

## Preparation of $\beta$ -SiAlON Powder by Combustion Reaction in the System of Si-Al-SiO<sub>2</sub>-NH<sub>4</sub>F( $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)

Hyun Hong Min, Chang Yun Shin, and Chang Whan Won<sup>†</sup>

Engineering Research Center for Rapidly Solidified Materials, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea  
(Received July 24, 2006; Accepted September 13, 2006)

### Si-Al-SiO<sub>2</sub>-NH<sub>4</sub>F( $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)계에서 연소반응에 의한 $\beta$ -SiAlON 분말의 제조

민현홍 · 신창윤 · 원창환<sup>†</sup>  
충남대학교 급속응고신소재연구소  
(2006년 7월 24일 접수; 2006년 9월 13일 승인)

#### ABSTRACT

The preparation of  $\beta$ -SiAlON powder by SHS in the system of Si-Al-SiO<sub>2</sub>-NH<sub>4</sub>F( $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) was investigated in this study. In the preparation of SiAlON powder, the effect of gas pressure, compositions such as Si, NH<sub>4</sub>F,  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and additive in mixture on the reactivity were investigated. At 50 atm of the initial inert gas pressure in reactor, the optimum composition for the preparation of pure  $\beta$ -SiAlON was 3Si+Al+2SiO<sub>2</sub>+NH<sub>4</sub>F. The  $\beta$ -SiAlON powder synthesized in this condition was a single phase  $\beta$ -SiAlON with a rod like morphology.

**Key words :** SHS, Combustion,  $\beta$ -SiAlON, NH<sub>4</sub>F,  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

#### 1. 서 론

세라믹스는 금속과 비교하여 고경도, 저비중, 고내열성, 고내식성 등의 우수한 장점을 가지고 있으나 부서지기 쉬운 결점도 있다. 이 결점을 보완하여 기계 구조용 재료, 내열 재료, 내식 재료로서 금속의 용도를 대신할 수 있는 재료에는 질화규소, 사이알론, 탄화규소 등의 비산화물계 재료가 있다.<sup>1)</sup> 이 중 사이알론은 질화규소에 비하여 소결성이 우수할 뿐 아니라 열충격 저항성, 산화 저항성, 화학적 저항성 등이 더 우수하므로<sup>2,3)</sup> 공업적으로 활용하기에는 질화규소보다 유망한 재료이다.

일반적으로  $\beta$ -SiAlON은 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlN, SiO<sub>2</sub> 중에서 2~3개의 조성을 혼합하여 반응소결시켜서 제조한다.<sup>4)</sup> Umabayashu 등<sup>5)</sup>이 화산재에 Al 분말을 환원제로 사용하여 1400°C에서  $\beta$ -SiAlON 분말을 합성한 이래, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 계의 천연 원료를 환원과 동시에 질화시켜서  $\beta$ -SiAlON을 합성하는 연구가 많이 진행되고 있다. Wild<sup>6)</sup>는 카올린과 탄소의 혼합물로부터  $\beta$ -SiAlON을 합성하였고, Mitomo 등<sup>7)</sup>은 Kaolinite와 carbon black의 혼합분말을 1350~1500°C에서 질화시켜  $\beta$ -SiAlON을 합성하였으며, Lee<sup>8)</sup>은 카올린

또는 납석과 흑연의 혼합분말로부터  $\beta$ -SiAlON을 합성하였다. 그러나 합성된  $\beta$ -SiAlON 분말에 대한 소결 특성 및 물성에 대한 연구는 아직 부족한 실정이다.

본 실험에서 합성하고자 하는 SiAlON의 원료는 SiO<sub>2</sub>와 Al이고 SHS 반응에 의해 SiO<sub>2</sub>가 환원되어 Si로 되며 이 Si가 질화되어야 SiAlON 조성으로 변할 수 있으므로 Table 1과 같은 기본 반응식으로부터 구할 수 있다.

Sarkisyan 등<sup>9)</sup>은 규소화합물을 합성할 때 반응물을 200~600°C로 예열하였으며 Shkuro 등<sup>10)</sup>은 탄화 탄탈의 생성에서 반응물을 400°C로 예열함으로써 미반응물의 양이 12%에서 2%로 감소되었다고 보고하였다.

본 실험의 경우도 SHS 반응법에 의해 Al과 SiO<sub>2</sub>를 반응시키면 급격한 발열반응이 일어나서 반응 생성물의 온도를 올려주게 되는데 이러한 반응은 상압에서는 잘 일어나지 않으므로 고압의 반응압력 분위기 내에서 실험하였다.

