

# ThMn<sub>12</sub> 형 Sm-Fe-Ti 급냉응고리본의 미세구조 및 자기특성

김윤배 · 유권상 · 김동환 · 김창석

한국표준연주소, 자기연구소

대덕연구단지 P.O.BOX 3

(1991년 4월 10일 받음)

단물법 급냉응고장치를 이용하여 디스크 표면속도 40m/s로 Sm-Fe-Ti 리본시편을 제작하고 이의 결정구조 및 자기특성을 조사하였다. 급냉응고상태에서 Sm<sub>x</sub>Fe<sub>100-x</sub>Ti<sub>y</sub> (3.8 ≤ x ≤ 11.5, 3.8 ≤ y ≤ 19.2) 합금은 전 조성에 걸쳐 TbCu<sub>7</sub>-type 구조의 준안정상이 형성되고 조성에 따라 α-(Fe, Ti), Fe<sub>2</sub>Ti, 비정질 및 d=2.14Å에 강한 회절선을 나타내는 미지의 상 등이 존재함을 알 수 있었다. 한편, 급냉응고에 의하여 생성된 이들 TbCu<sub>7</sub>-type 구조의 준안정상은 850°C에서 45분간 열처리한 후에도 완전히 안정상으로 변태되지 않았으나 SmFe<sub>11</sub>Ti 조성에서는 거의 완전한 변태가 이루어짐을 알 수 있었다. 최적조건(850°C×45분)으로 열처리한 SmFe<sub>11</sub>Ti 급냉응고리본은 주상인 ThMn<sub>12</sub> 구조의 경자성상과 연자성상인 α-(Fe, Ti) 및 반강자성 Fe<sub>2</sub>Ti 등으로 구성되어 있었으며, α-(Fe, Ti) 및 Fe<sub>2</sub>Ti의 생성은 열처리시 Sm 원자의 증발에 기인한 것으로 판명되었다. 최적조건으로 열처리한 SmFe<sub>11</sub>Ti 급냉응고리본의 표면 및 내부 조성에 대한 원자비율은 각각 SmFe<sub>25.8</sub>Ti<sub>26</sub> 및 SmFe<sub>11.7</sub>Ti<sub>10</sub>이었으며, α-(Fe, Ti) 및 Fe<sub>2</sub>Ti의 대부분은 리본의 표면층에 존재하는 것으로 관찰되었다.

## I. 서 론

ThMn<sub>12</sub>-type 구조의 RE(Fe, M)<sub>12</sub> 형 금속간화합물은 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>11</sub>B 이후의 새로운 영구자석 재료로 기대되고 있다 [1-5]. 여기에서, RE는 희토류원소이고 M은 Ti, V, Cr, W, Mo 및 Si 등으로써, 특히 RE=Sm의 경우 강한 일축 결정자기이방성을 보이는 것으로 알려지고 있다 [2]. 따라서, Sm(Fe, M)<sub>12</sub> 형 화합물로부터 고보자력을 얻기 위한 연구가 계속되어 왔으며, 대표적인 예로써, SmFe<sub>10</sub>(Ti, V) 급냉응고리본 [6] 및 mechanical alloying 한 Sm-Fe-V [7]에서 각각 955 kA/m (12 kOe) 및 931 kA/m (11.7 kOe)의 고보자력이 얻어진 것을 들 수 있다. 한편, Sm(Fe, M)<sub>12</sub> 형 화합물 (M=Ti/Si/V/Cr/Mo)의 자기특성에 관한 Ohashi 등 [5]의 최근의 연구결과에 의하면, 이들 화합물중 M=Ti(SmFe<sub>11</sub>Ti)의 경우가 자화, 이방성자장 및 큐리온도에 있어서 가장 큰 값을 갖으며, 따라서, SmFe<sub>11</sub>Ti이 ThMn<sub>12</sub> 구조를 갖는 새로운 영구자석의 출발재료 중 하나로 주목되고 있다고 할 수 있다. 그러나, SmFe<sub>11</sub>Ti에서 보고된 보자력의 최대값은 급냉응고리본 [8] 및 sputtered film [9]에서 각각 460 kA/m (5.8 kOe) 및 500 kA/m (6.3 kOe)로 비교적 낮은 편이며, 이 화합물로부터 고보자력을 얻기 위해서는 Sm-Fe-Ti 3원 합금의 미세구조 및 자기특성에 대한 기초적인 연구가 요구되고 있다.

