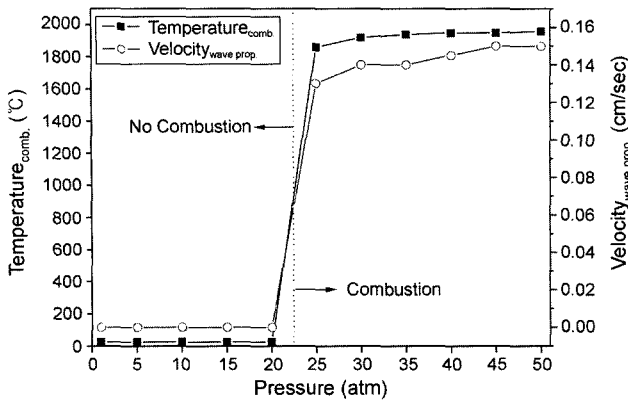


Fig. 4. Combustion temperatures and wave propagating velocities with various initial pressure of inert gas in reactor.

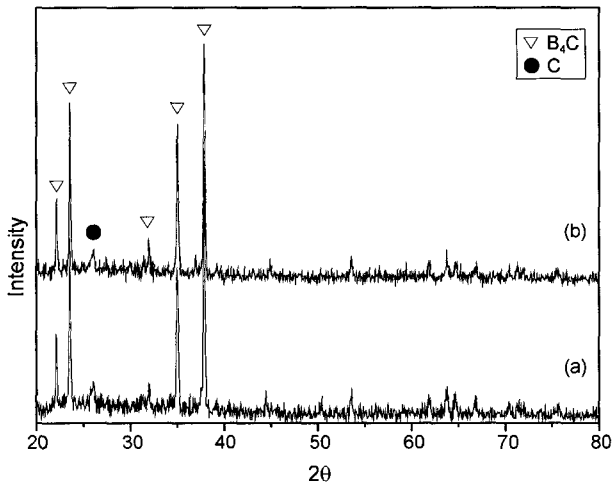


Fig. 5. XRD patterns of final product synthesized at various initial pressure of inert gas in reactor ((a)=25 atm, (b)=50 atm).

일때부터 연소반응이 생성될 수 있음을 알 수 있다. 이러한 결과는 Fig. 3의 이론적인 계산에서 예상했던 결과와 일치하는 것이었다.

Fig. 5는 Fig. 4의 결과에서 25기압일 때와 50기압일 때의 반응생성물의 침출 후 XRD pattern을 나타낸 것이다. Fig. 4의 결과에서는 반응기내 초기 압력이 증가할수록 연소온도와 연소파의 전파속도가 증가하였지만 Fig. 5의 반응생성물의 XRD 결과를 살펴보면 반응기내 초기 압력의 증가와는 상관없이 비슷한 결과를 나타내는 것을 알 수 있다. 반응생성물을 살펴보면 B₄C가 성공적으로 합성되었음을 확인 할 수 있었지만 공통적으로 미반응 C이 잔류하고 있음을 알 수 있다.

Figs. 6과 7은 반응기내 Ar gas의 초기 압력이 25기압일 때 2B₂O₃ + xMg + C의 조성으로 이루어진 혼합물에서 Mg의 첨가량(6.0~6.9 mole)에 따른 연소온도 profile과 반응 생성물의 침출 후 XRD 결과를 각각 나타낸 것이다.

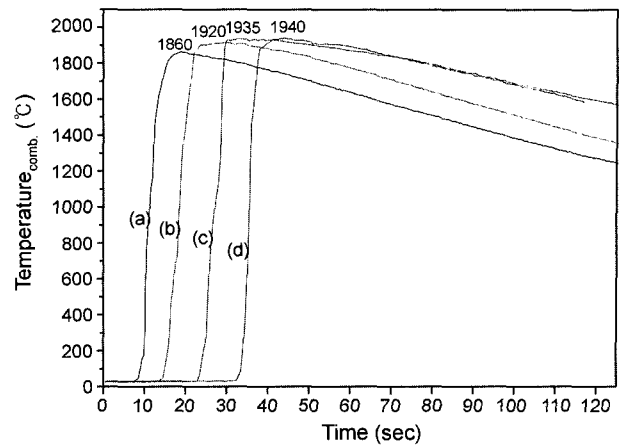


Fig. 6. Combustion temperature profiles with various Mg contents in mixture ((a)=6.0, (b)=6.3, (c)=6.6, (d)=6.9).

