

반응소결법에 의한 AlN/SiC 휘스커 복합체의 제조

박정현 · 김용남 · 유재영 · 강민수

연세대학교 세라믹공학과
(1998년 11월 9일 접수)

Preparation of AlN/SiC Whisker Composite by Reaction Sintering Process

Jeong-Hyun Park, Yong-Nam Kim, Jae-Young Yoo and Min-Soo Kang

Department of Ceramic Engineering, Yonsei University, Seoul, 120-749, Korea

(Received November 9, 1998)

초 록

Al 분말과 AlN 분말에 SiC 휘스커와 소결조제를 첨가하여 습식혼합한 후 성형체를 제조하고 600~1400°C의 온도에서 5시간 동안 질화반응을 진행시켰다. 반응소결체의 꺾임강도를 측정한 결과 질화율이 높아질수록, 그리고 SiC 휘스커의 첨가량이 많아질수록 증진되는 것을 확인할 수 있었다. Al과 AlN이 50:50으로 혼합된 시편을 1400°C에서 5시간 동안 질화반응을 시킨 결과 97%이상의 질화율과 2%미만의 수축율을 나타내었고, 상대밀도값은 78%이었다. 그리고 반응소결체의 최대 꺾임강도는 250 MPa이었다. 완전히 질화반응을 시켜 미반응 Al이 잔존하지 않는 시편들을 1700°C, 1800°C, 1900°C의 온도에서 2시간 동안 재소결한 결과 수축은 6%미만이었으며, 최고 86%의 상대밀도를 나타내었다. 1800°C이상의 온도에서 재소결한 시편들의 경우 AlN과 SiC 휘스커가 고용체를 형성하여 SiC 휘스커 첨가에 의한 기계적 물성의 증진 효과는 거의 나타나지 않았다. 그리고 재소결한 시편의 최대 꺾임강도는 295 MPa이었다.

ABSTRACT

Al powder, AlN powder, SiC whisker and sintering aids were wet-mixed, and then the specimens prepared with mixed powder were reacted by nitridation at 600~1400°C for 5 hrs. It was clear that the higher nitridation and the more SiC whisker content were, the better bending strength was. The specimen of Al50/AlN50 reacted at 1400°C for 5hrs had the nitridation percent of 97%, the shrinkage under 2%, and the relative density of 78%. And the maximum bending strength of reaction-bonded specimen was 250 MPa. The specimens completely nitrided were post-sintered at 1700, 1800 and 1900°C for 2hrs. The post-sintered body had the shrinkage under 6% and the relative density of 86%. Because of the formation of solid solution between AlN and SiC whisker over 1800°C, the promotion of mechanical properties according to SiC whisker addition was not observed. The post-sintered body had the maximum bending strength of 295 MPa.

Key words : Al, AlN, SiC whisker, Nitridation, Reaction sintering, Post-sintering

1. 서 론

AlN은 높은 열전도도와 전기 저항성 그리고 낮은 열팽창률 등의 우수한 특성을 가지고 있기 때문에 기관이나 패키지 재료로써 많은 주목을 받고 있다.¹⁻⁶⁾ 이런 뛰어난 특성 이외에도 내침식성이 크고 열충격에 강하기 때문에 도가니와 내화물, 엔진 부품 등의 구조 재료로도 이용이 가능하다.⁶⁻⁹⁾

그러나 AlN은 강한 공유 결합성 물질로서 확산 계수

가 낮기 때문에 소결시 1600°C 이상의 고온 소결이 요구된다. 그리고 격자 내에 존재하는 산소 원자와 분말 표면에 존재하는 산화층 때문에 높은 열전도도를 얻을 수 없으므로 소결조제를 첨가하여 표면의 산화층과 함께 액상을 형성하여 액상소결을 유도하고 격자 내부에 포함된 산소 원자를 제거하도록 하고 있다. 이런 역할을 하는 소결조제로는 Y₂O₃, CaO, SiO₂ 등이 사용되고 있으며, 이들을 동시에 사용하는 방법도 매우 일반적이다.^{6,10-14)}

AlN을 소결하는 방법으로는 열간 정수압 소결(Hot

Isostatic Press), 열간 가압 소결(Hot Press), 가스압 소결(Gas Pressure Sintering), 상압 소결(Pressureless Sintering) 등이 있다. 그러나 이런 방법으로 소결한 경우 소결체의 큰 수축으로 인하여 정확한 치수의 제어가 어렵다는 단점이 있다. 이와 같은 단점을 극복하기 위한 소결법으로 반응소결법이 있는데, 크고 복잡한 성형체를 유사 성형체(near net shape)로 소결할 수 있어 기계적 연마에 의한 손실을 줄일 수 있다.^{15,16)} 질화물을 제조하는 경우 반응소결법을 이용하면 질화반응시 일어나는 부피 팽창이 소결되는 과정에서 나타나는 수축을 상쇄하여 거의 수축이 없는 소결체를 제조할 수 있다. 하지만 일반적인 소결법에 비하여 치밀하지 못하고 기계적 물성이 떨어진다는 단점을 가지고 있다. 그러므로 반응소결체는 재소결법(Post-Sintering)을 통한 기계적 물성 증진이 요구된다.

구조재료로써 사용되고 있는 다른 세라믹스들과 마찬가지로 AlN은 낮은 파괴 인성과 취성이라는 문제점을 가지고 있다. 해결 방안으로서 복합체를 제조하여 강도와 파괴 인성 등의 기계적 물성을 증진시키려는 연구가 진행되고 있다. 복합체를 제조하는 방법 중 하나가 휘스커를 첨가하는 것인데, 휘스커 첨가시 발생하는 균열 굴절(crack deflection), 균열 가교(crack bridging), 미세 균열 생성(microcrack formation), 휘스커 풀아웃(whisker pullout) 등의 강화 기구에 의하여 강도와 인성, 경도 등이 증진되는 효과를 얻을 수 있다.¹⁷⁻²¹⁾

본 연구에서는 SiC 휘스커를 첨가한 Al/AlN 복합 분말로 성형체를 제조한 후 질화반응을 통해 반응소결체를 제조하였고, 이를 다시 재소결을 하여 복합체를 제조하였다. 질화반응 온도와 시간을 변화시켜 제조한 반응소결체와 여러 온도에서 재소결한 최종 소결체의 기계적 물성과 미세구조를 X선 회절 분석 및 주사 전자 현미경 등의 분석을 통해 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. 휘스커를 첨가한 Al/AlN 성형체의 제조

