Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 32, No. 4, pp. 429~435, 1995.

카오린으로부터 테르밋 반응을 통한 Al_2O_3-SiC-C(ASC)계 내화재료 합성

이온영 · 이용구 · 전병세
경남대학교 무기재료공학과
(1993년 9월 27일 접수)

Preparations of ASC Refractory Materials from Kaolin using Thermit Reaction

On-Young Lee, Yong-Goo Lee and Byung-Sei Jun
Dept. of Inorg. Mater. Eng., Kyungnam University
(Received September 27, 1993)

요 약

테르밋 반응을 이용하여 천연산 kaolin으로부터 직접 Al_2O_3-SiC-C(ASC)계 내화재료를 합성하고자 하였다. 테르밋 반응을 시키기 위해 하동 kaolin, C(graphite)와 Al을 혼합(A-K)하였다. 또한 A-K 조성의 반응성을 알아보기 위해 A-S(SiO_2+C+Al) 조성을 택하여 비교 실험하였다. 테르밋 반응 후와 Ar 분위기에서 1400℃-3시간 소성한 A-K 시편의 x-선 회절분석 결과 ASC계 내화재료로서의 사용이 가능하였다.

ABSTRACT

Al_2O_3-SiC-C(ASC) refractory materials were prepared from kaolin using thermit reaction. The mixed powder (A-K) for the thermit reaction was composed of Hadong kaolin, C(graphite) and Al. A-S(SiO_2+C+Al) composition was also employed to compare with A-K in respect to reactability. As a result of XRD patterns of A-K sample after thermit reaction, and firing at 1400℃ for 3 hrs in Ar atmosphere, it was possible to use as a ASC refractory materials.

***Key word**: Thermit, Kaolin, Graphite and aluminum, Mixture, Al_2O_3-SiC-C(ASC), Refractory materials*

1. 서 론

강의 고급화를 위한 용선 예비처리에서 산화철, 소다회 혹은 산화철-석회-형석등 각종 처리제를 사용하고 있고, 이들 처리제로 인한 내화물 침식거동 때문에 납석, 샤모트질 내화물에서 Al_2O_3-C계 내화물로 발전하였다[1]. 카본을 함유한 내화물의 단점은 산화저항성이 약하며, 이를 보완하기 위해 SiC와 Al을 첨가하면 산화저항성이 증가할 수 있다고 보고되었다[2]. 이를 근거로 H. Shibata[3] 등은 Al_2O_3-C계에 SiC를 첨가하여 실험을 행한 결과 산화저항성이 증가함을 입증하였고, 이후 이러한 Al_2O_3-SiC-C계 내화물을 ASC 내화물이라 칭하게 되었다. 그러나 ASC계 내화물에서 카본(C)의 산화방지를 위해 주로 첨가되는 SiC는 결국 산화되어 SiO_2로 되며 SiO_2 양이 증가할수록 열충격 저항성(spalling resistance)이 문제점으로 발생된다.

H. Kyoden[1] 등은 ASC계 내화물에 Al 그리고 Al-Mg 혼합물을 첨가하여 실험을 행한 결과 산화저항성을 더욱 증진시키고 있으며 Al-Mg 혼합물의 첨가의 경우 Al_4C_3 생성에 더 큰 영향을 준다고 보고하였다. 그러나 ASC계 내화물은 A. Yamaguchi[2]가 제시한 SiC의 분해 및 Al의 산화반응기구에 의한 탄소의 산화방지효과 외에 매트릭스에 생성된 SiO_2가 Al과의 테르밋 반응(thermit reaction) 그리고 공기중의 질소와 반응하여 AlN을 생성시킬 수 있는 기구를 생각할 수 있다. 첨가한 Al이 SiO_2와 테르밋 반응이 진행될 경우 SiO_2는 환원되어 Si로 되고, 다시 Si는 C와 반응하여 SiC를 생성하게 되며, Al이 질소와 반응하여 AlN이 되므로 내화물의 열충격(thermal spalling) 저항을 증대시키는 기구로 발전할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 이와 같은 반응기구를 기초로 하여 Al_2O_3, SiO_2의 공급원인 천연산 고령토(kaolin)와 Al 그리고 카본 혼합물로부터 테르밋 반응을 통해 성능이

우수한 ASC계 내화재료를 직접 합성하고자 하였으며 반응성을 SiO_2, Al 그리고 카본 혼합물과 비교 검토하였다.

