

Fe₃C 미립자의 제조와 자기적 특성

서일권 · 이승원 · 권혁무

충남대학교 금속공학과

Synthesis and magnetic properties of Fe₃C fine particles

Il-Gwon Seo, Seoung-Won Lee, Hyuk-Moo Kwon

Dept. of Metallurgical Engr., Chungnam Nat. Univ.

초 록 침상의 괴타이트 합성조건을 구하고 CO가스에 의한 침탄법으로 Fe₃C 단상을 얻을 조건을 구하여 그 자기적 특성을 조사한 결과 침상의 괴타이트는 공기 유입량을 1500ml/min., 반응온도 50°C의 조건하에서 교반속도 500rpm, pH 12.0 이상에서 이상적인 분말을 합성할 수 있었으며 교반속도가 증가할수록 미세하고 입도 분포도 좁고 균일하였다. 탄화반응은 유리탄소를 방지하기 위하여 CO가스와 N₂가스를 1:2로 혼합하였으며 550°C, 60min. 이상의 반응조건하에서 Fe₃C 단상을 얻을 수 있었으며 그 이하의 온도에서는 Fe₃C₂와 혼합상이 생성되었다. Fe₃C 단상의 포화자화값은 탄화반응 온도에 관계없이 100emu/g으로 일정하였으며 보자력은 780에서 400Oe까지, 각형비는 0.35에서 0.13까지 탄화반응 온도가 증가할수록 감소하였다.

Abstract It was investigated to obtain the relationship between magnetic properties and conditions of forming Fe₃C single phase from acicular goethite by heat treatment under the atmosphere of CO and N₂ mixed gas. X-ray analyses, TEM and VSM measurements were employed for the characteristics of the carbide. Acicular goethite was synthesized under proper process parameters. Fe₃C single phase was obtained above 550°C, 60min. and Fe₃C₂ was formed with Fe₃C below that temperature. The saturation magnetization of Fe₃C single phase was about 100emu/g regardless of the reaction temperature. The coercive force and the ratio of Mr/Ms decreased respectively from 780 to 400 Oe. and from 0.35 to 0.13 with increasing reaction temperature.

1. 서 론

최근 자기 기록용 분말로서 침상형 γ -Fe₂O₃ 분말이 주로 사용되고 있는데 이 분말은 화학적으로 안정하며 대량 생산법이 확립되어 있는 장점이 있기는 하지만 보자력값이 200-400 Oe, 포화자화 값이 90 emu/g이하로 낮은 결점이 있기 때문에 미량의 코발트 이온 첨가와 같은 방법에 대한 여러 연구결과가 발표된 바 있으며¹⁻³⁾ 또 200 emu/g이상의 높은 포화자화 값을 가지며 보자력값 또한 매우 큰 금속철 분말이나 합금철 분말의 제조에 대한 연구 결과도 보고된 바 있다⁴⁻⁶⁾. 그러나 금속철의 분말은 화학적으로 불안정하고 그 표면이 점차 산화되어 포화자화 값이 떨어지는 결점이 있기 때문에 질화물이나 탄화물의 형태로

제조하여 그 특성을 조사하고 실용화 여부에 대한 연구가 요구되고 있는 실정이다.

질화물은 γ -Fe₂O₃에 비해 대개 높은 포화자화 값을 가지며 또한 화학적으로 금속철 분말보다 안정하기 때문에 자기기록용 매체로서의 가능성이 제시된 바 있으며, 특히 Fe₄N은 포화자화값이 2200 gauss로서 매우 높은 성질이 있고⁷⁾, 금속철과 암모니아 가스로서 Fe₄N의 제조와 그 자기적 성질에 대한 논문도 발표된 바 있다^{8,9)}.

그러나 Fe₈N₂, Fe₁₆N 등의 질화물 역시 화학적으로 안정하지 못하고 bulk상태로 얻기가 현재로서는 불가능하고 표면 산화가 일어나서 포화자화 값을 떨어뜨리는 단점이 있어 실용성에 한계가 있다^{8,9)}. 반면 철의 탄화물은 Fe₃C, Fe₂C~Fe₃C의 ϵ 화합물, χ 화합물 등¹⁰⁻¹²⁾

여러가지가 알려져 있으며 이들은 Fe-C 2원계 준안정상으로서 Fe₃C 형성과정에서 철이화합물로 불리워지고 있다. 이들 철탄화물은 금속철이나 철질화물보다는 낮지만 비교적 높은 보자력값을 가지고 있지만 화학적으로 매우 안정하며 단단하기 때문에 자기 기록 매체로서의 이용이 기대되기는 하나 철탄화물을 단상으로 합성하여 얻기가 매우 어려운 실정이다. 그리고 이들 화합물의 분말제조에 관한 연구는 주로 화학 반응론적 입장에서^{14,14)} 그리고 고압기술을 이용하여¹⁵⁾ 연구된 바 있으나 이들 화합물들은 금속철이나 철산화물, 유리탄소 등이 혼재되어 있으며 이들 철탄화물의 형성거동과 자기적 성질과의 관계에 대한 연구는 많지 않은 실정이다. Fe₃C는 10⁵ J/m³ 이상의 결장자기 이방성을 갖는다는 보고가 있으며¹⁶⁾ 미립자의 형태로 하면 보다 높은 보자력이 기대되어 KS강보다 우수한 경질자성 재료나 자기 기록용 분말로 이용할 수 있을 것으로 기대된다¹⁷⁾.

