

자기기록용 Fe₄N 분말의 합성 및 자기특성

변태봉·오재희*

신업과학기술연구소

인하대학교*

(1990년 7월 6일 접수)

Synthesis of Fe₄N Powder and Its Magnetic Properties for Magnetic Recording

T.B. Byeon and J.H. Oh

Research Institute of Industrial Science & Technology

In Ha Univ.*

(Received July 6, 1990)

요 약

자기기록용 Fe₄N 분말의 최적합성조건을 확립하기 위하여 입자크기가 다른 철분말을 질화반응시키 Fe₄N 분말을 합성하였다. 철분말의 입자크기가 질화반응 조건에 미치는 영향, 질화반응조건이 Fe₄N 생성 및 자기적 특성에 미치는 영향과 Fe₄N 분말의 안정성에 대해 조사하였다.

질화반응 조건중 암모니아 농도 50v/o에서 Fe₄N 단일상이 생성되었다. 철분말의 입자크기에 관계없이 질화반응온도 400°C, 질화반응시간 15분이상에서는 Fe₄N 단일상이 생성되었다.

Fe₄N 분말의 브자력과 포화자화값은 제조일로부터 20일까지 거의 일정한 값을 유지하고 있었다.

ABSTRACT

For determination the optimum manufacturing condition of Fe₄N powder for magnetic recording media, we have studied the following important conditions: the effect of particle size of metal powder on the nitridation, the condition of nitridation on the formation and magnetic properties of Fe₄N, and stability of Fe₄N powder against temperature and change on standing. The results can be summarized as:

1) Single phase Fe₄N is formed at 50v/o of ammonia concentration during the nitridation reaction, 2) Single phase Fe₄N is formed above 400°C, 15min regardless of the metal powder sizes, 3) Coercivity and saturation magnetization of Fe₄N powder almost constant value until 20 day-passing from preparation date.

1. 서 론

고밀도 자기기록에 이용되는 자성재료는 큰 포화자화, 높은 브자력을 가져야 한다. 이에 대응하여 CrO₂, Co-피

착형 γ -Fe₂O₃, 철을 주체로한 합금미립자 등의 자성재료의 개발이 진행되어 왔으며^{1,2)} 현재는 철분말이 다른 자성재료에 비하여 우수한 자기적 특성을 나타내기 때문에 고밀도 자기기록용 매체로서 활용도가 높아지고 있다³⁻⁵⁾. 그

러나 철분말은 산화 및 화학안정성의 결여, 입자의 고분산 곤란으로 tape noise의 생성, aging시 자기모멘트의 감소 등과 같은 문제점으로 이에 대한 안정화처리 및 개선이 요구되고 있다

질화철은 철분말자와 함께 강자성체로서 1960~1970년대에 자기기록용 매체로서의 이용이 제안되었다. 그 당시 질화철의 보자력은 350~500Oe 정도로 철자성분과 같은 고밀도 자기기록매체로는 적당치 못한 것으로 판단되었다. 그러나 철자성분의 내후성 문제로 주목을 받게 되었으며 중간정도의 보자력 용도로서 관심을 끌게 되었다.

질화철은 철분말에 비해 자기적 특성은 떨어지나 화학적 안정성, 기계적 강도 및 산화 안정성면에서는 보다 우수한 특성을 나타내기 때문에^{6,7)} 장래 플로피 디스크 등의 자기매체로서 널리 사용할 수 있으리라 판단된다.

질화철의 제조방법에는 가스증발법⁸⁾, arc-방전형 ion plating법⁹⁾, 기상반응법¹⁰⁾, 암모니아 질화법^{11,12)} 등이 알려져 있으나 주로 암모니아 질화법으로 제조되고 있다.

질화철에 관한 연구로서는 구조 및 물성 등에 관한 것 외에도 질화철분말을 합성한 후 실제로 테이프화하여 자기 매체로서의 가능성 및 응용에 관하여 많은 보고가 되어 있으나^{13,14)} 입자크기가 다른 철 산화물을 탈수, 환원하여 제조한 철분말을 출발물질로 사용, 질화반응시킬 때 입자크기가 질화조건 및 자기적특성 등의 물성에 미치는 영향, 질화조건과 자기적 특성과의 관계, 안정성 등에 관해서는 충분히 검토되어 있지 않은 실정이다.

