

High Temperature Reaction Behaviors of Oxide Materials with Carbon for Refractory Application

Do-Mun Choi, Jin-Seok Lee, Nam-Hoon Kim, and Sung-Churl Choi[†]

Department of Advanced Materials Science and Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea
(Received June 17, 2007; Accepted June 27, 2007)

내화물 응용을 위한 산화물 재료들과 탄소와의 고온 반응거동

최도문 · 이진석 · 김남훈 · 최성철[†]

한양대학교 신소재공학과

(2007년 6월 17일 접수; 2007년 6월 27일 승인)

ABSTRACT

High temperature reaction behaviors of various oxide materials (such as bauxite, pyrophyllite, mullite and fused silica powders) used in the refractory materials for tap-hole plugging of blast furnace were investigated with varying temperature in the carbon surrounding. Kinetics of carbothermal reduction of SiO_2 for forming SiC with high corrosion resistance were strongly dependent on its crystalline phase. SiC generation yield increased with increasing catalyst amount in oxide regardless of generated SiO gas amount at temperature of $<1500^\circ\text{C}$. However, in case of fused silica over 1500°C , SiC generation yield was dominantly influenced by SiO amount without catalyst effect. Bauxite showed the most effective carbothermal reduction reaction, since bauxite have a large amount of catalyst and well-dispersed SiO_2 phase in oxide matrix.

Key words : Carbothermal reduction, Silicon carbide, Corrosion resistance, High temperature reaction, Refractory

1. 서 론

철강생산량 증가를 위한 고온 송풍, 복합 송풍, 고압 조업 등의 제선기술의 진보와 고급 강 생산을 위한 제강 신기술의 급속한 발달로 이에 대응할 수 있는 새로운 철강용 내화재의 개발 및 적용 검토가 절실히 요구되고 있다. 특히 고로출선구에 사용하는 출선구 충전재용 내화물은 고로의 대형화에 따라 출선온도 상승, 출선시간의 연장, 출선회수 증가, 로내 압력의 고압화 등에 대응할 수 있도록 고온에 대한 내구성과 열간에서의 부피 안정성, 내 Slag성 등을 동시에 구비하여야 한다.¹⁾

최근에는 기존의 산화마그네슘(MgO) 연와에 크롬철광을 혼합하여 1800도 이상에서 고온 소성함으로써 산화마그네슘의 입자를 주로 크롬 Spinel로 결합시켜 Slag의 침투 억제효과 및 하중연화온도도 높이는 연구가 활발히 진행 중에 있다.²⁾ 하지만, 이러한 산화물로만 구성된 내화물에서 내식성을 향상시키기 위해서는 치밀화를 반드시 수반해야 하는 단점이 있다. 또한 내화물의 고밀도화로 인한 낮은 열충격 저항성도 문제시 되고 있다. 따라서 열

적 변화와 동시에 가혹한 침식작용이 있는 조건에서 사용되는 내화재질은 열충격저항성과 내식성이 모두 충족되어야 하지만 산화물로만 구성된 내화물로는 양자를 동시에 만족시키기 어려우므로 새로운 내화물의 개발이 절실히 요구된다.

내화물에 탄소의 도입은 이러한 문제를 해결하는 핵심 열쇠로 작용하며, 탄소의 고 열전도성, 저 열팽창성, 용융 슬라그에 대한 난 젖음성(poor wettability)에 의해 현재 내식성과 동시에 내열충격성이 우수한 산화마그네슘-탄소계(MgO-C system), 산화알루미늄-탄소계(Al_2O_3 -C system)의 내화물들이 개발되어, 산화물만으로 구현하기 어려웠던 고 내식성(high corrosion resistance)과 고 열충격저항성(high thermal shock resistance)을 모두 확보한 내화물이 출현하게 되었다.²⁾ 현재는 정형내화물, 부정형내화물 그리고 연주용 내화물에까지 탄소는 내화물구성의 중요원료로 자리 잡고 있다.

또한, 출선구 충전재용 내화물의 열적 및 화학적 안정성을 이유로 내식성 및 내마모성이 우수한 탄화규소(SiC)가 첨가되는데, 다량의 탄화규소 첨가시에는 높은 소결온도(2100°C 이상)로 인하여 자체 소결성이 없기 때문에 강도를 저하시키므로 사용에 있어서 한계를 나타낸다.^{3,4)} 이에 대한 해결책으로 최근 탄소를 이용한 산화물의 고온

[†]Corresponding author : Sung-Churl Choi
E-mail : choi0505@hanyang.ac.kr
Tel : +82-2-2220-0505 Fax : +82-2-2291-6767

Table 1. Chemical Compositions of Various Oxide Materials as a Starting Material

	Ig-Loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	ZrO ₂	P ₂ O ₅	MnO	Others	Total
Bauxite		6.63	87.83	1.38	0.13	0.15	0.02	0.11	3.34	0.11	0.21	0.04	0.05	100
Pyrophyllite	3.38	80.03	15.62	0.20	0.07		0.05	0.01	0.49		0.13		0.02	100
Mullite		22.25	76.18	0.60	0.16	0.10	0.28	0.08	0.21	0	0.07	0.01	0.06	100
Fused silica		99.84	0.05	0.01			0.02						0.08	100

분해반응을 통해 탄화규소를 생성시키는 원리가 도입되었지만 효과의 원인에 대해서는 명확히 해석되지 않고 있다.

