

SHS 법에 의한 TiB_2 - B_4C 복합체의 합성 및 기계적 특성 연구

이형복 · 강석원 · 윤영진
명지대학교 무기재료공학과
(1999년 6월 22일 접수)

A Study on Synthesis and Mechanical Properties of TiB_2 - B_4C Composite by SHS Method

Hyung Bock Lee, Seok Won Kang and Young Jin Yoon

Department of Inorg. Mats.Eng., Myongji University, Yongin 449-728, Korea
(Received June 22, 1999)

초 록

SHS 법에 의하여 TiB_2 와 B_4C 를 진공 분위기 하에서 각각 합성하고 TiB_2 matrix에 B_4C 의 함량 변화에 따라 TiB_2 - B_4C 복합체를 제조하여 분말 특성과 소결 특성을 연구하였다. 합성된 TiB_2 - B_4C 복합체 분말의 평균입경은 출발원료의 입경보다 작았으며, B_4C 함량이 증가할수록 최고 연소 속도와 연소 온도는 감소하였다. 소결조제 없이 $1900^\circ C$ 에서 1 hr 동안 고온 가압소결한 소결체의 기계적 특성결과 20 vol%일 때 가장 좋은 결과를 나타내었으며, 상대밀도, 꺾임강도, 경도와 파괴인성 값은 각각 96%, 415 MPa, 1950 kg/mm^2 , $3.7 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 이었다.

ABSTRACT

TiB_2 and B_4C were prepared from a mixture of metal titanium, boron and carbon powder in vacuum by Self-propagating High temperature Synthesis. The characterization of synthesized powder and sintered properties of TiB_2 - B_4C composite as a function of B_4C content were investigated. The average particle size of the synthesized TiB_2 - B_4C composite powders were smaller than that of the starting material. From the results of the temperature profile, combustion temperature and velocity were decreased with increasing B_4C content. The most excellent mechanical properties could be obtained at 20 vol% B_4C content in TiB_2 - B_4C composite, and then the relative density, 3-point flexural strength, hardness and fracture toughness of TiB_2 -20 vol% B_4C composite at $1900^\circ C$ for 60 min by hot-pressing without sintering agent showed 96%, 415 MPa, 1950 kg/mm^2 and $3.7 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, respectively.

Key words : Titanium diboride, SHS, TiB_2 - B_4C composite, Temperature profile, Combustion velocity

1. 서 론

붕화 티타늄(TiB_2)은 높은 용점($2980^\circ C$), 높은 경도(32 GPa), 내마모성, 내부식성 면에서는 공유결합 화합물의 특성을 나타내고, 열 전도도와 전기전도도($10^3 \Omega \cdot \text{cm}$)에 있어서는 금속의 특성을 나타낸다.²⁾ 이러한 특성으로 인하여 절삭공구, 내열 부품 및 구조재료와 같은 여러 가지 재료에 이용된다. 또한 TiB_2 는 용융 알루미늄에 대한 젖음성이 좋고 내침식성이 우수하여 알루미늄 정련용 전극 재료로 이용되고 있으며,^{1,4)} 높은 탄성계수(550 GPa)로 인하여 방탄재료로 응용이 기대된다.⁵⁾

그러나 TiB_2 는 소결성이 나빠기 때문에 상압소결에 의한 TiB_2 소결체 제조에 대한 연구가 시도되었으며, 1970년대 말부터 열간 가압소결로 치밀화 시키기 위하여 소결 첨가제로 활성화 금속(Fe, Ni 등)을 첨가하여 소결하

거나, 소결조제없이 초미분 TiB_2 분말을 제조하여 소결하기도 하였다.^{2,11,12)}

또한 TiB_2 의 복합화를 통한 물성 증진을 위해 CoB, TaB_2 와 같은 다른 붕화물을 첨가하여 고밀도, 고강도 TiB_2 소결체를 제조 하였으며, 두 보론 화합물을 기초로 한 여러 가지 복합체에 대한 치밀한 소결체 제조에 관한 연구가 진행되고 있다.¹³⁾

SHS(Self-propagating High temperature Synthesis) 법은 합성시 장시간 고온 가열 할 필요가 없으며, 합성시간이 초 단위로 이루어 지므로 제조 단가가 낮을 뿐만 아니라, 고순도 생성물을 얻을 수 있는 등 우수한 특성을 가지고 있다.^{6,7)}

또 이러한 제조상의 장점 뿐만 아니라, 연소온도가 $2000^\circ C$ ~ $3000^\circ C$ 의 초고온으로 인하여 많은 불순물들이 휘발하므로 자기정제 효과로 고순도 생성물을 얻을 수

있으며, 생성물의 격자 결합농도가 커짐으로 소결성이 향상되어 세라믹스세라믹스, 세라믹스-금속의 새로운 복합체를 제조할 수 있다.^{9,10)}

따라서 본 연구에서는 SHS 법에 의하여 Ti와 B 혼합 분말에 SHS 화학로법으로 합성한 밀도가 낮고 경도가 큰 B_4C 세라믹스 분말을 10~30 vol% 첨가하고, TiB_2 의 높은 생성열을 이용하여 TiB_2 내에 B_4C 입자를 분산시켜 TiB_2-B_4C 복합체를 합성하였다. 합성된 분말의 분말특성을 조사하였으며, 이 분말을 이용하여 소결온도 1900°C에서 60분간, 30 MPa의 압력으로 고온가압소결하여 소결체의 기계적특성 및 미세구조 등을 연구하였다

