

완도 납석으로부터 β -Sialon 의 합성 (2)

이홍림 · 장병국 · 이형복*
연세대학교 요업공학과
*홍익공업전문대학 요업과
(1985년 7월 30일 접수)

Synthesis of β -Sialon from Wando Pyrophyllite (2)

Hong-Lim Lee, Byung-Koog Jang and Hyung-Bock Lee*

Dept. of Ceramic Eng, Yonsei University

*Dept. of Ceramics, Hong-Ik Junior Technical College

(Received 30 July, 1985)

ABSTRACT

β -Sialon powders were prepared by reduction-nitridation from mixture of Wando pyrophyllite and graphite as a reducing agent at 1350°C in 80% N₂-20% H₂ atmosphere. As the reaction products, Si₂ON₂, β -Si₃N₄, α -Si₃N₄ AlN and β -SiC were observed. Additive agents of MgO, CaO, Y₂O₃ were used for promoting the reduction and nitridation reaction.

The present study was conducted to investigate the effects of silica-carbon ratio (SiO₂/C=weight ratio), reaction time, gas flow rate, pellet size and powder packing on synthesis of β -Sialon from Wando pyrophyllite.

1. 서 론

고온 구조용 재료에 대한 관심이 높아지면서 특히 비산화물계 요업재료 중에서 Si₃N₄, sialon 등이 크게 주목을 받게 되었다. 특히 β -Sialon은 기본적으로는 SiO₄ 사면체와 비슷한 구조를 갖는 Si-Al-O-N 개의 4 성분계 물질이고 β -Si₃N₄에서 Si와 N에 Al과 O가 각각 부분적으로 치환된 고용체로서 Si_{6-z}Al_zO₂N_{8-z}(z=0~4.2)의 조성범위내에 존재한다¹⁻²⁾.

Si₃N₄에 비해서 소결성이 좋은 β -sialon의 제조는 일반적으로 Si₃N₄, Al₂O₃, AlN, SiO₂중에서 2~3개의 혼합물로부터 소결하여 제조한다³⁻⁴⁾.

그러나, 최근에는 Al₂O₃-SiO₂계의 천연원료로부터 환원과 동시에 질화과정에 의하여, β -sialon의 합성에 대한 연구가 많이 이루어지고 있다. Mitomo⁵⁾ 등은 kaolinite와 carbon black의 혼합물을 1350°C~1500°C에서 질화반응시켜 sialon powder를 합성하였고, Lee⁶⁾ 등은 clay와 carbon의 혼합물을 이용하여 sialon po-

wder를 얻었고 Shimada⁷⁾ 등은 Shirasu glass와 carbon black의 혼합물을 1300~1450°C에서 질화반응시켜 Sialon과 기타 질화물(Si₂ON₂, α -Si₃N₄, AlN)등을 합성했다. Umebayashi^{8,9)}등도 화산재와 Al분말의 혼합물을 1400°C에서 반응시켜 β -Sialon을 합성한 바 있다.

본 연구는 국내에서 천연으로 산출되는 완도납석을 Al₂O₃-SiO₂계 원료로 하고 graphite를 환원제로 사용하여 환원과 동시에 질화시켜 β -Sialon을 합성하고 저렴한 가격으로 증질의 산화물보다 성능이 우수한 내열 고온구조재료를 개발함과 아울러 국산원료를 활용하는 데, 그 목적을 두고 이미 발표한 연구결과¹⁰⁾에 이어서 계속 연구한 것이다. 완도납석을 1350°C에서 질화반응시켜 환원제로서의 탄소함량비, 반응분위기 및 시편두께의 효과, 첨가제에 따른 질화효과등을 X-선 회절법에 의해서 검토하였다.

2. 실험방법

2.1. 원료

본 실험에서 사용한 완도납석의 화학조성은 Lee¹⁰⁾ 등이 보고한 바와 같이, Sialon의 합성에 모체가 되는 SiO₂와 Al₂O₃ 함량이 96.17wt%이고 철분을 포함한 기타불순물이 0.77wt%밖에 안되는 양질의 원료로 알려져 있다. 또한 앞의 보고에서¹⁰⁾ 밝힌 바와 같이 완도납석은 X선 분석결과, Pyrophyllite와 α-Quartz의 결정상으로 이루어져 있다.

환원제로서는 탄소(graphite, Junsei Chemical Co. Ltd.)를 사용했으며, 킵가제로는 MgO(Wako Pure Chemical Industries), CaO(Wako Pure Chemical Industries), Y₂O₃(Wako Pure Chemical Industries)을 사용하였고, powder bed 분말로는 Si₃N₄(Soekawa Chemicals)와 SiO₂(Junsei Chemical Co. Ltd.)를 소량 사용하였다.

2.2. 시료 및 시편제조

완도납석을 mullite 유발에서 분쇄하고 200mesh체를 통과하도록 체가름한 것을 완도납석의 견경수를 제거시키기 위해 800°C에서 5시간 가열한 후¹¹⁾ graphite 분말은 여러 비율의 무게비로 혼합하여 미세분말의 비산을 방지하기 위하여 alumina 유발에서 acetone 용액으로 반진식 혼합을 균일하게 하였다. 이렇게 혼합한 시료분말을 건조한 분말상으로 하여 hardened steel mold로 유압 press를 사용하여 450kg/cm²의 정형압으로 14.10mmdia. × 3mm의 pellet 상으로 만든 것을 24시간동안 테시케이티에서 건조하여 시편으로 사용하였다.

