

SHS법에 의한 TiB_2 -TiC 복합체의 소결특성에 관한 연구

이형복 · 조덕호 · 장준원
명지대학교 무기재료공학과
(1992년 7월 9일 접수)

Study on Sintering Properties of TiB_2 -TiC Composite by Self-Propagating High Temperature Synthesis Method

Hyung-Bock Lee, Duk-Ho Cho and Jun-Won Jang
Dept. of Inorganic Materials Engineering, Myong Ji University
(Received July 9, 1992)

요 약

SHS법에 의하여 TiB_2 와 TiC를 각각 합성하여 TiB_2 matrix에 TiC의 첨가량과 소결온도를 변화시키면서 TiB_2 -TiC 복합체의 소결특성을 연구하였다. TiB_2 -TiC 복합체에서 10 wt% TiC를 첨가하였을 때 가장 우수한 소결특성을 나타내었으며 1900°C 에서 90분간 30 MPa의 압력으로 고온가압 소결하여 얻어진 소결체의 상대밀도, 꺾임강도, 경도 및 파괴인성은 각각 98.6%, 634 MPa, 2128.1 kg/mm² 그리고 4.09 MN/m^{3/2}이었다.

ABSTRACT

TiB_2 and TiC were prepared from the mixture of metal titanium, boron and graphite powders in Argon atmosphere by Self-propagating High-temperature Synthesis method. The sintered properties of TiB_2 -TiC composite as a function of TiC content and sintering temperature were investigated in TiB_2 matrix. The sintered properties were the most excellent at 10 wt% TiC content in TiB_2 -TiC composite. The relative density, M.O.R strength, hardness and fracture toughness of TiB_2 -10 wt% TiC composite sintered at 1900°C for 90 min by hot-pressing under the pressure of 30 MPa were 98.6%, 634 MPa, 2128.1 kg/mm² and 4.09 MN/m^{3/2}, respectively.

1. 서 론

오늘날 산업의 발전에 따라 더욱 우수한 경도, 순도 및 화학적 안정성과 함께 경제적인 제조가 가능한 boride와 carbide ceramic composite의 개발이 요구 되고 있다.

Boride ceramics 중 TiB_2 는 세라믹과 금속 양쪽의 다양한 성질을 나타내고 있는데 고융점, 고경도, 고강도이며 화학적으로 안정하고 금속과 같은 정도의 높은 전기 전도성 때문에 고온구조재료, 초고속도용 절삭공구, 표면보호재, 장갑재료, 알루미늄 제련용과 MHD발전용 전극재, 부식환경하에서 내마모재료 응용이 기대¹⁻³⁾되고 있으며 carbide ceramics 중 TiC 역시 고경도이며 내마모성 및 내산화성이 우수하여 용해 원자로, 초경도 절삭공구, 연마재 및 에너지 관련 재료로 응용이 기대

되고 있으며 일부는 실용화되고 있다⁴⁾.

그러나 지금까지 알려진 내화재료의 고상합성방법은 고온로에서 장시간의 소성으로 인한 비경제성 및 불순물의 세어가 용이하지 않다는 단점 때문에 최근에는 단순한 공정으로 고품질의 생산품을 얻을 수 있는 새로운 고상합성방법인 SHS법이 연구되어지고 있다.

SHS(Self-propagating High-temperature Synthesis)란 원소간의 강열한 발열반응을 이용한 것으로 혼합시편의 한쪽 끝에 방전을 시켜주면 더 이상 외부의 추가적인 에너지 공급없이 고온에서 연소판의 형태를 가지고 합성혼합물을 통하여 빠르게 그리고 자기증식적으로 전파되는 합성방법이다⁵⁾.

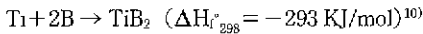
현재까지 본 실험방법에 의해 합성된 물질은 300여종 이상⁶⁾으로 알려져 있으며 SHS법의 특징은 단열온도가 1800°K 이상일 때 합성이 가능하다는 것과 높은 반응

온도(1500~3000°C), 연소파의 빠른 전파속도(0.1~15 cm/s)이다⁷⁾.

장점으로는 생산물의 높은 순도, 공정의 단순성, 빠른 합성시간, 에너지의 절약, 준안정 상태의 혼합물이나 상을 합성할 수 있다는 것⁸⁾이며 단점으로는 출발물질이 대체로 가연성이고 폭발성이며 유독하기 때문에 특수한 안전대책이 요구된다는 것이다⁹⁾.

SHS법에 의한 생산물은 일반적으로 다공성이고 스폰지형태¹⁾를 띄고 있으나 최근에는 낮은 전력으로 합성과 동시에 치밀한 세라믹스의 제조를 위해서 HPSC (High Pressure Self-combustion Sintering)법이 연구되어지고 있다.

SHS법의 반응유무는 발열반응에 의한 생성열의 크기에 좌우되는데 TiB₂와 TiC에 대한 화학반응식은 각각 다음과 같다.



