

Tourmaline 전기석의 소결특성과 응용

소대화^{*} · 전용우^{*} · 박정철^{**} · 장동훈^{***} · 김정희^{****}

^{*}명지대학교 · ^{**}경원대학 · ^{***}(주)대 승 · ^{****}과학기술단체총연합회

Sintering Process and it's Applications of Electric-stone Tourmaline

E-mail : dwhs0h@mju.ac.kr

요 약

투어멀린(Tourmaline)은 비대칭 쌍극자를 가진 유극성 결정체로 광물 중에서 영구적으로 전기분극의 특성을 띄고 있는 유일한 물질로써 일명 "전기석"이라고 알려져 있고, 자체의 미약전류(약 0.06mA)와 함께 음이온 및 원적외선의 발생으로 최근 들어 우리 주변에서 건강과 환경을 위한 관심 고조의 대상인 육방정계의 압전성 및 초전성을 띄는 붕규산염(주요성분: Mg, Fe, B, Si, Ca)으로, 원석(면역지수 ~1000)에 비해 수백 배의 효력이 있는 투어멀린 세라믹(면역지수 ~418,000)을 비롯하여 이것을 이용한 새로운 아이디어 신상품들이 계속 개발되고 있다. 뿐만 아니라, 물분자를 만나면 수소(H⁺)와 수산기(OH⁻)로 전기분해하여 친수기와 소수기 부분으로 구분하며, H⁺와 OH⁻는 각각 H₂O와 결합하여 활성이 강한 hydronium ion(H₃O⁺)과 계면활성 작용이 있는 hydroxyl ion(H₃O₂⁻)을 생성하며, 물속에서 계속 불안정한 상태로 존재하는 수산기는 hydroxyl (-)ion을 형성하여 약 알칼리성(pH~7.4)을 띄고 물의 클러스터 세분화와 미네랄을 공급해 줌으로 체내에 들어오면 살균, 항균능력이 있는 면역기능을 갖게 되며, 혈액을 정화하고 자율신경을 자극하여 교감신경의 흥분을 억제한다. 이와 함께 전기분극을 띤 투어멀린 입자는 다른 물질에 비하여 경이적 수치의 원적외선을 발생하여 강력한 열 효과와 높은 침투력으로 인체의 혈액순환 촉진과 혈전용해 작용으로 건강과 활력에 도움을 주는 것으로 확인되어 많은 관심을 끌고 있다.

따라서 유익한 이용가치를 인정받고 있는 투어멀린을 유용한 타 물질과 혼합물을 구성하여 성형 또는 EPD 전착하여 소결한 뒤, 소결체의 특성을 분석하여 그 응용성을 개발, 확보하였다.

키워드

Tourmaline, 전기석, hydroxyl ion, EPD 전착막, 초전기, 원적외선, 대장균

1. 서 론

전기를 대전하는 돌이라는 뜻으로 전기석이라고도 불리는 투어멀린은 경도 7~7.5, 비중 3~3.3의 육방정계 결정구조를 갖는 천연광물의 일종으로, 최근 여러 면에서 관심을 끌게 되면서 소위 환경개선소재라는 별칭으로 불리기도 한다. 투어멀린은 전기적 대칭성이 일그러진 상태에서 영구 쌍극자가 형성되어, 인체내에 흐르고 있는 전류와 비슷한 정도의 미약전류(0.06mA)를 자체적으로 흘린다는 사실이 일본의 광석연구가 쿠보데쓰지로 교수에 의해서 발견되면서 환경소재나 공업용 소재로써 주목을 받고 있다.

물리학자 파엘큐리(라듐 발견, 노벨물리학상 수상자)는 투어멀린의 결정에 외부압력을 가하면 결정표면에 전하(電荷-전기)가 발생하는 압전현상과 가열하여 전하가 발생하는 초전기(Pyroelectricity) 현상이 나타남을 발견(1880년)하여 전기석이라고 부르게 되었다. 그 후 X선을 발견한 물리학자 뢰트젠도 투어멀린에 관한 실험에서 동일한 결과를

보고한 바 있다. 일본 도시바 중앙연구소의 쿠보데쓰지로 교수는 물에 대한 연구에서 투어멀린 원석을 수돗물에 넣어 물의 성분과 수질이 변화하는 것을 발견하였고, 이 연구결과로부터 전기석으로서의 투어멀린은 공업분야, 의료분야 및 생활용품 등에서의 응용가능성이 급격히 확대되고 있다. 투어멀린을 활용한 각 분야에서의 연구와 상품화는 최근 몇 년간 현저한 기술발전을 이루어 왔고, 그 인지도가 점점 높아지면서 투어멀린 성분을 함유한 섬유개발을 비롯하여 건강주책, 각종 응용전자제품, 화장품, 칩구류 등의 생활용품들이 다양하게 여러 기업들에 의해서 경쟁적으로 개발되거나, 상품화되어 시판하고 있다.

