

Development of ultrafine grained silicon carbide by spark plasma sintering

Kyeong-Sik Cho[†], Kwang-Soon Lee, Sung-Ho Baek and Sang-Jin Lee*

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

*Department of Advanced Materials Science and Engineering, Mokpo National University, Muan 534-729, Korea

(Received March 27, 2003)

(Accepted July 3, 2003)

Abstract Rapid densification of a SiC powder with additive 0.5 wt% B₄C was conducted by spark plasma sintering (SPS). The unique features of the process are the possibilities of using very fast heating rate and short holding time to obtain fully dense materials. The heating rate and applied pressure were kept to be 100°C/min and 40 MPa, while sintering temperature and soaking time varied to 1800, 1850, 1900 and 1950°C and 10, 20 and 30 min, respectively. All of the SPS-sintered specimens at 1950°C reached near-theoretical density. The XRD found that 3C-to-6H transformation at 1850°C. The microstructures of the rapidly densified SiC ceramics consisted of duplex microstructure with ultrafine equiaxed grains under 2 μm and elongated grains of 0.5~2 μm wide, length 3~10 μm. The biaxial strength increased with the increase of sintering time. Strength of 392.7 MPa was obtained with the fully densified specimen sintered at 1950°C for 30 min, in agreement with the general tendency that strength increases with decreases pore. On the other hand, the fracture toughness shows the value of 2.17~2.34 MPa·m^{1/2}, which might be due to the transgranular fracture mode.

Key words Silicon carbide, Spark plasma sintering, Rapid densification

스파크 플라즈마 소결에 의한 초미세 결정립 탄화규소의 개발

조경식[†], 이광순, 백성호, 이상진*

금오공과대학교 재료공학전공, 구미, 730-701

*목포대학교 신소재공학전공, 무안, 534-729

(2003년 3월 27일 접수)

(2003년 7월 3일 심사완료)

요약 0.5 wt% B₄C를 첨가한 SiC 분말로부터 스파크 플라즈마 소결(SPS)로 급속 치밀화 하였다. 이 공정의 독특한 특징은 매우 빠른 승온 속도와 짧은 시간에 완전 치밀한 시편을 얻을 수 있는 가능성이다. 승온 속도와 가압력은 100°C/min과 40 MPa으로 유지시켰는데, 소결 온도와 유지 시간은 각각 1800, 1850, 1900과 1950°C 그리고 10, 20과 30 min으로 하였다. 1950°C에서 SPS 소결한 시편은 거의 이론밀도에 이르렀다. 1850°C에서 3C로부터 6H로 상전이 되는 것이 XRD에서 나타났다. 급속 소결한 SiC 세라믹스는 2 μm 이하 크기의 초미세 등축 입자와 폭 0.5~2 μm, 길이 3~10 μm의 길게 자란 입자의 이중 미세구조로 구성되었다. 이축강도는 소결 유지 시간이 증가할수록 증가하였다. 1950°C에서 30 min 유지하면 392.7 MPa의 강도에 도달하였는데, 기공이 줄어들면 강도가 상승하는 일반적인 경향과 일치한다. 한편, 소결 유지시간이 증가할수록 파괴 인성은 증가하고 있지만, 2.17~2.34 MPa·m^{1/2}의 낮은 값을 유지하고 있는데, 파단면이 거의 입내 파괴 모드에 기인하는 것으로 생각된다.

1. 서론

탄화규소 분말은 Prochazka[1]에 의해 소결 조제를 첨가함으로써 상압소결에 처음으로 성공하게 되었는데, 1 μm

이하의 미분 β-SiC에 B와 C를 각각 0.5 wt% 첨가하여 2100°C 부근에서 이론밀도의 98%를 얻었다. 그는 SiC가 강한 공유결합으로 이루어져 있고 입계 에너지가 일반적인 세라믹스보다 훨씬 크므로 소결이 어려운데, B가 입계에 편석 및 고용체를 형성하여 입계 에너지를 낮추고, C는 SiC 분말 표면의 SiO₂를 제거함으로써 표면 에너지를 증가시켜 소결의 열역학적 장애를 낮추어 소결이 촉진된다고 하였다. Mitchell 등[2]은 B와 C가 입계에

