

오레인酸에 의한 水相磁性流體의 分散特性
—合成마그네타이트에 의한 水相磁性流體의 製造
및 再分散特性에 關한 研究(2)—

吳在賢·金三壹*·金晚·李弘林*

延世大學校 金屬工學科

*延世大學校 세라믹工學科

(1993년 11월 8일 접수)

Dispersion Characteristics of Water-Based
Magnetic Fluids Using Oleic Acid
—Preparation and Re-Dispersion Characteristics of
Water-Based Magnetic Fluid with Synthesized Magnetite(2)—

Jaehyun Oh, Samill Kim*, Mahn Kim and Honglim Lee*

Dept. of Metallurgical Eng., Yonsei University

*Dept. of Ceramic Eng., Yonsei University

(Received November 8, 1993)

要 約

本研究에서는 濕式法으로 超微粒 마그네타이트를 合成한 후 粒子 表面에 오레인산 이온의 化學吸着層과 NH₄OH로 解離시킨 오레인산 이온의 物理吸着層을 形成시켜 安定하게 分散된 水相磁性流體를 製造하였다. 水相磁性流體의 分散率은 合成 마그네타이트 20 g에 대해서 오레인산나트륨의 添加量 2.64×10^{-2} mol 以上, NH₄OH로 解離시킨 오레인산의 添加量 $1.5 \sim 2.0 \times 10^{-2}$ mol에서 우수한 分散特性을 보였으며, pH 9.0~11.0 사이의 領域에서 安定한 分散特性을 나타내었다. 固體含量이 0.05 g/cc에서 0.4 g/cc로 增加함에 따라 水相磁性流體의 점도는 2.5 cP에서 152 cP로 增加하였으며, 磁界強度 5 KOe에서 測定한 磁化값은 3.1 emu/g에서 26 emu/g으로 增加하였다. 水相磁性流體를 乾燥 후 水相에서 再分散시켰을 때 分散率은 크게 低下되지 않았으며, 동시에 油相으로의 分散媒置換이 가능하였다.

ABSTRACT

Water-based magnetic fluids were made of the synthesized ultrafine magnetite with surfactants such as sodium oleate and oleic acid. The water-based magnetic fluid was prepared under the condition that added amounts of sodium oleate and oleic acid dissolved with NH₄OH were 2.64×10^{-2} mol, $1.5 \sim 2.0 \times 10^{-2}$ mol respectively. The water-based magnetic fluid was stable and should be dispersed well dispersion in the range of pH 9.0 to pH 11.0. As the solid content increased from 0.05 g/cc to 0.4 g/cc, the viscosity of water-based magnetic fluids increased from 2.5 cP to 152 cP and their magnetization at 5 KOe linearly increased from 3.1 emu/g to 26 emu/g. The aggregated powder after drying the water-based magnetic fluid was also successfully re-dispersed in dilute NH₄OH solution and in kerosene.

1. 緒論

水相磁性流體¹⁾의 콜로이드적 安定特性은 磁性粉末 사
이에 존재하는 粒子間의 引力 및 斥力의 均衡에 의해서

유지된다. 이중 粒子 사이의 斥力은 粒子表面의 靜電氣的
反撥力 및 界面活性劑에 의한 입체적 안정화에 의해
제공되고 있다.

界面活性劑를 사용하여 제조한 水相磁性流體는 高濃

度下에서도 製造가 可能하고, pH 變化 및 salt의 添加에 대해서도 分散安定特性이 있다. 특히 암모니아로 解離시킨 鮑和脂肪酸을 界面活性劑로 使用하여 物理吸着層(第2層)을 製造한 水相磁性流體의 경우, 乾燥·再分散特性이 우수할 뿐만 아니라 kerosene과 같은 有機溶媒로의 分散媒置換特性이 우수하다²⁾.

이에 本研究室에서는 合成마그네타이트中에 오레인산나트륨을 使用하여 化學吸着層을 形成시킨 후, 이를 주위에 암모니아수로 解離된 鮑和脂肪酸($C_9 \sim C_{12}$)을 添加하여 水相磁性流體를 製造한 바 있다^{2,4)}. 하지만 鮑和脂肪酸의 경우 탄소질이가 增加함에 따라 scum 등이 생성되어 分散에 惡影響을 주며^{3,4)}, 가격면에서도 비교적 高價이다.

마라서 本研究에서는 不鮑和脂肪酸인 오레인산을 사용하여 水相磁性流體를 제조하였으며, 이때 分散特性에 관하여 調査하였다. 또한 上記 方法에 의해서 제조한 水相磁性流體에 대해서 암모니아 水溶液中에서의 오레인산의 解離特性을 이용하여 乾燥·再分散實驗을 행하였으며 kerosene으로의 分散媒置換實驗을 행하였다.

