

Decomposition Behavior of Ferro-Si₃N₄ for High Temperature Refractory Application

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

Department of Ceramic Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea
(Received July 26, 2006; Accepted August 21, 2006)

고온 내화물 응용을 위한 질화규소철(Ferro-Si₃N₄)의 분해거동

최도문 · 이진석 · 최성철[†]

한양대학교 세라믹공학과

(2006년 7월 26일 접수; 2006년 8월 21일 승인)

ABSTRACT

Decomposition behavior of ferro-Si₃N₄ was investigated with varying temperature and holding time in mud components for high temperature refractory applications. Porosities gradually increased with increasing temperature and holding time due to the carbothermal reduction of Si₃N₄ and SiO₂. Silicon monoxide (SiO) as a intermediate resulted from evaporation of Si₃N₄ and SiO₂ reacted with C sources to generate needle-like β-SiC and Fe in Si₃N₄ acted as a catalyst in order to enhance growth of SiC grain with the <111> preferred orientation. SiC generation yield increased with increasing holding time, all of the Si₃N₄ and SiO₂ affected on SiC formation up to 2 h. However, SiC generation was only dependent on residual SiO₂ over 2 h, because the carbothermal reduction reaction of Si₃N₄ was no longer possible at that time.

Key words : Ferro-Si₃N₄, SiC, Carbothermal reduction, Decomposition behavior, Refractory

1. 서 론

내화물의 주요 사용분야인 철강기술의 급속한 발달로 인해 강교반, 장시간 체류와 제선, 제강 신기술에 대응할 수 있는 새로운 내화제의 개발 및 적용검토가 절실히 요구된다. 특히 mud재는 고로출선구에 사용하는 내화물로써 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. Mud재의 열적 및 화학적 안정성을 이유로 탄화규소와 질화규소가 필수적으로 첨가되는데, 탄화규소는 내식성 및 내마모성 증진에 효과적이고, 질화규소는 탄화규소처럼 용융슬라그에 대해서는 내식성이 뛰어나지만, 용선에 대한 내식성은 뒤떨어지는 특징이 있다. 다량의 탄화규소 첨가시에는 높은 소결온도(2100°C 이상)로 인하여 자체 소결성이 없기 때문에 강도를 저하시키므로 사용에 있어서 한계를 나타낸다.^{1,2)} 이에 대한 해결책으로 최근 질화규소가 다량 사용되어서 내구성의 증진은 달성할 수 있었지만, 효과의 원인에 대해서는 명확히 해석되지 않고 있다. 다만 mud재

사용중에 고온에서 Si₃N₄가 분해되어 새로이 SiC가 생성되어 내구성이 증진되고, 철(Fe)의 존재가 그 효과를 촉진한다고 보고되어 진다.^{3,4)} 따라서, 현재 고온 내화재료에는 통상 가격면에서도 저렴한 질화규소철(Ferro-Si₃N₄)이 사용되지만, 온도와 유지시간 등의 변수에 대한 해석이 명확히 설립되어 있지 않고 있다.

본 연구는 고로출선구 폐쇄용 내화물에 있어서 질화규소철의 온도와 유지시간에 따른 기계적 특성 및 미세구조 변화와 질화규소철의 분해거동 및 이에 따른 탄화규소 생성거동에 대해 고찰하였다.

2. 실험 방법

본 연구는 질화규소철의 공정변수에 따른 분해거동을 고찰하기 위한 것이기 때문에 온도와 유지시간을 제외한 모든 변수는 고정하였고, 조성은 Table 1과 같이 선택하여 고정된 후 실험하였다. 혼합된 분말들의 균일도를 증가시키기 위해 플라스틱병에서 24시간 건식밀링(dry milling)한 후 일축가압(uniaxial press)하여 40×40×160 mm로 성형하였다. 성형한 시편들은 아르곤(Ar) 분위기에서 10°C/min의 승온속도로 800°C부터 1550°C까지 다양한 유지시간(30분-3시간)을 주어 열처리한 후 자연냉각 하였다. 1400°C 미만에서는 시편의 물리·화학적 성질 변화가 거의 같은 변화폭으로 미약하게 변화하였기 때문에 결과물에서는

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

Table 1. Chemical Composition of Batch

Composition	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	C	SiC	Si ₃ N ₄	Others
wt%	24.03	19.21	7.18	16.52	10.92	21.12	1.02

800°C를 초기 물성으로 간주하여 급격한 변화가 있었던 1400°C 이상에서 열처리한 시편들과의 물성비교치만을 제시하였다.

