

제 1 차년도
연차보고서

SiC - AlN 복합재료의 개발에 관한 연구

A Study on the Development of SiC - AlN Composites

연구기관
한국과학기술연구원

과 학 기 술 처



제 출 문

과학기술처장관 귀하

본 보고서를 “SiC-AlN 복합재료의 개발에 관한 연구” 사업의
연차보고서로 제출합니다.

1993. 11. .

주관연구기관명: 한국과학기술연구원

총괄연구책임자: 이해원(세라믹스부)

연 구 원: 임경란(세라믹스부)

김상우()

전형우()

연 구 조 원: 심선자()

박병원()

여 백

요약문

I. 제목

SiC-AlN 복합재료의 개발에 관한 연구

II. 연구개발의 목적 및 필요성

열적 기계적 성질이 우수하고 내식성 및 내마모성이 뛰어난 SiC계 재료는 다방면에서 응용의 폭을 넓혀 왔다. 이상과 같은 뛰어난 물성에도 불구하고 낮은 파괴인성과 복잡한 미세구조 제어기술은 SiC계 재료가 고온구조재료에 사용되는 것을 제약하는 큰 원인이 되고 있다.

최근 SiC-AlN 복합재료가 고용체를 형성하고 열처리에 의한 상분리 현상을 이용하여 modulated 미세구조를 얻음으로써 파괴인성을 증가시킬 가능성이 제시되었다. 특히, AlN의 첨가에 의하여 미세구조의 제어가 가능하게 되어 최종물성의 조정이 용이하게 되었다.

따라서, 본 연구에서는 SiC-AlN 복합재료의 미세구조제어를 통한 물성의 극대화를 지향하며 Si_3N_4 나 Sialon과 같이 공정의 융통성을 가짐을 목표로 한다. 특히, $1200^{\circ}C$ 이상에서 사용 가능한 고온구조재료로서의 가능성을 타진하고자 한다.

III. 연구개발의 내용 및 범위

SiC/AlN 비가 95/5-10/90인 SiC-AlN 복합재료를 가압소결과 소결조제를 첨가한 상압소결로 제조하였다. 가압소결온도에 따른 고용체 형성의 변화추이를 2050-2150°C의 범위에서 살펴 보았다. 상압소결의 경우 소결조제의 조성과 양이 소결속도에 미치는 영향을 1950-2050°C의 범위에서 살펴 보았으며 고용체 형성에 미치는 영향도 X선 회절분석과 결정립구조 분석을 통하여 살펴 보았다.

가압소결조건과 SiC/AlN비가 상온 곡강도에 미치는 영향을 살펴 보았으며 이를 기존의 결과와 비교하였다. 상압소결체의 곡강도와 파괴인성도 측정하여 미세구조의 변화와 상관관계를 얻으려 노력하였다.

IV. 연구개발 결과 및 활용에 관한 건의

2150°C에서 30분 가압소결하여 얻은 95% SiC/5% AlN 시편의 곡강도는 평균 960 MPa의 매우 우수한 특성을 보였다. AlN의 양이 증가할수록 곡강도는 감소하여 50% SiC/50% AlN 시편은 약 470 MPa의 평균값을 보였다. 이러한 곡강도-복합재료 조성의 관계는 현재까지 발표된 결과와 매우 판이한 경향이며 SiC계 재료의 물성조정에 매우 유용하게 응용될 수 있다고 사료된다.

SiC-rich 조성의 복합재료가 높은 곡강도를 보이는 것은 미세한 결정립구조에 의한 것으로 판단되며 5-50%의 AlN을 포함하는 시편은 조대한 AlN-rich 고용체와 미세한 SiC-rich 고용체의 복합체인 것으로 판단된다. X선 회절분석 결과 거의 모든 시

편이 조성이 다른 두 고용체의 혼합물이었으며 50% 이상의 AlN을 함유하여야 순수한 고용체에 가까운 X선 회절패턴을 보임을 관찰하였다.

상압소결체의 경우 5-10%의 AlN을 포함하는 시편은 16%의 소결조제를 첨가하여야 95% 이상의 소결밀도를 얻을 수 있었으며 25% 이상의 AlN을 포함하는 시편은 5% 이하의 소결조제 첨가에 의하여 95% 이상의 밀도를 얻을 수 있었다. 상압소결에서 소결조제의 조성은 큰 영향은 미치지 않았지만 소결온도가 높아질수록 Y_2O_3 -rich 조성의 시편이 약간 높은 소결밀도를 보였다. 이러한 현상도 SiC/AlN 조성에 따라 그 반대의 경향도 보이므로 소결조제 조성의 용점이 소결공정에서 양면성을 띄고 있음을 보였다.

2050°C에서 1 시간 상압소결하여 얻은 95% SiC/5% AlN 시편은 약 700 MPa의 평균곡강도를 보여 상압소결에 의하여 얻은 전형적인 SiC 곡강도의 거의 1.5배에 달하였으며 반응소결한 SiC에 비하여 거의 2배의 곡강도를 얻었다. 그러나, 상압소결체는 소결온도가 가압소결체에 비하여 낮기 때문에 대부분의 시편이 복합재료의 양태를 보였다.

1차년도의 결과로 부터 AlN을 소결조제로 첨가하여 뛰어난 상온강도를 가지는 상압소결체의 제조가 가능함을 확인하였다. 따라서, 파괴인성을 증가시키는 휘스커와 같은 보강재를 첨가하여 고인성 고강도의 SiC계 재료의 개발이 기대된다.

여 백

SUMMARY

I. Subject

A Study on the Development of SiC-AlN Composites

II. Purposes and Importance

SiC ceramics have been applied in various fields due to many properties including excellent thermal and mechanical properties, good wear resistance and corrosion resistance, etc. Despite the aforementioned merits, the application of SiC to high performance structural ceramics has been limited because of low fracture toughness and difficulty in controlling its microstructure.

Recently, it has been found that SiC-AlN system could form solid solution as well as modulated microstructure stemming from spinodal decomposition. In particular, AlN addition might render a major remedy for easy controllability of the microstructure and consequent properties of SiC ceramics.

Therefore, the objective of the present study is to optimize the mechanical properties of SiC-AlN composites through microstructure control and to develop such a repro-

ducible and flexible processing method as found in silicon nitride and Sialon. Also, it is another objective to develop a high performance structural ceramics which can be used above 1200°C.

III. Contents and Scope

Composites with SiC/AlN ratio of 95/5-10/90 were produced through both hot-pressing and pressureless sintering. X-ray diffraction was used to investigate solid solution formation. Scanning electron microscopy was used to study grain microstructure of the sintered fracture surface. The effect of the amount and composition of sintering additives on solid solution formation was investigated for the samples pressureless-sintered at 1950-2050°C.

The effect of hot-pressing variable and SiC/AlN ratio on 3 pt bend strength was evaluated and compared with the published results. Efforts has been made to correlate mechanical properties of pressureless-sintered samples to grain microstructure.

IV. Results and Suggestion

95% SiC/5% AlN sample hot-pressed at 2150°C for 30 min showed bend strength of 960 MPa while 50% SiC/50% AlN sample had 470 MPa. AlN addition resulted in reduced bend

strength. This result is very different from the results obtained from other researchers.

Most samples showed bimodal grain structures composed of fine SiC-rich and coarse AlN-rich solid solution phases. XRD study confirmed that those composites were not single phase solid solution but mixture of two solid solution phases.

In order to obtain relative density above 95% of theoretical, 5-16% of sintering additives were needed depending on SiC/AlN ratios. Although the composition of sintering additives did not have a major effect on densification behavior of SiC-AlN composites, it appeared that more refractory composition was favorable for higher sintering temperature.

95% SiC/5% AlN sample sintered at 2050°C for 1 hr had bend strength of 700 MPa which was almost twice higher than that of sintered SiC. But, pressureless sintered samples were mostly mixtures due to lower sintering temperature.

It should be suggested that SiC ceramics with excellent mechanical properties can be fabricated through pressureless sintering by adding small amounts of AlN and sintering additives. Since we do not find a major in-situ toughening method yet, it is desirable to reinforce SiC-AlN ceramics with appropriate reinforcement such as whiskers.

여 백

CONTENTS

Chapter 1. Introduction.....	15
Chapter 2. Literature Survey.....	17
Section 1. SiC-AlN Binary System.....	17
Section 2. Fabrication Method of SiC-AlN Composites...	20
Section 3. Properties of SiC-AlN Composites.....	22
Chapter 3. Experimental Procedure.....	25
Section 1. Raw Materials.....	25
Section 2. Sample Preparation.....	26
Section 3. Microstructure Analysis and Evaluation of Mechanical Properties.....	27
Chapter 4. Results and Discussion.....	29
Section 1. Powder Packing Behavior of Green Compacts.....	29
Section 2. Sintering Behavior.....	31
1. Hot Pressing.....	31
2. Pressureless Sintering.....	34
Section 3. Phase Analysis of Sintered Body.....	40

Section 4. Microstructure Evolution.....	47
Section 5. Mechanical Properties.....	57
Chapter 5. Conclusions.....	65
References.....	67

목 차

제1장	서론.....	15
제2장	문헌조사.....	17
제1절	SiC-AlN 이성분계.....	17
제2절	SiC-AlN 복합재료의 제조공정.....	20
제3절	SiC-AlN 복합재료의 물성.....	22
제3장	실험방법.....	25
제1절	출발물질.....	25
제2절	시편준비.....	26
제3절	미세구조 분석 및 기계적물성 평가.....	27
제4장	결과 및 고찰.....	29
제1절	성형체의 충전거동.....	29
제2절	소결거동.....	31
1.	가압소결.....	31
2.	상압소결.....	34
제3절	소결체의 상분석.....	40
제4절	미세구조 분석.....	47
제5절	기계적 물성.....	57

제5장 결론.....	65
참고문헌.....	67

제1장 서론

SiC계 세라믹은 우수한 열적, 기계적 성질과 높은 내화학성 및 열충격 저항성을 가지기 때문에 고온 구조재료로 응용의 폭을 넓혀가고 있다. 그러나, 불순물에 민감하고 까다로운 제조 공정으로 인하여 미세구조 제어를 통한 물성의 조절이 매우 어려운 물질로 알려져 있다. 이와 같은 미세구조적 변수들은 소결 온도, 소결조제 및 불순물, 소결분위기, 출발 분말의 종류에 따라 크게 달라지는 소결체내의 polytype의 양과 형상이다.

SiC계 재료와는 달리, SiC-AlN 복합재료는 그 미세구조가 SiC/AlN 조성에 의하여 절대적인 영향을 받기 때문에 미세구조의 제어가 상대적으로 쉬운 장점이 있다. SiC-AlN 복합재료는 SiC를 대체할 수 있는 고온구조재료로서의 풍부한 응용잠재력 때문에 지난 십 수년간 꾸준히 이에 대한 연구가 진행되어 오고 있다. 그러나, 대부분의 연구는 SiC-AlN 복합재료의 고용체 형성과 관련된 상평형 연구와 miscibility gap을 이용한 열처리에 의하여 modulated 결정립구조의 구현에 집중되어 왔다. 따라서, 대부분의 시편은 매우 높은 온도에서 가압소결 방법에 의하여 얻었으며 가압소결체에 대한 구체적인 열적, 기계적 특성 연구나 응용을 위한 공정개발에 관한 발표 논문은 매우 찾기 힘들다.

본 과제 의 최종목표는 1200°C 이상의 고온에서 사용가능한

SiC-AlN 복합재료의 개발이다. 이를 위한 기초연구로서 1차년도에는 복합재료의 조성에 따른 가압소결조건 및 상압소결조건을 확립하고 그 소결체의 상온특성 규명에 연구력을 집중하였다. 또한, 2차년도 연구를 대비한 소결체 미세구조에 관한 연구도 병행하여 AlN의 SiC입자로의 확산을 향상시키는 것이 중요함을 확인하고 이에 대한 대책을 수립하여야 할 것으로 판단된다.

특히 주목할 만한 것은 일반적으로 확인된 조성과는 다른 SiC-rich 조성에서 높은 기계적 강도를 가지는 시편을 얻었다는 것이다. 이는 기존의 SiC 계 고온구조재료의 공정을 용이하게 하고 미세구조 조정력을 향상시키기 위하여 SiC 소결에 대한 AlN의 첨가영향에 대하여 집중적인 연구가 뒤따라야 할 것으로 생각된다. 비록 소결조제의 첨가에 의한 상압소결이 성공적으로 이루어졌지만 소결조제의 첨가가 고온물성에 미치는 영향이 규명되어야 하며 이에 따라 소결체의 열처리에 의한 고용체의 상 분리 연구에 대한 전략이 수립되어야 한다. 깊이있는 미세구조 분석과 이를 조성과 공정에 반영할 수 있는 지속적인 기초연구가 필요하다고 여겨진다.

제 2 장 문헌 조사

제 1 절 SiC-A1N 이성분계

SiC와 AlN은 분자량, 원자크기, 결정구조가 유사하기 때문에 고용체를 형성하는 것으로 알려져있다. 과거 십 수년간 SiC-AlN계에 대해 많은 연구가 행하여졌는데 Rafaniello 등은 Al_2O_3 와 SiO_2 의 혼합물을 탄소열환원시켜 1950-2100°C의 온도범위에서 가압소결하여 고용체를 형성하였으나 α -SiC와 AlN 분말 혼합체로는 단상 고용체를 얻지 못하였다고 보고하였다.¹⁾ Ruh와 Zangvil은 1700-2300°C, 35MPa, 진공에서 β -SiC와 AlN 분말 혼합물을 가압소결하여 SiC-AlN 복합재료 제조를 시도하였는데, 2100°C에서 AlN이 35mol% 이하일 때 2H가 주상이고 3C, 4H, 6H 등의 polytype이 존재하며 AlN 35mol% 이상에서 단상 2H를 얻었다고 보고하였다.²⁾ Li 등은 Si_3N_4 , AlN, $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 를 반응소결시킨 후 1950°C에서 열간정수압소결하여 고용체를 제조하였다.³⁾ 그들의 결과에 따르면 AlN 35 mol%이하에서 SiC-AlN 고용체가 형성되고 그 밖의 조성에서는 2상복합체가 형성된다고 하였다. 이는 Ruh와 Zangvil의 결과와는 상반된다. SiC-AlN 복합재료는 소결방법, 원료준비에 따라 그 고용체형성 조건이 일치하지 않아 정확한 제조공정이 확립되어 있지 않은 상태이다.

최근에 Ruh & Zangvil에 의하여 SiC-AlN 이성분계의 잠정적인 상평형도가 제안되었다. 이 상태도에 따르면 1950°C 이하

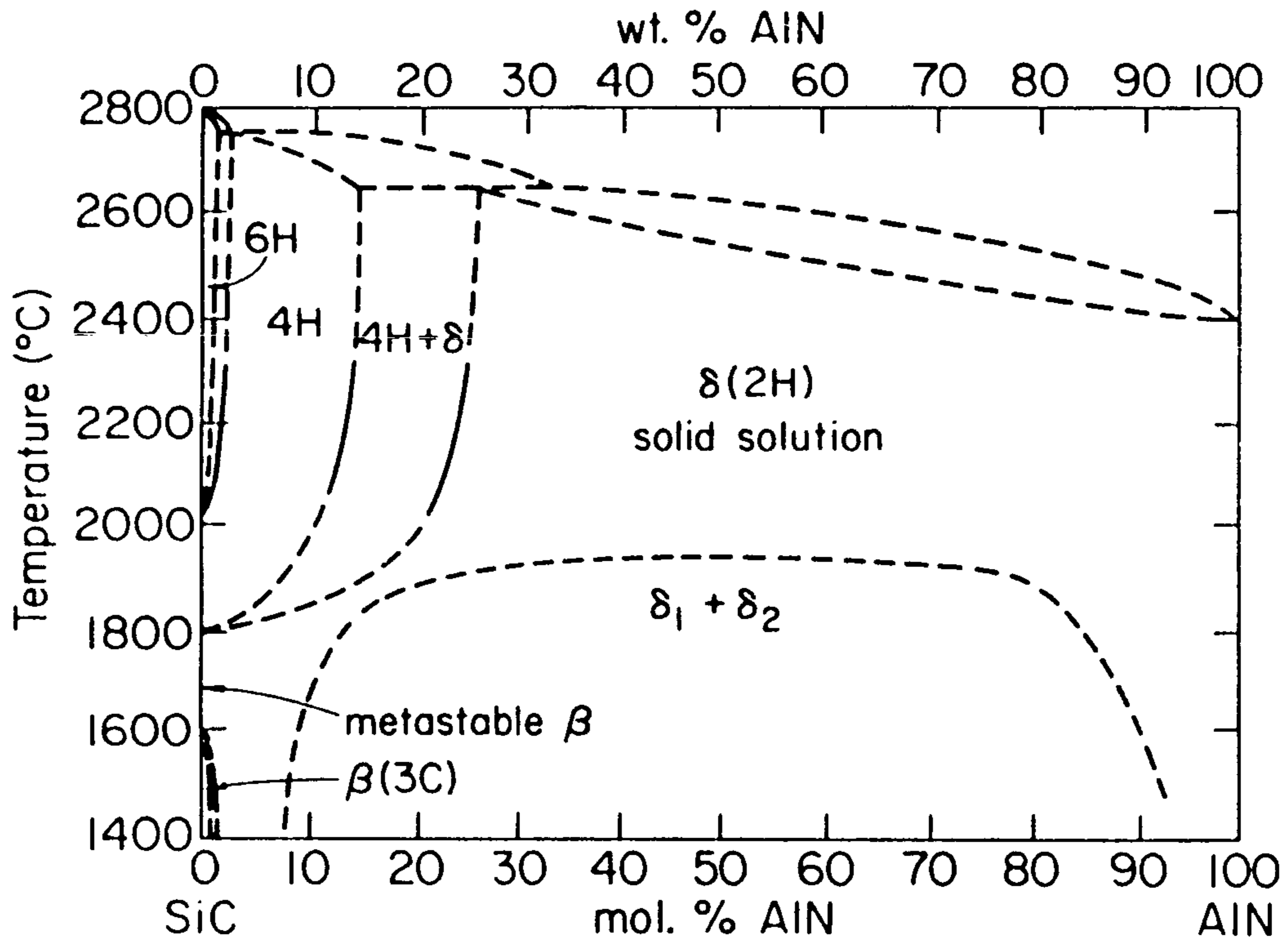


Figure 1. Tentative phase diagram of SiC-AlN binary system. (ref. 4)

에서 miscibility gap이 존재하며 2100-2300°C 사이에서 AlN 2-14 mol% 범위에서는 4H가 안정하고 AlN 23 mol% 이상에서 2H가 안정한 상이라 하였다.⁴⁾ SiC-AlN 고용체는 낮은 온도에서 SiC-rich와 AlN-rich 상으로 분해, 즉 spinodal decomposition이 일어나는데 Rafaniello 등은 1700°C에서 열처리하였을 때 SiC-rich와 AlN-rich 상으로 spinodal 분해가 일어났음을 뜻하는 modulated 구조를 관찰하였으며 석출물은 cellular 형태를 취한다고 하였다.¹⁾ 또 X-선 회절분석으로 균일한 고용체로 판단된 시편들도 실제로는 조성이 다른 두 고용체(SiC-rich와 AlN-

rich)의 혼합물임을 확인하였다. Kuo 등은 1600-1900°C에서 열처리하여 spinodal 분해를 관찰한 결과 modulation은 탄성에너지가 가장 낮은 {012}면에 수직인 방향을 따라 일어남을 확인하였다.⁵⁾ Virkar 등은 균질한 고용체를 열처리하여 modulated 구조를 형성하면 파괴인성이 증가함을 보였으며 결정립의 modulation(즉, wavelength와 amplitude)은 다른 spinodal decomposition에서와 같이 SiC/AlN 조성과 열처리 온도에 의하여 결정됨을 보였다.⁶⁾ diffusion couple을 이용한 상호확산 실험결과는 SiC-rich 고용체내의 AlN양은 매우 낮았으나 AlN-rich 고용체내의 SiC양은 상대적으로 높으며 결정립내에서도 농도구배를 보여 고용체 결정립의 균질화가 매우 느린 확산 반응임을 알 수 있었다.⁷⁾ Lee 등은 열처리 후의 미세구조는 SiC/AlN비에 따라 달라지는데 AlN-rich의 경우 equiaxed grain, SiC-rich일 때 elongated 구조를 보인다고 하였다.⁸⁾ 크립저항, 파괴인성, 강도 등의 기계적 특성은 이 modulated 구조의 형상에 의해 좌우될 것으로 예상되는데 Lee⁷⁾등은 1860°C에서 열처리한 후 파괴인성이 증진되었음을 보고하였다.⁸⁾

β -SiC에서 2H 결정립으로의 전이는 먼저 β -SiC가 4H, 6H, 15R 등의 polytype으로 변태된 후 twin boundary의 배열을 따라 몇 개의 새로운 결정립계를 형성하고 AlN과 결정구조와 격자상수가 거의 같기 때문에 조성에 따라 미세한 결정립의 2H 또는 4H SiC-rich 고용체를 형성한다. 반면에 AlN-rich 결정립은 상대적으로 많은 양의 SiC를 고용하고 있으며 결정립의 크기가 크기 때문에 평형상태에 이르지 못한 가압소결체의 미세구조

는 거의 전 조성에 걸쳐 이중 결정립 구조를 가진다고 보고되었다.²⁾ 생성된 SiC-AlN 고용체는 AlN 첨가에 의해 원료분말의 크기나 SiC 단상일때의 결정립 크기보다 작은 결정립으로 이루어진 미세구조를 갖는다. Xu 등에 의하면 하나의 β -SiC 결정립이 α -구조를 갖는 2개 이상의 새로운 더 작은 결정립으로 변태되어 여러개의 새로운 결정경계면을 형성하는데 이 변태유기결정립분화(phase-transformation-induced grain multiplication)에 의하여 결정립미세화가 일어나거나 β -SiC/AlN 경계면에서 새로운 2H 상이 생성되어 확산에 의해 성장되는 두 가지의 결정립미세화기구가 존재한다고 하였다.⁹⁾ 이들은 SiC/AlN=75/25조성의 가압소결체에서 거의 균일한 고용체를 형성하였고 곡강도가 1GPa에 이르는 것으로 보고하였는데 이 소결체의 결정립 크기는 1 μ m로 매우 균일한 미세구조를 가졌으며 곡강도 값은 결정립의 크기가 작을수록 증가하여 Orowan의 관계식($\sigma_f=kd^{-1/2}$)을 따름을 발견하였다.

