

카올린의 환원 열탄화법에 의한 베타 탄화규소 휘스커의 합성

오세정 · 류종화 · 조원승 · 최상욱

인하대학교 무기재료공학과

(1998년 3월 2일 접수)

Synthesis of β -SiC Whiskers by the Carbothermal Reduction of Kaolin

Se-Jung Oh, Jong-Hwa Ryu, Won-Seung Cho and Sang-Wook Choi

Department of Ceramic Engineering, Inha University

(Received March 2, 1998)

요 약

고온(1400~1550°C)에서 카올린을 환원탄화반응 시킴으로써 β -탄화규소(β -SiC) 휘스커를 성장시킬수 있었으며, 그 크기는 기상-고상(VS)기구(가늘어지는 끝)로는 형상계수가 약 1150이었고 기상-액상-고상(VLS)기구(둥근 액적모양 끝)로는 약 45였다. 반응 분위기중 탄화수소(메탄)는 휘스커의 생성을 촉진시켰는데 이는 SiO_2 로부터 휘스커 생성의 주요 반응물인 SiO가 쉽게 만들어졌기 때문이라 생각된다. 그리고 이 휘스커의 생성은 탄소의 함량과 반응온도가 증가할수록 증가하였으며 최대수율은 1500°C에서 20%의 메탄과 80%의 수소분위기에서 약 15%였다.

ABSTRACT

β -Silicon carbide(β -SiC) whiskers could be synthesized by the carbothermal reduction of kaolin at temperatures between 1400 and 1550°C. The whiskers were grown up to about 1150 of aspect ratio by VS mechanism (showing tapering tips) and to about 45 of that by VLS mechanism (showing round droplet tips) respectively. Hydrocarbon like methane in the reaction atmosphere promoted the formation of gaseous silicon monoxide(SiO) from silicon dioxide(SiO_2) and subsequently reacted with it to form whiskers. The formation of β -SiC whiskers increased with increasing carbon content(to 30 wt%) and reaction temperatures. The max. yield of β -SiC whiskers was 15% at 1500°C under 20% CH_4 /80% H_2 .

Key words : Silicon carbide whisker, VLS mechanism, Silicon monoxide, Kaolin, Carbothermal reduction

1. 서 론

베타 탄화규소 휘스커는 높은 인장강도와 탄성계수, 산화저항성, 열충격저항성 및 고온에서의 화학적 안정성이 대단히 우수하여 그 응용가치는 대단히 높다.^{1,2)} 세라믹 휘스커의 제조방법에는 기상, 액상 및 고상법이 있는데, 액상법은 아직 기술적으로는 어렵고, 주로 기상반응법³⁾(고상법도 기상법의 범주)으로 행해진다.

한편, 탄화규소 휘스커의 성장은 기상반응법(CVD)으로 주로 이루어지고 있는데 대표적인 예로 SiCl_4 와 CCl_4 를 원료로 하고 H_2 를 carrier gas로 하여 고온에서 가열함으로써 탄화규소 휘스커가 Mo기판^{2,4)}에서 성장된다. 그러나 기상반응법은 대량 생산에는 큰 잇점이 있으나 제조원가가 높고 반응을 제어하기가 매우 까다롭기 때

문에 지름이 균일⁵⁾한 양질의 휘스커 제조는 기대하기 어려운 실정이다.

따라서 최근에는 금속불순물을 반응촉진제로 사용하여 기상-액상-고상기구(VLS mechanism)에 의해서 성장시키는 방법이 실행되고 있다. 이는 기관(주로 흑연 사용)위에 금속촉매를 액적(droplet)으로 만들고 기상의 SiO, CH_4 , CO를 고상-액상계면에 침전-석출,⁶⁾ 성장시키는 방법이다. 이 방법의 가장 큰 잇점은 반응기체와 촉매의 입도를 적절히 제어함^{5,7)}으로써 지름이 균일하고 적층 결함이 거의 없는 휘스커를 제조할 수 있다는 것이다.

본 연구에서는 국내에서 풍부한 부존자원 중 하나인 카올린을 특별한 정제없이 실리카원으로 사용하였고 카본블랙을 환원 및 탄화제로 하여 베타 탄화규소 휘스커를 VLS방법에 의해 경제적으로 제조하였다. 이 때 촉매

로는 흔히 제안되고 있는 금속분말대신 가소성이 우수하고 고온에서 쉽게 Fe함유 액적이 될 수 있는 goethite(α -FeOOH)를 사용하였다.

또한 탄화규소 휘스커의 합성의 최적조건을 알기 위해 출발원료의 조성, 합성온도, 분위기 등과 같은 반응인자의 영향을 구명하고 SEM, EDS, XRD분석을 통해 합성된 탄화규소 휘스커의 미세구조와 생성기구를 검토하였다.

2. 실험방법

2.1. 원료

베타 탄화규소 휘스커를 합성하기 위하여 사용한 실리카원료로 경남하동産 핑크 카올린을 하소하여 사용하였고 환원 및 탄화제로는 아세틸렌 카본블랙을 사용하였다. 이 반응에서 환원분위기의 효과를 조사하기 위해 고순도의 메탄, 수소를 사용하였으며 각각의 순도는 99.9% 이상이었다. 이 실험의 주 원료로 사용한 하소 카올린과 카본블랙의 화학조성을 Table 1에 나타내었다.