다양한 온도와 유지시간으로 각각 열처리가 완료된 시편들은 아르키메데스(Archimedes) 원리를 이용하여 기공도(porosity)를 측정하였고, 만능시험기(universal test machine, Shimadzu, AGS-500D, Japan)를 통하여 굽힘(flexural) 및 압축(compressive) 강도를 측정하였다. 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, 질화규소(Si₃N₄), 탄화규소(SiC), 탄소(C)의 함량들만이 눈에 띄게 변화하였기 때문에 본 연구 결과치에는 이 3가지의 정량분석 수치만을 제시하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 800°C에서 1550°C까지 열처리 온도를 변화시키면서 측정한 기공도(porosity) 변화이다. 열처리 온도가 증가하면서 시편의 기공도는 점진적으로 증가하여 약 43.82%까지 증가하는 경향을 보였으며, 변화폭은 1400°C 이상에서 급격하게 변화하는 것으로 보아 1400°C 이상에서 특정성분의 휘발(evaporation)에 기인한 기공(pore)의 형성으로 판단된다.

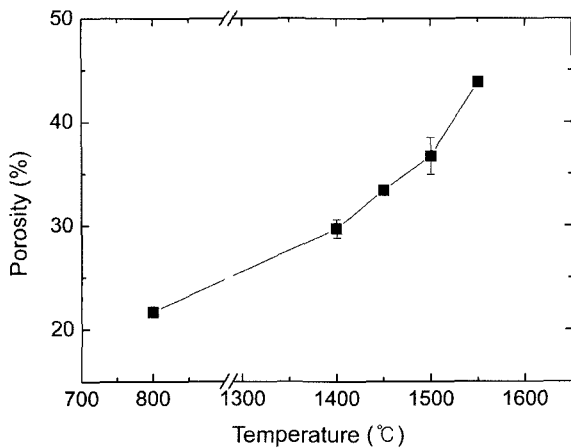


Fig. 1. Porosities variations of the specimens sintered at various temperatures for 1 h.

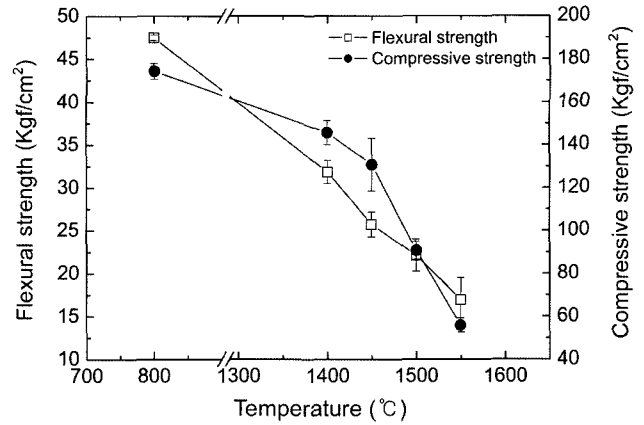


Fig. 2. Flexural and compressive strengths of the specimens sintered at various temperatures for 1 h.

Fig. 2는 다양한 온도에서 열처리한 시편의 기계적 특성을 고찰하기 위해 만능시험기를 이용하여 측정한 굽힘강도와 압축강도를 나타낸 것이다. 온도가 증가하면서 굽힘 및 압축강도 모두가 감소하는 강도값을 나타내었고, 1400°C 이상에서 급격하게 감소하는 경향을 나타내었다. 일반적으로 기계적인 강도와 기공도와는 Rice^{5,6)}에 의해 제안된 다음의 간단한 식으로 일반화된다.

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-bP)$$

여기서 σ 와 σ_0 는 기공도 P를 갖는 재료의 강도와 기공이 없는 치밀한 재료에서의 강도를 각각 의미하며, b는 기공특성에 의존한 상수이다. 위의 Rice의 정의에서처럼 Fig. 2의 강도 하락의 원인은 Fig. 1에서 나타나듯이 기공도 증가가 직접적인 원인으로 사료되며, 이러한 판단을 뒷받침하기 위해 미세구조를 관찰한 결과를 Fig. 3에 제시하였다.

