

## Fly Ash를 이용한 $\beta$ -Sialon 분말합성

최희숙 · 노재승 · 서동수

충남대학교 재료공학과

(1996년 2월 26일 접수)

### Synthesis of $\beta$ -Sialon Powder from Fly Ash

H. S. Choi, J. S. Roh and D. S. Suhr

Dept. of Mater. Sci. and Eng., Chungnam Nat. Univ.

(Received February 26, 1996)

#### 요 약

Fly ash를 이용하여 탄소 환원법으로  $\beta$ -sialon 분말을 합성하였다. Fly ash에는  $\text{SiO}_2$ 와  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 가 80% 이상 함유되어 있고 미연소된 잔류 탄소도 약 5% 정도 포함되어 있어 탄소 환원법을 이용한  $\beta$ -sialon 합성에 적합한 원료로 판단된다. 반응온도(1350, 1400, 1450°C), 반응시간(1, 5, 10시간), 탄소 첨가량( $\text{C}/\text{SiO}_2=2, 3, 4$  mole)의 합성조건이 합성된 분말의 결정상에 미치는 영향을 고찰하였다. 합성조건 범위내에서 주 생성물로  $\beta$ -sialon( $Z=2.15\sim 2.18$ )이 합성되었으며, 합성조건에 따라 소량의  $\text{Si}_2\text{ON}_2$ , SiC, AlN,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 가 생성되었다. 또한 1400°C 이상의 반응온도에서는 원료중에 다량 함유되어 있는 철산화물로 인하여 금속간화합물인  $\text{FeSi}_x$ 가 생성되었다.

#### ABSTRACT

It is believed that fly ash could be suitable for preparing the sialon by carbothermal reduction method because the total amount of  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  is above 80% and the unburned residual carbon is above 5% within the fly ash. The effects of reaction temperature (1350, 1400, 1450°C), reaction time (1, 5, 10 hours) and the amount of carbon additions ( $\text{C}/\text{SiO}_2=2, 3, 4$  mole) on the  $\beta$ -sialon synthesis were observed. It was conformed that  $\beta$ -sialon ( $Z=2.15\sim 2.18$ ) was formed as major phase under all of the synthesis conditions and small amount of  $\text{Si}_2\text{ON}_2$ , SiC, AlN and  $\text{Si}_3\text{N}_4$  was formed depending on the synthesis conditions.  $\text{FeSi}_x$  intermetallic compound was formed above 1400°C reaction temperature due to the large amount of iron oxides within the raw fly ash.

**Key words:** Fly ash,  $\beta$ -sialon, Carbothermal reduction,  $\text{FeSi}_x$  intermetallic compound

#### 1. 서 론

일본의 Oyama와 Kamikaito<sup>1)</sup>, 그리고 영국의 Jack과 Wilson은<sup>2)</sup>  $\text{Si}_3\text{N}_4$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 계에  $\beta$ 형 질화규소의 구조에 기초한 Si-Al-O-N계 고용체인  $\beta$ -sialon이 존재함을 보고하였다.  $\beta$ -sialon은  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 와 동일한 육방정계의 결정구조를 가지며  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 의 양이온 Si의 자리가 양이온 Al으로 치환되고, 음이온의 N의 자리가 음이온 O로 치환되어 생성되는 고용체이다. 따라서  $\beta$ -sialon의 조성은 치환된 정도에 따라  $\text{Si}_{6-2z}\text{Al}_2\text{O}_2\text{N}_{6-2z}$ 로 나타내며 Z값은 0~4.2의 범위를 갖는다<sup>3)</sup>.

$\beta$ -sialon은  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 보다 소결성이 우수하며, 열충격 저항성, 화학적 안정성, 산화 저항성등이 우수하기<sup>3,4)</sup> 때문에

$\beta$ -sialon 분말합성에 관한 많은 연구가 수행되고 있다. 또한 최근에는  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ 계 천연원료를 환원질화반응시켜  $\beta$ -sialon을 합성하는 연구가 수행되고 있다. Bandyopadhyay 등은<sup>5)</sup> 카올린과 탄소의 혼합물로부터  $\beta$ -sialon을 합성하였고, Baldo 등은<sup>10)</sup> Kaolin 또는 Pyrophyllite와 카본블랙의 혼합분말을 이용하여  $\beta$ -sialon을 합성하였으며, Lee 등은<sup>11)</sup> clay와 흑연의 혼합분말로부터  $\beta$ -sialon을 합성하였다. 이러한 합성방법들은 원료중의 불순물로 인하여 고순도의  $\beta$ -sialon 분말을 얻을 수는 없으나<sup>6-9,11)</sup> 값싼 원료를 이용한다는 장점이 있기 때문에 이에 대한 많은 연구가 수행되고 있다.

