

스파크 플라즈마 소결에 의한 액상소결 SiC-30 wt% TiC 복합체

조경식[†] · 이광순 · 송진호 · 김진영* · 송규호*

금오공과대학교 재료공학전공

*쌍용머티리얼주식회사

(2003년 5월 17일 접수; 2003년 7월 7일 승인)

Liquid Phase Sintered SiC-30 wt% TiC Composites by Spark Plasma Sintering

Kyeong-Sik Cho,[†] Kwang-Soon Lee, Jin-Ho Song, Jin-Young Kim,* and Kyu-Ho Song*

Department of Materials Science and Engineering, Kumoh National Institute of Technology, Kumi 730-701, Korea

*Ssangyong Materials Corporation, Deagu 704-320, Korea

(Received May 17, 2003; Accepted July 7, 2003)

초 록

10 wt% Al₂O₃-Y₂O₃-CaO를 첨가한 SiC-30 wt% TiC 분말을 스파크 플라즈마 소결(SPS) 방법을 사용하여 급속 치밀화 하였다. SPS 공정은 매우 빠른 승온 속도와 짧은 시간에 완전 치밀한 시편을 얻을 수 있다. 본 실험에서, 승온 속도와 압력은 100°C/min과 40 MPa이고, 소결 온도 범위는 1600~1800°C이었으며, 10 min 동안 유지하였다. Al₂O₃, Y₂O₃ 및 CaO를 첨가한 SiC-30 wt% TiC 복합체는 1700°C 이상 온도에서 스파크 플라즈마 소결 방법으로 완전 치밀화가 이루어졌다. 모든 SPS 공정 온도에서 탄화규소의 상전이나 YAG 결정상의 형성 없이 3C-SiC와 TiC만이 XRD에서 나타났다. 급속 소결한 SiC-30 wt% TiC 복합체의 미세구조는 비교적 작은 등축상 SiC 결정립과 비교적 큰 TiC 결정립으로 구성되었다. 1750°C에서 제조한 시편의 이축강도는 635.2 MPa이고, 파괴인성은 6.12 MPa · m^{1/2}이었다.

ABSTRACT

Rapid densification of a SiC-30 wt% TiC powder with additive 10 wt% Al₂O₃-Y₂O₃-CaO was conducted by Spark Plasma Sintering (SPS). The fully-densified materials can be obtained through the SPS process with very fast heating rate and short holding time. In the present work, the heating rate and applied pressure were kept to be 100°C/min and 40 MPa, while sintering temperature varied from 1600°C to 1800°C for 10 min. The full densification of SiC-30 wt% TiC composites with the addition of Al₂O₃, Y₂O₃, and CaO was achieved at the temperature above 1700°C by spark plasma sintering. The XRD found that 3C-SiC and TiC were maintained the entire SPS process temperature, without phase transformation of SiC and formation of YAG phase to 1800°C. The microstructures of the rapidly densified SiC-30 wt% TiC composites consisted of smaller equiaxed SiC grains and larger TiC grains. The biaxial strength of 635.2 MPa and fracture toughness of 6.12 MPa · m^{1/2} were found for the specimen prepared at 1750°C.

Key words : SiC-TiC composites, Spark plasma sintering, Rapid densification

1. 서 론

공유결합성의 탄화규소계 복합재료인 TiC-SiC는 우수한 크립 저항성과 내산화성의 SiC를 기지로 하고 탄성계수, 경도 및 열팽창계수가 높으며 전기저항이 낮은 TiC를 분산상으로 한 입자 분산 강화 복합 재료이다. 이들 복합재료는 강도, 인성 등의 기계적 성질뿐만 아니라 전도성 및 가공성도 우수하여 특성 시너지 효과가 높으므로 응용이 기대되는 세라믹 기지-세라믹 강화 복합재료이다.

TiC-SiC 복합체의 제조는 상업용 SiC와 TiC 분말로부

터의 고상 소결과 액상 소결에 의한 방법과 Ti, Si, C의 원료 공급원으로부터 반응과 동시에 소결체를 제작하는 방법으로 나누어져 있다. 첫째, 고상 소결은 Al, B, C, 혹은 B₄C를 소결 조제로 2000~2150°C에서 고온 가압 소결^{1,4)} 및 2180°C나 2200°C에서의 가스압 소결^{5,6)}에 의한 방법으로 치밀화를 이루었다. 둘째, 소결온도에서 액상이 형성되는 Al₂O₃, Cr₂C₃, A₂O₃+Y₂O₃와 같은 조제의 도움으로 액상 소결에 의한 SiC-TiC 복합체의 소결⁷⁻¹⁷⁾은 고상소결에 비해 50~150°C 낮은 온도인 1850~2100°C의 범위에서 치밀화를 이루었다. 셋째, Ti, Si 및 C를 출발 물질로 기계화학적 반응 및 함침법에 의하여 TiC와 SiC로 반응 생성물을 만들며 동시에 고온 가압 소결에 의한 치밀화로 SiC-TiC 복합체를 제조하는 방법이다.¹⁸⁻²¹⁾

이와 같이 각기 다른 방법으로 제조한 TiC-SiC 복합체

[†]Corresponding author : Kyeong-Sik Cho

E-mail : kscho@kumoh.ac.kr

Tel : +82-54-467-4338 Fax : +82-54-467-4478

의 기계적 물성은 제조 공정에 따라 크게 차이가 나는데, 소결 조제로서 고상 소결 조제와 액상 소결 조제에 따라, 온도는 치밀화 및 인성을 증진시키기 위한 열처리하는 온도에 따라 크게 달라진다. 소결 조제에서 고상 소결 조제를 사용하여 제조한 SiC-TiC 복합체의 강도는 500~750 MPa 범위로 높는데, 인성은 $4.0\sim 5.7 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 의 낮은 값을 나타내고 있는데 반해, 액상 소결 조제를 사용하고 열처리하여 제조한 SiC-TiC 복합체는 인성이 $5.5\sim 7.8 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 으로 높아지나 강도는 450~650 MPa로 떨어지는 경향을 보이고 있다.