내화물중 특히 고온 출선구 내부에 충전되어 있을 경우는 용이한 개공을 위해 비교적 저강도와 기공도를 요구한다. 하지만 용융 금속을 배출시킬 경우 고온의 용융 금속과의 반응을 최소화하기 위해 내식성이 우수한 재료로 변화되어야 한다. 따라서, 초기에는 저강도와 기공도를 가지고 있어도 사용중에는 내식성이 우수한 재료로 변해야하므로 고온에서 열탄화환원반응을 이용한 SiC 생성 반응이 의도적으로 유도되어야 한다. 따라서 본 연구는 고로출선구 폐쇄용 내화물에 이용되는 다양한 산화물에 있어서 고온에서의 탄소와의 반응거동을 연구함으로써 실제 반응 중에 내식성 향상에 도움이 되는 출발 산화물을 선택하기 위한 기준을 제시하고 이를 바탕으로 산화물의 분해거동과 내식성 재료인 탄화규소 생성거동에 대해 고찰하였다.

2. 실험 방법

본 연구는 내화물용 원료로써 사용되는 각종 산화물(보오크사이트(bauxite), 납석(pyrophyllite), 물라이트(mullite), 용융실리카(fused silica))과 탄소(carbon black)의 고온에서의 분해반응에 따른 탄화규소 생성거동을 고찰하기 위한 것이기 때문에 출발물질인 산화물의 종류와 온도를 제외한 모든 변수는 고정하였고, 실험한 산화물들의 초기 조성은 Table 1에 나타내었다. 각 시편의 조성들은 각각의 산화물과 탄소를 질량비로 동일하게 칭량한 후 혼합하였으며, 혼합된 분말들의 균일도를 증가시키기 위해 플라스틱병에서 24시간 건식밀링(dry milling)한 후 일축가압(uniaxial press)하여 $\phi 50 \times 50$ mm로 시편을 성형하였다. 성형한 시편들은 산소와의 고온 접촉을 최소화하기 위해 아르곤(Ar) 가스를 10 ml/min의 유량속도로 주입하였고, 10 °C/min의 승온속도로 800°C부터 1550°C까지 열처리하여 3시간 유지한 후 자연냉각 하였다. 1400°C 미만에서는 시편의 물리화학적 성질 변화가 거의 같은 변화폭으로 미약하게 변화하였기 때문에 결과물에서는 800°C를 초기 물성으로 간주하여 급격한 변화가 있었던 1400°C 이상에서 열처리한 시편들과의 특성 비교치만을 제시하였다.

제조한 시편의 열처리 전/후를 구분하여 질량을 측정하고 산화물 성분이 분해되어 휘발된 정도를 거시적으로 관

찰하였다. 미세구조는 주사전자현미경(scanning electron microscope, Hitachi, S-3000H, Japan)을 통하여 관찰하였고, 상분석은 X-선 회절분석기(X-ray diffractometer, Rigaku, D/max-2C, Japan)를 통하여 10-45°까지 측정하였다. 열처리 조건에 따른 성분들의 정량분석은 X-선 형광분석기(X-ray fluorescence, Shimadzu, XRF-1700, Japan)를 통하여 실시하였으며, 열처리 후 산화규소(SiO₂)와 탄화규소(SiC)의 함량들만이 눈에 띄게 변화하였기 때문에 본 연구 결과치에는 이 2가지의 정량분석 수치만을 제시하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 출발물질인 보오크사이트(bauxite), 납석(pyrophyllite), 물라이트(mullite)와 용융실리카(fused silica)의 XRD를 이용한 상분석 결과이다. 보오크사이트(Fig. 1(A))의 경우 거의 반응이 없던 800°C의 경우에는 α -Al₂O₃와 물라이트만이 존재하였지만, 1400°C 이상으로 온도가 증가할수록 물라이트상은 줄어들지만 새로이 SiC상이 생성되는 것을 알 수 있었다. 따라서 최고온도인 1550°C에서는 물라이트상이 전혀 검출되지 않고, 내식성이 우수하다고 알려진 α -Al₂O₃와 SiC만으로 구성된 조성임이 확인되었다. 납석(Fig. 1(B))의 경우 납석(pyrophyllite)과 quartz상이 주성분이었던 초기와 달리 1400°C 이상으로 온도가 올라감에 따라 납석상(pyrophyllite phase)은 물라이트와 크리스토팔라이트상(cristobalite phase)으로 상전이되었고, quartz상 또한 크리스토팔라이트상으로 상전이되었다. 이는 납석 결정상내의 Al₂O₃와 SiO₂가 물라이트상으로 전이(transition)를 일으킨 것이며 화학양론적(stoichiometry)으로 반응을 한 후 잔여 SiO₂가 크리스토팔라이트로 결정화되었다고 판단된다. 또한 1400°C 이상부터 SiC가 생성되는 것이 검출되었고, 온도가 증가할수록 SiC상 피크강도(peak intensity)가 증가하는 것으로부터 SiC 생성량은 온도의존성(temperature dependence)이 강함을 알 수 있었다. 이와 더불어 납석은 비교적 저온에서 상전이(phase transition)가 발생하여 부피팽창(volumetric expansion)이 일어나며 이로 인해 기공을 함유한 내화물의 조직을 치밀하게 해주는 역할을 하기도 한다. 물라이트(Fig. 1(C))의 경우 초기 물라이트상으로만 구성되어 있었지만, 1400°C 이상으로 온도가 증가하면서 Al₂O₃와 SiC상이 검출되기 시작하였다. 이는 1400°C 이상에서 물라이트상을 구성하는

