

규조토 정제 및 탄화규소 분말합성

배철훈
인천대학교 생명공학부

A Refining of Natural Diatomite and Synthesis of SiC Powder

Chul-Hoon Pai

Division of Bio-Engineering, Incheon National University

요약 국내 부존 청광 규조토의 고부가가치 활용을 위해 물리적인 불순물 정제 및 정제 규조토 중의 SiO₂ 성분을 규소원으로 한 탄화규소 분말합성에 대해 연구하였다. 청광 규조토를 hammer mill을 이용해서 분쇄한 후 체가름을 통한 입도 분리에 의해서 약 30% 정도의 철분 (Fe₂O₃) 정제 효과를 얻을 수 있었으며, 325 mesh 이하 입도 분말의 철분 함량은 약 2% 이었다. 습식 및 건식 자력선별의 경우 모두 철분 함량의 분리 및 정제 효과가 일부 있었지만 회수되는 비자성 부산물 중의 철분 함량이 약 2%로 잔존량이 많음을 알 수 있었다. 청광 원광의 물 침출은 철분 제거에 효과적이었으며, 물 침출 결과 약 40% 정도의 철분이 제거되었다. 또한 정제 규조토 중의 SiO₂ 성분을 탄소 (흑연, 카본블랙)로 환원 탄화 반응시켜 β-SiC를 합성하였고, 합성 분말의 산처리를 통한 철분 정제 및 비표면적 변화 등에 대해 연구하였다. 환원제로 흑연보다는 카본블랙을 사용함이 보다 효과적이었고, 산처리공정에 의해 Fe, Ca 등의 불순물들이 거의 제거되었고, 비표면적은 52.5 m²/g 까지 증가하였다.

Abstract For high value-added applications of natural blue diatomite, the physical refining process and synthesis of SiC from refined diatomite were investigated. Approximately 30 percent Fe (Fe₂O₃) in raw blue diatomite was removed by a particle sieve separation process; the Fe composition for 325 mesh down powder was approximately 2 percent. Although a wet and/or dry magnetic separation process had some influence on the separation and/or refining of Fe composition, the Fe composition in the non-magnetic by-product was approximately 2 percent. Water leaching separation was effective in removing the Fe composition; approximately 40 percent of the Fe in raw blue diatomite was removed. The synthesis of β-SiC by a carbothermal reduction of the SiO₂ in the refined diatomite using carbon (graphite, carbon black), the effects of an acid-treatment on removing the Fe, and the specific surface area for the synthesized powder were also investigated. The impurities were mostly eliminated and the specific surface area was increased to 52.5 m²/g.

Keywords : Blue diatomite, Carbothermal reduction, Magnetic separation, Particle separation, SiC

1. 서론

국내 자원 활용의 측면에서 볼 때, 자원의 고순도화, 소재 및 소재 원료화에 의한 고부가가치화 등을 위한 기

술의 확보는 매우 중요하다. 기존의 분쇄, 분급 등의 단 순공정에 의한 생산기술에서 탈피하여, 대상 자원이 가지고 있는 물리·화학적 특성을 최대한으로 이용함과 동시에 환경 친화적인 정밀분리방법 및 정제기술, 정제된 원

본 논문은 인천대학교 2014년도 교내학술연구지원사업에 의해 수행되었음.

*Corresponding Author : Chul-Hoon Pai (Incheon National Univ.)

Tel: +82-32-835-8277 e-mail: paichlab@inu.ac.kr

Received November 28, 2016

Revised February 6, 2017

Accepted March 10, 2017

Published March 31, 2017

료의 입도 및 형상조절, 표면개질 등에 의한 기능성부여 등의 고부가가치형 원료 및 소재화 기술 등의 개발이 요구되고 있다.

본 연구에서 사용한 규조토의 물리적인 성질은 규조의 종류와 형태에 따라 다르지만 가장 대표적인 특징은 규조의 cell에 무수한 공극이 있어, 불순물 입자를 여과시킬 수 있는 성능을 활용하거나 다공성 소재로도 활용 가능하다. 따라서 정제 및 활용기술의 개발 여하에 따라 매우 높은 부가가치 광물로 전환 가능하다.

규조토의 70% 이상은 SiO_2 로 구성되어 있으며, SiO_2 이외 불순물의 함량이 낮을수록 일반적으로 백색을 띠고 고품위광으로 분류된다. 순수한 규조 유해의 화학적 조성은 SiO_2 96.16~96.80%, $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$ 1.20~1.80%, 화합수 1.92~1.98%이다. 그러나 실제로 산출되는 규조토는 유기물질이나 산화철, 산화알루미늄, 규산류 등을 불순물로 포함하는데, 이는 해저나 호저에 퇴적되는 과정에서 혼입된 것들이다. 규조토는 자연상태에서 무정형이지만 1000~1600℃에서 cristobalite나 tridymite로 결정화된다.