제2절 SiC-AlN 복합재료의 제조공정

SiC-AlN 복합재료에 관한 연구는 고용체 형성과 관련된 상평형 연구와 miscibility gap을 이용한 열처리에 의하여 modulated 구조의 구현에 집중되어왔다. 따라서 대부분의 시편은 매우 높은 온도에서 가압소결, 열간정수압소결 방법에 의하여 얻어졌으며 소결체의 구체적인 열적, 기계적인 특성연구나 응용을 위한 공정개발에 관한 연구나 상압소결에 관한 연구는

혼하지 않는 실정이다.

원료분말을 기계적 혼합방법으로 준비하여 가압소결하였을 경우, Ruh 등은 AlN이 23 mol% 이상일 때 2H가 안정하며 2-14 mol% AlN 조성범위에서는 4H가 안정하다고 하였다.²⁾ Rafaniello 등은 Al₂O₃와 SiO₂의 혼합물을 열탄화환원시켜 분말을 준비하여 질소분위기에서 가압소결하였을 때는 15-75 mol% 조성범위 밖에서 2H를 얻을 수 있다고 하였다.¹⁾ 또한 Li 등은 Si₃N₄, AlN, Ca(NO₃)₂·4H₂O, 카본블랙을 반응소결한 후 열간정수 압소결하였을 경우 AlN 35 mol% 이하에서 고용체가 생성된다고 보고하였다.³⁾ Mitomo 등은 sol-gel 방법으로 분말을 준비 (SiC/AlN=1:1)하여 1800°C에서 가압소결하여 3C-SiC/2H-AlN으로 이루어진 복합재료를 제조하였는데 SiC가 2H로 전이되지 않고 3C로 존재하는 것은 다른 가압소결에 비해 비교적 낮은 소결온도 때문일 것이라 하였다.¹⁰⁾

상압소결에 의한 SiC-AlN 고용체 제조에 관한 연구는 가압소결에 비해 매우 적은 편이다. Wei 등은 SiC:AlN=1:1, 7:3의 조성에서 Y₂O₃를 소결조제로 사용하여 2050-2100°C에서 고용체 제조를 시도하였다. 이들은 α-SiC의 소결성이 β-SiC보다 우수하며 packing 분말로 α-SiC/AlN 1:1 혼합분말을 사용하면 더 높은 밀도를 얻을 수 있다고 하였다.¹¹⁾ 그러나 낮은 확산속도와 균질화속도로 고용체가 형성된다는 가압소결에 의한 실험결과에서 예상되듯이 X-선 회절분석 결과, 단상 고용체가 아닌 15R, 6H 등의 polytype이 공존하고있는 복합체임을 확인하였다.

Teusel 등은 10SiC/90AlN의 조성으로 1950°C, 3시간 소결하여

97%의 상대밀도를 갖는 시편을 얻었다.¹²⁾ 지금까지의 상압소결은 AlN-rich 조성이나 equimolar 조성에 국한되었는데 소결조제의 조성과 양, SiC-rich 고용체의 제조 공정 등에 관한 세밀한 연구는 거의 없는 실정이다.

제3절 SiC-AlN 복합재료의 물성

SiC-AlN 고용체의 곡강도는 대부분의 연구결과 SiC 단상일 때보다 증가하는 것으로 알려져 있다. Xu 등은 결정립 크기에 따른 강도값이 Orowan의 식을 따름을 보였는데 이는 강도에 미치는 가장 큰 요소는 결정립 크기이며 고용체의 균질화가 이루어질수록 결정립 미세화가 더욱 진행되어 더 높은 강도를 지닐 것이라 예상할 수 있다. 즉 적절한 조성과 공정에 통해 결정립 크기를 제어하면 좋은 기계적 특성을 지닌 SiC-AlN 고용체를 제조할 수 있을 것이다. Li 등은 열간정수압 방법으로 제조한 시편을 대기중에서 1200°C, 2시간 열처리하여 최대 곡강도가 1 GPa에 달한다고 보고하였지만 열처리에 의한 spinodal decomposition의 발생여부와 이에 따른 미세구조 변화와의 연관성에 대한 설명은 없다.³⁾ 또한 이들은 원료분말의 분쇄시간에 따른 미세구조와 기계적 특성 변화를 조사하였다. 분쇄시간이 증대함에 따라 미세혼합에 의한 SiC와 AlN의 확산거리가 짧아져 고용체 생성이 촉진되었으며 이 때의 결정립 크기 역시 감소함을 관찰하였다. 특히 경도는 100시간까지의 분쇄시간에 따라 크게 증가함을 보였다.¹²⁾

Miscibility gap내에서의 열처리에 따른 미세구조 변화가 기계적 특성에 영향을 미친다는 것이 여러 연구에 의하여 보고되었다. Wei 등은 열처리 과정에서 생성된 elongated 결정립에 의한 crack deflection이 파괴인성 증진기구라고 보고하였고 Virkar 등은 균질한 고용체를 열처리하여 modulated 구조를 형성하면 파괴인성이 증가함을 보였다.^{6,8)} 그러나, 아직까지 modulated 구조의 형상과 변화에 따른 기계적 성질의 증진을 정확히 설명한 연구 보고는 없는 실정이다.

SiC, AlN은 열전도가 크고 열확산계수가 낮아 그 자체로 내화재료로 사용되는데, Bentsen 등은 SiC-AlN 고용체는 단상 SiC, AlN보다 열전도도와 열확산계수가 낮은 값을 가지며 고용체 형성에 따라 열전도도가 감소한다고 보고하였다.¹⁴⁾ Tanaka 등은 분말혼합물 1850°C, 2시간, 200MPa로 열간정수압소결하여 고온에서 SiC나 AlN 단상보다 더 높은 강도와 충분한 열차단성을 지닌 여러 조성의 SiC/AlN/AlN-Mo 층으로 이루어진 경사기능 재료를 제조하였다.¹⁵⁾ SiC-AlN 고용체는 구조재료로서의 응용 뿐 아니라 내화재료로의 응용 가능성도 지니고 있어 이의 폭 넓은 활용을 위해서는 화학물질에 대한 안정성, 내산화성, 내부식성 등과 같은 화학적, 물리적 특성에 대한 상세한 연구가 이루어져야 할 것이다.

여 백

제 3장 실험방법

제 1절 출발물질

본 연구에서는 출발 분말로 상업적으로 획득가능한 AlN 분말(Tokuyama Soda, F grade)과 α - 및 β -SiC 분말(각각 HCST사의 A 10과 Lonza사의 UF-15 grade)를 사용하였다. 출발분말의 물리 화학적 특성을 표 1에 요약하였다.

Table 1. Characteristics of starting powders.

	AlN	α -SiC	β -SiC
median particle size (μm)	1.2	0.6	0.5
specific surface area (m^2/g)	3-4	15	15
true density (g/cm^3)	3.26	3.21	3.21
oxygen impurity(%)	1.0	0.4	1.5
free carbon(%)	0.06		0.9

가압소결용 혼합분말은 SiC/AlN 비가 95/5에서 10/90에 이르는 조성의 분말을 스테릭 분산제와 아크릴계 결합제를 포함한 혼합용매(IPA/Toluene)에 혼합하여 전체 고상분말의 부피분율이 약 30%가 되도록 슬러리를 준비하였다. 준비된 슬러리는 응집체의 분쇄와 균일한 혼합을 위하여 약 20 시간 밀링하였으며 밀링한 슬러리는 열분무법에 의하여 과립을 형성하였다.

상압소결용 분말은 SiC/AlN 비가 95/5에서 50/50에 이르는 조성의 혼합분말을 혼합용매에서 분말의 부피분율이 약 21%가 되도록 혼합한 후 72 시간 밀링하여 준비하였다.

제2절 시편준비

가압소결 시편은 상기한 과립을 질화붕소로 코팅한 흑연 다이에 충전하여 2050-2150°C에서 30 MPa의 압력을 가하여 30 분 동안 소결하였다. 상압소결 시편을 위한 성형체는 약 20 ksi에서 정수압성형으로 직경이 1.2 cm이고 두께가 약 0.45 cm인 성형체를 준비하였다. 준비된 성형체는 흑연발열체를 사용하는 Astro를 사용하여 1850- 2050°C에서 30-180 분 동안 소결하였다. 소결중 AlN의 열분해를 방지하기 위하여 성형체를 SiC/AlN의 비가 1:1인 혼합분말에 파묻고 질소분위기에서 소결하였다.

제3절 미세구조 분석과 기계적물성 평가

X-선 회절 분석을 통하여 소결체의 상분석을 행하였다. 시편의 미세구조는 파단면 또는 연마면을 주사전자현미경을 사용하여 관찰하였다. 연마면은 diamond paste로 연마한 후 colloidal silica로 최종 연마를 행하였다. 결정립구조의 관찰을 위하여 끓는 Murakami 용액에서 화학 에칭을 하였다.

파괴인성과 microhardness는 Vickers hardness tester (Buehler 1900-2000)를 이용하여 하중 20 kg과 1 kg, load time 15초, loading speed 100 $\mu\text{m/s}$ 에서 측정하였다.

3점 곡강도는 만능시험기(Model 4202, Instron)를 사용하여 측정하였으며 측정조건은 span 길이 20 mm, crosshead speed 0.5 mm/min이었으며 load cell은 10 kN이었다.

여 백

제4장 결과 및 고찰

제1절 성형체의 충전거동

그림 2는 SiC/AlN의 조성변화에 대하여 α -와 β -SiC를 출발 분말로 사용하여 얻은 정수압 성형체의 조성에 따라 성형밀도를 비교한 것이다. α -SiC 분말을 사용하여 얻은 성형밀도가 β -SiC를 사용한 경우에 비하여 약 4-7% 정도 높은 것을 알 수 있다. 이것은 서로 형상이 다른 두 SiC 분말이 SiC/AlN 복합성형체의 충전구조에 영향을 미치기 때문으로 여겨진다. 실제로, 거의 등방(equiaxed) 형상을 가지는 α -SiC는 SiC/AlN의 조성에 관계없이 일정한 성형밀도를 보인 반면 길쭉한(elongated) 형상의 β -SiC를 사용한 경우 AlN의 양이 증가할수록 성형밀도가 증가하는 경향을 보인다.

조성에 따른 β -SiC/AlN 복합성형체의 성형밀도 변화는 이중충진이론(bimodal packing theory)에 의하여 설명할 수 있다.^{16,17)} 즉, 형상이나 충전성이 다른 두 분말로 이루어진 혼합 분말의 충전은 이상적인 충전공정을 거칠 경우 충전밀도가 양극단의 충전밀도에 비하여 증가하게 된다. 본 실험에서도 입도 분포가 비교적 넓고 응집도(degree of agglomeration)가 낮은 AlN 분말의 충전밀도가 전체 혼합분말의 충전밀도를 지배한다고 볼 수 있다. Tremper와 Gordon의 개념을 이용하여 응집도를 기체흡착(gas adsorption)에 의하여 결정한 비표면적을 침강속도

에 의하여 결정된 입자크기로 부터 계산한 외부비표면적으로 나
는 값으로 정의하면 서로 다른 분말의 응집도를 상대적으로 비
교할 수 있다.¹⁸⁾ 이 때 응집도가 1이면 모든 분말입자가 일차입
자 상태로 존재함을 의미하며 응집도가 클수록 응집체의 크기와
함량이 높음을 의미한다.

본 연구에서 사용한 AlN 분말의 응집도는 약 2.1인 반면
두 SiC 분말은 약 4.8로 매우 높은 값을 보였다. 이것은 SiC 분
말이 매우 응집이 심하여 충전성이 떨어질 것임을 암시한다. 따
라서, SiC 분말의 양이 증가할수록 혼합분말의 충전밀도가 감
소하는 경향을 보이는 것은 당연하다고 볼 수 있다.

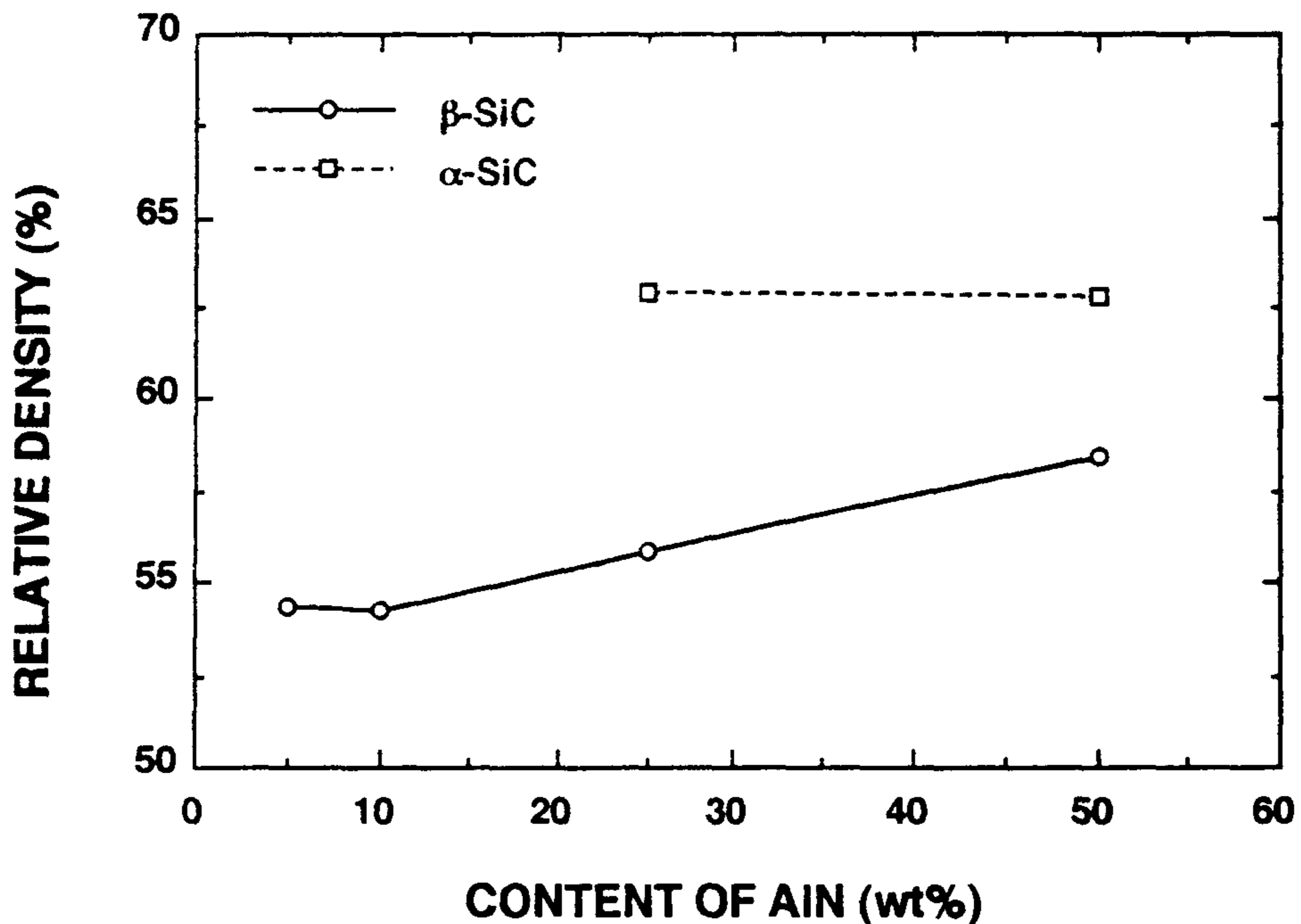


Figure 2. Plot of green density vs. SiC/AlN composition for compacts prepared with α - and β -SiC powders.

제로, β -SiC/AlN 성형체의 충전밀도는 AlN의 양이 증가함에 따라 증가하는 경향을 보였다. 반면에 α -SiC/AlN 성형체는 AlN의 양이 증가하여도 거의 변화가 없는 것으로 나타났다. 이것은 형상에 의한 결과로도 보이지만 응집도가 거의 비슷한 두분말의 응집체 물성이 상당히 다르기 때문으로 보인다. 즉, 성형중에 사용된 외력에 대한 두 분말의 변형 및 파괴거동의 차이로 보인다. 이 차이를 쉽게 실험적으로 증명하는 것은 매우 어려운 일이지만 두 분말만의 compaction curve를 비교하면 알 수 있을 것으로 사료된다.