따라서 본 연구에서는 Sm-Fe-Ti 3원계 급냉응고리본을 제작하여 이의 결정구조 및 열처리 후 생성되는 결정상과 자기특성과의 상관관계를 조사하고자 하였다.

## II. 실험방법

Sm-Fe-Ti 모합금은 99.9% 이상의 Sm, Fe 및 Ti 순금속을 이용하여 원자분율이 각각 Sm<sub>x</sub>Fe<sub>100-x</sub>Ti<sub>y</sub> (3.8 ≤ 11.5, 3.8 ≤ y ≤ 19.2)가 되도록 총 600g 썩을 평량한 후 Ar 분위기의 고주파 유도로에서 용해하여 제작하였다. 급냉응고시편은 이들 모합금을 원료로하여 Ar 분위기에서 단물법 급냉응고장치로 제작하였으며, 이때 디스크의 표면속도 및 노즐의 분사압력은 각각 40m/s 및 0.5kg/cm<sup>2</sup>로 하였고, 제작된 시편은 약 20 μm×1mm×50mm 크기의 리본형상이었다. 이렇게 하여 제작된 급냉응고 리본으로부터 고보자력을 얻기 위하여, 리본시편을 4mm φ ID×7mmL의 투명석영관에 진공 봉입하고 600-900°C에서 15-60분간 열처리를 하였으며 열처리 전, 후의 자기특성을 진동시편 마그네토미터 (LDJ, Model 9500)로 측정하였다. 급냉응고리본의 결정구조는 X-선 회절장치 (Rigaku, 2028)를 사용하여 조사하였고, 급냉응고 리본의 조성분석에는 SEM-EDX (Philips, Model PV 9900)를 사용하였다.

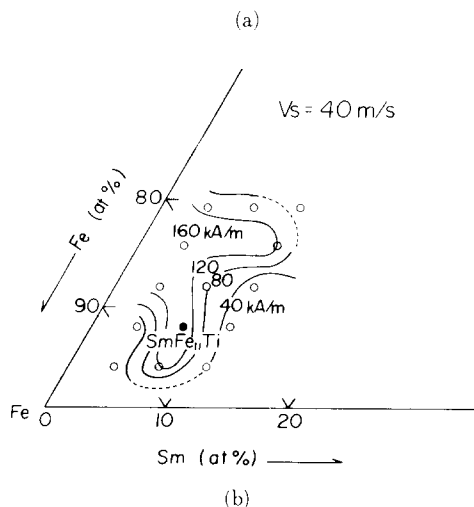
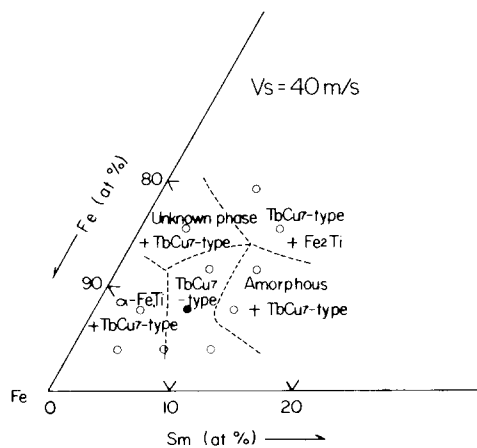


Fig. 1. The compositional dependence of (a) phases and (b) coercivity of Sm-Fe-Ti melt-spun ribbons quenched at  $V_s=40$  m/s.