국내산 규조토 원광품위는 외국산에 비하여 낮으며, 특히 Al, Fe, Na, K 등의 함량이 높고, 점토 및 철분계 불순물들이 많이 혼입되어 있다. 이러한 불순물들은 규조토의 비중, 비표면적, 흡습성, 화학적 안정성 등의 물리화학적 성질들에 영향을 미칠 수 있다. 일례로 규조토의 고부가가치 활용제품인 식음료용 여과조제의 경우, 높은 여과속도 및 여과된 용액의 고투명도 유지 등도 여과조제가 갖추어야 할 조건이 되지만 여과조제를 통하여 여과 용액 중에 용해되는 철분 함량이 매우 적어야만 되는 점도 중요한 조건이 된다. 이는 식음료에 용해된 아주 미량의 철분도 음료의 냄새 및 맛에 매우 큰 영향을 미치기 때문이다. 따라서 규조토의 고부가가치 활용을 위해서는 규조토 원광중에 함유된 불순물함량 특히 철분함량을 줄일 필요가 있다. 또한 규조토에 포함되어 있는 불순물들은 규조토를 소성시 용제로 작용 될수 있어 소성품 생산을 위한 소성공정 조건에도 영향을 미칠 수 있어 균일한 소성을 위해서도 규조토 원광중의 불순물 함량은 적은 것이 좋다.

국내 부존 규조토광은 크게 색깔에 따라 백광, 황광, 청광 세 종류로 구분되며 종류에 따라 화학조성, 기공의 형태 및 크기 등도 다르다. 백광은 일반적으로 불순물 함량이 적은 광으로 알려져 있으나 국내 매장량이 적어 경

제적 활용가치는 크지 않다. 또한 황광은 청광과는 달리 기공의 크기 및 형태 특성상 자연건조 후 파분쇄가 가능하므로 원광을 건조, 분쇄만 하여 저부가가치용으로만 생산, 사용하는 국내에서는 규조토의 이용은 주로 황광에 국한되고 있다.

따라서 본 연구에서는 일차적으로 국내부존 규조토의 활용범위 극대화 및 고부가가치 부여를 목적으로 연구주대상 광종으로는 청광 (Fig. 1)을 선택하였고, 입도분리 및 자력선별 등의 물리적 방법에 의한 불순물 정제에 대해 실험하였다.

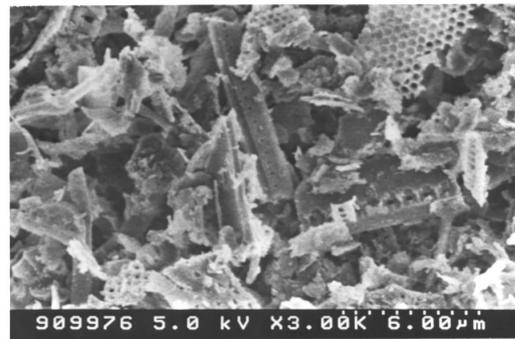


Fig. 1. SEM photograph of natural blue diatomite

더불어 이차적으로 규소질 원료로의 활용가능성에 대해 고찰하였다. 현재 규소질 원료는 내화물, 유리, 도자기, 몰탈시멘트 등에 대량으로 사용되어지고 있으나 이러한 용도에는 고순도의 규소원이 요구되어지지 않는다. 즉 순도 면에서는 떨어지나 가격이 저렴한 것이 사용되고 있다. 이것과 비교해서 반도체, 인공수정, 파인 세라믹스 등에 사용되는 규소원은 수요량은 적으나 고순도가 요구되어 진다. 또한 파인 세라믹스로서 주목받고 있는 SiC , Si_3N_4 , sialon 등도 성능 개선을 위해서는 고순도화가 필요하여 가까운 미래에는 고순도 규소질원의 수요가 급증할 것으로 판단된다. 특히 SiC 는 강한 공유결합을 하고 있으므로 강도가 높고 분해온도가 높으며, 또한 표면에 실리카층을 형성하므로 공기중 1200℃에서도 안정하며, 열팽창계수가 작고, 내화학적 특성도 우수한 재료로 알려져 있다.

