

자성 초미립자의 응집에 관한 연구

서홍섭·김선근

중앙대학교 화학공학과
(1989년 5월 30일 접수, 1990년 2월 20일 채택)

Study on Aggregation of Ferromagnetic Ultrafine Particles

Hong-Sub Suh and Sun-Geon Kim

Department of Chemical Engineering, Chung-Ang University
(Received 30 May 1989; accepted 20 February 1990)

요 약

자성 초미립자로 이루어진 응집체의 형상이 응집기구에 따라 어떤 영향을 받는가를 실험과 이론을 통하여 살피었다. 실험에서 입자가 크면 클수록, 물질 고유의 포화자화도가 크면 클수록 만들어진 응집체는 사슬모양을 이루었으며 이 사슬은 외부 자장하에서 거의 직선에 가까운 모습을 보였다. 또 사슬을 이루는 기본입자들의 크기는 극히 좁은 분포를 가지고 있음이 관찰되었다. 아울러 사슬형이든 random 한 것이든 어떤 형태의 응집체에 대해서도 그 형상을 fractal의 개념을 써서 수학적으로 표시할 수 있었다. 이론적으로는 무향성의 van der Waals 힘, hydrodynamic 힘들과 방향성의 자기력을 각각 고려하여 그것이 브라운 응집에 기여하는 유효인자값을 계산하여 비교 검토하였다. 그 결과 사슬을 만드는 경우 다른 힘을 자기력이 압도하여 일어남을 확인하였고 더불어 외부 자장하의 선형화 및 기본입자의 분포에 관한 위의 실험적 사실도 충분히 뒷받침할 수 있었다.

Abstract—The shapes of aggregates of ferromagnetic ultrafine particles have been studied experimentally and theoretically. Experiment shows that the particles form more chain-like aggregates when both the size and the saturation magnetization of the particles increase as far as their sizes remain within single domain. The chains become straightened under an external magnetic field. The primary particles in a single chain seem to have very narrow size distributions. The various shapes of the aggregates could be described mathematically by the concept of 'fractal'. The values of the efficiency factor which modifies the extent of Brownian coagulation were calculated from a model equation considering isotropic forces (van der Waals and hydrodynamic forces) and anisotropic force (magnetic force), respectively. It has turned out that the latter force dominates the formers in case of chain-forming particles and the model well supports the experimental observations on the chain linearization under the field and the monodispersity of the primary particles, described above.

1. 서 론

일반적으로 초미립자라 하면 그 입자의 크기가 1000 Å 이하의 아주 작은 입자를 가리키는 말로 종래

의 bulk material이나 이보다 더 큰 크기의 본체가 가지지 않는 독특한 성질을 가지게 된다. 특히 자성을 띠는 초미립자는 그 크기가 단자구 크기(single domain size)보다 작아지기 때문에 그들 하나 하나가

마치 하나의 작은 자석처럼 행동하게 된다. 이러한 자성 초미립자를 단자구입자(single-domain size particle)라 부르는데 자성기록매체, 자성유체 및 촉매 등에 널리 사용되고 있다.

초미립자는 보통의 분체와는 달리 큰 덩어리의 분체에 의해서가 아니라 원자나 분자들의 cluster들을 거쳐 핵이 생성되고 이 핵들이 성장하여 만들어진다. 이와 같은 핵의 성장은 크게 두 개의 기구에 의해 진행된다. 그 하나가 핵 생성에 참여하지 못한 원자나 분자가 핵의 표면에 응축하는 이른바 응축과정(condensation process)이다. 다른 하나는 초미립자의 이동능력(mobility)이 대단히 크기 때문에 그 입자의 수송도가 크면 응집에 의해서도 왕성한 성장을 하게 된다. 응집에 의한 입자성장의 경우 입자가 액체 상태이면 응집 후에도 표면장력 때문에 구형을 유지하며 입자의 크기만 증가할 것이지만 고체 상태로 응집이 일어나는 경우에는 응집 후 응집 전의 개별입자가 가지던 동질성을 그대로 가지고 단순히 붙어 엉겨있는 응집집합체(aggregate, 이하 응집체라 부르기로 함)를 만들게 된다. 본 논문에서 고려의 대상으로 삼는 경우가 바로 이 후자의 경우로 입자의 성장 가운데서 응집체로서의 성장을 다룬다.

응집하는 두 개별입자(이하 기본입자라 부름)의 충돌은 두 입자의 접근에서 가능한 것인데 이러한 상대적인 운동을 하는데는 여러 요인이 작용하게 된다. 우선 입자들이 매체에서 가지는 무질서한 브라운운동을 들 수 있다. 여기에다 입자 이외의 다른 힘들이 미치게 되면 입자의 운동에 영향을 주게 되고 나아가 입자의 응집, 즉 응집체의 형성에 변화를 주게 된다.

입자 내적 요인으로 입자간의 van der Waals 힘, 대전된 입자끼리의 정전기력, 또 단자구입자인 경우의 자기력 등을 들 수가 있고 외적인 힘으로서 외부 중력장, 전기장 또는 자기장 등을 들 수가 있다. 또 이들 입자를 담고 있는 매체의 점성이 입자의 상대운동 즉 접근에 영향을 끼치게 되는데 이것 역시 입자 외적 요인의 하나라 할 수 있을 것이다(hydrodynamic 힘이라 부르기로 함). 이와 같이 응집에 참여하는 많은 기구들에 의하여 여러 형태의 응집체가 만들어지게 된다. 응집체의 형상은 이후의 초미립자 응용에 결정적인 영향을 미치게 되므로 이에 대한 연구에 관심이 고조되고 있음은 당연하다 하겠다. 지금까지 응집체의 형성에 대한 연구는 주로 Monte Carlo 법에 의해 입자의 브라운운동을 모사하여 무향성(isotropic) 응집[1, 2]이나 자성 유체의 응집[3]에 응용하는데 그쳐 두 기본입자의 상대적 운동에 영향을 주는 요인별 연구는 실험적으로

나 이론적으로나 체계적인 연구가 별로 행하여지지 못한 감이 있다.

본 보에서는 기본입자가 강자성을 띠고 있는 경우 그들이 만드는 응집체의 형상에 미치는 여러 요인들을 실험적으로 또 이론적으로 규명하는 노력의 일환을 보이고자 한다.

