

상압소결에 의하여 제조된 SiC-AlN 세라믹스의 상 및 미세구조

최 응 · 이종국* · 조덕호** · 김 환

서울대학교 무기재료공학과

*조선대학교 재료공학과

**요업기술원

(1995년 8월 19일 접수)

Phase and Microstructure of SiC-AlN Ceramics Prepared by Pressureless Sintering

Woong Choi, Jong-Kook Lee*, Duk-Ho Cho** and Hwan Kim

Dept. of Inorg. Mater. Eng., Seoul Nat. Univ.

*Dept. of Mater. Eng., Chosun Univ.

**Institute of Ceramic Tech.

(Received August 19, 1995)

요 약

β -SiC와 AlN의 혼합 분말에 소결조제로 YAG를 5 wt% 첨가한 후, Ar 분위기로 2000~2100°C에서 상압으로 소결하여 SiC/AlN 비에 따른 SiC-AlN 계의 상 및 미세구조 변화를 살펴보았다. SiC/AlN의 비에 따라 소결체의 밀도, 고용체의 형성량이 변화하였으며, 잔류 SiC의 다구조형 및 입자크기와 모양이 서로 다른 미세구조를 나타내었다. AlN의 함유량이 많은 시편에서는 소결 온도에 상관없이 SiC와 AlN의 고용체인 2H 상이 다량 존재하였으며, equiaxed한 입자들로 구성된 미세구조를 나타내었다. SiC가 많이 함유된 시편을 2000°C에서 소결한 경우에는 출발상인 β -SiC(3C)가 다량 존재하였고, 뚜렷한 입자형상은 보이지 않았다. 그러나 2100°C로 소결한 시편에서는 대부분의 β -SiC가 상전이를 일으켜 6H 등 α -SiC로 존재하였으며, 주상(또는 판상)입자와 equiaxed 입자가 공존하였다. EDS 분석 결과, 주상입자에는 Al 성분보다 Si 성분이 많았으며, 반대로 equiaxed 입자내에는 Si 성분보다 Al 성분이 다량 존재하였다.

ABSTRACT

Changes in phase and microstructure were investigated in the SiC-AlN ceramics prepared by pressureless sintering using yttrium aluminum garnet (YAG) as a sintering aid at 2000°C and 2100°C. The SiC/AlN ratio made a remarkable difference in densification, phase relations and the morphology of grains. In the AlN-rich composition, major phase was 2H and microstructure was composed of the densified equiaxed grains irrespective of the sintering temperatures. While those sintered at 2000°C were porous with major phase being 3C, the rod-like and the equiaxed grains were coexisted when sintered at 2100°C in the SiC-rich composition.

Key words: SiC-AlN ceramics, Pressureless sintering, 2H solid solution

1. 서 론

탄화규소(SiC)를 AlN, Al₂O₃, BN, BeO 등의 다른 물질과 고용시켜 역학적, 물리적 물성을 조절하고 소결성을 향상시키기 위한 연구가 근래 진행되어 왔다¹⁾. 이러한 물질 중에서도 질화알루미늄(AlN)을 다량 첨가할 경우 2000°C 이상의 고온에서 SiC와 넓은 조성 범위에 걸쳐 wurtzite 구조의 2H상 고용체를 형성하며²⁻⁵⁾ 이 고용체를 1800°C 이하에서 장시간 annealing 하면 spino-

dal decomposition에 의해 SiC-rich상과 AlN-rich상으로 상분리가 일어나 변조구조(modulated structure)를 갖는 것으로 알려져 있다⁶⁻⁸⁾. 지금까지 이 SiC-AlN계에 대해서 가압소결(hot press)^{1-11, 16, 17)}과 상압소결^{12-15, 18)}에 의해 고용체 형성 과정 및 상분리 과정²⁻⁸⁾, 상평형 관계^{4, 5, 7, 9)}, 물성¹⁰⁻¹⁸⁾에 대한 연구가 진행되어 왔다. 이러한 보고에 의하면 SiC-AlN계의 고용체는 내산화성이 우수하고, 압전성과 비선형 광학성 및 다양한 band-gap 등의 특성으로 인해 여러분야에서 응용될 수 있는 잠재력을 지니고

있다.

