

Fe-Ni 인바합금의 자기적성질에 미치는 Mn, Cr 및 Co의 첨가효과

이종현

전북대학교 공과대학 금속공학과

김희중·강일구

한국과학기술연구원 자성합금연구실

김학신

전북대학교 공과대학 재료공학과

(1993년 2월 5일 받음)

저열팽창재료인 Fe-36%Ni 인바합금을 기본조성으로 하여 제3원소인 Mn, Cr, Co를 0-5wt% 범위에서 소량 첨가하고 자기적성질의 변화를 조사하였다. 상온에서 300℃까지의 온도에 따른 비자화의 변화는 조성에 따라 약간의 차이는 있지만 5wt% Co를 제외하고 상온으로부터 큐리온도 직하인 250℃까지 온도상승에 따라 비자화가 매우 빠르게 감소하고, 첨가원소에 따른 비자화의 온도의존성이 온도의 3/2승항과 2승항을 혼합한 형태로 나타나는 인바합금 특유의 현상을 보인다. 상온에서 첨가원소에 따른 비자화, 큐리온도 및 보자력은 동일 함량으로 치환할 경우에 $Co > Cr > Mn$ 의 순서로 높게 나타나지만, 5 wt% Co의 경우에 급증하는 현상은 강자성 ;상과 반강자성 ;상이 혼재하는 인바효과가 강자성 α 상이 생성됨에 따라 사라지기 때문이었다.

I. 서 론

인바합금은 1896년 프랑스의 C. E. Guillaume[1]이 상온에서 Fe-36% Ni합금의 열팽창계수(α)가 1.2×10^{-6} 정도로 매우 작다는 것을 발견하고 Invar란 이름을 부여한 데 그 기원을 두고 있다. 인바합금의 열팽창계수가 극히 작은 이유는 온도가 상승하면서 나타나는 자발자화의 급격한 감소가 음의 체적자기변형을 유발함으로 인해 체적의 수축을 나타내고 이 체적의 감소효과가 온도의 증가에 따른 격자의 팽창효과를 거의 상쇄시키기 때문으로 알려지고 있다 [2]. 여러 인바합금들에 대한 연구 결과 이러한 인바효과는 상변태 조성 근처에서 나타나는 특징적인 공통점을 갖고 있으며 합금조성, 가공조건 및 열처리조건 등 여러가지 인자에 따라 영향을 받게 되는 것으로 알려져 있다[3].

최근 인바합금은 고품질 대형컬러 TV의 브라운관, CAD/CAM용 디스플레이의 섀도우마스크(shadow mask)를 중심으로 메가 DRAM급 반도체의 웨이퍼 제조 장치 및 노광장치, 공작기계 및 로봇의 위치제어부품 등에 실용화되고 있으며, 특히 HDTV의 섀도우마스크재료로 채택되어 향후 비약적인 수요의 증가가 기대되고 있다.

Fe-Ni계 인바합금을 고품질 TV의 섀도우마스크로 이용

할 경우 여러 특성을 최적화하기 위해 Fe, Ni 이외에 Mn, Cr, Co 등의 원소를 첨가하고 있다. Mn은 탄산능력을 높이고 박판까지의 가공성을 향상시키기 위해서 첨가하고, Cr은 항복강도를 낮추어 성형성을 높이고 흑화막의 형성을 양호하게 하기 위해 첨가하며 Co는 열팽창계수를 더욱 낮출 목적으로 첨가되고 있다. 따라서 Mn, Cr 및 Co 원소들을 Fe-36% Ni 인바합금에 첨가하여 자기적성질을 조사해 보는 것은 섀도우마스크재료의 열팽창특성을 파악하는데 필요할 뿐만 아니라 지자계의 차폐능력을 평가하는데 중요한 과제가 된다. 이러한 인바합금의 중요성에도 불구하고 국내에서는 인바합금의 자기적성질에 관한 연구가 거의 수행된 바가 없다.

