

가압연소소결(HPCS)법에 의한 TiC-Cr₃C₂ 복합체의 제조

오장환 · 조원승 · 최상욱 · 최잠민

인하대학교 무기재료공학과
(1997년 10월 7일 접수)

Preparation of Sintered TiC-Cr₃C₂ Composite by HPCS(High Pressure-Self Combustion Sintering) Method

Jang-Hwan Oh, Won-Seung Cho, Sang-Wook Choi and Jang-Min Choi

Dept. of Ceramic Engineering, Inha University
(Received October 7, 1997)

요 약

파괴인성과 소결성이 탄화티타늄보다 더 좋은 탄화크롬을 탄화티타늄 기지(matrix)내에 자체합성 분산시키기 위해 원소상태의 티타늄, 탄소 및 크롬을 사용하여 가압연소소결법으로 고인성 탄화티타늄-탄화크롬 복합체를 합성과 동시에 소결하였다. 본 연구에서는 TiC-Cr₃C₂의 제조시 탄소종류, Ti 입자크기 및 Cr첨가량에 따른 미세구조 및 물성의 변화를 조사하였다. 이 결과 카본블랙이 다른 여러 탄소 중에서 가장 효과적이었으며 Ti의 입자크기는 작을수록 이 반응이 더 효과적이었다. 또한 Ti-C-Cr계의 원료조합에서 Cr을 30 wt%첨가한 것이 겉보기 기공율 0.5%, 상대밀도 98.8%, 경도 18.2 GPa, 파괴인성 4.46 MPa·m^{1/2}으로 가장 좋은 물성으로 나타났다. 그리고 Cr의 첨가량이 많아질수록 격자상수는 점차 작아졌다.

ABSTRACT

Cr₃C₂-dispersed TiC composites were prepared via HPCS (high pressure-self combustion sintering) process using mixtures of Ti, Cr, and a carbon source for the purpose of increasing the fracture toughness and sinterability of TiC. In this study, the microstructure and properties of the composites were investigated in terms of relation to the carbon source, the particle size of Ti and the amount of Cr. It was found that carbon black was the most effective carbon source among the various carbon sources tested and the reaction was more effective as the particle size of Ti decreased. Among the sintered composites of Ti-C-Cr system, the one with 30 wt% Cr showed the best physical properties with 0.5% in apparent porosity, 98.8% in relative density, 18.2 GPa in hardness and 4.46 MPa·m^{1/2} in fracture toughness. In addition, it was observed that the lattice constant of TiC decreased gradually with increasing the amount of Cr.

Key words : HPCS, TiC, TiC-Cr₃C₂ composite, Synthesis

1. 서 론

탄화물중 탄화티타늄(TiC)은 경도(3200 kg/mm²), 내마모성(耐磨耗性), 내열성(m.p.: 3,065~3,257°C) 및 내산화성(耐酸化性)이 우수하여 초경도(超硬度) 절삭(切削)공구, 연마재 및 에너지 관련재료로의 응용이 기대되고 있으나 파괴인성 및 소결성이 좋지 않아 그 실용성에 제한을 받고 있는 실정이다.¹⁾ 그리고 지금까지 탄화티타늄 소결체 또는 TiC-Cr₃C₂ 소결복합체를 제조할 경우 1600° C이상 고온의 진공분위기에서 장시간(2시간이상)소결²⁾ 또는 가압소결(HP 또는 HIP)³⁾하거나, 소결조

제(Co, Ni, Mo)를 첨가하여 액상소결을 행하여야하는 어려움이 있었다.

본 연구에서는 탄화티타늄(3.6 MPa·m^{1/2})보다 파괴인성이 훨씬 크고 내화학성과 소결성이 우수한 탄화크롬(5.6 MPa m^{1/2}) 입자를 탄화티타늄기지(matrix)내에 자체합성·분산시켜 줌으로써 물성을 개선하고자 하였다. 제조공정으로서의 소결조제의 침가 없이도 반응속도가 신속하고 세라믹스에 포함된 불순물인 산화피막을 높은 연소온도에서 증발, 제거하므로써 반응물보다 고순도의 생성물을 얻을 수 있는 가압연소소결(HPCS)법⁴⁾을 이용하여 짧은 시간에 합성과 동시에 소결체를 제조

하드프로세서 에너지 절감 효과를 피하고자 하였다.

본 연구실에서 이미 조사한 탄화티타늄의 HPCS 생성조건³⁾을 기본으로 하여 Ti, C와 Cr을 출발원료로 탄화티타늄과 탄화크롬의 소결복합체(TiC-Cr₃C₂)를 제조하고 특히 TiC-Cr₃C₂의 제조시 크롬의 침가량에 따른 미세구조의 관찰, 격자상수의 변화 및 물성의 변화 등을 조사하여 그 변화상태를 서로 비교·검토하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 원료

가압연소소결법으로 TiC-Cr₃C₂ 복합체를 제조하기 위하여 티타늄, 탄소 및 크롬을 출발원료로 사용하였다. 여기서 티타늄분말은 입자크기가 약 325 mesh(44 μm), -325~+635 mesh(44~20 μm), -635 mesh(20 μm)로 서로 다른 3가지를 사용하였으며, 탄소원으로는 카본 블랙, 활성탄, 흑연, tar-pitch등을 사용하였다.