본 연구에서는 현재 고밀도 자기매체로서 활용도가 높은 철분말의 산화 및 화학적 불안정성, 경시민화 불안정성을 개선하기 위해 철분말을 암모니아 질화법으로 질화반응시킬때 철분말의 입자크기와 질화반응 조건과의 관계, 질화조건과 Fe₃N 생성 및 자기적 특성과의 관계, Fe₃N 분말의 온도 및 경시변화에 대한 안정성 등을 철분말과 비교 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. 시료의 제조

질화철은 침전법으로 합성한 침상 goethite를 탈수, 환원시켜 철분말을 제조한후 질화반응시켜 제조하였다.

침상 goethite의 합성은 FeSO₄·7H₂O와 NaOH의 당량비 (R=2NaOH/FeSO₄·7H₂O)를 2, 4, 6, 10으로 변화하였으며 반응온도 50°C, 반응시간 3시간, 공기의 통기속

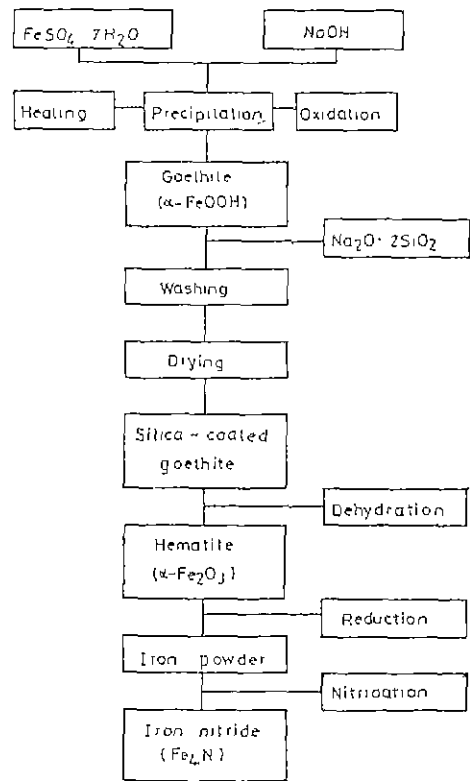
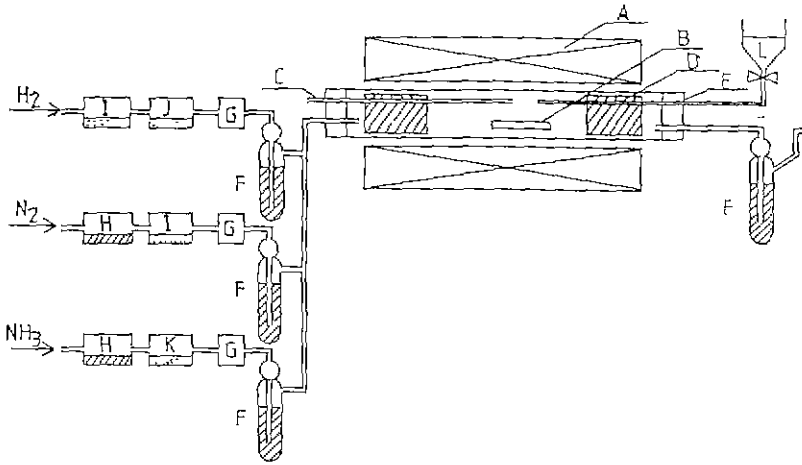


Fig.1. Experimental procedure used in the preparation of Fe₃N powder.

도 5L/min로 일정하게 하였다.

goethite의 합성방법은 Fig.1과 같으며 출발시약은 FeSO₄·7H₂O(약리화학, 시약1급)와 NaOH(약리화학, 시약특급)를 사용하였다. goethite가 완전히 생성된 다음 물유리(Na₂O·2SiO₂, Chameleon화학, 제1호)용액을 goethite(α-FeOOH)의 Fe에 대한 silica의 중량백분율이 2.5w/o가 되도록 첨가하였으며^{13,14)} goethite의 생성조건과 동일하게 하여 30분 동안 교반하였다. 제조된 silica 피착 goethite를 시료 1g당 물 5L의 비로 경사법에 의해 수세한후 여과하여 80°C에서 충분히 건조시켜 goethite 분말을 제조하였다. 이 goethite 분말을 750°C에서 1시간동안 열처리하여 hematite를 제조하고, 수소분위기중에서 450°C로 2시간동안 환원시켜 철분말을 제조하였다. 이 철분말을 출발 원료로하여 Fig.2와 같은 질화장치를 사용하여 수소와 암모니아 혼합기체 분위기중에서 300~500°C 범위에서 질화반응시켰다. 질화반응후 생성된 질화철의



A : Furnace, B : Alumina, C : Thermocouple, D : Shield,
E : Silicone rubber, F : Liquid paraffin, G : Flow meter, H : Pyrogallol solution,
I : Silica gel, J : P₂O₅, K : KOH, L : Toluene.

