

# FeAl<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub> 합금계의 자기적 성질에 관한 연구

## Magnetic Properties of FeAl<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub> Alloy Systems

고 관 영\* · 윤 석 길\* · 박 순\*  
(Kowanyoung Ko, Sokeel Yoon, Soon Park)

### 요 약

소둔 및 급속응고된 FeAl<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub> (X=0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30, 0.35, 0.40) 합금의 자기적 성질을 77°K~750°K의 온도범위에서 비교 분석하였다.

소둔한 시편의 경우, x≤0.25일때는 상자성, x=0.30 및 0.35의 경우에는 초상자성, x=0.40은 강자성을 나타내었다. 그리고, 급속응고한 시편의 경우에는 전 조성범위에서 초상자성을 나타내었다. 그리고 Mn의 양이 증가함에 따라 자화는 소둔 및 급속응고 시편에서 증가하는 현상을 보였으며, 급속응고 시편이 소둔시편에 비해 대개 더 높은 자화를 나타내었다.

본 합금계에 있어 자성에 대한 국부환경 효과를 분석하여 보았다.

### ABSTRACT

Magnetic measurements on the annealed and rapidly solidified FeAl<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub> series (x=0.05~0.40) have been made at temperatures from 77° K up to 750° K.

Annealed specimens showed paramagnetism when x≤0.25, superparamagnetism when x=0.30, 0.35 and ferromagnetism when x=0.40. Superparamagnetism appeared in rapidly solidified specimens throughout the series. Magnetization increased as x increased. The rapidly solidified specimens, in general, showed stronger magnetic properties than the annealed ones.

The experimental results were analyzed on the point of view of the local environment effect of magnetic atoms.

\* 울산대학교 재료공학과

## 1. 서 론

Wertheim et. al.<sup>1)</sup>은 FeAl 합금은 B2 구조로서 상자성을 띤다고 보고하였고, Buschow et. al.<sup>2)3)</sup>은 Fe<sub>2</sub>MnAl 합금은 L2<sub>1</sub> 구조로서 강자성을 띤다고 보고하였다. Endo et. al.<sup>4)</sup>은 호이슬러 합금인 Cu<sub>2</sub>MnAl의 강자성 특성에 대한 연구보고에서 재시효된 (re-aging) 합금에서 자기적 특성의 증가는 원자규칙도의 증가에 의한다고 보고하였다. Yamauchi et. al.<sup>5)</sup>은 비정질 metal-metalloid 합금에서 3d 전이금속 원자의 자기모멘트 감소는 metalloid 원자로부터 3d 금속원자의 d band로 전자의 이동에 의한 것으로 해석하였다. Stearns<sup>6)</sup>은 BCC형 Fe-Mn 합금에서 Fe 원자의 자기모멘트는 약 2.5at% Mn 까지는 약간 증가하다가 Mn 함량이 계속 증가하면 미소하게 감소한다고 보고하였다. Jaccarino et. al.<sup>7)</sup>은 Fe-Mn 합금에서 Fe-Mn 교환 상호작용 에너지는 Fe-Fe 에너지보다 비교적 작다고 보고하였다.

Mager<sup>8)</sup>는 (Fe<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>)Al 상자성 합금에서 Mn 함량이 증가하면서 자기적 특성의 감소는 최인접 Mn-Mn, 장범위 Mn-Mn 반강자성 상호작용 및 매우 약한 Fe-Mn 강자성 상호작용에 의한다고 설명하였다. Arrott et. al.<sup>9)</sup>은 Fe내에 Mn을 첨가했을 때 스핀 밀도변화의 공간적인 분포에 대해서 조사하였으며 Mn 원자들은 인접한 Fe의 자기모멘트를 감소시킨다고 보고하였다.

Nathans et. al.<sup>10)</sup>은 Fe<sub>3</sub>Al 합금에서 중성자 회절실험으로 Fe 원자의 자기모멘트 값이 최인접 원자로 8개의 Fe 원자가 있을 때  $2.14 \pm 0.1 \mu_B$ , 4개의 Fe 원자와 4개의 Al 원자가 있을 때  $1.46 \pm 0.1 \mu_B$ 를 갖는다고 보고하

였다. Vincze<sup>11)</sup>는 FeAl 합금에서, Fe 원자의 자기모멘트가 최인접 Al 원자의 갯수가 3개보다 적을 때  $2.21 \mu_B$ , 4개일 때  $1.8 \mu_B$ , 그리고 5개 이상일 때는  $0.0 \mu_B$ 라고 가정하여 합금의 자화를 매우 적절하게 설명하였다. Cable et. al.<sup>12)</sup>은 Fe 원자에 대하여 국부환경 효과를 도입하여 최인접 원자로 5개의 Al 원자가 존재할 때 Fe 원자의 자기모멘트 값이  $0.67 \mu_B$ 라는 것을 제외하고는 Vincze와 대체적으로 동일한 결과를 보고하였다. Beck<sup>13)</sup>는 Fe<sub>3</sub>Al 및 FeAl 합금에 대하여 Fe 원자의 자기모멘트 변화를 국부환경 효과의 관점에서 해석하였다. S.Yoon et. al.<sup>14)~16)</sup>은 FeAl 합금계에 Al을 Ni, Co, Cu로 일부 치환했을 때 자기적 특성을 해석함에 있어서 국부환경 효과를 적용한 바 있다.

