

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

Chang Yun Shin,[†] Hyung Il Won, Hayk Nersisyan, and Chang Whan Won

Engineering Research Center for Rapidly Solidified Materials, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea
(Received June 14, 2006; Accepted July 18, 2006)

자전연소합성법에 의한 SiC 분말 제조시 반응변수의 영향

신창윤[†] · 원형일 · Hayk Nersisyan · 원창환

충남대학교 급속응고신소재연구소
(2006년 6월 14일 접수; 2006년 7월 18일 승인)

ABSTRACT

The preparation of SiC powder by SHS in the system of SiO₂-Mg-C was investigated in this study. The effects of various processing parameters such as the initial pressure of inert gas in reactor, the content of Mg and C in mixture and the size of SiO₂ particles on the synthesis of SiC by SHS method were investigated. The minimum initial pressure of inert gas in reactor for SHS reaction in this system was 5 atm, and as the pressure increased, and the concentration of unreacted Mg decreased. At 50 atm of the initial inert gas pressure in reactor, the optimum composition for the preparation of pure SiC was SiO₂+2.5Mg+1.2C. SiC powder synthesized in this condition had a mixture of α-SiC and β-SiC with an irregular shape and the particle size of 0.5-0.8 μm.

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

1. 서 론

Silicon Carbide(SiC)는 Silicon Nitride(Si₃N₄)와 더불어 대표적인 비산화물계 세라믹스로 종래의 산화물계 세라믹스보다 우수한 성능을 가지고 있어 새로운 고온 구조 재료 및 기능성 재료로써 주목되고 있다. SiC의 용도로써는 우수한 내열성, 고온 고강도, 고경도, 내부식에 대한 높은 저항성 등을 이용해 내화벽돌, 발열체, 보호관 등의 고온재료나 연마재로써 오래전부터 이용되고 있다. 앞으로는 가스터빈이나 세라믹 엔진 부품 등의 내열 고강도 구조재로서 큰 시장성이 기대되고 있다. 또 고경도, 내마모성을 이용한 베어링이나 축 등에서의 이용에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 한편, SiC의 기능성 재료로써의 이용은 아직 적은편이지만 이미 실용화된 것으로써 그 저항안정성을 이용한 써미스터, 전압-전류의 비직선성을 이용한 바리스터 등이 있다, 또 장래적인 용도로써는 고온 열전도성을 이용한 집적 회로의 기판재료나 내열성과 반도체를 이용한 고온 트랜지스터 등이 있다. 특히 특수한 용도로써는 SiC의 화학증착법을 이용한 반사광용 mirror, 비교적 높은 band gap의 특성을 이용한 a-Si 태양

전지의 window재료, 높은 열전도성과 높은 band gap을 이용한 절연막 재료로써 연구되고 있다. SiC는 절연체로써 화학적으로 매우 안정하고 높은 열전도성을 가지며 masking 효과가 우수한 새로운 재료 중 하나이고 특히 SiC에 미량의 dopant(BeO 등)을 첨가함으로써 열전도도 및 저항률을 크게 상승시킬 수 있는 장점이 있어 기판재료나 반도체 재료로써 크게 관심을 끌고 있다.¹⁾

현재까지 알려진 submicron의 SiC 분말을 합성하는 방법으로는 다음의 두가지 범주로 나눌 수 있다.²⁾ 첫째는 Silica 나 Silica를 함유하고 있는 화합물을 탄화환원(carbothermal reduction)법³⁾에 의해 합성하는 것이고 둘째는 Silane 화합물의 열분해에 의해 합성하는 것이다. Acheson 공정에 의한 α-SiC 분말의 분쇄와 정제, Silicates로부터 β-SiC 분말 합성⁴⁾ 등은 첫 번째 범주에 속한다. 두 번째 범주는 다양한 기상반응을 이용하여 Silane 화합물로부터 SiC를 합성하는 방법이다. SHS법에 의한 물질합성은 Si와 C원소의 직접반응에 의해 SiC 합성을 유도하는 것으로 이러한 원소간의 직접반응은 불순물의 함유가 적은 관계로 비산화물계 세라믹스의 합성시에는 유리한 잇점을 가지고 있으나 출발원소의 고가로 인해 합성이 기피되고 있다.