Fig. 3은 다양한 온도에서 열처리한 시편의 미세구조를 나타낸 것으로 1450°C(Fig. 3(c))부터 특정원소 휘발로 인한 다공화 현상(실선화살표 in Fig. 3(c), (d), and (e))이 본격적으로 나타나기 시작하여 온도가 증가할수록 기공의 크기가 증가하는 것을 알 수 있었다. 강도의 저하는 기공도 증가가 직접적인 원인였고, 기공도 증가는 기공수의 증가가 아닌 기공 크기의 증가에 기인하였다. 기공의 크기는 출발물질인 SiO₂의 크기에 의존하였고, SiO₂ 분말의 휘발이 거의 완료되는 1550°C에서는 더 이상의 기공크기가 증가하지 않았다. 이는 Ar 분위기하에서 SiO₂와 C의 경계면(interface)에서 발생하는 SiO의 휘발에 기인한 것으로 판단된다.^{7,8)} 또한, 1450°C 이상의 온도에서는 온

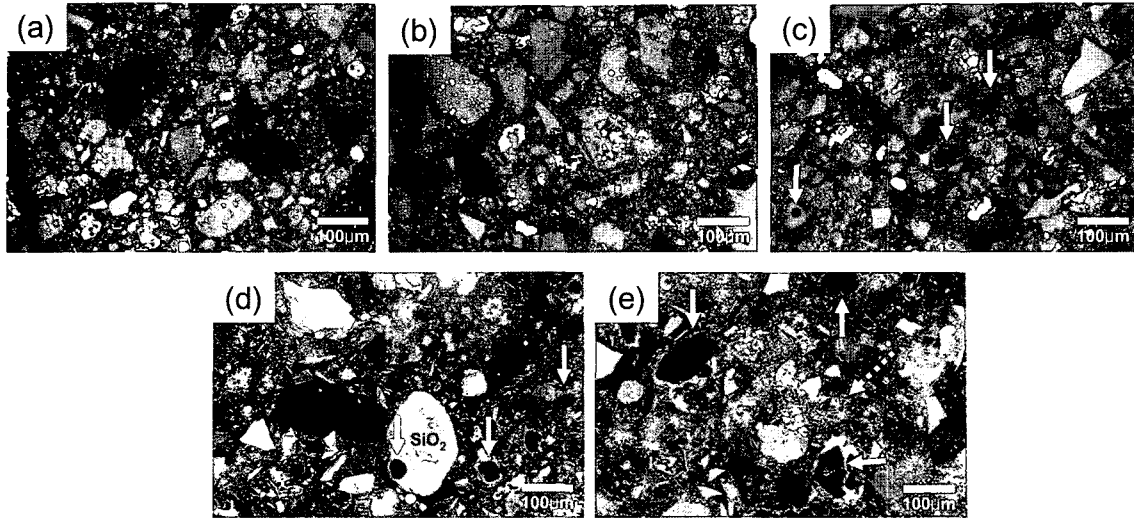
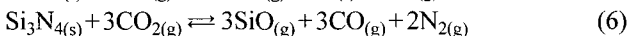
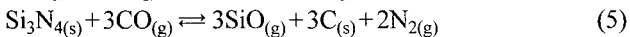
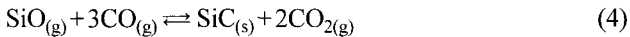
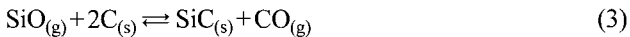
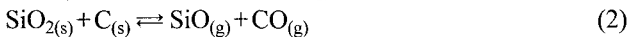
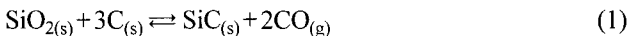


Fig. 3. SEM images of the fracture surfaces of the specimens sintered at (a) 800, (b) 1400, (c) 1450, (d) 1500, and (e) 1550°C for 1 h, respectively. Solid arrows in (c), (d), and (e) image present pores resulted from decompositions of SiO₂ and Si₃N₄. A dotted arrow indicates needle-like SiC grains newly crystallized by in-situ carbothermal reduction process.

도 증가에 따른 SiO₂의 높은 휘발로 인해 야기된 기공의 크기가 커질수록 입계에 침상형(needle-like)의 입자가 미세하게 석출되어 1550°C에서는 비교적 중횡비(aspect ratio)가 큰 입자(점선화살표 in Fig. 3(e))가 관찰되었다.