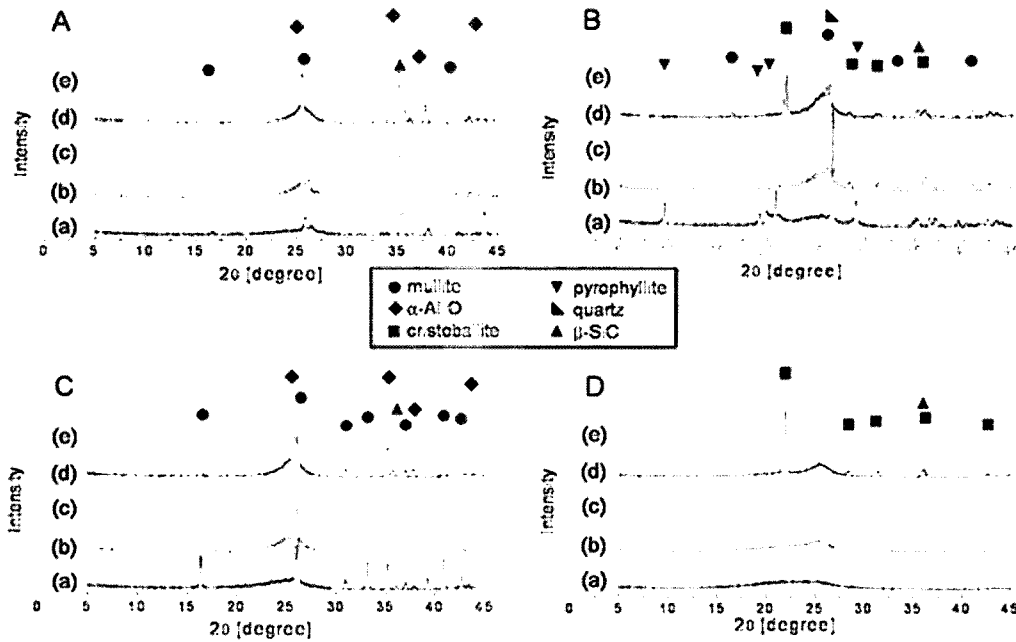
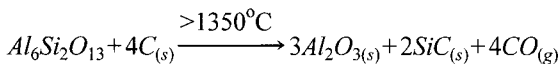


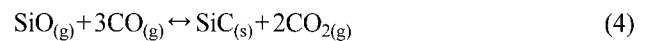
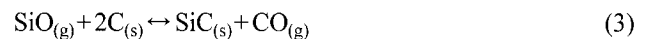
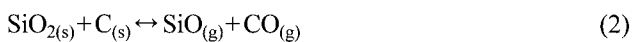
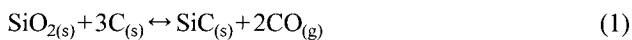
Fig. 1. XRD patterns of the various specimens(A; bauxite, B; pyrophyllite, C; mullite, and D; fused silica) heat-treated at (a) 800, (b) 1400, (c) 1450, (d) 1500, and (e) 1550°C for 3 h, respectively.

SiO₂성분이 주위 탄소와의 열탄화환원반응(carbothermal reduction reaction)을 거쳐 SiC 생성반응을 시작하면서 물라이트의 화학양론적 결합비율이 붕괴되어 Al₂O₃상이 검출되는 것으로 판단된다. Neto⁵⁻⁷⁾ 등은 Al₂O₃는 1300-1500°C 영역에서 열역학적(thermodynamic)으로 안정하기 때문에 열탄화환원반응을 하는 주성분은 SiO₂라고 보고하였고, 만일 물라이트의 완벽한 열탄화환원반응후에는 초순수의 Al₂O₃상이 얻어진다고 하였다. 이는 1300-1500°C 영역에서는 물라이트의 분해가 시작된다는 것을 의미하는 것이며, 이로인한 안정한 Al₂O₃는 거의 반응이 없고 크리스토팔라이트상만이 다음과 같은 식을 통해 SiC가 되는 것으로 판단된다.^{8,9)}



용융실리카(Fig. 1(D))의 경우는 초기 비정질상(amorphous phase)에서 온도가 증가하면서 대부분의 SiO₂는 크리스토팔라이트로 결정화되었고, 1500°C까지는 열탄화환원반응이 거의 진행되지 않다가 1500°C 이후에서 SiC가 급격하게 생성되었다. SiC로 결정화되기 위해 필요한 SiO₂성분이 4종의 산화물 중에서 제일 많지만, β-SiC를 형성하기 위한 개시온도는 4종의 산화물 중에서 가장 높았다.