이들 원료의 입자크기 및 순도 등은 Table 1에 나타내었으며, 이들의 입자모양을 주사전자 현미경으로 관

찰하여 Fig. 1에 각각 나타내었다.

카본블랙은 입자가 매우 미세하였고 활성탄은 침상의 입자형태, 흑연은 판상의 입자형태를 가지고 있었으며, 금속 크롬의 입자크기는 15~30 μm정도이고 표면은 매우 거칠었다.

Table 1. Characteristics of Raw Materials

Raw materials	Mean particle size(μm)	Purity (%)	Manu-facturer
Ti	44 (325 mesh) 44~20(-325~+635 mesh) ≤ 20(-635 mesh)	99.98	Aldrich Co.
Carbon black	0.024	99.0	Columbia Co.
Activated carbon	26.37	98.9	Nakarai Co.
Graphite	34.64	99.0	Lonza Co.
Tar-pitch	Bulk	-	-
Cr	15~30	≥99.8	Toyo Co.

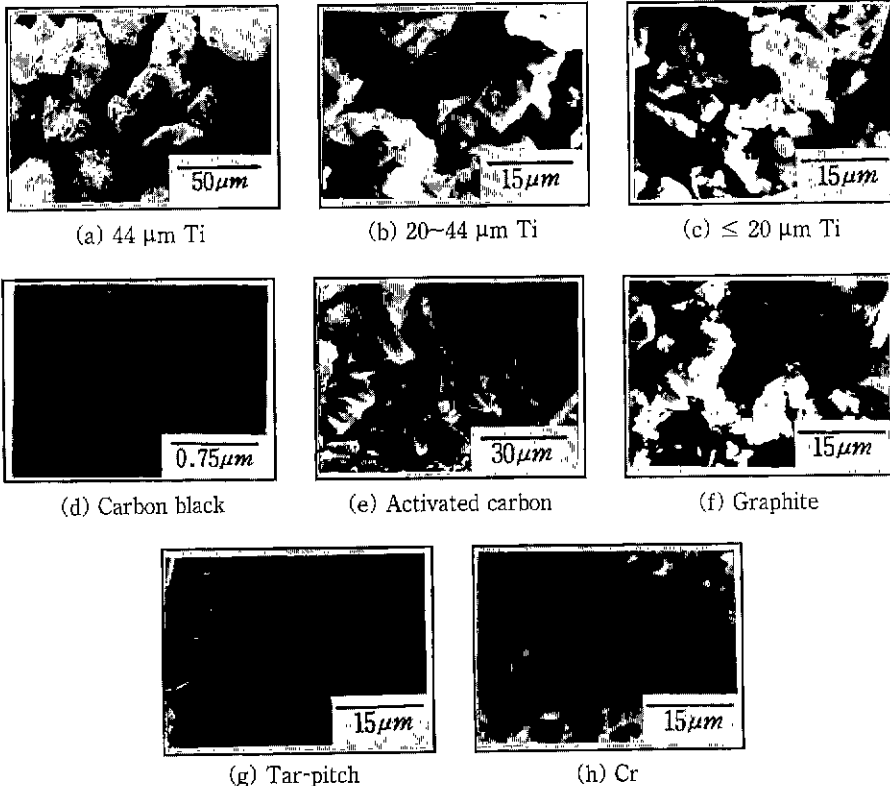


Fig. 1. SEM micrographs of raw materials.

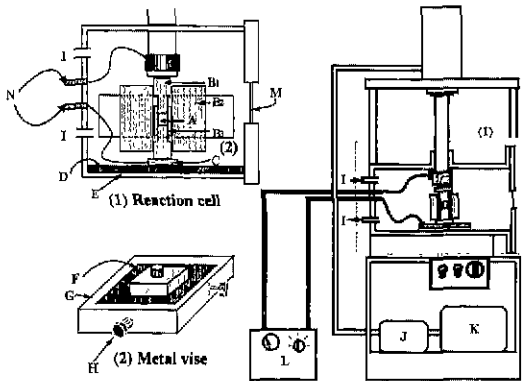


Fig. 2. Schematic diagram of apparatus for the HPCS process.