2. 실험방법

실험에 사용한 Al 분말(D.S.P. Gr Reagent, 1급 시약 Germany)과 SiO_2 분말(Junsei Chemical Co., 1급 시약 Japan)의 입도는 각각 30~60 μm, 10~15 μm이다. 카본은 graphite(Junsei Chemical Co., 1급 시약 Japan)를 사용하였으며 입도는 16~24 μm이다. 또한 kaolin의 원료는 하동산 pink kaolin을 325 mesh 체에 수비 후 600℃에서 3시간 동안 하소한 다음 알루미나 유발에서 1시간 동안 분쇄한 것을 사용하였다.

SiO_2와 Al의 테르밋 반응을 검토하기 위하여 무게비로 90 : 10, 80 : 20, 70 : 30, 60 : 40, 50 : 50, 40 : 60, 30 : 70으로 조합하여 반응시켰다. 또한 ASC 내화재료 합성을 위해 각 시편을 kaolin, 카본, Al 혼합물(A-K) 및 SiO_2, 카본, Al 혼합물(A-S)을 Table 1과 같은 조성비로 혼합한 후 알루미나 유발에서 30분간 혼합하고 18.7 MPa의 압력으로 일축가압성형하여 흑연 도가니에 넣고 800℃까지 가열 후 전원에 연결된 카본봉으로 점화하였다. 점화물은 테르밋 반응이 일어나 연소파가 시편을 통과하여 반응이 완료되면 꺼내어 공기중에서 냉각하였다.

A-K, A-S 조성의 조합물들을 테르밋 반응 후 전기로에서 분위기를 공기, 아르곤(Ar) 및 CO_2로 변화시키면서 1400℃에서 소성했을 때 생성되는 상들을 비교하기 위하여 소성실험을 행하였다. 가스 유량은 각각 5 cc/sec로 고정하였고, 승온속도는 200℃/hr로 하였다. 또한 1400℃에서 유지시간은 3시간으로 고정하였다. 반응에 의한 화합물들은 x-선 회절분석기(Rigaku, Japan)와 주사전자현미경(Topcon ABT-32, Japan)을 이용하여 분석하였다.

Table 1. Chemical Formula and Composition Ratio of Starting Materials.

Sample	Chemical Formula	Composition Ratio (wt%)
A-K	$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 2Al + 4C$	kaolin ; 68.0 Al ; 17.0 C ; 15.0
A-S	$4Al + SiO_2 + 3C$	SiO_2 ; 41.7 Al ; 37.5 C ; 20.8

3. 결과 및 고찰

3.1. SiO_2와 Al 혼합물의 테르밋 반응

이론적으로 SiO_2를 전량 환원시키는데 필요한 Al 양은 다음 반응식으로 산출할 수 있다.

$$3SiO_2 + 4Al = 2Al_2O_3 + 3Si$$

몰(mole)비로 Al과 Si_1O_2가 4 : 3이며 무게비로 37.5 : 62.5이다. SiO_2와 Al의 무게비가 60 : 40 일 때가 이론조성에 가장 가까우므로 이를 기본 조성으로 정하였다. 이 60 : 40 조성을 전후하여 무게비를 변화시켰으며, 점화 후 나타나는 물질은 Fig. 1, 2, 3에서 알 수 있는 바와 같이 Al 40 wt% 이상에서는 mullite 생성은 없고 Si_1O_2가 환원되어 Si로 되며 과량의 Al은 AlN을 형성하고 미반응의 Al이 존재하게 된다. 이상과 같이 Al 30 wt%까지는 테르밋 반응열에 의해 mullite가 생성되는데 반응시 SiO_2 용융물에 Al_2O_3가 용해되어 결정화한 것으로 사료된다. 이는 Al 40 wt% 첨가시보다 상대적으로 SiO_2 함량이 많고 이 SiO_2는 Al에 의한 환원반응 영향으로 열적으로 활성화되고 불완전한 상태에 있어 생성된 Al_2O_3과 반응하여 mullite 생성을 촉진시키는 것으로 사료된다. mullite의 고용범위는 비교적 넓기 때문에 그 구조에 대한 연구는 거의 없으며 또한 합성방법에 따라서도 고용범위가 달라지는 것으로 알려져 있다[5]. Al과 SiO_2의 mullite화 반응은 테르밋 반응시 이론적으로 도달될 수 있는 온도가 무려 2797K나 되어[6] 조합물 중 SiO_2는 용융되기에 충분하고, 이때 생성된 Al_2O_3도 용융물이 되며 이들 용융물이 재결정화하여[7] 생성되는 것으로 생각된다. 이론적 조성인 Al 40 wt%의 경우 SiO_2가 전량 환원되어 Si로 되며 따라서 미반응물의 Al이 잔존하고 있다. 이는 예열을 Al의 융점 이상으로 하기 때문이다. Umebayashi[8]도 시라스에 Al 40 wt%를 첨가하여 질화소성시 Al이 응집현상을 일으킨다고 보고하고 있다. 또한 AlN peak가 나타나고 있는데 이는 미반응의 Al이 공기중의 N_2와 반응하여 생성된 것이다. Al 50 wt%의 경우 SiO_2가 전량 환원되어 Si_1O_2로 되었으며, 반응 후 주된 상으로 Si, Al_2O_3, AlN 및 미반응의 Al이 존재한다. Al 40 wt% 경우보다 상대적으로 미반응의 Al 회절강도가 크고 역시 과량의 Al에 의해 AlN peak가 상대적으로 큼을 알 수 있다. Al 60 wt%의 경우 미반응의 Al과 AlN 회절강도가 Al 40 wt%와 50 wt%보다 상대적으로 증가하고, Al 70 wt% 첨가시 미반응의 Al peak가 주를 이루고 있으며 AlN의 회절강도가 크다. Al 80 wt%, 90 wt% 조성은 테르밋 반응이 육안으로 보아 잘 일어나지 않는다. SiO_2와 Al

