

기계적 합금화 방법에 의한 질화철 분말의 합성

이충효

목포대학교 재료공학과, 무안, 534-729
(1999년 6월 9일 접수)

Synthesis of iron nitrides powders subjected to mechanical alloying

Chung-Hyo Lee

Department of Materials Science and Engineering, Mokpo National University, Muan-gun 534-729, Korea
(Received June 9, 1999)

요 약 유성형 불밀을 사용하여 순수한 철분말을 암모니아가스 분위기 중에서 기계적 합금화(MA) 처리를 하였다. 그 결과 질소함량이 23 at% 까지 준안정 질화철 분말을 얻을 수 있었다. 질화철 분말의 생성상은 질소 함량이 14.5 at% N 이하의 경우 bcc 과포화 고용체가, 20.8 at% N에서는 고온에서 안정한 비평형 hcp 결정 분말이었다. MA법으로 제조한 Fe-N계 분말의 포화 자화는 질소농도가 증가함에 따라 단조로운 감소를 보였으며 보고된 bct 질화철에서의 포화자화값 증가와 대조적인 결과를 나타냈다. 질소원자 주위의 상세한 local atomic structure를 조사하기 위하여 중성자 회절 실험을 행하였다. 그 결과, 9.5 at% N의 질화철 분말의 경우 질소원자 주위의 철원자의 배위수는 3.9이었으며, 이러한 결정구조해석 결과로부터 질소원자는 철원자로 이루어진 4면체의 중심에 위치하고 있는 것으로 판단되었다.

Abstract Mechanical alloying (MA) by planetary type ball mill of pure iron powders was carried out under the ammonia gas atmosphere. The powders of metastable iron nitrides was synthesized up to the nitrogen content of 23 at% N. The observed phases are identified as the super-saturated bcc solid solution for the nitrogen concentration below 14.5 at% N and the non-equilibrium hcp phase stable at high temperature for 20.8 at.% N. Magnetization of Fe-N powders gradually decreases with increasing the N concentration in contrast to the enhancement reported for the bct iron nitrides. Neutron diffraction experiments also provide detailed information concerning the local atomic structure surrounding the nitrogen atoms. 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. This suggests that a nitrogen atom is situated at a center of the tetrahedron formed by iron atoms.

1. 서 론

최근 자기기록 재료로서 질화철에 대한 관심이 높아지면서 기조물성 및 제조공정에 대한 연구가 주목받고 있다. 그 이유는 현재 가장 일반적으로 사용되고 있는 도포형 자기기록 매체보다 질화철은 자화값이 크고 화학적인 안정성 면에서 뛰어나기 때문이다. 질화철에 대한 연구는 1972년 Kim and Takahashi에 의해 저진공 질소분위기에서 제조된 증착막에서 포화자속밀도(Bs)가 2.8T인 α -Fe₁₆N₂상의 존재가 확인된 이후 주목받기 시작하였다[1]. 그 후 1990년 Sugita 등에 의하여 epitaxial growth법에 의해 α 단상의 박막이 제조되어 Bs가 2.8-3.0T에 이른다고 보고된 이후 활발한 연구가 진행되고 있다[2]. 이 α 상의 Bs 값은 이 때까지 발견된 어떤 자성재료보다도 그 값이 커서

Fe-45% Co합금인 Permendur의 그것보다도 0.4T나 큰 값을 가진다는 점에서 크게 주목받았다. 지금까지 질화철 합성을 위한 여러 가지 제조기술들이 제안되었다[3]. 그러나, 대부분 박막재료나 급냉재료내 석출물의 형태로 얻어질 뿐 실온에서 대량의 질화철 분말을 직접 얻을 수 있는 공정이 없어 새로운 제조방법을 요구하고 있다.

지금까지 기계적 합금화법은 주로 고상과 고상간의 반응법으로 연구가 이루어지고 있다. 이와같은 고상반응은 불활성 분말을 산화로 부터 보호하기 위하여 불활성 가스분위기에서 행하는 것이 일반적이다. 한편 1991년 Calka 등은 질화물 제조에 질소가스 분위기 중에서 행하는 기계적 합금화 공정을 적용하여 TiN, ZrN, BN 등의 화합물 생성이 가능함을 보였다[4]. 또한 본 연구팀에서는 기계적 합금화시 고상간의 반응뿐만이 아니라 고온, 고압열처리에 의해

여만 가능한 질화물의 형성이나 질소고용도의 증가가 MA 중 분위기 가스와 반응으로 가능하다는 점에 주목하여 각종 준안정상 및 비정질상 분말의 생성에 관한 연구결과를 보고한 바 있다[5-7].

