

SHS법에 의한 Al_2O_3 -SiC 복합분말 제조 및 소결특성

安燦榮 · 尹奇石 · 鄭中采 · 元昌煥

충남대학교 급속응고신소재연구소

Characteristics of Al_2O_3 -SiC Composite Powder Prepared by SHS Process and its Sintering Behavior

Chan-Young An, Ki-Seok Yun, Joung-Chae Jung and Chang-Whan Won

Engineering Research Center for Rapidly Solidified Materials Chungnam National University, Taejeon, 305-764

(1999년 1월 21일 받음, 1999년 6월 26일 최종수정본 받음)

초 록 Al_2O_3 -SiC 화합물 분말이 SiO_2 , Al 그리고 C 분말들을 원료분말로 하여 SHS (self-propagating High-temperature Synthesis) 법에 의해 제조되었다. 원료 분말에서의 몰비, 성형압력, 반응물의 초기온도의 영향이 생성물과 연소과정에 대해 연구되었다. $SiO_2/Al/C$ 계의 자전연소합성은 낮은 연소온도 때문에 $400^\circ C$ 이상으로 예열되어야 한다. 연소반응의 결과로서 최종 생성물의 순도는 반응물의 순도보다 높았다. 이 계에서 $SiO_2:Al:C$ 의 적당한 몰비는 3.0:4.0:6.0이었고, free carbon은 30min 동안 $650^\circ C$ 에서 배소함으로써 제거되었다. 본 연구에서 상압소결은 $1700^\circ C$ 에서 powder bed를 사용한 표본의 분해를 제어하고 치밀한 소결체를 얻는데 매우 효과적이다. hot-pressing으로 생성된 소결체는 이론비교밀도의 약 98%이었다.

Abstract The Al_2O_3 -SiC composite powder was prepared by Self-propagating High-Temperature Synthesis(SHS) process using SiO_2 , Al and C powders as raw material. The effects of the molar ratio in raw material, compaction pressure, initial temperature of reactants on the products and combustion process were studied. Self-propagating high temperature synthesis of $SiO_2/Al/C$ system should be preheated above $400^\circ C$ owing to the low combustion temperature. As the result of the combustion reaction, the purity of final product became better than that of reactants. In this system, the optimum molar ratio of $SiO_2:Al:C$ was 3.0:4.0:6.0. The free carbon was removed by roasting at $650^\circ C$ for 30min. In this study, pressureless sintering was very effective both for controlling the disintegration of specimen with powder bed and for obtaining dense sintered-body at $1700^\circ C$. The sintered-body produced with hot-pressing was about 98% of the theoretical relative density.

Keywords: Al_2O_3 -SiC composite, SHS process, molar ratio, preheating, initial temperature, roasting, pressureless sintering, hot-pressing.

1. 서 론

시료의 발열량을 이용하여 물질을 합성하는 자전연소합성법(Self-propagating High-Temperature Synthesis)은 미세한 분말상의 반응물질을 잘 혼합하여 압축성형한 후 성형체를 점화시키면 반응이 고온에서 진행됨으로써 각종 소재를 합성하는 방법이다. 이 방법은 고온 반응로가 필요 없고, 제조공정이 단순하므로 에너지와 제조시간을 절약할 수 있기 때문에 경제적인 방법으로 알려져 있다.^{1~2)}

최근까지 TiC,^{3,4)} (Mo, Hf, Nb, Ta, Ti, Zr)B_x,⁵⁾ TaC,^{6,7)} MoSi₂,⁸⁾ 그리고 Si₃N₄,⁹⁾ 등에 관한 연구는 많이 있었다. 그러나, 복합물 제조에 관한 연구는 최근에 TiC-Al₂O₃,^{10~12)} TiB₂-TiC,¹³⁾ TiB₂-Al₂O₃,¹⁴⁾ 그리고 B₄C-Al₂O₃,¹⁵⁾ 등이 진행되었다. 그러나, Al_2O_3 -SiC 복합물의 합성은 $SiO_2/Al/C$ 계 자체만으로는 자전고온반응의 진행에 어려움이 있어 많은 연구가 진행되지 못한 실정이다. 본 연구에서는 반응 촉진제를 사용하지 않고 반응물의 초기온도를 상승시켜 반응에 영향을 미치는 변수인 반응물의 몰비, 예열온도

등의 변화에 따른 생성물의 특성을 고찰하여 최적의 Al_2O_3 -SiC 복합분말 제조조건을 얻고자 하였다.

한편 세라믹스 재료의 특징은 높은 경도와 내마모성 및 화학적인 안정성을 갖는 것이다.^{16,17)} 특히, Al_2O_3 계 세라믹스 절삭공구는 초경합금공구에 비하여 상온 및 고온에서의 경도가 높기 때문에 공구수명이 매우 길고 고경도의 난삭재 등을 비교적 쉽게 가공할 수 있다.^{18,19)} 그러므로 본 연구에서는 자전연소합성법으로 제조된 복합물을 각각 상압소결과 가압소결을 병행하여 소결체의 특성을 고찰함으로써 고기능의 구조용 세라믹스 제조의 가능성을 고찰하고 연소합성법으로 제조된 복합분말의 소결공정에 대한 기초적인 자료를 얻고자 하였다.

2. 실험 방법

본 실험에 사용된 원료는 SiO_2 (99.9%, <44 μm), 환원제는 Al(99.5%, <44 μm) 그리고 탄소원으로서 흑연분말(3~8 μm)을 사용하였다. Fig. 1에서는 실험의 공정도를 나타내었다.

