

해고법에 의한 수상자성유체의 제조 및 특성에 관한 연구

오재현, 김민석, 김 만

연세대학교 금속공학과

서울시 서대문구 신촌동 134, 120-749

김성완

산업과학기술연구소 제선연구부 (광) 제선 연구실

전남 동광양시 금호동 699, 544-020

(1993년 7월 6일 받음, 1993년 9월 6일 최종수정본 받음)

본 연구에서는 습식법에 의해서 초미립 마그네타이트를 합성하였으며, 이를 자성유체의 분산질로 하는 수상자성 유체를 제조하였다. 이때 합성마그네타이트의 입자표면에는 dodecanoic acid 이온의 흡착층을 형성시켜 수용액중에 안정하게 분산시켰다. 또한 합성된 마그네타이트의 기초적 물성과 수상자성유체 제조시 계면활성제의 첨가량 및 pH의 변화등이 자성유체의 분산특성, 자기적 특성 및 콜로이드적 안정성에 미치는 영향을 조사하였다.

I. 서 론

자성유체(magnetic fluid)란 페라이트(ferrite)와 같은 자성분말이 물이나 유기용매와 같은 액체속에 안정하게 분산되어 있는 콜로이드 용액으로서, 통상의 자장이나 중력 또는 원심분리에 의해서도 분산질과 분산매의 분리가 일어나지 않으며, 외관상 액체 자신이 자성을 띄는 것처럼 거동하는 자성콜로이드를 말한다[1].

자성유체는 페라이트등의 분산질, 계면활성제 및 분산매의 세가지로 구성되어 있다. 자성유체의 분산질로는 금속계 자성분말과 산화물계 자성분말등이 사용되고 있으며, 각각 그 특성에 따라 장단점을 가지고 있다. 금속계 자성분말의 경우 자기적 특성은 뛰어나지만 초미립 상태에서 산화속도가 매우 크다는 단점을 가지고 있다. 그러나 산화물계 자성분말, 즉 페라이트는 금속계 자성분말에 비해 자기적 특성은 좋지 않지만 산화물이므로 내산화성이 좋은 장점이 있다[2]. 한편 페라이트를 자성유체의 분산질로 이용할 경우 일반적으로 초미립 마그네타이트(magnetite, Fe_3O_4)가 사용되고 있으며, 그 입경은 약 150 Å 이하의 크기를 가져야만 액체속에 안정하게 분산될 수 있다고 Kaiser 등은 보고한 바 있다[3].

본 연구에서는 입도 조절이 가능하고 불순물의 혼입이 적으며 저온에서도 페라이트의 합성이 가능한 습식법에 의해 100 Å 내외의 초미립 마그네타이트를 합성하였으며, 이를 자성유체의 분산질로 하는 수상 자성유체를 제

조하였다. 이 때 합성 마그네타이트의 입자표면에 포화지방산의 일종인 dodecanoic acid를 흡착시켜 수중에서 안정하게 분산시켰다. 또한 합성된 초미립 마그네타이트의 기초적인 물성과 수상 자성유체 제조시 계면활성제의 첨가량 및 pH의 변화 등이 자성유체의 분산특성, 자기적 성질, 점도 및 콜로이드적 안정성에 미치는 영향을 조사, 검토하였다.

II. 실험방법

그림 1은 실험순서를 나타낸 흐름도이다. 본 실험에서 사용된 반응 용기로는 2ℓ 용량의 9공 플라스크를 사용하였으며, 반응 중 용액의 pH는 glass 전극이 달린 pH meter를 사용하여 측정하였다. 그리고 용액의 온도는 온도조절기가 연결된 전열기를 사용하여 조절하였고, 용액의 교반은 회전속도의 조절이 가능한 모터에 연결된 교반봉을 사용하였다.