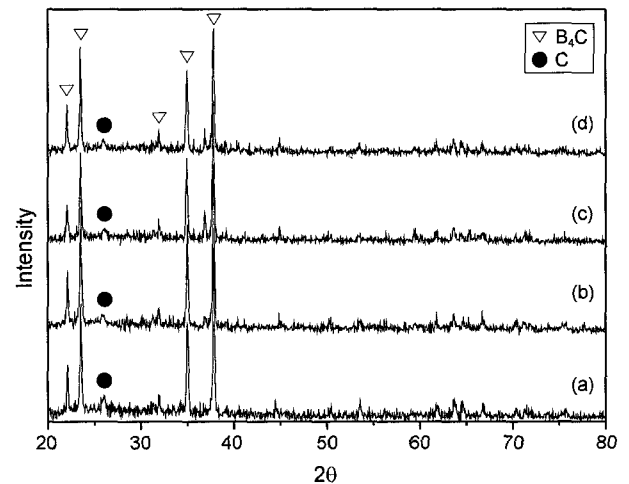


Fig. 7. XRD patterns of final products with various Mg contents in mixture ((a)=6.0, (b)=6.3, (c)=6.6, (d)=6.9).

우선 Fig. 6에서 보면 Mg의 첨가량이 증가할수록 연소온도는 증가하는 것을 알 수 있다. 우리는 앞서 Fig. 3의 결과에서 연소반응 중 어느 정도의 Mg는 휘발되어 B₂O₃의 환원에 참여하지 못하고 펠렛 외부로 배출되는 것을 예상할 수 있었는데 이러한 사실은 첨가된 Mg 중 미반응되는 Mg의 농도가 증가할수록 발열반응이 감소하는 것을 나타낸다. 즉 이론적인 Mg의 첨가량에 대한 과잉의 Mg의 첨가는 연소반응 중 불가피한 Mg의 휘발²²⁾에 의한 펠렛 외부로의 배출을 보충하여 주게 되고 이는 발열반응의 증가로 귀결되어 연소온도의 증가로 나타나게 된다. 그러나 Mg의 첨가량이 6.6 mole 이상일 때부터는 연소온도의 증가가 둔화되는 것을 알 수 있는데 이는 과잉으로 첨가된 Mg 자체가 반응에 참여하지 못하고 펠렛 내부에 존재하여 희석제의 역할을 하게 되기 때문이다. Fig. 7의 생성물의 XRD 결과를 살펴보면 Mg의 첨가량이 6.0 mole일 때 존재하였던 미반응 C이 6.3 mole 이상일 때부터 상당히

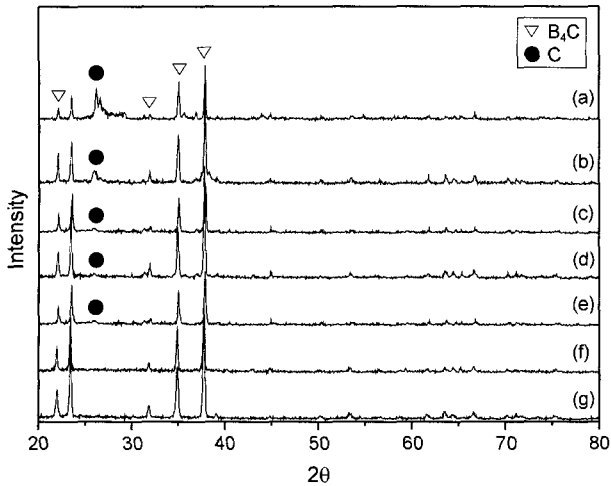


Fig. 8. XRD patterns of final products with various C contents in mixture ((a)=1.04, (b)=1.02, (c)=1.0, (d)=0.98, (e)=0.96, (f)=0.94, (g)=0.92).