Okpalugo et. al.<sup>17)</sup>은 소둔한 FeAl<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub> ( $0 < x \leq 0.40$ ) 합금계는 B2의 결정 구조를 갖고,  $x \leq 0.25$ 의 영역에서는 상자성,  $x \geq 0.30$ 에서는 초상자성을 갖는다고 보고하였으며, 자기적 성질을 Rigid band 모델의 관점에서 3d+4s 전자농도의 증가에 기인하는 것으로 해석한 바 있다.

본 연구에서는 FeAl<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub> 합금계에서  $x = 0.0$ 일 때의 상자성과  $x = 0.5$ (Fe<sub>2</sub>MnAl)의 강자성 사이에 Mn 함량에 따른 자기적 성질의 변화를 조사하였다. 또한, 같은 조성의 합금을 소둔 및 급속냉고 처리하였을 때의 자기적 성질과 결정구조 및 격자점 점유도의 변화를 조사하여 그 결과를 국부환경 효과의 관점에서 검토해 보았다.

## 2. 본 론

Rigid band 이론에 의하면 FeAl<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub> 합

합금의 자기적 성질은  $\text{Co}$ ,  $\text{Ga}$ , 합금계<sup>11)</sup>와 동일시 하다고 생각하여 평균전자농도수가 6.12를 초과할 때 자발자화가 존재한다고 보고된 바 있다.<sup>11)</sup> 그러나  $\text{FeAl}$ ,  $\text{Mn}$ , 합금계에서 동일한 조성의 합금이 급속응고시와 소둔시에 자기적 특성이 큰 차이를 나타낸다면 Rigid band 이론으로서는 만족할만한 해석을 할 수가 없다. 즉 조성이 변하지 않을 경우에 최인접 원자의 점유도에서 미묘한 차이가 발생하더라도 평균 전자농도수에는 변화가 있을 수 없으므로 자기적 성질에는 큰 변화가 없어야 할 것이다. 국부환경 효과를 적용함에 있어 가장 중요한 인자는 자성원자( $\text{Fe}$ ,  $\text{Mn}$ )의 최인접 원자종류와 수이다.  $\text{Fe}$ 원자 자기모멘트의 최인접  $\text{Al}$ 원자 갭수에 의한 영향은 Nathans et. al.,<sup>10)</sup> Vincze<sup>11)</sup> 그리고 Cabloé et.al.<sup>12)</sup>의 결과를 따른다고 생각할 수 있다.  $\text{Fe}$ 원자에 대한 최인접  $\text{Mn}$ 원자의 영향은 비교적 작아서<sup>10)</sup> 최인접  $\text{Al}$ 원자의 영향에 비해 무시할 수 있다고 가정할 수 있다. 또한  $\text{Mn}$ 원자는 자기 모멘트를 보유한다고 볼 수 있으나,  $\text{Fe-Mn}$  상호작용이 비교적 약하고<sup>11)</sup>  $\text{Mn-Mn}$  사이에는 오히려 반 강자성 상호작용이 존재한다는 점을 감안할 때  $\text{Mn}$ 원자가 합금계의 강자성 모멘트에 기여하는 바는 거의 무시할 수 있다고 하겠다.

### 3. 실험

#### 3-1. 시편제조 및 X선 실험

본 연구에 사용된 합금은 3N5 이상의 순도를 가진 원소들로  $0 < x \leq 0.40$ 범위에서 총량 약 30g 정도 되게 평량한 다음 아르곤 아아크로에서 제조하였다. 이때 합금은 균

질화를 위하여 5~6회 뒤집어서 재 용해하였으며, 용해간 결손이 약 1.0% 이하인 합금만을 선택하였다. 각 합금은 Steel mortar로 파쇄하였으며,  $\sim 3 \times 2\text{mm}$ 의 타원형 파편은 자화측정용 소둔시편, 비교적 큰 덩어리는 급속응고 제작용 시편, 나머지는 약 250 mesh 분말로 분쇄하여 소둔시 X-선 시편으로 사용하였다. 소둔시편은 내부응력 제거, 상의 안정화를 위하여 고순도 아르곤 분위기하에서 석영관에 넣어 봉한다음 약  $830^\circ\text{C}$ 에서 24시간 소둔처리를 한 후 수냉시켰다. 급속응고 시편은 고주파 유도로서 Chill block melt spinning 장치를 이용하여 리본상으로 제조하였으며, 두께는  $50 \sim 70\mu\text{m}$ , 폭은  $3 \sim 5\text{mm}$ 이었다. Optical pyrometer를 이용하여 측정된 용해온도는  $\sim 1500^\circ\text{C}$ 이었으며 냉각속도는  $\sim 10^5\text{K/S}$ 이었다.

X-선 회절실험은 Diffractometer를 이용하였으며 target는  $\text{Cu}$ , filter는  $\text{Ni}$ 를 사용하였다. 급속응고 시편은 리본상에서 존재할지도 모를 이방성의 효과를 배제하기 위해 작은 조각으로 파쇄하여 측정하였다.

#### 3-2. 자화측정

자화측정은 최대자기장의 세기가  $10\text{kOe}$ 인 진동 시료형 자력계(VSM, PARC Model 155)를 이용하였으며,  $77^\circ\text{K} \sim 750^\circ\text{K}$  온도범위에서 측정하였다. 저온( $77^\circ\text{K} \sim$ 상온)의 경우 Cryostat 및 액체질소를 이용하였으며, 온도측정은  $\text{CC}$ 열전대와 X-Y기록계를 사용하였다. 고온(상온 $\sim 750^\circ\text{K}$ ) 경우는 고온오븐을 이용하였으며, 온도측정은  $\text{CA}$ 열전대 및 X-Y기록계를 사용했다.

