

## Fe<sub>4</sub>N 나노분말과 Fe<sub>17</sub>Sm<sub>2</sub>N<sub>x</sub> 자성분말의 자기적 특성

오영우<sup>1\*</sup> · 이정구<sup>2</sup> · 박상준<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>경남대학교 공과대학 나노신소재공학과, 경남 창원시 마산 합포구 월령북16길 11, 630-701

<sup>2</sup>한국기계연구원 부설 재료연구소 기능재료연구본부, 경남 창원시 성산구 창원대로 797, 631-831

(2012년 4월 9일 받음, 2012년 5월 11일 최종수정본 받음, 2012년 5월 11일 게재확정)

나노크기의 물질이 가지는 새로운 특성을 응용하는 연구가 매우 활발하게 진행되어 지고 있다. 본 연구에서는 PAD법으로 제조한 α-Fe 나노분말을 이용하여 높은 포화자화와 기계적인 경도, 화학적 안정성, 작은 입자로 인한 tape noise의 감소 등의 특성을 지니고 있는 질화철인 Fe<sub>4</sub>N을 합성하고, 이를 환원/확산법과 N<sub>2</sub>가스 질화법으로 합성한 Fe<sub>17</sub>Sm<sub>2</sub>N<sub>x</sub> 자성분말과 자성 특성을 비교하였다. NH<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>(부피비 3 : 1) 혼합가스를 이용하였을 경우 Fe<sub>4</sub>N의 생성 온도와 반응시간 등의 조건 변수를 통해 400 °C에서 4시간 동안 열처리함으로써 단일상의 Fe<sub>4</sub>N이 생성되는 것을 관찰 할 수 있었으며, 나노크기의 Fe<sub>4</sub>N 분말과 마이크론 크기의 Fe<sub>17</sub>Sm<sub>2</sub>N<sub>x</sub> 분말의 포화자화의 값은 각각 149, 117 emu/g의 값을 나타내었다.

**주제어** : Fe<sub>4</sub>N, Fe<sub>17</sub>Sm<sub>2</sub>N<sub>x</sub>, 질화, PAD, 환원/확산법

### I. 서 론

질화철은 철분말에 비해 자기적 특성은 떨어지나 큰 포화자화, 낮은 보자력 그리고 화학적 안정성을 가지며, 이들 계에는 Fe<sub>2.3</sub>N, Fe<sub>4</sub>N, Fe<sub>8</sub>N 등의 여러 가지 이종이 존재한다. Tagawa는 FeN<sub>x</sub>에서 Fe<sub>2.3</sub>N, Fe<sub>4</sub>N, Fe<sub>8</sub>N으로 x의 비율이 감소할수록 포화자화(σ<sub>s</sub>)와 보자력(H<sub>c</sub>)이 증가함을 확인하였다 [1]. 최근에는 Kim[2] 등이 1972년 철 원자가 2.8 μ<sub>B</sub>의 매우 큰 자기모멘트를 가진다고 발표한 준안정상인 Fe<sub>8</sub>N(α'-Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>)이 희토류 자석을 대체할 영구자석으로 주목받으며 활발한 연구가 진행 중이다[3].

자기기록기술은 Poulsen이 전자석을 사용하여 음향신호를 장자성 철선에 기록한 것이 최초였다[4]. 고밀도 자기기록용 자성재료는 큰 포화자화, 적당한 크기의 보자력을 가져야 한다. 현재는 철분말이 다른 자성재료에 비하여 우수한 자기기록 특성을 나타내기 때문에 고밀도 자기기록용 매체로서 활용도가 높지만, 철 분말은 산화 및 화학안정성의 결여, 입자의 고분산 곤란으로 tape noise의 생성, aging 처리 시 자기모멘트의 감소와 같은 문제점으로 인해 안정화처리가 요구된다. Wiener 등은 위와 같은 문제점을 보완하고자 철격자점의 일부를 질소로 치환하여 화학적 안정성, 기계적 강도 및 산화 안정성이 우수한 질화철(Iron-nitride, Fe<sub>4</sub>N)에 대하여 발표하였으며[5], 국내에서는 Oh 등[6,7]에 의하여 초기 micron 크기의 Fe<sub>4</sub>N에 대한 발표가 있었으나 이후 질화철에 대한 연구는 미진하였다. Micron 단위의 입자보다 nano 크기의 입자

를 합성하여 micron 단위의 입자에서는 나타나지 않는 나노 입자의 특성은 특수 용도로서의 응용이 기대되며, nano 크기의 질화철 입자가 철분말에 비해 온도 및 경시 변화 특성 면에서 보다 안정하기 때문에 그 활용 범위는 상당히 넓을 것이다.

