

하동카올린으로 부터 β -Sialon의 합성

이 홍 립 · 이 형 직
 연세대학교 공과대학 요업공학과
 (1983년 11월 15일 접수)

Synthesis of β -Sialon from Hadong Pink Kaolin

Hong-Lim Lee and Hyung-Jik Lee
 Dept. of Ceramic Engineering Yonsei University
 (Received Nov. 15, 1983)

ABSTRACT

β -Sialon synthesis was investigated via the simultaneous reduction and nitridation of Hadong Pink Kaolin, using the graphite as a reducing agent at 1350°C under 80%N₂-20%H₂ atmosphere.

When Hadong Pink Kaolin-graphite-silicon nitride seed (molar ratio; SiO₂:C:Si₃N₄=1:3.5:0.05) mixture was heated at 1350°C for as long as 20h in 80%N₂-20%H₂ atmosphere, a homogeneous β -Sialon (Si_{3.5}Al_{2.5}O_{2.5}N_{5.5}) was mainly formed together with a small amount of α -Si₃N₄.

1. 서 론

Sialon은 Si-Al-O-N의 4 성분으로 된 화합물과 고용체의 총칭이며 Fig. 1에서와 같이 β -Sialon, 15R-AIN, 27R-AIN, X-Phase 등 여러가지 종류가 있다¹⁾. β -Sialon은 β -Si₃N₄의 Si와 N이 Al과 O로 각각 부분적으로 치환된 고용체로서, 일반적으로 Si_{6-2z}Al_{2z}O_{2z}N_{8-2z} (Z=0~4.2)로 표현된다¹⁾. β -Sialon의 재료로서의 특징은 열팽창율이 작아서 열충격 저항성이 좋고 기계적 강도 및 경도가 크고, 화학적으로 안정하며 내열성 및 용융금속에 대한 내식성이 좋다. 이러한 좋은 성질로 인해 SiC, Si₃N₄와 같이 가스터어빈, 세라믹엔진 등의 대표적인 내열고온구조재료로서 유망시 되고 있는 재료중의 하나이다. 또한 1500°C 이상의 가압소결에 의하지 않고는 Si₃N₄ 등의 치밀한 소결체를 얻기 어려우며, 복잡한 형태의 제조가 불가능한 단점을 β -Sialon이 충분히 보완해 주는 장점도 지니고 있다. β -Sialon의 제조에는 일반적으로 Si₃N₄, AlN, Al₂O₃, 또는 Si₃N₄, AlN, SiO₂의 혼합물을 Hot-press 하는 방법을 사용한다^{2,3)}. 그러나 최근에는 천연원료를 환원과 동시에 질화시키는 연구가 많이 진행되고 있다. Ume-

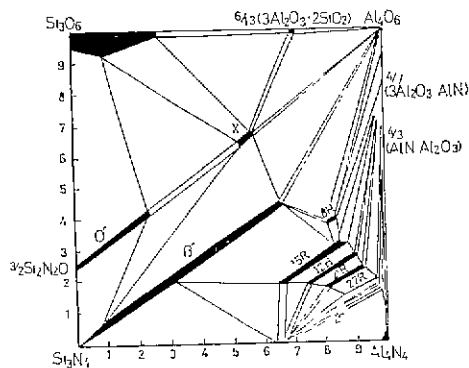


Fig. 1 The Si₃N₄-AlN-Al₂O₃-SiO₂ behavior diagram at 1759°C at Newcastle¹⁾

bayashi^{4,5)} 등은 화산재에 Al 분말을 첨가해서 1400°C에서 반응시켜 다시 hot-press 하여 Sialon 소결체를 얻었다. 또한 島田 등⁶⁾은 시라스(シラス)에 Carbon black을 첨가하여, 질화반응시켜 Si₂ON₂, β -Sialon, α -Si₃N₄, AlN, β -SiC의 혼합물을 얻었다. Wild 등⁷⁾은 Kaolinite를 Ammonia gas 분위기에서 반응시켜 β -Sialon과 AlN의 혼합물을 얻었다. Lee 등⁸⁾은 Kaolinite

Table 1. Chemical composition of Hadong Pink Kaolin

component	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	Ig. loss
wt %	44.52	39.55	1.48	Tr	Tr	0.28	.	0.17	14
total	84.07		1.93			14			

