

## SHS법에 의한 Ti-B-C계 Ceramics의 합성 및 소결특성

이형복 · 신동진 · 여철현\*

명지대학교 무기재료공학과

\*연세대학교 화학과

(1992년 12월 12일 접수)

### Synthesis and Characterization of Ti-B-C System Ceramics Prepared by Self-propagating High-Temperature Synthesis Method

Hyung-Bock Lee, Dong-Jin Shin and Chul-Hyun Yo\*

Dept. of Inorganic Materials Engineering, Myong Ji University

\*Dept. of Chemistry, Yonsei University

(Received December 12, 1991)

#### 요 약

SHS법에 의하여 Ti-B-C계 요업체의 조성을 변화시키면서 합성하여 그 분말 및 소결체의 특성을 연구하였다. Titanium에 대하여 boron의 함량이 감소할수록 TiC가 주 생성상이었고, 증가할수록 TiB<sub>2</sub>가 주 생성상이었다. Ti-B-C계 요업체 조성의 연소형태는 steady-state combustion이었으며, TiC 생성량에 비하여 TiB<sub>2</sub> 생성량이 증가할수록 연소파의 진행속도는 빨라졌다. 고온가압소결된 Ti-B-C계 요업체의 조성중 titanium : boron : carbon 조성비가 2 : 2 : 1일 때 가장 우수한 소결특성을 나타내었으며, 경도는 2412 kg/mm<sup>2</sup>, 꺾임강도는 677 MPa, 상대밀도 값은 98.3%이었다.

#### ABSTRACT

Ti-B-C system ceramics composition were prepared from the mixture of metal titanium, boron and graphite powder by the self-propagating high-temperature synthesis method. The major crystalline phase as a function of boron content was TiC for mixture decreasing boron and TiB<sub>2</sub> for these increasing boron. The combustion mode observed by a high-speed camera was steady-state. The combustion velocity increased with increasing the TiB<sub>2</sub> product about TiC product. Ti:B:C as 2:2:1 specimen showed, Vicker's hardness of 2412 kg/mm<sup>2</sup> for 0.5 kg load, three-point flexure strength of 677 MPa and relative density of 98.3%

#### 1. 서 론

최근 몇년간 고강도, 고경도, 고순도이며 화학적 안정성 등이 우수한 요업체 조성의 개발이 진행되어져 왔다<sup>1)</sup>. 현재 내화재료의 응용에 있어서 중요하게 요구되는 것은 단순하고 경제적인 제조공정을 통하여 고품질의 내화재료를 얻는 것과 고온, 고압의 조건하에서 선별된 재료를 얻을 수 있는 고도의 과학기술을 개발해야 한다는 것이다. 이것은 3가지 범주로 분류할 수 있다. 첫째는 생성물의 순도를 높이며 에너지를 적게 사용하고 단순하며 대량생산이 가능한 것 등의 뛰어난 이점을 포함한 내화재료의 새로운 합성방법의 실험, 둘째는 내화재료를 소

결하는데 고압기술을 응용하는 것, 셋째로는 새로운 합성과 동시에 소결하는 방법의 개발과 높은 압력에서의 연소반응의 역학적 연구와 공정의 응용연구 등이다<sup>2)</sup>. 연소합성으로 일컬어지는 자기전파고온합성(Self propagating High-temperature Synthesis) 방법은 대량의 고품질 내화재료와 다른 혼합물을 만드는 단순하고 효과적인 방법이다. 이 방법은 1970년대 초 소련의 Merzhanov 등에 의해 개발 연구되기 시작하였다. SHS의 반응은 출발 원소에 따라 3가지로 분류하여 1) solid-solid계, 2) solid-liquid계, 3) solid-gas계로 나눌 수 있다. 여기서 solid-solid 반응계의 기초 연구와 응용은 최근에 시작되었는데 자기유지 연소(Self-sustain Combustion)의

가능성은 기본적으로 생성열( $\Delta H$ )의 크기에 의존한다. 이 방법의 장점은 발열 반응계를 이용함으로써 낮은 에너지로 비교적 간단한 공정을 통해 높은 순도의 제품을 얻을 수 있으며, 반응 조건이 성립될 경우 원료 혼합물의 국소에서 확화에 의해 자기 증식적으로 합성이 진행된다는 것이다<sup>3,4)</sup>. 이러한 SHS법의 전형적인 특징은 1) 반응온도: 1500~4000°C, 2) 연소 zone의 전파속도: 0.1~20 cm/sec, 3) heating rate:  $10^3 \sim 10^6$ °C/sec이다. Ti-B-C계 세라믹스는 복합재료로 경량이며 고강도의 부품을 제조, 경량성 및 고경도, 고강도를 이용한 세라믹 경량 장갑재료 및 초고속도용 절삭공구로의 응용이 기대되고 있다. 이러한 응용이 가능하기 위해서는 치밀한 소결체의 제조가 필수적으로 선행되어야 한다<sup>5,6)</sup>. SHS법은 연소 파가 빠르게 진행하면서 자발적으로 반응이 진행되며, 공정중의 매우 높은 발열반응으로 인하여 reaction zone의 cooling이 생산물의 격자 결합 농도를 크게 함으로서 소결성을 향상시킨다고 보고되고 있다<sup>7)</sup>. 지금까지 Ti-B-C계 요업체 합성은 Zdaniewski<sup>8)</sup>가 TiB<sub>2</sub>와 TiC를 혼합하여 hot-pressing으로 제조하였고, McCauley, Corbin 등이<sup>9)</sup> Ti와 B<sub>4</sub>C를 혼합하여 합성하였으며, C.H. Yo, Miyamoto 등은<sup>10)</sup> Ti와 B를 화학양론적으로 혼합하고 TiC 분말을 첨가하여 HPCS(High Pressure Self Combustion Synthesis)법에 의하여 Ti와 B의 합성시 발생하는 높은 발열반응을 이용하여 소결체를 제조하였으나, Ti-B-C계에서 titanium에 대하여 boron과 carbon의 몰비를 변화시키면서 합성하였거나 기계적 물성에 대한 연구는 거의 없는 실정이다. 본 연구에서는 SHS 합성법에 의하여 titanium에 대해 boron과 carbon의 몰비를 변화시키면서 Ti-B-C계 ceramics의 분말을 합성하고, 1850°C에서 90분간 30 MPa 압력으로 고온 가압소결하여 미세구조 및 기계적 특성 등을 관찰하여 titanium에 대해 boron과 carbon 함량변화에 따라 나타나는 상과 이것이 물성에 미치는 영향을 연구하였으며 고속카메라 및 영상기를 이용하여 연소중 연소파의 형태와 연소속도를 밝히고자 한다.