질화철의 제조방법에는 가스 증발법, arc-방전형 ion plating법, 기상반응법, 암모니아 질화법 등이 알려져 있으나 주로 암모니아 질화법으로 제조되고 있다[8].

한편 영구자석 중 희토류 자석은 전기자동차와 같은 친환경 자동차의 구동 모터와 풍력발전용 대형 회전기 등의 수요 증가와 함께 많은 주목을 받고 있다. 희토류 자석 중에서 1990년 Coey에 의해 발명된 Fe-Sm-N계 자석은 높은 큐리 온도 및 높은 포화자화와 큰 일축자기이방성 때문에 Nd자석을 대체할 수 있는 자석으로 알려져 있지만, 약 600 °C 이상에서 상분리 현상이 일어나기 때문에 소결이 어려워 주로 본드 자석에 이용되어 왔다[9, 10]. Fe-Sm-N계 자석분말의 제조 공정은 Fe-Sm 모합금 제조 공정과 질화 공정으로 나눌 수 있으며, GE사에서 개발한 환원/확산법으로 SmCo<sub>5</sub> 모합금을 제조하는 방법은, Ca를 이용하여 환원시킨 후 다른 금속으로 확산시켜 합금을 얻는 방법으로, 모합금이 분말의 형태로 얻어지기 때문에 분쇄과정이 필요 없고, 고온에서의 균질화 처리도 필요하지 않은 장점이 있으며, 다수 연구자들에 의해 연구되어 있다[11, 12].

본 연구에서는 PAD법으로 제조된 α-Fe 나노분말과 환원/확산법으로 제조한 Fe-Sm계 자성 분말을 이용하여 질화반응의 조건에 따른 Fe<sub>4</sub>N 및 Fe<sub>17</sub>Sm<sub>2</sub>N<sub>x</sub>의 생성 거동과 자기적 특성을 비교 분석하였다.

\*Tel: (055) 249-2696, E-mail: ceramoh@kyungnam.ac.kr

### II. 실험방법

PAD(Plasma Arc Discharge)법을 이용하여  $\alpha$ -Fe 나노분말을 제조하였다. 플라즈마 아크 방전(PAD)법은 150 nm 이하의 입자 크기를 가진 단일성분의 금속 및 세라믹 분말제조 뿐만 아니라 원료 물질의 합금여부에 따라서 합금 나노분말이나 이중물질이 코팅된 복합 나노분말의 제조가 가능 하며 분위기 가스를 조절하여 나노분말의 표면개질 등에 유리한 장점을 가지고 있다. 즉 두 전극 사이에 전기적 아크를 발생시켜 금속 고체를 용융 증발시킨 후 냉각된 가스 내에서 응축 시킬과 동시에 삽입된 운반가스의 강제적 유동으로 금속 고체 원료 증기의 농도를 감소시키고 성장 시간을 낮추어 입자 크기가 작은 나노분말제조가 가능하다[13].

PAD법은 텅스텐 전극 봉을 사용하여 아크를 발생시키며, 불순물 오염 방지를 위해 챔버 내 압력을  $7 \times 10^{-2}$  Pa까지 진공 배기 뒤 Ar + H<sub>2</sub>(6:4) 비율로 챔버 내에 가스를 채운 뒤 두 전극사이에 전류(200 A)를 인가하여 아크를 발생시켜 분말을 제조하였다. 분말 생성 후 안정화처리를 위하여 혼합가스(Ar + 2 vol.% O<sub>2</sub>)를 유입시켜 2시간 동안 유지한 뒤 분말을 수집하였다. Fig. 1은 PAD 장비의 개략도이다.

질화철 제조를 위한 출발원료는 PAD법으로 제조한 순도 99.9%의  $\alpha$ -Fe 나노분말(120~130 nm)을 이용하였으며, 입자의 응집을 억제하고자 초음파로 충분히 분산시킨 후 알루미늄이나 boat에 분말을 담아 튜브로의 중앙부에 넣고, 로 내부로 NH<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>(vol. ratio 3:1) 혼합가스를 흘려보내면서 열처리하였으며, 냉각은 질소 분위기에서 실시하였다. 열처리 후 공기 중에서의 산화 방지를 최소화하기 위하여 toluene에 침적시킨 후 건조하여 질화철 분말을 얻었다.

