

천연산 석영 분말의 자성처리 특성

소대화^{*}, 조용준^{*}, 소현준^{**}, 정종현^{***}
명지대학교^{*}, 연세대학교^{**}, (주)타스^{***}

Characteristics on Magnetism Treatment of Quartz Powder

Dea-Wha Soh^{*}, Yong-Joon Cho^{*}, Hyun-Joon Soh^{**}, and Jong-Hyun Jung^{***}
Myongji Univ.^{*}, Yonsei Univ.^{**}, Tas(Co. Ltd)^{***}

Abstract

The materials showing high structure dispersity are developed on the natural quartz base and they are obtained by mechano-chemical technology. Depending on the processing conditions and subsequent applications the materials produced by mechano-chemical reaction (MCR) show concurrently magnetic, dielectric and electrical properties. The obtained magnetic-electrical powders classified by aggregate complex of their features as segnetomagnetics, contain a dielectric material as a carrying nucleus, particularly the quartz on that surface one or more layers of different compounds are synthesized having thickness up to 10~50 nm and showing magnetic, electrical and other properties.

Key Words : quartz, mechano-chemical reaction (MCR), magnetic-electrical powders, dielectric material, segnetomagnetic

1. 서 론

유전성과 자기적 특성을 동시에 나타내는 복합 재료는 특별한 트랜스듀서, 변조기, 전자기-음향스핀과 발생기뿐만 아니라 정보의 기억이나 저장 소자를 개발하기 위한 목적으로 마이크로 일렉트로닉스에서 특수한 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 및 적외선 대역폭 내의 동작안정성

위에서 요구되는 것과 같은 특성을 지니는 시그니토마그네틱스의 개발을 위한 가장 신뢰할만한 효과적인 방법 중 하나는 고용액과 함께 표면층에 나노복합구조를 갖는 새로운 재료를 합성하는 것이다[1]. 이러한 표면층은 전기적, 유전적, 자기적

특성 등을 동시에 포함하는 매우 광범위한 영역에서 변화되는 특징을 갖는 결정질, 비정질, 유기금속조직의 계층화된 순서에 의해 이루어진다.

강력한 분쇄기내에서 석영(quartz)이나 천연산 자수정(rock crystal)과 같은 물질을 분산시키면 완전한 마이크로 구조적 형태를 갖는 물질을 얻을 수 있으며, 분산 연마과정에서 입자체적증가의 유용한 형태적 결합과 구조적 경계영역 분쇄, 입자 표면영역 증가, 표면층 상태 등의 변형이 발생한다[2].

따라서 이러한 표면 구조와 형태의 변화 외에도 형성된 물질의 성질과 특성의 차별성을 확보하기 위한 방법으로 석영 바탕물질을 반응물질과의 기계-화학적 반응(mechanochemical reaction : MCR)을 통하여 융합반응 합성에 의한 신기능성 나노복합체 자성물질 합성기술을 개발하였다.

2. 실험

석영분말복합체를 제조하기 위하여 기계화학적 반응 합성법을 적용하였다. 역학적으로 분말 제조 장치를 이용하여 입자를 강력한 힘으로 분산시킬 때 분말로 분쇄되는 과정에서 물질의 계면 사이에서 유효한 화학반응이 일어난다. 적절한 조성으로

미리 조절된 복합 분말혼합물의 기계적 처리를 위한 별도의 선택조건은 입자의 층과 층 사이에서 형성되는 상 조성과 구조 및 특성 변화를 제공하며, 처리된 물질로부터 독특한 현상과 성질을 얻을 수 있다. 그러므로 기계화학적 반응 합성기법의 잠재성은 무한하며, 시그니토마그네틱스 분말 재료들을 포함하여 고분산성에 적합한 입자들 사이에 구조와 특성의 다양한 결합을 이루는 신 물질 합성이 가능하다.

본 연구는 구조적으로 고분산성을 갖는 석영을 바탕으로 수행하였으며, 원심연동회전연마장치(centrifugal planetary mill)를 비롯한 여러 가지의 강력한 분쇄장치를 이용하여 기계화학적 처리 기술로 나노복합체 분말을 제조하였다.

제조실험에서 팽창률의 비교측정은 원심연동장치의 기계적 물질 활성화 전, 후에 다음 식에서 온도변화에 대한 시편 크기변화로부터 측정하였다.

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

처리조건과 이후의 응용방법에 따라서, 위에서 언급한 기계화학적 합성물질은 바탕물질 본래의 성질과는 전혀 다른 자기적 성질과 유전성 및 전기적 특성을 동시에 나타낸다.

3. 결과 및 고찰

제조된 자기·전기적 특성을 갖는 합성분말은 그 물질의 원자핵을 갖는 유전성 물질이다. 바탕물질인 석영의 표면에는 최소한 하나 또는 그 이상의 층상 구조가 형성되면서 두께가 10~50 nm 정도의 새로운 물질이 합성되어 자기적, 전기적 또는 그 이외의 다른 독특한 성질을 갖는 물질이 합성된다. 이 물질은 그 외형의 집합적 복합체로부터 시그니토마그네틱스로 분류된다.

