

방전 플라즈마 소결법에 의한 다공성 육티탄산 칼륨 휘스커 프리폼의 제조

이장훈 · 조동철 · 조원승 · 이지환[†]

인하대학교 재료공학부

(2002년 12월 11일 접수; 2002년 12월 24일 승인)

Preparation of Porous $K_2Ti_6O_{13}$ Whisker Preform by Spark Plasma Sintering

Chang-Hun Lee, Dong-Choul Cho, Won-Seung Cho and Chi-Hwan Lee[†]

School of Materials Science and Engineering, Inha University, Inchon 402-751, Korea

(Received December 11, 2002; Accepted December 24, 2002)

초 록

방전 플라즈마 소결법을 이용하여 건전한 강도를 갖는 다공성 육티탄산 칼륨 휘스커 프리폼을 제조하기 위해서, 여러 소결온도 조건하에서 휘스커 프리폼을 제조한 후 기공률과 압축강도 등을 조사하였다. 그 결과, 소결 온도 900~950°C, 유지시간 10분, 압축하중 40 MPa, 승온속도 50°C/min, on-off pulse type 12:2의 조건에서 높은 기공률을 갖는 프리폼을 제조할 수 있었다. 이상의 최적조건에서 제조한 프리폼은 기공률이 15~37% 범위임에도 불구하고 174~266 MPa의 비교적 높은 압축강도를 나타내었다. 이와 같은 강도의 향상은 휘스커간의 스파크 플라즈마 방전 및 자기 발열작용의 영향에 기인한 것으로 생각된다. 900°C 이하에서 제조한 휘스커 프리폼의 강도 레벨은 80~100 MPa로 900~950°C의 온도 조건에서 제조한 프리폼에 비해 2배 이하의 낮은 값을 나타내었다. 1000°C에서의 압축강도는 523 MPa로 가장 높은 강도값을 나타내었으나, 약 5%의 낮은 기공률을 나타내었다. 이상의 결과로부터, 비교적 강도가 높고 다공성의 티탄산 칼륨 휘스커를 제조하는데 있어 방전 플라즈마 소결법이 효과적인 것으로 생각된다.

ABSTRACT

In order to develop the porous $K_2Ti_6O_{13}$ whisker preform with good strength, the pore characteristics and compressive strength were investigated as a function of spark plasma sintering temperature. As a result, high porous whisker preform were successfully fabricated by sintering at 900~950°C for 10 min under a pressure of 40 MPa, heating rate of 50°C/min and on-off pulse type of 12:2. The whisker preform prepared under above optimum condition showed relatively high compressive strength of 174~266 MPa, despite of high porosity ranging from 15% to 37%. This improvement in strength was considered to be mainly due to the spark-plasma discharges and the self-heating action between whiskers. The compressive strength of whisker preform, fabricated at sintering temperature less than 900°C, showed 80~100 MPa. This is low strength level less than one half times compared with whisker preform fabricated at 900~950°C. The whisker preform fabricated at 1000°C showed the highest compressive strength of 523 MPa, but resulted in low porosity of ~5%. Based on above results, it was considered that spark plasma sintering was an effective method for developing high strength and porosity of whisker preform.

Key words : Preform, $K_2Ti_6O_{13}$ whisker, Porous, Spark plasma sintering

1. 서 론

육티탄산 칼륨($K_2Ti_6O_{13}$) 휘스커는 융점(1370°C)이 높으며, 열전도율이 낮아서 내열성과 단열성이 우수할 뿐만 아니라, 화학적 안정성도 우수한 것으로 알려져 있다.^{1,2)} 이러한 열적, 화학적 안정성과 저가(SiC 휘스커 가격의 8~10%)인 이유로 인하여 티탄산 칼륨 휘스커는 단열재, 수송기계용 마찰재, 금속 및 고분자 복합재료의 강화제로

사용되고 있다.¹⁻⁷⁾ 복합재료 제조의 한 수단으로 티탄산 칼륨 휘스커 프리폼(preform)을 제작한 후 저 융점의 용융금속(알루미늄) 혹은 고분자를 함침시키는 방법이 시도되고 있다.³⁻⁷⁾ 이 경우 휘스커 프리폼에 요구되는 특성으로는 기공률이 높으며, 용융 금속 혹은 고분자 수지가 함침 되더라도 파괴되지 않을 정도의 건전한 강도를 유지하여야 한다. 그러나 잘 알려진 바와 같이, 기공률이 증가할수록 기계적 강도는 감소한다.⁸⁾ 건전한 강도를 갖는 프리폼의 제조를 위해 무기 바인더를 사용하여 결합시키는 방법이 시도되고 있으나, 무기바인더의 첨가에 따른 불순물 및 기공이 잔류하는 문제 등이 있다. 또한, Poly-carbonate(PC) 고분자 복합재료의 경우에는 무기바인더의