리본상의 급속응고 시편은 존재할지도 모를 자기적 이방성을 배제하기 위하여 파쇄

하여 측정하였다. 표준시편으로서 20°C에서 포화자화의 값이 55.1±0.1(emu/g)<sup>19)</sup>인 순수한 Ni시편을 사용하였다.

4. 결 과

4-1. 결정구조

X-선 회절실험 결과 소둔시편은 x<0.30에서는 격자상수가 약 2.91 Å인 B2상으로 판명되었으며 x=0.35, 0.40에서는 강자성 Fe<sub>2</sub>MnAl 합금상(L2<sub>1</sub>)으로 보이는 제2상이 나타났다. 또한 x≥0.30일 때 매우 적은량

의 석출물상이 나타났다. 반면 급속응고 시편은 전 조성범위에서 B2(CsCl) 구조를 가지고 있었으며 격자상수는 소둔시편과 같이 약 2.91 Å이었다.

FeAl계 CsCl 구조에서 Al에 Mn을 일부 치환했을 때 원자격자점 점유도를 그림 1에 보여주었다. 여기서 Mn원자는 Okpal-ugo et. al.<sup>19)</sup>의 중성자 회절실험에서 보고된 바와 같이 A와 B의 격자점을 2:3 비율로 차지한다고 가정하였다. 이때 Al원자의 A, B 격자점 점유도는 규칙인자(α)로 나타낼 수 있는데 α=1.0은 B격자점만을 차지하고 α=0.5는 A격자점과 B격자점을 균등하게 차지하는 것을 의미한다. Al원자의 격자점 점유도는 결정의 구조인자(F<sup>2</sup>)에 주요한 인자가 되며 이는 회절선의 적분강도에 영향을 미친다. 따라서 X-선 회절결과로부터 α값을 실험적으로 구할 수 있으며 그 결과를 그림 2에 주었다.

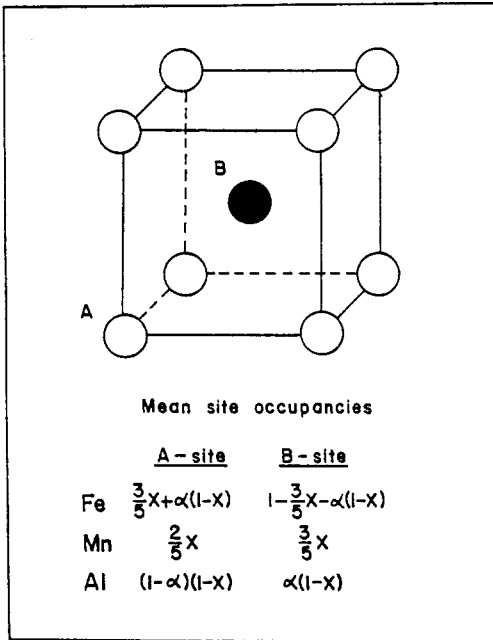


그림 1. FeAl<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub> 합금계의 평균 격자점 점유도

Fig.1. The unit cell of CsCl type crystal and mean site occupancies suggested for FeAl<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub> alloys. x is the atomic fraction of Mn substitution for Al in FeAl equiatomic alloy. α is an order parameter.

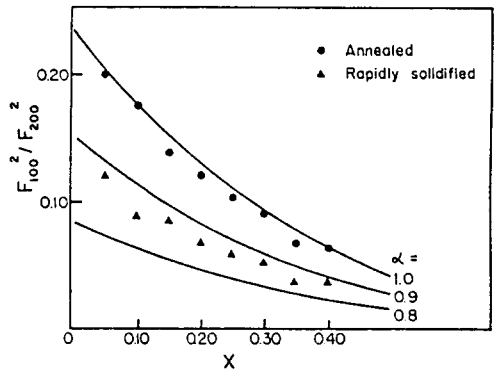


그림 2. (100)회절선과 (200)회절선의 구조 인자의 비

Fig.2 The ratio of structure factors, F<sub>100</sub><sup>2</sup>/F<sub>200</sub><sup>2</sup>, for X-ray diffraction in FeAl<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub> as a function of x and α (-:calculated)

그림 2는 (100) 회절선과 (200) 회절선의 구조인자의 비를 조성(x)와  $\alpha$ 에 따른 변화를 계산하였으며 실험결과와 비교하여 보았다. 소둔시편의 경우는  $\alpha$ 값이  $\sim 1.0$ 인 반면 급속응고 시편의  $\alpha$ 값은  $\sim 0.86$ 로 나타났다. 이와같은 결과는 급속응고 시편이 소둔시편보다는 Al원자들이 더 많이 A격자점으로 이동하여 Fe원자들을 B격자점으로 밀어낸다는 것을 의미한다.