Fig. 2. Schematic diagram of reduction and nitridation apparatus.

안정화를 위해 toluene에 침적시킨 상태로 꺼내 진공데시케이터 내에서 충분히 건조시켜 측정시료로 사용하였다.

2.2. 분석 및 측정방법

제조된 질화철의 양은 X선 회절분석에 의해 구한 보정

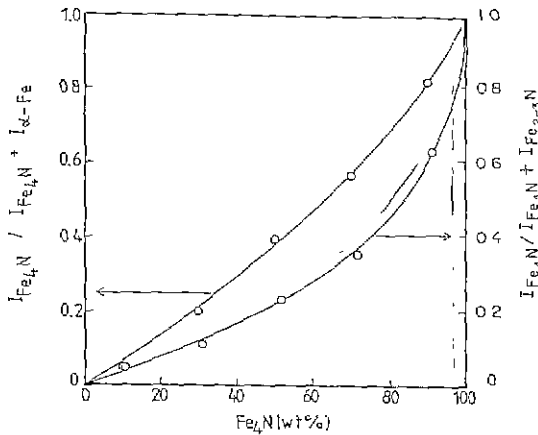


Fig 3. Calibration curve used for the quantitative analysis of Fe₄N by X-ray diffraction.

I_{Fe₄N} : Peak intensity of Fe₄N (111), (200), (311)

I_{α-Fe} : Peak intensity of α-Fe (110)

I_{Fe₂₋₃N} : Peak intensity of ε-Fe₂₋₃N (101).

곡선 Fig.3을 이용하여 정량하였으며, 생성물에 대해서는 전자현미경관찰, X선 회절분석(Cu Kα), CHN 분석을 행하였다. 질화철의 자기적 특성 측정은 B-H curve trace(Rinken Denshisha, BHU-60)를 사용하였으며 측정시 분말의 충전밀도는 약 0.4g/cm³, 최대인가자장은 5 kOe로 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 출발물질의 제조

FeSO₄·7H₂O와 NaOH의 당량비(R=2NaOH/FeSO₄·7H₂O)를 변화시켜 제조한 goethite의 전자현미경 관찰 결과들 Fig 4에 나타내었다. 당량비가 증가할수록 입자크기가 증가함을 알 수 있으며 실리카 피착 goethite는 고온탈수, 환원 및 질화공정시 입자간 소결을 방지하기 위해 물 유리 용액을 goethite의 Fe에 대한 실리카의 중량백분율이 2.5w/o가 되도록 첨가하여 제조하였다^{13,14}.

입자내부의 기공과 입자간 소결을 가능한 억제하여 침상형태에 의한 형상자기 이방성을 최대한 기대할 수 있도록 750℃에서 1시간 탈수한 후 수소분위중에서 450℃로 2시간 환원하여 철분말을 제조하였다¹⁵.

3.2. 질화철 분말의 합성 및 특성

3.2.1. 암모니아 농도의 영향

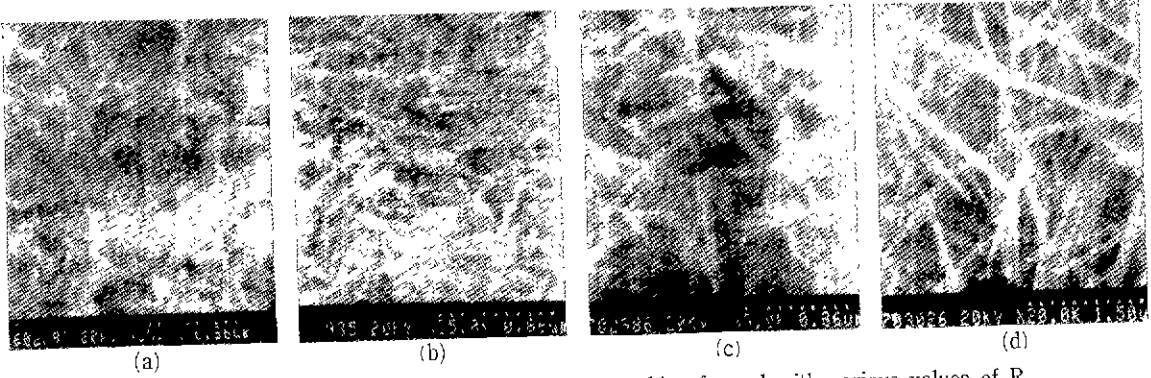


Fig.4. Scanning electron micrographs of goethite formed with various values of R.
(a) R=2, (b) R=4, (c) R=6, (d) R=10