미분탄을 사용하는 화력발전소에서 부산물로 발생하는 fly ash에는  $\text{SiO}_2$  및  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 가 다량 함유되어 있으며 미

연소 잔류 탄소도 함유되어 있으므로 carbothermal reduction 법에 의한  $\beta$ -sialon 합성에 적합한 원료로 생각하였다. 따라서 본 연구에서는 fly ash를 출발원료로 이용하여 탄소 첨가량, 반응온도 그리고 반응시간 등의 합성조건이  $\beta$ -sialon의 생성에 미치는 영향을 고찰하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. Fly Ash 원료

본 실험에서는 삼천포 화력발전소에서 부산물로 발생하는 fly ash를 출발원료로 사용하였다. 화학성분 분석 결과는 Table 1에 보이는 바와같이 유효광물인  $Al_2O_3$ 와  $SiO_2$ 의 함유량이 각각 26.92%와 55.17%로써 이들의 전체 함유량은 82.09%이다. 또한 환원제로 이용될 수 있는 미연소 잔류탄소가 4.67% 포함되어 있어 fly ash는 탄소환원법으로  $\beta$ -sialon을 합성하기에 적합한 원료로 생각된다. 그러나 철산화물( $Fe_2O_3$ )의 함유량이 5.48%로서  $\beta$ -sialon 합성연구에 많이 이용되었던 천연의 점토광물에 비하여 다량 함유되어 있다.

Fig. 1은 원료 fly ash의 SEM 사진으로서 일반적인 입자의 형상은 구형이며, 평균입도는  $46.15 \mu m$ 이었다. 이러한 구형의 입자 형성은 미분탄에 함유되어 있던 미세한 무기질 광물이 고온의 화염에 의하여 용융된 후 표면장력으로 인해 구형을 이룬 상태에서 급속히 응고되었기 때문인 것으로 생각된다. 이들의 일부는 연소 가스를 포획하여 중앙이 빈 상태의 중공구(ceno-sphere)

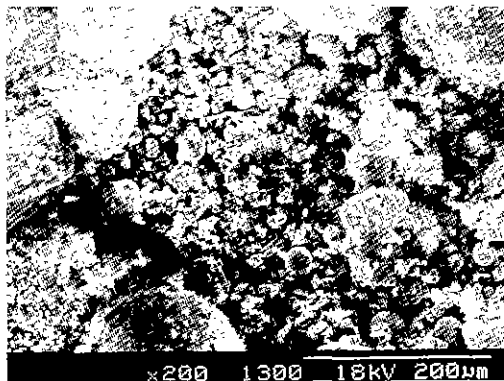


Fig. 1. SEM photograph of the raw fly ash.

를 형성하고 있다. Fig. 2는 fly ash의 XRD 분석 결과로서  $\alpha$ -quartz와 mullite로 이루어져 있으며, 저각도에서의 peak broadening은  $Na_2O$  및  $K_2O$  등의 알칼리원소에 의하여 생성된 glass phases와 미연소된 잔류탄소로부터 기인한 것으로 생각된다.

### 2.2. 환원-질화반응

원료중에 포함된 미연소 잔류탄소의 양으로는 fly ash 중에 함유되어 있는 산화물을 환원하기 위한 환원제로 부족하다고 판단되어 활성탄을 첨가하였다. 활성탄의 첨가량은 fly ash중에 포함된  $SiO_2$  양을 기준으로 하였으며 C/ $SiO_2$  mole비를 2, 3, 4로 변화시켰다. 탄소의 균질한 혼합과 반응성 향상을 위하여 3시간 동안 건식 milling 하였으며, milling후 평균입도는  $5.20 \mu m$ 이었다.

환원-질화반응은 SiC 관상로를 이용하였으며, 반응온도를  $1350^\circ C$ ,  $1400^\circ C$ ,  $1450^\circ C$ 로 변화시키고, 반응시간을 1, 5, 10시간으로 변화시켰다. 이때  $N_2$  gas의 유입량을  $300 ml/min$ 로 일정하게 하였다.