Fe<sub>17</sub>Sm<sub>2</sub> 분말 제조를 위하여 출발원료로서 99.9%의 Fe

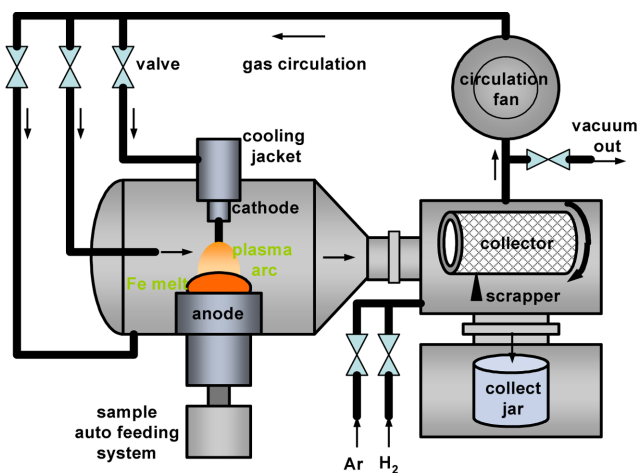


Fig. 1. (Color online) Schematic diagram of the Plasma Arc Discharge process.

분말과 99.99%의 Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말을 이용하였으며, 3-D 믹서로 Ca 분말과 혼합하고 13 MPa의 압력으로 일축 가압하여 pellet 성형체를 제조하였다. 환원/확산 반응은 Ar 분위기의 관상 로에서 1100 °C로 실시하였다.

환원/확산반응 후 수세와 산세 공정을 거쳐 N<sub>2</sub> 분위기에서 질화 처리함으로써 Fe<sub>17</sub>Sm<sub>2</sub>N<sub>x</sub> 자성분말을 제조할 수 있었다. 질화는 튜브를 10<sup>-4</sup> torr로 진공 배기한 후 450 °C에서 16시간 유지시켰다.

질화철 및 Fe<sub>17</sub>Sm<sub>2</sub>N<sub>x</sub>의 생성 온도와 시간 변화에 따른 결정상을 관찰하고자 X선 회절 분석 장치를 사용하여 20~100° 범위에서 X선 회절 분석을 행하였으며, 분말의 입자 형태, 크기 및 분포상태를 SEM, 투과전자현미경(TEM) 및 HR(High Resolution)TEM을 이용하여 관찰하였다. 또한 VSM으로 Fe<sub>4</sub>N 및 Fe<sub>17</sub>Sm<sub>2</sub>N<sub>x</sub>의 자기적 특성을 분석하였으며, 최대 인가자장은 10 kOe로 하였다.

### III. 결과 및 고찰

Fig. 2와 Fig. 3은 각각 PAD법에 의해 제조되어 얻어진 철분말의 SEM 이미지와 XRD 분석 결과이다. Fig. 2의 SEM 이미지에서는 PAD법으로 입력전류 200 A, 챔버 압력을 300 torr로 고정하고, Ar + 40 vol.% H<sub>2</sub>를 분위기가스로 하여 제조한 철분말은 평균 125 nm의 비교적 입도 분포가 고른 구형의 입자형태를 가지고 있음을 볼 수 있으며, Fig. 3의 XRD pattern에서는 동일한 방법으로 제조한 나노분말이 순수한  $\alpha$ -Fe 나노분말임을 확인할 수 있다.

Fe 나노분말의 질화는 질화철 생성시 질화반응에 적합한 NH<sub>3</sub> + 25 vol.% H<sub>2</sub> 혼합 가스를 사용하였으며, 철분말의 질화반응은 Fe 나노분말의 공기 중의 노출을 최소화하기 위해 분말을 헥산에 침적시킨 후 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> boat에 담아 로 안에 넣고, 질화반응 온도와 시간의 변수에 따른 Fe<sub>4</sub>N 질화철 생성 조

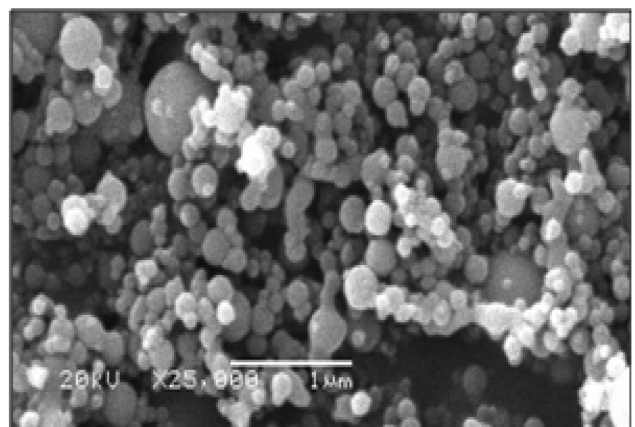


Fig. 2. SEM image of nano-sized Fe particles.