실온 25 °C에서 Fe^{2+} 의 초기농도는 0.1 M로 하고 Fe^{2+}/Fe^{3+} 의 비를 1/2와 2/3으로 하는 시약급의 $FeCl_2 \cdot nH_2O$ 와 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 공존용액에 중화제로 pH 조절 및 양이온의 제거가 용이한 NH_4OH 를 첨가하여 소정시간 반응시켜 초미립 마그네타이트를 합성하였다. 이 때 얻어진 마그네타이트 현탁액을 증류수 3ℓ로 세척하여 용액중의 잔존 전해질을 제거하고 정량용 여과지(5c)를 사용하여 여과한 후 여과산물을 80 °C 건조로에서 2일간

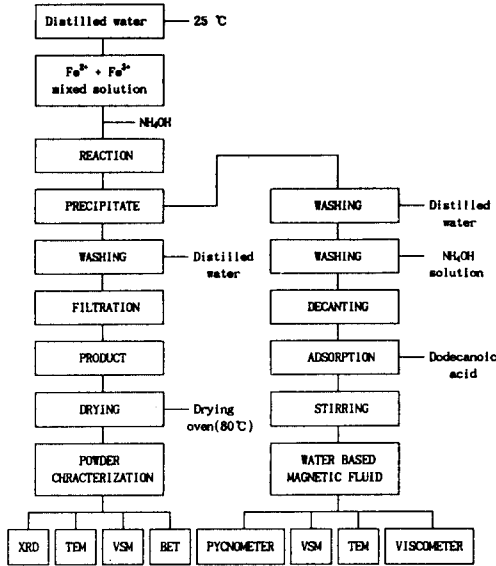


Fig. 1. Experimental procedure.

건조시켜 수분을 제거하였다. 이와 같은 과정을 거쳐 얻은 분말의 기초적 물성을 X-ray Diffraction Pattern, Transmission Electron Microscope, Vibrating Sample Magnetometer, BET 등의 분석을 행하여 조사하였다.

한편, 수상 자성유체의 제조시에는 얻어진 마그네타이트 현탁액을 증류수로 수회 세척하여 잔존 전해질을 제거시키고 소정농도의 NH₄OH 용액으로 세척하여 현탁액의 pH를 조절한 후, 고체함량 0.1 g/cc의 마그네타이트 현탁액을 만들었다. 고체함량 0.1 g/cc의 현탁액에 음이온 계면활성제인 Dodecanoic acid(CH₂(CH₂)₁₀COOH)를 소정량 첨가한 후, 90 °C에서 소정시간 교반을 행하며 반응시켰다. 이와 같은 과정을 거쳐 제조된 자성유체의 특성은 Pycnometer, Transmission Electron Microscope, Vibrating Sample Magnetometer 등의 분석 및 점도 측정을 행하여 조사하였다.

III. 실험결과 및 고찰

1. 자성유체용 초미립 마그네타이트의 합성

초미립 마그네타이트 합성에 대한 반응식은 다음과 같으며, 이 식 (1), (2)에 근거하여 모든 마그네타이트 합성실험을 행하였다[4].

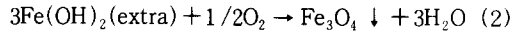
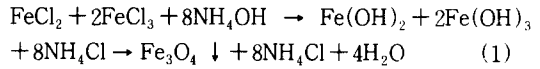


그림 2는 Fe-H₂O계의 Eh-pH도를 나타낸 것이다. 마

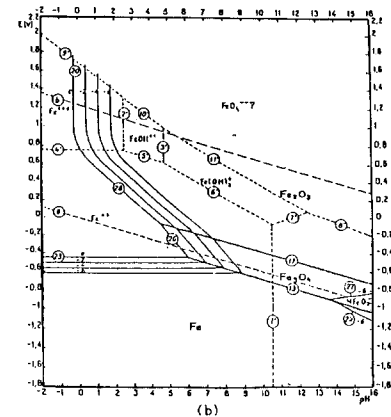
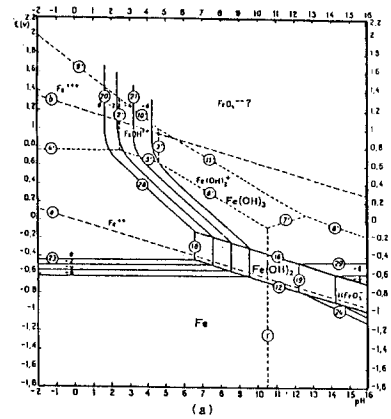


Fig. 2. Potential -pH equilibrium diagram for the system iron-water at 25 °C[5].

(a) considering as solid substance only Fe, Fe(OH)₂ and Fe(OH)₃.