### 2.3. 분석 및 측정

원료 및 합성분말의 평균입도는 laser 입도분석기 (Analysette 22, Fritsch)로 측정하였고, 반응조건에 따른 합성분말의 결정상을 관찰하기 위해 XRD(Cu  $K\alpha$ , 40 kv, 30 mA)를 이용하였다. 합성된 분말의 입형과 성분분석에는 SEM(Hitachi, S-2350)과 EDAX(Kevex Delta III)를 이용하였다.

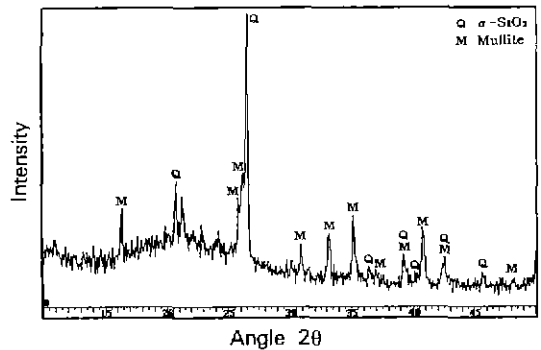


Fig. 2. XRD of the raw fly ash.

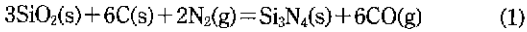
Table 1. Chemical Composition of the Raw Fly Ash.

Element	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	$TiO_2$	CaO	$K_2O$	MgO	S	$P_2O_5$	$Na_2O$	LOI
wt. %	55.17	26.92	5.48	1.52	3.88	0.54	0.78	0.60	0.51	0.41	4.67

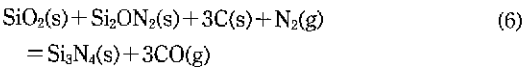
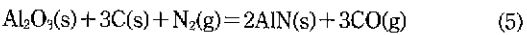
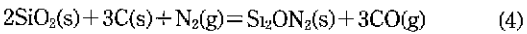
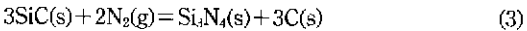
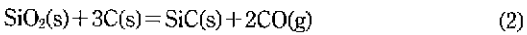
### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 환원-질화반응의 열역학적 고찰

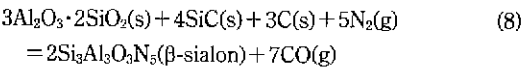
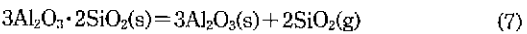
$\beta$ -sialon은  $Si_{6-Z}Al_2O_3N_8-Z$  ( $Z=0\sim 4.2$ )로 표기되는  $\beta$ - $Si_3N_4$  고용체로서 넓은 조성범위를 갖기 때문에  $\beta$ - $Si_3N_4$ 의 열역학 데이터를 참조하여  $\beta$ -sialon의 생성이론을 고찰할 수 있다.  $SiO_2$ 의 환원-질화반응에 의한  $\beta$ - $Si_3N_4$ 의 생성반응식은 (1)식과 같으며



$SiO_2$ 와  $Al_2O_3$ 가 공존할 때 일어날 수 있는 환원-질화 반응들은 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.



또한 mullite의 분해 및 환원-질화반응은 식(7)과 식(8)로 나타낼 수 있다<sup>12,13</sup>.



Fly ash 원료를 구성하고 있는  $\alpha$ -quartz와 mullite가 분해되어 생성되는  $Al_2O_3$ 는 안정한 산화물으로써 환원반응을 일으키기 위해서는 높은 온도와 높은 CO 분압이 요구된다. 그러나 환원-질화반응이 동시에 일어날 경우에는  $Si_3N_4$ 나 AlN과 같은 금속질화물을 용이하게 얻을 수 있으며<sup>14</sup> 반응조건에 따라  $Si_3N_4$ , SiC,  $Si_2ON_2$ , AlN 등의 다양한 중간생성물이 생성될 수 있다.

#### 3.2. 탄소 첨가량의 영향

$\beta$ -sialon 합성에 미치는 탄소 첨가량의 영향을 고찰하기 위하여 반응온도(1450°C) 및 반응시간(5시간)은 일정하게 하였다. Fig. 3은 탄소 첨가량에 따른 합성분말의 XRD 분석 결과이다.