Table 2. Particle size distribution of Hadong Pink Kaolin

particle size (μm)	44-30	30-20	20-10	10-2.6	below 2.6
wt %	3	15	12	40	29

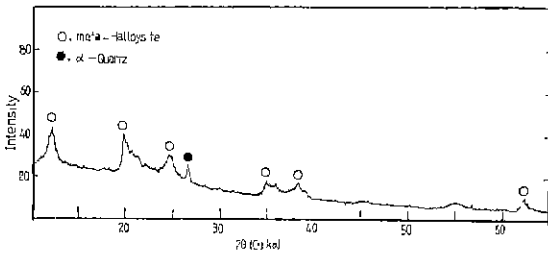


Fig. 2 X-ray diffraction pattern of Hadong Pink Kaolin

와 Carbon 으로부터 Sialon powder 를 합성했는데 Fe 를 1 % 촉매로서 첨가한 바 있다.

본실험은 국내에서 천연으로 산출되는 하동카올린을 사용하여 저렴한 가격으로 종래의 산화물보다 성능이 우수한 내열고온구조체를 개발하는 것을 목적으로 하고 있다.

하동카올린에 1350°C 에서 환원제로서의 탄소의 함량비, 금속 Al powder 와의 반응효과, Seed 역할로서 Si₃N₄ 와 소결조제인 MgO 의 첨가량에 따른 합성정도,

절화분위기에 따른 효과, 또한 시간에 따른 β-Sialon 의 합성정도를 X-선 회절분석법을 주로 사용하여 검토했다.

2. 실험방법

2.1 원료

출발물질로 사용한 하동카올린의 성분과 입자분포는 각각 Table 1, Table 2 에 나타내었다. 또한 하동카올린의 X-선 회절분석 결과는 Fig. 2 에 나타나 있는 바, 대부분 meta-halloysite 와 소량의 α-Quartz 로 되어 있다. 탄소(graphite, Junsei Chemical Co. Ltd.) Al powder(Hayashi pure Chemical Industries Ltd.)는 각각 특급시약을 사용했다. 주원료 이외에 Seed 효과를 얻기 위해 Si₃N₄ 의 소결조제인 MgO⁹⁾ (Wako pure chemical Industries Ltd. 특급시약)와 Si₃N₄¹⁰⁾ (Soekawa Chemicals 특급시약) 자체를 소량 첨가하였다. 또한 Mittomo¹¹⁾ 등 지금까지의 여러학자들은 N₂ 분위기만으로 반응시켰는데 본 실험에서는 N₂ 및 80%N₂-20% H₂ 분위기의 2 가지로 하여 각각 반응시켰다.

2.2 시료 및 시편제조

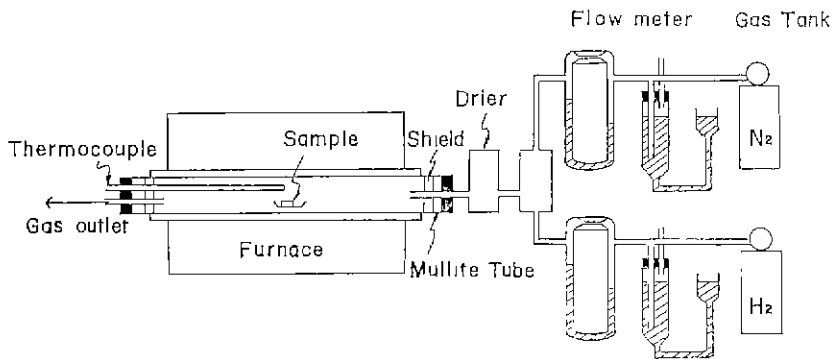


Fig. 3 Schematic view of experimental apparatus

천연 하동카올린을 수비하고 채가름하여 건조한 것을 분말상태로 하여 탄소(graphite)와 금속 Al powder를 여러비율로 혼합하고 다시 소량의 MgO와 Si_3N_4 등과 여러비율로 혼합하여 비산을 방지하기 위해 아세트 용액으로 5시간 반전식 혼합을 한 분말을 1g씩 건조한 분말상으로 하여 hardened steel mold로 유압식 press를 사용하여 450 Kg/cm²의 성형압으로 14.10 mm ϕ × 3.5 mm의 pellet 상으로 만든 것을 24h 동안 테치제 이터에서 건조한 것을 시편으로 하였다.

