

이 논문은 1988년도 문교부 학술연구조성비 지원에 의하여 연구되었음.

論文

한국정밀공학회지 제 5 권 제 4 호 1988. 12

Journal of the Korean Society of Precision Engineering Vol. 5, No. 4 Dec., 1988

Mn-Al계 합금의 열처리에 따른 미세조직 변화와 자기적 특성 (제 1 보)

- Mn-Al-Cu 합금을 중심으로 -

방 만규*, 양 현수**, 곽 창섭***

The Magnetic Characteristics and Microstructure of Mn-Al System Alloys(1st Report)

- Focused on the Mn-Al-Cu Alloys -

Man Gyu Pang, Hyun Soo Yang, Chang Sup Kwak

ABSTRACT

This study was undertaken to observe the formation behavior of ferromagnetic phase in Mn-Al-Cu Alloys. The alloy selected for this investigation was 70% Mn-29% Al-1% Cu.

This pre-alloyed pig was prepared to the cylindrical castings using an Induction furnace after homogenizing at 1100°C for 2hr, the specimens were cooled by cooling methods.

Subsequent isothermal heat treatments were followed at 550°C for various periods of time at predetermined(1-1000min).

The formation behavior of ferromagnetic phase was investigated by measurements of magnetic properties of the specimens at each stage of heat treatment, and optical microscopic examination and X-Ray diffraction analyses were also employed.

By this basic experimental results, the conclusions are as follows:

-
- * 부천공고교사(전 인천대 교육대학원생)
 - ** 인천대학교 대학원생
 - *** 인천대학교 공대부교수

1) In order to obtain much amount of ferromagnetic phase, the optimum average cooling rate was about $7.35-16.4^{\circ}\text{C}/\text{sec}(1100^{\circ}\text{C}-600^{\circ}\text{C})$.

2) We verified the decomposition of τ phase to $\beta\text{-Mn}$ and γ , as the specimens were homogenized at 1100°C for 2hr, then heat-treated at 550°C for 1-1000min.

3) A condition of optimum heat treatments in Mn-Al-Cu permanent magnetic alloys showed that after homogenizing at 1100°C for 2hr, the specimens were cooled in air or furnace(A) and subsequent heat treatments at 550°C for 1-30min.

The maximum magnetic properties were measured as follows: Air cooling; $B_r=1200(\text{Gause})$, $bH_c=100(\text{oe})$, $(BH)_{\text{max}}=0.07(\text{MGOe})$

Furnace cooling(A); $B_r=950(\text{Gauss})$, $bH_c=80(\text{Oe})$, $(BH)_{\text{max}}=0.05(\text{MGOe})$

1 서 론

최근 첨단산업의 발전과 더불어 자성재료의 수요가 급격히 증가되고 있다. 특히 전자, 전기 부품에는 필수적인 재료로서 현재 공업적으로 사용되는 영구 자석합금은 Alnico계 자석과 ferrite계 자석이 전생산량의 90% 이상을 점유하고 있으며, 최근에는 Fe-Cr-Co계 자석과 초고속능 회토류계 자석들이 개발되고 있는 실정이다.

이들 자석에는 Co나 회토류 원소들이 필수적으로 쓰이고 있다. 그러나 이들 대부분의 자석은 자기적 특성이 우수하다는 장점을 지니고 있는 반면 고가의 원소들이기 때문에 자원과 경제적인 측면에서 보다 저렴하고 구하기 쉬운 원소를 사용한 자석의 개발이 요구되고 있는 실정이다.

Mn-Al계 합금은 Hindrick¹⁾가 Mn-Al 2원계 합금에서 자기특성 유발의 관건인 강자성 τ 상이 존재한다고 발표한 이래 Kono²⁾ Campell³⁾ Koch⁴⁾ 등에 의하여 그 존재가 더욱 명확히 확

인되었다.

또한, Yamamoto⁵⁾, Heusler⁶⁾, Tusboya⁷⁾, Sugihara⁸⁾ 등은 2원계에 제3의 원소, (C, Co, Cu, Ni)를 첨가함으로써 자기적 특성이 현저히 향상된다는 새로운 사실을 발견하였다.

한편, Koster⁹⁾, Vintuykin¹⁰⁾, Kojima¹¹⁾ 등은 고온 ϵ 상, 강자성상, 분해상인 $\beta\text{-Mn}$, γ 상 등의 존재와 이들 상호간의 변태과정을 연구한 바 있으며, 최근 소¹²⁾는 이 합금의 상변태 연구에서 강자성상이 가장 많이 얻을 수 있는 조건을 규명하여 주목을 끌고있다.

이러한 관점에서 대두된 것이 Mn-Al계 자석 합금이다.

본 연구는 Mn-Al-Cu 자석 합금에서 냉각속도 변화에 따른 강자성상의 생성과 자기적 특성, 그리고 등온열처리에 따른 자기적 특성을 조사함으로써 Mn-Al-Cu 자석 합금의 개발에 기초적인 자료를 얻고자 하였다.