액상 소결에 의해 SiC-TiC 복합체를 제조할 때, 기계적 성질을 향상시키려면 적절한 열처리에 의해서 재료의 미세구조를 알맞게 조절해야 한다. 이와 같은 목적의 열처리는 2차 분산상인 TiC 입자를 SiC 기지에 골고루 배치시켜야 한다. 2차상 분산에 의한 복합체의 균열개교, 회절 및 잔류응력 등에 의한 인성증진 기구가 더욱 효과적으로 발현시키고자 할 때, 기지상인 SiC 결정립의 미립화를 기본으로 해야 복합체가 높은 강도 값을 유지하나 지금까지의 열처리에 의한 방법으로는 기지상 SiC의 평균 결정립이 커짐으로 강도의 하향화를 피할 수 없었다. 따라서 2가지 물성인 강도 및 인성 복합 물성을 동시에 향상시키기에는 한계점을 지니고 있다. 이에 따라 TiC-SiC 소재의 강도·인성 특성을 현재의 수준에서 새로운 기술 패러다임으로 진보를 이루려면 원료분체의 초미세 나노화뿐만 아니라 소결법의 혁신을 통해서 미세구조 조절을 해야 가능하다고 생각한다.

세라믹스의 소결법의 진보적인 여러 방향 중의 한 가지가 급속 소결법이다. 1968년 Bennet 등²²⁾이 알루미늄의 가스 방전 소결(GDS: Gas Discharge Sintering)에서 치밀화가 상당히 증진된다는 현상을 보고한 이래, 재료 연구자들은 세라믹스의 초급속 소결에 많은 관심을 가지게 되었다. 초급속 소결은 미세구조를 이루는 결정립이 미세하게 되어 특성을 향상시킬 수 있으므로 분말의 미세화와 함께 지속적인 연구의 관심사가 되었다.^{22,34)} 최근 급속 치밀화를 성취시키기 위해 스파크 플라즈마 소결(SPS: Spark Plasma Sintering)이라 불리는 새로운 소결법이 1990년대 초 개발되었다.^{28,34)} SPS 공정은 치밀화가 기계적 압력(P_m)의 도움으로 외부 가열 방식으로 흑연 가압 다이에서 이루어지는 기존의 고온 가압 소결(Fig. 1(a))과 비슷

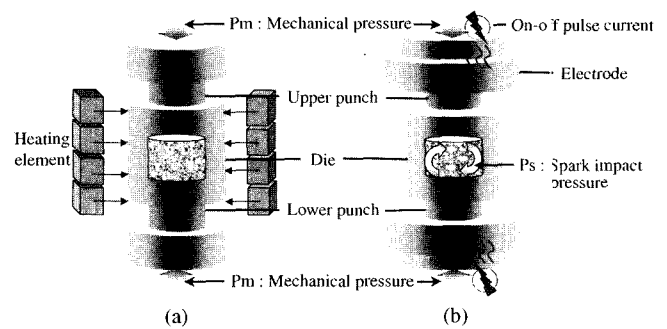


Fig. 1. Assisted effects on densification for pressure sintering: (a) external heating type of hot pressing and (b) internal heating type of spark plasma sintering.

하다. Fig. 1(b)에서 보이는 바와 같이 SPS 공정은 이와 같은 기계적 압력 이외에 전력 공급 장치로부터 공급되는 1000~4000A의 직류 펄스 전류가 다이 상부 및 하부 펀치 전극에 인가되어 분말 사이사이에서 스파크 방전에 의한 가열 개시 및 스파크 방전 압력(P_s)의 도움으로 물질 이동이 촉진되어 짧은 시간에 압분체가 치밀화되는 것이 특징이다. 이러한 공정을 연구자에 따라 스파크 활성화 소결(PAS: Plasma-Activated Sintering)²⁴⁻²⁷⁾ 혹은 펄스 전류 소결(PECS: Pulse Electric Current Sintering)^{17,18)}로도 호칭하는데, PAS 공정에서는 일반적으로 전류 공급을 펄스로 하지 않고 일정하게 공급하는 방식을 채택하고 있다. SPS 공정이 치밀화를 촉진하는 기구는 현재까지도 명확하지 않지만, SPS가 세라믹 및 금속 분말의 치밀화가 급속하게 되는 것으로 나타나고 있다.^{30,34)}

본 연구에서는 Al_2O_3 , Y_2O_3 및 CaO계 소결 조제로 한 β -SiC, TiC 분말로부터 스파크 플라즈마 소결에 의해 SiC-TiC 복합체 세라믹스를 제조하여 세라믹 복합체의 치밀화와 기계적 성질을 평가하였다.

