

Al-N₂와 Al-N₂-AlN계에서 고온자전연소법에 의한 AlN 합성

이재병 · 이익규 · 안종관 · 김동진 · 안양규* · 정현생

한국지질자원연구원 자원활용소재연구부

*건양대학교 화학과

AlN preparation by Self-propagation High-temperature Synthesis (SHS) in Al-N₂ and Al-N₂-AlN system

Jaeryeong Lee, Ikkyu Lee, Jonggwan Ahn, Dongjin Kim, Yangkyu Ahn* and Hun. S. Chung

Minerals & Materials Processing Div., Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, 30 Gajeong-dong,
Daejeon 305-350, Korea

*Department of Chemistry, Konyang University, 26 Nae-dong, Nonsan, 320-711, Korea

(Received 15 June 2004 ; Accepted form 6 July 2004)

Abstract This study for preparation of aluminum nitride (AlN) with high purity was carried out by self-propagating high-temperature synthesis method in two different systems, Al-N₂ and Al-N₂-AlN, with the change of nitrogen gas pressure and dilution factor. On the occasion of Al-N₂ system, unreacted aluminum was detected in the product in spite of high nitrogen pressure, 10 MPa. This may be caused by obstructing nitrogen gas flow to inner part of molten and agglomerate of aluminum, formed in pre-heating zone. In Al-N₂-AlN system, AlN with a purity of 95% or over can be prepared in the condition of $f_{dil} \geq 0.5$, $P_{N_2} \geq 1$ MPa, and the purity can be elevated to 98% over in the condition of $f_{dil} = 0.7$ and $P_{N_2} = 10$ MPa.

Key words : Aluminum nitride, SHS method, Molten aluminum, Al-N₂-AlN system, Dilution factor

1. 서 론

질화알루미늄(aluminum nitride, AlN)은 높은 열전도도, 상온에서 낮은 열팽창계수, 낮은 유전율, 우수한 열부식 내성 등의 탁월한 특성 때문에 고집적 전자기판 재료 및 고기능성 내화재료 등, 그 응용범위가 넓은 기능성 세라믹소재중의 하나이다¹⁾. 이러한 AlN합성에 관한 연구가 활발히 진행되었으며, 많은 합성방법이 개발되었다. 현재까지 발표된 질화알루미늄 합성법은 탄소 환원 질화법(carbothermal reduction method)²⁾, 직접 질화법(direct nitridation method)³⁾, 부유 질화법(floating nitridation method)⁴⁾, 화학 기상 증착법(chemical vapor deposition)⁵⁾, 기상 반응법(vapor phase nitridation)⁶⁾, 플라즈마 반응법(plasma nitridation)⁷⁾, 유기금속 전구체법

(organometallic precursor method)⁸⁾, 고온 자전연소법(SHS)⁹⁻¹⁰⁾ 등이 있으며, 이 중에서 탄소 환원 질화법과 직접 질화법이 상업적으로 사용되고 있다. 하지만 이 두 가지 방법은 반응장치 및 공정이 간단하고 손쉬운 공정임에도 불구하고, 몇 가지 문제점을 내재하고 있다. 탄소 환원 질화법은 1700°C 이상의 고온에서 장시간 가열이 필요하며, 순수한 AlN합성을 위해서는 부가적인 질화공정이 요구돼 생산단가가 높은 편이다. 직접 질화법 또한 1200°C 이상의 가열이 필요하며, 합성물 내부의 탄소성분 제거 및 균질화 등의 후처리 공정이 필요한 단점을 지니고 있다. 따라서, AlN의 응용범위 확대 및 실용화를 위해서는 저에너지 소비형, 저단가 생산기술 및 고순도화 합성기술의 개발이 절실히 요구되고 있다.