## 2. 실험

### 2.1. 분말 합성 및 시편제조

출발물질로 Osaka Titanium Co. 제품의 금속 titanium 분말(순도=99.0%)과 Aldrich Chemical Co. 제품인 boron 분말(순도=95.0%), 그리고 Junsei Chemical Co. 제품인 graphite 분말(순도=95.5%)을 사용하였다. 평균 입경은 각각 21.2, 19.6, 그리고 16.9  $\mu\text{m}$ 이었다. 본 연구

Table 1. Composition of Starting Materials Powder (mole ratio)

Materials Composition	Titanium	Boron	Carbon
	W	2	1
X	1		2
Y	2		1
Z	2		2

(W: 2Ti+B+C, X: 2Ti+B+2C, Y: 2Ti+2B+C, and Z: 2Ti+2B+2C)

에서는 이미 발표한 논문 중에서 기계적 특성이 우수한 TiB, TiB<sub>2</sub>에 TiC와의 관계를 알아보기 위하여 titanium을 2 mole로 고정하고 boron과 graphite의 mole을 각각 1과 2 mole로 변화시키면서 Table 1에서 나타낸 바와 같이 W, X, Y 그리고 Z 조성으로 칭량하였다. Fig. 1은 실험 공정도로서 칭량된 분말을 알루미늄나 유발에서 acetone를 넣어 2시간 이상 충분히 습식혼합하였다. 혼합된 시료를 120°C의 건조기에서 24시간 동안 완전 건조시켜 50 kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 직경 10 mm, 높이 20~30 mm의 pellet형 mold로 시편을 성형하였다. 성형된 시편을 흑연 도가니에 넣어 carbon sleeve를 통해 15,000 volt의 전압으로 전기 방전시켜 줌으로써 Fig. 2에서와 같이 시편의 한쪽 끝에서부터 반응이 시작된다. 일단 반응이 시작되면 빠르고 강열한 발열반응이 수초 이내에 외부의 에너지 공급없이 자기 증식적으로 유지되고 시편의 축을 따라 연소파가 일차원 파동운동으로 연소 영역이 넓어지면서 porous한 Ti-B-C계 요업체가 합성된다. 합성된 Ti-B-C계 요업체의 소결 특성을 연구하기 위해 WC ball mill에서 24시간 동안 충분히 분쇄한 후 270 mesh로 전통시켜 Ar분위기하에서 1850°C 온도에서 90분 동안 30 MPa의 압력으로 고온가압소결하였다.

### 2.2. 분석 및 측정방법

Ti-B-C계 요업체의 연소파의 형태 및 연소속도를 알아보기 위해 1초에 128장 찍히는 Cannon scopic 16MS 고속 카메라를 사용하였다. 연소파의 속도는 시편의 높이를 시간으로 나누어 구했으며, 연소파의 형태는 영상기를 이용하여 느린 속도(16 frame/sec)로 분석하였다. 합성 분말에 대해 결정상과 반응상을 확인하기 위하여 Philips사의 pw-1700 automatic powder diffractometer로 CuK $\alpha$  radiation을 이용하여 X-ray 회절분석을  $2\theta=20 \sim 80^\circ$ 까지 행하였으며, 주사전자현미경으로 미세구조를 관찰하였다. 소결체에 대하여 꺾임강도는 Instron(Inst-

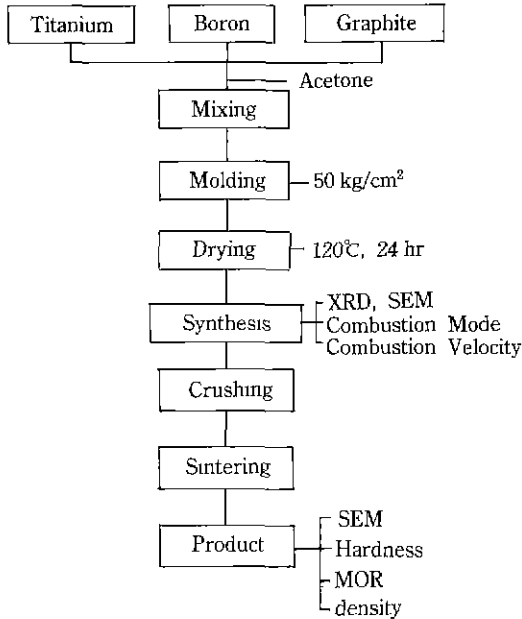


Fig. 1. Schematic diagram of Ti-B-C system experimental process.