본 연구는 이들 탄화물 중 Fe₃C 미립자를 합성하여 형상 자기 이방성에 의한 보자력의 증대를 기대하고 적절한 침상의 괴타이트 용액의 pH변화와 교반 속도등을 변화시켜 합성하고 이 합성 괴타이트를 CO가스로 침탄반응을 시켜 제조변수들에 의한 생성상을 조사하여 Fe₃C 단상을 얻을 제조 조건을 구하고 자기적 특성을 측정하여 제조변수들과의 관계를 구하고자 한다.

2. 실험장치 및 방법

2.1 괴타이트의 합성

침상의 괴타이트 합성을 위한 실험장치로서 반응조는 3-neck, 1L용 플라스크를 이용하였으며 교반기는 길이 6.0cm의 Teflon판을 반달형으로 절단 제작하여 사용하였고 항온조에서 일정한 온도를 유지하였다. 생성된 괴타이트의 입도 분석은 반응종결 직전 교반하는 도중 일정량을 채취하여 MALVERN Instrument사의 입도 분석기를 이용하였고 생성된 괴타이트 분말은 AKASHI DS-130 투과전자 현미경과 Rigaku Denki Geigerflex 2028 X선 회절분석장치를 통하여 그 형상과 성분을 조사하였다.

0.1M/L FeSO₄ · 7H₂O 용액을 반응조에 주

입하여 50°C로 가열한 다음 교반과 동시에 전체 액량이 1L가 되게 조정된 NaOH 수용액을 주입하고 공기를 보내면서 5시간 산화반응을 시킨 후 여과, 수세하고 70°C에서 충분히 건조시킨 후 분쇄하여 황색의 괴타이트 분말을 얻었다. 이때 사용한 시약은 모두 특급 시약을 사용하였다.

Fig. 1에 그 제조 flow diagram을 나타내었다. 참고문헌과 예비실험을 통하여 반응온도는 50°C로 일정하게 유지하였고 공기 유량을 1500 ml/min으로 5시간 유입시켰으며 pH는 3.3의 산성용액에서부터 13.3의 알칼리 용액까지 변화시키고 용액의 교반속도는 100, 200, 300, 500, 600rpm으로 변화시켜 각각의 실험조건하에서 생성된 괴타이트의 형상과 입도를 조사하였다.

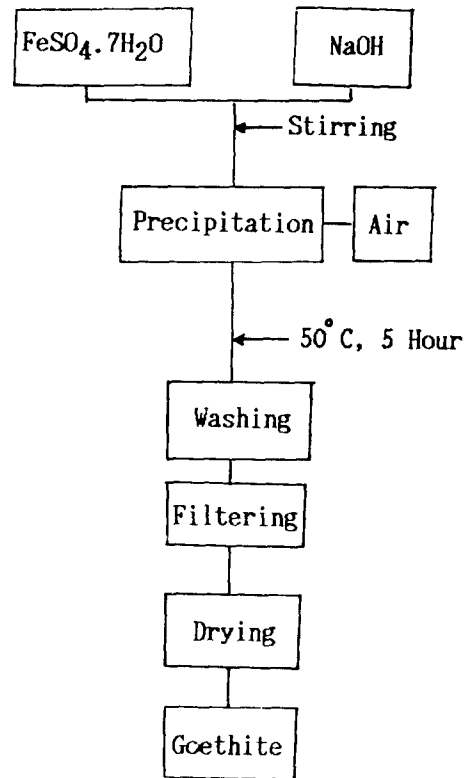


Fig. 1. Flow diagram of goethite preparation.

2.2 탄화반응

탄화반응으로 Fe₃C 단상을 얻기 위한 실험장치는 Fig. 2에 그 개략도를 나타내었다. 좌우로 이동할 수 있는 전기저항 관상로에, 반

응관은 투명 석영관을 좌우로 바깥쪽에서 고정하였고 침상의 괴타이트 분말을 담은 알루미늄 보우트를 열전대의 위치까지 밀어 넣은 후 400°C에서 700°C까지 온도를 변화시키면서 소정의 온도로 가열된 관상로를 이동시키고 중심부에 반응 보우트가 위치하도록 하였다. 반응시간은 30min에서 90min까지 변화시켰으며 CO가스 혹은 CO+N₂가스 분위기하에서 환원 및 탄화반응을 진행시켰다. CO가스는 1200°C로 가열된 입상의 Charcoal속으로 CO₂를 통과시킨 후 CO₂ 흡수병을 거친 다음 반응관으로 유도하였다. CO₂와 N₂가스는 시판

의 고순도 가스를 이용하였고 무수인산과 500°C의 구리망을 통과시켜 수분과 산소를 제거하였다. 반응이 끝난 시료를 꺼낼때 입자가 매우 미세하여 표면이 산화될 우려가 있으므로 관상로를 오른쪽으로 이동시키고 알루미늄 보우트를 왼쪽 입구로 이동시켜 냉각시킨 후 냉각된 시료에 톨루엔(Toluene)을 떨어뜨려 시료를 침적하여 피복시킨 다음 휘발시킨 뒤 공기 중으로 꺼내어¹⁸⁾ XRD에 의한 성분 분석과 전자현미경 관찰 및 VSM을 이용하여 그 자기적 특성을 조사하였다.

