

제천규석으로 부터 제조한 β -SiC 분말 및 소결체의 특성

이홍림 · 신석호 · 배철훈 · 김무경 *

연세대학교 공과대학 요업공학과

* 국립공업시험원

(1987년 2월 6일 접수)

Properties of Powders and Sintered Bodies of β -SiC Prepared from Jecheon Quartzite

Hong-Lim Lee, Suk-Ho Shin, Chul-Hoon Pai Moo-Kyung Kim*

Dept. of Ceramic Engineering, Yonsei University

*National Industrial Research Institute

(Received February 6, 1987)

요 약

제천규석중의 SiO_2 성분에 대하여 탄소(graphite 또는 carbon black)를 5 mole 비로 혼합하여 H_2 분위기에서 1400°C 로 7시간동안 환원탄화시킴으로써 β -SiC 분말을 합성하였다. 이 분말을 HF와 HNO_3 를 1:1로 섞은 등량혼합산으로 산처리함으로써 불순물을 거의 완전히 제거시키고 비표면적을 증대시켰으며 순도가 높고 미세한 소결용 β -SiC 분말을 제조할 수 있었다.

산처리한 β -SiC 분말에 소결조제로서 Al_2O_3 를 5wt.% 첨가하고 Ar 분위기에서 1900°C 로 30분간 고온프레스하여 소결체를 얻었다. 이 소결체의 밀도는 3.195 g/cm^3 , M.O.R. 값은 $48.7 \text{ kg}_f/\text{mm}^2$, 경도는 $2,182 \text{ kg}_f/\text{mm}^2$, K_{IC} 는 $5.4 \text{ MN/m}^{3/2}$ 였다.

ABSTRACT

β -SiC powders were prepared by the simultaneous reduction and carbiding of Jecheon quartzite at 1400°C for 7 hours in hydrogen atmosphere, using graphite or carbon black as the reducing and carbiding reagent.

The prepared SiC powder was acid-treated with the mixture of fluoric acid and hydrochloric acid at room temperature and also by heating on an alcohol lamp for one hour, respectively. The impurities were mostly eliminated and the purity of SiC became 98.5% after hot acid treatment. The specific surface area of SiC powder was also increased up to $115 \text{ m}^2/\text{g}$ by hot acid treatment.

This pure and fine SiC powder was hot-pressed at 1900°C for 30 min, using 5wt% Al_2O_3 as a sintering aid. The density, M.O.R., K_{IC} and hardness of the hot-pressed SiC ceramics were 3.195 g/cm^3 , 48.7 Kgf/mm^2 , $5.4 \text{ MN/m}^{3/2}$ and $2,182 \text{ Kgf/mm}^2$, respectively.

1. 서 론

파인세라믹스 중에서 열적기능과 기계적 기능의 이 용을 중심으로 연구 개발되고 있는 엔지니어링 세라믹스 가운데서 대표적인 재료로서 Si_3N_4 , Sialon, SiC 등의 비산화물 재료를 들 수 있다. 이들 비산화물계 세라믹스는 강도가 높고 열충격 저항성이 높아서 가혹한 응력조건 하에서 사용되는 열기관 등의 응용에 관하여 연구되고 있다. 이 중에서 특히 SiC는 강한 공유결합을 하고 있으므로 강도가 높고 분해온도가 높다. 또 표면에 silica 방어층을 형성하므로 공기중에서 1200°C 이상에서도 안정하며 열팽창계수가 작고 내화학적 특성도 우수한 재료이다.¹⁾ 입방정인 β -SiC와 육방정 및 능면체인 α -SiC로 대별할 수 있으며 결정구조의 기본은 SiC_4 와 CSi_4 4면체이고 Si와 C는 서로 등가 관계이다.

SiC의 분말합성은 Acheson 법²⁾과 Si, SiO, SiO_2 등의 탄화환원법³⁻⁵⁾이 있으며 소결방법도 고온프레스법(hot-pressing), 상압소결법, 반응소결법 등이 널리 쓰이고 있으며 이외에 제결정법과 고압자기 연소소결법⁶⁾ 등이 개발되어 있다.

β -SiC 분말의 소결이 α -SiC 분말의 소결보다 낮은 온도에서 고밀도의 소결체를 얻을 수 있고 또한 소성수축도 적은 이점이 있어서⁷⁾ 최근 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

본 연구에서는 제천규석 중의 SiO_2 성분을 탄소로써 환원탄화반응시킴으로써 SiC 분말을 얻고 산처리하여 SiC세라믹스의 소결원료 분말로서 필요한 조건인 입자의 미세화, 불순물의 제거, 비표면적의 증대 등에 관해서 연구 관찰하였다.

