

The Investigation of Reaction Parameters on the Reactivity in the Preparation of TiB_2 by SHS

Chang Yun Shin,[†] Young Chul Park, Huk Hee Lee,* Hayk Nersisyan, and Chang Whan Won

Engineering Research Center for Rapidly Solidified Materials, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

*Korea Research Institute of Chemical Technology, Deajeon 305-600, Korea

(Received September 26, 2005; Accepted November 14, 2005)

자전연소합성법에 의한 TiB_2 분말의 제조에 있어 반응성에 대한 반응변수의 고찰

신창윤[†] · 박영철 · 이혁희* · Hayk Nersisyan · 원창환

충남대학교 금속응고신소재연구소

*한국화학연구원

(2005년 9월 26일 접수; 2005년 11월 14일 승인)

ABSTRACT

The preparation of TiB_2 by SHS in B_2O_3 -Mg- TiO_2 system was investigated in this study. In the preparation of TiB_2 , the effect on reactivity and reaction products of the initial pressure of inert gas in reactor, the content of Mg and TiO_2 in mixture was investigated. The minimum initial pressure of inert gas in reactor for SHS reaction in this system was 5atm, and as the pressure increased, the concentration of unreacted Mg decreased and combustion temperature increased. At the initial inert gas pressure in reactor of 50atm, the optimum composition for the preparation of pure TiB_2 was $B_2O_3 + 5 Mg + TiO_2$. The TiB_2 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

일반적으로 IVa족과 Va족의 천이 금속 원소는 diboride 형태의 화합물을 만드는데, 이들은 공유 결합성이 매우 강하여 융점과 경도가 높을 뿐만 아니라, 독특한 전자 구조에 의하여 다른 고경도, 고용점 재료에 비하여 전기 전도성이 뛰어나다는 특성이 있다.¹⁾ 이들 붕화물 중에서 붕화티탄(TiB_2)은 융점이 2980°C이며 diamond, CBN(Cubic Boron Nitride) 및 boron carbide(B_4C) 다음가는 높은 고경도 재료이다.¹⁾ 이러한 고경도 외에도 내마모성이 좋기 때문에 현재 널리 쓰이고 있는 cemented carbide(WC-Co 등) 보다 절삭 속도가 빠른 새로운 절삭공구(cutting tool)로써 응용이 기대되고 있다.^{2,3)} 또한 강산이나 강염기 등에 대한 내화학성, 용융 금속이나 염기성 slag의 침식에 대한 내침식성이 우수하기 때문에 금속 용융용 도가니나 로켓 노즐에 이용되기도 하며, 이러한 성질과 높은 전기 전도도로 인하여 붕화 티탄은 현재 알루미늄 정련용 전극 재료로 가장 널리 이용되고 있다. 강도와 밀도비(strength to

weight ratio) 그리고 충격저항성(impact resistance)이 우수하기 때문에 새로운 세라믹 장갑판(armor)으로 이용하기 위한 연구가 진행되고 있다.⁴⁾

이러한 응용이 가능하기 위해서는 치밀한 분말의 제조가 필수적으로 선행되어야 한다.⁵⁾ 붕화티탄의 분말 제조에 대한 연구는 이미 1950년대부터 시작 되었으나, 붕화티탄의 난소결성으로 인해 치밀한 분말을 제조할 수 없었으며, 따라서 이에 대한 연구는 70년대 중반까지 전무한 실정이었다.⁶⁾ 그 후 70년대 말부터 고온 가압 소결법을 이용하여 치밀한 소결체를 얻기 위한 노력이 재개되었다.⁷⁾ 이들은 주로 Fe나 Ni과 같은 활성이 강한 금속을 첨가하여, 이들의 융점부근에서 소결하여 상대밀도가 95% 이상인 소결체를 제조할 수 있었다. 그러나 이러한 고온 가압 소결법에 의해서는 복잡한 형상의 소결체 제조는 기대할 수 없으며, 이러한 문제점을 해결하기 위한 방안으로 상압 소결에 대한 연구가 진행되게 되었다.⁸⁾ 그러나 상업적으로 양산되는 carbothermic 방법에 의하여 제조된 분말은 상압 소결이 거의 불가능하다고 알려져 있기 때문에, 이들은 주로 arc-plasma 혹은 불균질 반응(heterogeneous reaction) 방법에 의해 미세한 분말을 제조하고 이 분말을 상압 소결 하였으며, 미량 원소들이 소결에 미치는 영향 등에 대하여 보고되고 있다. 그러나 현재까지는 붕화티탄

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

의 소결거동에 관한 체계적인 연구는 부족한 실정이며, 더욱이 carbothermic법에 의하여 제조된 분말의 상압 소결에 대한 연구는 거의 전무한 실정이다.

