

## 자기 기록용 $\gamma$ -FeOOH 제조

변태봉·이재영·김대영·손진균·권순주\*

산업과학 기술연구소

포항공과대학\*

(1990년 5월 14일 접수)

---

### Preparation of $\gamma$ -FeOOH Used for Magnetic Recording Media

T B. Byeon, J. Y. Lee, D. Y. Kim, J. G. Shon and S. J. Kwon\*

Research Institute of Industrial Science & Technology

POSTECH\*

(Received May 14, 1990)

#### 요 약

본 연구에서는 제철소 산세라인에서 부생되는 폐산을 이용하여 자기기록 매체에 사용되는  $\gamma$ -FeOOH를 합성하였다. 산 및 알칼리 농도 그리고 반응 온도의 변화가  $\gamma$ -FeOOH의 입자특성 및  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 자기적 특성에 미치는 영향에 대하여 조사하였다.

$\gamma$ -FeOOH의 단일상은 알칼리의 농도가 1M 일때는 1M 이하의 산의 농도 범위에서, 그리고 알칼리 농도가 4M 일때는 산의 농도가 0.4M 일때 생성 되었다. 산의 농도가 묽어질수록 생성된  $\gamma$ -FeOOH의 입도분포는 불균일하며 입자의 길이는 짧아지는 반면 폭은 두꺼워지는 경향을 나타내었으며, 산의 농도가 진해질수록  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 자기적 특성이 개선되었다.

30~80°C의 반응온도 범위에서  $\gamma$ -FeOOH 단일상이 생성 되었으며, 반응온도 증가에 따라 침상성이 감소하는 경향을 나타내었다.

$\gamma$ -FeOOH를 탈수공정만으로 제조된  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 입자내부의 수많은 기공의 존재로 자기적 성질이 열악 하였으나, 이를 환원 후 재산화하여 제조한  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 비교적 양호한 자기적 성질을 나타내었다.

#### ABSTRACT

$\gamma$ -FeOOH suitable for magnetic recording media was synthesized using waste acid which is the by-product of the iron works factory. Effects of concentration of the acid and alkali and reaction temperature on the particle properties of  $\gamma$ -FeOOH and magnetic properties of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were studied.

$\gamma$ -FeOOH single phase was formed below 1M of acid concentration with 1M of alkali concentration and at 0.4M of acid concentration with 4M of alkali concentration. While the width of acicular particle was increased, the length of acicular particle was decreased with diluting acid concentration. The magnetic properties of the  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were improved with increasing acid concentration.

$\gamma$ -FeOOH single phase was formed in the temperature range of 30 to 80°C. The length of the particle was decreased with increasing temperature.

$\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> produced from dehydration of  $\gamma$ -FeOOH showed bad magnetic properties due to the presence of many pores in the particle. But with successive reduction and oxidation of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> produced from dehydration of  $\gamma$ -FeOOH,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> showed good magnetic properties.

### 1. 서 론

현재 자기기록매체로서 사용되고 있는 재료는  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계 산화철을 비롯하여 CrO<sub>2</sub>, 금속분말 등의 수평 자기 기록매체와 Ba-ferrite 등의 수직 자기 기록매체 등이 있다. 이와같은 자기 기록매체에 요구되는 특성은 포화자속 밀도가 크고 각형비가 크며 보자력이 자기헤드가 허용하는 한 클것 등과 같은 기본적인 자기특성 외에 자성입자의 균일 분산성, 표면조도, 화학적, 기계적 내구성 등이 있다. 특히  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계 매체는 입자의 침상형태로 인한 보자력증가, 분산성의 용이성, 경시변화 안정성, 큐리 온도가 높으며 헤드마모가 적다는 것 외에 다른 기록매체에 비해 값이 싸기 때문에 현재 오디오 및 비디오 테이프를 비롯 각종 정보 기록분야에 가장 많이 사용되고 있는 자성 분말이다<sup>1-3)</sup>.

$\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 제조방법에는 출발물질 즉 수산화철의 선택여부에 따라 제조 공정이 달라진다.  $\alpha$ -FeOOH을 출발 물질로 사용할때는 탈수, 환원 및 산화공정을 거쳐야만이  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 얻을 수 있다. 이러한 일련의 과정에서 탈수반응시의 기공 생성, 환원반응시의 입자간 소결로 인한 침상성의 상실로 인해 자성분의 자기적 성질이 열악하게 되는 것과 결합제의 혼합하여 자성도료를 제조할때 자성분말이 균일하게 분산되기 어려운 문제점등이 있어 이에 대한 개선의 연구가 진행되어 왔다<sup>4)</sup>. 또한 출발원료로 염화철이 사용될때는 고농도 알카리 영역에서만 침상의  $\alpha$ -FeOOH가 얻이므로 산화반응 시간이 길어질 뿐만 아니라 과잉의 알카리 사용, 잔존염소를 제거하는 수세문제 등 해결되어야 할 사항들이 많이 남아 있는 실정이다 이에 대해  $\gamma$ -FeOOH를 출발물질로 사용하게 되면 탈수 공정만으로  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 제조할 수 있어 제조공정상의 잇점뿐만 아니라 자성분말의 침상성이 우수하고 수지상이 없어 분산성이 양호하다는 특성으로 기록매체용 분말로서 사용되고 있다.

출발원료로 황산철을 사용하여  $\gamma$ -FeOOH를 제조하는 방법에 관한 연구는 많으나 순수한  $\gamma$ -FeOOH 단일상을

얻기가 매우 어려운 것으로 알려져 있으며<sup>5-7)</sup> 염화철을 사용할 시에도  $\gamma$ -FeOOH 외에 다른물질의 생성을 방지하기 위해 각종 억제제를 첨가하여 반응시키는 방법이 알려져 있기는 하나<sup>8)</sup> 이에 대한 자세한 검토는 되어 있지 않다.