SHS공정은 시료가 화학반응 시 발생하는 발열을

이용하여 화합물을 합성하는 기술로 연소합성이라고도 불리운다¹¹⁻¹²). 즉 분말상의 혼합물을 적당한 점화원으로 점화시키면 최초 반응된 시료에서 다음 반응에 필요한 충분한 반응열을 제공함으로써 스스로 반응이 진행되어 원하는 소재를 합성한다. 이 공정은 자체발열을 이용하므로 높은 에너지 효율과 합성반응이 빠른 속도로 진행되어 종래의 합성방법과는 비교가 되지 않을 정도로 생산성이 높은 장점을 지니고 있지만, 빠른 반응속도 및 높은 반응열, 그리고 반응 질소가스의 반응대로의 원활한 공급이 어려워 공정제어 및 고온도 합성이 어려운 단점을 지니고 있다¹³). 본 연구에서는 SHS공정에 의한 고온도 AlN합성을 위하여, Al-N₂계와 반응희석제 AlN을 첨가한 Al-N₂-AlN계의 반응을 열역학적으로 계산, 추측하고, 이를 근거로 희석율, 질소압 등의 반응변수 실험을 실시, 비교함으로써 고온도 AlN 최적조건을 도출하고자 하였고, 또한 이러한 AlN 합성기구가 생성물의 형상에 미치는 영향을 실험적인 결과를 종합하여 규명하고자 하였다.

2. 실험방법

알루미늄분말(평균입도: 34 μm, 순도 99%, Alcoa Inc.)과 초고순도 질소가스(5N)를 반응원료로 사용하였으며, 반응희석제로 AlN(평균입도: 0.12 μm, Tyco Inc.)를 이용하였다. Al과 AlN 분말을 희석율[AlN/(Al+AlN), f_{dil}]을 0.4, 0.5, 0.6, 0.7로 변화시키면서 건식 혼합하였다. 혼합조건은 1L용량의 플라스틱 포트에 직경 10 mm의 알루미늄아 볼과 분말의 무게비가 약 4:1로 되게 조정된 후, 2시간 120 rpm의 속도로 혼합하였다. 혼합한 시료는 질소가스의 투과성을 최대로 하기 위해 Graphite 반응기판 위에 325mesh 실린더 형태의 스테인레스 스크린을 고정시킨 후 이 안에 혼합물을 적층하여 반응 성형체를 준비하였다. 이 때 반응 성형체의 부피는 직경 4 cm, 높이 6 cm로 고정하였으며, 성형밀도는 단순 tapping으로 45% 이론밀도로 조절하였다. 반응기 용량은 5 L이며, 시편을 장착한 후 먼저 반응기 내의 불순물 제거와 시료의 건조를 위해 진공상태를 만들고 1 MPa과 10 MPa의 압력으로 질소가스를 주입하였다. 발열체는 Φ 0.5 mm의 W-wire를 이용하여 시편상단에서 점화시킬 수 있도록 하였다(Fig. 1).

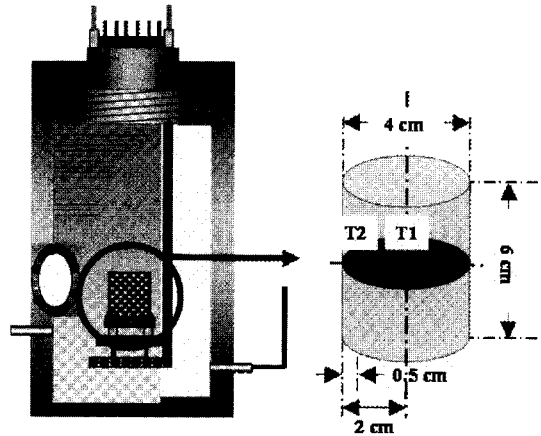


Fig. 1. A schematic diagram of SHS reactor and experimental setup used in this study.

연소온도 측정하기 위하여 열전대(W-5%Re, W-20%Re)를 사용하여 온도를 측정하였다. 연소 전파속도는 초기 점화부터 연소파가 열전대에 도달할 때까지의 시간을 거리로 나누어서 계산하였다. 본 실험에서의 생성물의 정성분석은 XRD(RTP 300RC, Rigaku Co. Japan), 정량분석은 질소함량분석 N/O Determinator(TC-436 Series, LECO)를 이용하였다. 두 반응계에서의 반응예측을 위하여 Institute of Structural Macro-kinetics and Materials Science (ISMAN)에서 개발한 Thermo-program을 이용하여 열역학적 계산을 실시하였다¹⁴).

