

상압소결에 의하여 제조된 SiC-AIN 복합체에서의 고용체 형성과 미세구조

이종국 · 김덕준* · 김 환*

조선대학교 재료공학과

*서울대학교 무기재료공학과

(1996년 5월 27일 접수)

Formation of Solid Solution and Microstructure in Pressureless Sintered SiC-AIN Composite

Jong-Kook Lee, Duk-Jun Kim* and Hwan Kim*

Dept. of Mater. Eng., Chosun Univ.

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

(Received May 27, 1996)

요 약

산화물을 소결조제로 첨가하여 1850°C 및 1950°C의 온도에서 상압소결로 SiC-AIN 복합체를 제조한 다음, SiC 및 AIN의 첨가량에 따른 고용체 형성 및 미세구조를 살펴보았다. 모든 시편에서 SiC 입자가 2H 고용체 내에 분산된 복합체 구조를 나타냈으며, 소결온도가 높고 AIN 함량이 클수록 2H 고용체의 형성이 용이하였다. 고용체의 형태는 구형이었으며, SiC 성분비 비하여 AIN 성분이 다량 포함되어 있었다. 고용체의 내부와 표면부 사이에는 core-rim 구조가 관찰되었으며, core에 비하여 rim 부위에서는 SiC 조성이 상대적으로 증가하였다. AIN의 양이 증가할 수록 고용체의 형성량과 입자크기가 증가하였으며, 2H 고용체는 입내파괴 형태를, 분산된 SiC 입자는 입계파괴 형태를 나타내었다.

ABSTRACT

Formation of solid solution and microstructure were investigated in the pressureless sintered SiC-AIN composite using oxides as a sintering aid at 1850°C and 1950°C. Regardless of SiC/AIN ratio in composition, most of sintered specimens showed the complex structure mixed with 2H solid solution and SiC particles. High sintering temperature and large AIN content in starting composition enhanced the formation of 2H solid solution in sintered specimen. 2H solid solution showed the spherical shape and core-rim structure. AIN content in the core is higher than that in the rim, but SiC content is higher in the rim than the core. The size of 2H solid solution increased with increasing the AIN content relative to SiC content. The 2H solid solution on fracture showed the transgranular fracture mode, compared with the dispersed SiC particles, which showed the intergranular fracture mode.

Key words: SiC-AIN composites, Microstructure, Pressureless sintering, 2H solid solution

1. 서 론

SiC 재료는 오래 전부터 고탄성과 고경도를 이용한 절삭 및 연삭재료와 고온 반도체를 이용한 저항발열체로 널리 사용되어 왔으며, 최근에는 우수한 기계적 성질 및 열적, 화학적 성질을 이용한 구조용 세라믹스로 각광을 받고 있다^{1,2)}. 그 중에서도 특히, 고온강도, 크립저항성, 내마모성이 크고 내산화성, 내식성이 우수하기 때문에, 고온용 부품재료, 내마모재료, 내식용 부품재료등에 널리

쓰이며, 이외에도 화학용 펌프나 고온 열교환기 등에 활용되고 있다.

그러나 SiC 세라믹스의 경우 다른 고온구조용 세라믹스에 비하여 인성이 작아 신뢰도가 낮은 것이 단점으로 지적되고 있으며(파괴인성치 K^I ; 2.5~4 MPa·m^{1/2}), 이를 해결하기 위하여 Duplex 구조의 자기복합화 세라믹스(self-reinforced ceramics)를 제조하거나^{3,4)} 고밀도 소결체를 얻기 위한 위한 새로운 소결조제를 개발하고 있다^{5,6)}. 이와 더불어 최근에는 고용체 형성 및 spinodal

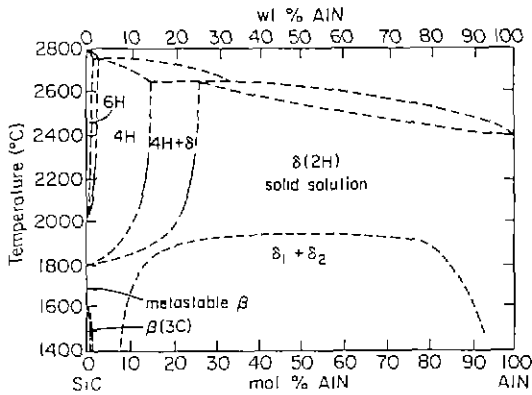


Fig. 1. Tentative phase diagram of SiC-AlN system¹³⁾.

decomposition에 따른 modulate 구조의 SiC 복합재료와⁷⁻⁹⁾ nano 크기의 SiC 입자를 분산시킨 고인성의 복합재료 등이 각광을 받고 있는데^{10,11)}, 전자의 경우 SiC 세라믹스에 AlN, Al₂O₃, BN, BeO 등의 다른 물질을 고용시켜 역학적, 물리적 물성을 조절하고 소결성을 향상시키기 위한 연구가 시도되었다¹²⁾.