암모니아 농도를 변화하여 질화반응시킨 시료들에 대한

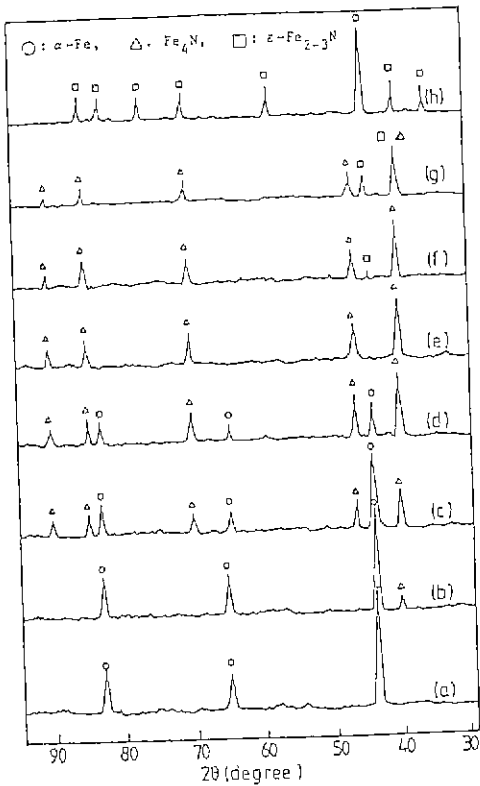


Fig.5. X-ray diffraction patterns of iron nitride powder formed with various concentrations of ammonia (nitrided at 425°C for 1hr).
(a) 0 v/o, (b) 20 v/o, (c) 30 v/o, (d) 40 v/o, (e) 50 v/o, (f) 60 v/o, (g) 80 v/o, (h) 100 v/o.

X선 회절분석 결과를 Fig.5에 나타내었다. 암모니아 농도 40v/o이하에서는 α -Fe와 Fe_4N 이 공존하며 50v/o에서는 Fe_4N 단일상이 생성되었다. 또한 60v/o 이상에서는 Fe_4N 과 ϵ - $Fe_{2-3}N$ 이 공존하고 100v/o 일때는 ϵ - $Fe_{2-3}N$ 단일상이 생성되었다. 생성된 Fe_4N 의 입형은 침상형을 유지하고 있었으며 암모니아 농도에 따른 입자형태의 변화는 관찰할 수 없었다.

암모니아 농도변화에 따른 Fe_4N 의 생성량은 Fig.3에 나타낸 보정곡선을 이용하여 측정하였으며 그 결과를 Fig.6에 나타내었다. 암모니아 농도가 증가할수록 Fe_4N 의 생성량은 급격히 증가하였으며 농도 50v/o일때 Fe_4N

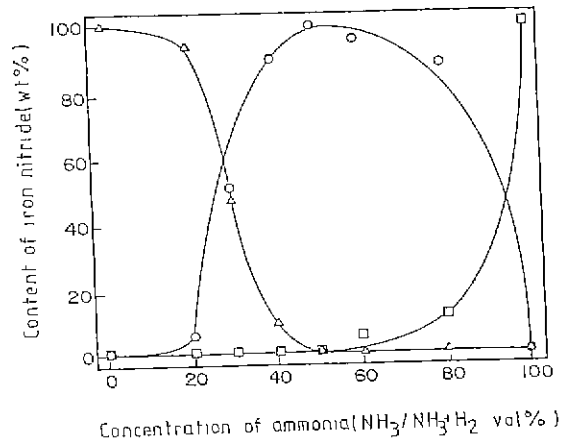


Fig.6. Effect of ammonia concentration in the nitridation gas on the formation of iron nitride powder nitrided at 425°C for 1hr.

Δ : α -Fe, \circ : Fe_4N , \square : ϵ - $Fe_{2-3}N$

생성량은 100w/o를 나타내었으며 그 이상 증가시에는 점차로 감소하였다.

암모니아 농도변화에 따른 질화철의 자기적 특성 변화를 Fig.7에 나타내었다. 암모니아 농도가 증가할수록 포화자화는 점차 감소하였으며, 보자력은 Fe₄N 단일상이 생성되는 암모니아 농도 50v/o까지는 감소하다가 그 이상의 농도 변화에 대해서는 거의 일정한 값을 유지하였다. 암모니아 농도가 증가함에 따라 포화자화값이 감소하는

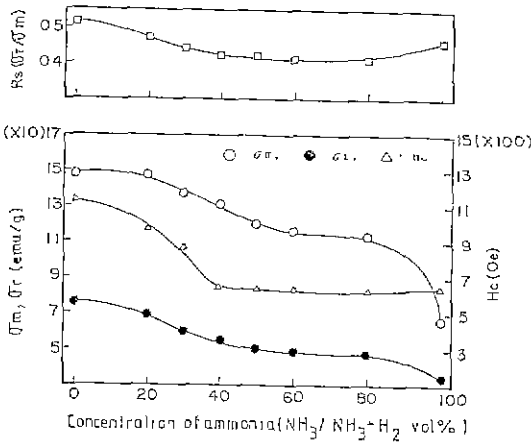


Fig.7 Correlations of magnetic properties (σ_m , σ_r and Hc) with concentration of ammonia used in the preparation of Fe₄N at 425°C for 1hr.