따라서 본 연구에서는 암모니아 가스 중 기계적 합금화법을 적용하여 철분말과 암모니아 가스를 반응시켜 질화철 분말을 제조하고자 한다. 이를 위해 MA시 진공치환용 불밀용기를 사용한 최적 불밀조건이 적용되어 고상반응 및 열처리 등을 통한 초미세 질화철 분말이 제조된다. 얻어진 Fe-N계 분말시료에 대하여 불밀처리에 따른 질소 함유량의 변화, 상변태, 결정구조 및 자기적 성질을 조사하여 MA에 따른 질화철의 특성변화 및 질소원자의 상태를 명확히 조사하고자 한다. MA법에 의한 질화철 분말의 합성은 지금까지의 통상적인 기계적 합금화 공정과는 달리 분위기 가스와의 적극적인 반응을 목적으로 한다는 점에서 중요한 의미를 가진다.

2. 실험 방법

본 연구에서 사용한 출발원료는 고순도 화학제 Fe (99.9 %, 평균입경 150 μm) 분말을 사용하여 고에너지 유성형 불밀장치(독일제, Fritsch P-5)로 MA를 행하였다. 용기는 자체 제작한 진공치환형 vial로 내용적은 80 cc이었으며 볼의 직경은 10 mm로 하였다. 원료분말을 장입하여 2회정도 진공배기한 후 암모니아 가스를 충전하여 불밀을 행하며 가스압력을 조절하여 질화가 효과적으로 이루어질 수 있도록 하였다. 암모니아 가스는 일정시간 불밀 후 재충전하였으며 불밀처리는 운전 및 정지모드로 반복 운전을 실시하였다.

불 밀링한 시료는 불활성 가스로 치환된 glove box 내에서 처리된 후 X선 회절시험(Cu-Kα), 열분석기(DSC) 및 질소산소동시분석 등을 통하여 질화정도, 상변화 및 결정구조를 조사하여 Fe-N계의 기계적 합금화 효과를 고찰하였다. 실온 및 액체 He 온도에서의 포화차화는 진동시료형자력계(VSM)를 이용하여 측정하였다. 또한 MA에 의하여 얻어진 질화철에서 질소원자의 local atomic structure를 분석하기 위하여 중성자 회절(전산란중성자 분광기, HIT at Tsukuba) 실험을 행하였다. 중성자 회절에 의한 자세한 결정구조 해석은 본 연구팀이 이미 보고한 분석방법에 따른다[8-10].

3. 결과 및 고찰

3.1. 불밀조건 선택

3d 전이금속은 주기율표의 오른쪽에 위치한 원소일 수록 질화가 어렵다고 알려져 있으므로 본 연구에서는 분위기 가스를 질소보다도 활성인 암모니아를 적용하였다. 질소가스를 적용한 예비실험에서 200시간 불밀처리로 질화가 거의 이루어지지 않음을 확인하였다. 또한 최적 불밀조건에서 MA실험을 행하기 위하여 본 연구에서는 기초실험을 행하여 그 결과를 적용하였다. 우선 MA에서는 용기와 볼로부터의 불순물 혼입을 최소화하는 것이 매우 중요한데 본 실험에서는 불밀처리 매체로서 소입다이아강 용기와 강구의 조합을 선택하였으며 500시간 밀링시 Cr의 혼입량은 0.01% 이하였다. 또한 스테인레스 용기 및 볼을 사용하여 밀링한 경우에는 Fe 이외에 Cr과 Ni이 18:8 비율로 혼입하여 질화철 분말 제조에는 적당하지 않았다. 그리고 MA에서는 표면적이 큰 분말시료를 취급하기 때문에 산화에 특히 주의할 필요가 있다. 본 실험에서는 고순도 Ar 가스로 치환된 진공형 Glove box 내에서 시료처리를 행하여 산소의 혼입이 최소가 되도록 노력했다. 또한 유성형 불밀을 고속회전 및 연속 운전하면 용기의 온도가 상승하기 때문에 진정한 실온공정이라 볼 수 없으므로 본 연구에서는 기초실험을 통하여 얻어진 30분 운전 후 6분 정지를 반복하는 mode로 불밀처리하여 온도상승을 최대한 억제하였다.