탄소첨가량이 2 mole(C/SiO<sub>2</sub>=2)일 경우에는  $\beta$ -sialon이 주된 생성물로 합성되었으나,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Si<sub>2</sub>ON<sub>2</sub>가 소량 존재하였고, 금속간화합물 FeSi<sub>x</sub>도 생성되었다.  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 fly ash 원료중에 함유되었던 mullite(3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·

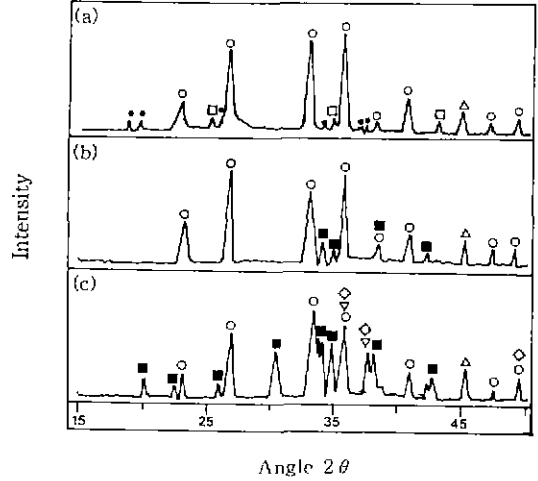


Fig. 3. XRD showing the influence of C/SiO<sub>2</sub> ratio on the  $\beta$ -sialon formation.

(a) C/SiO<sub>2</sub>=2 (b) C/SiO<sub>2</sub>=3 (c) C/SiO<sub>2</sub>=4  
○:  $\beta$ -sialon □:  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ■:  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ●: Si<sub>2</sub>ON<sub>2</sub>  
△: FeSi<sub>x</sub> ▽: SiC ◇: AlN

2SiO<sub>2</sub>)가 분해되어 생성된다<sup>9</sup>. 한편 Si<sub>2</sub>ON<sub>2</sub>는 식(4) 반응이 다른 반응식들에 비해 낮은 온도에서 우선적으로 진행되어 생성된 것으로, 탄소의 부족으로 식(6)과 같이 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>로 반응하지 못하고 남은 것으로 생각된다. 따라서  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Si<sub>2</sub>ON<sub>2</sub>의 생성은 탄소 첨가량이 부족하여 환원반응이 충분히 진행되지 못하였기 때문인 것으로 설명할 수 있다.

본 연구에서의 탄소 첨가량은 fly ash중에 포함되어 있는 SiO<sub>2</sub> 량을 기준으로 하여 설정하였으며, 순수한 SiO<sub>2</sub>가 환원-질화반응에 의하여 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>로 합성되기에 필요한 이론적인 탄소량은 식(1)로부터 2 mole(C/SiO<sub>2</sub>=2)임을 알 수 있다. 그러나 SiO<sub>2</sub>에 비하여 환원이 용이한 원료중의 여러 가지 산화물들의 환원반응이 우선적으로 일어날 수 있음을 감안할 때 2 mole(C/SiO<sub>2</sub>=2)의 탄소 첨가량은 단일상의  $\beta$ -sialon을 생성하기에는 부족한 양임을 알 수 있다.

탄소 첨가량이 3 mole(C/SiO<sub>2</sub>=3)로 증가되면 환원제로 작용하는 탄소 첨가량이 부족할 때 생성되었던  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Si<sub>2</sub>ON<sub>2</sub>는 생성되지 않고 Fig. 3(b)와 같이  $\beta$ -sialon과 소량의  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 및 FeSi<sub>x</sub> 화합물이 생성되었다. 이와 같은 생성물의 변화는 탄소 첨가량이 증가됨에 따라 반응기내의 Pco는 증가하고 P<sub>O2</sub>는 감소함에 따라 식(5) 및 식(6)의 질화반응이 촉진되었기 때문인 것으로 생각된다.  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 소멸은 식(5)의 반응식에 의하여 중간생성물 AlN으로 환원-질화되어 고용이 용이해지고,

Si<sub>2</sub>ON<sub>2</sub>의 소멸은 식(6)에 의하여 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>를 형성하기 때문인 것으로 생각된다.

4 mole(C/SiO<sub>2</sub>=4)의 탄소를 첨가했을 때에는 Fig. 3(c)와 같이 α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 생성량은 크게 증가하였으며, SiC와 AlN가 생성되어 β-sialon의 생성량은 상대적으로 감소하였다. 이와 같은 현상은 식(1)의 반응과 함께 반응기 내의 Pco가 더욱 증가함에 따라 식(3), (5)의 질화반응과 식(2)의 탄화반응을 촉진시키는 것으로 생각된다.