자전연소합성법(SHS; Self-propagating High temperature Synthesis)⁵⁻⁷⁾은 일반적으로 합성하기 어려운 세라믹 재료를 합성시에 발열량을 이용하여 불과 수 초만에 고온(2000~

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

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 경제적이라 볼 수 있다. 자전연소합성법에 의해 합성될 수 있는 소재에는 탄화물, 붕화물, 질화물, 수소화물, 규화물 등 200여 가지나 된다.⁸⁻¹¹⁾

본 연구에서는 자전연소합성법에 의한 탄화규소를 합성함에 있어 자전연소합성이 어려운 금속 실리콘과 탄소와의 직접 반응 대신에 규사, 마그네슘, 탄소를 혼합하여 반응시킴으로써 자전연소합성을 가능케 함과 동시에 자전연소합성에 영향을 주는 변수들을 변화시켜 고순도의 탄화규소 분말을 합성하는 기초자료를 얻고자 하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서 사용된 자전연소반응기의 개략도와 사용된 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 장착되었

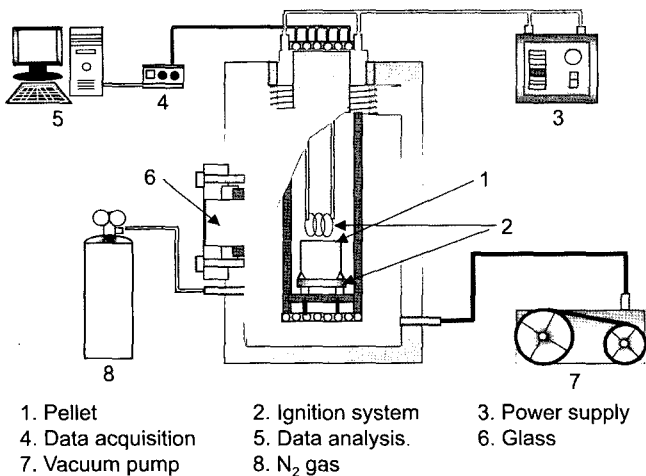


Fig. 1. Schematic diagram of SHS reactor.

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

Materials	Particle size (μm)	Purity (%)	Co.
SiO ₂	40~325 mesh	95.0	Junsei
Mg	<45 μm	99.8	Grand chemical
Carbon black	<5 μm	99.9	Cancarb Ltd.

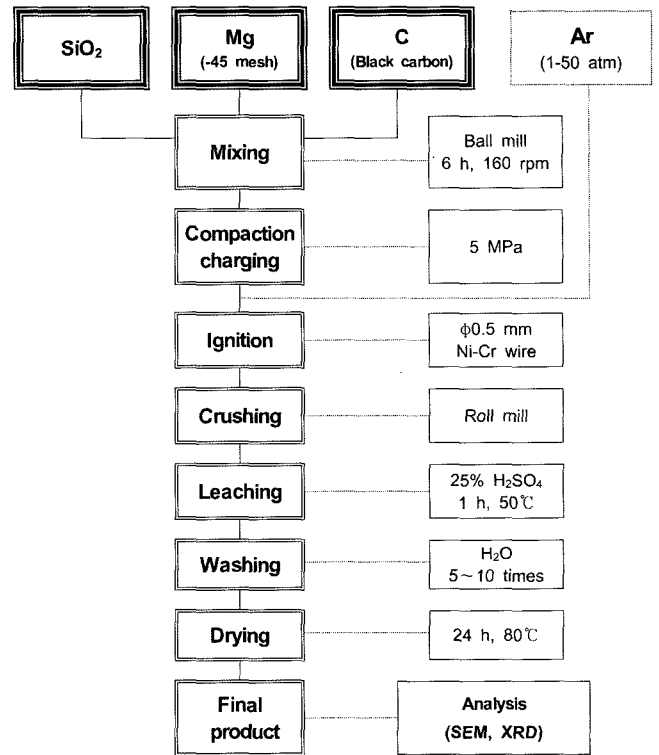


Fig. 2. Flow chart of experimental procedure of SiC synthesis.