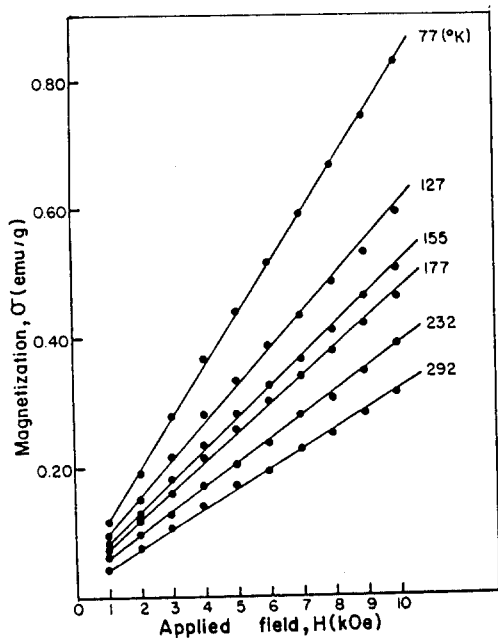


그림 3. 소둔한 FeAl<sub>0.75</sub>Mn<sub>0.25</sub> 합금의  $\sigma$ -H 등온곡선

Fig.3.  $\sigma$ -H isotherms of annealed FeAl<sub>0.75</sub>Mn<sub>0.25</sub> alloy

#### 4-2. 자기적 성질

소둔시편의 경우,  $x \leq 0.25$ 의 조성영역에서는 선형의  $\sigma$ (자화)-H(인가된 자기장) 곡선을 갖는 상자성의 특성을 보여주었다(그림 3).  $x = 0.30$  및  $0.35$ 일 때는 측정한

최대자기장의 범위내에서 자기장이 증가할 때와 감소할 때의 자화값이 동일하고 저온 온도범위에서  $\sigma$ -H 곡선이 비포화적인 초상자성의 특성을 보여주었다.(그림 4, 그림 5)

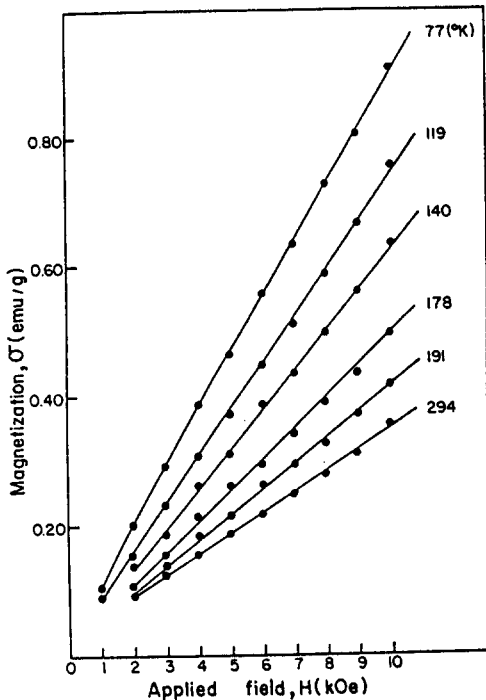


그림 4. 소둔한 FeAl<sub>0.70</sub>Mn<sub>0.30</sub> 합금의  $\sigma$ -H 등온곡선

Fig.4.  $\sigma$ -H isotherms of annealed FeAl<sub>0.70</sub>Mn<sub>0.30</sub> alloy

상자성 및 초상자성의 합금에 대한 역자화율( $\chi^{-1}$ )의 온도에 따른 변화는 그림 6에 보여주었다. 그림 6에서 알 수 있는 바와 같이, Mn원자의 조성이 증가함에 따라 자화의 값이 증가하고,  $x = 0.10$ 을 제외하고는 곡선의 기울기가 감소하여 합금의 유효 자기모멘트( $\mu_{eff}$ )가 증가함을 알 수가 있다.  $x = 0.40$ 일 때는 포화적인  $\sigma$ -H 곡선을 갖는

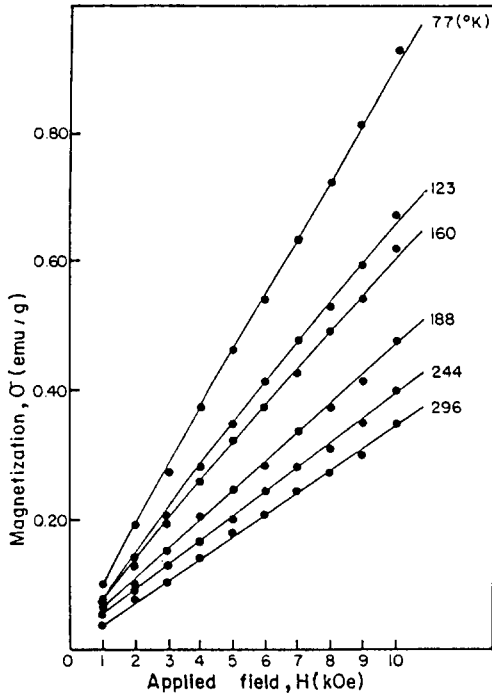


그림 5. 소둔한 FeAl<sub>0.65</sub>Mn<sub>0.35</sub> 합금의  $\sigma$ -H 등온곡선

Fig.5.  $\sigma$ -H isotherms of annealed FeAl<sub>0.65</sub>Mn<sub>0.35</sub> alloy

강자성의 특성을 나타내었으며(그림 7), 합금 분자당 평균 2S값은 0.51 $\mu_B$ 이었고, 강자성 Curie 온도는 753° K이상이었다. 이와 같은 결과는 강자성 Fe<sub>2</sub>MnAl상의 영향으로 생각된다.