[†]Corresponding author

Tel: +82-54-467-4338

Fax: +82-54-467-4478

E-mail: kacho@kumoh.ac.kr

편석 되면 깃스 흡착에 의해 입계 에너지가 낮아진다는 것을 실제로 구하였고, Greskovich와 Rosolowski[3]는 C가 첨가되면 SiC 표면의 SiO₂가 제거되어 공공의 소멸 처리의 역할을 유지시켜 주고 점결함의 농도를 증가시킴으로서 확산계수를 증가시켜 SiC의 소결을 촉진시킨다고 보고하였다. Bind 등[4]도 SiC가 고상 소결에 의해 소결된다고 주장한 이유로, 소결 온도가 SiC-B₄C계의 공정온도인 2300°C 보다 200°C 정도 낮은 온도인 것과, 소결 온도에서 SiC 분말의 표면에 SiO₂ 층이 존재한다면 SiO₂가 점성 액상으로 되어 과대 입자성장이 일어날 수가 없는데[5], 치밀화가 이루어지는 온도에서 소결시킨 결과 과대 입자성장이 일어난 미세구조를 얻어 액상 소결이 아님을 밝혀냈다. 또한 Murata와 Smoak[6]도 최적 소결 첨가제의 양이 SiC에 대한 B₄C의 용해도와 관련이 있다는 것을 제안함으로써 SiC의 고상 소결 이론을 지지 하였다.

그러나 SiC를 고상 소결에 의해 치밀화 하려면 일반적으로 2000°C 이상의 고온이 요구되며, 조직을 이루는 결정립 크기가 10 μm 이상으로 크므로 기계적 물성을 향상시키는데 한계를 지니고 있다[7-15].

한편, 1968년 Bennet 등[16]이 알루미늄의 가스 방전 소결(GDS: gas discharge sintering)에서 치밀화가 상당히 증진된다는 현상을 보고한 이래, 재료 연구자들은 세라믹스의 초고속 소결에 많은 관심을 가지게 되었다. 초고속 소결은 미세구조를 이루는 결정립이 미세하게 되어 특성을 향상시킬 수 있으므로 분말의 미세화와 함께 지속적인 연구의 관심사가 되었다[16-29]. 최근 고속 치밀화를 성취시키기 위해 스파크 플라즈마 소결(SPS: spark plasma sintering)이라 불리는 새로운 소결법이 1990년대 일본에서 개발되었다[22-29]. SPS 공정은, 치밀화가 흑연 가압 다이에서 이루어지는 것이 기존의 고온 가압 소결과 비슷하지만, 전력 공급 장치로부터 공급되는 1000~8000A의 직류 펄스 전류가 다이 상부 및 하부 펀치 전극에 인가되어 분말 사이사이에서 스파크 방전에 의해 가열이 개시되어 짧은 시간에 압분체가 치밀화 되는 것이 특징이다. 이러한 공정을 연구자에 따라 스파크 활성화 소결(PAS: plasma-activated sintering)[19-21] 혹은 펄스 전류 소결(PECS: pulse electric current sintering)[26-27]로도 호칭한다. SPS 공정이 치밀화를 촉진하는 기구는 현재까지도 명확치 않지만, SPS가 세라믹 및 금속 분말의 치밀화가 급속하게 되는 것으로 나타나고 있다[24-29].

본 연구에서는, B₄C를 소결 조제로 한 β-SiC 분말로부터 스파크 플라즈마 소결에 의해 미세 결정립의 탄화규소 세라믹스를 제조하였다. 이러한 연구로부터 제조한 스파크 플라즈마 소결 탄화규소 세라믹스의 치밀화와 기계적 성질을 평가하였다.

2. 실험 방법

스파크 플라즈마 소결에 의한 탄화규소 소결체를 제조하기 위하여, 탄화규소가 고상 소결을 하도록 출발물질을 이용하였다. 평균 크기 0.28 μm의 서브마이크론 상업용 β-SiC 분말(Betarundum Ultrafine, Ibiden Co. Ltd., Japan)을 출발 분말로 하고, 1.5 μm의 B₄C 분말(Grade HS, H.C. Starck, Germany)을 소결조제로 0.5 wt% 첨가하였다. β-SiC + 0.5 wt% B₄C의 혼합분말은 폴리에틸렌 자에서 SiC 볼과 함께 넣고 에탄올 분산매에서 2시간 불밀 혼합하였고, 침강분리를 최소화하기 위하여 입구가 넓은 사렛에서 건조시킨 후, 60 메시 체에서 전통시켜 실험실적으로 조립화 하여 소결용 출발분말로 준비하였다.