### III. 실험결과 및 고찰

Fig. 1(a) 및 (b)는 디스크 표면속도 40m/s로 제작한  $Sm_xFe_{100-x}Ti_y$  ( $3.8 \leq x \leq 11.5$ ,  $3.8 \leq y \leq 19.2$ ) 급냉응고리본의 결정구조 및 보자력을 각각 X-선 회절장치 및 진동시편 마그네토미터로 조사한 결과를 나타낸 것이다. 여기에서, 상의 경계선은 인접조성에서 임의의 상의 출현이 각각 유, 무할 경우 그 중간 조성의 위치를 취하여 결정하였으며, 보자력 등고선은 각 시편의 보자력을 측정하여 Sm, Fe 및 Ti에 대한 보자력의 조성 의존성 관계를 구하고 이를 토대로 하여 결정하였다. Fig.1(a)에서 보는 바와같이 급냉응고상태의  $SmFe_{11}Ti$  합금에는 경자성상인  $ThMn_{12}$ -type 구조의 화합물이 형성되지 않고 전조성에 걸쳐  $TbCu_7$ -type 구조가 형성되며 조성에 따라

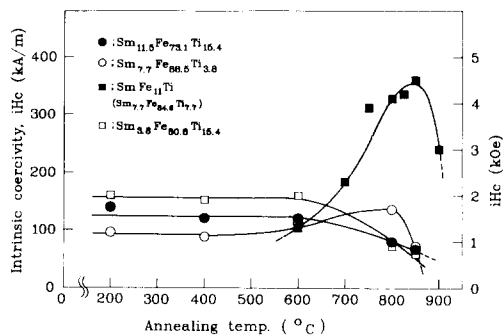


Fig. 2. Dependence of the coercivity of Sm-Fe-Ti melt-spun ribbons on annealing temperature.

$\alpha$ -(Fe,Ti),  $Fe_2Ti$ , 비정질 및  $d=2.14 \text{ \AA}$ 의 위치에 강한 회절선을 나타내는 미지의 상 등이 존재한다. 여기에서  $TbCu_7$ -type의 결정상은 육방정구조를 갖는 준인성상으로서 사기적으로는 면이방성을 나타내며  $ThMn_{12}$ -type 구조와는 달리 연자기특성을 갖고 있는 것으로 알려져 있다[10]. 또한, 본 실험조건에서 완전한 비정질상은 얻어지지 않았으나, Sm함량이 비교적 높은  $Sm_{11.5}Fe_{80.8}Ti_{7.7}$  및  $Sm_{11.5}Fe_{76.9}Ti_{11.5}$ 의 일부 조성에서 비정질과  $TbCu_7$ -type의 결정상이 혼재하여 나타남을 알 수 있었다. 한편, Fig.1(b)에서 보는 바와같이 결정상 형성이 용이하고  $\alpha$ -(Fe, Ti)의 형성이 어려운 영역에서 보자력은 증가하는 경향을 나타내고 있다. 그러나, 급냉응고상태에서는  $ThMn_{12}$ -type 구조가 형성되지 않으므로 보자력이 낮은 편이며  $Sm_{3.8}Fe_{90.8}Ti_{15.4}$  조성에서 최대 160 kA/m(2.0 kOe)를 나타낸다. 이와같이 Sm-Fe-Ti 합금이 급냉응고상태에서 낮은 보자력을 나타내므로 이들 합금으로부터 고보자력을 얻기 위하여  $ThMn_{12}$ 의 stoichiometry를 갖는  $SmFe_{11}Ti$ 과 급냉응고상태에서 보자력이 비교적 큰 것으로 나타난  $Sm_{11.5}Fe_{73.1}Ti_{15.4}$ ,  $Sm_{7.7}Fe_{88.5}Ti_{3.8}$  및  $Sm_{3.8}Fe_{90.8}Ti_{15.4}$ 를 택하여 600-900°C에서 각각 30분간씩 열처리를 하였으며, Fig.2에 각 합금에서의 열처리 온도에 대한 보자력 변화의 측정 결과를 나타내었다.

Fig. 2에서 보는 바와 같이  $Sm_{11.5}Fe_{73.1}Ti_{15.4}$ ,  $Sm_{7.7}Fe_{88.5}Ti_{3.8}$  및  $Sm_{3.8}Fe_{90.8}Ti_{15.4}$ 는 열처리 온도가 증가하여도 보자력에는 큰 변화가 없으며 800°C이상에서 감소하는 경향을 나타내고 있다. 그러나,  $SmFe_{11}Ti$ 은 열처리 온도가 증가할수록 보자력이 증가하여 850°C에서 최대치 360 kA/m(약 4.5 kOe)를 나타낸 후 그 이상의 온도에서 다시 감소하는 경향을 나타낸다.  $SmFe_{11}Ti$ 의 최적 열처리조건은 Fig.3에 나타낸 바와 같이 850°C×45분이며, 그때의 보자력은 400 kA/m(약 5.0 kOe)이다.