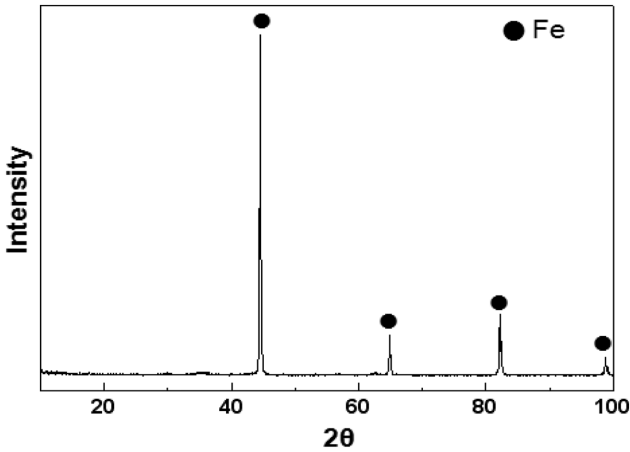


Fig. 3. XRD pattern of nano-sized Fe particles.

건을 찾기 위하여 반응온도와 시간을 변화시켰다. 그 결과 Fig. 4에서 알 수 있듯이 300 °C의 질화 반응온도에서 4시간 열처리 한 경우, Fe 분말이 존재하는 것으로 보아 300 °C의 반응온도는 철 나노분말의 질화반응 온도로는 저온인 것으로 확인되며, 보다 높은 온도인 400 °C에서 4시간 동안 열처리 한 결과 Fe<sub>4</sub>N 단일상이 생성된 것을 관찰 할 수 있었다. 이는 마이크론 크기의 침상 철분말의 질화반응 온도인 Tagawa[1]의 300~450 °C와 유사한 온도이며, 나노크기의 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> precursor를 암모니아-수소 혼합가스로써 이를 환원시켜 Fe<sub>4</sub>N을 합성한 Wu[8]의 500 °C보다는 낮은 온도이다.

Fig. 5는 투과전자현미경(TEM)을 이용하여 Fe<sub>4</sub>N의 입자 형태, 크기 및 분포상태를 관찰한 결과로, 시편은 제조된 분말을 알코올로 10분간 분산시킨 후 200 mesh의 Cu-grid로 채취하였다. TEM 이미지에서는 약 100~150 nm 크기의 구형의 응집된 입자 외부에 막이 형성되어 있으며, 400 °C의 질화반응 온도에서 입자들이 확산소결, 성장한 것으로 추론 할

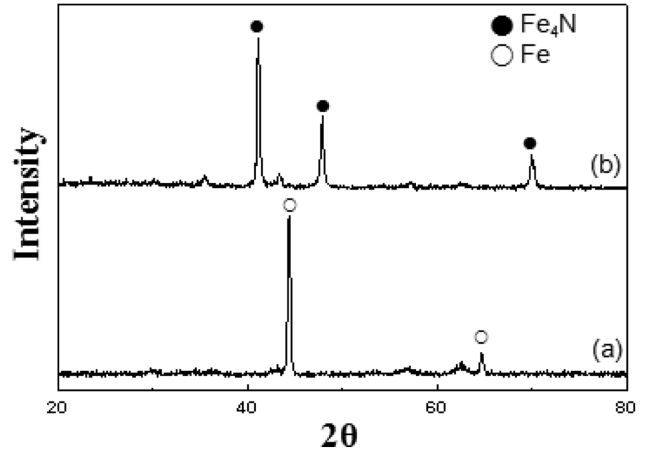


Fig. 4. XRD patterns of powders after heat treatment by NH<sub>3</sub>+H<sub>2</sub> mixed gas. (a) 300 °C, 4 hrs. (b) 400 °C, 4 hrs.

수 있다.

