

# 기록매체용 Iron-nitride 의 합성 및 자기특성

오영우 · 김문섭

경남대학교 무기재료공학과

(1992년 9월 7일 받음)

고밀도 자기기록 매체인 iron carbonitride는 출발물질인 iron oxalate( $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$ )를 암모니아-수소 혼합 분위기 상태에서 질화함으로써 제조되었다. 또한 carbonitride 결정의 형태는 출발물질의 제조조건에 의존하며, 이의 침전반응 조건은  $60^\circ C$ , 30분이 가장 적당하였다. Fe일부에 대한 Sn의 치환은 입자성장을 억제하고, 침상성을 증가시키는 효과가 있었다. 전자현미경 관찰결과, 질화철 입자는 많은 미세한 단위입자들이 입체망목적으로 연결되어 있었으며, 이 단위입자는 단자구 정도의 크기로 관찰되었다. 이때 보자력과 포화자화는 각각 500 Oe, 120 emu/g 이었다.

## I. 서 론

자기기록기술은 1898년에 덴마크의 Poulsen이 microphone에 연결된 전자석을 사용하여 "telegraph" 이라 불리는 음향신호를 강자성 철선에 기록한 것이 최초였다[1]. 기록재료로서 사용가능한 매체는 기록기술에 적당한 결정형태를 가지면서 자기단자구에 상응하는 미세 입자이어야 하고, 기록기술과 삭제과정에 적합한 높은 포화자화, 잔류자화, 각형비 그리고 높은 보자력을 가져야만한다[2,3]. 여기에서의 잔류자속밀도는 tape의 저주파 특성을, 보자력은 고주파 특성을 결정짓는 중요한 요소이므로 두가지를 적당하게 높힐 필요가 있다. 자기기록매체중[4] 철분말은 높은 보자력과 포화자화를 가지기 때문에 고밀도 자기기록용으로 실용화되어 왔다[5,6]. 그러나 철분말은 공기 중에서의 산화 및 화학적 안정성의 결여, 입자 고분산 곤란에 의한 tape noise 현상의 발생, aging시 자기 능률의 감소등과 같은 문제점을 가지고 있기때문에 안정화 처리가 요구된다.

George W. Wiener[7]등은 위와같은 문제점을 보완하고자 철격자점 일부를 질소로 치환한 질화철( $Fe_4N$ )을 연구 개발하게 되었다[8-11].

그러나 iron nitride ( $Fe_4N$ )를 테이프에 도포하여 사용시에 약간의 경시변화가 일어나므로, Siberchicot 등 [12,13]은  $Fe_4N$  구조에서 질소격자점의 일부를 탄소로

치환시킴으로서 이런 경시변화를 어느 정도 제거할 수 있다고 보고하였다.

본 연구에서는 단일공정으로 iron carbonitride  $Fe_4(N, C)$ 를 제조하기 위해 출발물질로 iron oxalate를 선택하였고, 출발물질의 입자형상과 크기가 최종물질인  $Fe_4(N, C)$ 의 형상과 크기 및 자기적 특성에 영향을 미치므로, 출발물질 입자의 침상성을 증가시키고, 입자크기를 제어하기 위한 적정 제조조건[14-16]을 알기 위해 ferrous salt와 oxalic acid를 pH, 온도, 농도, 시간에 따라 침전반응시켜 입자를 관찰하였다. 그리고 반응 Fe격자점 일부를 2가금속이온으로 치환시켜 입자의 성장을 억제하고, 자기단자구 이하로 입자크기를 제어하여 결정 자기 이방성과 형상 이방성(acicularity)을 증진시키고자 하였다.

그리고 질화철은 iron powder와 iron oxalate를  $NH_3/NH_3+H_2$  혼합가스를 이용하여, 온도상승과 함께 가스비별, 반응온도 및 반응시간을 변화시키면서 제조하였으며, 제조된 질화철의 자기특성값을 측정하여 서로 비교 검토하였다.

