Enhanced Magnetic Properties of Fe Based Alloy with ThMn₁₂ Structure by Addition of Non-Magnetic Phase

Hui-Dong Qian, Jung Tae Lim, Jihoon Park, and Chul-Jin Choi*

Powder and Ceramic Division, Korea Institute of Materials Science, Changwon 51508, Korea

(Received 16 June 2020, Received in final form 22 June 2020, Accepted 22 June 2020)

Recently, Fe-rich alloys with ThMn₁₂ structure have attracted much attention as next generation permanent magnet materials. Among them, $Sm(Fe_{0.8}Co_{0.2})_{11}Ti$ alloy shows good magnetic properties, however the low coercivity problem is still to be solved. In order to improve the coercivity, Sm(Fe_{0.8}Co_{0.2})₁₁Ti bulk samples were prepared by adding non-magnetic Sm₇Cu₃ powders (0, 5, and 10 wt%). The crystallographic and magnetic properties of $Sm(Fe_{0.8}Co_{0.2})_{11}Ti$ added Sm_7Cu_3 have been investigated by using X-ray diffractometer (XRD), scaning electron microscope (SEM), and vibrating sample magnetometer (VSM). The phase identity and volume fraction of Sm(Fe_{0.8}Co_{0.2})₁₁Ti powders were determined by using Rietveld refinement. The phase distribution of grains and grain boundaries was analyzed by using SEM. With increasing Sm7Cu3 content, the value of saturation magnetization of Sm(Fe_{0.8}Co_{0.2})₁₁Ti bulk samples decreased, while their coercivity increased by about 67% with an addition of a non-magnetic phase. Keywords : permanent magnet, non-magnetic phase, ThMn₁₂-type structure, Sm(Fe_{0.8}Co_{0.2})₁₁Ti, Fe-based alloy

비자성상 첨가에 의한 ThMn₁₂ 구조의 철계 자성합금의 자기적 특성 향상

천휘동 · 임정태 · 박지훈 · 최철진*

재료연구소 분말/세라믹연구본부, 경남 창원시 성산구 창원대로 797, 51508

(2020년 6월 16일 받음, 2020년 6월 22일 최종수정본 받음, 2020년 6월 22일 게재확정)

차세대 영구자석 물질로서 각광받고 있는 ThMn, 구조의 Fe계 합금의 보자력 향상을 위해 Sm(FensCono), Ti 합금에 비자성 Sm-Cu, 분말을 다양한 농도 (0, 5 및 10 wt%)로 첨가하여 벌크 시료를 제조하였으며, 이를 X-선 회절기(XRD), 주사형 전자현미 경(SEM) 및 진동 시료형 자화율 측정기(VSM) 이용하여 결정학적 및 자기적 특성을 연구하였다. Rieveld 정련법을 이용하여 정 밀한 상분석을 진행하였으며, SEM을 통해 결정럽과 결정럽 경계면의 상 분포를 분석하였다. Sm₇Cu₃의 농도가 증가함에 따라 포 화자화값은 감소하였지만, 비자성상 첨가에 의해 기존 합금의 비해 보자력 값이 약 67% 증가하는 우수한 결과를 보였다.

주제어 : 영구자석, 비자성상, ThMn₁₂ 구조, 철계 합금, Sm(Fe_{0.8}Co_{0.2})₁₁Ti

L 서 루

최근 산업의 급속한 발전으로 인해 에너지 및 환경문제가 크게 대두되고 있으며, 이러한 문제를 해결하기 위한 방법으 로 친환경 하이브리드/전기자동차 및 풍력발전 등이 국가 차 세대 성장동력 산업으로서 각광받고 있다. 따라서 하이브리드 /전기자동차 및 풍력발전의 핵심 소재중 하나인 영구자석의 수요는 급증하고 있으며, 이에 따라 우수한 자기적 특성을 가 지는 자석의 개발이 필수적이다. 현재 사용중인 영구자석중에