2.3. 실험장치 및 과정

본 실험에서 사용한 실험장치는 앞의 연구보고¹⁰⁾에서 설명하였으며, siliconit 말연체를 사용하는 환상전기로에서 합성하였고 반응온도는 1350°C로 일정하게 유지시켰으며 온도조절은 S. C. R. 방식에 의하여 Pt-PtRh 13% 열전대를 사용하였다.

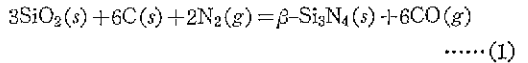
성형된 시편은 mullite boat에 실어 건기로 증압에 위치한 mullite tube 속에 놓이게 하였다. 전기로 속으로 유입되는 gas는 N₂ 및 H₂를 80:20의 비로 혼합하여 2.5cm³/sec¹²⁾ 유속으로 일정하게 흘러 보냈다. 전기로의 승온속도는 5°C/min으로 하였고 반응시간은 1시간에서 15시간까지 반응시키고 상온까지 자연 서냉시켰다. 반응 후의 생성물은 microbalance로 무게를 측정된 후 생성물의 분석은 분말상태로 X선 회절분석 장치 (CuKα(Nifilter) 30Kv, 10mA)로써 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 탄소환원법에 의한 β-Sialon의 생성 열역학

본 연구에서는 여러가지의 절화규소의 제조방법중에서 SiO₂의 탄소환원전환법¹²⁾을 응용하여 Sialon의 합성을 시도하였다. β-Sialon의 생성 열역학 데이터는 아직 확실하게 보고된 바 없으나, SiO₂를 다량 포함한 Al₂O₃-SiO₂계 관물의 환원절화반응은 SiO₂의 탄소환원절화법에 의해서 절화물의 생성 열역학을 고려하는 것이 일반적이다. 따라서 본연구에서는 β-Si₃N₄의 생성열역학을 이용하여서 β-Sialon의 생성이론을 고찰하였다.

graphite 분말을 SiO₂에 대한 환원제¹²⁾로 사용하고 동시에 질소 가스를 흘려 보냄으로써 β-Si₃N₄가 생성되는 반응은 (1)식으로 나타낼 수 있다.



열역학 데이터로부터^{13,14)} (1)식에 대한 free energy 값을 계산하면 ΔG° = 293,600 - 160.2T(cal)이며, 또한 SiO₂와 Al₂O₃로부터 생기는 중간 절화반응 및 가능한 반응은 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.

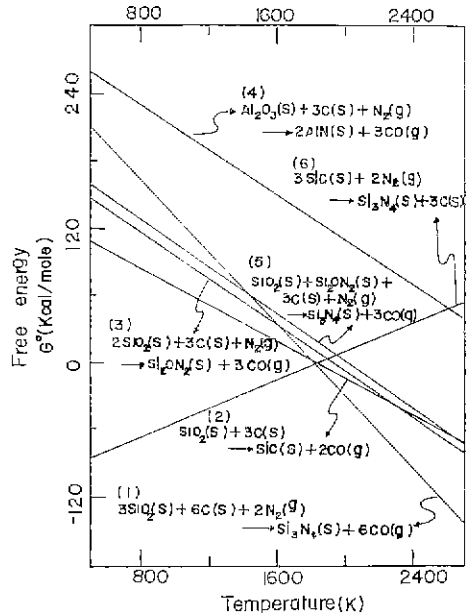
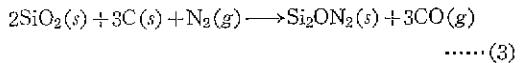
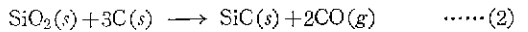
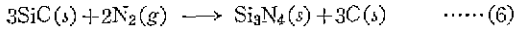
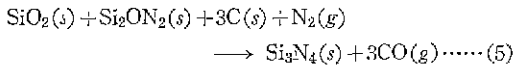
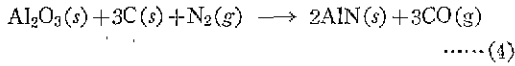


Fig. 1. Temperature dependence of standard free energy change



위 반응을 같은 방법으로 계산하여 ΔG°와 온도와의 관계를 나타낸 것이 Fig. 1이다.

반응 (1), (2), (3), (4), (5)에서는 1350°C에서 ΔG° 값이 양의 값이지만 질소분압이 크고 상대적으로 CO 분압이 매우 작으면 주어진 반응조건하에서 ΔG < 0이 되어 반응이 진행될 수 있다. 따라서 비교적 저온인 1350°C에서 열역학적으로 β-Sialon을 합성할 수 있고 SiO₂와 탄소의 반응은 반응온도가 올라감에 따라 자유 생성 에너지 변화가 감소하기 때문에 고온일수록 열역학적으로 반응이 잘 진행된다.