## II. 실험방법

### 1. 출발물질의 제조

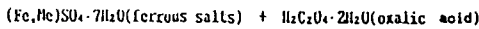
1) Iron oxalate ( $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$ )의 제조

침전반응시 온도, 시간, pH, 염의 농도가 iron oxalate의 제조에 미치는 영향을 알아보기 위해 먼저 ferrous salts와 oxalic acid의 반응온도 범위를 40 °C에서 oxalic acid의 pH를 2로 고정하고 철염의 농도를 조금씩 증가시켰으며, 또한 철염의 농도를 0.6 M로 고정하고 미량의 NaOH 용액으로 oxalic acid의 pH를 변화시켜 iron oxalate(FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O)를 제조하였다. 얻어진 분말은 건조시의 입자응집을 방지하기 위해 아세톤으로 세척 후 건조기에서 60 °C로 건조시켰다.

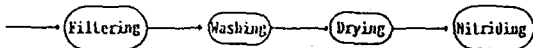
2) Fe<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O의 제조

Fe격자점의 일부를 2가 금속이온으로 치환하여 입자의 형상제어 및 자기특성값의 증진을 기하고자 2가 금속이온으로 Sn을 선택하였다. SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O를 60 °C에서, 30분간 공침반응시켜 Fe<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O를 제조하였다. 그리고 Sn의 양은 Fe에 대해 0.05-0.2 %까지 변화하면서 반응시켰으며, 공침물은 아세톤으로 세척, 여과하여 60 °C의 건조기에서 건조하였다. 그림 1은 출발물질과 질화물의 제조 공정도이다.

< Precursor preparation process >



proper pH and temperature → co-precipitates (Fe,Me)C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O



< Nitriding process >

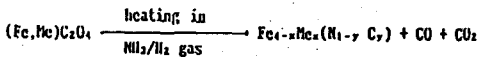
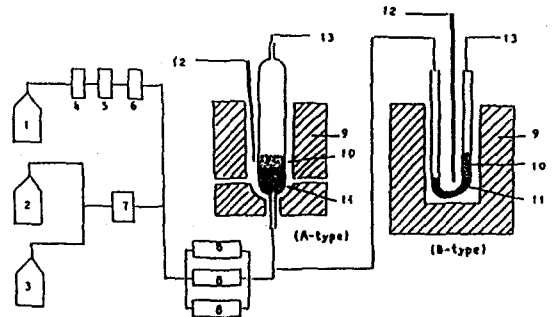


Fig. 1. Schematic diagram for preparation of precursor and iron nitride.

2. 질화과정

1단계 실험[17]에서 사용한 iron 분말과 위에서 제조된 iron oxalate의 적당량을 석영 유리관 속에 넣고, 양

쪽을 유리섬유로 막아 로의 중심부에 출발물질이 오도록 하였다. 질화의 조건은 반응온도 400~450 °C, 반응시간은 1시간부터 6시간으로 하였으며, 혼합가스비(NH<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>)를 변화시키면서 시간·온도·혼합 가스비별로 질화반응시켰다. 혼합 가스비가 0.3, 0.5, 0.7인 3개의 chamber를 단독 또는 3개를 함께 시간별로 사용하였다. 질화시킨 분말은 질소가스로 실온까지 냉각시켰으며, 냉각 후 분말과 산소와의 갑작스런 접촉을 피하기 위해 분말을 톨루엔에 침적시키고, 진공상태에서 건조하였다. 그림 2는 본 연구에서 사용한 질화장치이다. 질소가스의 건조제로는 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KOH, silical gel을, 암모니아 가스의 건조제는 CaO를 사용하였다. 질화반응을 위한 로는 로 내에서의 서냉과 물속에서의 급냉을 위해 두개로 만들어 사용하였다.



1. N<sub>2</sub> gas, 2. H<sub>2</sub> gas, 3. NH<sub>3</sub> gas, 4. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 5. KOH, 6. silica gel, 7. CaO, 8. gas mixing chamber, 9. furnace, 10. sample, 11. glass wool, 12. thermocouple, 13. exhaust.
- A - type furnace for furnace cooling.
- B - type furnace for quenching.

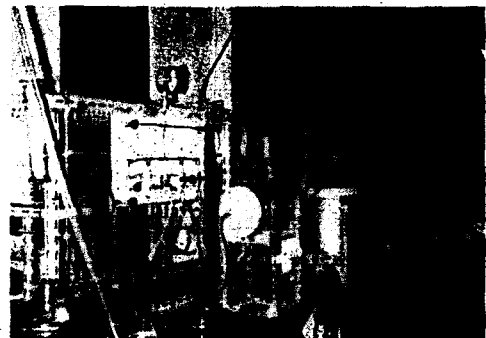


Fig. 2. Schematic diagram of the nitrogenizing equipment.