3. 실험 결과

3.1. Al-N₂계 반응

Fig. 2는 Al-N₂계에서의 질소압력변화에 의한 반응온도와 생성물질을 열역학적으로 계산한 결과이다. 반응계의 부피는 고정하였으며, 출발물질의 온도는 25°C 설정하였다. 그림에서 알 수 있듯이 희석제 없이 순수 알루미늄만을 반응시킬 경우, 모든 압력 범위에서 반응계 온도는 대기압에서의 AlN 승화온도, 2670 K을 훨씬 넘는 3100 K 이상으로 상승하고, 압력이 증가할수록 기체상의 Al(g), Al₂(g)과 액체상 Al(l)의 성분이 감소하지만 여전히 Al-N₂계 내부의 미반응 알루미늄이 존재함을 예측할 수 있었다. 이것은, 순수한 알루미늄과 질소가스만의 반응으로는 완전한 질화반응은 이론적으로 불가능함을 나타내고 있

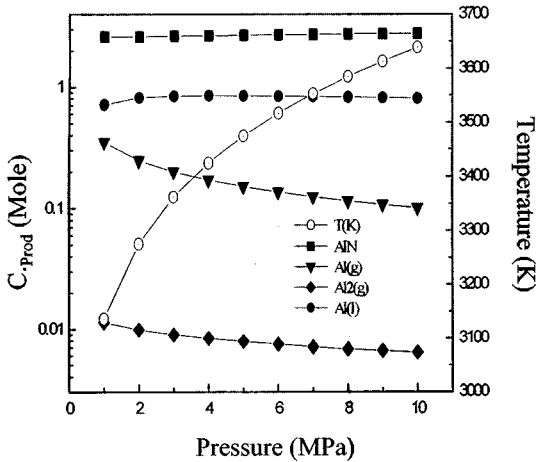


Fig. 2. Thermodynamic analysis in Al-N₂ system by using ‘Thermo Program’.

다. 물론 이 이론적 계산은 단열계를 가정한 계산결과이고, 출발물질의 입도 등의 실제 반응에 작용할 변수를 고려치 않은 계산이다.

Fig. 3은 실제 반응시 각각 1 MPa과 10 MPa의 초기 질소압력 조건하에서의 온도프로파일 측정 결과이다. 초기 점화에서 연소파가 시편의 수직적 중앙에 위치한 열전대까지의 도달시간은 1 MPa에서 약 12.5초, 10 MPa에서 6.5초이었으며, 시편 말단까지의 진행시간은 따라서 25초와 13초로 충전체 전반에 걸

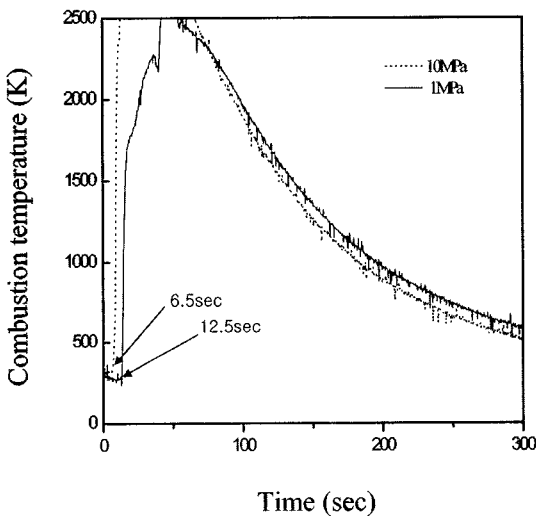


Fig. 3. Temperature-time profile in Al-N₂ system at nitrogen gas pressure of 1 and 10 MPa.

쳐 거의 일정한 속도로 반응이 진행됨을 알 수 있었다. 또한, 1 MPa조건에서는 급격히 온도가 상승하다 1750 K부근에서 완만한 상승을 보이고 연소속도가 10 MPa에서보다 느림을 알 수 있다. 이는 연소반응시 충전체 내부에서의 질소가스의 소모속도를 투입속도가 만족시키지 못했기 때문에 일어난 현상이라고 사료된다. 연소온도는 본 실험에서 사용한 최고온도 2500 K까지 측정 가능한 W-Re 열전대로, 두 반응 모두 반응온도가 2500 K이상으로 측정되어 정확한 반응온도를 측정할 수는 없었지만, AlN의 승화온도가 약 2600 K인 점을 감안할 때 반응 생성물 AlN 일부가 재분해 했을 것으로 판단된다.

Fig. 4는 상기 조건에서의 반응생성물의 XRD분석 결과이다. 두 조건 모두 반응생성물 AlN외에 Al 피크가 검출되었다. Al의 피크의 경우, 1 MPa 조건에서 10 MPa 조건보다 피크강도가 높게 관찰되었다. 이것은 Fig. 3에서 언급한 바와 같이 충전체 내부로 반응에 필요한 충분한 질소가스가 투입되지 않은 결과라 판단되며, 또한 두 조건 모두 합성 AlN의 재분해에 의한 Al도 상당량 존재하리라고 생각된다.