2. 실험 및 결과

2-1. 실험장치 및 내용

강자성 입자의 응집현상을 살피기 위하여 다음의 두 가지 실험을 행하였다. 그 첫째는 Kimoto 등[4]이 최초로 사용한 기체증발장치(gas evaporation equipment)를 이용하였다. 즉 이 방법은 장치를 불활성 기체로 낮은 기압(100-400 Torr)이 되도록 채운 다음 금속물질들을 가열 증발시키도록 되어 있다. 증발된 금속기체들은 차가운 기체 분위기에서 식게 되고 이 때 과포화된 증기들이 입자의 핵을 생성시켜 자라나도록 한 장치이다. 본 실험에 사용한 금속은 순수한 철이었으며 이 장치에서 탄소로 입힌 전자현미경(TEM) grid에 입자들을 채취하여 전자현미경에 의해 입자들의 대표적 인 사진을 얻었다. 장치와 사진을 얻는 과정에 대해서는 필자의 다른 보문에 나와 있다[5].

두번째 실험은 강자성 금속염의 액상환원법인데 여러 가지 금속염($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)에 환원제 NaBH_4 를 사용하여 수용액 중에서 환원시켜 기본입자를 형성시킨 다음 입자의 응집을 살피었다. 이의 장치 및 시료채취 방법 역시 필자의 다른 보문[6]에 나와 있으므로 더 이상의 설명을 생략하기로 한다.

제일의 장치를 기상장치, 제이의 장치를 액상장치라 부르기로 하면 기상장치는 증발장치의 구조 및 증발온도의 제어가 여의치 않아 응집현상을 살피는 기본 실험에 그쳤고 본 실험은 주로 액상장치를 이용하여 행하였다. 액상장치에서는 금속염을 바꾸어 입자의 구성원소를 변화시켰으며 TEM을 살피는 이외에도 이들 시료를 비산화성 분위기에서 건조시켜 이들 입자의 응집에서 중요하다고 믿는 포화자화도를 vibrating sample magnetometer (VSM)로 측정하였다(Model FM-1, Princeton Applied Research).

2-2. 실험결과

먼저 기상반응을 통하여 철의 초미립자가 불활성 기체의 분위기에서 생성될 때의 응집현상을 살피었다.

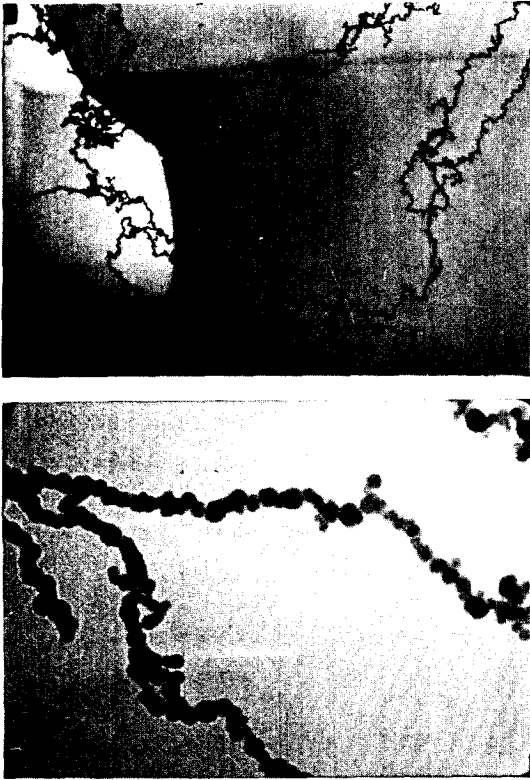


Fig. 1. Aggregation of iron particles in evaporation chamber without magnetic field.
Above: $\times 20,000$ /Below: $\times 200,000$

Fig. 1에서 보는 바와 같이 외부 자장없이도 이들은 긴 목걸이 모양의 사슬로 연결된 독특한 응집체를 형성하였다. 응집체의 길이는 기본입자 10개 내외로 만들어진 것으로부터 수 μm (기본입자 수백개가 연결된 것)에 이르는 긴 것도 발견되었으며 이 응집체끼리도 엉겨서 겹보기에는 가지를 친 모양으로 TEM grid에 채취된 것들이 많았다. 참고로 Fig. 2에는 1,200 Gauss의 외부 자장을 걸었을 때 응집체 형상을 보인다. 대체로 사슬의 모양이 퍼져서 자장의 방향으로 배향되고 있음을 알 수 있다. 응집체를 이루는 기본입자의 크기는 증발 장치의 여러 요인들에 의해 변화하였다. 특기할 만한 사실은 하나의 사슬을 이루는 기본입자들의 크기가 아주 비슷하여 평균입경을 중심으로 그 크기의 $\pm 50\%$ 이내에 전체입자수의 90% 이상의 입자들을 포함한다는 사실이었다. Fig. 3에 각각의 실험조건에서 만들어진 200-300개씩의 입자들에서 그 입경을 실측하여 이들의 분포함수곡선을 그려보았다. 이 그림에서는 입경을 평균입경으로 나눈 무차원입경을 x 축에, 또 y 축은 분포

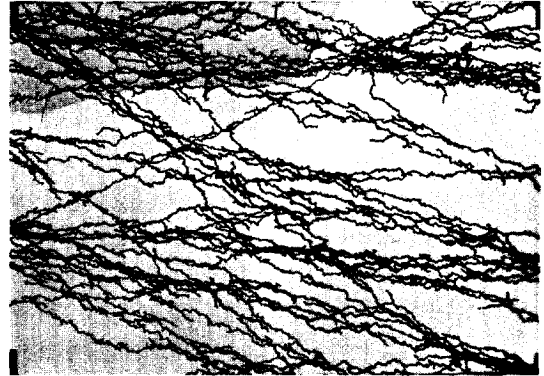


Fig. 2. Aggregation for iron particles in evaporation chamber with magnetic field, $\times 20,000$.

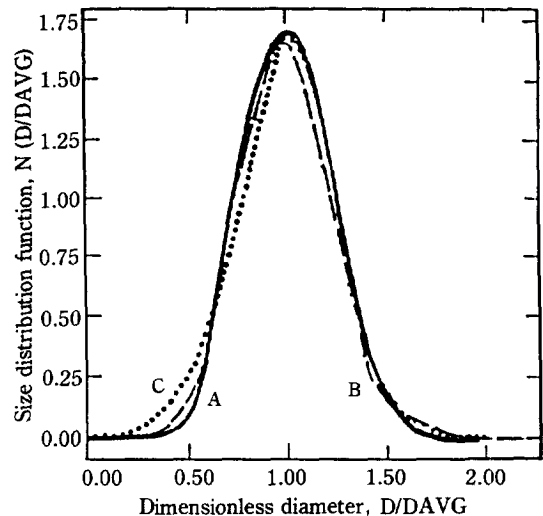


Fig. 3. Experimental size distributions of primary particles formed in evaporation chamber. D is particle diameter, $DAVG$ is the number diameter.

Curve A(line): $DAVG = 124 \text{ \AA}$, standard deviation = 0.22, host gas pressure = 20 Torr; Curve B (dash): $DAVG = 94 \text{ \AA}$, standard deviation = 0.25, host gas pressure = 6 Torr; Curve C (dot): $DAVG = 66 \text{ \AA}$, standard deviation = 0.265, host gas pressure = 2 Torr.