3. 분석 및 측정

제조된 출발물질 및 질화철을 X선 회절분석(Cu K $\alpha$ ) 하였고, 입자의 형상과 크기 및 표면 상태 등에 대한 정보를 얻기 위하여 주사 전자현미경으로 입자를 관찰하였다. 그리고 자기특성치는 VSM으로 측정하였으며, 질화철의 Curie 온도는 열자기분석기(TMA)를 사용하여 측정하였다. 또 출발물질인 iron oxalate의 결정수 방출과 분해 온도는 DTA/TG로 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

그림3은 공기중에서와 아르곤 분위기 상태에서의 침전 oxalates에 대한 시차열 분석결과로, iron oxalate는 공기중에서는 약 160 °C에서 결정수 탈수에 의한 흡열 peak가, 370 °C정도에서 탄소분해에 의한 발열 peak가 나타나지만, 질화분위기 및 아르곤 분위기에서의 탄소분해는 400 °C이상에서 일어남을 볼 수 있다.

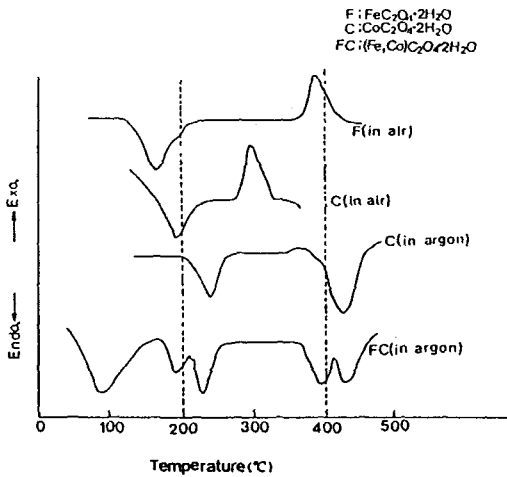


Fig. 3. DTA decomposition curves of precipitated oxalates in air and argon atmosphere.

그림4는 oxalic acid의 pH를 2로 고정하고, ferrous salt의 농도를 변화시켜 제조한 출발물질의 침상성과 입자크기를 나타낸 것으로, 염의 농도가 증가할수록 입자크기와 침상성이 감소를 보여주고 있으며, 또한 그림5는 ferrous salt의 농도를 고정하고, oxalic acid의 pH를 증가시킨 것으로서, pH가 증가할수록 입자크기의 감소와 동시에 침상성은 증가함을 알 수 있다. 이는 oxalate의 침전시 가장 최수율이 좋은 pH는 4이하일때라고 보

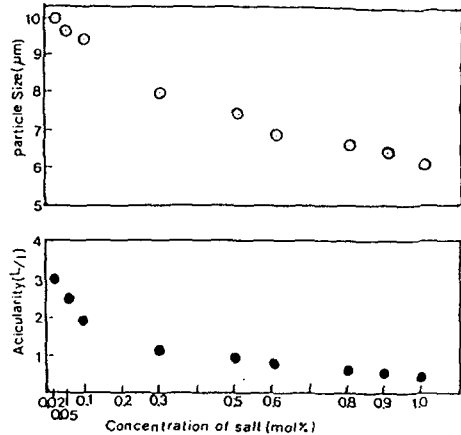


Fig. 4. Particle size and acicularity of precursors prepared from various salt concentrations and constant pH 2.

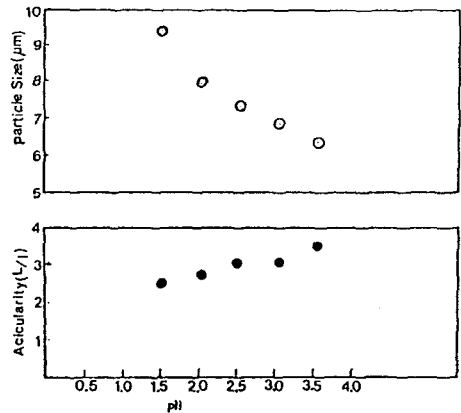


Fig. 5. Particle size and acicularity of precursors prepared from various pH and constant salt concentration.