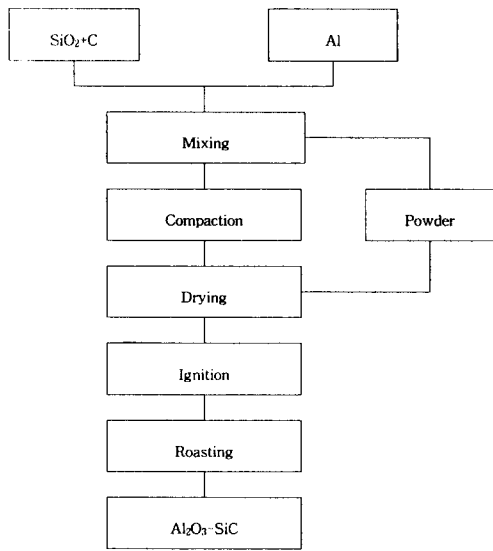


Fig. 1. Flow chart of experimental procedure of Al₂O₃-SiC synthesis.

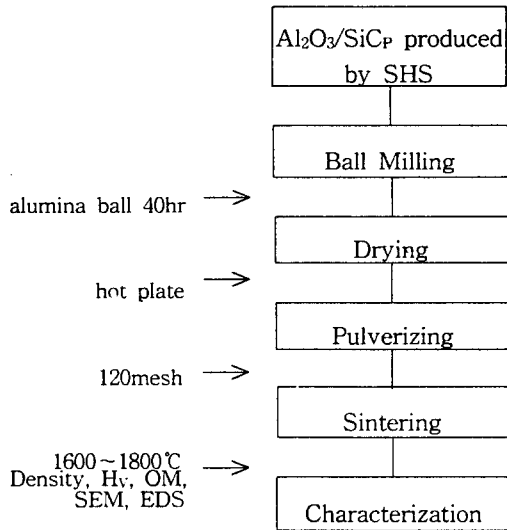


Fig. 2 Flow Chart of the pressureless sintering exper.

원료인 SiO₂, Al, C를 적정한 몰 비로 칭량하여 볼 밀에서 혼합하였다. 혼합된 분말은 건조기에서 충분히 건조한 다음 100mesh 체로 분급한 후 80MPa의 압력으로 원통형 예비 성형체로 제조하였다. 아르곤 분위기 하에서 텅스텐 필라멘트의 저항열을 이용하여 점화하였으며, 반응 펠렛은

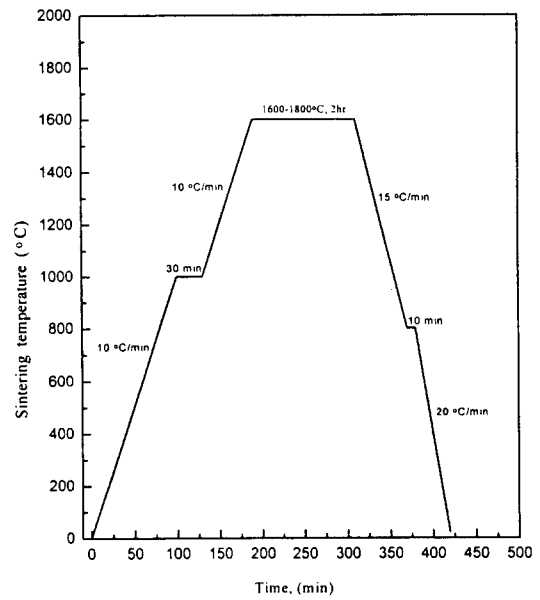


Fig. 3. Schematic diagram illustrating the sintering temperature and time in the Al₂O₃-SiC composite powder by pressureless sintering.

반응기 내부에 장착된 소형로를 이용하여 예열하였다. 연소합성 생성물 중의 미반응 탄소를 제거하기 위하여 650°C에서 30분 동안 배소를 실시하였다. 연소합성된 시료의 특성은 X-ray, SEM, EDXS, ICP를 통하여 조사하였다.

Fig. 2는 상압소결 공정도이다. 연소반응 후 얻은 생성물은 결정립성장 억제제로서 약 1wt%의 MgO를 시약급 Mg(NO₃)₂·6H₂O의 양을 계산하여 ethylalcohol을 용매로 하여 용해하였고, 0.8wt%의 polyvinylalcohol(PVA)은 증류수를 용매로 용해하여 Alumina ball을 매개체로 볼밀에서 40hr동안 습식혼합하였다. 혼합이 끝난 slurry는 비이커에 담아 가열 교반기에서 충분히 교반시키면서 건조시킨 후 Al₂O₃유발에서 분쇄하였고, 분쇄된 시료는 120mesh의 스테인레스스틸체를 사용하여 과립(granules)을 준비하였다. 준비된 과립은 직경 40mm의 원통형의 초경합금몰드를 사용하여 156MPa의 일축가압성형하였다. 상압소결시 승온 및 유지시간은 Fig. 3에 나타내었으며, 시편은 흑연도가니에 넣고 환원반응을 억제하기 위해 powder bed를 시편 주위에 packing한 후 소결하였다. Table 1는 가압소결의 조건을 나타내었다. 내벽을 흑연호일(graphite foil)로 밀착시키고 흑연몰드에 과립을 충전한 다음 흑연발열체 소결

Table. 1. Schedule of hot-pressing of Al₂O₃-SiC[Schedule:1, 2].

