Journal of the Korean Ceramic Society
Vol.28, No 2, PP 146~152, 1991.

자성 유체용 미분 자성 분체의 제조

이경희·이병하·이재영
명지대학교 공과대학 무기재료공학과
(1990년 11월 17일 접수)

Synthetic of Magnetic Fine Powder for Oil Suspending Magnetic Fluid

K.H. Lee, B.H Lee and J.Y. Lee
Dept. of Inorganic Material Eng., Myong Ji University
(Received November 17, 1990)

요 약

습식 직접 합성법, 수열 합성법 및 공침법에 의하여 초미립이며 균질한 $(Ni_{0.4}ZN_{0.6})Fe_2O_4$ ferrite 분말을 합성하였다. 이경우 습식 직접 합성법, 수열 합성법 및 공침법에 따른 Ni-Zn ferrite의 비표면적은 각각 220m²/g, 100m²/g, 30m²/g 이상이었다.

$(Ni_{0.4}Zn_{0.6})Fe_2O_4$의 입자 표면에 sodium oleate를 양이온 계면 활성제로서 흡착시켜서 벤젠 및 석유를 분산매로 하는 Ni-Zn ferrite 자성 유체를 제조하였다. 계면 활성제의 흡착량에 따른 분산성 및 점도를 측정한 결과 다음과 같았다.

1) Oleric acid의 흡착량은 합성된 ferrite 분말의 비표면적에 비례한다.
2) 220m²/g 이상의 비표면적을 가질 때 oleric acid의 최대 흡착량은 건조된 분말의 36wt%이었다.
3) 습식 직접 합성법에 의한 합성 분말은 벤젠 및 석유 분산매 유체의 안정성이 우수하였다

ABSTRACT

Ultra fine and homogeneous $(Ni_{0.4}Zn_{0.6})Fe_2O_4$ ferrite powders were prepared by direct-wet, Hydrothermal and coprecipitation methods.

In case that specific surface areas of Ni-Zn ferrite powders were over 220m²/g, 100m²/g, 30m²/g individually direct-wet, hydrothermal and coprecipitation methods.

The Ni-Zn ferrite magnetic fluids of which Solvents were benzene or kerosene was prepared by making cation surfactant adsorbed on the surface of the $(Ni_{0.4}Zn_{0.6})Fe_2O_4$.

The results that measured dispersion and viscosity by making cation surfactant adsorbed were as follows.

1. The adsorption amount of Oleric acid be proportioned the specific surface area of powders.
2. The maximum amount of Oleric acid was 36wt% of dried powders which has 220m²/g of specific surface area
3. The stability of fluid by direct-wet synthesis emthod in benzene or kerosene solvent was excellent.

1. 서 론

산화물 자성 중에서도 자심, 자기 tape, 전파 흡수체, 중금속 폐수 처리등에 널리 이용되고 있는 MFe_2O_4 조성의 ferrite는 입경이 특정의 임계값 이하로 되면 자성이 변화하여 초상자성체로 되는 것으로 알려지고 있다[1]. 이와 같은 초상자성은 단자구 구조의 입자가 자화의 방향으로 진동하는 것에 의해 상자성적인 성질을 갖고 있는데 이것을 이용한 것이 자성 유체이다.

자성 유체는 액체중에 colloid 크기의 강자성 미립자를 계면 활성제로 피복시켜 안정하게 분산시킨 용액으로 자계나 원심력을 작용하여도 침강이나 응집이 일어나지 않으며 외관상 액체가 자성을 가지고 있는 것처럼 거동하는 colloid 용액이다. 현재는 회전축 seal이나 축 seal, 공해산업 유수 분리 또는 비중차 선별 등에 이용되고 있다[2,3]. 이때 분산질인 강자성체 분말은 수십-수백 Å 정도의 초미립자이어야 한다. ferrite 분말을 이와같은 자성 유체의 분산질로 사용할 경우 초상자성적 성질을 나타내는 정도로 분체를 미분화 시켜야하기 때문에 보통의 합성법으로는 어렵다. 따라서 본 연구는 습식 직접 합성법 및 수열 합성법을 이용하여 그동안 연구하여온 Ni-Zn ferrite를 자성 유체로서의 이용 가능성에 대하여 연구하고자 한다.

