

자연산 퀴츠와 스코리아의 마그네타이징

소대화*, 정종현**

*명지대학교, ** (주) 타 - 스

Magnetizing of Natural Quartz and Scoria

dwhsoh@mju.ac.kr

요 약

비자성이며 비전도성의 물리적 성질을 갖는 자연산 퀴츠(quartz)와 용암석 스코리아를 대상으로 마그네타이징 처리를 하여 분석하였다. 마그네타이징 처리를 위하여 강력한 기계화학적 분쇄 반응을 시켰으며, 분쇄 반응시 알코올계의 솔벤트를 반응 용매로 사용하였다. 퀴츠와 스코리아의 마그네타이징 처리에서 비교적 비중이 큰 퀴츠의 경우와 비중이 작은 스코리아의 경우에도 분쇄된 분말이 물에 뜨는 것을 확인할 수 있으며, 친유성으로 기름에 대한 흡착 성질이 우수함을 확인하였다.

자연산 퀴츠와 함께 스코리아를 바탕물질로 하여 기계-화학적 반응 기술로 고 분산성 흡착반응에 의한 고분자 물질 생성을 유도하여 나노복합체를 제조하였다. 반응의 처리조건과 적용과정에 따라서 기계-화학적 반응을 통하여 얻어진 물질은 자기적 성질과 유전체 및 전기적 성질을 동시에 나타낸다. 부착성 용합 복합물질의 특징을 고려하여 시그니토마그네틱스(Segneto-magnetics)로 분류되는 합성분말은 특히 유류성분에 대하여 높은 흡착성을 가지며, 강한 자기적 성질을 띄는 10~50 nm 두께의 하나 또는 그 이상의 이질적 용합 화합물 층이 석영이나 수정체의 표면에 합성되어 특유의 자기, 전기적 성질을 나타낸다.

키워드

마그네타이징, 자연산 퀴츠, 스코리아, 기계-화학적 반응, 자기적 성질

1. 서 론

자연산 퀴츠와 함께 스코리아를 대상으로 자기적 성질을 띄는 자성화(magnetizing)를 유도하기 위하여 기계-화학적 반응(mechano-chemical reaction : MCR) 기법이 새롭게 이용된다. 유전성과 자기적 특성을 동시에 나타내는 복합재료는 특별한 트랜스듀서, 변조기, 전자기-음향스핀과 발생기뿐만 아니라 정보의 기억이나 저장 소자를 개발하기 위한 목적으로 마이크로일렉트로닉스 분야에서 중요한 위치를 차지하고 있으며, 이러한 재료를 구분하여 시그니토마그네틱스(segnetomagnetics)라고 분류한다.

이러한 물질들의 응용성을 결정짓는 중요한 요소들을 고려해 보면 다음과 같다.

- 1) 전자계하에서 분극의 가역성
- 2) 자계하에서 자화의 가역성
- 3) 이중 광 반사와 흡수
- 4) 인가자계하의 스핀과 공진주파수 의존성

5) 밀리미터파 또는 적외선 대역폭 내에서 동작의 안정성

요구되는 특성을 갖는 시그니토마그네틱스 물질 개발을 위하여 가장 신뢰할 수 있고 효과적인 방법 중의 하나는 고용액과 함께 표면층에 나노복합구조를 갖는 재료의 합성기술이다[1]. 위에서 언급한 표면층은 전기특성, 유전특성, 자기특성 등을 포함하는 매우 광범위한 영역에서 변화되는 특징을 갖는 결정질, 비정질, 유기금속 조직의 계층화된 순서에 의해 이루어진다.

강력한 분쇄기 내에서 자연산 퀴츠(quartz)나 자주정(rock crystal)과 같은 물질을 강제 분산시키면 완전한 마이크로 구조적 형태를 갖는 물질로 변형시킬 수 있다. 연마과정에서 입자 부피가 증가하는 유용한 형태의 결합과 경계영역의 구조적 분쇄, 입자표면영역의 증가, 표면층 상태 등의 변형이 일어난다[2].