강하고 직접적인 공유결합 때문에 치밀화를 기하기 어려운 물질이므로 소결조제로서 $\text{Al}^{1)}$, Al_2O_3 ⁹⁾, B와 C¹⁰⁻¹²⁾ 등을 첨가하여 이론밀도에 가까운 소결체를 얻은 바 있으므로 본 연구에서는 원료성분 중에 이미 불순물로서 존재하는 Al_2O_3 성분을 고려하여 Al_2O_3 를 소결조제로 첨가하고 고온프레스하였다.

합성한 SiC 분말과 소결체의 물성을 조사하여 국산 천연원료의 고온구조재료로서의 응용가능성을 검토하였다.

2. 실험

2.1 출발원료

출발원료로는 비교적 SiO_2 함량이 높은 제천규석을 사용하였으며 이 제천규석의 화학조성은 Table 1과 같다. 대부분이 α -quartz의 결정상으로 되어있고 불순

물은 산처리에 의해서 모두 제거시킬 수 있었다. 불순물로 존재하는 Al_2O_3 는 SiC의 합성후에 소결조제로 사용되었다.

환원제로는 carbon black (Shinyo Pure Chemicals Co.)과 graphite (Junsei Chemical Co.)를 사용하였다.

2.2 β -SiC 분말 합성

제천규석을 분쇄하여 에탄올과 함께 plastic bottle 속에 넣어 alumina ball 로써 20 시간 불탈로 미분쇄한 후 325 mesh 체를 통과시켜 규석 미분말을 얻었다. 이 미분말에 carbon black 또는 graphite 분말을 규석 중의 SiO_2 성분비에 대하여 5 mole 비 ($\text{C}/\text{SiO}_2 = 5 \text{ molar ratio}$)로 alumina 유발 속에서 아세톤을 사용하여 습식으로 충분히 혼합한 다음 steel mold에서 $320 \text{ kg}/\text{cm}^2$ 의 압력으로 $14.1 \text{ mm} \phi \times 2 \sim 3 \text{ mm}$ 의 pellet 상의 시편을 성형하였다.

이렇게 만든 시편을 alumina boat 위에 올려서 반응관의 중앙에 위치시키고 1400°C에서 7시간동안 수소 가스중에서 반응시켰다.^{15,19)} 승온속도는 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 하고 온도측정은 Pt-Pt·Rh 13%의 열전대를 사용하였다. 수소가스는 silica gel을 넣은 U자관 속을 통과시켜서 수분을 제거한 다음 $10 \text{ cm}^3/\text{s}$ 의 유속으로 반응이 시작되기 전부터 반응이 끝나고 상온으로 냉각된 후까지 일정하게 항상 흘려주었다.

반응생성물중에 미반응물로 남아있는 잔류탄소를 제거하기 위해서 600°C에서 5시간 동안 공기중에서 가열하였다.

2.3 산처리

미반응의 SiO_2 및 원료중의 Fe, Ca 등을 제거하고 비표면적을 증대시키기 위해서 산처리를 하였다.

백금도гани에 HF와 HNO_3 를 1:1로 섞은 등량혼합산 속에 합성 β -SiC 분말을 넣고 상온에서 2시간동안 둔 것과 또한 알코올 랩프위에서 가열하면서 1시간 동안 산처리한 것 등 2가지 방법으로 산처리하였다. 이렇게 각각 산처리한 것은 다시 증류수로 세척하여 거름종이로 거른 다음 건조하였다.

2.4 β -SiC 합성분말의 소결

산처리한 β -SiC 분말에 소결조제로 Al_2O_3 (Junsei Chemical Co.) 분말을 5wt. % 첨가하여 내부가 BN

Table 1. Chemical Composition of Jecheon Quartzite.

Component	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Ig. loss
wt. %	94.30	2.80	0.70	0.93	Tr.	0.63

으로 코오팅된 지름 30 mm의 graphite mold에 넣어서 Ar 분위기 중에서 4000 psi로 1900°C에서 30분간 고온프레스하였다.

2.5 XRD 및 EDAX 분석

합성분말과 소결체의 결정상을 분석하기 위하여 X선회절분석 장치(Ni filter, CuK α , 30 kv, 10mA)를 사용하였고 EDAX (Energy Dispersive Analysis of X-Ray)로써 미량성분까지 분석하여 산치리에 따른 화학조성의 변화를 관찰하였다.

