

실리카 被着이 鐵粉末의 粒子形態 및 磁氣特性에 미치는 影響 (第2報)

吳 在 熙·金 鍾 植·柳 炳 煥
仁荷大學校 工科大学 無機材料工學科
(1985年 11月 1日 接受)

Effect of Silica Coating on Particle Shape and Magnetic Properties of Iron Powder (II)

Jae-Hee Oh, Chong-Sik Kim and Beyong-Hwan Ryu
Dept. of Ceramic Eng., College of Eng., Inha Univ.
(Received 1 November, 1985)

ABSTRACT

The effect of dehydration temperature on the reduction process of silica-coated hematite was investigated. The particle shape and magnetic properties of the products reduced from hematite at various conditions and the oxidation resistance of silica-coated iron powder were examined.

It was revealed that single phase iron powder obtained over 450°C had good magnetic properties. The iron powder manufactured between 450°C and 500°C displayed the maximum coercive force as a result of maintaining its acicular shape. However, the coercive force of iron powder reduced over 500°C was decreased. The oxidation resistance of silica-coated iron powder in air was very good up to 110°C and for 12 days.

1. 緒 論

磁氣記錄用 鐵粉末은 強磁性體로서 針狀酸化鐵 등의 페라이트系 記錄媒體에 비하여 높은 磁束密度 및 高保磁力을 가지고 있으며, 錄音 및 錄畫用 테이프 등의 高密度磁氣記錄媒體로서 活用度가 높아지고 있다.¹⁻⁵⁾

鐵粉末의 製造方法은 熱分解法⁷⁾, 蒸發法⁷⁾, 還元劑法⁸⁻¹⁰⁾, 氣相還元法¹¹⁻¹⁵⁾으로 大別할 수 있다. 이들 중 氣相還元法은 針狀 goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$)를 脫水하여 hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)를 만든 후 이 粉末을 還元하여 鐵粉末을 製造하는 方法으로서 蒸發法이나 還元製法에 비하여 量産性, 經濟性 등의 면에서 잇점이 있다. 鐵粉末은 일반 酸化物과는 달리 酸化

에 대한 安定性의 缺如로 取扱할 때 發火등의 위험성이 있으며 酸化에 의하여 生成한 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 는 磁氣特性에 나쁜 影響을 미친다. 그러므로 鐵粉末이 酸化되지 않도록 粒子表面에 얇은 酸化鐵의 膜이나 無機物의 膜을 生成시킬 필요가 있다.^{6,11)}

본 연구에서는 氣相還元法으로 鐵粉末을 製造하였으며, goethite의 脫水 및 還元過程에서 粒子間의 燒結防止와 針狀性유지, 酸化에 대한 安定性의 2가지 효과를 동시에 얻기 위하여 鐵粉末의 粒子表面에 실리카被膜層을 형성시켰다. 第1報¹⁰⁾에서와 같은 方法으로 製造한 실리카被着酸化鐵을 出發物質로 하여, 脫水溫度가 還元に 미치는 영향, 還元條件에 따른 粒子形態 및 磁氣特性 등의 物性變化, 溫度 및 經時變化에 대한 실리카被着鐵粉末의 安定

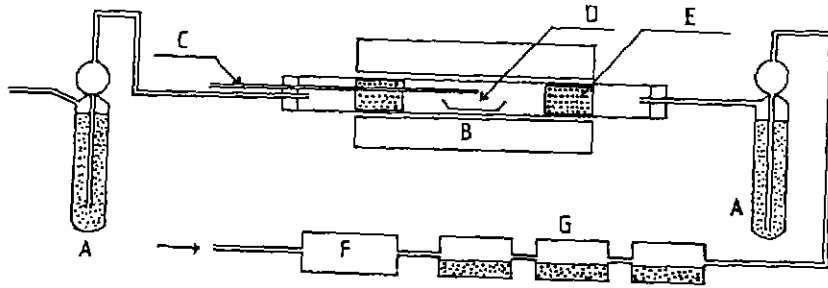


Fig. 1. Schematic diagram of reduction apparatus.

A: Liquid papattin C: Thermocouple E: Shield G: P₂O₅
 B: Furnace D: Alumina boat F: Flowmeter

性 등을 중점적으로 調査하였다.