지금까지의 일반적인 요업재료의 분말제조 방법은 고온로(1200 - 1800°C)를 사용하여야함은 물론 장시간의 소성공정이 필요하기 때문에 생산성 향상을 이루기가 매우 어려웠다. 더욱이 고온로 내에서의 혼합분말에 대한 고상 반응은 불안정하기 쉬우며 이 때문에 존재하는 미반응 물질은 불순물로 남아 순도를 떨어뜨린다. 따라서 이러한 반응법을 개량하기 위한 일련의 방법들이 1970년대 초 구 소련에서 시작되었는데 이 새로운 방법이 SHS(Self-propagating High-temperature Synthesis)법이다. 이 방법은 매우 간단하고, 경제적이며 최초 반응물에서부터 발생한 연소파(combustion wave)가 자발적으로 진행되어 발열반응을 일으킴으로서 합성이 가능하게 된다. 이 방법은 비가스화 연소(gasless combustion)라고도 부르며 테르밋(thermite)반응과 매우 유사하다.^{9,10)} 이러한 SHS법은 공정 중의 매우 높은 발열반응으로 인하여 self-heating 속도를 매우 빠르게 하고 반응대(reaction zone)의 냉각이 생성물의 격자결합 농도를 크게 하므로 순도를 향상시킨다고 보고되고 있다.¹¹⁻¹³⁾ SHS 반응 시, 불순물 가스가 발생하게 되는데 이러한 불순물 가스가 빠져 나가면서 pore-channel들이 생성물 내부에 생겨서 porous한 반응물이 생기게 된다.¹⁴⁾ 이러한 SHS 반응생성물의 난소결성을 해결하기 위해 자체 제작한 자전연소합성기구를 사용하게 되었다.

TiB₂ 등의 Boron계 물질들은 SHS반응시에 매우 많은 양의 열량이 방출되어 순간적으로 고온으로 상승하는데 이점을 이용하여 반응과 동시에 고온인 상태에서 폭발력 등의 고압을 이용하여 반응물을 치밀화시키는 연구가 진행된 바 있다.^{15,16)} 그러나 이러한 동시가압에 있어서는 순간적으로 고압이 가해지기 때문에 crack 등이 생기는 것을 방지하기가 매우 어렵고 치밀한 반응물을 얻는 동안 고온을 유지할 수 있는 열적 절연 장치를 고안하는데 어려움이 있다.¹⁶⁾

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 TiB₂를 제조하고자 하였으며 또한 자전연소합성법의 장점을 극대화 하고자 화학로와 같은 복잡하고 번거로운 부수적인 공정없이 단지 연소반응의 반응 변수를 변화시킴으로써 자발적인 연소반응을 유도하여 이에 따른 반응계에 대한 영향과 반응생성물의 변화를 고찰하고자 하였다.¹⁷⁾

2. 실험 방법

본 실험에서 사용된 자전연소반응기의 개략도와 원료

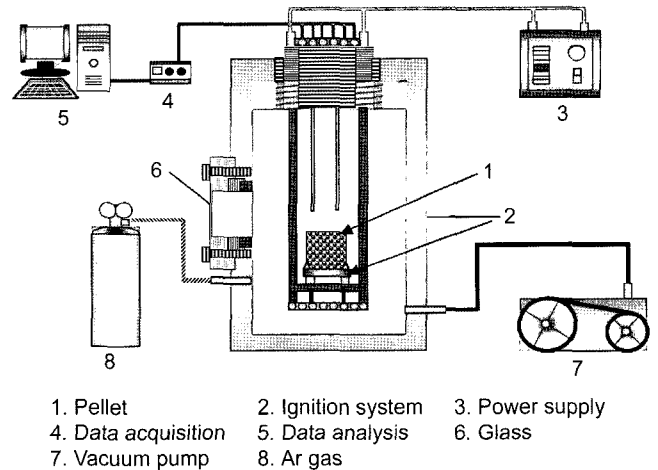


Fig. 1. Schematic diagram of SHS reactor.