Fig. 5는 각각의 압력에서 반응생성물의 형상을 SEM으로 관찰한 결과이다. 사진에서 보는 바와 같이 생성물은 소결응집체와 휘스키 형상의 공존으로 존재한다. 1 MPa조건에서는 약 100 μm 정도의 응집된 형태와 잘 발달된 휘스키 형상을 보이고 10

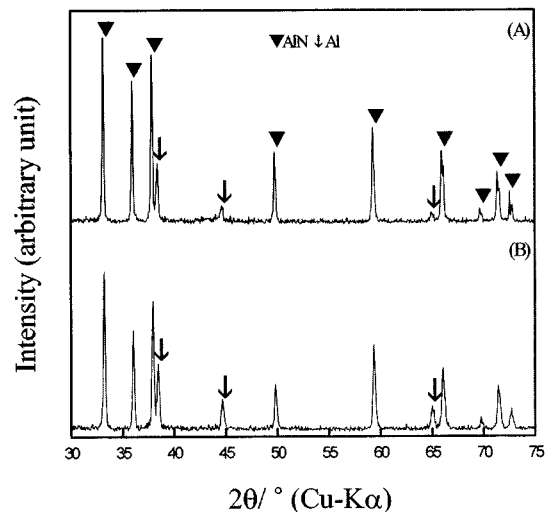


Fig. 4. XRD patterns of SHS reaction products in Al-N₂ system [(A) 10 MPa, (B) 1 MPa].

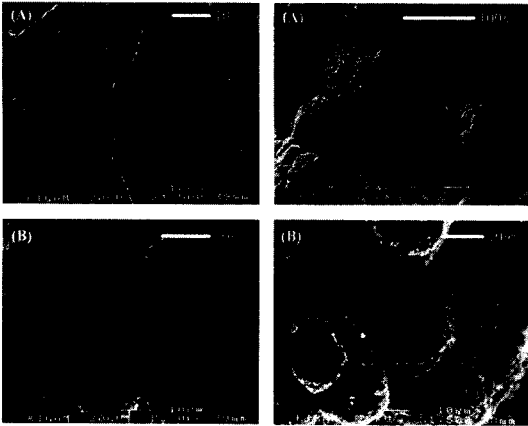


Fig. 5. SEM photographs of SHS reaction products in Al-N₂ system [(A) 1 MPa, (B) 10 MPa].

MPa조건에서는 1 MPa조건에서보다 작은 약 20 μm의 응집상과 휘스커 형상이 관찰되었다. 일반적으로, 고온의 반응연소온도에 따른 AlN의 재분해를 방지하기 위해서는 고압의 질소가스압력이 요구되지만, 반응시 초기 질소압은 질화반응 진행과 더불어 소모되므로 질소압은 감소하게 된다. 따라서 합성 AlN의 재분해와 기상반응에 의한 휘스커상은 초기 질소압이 낮은 1 MPa조건에서 보다 더 지배적임을 알 수 있었다. 한편, 소결응집체 형상은 고온조건에서 과도하게 용융된 알루미늄에 의한 것으로 판단된다. 일반적으로 질소압이 낮은 경우, SHS반응은 예열대에서 형성된 연속적인 용융 Al층이 질소가스의 반응대로의 공급을 저하시키고, 이로 인해 SHS반응의 Kinetic을 제한한다. 1 MPa조건에서의 큰 응집형상은 SHS반응이 제한된 예열대에서 생성된 용융 Al형상에서 비롯되었다고 판단된다. 즉, Al-N₂ 계에서는 고온 반응연소온도에 의한 AlN의 재분해, 용융된 알루미늄의 응집에 의한 질소가스의 반응대로의 불충분한 공급 등의 영향으로 고순도 AlN의 합성이 어려웠으며, 질소가스 공급이 유리한 10 MPa의 고압에서도 반응생성물 내부의 알루미늄 잔존은 여전히 관찰되었다.

3.2. Al-AlN-N₂계 반응

Al-N₂ 계의 고온자전연소반응에서는 고온의 연소반응열로 인하여 반응물 내에 용융 Al이 형성되고, 이로 인해 반응대 내부로의 질소가스 공급에 장애가 발생

함은 물론, 저압에서는 합성된 AlN의 재분해 현상이 발생하여, 고순도 AlN의 합성이 불가능하였다. 따라서 연소반응열을 조절하고, 용융 Al층의 형성을 저지할 목적으로 반응희석제 AlN을 첨가하여 실험하였다.