곡선의 아래 면적이 1이 되도록 normalize 하였는데 모두 무차원입경의 표준편차가 0.20을 크게 벗어나지 않음을 확인할 수 있었다.

액상실험에서는 주변 실험환경의 변화를 주기도 쉽고 시료채취도 훨씬 수월하여 좀더 구체적인 결과를 얻을 수 있었다. 사용 금속염을 바꾸어 가면서 먼저 응집현

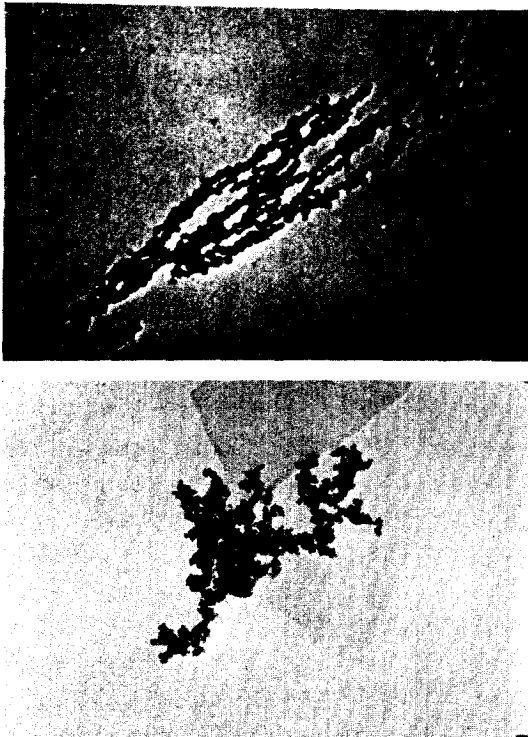


Fig. 4. Aggregation of iron particles (above) and cobalt particles (below) from liquid-phase reaction, $\times 40,000$.

상을 관찰하였다. 이미 전보 [6]에서 기술한 바와 같이 기본입자의 크기에서 철의 입자가 코발트나 니켈의 입자보다 더 컸으며 철입자들은 기상실험에서의 경우와 같이 긴 사슬($3\text{--}4\mu\text{m}$)을 이루었으나 코발트와 니켈은 단순한 무향성 응집체를 만들 따름이었다(Fig. 4). 또 이 환원반응기에 여러 다른 크기의 외부 자장을 걸어 응집체의 형상에 미치는 외부 자장의 효과를 살피었다. 이 때 사용한 외부 자장의 세기는 전자석을 써서 500부터 12,500 Gauss 사이로 바꾸었는데 500 Gauss 근처에서 이미 끝은 사슬을 만들었으며 그 이상의 경우에 팔목할 만한 직선성의 향상은 발견되지 않았다.

측정한 포화자화도의 값은 철의 경우 140 emu/g의 값을 가지는데 비하여 코발트 입자는 30 emu/g, 니켈은 0.4 emu/g에 그침을 알 수 있었다. 이들 값은 순수한 금속의 값들보다 감소된 값인데 이는 붕소의 일부가 입자에 포함된 것이 큰 원인인 것으로 추측된다. 이제 전체 금속염의 농도를 고정시키고 서로 다른 비율로 철과 코발트의 염을 혼합시킨 경우 얻어진 합금입자의 포화자화도를 측정하여 Fig. 5에 보였다. 철염에 코발

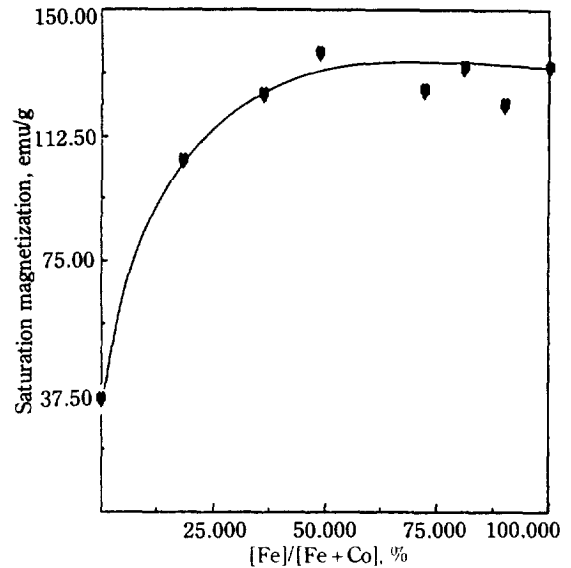


Fig. 5. Effect of cation on saturation magnetization.

트가 섞이게 되면 50 : 50까지는 별 변화가 보이지 않으나 코발트염의 비율이 50%를 넘어서면 포화자화도가 급히 감소함을 알 수 있다.

2-3. 실험결과와 검토

입자는 상대적인 운동을 통하여 서로 충돌하게 된다. 원래는 그 입자를 담고 있는 매체의 열적인 운동에 영향을 받아 무질서한 브라운운동을 하는 것이 입자 응집의 기본 기구이나(브라운 응집) 이들 입자 내외의 여러 다른 요인들이 브라운 응집을 때로는 도우기도 하고, 때로는 억제하기도 한다. 특히 강자성 초미립자가 그 핵에서 자라나서 단자구 크기의 기본입자로 만들어지면 그 입자 하나 하나가 자석(자성 쌍극자)처럼 작용하여 이들 입자사이의 자기력이 입자 응집에 상당한 영향을 주리라 쉽게 짐작할 수 있다.

이러한 단자구입자의 응집에는 그 응집이 갖는 방향성에 따라 두 종류의 응집형태로 나눌 수 있다. 하나는 브라운운동, 그리고 특정한 방향성을 가지지 않는 힘(van der Waals 힘, hydrodynamic 힘 등)에 의한 무질서한 무향성 응집이고 다른 하나는 입자가 가지는 자기력에 의한(N-S-N-S) 방향성 응집(anisotropic coagulation)이다. 이들 두 응집기구는 만들어지는 응집체의 형상에 결정적인 영향을 미칠 것이다. 즉 자기력의 크기가 전자인 무향성의 힘보다 크면 클수록 만들어진 응집체는 사슬형에 가까운 형상을 가질 것이

고 그 반대가 되면 응집체의 모양은 기본입자가 서로 무질서하게 엉겨붙은 형태를 띠게 될 것이다. 입자 사이에 작용하는 자기력의 세기는 두 입자가 가지는 자기 모멘트의 곱과 두 입자 사이의 거리의 4승에 비례한다. 여기서 자기 모멘트는 물질의 고유한 상수인 포화자화도와 그 입자의 질량의 곱으로 나타나기 때문에 방향성의 사슬형 응집체의 형성에는 포화자화도와 입자의 크기가 함께 영향을 미친다.

