

몰라이트의 환원분해 및 탄화법에 의한 β -SiC 휘스커의 합성

김종업 · 남원식 · 최상욱
인하대학교 무기재료공학과
(1995년 9월 12일 접수)

Synthesis of β -SiC Whiskers by Decomposition-Carbonization of Mullite

Jong-Yup Kim, Weon-Sik Nam and Sang-Wook Choi

Dept. of Ceram. Eng., Inha Univ.
(Received September 12, 1995)

요 약

몰라이트($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) 블록 근처에 카본 블랙을 두고 이것을 수소분위기하에서 $1100^\circ C$ 이상으로 유지하면 수소와 카본블랙의 반응으로 메탄가스가 발생되고 이로 인하여 몰라이트가 환원분해되면서 SiO 증기가 발생되었다. 이 증기는 카본블랙과 반응하여 그 표면에서 β -SiC 휘스커(지름 $0.1 \sim 1 \mu m$, 길이 $1 mm$ 이하)로 성장하였다. 수소(H_2)와 탄소(C)와의 접촉기회가 많거나 반응온도가 증가될수록 메탄가스의 생성량이 증가($0.08 vol\%$)되었으며 이에 따른 몰라이트의 환원분해 반응이 촉진되어 β -SiC 휘스커의 수율이 $3.93 mg/cm^2$ 까지 증가되었다.

ABSTRACT

β -SiC whiskers could be formed from a system of mullite-carbon-hydrogen by VLS mechanism at elevated temperatures. It was considered that methane gases were generated from the reaction of hydrogen gases with carbon black, and were reacted with mullite to produce two kinds of gases; silicon suboxide (SiO) and carbon monoxide (CO) of precursors of SiC. With increasing the synthesizing temperature up to $1460^\circ C$, the formation of β -SiC whisker increased from $0.58 mg/cm^2$ to $3.98 mg/cm^2$ on the basis of unit area of carbon block, and the diameters of whiskers had their uniformity due to the reduction in stacking faults.

Key words: SiC whisker, Decomposition of mullite, SiO gas

1. 서 론

β -SiC 휘스커는 높은 인장강도와 탄성계수, 산화저항성, 열충격저항성 및 고온에서의 화학적 안정성이 우수하여 최근 복합재료의 보강제로 널리 이용되고 있다¹⁾. 지금까지의 대표적인 β -SiC 휘스커의 제조방법을 살펴보면 다음과 같다.

- (1) 규소 화합물의 열분해법²⁻⁸⁾
 - (2) 수소 분위기하에서 CH_4 와 silicon halides(예: $SiCl_4$)의 기상반응⁹⁾
 - (3) 실리카의 환원 탄화법(왕겨의 열분해법 포함)^{10, 11)}
- 위와 같은 방법은 각각 장단점을 가지고 있는데 일반적으로 (1) 열분해법 및 (2) 기상반응법은 순도가 높은 반면, 제조 원가가 높고 반응을 제어하기가 곤란하다는 단점이 있고, (3) 실리카의 환원탄화법은 생산가격이 저

렴하고 제조공정이 단순하다는 잇점이 있는 반면, 순도가 떨어지고 수율이 낮은 단점이 있다.

본 연구에서는 실리카보다 환원분해가 용이한 몰라이트의 환원분해 반응¹²⁾을 이용하여 고순도의 β -SiC 휘스커를 경제적으로 제조하고자 하였다. 실리카원인 몰라이트와 탄소원인 카본블랙을 반응대 내에 두고 수소가스를 통과시키면 몰라이트가 환원분해되어 SiO 증기와 CO 증기가 발생되어 β -SiC 휘스커가 합성될 것으로 기대하였다. 따라서, 이 방법으로는 원료에서 오는 불순물의 혼입을 최대한 억제할 수 있으므로 높은 순도의 β -SiC 휘스커를 합성하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 원료

Table 1. Chemical Composition and Characteristics of Mullite.

SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Misce. (%)	Apparent porosity (%)	Bulk specific gravity
49.08	47.09	1.32	2.51	70.2	0.83

Table 2. Chemical Compositions and Characteristics of Carbon Black.

C (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	TiO ₂ (%)	MnO (%)	ZnO (%)	Mean particle size(nm)
99.93	0.05	0.01	0.01	tr.	40~50

실리카원으로 사용된 몰라이트의 환원분해 반응을 촉진시키기 위하여 다공질의 몰라이트질 단열벽돌, 시중의 (B-6)을 사용하였으며 그 화학조성과 물리적 특성을 Table 1에 나타내었다.

환원 및 탄화제로는 아세틸렌 카본 블랙을 사용하였으며 그 화학조성을 Table 2에 나타내었다.

이 반응의 분위기 기체로 사용된 수소의 순도는 99.99% 이상이었다.

2.2. β-SiC 휘스커의 제조

사용된 카본블랙은 반응에 있어서 환원 및 탄화제의 역할 뿐만 아니라 β-SiC 휘스커가 성장할 수 있는 기관의 역할까지 할 수 있도록 성형체로 제조하였다. 성형체의 성형압 변화에 따른 β-SiC 휘스커의 생성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 4×1 cm의 면을 0.2, 50, 100, 200 및 400 kgf/cm²의 압력으로 일축성형하여 성형체를 제조하였다.