Fig. 6은 HRTEM으로 관찰한 Fe<sub>4</sub>N의 형상 및 구조 이미지로서, 혼합가스를 사용한 400 °C의 질화반응 온도에서 합성된 Fe<sub>4</sub>N은 미세 단결정의 형태를 지닌 전형적인 fcc 구조의 나노 크기 입자임을 알 수 있다.

환원/확산 시킨 Fe<sub>17</sub>Sm<sub>2</sub> 모합금과 N<sub>2</sub> 가스로 질화시킨 Fe<sub>17</sub>Sm<sub>2</sub>N<sub>x</sub>의 XRD 분석결과를 Fig. 7에, 질화시킨 Fe<sub>17</sub>Sm<sub>2</sub>N<sub>x</sub>의 형상을 Fig. 8에 나타내었다.

1100 °C, Ar 분위기의 관상 로에서 실시한 환원/확산 반응과, 수세와 산세 공정을 거쳐 N<sub>2</sub> 분위기에서 튜브를 10<sup>-4</sup> torr로 진공 배기한 후 450 °C에서 16시간 유지시켜 질화 처리한 분말은 Fig. 7의 XRD 결과와 같이 pattern은 유사하지만, 질화시킨 경우 질화과정에서의 부피팽창으로 인한 peaks의 shift가 일어났으며, 모두 Fe<sub>17</sub>Sm<sub>2</sub>N<sub>x</sub>로 생성되었음을 확인할 수 있었다. 질화 전후의 형상 변화는 거의 없었으며, Fe<sub>17</sub>Sm<sub>2</sub>N<sub>x</sub>의 평균 입자 크기는 5 μm를 나타내었다.

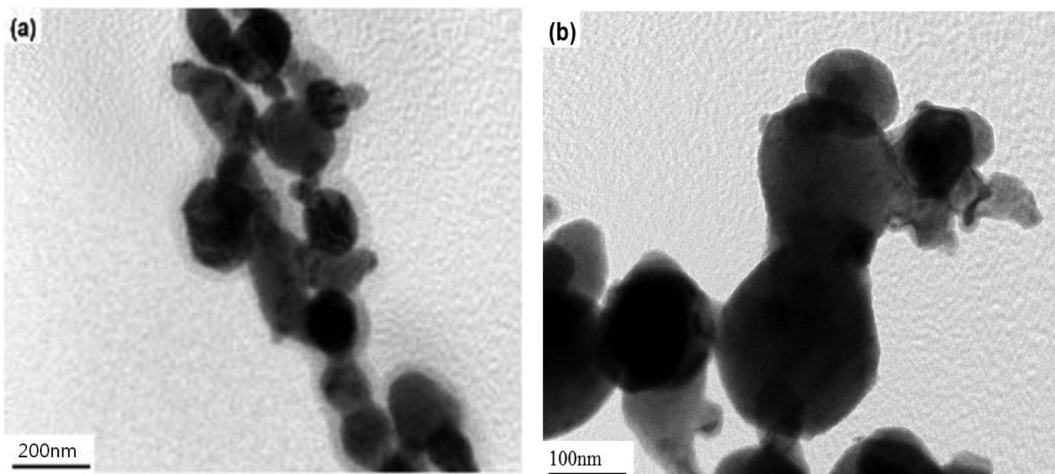


Fig. 5. TEM micrographs of low and high magnification for Fe<sub>4</sub>N nanoparticles.