따라서 본 연구에서는 투어멀린 분말 및 그 혼합물 소결체[1]와 EPD에 의한 투어멀린 전착막 [2,3]을 소결하여 투어멀린과 그 복합체의 물에 대한 응용성 제고를 위하여 기초연구를 수행하였다.

II. 투어멀린의 성분과 기본적인 특성

Tourmaline의 화학조성식은 $WX_3B_3Al_3(AlSi_2O_9)_3(O, OH, F)_4$ 로 나타내어지는 6방정계의 이극상 광물(W=Na, Ca; X=Al, Fe^{III}, Li, Mg)로써, 보통은 기둥 모양이나, 바늘모양, 편평한 모양 또는 빨면인 것도 있으며, 기둥면에는 세로선이 있고, 양쪽 끝의 형상이나 색이 서로 다른 점과 초전기성을 띄는 이극상의 극성 물질이다. 매우 강한 2색상을 띄는 결정편암, 편마암, 접촉변성암 속 등에서 널리 나오고, 화강암의 페그마타이트 속에서는 가끔 큰 결정이 얻어지기도 하며, 편광판으로도 사용되지만 아름다운 것은 보석으로도 쓰인다. 투어멀린 광석은 투어멀린 자체에 함유된 여러 원소를 녹여내어 우리 인체나 동식물에 여러 가지 좋은 영향을 주는 것으로 알려져 있으며, 사람의 피부에 직접 접할 경우는 Mg, Fe, B, Si 등의 원소들이 피부에 바로 접하기 때문에 마이너스 이온과 원적외선 상승효과를 주는 것 외에도 다음과 같은 특성적 기능이 있다.

- 1) 영구쌍극자에 의한 미약전기의 발생 기능
- 2) 물분자의 마이너스이온화와 약알카리 기능
- 3) 물분자 cluster의 세분화와 활성화 기능
- 4) 원적외선의 방사 기능
- 5) 마이너스이온 발생과 물의 계면활성화 기능
- 6) 미네랄 용출에 의한 광석수 효과 기능

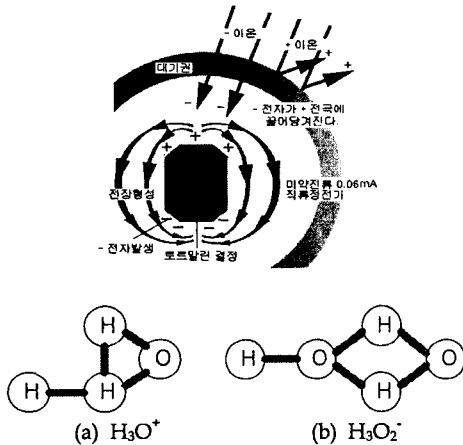


그림 1. 투어멀린의 분극전류와 물분자의 이온 발생 모형도

- (a) hydronium ion(+활성이온)
- (b) hydroxyl ion(-계면활성이온)

위와 같은 투어멀린의 특성적 기능과 작용은 우리생활과 인체에 여러 가지 유익한 영향을 미칠 뿐만 아니라, 특히 결정구조에 의한 미약전류와 마이너스이온 발생 및 각종 함유원소들에 의한 여러 가지 상승작용들은 우리생활에서 인체에 크게 작용하며, 다음과 같은 활성효과를 준다.

