

Mn-Al-M (M=Cu, Fe) 합금계의 결정구조 및 자기적 성질

최원규 · 고관영* · 윤석길

울산대학교 재료공학과
*울산전문대학 금형과

Crystal Structures and Magnetic Properties of Mn-Al-M (M=Cu, Fe) Alloys

W.K. Choi, K.Y. Koh*, S. Yoon

Dept. of Materials Science and Engineering, Ulsan Univ. Ulsan

*Dept. of Metal Mould, Ulsan Junior College, Ulsan

초 록 본 연구는 Mn-Al 합금계에서 τ 상의 분율이 가장 높은 기준 조성을 결정하고 이 기준 조성 중 Mn 원자의 일부를 Cu와 Fe 원자로 치환하였을 때 τ 상의 안정성과 자기적 성질의 변화를 조사하였다. Mn-Al 합금계에서 τ 상의 분율과 자기적 특성이 가장 높은 조성은 $Mn_{0.56}Al_{0.44}$ 이었다. $Mn_{0.56-x}M_xAl_{0.44}$ 합금계의 결정구조는 M=Cu의 경우, 노냉시편과 소둔시편은 $x \leq 0.08$ 범위에서 τ 상과 β -Mn상이 나타났고, $0.10 \leq x \leq 0.12$ 범위에서는 τ 상과 κ 상이 나타났으며, $0.15 \leq x \leq 0.20$ 범위에서는 κ 상만이 존재하였다. 급속응고시편은 $x=0.04$ 에서 ϵ 상과 τ 상이 공존하였고, $x=0.06$ 및 $x=0.08$ 에서는 κ 상과 τ 상이 공존하였으며 $x=0.12$ 와 $x=0.20$ 에서는 κ 상만이 존재하였다. M=Fe의 경우, 노냉시편은 $x < 0.08$ 범위에서 τ 상, β -Mn상 및 γ_2 상이 나타났고, $x > 0.10$ 범위에서는 κ 상과 β -Mn상이 나타났다. 급속응고시편은 $x \leq 0.08$ 범위에서는 ϵ 상과 γ_2 상이 나타났지만, 미량의 τ 상과 κ 상도 존재함을 알 수 있었다. $x=0.12$ 와 $x=0.20$ 에서는 κ 상만이 존재하였다. $Mn_{0.56}Al_{0.44}$ 합금에서 노냉시편과 소둔시편의 포화자화값은 40~45(emu/g)이었으며 Curie 온도는 약 650K였다. 급속응고 시편의 포화자화값은 약 50~52(emu/g), Curie 온도는 약 644K였다. 소둔시편 및 급냉리본 모두 큰 잔류자화/포화자화 비(~ 0.7)를 나타냈으며, 특히 급냉리본의 경우 77K에서 큰 잔류자화값(~ 48 emu/g)을 보여주었다. $Mn_{0.56-x}M_xAl_{0.44}$ 합금계의 자기장에 따른 자화값의 변화는 강자성의 형태를 보여주었고 자화값은 강자성 τ 상과 κ 상의 분율에 따라 결정되며 M=Cu일때, 최대자발자화값은 $x=0.15$ 에서 약 64.5(emu/g)이었다. M=Fe일 때 자화값은 $x=0.15$ 에서 최대자발자화값($\sigma_{s,0} = 66.4$ emu/g)이 나타났으며 τ 상 영역에서의 값보다 높았다. Curie 온도는 M=Cu, Fe에 관계없이 x 가 증가함에 따라 감소하였다.