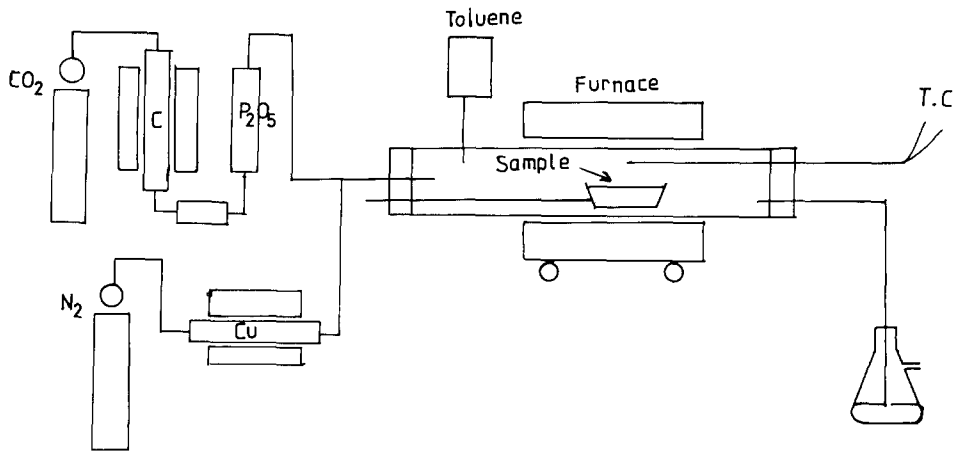


Fig. 2. Schematic diagram of experimental apparatus for carburization.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 괴타이트 합성

자성체 분말에 요구되는 일반적인 사항으로서 자기적 특성외에도 물리적, 기계적 특성도 매우 중요하며, 침상성이 우수하고 미립자로서 입도 크기 분포가 균일하고 사용목적에 적합한 보자력과 자속 밀도를 가질 것(현재로서 300~1000 Oe, 70~140 emu/g정도)¹⁹⁾ 등의 성질이 요구되고 있다. 이와 같은 자성체 분말 제조의 출발 원료로서 사용되고 있는 괴타이트의 입자특성이 매우 중요하기 때문에 합성반응의 제조변수를 변화시켜 그 생성물과 형상을 조사하였다.

Fig. 3은 용액의 초기 pH값이 13.1, 용액은 50°C에서 합성한 괴타이트의 평균입도 변화를 용액의 교반속도 변화에 대하여 조사한

결과로서 교반속도가 증가할수록 입자 크기가

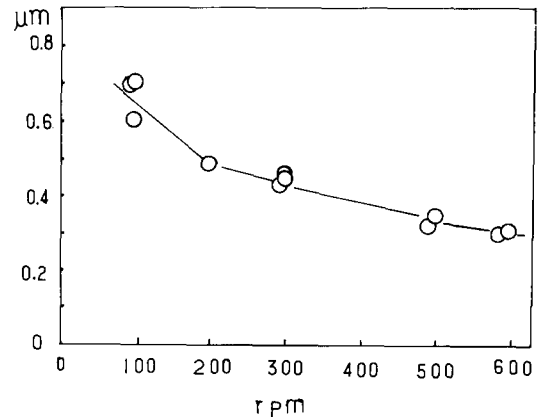


Fig. 3. Variations of average particle size distribution with stirring velocity.

감소하고 있음을 알 수 있으며 500rpm 이상의 교반속도에서는 입도가 감소하지 않고 일정하였다.

Fig. 4~Fig. 6은 용액의 pH 3.3과 11.0 및 13.1인 용액 중에서 500rpm의 교반속도의 조건하에서 합성한 분말의 대표적인 XRD회절 분석의 결과를 나타내고 있다. Chart상의 피크에 나타난 숫자는 2θ 와 강도를 표시한 것으로서 이들 XRD조사를 통하여 pH 12.0이상의 용액에서는 갈색의 피타이트 단상이 생성되었음을 확인할 수 있었고 pH 3.3의 산성 용액에서는 검은색의 구형인 maghemite 상을

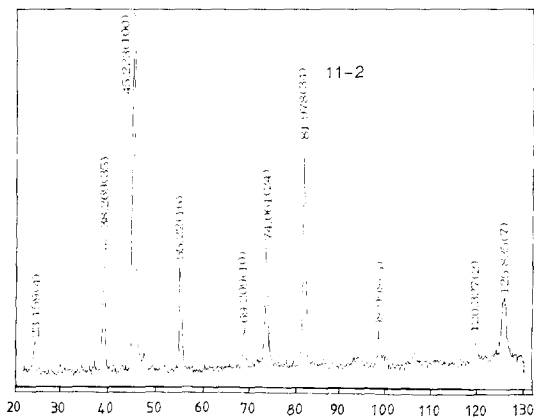


Fig. 4. Representative X-ray diffraction patterns of maghemite formed at pH 3.3 and 500 rpm. Fe-K α and Mn-filter.