β-SiC 휘스커의 합성은 Fig. 1과 같은 공정으로 하였다. 카본블랙 성형체를 흑연보트에 담고 β-SiC 휘스커 합성로(Fig. 2)의 중앙에 위치시킨 후 수소가스를 10 ml/min에서 100 ml/min.의 유속으로 흘려보내 주면서 합성 온도(1400~1460℃)까지 5℃/min의 승온속도로 가열하였다. 또한 최고온도에서 밖으로 유출되는 기체를 포집하여 gas chromatography(Hitachi Co. 263-30GC)를 이용하여 기상의 종류와 양을 측정하였다. 성장한 β-SiC 휘스커 wool은 카본블랙 성형체와 분리시키고 공기중에서 600℃, 1시간동안 열처리하여 잔류탄소를 제거하였다.

2.3. β-SiC 휘스커의 물성측정 및 관찰

몰라이트 단열벽돌의 결보기 기공률과 부피비중은

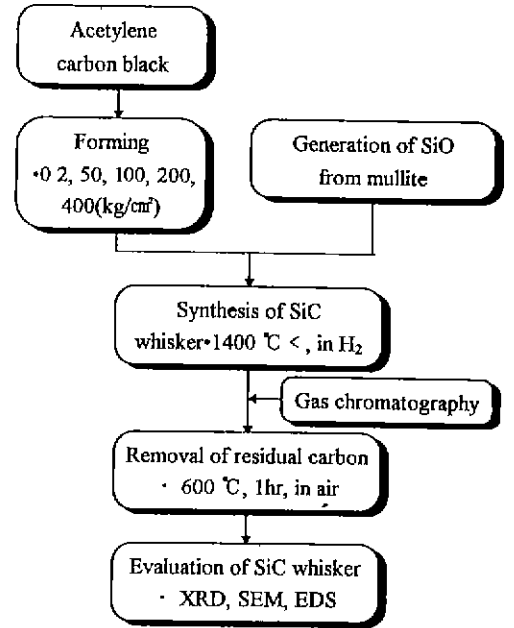


Fig. 1. Experimental procedure for the synthesis of β-SiC whisker.

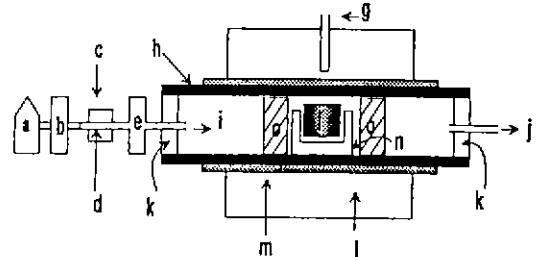


Fig. 2. Schematic diagram of furnace for the synthesis of β-SiC whiskers.

- a : reaction gas
- b : silica gel
- c : furnace for the removal of oxygen in reaction gas
- d : activated copper
- e : flow meter
- f : carbon black
- g : Pt/Pt-13% Rh thermocouple
- h : mullite tube
- i : gas inlet
- j : gas outlet
- k : silicon rubber
- l : ceramic fiber
- m : SiC heating element
- n : graphite boat
- o : porous mullite brick for the generation of SiO and CO gas

ASTM C830-79에 준하여 장치를 제작하여 측정하였다. 반응계에서 발생되는 메탄과 일산화탄소의 함량변화를

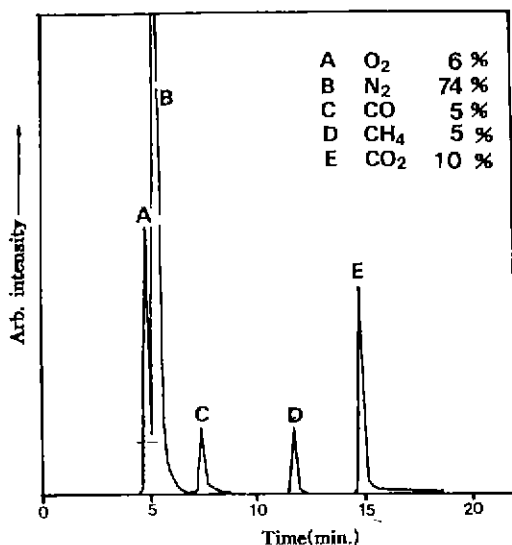


Fig. 3. Programmed analysis with Unibeads C column (supplier's data)

측정하기 위하여 gas chromatography를 사용하였다.