어쨌든 코발트나 니켈의 입자들이 사슬형의 응집체를 만들지 못하는 것은 이 입자들이 철의 입자들보다 포화자화도도 낮고 입자도 작아지기 때문인 것으로 풀이된다(입자의 크기에 대해서는 전보[6] 참조). 즉 철 입자들에 비하여 이 입자들 사이에 작용하는 자기력이 낮아질 뿐 아니라, 작은 입자일수록 두드러진 브라운운동을 이기지 못하고 단순한 무향성의 응집체를 만들 수 밖에 없는 것이다.

여기서 코발트의 상대적 함량이 증가하면 포화자화도는 서서히 떨어지다가 나중에 경사가 급해지는데 비하여 이에 따른 입자의 크기의 변화에 대해서는 필자가 다른 보문[6]에서 밝힌 바와 같이 감소속도가 처음에 급격히 변화하다가 나중에 완만해진다. 따라서 방향성의 응집체를 형성하는 능력의 감소(무향성의 응집체를 만드는 능력의 증가)는 코발트 함량이 적은(50%까지) 입자는 입자 크기의 감소가 주된 영향이고 50%가 넘는 입자들은 포화자화도의 감소가 주된 영향을 미친 것으로 보인다.

다음에 이들 응집체의 형상을 수학적으로 또는 정량적으로 표시할 수 있는 하나의 방법으로서 fractal의 개념[1]을 도입하였다. 이 방법은 도형의 Hausdorff 또는 fractal dimension을 구하여 그 도형의 형상을 나타내는 정량적인 표시로 삼는 것이다. 이렇게 하면 종래에 Euclid 기하학에서만 표시가 가능했던 극히 일부분의 간단한 도형 이외에도 다른 모든 형상을 수학적으로 표시할 수 있게 된다. 이는 이미 branched polymer, sol-gel 변환, 그을음 입자, 복잡한 해안선, turbulence, 그리고 의학적으로 종양의 생성과 성장과정에도 응용되고 있다. 이 개념을 응집체에 도입한 내용과 그 결과를 기술하기로 한다. 응집체의 질량을 m 이라 하면 그 응집체의 대표적인 길이 L 과는 다음과 같은 관계를 맺을 수 있다.

$$m = AL^D \quad (1)$$

여기서 A 는 비례상수이고 D 가 바로 Hausdorff 또는 fractal dimension이라 정의되는 값이며 이는

Euclidean dimension보다 일반적으로 작은 값을 가진다. 본 고에서는 응집체의 질량을, 이에 비례하도록, 응집체를 구성하는 기본입자의 수(N)로 대신하였다. 이를 응집체의 대표적인 길이와 다음의 식으로 연결하여 dimension D 를 구하였다.

$$N = BL^D \quad (2)$$

여기에서 선택한 길이는 응집체의 가장 긴 길이와 이 방향에 수직인 또 하나의 길이를 기하평균한 값으로 이용하였다(B 는 비례상수).

대표적으로 철의 염으로부터 만들어진 응집체와 코발트염으로부터 같은 조건에서 만들어진 응집체 두 가지의 전형적인 경우에 대하여 fractal dimension D 를 구하였다. 여기서는 전자현미경 사진으로 얻은 대표적인 응집체 20-30개에 대하여 한 응집체 내의 기본입자의 수와 그 응집체의 대표적인 길이를 각각 그 대수의 값으로 점철하고 직선 fitting을 통하여 그 기울기로부터 D 를 구하였다. 데이터들은 위의 power law를 잘 따르는 것으로 나타났으며 철 응집체의 경우가 D 값이 1.54(외부 자장을 가하지 않은 경우)이고 코발트 응집체가 1.72로 얻어졌다. 이는 500 Gauss가 넘는 외부 자장하에서 만들어진 철 응집체의 D 값이 1인 것을 생각하면 포화자화도가 크고 사슬형성능에서 뛰어난 철입자가 직선에 가까운 선형성을 가지는 응집체를 만든다는 앞서의 정성적인 결과를 수량화한데 그 의의를 찾을 수 있을 것이다. 뿐만 아니라 fractal의 개념을 이용하여 응집체의 형상, 나아가 응집현상 그 자체도 수량화할 수 있는 가능성을 보여준다. 코발트의 경우 Meakin 등[2]이 computer 모사로 무향성의 응집체에서 얻은 D 값 1.7과도 잘 일치하고 있어 이 때의 입자간 자기력은 다른 응집기구에 비하여 보잘 것 없음을 다시 한번 확인시켜 주고 있다.

3. 기본식 및 modelling

이와 같은 단자구입자의 응집에 영향을 주는 여러 요인을 이론적으로 살펴보기로 한다. 먼저 외부 힘의 영향이 있을 때 브라운 응집계수 값을 보정하는 유효인자를 정의하고 이들 값의 실제적인 계산 model을 다음으로 다룬다.

3-1. 응집 유효인자(Efficiency factor for coagulation)

일반적으로 입자의 충돌빈도(단위시간당 충돌횟수:

N_{ij} 는 다음과 같은 식으로 표시된다[7].

$$N_{ij} = \beta(a_i, a_j) n_i n_j \quad (3)$$

여기서 n_i, n_j 는 반지름이 a_i, a_j 인 입자의 수량농도(단위부피속의 입자의 수)이고, $\beta(a_i, a_j)$ 는 그들 두 입자 사이의 응집계수라 부른다. 브라운 응집의 경우[7]

$$\beta(a_i, a_j) = 4\pi(D_i + D_j)(a_i + a_j) \quad (4)$$

로 얻어진다.

이 식에 나오는 입자의 확산계수 D 에 대해서 알아보면 그 입자를 담고 있는 매체의 평균 자유행로(mean free path)와 입자의 크기의 비(Knudsen number로 정의함)에 따라 다른 두 가지 이론이 있다. 즉 Knudsen number가 지극히 작은 경우를 continuum 이론으로 다루고 그 수가 지극히 크면 free molecule 이론으로 취급한다. 입자를 담고 있는 매체가 액체이면 그 매체분자의 평균 자유행로가 작아져서 본 논문에서 취급하는 정도의 크기에서는(그것이 비록 초미분이라 하더라도) 전자의 영역에 속하게 된다. 이 영역에서 적용되는 확산계수의 표시식을 대입하면 응집계수는

$$\beta(V_i, V_j) = \frac{2kT}{3\mu} \left(\frac{1}{V_i^{1/3}} + \frac{1}{V_j^{1/3}} \right) (V_i^{1/3} + V_j^{1/3}) \quad (5)$$