이러한 물질 중에서도 SiC-AlN계 세라믹스는 Fig. 1에 나타낸 상평형도에서와 같이¹³⁾, 1850°C 이상의 온도에서 넓은 조성 범위에 걸쳐 wurtzite 구조의 2H상 고용체를 형성하며, 이 고용체를 1800°C 이하에서 열처리할 경우 spinodal decomposition에 의해 SiC-rich 상과 AlN-rich 상으로 분해하게 된다. 이러한 상분리를 이용하면 SiC와 AlN 간에 nano-size 크기로 혼합된 변구조(modulated structure)의 복합체를 제조할 수 있는데⁷⁻⁹⁾, 이러한 SiC-AlN 복합체는 SiC에 비해 인성이 클 뿐만 아니라 내산화성이 우수하고, 압전성과 비선형 광학성 및 다양한 band-gap 등의 특성을 보유하기 때문에 여러 분야에서 응용될 수 있는 잠재력을 지니고 있는 것으로 평가되고 있다¹⁴⁻¹⁶⁾.

본 연구에서는 상압소결로 SiC-AlN 복합체를 제조한 다음, SiC 및 AlN의 첨가량에 따른 고용체 형성 및 미세구조를 살펴보았다. 소결조제로는 Al₂O₃-Y₂O₃ 계에서 용융온도가 가장 낮은 조성인 Al₂O₃-YAG(Y₃Al₅O₁₂; Yttrium Aluminum Garnet)의 공용조성(eutectic composition; Al₂O₃에 대하여 18.5 mol% Y₂O₃ 함유하며, 이하 이 조성을 AYE 조성이라 칭함)을 사용하였다¹⁷⁾.

2. 실험방법

본 실험에서는 출발원료로 α -SiC(Showa Denko Co., Japan)와 AlN(Tokuyama Co., Japan), YAG 분말 및 Al₂O₃

Table 1. Characteristics of Starting Powders.

Powder	Particle Size	Purity	Major Impurities
α -SiC [#]	0.45 μ m	98.1%	Free C; 1.08% Free SiO ₂ ; 0.71%
AlN [*]	1.3 μ m	99.9%	Free O; 0.9% Free C; 0.04%
YAG ^{##}	-	99.99%	
Al ₂ O ₃ ^{**}	0.5 μ m	99.99%	

[#]Showadenko Co. (A-1, 6H; 94%, 15R; 6%)

^{*}Tokuyama Co., ^{##}High purity chem., ^{**}Sumitomo Co.

Table 2. Composition of SiC-AlN Composites.

Sample	SiC/AlN Ratio	Composition (mol%)		
		SiC	AlN	AYE [*]
A-S7A3	70/30	63	27	10
A-S5A5	50/50	45	45	10
A-S3A7	30/70	27	63	10

^{*}AYE; Al₂O₃-Y₂O₃ eutectic composition

분말을 사용하였으며, 분말 특성은 Table 1과 같다. AYE 조성의 분말은 YAG 분말 및 Al₂O₃ 분말을 AYE 조성으로 칭량한 다음, 에탄올과 함께 planetary ball mill로 2시간 혼합한 후 1650°C에서 두시간 동안 열처리하고, 냉각 후 다시 planetary ball mill로 24시간 분쇄하여 제조하였다. SiC-AlN 복합체의 조성은 SiC와 AlN의 비를 각각 7 : 3, 5 : 5, 3 : 7 하고, 여기에 소결조제인 AYE 분말을 10 mol% 첨가하였다(Table 2). SiC, AlN, AYE 분말을 각각의 조성으로 칭량한 후, 결합제(2 wt% PEG; polyethylene glycol)와 에탄올을 첨가하였으며 SiC pot 및 불을 이용하여 20시간 동안 planetary ball mill에서 습식 혼합하였다. 이후 80°C에서 건조한 다음, SiC 유발에서 분쇄한 후, sieving을 행하여 최종 혼합분말을 얻었다.

성형은 사각 금속몰드 및 1축 가압성형기를 이용하여 20 MPa의 압력으로 1차 성형체를 제조하였고, 200 MPa의 압력으로 정수압 성형을 행하여 최종 성형시편을 제작하였다. 시편을 탄소 도가니에 넣은 후, α -SiC와 AlN을 1 : 1 물비로 혼합한 packing powder로 시편 주위를 채웠으며, 탄소발열체의 전기로에서 Ar 분위기로 1850°C 및 1950°C로 1시간씩 각각 소결하였다. 승온속도는 1750°C까지 20°C/min의 속도로 하였으며, 이후 소결온도까지는 10°C/min의 속도로 하였다.