2. 실험방법

2.1. 분말 합성 및 시편 제조

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. 이들의 평균 입경은 각각 21.2 μm , 19.6 μm 그리고 16.9 μm 이었다. Fig. 1은 실험 공정도로서 보론분말과 흑연분말을 4:1의 몰비로 n-헥산으로 습식 혼합하고, 완전히 건조시킨 후 화학로에서 B_4C 를 합성하였다. 합성된 B_4C 를 분쇄하여 270메시 체를 통과시킨 후 titanium과 boron의 몰비를 1:2로 평량한 반응물속에 10~30 vol% 첨가하여 24시간

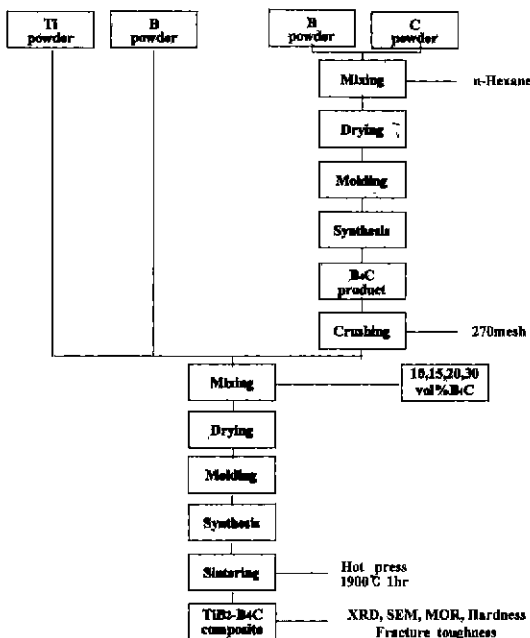


Fig. 1. Flow chart of experimental procedure.

동안 충분히 습식 혼합한 후 진공건조기에서 완전 건조시켰다.

혼합 분말을 10 g씩 채워하고 이룬밀도의 50~60% 범위의 상대밀도를 갖는 펠렛형 시편을 성형하였다. 이 시편을 SHS 반응기에 넣고, 탄소 슬리브를 통하여 15000 V의 전압으로 방전시켜, 진공 분위기하에서 TiB_2-B_4C 복합체를 합성하였다.

SHS 법의 합성 모식도는 Fig. 2에 나타내었다. 점화된 지점으로부터 화살표의 방향을 따라 연소파가 진행하고 연소파의 진행에 따라 이미 합성이 완료된 부분, 합성이 이루어지고 있는 부분, 합성되기 전 예열이 되는 부분, 초기의 혼합물질로 구분되어 진다. 이것은 연소속도와 연소 형태를 관찰하기 위하여 1초에 128장 찍히는 고속 카메라(Canon scopic16 MS)로 촬영한 TiB_2 의 합성사진에서도 연소파 및 합성영역이 잘 구분되어 진다.

합성물의 소결특성을 연구하기 위해 충분히 분쇄하여 270메시 체를 통과시킨 후 1900°C의 소결온도로 진공 분위기하에서 1시간 동안 30 MPa의 압력으로 고온 가압 소결하였다.

2.2. 분석 및 측정

출발 시료의 입도를 분석하기 위하여 laser micron sizer (형신사, Japan. PRO-700S)를 사용하여 측정하였으며, 연소 합성시 반응물의 연소온도와 연소속도를 측정하기 위하여 온도 profile 분석을 행하였다.

시편의 중앙에 1 cm 간격으로 C형(W-5%Re vs. W-26%Re) 열전대를 삽입하였다. 이 열전대는 Omega Eng.

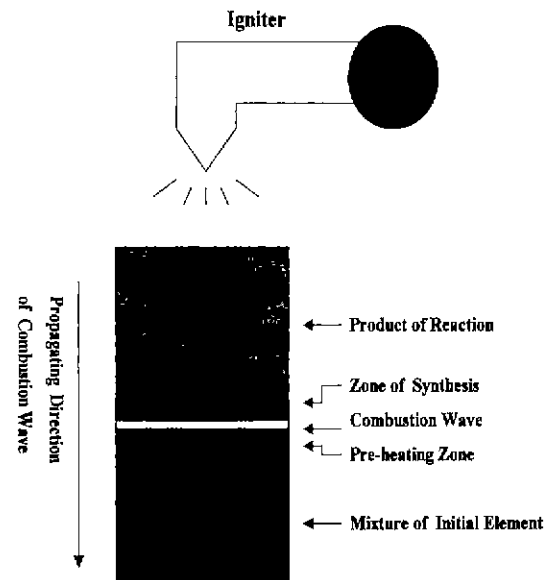


Fig. 2. Schematic diagram of SHS process.

Inc.의 $\Phi=0.25$ mm의 비드 크기가 되도록 용접하였다. 합성시 고온으로부터 열전대를 보호하기 위해 BN 스프레이를 표면에 도포하였다.