따라서 이러한 표면 구조와 형태의 변화 외에도 형성된 물질의 성질과 특성의 차별성을 확보하기 위한 방법으로 바탕물질을 반응물질과의 기계-

화학적 반응을 통하여 용합반응 합성에 의한 신 기 능성 나노복합체를 합성하였다.

또한, 가까운 화산지역 주변에서 무제한으로 쉽게 얻을 수 있는 자연산 용암석의 일종인 스코리아를 대상으로 기계-화학적 반응 기법을 적용하여 스코리아의 자성화를 유도하기 위한 기술적 시도의 기초적 연구를 수행하여 다공질의 경량 토석 재료에 대한 마그네타이징 가능성을 확보하였다.

2. 실험

기계-화학적 반응기법을 이용하여 분말복합체를 제조하기 위한 기술적 접근을 시도하였다. 기계 역학적으로 분말화를 시킬 수 있는 장치를 이용하여 입자를 강력한 힘으로 강제 분산시킬 때 분말로 분쇄되는 과정에서 물질의 계면 사이에서 새로운 화학반응이 일어난다. 사전에 적절한 조성으로 조절된 복합 분말혼합물의 기계적 처리를 위한 별도의 선택 조건은 입자의 층과 층 사이에서 이루어지는 상 조성과 구조 및 특성의 변화현상을 얻을 수 있다. 기계-화학적 합성의 잠재성은 무한하며, 시그니토마그네틱스로 구분 짓는 분말 입자들을 포함하여 고분산성에 적합한 입자들 사이에 구조적 특성의 다양한 결합을 이루는 물질 합성이 가능하다.

본 연구와 관련하여 구조적으로 고분산성을 갖는 재료들은 자연산 켈즈를 바탕으로 개발하였으며, 용암석 스코리아에 적용하기 위한 시도로 그림 1과 같은 원심연동회전연마장치(centrifugal planetary mill)를 비롯한 강력한 분쇄장치를 통하여 기계-화학적 처리기술로 제조하였다.

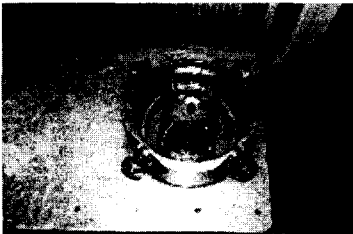


그림 1. 원심연동회전 연마장치 (centrifugal planetary mill)

처리된 시료분말 팽창률의 비교측정 값은 원심 연동장치의 기계적 활성 전후에서 다음 식으로부터 온도와 시편의 크기에 따른 변화를 측정하여 얻을 수 있다.

$$\Delta L/L = f(T^{\circ}C)$$

처리조건과 이후의 응용 방법에 따라서, 위에서 언급한 기계화학적 합성 물질은 바탕물질 본래의 성질과는 전혀 다른 전기-자기적 성질과 유전 특성을 동시에 나타낸다.

3. 결과 및 고찰

기계-화학적 반응으로 처리된 자기·전기적 특성을 갖는 분말은 그 물질의 원자핵을 갖는 유전성 물질이다. 바탕물질인 석영의 표면에는 최소한 하나 또는 그 이상의 층상 구조를 이루면서 형성되는 두께가 10~50 nm 정도의 새로운 물질이 합성되어 자기적, 전기적 또는 그 이외의 다른 특성을 갖는 물질이 합성된다. 이 물질은 그 외형의 집합적 복합체에 의해서 시그니토마그네틱스로 분류된다.

원심연동회전 연마장치로 처리된 석영 분말의 팽창곡선은 특별한 특징을 나타내고 몇 가지의 열팽창 선형계수(LTDC : Linear of Thermal Dilatation)를 갖는 세 부분으로 구성된다. 그림 2는 원심연동회전연마장치를 이용하여 석영분말을 처리한 경우, 석영의 열-물리적 특성이 처리 분위기의 노출시간과 열처리 시간에 따라 여러 가지 서로 다른 형태로 변화되어 나타남을 보여준다.

