

SHS 화학로에 의한 B_4C 합성 및 기계적 특성에 관한 연구

이형복 · 조덕호* · 박 성 · 이재원

명지대학교 무기재료공학과

*요업기술원

(1993년 6월 22일 접수)

Study on Synthesis and Mechanical Properties of B_4C by Self Propagating High Temperature Synthesis Chemical Furnace

Hyung-Bock Lee, Duk-Ho Cho*, Sung Park and Jea-Won Lee

Dept. of Inorganic materials Engineering, Myong Ji University

*Institute of Ceramic Technology

(Received June 22, 1993)

요약

SHS 화학로를 이용하여 Boron Carbide를 합성하고 합성분말에 소결조제로써 carbon과 iron의 첨가량과 첨가방법을 변화시켜 소결한 결과, SHS화학로에서 B_4C 를 합성할 때 소결조제로써 5 wt%의 Fe를 동시에 첨가하여 합성한 경우가 가장 우수한 소결 특성을 나타내었으며 2000°C에서 30분간 30 MPa의 압력으로 고온 가압소결하여 얻어진 소결체의 상대밀도값과 깍임강도값은 각각 95%, 380 MPa이었다.

ABSTRACT

Boron carbide was prepared from the mixture of metal boron and graphite powders in Argon atmosphere by Self-propagating High-temterature Synthesis Chemical furnace. The most excellent mechanical properties were in the case that Fe was added as a sintering agent before the synthesis of the B_4C in the Chemical furnace. Sintered B_4C -5 wt% Fe specimen showed the relative density of 95% of theoretical value, and 3-point-flexural strength of 380 MPa.

1. 서 론

탄화붕소는 고경도, 내마모성, 내연삭성, 반도성 및 증성자 흡수능등의 특성때문에 세라믹 신소재로서 널리 응용되고 있다. Boron과 Carbon의 강한 공유 결합으로 이루어진 Boron Carbide는 특히 현재 알려진 재료중에서 diamond와 c-BN(cubic boron nitride) 다음으로 높은 경도를 가지며 고온 경도값도 1200°C까지 상온 경도값을 그대로 유지하므로 sand blasting nozzle, drawing die, grinding mortar 및 고온 경도측정용 indenter 등으로 사용되고 낮은 비중과 높은 기계적 강도를 가지므로 비강도가 매우 높으며 내마모성은 SiC나 IV, V족 천이 금속족에 속하는 탄화물에 비해 월등히 높은 값을 나타낸다¹¹. 또한 열기전력이 커서 고온 열전대 뿐만 아니라

증성자 흡수능이 우수하여 핵발전용 원자로에서 증성자 제어봉으로도 사용되며 높은 충격저항성을 나타내므로 세라믹 장갑재료로 널리 이용되고 있다²². 탄화붕소의 제조법³³으로는 boric acid($B_2O_3 \cdot 3H_2O$)를 carbon과 혼합하여 고온(2000~2500°C)에서 carbothermic reaction에 의해 제조하는 방법이 널리 사용되고 있으며 Moissan은 boron trioxide(B_2O_3)를 magnesium으로 환원시켜 amorphous boron을 제조한 후 여기에 carbon을 침가시켜 탄화붕소를 제조하였다. 또한 boron과 carbon의 상호화산에 의하여 원소로부터 직접 제조하는 방법과 수소존 재화에서 boron halide와 carbon 화합물의 반응으로 얻는 화학증착법 등이 있다.

이러한 방법들은 1800~2500°C에 상당하는 고온로를 사용해야함은 물론 장시간의 반응 공정이 필요하고 고

온로 내에서의 혼합물의 고상 반응은 불안정하기 쉬우며 이에 따른 불순물의 잔존 또는 합성 분말의 조대화등의 문제점이 대두되어 그에 대한 개선점이 요구되어져 왔다. 따라서 이러한 단점을 개선하기 위한 일련의 연구가 1970년대에 소련에서 시작되었으며 여기에서 고안된 합성법이 SHS(Self-propagating High-temperature Synthesis)법이다. 이 방법은 매우 간단하고, 경제적이며 최초 반응물로부터 발생한 연소파(combustion wave)가 자발적으로 진행되어 발열 반응을 일으킴으로써 합성된다. 이 SHS법은 공정중의 매우 높은 발열반응으로 인하여 self-heating 속도를 매우 빠르게 하고 reaction zone의 빠른 냉각 효과로 인하여 생성물의 격자결함농도가 커짐으로써 소결성을 향상시킨다고 보고되고 있다³⁾.

그러나 이러한 일반적인 SHS법의 반응은 초고온에 도달하기는 하나 B_4C 등과 같이 자기전파 연소 합성 반응이 강력하지 않을 때에는 계속적인 반응을 진행시키기가 어렵기 때문에 더 높은 온도에 도달하게 하고 쉽게 냉각되는 것을 방지하기 위하여 SHS 화학로(chemical furnace)를 고안하였다.