Abstract In this study, crystal structures and magnetic properties of as-cast, annealed and rapidly solidified Mn-Al-M (M=Cu, Fe) alloys have been investigated. In Mn-Al alloys, the largest fraction of τ phase and values of magnetic properties was obtained in $Mn_{0.56}Al_{0.44}$ alloy. And this alloy was used as the basic composition. In $Mn_{0.56-x}Cu_xAl_{0.44}$ alloys, when annealed, τ - and β -Mn phase appeared at $x < 0.08$, τ - and κ - phase at $0.10 \leq x \leq 0.12$ and κ - phase only at $0.15 \leq x \leq 0.20$. When rapidly solidified, specimens showed similar phases as when annealed except that ϵ phase appeared at $x=0.04$. In $Mn_{0.56-x}Fe_xAl_{0.44}$ alloys, as-cast specimens showed τ -, β -Mn and γ_2 - phase at $x < 0.08$ and κ - and β -Mn phase at $x > 0.10$. When rapidly solidified, Mn-Fe-Al specimens showed ϵ -, γ_2 - and small amount of τ - and κ - phase at $x < 0.08$ and κ - phase only at $0.12 \leq x \leq 0.20$. All the alloys investigated were ferromagnetic. The Curie temperature of annealed specimens and rapidly solidified of $Mn_{0.56}Al_{0.44}$ alloy were ~ 650 K and ~ 644 K. Spontaneous magnetization($\sigma_{s,0}$) of annealed and rapidly solidified specimens were 40~45 (emu/g) and 50~52(emu/g), respectively. Remanent (M_r) to saturation magnetization(M_s) ratio was ~ 0.7 . M_r of rapidly solidified specimen was about 48(emu/g). Magnetic properties of $Mn_{0.56-x}M_xAl_{0.44}$ alloys were found to be determined by the relative fraction of ferromagnetic τ - and κ - phase. When M=Cu and $x=0.15$, maximum $\sigma_s(\sigma_{s,0})$ was obtained by about 64.5(emu/g), and when M=Fe and $x=0.15$, 66.4(emu/g). The Curie temperature decreased as x increased.

1. 서 론

Kono¹⁾와 Nagasaki등²⁾이 Mn-Al 합금계에서 CuAu I형 초격자를 갖는 준안정한 τ 상 (51~58at.%Mn 약 650°C이하)이 존재하며, τ 상은 c축을 따라 큰 일축자기이방성을 갖는다고 보고한 이래^{3~5)} Braun과 Goedkoop⁶⁾는 격자상수가 $a=2.77 \text{ \AA}$, $c=3.57 \text{ \AA}$ 인 Tetragonal 구조를 가지는 $\text{Mn}_{1.11}\text{Al}_{0.89}$ 합금에서 중성자 회절실험을 통하여 0.97분율의 Mn 원자와 0.03 분율의 Al 원자는 (0,0,0)위치에, 0.86 분율의 Al 원자와 0.14 분율의 Mn 원자는 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ 위치에 공유하며 두 위치의 Mn 원자의 자기모멘트는 c축을 따라 서로 반대 방향으로 존재한다고 밝혀내었다.

Kaneko⁷⁾, Yang⁸⁾, Moze등⁹⁾은 Mn-Al-Cu (Ni, Ga) 합금계에서 Mn, Cu와 Ni 원소는 (0, 0, 0) 격자점, Al, C와 Ti원소는 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ 격자점, Ga 원자는 (0,0,0) 위치와 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ 위치를 공유하지만 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ 위치를 더 선호한다고 하였다. McCurrie등¹⁰⁾은 $\text{Mn}_{0.55}\text{Al}_{0.45}$ 합금의 입자 크기(20~1000 μm)의 함수로서 자기적 특성을 연구하였으며, 보자력은 입자 크기가 감소함에 따라 급격히 증가하였지만 잔류자화는 감소하였다. Berkowitz등¹¹⁾은 스파크 침식법과 분무 성형법 및 melt spinning을 이용하여 제조한 Mn-Al 합금의 자기적 특성을 보고하였으며 스파크 침식법으로 제조한 입자의 보자력이 분무성형법 및 melt spinning에 의한 것보다 높았지만 모멘트값은 작았다. Tsuboya와 Sugihara^{12~14)}는 Mn-Al-X (X=Cu, Fe, Ni) 합금계에서 강자성 κ 상의 존재를 연구하였으며, Ni원소를 첨가했을 경우가 Cu와 Fe 원소 첨가시 보다 κ 상의 영역이 넓어진다고 하였다. Morisako등^{15~17)}은 Mn-Al-(Cu)와 Mn-Al-Ni 합금 박막을 제조하여 자기기록매체로서의 가능성에 대해 연구한 보고에서 Mn-Al 박막은 포화자화값이 벌크시편 값의 1/2인 120emu/cc라고 하였으며, 이는 격자변형과 비자성상인 ϵ 상이 공존하기 때문이라고 하였다. Mn원자에 일부 Cu 원자를 치환함으로써 포화자화값은 300emu/cc(23at.% Cu)로 증가하였지만 보자력은 감소한다고 하였다. 그리고 Ni 치환시 포화자화값은 240 emu/cc(3at.% Ni)까지 증가하였다. Matsu-