II 실험

1. 시료 및 시편제작

본 실험에서 행한 실험과정을 Fig. 1에 도식적으로 나타내었다.

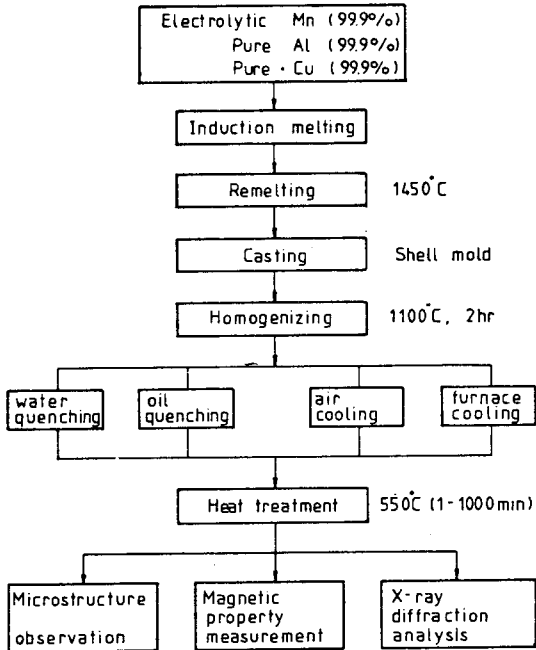


Fig 1. Experimental process

시편은 순도 99.9%의 Mn, 99.9%의 Al과 99.9%의 Cu를 사용하여 시료를 정양한후, 고주파 유도로를 사용하여 공기중에서 용해하였다. 이때 사용한 도가니는 5ℓ용량의 마그네시아 도가니를 사용하였고, 산화를 방지하기 위해서 C overall11을 첨가시켜 용해한후 괴형태로 만든 다음 이 괴형태를 다시 고주파용 해로로 1450°C에서 재용해하여 직경이 10mm인, 원통형 Ceramic Mould에 주입하여 이 봉상의 시편을 절단하여 직경 10mm높이 10mm의 disk형태의 시편

Composition	Mn	Al	Cu
wt. (%)	70.24	28.49	1.12

Table 1. Chemical composition of specimen

을 제작하여 미세조직 관찰과 X-Ray회절시험 및 자기특성을 조사하였다. 또한 제작한 시편의 화학적 조성은 Table. 1과 같다.

2. 시험장치

본 실험에서 사용한 실험장치를 도식적으로 나타내면 Fig. 2와 같다. 고온 ε상을 만들기 위한 균질화처리와 등온열처리에 사용한 노는 직경 35mm, 길이 560mm의 석영관을 삽입한 관상 노이며, 이때 시편의 온도측정은 시편에 직접 열전대(Chromel-Alumel)를 부착하여 행하였고 열전대의 위치는 시편의 중앙 위치에 오도록 하였고 이 열전대를 X-Y기록계에 연결하여 냉각곡선과 균질화처리 온도 및 등온열처리 온도를 디지털 지시계로 읽었다.

3. 실험방법

1) 균질화처리 및 냉각곡선

열처리과정은 주조한 시편을 균질화 시키는 한편, 고온 ε상을 만들기 위하여 1100°C로 공기 중에서 2시간 동안 균질화처리(Hamogenieing)한후, 각 냉각방법에 따라 냉각시켰다. 즉 냉

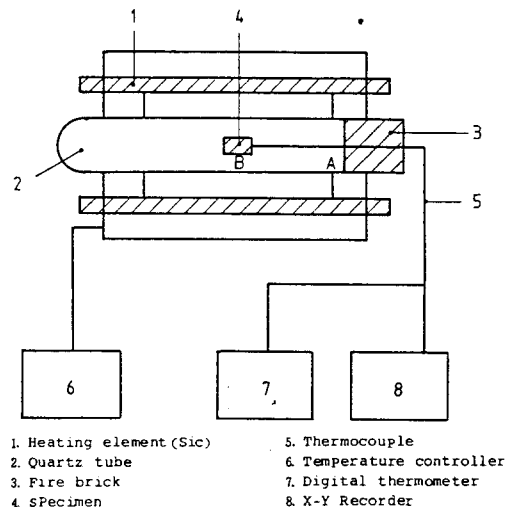


Fig 2. Schematic illustration of experimental equipment

각속도가 각기 다른 수냉, 유냉, 공냉 및 노냉 등으로 구분하여 시편을 냉각시켰다. 그 중에서 특히 노냉의 경우 Fig.2에서 보듯이 노내의 위치에 따라 A와B의 위치를 구분해 보았다. 그리고 각 냉각방법에 따른 냉각곡선을 X-Y기록계로 기록하였다.

2) 등온열처리

각 조건에 따라 냉각시킨 시편을 다시 1-1000분까지 등온열처리 함으로서 τ 상 생성의 변태 거동과 냉각과정에서 ϵ 상이 어떻게 변태되는지 알아보고 강자성 τ 상의 분포가 많은 노냉A의 경우를 다루어 보았다.