(b) considering as solid substance only Fe, Fe₃O₄ and Fe₂O₃.

그네타이트는 pH 8~13 사이의 영역에서 안정하게 존재함을 알 수 있다. 그림 3은 반응온도 25 °C, 초기 Fe²⁺의 농도는 0.1 M, Fe²⁺ /Fe³⁺의 비가 1/2과 2/3의 조건에서 15N-NH₄OH 용액으로 적정실험을 행한 결과이다. 용액의 pH는 NH₄OH 용액의 첨가량이 45 ml, 55 ml

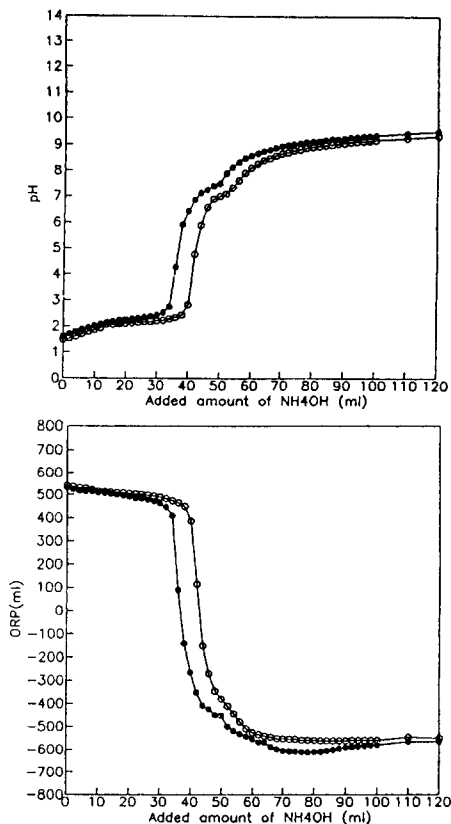


Fig. 3. The titration curves of $(Fe^{2+} + Fe^{3+})$ mixed solution by NH_4OH with variation of Fe^{3+}/Fe^{2+} ratio. (Initial Fe^{2+} conc. = $0.1 M/l$, Temp. = $25^\circ C$)

● : $Fe^{3+}/Fe^{2+} = 3/2$ ○ : $Fe^{3+}/Fe^{2+} = 2/1$

근처에서 각각 1차, 2차 변곡점이 나타난다. 1차 변곡점은 $Fe(OH)_3$ 의 형성완료를 2차 변곡점은 $Fe(OH)_2$ 의 형성완료를 나타내는 것이다. NH_4OH 용액이 계속 첨가됨에 따라 최종 반응생성물로 마그네타이트가 합성되었으며, 이 때 용액의 pH는 9.5 정도로서 그림 1의 마그네타이트 안정영역내에 존재함을 알 수 있다. ORP(Oxidation Reduction Potential) 또한 NH_4OH 첨가량 45 ml 부근에서 변곡점을 나타내며, $-500 \sim -600 mV$ 에서 일정한 값을 유지하는 바, 이 또한 마그네타이트 안정영역과 일치하고 있다.

그림 4, 5는 반응온도 $25^\circ C$, 반응시간 10 min., 초기 Fe^{2+} 의 농도는 $0.1 M$, Fe^{2+}/Fe^{3+} 의 비가 $1/2$ 과 $2/3$ 하에서 NH_4OH 농도를 $0.6 \sim 1.5 N$ 까지 변화시켜 얻어진 침전물의 X-선 회절분석 결과를 나타낸 것이다. 그림

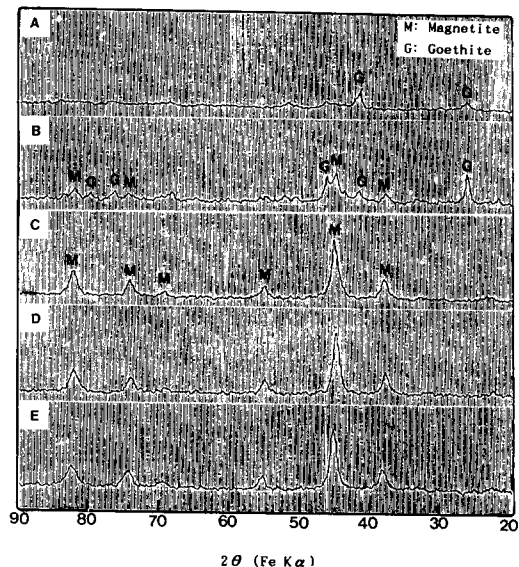


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of the precipitates according to the added amount of NH_2OH . (Temp. = $25^\circ C$, Initial conc. of $Fe^{2+} = 0.1 M$, $Fe^{2+}/Fe^{3+} = 1/2$, Reaction time = 10 min.)