이제까지 TiB₂-TiC 복합체의 합성은 Yo 등²⁾이 HPSC 법에 의하여 TiB₂ 합성시 상용 TiC를 첨가하여 고압하에서 합성과 동시에 소결하였으며, McCauley 등¹²⁾은 titanium에 B₄C를 혼합하여 합성하였고, Lee 등¹³⁾은 titanium에 boron과 carbon의 몰비를 변화시키면서 합성하였다. 한편 TiB₂와 TiC 각각에 대한 합성 및 소결특성에 관한 연구¹⁴⁾는 보고된 바 있으나 TiB₂ matrix에 TiC를 첨가하여 이에 따른 소결특성에 관한 연구는 매우 부족한 실정이다.

본 연구에서는 SHS법을 이용하여 TiB₂와 TiC를 각각 합성하고, 합성된 TiB₂를 matrix로하여 TiC를 0, 5, 10, 15, 20, 30 wt% 첨가하여 90분간 30 MPa의 압력으로 1800°C, 1850°C, 1900°C로 각각 고온가압소결하여 TiB₂-TiC 복합체를 제조하고 각각의 소결체에 대하여 X-ray 회절분석, 미세구조 및 상대밀도, 꺾임강도, 경도, 파괴인성 등의 기계적 특성을 연구하였다.

2. 실험

2.1 분말합성 및 시편제조

출발물질로는 Osaka Titanium Co. 제품의 금속 titanium powder(순도=99.0%)와 Junsei Chemical Co. 제품의 graphite powder(순도=95.5%)와 Aldrich Chemical Co. 제품의 boron powder(순도=95.0%)를 사용하였으며 각각 분말의 평균입경은 15.6, 17.2 그리고 12.0 μm였다.

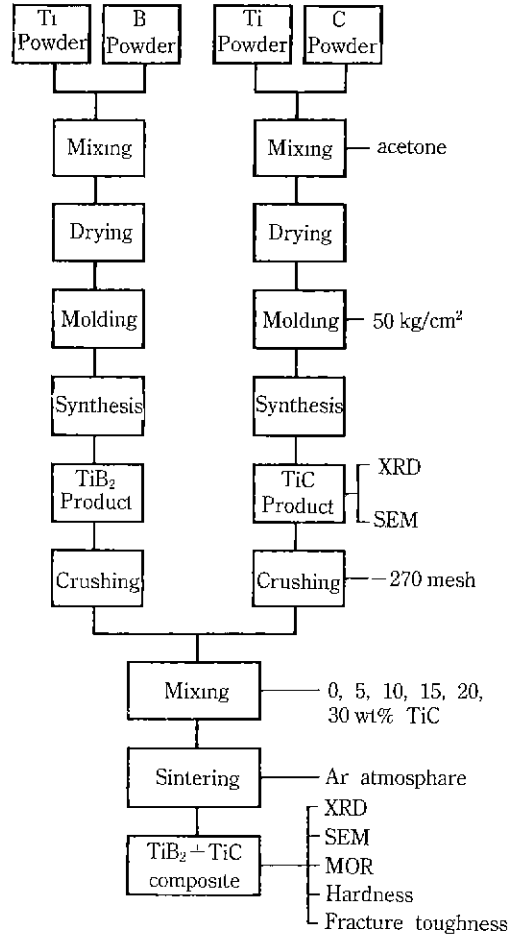


Fig. 1. Flow chart of experimental procedure.

Fig. 1은 본 실험에서 제조한 TiB₂-TiC 복합체의 실험 공정도이다. TiB₂ 합성은 titanium과 boron의 몰비를 1 : 2로 칭량하였으며, TiC는 titanium과 graphite의 몰비를 1 : 1로 칭량하여 acetone을 이용하여 알루미나 유발에서 2시간 이상 충분히 습식혼합 하였다. 혼합된 분말은 120 °C 진공 건조기에서 24시간 동안 건조시켜 50 kg/cm²의 압력으로 직경 10 mm, 높이 17 mm의 pellet형 시편을 제조하였다. 성형된 시편을 흑연도가니에 넣고 환원 분위기하에서 carbon sleeve를 통해 15,000 volt의 전압으로 방전시켜 줌으로서 시편의 점화지점으로부터 반응이 시작된다. 일단 반응이 시작되면 빠르고 강열한 발열반응이 2~3초 이내의 단시간내에 원통형 시편의 축을 따라 외부의 에너지 공급없이도 스스로 유지된다. 이때 연소 파가 일차원 파동운동으로 연소영역이 넓어지면서 다공성의 TiB₂와 TiC가 합성된다.

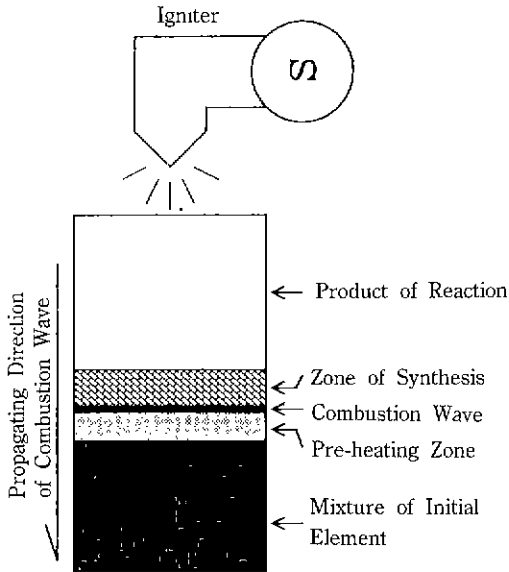


Fig. 2. Schematic diagram of SHS process.