SiO₂를 함유한 산화물은 다음과 같은 열탄화환원반응을 통하여 일부 β-SiC로 상전이가 발생한다.



아르곤 분위기에서 식 (1)은 SiO₂와 C성분 사이에 발생하는 전체적인 열탄화환원(carbothermal reduction) 반응이며, 구체적으로는 식 (2)-(4)를 통해 최종적으로 SiC 결정을 생성시킨다. 이러한 세부적인 반응중에 촉매가 첨가될 경우 (3)과 (4)의 반응식이 더욱 가속화되어 SiC 생성속도를 더욱 촉진시키게 된다.¹⁰⁻¹⁴⁾

Fig. 2는 온도 증가에 따른 4종의 산화물 원료의 무게감소율을 나타낸 것이다. 모든 시편들이 온도가 증가함에 따라 무게가 감소하는 경향을 나타내고 있지만, 용융실리

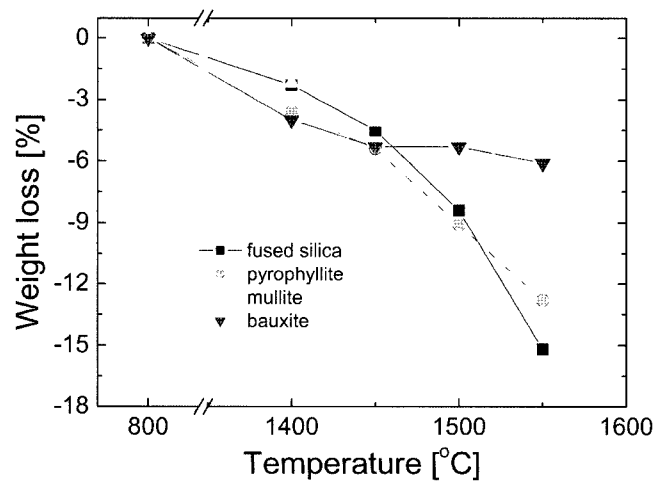


Fig. 2. Weight loss curves for the various specimens heat-treated for 3 h as a function of temperature.

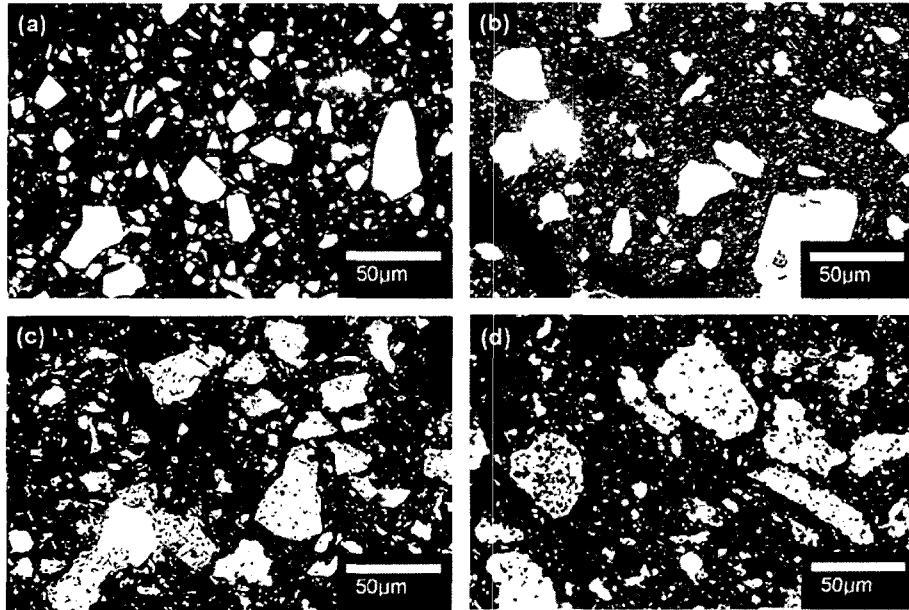


Fig. 3. SEM images of the (a) fused silica, (b) pyrophyllite, (c) mullite, and (d) bauxite heat-treated at 1550°C for 3 h, respectively.

카와 납석이 두드러지게 많은 무게감소율을 나타내었다. 용융실리카와 납석의 경우는 SiC를 생성시키는 성분인 SiO₂가 모두 80%이상을 점유할만큼 많이 함유되어 있어서 열탄화환원반응이 가장 양적으로 많이 일어나기 때문에 SiO 가스의 휘발이 많아서 무게 감소율이 가장 많이 나타나는 것으로 사료된다. 하지만 보오크사이트와 물라이트는 상대적으로 소량의 SiO₂를 함유하고 있기 때문에 비교적 적은 무게 감소율을 나타내고 있다. 온도에 따른 무게 감소율은 전적으로 시편내의 SiO₂ 함량에 의존하는 것으로 판단되었고 그에 따른 미세구조 관찰결과를 Fig. 3에 나타내었다.