2.1.1. 출발물질

출발 원료로 평균 입경이 각각 18.7 μm 과 1.86 μm 인 Al(Jusei Chemical Co., Japan)과 AlN(H.C. Starck, Grade B, Germany) 그리고 SiC 휘스커를 사용하였다. 사용한 SiC 휘스커의 특성을 Table 1에 나타내었다. 소결소재로는 Y_2O_3 (Aldrich Chemical Co., USA), CaO(Junsei Chemical Co., Japan), SiO_2 (Junsei Chemical Co., Japan)의 세가지를 4:2:1의 무게비로 동시에 사용하였고, 첨가량은 3.5 wt%로 통일하였다. 균일한 혼합을 목적으로 톨루엔을 용매로 사용하여 폴리에틸렌 용

Table 1. Specification of SiC Whisker

Crystal type	Beta
Diameter	0.3~0.5 μm
Length	5~15 μm
Aspect ratio	1~40
Specific surface area	4 m^2/g
Density	3.30 g/cm^3
Bulk density	0.08 g/cm^3
SiC content	99%

기에서 알루미늄과 불꽃 함께 24시간 동안 불밀링을 하였다. 그리고 1시간 동안 초음파를 이용하여 SiC 휘스커를 균일하게 분산시킨 다음 이를 다시 24시간 동안 불밀링 하였다.

2.1.2. 성형체 제조

습식 혼합한 분말을 100°C의 건조기에서 24시간 동안 건조시켰고, 건조된 분말을 0.6 g씩 칭량하여 지름이 15 mm인 원형 몰드를 사용해서 110 kgf/cm^2 의 압력으로 밀축가압성형을 하였다.

2.2. 성형체의 질화반응 소결

2.2.1. 성형체의 질화반응

SiC 휘스커를 첨가한 Al/AlN 성형체를 2°C/min의 속도로 600°C, 800°C, 1000°C, 1200°C, 1400°C까지 승온한 후 5시간과 10시간 동안 유지시켜가면서 질화반응을 시켰다. 사용한 가스는 N_2 와 H_2 를 9:1의 비로 혼합하여 사용하였고, 흘러주는 가스의 양은 100 cc/min 으로 하였다.

2.2.2. 질화반응 소결체의 특성 분석

각각의 다른 온도에서 질화반응을 시킨 후 잔류 상들의 변화를 X선 회절 분석하였고, 밀도는 부피와 무게를 측정하여 직접 계산하였다. 그리고 질화율은 무게 변화를 측정하여 아래의 식으로 계산하였다.

$$N = \frac{A-B}{0.5192 \times B \times C} \times 100$$

여기서, A: 질화 후 시편의 무게

B: 질화 전 시편의 무게

C: 질화 전 시편의 Al 함량비

꺾임강도 측정을 위하여 지름이 15 mm이고 두께가 1.5 mm인 pellet 형태의 소결체를 다이아몬드 연마제로 1 μm 까지 연마를 한 후 Instron(Model 4465, Instron Corp. USA)을 사용하여 꺾임강도를 측정하였다. 이 때 cross head speed는 0.5 mm/min 으로 하였고, 파괴하중을 측정한 다음 아래의 식을 이용하여 계산하였다.

$$\sigma = -\frac{0.2387 \times P \times (D-E)}{l^2} \times 9.8$$

$$D = 1.25 \times \ln \left(\frac{0.8}{d} / 2 \right)^2 + 0.375 \times \left(\frac{0.8}{d} / 2 \right)^2$$

$$E = 1.25 \times \left[1 + \ln \left(\frac{6}{d} / 2 \right)^2 \right] + 0.75 \times \left(\frac{6}{d} / 2 \right)^2$$

여기서, t: pellet의 두께

d: pellet의 지름

P: 파괴하중

미세구조는 광학현미경(Nikon, Japan)과 주사전자현미경(S-2700, Hitachi, Japan)을 사용하여 관찰하였다.

2.3. 질화반응 소결체의 재소결

2.3.1. 고온 상압 소결

XRD 분석과 질화를 계산 결과 완전히 질화가 된 시편들(Al과 AlN을 50:50으로 혼합하여 1400°C에서 5시간 질화반응을 시킨 시편)을 1700, 1800, 1900°C의 온도에서 2시간씩 상압소결을 하였다. 이 때 AlN의 분해를 억제하기 위하여 고순도 질소를 흘려주면서 소결을 행하였다.

2.3.2. 재소결체의 특성 분석

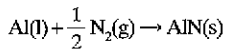
각각의 온도에서 상압소결한 소결체들의 밀도와 꺾임 강도를 측정하여 재소결 전후의 기계적 물성 변화를 비교하였다. 그리고 X선 회절 분석기와 주사 전자 현미경으로 재소결을 통한 상의 변화와 미세구조의 변화를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Al/AIN 성형체의 질화반응 소결

3.1.1. Al/AIN 성형체의 질화반응 소결

AlN을 합성하는 방법으로 질소 분위기에서 Al을 직접 질화시키는 방법이 있는데, 그 반응식은 다음과 같다.



660°C에서 용융이 일어나는 Al은 약 800°C부터 질소와 반응을 시작하고, 이 반응은 급격한 발열반응($\Delta H_{298} = -318.0 \text{ kJ/mol}$)으로써 일단 반응이 시작되면 외부에서 더 이상 열을 가하지 않아도 자발적으로 진행되는 것으로 알려져 있다.^(6,9,23-28) 660°C 이하의 온도에서는 고상의 Al이 질소 gas와 느리게 반응하지만, 660°C 부근에 도달하면 용융된 Al이 질소 gas와 급격히 반응한다. Al의 기화 온도는 2494°C이지만 그 이하의 온도에서도 Al 증기압이 존재하므로 기상 반응으로도 상당량의 AlN이 생성된다.⁽²⁸⁾

Fig. 1은 온도를 변화시켜 가면서 5시간 동안 질화반응을 진행시킨 후 무게 변화로부터 질화율을 계산한 결

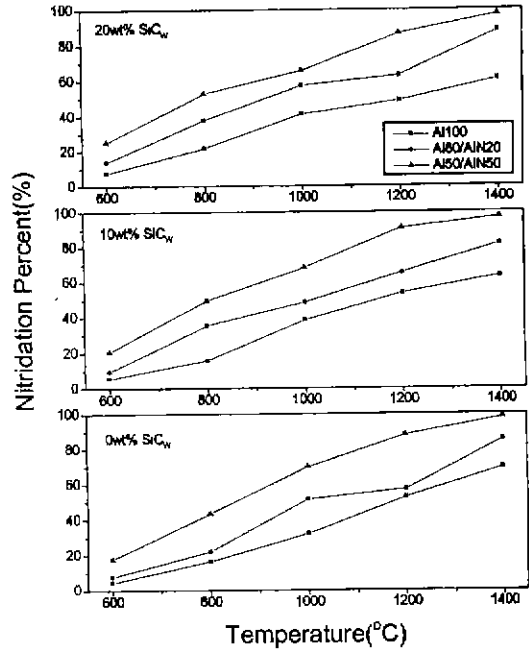


Fig. 1. Nitridation percent of Al specimens reacted for 5 h at various SiC_w and AlN content as a function of temperature.