SHS법의 합성 모식도는 Fig. 2에 나타내었다. 집화된 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 연소형태를 관찰하기 위하여 1초에 128장 찍히는 고속 카메라(Cannon scopic 16 MS)로 촬영한 TiC와 TiB₂의 합성사진에서도 연소파 및 합성영역이 잘 구분되어 진다.

합성된 시편을 각각 WC ball mill에서 24시간 동안 분쇄하여 270 mesh를 전통시켰다. 전통시킨 TiB₂ 분말을 matrix로 하여 TiC 분말을 0, 5, 10, 15, 20, 30 wt%로 각각 혼합하여 Ar 분위기하에서 90분간 30 MPa의 압력으로 1800, 1850, 1900°C로 온도를 변화시키면서 고온가압 소결하였다.

2.2. 분석 및 측정방법

출발시료의 입도를 분석하기 위하여 laser micron sizer(청신사, Japan. PRO-700S)를 사용하여 측정하였으며 TiB₂와 TiC 각각의 합성분말과 소결체의 결정상 및 반응상을 확인하기 위해 X-ray 회절분석(Rigaku사, model RAD-C, CuK α)을 사용하여 20~80°의 회절각(2 θ)을 얻어 분석하였으며 시편의 입자크기와 미세구조는 SEM(JEOL사, model JSM850)으로 관찰하였다.

소결체의 밀도는 KSL-3114(내화벽돌의 기공율, 흡수

Table 1. Combustion Velocity and Mode of TiB₂ and TiC

시료	합성전 높이 (mm)	합성시간 (sec)	연소속도 (mm/s)	연소형태
TiC	17.51	1.174	14.91	steady-sated
TiB ₂	17.23	0.605	28.48	combustion

율 및 비중 측정방법)에 따라 소결시편을 100°C에서 3시간 끓인 후 시편의 부유무게와 포수무게를 재어 부피를 계산하고 시편의 건조무게로부터 계산하였다. 이때 TiB₂와 TiC의 이론밀도는 각각 4.52 g/cm³, 4.91 g/cm³으로 하였다.

취입강도는 Instron(Instron사, model 4204)을 사용하여 cross head 속도 0.5 mm/min, span거리 25 mm의 조건으로 파괴하중을 구한뒤 3점 취입강도를 구하였다.

또한 경도 및 파괴인성은 Vicker's hardness법과 Indentation방법으로 측정하였으며 하중 5 kgf, load time 30 sec, loading speed 150 μ m/sec의 조건으로 아래식에 의해 계산하였다.

$$H_v = 2P/d^2 \cdot \sin(\alpha/2)$$

(H_v: 경도, P: 하중, d: 대각선 길이, α : 다이아몬드 의 첨단각도(136°))

$$K_{Ic} \cdot \Phi / H \cdot a^{1/2} = 0.15 \cdot k \cdot (C/a)^{3/2} \quad (1)$$

(K_{Ic}: 파괴인성, H: 경도, Φ : 역제상수, C: 압입후 균열의 길이, a: Half Diagram of Vicker's Indenter, k: 3.2)

3. 결과 및 고찰

3.1. 합성분말의 특성

Table 1은 SHS법에 의해서 합성된 TiB₂와 TiC의 연소속도와 연소형태를 나타낸 것이다. 1초에 128장 찍히는 고속카메라로 촬영하고 이것을 다시 느린 속도의 영사기로 관찰한 결과 TiB₂와 TiC 모두가 일차원적 파동에 의한 정류상태의 연소임을 알 수 있으며 합성전 pellet 모양의 sample 높이와 연소시간으로부터 연소속도를 계산하였다 TiC의 합성에 비하여 TiB₂의 합성은 매우 폭발적으로 연소속도도 약 2배 정도 빠른 것을 알 수 있다. 이것은 연소속도가 단열온도에 가깝다고 가정할 때 Fig. 3에서 보는 바와 같이 titanium과 boron과의 반응에서는 titanium과 boron이 모두 용융되고 titanium과 carbon과의 반응에서는 titanium만이 용융되기 때문이다.

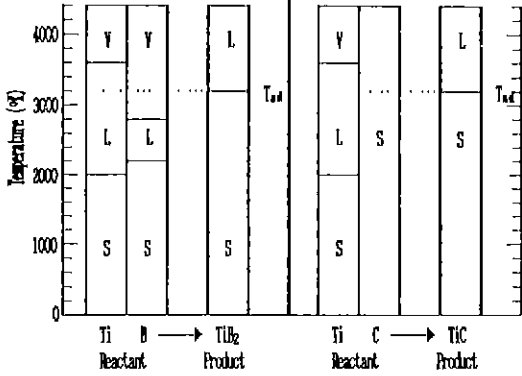


Fig. 3. Phase data for TiB_2 and TiC system by SHS method.