ron Japan사의 Model 4240)을 사용하여 cross head speed 0.5 mm/min, span거리 25 mm의 조건으로 파괴 하중을 구한 뒤 3점 꺾임강도를 계산하였다. 또한 경도는 Vicker's microhardness 측정법(Buehler Co.)을 이용하여 하중 5 kg, Loading speed 100  $\mu$ m/s 그리고 Loading time 15 sec의 조건으로 마름모꼴의 압흔의 대각선 길이를 구한 뒤 경도를 계산하였다. 소결체의 밀도는 KSL 3114(내화벽돌의 기공율, 흡수율 및 비중측정방법)에 따라 소결시편을 100°C에서 3시간 끓인 후 부유무게( $W_{sub}$ )와 포수무게( $W_{sat}$ )를 재어 부피를 계산하고 시편의 건조무게( $W_d$ )로부터 구했다. 소결체의 상대밀도는 부피 비중을 이론밀도로 나누어 주었다. 여기서 이론밀도는  $TiB_2$ 상과  $TiC$ 상의 비를 X-선 회절분석하여 결정된 후 mixture rule에 따라 계산하였으며, 이때 각 상의 이론 밀도는  $TiB_2$ 는 4.52 g/cm<sup>3</sup>,  $TiC$ 는 4.91 g/cm<sup>3</sup>의 값을 취하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 반응속도와 연소파 형태

Fig. 3은 SHS법에 의하여 각 조성인 W, X, Y 그리고 Z의 반응시간에 따른 합성과정을 고속 카메라로 찍은 사진들이다. 그림에서 보는 바와 같이 폭발적으로 진행되며 연소속도도 매우 빠른 것을 알 수 있다. 또한 합성

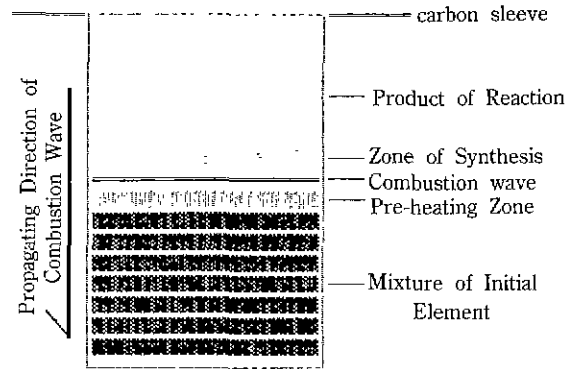
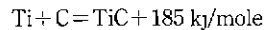
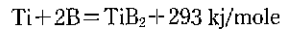


Fig. 2. Schematic diagram of the S.H.S process.

생성물들은 pellet이 팽창되어 sponge와 같은 기공성이다. 이것은 Holt와 Munir가 보고한 바와 같이  $H_2$  gas와  $CO_2$  gas 등의 방출로 인해 생성되는 것으로 생각된다<sup>23)</sup>.

Ti-B계와 Ti-C계 반응 생성열은 다음과 같다.



연소속도는 버니어 캘리퍼스로 그 길이가 정확히 측정된 시편을 점화가 된 순간부터 반응이 완결될 시간까지 소모된 film의 길이로 계산하는데 film은 초당 128 frame이 소모되므로 film frame은 1/128초이다. Ti-B-C계 요업체의 경우 연소파의 반응속도는 Table 2에서 보는 바와 같이 boron의 함량이 증가할수록 반응속도가 빨라지는 것을 알 수 있는데, 이것은 titanium과 boron의 반응속도가 titanium과 carbon의 반응속도보다 더 빠르다는 것을 알 수 있다. 또한 연소파의 연소형태는 영사기를 이용하여 느린 속도로 관찰하였을 때 연소파가 일정한 속도로 점화위치에서 일차원 파동운동으로 전파되어 가는 것을 관찰할 수 있었으며 연소파의 속도가 모두 1~15 mm/sec 범위의 전파속도를 가지고 있으므로 정류상태 연소로 반응이 완전히 일어났음을 알 수 있다.

#### 3.2. 합성분말

Fig. 4는 SHS법으로 합성된 Ti-B-C계 요업체의 각 조성비에 따른 합성분말에 대한 X-ray 회절분석결과를 나타낸 것이다. 전체적으로 보면  $TiB_2$ 와  $TiC$ 가 주 생성상으로 나타났으며, 조성비 W, X에서 보는 바와 같이 titanium에 대해 boron의 함량이 적을 때는  $TiC$ 가 주 생성상이며, 조성비 Y, Z에서 보는 바와 같이 titanium에 대해 boron의 함량이 많을수록  $TiB_2$ 가 주 생성상임을 알 수 있다. 화학양론적으로 보면  $2Ti + 2B + C = TiB_2 +$