2. 실험방법

2.1. Ni-Zn ferrite의 합성

2.1.1 습식 직접 합성법에 의한 Ni-Zn ferrite의 합성

출발 물질은 특급의 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 및 $ZnCl_2$를 수용액으로 만든 후 KOH를 mineralizer 및 pH 조절제로 사용하였다. 습식 직접 합성시의 혼합비는 각 용액의 용량에 의해 NiO : ZnO : Fe_2O_3 = 0.4 : 0.6 : 1mole의 비가 되도록 조정하여 3구 flask 안에서 KOH로 pH11이 되도록 한 후에 90℃에서 6시간 동안 강하게 교반시켜 침전물을 만들었다.

2.1.2 수열 합성법에 의한 ferrite 분말 합성

앞에서 구한 pH의 조건으로 공침전물을 만든 후 공침전물내에 K ion과 Cl ion을 제거하기 위하여 decantation을 행하여 주었다. 이 공침전물을 tetrafluoethylene bottle에 넣어 autoclave를 사용하여 수열 합성하였다. 이때 합성 조건은 합성 온도를 120℃(100psi), 140℃(120 psi), 160℃(160psi), 180℃(200psi) 및 200℃(280psi) (psi, pound/in)로 하여 각각의 온도에서 6시간 동안 합성하여 주었다.

2.1.3 공침법에 의한 ferrite 분말 합성

습식 직접 합성법을 좀 더 명확하게 규명하고 또한 습식 직접 합성법과 수열 합성법으로 합성된 분말과의 특성을 비교 검토하기 위하여 $(Ni_{0.4}Zn_{0.6})Fe_2O_4$ 조성의 공침전물을 만든 후 600℃로 6시간 동안 하소하여 ferrite 시료로 하였다.

2.2. 합성 ferrite 분말의 분산 특성

2.2.1 흡착 시험

습식 직접 합성, 수열 합성 및 공침법에 의하여 합성된 ferrite 분말의 양이온 계면 활성제의 흡착 실험은 다음과 같이 행하였다. 습식 직접 합성 및 수열합성에서 얻어진 시료는 합성 후 slurry 상태의 것을 decantation에 의하여 K^+과 Cl^-을 제거하였다. 이들 slurry의 농도를 구한다음 일정량의 slurry를 취하여 80℃-85℃로 유지하면서 sodium oleat를 고상 시료 양에 대하여 Table 1과 같은 조건으로 10, 20, 30, 40, 50 wt%가 되도록 첨가한 후 잘 저어주면서 1시간 동안 흡착시켰다. 한편 공침 하소에 의하여 합성된 시료는 일정 농도가 되도록 한 후 증류수에 분산 시킨다음 위와 동일한 조건으로 흡착 실험을 하였다.

80℃-85℃에서 1시간동안 충분히 흡착 시킨다음 묽은 염산을 사용하여 용액의 pH를 5-6으로 조정하였다. 이 과정에서 완전 slurry 상태의 고상입자들은 재응집이 이루어졌다. 이 응집된 시료를 수세 여과한 다음 진공 건조기 속에서 48시간 건조시켜 분산 실험을 위한 시료로 하였다.

2.2.2 흡착량의 측정 시험

앞의 흡착 실험에서 피흡착 고상 ferrite 표면에 흡착된 양이온 계면 활성제의 흡착량을 측정하기 위하여 진공 건조 후 DT-TG를 사용하여 흡착량을 측정하였다.

2.2.3 분산성 시험

표면에 sodium oleate를 흡착시켜 만든 분체의 분산성을 구하기 위하여, 시료 5g을 50cc benzene(or kerosene)에 분산시켰다. 분산은 benzene(or kerosene) 속에서 분말의 분산을 돕기 위하여 교반기로 약 10분간 고속 교반을 행한 후 초음파 분산을 시켜주었다. 이렇게 만들어진 유체를 10cc 메스 실린더에 넣고 완전 밀폐 후 3일 및 5일간 방치한 다음 원심 분리기를 사용하여 6000r.p.m 으로 회전시켜 준 후 위로부터 3cc씩 채취하여 고상 물질의 농도를 구한 결과를 가지고 침강 속도 및 침강성을 검토하였다.