2. 實驗方法

2.1 試料의 製造

실리카被着 goethite 및 hematite의 製造方法은 第 1報¹⁰⁾와 同一하게 하였으며, 제 1報¹⁰⁾의 研究結果로 부터 SiO₂/α-FeOOH=1.5w/o인 실리카被着 goethite를 선택하여 이것을 500℃부터 900℃까지의 온도범위에서 100℃ 간격으로 脫水시켜 얻은 hematite를 本 研究의 出發物質로 선택하였다.

Hematite의 還元에 의한 鐵粉末의 製造는 Fig. 1과 같은 還元裝置를 사용하였다. 투명한 석영관에 hematite의 粉末試料를 넣고 밀폐시킨 후 상온에서 H₂가스를 통과시키면서 석영관 내의 공기를 완전히 除去한 다음, 5℃/min으로 加熱하면서 100ml/min의 속도로 H₂가스를 통과시켰다. 反應溫度는 300℃~600℃의 範圍에서 50℃ 간격으로 변화시켰으며 각 溫度에서 反應維持時間은 0.25時間~3時間으로 변화시켰다. 反應이 끝나면 H₂가스를 계속 통과시켜 상온까지 충분히 冷却시킨 후 試料를 꺼내었다. 공기 중에서 急冷시키면 불꽃을 發生하면서 急酸化하여 酸化鐵(α-Fe₂O₃)이 되기 때문에 우수한 磁氣特性을 기대할 수 없다. H₂가스 중에 함유된 水分은 P₂O₅를 사용하여 除去하였다. 還元이 進行되면 赤색의 hematite는 magnetite를 거쳐 검은색의 鐵粉末로 된다.

2.2 測 定

각 脫水溫度에서 生成한 hematite의 還元反應이 시작되는 溫度를 熱重量分析으로 확인하였고 각 還

元溫度에서 生成한 物質의 相, 粒子形態 및 磁氣特性 등의 物性, 生成된 鐵粉末의 溫度 및 經時變化에 대한 安定性은 熱重量分析, X-線回折分析, 電子顯微鏡觀察(TEM), 磁氣特性測定으로 검토하였다. 熱重量分析器는 Du Pont 951, X-線回折分析 裝置는 Philips社의 PW1710형(CuKα), TEM은 Hitachi社의 H-600형, 磁氣特性測定裝置는 Riken Denshi社의 BHU-60형, B-H curve tracer 및 Toei Kogyo社의 VSM P-1 3077를 사용하였다. 磁氣特性을 測定할 때 充填密度는 약 0.5g/cm³이었고, 最大印加 磁場은 5,000Oe이었다.

3. 結果 및 考察

3.1 還元條件에 따른 物性變化

脫水溫度가 hematite의 還元에 미치는 영향을 調査하기 위하여, 실리카被着 goethite를 500℃부터 900℃ 範圍에서 100℃ 간격으로 脫水한 각 hematite를 熱重量分析器에서 H₂가스를 통과시켜 공기를 제거한 후 계속 H₂가스를 10ml/min로 통과시키면서 昇溫速度 5℃/min로 상온에서 500℃까지 加熱하고 약 2時間 等溫을 維持하면서 還元始作溫度를 測定한 結果를 Fig. 2에 나타내었다. 脫水溫度가 낮은 hematite일수록 還元始作溫度가 낮은 것을 알 수 있다.

Goethite를 脫水하여 hematite를 生成시킬 때 H₂O가 離脫하고 粒子内の 氣孔이 남아있게 된다. 脫水溫度가 낮을수록 작은 크기의 氣孔이 무수히 殘存하게 되어 比表面積이 큰 粒子가 生成하지만 脫水溫度가 높아질수록 氣孔의 수는 감소하여 比表面積이 감소하며, 800℃의 脫水溫度에서는 粒子内の