3.2. 탄소의 조성비에 따른 X선 회절분석

원도남석중에 포함된 SiO₂와 탄소의 무게비율 1 : 0.2에서부터 1 : 3.2까지의 비율로 섞은 혼합물을 80% N₂와 20% H₂의 혼합기체하에서 1350°C에서 5시간동안 질화시켜 얻은 생성물의 X선 회절분석 결과를 상대적인 회절 강도에 따라서 Fig. 2에 나타내었다.

Fig. 2에서와 같이 탄소의 함량비가 많아짐에 따라 α-cristobalite와 α-quartz는 점점 감소하고 β-sialon의 강도는 증가하는 것을 알 수 있다.

(1)식에 근거해서 이론적인 조성비는 무게비로 1 : 0.4 이지만 남석중에 포함된 Al₂O₃의 환원과 과량의 탄소량으로 인해서 양호한 질화반응이 이루어져야 하므로 Fig. 2에서와 같이 무게비가 1 : 1.2인 경우가 가장 양호했다. 또한 Table 1에서는 1350°C에서 SiO₂ : C = 1 : 1.2인 조성을 반응시간의 증가에 따른 반응 생성물의 상대적인 X선 강도로 나타내었다. 반응 생성

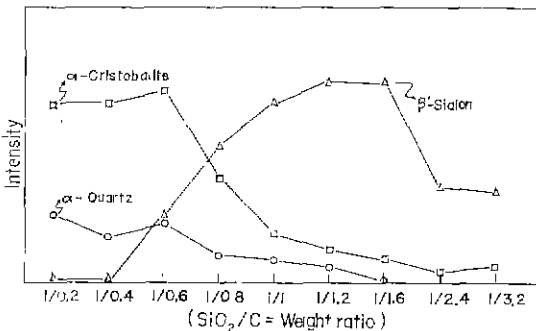


Fig 2. X-ray intensities of phases formed at 1350°C for 5h, in 80N₂-20H₂ as a function of the weight ratio of W. Pyrophyllite and carbon

Table 1. Intensity Comparison of Phases Produced from the Mixture of W. Pyrophyllite and Carbon (SiO₂/C=1/1.2) at 1350°C, 80N₂-20H₂

| Heat Treatment | | Phase Intensity |
|----------------|------|---|
| Temp. | Time | |
| 1350°C | 1hr | C ≫ M > α-Q > α-Cri > B-SiC > S > α-Si ₃ N ₄ |
| | 3hr | C ≫ B' > M > α-Cri > α-Q > B-SiC > A > S > α-Si ₃ N ₄ |
| | 5hr | C > B' ≫ M > B-SiC > A > α-Cri > α-Si ₃ N ₄ > S > α-Q |
| | 8hr | B' > C > A > B-SiC > α-Si ₃ N ₄ |
| | 10hr | B' > C > A > B-SiC ≫ α-Si ₃ N ₄ |
| | 15hr | B' > C > A ≫ α-Si ₃ N ₄ |

● C=Carbon, M=Mullite, α-Q=Quartz, α-Cri=α-Cristobalite, S=Si₂ON₂ B'=β'-Sialon, A=AlN

물은 5시간의 경우 mullite, α-quartz, α-cristobalite, Si₂ON₂, AlN, β-SiC, α-Si₃N₄, β-Sialon 및 잔류 carbon 등 9종류였다. 반응시간 3시간부터 β-Sialon이 생성되었으며, 남석이 1100°C 이상에서 열분해하여 mullite와 SiO₂로 되었던 것은¹⁴⁾ 반응시간의 증가와 함께 다시 없어지고 반응의 중간생성물인 Si₂ON₂와 β-SiC도 반응식 (5)와 (6)에 의해서 점차 β-Sialon으로 변하는 것을 알 수 있다.

3.3. 질화분위기에 따른 영향

Fig. 3은 질화반응에 있어서 N₂에 H₂를 첨가한 혼합 가스를 유입시켰을 때 (A)와 N₂만을 유입시켰을 때 (B) 각각 반응시킨 X선 회절결과이다. Fig. 3에서와 같이 80% N₂-20% H₂를 사용한 경우가 N₂만을 사용한 경우보다 미반응물인 mullite 및 α-cristobalite의 존재량도 적었고 β-Sialon의 생성에 보다 크게 기여하는 것을 알 수 있다. 이는 수소가스가 환원작용을 할과 동시에 질소가스내의 산소와도 반응하여 산소분압을 낮추어 β-Sialon의 생성을 용이하게 하는 것으로 생각된다. K. H. Jack¹⁵⁾ 등은 silica와 graphite의 혼합물을 질화시키는 데 있어서 80% N₂-20% H₂의 혼합기체를 사용하므로써 이론량의 β-phase를 얻었고 Riley¹³⁾ 등은 Silicon의 질화시 H₂는 질화속도를 촉진시키고 α상보다는 β상의 형성에 훨씬 더 기여한다고 보고하였고, A. Mangels¹⁶⁾는 수소의 열전도도가 질소의 열전도도보다 약 10배정도 크므로 질화규소가 형성될 때 생기는 많은 열을 분산시켜 질화온도를 일정하게 유지시켜 줌으로써 미세구조가 균일하여 강도가 증가한다고 보고하였다. Fig. 4는 전기로 속으로 유입되는 가스의