이로는 본래 낮은 단열 반응 온도를 갖는 반응물 예형 주위를 덮는 열덮개(thermal blanket)로서 필요한 생성물을 얻기 위한 반응열보다 더 높은 온도에서 진행하는 다른 SHS반응을 이용한 것이다. 그 반응열이 공급되는 화학적 에너지에 의한 ‘로’이므로 그 열덮개 자체가 ‘화학로’에 해당된다. 이러한 화학로를 이용한 B_4C 합성에 관한 연구 보고는 소련의 Merzhanov⁴⁾ 등의 특허만 있을 뿐 이에 따른 물성과 미세구조 등 여타의 연구는 지금까지 거의 없는 형편이다.

따라서 본 연구에서는 SHS 화학로를 이용하여 B_4C 분말을 합성하고 합성시 최적의 합성조건을 규명하여 분말특성을 조사하였으며, 분말 합성시에 소결조체를

동시에 첨가하여 합성한 경우와 합성한 후에 소결조체를 첨가한 경우로 나누어서 소결온도와 시간을 변화시켜 소결한 다음에 소결특성과 미세구조 등을 관찰하였다.

2. 실험방법

2.1. 분말 합성 및 시편 제조

출발원료로는 metal Titanium 분말, Boron 분말, Iron 분말과 Graphite 분말을 사용하였으며 이들 원료의 특성을 Table 1에 나타내었다.

화학로에서 연료와 반응물과의 최적비를 구하기 위하여 연료(Ti+C) : 반응물(4B+C)의 비를 4:1, 2:1, 1.5:1, 1:1로 변화시켜 반응시켰다. Boron carbide를 합성하기 위하여 boron과 carbon의 몰비를 4.0:1.0로 하고 n-hexane을 이용하여 습식 혼합한 후, 진공 진조기에서 120 °C, 12시간 동안 완전히 전조시켜서 50~60%의 상대밀도를 갖는 직경 20 mm, 높이 20~30 mm의 pellet형 시

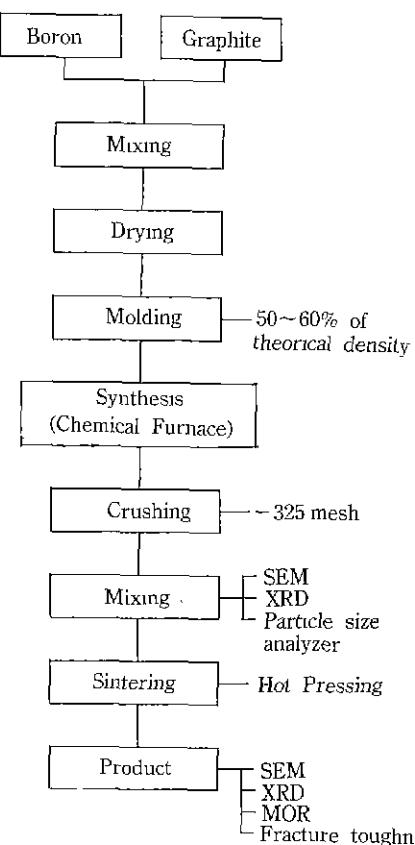


Fig. 1. Schematic diagram of experimental procedure for B_4C powder synthesis.

Table 1. Characteristics of Ti, C, B and Fe Powder Used as Starting Materials

Starting Materials	Particle Size (μm)	Purity (%)	Manufacturer
Titanium Powder	15.6	99.0	Osaka titanium Co., Ltd.
Graphite Powder	17.2	95.5	Junsei Chemical Co., Ltd.
Boron Powder	12.0	95.0	Aldrich Chemical Co., Inc.
Ironl Powder	20.0	95.0	Yakuri Pure Chemical Co.

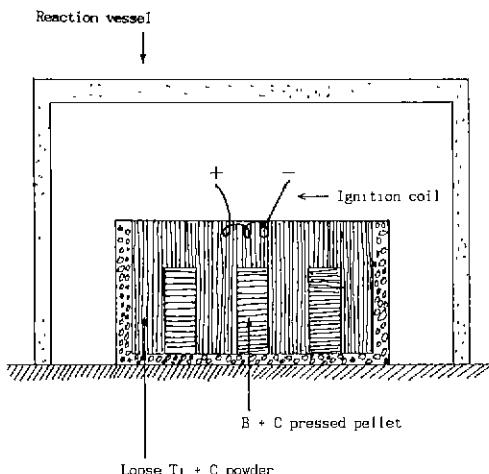


Fig. 2. Schematic view of chemical furnace.

편을 제조하였다. 이 pellet 을 Fig. 2에 나타낸 것과 같은 화학로에 넣고 $Ti+C$ 혼합 분말을 연료로 하여 Carbon Sleeve를 통하여 15000 볼트의 전압으로 방전시켜 Ar 분위기하에서 B_4C 분말을 합성하였다. 소결조제의 종류와 소결조제의 혼합 방법에 따르는 소결체의 특성을 알아보기 위하여 소결조제의 혼합 양은 각각 3, 5, 7 wt%로 변화시켰다. 소결조제로 Fe를 첨가할 경우에는 B_4C 합성 전, 후로 나누어 첨가하였으며 C를 소결조제로 사용할 경우에는 phenol 수지를 탄소원으로 사용하여 강열 감량 후의 순수한 C의 양이 5 wt%가 되도록 첨가한 후에 Ar가스분위기하에서 700°C로 4시간 동안 하소하여 사용하였다.