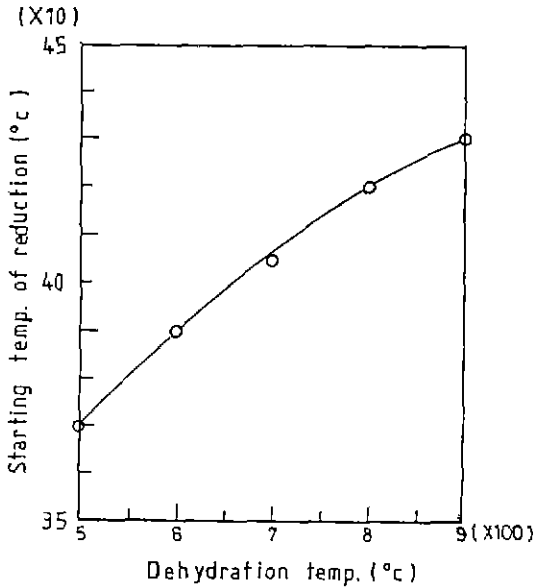


Fig. 2. Change of starting temperature of reduction for hematite dehydrated at various temperatures.

氣孔이 모두 消滅된 粒子가 生成함을 第1報¹⁶⁾에서 밝혔다. 이와같이 낮은 溫度에서 製造한 hematite 일수록 比表面積이 큰 氣孔性粒子이면서 鐵原子가 平衡格子 위치에 놓이지 않는 不安定한 構造를 가지므로 格子缺陷이 많은 表面特性을 나타내기 때문에 Fig. 2의 결과처럼 還元始作溫度가 낮아진다고 생각된다. 還元率을 저해하는 因子¹²⁾로서는 觸媒, 自己觸媒, 不純物, 結晶構造, 粒子表面의 特性(格子缺陷 및 比表面積 등), 壓力, 溫度 등이 있으며 酸化鐵粉末의 還元過程은 自己觸媒反應이다¹³⁾. Hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)가 magnetite (Fe_3O_4)로 還元될 때 우선 H_2 가스 粒子表面에 吸着되어 表面의 酸素이온이 除去된다. 이때 生成된 Fe^{2+} 이온은 hematite의 稠密六方結晶格子를 통과하기 어려우므로 magnetite와 유사한 非化學量論組成을 가진 스피넬構造를 形成하면서 結晶格子의 局所再配列을 가져온다. 특히, 出發 hematite가 빈 자리를 많이 가지고 있고 原子들이 平衡格子 위치에 존재하지 못하는 不安定한 構造를 가지면 結晶格子의 局所再配列은 쉽게 일어나고 불규칙적인 magnetite가 生成되며 양이온은 쉽게 移動할 수 있다. 表面에서 酸素除去에 의하여 Fe^{3+} 이온은 Fe^{2+} 이온으로 還元되고 Fe^{2+} 이온과

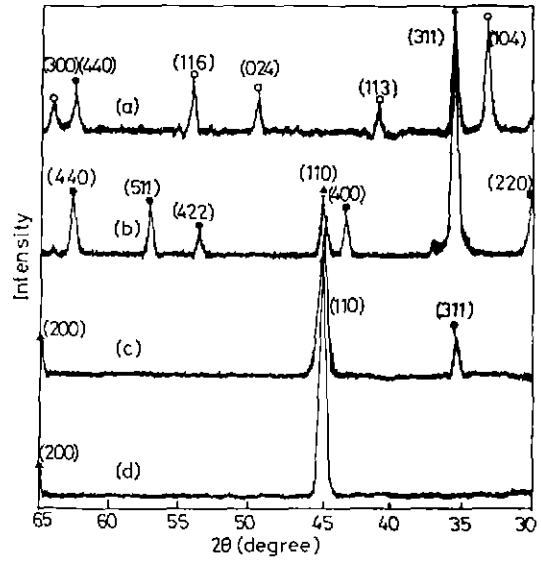


Fig. 3. X-ray diffraction patterns for sample reduced from hematite at various temperatures. (a) 300°C (b) 350°C (c) 400°C (d) 450°C
○ ; Hematite, ● ; Magnetite, △ ; Iron

電子는 内部格子로 移動하고 빈자리는 밖으로 移動한다. 결국, 스피넬/hematite界面이 形成되고 結晶粒子의 再配列은 계속되어 스피넬상은 계속 증가하면서 hematite는 모두 magnetite로 변한다¹⁴⁾. Magnetite가 계속 還元가스와 接觸하면 反應溫度가 570°C 이하에서는 고온에서 安定相인 FeO 를 生成시키지 않고 바로 鐵($\alpha\text{-Fe}$)로 還元되며, 570°C 이상에서 還元시키면 FeO 가 生成한다고 보고되어 있다^{14, 15, 17)}.