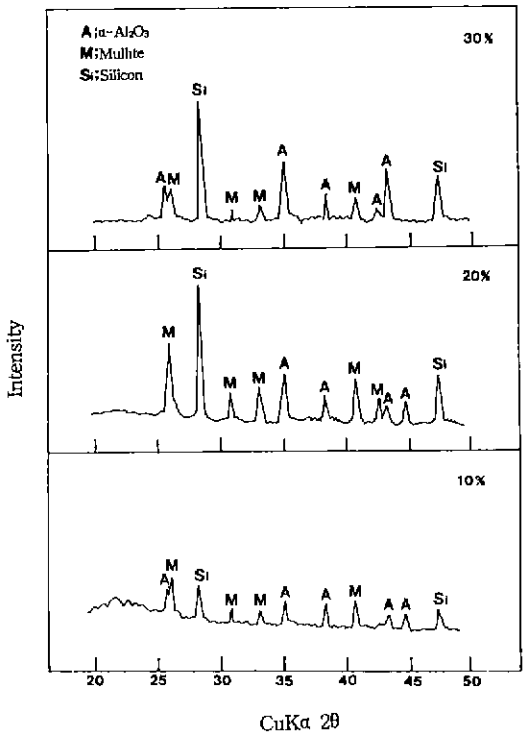

Fig. 1. XRD patterns of thermit reaction powder with various aluminum weight percent (Al 10~30 wt%).

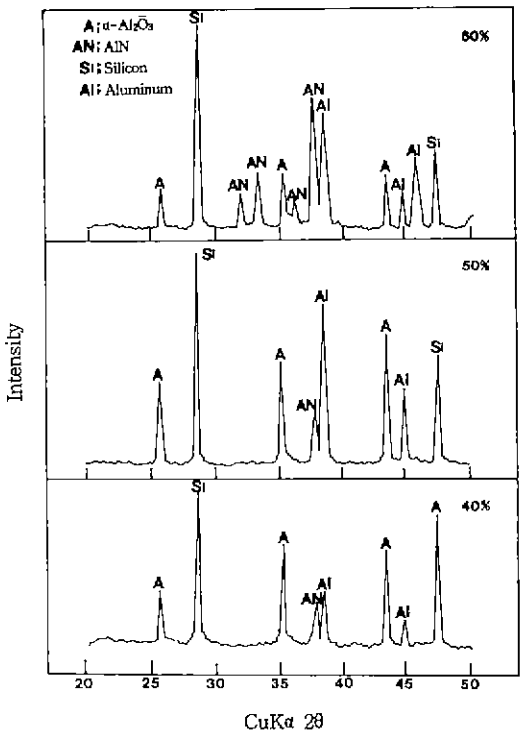

Fig. 2. XRD patterns of thermit reaction powder with various aluminum weight percent (Al 40~60 wt%).

계에서 Al이 이론적인 조성보다 많이 들어 있게 된 경우 반응성은 이상의 결과와 같이 한계점이 나타나는 것으로 생각된다.