온도(°C)	승온속도(°C/min)		분위기	압력(MPa)		열처리(min)	
	1	2		1	2	1	2
RT~1000	10	10	Vac(10 ⁻² torr)	0	0	0	0
1000~1000	0	0	"	0	0	30	30
1000~1650	10	.	"	0~25	.	0	0
1600~1650	.	10	"	.	0~25	.	0
1650~1650	0	0	"	25~37	25~37	30	30

Table 2. Final products synthesized by the process.

SiO ₂ :Al:C Molar Ratio	Compaction Pressure(MPa)	Preheating Temp., (°C)	Synthesis	Products
3:4:3	powder state		good	SiC, Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , Si, Al, C
3:4:6	"		good	Al ₂ O ₃ , SiC, SiO ₂ , Si, C
"	10	room temp.	×	×
"	80		×	×
"	150		×	×
		room temp.	×	×
		100	×	×
		300	×	×
3:4:6	80	400	very good	SiC, Al ₂ O ₃ , C
		500	very good	SiC, Al ₂ O ₃ , C
		600	very good	SiC, Al ₂ O ₃ , C
3:4:3			good	SiC, Al ₂ O ₃ , Si, C
3:4:4			good	SiC, Al ₂ O ₃ , Si, C
3:4:5	80	400	very good	SiC, Al ₂ O ₃ , C
3:4:6			very good	SiC, Al ₂ O ₃ , C
3:4:7			very good	SiC, Al ₂ O ₃ , C

로에서 진공분위기 하에서 가압소결하였다. 가압소결의 최대압력과 온도는 37MPa과 1550~1650°C였고, 대부분의 시편은 1000°C에서 승압하기 시작하여 1650°C에서 37MPa이 되도록 하였고, 승압의 영향을 평가하기 위하여 시편을 1600°C에서부터 승압을 시작하였다. 냉각은 냉각 수를 흘려주며 노냉하였으며, 소결체들의 밀도는 Electronic Densimeter (Mirage, Co., Model:ED-120T, Japan)를 이용하였다. 상대밀도는 혼합물의 법칙을 이용하여 Al₂O₃(3.967g/cm³)과 SiC(3.21g/cm³)의 밀도를 근거로 복합세라믹스의 이론밀도를 계산하는 방법을 이용하였다. 시편의 표면은 SiC연마지로 #100, #200, #400, #800, #1000, #1200의 순으로 연마한 후 최종적으로 diamond paste 6 μ m, 3 μ m, 1 μ m순서로 연마하였다. 연마된 시편의 경도는 Vickers hardness 측정방법으로 10회 측정하여 시편에 균열이 생기지 않는 최대하중인 500g으로 15초 동안 유지하였으며, 시편의 표면은 1 μ m의 diamond paste를 이용해 마지막 표면연마를 한 다음 1500°C에서 10분 동안 아르곤 분위기에서 열에칭한 뒤 관찰하였다. 미세조직 관찰은 주사전자현미경과 광학현미경을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

연소합성에 의한 분말제조

대부분의 연소합성은 단열반응온도가 1527°C 이상일 때 자전고온연소가 가능하며,²⁰⁾ 펠렛의 밀도가 약 55~60% TD일 때 가장 이상적인 연소반응이 일어난다고 한다.⁴¹⁾ 본 실험에서 사용된 Al, SiO₂ 그리고 C의 연소반응시의 단열반응온도는 1527°C 보다 567°C 높음으로 연소합성반응이 가능함을 예측할 수 있으나 Table 2에서와 같이 실제로 SiO₂/Al/C계는 펠렛 상태에서 자전연소반응이 진행되지 않았고, 펠렛을 제조하지 않은 혼합 분말 상태에서만 자전연소반응이 진행되는 예외적인 현상을 나타내었다. Table

2에 실험결과를 도시하였다. 따라서, 본 연구에서는 반응물을 펠렛으로 제조하여 점화시키기 전에 반응 펠렛의 초기온도를 예열을 통하여 상승시키면서 자전연소반응을 유도하였다.

일반적으로 반응물의 초기온도가 상승함에 따라 그 반응의 단열반응온도는 높아진다. Sarkisyan 등²²⁾은 구소화합물을 합성할 때 200~600°C로 반응펠렛을 예열시킴으로써 상승된 연소온도를 얻었으며, Shkiro 등⁷⁾은 탄화탄탈을 생성할 때 반응 펠렛을 400°C로 예열함으로써 미반응물의 양이 12%에서 2%로 감소되었다고 하였다. 본 연구에서 예열온도를 100°C 단위로 상승시킨 결과 Table 2에서 볼 수 있듯이 SiO₂/Al/C계는 반응물의 초기온도가 약 400°C 이상에서 자전연소반응이 일어남을 관찰할 수 있었다.

본 연구에서 연소합성된 생성물은 Al₂O₃와 SiC가 혼합된 형태이다. 따라서 생성물 중의 Al₂O₃와 SiC 결정립을 확인하기 위하여 EDXS를 이용하여 상분석을 실시하였다. Fig. 4는 생성물을 mapping 분석한 결과이다. Al과 O를 분석한 (a)와 (c)에서는 구형의 큰 입자가 밝은 색을 나타내며, Si와 C를 분석한 (b)와 (d)에서는 넓게 분포한 1 μ m 이하의 미세한 입자가 밝은 색을 나타낸다. 위의 결과로 Al₂O₃는 약 1~5 μ m의 구형의 결정립으로 생성되며, SiC는 구형으로 1 μ m 이하의 미세한 결정립으로 생성됨을 알 수 있다.