2.2. 카올린과 카본블랙의 혼합물 성형체 제조

탄화규소 휘스커의 합성을 위한 첫 단계로서 하소 카올린(이후 "카올린"이라 함)과 카본블랙을 정량한 후 불필(알루미나 불)로 24시간 진식 혼합한 다음 성형하였다. 이 때 카올린에 첨가하는 카본의 함량을 0, 10, 20, 30, 40 wt%로 달리하였으며 성형성을 좋게 하기 위해 유기결합제(PVA)를 5 wt%첨가하였다. 혼합물을 일축가압(100 kg/cm²)하여 길이 25 mm, 지름 30 mm 크기의 성형체를 제조하였다.

2.3. 베타 탄화규소 휘스커의 합성

베타 탄화규소 휘스커의 합성의 전체 공정은 Fig. 1과 같다. 카올린과 카본블랙의 혼합물 성형체를 흑연보트에 담고 합성로(Lindberg Co, 54434)의 튜브 중앙에 위치시켰다. 이 튜브에는 수소, 메탄 및 혼합기체(수소-메탄) 등을 각각 통과시켰는데 이 반응기체는 미리 그 중 포함된 수분을 제거하기 위해 300°C정도로 가열된 황성 구리층을 통과시킨 것이다. 이 가스의 유속을

Table 1. Chemical Compositions of Calcined Kaolin and Carbon Black (wt%)

Calcined kaolin	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Total
	52.09	41.88	1.80	3.95	0.28	100
Carbon black	C	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	ZnO	Total
	99.92	0.05	0.01	0.01	0.01	100

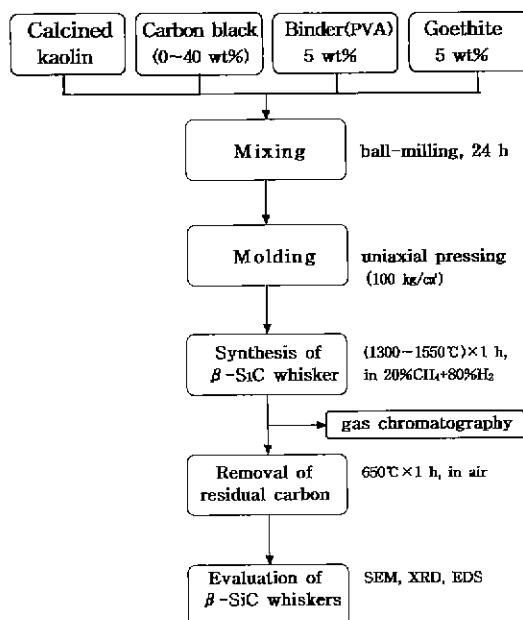


Fig. 1. Experimental procedure for the synthesis of β -SiC whiskers.

20~250 ml/min의 범위로 조절한 다음 상온에서 2시간 동안 충분히 흘려보내면서 합성로의 튜브내에 존재하는 공기를 제거해 주었다.

그 다음 승온속도를 6°C/min으로 조절하여 반응온도(1300~1550°C)까지 가열하여 1시간 동안 유지시킨 후 상온까지 로냉시켰다. 반응 후 냉각된 성형체의 표면에 3 mm이하의 두께로 성장한 베타 탄화규소 휘스커 wool을 분리시키고 베타 탄화규소 휘스커에 부착되어 있는 잔류 카본을 제거하기 위하여 공기중에서 650°C, 1시간동안 열처리하였다.

또한 카올린과 탄소혼합물에 5 wt%의 goethite를 첨가(Fig. 1의 mixing단계)하여 위와같은 조건으로 실험하여 탄화규소 휘스커의 생성을 알아보고자 하였다.

2.4. 베타 탄화규소 휘스커의 결정상 분석 및 미세구조의 관찰

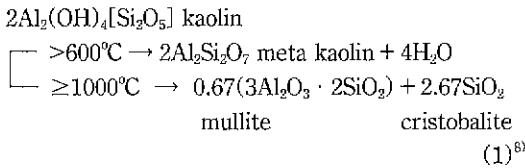
합성된 베타 탄화규소 휘스커의 결정상을 조사하기 위해 X선 회절분석(Philips사, PW-1710)을 행하였다. 측정 조건은 Cu K α 선을 이용하여 15°~85°범위에서 주사속도를 5°/min으로 설정하였다. 또한 합성된 휘스커의 미세구조를 주사전자현미경(Hitachi Co, X-650)으로 관찰하였다. 관찰 조건은 시료를 IB-2 ion coater(Giko Eng.사)에서 ion current를 8 mA로 하고 5분간 유지하여 Au로 코팅한 후, 가속전압을 25 kV로 하였다. 또한 휘스커 성장기구를 조사하기 위해 생성된 휘스커 tip부분의 성분분

EDS분석하였다. 분석조건은 electron beam size가 1 μm인 ISI-DS130(Akashi)와 EDAX system(Philips, 9100-70)을 사용하였으며 측정시 가속전압은 25 kV이었다. 끝으로, 휘스커의 형상비는 주사전자현미경을 이용하여 대략적으로 휘스커의 길이와 직경을 측정하여 계산하였다. 길이는 약 10개 정도의 휘스커를 측정하여 평균하였고 직경은 100개 이상을 측정한 평균치로 구하였다.