moto등¹⁸⁾은 Mn-Al-X (X=Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ag) 합금계 박막을 제조하여 그 자기적 특성을 연구하였으며, Fe, Co, Ni 및 Cu는 자발자화값을 1.7~2.5배 증가시키지만, 보자력은 Cu를 제외하고는 감소시킨다고 하였다. Nagata등¹⁹⁾은 단물의 급속응고 방법을 이용하여 Mn-Al 합금의 결정구조와 자기적 특성을 연구하였으며, 급속응고한 리본이 벌크시편에 비해 보자력이 더 큰 값을 갖는데, 이는 입자의 미세화와 큰 결합농도 때문이라고 하였다. Sakka등²⁰⁾은 급속응고한 Mn-Al-X (X=Ti, Cu, Ni, C, B) 합금계의 리본을 제조하여 자기적 특성을 연구하였으며, Cu 원소는 자기적 성질에 큰 영향을 미치지 못한다고 하였다. Kim등²¹⁾은 급속응고한 Mn-Al-C 합금계의 τ 상 형성에 대한 연구에서 급속응고된 리본에서는 τ 상과 ϵ 상이 공존하였고, 미량의 γ_2 상도 존재한다고 하였다. Sakka등²²⁾은 쌍물의 급속응고 방법으로 Mn-Al-X (X=C, Ti) 합금계에서 단물에 의한 것보다 보자력은 증가되지만 결정학적인 이방성은 분명하지가 않다고 하였다. 위와 같이 Mn-Al 합금계는 값이 비싼 Co, Ni 또는 희토류 원소를 함유하지 않으면서도 큰 결정자기이방성과 포화자화값을 갖는 재료로 영구자석재료 및 자기기록매체로서의 응용가능성에 대한 연구가 진행되고 있다.

본 연구에서는 Mn-Al 합금계에서 τ 상의 분율과 자기적 특성이 가장 높은 조성을 X-선 회절 및 자기적 성질 측정을 통해 기준조성을 결정하고, 이 기준조성에서 Mn 원자의 일부를 3d 전이원소중 비자성 원소인 Cu와 강자성 원소인 Fe로 치환하였을 때의 노냉시편, 소둔시편 및 급속응고 시편을 제조하여 각각의 결정구조 및 자기적 성질을 조사·비교하였다.

2. 실험방법

2.1 시편제조

본 실험에서 사용된 합금은 3N5의 순도를 갖는 Mn, Al, Cu 및 Fe 원소를 사용하였으며, 진공 아르곤 아-크로에서 용해시켰다. 제조된 합금이 원래 정한 조성과 부합하는지를 확인하기 위하여 $\text{MnAl}_{1-2x}\text{Mn}_{2x}$ 합금계에서 무게 손실이 큰 시편 3개($x=0.02, 0.04, 0.06$)에 대하여 각 원소의 양을 분석하였다(표 1).

Table 1. Analyzed chemical analysis of $MnAl_{1-2x}Mn_{2x}$ alloys.

Alloys Elements	$Mn_{0.56}Al_{0.44}$	$Mn_{0.54}Al_{0.46}$	$Mn_{0.56}Al_{0.44}$
	Mn	51.83	53.70
Al	48.17	46.30	44.00