Table 1. Standard Free Energy Changes in J/mol

Reaction	$\Delta G^\circ$
A) SiO <sub>2</sub> +2/3N <sub>2</sub> +2C → 1/3Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> +2CO	435776-242.04T
B) SiO <sub>2</sub> +3C → SiC+2CO	604002-339.41T
C) SiO <sub>2</sub> +3/2C+1/2N <sub>2</sub> → 1/2Si <sub>2</sub> ON <sub>2</sub> +3/2CO	328900-182.32T
D) 1/2Si <sub>2</sub> ON <sub>2</sub> +1/2C+1/6N <sub>2</sub> → 1/3Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> +1/2CO	106876-59.72T
E) 2SiC+SiO <sub>2</sub> +2N <sub>2</sub> → Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> +2CO	77377-33.81T

<sup>†</sup>Corresponding author : Chang Whan Won  
E-mail : cwwon@cnu.ac.kr  
Tel : +82-42-821-7081 Fax : +82-42-822-9401

자전연소합성법(Self-propagating High temperature Synthesis, SHS)<sup>11-13</sup>은 일반적으로 합성하기 어려운 세라믹 재료 제조시 발생하는 발열량을 이용하여 불과 수 초만에 고온(2000~4000°C)에서 합성하므로 소결성이 좋은 고순도 미분체를 합성할 수 있다. 따라서 이 방법은 반응시간을 최소한으로 단축시키며, 외부에서 열을 공급하지 않고, 실험장치가 간단한 이점이 있어 매우 경제적이다 볼 수 있다. 자전연소합성법에 의해 합성될 수 있는 소재에는 탄화물, 붕화물, 질화물, 수소화물, 규화물 등 200여가지가 있다.<sup>14-17</sup>

본 연구에서는 자전연소합성법에 의한 사이알론을 합성함에 있어 자전연소합성이 어려운 알루미늄과 SiO<sub>2</sub>와의 직접 반응 대신에 알루미늄과 실리콘, 희석제로 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 질소원 첨가제로 NH<sub>4</sub>F를 혼합하여 반응시킴으로서 자전연소합성을 가능케 함과 동시에 자전연소합성에 영향을 주는 변수들을 조사하므로 고순도의 사이알론 분말을 합성하는 기초자료를 얻고자 하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서 사용된 자전연소반응기의 개략도와 사용된 원료 분말의 특성을 Fig. 1과 Table 2에 각각 나타내

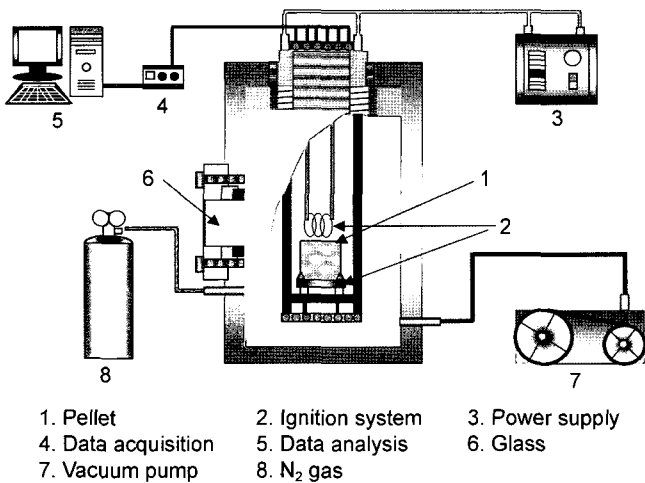


Fig. 1. Schematic diagram of SHS reactor.

었다. 자전연소반응기의 재질은 SUS316을 사용하였고 반응기의 내부 부피는 5 L이다. 내부에 걸리는 최대 압력은 250 atm이 되도록 설계되었고 최대 사용 압력은 230 atm이 되도록 제조되었다. 반응기 내부는 진공과 분위기를 만들 수 있도록 진공펌프와 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 DASTC data logger를 통해 연소온도 및 냉각온도변화를 10 Hz의 표본추출비율로 연소반응의 온도 및 연소파의 전파속도를 측정하였다. Fig. 2에 본 실험의 공정도를 나타내었다. 각각의 분말을 소정의 몰비로 칭량한 다음 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 불밀에서 180 rpm의 속도로 약 6시간 동안 건식 혼합하였다. 혼합된 분말은 상온균일압축기(CIP, Cold Isostatic Pressing)를 이용하여 지름 40 mm, 높이 50-60 mm의 원기둥형 펠렛으로 제조하였으며, 이때 130~620 MPa의 성형압력으로 예비성형체를 만들었다. 이 예비성형체를 자전연소 고온 반응기내에 장착하여 내부를 진공상태로 유지한 다음, 질소가스를 주입하여 압력을 50 atm으로 유지한 후 Ni-Cr 필라멘트(직경 1 mm, 220 V, 60 A)를 이용해 점화시켰다. 점화시킨 분말은 roll-milling을 이용하여 파쇄하였다. 자