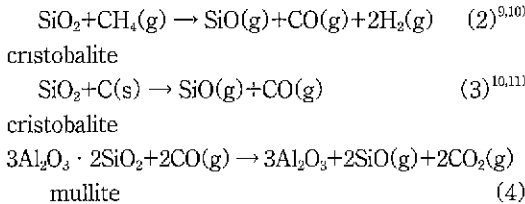
3. 결과 및 고찰

3.1. 카올린의 환원분해

카올린은 1000°C까지의 온도에서 메타 카올린과 스피넬이 되어 불안정 상을 유지하다가 아래 반응식 (1)⁸⁾과 같이 몰라이트와 크리스토팔라이트로 상전이하는 것으로 알려져 있다.



이렇게 분해된 몰라이트와 크리스토팔라이트는 카올린시편에 미리 섞어 놓은 고상의 카본과 반응료에 유입시킨 기상의 메탄에 의해 반응식 (2),(3)과 같이 SiO와 CO가스로 분해된다.



위 (2) 및 (3)식에서 발생된 CO는 다시 반응식 (4)에 의해 몰라이트 내부에 다공질의 α-Al₂O₃를 남기고 SiO₂ 성분을 SiO와 CO₂로 분해시킨다.^{12,13)} 카올린의 환원분해 정도를 확인하기 위하여 메탄과 수소의 혼합가스분위기(20%CH₄+80%H₂)와 Ar분위기하 고온(1300~1500°C)에서 2시간동안 유지시키면서 하소 카올린 시편의 무게 감소율을 Fig. 2에 나타내었다. 혼합가스 분위기에서는 그 감소율이 1300°C에서 약 2.4%이던 것이 온도가 증가할수록 점차 무게가 감소되어 1500°C에서는 약 7.0%에 이른다. 이러한 감소는 같은 온도의 Ar분위기에서는 감량이 없었으나 수소와 메탄가스의 분위기에서는 온도가 증가할수록 몰라이트와 크리스토팔라이트가 (2)~(3)에서와 같은 반응으로 더 쉽게 환원분해되어 SiO기상으로 빠져나갔기 때문이라 생각된다.

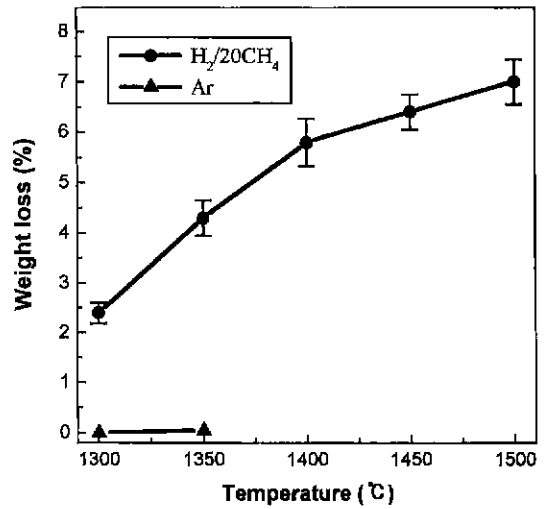
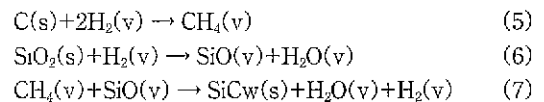


Fig. 2. Weight loss of kaolin calcined at the various temperatures for 2 h under the flows of 20% CH₄/80% H₂ mixed gases and Ar gas.

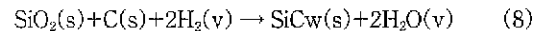
3.2. 베타 탄화규소 휘스커의 합성

3.2.1. 기상-액상-고상(VLS)기구에 의한 베타 탄화규소 휘스커의 합성

기상-액상-고상 성장기구는 금속촉매가 반응온도에서 액상을 만들고, SiO, CH₄기체반응물들이 기상/액상계면으로 용해된 다음, 액상/고상 계면에서 침전되는 과정을 거쳐 휘스커가 성장하는 경우를 말한다. 기상-액상-고상 기구에 의한 베타 탄화규소 휘스커 성장에 관해 Bootsma등¹⁴⁾이 제시한 합성반응형태는 다음과 같다.



따라서 위의 반응들을 종합하면 다음과 같이 나타낼 수 있다.



본 연구에서는 금속분말보다 성형체 제조시 가소성을 주는 세라믹분말의 α-FeOOH를 첨가하여 반응생성기구를 조사하였으며 반응결과, 시편 표면에 성장한 휘스커 wool과 이를 확대한 주사전자현미경 사진을 Fig. 3에 나타내었다. 합성된 휘스커들의 모양은 기상-액상-고상 기구에 의해 성장했을 때만 나타나는 액체 방울^{3,6,7,10,11,14)}이 tip부분에 둥글게 맺혀있었으며 이 휘스커들에 대하여 EDS 분석한 결과 휘스커의 줄기(rod)에는 Fig. 4(a)에서와 같이 Si만이, 또 액체방울(droplet)에서는 Fig. 4(b)에서와 같이 Fe와 Si가 함께 존재함을 확인할수 있