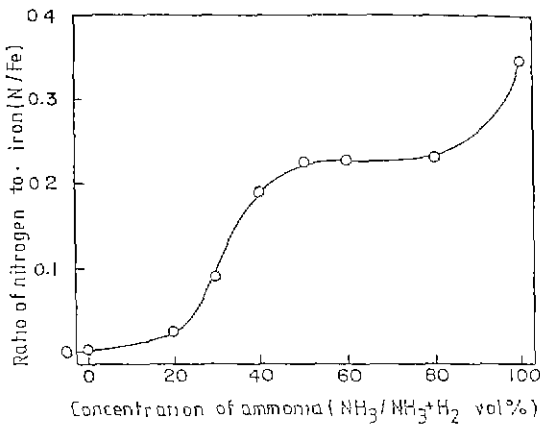


Fig.8. Correlation of nitrogen content (ratio of nitrogen to iron) with concentration of ammonia used in the preparation of Fe₄N at 425°C for 1hr.

것은 출발물질인 α -Fe의 원자당 자기모멘트인 2.22 μ_B 으로부터 Fe₄N의 2.2 μ_B , ϵ -Fe₂₋₃N의 1.97-0.1 μ_B 으로 감소해가기 때문이며^{16,17)} 보자력이 감소하는 것은 질화 진행도에 따라 표면부의 반강자성 산화층이 제거되어 교환 이방성이 없어지기 때문이라고 생각된다.^{7,18)}

암모니아 농도와 생성물내의 철에 대한 질소비율의 관계를 Fig.8에 나타내었다. 암모니아 농도가 증가함에 따라 철에 대한 질소의 비는 증가하며 Fe₄N 단일상이 생성되는 암모니아 농도 50v/o일때는 약 0.23으로서 Paranjpe^{16,19)} 등이 질질소계 상태에서서 제시한 값과 일치한 값을 나타내었다.

본 연구에서는 자기기록용에 적합한 Fe₄N분말을 제조하기 위해 Fe₄N 단일상이 생성되는 암모니아 농도 50v/o도 이하 질화반응을 진행하였다.

3.2 2. 질화반응온도의 영향

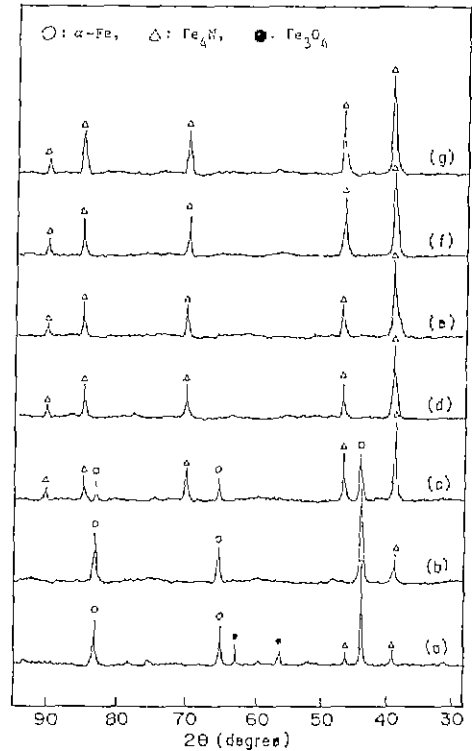


Fig.9. X-ray diffraction patterns of iron nitride powder formed with various temperatures of nitridation (nitrided in NH₃/H₂(1:1) for 1hr). (a) 300, (b) 350, (c) 375°C, (d) 400°C, (e) 425°C, (f) 450°C, (g) 500°C

당량비 ($R=2\text{NaOH}/\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 2, 4, 6, 10의 조건으로 제조한 시료를 암모니아 농도 50v/o, 질화반응시간 1시간으로 일정하게 하고 질화반응 온도를 변화하였을 때 생성된 시료의 X선 회절분석 결과를 Fig.9에 나타내었다. Fig.9의 결과는 출발물질의 입자 크기에 관계 없이 400°C 미만의 온도에서는 미반응 금속철이 존재하나 400°C 이상의 온도에서는 Fe_4N 단일상이 생성되고 있음을 잘 보여주고 있다.