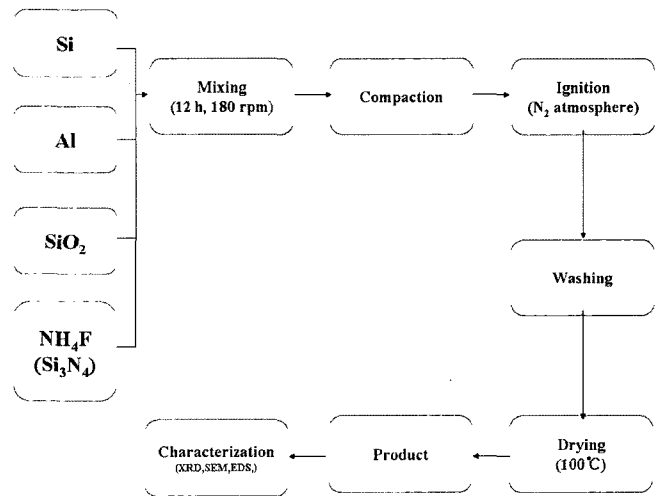


Fig. 2. Flow chart of experimental procedure of SiAlON synthesis.

Table 2. The Properties of Raw Materials Used in This Study

Materials	Particle size (μm)	Purity (%)	Manufacturer
Si	200 mesh	99.0	Samchun Chemical (Daejeon, Korea)
Al	<10 μm	98.0	Grand Chemical (Daejeon, Korea)
SiO <sub>2</sub>	<10 μm	98.0	Samchun Chemical (Daejeon, Korea)
NH <sub>4</sub> F	<5 μm	98.0	Grand Chemical (Daejeon, Korea)
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	<10 μm	98.0	Grand Chemical (Daejeon, Korea)
N <sub>2</sub> gas		99.999	Chung-ang Gas (Daejeon, Korea)

**Table 3.** The Combustion Possibility and Product at Different Conditions

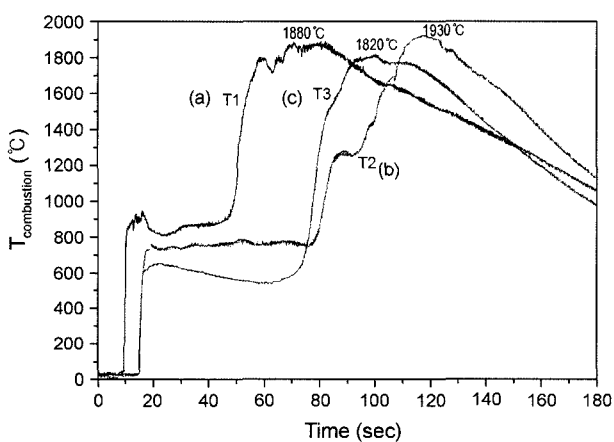
Composition (mol)	N <sub>2</sub> pressure (atm)	Combustion (O, X)	Product
1.0Si+Al+2SiO <sub>2</sub>	50	X	
1.5Si+Al+2SiO <sub>2</sub>	50	X	
2.0Si+Al+2SiO <sub>2</sub>	50	O	Si, SiAlON, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
2.5Si+Al+2SiO <sub>2</sub>	50	O	Si, SiAlON, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
3.0Si+Al+2SiO <sub>2</sub>	50	O	Si, SiAlON, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
3.0Si+Al+2SiO <sub>2</sub> +0.1NH <sub>4</sub> F	50	O	Si, SiAlON
3.0Si+Al+2SiO <sub>2</sub> +0.2NH <sub>4</sub> F	50	O	Si, SiAlON
3.0Si+Al+2SiO <sub>2</sub> +0.3NH <sub>4</sub> F	50	O	Si, SiAlON
3.0Si+Al+2SiO <sub>2</sub> +0.4NH <sub>4</sub> F	50	O	Si, SiAlON
3.0Si+Al+2SiO <sub>2</sub> +0.5NH <sub>4</sub> F	50	X	
3.0Si+Al+2SiO <sub>2</sub> +0.6NH <sub>4</sub> F	50	X	
3.0Si+Al+2SiO <sub>2</sub> +0.2NH <sub>4</sub> F+0.1Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	50	O	Si, SiAlON
3.0Si+Al+2SiO <sub>2</sub> +0.2NH <sub>4</sub> F+0.2Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	50	O	Si, SiAlON
3.0Si+Al+2SiO <sub>2</sub> +0.2NH <sub>4</sub> F+0.3Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	50	O	SiAlON