반응온도에서 생성되는 기체를 포집하여 샘플로 사용하였고, 이때 column material은 Unibead C를 사용하였다. Column 온도는 110°C, 주입온도는 140°C이며, carrier 가스는 헬륨(He)를 사용하였고 carrier 가스의 유속은 25 ml/min.이었다. 반응온도에서 유지되는 동안에 유출된 기체를 gas chromatography에 1 ml의 용량을 주입하였고 검출된 생성기체의 종류는 Fig. 3을 기준으로 분석하였다. 그리고 분석된 기체의 양을 측정하기 위해서 순수한 일산화탄소, 메탄, 이산화탄소를 각각 0~0.2 ml 까지 양을 변화시키면서 gas chromatography에 주입하여 일은 피크 면적과 주입한 기체의 양을 도시화하여 Fig. 4¹⁶⁾에 나타내고 이것을 기준으로 다음 식(1)과 같이 생성된 기체의 양을 계산하였다.

$$\text{생성된 기체의 양(ml)} = \frac{\text{피크의 면적}}{a \times 10^3} \quad (1)$$

여기서, a는 상수, CO; 1544.76, CH₄; 1344.76, CO₂; 1904.76이다.

주사전자현미경(Hitachi Co, X-650형)을 사용하여 합성한 β-SiC 휘스커의 표면상태, 지름, 길이 액상방울의 모양등을 관찰하였다.

또한 β-SiC 휘스커의 결정상은 X-선 회절분석기(Phillips Co., PW 1710형)로 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

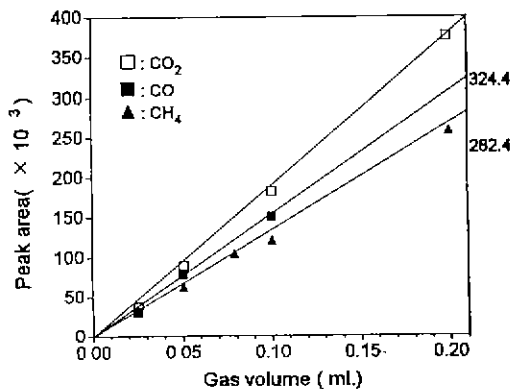
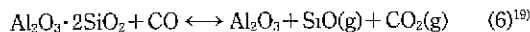
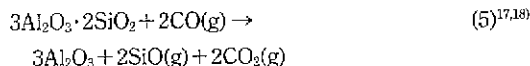
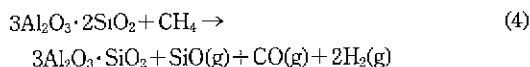


Fig. 4. Relationship between gas volume and its peak area in gas chromatography.

3.1. 플라이애쉬의 환원분해

수소분위기하에서 수소는 1100°C 이상에서 탄소와 반응하여 다음 반응식 (2)와 같이 메탄이 된다¹⁴⁾. 이렇게 생성된 메탄은 플라이애쉬 중의 SiO₂ 성분을 반응식(3), (4)과 같이 SiO와 CO 증기로 분해시킨다.



위 (4)식에서 발생된 일산화탄소는 다시 반응식 (5)에 의해 플라이애쉬 내부에 다공질의 α-Al₂O₃를 남기고 SiO₂ 성분을 SiO와 CO₂로 분해시킨다^{17,18)}. Krönert¹⁹⁾은 플라이애쉬의 비표면적이 증가하면 환원분해 반응이 촉진되며 반응식 (6)에 의한 반응 활성화에너지가 113 kJ/mol 이라고 보고한 바 있다. 본 연구에서는 걸보기 기공률이 70.2%인 다공질의 플라이애쉬 단열벽돌이 수소와 탄소의 반응으로 생성된 메탄에 의해 환원분해됨을 확인하기 위하여 분해온도를 1200~1460°C까지 변화시키면서 수소분위기하에서 0.3 g의 카본블랙 석형체와 플라이애쉬 단열벽돌을 반응대 내에서 서로 분리시켜 두고 1시간동안 반응시킨 결과의 무게감량을 Fig. 5에 나타내었다.

이 그림에서 온도가 증가할수록 플라이애쉬 단열벽돌의 무게가 감소함을 확인할 수 있었다. 그리고 유지시간이 플라이애쉬 환원분해에 미치는 영향을 알아보기 위하여

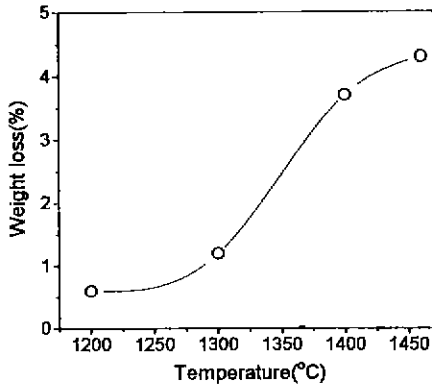


Fig. 5. Weight loss of mullite by thermal decomposition at the various temperatures under H₂ gas flow for 1 hr.

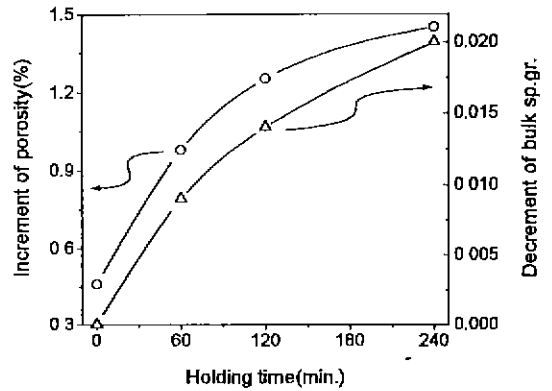


Fig. 7. Changes in porosity and bulk specific gravity of mullite with holding time at 1460°C under H₂ gas flows.