SiC 분말합성법으로는 Acheson 법[1]과 Si, SiO , SiO_2 등의 탄화환원법[2-4] 등이 있으며, 소결방법으로는 고온프레스법, 상압소결법, 반응소결법, 재결정법, 고압자기 연소소결법[5] 등이 사용되고 있다. SiC 는 입방

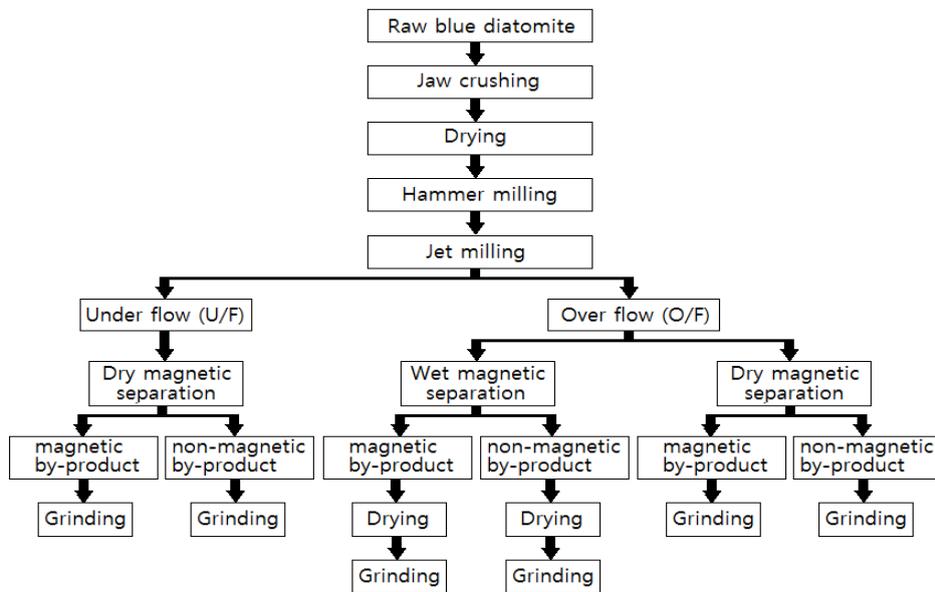


Fig. 2. Physical refining flow process chart

정인 β -SiC와 육방정 및 능면체인 α -SiC로 대별할 수 있는데, β -SiC 분말의 소결이 α -SiC 분말의 소결보다 낮은 온도에서 고밀도의 소결체를 얻을 수 있고 또한 소성수축도 적은 이점이 있다.

따라서 본 연구에서는 정제 구조토 중의 SiO_2 성분을 탄소로 환원탄화반응시켜 β -SiC를 합성하였고, 합성분말의 산처리를 통해 분말의 미세화, 정제, 비표면적 변화 등에 대해 연구하였다.

2. 실험

2.1 구조토 정제

Fig. 2에 본 연구에 사용된 과·분쇄 및 물리적 정제 공정도를 나타내었다. 먼저 구조토 원광(청광)을 자연 건조 후, jaw crusher로 분쇄하였다. 청광은 건조공정 없이는 hammer mill 분쇄가 불가능하므로 90°C 에서 12시간 건조 후 분쇄하였다.

불순물 성분들의 분쇄입도별 분포와 입도별 분리에 의한 정제효과를 검토하기 위하여 청광의 hammer mill 분쇄 부산물의 일부는 체가름을 실시하여 입도별로 분리하여 분석하였다. 나머지 분쇄 부산물은 jet mill에서 7,000 rpm의 조건하에서 분급하여 비교적 입자가 큰

under flow 부산물 (U/F)은 건식자력선별 (희토류영구자석 8,000 Gauss)하고, 입자가 작고 비중이 가벼운 over flow 부산물 (O/F)은 건식 및 습식자력선별 (전자석 12,000 Gauss)하여 철분제거효과에 대해 연구하였다.

2.2 탄화규소 분말합성

출발원료로 O/F 부산물을 습식자력선별후 건조시킨 비자성 부산물을 사용하였고, 환원제로 결정질 흑연 (고순도화학, 순도 99% 이상)과 비정질 카본블랙 (고순도화학, 순도 99% 이상)을 출발원료 중의 SiO_2 성분대에 대하여 3몰비 ($\text{C}/\text{SiO}_2 = 3$ molar ratio) 첨가 혼합한 후, $200 \text{ kg}/\text{cm}^2$ 으로 펠릿상 성형체를 제작하였다. 성형체를 수소분위기 1300°C 에서 5시간 열처리해서 탄화규소 분말을 합성하였다.

또한 합성한 탄화규소 분말에 잔존하는 불순물을 제거하기 위해서 실온에서 백금도가니를 사용해서 HF와 HNO_3 등량혼합산 중에서 1시간 처리하였다.