- A: Sample
- B₁, B₂, B₃: Graphite
- C: Ni plate
- D: Copper plate
- E: Insulation plate
- F: Refractory (Ceramic)
- G: Metal vise
- H: Bolt
- I: Gas in-let, Gas out-let
- J: Oil pressure pump
- K: Motor
- L: Controller
- M: Window
- N: Electrode

2.2. 실험장치

TiC와 TiC-Cr₃C₂의 제조시 사용한 장치는 Fig. 2와 같다. 장치는 크게 장치부와 제어부(controller)로 구분되며, 장치부는 다시 반응cell과 유압펌프로 나누어져 있다. 반응cell은 Fig. 2(1)에 자세히 나타내었는데, cell은 시편에 통전과 압력을 가할 수 있도록 되어 있으며, cell의 밑면에는 전기절연을 할 수 있도록 절연판을 깔았고, 압분체에 통전을 할 수 있고 또 고온에서도 잘 견딜 수 있는 니켈판을 전극으로 하였으며 금속봉을 압력 전달매체로 사용하였다. 몰드는 고온 고압 하에서 견딜 수 있으며, 전기전도성이 좋은 흑연재질로 하였으며, Fig. 2(2)에 나타낸바와 같이 절연재를 삽입한 금속 바이스토 고정을 시켰다.

2.3. 소결체의 제조

TiC와 TiC-Cr₃C₂ 소결체를 제조하는 공정도를 Fig. 3에 나타내었다. 먼저 탄화티탄 소결체를 제조할 때, 이

미 보고된 자료⁵⁾에 따라 탄소에 대한 티타늄의 몰비(C/Ti)를 1로 고정시키고, 탄소원을 카본블랙, 활성탄, 흑연과 tar-pitch로 각각 실험하였다. 이들 분말을 n-hexane 분산매체중에서 12시간 동안 지르코니아 볼을 사용하여 플라스틱 용기에서 볼밀한 후 건조하였다. 건조된 혼합분말을 SEM으로 관찰하여 Fig. 4에 나타내었다. 이 혼합분말의 모양은 탄소의 특징적인 모양과 비슷하였으며 탄소가 약간 엉켜있는 모습을 볼 수 있었다. 또한 이 조성에 크롬을 10~40 wt% 범위로 각각 첨가하였다. Deevi의 연구보고⁶⁾에 따라 상대밀도가 60%인 펠릿형 압분체(지름 8 mm, 높이 3 mm)를 만들어 최고 1,200 kg/cm²까지 압력을 올린 상태에서 1,600A의 전류를 흘려 접화, 반응시켰다.

2.4. 물성측정 및 미세구조관찰

2.4.1. 결정상 분석 및 미세구조의 관찰

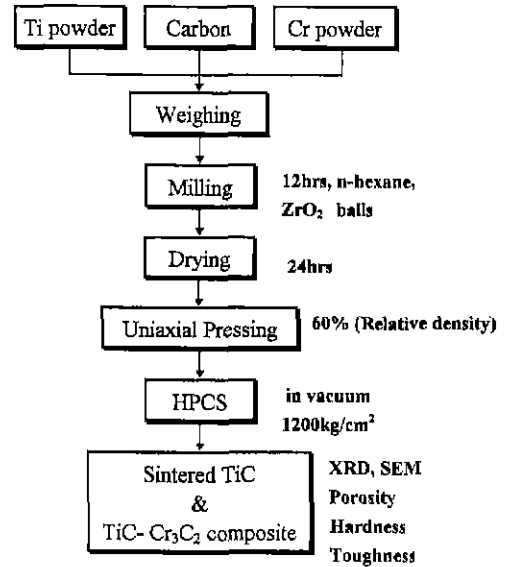


Fig. 3. Experimental procedure of HPCS process for preparing sintered TiC and TiC-Cr₃C₂ bodies.

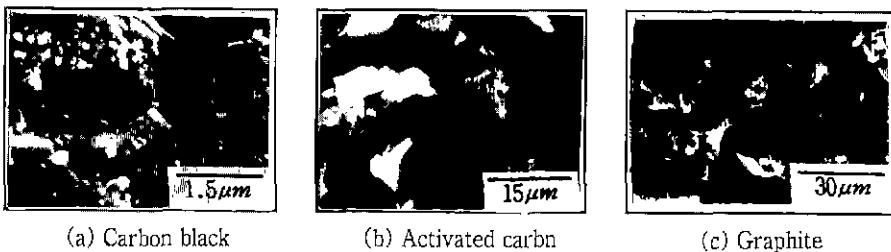


Fig. 4. SEM micrographs of mixtures of titanium(≤20 µm) and various carbons after ball-milling for 12 hrs.

HPCS방법으로 합성과 동시에 소결이 된 탄화물(이하 “소결체”라 함)내에 생성된 결정상을 조사하기 위하여 X선 회절분석법(Philips사, PW-1710, Cu target, $\lambda=1.5405$)을 행하였다.

또한 소결체의 입자모양, 입자크기와 미세구조를 관찰하기 위하여 파단면과 연마면을 주사 전자현미경(Hitachi사, X-650)과 광학현미경(LEITZ사, Leica DMRX)으로 관찰하였다.