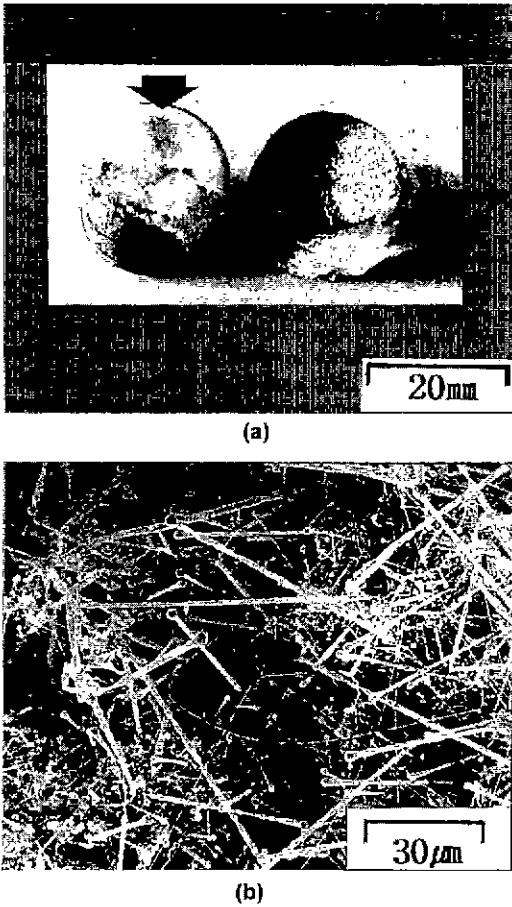
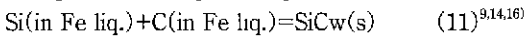
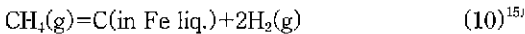
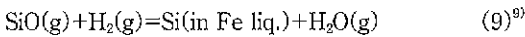


Fig. 3. (a) β -SiC whisker wools formed on the surface of kaolin-carbon compact by VLS mechanism and (b) magnified whiskers showing droplets at the tip of whiskers.

었다. 이상의 결과를 토대로 본 실험에서 합성된 베타 탄화규소 휘스커는 α -FeOOH melt의 촉매작용에 의해 기상-액상-고상기구(VLS)로 성장하였음을 알수 있었고 다음과 같은 합성반응에 의한 것으로 여겨진다.



메탄과 수소의 혼합가스 분위기하에서 1450°C에서 1시간 유지하여 합성한 베타 탄화규소 휘스커 wool은 흰색과 옅은 녹색을 띄었으며 형상계수(aspect ratio)는 약 45였다.

3.2.2. 기상-고상(VS)기구에 의한 베타 탄화규소 휘스커의 합성

기상-고상 성장기구^{2,17)}는 액상으로 존재하는 촉매없

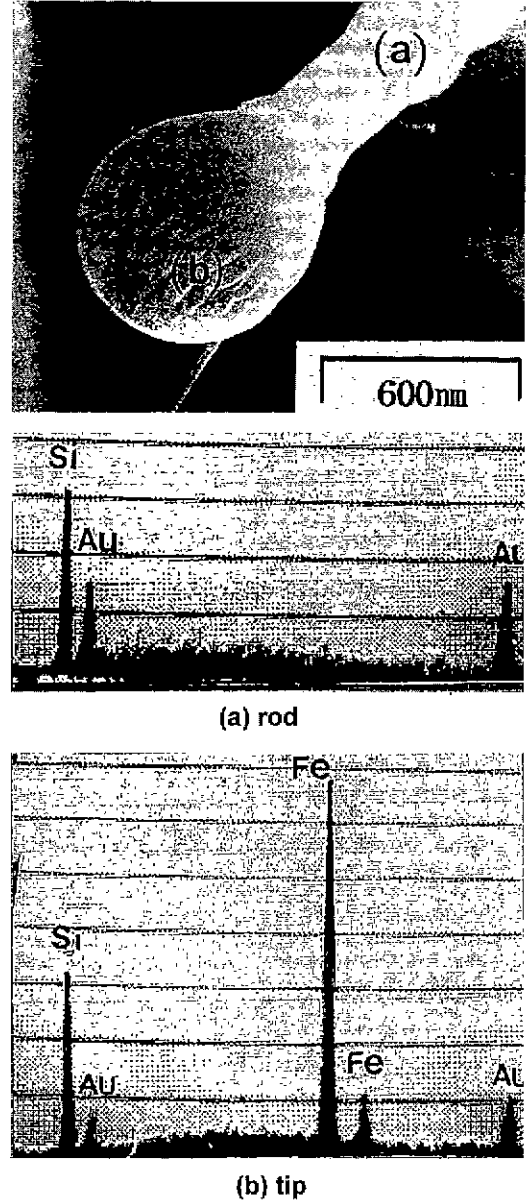


Fig. 4. EDS analyses of a SiC whisker showing a droplet tip formed by VLS mechanism.