3.2. NH₃ 분위기 중 MA에 의한 질화철 분말의 합성

Fig. 1에는 Fe-N계의 2원 평형상태도를 나타내었다. Fe-N계는 철탄화물과 유사하게 침입형 화합물을 형성하는 계로서 잘 알려져 있다[11]. 질소농도가 증가함에 따라 평형상인 α상(bcc), γ상(fcc), γ'상(fcc), ε상(hcp) 및 ζ상(ortho.)이 존재하며 이 중에서 α상, γ상 및 ε상이 강자성상이다. 한편 19.3 at.% N 이하의 조성에서 592°C의 공식온도까지는 α상과 γ상의 공식정성이 평형상으로 존재하나 그 이상의

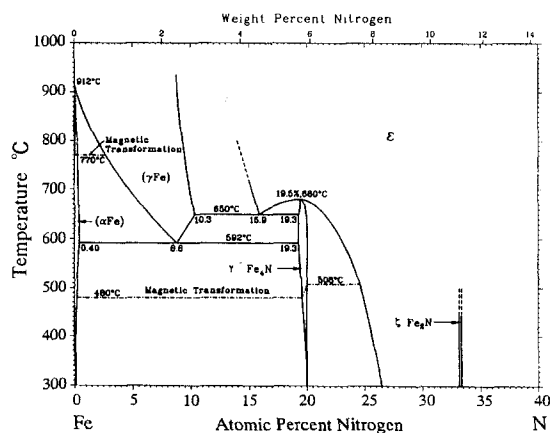


Fig. 1. Equilibrium phase diagram for Fe-N system.

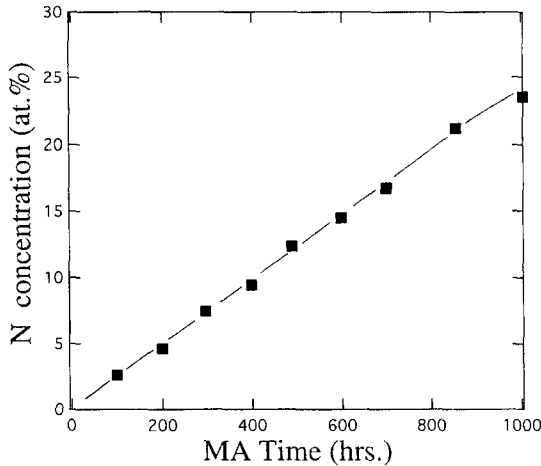
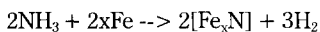


Fig. 2. The concentration of the absorbed nitrogen gas element for the mechanically alloyed Fe-N powders as a function of the ball milling time.

온도에서는 γ 상이 생성된다. γ 상을 급냉시키면 Martensite 변태를 일으켜 비평형 α' 상(bct)과 Austenite의 혼합상이 얻어진다. 또한 α' 상은 적당한 열처리를 실시하면 bct 규칙 구조의 준안정 α'' 상이 얻어진다[12]. 여기서 α' 상과 α'' 상은 준안정 강자성상으로 최근 두 상을 포함하고 있는 박막 재료의 자화측정에 의하여 Fe-Co 합금을 능가하는 고포화 자화가 관찰되었다[1-3].

Fig. 2에는 MA시간에 따른 시료중의 질소 함유량을 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 50시간 불 밀처리로 질소량이 1.3 at.%씩 직선적으로 증가하고 있음을 알 수 있다. 즉 실온부근에서 Fe를 암모니아 가스에 장시간 방치시켜도 반응은 일어나지 않으나 불밀처리를 행함으로써 고상-기상 반응을 유기시킴을 알 수 있다. 이 질소함량은 용기 내의 질소가 50시간 불밀링에 의하여 다음의 반응식에 의해 Fe 분말에 흡수된 것에 해당한다.



암모니아 가스는 50시간 주기로 1.5 atm씩 충전하였는데, 위 식으로부터 불밀용기에 충전한 NH_3 가스가 모두 반응할 경우 2.25 atm의 수소가스가 발생하게 됨을 알 수 있다. 실제로 50시간 불밀링을 행한 시점에서 용기를 확인한 결과 NH_3 의 자극적인 냄새는 없었으며 불 밀링전보다 용기내의 압력이 증가되어 있음을 확인할 수 있었다.