그래서 본 논문에서는 수냉, 유냉, 공냉, 노냉A 및 노냉B의 5가지 시편에 대한 τ 상의 생성·분해거동이 용이한 550°C로 최단 1분에서 최장 1000분까지 등온 열처리 하였다.

3) 미세조직의 관찰 및 X-선 회절시험

각 조건에 따라 열처리한 시편을 미세한 Al_2O_3 분말로 연마한 후 부식액으로 부식시켜 광학현미경으로 관찰하였다.

이때 부식용액은 HCL:5ml, HNO_3 :8ml, HF:6.5ml, H_2O :20ml을 혼합한 용액을 사용하였다. 한편 τ 상의 분해상이 많이 존재하는 시편(공냉, 노냉)은 부식이 빨리되므로 H_2O 를 약 20ml정도 첨가하여 회석시킨후 약 3초정도 부식시켰다. 그리고 상변태시에 나타나는 각 상의 종류를 조사하고 상대적인 양의 변화를 알아보기 위하여 X-선 회절시험을 행하였다.

4) 자기적특성

자기특성의 측정은 disk형 시편을 연마한 후 자동 B-H곡선추적기 (Shinei Seiki Co, Model No, BHH-5)를 사용하여 시편을 자화시킨후 탈자시키면서 자기이력곡선의 제 2상한 탈자곡선을 얻었고, 이로부터 잔류자속밀도 (Br), 보자력 (bHc) 및 최대 에너지적 [(BH)max] 값을 구하였다.

이상의 여러결과에서 상의 생성과 분해는 Ko ch⁴⁾가 제시한 Mn-Al상태도 (Fig5)에 의하면 ϵ 상은 900°C이상의 고온에서 존재하는 상이며, 강자성 τ 상은 68wt%-73wt% Mn의 조성영역에

서 준안정성으로 존재하며 이러한 τ 상을 얻는 방법은 고온 ϵ 상을 10-30°C/sec의 냉각속도로 제어냉각 하거나 ϵ 상을 급냉시킨 후 500-600°C 온도에서 등온열처리 함으로써 얻을 수 있음을 암시하고 있다.

이들 상의 변태기구는 Vintaykin¹⁰⁾이 Mn-Al계 2원합금의 고온 ϵ 상을 급냉시킨후 등온열처리 하면 불규칙 구조의 ϵ 상이 규칙화가 시작되고 모상과의 격자상수 차이에 의해 모상인 ϵ 상에 전달응력이 발생하여 적층결합에 의하여 ϵ 상이 불규칙한 F.C.C의 영역이 형성되는데 이것이 τ 상의 핵인 동시에 자력발생의 판건이 된다.

III 결과 및 고찰

1. 냉각속도에 따른 각 상의 생성 및 자기적 특성

Fig.3은 각 시편을 1100°C에서 2시간 동안 균

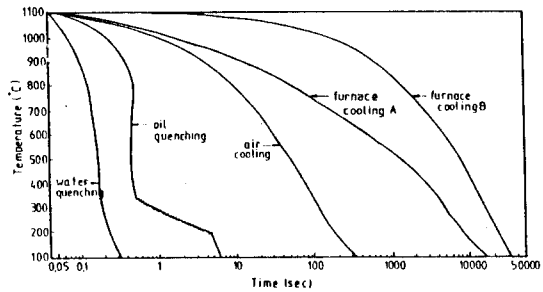


Fig 3. Cooling curve after homogenizing(1100°C, 2hr) at about 1100°C~100°C

질하처리시킨후 1100°C로부터 100°C까지의 냉각 과정을 나타낸 냉각곡선이다. 이 결과로 알 수 있듯이 냉각속도가 가장 빠른 것은 수냉이고, 그 다음이 유냉, 공냉, 노냉A, B순으로 냉각속도가 감소되고 있음을 알 수 있다.

그리고 유냉의 경우를 보면 약 200°C-320°C부근에서 약간의 진동이 발생하는 것을 볼 수 있는데 이것은 냉각도중 냉각유에 점화가 되어 온도가 상승되었기 때문이다.

이상의 냉각과정에서 냉각방법에 따른 평균

냉각속도를 종합하면 Table 2와 같다. 한편

cooling methods	water quenching	oil quenching	air cooling	furnace cooling A	furnace cooling B
average cooling rate (°C/sec)	3333	1163	16.4	7.35	0.099

Table 2. The average cooling rate after homogenizing(1100°C, 2hr) at about 1100°C~600°C

Photo 1의 (a)는 주조시편의 미세조직(b)(c)는 수냉 및 유냉시킨 시편의 미세조직 사진을 나타내었다. 이들 미세조직사진에서 알 수 있듯이 균질화 처리한 시편을 1100°C로 부터 물 또는 기름에 급냉시킬 경우 고온 ϵ 상이 상온에 그대로 유지됨을 알 수 있다. (Fig. 5(a) 참조).