이 탄화규소 휘스커가 성장되는 경우를 말한다. 기상으로 부터 성장하는 물리적인 과정은 Frank등¹⁸⁾에 의해 처음으로 설명되었는데 이에 따르면 결정성장면에 나선전위가 생길 때 여기에 원자들이 먼저 증착되어 한 방향으로 빠르게 성장하면서 휘스커가 나타나게 된다. 따라서 이런 방법으로 성장하는 휘스커 끝 부분에서는 나선전위가 관찰되어야 한다. Fig. 5는 α -FeOOH의 첨가없이 성형체 표면에 성장한 베타 탄화규소 휘스커의 모습이

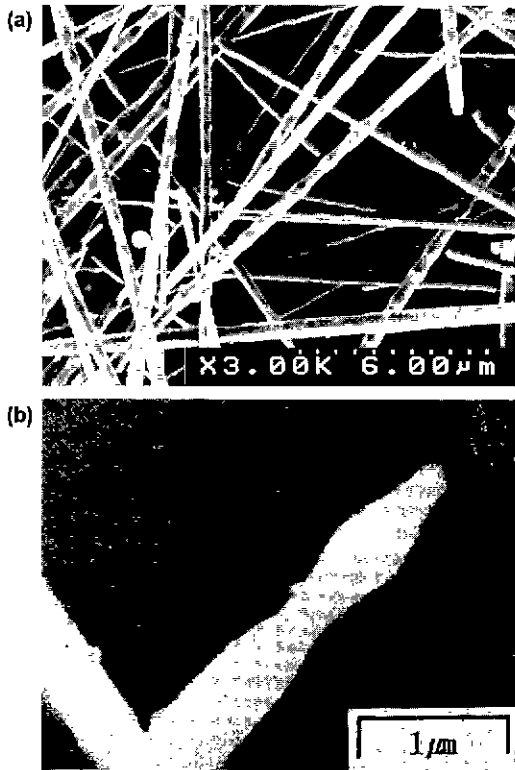


Fig. 5. β -SiC whiskers showing tapering tips by VS mechanism at (a) low and (b) high magnifications, which were prepared at 1450°C for 1 h under the flow of 20% CH_4 /80% H_2 mixed gases.

며 이를 확대하여 휘스커의 tip부분을 관찰한 결과 VLS기구에서 보여주었던 휘스커 tip부위에서의 액체방울은 관찰되지 않았으며 끝으로 갈수록 가늘어진 창 모양을 하고 있다. 기상-고상기구에 의해 성장된 베타 탄화규소 휘스커의 평균지름은 0.6 μm 이었으며 형상계수는 약 1150으로 침상정도가 대단히 컸다.

3.3. 카올린과 카본 조성의 영향

탄소함량의 변화가 베타 탄화규소 휘스커 생성량에 미치는 영향을 Fig. 6에 나타내었다. 탄소함량의 변화가 0, 10, 20, 30 wt%으로 증가할수록 휘스커의 수율도 증가하였다. 이는 탄소가 증가함에 따라 환원분위기가 더욱 촉진되어 몰라이트와 크리스토타라이트로부터 분해되어 나온 SiO기상이 증가되었기 때문이라 판단된다. 그러나 탄소함량을 40 wt%첨가한 것에서는 휘스커의 수율 증가에 별 진전이 없었는데 이는 카올린과 탄소의 혼합비율에 따른 SiO기상의 발생량에 한계가 있음을 나타내는 것으로 생각된다. 탄소함량에 따른 환원정도를 조사하기 위해 가스 크로마토그래피 분석을 통해 CO분

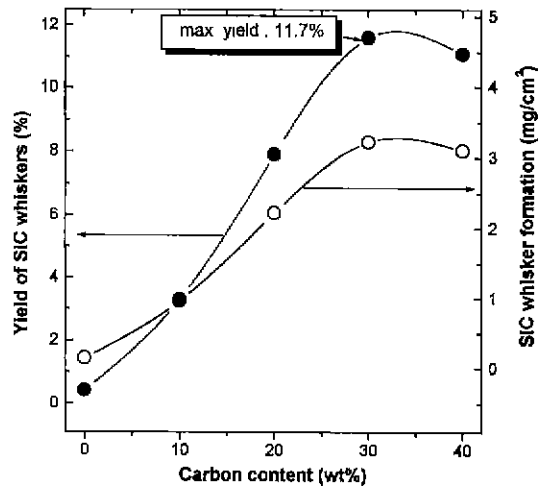


Fig. 6. Change of SiC whiskers formation with carbon content, which were prepared at 1400°C for 1 h under the flow of 20% CH_4 /80% H_2 mixed gases.

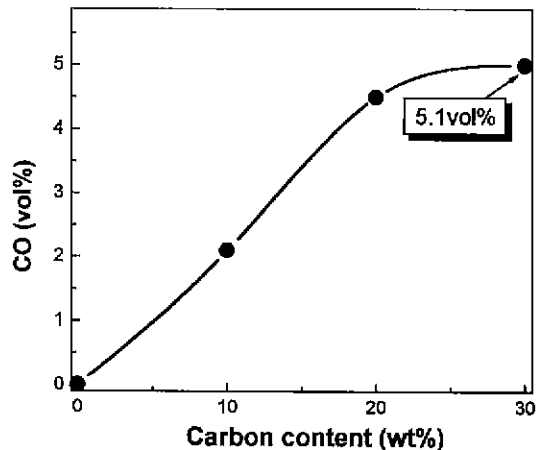


Fig. 7. Change of CO gas formation as a function of carbon content.