으로 표시된다. 이 식에서는 식 (2), (3)의 반경 a 를 부피 V 로 치환하였다. 입자간의 충돌빈도는 입자들이 서로 힘을 미칠 때 수정된다. 입자들 상호간에 힘이 작용할 때 a_i 를 향하는 a_i 입자들의 확산 flux는 다음과 같이 표시된다[7, 8].

$$J(r) = -D \frac{dn}{dr} + \frac{K(r)}{f} n \quad (6)$$

이 식에서 $K(r)$ 은 a_i 입자의 단위질량당 a_j 입자에 미치는 힘을 나타내고 f 는 a_j 입자와 매체 사이의 마찰계수(friction factor)이다. 식 (6)을 이용하면 충돌빈도 N_{ij} 는 다음과 같이 얻어진다.

$$N_{ij} = \frac{4\pi(D_i + D_j)(a_i + a_j)n_i n_j}{(a_i + a_j) \int_{a_i+a_j}^{\infty} \left(\frac{\exp(\Phi(x)/kT)}{x^2} \right) dx} \quad (7)$$

여기서 $\Phi(x)$ 는 입자 중심간 거리가 x 인 두 입자 사이의 potential energy로

$$\Phi(x) = \int_{\infty}^x K(\rho) d\rho \quad (8)$$

으로 주어진다. 식 (7)은 식 (3)과 비교할 때

$$\beta(a_i, a_j) = \frac{4\pi(D_i + D_j)(a_i + a_j)}{W} \quad (9)$$

로 표시되어 식 (4)에 대해 분모 W 를 추가로 가지게

된다. 여기서

$$W = (a_i + a_j) \int_{a_i+a_j}^{\infty} \left(\frac{\exp(\Phi(x)/kT)}{x^2} \right) dx \quad (10)$$

를 나타내며 stability factor[14]라 부르고 그 역수를 본 연구에서는 유효인자(efficiency factor) E [8, 9]로 정의한다. 즉 유효인자의 값은 브라운 응집만이 있을 때에는 1의 값을 갖고 그 값이 1보다 크면 실제 응집속도가 브라운 응집 때보다 빨라지며 1보다 작으면 반대로 브라운 응집 때보다 늦어진다.

3-2. van der Waals force

입자 사이에 van der Waals force가 작용할 때 potential energy Φ 는 다음과 같이 표시된다[9].

$$\begin{aligned} \frac{\Phi}{kT} &= \frac{A}{6kT} \frac{r_2}{h(r_1 + r_2) + 1.77p} \quad 0 < p < -0.57 \quad (11a) \\ \frac{\Phi}{kT} &= -\frac{2Ar_2}{kTh(r_1 + r_2)} \left(\frac{2.34}{60p} + \frac{2.17}{180p^2} - \frac{0.59}{420p} \right) \\ &\quad p \geq 0.57 \quad (11b) \end{aligned}$$

여기서 r 은 두 입자 사이의 거리, k 는 Boltzman 상수, A 는 Hamaker 상수를 나타낸다. 또

$$p = \frac{2h\pi}{\alpha}, \quad \alpha = \frac{\lambda}{r_1}, \quad h = \frac{(r_1 - r_2 - r_3)}{r_1}$$

이고 λ 는 London wavelength라 불리우며 100 nm의 값을 사용하였다.

3-3. van der Waals 힘+Hydrodynamic 힘

두 가지의 힘 즉 van der waals 힘과 hydrodynamic 힘 모두 작용하는 경우 유효인자는 다음과 같은 식으로 구해진다[10].

$$E = \frac{1}{\left(1 + \frac{a_1}{a_2} \right) \int_{(1+a_1/a_2)}^{\infty} (D_{\infty 12}/D_{12}) \exp(\Phi/kT) \frac{ds}{s^2}} \quad (12)$$

여기에서 D_{∞} 는

$$D_{\infty 12} = D_1 + D_2 = \frac{kT}{6\pi\mu a_1} + \frac{kT}{6\pi\mu a_2} \quad (13)$$

로 나타나고, $D_{12} = kT/f$ 로 표시되며 이 때 f 는

$$f = \frac{K_1 K_2 - \lambda'_1 \lambda'_2}{K_1 + K_2 - \lambda'_1 - \lambda'_2} \quad (14)$$

로 구해진다. 위의 K 및 λ' 값들은 Spielman의 논문[10]에서와 같은 방법으로 구하였다.

3-4. 자기력의 영향

자기력에 의한 유효인자 또는 stability factor(W)를 계산하기 위한 두 입자사이의 포텐셜 에너지는 다음과 같다[4].

$$\Phi = \int_{v_1=0}^{\pi} \int_{v_2=0}^{\pi} \int_{\psi_1=0}^{2\pi} \int_{\psi_2=0}^{2\pi} \exp[-\Lambda(v_1, v_2, \psi_1, \psi_2)] \Lambda(v_1, v_2, \psi_1, \psi_2) \sin v_1 \sin v_2 d\psi_1 d\psi_2 dv_1 dv_2 / \int_{v_1=0}^{\pi} \int_{v_2=0}^{\pi} \int_{\psi_1=0}^{2\pi} \int_{\psi_2=0}^{2\pi} \exp[-\Lambda(v_1, v_2, \psi_1, \psi_2)] \sin v_1 \sin v_2 d\psi_1 d\psi_2 dv_1 dv_2 \quad (15)$$

여기에서

$$\Lambda = -\frac{m_1 m_2}{r^3} [2\cos v_1 \cos v_2 - \cos(\psi_1 - \psi_2) \sin v_1 \sin v_2] \quad (16)$$

이고 m_1 과 m_2 는 작용하는 두 입자의 자기모멘트를 각각 가리키고 이는

$$m = \frac{\pi}{6} \rho_p d^3 M_s \quad (17)$$

로 표시된다. 여기서 ρ_p 와 d 는 입자의 밀도와 입경을 나타내며 M_s 는 입자를 이루는 물질의 포화자화도이다. v_1, v_2, ψ_1, ψ_2 는 두 입자의 자기모멘트가 여러 방향에서 이루는 각도이다. 결국 (15)식은 특정 배향상태의 에너지와 그 배향을 이룰 확률(Boltzmann 인자)의 곱을 배향 평균(orientation average)한 값이다. 여기서 자기모멘트의 값이 커짐에 따라 두 쌍극자가 배열될 확률은 δ 함수에 가까워 지게 된다[11-14].