SiC의 경우 고온에서는 심전이에 따른 주상입자(rod-like grain) 형성이 알려져 있고, AlN의 소결체는 균일한 입자로 이루어져 있다. 따라서 SiC-AlN계 소결체는 SiC의 상전이를 적절히 조절하면 균일한 입자와 주상의 입자로 이루어진 미세구조를 나타낼 것으로 생각되며, 이에 따라 물성도 변화할 것으로 보인다. 그러나 기존의 연구는 치밀한 단일상 고용체 형성을 우선시하여 이러한 미세구조의 관점에서는 접근이 없었다.

본 연구에서는 소결조제로 $Al_2O_3 \cdot Y_2O_3$ 계 화합물인 YAG($Y_3Al_5O_{12}$; Yttrium Aluminum Garnet)를 첨가한 후 상압소결로 SiC-AlN 세라믹스를 제조하여 SiC 및 AlN의 첨가량에 따른 상관계 및 미세구조를 살펴보았다.

2. 실험방법

본 실험에서는 출발원료로 β -SiC(Showa Denko Co., Japan)와 AlN(Tokuyama Co., Japan) 그리고 YAG를 이용하였다. YAG의 제조를 위해 $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (Mitsuwa Pure Chemical Co., Japan)와 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (Kanto Chemical Co., Japan)의 수용액에서 urea($(NH_2)_2CO$, Shinyo Pure Chemical Co., Japan)의 열분해를 이용하였으며, 생성된 침전물을 $1000^\circ C$ 에서 열처리하여 결정질 YAG 분말을 제조하였다. Table 1에 있는 조성으로 SiC, AlN, YAG를 적정량으로 칭량한 후, isopropyl alcohol과 알루미나 불을 이용하여 20시간 동안 습식 혼합하였다. $80^\circ C$ 에서 건조하여 분쇄한 후, sieving을 거쳐 혼합 분말을 얻었다. 이후 금속몰드를 이용하여 지름 10 mm, 높이 5 mm의 1차 성형체를 제조하고, 300 MPa의 정수압 성형으로 시편을 제작하였다. 시편을 탄소 도가니에 넣은 다음, β -SiC와 AlN을 5 : 5 몰비로 혼합한 분말을 packing powder로 채워 graphite foil로 봉한 뒤, 1기압의 Ar 분위기로 $1900^\circ C$ 까지 $30^\circ C/min$ 의 속도로 승온하여 30분

Table 1. Compositions of the Powder Mixtures.

Sample	SiC : AlN Mole Ratio	Composition (wt%)		
		SiC	AlN	YAG
A ₁₀	0 : 100	0	95	5
S ₂ A ₈	20 : 80	19	76	5
S ₄ A ₆	40 : 60	38	57	5
S ₆ A ₄	60 : 40	57	38	5
S ₈ A ₂	80 : 20	76	19	5
S ₁₀	100 : 0	95	0	5

간 유지하였다. 그 후, 다시 $10^\circ C/min$ 의 속도로 승온하여 소결온도($2000^\circ C$, $2100^\circ C$)에서 2시간 유지한 후, 노냉하였다. Archimedes 법으로 시편의 밀도를 측정할 후, 상 분석을 위해 $CuK\alpha$ X선 회절분석을 이용하였고, Murakami 용액으로 에칭한 후 주사 전자현미경으로 미세구조를 관찰하였다. 또한 고용체에서의 입자형상에 따른 SiC, AlN의 분포를 알아보기 위하여 EDS 분석을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 소결밀도 변화

SiC/AlN 비에 따른 상대밀도 변화를 Fig. 1에 나타내었다. 그림에서 보듯이 AlN의 첨가량이 증가할수록 치밀화가 잘 일어났으며, 반대로 첨가된 SiC의 양이 증가할수록 치밀화가 덜 진행되었다. SiC가 40% 이하로 첨가된 시편에서는 소결온도에 관계없이 약 98% 이상의 상대밀도를 나타내었으며, 60% 이상 첨가할 경우 밀도가 급격히 감소하였다. 일반적으로 SiC에 비하여 AlN의 치밀화가 빨리 진행되는 것으로 알려져 있고, AlN을 상압 소결할 경우 Y_2O_3 등 적절한 소결조제를 첨가하면 $1800^\circ C$ 이하의 온도에서 완전 치밀화된 소결체를 얻을 수 있는 것으로 보고되었다¹⁰⁾. 소결온도가 $2000^\circ C$ 에서 $2100^\circ C$ 로 증가하면 소결밀도도 증가하였는데 이러한 경향은 SiC의 첨가량이 많은 시편에서 주로 관찰되었다.