2. 실험방법

스파크 플라즈마 소결에 의한 SiC-30 wt% TiC 복합체를 제조하기 위하여, 액상 소결이 가능한 출발물질을 사용하였다. Table 1에서 보이는 바와 같이 SiC와 TiC 원료 분말이 90 wt%이고 소결조제를 10 wt% 첨가한 조성으로 하였다. 각각 70 wt%와 30 wt% 비율의 SiC와 TiC 원료는

Table 1. Starting Materials for SiC-30 wt% TiC Composites by Spark Plasma Sintering

Starting powder	Composition	Specification	Supplier
SiC	63 wt%	Betarunqum Ultrafine	Ibiden Co., Ltd., Japan
TiC	27 wt%	Grade C.A.S.	H. C. Starck, Germany
Al_2O_3	7 wt%	AKP 30	Sumitomo Chemicals, Japan
Y_2O_3	2 wt%	Grade Fine	H. C. Starck, Germany
CaO	1 wt%	>99% Purity	High Purity Chemicals, Japan

평균 크기가 0.28 μm 와 1.40 μm 인 상업용 분말이다. 이와 같은 조성의 혼합분말은 플래너터리 볼밀에서 SiC 볼과 에탄올 분산매를 함께 넣고 400 rpm으로 2시간 볼밀 혼합하였고, 슬러리는 침강분리를 최소화하기 위하여 입구가 넓은 사렛에서 건조시킨 후, 60 mesh 체에서 전통 시켜 실험실적으로 조립화 하여 소결용 출발분말로 준비하였다.

준비된 조립 분말은 직경 20 mm의 원형 그래파이트 몰드에 카본 호일로 내장하여 장입하고 스파크 플라즈마 소결 장치(Model SPS-1050, Sumitomo Coal Mining Co., Ltd., Kanagawa, Japan)에서 Ar 가스를 500 cc/min으로 흘리면서 소결하였다. 40 MPa의 가압력은 SPS 공정 시작인 상온에서부터 최고 온도의 유지 시간이 끝날 때까지 일정하게 유지하였다. 승온 속도는 100°C/min으로 하고 최고 온도 1600~1800°C에서 10 min 유지하여 소결하고 냉각속도는 자연냉각 시 약 300°C/min을 유지하였다. 승온 및 유지 공정 동안 직류 펄스 전류(12:2의 on:off 펄스)를 가했으며 인가 전력은 기록계로 모니터링하였다. 시편의 직접적인 실제온도 대신 그래파이트 몰드 표면에 초점을 맞춘 광기록계(pyrometer)로 온도를 측정하여 소결 온도로 표현하였다. 매우 빠른 승온속도와 짧은 유지 시간의 특성을 갖는 스파크 플라즈마 소결법에서는 시편 온도와 다이 표면 온도 사이에는 온도 편차가 존재하는 것으로 생각된다.

최종 시편은 직경 20 mm, 두께 약 2.5 mm의 디스크 형상이었다. 시편의 밀도는 아르키메데스 원리에 의해 측정하였다. 이론 밀도는 분말 기준으로 혼합법칙으로 계산하여 3.631 g/cm³으로 정하였다. 결정상은 CoK α 방사선을 이용한 시료 기울기 각도 0°에서 X선 회절 분석기(Model D5005, Bruker, Karlsruhe, Germany)를 이용하여 분석하였다. 강도 측정을 위한 시편은 인장 면을 1 μm 다이아몬드 페이스트, 압축 면은 9 μm 다이아몬드 페이스트로 최종 연마하여 두께가 약 2.0 mm가 되도록 준비하였다. 직경 20 mm, 두께 약 2.0 mm의 디스크 시편의 강도는 0.5 mm/min 인가 하중 속도로 이축 곡강도법(biaxial-strength test-fixtured method)으로 소결 온도별로 제조한 각각 5개의 시편을 측정하여 평균값과 표준편차를 구하였다. 파괴인성은 경도계(Model AVK-CO, Akashi, Japan)를 이용하여 1 μm 다이아몬드 페이스트로 경면 연마한 시편을 196N 하중, 17 $\mu\text{m}/\text{min}$ 의 인가 속도, 15 sec의 유지시간 조건으로 비이커스 압자로 각각 소결 온도에 따라 제조한 시편에 5개의 압흔을 만들어 특정 길이를 측정하여 계산하였으며 평균값과 표준편차를 구하였다. 강도를 측정하여 나온 파단면과 미세 연마한 경면 미세구조 및 인성 측정에 의한 균열 전파 양상을 주사 전자 현미경(Model S-2400, Hitachi, Ltd., Tokyo, Japan)을 이용하여 관찰하였다.

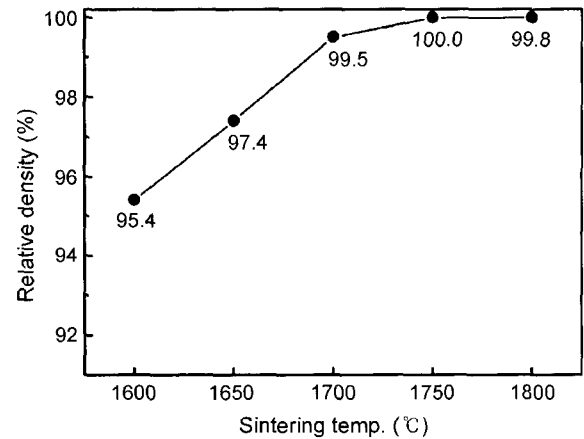


Fig. 2. Density variation with spark plasma sintering temperature of SiC-30 wt% TiC composites.