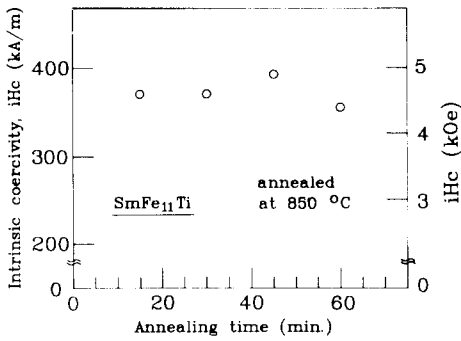


Fig. 3. Dependence of the coercivity of SmFe<sub>11</sub>Ti melt-spun ribbon on annealing time.

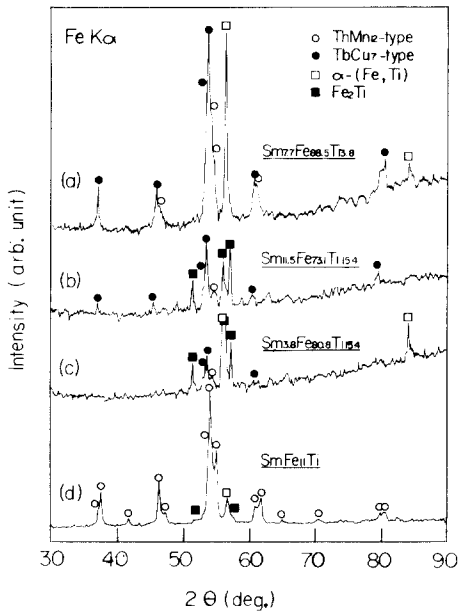


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of (a) Sm<sub>77</sub>Fe<sub>88.5</sub>Ti<sub>3.8</sub>, (b) Sm<sub>11.5</sub>Fe<sub>73.1</sub>Ti<sub>15.4</sub>, (c) Sm<sub>3.8</sub>Fe<sub>80.8</sub>Ti<sub>15.4</sub> and (d) SmFe<sub>11</sub>Ti melt-spun ribbons annealed at 850°C ×45 minutes in vacuum.

Fig. 4는 Sm-Fe-Ti 합금의 조성에 따른 보자력 변화를 관찰하기 위하여 850°C에서 각각 45분간 열처리한 Sm<sub>77</sub>Fe<sub>88.5</sub>Ti<sub>3.8</sub>, Sm<sub>11.5</sub>Fe<sub>73.1</sub>Ti<sub>15.4</sub>, Sm<sub>3.8</sub>Fe<sub>80.8</sub>Ti<sub>15.4</sub> 및 SmFe<sub>11</sub>Ti 급냉응고리본의 X-선 회절실험을 한 결과를 나타낸 것으로, 측정시편으로는 200μm 이하로 분쇄한 분말을 사용하였다. Fig. 4(d)에서 보는 바와같이 SmFe<sub>11</sub>Ti에는 경자성상인 ThMn<sub>12</sub>-type 구조의 화합물이 주상을 이루고 있으며 그외에 소량의 α-(Fe,Ti)연

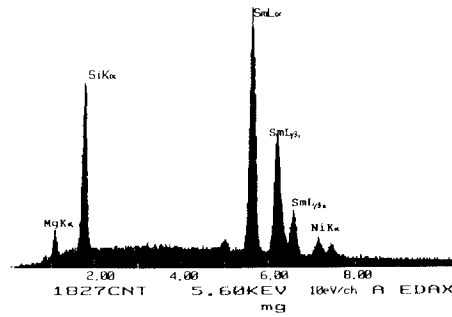


Fig. 5. SEM-EDX spectrum of the metallic film evaporated on the inside of quartz tube used for the annealing of SmFe<sub>11</sub>Ti melt-spun ribbon.