Fig. 5는 80MPa의 성형압력으로 제조된 펠렛을 400°C, 500°C, 600°C로 예열한 후 자전연소반응을 거쳐 합성된 생성물의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 모든 온도범위에서 매우 유사한 패턴을 나타내며, 미반응 탄소가 소량 존재함을 볼 수 있다. 즉, SiO₂/Al/C계의 자전연소반응에서는 400~600°C의 예열온도 변화는 생성물의 순도에 큰 영향이 없음을 알 수 있다.

과잉의 탄소를 첨가해 줌으로써 실리콘 피크는 감소되어

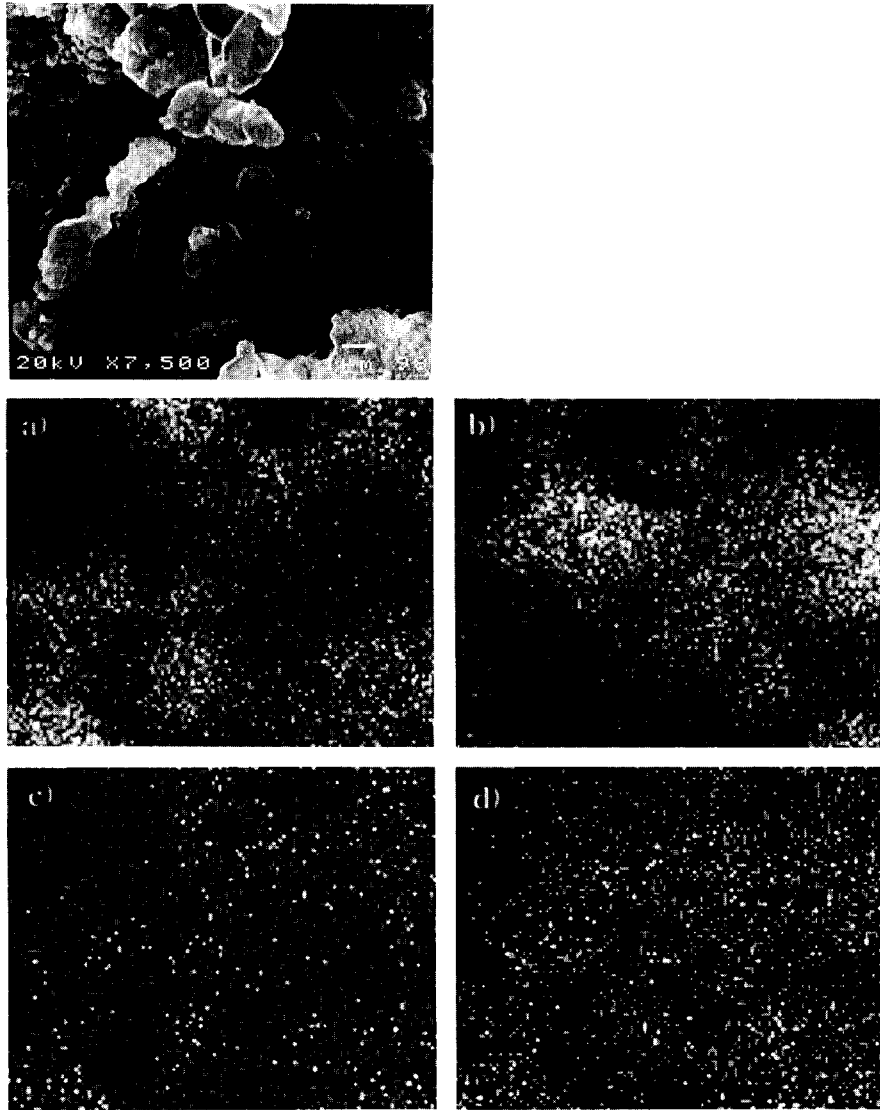


Fig. 4. SEM photographs and EDXS mapping of products combustion synthesized Al_2O_3 -SiC. a) Al b) Si c) O d) C

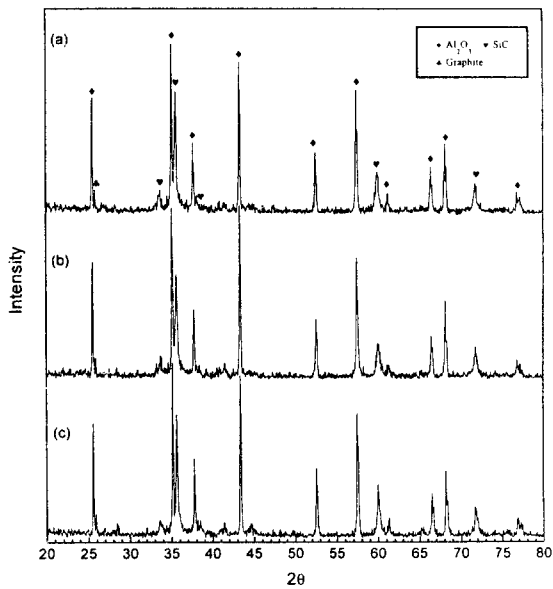


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of reaction products varying with preheating temperature. ($SiO_2:Al:C=3.0:4.0:6.0$, compaction pressure:80MPa) (a) 400°C (b) 500°C (c) 600°C

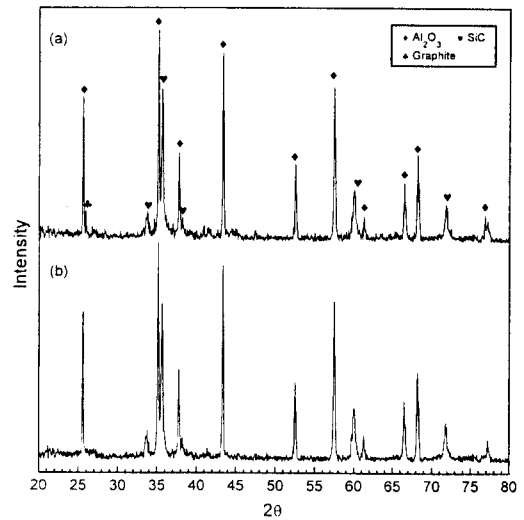


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of the powder synthesized by optimum SHS condition. ($SiO_2:Al:C=3.0:4.0:6.0$, compaction pressure:80MPa, preheating temp:400°C) (a) before roasting (b) after roasting

Table 3. Composition of impurities of the raw materials and powder prepared by optimum SHS condition.

