

## TiB<sub>2</sub> 첨가에 의한 탄화붕소 소결체의 파괴인성 증진

이채현 · 박원규 · 김종희\*

배재대학교 무기재료공학과

\*한국과학기술원 재료공학과

(1996년 1월 22일 접수)

### Toughening of Boron Carbide Ceramics by Addition of TiB<sub>2</sub>

Chae Hyun Lee, Won-Kyu Park and Chong Hee Kim\*

Dept. of Inorg. Mater. Eng., Pai Chai Univ.

\*Dept. of Mater. Sci. and Eng., KAIST

(Received January 22, 1996)

#### 요 약

공유결합성이 매우 크고 파괴인성이 낮은 탄화붕소에 TiB<sub>2</sub>를 첨가하여 소결체의 파괴인성을 증진시키기 위한 연구를 행하였다. 탄화붕소에 TiB<sub>2</sub>를 최대 30 vol%까지 첨가하여 고온가압소결하고 파괴인성을 고찰한 결과 15 vol%까지 첨가한 경우에서 6.3 MPa m<sup>1/2</sup>까지 파괴인성이 증진되는 것을 확인하였고, 더 이상을 첨가하면 감소하는 것을 알 수 있었다. 파괴인성 증진기구는 미세구조관찰과 균일전파양상 등의 고찰을 통하여 균열 굴절 현상이 주된 증진기구를임을 확인하였다.

#### ABSTRACT

Toughening mechanism of boron carbide ceramics by the addition of titanium boride was investigated. Specimen was prepared by hot pressing of boron carbide with upto 30 vol% of titanium boride particulates. Toughness of boron carbide ceramics was increased from 4.7 MPa m<sup>1/2</sup> to 6.3 MPa m<sup>1/2</sup> with 15 vol% TiB<sub>2</sub> addition. But further increase of TiB<sub>2</sub> content results in slow decrease of toughness. From microstructure evaluation and crack propagation behavior, it is concluded that the major toughening mechanism is crack deflection phenomena

**Key words:** Boron carbide, TiB<sub>2</sub>, Hot pressing, Toughness, Crack deflection

#### 1. 서 론

탄화붕소는 공유결합성이 매우 강하여 소결이 어려운 재료이지만 한 편으로는 공유결합성 때문에 다이아몬드, 업링징 질화붕소(c-BN) 다음으로 높은 경도를 지니고 있고, 여러 가지 우수한 불성을 나타내는 재료이다. 이러한 정점을 이용하여 현재 분말이나 소결체의 형태로 연마재나 기타 고경도와 내마모성이 요구되는 sand blasting nozzle이나 drawing die 등으로 응용되고 있다<sup>1)</sup>. 또한 탄성 계수나 파괴장도 등 여타의 기계적 물성도 우수 하면서 특히 낮은 밀도(2.52 g/cm<sup>3</sup>)로 인하여 높은 비강도를 나타내는 장점이 있다<sup>2,3)</sup>.

그러나 탄화붕소는 소결이 매우 어려운 것으로 알려져 있으며, 탄화붕소의 연구에서는 보고된 연구 결과의 상당

부분이 탄화붕소의 소결성을 개선하고자 하는 데에 초점이 맞추어져 왔었고<sup>4)</sup>, 따라서 탄화붕소를 구조 재료로서 응용하고자 하는 경우에 구조재료로서 요구되는 물성은 상대적으로 덜 관심이 집중되어 있었다. 탄화붕소의 파괴인성은 4 MPa m<sup>1/2</sup> 내외로 상대적으로 낮은 것으로 알려지고 있지만<sup>5-7)</sup>, 이것은 탄화붕소의 소결은도가 극히 높고 기타 재료와 반응하여 붕화물을 만드는 반응이 활발히 일어나기 때문에 탄화붕소를 강인화 할 수 있는 안정한 재료가 많지 않기 때문인 것으로 알려지고 있다<sup>10,11)</sup>.

본 연구에서는 탄화붕소에 구형의 2차상을 첨가하고 파괴인성 증진 가능성에 대하여 고찰하고자 하였다. 이를 위하여 2차상으로는 탄화붕소에 대하여 안정하면서도 소결밀도 증진에 기여하는 것으로 알려지고 있는 TiB<sub>2</sub>를

선택하여 파괴인성의 변화와 파괴인성 증진기구에 대하여 고찰하였다.