희토류 기반의 Nd-Fe-B 자석은 가장 높은 자기적 특성을 가 지고 있어 널리 사용 중에 있지만, 고온에서 자기적 특성이 급격하게 감소하는 단점이 있다. 또한, 그 원소재인 희토류와 희토류 산화물이 중국에서만 생산되기 때문에 대외 의존도가 큰 단점이 있으며, 가격이 급등하고 있어 자원의 수급이 매 우 불안정하다[1]. 따라서 이러한 단점을 근본적으로 해결할 수 있는 희토류 저감용 영구자석의 개발이 필요한 실정이다. Nd-Fe-B계 영구자석을 대체하기 위한 후보 물질로 연구가 되 고 있는 ThMn12 구조의 Fe계 화합물은 매우 낮은 희토류 원소의 비율(8%)을 가지고 있어 희토류 자원의 대외의존도를 감소시킬 수 있다. 또한, Nd-Fe-B 자석과 이론적으로 비교하여 높은 포화자화, 자기이방성, 및 퀴리온도를 가지고 있어 현재

[©] The Korean Magnetics Society. All rights reserved. *Corresponding author: Tel: +82-55-280-3532, Fax: +82-55-280-3289, e-mail: cjchoi@kims.re.kr

활발히 연구 중에 있다[2,3]. 최근 (Sm_{0.8}Zr_{0.2})(Fe_{0.75}Co_{0.25})_{11.5}Ti_{0.5} 와 (Sm_{0.92}Zr_{0.08})(Fe_{0.75}Co_{0.25})_{11.35}Ti_{0.65} 합금들에서 포화자화가 각각 1.63와 1.47 T의 우수한 특성을 보인다고 알려져 있으며, Sm(Fe_{0.8}Co_{0.2})₁₂ 박막에서는 포화자화와 자기이방성 필드가 각 각 1.78 T와 12 T를 나타낸다고 보고되었다[4,5]. 하지만, ThMn₁₂ 구조의 Fe계 화합물은 이론적으로 예측된 결과에 비 해 약 40%의 자기적 특성만 발현되고 있으며, 이는 ThMn₁₂ 구조의 Fe계 합금의 불안정성과 시료 제조 과정 중에 Sm 원소의 휘발성 및 30~50 nm 정도의 매우 작은 크기의 단자 구를 가지고 있어 벌크 공정에서 이를 제어하기가 매우 어렵 기 때문이다[6-13].

보자력 향상을 위한 여러 가지 방법 중에서 시료 내에 비 자성상을 첨가하는 방법과 결정립계 확산공정은 Nd-Fe-B 자 석 개발에서 많이 연구되고 있지만, ThMn₁₂ 구조의 Fe계 자 석 연구에서는 전무한 실정이다. 따라서 본 논문에서는 비자 성상을 첨가한 Sm(Fe_{0.8}Co_{0.2})₁₁Ti 벌크 시료를 제조하여, X-선 회절 장비(XRD), 주사형 전자현미경(SEM), 및 시료 진동 형 자화율 측정기(VSM)를 통해 결정학적 및 자기적 특성을 연구하였다.

II. 실험 방법

고순도의 Sm(99.95%), Fe(99.99%), Co(99.95%) 및 Ti (99.95%) 피스를 원료 물질로 사용하여 아르곤 가스 분위기 에서 아크용해를 통해 Sm(Fe_{0.8}Co_{0.2})₁₁Ti 잉곳을 제조하였다. 이를 유발을 이용하여 25 µm의 크기로 분쇄하였으며, 분쇄된 잉곳을 볼밀을 통해 24시간 동안 습식분쇄하여 최종적으로 5 µm의 크기의 분말로 제조하였다.