전연소합성에 영향을 주는 인자들을 알아보기 위해 알루미늄과 질화 알루미늄의 몰비, 첨가제의 종류를 변화시키면서 실험을 행하였다.

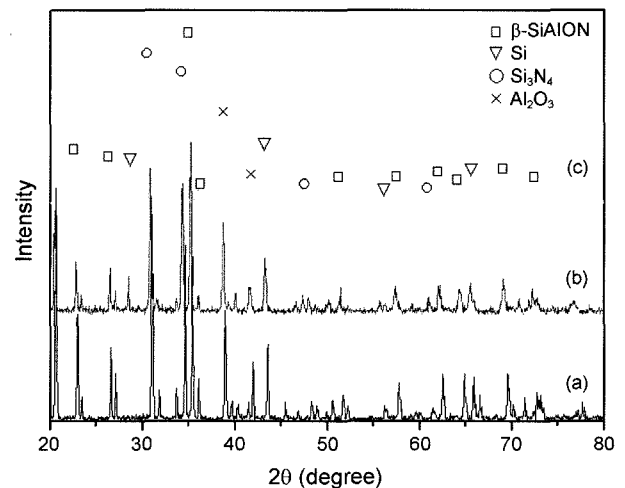
본 실험에서 얻은 생성물의 결정구조 분석은 XRD (SIEMENS사, Model:D5000)를 이용하였다. 또한 생성물의 미세구조를 관찰하기 위하여 SEM(JEOL사, Model:JSM-5410)을 사용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Table 3은 SiAlON의 최적조건을 얻기 위해 실험한 과정을 반응여부에 따라 생성된 반응산물을 표로 나타내었으며, 질소압력은 이미 예비실험을 통하여 50기압으로 고정하였다. Fig. 3은 5 L 반응기 내에서 내부 질소 압력이



**Fig. 3.** Combustion temperature of reaction with various Si molar ratio: (a) 2.0 mol, (b) 2.5 mol, and (c) 3.0 mol (N<sub>2</sub> 50 atm).



**Fig. 4.** X-ray diffraction patterns of reaction products with various Si molar ratio: (a) 2.0 mol, (b) 2.5 mol, and (c) 3.0 mol (N<sub>2</sub> 50 atm).

50기압일 때 실리콘 양의 증가에 따른 연소온도 profile을 나타내었고, 상기조건에서 제조된 반응 후 생성물의 XRD pattern를 Fig. 4에 표시하였다. 이 그림에 의하면 실리콘의 첨가량이 증가함에 따라 연소온도가 증가되는 것을 볼 수 있고, 실리콘 3.0몰 첨가시 연소온도는 약 1930°C를 보이고 있다. 이와 같은 결과를 볼 때 SiAlON의 생성온도가 1700~1900°C사이로 실리콘의 첨가량은 적절한 것으로 판단된다. 또한 반응속도의 경우 반응개시부터 최대연소온도까지는 약 120초가 소요되는데, 일반적인 자전연소합성법과 비교했을 때 이는 매우 느린 반응속도로서 일반적인 질화반응의 반응기구와 큰 차이를 나타냄을 알 수

있다. 이는 알루미늄의 용점이 660°C이므로 1차로 알루미늄이 서서히 용융되면서 전체적인 반응속도에 영향을 미친 것으로 생각된다.