3.2. 상분석

소결온도와 SiC/AlN 비에 따른 상관계를 알아보고자

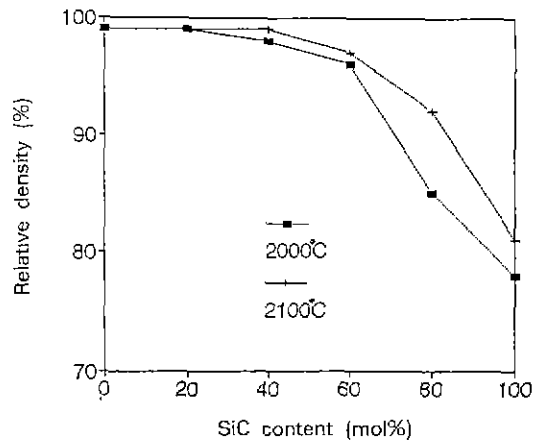


Fig. 1. Relative density as a function of SiC content in SiC-AlN ceramics.

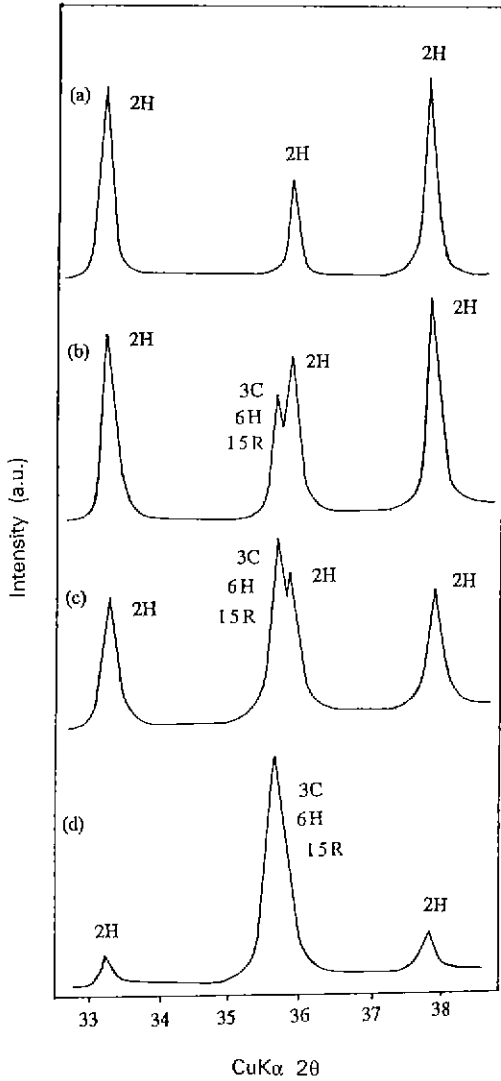


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the (a) S_2A_8 , (b) S_4A_6 , (c) S_6A_4 and (d) S_8A_2 specimen sintered at 2000°C for 2 h.

