

카올린으로 부터 조성이 다른 β' -Sialon의 합성

최상욱 · 서규식 · 이종진
인하대학교 공과대학 무기재료공학과
(1986년 7월 4일 접수)

Synthesis of β' -Sialon with Various Compositions from Kaolin

Sang Wook Choi, Kyou-Shik Seo and Joung-Jin Lee
Dept. of Ceramic Engineering, Inha University
(Received July 4, 1986)

ABSTRACT

β' -sialon with different compositions was synthesized by the carbothermal reduction-nitridation of compacts containing kaolin, graphite and silicon or aluminium at temperatures of 1300-1450°C under flowing gas of 90% N₂-10% H₂ for 20hrs.

Quantitative analysis of minerals which were formed in the specimens was carried out by using the calibration curve which had been prepared from X-ray diffraction patterns.

The obtained results were as follows;

1. In the formation of β' -sialon by carbothermal reduction-nitridation of Si-Al-O-C system mixtures at 1400°C for 20hrs.
 - (1) approximately 100% β' -sialon could be obtained from the compacts of kaolin, silicon and graphite.
 - (2) β' -sialon as a major mineral and α -Al₂O₃ as a minor mineral were identified in the specimen which was prepared of kaolin and graphite.
 - (3) α -Al₂O₃ and 15R as a minor minerals were measured in the specimen which was prepared of kaolin, aluminium and graphite.
 - (4) AlN instead of α -Al₂O₃ and 15R was formed in the compacts that excess graphite (\approx 35 wt.%) was added to the mixture of kaolin and aluminium.
2. As the reaction time and temperatures were increased, the formation of β' -sialon was increased, whereas the phases of mullite, SiC and Si₂ON₂ were decreased gradually.

1. 서 론

β -Si₃N₄에 Al₂O₃를 첨가하여 hot pressing하면

sialon이라는 새로운 물질이 생성된다는 사실이 밝혀진 이래 많은 사람들에 의해서 이에 대한 연구가 진행되어 왔다.¹⁻³⁾

sialon의 제조방법은 $Si_3N_4 - Al_2O_3 - AlN$ 계, $Si_3N_4 - SiO_2 - AlN$ 계의 혼합물을 1,700°C 이상의 고온에서 hot pressing 하는 방법이 주로 사용되고 있으며²⁻³⁾, 반응소결⁴⁾ shock compression 방법⁵⁾을 사용하기도 하고, Si_3N_4 와 aluminum-alkoxide로서 sol-gel 법⁶⁾으로 합성하기도 한다. 그 외에 천연의 aluminosilicate 광물을 질소 또는 암모니아 분위기중에서 탄소를 사용하여 환원·질화반응시켜서 합성하는 방법이 있다.⁷⁻⁹⁾

Wild⁷⁾는 카올린으로부터 β' -sialon과 질화 알루미늄의 혼합물을 합성하였고, Mitomo 등⁸⁾은 카올리나이트와 카아본블랙의 혼합물을 질화반응시켜 β' -sialon을 합성하였으며, Baldo 등⁹⁾은 카올리나이트, 남정석, 염납석에 탄소를 첨가하여 β' -sialon을 합성하였고, 李 等¹⁰⁻¹¹⁾은 납석과 흑연으로부터 β' -sialon을 합성하였다.

본 연구에서는 국내에서 쉽게 얻을 수 있는 $SiO_2 - Al_2O_3$ 계의 카올린과 흑연의 혼합물에 조성 조절을 목적으로 금속 규소 또는 금속 알루미늄을 첨가하여 조성이 다른 여러가지 β' -sialon을 합성하고자 하였으며 이때 얻은 β' -sialon을 X선 회절분석을 이용하여 정량하였다.

여기서 사용한 금속 규소와 금속 알루미늄은 질화반응으로 생성된 질화규소 또는 질화알루미늄으로서의 sialon 조성 조절뿐만 아니라 첨가한 흑연과 함께 카올린에 함유된 산화물(SiO_2, Al_2O_3)에 대한 환원제로서의 역할도 기대하였다.

2. 실험방법

2.1 원료

실험에 사용한 카올린은 700°C에서 하소한 것이며, 화학조성은 Table 1과 같고 X선 회절분석결과(Fig. 1)에 의하면 결정질로서 α -quartz만이 나타났다.

Fig. 2는 원심 분리방법으로 측정된 카올린의 입도 분포를 나타낸 것으로 10 μ m 이하의 크기를 가지는 것이 대부분을 차지하고 있다. 환원제 및 조성 조절제로서 금속 규소분말(Katayama Chem. Co.)과 금속 알루미늄분말(Kanto Chem. Co.)을 사용하였는데 이들의 입도분포는 Table 2와 같다.