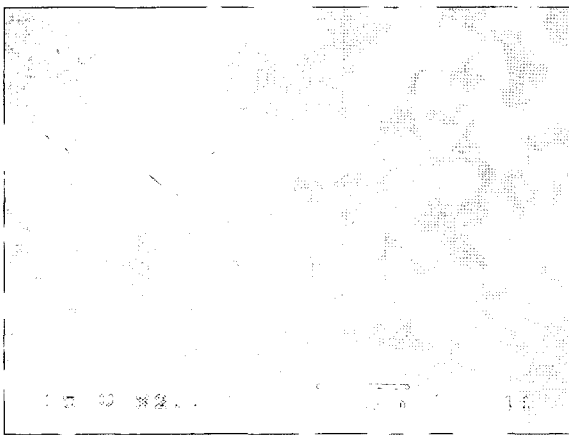
Fig. 4의 XRD pattern를 보면 반응생성물은 β-SiAlON의 에 미 반응물인 Si, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>가 혼재하고 있음을 알 수 있다. 생성된 미량의 β-SiAlON는 샘플의 표면에서 생성된 것이라고 예상된다. 이러한 원인은 질소가 펠렛 안까지 침투하지 못하고 표면에서만 질화반응이 일어났기 때문으로 판단되며, 또한 연소과의 진행방향에 직각방향의 단면에 걸친 불균일한 연소온도분포에 의해 표면반응만 일어나는 것으로 사료된다.

Fig. 5는 Si양의 첨가에 따른 SEM사진으로 주사전자현미경의 그림에서 볼 수 있는 것처럼 전체적으로 미 반응된 질화반응으로 인해 원래형상인 막대모양의 사이알론이 관찰되지 않았다.

Fig. 6은 펠렛 내부까지 균일한 질화 반응을 일으키기 위해서 질소원으로써 ammonium halide(NH<sub>4</sub>F)의 첨가에 따른 연소온도 profile을 나타낸 그림이다. 이 그림에 의



(a)



(b)

Fig. 5. SEM of reaction products with various Si molar ratio: (a) 2.0 mol and (b) 3.0 mol (N<sub>2</sub> 50 atm).

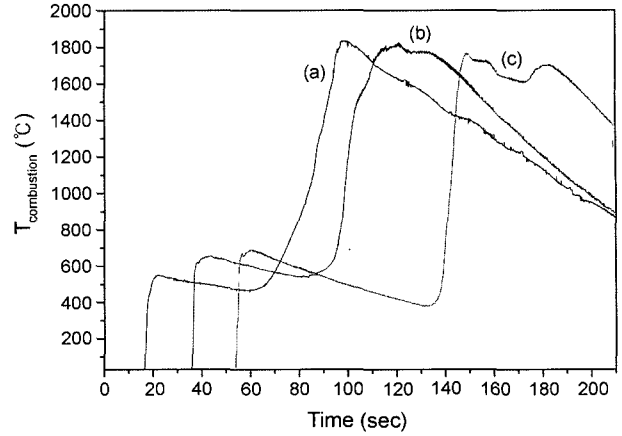


Fig. 6. Combustion temperature of reaction with various ammonium salt (NH<sub>4</sub>F) molar ratio: (a) 0.1 mol, (b) 0.2 mol, and (c) 0.3 mol (N<sub>2</sub> 50 atm).

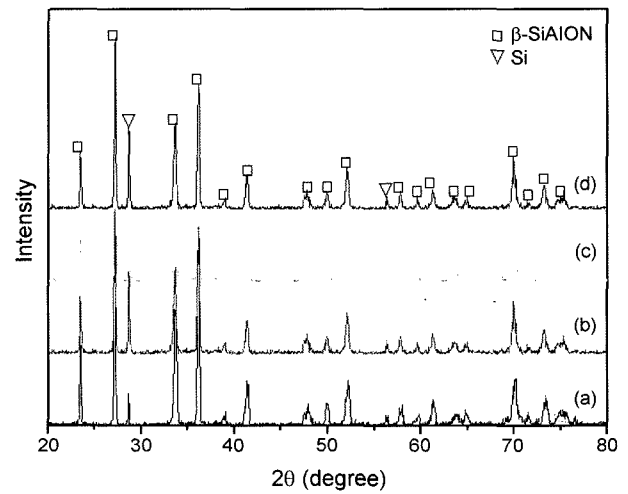


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of reaction products with various ammonium salt (NH<sub>4</sub>F) molar ratio: (a) 0.1 mol, (b) 0.2 mol, (c) 0.3 mol, and (d) 0.4 mol (N<sub>2</sub> 50 atm).

하면 첨가제의 양이 증가할수록 연소 온도가 낮아지는 것을 알 수 있다. 첨가제의 양이 증가할 경우 생성되는 β-사이알론의 양은 감소하는 반면에 실제적인 질화율은 증가되는 것으로 보인다. 이것은 NH<sub>4</sub>F의 양이 증가할수록 펠렛의 내부에서 분해로 생성되는 질소의 공급이 원활해지기 때문이다. Ammonium halide을 첨가함으로써 펠렛의 표면부분과 중앙 부분의 온도구배가 사라져 균일한 β-사이알론의 생성물이 제조될 수 있다.