- 1) 인체내의 활성산소 무독화
- 2) 약 알카리성 체액형성의 정상컨디션 유지
- 3) 생활주변의 공기정화 및 냄새제거 효과
- 4) 미약전류의 금속부식방지효과, 안전효과 및 중금속흡착효과

III. 투어멀린 세라믹스와 EPD 전착막

1) 투어멀린 세라믹스의 소결 특성

투어멀린과 적정량의 금속산화물과 미량의 금속염화물을 PVC 또는 PEG 등과 혼합하여 성형한 뒤, 열처리과정을 거쳐 소결체로 제작하여 전기쌍극자와 자기모멘트 형성이 동시에 가능한 소결체 형성을 시도하여 쌍극자 능률 증배효과를 위한 분극형 초전성 복합소결체 구(불)를 혼합성분별로 구분하여 각각 시편으로 제작하였다.

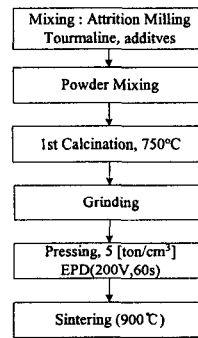


그림 2. 투어멀린 혼합물의 열처리 흐름도

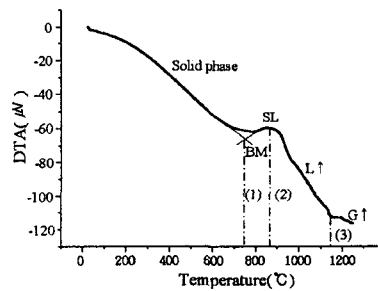


그림 3. 투어멀린의 DTA 분석

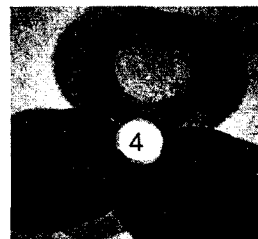


그림 4. 혼합시편의 의형(1, 2, 3, 4)

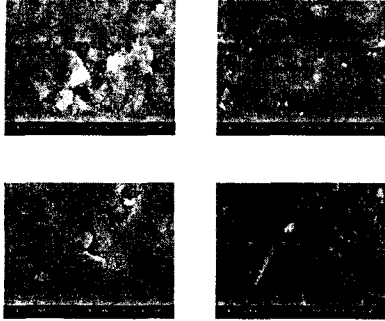


그림 5. 투어멀린 혼합 시편의 SEM 사진

재료의 소결조건 설정을 위하여 DTA를 측정하였다. 그림 3에서 투어멀린의 DTA 특성은 매우 복잡한 특성을 보인다. 특성곡선의 첫 번째 계곡(1)에서 저융점 성분의 용화가 시작되고, 첫째 봉우리(2)에서부터 액상이 증가하거나 성분이 부분적으로 녹아서 두 번째 계곡(3) 근처 이후부터 유리질 상이 나타날 수 있을 것으로 분석되지만, 더 자세한 것은 1250℃ 이후에서 명확한 용융현상의 유무를 확인하는 것과 함께 XRD 분석이 병행되어야 하겠다. 하지만, 분석특성으로부터 투어멀린 혼합분말의 하소와 소결 온도를 각각 750/900℃에서 열처리하여 소결성이 양호한 샘플을 그림 4와 같은 모양으로 치밀성이 양호한 소결체(그림 5)를 구성하여 쌍극자 능률 증배효과 개선을 위한 분극형 초전성 복합소결체를 제작하였다.

2) 투어멀린 EPD 전착막의 소결 특성

투어멀린 세라믹스의 조성과 같은 방법으로 EPD 전착막[2,3]을 구성하여 비교하고자 하였으나, 우선 투어멀린 단독분말을 EPD 전착하여 기본 특성을 검토하였다. EPD 전착과정은 일반적인 산화물 분말의 전착형태와 유사하였으나(그림 6), 아세톤 용매 중에서 분말입자의 표면전하 형성이 낮아서 전하밀도가 낮고 또한 입자의 비중이 커서 초음파에 의한 분산으로 현탁성이 미흡하여 비교적 짧은 시간에 대부분의 현탁입자들이 가라앉는 현상을 보였다. 그림 7은 Ag선위에 EPD전착한 샘플을 850℃에서 2시간 동안 열처리한 표면과 외형을 광학현미경으로 관찰한 사진이며, 그림 8은 5000배(SEM) 확대하여 샘플의 상부, 하부의 전착상태와 입자크기분포를 확인하였다. 상부에 비하여 하부의 입자 크기가 큰 것으로부터 분산 상태가 고르지 않음을 알 수 있다.