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
TiO ₂	< 5	99.8	Grand chemical

분말의 특성을 Fig. 1과 Table 1에 각각 나타내었다. 자전연소반응기의 재질로는 SUS316을 사용하였고 반응기의 내부 부피는 5 L이다. 내부에 걸리는 최대압력은 250기압이 되도록 설계되었고 최대 사용 압력은 230기압이 되도록 제조되었다. 반응기 내부는 진공상태와 불활성분위기를 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 데이터 수집 및 분석기가 부착된 컴퓨터와 연결함으로써 연소반응의 온도 및 연소파의 전파속도를 측정하였다. Fig. 2에 본 실험의 공정도를 나타내었다. 각각의 분말을 소정의 물비로 칭량한 다음 ZrO₂ 불밀에서 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 반응 후 생성물은 -100 mesh로 분쇄하여 50°C의 25% H₂SO₄ 용액으로 1시간동안 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.

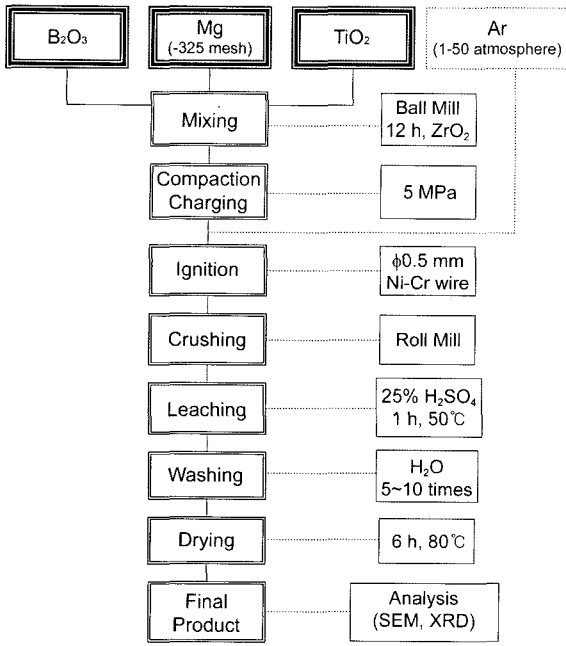


Fig. 2. Flow chart of experimental procedure of TiB₂ synthesis.

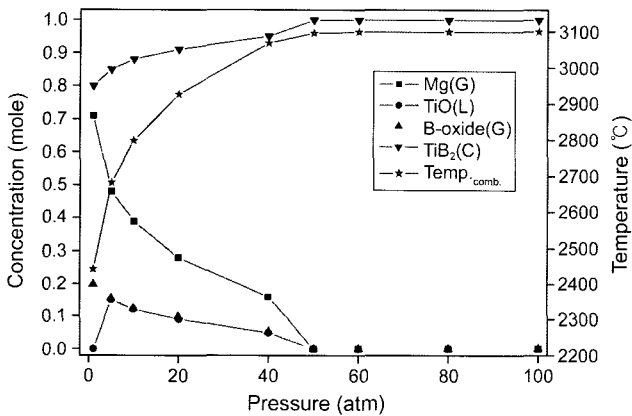


Fig. 3. Reaction properties with various initial pressure of inert gas in reactor calculated by 'THERMO' program.¹⁸⁾

3. 결과 및 고찰

Fig. 3은 본 연구의 기본 반응계인 “B₂O₃ + 5 Mg + TiO₂ = TiB₂ + 5 MgO” 조성의 혼합물을 반응기 내부의 불활성 가스의 초기 압력의 변화에 따른 평형 반응 생성물, 연소 온도, 생성물의 내부 압력 등을 자전연소합성법의 열역학적 계산 프로그램인 ‘THERMO’¹⁸⁾를 이용하여 계산한 결과이다. 그림에서 보면 1기압에서 자전연소반응이 일어나지 않는 이유를 알 수 있다. 우선 미반응의 기상 Mg의 농도를 살펴보면 1기압일 경우 약 0.7 mole임을 알 수 있다. 또한 연소온도는 약 2440°C 정도로 가장 낮았다. 반대로 반응기 내부의 초기 압력이 증가할수록 미반응의 기상 Mg의 농도는 급격히 감소하며 이와 함께 이론적인 절