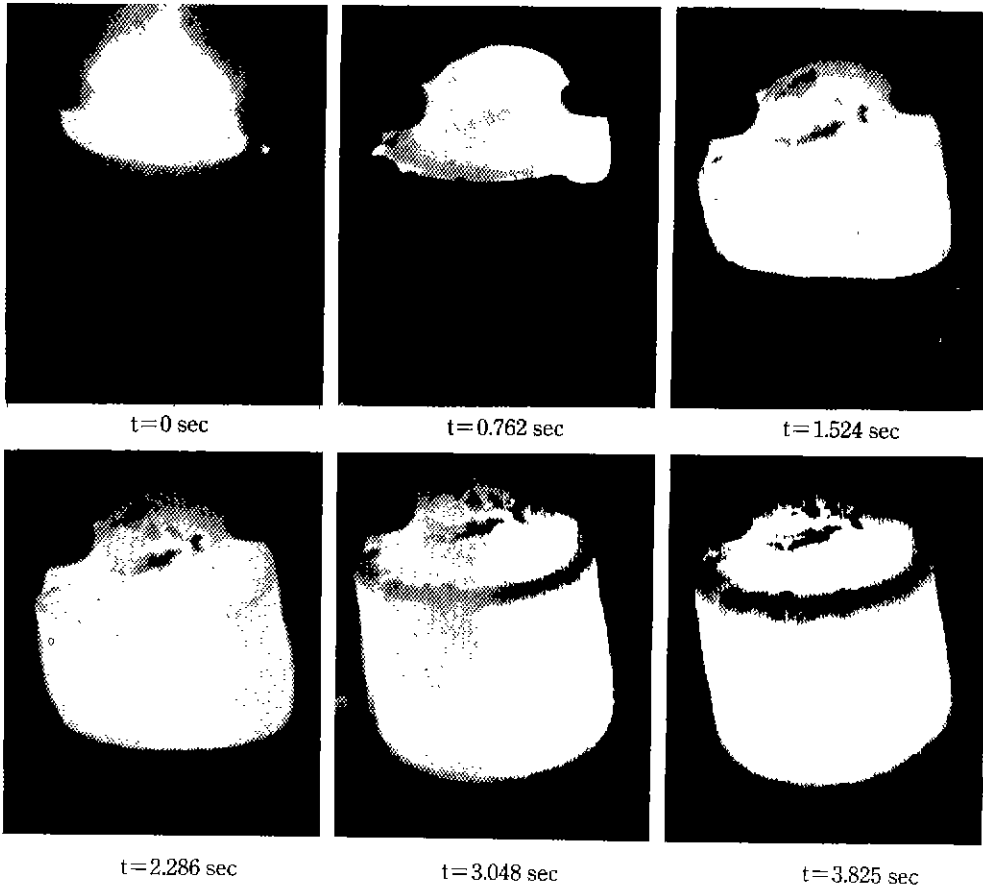


Fig. 3-1. Self-propagating high temperature synthesis of W; 2Ti+B+C as a function of reaction time.

TiC가 생성되어야 하는데, W, X의 경우  $TiB_2$  반응 후 여분의 titanium은 고용범위가 넓은 TiC 고용체에 고용되어 TiC량이 증가되며, Y, Z의 경우 반응 후 남은 carbon 역시 TiC 고용체에 고용되거나 CO,  $CO_2$  gas로 방출되는 것으로 생각되는데 이 X-ray 회절분석 결과는 Walker와 Saha<sup>13)</sup>의 결과와 잘 일치함을 알 수 있다<sup>14-16)</sup>

Fig. 5는 SHS법으로 합성된 Ti-B-C계 요업체 분말의 주사전자현미경 사진이다. 입자는 조성비가 Y인 2:2:1인 경우 가장 미세하며, 이때 평균입경은  $3\mu m$  이내임을 알 수 있다. 일반적으로  $TiB_2$  생성이 많은 조성일수록 입자가 미세함을 알 수 있는데, 이것은  $TiB_2$ 의 격자상수가 TiC보다 훨씬 작기 때문이라고 생각된다

### 3.3. 소결 특성

Ti-B-C계 요업체의 소결거동에 대해서는 거의 보고된 바가 없으며, 소결성이 난 소결성이라고만 알려져 있다. Ti-B계 세라믹스는 강한 공유결합 물질이며 용점이  $2980$

$^{\circ}C$ 로 매우 높고 자체 확산계수가 낮아서, 보통 상압소결의 경우엔  $2000^{\circ}C$  이상, 고온가압소결의 경우에도  $1800^{\circ}C$  이상의 높은 소결온도가 요구되는 물질로 알려져 있으며,  $TiB_2$  분말은 활성이 강하여 대기중의 산소와 쉽게 반응하여  $B_2O_3$ 와  $TiO_2$ 상으로 이루어지는 표면층을 형성하게 된다. 이러한 분말을 진공에서 소결할 경우,  $B_2O_3$ 는  $1400^{\circ}C$  이하에서 대부분 증발하여 제거되지만  $TiO_2$ 상은  $1800^{\circ}C$  이상의 온도까지 존재하게 되며 그 이상의 소결온도에선 이 상이 액상으로 되어 표면에 액상층을 형성시킴으로써 해서 표면확산(surface diffusion)을 촉진시켜 치밀화를 방해한다고 생각되나 탄소를 첨가해 주면 산소와 탄소가 결합하여 CO나  $CO_2$  상태로 제거되고 따라서 입자표면의  $TiO_2$  액상층을 배제할 것이므로 표면확산에 의한 과도한 입성장을 억제하여 치밀화에 기여한다고 보고된 바 있다<sup>17)</sup>. Ti-B-C계는 HPCS의 새로운 공정으로 외부의 소결도움없이 제조하여 TiC 입자들이  $TiB_2$  matrix에 잘 분포되어 밀도, 경도 그리고 강