## 2. 실험방법

본 연구에서 사용한 분말은 B<sub>4</sub>C, TiB<sub>2</sub>, Fe 등이다. B<sub>4</sub>C 분말(grade HS, 독일 H.C. Starck사)은 평균 입경이 0.8 μm이고 금속 불순물이 0.4% 이하 포함된 것이었다. TiB<sub>2</sub> 분말(grade-0, 일본신금속사)은 평균입경이 2.41 μm이었다. 이 분말은 별도의 분쇄공정을 거쳐 평균입경이 1.64 μm이고 금속 불순물이 0.1 wt% 이하인 것으로 만들어 사용하였다. Fe는 325 mesh 이하의 크기를 가지는 고순도 분말(미국 Teledyne사)을 사용하였다. 이상의 분말들을 조성에 맞추어 polypropylene 병에 넣고 centrifugal mill에서 acetone을 매질로 하여 30분간 습식 혼합한 후 상온에서 충분히 건조하고 80 mesh 체를 통과시켜 혼합분체를 얻었다.

얻어진 혼합 분체를 2.5 g씩 취하여 BN을 도포한 흑연 mold에 채워 넣고 흑연 foil을 이용하여 분말의 양단을 차단하였다. Hot pressing은 텅스텐이 발열체인 저항로(Model 60 series, 미국 Centorr사)를 사용하여 Ar 분위기 하에서 행하였다. 가압은 온도상승에 따라 점진적으로 압력을 높여 주었으며 열처리온도에 도달할 때에 최대 압력 35 MPa이 되도록 조절하였다.

얻어진 소결체의 밀도는 Archimedes 방법으로 측정하였다. 이 때 열처리 중에 형성될 수 있는 새로운 상은 고려하지 않고 각 시료의 이론 밀도를 혼합물에 의하여 이론 밀도를 얻었고 이와 비교하여 상대밀도를 계산하였다.

시편의 미세조직은 광학 현미경과 주사전자 현미경으로 관찰하였다. 시편 표면은 1 μm diamond paste까지 미세연마하여 광학현미경으로 관찰하였고 파단면은 주사전자현미경으로 관찰하였다. 결정립의 크기는 단선분석법(linear intercept method)으로 측정하였다<sup>12)</sup>.

파괴인성 및 미세경도는 Vickers indenter(Tukon microhardness tester, 미국 Wilson 사)를 사용하여 indentation 방법으로 행하였다. 먼저 미세연마된 시편의 표면에 200 g의 하중을 15초 동안 가하여 형성된 압흔의 크기로부터 다음 식을 이용하여 미세경도를 계산하였다.

$$H = 0.4636P/l^2 \quad (1)$$

여기서 H는 미세경도, P는 인가된 하중이고 l은 형성된 압흔의 대각선길이의 절반이다. 미세경도를 측정할 시편은 8 kg의 하중을 15초동안 가하여 발생한 균열의 길

이와 압흔의 크기를 측정하여 다음 식으로 탄화붕소 복합체의 파괴인성을 계산하였다<sup>13)</sup>.

$$K_{Ic}/Ha^{1/2} = 0.203(c/a)^{-3/2} \quad (2)$$

여기서 K<sub>Ic</sub>와 H는 각각 재료의 파괴인성과 경도이며 a와 c는 각각 압흔의 크기와 균열의 길이이다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 소결밀도 및 미세구조

본 연구에서는 B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub>-Fe계를 택하여 탄화붕소의 파괴인성 증진 가능성을 고찰하였다. 이 계는 상압소결로도 95% 이상의 상대밀도를 가지는 치밀한 소결체를 제조할 수 있는 것으로 보고된 바 있으며 불성 측정시에 조성에 따른 밀도의 변화를 최소화하여 줄이기 위하여 가압소결을 행하였다. 이 때 Fe의 첨가량은 실험을 거쳐 0.5 vol%로 결정하였다.