기계적으로 일정 시간(13~18분) 동안 처리된 석영은 특별한 특징을 나타내는데, 500°C에서의 팽창곡선은 팽창과 압축 변화의 주기적 교차현상(alternation)을 보인다.

원심연동회전연마장치에서 3분 이상의 분쇄과정을 거치고 나면 강도나 열팽창 현상이 감소하여 나타난다. 석영 입자의 표면층에 합성된 층상구조물은 천연금속 염을 포함하는 다양한 유기화합물과 할로겐화합물 반응을 일으킨다.

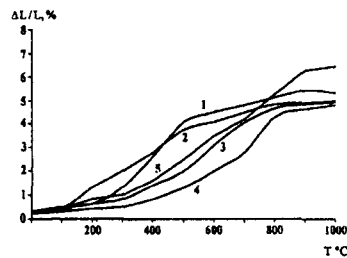


그림 2. 원심연동회전 연마장치 내에서 활성화된 석영 분말의 팽창곡선, (1) 초기 활성상태의 석영, (2) 10분 경과 후, (3) 15분 경과 후, (4) 20분 경과 후, (5) 30분 경과 후

얻어진 물질의 특성은 사용된 용액 처리제와 기계화학적 처리조건에 의해 결정된다. 원심연동회전연마장치로 석영을 분산 처리할 때, 연마장치의 지지대 회전축은 700 rpm까지 그리고 연마장치 회전축에 연동된 분쇄용기의 회전속도는 1200 rpm까지 조정하여 회전시키면서 여러 가지의 알코올류의 솔벤트와 염화제2철 같은 혼합처리를 사용하여 강자성(ferromagnetic property)을 나타내는 석영분말 자성체를 제작하였다.

석영 분말에 유기 된 강자성을 조사하기 위하여 시료 분말을 1.4~1.5 g/cm³ 밀도를 갖는 치밀성 타블렛으로 압착한 후 비투자율(μ)의 유효지수 변화

를 측정하여 분석하였으며, 이때 피 측정시료를 처리한 후 5분의 경과 시간이 지난 뒤에 기록하여 정리하였다.

그림 3은 처리시간에 따른 석영의 자기투자율의 변화를 측정하여 나타난 것이다. 처리시간을 5분부터 30분까지 변화시켰을 때, 제작된 분말의 자기투자율 변화는 측정곡선 1부터 4에 이르기까지 다양한 변화를 보이며 증가하여 나타났다. 특히 곡선 1은 다른 측정곡선들의 변화에도 불구하고 거의 일정한 값을 나타내고 있으며, 이것은 다른 측정곡선의 경우와 달리 원심연동회전연마장치의 처리과정에서 처리제를 혼합하지 않고 석영 자체만을 처리한 경우의 처리시료를 측정한 결과이다.

이것에 반하여 반응 혼합물에 5% 알코올(에탄올)을 첨가하여 처리한 시료의 경우, 측정곡선 2에서 30분 동안 밀링 처리하였을 때 비투자율이 4에서 12로 증가하였다.

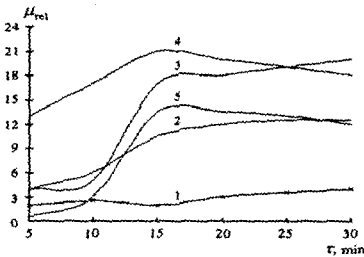


그림 3. 작용시간, 알콜, 첨가제에 따른 자기투자율의 의존성, (1) 석영, (2) 석영, 5% 에탄올 (3) 부탄올 (4) 에틸렌글리콜 (5) 염화철