소결은 hot press를 이용하여 325 mesh를 전통시킨 분말을 Ar가스분위기하에서 승온속도 20°C/min로 2000 °C에서 30 MPa의 조건으로 15분, 30분, 45분간 헤한 후 노냉하였다. Fig. 1에 실험 공정도를 나타내었다.

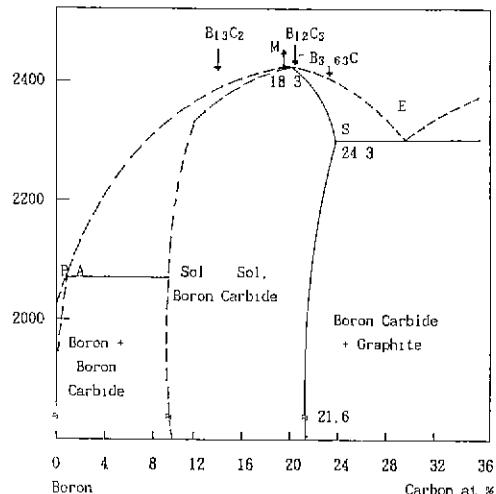
2.2. 분석 및 측정

연료 : 반응물간의 정량비에 따른 분말특성을 고찰하고 화학로에서 합성된 B_4C 분말의 특성과 소결조제 투입에 따른 영향 등을 고찰하기 위하여 X선 회절 분석(SHIMADZ사, model XD-D1, CuK α)을 이용하였으며 주사 전자현미경(ISI ABT사 model SX-30E)을 이용하여 미세구조를 관찰하고 입도분석기(Laser micron sizer : 청신사 Japan, PRO-700S)로 입자의 평균 크기를 비교하였다.

소결된 시편의 상태밀도는 부피비중을 이론밀도로 나누어 rule of mixture에 의하여 계산하였다.

Table 2. Relation of Fuel($Ti+C$) to Reaction Product ($4B+C$)

($Ti+C$) : ($4B+C$) (by wt)	Reaction	Structure
4 : 1	○	B_4C
2 : 1	○	B_4C
1.5 : 1	○	B_4C
1 : 1	×	-

Fig. 3. Phase diagram of B_4C ¹⁾.

상은 격임 강도(MOR)는 Instron(Instron Japan사의 Model 4240)을 사용하여 Cross head speed 0.5 mm/min, Span 거리 25 mm의 조건으로 파괴하중을 구한뒤 3점 격임강도를 구하였다. 또한 파괴인성은 Indentation법으로 측정하였으며 이때의 조건은 하중 5 Kgf, load time 30 sec, loading speed 150 μ m/sec으로 아래 식에 의해서 계산하였다.

$$K_{IC} \cdot \Phi / H \cdot a^{1/2} = 0.15K(c/a)^{3/2}$$

(K_{IC} : 파괴인성, H : 정도, Φ : 억제상수, c : 압입후 균열길이, a : Half Diagram of Vicker's Indenter, K : 3.2)

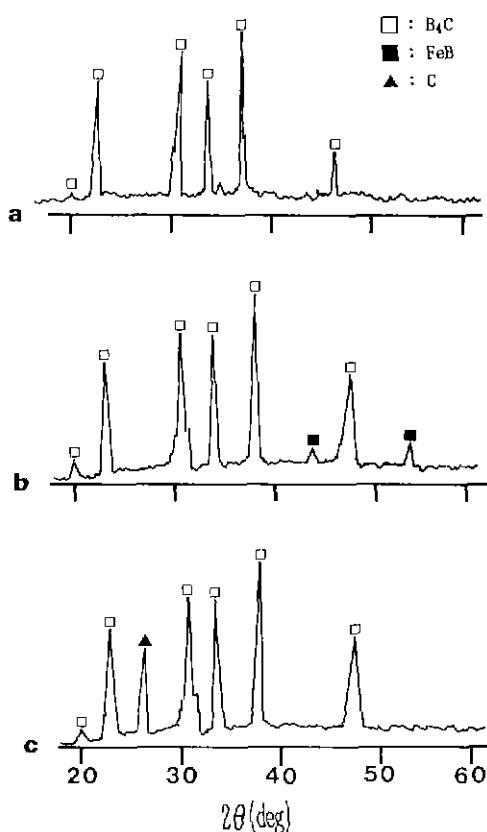
3. 결과 및 고찰

3.1. 합성 분말의 특성

화학로 상에서 B_4C 를 합성하기 위한 화학연료 ($Ti+C$)와 반응물($4B+C$)간의 최적비를 구하기 위하여 이들의 무게비를 변화시켜 합성한 결과를 Table 2에 나타내었다.