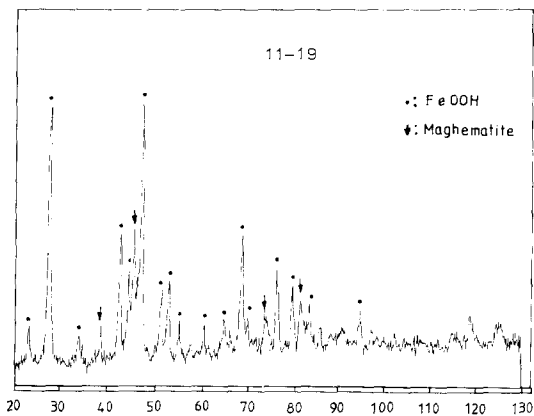


Fig. 5. Representative X-ray diffraction patterns of particles formed at pH 11.0 and 500 rpm. Fe-K α and Mn-filter. ;FeOOH, others maghemite peaks

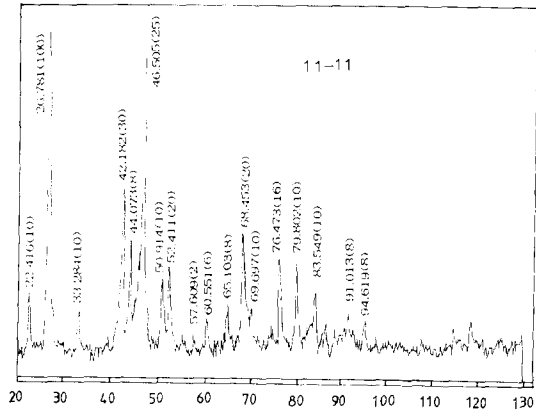


Fig. 6. Representative X-ray diffraction patterns of goethite formed at pH 13.1 and 500 rpm. Fe-K α and Mn-filter.

확인할 수 있었으며 Fig. 5에 나타난 바와 같이 그 중간 영역의 pH 농도에서는 maghemite와 피타이트의 혼합된 상태를 이루고 있으며 pH가 증가할수록 피타이트의 피크가 성장하고 있음을 알 수 있다. Fig. 7은 이들 제조 조건하에서 합성된 상을 TEM사진으로 보인 것이다.

자기기록용 매체로서 적합한 장축의 길이가 0.3~0.8 μ m, 축비 8~10인 침상의 피타이트의 합성은 반응온도를 50 $^{\circ}$ C에서 pH 12.0이상, rpm 500이상이 가장 적절한 조건임을 확인할 수 있었으며 이 조건하에서 합성된 피타이트를 다음의 Fe_3C 제조를 위한 원료로 사용하였다.

3.2 탄화물 생성과 자기적 특성

(1) 탄화반응 생성 상과 X선 회절 분석

침상의 피타이트로부터 CO가스에 의한 탄화반응으로서 Fe_3C 미립자를 단상으로 얻기 위하여 CO 가스만을 사용하였을 경우 예비실험 결과 450 $^{\circ}$ C, 60min이상의 온도와 반응시간에서 Fe_3C 와 함께 유리탄소가 나타나기 시작하였으며 이들 유리탄소를 감소시키기 위하여 질소를 함께 유입하였다. 예비실험으로부터 CO 80ml/min에 N_2 가스를 50, 80, 160 ml/min를 각각 혼합 첨가한 결과 질소량이 증가할수록 유리탄소량이 감소함을 확인할 수 있었으며 Fe_3C 단상을 얻을 수 있었다. Fig. 8은