율의 변화를 Fig. 7에 나타내었다. 이는 1400°C, 1시간 동안 100 ml/min의 유속으로 수소를 흘려보내 주면서 관상로를 통해 나오는 반응물 기체를 포집하여 측정하였다. 그 결과 탄소의 함량이 증가됨에 따라 CO분율도 대체로 증가함을 확인할 수 있었다.

또한, 탄소함량에 따른 성형체표면에 성장한 휘스커의 결정상을 알아보기 위해 X선 회절 분석을 행하였으며 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 탄소함량이 증가됨에 따라 베타 탄화규소의 결정상이 증가함을 알 수 있었고 2θ가 26°에서 몰라이트의 결정상은 상대적으로 감소되었다. 이는 앞서 설명한 바와 같이 탄소함량이 증가됨에 따라 환원분위기가 촉진되어 몰라이트가 SiO기상³⁾으

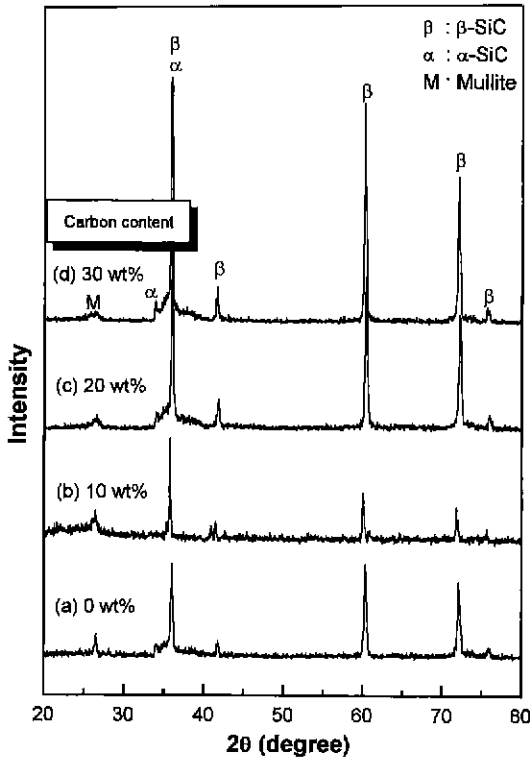


Fig. 8. XRD patterns of β -SiC whiskers synthesized as a function of carbon content, which were prepared at 1400°C for 1 h.

로 환원분해되었기 때문에 감소된 것으로 여겨진다.

3.4. 온도와 분위기의 영향

카울린과 카본블랙의 조성을 70:30 (wt%)으로 고정시킨 후 여러 온도에서 베타 탄화규소 휘스커가 합성되는 양을 Fig. 9에 나타내었다. 여러 온도에서 goethite를 첨가한 경우와 첨가하지 않은 경우 모두 합성온도가 1300°C에선 휘스커가 전혀 합성되지 않았으며 온도가 증가함에 따라 휘스커의 생성량은 증가하였다. 또한, 1400°C이상에서는 goethite를 첨가한 경우가 그렇지 않은 경우보다 생성량이 더 많았다. 온도에 따라 시편 표면과 내부의 XRD분석 결과를 각각 Fig. 10과 Fig. 11에 나타내었는데 고온일수록 몰라이트와 크리스토팔라이트의 환원 분해가 더 쉽게 일어난다는 다른 연구보고⁸⁾와 일치하게 반응온도가 1450°C에서 1550°C로 증가할수록 대체로 탄화규소 결정상은 증가하였고 몰라이트와 크리스토팔라이트의 결정상은 상대적으로 감소하였다. 또한 시편의 내부에는 분해되지 않은 몰라이트와 크리스토팔라이트가 남아 있으나 표면쪽에는 몰라이트가 약간 남아 있을 뿐이고 거의 대부분 탄화규소로 바뀌었다.

요업학회지

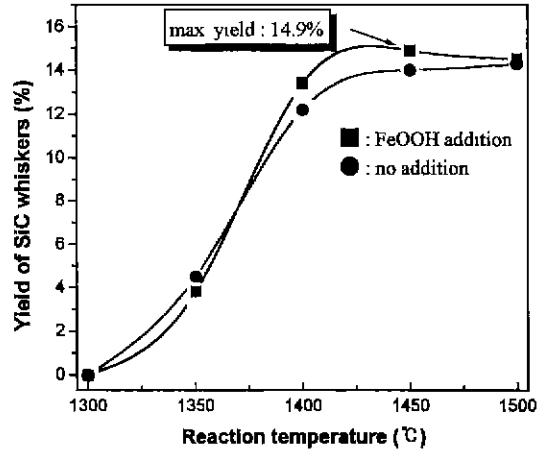


Fig. 9. Change of SiC whisker formation as a function of reaction temperature.