### 3.3. 반응온도의 영향

Fly ash의 환원-질화반응에 미치는 반응온도의 영향을 알아보기 위해서 반응온도를 1350°C, 1400°C, 1450°C로 변화시켰다. 이때 탄소첨가량은 3 mole(C/SiO<sub>2</sub>=3)로 반응시간은 5시간으로 일정하게 하였다. 반응온도변화에 따른 합성분말의 XRD 분석결과를 Fig. 4에 나타내었다. 1350°C의 반응온도에서는 Fig. 4(a)에 보이는 바와 같이 β-sialon이 주된 생성물이었으나 다량의 α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>가 생성되었다.

반응온도를 1400°C 이상으로 증가시켰을 경우에는 α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>가 감소하여 상대적으로 β-sialon이 증가하였고, FeSi<sub>x</sub> 화합물이 생성되었다. J. Mukerji<sup>6)</sup>의 보고에 의하면 일반적으로 Si의 melting point를 기준으로 하여 1410°C 이하의 온도에서는 Si와 N<sub>2</sub>(g)의 고상반응으로 α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>가 주로 생성되고, 1410°C 이상에서는 Si가 용융되어 주로 β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>를 형성한다고 알려져 있다. 또한 K.H. Jack 등의<sup>7)</sup> 보고에 의하면 α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>는 약 1420°C를 기준으로 하여 β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>로 상전이 된다고 한다. 그러므로 1350°C에서 다량으로 존재했던 α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>가 1400°C 이상이 되면서 감소하는 것은 대부분의 α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>가 β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>로 상전이 되었기 때문으로 생각된다.

### 3.4. 반응시간의 영향

탄소첨가량을 3 mole(C/SiO<sub>2</sub>=3)로, 반응온도를 1450°C로 일정하게 하고 반응시간을 1시간, 5시간, 10시간으로 변화시키며 합성한 분말의 XRD 분석결과를 Fig. 5와 같다. 1시간 동안 반응시켰을 경우, 중간생성물은 생성되지 않고 β-sialon만이 합성되었다.

반응시간이 5시간으로 길어짐에 따라 α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>가 소량 생성되었고, 10시간 동안 합성한 분말에는 다량의 α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>가 생성되었다. 이와 같이 반응시간이 길어짐에 따라 α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>의 생성량이 증가하는 이유는 β-sialon의 일부가 SiO(g)로 분해되고, 분해된 SiO(g)가 N<sub>2</sub>(g)와 다시 반응하여 α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(s)를 형성한 것<sup>8)</sup>으로 보이며, 또한 환원제로 첨가된 탄소가 반응시간이 길어짐에 따라 점

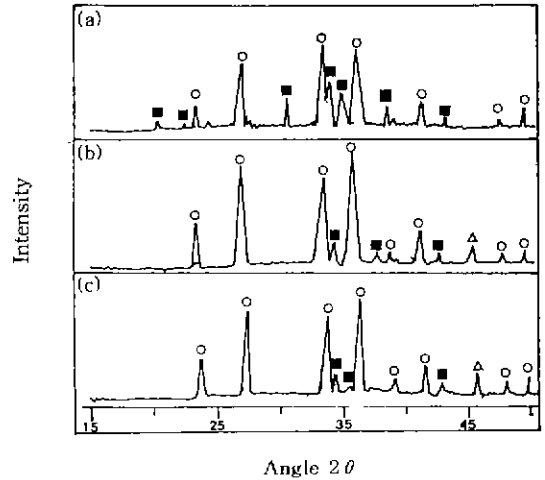


Fig. 4. XRD showing the influence of reaction temperature on the β-sialon formation. (a) 1350°C (b) 1400°C (c) 1450°C  
○: β-sialon ■: α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> △: FeSi<sub>x</sub>

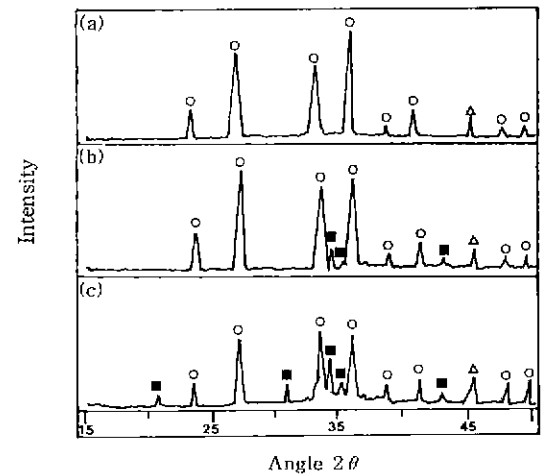


Fig. 5. XRD showing the influence of reaction time on the β-sialon formation. (a) 1 hr (b) 5 hr (c) 10 hr  
○: β-sialon ■: α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> △: FeSi<sub>x</sub>