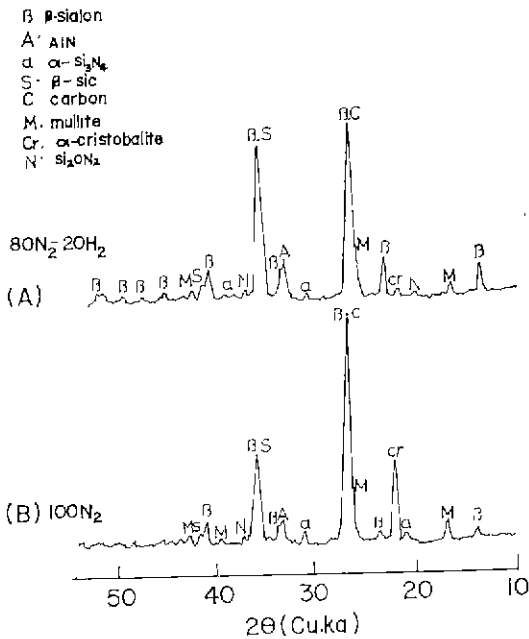


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of reaction products from W. Pyrophyllite (SiO_2)/C=1/1.2 at 1350°C , 5hr

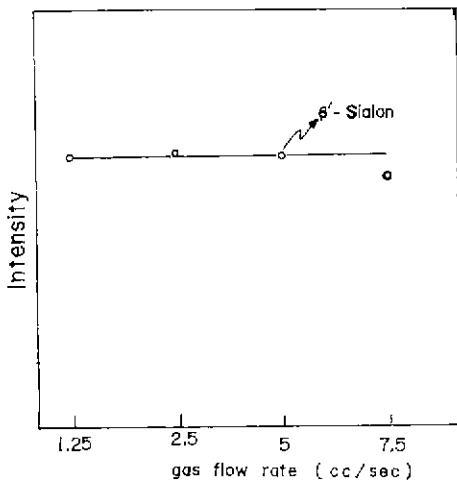


Fig. 4. Gas flow rate dependence of sialon formation from W. Pyrophyllite (SiO_2)/C=1/1.2 at 1350°C , 5hr, $80\text{N}_2-20\text{H}_2$

부피흐름속도 변화를 나타낸 것인데 β -Sialon의 X선 강도는 가스 유량이 증가하여도 거의 일정한 것을 알 수 있고 7.5cc/sec 때의 편차는 가스유량이 많아짐에 따라 차가운 가스부분때문에 결화온도가 불균일해져서

약간 감소하는 것으로 생각된다. A. Hendry¹²⁾ 등은 반응에 소요되는 가스의 유량이 $20\text{cm}^3/\text{min}$ 이상일 경우에는 결화반응의 정도가 일정함을 보고한 바 있다.

3.4. 시편두께가 결화반응에 미치는 영향

Fig. 5는 시편두께에 따른 반응의 결과인데, 시편이 두꺼울수록 β -Sialon의 상대회절강도는 저하되고 잔류탄소와 mullite, α -cristobalite 등은 증가하는 경향을 보이고 있다. 이것은 Sialon 생성이 확산에 의해서 지배를 받기 때문인데, 즉 반응층을 통하여 외부의 N_2 가스는 시편의 내부로 확산하여 들어가고 반응결과 생긴 CO 가스는 외부로 확산되어 나간다. 이와같은 현상으로서 Lee⁶⁾ 등은 clay와 carbon black의 혼합물에서 결화과정중에 pellet size가 작을수록 Sialon의 생성 반응속도를 증가시킨다고 보고한 바 있다.

Fig. 6은 시편두께에 따른 무게의 감소를 비교한 것인데 역시 pellet size가 작을수록 무게감량의 정도가 큰 것을 알 수 있다. 이것은 반응식 (1)에서와 같이 결화물의 생성과 아울러 생긴 CO 가스가 밖으로 나가는 것에 기인한 무게의 감소인데 (1)식에 의해서 결화때에 이론적인 무게의 감소는 44.5%¹²⁾인데 Fig. 6에서 무게감소량이 이론값에 아직 도달하지 못한 이유는 반응시간이 5시간밖에 안되므로 Mullite 등의 미반응물분이 남아 있기 때문이다. 그리고, Fig 5.와 비교해서 pellet size가 작을수록 β -Sialon의 생성정도와 무게감소의 크기가 잘 일치하는 경향을 보여주고