2.4.2. 겉보기 기공율 및 상대밀도 측정

각 소결체의 겉보기 기공율과 부피비중은 ASTM C 830에 따라 측정하였고 각 소결체의 참비중은 KS L 3114에 따라 측정하였으며, 상대밀도는 참비중에 대한 부피비중의 백분율로 하였다.

2.4.3. 경도 및 인성 측정

경도측정은 Micro Hardness Tester(ZWICK 3212)로 KS L 1603에 따라 압입법으로 행하였다. 이때 하중은 5kg(49N)으로 하였으며, 이때 사용한 식은 다음과 같다.

$$HV = 0.1891 \frac{F}{d^2}$$

여기서

HV: 비커스 경도(GPa)

F: 압입하중(N)

d: 압흔의 두 대각선 길이의 평균(단위: mm)

파괴인성은 KS L 1600에 따라 경도측정시 압흔(壓痕)의 모서리에서 발생된 균열의 길이(압흔포함)를 측정하여 다음 식에 대입하였다. 탄성률은 TiC와 Cr₃C₂의 고유탄성계수값인 450 GPa와 373 GPa⁷⁾로부터 혼합법칙에 의한 값으로 계산하였다.

$$K_{IC} = 0.013 \frac{E^{1/2}F^{1/2}d}{C^{3/2}}$$

여기서

K_{IC}: 파괴인성(Pa·m^{1/2})

E: 탄성률(Pa)

F: 시험하중(N)

C: 균열 길이 평균의 반(단위: mm)

2.4.4. 격자상수값의 계산

격자상수값은 X선 회절 분석결과로부터 얻은 d값중에서 주피크(2 0 0)의 d값을 다음 식에 대입하여 구하였다.

$$a = d \times \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

여기서

a: 격자상수

d: 면간 거리

h, k, l: 면지수

3. 결과 및 고찰

3.1. 탄화티타늄의 제조

3.1.1. 탄소 종류의 변화에 따른 영향

가장 효과적인 탄소원을 조사하고자 탄소원을 카본블랙, 흑연, 활성탄과 tar-pitch로 변화시켜 가면서 HPCS 방법으로 탄화티타늄을 제조하였다. 이 소결체의 XRD 분석결과를 Fig. 5에 나타내었다. 카본블랙을 탄소원으로 하였을 경우, 잔류하는 탄소나 티타늄의 피크가 없이 탄화티타늄의 피크만이 관찰되었으나 흑연을 탄소원으로 한 경우, 대부분 미반응 흑연과 티타늄의 피크만이 관찰되었다. 그러나 활성탄을 탄소원으로 사용한 경우에는 미량의 탄화티타늄이 생성되었으나 미반응의 티타늄이 대부분이었고 tar-pitch를 탄소원으로 한 경우에도 미반응의 티타늄이 대부분이었다.

이와 같은 실험결과는 사용된 탄소원들 중에서 카본블랙이 다른 탄소원들에 비하여 입자크기가 작아서 비표면적이 넓으므로 반응빈도가 높으나 다른 탄소들은 입자크기가 크므로 반응이 충분히 일어나지 못했기 때문으로 생각된다. 이러한 것은 Fig. 4에서 두 반응물질의 모양을 보더라도 쉽게 판단할 수 있다. 이 시편들의 기공율 측정결과를 Fig. 6에 나타내었다. 카본블랙을 탄소원으로 사용한 경우보다 흑연, tar-pitch, 활성탄을 탄

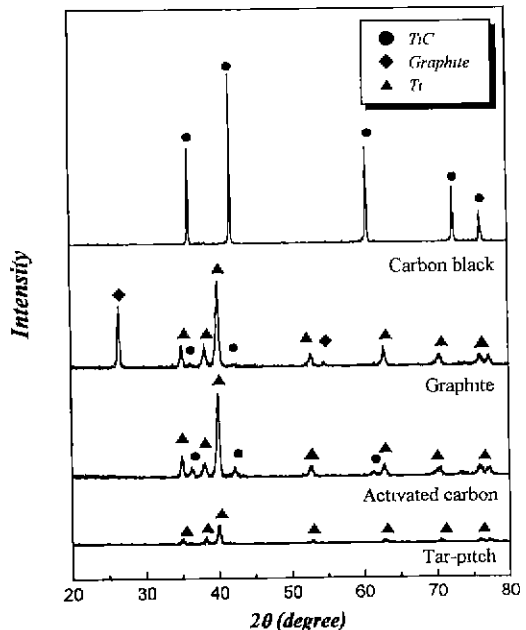


Fig. 5. Changes in formation of TiC by HPCS from mixtures of titanium and carbon with various carbon sources as starting materials.