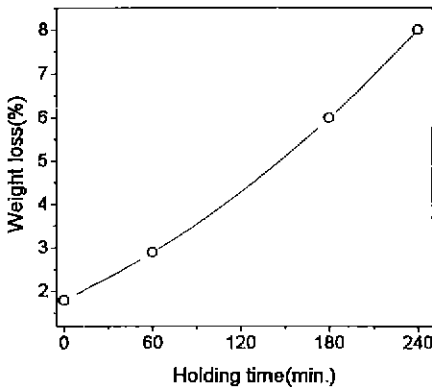


Fig. 6. Weight loss of mullite vs. holding time at 1460°C under H₂ gas flow.

1460°C에서 유지시간을 0~240분으로 변화시키면서 환원분해반응을 실행시킨 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 시간이 증가할수록 몰라이트 내화벽돌의 무게가 거의 직선적으로 감소하였고 이에 따라 기공률은 증가하고 부피비중은 이에 상응하게 감소하는 경향을 나타내었다 (Fig. 7).

3.2. β-SiC 휘스커 합성

3.2.1. β-SiC 휘스커 합성 반응형태

Milewski등¹¹⁾이 제시한 VLS기구에 의한 β-SiC 휘스커 성장단계를 모식도로 Fig. 8에 나타내었다. 이 기구는 반응물중에 존재하는 금속산화물(예, Fe₂O₃, MnO)등이 용융되거나 증발-응축과정을 거쳐 안정한 액상방울(droplet)이 형성되면 그 다음 단계로 이 액상방울에 SiO와

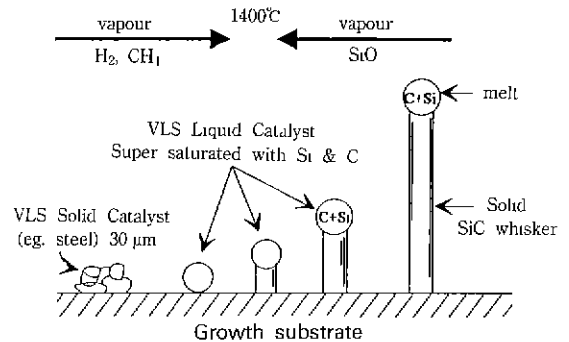


Fig. 8. Illustration of the VLS process for SiC whisker growth.

CH₄ 증기가 녹아들면서 용액을 형성하고 과포화정도가 커지면서 용해-석출과정이 계속적으로 일어나 한 방향으로 성장한다.

본 연구에서 얻은 β-SiC 휘스커 wool을 Fig. 9에 나타내었는데 이 휘스커들의 모양이 Milewski¹¹⁾등이 제안한 모양과 유사하게 긴 막대의 맨위에 작은 액체방울들(접촉각 약 79°)을 볼 수 있다.

3.2.2. 카본블랙 성형체의 성형압 영향

카본블랙 성형체의 성형압 변화가 β-SiC 휘스커의 생성 및 생성되는 CO가스와 CH₄ 가스에 미치는 영향을 Fig. 10에 나타내었다. 250 mg의 카본블랙을 0.2, 50, 100, 200 및 400 kgf/cm²의 압력으로 성형한 후 흑연보트에 담아 1400°C, 1시간동안 50 ml/min.의 유속으로 수소를 흘러보내 주면서 β-SiC 휘스커를 합성한 결과 성형압을 0.2 kgf/cm²로 하였을 때 β-SiC 휘스커 생성량(카본블록 단위결면적당 생성된 SiC 휘스커의 질량으로 표시)이

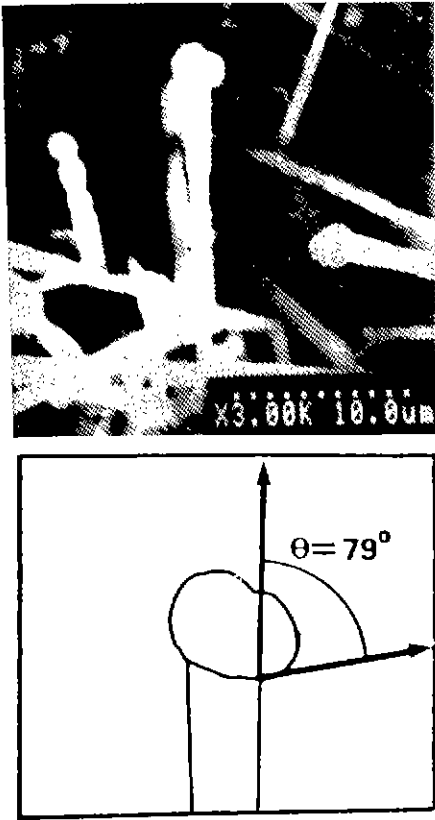


Fig. 9. SEM photograph of the tips of β -SiC whisker formed in the hydrogen atmosphere at 1460°C for 1 hr.

