

공침법에 의해서 제조된 자성유체의 자기적 특성 변화 연구

이정훈 · 고재귀*

승실대학교 물리학과, 서울 156-035

(2001년 7월 9일 받음, 2001년 9월 10일 최종수정본 받음)

Fe²⁺와 Fe³⁺의 혼합 수용액에 공침 보조 용액 3N-NaOH를 첨가해 공침 반응 시켜 Magnetite를 제조하였다. Magnetite의 제조에 앞서 첨가되는 Fe²⁺ 이온과 Fe³⁺ 이온의 비를 변화시키면서 Magnetite의 자기적 특성 변화를 조사하였다. 또한 Magnetite의 제조 온도의 변화를 통해 Magnetite의 자기적 특성 변화를 살펴보고, 이렇게 제조된 Magnetite의 자성 유체로서의 가능성을 알아보기 위해 X-ray 회절을 통해 결정성을 살펴보았다. 그 결과 Magnetite 분말의 합성에서 Fe²⁺와 Fe³⁺의 비가 0.46:0.54일 때 Magnetite의 자기적 특성값 σ_s 는 60.8 emu/g이었고, 같은 조건에서 합성 온도를 80 °C로 30분간 유지 시켰을 때의 σ_s 값은 63.51 emu/g으로 교반 온도가 높을수록 자기적 특성값이 좋아지는 것을 알 수 있었다.

주제어 : 자성유체, 마그네타이트, 계면활성제, 초상자성

I. 서 론

산화물 자성 중에서도 자심, 자기 tape, 전파 흡수체, 중금속 폐수 처리 등에 널리 이용되고 있는 MO Fe₂O₃ 조성의 ferrite는 입경이 특정한 입계값(예: Fe는 16 nm 정도) 이하로 되면 자성이 변화하여 초상자성의 성질을 갖게 되는데[1, 2], 이런 성질을 이용한 것이 자성유체이다.

자성유체[3, 4]는 브라운 운동을 할 수 있을 정도(수 십 nm 정도)의 콜로이드 size를 갖는 Magnetite[5-7], Ni-ferrite, Co-ferrite, Fe, Ni 등의 강자성 분말의 표면에 오레인산이나 리놀산 등의 계면활성제로 피복하여 지방족 탄화수소, 방향족 탄화수소, 물 또는 기름 등의 용매 중에 안정하게 분산시킨 현탁액으로 원심력이나 중력 하에서도 침강, 자기 응집이나 고액 분리가 일어나지 않고 겔보기에 액체 자신이 자성을 지닌 것처럼 거동하는 성질을 갖고 있다. 즉, 자성유체는 colloid 크기의 강자성 미분말[4, 8]을 안정하게 분산시킨 것으로 외부자장에 따라 형상 밀도가 바뀌는 액체로서 초상자성(Superparamagnetic) 거동을 하며, 고체 특유의 강자성과 액체 특유의 유동성을 겸비한 물질이다.

현재 자성유체가 가장 많이 이용되고 있는 분야는 자성 유체 scaling으로 회전축과 베어링 사이의 접촉 부분에 자성유체를 이용하여 봉합하는 oil mist, 마모 분말을 봉합하기 위한 dust seal 등이다. 또한 비중을 이용한 비중 선별

장치 및 폐유 선별 장치, 스피커 damper, 잉크 젯 프린터의 자성 잉크, 복사 현상액, 자기 sensor 등에도 이용되고 있으며 자기 광학 소자, 발전기의 열 교환기, 배어링 등에 그 이용이 기대되고 있다[9].