Table 3. Lattice Parameters of B_4C Powder Synthesized by Chemical Furnace (unit: Å)

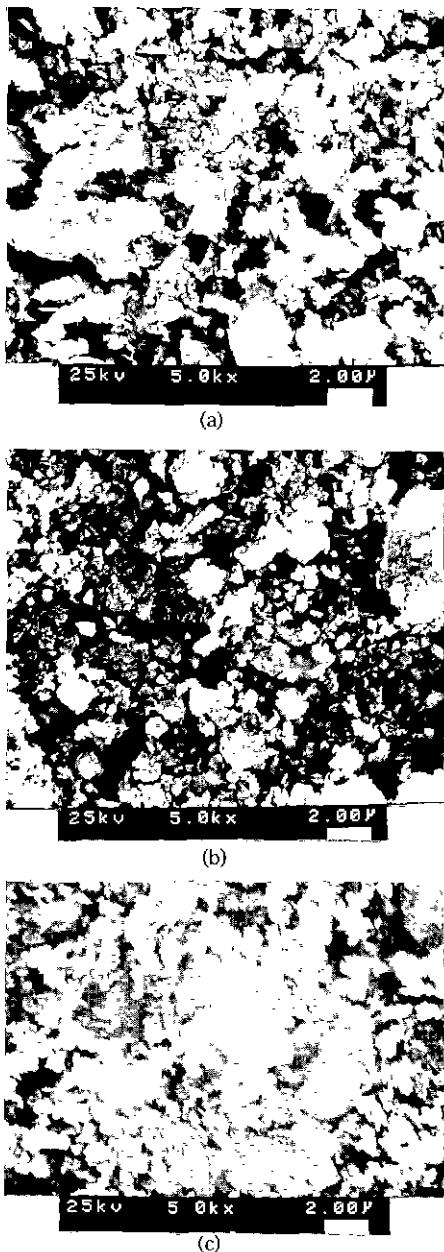
	Lattice Constant		JCPDS file		Structure
	a	c	a	c	
Carbon	2.4613	6.7080	2.4613	6.7080	hexagonal
Bron	8.80	5.05	8.80	5.05	tetragonal
B_4C	5.564	12.062	5.600	12.086	hexagonal

**Fig. 4.** X-ray diffraction patterns.

(a) Pure B_4C (b) 5 wt% Fe B_4C (c) 5 wt% C B_4C

여기서 보면 그 비가 4:1에서 1.5:1까지는 B_4C 가 합성되지만 1:1일 경우에는 합성되지 않음을 알 수 있다. 이 결과로서 화학로에서 B_4C 를 합성하기 위한 최소한의 원료($Ti + C$)의 양은 반응물 ($4B + C$)의 1.5배 임을 알 수 있었다.

Fig. 3은 최근에 발표된 B-C계의 상태도³⁾로서 탄화붕소는 붕소와 탄소의 비에 따라 여러가지의 다른 탄화붕소화합물이 존재하며 넓은 동종의 빔위⁶⁻⁸⁾를 나타낸다. Fig.

**Fig. 5.** Scanning electron micrographs of B_4C powder.
(a) Pure B_4C (b) 5 wt% Fe B_4C (c) 5 wt% C B_4C

4(a)는 합성된 B_4C 의 X-ray 회절곡선이다. 여기서 알 수 있듯이 $B : C = 4 : 1$ 의 비로 합성한 경우에 거의 순수한 B_4C 가 합성되었는데 이것은 Table 3에 나타낸 합성분율과 순수한 B_4C 의 격자상수값의 비교로써 이러한 사

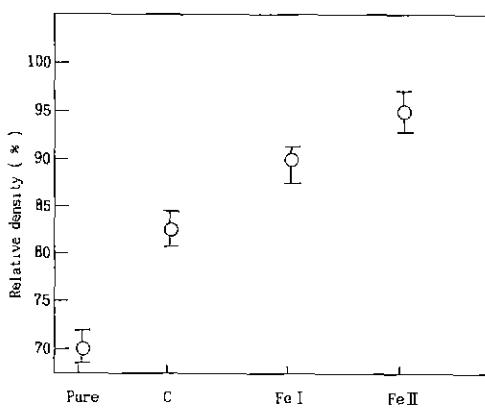


Fig. 6. Relative density of B_4C sintered at 2000°C for 30 min as a function of sintering agent.
 Fe I: mixing after chemical furnace reaction
 Fe II: mixing before chemical furnace reaction

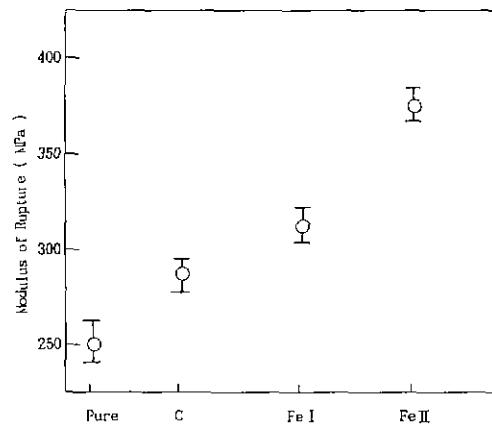


Fig. 7. M.O.R. of B_4C sintered at 2000°C for 30 min as a function of sintering agent.
 Fe I: mixing after chemical furnace reaction
 Fe II: mixing before chemical furnace reaction

실을 더욱 확인할 수 있다. 또한 B_4C 합성전에 Fe를 소결조제로 첨가하여 동시에 합성시킨 경우 Fig. 4(b)의 X-ray 회절분석 결과에서 알 수 있듯이, FeB가 생성되었으며, Fig. 4(c)의 carbon을 첨가시킨 경우에는 미반응 carbon이 약간 존재함을 알 수 있다. Fig. 5는 순수한 B_4C 합성과 소결조제로 Fe와 C를 첨가하였을 때 합성된 시편의 SEM 사진이다. (a)와 (c)의 경우에는 입자가 크고 모가난 반면에 (b)의 경우에는 1 μm 이내의 아주미세한 입자가 균일하게 분포되어 있으며 또한 출발물질의 입자 크기에 비하여 합성분말의 입자가 훨씬 미세해졌음을 알 수 있다. 이것은 화학로 상의 연소 반응에서 연소대(combustion zone)가 반응물의 측을 따라 진행할 때 연소대의 전진 앞면에 가까운 부분의 물질이 예열되어 먼저 boron 입자들로 녹기 시작한다. carbon 입자들이 용융된 boron 대로의 빠른 확산으로 인하여 B_4C 의 핵생성이 용융물 내에서 시작됨으로 반응후의 입자 크기는 반응전의 입자 크기보다 훨씬 작아진 것으로 생각된다⁹⁾.