급속응고된 시편의 경우, 전 조성 범위에서  $x=0.40$  합금에서의 비포화적인  $\sigma$ -H 곡선과 같은 양상의 초상자성의 특성을 보여 주었으며(그림 8), Langevin 함수에 비교적 잘 일치하였다(그림 9). 이들의 합금에 대한 상자성 영역에서의 역자화율( $\chi^{-1}$ )의 온도에 따른 변화는 그림10에 나타내었으며, Mn원자의 조성이 증가함에 따라 자화의 값

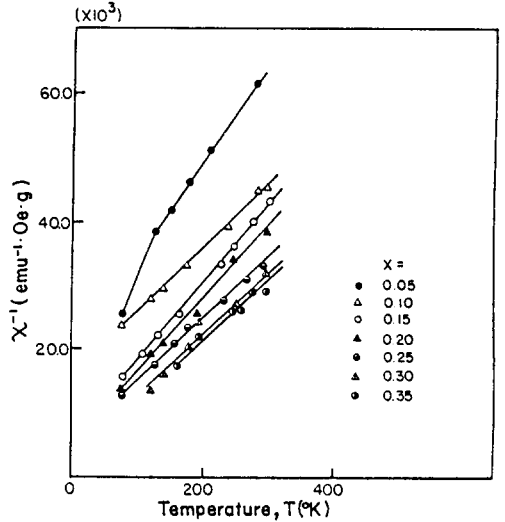


그림 6. 소둔한 합금들에 대한 역자화율의 온도 의존성

Fig.6. The reciprocal susceptibility versus temperature curve of annealed alloys.

이 증가하고  $x=0.25$ 를 제외하고는 곡선의 기울기가 감소하여 합금의 유효 자기모멘트가 증가함을 알 수가 있다.

온도에 따른 역자화율 곡선(그림 6, 그림 10)에서 소둔한  $x=0.05$  합금의 저온일 때 곡선으로 나타나는 현상과 소둔한  $x=0.10$  합금 및 급속응고한  $x=0.05$  합금의 특이한 현상은 불순물에 의한 역자화율의 온도 의존성 때문이라고 사료된다.

같은 조성의 경우, 급속응고 시편이 소둔 시편보다는 자화값이 증가하고 합금의 유효 자기모멘트가 증가함을 알 수가 있다.

## 5. 고 찰

FeAl 합금계에서 자기적 성질은 일반적

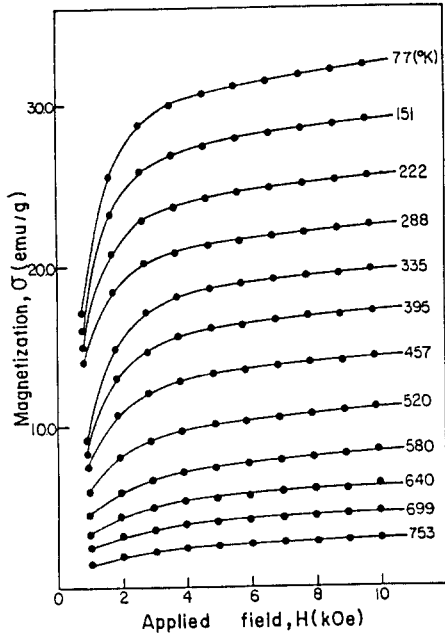


그림 7. 소둔한  $FeAl_{0.60}Mn_{0.40}$  합금의  $\sigma$ -H 등온곡선

Fig.7.  $\sigma$ -H isotherms of annealed  $FeAl_{0.60}Mn_{0.40}$  alloy.

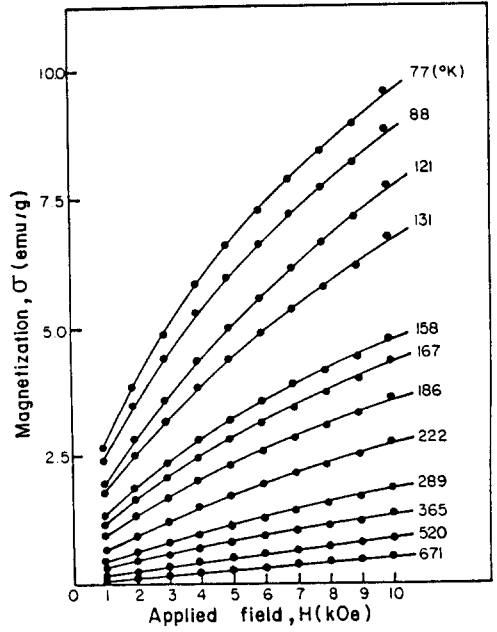


그림 8. 급속응고한  $FeAl_{0.60}Mn_{0.40}$  합금의  $\sigma$ -H 등온곡선

Fig.8.  $\sigma$ -H isotherms of rapidly solidified  $FeAl_{0.60}Mn_{0.40}$  alloy.