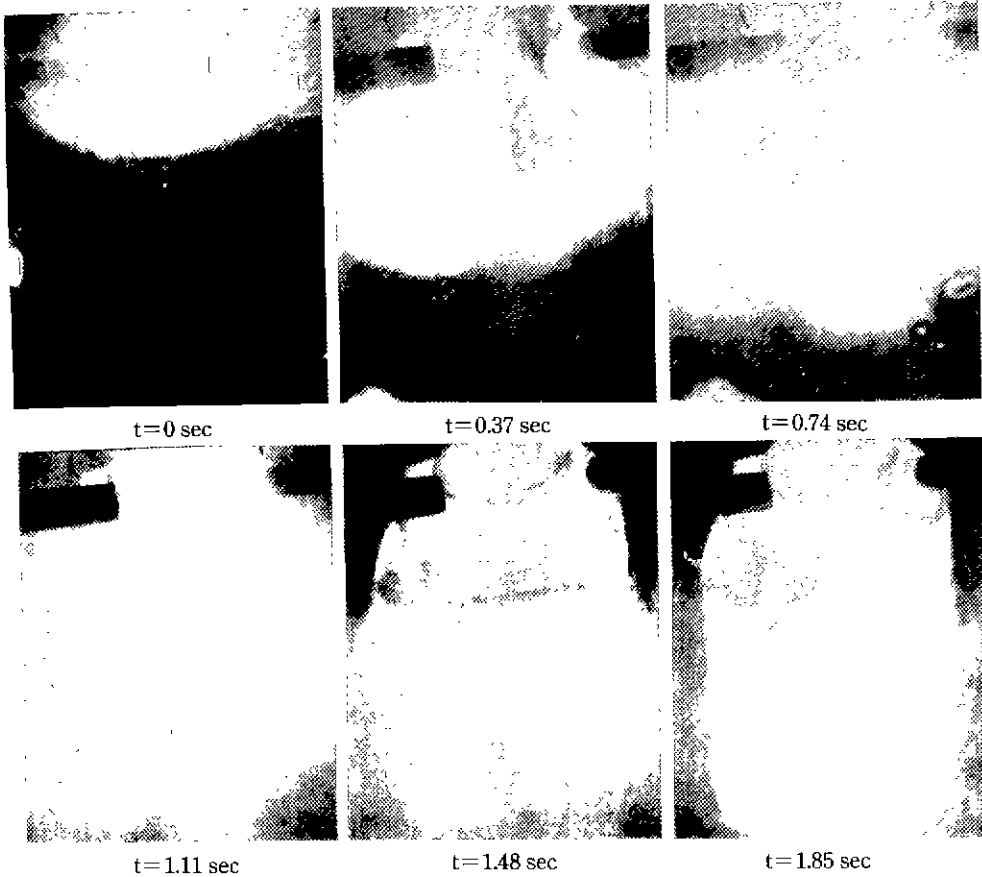


Fig. 3-2. Self-propagating high temperature synthesis of X: 2Ti+B+2C as a function of reaction time.

Table 2. Combustion Velocity and Mode of Ti-B-C System

Composition*	W	X	Y	Z
합성전 높이(mm)	20.5	22.8	27.6	25.6
합성시간 (sec.)	3.82	2.86	1.85	2.04
연소속도 (mm/s)	5.36	7.97	14.92	12.55
연소 형태	Steady-state Combustion			

\*W: 2Ti+B+C, X: 2Ti+B+2C, Y: 2Ti+2B+C, and Z: 2Ti+2B+2C (mole ratio)

도값이 TiB<sub>2</sub> compact보다 더 좋은 결과를 얻었다고 보고되었다<sup>(4)</sup>. Fig. 6은 1850°C에서 90분 동안 고온가압소결된 시편의 3점 꺾임강도를 나타낸 것이다. Fig. 4 X-ray 회절분석 결과에서 나타낸 것과 같이 TiB<sub>2</sub> 생성이 많은 조성비 Y인 경우 즉 Ti : B : C mole비가 2 : 2 : 1인 경우 677 MPa의 좋은 값을 나타내고 있는데 이것은 이미 보고된 Ti-C계(max.)와 Ti-B계(max.) 강도값과 비교할 때

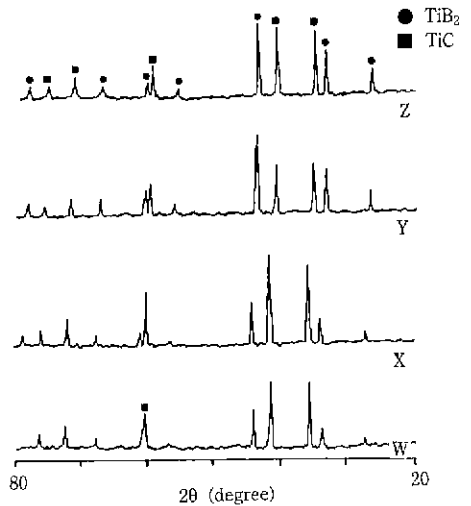


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of synthesized Ti-B-C system powder by SHS process (S: Ti+B+C, T: Ti+B+2C, U: Ti+2B+C, and V: Ti+2B+2C).