Table 1. Chemical Composition of Calcined Kaolin. (wt. %)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	lg. loss
50.5	40.66	0.66	3.84	0.26	1.09	0.96	1.83

2.2 시편제작

700°C로 하소한 카올린과 흑연의 혼합물에 금속 규

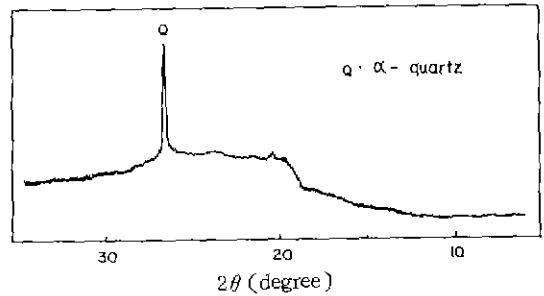


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of calcined kaolin.

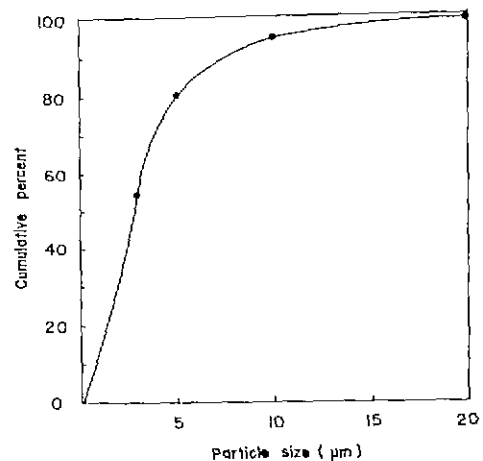


Fig. 2. Distribution (cumulative percent) of particle size of kaolin powders.

Table 2. Distribution of Particle Size of Al and Si Powders. (wt. %)

Component	Particle Size (μ m)				
	0-4	4-6	6-8	8-10	10-15
Al	9	24.6	23.9	26.8	15.7
Si	33.9	23.9	17.9	8.6	15.7

Table 3. Mixing Ratio of Specimens. (mol)

Z	Kaolin	Silicon	Aluminium	Graphite
1	1	8	-	11.5
2	1	2	-	7.8
3	1	-	-	6.8
3.5	1	-	2	7

소 또는 금속 알루미늄을 Table 3과 같은 비율로 첨가하고 분말의 비산을 방지하며, 혼합이 쉽도록 하기 위

하여 iso-propyl alcohol을 혼합하며 agate mortar에서 10분동안 습식혼합을 하였다.

여기서 얻은 분말 1g을 취하여 450 kg/cm²의 압력을 1축방향으로 가하여 지름 1.2 cm, 두께 5~6 mm인 성형체를 만들었으며, 이것을 60°C의 건조기에 넣어 48시간 동안 건조시킨 후 질화반응에 사용하였다.

2.3 질화반응 및 그 조작

질화반응에 사용한 질소가스는, 이중에 포함된 산소를 제거하기 위하여 600°C로 가열시킨 활성화 구리층을 통과시켰고 수분을 제거하기 위하여 U자관 내의 P₂O₅와 실리카겔을 차례로 통과시켰다. 또한 질화반응을 촉진하고 남아있는 산소의 분압을 낮추주며 SiO의 발생을 촉진시키기 위하여 1²⁾ 약 10%의 수소가스를 혼합시켰다.

성형한 시편을 질화 알루미늄 보우트에 담아 물라이트 반응관의 중앙 위치에 밀어넣고 반응관 내부의 공기를 제거하기 위하여 반응관전에 미리 질소가스를 3~4시간 동안 충분히 흘려보내서 완전한 질화 분위기가 이루어지도록 하였으며, 1,300~1,450°C의 온도에서 1~20시간 동안 유지하여 질화반응시켰다. 질화반응에 사용한 질소가스의 유량은 38 ml/min, 수소가스는 4.0 ml/min으로 일정하게 하였다.

2.4 X선 회절분석

반응이 끝난 시편을 vertical type X-ray diffractometer (Philips사의 PW 1710)을 사용하여 X선 회절분석을 하였으며 실험조건은 CuK α , Ni filter, scanning speed; 5°/min., full scale; 2000 cps, 2 θ ; 10~60°로 하였다.

2.5 X선 회절분석에 의한 β' -sialon의 정량

1,400°C에서 20시간 동안 질화반응시킨 β' -sialon을 표준시료로 사용하였으며, β' -sialon과 내부 표준물질인 CaF₂, 회석체인 실리카겔을 Table 4와 같은 비율로 혼합하여 만든 시료들에 대하여 X선 회절분석을 하였다. 이때 β' -sialon (200) (101) (210)면의 강도와 CaF₂의 (111)면의 강도로써 Fig. 3과 같은 보정곡선을 만들었다.