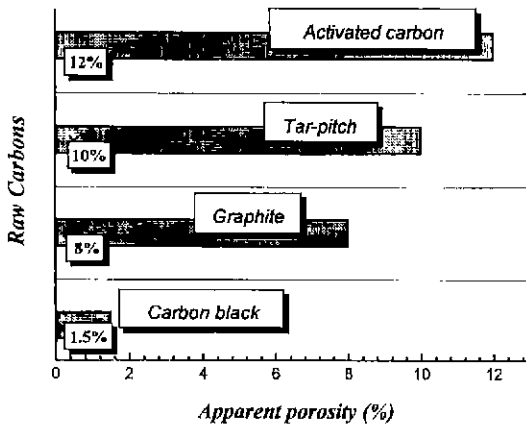


Fig. 6. Changes in apparent porosity of sintered TiC bodies with various carbon sources.

소원으로 사용한 경우가 그 순서대로 차츰 기공율이 높아진 것으로 나타났는데, 이는 XRD분석결과에서 보인 것처럼 반응이 잘 이루어지지 않았고 이로 인하여 잔류하는 미반응의 탄소와 티타늄이 존재하기 때문인 것으로 생각된다. 따라서 이와 같은 실험결과로부터 카본블랙과 활성탄, 흑연, tar-pitch중에서 탄화티타늄의 제조시 가장 효과적인 탄소원은 카본블랙인 것으로 생각된다.

3.1.2. Ti 입자의 크기변화에 따른 영향

티타늄 입자의 크기가 탄화티타늄 소결체의 물성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 탄소원으로는 카본블랙을 사용하여 티타늄 입자의 평균 크기를 325 mesh(44 μm), -325~+635 mesh(20~44 μm), -635 mesh(≤20 μm)이하로 변화시켜가면서 실험하였다. 이들의 미세구조관찰을 위하여 파단면을 SEM을 이용하여 관찰하였으며, 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 이 그림에서 325 mesh 크기의 Ti 분말과 325~635 mesh 크기의 Ti 분말을 사용한 경우는 일부 소결이 완전히 이루어지지 않아서 다소 영성한 구조를 관찰할 수 있었으나, 635 mesh 이하의 Ti 분말을 사용한 경우에는 위 두 시편보다 비교

적 치밀한 미세구조를 나타내는 경향을 관찰할 수 있었다. 또한 이들 시편에 대하여 기공율을 측정하여 Fig. 8에 나타내었는데, 티타늄 입자의 크기가 작을수록 생성된 소결체의 기공율은 차츰 낮아져서 635 mesh이하의 Ti 분말을 사용한 경우, 가장 낮은 1.5%를 나타내었다. 한 보고⁸⁾에 의하면 사용된 Ti 입자의 크기가 크면 반응시간이 길어지면서 단열온도까지 이르지 못하는 것으로 관찰되었다고 한다. 실제 생성되는 반응열은 모두 일정하지만 방출되는 시간이 길어지면 단열온도까지 승온되기 어려우므로 소결이 충분히 이루어지지 못하여 미세구조가 영성하게 되는 것으로 생각된다.

따라서 지금까지의 실험결과로부터 HPCS법으로 TiC 소결체의 제조시, 반응이 순간적으로 일어나야 하므로 탄소원으로는 카본블랙이 가장 효과적이며, 사용된 Ti 분말의 크기는 작을수록 효과적인 것으로 생각된다.

3.2. TiC-Cr₃C₂ 소결체의 제조

3.2.1. Ti-Cr-C 반응계에서의 Cr첨가량에 따른 영향

TiC 소결체 제조의 최적조건은 탄소원으로는 카본블

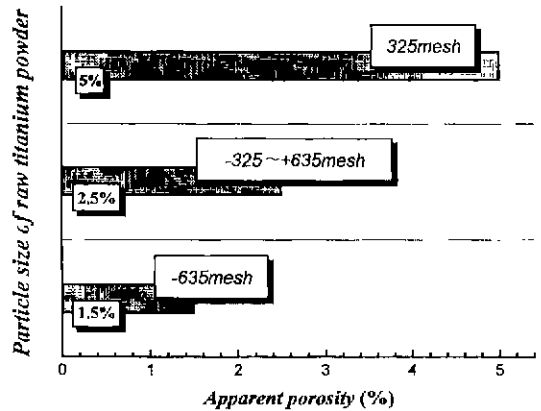


Fig. 8. Changes in apparent porosity of TiC bodies produced by the HPCS process with decreasing Ti particle size.

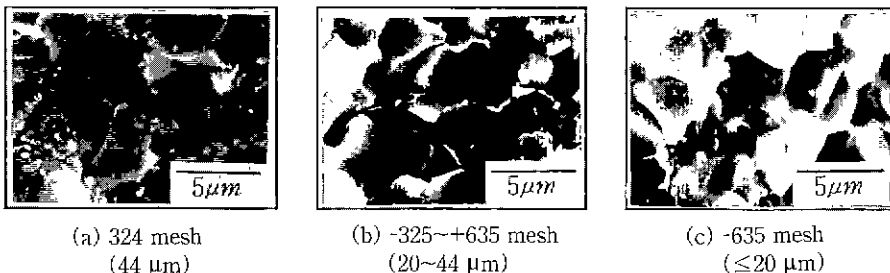


Fig. 7. SEM micrographs of TiC bodies produced by HPCS process from mixtures with different Ti particle size.