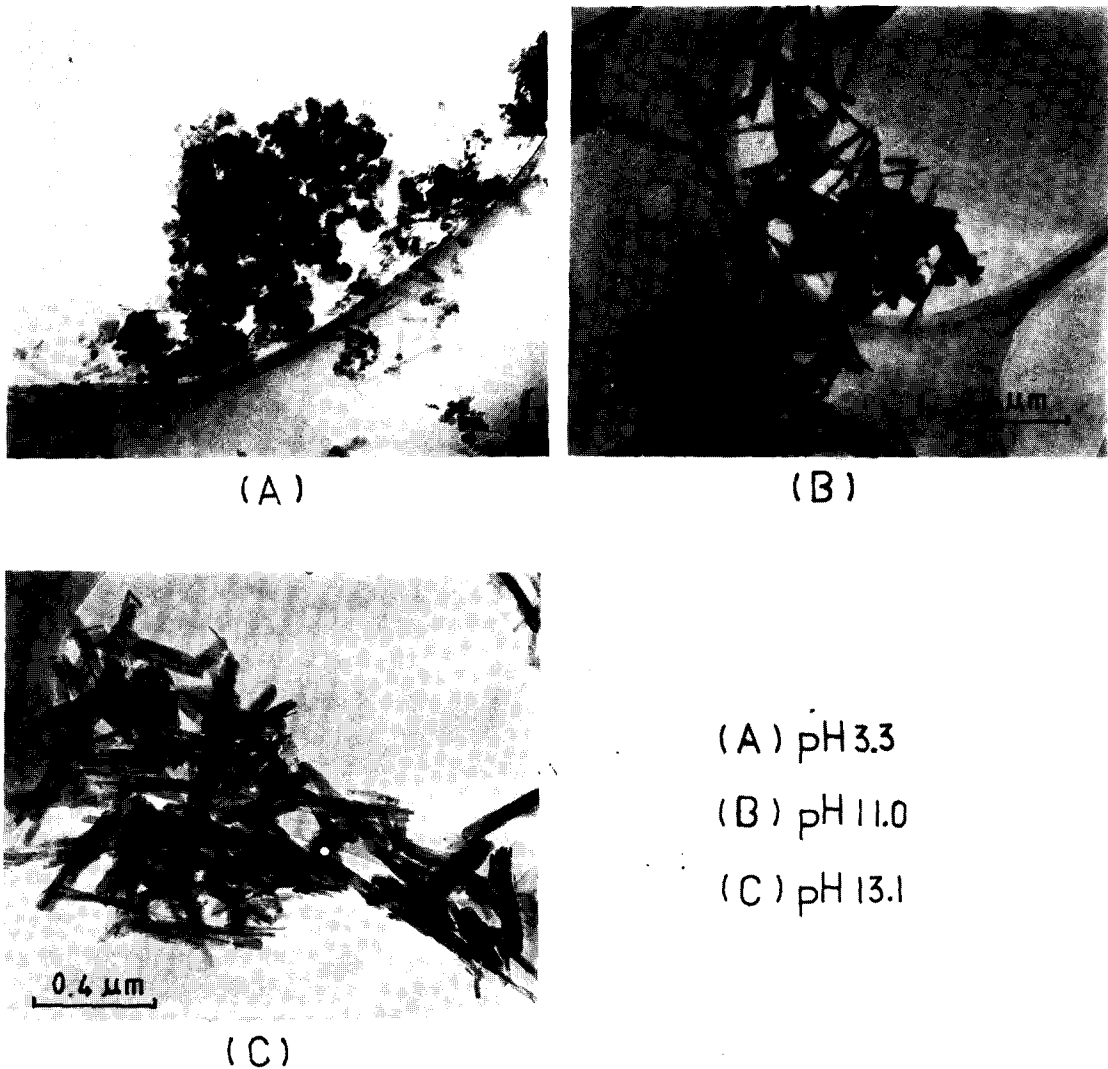


Fig. 7. TEM micrographs of formed particles. (A) maghemite (B) maghemite+goethite (C) goethite.

CO가스만에 의한 탄화법으로 생성된 Fe_3C 표면에 유리 탄소가 나타나고 있음을 보인 것이다.

탄화법에 의해 생성된 상은 주로 XRD분석 결과로 확인하였으며 Fig. 9는 $600^{\circ}C$, 30min 동안 탄화반응시킨 시료로서 거의 완전히 Fe_3C 단상으로 되어 있으며 XRD결과를 그 표준 강도선 그림과 함께 표시한 것이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 표준 data와 잘 일치하며 그 구조는 다른 연구자의 결과와¹⁸⁾ 잘 일치하는 사방정계임을 알 수 있다.

Fig. 10의 $400^{\circ}C$, 60min 동안 탄화반응시킨 시료의 XRD결과로서 거의 Fe_3C_2 단상으로

이루어져 있으며 (B)는 $450^{\circ}C$, 90min 동안 반응시킨 시료의 것으로서 Fe_3C_2 와 함께 Fe_3C 상이 나타나고 있음을 알 수 있으며 $450^{\circ}C$ 이상에서 비로소 Fe_3C 상이 나타나고 있음을 알 수 있다. Fig. 11의 (A)는 $500^{\circ}C$, 90min, (B)는 $550^{\circ}C$, 30min 동안 탄화반응시킨 시료의 XRD 결과로서 모두 Fe_3C 단상을 나타내고 있다. 본 실험의 조건하에서 생성된 상은 hcp 구조의 ϵ 화합물이나 Fe_2C 화합물 등 다른 탄화물은 나타나지 않았으며 다만 $400^{\circ}C$ 까지는 Fe_3C 상과 가장 가까운 조성을 가진 Fe_3C_2 상이 주된 상으로 나타나고 $450^{\circ}C$, 90min 동안 반



Fig. 8. Transmission electron micrographs of goethite with free carbon.