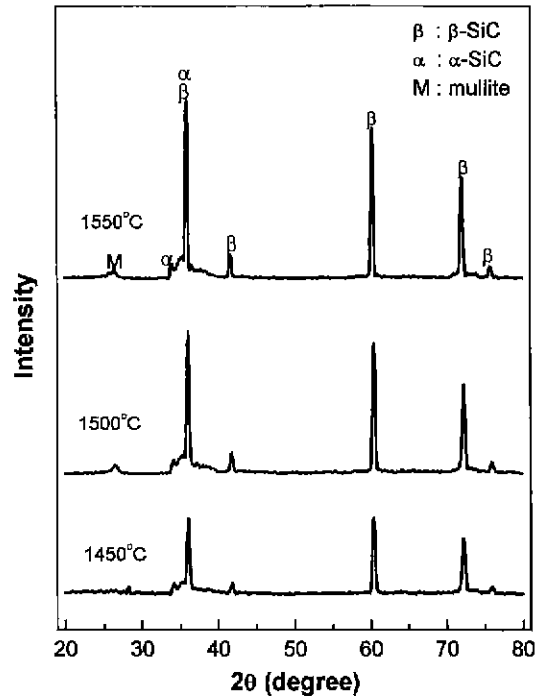


Fig. 10. XRD patterns of SiC whiskers formed on the surface of specimen as a function of reaction temperature for 2 h in 20% CH₄/80% H₂.

그리고 2θ가 43°에서 코런덤의 주 결정상(113)의 증가를 확인할수 있었다. 그리고 카울린과 카본블랙 혼합물(탄소 10% 및 30%첨가)에서 메탄분위기가 베타 탄화규소 휘스커의 생성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 메탄가스와 수소가스의 체적비율을 변화시키면서

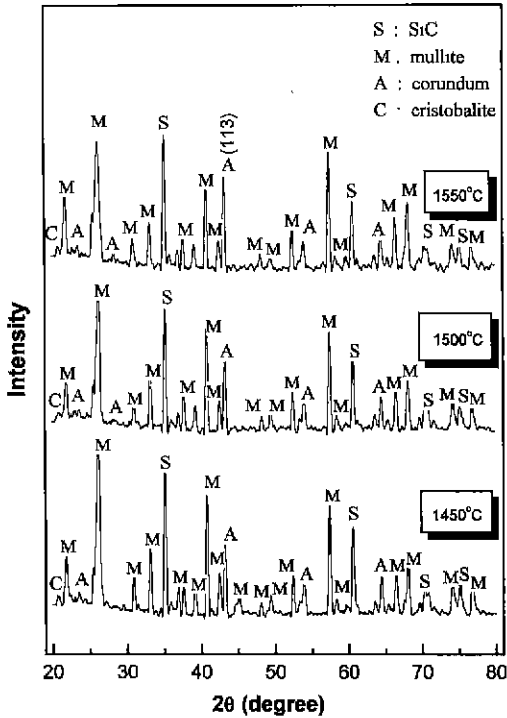


Fig. 11. XRD patterns of the inside of specimen (specimen after removal of whiskers in Fig. 10) as a function of reaction temperature for 2 h in 20% CH₄/80% H₂.

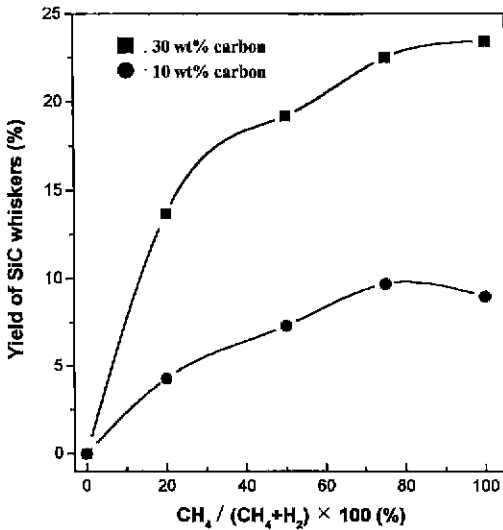
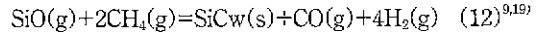


Fig. 12. Effects of mixing ratio of CH₄ to H₂ on β-SiC whisker formation at 1500°C for 1 h.

1500°C에서 1시간 유지하여 탄화규소 생성량을 조사하여 Fig. 12에 나타내었다. 그 결과 수소분위기하에서는

식 (5)와 (6)에서와 같은 반응으로 휘스커생성의 흔적이 없었으나 메탄분위기가 증가할수록 휘스커 생성은 증가되었는데 이는 아래 반응식 (12)에서 보여주는 것처럼 메탄이 탄화규소 휘스커 생성에 주된 반응인자라 생각되며 메탄 기체가 없었을 때 휘스커생장이 일어나지 않았다는 Milewski등⁹⁾의 보고와도 일치하였다.



그리고 탄소의 첨가량이 10%보다 30%인 경우가 탄화규소 휘스커의 생성량이 증가하였다.