소결 전 후의 무게측정으로 weight loss를 구하였으며, Archimedes법으로 시편의 밀도를 측정하였다. CuK α

Table 3. Properties of Sintered Specimens.

Samples No	Sintering temperature (°C)	Sintered density (g/cm ³)	Weight loss (%)	Phase formation
S7A3-1	1850	3.25	11.0	2Hss, 6H, 4H*, 15R*
S5A5-1	1850	3.24	8.1	2Hss, 6H, 15R*
S3A7-1	1850	3.16	6.6	2Hss, 6H, 15R*
S7A3-2	1950	3.20	13.0	2Hss, 6H, 4H*
S5A5-2	1950	3.16	14.1	2Hss, 6H, 4H*, 15R*
S3A7-2	1950	3.16	8.6	2Hss, 6H, 4H*, 15R*

*minor phase (<20%)

X선 회절분석을 이용하여 상분석을 행하였으며, 얻어진 SiC peak를 가지고 SiC 다형을 정량분석하였다¹⁸⁾. 소결 시편의 미세구조는 연마한 후 Murakami 용액 및 plasma 에칭(Rf Plasma Barrel Etcher PT7150, Biorad Laboratory GmbH, Munich, FRG)을 행한 후 SEM 및 EDS로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 소결체 특성

SiC/AIN 비 및 소결온도에 따른 중량감소 및 상대밀도 변화를 Table 3에 나타내었는데, 모든 시편에서 97% 이상의 상대밀도를 나타내었다. 소결온도가 1850°C에서 1950°C로 증가하면 소결밀도는 감소하고, 중량감소는 증가하였는데, 이러한 경향은 SiC의 첨가량이 많은 시편에서 더욱 뚜렷히 관찰되었다. 산화물 소결조제를 첨가한 SiC 및 Si₃N₄계의 상압소결에서는 중량감소가 크게 나타나는데, 이는 소결 중 생성된 반응물의 휘발 때문인 것으로 알려져 있다^{19,20)}. Y₂O₃, Al₂O₃가 첨가된 SiC 소결의 경우 SiC 분말 표면에 형성된 SiO₂와 산화물 간에 1500°C 부근의 온도에서 공융액상을 생성하며^{21,22)}, 이에 따라 치밀화는 1500°C 이상에서 급격히 일어나게 된다. 반면에 액상의 생성온도가 첨가된 소결조제의 용융온도에 비하여 매우 낮기 때문에 소결온도에서는 액상 성분의 휘발이 일어나게 되는데, 여기에 관련된 반응으로는 SiC와 Al₂O₃

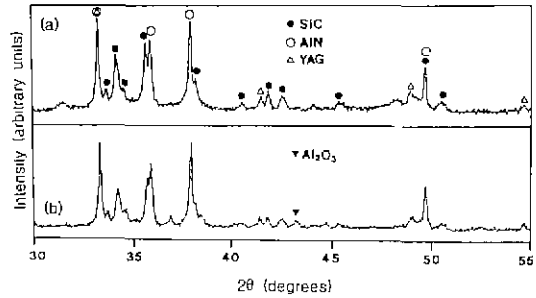


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of SiC-AIN composite in (a) S5A5-1 and (b) S5A5-2 specimen. Specimens were sintered at (a) 1850°C for 1 h and (b) 1950°C for 1 h.

의 반응이 제시된 바 있다^{19,20)}. SiC와 Al₂O₃가 반응하면 SiO, Al₂O 등의 성분이 생성되는데, 이러한 성분은 소결 온도에서 쉽게 휘발하고, 이에 따라 소결체의 밀도는 감소하고 반면에 중량감소는 증가하게 된다. 본 연구에서 소결온도를 증가시켰을 때 밀도가 감소하고 중량감소가 증가한 것도 바로 이러한 이유에 의하여 나타난 것으로 여겨진다. Krstic¹⁹⁾과 Lee²⁰⁾ 등은 소결체를 SiC packing powder에 장입시키거나 소결을 CO 분위기로 행하므로서 휘발성분을 억제시켜 중량감소를 줄이고 반대로 밀도는 증진시킨 바 있다.