Impurity (wt%) Powder	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	SO ₃	K ₂ O	P ₂ O ₅	C
Raw Materials	·	0.043	0.0004	0.005	0.092	0.009	0.135	6.9
SHS Powder	0.93	0.004	ND	0.001	ND	ND	0.001	ND

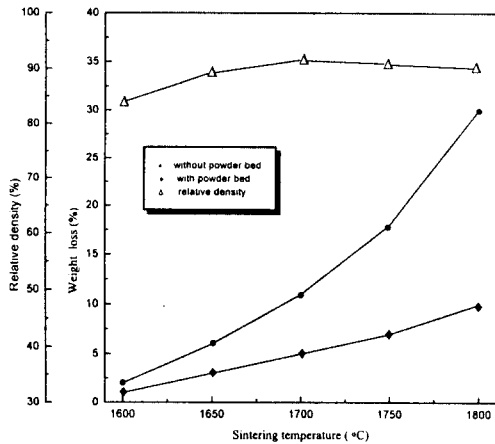


Fig. 7. Weight loss and density of AlO-37.1wt%SiC sintered with varying temperature for 2hours with and without powder bed. [Pressureless]

약 6.0몰부터는 나타나지 않았다. 그러나, 모든 탄소의 몰비에서 유리(遊離) 탄소가 잔류하였다. 즉, SiO₂/Al/C계는 연소반응 후 탄소와 실리콘이 충분히 반응하기 위해서는 탄소는 화학양론비의 두배(6.0몰)를 첨가하여야 한다. 과잉의 탄소 첨가로 잔류한 유리탄소는 Fig. 6에서 볼 수 있듯이 산소분위기에서 650℃, 30분 동안 배소를 실시함으로써 완전히 제거할 수 있다.

Table 3는 SiO₂:Al:C=3.0:4.0:6.0의 몰비로 혼합된 원료분말과 이 혼합된 분말을 80MPa의 압력으로 펠렛을 제조하여 600℃로 예열하여 연소반응 및 배소를 실시한 후 얻은 분말을 ICP로 분석한 결과이다. 대부분의 불순물은 원료분말에 비하여 연소합성 후에 상당량 감소되어 고순도의 생성물을 얻을 수 있었다. 이것은 반응이 고온(약 1800℃ 이상)에서 진행되므로 비점이 낮은 불순물, 특히 Na, Mg, Cl, S, K 등이 휘발되었기 때문이라고 사료된다.

소결거동

Fig. 7은 1600~1800℃에서 2시간 상압소결한 후 시편의 무게감량 및 소결밀도를 나타낸 것이다. 동일조성의 powder bed를 사용하지 않았을 경우에는 온도가 증가됨에 따라 급격한 무게감량을 나타내었으나, powder bed를 사용함으로써 무게감량을 현저하게 억제할 수 있었다. 이는 Al₂O₃가 환원되어 aluminum suboxide 기체로 증발하고, SiC의 active oxidation²²⁾ 때문으로 생각된다. Powder bed를 사용한 소결체는 온도가 증가함에 따라 무게감량의 변화가 증가하였고 1700℃까지는 약 4.5%에 달했다. 그 결과 연소합성법으로 제조된 시료의 밀도는 1700℃에서 약 91.6%를 나타내었고, 그 이상의 온도에서는 시료의 분해반응이 증가하여 밀도가 감소한 것으로 생각된다.

Fig. 8은 1600~1800℃에서 각각의 시편을 2시간동안 소결한 시편을 연마하여 관찰한 주사전자 현미경사진이다. 사진에서 볼 수 있듯이 powder bed를 사용한 시료는 대부분 작은 기공(개기공 및 폐기공)들이 시료의 전 부분에 고루 분포되었으나, 온도가 증가함에 따라 1700℃ 이상에서는 닫힌 기공의 형태인 약 1μm이상의 크기를 가진 큰 기공들을 관찰할 수 있었다. 그러나 전체적인 시편의 기공율은 큰 차이가 없음을 알 수 있다. 이는 시편내에 존재하는 기공들의 합체에 의한 결과로 생각되지만 이와 같은 큰 기공들은 시료의 강도를 저하시키는 원인이 될 수 있다.²³⁾ Fig. 9는 제조된 시편의 온도변화에 따른 경도를 나타낸 것으로 소결 밀도가 상대적으로 높게 나타난 1700℃에서 시편이 역시 높은 경도를 갖는 것을 알 수 있다.