고한 Kim[14]등의 연구 결과와 잘 일치하고 있다.

침전반응 시작 시간부터 60분까지 10분간격으로 반응시켜 관찰한 결과는 그림6과 같으며, 반응시간의 경과에 따른 입자크기는 감소를 가져오지만, 침상성은 증가하다가 30분에서 감소함을 보여준다. 보자력을 증진시키기 위해서는 입자크기를 작게하고 침상성을 증가시켜야함으로 반응시간은 30분이 적당함을 알 수 있다. 이는 oxalate 입자 자체가 아주 잘 부스러지는 skeleton형상을 하고 있기 때문에 미세한 입자로 분할이 일어난 것으로 생각된다.

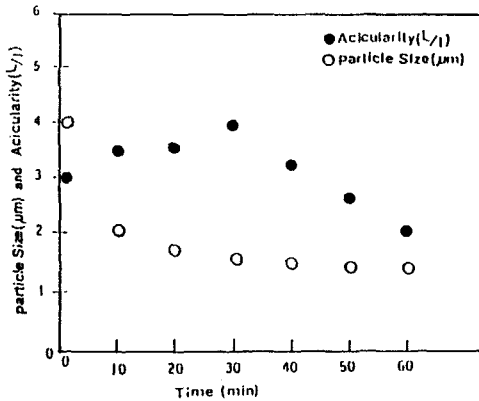


Fig. 6. Particle size and acicularity of  $(Fe_{1-x} C_2O_4) \cdot 2H_2O (x=0.2)$  prepared from various reaction time.

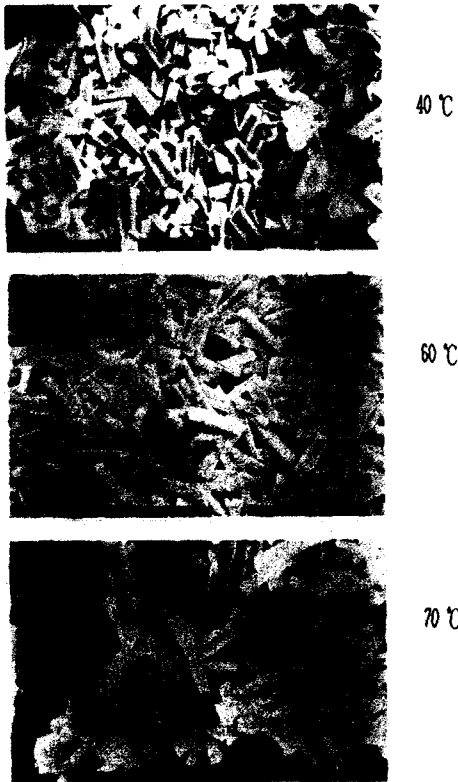


Fig. 7. Particle shapes of iron oxalates precipitated from various reaction-temperature.

그리고 출발물질의 침전생성을 위한 적정 반응온도를 알기 위해서 온도별 침전생성물을 전자현미경으로 관찰한 것이 그림7이다. 그림에서와 같이 40 °C와 60 °C에서는 균일한 입자가 존재하는데 비하여, 70 °C에서는 균일하지 못하고, 40 °C, 60 °C, 70 °C로 온도가 증가함에 따라서 침상성과 입자크기가 커지는 것을 볼 수 있다. 그러므로 입자의 침상성과 크기면에서 균일한 Iron oxalate 입자의 제조 온도는 60 °C가 가장 적당함을 알 수 있다.

그림8은 iron oxalate를 질화시킨 후의 SEM사진으로, (a)는 단침 oxalate로 부터 제조한 iron nitride이고, (b)는 입자의 표면사진으로 구형의 무수히 많은 단위입자가 입체망목적으로 연결되어 하나의 입자를 구성하고 있는 것을 보여 주고 있다.