또한 Ostwald 점도계를 사용하여 각각의 시료에 대하여 고상과 액상의 혼합비에 따른 유체의 점성 변화 및 sodium oleate 첨가량에 따른 유체의 점성 변화를 상대적으로 측정하여 비교 검토하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. XRD분석

습식직접 합성법으로 90℃에서 2시간, 6시간 및 10시간 동안 합성하여 건조한 $(Ni_{0.4}Zn_{0.6})Fe_2O_4$의 XRD분석 결과는 Fig.1과 같다. Fig.1에서 보는 바와같이 합성 시간이 2시간일 경우는 준결정질로 나타났으며 6시간 이후부터 $(Ni_{0.4}Zn_{0.6})Fe_2O_4$의 결정성이 좋게 나타났다. 따라서 자성 유체를 제조하기 위한 합성 시간은 6시간으로 고정하여 행하였다.

Fig.2는 수열 합성법을 이용하여 120℃, 160℃ 및 200℃에서 9시간 동안 합성한 $(Ni_{0.4}Zn_{0.6})Fe_2O_4$의 ferrite 분말의 XRD분석 결과이다. 그 결과 합성 온도에 관계없이 Ni-Zn ferrite의 결정성 peak만이 존재하고 있으며 합성 온도가 증가할 수록 ferrite의 결정성이 좋아짐을 알 수 있다. 따라서 수열 합성법에 의한 자성 유체용 ferrite를 200℃에서 합성하였다.

3.2. SEM 및 BET분석

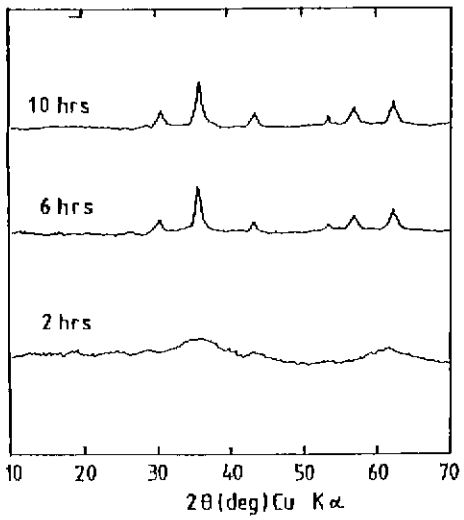


Fig.1. X-ray diffraction pattern of powders prepared by Wet Direct Synthesis method at 90℃.

Fig.3은 90℃에서 6시간 동안 습식 직접 합성법으로 합성하여 건조한 $(Ni_{0.4}Zn_{0.6})Fe_2O_4$ ferrite 분말의 SEM 사진이다. 그 결과 spinel 구조를 갖는 이들 ferrite 입자는 전형적인 구형의 균일한 입자들로 이루어져 있으며 비표면적은 약 $227m^2/g$이다.

Fig.4는 수열 합성법으로 합성 온도를 120℃, 160℃ 및 200℃로 변화하여 합성 시간을 9시간으로 고정시켜 수열 합성한 ferrite 분말에 대한 SEM 사진을 나타낸 것이다. SEM 관찰 결과 전체적으로 입자의 형태는 구형임을 보여

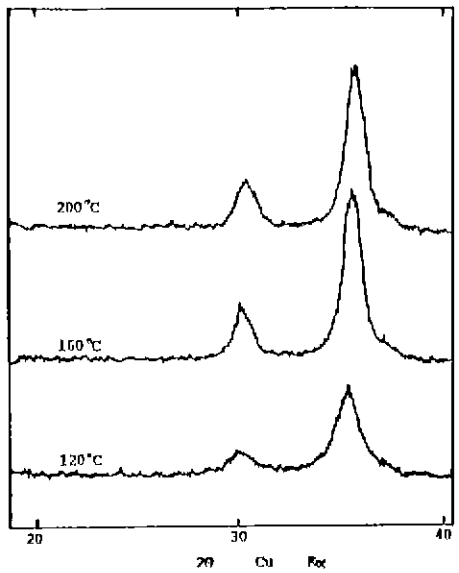


Fig.2. X-ray diffraction patterns of synthesised $(Ni_{0.6}Zn_{0.4})$ Fe_2O_4 power by hydrothermal process for 9hrs.

