

特輯

국내산 현무암과 맥반석으로부터 무기질 연속섬유 제조와 그 특성

김재근*, 배지수*, 나상문*, 김승일*, 진용준*

Preparation and Characterization of Inorganic Continuous Fibers from Korean Basalt and Quartz Diorite Porphyry

Jaekun Kim**, Ji-Soo Bac*, Sangmoon Na*, Seungil Kim*, Youngjun Jin*

ABSTRACT

This paper summarizes the processing inorganic continuous fibers from Korean minerals. Continuous filament fibers have been produced from two rocks, basalt and quartz diorite porphyry(QDP), by melting method. The essence of the method is that the vitrified materials was placed into the bushing, platinum/rhodium alloy crucible with a nozzle, and heated electrically to a temperature which allowed fiber spinning. Vitrified basalt without additive was suitable for producing continuous filament fiber. However doping quartz diorite porphyry with boric oxide yielded a material which could be pulled continuously.

초 록

본 논문은 두 가지 암석인 국내 광물로부터 무기질 연속섬유 제조과정을 요약한 것이다. 두 가지 광물인 현무암과 맥반석으로부터 용융 방법으로 연속섬유를 생산하였다. 제조방법은 유리화된 재료를 노즐이 하나인 백금과 로듐 합금 도가니인 부싱에 넣어 섬유방사가 가능한 온도로 가열하였다. 유리화된 현무암은 어떤 첨가물도 없이 연속섬유 제작에 적합하였으나 맥반석은 산화붕소의 첨가가 연속섬유 방사를 가능하도록 하였다.

Key Words : 무기질섬유(inorganic fiber), 연속섬유(continuous fiber), 현무암섬유(basalt fiber), 맥반석섬유(quartz diorite porphyry fiber)

1. 서론

최근 광범위한 분야에 폴리머 복합재료가 널리 이용되고 있는 현상은 가격/무게 비로 설명 될 수도 있다. 자동차 산업에 사용되는 폴리머 복합재료는 무게를 줄임으로써 비용과 연료절감을 피하고 환경문제를 감소 시킨다. 오늘날 강화용 폴리머 복합재는 대부분 유리섬유와 탄소섬유이나 유리섬유가 널리 사용되는 이유는 그 양호한 기계적 특성과 연속섬유 생산이 가능하며 저렴하면서 기질(matrix)과 강한 계면 결합을 하는 이점이 있다. 탄소섬유는 그 제조비용이 유

리섬유보다 10배 이상 고가인 이유로 보다 높은 요구조건(우주항공, 방위산업, 스포츠 등)에 그 이용이 국한되어 있다.

유리섬유 사용의 결점은 피부자극으로 특히 피부와 접촉 될 수 있는 자동차 내장재와 같은 부위에 그 사용이 제한 될 수 있으며 재활용이 어렵다는 것이다.

최근 아마섬유(flax)[1-2], 대마(hemp)[3-4], 사이잘 삼(sisal)[5] 등의 자연섬유에 관심이 고양되고 있으나 이들의 강도나 가격 및 친환경성의 유리한 점에도 불구하고 주위 환경에 따른 흡습에 의한 박테리아, 곰팡이의 번식, 일정하지 않는 자연섬유의 물성(일조량, 강수량, 토양의 질 등에 의존)

* ㈜ 영진 세라믹스 부설 연구소

** ㈜ 영진 세라믹스 부설 연구소, 교신저자(E-mail: jkkim@yj-ceramics.co.kr)

및 폴리머 기질(matrix)과의 접합력 부족이 큰 단점으로 알려져 있다. 아라미드, 세라믹섬유 등과 같은 다른 섬유보강 복합재료도 사용되지만 극히 제한적이다.

한편 섬유강화 복합재료 시장의 급속한 성장은 산업용 섬유, 특히 광물 무기질섬유 이용이 집중하여 2015년까지는 전체 섬유의 50% 이상을 차지할 것으로 예상하여 세계적으로 그 개발을 적극 추진하고 있으며 국내에서도 자원 이용 측면에서 광물질 연속섬유의 개발이 추진되어야 한다. 특히 전술한 섬유강화용 유리섬유는 제조과정에서 원료로 쓰이는 산화붕소나 붕산[6]의 국내자원이 부족하여 전량 수입에 의존하고 있는 실정으로 국내산 자원만으로 유리섬유를 대체할 광물질 섬유개발이 시급한 실정이다.