제2절 소결거동

1. 가압소결

그림 3은 가압소결한 시편의 상대밀도를 AlN 첨가량에 대하여 나타내었다. 상대밀도의 계산에 사용한 이론밀도는 AlN과 SiC의 이론밀도로 부터 rule of mixture를 사용하여 각 조성에 대하여 계산하여 얻은 값을 사용하였다. 가압소결체의 상대밀도는 약 97.4-99.7%에 걸쳐 분포하여 거의 이론밀도에 접근하는 소결밀도를 나타내었다. 대체로 공유결합성이 상대적으로 더 강한 SiC의 양이 많을수록 치밀화가 더욱 어려운 것은 이미 예상한 바와 같았다. 실제로 본 연구에서 사용한 AlN은 소결조제 없이도 1900°C 이하에서 상압소결에 의하여 거의 이론밀도를 얻을

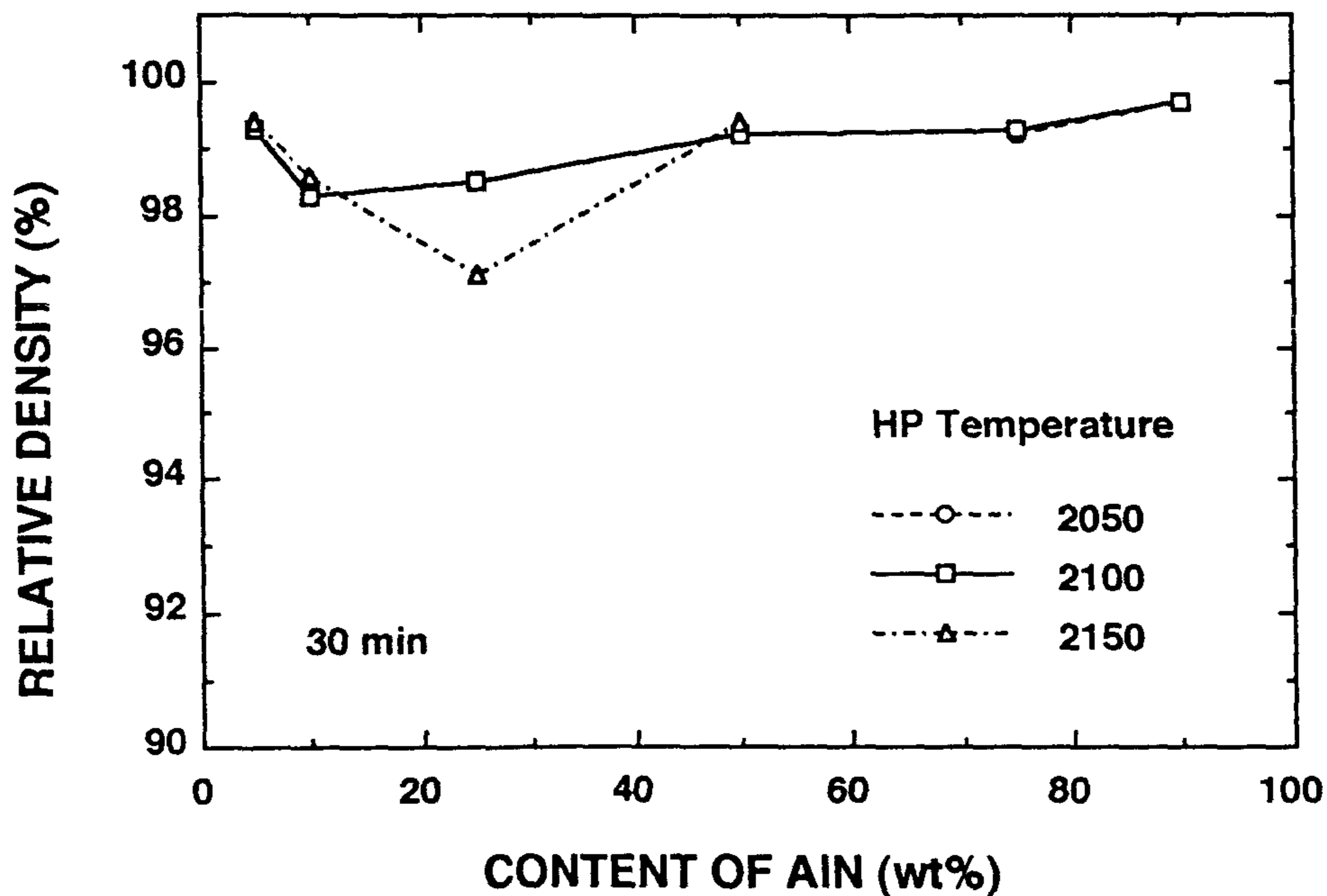


Figure 3. Plot of sintered relative density of hot-pressed samples as a function of AlN content at various temperatures.

수 있을 정도로 소결성이 매우 우수한 탄소열환원법(carbo-thermal reduction)으로 합성된 분말이다.

여기서 주목되는 것은 75% SiC/25% AlN 가압소결체의 소결 밀도가 다른 조성의 소결체에 비하여 낮은 경향을 보이는 것이다. 특히, 가압소결온도가 2150°C일 때 소결밀도는 거의 2%나 낮은 값을 보였다. 이것은 AlN의 열분해에 의한 것으로 짐작되지만 AlN의 열분해는 SiC-AlN 고용체 형성과 무관하지 않을 것으로 판단된다. 즉, diffusion couple 실험을 통하여 SiC에서의

AlN의 확산계수가 AlN에서의 SiC의 확산계수에 비하여 약 10배 정도 작을 것으로 추정된 Zangvil과 Ruh의 결과로부터 주어진 시간에서 매우 느린 고용체 형성에 사용되고 남은 잔류 AlN의 양이 SiC-rich 조성에서 가장 높을 것으로 판단된다.²⁾ 또한, AlN 양이 많은 조성에서는 AlN의 빠른 치밀화에 의하여 기공구조가 개기공에서 폐기공 상태로 훨씬 빨리 전환되어 열분해를 방지 또는 지연시키는 효과를 줄 것으로 생각된다.

실제로, 동일한 양의 소결조제를 사용한 상압소결체의 경우 AlN의 양이 50% 이상이면 무게감량은 약 2.5-3.8% 정도이지만 AlN의 양이 25% 이하이면 무게감량이 거의 두배인 약 5.5-6.5%에 이르렀다. 상압소결체에서는 산화물 소결조제의 열분해를 고려하여야 하지만 소결조제의 양이 거의 동일함을 고려하면 무게감량이 AlN의 첨가량에 비례하지 않는 것으로부터 상기한 두 가지 요인, 즉 AlN의 치밀화속도와 고용체 형성속도의 차이에 의하여 무게감량이 지배됨을 짐작할 수 있다.

2150°C에서 가압소결한 75% SiC/25% AlN 시편을 제외하면 대부분의 시편이 가압소결온도에 관계없이 거의 일정한 소결밀도를 보였다. 따라서, SiC/AlN 복합재료의 가압소결에 의한 치밀화는 본 연구에서 사용한 2050°C 이상의 온도에서는 거의 문제가 되지 않음을 알 수 있다. 다만, 고용체 형성에서 상당한 차이를 보일 것으로 추정된다.

2. 상압소결

그림 4는 AlN의 양이 5-50 wt%인 시편에 대하여 Al₂O₃와 Y₂O₃ 혼합 소결조제 (60/40 Al₂O₃/Y₂O₃)를 5 wt% 첨가하였을 때 소결온도에 따른 소결 상대밀도의 변화를 보여준다. 예상했던 것처럼 같은 소결조건에서 AlN의 양이 증가할수록 소결밀도가 증가하는 경향을 보여준다. 50% SiC/50% AlN 시편은 1950°C에서 약 98%의 상대밀도에 이르러 거의 이론밀도에 접근하는 소결밀도를 보였다. 이것은 100% AlN 시편이 약 1850°C에서 소결하여

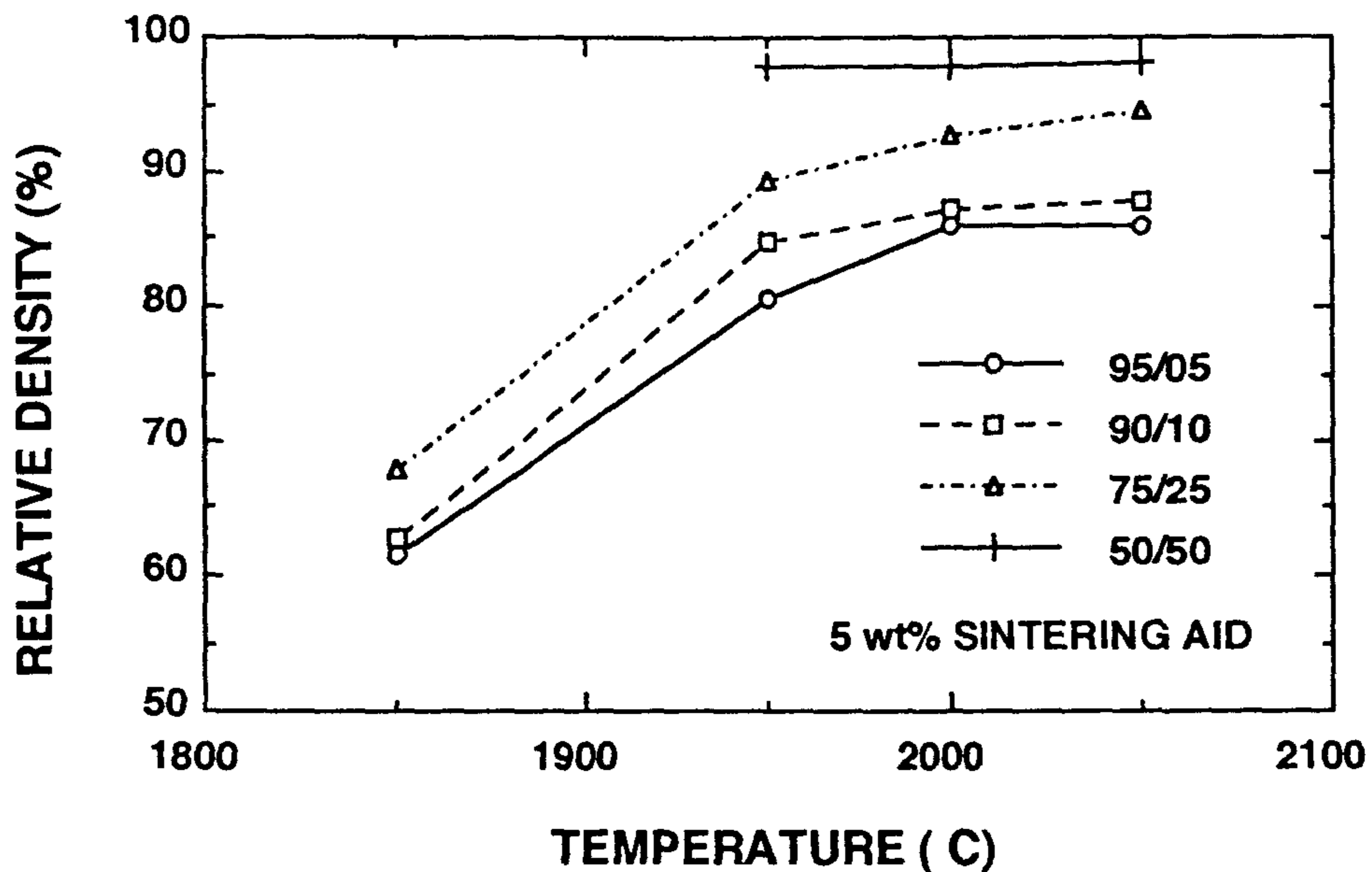


Figure 4. Plot of sintered relative density vs. sintering temperature for samples prepared with different SiC/AlN compositions.

이론밀도에 이를 수 있는 것을 고려하면 놀라운 일이 아니다.¹⁹⁾ 그러나, 난소결성의 SiC의 존재가 AlN의 치밀화를 상당히 지연함을 볼 수 있다. 복합재료의 소결에서 흔히 볼 수 있듯이, 난소결성 분산입자의 존재는 치밀화속도가 다른 분산입자와 기지 사이에 응력을 유발하며 이 응력은 기지내에 인장응력을 발생하여 소결속도를 현저히 감소시키게 된다.²⁰⁻²²⁾

난소결성 분말이 증가할수록 소결속도는 더욱 현저히 감소하게 된다. 75% 이상의 SiC 분말을 포함하는 시편의 경우 SiC 분말간의 직접적인 접촉에 의한 가교 형성으로 소결은 더욱 어려워짐을 짐작할 수 있다.^{22,23)} 5 wt%의 소결조제를 첨가하고 AlN의 양이 25 wt% 이상이면 2050°C에서 1 시간 소결하여 95% 이상의 밀도를 얻을 수 있었다. 그러나, AlN의 첨가량이 5와 10 wt%인 시편은 상대밀도가 90% 이하에 머물러 현재의 소결조건에서는 충분한 치밀화(95% 이상의 소결밀도)를 위하여 더 많은 양의 소결조제가 필요함을 알 수 있다.

소결조제를 첨가하지 않은 시편은 전혀 치밀화가 일어나지 않았으며 소결온도가 증가됨에 따라 오히려 AlN의 열분해에 의하여 현저한 무게감량과 함께 소결밀도의 감소현상을 보였다. 이것은 앞서 지적한 것과 같이 수동적인 보호 분위기(passive protection atmosphere)를 사용하기 보다는 적극적인 소결분위기(active protection atmosphere)의 사용이 필요함을 알려준다. 본 연구에서는 50:50의 SiC/AlN 보호분말로 시편을 둘러싸고 소결함으로써 무게감량을 최소화하는데 성공하였다.

그러나, SiC를 75% 이상 함유한 시편의 소결밀도를 증가시

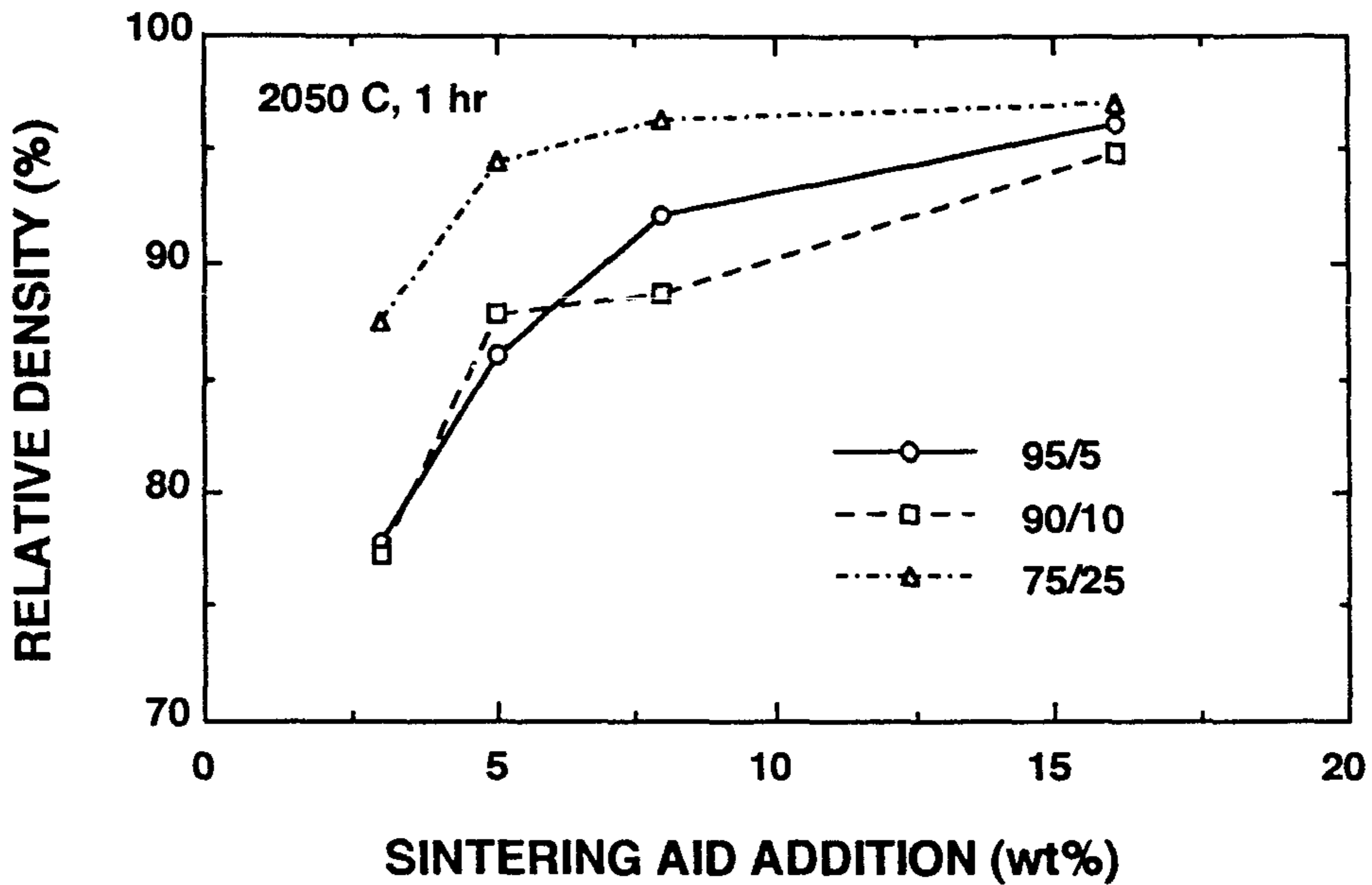


Figure 5. Plot of sintered relative density vs. amount of sintering additive for SiC/AlN composites prepared with different SiC/AlN ratios.

키기 위하여 소결조제 (60/40 Al_2O_3/Y_2O_3)의 양을 약 16 wt% 까지 증가시켰을 때 소결밀도의 변화를 그림 5에서 볼 수 있다. SiC의 양이 75 wt% 일 때 소결조제의 양이 약 5 wt% 이면 소결밀도가 95%에 이르지만 그 이상의 SiC를 함유한 시편에서는 소결조제를 16 wt% 첨가하여야 소결밀도가 95%에 이르는 것으로 나타났다. 지금까지 살펴본 바와 같이 상압소결에 의한 치밀화는 상당히 많은 양의 소결조제가 필요함을 보였다. 특히, SiC의 양이 75% 이상인 복합체 조성에서는 무려 16 wt%의 소결조제를 필요

로 함을 보였다. 이러한 높은 소결조제의 첨가량은 소결체의 고온물성에 지대한 영향을 미칠 것으로 사료된다.

SiC/AlN 구성비가 95/5, 90/10, 75/25 및 50/50인 복합재료에 대하여 4 가지의 혼합 소결조제 조성(Y_2O_3/Al_2O_3 의 비가 40/60-100/0)이 시편의 치밀화에 미치는 영향을 여러 소결 조건에서 비교한 결과를 표 2에 요약하였다. 50/50 SiC/AlN 조성과 같이 AlN의 양이 많은 조성에서는 약 $1500^{\circ}C$ 이상에서 활발해지는 AlN의 치밀화에 의하여 소결온도나 시간에 관계없이 복합재료의 밀도가 약 98%에 이르는 치밀한 소결체를 얻을 수 있었다.

그러나, SiC의 양이 증가함에 따라 SiC/AlN 복합재료의 치밀화가 현저히 감소하는 경향을 보였다. 대부분의 시편에 대하여 소결조제의 조성은 복합재료의 치밀화거동에 큰 영향을 미치지 않음을 보였으나 SiC의 함량이 75% 이상인 시편들은 소결조건에 따른 치밀화에 대한 경향이 일관되지 않음을 볼 수 있다. 이와 같은 현상은 두 가지 가능성을 중심으로 분석해 볼 수 있을 것으로 생각된다. 첫째는 앞서 지적한 대로 본 연구에서 사용한 소결온도 범위에서는 AlN의 열분해 뿐만 아니라 액상을 형성하고 있는 소결조제의 증발이 매우 활발할 것으로 예상된다. 둘째는 난소결성인 SiC 분말의 양이 증가할수록 소결이 지연되어 개기공 상태를 오래 유지하게 될 것으로 판단된다. 개기공 상태의 기공구조는 소결온도에서 액상인 소결조제의 증발에 의한 무게감량을 촉진하게 되며 증발에 의하여 감소한 액상의 양은 소결속도를 더욱 지연시키는 결과를 가져오게 된다. 따라서, $Y_2O_3-Al_2O_3$ 이성분계 상평형도에서도 볼 수 있듯이 용점이 높은

Table 2. Sintered density of SiC-AlN composites pressure-less-sintered with various compositions and amount of sintering aids.

Composite ratio (SiC/AlN)	Amount sintering aid (wt%)	Sintering condition (C, hr)	Additive Ratio (Y ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃)			
			40/60	57/43	75/25	100/0
95/5	5	1950, 3	80.5	84.7		
"	"	2050, 1	86.0	80.3		
90/10	5	1950, 3	84.9	86.1		
"	"	2050, 1	87.8	82.9		
75/25	5	1950, 3	89.4	91.3		
"	8	1950, 3	94.0		97.1	
"	5	2050, 1	94.5	89.9		
"	8	2050, 1	96.4		96.8	
50/50	5	1950, 3	97.8	98.5	98.7	
"	"	2050, 1	98.1	97.2	97.6	
"	2	1950, 3				98.2
"	"	2050, 1				98.6

Y_2O_3 -rich 소결조제를 사용하는 것이 무게감량을 줄이는데 도움이 된다.

그러나, $Y_2O_3-Al_2O_3$ 이성분계의 조성에 따른 치밀화에는 양면성이 존재하게 되어 Y_2O_3 -rich 조성은 Al_2O_3 -rich 조성에 비하여 용점이 높기 때문에 무게감량은 줄이지만 Al_2O_3 -rich 조성에 비하여 초기 치밀화의 속도가 느린 단점도 동시에 보이는 것을 표 2에서 알 수 있다. 비록 치밀화에 미치는 소결조제 조성의 영향은 양면성이 존재하지만 본 연구에서 목표로 하는 고용체 형성이나 spinodal decomposition을 위한 긴 열처리 시간을 고려하면 Y_2O_3 -rich 조성이 유리할 것으로 판단된다. 고용체 형성이 아니라 SiC/AlN 복합재료의 소결만 고려한다면 Al_2O_3 -rich 조성의 소결조제를 첨가하여 치밀화하는 것도 무방할 것으로 생각된다.