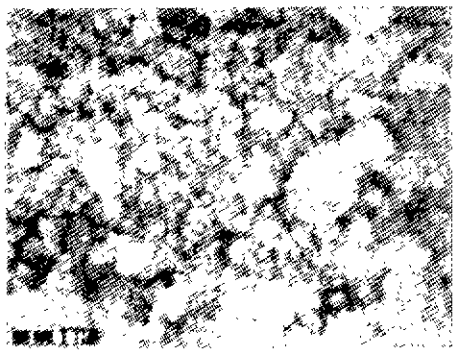
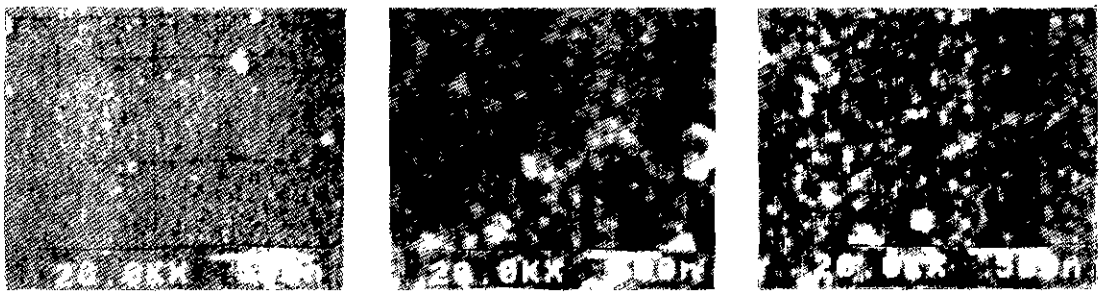


Fig.3. SEM phtograph of powder prepared by wet-direct synthesis method.



(a) (b) $(Ni_{0.4}-Zn_{0.6})Fe_2O_4$ (c)

Fig.4. SEM photographs of Ni−Zn ferrite powders by hydrothermal synthesis at various temperatures for 9hrs. (a) 120℃, (b) 160℃, (c) 200℃.

주고 있으며, 입경은 약 80A 정도이고 비표면적은 약 117 m^2/g 이상의 미세한 ferrite 분말로 이루어져 있음을 알 수 있다.

3.3. 흡착 실험 결과

Table 1과 같은 조건으로 oleric acid를 흡착 시킨 후 진공 건조된 분말의 흡착량을 DT−TG에 의하여 측정한 결과의 대표적 예로서 D−40시료의 결과를 Fig.5에 나타냈다. 그 결과 습식 직접 합성 ferrite 분말에 sodium doleate 40wt% 첨가시, ferrite에 흡착된 oleric acid의 양은 35%임을 알 수 있었다.

Fig.6은 sodium oleate를 40wt% 흡착시킨 시료에 대

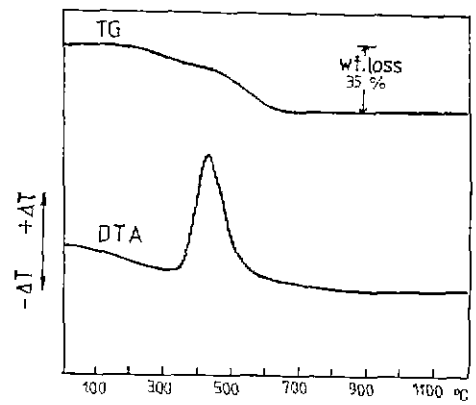


Fig.5. Thermal analysis of Ni−Zn Ferrite absorbed sodium oleate.

Table 1. Condition of Absorption.

Sample	Synthesis method	Addition amount of surfactant (wt%)
C−10	calcination after coprecipitation	10
C−30	〃	30
C−40	〃	40
C, D−40	dry after direct−wet method(150℃)	40
D−10	Direct−wet method	10
D−20	〃	20
D−30	〃	30
D−40	〃	40
D−50	〃	50
H−10	hydrothermal	10
H−20	〃	20
H−30	〃	30
H−40	〃	40
H−50	〃	50

*80℃−85℃, for 1hr.