본 연구에서는 인바효과를 최대한 유지하면서 첨가원소의 효과를 살펴보기 위해 Fe-36% Ni의 2원계 인바합금조성을 기본으로 하여 비자성원소인 Mn, Cr은 Fe 대신, Co는 Ni 대신 각각 0~5% 범위로 첨가하고 이들 원소가 비자화, 큐리온도, 보자력 등의 자기적특성에 미치는 효과를 조사하고자 하였다.

II. 실험방법

시편에 혼입될 수 있는 불순물원소의 영향을 배제하기 위하여 99.9% 이상의 고순도를 갖는 원재료들을 사용하여 각 조성별로 알루미늄 도가니에 약 300g을 장입하고 10^{-3} torr 진공도를 유지한 후 진공유도용해하고 철몰드에 주입하여 직경 30mm, 높이 50mm 크기의 봉형인코트를 제조하였다. 자기특성 측정용 시편은 가로 6mm, 세로 4mm, 두께 0.2 mm의 판상으로 준비하고, 자기특성은 진동시료형자속계(vibrating sample magnetometer, VSM, Toei Co.)를 이용하여 측정하였다. 시편을 석영관내의 holder에 장입하고 오일화산펌프로 진공상태를 유지한 후 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 속도로 온도를 올리면서 10kOe의 인가자장을 가해 온도변화에 따른 포화상태의 자화값의 변화를 측정하였다. 비자화 (specific magnetization) σ_s 는 자화값을 시편의 중량으로 나누어 구하였다. 큐리온도 T_c 는 $\sigma_s - T$ 곡선이 급격히 감소하는 영역을 외삽하여 구하였고, 상온에서 보자력은 5Oe의 자장을 가해 측정된 $M-H$ 곡선상에서 M 이 영이 되는 자장으로 구하였다.

III. 실험결과 및 고찰

1. 온도에 따른 비자화의 변화

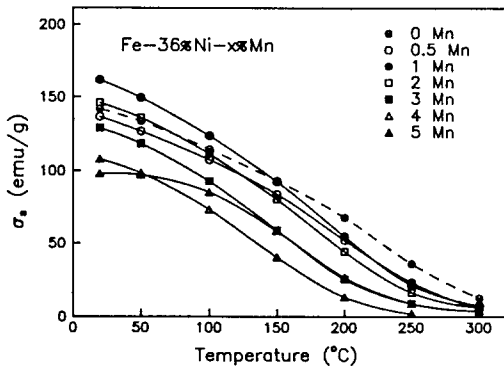


Fig. 1. Variation of specific magnetization (σ_s) of Fe-36Ni-xMn alloys ($0 \leq x \leq 5$) with the temperature.

그림 1, 2 및 3은 온도에 따른 비자화의 변화를 조사하기 위하여 진동시료형자속계를 이용해서 Mn, Cr 및 Co 첨가합금들 각각에 대해 상온으로 부터 300 $^\circ\text{C}$ 까지의 온도(T)-자속밀도(M)의 곡선을 측정된 후 자속밀도를 무게로 나누어 구한 비자화 σ_s 의 변화거동을 나타낸 것이다. 그림 1의 Mn 첨가합금의 비자화 변화를 보면 Mn을 첨가하지 않은 합금은 상온에서 200 $^\circ\text{C}$ 까지 거의 직선적

으로 비자화가 감소하다가 그 이상에서는 보다 빠르게 감소하고 있고, Mn을 0.5-4% 범위로 첨가한 합금들은 비자화의 절대적인 값은 다르지만 Mn을 첨가하지 않은 합금보다 온도 상승에 따라 빠른 비자화의 감소 경향을 나타내고 있으며 상온에서 200 $^\circ\text{C}$ 까지 대체적으로 100 emu/g 정도의 감소를 보이고 있다. 반면 5%의 Mn을 첨가한 합금은 상온에서 100 $^\circ\text{C}$ 까지는 비자화가 완만하게 감소하다가 그 이상의 온도에서는 급격한 감소를 보이는 전형적인 강자성체의 비자화 변화를 보이고 있다.