그림9는 공침시 Sn을 0.05-0.2 % 첨가했을 때의 침상성을 나타내고 있는데, Sn의 양이 많아질수록 침상성이 증가하다가 0.1 % 첨가시켰을 때 침상성이 가장 우수하며, Sn의 양이 더 많아질수록 감소함을 나타낸다. 이것은 Sn이 입자의 크기를 억제하며 침상성을 증가시키는

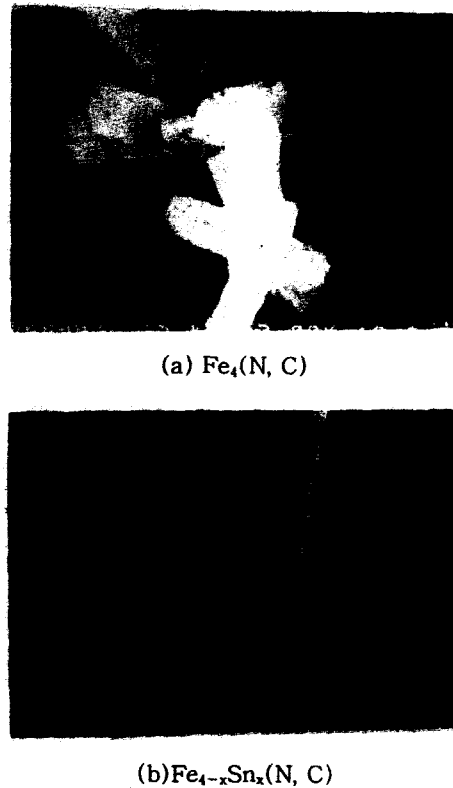


Fig. 8. Scanning electron image of iron nitride prepared from iron oxalate.

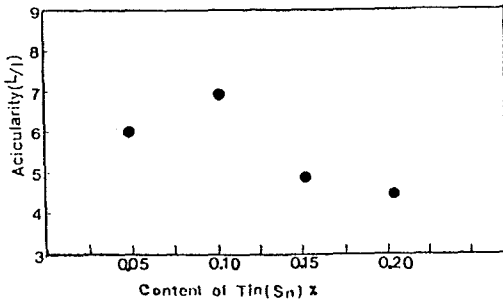


Fig. 9. Acicularity of precursor co-precipitated from various Sn-content.

효과가 있지만, 양이 많을 경우에는 오히려 불순물로 작용함을 알 수 있다. 단침 및 공침으로 얻은 iron oxalate를 전자현미경으로 관찰한 결과, 형상은 침상입자이며, 입자 크기는 단침일 경우 약 10 μm 정도인데 비해서 Sn의 치환에 의한 공침인 경우 출발물질은 약 1-2 μm 정도로 제어되었고 침상성은 평균 4이상이었다. 이결과로 보아 Sn은 iron oxalate의 성장을 억제하고 침상성을 증가시키는 효과가 있음을 알 수 있으며, 이때의 치환반응은 K. Tagawa[18] 등의 보고와 같이 Sn의 원자반경이 1.40 Å으로써 Fe<sub>4</sub>N 구조 내의 corner site I (Fe(I))에 우선적으로 치환할 것으로 생각된다.

그림 10은 공침 제조한 oxalate를 U형의 석영관을 사용하여 425 °C에서 4시간 동안 질화시키고, 물속에서 급냉시킨 것이다. Fe<sub>4</sub>N 단입상이 존재하고 있으므로, 질화철 제조를 위한 가장 좋은 조건이라고 할 수 있다. 이것은 서냉보다 급냉에 의한 질화효과가 뛰어난데, 반응온도로부터 냉각시에 이상의 생성 억제효과가 있는 것으로 사료된다. 그림에서 질화철의 Curie 온도가 약 490-500 °C 정도임을 알 수 있으며, 이것은 S. Suzuki[19] 등이 보고한 질소의 분해온도인 460 °C에 비해 높은 Curie 온도를 가지는 것이며, 이는 S. Suzuki 등은 출발물질로 철분말을 사용한 경우이고, 본 실험에서는 iron oxalate를 사용하여 일부 질소자리에 탄소가 치환된 Fe<sub>4</sub>(N, C)가 Fe<sub>4</sub>N보다 더 안정한 구조를 하고 있기 때문으로 사료된다. 그리고 500 °C 이상에서는 Fe로 되었다가 800 °C에서 냉각될 때 비가역적인 것은 Fe만이 존재함을 나타낸다. S. Suzuki[19] 등이 보고한 질화조건에 비해 반응시간을 더 길게 한 것은 일부의 질소에 대한 탄소의 치환을 고려했기 때문이다.