가장 많았으며 성형압을 증가시키에 따라 휘스커의 생성량이 감소하다가 200 kgf/cm^2 이상에서는 생성량의 변화가 거의 없었다. 또한 CO와 CH_4 의 생성량의 변화는 이 SiC 휘스커 생성의 변화와 거의 비슷한 경향을 나타내었다. 이것은 성형압이 증가함에 따라 성형체의 성형밀도가 증가하여 반응기체, 즉 수소와의 접촉면적이 감소됨에 따라 메탄의 생성량이 감소되고 이에 따라 플라이트의 환원분해 반응이 억제되어 반응체 내의 SiO 증기와 CH_4 기체의 부피비율이 감소되므로 β -SiC 휘스커의 생성량은 더 이상 감소하지 않는다. 이 반응계에서는 외부의 산소유입은 없으므로 내부 SiO_2 가 환원되어 SiO와 CH_4 가 발생되어 VLS기구에 의하여 SiC 휘스커가 합성된 것으로 생각된다. 본 실험에 사용된 카본블랙 성형체는 합성로 안에서 수소와 반응하여 메탄가스를 형성하고, 메탄가스는 플라이트를 환원분해시켜 SiO 증기와 CO 증기를 발생시킨다. 이와 같이 발생된 SiO 증기와 메탄가스는 카본블랙속에 포함되어 있는 금속산화

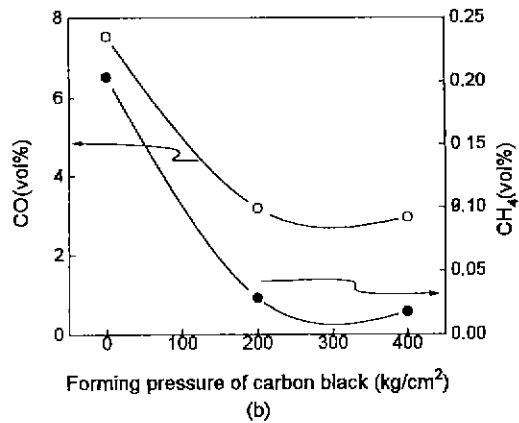
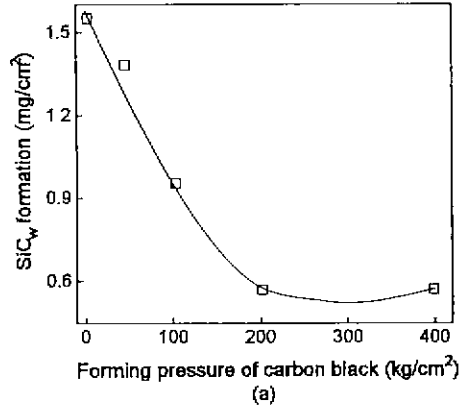
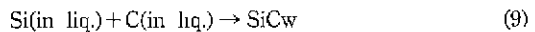
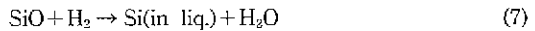


Fig. 10. Effect of forming pressure of carbon black compacts on the formation of β -SiC whisker (a) and on the generation of CO and CH_4 gas (b) at 1400°C in H_2 for 1 hr. (weight of carbon black; 250 mg)

물(Fe_2O_3)의 액상방울에 반응식 (7) 및 (8)과 같이 용해되어 반응식 (9)과 같이 금속산화물(Fe_2O_3)의 액상방울 내에서 파괴되어 침전되면서 β -SiC 휘스커로 성장하게 된다¹⁰⁾.



카본블랙 성형체의 성형압 변화에 따른 β -SiC 휘스커의 미세구조를 관찰한 결과를 Fig. 11에 나타내었다. 이 그림에서 성형압 변화에 따른 β -SiC 휘스커의 형상 변화는 거의 볼 수 없고 휘스커의 표면에 모두 많은 글룩이 있는 것을 관찰할 수 있다.