이와 같은 자성유체의 분산질로 사용되는 ferrite 분말은 초상자성의 성질을 나타낼 수 있을 정도로 분체를 미분화 시켜야 하기 때문에 보통의 합성법으로는 제조가 어렵다. 따라서 본 연구에서는 Fe²⁺와 Fe³⁺의 혼합 수용액에 NaOH를 첨가해 공침 반응시켜 Magnetite를 제조하였고, 제조 조건의 변화에 따른 자기적 변화를 조사하였다. 즉, Fe²⁺ : Fe³⁺의 비율 변화, 교반 온도 변화에 따른 자기적 특성 변화를 조사하면서 자성유체로서의 제조 가능성을 살펴보고, 자기적 특성이 우수한 영역에서 건조시킨 분말을 3HCl로 pH 4.5, 5.5, 6.5 정도까지 응집시킨 후 분산매 중에 분산시켜 자성유체를 제조하였다.

II. 실험방법

2.1. Magnetite의 합성

2.1.1 사용원료

본 실험에서는 자성유체를 합성하기 위해서 Duksan Pure Chemical의 FeCl₃ 6H₂O(EP급)와 FeSO₄ 7H₂O(EP급)를 사용하였고 침전제는 Samchun Pure Chemical의 NaOH(EP급)을, 계면활성제로는 Samchun Pure Chemical의 Oleic Acid(EP급)을 사용하였으며 분산매로는 일본의 Matsumura Oil 사의 Neovac(SY급)의 진공 오일을 사용하였다.

*Tel: (02) 820-0421, E-mail: jgkoh@saint.soongsil.ac.kr

Table 1. Condition of composition product magnetite (I)

Fe ²⁺ : Fe ³⁺	The condition of composition	Expression
0.4 : 0.6	Room temperature (25 °C), 30 min	S 1
0.42 : 0.58	"	S 2
0.44 : 0.56	"	S 3
0.46 : 0.54	"	S 4
0.48 : 0.52	"	S 5
0.50 : 0.50	"	S 6
0.52 : 0.48	"	S 7
0.54 : 0.46	"	S 8
0.56 : 0.44	"	S 9
0.58 : 0.42	"	S 10

Table II. Condition of composition product magnetite (II)

Fe ²⁺ : Fe ³⁺	The condition of composition	Expression
0.46 : 0.54	Room temperature (25 °C), 30 min	S 11
0.46 : 0.54	40 °C, 30 min	S 12
0.46 : 0.54	60 °C, 30 min	S 13
0.46 : 0.54	80 °C, 30 min	S 14

2.1.2 Magnetite 합성

본 실험에서는 자성유체를 제조하기 위해서 먼저 Fe²⁺ 이온과 Fe³⁺ 이온의 혼합 수용액에 NaOH를 첨가해 공침 반응 시켜 Magnetite를 제조하고, 합성된 Magnetite를 물 성 조사하여 자기적 특성이 우수한 조건에서 자성유체를 제조하였다.

조성비의 변화에 따른 Magnetite의 자기적 특성 변화를 알아보기 위해 실시한 많은 예비 실험 결과와 분석된 data의 결과로 Fe²⁺ 이온과 Fe³⁺ 이온의 비가 0.4:0.6~0.6:0.4인 영역에서 Magnetite의 특성이 좋은 것을 알았다. 따라서 본 실험에서는 더욱 좋은 특성을 찾기 위해 Table I의 조건으로 실험을 실시하였다. Fe²⁺ 이온과 Fe³⁺ 이온의 비를 변화시키면서 산화방지를 위해 질소 분위기에서 강하게 교반시킨 혼합 수용액에 공침 보조 용액 3N-NaOH를 첨가해서 얻은 Magnetite의 자기적 특성을 조사하였다.

그리고, 교반 온도의 변화에 따른 Magnetite의 변화를 보기 위해 위의 실험에서 가장 좋은 특성을 나타내는 합성 비를 찾아 그 합성 비를 고정시키고, 교반 온도(Table II 참조)를 변화시키면서 Magnetite의 자기적 변화를 VSM (Vibrating sample magnetometer)을 통해 알아보았다.