미지시료에 CaF₂ 10 wt %를 혼합하여 X선 회절분

Table 4. Batch Composition of Standard Sample for Quantitative Analysis of β' -Sialon by XRD. (wt. %)

β' -Sialon	10	20	30	40	50	60	70	80	90
CaF ₂	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Silica gel	80	70	60	50	40	30	20	10	-
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100

석을 하였으며 위와 같은 방법으로 X/Y를 구하고 석을 하였으며 위와 같은 방법으로 X/Y를 구하고 Fig. 3의 보정곡선을 이용하여 생성된 β' -sialon을 정량하였다.

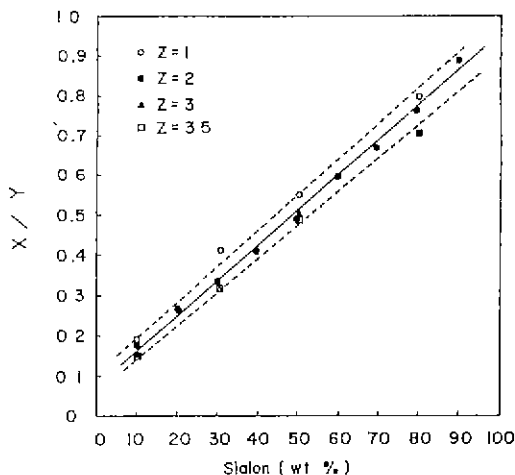


Fig. 3. Calibration curves for the quantitative analysis of β' -sialon (z:1~3.5) by X-ray diffraction.

$$X = \frac{I_s \ 10 \sim 90 \% (200 + 101 + 210)}{I_c \ 10 \% (111)}$$

$$Y = \frac{I_s \ 100 \% (200 + 101 + 210)}{I_c \ 10 \% (111)}$$

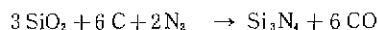
I_s = intensity of β' -sialon

I_c = intensity of CaF₂

3. 실험결과 및 고찰

3.1 환원제로서 흑연의 효과

카올린, 카올린과 흑연의 혼합물을 각각 1,400°C에서 5시간동안 질화반응시켜 X선 회절분석 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 카올린만을 90% N₂-10% H₂로 질화반응시켰을 경우에는 mullite, α -cristobalite, α -quartz 등 산화물만이 생성되었으나 환원제로서 흑연을 사용하여 질화반응하였을 경우에는 환원질화반응되어 β' -sialon과 α -Al₂O₃가 생성되었다. 카올린에 함유되어 있는 SiO₂와 C, 질소가스가 반응하여 Si₃N₄가 되는 반응식은 다음과 같다.¹⁴⁾



이때의 표준 자유에너지 변화값(ΔG°)을 열역학적 자료¹⁴⁾로부터 계산해 보면 $\Delta G^\circ = 313.9 - 0.175 T$ (Kcal)로서, 1,800°K 이하의 온도에서는 $\Delta G^\circ > 0$ 이지만

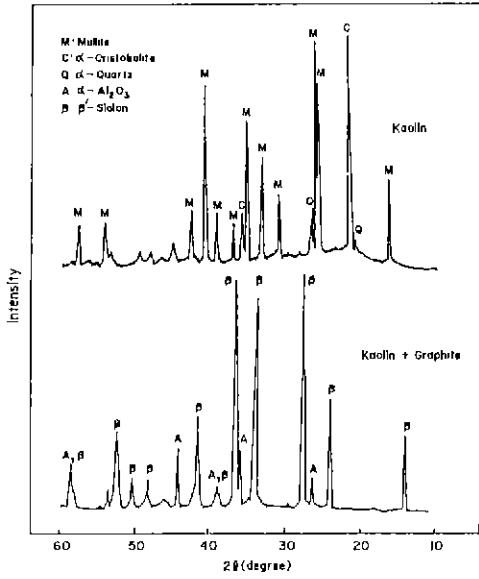


Fig. 4. XRD patterns of kaolin and kaolin-graphite mixture, nitrided at 1,400°C for 5hrs.

일산화탄소의 분압(P_{CO})이 충분히 낮아지고, 카울린 내의 불순물에 의하여 ΔG° 가 0보다 작게 되어 1300 ~ 1450 °C 온도 범위에서도 반응이 진행된 것으로 생각된다.