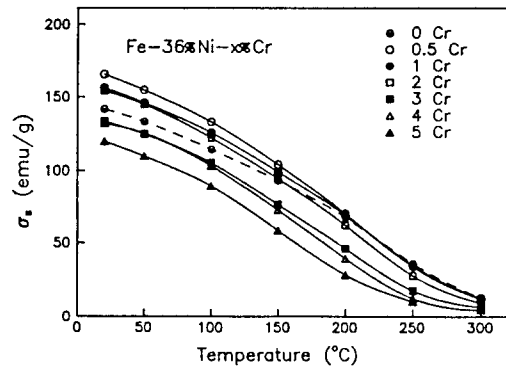


Fig. 2. Variation of specific magnetization (σ_s) of Fe-36Ni-xCr alloys ($0 \leq x \leq 5$) with the temperature.

Cr을 첨가한 합금계에 대한 비자화 변화를 나타낸 그림 2를 보면 대체적으로 그림 1과 유사한 경향을 보여주고 있으며 상온에서 200 $^\circ\text{C}$ 까지의 비자화 감소는 대체적으로 90 emu/g 내외를 나타내고 있다. 그러나 5% Mn의 경우와 같은 변화는 보이지 않음을 알 수 있다.

Co 첨가합금계의 비자화 변화를 나타낸 그림 3을 보면 앞의 그림 1과 그림 2와는 달리 전체 조성에서 비자화가 Co를 첨가하지 않은 합금에 비해 높게 나타나고 있으며 0.5-4% Co 범위의 합금들은 상온에서 200 $^\circ\text{C}$ 까지 비자화가 급격히 감소하고 그 감소량은 대체로 100 emu/g 내외인 것을 알 수 있다. 그러나 5% Co의 경우에는 비자화 값이 가장 높은 상태에서 온도에 따라 완만히 비자화가 감소하고 300 $^\circ\text{C}$ 에서도 약 100 emu/g의 매우 높은 비자화를 보유한 강자성상태를 유지하고 있음을 알 수 있다.

이상의 그림 1-3의 결과들로 부터 온도에 따른 비자화의 변화 거동을 정리해 보면 조성 따라 약간의 차이는 있지만 상온으로 부터 큐리온도 직하인 200~250 $^\circ\text{C}$ 까지

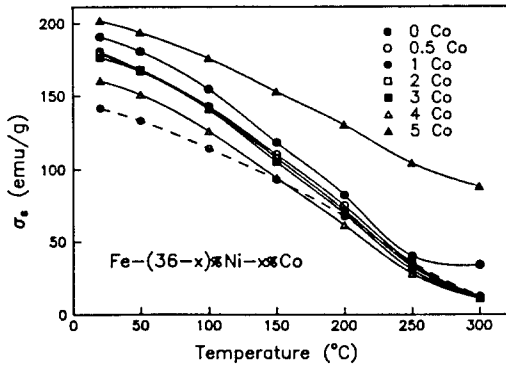


Fig. 3. Variation of specific magnetization (σ_s) of Fe-36Ni-xCo alloys ($0 \leq x \leq 5$) with the temperature.

온도의 상승에 따라 비자화가 매우 빠르게 감소함을 볼 수 있는데, 이는 큐리온도가 250 °C 정도인 일반적인 강자성체들이 상온에서는 비자화가 완만하게 감소하다가 큐리온도 가까이에서 급격히 감소하는 경향과 현저히 다른 현상이다. 이러한 변화거동은 구조적으로 강자성상에 반강자성(antiferromagnetic phase)이 혼재된 인바합금 특유의 현상으로 잘 알려져 있다[4]. 그러나 온도의 상승에 따라 비자화가 300 °C 까지도 완전히 영이 되지 않고 약간은 잔류하는 경향이 나타나고 있는데 이것은 큐리온도 부근에서 스핀군(spín cluster)이 인바합금의 경우에 높은 온도까지 존재하고 있음을 의미한다[5].