첨가 물질은 Sm(Fe_{0.8}Co_{0.2})₁₁Ti 합금의 상형성에 영향을 미 치지 않아야 하며, 이에 낮은 녹는점(597 ℃)을 보유해야 하 기 때문에 비자성인 Sm₇Cu₃를 선택하였다. Sm₇Cu₃ 물질은 고순도의 Sm(99.95%)와 Cu(99.99%) 피스를 사용하여 아크 용해를 통해 잉곳을 제조하였다. 제조된 Sm₇Cu₃ 잉곳을 아르 곤 분위기 내에서 35 m/s의 속도로 회전하는 구리 휠에 분사 하는 급냉응고법을 통해 리본으로 제조하였으며, 이를 볼밀로 24시간 동안 습식분쇄하여 2 µm의 크기의 분말을 얻었다.

제조된 Sm(Fe_{0.8}Co_{0.2})₁₁Ti 분말에 다양한 Sm₇Cu₃ 분말의 농도(0, 5 및 10 wt%) 조건으로 볼밀을 통해 12시간 동안 혼합하였으며, 혼합된 분말들을 100 ton의 고압으로 성형하였 다. 이를 고진공 내 700 °C에서 12시간 동안 열처리하여 다 양한 Sm₇Cu₃ 분말의 농도(0, 5 및 10 wt%)로 혼합된 Sm(Fe_{0.8}Co_{0.2})₁₁Ti 벌크 시료를 제조하였다.

제조된 시료의 결정학적 특성을 확인하기 위해 Cu-K_α선 (λ=1.5406 Å)을 사용하는 Rigaku 사의 D/Max-2500 X-선

회절장비를 통해 X-선 회절분석을 수행하였으며, JEOL 사의 JSM-6610LV SEM 장비를 이용하여 시료의 미세구조를 확인 하였다. 또한, 거시적인 자기적 특성의 측정은 VSM (Vibrating Sample Magnetometer)를 사용하여 상온에서 수행 하였다.

III. 결과 및 논의

Fig. 1은 볼밀을 통해 24시간 동안 분쇄한 Sm(Fe_{0.8}Co_{0.2})11Ti 분말에 대하여 정련된 XRD 패턴, 및 Bragg 포지션을 보여 준다. XRD 패턴 내에서 ThMn1, 상은 Th7Zn17 및 TbCu7의 상들의 peak의 위치와 강도가 매우 유사한 패턴을 보이며, 일반적인 XRD 분석으로는 구별함에 어려움이 있다. 따라서 측정된 XRD 패턴은 Rietveld 정련법을 사용한 FULLPROF 프로그램으로 분석하였으며, 분석시 peak의 모양은 Pseudo-Voigt 함수를 사용하였다. 분석된 XRD 패턴에서 데이터의 신 뢰도를 나타내는 분석구조 인자값(R_F)과 Bragg 인자(R_B) 값 은 각각 4.42와 3.57%으로 확인되었으며, 이를 통해 ThMn12 의 단일상임을 알 수 있다. 또한, Sm(Fe0sCon)uTi 분말은 14/mmm의 공간군을 가지는 tetragonal 구조이며, 격자상수 a 와 c₀ 및 XRD 밀도(p_{XRD})는 각각 8.52, 4.81 Å 및 7.79 g/ cm³으로 분석되었다. ThMn₁₂ 구조 내의 2a 부격자에 Sm 원 소가 점유하였으며, 8i, 8j, 8f의 Fe 부격자 중에 Co 원소는 8f 부격자에 우선적으로 점유하였으며, Ti 원소는 8i 부격자 에 우선적으로 위치하였다[14].

다양한 Sm₇Cu₃ 분말의 농도(0, 5 및 10 wt%)로 혼합된 Sm(Fe_{0.8}Co_{0.2})₁₁Ti 벌크 시료내에 결정립 및 결정립 경계면의 미세구조를 확인하기 위해 SEM을 측정하였으며, 5 wt%와 10 wt%의 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 첨가량 관계없이 모 든 시편의 SEM back scattered secondary electron(BSE)

Obs

Cal

Obs - Cal

Bragg-position

Sm(Fe_{0.8}Co_{0.2})₁₁Ti

Intensity (Arb. Units)



1.01.1.01

Fig. 1. (Color online) Refined X-ray diffraction patterns of $Sm(Fe_{0.8}Co_{0.2})_{11}$ Ti alloy powders.