Fig. 1에 Ar 분위기에서 35 MPa의 압력으로 1시간 가압 소결한 경우의 조성 변화에 따른 소결밀도 변화를 나타내었다. 1800°C에서 가압소결한 경우에는 조성에 따라 다르지만 전체적으로 86% 내지 91% 범위의 상대밀도를 나타내었다. 그러나 1900°C에서 가압소결한 경우에는 전 조성에서 97% 이상의 소결밀도를 얻을 수 있었으며 15 vol%의 TiB<sub>2</sub>가 첨가된 경우에서 최대 소결밀도를 나타내었고 더 이상의 TiB<sub>2</sub>가 첨가되는 경우 약간 감소하는 경향을 나타내었으나 전체적으로는 밀도의 변화가 작음을 알 수 있었다. 따라서 기공이 전혀 없는 완전히 치밀한 소결체를 얻지는 못하였지만 1900°C에서

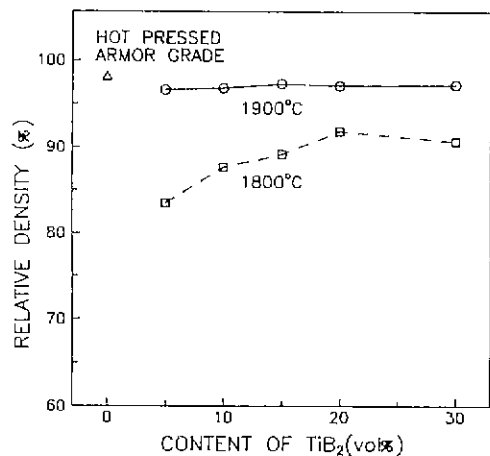


Fig. 1. Effect of TiB<sub>2</sub> content on the relative density after hot pressing.

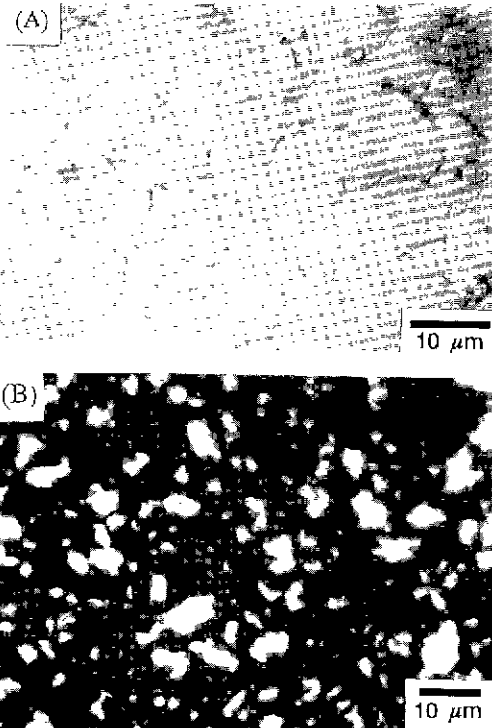


Fig. 2. Optical micrographs of  $B_4C$  ceramics containing 0 vol% (A) and 15 vol%  $TiB_2$  (B).

가압소결한 경우에는 기공율의 변화가 크지 않아 파괴인성에 미치는 기공의 영향을 최소화할 수 있을 것으로 판단되었다. 이 계에서  $TiB_2$ 를 첨가하지 않은 경우에는 상대밀도가 90% 내외로 낮게 나타났으며 이는 indentation 방법에서의 비교치로는 적당하지 않은 것으로 생각되었고 따라서  $TiB_2$  첨가 효과를 비교하기 위한 탄화붕소는 상용의 armor grade인 탄화붕소 소결체를 사용하였다. 밀도 측정 결과 이 탄화붕소 소결체는 98% 이상의 소결밀도를 나타내었고 X-선 회절 분석결과 탄화붕소 이외의 다른 상은 확인할 수 없었다.

이 시편과  $TiB_2$ 가 첨가된 시편의 표면 미세구조를 Fig. 2에 나타내었다. 조성에 따른 평균입경은 Table 1과 같다.  $TiB_2$ 가 첨가되지 않은 시편에서는 약  $6.2 \mu m$ 이었고  $TiB_2$ 가 첨가된 시편에서는 3.2 내지  $3.6 \mu m$ 로,  $TiB_2$ 가 첨가된 경우에서 입자 크기 변화는 크지 않았다.