본 연구에서는 제철소 부산물인 염산신재 폐액을 이용하여 자기 기록용  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 제조할 목적으로  $\gamma$ -FeOOH의 합성조건, 일커리 방법과 이에 따른 생성물의 특성과의 상관 관계에 대하여 조사하였다

### 2. 실험방법

#### 2.1. $\gamma$ -FeOOH의 합성

$\gamma$ -FeOOH의 제조는 Fig.1의 순서로 행하였으며, 실

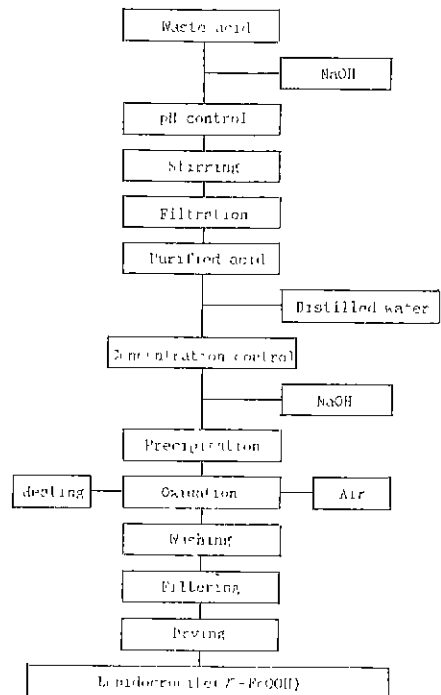
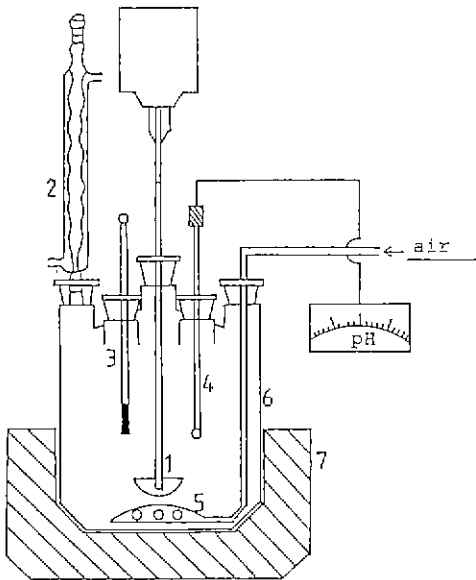


Fig.1. Preparation of lepidocrocite.

뒤에 사용된 제조정치는 Fig.2와 같다. 염산 폐액을 여과막을 사용하여 1차 정제한 후, 폐산을 서서히 교반하면서 NaOH 수용액을 pH가 4기 될때까지 소량씩 첨가하여 염화제일철을 침전시켰다. 여과막을 사용하여 염화제일철을 제거하여 염화제일철 용액을 얻었다. 질소분위기하에서 염화제일철 용액의 산의 농도는 증류수를 첨가하여 조절 한 후 교반하면서 농도가 다른 NaOH 수용액을 pH가 6.8 일때까지 소량씩 첨가하였다. pH가 6.8이 될때 용액을 급격히 교반함과 동시에 반응온도로 기열을 하면서 분 당 3 liter의 공기를 불어넣어 산화 반응을 시키면서 2시간 동안 pH 및 색상을 관찰하였다.

반응 온도 40°C에서는 NaOH 수용액의 농도는 1M과 4 M의 두가지를 선택하였으며, 두가지의 NaOH 수용액 농도에 대해 산의 농도는 1.63M, 1.3M, 1M, 0.7M 그리고 0.4M을 사용하여  $\gamma$ -FeOOH의 생성에 미치는 산의 농도 및 알칼리 농도의 영향을 관찰하였다. 한편 산의 농도와 알칼리의 농도를 1M로 고정시키고 반응 온도를 30°C에서 80°C까지 10°C 간격으로 변화시키면서  $\gamma$ -FeOOH의 생성에 미치는 반응온도의 영향을 조사하였다.



- 1. stirrer
- 2. water-cooled condenser
- 3. thermometer
- 4. pH electrode
- 5. glass tube for aeration
- 6. reaction vessel
- 7. mantle

Fig. 2. Schematic diagram of reaction apparatus.

반응 후 생성된  $\gamma$ -FeOOH를 여과, 세척 그리고 건조시킨후  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말제조에 사용하였다

2.2.  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말의 제조

$\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말의 제조는 Fig 3의 순서로 행하였다. 침상의  $\gamma$ -FeOOH 단일상 시료를 350°C에서 30분간 탈수를 시켜  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말을 제조하였으며 550°C에서 30분간 탈수한 후 325°C에서 30분간 수소 분위기에서 환원시킨 후 250°C에서 30분간 재산화시켜  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말을 얻었다. 이때 반응온도까지의 승온 속도는 탈수, 환원 그리고 산화과정 모두 10°C/min로 하였다. 탈수공정에 의해 얻어진  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말과, 이를 다시 환원과 산화를 시켜 제조한  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말의 자기적 성질을 비교 관찰하였다.

2.3. 분석 및 측정방법

폐산의 성분은 습식화학분석을 통하여 확인하였으며 합성되는 분말의 종류는 XRD(Rigaku 사, Geigerfiex D/max-IIIc)를 사용하여 정성분석 하였다.

분말의 형상과 분말내의 기공은 TEM(Jeol사, Jem-2000 CX)를 통하여 관찰하였다.

출발시료인  $\gamma$ -FeOOH의 열처리 온도와 직정열처리 조건을 선택하기 위해 DTA와 TGA(Shmadzu사, DT-40, TG-40)를 사용하여 열분석 하였으며  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 자기적 성질은 VSM(DMS사, 1880 model)를 사용하여 측정하였으며 인가자장은 최대 5,000 Oe, 충전밀도는 약

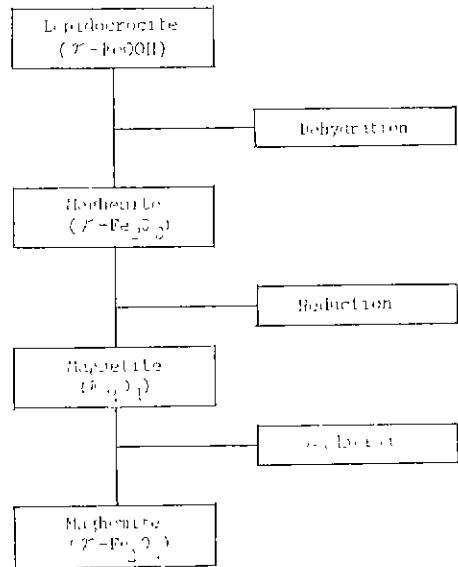


Fig 3. Procedure of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Preparation.

