

# NH<sub>3</sub> 가스분위기에서 Mechanical Alloying 에 의한 질화철의 합성 및 자성

이 충효\*, 古谷野 有\*\*, 소 병문\*\*\*, 홍 진웅\*\*\*

\*日本 通産省 工業試験院, \*\*名古屋大學 工學部 結晶材料科

\*\*\*광운대학교 공과대학 전기공학과

## Formation and Magnetic Properties of Iron-Nitrides due to Mechanical Alloying in NH<sub>3</sub> gas Atmosphere

Chung Hyo LEE\*, Tomas KOYANO\*\*, Byeong Moon SO\*\*\* and Jin Woong HONG\*\*\*

\*Nat'l Industrial Research Institute, Nagoya, Japan \*\*Nagoya Univ., Japan

\*\*\* Dept., of Electrical Engineering, KwangWoon Univ.

### ABSTRACT

The nitrification of pure iron powders is found to occur even at room temperature by high energy ball milling in NH<sub>3</sub> gas atmosphere. The powders of metastable iron nitrides (0<at.%N≤23.3) thus produced are identified as the super-saturated bcc structure for the N content below 14.9 at.%N and the high temperature phase of the hcp structure above 19.4 at.%N. The atomic volume of Fe in the bcc phase is found to be smaller than that of the N-martensite reported in the literature. Magnetization at room temperature gradually decreases with increasing the N concentration in contrast to the enhancement reported for the bct nitrides. Neutron diffraction experiment also provide detailed information about the local structure surrounding the nitrogen atom. The coordination number of Fe atom around a nitrogen atom for the iron nitride containing 9.5 at.%N turns out to be 3.9 atoms.

### 1. 서론

철-질소계는 철탄화물과 유사한 침입형화합물을 만드는 계로서 잘 알려져 있다. 그림 1에 철-질소계의 2원 평형 상태도를 나타내었다(1). 이 계에는 질소 농도가 증가함에 따라 α상(bcc), γ상(fcc), γ'-Fe<sub>4</sub>N상(fcc), ε상(hcp), ζ-Fe<sub>2</sub>N상(ortho.)이 존재하며 이 중에서 α상, γ'상 및 ε상이 강자성상이다. 한편, γ상을 급냉하면 마르텐사이트 변태를 일으켜 bct 상(α')과 오스테나이트의 혼합상이 얻어진다. 이 α'상을 120°C에서 열처리 하면 α'상의 질소가 규칙배열하여 Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>(α''상)라고 하는 bct 규칙구조의 준안정상이 얻어진다(2). α'상과 α''상은 단상시료가 얻어지기 어렵기 때문에 그 자기적 성질이 자세히 알려진 것도 비교적 최근이다. α'상 혹은 α''상을 포함한 박막시료의 자화측정에 의하면 이 시료의 포화 자화값은 Fe-Co 합금의 그것보다 높다고 알려져 있다(3,4).

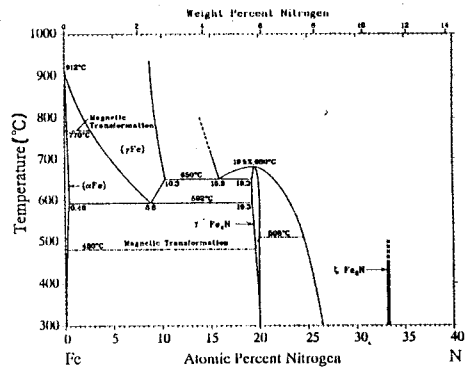


Figure 1. Equilibrium phase diagram for iron-nitrogen system(1).

3d 천이금속을 질화시키는 일반적인 방법으로서 500°C 정도에서의 암모니아 질화법이 잘 알려져 있다. 그러나, 이 방법은 고온에서 상분리 하는 준안정 질화물을 제조하기가 불가능하다. 한편 최근 비정질을 포함한 과포화 고용체, Nano 결정립 재료등 비평형상의 제조 방법으로서 기계적 합금화 (Mechanical Alloying; MA)가 주목되고 있다(6,7). 이 방법은 실온 공정이기 때문에 특히 고온에서 상분리하는 준안정상의 제조에 장점이 있다. MA에서는 공정 중 산화를 방지하기 위하여 Ar과 같은 불활성 가스 분위기에서 처리를 행하는 것이 일반적이다. 본 연구에서는 암모니아 가스 중의 MA를 행하여 적극적으로 분위기 가스와의 고상-기상 반응을 통해 철 분말의 질화를 시도하였다. 또한 제조된 질화철에 대하여 자기 특성 및 결정구조를 조사하여 고 기능성 자성재료 개발의 기초적 자료를 얻고자 하였다.