2.6 미세구조 관찰

합성 β -SiC분말의 입자를 주사현미경(SEM)과 투과전자현미경(TEM)으로 관찰하였으며 소결체 시편의 표면을 NaOH 용액에서 5시간 etching시킨 것과 소결체의 파단면을 초음파세척기로 세척하여 금을 입혀서 SEM으로 관찰하였다.

2.7 비표면적 측정

N₂ 가스 흡착에 의한 BET법에 의해서 비표면적을 구하였다.

2.8 밀도 및 기공률 측정

KSL-3114에 의해서 밀도와 기공률을 측정하였으며 3회이상 반복측정하여 그 평균치를 구하였다.

2.9 상온 꺾임강도(M. O. R.) 측정

소결된 시편을 잘라내어 grit 수가 600번, 800번, 1200번의 순으로 SiC paper로써 시편의 길이방향으로 연마하고 Instron을 사용하여 93 kg load cell에서 cross head speed 0.5mm/min, span width 22.30mm의 조건에서 M. O. R.을 측정하였다.

2.10 파괴인성(K_{1c}) 및 경도

시편의 표면을 grit 수 1000, 1200, 1500민의 순으로 diamond paste를 사용하여 연마하고 Vickers hardness 시험기로써 50 kg의 하중으로 압입(indentation)한 다음 경도와 파괴인성(K_{1c})을 측정하였다.²⁰⁾

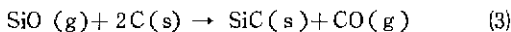
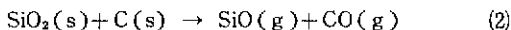
3. 결과 및 고찰

3.1 SiC의 생성역역학 및 환원제의 영향

SiO₂를 탄소로써 환원 및 탄화시켜서 얻게되는 반응식은 다음식(1)과 같다.



이 반응은 기상이 개제되는 반응이며 다음과 같은 연쇄반응으로 알려져 있다.¹⁾



반응식(1)에 대한 열역학데이터¹⁹⁾로부터 1800 K이

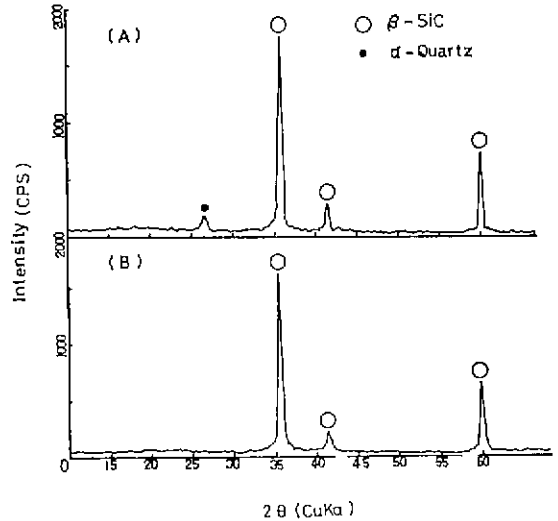


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of reaction products from Jecheon quartzite (C/SiO₂ = 5 molar ratio) at 1400°C for 7h in H₂.
(a) graphite was used
(b) carbon black was used

상에서 자유에너지 변화값이 음의 값으로 되지만 CO의 분압을 충분히 낮추어 주지만 하면 본 실험의 온도 영역인 1400°C에서도 자유에너지 변화값이 음이 되므로 수소분위기 중에서 silica로부터 탄소에 의해서 SiC을 얻을 수 있다.

출발원료중의 SiO₂ 성분에 대하여 탄소(graphite 또는 carbon black)를 5몰비로 혼합하여 1400°C에서 7시간동안 수소분위기 중에서 합성한 분말에 대한 X선회절결과를 Fig. 1에 나타내었다. graphite를 사용했을 때에는 β -SiC 이외에 미반응의 α -quartz가 남아 있으나 carbon black을 사용했을 때에는 α -quartz는 완전히 없어지고 β -SiC만이 얻어진 것을 알 수 있다. 따라서 graphite 보다 carbon black이 보다 효과적인 환원제의 작용을 나타내었다.