온도에 따라 비자화가 감소하는 정도는 합금조성에 따라 다르지만 Mn, Cr 첨가합금들의 경우에 대체적으로 Mn, Cr의 함량이 높을수록 비자화가 측정온도 범위내에서 낮은 경향을 나타내고 있다. 반면 Co첨가의 경우는 전혀 다른 경향을 나타내어 5% Co 첨가한 합금이 비자화가 가장 높은 상태에 있고, 그 다음으로 높은 조성이 1% Co 조성이며 Co가 없는 조성과 4% Co의 조성이 가장 낮은 경향을 보이고 있다. 또한 대체적으로 상온에서의 비자화가 크면 온도가 상승해도 비자화가 높은 경향을 보여주고 있으며 이는 본 실험합금계에서 비자화의 온도에 따른 감소정도가 첨가원소의 종류나 양에 크게 좌우되지 않고 비슷하다는 것을 시사하고 있다.

강자성체에서 절대영도의 포화자화에 대한 특정온도 T 에서의 포화자화의 비율 $M_s(T, 0) / M_s(0, 0)$ 는 Bloch 의존성을 나타낼 경우에는 $1 - aT^{3/2}$, Stoner 의존성을 나타낼 경우에는 $1 - bT^2$ 의 관계를 만족하는 것으로 알려져 있다[6]. 그러나 Maruyama의 최근 연구결과에 의하면 인바합금에 대한 포화자화의 온도의존성은 위의 두 관

계의 어느 것에 의해서도 정확히 만족되지 않지만 위의 두 관계를 조합한 다음의 (1)식을 적용하면 잘 만족된다고 보고하였다[7].

$$M_s(T, 0) = M_s(0, 0) [1 - c T^{3/2} - d T^n] \quad (1)$$

여기에서 $M_s(T, 0)$ 및 $M_s(0, 0)$ 는 자장이 없는 상태에서 각각 온도 T 및 0 K에서 포화자화, c 및 d 는 상수, n 은 2 ± 0.3 의 값을 가진 지수항이다. (1)식의 우항 중에서 []내의 두번째 항은 spin-wave excitation의 기여를 나타내고 세번째항은 2차적인 excitation의 기여를 의미하고 있다. 그러나 2차적인 excitation의 물리적 의미는 아직까지 명확하게 제시되지 않고 있다[7].

본 실험의 결과들이 (1)식에 부합되는지의 여부를 정확히 파악하려면 절대영도에서의 포화자화값 또는 비자화값을 측정해야 하나 실험장치의 제약으로 인해 상온으로부터의 비자화값만 측정되었으므로 (1)식의 관계를 유도하기는 곤란하다. 그렇지만 여기에서는 상온으로부터의 비자화 변화거동이 (1)식에서 M_s 를 σ_s 로 바꾼 관계를 만족한다고 가정하고 n 을 2로 하여 곡선들을 분석하여 보았다. 그 결과 어느 정도의 편차는 있으나 여러 실험합금계에서 전형적인 Fe-36% Ni 인바조성의 $\sigma_s(T, 0) / \sigma_s(0, 0)$ 비율인 약 0.7을 만족하는 $\sigma_s(0, 0)$ 의 값을 구할 수 있었고, 이 경우 상수 c 와 d 의 값은 각각 약 2×10^{-5} , 3×10^{-6} 의 값을 얻을 수 있었다. 따라서 본 실험합금 조성 범위의 인바합금들도 Maruyama의 관계를 잘 만족하는 것으로 판단되었다.