실리카被着 goethite를 800°C에서 脫水시켜 얻은 실리카被着 hematite를 還元溫度 300°C부터 450°C 範圍에서 50°C 간격으로 각각 2時間씩 H_2 가스중에서 還元하여 製造한 試料의 X-線回折分析 結果를 Fig. 3에 나타내었다. 350°C에서 還元된 試料는 magnetite가 主成分相을 이루고 있으나 鐵도 生成되었음을 알 수 있다. 400°C에서 生成된 試料는 鐵이 主成分相을 이루고 있으나 magnetite가 共存하고 있으며 450°C 이상의 溫度에서 還元된 試料는 鐵粉末의 單一相이었다. 이들 結果로부터 실리카被着 goethite를 높은 溫度에서 脫水하여 製造한 hematite는 H_2 가스로 還元하여 鐵粉末을 製造할 때 450°C 이상의 비교적 높은 溫度에서 反應시켜야 함

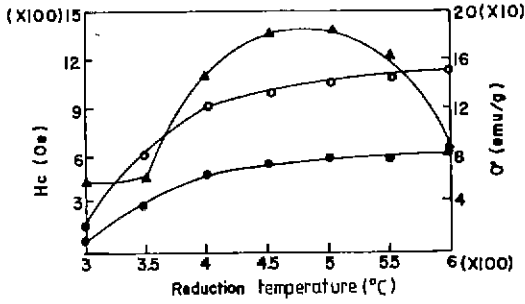


Fig. 4. Variation of magnetic properties of iron powder reduced from hematite for 2hrs as a function of reduction temperature. Δ ; H_c, ●; σ_r, ○; σ_m

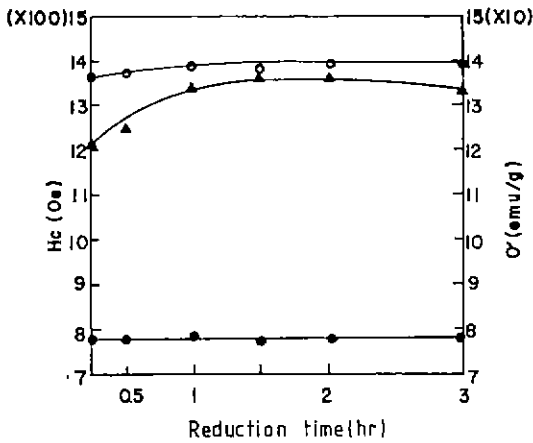
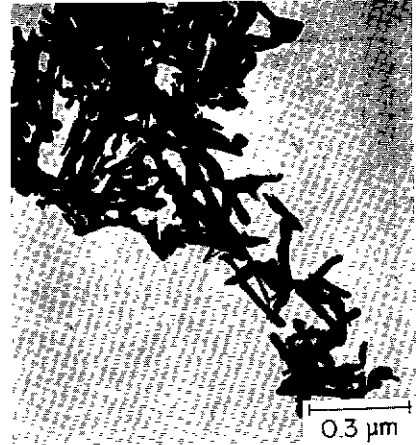


Fig. 5. Variation of magnetic properties of iron powder reduced from hematite as a function of reduction time at 500°C. Δ ; H_c, ●; σ_r, ○; σ_m

을 알 수 있다.

800°C에서 脱水시켜 얻은 실리카被着 hematite를還元溫度 300°C 부터 600°C 範圍에서 50°C 간격으로 각각 2時間씩 H₂가스 중에서還元하여製造한 최종生成物の磁氣特性을測定한結果를 Fig. 4에 나타내었다. 300°C에서還元시켜生成한試料의磁氣特性은 아직還元되지 않은 hematite의存在 (Fig. 3)로인하여 아주 나쁜 특성을 나타내고 있다. 350°C에서還元된 시료는 magnetite와 비슷한磁氣特性을 나타내고 있으며還元溫度가 상승함에 따라保磁力(H_c)은 점차 증가하여 450°C~500°C 範圍에서



(a)



(b)

Fig. 6. Transmission electron micrograph of iron powder reduced from silica-coated hematite. (a) 500°C, 1 hr (b) 500°C, 2 hrs

최대로 되고 그 이상의溫度에서還元시킬 때는保磁力(H_c)은 다시 감소하였다. 이것은 粒子的針狀性이崩壞됨에起因한다고 생각된다. 한편,還元溫度가 상승함에 따라 粒子的比表面積이 감소하여磁化에寄與하지 않는表面層^{18,19)}이 감소하기 때문에殘留磁化(σ_r)와最大磁化(σ_m)는 증가하였다.