3.2 반응생성물

Fig. 5는 z 값이 1인 조성의 시편에 대한 X선 회절분석결과이다. 1,400°C에서 2시간 동안 질화반응시켰을 때는 β'-sialon, mullite, Si_2ON_2 , 15R, SiC 등이 생성되었으나 반응시간이 증가함에 따라 중간 생성물(mullite, Si_2ON_2 , 15R, SiC)은 점차 감소하여 20시간 질화반응시킨 후에는 거의 100%의 β'-sialon 만을 얻을 수 있었다.

Table 5는 여러가지 조성물 가지는 혼합물을 온도와 유지시간을 달리하여 환원질화반응시킨 시편을 X선회절분석하여 생성된 광물상을 종합적으로 나타낸 것이다. 대체적으로 z 값이 낮을수록, 유지시간이 짧을수록 SiC가 많이 생성되었고, 반대로 z 값이 높을수록, 유지시간이 길수록 β'-sialon 이 많이 생성되었다.

90% N_2 - 10% H_2 분위기 중에서 환원질화반응이 일어난다고 가정하면 β'-sialon (z : 1 ~ 3.5)이 생성되는 주 반응은 다음과 같이 예상된다.

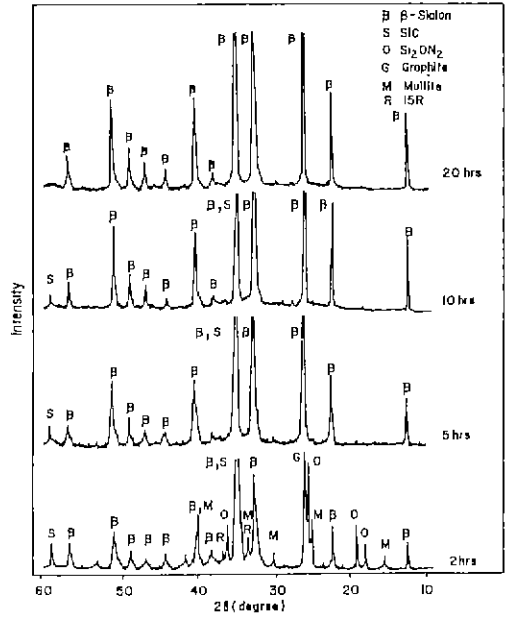
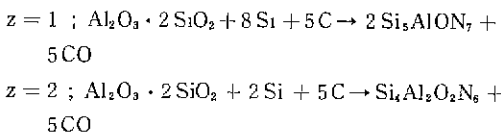
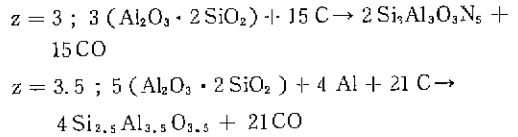


Fig. 5. Variation of XRD patterns of nitrided kaolin-Si-graphite (z : 1) systems with holding time at 1,400°C.



탄소에 의한 SiO_2 의 환원질화반응으로 SiO, SiC, Si_3N_4 가 생성되는 과정을 살펴보면 다음과 같다.

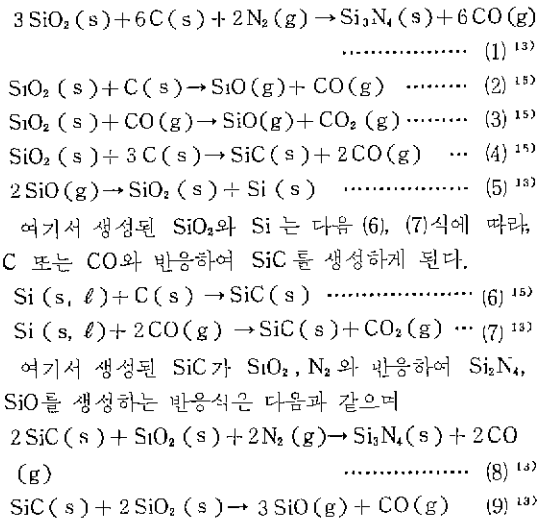


Table 5. Mineral Phases in Sialon Specimens.