차로 소비되어 Pco은 낮아지고 P<sub>N2</sub>는 높아져 질화반응이 더욱 촉진된 것으로 생각된다.

### 3.5. β-sialon의 Z값

Baldo 등<sup>10)</sup>은 alumino-silicate계의 천연원료를 환원과 동시에 질화시켜 β-sialon을 합성할 경우 출발광물의 Al/Si비에 의해 Z값이 고정된다고 하였다. 보고된 바에

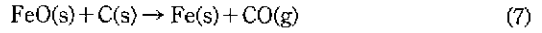
의하면 Al/Si비가 증가할수록 Z값은 증가하고 Al/Si비가 0.5일 경우 Z값은 2가 된다고 하였다. 본 연구에서 이용한 출발원료의 Al/Si비는 0.575로써 예상되는 Z값은 2.19였다. 본 실험의 여러조건에서 합성된  $\beta$ -sialon의 Z값은 2.15~2.18의 범위를 나타내었으며, 출발원료의 Al/Si 구성비로부터 예상한 값과 거의 일치하였다.

**3.6. 금속간 화합물  $FeSi_x$ 의 생성 및 분석**

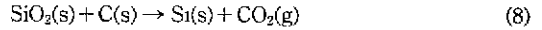
$FeSi_x$  화합물의 생성에 미치는 실험변수는 반응온도로서 Fig. 4에 보이는 바와같이 1350°C에서는 생성되지 않고 1400°C 이상의 반응온도에서 다량의  $FeSi_x$  화합물이 생성되었다. 환원-질화법을 이용한  $\beta$ -sialon 합성에 있어서 약 1% 정도의 Fe는 반응속도를 증가시키는 촉매 역할을 하지만 그 양이 많을 경우에는 과량의  $FeSi_x$  화합물이 생성되어  $\beta$ -sialon의 생성량을 감소시킨다고 알려져 있다<sup>68)</sup>. 본 연구에서 출발원료로 사용한 fly ash중에는 약 5%의 iron oxide가 포함되어 있어 다량의  $FeSi_x$ 가

생성된 것으로 판단된다.

$FeSi_x$ 의 생성과정은 다음과 같다.  $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$ ,  $FeO$  등의 iron oxide 중에서 가장 환원이 어려운  $FeO$ 는 식(7)에 의하여 metallic Fe로 환원된다.