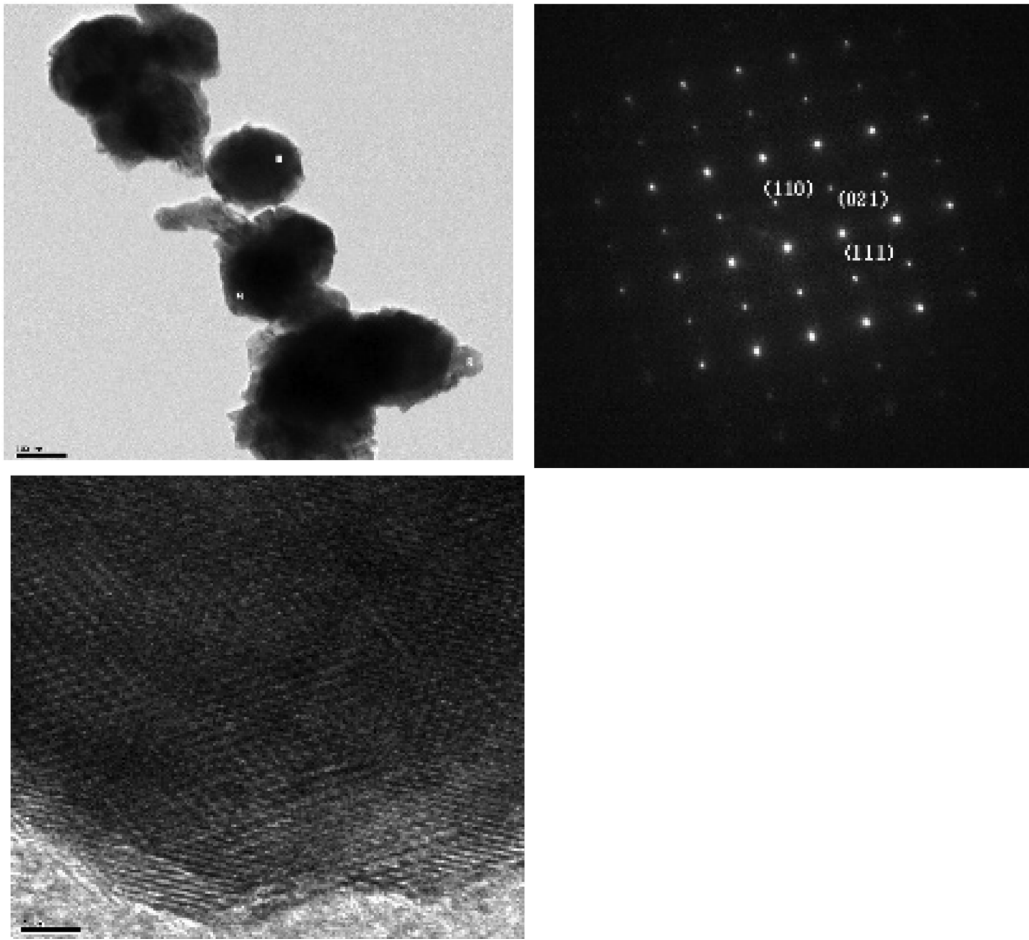


Fig. 6. TEM and HRTEM micrographs for Fe<sub>4</sub>N nanoparticles.

환원/확산 반응은 다음 식으로 요약할 수 있다.

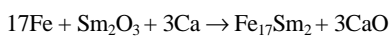


Fig. 9는 Fe<sub>4</sub>N 나노분말과 Fe<sub>17</sub>Sm<sub>2</sub>N<sub>x</sub> 분말의 자기적 특성을

을 VSM으로 측정된 결과로써 비교한 것이다. Fig. 9와 Tabel I에서 알 수 있듯이 나노 크기의 Fe<sub>4</sub>N은 동일한 혼합

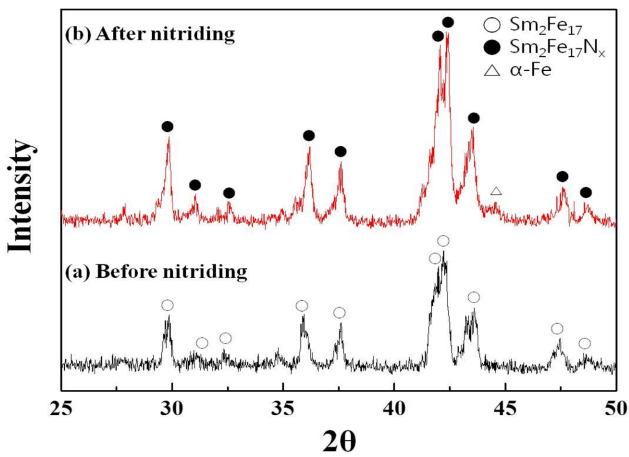


Fig. 7. (Color online) XRD patterns of before and after nitriding of Fe<sub>17</sub>Sm<sub>2</sub> powders.