Fig. 1은 Fe²⁺와 Fe³⁺의 혼합 수용액을 교반 용기 속에 넣고 pH와 온도를 조절하면서 Magnetite를 합성하는 실험 장치도를 나타낸 것이다.

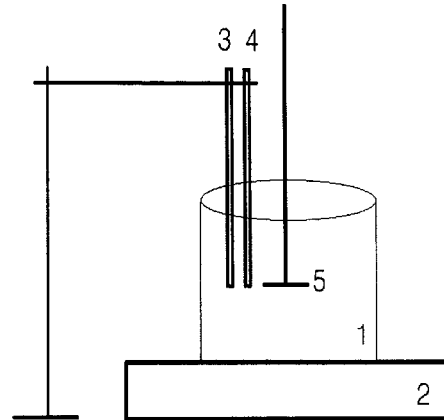


Fig. 1. Apparatus for preparing magnetite and magnetic fluids. 1. Reactor, 2. Hot plate, 3. PH meter, 4. Thermometer, 5. Stirrer.

II. 자성유체 제조

합성된 Magnetite 분말에 계면활성제를 흡착하고 세정 여과한 후 진공 오일에 분산시켜 자성유체를 제조하였다. Fig. 2에 FeSO₄와 FeCl₃의 혼합 수용액에 공침 보조 용액 3N-NaOH를 첨가해 Magnetite 미분말을 만들고 계면활성제를 흡착한 후 산처리 하고, 세정 여과한 후 분산매 중에 분산시켜 자성유체를 만드는 과정을 도시하였다.

2.1. 계면활성제 흡착

본 실험에서는 자성유체를 제조하기 위해서 계면활성제로 Oleic Acid를 사용하였으며, 현재까지 보고된 바에 의하면 Magnetite분말 100 g 당 계면활성제 30~50 g이 흡착상태가 가장 안정적이다[10]. 따라서 본 실험에서는 Magnetite분말 100 g 당 계면활성제 40 g을 흡착시켰다.

2.2. 자성유체 제조

본 실험에서는 자성유체를 제조하기 위해서 Magnetite를 합성하고, 이 Magnetite 분말에 계면활성제를 흡착한 후 80 °C에서 1시간 반응시킨 후 10 °C로 24시간 냉각 후 3HCl로 pH 4.5, 5.5, 6.5 정도까지 응집시켜서 위에서 실시한 조건과 같이 세정 및 흡인 여과를 실시한 후 건조시킨 분말을 분산매 중에 분산시켜 자성유체를 제조하였다.

III. 측정 및 결과

3.1. XRD 회절 분석

공침법에 의해 Table I의 조건으로 합성된 분말을 세정,

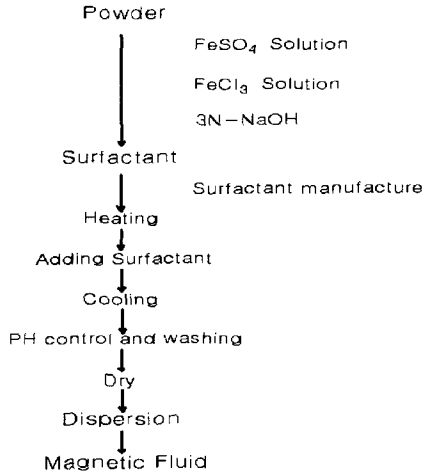


Fig. 2. Process of magnetic fluids by coprecipitation method.

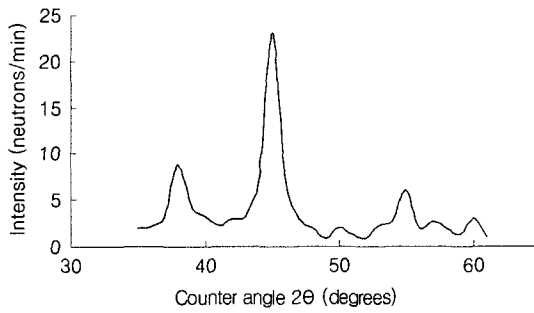


Fig. 3. XRD pattern of magnetite (Sample 4).