현무암섬유는 1450℃의 자연 현무암 용융물로부터 얻어지는 섬유로 유리섬유보다 물리화학적 성질이 우수하고 [7-10] 탄소섬유보다 염가로 그 활용이 크게 기대된다. 일반적으로 현무암섬유는 비 강도와 인장강도가 높으며 내진동성, 내 알칼리성, 내 산성이 강하고 고온 단열성을 가지며 공기나 물과 어떤 유독반응도 일으키지 않으며 불연소성이다. 특히 흡음성이 뛰어나며 환경 친화적인 관계로 우수한 섬유 강화복합재료나 방음, 단열 매트 등 다양한 활용이 [11-17] 시도되고 있으나 현무암 자체의 광물학적 결정분포나 그 구성 성분이 지역에 따라 서로 달리 산출되고 있어 자연상태 그대로 전처리 없이 용융 분사하여 제조되는 현무암섬유는 현무암 자체의 특성에 따라 적절한 제조방법이 확립되어야 하며 합리적인 활용을 위하여 그 물리화학적 특성이 연구되어야 한다.

맥반석 섬유는 아직 국내외에서 처음 시도되는 원적외선 방사 연속섬유로 현무암과 그 구성성분이 유사하나 광물학적 결정분포가 상이하며 특히 SiO₂ 성분이 높아 섬유 방사 온도에서 점성이 현무암보다 높아 연속섬유 방사를 위해서는 적절한 조치가 필요하다

용융으로부터 얻어지는 무기질 연속섬유 제조는 일반적으로 방사온도에서 점성이 500-1000 포아스(poise) 일 때[18] 성공적으로 얻어지며 B₂O₃는 고온에서 점도를 낮게 하여[6] 연속 방사를 가능하게 하는 것으로 알려져 있다. 본 실험에서는 국내 제주도 현무암과 국내 맥반석을 원료로 무기질 연속섬유를 시험 생산하고 그 결과의 일부를 보고 한다.

2. 실험방법

2.1 재료

현무암은 국내 제주도 현무암으로 건물 벽제로 판매중인 한남개발의 흑두기석을 분쇄 사용 하였으며, 맥반석은 두 종류의 국내 맥반석으로 그 화학성분은 Table 1과 같다. 외국 현무암(Basaltex)[19] 성분을 참고로 나타내었다.

Table 1 Composition of Korean basalt and quartz diorite porphyry used in fiber spinning

Chemical Component	Basalt (Basaltex)	Basalt* (Jeju)	Quartz** Diorite Porphyry	Quartz Diorite Porphyry
SiO ₂ (%)	57.5	55.7	69.0	64.5
Al ₂ O ₃	16.9	13.7	16.5	12.6
Fe ₂ O ₃	9.5	11.3	2.79	1.49
CaO	7.8	8.65	0.97	7.51
MgO	3.7	7.18	1.58	0.52
Na ₂ O	2.5	0.19	1.62	0.56
TiO ₂	1.1	1.98	0.29	0.24
K ₂ O	0.8	0.85	0.96	3.93
total	99.8	99.55	93.71	91.4

* 제주도 현무암, ** 자옥산 맥반석

분쇄된 현무암과 맥반석은 1400℃-1500℃로 3시간 동안 가열 용융하였다가 냉각한 후 1cm³ 정도의 크기로 분쇄하여 방사용 glass를 제작하여 간접법으로 섬유방사에 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 실험장치

본 실험에서 연속섬유를 제조하기 위하여 실험용으로 특수 설계 제작된 방사기를 사용하였다. 실험장치는 Fig. 1과 같으며 기본적으로 두 부분으로 이루어져 있다.