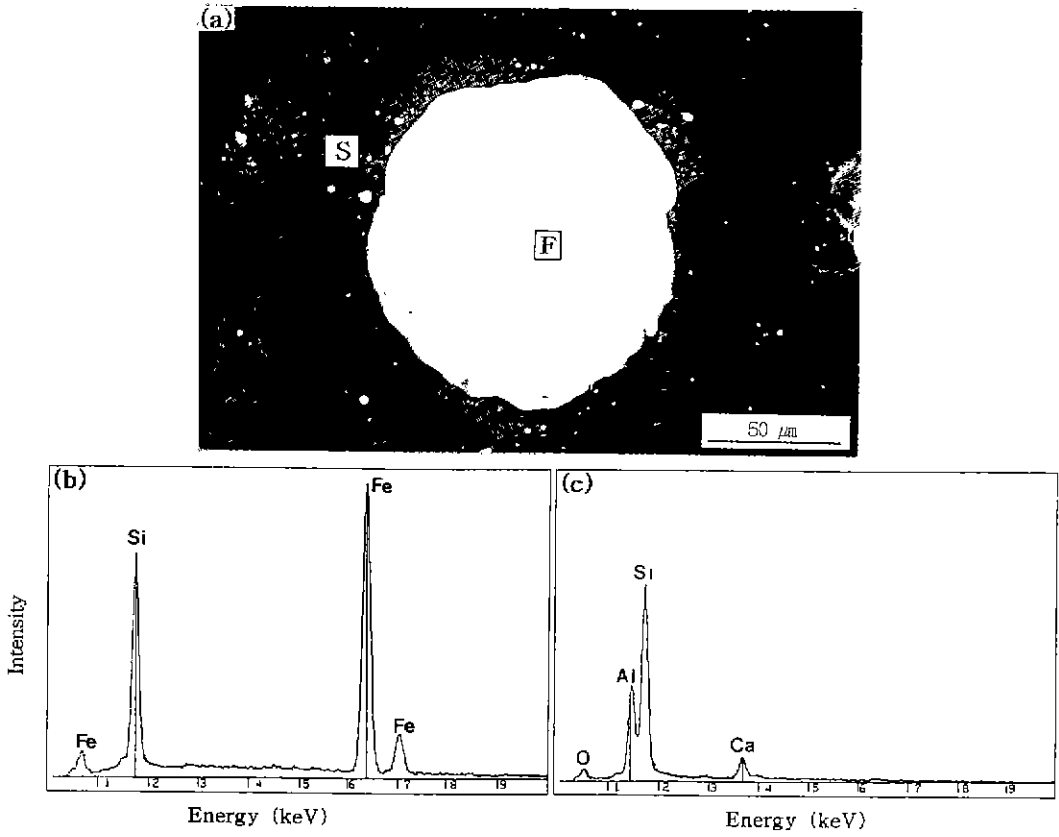


또한 fly ash의 주성분인  $SiO_2$ 는 식(8)에 의하여 metallic Si로 환원된다.



$FeO$ 는  $SiO_2$ 에 비하여 환원이 용이하므로 식(7)의 반응이 식(8)의 반응보다 우선적으로 일어난다. 그러나 식(7)의 반응에 의하여 metallic Fe가 우선적으로 생성되더라도 metallic Si이 생성되기 전까지는 금속간 화합물  $FeSi_x$ 가 생성되지 못한다.

1350°C의 반응온도에서는 환원반응에 의하여 생성된 metallic Fe와 metallic Si의 용접보다 반응온도가 낮아서



**Fig. 6.** (a) SEM micrograph of the synthesized  $\beta$ -sialon powder  
 (b) EDAX analysis of the  $FeSi_x$  intermetallic compound  
 (c) EDAX analysis of the  $\beta$ -sialon powder

상대적으로 반응속도가 느린 고상반응만이 일어났기 때문에  $\text{FeSi}_x$  화합물이 생성되기 어려웠으나  $1400^\circ\text{C}$  이상의 반응온도에서는 Si이 용융되고, 액상의 Si에 Fe가 용해됨으로써  $\text{FeSi}_x$  화합물의 생성이 촉진된다고 생각된다.

Fig. 6은 탄소첨가량 3 mole(C/SiO<sub>2</sub>=3), 반응온도  $1450^\circ\text{C}$ , 반응시간 5시간의 반응조건으로 합성된 분말의 단면미세구조(back-scattered image)와 EDAX 분석결과이다. 전체적인 미세구조는 Fig. 6(a)에 보이는 바와 같이 금속적 광택을 갖는 구형의 밝은 입자들과 불규칙 형상을 갖는 회색의 입자들을 구별할 수 있다. 구형입자(Fig. 6(a) 'F')부분의 EDAX 분석결과는 Fig. 6(b)와 같이 Fe성분과 Si성분만으로 구성된 것으로 미루어 보아  $\text{FeSi}_x$  금속간 화합물임을 알 수 있다. Fe-Si 화합물에는  $\text{FeSi}_2$ ,  $\text{FeSi}$  등 여러 종류가 있으며, 그 중  $\text{FeSi}_2$ 의 용점이  $1410^\circ\text{C}$ 로 가장 높다. 그러므로 합성반응중에 생성된 Fe-Si 화합물은  $1450^\circ\text{C}$ 의 합성온도에서 용융되고, 표면에너지를 감소시키기 위하여 구형화된 것으로 생각된다. 또한 액상으로 용융된 상태에서 서로 응집되어 조대화를 이루으로써 sub-micron의 입자크기에서부터  $100\ \mu\text{m}$  이상의 큰 입자를 갖는 넓은 입도분포를 보이는 것으로 생각된다. Fig. 6(c)는 불규칙적인 형상의 합성분말(Fig. 6(a) 'S')부분의 EDAX 분석결과이다. 주 원소는 Si와 Al이고 소량의 O, Ca peak가 존재하였다. 이 결과로 볼 때 원료의 CaO 등의 불순물이 소량 고용된 sialon 분말임을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