고, 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 공정을 나타내었다. 각각의 분말을 소정의 물비로 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 50기압까지 Ar gas가 주입되었다. 자전연소합성에 영향을 주는 인자들을 알아보기 위해 마그네슘 및 탄소의 물비, 규사의 입자크기, 반응기 내의 압력 등을 변화시키면서 실험을 행하였다. 반응 중에는 강한 마그네슘 산화반응으로 분진이 생기는 것을 관찰할 수 있었고, 반응이 끝난 시료는 가공성이 크며 부피 또한 상당히 증가하였다. 전기적 저항열이 적용된 Φ0.5 mm의 Ni-Cr wire를 이용하여 시편위에 장착된 점화분말에 점화되었고 반응 후 생성물은 -100 mesh로 분쇄하여 MgO의 제거를 위해 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.

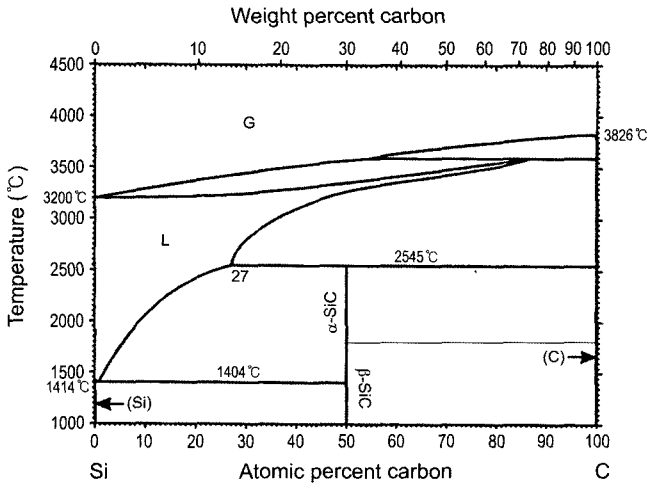
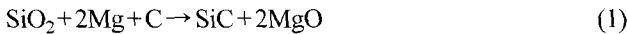


Fig. 3. Phase diagram of Si-C system.

3. 결과 및 고찰

목적하는 물질을 합성하기 위하여 반응물을 화학양론 비로 혼합하는 것이 일반적이나 연소시 반응물의 손실 및 반응온도, 반응속도, 연소상태를 조절하기 위하여 화학양론비에서 어느 정도 벗어난 비율의 반응물질을 사용하여 반응을 일으키기도 한다.

Fig. 3은 Si-C계 상태도이다. 그림에서 보면 Si/C의 원자비가 1일때 만이 탄화규소가 존재하며 1 보다 작을 경우 유리(遊離)탄소가, 1 보다 클 경우 유리 실리콘이 존재한다. 또한 1800°C 근방에서 α-SiC와 β-SiC가 존재하는 것을 알 수 있다. 본 실험은 다음과 같은 반응으로 진행하였다.



위의 반응에서 일어날 수 있는 반응에 대한 Gibbs 자유 에너지 변화의 계산은 Table 2와 같다. 본 실험에서 SiO₂, Mg 및 C가 반응되어 SiC와 MgO로 합성되는 과정은 다음과 같이 생각할 수 있다. Table 2의 (c), (d), (e), (f) 반응에서 보면 마그네슘과 산소의 친화력이 탄소와 산소,

Table 2. Gibbs Free Energy Changes for Possible Reaction Steps

Reactions	ΔG ₂₉₈ (KJ/gmol)
(a) SiO ₂ +2Mg+C → SiC+2Mg	-395.621
(b) Si+C → SiC	-64.553
(c) 2Mg+O ₂ → 2MgO	-1137.976
(d) Si+O ₂ → SiO ₂	-856.160
(e) C+O ₂ → CO ₂	-394.408
(f) Si+2Mg → Mg ₂ Si	-73.013
(g) Mg+2C → MgC ₂	83.575