용융실리카(Fig. 3(a))와 납석(Fig. 3(b))의 경우 열탄화환원반응이 산화물과 탄소의 경계면(interface)에서만 발생하는 한 것을 알 수 있었다. 반면, 물라이트(Fig. 3(c))와 보오크사이트(Fig. 4(d))는 산화물과 탄소의 경계면 뿐 아니라 산화물의 내부에서도 열탄화환원반응이 진행되어 산화물 내에 기공이 형성된 것을 확인할 수 있었다. 이는 산화물내에 SiO₂가 Al₂O₃와 공존하여 물라이트상을 형성하고 있을 경우가 SiO₂상이 독립적으로 존재할 경우보다 유효열탄화환원반응(effective carbothermal reduction reaction)이 더욱 격렬하게 진행된다는 것을 의미한다. 여기서 유효열탄화환원반응이란 산화물 내 SiO₂의 소비량 대비 반응 후 SiC 생성량에 대한 비율로써 열탄화환원반응에 의해 생성된 SiO 가스가 얼마나 유효하게 SiC 생성에 기여했는가를 나타내는 척도이므로, 반응 후 시편내에 SiC 생성량이 많거나 적다는 수치로 열탄화환원반응의 활성도를 예측해서는 안된다.

Fig. 4는 온도에 따른 4종의 산화물내에 존재하는 SiO₂

의 정량적 분석결과이다. 이는 열처리가 종료된 후의 시편들의 SiO₂함량을 측정함으로써 용융실리카와 납석이 상대적으로 많은 SiO₂를 포함하고 있었다. 납석, 물라이트와 보오크사이트는 1400°C 이후부터 서서히 SiO₂양이 줄어드는 반면 용융실리카는 1500°C까지 큰 변화가 없다가 1500°C 이후 급격하게 SiO₂함량의 감소를 나타내었다. 이는 다량의 비정질 SiO₂가 크리스토파라이트로 결정화된 후 열탄화환원반응이 개시되었기 때문으로 판단된다. Watanabe¹⁵⁾ 등은 새로운 원자간 포텐셜 에너지(interatomic potential energy) 이론을 이용하여 Si과 O으로 구성된 재료내에서의 Si-O 간 격자에너지(lattice energy)가 결정상에 따라 다르다는 것을 보고하였다. 이때 격자에너지

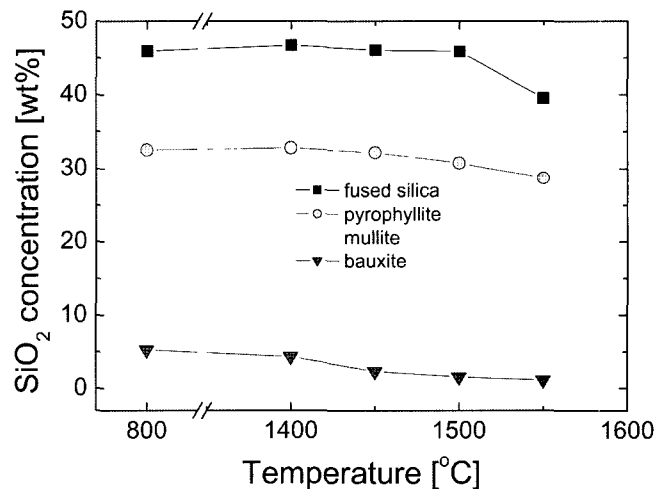


Fig. 4. SiO₂ concentration of each specimen measured by XRF depending on temperature.

는 이온결합성(ionic bond)이 강한 화합물(compound)내에서 이온들의 결합강도(bond strength)를 나타내는 척도이며, 격자에너지가 클수록 결합의 안정도가 크다는 것을 의미한다. 특히, 고온형 quartz상과 크리스토팔라이트상은 각각 -377.07과 -365.93 Kcal/mol의 격자에너지를 가지고 있기 때문에 크리스토팔라이트상보다는 quartz상이 더욱 안정한 재료임을 보고하였다. 하지만, 온도의 증가로 인해 quartz상은 크리스토팔라이트상으로 쉽게 상전이를 일으키기 때문에 고온에서의 열탄화환원반응은 대부분 크리스토팔라이트상에서 발생한다고 판단된다. 본 연구에서도 SiO₂를 포함한 결정상에 있어서 결정상의 종류에 따라 열탄화환원반응의 활성도가 달라진다는 것이 확인되었으며, 거시적인 관점에서 물라이트상의 SiO₂-결정질 SiO₂-비정질 SiO₂ 순으로 열탄화환원반응의 활성도(activity) 감소되는 경향을 보여주고 있다. 하지만, 물라이트상에서 파생된 SiO₂도 결정질의 크리스토팔라이트상이기 때문에 보오크사이트와 물라이트 산화물 내 존재하면서 촉매역할을 하는 Fe₂O₃의 상이 다른 산화물에 비해 많아서 SiC 생성반응속도가 더욱 가속화된 것이 원인으로 사료된다.^{16,17)}