### 3.2. 파괴 인성의 변화양상

탄화붕소의 파괴인성을 계산하는 Niihara 등의 식에는 재료의 경도 향이 포함되어 있으므로 파괴인성 측정에 앞서 먼저 200 g의 하중을 가하여 미세 경도를 측정하

Table 1. Average Grain Size of  $B_4C$  and  $TiB_2$

Content of $TiB_2$ (vol%)	Grain size ( $\mu m$ )	
	$B_4C$	$TiB_2$
0	6.2	—
5	3.6	4.8
15	3.4	5.2
30	3.2	6.1

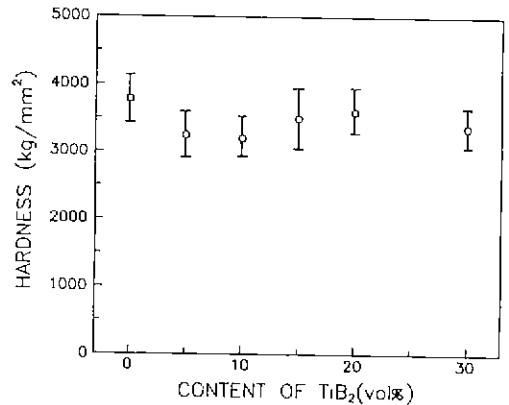


Fig. 3. Vickers microhardness of  $B_4C$ - $TiB_2$  ceramics as a function of  $TiB_2$  content.

었다. 그 결과는 Fig. 3에 도시하였다.  $TiB_2$ 가 첨가되지 않은 탄화붕소 시편은 약  $3700 \text{ kg/mm}^2$ 의 경도값을 나타내었고,  $TiB_2$ 를 첨가한 시편에서는  $3200 \sim 3600 \text{ kg/mm}^2$  범위의 경도값을 나타내었다. 이 경도값의 변화 양상은 소결 밀도의 변화 양상과 유사한 양상을 나타냄을 알 수 있었다. 그러나 전체적으로 조성에 따른 경도값의 변화는 크지 않았다. 측정된 보고값은  $100 \sim 200 \text{ g}$  범위의 하중을 가하여 측정된 다른 보고들<sup>8,13,14</sup>과 비교할 때 탄화붕소 소결체에서 얻을 수 있는 전형적인 경도값의 범위에 들어가는 것으로, 다른 보고와의 측정조건의 차이에서 오는 경도값의 차이는 크지 않음을 확인할 수 있었다. 따라서 Fig. 3의 미세경도 자료들을 식에 대입하여 파괴인성 계산에 이용하였다.

8 kg의 하중을 15초 동안 인가한 후 균열의 길이를 측정하여 계산한 파괴인성을 Fig. 4에 나타내었다.  $TiB_2$ 가 첨가되지 않은 경우의 파괴인성을  $4.7 \text{ MPa m}^{1/2}$ 로 동일한 시편의 측정치와 유사한 값으로 잘 일치함을 확인할 수 있었다<sup>15</sup>. 따라서 본 연구에서 측정된 파괴인성 값이 다른 보고들과 비교할 때 그 차이가 크지 않음을 확인하였다.  $TiB_2$ 가 첨가된 시편의 파괴인성은  $TiB_2$ 가 증가함에 따라 증가하여 15 vol%에서 최대값  $6.3 \text{ MPa m}^{1/2}$ 를 나타내었

고 더 이상의 TiB<sub>2</sub> 첨가시에는 오히려 감소하는 경향을 나타내었다. 30 vol% 첨가시에도 5.3 MPa m<sup>1/2</sup>의 파괴인성을 나타내어 TiB<sub>2</sub>가 첨가되지 않은 경우에 비하여 파괴인성의 증진 효과가 있음을 확인하였다.

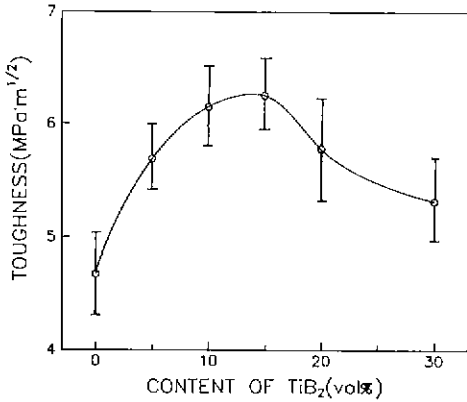


Fig. 4. Fracture toughness of B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub> ccramics as a function of TiB<sub>2</sub> content.