800°C에서 脱水시켜 얻은 실리카被着 hematite를 500°C의還元溫度에서還元시간을 변화시키면서製造한鐵粉末의磁氣特性을測定한結果를 Fig. 5에 나타내었다.還元時間 1時間까지는磁氣特性은 증가하고 있으나 그 이상의還元時間에서는 거의 -

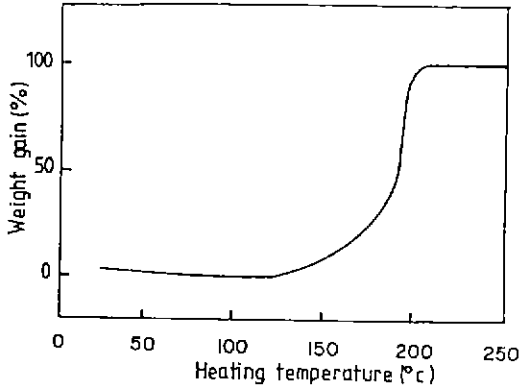


Fig. 7. Change in weight gain of iron powder against oxidation in heating process.

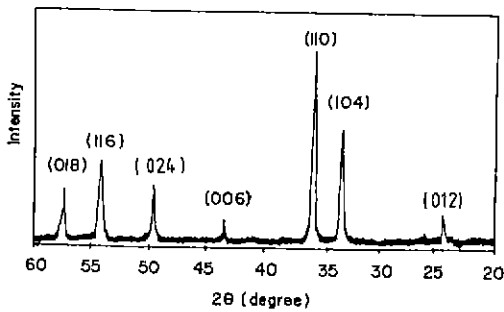


Fig. 8. X-ray diffraction pattern for hematite resulted from oxidation of iron powder.

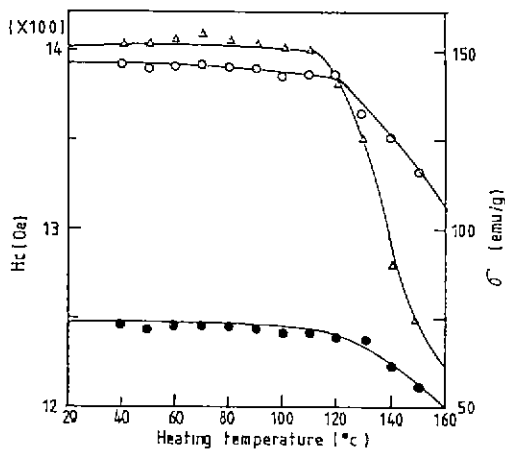


Fig. 9. Variation of magnetic properties of iron powder against oxidation as a function of heating temperature.

△ ; H_c , ● ; σ_r , ○ ; σ_m

定하였다.

還元温度和 粒子形態와의 관계, 특히 針狀性의 維持關係를 檢討하기 위하여 生成된 鐵粉末의 粒子形態를 透過電子顯微鏡으로 관찰하고 그 結果를 Fig. 6 에 나타내었다. 실리카被着 goethite를 800°C 에서 1時間 동안 脫水하여 生成된 hematite를 500°C 에서 還元시켜 製造한 鐵粉末의 粒子形態는 針狀粒子임을 알 수 있다. 이들 粉末의 磁氣特性을 測定한 結果, Fig. 6 (a)의 試料는 H_c (coercive force) : 1,325 Oe, σ_m (maximum magnetization) : 139 emu/g, R_s (σ_r/σ_m) : 0.56, (b)의 試料는 H_c : 1,350 Oe, σ_m : 139 emu/g, R_s : 0.56으로서 磁氣特性이 우수하였으며, 이것은 針狀이 維持됨에 따른 形狀磁氣異方性의 效果때문이라고 생각된다.