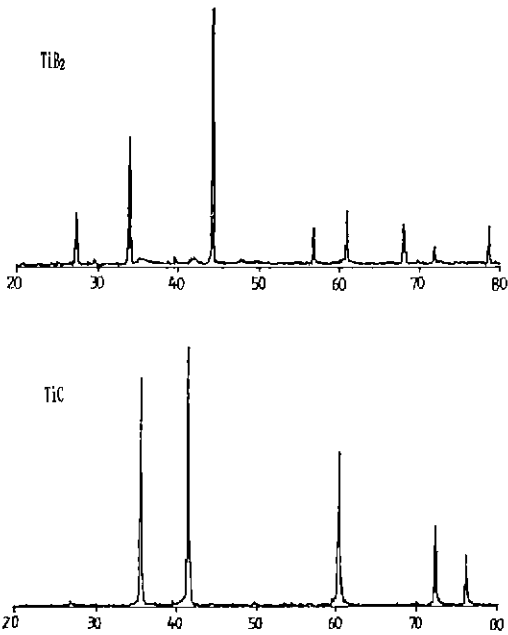
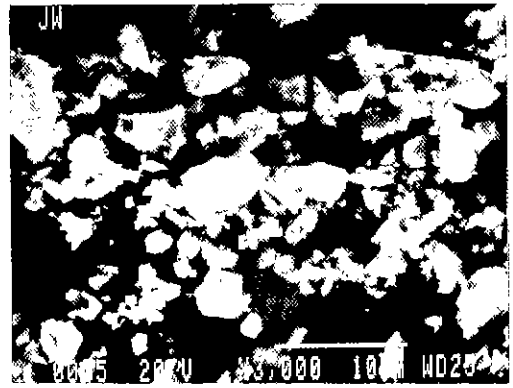


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of TiB_2 and TiC synthesized by SHS process.

결과적으로 액상과 액상간의 원자확산이 액상과 고상간의 원자확산보다 빠르게 일어나기 때문이라고 생각된다.

합성된 TiB_2 와 TiC 의 X-ray 회절분석 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 X-ray 회절 peak는 다른상을 나타내지 않았으며, 주생성상이 TiB_2 와 TiC 임을 알 수 있었다. 이때 환원 분위기하에서 합성이 이루어졌기 때문에 표면이 산화되는 것을 막을 수 있었다.

Fig. 5의 미세구조 관찰에서 TiB_2 와 TiC 의 입자의 크기는 출발물질의 평균입경보다 작은 $5 \mu m$ 와 $10 \mu m$ 이내



(A)



(B)

Fig. 5. SEM photographs of powder synthesized by SHS method.

(A) TiB_2 (B) TiC

임을 알 수 있다 이것은 Yamada¹⁶⁾가 제시한 바와 같이 Fig. 6의 TiB_2 반응기구 모델에 의해서 설명될 수 있다. 원통모양의 시편이 축을 따라 연소파가 진행할 때 TiB_2 는 높은 단열온도($T_{ad}=3193^{\circ}K$)를 나타낸다. 이때 연소면 근처의 출발원료는 급격히 가열되는데 먼저 titanium속으로 boron이 빠르게 확산되어 용융입자들 안에서 화학반응이 일어나고 균일한 TiB_2 의 핵이 생성된다. 이러한 핵생성은 연소면 통과후의 냉각과정에서 빠르게 성장한다. 위와 같은 반응모델에 의해서 생성물 입자가 출발 원료보다 미세화 되어지는 것을 알 수 있다.

3.2. 소결특성

TiB_2 와 TiC 는 모두 소결이 어려운 난소결성 물질¹⁷⁾로 알려져 있으며 특히 TiB_2 는 강한 공유결합과 열팽창계수의 큰 이방성으로 인해 소결이 아주 어려운 물질로 알려져 있다. 이러한 난소결성을 극복하기 위한 연구가

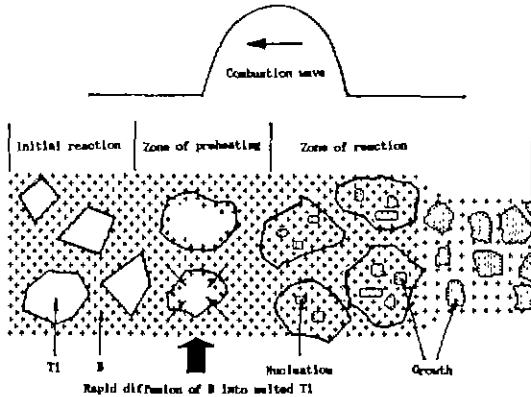


Fig. 6. Schematic diagram of reaction mechanism of TiB_2 by SHS method¹⁵⁾.

최근 활발해지고 있는데 고온가압소결이나 HPCS법¹⁶⁾ 그리고 Plasma-Arc Heater법¹⁷⁾ 등이 이용되고 있으며 TiC에 Ni 또는 Mo, Co 등의 첨가¹⁸⁾로 액상소결을 하는 방법과 TiB_2 에 Cr_3C_2 및 ZrO_2 , Al_2O_3 의 첨가방법¹⁹⁻²⁰⁾ 등이 행해지고 있다.