### 2. 실험방법

본 연구에서 사용한 원료 분말은 순 Fe (99.9%, 평균입경 < 150 μm) 이었다. 이 분말을 내용적 80cc의 용기 및 직경 10mm의 불과 함께 장입하였다. 사용된 용기 및 불의 재질은 SKD 11계 강이었다. 불 밀 중

질화 처리를 위하여 불과 분말이 장입된 용기는 내부를 진공시킨 후 암모니아 가스로 1.5 기압 충전하여 불 밀을 행한 후 각 50시간마다 재 충전하여 최고 1000시간까지 MA 처리를 하였다. 사용된 밀은 고에너지 유성형 밀 (Fritsch Pulverisette 5) 로 용기의 회전 속도는 430 r.p.m 이었다.

불 밀링한 시료는 시간별로 채취하여 X-선 회절 (Cu-K $\alpha$ , RIGAKU, RAD-II C) 실험을 통하여 분말의 특성을 조사하였다. 실은 포화화합은 진동시료형 자력계 (TOEI, VSM-5) 를 사용하여 최대 20KOe 자계에서 측정하였고 질소 산소 동시 분석계 (HORIBA EMGA-650)로 MA에 의해 질화된 철 분말의 질소량을 정량분석하였다. 또한 MA에 의해 얻어진 질화철의 원자구조를 알아보기 위하여 중성자 회절에 의한 결정 구조해석을 행하였는데 회절실험은 고에너지 물리학 연구소 부스타 이용시설에 설치된 전산관 중성자 분광기 (HIT at Tsukuba) 를 이용하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

그림 1에는 불 밀링 하기 전과 후의 시료에 대하여 X선 회절선의 변화를 질화철의 질소 함량에 따라 나타내었다. X-ray pattern 에서 14.9 at.%까지는 질소농도가 증가함에 따라  $\alpha$ -Fe의 bcc 회절선이 점점 넓어져 가고 있으며 회절선이 low angle 쪽으로 이동해 갔다. 이것은 원자반경이 작은 질소원자가 Fe 격자에 침입형 원자로서 고용되어 과포화 고용체가 생성하기 때문이다. 더욱 질소 농도가 증가하면 hcp 구조인 고온  $\epsilon$  상이 석출하고 20.8 at.%N 에서 거의  $\epsilon$  상 단상이 된다.

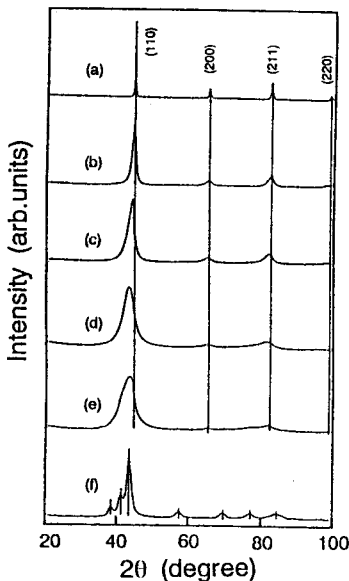


Figure 2. X-ray diffraction patterns for the ball-milled Fe-N powders as a function of N concentration. (a) pure Fe powders, (b) N=4.5 at.%, (c) N=9.7 at.%, (d) N=14.9 at.%, (e) N=16.7 at.%, (f) N=20.8 at.%.

그림 2에 bcc 및 hcp 시료의 X선 회절 pattern 으로부터 격자상수를 구한 후, 그 값으로부터 계산된 Fe의 atomic volume 을 보여준다. 또한 N-martensite<sup>(8)</sup>,  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N<sup>(9)</sup> 및  $\epsilon$ 상<sup>(10)</sup>의 atomic volume 도 같이 나타내었다. Roehgude<sup>(11)</sup> 등은 질화철, FeNx 의 atomic volume 이  $V_{Fe}(A^3)=12.01+5.5x$ 의 관계가 있다고 보고 하였는데 그 결과도 함께 점선으로 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 bcc 및 hcp 구조를 가진 질화철의 atomic volume 은 상기 관계식의 조성 의존성에 잘 일치하고 있다. 그리고 MA에 의한 bcc 질화철의 atomic volume도 17 at.%N 까지 비록 bcc 질화철 보다 작기는 하나 질소농도가 증가함에 따라 그 값이 증가함을 알 수 있다. N-martensite의 경우 질소 원자는 결정의 주어진 어느 한축의 8면체 침입형 site에 우선적으로 침입하여 결국 최인접 철원자의 거리가 팽창된 결과 atomic volume이 커진다고 알려져 있다<sup>(8)</sup>. 본 실험에서 얻어진 질화철이 N-martensite 와 거의 같은 양의 질소를 함유하고 있음에도 불구하고 atomic volume 의 차이가 있는 것은 일정한 어느 한축의 8면체 침입형 site에 질소 원자가 우선적으로 침입되고 있지 않음을 시사한다.