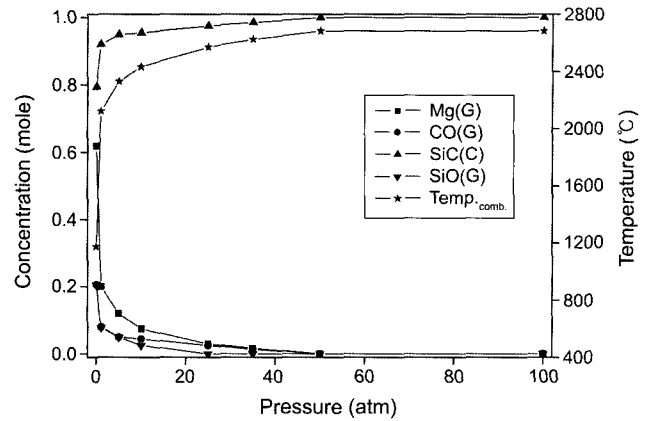


Fig. 4. Reaction properties with various initial pressure of inert gas in reactor calculated by 'THERMO' program.

실리콘과 산소 그리고 실리콘과 마그네슘의 친화력보다 훨씬 강하므로 먼저 마그네슘이 SiO₂의 산소와 반응하여 MgO를 생성하고, 그 반응열에 의해 남아있는 실리콘과 탄소의 반응으로 탄화규소가 형성됨을 추측할 수 있었다.

Fig. 4는 본 연구의 기본 반응계인 “SiO₂+2Mg+C=SiC+2MgO” 조성의 혼합물을 반응기 내부의 불활성 가스의 초기 압력의 변화에 따른 평형 반응 생성물, 연소온도, 생성물의 내부 압력 등을 자전연소합성법의 열역학적 계산 프로그램인 'THERMO'를 이용하여 계산한 결과이다. 그림에서 보면 1기압에서 자전연소반응이 일어나지 않는 이유를 알 수 있다. 우선 미반응의 기상 Mg의 농도를 살펴 보면 1기압일 경우 약 0.2 mole임을 알 수 있다. 또한 연소온도는 약 1120°C 정도로 가장 낮았다. 반대로 반응기 내부의 초기 압력이 증가할수록 미반응의 기상 Mg의 농도는 급격히 감소하며 이와 함께 이론적인 절대 연소온도는 높아지는 것을 확인 할 수 있다. 물론 실제 반응에 있어 연소반응이 펠렛의 한쪽에서 다른 한쪽으로 연소과 의 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 SiO₂의 환원반응에 참여하여 발열반응을 일으키는 Mg의 농도가 감소한다는 점을 나타내고 결국 연소온도를 낮추게 되는 원인이 된다. 또한 이러한 미반응의 기상 Mg는 펠렛 안에 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 증가하

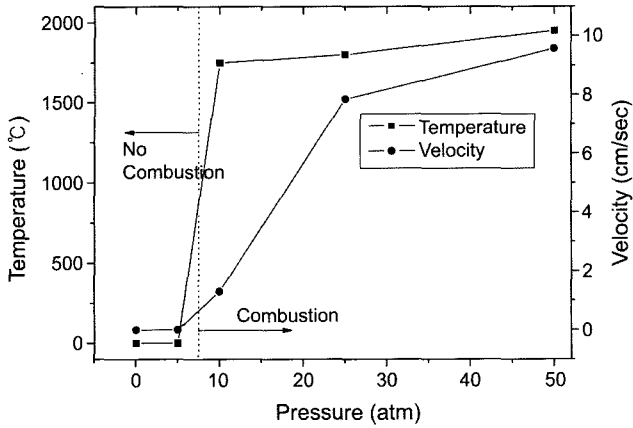


Fig. 5. Combustion temperatures and wave propagating velocities with various initial pressure of inert gas in reactor.