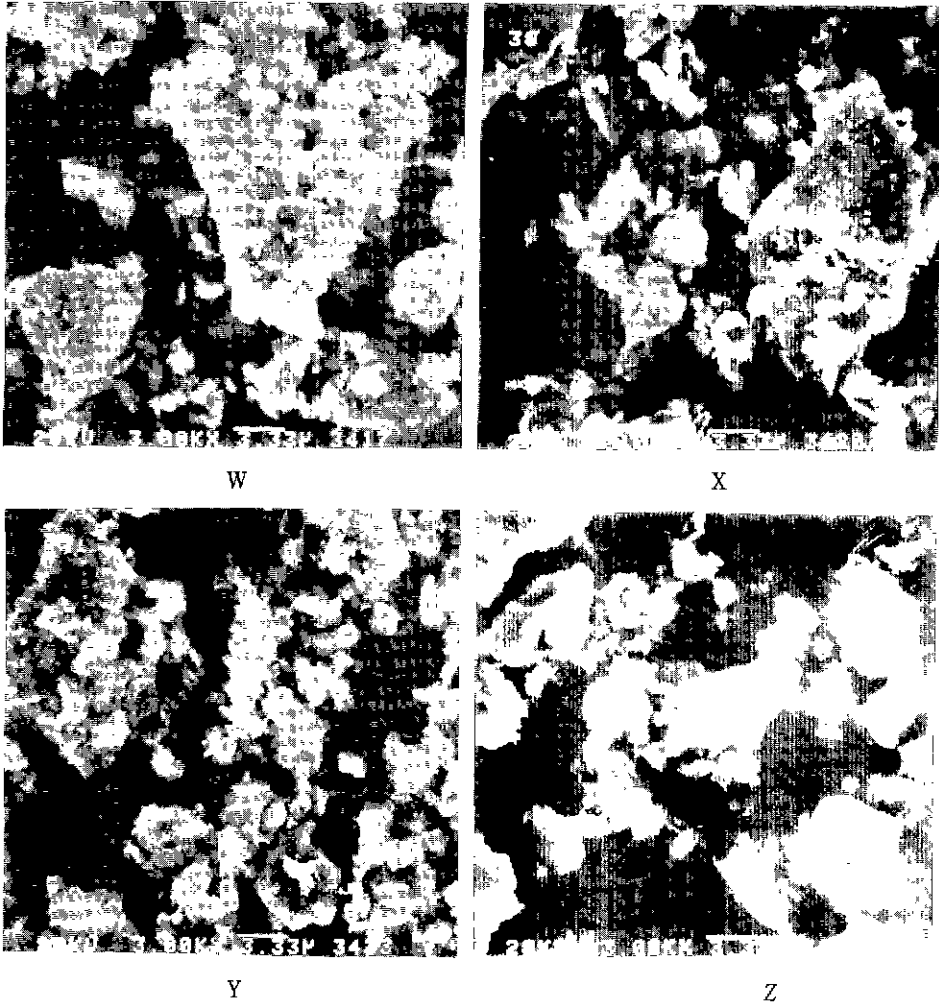


Fig. 5. SEM photomicrographs of synthesized Ti-B-C system powders (W:  $2\text{Ti}+\text{B}+\text{C}$ , X:  $2\text{Ti}+\text{B}+2\text{C}$ , Y:  $2\text{Ti}+2\text{B}+\text{C}$ , and Z:  $2\text{Ti}+2\text{B}+2\text{C}$ ).

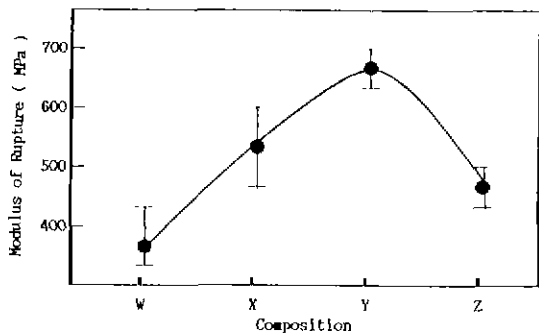


Fig. 6. MOR of sintered Ti-B-C system as a function of mole ratio (W:  $2\text{Ti}+\text{B}+\text{C}$ , X:  $2\text{Ti}+\text{B}+2\text{C}$ , Y:  $2\text{Ti}+2\text{B}+\text{C}$ , and Z:  $2\text{Ti}+2\text{B}+2\text{C}$ ).

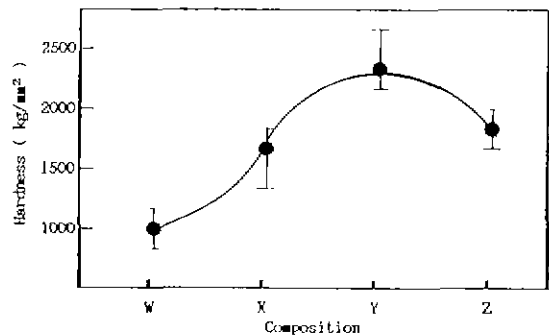


Fig. 7. Hardness of sintered Ti-B-C system as a function of mole ratio (W:  $2\text{Ti}+\text{B}+\text{C}$ , X:  $2\text{Ti}+\text{B}+2\text{C}$ , Y:  $2\text{Ti}+2\text{B}+\text{C}$ , and Z:  $2\text{Ti}+2\text{B}+2\text{C}$ ).