표 I에 몇가지 출발물질을 질화시간, 온도 및 사용 가스비에 따라 질화시켰을 때의 생성물을 나타내었으며, 질

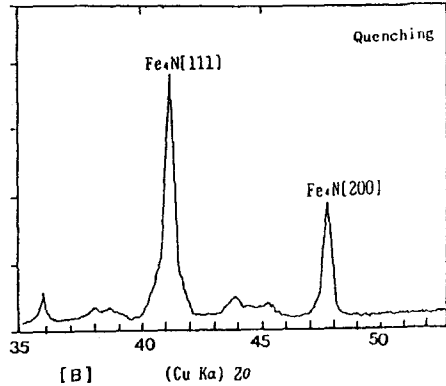
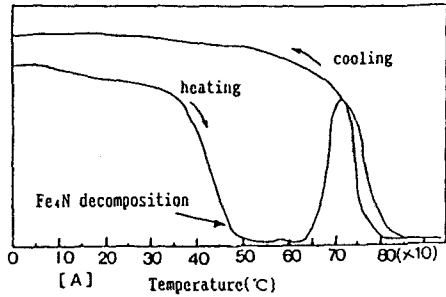


Fig. 10. TMA Curve and XRD pattern of iron nitride prepared from Fe<sub>0.9</sub>Sn<sub>0.1</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O (NH<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>+H<sub>2</sub> : 0.3, 0.5, 0.7, 425 °C, 4hr. nitriding).

화후 얻어진 분말의 몇가지 자기특성을 VSM으로 측정 한 결과를 표 II에서 나타내었다. 여기에서 출발물질로 FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O를 사용한 질화철의 포화자화가 높은 것은 자기능률에 관계하는 무수히 많은 원자들과 그들의 magnetic coupling으로 부터 생긴 값이며, 이때의 보자력은 매우 낮았다.

Fe격자점 일부를 Sn으로 치환하여 질화시킨 질화철은 우수한 침상을 초래하여 형상 이방성을 증가시키는 결과를 가져왔다. 이때 자기기록매체로서의 사용 가능한 값인 보자력은 500 Oe였고, 포화자화는 약 120 emu/g이었다.

#### IV. 결 론

자기기록매체로 사용 가능한 질화철 분말을 얻기위해서, 출발물질 및 질화조건을 선택하여 제조하고, 이들의 형상, 크기 및 자기특성을 측정 한 결과는 다음과 같다.

- (1) Iron oxalate 제조에 있어서 이상적인 침전 반응

Table I. X-Ray analysis of some nitrogenized powders from various conditions.

Precursors	Reaction temperature	Holding time	Mixing gas ratio(NH <sub>3</sub> /NH <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> )	X-Ray analysis
Fe	400 °C	3 hr.	0.7	Fe <sub>4</sub> N, α-Fe
FeC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	425 °C	1 hr.	0.3, 0.5, 0.7	Fe <sub>4</sub> N, α-Fe
	450 °C	6 hr.	0.3, 0.5, 0.7	Fe <sub>4</sub> N, ε-Fe <sub>2-3</sub> N
Fe <sub>0.9</sub> Sn <sub>0.1</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	425 °C	4 hr.	0.3 0.5, 0.7	Fe <sub>4</sub> N

Table II. Magnetic properties of the nitrogenized powders prepared from various precursor.

Precursors	H <sub>c</sub> (Oe)	σ <sub>s</sub> (emu/g)	Squareness ratio(σ <sub>r</sub> /σ <sub>s</sub> )
Fe	700	180	0.4
FeC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	200	140	0.2
Fe <sub>0.9</sub> Sn <sub>0.1</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	500	120	0.33

조건은 60 °C, 반응시간 30분이었다.

(2) Iron oxalate의 단침제조보다 Fe격자점 일부에 Sn의 치환은 침전물의 입자성장을 억제시키고, 침상성을 증가시키는 효과가 있었으며, 이때 Sn은 0.1 % 첨가가 가장 우수하였다.