Fig. 2. (Color online) SEM image of 5 and 10 wt% Sm₇Cu₃ powders added Sm(Fe_{0.8}Co_{0.2})₁₁Ti alloys.



Fig. 3. (Color online) Mapping images of 5 wt% Sm₇Cu₃ powders added Sm(Fe_{0.8}Co_{0.2})₁₁Ti alloy.

이미지를 보면 어두운 콘트라스트의 결정립과 밝은 콘트라스 트의 결정립 경계면에 의해 확연히 구분이 되며, 이러한 명 암 차이는 결정립과 결정립 경계면에 다른 조성의 상이 존재 함을 알 수 있다. 따라서 균일하게 형성된 결정립 경계면에 Sm₇Cu₃ 상이 분포된 것으로 예상되며, 이러한 현상에 의해 보자력이 증가할 것으로 보인다. Sm₇Cu₃ 분말의 농도가 5 wt%에서 10 wt%으로 증가함에 따라 결정립 경계면의 두께 는 약 0.38에서 0.51 µm로 증가하였지만, 결정립의 크기는 ≪연구논문≫ Journal of the Korean Magnetics Society Vol. 30, No. 3, June 2020



Fig. 4. (Color online) (a) Line profile and (b) point analysis of 5 wt% Sm₇Cu₃ powders added Sm(Fe_{0.8}Co_{0.2})₁, Ti alloy.

약 2.65에서 1.90 μm로 감소하였다. 이는 경계면의 Sm₇Cu₃ 상이 열처리 과정에서 결정립 성장을 억제하기 때문이며, 이 러한 결정립 크기의 감소 및 경계면의 두께는 보자력을 더욱 증가시킬 것으로 예상된다[15]. 또한, 5 wt%와 10 wt%의 Sm₇Cu₃가 첨가된 벌크 시료의 실제 측정 밀도는 각각 7.657, 7.521 g/cm³으로 측정되었으며, 이는 이론치인 XRD 밀도 값(g/cm³)과 매우 유사하다.

5 wt%의 Sm₇Cu₃가 첨가된 벌크 시료에 EDS mapping 측 정을 실시하였으며, 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3(b), (c)와 (d)는 각각 Sm, Fe, Cu 원소의 mapping 이미지 이며, 각각 원소의 분포가 결정립과 결정립 경계면에서 확연 하게 차이를 보이고 있다. Sm 원소는 결정립내에 비해 경계 면에서 과다로 분포되며, Fe 원소는 경계면에 비해 결정립내 에 과다로 분포되어 있음을 확인할 수 있다. 하지만, Cu 원 소의 경우 미량의 양이 첨가됨에 따라 mapping 결과는 명확 하지 않다.

따라서, 정확한 원소 비율 및 상 분석을 확인하기 위해 5 wt%의 Sm₇Cu₃가 첨가된 벌크 시료에 EDS line scan 및 point 분석을 진행하였다. Fig. 4(a)는 line scan 결과를 보여 주며, Fe 원소는 노란색, Sm 원소는 빨간색, Co 원소는 녹 색, Ti 원소는 파란색, 및 Cu 원소는 보라색 라인을 나타내 고 있다. 경계면에서 Fe, Co, 및 Ti 원소의 비율은 급격하게 감소하였으며, 이와 반대로 Sm 원소의 비율은 증가함을 알 수 있다. 또한, Cu 원소의 비율도 경계면에서 미량 증가함을

Table I. Result of point analysis of 5 wt% Sm7Cu3 added Sm(Fe0.8Co0.2)11 Ti alloys.						
	Sm (at%)	Fe (at%)	Co (at%)	Ti (at%)	Cu (at%)	Phase
#1	8.23	68.78	15.27	7.72	-	ThMn ₁₂
#2	22.33	43.55	13.54	8.18	12.41	Sm-Cu
#3	50.60	36.22	9.32	3.86	-	Sm-rich



Fig. 5. (Color online) The hysteresis loops of Sm(Fe_{0.8}Co_{0.2})₁₁Ti alloys with various content addition of Sm₇Cu₃ powders

보였다. 따라서 의도한 바와 같이 경계면에 Sm₇Cu₃의 상이 존재하는 것으로 판단된다.