분산처리 대상물질의 입자표면 변형에 효과적인 혼합첨가제로 알려진 부탄올을 사용하였을 때, 제작한 시료물질의 자기 비투자율은 30분의 동일한 처리과정을 거친 후에도 계속 증가하여 나타나는 것을 측정곡선 3으로부터 확인할 수 있다. 유기첨가제로 에틸렌글리콜을 사용하였을 경우, 5분의 처리 과정만으로도 석영분말에 강자성의 특성을 나타냈으며, 이때 비투자율 값은 13까지 증가하였고, 계속 15분 이상 처리 과정을 연장시킨 후에 측정된 비투자율 값은 21까지 증가한 것으로 관찰되었으나, 이후 증가 추세가 반전되어 오히려 그 값이 17 근처까지 감소하였다.

변성반응 합성 첨가제로 염화제2철을 사용한 경우에 대해서도 비교 조사하였다. 염화제2철을 혼합하여 처리하였을 때, 자기 비투자율은 시간에 관계없이 14를 초과하지 못하였다. 변형된 분말의 자기적 정렬 상태는 collective spin과 함께 하전 입자(정공)의 중심으로 구성되는 결합구조의 형성에 의해서 결정된다고 알려져 있다 [3]. 이 관계에서, 중요한 역할은 표면 층 구조를 형성하는 주된 물질은 주로 알코올 혼합 처리제에 의해서 이루어진다는 사실이다.

강력한 기계적 처리조건(국부적 고온, 고압)에서 유기화합물의 파괴적 분해와 활성적 변형 중심으

로 이루어지는 이들의 상호작용들이 석영분말의 표면에 효과적인 변화를 일으킨다고 알려져 있다 [4].

이것은 실리레닉(=Si*)과 실록산(=SiOSi=) 반응 중심에 유기복합물이 접목된 형태로 입자표면이 수정되어 나타나는 결과로서 일어난다. 예를 들어, 알코올을 사용한 경우 하이드록실(hydroxyl)과 메탁실(metaxyl)군이 존재한다.

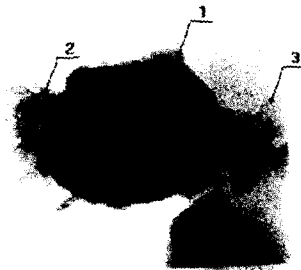


그림 4. 제작된 석영입자의 전자현미경 사진, (1) 입자표면에 부착된 polymer, (2), (3) homopolymer

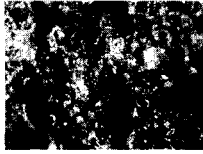
천이금속은 금속-폴리머를 형성하여 고체표면에 중합반응을 촉진한다. 스펙트럼 분석을 통한 결과에서, 기계화학적 처리를 통한 석영의 강자성화는 불안정하게 정렬된 구조의 형성과 여러 가지의 알코올류(에탄올, 부탄올, 에틸렌글리콜)와 염화제2철 중에서 분산된 입자 표면의 폴리머 매트릭스 내에 철을 포함하는 클러스터의 형성에 기인되는 결과이다.

수행된 실험결과로부터, 원심연동회전연마장치와 같은 기계적 방법으로 처리된 결과에서 고상의 석영입자가 자기특성을 나타내는 금속-폴리머 나노구조물에 의해 둘러싸여 캡슐링되는, 예를 들면, 소위 클러스폴(cluspol) 형태가 이루어지는 가능성이 확인되었다. 클러스폴 형태의 금속폴리머는 동공(cavity)내에 금속 클러스터를 갖는 폴리머 매트릭스의 일종이다[5].

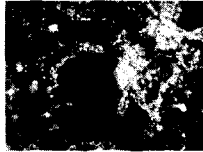
본 연구 수행을 통해 얻어진 결과에서, 원심연동회전연마장치에 의한 기계화학적 방법으로 합성한 석영분말 입자를 전자현미경으로 촬영하여 위에서 분석한 클러스폴 형태의 부착반응 폴리머를 그림 3에 나타내었다.