2. 實驗方法

2.1. 試藥

本研究에서는 超微粒 마그네타이트(Fe_3O_4)를 合成하기 위하여 시약급의 $FeCl_2 \cdot nH_2O$ ($n=4.1$), $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 및 中和剤로서 NH_4OH 를 使用하였다. 水相磁性流體 제조시 第1界面活性劑로서 시약급의 오레인산나트륨(sodium oleate, $C_{12}H_{24}COONa$)을 使用하였으며, 第2界面活性劑로는 시약급의 오레인산(oleic acid, $C_{17}H_{34}COOH$)을 NH_4OH 로 解離시켜 使用하였다.

2.2. 實驗方法

Fig. 1은 水相磁性流體製造를 위한 實驗 공정도를 나낸 것이다. 상온에서 Fe^{2+} 의 濃度 0.1 M, Fe^{2+}/Fe^{3+} 의 비가 2/3이 되도록 $FeCl_2 \cdot nH_2O$ 와 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 의 共存溶液을 만들어 NH_4OH 를 첨가한 후, 一定速度로 교반하면서 10분 동안 反應시켜 초미립 마그네타이트를 合成하였다. 이때 얻어진 懸濁液을 水洗하여 電解質을 제거한 후, 所定濃度의 오레인산나트륨을 添加하여 80°C에서 30분간 反應시켜 合成 마그네타이트 粒子 表面上에 오레인산나트륨 이온의 化學吸着層을 形成시켰다. 이때 過剩의 오레인산나트륨에 의해 形成된 物理吸着層을 제거하기 위하여 3N-HCl溶液으로 pH를 5~5.5로 조정하여 마그네타이트 粒子들을 응집시켰으며, 이 과정에서 生

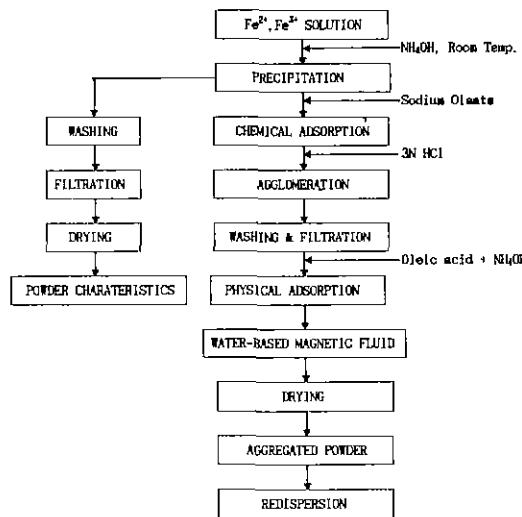


Fig. 1. Experimental procedure.

成된 遊離酸($C_{17}H_{34}COOH$)은 증류수와 베타울에 의한 洗滌을 통해 제거하였다.

이와 같이 얻어진 산물에 음이온 界面活性劑인 오레인산이온의 物理吸着層을 形成시키기 위하여 NH_4OH 로 解離시킨 오레인산($C_{17}H_{34}COO^- | NH_4^+$)을 添加한 후 80°C에서 적정시간 동안 교반, 分散시켜 마그네타이트 고체 함량이 0.1 g/cc인 水相磁性流體를 製造하였다. 이처럼 얻어진 水相磁性流體에 대해서는 界面活性劑添加量 및 pH 變化等의 分散特性에 미치는 影響을 調査하였다. 또한 水相磁性流體의 再分散性를 調査하기 위하여 80°C에서 2일 동안 乾燥하여 수분을 증발시킨 후, 증류수와 적정량의 NH_4OH 를 添加하여 교반, 再分散시키는 공정을 수회 반복하여 分散率를 측정하였다. 한편 水相磁性流體의 分散媒置換特性을 調査하기 위하여 上記와 같은 方法으로 乾燥한 후 kerosene에 分散시켜 水相에서 油相으로의 分散媒置換實驗을 행하였다.

2.3. 分析 및 測定

2.3.1. 分散率 測定

磁性流體의 分散率은 分散 직후의 총 마그네타이트 양에 대한 安定하게 分散된 마그네타이트 양의 비로 다음 식과 같이 나타낸다.

$$\text{Dispersion}(\%) = \frac{\rho_2 - \rho_L}{\rho_1 - \rho_L} \times 100 \quad (1)$$

ρ_1 : 磁性流體 製造 직후의 비중

ρ_2 : 製造 후 5일간 安定화시킨 후 磁性流體의 비중

ρ_L : 分散媒의 비중

本研究에서는 製造한 직후의 水相 磁性流體 11.4 ml를 취하여 測定한 磁性流體의 비중값과 100 ml 용량의 graduated cylinder에 넣고 5일간 방치시킨 후, 表面으로부터 11.4 ml를 취하여 測定한 비중값을 식(1)에 대입하여 水相磁性流體의 分散率를 구하였다.