3. 결과 및 고찰

1600~1800°C 온도 범위에서 10 min동안 스파크 플라즈마 소결한 SiC-30 wt% TiC의 밀도는 Fig. 2에서 보여준다. 온도가 높아짐에 따라 상대밀도가 상승되었으며, 1700°C 이상의 온도에서 99.5% 이상의 밀도를 갖는 소결체를 제조할 수 있었다. 이와 같이 SiC-TiC 복합체가 스파크 플라즈마 소결에 의해 1700°C에서 치밀화가 이루어지는 것은 고온 가압 소결이나 고온 정수압 소결⁷⁻¹⁶⁾ 시와 비교하여 150~400°C 낮은 소결 온도이며, 또한 짧은 유지 시간이다. 이는 스파크 플라즈마 소결이 다른 소결법과 비교하여 치밀화 속도가 빠르기 때문으로 소결 중에 분말 사이사이에서 일어나는 미세 전기 방전(microscopic electric discharge), 자기 열 발생(self-heat generation)과 분말 표면에서의 활성화(activation of the particle surface), 빠른 물질 이동(high speed mass transfer)이 치밀화 속도 증진 요

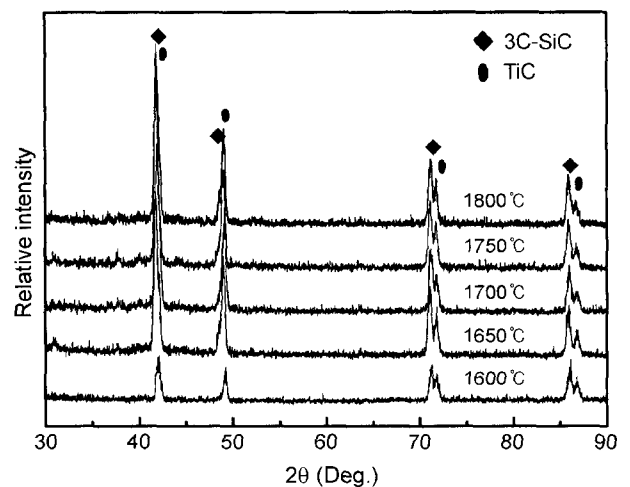


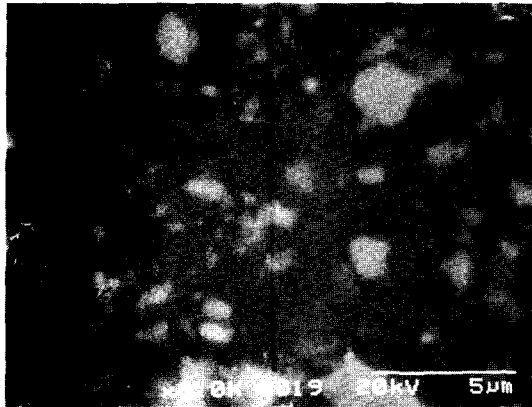
Fig. 3. X-ray diffraction profiles with sintering temperature of SiC-30 wt% TiC composites.

인으로 주장되고 있다.³⁴⁾

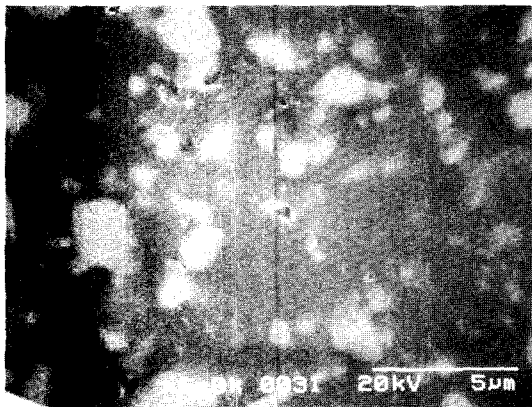
Fig. 3은 1600~1800°C 온도에서 10 min 소결한 시편의 XRD 패턴이다. 1800°C까지의 모든 소결 온도에서 β -SiC의 3C와 TiC 상만이 관찰되었다. 일반적으로 액상 소결에 의해 제조되는 SiC-TiC 복합체에서는 SiC의 $\beta \rightarrow \alpha$ 상 전이에 따른 α 상 SiC와 미량의 YAG ($Y_3Al_5O_{12}$) 상이 발

견되는데, 본 실험에서는 낮은 소결온도와 짧은 공정 시간, 특히 빠른 냉각 속도에 기인하여 이와 같은 결정상은 발견되지 않았다.