화력발전소에서 부산물로 발생하는 fly ash를 이용하여 탄소 환원-질화법으로  $\beta$ -sialon 분말을 합성하였으며, 탄소첨가량(C/SiO<sub>2</sub>), 반응온도, 반응시간의 합성조건이  $\beta$ -sialon 합성에 미치는 영향을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Fly ash 중에는 SiO<sub>2</sub> 및 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 80% 이상 함유되어 있고, 환원제로 작용하는 잔류 탄소도 5% 정도 포함되어 있어  $\beta$ -sialon 합성에 적합한 원료로 판단되었다.
2. 본 실험에서의 합성조건 범위내에서 주 생성물로  $\beta$ -sialon이 합성되었다. 합성된  $\beta$ -sialon의 Z값은 2.15~2.18의 범위를 나타내었으며, 출발원료의 Al/Si 구성비로부터 예상한 값(Z=2.19)과 거의 일치하였다.
3. 합성조건에 따라  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Si<sub>3</sub>ON<sub>2</sub>,  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, AlN, SiC 등의 중간생성물이 생성되었으며, 단일상의  $\beta$ -sialon 합성에 가장 큰 영향을 미치는 인자는 탄소첨가량(C/SiO<sub>2</sub>)임을 알 수 있었다.

4. Fly ash 원료중에 포함되어 있는 다량(5%)의 iron oxide로 인하여  $1400^\circ\text{C}$  이상의 반응온도에서 금속간화합물  $\text{FeSi}_x$ 가 생성되었다.

#### REFERENCES

1. Y. Oyama, and O. Kamigaito, "Silicon Nitride-Solid solubility of some oxides in Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>," *Jap. J. Appl. Phys.*, **10**(11), 1637-42 (1971).
2. K.H. Jack, and W.I. Wilson, "Ceramics based on the Si-Al-O-N and related systems," *Nature (London), Phys. Sci.*, **238**(80), 28-29 (1972).
3. William E. Lee, W. Mark Rainforth, *Ceramic Microstructures*, 388-415, Chapman and Hall, London (1994).
4. I.J. McCole, *Ceramic Science*, 114-123, Leonard Hill, New York (1983).
5. C.N.R. Rao, *Chemistry of Advanced Materials*, 179-183, Blackwell Scientific Publications, London (1993).
6. J. Mukerji, "Nitride Ceramics-A Brief account of work done in CGCRI," *Key Engineering Materials*, **56-57**, 107-120 (1991).
7. S. Bandyopadhyay, and J. Mukerji, "Sintering and properties of sialons derived from kaolin," *Advanced Ceramic Materials*, **3**(4), 328-31 (1988).
8. E. Kokmeijer, C. Scholte, F. Blomer, and R. Metselaar, "The influence of process parameters and starting composition on the carbothermal production of sialon," *J. of Materials Science*, **25**, 1261-1267 (1990).
9. H.L. Lee, B.K. Jang, and H.B. Lee, "Synthesis of  $\beta$ -sialon from Wando Pyrophyllite," *J. of the Korean Ceramic Society*, **22**(5), 35-42 (1985).
10. J.B. Baldo, V.C. Pandolfelli, and J.R. Casarini, "Relevant parameters in the production of  $\beta$ -sialon from natural raw materials via carbothermic reduction," *Ceramic Powders*, 437-444 (1983).
11. J.G. Lee, and I.B. Cutler, "Sinterable sialon powder by reduction of clay with carbon and nitrogen," *Am Ceram. Soc. Bull.*, **58**(9), 869-871 (1979).
12. K.J.D. Mackenzie, R.H. Meinhold, G.V. White, and C. M. Sheppard, "Carbothermal formation of  $\beta'$ -sialon from kaolinite and halloysite studied by <sup>29</sup>Si and <sup>27</sup>Al solid state MAS NMR," *J. of Materials Science*, **29**, 2611-2619 (1994).
13. H. Schneider, K. Okada, and J. Pask, *Mullite and Mullite Ceramics*, 96-98, John Wiley and Sons, (1987).
14. H.S. Yang, W.P. Hong, J.S. Roh, D.S. Suhr, and E.K. Sohn, "Nitrogenation of Coal Ash in the Presence of Carbon and Product Distributions of AlN, SiC and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>," *J. of the Korean Ceramic Society*, **27**(8), 965-970 (1990)