2.3.2. 分散狀態 觀察

製造한 水相磁性流體 및 分散媒를 置換한 油相磁性流體의 分散狀態를 관찰하기 위하여 투과전자현미경(TEM)을 使用하였다.

2.3.3. 磁氣的 特性

水相磁性流體의 磁氣的特性은 시료진동형자속계를 使用하여 磁界強度 5 kOe에서 測定하였다.

2.3.4. 粘度 測定

水相磁性流體의 粘度는 HAAKE RV3 점도계를 使用하여 rpm(n)을 變化시키면서 그때의 s₀ 값을 구하여 각각에 대한 粘度를 구한 후 이를 평균하였다.

$$\eta = 329 \times (s/n) \quad (2)$$

η : 粘度

s : shear stress

n : shear rate

3. 實驗結果 및 考察

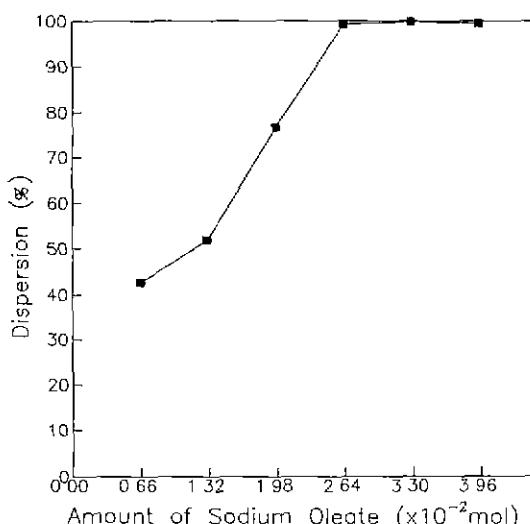


Fig. 2. Effect of the added amount of sodium oleate on the dispersion of magnetic fluids (Magnetite content=0.1 g/cc, Oleic acid= 2.0×10^{-2} mol, pH=9.4, Fe_3O_4 20 g).

3.1. 超微粒 마그네타이트의 合成

本研究에서는 염화제1철과 염화제2철이 용해되어 있는 水溶液中에 NH_4OH 를 添加한 후, 소정시간 反應시켜 超微粒의 마그네타이트를 얻었으며, 이때 化學反應式⁴⁾은 다음과 같다.



(3)

合成된 合成產物은 超微粒의 마그네타이트(Fe_3O_4)로서 前報^{4,6)}에서 報告한 바와 같이 NH_4OH 濃度 0.9 N하에서 평균直徑 113 \AA , 포화자화값 64 emu/g을 나타내었다.

3.2. 水相磁性流體의 製造

Fig. 2는 오레인산나트륨의 添加量에 따른 水相磁性流體의 分散率變化를 나타낸 것이다. 이때 마그네타이트(Fe_3O_4) 20 g에 대해서 고체함량은 0.1 g/cc, NH_4OH 로 解離시킨 오레인산의 添加量은 2.0×10^{-2} mol로 하였으며 溶液의 pH는 9.4로 하였다. Sodium oleate의 添加量이 增加함에 따라 分散率은 增加하였으며, 2.6×10^{-2} mol以上에서는 分散率이 95% 이상을 유지하였다. 上記의 反應條件에서 合成된 磁性流體用 超微粒 마그네타이트 20 g에 대한 오레인산나트륨의 單分子吸着相當量은 마그네타이트의 밀도 5.24 g/cc, 오레인산나트륨의 分子 단면적 약 30 \AA^2 등의 상수를 使用하여 계산한 결과⁷⁾

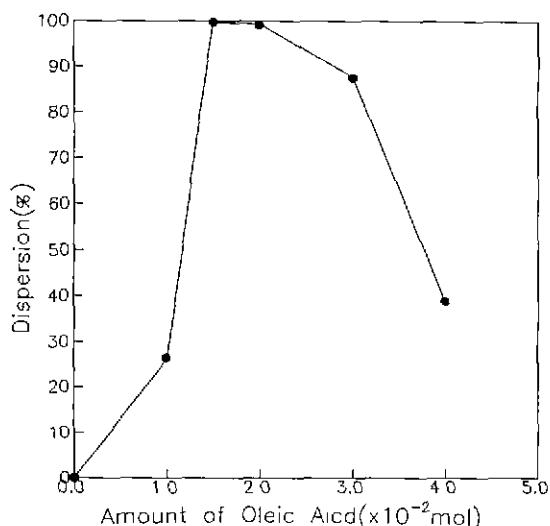


Fig. 3. Effect of the added amount of oleic acid on the dispersion of magnetic fluids (Magnetite content=0.1 g/cc, Sodium oleate= 2.6×10^{-2} mol, pH=9.4, Fe_3O_4 20 g).