과이다. AlN이 첨가되지 않은 시편의 경우 600°C에서 5시간 동안 질화반응을 시켰을 때 10%미만의 낮은 질화율을 보였고, 1400°C에서도 70% 미만의 질화율을 나타내었으며 미반응 Al이 다량 잔존하였다. 그러나 AlN이 첨가된 시편의 경우는 같은 질화 조건에서도 AlN의 첨가량이 많아질수록 더 높은 질화율을 나타내었다. Al과 AlN의 비가 50:50인 시편의 경우 1400°C에서 5시간 유지시킨 경우 거의 완전히 질화반응이 일어나서 97% 이상의 질화율을 나타내었고, 미반응 Al이 거의 잔존하지 않았다. 이런 사실은 Fig. 2, 3에 나타난 XRD 분석 결과에서도 명확히 확인할 수 있었다.

Al의 질화반응은 Al 입자의 표면에 얇은 AlN 층이 형성되면서 시작된다. 1200°C 이하의 온도 범위에서는 표면에 형성된 다공성의 AlN 층을 통하여 질소 gas가 내부로 침투하여 들어간다. AlN 표면 층의 안과 밖의 분압 차이가 질소 gas를 내부로 들어가게 하는 구동력이 된다. 이 때 생성된 입자들은 입자 내부의 용융된 Al이 AlN으로 전환되면서 동반되는 부피 팽창에 의하여 입자 표면에 균열이 발생한다. 그러나 1200°C 이상의 온도에서는 위의 질화 기구와는 달리 다공성 AlN 층 내부에 있던 용융된 Al이 모세관력에 의해서 AlN 층을 뚫고 밖으로 용출되어 나온 다음 입자 표면에서 질소 gas와 반응을 한다. 이런 기구에 의하여 형성된 AlN 입자의 내부

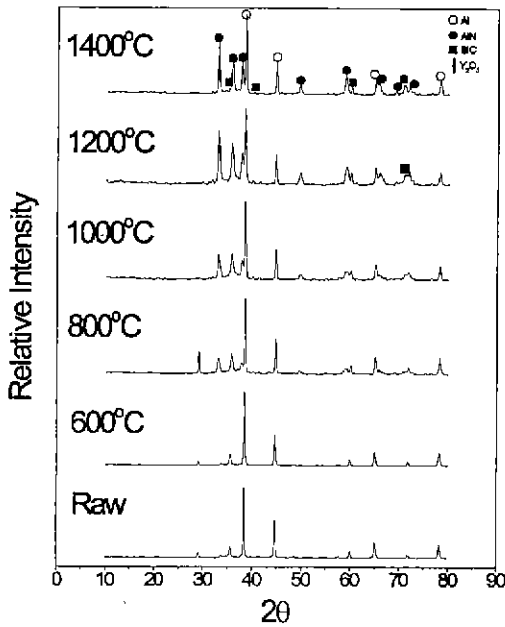


Fig. 2. XRD patterns of specimens of specimens of Al100 containing 20 wt% SiC_w reacted for 5 h at various temperature.

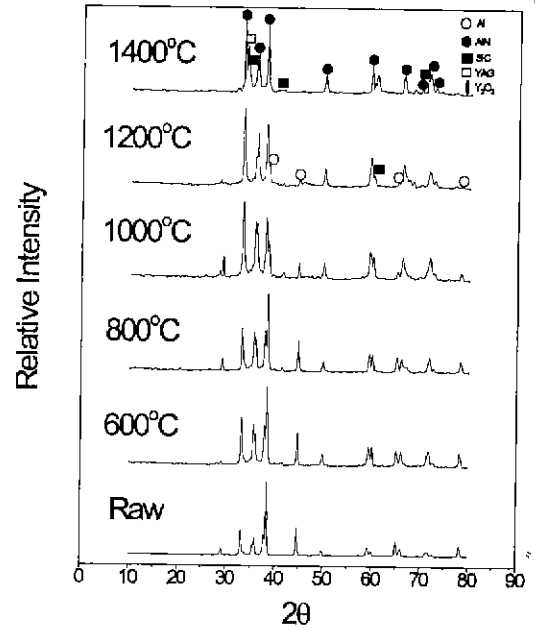


Fig. 3. XRD patterns of specimens of specimens of Al150/AlN50 containing 20 wt% SiC_w reacted for 5 h at various temperature.

에는 커다란 공극이 형성된다고 알려져 있다.²⁴⁾

Al과 혼합되어 있는 AlN 입자들은 질화반응이 일어날 때 발생하는 반응열을 흡수해서 제거하는 역할을 하여 반응 온도 조절을 용이하게 해 준다. Al의 질화반응이 진행될 때 AlN의 형성에 의해 발생하는 열은 이웃하는 다른 Al 입자로 전해져서 그 입자의 질화반응을 진행시키는데, 이 과정은 연쇄반응으로 진행된다. 이런 연속적인 발열 현상에 의해서 시편 자체의 온도가 Al 용융 온도를 넘어버리면 시편에 남아있던 미반응 Al은 용융되어 유동성을 갖게되고 용융된 Al 입자 사이에 응집이 형성되어 최종 반응 소결체의 구조는 불균일해진다. 그러나 미세한 AlN 입자들이 Al 입자들을 둘러싸고 있다면 반응열이 다른 Al 입자들로 직접 전달되지 않고 간접적으로 전달되기 때문에 시편은 급격한 온도 상승을 억제할 수가 있고 Al 입자들 사이의 응집을 억제할 수도 있어서 훨씬 더 균일한 구조의 반응소결체를 제조할 수 있다. 이런 효과는 AlN의 첨가량과 입자 크기에 의하여 상당한 큰 영향을 받는데 AlN의 함량이 높아지고 미세한 입자일수록 Al 입자 사이의 직접적인 접촉을 방해하여 발열반응에 의한 열충격을 감소시킬 수 있다.²²⁾

3.1.2. 미세구조 및 기계적 특성

Fig. 4는 Al과 AlN이 50:50으로 혼합된 시편을 각각 다른 온도에서 질화시켰을 경우 질화 과정을 보여주는 광학 현미경 사진이다. 사진에서 밝은 부분이 Al이고 어

두운 부분은 기공이며, 나머지 부분은 AlN이다. 온도가 높아질수록 Al이 점점 줄어들다가 1400°C에서 미반응 Al이 관찰되지 않았는데 이는 앞의 3.1.1절에서의 계산에 의한 질화율 결과 및 XRD 분석 결과와도 잘 일치한다. 그리고 질화 온도가 높아질수록 전체적으로 기공의 크기가 커지면서 균일하게 분포하는 것을 관찰할 수 있는데, 이것은 앞절에서 제시했던 Al 입자의 질화 기구와 관련이 있는 것으로써 조대한 Al 입자들이 질화되면서 입자 내부에 커다란 기공을 남겼기 때문이라고 생각된다.