Nominal Composition of Sialon	Carbothermal Reduction - Nitridation				
	Temp. (°C)	Holding Time (hrs)			
		2	5	10	20
Z ; 1	1, 300	Si > S > M > O	S > Si > M > O > D	S > β > O > M	β
	1, 350	S > O > Si > M	S > β > Si > O > D > M	S > β > Si > D	
	1, 400	S > O > β > M > 15R	S > β	β > S	
	1, 450	S > O > β > M	S > β > O	β > S	
Z ; 2	1, 300	S > M > β > Si > D > A	S > β > M > Si > D > A	S > β > M > D > A	β
	1, 350	S > M > D > β > A	S > β > M > D > Si > A	S > β > D > A	
	1, 400	S > β > M > D > O > A	S > β > D > A > 15R	β > D > 15R	
	1, 450	S > β > M > D > A	S > β > O	β > O > 15R	
Z ; 3	1, 300	β > M	β M > O	β > E > A	β > A
	1, 350	β > M > E > X	β > A > E	β > A	
	1, 400	S > β > M > 15R > A > X	β > A > 15R	β > A	
	1, 450	S > β > M > A > 15R	β > A > 15R	β > A	
Z ; 3.5	1, 300	M > β > A	β > M > A	β > A	β > A > 15R
	1, 350	β > M > A	β > A > N	β > N > A	
	1, 400	β > A	β > A	β > A > 15R	
	1, 450	β > A	β > A	β > A > 15R	

S : SiC, β : β' -Sialon, E : β -Si₃N₄, D : α -Si₃N₄, O : Si₂ON₂, M : mullite, R : 15R, X : X-phase, A : α -Al₂O₃, Q : α -quartz, Si : silicon, N : AlN, G : graphite

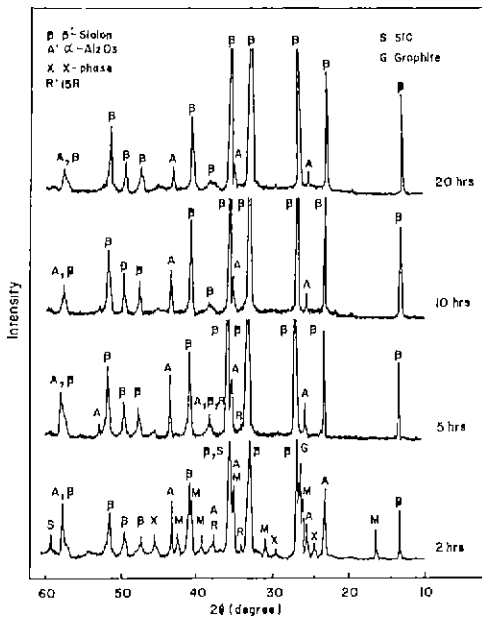


Fig. 6. Variation of XRD patterns of nitrided kaolin-graphite (z :3) systems with holding time at 1,400°C.

(9)식에 의하여 생성된 SiO(g)는 불균화에 의하여 SiO₂와 Si를 생성한다.

Fig. 6은 sialon의 z 값이 3.0인 시편의 X선회절 분석결과이다. 중간생성물은 SiC, mullite, α -Al₂O₃, X상, 15R 등이었고, 앞의 경우와 같이 반응시간이 증가함에 따라 중간생성물은 감소하였으며 20시간 질화반응시킨 후에는 주로 β' -sialon이 생성되었으나 α -Al₂O₃가 여전히 약간 존재하였다.

sialon의 z 값이 3.5인 시편에서는 약간의 Al₂O₃, 15R이 존재하였다. 이는 1,400°C에서 알루미늄분말에 의한 환원반응의 자유에너지값이 흑연보다 작기 때문에 Al이 SiO₂와 반응하여 Al₂O₃를 생성하게 되고 이 Al₂O₃가 Al과 Si 및 질소가스의 확산을 방해하기 때문인 것으로 생각된다.

3.3 질화반응 시간에 따른 영향

Fig. 7은 1,400°C에서 2, 5, 10, 20시간동안 환원 질화반응시켜 얻은 시편($z = 1 \sim 3.5$)의 시간에 따른 β' -sialon의 생성량을 나타내고 있다. 각 조성의 sialon은 질화반응시간이 증가할수록 β' -sialon의 생성량도 증가하고 있으며, 20시간 동안 질화반응시킨 후에는 거의 대부분의 β' -sialon을 합성할 수 있었다.

3.4 z 값에 따른 결정거리(d)와 회절강도의 변화

Table 6은 sialon의 조성이 여러가지가 되도록 혼합한 혼합물을 1,400°C에서 20시간 질화반응시켜 생성된 β' -sialon을 X선회절분석하였을 때의 d 값과 (101)면을 기준으로 하였을 때의 상대강도 I 를 나타내

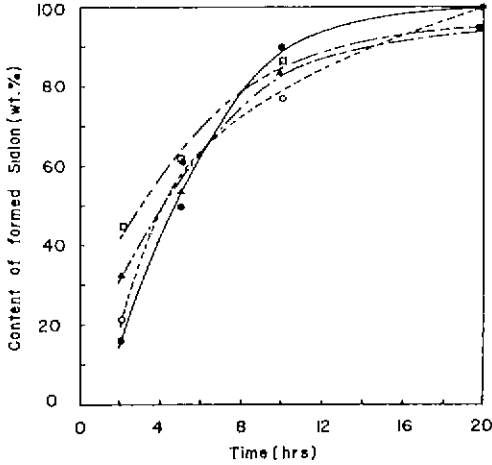


Fig. 7. Conversion of the mixture to β' -sialon (batch composition, ($z=1\sim 3.5$) with holding time at 1,400°C.