랙이고, Ti 분말은 635 mesh이하의 입자이었으며, 이들의 혼합비율은 1:1의 몰비로 혼합하는 것이었다. 이러한 조합물에 크롬을 10~40 wt%의 범위로 첨가하여 HPCS 법으로 TiC-Cr₃C₂소결체를 제조하였다.

열역학 데이터⁹⁾로부터 예측한 바로는 Ti-C-Cr계에서는 먼저 티타늄과 카본이 반응하여 탄화티타늄이 생성되며, 이때 발생하는 많은 열량으로 인하여 녹아있던 크롬과 탄소가 반응하여 탄화크롬이 생성되는 것으로 생각된다. 비록 티타늄과 탄소의 몰비가 1:1인 경우, 가장 좋은 물성을 나타내는 것으로 보고²⁾되었으나, TiC가 비화학양론적인 화합물임¹⁰⁾을 감안할 때 잔류하는 탄소와 크롬과의 반응을 충분히 생각할 수 있다. 즉, TiC_x에서 X가 0.5~1.0몰의 범위¹⁰⁾이므로 만일 X가 0.5인 탄화티타늄이 생성된다면, 이론적으로 약 45 wt%까지 Cr을 첨가하더라도 TiC_x와 Cr₃C₂가 동시에 생성될 수 있다.

Cr의 첨가량 변화에 따라 제조된 시편의 결정상을 XRD로 분석하여 그 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 이 그림에서 보는 바와 같이 Cr의 첨가량이 증가하면서 점차로 생성된 Cr₃C₂의 피크도 함께 증가하였다. 그러나 크롬이 40 wt% 첨가되었을 경우, 미반응의 잔류 Cr의 피크와 함께 미반응 Ti의 피크가 관찰되었다. 이와 같은 결과는 Cr의 첨가량이 증가함에 따라 상대적으로 Ti와 탄소의 몰분율이 감소되는 결과가 되므로 Cr₃C₂보다 더

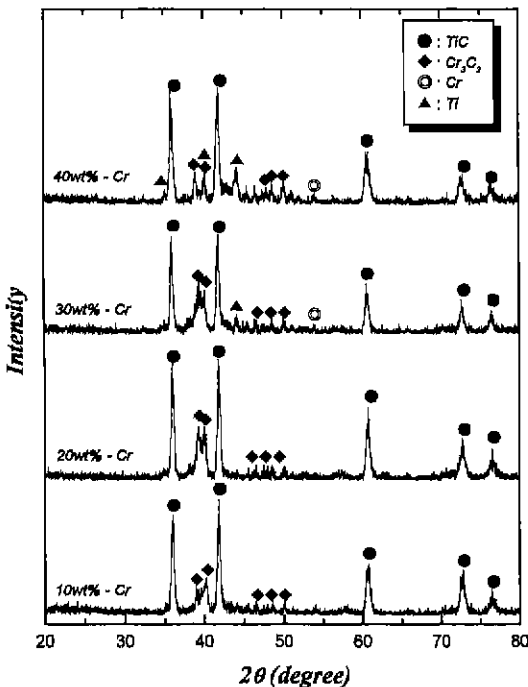


Fig. 9. Phases in sintered TiC-Cr₃C₂ bodies produced by the HPCS process as a function of Cr addition.

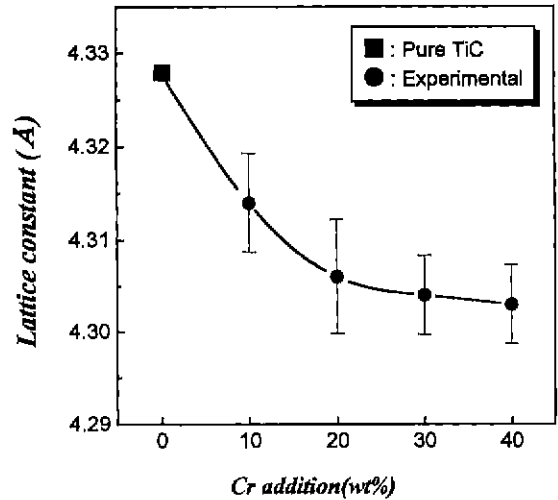


Fig. 10. Variation in lattice constant of TiC bodies as a function of Cr addition.

많은 반응열을 낼 수 있는 TiC의 합성이 적어진다. 따라서 반응계의 열량부족으로 연쇄반응이 부분적으로 단절되어 TiC와 Cr₃C₂의 합성이 완전히 이루어지지 못하여 금속 상태의 Cr과 Ti가 남게 되는 것으로 생각된다.