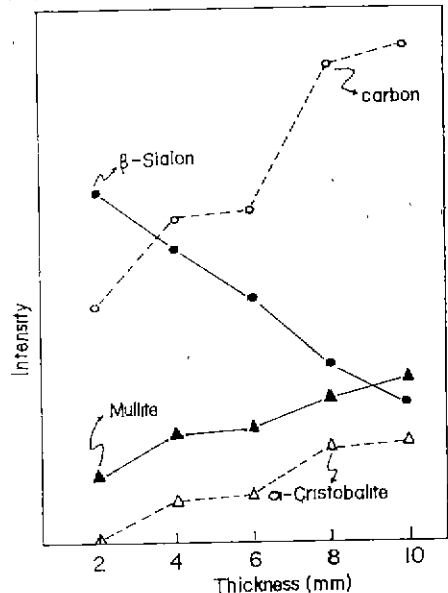


Fig. 5. Effect of pellet size on Sialon formation from W. Pyrophyllite (SiO_2)/C=1:1.2 at 1350°C , 5hr, $80\text{N}_2-20\text{H}_2$

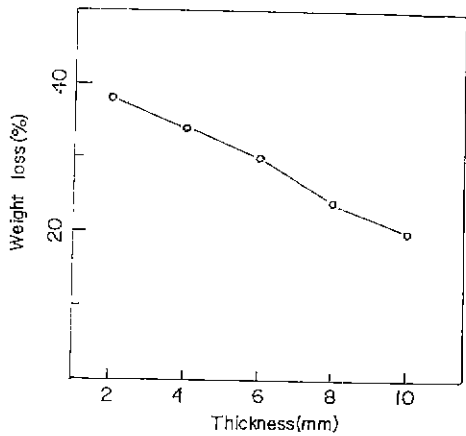
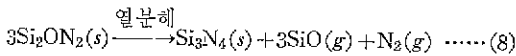
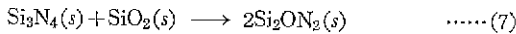


Fig. 6. Weight loss and thickness of specimen for W. Pyrophyllite (SiO₂)/C=1/1.2 at 1350°C, 5hr, 80N₂-20H₂

있다.

3.5. Packing Powder bed의 사용이 질화반응에 미치는 영향

일반적으로 β -Sialon의 소결시 고온에서 Sialon의 열분해를 방지하기 위해 powder bed를 사용하여 반응 시편 주위에 둘러싸서 소결반응을 행하고 있다. M. Mitomo¹⁷⁾ 등은 Si₃N₄, AlN, Al₂O₃를 출발물질로 하여 1800°C에서 반응시키면서 Si₃N₄와 SiO₂의 혼합물을 powder bed로 사용하여 β -Sialon을 소결시킨 바 있다. 이 경우에 powder bed (Si₃N₄/SiO₂=1/1, 몰비)¹⁸는 출발물질을 둘러싸고



의 반응에 의하여 SiO가 생성되어 이것이 바로 β -Sialon이 열분해하는 것을 방지한다. 따라서 powder bed에서 SiO의 충분한 존재가 β -Sialon의 열분해물 막고 높은 밀도의 β -Sialon의 제조를 가능하게 한다.

Fig. 7은 powder bed로써 본 연구에서 합성한 β -Sialon(10hr), 출발물질과 동일한 조성인 납석중의 SiO₂/C=1/1.2인 조성과 Si₃N₄/SiO₂=7/3(무계비)인 조성등의 세가지 종류를 사용하여 반응시킨 결과인 때, 합성된 Sialon을 powder bed로 사용하였을 경우에는 오히려 질화반응에 방해물 가져왔지만 Si₃N₄와 SiO₂의 혼합물을 powder bed로 사용했을 경우에는 반응식 (7), (8)에 의해서 SiO가 존재하므로 mullite와 α -cristobalite의 상대강도는 감소하고 β -Sialon의 생성에 기여하는 좋은 결과를 가져왔다.

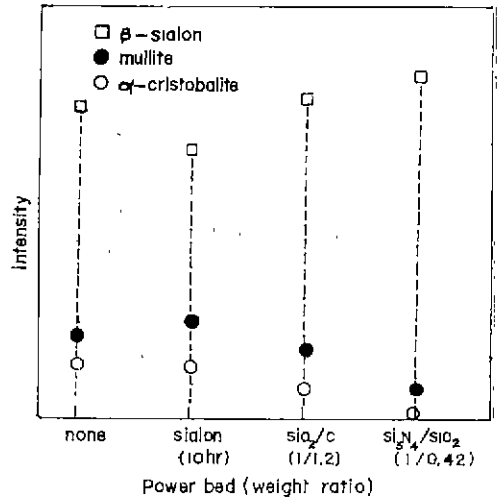


Fig. 7. The effect of powder bed on formation of Sialon from W. Pyrophyllite (SiO₂)/C=1/1.2 at 1350°C, 5hr, 80N₂-20H₂

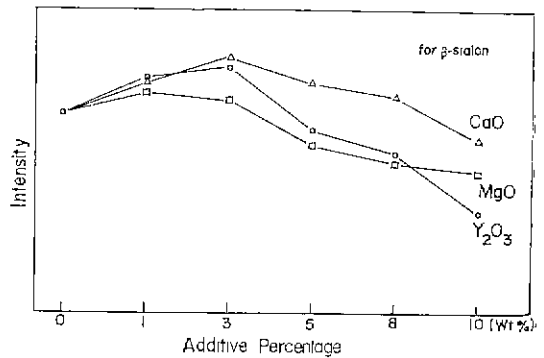


Fig. 8. Effect of additives on formation of Sialon from W. Pyrophyllite (SiO₂)/C/additive=1/1.2/0.01~0.1 at 1350°C; 5hr, 80N₂-20H₂