3.2. 고용체 특성 및 미세구조

소결체에서 SiC와 AIN의 고용체 형성을 알아보기 위하여 X선 회절분석을 행한 후 그 결과를 Fig. 2에, 그리고 이 피크로부터 정량적으로 상분석한 결과를 Table 3에 각각 나타내었다. Fig. 2에서 보듯이 SiC와 AIN의 피크 위치가 원래 위치로부터 각각 오른쪽과 왼쪽으로 다소 이동한 것으로 미루어 2H 고용체가 형성된 것을 알 수 있지만 2H 고용체의 단일 피크가 아니라 SiC 피크가 분리되어 존재하였다. 따라서 본 연구에서 제조한 소결체의 경우 SiC와 AIN 간에 2H 상의 완전한 고용체가 형성되지 못하고 부분적으로만 형성한 것으로 보이는데, 이는 소결온도가 SiC와 AIN 사이에 완전한 고용체를 이루기에는 다소 낮았기 때문이라고 판단된다. 이러한 결과는 위에서 언급한 SEM, EDS 분석에서 다시 확인할 수 있었다. 고용되지 않고 복합체내에 존재하는 SiC 입자의 경우, Table 3에서 보듯이 출발상인 6H-SiC 상으로 대부분 존재하였으나, 1950°C로 소결한 시편의 경우 출발상에서 관찰되지 않았던 4H-SiC가 2H 고용체, 6H-SiC, 15R-SiC 등과 혼재하였다.

상평형도에 의하면^{13,21)} SiC와 AIN은 1850°C 이상의

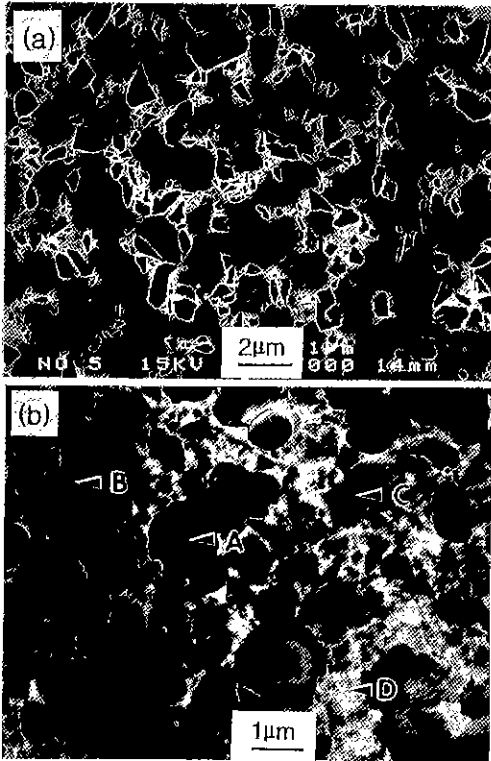


Fig. 3. Microstructure of the S5A5-1 specimen surface etched by (a) plasma and (b) Murakami reagent. Specimen was sintered at 1850°C for 1 h.

온도에서 2H 상의 고용체를 형성하는 것으로 알려져 있으나, 출발원료, 조성, 소결 온도, 불순물 등에 의하여 형성된 고용체의 양은 차이를 나타내게 된다²⁵⁾. 고용체 형성을 시작하는 온도부근에서는 고용체 형성이 20~30% 이상의 AlN이 첨가된 조성영역에서 일어나지만, 온도가 증가할 수록 그 영역은 증가하게 된다.

Fig. 3에는 SiC와 AlN이 동일한 양으로 첨가하여 1850°C에서 소결한 후, 연마한 시편의 표면을 플라즈마(Fig. 3(a)) 및 Murakami 용액(Fig. 3(b))으로 에칭하여 관찰한 미세조직을 각각 나타내었다. 플라즈마로 에칭한 시편에서는 검은색의 입자들이 회색을 나타내는 기지상에 균질하게 분산된 복합체 조직을 보여주고 있다. 일반적으로 CF₃에 의한 플라즈마 에칭은 Si기를 포함한 화합물에 주로 사용되는데, 세라믹스의 경우 Si₃N₄, SiC, Sialon 등은 효과적으로 에칭되지만 다른 화합물의 에칭에는 유효하지 못한 것으로 알려져 있다²⁶⁾. 따라서 본 연구에서와 같이 SiC-AlN 복합체를 플라즈마 에칭할 경우 2H 고용체 형성에 관여하는 SiC 거동을 유용하게 관찰할 수 있었다. Fig. 3의 (a)와 (b)에서 다른 색상으로

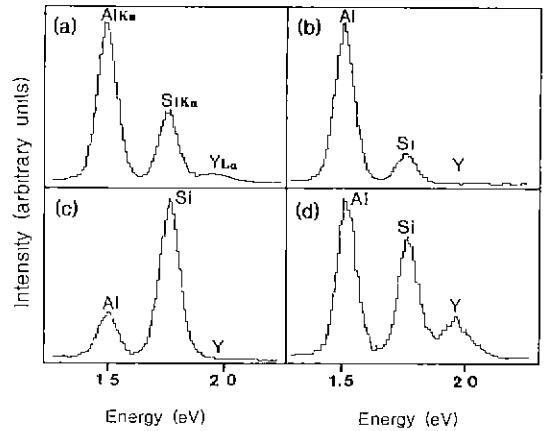


Fig. 4. EDS patterns of (a) point A, (b) point B, (c) point C and (d) point D in Fig. 3 (b).