2.3 실험장치 및 실험

본 실험에 사용한 장치는 Fig. 3과 같이 Siliconit를 발열체로 하는 관상 전기로를 사용하였으며 온도조절은 S. C. R 방식에 의하여 행하였고 Pt-Pt Rh 13% 열전대를 사용하였는데 이때의 온도차는 $\pm 5^\circ C$ 였다. 시편은 발열체 중심부에 위치시키고 그 윗부분에 열전대를 놓았다. 전기로속으로 흘러보내는 가스는 N_2 및 N_2 와 H_2 를 80:20의 비로 혼합한 기체를 Silica gel 건조관을 통과하여 2.5 cm³/sec¹²⁾로 일정하게 유입시켰다. 전기로의 승온온도는 $5^\circ C/min$ 으로 하였으며 반응온도는 1350 $^\circ C$ 로 고정하였다.

반응시간은 5h, 10h, 15h, 20h까지 반응시키고 전원을 끄고 자연서냉시켜 상온이 될 때까지 N_2 , 80% N_2 - 20% H_2 의 기체는 계속 반응관으로 흘러주었다.

2.4 반응분말의 분석 및 관찰

반응후에는 microbalance로 중량감소를 측정 한 후 연마지로 결표면을 제거한 후 Alumina 유막로 10분간 분쇄하여 분말상태로 X-선 회절분석 장치 (CuK α (Ni-filter), 30KV, 10mA)로 생성물질을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 탄소의 함량에 따른 X-선 회절분석

하동카올린중에 포함된 SiO_2 와 C의 물비를 1:1, 1:1.5, 1:2, 1:2.5, 1:3, 1:3.5, 1:4, 1:4.5, 1:5의 비율로 섞은 혼합물을 80% N_2 + 20% H_2 의 혼합기체하에서 1350 $^\circ C$ 에서 5h 동안 질화시켜 얻은 생성물의 X-선 회절분석 결과를 Fig. 4에 나타내었으며 이것을 Intensity에 따라 정리하여 Fig. 5에 다시 나타내었다. Fig. 4와 Fig. 5에서 알 수 있는 바와 같이 물비가 1:3.5일 때가 가장 양호한 상태의 β -Sialon이 합성되었다. 탄소가 적을 때는 카올린이 열분해해서 Mullite와 α -Quartz로 되었으며¹³⁾, 탄소가 과량일 때는 오히려 질화반응에 장애가 된 것으로 생각되어 진다.

일반적으로 1400 $^\circ C$ ~1650 $^\circ C$ 에서 Sialon의 생성과정에서 탄소함량이 아주 적을 때는 α -Alumina와 Sialon

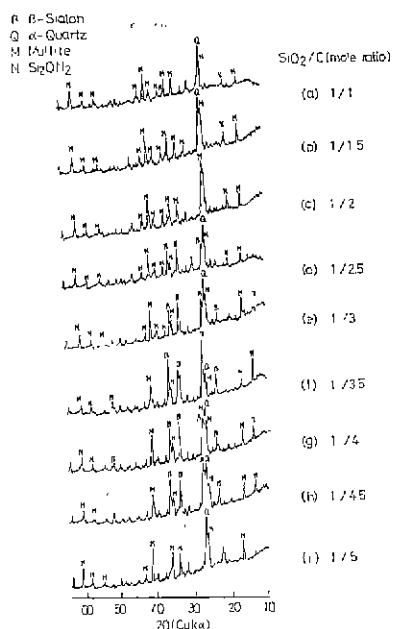


Fig. 4 X-ray diffraction patterns for the specimens of H. Kaolin(SiO_2)/C at 1350 $^\circ C$ for 5h in 80 N_2 -20 H_2

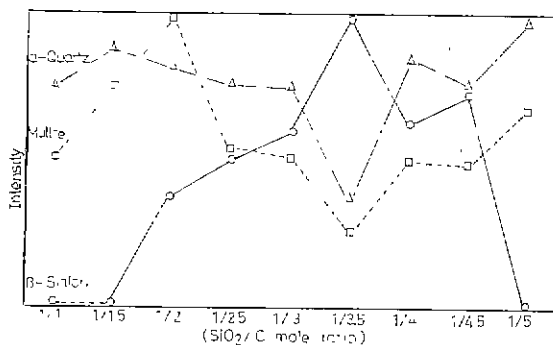


Fig. 5 Mole ratio dependence of composition for the specimen of H. Kaolin at 1350 $^\circ C$ for 5h in 80 N_2 -20 H_2

이 생성되고, 함량이 너무 많을 때는 Sialon과 15R phase가 생성된다고 보고된 바⁸⁾ 있으나 본 실험에서는 비교적 낮은 1350 $^\circ C$ 에서 (Mullite 생성온도 1200 $^\circ C$) 실시 하였으므로 적절하지 못한 탄소함량 일 때는 mullite의 생성이 더 쉽게 되었으리라 여겨진다.