그리고 테르밋 반응물질에 관한 미세구조를 관찰한 결과 Fig. 4와 같이 Al 40 wt% 시편 내외부에 휘스커상이 산재해 있음을 알 수 있다. (a)는 파단면의 표면을 관찰한 것인데 내외부에 휘스커 형태로 골고루 분포하고 있음을 보여준다. (b)는 이들 휘스커를 확대하여 찍은 사진으로서 무수히 작은 입자들로 구성되어 있다. 따라서 이들 휘스커들은 작은 입자들로 구성되어 있어 질소 또는 탄소와 반응성이 클 것으로 기대된다.

3.2. SiO_2, C(graphite)와 Al 혼합물(A-S)의 테르밋 반응

kaolin을 사용한 경우와 반응성을 비교하기 위해 kaolin 대신 SiO_2를 혼합하여 테르밋 반응을 시켜보았다. 이때 A-S 조성의 테르밋 반응식은

$$4Al+3SiO_2+5C \rightarrow 2Al_2O_3+3SiC+2C$$

로서 Al 만으로 SiO_2를 전량 환원하도록 하였다. Fig. 5는 테르밋 반응시킨 후의 x-선 회절분석 결과이다. 그림에서 나타냈듯이 반응 후에 나타난 상은 α-Al_2O_3와 AlN 만이 합성되었을 뿐 SiC는 검출되지 않았고, 반응에 참여 못한 Al이 비교적 많이 남아 있으며, SiO_2 그리고 Si_2O의 환원반응에 의한 Si가 잔존해 있다.

3.3. meta-kaolin, C와 Al 혼합물(A-K)의 테르밋 반응

본 연구에 사용된 kaolin은 halloysite group 광물로서 $Al_2(Si_2O_5)(OH)_4 \cdot 2H_2O$에 가까운 화학식을 가지고, 가열하면 500~600℃ 사이에서 흡열반응이 일어나며 결정수 방출로 meta-kaolin을 형성하게 된다. kaolin은 수분 함유량이 많고 원통형의 결정구조(halloysite group)에 따른 입자배향 때문에 건조 및 소성수축이 크고, 이방성을 나타내기 때문에 내화재료로 사용할 경우 하소하여 사용하는 등 제한요소가 있다. 특히, Al_2O_3-SiO_2계 2성분 상태도에서와 같이 Al_2O_3와 SiO_2가 단독으로 사용될 경우 융점이 높아 고급내화재료로 사용되지만 meta-kaolin의

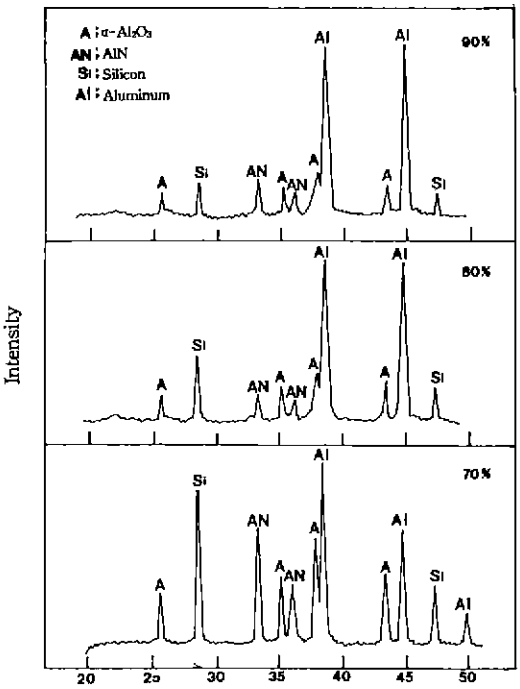

Fig. 3. XRD patterns of thermit reaction powder with various aluminum weight percent (Al 70~90 wt%).