3.2 합성분말에 대한 산치리 효과

3.2.1 화학조성의 변화

SiC분말은 HF와 HNO₃의 혼합산에 의해서 매우 부식 용해되기 쉽고 산치리할 후에는 비화확양론성의 증가를 가져온다. Hase 등¹⁰⁾은 이러한 현상을 처음으로 보고하였으며 β -SiC 결정표면에 노출되어 있는 Si층과 C층에서 혼합산에 의한 부식의 차이가 일어나기 때문이며 비화확양론성이 증가하고 입자표면의 선택적인 부식으로 비표면적이 증가한다고 밝혔다. 따라서 혼산 처리에 의해서 β -SiC의 입자 전체에 영향을 미치며

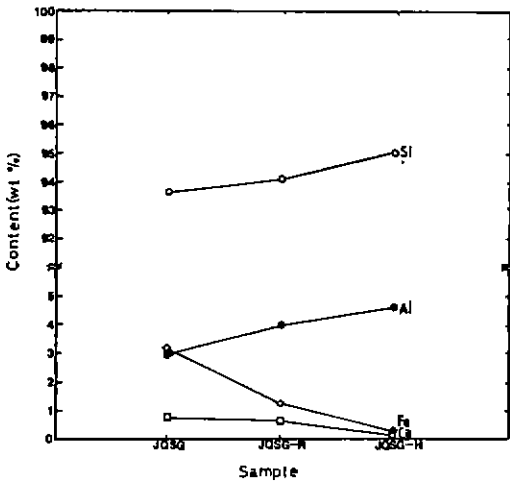


Fig. 2. Chemical composition of β -SiC powder prepared from graphite / Jecheon quartzite (5molar ratio) mixture at 1400°C for 7h in H₂.

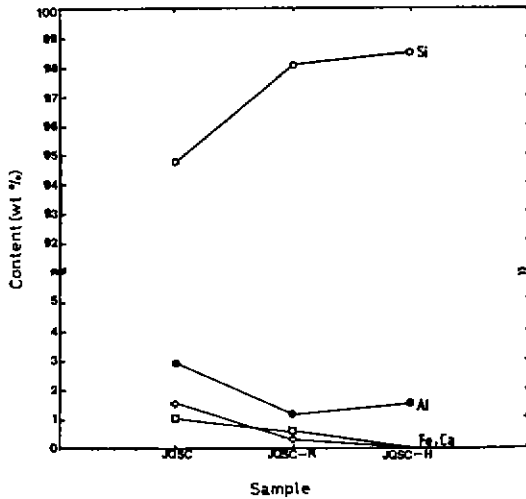


Fig. 3. Chemical composition of β -SiC powder prepared from carbon black / Jecheon quartzite (5 molar ratio) mixture at 1400°C for 7h in H₂.

산처리하지 않은 SiC 분말과는 다르게 매우 활성이 큰 미립자상의 분말이 된다. 또한 산처리를 함으로써 소결성도 매우 좋아졌다는 보고도 있다.⁹⁾

Graphite 를 사용하여 합성한 SiC 분말을 JQSG, carbon black 을 사용하여 합성한 SiC 분말을 JQSC, 이들 각각의 분말들을 상온에서 혼산처리한 것을 각각 JQSG-R 과 JQSC-R 이라고 하고 그리고 이들 각

각의 분말들을 가열 혼산처리한 것을 각각 JQSG-H 와 JQSC-H 라고 나타낼 때 이들 분말에 대한 EDAX 분석결과는 Fig. 2 및 Fig. 3 과 같다. 즉 Fig. 2 에는 graphite 를 사용하여 합성한 β -SiC 분말에 대한 것이고 Fig. 3 은 carbon black 을 사용하여 합성한 β -SiC 분말에 대한 산처리 전후의 결과이다. Fig. 2 와 Fig. 3 에서 알 수 있듯이 graphite 를 환원제로 사용한 Fig. 2 의 경우에는 가열 혼산처리 후에도 미량의 Fe 와 Ca 가 검출되고 있으나 carbon black 을 환원제로 하여 합성한 경우인 Fig. 3 에서는 가열 혼산처리 후에 Fe 와 Ca 가 완전히 제거된 것을 알 수 있다. 이에 따라 Si 의 함량도 98% 이상인 고순도의 분말을 얻을 수 있는 것을 알 수 있다. 합성한 분말에 대하여 산처리할 때 일어나는 질량감소를 Table 2 에 나타내었다. 여기서도 역시 carbon black 을 사용함으로써 산처리에 의한 질량감소가 더욱 크게 나타남을 알 수 있다.

Table 2. Weight Loss According to Acid Treatment.