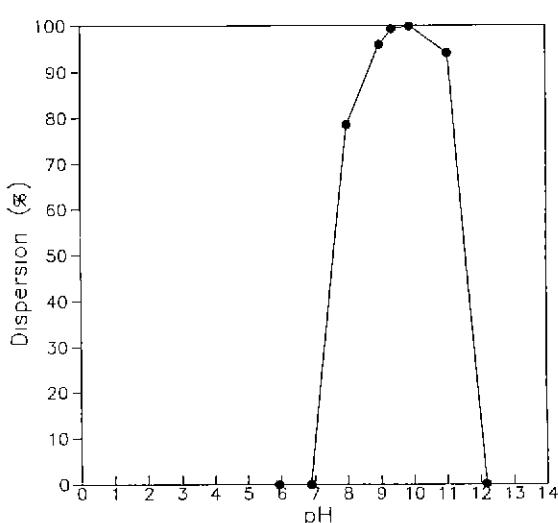


Fig. 4. Influence of pH on the stability of water-based magnetic fluids (Magnetite content=0.1 g/cc, Sodium oleate= 2.6×10^{-2} mol, Oleic acid= 2.0×10^{-2} mol, pH=9.4, Fe_3O_4 20 g).

마그네타이트의 직경이 113 \AA 인 粒子에 대하여, 오레인산나트륨 1.08×10^{-2} mol이었다. 이로부터 oleate 이온의單分子 吸着層을 形成함에 있어서單分子 吸着相當且보다 과정으로 添加해야 되며 이에單分子 吸着層形成에 참여하지 못한 oleate이온은 洗滌過程에서 遊離酸으로 제거되는 것으로 사료된다.

Fig. 3은 NH_4OH 로 解離시킨 오레인산의 添加量에 따른 水相磁性流體의 分散率變化를 나타낸 것이다. 이때 마그네타이트(Fe_3O_4) 20 g에 대해서 고체 함량은 0.1 g/cc, 오레인산나트륨의添加量은 2.6×10^{-2} mol로 하였으며溶液의 pH는 9.4로 하였다. 오레인산의量이增加함에 따라分散率은增加하였으며, 2.0×10^{-2} mol 이상의添加量에서는分散率이減少하였다. 이는 과량의 오레인산이온이 micelle을 形成하여 충분한 物理吸着層을 만들지 못했기 때문이라고 생각된다. 그러나 critical micellization concentration(CMC)은 상당히 많은 요소의影響을 받기 때문에 本 實驗條件에서의 정화한 CMC값은 알 수 없었다.

Fig. 4와 Fig. 5는 제 1界面活性劑 오레인산나트륨을 2.6×10^{-2} mol, 제 2界面活性劑로 NH_4OH 로 解離시킨 오레인산을 2.0×10^{-2} mol 添加하여 製造한 水相磁性流體의 pH에 따른 分散率과 TEM 사진을 나타낸 것으로 pH 9.0~11.0 사이의領域에서 安定한 分散特性을 나타내고 있음을 알 수 있다. 이때 pH 9.0 以下에서 分散率의 減

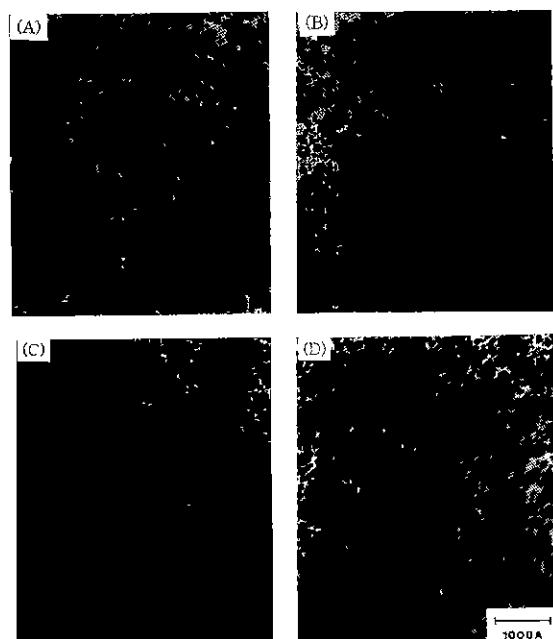


Fig. 5. TEM photographs of oleic acid-stabilized magnetic fluids according to the variation of pH (Magnetite content=0.1 g/cc, Sodium oleate= 2.6×10^{-2} mol, Oleic acid= 2.0×10^{-2} mol, pH=9.4, Fe_3O_4 20 g). (A) pH 8.0 (B) pH 9.4 (C) pH 9.9 (D) pH 11.1