1.0g/cm<sup>3</sup>으로 하였다. 자기이력 곡선으로부터 포화자화(Is), 잔류자속밀도(Ir), 보자력(Hc), 각형비(Rs)를 각각 구하였다

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. $\gamma$ -FeOOH의 합성

##### 3.1.1. 폐산 정제

제철소 산세라인에서 부생되는 폐산을 여과막(Toyo filter paper 5A)을 사용하여 1차 정제한 산과 Fig.4에 나타낸 pH 및 용해도직 관계를 이용<sup>10)</sup>, 알카리 중화법에 의해 2차 정제한 산에 대한 습식화학 분석결과를 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 나타낸 바와 같이 1차 정제한

산에는 제일철 이온외에 제이철 이온을 비롯 Mn, Si, Al 등의 많은 불순물들이 용해되어 있음을 알 수 있다.

자기기록용 출말원료인 수산화철을 제조하기 위해서는 제이철이온 및 기타 불순물들을 제어하여야 한다. 제이철이온이 다량 함유된 철염용액을 원료로 사용하면 입상의 마그네타이트가 생성함으로<sup>11)</sup> 기록매체의 구비조건이 되는 형상자기방성(Shape Magnetic anisotropy)을 기대할 수가 없다. 또한 Si를 비롯한 기타 불순물들은 기록매체의 자기적특성 특히 포화자화에 나쁜 영향을 미치므로 이러한 성분을 제어하는 것이 대단히 중요하다.

pH 및 용해도직 관계를 이용, 알카리 중화법에 의해 2차 정제한 산은 비록 제일철이온의 함량은 감소하였지만 제이철 이온을 비롯한 기타 불순물의 함유량을 상당량 제어할 수 있었다.

제이철 이온은 pH 2.5-3.5 범위에서 초기 침전이 일어나며 pH 6.5에서 완전한 침전이 일어나게 된다<sup>12)</sup>. 비결정성 수산화제이철 침전은 석출시에 수용액 중에 공존하는 미량의 다양한 중금속 이온을 공침제거하고<sup>13-16)</sup> 수질을 정화하는 작용이 강한 것으로 알려져 있다. 수산화제이철 침전의 공침기구는 침전입자가 초미립상(직경 45Å 정도)이기 때문에 표면적이 커서 불순물들이 많이 흡착하는 강한 흡착작용과 비정질 구조에 기인하는 흡장작용이 지배적인 것이라 고려된다<sup>14)</sup>. 제이철 침전 즉 Fe(OH)<sub>3</sub> 콜로이드 입자는 Fig.5에 나타낸바와 같이 수용액 내에서 양으로

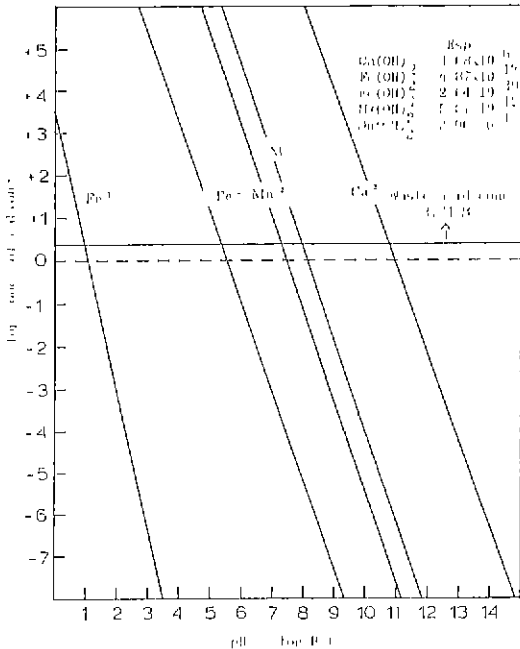


Fig.4. Relation between pH and concentration of Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> ions in the solution.

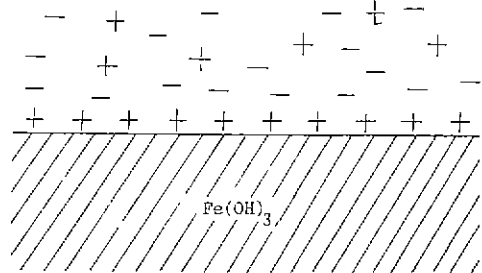


Fig.5. Model of (Fe(OH)<sub>3</sub>) A<sup>+</sup> cation

Table 1. The Chemical Compositions of Condensed Waste Pickling Acid(1) and Purified Acid(2).

	Fe <sup>2+</sup> (M)	Fe <sup>3+</sup> (M)	T.Mn	Ca <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	T Cr	T Ti	K <sup>+</sup>	T.Si
(1)	3.58	0.16	447.0	11.5	123.3	3.70	4.00	41.0	27.5	3.30	49.54
(2)	1.63	0.01	304.6	7.6	0.17	2.1	34.500	Tr.	Tr.	5.4	Tr.

(unit ppm)

대전되는 입자이기 때문에 제이철이온을 비롯한 기타 불순물들이 모두 양이온으로 강한 흡착작용의 영향을 받게 되며 정전기적 인력에 의해 전하수가 큰 이온일수록 침전 표면에 잘 흡착하게 된다<sup>17)</sup>.

2차 정제후 제거효과가 가장 크게 나타난 성분은 Al, Cr, Si 성분이다. 이 Al, Cr, Ti 성분은 공침이온의 크기 ( $Fe^{3+} : 0.64 \text{ \AA}$ )와 동일한 정도의 크기 ( $Al^{3+} : 0.50 \text{ \AA}$ ,  $Cr^{3+} : 0.64 \text{ \AA}$ ,  $Ti^{4+} : 0.68 \text{ \AA}$ )를 가지므로 비정질 고용체의 생성 가능성이 추측되며 Si 성분은 전하수가 커서 정전기적 인력에 의해 강한 흡착작용의 효과가 크게 기여하였을 것으로 생각된다.

3.1.2.  $\gamma$ -FeOOH 생성에 미치는 산농도 및 알칼리농도의 영향

산 및 알칼리농도를 변화하여 합성시킨 생성물의 특성을 Table 2에 나타내었다. 알칼리 1M 농도 사용시는 산농도 1.63M 일때  $\alpha$ -FeOOH와  $Fe_3O_4$  혼합상이 생성되며 산농도가 점차 묽어질수록  $Fe_3O_4$ 는 생성되지 않는 대신  $\gamma$ -FeOOH의 생성이 시작되며 산농도 1.0M 이하에서는 단일상의  $\gamma$ -FeOOH가 생성되었다. 알칼리 4M 농도 사용시는 산농도 1.63M 일때  $\alpha$ -FeOOH와  $Fe_3O_4$  혼합상이 생성되며 산농도가 묽어질수록  $\gamma$ -FeOOH의 생성이 시작되어  $\alpha$ -FeOOH,  $Fe_3O_4$ 와 혼합상을 이룬다. 산농도

0.7M 일때는  $\gamma$ -FeOOH와  $Fe_3O_4$  혼합상이 생성되며 산농도 0.4M에서는 단일상의  $\gamma$ -FeOOH가 생성되었다.