감소하게 되는 것을 확인 할 수 있었다. 그러나 6.3 mole 이상일 때부터는 Mg의 첨가량과는 무관하게 반응 생성물이 비슷함을 알 수 있었고 미반응 C도 완전히 사라지지 않음을 알 수 있었다. 따라서 본 반응계에서의 최적의 Mg의 첨가량은 6.3 mole로 고정하였다. 왜냐하면 6.3 mole 이상일 때도 반응 생성물에는 변화가 없다 하여도 반응 후 휘발되었다 응고된 미세한 미반응 Mg는 공정 자체의 위험성을 가중시키고 불필요한 Mg의 첨가는 경제성을 떨어뜨리기 때문이다.

Fig. 8은 반응기내 Ar gas의 초기 압력이 25기압일 때 $2B_2O_3 + 6.3Mg + xC$ 의 조성으로 이루어진 혼합물에서 C의 첨가량(0.92~1.04 mole)에 따른 반응 생성물의 침출 후 XRD 결과를 나타낸 것이다. Fig. 7에서 살펴본 바와 같이 미반응 잔류 C는 어느 조건에서나 항상 존재하였다. 물론 추후 배소공정을 통하여 잔류 C를 제거할 수 있다 하더라도 공정이 복잡해지고 비경제적이기 때문에 최초에 잔류 C가 존재하지 않는 B_4C 의 제조 조건을 확립하는 것이 중요하다고 판단되었다. Fig. 8에서 살펴보면 C의 첨가량이 1.04 mole일 경우 미반응 잔류 C의 농도는 매우 높았고 이론적인 농도인 1.0 mole일 때도 미반응 잔류 C의 농도가 감소하긴 했지만 여전히 존재하고 있음을 확인 할 수 있었다. 그러나 C의 첨가량이 감소함에 따라 미반응 잔류 C는 계속 감소하여 C의 첨가량이 0.94 mole 이하일 때부터 반응생성물에 존재했던 미반응 잔류 C는 완전히 제거될 수 있었고 B_4C 단일상만이 존재하고 있음을 확인 할 수 있었다.

Fig. 9는 침출 전과 침출 후의 XRD 비교 그래프이다. 침출 전에는 미반응 B과 Mg이 반응하여 Mg_xB_y 가 생성되는데 그 종류에 따라서 산화 침출되지 않는 것이 그대로 나타나기도 한다. 침출 전에 MgO가 주상이던 것이 침

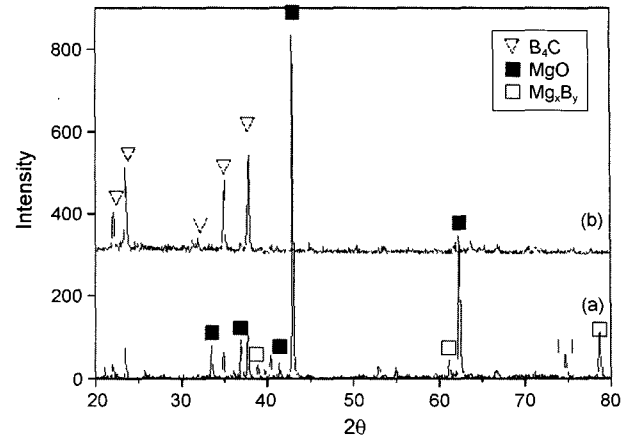


Fig. 9. XRD patterns of products as a function of leaching ((a)=as-prepared, (b)=after leaching).



Fig. 10. SEM photograph of final product synthesized at optimum condition ($2B_2O_3 + 6.3Mg + 0.94C$, 25 atm).