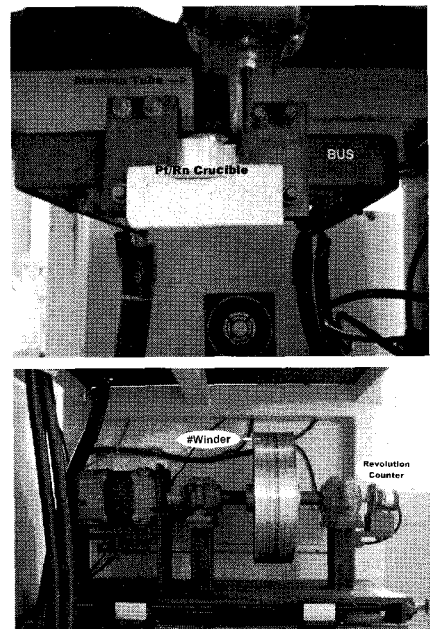


Fig. 1 Continuous Fiber Spinning Machine.

a) 도가니 부상(crucible bushing)

bushing 은 직경 20mm, 깊이 30mm, 두께 0.5mm의 원통형 도가니에 직경 1mm인 한 개의 노즐을 갖고 있으며 Pt/Rh(10% Rh) 합금으로 되어있다. 이 도가니 부싱은 Fig. 2와 같이 전기적으로 직접 가열되고 적절한 방사 온도로 조절된다. 부싱 합금은 매우 양호한 전기 전도도를 갖기 때문에 고온의 열을 얻기 위해서는 큰 전류의 공급이 필요하고 변압기로부터 부싱에 큰 전류를 공급하는 부스 바의 냉각이 필요하며 방사하는 동안 도가니 내의 용융물의 노즐을 통한 방출 압력이 항상 일정 하도록 압축공기로 그 압력을 조절하였다.

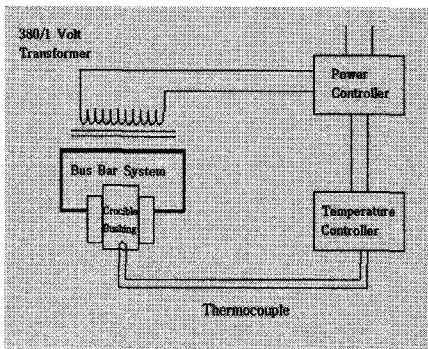


Fig. 2 Simple Schematic of a Crucible Bushing.

b) 와인더(winder)

부싱으로부터 방사된 섬유를 감아 올리는 와인더는 직경 50cm인 원통으로 회전 속도계와 연결되어 방사하는 동안 회전속도로 방사속도를 조절할 수 있도록 설계되었다.

2.2.2 연속섬유 방사

현무암과 맥반석은 지름 1-0.5cm 정도로 분쇄하여 1400℃-1500℃로 3시간 동안 가열 용융하여 냉각시킨 유리질을 1cm³ 정도로 다시 분쇄하여 도가니 부싱에 넣어 1250-1350℃까지 천천히 용융한 후 5-20 kPa의 일정한 압력으로 부싱의 노즐을 통하여 방출 시킨다. 이때 용융물은 부싱의 노즐 끝에 방울로 맺혀 있는 상태로 처음에는 핀셋을 이용하여 직접 잡아 당겨 그 섬유의 끝을 와인더 드럼에 부착 시키고 적당한 속도로 감는다. 이때 와인더의 회전속도와 부싱 온도, 용융물의 점도, 부싱내의 용융물에 작용하는 압력은 상호 밀접한 관계를 가지며 섬유의 직경을 결정하는 요인이 된다.

2.2.3 인장강도 측정

표면처리 되지 않은 단일 필라멘트 섬유의 인장강도의 측정은 길이 30cm의 섬유를 “ㄷ” 자 모형이 연속적으로 파인

모는 종이 위에 놓고 순간 접착제로 11곳을 접착한 후 절단하여 하나의 길이가 정확히 20mm인 10개의 샘플을 만들어 측정 평균하였으며 인장강도 측정기는 Zwick 1402를 사용하여 인장 부하가 1mm/min의 속도로 인가 되도록 하였다.

3 결과 및 고찰

3.1 연속섬유 방사

일반적으로 현무암은 분포 지역에 따라 산출 되는 암석의 화학성분과 결정분포가 다르며, 자연상태로 존재하는 현무암만을 원료로 연속섬유를 제작 할 경우 그 섬유의 방사조건과 물리적 특성이 다를 수 있다.

Table 1은 유럽 지역의 한 예와 제주도에서 생산되는 현무암 섬유의 화학 조성비를 비교한 것이다.