Fig.9에 나타낸 자료를 이용하여 질화반응 온도가 Fe_4N 생성에 미치는 영향을 정량적으로 조사하고 그 결과를 Fig.10에 나타내었다. 출발물질의 입자 크기에 관계없이 400°C 미만의 온도에서는 질화반응이 충분히 진행되지 않아 미반응 금속철이 다량 존재하고 있으나 400°C 이상에서는 충분한 질화반응으로 금속철이 완전히 Fe_4N 으로 전환되었다. Fe가 콘자상의 질소를 흡수하는 것은 매우 곤란하여 그 양은 극히 적지만 고온에서 NH_3 가스와 접촉하게 되면 용이하게 다량의 N 원자상과 화학하게 된다²⁰⁾. NH_3 가스는 고온에서 불안정하여 N 원자와 H 원자로 분해되고 고체표면에서 발생기의 N 및 H를 발생하게 되며, 이 발생기의 원자상 N은 반응성이 강하여 직접 Fe와 화학해서 질화물을 형성하게 된다. 그러니 400°C 미만의 온도에서는 미분해 암모니아량이 많기 때문에 충분한 질화반응이 진행되지 못하여 미반응 금속철이 다량 존재하게 되며 400°C 이상의 온도에서는 NH_3 가스가 거의 100%에 가깝게 분해되므로²⁰⁾ 금속철이 충분한 질화반응을 통해 완전한 Fe_4N 을 형성하였다고 생각된다.

입자크기가 다른 출발물질로부터 제조된 Fe_4N 분말의 자기적성질에 미치는 질화반응 온도의 영향을 조사하여

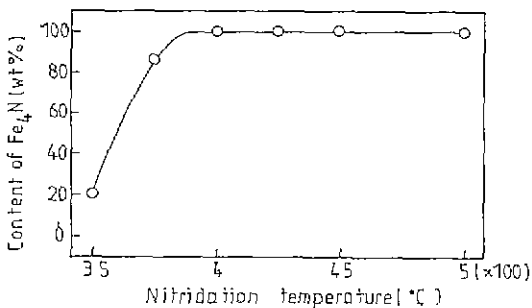


Fig.10 Effect of nitridation temperature on the formation of Fe_4N powder (nitrided in NH_3/H_2 (1:1) for 1hr).

Fig.11에 나타내었다. 출발물질의 입자크기가 작은것일수록 높은 보자력을 나타내었으며 입자크기가 큰것일 수록 높은 포화자화를 나타내었다²⁰⁾. 출발물질의 입자크기에 관계없이 질화반응 온도가 증가함에 따라 보자력 및 포화자화는 400°C까지 감소하는 경향을 나타내었으며 400°C 이상의 온도에서는 보자력은 감소하는 반면 포화자화는 증가하고 있다. 400°C 미만의 온도에서 보자력이 감소하는 것은 표면산화물과의 교환이방성 역할 때문이며²¹⁾ 포화자화값이 감소하는 것은 자기모멘트의 감소에 기인한다고 생각된다. 400°C 이상의 온도에서 보자력의 감소와 포화자화의 증가는 질화반응온도의 증가에 따른 결정자 (crystallite size)의 성장 때문이라고 생각된다²¹⁾.

3.2.3. 질화반응시간의 영향

당량비 ($R=2\text{NaOH}/\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 2, 4, 6, 10의 조건으로 제조한 시료를 암모니아 농도 50v/o, 질화반응 온도 425°C로 일정하게 하고 질화반응시간을 변화하여 질화반응시켰다. 출발입자 크기에 관계없이 질화반응시간 15분 미만에서는 미반응 금속철이 존재하나 15분 이상에서는 Fe_4N 단일상이 생성되었으며 입자크기에 따른 질화반

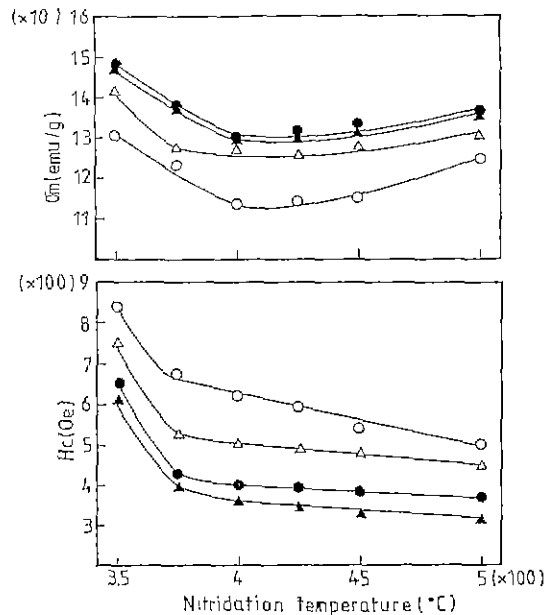


Fig.11 Effect of nitridation temperature on the magnetic properties of Fe_4N powders prepared from α -Fe formed with various value of R. (nitrided in NH_3/H_2 (1:1) for 1hr)
 ○ R=2, △ R=4, ● R=6, ▲ R=10