원심연동회전 연마장치로 처리된 석영 분말의 팽창곡선은 독특한 특징을 나타내며, 열팽창 선형계수(LTDC : Linear of Thermal Dilatation)가 서로 다른 값을 갖는 세 부분으로 구성된다. 그림 1은 원심연동회전연마장치를 이용하여 석영분말을 처리한 경우, 석영의 열-물리적 특성이 처리 분위기의 노출시간과 열처리 시간에 따라 여러 가지의 서로 다른 형태로 변화하여 나타남을 보여준다.

기계적으로 일정 시간(13~18분) 동안 처리된 석영의 특징은 500°C 근처의 팽창곡선에서 팽창과 압축 변화의 교차현상(alternation)을 나타낸다.

원심연동회전연마장치에서 3분 이상의 분쇄과정

을 거치고 나면, 강도나 열팽창 현상이 감소하여 나타난다. 석영 입자의 표면층에 합성된 층상구조물은 천이금속염을 포함하는 다양한 유기화합물과 할로겐화합물 반응을 일으킨다.

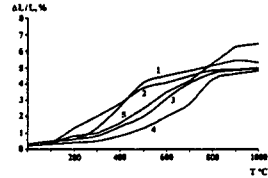


그림 1. 원심연동회전 연마장치 내에서 활성화된 석영 분말의 열-팽창곡선, (1) 초기 활성화 상태의 석영, (2) 10분경과 후, (3) 15분경과 후, (4) 20분경과 후, (5) 30분경과 후

얻어진 물질의 특성은 사용된 용액 처리제와 기계화학적 처리조건에 의해 결정된다. 원심연동회전 연마장치로 석영을 분산 처리할 때, 연마장치의 지지대 회전축은 700 rpm까지, 그리고 연마장치 회전축에 연동된 분쇄용기의 회전속도는 1200 rpm까지 조정하여 회전시키면서 여러 가지의 알코올류와 염화 제2철과 같은 혼합처리제를 사용하여 강자성을 나타내는 석영분말 자성체를 제작하였다.

제작된 물질은 IR, EPR, Mössbauer spectroscopy를 사용하여 분석하였다. 석영 분말에 유기된 강자성을 조사하기 위하여 시료 분말을 1.4~1.5 g/cm³ 밀도를 갖는 치밀성 타블렛으로 압착한 후 비 투자율(μ_r)의 유효지수 변화를 측정하여 분석하였으며, 이때 피 측정시료를 처리한 후 5분의 경과시간이 지난 뒤에 기록하여 정리하였다.

그림 2는 처리시간에 따른 석영의 자기 투자율의 변화를 측정하여 나타낸 것이다. 처리시간을 5분부터 30분까지 변화시켰을 때, 제작된 분말의 투자율 변화는 측정곡선 1부터 4에 이르기까지 다양한 변화를 보이며 증가하여 나타났다. 특히 곡선 1은 다른 측정곡선들의 변화에도 불구하고 거의 일정한 값을 나타내는 데, 이것은 다른 측정곡선의 경우와 달리 원심연동회전 연마장치의 처리과정에서 처리제를 혼합하지 않고 석영 자체만을 처리한 경우의 처리시료를 측정된 결과이다.

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

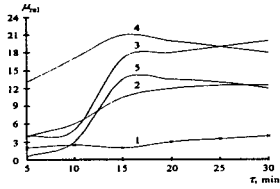


그림 2. 첨가제의 처리시간에 따른 투자율의 의존성, (1) 석영, (2) 석영 + 5% 에탄올 (3) 부탄올 (4) 에틸렌글리콜 (5) 염화제2철

분산처리 대상물질의 입자표면 변형에 효과적인 혼합첨가제로 알려진 부탄올을 사용하였을 때, 제작한 시료물질의 비 투자율이 30분의 동일한 처리 과정을 거친 후에도 계속 증가하여 나타남을 측정 곡선 3으로부터 확인할 수 있다. 유기첨가제로 에틸렌글리콜을 사용하였을 경우, 5분의 처리 과정만으로도 석영분말에서 강자성 특성을 나타냈으며, 이때 비 투자율 값은 13까지 증가하였고, 계속 15분 이상 처리 과정을 연장시킨 후에 측정된 비 투자율 값은 21까지 증가하여 나타났으나, 이후 증가 추세가 반전되어 오히려 그 값이 17 근처까지 감소하였다.

그림 3은 혼합첨가물의 MCR 처리시간에 따른 석영의 투자율 변화 곡선으로 석영에 5% 탄소를 혼합하여 처리한 경우(3)의 투자율 증가현상이 특히 독특하며 관심을 끌고 있다. 10%의 폴리스티렌 혼합제의 경우(4')와 6% 아크릴산이 혼합된 경우(5')도 높은 투자율을 보이고 있다.