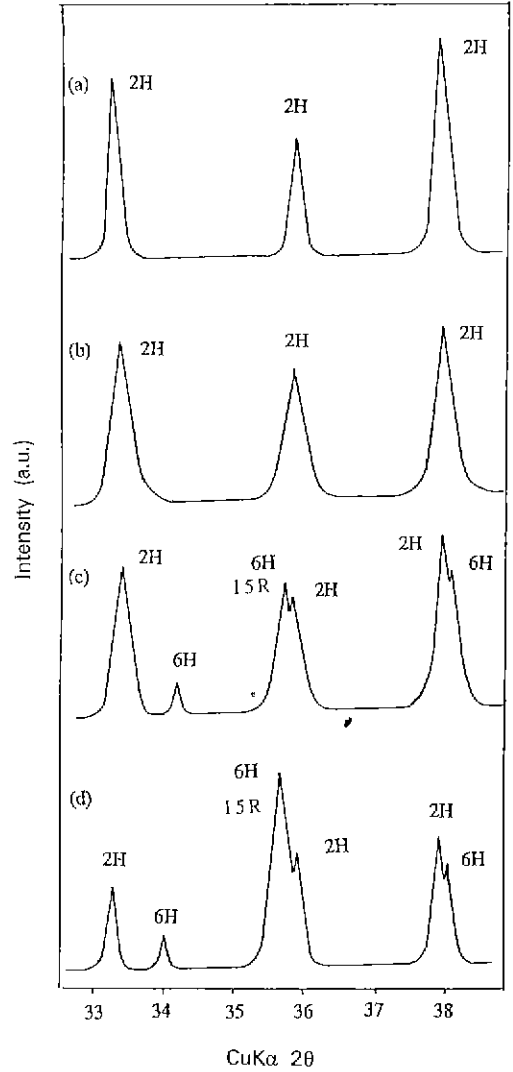


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the (a) S_2A_8 , (b) S_4A_6 , (c) S_6A_4 and (d) S_8A_2 specimen sintered at 2100°C for 2 h.

X선 회절분석을 하여 그 결과를 Fig. 2, 3에 나타내었으며, 이 피크로부터 다중회귀법(multiple regression method)을 이용하여 정성적으로 행한 상분석 결과를 Table 2에 나타내었다. 일반적으로 SiC와 AlN이 완전한 고용체를 이루는 경우 2H 상의 단일 피크만 나타내지만 부분적으로 고용체를 형성하는 경우에는 피크의 분리(peak split)가 나타나게 된다¹⁵⁾. 본 실험의 경우 Fig. 2, 3에서 보여지듯이 SiC의 함량이 많은 시편일 수록 단일상의 2H 고용체의 생성이 어렵고, 이러한 시편에서는 고용

되지 않은 SiC 입자가 부분적으로 혼재하였다. 고용되지 않은 잔류 SiC의 경우 2000°C에서는 출발상인 β -SiC(3C)가 3C상의 전이에 의하여 생성된 α -SiC인 6H, 15R 상과 혼재하였는데, SiC의 함유량이 큰 시편일 수록 잔류 SiC의 양이 상대적으로 증가하였다.

상평형도에 의하면¹⁶⁾ SiC와 AlN은 1850°C 이상의 온도에서 2H상의 고용체를 형성하는 것으로 알려져 있으나, 출발원료, 조성, 소결 분위기, 불순물 등에 의하여 형성된 고용체의 양은 차이를 나타내게 된다. 보통 고

Table 2. Phase Analysis of SiC-AIN Ceramics.

Sample	Results of Phase Analysis	
	Sintered at 2000°C	Sintered at 2100°C
S ₂ A ₈	2H	2H
S ₄ A ₆	2H, 3C, 6H, 15R	2H
S ₆ A ₄	3C, 2H, 6H, 15R	2H, 6H, 15R
S ₈ A ₂	3C, 6H, 2H, 15R	6H, 2H, 15R

용체를 형성하는 조성영역은 온도가 낮을 경우 20~30% 이상의 AIN이 첨가된 영역이나 온도가 증가할 수록 그 영역은 증가하게 된다. 본 실험에서도 2100°C로 소결한 시편의 경우, 고용체인 2H상의 양이 2000°C로 소결한 시편에서 보다 전체적으로 증가하였다. 그러나 60% 이상의 SiC가 함유된 시편에서는 내부에 고용되지 않은 SiC가 존재하였으며, 이러한 SiC상은 2000°C 소결시편과는 달리 대부분 α상이었으며 주상은 6H상을 나타내었다.

일반적으로 SiC의 다구조형은 β상(3C)과 여러종류의 α상(2H, 4H, 6H, 15R, 21R...)이 있으며, 온도에 따라 안정한 영역이 다른 것으로 알려져 있으나^{20,21)} 그 관계는 아직도 불명확하다. 대체로 2H상은 1400°C 이하의 온도 영역에서 생성되기 쉬우며 1500°C 이상의 온도에서 3C, 4H, 6H상으로 비가역 전이를 나타낸다. 3C상은 과포화도가 커지는 조건의 모든 온도영역에서 존재하며 1600°C 이상의 온도에서 주로 재결정화 과정을 거쳐 2H 이외의 α상으로 전이된다. 2000°C 이상의 영역에서는 6H상이 다른 상에 비하여 안정한 상으로 존재하는데, 이와 같이 다구조형간의 열적인 안정관계가 불명확한 것은 다구조형 간의 생성 자유에너지 차가 거의 없으며, 미량의 불

순물에 의해서도 크게 영향을 받기 때문인 것으로 알려져 있다^{20,21)}.