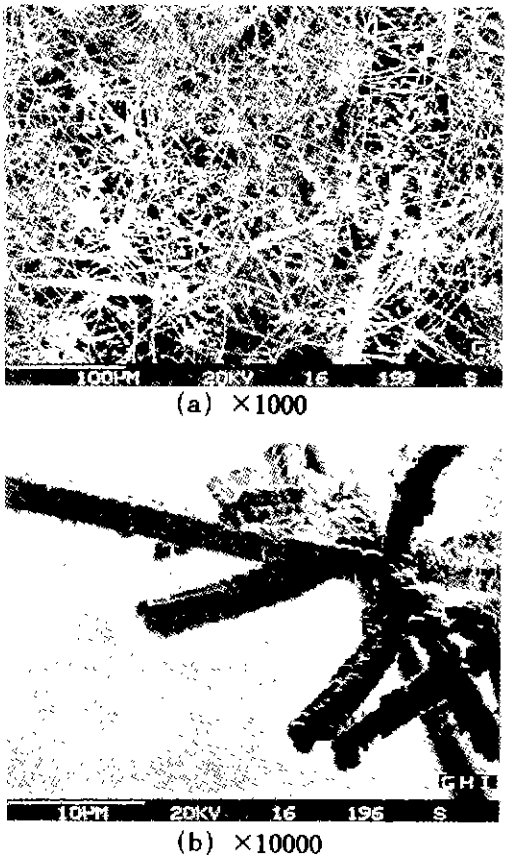

Fig. 4. SEM photograph after ignition of Al and SiO_2.

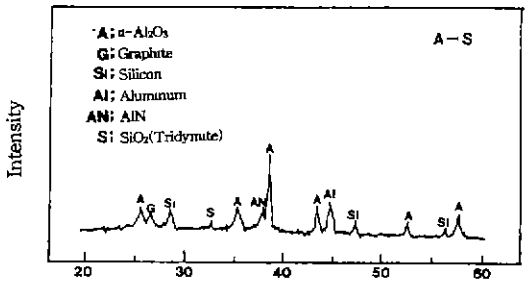

Fig. 5. XRD patterns of thermit reaction powder with the A-S composition.

경우 1595℃에서 유리를 형성하기 때문에 고온재료로 사용하기에는 문제점이 많다. 그러나 meta-kaolin은

$$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 2Al + 4C \rightarrow 2Al_2O_3 + 2SiC + C + CO\uparrow$$

과 같은 화학반응을 통하여 ASC계 내화재료를 합성할 수 있는 조건이 된다. 따라서 meta-kaolin, 탄소(graphite) 및 Al 혼합물을 테르밋 반응시켜 본 결과 Fig. 6과 같다. 그림에서 보는 바와 같이 meta-kaolin 중의 SiO_2는 환원되어 Si 및 SiC로 되었다. 테르밋 반응온도가 높기 때문에 환원된 Si는 액체상태로 되고 Si 용액중에 용해되는 탄소량은 적지만 용해가 발열반응을 동반하기 때문에 용해 위치에서 국부적으로 온도가 상승하며, Si 용액중의 탄소는 용해도의 증가와 더불어 확산이 매우 빨라진다. 이때 탄소는 독립된 원자로서가 아니라, C-Si 쌍 혹은 tetrahedral 형태의 군집체(CSi_4, SiC_4)로서 확산하며, Si 중에 과포화되어 있던 탄소가 상대적으로 온도가 낮은 부위인 α-SiC 입자표면 위에 β-SiC 형태로 석출한다[9,10]. 또한 미반응의 Al이 존재하고 있으며 또한 이 미반응 Al이 공기중의 질소와 반응하여 AlN이 생성되었다. ASC계 내화물의 조성에 탄소의 산화방지를 위해 각종 첨가제를 가하는 것이 일반적인데 AlN은 열충격 저항을 증대시키는 물질이고, 산화되어도 Al_2O_3로 되기 때문에 오히려 내화도에 기여하게 되는 이점이 있다. Al은 700~900℃ 온도범위에서 규산염 광물중의 SiO_2를

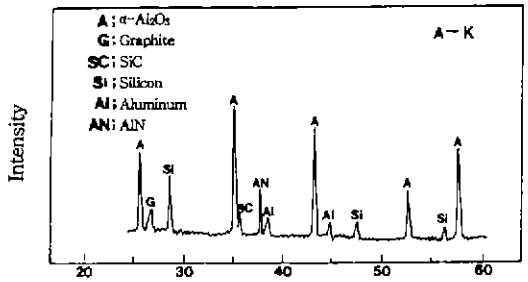

Fig. 6. XRD patterns of thermit reaction powder with the A-K composition.

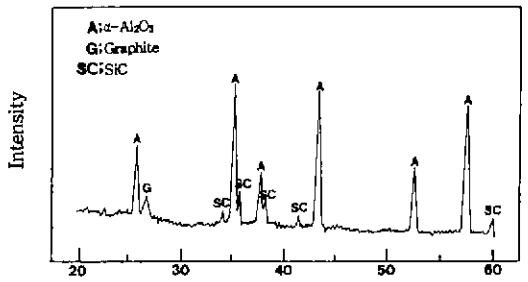

Fig. 7. XRD patterns of the Al_2O_3-SiC-C raw materials mixture.