Fig. 5는 온도에 따라 산화물내에 SiO₂의 휘발정도를 측정 한 것으로 반응전 SiO₂함량 대비 휘발한 SiO₂ 함량을 기준으로 도식화된 것이다. 이는 탄소와의 고온반응으로 인한 SiO 가스 생성율을 의미하는 것으로, SiC 생성율에 기여하는 Si Source의 유효성을 판단하는 기초근거를 제시한다. 1550°C만을 기준으로 고려할 때 Fig. 4에서는 용융실리카가 가장 많은 SiO₂ 감소량을 나타내었지만 반응전의 SiO₂ 함량이 다른 것에 비해 매우 많음에도 불구하고 SiC 생성반응을 위해 휘발한 SiO₂ 함량이 그에 비례해 월등하지 않았기 때문에 Fig. 5에서와 같이 낮은 SiO₂ 소비율(consumption rate)을 나타낸 것이다. 따라서 SiC의

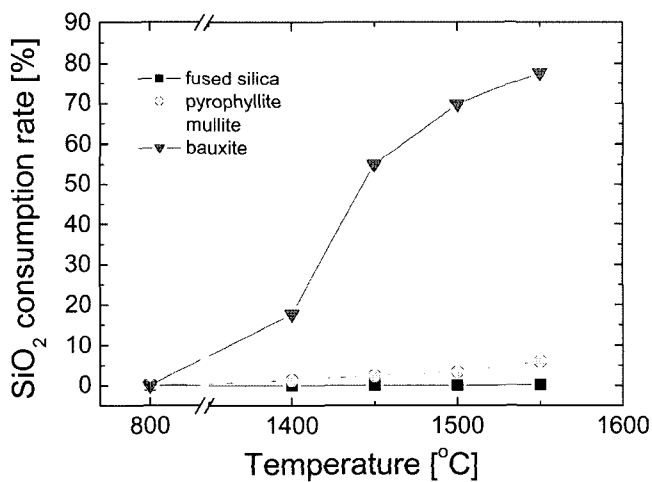


Fig. 5. SiO₂ consumption rate of each specimen measured by XRF depending on temperature based on the initial SiO₂ concentration.

생성반응에 필요한 SiO 가스의 공급원으로써 작용하는 산화물 내 SiO₂의 결정구조에 따라 SiO₂의 소비율이 결정된다는 것을 확인할 수 있었다. 가장 높은 SiO₂ 소비율을 나타내는 보오크사이트와 물라이트는 열탄화환원반응의 속도(kinetic)에서 차이가 발생하였는데, 이는 촉매영향(catalytic effect)¹⁸⁾과 더불어 산화물 내 존재하는 SiO₂상의 분산상태(dispersion state)에 영향이 있음을 말해준다. 즉, 전체적인 SiO₂가 물라이트상으로 존재하는 물라이트 산화물과는 달리 보오크사이트는 전체적으로 균일하게 분산되어 물라이트상으로 존재하기 때문에 열에 대한 열탄화환원반응이 더욱 활성화되었다 판단된다.

Fig. 6은 온도에 따른 산화물 내의 SiC 농도를 측정 한 결과이다. 보오크사이트, 물라이트와 납석은 1400°C를 지나면서 서서히 SiC가 생성되었고, 용융실리카의 경우는 1500°C까지는 거의 SiC 생성반응이 진행되지 않다가 1500°C를 초과하면서 급격하게 SiC가 다량 생성됨을 보여준다. 이는 SiO₂의 결정구조가 크리스토팔라이트상이야 열탄화환원반응이 격렬하게 진행되는데 1500°C까지의 용융실리카는 비정질 상태에서 결정질인 크리스토팔라이트 상태로의 결정화 반응이 열탄화환원반응보다 우선하여 진행되었기 때문이며, 이 온도 영역에서는 SiC 반응이 거의 진행되지 않았다는 것을 알 수 있었다. 하지만, 1500°C 이후에는 결정화된 크리스토팔라이트상의 열탄화환원반응이 개시되어 SiC가 생성한 것으로, 비정질 상태의 SiO₂는 결정화 율속에 따라 SiC가 생성된다는 것을 확인하였다.