3.2. 소결특성

Fig. 6은 소결조제와 소결조제의 첨가 방법에 따라 2000°C에서 30분 동안 소결한 B_4C 소결체의 상대밀도를 나타낸 것이다. 소결조제로서 C의 경우보다 Fe를 첨가한 경우가 상대밀도값이 증가했음을 알 수 있다. 이것은 본 실험에서의 소성 온도가 2000°C로 Prochazka 등¹⁰⁾이 주장한 ' B_4C-C 공용 액상의 형성으로 인한 액상 소결효과'를 낼 수 있는 온도 이하였기 때문에 소결조제로

서의 효과를 내지 못한 것으로 생각된다. 그러나 B_4C 에 Fe를 첨가할 경우에는 2000°C 이하의 온도에서 Fe-B화합물¹¹⁾이 생성되어 2000°C에서 액상을 통한 물질이동이 일어났기 때문이라고 생각된다.

Fig 7은 소결조제와 첨가방법에 따른 B_4C 소결체의 3점 꺽임강도를 나타낸 것이다. B_4C 합성과 동시에 Fe를 첨가하여 합성한 경우가 합성된 B_4C 에 Fe를 첨가한 경우보다 더 좋은 결과를 나타내고 있다. 이것은 전술한 바와 같이 화학로 상에서의 합성반응시에 입자의 미세화 효과 때문에 소결시 액상을 통하여 소결이 촉진될 뿐만 아니라¹²⁾ 화학로 상에서 미리 봉화물이 생성되어 있기 때문에 이때 생성된 봉화물이 입체확산의 에너지 장벽을 낮춤으로서 소결 과정을 활성화시켰기 때문¹³⁾이라고 생각된다.

Fig. 8의 (a), (b) 및 (c)는 각각 꺽임강도 시험후의 B_4C 소결체의 파단면 SEM 사진이다. C를 소결조제로 사용했을 경우에 입성장은 거의 없는 것으로 관찰 되지만 입자간의 necking만이 일어나서 무수한 기공이 관찰된다. 이것은 고온 가압 소결로 인한 입성장 억제 효과와 표면을 통한 물질이동의 억제효과 때문이라 생각되며 전술한 바와 같이 본 실험의 소결온도가 B_4C-C 공용액상 형성온도인 2250°C에 훨씬 미치지 못하게 되어 소결조제에 의한 소결 촉진은 없었던 것으로 생각된다. 한편, Fe를 소결조제로 사용한 경우에는 소결조제가 소결중에 액상을 형성하여 소결을 촉진하였으며 입체 확산으로 어느 정도의 입자 성장이 관찰되어진다. 그러나 B_4C 합

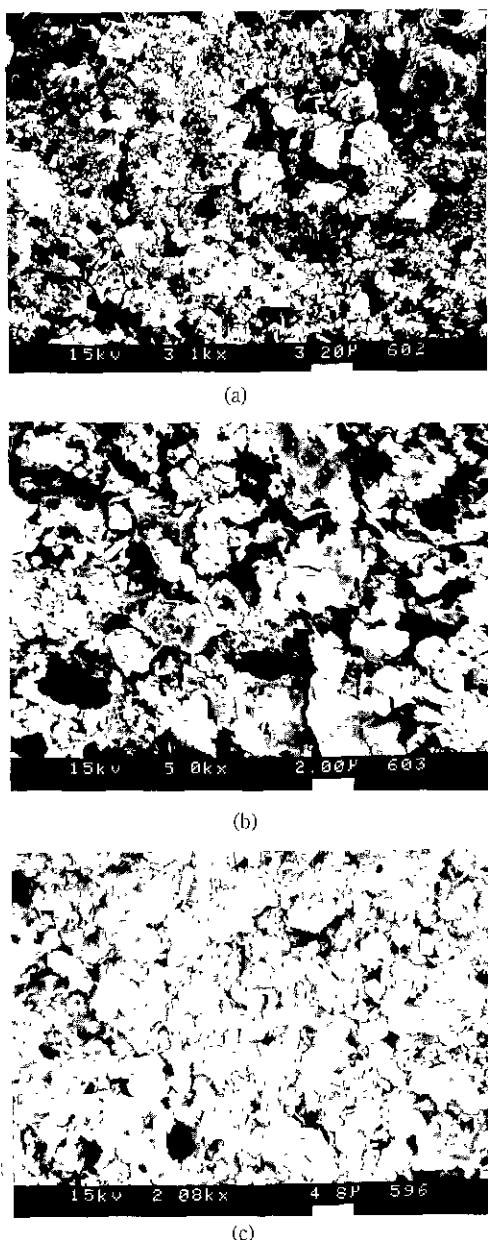


Fig. 8. SEM photographs of fractured surfaces of B_4C hot-pressed at 2000°C for 30 min as a function of sintering agent.
 (a) C (b) Fe I(+5 wt% Fe) (c) Fe II(+5 wt% Fe)