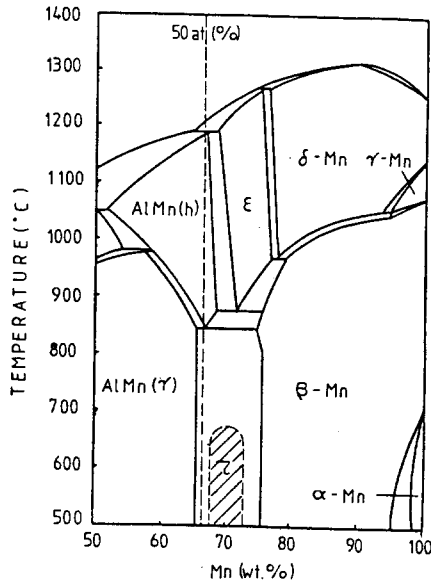
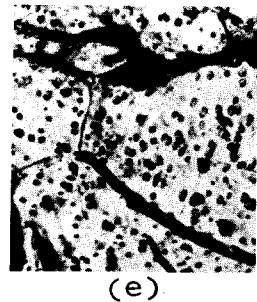
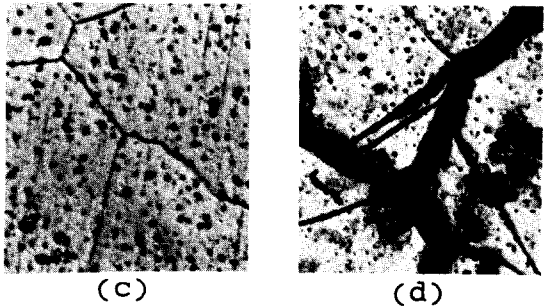
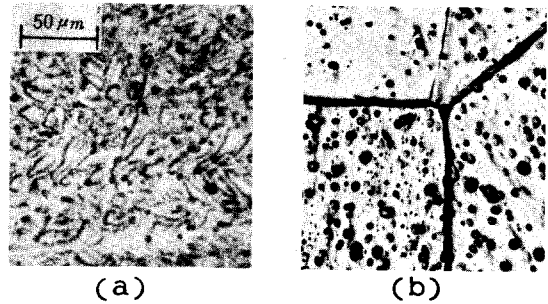


Fig 5. Equilibrium phase diagram of Mn-Al alloy system

그리고 Photo. 1의 (d)(e)에서 보듯이 수냉 및 유냉시킬 경우 재료자체에 큰 취성으로 인하여 시편내에 많은 균열이 발생됨을 볼 수 있다.

그리고 Photo. 2는 공냉 및 노냉시킨 시편의 미세조직을 조사한 사진으로서 강자성 τ 상이 생성되었음을 나타내고 있으며 냉각속도가 약간 느린 노냉의 경우는 공냉시킨 시편보다 약



- (a) as casted.
- (b) water quenching
- (c) oil quenching
- (d) water quenching(crack)
- (e) oil quenching(crack)

Photo 1. Microstructure of specimens

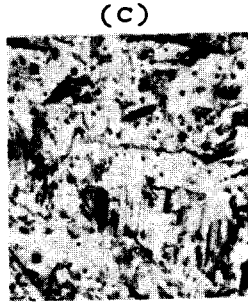
간 적은 τ 상이 생성되었음을 알 수 있으나, 그 중 일부는 분해상으로 변태되는 것으로 확인되었다.



(a)



(b)



(c)

- (a) air cooling.
- (b) furnace cooling A
- (c) furnace cooling B

Photo 2. Microstructure of specimens

Fig. 4는 균질화처리(1100°C, 2hr)후 냉각처리 변화에 따른 자기적 특성의 변화를 나타낸 그림이다.

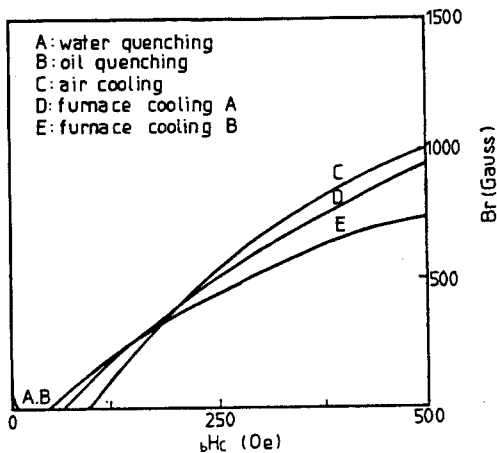


Fig 4. Variation of magnetic properties as a function of cooling rate

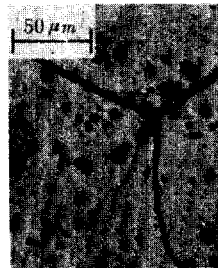
이 결과에서 알 수 있듯이 수냉과 유냉의 경우는 자기적 특성이 나타나지 않는 반면, 공냉의 경우는 우수한 자기적 특성을 나타냈다.

그러나 노냉의 경우는 공냉의 자기적 특성보다 약간 저조한 것을 알 수 있다. 이와같은 현상은 Photo. 2의 미세조직 사진에서 알 수 있듯이 강자성 r 상의 생성 여부와 직결된다.