측정된 XRD 데이터로부터 크롬의 첨가량에 따른 탄화티타늄의 격자상수를 계산하였으며 그 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 크롬의 첨가량이 증가될수록 격자상수가 차츰 감소하였다. 이와 같은 결과는, 일반적으로 크롬은 탄화티타늄에 잘 고용되는데, 이것은 크롬의 원자반경이 티타늄과 비슷하여(Ti: 1.46 Å, Cr: 1.28 Å)¹¹⁾서로 치환되는 것과 탄소에 대한 Ti의 몰분율이 감소하기 때문⁹⁾인 것으로 생각된다.

이들 시편의 미세구조를 관찰하기 위하여 시편의 파단면과 연마면을 각각 SEM과 광학현미경으로 관찰하였으며 그 결과를 Fig. 11과 Fig. 12에 나타내었다. 파단면과 연마면의 그림에서 크롬의 첨가량이 증가할수록 점차로 미세구조가 치밀해지고 입자의 크기도 작아지는 경향이였다. 그러나 크롬이 40 wt%첨가된 시편은 미세구조가 엉성하게 관찰되었는데, 이와 같은 현상은 앞의 XRD 분석결과에 나타난 바와 같이 미반응의 크롬과 티타늄이 남아있는것으로 보아 반응이 순간적으로 일어나서 소결이 충분히 진행되지 못하였던 것으로 생각된다.

또한 이들 시편들의 치밀성을 확인하기 위하여 겉보기 기공율과 상대밀도를 측정하여 Fig. 13에 나타내었는데 크롬의 첨가량이 증가할수록 기공율은 감소하고 상대밀도는 증가하다가 크롬이 30 wt% 첨가된 시편의 값이 각각 최소값(0.5%)과 최대값(98.8%)을 나타내었다. 그러나 크롬을 40 wt% 첨가한 시편의 경우에는 오히려 기공율과

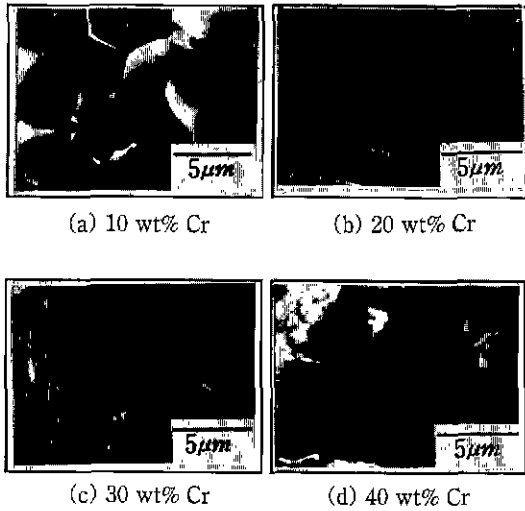


Fig. 11. SEM micrographs of the fractured surface of sintered TiC-Cr₃C₂ bodies with increasing the amount of Cr.

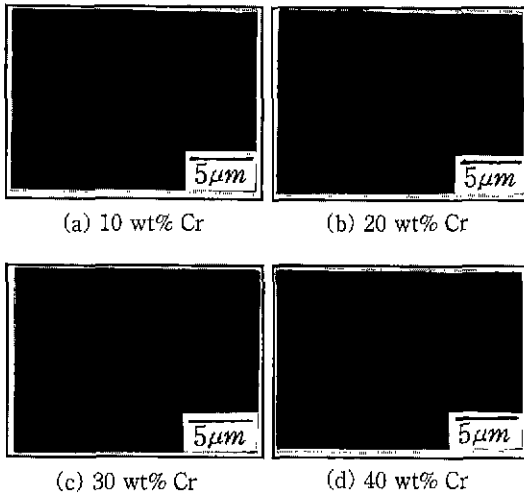


Fig. 12. Optical micrographs of the polished surface of sintered TiC-Cr₃C₂ bodies with increasing the amount of Cr.

상대밀도 값이 급격히 변화하는 것을 나타내었는데 이것은 미반응의 금속상 크롬과 티타늄이 남아 있는 것으로도 예측할 수 있었던 결과이었다. 경도와 파괴인성을 측정하여 Fig. 14에 나타내었다. 이 그림에서 보는 바와 같이 경도 값은 크롬의 첨가량이 증가할수록 직선적으로 증가하다가 크롬이 30 wt%첨가되었을 때 가장 높은 18.2 GPa를 나타내었고 파괴인성 역시 크롬이 30 wt%첨가되었을 때 가장 높은 4.46 MPa·m^{1/2}를 나타내었다.

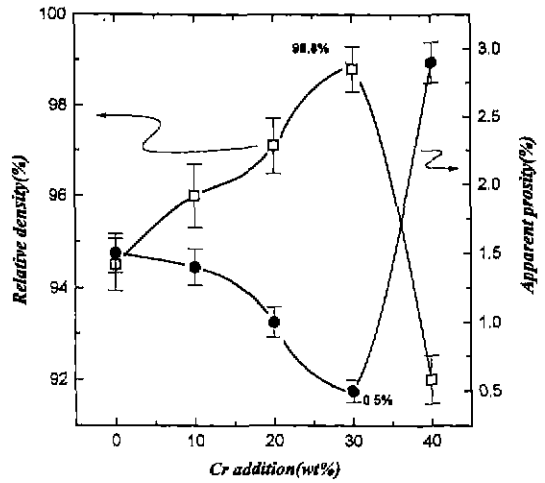


Fig. 13. Changes in relative density and apparent porosity of TiC-Cr₃C₂ bodies produced by the HPCS process with increasing addition of Cr.