2.3 성분 및 구조분석

ICP를 이용한 화학성분 분석, XRD를 이용한 결정상 조사, SEM을 이용한 형상 관찰, BET법으로 비표면적을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 구조토 정제

Fig. 3에 청광의 hammer mill 분쇄 부산물을 체가름으로 입도분리한 결과를 나타내었으며, Table 1에 입도분리한 분말에 내재하는 불순물의 ICP 분석결과를 나타내었다. Fe성분 함량이 입도가 작아질수록 다소 낮아지는 경향을 보이고 있으며, 그 외의 성분들은 Na성분을 제외하고는 입도에 따른 차이가 그다지 크지 않았다. 따라서 청광을 분쇄, 입도 분리하여 325 mesh 이하의 입자들만을 취함으로써 일차적으로 약 20~30% 정도의 철분 제거 효과를 얻을 수 있는 가능성을 확인할 수 있었다.

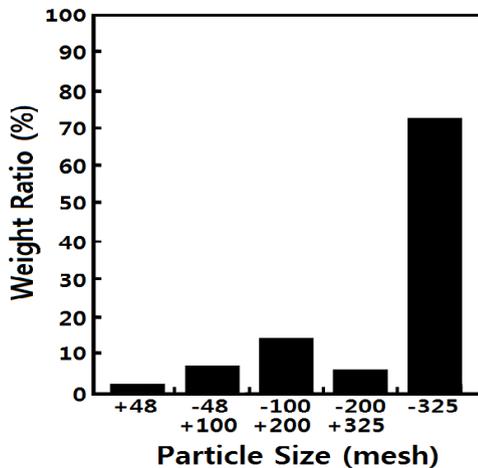


Fig. 3. Particle size distribution of the hammer milled powder

hammer mill 분쇄 부산물을 jet mill에서 7,000 rpm의 조건하에서 분급해서, 입도가 큰 under flow(U/F) 부산물은 건식자력선별 시료로, 입도가 작은 over flow(O/F) 부산물은 건식 및 습식자력선별 시료로 사용하였다.

Table 2에 jet mill로 분급한 U/F와 O/F 부산물의 ICP 분석결과를 나타내었으며, 분급에 의하여 얻어진 U/F와 O/F 부산물의 양의 비는 약 1:7 이었다. U/F와 O/F 부산물의 철분함량(Fe_2O_3)은 약 2.4%로 거의 비슷함을 알 수 있으나, Al, Ca, K 및 특히 Na 성분들의 함량은 U/F 부산물이 O/F 부산물보다 높은 것으로 나타났다. 이와 같은 성분분석결과와 점토질이 구조토보다 비중이 무거운 점을 고려할 때 U/F 부산물에 점토질이 많이 분포된 것으로 판단된다.

Hammer mill 분쇄 부산물을 jet mill로 분급하여 얻은 U/F 부산물을 건식자력선별로 분리한 자성 및 비자성 부산물의 양의 비는 약 1:1 이었으며, Table 3에 각각의 화학조성을 나타내었다. Table 3의 분석결과로부터 자성 부산물 및 비자성 부산물 중의 철성분 함량은 각각 3%, 2% 정도로 큰 차이를 보이고 있지 않음을 알 수 있으며, 이로부터 건식자력선별에 의한 철분정제효과는 매우 적은 것을 알 수 있다.

Table 4에 jet mill 분급에 의하여 얻어진 O/F 부산물을 습식자선한 결과를 나타내었는데, 습식자선한 경우는 자성 부산물과 비자성 부산물 중의 철분함량이 각각 6%, 2% 정도로 건식자선의 경우보다 차이가 크게 나타난 것으로부터 자선효율은 습식자선의 경우가 건식자선보다 양호함을 알 수 있다. 이는 응집된 시료분말들의 분산효과와 분산용매인 물의 침출효과 때문인 것으로 사료된다. Fig. 4에 U/F 부산물, Fig. 5에 O/F 부산물의 SEM 사진을 나타내었는데 U/F 부산물이 보다 응집되어 있는 것을 확인할 수 있다. 또한 물의 침출효과를 조사하기 위해서 청광 구조토를 1시간 동안 물에 침출시킨 시료의 불순물 성분분석 결과를 Table 5에 나타내었다. 청광 구조토를 물로 침출시키면 Fe, Ca, K, Na 성분들의 함량이 감소하고 있으며 특히 철성분은 약 40% 이상이 침출되어 제거되는 효과를 볼 수 있음을 알 수 있다. 즉 청광 구조토에 함유되어있는 철성분의 상당량이 물에 가용성인 형태로 존재하는 것으로 판단된다.

이상의 자력선별 결과로부터 습식 및 건식자선의 경우 모두 철분함량의 분리 및 정제효과가 일부 있으나, 회수되는 비자성 부산물중의 철분함량이 약 2%로 잔존량이 많음을 알 수 있다.