제3절 소결체의 상분석

그림 6은 2100°C에서 30 분간 가압소결한 시편들의 XRD 패턴을 보여준다. 95/5에서 10/90 SiC/AlN 조성에 이르기 까지 완전한 고용체를 형성한 시편은 없었지만 AlN과 SiC의 peak이 상당히 많이 대응 peak쪽으로 이동하였음을 확인할 수 있다. 특기할 것은 50/50 SiC/AlN 조성에서 SiC의 다른 polytype의 양이 현저히 감소하였으며 25/75 SiC/AlN 조성에서는 거의 완전한 2H 고용체를 형성하였음을 알 수 있다.

Zhangvil 등과 Wei 등의 TEM 분석 결과를 살펴보면 SiC/AlN 고용체는 이들 구성성분의 상호확산에 의하여 이루어지는데 SiC-rich 고용체에 고용되는 AlN의 양은 매우 작고 그 속도가 매우 느린 반면 AlN-rich 고용체는 SiC의 양이 상당히 높고 속도도 빠르다고 보고하였다.^{2,10)} 본 연구의 결과에서 75/25와 25/75 SiC/AlN 조성을 비교하여 보면 75/25 SiC/AlN 조성에서는 SiC-rich 및 AlN-rich 고용체가 병존하고 있음을 의미하는 peak-splitting을 보이지만 25/75 SiC/AlN 조성에서는 SiC-rich 고용체의 peak가 거의 소멸되어 단일상의 균일한 고용체에 가까운 것을 확인할 수 있다. 이것은 그림 6의 75/25와 25/75 SiC/AlN 시편을 직접 비교한 그림 7로 부터 확연히 구별된다.

이와 같은 현상이 SiC의 AlN으로의 확산속도가 AlN의 SiC로의 확산속도보다 높기 때문이라고 여겨지지만 실제로 분말입자크기가 다른 혼합분말로 얻은 실험결과로는 확인하기 어렵다고 보인다. 다시 말하면, 본 연구에서와 같이 50/50 SiC/AlN 조

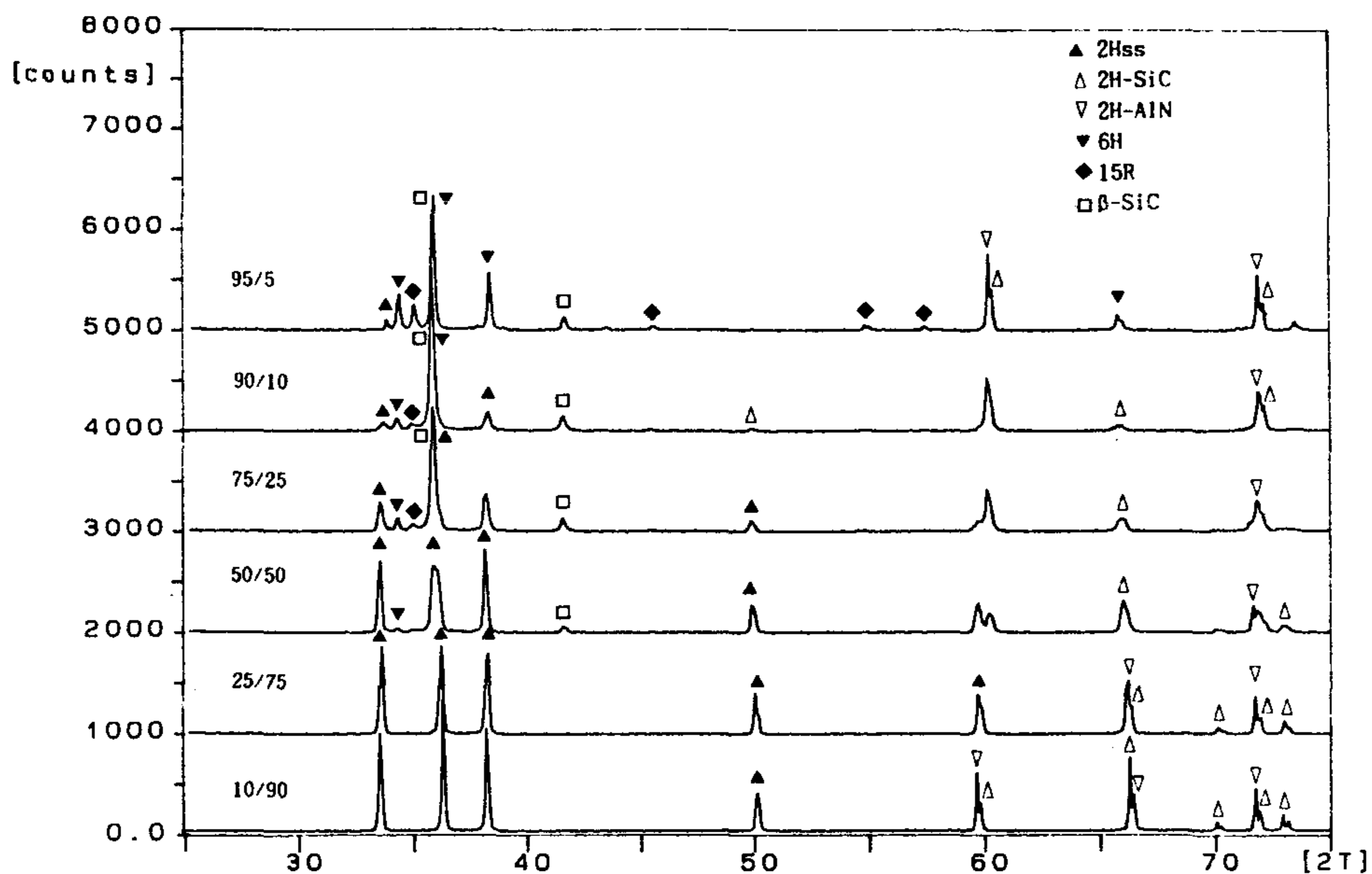


Figure 6. XRD pattern obtained from various SiC/AlN composites hot-pressed at 2100°C for 30 min.

성에서 SiC 분말입자에 대한 AlN 입자의 배위수가 AlN 입자에 대한 SiC 입자의 배위수에 비하여 작기 때문에 (AlN의 평균 분말입경이 SiC의 약 2배 이상) AlN 입자내로 고용되는 SiC의 확산거리가 상대적으로 짧아서 AlN-rich 고용체를 형성하는 것이 쉽다고 볼 수도 있다. 또한, 소결성이 상대적으로 우수한 AlN은 약 1400°C 이상에서 매우 활발한 표면확산에 의한 coarsening 현상을 보이므로 SiC 입자에 대한 AlN 입자의 배위수는 더욱 낮아져 SiC-rich 고용체의 형성이 그 만큼 어려워진다고 볼 수 있다.

실제로 organometallic 전구체를 사용한 경우나 carbo-thermal reduction에 의하여 얻은 SiC/AlN 혼합분말을 가압소결할 경우가 상업적으로 획득한 혼합분말을 가압소결한 경우 보다 약 400°C 이상의 낮은 온도에서 완전 고용체 분말을 얻은 것을 고려하면 확산거리에 의하여 병존 고용체의 양이 지배되리라 예상된다.^{24,25)} 따라서, 확산거리를 감축하는 노력에 의하여 매우 느린 확산속도의 문제점을 극복하는 연구가 병행되어야 할 것으로 사료된다.

그림 8은 50/50 조성에 대하여 가압소결을 2100와 2150°C

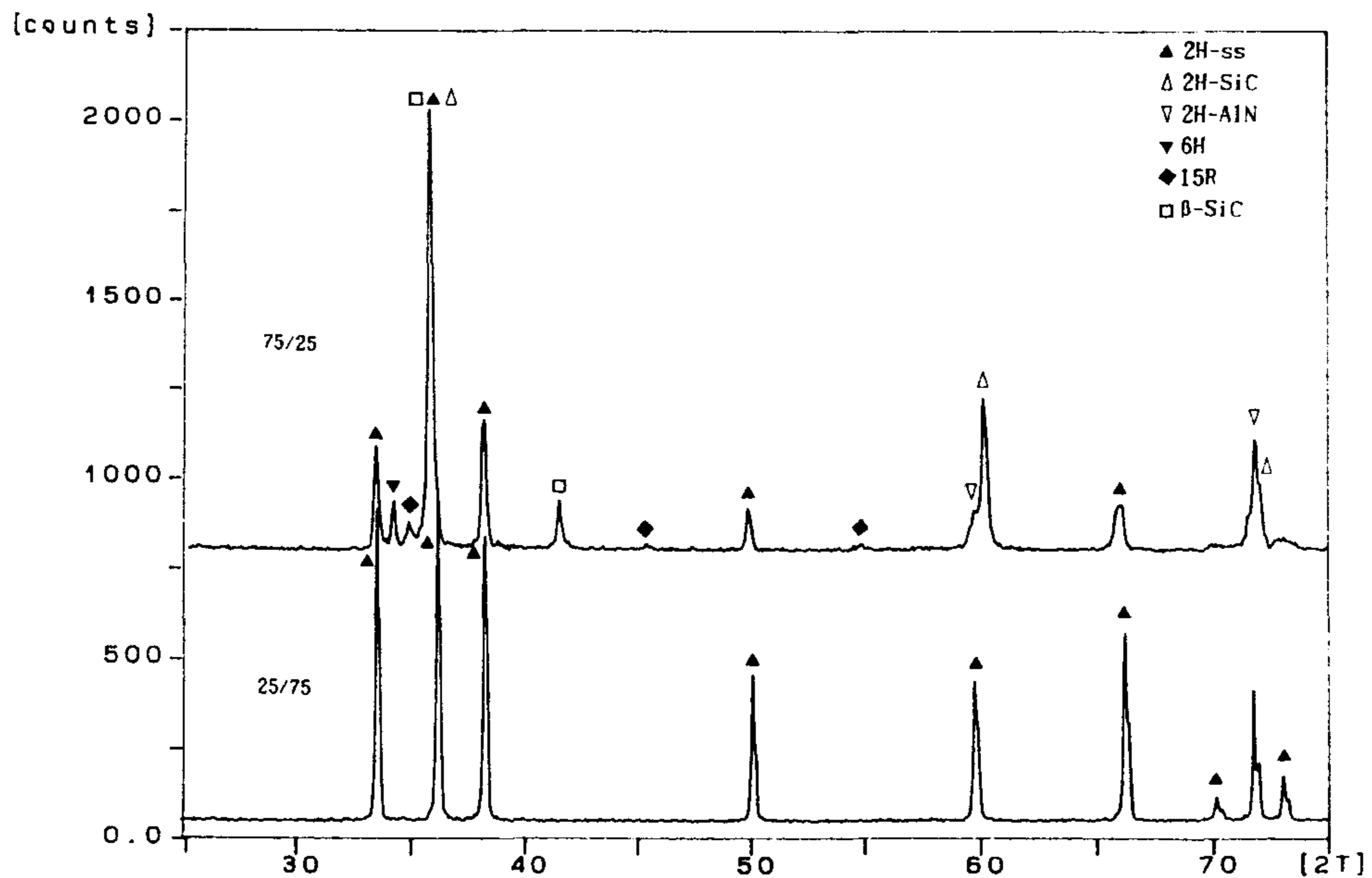


Figure 7. XRD patterns of 75/25 and 25/75 SiC/AlN composites showing different degree of solid solution formation.

에서 30 분간 행한 시편의 XRD 패턴을 비교한 것이다. AlN과 SiC의 peak간 차이가 가장 큰 60°에서 2100°C 가압소결 시편은 현저한 peak-splitting을 보이는 반면 2150°C 시편은 peak-splitting이 거의 없는 것을 알 수 있다. 그리고, 약 $2\theta = 41.5^\circ$ 에서 관찰되는 잔류 β 상이나 6H상의 강도가 2150°C 시편에서 현저히 감소한 것을 알 수 있다. 이것은 약 50°C의 소결 온도 증가에 의하여 고용체의 균질성이 현저히 향상되었음을 의미한다. 따라서, 본 연구에서 사용한 출발 분말로 부터 완전 고용체를 형성하기 위하여 SiC의 양이 많은 조성에서는 더욱 높은

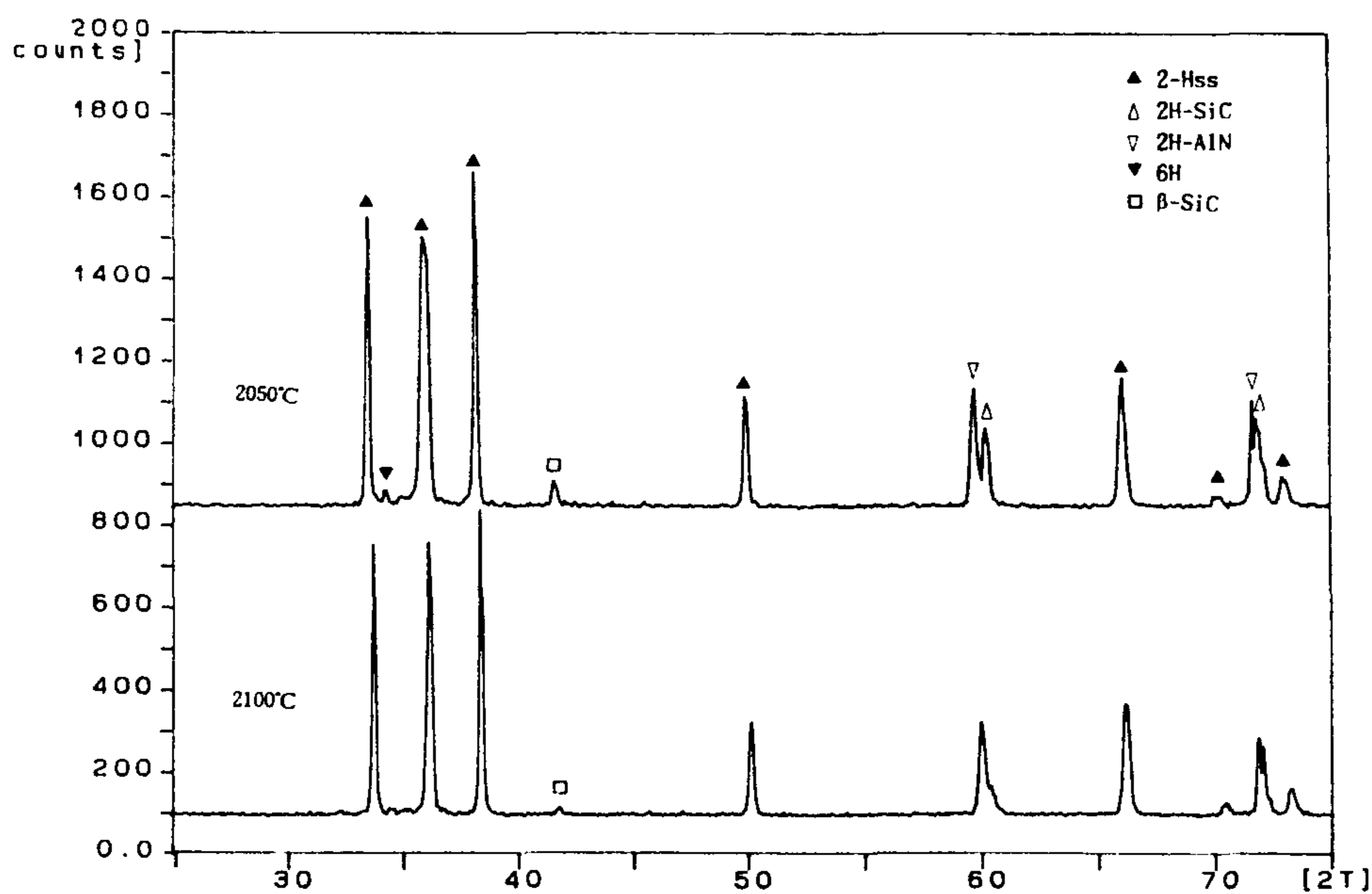


Figure 8. XRD patterns for 50/50 SiC/AlN composites hot-pressed at 2100 and 2150°C.

온도가 요구됨을 알 수 있다. 이러한 현상은 소결온도 상승에 따른 고유의 상호 확산계수 증가와도 관계가 있지만 AlN 및 SiC가 가압소결하에서 치밀화하면서 확산거리의 단축에 의하여 일어나는 것도 무시할 수 없다고 생각된다.

상압소결체에서도 가압소결에 비하여 낮은 소결온도로 말미암아 전 조성에 걸쳐 고용체 형성이 더욱 느려진 것을 확인할 수 있었다. 그림 9는 출발 SiC 분말을 α 와 β 상을 사용하였을 때 소결조제 8%를 첨가하여 2050°C에서 1시간 소결한 75/25

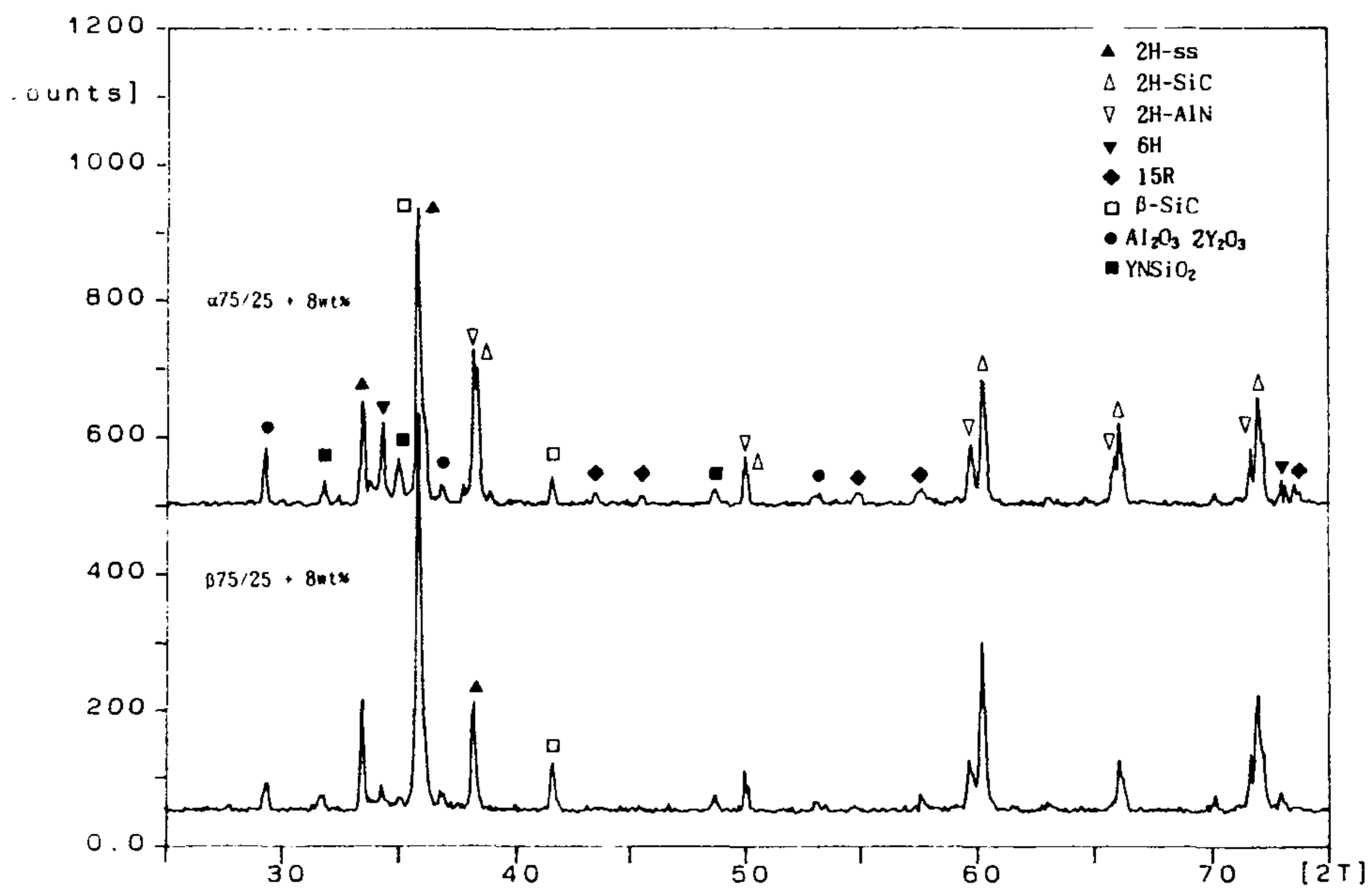


Figure 9. XRD patterns for 75/25 SiC/AlN composites showing the effect of type of starting SiC powder on 2H solid solution formation.