Fig. 7은 1800°C, 1850°C, 1900°C 각각의 온도에서 TiC 함량변화에 따라 TiB_2 -TiC 복합체의 상대밀도를 나타낸 것이다. 온도가 상승함에 따라 상대밀도도 증가되는 것을 알 수 있으며 1850°C와 1900°C에서는 10 wt% TiC에서 각각 97.48%, 98.68%의 상대밀도를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 10 wt% TiC까지는 급격한 밀도증가를 나타내나 10 wt% 이상에서는 거의 변화가 없었다. 이러한 결과로 TiB_2 -TiC 복합체에서 TiC 첨가가 초기의 치밀화에는 효과적이지만 어느 정도 치밀화가 이루어졌을 때에는 TiC의 첨가가 더이상 치밀화에 기여하지 못하는 것을 보여주고 있다. 이것은 TiB_2 matrix내에 TiC 입자가 증가함에 따라서 TiB_2 -TiC 복합체의 grain boundary에서 계면에너지가 증가하여 치밀화가 어려워지는 것이라고 생각된다. Fig. 8은 1900°C에서 90분 동안 고온가압 소결된 TiB_2 -TiC 복합체의 파단면에 대한 SEM 사진이다. TiB_2 단미소결에 비해서 10 wt% TiC 첨가로 인해 조직이 치밀해지고 기공이 적어짐을 알 수 있는데, 이때 TiB_2 입자의 평균크기가 2~3 μm 로 매우 적어진 것을 알 수 있다. 이것으로 TiC 첨가는 TiB_2 입성장의 억제효과가 있는 것을 알 수 있으며 15 wt% 이상 첨가했을 때에는 다시 입성장이 일어나는 것을 알 수 있다.

일반적으로 경도는 밀도가 클수록 그리고 입자크기가 작을수록 큰 값을 갖는다고 알려져 있는데²¹⁾ Fig. 7에 나타난 것과 같이 10 wt% 이상의 TiC 첨가에서는 98%

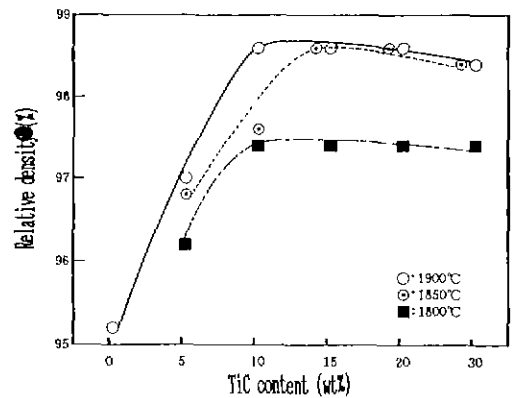


Fig. 7. Relative density of TiB_2 -TiC composite as a function of TiC content.

이상의 상대밀도값을 나타내고 있으며 이것은 이론밀도에 매우 가까운 값이다. 이러한 높은 밀도값은 Fig. 9에 나타난 TiB_2 -TiC 복합체의 경도값과 잘 일치한다. 1850°C와 1900°C에서 10 wt% TiC일 때 2128.1 kg/mm²로 가장 좋은 경도값을 나타냈으며 TiC가 15 wt% 이상 증가함에 따라 경도값은 조금씩 감소하였다. 이것은 10 wt% TiC 첨가시 TiC에 의한 TiB_2 의 입성장 억제효과가 가장 좋을 뿐 아니라 상대밀도 역시 높은 값을 나타내기 때문이라고 생각되며 Fig. 8에서 grain size의 증가와 이로 인한 grain boundary crack의 발달에 의해서 15 wt% 이상의 TiC 첨가는 경도를 감소시키는 것으로 생각된다.

Fig. 10은 1900°C에서 30 MPa, 90 min의 조건으로 소결한 TiB_2 -TiC 복합체의 3점취임강도를 TiC의 함량변화에 따라 나타낸 것이며 Fig. 11은 TiB_2 -10 wt% TiC 복합체를 소결온도의 변화에 따라 취임강도를 측정한 것이다. 1900°C에서 10 wt% TiC를 첨가했을 때 634 MPa로 가장 높은 취임강도값을 나타냈으나 TiC의 첨가량을 15 wt% 이상 첨가했을 때는 취임강도는 감소하였다. 이것은 입자의 과대성장과 기공율이 증가 때문이라고 생각되며 15 wt% 이상 첨가된 TiC는 치밀화의 한계를 넘어 하나의 성장된 grain으로 존재한다. TiB_2 -TiC 복합체의 소결은 chemical reaction이 일어나지 않으며 이때 성장된 TiC 입자는 grain boundary에 존재해 입계결합을 감소시키는 것으로 생각된다.

Fig. 12는 1900°C에서 소결된 TiB_2 -TiC 복합체의 파괴인성값을 나타낸다. 10 wt% TiC에서 4.09 MN/m^{3/2}로 매우 좋은 값을 나타내었으며 TiC의 첨가량이 15 wt% 이상으로 증가됨에 따라 파괴인성은 점차 감소하였다.