3.2 Al의 함량에 따른 X-선 회절분석

Fig. 6에서 나타낸 바와 같이 금속 Al분말을 첨가함에 따라 β -Sialon이 약간씩 증가하는 것을 볼 수 있으

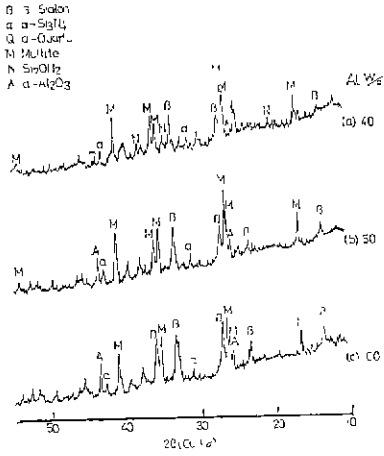


Fig. 6 X-ray diffraction patterns for the specimens of H. Kaolin(SiO₂)/Al at 1350°C for 5h in 80N₂-20H₂

나 Mullite, α-Al₂O₃, Si₂ON₂ 등이 상대적으로 감소하지 않아 환원제로서의 역할은 탄소(graphite) 보다 좋지않은 것을 알 수 있다.

SiO₂를 탄소와 금속 Al 분말과 각각 질화반응시켰을 때의 열역학적 고찰은 Fig. 7에 저자가 계산하여 나타내었는 바¹⁴⁾ 1350°C에서는 Al을 환원제로 하였을 때 가 반응이 용이한 것을 알 수 있다. SiO₂와 탄소의 반응은 온도가 올라감에 따라 자유생성 에너지변화가 감소하는 것을 알 수 있고, SiO₂와 금속 Al과의 반응은 온도가 올라감에 따라 감소하는 것을 알 수 있다. 열역학적인 고찰에서는 1350°C에서 Al의 환원제 역할이 더 용이하지만 Fig. 8에 제시한 반응모델에 의해서 Al₂O₃ 층이 생성하고 이 Al₂O₃ 층을 통한 Al의 확산이 반응을 지배하기 때문에 Al의 환원제역할이 저지된다고 생각된다. 즉, Fig. 8에 의하면 SiO₂와 Al 사이에 Al₂O₃ 층이 생성하여 Si가 Al 측으로 또 Al이 Si 측으로 확산이 저지되면서 반응이 더 이상 이루어지지 않는 것을 알 수 있다.

3. 3 Seed 로서의 MgO, Si₃N₄ 첨가에 따른 X-선 회절분석

Fig. 9는 Si₃N₄의 소결조제로 알려져 있는 MgO를 여러비율로 첨가했을 때의 X-선 회절결과인데 MgO를 전혀 첨가하지 않았을 때보다 오히려 나쁜 결과를 얻었다. Fig. 10에서 나타낸바와 같이 Si₃N₄를 Seed 로

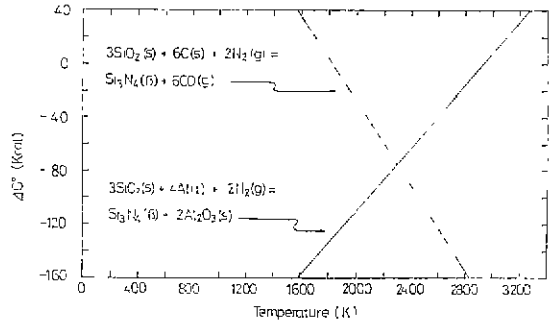


Fig. 7 Free energy of reaction

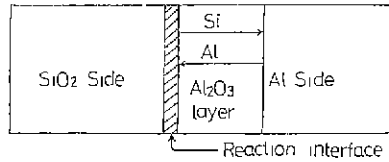


Fig. 8 The reaction model of the specimens containing Al

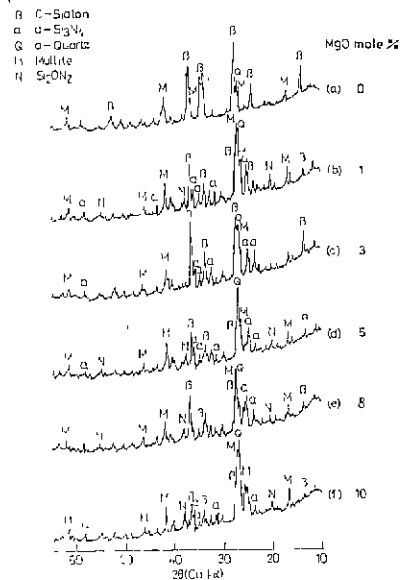


Fig. 9 X-ray diffraction patterns for the specimens of H. Kaolin (SiO₂)/C/MgO at 1350°C for 5h in 80N₂-20H₂

여러비율로 미량 첨가했을 때는 β-sialon의 합성효과가 매우 좋은 것을 알 수 있다.