IV. 투어멀린과 그 혼합 소결체의 특성분석

1) 샘플침적수의 전기전도도와 산성도

투어멀린 복합체가 물과의 반응에서 나타나는 현상을 분석하기 위하여 1ℓ의 증류수에 투어멀린

린 소결복합체 분말 50gr을 넣어 전기전도도(σ)와 산성도(pH)를 측정하여, 다음의 결과를 얻었다.

- a) 준비직후 $\sigma = 60.5 \mu\text{S/cm}$, pH = 6.5,
- b) 48시간 경과 후 $\sigma = 18.2 \mu\text{S/cm}$, pH = 7.0
- c) 초순수의 전도도 기준치 $\sigma = 18.5 \mu\text{S/cm}$

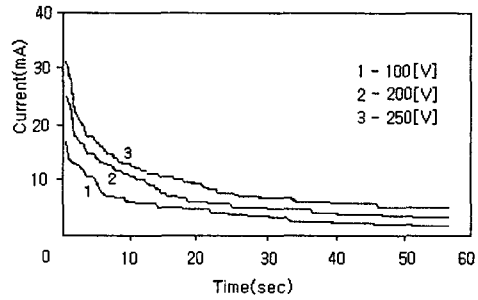
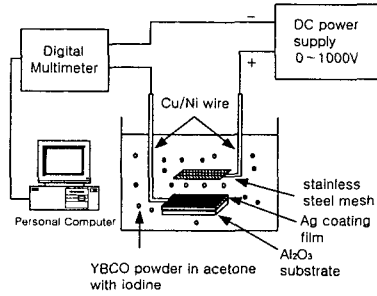


그림 6. EPD 전착시스템과 전착전류특성[2,3]

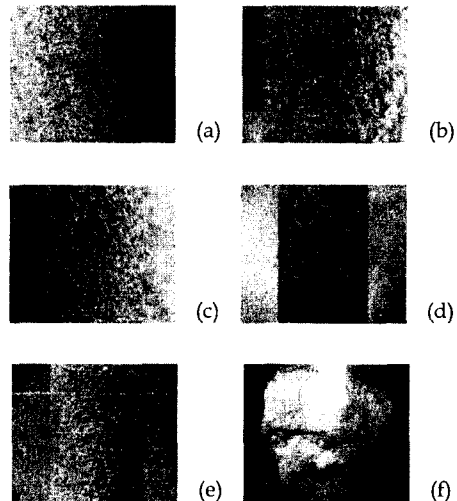
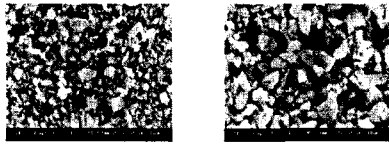


그림 7. 투어멀린 EPD 전착시편의 외관
(a), (b), (c)의 관찰배율 : 600배,
(d), (e), (f)의 관찰배율 : 150배

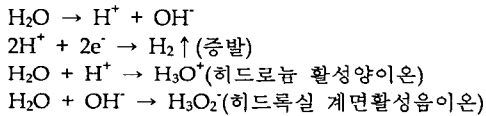


상부(x5000) 하부(x5000)
그림 8. 투어멀린 전착막의 SEM 분석

이 결과로부터 투어멀린 복합소결체의 물에 대한 반응에서 pH는 약산성(6.5)에서 중성(7.0)으로, σ 는 초순수의 값($\sigma=18.5\mu\text{S}/\text{cm}$)에 접근하는 중요한 변화가 지속적으로 일어남을 확인하였다.

2) 대장균 번식억제 효과

투어멀린 전기석은 극성을 띄는 독특한 성질 때문에 물분자와 만나면 물을 수소이온과 수산화이온으로 분해하고, 이들은 다시 수소가스와 (+) hydrium ion 및 (-)hydroxyl ion으로 되어 아래의 반응식에서와 같이 증발하거나, 물 속에 남아 있으면서 수질개선과 살균작용 등에 작용한다^[4].