성후에 소결조제를 첨가한 (b)의 경우에는 몇개의 조립 입성장한 양상을 나타내고 있는데 이것은 액상을 통한 빠른 물질이동 때문이라고 생각되며, B_4C 합성과 동시에

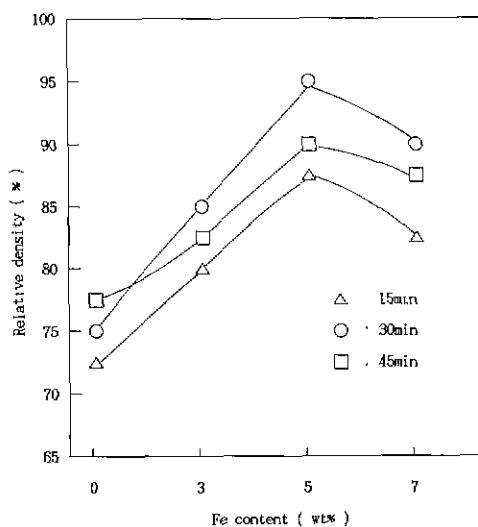
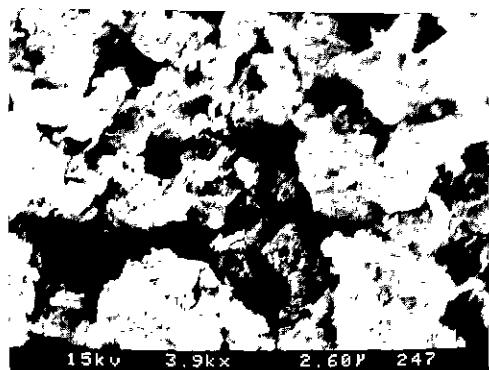


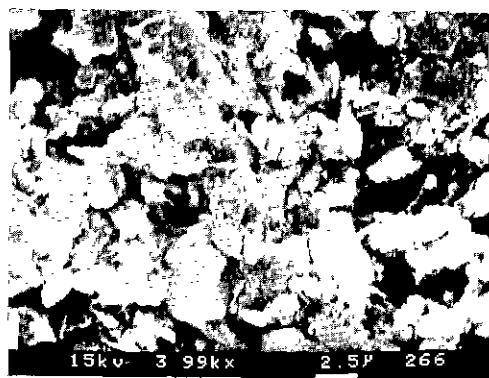
Fig. 9. Relative density of B_4C sintered at $2,000^\circ\text{C}$ as a function of Fe content.

첨가된 (c)의 경우에는 $2 \mu\text{m}$ 이하의 미세한 입자가 균일하게 분포되어 있는 것을 알 수 있다. 또한 (b)의 경우에는 입내파괴의 모습을 관찰할 수 있으며, (c)의 경우에는 입계파괴인 것을 나타내고 있음을 알 수 있다. 이로 인해 강도값도 향상된 것으로 생각된다.

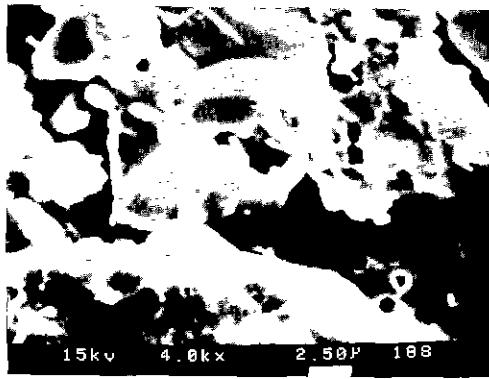
Fig. 9는 B_4C 분말 합성전에 소결조제로 Fe를 동시에 첨가시킨 경우에 있어서 소결조제의 첨가량과 소결시간에 따른 상대밀도값을 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 3 wt%의 Fe가 첨가된 시편은 85% 이내의 상대밀도를 가지며 5 wt% 첨가된 경우 소결시간이 30분일 때 95%의 가장 높은 상대밀도를 갖는 소결체로 치밀화되고, 7%에서는 다시 낮아지는 것을 알 수 있다. Fig. 10은 Fe첨가량에 따라 30분 동안 소결한 소결체의 파단면을 나타낸 그림으로써 Fe를 3 wt% 첨가한 경우에는 소결중 입계의 활성화 에너지를 낮추는데 필요한 액상양의 부족으로 입계확산을 통한 물질이동이 일어나지 못하고 표면확산을 통한 물질이동으로 입자간의 necking만이 증가하게 되어¹⁰ 많은 기공을 형성하고 있음을 볼 수 있는 반면 5 wt%에서는 입계확산에 필요한 액상을 형성하여 입자의 고른 분포와 치밀화가 일어 낸음을 볼 수 있다. 그러나 7 wt%의 경우에는 5 wt%일 경우보다 과량의 액상을 형성하고 이를 통한 활발한 물질이동으로 비정상 입자성장을 일으키고 이로 인한 입자간의 기공도 동시에 성장하여 더 많은 기공이 분포되어 있음을 알 수 있다. 이러한 Fe 첨가량에 따른 주사전자 현미경 사진은 Fig. 9에 나타낸 상대밀도 값과 잘 일치하는 것을 알 수 있다.