자성상 및 반강자성의 Fe<sub>2</sub>Ti등이 존재한다. 그러나 Sm<sub>77</sub>Fe<sub>88.5</sub>Ti<sub>3.8</sub>, Sm<sub>11.5</sub>Fe<sub>73.1</sub>Ti<sub>15.4</sub> 및 Sm<sub>3.8</sub>Fe<sub>80.8</sub>Ti<sub>15.4</sub>에는 각각 Fig.4(a), (b) 및 (c)에서 보는바와 같이 α-(Fe,Ti) 및 TbCu<sub>7</sub>-type 등이 주상으로 형성되고 ThMn<sub>12</sub>-type의 화합물은 minor phase로 존재한다. 이와같이 조성에서 연자성상이 주상으로 형성되므로써 Fig.3에서와 같이 이들 합금의 보자력이 작은 것으로 사료된다. 또한, Sm<sub>77</sub>Fe<sub>88.5</sub>Ti<sub>3.8</sub>, Sm<sub>11.5</sub>Fe<sub>73.1</sub>Ti<sub>15.4</sub> 및 Sm<sub>3.8</sub>Fe<sub>80.8</sub>Ti<sub>15.4</sub> 조성에서는 열처리 이후에도 TbCu<sub>7</sub>-type의 준안정상이 존재하고 있으며, 이는 잉곳트에 대한 실험결과[11]와 상반되는 것으로써 급냉응고리본에서 나타나는 특이한 현상이라고 할 수 있다. 그러나, 이러한 현상이 SmFe<sub>11</sub>Ti 조성에서는 일어나지 않으며, 이는 급냉응고에 의하여 생성된 TbCu<sub>7</sub>-type 준안정상에 대한 안정성으로의 변태속도가 조성에 따라 달라짐을 의미하고 있다고 볼 수 있다. 따라서 TbCu<sub>7</sub>-type 준안정상 생성에 의한 보자력 감소를 피하기 위해서는 SmFe<sub>11</sub>Ti에 가까운 조성을 선택하여야 될 것으로 사료된다.

한편, 고온에서 열처리한 SmFe<sub>11</sub>Ti 급냉응고리본에 α-(Fe,Ti) 및 Fe<sub>2</sub>Ti 등이 생성되는 이유는 열처리 과정 중 증기압이 높은 Sm원자가 리본으로부터 증발하여 상대적으로 과잉의 Fe 및 Ti이 잔재하게 되기 때문인 것으로 고찰되고 있으나[6], 이에 대한 자세한 연구결과는 아직 보고되어 있지 않다. Fig.5는 SmFe<sub>11</sub>Ti 급냉응고리본 열처리시 시편을 진공봉입한 석영관 내벽에 증착된 금속막에 대한 SEM-EDX spectrum을 나타낸 것으로 Sm의 peak는 검출되나, Fe와 Ti의 peak는 나타나지 않고 있다. 여기에서 Si, Mg 및 Ni 등의 peak는 석영관에 기인한 것으로 추측되며, SmFe<sub>11</sub>Ti 리본으로부터는 Sm 원자만이 증발된 것으로 사료된다. Sm원자는 리본의 표면으로부터 증발될 것이므로, 표면과 내부의 조성

Table 1. The results of SEM-EDX analysis for the as-quenched and annealed SmFe<sub>11</sub>Ti melt-spun ribbon.

Components	Sm	Fe	Ti
Specimens	(at.%)	(at.%)	(at.%)
As-quenched	7.4	85.0	7.6
Annealed			
(Surface)	3.4	87.7	8.9
(Inside)	7.3	85.7	7.0

은 서로 다를 것으로 예상되고, 따라서, SEM-EDX를 이용하여 성분 분석을 하였으며 그 결과를 Table 1에 나타내었다.

Table 1에서 보는 바와같이 850°C에서 45분간 열처리한 SmFe<sub>11</sub>Ti 리본 내부의 조성은 급냉응고상태의 리본 조성에 비하여 큰 차이가 없으나, 열처리 한 리본시편의 표면에 대한 Sm 함량은 급냉응고상태의 약 46%로 Sm 원자의 증발이 리본의 표면층에서 심하게 일어난 것을 알 수 있다. 열처리 후 리본의 표면 및 내부 조성에 대한 원자비율은 각각 SmFe<sub>25.8</sub>Ti<sub>2.6</sub> 및 SmFe<sub>11.7</sub>Ti<sub>1.0</sub>으로서 표면의 경우 SmFe<sub>11</sub>Ti의 stoichiometry로부터 크게 벗어나 있음을 알 수 있다. 이와같은 결과는 리본의 표면에 과잉의 Fe 및 Ti이 상당량 존재함을 의미하며, 따라서, Fig. 4(d)에서 검출된 α-(Fe,Ti) 및 Fe<sub>2</sub>Ti의 대부분이 리본 표면에 형성되어 있을 것으로 예측된다.