少는 수소이온濃度의增加에 의한遊離酸의生成이分散粒子의凝聚에影響을 주기 때문에 사료된다. 한편 pH 11.0 이상의領域에서도 급격한凝聚現象이 일어나는데이는 OH 이온에 의해 마그네타이트表面에 화학흡착된 오레인산 이온이 탈착되는데 기인한다고 생각된다^{8,9}. 그러나 pH 9.4 주위의領域에서는磁性流體 속의 마그네타이트粒子들이 매우 安定하게分散되어 있음을 확인할 수 있었다. 한편 마그네타이트의 安定領域은 pH 7.0以上의 中性 및 알칼리領域¹⁰으로서 水相磁性流體의分散 安定領域에서는 마그네타이트 또한 酸化 및 再凝聚이發生하지 않으리라 본다.

Fig. 6은 고체 함량의變化에 따른磁性流體의粘度變化를 나타낸 것이다. 이때 마그네타이트(Fe_3O_4) 20 g에 대해서 오레인산나트륨의添加量은 2.6×10^{-2} mol, NH_4OH 로解離시킨 오레인산의添加量은 2.0×10^{-2} mol이었다. 마그네타이트 고체 함량이 0.05 g/cc에서 0.4 g/cc로增加함에 따라粘度는 2.5 cP에서 152 cP로增加하였다. 이처럼 마그네타이트固體含量이增加함에 따라流體의粘度가 급격히增加하는 이유는 다음과 같다. 즉,分散質

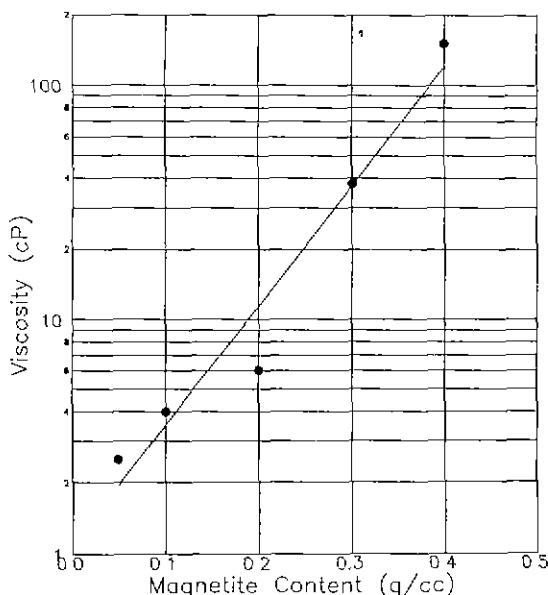


Fig. 6. Variation of the viscosity of magnetic fluids according to the magnetite content

(마그네타이트)의增加에 따른粘度의增加뿐만 아니라,水溶液中の界面活性剤濃度가變化함에起因하는 것으로보아진다. 특히,後者の경우實驗過程中一定マグネタイト添加量에 대해서同一한量의界面活性剤를첨가하였으므로,固體含量이높은경우小量의물에過量의界面活性剤가溶解되었다.

Fig. 7은上記의條件에서製造한水相磁性流體의マグネタイト고체함량變化에따른磁化값의變化를나타낸것이다. 고체함량이0.05g/cc에서4.0g/cc로增加함에따라磁界強度5KOe에서의磁化값은3.1emu/g에서26emu/g으로增加하였으며,고체함량에관계없이보자력이거의없는초상자성거동을나타내고있다.磁性流體의자화값은Langevin고전이론에기초한식에따르면고체함량의變化에직선적으로비례한다¹¹⁾.