Fig. 4(b)는 SEM 이미지 내에서 결정립과 명암이 서로 다 른 결정립 경계면 2부분의 point 분석을 보여주며, 그 결과를 Table I에 나타내었다. 분석 결과, 결정립은 Sm, Fe, Co 및 Ti 원소만 존재하였으며, 각각 원소의 at%를 통해 Sm(Fe_{0.8}Co_{0.2})₁₁Ti 상이 잘 유지됨을 알 수 있다. 이러한 결과에 의해 Sm₇Cu₃ 분말을 첨가하여도 모체인 Sm(Fe_{0.8}Co_{0.2})₁₁Ti 상에는 영향을 주지 않는 것으로 판단할 수 있다. 경계면 중에 어두운 콘트 라스트를 가지는 부분은 Sm와 Cu 원소가 존재하지만, 밝은 콘트라스트의 부분은 Sm 원소만 존재한다. 이는 열처리시 Sm-Cu 상의 분해에 의한 것으로 Nd-Cu 상과 같은 결과를 보여준다[16].

Fig. 5(a)는 다양한 Sm₇Cu₃ 분말의 농도(0, 5 및 10 wt%) 로 혼합된 Sm(Fe_{0.8}Co_{0.2})₁₁Ti 벌크 시료의 295 K에서 15 kOe까지의 측정된 자기이력곡선을 나타냈으며, Fig. 5(b)는 Sm₇Cu₃ 분말의 농도에 따른 보자력(*H*_C)와 포화자화(*M*_S) 값 을 보여준다. Sm₇Cu₃의 농도가 0 wt%에서 10 wt%으로 증가 함에 따라 포화자화값은 125.80에서 101.96 emu/g으로 선형 적으로 감소한 반면, 보자력 값은 682.65에서 1143.30 Oe 으로 약 67% 증가하였다. 포화자화의 감소는 비자성인 Sm₇Cu₃ 상에 의한 것이며, 보자력의 증가는 결정립 경계면에 존재하는 비자성 Sm₇Cu₃ 상이 결정립들 사이의 교환상호작 용을 감소시키기 때문이다. 이러한 결과를 통해 비자성 Sm₇Cu₃ 상의 첨가는 ThMn₁₂ 구조 합금의 자기적 특성 향상 의 가능성을 보여준다.

IV. 결 론

자기적 특성의 향상을 위해 Sm(Fe_{0.8}Co_{0.2})₁₁Ti 합금에 비자 성 Sm₇Cu₃ 분말을 다양한 농도(0, 5 및 10 wt%)로 첨가하 여 벌크 시료를 제조하였다. 정밀한 상분석을 위해 Rietveld 정련법을 이용하였으며, 모체인 Sm(Fe_{0.8}Co_{0.2})₁₁Ti 합금에서 이차상이 존재하지 않은 단일상임을 확인하였다. Sm₇Cu₃ 분 말을 첨가하여 제조된 벌크 시료의 미세구조를 확인하기 위 해 SEM과 EDS의 다양한 분석 방법을 이용하였다. 벌크 시 료 내의 결정립은 Sm(Fe_{0.8}Co_{0.2})₁₁Ti의 상이었으며, 결정립 경 계면에 Sm₇Cu₃와 Sm-rich 상이 분포하였다. 이러한 결과를 통해 Sm₇Cu₃ 분말을 첨가하여도 모체인 Sm(Fe_{0.8}Co_{0.2})₁₁Ti 상에는 영향을 주지 않는 것으로 판단되었다. Sm₇Cu₃ 분말의 농도가 증가함에 따라 결정립 경계면의 두께는 약 0.38에서 0.51 µm로 증가하였으며, 경계면에 매우 균일하게 분포하였 다. 295 K에서 15 kOe까지의 자화이력곡선 측정한 결과, Sm₇Cu₃ 상의 농도가 증가함에 따라 포화자화값은 감소하였 지만 보자력 값이 약 67% 증가하는 우수한 결과를 보였다. 보자력의 증가는 결정립 경계면에 존재하는 비자성 Sm₇Cu₃ 상이 결정립들 사이의 교환상호작용을 감소시키기 때문이다. 이러한 결과를 통해 비자성 Sm₇Cu₃ 상의 첨가는 ThMn₁₂ 구조를 가지는 Fe계 합금의 자기적 특성을 향상 시키는 좋은 방안으로써의 가능성을 명확히 보여주었다.