관찰된 부위를 각각 EDS로 분석한 결과(Fig. 4), 사진 (a)의 S 부분과 사진 (b)의 C 부분은 SiC로, 그리고 사진 (a)의 2H 부분과 사진 (b)의 A, B 부분은 2H 고용체로 추정되었다. 또한 사진 (a)의 Y 부분과 사진 (b)의 D 부분은 소결시 YAG가 포함된 액상 성분인 것으로 관찰되었다. 이러한 결과로 미루어 본 연구에서 제조한 SiC-AlN 세라믹스는 2H 상의 고용체에 미세한 6H-SiC 입자가 균질하게 분산된 복합체임을 알 수 있는데, AlN의 첨가량이 증가할 수록 복합체 내에 분산된 SiC 입자의 양이 첨가된 SiC 양에 비하여 상대적으로 감소하였으며, 아울러 소결온도가 1850°C에서 1950°C로 증가함에 따라 SiC 입자의 크기가 감소하였고 날카로운 edge 부위에서는 rounding이 관찰되었다. 이것으로 미루어 AlN의 첨가량이 증가할수록, 소결온도가 증가할수록 고용체 형성이 용이한 것으로 판단되었다.

Hot press에 의해 제조된 시편과는 달리^{13,27,28)}, 액상을 형성하는 소결조제를 첨가하여 상압에서 소결된 2H상 고용체는 Fig. 3(b) 및 Fig. 4(a), (b)에서 보듯이 구형으로 발달되었는데, 이러한 구조는 2H 고용체가 SiC와 AlN 간의 상호 확산(inter-diffusion)에 의해 고상반응으로 형성되는 것이 아니라 핵생성과 입성장에 의하여 형성됨을 의미한다. 또한 Fig. 4의 (a), (b)에서 알 수 있듯이 고용체의 구성은 SiC에 비하여 AlN이 양적으로 높게 나타났는데, 이는 2H 고용체가 처음에는 생성이 용이한 AlN 중심으로 형성되었다가, 소결이 진행되면서 고용체 내로 SiC가 점차적으로 확산되어 고용체 내 SiC 성분이 증가하기 때문이었다. 이와 같이 고용체 생성초기에 AlN 성분이 많이 포함되는 것은 액상에 대한 SiC 입자와 AlN 입자의 용해도가 다를 뿐만 아니라 AlN 입자내 SiC의

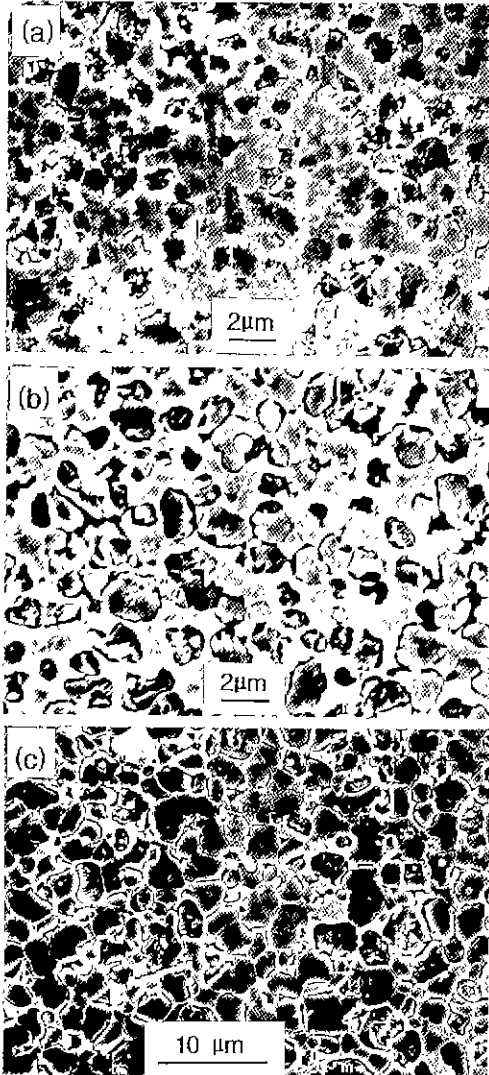


Fig. 5. Scanning electron micrographs of (a) S7A3-1, (b) S5A5-1 and (c) S3A7-1. Specimens were sintered at 1850°C for 1 h, and etched by Murakami reagent.