- : Sample 1 ($z : 1$)
- : Sample 2 ($z : 2$)
- △ : Sample 3 ($z : 3$)
- : Sample 4 ($z : 3.5$)

고 있는 것으로 z 값이 증가할수록 d 값도 증가하고 있다.

3.5 炭素의 量과 生成되는 相의 변화

Fig. 8의 (A)는 카올린과 알루미늄의 혼합물($z=3.5$)에 흑연을 25 wt%, (B)는 흑연을 35 wt% 각각 첨가한 질화반응 생성물의 X선 회절분석결과이다. 흑연을 25 wt% 첨가하였을 경우에는 β' -sialon과 α - Al_2O_3 가 생성되었으나 35 wt% 첨가하였을 때는 β' -sialon과 AlN이 생성되었다.

Baldo 등⁹⁾은 SiO_2 - Al_2O_3 계의 천연원료에 첨가한 탄소의 함량이 산화물로서의 화학당량보다 적으면 β'

-sialon, X相 및 α - Al_2O_3 등이 존재하고, 많으면 15 R, α - Al_2O_3 , AlN 및 Si_3N_4 로 분해되려는 경향이 있다고 보고하였으나 Lee 등¹¹⁾은 카아본 블랙을 사용한 결과, 카아본 블랙의 양이 적으면 2차상으로 α - Al_2O_3 가 나타나고, 카아본 블랙의 양이 많으면 15 R이 나타난다고 보고한 바 있다.

3.6 조성결정

$Si_{6-z}Al_2O_2N_{4-z}$ 조성에서 Al_2O_3 의 고용량이 증가할수록 (Si, Al)(O, N)₄의 사면체의 결합길이가 커져서 격자정수 a와 c는 증가하게 된다.¹⁶⁾

Fig. 9는 sialon의 z 값이 2가 되도록 혼합한 혼합물을 1,400°C에서 5, 10, 15, 20, 24 시간 질화반응시켰을 때 시간의 변화에 따른 β' -sialon의 격자정수 변화를 나타내고 있다.

여기서 반응시간이 길어짐에 따라 β - Si_3N_4 에 Al_2O_3 가 고용되는 양이 증가하고 있음을 알 수 있다. 이와같은 결과는 다른 조성에서도 같은 경향을 나타낸다. a와 c 값은 생성물을 X선 회절분석하여 각 면((200)(101), (210))에 대한 면간거리와 격자정수와의 관계식에 대입하여 계산하였다.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$$

Fig. 10은 β' -sialon의 화학조성과 격자정수와의 관계를 나타낸 것이며, 본 실험에서 측정 계산한 격자정수들이 그림에 적용함으로써 β' -sialon의 조성을 결정하였다. 여기서 나타난 결과를 보면 대략 $Si_{4.5}Al_{1.5}O_{1.2}N_{6.8}$ ($z=1$), $Si_{3.5}Al_{2.2}O_{2.2}N_{5.9}$ ($z=2$), $Si_{3.2}Al_{2.8}O_{2.8}N_{5.2}$ ($z=3.0$), $Si_{2.7}Al_{3.3}O_{3.3}N_{4.7}$ ($z=3.5$)이었다.

즉, sialon의 z 값이 1 또는 2로 조절한 혼합물에 있어서는 질화반응 후에 z 값이 0.1~0.3 정도씩 증

Table 6. XRD Data for β' -Sialon with Different Compositions.

(hkl)	Nominal Composition of β' -Sialon									
	Z : 0		Z : 1		Z : 2		Z : 3		Z : 3.5	
	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I
100	6.63	18	6.646	30	6.646	24	6.680	37	6.696	33
110	3.82	20	3.824	40	3.831	37	3.853	51	3.857	48
200	3.31	85	3.309	119	3.318	124	3.334	129	3.337	121
101	2.668	100	2.674	100	2.706	100	2.720	100	2.728	100
210	2.492	100	2.500	117	2.508	126	2.519	129	2.522	126
201	2.180	35	2.188	36	2.211	35	2.220	35	2.225	39