유럽 지역의 현무암에 비하여 제주 현무암은 MgO 성분비가 다소 높은 반면 Na₂O 성분이 낮은 것을 제외하고는 화학 성분상의 특별한 차이는 없는 것으로 생각 된다. 일반적으로 현무암은 사장석(plagioclase), 휘석(pyroxene) 및 감람석(olivine) 등의 독자적인 결정들이 반정(斑晶)을 이루며 산출되며 우리나라 현무암은 alkali 계열에 속하는 것으로 알려져 있으나 본 제주산 현무암은 N₂O, K₂O 성분이 낮은 것으로 나타났다.

국내 맥반석의 경우 정확히 구성 성분이나 학술 명이 정립되어 있지 않으나 석영섬록반암(quartz diorite porphyry, QDP-석영을 함유하는 섬록암으로 지표 근처에서 생성된 반심성암)으로 석영, 사장석, 각섬석 등을 포함하며 Table 1에 나타낸 바와 같이 종류에 따라 화학 성분 구성 비도 다양하다. 두 맥반석 sample 모두가 현무암에 비하여 SiO₂ 성분비가 높고 CaO, MgO, TiO₂의 성분비가 낮다.

Fig. 3과 Fig. 4는 현무암과 맥반석의 X-ray 패턴을 나타낸 것이다. (a)는 1500℃로 용융 후 냉각, 유리화시킨 결과이고 (b)는 1200℃, (c)는 800℃에서 8시간 동안 열처리하여 결정화시킨 결과이며 (d)는 현무암과 맥반석 원석의 X-ray 회절 패턴이다.

Fig. 3과 Fig. 4의 (a)에서 보는 바와 같이 현무암이나 맥반석 모두가 전형적인 비정질로 어떤 결정을 나타내는 결정면도 포함하고 있지 않다. 이는 용융물로부터 어떤 결정도 포함하지 않은 채 쉽게 유리화 될 수 있음을 보여준다. 현무암의 경우 1200℃에서 8시간 열처리하여 서냉 하였을 경우 결정성향을 보이며 800℃에서 강한 결정성장이 관찰된다.

맥반석의 경우는 1200℃에서는 어떤 결정성장도 관찰되지 않고 다만 800℃로 가열 열처리 하였을 때 결정성장이 관찰되며 현무암과 맥반석 모두 1200℃이상에서는 어떤 결정성장도 관찰 되지 않는다(그림에 나타나 있지 않음). 이러한 결정성장의 가능성은 섬유 방사나 제조된 섬유의 내구성에 불리하게 작용하는 것으로 알려져 있다[20].

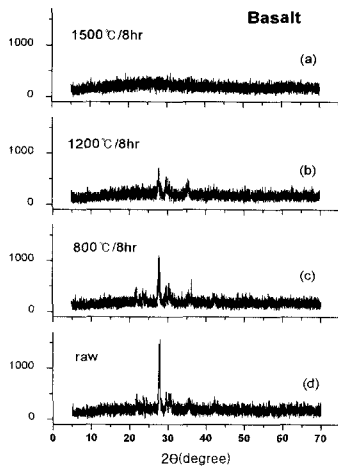


Fig. 3 X-ray Diffraction Pattern of Basalt.

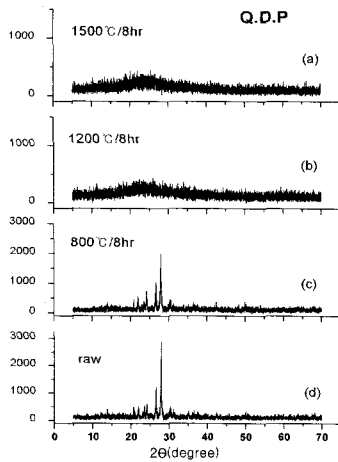


Fig. 4 X-ray Diffraction Pattern of QDP.

일반적으로 현무암은 섬유화 과정에서 주성분인 사장석(plagioclase), 휘석(pyroxene) 및 감람석(olivine) 등의 점진적 결정화와 용융물의 비균질성이 연속섬유 제조에 문제가 되는 것으로 보고 된바 있으나[9] 위의 결정성장에서 관찰된 바와 같이 1500°C에서 용융하여 냉각 분쇄한 유리질을 사용한 본 실험에서는 방사온도 온도 1200°C 이상에서는 현무암이나 맥반석 모두 연속섬유 방사가 가능한 것으로 생각된다. 실제로 본 장치로 연속섬유 방사는 bushing 온도 1250°C, 내부압력 10kPa, winder의 회전속도 1000rpm(942m/min)~100rpm (94.2m/min)으로 이 조건에서 직경 7 μ m~30 μ m의 연속섬유를 얻을 수 있었으며 bushing 내의 용융물이 완전 소진될 때까지 섬유의 단절 없이 연속 작업을 할 수 있었다.