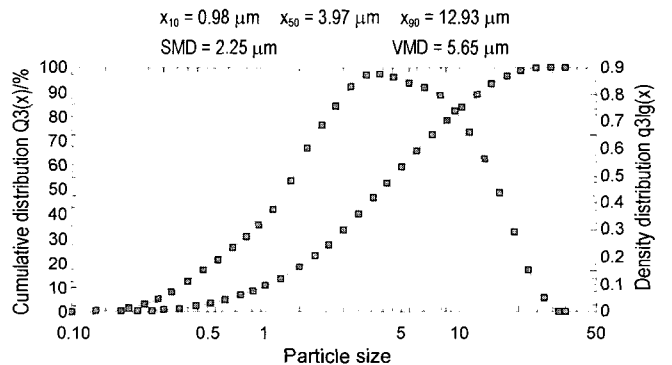


Fig. 11. Particle distribution of final product synthesized at optimum condition ($2B_2O_3 + 6.3Mg + 0.94C$, 25 atm).

출 후에 완전히 제거된 것을 알 수 있다. Fig. 10는 Fig. 8에서 확립된 최적의 조건인 $2B_2O_3 + 6.3Mg + 0.94C$ 조성의 혼합물을 25기압의 반응기내 초기 Ar gas 분위기에서 연소반응 시켰을 경우 침출 후 반응 생성물의 SEM 사진

을 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 최종 생성물의 입형은 부정형이었으며, 입자 크기는 약 3~5 μm를 나타내고 있다. 또한 입자들은 서로 응집되어 있음을 알 수 있었다. Fig. 11은 입도분석 결과를 나타내었다. X₁₀=0.98 μm이고 X₅₀=3.97 μm이다. 입자 분포가 증가하는 현상은 1차 입자의 크기가 증가한 것이라기보다는 서로 응집되어 존재하기 때문이다. 본 실험에서 얻은 B₄C의 수율은 100 g을 혼합하여 반응하였을 경우 32 g을 얻을 수 있었다. 이 결과는 B₄C의 이론적수율과 비교해서 90% 이상의 높은 수율이었다.

4. 결 론

B₄C 제조를 위한 B₂O₃-Mg-C계의 자전연소합성반응에 있어 반응기의 초기 내부압력, Mg 및 C의 농도의 반응성 및 반응 생성물에 대한 특성을 조사하였고, 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1. 자전연소반응이 일어날 수 있는 반응기 내부의 초기 불활성 가스 압력은 25기압 이상이였다.
2. 반응기 내부의 초기 불활성 가스 압력이 증가할수록 연소반응 중 휘발되어 펠렛 외부로 배출되는 미반응의 기상 Mg의 농도는 감소하였고 이에 따라 연소온도는 증가하였다.
3. 25기압의 반응기 내부의 초기 불활성 가스 압력에서 B₄C 제조를 위한 최적 조성은 2B₂O₃+6.3Mg+0.94C임을 알 수 있었다.
4. 최적 조건에서의 생성물은 단일상의 B₄C였으며, 입자는 약 3~5 μm 크기의 부정형이었다.