한편 회전브라운운동(rotational Brownian motion)을 이길 정도의 외부 자장 아래서는 입자들의 각 모멘트가 자장의 방향에 따라 배열되게 된다. 이 때의 유효인자를 고려해 보기 위하여 Fuchs[13]는 배향한 두 쌍극자 사이에 작용하는 반경방향의 에너지

$$\Phi_r = -\frac{2m_1 m_2}{3r^3} (3\cos^2 \theta - 1) \quad (18)$$

만을 생각하여 θ 방향에 대해 평균한 유효인자 W를

$$W = \frac{1}{2} \int_0^\pi W_\theta \sin \theta d\theta \quad (19)$$

로 유도하였다. 이 때 W_θ 는 θ 방향만의 유효인자로

$$W_\theta = \frac{a}{\int_0^a \exp(-u^3) du} \quad (20)$$

이며

$$a = \frac{r_m}{2r_{12}} (3\cos^2 \theta - 1)^{1/3} \quad (21)$$

이고 여기서

$$r_m = \sqrt{\frac{m_1 m_2}{kT}}, \quad r_{12} = r_1 + r_2 \quad (22)$$

로 표시된다. 식 (18)을 보면 쌍극자의 극방향에서 최대의 인력을, 쌍극자의 허리부분에서는 최대의 척력을 가지고 있으므로 유효인자에의 기여도 이에 따름을 알 수 있다.

4. 결과 및 고찰

본 연구에서는 입자가 충돌하여 응집할 때 입자 상호간에 작용하는 힘이 방향성이 없는 힘(van der Waals 힘과 hydrodynamic 힘)과 자기쌍극자의 배향에 따라 방향성이 있는 자기력의 경우를 분리하여 취급하였다. 각각의 힘의 효과에 있어서는 먼저 동일한 크기의 입자들의 응집을 고려하여 그 크기의 영향을 살폈으며, 다음 충돌하는 두 입자의 크기를 달리하여 입자 크기의 비가 유효인자에 미치는 영향을 조사하였다.

이와 동시에 이들 힘에서 유래하는 유효인자의 상대적인 크기를 비교하여 자성입자의 응집에 결정적으로 영향을 미치는 힘이 무엇인가를 고찰하였다. 또 외부 자장에 의해 입자가 가지는 쌍극자가 그 자장의 방향으로 완전히 배향되어 있을 경우 유효인자의 값이 어떻게 얻어지는지도 아울러 살피었다.

계산을 위해 IBM-PC AT를 사용하였으며, 적분을 위해서는 IMSL(International Mathematical and Statistical Library) package 중의 DCADRE routine을, 중적분을 위해서는 IMSL 중 DMLIN routine을 사용하였다.

4-1. van der Waals 힘과 Hydrodynamic 힘의 영향

입자를 이루는 물질에 따라, 또는 그 입자를 담고 있는 매체에 따라 Hamaker 상수(A/kT)는 크게 변화한다(보통 금속입자의 경우 $10 < A/kT < 70$ 임이 알려져 있음[12]). 본 연구에서는 자성을 가진 금속입자의 경우를 다루고 있으므로 이에 해당하는 Hamaker 상수의 범위로서 10, 50과 100을 선택하였다. 우선 Fig. 6에는 Hamaker 상수가 50인 경우 van der Waals 힘 단독으로 미치는 유효인자의 값과 van der Waals와 hydrodynamic 힘이 함께 작용할 때의 유효인자의 값들을 함께 그림으로 그린 것이다. 이 때 고려하는 두 입자의 크기는 같은 것으로 보았으며 회색표는 입자의 크기를 나타낸다. 예상하는 바와 같이 van der Waals 힘 단독으로 존재할 때는 그것이 인력이 되어 유효인자가 1보다 꽤 크나, 여기에 hydrodynamic 힘

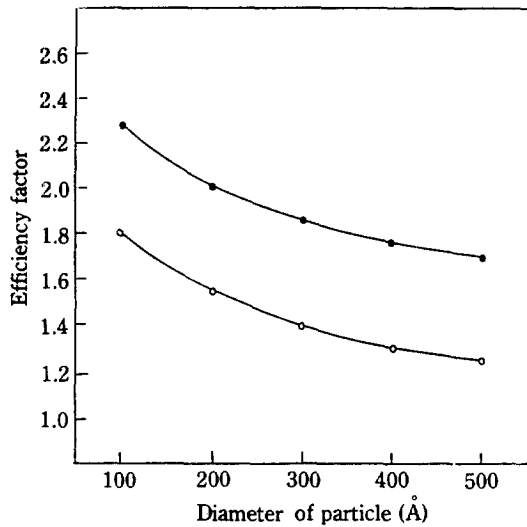


Fig. 6. Efficiency factors of van der Waals force and van der Waals force+hydrodynamic force ($d_2=d_1$).

●: van der Waals force only
○: van der Waals force+hydrodynamic force ($A/kT=50$)

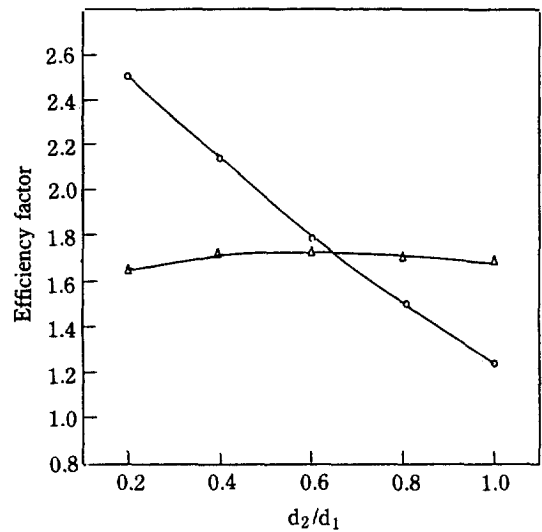


Fig. 8. Efficiency factors of van der Waals force and van der Waals force+hydrodynamic force with ratios of particle diameters.

△: van der Waals force only ($A/kT=50$)
○: van der Waals force+hydrodynamic force ($A/kT=50$)

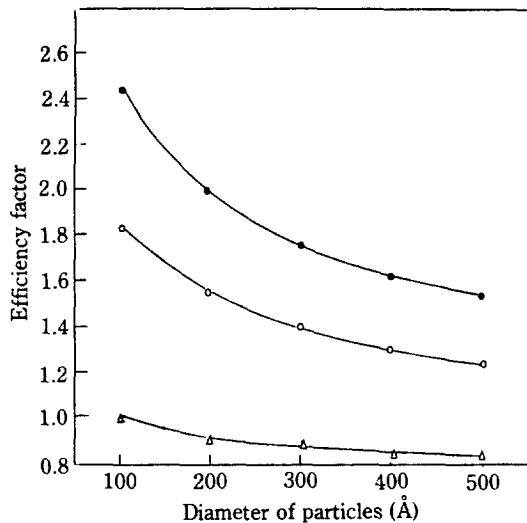


Fig. 7. Efficiency factors of van der Waals force+hydrodynamic force.