IBM PC와 데이터 측정 시스템(A/D converter)을 사용하여 W-Re 열전대의 열 기전력을 측정하였다. 이 데이터 측정 시스템은 초당 400 Hz의 출력 기전력 자료를 두개의 다른 경로로 받아들이게 장치 하였다. 실험에 사용된 프로그램은 실험적으로 측정된 온도 profile을 여러 가지 방법으로 분석 되도록 하였으며, 데이터의 smoothing은 Savitzky와 Golay에 의한 방법으로 행하였다.

온도 profile 측정시의 온도 오차분을 최대한 보정하기 위해 광고온계(TR-630A, Minolta Camera, Japan)를 사용하여 온도측정을 병행하였다.

합성한 분말과 소결체의 반응성을 확인하기 위하여 X-선 회절분석기(Shimadzu co. model XD-DI, CuK α)를 사용하여 분석하였으며, 각 조성의 입자크기와 미세구조를 알아보기 위하여 합성시료와 소결 시편을 주사 전자 현미경(ESI ABT사 model SX-30E)으로 관찰하였다.

고온가압 소결한 소결체의 상온 쥐임 강도(MOR)는 Instron(Instron co. model 4240)을 사용하여 cross head speed 0.5 mm/min, span 거리 25 mm의 조건으로 파괴 하중을 구한 후 3점 쥐임강도를 구하였다.

경도는 Vickers microhardness 측정법을 이용하여 하중 5 kgf, Loading speed 40 μ m/s와 Loading time 15 sec의 조건으로 마름모꼴의 압흔의 대각선 길이를 구한 후 경도를 계산하였다. 또한 파괴인성은 Indentation 법으로 측정하였으며, 소결체의 밀도는 KSL 3114(내화벽돌의 기공율, 흡수율, 및 비중 측정방법)에 따라 소결시편을 100°C에서 3시간 끓인 후 시편의 부유무게와 포수무게를 측정하여 부피를 계산하고 시편의 건조무게로부터 구하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 3은 진공 분위기 하에서 SHS 법에 의해 합성한 TiB₂-B₄C 분말의 X-선 회절분석 결과이다. 측정된 회절 각 범위($2\theta=20^\circ\sim 80^\circ$)에서 TiB₂의 모든 피크들이 나타나 있으며, B₄C의 함량 증가에 따라 B₄C의 피크가 증가하는 것을 관찰할 수 있다.

TiB₂와 B₄C사이에서 어떤 다른 중간상이나 새로운 상의 형상은 나타나지 않았으나, Ti의 약한 피크가 나타난 것은 출발원료로 사용된 Ti 분말의 입도가 약간 크기 때문에 매우 빠른 속도로 진행되는 SHS 반응중 Ti 분말이 용융될 때 용융된 Ti속으로 B 원자가 확산되어 들어가야 하는데 B 원자가 빠르게 확산되지 못하여 미반응된 Ti이 존재하는 것으로 생각된다.

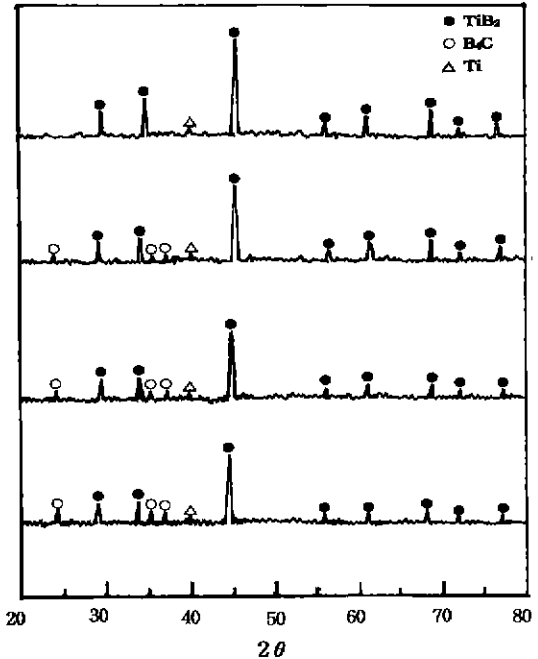


Fig. 3. XRD patterns of TiB₂-B₄C powders synthesized by SHS : (a) TiB₂-B₄C₁₀ vol%, (b) TiB₂-B₄C₁₅ vol%, (c) TiB₂-B₄C₂₀ vol% and TiB₂-B₄C₃₀ vol%.

Fig. 4는 SHS 법에 의하여 생성된 TiB₂-B₄C 복합체에 대한 grog 상태의 SEM 사진이다. B₄C를 첨가하지 않은 TiB₂의 입자크기는 5 μ m 이상이였으나, B₄C 함량이 10 vol%에서 20 vol%로 증가함에 따라 TiB₂의 입자크기는 점차 감소되어, 20 vol%에서는 1~2 μ m 정도의 매우 작은 입자가 생성되어 균일하게 분포되어 있다.

또한 모든 조성에서 출발물질의 입자크기에 비하여 합성분말의 입자크기가 매우 작아진 것을 알 수 있는데, 이것은 Ti와 B의 반응으로 TiB₂가 생성될 때 B₄C가 입성장을 억제하는 역할을 하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 5는 합성중의 연소 온도와 연소 속도를 알아보기 위하여 temperature profile을 행한 결과이다. 시험편에 접화가 시작되면 연소파는 시험편의 윗쪽에 있는 열전대에 먼저 도달하여 데이터를 측정하기 시작하고, 10 mm 간격의 다음 열전대에 도달할 때 까지 연소파가 진행된 시간으로 연소속도를 구한다.