SiC/AlN 시편의 XRD 패턴을 비교한 것이다. 2H SiC와 AlN의 2θ 값 차이가 큰 35.5°와 37.6° peak을 상호 비교해 보면 α-SiC를 출발분말로 사용한 경우 2H SiC와 AlN의 peak이 현저히 splitting되어 있지만 β-SiC를 사용한 경우 peak-splitting이 거의 없는 상태로 약간의 혹(hump)를 보인다. 또한 2θ가 33°와 35.6° 사이에 존재하는 SiC polytype의 존재도 β-SiC를 출발분말로 사용하였을 때 현저히 줄어드는 것을 알 수 있다. 따라서, α-SiC를 출발분말로 사용할 때 얻는 향상된 성형밀도에도 불구하고 소결밀도는 β-SiC를 사용한 경우와 거의 동일한 치밀화 경

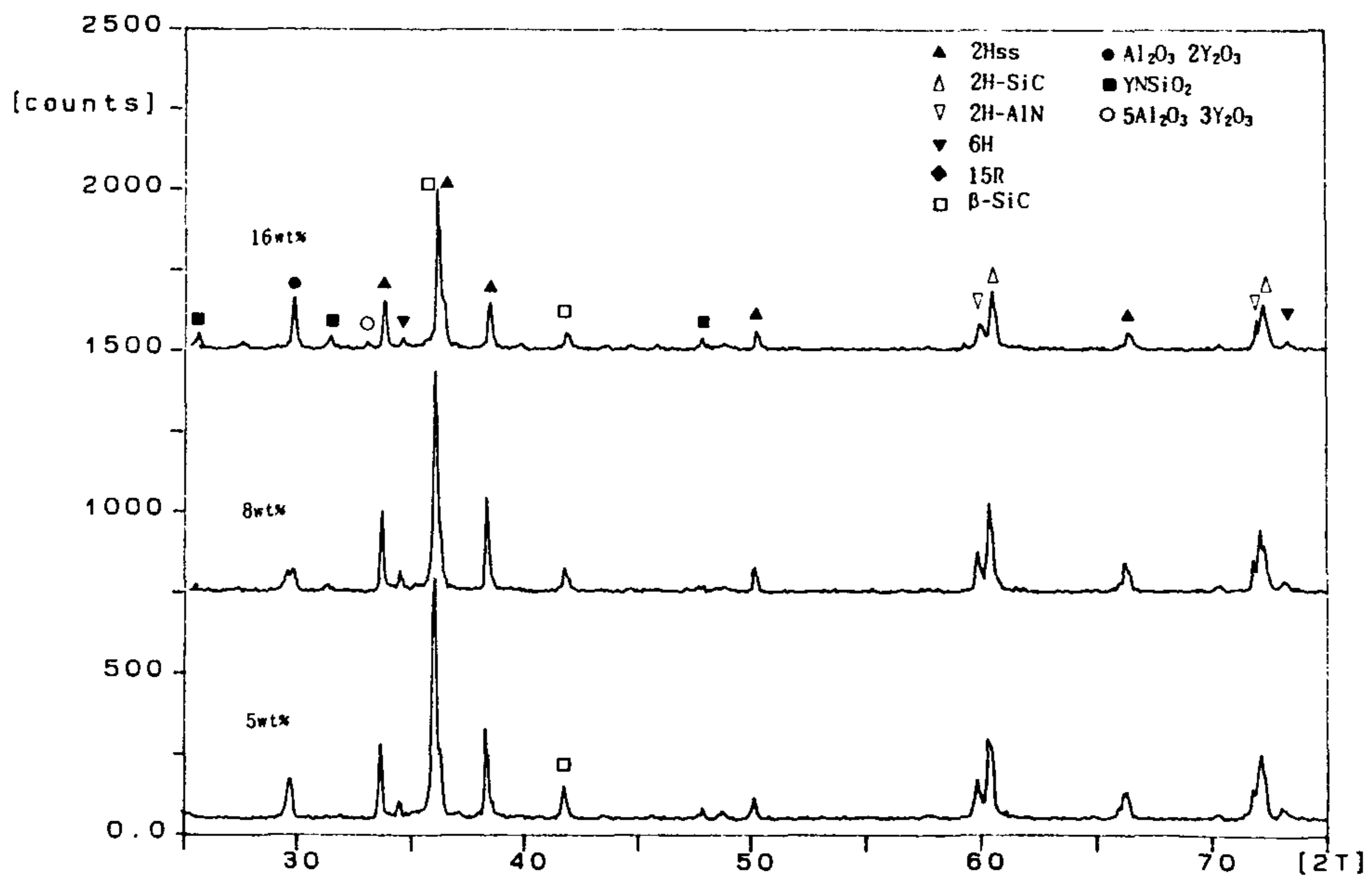


Figure 10. XRD patterns of pressureless-sintered SiC/AlN composites containing various contents of sintering additives.

향을 보이는 점과 2H 고용체 형성에서 β -SiC를 사용한 경우 다른 SiC polytype의 형성을 억제하고 고용체 형성이 쉬운 점으로부터 β -SiC를 출발 분말로 사용하는 것이 SiC/AlN 복합체 제조에 유익함을 알 수 있다.

그림 10은 75/25 SiC/AlN 조성의 복합체에 소결조제를 5, 8, 16% 까지 첨가하였을 때 소결시편으로 부터 얻은 XRD 패턴을 보여준다. 전체적으로 고용체 형성 거동에서는 큰 차이점을 발견할 수 없었다. 다만, 액상(소결조제)의 양이 증가할수록 41.5° 에서 발견되는 SiC의 polytype의 양이 감소하는 사실을 발견하였다. 이것은 3C 결정구조의 β -SiC가 다른 polytype을 거쳐 2H 고용체를 형성하는 과정에서 액상의 양이 증가할수록 AlN의 결정구조를 가진 2H-SiC의 양이 상대적으로 증가하는 것을 반증하는 것이다. 앞서 기술한 바와 같이 많은 액상의 양으로 촉진된 확산속도에 의하여 확산거리가 큰 것을 극복할 수 있는 가능성이 있다고 사료된다.

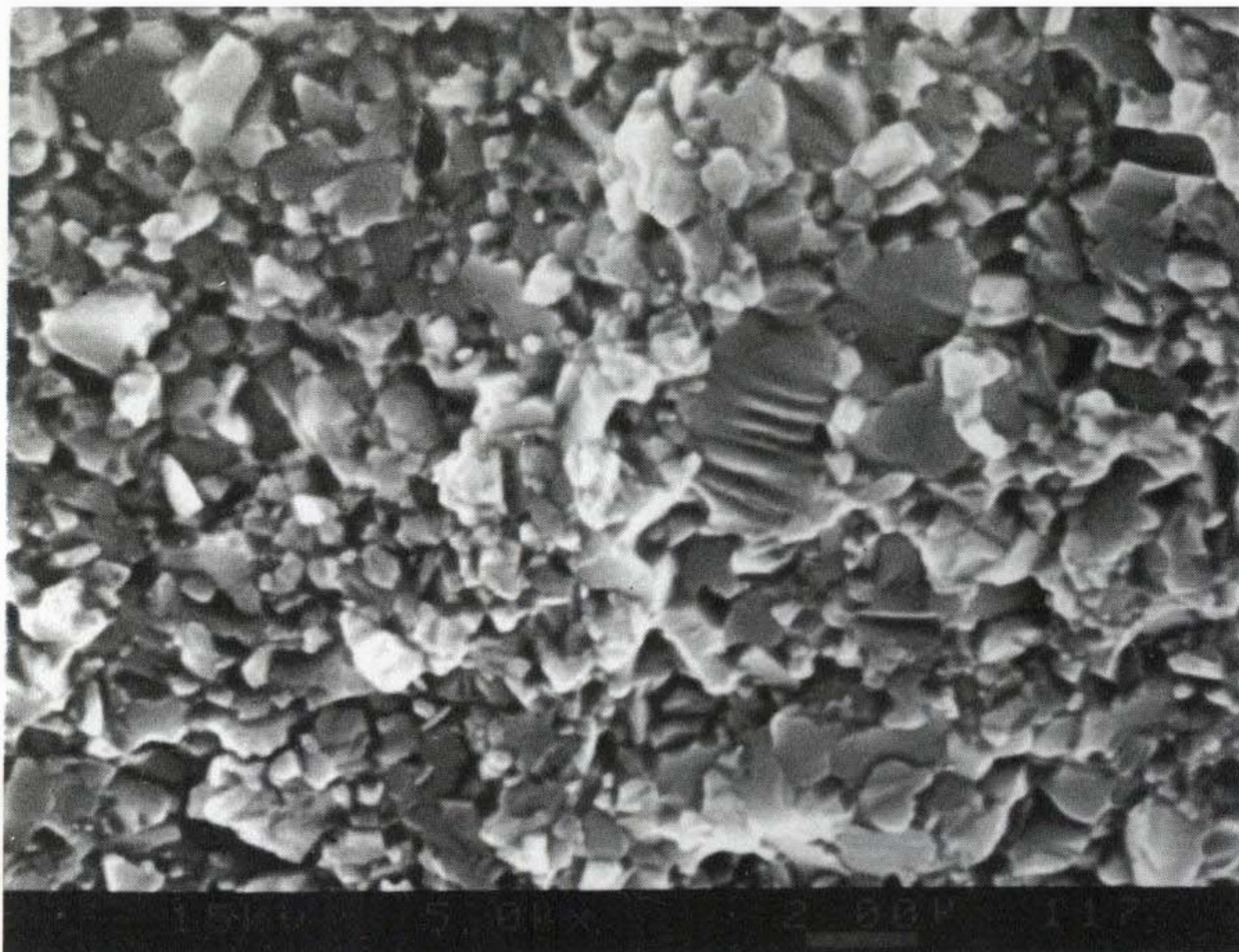
제4절 미세구조 분석

그림 11은 2100°C에서 30분간 가압소결한 시편 (95/5-10/90 SiC/AlN)의 파단면을 보여주는 주사전자 현미경 사진이다. 거의 전 조성 범위에서 이중 결정립 구조를 가지고 있음을 관찰할 수 있다. 즉, 조성에 따라 다르지만 크기가 약 1-10 μm 인 결정립 주위를 서브 마이크론 범위의 미세한 결정립이 둘러싸고 있는 미세구조를 보였다. QM(quantitative microscopy)에 의한 미세구조의 정량적 분석이 요구되지만 정성적으로 판단해 보면 90/10 SiC/AlN 조성에서 미세한 결정립의 수가 최대가 되고 25% 이상의 AlN을 포함하는 시편에서는 점차적으로 미세한 결정립의 수가 줄어드는 경향을 보인다. 조대한 결정립의 크기와 빈도수는 AlN의 양을 증가함에 따라 증가하는 경향을 보여준다.

복합재료 조성에 따른 결정립 미세구조의 변화는 두 영역으로 나누어 살펴 보아야 한다. 두 영역의 하나는 AlN의 양이 SiC와 고용체를 형성하기에 충분하지 않기 때문에 β -SiC가 대부분을 이루고 그 주위를 SiC-AlN 고용체의 미세한 결정립이 둘러싸고 있는 SiC-rich 조성역이다. 반면에, 충분한 AlN을 포함하여 대부분의 SiC는 고용체 형성을 위하여 소모되어 SiC-rich 고용체의 미세결정립군을 이루고 소결과정에서 상대적으로 빠른 치밀화속도를 보이는 AlN은 조대한 AlN-rich 결정립군을 이루는 AlN-rich 조성역을 다른 한 영역으로 볼 수 있다.

두 영역의 경계를 결정하는 데는 여러가지 기준을 적용할

(A)



(B)

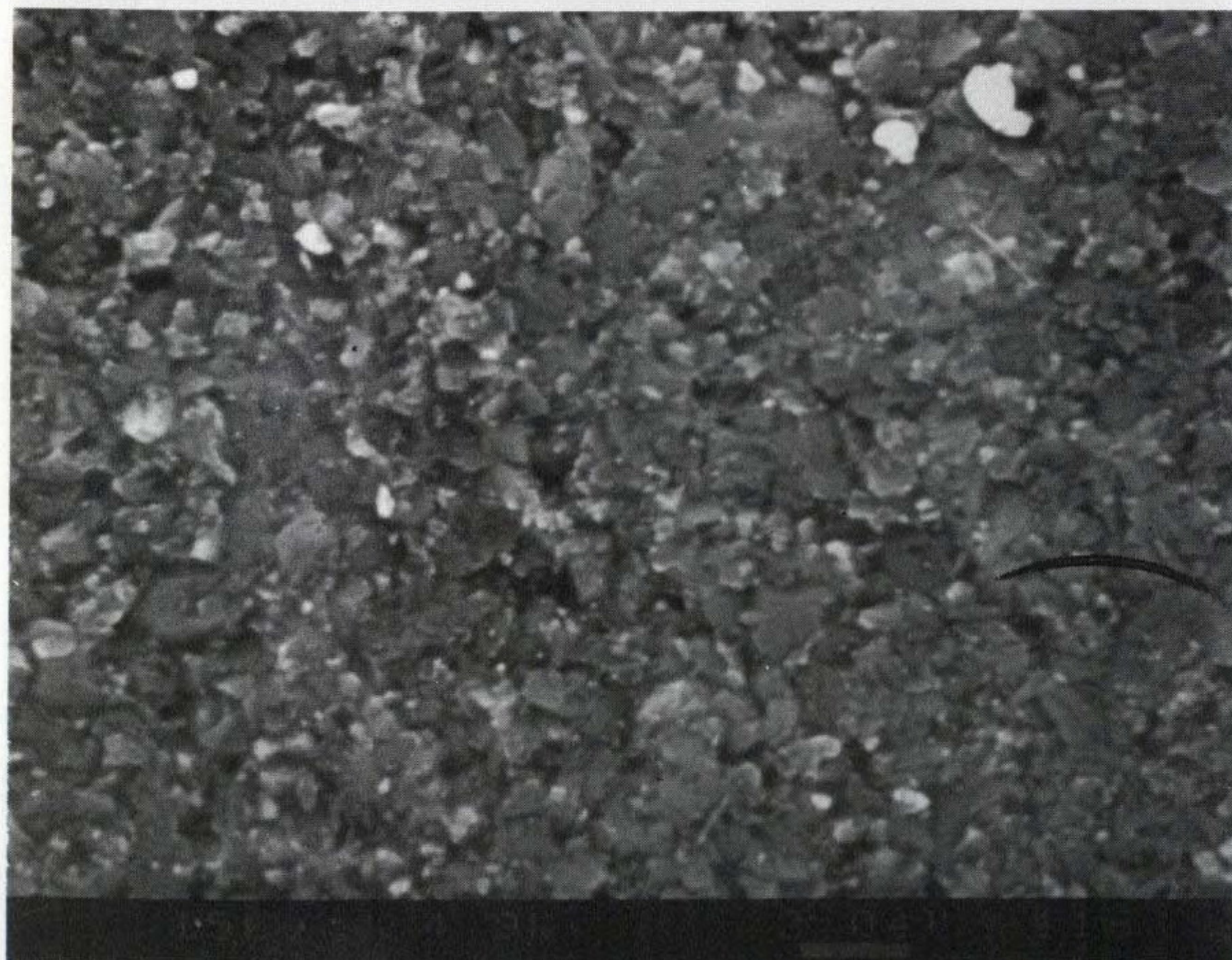


Figure 11. SEM micrographs showing fracture surface of SiC/AlN composites hot-pressed at 2100°C with SiC/AlN ratios of (A) 95/5, (B) 90/10, (C) 75/25, (D) 50/50, (E) 25/75, and (F) 10/90.

(C)



(D)

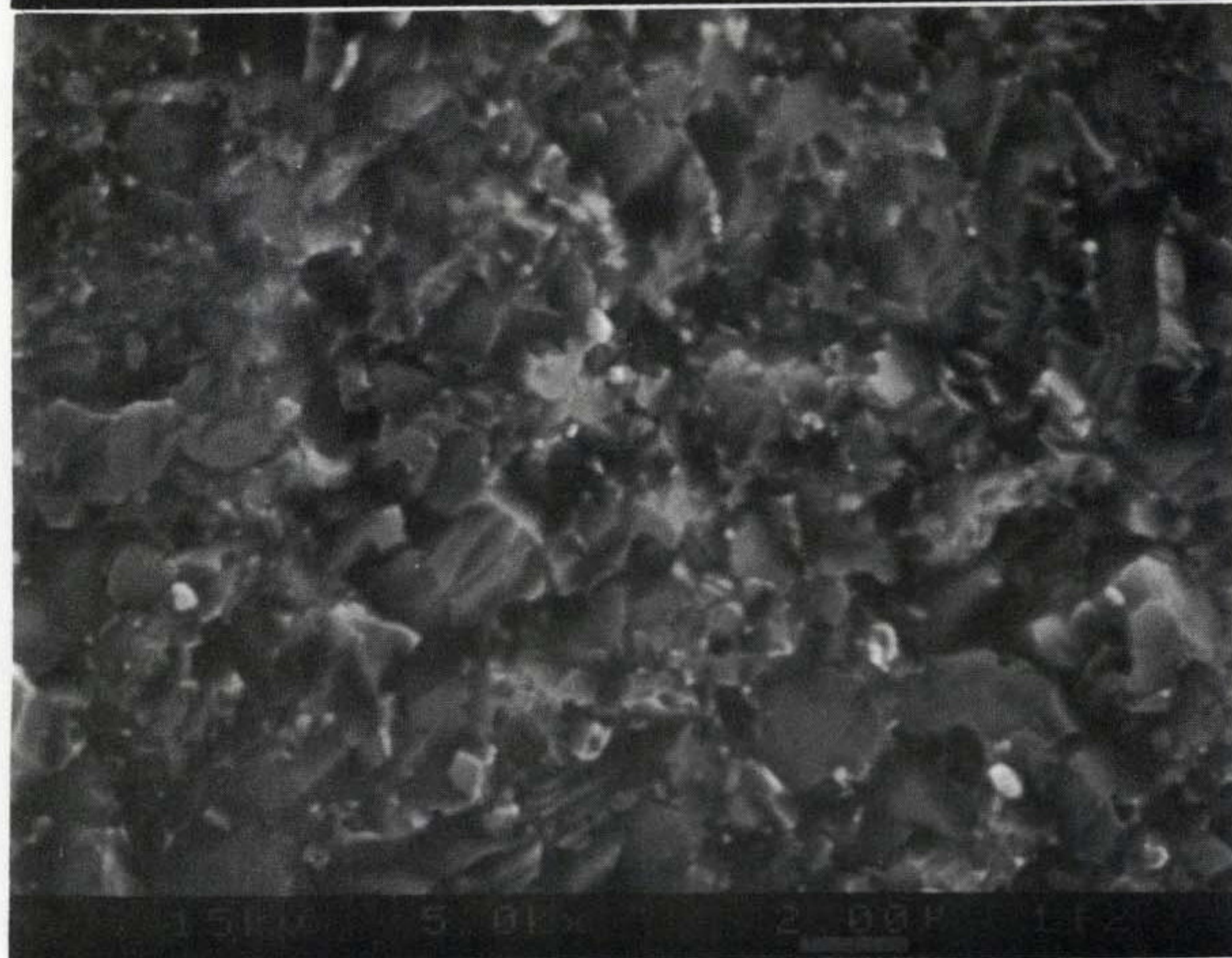
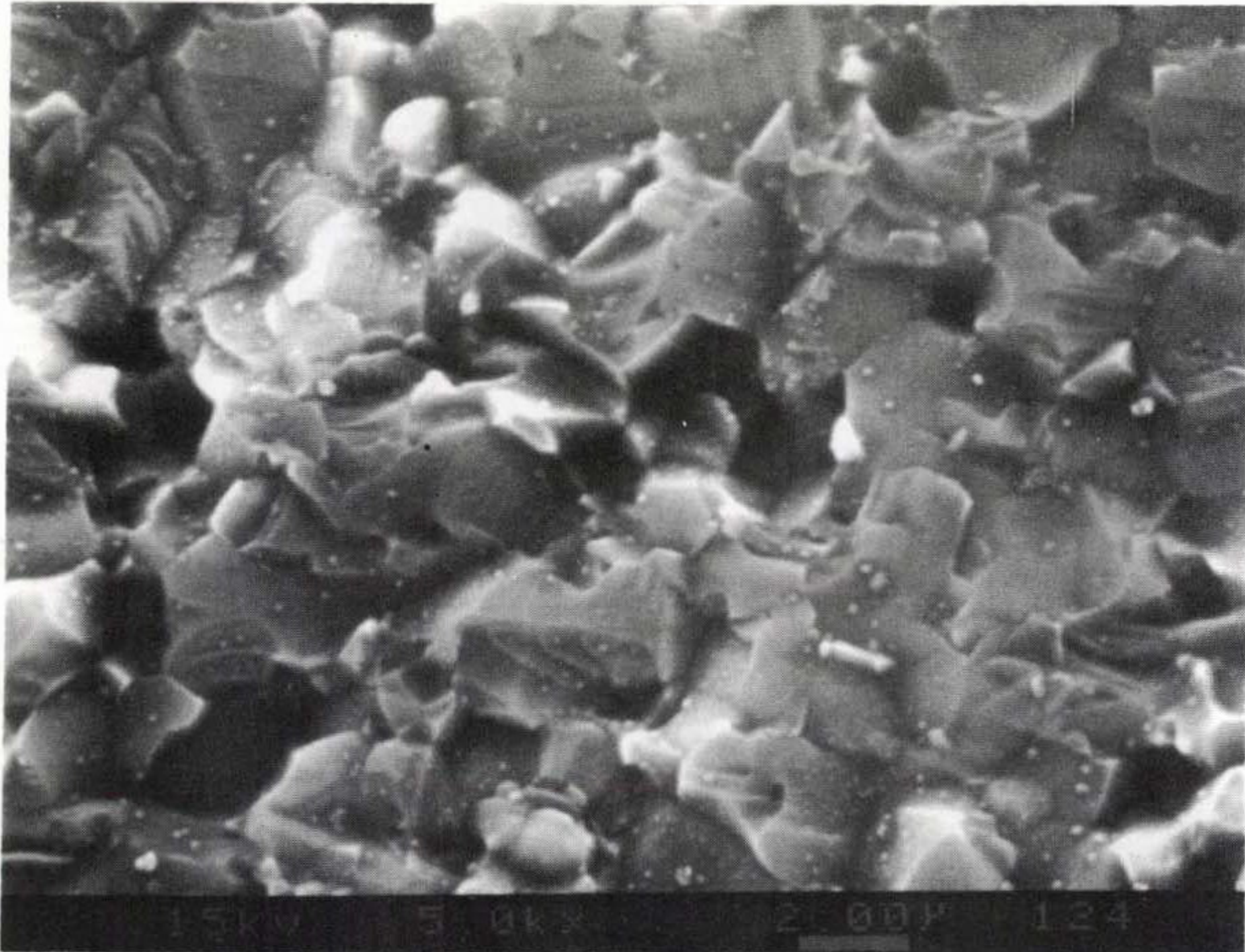