Fig. 3에는 암모니아 중 MA법으로 제조한 질화철 분말에 대하여 X선 회절패턴의 변화를 질소함량에 따라 나타내었다. 질화가 진행됨에 따라 14.5 at.% N까지는 α -Fe의 bcc 회절선 폭이 넓어지고 회절선은 low angle 쪽으로 이동함을 알 수 있다. 이것은 γ 상이나 고온상인 ϵ 상이 생성

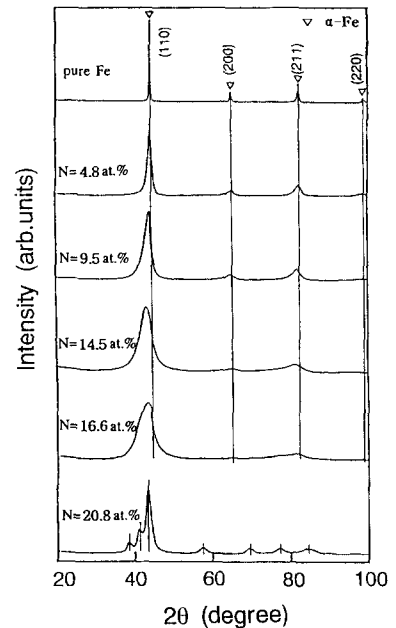


Fig. 3. X-ray diffraction spectra for the mechanically alloyed Fe-N powders as a function of N concentration.

되지 않고 원자반경이 작은 질소원자가 Fe 격자에 침입형 원자로서 고용되어 과포화 고용체를 형성하였기 때문이라고 생각된다. 이 시료들은 200°C에서 3시간 열처리하면 γ 상이 관찰되는데 이 사실로부터 14.5 at.% N까지의 질화철 분말은 준안정 상태임을 알 수 있었다. 더욱 질소농도가 증가하여 20.8 at.% N까지 질화가 진행되면 14.5 at.% N까지의 회절패턴과 다른 패턴의 피크가 관찰되었다. 이 회절패턴은 육방정인 ϵ 상과 일치하여 기계적 합금화에 의해 준안정 고온상이 생성되었음을 알 수 있었다. 또한 이 시료는 Fig. 4에 나타낸 바와 같이 400°C에서 1시간 열처리로 거의 단상의 γ - Fe_4N 가 얻어져 실온 MA 처리와 열처리법을 조합한 공정으로 강자성 질화철 분말이 합성 가능함을 알 수 있었다.

Fig. 5에 MA법에 의하여 얻어진 질화철 분말의 포화자화를 질소함량에 따라 나타내었다. 실온 및 액체 He 온도의 경우 질소농도의 증가와 함께 포화자화가 모두 감소하고 있음을 알 수 있었다. 이것은 X선 회절분석에서 알 수 있는 바와 같이 암모니아 가스 중 질화철의 MA에 의하여 준안정인 bct 구조의 α' 및 α'' 강자성상이 생성되지 않고 질화가 진행됨에 따라 준안정인 bcc 구조의 α 상 및 hcp 구조의 고온 ϵ 상 생성에 기인하는 것으로 판단된다. 이 결과로부터 포화자화를 증가시키기 위해서는 순철에 Fe_{16}N_2 의 질소함량인 11 at.% N을 흡수시키는 것 뿐만 아니라 열처리에 의한 bct로의 구조변화가 중요한 것으로 사

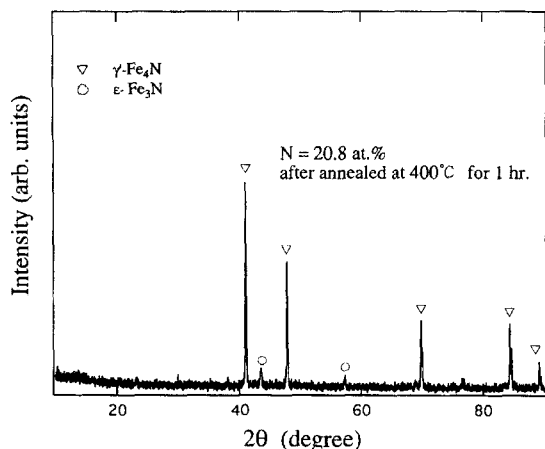


Fig. 4. X-ray diffraction spectrum for the 20.8 at.% N sample annealed at 400°C for 1 hour.