으로 에너지대 이론으로 설명이 되고 있으며 이때 주요한 인자는 전자농도이다.<sup>17)</sup> 그러나 근간에 이르러 전자농도 이외에 원자의 자기모멘트에 중요한 영향을 미치는 것으로 결정내의 주위환경 효과가 또다른 주요인자로서 보고되고 있다.<sup>11~16)</sup>

실험결과에서 보듯이  $x \leq 0.25$ 일 때 소둔 시편은 상자성인데 반하여 같은 조성의 급속응고 시편은 초상자성을 나타내는 등 자기적 성질에 원자들의 격자점 점유도가 미치는 영향이 적지 않음을 알 수 있으며 이들 합금의 자기적 특성을 이해하는데는 국부환경 효과를 고려하는 것이 타당하다고 보여진다. Fe 및 Mn원자의 최인접 원자종

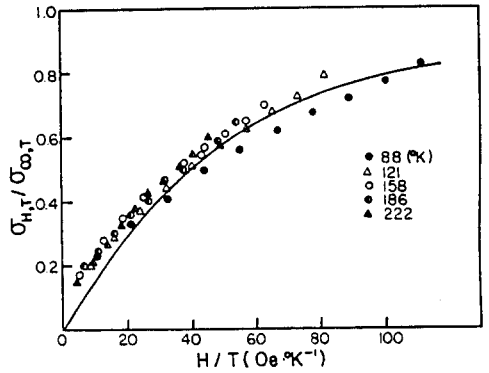


그림 9. 급속응고한  $FeAl_{0.60}Mn_{0.40}$  합금의 Langevin 함수

Fig.9. Langevin plots for rapidly solidified  $FeAl_{0.60}Mn_{0.40}$  alloy.

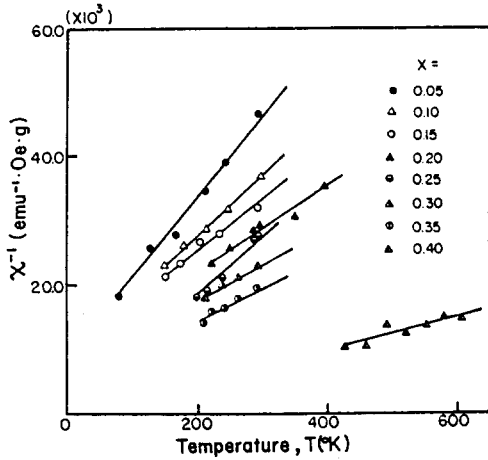


그림 10. 급속응고한 합금들에 대한 역자화율의 온도 의존성

Fig.10. The reciprocal susceptibility versus temperature curve of rapidly solidified alloys.

류와 수는 그림1에 주어진 바와 같다. 이 값은 평균값으로서 합금전체에 격자점 점유도가 균일하게 유지된 경우이다. 그러나 Cable et. al.<sup>12)</sup>이 무작위 배열방법(Random filling method)을 이용한 컴퓨터 모의실험을 통하여 평균 규칙도가 주어졌을 경우 극부적으로 규칙도가 다른 부분이 구성된다는 것을 제시한 바 있다. 본 연구에서는 합금전체에 걸친 Al원자의 격자점 점유도가 균일하며 평균 규칙도가  $\alpha$ 값으로 주어지는 균질형 모델과 Al원자가 원래 선호하는 B격자점을 고수하고 있는 부분(규칙상)과 A와 B 격자점을 동등하게 점유하는 부분(불규칙상)으로 구성되어진 비균질형 모델로 생각할 수 있다. 비균질형 모델에서도 평균규칙도는  $\alpha$ 로서 규칙상 및 불규칙상의 부피분율은 각각  $(2\alpha-1)$  및  $(2-2\alpha)$ 으로 주어진다.

두 상의 Fe, Mn 및 Al원자의 격자점 점유도는 다음과 같다.

	A-site	B-site
규칙상	Fe $1 - \frac{2}{5}x$	$\frac{2}{5}x$
	Mn $\frac{2}{5}x$	$\frac{3}{5}x$
	Al -	$1-x$
불규칙상	Fe $\frac{1}{2} + \frac{1}{10}x$	$\frac{1}{2} - \frac{1}{10}x$
	Mn $\frac{2}{5}x$	$\frac{3}{5}x$
	Al $\frac{1}{2}(1-x)$	$\frac{1}{2}(1-x)$

균질형 모델에서 분자 단위당 자기모멘트의 계산은 다음과 같다.

$$M = [\alpha(1-x) + \frac{3}{5}x]M_A [1 - (\alpha(1-x) + \frac{3}{5}x)]M_B \dots\dots\dots(1)$$

$M_A$ 와  $M_B$ 는 A와 B 격자점에서의 Fe원자 자기모멘트를 나타낸다.

식(1)에서 M이 강자성 모멘트를 갖기 위해서는  $M_A$ 와  $M_B$ 의 값이 0이 아닌 값을 갖고, 결합연결(bond percolation)조건<sup>20)</sup>을 만족하여야 하며 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$8\alpha(1-x) < 5.8 \quad (M_A \neq 0) \dots\dots\dots(2)$$

$$1 - (\alpha(1-x) + \frac{3}{5}x) > 0.178 \text{ (결합연결조건)} \dots\dots\dots(3)$$

식(2)는 A격자점에 있는 Fe원자가 최인접 Al원자의 수가 평균 5.8개 이하일 때 자기모멘트를 갖게 됨을 뜻한다.(그림 11)<sup>17)</sup>



식(2)가 만족할 때  $M_B$ 는 항상 이 조건을 만족하고 있다. 식(2), (3)이 균질형 모델에서의 자기상태도를 형성하며(그림 12(a)) FeAl<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub> 합금계의 x와 α에 따른 자기적 변화를 적절히 설명할 수 없다고 생각된다.