Fig. 7은 상기조건에서 생성된 반응산물에 대한 XRD pattern으로 ammonium halide(NH<sub>4</sub>F)를 첨가할 경우 혼재되어 있던 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> peak가 사라진 것을 볼 수 있다. 이것은 ammonium halide(NH<sub>4</sub>F)의 첨가에 의해 펠렛 내부까지 질화반응이 진행된 결과로 판단된다. NH<sub>4</sub>F 첨가량

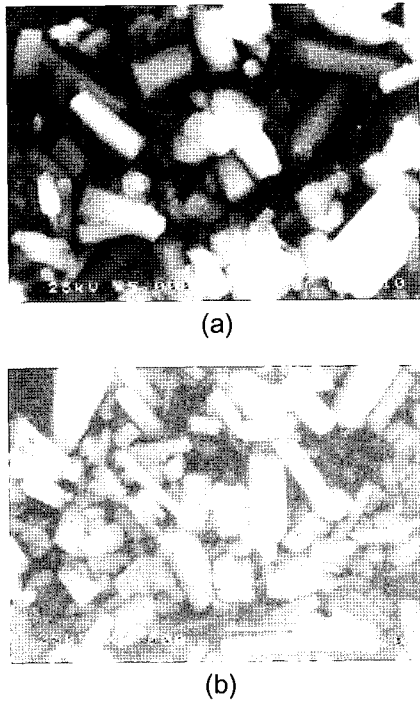


Fig. 8. SEM of reaction products with various ammonium salt (NH<sub>4</sub>F) molar ratio: (a) 0.1 mol and (b) 0.3 mol (N<sub>2</sub> 50 atm).

의 최적조건은 연소온도와 XRD peak를 고려해 볼 때 0.2 mol이 최적조건임을 알 수 있다. Table 2에서 보듯이 NH<sub>4</sub>F 첨가량이 0.5 mol 이상을 넘게 되면 전체적인 반응이 일어나지 않는 것을 알 수 있다. 이것은 과량의 NH<sub>4</sub>F 첨가로 인해 발열반응에 필요한 온도까지 올라가지 못하게 하기 때문이다. 또한 과량의 NH<sub>4</sub>F 첨가시 질화반응이 진행된다하더라도 HF의 생성량이 많아지기 때문에 반응기의 부식을 가져 올 수 있다.

그러나 ammonium halide(NH<sub>4</sub>F)을 첨가함으로써 혼재해 있던 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 등의 불순물이 제거되었지만, 여전히 미 반응된 Si는 제거되지 않은 채 남아있는 것을 볼 수 있다. Fig. 8은 위 조성에 대한 SEM 사진을 나타낸 것으로 원래형상인 거의 막대모양을 이루고 있음을 알 수 있다.

Figs. 9와 10은 미 반응 Si를 제거하기 위해 희석제로서 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>를 첨가해 실험한 샘플들의 연소온도와 XRD pattern을 나타낸 것이다. 일반적으로 사이알론과  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>의 결정구조는 육방정계구조로써, 결정층은 ABABAB의 적층으로 이루어져 있다. 반면에  $\alpha$ -사이알론의 결정구조는 삼방정계 결정구조를 가지며, 결정층은 ABCDABCD의 적층으로 이루어져 있다. 이러한 특성을 고려해 본 실험에서는 희석제로서  $\beta$ -사이알론 대신에 결정구조가 유사한  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>를 사용하였다. 그럼에서와 같이 희석제로  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>를 첨가할 경우  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>가 펠렛의 표면부분과 중앙부분에

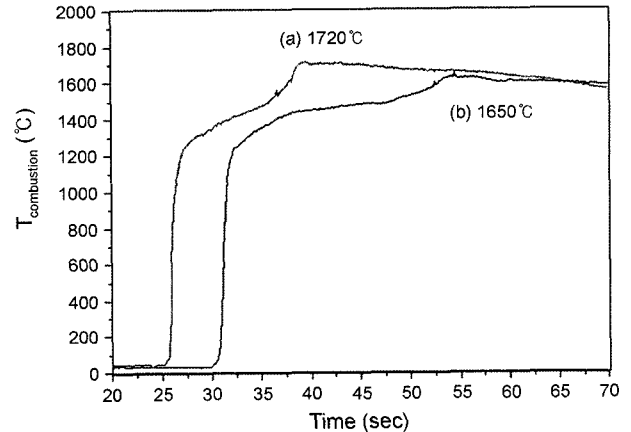


Fig. 9. Combustion temperature of reaction with various  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> molar ratio: (a) 0.1 mol and (b) 0.2 mol (N<sub>2</sub> 50 atm).