Sample	JQSC-R	JQSC-H	JQSG-R	JQSG-H
wt. loss (%)	27.4	46.5	11.5	18.0

3.2.2 미세구조의 변화

Fig. 4 에는 합성분말에 대한 산처리 전후에 SEM 사진을 나타내었다. 산처리하기 전에는 carbon black 으로 합성한 분말(JQSC)이 graphite 로 합성한 분말(JQSG)보다 더 미세하고 whisker 가 많이 생성되었으며 가열 혼산처리 후에도 carbon black 으로 합성한 분말(JQSC-H)이 1 μ m 이하의 입자로 이루어져 있음을 알 수 있다.

Fig. 5 에는 합성분말을 가열 혼산처리한 후에 투과 전자현미경(TEM)으로 관찰한 것을 나타내었는데 이것으로부터도 carbon black 으로 합성한 것(JQSC-H)은 graphite 로 합성한 것(JQSG-H)보다 더욱 미세한 것을 알 수 있다.

3.2.3 비표면적의 변화

Fig. 6 에는 합성분말에 대한 산처리에 따르는 비표면적의 변화를 나타내었다. graphite 를 사용해서 합성한 분말(JQSG, JQSG-R, JQSG-H)보다 carbon black 을 사용하여 합성한 분말(JQSC, JQSC-R, JQSC-H)의 비표면적이 더욱 크며 특히 carbon black 으로 합성한 분말의 경우에는 산처리함으로써 비표면

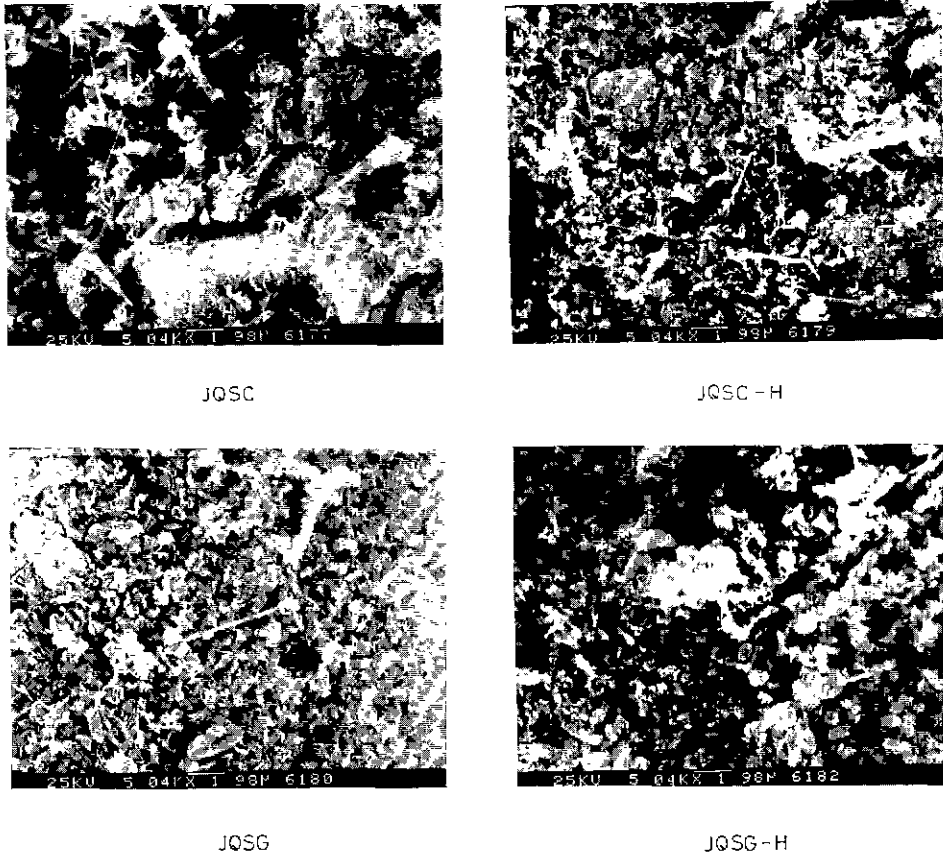


Fig. 4. SEM photographs for β -SiC powders prepared from Jecheon quartzite.