●: $A/kT=100$
○: $A/kT=50$
△: $A/kT=10$

을 더 추가하면 어느 정도 작은 값으로 떨어진다. 그러나 두 곡선 모두 입자의 크기가 작아지면 작아질수록 유효인자가 증가하는 추세를 보인다. Fig. 7에는 같은 크기의 입자 사이에 작용되는 유효인자의 값을 Ha-

maker 상수를 매개변수하여 그린 그림이다. 이 그림에서 입자의 크기가 작아지면 유효인자의 값이 증가하는 경향은 Hamaker 상수의 값이 커질수록 더욱 뚜렷이 나타난다. Fig. 8은 두 입자의 크기가 다를 때 얻어지는 유효인자의 값을 두 입자의 입경비에 따라 그린 것이다. 이 때 D_1 은 두 입자 중 큰 입자의 입경을 말하는 것이고 Hamaker 상수의 값을 50으로 고정하였다. 그림에는 van der Waals 힘만 존재할 경우를 비교를 위하여 함께 그렸다. van der Waals 힘만 있을 경우에는 유효인자의 값이 $0 < D_2/D_1 < 1$ 사이의 값에서 최대치를 나타내게 되는 특징도 갖는다. 그러나 hydrodynamic 힘이 추가되면 이러한 경향은 없어지고 두 입자의 크기의 차가 클수록 유효인자는 증가하는 현상을 볼 수 있다.

4-2. 자기력의 영향

자기력의 영향을 살펴볼데 사용한 수치로는 2철의 실험에서 얻은 철 입자의 물성치 $\rho_p=7.48$, $M_s=140$ emu/g 을 대입하였다.

우선 Fig. 9에는 van der Waals 힘+hydrodynamic 힘 ($A/kT=50$)과 자기력이 각각 같은 크기 입자들끼리의 응집에서 유효인자에 미치는 효과를 함께 그린 것이다. 그림에서 보이는 바와 같이 입자의 크기

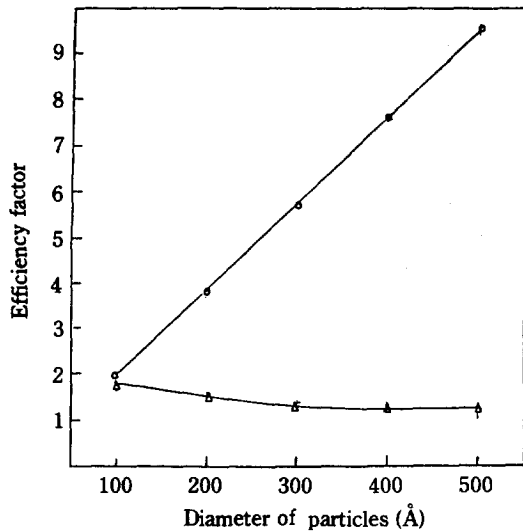


Fig. 9. Efficiency factors of magnetic force and van der Waals force+hydrodynamic force ($d_1=d_2$).

○: Magnetic force

△: van der Waals force + hydrodynamic force ($A/kT = 50$)

가 작을 때는 유효인자의 값이 비슷하여 방향성이 없는 전자의 힘과 방향성이 있는 후자의 힘이 서로 경쟁하나 입자가 커질수록 자기력이 더욱 커져서 결국에는 응집에서 이 힘이 다른 힘들을 압도함을 보여준다. 자기력의 증가로 두 입자를 이루는 각각의 쌍극자가 응집에 임하여 배열할 확률이 점점 커지고(3-4절에서 기술) 나아가 제3의 입자가 이 dimer에 접근할 때 그 축방향에서 응집이 일어날 확률은 더욱 커지게 된다[11-14]. 결과적으로 자기력의 증가는 유효인자를 상승시키고 사슬형의 응집체를 만드는데 기여하는 것이다. 따라서 앞서의 실험에서 얻은 철 입자의 지름이 500 Å이므로 Fig. 9에서 보는 바와 같이 자기력이 다른 힘을 압도하여 사슬형 응집체를 만들음을 설명할 수 있다. 자기력에 관한 한 작용하는 두 입자가 커짐에 따라 유효인자는 거의 직선적으로 커지는 것은 Zebel의 근사식과 일치한다[11]. 입자가 커질수록 자기모멘트값이 커지는데서 나타나는 유효인자의 증가는 입자가 단자구의 크기에 머무는 한 성립될 수 있다. 그러나 두 입자의 크기가 너무 커져서 다자구(multidomain)가 되면 자기모멘트는 주변 자장에 의존하여 (17)식으로 표시될 수 없으므로 위의 경향은 사라질 것이다.

Fig. 10에는 외부 자장이 충분히 작용하여 입자의 자기 쌍극자가 그 자장의 방향으로 완전 배향한 상태에서

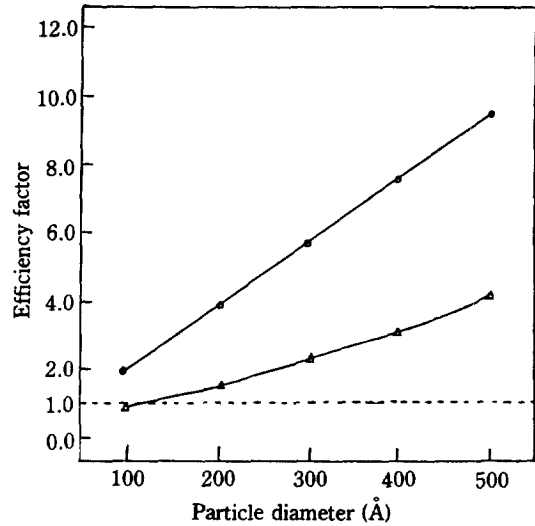


Fig. 10. Efficiency factors of magnetic force with and without external magnetic field.

○: without external magnetic field

△: with external magnetic field

의 응집 유효인자를 실선으로 그려 두었다(식 19). 참고로 Fig. 9에 나타난 자기력에 의한 유효인자(외부 자장이 없는 경우)를 점선으로 옮겨 그렸다. 이들을 비교하면 외부 자장이 있을 때 오히려 유효인자의 값이 줄어듦을 알 수 있다. 이는 자장의 배향효과로 나타나는 척력의 상태가 실제 식 (18)에 따라 45도에서 135도에 걸쳐 나타나기 때문에 언제나 인력을 가지는 점선의 경우보다 응집속도가 떨어짐을 의미한다. 입자의 크기가 작아질수록 그 감소가 두드러져 마침내 유효인자가 1보다 적어지면서 브라운 응집의 경우보다도 속도가 떨어지는 경우도 있다. 그러나 완전배향을 이루는데 필요한 자장의 세기는 입자가 작아질수록 더욱 더 커질 것이므로 회전브라운운동을 고려할 경우 결과는 달라질 수 있다.