3.6. 첨가제의 종류가 질화반응에 미치는 영향

AlN, CaO, MgO 등은 β -Si₃N₄가 고용체를 만드는 데 있어서 그 반응을 촉진시키고⁸⁾ SiO₂의 탄소환원질화반응에 있어서 CaO, MgO, Fe₂O₃ 등은 뛰어난 촉매작용을 한다고 보고되었¹⁹⁾ Sialon의 소결때에 1% MgO의 첨가는 반응을 촉진시킨다고 보고된 바 있다⁴⁾. Fig 8에서와 같이 첨가제가 CaO의 경우는 8wt %까지 β -Sialon의 생성에 좋은 결과를 가져오고, 첨가제가 MgO와 Y₂O₃의 경우는 3wt % 정도의 첨가량까지는 β -Sialon의 생성에 기여하는데 이것은 첨가제와 SiO₂가 반응하여 쉽게 액상을 형성하여 mullite와 Si₂ON₂

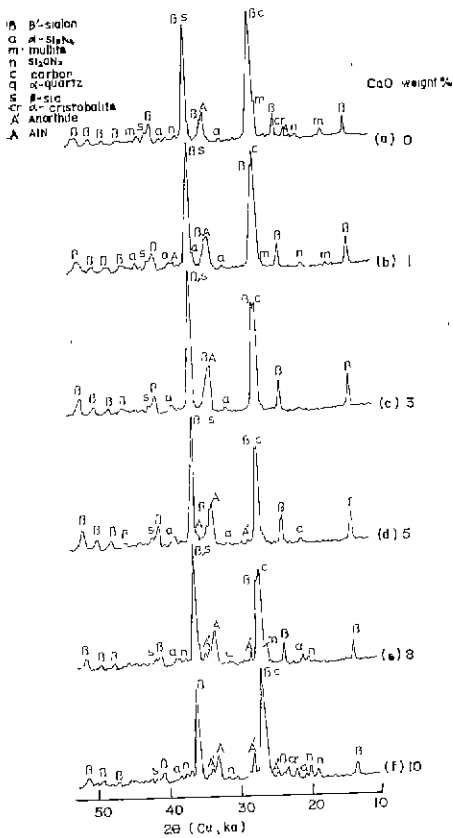


Fig. 9. X-ray diffraction patterns of reaction products from W. Pyrophyllite (SiO₂)/C/CaO=1/1.2 /0.01~0.1 at 1350°C, 5hr, 80N₂-20H₂

등이 β-Sialon 으로 변하도록 β-Sialon 의 생성반응을 촉진시키기 때문이다. 그러나, 첨가량이 5wt % 이상 일 경우에는 β-Sialon 의 상대강도는 떨어짐을 알 수 있다. Fig. 9는 첨가제가 CaO 인 경우의 X-선 회절결과인 데 첨가량이 3wt % 까지는 미반응물인 mullite 와 Si₂ON₂, α-cristobalite 등이 β-Sialon 으로 민하여 Fig. 8과 좋은 일치됨을 나타내지만, 첨가량이 5wt % 부터는 anorthite(CaO·Al₂O₃·2SiO₂)의 새로운 화합물이 생겨 첨가량이 증가할수록 anorthite 의 생성은 증가하고 질화반응을 방해하여 Si₂ON₂, cristobalite 등의 미반응물이 존재하면서 β-Sialon 의 생성이 감소하는 것을 보여주고 있다.

Fig. 10 은 첨가제의 첨가량이 각각 3wt %인 경우 반응시간에 따른 β-Sialon 의 상대강도를 나타낸 것인데 반응시간이 증가함에 따라 상대강도는 증가하지만 각각의 첨가제를 첨가할 경우 15시간에서는 오히려 β-

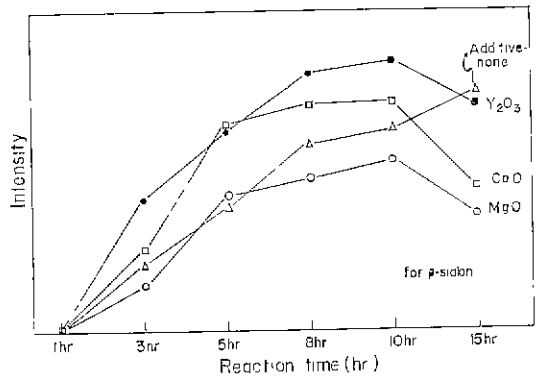


Fig. 10. Effect of reaction time on formation of Sialon from W. Pyrophyllite (SiO₂)/C/additive=1/1.2/0.03 at 1350°C, 80N₂-20H₂

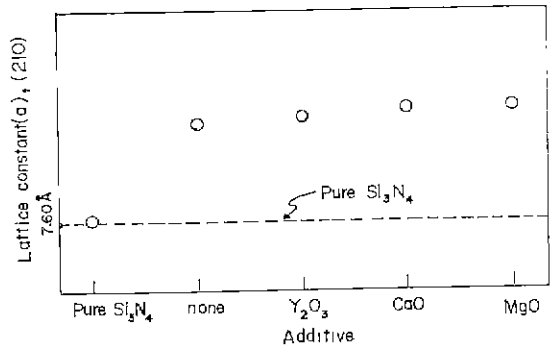


Fig. 11. Effect of additive on lattice constant for sialon: W. Pyrophyllite(SiO₂)/C/additive =1/1.2/0.03 at 1350°C, 5hr, 80N₂-20H₂

Sialon 의 상대강도가 감소하는 것은 Sialon 이 일부해 하기 때문이라고 생각된다.