즉, 수냉 및 유냉의 경우에 강자성 r 상이 생성되지 않았고 공냉의 경우는 상당량의 강자성 r 상이 형성되어 있기 때문이다.²⁾³⁾⁴⁾¹²⁾ 한편, 노냉A의 경우 자기특성이 공냉보다 다소 저조한 것은 강자성 r 상이 분해되어 분해상인 β -Mn, r 상의 생성에 기인하는 것으로 생각된다.

2. 등온 열처리에 따른 자기적 특성 및 상변태

Photo. 3, 4, 5, 6, 및 7은 1100°C에서 2시간 동안 균질화처리한후 각각의 냉각조건에 따라 550°C에서 1분부터 1000분까지 등온열처리한 시편의 미세조직사진이다.



(a) 1 min



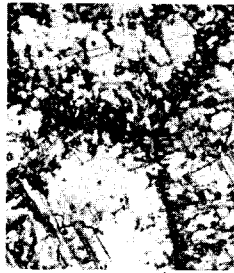
(b) 10 min



(c) 30 min



(d) 100 min

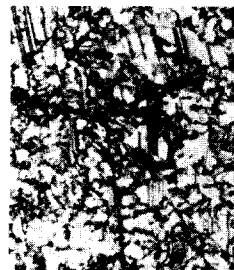


(e) 300 min

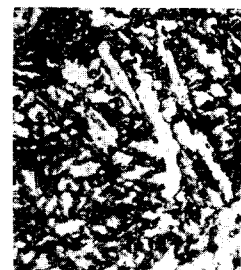


(f) 1,000 min

Photo 3. Microstructures of specimen heat-treated isothermally at 550°C for the different period of time indicated after water quenching

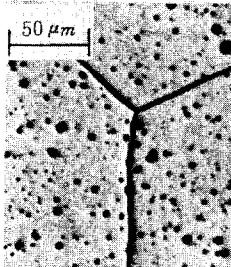


(e) 300 min

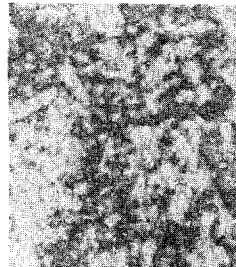


(f) 1,000 min

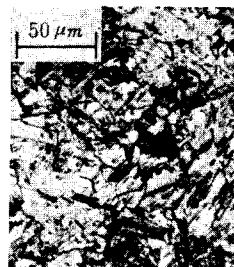
Photo 4. Microstructures of specimen heat-treated isothermally at 550°C for the different period of time indicated after oil quenching



(a) 1 min



(b) 10 min



(a) 1 min



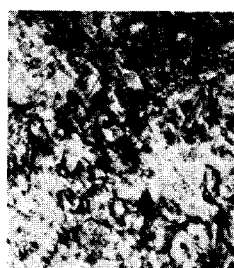
(b) 10 min



(c) 30 min



(d) 100 min



(c) 30 min



(d) 100 min

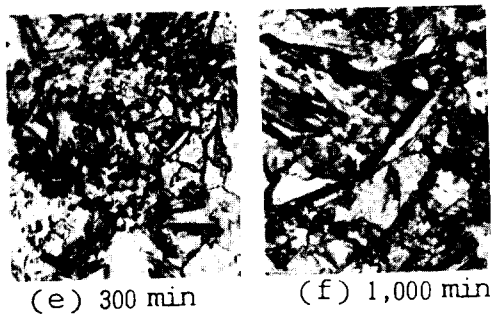


Photo 5. Microstructures of specimen heat-treated isothermally at 550°C for the different period of time indicated after air cooling

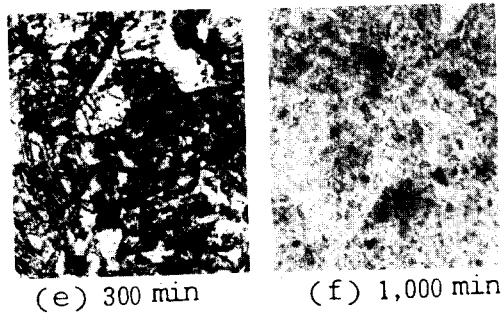


Photo 6. Microstructures of specimen heat-treated isothermally at 550°C for the different period of time indicated after furnace cooling(A)