외부 자장 아래서는 3-4절에서 고찰한 것처럼 가장 큰 인력은 쌍극자의 극쪽($\theta=0^\circ$ 또는 180°)에 있고 그 허리쪽에서는 가장 큰 척력이 작용하기 때문에 사슬의 형성이 자장의 방향으로 이루어 짐은 명백한 일이다. 외부 자장이 없는 경우에는 단지 persistence length에 해당하는 짧은 거리에서만 rigid한 사슬을 얻는데 비해 외부 자장의 존재하에서는 그 자장의 방향으로 거시적인 직선성을 가지게 됨은 앞서의 실험에서 확인한 바와 같다. 아울러 이 결과를 볼 때 이들 쌍극자들을 배열시키는데는 500 Gauss 이하의 외부 자장으로 충분하다는 사실이 이 실험은 말해준다.

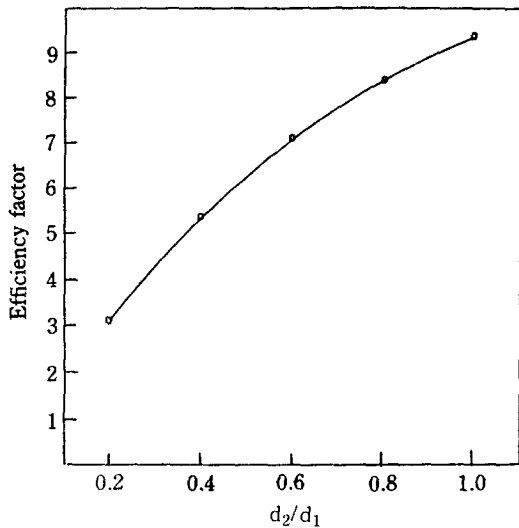


Fig. 11. Efficiency factors of magnetic force with ratios of particle diameters.

Fig. 11은 두 입자의 크기가 다를 때 그 크기의 비에 따라 유효인자의 변화를 그림으로 그린 것이다. 여기서도 D_1 은 작용하는 두 입자 중 큰 것을 나타내고 사용한 D_1 의 값은 500 Å이다. 이 경우는 앞 절에서 밝힌 바 있는 van der Waals 힘+hydrodynamic 힘의 효과와는 달리 작용하는 두 입자의 크기가 같아질수록 더 큰 유효인자를 갖는다. 즉 두 입자의 크기가 비슷하면 다른 때보다 유효인자의 값이 커지므로 자기력에 의한 응집은 주로 비슷한 크기의 입자들끼리 일어나고 이들이 결국 사슬을 이루게 될 것이다. 이 사실은 앞서의 실험결과와 일치한다.

위의 사실을 종합하면 철의 경우 두 입자 사이의 자기력이 다른 어떤 힘도 압도할 수 있게 되어 이들 입자들은 방향성있는 사슬을 형성하고 그 사슬은 완전 배향응집(외부 자장하의 경우)일 때 직선성의 더욱 더 긴 사슬을 만드는 것 뿐 아니라 한 사슬을 이루는 기본입자들의 크기가 거의 비슷하다는 실험결과를 모두 설명할 수 있게 된다.

5. 결 론

이와 같은 실험과 모사의 결과로 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

먼저 실험에서

1. 강자성을 가진 물질은 즉 단자구의 상태를 유지하는 한 입자의 크기가 클수록 또 입자를 이루는 물질의

고유한 포화자화도가 클수록 응집체의 모양은 사슬형태를 이루었다. 그러나 포화자화도와 입도가 작아지면 random 형의 응집체를 만들었다.

2. 한 사슬을 이루는 기본입자는 거의 단분산입자들로서 그 크기의 분포는 극히 좁았다.

3. 입자의 응집과정에 자장을 걸었을 때 결과하는 사슬은 뚜렷이 더욱 긴 직선을 이루는 경향을 보였다.

4. 위의 실험적 사실을 뒷받침하기 위하여 무향성의 van der Waals 힘과 hydrodynamic 힘을 한 그룹으로 방향성을 가지는 자기력을 다른 하나로 각각 응집에 미치는 유효인자의 값을 모사하는 모델을 만들었다.

5. 무향성의 두 힘(van der Waals 힘, Hydrodynamic 힘)과 방향성의 자기력을 비교하여 유효인자의 비로 이와 같은 random 형 또는 사슬형 응집체를 만드는 조건이 실험에서 밝힌 바와 같음을 확인하였다.

6. 자기력은 같은 크기의 두 입자가 응집하는 경우 입자의 크기가 클수록(단자구를 유지하는 가정하에서) 유효인자를 크게 만들었으며 서로 다른 크기의 두 입자의 경우 유효인자의 값은 두 입자의 크기가 비슷할수록 증가하는 추세를 보여 2, 3항의 실험적 사실을 입증하였다.

7. 외부 자장 아래서 유효인자를 계산함으로써 3항의 자장의 배향효과를 확인하였다.

감 사

끝으로 본 연구는 한국과학재단의 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사를 드립니다.

REFERENCES

1. Witten, T.A., Jr. and Sander, L.M.: *Rev. Letter*, **47**, 1400 (1981).
2. Meakin, P. and Waerman, Z.R.: *Phys. Letter*, **103A**, 337 (1984).
3. Popplewell, J., Davies, P., Bradbury, A. and Chantrell, R.W.: *IEEE Trans. on Mag.*, **MAG-22**, 1128 (1986).
4. Kimoto, K., Kamiya, Y., Nonoyama, M. and Uyeda: *Jap. Appl. Phys.*, **2**, 702 (1963).
5. Kim, S.G. and Brock, J.R.: *J. Appl. Phys.*, **60**, 5 (1986).
6. Kim, S.G. and Brock, J.R.: *J. of Colloid and Interface Sci.*, **116**, 431 (1987).
7. Friendlander, S.K.: "Smoke Dust and Haze", John-Wiley and Sons, New York (1977).

8. Zebel, G.: "Coagulation of Aerosols", in Aerosol Science, Davies, C.N. Ed., Academic Press, New York (1966).
9. Valious, I.A. and List, E.J.: *Advances in Colloid and Interface Sci.*, **20**, 1 (1984).
10. Spielman, L.A.: *J. Colloid and Interface Sci.*, **33**, 502 (1970).
11. Zebel, G.: *Staub*, **19**, 381 (1959).
12. Overbeek, J. Th.G.: *Powder Technol.*, **37**, 195 (1984).
13. Fuchs, A.: "Mechanics of Aerosol", English ed., Pergamon Press, Oxford (1964).
14. Scholten, P.C. and Tjaden, D.L.A.: *J. Colloid and Interface Sci.*, **73**, 254 (1980).
15. Jordan, P.C.: *Molec. Phys.*, **38**, 769 (1979).
16. Lubensky, T.C. and Pincus, P.A.: *Physics Today*, **44**, Oct.(1984).