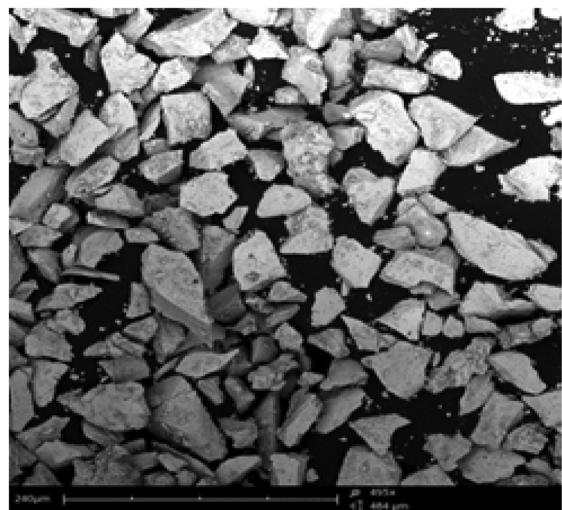


Fig. 8. The SEM image of Fe<sub>17</sub>Sm<sub>2</sub>N<sub>x</sub> powders prepared by nitriding after reduction/diffusion.

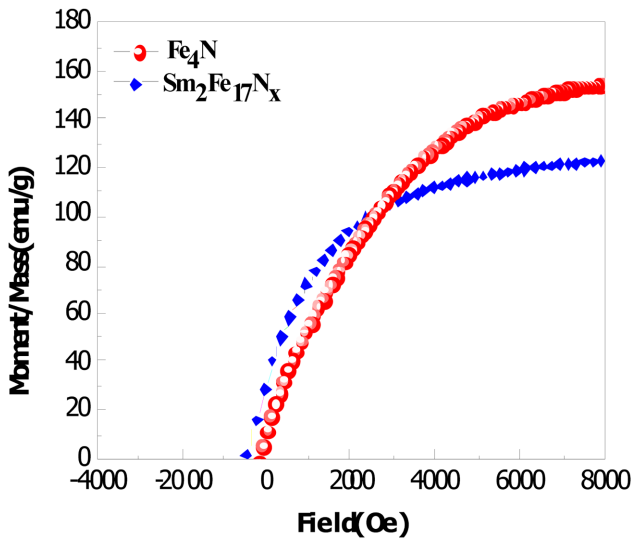


Fig. 9. (Color online) VSM measurements of Fe<sub>4</sub>N and Fe<sub>17</sub>Sm<sub>2</sub>N<sub>x</sub> particles.

Table I. Magnetic properties of Fe<sub>4</sub>N and Fe<sub>17</sub>Sm<sub>2</sub>N<sub>x</sub> particles.

	<i>M<sub>s</sub></i> (emu/g)	<i>M<sub>r</sub></i> (emu/g)	<i>H<sub>c</sub></i> (kOe)
Fe <sub>4</sub> N	149	43	0.19
Fe <sub>17</sub> Sm <sub>2</sub> N <sub>x</sub>	117	62	0.35

가스 법으로 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>를 출발물질로 500 °C에서 합성한 Wu[8]의 최대 포화자화 값 182 emu/g보다 적은 값을 나타내고 있으나, bulk 상의 Tagawa[1]의 110 emu/g 보다는 높은 149 emu/g를 나타내었다. 또한 마이크론 크기의 Fe<sub>17</sub>Sm<sub>2</sub>N<sub>x</sub>에 비해 보자력, 잔류자화 값은 떨어지나 높은 포화자화(*M<sub>s</sub>*)값을 가지고 있는 것을 알 수 있다. 이것은 Fe<sub>17</sub>Sm<sub>2</sub>N<sub>x</sub> 분말이 질화과정 중에 산화가 진행되어 포화자화 값이 감소한 것으로 사료된다.

#### IV. 결 론

PAD법으로 제조한 α-Fe 나노분말을 혼합가스를 이용하여 온도와 열처리 시간의 변화에 따른 합성과 그 특성을 알아보고, 이를 환원/확산법과 N<sub>2</sub> 가스로 질화시킨 Fe<sub>17</sub>Sm<sub>2</sub>N<sub>x</sub>의 자성특성을 비교한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

Fe 나노분말을 NH<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>(3:1)의 혼합 가스를 사용하여 질

화반응 온도 400 °C, 4시간 동안 열처리 한 조건에서 Fe<sub>4</sub>N 단일상이 생성됨을 확인 할 수 있었으며, 환원/확산법으로 얻은 Fe<sub>17</sub>Sm<sub>2</sub> 합금 분말을 450 °C, 16시간, N<sub>2</sub> 가스로 열처리 하여 Fe<sub>17</sub>Sm<sub>2</sub>N<sub>x</sub> 상을 합성하였다.