B₄C의 함량이 증가됨에 따라 최고 연소온도와 연소속도가 점차 감소되는 경향을 나타내며 10 vol%까지는 거의 변화가 없었으나, 15 vol%부터는 급격한 변화를 나타내고 있다. 모든 조성에서 연소온도는 2500°C 이상의 높은 온도를 나타내고 있는데, 10 vol%에서 가장 높은 2750°C의 연소온도를 나타내고 있으며, 30 vol% 경우에는 2500°C로 가장 낮았다.

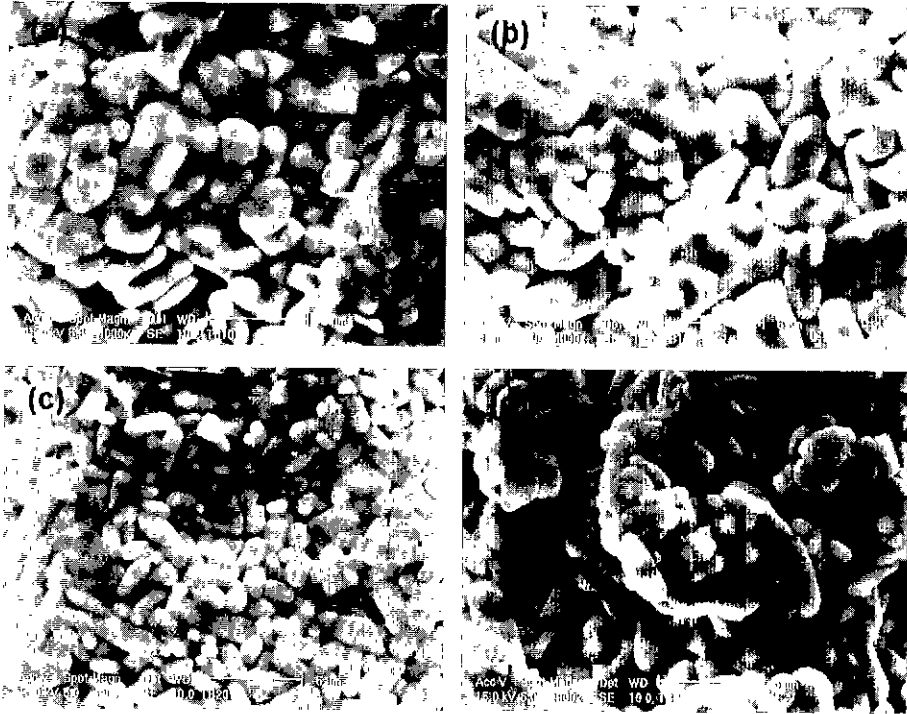


Fig. 4. SEM photographs of TiB_2-B_4C composites synthesized by SHS : (a) $TiB_2-B_4C_{10}$ vol%, (b) $TiB_2-B_4C_{15}$ vol%, (c) $TiB_2-B_4C_{20}$ vol% and (d) $TiB_2-B_4C_{30}$ vol%

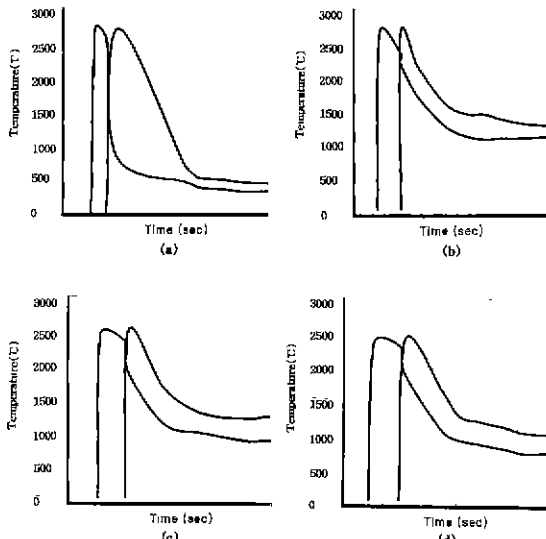


Fig. 5. Temperature profile of TiB_2-B_4C composites from starting materials with various compositions: (a) $TiB_2-B_4C_{10}$ vol%, (b) $TiB_2-B_4C_{15}$ vol%, (c) $TiB_2-B_4C_{20}$ vol% and (d) $TiB_2-B_4C_{30}$ vol%.