게 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. 5는 Fig. 4의 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 이상일때부터 연소반응이 생성될 수 있음을 알 수 있다. 이러한 결과는 Fig. 4의 이론적인 계산에서 예상했던 결과와 일치하는 것이었다. 따라서 자전연소합성법에 의한 SiC 분말 제조에 필요한 연소온도를 얻기 위해서는 반응기 내의 초기반응압력이 중요한 변수임을 알 수 있다.

반응식 (1)에서 알 수 있듯이 본 실험의 화학양론비는 $\text{SiO}_2:\text{Mg}:\text{C}=1:2:1$ 몰이다. 반응물질을 혼합한 후 반응기 내의 압력 변화에 따라서 반응에 어떤 영향을 미치는지를 알아보기 위해 반응기내의 압력변화 실험을 하였다. Fig. 6은 5~50 atm까지 압력을 변화시킨 침출 후 XRD 패턴이다. 압력이 증가함에 따라 반응물질간의 접촉거리가 단축되어 탄소와 실리콘의 합성이 잘 이루어져 $\alpha\text{-SiC}$ 가 감소되었으며, 또한 50 atm 이상에서는 순수한 $\alpha\text{-SiC}$ 와 $\beta\text{-SiC}$ 만 생성됨을 알 수 있었다.

Figs. 7과 8은 반응기내 Ar gas의 초기 압력이 50기압 일 때 $\text{SiO}_2+x\text{Mg}+1.2\text{C}$ 의 조성으로 이루어진 혼합물에서 Mg의 첨가량(2.0~3.0 mole)에 따른 연소온도 변화곡선과 반응 생성물의 침출 후 XRD 결과를 각각 나타낸 것이다.

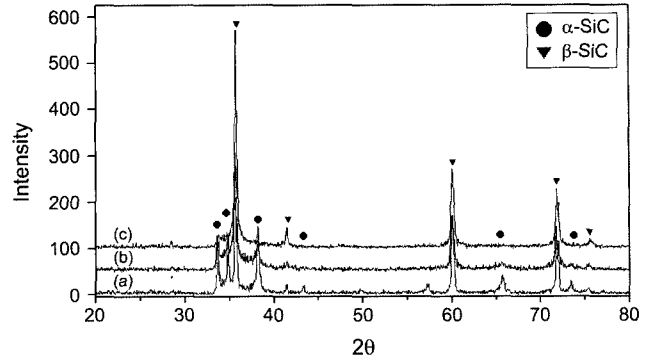


Fig. 6. XRD patterns of final product synthesized at various initial pressure of inert gas in reactor: (a) 5 atm (b) 25 atm (c) 50 atm.

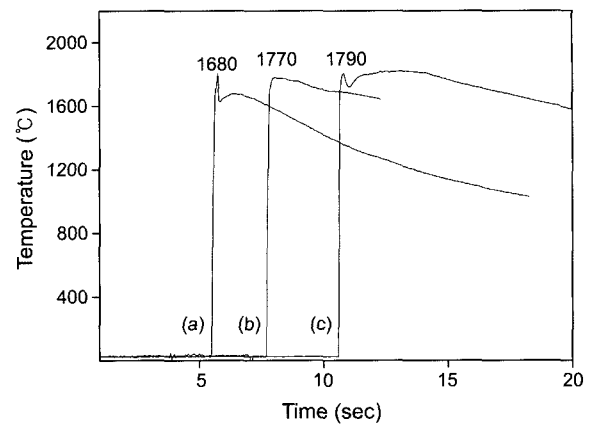


Fig. 7. Combustion temperature profiles with various Mg contents in mixture: (a) 2.0 mol (b) 2.5 mol (c) 3.0 mol.