맥반석의 경우 1500°C에서 1차 용융 후 냉각시켰을 때 현무암에 비하여 육안으로 보아 유리질이 부족한 상태로 보였으며 1250°C의 bushing 온도에서도 점성이 높아 연속섬유로 방사가 불완전하였다.

용융물의 점성은 온도와 가스함량뿐 아니라 화학성분에 밀접한 관계를 갖는다. 점성 즉 유체 흐름에 대한 저항은 유체 내에서 화학결합들로부터 야기되는 내부마찰에 기인함으로 Si-O 결합이 가장 중요한 인자로 작용하는데 Si-O 결합은 4개의 큰 산소원자 중심에 작은 Si 원자가 사면체 형상으로 배열되어 소위 silicon-oxygen tetrahedra(SiO₄)기를 형성한다. 이 tetrahedra 기는 전기적으로 다른 Si-O tetrahedra를 끌어드려 외각 산소원자가 다른 tetrahedra의 외각 산소와 전자를 공유하는 공유결합을 이루면서 다양한 형태나 다양한 체인을 형성한다. 즉 용융상태에서도 이 tetrahedra 결합이 액상의 고분자를 형성하고 이 고분자가 용융물의 내부 마찰(internal friction)로 작용하여 점성이 증가한다.[21-22]

맥반석의 점성을 감소시켜 연속섬유 방사를 원만히 진행하기 위해서는 방사온도를 올리는 방법이 있으나 현실적으로 부상의 수명 및 에너지 절약 차원에서 바람직하지 못하고 용융물의 점성을 감소시키는 역할로 알려진[6] 5wt% B2O3 등(특허 출원 10-2006-0109617)을 첨가하여 1500°C로 5시간 동안 용융한 후 냉각한 후 분쇄하여 bushing 온도 1300°C, 내부 압력 15 kPa, winder 회전 속도 100rpm(94m/min)에서 직경 30 μ m의 섬유를 얻을 수 있었으나 맥반석 용융물의 점성이 큰 관계로 방사가 완전히 끝난 후에도 도가니 부상 내에 잔존물이 코팅되어 남았다.

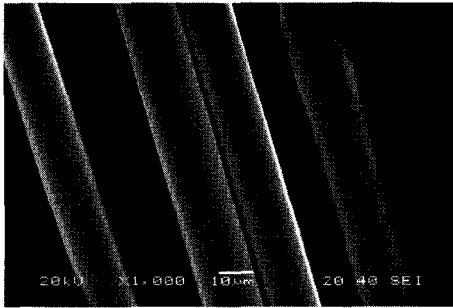
순수 맥반석 방사의 경우 용융 맥반석의 점성과 표면장력이 현무암과 달라 성공적인 연속 방사를 위해서는 bushing 노즐 구멍의 크기와 노즐 벽 두께의 조정이 필요할 것으로 생각되며 이를 위한 연구가 수행되어야 할 것으로 본다.

Fig. 5는 현무암과 맥반석 연속섬유의 SEM 사진으로 전형적인 무기질 섬유 양상으로 두 섬유가 큰 차이 없는 것으로 관찰 된다.

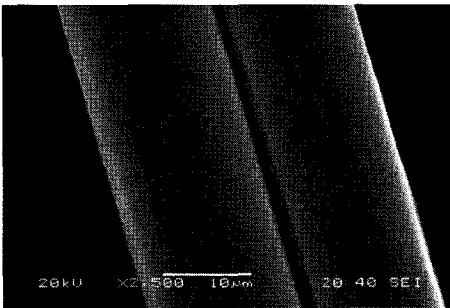
3.2 인장강도

Fig. 6은 상온에서 현무암과 맥반석 섬유의 인장강도를 측정된 결과이다. 현무암섬유의 인장강도는 직경 12 μ m 섬유를 기준으로 평균 1200 MPa 정도였으며 맥반석의 경우는 직경 30 μ m인 경우 720 MPa 정도이었다.