결과적으로, 기계화학적 반응에 의한 합성법으로 얻어진 이 물질은 특이한 전기적, 물리적, 자기적 특성을 나타내며, 이들이 갖는 광대역 특성은 폴리머 매트릭스와 상호작용을 이루는 금속 나노입자들이 형성하는 다상 구조에 의하여 나타나는 것으로 판단된다.

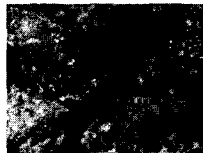
용암석 스크리아에 대한 자성화의 시도를 위하여 제주도에서 채취한 용암석과 화산재를 1차 분쇄한 다음, 금속염화물 중에서 2차 분쇄하여 건조 후 자성화에 대한 현상 분석을 하였다.



1) 흑색 스킨리아 채취석 bulk-1



2) 흑색 스킨리아 채취석 bulk-2



3) 적색 스킨리아 채취석 bulk-3



4) 흑색 스킨리아 1차분쇄 분말



5) 흑색 스킨리아 미세분말

그림 5. 스킨리아 채취석 및 1차 분쇄, 미세분말

스킨리아를 1차 분쇄한 거친 분말은 물에 뜨는 상태가 유지되지만, 미세하게 연마된 분말은 기공 제거에 따른 밀도 증가로 거의 뜨지 않고 가라앉는 모습을 보였으며, 자성화 처리결과에서도 미세분말의 경우는 부유정도가 감소하지만, 표면적의 증가로 오히려 부유 상태가 유지되었다.

4. 결론

기계-화학적 반응 처리를 통한 석영 입자의 표면 층 구조와 나노 구조의 클러스플 물질의 유사성은 석영이 나타내는 강자기적 특성이 반응 처리가 완전히 끝난 뒤의 시간에 따른 변화를 나타낸다는 사실에서도 확인될 수 있다.

시편의 자기 투자율은 처음 두 달 동안의 시간 경과에서 15~20%가 감소되는 것으로 나타났으나,

이후 다시 안정된 상태를 보였다. 이 변화의 관찰은 입자의 결합구조, 탄성적 스트레스의 완화, 변형 영역에서의 전자밀도와 자기모멘트의 변화 등과 관련되어 나타나는 것으로 분석된다. 이러한 시간 경시적 변화특성은 안정화 연구결과로부터 100~150℃의 온도 하에서 짧은 시간 동안 어닐링 처리하여 다시 강화시켰다.

용암석 스킨리아 분말의 자성화 시도는 퀴츠와 유사하게 처리되었으나, 내부 기공에 의한 저밀도 특성의 이점을 살려 부유 상태를 유도하려는 것은 특별한 의미를 찾을 수 없었다.

감사의 글

본 연구는 중소기업청-경기도가 지원하는 경기도 컨소시엄 사업(과제번호 : S0305110-E0820367-14002011)과 참여기업 (주)타-스의 협력으로 수행되었음을 밝히며, 이에 감사를 드립니다.

참고 문헌

- [1] Mofa N.N., Keteghenov T.A., Riabikin Yu. A., Cherviakova O.V., Ksandopulo G.I. "Megnetism of iron containing particles in quartz matrix after their mechano-chemical materials, Vol. 18, No. 2, p. 1, 2002
- [2] E.G. Avvakumoy. The mechanical methods of chemical process activation, Novosibirsk: Nauka, p. 290, 1986.
- [3] Zirianov V.V. "Model of reaction zone in mechanical loading of the powders in planetary mill", Non-organic materials, Vol. 34, No. 12, p. 1525, 1998
- [4] Hainix G. Tribochemistry. M., Mir, p. 584, 1987
- [5] Gubin S.P., Kozinkin A.V., Afanassov M.I., Popova N.A., Sever O.V., Shuvaev A.T. Tsirlin A.M. "Ckasters in polymer matrix. III. Composition and structure of Fe-containing nanoparticles in ceramics forming organo-silicon polymers", Non-organic materials, Vol. 35, No. 2, p. 237, 1999.