이것은 단일온도가 낮은 B_4C ($T_a=1800K$)의 증가로 인하여 TiB_2 의 단일온도($T_a=3190K$)가 상대적으로 낮아졌기

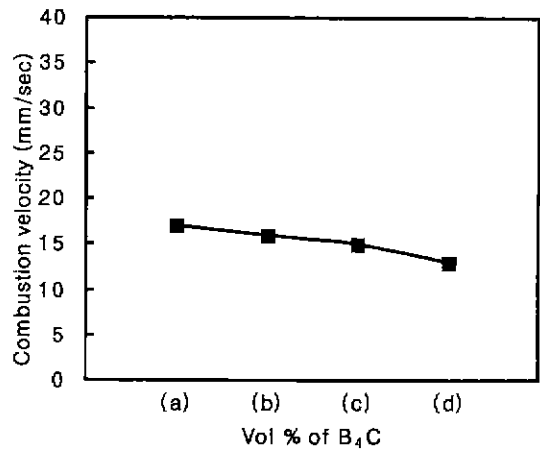


Fig. 6. Combustion velocities of TiB_2-B_4C composites from starting materials with various compositions (a) $TiB_2-B_4C_{10}$ vol%, (b) $TiB_2-B_4C_{15}$ vol%, (c) $TiB_2-B_4C_{20}$ vol% and (d) $TiB_2-B_4C_{30}$ vol%

때문이라고 생각된다.

Fig. 6은 B_4C 함량에 따른 연소 속도를 나타낸 그림으로서 연소 온도와 거의 비슷한 경향을 나타내고 있다. B_4C 의 함량이 많을수록 연소온도가 낮아 연소속도도 낮아지는 것을 알 수 있었는데, B_4C 를 10 vol% 첨가하였을

때 16.5 mm/sec로 가장 빠르게 측정되었고, 30 vol% 첨가시에는 14 mm/sec로 가장 낮은 연소 속도를 나타내었다. 이것은 Fig. 5의 연소속도의 경우와 잘 일치하고 있다.

Fig. 7은 1900°C의 소결온도에서 1시간동안 30 MPa의 압력으로 진공 분위기하에서 소결한 소결체에 대한 X선 회절분석 결과이다. Fig. 3의 합성분말에 대한 X선 회절분석 결과와 거의 비슷한 결과를 나타내고 있는데, 주상으로 TiB_2 가 나타나 있으며, B_4C 의 양이 증가됨에 따라 B_4C 의 회절강도 값이 증가되는 것을 관찰할 수 있다. TiB_2 와 B_4C 사이의 고온 반응에 의해서도 새로운 상의 형성은 발견되지 않았다.

Fig. 8은 TiB_2 분말에 B_4C 를 10, 15, 20, 30 vol%씩 각각 첨가하여, 1900°C에서 1시간동안 30 MPa의 압력으로 진공 분위기하에서 열간 기압소결한 시편의 미세구조를 나타내고 있다. 10 vol%에서는 입자크기가 10 μm 이상의 큰 입자가 생성되었으나, 15 vol%부터는 입자크기가 매우 작아져서 3~5 μm 를 나타내고 있으며, B_4C 의 양이 증가 할수록 TiB_2 의 입자크기는 더욱 감소하는 것을 알 수 있다. 이것은 소결 중 입성장이 일어나서 합성분말 보다 다소 커진 것을 알 수 있으나 합성 과정과 같이 소결과정 중에도 B_4C 는 TiB_2 의 입자성장을 억

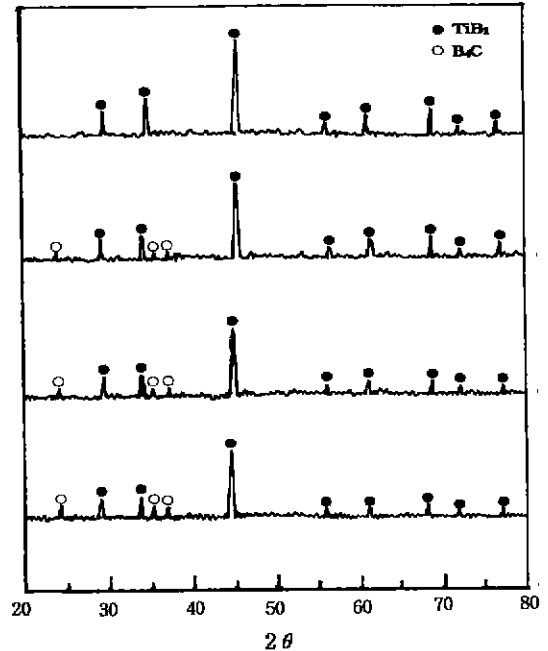


Fig. 7. XRD patterns of TiB_2 - B_4C composites sintered at 1900°C for 1 h : (a) TiB_2 - B_4C_{10} vol%, (b) TiB_2 - B_4C_{15} vol%, (c) TiB_2 - B_4C_{20} vol% and (d) TiB_2 - B_4C_{30} vol%.