(A) 0.6 N (B) 0.75 N (C) 0.9 N (D) 1.2 N (E) 1.5 N

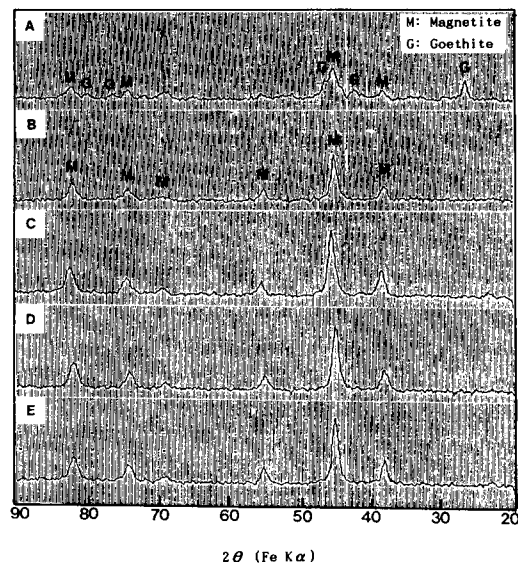


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of the precipitates according to the added amount of NH_4OH . (Temp. = $25^\circ C$, Initial conc. of $Fe^{2+}/Fe^{3+} = 2/3$, Reaction time = 10 min.)

(A) 0.6 N (B) 0.75 N (C) 0.9 N (D) 1.2 N (E) 1.5 N

에서 알 수 있는 바와 같이 마그네타이트 합성에 요하는 이론적 당량비인 Fe^{2+} / Fe^{3+} 의 비가 1/2의 경우에 있어서는 NH_4OH 농도 0.9 N(암모니아 첨가량 60 ml / l) 이상 일때부터 마그네타이트의 peak만이 나타났다. 한편 수용액중에서 반응시 Fe^{2+} 가 Fe^{3+} 로 산화하는 것을 고려하여 Fe^{2+} 를 이론치보다 과잉으로 첨가한 Fe^{2+} / Fe^{3+} 의 비가 2/3의 경우에 있어서는 NH_4OH 농도 0.75 N(암모니아 첨가량 50 ml / l) 이상일 때부터 마그네타이트의 peak만이 나타남을 확인할 수 있었다.

마그네타이트 합성시 Fe^{2+} / Fe^{3+} 의 비가 1/2 하에서 Fe^{2+} / Fe^{3+} 의 비가 2/3인 경우 보다 NH_4OH 의 첨가량이 많은 이유는 Fe^{2+} / Fe^{3+} 의 비가 1/2일 때 Fe^{2+} / Fe^{3+} 의 비가 2/3의 경우 보다 Fe^{3+} 의 양이 더 많으므로 $Fe(OH)_3$ 를 형성하는데 더 많은 OH^- 를 필요로 하기 때문이다. 한편 마그네타이트에 해당하는 이들 peak들은 일반적인 마그네타이트의 회절강도보다 훨씬 작고 반가폭이 비교적 넓은을 알 수 있다. 이는 두 조건에서 합성된 마그네타이트의 입경이 100 Å 내외의 초미립자이기 때문으로 사료된다[6].

그림 6과 7은 상기한 두 반응 조건에서 합성된 마그네타이트 미립자의 전자현미경 사진이다. 그림에서 처럼 상기 X-선 회절분석 결과와 일치함을 알 수 있다. 한편, NH_4OH 의 첨가량이 증가함에 따른 마그네타이트 입자크기의 변화는 없었으며, BET 측정으로 입자의 평균직경을 계산*한 결과 Fe^{2+} / Fe^{3+} 의 비가 1/2의 조건하에서는 94 Å, Fe^{2+} / Fe^{3+} 의 비가 2/3의 조건하에서는 113 Å이었다.