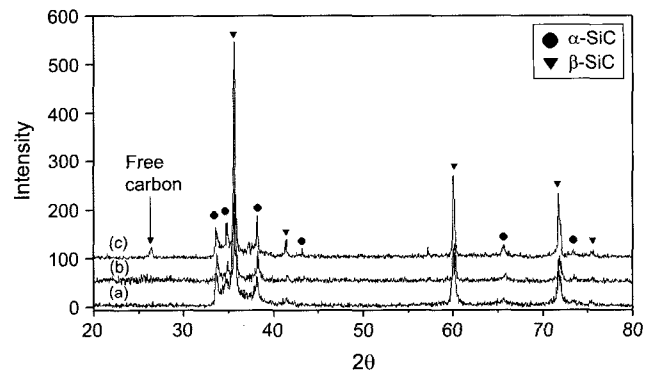


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of reaction products with the various Mg mole fraction: (a) 2.0 mol (b) 2.5 mol (c) 3.0 mol.

우선 Fig. 7에서 보면 Mg의 첨가량이 증가할수록 연소온도는 증가하는 것을 알 수 있다. 우리는 앞서 Fig. 4의 결과에서 연소반응 중 어느 정도의 Mg는 휘발되어 SiO_2 의 환원에 참여하지 못하고 펠렛 외부로 배출되는 것을 예상할 수 있었는데 이러한 사실은 첨가된 Mg 중 미반응

되는 Mg의 농도가 증가할수록 발열반응이 감소하는 것을 나타낸다. 즉 이론적인 Mg의 첨가량에 대한 과잉의 Mg의 첨가는 연소반응 중 불가피한 Mg의 휘발에 의한 펠렛 외부로의 배출을 보충하여 주게 되고 이는 발열반응의 증가로 귀결되어 연소온도의 증가로 나타나게 된다. 그러나 Mg의 첨가량이 2.5 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. 8은 SiO₂:C의 몰비를 1:1.2로 했을 때, 마그네슘의 몰비를 2.0~3.0까지 변화시켜 얻은 생성물의 XRD 패턴이다. 그림에서 보면 마그네슘의 양론비인 2.0몰에서 SiO₂가 완전히 환원되지 못하였다. 또한 마그네슘이 2.5몰에서도 α-SiC를 볼 수 있는데, 이것은 반응이 고온(2677 K)이며 반응시간이 짧은 강한 산화반응이므로 일부의 마그네슘이 반응중에 휘발(Mg vaporization temp.: 1378 K)하였기 때문이라 생각된다. 마그네슘의 양론비보다 훨씬 많은 마그네슘을 첨가했을 경우 Fig. 8(c)와 같이 Mg이 완전히 휘발되었음을 알 수 있다. 그러나 Mg의 휘발로 인해 유리탄소의 함유량이 늘어난 것을 알 수 있었다. 결국, 탄소 및 마그네슘의 몰비에 따른 실험 결과 완전한 환원 및 탄화규소의 합성을 위해서는 SiO₂:Mg:C=1:2.5:1.2몰이 적합함을 알 수 있다.

Fig. 9는 SiO₂:Mg의 몰비가 1:2.2일 때 탄소의 몰비를 1.0에서 2.2몰까지 변화시켜 얻은 생성물을 산용액에서 침출하여 MgO를 제거한 후의 XRD 패턴이다. Fig. 9(a)를 보면 탄소의 화학양론비인 1.0몰에서는 실리카가 마그네슘과 반응하여 환원된 실리콘이 탄소와 완전한 결합을 이루지 못하였다. 따라서 화학양론비 보다도 많은 2.2몰의 탄소 몰비를 증가시켜 실험을 행한 결과, Fig. 9(c)에서는 α-SiC가 감소되어 있음을 볼 수 있다. 그러나 유리탄소의 함유량이 늘어난 것을 알 수 있다.

반응에 사용되는 분말의 입도는 단일반응온도와 연소 속도에 큰 영향을 미친다. 일반적으로 입도가 크거나 입도의 분포가 넓으면 구성물 간의 접촉면적이 감소하므로

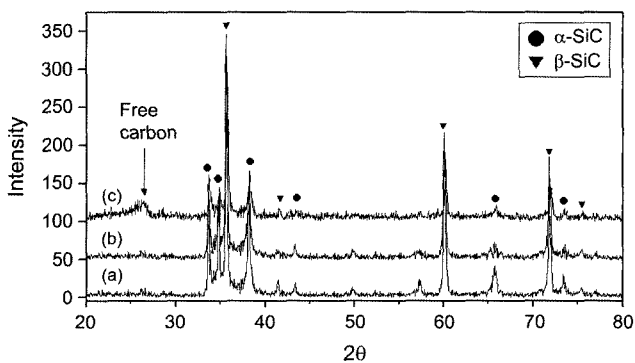


Fig. 9. X-ray diffraction patterns of reaction products with the various C mole fraction: (a) 1.0 mol (b) 1.2 mol (c) 2.2 mol.