Fig. 10은 Al₂O₃-SiO₂계의 상태도²⁴⁾를 나타낸 것으로 공용온도인 1595℃부터 액상이 공존하기 시작하므로 본 실험에서는 소결온도 영역에서 최대의 압력을 가한다면 액상재배열과 입자성장에 의한 치밀화된 소결체를 얻을 수 있을 것으로 예상된다. 한편 1595℃에서 액상이 공존하기 시작하므로 액상이 존재하기 이전과 이후에 승압을 각각 행하여 소결체에 미치는 영향을 고찰하기 위해 Table 1과 같은 두 조건에서 실험을 행하였다.

Fig. 11은 온도변화에 따라 1000℃부터 승압을 행한 시편과 1600℃부터 승압을 시작한 소결체의 밀도 변화를 나타낸 것이다. 그 결과 1000℃부터 가압을 시작한 소결체는 1650℃에서 약 98.5%이상의 이론밀도를 얻을 수 있었다. 또한 당연한 결과로서 어느 정도 예상할 수 있듯이 시료를 액상이 출현한 후 가압하는 것보다는 액상이 존재하기 전부터 가압을 한 시편의 밀도가 높게 나타남을 알 수 있다. 이는 실험에서 연소합성법으로 제조된 원료인 Al₂O₃-SiC분말이 0.93%의 SiO₂를 포함하고 있고, 시료를 slurry상태에서 습식혼합하는 과정에서 SiO₂함량의 증가가 예상되므로 결국 온도의 상승과 함께 Al₂O₃-MgO-SiO₂계 액상이 소결시에 입자 재배열 과정을 촉진시킨 것으로 사료된다. Fig. 12는 승압온도를 각각 달리한 경우 소결 온도에 따른 소결체의 경도를 나타낸 것이다. 여기에서도 Fig. 11의 결과와 유사하게 액상이 출현하기전에 가압 할 때가 더 좋은 경도를 나타냄을 볼 수 있다. Fig. 13은 온도변화에 따라 소결체를 제조한 후 연마한 표면을 광학현미경으로 관찰한 것이다. 검게 보이는 기공, 그리고 상대적으로 밝게 보이는 SiC부분을 관찰할 수 있으며, 온도가 증가함에 따라 기공이 현저하게 감소하며 조밀화가 이루어짐을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 자전연소고온합성법에 의해 SiO₂/Al/C계

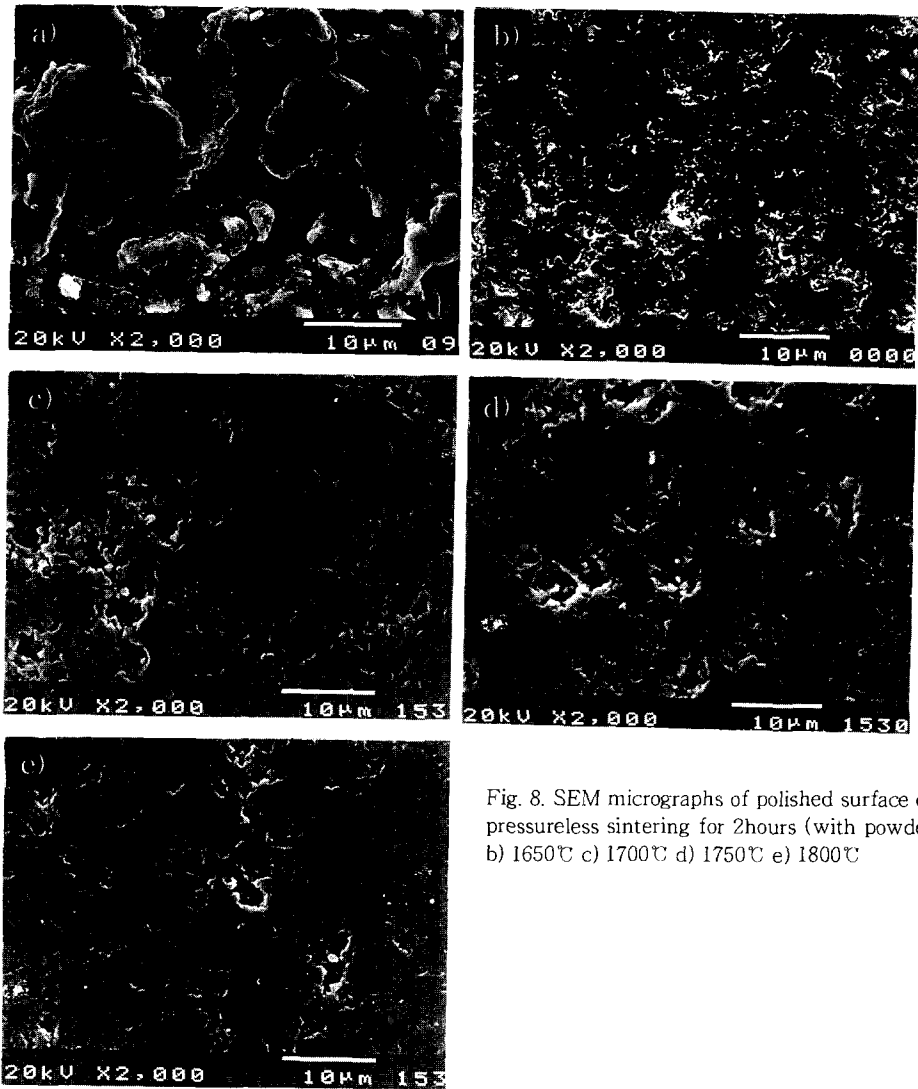


Fig. 8. SEM micrographs of polished surface of Al_2O_3 -SiC with pressureless sintering for 2hours (with powder bed). a) 1600°C b) 1650°C c) 1700°C d) 1750°C e) 1800°C