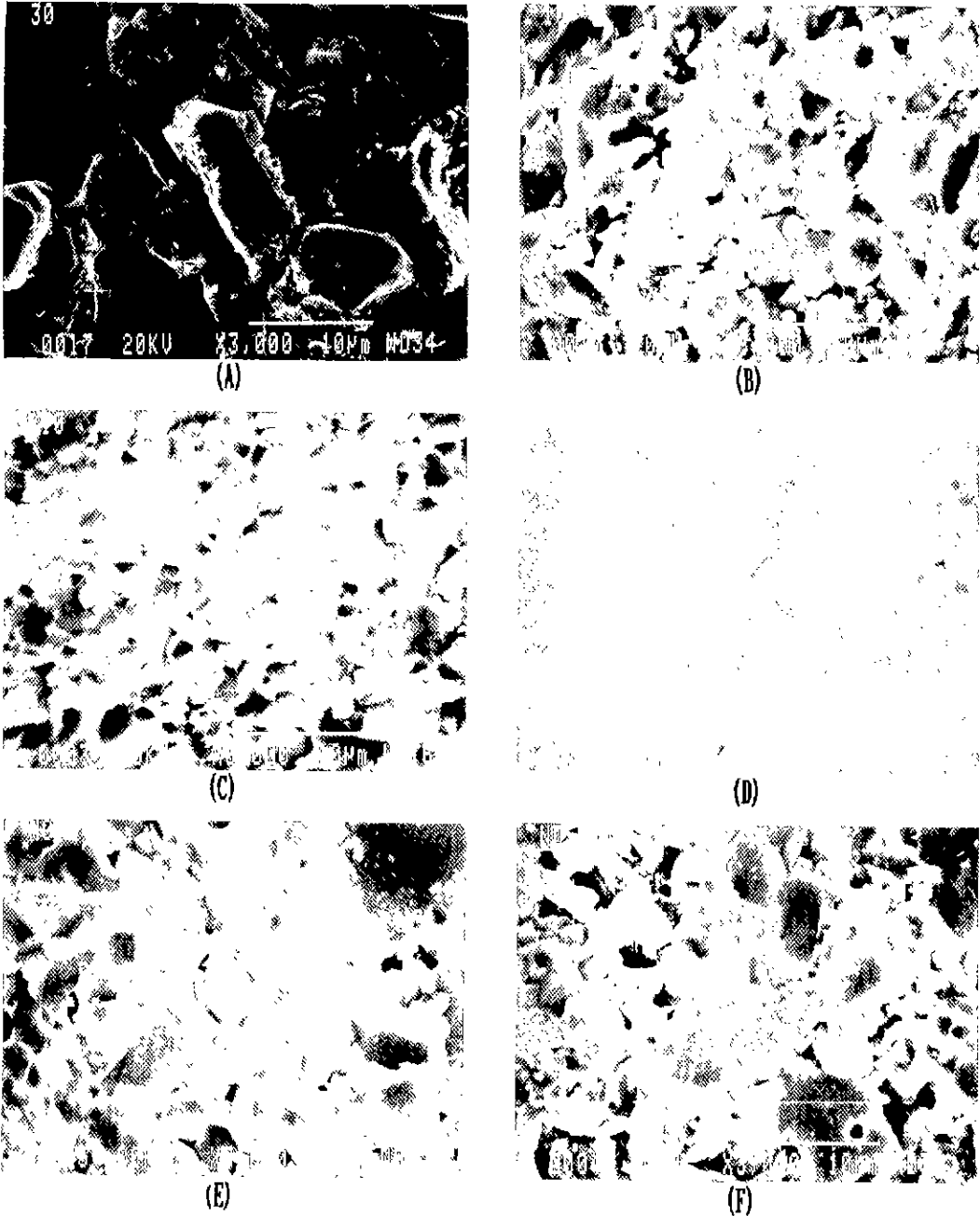


Fig. 8. SEM photographs of fracture surface of TiB_2 -TiC composite hot-pressed at $1900^\circ C$ for 90 min. (A) 0, (B) 5, (C) 10, (D) 15, (E) 20, and (F) 30 wt% TiC

Faber 등²²⁾은 균열이 제 2상 입자 주위로 계면을 따라 휘어져 전파한 후 다시 원래의 진행방향으로 전파하는데 이러한 굴절에 의하여 균열전파의 구동력이 감소되어 인성이 증가한다고 하였다. Fig. 8에서 나타난 바와 같이

TiB_2 -10 wt% TiC 복합체에서는 2~3 μm 의 다수의 작은 입자들이 균일하게 분포되어 있어 이로 인한 crack deflection의 수가 증가해 파괴인성을 증가시킨다. 그러나 TiC가 15 wt% 첨가된 TiB_2 -TiC 복합체에서는 5~15

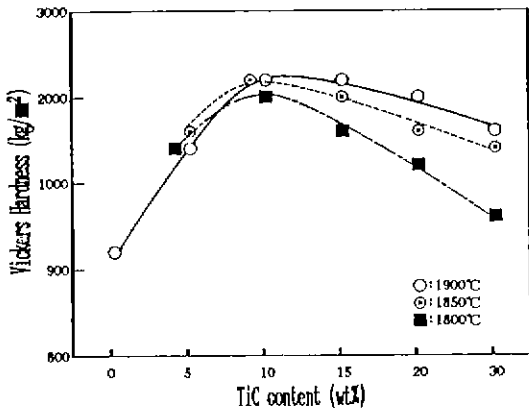


Fig. 9. Vickers hardness of TiB_2 -TiC composite as a function of TiC content.

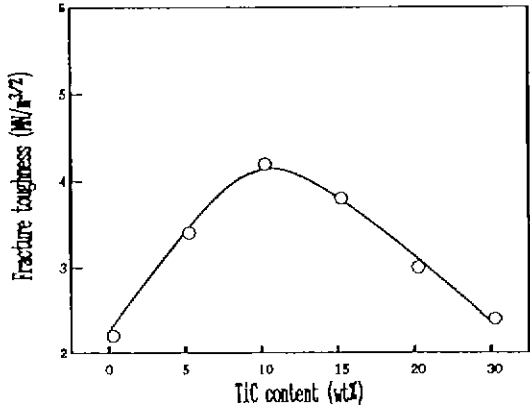


Fig. 12. Fracture toughness of TiB_2 -TiC composite sintered at 1900°C for 90 min as a function of TiC content.