$MnAl_{1-2x}Mn_{2x}$ 합금계에 대한 실험을 통하여 τ 상의 분율이 가장 높고 자기적 특성이 우수한 $Mn_{0.56}Al_{0.44}$ 를 기준시편으로 하였다. $Mn_{0.56-x}M_xAl_{0.44}$ ($M=Cu, Fe$) 합금계에서 Cu와 Fe원자를 20at% 범위에서 $x=0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10, 0.15, 0.20$ 로 합금을 제조하였으며, 제조한 합금은 분쇄기에 넣어 소둔용 시편, 급속응고용 시편으로 분류하였다. 자화측정용 시편은 가능한한 회전타원체에 가까운 모양(장축:3~5mm, 단축:2~3mm)을 선택하였으며, X-선 분말시편은 230mesh체를 이용하여 얻은 분말을 사용하였다. 소둔시편은 분쇄중에 도입된 응력의 제거와 상의 안정화를 위하여 자화측정용 및 X-선 회절실험용을 함께 석영관에 넣어 진공 상태에서 LPG용접기로 봉한 다음, 박스로에 넣어 450°C에서 1시간 소둔처리를 한 후 수냉시켰다. 급속응고 시편은 고주파 유도로로 용해하고 단롤로 리본형태의 급냉시편을 제조하였다. 노즐은 투명한 석영관을 가공하여 만든 것으로 노즐의 직경은 약 0.7mm로 하였다. Roller의 반경은 15cm이고, 폭은 4cm이었으며, 회전속도는 약 1500rpm이고 분사압은 1.1kg/cm², 노즐과 Cu 원판 사이의 거리는 15mm이었다. 이때 냉각속도는 대략 10°K/sec으로 추정되며, 급냉리본의 두께는 50~70 μ m이고 폭은 2~5mm이었다.

2.2 결정구조 조사

결정구조 조사는 X-선 회절 분석기를 이용하여 상온에서 측정하였다. 이때 타겟(target)은 Cu, 필터(filter)는 Ni를 사용하였으며, 전압은 35kV이고 전류는 15mA이었다. 소둔시편은 분말상태로 하였고, 급속응고시편은 결정학적 이방성의 효과를 배제하기 위하여 작은 조각으로 파쇄하여 분석하였다.

2.3 자기적 특성조사

자화측정은 감도가 0.01~100 emu full scale이고 정밀도가 2%인 진동시료형자력계(PARC, model 155)를 사용하였으며, 온도에

따른 자성의 변화를 측정하기 위하여 광범위한 온도(77~700K)에서 측정하였다. 급속응고 시편은 자기이방성의 효과를 배제하기 위하여 작은 조각으로 파쇄하여 사용하였다. 시편의 크기와 형태에 따른 자기소거장을 계산하기 위하여 타원회전체 형태의 자기소거장 계산 모델²³⁾을 이용하였다. 표준시편으로는 순수한 Ni 시편(99.999%)을 사용하였으며, 20°C에서 포화자화값은 55.1 ± 0.1 (emu/g)이다.²⁴⁾ 최대 자기장의 크기는 10kOe이며, 1kOe 간격으로 자화를 측정하였다.

3. 실험결과

3.1 결정구조

3.1.1 $MnAl_{1-2x}Mn_{2x}$ 합금계

$MnAl_{1-2x}Mn_{2x}$ 합금계에 있어서 노냉시편에 대한 X-선 회절 실험 결과, $x=0.06$ 에서는 주상이 격자상수가 $a=3.925 \text{ \AA}$, $c=3.607 \text{ \AA}$ 인 tetragonal 구조의 τ 상이었고, 격자상수가 $a=6.440 \text{ \AA}$ 인 cubic 구조의 β -Mn상도 같이 존재하였으며 급속응고시 격자상수가 $a=2.6951 \text{ \AA}$, $c=4.3584 \text{ \AA}$ 인 Hexagonal 구조의 고온 ϵ 상이 나타났으며 450°C에서 10, 20, 30분 열처리 시 τ 상으로의 변태현상이 나타났으나 미량의 ϵ 2상이 존재하였다(그림 1).

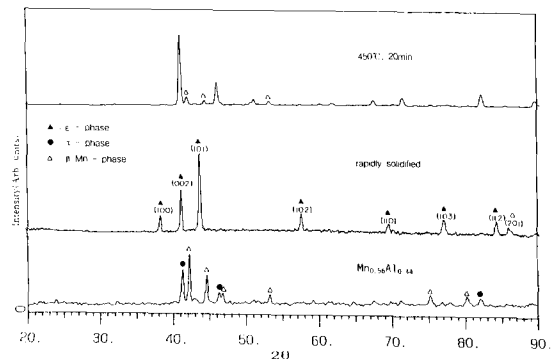


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of $Mn_{0.56}Al_{0.44}$ alloy.