$$I = \frac{I_{sialon} (hkl)}{I_{sialon} (101)} \times 100$$

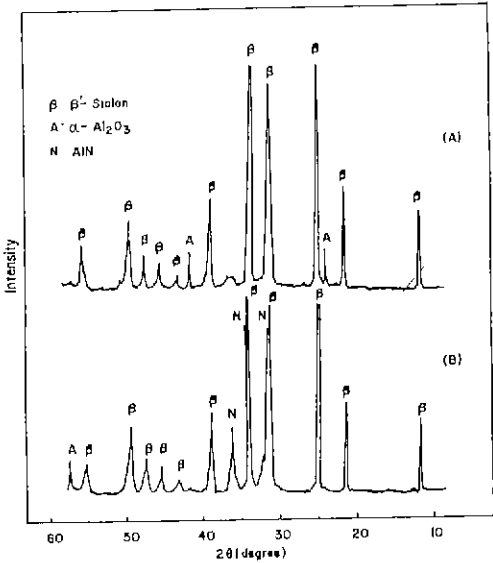


Fig. 8. XRD patterns of β' -sialon ($z : 3.5$), nitrided at $1,400^\circ\text{C}$ for 20 hrs in 90% N_2 -10% H_2 atmosphere.

- (A) : β' -sialon, obtained from kaolin-Al-graphite (25 wt. %).
- (B) : β' -sialon, obtained from kaolin-Al-graphite (35 wt. %).

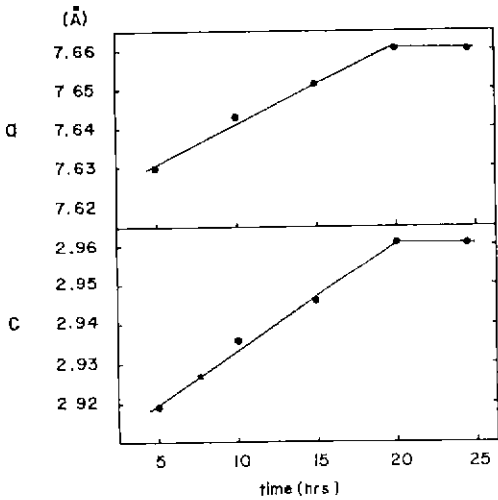


Fig. 9. Variation of lattice parameters of β' -sialon ($z : 2$) with holding time at $1,400^\circ\text{C}$.

가하였는데 이는 반응중에 SiO 증기상이 발생하여 상대적으로 Al_2O_3 고용량이 증가되는 결과를 가져오기 때

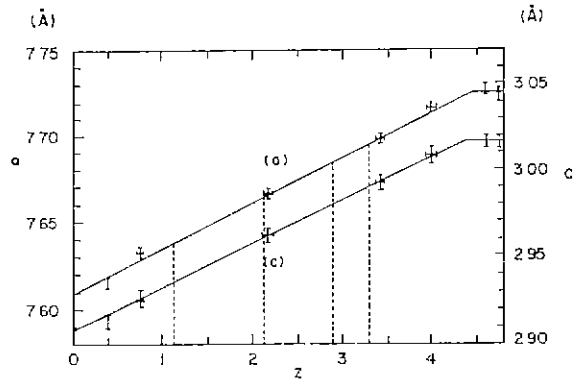


Fig. 10. Chemical composition (z -value) determination of β' -sialon by Gauckler's method.

문으로 생각된다. Messier²² 등도 Si_3N_4 - Al_2O_3 시편을 $1,400^\circ\text{C}$ 에서 질화반응시키면 반응전보다 반응후에 시편내의 Al 함량이 증가되는 현상을 관찰하였는데 이것은 SiO 증발 때문이라고 보고한 바 있다.

Sialon의 z 값이 3 또는 3.5 가 되도록 조절한 혼합물은 반응후에 z 값이 0.1~0.3 정도씩 감소하였는데 이는 반응중에 증발하는 SiO 증기상도 있지만 반응이 끝난 후에도 β' -sialon에 고용되지 못하고 Al_2O_3 또는 AlN 이 남아있기 때문인 것으로 생각된다.

4. 결 론

국내에서 많이 산출되는 카올린과, 환원제로서 흑연, 조성조절제로서 금속규소, 또는 금속알루미늄을 이용하여 내열성 기계구조 재료로서 유망시되는, 조성범위가 넓은 β' -sialon ($z : 1, 2, 3, 3.5$)을 합성하였다.