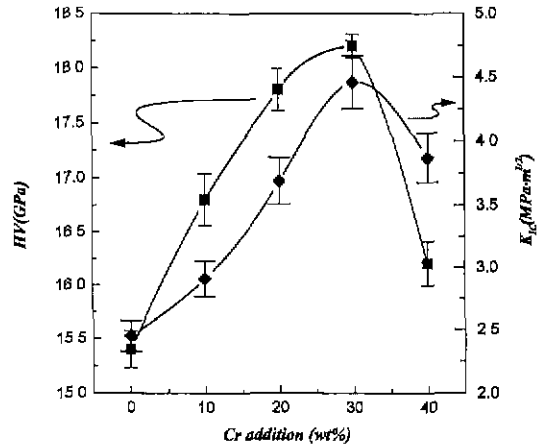


Fig. 14. Changes in hardness and fracture toughness of sintered TiC-Cr₃C₂ bodies produced by the HPCS process with increasing addition of Cr.

4. 결 론

본 연구에서는 짧은 반응시간, 생성물의 고순도, 에너지 절감 등의 장점을 가지는 가압연소소결(HPCS)법을 이용하여 TiC소결체와 TiC-Cr₃C₂소결복합체를 제조하였다. 출발물질로는 탄소원을 카본블랙, 티타늄입자는 635 mesh이하의 크기로 하였으며, 티타늄과 카본블랙을 1:1의 몰비로 혼합하여 TiC소결체를 제조하였으며, 더 나아가 크롬을 40 wt%까지 첨가해가면서 TiC-Cr₃C₂소결복합체를 제조하였다. 이렇게 제조된 소결체의 미세구조를 관찰하고, 여러 물성들을 조사한 결과 다음과 같은

결론을 얻었다.

1. TiC소결체의 제조

탄소원으로 사용한 카본블랙이 흑연, 활성탄, tar-pitch보다 훨씬 효과적이었으며, 원료 Ti분말의 입자크기는 작을수록 효과적이었다.

이 시편의 기공율은 1.5%, 경도는 15.4 GPa이고 파괴인성은 $2.45 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 이었다.

2. TiC-Cr₇C₃소결체의 제조

Cr의 첨가량을 증가할수록 TiC의 격자상수는 감소하였고 Cr을 30 wt% 첨가하여 만든 시편이 물성이 가장 좋았다. 즉, 이들 시편의 기공율은 0.5%, 상대밀도는 98.8%, 경도는 18.2 GPa이고 파괴인성은 $4.46 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 으로, TiC 소결체에 비해 우수한 소결 성과 물성을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 1996년 한국과학재단 핵심전문연구(과제번호: 961-0805-036-2) 연구지원비에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. Paul Schwarzkopf, "Refractory Hard Metals," pp.67-124, Macmillan Company, New York, 1953.
2. Takeji Hachisuka, "TiC-Cr₇C₃系 複合セラミックスの焼結機構," 粉體および粉末冶金, **27**(6), 35-42 (1990).
3. Hisashi Hiraishi and Toshiro Kobayashi, "クロム炭化物系セラミックスのHIP焼結性," 粉體および粉末冶金, **38**(2), 27-36 (1991).
4. 여현철, "비기체 연소 합성(SHS)," pp.119-188, 민음사, 1991.
5. 김지현, 최상욱, 조원승, 조동수, 오장환, "가압연소소결(HPCS)법에 의한 탄화티타늄(TiC) 소결체의 제조," 요업학회지, **34**(5), 473-482 (1997).
6. S. C. Deevi, "Structure of the Combustion Wave in the Combustion Synthesis of Titanium Carbides," *J. Mater. Sci.*, **26**, 2662-2670 (1991).
7. R. K. Viswanadham, "Science of Hard Materials," pp. 517-562. Plenum Press, New York, 1983
8. H. C. Yi and J. J. Moore, "Review; Self-Propagating High Temperature (Combustion) Synthesis (SHS) of Powder-Compacted Materials," *J. Mater. Sci.*, **25**, 1159-1168 (1990).
9. Gail Schulz and Philomena Ryan-Bugler, "Thermochemical Data of Pure Substances," pp.423-1528, Weinheim, New York, 1993.
10. J. B. Holt and Z. A. Munir "Combustion Synthesis of Titanium Carbide: Theory and Experiment," *J. Mater. Sci.*, **21**, 251-259 (1986).
11. Charles Kittel, "Introduction to Solid State Physics," pp.78-79, Wiley, New York, 1996.