2. 합금조성에 따른 비자화, 큐리온도 및 보자력의 변화

그림 4는 첨가원소의 함량에 따른 상온에서의 비자화 변화를 나타내었다. Mn첨가의 경우에 비자화의 변화를 보면 0.5% Mn에서 약간 낮아졌다가 1% Mn에서 증가한 후 1% Mn 이상에서는 Mn 1%당 약 17 emu/g로 거의 직선적인 비율로 감소하고 있다. Cr첨가의 경우에 비자화가 0.5% Cr에서 증가한 후 그 이상으로 Cr함량이 높아지면 계속적으로 감소하는 경향을 보이고 있다. Co 첨가의 경우에 1% Co까지 급격히 비자화가 높아진 후 4% Co까지 감소하는 경향을 보이다가 5% Co에서 비자화가 급상승하는 거동을 보이고 있다.

인바합금계에서 0 K의 포화자기모멘트는 일반적으로 동일 합금계의 경우에 원자당의 전자비율(e/a)이 8.7 이상에서 e/a 가 커질수록 감소하고 8.7 이하에서 e/a 가 작아질수록 감소하는 경향을 보여 8.7 부근에서 최대를 나타내며 동일한 e/a 에서는 Fe-Ni-Mn < Fe-Ni-Cr <

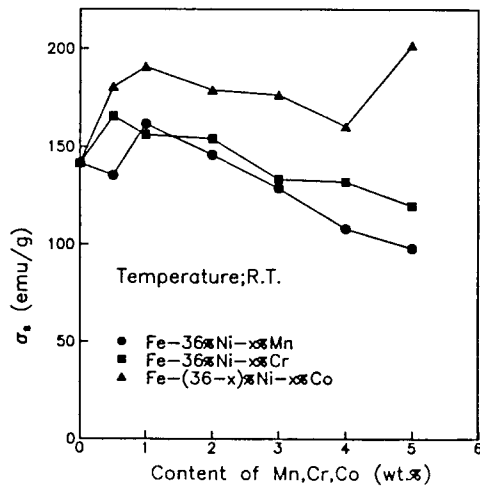


Fig. 4. Effect of the content of Mn, Cr or Co on specific magnetization at room temperature in Fe-36% Ni Invar alloy.

Fe-Ni-Co 합금계의 순서로 자기모멘트가 커지는 것으로 보고되고 있다[8]. Cr, Mn, Fe, Co, Ni원소의 e/a는 각각 6, 7, 8, 9, 10이며 따라서 Fe-36% Ni 2원계 조성의 인바합금의 경우에 e/a가 약 8.7에 해당하고 있다. Cr과 Mn의 e/a는 각각 6, 7이므로 e/a가 8인 Fe를 대체한 Fe-Ni-Cr계 및 Fe-Ni-Mn계는 Cr, Mn의 함량이 높아질수록 e/a가 감소하므로 자기모멘트가 감소될 것이고, 상온의 비자화의 크기가 자기모멘트의 크기와 대응한다고 보면 Cr, Mn의 함량이 높아질수록 비자화가 감소되는 경향을 이해할 수 있다. 그림 4에서 0.5% Cr 이상의 비자화 감소경향과 1% Mn 이상의 비자화 감소경향은 위와 같이 설명할 수 있으나 0.5% Cr, 1% Mn의 경우와 같이 비자화가 일시적으로 증가하는 현상은 설명하기 곤란하다.

Fe-36% Ni 인바합금에서 1% 이하의 Cr 및 Mn의 첨가에 따라 자속밀도나 비자화가 증가한다는 연구보고는 없다. 이것은 일반적으로 첨가함량이 주로 수십%까지 변화하므로 소량 첨가에 관한 연구가 없고, 미량을 함유하는 반도체재료의 경우에 주로 열팽창특성의 변화 및 응용특성에 관심을 두고 있으므로 이에 관한 연구를 좀더 상세히 시도하지 않고 있기 때문으로 생각된다. 이 현상은 추후 보다 체계적인 연구로서 검토가 필요하지만 Cr, Mn의 첨가에 의해 인바효과를 일으키는 반강자성의 γ-(Fe-Ni) 구조가 약화될 가능성과 3d 전자궤도의 상태밀도에서 majority-spin 3d상태가 Fermi level 이하에 남아 있을 가능성을 생각해 볼 수 있다.