확산속도가 SiC 입자내 AIN의 확산속도보다 빠르기 때문인 것으로 판단된다¹⁰⁾. 소결이 진행되면서 SiC 입자가 액상에 용해되어 고용체 내부로 확산한다는 증거는 Fig. 3(b)의 몇몇 2H 고용체 입자에서 보이는 core-rim 구조의 성분 분석으로 확인할 수 있다. 즉, B점이 속한 고용체의 경우, 입자는 검은 색의 내부 core와 이를 둘러싸고 있는 rim으로 구분되는데, 회색의 core 부분에서의 Si 농도 (Fig. 4(b))는 rim 부분의 Si 농도(Fig. 4(a)와 유사)에 비하여 상당히 작은 것으로 관찰되었다. 일반적으로 core-

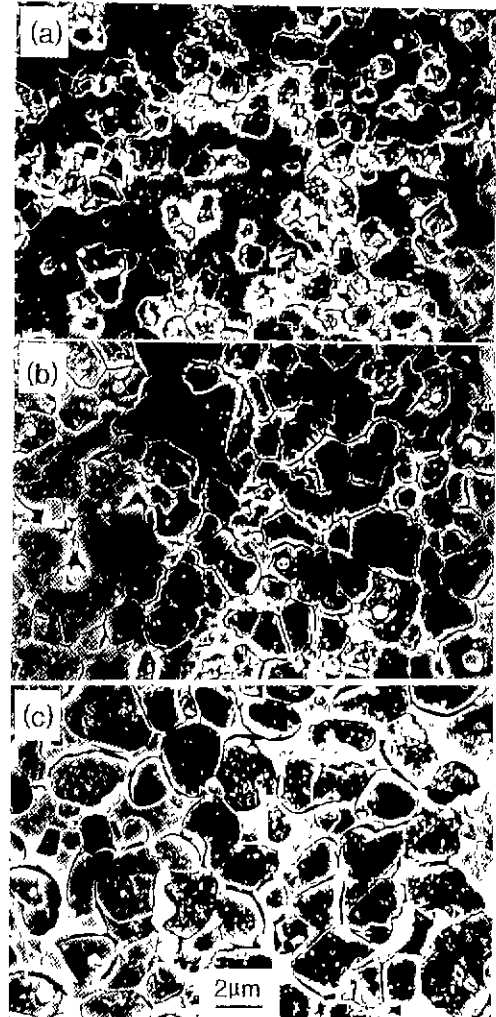


Fig. 6. Scanning electron micrographs of (a) S7A3-2, (b) S5A5-2 and (c) S3A7-2. Specimens were sintered at 1950°C for 1 h, and etched by Murakami reagent.

rim 구조는 구성 성분의 차이에 의해 나타나는²⁹⁾ 본 연구의 경우도 위에서 언급한 것처럼 입자내부와 외부간에 AIN에 대한 SiC의 양이 상대적으로 다르기 때문에 나타난 것으로 보인다.

3.3. SiC/AIN 변화에 따른 소결체의 미세구조 변화

Fig. 5와 6에는 1850°C 및 1950°C에서 소결한 시편의 연마면을 Murakami 용액으로 에칭하여 SEM으로 관찰한 미세조직을 나타내었는데, 사진에서 보듯이 AIN의 양이 증가할 수록 고용체의 형성량과 크기가 증가하였다.

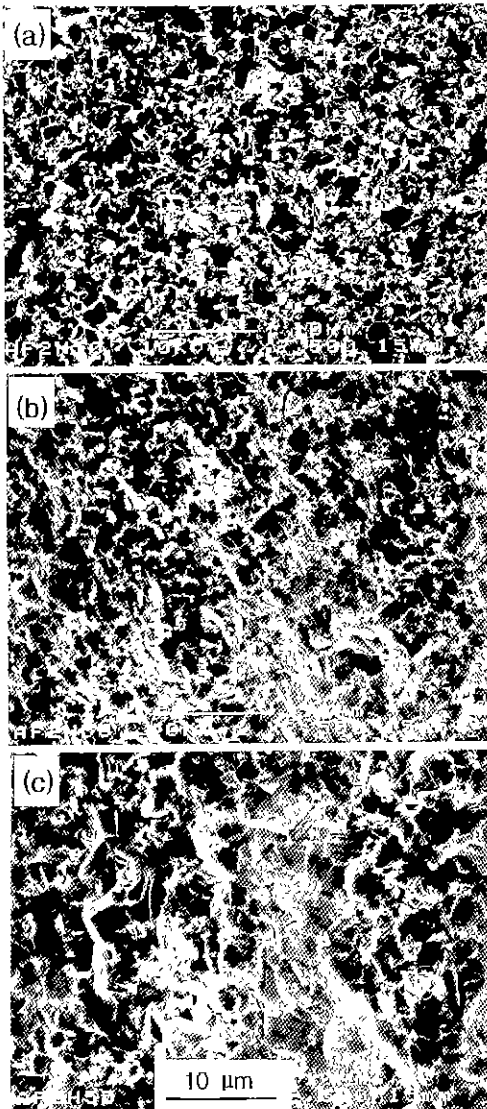


Fig. 7. Fracture surfaces of (a) S7A7-1, (b) S5A5-1 and (c) S3A7-1. Specimens were sintered at 1850°C for 1 h.