[†]Corresponding author : Chi-Hwan Lee
E-mail : inhalee@inha.ac.kr
Tel : +82-32-860-7538 Fax : +82-32-875-9054

첨가로 인해 고분자 수지의 열적 안정성을 저하시킨다는 보고³⁾도 있다. 따라서, 무기바인더를 사용하지 않는 새로운 휘스커 프리폼의 개발이 요구된다. 건전한 강도의 휘스커 프리폼은 금속기 복합재료의 강화상 뿐만 아니라, 최근 환경문제와 더불어 주목을 받고 있는 다공성 세라믹 필터⁹⁾로의 응용도 가능할 것으로 판단된다. 또한, 휘스커 프리폼 담체가 갖는 높은 충전성을 이용하여 자성 페라이트분말, 광 촉매기능을 갖는 TiO_2 등의 기능성 촉매를 코팅 혹은 담지시키면 새로운 기능을 갖는 복합재료의 개발도 가능하리라 판단된다.

최근 새로운 소결 방법인 방전 플라즈마 소결법(spark plasma sintering)¹⁰⁾이 주목을 받고 있다. 이 소결법은 직류 펄스 상의 전기 에너지를 인가하여 분말 입자간의 방전에 의해 순간적으로 발생하는 고온의 플라즈마 에너지와 자체 저항발열 에너지 가압에 의한 기계적 에너지를 동시에 이용하며, 입자 사이에서 발생한 방전 플라즈마는 입자 표면을 청정화하거나 활성화시키고, 전기장에 의한 확산 작용으로 소결을 촉진하는 것으로 알려져 있다.

따라서 저온 단시간 소결을 특징으로 하는 방전 플라즈마 소결법을 이용하면, 침상의 휘스커 접착점에 강고한 결합이 형성되어 무기바인더를 사용하지 않더라도 건전한 강도를 갖는 고기공률의 프리폼의 제조가 가능할 것으로 기대되었으나, 이에 대한 연구가 미흡한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 다공성 티탄산 칼륨 휘스커 프리폼의 기공률과 압축강도를 조사하여 최적의 방전 플라즈마 제조조건을 조사하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 원료 및 시편의 제조

본 실험에 사용한 휘스커는 $K_2Ti_6O_{13}$ (Ostuka chemical co. Ltd. Japan)로 자세한 물성은 Table 1에 정리하여 나타내었다. SPS법에 의한 소결체의 제조에 있어서는 고강도의 흑연몰드에 휘스커를 충전시킨 후, 정확한 온도 측정을 위해 몰드 내벽에서부터 약 2 mm 떨어진 곳까지 구멍(직경 : 2 mm)을 뚫어 R-type의 열전대를 삽입하였다. 이는 방전 플라즈마 소결시 빠른 승온속도($50^{\circ}C/min$)로 인한 시편 내부와 몰드 사이의 온도 구배를 최소화하기 위함이고, 전극으로 작용하는 상하 펀치를 통해 on-off DC pulse를 인가시켜 진공중에서 소결하였다. Pulse type에 대해서는 12:2의 조건에서 실험을 행하였는데, 이 pulse 조건은 기존의 금속재료에 관한 연구결과에 의하면 양호한

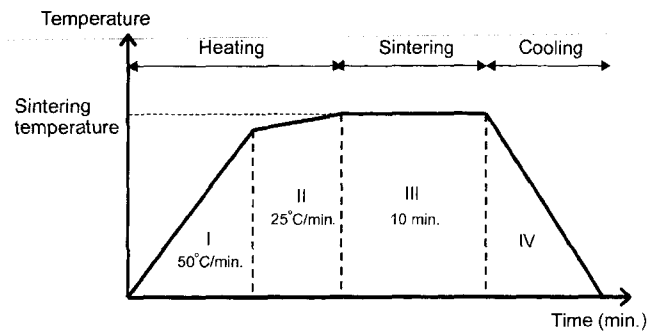


Fig. 1. Schematic diagram of sintering schedule.