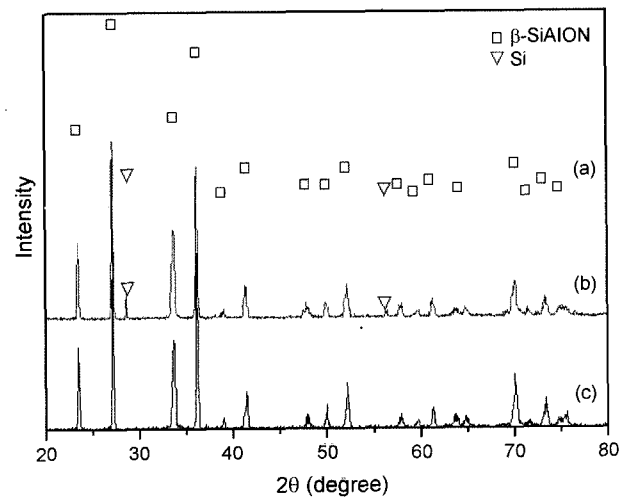


Fig. 10. X-ray diffraction patterns of reaction products with  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> molar ratio: (a) 0.1 mol, (b) 0.2 mol, and (c) 0.3 mol (N<sub>2</sub> 50 atm).

균일하게 혼재되어 있기 때문에 반응연소온도가 전보다 낮은 약 1700°C부근이며, 전체적으로 균일해지는 것을 볼 수 있으므로 희석제의 효과를 보이고 있다.

Fig. 10의 XRD pattern을 보면 알 수 있듯이  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 0.3 mol을 첨가하였을 때 미 반응 Si이 사라지고, 순수한  $\beta$ -SiAlON peak만을 보이므로 0.3 mol의 희석제를 첨가할 때 최적조건임을 알 수 있다. 상기조건에서 생성된 분말의 형상은 Fig. 11의 SEM사진에서 볼 수 있듯이 일방향으로 성장한 막대모양이며, 0.3 mol의 최적조건에서 직경 약 1  $\mu$ m, 길이 약 3~4  $\mu$ m의 주상형임을 볼 수 있다. 질화물의 대부분이 주상형을 하고 있으며, 이러한 입형적 특징이 질화물의 내열성, 내산화성, 내부식성을 뛰어나게 만드는 것으로 보고되고 있다.

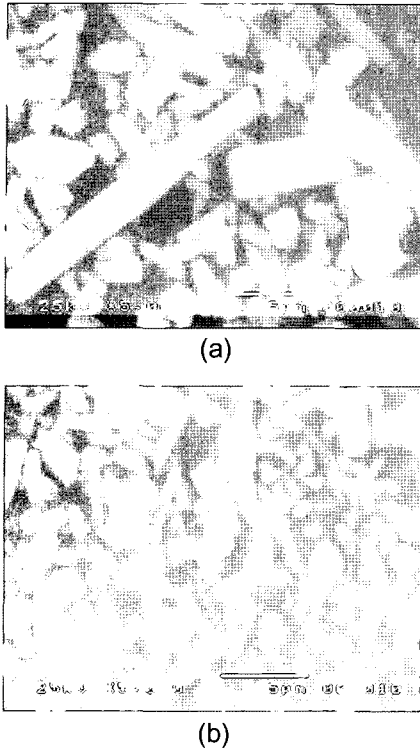


Fig. 11. SEM of reaction products with  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  molar ratio: (a) 0.1 mol and (b) 0.3 mol ( $\text{N}_2$  50 atm).

#### 4. 결 론

출발 원료는 순수 Si,  $\text{SiO}_2$ , Al 분말을 이용하여, 일정한 질소( $\text{N}_2$ )압력에서 고온자전연소합성법을 이용한 반응으로 SiAlON을 합성할 수 있었다. 본 연구에서는 첨가제 ( $\text{NH}_4\text{F}$ )와 희석제( $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ )에 따른 생성물이 연구되었으며, 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1. Si/ $\text{SiO}_2$ /Al계에서 일정한 질소압력(50 atm)하에서 Si 양을 2.0 mol 이상 첨가할 경우 미반응 Si이 생성되었다. 이러한 결과는 펠렛 내부까지 질소( $\text{N}_2$ )가스침투가 원활히 진행되지 못하였기 때문으로 판단된다.