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 최대연소온도는 계산치보다 어느 정도 낮음을 예상할 수 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 B₂O₃의 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 뿐만 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 나타내게 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 보는 바와 같이 5기압 이하일 때는 연소반응이 일어나지 않았지만 10기압 이상일때부

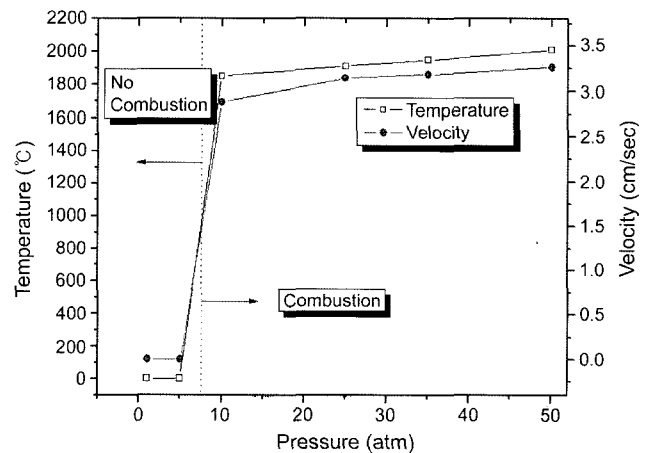


Fig. 4. Combustion temperatures and wave propagating velocities with various initial pressure of inert gas in reactor.

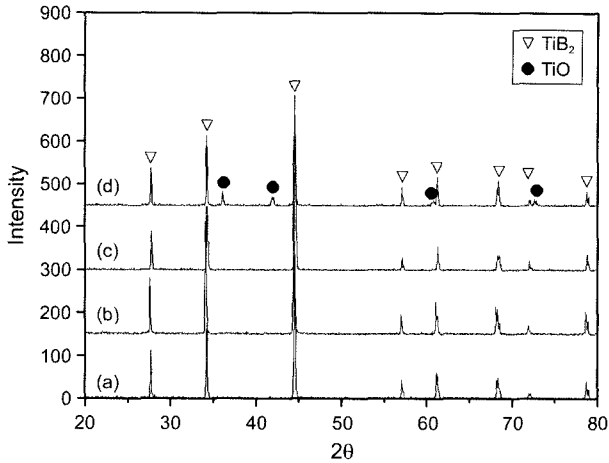


Fig. 5. XRD patterns of final product synthesized at various initial pressure of inert gas in reactor; (a) = 10 atm, (b) = 25 atm, (c) = 35 atm, and (d) = 50 atm.

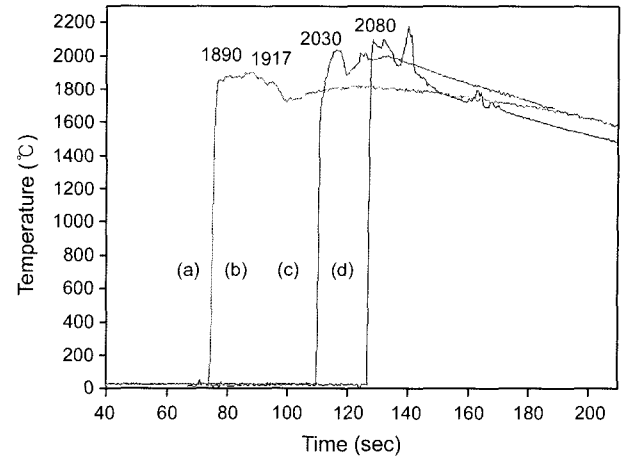


Fig. 6. Combustion temperature profiles with various Mg contents in mixture; (a) 5.0 mol, (b) 5.2 mol, (c) 5.5 mol, and (d) 5.7 mol.

터 연소반응이 생성될 수 있음을 알 수 있다. 이러한 결과는 Fig. 3의 이론적인 계산에서 예상했던 결과와 일치하는 것이었다. 따라서 자전연소합성법에 의한 TiB_2 분말 제조에 필요한 연소온도를 얻기 위해서는 반응기 내의 초기반응압력이 중요한 변수임을 알 수 있다.