준비된 조립 분말은 직경 그라파이트 몰드에 카본 호일로 내장하여 장입하고 Fig. 1에서 보이는 바와 같은 스파크 플라즈마 소결 장치(Model SPS-1050, Sumitomo Coal Mining Co. Ltd., Kanagawa, Japan)에서 진공 분위기(0.7×10⁻²Pa)로 소결하였다. 40 MPa의 가압력은 SPS 공정 시작인 상온에서부터 최고 온도의 유지 시간이 끝날 때까지 일정하게 유지하였다. 승온 속도는 100°C/min으로 하고 최고 온도 1800~1950°C에서 각각 10, 20 및 30 min 유지하여 소결하였다. 승온 및 유지 공정 동안 직류 펄스 전류(12:2의 on:off 펄스)를 가했으며 인가 전력은 기록계로 모니터링 하였다. 시편을 직접적인 실제 온도 대신 그라파이트 표면에 초점을 맞추어 광기록계로 온도를 측정하여 소결 온도로 표현했는데, 매우 빠른 승온 속도와 짧은 유지 시간의 특성을 갖는 스파크 플라즈마 소결에서는 엄밀하게는 시편과 다이 표면 온도 사이에는 차이가 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 정하였다. 결정상은 CoKα 방사선을 이용한 시료 기울기 각도 = 0°에서 X-선 회절 분석기(Model

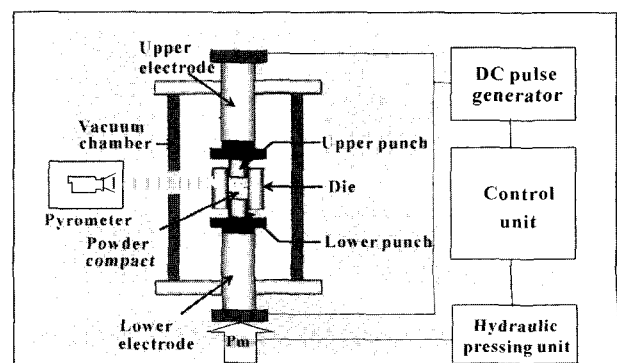


Fig. 1. Schematic diagram of spark plasma sintering apparatus.

D5005, Bruker, Karlsruhe, Germany)를 이용하여 분석하였다. 강도 측정을 위한 시편은 인장 면을 $1\ \mu\text{m}$ 다이아몬드 페이스트, 압축 면은 $9\ \mu\text{m}$ 다이아몬드 페이스트로 최종 연마하여 두께가 약 $2.0\ \text{mm}$ 가 되도록 준비하였다. 시편의 강도는 $0.5\ \text{mm/min}$ 인가 하중 속도로 이축곡강도법(biaxial-strength test-fixture method)으로 측정하였다. 파괴인성은 경도계(Model AVK-CO, Akashi, Japan)를 이용하여 $98\ \text{N}$ 하중, $17\ \mu\text{m/min}$ 의 인가 속도, $15\ \text{sec}$ 의 유지시간 조건으로 비이커스 압자로 시편에 압흔 길이를 측정하여 계산하였다. 소결 시편 중 일부는 잘라 $1\ \mu\text{m}$ 다이아몬드 페이스트로 경면 연마하여, 120°C 의 끓는 Murakami 용액에서 $40\sim 120\ \text{min}$ 동안 습식 에칭 하여, 주사 전자 현미경(Model S-2400, Hitachi, Ltd., Tokyo, Japan)을 이용하여 미세구조를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