이것은 MgO는 Si₃N₄를 1500°C 이상에서 Hot-press 하였을 때 MgO가 Silicon nitride 입자사이에서 결합을

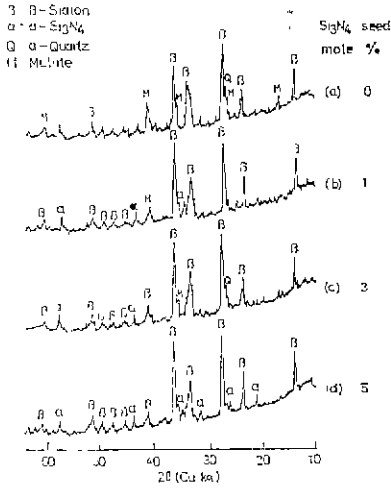


Fig. 10 X-ray diffraction patterns for the specimens of H. Kaolin(SiO_2)/C/ Si_3N_4 seed at 1350°C for 5h in $80\text{N}_2\text{-}20\text{H}_2$

강하게 하고 치밀화시켜 소결조제로서 우수한 것으로 알려져 있으나 본 실험조건에서는 β -Sialon 합성에 대하여 촉진제 역할을 하지 않은 것을 알 수 있다.

반면에 Si_3N_4 를 seed로 소량 첨가하였을 때는 β -Sialon의 합성에 큰 역할을 한 것을 알 수 있다. Fig. 10에서 알 수 있듯이 Si_3N_4 의 함량이 증가할수록 효과가 좋았는데 이것은 非上¹⁰⁾의 Seed 효과와 일치하는 것을 볼 수 있다.

3. 4 질화반응에 있어서의 H_2 의 영향

Fig. 11과 Table 3.에서는 질화반응에 있어서 N_2 만을 유입시켰을 때와 H_2 를 첨가한 혼합가스를 유입시켰을 때 각각의 분위기 하에서 1350°C 에서 5h 반응시킨 생성물과 그때의 X-선 회절결과 및 그 강도를 각각 나타내었다. Fig. 11과 Table 3.에서 알 수 있듯이 H_2 를 사용하였을 때와 사용하지 않았을 때의 결과는 좋은 대조를 보여주고 있다.

D. Campos와 F. L Riley¹⁵⁾는 Si를 질화시키는데 H_2 의 영향은 1) Si포민에서 반응을 방해하는 산화막을

Table 3. Phases produced from the specimens of H. Kaolin(SiO_2)/C/ Si_3N_4 (=1/3.5/0.05 mole ratio) at 1350°C for 5h

Atm	Phase Intensity
100 N_2	Mullite > Quartz > β -Sialon > Si_2ON_2
$80\text{N}_2 + 20\text{H}_2$	β -Sialon \gg α - Si_3N_4

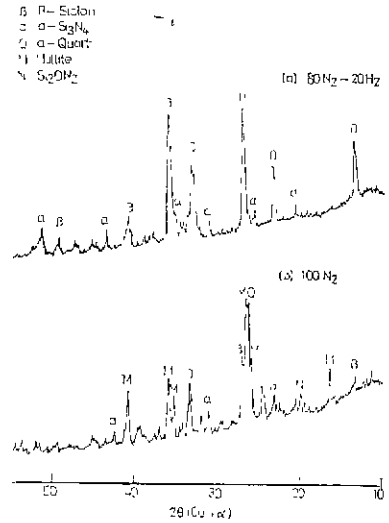


Fig. 11 X-ray diffraction patterns for the specimens of H. Kaolin(SiO_2)/C/ Si_3N_4 seed (=1/3.5/0.05mole ratio) at 1350°C for 5h

제거하는데 효과적이거나 2) α -phase 보다는 β -phase의 형성에 훨씬 더 기여하며 3) 반응하는 동안에 질화속도를 촉진시킨다고 하였다. 그리고 A Hendry와 K. H. Jack¹³⁾은 Silica를 graphite와 혼합한 혼합물을 질화시키는데 $80\% \text{N}_2\text{-}20\% \text{H}_2$ 의 혼합기체를 사용함으로써 이론량의 β -phase를 얻었으며 이러한 원인은 환원분위기가 α 상에서 β 상으로의 전이를 방해하는 Silica를 제거하는 역할을 했다고 보고하였다.