Fig. 5는 Fig. 4의 결과에서 10기압에서 50기압의 압력 변화에 따라 생성된 반응물을 침출한 후 측정된 XRD patterns을 나타낸 것이다. Fig. 4의 결과에서 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 TiB_2 가 성공적으로 합성되었음을 확인 할 수 있었지만 압력이 50기압의 고압인 경우 오히려 TiO 산화물이 불순물로 존재하는 것을 볼 수 있다. Fig. 3의 ‘THERMO’와는 다른 결과가 나타났다는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 높은 압력으로 인해 반응온도와 반응속도가 증가하면서 Mg에 의해 TiO_2 가 환원되는데 필요한 확산시간이 부족하여 TiO_2 의 일부가 Ti이 아닌 TiO 로 환원되어 불순물로 존재하는 것으로 판단되며, 준안정상인 TiO 로 인해 존재할 수 있는 미반응 B_2O_3 은 침출과 수세과정에서 제거된 것으로 생각된다. 반응기의 내부압력이 25 atm이하일 경우 그래프에서 보는 바와 같이 단일상의 TiB_2 가 생성되는 것을 볼 수 있었다.

Figs. 6와 7은 반응기내 Ar gas의 초기 압력이 25기압 일 때 $TiO_2 + xMg + B_2O_3$ 의 조성으로 이루어진 혼합물에서 Mg의 첨가량(5.0~6.0 mole)에 따른 연소온도 변화곡선과 반응 생성물의 침출 후 XRD 결과를 각각 나타낸 것이다. 우선 Fig. 6에서 보면 Mg의 첨가량이 증가할수록 연소온도는 증가하는 것을 알 수 있다. 우리는 앞서 Fig. 3

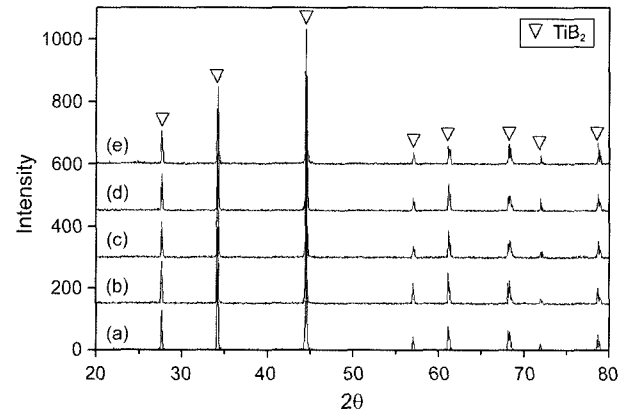


Fig. 7. XRD patterns of final products with various Mg contents in mixture; (a) 5.0 mol, (b) 5.2 mol, (c) 5.5 mol, (d) 5.7 mol, and (e) 6.0 mol.

의 결과에서 연소반응 중 어느 정도의 Mg는 휘발되어 B_2O_3 의 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 휘발¹⁹⁾에 의한 펠렛 외부로의 배출을 보충하여 주게 되고 이는 발열반응의 증가로 귀결되어 연소온도의 증가로 나타나게 된다. 그러나 Mg의 첨가량이 5.5 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 5.0 mole 이상일 때부터는 Mg의 첨가량과는 무관하게 반응 생성물이 비슷함을 알 수 있었다. 따라서 본 반응계에서의 최

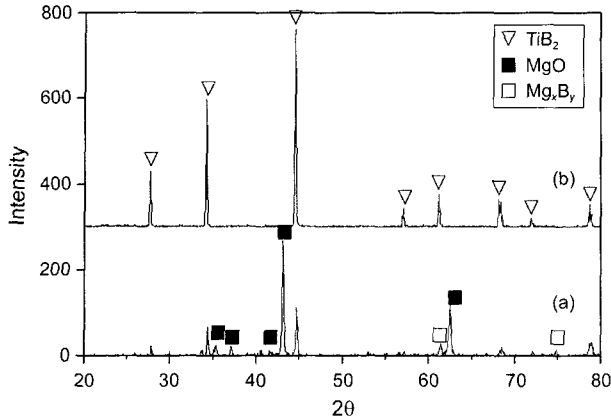


Fig. 8. XRD patterns of products as a function of leaching; (a) as-prepared and (b) after leaching.