### 3.3. 파괴인성 증진 기구

파괴 인성 증진의 원인을 규명하기 위하여 균열 전파 양상을 고찰하였다. 2차상에 의한 강화 및 인화 기구는 여러가지가 있고 입자상(구형)의 2차상이 첨가되면 지지상과 2차상간의 열팽창계수, Poisson비, 탄성률등의 차이로 인해 계면에 존재하는 잔류 응력에서 기인하는 균열의 굴절 기구가 주된 기구로 알려져 있다. 먼저 균열의 전파 양상을 살펴 보기 위하여 indentation후에 광학현미경으로 표면에 나타난 균열의 진행을 관찰한 결과 Fig. 5와 같은 양상을 나타내었다. Fig. 5에서 보면 TiB<sub>2</sub>가 첨가되지 않은 시편에서는 균열이 굴곡이 없이 거의 직선적으로 전파됨을 알 수 있다. 공유 결합성이 강한 탄화붕소 소결체의 경우 주로 입내 파괴를 보이는 것으로 알려져 있으며 본 실험결과에서도 기존의 결과와 일치하는 균열 진행 양상을 보여주고 있다. 이러한 결과는 상용의 시편 뿐만 아니라 TiB<sub>2</sub>를 첨가하지 않은 별도의 시편에 대하여도 동일하게 나타남을 확인할 수 있었다. 반면에 탄화붕소에 TiB<sub>2</sub>가 첨가되면 그 계면에서 균열 굴절 현상이 나타남을 알 수 있다(화살표). 이와

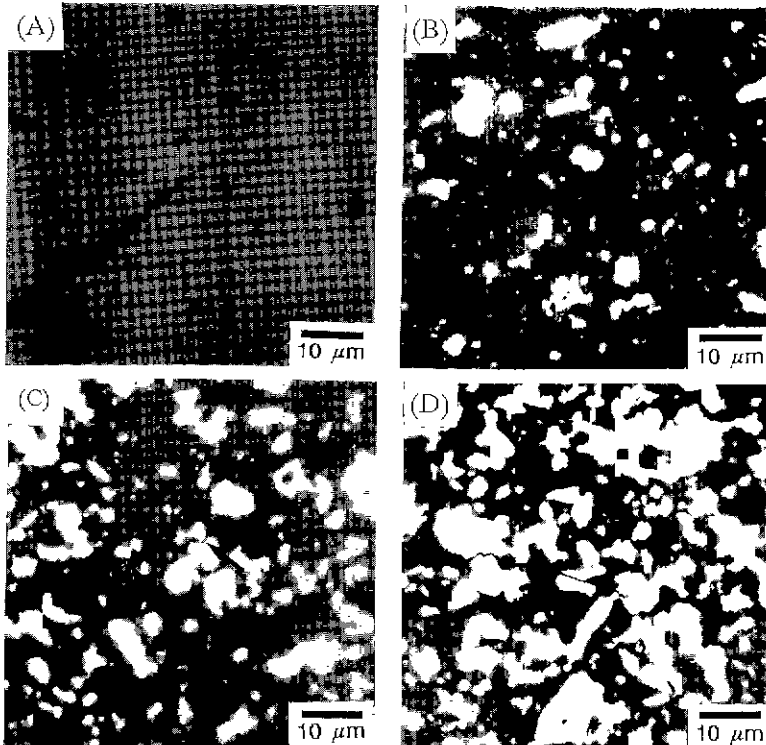


Fig. 5. Optical micrographs showing the profiles of indentation cracks of B<sub>4</sub>C ceramics containing 0 vol% (A), 5 vol% (B), 15 vol% (C), and 30 vol% TiB<sub>2</sub> (D).

같이 균열이 굴절하는 것은 주로 2차상과 기지 사이의 열팽창 계수, Poisson비, 탄성율 등의 차이에 기인하며 Selsing<sup>16)</sup>은 이와 같은 물성 차이에 의한 잔류응력을 수식화 하였다. 본 연구에서의 탄화붕소의 열팽창 계수는 약  $5.6 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$  내외로 비교적 일정한 값으로 보고

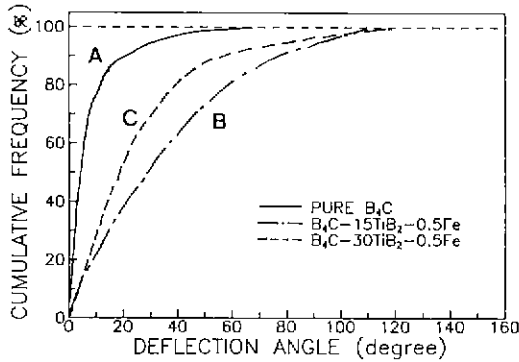


Fig. 6. Cumulative frequency distribution of deflection angle of  $B_4C$  ceramics containing 0 vol% (A), 15 vol% (B), and 30 vol%  $TiB_2$  (C).