구조토는 흡습성이 매우 크므로 채광시 이미 원광중에는 20~40% 정도의 수분을 함유하고 있어 제품제조공정에서 건조공정이 필요하며, 이 공정은 에너지를 소비하게 되므로 제품제조공정의 경제성에 큰 영향을 미칠 수 있다. 따라서 구조토원광 중의 불순물 정제공정은 원칙적으로 원광중의 수분함량을 증가시키는 습식처리법보다는 건식법을, 화학적 방법보다는 물리적 방법을 선택 하는 것이 후처리공정의 경제성을 향상시킬 수 있다. 그러나 건식법 또는 물리적 방법에 의한 구조토정제는 정제효율이 낮고 정제범위의 한계성이 있어, 보다 경제성 있는 최적의 정제방법의 도출이 필요할 것으로 사료된다.

Table 1. Chemical compositions of the various particle size distributions for the hammer milled powder

| Particle size (mesh) \ Composition (%) | Al (Al ₂ O ₃) | Fe (Fe ₂ O ₃) | Ca (CaO) | Mg (MgO) | P (P ₂ O ₅) | Mn (MnO) | Ti (TiO ₂) | K (K ₂ O) | Na (Na ₂ O) |
|--|--------------------------------------|--------------------------------------|-------------------|-------------------|------------------------------------|-------------------|------------------------|----------------------|------------------------|
| raw blue diatomite | 4.149 (7.8399) | 2.278 (3.2576) | 0.185 (0.2593) | 0.387 (0.6416) | 0.010 (0.0228) | 0.007 (0.0088) | 0.173 (0.2882) | 1.682 (2.0557) | 0.979 (1.3203) |
| +48 | 4.548 (8.5937) | 1.979 (2.8297) | 0.147 (0.2054) | 0.415 (0.6879) | 0.014 (0.0322) | 0.006 (0.0081) | 0.190 (0.3171) | 1.787 (2.1530) | 0.333 (0.4491) |
| -48+100 | 4.508 (8.5183) | 1.684 (2.4076) | 0.170 (0.2375) | 0.397 (0.6581) | 0.014 (0.0313) | 0.006 (0.0076) | 0.237 (0.3960) | 1.552 (1.8695) | 0.882 (1.1885) |
| -100+200 | 4.668 (8.8199) | 1.640 (2.3448) | 0.162 (0.2266) | 0.399 (0.6614) | 0.010 (0.0227) | 0.006 (0.0072) | 0.205 (0.3427) | 2.035 (2.4510) | 0.906 (1.2208) |
| -200+325 | 5.067 (9.5737) | 1.462 (2.0909) | 0.195 (0.2730) | 0.413 (0.6846) | 0.010 (0.0238) | 0.006 (0.0078) | 0.201 (0.3361) | 1.837 (2.2131) | 1.384 (1.8662) |
| -325 | 4.309 (8.1414) | 1.420 (2.0310) | 0.111 (0.1555) | 0.349 (0.5788) | 0.011 (0.0258) | 0.007 (0.0089) | 0.193 (0.3228) | 1.486 (1.7902) | 1.720 (2.3179) |

Table 2. Chemical compositions of the jet milled powder

| Composition (%) | Al (Al ₂ O ₃) | Fe (Fe ₂ O ₃) | Ca (CaO) | Mg (MgO) | P (P ₂ O ₅) | Mn (MnO) | Ti (TiO ₂) | K (K ₂ O) | Na (Na ₂ O) |
|-----------------|--------------------------------------|--------------------------------------|-------------------|-------------------|------------------------------------|-------------------|------------------------|----------------------|------------------------|
| U/F by-product | 4.907 (9.2722) | 1.724 (2.4646) | 0.471 (0.6587) | 0.395 (0.6548) | 0.014 (0.0320) | 0.016 (0.0208) | 0.190 (0.3164) | 1.941 (2.3381) | 2.593 (3.4957) |
| O/F by-product | 4.229 (7.9907) | 1.646 (2.3534) | 0.146 (0.2038) | 0.475 (0.7871) | 0.009 (0.0197) | 0.015 (0.0194) | 0.181 (0.3021) | 1.279 (1.5403) | 0.640 (0.8632) |

