

금속계 자성유체 합성 및 화학 안정성에 관한 연구 (Synthesis and Chemical Stability of Metallic Magnetic Fluid)

*Hyo Sook Lee¹, Isao Nakatani², In Yong Ko³, Byung Kee Kim⁴
1. Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, DaeJeon, Korea
2. National Institute of Material Science, Tsukuba, Japan
3. Chunbuk National University, ChunJu, Korea
4. Korea Institute of Machinery & Materials, ChngWon, Korea

1. 서 언

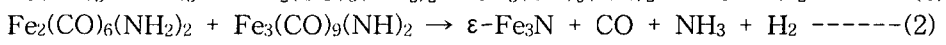
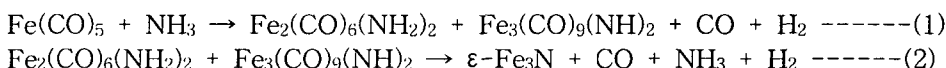
자성유체는 강자성 미립자를 용매에 분산시킨 콜로이드 용액으로 중력이나 자기력에 의해서 강자성 입자가 분리되지 않고 용액 자체가 자장중에서 자화하는 특성을 갖고 있다. 강자성 미립자를 물에 분산시킨 水相자성유체는 자동차스크랩으로부터 비중이 서로 다른 금속을 분리 회수하는데 사용되며, 오일(oil)에 분산한 油相자성유체는 컴퓨터 하드 디스크 드라이브(HDD)의 방진셀, 고진공셀, 스피커 댐퍼, 칼라복사기 잉크 등에 응용되고 있다.

자성유체의 종류는 강자성 미립자로 산화철(Magnetite, Mn-ferrite, Zn-ferrite)을 이용한 산화철계 자성유체와 금속계 분말(iron, cobalt, iron nitride, iron boride)을 분산시킨 금속계 자성유체로 나눌 수 있다. 산화철은 금속분말에 비하여 자화값이 작기 때문에 산화물 자성유체의 포화자화가 낮은 결점이 있지만, 화학적으로 안정하기 때문에 현재 대부분의 자성유체상품은 산화철계 자성유체를 사용하고 있다. 금속은 자화값이 산화철에 비하여 월등히 높으나 화학적으로 안정하지 않아서 대기중에서 쉽게 산화되기 때문에 실용화단계에 이르지 못하고 있다. 금속계 자성유체 중에는 질화철(iron-nitride)을 kerosene에 분산시킨 질화철 자성유체를 Isao Nakatani[1]에 의해 합성에 성공한 바 있으며 자성유체의 포화자화가 2230 Gauss로 세계 최대자화력을 갖고 있는 것으로 알려져 있다. 질화철의 포화자화는 212 emu/g으로 금속철의 포화자화 230 emu/g 과 비슷하고 금속철원자구조(bcc)에 질소가 침입하여 철과 공유결합을 이루어 조밀하게 충전된 격자구조를 갖고 있어 화학적으로 금속철보다 안정하다고 발표된 바 있다[2]. 또한 질화철 초미분체를 자성유체로 제조하기 위해서는 분말 표면을 계면활성제로 피복하여 자력에 의한 입자의 응집을 억제하며, 피복된 계면활성제는 질화철 입자의 산화를 억제할 것으로 알려져 왔다[3].

본 연구에서는 암모니아 질화법에 의해 질화철 자성유체를 합성하고, 합성한 질화철 자성유체가 대기중에서 노출 시간에 따른 자성유체의 포화자화 변화를 조사하였다. 아울러 표면에너지가 큰 티타늄과 코발트 금속을 질화철 자성유체에 첨가하여 질화철 입자의 산화 억제효과 및 질화철 자성유체의 화학적 안정성에 관하여도 조사하였다.

2. 실험방법

내열플라스크에 계면활성제(三洋化成, ML-1094)와 kerosene이 일정농도로 혼합한 용액에 일정양의 Fe(CO)₅을 넣고 암모니아 가스를 200 ml/min 유량으로 주입함과 동시에 교반하면서 가열하였다. 가열하므로 분해되어 생기는 가스는 orifice, condenser 및 reservoir를 통과하여 배출된다. 질화철 자성유체의 합성은 90 °C에서 1 시간 유지한 다음, 계속해서 185 °C로 온도를 올린후 1 시간 동안 유지하는 단계별 반응을 Fe(CO)₅가 완전히 분해될 때까지 3회 ~ 6회 반복하였으며 반응식은 다음식과 같다.