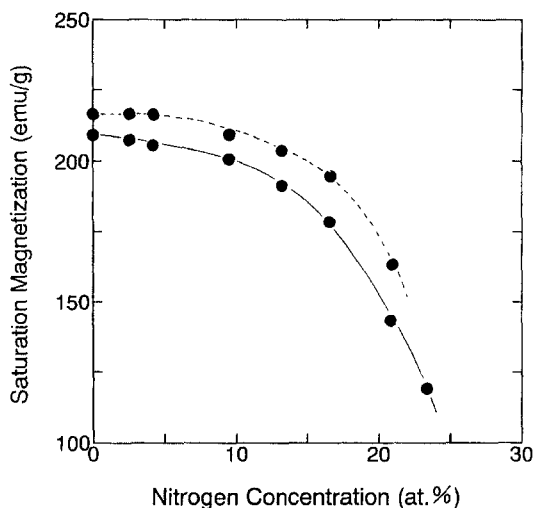


Fig. 5. Saturation magnetization of mechanically alloyed Fe-N powders at room temperature (solid line) and liquid He temperature (dashed line).

료된다.

한편 γ 상은 급냉시키면 Martensite 변태를 일으켜 비평형인 bct 구조의 α' 와 fcc의 혼합상을 생성하며 120°C에서의 저온 열처리를 실시하면 일부 N원자의 ordering에 의하여 bct 규칙구조의 준안정 α' 상이 얻어진다고 알려져 있다[12]. 따라서 9.5 at.% N의 질화철 분말에 대하여 열처리에 따른 결정구조 변화를 조사하여 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6(a)에는 시차주사열분석기(DSC)에 의하여 550°C까지 승온시킨 경우 그리고 Fig. 6(b)는 quartz ampoule에 진공봉입후 120°C에서 3주간 열처리 후의 X선 회절패턴을 각각 나타낸 것이다. 그림에서 보면 두 경우 모두 X

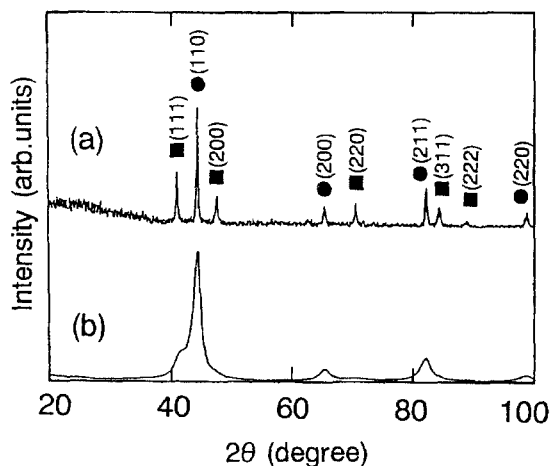


Fig. 6. X-ray diffraction spectra for the 9.5 at.% N sample annealed at various temperature. (a) heated up to 550°C in the DSC measurement, and (b) annealed at 120°C in vacuum for 3 weeks. All diffraction peaks are associated with bcc-Fe (●) and fcc-Fe₄N (■).

선 회절 패턴이 크게 다르지 않으며 회절피크는 bcc-Fe와 fcc-Fe₄N에 의한 것임을 알 수 있었다. 따라서 Fe분말의 암모니아 중 MA 처리 및 그 후 열처리를 통하여 bct 구조의 Fe-N계 분말합성은 이루어지지 않았으며, 현재 일축 이방성 유기를 위한 가공공정이나 열처리 방법의 탐색 등을 통하여 큰 포화자화를 가진 bct 구조의 질화철 분말 제조를 연구중에 있다.

질소원자 주위의 원자구조를 알아보기 위하여 400시간 MA만을 행한 질화철 분말(9.5 at.% N)에 대하여 중성자 회절시험을 행하였으며 그 결과 얻어진 동경분포함수(RDF)를 Fig. 7에 나타내었다. X선 회절의 경우 질소원자의 산란인자가 철원자의 그것보다 매우 작기 때문에 질소원자의 구조에 관한 정보를 얻기 곤란하다. 한편 중성자 회절의 경우 N 및 Fe 원자의 산란능이 거의 같은 값을 가지므로 각각의 원자에 관한 정보를 얻을 수 있다. 그림에는 Fe-N의 제 1 및 Fe-Fe의 제 1, 2 최인접 상관위치를 화살표로 나타내었다. 또한 각 상관의 peak의 면적으로부터 배위수를 계산할 수 있다. 그림에서 보는 바와 같이 중심으로부터 가장 가까운 위치 $r = 1.93 \text{ \AA}$ 에 Fe-N 상관이나 나타나고 그 면적으로부터 N원자 주위의 Fe 원자 배위수가 3.9임이 확인되었다. 한편 이 시료는 MA에 의하여 평형농도를 훨씬 넘는 N원자를 과포화 고용하고 있으며, Fig. 3의 X선회절 peak broadening으로부터 알 수 있는 바와 같이 강제적인 기계적 가공에 의하여 다량의 strain 및 결정결함을 포함하고 있는 초미세 결정립 상태라고 사료된다. 따라서 본 연구에서 MA에 의하여 제조된 9.5 at.% N의 질화철 분말에서는 질소원자가 결정입계 등 오히려 비정질