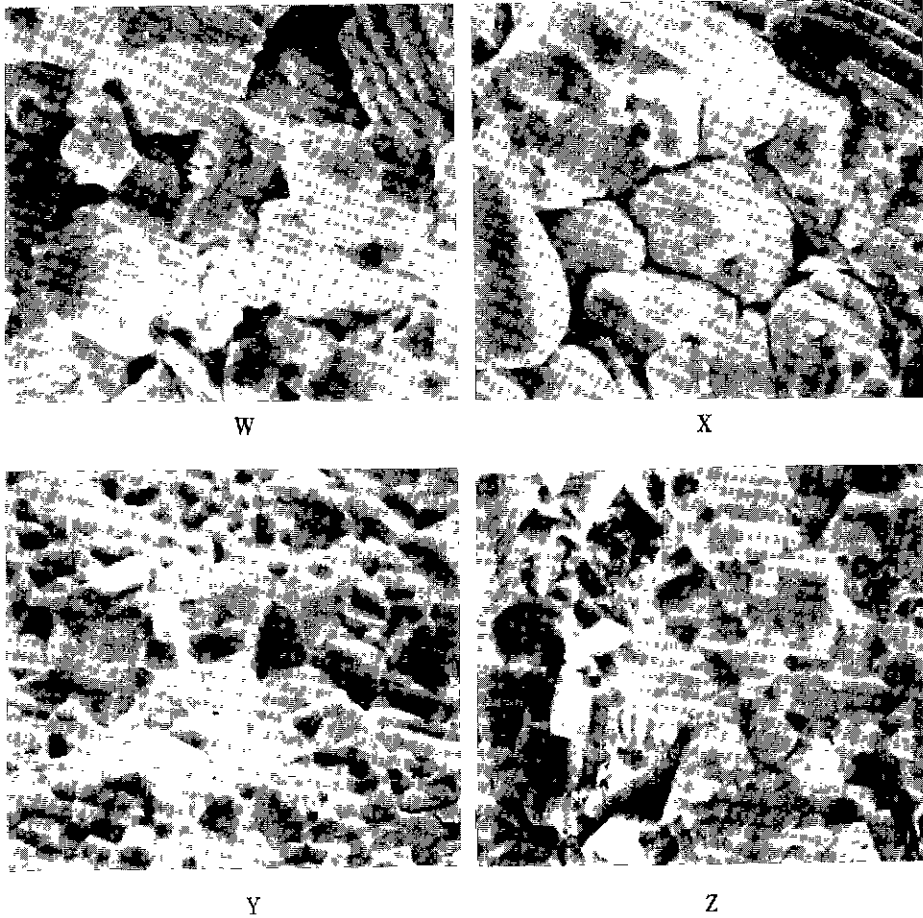


Fig. 8. SEM photomicrographs of fracture surface of sintered Ti-B-C system (W:  $2\text{Ti}+\text{B}+\text{C}$ , X:  $2\text{Ti}+\text{B}+2\text{C}$ , Y:  $2\text{Ti}+2\text{B}+\text{C}$ , and Z:  $2\text{Ti}+2\text{B}+2\text{C}$ ).  $\longleftarrow$  3.3  $\mu\text{m}$

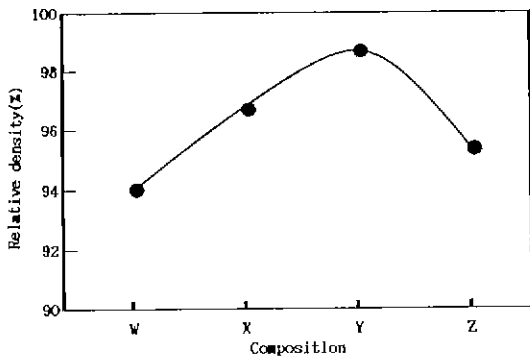


Fig. 9. Relative density of sintered Ti-B-C system as a function of mole ratio (W:  $2\text{Ti}+\text{B}+\text{C}$ , X:  $2\text{Ti}+\text{B}+2\text{C}$ , Y:  $2\text{Ti}+2\text{B}+\text{C}$ , and Z:  $2\text{Ti}+2\text{B}+2\text{C}$ ).

매우 증가된 값을 보여주고 있다. 이것은  $\text{TiB}_2$ 와  $\text{TiC}$ 가 동시에 생성되기 때문에 반응열의 감소와  $\text{TiC}$  입자의 분산으로  $\text{TiB}_2$ 의 입성장이 억제되었기 때문이라고 생각된다.

Fig. 7은  $1850^\circ\text{C}$ 에서 고온가압소결된 시편의 경도값을 나타낸 것이다. Fig. 6의 MOR값과 같은 경향임을 알 수 있고 역시 조성비 Y인 즉  $\text{Ti}:\text{B}:\text{C}$ 가  $2:2:1$ 인 경우  $2412.1\text{ kg/mm}^2$ 으로 아주 우수한 값을 나타내고 있는데 이것은  $\text{TiB}_2$  matrix에  $\text{TiC}$  입자가 잘 분포되어 입자조직이 매우 치밀화되었기 때문이라고 생각된다. Fig. 8은  $1850^\circ\text{C}$ 에서 고온가압소결된 Ti-B-C계 ceramics의 시편의 파단면에 대한 주사전자현미경 사진이다. 앞선 Fig. 6, 7과 잘 일치함을 알 수가 있고 전체적으로 보면  $\text{TiB}_2$  생성이 많을수록 생성결정이 미세하고 기공이 적으며

입성장이 억제되어 치밀화가 아주 잘 됨을 알 수 있고 조성비 Y인 즉 Ti : B : C가 2 : 2 : 1인 경우 가장 조직이 치밀화되고, 입성장이 억제되고 입자결합이 잘 되었음을 알 수 있다. 이때 입자의 평균크기는 3 $\mu$ m 이내이다. 조성비 W인 즉 Ti : B : C가 2 : 1 : 1인 경우 평균입경이 입성장으로 인해 10 $\mu$ m 이상임을 알 수 있다. 앞서 언급된 바와 같이 TiB<sub>2</sub> matrix에 TiC particles이 잘 분포되어 입성장을 억제하고 grain 결합을 강화하는데 조성비 Y인 경우가 가장 좋은 기계적 특성을 나타냄을 알 수 있으며 그 이외 조성은 입성장 또는 기공의 존재 등으로 저조합을 알 수 있다.

Fig. 9는 1850°C에서 고온가압소결된 Ti-B-C계 ceramics의 이온밀도에 대한 소결체의 상대밀도를 나타낸 것이다. 역시 앞선 경도값과 MOR값 그리고 미세구조 사진과 경향이 잘 일치하며, 역시 TiB<sub>2</sub> matrix에 TiC 입자가 잘 분포하여 입자가 미세하고 입자조직이 치밀한 조성비 Y인 즉 Ti : B : C가 2 : 2 : 1인 경우 98.3%의 상대밀도를 가지는 아주 치밀한 소결체를 얻을 수 있었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 고상 합성법인 SHS법을 이용하여 Ti-B-C계 요업체 조성을 합성하고, 1850°C에서 90분간 고온가압소결하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. X-ray 회절분석 결과 Ti-B-C계 요업체 조성에서 titanium에 대해 boron의 함량이 적을수록 TiC가 주 생성상이었고, 많을수록 TiB<sub>2</sub>가 주 생성상이었다.