2000°C 및 2100°C로 소결한 시편 내에 존재하는 잔류 SiC의 상분석 결과(Table 2)도 대체로 위에 설명한 상 분석 관제와 부합되는 것으로 보인다. SiC 함유량이 많은 시편에서 2100°C로 소결한 경우에도 완전한 2H상의 고용체를 형성하지 않고 잔류 SiC상이 존재하는 것은 열역학적인 이유보다는 짧은 소결시간, 낮은 밀도 등 동역학적 요인에 기인한 것으로 보인다.

3.3. 소결체의 미세구조

Fig. 4에는 2000°C에서 2시간 소결한 AIN와 SiC 시편의 파단면 사진을 나타내었다. 사진에서 보듯이 YAG를 소결조제로 소결한 AIN의 경우 약 10 μm 이상의 입자들로 구성되어 있으며 입자는 대부분 equiaxed한 모양을 나타내었다 소결 밀도에서도 알 수 있듯듯이, AIN 소결체는 기공이 거의 없는 치밀한 조직을 나타내었다 반면에 YAG를 첨가하여 소결한 SiC의 경우 입자들은 대부분 주상 또는 판상(rod-like or plate-like shape)을 나타냈으며, 그 크기도 AIN 입자에 비하여 크기가 작고, 소결체 내에는 많은 기공들이 존재하였다.

2000°C 및 2100°C에서 소결한 시편의 미세구조를 조성에 따라 Fig. 5, 6에 각각 나타내었다. 2H상의 고용체가 형성된 시편의 경우, 생성된 고용체의 양에 관계없이 순수 SiC나 AIN에 비해 입자크기가 매우 작은 것을 알 수 있었다. SiC/AIN 비에 따라 미세구조가 변화하였는데, AIN비가 큰 조성일수록 입자 모양은 equiaxed한 형상을 나타내고 입자크기는 증가하였다. 이러한 현상은 생성된 고용체 2H상이 많을수록 입자 모양이 equiaxed해지고

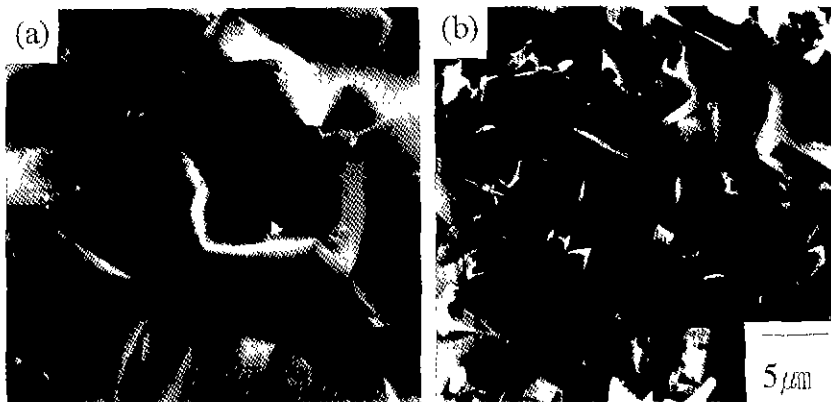


Fig. 4. Fractured surfaces of (a) A₁₀ and (b) S₁₀ specimen sintered at 2000°C for 2 h.