연자성상인 α-(Fe,Ti)은 비교적 낮은 역자장하에서도 용이하게 탈자되므로 Fig.6에 나타낸 바와 같이 감자곡선상에 step을 이루는 원인이 되고, 아울러 SmFe<sub>11</sub>Ti의 보자력을 감소시키는 것으로 사료된다. 감자곡선상의 이러한 step은 열처리한 Sm(Fe,M)<sub>12</sub> 급냉응고리본에서 일반적으로 관찰되어 온 현상으로, 그 원인이 앞서 언급한 바와같이 Sm 원자의 증발에 의한 α-(Fe,Ti)의 생성에 기인한다는 것은 잘 알려져 왔으나[6,8,12], α-(Fe,Ti)이 주로 리본의 표면에 존재한다는 것은 아직까지 예측되지 못한 사항이다. 따라서, 표면에 형성된 α-(Fe,Ti)의 제거 및 열처리 분위기 제어에 의한 Sm 원자의 증발 억제 등은 SmFe<sub>11</sub>Ti의 보자력을 향상시키는 방법이 될 것으로 기대된다.

#### IV. 결 론

단롤법 급냉응고장치를 이용하여 Sm-Fe-Ti 리본 시편을 제작하고 이의 결정구조 및 자기특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 디스크 표면속도 40 m/s로 제작한 Sm<sub>x</sub>Fe<sub>100-x-y</sub>Ti<sub>y</sub>

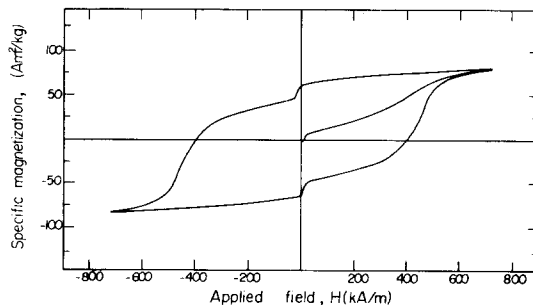


Fig. 6. Magnetic hysteresis loop of SmFe<sub>11</sub>Ti melt-spun ribbon annealed at 850°C for 45 minutes in vacuum.

(3.8 ≤ x ≤ 11.5, 3.8 ≤ y ≤ 19.2) 급냉응고리본에는 전조성에 걸쳐 준안정상인 TbCu<sub>7</sub>-type의 구조가 형성되며 조성에 따라 α-(Fe,Ti), Fe<sub>2</sub>Ti, 비정질 및 d=2.14 Å에 강한 회절선을 나타내는 미지의 상 등이 존재한다. 또한, 급냉응고에 의하여 생성된 이들 TbCu<sub>7</sub>-type 구조의 준안정상은 850°C의 고온에서도 완전하게 안정상으로 변태되지 않으나 SmFe<sub>11</sub>Ti의 경우에는 거의 완전한 변태가 이루어진다.

2. 디스크 표면속도 40 m/s로 제작한 SmFe<sub>11</sub>Ti 급냉응고리본에 대한 최적 열처리조건은 850°C×45분이며, 최적 조건으로 열처리한 SmFe<sub>11</sub>Ti 급냉응고리본의 보자력은 400 kA/m(5.0 kOe)이다.

3. 최적조건으로 열처리한 SmFe<sub>11</sub>Ti 급냉응고 리본은 주상을 이루는 ThMn<sub>12</sub> 구조의 경자성상과 연자성상인 α-(Fe,Ti) 및 반강자성의 Fe<sub>2</sub>Ti으로 구성되어 있다. 여기에서 α-(Fe,Ti) 및 Fe<sub>2</sub>Ti의 생성은 열처리시 리본 표면으로부터의 Sm원자의 증발에 기인하는 것으로 사료된다.