3.2 鐵粉末의 安定性

製造된 실리카被着鐵粉末의 安定性を 시험하기 위하여, 800°C에서 脫水하여 얻은 실리카被着 hematite를 500°C, 1hr 還元시켜 製造한 鐵粉末을 2°C/min의 昇溫速度로 空氣中에서 加熱하여 酸化물이 生成되는 温度와 무게의 증가를 觀察하고 그 結果를 Fig. 7 에 나타내었으며 加熱温度 200°C에서 生成한 試料의 X-線回折分析結果를 Fig. 8 에 나타내었다. Fig. 7의 熱重量分析結果를 보면 110°C 부터 酸化에 의해 무게증가가 일어나며, 200°C부터는 무게증가가 없고 일정한 것으로 보아 酸化가 완료된 것으로 생각된다. Fig. 8의 X-線回折分析結果를 보면 加熱温度 200°C에서는 α - Fe_2O_3 單一相이 生成함을 알 수 있다. 이들 結果로부터 실리카被着鐵粉末은 昇溫속도 2°C/min로 하여 공기중에서 가열하였을 때 약 110°C에서 부터 酸化되기 시작하여 약 200°C에서는 α - Fe_2O_3 로 완전히 酸化되었음을 알 수 있었다. 이 때 VSM으로 鐵粉末의 磁氣特性을 測定한 結果를 Fig. 9 에 나타내었다. 110°C까지는 磁氣特性의 變化가 거의 없었으며 110°C 이상에서는 급격히 감소함을 알 수 있었고, 이것은 熱重量分析 (Fig. 7)과 X-線回折分析結果 (Fig. 8)와 一致하였다. 이상의 結果, 실리카被着鐵粉末을 공기중에서 昇溫速度 2°C/min로 가열하였을 경우 상온에서부터 110°C까지는 磁氣特性이 일정하며 安定함을 알 수 있었다.

生成된 실리카被着鐵粉末을 상온에서 공기중에 노출시킨 후 經時變化를 測定하고 그 結果를 Fig. 10

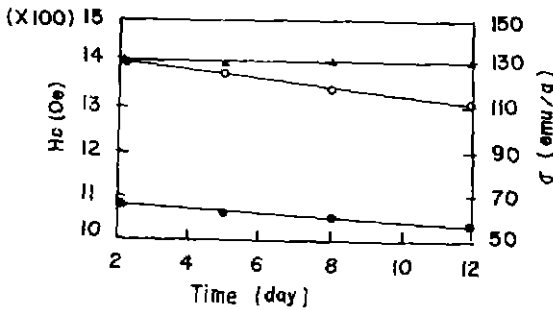


Fig. 10. Variation of magnetic properties of iron powder against oxidation as a function of time.

△ ; H_c, ● ; σ_r, ○ ; σ_m

에 나타내었다. 保磁力(H_c)은 鐵粉末을 공기중에 노출시킨 후 12일이 經過하였을 때에도 거의 一定하였고 殘留磁化(σ_r)와 最大磁化(σ_m)가 약간 감소하였으나 매우 높은 磁氣特性이 維持되었다. 이것으로 보아 經時變化에 대한 安定性도 매우 좋음을 알 수 있었다.

出發物質 goethite表面에 실리카被膜層을 形成시키면 높은 溫度에서 脫水하여 結晶性이 좋고 粒子内の 氣孔이 消滅되며 粒子間 燒結이 일어나지 않는 針狀의 hematite 粒子를 生成시킬 수 있다. 이것을 還元시켜 製造한 鐵粉末은 針狀性이 維持될 뿐만 아니라 溫度 및 經時變化에 대한 安定性을 갖게 되었다. 또한, 이 鐵粉末은 테이프에 塗布될 때 有機物 結合劑로 다시 被膜이 形成되므로 더욱 安定化가 이루어져 高密度磁氣記錄材料로서 適當하다고 판단된다.

4. 結 論

1. 실리카被着 hematite의 還元은 비교적 높은 溫度에서 進行되어 450°C 이상에서 鐵粉末의 單一相을 나타내며, 450°C부터 500°C의 還元溫度範圍에서 磁氣特性이 우수한 針狀의 鐵粉末이 生成되었다. 450°C 이하의 還元溫度에서는 未還元物質로 인하여 磁氣特性이 낮았으며, 500°C 이상의 還元溫度에서는 磁化(σ_r, σ_m)는 一定하였으나 保磁力(H_c)만이 감소하였다.