온도증가에 따른 mud재 시편들의 상분석 변화를 조사하기 위해 XRD 측정을 시행하였고, 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 상분석 결과 모든 시편은 SiO₂에 기인한 cristobalite 성분, Fe₂O₃, α-Al₂O₃, β-Si₃N₄, α-SiC와 새로이 형성된 β-SiC로 이루어져 있었다. β-Si₃N₄ 피크(2θ=27.056°)와 SiC 피크(2θ=35.626°)의 강도치를 상대적으로 비교해 볼 때, 1400°C 이상에서부터 Si₃N₄와 SiO₂의 강도치는 줄어드는 반면 SiC의 강도치는 지속적으로 증가하다 1500°C 부터는 XRD 상대강도(I_{SiC}/I_{Si₃N₄}, I_{SiC}/I_{SiO₂})가 급격하게 증가하는 것을 볼 수 있었다. 따라서, 1500°C에서 Si₃N₄와 SiO₂의 휘발이 급격하게 발생하였고, 휘발된 성분은 SiC로 재석출되는 반응이 진행된 것으로 판단된다. 또한, 800°C에서 검출되었던 Fe₂O₃의 피크는 1400°C 이상의 온도에서 사라졌으며, 이는 다른 상들의 결정내에 고용화되었거나, 일부 휘발된 것으로 생각된다.⁹⁾



아르곤 분위기에서 식 (1)은 SiO₂와 C성분 사이에 발생하는 전체적인 열탄화 환원(carbothermal reduction) 반응이며, 구체적으로는 식 (2)-(4)를 통해 최종적으로 SiC 결

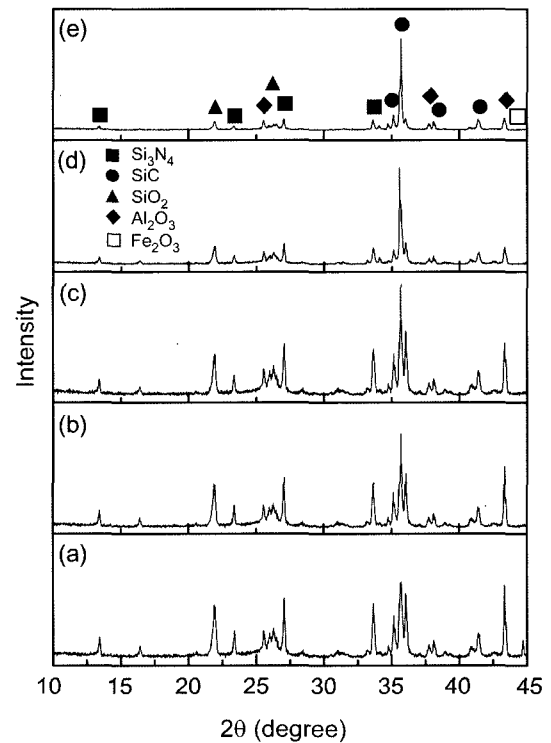


Fig. 4. XRD patterns of the specimens sintered at (a) 800, (b) 1400, (c) 1450, (d) 1500, and (e) 1550°C for 1 h, respectively.

정을 생성시킨다. 따라서, Fig. 4의 XRD 결과에서 나타나듯이 1500°C 이상에서 급격하게 증가하는 SiC 분율은 식 (1)-(4) 반응에 의한 것으로 사료된다.^{7,8,10-12)}

Si₃N₄가 분율이 감소하는 이유는 식 (5)와 (6)에 의한 분해반응에 기인한 것이고, 분해된 SiO 가스는 시편내 탄소

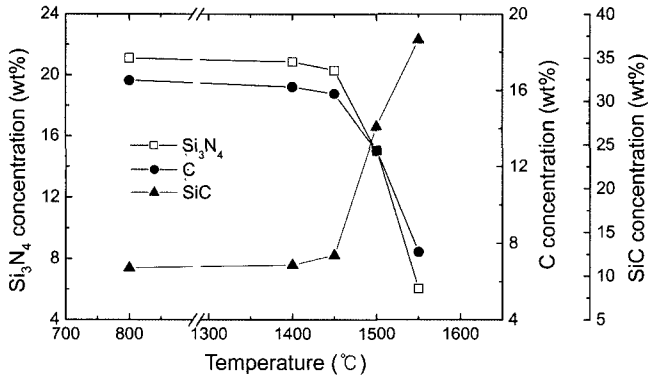


Fig. 5. Si₃N₄, C, and SiC concentrations in the specimens sintered at various temperatures, respectively.