$1850, 1900^\circ\text{C}$ 에서 $10\ \text{min}$ 동안 그리고 1950°C 에서 $10, 20$ 및 $30\ \text{min}$ 동안 스파크 플라즈마 소결한 탄화규소 세라믹스의 밀도는 Fig. 2에 나타내었다. 온도가 높아지고 유지 시간이 길어짐에 따라 상대밀도가 상승되는데, 1950°C 에서 $10\ \text{min}$ 이상 유지하면 97% 이상의 밀도로 치밀화가 완전히 진행됨을 알 수 있다. 이러한 밀도는 SiC의 고상 소결 시 다른 소결법[20-22]과 비교하여 $100\sim 200^\circ\text{C}$ 낮은 소결 온도와 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

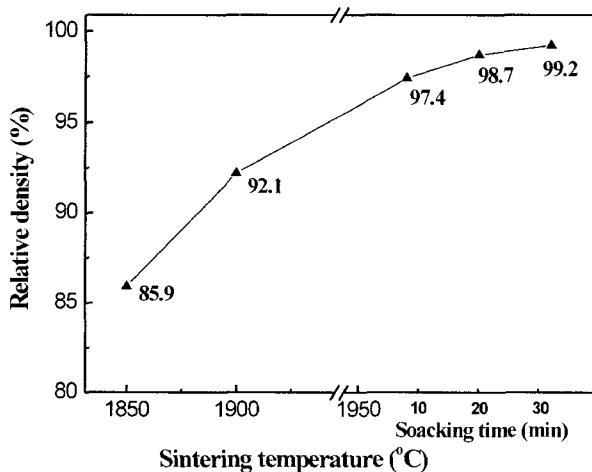


Fig. 2. Density increase of spark plasma sintered silicon carbides with sintering temperature and soaking time (The holding time at 1850 and 1900°C were $10\ \text{min}$).

활성화(activation of the particle surface), 빠른 물질 이동(high speed mass transfer)을 속도 증진 요인으로 거론되고 있다[19].

일반적으로 SiC에 B_4C 가 첨가되면 1500°C 이하의 온도에서는 입자 성장을 억제함으로 고온에서 소결이 일어나는 구동력을 유지시켜 주고 소결 온도에서는 B_4C 가 입계에서 SiC에 고용되어 입계 에너지를 감소시키는 것으로 추측하여 소결을 촉진하는 역할을 한다고 보고되고 있다[1]. 그리고 본 실험에서는 SiC의 고상 소결에서 C의 역할도 완전히 배제할 수는 없다고 보는데, 이는 출발 분말로 사용한 SiC 분말 자체 내에 자유 탄소(free carbon)가 일반적으로 존재하고 있으며, 또한 스파크 플라즈마 소결 공정에 사용한 그래파이트 몰드, 펀치 및 카본 호일이 고온 분위기에서 SiC 시편과 맞닿아 있어 C 혼입은 배제할 수 없다고 생각한다[29]. SiC 고상 소결 연구[1-9]에서는 C를 SiC의 고용한계 부근으로 첨가하면 표면에너지를 증가시켜 치밀화 속도가 빨라진다고 보고하고 있다.

Fig. 3은 $1800\sim 1950^\circ\text{C}$ 온도에서 $10\ \text{min}$ 소결한 시편의 XRD 패턴이다. 일반적으로 $\beta\text{-SiC}$ 분말의 소결 과정에서 $\beta \rightarrow \alpha$ 상전이가 일어나게 되고 소결조건에 따라 다양한 형태의 상으로 나타나게 된다. Seo 등[11] 및 Soeta 등[12]은 B 또는 B_4C 와 C를 첨가하였을 경우 상전이 시 β 상의 3C가 주로 α 상인 6H로의 전이가 일어나고 이방적 결정립 성장을 한다고 보고하였다. 본 실험에서도 1800°C 에서는 소결한 SiC의 주상은 β 상의 3C이고, 정확한 정량 분석은 하지 못했으나, 1850°C 이상에서 $3\text{C} \rightarrow 6\text{H}$ 의 상변화가 일어나며 온도가 올라감에 따라 α 상인 6H로의 변화율이 증가함을 볼 수 있다.