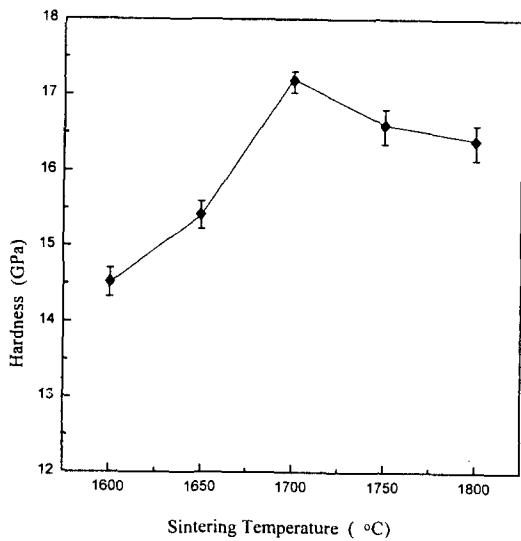


Fig. 9. Vickers hardness as a function of the sintering temperature for Al_2O_3 -SiC composite by mulling with alumina balls for 40hr and by sintering for 2hr.

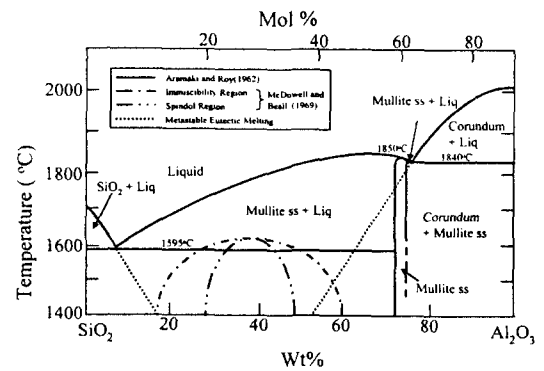


Fig. 10. Phase diagram of Al_2O_3 -SiC system.²⁴⁾

로부터 Al_2O_3 -SiC 복합분말을 제조 후 소결실험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 약 80MPa의 압력으로 제조된 펠렛은 예열온도가 400°C 이상이어야만 자전연소반응이 가능하였다.
- 2) 예열온도는 생성물의 성분에 큰 영향을 주지 않았지

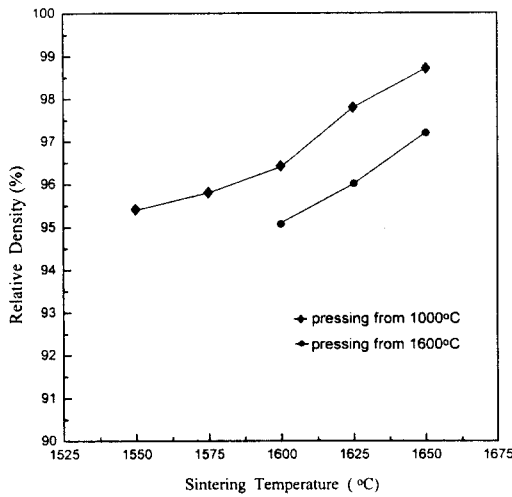


Fig. 11. Sintering curves for different initial-pressing of the specimens hot-pressed under 37MPa.

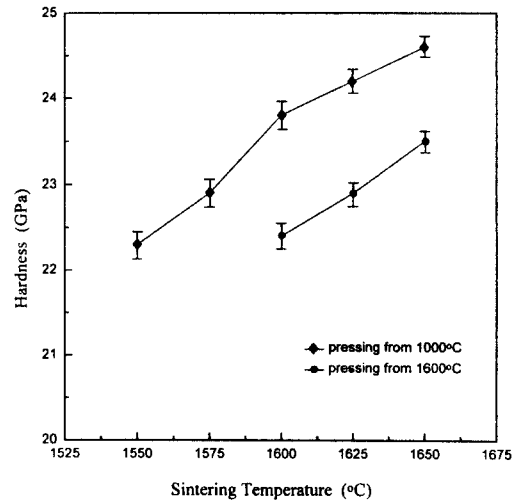


Fig. 12. Vickers hardness as a initial-pressing of the specimens hot-pressed under 37MPa.