여과한 후 건조시켜 X-선 회절기를 사용하여 Magnetite의 결정성을 확인하였다. 이때 30 kV, 20 mA의 조건으로 Fe-K α target을 사용하여 측정하였다.

Fig. 3은 시료 4의 X-ray 회절 결과를 나타낸 것이다. 이 그림에서 첫 번째 회절선 $2\theta = 44.95^\circ$ 일 때 (311)면, 두 번째 회절선 $2\theta = 38.08^\circ$ 일 때 (220)면이 비교적 잘 발달 났음을 알 수 있었고, 공침법에 의해서 합성된 분말은 Magnetite임을 확인 할 수 있었다.

3.2. Fe²⁺ : Fe³⁺의 비율의 변화에 따른 자기적 특성 변화
 실온(25 °C)에서 Fe²⁺ : Fe³⁺의 비율을 변화시키면서 Magnetite 분말을 합성하였고(Table I 참조), VSM을 통해 Fe²⁺ : Fe³⁺의 비율 변화에 따른 자기적 특성 변화를 조사하였다. Fig. 4는 Fe²⁺와 Fe³⁺의 조성비의 변화에 따른 시료들의 포화자화 σ_s 값을 비교한 그래프인데, Fe²⁺ : Fe³⁺ = 0.44 : 0.56에서 포화자화 σ_s 값이 60.2 emu/g, 잔류자

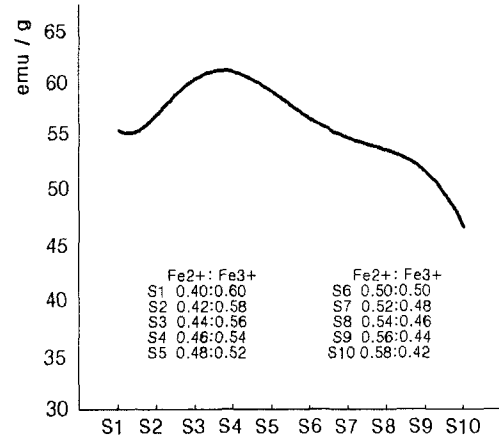


Fig. 4. Saturation magnetization strength of magnetite by varieties Fe²⁺ : Fe³⁺.

화 σ_r 값이 6.486 emu/g, 보자력 H_{ci} 값이 16.30 Oe로 측정되었으며, Fe²⁺ : Fe³⁺ = 0.46 : 0.54에서 포화자화 σ_s 값이 60.8 emu/g, 잔류자화 σ_r 값이 6.428 emu/g, 보자력 H_{ci} 값이 16.18 Oe로 가장 높은 σ_s 값이 측정되었다.

Fig. 4에서 Fe²⁺와 Fe³⁺의 혼합액 중에서 2가철의 함량이 증가한 S10 쪽에서 포화자화가 감소하는 이유는 Fe²⁺ + 2Fe³⁺ + 8OH⁻ = Fe₃O₄ + 4H₂O에 의해 Magnetite가 형성됨과 동시에, 2가 이온의 비율이 증가함에 따라 2가 산화철(FeO등)이 극미량 잔존함으로써 S10 쪽으로 갈수록 포화자화가 떨어지는 현상이 나타나는 것으로 사료된다.