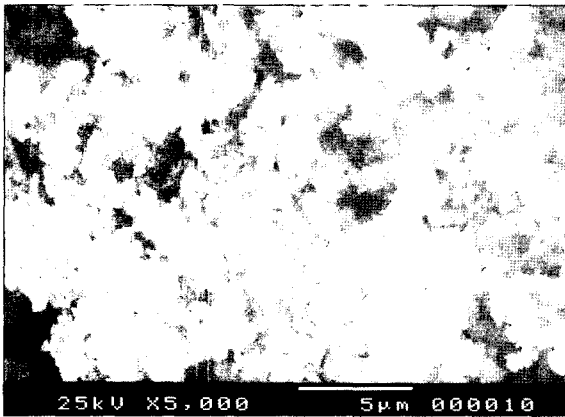


Fig. 9. SEM photographs of final product synthesized at optimum condition ($\text{TiO}_2 + 5 \text{ Mg} + \text{B}_2\text{O}_3$, 25 atm).

적의 Mg의 첨가량은 5.0 mole로 고정하였다. 왜냐하면 5.0 mole 이상일 때도 반응 생성물에는 변화가 없다 하여도 반응 후 휘발되었다 응고된 미세한 비반응 Mg는 공정 자체의 위험성을 가중시키고 불필요한 Mg의 첨가는 경제성을 떨어뜨리기 때문이다.

Fig. 8은 침출 전과 침출 후의 XRD 비교 그래프이다. 침출 전에는 미반응 B와 Mg이 반응하여 Mg_xB_y 가 생성되는데 그 종류에 따라서 산화 침출되지 않는 것이 그대로 나타나기도 한다. 침출 전에 MgO가 주상이던 것이 침출 후에 완전히 제거된 것을 알 수 있다. Fig. 9는 Fig. 8에서 확립된 최적의 조건인 $\text{TiO}_2 + 5\text{Mg} + \text{B}_2\text{O}_3$ 조성의 혼합물을 25기압의 반응기내 초기 Ar gas 분위기에서 연소반응 시켰을 경우 침출 후 반응 생성물의 SEM 사진을 나타낸 것이다. 그림에서 볼수 있는 바와 같이 최종 생성물의 입형은 부정형이었으며, 입자 크기는 약 1~3 μm를 나타내고 있다. 또한 입자들은 대체적으로 분산되어 있음을 알 수 있었다. Fig. 10은 입도분석 결과를 나타내었다. $X_{10} = 0.85 \mu\text{m}$ 이고 $X_{50} = 2.18 \mu\text{m}$ 이다. 입자 분포가 증가하

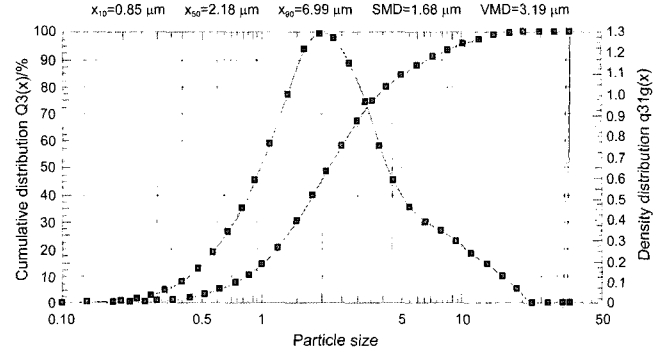


Fig. 10. Particle distribution of final product synthesized at optimum condition ($\text{TiO}_2 + 5 \text{ Mg} + \text{B}_2\text{O}_3$, 25 atm).

는 현상은 1차 입자의 크기가 증가한 것이라기보다는 서로 응집되어 존재하기 때문이다. 본 실험에서 얻은 TiB_2 의 수율은 100 g을 혼합하여 반응하였을 경우 25 g을 얻을 수 있었다. 이 결과는 TiB_2 의 이론적수율과 비교해서 90% 이상의 높은 수율이었다.

4. 결 론

TiB_2 제조를 위한 $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Mg-TiO}_2$ 계의 자전연소합성반응에 있어 반응기의 초기 내부압력, Mg 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 10기압 이상이었다.
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 TiB_2 제조를 위한 최적 조성은 $\text{TiO}_2 + 5 \text{ Mg} + \text{B}_2\text{O}_3$ 임을 알 수 있었다.
4. 최적 조건에서의 생성물은 단일상의 TiB_2 였으며, 입자는 약 1~3 μm 크기의 부정형이었다.