Fig. 4는 치밀화가 완전히 일어난 소결 온도인 1950°C 에서의 유지 시간에 따라 변화하는 미세구조 사진이다. 스파크 플라즈마 소결된 시편의 미세구조는 비교적 균일

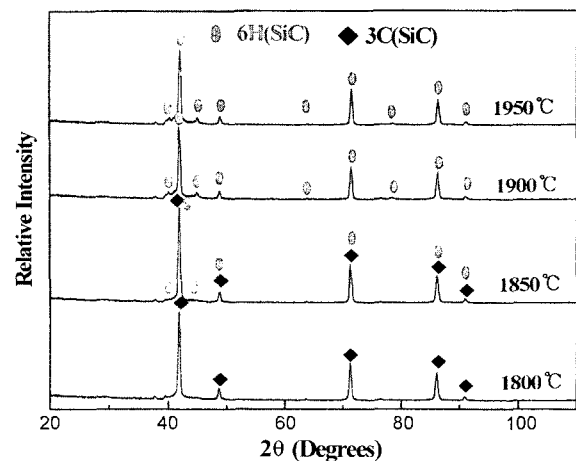


Fig. 3. XRD patterns of spark plasma sintered silicon carbides with sintering temperature.

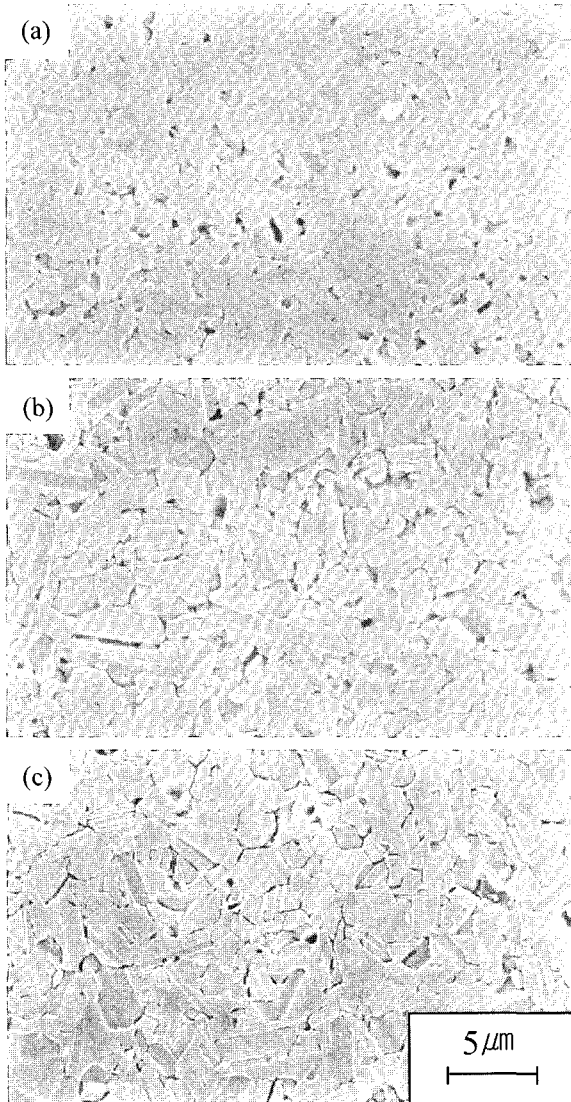


Fig. 4. SEM micrographs for polished surface of spark plasma sintered silicon carbides prepared at 1950°C for (a) 10 min, (b) 20 min and (c) 30 min.

한 2 μm 이하 크기의 등축 입자(equiaxed grain)의 기지에 폭 0.5~2 μm, 길이 3~10 μm의 길게 자란 입자(elongated grain)로 구성된 이중 미세구조(duplex microstructure)로 구성되어 있다. 유지시간이 길어짐에 기지 입자도 평균 크기가 조금씩 커지고 조직이 치밀해 지며, 길게 자란 입자가 폭 및 길이가 증가함을 알 수 있고, 기공이 거의 보이지 않고 있다. SiC가 판상형으로 길게 자라는 미세 조직이 나타나는 이유는 Shin 등[13]과 Tanaka[14]에 의해 보고된 바에 의하면 B나 B₄C를 첨가한 소결 중에 β상 3C의 탄화규소가 α상 6H로 상전이에 의해 길게 자란 입자로 변형되기 때문인데, α상 입자는 β상의 입자 성장 속도보다 몇 백배나 빠른 속도로 조밀충전면인(0001)면에서 평행하게 성장하여 커다란 판상형 결정으로 길게 자란다고 하였다. 이 현상을 과대 입자성장이라