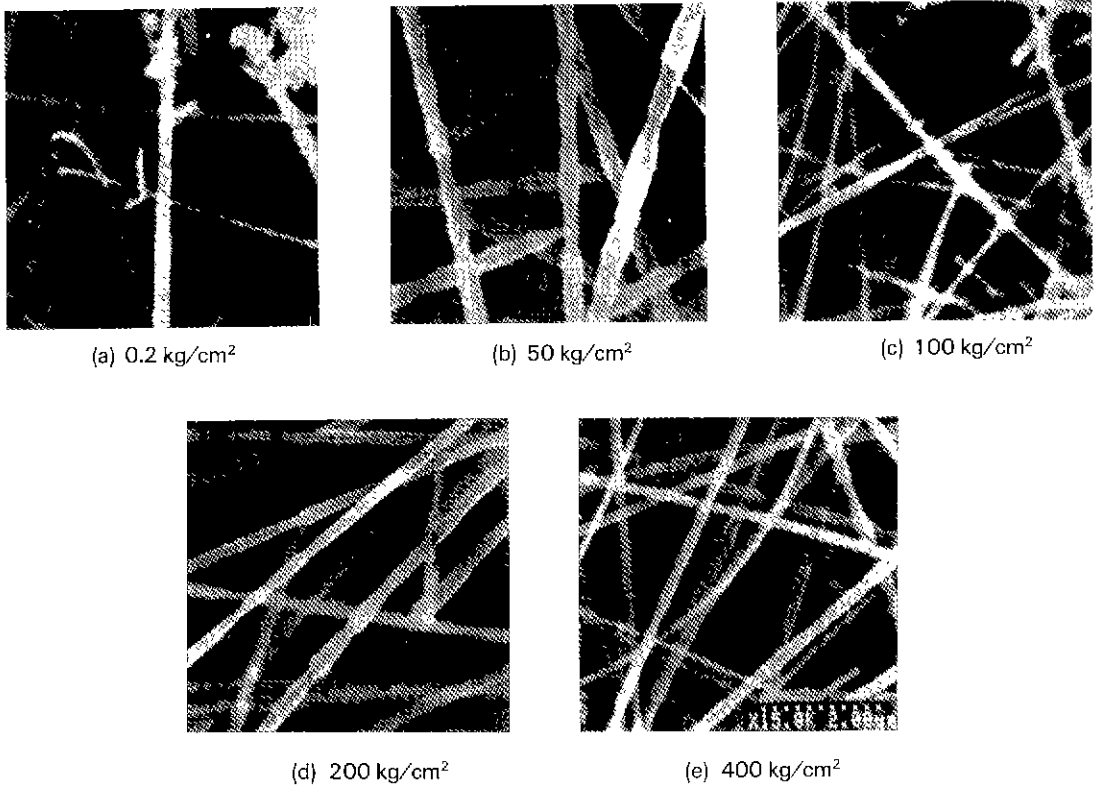


Fig. 11. SEM photographs showing the microstructures of β -SiC whiskers formed at 1400°C in H_2 for 1 hr as a function of forming pressure of carbon black compacts.

3.2.3. 반응기체의 흐름의 영향

반응기체의 유속이 β -SiC 휘스커의 성장에 미치는 영향을 Fig. 12에 나타내었다.

60 mg의 카본블랙을 0.2 kg/cm^2 의 압력으로 성형한 후 흑연보오트에 담아 1460°C 에서 수소 가스를 1시간동안 $10\sim 100 \text{ ml/min.}$ 까지 유속을 변화시키면서 돌려보내 주었다. 유속이 증가됨에 따라 메탄의 생성량이 증가하다가 50 ml/min. 에서 최대치를 갖고 다시 감소하는 경향을 나타내었으며 β -SiC 휘스커의 생성량도 이와 거의 일치하는 결과를 얻었다. 기체의 흐름이 β -SiC 휘스커 생성에 영향을 미치는 인자는 크게 유량과 유속으로 나눌 수 있다. Maeda등¹²⁾은 β -SiC 휘스커 합성시 식 (10)의 반응속도정수 k_1 은 원료의 단위무게당 반응기체의 량(유량계수) $F(\text{cm}^3/\text{g})$ 에 비례한다고 하였다.

$$k_1 = bF + C \quad (\text{단 } b, c \text{는 상수}) \quad (10)$$

Bootsma등¹³⁾은 기체유속이 50 ml/min. 이하에서는 휘스커가 발생되지 않으며 유속이 증가하면 증가할수록 SiC 휘스커 생성량은 증가하다가 600 ml/min. 이상에서

는 일정한 값을 갖는다고 보고한 바 있다. 이는 유속이 증가할수록 메탄과 β -SiC 휘스커의 생성은 촉진되나 유속이 증가됨에 따라 반응기체와 카본블랙 또는 메탄가스와 몰라이트가 반응할 수 있는 시간이 감소되므로 β -SiC 휘스커 생성이 억제 되었으며 유속의 최적치가 있음을 알 수 있었다. 이것은 Shimokawa등²⁰⁾이 기체유량이 40 ml/min. 부근에서 휘스커 생성의 최적치가 있다는 보고와도 잘 일치하였고, 최적치는 실험조건에 따라 변화함을 알 수 있었다.

3.2.4. 온도의 영향

합성온도의 변화가 β -SiC 휘스커 성장에 미치는 영향을 Fig. 13에 나타내었다. 60 mg의 카본블랙 성형체를 흑연보오트에 담아 합성로에 넣은 후 3종류의 반응기체의 유속을 50 ml/min. 로 고정하고 합성온도를 $1400\sim 1460^{\circ}\text{C}$ 까지 증가시키며 1시간 동안 합성시킨 결과 온도가 증가할수록 β -SiC 휘스커 생성량은 증가하였다.