질소원자 주위의 원자구조를 자세히 알아보기 위하여 중성자회절 실험을 행하였으며 그 결과 얻어진 동경분포함수 (Radial Distribution Function, RDF) 를 그림 4에 보여준다. X선 회절의 경우 질소원자의 산란 인자가 철원자의 그것보다 매우 작기때문에 질소원자에 관한 정보를 얻기는 곤란하다. 한편 중성자 회절의 경우 N 및 Fe 원자의 산란능이 거의 같은 값을 가지므로 각각의 원자에 관한 정보를 얻을 수 있다. 그림에

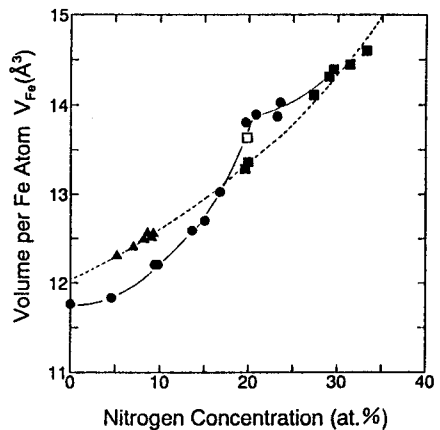


Figure 3. Atomic volume of Fe for the ball-milled Fe-N powders as a function of N concentration. Included are the present data for Fe-N powders ( $\bullet$ ), N-martensite<sup>(8)</sup> ( $\blacktriangle$ ),  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N<sup>(9)</sup> ( $\square$ ) and  $\epsilon$ -phase nitride<sup>(10)</sup> ( $\blacksquare$ ). Dashed line indicates the relation between the atomic volume and nitrogen concentration reported by Roehgude et al<sup>(11)</sup>.

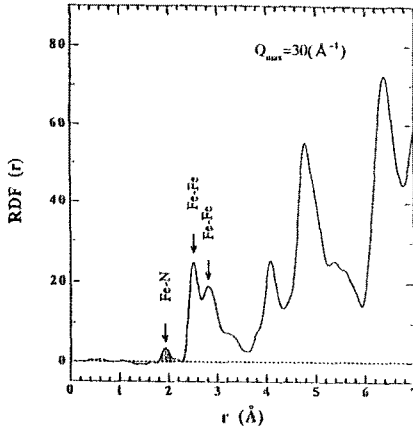


Figure 4. The radial distribution function  $RDF(r)$  for the ball-milled iron-nitride containing 9.5 at.%N. The spectrum was obtained by Fourier-transforming the structure factor  $S(Q)$  in the range up to  $Q_{max}=30(\text{\AA}^{-1})$ .

는 Fe-N 의 제 1 및 Fe-Fe의 제 1, 2 최인접 상관 위치를 화살표로 나타내었다. 또한 각 상관 peak의 면적으로 부터 배위수를 계산 할 수 있다. 그림에서 보는 바와같이 중심으로부터 가장 가까운 위치  $r=1.93\text{\AA}$  에 Fe-N 상관이 나타나고 그 면적으로 부터 N 원자 주위의 Fe 원자 배위수가 3.9임이 확인되었다. 이 결과로부터 질소원자는 철의 거의 4배위 즉 4면체 site 에 위치하고 있는 것으로 판단된다. 이것은 N-martensite 에 있어서 8면체 site에 질소 원자가 위치하고 있는 것과 대조적임을 알 수 있다.