(C) 또는 일산화탄소(CO)와 반응하여 지속적인 반응인 식 (3)과 (4)에 의해 β-SiC로 결정화된다.^{7,13,14} 이때 β-SiC의 우선 결정성장방향(preferred orientation)이 <111> 방향이므로 구형보다는 침상형의 결정이 형성되기 쉬우며, 질화규소철(ferro-Si₃N₄) 내 있는 철성분이 침상형인 결정이 잘 성장(growth)할 수 있도록 촉매 역할을 하여 VLS 기구(vapour-liquid-solid mechanism)에 의해 반응한 것으로 판단된다.¹¹ 따라서, SiO₂와 Si₃N₄ 성분이 C source와의 열탄화 환원반응에 의해 새로운 β-SiC가 재결정화된 것으로 사료된다.

Fig. 5는 온도에 따른 시편 내 Si₃N₄, SiC, C의 비율을 XRF를 이용하여 정량적으로 분석한 결과이다. 각각의 성분들이 1400°C까지는 거의 변화가 없다가 1450°C에서 약간의 변화를 시작하여 1500°C 이상에서는 급격한 농도 변화가 발생하였다. 온도가 증가할수록 Si₃N₄와 C의 농도는 감소하였고 SiC의 농도는 증가하였다. 이러한 결과는 1500°C 이상에서 Si₃N₄, SiO₂와 C의 급격한 열탄화 환원반응이 진행된 것을 확인시켜 주는 것이며, 이로 인해 침상형의 SiC 농도가 증가되었다는 것을 확인할 수 있었다. 또한, Fig. 3(c)에 나타난 기공화 현상은 Si₃N₄의 분해반응에 의한 것이 아니라 SiO₂와 C과의 접촉면에서 발생한 SiO 가스에 의한 기공화 현상임을 알 수 있었다.

Fig. 6은 열탄화 환원반응이 시작되는 온도인 1450°C와 가장 활성화되는 온도인 1500°C에서 유지시간을 변화시키면서 측정된 시편의 기공도를 나타낸 것이다. 열처리 온도에 상관없이 유지시간을 길게 할수록 기공도는 점진적으로 증가하였으며, 열처리 온도가 높은 1500°C에서의 시편이 같은 유지시간에 있어서 더욱 높은 기공도를 나타내었다. 따라서, 온도가 높고 유지시간이 길수록 열탄화 환원반응은 지속적으로 진행되어 SiO₂의 분해로 야기된 SiO 가스의 분압을 상승시켜 더욱 큰 기공이 발생한 것으로 판단된다. 추가적으로 유지시간이 증가할수록 기공도 증가기울기는 감소하는 것으로 보아 열탄화 환원반

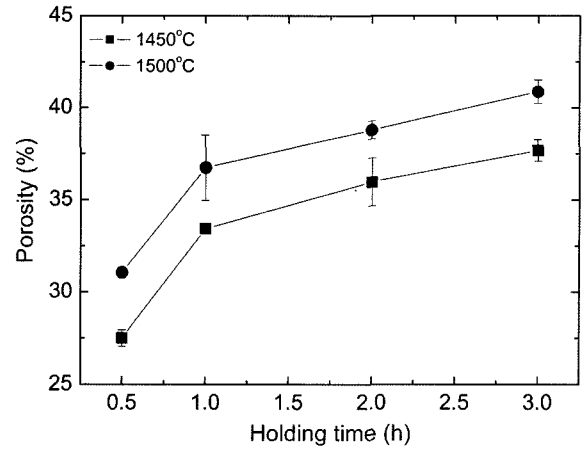


Fig. 6. Porosities variations of the specimens sintered at 1500°C as a function of holding time.

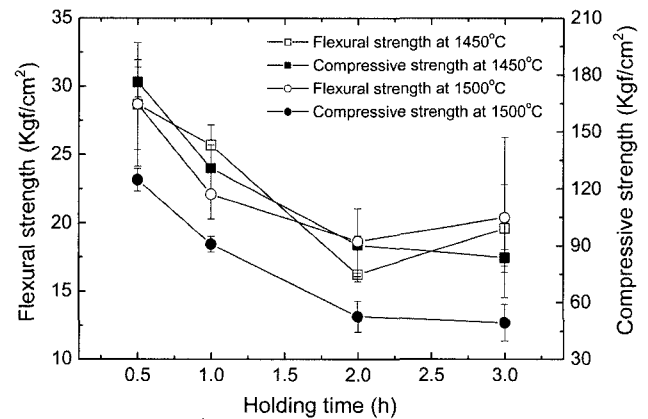


Fig. 7. Flexural and compressive strengths of the specimens sintered at 1450 and 1500°C as a function of holding time.