Motojima등⁹⁾은 SiC 휘스커의 생성량은 온도가 증가할수록 증가한다고 보고한 바 있으며, Maeda¹²⁾등은 온도가 증가할수록 SiO 증기압(P_{SiO})이 증가하여 반응식

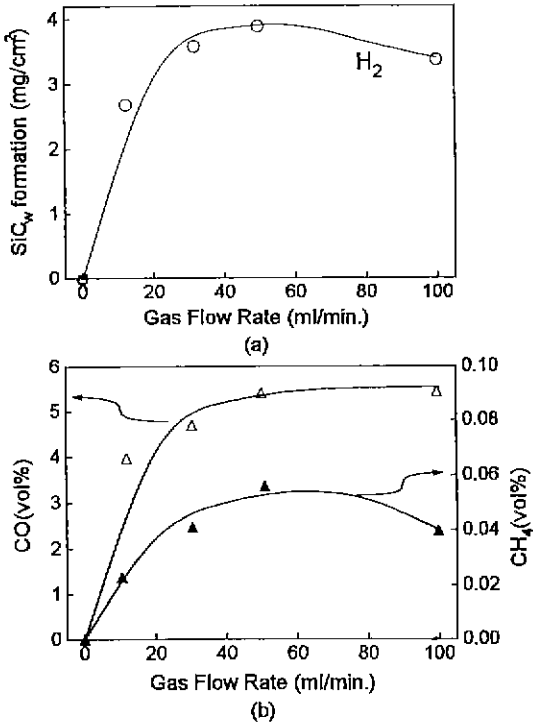


Fig. 12. Effect of gas flow rate on the formation of β -SiC whisker (a) and on the generation of CO and CH₄ gas (b) at 1460°C in H₂ for 1 hr.

(11)의 반응 자유에너지가 감소하기 때문에 SiC 휘스커 생성량이 증가한다고 보고한 바 있으며, Shimokawa²⁰⁾의 반응온도가 상승하면 섬유 생성량이 증가하였다는 보고와도 본 실험의 결과는 일치하였다.

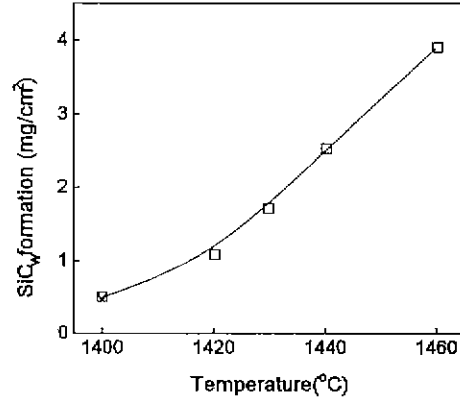
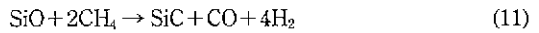


Fig. 13. Effects of temperature on the formation of β -SiC whisker for 1 hr.



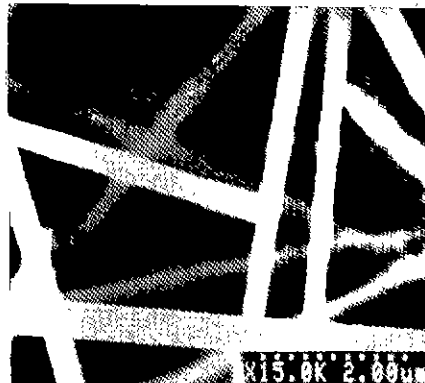
SiC 휘스커의 미세구조를 Fig. 14에 나타내었다. 1430°C에서 생성된 것은 표면의 굽기가 일정하나 1400°C에서 생성된 것은 표면에 굴곡이 심하여 굽기가 일정하지 않는 것으로 나타나 있다. 이것은 SiC 휘스커가 적층결합이 생기기 때문인데 α 상과 β 상이 동시에 적층되거나 β 상의 microtwin²⁰⁾에 의한 것이다. 온도가 올라감에 따라 지름의 굽기가 일정해지는 것은 고온에서 α 상(2H)가 적게 생성되고 반면 β 상이 주로 생성되기 때문인 것으로 생각된다.

4. 결 론

실리카원인 물라이트 내화벽들과 탄소원인 카본블랙을



(a) 1400°C



(b) 1430°C

Fig. 14. Microstructures of β -SiC whiskers formed at the various temperatures in H₂ for 1 hr.

혼합하지 않고 반응대 내에서 서로 분리시켜 놓고 수소분위기하에서 1400~1460°C에서 1시간 동안 반응시켜 β-SiC 휘스커를 합성하였다. 합성된 β-SiC 휘스커의 특성을 gas chromatography, X-선 회절분석, 주사전자현미경등을 통해 분석하였다.

본 연구를 진행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 합성된 β-SiC 휘스커는 VLS기구에 의해 성장하였다. 성장된 β-SiC 휘스커의 지름은 0.1~1.0 μm, 길이는 1 mm 이하이었다.

2. 수소와 탄소와의 접촉면적이 커지거나 온도가 1400°C에서 1460°C로 증가될수록 메탄가스의 생성이 0.08 vol%까지 증가되어 플라이트의 환원분해 반응이 촉진됨으로써 β-SiC 휘스커의 수율이 증가(0.58 mg/cm²에서 3.93 mg/cm²까지)되었다.