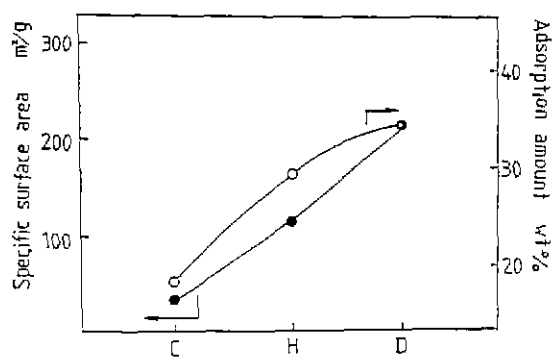


Fig.6. Specific surface area and adsorption amount of oleric acid.
C : coprecipitation method
H hydrothermal method
D : direct wet method

한 것으로 횡축은 각 합성 방법을 나타내고 양쪽 종축에는 각각의 합성 시료의 흡착 실험 전의 비표면적과 흡착 실험 후 건조 시료의 흡착량을 나타낸다

실험결과에 의하면 각 합성 분말의 비표면적과 흡착량과는 좋은 일치를 보이고 있다. 즉 습식 직접 합성 시료의 비표면적은 220m²/g 이상으로 상당히 높은 비표면적을 가지고 있는데 그에 따라 흡착량 역시 36wt%의 높은 량이 흡착되어 있음을 알 수 있다. 또한 수열 합성에서 얻어진 시료의 비표면적은 100m²/g 이상이었으며 이 시료의 흡착량은 30wt%이며 또한 공침 하소 시료의 비표면적은 30m²/g 이상일 때 19wt%에 지나지 않는다.

이와같은 결과들은 下飯坡[4-6] 등의 결과와도 잘 일치하는 결과로써 下飯坡는 그의 실험에서 그가 합성한 분말 입도가 D_{BET}=90A 이었을 때 계면 활성제의 분말에 대한 비율을 45%로 하여 흡착 실험한 경우 약 30wt%에서 포화를 이루었다고 발표하고 있으며 이때의 분말의 BET 비표면적은 100m²/g 이상이었다.

이와같은 결과를 비교해 볼때 본 실험 결과와 잘 일치하고 있으며, 본 실험의 습식 직접 합성물은 더욱더 미립으로 이경우 최고 35wt%까지도 흡착이 일어나고 있음을 알 수 있다. 한편 비표면적이 30m²/g 정도로 아주 적은 공침 합성 분말의 경우 흡착량 역시 적어지고 있음을 알 수 있다. 한편 그림에는 표기하지 않았으나 동일한 습식 직접 합성 분말이라 할지라도 150℃ 정도로 건조를 시킨 ferrite 분말의 경우 oleric acid 흡착은 크게 줄어들고 있는데, 이는 합성 분말이 너무 미립인 관계로 표면이 건조되어 서로가 van der Waals force 에 의하여 표면 밀착 현상과 동시에 응집체 내부의 공기의 연행등에 의하여 흡착 용액의 분체 표면에의 흡착이 쉽게 일어나지 못하는 것으로 생각된다. 즉 계면 활성제의 흡착은 합성 분말의 표면 상태와도 깊은 관계가 있는 것으로 생각된다.

3.4. 분산성 실험 결과

습식 직접 합성, 수열 합성, 공침 하소 합성 등에 의하여 합성된 분말에 sodium oleate 40wt%를 첨가하여 oleric acid를 흡착시켜 진공 건조시킨 후 oleric acid가 포화를 이룬 sodium oleate 40wt%의 시료를 택하여 분산성 실험을 하였다. oleric acid가 흡착된 분체의 benzene에 대한 분산성을 알아보기 위하여 benzene에 대한 분말의 중량비를 10wt%, 15wt%로 하여 분산시킨 후 3일간, 5일간 방치시켜 6000r.p.m 의 속도로 원심 분리기를 이용하여 분산 안정성을 측정한 결과를 Fig.7에 나타내었다.