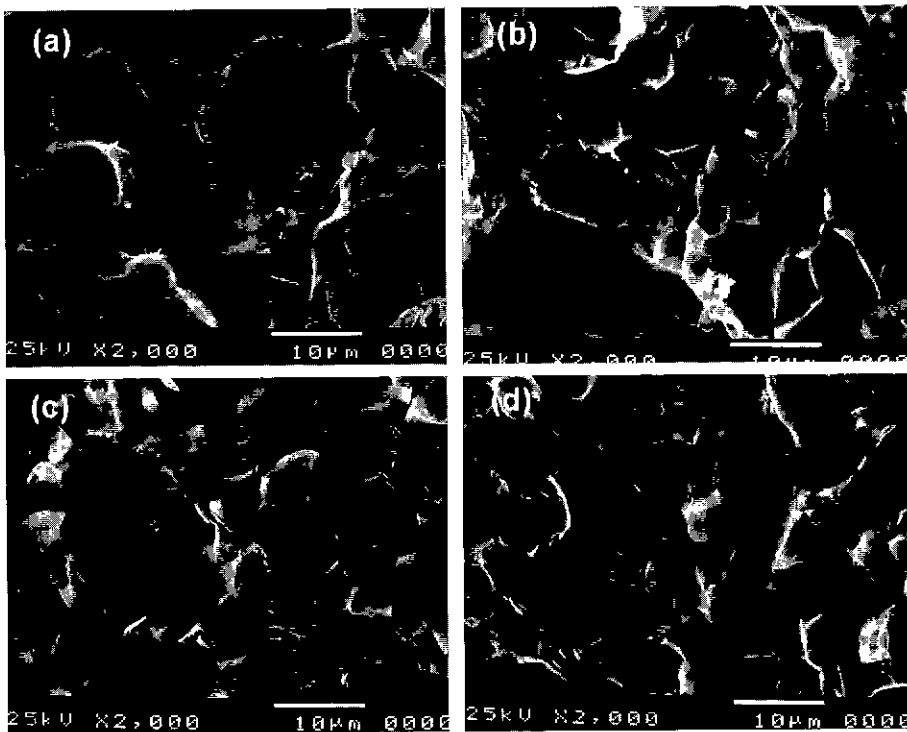


Fig. 8. SEM photographs of TiB_2 - B_4C composites sintered at 1900°C for 1 h : (a) TiB_2 - B_4C_{10} vol%, (b) TiB_2 - B_4C_{15} vol%, (c) TiB_2 - B_4C_{20} vol% and (d) TiB_2 - B_4C_{30} vol%.

제하는데 효과적인 역할을 하는 것으로 생각된다.

Fig. 9는 B_4C 함량에 따른 TiB_2-B_4C 복합체의 상대 밀도를 나타내고 있다. B_4C 의 함량이 증가됨에 따라 상대 밀도가 증가되어 20 vol%에서 가장 높은 96%를 나타내었으며, 30 vol%에서는 다시 감소되는 것을 알 수 있다. 소결 밀도의 변화는 미세구조의 변화에 영향을 받는다고 생각되므로 Fig. 8의 미세구조에 의하면 B_4C 의 양이 증가됨에 따라 입자크기는 더욱 감소하여지는 것을 알 수 있다. 따라서 B_4C 는 TiB_2 의 입성장을 억제하여 소결밀도가 증진되었다고 생각된다. 그러나 30 vol%에서 상대 밀도가 낮아진 것은 B_4C 입자간에 neck가 형성되어 치밀화를 이루지 못하고 Fig. 8(d)에서와 같이 기공이 많이 생성되었기 때문이라고 생각된다.

Fig. 10은 B_4C 함량에 따른 TiB_2-B_4C 복합 소결체의 꺾임 강도를 나타내고 있다. B_4C 의 함량이 증가함에 따라 꺾임 강도 값도 증가하다가 20 vol%의 B_4C 를 첨가시켰을 때 415 MPa로 가장 큰 값을 나타내었으며, 30 vol%에서는 다시 감소하였다. 이것은 Fig. 8에서 설명한 바와 같이 B_4C 의 함량이 증가함에 따라 입자크기가 작아지는 것과 일치하고 있으며, 꺾임 강도 값의 증가는 입자 크기의 감소에 따른 영향을 많이 받는 것으로 생각된다. 30 vol% B_4C 가 첨가되었을 때 꺾임 강도 값이 감소하는 이유는 B_4C 의 양이 많아 B_4C 입자들의 응집으로 입자크기가 큰 효과를 나타내므로 이러한 현상이 존재하게 되면 fraction origin으로 작용하여 꺾임 강도 값이 감소한 것으로 생각된다. 여기에서 응집된 입자들에 의한 강도 저하는 B_4C 첨가로 입자크기 감소에 의한 강도 증가 효과보다 큰 것으로 생각된다.

Fig. 11은 1900°C에서 고온 가압소결된 시편의 경도

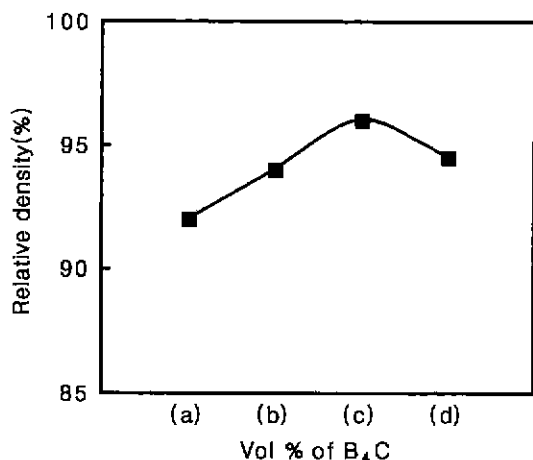


Fig. 9. Relative density of TiB_2-B_4C composites sintered at 1900°C for 1 h: (a) $TiB_2-B_4C_{10}$ vol%, (b) $TiB_2-B_4C_{15}$ vol%, (c) $TiB_2-B_4C_{20}$ vol% and (d) $TiB_2-B_4C_{30}$ vol%.