되어 있고 Poisson비와 탄성율은 각각 0.17, 450 GPa이며,  $TiB_2$ 의 경우 열팽창계수는  $7.6 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$  내외로 보고되었고<sup>17)</sup>, Poisson비와 탄성율은 각각 0.1, 530 MPa로 알려져 있다. 이 값들을 Selsing의 식에 대입하여 잔류응력을 계산해 보면  $\sigma_r = 660 \text{ MPa}$ 의 값을 얻을 수 있다. 이러한 수준의 잔류응력하에서는 시편 내부에 미세균열이 형성될 가능성도 배제할 수 없지만, 미세구조 관찰 결과 미세균열은 확인할 수 없었다. 이는 실제 소결온도가  $1900^\circ\text{C}$  임을 감안하면 물질 이동이 용이한 고온에서의 응력완화가 일어날 수 있으므로 실제 잔류응력 값은 이보다는 작은 값이었고 또한 Table 1에서 볼 수 있는 것처럼 입자 크기가 크지 않기 때문이라고 생각된다. 그러나 이를 고려하더라도 냉각후에 상당한 잔류응력이 존재할 것으로 예상되며, 잔류응력의 형태로 보아 균열이 2차상을 돌아가는 균열 굴절 현상을 유발할 수 있음을 알 수 있다.

이와 같은 균열 굴절 현상이 파괴인성 변화와 직접적인 연관 관계가 있음을 확인하기 위하여 균열의 profile로부터 균열 굴절각을 측정하여 그 결과를 Fig. 6에 나타

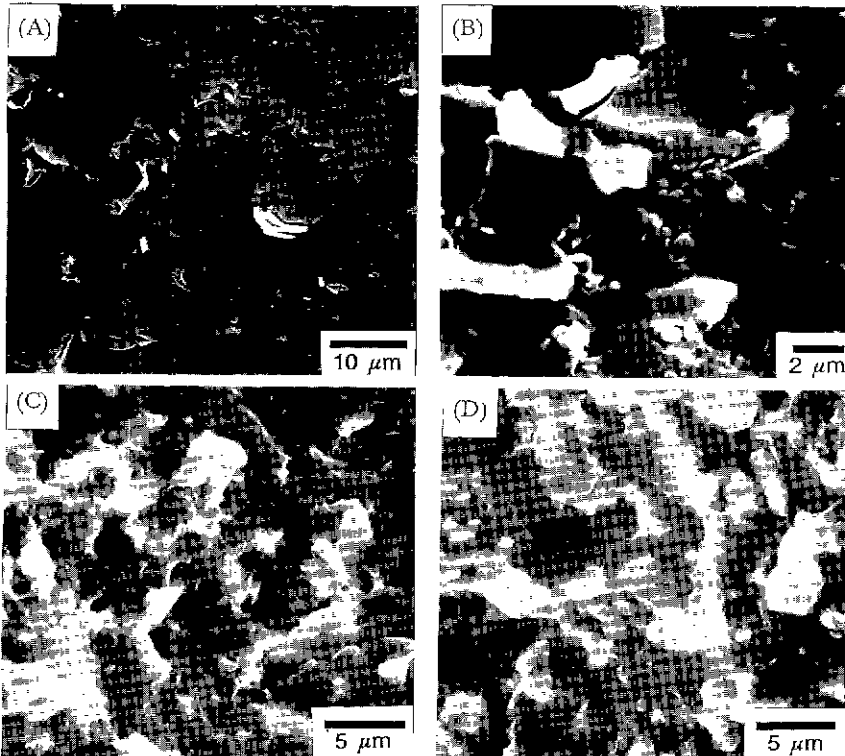


Fig. 7. Scanning electron fractographs of  $B_4C$  ceramics containing 0 vol% (A), 5 vol% (B), 15 vol% (C), and 30 vol%  $TiB_2$  (D).

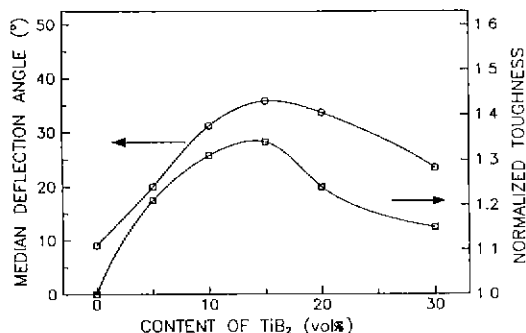


Fig. 8. Normalized toughness and median deflection angle of B<sub>4</sub>C ceramics as a function of TiB<sub>2</sub> content.