Figure 11. (Continued)

(E)



(F)

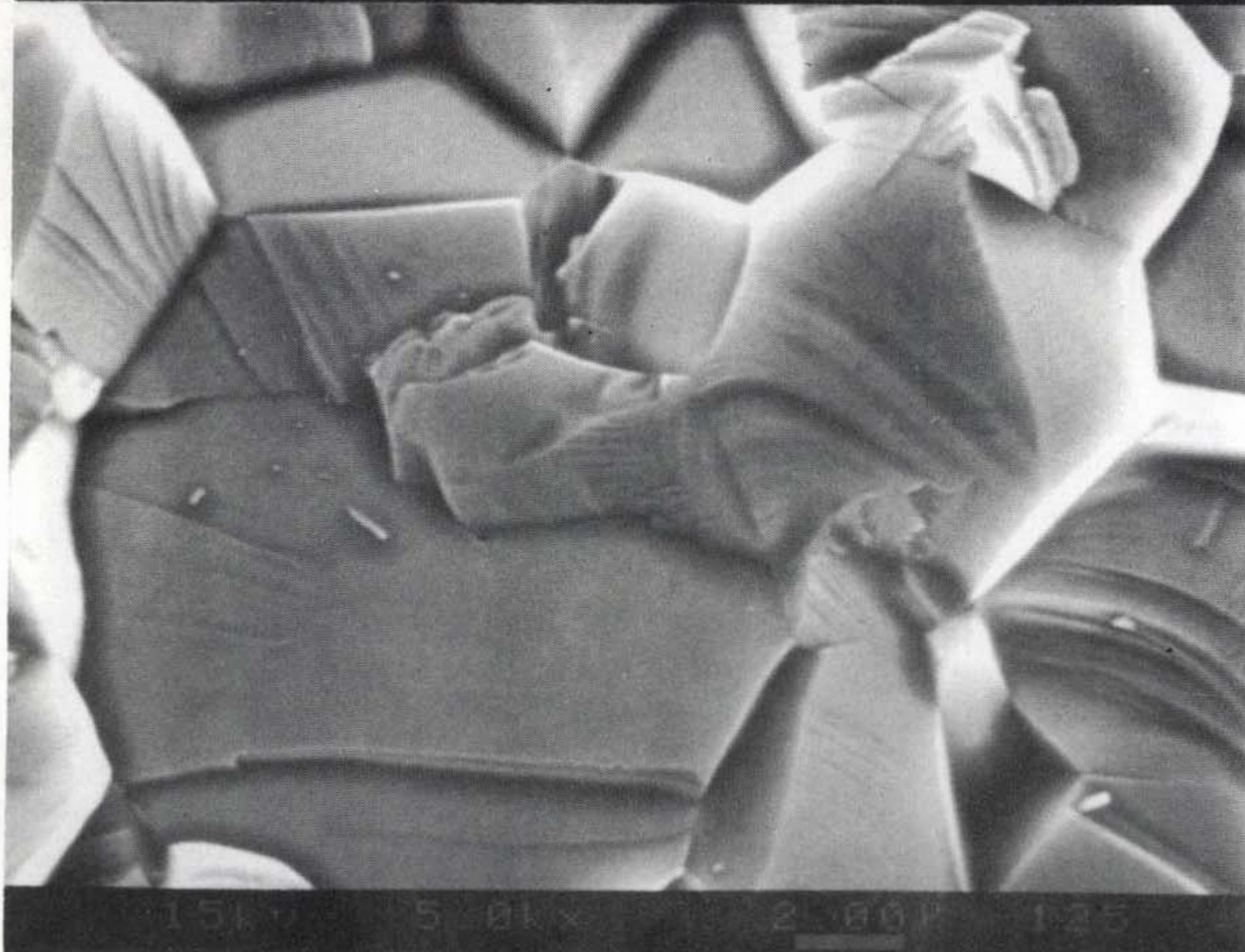


Figure 11. (Continued)

수 있을 것으로 생각된다. 그 중 하나의 기준은 출발분말인 β -SiC가 완전히 소모되는 조성을 고려할 수 있으며 또 하나는 미세구조상에서 균일한 결정립 크기를 가지는 조성이라 볼 수 있다. X선 회절분석 결과인 그림 6으로 부터 대부분의 β -SiC가 소모되어 그 peak intensity가 아주 약한 것은 50% SiC/50% AlN 조성이다. 그 이상의 AlN을 포함하는 시편에서는 전혀 β -SiC의 peak를 발견할 수 없다.

그러나, 그림 11의 결정립 미세구조를 살펴보면 75% SiC/25% AlN 조성에서 가장 균일한 결정립 크기 분포를 보여주고 있으며 이 조성을 전후하여 결정립의 이중구조가 심화되고 있음을 관찰할 수 있다. 두 영역의 결정립 이중구조는 근본적으로 상이한 거동을 보인다고 여겨진다. 25% 이하의 AlN을 포함하는 시편은 25% 이상의 AlN을 포함하는 시편에 비하여 훨씬 미세한 분말의 체적 빈도수(volume frequency)는 비교하기 힘들지만 수 빈도수(number frequency)가 높다는 것을 알 수 있다. 또한 조대 결정립의 경우에도 25% 이상의 AlN을 포함한 시편이 더욱 조대한 결정립을 가지고 있음을 알 수 있다. 반면에 경계 조성인 75% SiC/ 25% AlN 시편의 조대 결정립의 크기는 90% SiC/10% AlN 시편과 거의 동일한 크기(1-2 μm)를 유지하고 미세 결정립의 수가 현저히 감소하면서 전체 미세구조의 균질화가 이루어지고 있음을 알 수 있다.

상기한 미세 결정립의 존재는 고용체를 형성하는 과정에서 일어나는 SiC 결정립의 분화현상(grain multiplication) 때문으로 사료되며 Zhangvil의 TEM 연구 결과로 부터 추정해 보면 미

세 결정립의 빈도수가 적은 95/5(SiC-rich), 25/75, 10/90 SiC/AlN 조성에서는 거의 완전한 고용체가 형성되어 전체 미세구조의 균질화가 진행되고 있거나 완료된 상태로 볼 수 있지만 그 중간 조성인 90/10, 75/25, 50/50 SiC/AlN 조성은 미세한 결정립의 SiC-rich 고용체와 조대한 결정립의 AlN-rich 고용체의 공존으로 현저한 이중구조의 미세구조를 가짐을 알 수 있다. 이것은 그림 6의 XRD 패턴에서 볼 수 있듯이 $2\theta=60^\circ$ peak의 peak breadth가 이중구조가 심한 시편에서 더 넓은 사실로부터 고용체의 균질성이 떨어짐을 추정할 수 있다. 다만 95/5 와 90/10 SiC/AlN 조성에서 발견되는 약간 elongated된 결정립의 존재는 미반응 β -SiC(3C)의 잔류때문으로 판단되지만 이에 대한 TEM 분석이 뒤따라야 할 것으로 사료된다.

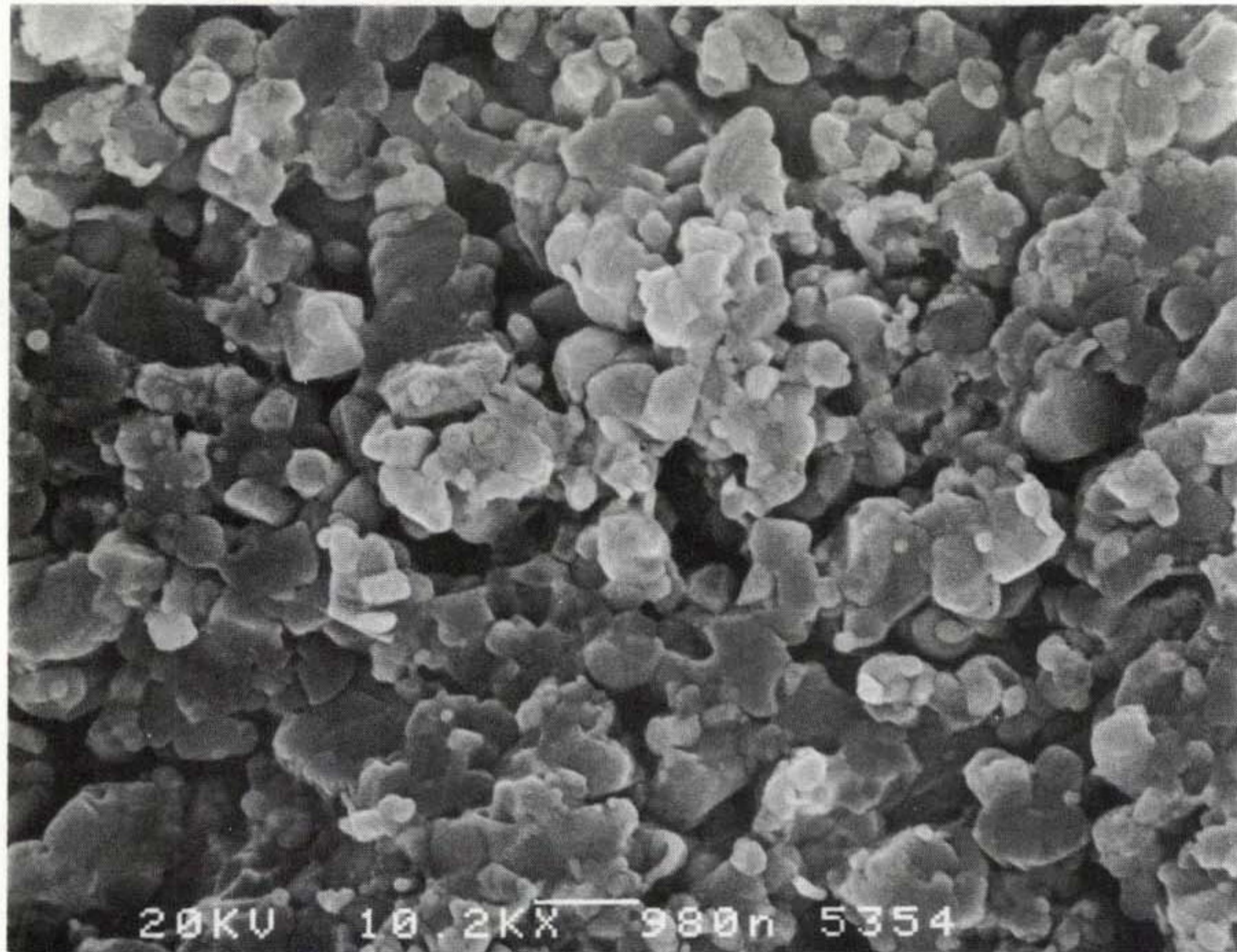
이상과 같은 결정립 미세구조는 25% 이하의 AlN을 포함하는 시편에서는 직접적인 접촉을 하고 있는 SiC 분말과 고립되어 있는 AlN 분말이 소결과정에서 고립 AlN 분말을 둘러싸고 있는 근접 SiC 분말이 고용체를 형성하면서 결정립분화가 일어나고 나머지 대부분의 SiC 분말은 치밀화에 의하여 여전히 전체시편에 걸쳐 연속적인 결정립 구조를 유지하면서 결정립 성장을 거침을 알 수 있다. 반면에, 25% 이상, 특히 50% 이상의 AlN을 포함하는 시편은 상호확산에 의한 고용체를 형성해가면서 AlN의 빠른 치밀화와 입성장에 의하여 AlN-rich 고용체가 연속적인 결정립구조를 형성하고 그 사이에 SiC-rich 고용체가 고립적으로 존재하는 양상을 띠게 된다.

결정립 미세구조와 X선회절 분석에 의한 결과를 비교하면

경계 조성의 범위가 25% AlN에서 50% AlN의 사이에 존재할 것으로 예상된다. 이러한 예비 결론도 본 연구에서 사용한 특정 분말에 해당하는 제한적인 것이라 할 수 있다. 왜냐하면, 본 연구에서 사용한 탄소열환원 분말 대신 직접질화에 의한 AlN 분말을 사용한다면 AlN의 치밀화를 지연시키면서 25% 이상의 AlN을 포함하는 시편에서 관찰되는 조대결정립의 입성장을 억제하고 고용체 형성을 향상시킬 수 있을 것으로 사료된다. 이 경우 균일한 고용체 결정립 구조를 가지는 조성범위가 AlN-rich 조성으로 이동되리라 생각된다. 또한 25% 이하에서 관찰되는 결정립 구조에서도 훨씬 높은 미세 결정립의 빈도수를 가지는 미세구조를 얻을 수 있을 것으로 예상된다.

그림 12는 5%의 소결조제(43% Y_2O_3 /57% Al_2O_3 조성) 첨가하고 AlN을 5%에서 50%의 범위에 걸쳐 포함하는 시편을 2050°C에서 1 시간 상압소결한 시편의 파단면을 보여준다. 가압소결체에서 볼 수 있는 미세 결정립의 존재를 확인하기가 매우 어려운 것을 알 수 있다. 특히 5%와 10%의 AlN을 포함하는 시편에서는 미세결정립의 수가 극히 적어 가압소결체의 경우와 대조를 이룬다. 반면에 25%와 50%의 AlN을 포함하는 시편은 가압소결체와 거의 비슷한 이중 결정립 구조를 보이며 미세 결정립의 수가 약간 적은 경향을 보였다. 여기서 고려하여야 할 것은 50% SiC/50% AlN 시편만이 99%의 소결밀도에 이르렀을 뿐 나머지 시편은 90% 이하의 소결밀도를 얻었다는 것이다. 소결밀도가 높은 시편에서 미세 결정립이 발달하였다는 것은 구성분말간의 확산 거리가 고용체 형성의 중요한 변수로 작용함을 의미한다.

(A)



(B)

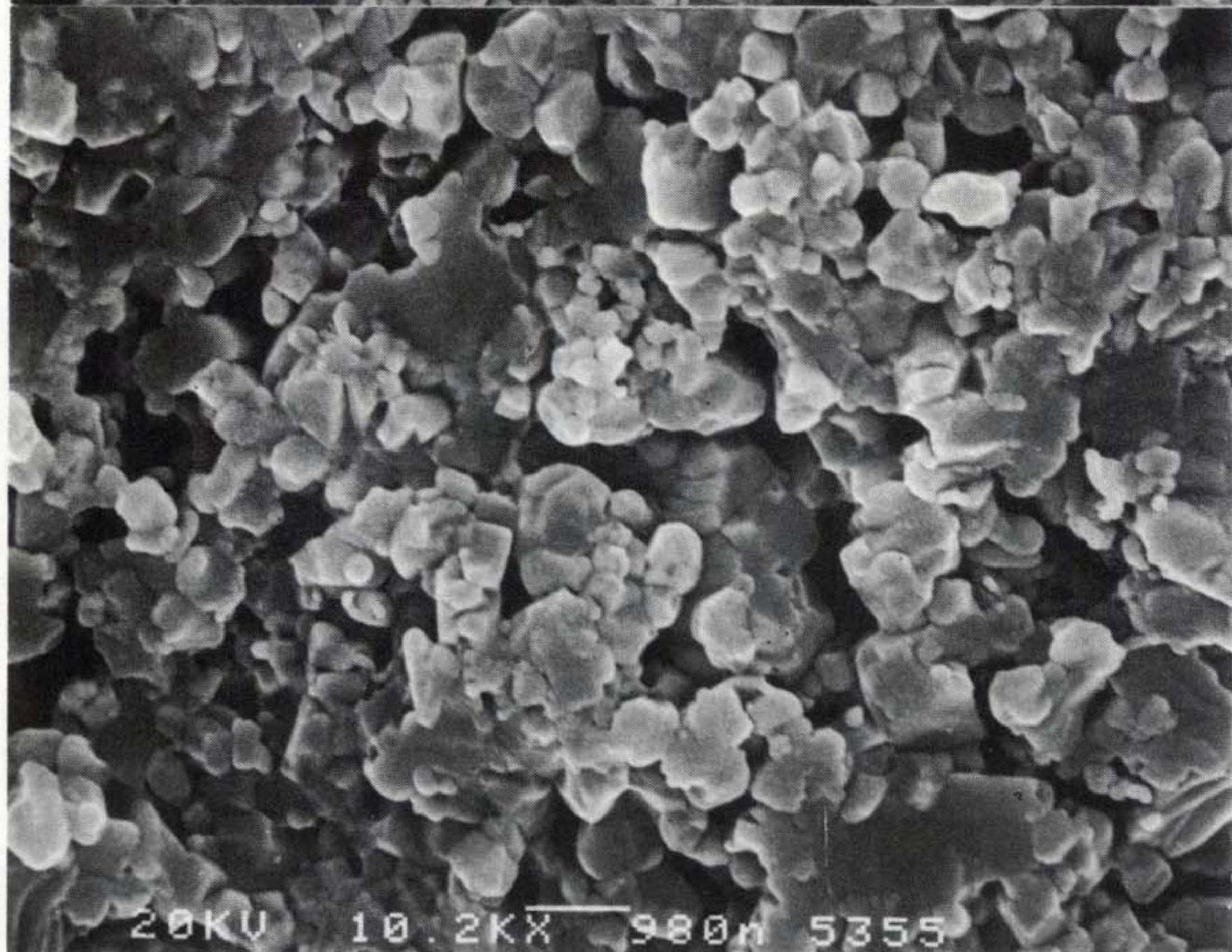
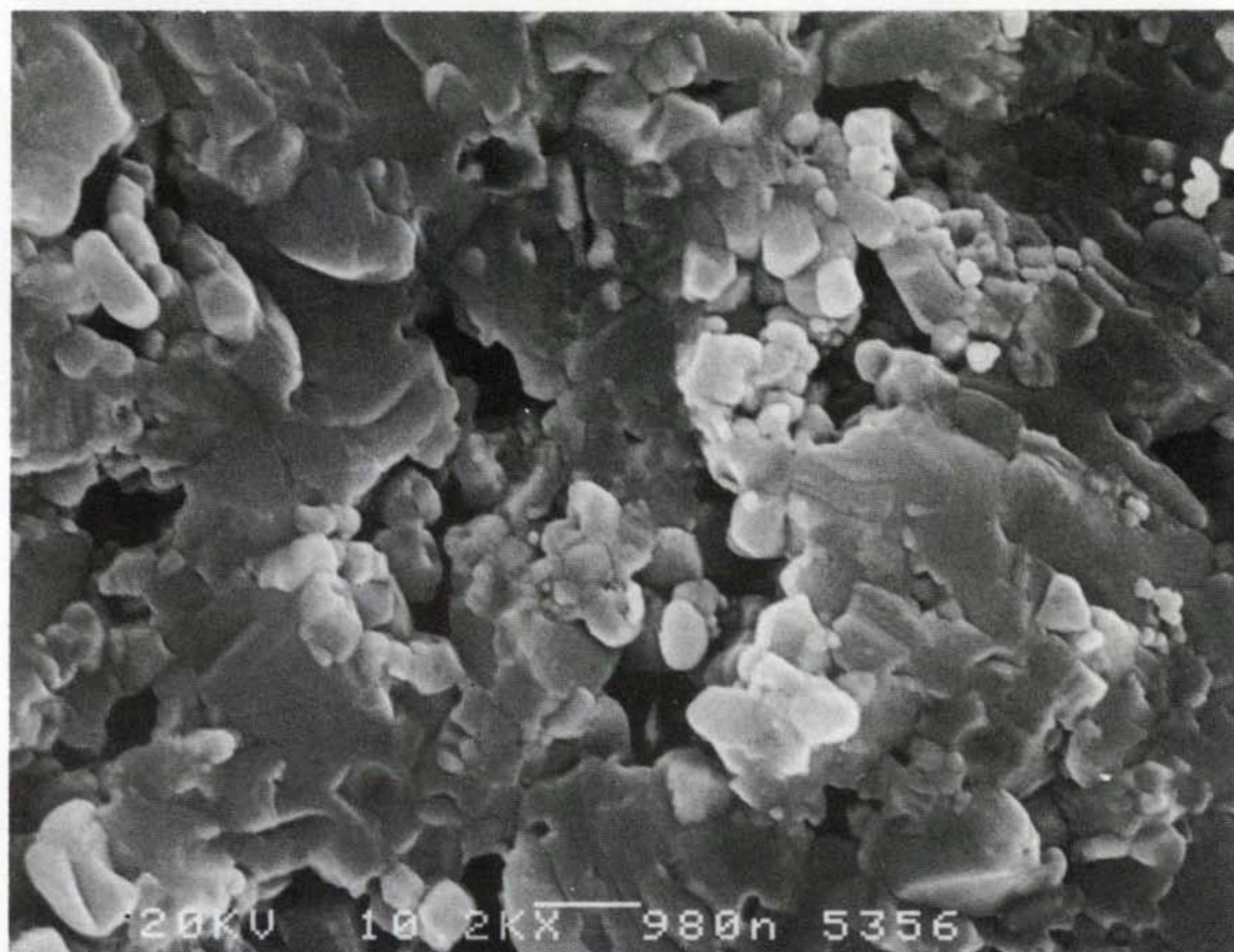