알칼리농도 1M과 4M를 사용하였을 때 반응시간에 따

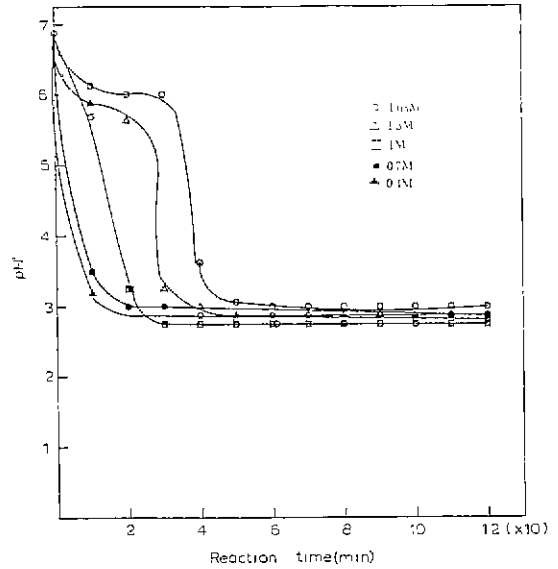


Fig. 6. Variation of pH as a function of acid concentration and reaction time. (alkali conc. 1M)

Table 2. Properties of Product as a Function of Concentration of Acid and Alkali.

Alkali Concentration (M)	Acid Concentration (M)	Products			
		pH	Color	Particle shape (TEM)	Crystal structure (XRD)
1	1.63	3.02	dark yellow	acicular+sphere	$\alpha$ -FeOOH+ $Fe_3O_4$
	1.3	2.81	yellowish	"	$\alpha$ -FeOOH+ $\gamma$ -FeOOH
	1.0	2.77	brown	acicular	$\gamma$ -FeOOH
	0.7	2.99	dull orange	"	"
	0.4	3.17	brown	"	"
4	1.63	2.98	yellowish	acicular+sphere	$\alpha$ -FeOOH+ $Fe_3O_4$
	1.3	3.42	brown	"	$\alpha$ -FeOOH+ $Fe_3O_4$
	1.0	3.24	dark green	"	+ $\gamma$ -FeOOH
	0.7	3.11	dark yellow	"	"
	0.4	3.17	dull orange	acicular	$\gamma$ -FeOOH+ $Fe_3O_4$
			brown		$\gamma$ -FeOOH

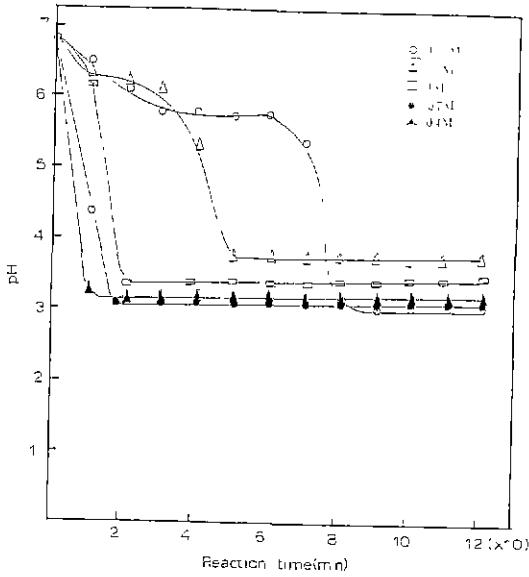


Fig. 7. Variation of pH as a function of acid concentration and reaction time. (alkali conc. 4M)

은 pH의 변화를 Fig 6과 Fig.7에 각각 나타내었다. 산의 농도가 묽어질수록 반응시작과 동시에 pH의 급속한 감소가 일어나며  $\gamma$ -FeOOH 단일상이 생성되는 조건에서는 반응시간 약 20분 정도에서 pH의 변화는 더이상 진행되지 않고 주황색으로 변화하여 반응종료시까지 그대로 유지되었으며 최종 pH는 2.77-3.17 범위를 나타내었다. 산의 농도가 진할수록 pH의 변화는 오랜 시간동안 계속되고 2차 변곡점을 지나면서 pH 및 색의 변화는 없었으며 반응종료시까지 그대로 유지되었다. 알칼리농도 1M 및 4M 사용시 산농도에 따라서 생성된 시료의 전자현미경 관찰결과를 Fig.8과 Fig.9에 각각 나타내었다. 알칼리 1M 농도 사용시 산농도 1.63M에서는 침상의  $\alpha$ -FeOOH와 구형의  $Fe_3O_4$ 가 공존하고 있으며 산농도 1.3M 이하에서는 침상의 입자형태만을 나타내고 있으나 산의 농도가 묽어질수록 입도분포가 더욱 불균일해지며 입자의 길이방향은 짧아지는 대신 폭방향은 더 많은 응집을 이루어 두꺼워지는 성향을 나타내었다. 알칼리 4M 농도 사용시는 산농도 0.7M 까지는 침상의  $\alpha$ -FeOOH, 침상의  $\gamma$ -