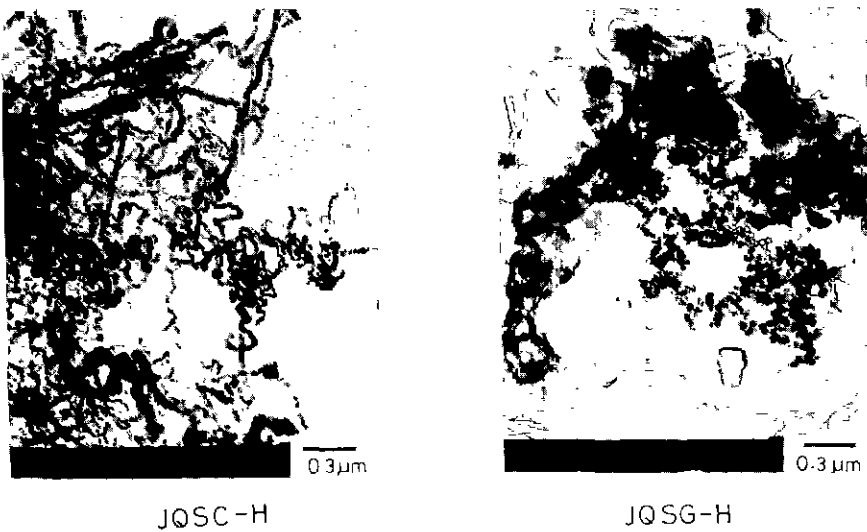


Fig. 5. TEM photographs for β -SiC powders prepared from Jecheon quartzite.

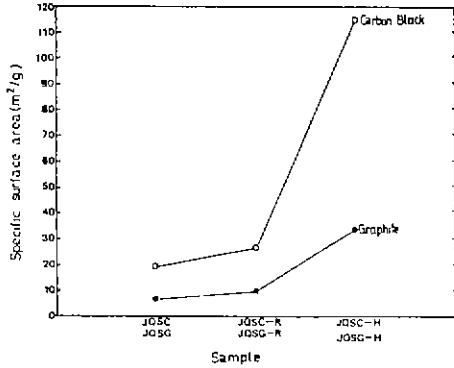


Fig. 6. Specific surface area of β-SiC powder prepared from Jecheon quartzite (C/SiO₂ = 5 molar ratio) at 1400 °C for 5 h in H₂.

적이 산처리하기 전보다 6 배나 증가하였다. 이것은 carbon black 이 비정질이어서 결정질인 graphite에 비해서 반응성이 더욱 좋으며 입자가 미세하여서 합성된 분말의 입자도 더욱 미세화된 것으로 생각된다.

합성분말의 입자를 구형으로 가정하고 산처리하기전의 비표면적으로부터 다음식(4)를 이용하여 평균입자지름을 구하였다.⁷⁾

$$D_s = 6 / \rho_p S_w \quad (4)$$

여기서 D_s는 평균입자지름(μm), ρ_p는 입자의 밀도(g/cm³), S_w는 비표면적(m²/g)이다.

식(4)로부터 계산하면 carbon black을 써서 합성한 β-SiC분말(JQSC)의 평균입자지름은 약 0.1μm이며 graphite를 써서 합성한 β-SiC분말(JQSG)의 평균입자지름은 약 0.22μm로서 Fig. 4에서 나타낸 입자의 크기와 거의 일치하고 있다. 또한 이것으로부터 규

석원료가 탄소에 의해서 환원 및 탄화반응이 진행되는 과정에서 입자의 미세화가 동시에 일어난다는 것을 알 수 있다.

이상의 결과로부터 극산의 제천규석을 carbon black에 의해서 환원탄화반응시키고 산처리를 행함으로써 미량으로 존재하는 Al₂O₃ 이외의 불순물은 거의 완전히 제거할 수 있으며 Si의 함량이 98% 이상이고 비표면적이 115m²/g인 미세한 소결용 β-SiC분말을 얻을 수가 있다는 것을 알 수 있다.

3.3 소결체의 특성

3.3.1 소결체의 결정상과 미세구조

Fig. 7은 김천규석을 carbon black으로 합성한 β-SiC분말을 가열혼산처리한 다음 소결체로서 Al₂O₃를 5wt.% 첨가하여 1900 °C에서 30분간 고온프레스하여 얻은 소결체에 대한 X선 회절분석 결과이다. β-SiC 및 α-SiC(15R)가 주상으로 되어 있는데 Williams 등¹⁰⁾은 SiC의 소결때 초기에 α-SiC(15R과 4H)상이 나타난다고 보고한 바 있다. 소결체로 첨가한 Al₂O₃는 액상을 형성하여 치밀화를 쉽게 해주며¹²⁾ 치밀화 단계에서 입성장을 억제시킴으로써 과도한 입성장을 방지하는 역할을 하는 것으로 보고되고 있다.⁹⁾

Fig. 8은 소결체의 표면과 파단면에 대한 SEM사진을 나타내고 있다. 입성장은 별로 일어나지 않았으며 구형의 입자들이 치밀화되어 있는 것을 알 수 있다.