(a)



(b)

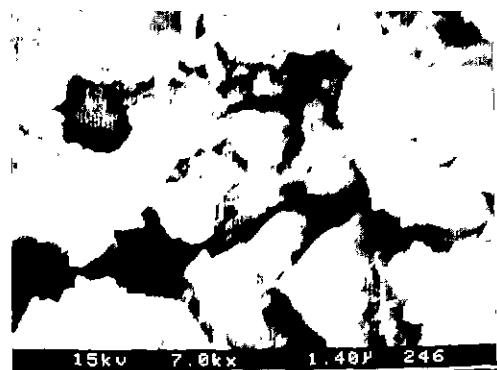


(c)

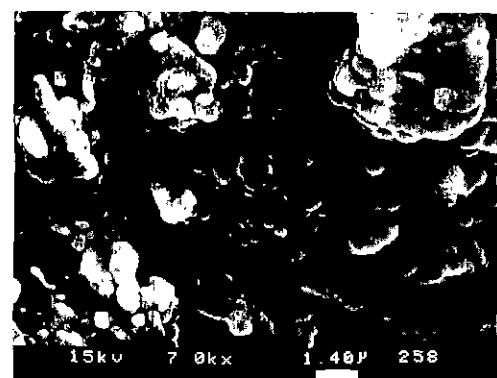
Fig. 10. SEM photographs of fractured surfaces of Bi_2C hot-pressed at 2000°C for 30 min as a function of Fe content.

(a) Fe(3 wt%) (b) Fe(5 wt%) (c) Fe(7 wt%)

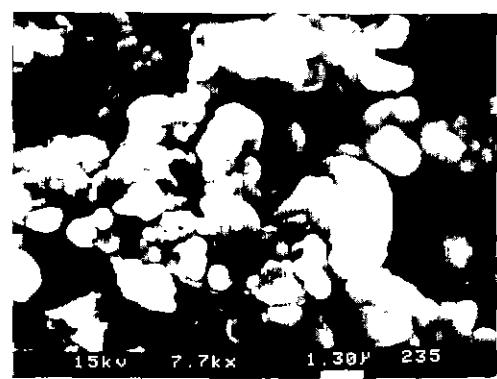
또한 Fig. 11은 상태밀도값이 가장 높았던 5%의 Fe에 대하여 시간을 변화시켜 소결한 시편의 파단면에 대한 주사현미경 사진이다. (a)의 경우 소결이 거의 이루어지지 않아서 큰 기공이 존재하며 30분 동안 소결한 (b)의 경



(a)



(b)



(c)

Fig. 11. SEM photographs of fractured surfaces of Bi_2C (5 wt% Fe) hot-pressed at 2000°C as a function of sintering time.

(a) 15 min (b) 30 min (c) 45 min

우에는 $\text{Fe}-\text{B}$ 화합물이 탄화붕소와 반응하여 액상을 통한 물질이동이 잘 이루어진 것을 알 수 있으며, 또한 (c)의 경우에는 작은 탄화붕소 입자들이 액상과 활발한 물질이동으로 인하여 입자가 커지고 기공도 커진것을 알 수

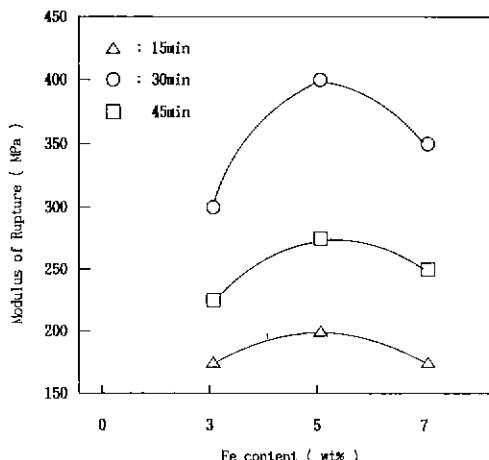


Fig. 12. M.O.R. of B_4C sintered at $2,000^\circ C$ as a function of Fe content.

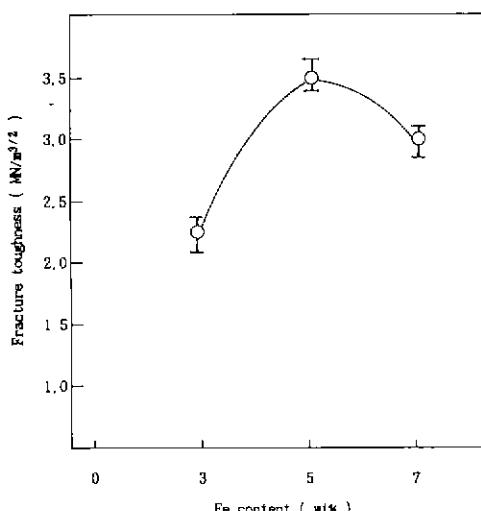


Fig. 13. Fracture toughness of B_4C sintered at $2,000^\circ C$ for 30 min as a function of Fe content.