응속도가 초기에 급격하게 빨라지고 시간이 지날수록 느려지는 것을 알 수 있었다. 이는 열탄화 반응의 초기단계(식 (2))가 흡열반응이므로 유지시간이 경과할수록 반응계의 에너지를 손실시키기 때문으로 추측된다.¹⁵

1450°C와 1500°C에서 열처리한 시편을 유지시간의 함수로 측정된 굽힘 및 압축강도 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 모든 시편이 유지시간이 지날수록 굽힘 및 압축강도 모두가 감소하는 경향을 나타내었다. 같은 유지시간을 기준으로 열처리 온도가 높을수록 강도는 낮은 수치를 나타내었고, Fig. 2처럼 시편의 기공도 증가가 주요 원인으로 판단되었다. 같은 열처리 온도에서 2시간 유지시까지는 굽힘 및 압축강도 모두 감소하는 경향을 보이다가, 3시간 유지한 시편들에 있어서 압축강도는 약간의 하락을 계속 나타내었지만 굽힘 강도는 다소 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 결정의 이방성(anisotropy)을 의미하며 실험 시 최대 유지시간인 3시간을 열처리한 시편에서 갑작스런 굽힘 강도 증가가 나타났다는 것은 지속적인 열탄

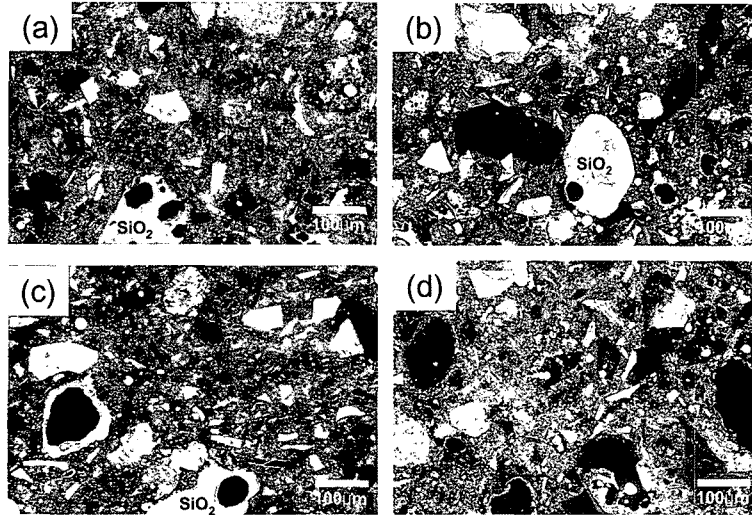


Fig. 8. SEM images of the fracture surfaces of the specimens sintered at 1500°C for (a) 0.5, (b) 1, (c) 2, and (d) 3 h, respectively.

화 환원반응으로 형성된 침상형인 SiC가 임계값 이상의 종횡비(aspect ratio)를 가져 crack deflection이 발생한 것으로 추정된다.

1500°C에서 열처리한 시편의 미세구조를 유지시간별로 Fig. 8에 나타내었다. 유지시간이 길어질수록 다공화 현상은 지속적으로 증가하였으며, 30분에서 2시간까지 유지하여 열처리한 시편에 있어서는 침상형 결정이 서서히 형

성되기 시작하여 3시간 유지한 시편에서는 가장 종횡비가 큰 침상형 SiC가 형성되었다. 또한, 형성된 기공의 가장자리에 잔류한 SiO₂의 양은 유지시간이 길어질수록 대부분 휘발되어 남아있지 않았으며, 이러한 현상은 열산화 환원반응이 시간에 의존한다는 것을 의미한다. 이는 유지시간별로 측정된 XRD 결과를 나타낸 Fig. 9에서 확인할 수 있었다. Fig. 9에서 나타나듯이 $I_{SiC}/I_{Si_3N_4}$ 및 I_{SiC}/I_{SiO_2} 의 상대 강도비가 2시간 유지한 시편까지는 서서히 증가하다가 3시간 열처리를 유지한 시편에서는 급격한 상대강도비(relative intensity ratio) 증가가 있었다. 이로써 1500°C에서 열처리한 시편은 3시간 유지할 때가 가장 높은 Si₃N₄ 및 SiO₂의 분해율이 발생하며 이는 가장 높은 침상형 SiC 생성율을 나타내는 유지시간으로 판단된다.