Fig. 5는 AlN이 첨가되지 않은 시편을 각각의 온도에서 질화시킨 다음 관찰한 미세구조 사진이다. (a)에서는 Al 입자들이 거의 반응을 하지 않고 그대로 남아있는 것을 볼 수 있다. (b)와 (c)에서는 반응 온도가 높아질수록 판상의 Al 입자들이 용융, 질화반응으로 미립의 AlN을 형성하는 것을 관찰할 수 있으며, (d)에서는 용융된 미반응 Al이 커다랗게 응집됨을 볼 수 있었다. 그리고 (e)와 (f)에서 용융 응집된 Al의 표면에서 지속적인 질화반응을 통해 미세한 AlN 결정이 다량으로 형성된 것을 관찰할 수 있었다. Fig. 6은 Al과 AlN이 50:50으로 혼합된 시편을 질화반응시킨 시편들의 미세구조 사진이다. AlN이 첨가되지 않은 시편의 경우와는 달리 용융된 미반응 Al 입자들이 커다란 응집을 형성하지 않았고, 반응 온도가 높아질수록 AlN 입자들이 성장함을 관찰할 수 있다.

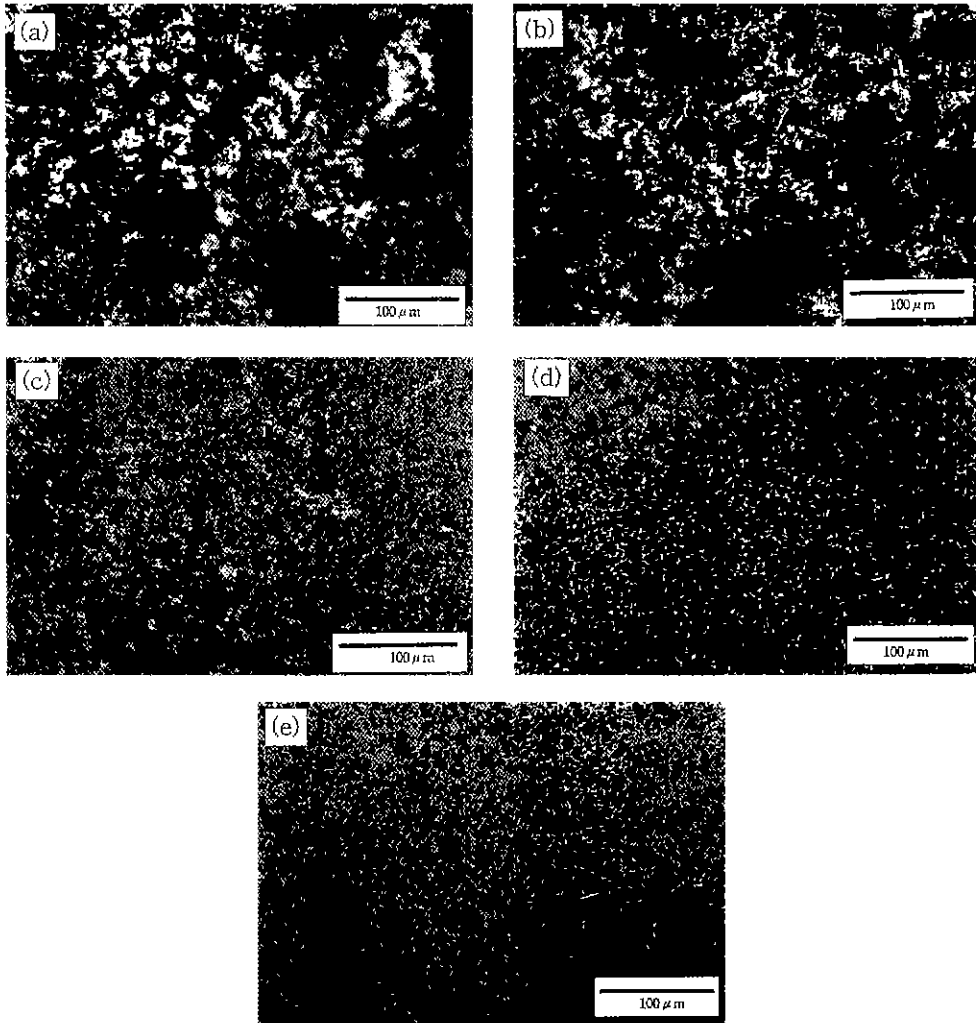


Fig. 4. Optical micrographs of specimens of Al50/AlN50 reacted for 5 h at various temperature. (a) 600°C, (b) 800°C, (c) 1000°C, (d) 1200°C and (e) 1400°C(bright gray : Al, dark gray : AlN, black : pore)

Fig. 7에 질화율과 SiC 휘스커의 함량에 따른 쥐임 강도의 변화를 나타내었다. 앞의 3.1.1절에서 질화율이 AlN의 첨가량에 비례하는 것을 확인할 수 있었는데 쥐임 강도 또한 이와 같은 경향을 나타내었다. 이것은 반응소결이 진행됨에 따라 나타난 기계적 강도 증진 효과로 볼 수 있다. Fig. 7에서 알 수 있는 또 한가지 사실은 휘스커 첨가에 의한 쥐임 강도의 증진이다. 일반적으로 복합체에서 제 2상으로써 기지 상 내에 첨가된 휘스커는 균열 굴절(crack deflection), 균열 가교(crack bridging), 미세 균열 형성(microcrack formation) 그리고 휘스커 풀아웃 whisker pullout 등의 기구에 의하여 기계적 물성을 증진시킨다고 알려져 있다.¹⁷⁻²¹⁾ 본 실험에서는 Al/AlN 혹은 AlN의 기지 상 내에 SiC 휘스커가

제 2상으로 첨가되어 있는 상태이다. Fig. 1의 질화율과 Fig. 7의 쥐임 강도를 비교, 분석하여 보면 질화율이 비슷하더라도 SiC 휘스커의 함량이 높아지면서 쥐임강도도 높아진다는 사실을 확인할 수 있다. 1400°C에서 5시간 동안 질화반응시켜 미반응 Al이 거의 잔존하지 않는 시편들의 경우 SiC 휘스커가 첨가되지 않은 시편의 쥐임강도는 170 MPa이었으나, 20 wt%의 SiC 휘스커가 첨가된 시편의 쥐임강도는 약 250 MPa이었다. 80 MPa의 차이는 앞에서 언급했었던 복합체의 제 2상으로써 휘스커 첨가 효과라고 생각할 수 있을 것이다.