Fig. 6은 Al-AlN-N₂계, 5 MPa조건에서 희석율의 변화에 의한 반응온도를 열역학적으로 계산한 결과이며, 부피, 압력은 고정하였으며, 반응계내부의 물질 변화에 의한 온도손실 또한 고려하였다. 희석율, f_{Dil} , 0.1~0.3 범위에서는 연소온도가 약 3500 K 정도였으며, 연소온도의 변화가 거의 없었으나, f_{Dil} = 0.4 이상에서는 단계적으로 감소하여, f_{Dil} = 0.5에서는 연소온도가 약 2700 K로 낮아졌다. 또한, 희석율 0.5~0.7 구간에서는 이 연소온도를 유지하지만, 0.7 이상의 희석율 구간에서는 다시 급격히 감소하는 경향을 나타내었다. 한편, Al(g), Al₂(g), Al(l)의 기상 및 액상의 Al성분은 $f_{Dil} \leq 0.3$ 구간에서만 존재하였고, 이러한 계산결과에 의거, $f_{Dil} \geq 0.4$ 구간에서는 고순도 AlN의 합성이 가능함을 예측할 수 있었다.

본 연구에서는 열역학적 계산결과와 실제반응이 비단열계인 점을 감안하여, AlN의 재분해가 일어나지 않는 연소반응열 조건으로 실험을 설정하였다. 즉, 희석율 0.4~0.8 조건으로 Al과 AlN을 혼합하여 반응성형체를 준비하였으며, 초기 질소압은 1 MPa과 10 MPa 두 조건에서 실험을 진행하였다. 하지만, f_{Dil} = 0.8 조건에서는 반응 성형체에 점화가 쉽게 일어나지 않았고, 또한 점화 후에도 반응파가 진행되지 않음을 확인할 수 있었다. 이것은 반응성형체내 Al과 질소가

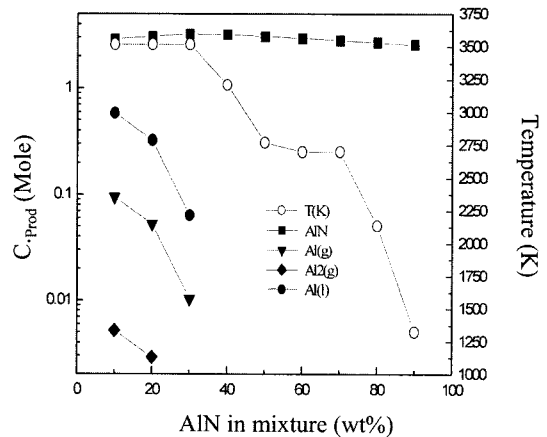


Fig. 6. Thermodynamic analysis in Al-N₂-AlN system by using 'Thermo Program'.

스의 발열량이 작고, 회석제로의 많은 열 손실로 인한 결과라고 판단된다. 따라서, 본 연구에서는 $0.4 \leq f_{Dil} \leq 0.7$ 조건에서의 실험결과로 고찰하기로 한다.

Fig. 7은 회석율 및 초기 질소압 변화에 따른 연소반응 온도 측정 결과이다. $0.5 \leq f_{Dil} \leq 0.7$ 조건에서의 반응온도는 다소 회석율에 반비례하였으며, 질소압력에 정비례하는 경향을 나타내었다. 회석율 증가에 따른 반응온도의 감소는, 회석율이 낮을수록 반응 Al 양이 증가함과 동시에 회석제로의 열 손실이 감소하기 때문이라고 생각된다. 한편, 질소압 증가는 연소반응 중 성형체 내부로 연소에 필요한 질소가스를 용이하게 함으로써 일어난 결과라고 판단된다.