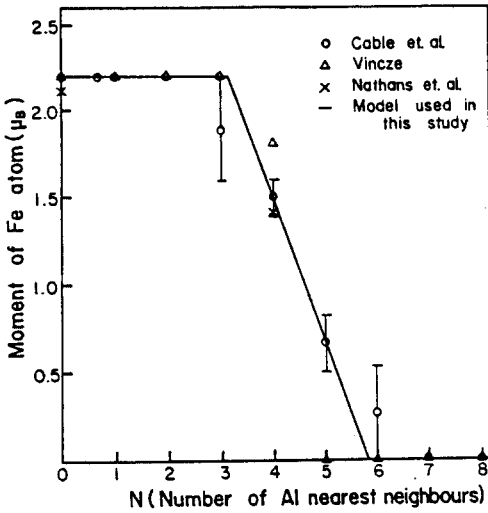


그림 11. 최인접 Al원자수에 대한 Fe원자의 자기모멘트 변화  
 Fig.11. Variation of the magnetic moment of an Fe atom with the number of Al atom nearest neighbours.

비균질형 모델에서의 분자 단위당 자기모멘트는 다음으로 표현되어진다.

$$M = (2\alpha - 1)\bar{M}_0 + (2 - 2\alpha)\bar{M}_d \dots\dots\dots(4)$$

$$\bar{M}_0 = (1 - \frac{2}{5}x) M_{0A} + \frac{2}{5}x M_{0B} \dots\dots\dots(5)$$

$$\bar{M}_d = (\frac{1}{2} + \frac{1}{10}x) M_{dA} + (\frac{1}{2} - \frac{1}{10}x) M_{dB} \dots\dots\dots(6)$$

여기서 'o'와 'd'는 규칙상과 불규칙상을 나

타내며, A와 B는 A격자점과 B격자점을 나타낸다.

규칙상이 강자성을 갖기 위해서는  $M_{0A}$ 와  $M_{0B}$ 가 자기모멘트를 가지고 또한 결합연결 조건을 만족하여야 하며 다음과 같은 식으로 표현할 수 있다.

$$8(1-x) < 5.8 \quad (M_{0A} \neq 0) \dots\dots\dots(7)$$

$$\frac{2}{5}x > 0.178 \text{ (규칙상의 결합연결 조건)} \dots\dots\dots(8)$$

불규칙상의 경우에는 모든 x의 값에 대하여 이 두 조건을 항상 만족하고 있다.

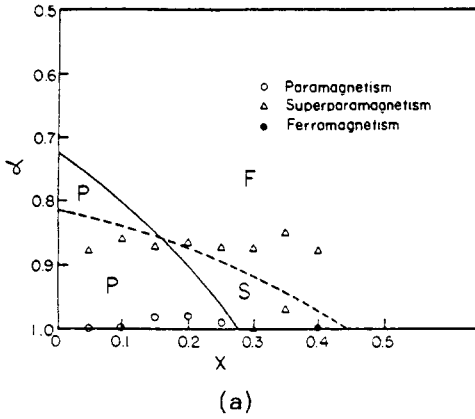
그러나 각 상이 강자성을 띠다 할지라도 부피분율이 낮아서 작은 'Cluster'들로 존재한다면 합금전체로서는 초상자성을 나타내게 된다. 그리고 부피분율이 임계값 이상으로 증가하여 'Cluster'들이 소지(matrix)를 형성하면, 즉 부피연결조건(bulk percolation)<sup>20)</sup>을 만족하면 강자성의 특성을 나타내며 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$(2\alpha - 1) > 0.304 \text{ (규칙상의 부피 연결조건)} \dots\dots\dots(9)$$

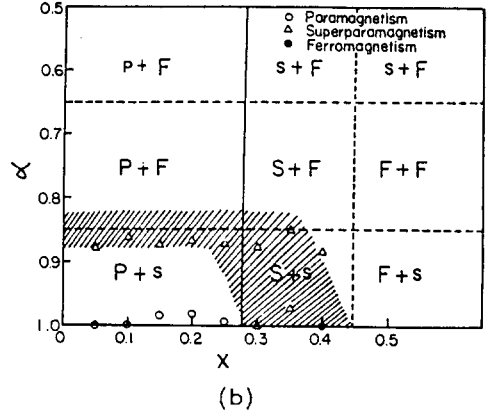
$$(2 - 2\alpha) > 0.304 \text{ (불규칙상의 부피 연결조건)} \dots\dots\dots(10)$$

식(7)~(10)이 그림 12(b)와 같은 자기상태도를 형성하며 균질형 모델보다는 실험결과에 더 가깝다는 것을 알 수가 있다. 그림 12(b)에서 빗금친 부분은 합금이 초상자성을 나타낼 수 있는 개략적인 영역을 표시한 것으로서 상자성 소지(matrix)내에 강자성상이 산재해 있을 때 나타날 수 있다.

$x < 0.275$  (식(7))의 조성범위에서 규칙상은  $M_{0A}$ 값이 존재하지 않을 뿐만 아니라 자기원자의 연결도 이루어지지 않아 상자성을 띠게 된다.  $0.275 < x < 0.445$  (식(7)(8))



(a) 'homogeneous' model. The solid line is the boundary for Fe atoms to assume moments and the broken line is the bond percolation limit. P, S and F denote paramagnetic, superparamagnetic and ferromagnetic regions, respectively.