3.2. 재소결

3.2.1. 재소결 후의 상변화

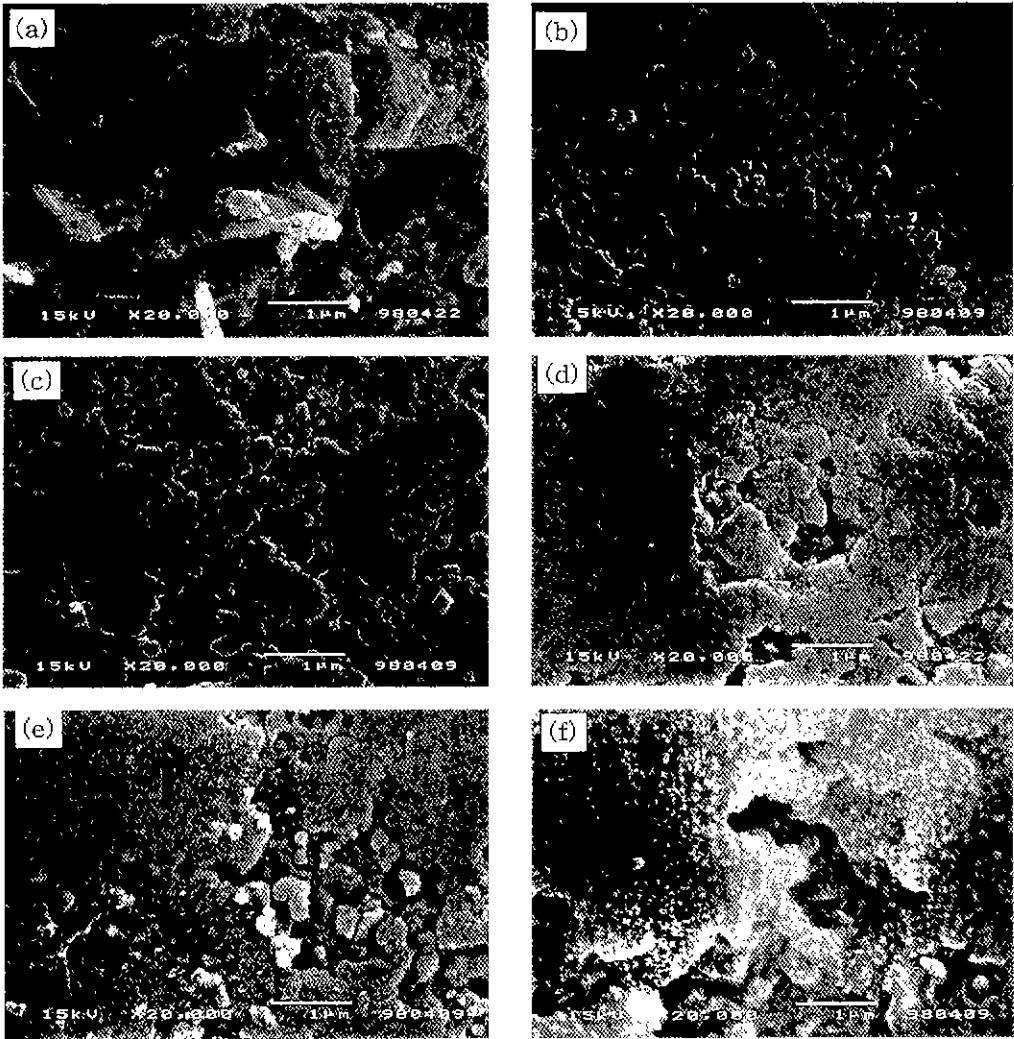


Fig. 5. SEM photographs of specimens of Al100 reacted for 5 h at various temperature. (a) 600°C, (b) 800°C, (c) 1000°C, (d) 1200°C, (e) 1300°C and (f) 1400°C

AlN-Al₂O₃계는 반응 온도 범위에 따라 γ -AlON(5AlN · 9Al₂O₃) 또는 27R(7AlN · Al₂O₃) polytypoid 상을 형성한다고 알려져 있다.¹³⁾ McCauley와 Corbin의 상평형도¹³⁾에 의하면 1920°C 이하의 온도에서는 γ -AlON 상이 형성되지만, 그 이상의 온도에서는 27R polytypoid 상이 형성된다. 각각의 상이 형성되는 화학 반응식은 다음과 같다.



Fig. 8은 1400°C에서 5시간 동안 질화반응을 시킴으로써 미반응 Al이 남지 않은 시편을 1700°C, 1800°C, 1900°C의 온도에서 재소결한 후의 XRD 분석결과이다. AlN이 입자들 표면에 존재하는 Al₂O₃ 층과의 반응에 의

하여 γ -AlON상이 형성되었음을 확인할 수 있었고, 이는 위에서 언급했었던 McCauley와 Corbin의 결과와 잘 일치한다. AlN과 Al₂O₃과의 반응에 의한 γ -AlON 상 이외에 Al₂O₃과 소결조제로 첨가한 Y₂O₃이 서로 반응을 하여 YAG(Yttrium Aluminum Garnet, 5Al₂O₃ · 3Y₂O₃) 상이 형성되었다. 그리고 Fig. 8을 보면 1700°C에서 존재하던 SiC가 1800°C 이상의 온도에서는 관찰되지 않는 데, 이것은 AlN과 휘스커 형태의 SiC가 서로 고용체를 형성하였기 때문이다. AlN과 SiC는 동일한 격자 구조를 가지고 있기 때문에, 넓은 온도 범위에서 고용체를 형성하는 것으로 알려져 있다. 20 wt%의 SiC 휘스커가 첨가된 경우 1700°C까지는 고용체를 형성하지 않은 SiC 휘스커가 남아있지만, 1800°C이상의 온도에서는 완전히