3.7. β-Sialon 의 합성 확인

원도분석과 탄소, 그리고 첨가제로서 Y₂O₃, CaO, MgO 등을 3wt %씩 혼합하여 1350°C에서 5시간 동안 질화시켜 얻은 β-Sialon 의 경우 (210)면에 대하여 각각의 조성에 따른 lattice constant 의 값을 Fig. 11에 나타내었다. K. H. Jack²⁰⁾은 Sialon 의 unit cell dimension 은 β-Si₃N₄에 Al₂O₃가 고용되므로 커진다고 보고 하였다. Fig. 11에서 lattice constant(a₀)값은 X선 회절 결과에서 얻은 2θ 값에서 d 값을 구하고 다시 d 값을 식 $1/d^2 = (4/3) \cdot ((h^2 + hk + k^2)/a^2) + l^2/c^2$ 에 대입하여 구했다. 그림에서와 같이 순수한 β-Si₃N₄보다 각각의 조성에서의 질화반응의 경우에 lattice constant 값이 커진 것을 보여주고 있는 데 이것은 β-Si₃N₄에 Al, O 가

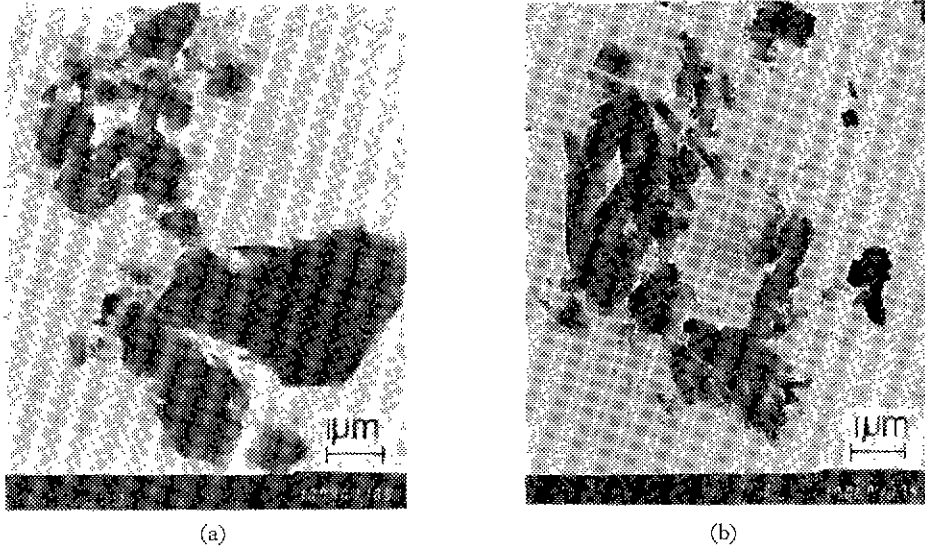


Fig. 12. Microphotographs, (a) Wando Pyrophyllite, (b) β -Sialon synthesized from W. Pyrophyllite (SiO_2)/C=1/1.2 at 1350°C, 10hr. 80N₂-20H₂

고용되어 β -Sialon이 생성된 것을 잘 보여주고 있다.

β -Si₃N₄와 α -Al₂O₃의 고용체를 얻기 위해서는 시핀을 1600°C 이상으로 반응시키는 것이 필요하다고 했지만 본 연구에서는 1350°C에서도 β -Sialon이 합성되는 것을 알 수 있고, 반응후 잔류탄소의 제거는 700°C에서 5시간동안 공기중에서 행하였다.

Fig. 12는 천연원료인 완도남석(a)와 본 연구에서 합성한 β -Sialon(b)의 입자형태를 관찰하기 위한 TEM 사진인데 완도남석의 경우 입자형태가 관찰인데 비하여 합성된 β -Sialon은 침상구조임을 알 수 있다. M. Moch 등도²³⁾ Al(OH)₃와 SiO₂ gel의 혼합물을 1350°C에서 질화시켜 얻은 β -Sialon의 입자형태가 침상구조임을 확인한 바 있다.

4. 결 론

완도남석과 환원제로 graphite를 사용하여 1350°C에서 80% N₂-20% H₂ 중에서 질화반응시켜 다음과 같은 결과를 얻었다.

(1) 비교적 저온인 1350°C에서 β -Sialon을 합성할 수 있고 5시간 반응의 경우 SiO₂(남석중의) : C=1 : 1.2(무게비)일 때 β -Sialon의 생성이 가장 양호했다.