내었다. TiB<sub>2</sub>가 첨가되지 않은 시편(A)에 비하여 TiB<sub>2</sub>가 15 vol%나 30 vol% 첨가되었을 경우에 균열 굴절각이 더 크며 또 15 vol%의 TiB<sub>2</sub>가 첨가된 경우에서 굴절각이 더 크다는 것을 알 수 있다. 이는 앞서의 파괴인성 결과와 동일한 양상을 나타내는 것으로, 파괴인성과 균열 굴절이 서로 상관관계가 있음을 보여 준다. 또 시편의 파단면을 주사전자 현미경으로 관찰한 결과 Fig. 7(A)의 경우와 같이 TiB<sub>2</sub>가 첨가되지 않은 시편은 아주 매끈한 파단면을 나타내어 입내 파괴임을 보여주고 있으며 TiB<sub>2</sub>가 첨가된 (B), (C), (D)에서는 굴곡이 있는 파단면을 볼 수 있다. 균열 굴절 현상을 더 명백하게 보기 위하여 전 조성에 대하여 median deflection angle과 파괴인성의 변화를 서로 비교하여 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8에서 normalized toughness란 TiB<sub>2</sub>가 첨가되지 않은 탄화붕소 시편의 파괴인성을 기준으로 놓고 TiB<sub>2</sub>가 첨가된 시편의 파괴인성을 비교한 것이다. Median deflection angle은 TiB<sub>2</sub>가 첨가되지 않은 시편에서는 약 9°이었고, TiB<sub>2</sub>가 첨가되면 증가하여 15 vol%에서 최대 굴절각 36°를 나타내고 더 이상이 첨가되면 다시 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 변화 양상은 파괴인성의 변화와 동일한 경향임을 알 수 있으며 이로부터 파괴인성과 균열 굴절이 서로 밀접한 관계가 있음을 알 수 있다. 따라서 이상의 결과들로부터 이 계에서의 주된 파괴인성 증진기구가 균열 굴절에 의한 것임을 확인할 수 있다.

균열 굴절 현상을 잘 설명한 Faber 등<sup>19)</sup>의 균열 굴절 이론에 의하면 2차상에 의한 파괴인성의 변화는 2차상이 증가할 경우 다른 인자를 고려하지 않으면 단순히 파괴인성이 증가하는 것으로 보고 있다. 그러나 2차상의 첨가량이 많아짐에 따라 입자들 간의 거리가 근접하게 되어 잔류응력의 증첩이 일어날 수 있고 10 내지 20 vol% 범위내에서 나타날 것이라고 하였다. 이러한 결과는 다른

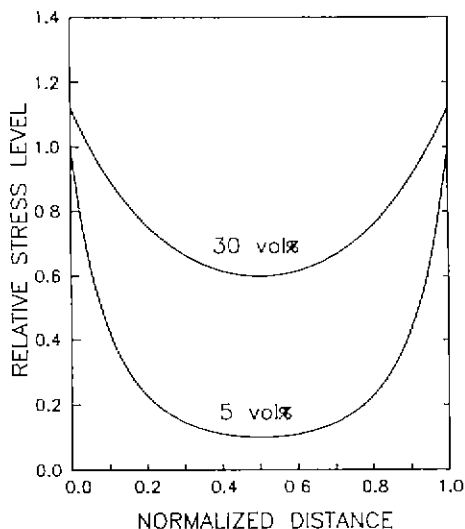


Fig. 9. Relative stress distributions between two nearest particles.

계에서도 보고되고 있으며 본 연구에서도 2차상이 15 vol%를 넘으면 파괴인성이 감소하는 경향을 나타내고 있다. 따라서 이것은 잔류응력의 증첩 효과 때문이라고 생각된다. 실제로 2차상이 구형이라고 가정하여 2차상의 부피 분율에 따른 기지 내에서의 잔류응력 분포를 계산한 결과(Fig. 9) 2차상의 양이 작으면 제면에서의 잔류 응력에 비하여 2차상의 중간 지점에서의 잔류응력은 상대적으로 작은 반면에 2차상의 양이 많아지면 크게 높아짐을 알 수 있다. 따라서 이와 같은 잔류 응력의 증첩이 균열의 전파시에 영향을 주어 균열 굴절도를 저하시키고 결과적으로 파괴인성의 저하를 초래하는 것으로 생각된다. 그러나 이 계에서는 2차상이 30 vol%까지 첨가되어도 파괴인성은 2차상이 첨가되지 않은 경우에 비하여 높은 값이었으며 균열 굴절각도 크게 나타났으므로 여전히 균열 굴절에 의한 파괴인성 증진 효과가 작용함을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