그림 8은 NH_4OH 의 첨가량에 따른 반응산물의 평균표면적을 측정된 결과를 나타낸 것이다. 그림으로부터 알 수 있듯이 Fe^{2+} / Fe^{3+} 의 비가 2/3인 경우보다 1/2일 때 평균표면적이 약간 더 높음을 알 수 있다.

그림 9는 상기한 반응조건에서 합성된 산물에 대해 자기장강도 5 kOe에서의 포화자화값을 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 Fe^{2+} / Fe^{3+} 의 비가 1/2와 2/3의 두 조건에 대해서 NH_4OH 농도 각각 0.9 N, 0.75 N 이상일 경우 포화자화값은 각각 59 emu/g, 64 emu/g으로 거의 일정함을 나타내고 있다. 이 값은 마그네타이트의 이론적 포화자화값인 92 emu/g 보다 훨씬 작은 것으로서, Sato등은 “페라이트 분말이 초상자성을 나타내는 초미립 size하에서는 입자의 크기가 감소함에 따라 포화자화값은 급격히 감소하며, 이는 입자 주위에 자기적 비활성 계면에 기인하는 것”으로 해석한 바 있다[7].

*) 마그네타이트의 평균직경은 합성산물의 형상을 구형으로 가정 한 후, BET 측정등을 통하여 얻은 비표면적 값을 이용하여 계산하였다.

따라서 본 실험에서는 반응온도 25 °C, 반응시간 10 min., 초기 Fe^{2+} 의 농도 0.1 M, Fe^{2+} / Fe^{3+} 의 비 2/3, NH_4OH 농도 0.9 N에서 자성유체용 마그네타이트(20g)를 합성하였다.

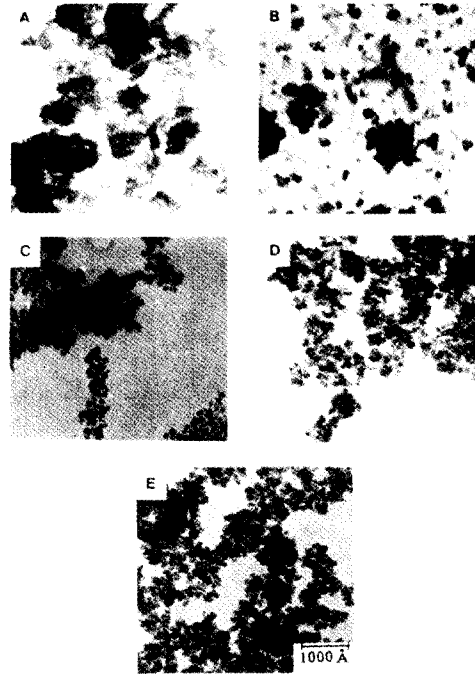
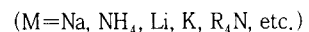
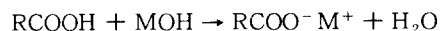
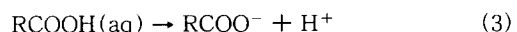


Fig. 6. TEM photographs of the precipitates according to the added amount of NH_4OH .
=25 °C, Initial conc. of Fe^{2+} =0.1 M, Fe^{2+} / Fe^{3+} =1/2, Reaction time=10 min.)
(A) 0.6 N (B) 0.75 N (C) 0.9 N (D) 1.2 N (E) 1.5 N

2. 수상 자성유체의 제조

일반적으로 지방산(fatty acid)은 물에 대해 불용성이거나 알칼리 물질과 반응하면 염을 형성하게 되고, 이들 염은 카르복실산보다 훨씬 극성을 띠게 되므로 물에 잘 용해된다. 지방산과 알칼리 물질의 반응에 의한 염의 형성은 다음 식과 같다[8].



포화지방산인 dodecanoic acid의 ammonium염은 탄화수소 고리의 소수기와 극성기의 친수기를 갖게 된다.