이중에서 수산화는 강산화성 음이온으로 살균력과 유기기반응으로 생물세포를 공격하는 강한 활성음이온이다^[4]. 따라서 투어멀린 복합체 침적수층의 발생수산화와 대장균의 반응을 확인하기 위하여 증류수에 대장균개체 수가 1300(MPN/100ml)으로 넣어 유지한 다음, 투어멀린 혼합소결체 분말을 50gr/100ml(weight/volume-%)의 비로 증류수에 침적시켜 24시간 경과한 용액을 시험용액으로 만들어 각각 1ml, 3ml, 5ml 씩 앞에 준비한 대장균을 넣어둔 물에 넣어 24시간이 경과한 뒤에 대장균개체 수를 조사하였다. 그 결과, 각각의 경우에 대한 대장균개체 수는 300, 180, 150으로 계수되었다. 여기서, 중요한 관점은 처음 시료의 일정한 대장균개체 수가 투어멀린 복합체를 침적시킨 시험용액을 1ml, 3ml, 5ml로 증가하여 첨가하였을 때, 시험용액을 넣지 않은 초기의 대장균 시료에 1ml의 시험용액이 가해져 24시간 경과한 때의 개체 수가 1300에서 300으로 급격하게 감소하였으며, 시험용액을 3ml로 증가시킨 경우에서는 개체 수가 1300에서 180으로 변화하였고, 다시 5ml를 넣은 경우는 1300에서 150으로 각각 감소되어 대장균 시료에 시험용액을 증가시켜 넣음에 따라서 시료층의 대장균개체 수가 차례로 현저히 감소하였다는 사실이다. 이것은 앞에서 언급한 강산화성 OH수산화의 잘 알려진 살균력 작용에 의한 결과이거나, 또는 수산화의 유기기반응에 의한 공격으로 생물세포의 지방질과산화, 단백질

질 아미노산의 산화분해 또는 DNA 체인파괴 등의 작용에 의한 대장균 사멸 현상으로 판단되지만, 확고한 신뢰성 확보를 위하여 계속 반복적 조사 관찰이 요구되는 사항이다. 이와 함께, 투어멀린 복합체 분말을 침적시킨 시험수의 분해반응에 따른 산성도(pH)와 전기전도도(σ) 변화의 조사를 계속하여 진행하고 있다. 초기의 pH 및 σ 값은 각각 6.5와 60.5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 로 측정되었으나, 장시간 경과에 따른 변화는 현재 계속 진행 중에 있다.

V. 결 론

투어멀린 전기석의 복합소결체 및 EPD 전착 특성을 확인하고, 이를 시료로 가공한 후 물에 대한 반응 효과를 조사하여, 다음의 결론을 얻었다.

- 1) 투어멀린 복합소결체와 투어멀린 EPD전착막 소결 특성에서 양호한 소결성을 확인하였다.
- 2) 투어멀린 복합소결체의 물 반응 산성도는 약산성에서 중성으로, 전기전도도는 초순수의 기준 값 $\sigma=18.5 \mu\text{S}/\text{cm}$ 에 접근하여 지속 변화된다.
- 3) 시험수의 대장균번식억제효과 조사에서 준비된 시험수의 대장균 수가 1300(MPN/100ml)에서 24시간 경과 후 최소한 300(MPN/100ml) 이하로 감소함을 확인하였다.

이상의 결과로부터 천연 투어멀린 및 그 복합소결체의 영구분극 현상에 따른 미소전류 흐름은 자연계에 유익한 음이온을 제공해 주고, 미네랄 용출과 클러스터 세분화 및 음이온발생과 그 반응으로 수질을 부드럽고 맛있는 약 알칼리성수로 만들어주며, 대장균 등의 세균번식억제 효과의 광범한 활용 가능성을 확보하였다.

감사의 글

본 연구는 KISTEP 지원사업과 (주)대승의 협력과 후원의 일환으로 수행되었음을 밝히며, 이에 감사를 드립니다.(과제번호: M6-0011-00-0043)

참고문헌

- 1) 中重治 外, 電子材料 세라믹스-윤기현 外2共譯, 半島出版社, 1993
- 2) Soh Deawha, et al., Preparation of Superconducting YBCO Thick Film by Electrophoresis, Physica C, Elsevier, 2000
- 3) Soh DeaWha, et al., High Temperature Superconducting Thick Films by use of EPD Method(II), Eurasian Cem-Tech. J., 2003
- 4) 白希堯 外3, 外來有害生物侵入性傳播災害和治理方法的研究, 自然雜誌, 24卷4號, 2002