REFERENCES

1. A. P. Aldushin, A. Bayliss, and B. J. Matkowsky, "Dynamics in Layer Models of Solid Flame Propagation," *Physica D: Nonlinear Phenomena*, **143** [1-4] 109-37 (2000).
2. H. R. Baumgartner, "Mechanical Properties of Densely Sintered High-Purity Titanium Diborides in Molten Aluminium Environment," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67** 490-97 (1984).
3. J. Kiser, "Soviet SHS Technology : A Potential U.S. Advantage in Ceramic," *J. Am. Ceram. Bull.*, **68** [6] 1165-67 (1989).

4. B. K. Yen, T. Aizawa, and J. Kihara, "Synthesis and Formation Mechanisms of Molybdenum Silicides by Mechanical Alloying," *Mater. Sci. Eng. A*, **220** [1-2] 8-14 (1996).
5. J. F. Crider, "Self-Propagating High Temperature Synthesis-A Soviet Method for Producing Ceramic Materials," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **3** [9-10] 519-28 (1982).
6. G. V. Samsonov and B. A. Kovenskaya, "The Nature of the Chemical Bond in Borides," New York, in Boron and Refractory Borides, Edited by V. I. Matkovich, Springer-Verlag, 457-93 (1977).
7. O. Yamada, "Studies on Combustion Synthesis and High Pressure Sintering for Non-Oxide Ceramic," Dotoral Thesis Osaka Univ. (1989).
8. D. A. Hoke and M. A. Meyers, "Consolidation of Combustion-Synthesized Titanium Diboride-Based Materials," *J. Am. Ceram. Soc.*, **78** [2] 275-84 (1995).
9. B. A. Asbi and M. Cheryan, "Optimizing Process Time for Ultrafiltration and Diafiltration," *Desalination*, **86** [1] 49-62 (1992).
10. T. Suzuki, H. Makino, A. Kanatsuka, M. Osegawa, S. Yoshida, and Y. Sakamoto, "Activation of Insulin-Sensitive Phosphodiesterase by Lectins and Insulin-Dextran Complex in Rat Fat Cells," *Metabolism*, **33** [6] 572-75 (1984).
11. M. Ouabdesselam and Z. A. Munir, "The Sintering of Combustion Synthesized Titanium Diboride," *J. Mater.*, **22** 1799-807 (1987).
12. A. G. Merzhanov and I. P. Borovinskaya "Self-Propagated High-Temperature Synthesis of Refractory Inorganic Compounds," *Acad. Sci. USSR Chem. Phys.*, **204** 366-69 (1972).
13. A. G. Merzhanov, "History and Recent Developments in SHS," *Ceram. Inter.*, **21** [5] 371-79 (1995).
14. D. A. Hoke, M. A. Meyers, L. W. Meyers, and G. T. Gray III, "Reaction Synthesis/Dynamic Compaction of Titanium Diboride," *Metal. Trans. A*, **23A** 77-86 (1992).
15. L. J. Kecskes, T. Kottke, and A. Niller, "Microstructural Properties of Combustion-Synthesized and Dynamically Consollidated Titanium Boride and Titanium Carbide," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** [5] 1274-82 (1990).
16. M. Ahmad and A. K. Sheikh, "Bernstein Reliability Model : Derivation and Estimation of Parameters," *Reliability Eng.*, **8** [3] 131-48 (1984).
17. H. H. Nersisyan, J. H. Lee, and C. W. Won, "Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Nano-Sized Titanium Carbide Powder," *J. Mater. Res.*, **17** [11] 2859 (2002).
18. A. A. Shiryaev, "Macrokinetic Aspects of SHS as Studied by Thermochemical Analysis," *Thermochemistry of SHS from 'Thermo' program*.
19. J. H. Lee, S. Y. Lee, Y. H. Yoon, and C. W. Won, "Synthesis of WC Powder form the Mixture of WO_3 and Carbon by SHS Process" *J. Kor. Inst. Met. & Mat.*, **40** [11] 1150-55 (2002).