REFERENCES

1. I. J. McColm, "Ceramic Hardness," Plenum, New York, 228 (1990).
2. N. Yu, F. Romero-Borja, Z. H. Zhang, X. T. Cui, J. R. Liu, L. T. Wood, W. K. Chu, D. Marton, J. W. Rabalais, K. M. Forster, and R. R. Reeber, "Formation of Boron Nitride and Boron Carbide Composite by Nitrogen Implantation at Elevated Temperature," *Appl. Phys. Lett.*, **12** [20] 1643-45 (1993).
3. S. M. Joo, H. S. Kim, and C. W. Won, "Synthesis of B₄C Powder by SHS Process," *Kor. J. Mat. Res.*, **6** [3] 264-74 (1996).
4. G. Goller, C. Toy, A. Takin, and C. K. Gupta, "The Production of Boron Carbide by Carbothermic Reduction," *High Temp. Mat. and Proc.*, **15** [1-2] 117-22 (1996).
5. F. Thevenot, "Boron Carbide-A Comprehensive Review," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **6** [4] 205-25 (1990).
6. A. Alizadeh, E. Taheri-Nassaj, and N. Ehsani, "Synthesis of Boron Carbide Powder by a Carbothermic Reduction Method," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **24** [10-11] 3227-34 (2004).
7. S. Mierzejewska and T. Niemyski, "Preparation of Crystalline Boron Carbide by Vapour Phase Reaction," *J. Less-common Met.*, **8** [6] 368-74 (1965).
8. K. Ploog, "Composition and Structure of Boron Carbides Prepared by CVD," *J. Cryst. Grow.*, **24-25** 197-204 (1974).
9. A. Sinha, T. Mahata, and B. P. Sharma, "Carbothermal Route for Preparation of Boron Carbide Powder from Boric Acid-Citric Acid Gel Precursor," *J. Nuc. Mat.*, **301** [2-3] 165-69 (2002).
10. J. H. Lee, C. W. Won, S. M. Joo, and D. Y. Maeng, "Preparation of B₄C Powder from B₂O₃ Oxide by SHS Process," *J. Mat. Sci. Lett.*, **19** 951-54 (2000).
11. T. A. Zhang, A. H. Dou, H. Yang, and Q. L. Ding, "Preparation of Boron Carbide by Magnesium Reducing-SHS," *J. Northeast. Univ. Nat. Sci.*, **24** [10] 935-38 (2003).
12. A. G. Merzhanov, "Reviews : Fundamentals, Achievements, and Perspectives for Development of Solid-Flame Combustion," *Russ. Chem. Bull.*, **46** 1 (1997).
13. A. G. Merzhanov, "Self Propagating High Temperature Synthesis : Twenty Years of Research and Findings," Russia ISMAN (1989).
14. J. Kiser and R. M. Spriggs, "Soviet SHS Technology : A Potential U. S. Advantage in Ceramics," *Ceram. Bull.*, **68** [6] 1165-67 (1989).
15. M. H. Ryu, J. H. Lee, C. W. Won, and H. Nersisyan, "Synthesis and Characteristics of LiCoO₂ Powders Prepared by SHS Process," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **41** [5] 388-94 (2004).
16. I. H. Song, J. Y. Yun, and H. D. Kim, "Fabrication of Porous MoSi₂ Material for Heating Element through Self-Propagating High Temperature Synthesis Process," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **41** [1] 62-8 (2004).
17. K. R. Han, D. I. Kang, and C. S. Kim, "Preparation of B₄C-Al₂O₃ Composite Powder by Self-Propagation High-Temperature Synthesis (SHS) Process Under High Pressure," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **40** [1] 18-23 (2003).
18. K. S. Yun, J. H. Lee, H. Nersisyan, C. W. Won, and H. S. Jung, "Preparation of α-Si₃N₄ Powder in Reaction System Containing Molten Salt by SHS-Part I. Synthesis of Powder," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **41** [3] 235-41 (2004).
19. J. M. Joo, S. K. Ko, J. H. Lee, and C. W. Won, "Preparation of Al₂O₃-B₄C Composite Powder by Self-Propagating High-Temperature Synthesis Process," *J. Kor. Inst. Met. & Mat.*, **33** [9] 1154-59 (1995).
20. S. M. Joo, J. C. Chung, C. W. Won, and H. S. Kim, "Preparation of B₄C Powder from B₂O₃ Oxide by SHS Process," *J. Kor. Inst. Met. & Mat.*, **32** [10] 1243-49 (1994).
21. A. A. Shiryaev, "Macrokinetic Aspects of SHS as Studied by Thermochemical Analysis," Thermochemistry of SHS from 'Thermo' program.
22. J. H. Lee, S. Y. Lee, Y. H. Yoon, and C. W. Won, "Synthesis of WC Powder from the Mixture of WO₃ and Carbon by SHS Process," *J. Kor. Inst. Met. & Mat.*, **40** [11] 1150-55 (2002).