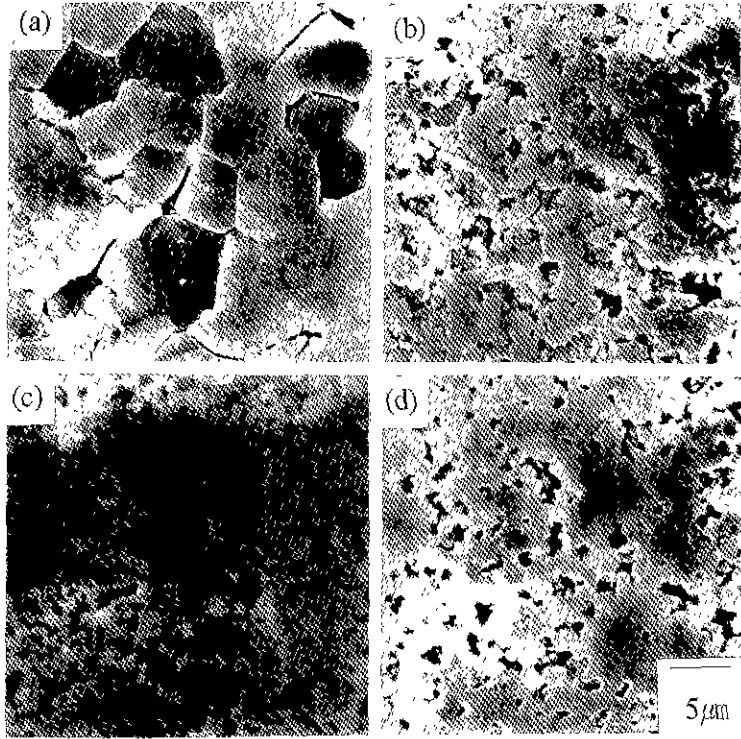


Fig. 5. Scanning electron micrographs of the (a) S_2A_3 , (b) S_4A_6 , (c) S_6A_4 and (d) S_8A_2 specimen sintered at 2000°C for 2 h.

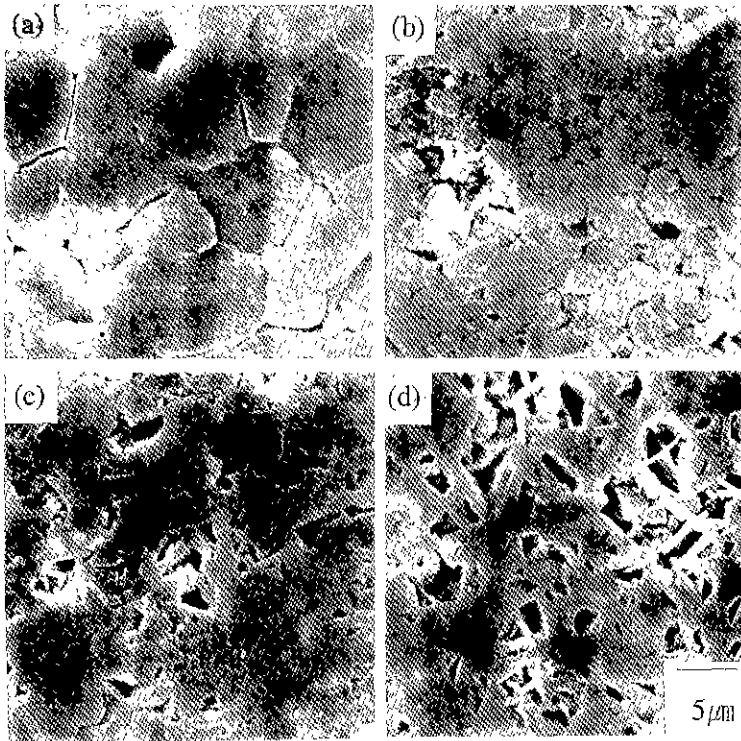


Fig. 6. Scanning electron micrographs of the (a) S_2A_3 , (b) S_4A_6 , (c) S_6A_4 and (d) S_8A_2 specimen sintered at 2100°C for 2 h.

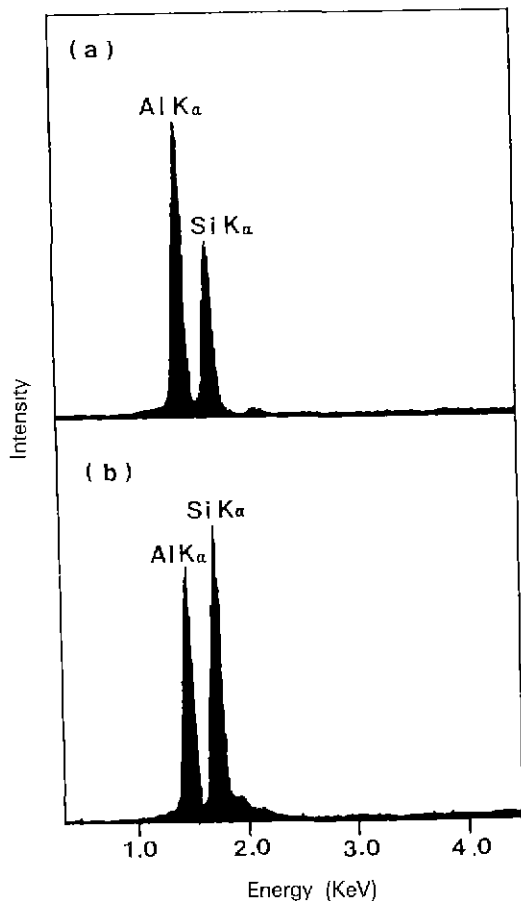


Fig. 7. EDS analysis of (a) equiaxed and (b) rod-like grain in S_6A_4 specimen sintered at 2100°C for 2 h.