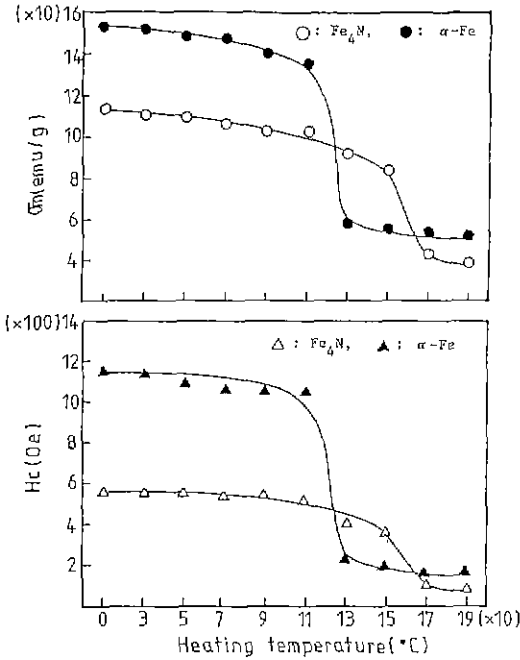


Fig.12. Variation of magnetic properties of Fe₄N powder and α -Fe powder against oxidation as a function of heating temperature.

응시간의 자기적성질변화는 질화반응온도의 영향에서 나타난 특성과 유사한 경향을 나타내었다.

3.2.4. 질화철의 온도 및 경시변화

자기기록용으로 사용되는 모든 매체들은 특히 온도 및 경시변화에 대해 안정하여야 한다. 따라서 본 연구에서는 Fe₄N 분말과 현재 고밀도 자기기록매체로서 활용도가 높은 철분말과 비교검토하였다. Fe₄N 분말과 철분말의 온도에 대한 자기적 특성변화를 Fig.12에 나타내었다. 철분말은 110°C까지 자기특성의 변화가 거의 없다가 그 이상의 온도에서 급격히 감소한데 반해 Fe₄N 분말은 150°C까지 변화가 없었으며 그 이상의 온도에서 감소하기 시작하였다. 이상의 결과로 Fe₄N 분말이 철분말에 비해 더 높은 온도까지 산화되지 않고 안정하게 존재한다는 것을 알 수 있다.

철분말과 Fe₄N 분말에 대한 자기특성의 경시변화를 비교하여 Fig.13에 나타내었다. 철분말의 보자력은 제조일로부터 20일 경과시 약간 감소하였으며 포화자화는 지속 직인 감소를 나타내었다. 이에 반해 Fe₄N 분말의 보자력과 포화자화는 제조일로부터 20일 경과하였어도 거의 일

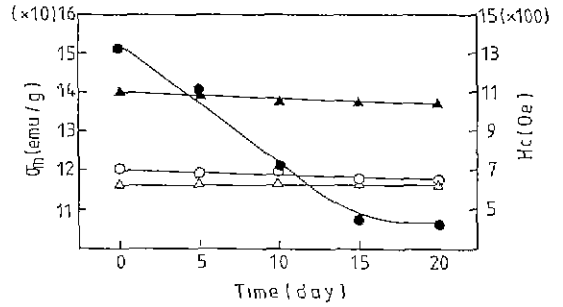


Fig.13. Variation of magnetic properties of Fe₄N powder and Fe powder against oxidation as a function of time.

● : σ_m of α -Fe, ○ : σ_m of Fe₄N,
▲ : Hc of α -Fe, Δ : Hc of Fe₄N

정한 값을 유지하며 높은 자기적특성을 나타내었다. 따라서 Fe₄N 분말이 경시변화에 대한 안정성면에서도 철분말에 비해 우수한 특성을 가지고 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

1) 질화반응중 암모니아 농도가 40v/o 이하일때는 α -Fe와 Fe₄N이 공존하였고 50v/o일때는 Fe₄N 단일상이, 60v/o 이상에서는 Fe₄N과 ϵ -Fe₂₋₃N이 공존하였으며 100v/o에서는 ϵ -Fe₂₋₃N 단일상이 생성되었다.