값을 B_4C 함량에 따라 나타내고 있다. B_4C 의 함량 증가에 따라 경도는 약간씩 증가하여 10 vol%인 경우 1730 kg/mm^2 이었으며, 15 vol%인 경우 1820 kg/mm^2 이었고, 20 vol%일 때 1950 kg/mm^2 로 가장 높은 값을 나타내었다. 30 vol%를 첨가하였을 경우에는 1750 kg/mm^2 으로 다시 감소하였다. 이것은 B_4C 첨가량이 증가함에 따라 20 vol%까지는 입자의 크기가 감소하다가 30 vol%일 때는 B_4C 입자들이 응집되어 강도 값이 저하된 것과 잘 일치하고 있다.

Fig. 12는 1900°C에서 고온 가압 소결한 시편의 파괴인성 값을 B_4C 함량에 따라 나타낸 그림이다. B_4C 첨가량이 증가함에 따라 파괴인성 값은 증가하여 20 vol% 첨가하였

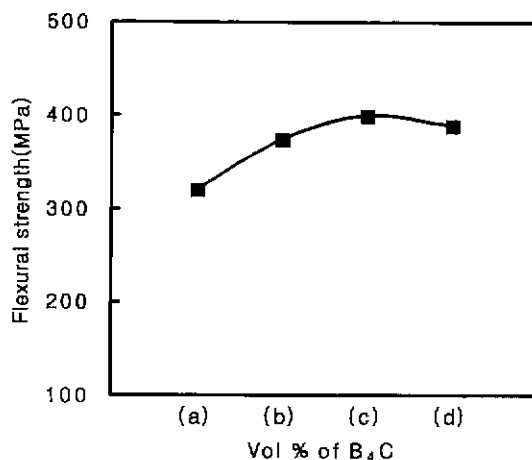


Fig. 10. Flexural strengths of TiB_2-B_4C composites sintered at 1900°C for 1 h: (a) $TiB_2-B_4C_{10}$ vol%, (b) $TiB_2-B_4C_{15}$ vol%, (c) $TiB_2-B_4C_{20}$ vol% and (d) $TiB_2-B_4C_{30}$ vol%.

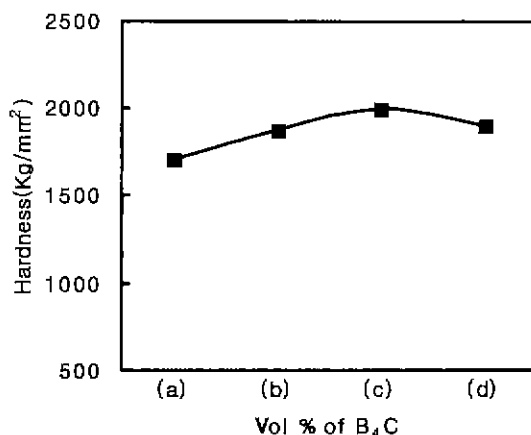


Fig. 11. Vickers hardness of TiB_2-B_4C composites sintered at 1900°C for 1 h: (a) $TiB_2-B_4C_{10}$ vol%, (b) $TiB_2-B_4C_{15}$ vol%, (c) $TiB_2-B_4C_{20}$ vol% and (d) $TiB_2-B_4C_{30}$ vol%.

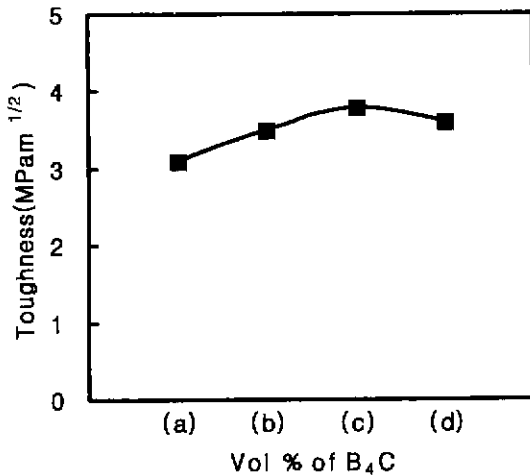


Fig. 12. Fracture toughness of TiB₂-B₄C composites sintered at 1900°C for 1 h: (a) TiB₂-B₄C₁₀ vol%, (b) TiB₂-B₄C₁₅ vol%, (c) TiB₂-B₄C₂₀ vol% and (d) TiB₂-B₄C₃₀ vol%.

을 경우에 3.8 MPa·m^{1/2}로 최고값을 나타내었다. 20 vol%에서 가장 높은 값을 나타내는 것은 B₄C의 첨가로 열팽창계수의 차이(TiB₂=4.6×10⁻⁶°C⁻¹, B₄C=5.65×10⁻⁶°C⁻¹)에 의한 잔류 응력이 균열 굴절을 유발하였을 뿐만 아니라 기지의 열팽창계수가 2차상의 열팽창계수 보다 작아 균열이 2차상 주위를 돌아가기 때문이라고 생각된다.