Figure 12. SEM micrographs of pressurelessly sintered samples with SiC/AlN ratio of (A) 95/5, (B) 90/10, (C) 75/25, and 50/50. Samples were sintered at 2050°C for 1 hr.

(C)



(D)

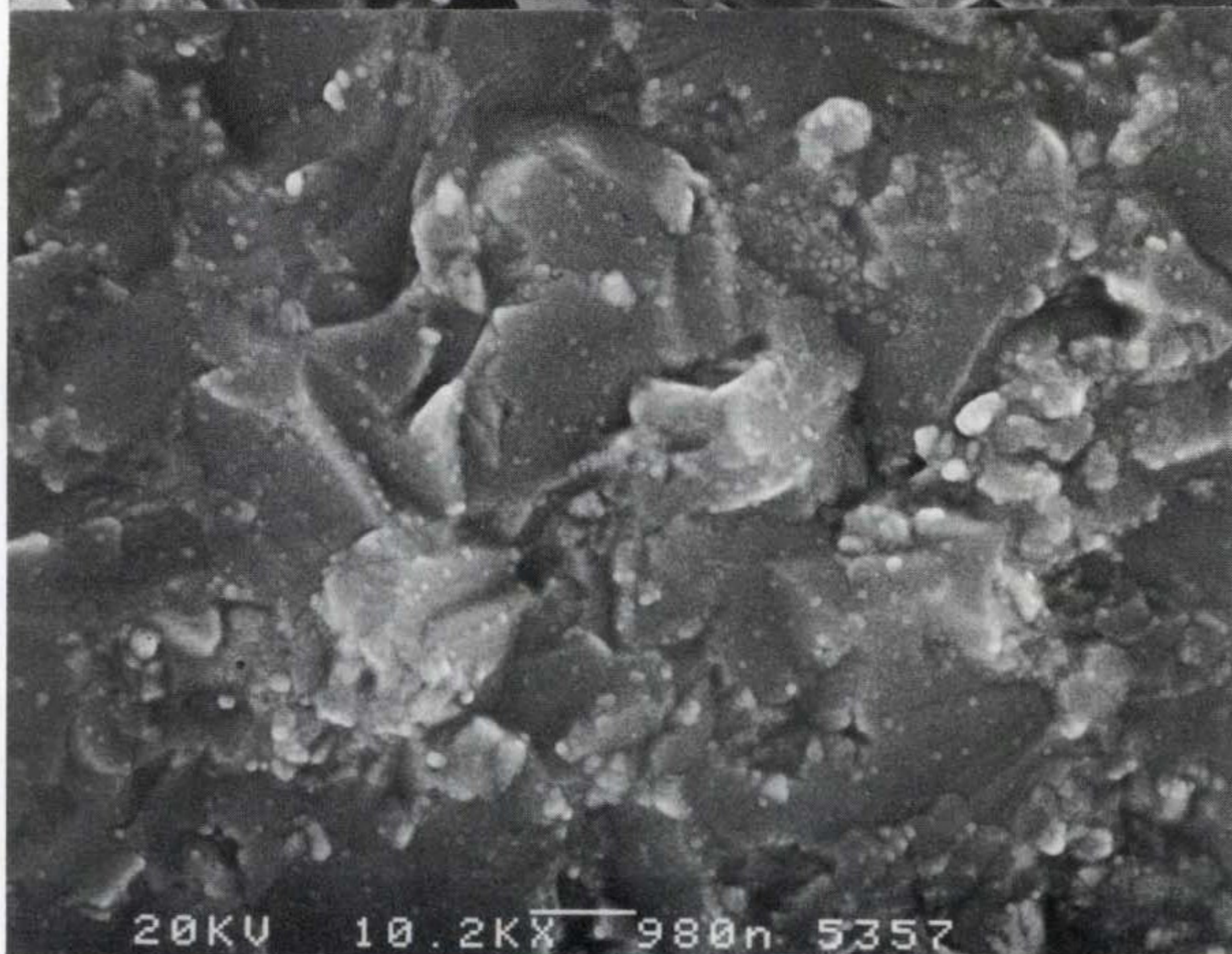


Figure 12. Continued.

가압소결체와 상압소결체의 미세구조로 부터 살펴 본 바와 같이 AlN의 두 가지 경쟁반응, 즉 SiC와 고용체를 형성하는 반응과 AlN 자체의 치밀화를 고려하면 AlN 분말입자간의 거리가 coarsening 이나 치밀화를 억제할 정도를 유지하는 AlN의 적정량이 있을 것으로 예상된다. 균일한 결정립 구조를 얻기 위한 AlN의 적정량은 AlN과 SiC 분말의 크기비와 그에 따른 충전구조에 의하여 결정될 것이므로 크기비와 조성 변화에 따른 결정립 미세구조와 물성변화에 대한 철저한 연구가 우선연구 대상이라 여겨진다.

제5절 기계적 물성

그림 13은 서로 다른 세 온도에서 가압소결한 시편의 3점 곡강도를 SiC/AlN 조성비의 함수로 표시하였다. 대체로 AlN의 양이 증가함에 따라 곡강도가 감소하였으며 가압소결온도가 증가함에 따라 곡강도가 증가하는 것으로 부터 고용체 형성의 정도에 크게 영향을 받는 것을 간접적으로 알 수 있다.

AlN의 양이 증가함에 따라 곡강도값이 감소하여 50% 이상에서는 거의 유사한 값을 얻었다. 이것은 Xu 등이 관찰한 것과

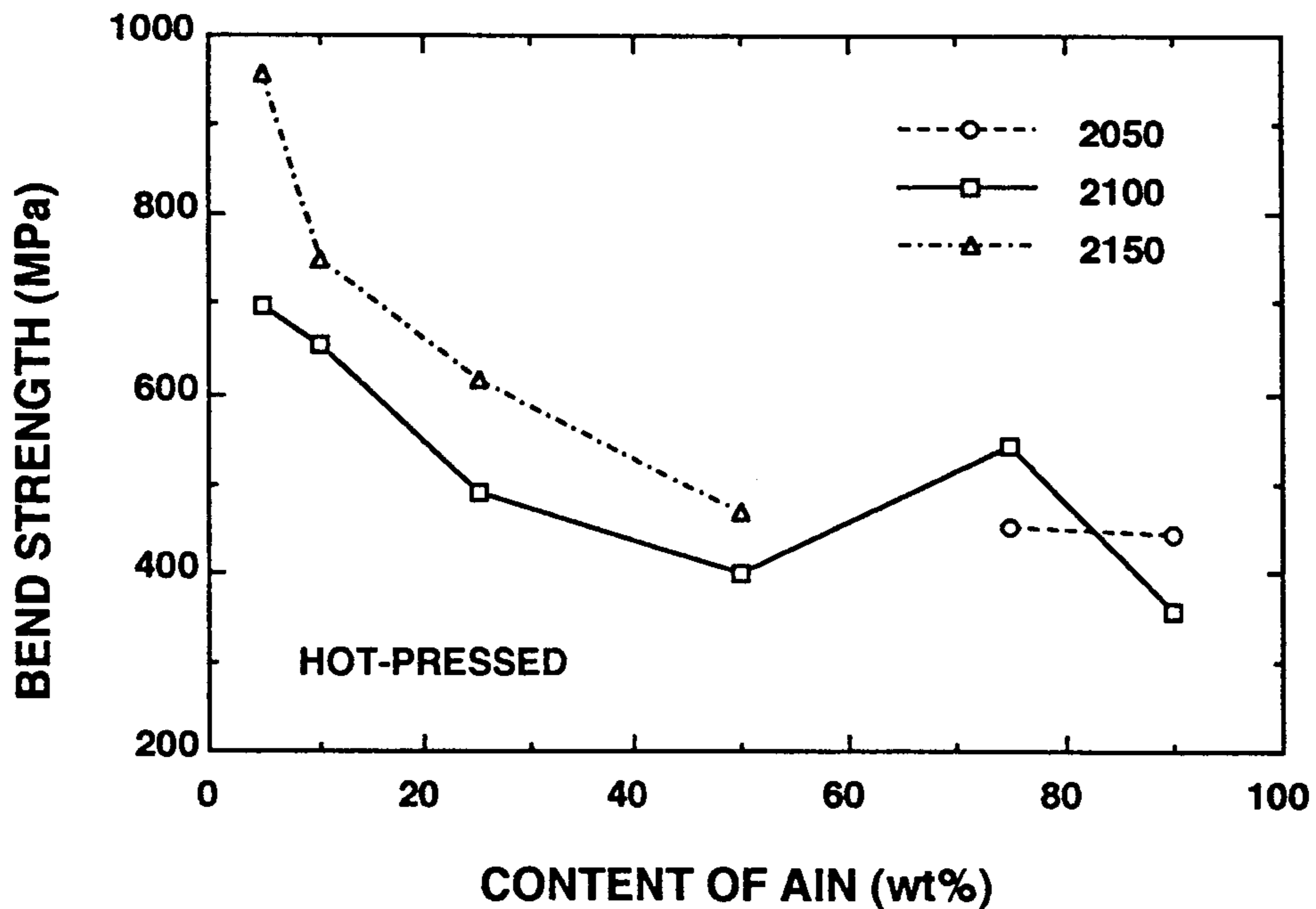


Figure 13. Plot of 3-pt bend strength vs. AlN content for SiC/AlN composites hot-pressed at 2050, 2100, and 2150°C for 30 min.

같이 곡강도가 결정립의 크기에 매우 민감한 함수임을 의미한다.⁸ 특히, 50% 이상의 AlN을 포함한 시편들이 거의 일정한 400-500 MPa 범위의 곡강도를 보이는 것은 앞서 미세구조에서 살펴 본 바와 같이 연속적인 분포를 보이는 AlN-rich 고용체의 조대한 결정립 크기가 강도를 지배한다고 보인다. 조대한 AlN-rich 고용체의 결정립 크기가 비교적 작고 미세한 SiC-rich 결정립이 고루 분포된 95% SiC/5% AlN 이나 90% SiC/10% AlN 시편의 강도가 매우 높은 것은 고용체의 결정립 미세구조 제어에 하나의 좌표를 제시한다고 여겨진다.

가압소결온도를 2100°C에서 2150°C로 증가함에 따라 5-50%의 AlN을 포함하는 시편의 강도가 약 100-250 MPa 증가하는 경향을 보였다. 강도가 결정립 크기의 함수라는 것을 고려하면 이 조성 범위에서는 고용체 반응이 불완전하여 계속되고 있다고 볼 수 있다. 즉, 고용체 형성이 계속 진행됨에 따라 결정립의 분화가 촉진되어 가압소결체의 강도가 증가하는 것으로 여겨진다. 반면에 50% 이상의 AlN을 포함하는 시편에서는 거의 직접적인 접촉을 하고 있는 AlN 분말이 치밀화와 입성장을 동시에 일으켜 온도상승에 따라 결정립 크기가 증가하여 곡강도의 감소현상이 일어난다고 볼 수 있다.

그림 14는 그림 13의 2150°C에서 가압소결한 시편의 곡강도를 Xu 등이 얻은 결과와 비교한 것이다. Xu 등의 결과는 90/10, 75/25, 30/70 SiC/AlN 조성에서 각각 800, 1000, 450 MPa의 곡강도를 얻은 반면 본 연구에서는 2150°C에서 가압소결한 95/5, 90/10, 75/25, 50/50 SiC/AlN 조성의 시편에서 각각

960, 750, 615, 470 MPa의 평균 곡강도값을 얻었다. Xu등의 결과는 본 연구에서와 마찬가지로 3점 곡강도를 측정하였지만 시편 크기(17 mm)가 작고 span 길이 또한 15 mm를 사용하였기 때문에 시편 부피의 영향을 고려할 때 약간 높은 값을 얻었다고 보아야 한다.

그러나, 두 연구 결과는 SiC의 양이 많은 시편에서 전혀 다른 경향을 보여 그림 13에서 보는것 처럼 최대 곡강도값을 본 연구에서는 95/5 SiC/AlN 조성에서 얻었는데 반하여 Xu등은 75/25 SiC/AlN 조성에서 최대값을 얻었다. 이것은 두 연구에 사

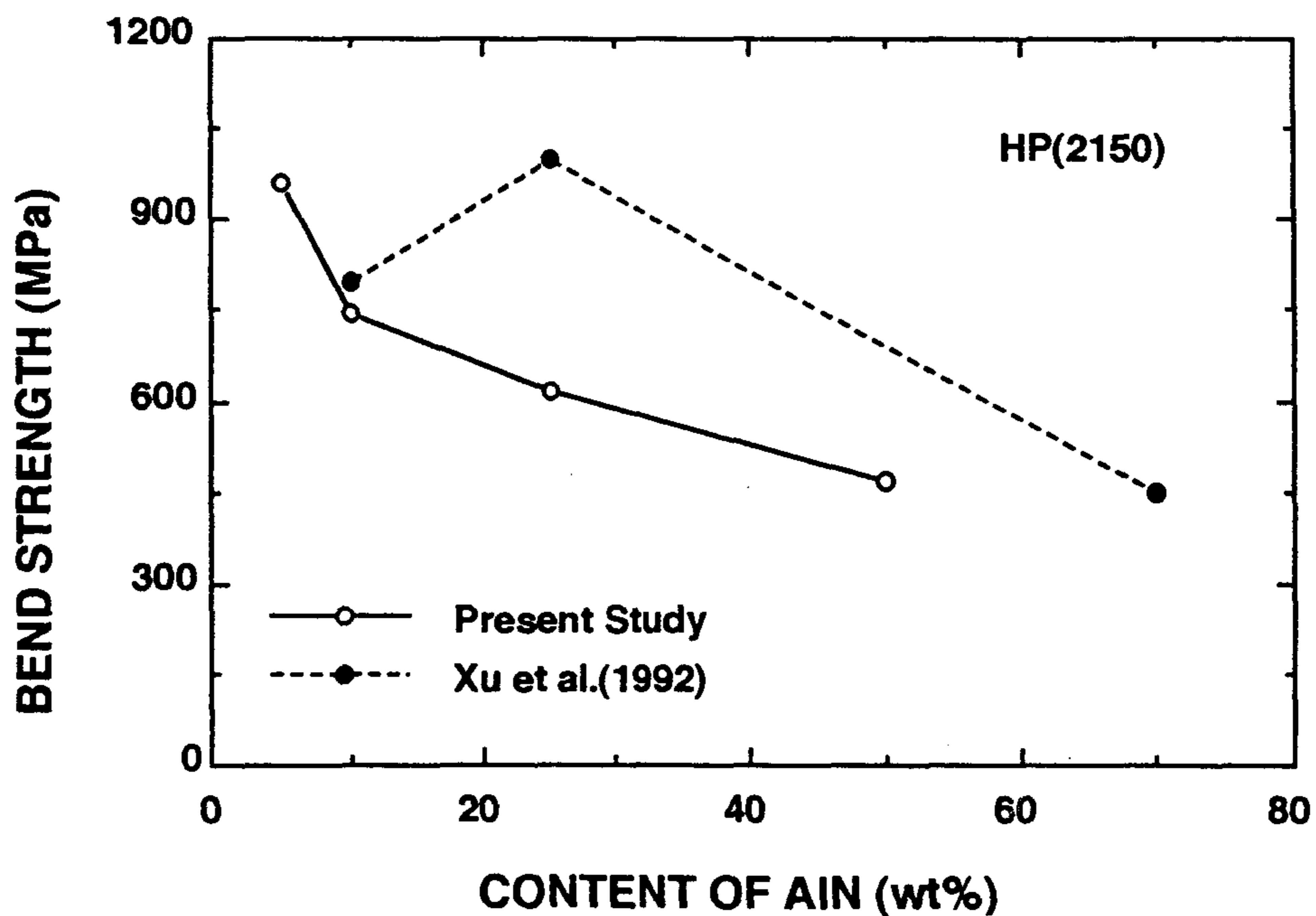


Figure 14. Plots of 3-pt bend strength of samples hot-pressed at 2150°C, which is compared with the data obtained by Xu et al.

용한 출발분말의 종류가 다르고 분말의 분산상태가 다를 것으로 판단되며 가압소결에서 가한 압력과 분위기가 다르기 때문에 두 결과를 비교하여 결론을 내리기에는 불충분하다고 판단된다.

본 연구와 Xu 등의 실험에서 가장 주목되는 차이는 사용한 AlN 분말이다. 본 연구에서 사용한 AlN 분말의 소결성이 Xu 등이 사용한 분말에 비하여 월등히 우수한 것으로 알려져 있다. 따라서, 앞서 지적한 것 처럼 치밀화와 고용체 형성이라는 두 고상반응의 상대적 속도에 의하여 균일한 고용체 결정립구조를 가지는 조성의 변화가 온다고 보면 가압소결에서 소결성이 좋은 AlN 분말을 사용한 본 연구의 시스템이 고용체 형성을 위한 확산거리의 축소에 의하여 미세구조의 균질화가 빠르게 진행될 것으로 생각된다.

그림 15는 서로 다른 온도에서 가압소결한 시편의 파괴인성값을 AlN의 양에 대한 함수로 나타내었다. 이미 그림 10의 파 단면 미세구조에서 예상한 대로 잔류 β -SiC의 조대 결정립이 대부분인 95/5 SiC/AlN 조성의 시편에서 가장 높은 파괴인성치인 약 $4.5 \text{ MPam}^{1/2}$ 을 얻었으며 10% 이상의 AlN을 포함한 시편들은 $2.7 \text{ MPam}^{1/2}$ 이하의 낮은 파괴인성을 보였다. 95% SiC/5% AlN 시편의 파괴인성치는 SiC계 재료에서 얻을 수 있는 전형적인 값에 비하여 약 20% 정도의 증가를 보였다.