Table 3. Chemical compositions of the dry magnetic separated powder

| Composition (%) | Al (Al ₂ O ₃) | Fe (Fe ₂ O ₃) | Ca (CaO) | Mg (MgO) | P (P ₂ O ₅) | Mn (MnO) | Ti (TiO ₂) | K (K ₂ O) | Na (Na ₂ O) |
|-------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|-------------------|-------------------|------------------------------------|-------------------|------------------------|----------------------|------------------------|
| magnetic by-product | 4.508 (8.5183) | 2.134 (3.0522) | 0.435 (0.6085) | 0.409 (0.6780) | 0.014 (0.0314) | 0.018 (0.0237) | 0.198 (0.3301) | 1.807 (2.1771) | 2.394 (3.2268) |
| non-magnetic by-product | 4.508 (8.5183) | 1.348 (1.9283) | 0.622 (0.8708) | 0.379 (0.6284) | 0.011 (0.0247) | 0.014 (0.0176) | 0.172 (0.2868) | 1.839 (2.2155) | 2.593 (3.4957) |

Table 4. Chemical compositions of the wet magnetic separated powder

| Composition (%) | Al (Al ₂ O ₃) | Fe (Fe ₂ O ₃) | Ca (CaO) | Mg (MgO) | P (P ₂ O ₅) | Mn (MnO) | Ti (TiO ₂) | K (K ₂ O) | Na (Na ₂ O) |
|-------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|-----------------|-----------------|------------------------------------|------------------|------------------------|----------------------|------------------------|
| magnetic by-product | 5.386 (10.18) | 4.309 (6.16) | 0.247 (0.35) | 0.622 (1.03) | 0.020 (0.046) | 0.031 (0.040) | 0.676 (1.128) | 1.991 (2.398) | 1.239 (1.670) |
| non-magnetic by-product | 4.435 (8.38) | 1.515 (2.17) | 0.113 (0.16) | 0.471 (0.78) | 0.009 (0.021) | 0.005 (0.006) | 0.128 (0.21) | 0.760 (0.92) | 0.560 (0.75) |

Table 5. Chemical compositions of the wet magnetic separated powder

| Composition (%) | Al (Al ₂ O ₃) | Fe (Fe ₂ O ₃) | Ca (CaO) | Mg (MgO) | P (P ₂ O ₅) | Mn (MnO) | Ti (TiO ₂) | K (K ₂ O) | Na (Na ₂ O) |
|----------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|-------------------|-------------------|------------------------------------|-------------------|------------------------|----------------------|------------------------|
| raw blue diatomite | 4.149 (7.8399) | 2.278 (3.2576) | 0.185 (0.2593) | 0.387 (0.6416) | 0.010 (0.0228) | 0.007 (0.0088) | 0.173 (0.2882) | 1.682 (2.0257) | 0.979 (1.3203) |
| after water leaching | 4.408 (8.465) | 1.232 (1.762) | 0.102 (0.143) | 0.408 (0.676) | 0.005 (0.011) | 0.004 (0.005) | 0.184 (0.306) | 1.000 (1.205) | 0.648 (0.874) |



Fig. 4. SEM photograph of U/F powder

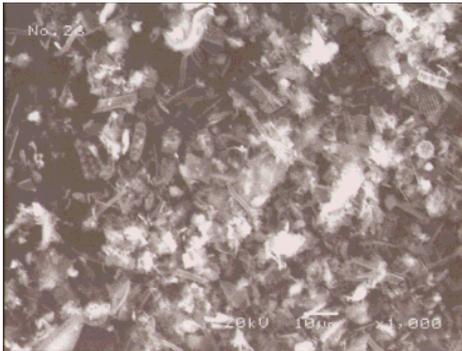
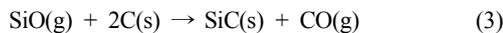
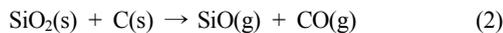


Fig. 5. SEM photograph of O/F powder

3.2 정제 규조토로부터 탄화규소 분말합성

환원제로 탄소를 사용해서 SiO₂를 환원시키는 반응은 SiO₂(s) + 3C(s) → SiC(s) + 2CO(g) (1) 과 같다.

이 반응은 기상이 존재하는 반응으로



의 연쇄반응으로 알려져 있다[6].

반응(1)은 1800℃ 이상에서 자유에너지 변화값이 음의 값으로 되지만 발생하는 CO 가스분압을 충분히 낮추어주면 1200℃부근에서도 순방향으로 반응이 진행되어 SiC를 합성할 수 있다.