조건으로서 보고¹¹⁾되었기 때문에 선정하였다. SPS 소결 조건을 확립하기 위해서 예비실험을 통하여 최적의 가압력(40 MPa)과 유지시간(10분)을 결정하였다. 그리고 이후의 실험에서는 온도만을 변수로 하여 $800\sim 1000^{\circ}C$ 범위에서 소결하였다. Fig. 1에 SPS 소결 공정 조건의 모식도를 나타내었다. 그림에서 I, II 영역은 승온구간을 나타낸 것으로, I 영역에서의 승온속도는 $50^{\circ}C/min$ 로 하였으나, II 영역에서는 Over heating을 피하기 위해 $25^{\circ}C/min$ 로 승온속도를 낮추었다. III 영역은 소결유지 영역으로 각 소결 온도에서 10분간 유지하였으며, IV 영역에서 냉각하였다. 이 모식도에서 보듯이, SPS 소결법은 기존의 소결법과는 달리 승온 속도, 유지시간과 냉각시간이 짧은 것을 알 수 있다. 이상의 조건으로 원통형태(직경 10 mm, 높이 25 mm)의 시편을 제조하였다.

2.2. 물성 측정

제조한 휘스커 프리폼에 대하여 상대밀도(DS)를 측정하였다. 각 시편을 파라핀 내에서 기포가 발생하지 않을 때까지 가열하여 파라핀을 함침시킨 후 수중무게를 측정하여 부피밀도를 측정하였고, 부피 밀도와 이론 밀도($3.58 g/cm^3$)의 비로써 상대밀도를 계산하였다.

SPS 소결한 휘스커 프리폼중에서 비교적 소결이 진행된 $850\sim 1000^{\circ}C$ 에서 제조한 휘스커 프리폼내의 기공분포는 Hg porosimeter(porosizer 9320, Micromeritics)를 이용하여 측정하였다. 수은(표면 장력; $0.485 N/m$, 젖음각; 130°) 압입시의 압력은 약 $0.5\sim 30000 psi$ 까지 증가시켰으며, 23 psi 이하의 Low pressure level에서는 1 psi마다 수은 incremental volume(ml/g)을 수동 모드로 측정하였고, 23 psi 이상의 High pressure level에서는 자동모드로 전환하여 측정(equilibration time은 10초)하였다. 겉보기 기공률은 최

Table 1. Properties of Potassium Titanate Whisker

Average length (μm)	Average radius (μm)	Density (g/cm^3)	Tensile strength (kg/mm^2)	Elastic modulus (kg/mm^2)	Melting point ($^{\circ}C$)	Thermal expansion coefficient ($^{\circ}C$)
20~30	0.1~0.3	3.58	700	2.8×10^4	1300~1350	6.80×10^{-6}

고의 압력에서 전체 침투 부피로부터 계산하였고, 기공분포, 즉 압입된 수은의 부피(mL/g)와 기공크기(μm)와의 관계를 측정하였다.

SPS 공정으로 제조한 휘스커 프리폼의 압축강도는 만능 시험기(1 ton)를 이용하여 KS L1601 규격¹²⁾에 의거하여 압축강도용 시편의 크기에 맞추어 휘스커 프리폼을 제조하였다. 각 시편은 샌드페이퍼(# 800)를 이용하여 상하측면의 0.1~0.2 mm의 모떼기를 실시하였다. 압축강도 측정시의 cross head speed는 0.5 mm/min로 하중을 가하여, 시험편이 파괴될 때까지의 하중변화를 data acquisition 시스템에서 실시간으로 측정하였다. 최대파괴 하중시의 값을 시편의 단면적으로 나누어 압축강도를 계산하였다.

압축강도시험후의 휘스커 프리폼의 파단면을 관찰하기 위해서 SEM(Model S-4200, Hitachi)를 이용하였다. SEM 관찰시 대전 현상을 방지하기 위해서 Ion coater(Model IB-2, Giko Engineering)로 전류 7 mV로 180초간 유지하여 Pt로 코팅한 후 사용하였다.

티탄산 칼륨 휘스커 프리폼에 대한 XRD 분석(Model DMAX 2500, Rigaku)을 실시하였다. XRD 측정에 있어서는 여러 온도에서 제조한 휘스커 프리폼을 유발로 파쇄하여 분석하였다. XRD 분석시의 조건은 가속전압 및 전류 40 kV, 40 mA로 하고, 주사속도는 5°C/min, 주사범위 (2 θ)는 10~80°의 조건으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

먼저, SPS 소결시의 소결 온도에 따른 기공률과 상대밀도의 변화를 조사한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 예상한 바와 같이 소결온도의 증가에 따라 기공률은 감소하였고 상대밀도는 증가하는 경향을 보였다. 800°C, 850°C, 900°C에서의 기공률은 각각 약 52%, 44%, 37%를 나타내었고, 950°C, 1000°C에서는 각각 약 15%와 5%를 나타내