2. 전체적으로 질화반응을 향상시키기 위해서 ammonium halide( $\text{NH}_4\text{F}$ )를 첨가하였으며,  $\text{NH}_4\text{F}$ 를 0.2 mol 첨가하였을 때 질화반응이 잘 진행되었으나  $\text{NH}_4\text{F}$ 를 0.5 mol 이상 첨가할 경우 반응이 일어나지 않았다.

3. 소량의 미반응 Si를 제거하기 위해 희석제를 사용하였다. 희석제로는 일반적으로 사용되는  $\beta$ -SiAlON 대신에 같은 결정구조를 갖는  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 를 선택하였다.  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  0.3 mol을 첨가하였을 때 미반응 실리콘이 사라지고 단일상의  $\beta$ -SiAlON이 생성되었다.

#### REFERENCES

1. H. L. Lee, "Engineering Ceramics," Bando Publishing Company, 2-25 (1986).
2. K. H. Jack, "Nitrogen Ceramics," *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.*, **72** 376-84 (1973).
3. N. E. Cother and P. Hodgson, "The Development of Sialon Ceramics and their Engineering Application," *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.*, **81** 141-44 (1982).
4. M. H. Lewis, B. D. Powell, and P. Drew, "The Formation of Single-Phase Si-Al-O-N Ceramics," *Ibid*, **12** 61-74 (1977).
5. S. Umabayashi and K. Kobayashi, "Materials Reaction-Sintered from Volcanic Ash and Al Powders in  $\text{N}_2$ ," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **54** [5] 534-36 (1975).
6. S. Wild, "A Novel Route for the Production of  $\beta$ -Sialon Powders," *J. Mater. Sci.*, **11** 1972-74 (1976).
7. M. Mitomo and Mihashi, "The Preparation of Sialon Powder from Kaolinite," *Yogyo-Kyokai-Shim*, **91** [10] 443-49 (1983).
8. H.-L. Lee and H.-J. Lee, "Synthesis of Beta-Sialon from Hadong Pink Kaolin(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **21** [1] 11-8 (1984).
9. A. R. Sarkisyan *et al.*, "Law of the Combustion of Mixtures of Transition Metals with Silicon and Synthesis of Silicides," *Fizika Goreniyai Vzryva*, **14** [3] 49-55 (1979).
10. V. M. Shkiro *et al.*, "Preparation of Tantalum Carbides by Self Propagating High-Temperature Synthesis (SHS)," *Poroshkovaya Metallurgiya*, **14** [3] 14-7 (1979).
11. A. G. Merzhanov, A. M. Stolin, and V. V. Podlesov, "SHS Extrusion of Long Sized Articles from Metalloceramic Materials," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **17** [2-3] 447-51 (1997).
12. A. G. Merzhanov and B. I. Khaikin, "Theory of Combustion Waves in Homogeneous Media," *Progress in Energy and Combustion Science*, **14** [1] 1-98 (1988).
13. J. Kiser and R. M. Spriggs, "Soviet SHS Technology : A potential U. S. Advantage in Ceramics," *Ceram. Bull.*, **68** [6] 1165-67 (1989).
14. M. H. Ryu, J. H. Lee, C. W. Won, and H. Nersisyan, "Synthesis and Characteristics of  $\text{LiCoO}_2$  Powders Prepared by SHS Process(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **41** [5] 388-94 (2004).
15. I. H. Song, J. Y. Yun, and H. D. Kim, "Fabrication of Porous  $\text{MoSi}_2$  Material for Heating Element through Self-Propagating High Temperature Synthesis Process(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **41** [1] 62-8 (2004).
16. K. R. Han, D. I. Kang, and C. S. Kim, "Preparation of  $\text{B}_4\text{C}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  Composite Powder by Self-Propagation High-Temperature Synthesis (SHS) Process Under High Pressure(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **40** [1] 18-23 (2003).
17. K. S. Yun, J. H. Lee, H. Nersisyan, C. W. Won, and H. S. Jung, "Preparation of  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  Powder in Reaction System Containing Molten Salt by SHS-Part 1. Synthesis of Powder(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **41** [3] 235-41 (2004).