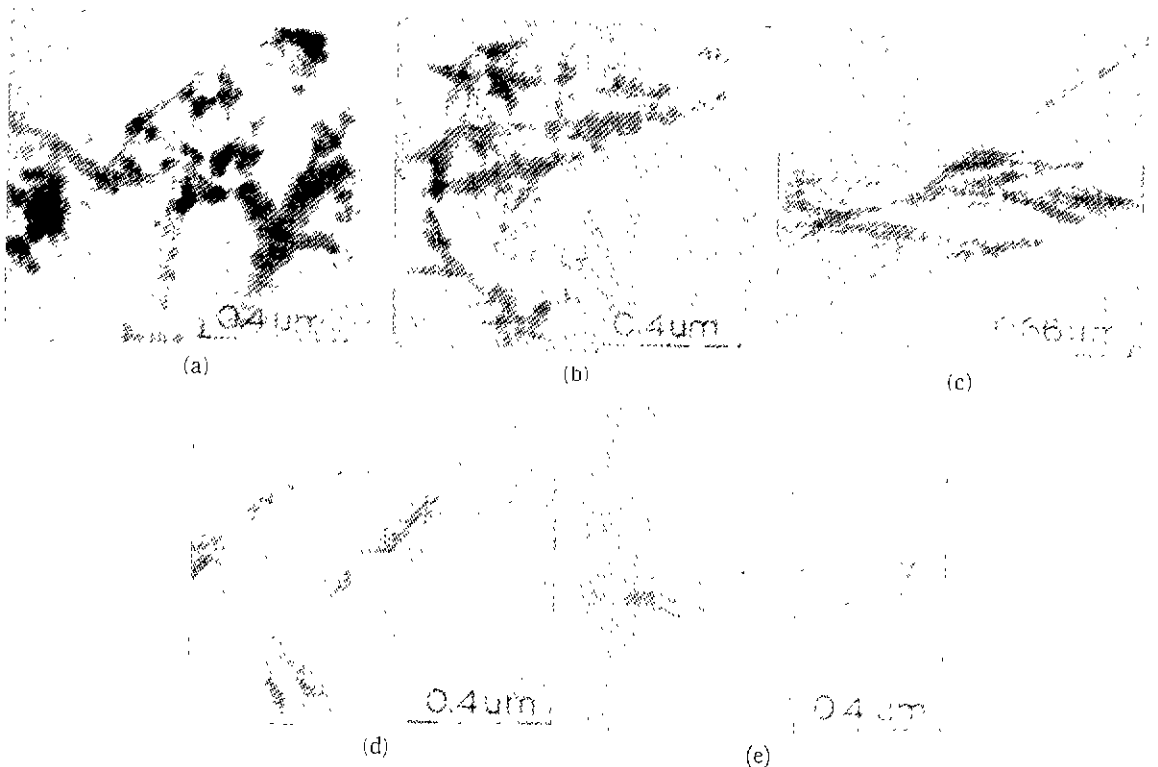


Fig. 8. TEM photographs of samples formed with concentration of acid. (alkali 1M) (a) 1.63M, (b) 1.3M, (c) 1M, (d) 0.7M, (e) 0.4M.

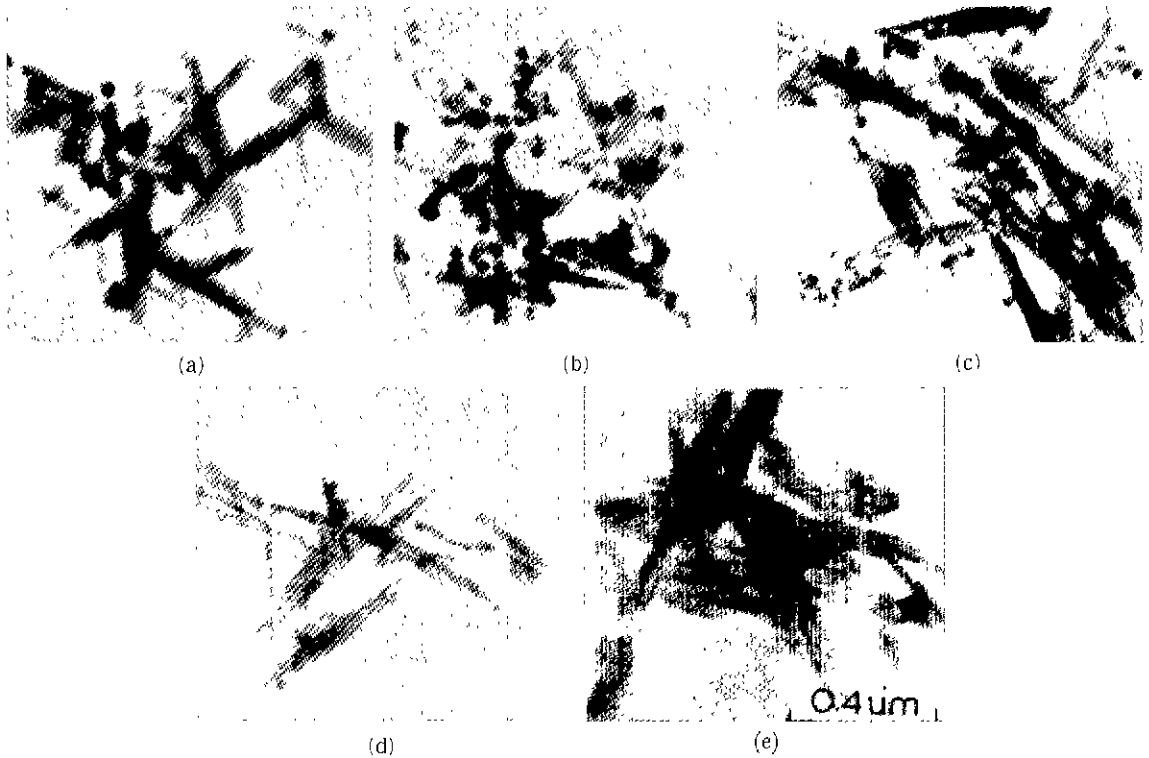


Fig.9. TEM photographs of samples formed with concentration of acid. (alkali 4M)  
(a) 1.63M, (b) 1.3M, (c) 1M, (d) 0.7M, (e) 0.4M.