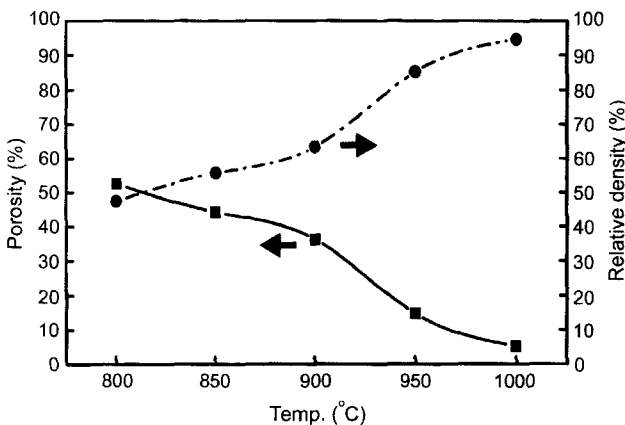


Fig. 2. Change of porosity and relative density of sintered bodies with temperature.

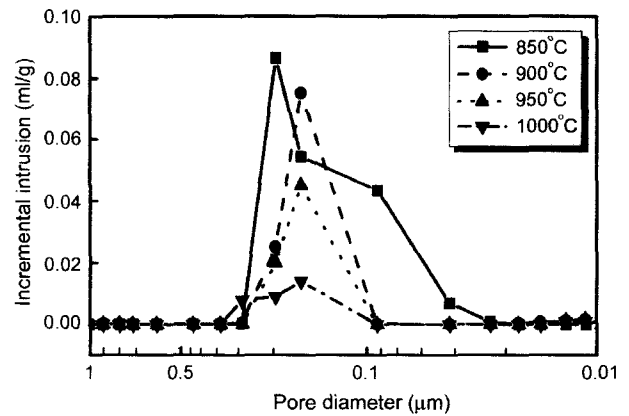


Fig. 3. The distribution of pore size. The sintered body is prepared by spark plasma sintering at 850°C, 900°C, 950°C and 1000°C.

었다. 그림에서 알 수 있듯이 900°C 이후에서부터 치밀화가 급격히 증가하는 경향을 알 수 있다. SPS 소결시와 동일한 조건하에서 가압 소결법을 이용하여 티탄산 칼륨 휘스커 프리폼을 제조한 저자들의 예비실험에 의하면, 티탄산 칼륨 휘스커는 1000°C 이후에서 소결 치밀화 되는 경향을 나타내었다. 그러나, SPS 소결에서는 비교적 낮은 온도인 900°C에서부터 소결 치밀화가 진행되는 것을 알 수 있었다. 이는 SPS 소결법시 시료에 인가하는 on-off 펄스형 직류의 인가 방법에 의한 분말 표면의 활성화 효과 이외에도, 3차원적으로 접촉되어 있는 침상의 휘스커간의 접촉점에서 플라즈마의 방전가열효과¹³⁾로 인해 소결 특성이 향상된 결과로 생각된다.

Fig. 3에 소결온도에 따른 휘스커 프리폼내의 기공분포를 나타내었다. 그림에서 압입된 수은의 적분 면적은 기공률을 나타낸다. 전술한 Fig. 2의 결과와 일치하여 소결 온도의 증가와 더불어 기공률이 증가하는 경향을 나타내고 있다. 기공은 sub-micron으로 주로 존재하고 있음을 알 수 있다. 즉, 850°C에서 제조한 휘스커 프리폼의 경우는 주로 0.23 μm , 0.18 μm , 0.09 μm 의 기공크기로 구성되어 있으나, 900°C 이상의 소결온도에서 제조한 휘스커 프리폼의 경우에는 0.23 μm 과 0.09 μm 크기의 기공은 소멸되고, 주로 0.18 μm 크기의 기공으로 구성되어 있음을 알 수 있었다. 이러한 결과는 900°C 이상의 소결온도에서부터 점차적으로 치밀화가 진행되고 있음을 의미한다.