선택적으로 환원시켜 Al_2O_3와 Si를 생성시키며 규산염의 분해를 촉진한다[5]. 첨가제 없이 Al_2O_3, SiC 및 C의 원료를 ASC 내화물 기본조성 시료로 하여 x선 회절분석 결과(Fig. 7)와 테르밋 반응물의 x선 회절분석 결과가 거의 비슷함으로 화학반응식에서 제시한 바와 같이 meta-kaolin으로부터 ASC계 내화재료를 합성할 수 있다. meta-kaolin은 원래의 kaolinite의 구조를 거의 그대로 유지하고 있는 비정질의 화합물이다[11]. 따라서 Fig. 6과 같은 결과는 테르밋 반응시 결정구조가 안정화된 SiO_2보다는 구조가 불안정한 비정질의 meta-kaolin이 첨가한 C 및 Al에 의해 쉽게 환원되어 Si과 Al_2O_3로 되며 SiC의 생성을 촉진하였기 때문이라 사료된다.

3.4. 소성실험

Fig. 8, 9, 10은 A-K 및 A-S 조성을 테르밋 반응시킨 다음 각각 공기, CO_2, Ar 분위기 1400℃에서 3시간 동안 소결한 후의 x선 회절분석 결과이다. Al 분말은 660℃에서 용융되고, 900~1000℃ 사이에서 급격한 산화를 하게 되며, 950℃ 부근이 최대 발열온도인 것으로 알려

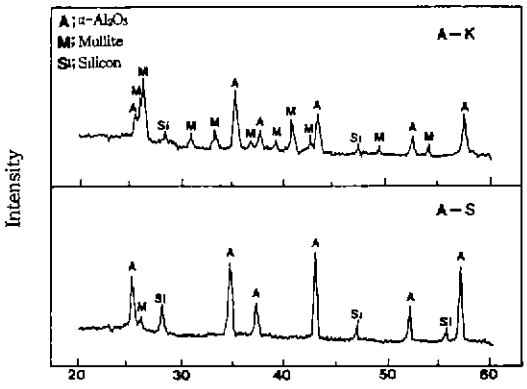

Fig. 8. XRD patterns of sintered powder at 1400℃ for 3 hrs with A-K and A-S composition under air.

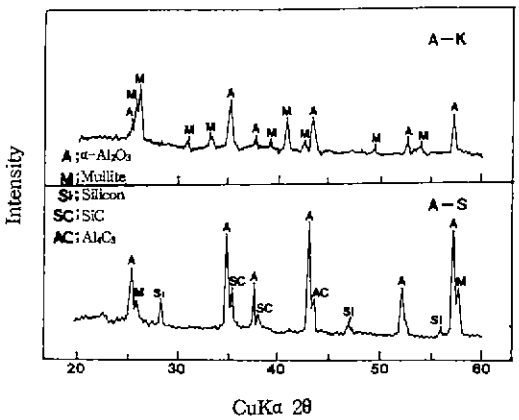

Fig. 9. XRD patterns of sintered powder at 1400℃ for 3 hrs with A-K and A-S composition under CO_2.

져 있다[12]. 따라서 테르밋 반응은 Al의 용융점보다 조금 높은 700℃ 이상에서 진행되기 시작하여 최대발열온도인 900℃ 이상에서 높은 산화열을 발생하며 1000℃가 넘으면 종료되는 것으로 생각된다. 공기중에서 소성시 혼합물내의 Al은 소성온도가 상승할수록 시편의 내부기공을 따라 kaolin 입자들을 둘러싸게 되고 kaolin-Al 계면에서 짖음이 일어나게 되며, 짖음이 잘 일어난 부분에서부터 테르밋 반응이 발생할 것이다. A-K 조성의 경우 테르밋 반응에 의하여 용융 Al은 meta-kaolin 내의 SiO_2를 Si로 환원하고, Al 산화물로 된다. 이때 생성된 Si는 용융 Al 속으로 확산하였다가 불규칙하게 재결정화하거나 고용되어 있게 되며, 용융 Al의 표면에서부터 공기중의 산소와 반응하여 생성되는 Al_2O_3 속에 남게 되어