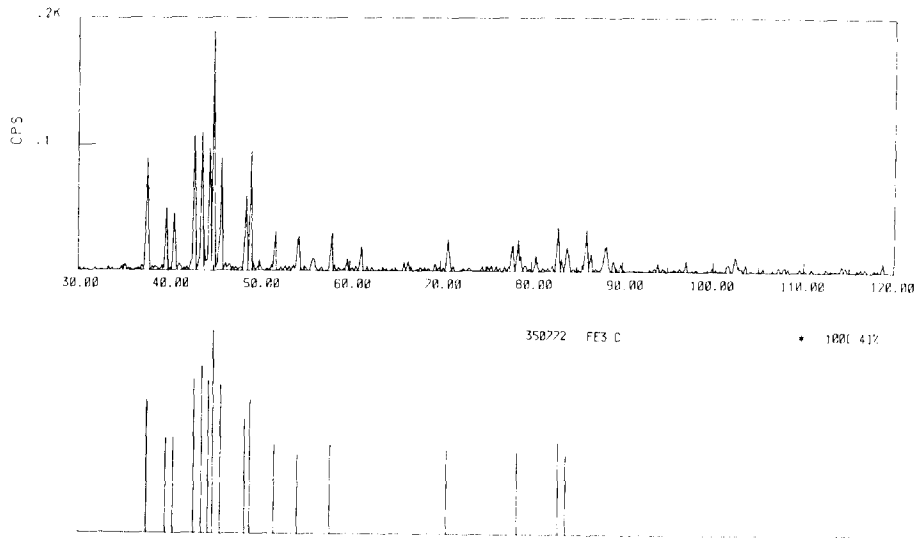


Fig. 9. X-ray diffraction patterns of formed Fe₃C with standard intensity diagram with Cu-Kα, CO ; 80ml/min+N₂ : 160ml/min, T= 600°C, 60min.

응시킨 경우 Fe₃C상이 함께 보이고 있으며 550°C 이상에서는 Fe₃C단상으로 되어 Fe₃C₂상은 보이지 않고 있다. 그러나 550°C 이상에서 60min이상 탄화처리한 시료인 경우 안정

하게 Fe₃C 단상을 얻을 수 있었고 550°C에서도 30분의 반응시간인 경우에는 Fe₃C₂의 약한 peak가 보이는 때도 있었다. Hofer와 Cohn¹³⁾이 550°C 이상에서 Fe₃C₂가 Fe₃C와 탄소로 분

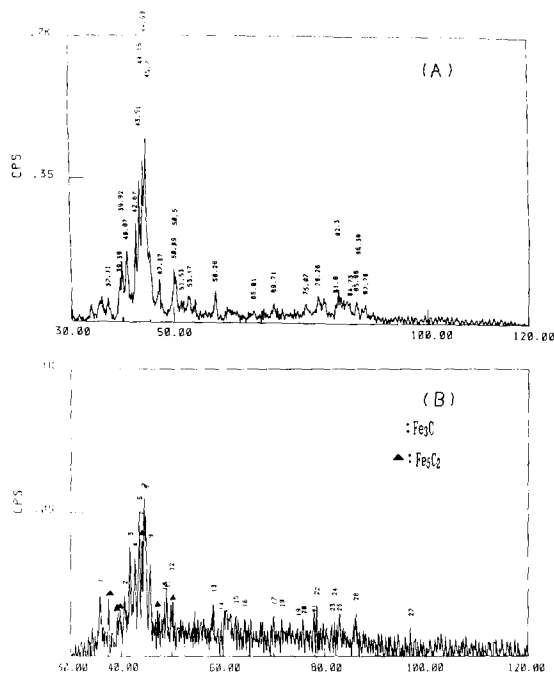


Fig. 10. X-ray diffraction patterns of formed Fe_3C_2 obtained under $CO+N_2$ gas flow, $Cu-K\alpha$. (A) Fe_3C_2 , $T=400^\circ C$, 60min (B) $Fe_3C+Fe_3C_2$, $T=450^\circ C$, 90min.

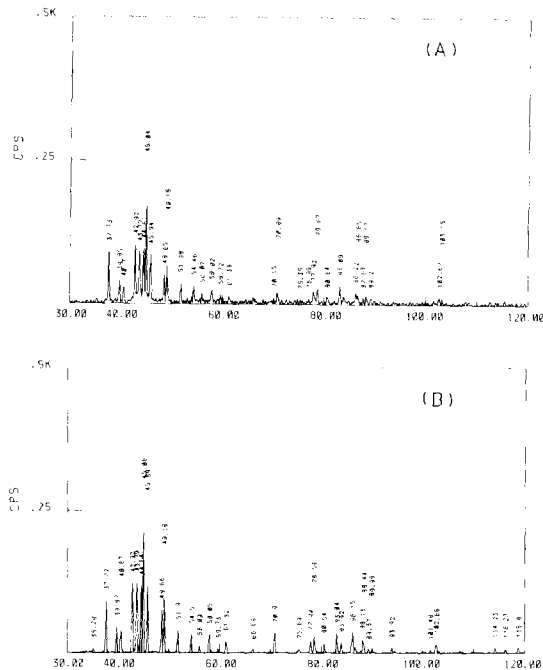


Fig. 11. X-ray diffraction patterns of Fe_3C obtained under $CO+N_2$ gas flow, $Cu-K\alpha$. (A) $T=500^\circ C$, 90min (B) $T=550^\circ C$, 30min.

해된다고 보고한 바 있고 Hirano와 Tajima¹⁷⁾ 등이 보고한 바와도 일치하고 있다.

Fig. 12는 탄화반응 유지시간을 60min으로 하고 반응 온도를 변화시킨 결과의 대표적인 반응생성물들의 형태 변화를 나타낸 TEM 사진이다. 반응 온도가 높아짐에 따라 입자들 사이의 연결이 일어나고 있으며 $550^\circ C$ 를 전후하여 활발히 진행되었다.