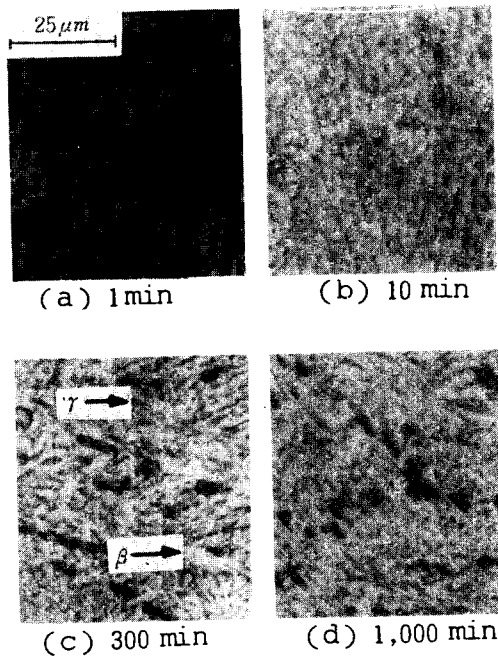
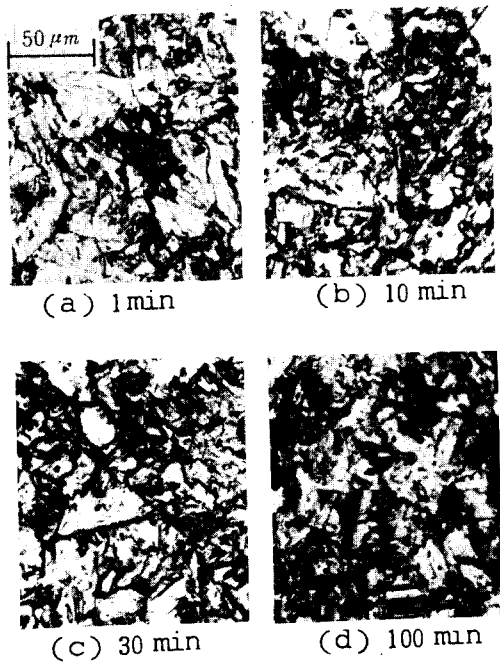


Photo 7. Microstructures of specimen heat-treated isothermally at 550°C for the different period of time indicated after furnace cooling(B)

Photo. 3은 수냉한 경우로 시편의 등온열처리시간의 변화에 따른 미세조직으로서 등온열처리시간이 10분부터는 고온 ϵ 상이 강자성 τ 상으로 변태됨을 나타내고 있다. 그리고 Photo. 4는 유냉한 경우의 시편을 등온열처리한 미세조직으로 수냉한 결과와 유사한 양상을 보이고 있다. Photo. 5 및 Photo. 6은 공냉 및 노냉A한 시편으로서 공냉의 경우는 제어냉각만으로도 강자성 τ 상이 생성되었으며 노냉A의 경우 역시 공냉과 유사한 상변태를 나타냈으나 등온(Fig. 6. c)

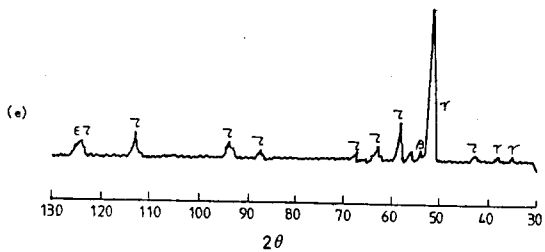
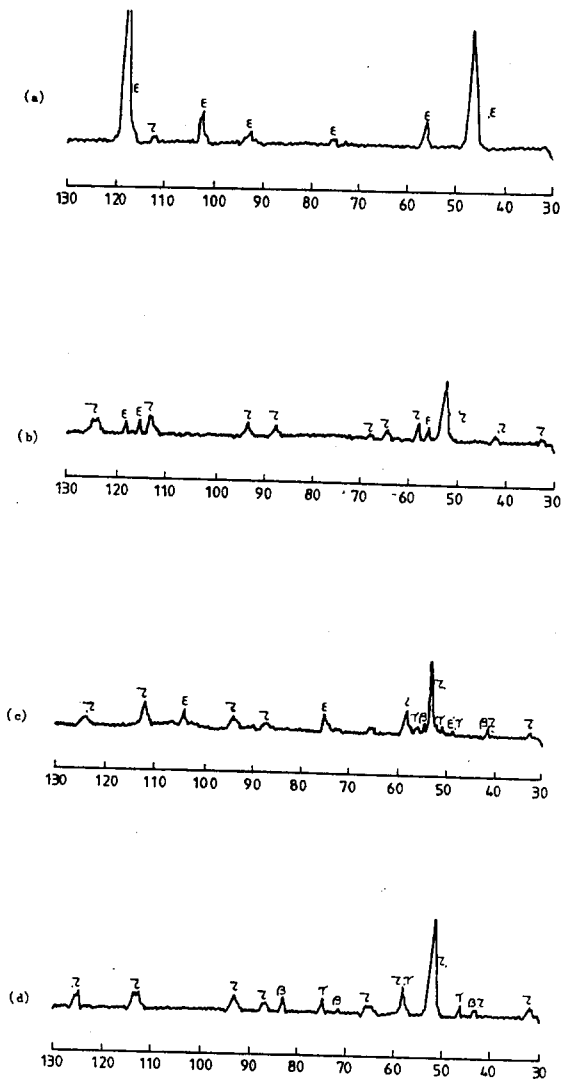