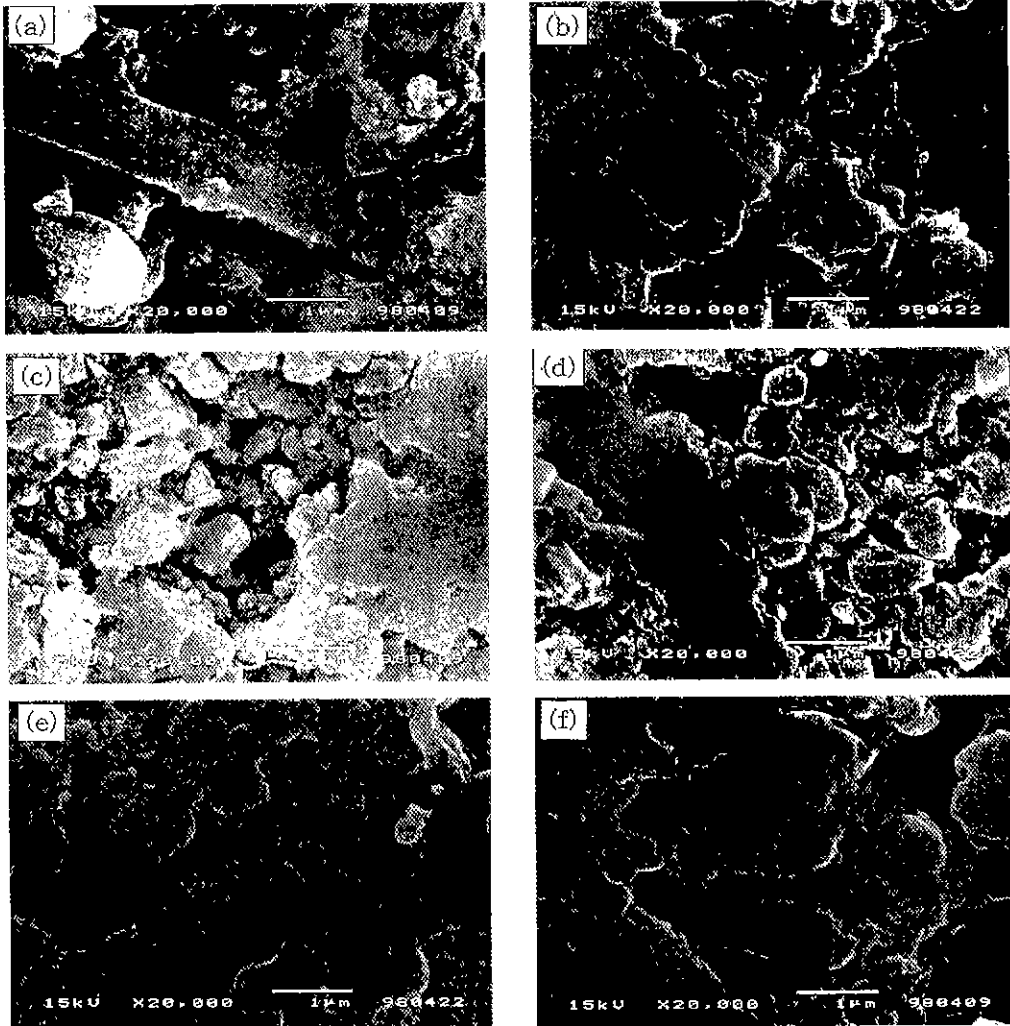


Fig. 6. SEM photographs of specimens of Al50/AlN50 reacted for 5 h at various temperature. (a) 600°C, (b) 800°C. (c) 1000°C, (d) 1200°C. (e) 1300°C and (f) 1400°C

고용체를 형성했기 때문에 XRD 분석 결과 SiC 피크가 관찰되지 않았다.

3.2.2. 미세 구조 및 기계적 특성

1400°C에서 5시간 동안의 질화반응으로 미반응 Al이 잔존하지 않는 시편들을 1700°C, 1800°C, 1900°C에서 각각 2시간 동안 상압 소결에 의해 재소결한 소결체의 꺾임강도를 측정하고 미세 구조를 관찰하였다. Fig. 9에 재소결 온도에 따른 꺾임 강도의 변화를 나타내었다. 재소결 온도의 상승에 따라 두 가지의 기계적 물성 모두 증진되었다. 하지만 여기서 주목할 점은 SiC의 첨가 효과이다. 1700°C에서 재소결한 시편에서는 꺾임 강도에 있어서 SiC 휘스커 함량에 따른 효과가 명확했지만 1800°C와 1900°C에서 재소결한 시편들에서는 그 효과

가 미미하거나 거의 나타나지 않았다. 이것은 3.2.1절에서 언급했었던 AlN과 SiC가 고온에서 고용체를 형성했다는 사실과 밀접한 관련이 있다. 복합체에 있어서 제 2상으로써 휘스커 첨가시 나타나는 강화 효과는 기지상과 휘스커 간의 계면 반응이 거의 일어나지 않거나 약간의 반응만이 진행되어 기지 상으로부터 휘스커로 균열이 직접 전달되지 않아야 한다.⁷⁷ 그러나 1800°C 이상의 온도에서 재소결한 경우 Fig. 8에서 확인한 것처럼 AlN과 SiC가 고용체를 형성하여 SiC가 휘스커 형태로는 거의 잔류하지 않는다. Rafaniello의 연구²⁹⁾에 따르면 SiC와 AlN은 전체 조성의 범위에서 wurtzite 구조의 2H 고용체를 형성한다고 한다. 그리고 Zangvil과 Ruh는 온도 범위와 조성에 따라 SiC와 AlN은 (SiC)_{1-x}

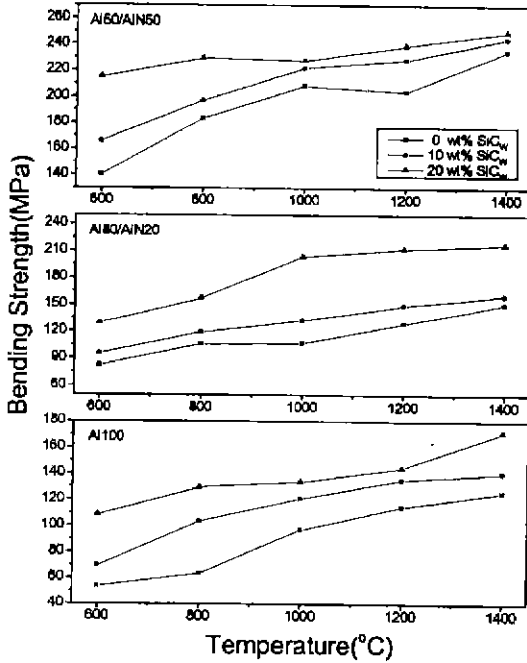


Fig. 7. Bending strength of specimens reacted for 5 h at various SiC_w and AlN content as a function of temperature.