(2) 자기특성

X선 회절에 의해 Fe_3C 단상인 것이 확인된 시료를 파라핀 캡슐에 무배향인 상태로 고정해서 자기적 성질의 측정을 시행하였다. 최대 작용 자계는 8.0 KOe로 하였고 실온에서 이력 곡선을 측정하였다. Fig. 13은 탄화반응 온도에 대한 Fe_3C 미립자의 자성 변화를 나타낸 것이다.

포화자화, M_s , 값은 약 100 e.m.u/g 정도의 값을 나타내고 있으며 Hofer¹³⁾ 등이 보고한 139 e.m.u./g, Tsuzuki¹⁴⁾ 등이 보고한 125 e.m.u./g의 값보다 약간 낮은 값을 보이고 있으며, Miyakawa¹⁵⁾ 등의 보고와는 일치하고 있다. 이것은 침상 Fe_3C 의 결정상태가 다르기 때문으로 생각된다. 보자력, H_c , 값은 780 Oe에서 400 Oe의 값을 보이며 반응온도가 증가할수록 감소하는 경향을 보이고 있는데 온도가 증가할수록 합성된 Fe_3C 미립자가 인접한 입자와 결합하여 보다 큰 결정으로 성장하기 때문으로 추측된다.

각형비, M_r/M_s , 값도 보자력과 같은 경향으로 탄화반응 온도가 증가할수록 0.35에서 0.13까지 감소하는 경향을 보이고 있으며 Fe_3C 입자의 성장이 그 원인으로 추측된다.

4. 결 론

자기 기록용 매체로서 화학적으로 안정하고 비교적 높은 보자력을 갖는 철탄화물 중 Fe_3C 미립자를 합성 제조하여 제조 조건과 자기적 특성과의 관계를 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 출발원료로서 침상의 피타이트 합성은 공기 유입량을 1500ml/min, 반응온도 $50^\circ C$ 하에서 rpm 500, pH 12이상에서 장축의 길이 0.3~0.8 μm , 축비 8~10인 피타이트 단상의 분말을 얻을 수 있었다.
2. 피타이트의 입도는 교반 속도가 증가할