정제한 규조토에 내존하는 SiO₂ 성분을 기준으로 3물비의 탄소원(흑연 또는 카본블랙)을 혼합해서 1300℃에서 5시간동안 수소분위기에서 합성한 분말과 출발원료로 시판용 SiO₂를 사용한 합성분말의 XRD 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에서 (a)는 시판용 SiO₂와 흑연(시료 CG), (b)는 시판용 SiO₂와 카본블랙(시료 CC),

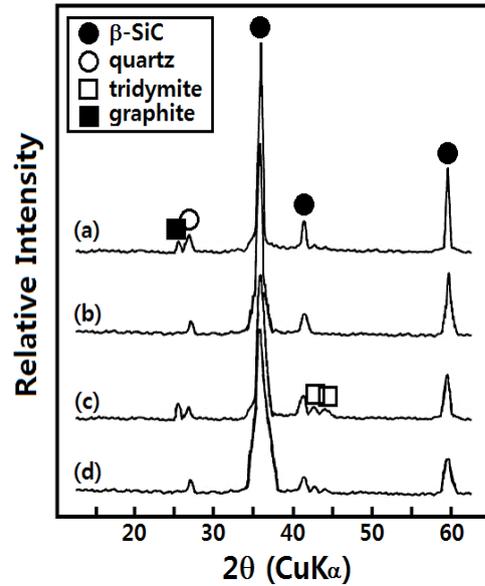


Fig. 6. XRD patterns of SiC powders synthesized from the carbothermal reaction.

- (a) commercial SiO₂ + graphite
- (b) commercial SiO₂ + carbon black
- (c) non-magnetic by-product of dry magnetic separation + graphite
- (d) non-magnetic by-product of dry magnetic separation + carbon black

(c)는 건식자력선별한 비자성 부산물과 흑연(시료 SG), (d)는 건식자력선별한 비자성 부산물과 카본블랙(시료 SC)의 반응 결과물이며, XRD 결과로만 단정하기는 다소 무리가 있지만, 미반응 SiO₂ 피크로부터 시판용 SiO₂로부터 합성한 SiC(시료 CG와 CC)보다 건식자력선별로 정제한 규조토로부터 합성한 SiC(시료 SG와 SC)의 환원탄화반응이 약간 우수한 것을 알 수 있고, 생성된 SiC의 피크폭으로부터 정제 규조토로 합성한 SiC의 결정성이 낮은 것을 알 수 있다. 이는 정제 규조토에 존재하는 SiO₂의 결정성이 시판용 SiO₂보다 낮음에 기인하는 것으로 판단된다. 또한 환원제로 결정성인 흑연보다 비정형인 카본블랙을 사용한 경우 미반응 SiO₂가 적고 생성된 SiC의 결정성이 낮음을 확인할 수 있다.

전반적으로 미반응 SiO₂ 및 흑연이 존재하는 것은 불충분한 혼합에 기인하며, 혼합조건을 개선하고 환원제의 첨가량을 증가시키면 미반응 SiO₂의 최소화 가능할 것으로 판단된다.

청광 규조토로부터 SiC 분말합성의 가능성과 잔여 불

Table 6. Chemical compositions of the obtained SiC powder

| Composition (%) | Al (Al ₂ O ₃) | Fe (Fe ₂ O ₃) | Ca (CaO) | Mg (MgO) | P (P ₂ O ₅) | Mn (MnO) | Ti (TiO ₂) | K (K ₂ O) | Na (Na ₂ O) |
|-----------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------|--------------|------------------------------------|----------|------------------------|----------------------|------------------------|
| before acid treatment | 4.394 (8.30) | 1.432 (2.05) | 0.127 (0.18) | 0.493 (0.82) | - | - | 0.137 (0.22) | 0.811 (0.98) | 0.584 (0.78) |
| after acid treatment | 4.127 (7.79) | 0.019 (0.03) | 0.005 (0.01) | 0.423 (0.70) | - | - | 0.096 (0.15) | 0.007 (0.01) | 0.005 (0.01) |

Table 7. The changes of weight loss and specific surface area for the acid treated SiC powder

| before acid treatment | | after acid treatment | |
|-----------------------|---|----------------------|---|
| weight loss (%) | specific surface area (m ² /g) | weight loss (%) | specific surface area (m ² /g) |
| - | 20.8 | 21.6 | 52.5 |

순물 제거가 본 연구의 주된 목적이기에 산처리에 의한 불순물 정제효과에 대해 연구하였다. Table 6에 건식자력선별 부산물과 카본블랙으로부터 합성한 SiC 분말(시료 SC)를 HF와 HNO₃의 혼합산으로 처리한 분말의 불순물 분석결과를, Table 7에 산처리후 질량 및 비표면적 변화를 나타내었다. Table 6과 7로부터 산처리에 의해 Al, Mg를 제외한 Fe, Ca 등의 불순물들이 거의 제거되었고, 동시에 큰 질량감소(21.6 wt%)와 함께 비표면적이 52.5 m²/g까지 급증하였음을 알 수 있다. SiC 결정 표면에 노출되어 있는 Si층과 C층에서의 부식정도 차이 [7]에 의해 비화학양론성이 증가하고 입자표면의 선택적 부식으로 인해 비표면적이 증가한 것으로 판단된다. 산처리한 분말(시료 SC)의 SEM 관찰(Fig. 7) 결과로부터 비교적 미세하고 균일한 입자들로 구성되어 있음을 알 수 있다. 따라서 혼합산 처리에 의해서 매우 활성이 큰 미립상의 분말이 되어 SiC의 소결성도 향상될 것으로 사료된다.