이때의 실험결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 카올린과 흑연의 혼합물에 규소를 첨가하여 만든 시편 ($z : 1, 2$ 조성)을 $1,400^\circ\text{C}$ 에서 20시간 질화반응시킴으로써 거의 100%의 β' -sialon을 얻을 수 있었다.
2. 카올린과 흑연의 혼합물을 $1,400^\circ\text{C}$ 에서 20시간 질화반응시킴으로써 β' -sialon과 α - Al_2O_3 가 나타났다.
3. 흑연은 SiO_2 - Al_2O_3 계에서 mullite의 생성을 억제하였으며 $z = 3.5$ 인 시편에서 흑연이 적은 경우는 β' -sialon이외에 Al_2O_3 , 흑연이 많은 경우는 AlN 이 생성되었다.
4. 흑연은 Al_2O_3 보다 SiO_2 의 환원에 더 큰 효과를 나타내었고, SiO_2 의 환원질화 반응에서의 자유에너지 변화값 (ΔG°)은 $\Delta G^\circ = 313.9 - 0.175 T \text{Kcal}$ 이었다.

5. 반응시간이 길수록, 반응온도가 높을수록 β' -sialon 생성량은 증가하였다.

6. 환원제로서의 역할도 기대했던 Al 분말은 SiO_2 와 반응하여 Al_2O_3 를 생성하였고 오히려 확산 장벽을 만들어 질소의 확산을 방해하였다.

“ 후 기 ”

본 연구는 한국 과학재단의 연구비 지원에 의해 수행되었으며 그 배려에 감사드립니다.

REFERENCES

1. K.H. Jack, "Nitrogen Ceramics", *Trans. J. Brit. Ceram.*, **72**, 376 (1973).
2. Y. Oyama, "Solid Solution in the System Si_3N_4 -AlN- Al_2O_3 " *Yogyo-Kyokai-Shi*, **82**, 351 (1974).
3. M. Mitomo, N. Kuramoto, M. Tsutsumi and H. Suzuki, "The Formation of Single phase Si-Al-O-N Ceramics", *Yogyo-Kyokai-Shi*, **86**, 526 (1978).
4. M. Mitomo, N. Kuramoto and Y. Inomata, "Fabrication of High Strength β' -Sialon by Reaction Sintering", *J. Mat. Sci.*, **14**, 2309 (1979).
5. M. Mitomo, N. Setaka and M. Tsutsumi, "Sialon Formation by Shock Compression", *Yogyo-Kyokai-Shi*, **89**, 390 (1981).
6. K. Kishi, S. Umebayashi, F. Tani and K. Kobayashi, "Synthesis of β -Sialon from Si_3N_4 and Aluminium-Alkoxides", *Yogyo-Kyokai-Shi*, **92**, 231 (1984).
7. S. Wild, "A Novel Route for the Production of β' -Sialon Powders", *J. Mat. Sci.*, **11** 1972 (1976).
8. H. Yoshimata, M. Mitomo, H. Mihushi, S. Ohmori and T. Yabuki, "The Preparation of Sialon Powder from Kaolinite", *Yogyo-Kyokai-shi*, **91**, 443 (1983).
9. J.B. Baldo, V.C. Pandolfelli and J.R. Casarini, " β' -Sialon from Natural Raw Materials Via Carbothermic Reduction", *Ceramic Powders*, Elsevier Scientific Publishing Company, 437 (1983).
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. H.L. Lee, B.K. Jang and H.B. Lee, "Synthesis of β' -Sialon from Wando Pyrophyllite. (2)", *J. Kor. Ceram. Soc.*, **22** (5), 35-42 (1985).
12. Nancy J. Shaw, "The Combined Effects of Fe and H_2 on The Nitridation of Silicon", *J. Mat. Sci.*, **1**, 337 (1982).
13. J.G. Lee and I.B. Cutler, "Reactions in the SiO_2 -C- N_2 System", Presented at NATO-AST, "Nitrogen Ceramics", Centerbury Eng., Aug. 175 (1976).
14. O. Kubaschewski and C.B. Alcock, "Metallurgical ThermoChemistry", 5th ed., Pergamon Press, 398 (1979).
15. Y. Fukushige, T. Nagae, K. Shimada and A. Kato, "Reductive Nitridation of Cristobalite with Carbon in N_2 Atmosphere", *Yogyo-Kyokai-shi*, **92**, 179 (1984).
16. L.J. Gaucker, J. Weiss and T.Y. Tien, "Insolubility of Mg in β - Si_3N_4 in the System Al-Mg-Si-O-N", *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**, 397 (1978).
17. B.D. Cullity "Elements of X-ray Diffraction", 2nd Ed., Addison-Wesley Publishing Co. Inc., 501 (1978).
18. D.R. Messier and G.E. Gazzara, "Thermal Decomposition of Al_2O_3 - Si_3N_4 Mixture", *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**, 538 (1975).