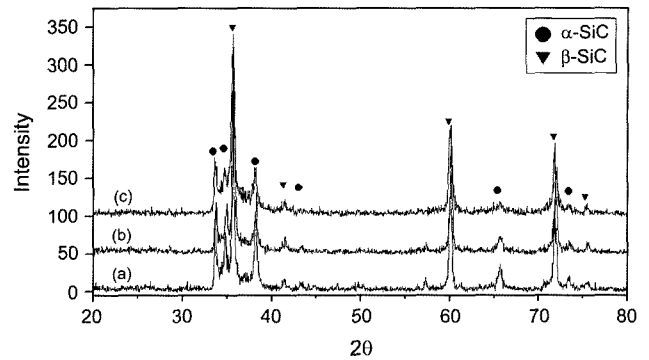
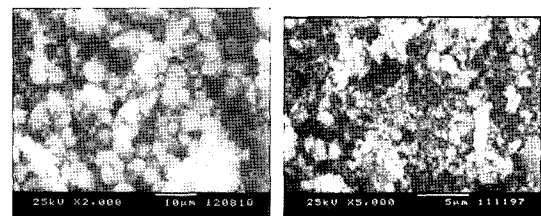


Fig. 10. Effects of SiO₂ size on the X-ray diffraction patterns of reaction products: (a) 40 mesh (b) 80 mesh (c) 325 mesh.

반응온도와 반응속도가 낮아지고 미반응 물질이 많이 남게 되며 정상반응이 힘들고 원하지 않는 제 2상이 형성되기 쉽다. 본 실험에서는 40~325 mesh의 표준체로 분류한 규사분말을 사용하였다. Fig. 10에서 보면 분말의 입도가 작을수록 α-SiC가 감소함을 알 수 있다. 입자가 미세할수록 전과속도가 증가하고 입자가 클수록 반응물 사이의 접촉면적이 감소하여 완전한 합성이 일어나지 못하였음을 보여준다. 따라서 원료의 분말이 미세할수록 탄소와 규소의 합성이 잘 이루어져 규사의 입도가 약 325 mesh 이하에서 α-SiC의 함유량이 적은 SiC의 합성이 가능하였다. Fig. 11은 최적의 조건인 SiO₂+2.5Mg+1.2C 조성의



(a)

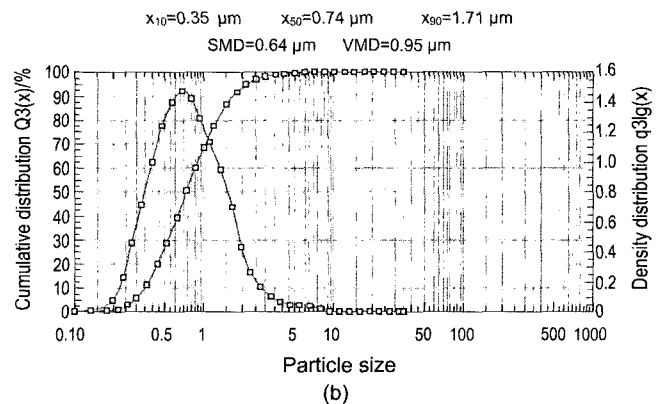


Fig. 11. SEM photographs (a) and particle size distribution (b) of final product synthesized at optimum condition (SiO₂+2.5Mg+1.2C, 50 atm).