Fig. 4는 소결온도에 따른 티탄산 칼륨 휘스커 프리폼의 평균 압축강도의 변화를 나타내고 있다. 그림에서 800°C에서 제조한 휘스커 프리폼의 경우는 측정결과를 도시하지 않았는데, 이는 시편의 강도가 너무 낮아서 정확한 측정을 할 수 없었기 때문이다. 850°C의 소결온도에서의 압축강도 값은 약 86 MPa이었고, 900°C, 950°C에서는 압축강도가 각각 약 174 MPa, 266 MPa로 증가하였다. 그리고,

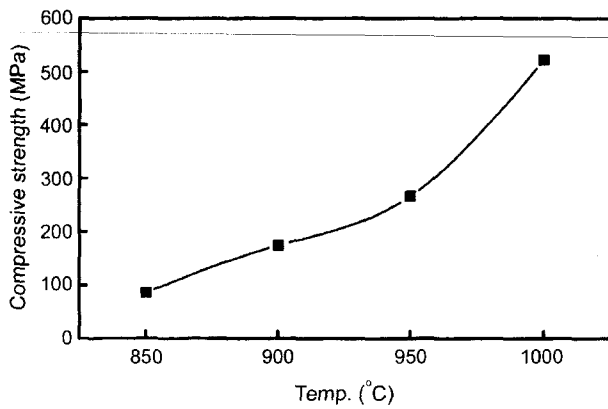


Fig. 4. Effect of sintering temperature on compressive strength for various specimens.

1000°C에서 제조한 휘스커 프리폼의 강도가 급격히 증가하여 523 MPa를 나타냈다. 이는 소결온도의 증가와 더불어 응력 집중원으로 작용하는 기공의 감소효과에 기인하여 압축강도가 증가한 것으로 생각된다. 압축강도 측정 결과를 전술한 Fig. 2의 기공률 측정결과와 비교하여 보면, 900°C의 온도에서 제조한 휘스커 프리폼의 압축강도와 기공률은 약 174 MPa, 약 37%이었고, 950°C의 온도에서 제조한 휘스커 프리폼의 압축강도와 기공률은 약 266 MPa, 약 15%이었다. 따라서, 900~950°C 범위에서 제조한 휘스커 프리폼의 경우가 비교적 높은 기공률과 압축강도를 나타내고 있음을 알 수 있었다. 참고로, 압축시험시 휘스커 프리폼의 파괴거동을 관찰한 결과, 일반적인 다공성 세라믹에서 볼 수 있는 선형적 탄성거동, 즉 탄성