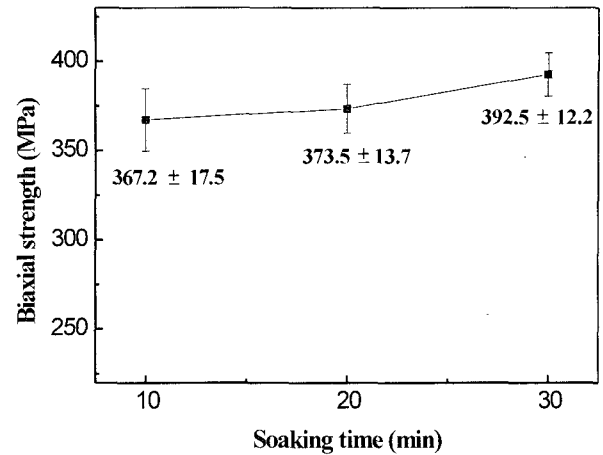


Fig. 5. Biaxial strength variation of spark plasma sintered silicon carbides prepared at 1950°C with holding time for 10~30 min.

불러지며 생성된 α상의 결정형태는 매우 다양하게 변화하며 소결 온도, 분위기, 공정, 불순물 양 등에 민감하게 반응하게 된다.

Fig. 5에서는 탄화규소 제조 시 1950°C에서 유지한 시간에 따른 시편의 이축강도 변화를 나타내었다. 1950°C에서 10 min일 때 367.5 MPa에서 시간이 증가함에 따라 증가하여 30 min 유지한 시편에서는 392.7 MPa의 강도를 보였다. 밀도 및 미세구조에서 예측되었듯이, 유지시간이 길어짐에 따라 차지하는 입자가 공간을 메움에 따라 기공이 줄어들며 치밀한 구조로 밀도가 상승하는 것과 연관된다. 기공이 잔존하면 강도가 낮게 되는 내부 결함으로 작용하여 그 곳에 응력이 집중하다가 기공이 점차 사라짐에 따라 강도가 상승되는 것으로 생각된다. 이는 강도가 입자 크기 면에서보다도 상대적으로 밀도가 강도에 크게 영향을 미친다고 보고한 Grellner 등의 결과[26]와도 일치한다.

Fig. 6에서는 1950°C에서 소결 유지시간에 따른 파괴 인성을 나타내었다. 소결 유지시간이 증가할수록 파괴 인성은 증가하고 있지만, 2.17~2.34 MPa·m^{1/2}의 낮은 값을 유지하고 있다. 작은 기지 조직에 길게 성장한 입자가 같이 공존하는 이중 미세조직을 나타내었고, 이러한 길게 자란 입자에 의해 균열회절 및 균열가교가 일어남으로 파괴인성 증진기구로 작용할 것이라 기대 하였지만, 파괴 인성이 낮은 것은 Fig. 7의 1950°C에서 30 min 유지한 시편의 파단면 사진에서 보이는 바와 같이 입내 파괴가 주류를 이루기 때문이다. 이와 같은 고상 소결 탄화규소는 균열이 진행할 때 취약한 입계를 가지고 있지 않기 때문에 다른 입자에 닿으면 입계를 따라 진행하여 회절이나 가교를 일으키며 에너지를 소진하지 않고, 입자 구성 원자의 결합을 동시다발적으로 끊으면서 입내로 전파되어 에너지를 줄이지 못해 파괴인성이 낮은 값을

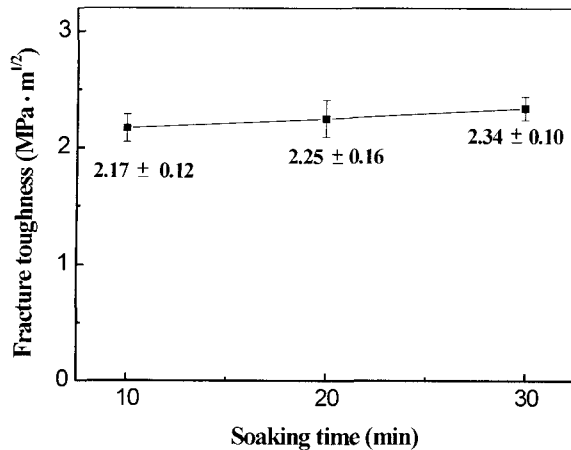


Fig. 6. Fracture toughness variation of spark plasma sintered silicon carbides prepared at 1950°C with a holding time for 10~30 min.