3. 환원분해 온도와 유지시간이 증가됨에 따라 플라이트의 환원분해 반응이 촉진되어 플라이트 내화벽들의 무게와 부피비중은 각각 8.3 wt%와 0.02씩 감소되고 기공율은 1.0% 증가하였다.

후 기

본 연구는 '94년도 교육부 신소재분야 연구 지원금 (Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials)과 '94년 인하대 연구지원금에 의하여 이루어졌으며 이에 감사드린다.

REFERENCES

1. T.F. Cooke, "Inorganic Fiber-A Literature Review," *J Am. Ceram. Soc.*, **74**(12), 2959-78 (1991).
2. 강대갑, 국일현, "휘스커 강인화 세라믹 복합재료의 물성," *요업재료의 과학과 기술*, **3**(3), 199-215 (1988).
3. C.E. Ryan, I. Berman, R.C. Marshall, D.P. Considine and J.J. Hawley, "Vapor-Liquid Solid and Melt-Growth Silicon Carbide," *J. Cryst. Growth*, **1**(5), 255-262 (1967).
4. N. Setaka and Z. Inoue, "Beta Silicon Carbide Whiskers prepared on a Molybdenum Substrate, Discussion and Notes," *J. Am. Ceram. Soc.*, **52**(11), 624 (1969).
5. I. Berman and C.E. Ryan, "The Growth of Silicon Carbide Needles by the Vapor-Liquid-solid Method," *J Cryst. Growth*, **9**, 314-318 (1971).
6. M. Egashira, H. Katsuku, M. Mori, H. Kanteto, W. Kurahashi and S. Kawasumi, "Growth of β-SiC Whiskers from Vapor Phase via Silicon Sulfide Intermediate," *J. Ceram. Soc. Japan*, **93**(9), 535-540 (1985).
7. J.B. Li, G. Peng, J.G. Wu, and K. Koumoto, "Synthesis of 2H-SiC Whiskers by Decomposition of Si₃N₄," *J. Ceram. Soc. Japan*, **97**(8), 879-80 (1989).
8. R.V. Krishnarao, and M.M. Godkhindi, "Formation of SiC Whiskers form Silicon Nitride," *J. Mater. Sci.*, **27**, 2726-2730 (1992)
9. S. Motojima and M. Hasegawa, "Chemical Vapor Growth of β-SiC Whiskers form a Gas Mixture of Si₆Cl₆-H₂-Ar," *J. Cryst. Growth*, **87**(2-3), 311-317 (1988).
10. M. Kajiwara, "The Formation of β-SiC Fibers with SiO₂-C-NaF (AlF₃) Components," *J. Mater. Sci.*, **21**(7), 2254-2256 (1986).
11. J.V. Milewski, F.D. Gac, J.J. Petrovic and S. R. Skaggs, "Growth of Beta-Silicon Carbide Whiskers by the VLS Process," *J. Mater. Sci.*, **20**(4), 1160 (1985).
12. E. Maeda, T. Funahashi and R. Uchimura, "Growth Mechanism of SiC Whisker Synthesized from Silica and Carbon," *J Ceram. Soc. Japan*, **97**(12), 1505-1510 (1989).
13. G.A. Bootsma, W.F. Knippenberg, and G. Verspui, "Growth of SiC Whisker in the System SiO₂-C-H₂ Nucleated by Iron," *J. Cryst. Growth*, **11**, 297 (1971).
14. 이관용, "Y형 제오라이트 담지 니켈 촉매상에서 이산화탄소의 메탄화 반응," 인하대학교 석사학위논문, 1-37 (1992).
15. P.D. Shalek, D.S. Phillips, D.E. Christiansen, J.D. Kartz, W.J. Parkinson, and J.J. Petrovic, "Synthesis and Characterization of VLS-Derived Silicon Carbide Whiskers," Whisker- and Fiber-Toughened Ceramics in Proceedings of an International Conference, pp 53-62 (1988).
16. 前佛 忠, 南波安利, 本 昇, "ムライトの還元雰囲気下における分解について," *耐火物*, **33**, 370-373 (1981).
17. 沖 和男, 渡邊 高, 川村 俊夫, 相庭 吉郎, "スライディング用高アルミナ質耐火物の熔鑄による癭食について," *耐火物*, **29**, 269-272 (1977).
18. W. Krönert, and H. Buhl, "The Influence of Various Gaseous Atmosphere on Refractories of The Al₂O₃-SiO₂-System, Part II," *Interceram*, **2**, 140-146 (1978).
19. K. Shimokawa, I. Sekiguchi, Y. Suzuki and Y. Ueda, "Synthesis of Si-O-C Fibers from Rice Husk Carbide," *J. Ceram. Soc. Japan*, **10**(9), 1127-1134 (1992).
20. W.S. Seo, C.H. Pai, K. Koumoto and H. Yanagita, "Synthesis of β-SiC Powder and Formation of Stacking Faults," *J. Ceram. Soc. Japan*, **99**, 443-47 (1991).