반면에, $f_{Dil} = 0.4$ 조건에서는 낮은 회석율에도 불구하고 낮은 연소반응온도를 나타내었다. 이러한 현상은 다음과 같이 해석할 수 있다. 회석율이 낮을 경우 상대적으로 많은 Al분말의 접촉면이 증가하고, 반응과 도달전의 예열대에서 용융 Al 상태를 형성함으로써 질소가스 투입을 방해하고, 동일 질소압 조건에서 반응 성형체 내부의 질소 소모량이 많아 반응물 주변의 질소 분압이 감소함으로써 연소반응을 억제한 결과라고 판단된다. 이것은 $f_{Dil} = 0.4$, 질소압 1 MPa 조건에서의 반응생성물에 대한 SEM-EDX 분석 결과로 검증할 수 있었다(Fig. 8). 반응생성물 내부에 100 μm 정도의 큰 Al 용융체가 확인되었고, 낮은 질소분압에 의한 미세한 fiber 형상도 관찰할 수 있었다. 또한 XRD 분석결과, 이 조건에서의 반응생성물

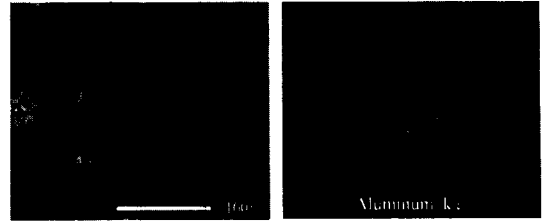


Fig. 8. SEM photograph and EDX mapping of SHS reaction product at $P_{N_2} = 1 \text{ MPa}$ and $f_{Dil} = 0.4$

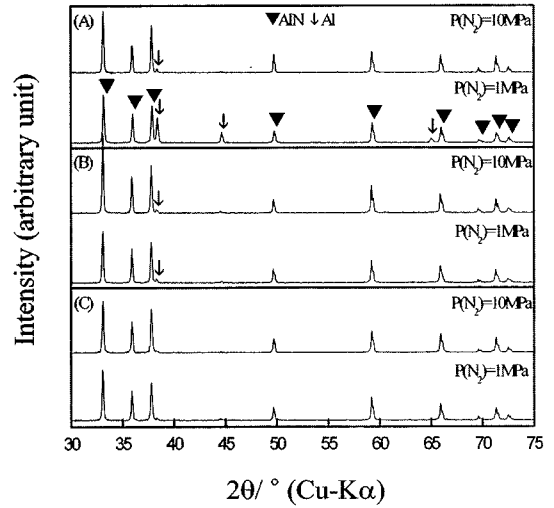


Fig. 9. XRD patterns of SHS reaction products in Al- N_2 -AlN system [(A) $f_{Dil} = 0.5$, (B) $f_{Dil} = 0.6$, (C) $f_{Dil} = 0.7$].

내부에 상당량의 미반응 Al이 존재함을 확인할 수 있었다(Fig. 9). Fig. 9는 Fig. 6의 반응생성물에 대한 XRD 분석결과이다. 그림에서 보는 바와 같이, $0.4 \leq f_{Dil} \leq 0.5$ 조건에서는 질소압과 상관없이 미반응 Al 피크가 관찰되었으며, $0.6 \leq f_{Dil} \leq 0.7$ 조건에서는 다소 피크강도의 차이는 있으나, 반응생성물 AlN의 단일 피크만 관찰되었다. 이 결과로부터, $0.6 \leq f_{Dil} \leq 0.7$ 조건에서 고순도의 AlN합성이 가능함을 알 수 있었다. 반응생성물의 AlN 함량을 정량적으로 측정하기 위하여 질소성분분석을 실시하였다(Fig. 10). $0.5 \leq f_{Dil} \leq 0.6$ 구간에서는 반응생성물 중 AlN 함량이 질소압에 상관없이 약 95% 였으며, $f_{Dil} = 0.7$ 조건에서는 약 96%(질소압: 1 MPa), 97%(질소압: 10 MPa)로 회석율과 질소압 증가에 따라 다소 증가하였다. 한편, $f_{Dil} = 0.4$ 조건에서는, AlN 함량이 현저히 낮은 것으로 조사되었으며, 또한 질소압 1 MPa에서

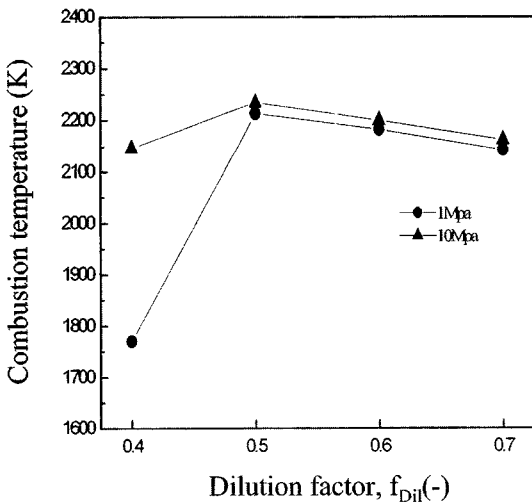


Fig. 7. Combustion temperature in Al- N_2 -AlN system with a change of dilution factor.