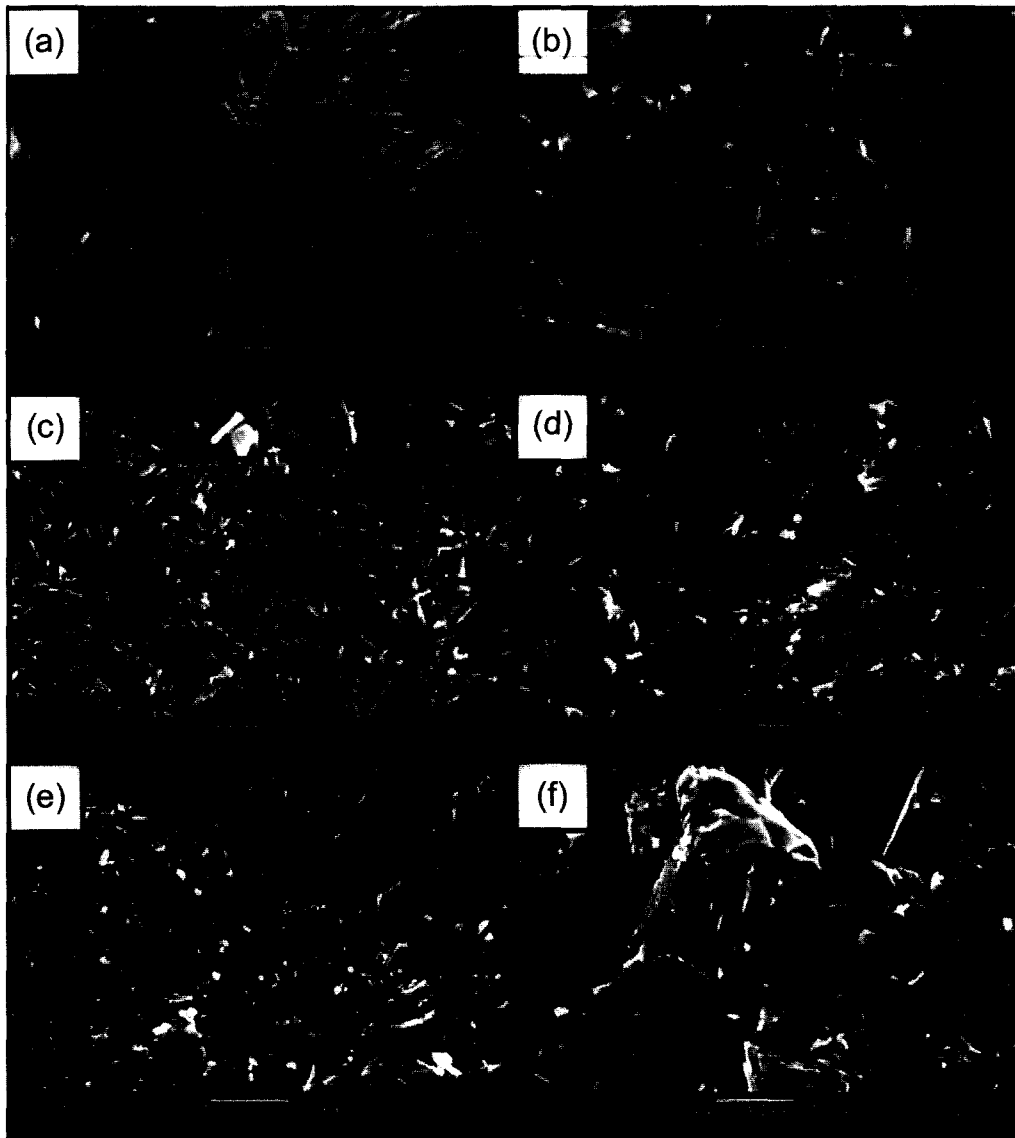


Fig. 5. SEM micrographs showing fracture surface of specimen; (a) as-received whisker and whisker preform sintered at (b) 800°C, (c) 850°C, (d) 900°C, (e) 950 and (f) 1000°C.

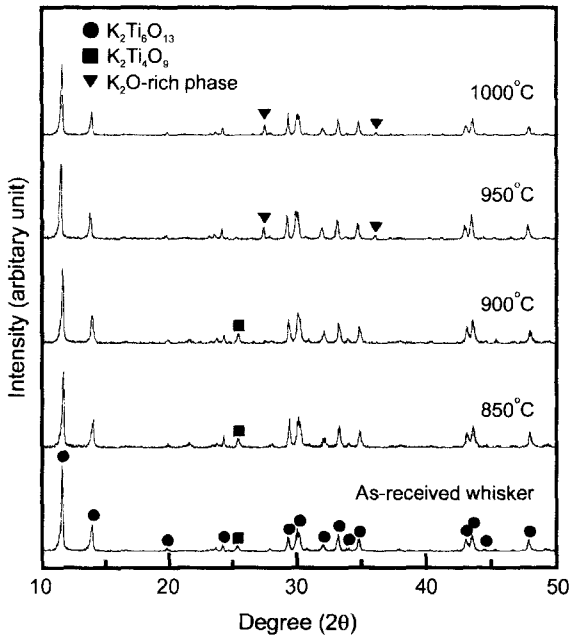


Fig. 6. X-ray diffraction patterns for potassium titanate whisker preform prepared by SPS.

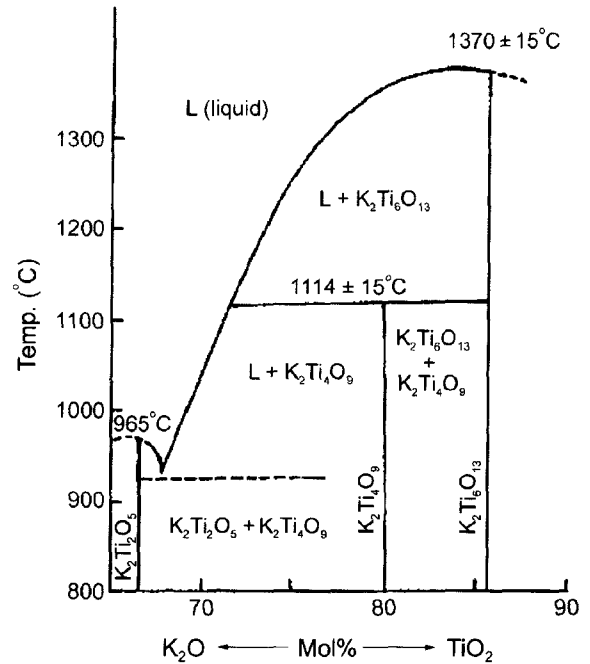


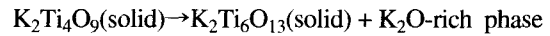
Fig. 7. Phase diagram of K_2O - TiO_2 system.¹⁾

영역에서 초기 기울기가 약간 감소하는 현상을 관찰하였다. 이는, 하중이 인가된 후 최대 하중까지 도달하는 과정에서 휘스커 프리폼 골격 내부에 미세 균열이 발생되었기 때문이라고 생각된다. 그리고 최대 하중에서 파괴가 발생한 이후에도 휘스커 프리폼 골격이 순차적으로 파괴되어 하중이 불연속적으로 감소하는 현상을 관찰하였다.