(3) 암모니아 수소의 혼합가스 통을 3개, 혼합비를 0.3, 0.5, 0.7로, 425 °C에서 4시간 반응시켜 보자력 500 Oe, 포화자화 120 emu/g을 갖는 단일상의 질화철을 얻었다.

### 감사의 말씀

본 연구는 1991년도 교육부 신소재분야 학술연구조성비에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

### 참 고 문 헌

[1] D. Jiles, Introduction to magnetism and magnetic materials, Chapman and Hall, New York(1989) pp. 324.  
 [2] F. Watari, J. Mats. Sci., **23**, 1260-1264(1988).  
 [3] M. Kume, T. Tsujioka, K. Matsuura and Y. Abe, IEEE Trans. Magn, **MAG-23**(5),

3633-3635(1987).  
 [4] M. P. Sharrock, IEEE Trans. Magn, **MAG-25**(6) 4734-4839(1989).  
 [5] K. Ohshima, J. Mag. Mag. Mats., **79**, 276-294(1989).  
 [6] S. Suzuki, H. Sakumoto, Y. Omote and J. Minegishi, IEEE Trans. Magn, **MAG-20**(1) 48-50(1984).  
 [7] G. W. Wiener, and J. A. Berger, Trans. AIME, J. Metals, 360-368(Feb. 1955).  
 [8] J. C. Wood, Jr and A. J. Nozik, Phys. Rev., **4**(7) 2224-2228(1971).  
 [9] A. Tasaki, K. Tagawa, E. kita, IEEE Trans. Magn, **MAG-17**(6) 3026-3028(1981).  
 [10] K. H. Jack, Proce. Royal Soc., London, 34-40(1947).  
 [11] S. F. Matar, G. Demazeau and B. Siberchicot., IEEE Trans, Magn, **MAG-26**(1) (1990).  
 [12] B. Siberchicot, S. F. Matar, L. Fournes, G. Demazeau and P. Hagenmuller, J. Sol. Stat. Chem., **84**, 10-15(1990).  
 [13] D. Andriamandroso, L. Fefilatiev, G. Demateau, L. Fournes and M. Pouchard, Mat. Res. Bull., **19**, 1187-1194(1984).  
 [14] B. W. Kim, B. Y. Kim, C. E. Kim and J. H. Choy, J. Kor. Ceram. Soc., **26**(1) 91-99 (1989).  
 [15] Y. Imaoka, S. Umeki, Y. Kubota and Y. Tokuoka, IEEE Trans. Magn., **MAG-15**(6) 1558-1560(1979).  
 [16] W. J. Schele, J. Phys. Chem., **63**, 83-86 (1959).

- [17] Y. W. Oh, Center for Advanced Materials Kyungnam University, THESES COLLECTION VOL. 1, 133-144(1991).
- [18] K. Tagawa, E. Kita and A. Tasaki, Jpn., J. Appl. Phys., 21(11), 1596-1598(1982).
- [19] S. Suzuki, H. Sakumoto, J. Minegishi and Y. Omote, IEEE Trans. Magn, MAG-17(6) 3017-3019(1981).

## Synthesis and Magnetic Characterization of Fe-nitride for Magnetic Recording

Y. W. Oh and M. S. Kim

*Department of Inorganic Materials,  
College of Engineering, Kyungnam University*

(Received 7 September 1992)

Iron nitride  $Fe_4N$  by partial substitution of nitrogen by carbon was prepared by nitrating the iron oxalate whose thermal decomposition gives a carburating atmosphere. Iron oxalates, the precursors, were prepared by precipitation and co-precipitation. The size and shape of the carbonitride particles could be controlled by modifying the conditions of preparation of the oxalate precursor. From the results of electron micrographs, it is clear that the  $Fe_4N$  pigment particle maintains the original shape (needle shape) of the starting materials and that it consists of fine unit particles which link together to form a stereo-network structure.

An investigation of the  $Fe^{II}_3 Fe^{I}_{1-x} Sn_x N_{1-y} C_y$  solid solution has shown that Sn plays the role of a growth inhibitor of the elementary microcrystallites of the iron carbonitride.

The coercive force and saturation magnetization of iron carbonitride obtained from co-precipitated iron oxalate were 500 Oe and 120 emu/g, respectively.