그림 5에는 실온 포화자화의 질소농도 의존성을 보여준다. 그림에는 ion implantation 법에 의해 제조된 질화철의 자화값<sup>(5)</sup>도 같이 나타내었는데 질소농도가 11 at.% 에서 최대 자화값은 256emu/g 이었다. 한편 그림에서 보여지듯이 본 연구에서 얻어진 질화철 분말의 포화 자화값은 질소농도가 증가함에 따라 단순히 감소하였다. 즉 MA로 얻어진 bcc 질화철에서 N-martensite와 같이 11 at.%N 이상 질화처리가 가능했음에도 불구하고 포화자화가 높은 자성분말을 얻을 수

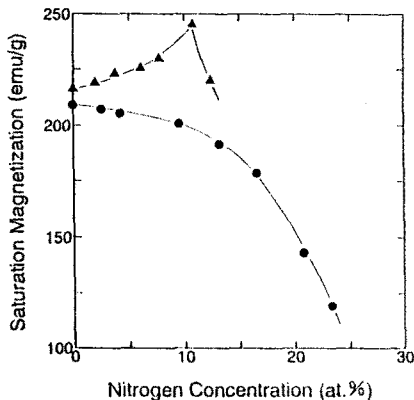


Figure 5. The composition dependence on the saturation magnetization at room temperature: the present data for Fe-N powders (●) and N-martensite<sup>(5)</sup>(▲).

없었다.

Mitsuoka<sup>(12)</sup> 등은 질화철에서의 높은 포화자화값은 Fe의 atomic volume 팽창 및 tetragonal deformation 에 기인한다고 지적했다. 그러나 그림 3에서 보여지듯이 bcc 질화철에 있어서 Fe의 atomic volume은 비록 bct 질화철에 비하여 작기는 하나 질화에 따라 그 값이 상당히 증가 되었고, 질소 함량이 13 at.%인 bcc 질화철의 경우 bct 질화철 상당의 atomic volume 팽창이 관찰되었다. 그러므로 MA로 얻어진 bcc 질화철에서 포화자화가 작은 이유는 본질적으로 질화처리에 따라 bct 구조로의 상변태가 일어나지 않는 것에 기인한다고 판단된다. 또한 중성자 회절 결과에서 질소원자의 배위수가 3.9로 4면체의 중심에 위치하고 있는 반면 N-martensite에서는 8면체 중심 즉 배위수가 6인 위치에 있어 그 local 구조에 있어서도 차이가 있음을 알 수 있다. 현재 tetragonal deformation 을 위한 가공방법에 대하여 연구 중에 있다.

#### 4. 결론

Fe 분말을 실온 암모니아 분위기에서 MA를 행하여 질화처리에 따른 자기특성 및 결정구조를 확인하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 종래의 질화법과 달리 철 분말을 실온에서 질화처리가 가능했다.
- 2) MA에 의하여 준안정인 과포화 bcc 고용체가 14.9 at.%N 까지 생성됨이 확인되었다.
- 3) 중성자 회절 결과 질소원자는 Fe 원자가 만드는 4면체 중심에 위치하고 있음을 알 수 있었다.
- 4) bcc 질화철에서 포화자화가 작은 이유는 본질적으로 bct 로의 상변태가 일어나지 않기 때문인 것으로 판단된다.

#### REFERENCES

- [1] T.B.Massalski, "Binary Alloy Phase Diagrams", 2nd ed. ASM, 1729, 1990.
- [2] K.H.Jack, Proc.Roy.Soc. A208, pp.216-224, 1951.
- [3] T.K.Kim and M.Takahashi, Appl.Phys.Lett. 20, pp.492-494, 1972.
- [4] M.Komuro, Y.Kozono, M.Hanazono and Y.Sugita, J.Appl.Phys. 67, pp.5126-5130, 1990.
- [5] K.Nakajima and S.Okamoto, J.Magn.Soc.Jpn. 14, pp.271-274, 1990.
- [6] C.H.Lec, M.Mori, T.Fukunaga and U.Mizutani, Jpn.J.Appl.Phys. 29, pp.540-544, 1990.
- [7] C.H.Lec, T.Fukunaga and U.Mizutani, Mat.Sci.Eng. A134 (1991) pp. 1334-1337.
- [8] K.H. Jack, Proc.Roy.Soc. A208, pp.200-215, 1951.
- [9] K.H.Jack, Proc.Roy.Soc. A195, pp.34-41, 1948.
- [10] K.H.Jack, Acta.Cryst. 5, pp.404-411, 1952.
- [11] P.Rochegude and J.Foet, Phys.Stat.Sol. A88, pp.137-142, 1985.
- [12] K.Mitsuoka, H.Miyajima, H.Ino and S.Chikazumi, J.Phys.Soc.Jpn. 53, pp.2381-2390, 1984.