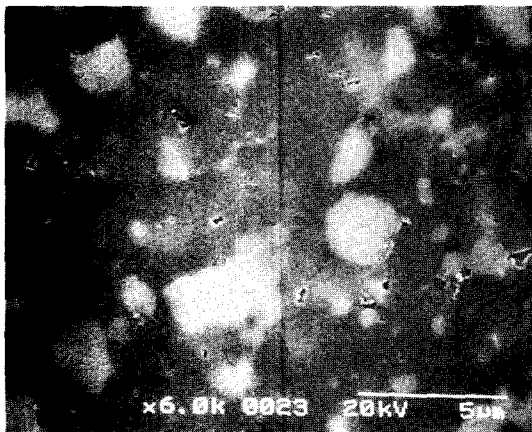
Figs. 4와 5는 각각 1600°, 1700° 및 1800의 소결온도에 따라 변화하는 복합체 연마면 및 파단면 미세구조 사진이다. Fig. 4에서 어두운 색의 SiC 입자 기지와 밝은 색



(a)

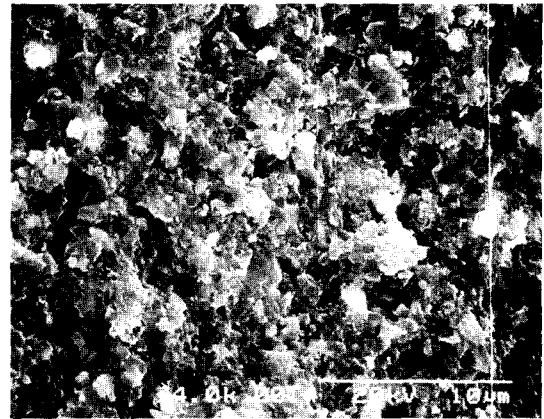


(b)

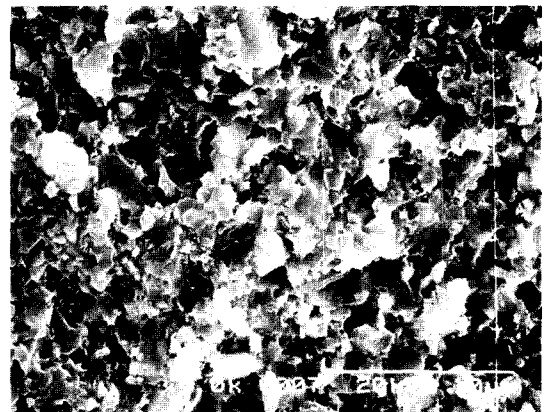


(c)

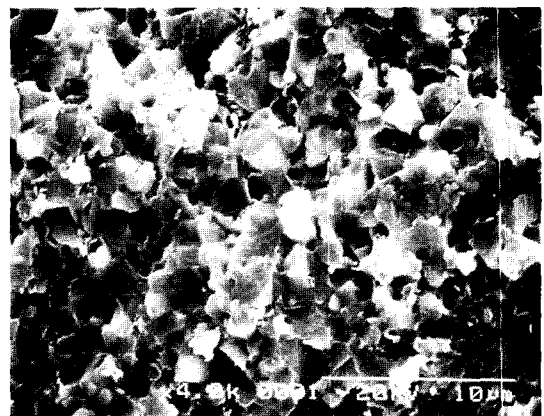
Fig. 4. SEM microstructures of the polished surface for SiC-30 wt% TiC composites sintered at (a) 1600°C, (b) 1700°C, and (c) 1800°C.



(a)



(b)



(c)

Fig. 5. SEM microstructures of the fracture surface for SiC-30 wt% TiC composites sintered at (a) 1600°C, (b) 1700°C, and (c) 1800°C.

의 TiC 입자를 볼 수 있으며, 어두운 색으로 보이는 기지상 SiC는 아주 작은 입자로 구성되어 있는 것을 Fig. 5에서 보여준다. 스파크 플라즈마 소결된 시편의 미세구조는 비교적 균질한 등축 다면체(equiaxed polyhedral grain)의 SiC 기지에 역시 등축상이나 비교적 큰 입자의 TiC 입자가 분산된 복합구조를 이루고 있는 것을 확인할 수 있다. 소결온도가 높아짐에 따라 기지 SiC 입자뿐만 아니라 분산된 TiC 입자도 평균 크기가 조금씩 커지고 기공이 감소하며 치밀해졌다.

1600°C에서 소결된 SiC-TiC 복합체에서 SiC 입자는 대부분 출발원료와 비슷한 0.5 μm 이하 크기를 유지하고 있어 매우 미세한 크기의 기지 입자를 이루고 있으나, 1700°C에서는 대개 1 μm로 성장하며, 1800°C에서는 1~1.5 μm로 자라는 것을 알 수 있다. 일반적으로 액상 소결한 SiC에 길게 자라는 입자가 관찰되는 것은 SiC가 상전이할 때 α/β 계면에 발생하는 변형률에 기인하여 α상 입자는 β상의 입자 성장 속도보다 몇 백 배나 빠른 속도로 조밀충전면인 (0001)면에서 평행하게 성장하여 커다란 판상형 결정으로 길게 자란다고 보고되었다.^{14,35,36} 그러나 1800°C의 소결온도까지도 SiC 결정립의 형상이 길게 자람 없이 등축 다면체를 유지하고 있는데, 이는 X-선 회절 분석에서 확인한 바와 같이 상전이가 일어나지 않았기 때문이다.

TiC 입자는 1600°C에서는 2 μm 이하의 크기로 비교적 분산이 골고루 되어 있는데, 비해 온도가 높아짐에 따라 일부 입자들끼리 합체가 이루어져 1700° 및 1800°C에서는 커다란 입자는 각각 3 μm 및 5 μm까지 성장한 것도 관찰되었다.