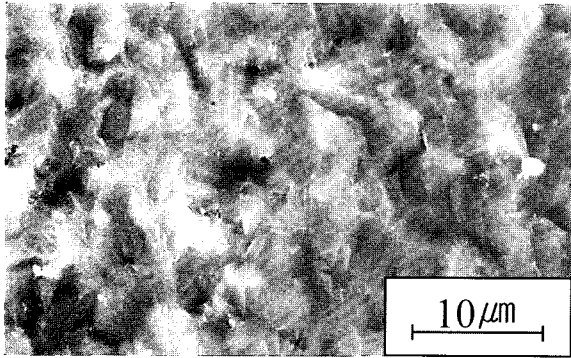


Fig. 7. SEM micrograph for fracture surface of spark plasma sintered silicon carbides prepared at 1950°C for 30 min.

가지게 된다는 연구 결과를 Chen 등[8]이 보고하였다. 따라서 본 연구에서 제조한 탄화규소 스파크 플라즈마 소결체가 낮은 인성을 갖기 때문에 앞으로 파괴인성을 증진시키는 방면의 연구가 진행되어야 할 것으로 생각 된다.

4. 결 론

0.5 wt% B₄C를 첨가한 β-SiC 분말을 출발원료로 진공 분위기에서 1800~1950°C의 온도에서 10~30 min 동안 스파크 플라즈마 소결한 탄화규소 세라믹스의 밀도, 미세구조 및 기계적 성질을 연구하였다.

스파크 플라즈마 소결한 시편은 온도 및 유지 시간 상승에 따라 밀도가 증가하며 1950°C에서 10 min 이상 유지하면 이론 밀도의 97% 이상으로 치밀화 되었다. 1800°C에서 SiC 원료 결정상인 3C의 β상을 유지하다가, 1850°C에서 β → α 상전이가 일어나 6H의 α상으로 나타나며 온도 상승에 따라 6H의 상비율이 증가되었다.

1950°C에서 급속 소결한 탄화규소의 미세구조는 비교적 균일한 2 μm 이하 크기의 초미세 등축 입자의 기지에 폭 0.5~2 μm, 길이 3~10 μm의 길게 자란 입자로 구성된 이중 미세조직(duplex microstructure)이며, 온도 및 시간이 증진됨에 따라 입자 크기가 증진되고 치밀한 조직으로 구성되었다. 탄화규소 시편의 이축강도는 소결 유지 시간이 증가할수록 증가하여 1950°C에서 30 min 유지하면 392.7 MPa의 강도로 기공이 줄어들어 치밀한 구조로 밀도가 상승하는 것과 연관된다. 한편, 파괴 인성은 2.17~2.34 MPa · m^{1/2}의 낮은 값을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 금오공과대학교 학술연구비에 의하여 연구된 논문으로, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] S. Prochazka, "Ceramics for high performance applications", J.J. Burke, A.E. Gorum and R.M. Katz, Ed. (Brook Hill, Mass., 1974) p. 239.
- [2] T.E. Mitchell, L.U. Ogbuji and A.H. Heuer, "β-α Transformation in polycrystalline SiC: II, interfacial energetics", J. Am. Ceram. Soc. 61 (1978) 412.
- [3] C. Greskovich and J. Rosolowski, "Sintering of covalent solids", J. Am. Ceram. Soc. 59 (1976) 336.
- [4] J.M. Bind and J.V. Biggers, "Hot-pressing of silicon carbide with boron carbide addition", J. Am. Ceram. Soc. 58 (1975) 304.
- [5] S. Prochazka and R.J. Charles, "Strength and microstructure of dense, hot-pressed silicon carbide", Fracture Mechanics of Ceramics Vol. 2, R.C. Bradt, D.P.H. Hasselman and F.F. Lange, Ed. (Plenum, New York-London, 1974) p. 579.
- [6] Y. Murata and R.H. Smoak, "Densification of silicon carbide by the addition of BN, BP and B₄C, and correlation to their solid solubilities", Presented at the International Symposium on Factors in Densification and Sintering of Oxide and Nonoxide Ceramics, Oct. 3-6, 1978, Hakone, Japan.
- [7] D.F. Wang, J.H. She and Z.Y. Ma, "Effect of microstructure and erosive wear behavior of SiC ceramics", Wear 180 (1995) 35.
- [8] D. Chen, M.E. Sixta, X.F. Zhang, L.C. de Jonghe and R.O. Ritchie, "Role of the grain-boundary phase on the elevated-temperature strength, toughness, fatigue and creep resistance of silicon carbide sintered with Al, B, and C", Acta Mater. 48 (2000) 4599.
- [9] W.J. Clegg, "Role of carbon in the sintering of boron-doped silicon carbide", J. Am. Ceram. Soc. 83 (2000) 1039.
- [10] S.J. Cho and C.D. Um, "Wear and wear transition in silicon carbide ceramics during sliding", J. Am. Ceram.