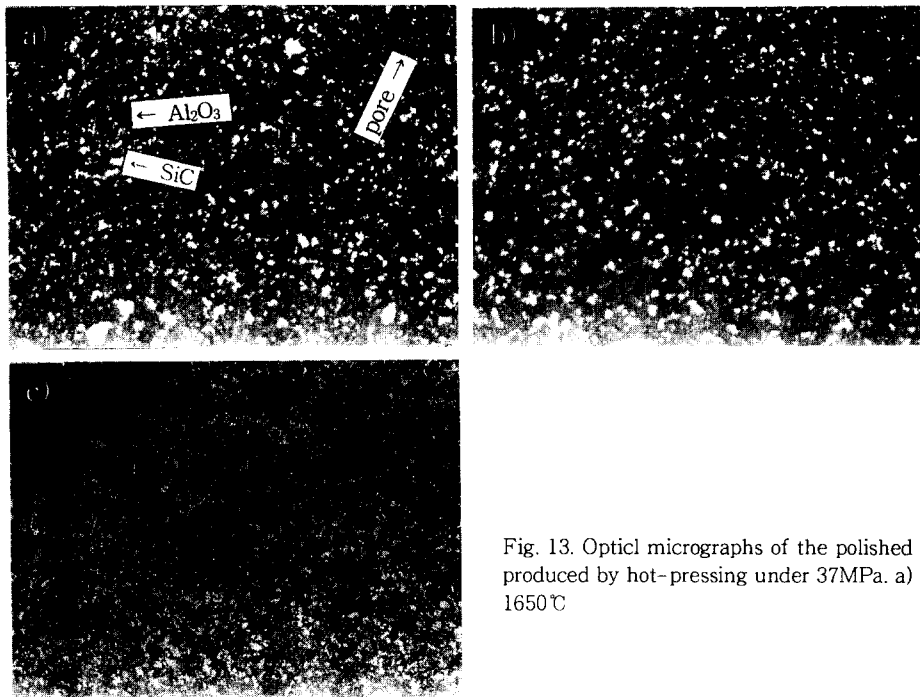


Fig. 13. Optical micrographs of the polished surface of AlO -SiC produced by hot-pressing under 37MPa. a) 1550°C b) 1600°C c) 1650°C

만 SiC 입자는 예열온도와 상관없이 $1\mu m$ 미만의 구형으로 생성되었으며, 예열온도가 증가할수록 생성물 중의 Al_2O_3 입자는 성장되었다. 예열온도가 $600^\circ C$ 인 경우에 생성된 Al_2O_3 입자는 약 $5\mu m$ 크기의 구형과 유사한 형상을 나타내었다.

3) 유리탄소는 산소분위기에서 $650^\circ C$, 30분 동안의 배소로 완전히 제거할 수 있으며, 최종생성물의 불순물은 출발원료에 비하여 매우 감소되었다.

4) 상압소결시 powder bed를 사용함으로써 시료의 분해를 억제할 수 있었으며, 약 $1700^\circ C$ 온도에서 치밀화된 소결체를 얻을 수 있었다.

5) 가압소결시 소결거동은 SiC표면에 존재하는 SiO_2 와

Al_2O_3 간의 반응을 통한 액상소결임을 알 수 있었으며, 승압 및 온도변화에 따라 소결한 시편은 $1650^\circ C$ 에서 이론밀도 98%이상의 소결체를 얻을 수 있었다.

참고 문헌

1. M.Ouabdesselam and Z.A.Munir : J. Meter. Sci., **22** (1987) 1799.
2. A.P.Hardt and P.V.Phung : Combustion and Flame, **21** (1973) 77-89.
3. J.B.Holt and Z.A.Munir : J. Mater. Sci., **21** (1986) 251 ~ 259.
4. W.C.Lee and S.L.Chung : J. Mater. Sci., **30** (1995)

- 1487~1494.
5. I.P.Borovinskaya : Fizika Goreniya i Vzryva, **10**, 1 (1974) 4~15.
 6. V.M.Shkiro, I.P.Borovinskaya and G.A.Nersisyan : Fizika Goreniya i Vzryva, **14**, 4 (1978) 58~64.
 7. V.M.Shkiro, G.A.Nersisyan, I.P.Borovinskaya, A.G.Merzhanov and V.S.Shekhtman : Soviet Powder Met., **18**, 4, [196] (1979) 14~17.
 8. S.W.Jo, G.W.Lee, J.T.Moon and Y.S.Kim : J. Kor. Inst. Met. and Mater., **33**, 1 (1995) 107~116.
 9. A.S.Mukasyan and I.P.Borovinskaya : *International J. of SHS*, **1**, 1 (1992) 55~63.
 10. 고석권 : 충남대학교 박사학위논문, (1998).
 11. H.J.Feng, J.J.Moore and D.G.Wirth : Metall. Trans. A, **23A**, 9 (1992) 2373~2379.
 12. H.J.Feng and J.J.Moore : Met. and Mater. Trans. B, **26B**, 4 (1995) 265~273 A.G.Merzhanov.
 13. H.B.Lee, D.H.Cho and J.W.Jang : J. Kor. Ceram. Soc., **29**, 7 (1992) 577~585.
 14. S.W.Choi, D.S.Jo, S.Y.Kim and G.T.Nam : J. Kor. Ceram. Soc., **31**, 5 (1994) 552~560.
 15. S.M.Joo, S.K.Ko, J.H.Lee and C.W.Won : J.Kor. Ins.Met. and Mat., **33**, 9 (1995) 1154~1159.
 16. M.M.Schwartz : Handbook of Structural Ceramics, Sikorsky Aircraft Division United Technologies Corporation, (1992) 8.13~8.17.
 17. 대한금속학회 : 분말야금학, 회중당, (1987) 166~167.
 18. I.Brain, F.Sauert, E.Schultze-Rhonhof and W.S.Sheng : Thermochemical Data of Pure Substances, VCH, New York (1989).
 19. Y.Sheng, T.Qing, G.Zhimeng and L.Hoyi : in: Proc. Second Intern. Symp. on SHS, Hawaii, (1993).
 20. Z.A.Munir : Ceramic Bulletin, **46**, 2 (1988) 342~349.
 21. V.M.Maslov, I.P.Borovinskaya and M.K.Ziatdinov : Fizika Goreniya i Vzryva, **15**, 1 (1979) 49~57.
 22. Suzuki, K., : Pressureless sintering of silicon carbide with addition of aluminum oxide, pp.345~360 in Silicon Carbide Ceramics, Pubilshed by Uchida Rokakuho Publishing Co., Ltd., Tokyo, Japan (1988)
 23. Prochazka, S., "Sintering of silicon carbide." General Electric Report 73 CRD 325.
 24. National Bureau of Standard "Al₂O₃-SiO₂ system," in Phase Diagrams for Ceramist, Vol. 4, P116 Edited and Published by The American Society, Inc. (1981).