질화철 입자의 산화 억제효과를 조사하기 위하여 첨가한 티타늄과 코발트는 각각 titanium azide(1 %)와 cobalt-carbonyl(5 %)를 질화철 합성반응시작하기 전에 Fe(CO)₅과 같이 넣고 반응을 개시하였다. 합성한 질화철 자성유체는 3 종류로 순수한 질화철 자성유체(시료 A), 티타늄이 포함된 질화철 자성유체 (시료 B)와 코발트가 포함된 질화철 자성유체(시료 C) 이다. 3 종류의 자성유체는 합성

이 끝난 직후 질소분위기 glove box 안에서 각 자성유체마다 8개의 시료병에 균등하게 나누어 노출실험의 시료로 하였다. 8개 시료중 7개는 시료병마개에 직경 4 mm 크기의 구멍을 뚫어 대기에 노출시킬 수 있게 하였으며, 노출시 시료병을 진동계 위에 올려놓고 1, 3.2, 14, 37, 101, 336, 및 1008 시간동안 진동시켰다. 노출실험이 실시된 대기조건은 온도범위가 23 ~ 23.2 °C 이었으며 상대습도는 20 ~ 40 % 이었다. 3 종류의 자성유체중 노출실험에서 남겨둔 각각의 시료는 초기(initial)시료로 하여 노출이 끝난 시료의 중량변화 및 자화값의 기준으로 삼았다.

노출실험이 끝난 각각의 시료는 진동시료자력계(vibrating sample magnetometer) (PAR model 151)을 사용하여 자화값을 측정하였고, 노출 전과 후 각 시료의 중량도 비교하였으며, 열시차중량분석기로서 시료의 산화 반응도 조사하였다. 아울러 전자현미경(TEM)으로 질화철 자성유체의 morphology를 관찰하였다.

3. 실험결과

3.1 Fe(CO)₅로부터 질화철 자성유체 합성실험

암모니아가스법에 의해 합성한 미립자는 전자회절법에 의해 ε-Fe₃N 임이 확인되었다[1]. 본 실험에서 사용한 계면활성제는 Succinic Imide(三洋化成, ML-1094) 이며 계면활성제의 적정사용량은 kerosene 50 g 에 11.3 g 이었다. 일정농도인 kerosene과 계면활성제의 혼합용액에 Fe(CO)₅의 양을 80 g에서 200 g까지 변화하여 합성한 질화철 자성유체의 포화자화, 입자크기등은 Table 1 과 같다. Table 1에서 보는 바와 같이 Fe(CO)₅의 양이 80, 120, 150 및 200 g 일 때 각각의 포화자화는 352, 523, 705 및 1070 Gauss를 얻었다. 이 결과는 Fe(CO)₅ 농도가 증가할수록 포화자화는 증가하였는데 이러한 원인은 Fe(CO)₅의 양이 증가하므로 합성된 질화철의 농도가 높아졌기 때문이다.

Table 1. Preparative conditions and magnetic properties of Fe₃N magnetic fluids.

sample no	246	247	248	249
Fe(CO) ₅ (g)	80	120	150	200
Surfactant (g)	11.3	11.3	11.3	11.3
kerosene (g)	50	50	50	50
NH ₃ (cm ³ /min)	200	200	200	200
reaction time (hr)	7.0	8.6	12.0	15.0
density (g/cm ³)	0.99	1.05	1.10	1.19
mean diameter of the particles (nm)	5.7	6.7	8.0	10.0
4ΠMs (G)	352	523	705	1070

3.2 화학안정성실험

시료 A, B, C에 자기장을 변화시켜서 초기시료 및 3.2 와 1008 시간 노출시킨 시료 각각의 자화값을 진동시료자력계에 의해 측정한 결과, 질화철자성유체에 티타늄을 첨가하므로 자성유체의 포화자화는 감소되고 코발트를 첨가하면 질화철 자성유체의 포화자화는 증가하였다. 이러한 금속들은 질화철 자성유체를 대기중에서 3.2 시간 노출시켰을 때, 티타늄은 질화철의 약간의 산화억제 효과가 있었고 코발트는 상당한 효과를 보였다. 1008시간과 같이 장시간 노출이 계속되면 질화철의 산화방지 효과는 티타늄, 코발트도 효과적이지 못하며, 질화철에 피복된 계면활성제도 질화철의 산화억제효과가 없어서 질화철 자성유체의 포화자화력은 거의 사라졌다. 질화철 자성유체가 대기중에 노출됨으로 질화철이 산화되어 중량증가현상이 나타나며 산화가 거의 끝이 나는 시간은 질화철 자성유체, 티타늄 첨가 자성유체 및 코발트 첨가한 자성유체는 각각 200, 800, 및 450 시간이었다. 질화철 자성유체가 대기중에 노출되었을 때 자화력이 거의 사라지는 것으로 보아 산화철의 형태는 자성을 가진 Fe₃O₄나 γ-Fe₂O₃가 아닌 FeO나 α-Fe₂O₃ 와 같은 비자성체라고 생각된다.

참고문헌

- [1]. Isao Nakatani, Masayuki Hijikata & Kiyoshi Ozawa, J. Magn. Magn. Mater., 122, 10-14, 1993
- [2]. S. Suzuki, H. Sakumoto, S. Muya & J. Minigish, IEEE Trans. Magn., 20, 39, 1984
- [3]. X.Q. Zhao, B.X. Lie & Z. Q. Hu, J. Magn. Magn. Mater., 164, 401-410, 1996