소결온도가 1950°C인 시편의 경우 1850°C로 소결한 시편에 비하여 전체적으로 고용체의 크기가 증가하였는데, SiC/AlN 비가 7 : 3인 시편의 경우 고용체의 크기는 약 1 μm였으나 SiC/AlN의 비가 3 : 7인 시편에서는 4 μm의 크기를 나타내었다.

소결조제를 2 mol% 첨가하여 2100°C의 고온에서 소결한 시편의 경우 SiC/AlN 비가 큰 조성일 수록 입자 모양은 주상(rod-like) 또는 판상(plate-like)을 나타내고, 반면에 SiC/AlN 비가 작아질 수록 equiaxed한 형상을

나타내는 경향이 보고된 바 있으나³⁰⁾, 본 연구의 실험 조건에서는 SiC/AlN의 비에 관계없이 모두 구형의 입자 형상을 가지고 고용체가 성장하였다.

Fig. 7은 1850°C에서 소결한 시편의 파단면 사진으로 모든 시편에서 비교적 치밀한 조직을 보여 주고 있으며, SiC의 양이 증가할 수록 고용체 사이에 분산된 미립의 SiC 입자의 양이 증가하는 것을 알 수 있다. 분산된 SiC 입자의 경우 그 크기는 AlN을 첨가하지 않고 동일조건에서 소결한 SiC에 비하여 매우 작으며³¹⁾ 이는 소결 중 SiC 입자가 액상에 연속적으로 용해되어 고용체 내로 확산되기 때문인 것으로 판단된다. 한편 파단면에서는 2H 고용체의 경우 입내파괴 형태(transgranular fracture mode)를 나타낸 반면에 분산된 SiC 입자의 경우에는 입계파괴 형태(intergranular fracture mode)를 나타내었다.

4. 결 론

Al₂O₃-YAG의 공용조성을 소결조제로 첨가하여 1850°C 및 1950°C의 온도에서 상압소결로 SiC-AlN 복합체를 제조한 다음, SiC 및 AlN의 첨가량에 따른 고용체 형성 및 미세구조를 살펴보았다. 그 결과 모든 시편에서 97% 이상의 상대밀도가 얻어졌으나 소결온도 증가시 휘발성분의 증가에 따른 증량감소로 인하여 소결밀도는 감소하였다. 대부분의 시편에서 SiC와 AlN 간에 2H 고용체가 형성되었지만 완전한 고용체가 형성되지 못하고 SiC 입자가 고용체 내에 분산되어 혼재하는 부분적 고용체를 형성하였다. 2H 고용체의 형성은 소결온도가 높을 수록 용이하였으며, 고용체는 구형의 형태로 성장하였는데, 모든 시편에서 고용체에는 SiC 성분에 비하여 AlN 성분이 다량 포함되어 있었다. 고용체의 내부와 표면부 사이에는 core-rim 구조가 관찰되었으며, core에 비하여 rim 부위에서는 SiC 조성이 상대적으로 증가하였다. 따라서 소결초기에는 생성이 용이한 AlN 중심의 2H 고용체가 형성되었다가 소결이 진행되면서 고용체내에 SiC 입자가 점차적으로 확산되어 SiC 성분이 증가하기 때문인 것으로 보인다.

SiC-AlN 세라믹스의 경우, SiC와 AlN의 혼합비에 따라 소결밀도, 고용체 형성량, 입자크기 및 형상 등에서 뚜렷한 차이를 나타내었다. AlN의 양이 증가할 수록 고용체의 형성량과 입자크기가 증가하였으며, 2H 고용체는 입내파괴 형태를, 반면에 분산된 SiC 입자는 입계파괴 형태를 각각 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 '95년도 교육부 신소재 분야 연구지원(Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials in 1995)에 의해 이루어진 것으로 이에 감사를 드립니다.