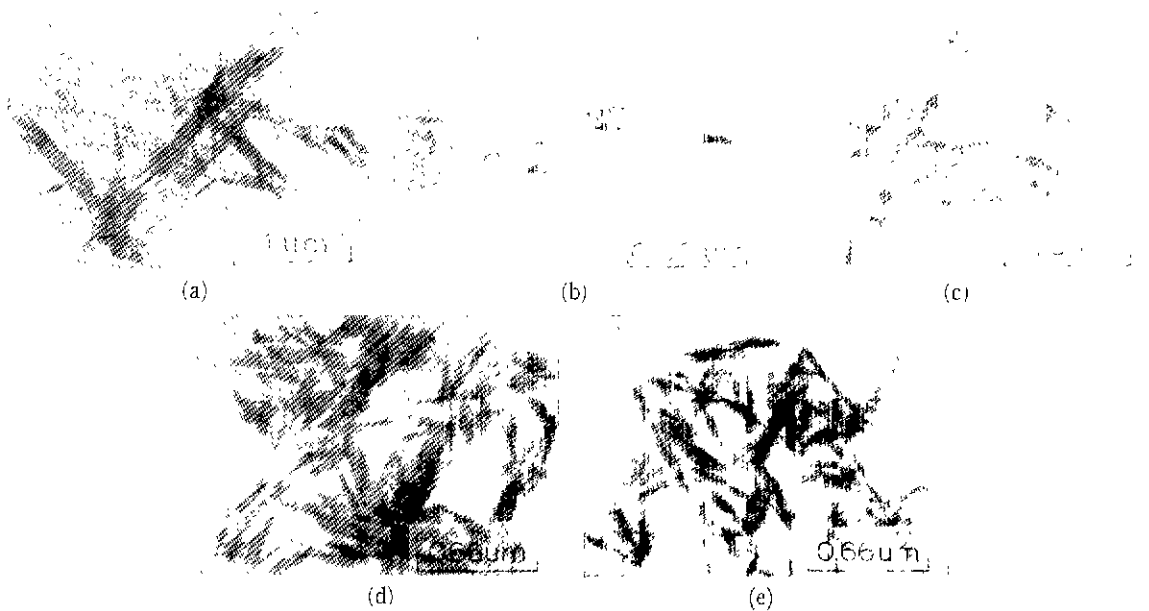


Fig.10. TEM photographs of samples formed with reaction temperature. (alkali 1M, acid 1M)  
(a) 30°C, (b) 40°C, (c) 60°C, (d) 70°C, (e) 80°C.

FeOOH, 구형의 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>가 공존하고 있으며 0.4M 농도에 서는 침상의 입자형태를 타나내고는 있으나 폭방향으로 많은 응집이 이루어져 있다. 이것 역시 알카리 1M 농도를 사용하였을 때와 비슷하게 산농도 1M 일때가 비록 구형의 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>가 혼재하고는 있지만 침상입자의 침상비가 가장 좋으며 산의 농도가 묽어질수록 길이방향은 짧아지는 대신 폭방향은 두꺼워지는 경향을 나타내고 있다.

3.1.3. γ-FeOOH 생성에 미치는 반응온도의 영향

반응온도에 따른 생성물의 전자현미경 관찰 결과를 Fig 10에 나타내었다. Fig 10에서 알 수 있는 바와같이 반응온도 30-80°C의 범위에서 모두 γ-FeOOH 단일상이 생성 되었으며 반응 온도가 증가함에 따라 입자의 길이방향은 짧아지고 폭방향은 두꺼워져 침상성은 점차 감소해 가는 경향을 나타내고 있다.

Fig.11은 반응시간에 따른 pH의 변화를 나타낸 것이다. 반응온도의 변화에 관계없이 반응시작과 동시에 pH의 급속한 감소가 일어나고 반응시간 약20분 정도에서 pH의 변화는 더이상 진행되지 않고 주황색으로 완전히 변화하여 반응종료시까지 그대로 유지되었으며 최종 pH는 1.87-3.10 범위를 나타내었다. 반응온도가 높아질수록 최종 pH는 낮아지는 경향을 나타내었다.

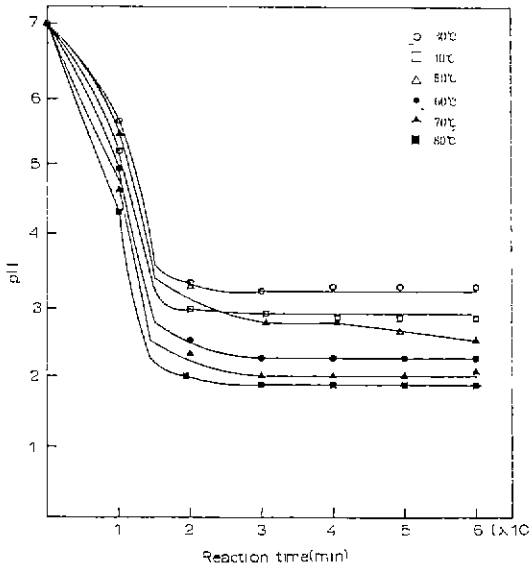
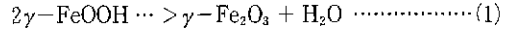


Fig.11. Variation of pH as a function of reaction temperature and reaction time. (acid, alkali conc. 1M)

3.1.4. γ-FeOOH의 열분석

합성된 γ-FeOOH에 대한 열분석 결과를 Fig.12에 나타내었다. 240°C 부근에서 시작되어 310°C 부근에서 종료되는 흡열반응은 수산화철의 (OH) 기반응으로 생성되는 물분자의 이탈에 기인하는 것으로서<sup>18,19</sup>.



의 탈수반응에 의하여 발생한 것이다. 460°C 부근에서 시작되어 520°C 부근에서 종료되는 발열 peak는 탈수반응에 의해 생성된 γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 전이하면서 생긴 peak이다. 즉 γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 스피넬의 B위치(Octahedral Site)가 비어 있어 열적으로 불안정하여 고온에서 에너지적으로 안정상인 Corundum 구조의 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 전이하게 된다<sup>20</sup>.

3.1.5. 자기적 특성

침상의 γ-FeOOH 단일상이 생성되는 산농도 0.4-1 M 사용시 생성된 시료분말을 350°C에서 30분간 열처리 하여 제조한 γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 자기적 특성을 Fig.13에 나타내었다. 산농도가 증가함에 따라 포화자화, 잔류자화, 보자력 및 각형비 모두가 증가하는 경향을 나타내고 있다. 이것은 묽은 농도의 산을 사용하였을 때 생성된 시료들은 Fig. 8, Fig.9에 나타낸 바와 같이 입도분포가 불균일 하며 침상성이 좋지 못하고 여러개의 입자들이 응집되어 있어 후속 일처리시 하나의 입자로 형성되어 침상성이 더욱 나빠지기 때문이라고 생각된다. 산농도 1M를 사용한 것은 Fig.8에서 볼 수 있듯이 침상성이 좋으며 입도분포도 비교적 균일하여 다른 시료에 비해 좋은 특성을 나타내었으

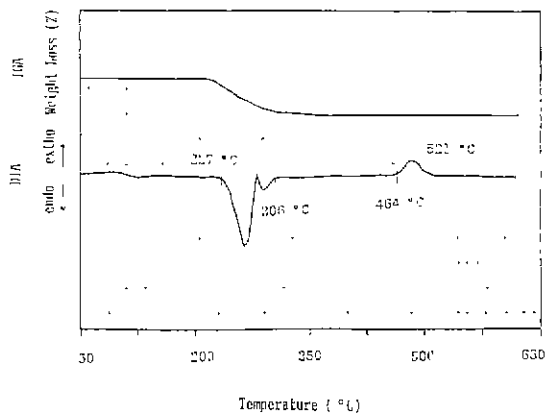


Fig.12. Curve of DTA and TGA for γ-FeOOH.