(b) 'heterogeneous' model. The solid line is the boundary for Fe atoms in the 'ordered' phase to assume moments, the dotted line is the bond percolation limit for the 'ordered' phase and the broken line is the bulk percolation limit for either phases. The shaded area is for possible super-paramagnetism. P, S and F indicate the magnetism of a phase which forms a matrix and p,s,f are for a phase which exists in the form of finite size clusters.

그림 12. 자기상태도 및 실험결과

Fig.12. Magnetic phase diagrams model and experimental data

일 때는 규칙상에서의 자기 원자들은 자기 모멘트를 갖지만 결합연결 조건이 걸여되어 있기 때문에  $x=0.275$  근처에서는 상자성을 띄지만  $x=0.445$  근처에서는 유한한 크기의 강자성 'Cluster'들로 존재하는 초상자성의 특성을 갖게 된다. 불규칙상은 모든 조성에서 자기 모멘트나 결합연결 조건을 만족하므로 강자성을 갖게 되나 상의 분율이 0.304를 초과하지 않으면 작은 Cluster들로 존재하게 된다.

소둔시편의 경우  $x=0.40$ 에서 강자성이 나타났으나 이는 상당량 존재하고 있는 Fe<sub>2</sub>

MnAl로 판명된 제2상 때문으로 해석된다.  $x=0.35$ 에서도 Fe<sub>2</sub>MnAl상이 존재하였음을 알 수가 있었으나 부피연결 조건이 만족하지 않아 초상자성을 띄고 있다고 생각할 수 있다.

단상으로 존재하는 조성에 있어서 동일한 조성일 때 급속응고 시편들의 자화값이 소둔시편보다 큰 이유는 CsCl 구조에서 원래 B격자점을 선호하는 Al원자들이 부분적으로 A격자점으로 이동하여 Fe원자들을 B격

자점으로 밀어내는 정도가 소둔시편보다 크기 때문이라고 생각된다.

## 6. 결 론

- 1) FeAl<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub> 합금계의 결정구조는 소둔시편의 경우  $x \leq 0.25$ 일 때는 급속응고시편과 마찬가지로 B2 구조로 판명되었다.  $x = 0.35, 0.40$ 에서는 Fe<sub>2</sub>MnAl의 L2<sub>1</sub>상이 형성되었다.  $x \geq 0.30$ 일 때는 매우 미미한 석출물상이 나타났다.
- 2) 급속응고된 시편의 경우 Al원자들이 부분적으로 A격자점으로 들어가서 Fe원자들을 B격자점으로 밀어내는 불규칙 정도가 소둔시편에 비해 증가하였다.
- 3) 소둔시편의 경우,  $x \leq 0.25$ 일 때는 상자성,  $x = 0.30$  및  $0.35$ 는 초상자성,  $x = 0.40$ 는 강자성을 나타내었다. 급속응고 시편의 경우 전 조성범위에서 초상자성의 특성을 나타내었다.
- 4) 조성(x)과 소둔 및 급속응고 처리에 따른 자기적 특성의 변화는 조성과 규칙인자( $\alpha$ )에 따른 국부환경 효과의 견지에서 설명할 수 있었다.

## 참 고 문 헌

- 1) G. K. Wertheim and J. H. Wernick : *Act. Met.* **15**, 297, (1967).
- 2) K. H. J. Buschow et.al. : *J. Magn. and Mater. Mater.* **25**, 9, (1981).
- 3) K. H. J. Buschow et.al. : *J. Magn. and Mater. Mater.* **38**, 1, (1983).
- 4) Keizo Endo et.al. : *J. Phys. Soc. Japan.* **19**, 1494, (1964).
- 5) Kazushi Yamauchi et.al. : *J. Phys. Soc. Japan.* **39**, 541, (1975).
- 6) Mary Beth Stearns : *Phys. Rev.* **147**, 439, (1966).
- 7) V. Jaccarino et.al. : *Phys. Rev. Letters.* **13**, 752, (1965).
- 8) Mager S. et.al. : *Phys. Status Solidi.* **52**, 249, (1979).
- 9) A. Arrott et.al. : *J. Appl. Phys.* **37**, 1194, (1966).
- 10) R. Nathans et.al. : *Phys. Chem. Solids.* **6**, 38, (1958).
- 11) I. Vincze : *Phys. Stat. Solid.* **7**, KA3, (1971).
- 12) J. W. Cable et.al. : *Phys. Rev.* **16**, 1132, (1977).
- 13) P. A. Beck : *Met. Trans.* **2**, 2015, (1971).
- 14) K.Ko and S. Yoon : *J. of the Korean Inst. of Metals.* **26**, 602, (1988).
- 15) K. Ko and S. Yoon : *J. of the Korean Inst. of Metals.* **27**, 1008, (1989).
- 16) L. Kim and S. Yoon : *J. of the Korean Inst. of Metals.* **25**, 711, (1987).
- 17) D. E. Okpalugo et.al. : *J. Phys. F : Met. Phys.* **15**, 2025, (1985).
- 18) R. Cywinski, J. G. Booth and B. D. Rainford : *J. Phys. F : Metal. Phys.* **7**, 2567, (1977).
- 19) J. Crangle : The magnetic properties of solids, Edward Arnold, London, 161, (1977).
- 20) L. J. De Jongh : Magnetic phase transition, Ausoloos (Ed), Springer, Berlin, 172, (1983).

(1989년 5월 26일 접수)