Co에 의해 Ni원소를 대체할 경우 Co 및 Ni의 e/a는 각각 9 및 10이므로 역시 Fe-Ni-Co의 경우에도 Co함량의 증가에 따라 비자화의 감소가 예상되며, 그림 4에서 1~4% Co 범위의 감소경향은 이러한 이유로써 설명할 수 있다. 그러나 1% Co까지 비자화의 증가현상과 5% Co에서 비자화의 증가현상은 이러한 예상과 다르다. Fe-Ni-Co계 자기상태도에서 Fe-31%Ni-5%Co 조성은 상온에서 α상과 γ상의 공존영역에 놓여 있다[9]. 따라서 이 조성의 합금은 인바효과를 나타내지 않는 강자성 α상의 생성으로 인해 상만이 존재하는 본 실험의 다른 합금들과는 달리 비자화가 급격히 높아질 가능성이 있다. 그림 5는 Co의 함량에 따라 X-선회절실험을 한 결과로서 5% Co조성에서 강자성 상이 확인되었으며, 이강자성상이 인바효과를 약화시켜 비자화가 급증한 것으로 생각된다. 1% Co 첨가시에 비자화가 증가하는 현상은 보다 체계적인 분석이 필요로 하나 Fe-Co계에서 잘 알려진 교환적분 J_{ex} 의 증가에 의한 자기모멘트의 상승[10]으로 생각된다. 한편 그림 4에서 상온에서의 비자화가 Mn, Cr, Co의 첨가원소 순서로 높아지는 것은 다른 보고의 경향과 일치하는 결과이다.

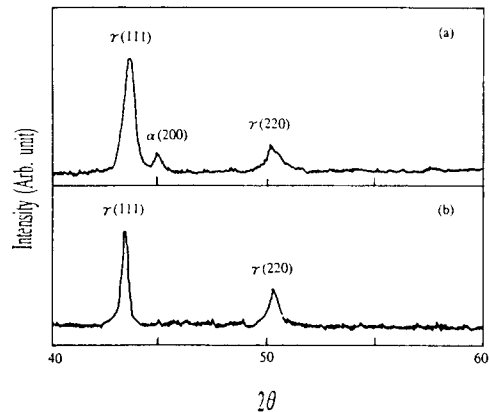


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of Fe-(36-x)% Ni-x% Co Invar alloys. (a) 5% Co (b) 1~4% Co

그림 6에는 Mn, Cr 및 Co의 함량에 따른 큐리온도의 변화를 나타내었다. Mn 및 Cr을 첨가한 경우에 첨가 원소의 함량이 증가함에 따라 계속적으로 큐리온도가 감소하고 있으며, Mn을 첨가한 경우가 Cr을 첨가한 경우보다 더욱 빠르게 큐리온도가 감소하고 있다. Co를 첨가한 합금계의 경우에는 4% Co까지 완만한 감소 추세를 보이다가 5% Co에서 큰 폭으로 증가하고 있다.