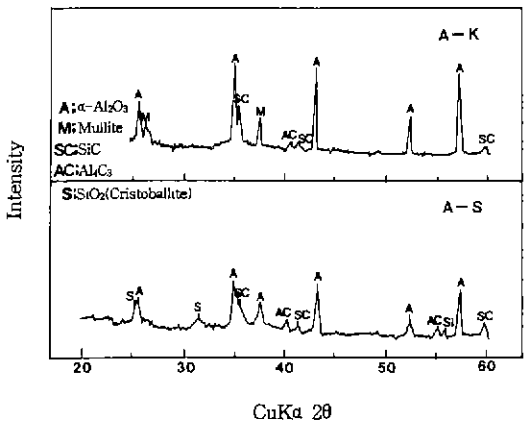

Fig. 10. XRD patterns of sintered powder at 1400℃ for 3 hrs with A-K and A-S composition under Ar.

mullite의 핵을 형성하는 것으로 사료된다. 그리고 생성된 mullite 핵은 소성온도에서 mullite화 반응을 일으키는 것으로 사료된다. A-S 역시 A-K와 마찬가지로 테르밋 반응에 의한 SiO_2의 환원 및 Al의 산화가 일어나는 것으로 보여지지만 A-K와는 달리 mullite 성분은 거의 나타나지 않고 있다. 이것은 A-S 조성에 첨가된 Al은 50 wt% 이상으로 A-K에 비해서는 상당히 과량이며, 과량의 Al에 의한 테르밋 반응이 일어날 경우 Si_2O_2는 전량 환원되어 Al_2O_3와 미반응의 Si가 주성분을 이룬 것으로 사료된다. 이와 같은 결과는 배[3] 및 이[11]의 연구보고와도 일치하고 있다.

CO_2 분위기 하에서 A-K는 공기중 분위기와 같은 결과가 나오는 반면, A-S은 Al_2O_3, 미반응의 Si 및 mullite 외에 SiC, Al_4C_3 상이 관찰된다. CO_2 분위기하에서 승온시 Al은 SiO_2의 산소와 테르밋 반응을 일으켜 기상의 AlO 및 Al_2O를 생성하며, 생성된 Al 기상 산화물은 meta-kaolin과 Si 표면에 응축하여 mullite화 반응을 촉진하는 것으로 여겨진다. 한편, Nicholson[14] 등은 meta-kaolin의 분해는

$$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \rightarrow Al_2O_3 \cdot SiO_2 + SiO_2$$

와 같으며 980℃ 에서의 발열 peak는 비정질의 SiO_2에서 β-quartz로의 전이에 의한 것으로 보았고, 열량계로 측정한 발열량과 계산치가 거의 같은 9 및 9.1 kcal/mole 임을 보고하였다[5]. 그러나 비정질 SiO_2는 알칼리에 용해되며 1000℃ 에서 40시간 가열하여도 quartz의 존재를 확인할 수 없다는 Chakraborty[15,16] 등의 주장을 고려한다면 980℃ 에서의 발열 peak는 mullite 등과 같은 고온상의 생성에 의한 것으로 보는 것이 타당할 것으로 판단된다[5]. 따라서 CO_2 분위기하에서 A-K 조성의 거동은 테르밋 반응과 meta-kaolin의 분해반응 등이 복합적으로 작용하여 Al_2O_3와 mullite가 주성분으로 생성된 것이라 사료된다. 한편 A-S 조성에서 나타나는 SiC는 Al에 의하여 SiO_2가 Si로 환원된 후 시료내에 존재하는 C(graphite)와 반응하여 생성된 것이라 보여지며, Al_4C_3는 Al에 의한 Si_2O_2 및 CO_2 가스의 환원반응시 생성된 Al, AlO 혹은 Al_2O가 혼합물내의 C와 반응하여 생성된 것으로 사료된다.

불활성 기체인 Ar 분위기 하에서 Al은 혼합물 내의 SiO_2와 테르밋 반응을 일으킨다고 보여진다. A-K의 경우, 승온시 meta-kaolin 내의 SiO_2는 Al에 의하여 Si로 환원되며, 시편내에 존재하는 C와 반응하여 SiC를 형성하고, 미반응의 Si는 Al 산화물(기상 혹은 고상)과 반응하여 mullite를 형성하는 것으로 사료된다. A-K에서 나타나는 일부 Al_4C_3는 Si_2O_2의 환원반응시 생성된 기상 AlO나 Al_2O가 혼합물내의 C 성분에 의해 다시 환원되어 탄화물을 생성하는 것으로 여겨진다. A-S의 경우, Al_2O_3, SiC, Al_4C_3 및 미반응 Si의 생성반응경로는 A-K의 경우와 같다고 생각되지만 환원반응이 일어나지 않은 SiO_2 성분이 일부 관찰되었다. 그러므로 A-S의 반응은 환원반응이 완결된 것이 아니라 진행중임을 알 수 있다. 공기나 CO_2 분위기와는 달리 불활성인 Ar 분위기하에서 테르밋 반응은 단상의 SiO_2보다는 결정구조가 불안정한 meta-kaolin 쪽이 더 활발히 일어나는 것으로 추정할 수 있다.