감사의 글

본 논문은 2020년도 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단(NRF)의 미래소재 디스커버리사업의 지원을 받 아 수행되었습니다(2016M3D1A1027835).

References

- X. Li, Z. Chen, Z. Chen, and Y. Zhang, Chemosphere 93, 1240 (2013).
- [2] K. H. J. Buschow, J. Magn. Magn. Mater. 100, 79 (1991).
- [3] K. H. J. Buschow, J. Appl. Phys. 63, 3130 (1988).
- [4] T. Kuno, S. Suzuki, K. Urushibata, K. Kobayashi, N. Sakuma, M. Yano, A. Kato, and A. Manabe, AIP Adv. 6, 025221 (2016).
- [5] Y. Hirayama, Y. K. Takahashi, S. Hirosawa, and K. Hono, Scr. Mater. 138, 62 (2017).
- [6] D. Goll, R. Loeffler, R. Stein, U. Pflanz, S. Goeb, R. Karimi, and G. Schneider, Phys. Status Solidi-Papid Res. Lett. 8, 862 (2014).
- [7] C. Zhou, F. E. Pinkerton, and J. F. Herbst, J. Appl. Phys. 115, 17C716 (2014).
- [8] C. Zhou, K. Sun, F. E. Pinkerton, and M. J. Kramer, J. Appl. Phys. 117, 17A741 (2015).
- [9] Y. Matsuura, S. Hirosawa, H. Yamamoto, S. Fujimura, and M. Sagawa, Appl. Phys. Lett. 46, 308 (1985).
- [10] Y. C. Yang, S. Hong, Z. Z. Yong, L. Tong, and G. J. Liang, Solid State Commun. 68, 175 (1988).
- [11] S. F. Cheng, V. K. Sinha, Y. Xu, J. M. Elbicki, E. B. Boltich, W. E. Wallace, S. G. Sankar, and D. E. Laughlin, J. Magn. Magn. Mater. **75**, 330 (1988).
- [12] H. Wuest, L. Bommer, A. M. Huber, D. Goll, T. Weissgaerber, and B. Kieback, J. Magn. Magn. Mater. 428, 194 (2017).
- [13] D. Salazar, A. Martín-Cid, J. S. Garitaonandia, T. C. Hansen, J. M. Barandiaran, and G. C. Hadjipanayis, J. Alloys Compd. 766, 291 (2018).
- [14] P. Tozman, H. Sepehri-Amin, Y. K. Takahashi, S. Hirosawa, and K. Hono, Acta Mater. 153, 354 (2018).
- [15] S. U. Rehman, Q. Jiang, L. He, H. Xiong, K. Liu, L. Wang, M. Yang, and Z. Zhong, Phys. Lett. A 383, 125878 (2019).
- [16] T. Akiya, J. Liu, H. S. Amin, T. Ohkubo, K. Hioki, A. Hattori, and K. Hono, J. Appl. Phys. 115, 17A766 (2014).

- 84 -