Fig 6. X-ray diffraction patterns of specimens heat-treated for 2hr, at 1100°C
 (a) Water quenching
 (b) air cooling(550°C 30min)
 (c) oil quenching(550°C 100min)
 (d) furnace cooling A(550°C 300min)
 (e) furnace cooling B

열처리시간이 길어지면 강자성 τ 상이 분해되어 분해상인 β -Mn상과 γ 상으로 변태되는 것이 X-선 회절시험 결과로서 확인되었다. (Fig. 6-d참조)

한편, Photo. 7은 노냉 β 한 시편의 조직사진으로서 X-선 회절분석에서 검출된 분해상의 미세조직을 나타낸 사진이다. Fig. 5는 X-선 회절시험 결과로서 1100°C에서 2시간동안 균질화 시킨 후 (a)는 수냉처리한 결과이고 (b)는 공냉처리 후 550°C에서 30분간 등온처리한 시편이고 (c)의 경우는 유냉처리 후 550°C에서 100분간 등온열처리한 시편이며 (d) (e)는 노냉 A, B(Fig. 2 참조) 위치에 놓고 냉각시킨 시편이다.

위의 결과에서 알 수 있는 것과 같이 수냉처리한 시편(a)는 고온 ϵ 상만 존재하는 것을 X-선 회절분석으로 알 수 있었고, 또 Photo. 1의 미세조직과도 일치됨을 알 수 있었다. (b)는 공냉처리 후 30분간 등온열처리를 한 것으로서 대부분 τ 상의 Peak가 존재함을 알 수 있었다. (Photo. 5참조) (c)의 경우는 유냉처리 후 100분간 등온열처리한 것으로 τ 상의 Peak도 존재하지만 분해상인 β -Mn, γ 상이 존재하고 있는 것도 확인할 수 있었다. (Photo. 4참조) 또 (d)와(e)는 τ 상의 분해초기과정이라는 하나 β -Mn상과 γ 상인 분해상을 찾아낼 수 있었으며, (Photo. 6, 7참조) 전체적으로 τ 상이 존

재함을 알 수 있었다.

이상의 결과에서 강자성 τ 상을 생성시킬 수 있는 최대의 적절한 냉각조건은 공냉과 노냉A이며 이때의 평균냉각속도는 7.35-16.4°C/sec(100°C-600°C)이다.

한편, Fig. 7, 8 및 9는 균질화처리한 후 수냉,

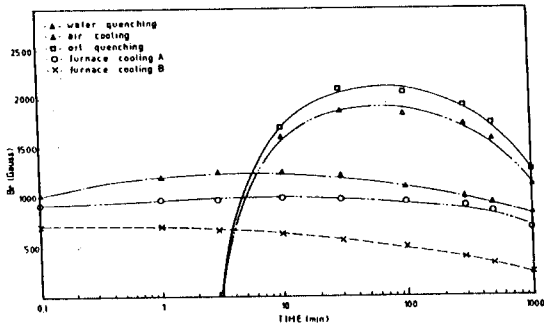


Fig 7. Change of remanence (Br) presented in the specimen tempered at 550°C, 1min~1000min

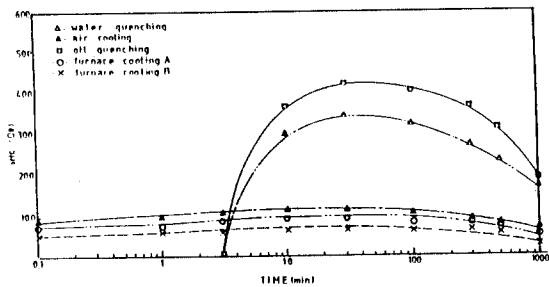


Fig 8. Change of coercive force (bHc) presented in the specimen tempered at 550°C, 1min~1000min

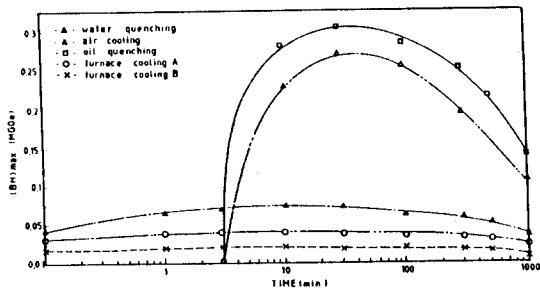


Fig 9. Change of energy product [(BH)max] presented in the specimen tempered at 550°C, 1min~1000min

유냉, 공냉 및 노냉한 경우로 550°C에서 최단 1분에서 최장 1000분까지 등은 열처리한 시편에 대한 자기적 특성의 변화를 나타낸 것이다.

실험의 결과에서 알 수 있듯이 수냉의 경우에는 열처리시간이 3분 이전에는 강자성 τ 상이 생성되지 않으므로 (Photo. 3) 잔류자속밀도 (Br), 보자력 (bHc), 그리고 최대 에너지적 [(BH)max] 값은 나타나지 않고 10분 이후부터 강자성 τ 상이 생성되므로 자기적 특성이 상승함을 알 수 있다. 또한 유냉의 경우도 수냉과 비슷하여 열처리시간이 10분 이후부터 강자성 τ 상이 많이 생성되므로 (Photo. 4) 잔류자속밀도 (Br), 보자력 (bHc), 그리고 최대 에너지적 [(BH)max] 값이 상승된다.