3.3. 水相磁性流體의再分散特性

Fig. 8은本研究에서제조한水相磁性流體를80°C에서乾燥한후,이들乾燥產物에pH9.5정도의암모니아水溶液을첨가하여再分散을행할경우,乾燥·再分散횟수에따른分散率과磁化값의관계를나타낸것이다.그럼에서볼수있는바와같이乾燥產物에대해再分散의반복횟수가增加해도分散率의저하는관찰되지않았으며,모두95%이상의分散率를보였다.이와같이乾燥後얻어진粉末에붉은암모니아水solution을가함으

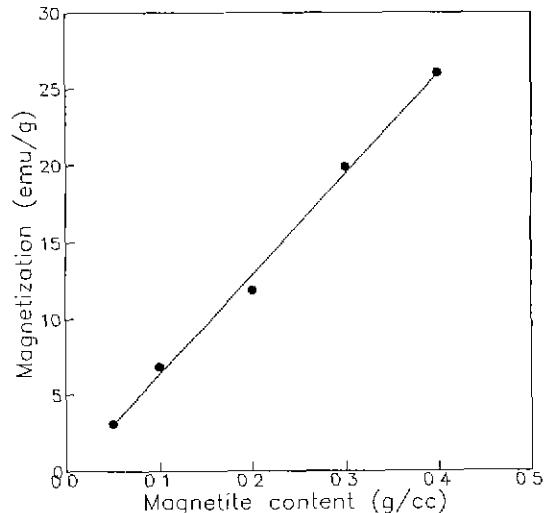


Fig. 7. Variation of the magnetization of magnetic fluids according to the magnetite content.

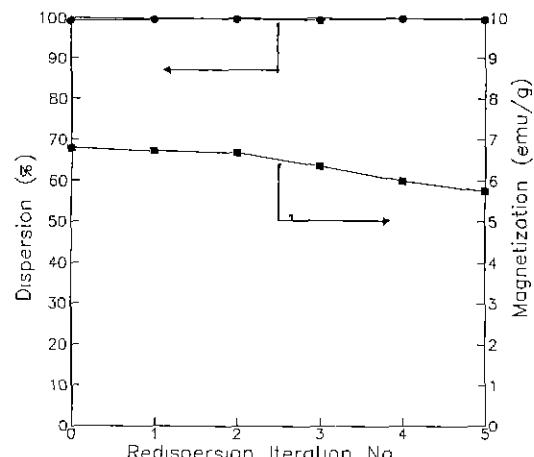


Fig. 8. Dispersion and magnetization of water-based magnetic fluids obtained by redispersion after drying water-based magnetic fluids (Magnetite content=0.1 g/cc, Sodium oleate=2.6×10⁻² mol, Oleic acid=2.0×10⁻² mol, pH=9.4, Drying temp.=80°C, Fe₃O₄ 20 g).

로서再分散된粉末을얻을수있는이유는다음과같이설명할수있다.

水相磁性流體를가열할경우수분의증발과더불어水溶液중에溶解되어있던암모니아기가NH₃gas상태로제거됨에따라pH는감소하게되며,이結果疎水化되어있는마그네티트表面에서物理吸着層을形

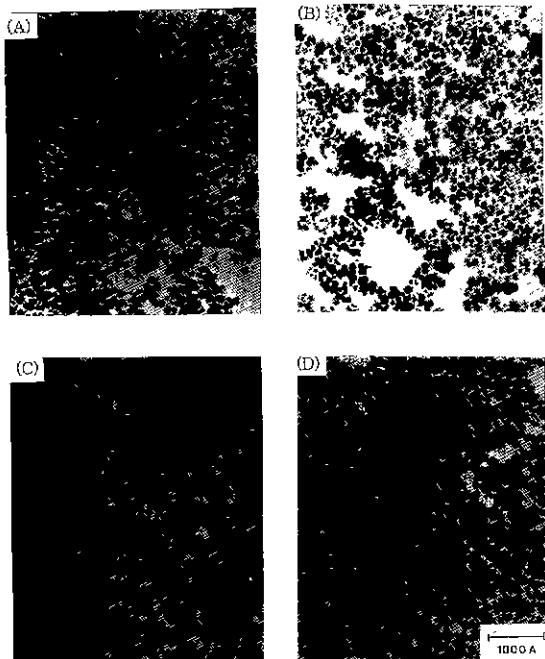
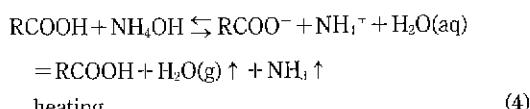


Fig. 9. TEM photographs of water-based magnetic fluids obtained by redispersion after drying water-based magnetic fluids (Magnetite content=0.1 g/cc, Sodium oleate= 2.6×10^{-2} mol, Oleic acid= 2.0×10^{-2} mol, pH=9.4, Drying temp.=80 °C, Fe_3O_4 20 g).
 (A) 0 time (B) 1 time (C) 3 times (D) 5 times

成하는 RCOO^- 가 RCOOH 의 遊離酸으로 석출되게 된다. 이들 遊離脂肪酸들은 化學吸着된 마그네타이트 粒子사이에 wetting된 상태로 전조분말을 이루게 되고, 다시 이들 產物에 둑은 NH_4OH 를 添加하여 고반하면 wetting된 상태로 존재하던 遊離酸이 解離되어 RCOO^- 이온을 제공함으로써 다시 物理吸着層을 形成하여 安定하게 水相磁性流體로 分散이 이루어지는 것으로 생각된다^{2,10}. 이를 反應式으로 표현하면 아래와 같다.