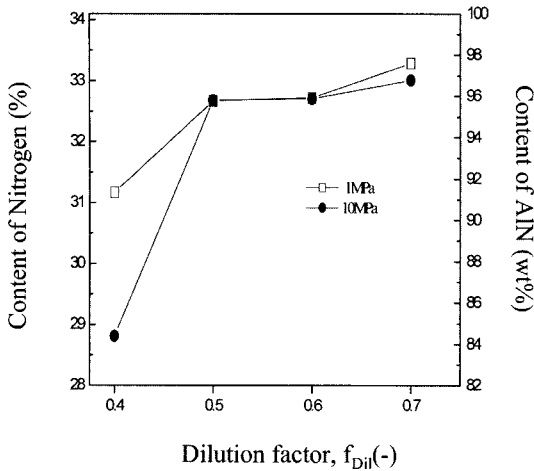


Fig. 10. Nitrogen composition of SHS reaction product as the function of dilution factor.

84%, 10 MPa에서 91%로 질소압 증가에 따른 AlN 함량이 크게 차이를 보였다. 이것은 용융 Al내부로의 질소가스의 확산의 차이라고 생각되며, 이러한 사실은 Figs. 6, 7의 결과를 뒷받침하고 있다.

Fig. 11은 질소압력과 희석제 함량에 따른 합성된 질화알루미늄의 형상을 비교하기 위한 SEM분석 결과이다. 질소압 1 MPa, $f_{Dil}=0.6$ 조건에서의 생성물(Fig. 11(A))에서는 20~30 μm 크기의 egg-shell 형태의 AlN이 관찰되었다. 이것은 반응초기에 Al분말 주위에 AlN막이 형성되고, 이후 반응이 진행과 함께 온도가 상승하면서, Al과 AlN의 열팽창계수의 차이로 AlN막에 균열이 발생하고, 내부 Al성분이 노출되면서 작은 포도상의 AlN으로 합성된 결과라고 판단된다¹⁵⁾.

질소압 1 MPa, $f_{Dil}=0.5$ 반응생성물(Fig. 11(C))에서는 egg-shell 형태 내부에 휘스커 형상의 AlN이 관찰되었다. 이는 $f_{Dil}=0.4$ 와 비교하여 보다 많은 양의 Al반응과 높은 반응열의 발생으로 Al 주변의 질소분압이 상대적으로 낮아져, 내부 Al 성분의 일부가 기상반응에 의하여 휘스커상이 생성된 것으로 생각된다.

질소압 1 MPa, $f_{Dil}=0.5$ 반응생성물(Fig. 11(E))에서는 50 μm 정도의 깨진 용융 Al 입자가 관찰되었다. 이것은 앞서 Fig. 8, Fig. 9에서 언급한 것과 같이 Al 분말의 접촉면적 증가로 인한 예열대에서의 큰 Al 용융체 형성과 Al 주변의 낮은 질소분압이

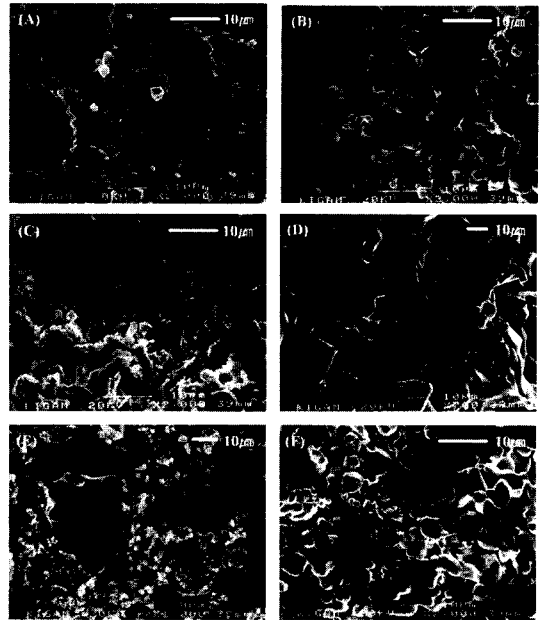


Fig. 11. SEM photographs of SHS reaction product in Al-N₂-AlN system ((A) $f_{Dil}=0.6$, $P_{N_2}=1$ MPa, (B) 0.6, 10 MPa, (C) 0.5, 1 MPa, (D) 0.5, 10 MPa, (E) 0.4, 1 MPa, (F) 0.4, 10 MPa).