4. 최적조건으로 열처리한 SmFe<sub>11</sub>Ti 급냉응고리본의 표면 및 내부의 원자비율은 각각 SmFe<sub>25.8</sub>Ti<sub>2.6</sub> 및 SmFe<sub>11.7</sub>Ti<sub>1.0</sub>이었으며, α-(Fe,Ti) 및 Fe<sub>2</sub>Ti의 대부분은 리본의 표면층에 존재하는 것으로 사료된다.

#### 참 고 문 헌

[1] B. De Mooij and K.H.J. Buschow, Philips J. Res., 42, 246(1987).  
 [2] F.R.De Boer, H. Ying-Kai, D.B.Mooij and K.H.J.Buschow, J. Less-Common Metals, 135, 199(1987).  
 [3] K. Ohashi, T.Yokoyama, R. Osugi and Y.Tawara, IEEE Trans, Magn., MAG-23, 3101(1987).  
 [4] K. Ohashi, T. Yokoyama, R. Osugi, J. Sakurai and

- Y. Komura, J. Less-Common Metals, **139**, L1 (1988).
- [5] K. Ohashi, Y. Tawara, R. Osugi and M. Shima, J. Appl. Phys., **64**, 5714(1988).
- [6] M. Okada, A. Kojima, K. Yamagishi and M. Homma, IEEE Trans. Magn., **26**, 1376(1990).
- [7] L. Schultz, K. Schnitzke and J. Wecker, Appl. Phys. Lett., **56**, 868(1990).
- [8] J. Ding and M. Rosenberg, J. Mag. Mag. Mat., **80**, 105(1989).
- [9] F.J. Cadieu, T.D.Cheung, L.Wickramasekara and S.H.Aly, J. Appl. Phys., **55**, 2611(1984).
- [10] H.Saito, M. Takahashi and T.Wakiyama, J.Appl. Phys., **64**, 5965(1988).
- [11] 김윤배, 제5회 응용물리 심포지움 논문집, (과학기술원), 235(1990).
- [12] J. Strzeszewski, Y.Z.Wang, E.W.Singleton and G.C.Hadjipanayis, IEEE Trans. Magn., **MAG-25**, 3309(1989).

## Microstructures and Magnetic Properties of ThMn<sub>12</sub>-type Sm-Fe-Ti Melt-Spun Ribbons

Y.B.Kim, K.S.Ryu, D.H.Kim and C.S.Kim

*Korea Standards Research Institute*

*P.O.BOX 3 Taedok Science Town, Taejon 305-606*

(Received 10 April 1991)

It has been found that the as-quenched ribbons of Sm<sub>x</sub>Fe<sub>100-x-y</sub>Ti<sub>y</sub> (3.8 ≤ x ≤ 11.5, 3.8 ≤ y ≤ 19.2) are composed of metastable TbCu<sub>7</sub>-type structure, α-(Fe, Ti), Fe<sub>2</sub>Ti and an unknown phase accompanying strong diffraction line at d=2.14 Å. The metastable TbCu<sub>7</sub>-type phase, which was formed by rapid quenching, did not transform fully to the stable phases after annealing at 850°C for 45 minutes except the one existed in SmFe<sub>11</sub>Ti melt-spun ribbon. The SmFe<sub>11</sub>Ti melt-spun ribbon, annealed at 850°C for 45 minutes in vacuum, was found to be composed of ThMn<sub>12</sub>, α-(Fe, Ti) and Fe<sub>2</sub>Ti phases. The formation of α-(Fe, Ti) and Fe<sub>2</sub>Ti phases in this melt-spun ribbon was due to the evaporation of Sm atoms during the high temperature annealing. The atomic ratios for the surface and the inside of SmFe<sub>11</sub>Ti melt-spun ribbon annealed in vacuum were SmFe<sub>25.8</sub>Ti<sub>2.6</sub> and SmFe<sub>11.7</sub>Ti<sub>1.0</sub> respectively. It is thought to be that much of α-(Fe, Ti) and Fe<sub>2</sub>Ti phases exist on the surface of ribbon.