Fig. 6에서는 SiC-30 wt% TiC 복합체 제조 시 소결온도에 따른 시편의 이축강도 변화를 나타내었다. 1600°C일 때 372.6 MPa에서 온도가 증가함에 따라 강도가 증가하여 1700°C, 1750°C 및 1800°C에서 소결된 SiC-TiC 복합

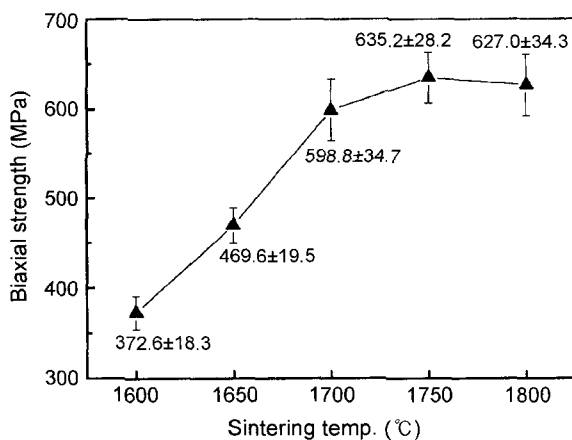


Fig. 6. Biaxial strength variation with sintering temperature of SiC-30 wt% TiC composites.

체의 강도는 각각 598.8 MPa, 635.2 MPa 및 627.0 MPa이었다. 소결온도가 상승함에 따라 기공이 줄어들며 치밀한 구조로 밀도가 상승하는 것과 연관된다. 기공이 잔존하면 내부 결함으로 작용하여 그 곳에 응력이 집중하여 낮은 강도를 보이다가 기공이 점차 사라짐에 따라 강도가 상승되는 것으로 생각된다. Fig. 5의 1600°C에서 소결된 SiC-TiC 복합체의 파단면 사진에서 기공의 대부분이 입계나 접합부에 위치하기 때문에, 파괴 양상이 입계 파괴(intergranular fracture)가 주를 이루고 있으며, 소결 온도의 증가에 따라 입계 파괴와 입내 파괴(transgranular fracture)가 혼합된 양상으로 변화되는 것을 알 수 있다. 특히 TiC로 판단되는 커다란 입자에서는 일부 입내 파괴 면에 벽계 계단이 형성된 것을 볼 수 있는데, 독립적인 5개의 슬립면을 가지고 있는 TiC 입자의 파괴 양상의 취성-연성 전이(brittle-to ductile transition)에 기인하는 것으로 알려져 있다.³⁷⁾

Figs. 7과 8에서는 소결 온도에 따른 파괴 인성과 1750°C

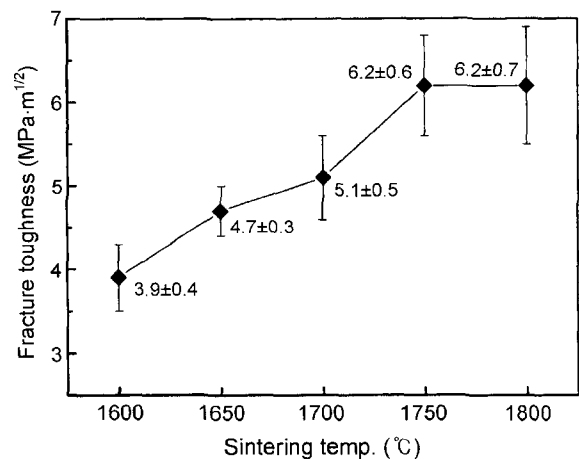


Fig. 7. Fracture toughness variation with sintering temperature of SiC-30 wt% TiC composites.

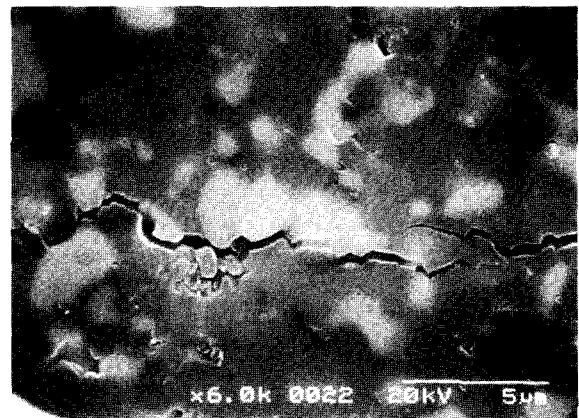


Fig. 8. SEM microstructure of crack path induced by a Vickers indenter for SiC-30 wt% TiC composite sintered at 1750°C.

에서 소결한 시편을 비이커스 압자에 의한 균열 경로에 대한 주사 전자 현미경 사진이다. SiC-30 wt% TiC 복합체는 소결 온도가 증가할수록 파괴 인성은 증가하는데, 즉 1600°C에서 소결된 SiC-TiC 복합체의 파괴인성은 3.9 MPa·m^{1/2}의 낮은 값을 보이나 1750°C와 1800°C에서는 6.2 MPa·m^{1/2}의 높은 인성을 나타내었다.