- Soc. 79 (1996) 1247.
- [11] W.S. Seo, C.H. Pai, K. Koumoto and H. Yanagida, "Microstructure development and stacking fault annihilation in β -SiC powder compact", *J. Ceram. Soc. Jpn.* 99 (1991) 443.
- [12] A. Soeta, K. Maeda and Y. Suzuki, "Polytypes in SiC ceramics with BeO addition", *Ceram. Soc. of Japan, Annual Meeting Bulletin* 519 (1985).
- [13] C.J. Shin, M.A. Meyers, V.F. Nesterenko and S.J. Chen, "Damage evolution in dynamic deformation of silicon carbide", *Acta Mater.* 49 (2000) 2399.
- [14] H. Tanaka and N. Iyi, "Polytypes, grain growth, and fracture toughness of metal boride particulate SiC composites", *J. Am. Ceram. Soc.* 79 (1995) 1223.
- [15] W. Grellner, K.A. Schwartz and A. Lipp, "Fracture phenomena of sintered alpha-SiC", *Brit. Ceram. R. A. Stoke-on-Trent* 27 (1981).
- [16] C.E.G. Bennet, N.A. Mckinnon and L.S. Williams, "Sintering in gas discharges", *Nature (London)* 217 (1968) 1287.
- [17] K. Upadhyaya, "An innovative technique for plasma processing of ceramics and composite materials", *Am. Ceram. Soc. Bull.* 67 (1988) 1691.
- [18] D.L. Johnson, "Microwave and plasma sintering of ceramics", *Ceram. Int.* 17 (1991) 295.
- [19] 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 (1992) 2643.
- [20] 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 (1994) 525.
- [21] S.H. Risbud, C.H. Sha, A.K. Mukherjee, M.J. Kim, J.S. Bow and R.A. Holl, "Retention of nanostructure in aluminum oxide by very rapid sintering at 1150°C", *J. Mater. Res.* 10 (1995) 237.
- [22] 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 (1995) 740.
- [23] T. Nishimura, M. Mitomo, H. Hirotsuru and M. Kawakura, "Fabrication of silicon nitride nanoceramics by spark plasma sintering", *J. Mater. Sci. Lett.* 14 (1995) 1046.
- [24] Z. Shen, M. Johnson, Z. Zhao and M. Nygren, "Spark plasma sintering of alumina", *J. Am. Ceram. Soc.* 85 (2002) 1921.
- [25] 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 (2001) 687.
- [26] N. Murayama, "What we can do by pulse electric current sintering", *Bull. Ceram. Soc. Jpn.* 32 (1997) 445.
- [27] 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 (1998) 1389.
- [28] M. Tokita, "Trends in advanced SPS spark plasma sintering systems and technology", *J. Soc. Powder Technol., Jpn.* 30 (1993) 790.
- [29] S.-H. Beak, K.-S. Cho, S. Kim and K.-H. Lee, "Influence of carbon content on densification and mechanical properties of SiC with B₄C and carbon", *International Symposium of Spark Plasma Sintering 2001, Orchard Hotel, Singapore, September 6-8 (2001).*