또한, 처리과정의 분말과 볼의 중량 비, 혼합첨가물과 MCR 처리시간에 따른 석영의 투자율 변화 곡선을 측정하여 그림 4에 나타냈다. 여기서 석영 + 5% 폴리스티렌 (p/b=1/4)의 경우(3')는 처리시간에 관계없이 균등한 투자율 값을 가지며, 처리시간

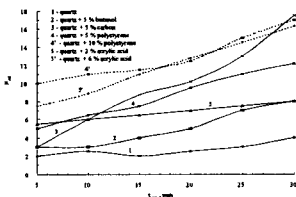


그림 3. 혼합첨가물의 MCR 처리시간에 따른 석영의 투자율 변화 곡선: 1) 석영, 2) 석영 + 5% 부탄올, 3) 석영 + 5% 탄소, 4) 석영 + 5% 폴리스티렌, 4') 석영 + 10% 폴리스티렌, 5) 석영 + 2% 아크릴산, 5') 석영 + 6% 아크릴산

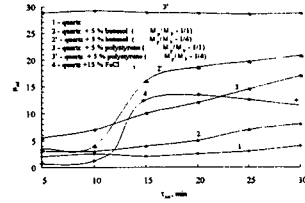


그림 4. 석영 분말과 볼의 중량 비, 혼합첨가물 및 MCR 처리시간에 따른 석영의 투자율 변화 곡선: 1) 석영, 2) 석영 + 5% 부탄올 (p/b=1/1), 2') 석영 + 5% 부탄올 (p/b=1/4), 3) 석영 + 5% 폴리스티렌 (p/b=1/1), 3') 석영 + 5% 폴리스티렌 (p/b=1/4), 4) 석영 + 15% 염화제2철

10분~15분 사이에서 급격한 변화를 갖는 석영 + 5% 부탄올 (p/b=1/1)의 경우(2')와 지속적 증가 추세를 보이는 석영 + 5% 폴리스티렌(p/b=1/1)의 경우(3)는 투자율 변화에 대한 관심을 집중시킨다.

변성반응합성 첨가제로 염화 제2철을 사용한 경우에 대해서도 비교 조사하였다. 염화 제2철을 혼합하여 처리하였을 때, 비 투자율은 시간에 관계없이 14를 초과하지 못하였다. 변형된 분말의 자기적 정렬상태는 집합스핀(collective spin)과 함께 하전 입자(정공)의 중심으로 구성되는 결합구조의 형성에 의해서 결정된다고 알려져 있다[3]. 이 관계에서, 중요한 역할은 표면층 구조를 형성하는 주된 물질이 주로 알코올 혼합처리제에 의해서 이루어진다는 사실이다.

또한, 강력한 기계적 처리 조건(국부적 고온, 고압)에서 유기화합물의 파괴적 분해와 활성적 변형 중심으로 이루어지는 이들의 상호작용들이 석영 분말의 표면에 효과적인 변화를 일으킬 수 있는 것으로 판단된다[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.

천이금속은 금속-폴리머를 형성하여 고체표면에 중합반응을 촉진한다. 스펙트럼 분석을 통한 결과에서, 기계화학적 처리를 통한 석영의 강자성화는 불안정하게 정렬된 구조의 형성과 여러 가지의 알코올(에탄올, 부탄올, 에틸렌글리콜)과 염화 제2철 중에서 분산된 입자표면의 폴리머 매트릭스 내에 철을 포함하는 클러스터의 형성에 기인되는 결과로 확인된다.

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

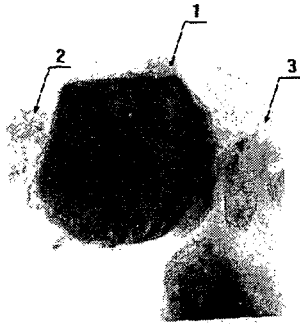


그림 5. MCR 처리된 석영입자의 SEM 사진,
 (1) 입자표면에 부착된 합성폴리머,
 (2), (3) 같은 종류의 호모폴리머

본 연구 수행을 통해 얻어진 결과에서, 원심연동회전연마장치의 기계화학적 방법으로 합성한 석영분말입자를 선택적으로 선별하여 전자현미경으로 촬영한 것을 위에서 분석한 클러스폴 형태의 부착반응폴리머 확인을 위하여 그림 5에 나타냈다.

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.

4. 결론

기계-화학적 처리를 통한 석영 입자의 표면층 구조와 나노구조 클러스폴 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 경과에서 15~20%가 감소되는 것으로 나타났으나, 이후 다시 안정된 상태를 나타낸다. 이 변화의 관찰은 입자의 결합구조, 탄성적 스트레스의 완화, 변형 영역에서의 전자밀도와 자기모멘트의 변화 등

과 관련되어 나타나는 것으로 분석된다. 이러한 경시적 변화현상은 안정화의 연구결과로부터 100~150℃ 온도 하에서 단시간 동안 어닐링 처리를 수행하여 강화시킬 수 있었다.

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", Nonorganic materials, Vol. 35, No. 2, p. 237, 1999.