(2) 질화반응에 있어서 N₂만의 분위기보다는 80% N₂-20% H₂의 혼합분위기가 β -Sialon의 합성에 좋은 결과를 가져왔다.

(3) β -Sialon의 생성반응은 확산에 의한 율속반응으로서 시핀두께가 작을수록 질화반응이 촉진되었다.

(4) powder bed로서 Si₃N₄ : SiO₂=1 : 1(볼비)의 조

성을 사용했을 때 β -Sialon의 합성에 기여하였다.

(5) 첨가제로서 CaO, Y₂O₃는 각각 3wt %, MgO는 1wt % 첨가때에 5시간동안의 반응의 경우 β -Sialon의 생성에 좋은 결과를 가져왔다.

(6) 첨가제 첨가의 경우 10시간까지는 반응시간의 증가에 따라 β -Sialon의 생성은 증가하였다.

Reference

- 1) K.H. Jack, "Sialon and Related Nitrogen Ceramics", *J. Mater. Sci.* **11**(6), 1135-1158(1976).
- 2) S. Wild, P. Grievson and K.H. Jack, "The Crystal Structures of Alpha and Beta Silicon and Germanium Nitrides", *Special Ceramic*, Vol. 5 Bri. Ceram. R-A. Stoke-on-Trent, 385-395(1972).
- 3) J.G. Lee and I.B. Cutler. "High Performance Ceramics", *J. Kor. Ceram. Soc.* **14**(1), 33-45(1977).
- 4) M.H. Lewis, B. North and A.J. Taylor. "The Formation of Singlephase Si-Al-O-N Ceramics", *J. Mater. Sci.* **12**, 61-74(1977).
- 5) Yoshimatsu, mitomo and Mihashi, "The Preparation of Sialon Powder from Kaolinite", *Yogyo-Kyokai-Shi.* **91**(10), 443-449(1983).
- 6) J.K. Lee and I.B. Cutler, "Sinterable Sialon Powder by Reduction of Clay with Carbon and Nitrogen", *Am. Ceram. Soc. Bull.* **58**(9), 867-

- 71(1979).
- 7) Shimada, Fukushige and Hirata, "Nitrides Formed by Reducing Process of the Shirasu Glass with Carbon", *Yogyo-Kyokai-Shi*, **86**(1), 5-12(1978).
 - 8) S. Umabayashi and K. Kobayashi, "Materials Reaction-Sintered from Volcanic Ash and Al Powder in N_2 ", *Am. Ceram. Soc. Bull.* **54**(5), 534(1975).
 - 9) S. Umabayashi and K. Kobayashi, " β - Si_3N_4 Solid Solution Prepared from Volcanic Ash and Al Powder in N_2 ", *J. Am. Ceram. Soc.* **58**, 464(1975).
 - 10) H. L. Lee and H. G. Shin, "Synthesis of β -Sialon from Wando Pyrophyllite", *J. Kor. Ceram. Soc.* **21**(1), 5-10(1984)
 - 11) 이희수, 도기백, "요업원료학" 이공도서출판사(1976).
 - 12) A. Hendry and K. H. Jack, "The Preparation of Silicon Nitride from Silica", Special Ceramics 6. Bri. Ceram. R. A. Stoke-on-Trent, 199-209(1975).
 - 13) O. Kubaschewski and C. B. Alcock, "Metallurgical Thermochemistry", 5th ed, Pergamon Press, 378, 382(1979).
 - 14) I. Colquhoun, S. Wild, P. Grieveson and K. H. Jack, "Thermodynamics of Silicon-Nitrogen-Oxygen System Proceeding of the British Ceramic Society", ed by Godfrey, 207-227(1973).
 - 15) D. Campos and F. L. Riley "The Effects of Hydrogen on the Nitridation of Silicon", *J. Mater. Sci.* **14**, 1007-1008(1979).
 - 16) John A. Mangels, "Effect of Rate-Controlled Nitriding and Nitriding Atmospheres on the Formation of Reaction-Bonded Si_3N_4 ", *Am. Ceram. Soc. Bull.* **60**(6), 613-617(1981).
 - 17) M. Mitomo, N. Kuramoto and Yajima, "Thermal Decomposition Reaction of Sialon", *Yogyo-Kyokai-Shi*, **88**(1), 50-54(1980).
 - 19) S. Dutta, "Fabrication Microstructure and Strength of Sintered β - Si_3N_4 Solid Solution", *Am. Ceram. Soc. Bull.* **59**(6), 623-625(1980).
 - 20) K. H. Jack and W. I. Wilson, "Ceramis Based on the Si-Al-O-N and Related Systems", *Nature (London), Phys. Sci.* **238**(10), 28-29(1972).
 - 21) B. D. Cullity, "Elements of X-ray Diffraction", 2nd ed, 501(1978).
 - 22) M. Moch and M. Nair "Preparation and Characterization of Ultrafine Powders of Refractory Nitrides. II Sialon", *Am. Ceram. Soc. Bull.* **58**(2), 191(1979).