3.3. 교반 시 온도 변화에 따른 자기적 특성 변화 조사

공침법에 의해 합성된 Magnetite 분말이 교반 온도 변화에 따른 자기적 특성의 변화를 관찰하고자, Fe²⁺ : Fe³⁺의 조성비의 변화에 따른 실험을 통해 자기적 특성값이 가장 좋게 나왔던 Fe²⁺ : Fe³⁺ = 0.46 : 0.54인 시료 4 (S4) (Table I 참조)를 실온(25 °C), 40 °C, 60 °C, 80 °C로 교반 온도의 변화를 주면서 그에 따른 자기적 특성 변화를 측정하였다(Table II 참조). Fig. 5는 교반 온도 변화에 따른 시료들의 포화자화 σ_s 값을 비교한 그래프인데, 합성 유지 온도가 높아질수록 Magnetite의 자화값이 커지는 것을 알 수 있었고 합성 유지 온도가 60 °C 이상이 되었을 때부터는 자화값이 63.14 emu/g~63.51 emu/g으로 거의 변화가 없었다.

이는 Fe²⁺와 Fe³⁺의 혼합액 중 여분의 2가철 성분이 Magnetite의 형성을 촉진시킴으로써, 입자의 크기가 크게

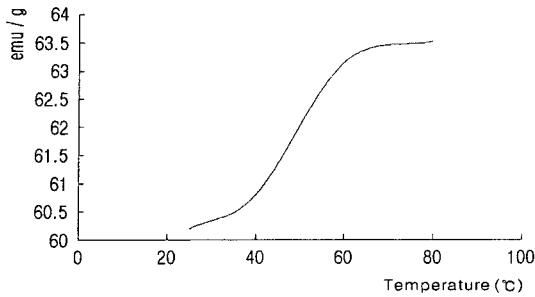


Fig 5. Saturation magnetization of magnetite by temperature.

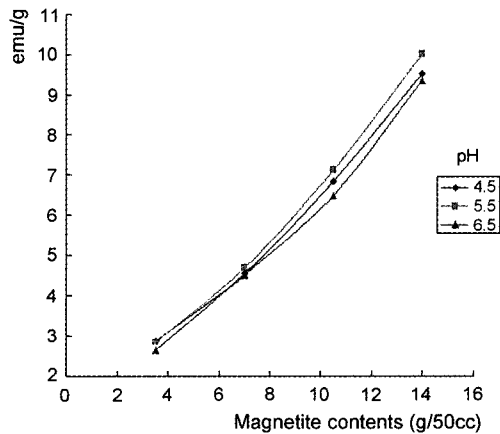


Fig. 6. Saturation magnetization of magnetic fluids by varieties pH and magnetite quantity.

(단자구 크기인 20 nm 이내) 형성되고 온도 상승과 함께 자화율이 증가하였을 것으로 사료된다.

3.4. 자성유체의 자기적 특성

본 실험에서는 위의 실험들의 결과로 자기적 특성이 가장 우수하게 나왔던 Fe²⁺ : Fe³⁺의 조성비가 0.46 : 0.54인 시료 4 (S4) (Table I 참조)의 Magnetite를 사용하여 30 분간 교반 온도를 80 °C로 유지시켜 자성유체를 제조하면서 Magnetite의 함유량과 pH의 변화에 따른 자기적 특성 변화를 조사하였다. 그 결과를 Fig. 6에 나타내었고, pH 5.5에서 자화값이 pH 4.5나 pH 6.5보다 좋았으며, 첨가되는 Magnetite 분말의 농도가 증가할수록 자화값이 증가하는 것을 알 수 있었다. 이 실험에서는 pH가 5.5이고 Magnetite의 함유량이 14 g/50 cc일 때 가장 좋은 자화값 10 emu/g을 얻을 수 있었고, 이런 성향은 pH 변화가 Magnetite 생성 시 입자의 크기에 영향을 주어 자성유체의 포화자화 값에 영향을 주었다고 볼 수 있다.

IV. 결 론

공침법에 의해 Magnetite를 합성하였고, 이 Magnetite로 자성유체를 제조하였으며 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. XRD 회절 분석 결과, 공침법으로 제조한 분말은 첫 번째 회절선 2θ = 44.95°일 때 (311)면, 두 번째 회절선 2θ = 38.08°에서 (220)면이 비교적 잘 발달된 결정성을 갖는 Magnetite임을 확인할 수 있었다.