3.3.2 소결체의 기계적 성질과 기타 특성

Table 3에는 제천규석으로부터 β-SiC를 합성하고 고온프레스한 소결체에 대한 물성치와 기계적 성질을 문헌치^{4,2)}와 비교하여 나타내었다. 기계적 성질과 기타의 물성들이 문헌에서 보고된 값들과 거의 비슷한 것을 알 수 있다. 서로 약간의 차이가 있는 것은 제조방법과 제조온도 차이에 주로 기인된 것으로 생각하면

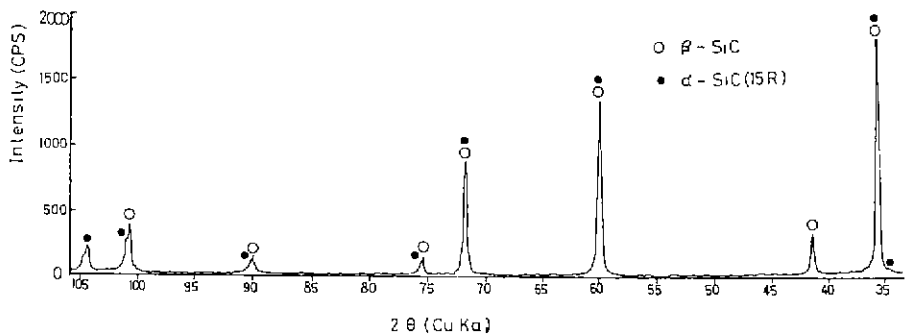


Fig. 7. X-ray diffraction pattern of β-SiC ceramics hot-pressed at 1900 °C for 30 min in Ar.

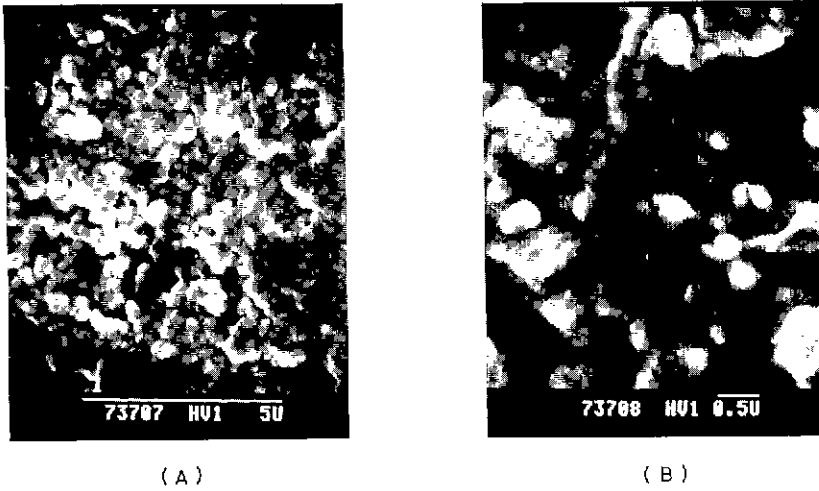


Fig. 8. SEM photographs of hot-pressed SiC, (A) as fired surface (B) fracture surface.

Table 3. Comparison of Measured Properties for SiC Ceramics in This Work with Those of References.

	RCSiC	RSSiC	RSSiC	SSiC	SSiC	HPSiC	HPSiC	I.Q. HPSiC
Density (g/cm^3)	2.6	3.1	3.1	3.14 - 3.18	3.15	3.2	3.2	3.195
Porosity	18	< 1		~ 2		< 1		< 1
M. O. R. (Kgf/mm^2)	10 - 13	53	53	47	60	77	84	48.7
Hardness (Kgf/mm^2)		2,500 - 3,500		2,800				2,182
K_{IC} ($MN/m^{3/2}$)			4.5		4.5		5	5.4
Reference	1	1	2	1	2	1	2	Present work

RCSiC : 제결정 SiC, RSSiC : 반응소결 SiC, SSiC : 상압소결 SiC, HPSiC : 고온프레스 SiC

국산 천연원료로부터 β -SiC 합성의 전망과 파인세라믹스에의 응용에 대한 가능성은 매우 밝다고 하겠다.