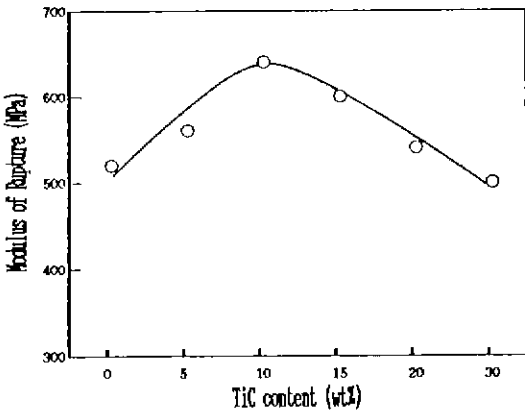


Fig. 10. M.O.R. of TiB_2 -TiC composite sintered at 1900°C as a function of TiC content.

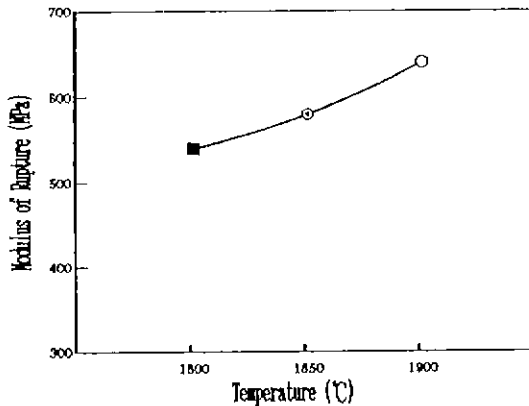


Fig. 11. M.O.R. of sintered TiB_2 -10 wt% TiC composite as a function of sintering temperature.

μm 의 성장된 grain들로 인해 균열전파의 구동력을 감소시키지 못해 crack deflection이 적어져 파괴인성을 저하시킨 것으로 생각된다. 이로서 TiB_2 matrix에 TiC의 첨가량이 10 wt%일 때 가장 좋은 소결특성을 나타내는 것을 알 수 있다.

Fig. 13은 본 연구 범위내에서 소결특성이 가장 우수했던 10 wt% TiC를 첨가하였을 때 소결온도변화에 따른 TiB_2 -TiC 복합체의 미세구조 사진이다. 그림에서 알 수 있듯이 1900°C의 온도에서 10 wt% TiC가 첨가될 때 TiC가 약간 성장하여 TiB_2 의 입성장을 가장 잘 억제시켜 치밀화가 이루어지는 것을 보여준다. 또한 이것은 1900°C 이하의 온도에서는 소결이 불완전하게 이루어진 것을 나타낸다. 이것으로 TiB_2 -10 wt% TiC의 최적 소결온도는 1900°C인 것을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 빠르고 경제적인 뿐만 아니라 고순도의 생성물을 얻을 수 있는 SHS법을 이용하여 TiB_2 와 TiC를 합성하고 TiB_2 matrix에 TiC를 0.5, 10, 15, 20, 30 wt%로 첨가하여 1800, 1850, 1900°C에서 30 MPa로 90분간 고온가압소결하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) TiB_2 및 TiC 합성시 연소속도는 각각 28.48 mm/s, 14.91 mm/s로 TiB_2 가 TiC보다 거의 2배 정도 빨랐으며 연소형태는 완전연소인 정류상태의 연소였다.

2) TiB_2 -TiC 복합체에서 10 wt% TiC를 첨가하여 1900°C에서 고온가압 소결하였을 때 98.6%의 높은 상대밀도를 나타내었으며 썩임강도, 경도 및 파괴인성은 각각 634 MPa, 2128.1 kg/mm² 그리고 4.09 NM/m^{3/2}의 값을