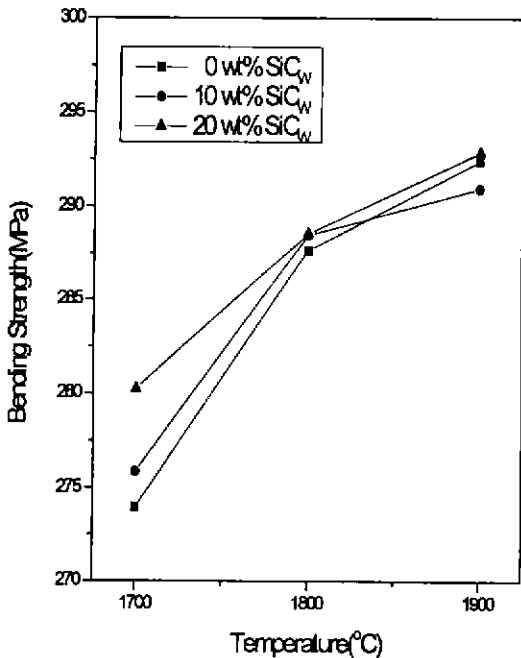


Fig. 8. XRD patterns of specimens containing 20 wt% SiC_w post-sintered for 2 h at various temperature.

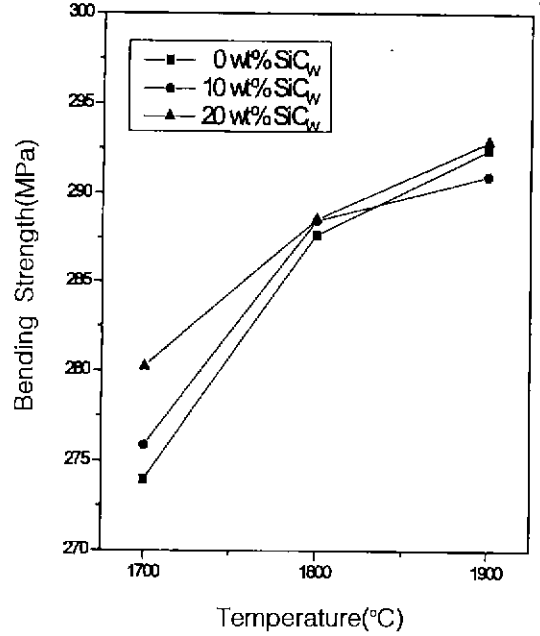


Fig. 9. Bending strength of specimens post-sintered for 2 hrs at various SiC_w content as a function of temperature.

(AlN)_x 조성의 2H 혹은 4H 등의 다양한 고용체를 형성한다고 하였다.³⁰⁾ 본 실험에서 형성된 고용체는 온도 범위와 SiC의 함량으로 예상할 때, Zangvil과 Ruh의 상평도에 따라 주로 2H 형태의 고용체일 것이다. 1800°C 이상의 온도에서 재소결했을 때 휘스커의 첨가에 의한 기계적 물성의 증진 효과는 불분명했지만, 치밀화에 의한 물성 증진으로 인하여 꺾임 강도는 최고 295 MPa이었다. Fig. 10은 재소결 온도에 따른 미세 구조 변화를 나타낸 SEM 사진이다. 특별한 상의 변화는 관찰되지 않았고 좀더 치밀화되었다는 사실을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

SiC 휘스커를 첨가한 Al/AlN 복합 분말로 상형체를 만들어 질화반응을 통한 반응소결을 진행한 후 재소결에 의해 AlN/SiC 휘스커 복합체를 제조한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 600~1400°C의 온도에서 5시간 동안 질화반응을 진행시킨 결과 첨가한 AlN의 함량이 많아질수록 용융된 Al 입자들이 서로 응집되는 현상을 억제하여 질화반응이 잘 진행되었고, Al과 AlN이 50:50으로 혼합된 시편의 경우 1400°C에서 97% 이상의 질화율을 나타내었다. 그리고 질화반응시킨 반응소결체는 2%미만의 낮은 수축율과 최고 78% 정도의 상대밀도를 나타내었다.

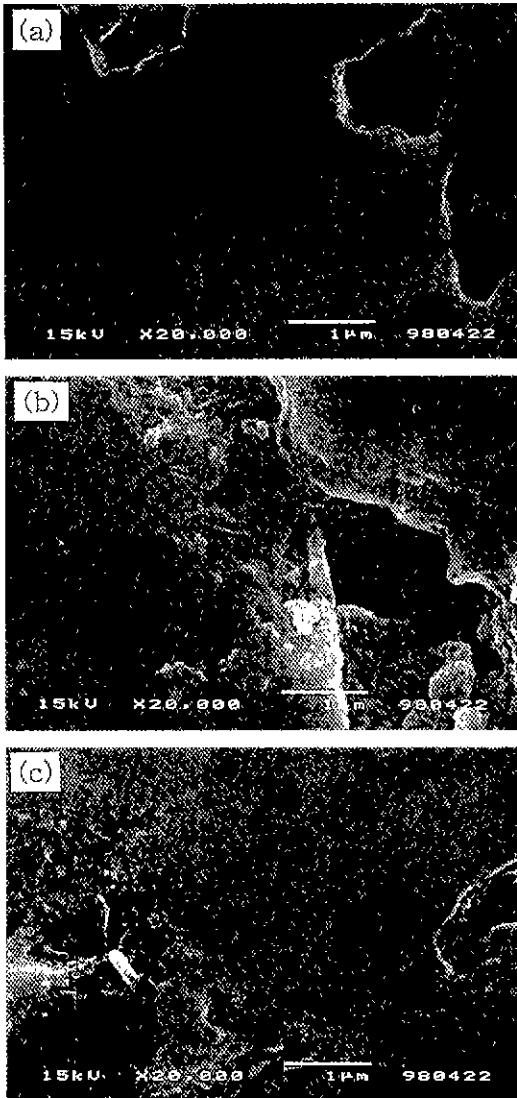


Fig. 10. SEM photographs of specimens post-sintered for 2 h at various temperature. (a) 1700°C, (b) 1800°C and (c) 1900°C

2. 반응소결체는 질화율이 높아질수록, 그리고 SiC 휘스커의 첨가량이 많아질수록 휘스커 첨가에 의한 강화 효과로 인하여 꺾임강도가 증가했으며, 최고 250 MPa의 꺾임강도를 얻을 수 있었다.