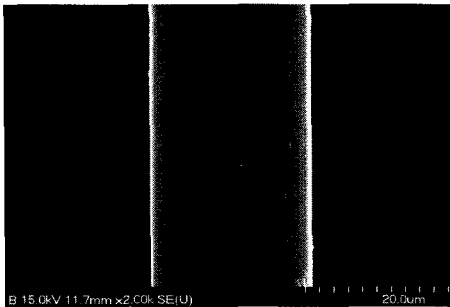
일반적으로 표면처리(sizing)에 의하여 인장강도가 5-10% 증가함을 감안하더라도 현무암 섬유나 맥반석 섬유 모두가 유리섬유(E-glass)에 비하여 다소 낮게 측정된 것은 방사 시 방사 온도, 섬유의 냉각 등 여러 방사 조건이 인장강도에 미치는 영향이 클 뿐 아니라 강도 측정 시 40% 미만의 상대습도에서 방사 후 10분 이내에 25°C의 실온에서 측정해야 하는 등 측정방법[23]에도 영향이 있는 것으로 생각 된다.



(a) Basalt Fibers



(b) Basalt Fibers



(c) QDP Fiber

Fig. 5 SEM Micrograph Showing Continuous Fibers. (a),(b) basalt fibers and (c) QDP fiber.

Fig. 6에서 인장강도와 섬유 직경과의 관계는 현무암 섬유의 경우 밀접한 관계를 보이거나 맥반석 섬유의 경우는 큰 관련이 없는 것으로 보인다. 이는 알칼리 포함 A-glass는 인장강도와 밀접한 관계를 나타내는 반면 E-glass는 실온에서 직경에 상관 없이 거의 일정한 것으로 보고 된바[22] 일반적으로 현무암은 알칼리성이며 맥반석은 중성에서 산성에 가까운 광물로 간주할 때 일치한 결과로 보여지나 본 실험에서 측정된 맥반석 시료의 직경이 30µm 정도로 큰 편이어서 직경에 따른 인장강도의 영향이 적은 것인지에 대한 논의는 보다 다양한 직경의 섬유방사와 측정 분석을 요한다.

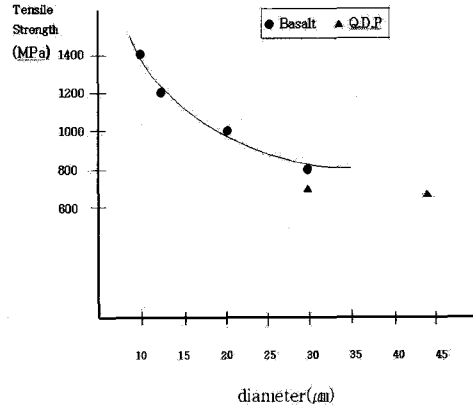


Fig. 6 The Tensile Strength of Continuous Fibers in Various Diameters.

4. 결론

- 1) 국내산 현무암으로부터 간접 용융법으로 방사온도 1250℃에서 직경 7~30µm의 연속섬유를 자유롭게 제조할 수 있었으며
- 2) 원적외선 방사기능이 탁월한 맥반석의 경우 용융물의 점성이 높아 같은 조건에서 사용한 부성으로는 연속섬유 제조가 불안하였으나 산화붕소 등의 첨가로 1300℃에서 연속섬유 제조가 가능하였다.
- 3) 현무암 및 맥반석 연속섬유의 제조는 섬유의 용도에 따라 mat나 roving 생산이 가능함을 보여주어 친환경 광물섬유로 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

참고문헌

- 1) Harriette L. Bos, Jörg Müssig and Martien J.A. van den Oever, "Mechanical Properties of Short-Flax-Fiber," *Composites Part A*, Vol. 37, No. 10, pp. 1591-1604, 2006.
- 2) Paul Wambua, Bart Vangrimde, Stepan Lomov and Ignaas Verpoest, "The Response of Natural Fiber Composites to Ballistic Impact by Fragment Simulating Projectiles," *Compos. Structure*, Vol. 77, No. 2, pp. 322-240, 2007.
- 3) Zhijian Li, Xungai Wang, Lijind Wang, "Properties of Hemp Fiber Reinforced Concrete Composites," *Composites Part A*, Vol. 37, No. 3, pp. 497-505, 2006.
- 4) David Rouison, Mohini Sain and M. Couturier, "Resin Transfer Molding of Hemp Fiber Composites: Optimization of the Process and Mechanical Properties of the materials," *Composites Science and Technology*, Vol. 66, No. 7-8, pp 895-906, 2006.