원인이라고 생각된다.

10 MPa 조건에서는 egg-shell 및 휘스커 형상이 관찰되지 않았으며, 1 MPa 조건보다 큰 입자형태로 AlN이 합성되었음을 알 수 있었다. 이는 낮은 희석율의 조건에서 발생하는 예열대 부분에서 용융 Al층이 생성되더라도, 1 MPa 조건보다는 용융 Al내부가 지 반응 질소가스의 공급이 용이하여, Al 주변의 질소분압의 상승과 함께 용융 Al 응집상은 생성되지 않고 AlN 합성 반응이 진행되었다고 판단된다.

4. 결 론

Al-N₂계에서의 SHS 반응시, 예열대에서 용융 Al 응집에 의한 질소가스의 내부 유입이 어려웠으며, 이는 질소압 10 MPa 조건에서도 확인되었다. 또한 반응연소온도가 비단열계인 실제반응에서조차 AlN승화온도인 2600 K를 초과하여 생성 AlN의 재분해 가능성도 확인되었다. 이러한 이유에서 생성물 내부에 Al성분이 잔존하였으며, 큰 응집체와 휘스커 형상으로 존재함을 알 수 있었다. Al-N₂-AlN계, 질소압

1MPa 조건에서는 생성물에서 egg-shell 형상과 휘스커상이 공존함을 알 수 있었고, 이는 반응과정 중 Al 표면에 AlN막이 형성되고, 온도 상승과 함께 두 성분의 열팽창계수의 차로 인한 내부 Al이 노출되면서 생성된 형상으로 판단된다. 1 MPa, $f_{Dil}=0.4$ 조건에서는, Al-N₂계에도 확인되었던 용융 Al 형성과 이로 인한 내부 질소가스 분압의 부족으로 상당량의 미반응 Al이 확인되었으나, $f_{Dil} \geq 0.5$, 1 MPa 이상의 질소압력 조건에서는 95% 이상의 고순도 AlN을 얻을 수 있었으며, $f_{Dil}=0.7$, 10 MPa 조건에서는 최고 97% 이상의 고순도 AlN의 합성이 SHS 합성방식으로 가능함을 알 수 있었다.

참고문헌

1. Y. Baik, R.A.L. Drew: *Advanced Ceramic Materials*, **122-124** (1996) 553.
2. B. Forslund, J. Zheng: *J. Mater. Sci.*, **28** (1993) 3132.
3. J.M. Haussonne, J. Lostec, J.P. Bertot, L. Lostec, S. Sadou: *American Ceramic Society Bulletin*, **72** (5) (1993) 84.
4. I. Kimura, K. Ichiya, M. Ishii, N. Hotta: *J. Mater. Sci. Lett.*, **8** (3) (1989) 303.
5. K. Nichel, R. Riedel, G. Petzow: *J. Am. Ceram. Soc.*, **72** (10) (1989) 1804.
6. I. Kimura, N. Hotta, H. Nukui, N. Saito, S. Yasukawa: *Nipp. Seramik Kyok. Gak. Ronb.*, **96** (2) (1988) 6.
7. K. Baba, N. Shokata: *Appl. Phys. Lett.*, **54** (1989) 2309.
8. L. Maya: *Adv. Ceram. Mater.*, **1** (2) (1986) 150
9. A. G. Merzhanov: *Ceramics International*, **21** (1995) 371.
10. K. Tanihata, Y. Miyamoto: *Inter. J. SHS.*, **7** (2) (1998) 209.
11. Z. A. Munir: *Ceramic Bulletin*, **67** (2) (1988) 342.
12. A. G. Merzhanov, I. P. Borovinskaya: *Combustion Science and Technology*, **10** (1975) 195.
13. Jason Shin, Do-Hwan Ahn, Mee-Shik Shin, and Yong-Seog Kim: *J. Am. Ceram. Soc.*, **83** (5) (2000) 1021.
14. A. A. Shiryayev: *Macrokinetic Aspects of SHS as studied by Thermochemical Analysis - Thermochemistry of SHS from 'Thermo' program.*
15. Y. Miyazawa, H. Ueshimo, Y. Hashizume, E. Uchimura: *J. Jpn. Inst. Met. Mater.*, **27** (1988) 486.