Fig. 7. TEM photographs of the precipitates according to the added amount of NH_4OH . (Temp. = 25 °C, Initial conc. of Fe^{2+} = 0.1 M, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ = 2/3, Reaction time = 10 min.) (A) 0.6 N (B) 0.75 N (C) 0.9 N (D) 1.2 N (E) 1.5 N

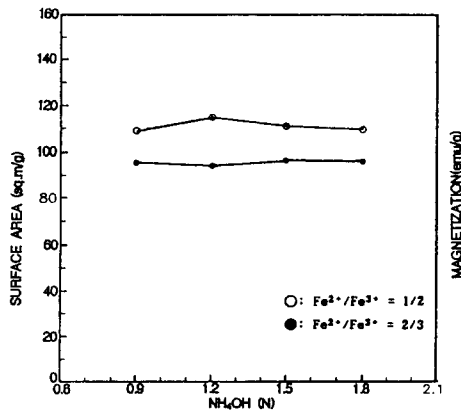


Fig. 8. Variations of the surface area of the precipitates according to the added amount of NH_4OH . (Temp. = 25 °C, Initial conc. of Fe^{2+} = 0.1 M, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ = 1/2, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ = 2/3, Reaction time = 10 min.)

또한 대부분의 지방산은 평균적으로 $\text{pK}_a = 4.7 \pm 0.5$ 를 갖는 약산으로서 용액 중에서의 RCOO^- 이온과 RCOOH (aq)의 농도는 용액의 pH에 크게 의존하여 지방산의 완전

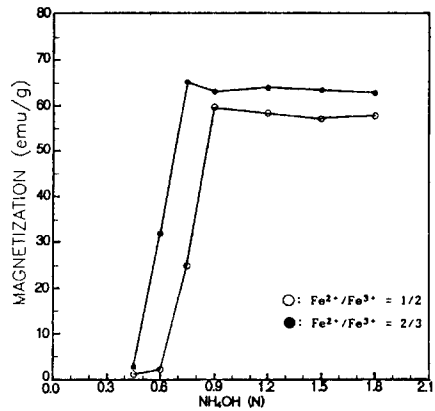


Fig. 9. Variations of the magnetization of the precipitates according to the added amount of NH_4OH . (Temp. = 25 °C, Initial conc. of Fe^{2+} = 0.1 M, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ = 1/2, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ = 2/3, Reaction time = 10 min.)

한 해리는 pH 8 이상의 알칼리 영역에서 이루어진다[9].

본 연구에서는 dodecanoic acid ($\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$)를 사용하여 마그네타이트 표면에 동일지방산의 2층 표면흡착층을 형성시켜 수상 자성유체를 제조하였다.

그림 10은 dodecanoic acid의 첨가량에 따른 수상 자성유체의 분산율 변화를 나타낸 것이다. 이 때 고체함량은 0.1 g/cc이다. Dodecanoic acid의 첨가량이 증가함에 따라 자성유체의 분산율이 증가하다가 단분자 흡착상당량의 약 2.2~2.6배에 도달할 때 부터 일정하게 유지되었다. 한편 분산매의 NH_4OH 의 농도가 높아짐에 따라 5 N까지는 분산율이 증가하였으나 0.75 N 이상에서는 오히려 감소하였다. 이는 NH_4OH 의 농도가 증가함에 따라 수용액중의 $[\text{OH}^-]$ 농도가 증가하고, 이에 따라 $[\text{OH}^-]$ 가 마그네타이트 표면중에서 계면활성제와의 경쟁흡착을 하게되어 일부 계면활성제를 표면에서 탈리시킴에 기인하는 것으로 사료된다.

그림 11은 수상 자성유체의 pH에 따른 분산특성을 나타낸 것이다. 이 때 pH의 조정은 1N-HCl 용액 및 1N-NaOH 용액으로 행하였으며, 5일간 안정화시킨 후 비중측정에 의해 분산율을 측정하였다.

수상 자성유체의 pH에 따른 분산율은 pH 8~10에서 85% 이상의 안정한 분산특성을 나타내었다. 이 때 pH 8 이하에서 분산율의 감소는 유리산의 생성이 분산립자의 응집에 영향을 주는데 기인하는 것으로 사료된다. 한편 pH 10 이상의 알칼리 영역에서도 극심한 응집현상을 나타내게 된다. 이는 분산매의 pH가 증가함에 따라