2) 암모니아 농도가 감소함에 따라 포화자화값은 감소하였으며 보자력은 암모니아 농도 50v/o까지 감소하다가 그 이상의 농도에서는 거의 일정한 값을 나타내었다.

3) 출발물질의 입자크기에 관계없이 질화반응온도 400°C이상, 질화반응시간 15분이상에서는 Fe₄N 단일상이 생성되었으며, 암모니아 농도 50v/o로 425°C에서 15분간 질화반응시켰을때가 가장 우수한 자기적 특성을 나타내는 Fe₄N 분말을 제조할 수 있었다.

4) Fe₄N 분말이 철분말에 비해 온도 및 경시변화 특성면에서 보다 안정한 특성을 나타내었다.

REFERENCES

1. G. Akashi. "The Development of Metal Powder for Magnetic Recording," p.548 Ferrites Proceedings of the ICF3, Ed. by H. Watanabe et

- al, Center for Academic Pub., Tokyo (1980).
2. 橋本順義, "테이프용 磁性鐵粉의開發," 化學工學, **48** (6) 428 (1984).
 3. G. Bate, "The Present and Future of Magnetic Recording Media," p.509, Ferrite Proceeding of the ICF3, Ed. by H. Watanabe et al, Center for Academic Pub., Tokyo (1980).
 4. R. Chubachi and N. Tamagawa, "Characteristics and Application of Metal Tape," *IEEE Trans. Mag.*, **Mag-20** (1) 45 (1984).
 5. 玉川惟正, 中鉢良治, "高密度 メモリ 技術と材料," p 17, シーエムシー (1984).
 6. 喜多英治, 田崎明, "窒化鐵 磁性材料," 固體物理, **11** (19) 721 (1984).
 7. 田中隆夫, 田川公照, 田崎明, "鐵窒化物 超微粒子의 合成と磁氣特性," 日本化學會誌, **6**, 930 (1984).
 8. A. Tasaki, "Metal Using Ultra Fine Powder Prepared by Gas Evaporation Method," *IEEE Trans. Mag* **Mag-15** (6) 1540 (1979)
 9. 柳田博明, "セラミックス의化學," P.59, 丸善株式會社 (1981).
 10. 加藤昭夫, 岩田正歲, 北條純一, 永野正光, "TiCl₄-NH₃-H₂-N₂ 系氣相反應 による 窒化 チタン微粉體의 合成," 窯業協會誌, **83** (9) 453 (1975).
 11. A. Tasaki and T. Kusounose, "Recording Tape Using Iron Nitride Fine Powder," *IEEE Trans. Mag-17* (6) 3026 (1981).
 12. S. Suzuki and J. Minegishi, "Performances of Metal Pigment Tape with 600~700 Oe Coercivity," *IEEE Trans. Mag* **Mag-20** (1) 39 (1984).
 13. S. Suzuki and J. Minegishi, "Magnetic Properties of Fe₄N and Fe pigment," *IEEE Trans. Mag. Mag-20* (1) 48 (1984).
 14. T. Sueyoshi, H. Naono, M. Kawanami, M. Amemiya and H. Hayama, "Morphology of Iron Fine Particle," *IEEE Trans. Mag.*, **Mag-20** (1) 42 (1984).
 15. 吳在熙, 金鐘植, 柳柄煥, "실리카 被着鐵粉末의 粒子形態 및 磁氣的特性에 미치는 영향(제1報)," 요업학회지, **22** (6) 21 (1985).
 16. 高橋實 "窒素雰圍氣中て蒸着した Fe 膜의 磁性," 固體物理, **7** (9) 483 (1972).
 17. 近角聰信, "磁性體 핸드ブック," P.538, 朝倉書店 (1975)
 18. K. Tagawa, E. Kita and A. Tasaki, "Synthesis of Fine Fe₄N Powder and Its Magnetic Characteristics," *Jap J. Appl. Phys.*, **21** (11) 1596 (1982).
 19. V. G. Paranjpe, M. Cohen, M.B. Bever and C. F. Floe, "The Iron-Nitrogen System," *J. Mat.*, **188**, 261 (1950).
 20. 河上益天, "金屬材料工學," p.324, 鳳山社刊 (1959).
 21. Y. Tokuo, R. Horimoto, T. Kabuke and H. Morita, "The Formation of Iron Particles and Their Magnetic Properties," p.553, Ferrites Proceeding of the ICF3, Ed. by H. Watanabe et al, Center for Academic Pub., Tokyo (1980).