그러나, 이 파괴인성치는 여전히 고온구조재료에서 목표로 하는 값에 못 미치는 것으로 미세구조 조정에 의한 인성증가의 대책이 필요하며 보강재에 의한 인성증가도 고려해 볼 만하다 하겠다. 따라서, 균질한 완전고용체의 형성과 이의 열처리에 의

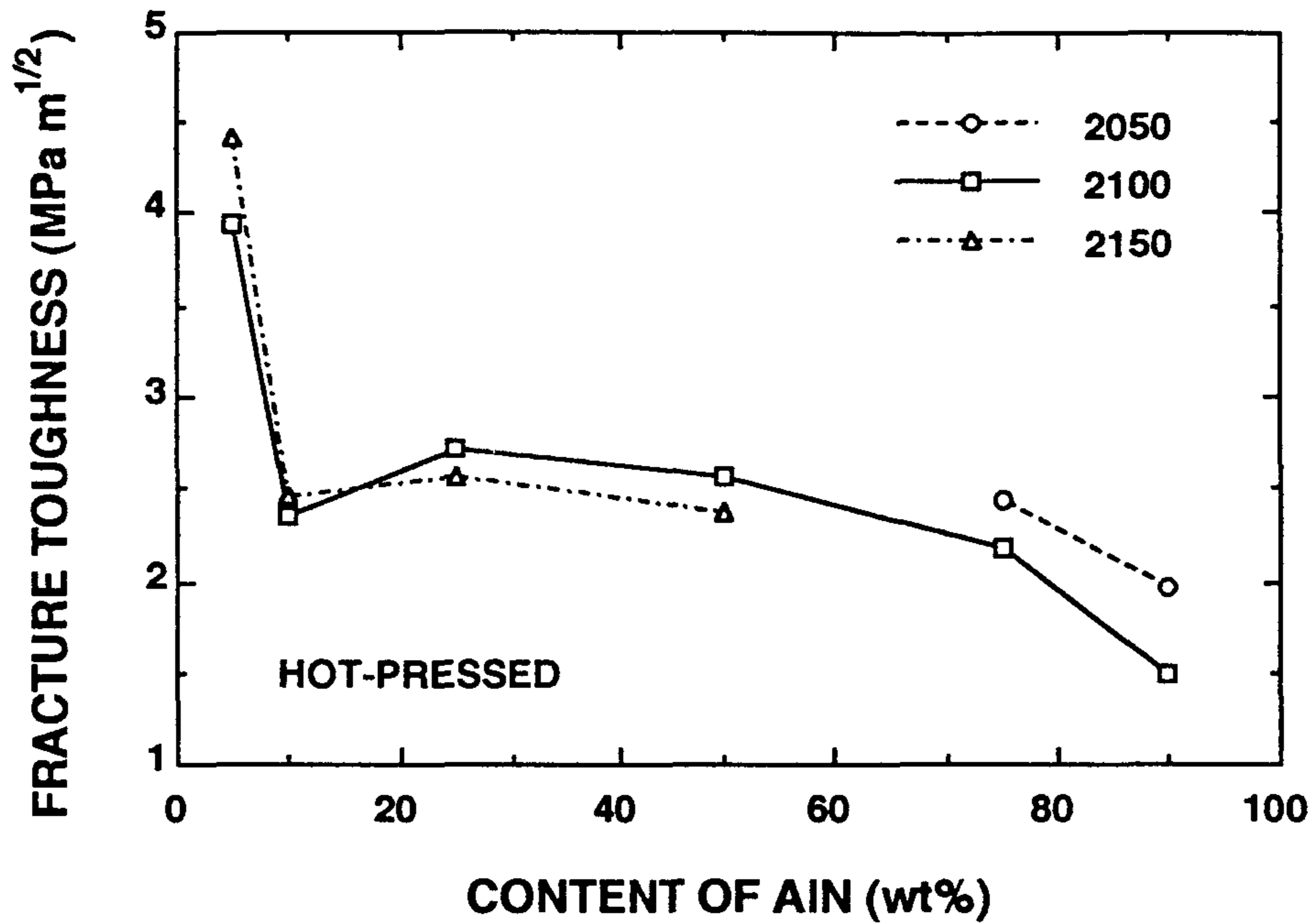


Figure 15. Plot of fracture toughness vs. AlN content for SiC/AlN composites hot-pressed at 2050, 2100, 2150°C for 30 min.

한 modulated 결정립 미세구조의 구현에 의하여 파괴인성을 증가시키는 연구가 뒤따라야 함을 보여준다.

가압소결체에서 얻은 높은 곡강도 값에는 미치지 못하지만 상압소결체에서도 SiC 소결체의 일반적인 곡강도값 보다 약간 높거나 거의 비슷한 곡강도 값을 얻었다. (그림 16) SiC의 양이 많은 조성에서는 곡강도값이 가압소결체에 비하여 훨씬 낮았지만 50%의 AlN을 포함하는 시편에서는 가압소결체와 거의 비슷한 값을 보였다. 이것은 높은 소결밀도와 고용체 형성이 용이하

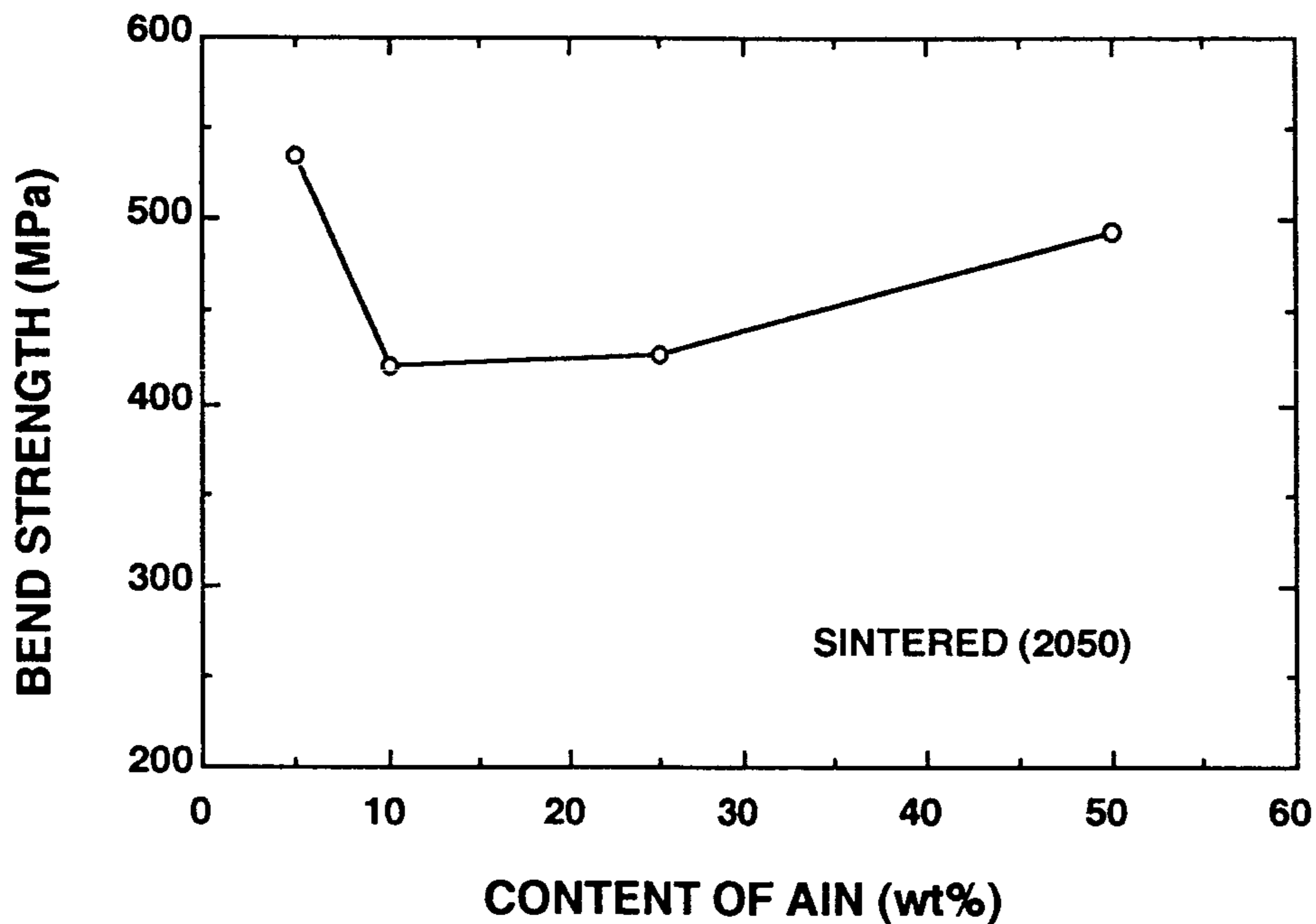


Figure 16. Plot of 3-pt bend strength vs. AlN content for SiC/AlN composites pressureless-sintered at 2050°C for 60 min.

기 때문으로 보인다. 즉, 상압소결체에서도 곡강도의 증가는 고용체 형성의 정도에 따라 크게 좌우되며 이는 미세 결정립의 빈도수를 결정하기 때문이다. 따라서, AlN의 치밀화가 진행됨에 따라 고용체 형성을 위한 확산거리의 감소를 가져와 미세 결정립의 빈도를 높이는 결과를 가져온다. 그림 13과 14에서 비교한 것처럼 50% SiC/50% AlN 복합재료의 미세구조는 소결방법에 따른 차이가 거의 없음을 확인하였다. 따라서, 본 연구에서 사용한 상압소결 조건이 고용체 형성과 그에 따른 곡강도의 증가에

상당히 도움이 된다고 여겨진다.

표 3은 소결조제의 조성 및 첨가량, 소결온도 그리고 소결 시간 등의 변화에 따른 여러 조성의 SiC-AlN 복합재료의 3점 곡강도값을 비교한 것이다. 측정된 3점 곡강도값은 약 400-700 MPa의 넓은 범위에 걸쳐 분포하고 있었다. 대부분의 경우 2050°C에서 소결한 시편의 곡강도가 높은 경향을 보였다. 소결 조제의 조성이나 첨가량이 강도에 미치는 영향은 어떤 일관된 경향성을 발견하기 어려울 정도로 심한 편차를 보였다. 2050°C에서 소결한 시편들을 비교하면 40/60, 57/43, 75/25 Y₂O₃/Al₂O₃ 조성중 가장 용점이 높을 것으로 예상되는 75/25 Y₂O₃/Al₂O₃ 조성을 소결조제로 사용한 경우에 가장 높은 곡강도를 얻었다. 특히, 이 조성의 소결조제를 8% 첨가한 95% SiC/5% AlN 복합재료는 약 700 MPa의 놀라운 곡강도값을 보였다. 이 값은 앞서 살펴본 가압소결체의 최고값의 약 70%가 넘는 우수한 강도값이다. 또한 보통의 가압소결한 SiC가 약 500 MPa인 점을 고려한다면 그 정도를 짐작할 수 있다.

또한 상압소결체의 파괴인성은 소결조제에 의한 제이상의 영향과 가압소결체에 비하여 약간 큰 결정립 크기의 영향으로 대부분의 가압소결체의 파괴인성치 보다 약간 높은 값인 2.7-3.7 MPam^{1/2}을 보였다. 따라서, SiC-AlN 복합재료는 SiC계 재료와 마찬가지로 파괴인성의 증가가 당면한 가장 큰 과제임을 알 수 있다. 이를 위하여 modulated 결정립구조 형성과 보강재에 의한 파괴인성 증가를 동시에 추구해 보는 것이 바람직하다고 생각된다.

Table 3. 3-pt bend strength of SiC-AlN composites pressure-less-sintered at various sintering conditions.

Composite ratio (SiC/AlN)	Amount sintering aid (wt%)	Sintering condition (C, hr)	Bend strength (MPa)			
			40/60*	57/43*	75/25*	100/0*
95/5	8	1950, 3		554	549	
"	"	2050, 1			700	
90/10	8	1950, 3			621	
75/25	5	1950, 3		463	585	
"	8	1950, 3			594	
"	5	2050, 1		545	441	
"	8	2050, 1	581	555	576	
50/50	2	1950, 3				466
"	"	2050, 1				504
"	5	1950, 3	428	512	460	
"	"	2050, 1	442	408	526	
"	8	1950, 3		511	425	
"	"	2050, 1		384	525	

* represents the ratio of Y_2O_3/Al_2O_3 .

제 5장 결론

SiC/AlN의 조성비가 95/5-10/90이고 2050-2150°C에서 가압 소결한 시편은 거의 이론밀도에 가까운 98% 이상의 소결밀도를 보였다. 가압소결온도가 증가함에 따라 가압소결체의 곡강도도 증가하는 경향을 보였다. 특히, 2150°C에서 30분간 가압소결한 95% SiC/5% AlN 시편의 곡강도는 960 MPa였으며 이는 Xu 등이 75% SiC/25% AlN 시편에서 1000 MPa를 얻은 것과 대조적이다.

SiC/AlN의 조성비가 95/5-50/50 범위인 시편에 Y_2O_3/Al_2O_3 의 비가 40/60-100/0인 소결조제를 2-16% 첨가하여 95% 이상의 소결밀도를 얻는데 성공하였다. SiC의 양이 많은 조성일수록 95% 이상의 소결밀도를 얻기 위한 소결조제의 양이 증가하였다. 소결온도가 높을수록 소결시간이 길수록 Y_2O_3 -rich 조성의 소결조제가 더 효과적인 것으로 나타났다. 소결밀도가 95% 이상인 상압소결체의 곡강도값은 약 400-700 MPa의 넓은 범위에 걸쳐 분포하였으며 가압소결체와 마찬가지로 SiC 양이 많을수록 곡강도값이 더 높은 경향을 보였다. 특히, 75% $Y_2O_3/25\% Al_2O_3$ 조성의 소결조제를 8% 첨가한 95% SiC/5% AlN 시편을 2050°C에서 1시간 상압소결하였을 때 700 MPa의 매우 높은 곡강도값을 얻었다.

상압소결체 및 가압소결체 모두 매우 우수한 기계적 특성을 보이는 것은 소결체의 미세구조가 고용체 형성에 따라 결정립 분화가 일어나 매우 미세한 결정립구조를 가지기 때문으로

보인다. XRD 분석 결과 본 연구에서 얻은 대부분의 시편은 완전한 고용체를 이루지 못하고 복합재료를 형성한 것으로 나타났다. SiC/AlN 조성비가 고용체 형성에도 지대한 영향을 미치는 것으로 판단되며 AlN의 양이 약 25% 이상이 되어야 2H 고용체가 주상이 되는 것으로 나타났다. 비교적 고용체 형성이 쉬운 25% 이상의 AlN을 포함하는 시편으로 상분리를 이용한 파괴인성의 증가를 알아보는 것이 바람직하다고 사료된다.

본 연구 결과에서 AlN을 소결조제로 사용하여 SiC의 치밀화를 촉진하고 특히 SiC의 결정립구조를 제어하여 고강도 SiC계 재료를 개발하는 것이 가능함을 보였다. 따라서, 95% SiC/5% AlN 복합재료를 내마모성 고온구조재료에 활용하는 것이 기대된다.

참고문헌

1. W. Rafaniello, M.R. Plichta, and A.V. Virkar, "Investigation of Phase Stability in the System SiC-AlN," J. Am. Ceram. Soc., 66, 272-76 (1983).
2. R. Ruh and A. Zangvil, "Composition and Properties of Hot-Pressed SiC-AlN Solid Solutions," J. Am. Ceram. Soc., 65, 260-65 (1982).
3. J.-F. Li and R. Watanabe, "Preparation and mechanical Properties of SiC-AlN ceramic alloy," J. Mat. Sci., 26, 4813-4817 (1991).
4. A. Zangvil and R. Ruh, "Phase Instability in the Silicon Carbide-Aluminum Nitride System," J. Am. Ceram. Soc., 71[10] 884-890 (1988).
5. S.-Y. Kuo and A.V. Virkar, "Modulated Structure in SiC-AlN," J. Am. Ceram. Soc., 70[6] C-125-C-128 (1987).
6. W. Rafaniello, K. Cho, and A.V. Virkar, "Fabrication and Characterization of SiC-AlN Alloys," J. Mat. Sci., 16, 3479-3488 (1981).
6. A. Zangvil and R. Ruh, "Solid Solutions and Composites in the SiC-AlN and SiC-BN System," Mat. Sci. Eng., 71, 159-164 (1985).
7. R.-R. Lee and W.-C. Wei, "Fabrication, Microstructure,

- and Properties of SiC-AlN Ceramic Alloys," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 11[7-8] 1094-1121 (1990).
8. Y. Xu, A. Zangvil, M. Landon, and Francois Thevnot, "Microstructure and Mechanical Properties of Hot-Pressed Silicon Carbide-Aluminum Nitride Compositions," *J. Am. Ceram. Soc.*, 75[2] 325-333 (1992).
 9. M. Mitomo, M. Tsutsumi, and Y. Kishi, "Preparation of a composite powder of the system SiC-AlN," *J. Mat. Sci. Lett.*, 7, 1151-1153 (1988).
 10. W.-C. Wei and R.-R. Lee, "Pressureless Sintering of AlN-SiC Composites," *J. Mat. Sci.*, 26, 2930-2936 (1991).
 11. I. Teusel and C. Russel, "Pressureless Sintering of Aluminum Nitride/Silicon Carbide Ceramics," *J. Mat. Sci. Lett.*, 11, 205-207 (1992).
 12. J.-F. Li, A. Kawasaki, and R. Watanabe, "Effect of Ball-milling for Powder Mixing on the Thermomechanical Properties of SiC-AlN System Ceramics," *Jap. J. Powder Powder Metall.*, 40, 890-894 (1993).
 13. L.D. Bentsen and D.P.H. Hasselman, "Effect of Hot-Pressing Temperature on the Thermal Diffusivity/Conductivity of SiC/AlN Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, 66, C-40-C-41 (1983).
 14. M. Tanaka and A. Kawasaki, and R. Watanabe, "Thermomechanical Properties of SiC-AlN/Mo Functionally Gradi-

- ent Material," Jap. J. Powder Metall., 39, 309-313 (1992).
15. J.V. Milewski, "The Combined Packing of Rods and Spheres in Reinforcing Plastics," Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 17[4] 363-66 (1978).
 16. J.V. Milewski, "Efficient Use of Whiskers in the Reinforcement of Ceramics," Adv. Ceram. Mat., 1[1] 36-41 (1986).
 17. R.T. Tremper and R.S. Gordon, "Agglomeration Effects on the Sintering of Aluminum Powders Prepared by Autoclaving Aluminum Metal": pp.153-176 in Ceramic Processing Before Firing. Edited by G.Y. Onoda, Jr. and L.L. Hench, A Wiley-Interscience Publications, New York, 1978.
 18. A. Zangvil and R. Ruh, "Solid Solutions and Composites in the SiC-AlN and SiC-BN Systems," Mat. Sci. and Eng., 71, 159-64 (1985).
 19. T.B. Troczynski and P.S. Nicholson, "Effect of Additives on the Pressureless Sintering of Aluminum Nitride between 1500° and 1800°C," J. Am Ceram. Soc., 72[8] 1488 -91 (1989).
 20. R. Raj and R.K. Bordia, "Sintering Behavior of Bimodal Compacts," Acta Metall., 32[7] 1003-19 (1984).
 21. C.H. Hsueh, A.G. Evans, R.M. Cannon, and R.J. Brook, "Viscoelastic Stresses and Sintering Damages in Hetero-

- geneous Compacts," *Acta Metall.*, 34[5] 927-36 (1986).
22. F.F. Lange, "Constrained Network Model for Predicting Densification Behavior of Composite Powders," *J. Mat. Res.*, 2[1] 59-65 (1987).
23. H.W. Lee, Ph.D. Dissertation, University of Florida, 1990.
24. C. Czepak, M.L.J. Hackney, W.J. Hurley, Jr., L.V. Interrante, G.A. Siegel, P.J. Schields, and G.A. Slack, "Preparation of Silicon Carbide/Aluminum Nitride Ceramics Using Organometallic Precursors," *J. Am. Ceram. Soc.*, 73[2] 352-57 (1990).
25. W. Rafaniello, K. Cho, and A.V. Virkar, "Fabrication and Characterization of SiC-AlN Alloys," *J. Mat. Sci.*, 16, 3479-88 (1981).