2. 실온(25 °C)에서 Fe²⁺ : Fe³⁺의 비율을 변화시키면서 Magnetite 분말을 합성하였고, VSM을 통해 Fe²⁺ : Fe³⁺의 비율 변화에 따른 자기적 특성 변화를 조사한 결과 Fe²⁺ : Fe³⁺ = 0.46 : 0.54에서 포화자화 σ_s 값이 60.8 emu/g로 가장 좋은 자화값을 얻을 수 있었다.

3. Fe²⁺와 Fe³⁺의 비를 0.46 : 0.54로 고정시키고 교반시의 온도만을 변화시켜 본 결과 높은 온도를 유지하면서 제조된 Magnetite의 자화값이 좋게 나타나는 것을 볼 수 있었다.

실험 1, 2, 3의 결과에서 나온 최적의 조건으로 자성유체를 제조하면서 pH와 Magnetite의 함유량을 변화시키면서 자성유체의 자화값을 측정해본 결과 pH 농도 5.5에서 자화값이 가장 좋았으며, Magnetite의 함유량이 증가할수록 자성유체의 자화값 또한 증가하는 것을 볼 수 있었고, pH 농도가 5.5일 때 Magnetite의 함유량 14 g/50 cc에서 자성유체의 자화값 10 emu/g을 얻었다.

참 고 문 헌

- [1] A. Hamamura, M. Kiyama, Y. Bando, T. Takada J. Appl. Phys., Japan, 5, 1246(1996).
- [2] Cullity, Introduction to magnetic materials, Addison Wesley Publishing (1972), pp. 385-389.
- [3] V. G. Bashtovoy, B. M. Berkovsky, A. N. Vislovich, Introduction to thermomechanics of magnetic fluids, Hemisphere Publishing Corporation (1987), p. 1.
- [4] R. E. Rosenweig, Ferrohydrodynamics Combrige University Press (1985), p 7.
- [5] Sdshin Chikazumi, Physics of magnetism (1997), p. 9.
- [6] 고재귀, 자성물리학의 기초와 응용, 숭실대학교 출판부 (1999), p. 128.
- [7] Cullity, Introduction to magnetic materials, Addison Wesley Publishing (1972), p. 185, p. 385.
- [8] S. Chilkazumi, K. Chiba, K. Suzuki and T. Yamada, Ferrite Process. Int. Conf. (1971), p. 595.
- [9] Toshio Takada, Development and Application of Synthesis Technique of Spinel Ferrite by the Wet Method

ferrites : Proceedings of the International Conference, [10] R. E. Rosenweig, Ferrohydrodynamics Cambridge University Press (1985), p. 27.
September-October Japan (1980).

The Study of Physical Properties of Magnetite Fluids Prepared by Coprecipitation Method

Jung Hoon Lee and Jae Gui Koh

Department of Physics, Soongsil university, Seoul 156-013, Korea

(Received 9 July 2001, in final form 10 September 2001)

We made magnetite which was prepared with mixed liquids of Fe^{2+} and Fe^{3+} added to the 3N-NaOH by coprecipitation reaction. Ahead of making magnetite, we investigated variation of physical properties for changing $\text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+}$. Through the variation of the process temperature, we examined physical properties of magnetite. Also, to examine possibility of magnetic fluids, from magnetite manufactured in this way, we examined the crystal structure by X-ray diffraction pattern. The saturated magnetization σ_s value has 60.8 emu/g, when Fe^{2+} to Fe^{3+} ratio is 0.46 : 0.54 in the synthetic magnetite. Keeping the condition, when the synthetic temperature is kept at 80°C for 30 minutes, we get σ_s value 63.51 emu/g. It shows that σ_s value is bigger as the synthetic temperature is higher.

Key words : magnetic fluid, magnetite, surfactant, superparamagnetism