SiC-30 wt% TiC 복합체에서 균열 선단은 TiC 입자를 비켜 가는 균열 굴절 현상을 보이고 있다. 이러한 현상은 SiC 기지와 TiC 및 입계 유리상 사이의 열팽창 계수(SiC: $4.2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, TiC: $7.4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)나 탄성률(SiC: 410 MPa, TiC: 680 MPa)의 차이에 의해 냉각 시 잔류응력이 발생되며 외력을 가하면 기지와 첨가 입자 사이의 입계 내에 응력이 발생하여 입계로 균열전파가 일어나기 때문으로 알려져 있다. 즉, ΔT 를 1000°C로 가정하여 SiC와 TiC 입자 사이에 발생하는 잔류응력을 계산하면 약 1500 MPa의 방사 방향 인장 응력이 SiC 기지상에 발생하여 이에 따라 TiC 강화상 근처에 미세균열(microcrack)을 일으킬 수 있게 되며, 탄젠트 방향 압축응력은 약 750 MPa이 되는데 입자 반경의 증가와 입자 사이의 거리가 감소함에 따라 증가하게 될 것이다.¹¹⁾ 일반적으로 강화입자 바로 위나 아래로 균열이 접근하게 되면 균열 면은 기지의 잔류 인장응력에 따라 굴절된다. Fig. 8에서 보이는 바와 같이 균열 경로는 강화상 TiC 입자에 의해 굴절되었다.

이상에서와 같이 스파크 플라즈마 소결에 의해 제조된 SiC-30 wt% TiC 복합체의 기계적 물성에서 파괴인성 상승에 따라 강도가 약화되지 않는 바람직한 결과를 나타내었는데, 이는 기지상을 이루는 SiC 결정립이 길게 자람 없이 미세한 등축상을 유지하기 때문으로 생각된다.

4. 결 론

Al₂O₃, Y₂O₃ 및 CaO를 소결조제로 첨가한 SiC-30 wt% TiC 복합체의 99.5% 이상 치밀화가 소결온도 1700°C 이상에서 10분의 스파크 플라즈마 소결에 의해 이루어졌다. 전 공정 온도 영역에서 시편의 결정상은 β상(3C) SiC와 TiC 만으로 구성되어, SiC와 상전이와 입계상 결정화가 이루어지지 않음을 확인하였다. 등축상으로 이루어진 미세구조를 1800°C까지의 소결 온도에서도 유지하고 있으며, 강도의 희생 없이 인성이 증진되었다. 1750°C에서 스파크 플라즈마 소결한 SiC-30 wt% TiC 복합체의 강도는 635.2 MPa이고 인성은 6.2 MPa·m^{1/2}이었다.

감사의 글

이 논문은 2001년도 학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었음(KRF-2001-002-E00229).

REFERENCES

1. M. A. Janney, "Microstructure Development and Mechanical Properties of SiC and of SiC-TiC Composites," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65** [2] 357-62 (1986).
2. H. Endo, M. Ueki, and H. Kubo, "Hot Pressing of SiC-TiC Composites," *J. Mater. Sci.*, **25** [5] 2503-06 (1990).
3. B. W. Lin, T. Yano, and T. Isheki, "High-temperature Toughening Mechanism in SiC/TiC Composites," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **100** [4] 509-13 (1992).
4. Y. K. Park, "Mechanical and Electrical Properties of Hot-pressed Silicon Carbide-Titanium Carbide Composites," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **32** [8] 1194-202 (1995).
5. I.-S. Kim, B.-S. Kim, Y.-S. Jang, H.-C. Park, and K.-D. Oh, "Gas Pressure Sintering of SiC_(p)-TiC_(p) Composites," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **29** [10] 791-96 (1992).
6. R. W. Sche and D. Klaffke, "SiC-TiC Ceramic Particulate Composites-Part I: Gas Pressure Sintering and Mechanical Properties," *Ceramic Transactions*, **99** 537-49 (1998).
7. D. J. Jiang, J. H. Wang, Y. L. Li, and L. T. Ma, "Studies on the Strengthening of Silicon Carbide-based Multiphase Ceramics I: The SiC-TiC System," *Mater. Sci. Eng., A* **109** 401-06 (1989).
8. A. Kamiya, K. Nakano, and H. Okuda, "Fabrication and Properties of TiC/SiC Whisker Composites," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **98** [10] 1146-52 (1990).
9. K. W. Chae, K. Niihara, and D.-Y. Kim, "Improvements in the Mechanical Properties of TiC by the Dispersion of Fine SiC Particles," *J. Mater. Sci. Lett.*, **14** 1332-34 (1995).
10. K. W. Chae, K. Niihara, and D.-Y. Kim, "Effect of Cr₃C₂ Addition on Sintering SiC-TiC Composite," *J. Am. Ceram. Soc.*, **79** [12] 3305-08 (1996).
11. K.-S. Cho, Y.-W. Kim, H.-J. Choi, and J.-G. Lee, "SiC-TiC and SiC-TiB₂ Composites Densified by Liquid Phase Sintering," *J. Mater. Sci.*, **31** [10] 6223-28 (1996).
12. K.-S. Cho, H.-J. Choi, J.-G. Lee, and Y.-W. Kim, "In-situ Toughened SiC-TiC Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **79** [6] 1711-13 (1996).
13. M.-J. Kim, Y.-W. Kim, W. Kim, H.-J. Lim, and D.-H. Cho, "Effect of Additive amount on Microstructure and Fracture Toughness of SiC-TiC Composites," *Kor. J. Ceram.*, **6** [2] 91-5 (2000).
14. H.-G. An, Y.-W. Kim, and J.-G. Lee, "Effect of Initial-phase Content of SiC on Microstructure and Mechanical Properties of SiC-TiC Composites," *J. Euro. Ceram. Soc.*, **21** 93-8 (2001).
15. H.-G. An and Y.-W. Kim, "R-curve Behavior of Silicon Carbide-Titanium Carbide Composites," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **38** [12] 1075-79 (2001).
16. D. Shaoming, J. Dongliang, T. Shouhong, and G. Jingkun, "Mechanical Properties of SiC/TiC Composites by Hot Isostatic Pressing," *J. Mater. Sci. Lett.*, **15** 394-96 (1996).
17. Y.-W. Kim, S.-G. Lee, and Y.-I. Lee, "Pressureless Sintering of SiC-TiC Composites with Improved Fracture Toughness," *J. Mater. Sci.*, **35** [22] 5569-74 (2000).
18. I.-S. Han, H.-S. Kim, S.-K. Woo, J.-H. Yang, and Y.-J. Chung, "Manufacture of SiC-TiC System Composite by