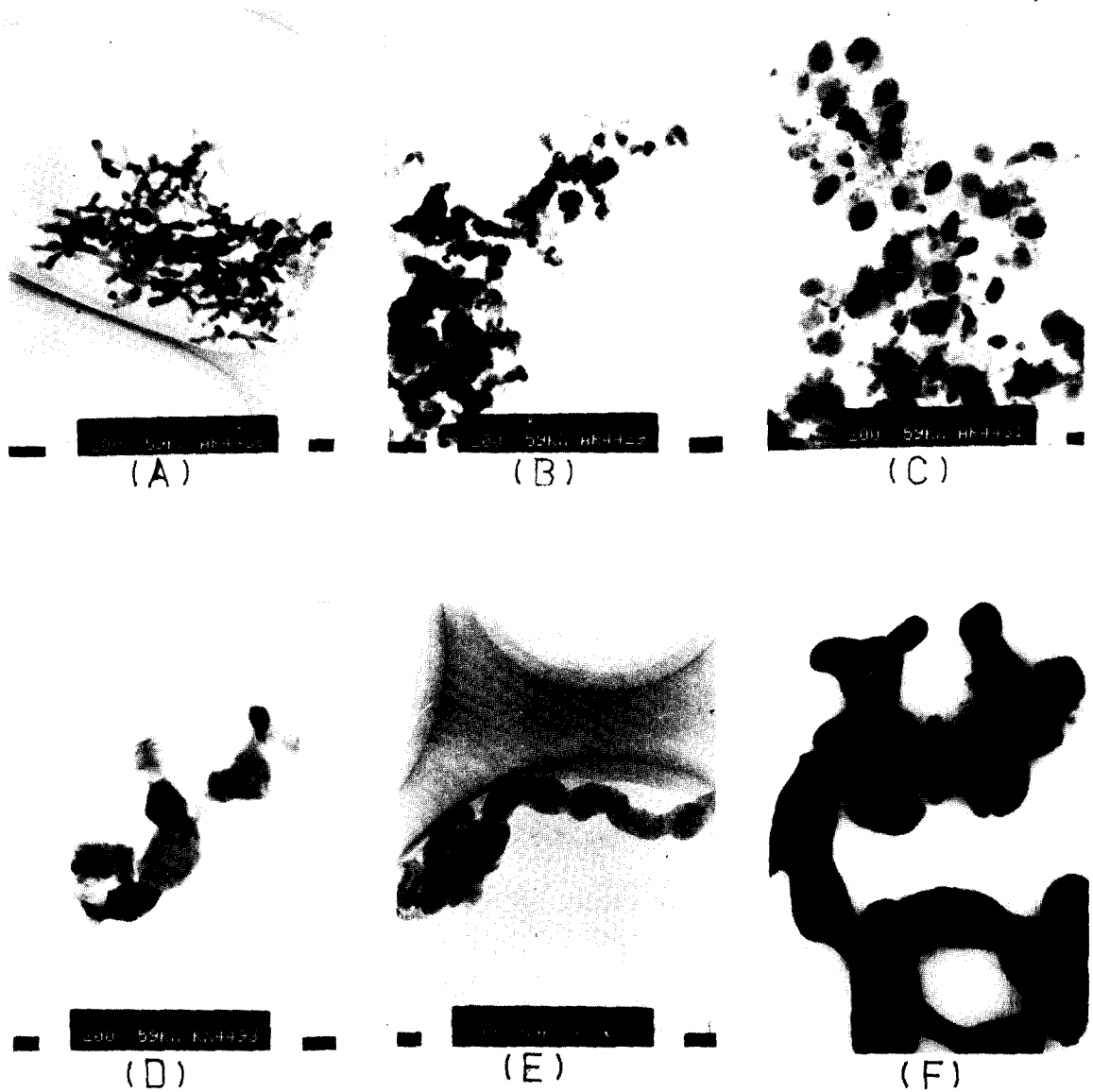


Fig. 12. TEM micrographs of carbides at different temperatures. Reaction holding time; 60min. and CO; 80ml/min+N₂; 160ml/min. (A) 400°C (B) 450°C (C) 500°C (D) 550°C (E) 600°C (F) 650°C

수록 미세하고 입도 분도범위가 좁고 균일하였다.

3. 450°C 이상의 온도에서 유리 탄소가 나타나기 시작하였으며 온도가 증가할수록 그 양은 증가하였으며 질소 gas 유량을 증가시켰으므로 유리 탄소량은 감소하였다.

4. 탄화반응 온도가 550°C, 60min 이상의 반응조건하에서는 Fe₃C 단상을 얻을 수 있었으며 450°C와 그 사이의 반응온도에서는 Fe₃C₂와 혼합상이 생성되었다.

5. Fe₃C 단상의 포화자화 값은 탄화반응 온도의 변화에 관계없이 약 100 e.m.u/g이었으며 보자력은 780~400 Oe, 각형비는 0.35~0.13까지 탄화반응 온도가 증가함에 따라 감소하였다.

후 기

본 연구는 1991년도 포항종합제철 주식회사의 연구비지원으로 연구가 수행되었으며 지원에 감사드립니다.

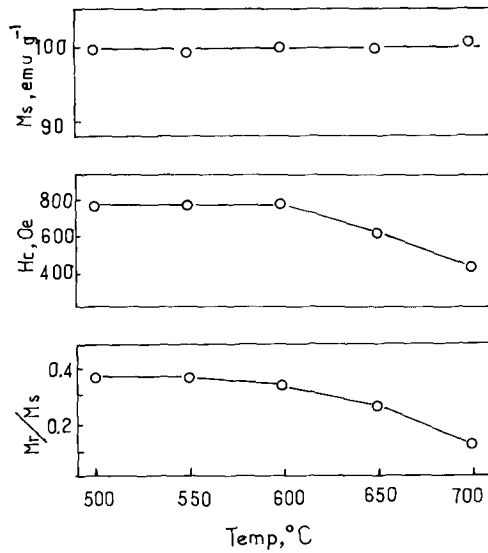


Fig. 13. Effects of reaction temperature on magnetic properties of Fe_3C particles.

참고 문헌

1. W. Andra, W. Appel and H. Danan; IEEE Trans. Magn., MAG-26, 231 (1990)
2. S. Garbarino, E. Terrenzio and P. Visigalli; *ibid*, MAG-26, 54 (1990)
3. 卞泰鳳, 李在永, 金大榮, 孫晋君; 大韓金屬學會誌, 30, 377 (1992)
4. A. Watanabe, T. Ubehori, S. Saito and Y. Imaoka; IEEE Trans. Mag. Mag-17, 1455 (1981)
5. A. Tasaki, M. Oda, S. Kashu and C. Hyashi; IEEE Trans. Mag. Mag-15, 1540 (1979)
6. T. Miyahara and K. Kawakami; IEEE Trans. Mag. Mag-23, 2877 (1987)
7. T.K. Kim and M. Takahashi; Appl., Phys. Lett. 20, 492 (1972)
8. A. Tasaki, K. Tagawa, E. Kita, S. Harada and T. Kusunose; IEEE Trans. Mag. Mag-17, 3036 (1981)
9. K. Tagawa, E. Kita and A. Tasaki; J. Jpn. Appl. Phys. 21, 1596 (1982)
10. H. Lipson and N.J. Petch; J. Iron Steel Inst, 142, 95 (1940)
11. F.H. Herbststein and J.A. Snyman; Inorg. Chem. 3, 894 (1964)
12. 谷野滿; 日本金屬學會報, 6, 23 (1967)
13. L.J.E. Hofer and E.M. Cohn; J. Am. Chem. Soc. 81, 1576 (1959)
14. W.D. Johnston, R.R. Heides and S. Naka; J. Phys. Chem. 64, 1720 (1960)
15. A. Tsuzuki, S. Sago, S. Hirano and S. Naka; J. Mater. Sci. 19, 2513 (1984)
16. P. Blum and R. Pauthenet; Comp. Rend. 237, 1501 (1953)
17. S.I. Hirano and S. Tajima; J. of Materials Science 25, 4457 (1990)
18. C. Miyakawa, K. Haneda, K. Goto and T. Miyahara; J. Jpn. Inst. Met. 53, 1168 (1989)
19. W.D. Johnston, R.R. Heikes and J. Petrolo; J. Phys. Chem., 64, 1720 (1960)