Fig. 10은 1500°C로 열처리한 시편을 유지시간의 함수로 나타낸 시편 내 Si₃N₄, SiC, C 함량에 대해 XRF를 이용하여 정량적으로 분석한 결과이다. Figs. 6~9의 결과로부터 유지시간이 길수록 Si₃N₄ 및 SiO₂의 분해반응이 지속적으로 발생하여 최대 유지시간인 3시간 유지한 시편에

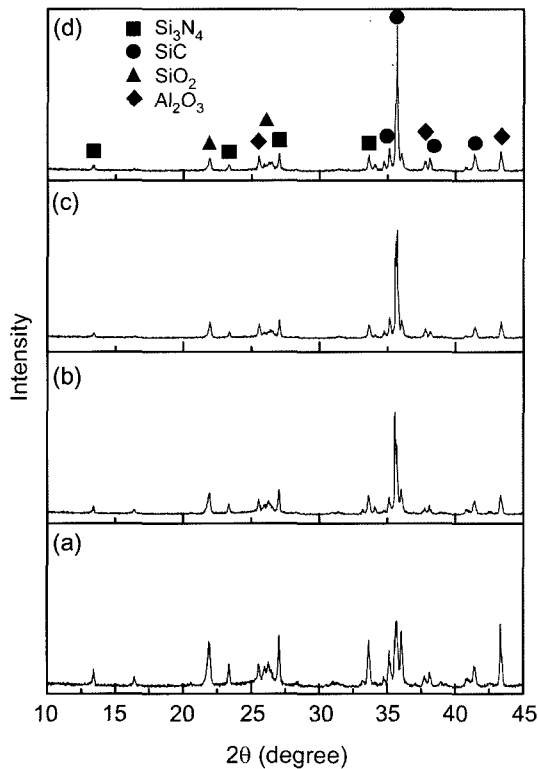


Fig. 9. XRD patterns of the specimens sintered at 1500°C for (a) 0.5, (b) 1, (c) 2, and (d) 3 h, respectively.

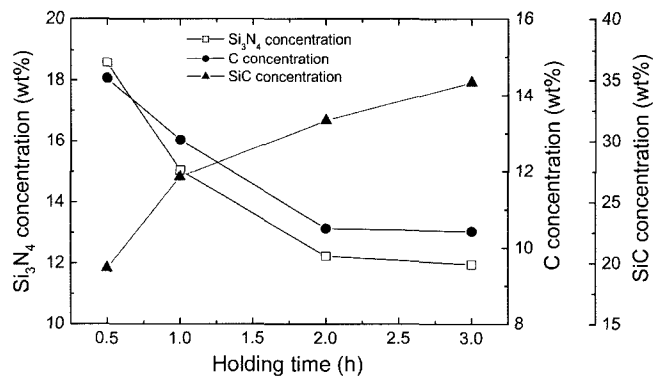


Fig. 10. Si₃N₄, C, and SiC concentrations in the specimens sintered at 1500°C as a function of holding time.

서 가장 높은 SiC 생성율을 나타내었다. 하지만, Fig. 10으로부터 SiC 생성율에 우선적으로 관여하는 Si source는 SiO₂보다 Si₃N₄임을 알 수 있었다. 원인은 30분에서 2시간 사이 열처리한 시편에서 가장 많은 Si₃N₄의 열산화 환원반응이 진행되었고 2시간에서 3시간 사이의 열처리 시간에 있어서는 Si₃N₄의 미약한 분해 반응에도 불구하고 SiC 생성율이 점진적으로 증가하고 있는 것을 확인할 수 있었다. 이는 유지시간이 길어지면 Si₃N₄의 분해반응에 의한 SiC 생성보다 SiO₂ 분해반응에 의한 SiC 생성이 주요하다는 것을 뜻하며, 이는 SEM 사진과 기공도 측정 결과로부터 확인할 수 있었다. 따라서, 새로운 침상형의 SiC는 일정온도에서 2시간 유지시까지 Si₃N₄와 SiO₂의 분해반응 모두가 SiC 생성율에 영향을 미쳤지만 2시간 이후부터는 Si₃N₄의 분해반응은 더 이상 발생하지 않았으며, SiC 생성 수율은 잔류 SiO₂양만에 의존한다는 것을 알 수 있었다.