4. 결 론

meta-kaolin으로부터 테르밋 반응을 이용하여 ASC계 내화재료를 합성하고자 SiO_2와 Al과의 테르밋 반응성을 조사하고 A-K(meta-kaolin+Al+C) 조성과 A-S(SiO_2+Al+C) 조성의 혼합물을 각각 테르밋 반응 및 소성시킨 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Si_2O_2와 Al과의 테르밋 반응성은 Al의 무게비가 증가할수록 좋아지나 80 wt% 이상에서는 반응성은 오히려 떨어지며 Al 30 wt%까지는 mullite가 생성되나 그 이상에서는 생성되지 않았다.

2. A-K와 A-S를 테르밋 반응시킨 결과 안정한 SiO_2보다 결정구조가 불안정한 meta-kaolin 첨가한 A-K 혼합물에서 SiC가 생성되었다.

3. 테르밋 반응 후 A-K와 A-S를 각각 공기, CO_2, Ar 분위기에서 1400℃ -3시간 소성한 결과 Ar 분위기에서

소성한 A-K 조성의 경우 전량 α-Al_2O_3, SiC, mullite 등이 생성되었다. 따라서 천연산 kaolin 원료로부터 직접 ASC 내화재료로서 이용 가능성이 있는 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 1994년 경남대 학술 연구비에 의하여 수행된 것으로 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. H. Takasugi, T. Matumoto, H. Kato and J. Tanaka, "Some Studies on Al_2O_3-C Materials," *Taikabutsu,* **35** (6), 316-318 (1983).
2. A. Yamaguchi, "Behaviors of SiC and Al added to Carbon Containing Refractories," *Taikabutsu,* **35**(11), 617-622 (1983).
3. H. Shibata, M. Kondo and S. Kashio, "Study of Wear Mechanism of Bottom Refractories for Torpedo Ladle," *Taikabutsu,* **36**(4), 193-201 (1984).
4. H. Kyoden, H. Nishio, K. Ito and S. Horita, *Taikabutsu,* **38**(4), 242-250 (1986).
5. 배원태, "Aluminothermal Reaction에 의한 규산염 광물의 Mullite화 거동," 연세대학교 요업공학과 박사학위 논문 (1986).
6 전병세, "Thermit 반응을 통한 Sialon 생성과 그 응용에 관한 연구," 연세대학교 요업공학과 박사학위 논문 (1986).
7. S. Aramaki and R. Roy, *ibid.,* **45**(5), 229 (1962).
8. S. Umebayashi and K. Kobayashi, "Materials Reaction Sintered from Volcanic Ash and Al Powder in N_2," *Ceram. Bull*, **54**, 534 (1975).
9. J.N. Ness and T.F. Page, *J Mater. Sci.,* **21**, 1377-1397 (1986).
10. 정수동, 윤재돈, 김득중, "반응소결법에 의한 탄화규소 소결체의 제조공정변수에 관한 고찰," 요업재료의 과학과 기술, **9**(6), 630-636 (1994).
11. J.E Comeforo, R.B. Fischer and W.F. Bradley, *J. Am. Ceram. Soc.,* **31**(9), 254 (1948).
12. Hiroaki Yanagida and F.A. Kroger, "The System Al-O," *J Am. Ceram Soc.,* **51**(12), 700-706 (1968).
13. 이은창, "Al 분말의 접화열을 이용한 β-sialon-Al_2O_3 복합재료 제조에 관한 연구," 연세대학교 요업공학과 석사학위 논문 (1985).
14 P.S. Nicholson and R.M. Fulrath, *J Am. Ceram. Soc.,* **53**(5), 237 (1970).
15. A.K. Chakraborty and D.K. Ghips, *ibid.,* **60**(3-4), 165 (1977)
16. K.J.D. Machenzie, *ibid.,* **54**(3), 174 (1971).