공유 결합성이 강하여 파괴인성이 낮은 탄화붕소에 TiB<sub>2</sub>를 첨가하여 파괴인성을 증진시키고자 하였고, TiB<sub>2</sub>를 첨가한 결과 탄화붕소의 파괴인성을 증진시킬 수 있음을 확인하였다. 파괴인성치는 TiB<sub>2</sub>가 첨가되지 않은 시편에서는 4.7 MPa m<sup>1/2</sup>을, TiB<sub>2</sub>가 첨가된 시편에서는 그 첨가량이 15 vol%까지 증가함에 따라 증가하여 최대 6.3 MPa m<sup>1/2</sup>을 나타내었으며 첨가량이 더 이상 증가하면

다시 감소하는 결과를 얻을 수 있었다. 미세구조 관찰과 균열 굴절 양상에 대한 고찰 결과 균열 굴절각의 변화 양상이 파괴인성의 변화 양상과 일치함을 확인하였으며 이로부터 주된 파괴인성증진 기구는 균열 굴절 기구임을 알 수 있었다.

## REFERENCES

1. A. Lipp, Boron Carbide-Production, Properties, Application, Technische Rundschau, 1966.
2. R.C. Laible, Ballistic Materials and Penetration Mechanics, Elsevier, Amsterdam, 1980.
3. V.I. Matkovich, Boron and Refractory Borides, Springer-Verlag, Berlin, 1977.
4. R.M. Spriggs and S.K. Dutta, "Mechanism of Sintering During Hot Pressing and Recent Technological Advances," pp. 369-94 in Sintering and Related Phenomena, Mater. Sci. Res. vol.6. Ed by G.C. Kuczynski. Plenum, NY, 1973.
5. R. Angers and M. Beauvy, "Hot-Pressing of Boron Carbide," *Ceram. Int.*, **10**(2), 49-55 (1983).
6. B. Champagne and R. Angers, "Mechanical Properties of Hot-Pressed B-B<sub>4</sub>C Materials," *J. Am. Ceram. Soc.*, **62**, 149-53 (1979).
7. J.J. Mecholsky, Jr., S.W. Freiman, and R.W. Rice, "Fracture Surface Analysis of Ceramics," *J. Mater. Sci.*, **11**, 1310 (1976).
8. K. Niihara, A. Nakahira, and T. Hirai, "The Effect of Stoichiometry on Mechanical Properties of Boron Carbide," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, c13-c14 (1984).
9. G. De With, "High Temperature Fracture of Boron Carbide. Experiments and Simple Theoretical Models," *J. Mater. Sci.*, **19**, 457-66 (1984).
10. Y.I. Krylov, V.A. Bronikow, V.G. Krysina, and V.V. Pristavko, *Sov. Pow. Metall. (Eng. Trans.)*, **12**, 57-60 (1975).
11. W.B. Johnson, T.D. Claar, and G.H. Schiroky, "Preparation and Processing of Platelet-Reinforced Ceramics by the Directed Reaction of Zirconium with Boron Carbide," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **10**, 588-98 (1989).
12. M.I. Mendelson, "Average Grain Size in Polycrystalline Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **52**, 443-446 (1969).
13. M. Bouchacourt, F. Thevenot, and J. Ruste, "The Study on Boron Carbide I. Metallography and Micro-Knoop of Boron Carbide," *J. Less-Common Met.*, **59**, 119-30 (1978).
14. S.R. Murthy, "Elastic Properties of Boron Carbide," *J. Mater. Sci.*, **4**, 604-605 (1985).
15. D.K. Kim, "Sintering Behavior and Mechanical Properties of Boron Carbide-Based Ceramics," Ph. D. Thesis, KAIST, 1987.
16. J. Selsing, "Internal Stress in Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **44**(8), 419 (1961).
17. M. Taya, S. Hayashi, A.S. Kobayashi, and H.S. Yoon, "Toughening of a Particulate-Reinforced Ceramic-Matrix Composite by Thermal Residual Stress," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(5), 1382-91 (1990).
18. K.T. Faber and A.G. Evans, "Crack Deflection Processes-I. Theory," *Acta Metall.*, **31**(4), 565-76 (1983).