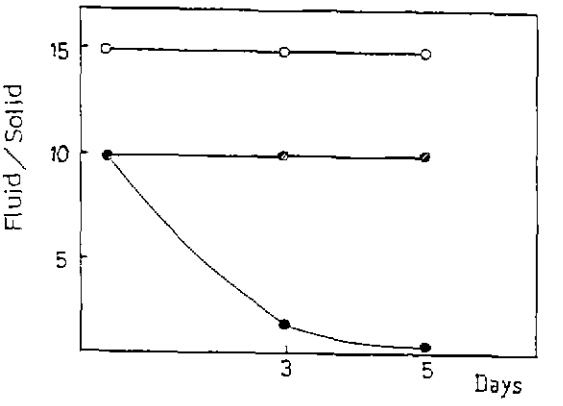


Fig.7. Changes of slurry in benzen-based magnetic fluid depend on kepping time.
- o—o d.W.M
- ⊘—⊘ hydrothermal
- ●—● coprecipitation

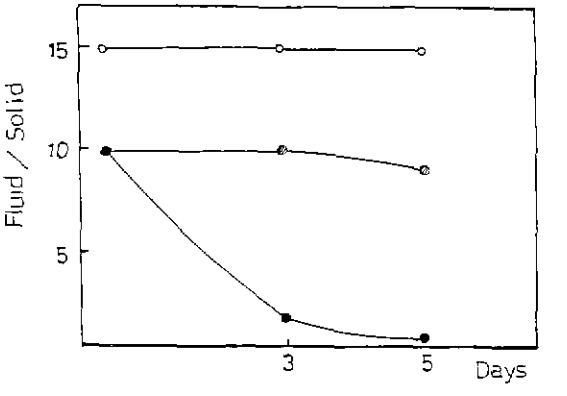


Fig.8. Changes of slurry in kerosene-based magnetic fluid depend on keeping time.
- o—o d.W.M
- ⊘—⊘ hydrothermal
- ●—● coprecipitation

그 결과 수열 및 습식 직접 합성법으로 만든 분체는 방치 후 5일 후가 되어도 전혀 침강이 일어나지 않고 있는데 반하여 공침 하소 합성물은 방치 5일 후에는 거의 모두 침강하였다

또한 Fig.8은 kerosene에 대한 분산성을 알아보기 위한 것으로 습식 직접 합성에 의하여 합성된 분말은 변화가 없었으나 수열 합성에 의해 합성된 분말은 5일 후 약 10%가 침강해버렸다. 이와같은 결과들을 앞의 흡착량과

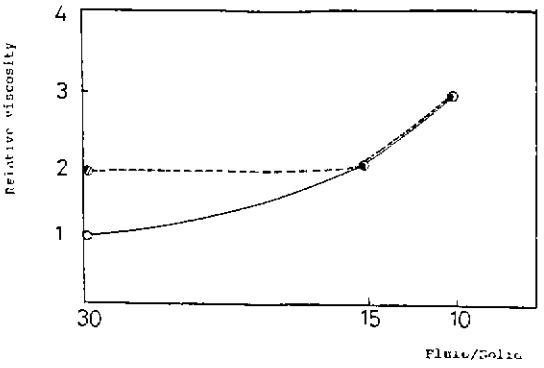


Fig.9. Solid content and relative viscosity in benzene-based magnetic fluid.
o—o direct wet method
e···e hydrothermal method

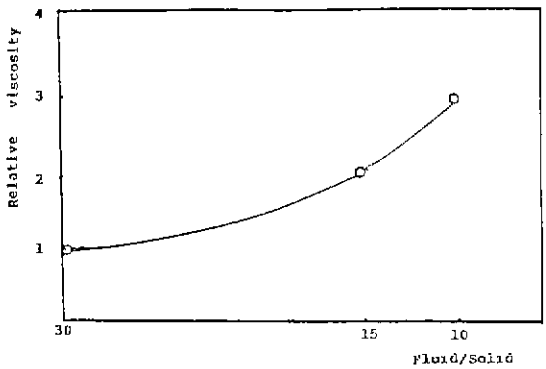


Fig.10. Solid content and relative viscosity in kerosene-based magnetic fluid.
o—o direct wet method