있다.

Fig. 12는 Fe 함량과 시간변화에 따라 $2000^\circ C$, Ar 분위기 하에서 30 MPa의 압력으로 30분 동안 고온 가압 소결한 소결체의 상은 3점 껍질강도값을 나타내고 있다. 그림에 나타난 바와 같이 5 wt%의 Fe가 첨가된 시편을 30분 동안 소결하였을 때 380 MPa의 최대 강도값을 나타내었으며 특히 입성장이 일어났던 7 wt%의 Fe를 첨가할 때와 45분 소결하였을 때 강도값이 저하됨을 알 수 있다. 이러한 이유는 입자의 크기와 관계가 있는 것으로 생각할 수 있는데 특히 탄화붕소는 이방성 열팽창

특성이 소결체의 강도에 영향을 미친다고 보고되고 있다^{10,14)}. 따라서 Fig. 10과 Fig. 11에서 같이 액상 물질의 이동으로 큰 압자는 이방성 열팽창 특성때문에 잔류응력이 생겨 파괴강도가 저하된다고 생각된다.

Fig. 13은 $2,000^\circ C$ 에서 30분간 소결했을 때의 소결조체의 양에 따른 파괴인성값을 나타내고 있다. 껍질강도값과 밀도값의 양상과 거의 일치하며 소결조체의 양이 5 wt%일 때 $3.5 \text{ NM/m}^{3/2}$ 으로 최대값을 나타내고 있다. 이러한 결과는 소결조체가 5 wt%일 때, 치밀화에 필요한 최적의 액상을 형성하여 입자성장을 최대한 억제시켜 미세한 입자가 균일하게 분포되고 이로 인한 crack deflection수가 증가되었기 때문이라고 생각된다.

4. 결 론

본 연구에서는 SHS화학로를 이용하여 B_4C 분말을 합성하고 소결조체로써 C와 Fe를 첨가하여 소결조체 첨가방법과 소결조건에 따라 고온가압소결하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) SHS화학로에서 B_4C 가 합성하기 위한 반응물에 대한 연료의 비는 1 : 1.5배 이상이었으며 합성된 B_4C 분말의 입자크기는 출발원료인 붕소와 탄소보다 아주 미세하였고 이때 XRD로 측정된 lattice constant는 $a=5.564 \text{ \AA}$, $c=12.062 \text{ \AA}$ 으로 화학양론적인 B_4C 를 합성하였다.

2) B_4C 합성시 소결조제로서 5 wt%의 Fe를 동시에 첨가하여 합성하고 $2000^\circ C$ 에서 30분간 30 MPa의 압력으로 소결하였을 때 가장 우수한 소결특성을 나타내었는데 이때 얻어진 상대밀도와 껍질강도값은 각각 95%, 380 MPa^o였으며, 파괴인성값은 $3.5 \text{ NM/m}^{3/2}$ ^o였다.

후 기

본 연구는 '92년도 교육부 신소재 분야 연구지원(Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials in 1992)에 의해서 이루어졌다.

REFERENCES

1. 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).
2. V.I. Matkovich Ed., "Boron and Refractory Borides," Springer-Verlag Berlin, pp. 633-648 (1977).
3. A.G. Merzhanov and I.P. Borovinskaya, "Self-Propagated High-Temperature Synthesis of Refractory Inor-

- ganic Compounds," *Acad. Sci. USSR Chem. Phys.*, **204**, 366-69 (1972).
4. U.S.S.R. Patent No. 556,110, "A Method for Obtaining Refractory Compounds of Borides or Carbides," A.G. Merzhanov et al., April 29 (1974).
5. M. Beautvy, *J. Less-Common Met.*, **90**, 169 (1983).
6. V.I. Matkovich, "Extension of the Boron-Carbon Homogeneity Range," *J. Less-Common Met.*, **47**, 39 (1976).
7. M. Bouchacourt and F. Thevenot, "The Melting Point of Boron Carbide and Homogeneity Range of the Boron Carbide Phase," *ibid.*, **67**, 327 (1979).
8. M. Bouchacourt and F. Thevenot, "Analytical Investigation in the B-C System," *ibid.*, **82**, 219 (1981).
9. S. Sadachi, T. Wada, T. Miura, Y. Miyamoto, M. Kozumi 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).
10. S.L. Dole and S. Prochazka, "Densification and Microstructural Development in Boron Carbide," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **6**(7 -8), 1151-1160 (1985).
11. J.H. Westbrook Ed., "Intermetallic Compounds," Robert E. Krieger Publishing Co. New York, pp 465-467 (1977).
12. K.A. Schwetz and G. Grellner, "The Influence of Carbon on the Microstructure and Mechanical Properties of Sintered Boron Carbide," *J. Less-Common Met.*, **82**, 37 (1981).
13. S. Dole, S. Prochazka and R.H. Doremus, "Microstructural Coarsening During Sintering of Boron Carbide," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(6), 958-966 (1989).
14. R.G. Lange and Z.A. Munir, "Sintering Kinetics of Pure and Doped Boron Carbide," Mater. Sci. Res., Vol. 13 Ed by G.C. Kuczinski, Plenum Press, N.Y. (1980).