크기가 증가하는 것으로 해석될 수 있다.

SiC 함유량이 큰 시편에서는 2000°C 로 소결할 경우, 특징적인 입자 형상을 나타내지 않았으나 2100°C 로 소결할 경우, 주상 또는 판상 입자가 관찰되었다. 2000°C 로 소결한 시편의 경우 치밀화되지 않고 출발물질인 β 상 (3C)이 혼재하는 것으로 미루어 상전이가 많이 일어나지 않은 상태이므로 주상입자나 판상입자는 형성되지 않은 것으로 생각된다. 반면 2100°C 로 소결한 시편에서는 β 상으로부터 α 상으로의 상전이가 모두 일어나면서 주상 또는 판상 입자가 형성된 것으로 보인다. 소결체 내 입자크기는 함유된 SiC와 AlN의 비가 유사한 S_6A_4 시편이나 S_4A_6 시편에서 비교적 작은 입자크기를 나타냈는데, 이는 서로 다른 두 성분 간에 입성장을 방해하기 때문에 나타난 결과로 보인다.

S_6A_4 조성은 2100°C 에서 고용체인 2H상의 안정영역이며, 구형의 입자로 이루어진 2H 고용체가 형성된다고 알려져 왔다¹⁹⁾. 그러나 Fig. 6의 (c)에서 보듯이 S_6A_4 시편의 미세구조에서는 equiaxed한 입자와 주상(또는 판상)의 입자가 공존하고 있었다. Fig. 7에 두 종류의 입자에 대한 EDS로 성분을 분석하여 보았다. 두 입자에서 상당량의 Al 성분과 Si 성분이 공존하는 것으로 보아 두 경우 모두 SiC와 AlN의 고용체인 2H상으로 보이지만 입자 모양에 따라 내부에 존재하는 SiC의 양과 AlN의 양은 차이를 나타내었다. 즉, equiaxed 입자에서는 Si 성분보다는 Al 성분이 다량 존재하였으며, 주상(또는 판상)의 입자에서는 Al 성분보다는 Si 성분이 많이 존재하였다. 이것으로 미루어 같은 2H상의 고용체라도 입자 내부에 포함된 SiC나 AlN의 양에 따라 입자 형상이 다르게 나타나는 것으로 생각되었다.

4. 결 론

YAG를 소결 조제로 첨가하여 $2000\sim 2100^\circ\text{C}$ 에서 상압소결하여 SiC-AlN 세라믹스를 제조하여 상 분석과 미세구조 관찰을 통해 다음과 같은 결론을 얻었다. SiC-AlN 세라믹스의 경우, SiC와 AlN의 혼합비에 따라 소결밀도, 고용체 형성량, 입자크기 및 형상 등에서 뚜렷한 차이를 나타내었다. AlN의 함유량이 큰 시편에서는 소결 온도에 관계없이 고용체인 2H상이 다량 존재하였으며, equiaxed 입자로 구성된 치밀한 미세조직을 나타내었다. SiC의 함유량이 큰 시편의 경우, 소결온도에 따라 차이를 나타내었는데, 2000°C 에서 소결한 경우 출발 상인 β -SiC가 다량 존재한 반면에 2100°C 에서 소결한 시편에서는 α -SiC(6H)가 다량 존재하고, 주상입자(또는 판상입자)와 equiaxed한 입자로 이루어진 미세구조를 나타내었다. 같은 SiC와 AlN의 고용체인 2H상이라도 입자 모양에 따라 내부에 존재하는 SiC의 양과 AlN의 양은 차이를 나타내었는데, equiaxed 입자에서는 Al 성분이, 주상(또는 판상) 입자에서는 Si 성분이 다량 존재하였다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 산하 재료계면공학 연구센터의 지원으로 이루어진 것으로 판제 제위 여러분께 감사드립니다.