단일상 나노크기 Fe<sub>4</sub>N의 자기적 특성은 마이크론 크기의 침상 Fe<sub>4</sub>N의 보자력 0.5 kOe, 포화자속밀도 120 emu/g와 비교해 포화자화 값은 149 emu/g로 증가하였으나 보자력은 저하하였으며, 나노 크기의 Fe<sub>4</sub>N과 마이크론 크기의 Fe<sub>17</sub>Sm<sub>2</sub>N<sub>x</sub>의 자기적 특성은 비슷한 경향을 보였으나, 희토류계인 Fe<sub>17</sub>Sm<sub>2</sub>N<sub>x</sub>의 보자력이 0.43 kOe로 다소 큰 값을 나타내었다.

#### 감사의 글

본 연구는 경남대학교 2009년도 학술진흥연구비 지원으로 수행되었습니다.

#### 참고문헌

- [1] K. Tagawa, E. Kita, and A. Tasaki, Jpn. J. Appl. Phys. **21**, 1596 (1982).
- [2] T. K. Kim and M. Takahashi, Appl. Phys. Lett. **20**, 492 (1972).
- [3] S. Atiq, H. S. Ko, S. A. Siddiqi, and S. C. Shin, J. Alloy. Compd. **479**, 755 (2009).
- [4] D. Jiles, Introduction to Magnetism and Magnetic Materials, Chapman and Hall, New York (1989) p. 324.
- [5] G. W. Wiener and J. A. Berger, Trans. AIME, J. Metals **360** (1955).
- [6] T. B. Byeon and J. H. Oh, J. Kor. Ceram. Soc. **28**, 93 (1991).
- [7] Y. W. Oh and M. S. Kim, J. Kor. Mag. Soc. **2**, 244 (1992).
- [8] X. L. Wu, W. Zhong, H. Y. Jiang, N. J. Tang, W. Q. Zou, and Y. W. Du, J. Magn. Magn. Mater. **281**, 77 (2004).
- [9] J. M. D. Coey and H. Sun, J. Magn. Magn. Mater. **87**, L251 (1990).
- [10] K. M. ZuZek, P. J. Guinness, and G. Drazic, J. Alloy. Compd. **345**, 214 (2002).
- [11] T. Hiroswawa, Jpn. Soc. Appl. Electromagnetics and Mechanics **10**, 287 (2002).
- [12] J. G. Lee, S. W. Kang, S. J. Park, Y. W. Oh, and C. J. Choi, Kor. J. Met. Mater. **48**, 842 (2010).
- [13] W. Y. Park, C. S. Youn, J. H. Yu, Y. W. Oh, and C. J. Choi, Kor. J. Mater. Res. **14**, 511 (2004).

## Magnetic Properties of Fe<sub>4</sub>N Nanoparticles and Magnetic Fe<sub>17</sub>Sm<sub>2</sub>N<sub>x</sub> Powders

Young Woo Oh<sup>1\*</sup>, Jung Goo Lee<sup>2</sup>, and Sang Jun Park<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Dept. of Nano Science and Engineering, Kyungnam University, Changwon 631-701, Korea*

<sup>2</sup>*Korea Institute of Materials Science, Changwon 631-831, Korea*

(Received 9 April 2012, Received in final form 11 May 2012, Accepted 11 May 2012)

Nano-magnetic materials such as iron-nitrides have been actively studied as an alternative to the application of high density, high performance needs for next generation information storage and also alternative to the rare earth and neodymium magnet. Fe<sub>4</sub>N is the basic materials for magnetic storage media and is one of the important magnetic materials in focus because of its higher magnetic recording density and chemical stability. Single phase  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N nanoparticles have been prepared by a PAD (Plasma Arc Discharge) method and nitriding in a NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub> mixed gases at temperature, 400 °C for 4 hrs. Also Fe<sub>17</sub>Sm<sub>2</sub>N<sub>x</sub> powders were synthesized by nitriding after reduction/diffusion of Fe<sub>17</sub>Sm<sub>2</sub> to compare the magnetic properties with nano-sized Fe<sub>4</sub>N particles. The saturation magnetization of Fe<sub>4</sub>N and Fe<sub>17</sub>Sm<sub>2</sub>N<sub>x</sub> were 149 and 117 emu/g, respectively, but the coercive force was considerably smaller than that of bulk or acicular Fe<sub>4</sub>N.

**Keywords :** Fe<sub>4</sub>N, Fe<sub>17</sub>Sm<sub>2</sub>N<sub>x</sub>, nitriding, PAD, reduction/diffusion method