온도에 따른 산화물의 탄소에 대한 유효열탄화환원반응을 정량적으로 측정하여 Fig. 7에 도식화하였다. 물라이트, 납석과 용융실리카에 비해 상대적으로 보오크사이트가 가장 높은 유효열탄화환원반응 효율을 나타내는 것을 확인시켜 준다. 이는 상대적으로 많은 촉매의 양과 산

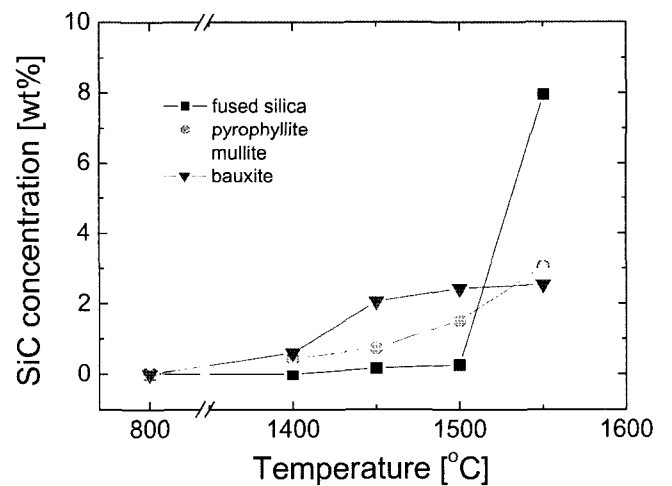


Fig. 6. SiC concentration generated in each specimen after different heat-treatment.

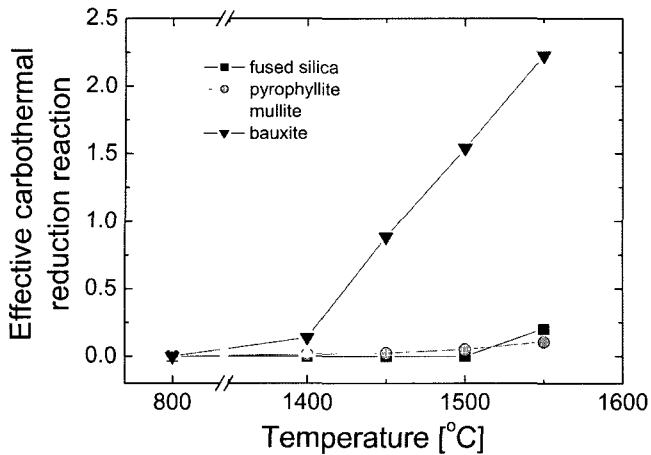


Fig. 7. Effective carbothermal reduction reaction rates of the various specimens as a function of temperature.

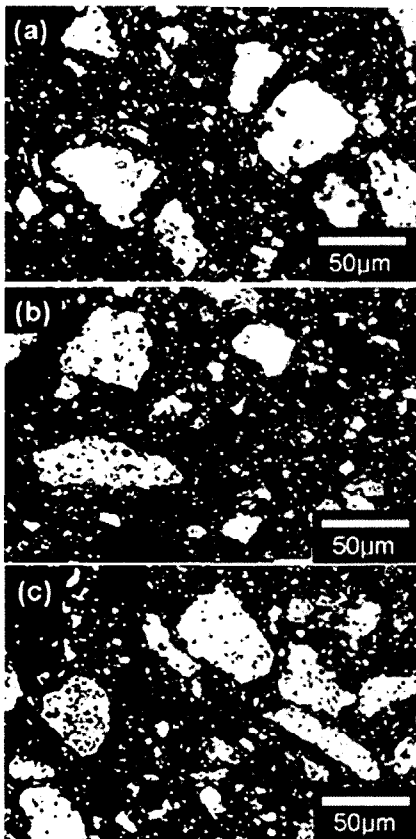


Fig. 8. SEM images of the bauxite heat-treated at (a) 800°C, (b) 1450°C, and (c) 1550°C for 3 h.

화물 내 SiO_2 의 고른 분산상태에 기인한 것으로 판단된다. 1550°C 반응 후 시편내에 생성된 SiC는 용융실리카의 경우에 가장 많았지만, SiO 가스가 SiC 생성에 기여한 효율에 있어서는 보오크사이트가 가장 우수하다는 것을 알 수 있었다. 이러한 보오크사이트의 미세구조 사진을 온도에 따라 Fig. 8에 나타내었다. 온도가 증가할수록

산화물의 표면과 내부에서 동시에 열탄화환원반응이 진행되고 있음을 보여주고 있으며, 그로 인한 산화물내의 기공을 야기하고 있음을 나타내고 있다. 출선구 충전재용으로 사용하는 내화물은 실제 사용 중 반응에 의해 내식성이 우수한 재료로 변해야 하기 때문에, 내식성이 우수한 Al_2O_3 산화물의 함량도 많고 높은 유효열탄화환원반응으로 인한 SiC 생성율도 높은 보오크사이트 산화물이 출선구 충전재용 내화물 사용을 위한 출발물질로써 가장 우수한 내식성 재료라 사료된다.