이것으로부터 본 실험에서는 H_2 를 사용함으로써 산소분압¹⁶⁾을 떨어뜨림으로써 N_2 만의 분위기보다 먼저 질화되었고 시편표면에 형성될 수 있는 산화막을 제거해 주는 역할을 한 것을 알 수 있다.

3. 5 질화반응의 시간의존성

본 실험에서는 Kaolin(SiO_2)/C/ Si_3N_4 (=1/3.5/0.05, 몰비)를 5, 10, 15, 20h까지 반응시켰다. Fig. 12와 Fig. 13에서 알 수 있듯이 5h 동안 반응시킨 후 생성된 α , β 상들이 시간이 지남에 따라 α 상은 없어지고 20h일 때는 모두 β 상이 생성된 것을 알 수 있다.

이것은 시간이 지남에 따라 α 상에서 β 상으로 전이하는 것을 알 수 있다.

3. 6 β -Sialon의 합성확인

하동 kaolin(SiO_2)과 탄소(graphite) 그리고 Si_3N_4 를 $80\% \text{N}_2\text{-}20\% \text{H}_2$ 로 섞은 혼합기체하에서 1350°C 10h 동안 질화시켜 얻은 생성물의 회절값 (d)과 강도(I)를

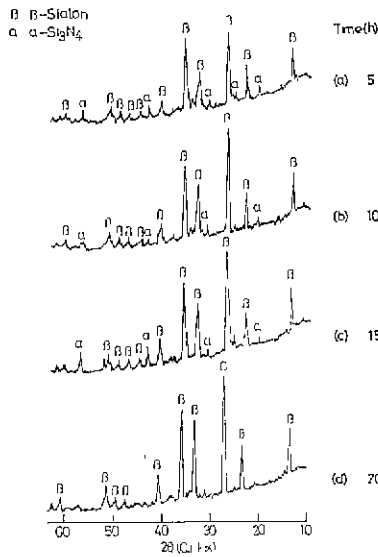


Fig. 12 X-ray diffraction patterns for the specimen of H. Kaolin(SiO₂/C/Si₃N₄(=1/3.5/0.05 mole ratio) at 1350°C in 80N₂-20H₂

Table 4. 에 나타내었다. 그리고 본실험의 결과와 비교 하기 위하여 β-Sialon 즉 Si_{6-z}Al₂O_zN_{8-2z}에서 Z=4인 Si₂Al₂O₄N₄¹⁷⁾의 d 값과 강도, 그리고 Oyama¹⁸⁾에 의해서 Si₃N₄-28.6 m/o Al₂O₃-28.6m/o AlN의 혼합물을 1800°C에서 3h 동안 가압소결하여 얻은 고용체의 d 값과 강도를 함께 나타내었다. Table 4. 에서 알 수 있는 바와 같이 본 실험에서 얻은 것은 정확히 β-Sialon임을 알 수 있다.

Fig. 14 에서는 (112)면에 대하여 1350°C에서 반응

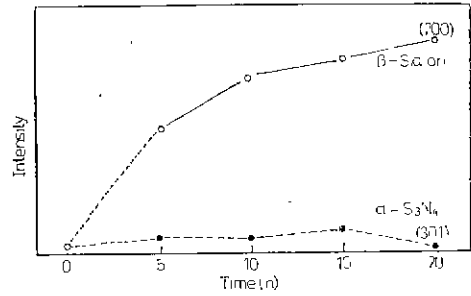


Fig. 13 Time dependence of the specimen of H. Kaolin(SiO₂/C/Si₃N₄=1/3.5/0.05 mole ratio) at 1350°C in 80N₂-20H₂

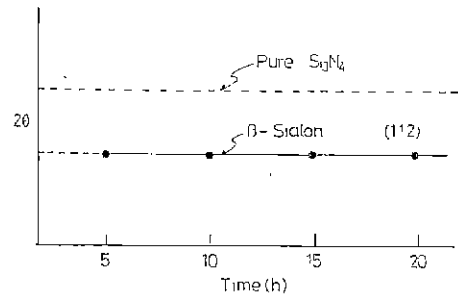


Fig. 14 Time dependence of dimension of β-Sialon for the specimen of H. Kaolin(SiO₂/C/Si₃N₄=1/3.5/0.05 mole ratio)

시간에 따른 회절각을 나타내었다. 시간이 지남에 따라 회절각은 변화가 있고 순수한 Si₃N₄ 보다 2θ 값이 일정하게 감소한 것을 보여주며 이것은 하동카올린으로부터 균일한 β-Sialon을 얻을 수 있음을 뜻하고 있다.