Fig. 5에 각 조건에서 제조한 휘스커 프리폼의 파단면을 SEM으로 관찰한 결과를 나타내었다. 그림에는 비교를 위해 입수한 휘스커의 SEM 관찰 결과(a)도 함께 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 800°C, 850°C에서 제조한 휘스커 프리폼(b, c)의 경우에는 소결이 거의 진행되지 않았음을 알 수 있으며, 900°C와 950°C에서 제조한 휘스커 프리폼(d, e)의 경우에는 소결이 어느 정도 진행되어 강고한 골격을 구성하고 있으며, 표면에 다수의 미세한 개기공이 관찰되었다. 그러나, 1000°C에서 제조한 시편(f)의 경우는 소결이 상당히 진행되어 휘스커 프리폼 표면에 존재하는 미세한 개기공은 소멸되었고 sub-micron크기의 잔류기공이 주로 관찰되었다.

소결온도에 따른 육티탄산 칼륨상의 변화유무를 조사하기 위해 각 소결 온도에서 제조한 휘스커 프리폼의 XRD 측정결과를 Fig. 6에 나타내었다. 그림에는 비교를 위해 입수한 휘스커 분말의 XRD 분석결과도 함께 도시하였다. 그림에서 보는 바와 같이 휘스커는 주로 육티탄산 칼륨상으로 구성되어 있으나, 휘스커 합성과정에서 생성된 사티탄산 칼륨($K_2Ti_4O_9$)상도 소량 잔류하고 있음을 알 수 있다. 850°C와 900°C에서 소결한 휘스커 프리폼의 경우

에는 입수한 휘스커 분말과 별 차이가 없었으나, 950°C와 1000°C 이상에서 소결한 휘스커 프리폼의 경우에는 사티탄산 칼륨상이 소멸되고, 주로 육티탄산 칼륨과 소량의 K_2O -rich상이 관찰되었다. 따라서, $K_2Ti_4O_9$ 상이 소멸된 것은 실제 SPS 소결과정시 발생하는 휘스커간의 국부적 접촉점간에서 발생하는 자기발열효과와 방전 플라즈마효과로 인하여 비합치 녹는점(incongruent melting temp., 1114 ± 15°C) 이상의 온도로 증가된 결과로 생각된다. 즉, Fig. 7의 K_2O - TiO_2 상태도¹⁾에 나타난 바와 같이 $K_2Ti_4O_9$ 의 비합치 녹는점 이상의 온도에서는 다음의 반응식¹⁴⁾에 나타난 바와 같이 사티탄산 칼륨이 육티탄산 칼륨과 K_2O -rich상으로 변화된다.



또 다른 한편으로는, 휘스커 접촉점에서 발생한 방전 플라즈마에 의해 알칼리 금속인 K_2O 의 휘발량의 증가도 $K_2Ti_4O_9$ 상의 소멸에 기여하였다고 생각한다. 즉, K_2O - TiO_2 상태도의 $K_2Ti_4O_9$ 와 $K_2Ti_6O_{13}$ 의 공존영역에서 K_2O 의 휘발에 의해 $K_2Ti_4O_9$ 가 소멸되고 $K_2Ti_6O_{13}$ 의 형성에 유리한 조성으로 접근하여 열역학적으로 안정한 $K_2Ti_6O_{13}$ 상이 형성되었다고 생각된다. 이상의 XRD 관찰 결과로부터, 소결온도 950°C 이상에서는 휘스커 합성과정에서 잔류하는 소량의 사티탄산 칼륨상이 육티탄산 칼륨상으로 상전이하는 현상은 발생하나, 육티탄산 칼륨상 자체는 다른 상으로 상전이하지 않으며, 휘스커 프리폼내에서 주된 상으로 존재하고 있음을 알 수 있었다.