- Reaction-bonded Sintering," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **31** [8] 849-60 (1994).
19. H.-B. Lee, S.-H. Kweon, J.-W. Lee, and Z.-S. Ahn, "Study on Synthesis and Characterization of (Ti·Si)C Composite by SHS Microwave," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **32** [9] 1009-18 (1995).
 20. X. Tong, T. Yano, and T. Iseki, "Sintering Behavior of TiC Reinforced SiC Composites Doped with Ti and C," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **104** [7] 594-98 (1996).
 21. H.-J. Choi, K.-M. Lee, H.-J. Kim, and G.-G. Lee, "Fabrication of SiC-TiC Composites via Mechanochemical Synthesis," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **38** [4] 314-18 (2001).
 22. C. E. G. Bennet, N. A. Mckinnon, and L. S. Williams, "Sintering in Gas Discharges," *Nature(London)*, **217** 1287 (1968).
 23. K. Upadhyaya, "An Innovative Technique for Plasma Processing of Ceramics and Composite Materials," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **67** [10] 1691-94 (1988).
 24. K. Yamazaki, S. H. Risbud, H. Aoyama, and K. Shoda, "PAS (Plasma Activated Sintering): Transient Sintering Process Control for Rapid Consolidation of Powders," *J. Mater. Process.*, **56** [1-4] 955-65 (1996).
 25. J. R. Groza, S. H. Risbud, and K. Yamazaki, "Plasma Activated Sintering of Additive-free AlN Powders to Near-theoretical Density in 5 Minutes," *J. Mater. Res.*, **7** [10] 2643-45 (1992).
 26. S. H. Risbud, J. R. Groza, and M. J. Kim, "Clean Grain Boundaries in Aluminium Nitride Ceramics Densified without Additives by a Plasma-activated Sintering Process," *Philos. Mag. B.*, **69** [3] 525-33 (1994).
 27. S. H. Risbud, C. H. Sha, A. K. Mukherjee, M. J. Kim, J. S. Bow, and R. A. Holl, "Retention of Nanostructure in Aluminium Oxide by very Rapid Sintering at 1150°C," *J. Mater. Res.*, **10** [2] 237-29 (1995).
 28. N. Tamari, T. Tanaka, K. Tanaka, I. Kondoh, M. Kawahara, and M. Tokita, "Effect of Spark Plasma Sintering on Densification and Mechanical Properties of Silicon Carbide," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **103** [7] 740-42 (1995).
 29. T. Nishimura, M. Mitomo, H. Hirotsuru, and M. Kawakara, "Fabrication of Silicon Nitride Nanoceramics by Spark Plasma Sintering," *J. Mater. Sci. Lett.*, **14** 1046-47 (1995).
 30. Z. Shen, M. Johnsson, Z. Zhao, and M. Nygren, "Spark Plasma Sintering of Alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, **85** [8] 1921-27 (2002).
 31. K.-S. Cho, S. Kim, S.-H. Beak, H.-J. Choi, and J.-G. Lee, "The Effect of La-silicon Oxynitride on the Densification of Si₃N₄ Ceramics by Spark Plasma Sintering," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **38** [8] 687-92 (2001).
 32. S. T. Oh, K. I. Tajima, M. Ando, and T. Ohji, "Strengthening of Porous Alumina by Pulse Electric Current Sintering and Nanocomposites Processing," *J. Am. Ceram. Soc.*, **83** [5] 1314-16 (2000).
 33. M. Yishimura, T. Ohji, M. Sando, and Y. Nihara, "Rapid Rate Sintering of Nano-grained ZrO₂-based Composites Using Pulse Electric Current Sintering Method," *J. Mater. Sci. Lett.*, **17** 1389-91 (1998).
 34. M. Tokita, "Trends in Advanced SPS Spark Plasma Sintering Systems and Technology," *J. Soc. Powder Tech. Jpn.*, **30** [11] 790-804 (1993).
 35. L. U. Ogbuji, T. E. Mitchell, and A. H. Heuer, "The $\beta \rightarrow \alpha$ Transformation in Polycrystalline SiC: III, The Thickening of α Plates," *J. Am. Ceram. Soc.*, **64** 91-9 (1981).
 36. Y.-W. Kim, M. Mitomo, H. Emoto, and J.-G. Lee, "Effect of Initial α -phase Content on Microstructure and Mechanical Properties of Sintered Silicon Carbide," *J. Am. Ceram. Soc.*, **81** 3136-40 (1998).
 37. D. L. Miracle and H. A. Lipsitt, "Mechanical Properties of Fine-grained Substoichiometric Titanium Carbide," *J. Am. Ceram. Soc.*, **66** [8] 592-97 (1983).