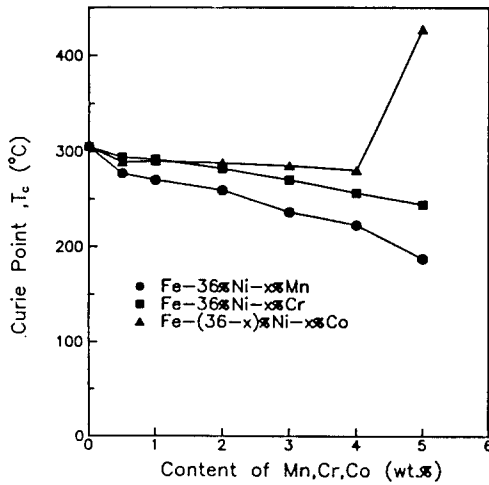


Fig. 6. Effect of the content of Mn, Cr and Co on Curie temperature at room temperature in Fe-36Ni Invar alloy.

큐리온도는 강자성체에서 평균교환상호작용(average exchange interaction)의 척도이며, 이 평균교환상호작용은 e/a 가 감소할수록 약해진다. 이는 모든 인바합금들의 경우 Fe를 포함하고 있고, e/a 가 감소하면 부의 교환상호작용을 가진 Fe-Fe pair들의 수가 증가하여 평균교환작용이 약해지고 큐리온도가 낮아진다는 것을 의미하고 있다[11]. 따라서 Cr, Mn 및 Co 함량의 증가에 의해 e/a 가 감소하면 큐리온도가 감소하게 되고 그림 6은 이 경향을 잘 반영하고 있다. 또한 $Co > Cr > Mn$ 의 순서로 큐리온도가 감소하는 경향은 평균교환상호작용의 상대적인 크기에 잘 대응하는 것이다. 5% Co에서 큐리온도가 급증하는 현상은 역시 상의 생성에 의해 비자화가 높아져 고온까지 강자성을 유지할 수 있기 때문으로 생각된다.

그림 7은 5 Oe의 자장하에서 측정된 상온의 minor loop로부터 구한 보자력 H_c 의 변화를 Mn, Cr, Co의 함량을 변수로 하여 나타내었다. Fe-36% Ni에서 0.1 Oe의 보자력이 Cr, Mn을 0.5% 첨가하면 급격히 감소하여 0.03~0.04 Oe로 되었다가 그 이상으로 첨가하면 계속적으로 증가하는 경향을 보여 5% Cr 및 Mn에서 각각 약 0.1 Oe 및 약 0.09 Oe의 보자력을 보이고 있다. Co첨가의 경우에 0.5%~4% Co범위에서 0.08~0.09 Oe로 거의 일정하다가 5% Co에서 강자성의 α 상의 생성으로 인해 보자력이 급증하여 약 0.17 Oe로 나타나고 있다. 이 결과로부터 지지기의 차폐기능을 향상하기 위해 새도우 마스크재료에 요구되는 조건인 낮은 보자력을 얻기 위하여 소량의 Mn 및 Cr첨가가 유효함을 알 수 있다. 보자력

의 변화를 해석하기 위해서는 포화자기변형(λ_s)과 자기이방성(K)의 검토가 선행되어야 하며, 이 내용에 관해서는 향후 보다 체계적인 연구를 수행할 필요가 있다.

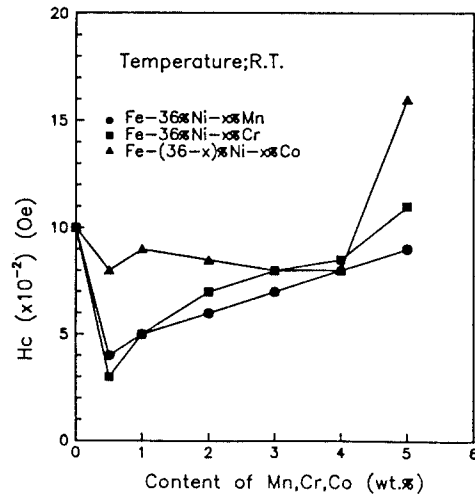


Fig. 7. Effect of the content of Mn, Cr or Co on coercivity (H_c) at room temperature in Fe-36Ni Invar alloy.