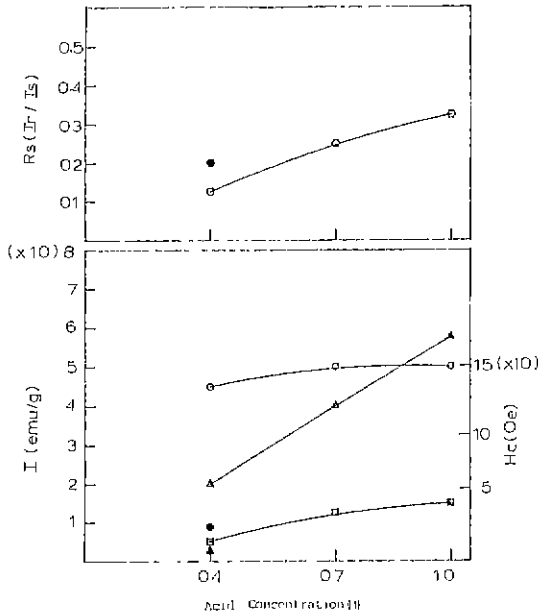


Fig.13. Magnetic properties of  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  powder produced from samples formed with concentration of acid.

○ : Is,  $\Delta$  : Hc,  $\square$  : Ir,  $\circ$  : Rs (alkali conc. 1 M)  
 ● : Is,  $\blacktriangle$  : Hc,  $\bullet$  : Rs (alkali conc. 4M)

리라 생각된다.

반응 온도에 따라 생성된 수산화철 시료를 350°C, 30분간 탈수시켜 제조한  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 자기적특성을 Fig.14에, 550°C, 30분간 탈수한 후 325°C에서, 30분간 수소분위기에서 환원시킨 후 250°C에서 30분간 재산화시켜 제조한  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 자기적 특성을 Fig 15에 각각 나타내었다. 탈수만 시켜 제조한  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 자기적 특성은 수산화철 합성반응 온도에 관계없이 포화자화, 잔류자화, 각형비는 거의 일정한 값을 나타내나 보자리온 반응온도 80°C로 합성할 것이 다른 시료에 비해 좋은 특성을 나타내었다. 탈수, 환원, 산화 공정을 거쳐 제조한  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 자기적 특성은 수산화철 합성반응 온도가 증가함에 따라 보자리 및 각형비는 점차 감소하였다. 이것은 높은 합성반응 온도(70~80°C)에서 생성된 시료는 매우 작은 입자로서 표면적이 커 후속 열처리 공정을 거치면서 입자간 소결 및 점성상의 소실이 유발되기 때문에 형상 이방성의 기여효과가 감소되었기 때문이라 생각된다. 탈수공정만으로 제조된  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 모든 자기적 특성은 후속열처리 공정을

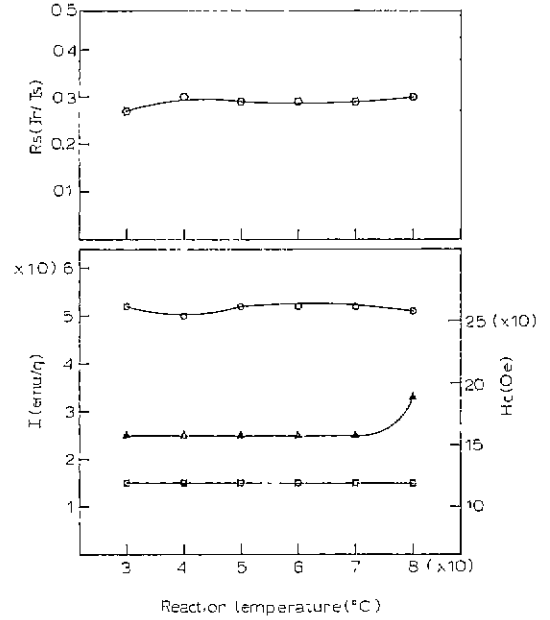


Fig 14. Magnetic properties of  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  powder produced from samples formed with reaction temperature. (acid, alkali conc 1M)

○ : Is,  $\Delta$  : Hc,  $\square$  : Ir,  $\circ$  : Rs

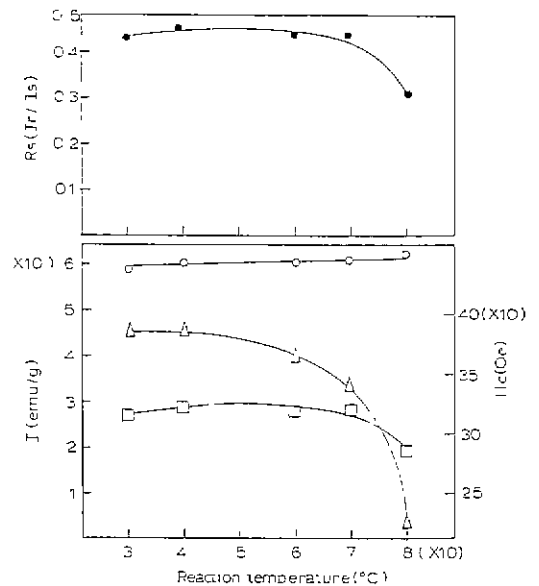


Fig 15. Magnetic properties of  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  powder produced from samples formed with reaction temperature. (acid, alkali conc. 1M)

○ : Is,  $\Delta$  : Hc,  $\square$  : Ir,  $\bullet$  : Rs

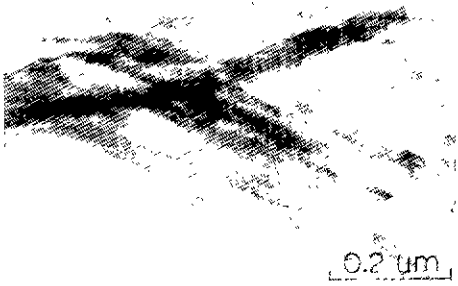


Fig.16. TEM photograph of  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  formed by dehydration of lepidocrocite at  $350^\circ\text{C}$  for 30 min.