REFERENCES

1. A. Zangvil and R. Ruh, "Alloying of Silicon Carbide

- with Other Ceramic Compounds-a Review," pp. 63-82, in Silicon Carbide '87, Ed. by J.D. Cawley and C.E. Semler, American Ceramic Society, Westerville, OH, 1988.
2. I.B. Cutler, P.D. Miller, W. Rafaniello, H.K. Park, D.P. Thompson and K.H. Jack, "New Materials in the SiC-Al-O-N and Related Systems," *Nature*, **275**(5), 434-5 (1978).
 3. W. Rafaniello, K. Cho and A.V. Virkar, "Fabrication and Characterization of SiC-AlN Alloys," *J. Mat. Sci.*, **16**(12), 3479-88 (1981).
 4. R. Ruh and A. Zangvil, "Composition and Properties of Hot-pressed SiC-AlN Solid Solutions," *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**(5), 260-5 (1982).
 5. W. Rafaniello, M.R. Plichta and A.V. Virkar, "Investigation of Phase Stability in the System SiC-AlN," *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**(4), 272-6 (1983).
 6. S. Kuo, A.V. Virkar and W. Rafaniello, "Modulated Structure in SiC-AlN Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**(6), C125-C128 (1987).
 7. S. Kuo and A.V. Virkar, "Morphology of Phase Separation in AlN-Al₂O₃ and SiC-AlN Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(9), 2640-46 (1990).
 8. J. Chen, Q. Tian and A.V. Virkar, "Phase Separation in the SiC-AlN Pseudobinary System: the Role of Coherency Strain Energy," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(4), 809-21 (1992).
 9. A. Zangvil and R. Ruh, "Phase Relationships in the Silicon Carbide-Aluminum Nitride System," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(10), 884-90 (1988).
 10. L.D. Bentsen, D.P.H. Hasselman and R. Ruh, "Effect of Hot-pressing Temperature on the Thermal Diffusivity/Conductivity of SiC/AlN Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**(3), C40-C41 (1990).
 11. R. Ruh, A. Zangvil and J. Barlowe, "Elastic Properties of SiC, AlN, and Their Solid Solutions and Particulate Composites," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **64**(10), 1368-73 (1990).
 12. R. Lee and W. Wei, "Fabrication, Microstructure and Properties of SiC-AlN Ceramic Alloys," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **11**(7-8), 1094-21 (1990).
 13. R. Lee and W. Wei, "Pressureless Sintering of AlN-SiC Composites," *J. Mat. Sci.*, **26**, 2930-6 (1991).
 14. J.F. Li, A. Kawasaki and R. Watanabe, "High Temperature Strength of SiC-AlN Solid Solutions and Composites as Evaluated by Small Punch Tests," *J. Japan Inst. Metals*, **56**(12), 1450-56 (1992).
 15. M. Miura, T. Yogo and S. Hirano, "Phase Separation and Toughening of SiC-AlN Solid-solution Ceramics," *J. Mat. Sci.*, **28**(13), 3859-65 (1993).
 16. M. Miura, T. Yogo and S. Hirano, "Microstructure and Mechanical Properties of SiC-AlN Ceramics after Phase Separation Treatment," *J. Ceram. Soc. Japan*, **101**(7), 793-99 (1993).
 17. M. Miura, T. Yogo and S. Hirano, "Mechanical and Thermal Properties of SiC-AlN Ceramics with Modulated Texture," *J. Ceram. Soc. Japan*, **101**(11), 1281-86 (1993).
 18. J. Li and R. Watanabe, "Pressureless Sintering and High-temperature Strength of SiC-AlN Ceramics," *J. Ceram. Soc. Japan*, **102**(8), 727-31 (1994).
 19. T.B. Troczynski and P.S. Nicholson, "Effect of Additives on the Pressureless Sintering of Aluminum Nitride between 1500°C and 1800°C," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(8), 1488-91 (1988).
 20. Y. Inomata, M. Mitomo, Z. Inoue and H. Tanaka, "Thermal Stability of the Basic Structures of SiC," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **77**(4), 130-35 (1969).
 21. W.F. Knippenberg, "Growth Phenomena in Silicon Carbide," *Philips Research Rept*, **18**, 161-274 (1963).