비추어 생각할 때 완전 표면 흡착이 이루어졌다 하더라도 입자의 크기가 어느 크기 이상이면 유체로서의 성질은 없어지며 결국 초기 분체의 입자가 下飯坡[4-6], Toshi Hiko Sato[7] 등이 주장하듯이 수십-수백 Å 범위에 있어야만이 초상자성을 띤 유체로서 존재 가능함을 잘 보여주는 결과라 할 수 있다

3.5. 유체의 점성 결과

Fig.9, Fig.10은 분체에 대한 benzene과 kerosene의 중량비를 30배, 15배, 10배로 하여 유체를 만들었을 경우, 그 유체의 점성을 Ostwald 점도계를 사용하여 상대점도로서 구한 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 이 범위 안에서는 습식 직접 합성 분말 유체 및 수열 합성 분말 유체 모두가 응집하지 않고, 정도의 설계를 할 수 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

위와 같은 결과를 요약하면 다음과 같다.

1) 습식 직접 합성법을 이용하여 90℃에서 6시간 합성한 $(Ni_{0.4}Zn_{0.6})Fe_2O_4$ ferrite 분말은 결정성이 양호하며 비표면적이 220m²/g 이상인 초미립의 균일한 구형 입자이다. 그리고 수열 합성 ferrite는 비표면적이 100m²/g 이상이나 공침시켜 600℃로 하소한 합성 ferrite는 비표면적이 30m²/g이다.

2) ferrite에 40wt% sodium oleate 흡착 실험 결과 Oleric acid의 흡착량은 습식 직접 합성, 수열 합성 및 공침 하소 합성 ferrite는 각각 35, 30, 19wt%이며 이는 각 분말의 비표면적과 비례하였다.

3) 습식 직접 합성 ferrite 분말의 양이온 계면 활성제 흡착 분말은 benzene 및 kerosene 분산매에 분산 안정성이 뛰어났으나 공침 하소 합성 분말은 분산 안정성이 없었다.

4) benzene 및 kerosene의 분산매로 사용된 유체의 점성은 액상과 고상의 비가 30 : 1, 15 : 1, 10 : 1의 범위에서는 그 비가 작을수록 점도가 증가되었다.

「감사의 글」

이 연구는 1990년도 문교부 첨단공학(신소재 분야) 학술 연구 조성비에 의해서 수행되었으므로 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. A. Hamamura, M. Kiyama, Y. Bando, T. Takada "Cation Distribution in Chemically Precipitated $ZnFe_2O_4$," *J. Appl. Phys.*, 5, 1246, Japan, (1966).
2 Toshio Takada, "Development and Application of Synthsizing Technique of Spinel Ferrite by the Wet Method," ferrites Proceedings of the International Conference, September-October Japan, 1980.
3. M. Kondo, N. Nakashima, T. Hirasawa,

"Treatment of Waste-Water Containing Heavy Metal Ions by Ferrite Formation (2nd Report)," 粉體 および粉末冶金, **29** (7) 241-245, (1982).

4. J. Shimoiizaka, K. Nakatsuka, R. Chubachi, K. Toita, "Formation of Ni-Zn Ferrite by Wet Method and Its Chanse of Characteristics with Heating," 粉體 および 粉末冶金, **23** (3) 85-89 (1976).
5. J. Shimoiizaka, H. Yokoyama and K. Nakatsuka, "On the Characteristics of Magnetic Thin Film Prepared from Magnetic Fluid," 粉體 および 粉末冶金, **28** (6) 210-213, (1981).
6. R. Chubachi, K. Nakatsuka, J. Shimoiizaka, "Influence of Temperature and pH on the Dispersion Stability in Water Base Magnetic Fluids," 粉體 および 粉末冶金, **23** (6) 211-215, (1976).
7. K. Haneda, Hiroshi Kojima and A.H. Morrish, "Preperation and Magnetic Properties of Small $NiFe_2O_4$ Particles," 粉體 および 粉末冶金, **30** (1) 1-5 (1983)
8. S.S. Papell, U.S Patent No.3215572 (1965)