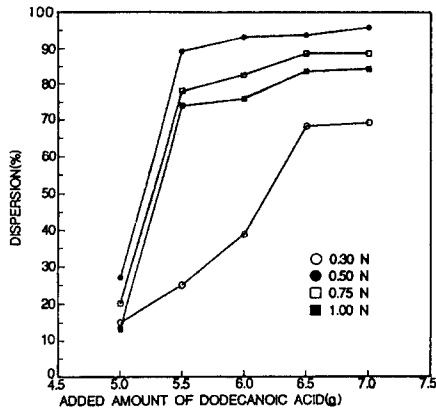


Fig. 10. Variation of dispersion of magnetic fluids according to the added amount of dodecanoic acid. (Initial solid content=0.1 g /cc)

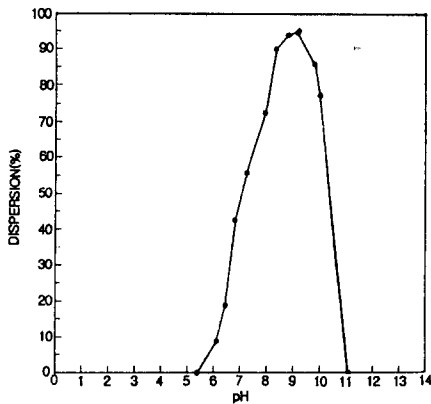


Fig. 11. Influence of pH on the stability of dodecanoic acid stabilized water-base magnetic fluid. (Added amount of dodecanoic acid=6.5 g, Initial solid content=0.1 g /cc, conc. of dispersion medium=0.5 N NH_4OH)

dodecanoic acid의 해리가 활발해짐에 따라 분산율이 증가하나, pH가 지나치게 높아지면 용액속에 과량으로 존재하는 OH^- 이온의 영향으로 인한 dodecanoic acid 이온의 화학흡착층의 파괴됨에 기인하는 것으로 사료된다 [10], [11]. 그림 12는 Dodecanoic acid의 첨가량이 6.5 g 인 조건에서 고체함량의 변화에 따른 점도의 변화값을 나타낸 것이다. 고체함량이 0.0 g /cc에서 0.1 g /cc로 증가함에 따라 점도는 1.2 cp에서 2.4 cp까지 증가하였다. 자성유체에 자장이 작용하지 않을 경우 이와 같은 점도의

증가는 Rosensweig가 실험을 통해 제안한 입자의 체적농도에 따른 상대점도의 변화와 같은 경향을 보이고 있다.

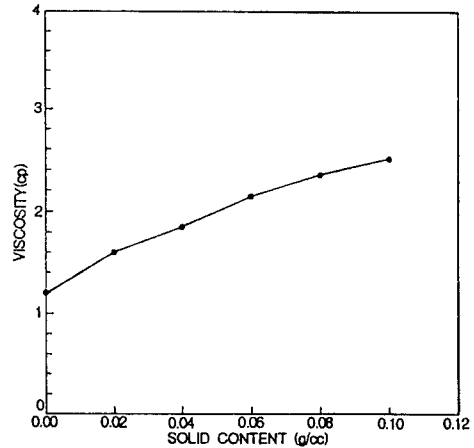


Fig. 12. Variation of viscosity of magnetic fluids according to the solid content. (Added amount of dodecanoic acid=6.5 g, Initial solid content=0.1 g /cc, conc. of dispersion medium=0.5 N NH_4OH)

그림 13은 고체함량의 변화에 따른 수상 자성유체의 포화자화값의 변화를 나타낸 것이다. 고체함량이 0.0 g /cc에서 0.1 g /cc로 증가함에 따라 자기장강도 5 kOe에서의 포화자화값은 0.0 emu /g에서 6.7 eum /g으로 증가

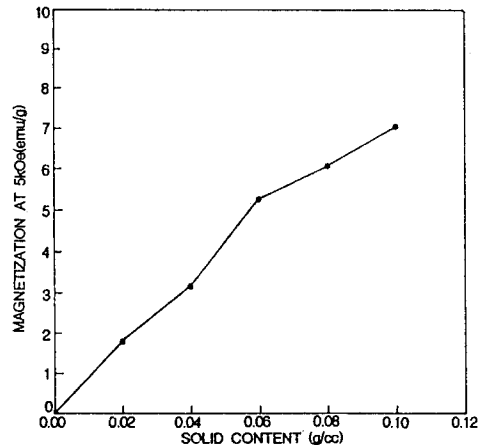


Fig. 13. Variation of magnetization of magnetic fluids according to the solid content. (Added amount of dodecanoic acid=6.5 g, Initial solid content=0.1 g /cc, conc. of dispersion medium=0.5 N NH_4OH)

하였다. 이것은 고체함량의 증가에 따라 자성유체의 단위체 적당 마그네타이트 입자수가 증가하기 때문으로 사료된다.