한편 再分散의 반복횟수가 增加함에 따라 5 KOe에서 测定한 磁化값은 마그네타이트粒子의 酸化로 약간 減少하였다.

Fig. 9는 上記의 條件에서 再分散시킨 水相磁性流體의 투과전자현미경 사진으로 分散횟수에 관계없이 구형의 마그네타이트 粒子가 安定하게 分散되어 있음을 보여준

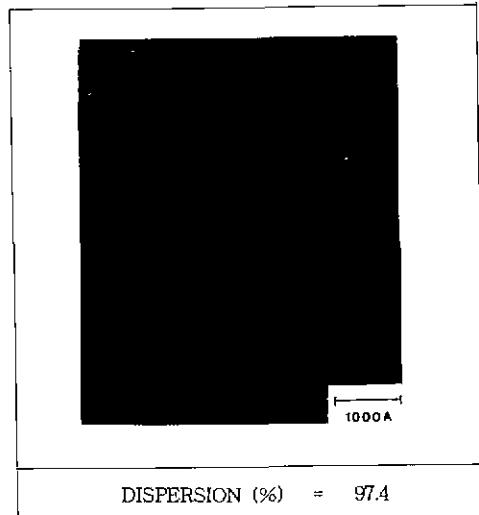


Fig. 10. TEM photographs of kerosene-based magnetic fluids obtained by redispersion after drying water-based magnetic fluids (Magnetite content=0.1 g/cc, Sodium oleate= 2.6×10^{-2} mol, Oleic acid= 2.0×10^{-2} mol, pH=9.4, Drying temp.=80 °C, Fe_3O_4 20 g).

다.

Fig. 10은 上記方法과 동일한 건조방법으로 회수된 粉末 중에 둑은 암모니아수 대신 kerosene을 加하여 교반, 分散시켜 製造한 油相磁性流體의 特性를 나타낸 것으로 油相으로의 分散媒置換特性이 우수함을 알 수 있다. 이와 같은 現象은 前報^{2,10}에서 報告한 바와 같이 乾燥時生成된 遊離酸은 比重差異에 의해 物理吸着層에서 제거되어 마그네타이트 粒子表面에는 粒子表面中의 Fe ion과 化學結合에 의해 吸着($(\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COO})_n\text{Fe}$)된 oleate 이온만이 남아 表面이 疏水化됨으로써 有機溶媒인 kerosene에서 安定하게 分散될 수 있었다고 생각된다. 이와 같은 油相磁性流體의 製造法은 기존의 J. Shimoijjaka 등^{12,13}이 제시한 공정^{*}보다 마그네타이트 粒子의 乾燥過程이 간편하고 分散率이 우수하다는 장점을 갖고 있다.

Fig. 11은 위의 說明을 圖式化 한 것이다.

5. 結論

本研究에서는 漂式法으로 超微粒 마그네타이트를 合成하였다.

*J. Shimoijjaka 등은 共沈法에 의해서 合成한 마그네타이트에 1次 界面活性劑를 被覆시킨 후 물 및 메탄올로 水洗를 行하였으며, 이들 粉末을 乾燥한 다음 캐로신과 같은 有機溶媒中에 分散시켰다.

感謝의 글

本研究는 한국과학재단 '93 핵심전문연구과제[합성마그네타이트에 의한 水相磁性流體의 製造 및 再分散特性에 關한 研究(931-0800-006-1)의 일부] 연구비 지원으로 이루어진 것으로 관계 제워 여러분께 감사드립니다.