혼합물을 50기압의 반응기내 초기 Ar gas 분위기에서 연소반응 시켰을 경우 침출 후 반응 생성물의 SEM 사진과 입도분포 결과를 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 최종 생성물의 입형은 부정형이었으며, 입자 크기는 약 0.5~0.8 μm 를 나타내고 있고 입도분포는 $X_{10}=0.35 \mu\text{m}$, $X_{50}=0.74 \mu\text{m}$ 이고 $X_{90}=1.71 \mu\text{m}$ 이다. 입자 분포가 증가하는 현상은 1차 입자의 크기가 증가한 것이라기 보다는 서로 응집되어 존재하기 때문이다. 그러나 본 실험에서는 완전한 α -SiC의 합성은 어렵고(연소온도가 1800°C 이상 되어야 함), α -SiC와 β -SiC가 혼재된 분말이 생성되므로 차후 순수한 α -SiC 분말을 제조하기 위해 체계적인 연구가 수행되어야 할 것이다.

4. 결 론

α -SiC 제조를 위한 SiO_2 -Mg-C계의 자전연소합성 반응에 있어 마그네슘 및 탄소의 몰비, 규사의 입자크기, 반응기 내의 압력 및 반응 생성물에 대한 특성을 조사하였고, 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1. Mg와 C를 당량비보다 과량 첨가했을 때는 완전반응이 일어나지 않아 C이 잔존하였고, SiO_2 의 사이즈가 작을수록 α -SiC가 적게 나타났다.

2. 50기압의 반응기 내부의 초기 불활성 가스 압력에서 SiC 제조를 위한 최적 조성은 $\text{SiO}_2+2.5\text{Mg}+1.2\text{C}$ 임을 알 수 있었다.

3. 최적조건에서 제조된 SiC 분말은 부정형의 0.5~0.8 μm 의 크기를 가지며 α -SiC와 β -SiC의 혼재된 상이었다.

Acknowledgment

본 연구는 한국산업기술재단 2006년도 인력양성사업의 일환으로 이루어졌으며, 감사드리는 바이다.

REFERENCES

1. M. J. Chpper and R. S. Millman, "The Fabrication of Ceramic-Coated Carbon Fibre Duplex Elements," *J. Mat. Sci.*, **9** 1933 (1974).
2. K. M. Rigtrup and R. A. Culter, "Synthesis of Submicron Silicon Carbide Powder," pp. 17-33 in Ceramic Transactions, Vol. 2, Silicon Carbide. Ed. by W. S. Young, G. L. McVay, and G. E. Pike, American Ceramic Society, Westerville, OH, 1987.
3. J. G. Lee, "Carbide and Nitride Ceramics by Carbothermal Reduction of Silica," Ph. D. Dissertation, University of Utah, 1976.
4. B. W. Jong, "Formation of Silicon Carbide from Silica Residues and Carbon," *Bull. Am. Ceram. Soc.*, **58** [8] 788-89 (1979).
5. A. G. Merzhanov, "Reviews : Fundamentals, Acheivements, and Perspectives for Development of Solid-Flame Combustion," *Russ. Chem. Bull.*, **46** 1 (1997).
6. A. G. Merzhanov, "Self-Propagating High Temperature Synthesis : Twenty Years of Research and Findings," (1989).
7. J. Kiser and R. M. Spriggs, "Soviet SHS Technology : 'A Potential U. S. Advantage in Ceramics,'" *Ceram. Bull.*, **68** [6] 1165-67 (1989).
8. M. H. Ryu, J. H. Lee, C. W. Won, and H. Nersisyan, "Synthesis and Characteristics of LiCoO_2 Powders Prepared by SHS Process(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **41** [5] 388-94 (2004).
9. I. H. Song, J. Y. Yun, and H. D. Kim, "Fabrication of Porous MoSi_2 Material for Heating Element through Self-Propagating High Temperature Synthesis Process(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **41** [1] 62-8 (2004).
10. K. R. Han, D. I. Kang, and C. S. Kim, "Preparation of B_4C - Al_2O_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).
11. K. S. Yun, J. H. Lee, H. Nersisyan, C. W. Won, and H. S. Jung, "Preparation of α - Si_3N_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).