IV. 결 론

습식법에 의해 합성된 자성유체용 초미립 마그네타이트의 기초적 물성과 자성유체의 자기적특성, 분산성, 점도 및 콜로이드적 안정성에 미치는 영향을 조사, 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 반응온도 25 °C, 반응시간 10 min., $Fe^{2+} / Fe^{3+} = 1/2$ 와 2/3의 조건에서 평균입경이 각각 94 Å, 113 Å인 구상의 초미립 마그네타이트를 얻었으며, 이 때의 평균 포화자화값은 각각 59 emu/g, 64 emu/g 이었다.
2. 본 실험에서는 계면활성제로서 Dodecanoic acid만을 사용하여 제 1 화학흡착층과 제 2 물리흡착층을 동시에 형성시킴으로써 표면을 친수성으로 하여 수중에 안정하게 분산된 수상 자성유체를 제조할 수 있었다.
3. 수상 자성유체의 분산물은 Dodecanoic acid의 첨가량이 단분자층 흡착상당량의 2.2~2.6배 첨가되었을 때 일정하게 유지되었으며, 분산매의 NH_4OH 의 농도가 0.5 N까지는 증가하나 0.75 N 이상에서는 오히려 감소하였다.
4. 고체함량 0.1 g/cc, Dodecanoic acid의 첨가량 6.5 g, 분산매의 NH_4OH 의 농도 0.5 N의 조건에서 얻어진 자성유체의 포화자화값은 6.7 emu/g 이었다.

참 고 문 헌

[1] 강남기, 오재현, 김만: 전자회보, 2(1), pp.31, (1993).

[2] 中塚勝人: 磁性材料の開発と磁粉の高分散化技術, 總合技術センター, pp.333~343.

[3] R. Kaiser and G. Miskolczy: Journal of Applied Physics, 41(3), pp.1064~1072, (1970).

[4] G. W. Reimers and S. E. Khalafalla: IEEE Transaction on Magnetics, MAG-16(2), pp. 178~183, (1980).

[5] Marcel Pourbaxi: "Atlas of electrochemical Equilibria in Aqueous Solution", National Association of Corrosion Engineers, pp. 312~313, (1974).

[6] B. D. Cullity: "Elements of X-ray diffraction", Addison Wesley Publishing Co., London, pp.285, (1978).

[7] Satto, Iijima, Seki & Inagaki: J. of Mag. Mat. 65, pp.255~256, (1987).

[8] Kirk-Othner: "Encyclopedia of Chemical Technology", John Wiley & Sons, 3rd ed., 4, pp.827~833.

[9] R. P. King: "Principles of Flotation", South African institute of Mining and Metallurgy, pp. 1~16, 53~71, (1978).

[10] 崔亨燮, 吳在賢: 日本鑛業會誌, 81(927), pp. 614~619, (1965).

[11] 下飯坂潤三, 中鉢良治, 吉田洋一: 日本鑛業會誌, 93 (1068), pp. 83~86, (1977).

[12] 岩間義郎他: 新しい應用磁氣 2, 丸善, 第 2 章, (1980)

Preparation and Property of Water Based Magnetic Fluid by Peptization Method

Jaehyun Oh, Minseuk Kim and Mahn Kim

Department of Metallurgical Engineering,

College of Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

Seungwan Kim

Iron Making Dept., Kwangyang, Iron Making Lab., Kwangyang, Korea

Research Institute of Industrial Science & Technology

(Received 6 July 1993, in final form 6 September 1993)

The water-based magnetic fluids were prepared with the synthesized ultrafine magnetite, dodecanoic acid as surfactant. Characteristics of synthesized ultrafine magnetite were investigated with X-ray Diffraction Pattern, Transmission Electron Microscope, Vibrating Sample Magnetometer and BET analysis. Dispersion characteristics of water-based magnetic fluids were investigated in relation to amounts of surfactant, pH and solid content.