본 연구를 통하여 질화규소철을 함유한 내화물용 mud재에 있어서 온도와 유지시간 변수에 따른 Si₃N₄, SiO₂의 분해거동과 그에 따른 열산화 반응에 대해 고찰하였으며, 적절한 공정변수를 조절하여 시편내의 기공 형성을 억제하면서 침상형의 SiC를 생성시키는 공정변수 확립이 매우 중요하다는 것을 알 수 있었다.

4. 결 론

고온 내화물용 mud재에 있어서 질화규소철(ferro-Si₃N₄)의 분해거동에 대해 온도와 유지시간의 함수로 고찰하였다. 온도와 유지시간이 길어질수록 소결체의 기공도는 증가하였고, 이는 Si₃N₄와 SiO₂의 휘발에 의한 것으로 판단되었다. 온도가 증가할수록 Si₃N₄와 SiO₂는 지속적인 SiO 가스를 생성하여 휘발하였으며, 발생한 SiO 가스는 시편내의 C sources와 반응하여 침상형의 β-SiC로 결정화되었고, 질화규소철 내부에 존재하였던 Fe 성분이 침상형의 입자를 성장시키는 촉매역할을 한 것으로 판단되었다. 일정 온도에서 열처리한 시편은 유지시간이 길어질수록 SiC 생성율은 높아졌으며 이는 Si₃N₄와 SiO₂의 지속적인 열산화 환원반응 때문으로 판단되었다. 2시간 유지시까지는 Si₃N₄와 SiO₂ 모두가 Si sources로써 작용하였지만 2시간 이후에는 Si₃N₄는 더 이상 분해반응이 발생하지 않았으며 그때부터는 잔류 SiO₂양만이 SiC 생성율을 결정하였다.

REFERENCES

1. L. S. Sigl, "Core/Rim Structure of Liquid-Phase-Sintered Silicon Carbide," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76** [3] 773-76 (1993).
2. Y. S. Chun and Y. W. Kim, "Processing of Silica-Bonded Silicon Carbide Ceramics," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **43** [6] 327-32 (2006).
3. K. Kometani, K. Iizuka, and T. Kaga, "Behavior of Ferro-Si₃N₄ in Taphole Mud of Blast Furnace(in Jpn.)," *Taikabutsu*, **50** [6] 326-30 (1998).
4. H. Ohno, T. Kaga, M. Takata, and T. Moriguchi, "The Reaction of Ferro-Silicon Nitride in Carbon Refractory(in Jpn.)," *Taikabutsu*, **54** [11] 574-75 (2002).
5. R. W. Rice, "Comparison of Stress Concentration Versus Minimum Solid Area Based on Mechanical Property-Porosity Relations," *J. Mater. Sci.*, **28** 2187-90 (1993).
6. R. W. Rice, "Evaluation and Extension of Physical Property-Porosity Models Based on Minimum Solid Area," *J. Mater. Sci.*, **31** 102-18 (1996).
7. P. C. Silva and J. L. Figueiredo, "Production of SiC and Si₃N₄ Whiskers in C+SiO₂ Solid Mixtures," *Mater. Chem. Phys.*, **72** 326-31 (2001).
8. W. S. Seo and K. Koumoto, "Stacking Faults in β-SiC Formed during Carbothermal Reduction of SiO₂," *J. Am. Ceram. Soc.*, **79** [7] 1777-82 (1996).
9. E. Heikinheimo, I. Isomäki, A. A. Kodentsov, and F. J. J. van Loo, "Chemical Interaction between Fe and Silicon Nitride Ceramic," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **17** 25-31 (1997).
10. H. J. Choi and J. G. Lee, "Continuous Synthesis of Silicon Carbide Whiskers," *J. Mater. Sci.*, **30** 1982-86 (1995).
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** 1160-66 (1985).
12. H. J. Choi and J. G. Lee, "Synthesis of Silicon Carbide Whiskers (I) : Reaction Mechanism and Rate-Controlling Reaction(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **35** [12] 1329-36 (1998).
13. 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).
14. 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).
15. H. P. Martin, R. Ecke, and E. Müller, "Synthesis of Nanocrystalline Silicon Carbide Powder by Carbothermal Reduction," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **18** 1737-42 (1998).