2. 還元時間을 500°C에서 1~2時間으로 維持하

였을 때 우수한 磁氣特性을 가진 針狀粒子가 生成되었으며, 3時間 維持하였을 때에는 磁化는 一定하고 保磁力만 약간 감소하였다.

3. 실리카被着 鐵粉末은 공기중에서 昇溫速度 2°C/min로 가열하였을 경우 상온에서 부터 110°C까지는 磁氣特性이 일정하였고 그 이상의 溫度에서는 감소하였다. 鐵粉末을 공기중에 노출시킨 후 12일이 經過했을 때의 磁氣特性은 磁化가 약간 감소하였으나 保磁力은 변하지 않고 一定하였다. 이것으로 보아 溫度 및 經時變化에 대한 실리카被着 鐵粉末의 安定性이 우수함을 알 수 있었다.

參 考 文 獻

1. G. Bate, "A Survey of Recent Advances in Magnetic Recording Materials", *IEEE Trans. Mag.*, **Mag-14** (4), 136 (1978)
2. G. Bate, "The Present and Future of Magnetic Recording Media", p. 509, *Ferrites Proceedings of the ICF3* Ed. by Hiroshi Watanabe et al, Center for Academic Pub., Tokyo (1980)
3. G. Bate, "Recent Developments in Magnetic Recording Materials", *J. Appl. Phys.*, **53** (3), 2447 (1981)
4. A. R. Corradi, "A New Generation of Single Particle Materials for Tape and Discs Manufacturing; Preparation, Properties and Application", *J. Magn. Mag. Mat.*, **7**, 299 (1978)
5. N. Tamagawa and R. Chubachi, "高密度メモリ技術と材料", p. 17, *シーエムシー* (1984)
6. H. Sugihara and Y. Imaoka, "Technical Trends in Tape Recording Fine Particles. A Short Review", *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **23**, 330 (1984)
7. W. C. Landgraf and P. Alto, "Preparation of Oxalate Magnetic Particles", U. S. Patent, **3**, 190, 748 (1965)
8. A. Tasaki, "Metal Tape Using Ultra Fine Powder Prepared by Gas Evaporation Method", *IEEE Trans. Mag.*, **Mag-15** (6), 1540 (1979)
9. A. Watanabe and Y. Imaoka, "Fine Metal Particles Having Super High Coercivity", *ibid.*, **Mag-17** (4), 1455 (1981)

10. A. Watanabe and Y. Imaoka, "Surface Structure of Fine Particle with Super High Coercivity", *J. Mag. Mag. Mat.*, **12**, 31 (1983)
11. 稿本順義, "테이프용磁性鐵粉의 開發-磁性材料開發への 化学工学의 應用-", *化学工学*, **48** (6), 428 (1984)
12. T. P. Prasad and B. R. Sant, "Dry Reduction of Powdery Oxides", *J. Scient. Ind. Res.*, **30**, 538 (1971)
13. 井本立也, 森山昭, "酸化鐵小粒의 水素による還元反應", *工業化学雜誌*, **66** (10), 1407 (1963)
14. U. Colombo and G. Lanzavecchia, "Mechanism of Iron Oxides Reduction at Temperatures Below 400°C", *Mater. Sci. Eng.*, **2**, 125 (1967)
15. J. M. Quets, J. R. Lewis, "Kinetics of Reduction of Magnetite to Iron and Wustite in H₂-H₂O Vapor Mixtures", *Trans. Met. Soc. AIME*, **221** 1186 (1961)
16. 吳在熙, 金鍾植, 柳炳煥, "실리카被着이 鐵粉末의 粒子形態 및 磁氣特性에 미치는 影響(第 1 報)", *韓國窯業学会誌*, **22** (6), 21 (1985)
17. 佐山 吾, "新製鐵法への基礎研究 (I) - 流通式高圧 DTA 裝置의 新たな使用法による粉鐵鈹石의 水素還元 -", p. 39, *熱分析實驗技術入門*, 眞空理工株式會社編集, 科學技術社 (1980)
18. 比本達治, "高密度記錄의 鍵을 握る 磁性超微粒子", *日本科學と技術*, **25** (227), 70 (1984)
19. 岡本祥一, "スピネル의 磁氣化學", p. 155, *セラミックス化學*, セラミックス編集委員會 講座小委員會 (1982)