3. 1700°C 이상의 온도에서 채소결을 한 결과, 최고 6%의 수축이 발생하였고, 상대밀도가 86%인 소결체를 얻을 수 있었다. 1800°C 이상의 온도에서 채소결한 경우에는 AlN과 SiC 휘스커가 고용체를 형성하여 SiC 휘스커 첨가에 의한 기계적 물성의 증진은 관찰되지 않았다. 1900°C에서 채소결한 시편의 최고 꺾임강도는 295 MPa이었다.

감사의 글

본 연구는 1997년도 교육부 신소재 분야 학술연구조성비에 의해서 이루어진 것으로 이에 감사를 드립니다.

REFERENCES

1. T. Chartier and E. Streicher, "Preparation and Characterization of Tape Cast Aluminum Nitride Substrates," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **9**, 231-242(1992).
2. Y. Kurokawa, K. Utsumi, H. Takamizawa, T. Kamata and S. Noguchi, "AlN Substrates with High Thermal Conductivity," *IEEE Trans. Compon. Hybrids, Manuf. Technol.*, **8**, 2(1985).
3. L. Fabbri, D. Fournier and L. Pottier, "Analysis of Local Heat Transfer Properties of Tape-Cast AlN Ceramics Using Photothermal Reflectance Microscopy," *J. Mater. Sci.*, **31**, 5429-5439(1996).
4. W. Werdecker and F. Aldinger, "Aluminum Nitride-An Alternative Ceramic Substrate for High Power Applications in Microcircuits," *IEEE Trans. Compon. Hybrids, Manuf. Technol.*, **7**, 4(1984).
5. A. Virkar, "Thermodynamic and Kinetic Effects of Oxygen Removal on the Thermal Conductivity of Aluminum Nitride," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(11), 2031-2042(1989).
6. Y. Baik and R. A. L. Drew, "Aluminum Nitride: Processing and Applications," *Key Engineering Materials Vols. 122-124*, 553-570(1996).
7. T. J. Mroz, E. A. Groat and P. T. Fini, "Fabrication of AlN-SiC Whisker Composites," 17th Annual Conference on Composites and Advanced Ceramic Materials Part 2 of 2, 14, 1098-1106(1993).
8. 윤영훈, 최성철, 박철원, "AlN/W계 복합재료의 기계적 특성과 미세구조," *한국요업학회지*, **33**(1), 83-91(1996).
9. 최상욱, 이승제, "금속알루미늄으로부터 질화알루미늄의 합성," *한국요업학회지*, **22**(6), 80-86(1985).
10. M. Hirano, K. Kato, T. Isobe and T. Hirano, "Sintering and Characterization of Fully Dense Aluminum Nitride Ceramics," *J. Mater. Sci.*, **28**, 4725-4730(1993).
11. N. Kuramoto, H. Taniguchi and I. Aso, "Development of Translucent Aluminum Nitride Ceramics," *Ceram. Bull.*, **68**(4), 883-887(1989).
12. N. VanDamme, S. Richard and S. Winzer, "Liquid-Phase Sintering of Aluminum Nitride by Europium Oxide Additives," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(8), 1409-1414(1989).
13. N. H. Kim, K. Komeya and T. Meguro, "Effect of Al₂O₃ Addition on Phase Reaction of the AlN-Y₂O₃ System," *J. Mater. Sci.*, **31**, 1603-1608(1996).
14. 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**, 1488-1491(1989).
15. D. Holz, S. Wu, S. Schepokat and N. Claussen, "Effect of Processing Parameters on Phase and Micro-

- structure Evolution in RBAO Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(10), 2509-2517(1994).
16. N. Claussen, N. Travitzky and S. Wu, "Low-Shrinkage Reaction-bonded Al_2O_3 (RBAO) Ceramics," *Ceram. Eng. Sci. Proc.* **11**(7-8), 806-820(1990).
 17. Dong-Han Lee and Hyoun-He Kim, "Microstructural and Fracture Toughness of Hot-Pressed Silicon Carbide Reinforced with Silicon Carbide Whisker," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 3270-3272(1994).
 18. Hyun M. Jang, Jong H. Moon and Cheol W. Jang, "Homogeneous Fabrication of Al_2O_3 - ZrO_2 -SiC Whisker Composite by Surface-Induced Coating," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 3369-3376(1992).
 19. E. S. Fisher, M. H. Manghani and J. F. Wang, "Elastic Properties of Al_2O_3 and Si_3N_4 Matrix Composites with SiC Whisker Reinforcement," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 908-914(1992).
 20. T. Ohji and Y. Yamauchi, "Tensile Creep and Creep Rupture Behavior of Monolithic and SiC-Whisker-Reinforced Silicon Nitride Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 3105-3112(1993).
 21. D. Muscat, M. D. Pugh and R. A. L. Drew, "Microstructure of an Extruded β -Silicon Nitride Whisker-Reinforced Silicon Nitride Composite," *J. Am. Ceram. Soc.* **75**, 2713-2718(1992).
 22. K. Komeya and H. Inoue, "The Effects of Particle Size of AlN and Composition on Sintering with Nitriding Reaction of the System AlN-Al," *Powder & Powder Metallurgy(Jpn)*, **17**(3), 108-115(1970).
 23. A. Zymła, V. Zymła and J. B. Guillet, "A Mechanism for Aluminium Powder Nitridation," *Key Engineering Materials Vols.*, 132-136, 844-847(1997).
 24. An-Jae Chang, Shi-Woo Rhee and Sunggi Baik, "Kinetics and Mechanisms for Nitridation of Floating Aluminum Powder," *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**(1), 33-40(1995).
 25. An-Jae Chang, Shi-Woo Rhee and Sunggi Baik, "Nitridation Characteristics of Floating Aluminum Powder," *J. Mater. Sci.*, **30**, 1180-1186(1995).
 26. G. Boitier, J. L. Chermant and P. Goeuriol, "A New Metal Matrix Composite: Al-AlN from Partially Nitrided Aluminum Powders," *Key Engineering Materials Vols.*, 127-131, 511-516(1997).
 27. H. Scholz, R. Gunther, J. Rodel and P. Greil, "Formation of Al_2O_3 Fibre-Reinforced AlN/Al-Matrix Composites by Al(Mg)-Melt Nitridation," *J. Mater. Sci. Lett.*, **12**, 939-942(1993).
 28. A. W. Weimer and G. A. Cochran, "Rapid Process for Manufacturing Aluminum Nitride Powder," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 3-18(1994).
 29. W. Rafaniello, K. Cho and A. Virkar, "Fabrication and Characterization of SiC-AlN Alloys," *J. Mater. Sci.*, **16**(12), 349-388(1981).
 30. A. Zangvil and R. Ruh, "Phase Relationships in the Silicon Carbide-Aluminum Nitride System," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, 884-890(1988).