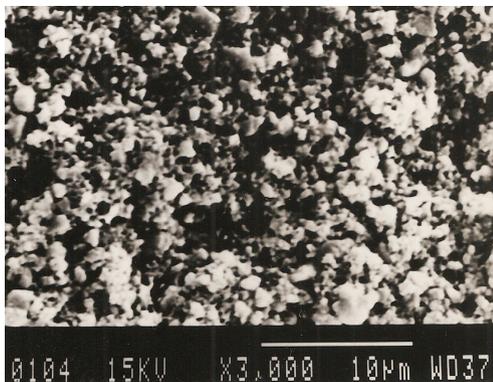


Fig. 7. SEM photograph of the acid treated SiC powder (sample SC)

4. 결론

국내부존 청광규조토의 활용범위 극대화 및 고부가가치 부여를 목적으로 불순물 정제 및 탄화규소 분말합성에 대해 연구한 결과는 다음과 같다.

- (1) Hammer mill 분쇄후 체가름을 통한 입도분리에 의해서 약 30% 정도의 철분(Fe₂O₃) 정제효과를 얻을 수 있었으며, 325 mesh 이하 입도분말의 철분 함량은 약 2% 이었다.
- (2) 습식 및 건식자력선별의 경우 모두 철분함량의 분리 및 정제효과가 일부 있으나, 회수되는 비자성 부산물중의 철분함량이 약 2%로 잔존량이 많음을 알 수 있었다.
- (3) 청광 원광의 물침출에 의해서 약 40% 정도의 철분정제효과를 얻었다.
- (4) 환원탄화반응을 이용한 탄화규소 분말합성에는 환원제로 흑연보다는 카본블랙을 사용함이 보다 효과적이었고, 산처리 공정에 의해 Fe, Ca 등의 불순물들이 거의 제거되었고, 동시에 큰 질량감소(21.6 wt%)와 함께 비표면적 52.5 m²/g의 미세한 β-SiC 분말을 합성할 수 있었다.

References

- [1] B. W. Jong, "Formation of Silicon Carbide from Silica Reduction and Carbon," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 58(8), pp. 788-789, 1979.
- [2] J. G. Lee, "The Synthesis of High Quality ceramics from Carbothermal Reduction of Oxide," *J. Kor. Ceram. Soc.*, 15(4), pp. 224-227, 1978.

- [3] Y. Sugahara, "Carbide Formation from a Montmorillonite-Polyacrylonitrile Intercalation Compound by Carbothermal Reduction," *Yogyo-Kyokai-Shi*, 94(1), pp. 48-53, 1986.
DOI: <https://doi.org/10.2109/jcersj1950.94.48>
- [4] P. D. Miller, J. G. Lee, I. B. Cutler. "The Reduction of Silica with Carbon and Silicon Carbide," *J. Am. Ceram. Soc.*, 62(3-4), pp. 147-149, 1979.
DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1979.tb19041.x>
- [5] O. Yamada, "High Pressure Self-Combustion Sintering of SiC from Fine Mixed Powders of Silicon and Carbon," *Yogyo-Kyokai-Shi*, 94(5), p.512-516, 1986.
DOI: https://doi.org/10.2109/jcersj1950.94.1089_512
- [6] H. L. Lee, *Engineering Ceramics*, Bando Publishing Company, pp.41-42, 1986.
- [7] T. Hase, "Properties of Submicron β -SiC Prepared from Siliconization of Carbon Black," *Yogyo-Kyokai-Shi*, 86(11), pp. 541-546, 1978.
DOI: https://doi.org/10.2109/jcersj1950.86.999_541

배 철 훈(Chul-Hoon Pai)**[정회원]**

- 1986년 2월 : 연세대학교 대학원 세라믹공학과 (공학석사)
- 1990년 3월 : 동경대학교 대학원 응용화학과 (공학박사)
- 1992년 3월 ~ 1994년 9월 : 생산 기술연구원 조교수
- 1994년 9월 ~ 현재 : 인천대학교 나노바이오공학 교수

<관심분야>

전자세라믹재료, 에너지변환재료, 센서재료