4. 결 론

SHS 법에 의하여 B₄C를 합성하고 Ti과 B 분말로 TiB₂ 합성시 합성된 B₄C를 10, 15, 20, 30 vol%씩 첨가하여 TiB₂-B₄C 복합체를 제조하였다. 이 복합체를 소결조제없이 1900°C에서 1시간 동안 고온 가압소결하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. TiB₂와 B₄C합성시 어떤 중간상이나 미반응 물질은 나타나지 않고, 순수한 TiB₂와 B₄C 상만이 생성되었으며, TiB₂-B₄C 복합체의 경우에도 새로운 상은 나타나지 않았다.
2. B₄C 첨가량이 증가함에 따라 연소온도와 연소속도는 감소하였는데, 가장 물성이 좋은 20 vol%인 경우에 연소온도와 연소속도는 각각 2750°C와 16.5 mm/sec로 나타났다.
3. TiB₂에 B₄C의 함량이 증가함에 따라 합성과 소결시 입자의 크기는 감소하였으며, B₄C는 TiB₂의 입성장을 억제하는 억제제로서 작용하였다.
4. TiB₂-B₄C 복합체에서 B₄C를 20 vol% 첨가하였을 경우에 가장 물성이 우수하였는데 상대밀도, 꺾임강도, 경도와 파괴인성값은 각각 96%, 415 MPa, 1950 kg/mm²와 3.7 MPa·m^{1/2}이었다.

감사의 글

본 연구는 1997년도 교육부 학술연구조성비(신소재 분야)에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. H. R. Baumgartner, "Mechanical Properties of Densely Sintered High-purity Titanium Diborides in Molten Aluminum Environments," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**, 490-497 (1984).
2. V. J. Tennery, C. B. Finch, C. S. Yust, G. W. Clark, "Structure-Property Correlations for TiB₂-Based Ceramics Densified Using Active Lignite Metals," pp. 891-909 in *Science of Hard Materials*, Edited by R. K. Viswanadham, Plenum, New York, 1983.
3. K. E. Spear, "Chemical Bonding in AlB₂-type Borides," *J. Less-Common Metals*, **47**, 195-201 (1976).
4. F. W. Vahldiek, "Electrical Resistivity, Elastic Modulus and Debye Temperature of Titanium Diboride," *J. Less-Common Met.*, **12**, 202-209 (1967).
5. M. L. Wikins, "Use of Boron Compounds in Lightweight Armor," pp. 663-48 in *Boron and Refractory Borides*, Edited by Y. L. Matkovich, Springer-Verlag, New York 1997.
6. Z. A. Munir, "Synthesis of High Temperature Materials by Self-propagating Combustion Methods," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **67**, 342-349 (1988).
7. J. B. Holt, "Self-propagating High-Temperature Synthesis," *Engineered Materials Handbook*, **4**, 227-231 1991.
8. P. D. Zavitsanos and J. R. Morris, Jr., "Synthesis of Titanium Diboride by a Self-propagation Reaction," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **4**, 624-633 (1983).
9. N. Yoshida, Y. Miyamoto, O. Yamada and M. Koizumi, "High-pressure Combustion Sintering of TiB₂, ZrB₂, NbB₂," *MRS Inter. Mtg on Adv. Mater.*, **5**, 125-130 (1989).
10. M. Ouabdesselam and Z. A. Munir, "The Sintering of Combustion-Synthesized Titanium Diboride," *J. Mater. Sci.*, **22**, 1799-1807 (1987).
11. H. Itoh and S. Naka, "Preparation of TiB₂ Sintered Compact by Hot Pressing," *J. Mater. Sci.*, **25**, 533-536 (1990).
12. R. G. Lange and Z. A. Munir, "Sintering Kinetics of Pure and Doped Boron Carbide," *Mater. Sci. Res.*, Vol. 13 Edited by Kuczinski, Plenum Press, N.Y. (1980).
13. J. H. Westbrook Ed., *Intermetallic Compounds*, pp. 456-467 in Robert E., Krieger Publishing Co., New York, 1977.
14. M. K. Ferber, P. F. Becher and C. B. Finch "Effect of Microstructure on the Properties of TiB₂ Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**(1), C2-C4 (1983).

15. K. Nishiyama and S. Umekawa, "Fabrication of Titanium Diboride Composite." pp. 433-40 in Composite '86: Recent Advances in Japan and the United States, 1986.
16. S. L. Dole and S. Prochazka, "Densification and Microstructural Development in Boron Carbide," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **6**(7-8), 1151-1160 (1985).
17. V. I. Matkovich, "Extension of the Boron-Carbon Homogeneity Range." *J. Less-Common Met.*, **47**, 39 (1976).
18. S. Sadachi, T. Wada, T. Mihara, Y. Miyamoto, M. Koizumi and O. Yamada, "Fabrications of Titanium Carbide Ceramics by High Pressure Self-Combustion Sintering of Titanium Powder and Carbon Fiber." *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(5), 805-809 (1989).
19. M. A. Kuzenkova, P. S. Kisly, B. I. Grabchuk, N. I. Boelnaruk, "Structures and Properties of Sintered Boron Carbide," *J. Less-Common Metals.*, **67**, 217-223 (1979).
20. A. G. Merzhanov and I. P. Borovinskaya, "Self-Propagated High-Temperature Synthesis of Refractory Inorganic Compounds," *Acad. Sci. USSR Chem. Phys.*, **204**, 366-69 (1972).