REFERENCES

1. M. Srinivasan, "The Silicon Carbide Family of Structural Ceramics," pp. 99-160 in Structural Ceramics ed. by J.B. Wachtman, Jr. Academic Press, New York, 1989.
2. K. Yamada and M. Mohri, "Properties and Applications of Silicon Carbide Ceramics," Silicon-Carbide Ceramics, Ed. by S. Somiya and Y. Inomata. Uchida Rokakuho Publishing Ltd., Tokyo, pp. 9-29 (1988).
3. N.P. Padture, "In Situ-Toughened Silicon Carbide," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 519-523 (1994).
4. N.P. Padture and B.R. Lawn, "Toughness Properties of a Silicon Carbide with an in Situ Induced Heterogeneous Grain Structure," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 2518-2522 (1994).
5. W. Bocker and H. Hausner, "The Influence of Boron and Carbon Additions on the Microstructure of Sintered Alpha Silicon Carbides," *Powder Metall. Int.*, **10**, 87-89 (1978).
6. L. Cordrey, D.E. Niezs, and D.J. Shanefield, "Sintering of Silicon Carbide with Rare Earth Oxide Additions," *Ceram. Trans.*, **7**, 618-636 (1990).
7. 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).
8. S. Kuo, A.V. Virkar and W. Rafaniello, "Modulated Structure in SiC-AlN Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**(6), C125-C128 (1987).
9. 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).
10. T. Rouxel, F. Wakai and S. Sakaguchi, "R-Curve Behavior and Stable Crack Growth at Elevated Temperature (1500~1600°C) in a Si₃N₄/SiC Nanocomposite," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(12), 3237-43 (1994).
11. K. Nihara, "New Design Concept of Structural Ceramics-Ceramic Nanocomposite," *J. Ceram. Soc. Japan*, **99**(10), 974-982 (1991).
12. A. Zangvil and R. Ruh, "Alloying of Silicon Carbide with Other Ceramic Compounds-a Review," pp. 63-82,

- in Silicon Carbide '87, Edited by J.D. Cawley and C.E. Semler, American Ceramic Society, Westerville, OH, 1988.
13. A. Zangvil and R. Ruh, "Phase Relationships in the Silicon Carbide-Aluminum Nitride System," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(10), 884-890 (1988).
14. R. Ruh, and A. Zangvil, "Composition and Properties of Hot-pressed SiC-AlN Solid Solutions," *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**(5), 260-265 (1982).
15. 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).
16. 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).
17. T.I. Mah and M.D. Petry, "Eutectic Composition in the Pseudobinary of Y₄Al₂O₉ and Y₂O₃," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 2006-2009 (1992).
18. H. Tanaka and N. Iyi, "Simple Calculation of SiC Polypeptide Contents from Powder X-ray Diffraction Peaks," *J. Ceram. Soc. Japan*, **101**(11), 1313-1314 (1993).
19. R.M. Williams, B.N. Juterbock, S.S. Shinozaki, C.R. Peters, and T.J. Whalen, "Effect of Sintering Temperatures on the Physical and Crystallographic Properties of β-SiC," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **64**, 1385-1389 (1985).
20. J.K. Lee and H. Tanaka, "Microstructural Variation between Surface and Inside of Liquid-Phase Sintered β-SiC," *J. Ceram. Soc. Japan*, **103**, 1193-1196 (1995).
21. M.A. Mulla and V.D. Krstic, "Low Temperature Pressureless Sintering of β-Silicon Carbide with Aluminum Oxide and Yttrium Oxide Additions," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **70**, 439-443 (1991).
22. M.A. Mulla and V.D. Krstic, "Pressureless sintering of β-SiC with Al₂O₃ Additions," *J. Mater. Sci.*, **29**, 934-938 (1994).
23. W. Wei and R. Lee, "Pressureless Sintering of AlN-SiC Composites," *J. Mat. Sci.*, **26**, 2930-6 (1991).
24. M.M. Patience, P.J. England, D.P. Thompson and K.H. Jack, "Ceramic Alloys of Silicon Carbide with Aluminum Nitride and Nitrogen," Proc. of Inter. Symp. on Ceramic Components for Engine, Japan, 473-479 (1983).
25. M. Landon and F. Thevenot, "The SiC-AlN System: Influence of Elaboration Routes on the Solid Solution Formation and its Mechanical Properties," *The Ceram. Int.*, **17**, 97-110 (1991).
26. M. Mitomo, Y. Sato, I. Yashima and M. Tsutsumi, "Plasma Etching of Non-oxide Ceramics," *J. Mater. Sci. Lett.*, **10**, 83-84 (1990).
27. Y. Xu, A. Zangvil, M. Landon and F. Thevenot, "Mic-

- rostructure and Mechanical Properties of Hot-Pressed Silicon Carbide-Aluminum Nitride Compositions," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(2), 325-33 (1992).
28. R. Lee and W. Wei, "Fabrication, Microstructure and Properties of SiC-AlN Ceramic Alloys," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **11**(7-8), 1094-21 (1990).
29. L.S. Sigl and H.J. Kleebe, "Core/Rim Structure of Liquid-Phase-Sintered Silicon Carbide," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 773-776 (1993).
30. W. Choi, J.K. Lee and H. Kim, "Grain Morphology of SiC-AlN Ceramics by Pressureless Sintering," *J. Mater. Sci. Lett.*, **14**, 1585-1986 (1995).
31. J.K. Lee, H. Tanaka and S. Otani, "Preparation of SiC-AlN Composites by Liquid Phase Sintering and their Microstructure," *J. Ceram. Soc. Japan*, **103**(9), 873-877 (1995).