4. 결론

세척규석중의 SiO_2 성분에 대하여 탄소(graphite 또는 carbon black)를 5mole 비로 혼합하여 $1400^\circ C$ 에서 7시간동안 H_2 분위기중에서 반응시켜서 얻은 β -SiC 분말을 산처리하고 $1900^\circ C$ 에서 고온프레스하여 β -SiC 소결체를 얻었으며 이에 대한 물성 및 기계적 강

도 등을 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 환원제로서는 graphite 보다 carbon black 이 효과적이었으며 순도가 98.5%인 β -SiC 분말을 합성하였다.
- 2) 규석원료가 탄소에 의한 환원탄화반응 과정에서 미세화되는 현상을 관찰하였다.
- 3) 합성된 β -SiC 분말을 가열혼산처리함으로써 불순물이 거의 제거되었으며 비표면적을 $115m^2/g$ 까지 높일 수 있었다.

4) 산처리한 분말에 Al_2O_3 를 5 wt. % 첨가하여 $1900^\circ C$ 에서 30분간 고온프레스함으로써 얻은 소결체의 밀도는 $3.195 g/cm^3$, M.O.R. 값은 $48.7 kg_f/mm^2$, 경도는 $2.182 kg_f/mm^2$, K_{IC} 는 $5.4 MN/m^{3/2}$ 인 특성을 나타내었다.

Reference

1. 이 홍림역, "엔지니어링 세라믹스", 반도체판사 41~42 (1986)
2. B.W. Jong, "Formation of Silicon Carbide from Silica Residues and Carbon," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **58**(8), 788-789 (1979).
3. 이준근, "산화물의 Carbothermal Reduction 에의 한 고급 요업재료의 합성", 요업학회지, **15** (4), 224~227 (1978).
4. Y. Sugahara et al, "Carbide Formation from a Montmorillonite-Polyacrylonitrile Intercalation Compound by Carbothermal Reduction," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **94**(1), 48-53 (1986).
5. P.D. Miller, J.G. Lee, I.B. Cutler, "The Reduction of Silica with Carbon and Silicon Carbide," *J. Am. Ceram. Soc.*, **62**(3-4), 147-149 (1979).
6. O. Yamada et al, "High Pressure Self-Combustion Sintering of SiC from Fine Mixed Powders of Silicon and Carbon," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **94**(5), 512-516 (1986).
7. 櫻本 亮, "燒結原料としての炭化ケイ素微粉末", *セラミックス*, **17**(10), 828-33 (1982).
8. T. Hase et al. "Sinterability of Submicron SiC Prepared from Siliconization of Carbon Black under Presence of Al Additives," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **87**(11), 576-582 (1979).
9. F.F. Lange, "Hot-pressing behaviour of silicon carbide powders with additions of aluminium oxide," *J. Mat. Sci.*, **10**, 314-320 (1975).
10. R.W. Williams, "Effects of Sintering Temperatures on the Physical and Crystallographic Properties of β -SiC," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **64**(10), 1385-89 (1985).
11. D.H. Stutz, S. Prochazka, "Sintering and Microstructure Formation of β -Silicon Carbide," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**(9), 479-82 (1985).
12. T. Hase et al. "Sinterability of Submicron β -SiC Prepared from Siliconization of Carbon Black," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **86**(12), 606-611 (1978).
13. 이 정근 지, "이화학사전" 대광서림, 593(1985).
14. A.G. Evans et al. "Fracture Toughness Determinations by Indentation," *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**(7-8), 371-372 (1976).
15. Hong-Lim Lee et al. "Syntheses of SiC and SiC-Si₃N₄ Powder from Jecheon Quartz," *요업학회지*, **72** (1), 67~73 (1986).
16. T. Hase et al. "Properties of Submicron β -SiC Prepared from Siliconization of Carbon Black," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **86**(11), 541-546 (1978).
17. S. Prochazka et al. "Effect of Boron and Carbon on Sintering of SiC," *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**(1-2), 72 (1975).
18. J.G. Lee and I.B. Cutler, "High-Performance Ceramics,"
19. 이 홍림, 신 현근, "원도남석으로 부터 β -Silicon의 합성", *요업학회지*, **21** (1) 5-10 (1984).
20. 이 홍림, 홍 기근, 정 형진, "공침법으로 제조한 Al_2O_3 -ZrO₂계 세라믹스의 기계적 성질", *요업학회지*, **23** (3) 44-52 (1986).