4. 결 론

국내에서 풍부한 부존자원 중 하나인 카올린(Al₂O₃ · 2SiO₂ · 2H₂O)을 하소한 다음 카본블랙과 섞어 성형하고 이를 수소와 메탄가스 분위기에서 환원 열탄화시켜 줌으로써 베타 탄화규소 휘스커를 합성할 수 있었다. 또한 탄화규소 휘스커의 최적 합성조건을 찾기위해 다양한 실험조건(조성, 온도와 분위기, 첨가제효과)의 영향을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 합성된 베타 탄화규소 휘스커는 기상-고상(VS)기구에 의해 성장되었으며 이때 형상계수는 평균 1150이었고 또한 철산화물의 촉매작용에 의해 기상-액상-고상(VLS)기구로도 성장되었는데 이때의 형상계수는 약 45였다. VS 기구로 생성된 휘스커의 끝은 비교적 뾰족하나 VLS 기구로 생성된 휘스커의 끝은 액적으로 둥글다.
2. 카올린으로부터 분해된 몰라이트와 크리스토팔라이트는 다시 코런덤과 SiO기상으로 분해되었으며 마지막으로 탄화규소 휘스커가 생성되었으며 수율(yield)은 20%의 메탄 과 80%의 수소분위기에서 약 15%미만이었다.
3. 탄소의 함량이 증가할수록 또한 온도가 높을수록 환원분위기가 촉진되어 탄화규소 휘스커의 수율과 결정상은 증가하였다. 이때 탄화규소 휘스커 합성의 최적 조건은 탄소 함량이 전체의 30 wt%일때와 반응온도는 1450-1500°C범위였다.
4. 메탄과 혼합가스(CH₄/80%H₂) 분위기하에서는 휘스커의 생성이 활발하였으나 수소 만의 분위기하에서는 휘스커가 생성되지 않았다.

감사의 글

본 연구는 1995년 인하대학교 교내 연구지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1) T. F. Cooke, "Inorganic Fiber & Literature Review,"

- J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(12), 2959-78 (1991).
- 2) Albert. P. Levitt, Whisker Technology, pp. 1-2, 15-33, Willy, New York, 1988.
 - 3) H. Saito and I. Yamai, "Vapor Phase Growth of β -SiC Whiskers with Fluorosilicate Melt," *J. Ceram. Soc. Japan.*, **88**(5), 45-50 (1980).
 - 4) N. Sedaka and Z. Inouc, "Beta Silicon Carbide Whiskers Prepared on Molybdenum Substrate, Discussion and Notes," *J. Am. Ceram. Soc.*, **52**(11), 624-627 (1969).
 - 5) L. I. Van Torme, "Growth Fault in β -Silicon Carbide Whiskers," *J. Appl. Phys.*, **37**(4), 1849-1851 (1966).
 - 6) C. E. Ryan, I. Berman, R. C. Marshall, D. P. Conidine and J. J. Hawley, "Vapor-Liquid-Solid and Melt-Growth Silicon Carbide," *J. Cryst. Growth.*, **1**(5), 255-262 (1967).
 - 7) I. Berman and C. E. Ryan, "The Growth of Silicon Carbide Nodules by the VLS Method," *J. Cryst. Growth*, 314-318 (1971).
 - 8) H. Schneider, K. Okada and J. Pask, Mullite and Mullite Ceramics, pp. 105-108, Willy, New York, 1990.
 - 9) J. V. Milcwski, F. D. Gac, J. J. Petrovic and S. R. Skaggs, "Growth of Beta-Silicon Carbide Whiskers by the VLS Process," *J. Mater. Sci.*, **20**, 1160-1172 (1985).
 - 10) L. Wang, H. Wada and T. Y. Tiem, "Synthesis of SiC Whiskers from SiO₂," pp. 291-298 in Ceramic Powder Science, Ed. by G. L. Messing, S. I. Hirano and H. Hausner, Willy, New York, 1990.
 - 11) H. Wanda and M. J. Wang, "Ceramic Whisker Synthesis and Phase Stability in the Si-C-N-O System," pp. 63-72 in Proceedings of the International Conference on Whisker- and Fiber- Toughened Ceramics, Ed. by R. A. Bradley et.al., ASM, 1988.
 - 12) Tadashi zenbutsu, Yasutoshi Namba and Noboru Tsukamoto, "Decomposition of Mullite in Reducing Atmosphere," *Refractories*, **33**, 370-373 (1981).
 - 13) K. Oki, T. Watanabe, T. Kawamura and Y. Aiba, "Corrosion of High Alumina Refractory by Molten Steel-On Reaction Between Mullite and Molten Steel," *Refractories*, **29**, 269-272 (1977).
 - 14) G. A. Bootsma, W. F. Knippenberg and G. Verspui, "Growth of SiC Whiskers in the System SiO₂-C-H₂ Nucleated by Iron," *J. Cryst. Growth.*, **11**, 297 (1971).
 - 15) 이관용, "Y형 제올라이트 담지 니켈 촉매상에서 CO₂의 메탄화 반응," 석사학위 논문, 인하대학교, 1-37 (1992).
 - 16) P. D. Shalek, O. S. Phillips, D. E. Christianser, J. D. Kartz, W. J. Parkinson, J. J. Petrovic, "Synthesis and Characterization of VLS-Derived Silicon Carbide Whiskers," Whiskers- and Fiber-Toughened Ceramics in Proceedings of an International Conference, 53-62 (1988).
 - 17) Gary L. Harris, Properties of Silicon Carbide, pp. 163-174, Willy, New York, 1988.
 - 18) F. Frank, *Discussions Faraday Soc.*, **5**, 457-459 (1949).
 - 19) W. E. Hollar and J. J. King, "Review of VLS SiC Whisker Growth Technology," *Ceram. Eng. Sci.*, **12**(7-8), 979-991 (1991).