Table 4. X-ray data for β-Sialon comparing with Oyama s.s.¹⁸⁾

(hkl)	β-Si ₃ N ₄		β-Sialon Si ₂ Al ₂ O ₄ N ₄		Oyama S. S 1800°C 3h Si ₃ N ₄ -28.6 m/o Al ₂ O ₃ -28.6 m/o AlN		β-Sialon (present) 1350°C 10h 80N ₂ +20H ₂ Kaolin(SiO ₂)/C/Si ₃ N ₄ (=1/3.5/0.05 mole ratio)	
	d obs	I obs	d obs	I obs	d obs	I obs	d obs	I obs
	100	6.630	18	6.680	m	6.654	44	6.651
110	3.820	20	3.857	m	3.839	40	3.831	46
200	3.310	85	3.342	vs	3.326	105	3.324	123
101	2.668	100	2.741	vs	2.710	100	2.712	95
210	2.492	100	2.525	vs	2.513	92	2.513	100
201	2.180	35	2.371	w	2.241	31	2.220	23

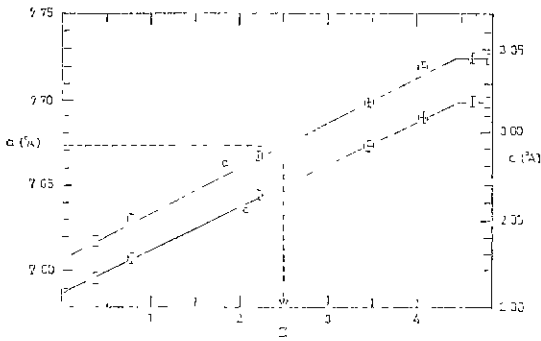


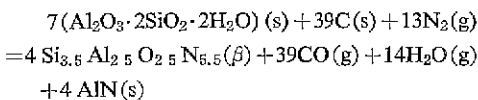
Fig. 15 Lattice parameters of β - $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ vs composition²⁰⁾

3. 7 격자상수에 따른 β -Sialon의 조성결정

Fig. 14에서 반응시간에 따라 순수한 Si_3N_4 에 비해 2θ 값이 일정하게 감소하고 있는데 이것은 고용체의 고용정도가 일정하게 되는 것을 의미한다. 다시 말해서 Hexagonal의 구조를 가지고 있는 β -Sialon의 a_0 축과 c_0 축의 크기가 일정하게 증가하고 있음을 뜻한다.

X-선 회절분석결과로부터 얻은 2θ 값에서 d 값을 계산하고 다시 d 값을 식¹⁹⁾ $\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2+hk+k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$ 에 넣어서 얻은 a_0 와 c_0 의 값을 구하여 β - $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ 의 값에 대하여 나타내면 Fig. 15²⁰⁾와 같다. Z 값이 일정하게 2.5 값을 지니며 이것을 β - $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ 식에 대입하면 β - $\text{Si}_{3.5}\text{Al}_{2.5}\text{O}_{2.5}\text{N}_{5.5}$ 가 된다.

따라서 하동카올린과 탄소(graphite)를 80% N_2 -20% H_2 의 분위기에 질화반응시켜 β -Sialon이 생성되는 반응식을 표시하면 다음과 같다.



이 반응식에 따라 반응이 진행됨에 따라 반응물중의 탄소가 감소하고 Z=2.5인 조성의 β -Sialon이 생성하게 된다. 이 반응은 10h 동안 반응한 후에는 질량감소가 40.83%이며 또 하동카올린중의 SiO_2 와 탄소의 몰비가 1:3.5일 경우가 가장 좋은 결과를 얻었는데 이것은 윌만용식과 거의 일치하는 값을 보여준다.

4. 결 론

1350°C에서 하동카올린으로부터 탄소를 사용하여 환원과 동시에 80% N_2 -20% H_2 중에서 질화시켜 성공적으로 β -Sialon을 합성하였다.

Al과 탄소(graphite)의 첨가비에 따른 환원제로서의 역할, Seed로서 MgO 및 Si_3N_4 의 효과, 분위기에 따르는 생성물의 차이, 반응시간에 따르는 β -Sialon의 합성정도에 대해서 연구하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

(1) 하동카올린의 환원제로서는 Al powder보다 C(graphite)가 더 효과적이었으며 Kaolin(SiO_2):C가 1:3.5의 몰비 일때가 가장 양호했다.

