

Goethite로부터 α -Fe 제조에 관한 연구

A study on the manufacture of α -Fe from goethite

한국자원연구소 최상근, 정현생, 정중희, 손용운, 김병근

1. 서론

금속 磁性粉末을 사용하는 테-프는 高密度 記錄이 뛰어난 특성을 가지고 있어서 상품으로 나타난것은 1979년 경이다. 鐵을 기반으로 한 자성 금속분말은 자성 酸化鐵 粉末에 비해 殘留 자속밀도가 크고, 보자력 (Coercive force)이 뛰어나서 오디오, 비디오용 등의 고밀도 기록용으로 사용하고 있다. 자기테-프용 분말 발전과정을 살펴보면 최초로 사용한 γ -Fe₂O₃ 200 Oe로부터 CO- γ -Fe₂O₃를 사용해서 400-800 Oe 까지 상승시켰으며 최근에 와서는 鐵 금속분말로 1000 Oe 이상이다. 자성 금속철분말은 계속 다른 금속과 혼합해서 자기적 특성을 만족하게 하여 사용하고 있다. 그 사용량은 계속 증가하여 일본에서는 산화물 자성재료와 거의 같은량을 사용하고 있는 형편이다.

국내에서는 磁性素材用 鐵金屬粉末을 생산하지 못하고 있어서 선경(주), 새한미디어(주) 등에서 전량 수입하여 사용하고 있으며, 그 가격도 γ -Fe₂O₃ 는 약 32만원/톤, α -Fe은 40,000원/kg으로 부가가치가 상당히 크다. 微粒子 金屬鐵 粉末 제조는 蓑酸 염 분해법, 산화물이나 수산화물을 출발 원료로하여 水素로 환원하는 方法, 금속분말을 진공 용기중에서 증발시키는 方法 및 금속염 수용액에 수소화 붕소소다 (NaBH₄) 을 첨가하여 환원하는 방법이 있으나, 본 연구에서는 새한미디어(주)에서 생산하는 산화철 자성재료 γ -Fe₂O₃ 생산과정에서 얻어지는 goethite를 이용하여 환원과정을 거쳐 α -Fe 제조 시험을 하였다. goethite를 SnCl₂ 용액으로 도포하여 400°C에서 수소로 환원하여 침상인 α -Fe를 제조 하였다. 도포된 goethite가 α -Fe로 환원되는 과정을 Cahn balance를 이용하여 증량변화를 살펴보고, 또 X-ray, TEM으로 物性變化를 알아보았고, VSM으로 자기 특성을 조사 하였다.

2. 실험방법

2-1. 시료의 特性

粒度 分析裝備 <Master Sizer (MALVERN) Model M20>로 分析한 결과 平均粒度가 0.39 μ m이며, TEM (Jeol-2000cx)로 입자 모양을 살펴본바 침상으로 화학분석 결과는 다음과 같다.

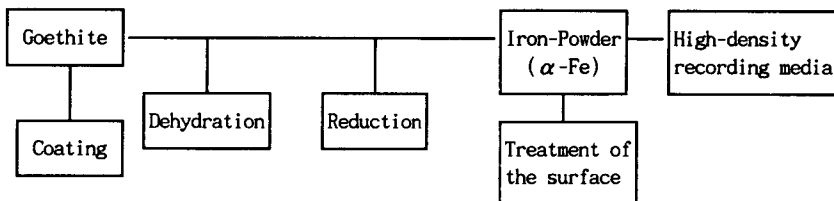
Chemical Compositions of the goethite

Element	Si	Mn	Mg	Ca	Al	Na	Cu	Ni	V	Ti	Cr	K
Range	W	W	T	T	FT	FT	FT	FT	FT	FT	FT	FT

* W = 0.01-0.1%, T = 0.001-0.01%, FT = <0.001%

2-2. 實驗

Goethite를 SnCl₂·2H₂O 수용액에 넣어 도포한 후 70°C로 건조한 다음 Cahn balance를 이용하여 환원하였다. 그 제조공정은 다음 그림과 같으나 환원과정과 안정화 처리 과정에 어려움이 많이 내포되어 있다.



Process flow sheet for preparation of α -Fe from goethite

3. 실험결과 및 고찰

3-1. TG 곡선 변화에 따른 XRD 분석

TG 곡선에서 살펴보면 2곳의 변환점이 생기므로 이때 각 변화지점에서 시료를 채취하여 X-ray 분석한 결과 magnetite → magnetite, FeO, α -Fe → α -Fe로 환원됨을 알 수 있다.

3-2. 반응온도 변화

DTA 분석결과 및 문헌조사 결과를 이용하여 반응온도를 250°C에서 700°C까지 변화시켜본바 온도가 상승하면 할수록 쉽게 환원은 되나 TEM으로 입도형상을 살펴본바 agglomeration 현상이 일어나며 또 VSM으로 측정된 포화자화 값은 온도상승에 비례하여 상승한다.

3-3.還元가스 유량변화 시험

Ar 가스를 300ml/min로 일정하게 purge 시키고 반응온도를 400°C로 반응시간을 2시간으로 일정하게 고정시켜 수소가스를 분당 50ml에서 350ml까지 변화 시키면서 환원한 결과 분당 150ml의 수소가스를 통과시키면 완전히 환원됨을 나타냈다. 또 시료증량에 따라 가스유량을 더 요구됨을 알 수 있었다.

3-4. 반응시간 변화 시험

시험결과에 따라 수소가스 유량을 150ml/min 통과시키고, 온도를 400°C로 유지하면서 환원시간을 24시간까지 변화시켜본바 10시간 이상 장시간 유지시키면 agglomeration 현상이 일어난다. 또 포화자화 값은 8시간 이상 환원하면 일정하게 200emu/g으로 나타남을 알 수 있었다.

4. 결론

고밀도 자기기록용 媒體의 發達로 본 연구에서는 goethite를 주석용액으로 코팅하여 針狀인 α -Fe 제조에 관한 결과를 다음과 같이 얻었다.

1. 주석용액으로 도포한 goethite를 수소로 환원한바 TG 곡선변화에 따른 X-Ray결과 Magnetite → magnetite, FeO, α -Fe → α -Fe로 환원됨을 알 수 있다.

2. 반응온도가 상승하면 환원시간은 짧아지나 자기특성인 포화자화 값은 상승한다. 또 450°C 이상에서는 agglomeration 현상이 일어나 침상이 구상으로 변화된다.

3. 반응시간이 길어지면 자기적 특성은 일정하여지나 서서히 agglomeration 현상이 일어나기 시작한다.

4. 환원반응의 최적조건은 수소가스 유량 150ml/min, 온도 400°C에서 8시간 통과시키면 고밀도 자성재료인 α -Fe를 얻을 수가 있다.

5. 표면의 안정화 처리가 대단히 중요하여 앞으로 더 계속 연구코자 합니다.

= 참고문헌 =

- 1) A.A. Van der Giessen and C.J. Klomp, IEEE Trans. Magn., MAG-5, 317, 1969
- 2) A.L. Oppagrad, F.J. Darnell and H.C. Miller, J. Appl. Phys., 32, 1945, 1961
- 3) T. Sueyoshi, K. Tashita, S. Hirai 外 3人, J. Appl. Phys. 53(3), 2570-2572, 1982
- 4) M. Kawasaki and S. Higuchi, IEEE Trans. Magn., 430-432, 1972
- 5) K. Bridger, J. Watts and M. Tadros, J. Appl. Phys. 61(8), 15, 3323-3325, 1987
- 6) 日本特許 昭56-28961 (金屬粉末의 안정화 방법)外
- 7) United States patent 4,154,608 外