REFERENCES

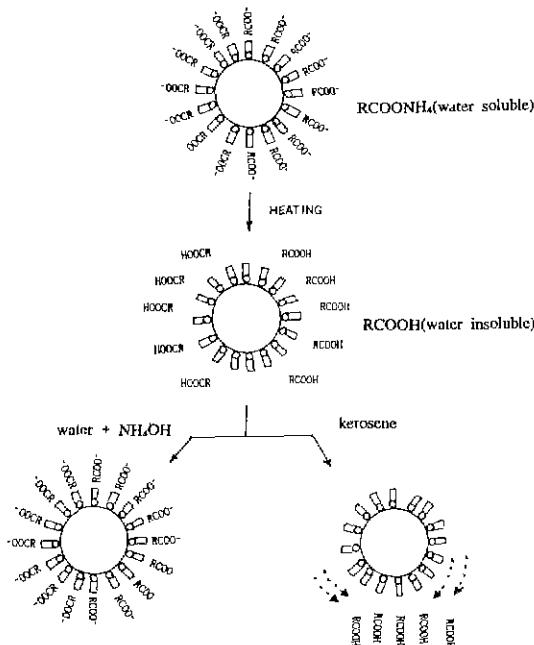


Fig. 11. Schematic representation of the redispersion process of magnetic fluids.

成한 후 粒子 表面에 오레인산나트륨 이온의 化學吸着層과 NH_4OH 로 解離시킨 오레인산 이온의 物理吸着層을 形成시켜 安定하게 分散된 水相磁性流體를 製造한 후, 이렇게 얻어진 水相磁性流體에 대해서 分散 및 再分散特性에 關하여 調査한 結果 다음과 같은 結論을 얻었다.

1. 水相磁性流體의 分散率은 合成 마그네타이트 20 g에 대해서 오레인산나트륨의 添加量 $2.64 \times 10^{-2} \text{ mol}$ 이상, NH_4OH 로 解離시킨 오레인산의 添加量 $1.5 \sim 2.0 \times 10^{-2} \text{ mol}$ 사이에서 우수한 分散特性을 보였으며, pH 9.0 ~ 11.0 사이의 領域에서 安定한 分散特性을 나타내었다.

2. 고체 함량이 0.05 g/cc에서 0.4 g/cc로 增加함에 따라 水相磁性流體의 粘度는 2.5 cP에서 152 cP로 增加하였으며, 자계강도 5 KOe에서 测定한 자화값은 3.1 emu/g에서 26 emu/g으로 增加하였다.

3. 水相磁性流體를 乾燥 후 水相에서 再分散시켰을 때 分散率은 거의 저하되지 않았으며, 油相으로의 分散媒置換이 可能하였다.

1. 강남기, 오재현, 김민석, "자성유체," 電子研究, 2(1), 31 (1993).
2. 김만, 오재현, "합성마그네타이트에 의한 수상자성유체의 제조 및 재분산성에 관한 연구," 한국자기학회 춘계연구발표회 논문집, 58-59 (1992).
3. 김만, 오재현, 이우영, "포화지방산에 의한 수상자성유체의 분산특성," 한국자기학회지, 3(3), 241 (1993).
4. 오재현, 김성완, 김만, 강남기, "오레인산-라우린산에 의한 수상자성유체의 제조 및 분산특성," 대한금속학회지, 투고중.
5. V.E. Fertman, "Magnetic Fluids Guidebook: Properties and Applications," Hemisphere Publishing Corp., 15, (1990).
6. 오재현, 김민석, 김만, 김성완, "해교법에 의한 수상자성유체의 제조 및 특성에 관한 연구," 한국자기학회지, 3(3), 234-237 (1993).
7. 下坂坂潤三, 中塙勝人, 中鉢良治, 佐藤惟陽, "マグネタイト微粒子の 水相安定分散," 日本化学会誌, 1, 6-9 (1976).
8. 김민석, 김만, 오재현, 강남기, "解膠法에 의한 水相磁性流體의 分散機構," 대한금속학회지, 투고중.
9. 崔亨燮, 吳在賢, "鈸晶石と紅柱石の界面現象と浮選特性について(第1報)," 日本礦業會誌, 81(927), 614-619 (1965).
10. Marcel Pourbaix, "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution," 2nd Ed., 312, National Association of Corrosion Engineers, Huston (1974).
11. M.I. Shliomis, Yu.L. Raikher, "Experimental Investigation of Magnetic Fluids," IEEE Transaction on Magnetics, MAG-16(2), 237-250 (1980).
12. J. Shimoizaka, K. Kakatsuka, T. Fujita and A. Konosu, "Preparation of Magnetic Fluids with Polar Solvent Carriers," Fine particle processing, A.J. of Min. Met. & Pet. Eng. Inc., New York, 1310-1324 (1980).
13. 李柱日, 康南基, 吳在賢, "合成마그네타이트를 利用한 油相磁性流體의 製造에 關하여," 大韓金屬學會誌, 28 (12), 1100-1107 (1990).