(2) Seed로서의 효과는 MgO 보다는 Si_3N_4 가 효과적이었으며 kaolin(SiO_2):C: Si_3N_4 가 1:3.5:0.05의 몰비 일 때 β -Sialon이 가장 잘 합성되었다.

(3) 질화반응에 있어서 N_2 만의 분위기보다 80% N_2 -20% H_2 분위기가 β -Sialon 합성에 훨씬 좋은 효과를 나타내었다.

(4) 반응시간이 경과함에 따라 α 상에서 β -Sialon으로 전이하였다.

REFERENCE

- 1) K. H. Jack, "Sialon and related nitrogenceramics", *J. Mater. Sci.*, **11** (6) 1135-1158 (1976).
- 2) 三友護, 倉元信行, 堤正幸, 鈴木弘茂, "Si-Al-O-Nセラミックス単相の合成", *日窯協*, **86**, 526-31 (1978).
- 3) 三友護, 倉元信行, "Si₃N₄-SiO₂-AlN系でのβ-サイアロンの合成", *日窯協*, **87**, 141-46 (1979).
- 4) S. Umebayashi and K. Kobayashi, "Direct preparation of dense Si-Al-O-N composites from naturally occurring silica and Al powder", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **56**, 578-79 (1977).
- 5) 梅林正氣, 小林和夫, 大河原晃, "シラスとアルミニウム粉末を原料としたSi-Al-O-N系熱間加圧焼結體", *日窯協*, **87**, 551-57 (1979).
- 6) 島田欣二, 福重安雄, 平田好洋, "シラスガラスの炭素還元法によって得られる窒化物", *日窯協*, **86**, 5-12 (1978).
- 7) S. Wild, "A novel route for the production of β'-Sialon powders", *J. Mater. Soc.*, **11**, 1972-74 (1976).
- 8) J. K. Lee and I. B. Cutler, "Sinterable Sialon powder by reduction of Clay with Carbon and Nitrogen", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **58**, 867-71 (1979).
- 9) S. Wild, P. Grieveson and K. H. Jack, "The role of magnesia in hot-pressed silicon nitride", *Special*

- Ceramics 5, Ed. by P. Popper, Brit. Ceram. R. A. Stroke-on-Trent 377-384 (1972).
- 10) H. Inoue, K. Komeya and A. Tsuge, "Synthesis of Silicon Nitride Powder from Silica Reduction", *J. Am. Ceram. Soc.*, **65** (12) c-205 (1982).
 - 11) 吉松英之, 三友護, 三橋久, 大森蕃三, 矢吹達美, "カオリナイトからのサイアロン粉末の合成", 日窯協, **91**, 442-449 (1983).
 - 12) A. Hendry and K. H. Jack, "The preparation of Silicon Nitride from Silica", Special ceramics 6, Bri. Ceram. R. A., Stroke-on-Trent, 199-209 (1975).
 - 13) H. J. Percival, J. F. Duncan and P. K. Foster, "Interpretation of the Kaolinite-Mullite Reaction Sequence from Infrared Absorption Spectra", *J. Am. Ceram. Soc.*, **57**, 57-61 (1974).
 - 14) O. Kubaschewski and C. B. Alcock, "Metallurgical Thermochemistry", 5th Ed., Pergamon Press, 378-384 (1979).
 - 15) D. Campos and F. L. Riley, "The effects of hydrogen on the nitridation of silicon", *J. Mater. Sci.*, **14**, 1007-1008 (1979).
 - 16) I. Colquhoun, S. Wild, P. Grieveson and K. H. Jack, "Thermodynamics of the Silicon-nitrogen-oxygen and related system", *Proc. Brit. Ceram. Soc.*, **22**, 207 (1973).
 - 17) K. H. Jack and W. I. Wilson, "Ceramics based on the Si-Al-O-N and Related Systems", *Nature (Phys. Sci.)*, **238** (80) 28-29 (1972).
 - 18) 小山陽一, "窒化珪素-窒化アルミニウム-アルミナ系固溶體", 日窯協, **82**, 351-357 (1974).
 - 19) B. D. Cullity, "Elements of X-ray Diffraction" 2nd Ed, 501 (1978).
 - 20) L. J. Gauckler, J. Weiss, T. Y. Tien and G. Petzow, "Insolubility of Mg in β -Si₃N₄ in the system Al-Mg-Si-O-N", *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**, 397-398 (1978).