그러나 수냉과 유냉 공히 등은 열처리 시간이 300분 이상 열처리하면 자기적 특성이 감소하는 것으로 나타났는바 이는 장시간 열처리함으로서 강자성 τ 상이 β -Mn, γ 상으로 분해되기 때문이다.

한편, 공냉 및 노냉 A, B의 경우는 자기적 특성 (Br, bHc, (BH)max)이 등은 열처리한 시간에 관계없이 거의 일정한 경향을 갖고 있는 것이 특징이며 그 중 공냉, 노냉 A, 노냉 B 순으로 자기적 특성이 감소됨을 나타내고 있다. 또한 등은 열처리시간이 극히 길 경우는 자기적 특성이 다소 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이는 수냉, 유냉의 경우와 유사하며 강자성 τ 상이 분해하여 β -Mn, γ 상으로 되기 때문이며 X-선 회절분석결과와 일치한다.

이상의 결과에서 자기적 특성이 최대로 양호한 조건은 유냉한 시편으로 30분 등은 열처리하였을 때 Br: 2000 (Gauge) bHc: 400 Oe, (BH)max: 0.3 (MGoe)였다. 그러나 수냉이나 유냉의 경우는 자기적 특성은 양호하나 Photo. 1에서 나타냈듯이 급냉하는 까닭으로 시편 자체에 균열이 생기므로 산업용 자성재료로서의 가치를 상실하기 때문에 이것보다 다소 낮은 자기적 특성을 갖는 공냉이 산업적으로 이용 가능한 방법임을 암시하고 있다. 이때의 최대 자기적 특성값은 Br: 1200 (Gauge), bHc: 100 (Oe), (BH)max: 0.07 (MGoe)이다.

IV 결 론

Mn-Al-Cu 합금을 여러가지 냉각조건에 의하여 시편을 제작한 후 등온열처리 시간의 변화에 따른 자기적 특성 및 열처리 조건을 조사한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 냉각속도가 너무 빠르면 강자성 상의 생성이 어렵고, 또 너무 느리면 τ 상이 분해되었다. 따라서 적정 냉각방법은 공냉, 또는 노냉 A이며 그때의 평균냉각속도는 7.35-16.4°C/sec이었다.

2) 제어냉각후 550°C에서 장시간 (1000분) 등온열처리 함으로서 강자성 τ 상이 분해상인 β -Mn상과 r 상으로 분해되었다.

3) 이 합금의 적절한 열처리조건은 균질화처리하여 공냉 또는 노냉A시킨 다음 550°C에서 1-30분간 등온열처리하는 것이다. 이때 공냉의 최대자성값은 Br:1200(Gauge), bHc:100(Oe), (BH)max:0.07(MGOe) 이고 또한 노냉A의 최대자성값은 Br:950(Gauge), bHc:80(Oe), (BH)max:0.05(MGOe) 이었다.

《參 考 文 獻》



1. G. Hindrick; Z. Anorg. Chem. 59, P. 444 (1908).
2. H. Kono; "On the Ferromagnetic Phase in Manganese-Aluminum system", J. Phys. Soc. Japan, Vol. 13, NO. 12, PP. 1444-1451, 1958.
3. R. B. Campbell, C. A. Julien; "Ferromagnetic phase of Mn-Al", J. Appl. Phys., 32 (1961) 346S-347S.
4. A. J. J. Koch, et al "New Material for permanent Magnets on a Base of Mn and Al", J. Appl. Phys., Vol. 31, NO. 5 PP. 75S~77S, 1960.
5. H. Yamamoto; "Method of Making Manganese-Aluminum-Carbon Ternary Alloys for Permanent Magnets", U. S. Patent, 3,730,784, 1973.
6. O. Heusler, Ann Phys (5) 19, 1934, 155.
7. By Ichiro Tsuboya; "on the New Magnetic Phase in Manganese-Aluminium-copper system", J. of the phy. soc of Japan, Vol 16, NO. 10 1961.
8. I Tsuboya and M, Sugihara, J. Cu₂MnAl Phys soc, Japan 16, 1961.571.
9. W. Koster, et al.; "A Supplement to the constitution of the Aluminum-Manganese system", Z. Metallkde, 62, PP. 727-732, 1971.
10. Y. E. Z. Vintaykin, et al.; "Formation of Ferromagnetic τ -phase in Manganese-Aluminium Alloys", Phys. Met. Metalloved, Vol. 38, NO. 2, PP. 157-166, 1974.
11. S. Kojima, et al.; "Crystal transformation and orientation of Mn-Al-C hard magnetic Alloy", AIP conf. Proc, Vol. 24. 1974.
12. 소찬영, "영구자석용 Mn-Al-C 합금의 상변태와 자기특성", 연세대학교 대학원, 1985.