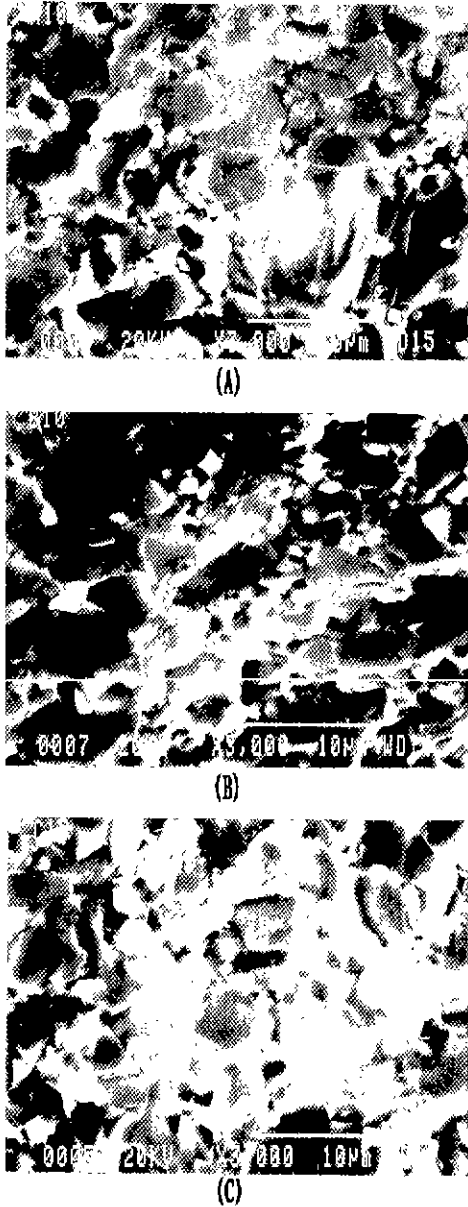


Fig. 13. Scanning electron micrographs of fracture surface of sintered TiB_2 -TiC (10 wt%) composite. (A) 1800°C, (B) 1850°C and (C) 1900°C

나타내었다.

감사의 글

본 연구는 91년도 교육부 신소재 분야 연구지원(Ministry of Education Research Fund for Advanced Mate-

rials)에 의해 이루어진 것으로서 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. J. Matsushita, H. Nagashima and H. Saito, "Preparation and Mechanical Properties of TiB_2 Composites Containing Ni and C," *J. of the Ceram Soc of Japan*, **99**(1), 78-82 (1991).
2. C.H. Yo, Y. Miyamoto, Y. Takano, O. Yamada and M. Kizumi, "Fabrication of TiB_2 -TiC Composites by High-Pressure Combustion Sintering," *MRS Int'l. Mtg. on Adv. Mats*, **5**, 119-124 (1989).
3. V. J. Tennery *et al.*, "Structure-Property Correlations for TiB_2 -Based Ceramics Densified Using Active Liquid Metals," 891-910 in *Science of Hard Materials*. Edited by R.K. Vieswanadham, Plenum, New York, 1983.
4. O. Yamada, "Studies on Combustion Synthesis and High Pressure Sintering for Non-Oxide Ceramics," Doctoral Thesis Osaka Univ 1989.
5. "Soviet SHS Technology: A Potential U.S Advantage in Ceramics," *Am Ceram. Soc Bull*, **68**(6), 1165-1167 (1989).
6. Z.A. Munir, "Synthesis of High Temperature Materials by Self-Propagating Combustion Methods," *Am Ceram Soc. Bull.*, **67**(2), 342-349 (1988).
7. A.G. Merzhanov and LP. Borovinskaya, "Self-Propagated High-Temperature Synthesis of Refractory Inorganic Compounds," *Dokl. Akad. Nauk. SSSR (Chem.)*, **204**, 429-432 (1972)
8. J.B. Holt and Z.A. Munir, "Combustion Synthesis of Titanium Carbide: Theory and Experiment," *J. Mater Sci.*, **21**(1), 251-259 (1986).
9. O. Yamada and Y. Miyamoto and M. Koizumi, "High Pressure Self-Combustion Sintering of Silicon Carbide," *Am. Ceram Soc Bull*, **64**(2), 319-321 (1985).
10. O. Yamada and Y Miyamoto and O. Yamada, "High-Pressure Self-Combustion Sintering for Ceramics," *J. Am Ceram. Soc.*, **67**(11), C224-C225 (1984).
11. H.L. Schick, "Thermodynamics of Certain Refractory Compounds," Academic Press. New York, **1**, 505 (1966).
12. J.W. McCauley, N.d. Corbin, T. Resetar and P. Wong, "Simultaneous Preparation and Self-Sintering of Materials in the System Ti-B-C," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **3**, 538-554 (1982).
13. H.B. Lee, D.J. Shin and C.H. Yo, "Synthesis and Characterization of Ti-B-C System Ceramics Prepared by Self-Propagating High-Temperature Synthesis Method." *J. Kor Ceram. Soc.*, **29**(3), 202-210 (1992).
14. A.G. Evans and E.A. Charies, "Fracture Toughness

- Determinations by Indentation," *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**(7-8), 371-372 (1976).
15. 山田 修, "燃焼合成の反應機構を解析する," *New Ceramics*, **3**(6), 53-69 (1990).
 16. Y. Miyamoto, C.H. Yo, Y. Dakano, O. Yamada and M. Koizumi, "High Pressure Combustion Sintering of TiB_2 -TiC and TiB_2 -SiC Ceramic Composites," *J. of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, **35**(7), 651-654 (1988).
 17. H.R. Baumgartner and 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).
 18. D.J. Miller and J.A. Pask, "Liquid-Phase Sintering of TiC-Ni Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**(12), 841-846 (1983).
 19. T. Watanabe and K. Shoubu, "Mechanical Properties of Hot-Pressed TiB_2 - ZrO_2 Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**(2), C34-C36 (1985).
 20. J. Mastsushita, H. Nagashima and H. Saito, "Sintering Behaviour of TiB_2 with Cr_3C_2 Additive," *J. of the Ceram. Soc. of Japan*, **98**(5), 439-443 (1990).
 21. K. Knoch, G.E. Gazza and R.N. Katz, "Energy and Ceramics," edited by P. Vincenzini, Elsevier, 737-751 (1980).
 22. K.T. Faber and A.G. Evans, "Crack Deflection Processes," *Acta Metall.*, **31**(4), 565-576 (1983).