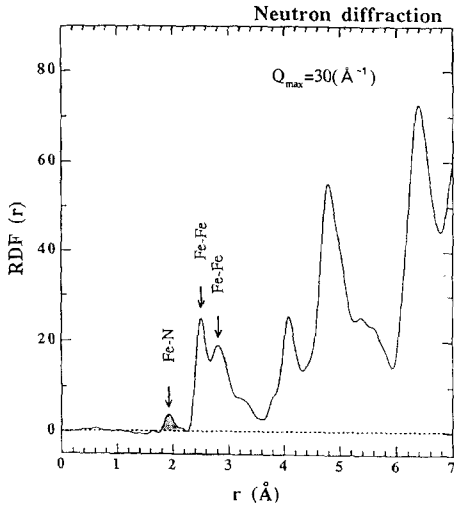


Fig. 7. The radial distribution function $RDF(r)$ for the ball-milled iron nitride containing 9.5 at% N. The spectrum was obtained by Fourier-transforming the structure factor $S(Q)$ in the range up to $Q_{max} = 30(\text{\AA}^{-1})$.

구조에 가까운 부분에 선택적으로 고용되어 있는 상태 즉 질소원자가 철의 거의 4배위인 4면체 site에 위치하고 있는 것으로 판단된다[7].

4. 결 론

1) Fe 분말을 암모니아 분위기 중 MA 처리한 결과 평형농도를 훨씬 능가하는 14.5 at% N까지 과포화 bcc 고용체, 그 이상의 질소농도에서는 hcp 구조의 고온 ϵ 상이 얻어졌다.

2) 20.8 at% N 조성의 분말시료에서는 MA를 실시한 후 열처리법에 의하여 거의 단상의 강자성 γ - Fe_4N 을 얻을 수 있었다.

3) MA법에 의하여 제조한 질화철 분말의 포화자화는

실온 및 액체 He 온도의 경우 모두 질소농도의 증가와 함께 감소함을 알 수 있었다.

4) 9.5 at% N 시료의 결정구조분석 결과 N원자 주위의 Fe원자 배위수가 3.9로 질소원자는 철원자의 4면체 site에 위치하고 있는 것으로 판단되었다.

감사의 글

이 논문은 1997년 한국학술진흥재단의 공모과제(1997-001-E00614) 연구비 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] T.K. Kim and M. Takahashi, Appl. Phys. Lett. 20 (1972) 492.
- [2] M. Komuro, Y. Kozono, M. Hananozo and Y. Sugita, J. Appl. Phys. 67 (1990) 5126.
- [3] K. Nakajima and S. Okamoto, J. Appl. Phys. 65 (1989) 4357.
- [4] A. Calka, Appl. Phys. Lett. 59 (1991) 1568.
- [5] K. Sakurai, C.H. Lee, N. Kuroda, T. Fukunaga and U. Mizutani, J. Appl. Phys 75 (1994) 7752.
- [6] T. Fukunaga, N. Kuroda, C.H. Lee, T. Koyano and U. Mizutani, J. Non-Cryst. Solids 176 (1994) 98.
- [7] C.H. Lee, Journal of Korean Association of Crystal Growth 9 (1999) 132.
- [8] C.H. Lee, M. Mori, T. Fukunaga and U. Mizutani, Mat. Sci. Forum 88-90 (1992) 399.
- [9] T. Fukunaga, N. Kuroda, C.H. Lee, T. Koyano and U. Mizutani, J. Non-Cryst. Solids 176 (1994) 98.
- [10] T. Fukunaga, Bull. Jpn. Inst. of Metals 26 (1987) 481.
- [11] T.B. Massalski, Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd ed., T.B. Massalski, Ed. (ASM, OH, USA, 1990) p. 1728.
- [12] K.H. Jack, Proc. Roy. Soc. A208 (1951) 216.