2. Ti-B-C계 요업체 조성의 연소형태는 steady-state combustion이었으며, 연소과의 속도는 각각의 조성비 Ti : B : C가 2 : 1 : 1, 2 : 1 : 2, 그리고 2 : 2 : 2로 변함에 따라 5.36, 7.97, 14.92 그리고 12.55 mm/sec이었다.

3. Ti : B : C의 mole ratio가 2 : 2 : 1일 때 가장 우수한 기계적 특성을 나타내었는데, 이때 꺾임강도와 경도 그리고 상대밀도 값은 각각 677 MPa, 2412 kg/mm<sup>2</sup> 그리고 98.3%의 치밀한 소결체를 얻을 수 있었다.

#### 감사의 글

본 연구는 90년도 한국과학재단 연구비 지원에 의해 이루어진 것으로 이에 감사드립니다.

#### REFERENCES

1. J.F. Crider, "Self-Propagating High Temperature Synthesis-A Soviet Method For Producing Ceramic Materials," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 3(9-10), 519-528 (1982).

2. O. Yamada, "Studies on Combustion Synthesis and High Pressure Sintering for Non-oxide Ceramics," Doctoral Thesis Osaka Univ., (1989).

3. W.L. Frankhouser, K.W. Brendly, M.C. Kieszek, and S.T. Sullivan, "Gasless Combustion Synthesis of Refractory Compounds," Noyes Publications, (1982).

4. A.G. Merzhanov, I.P. Borvinskaya, "Self-Propagating High Temperature Synthesis of Refractory Inorganic Compounds," *Acad. Sci. USSR Chem. Phys.* 204, 366-369 (1972).

5. J. Kiser, "Soviet SHS Technology: A Potential U.S. Advantage in Ceramic," *J. Am. Ceram. Bull.* 68(6), 1165-1167 (1989).

6. E.S. Kang, D.I. Chung, Y.K. Paek, "The Effects of Sintering Aids on the Sintering Behavior of TiB<sub>2</sub>-Based Ceramics," Ceramic Armor Material Conference, 25-44 (1990).

7. M. Ouabdesselam and Z.A. Munir, "The Sintering of Combustion Synthesized Titanium Diboride," *J. Mater.*, 22, 1799-1807 (1987).

8. Wieslaw A. Zdaniewski, "Degradation of Hot-Pressed TiB<sub>2</sub>-TiC Composite in Liquid Aluminium," *Am. Ceram. Soc. Bull.* 65(10), 1408-1414 (1986).

9. J.W. McCauley, N.D. Corbin, J. Resetar, and P. Wong, "Simultaneous Preparation and Self-Sintering of Materials in the System Ti-B-C," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 3, 538-554 (1987).

10. Chul Hyun Yo, Yoshinari Miyamoto, Yoshishige Takano, Osamu Yamada and Mitsue Koizumi, "Fabrication of TiB<sub>2</sub>-TiC Ceramics Composites by High-pressure Combustion Sintering," *Adv. Mats. Vol. 5*, 119-124 (1989).

11. Z.A. Munir, "Synthesis of High Temperature Materials by Self-Propagating Combustion Methods," *Ceram. Bull.*, 67(2) (1988).

12. J.B. Holt, Z.A. Munir, "Combustion Synthesis of Titanium Carbide; Theory and Experiment," *J. Mater. Sci.*, 21, 251-259 (1986).

13. J.K. Walker and Chandon K. Saha, "Formation of a Surface Carbide Layer During Sintering of Titanium Diboride," *J. Am. Ceram. Soc.*, 71(4), C-207-209 (1988).

14. H.R. Baumgartner, R.A. Steiger, "Sintering and Properties of Titanium Diboride Made from Powder Synthesized in a Plasma-Arc Heater," *J. Am. Ceram. Soc.*, 67(3), 207-212 (1984).

15. P.D. Zavitsanos, J.R. Morris, Jr., "Synthesis of Titanium Diboride by Self-Propagating Reaction," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 4(7-8), 624-633 (1983).

16. Y. Miyamoto, M. Koizumi and O. Yamada, "High-Pressure Self-Combustion Sintering for Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, 67(11), C224-C225 (1984).



17. S. Baik, P.F. Becher, "Effect of Oxygen Contamination on Densification of  $TiB_2$ ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**(8), 527-530 (1987).
18. A.P. Katz, H.A. Lipsitt, T. Mah and M.G. Mendiratta, "Mechanical Behaviour of Polycrystalline TiC," *J. Mater. Sci.*, **18**, 1983-1992 (1983).
19. Daniel J. Miller and Joseph A. Pask, "Liquid-phase sintering of TiC-Ni Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**(12), 841-846 (1983).
20. "DARPA/Army Symposium on Self-Propagating High Temperature Synthesis: U.S. Government Printing office, (1987).
21. Peggy Mochel, Craig Allison and Wendell S. Williams, "Study of Carbide Precipitates in Titanium Diboride by Electron Energy Loss Spectroscopy," *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**(4), 185-187 (1981).
22. S.F. Wayne and Sergei-Tomislav Buljan, "The Role of Thermal Shock on Tool life of Selected Ceramic Cutting Tool Materials," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(5), 754-760 (1989).
23. R.W. Rice and W.J. McDonough, "Intrinsic Volum Change of Self-Propagating Synthesis," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**(5), C122-C123 (1985).