4. 결 론

고로 출선구 충전재용 내화물에 사용하는 보오크사이트, 납석, 몰라이트와 용융실리카 산화물들의 열탄화환원반응에 의해 고 내식성 재료인 SiC 생성반응을 온도의 함수로 고찰하였다. 산화물 내의 SiO_2 결정상에 따라 열탄화환원반응 속도가 달라졌으며, 몰라이트상의 SiO_2 -결정질 SiO_2 -비정질 SiO_2 순으로 SiO 가스 생성율이 감소하였다. SiO 가스 공급이 많고, SiO_2 의 상이 크리스토팔라이트일 경우 SiC 생성율은 증가한다. 하지만, 용융실리카의 경우는 1500°C까지는 SiO_2 가 크리스토팔라이트로 결정화되는 단계이기 때문에 SiC가 거의 생성되지 않았지만, 1500°C 이후에 결정화된 SiO_2 의 열탄화환원반응이 진행되어 급격하게 SiC가 다량 생성되었다. 4종의 산화물 중에서 보오크사이트가 가장 높은 유효열탄화환원반응을 나타내었으며, 이는 SiC 생성반응을 촉진시키는 촉매의 양이 가장 많이 포함되어 있었고, 몰라이트상에서 과생된 SiO_2 상이 산화물 전체에 소량으로 분산되어 열에 대한 반응도가 증가하였기 때문이었다.

REFERENCES

1. D. M. Choi, J. S. Lee, and S. C. Choi, "Decomposition Behavior of Ferro- Si_3N_4 for High Temperature Refractory Application(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **43** [9] 582-87 (2006).
2. A. Yamaguchi, Refractories containing Carbon (in Jpn), pp. 3-4, Okayama Ceramics Technology Association, 2006.
3. L. S. Sigl, "Core/Rim Structure of Liquid-Phase-Sintered Silicon Carbide," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76** [3] 773-76 (1993).
4. Y. S. Chun and Y. W. Kim, "Processing of Silica-Bonded Silicon Carbide Ceramics," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **43** [6] 327-32 (2006).
5. E. F. Neto and R. H. G. A. Kiminami, " Al_2O_3 /mullite/SiC Powders Synthesized by Microwave-Assisted Carbothermal Reduction of Kaoline," *Ceram. Int.*, **27** 815-19 (2001).
6. D. Chianghong, Z. Xianpeng, Z. Jinsong, Y. Yongjin, C. Lihua, and X. Fei, "The Synthesis of Ultrafine SiC Powder by the Microwave Heating Technique," *J. Mater. Sci.*, **32** 2469-72 (1997).

7. W. C. Bechtold and I. B. Cutler, "Reaction of Clay and Carbon to Form and Separate Al_2O_3 and SiO_2 ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **63** 271-75 (1980).
8. C. E. Borsa, F. Spiandorello, and R. H. G. A. Kiminami, "Synthesis of Al_2O_3/SiC Powder from Aluminosilicate Precursor," *Mater. Sci. Forum*, **299-300** 57-62 (1999).
9. A. C. D. Chaklader, S. D. Gupta, E. C. Y. Lin, and B. Gutowski, " Al_2O_3/SiC Composites from Aluminosilicates Precursors," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75** [8] 2283-85 (1992).
10. G. W. Meng, L. D. Zhang, C. M. Mo, S. Y. Zhang, Y. Qin, S. P. Feng, and H. J. Li, "Preparation of β -SiC Nanorods with and without Amorphous SiO_2 Wrapping Layers," *J. Mater. Res.*, **13** [9] 2533-38 (1998).
11. G. W. Meng, L. D. Zhang, Y. Qin, C. M. Mo, and F. Phillipp, "Synthesis of β -SiC Nanowires with SiO_2 Wrappers," *Nanostruct. Mater.*, **12** 1003-06 (1999).
12. G. W. Meng, Z. Cui, L. D. Zhang, and F. Phillipp, "Growth and Characterization of Nanostructured β -SiC via Carbothermal Reduction of SiO_2 Xerogels Containing Carbon Nanoparticles," *J. Cryst. Growth*, **209** 801-06 (2000).
13. X. K. Li, L. Liu, Y. X. Zhang, S. D. Shen, S. Ge, and L. C. Ling, "Synthesis of Nanometre Silicon Carbide Whiskers from Binary Carbonaceous Silica Aerogels," *Carbon*, **39** [2] 159-65 (2001).
14. P. C. Silva and J. L. Figueiredo, "Production of SiC and Si_3N_4 Whiskers in C+ SiO_2 Solid Mixtures," *Mater. Chem. Phys.*, **72** 326-31 (2001).
15. T. Watanabe, H. Fujiwara, H. Noguchi, T. Hoshino, and I. Ohdomari, "Novel Interatomic Potential Energy Function for Si, O Mixed Systems," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38** L366-69 (1999).
16. R. D. Jong, R. A. Mccauley, and P. Tambuyser, "Growth of Twinned β -Silicon Carbide Whiskers by the Vapor-Liquid-Solid Process," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70** [11] C-338-41 (1987).
17. H. Wang, Y. Berta, and G. S. Fischman, "Microstructure of Silicon Carbide Whiskers Synthesized by Carbothermal Reduction of Silicon Nitride," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75** [5] 1080-84 (1992).
18. P. D. Miller, J. G. Lee, and I. B. Cutler, "The Reduction of Silica with Carbon and Silicon Carbide," *J. Am. Ceram. Soc.*, **62** [3-4] 147-49 (1979).