4. 결 론

SPS 소결법을 이용한 다공성 육티탄산 칼륨 휘스커 프리폼의 최적 제조조건을 조사하였으며, 제조한 다공성 티탄산 칼륨 휘스커 프리폼의 기공률과 압축강도를 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다. 소결 온도 900~950°C, 유지시간 10분, 압축하중 40 MPa, 승온속도 50°C/min, on-off pulse type 12:2의 조건에서 높은 기공률을 갖는 휘스커 프리폼을 제조할 수 있었다. 이상의 최적조건에서 제조한 프리폼은 기공률이 15~37% 범위임에도 불구하고 174~266 MPa의 비교적 높은 압축강도를 나타내었다. 이와 같은 강도의 향상은 휘스커 접촉점사이에서 스파크 플라즈마 방전 및 자기 발열작용의 영향에 기인한 것으로 생각된다. 900°C 이하에서 제조한 휘스커 프리폼의 강도 레벨은 80~100 MPa로 900~950°C의 온도 조건에서 제조한 프리폼에 비해 2배 이하의 낮은 값을 나타내었다. 1000°C에서의 압축강도는 523 MPa로 가장 높은 강도값을 나타내었으나, 약 5%의 낮은 기공률을 나타내었다. 소결온도 950°C 이상에서는 휘스커 합성과정에서 잔류하는 소량의 사티탄산 칼륨상이 육티탄산 칼륨상으로 상전이하는 현상은 발생하나, 육티탄산 칼륨상 자체는 다른 상으로 상전이하지 않음을 알 수 있었다. 이상의 결과로부터, 비교적 강도가 높고 다공성의 티탄산 칼륨 휘스커를 제조하는데 있어 방전 플라즈마 소결법이 효과적인 것으로 생각된다.

감사의 글

이 논문은 1999년도 한국학술진흥재단의 연구비에 의하여 연구되었음(KRF-99-005-E00034).

REFERENCES

1. J. H. Choy, Y. S. Han and S. W. Song, "Slow-cooling Calcination Process to Potassium Tetra titanate and Potassium Hexatitanate Fibers," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **30** [8] 664-70 (1993).
2. J. H. Choy, Y. S. Han and S. W. Song, "Flux Melting Route to 2-and 3-dimensional Fibrous Potassium Titanates, $K_2Ti_{2n}O_{4n+1}$ (n=2 and 3)," *J. Kor. Chem. Soc.*, **37** [8] 765-72 (1993).
3. W. Jiang and S. C. Tjong, "Thermal Stability of Polycarbonate Composites Reinforced with Potassium Titanate Whiskers: Effect of Coupling Agent Addition," *Polymer Degradation and Stability*, **66** 241-46 (1999).
4. S. Q. Wu, Z. S. Wei and S. C. Tjong, "The Mechanical and Thermal Expansion Behavior of an Al-Si Alloy Composite Reinforced with Potassium Titanate Whisker," *Composites Science and Technology*, **60** 2873-80 (2000).
5. S. J. Kim, M. H. Cho, D. S. Lim and H. Jang, "Synergistic Effect of Aramid Pulp and Potassium Titanate Whiskers in the Automotive Friction Material," *Wear*, **251** 1484-91 (2001).
6. T. Imai and Y. Nishida, " $K_2O \cdot 6TiO_2$ Whisker Aluminium Composites," *J. of Mater. and Sci. Lett.*, **6** 342-45 (1987).
7. T. Imai and Y. Nishida, " $K_2O \cdot 6TiO_2$ Whisker Reinforced Aluminium Composites by Powder Metallurgical Method," *J. of Mater. and Sci. Lett.*, **6** 1257-58 (1987).
8. K. Ishizaki, "Porous Materials," Kluwer Academic Publishers, London, 218-20 (1982).
9. J. F. Zievers and P. Eggerstedt, "Porous Ceramics for Gas Filtration," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **70** [1] 108-11 (1991).
10. K. J. Hyun, "A Study on the WC-Co/steel Functionally Graded Materials by Spark Plasma Sintering," Master thesis, Hanyang University, 1999.
11. J. H. Sun, "Study on Fabrication and Properties of Diamond Sintered Joint by Spark Plasma Sintering," Master Thesis, Chungbuk University, Chungbuk, 2001.
12. KS L1601, "Testing Methods for Compressive Strength of High Performance Ceramics," Korean Standards Association, 1991.
13. J. H. Sun, "A study Diamond Production on the Properties by Spark Plasma Sintering," Master thesis, Chongbuk University, 2001.
14. N. Bao, X. Feng, X. Lu and Z. Yang, "Study on the Formation and Growth of Potassium Titanate Whiskers," *J. of Mater. and Sci. Lett.*, **37** 3035-43 (2002).