IV. 결 론

Fe-36% Ni인바합금조성을 기본으로 하여 Mn, Cr 원소들을 Fe 대신, Co원소는 Ni대신 0~5% 범위에서 치환하는 경우에 자기특성의 변화를 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 비자화의 온도의존성은 온도의 3/2승항과 2승항을 혼합한 형태로 나타났으며, 상온에서의 비자화가 큰 합금이 200 °C 까지도 계속적으로 높게 나타나는 경향을 나타내었다.
- 2) 첨가원소에 따른 비자화는 동일 함량으로 치환시킬 경우에 전체적으로 $Co > Cr > Mn$ 의 순서로 비자화가 높게 나타나고 0.5% Cr, 1% Mn, 1% Co에서 약간 증가한 후 계속 감소하는 경향을 나타내었다.
- 3) 큐리온도는 5% Co를 제외하고 첨가원소의 함량이 증가함에 따라 계속적으로 감소하는 경향을 나타내었으며, $Co > Cr > Mn$ 의 순서로 높게 나타나고, 5% Co의 경우에 급증하는 현상은 강자성의 상이 혼재하여 인바효과가 사라지기 때문이었다.
- 4) 보자력은 Cr, Mn의 경우에 0.5% 첨가시 감소한 후

그 이상을 첨가하면 계속적으로 증가하는 경향을 나타내었고, Co첨가시 4%까지 비슷한 값을 유지하다가 5% Co에서 급격히 증가하였다.

참고 문헌

[1] C. E. Guillaume, Compt. Rend. Acad. Sci. Paris, **124**, 1515(1897).
 [2] M. Matsui and S. Chikazumi, Tech. Rep. ISSP **A872** (1978); J. Phys. Soc. Japan, **45**(2) (1978).
 [3] 齊藤, 藤森, 日本金屬學會報, **7**(5), 263 (1968).
 [4] E. F. Wasserman, Ferromagnetic Materials (Eselvier Science Publishers, Amsterdam), K. H. J. Buschow and E. P. Wohlfarth(ed.), 5

(1990) pp. 237.
 [5] B. D. Cullity, Introduction to Magnetic Materials (Addison-Wesley Publishing Co.) (1972) pp. 117.
 [6] ref. [4], pp. 279.
 [7] H. Maruyama, J. Phys. Soc. Jpn, **55**, 2834 (1986).
 [8] S. Chikazumi, T. Mizoguchi, N. Yamaguchi, and P. Beckwith, J. Appl. Phys. **39** (1968) pp. 939.
 [9] ref. [4], pp. 260.
 [10] ref. [5], pp. 134.
 [11] S. Chikazumi etc., Physics and Applications of Invar Alloys (Maruzen Co. Tokyo) H. Saito(ed.), (1978) pp. 58.

Effects of Mn, Cr and Co on the Magnetic Properties of Fe-Ni Invar Alloys

J. H. Lee

Dept. of Metallurgical Engineering, Chunbuk National Univ., Chunju 569-756

H. J. Kim and I. K. Kang

Magnetic Alloys Lab., Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-756

H. S. Kim

Dept. of Materials Engineering, Chunbuk National Univ., Chunju 569-756

(Received 5 February 1993)

The effects of Mn, Cr or Co addition on the magnetic properties of Fe-Ni Invar alloys were investigated. The composition range of the three additives is up to 5wt%. In the temperature range of room temperature-250°C, the variation of specific magnetization with the addition of Mn, Cr or Co in the Fe-Ni alloys except for 5wt% Co shows the phenomenon characteristics of the Invar effect, viz., the specific magnetization decreases very abruptly with the temperature and the dependence of temperature on the specific magnetization is in the mixed form of $T^{3/2}$ and T^2 . In the room temperature, the amount of increase in the specific magnetization, Curie temperature and coercivity is in order of Co > Cr > Mn. In the case of 5 wt% Co an anomalous phenomena were observed due to the occurrence of ferromagnetic α phase which reduces the invar effect.