저친  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 자기적 특성에 비해 훨씬 열악한 특성을 나타내고 있다.

이와같은 원인은 Fig.16에서 나타낸 비외같이 탈수공정만으로 제조된  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  입자 내부에는 수많은 기공 (slit-shaped pore)의 존재로 부착수의 흡착이나 비자선 입계의 증가로 프화자화치가 감소되며 간자장의 영향으로 잔류자속밀도가 저하되고 역자구의 핵생성 site를 제공하기 때문에 보자력이 감소되는 것으로 생각된다. 따라서 탈수공정만으로 제조되는  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 자기적 특성은 열악하여 자기기록 매체의 직접적인 이용은 불가능하다고 판단되며 자기기록 매체용으로 사용하고자 할 때는 반드시 후속 일차리 공정을 거쳐야 할 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

제철소 산세라인에서 부생되는 염산화철 용액을 이용하여 자기기록매체에 적당한  $\gamma\text{-FeOOH}$ 를 합성시 합성반응 조건들이 생성되는 수산화철의 입자특성 및  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 자기적 특성에 미치는 영향을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다

1) 제철소 부산물인 염산화철 용액을 자기기록 매체에 적당한  $\gamma\text{-FeOOH}$  제조에 적합한 조성이 되도록 pH 및 용해도적 관계를 이용, 알카리 중화법에 의해 정제된 결과 침상의 수산화철 제조에 부적합한 세이철 이온을 비롯  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 자기적 특성에 해로운 기타 불순물들을 상당량 제거할 수 있었다.

2)  $\gamma\text{-FeOOH}$  생성에 미치는 산 및 알카리 농도의 영향에 있어서는, 산 및 알카리 농도가 묽어질 수록  $\gamma\text{-FeOOH}$  생성이 쉬우며, 산의 농도가 묽어 질수록 입도분

포가 불균일 해지고 침상입자의 폭방향으로 많은 응집이 일어나 침상성이 저하 되었다

3)  $\gamma\text{-FeOOH}$  생성에 미치는 반응 온도의 영향에 있어서는 반응온도가 증가함에 따라 침상입자의 길이방향은 감소하고 폭방향은 증가하여 침상성이 저하되었다.

4)  $\gamma\text{-FeOOH}$ 를 탈수공정만으로 제조한  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 자기적 특성은 열악하여 자기기록 매체로서의 직접적인 이용은 불가능하나 이를 후속 일차리하면 자기적 특성이 상당히 개선, 향상되어 기록매체로서의 사용이 가능하리라 판단 되었다

#### REFERENCES

- 1 G Bate and J K. Alstad, "A Critical Review of Magnetic Recording Materials," *IEEE Trans. Magn.*, **Mag-5** (4) 821 (1969).
- 2 G Bate, "A Survey of Recent Advances in Magnetic Recording Materials," *IEEE Trans. Magn.*, **Mag-14** (4) 136 (1978).
- 3 G. Bate, "Recent Development in Magnetic Recording Materials," *J. Appl. Phys.*, **53** (3) 2447 (1981)
- 4 U.S. Patent No 3,947,502.
- 5 U.K. Patent No. 1,417,505.
6. Masao Kiyama and Toshio Takada, "Iron Compounds Formed by the Aerial Oxidation of Ferrous Salt Solutions," *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **45** (6) 1923 (1972).
7. Masao Kiyama, Toshikuzu Akita, Shigeki Shimizu, "Conditions Favorable for the Formation of  $\gamma\text{-FeOOH}$  by Aerial Oxidation in an Acidic Suspension of Iron Metal Powder," *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **45** (11) 3422 (1972)
- 8 Masao Kiyama, Nariyasu Jikuhara, and Toshio Takada, "The Effect of the Addition of  $\gamma\text{-FeOOH}$  Nuclei at the Initial Stage of Oxidation on the Formation of  $\gamma\text{-FeOOH}$ ," *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **46** (1) 323 (1973)
9. K. Hashimoto, T. Sato, Y. Toda, "水酸化鐵(II)의酸化による  $\gamma\text{-FeOOH}$ 의生成に與えるリン酸鹽添加の影響," *J. Chem. Soc. Jap.*, **86** (9) 381

- (1978)
10. 尾崎義治, "セラミックスの 製造 프로세스. II. 粉末의 調製," *セラミックス*, **16** (7) 570 (1981) and **16** (8) 675 (1981).
  11. 坂東尙局, 高田利夫, "磁性體 微粒子의 合成と特性," p.1, 磁性材料의 開發と磁粉의 高分散化技術: 總合技術 센터 (1982).
  - 12 T. V. Arden, "The Solubility Products of Ferrous and Ferrosic Hydroxides," *J. Chem Soc* , 882 (1950)
  13. Kazuhiro Uchino, Takeshi Ogasawara, "水酸化 第2價 沈殿의 生成 による 各鎂 이온의 除去," *川崎製技報*, 73 (1979)
  - 14 岡本祥一, 岡本敏子, "水酸化 第1價 沈殿 による 二價 金屬 이온의 共沈," *藥業協會誌*, 85 (10) 518 (1977)
  15. 久保雅嗣, "微細酸洗廢水處理의 問題點 について," *用水と廢水*, **13** (11) 1409 (1971).
  16. 白根義則, "水酸化 第2價 による  $Cd^{+2}$  이온의 除去, 酸性廢水의 處理 による 研究 (第1報)," 熊本大學 工學部 研究報告, **23** (3) (昭和 49-10) 99.
  17. 申允卿, "定量分析," p.35, 東明社 (1973)
  - 18 K. Inouye, K. Ichimura, K Kaneko and T. Ishikawa, "The Effect of Copper(II) on the Formation of  $\gamma$ -FeOOH," *Corrosion Science*, **16**, 507 (1976)
  - 19 Julian Morales and Jose L. Tirado. "Textural Evolution of Synthetic  $\gamma$ -FeOOH during Thermal Treatment by Differential Scanning Calorimetry," *J of Colloid and Interface Science*, **128** (1) 146 (1989).
  20. K. Inoue, K. Shibato, "Ferromagnetic Iron Oxide from Synthetic  $\beta$ -FeOOH by Vacuum Thermal Decomposition." *J Electrochem. Soc* , **131** (10) 2435 (1984)