- 5) K. L.Fung, X. S. Xing, R. K. Y. Li, S. C. Tjong, and Y. W. Mai, "An Investigation on the Processing of Sisal Fiber Reinforced Polypropylene Composites," *Composites Science and Technology*, Vol. 63, No. 9, pp. 1255-1258, 2003.
- 6) Young Keun Kim, "복합재료용 무기섬유(glass fiber)에 관하여, 화학섬유협회지, 제78호, pp. 25-31, 1988.
- 7) Jiri Militky and Vladimir Kovacic, "Ultimate Mechanical Properties of Basalt Filaments," *Text. Res. J.*, Vol. 66, No. 4, pp. 225-229, 1996.
- 8) V. V. Gurev, E. I. Neproshin, G. E. Mostovoi, "The Effect of Basalt Fiber Production Technology on Mechanical Properties of Fiber," *Glass. Ceram.*, Vol. 58, pp. 62-65, 2001.
- 9) W. B. Goldsworthy, "New Basalt Fiber Composite Potential," *Compos. Technol.* Vol. 15, No. 8, 2000.
- 10) Jiri Militky, Vladimir Kovacic, Jitka Rubnerova "Influence of Thermal Treatment on Tensile Failure of Basalt Fibers," *Engineering Fracture Mechanics*, Vol. 69, pp. 1025-1033, 2002.
- 11) Bülent Öztürk, Fazlı Arslan, Sultan Öztürk, "Hot Wear Properties of Ceramic and Basalt Fiber Reinforced Hybrid Friction Materials," *Tribology International*, Vol. 40, pp. 37-48, 2007.
- 12) K. L. Lowenstein, "The Manufacturing Technology of Continuous Glass Fiber," *Elsevier Scientific Publishing Company*, pp. 89, 1973.
- 13) Aldo R. Boccaccini, Shababar Atiq, Gundula Hensch, "Optomechanical Glass Matrix Composite," *Composite Science and Technology*, Vol. 63, pp. 779-783, 2003.
- 14) Jongsung Sim, Cheolwoo Park, Do Young Moon, "Characteristic of Basalt Fiber as a Strengthening Material for Concrete Structure," *Composites: Part B*, Vol. 36, pp. 504-512, 2005.
- 15) T. Czigany, "Special Manufacturing and Characteristics of Basalt Fiber Reinforced Hybrid Polypropylene Composites: Mechanical Properties and Acoustic Emission Study," *Composites Science and Technology*, Vol. 66, pp. 3210-3220, 2006.
- 16) Dylmar Penteadó Dias and Clelio Thaumaturgo, "Fracture Toughness of Geopolymeric Concretes Reinforced with Basalt Fiber," *Cement & Concrete Composites*, pp. 49-54, 2005.
- 17) Olexandr Medvedyev and Yuriy Tsybulya, "Basalt Use in Hot Gas Filtration," *Filtration And Separation*, Vol. 42, No. 1, pp. 34-37, 2005.
- 18) K. L. Lowenstein, "The manufacturing Technology of Continuous Glass Fiber," *Elsevier Scientific Publishing Company*, pp. 89, 1973.
- 19) <http://www.basaltex.com>
- 20) M. Lubas, M. Sitarz, Z. Fozud and S. Jurga, "Structure of Multicomponent SiO₂-Al₂O₃-Fe₂O₃-CaO-MgO Glasses for the Preparation of Fibrous Insulating Materials," *Journal of Molecular Structure*, Vol. 744-747, 2005, pp 615-619
- 21) Mason Brian and Moor Caletón B., "Principles of Geochemistry," *John Wiley & Sons*, pp. 78-79, 1982
- 22) Carmichael Ian S. E., Turner Francis J. and Verhoogen John, "Igneous Petrology," *Mc-Graw Hill Book Company*, pp. 2-3.
- 23) K. L. Lowenstein, "The Manufacturing Technology of Continuous Glass Fiber," *Elsevier Scientific Publishing Company*, pp. 10, 1973.