3.1.2 $Mn_{0.56-x}Cu_xAl_{0.44}$ 합금계

그림 2(a)는 $Mn_{0.56-x}Cu_xAl_{0.44}$ 합금계의 노냉시편에 대한 X-선 회절 실험 결과이다. $x=0.02$ 와 $x=0.04$ 인 시편에서 τ 상, β -Mn상 및 γ_2 상의 혼합상이 존재하였고, $x=0.06$ 와 $x=0.08$ 인 시편에서는 τ 상과 β -Mn상이 존재하였

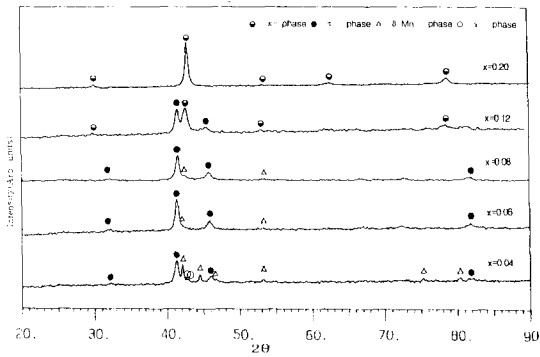


Fig. 2(a). X-ray diffraction patterns of as-cast $Mn_{0.56-x}Cu_xAl_{0.44}$ alloys.

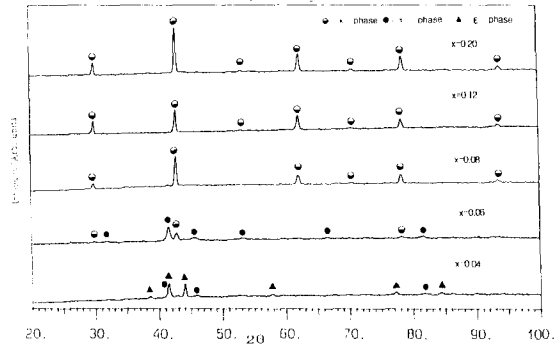


Fig. 2(b). X-ray diffraction patterns of rapidly solidified $Mn_{0.56-x}Cu_xAl_{0.44}$ alloys.

다. $x=0.10$ 와 $x=0.12$ 인 시편에서는 τ 상 및 κ 상(CsCl)의 혼합상을 보여주었으며, $x=0.15$ 와 $x=0.20$ 인 시편에서는 κ 상만이 존재하였다. 각 합금들을 450°C 에서 1시간 열처리 하였을 때의 결정구조 변화는 노냉시편과 비슷하였지만 상대적인 피크강도에서 약간의 차이

가 발생하였다. 각 조성에 따른 격자상수 변화를 표 2에 정리하였다. 표 3에 노냉 및 소둔시편의 주상에 대한 제2상의 주 피크강도의 상대비율을 정리하여 보았으며 $x \leq 0.08$ 범위에서는 x 가 증가할수록 τ 상의 주 피크에 대한 β -Mn상의 주 피크의 상대강도는 감소하는

Table 2. Phases and lattice parameters in $Mn_{0.56-x}Cu_xAl_{0.44}$ alloys.(unit : Å)

Condition	Phases	X							
		0.02	0.04	0.06	0.08	0.10	0.12	0.15	0.20
As-cast	τ -phase	a=3.936 c=3.528	a=3.959 c=3.492	a=3.956 c=3.476	a=3.953 c=3.467	a=3.981 c=3.408	a=3.976 c=3.414	—	—
	β -Mn	a=6.323	a=6.443	a=6.434	a=6.453	—	—	—	—
	κ -phase	—	—	—	—	a=2.993	a=2.993	a=2.987	a=2.986
Annealed ($450^\circ\text{C}, 1\text{h}$)	τ -phase	a=3.927 c=3.559	a=3.927 c=3.551	a=3.935 c=3.552	a=3.933 c=3.537	a=3.946 c=3.506	a=3.936 c=3.514	—	—
	β -Mn	a=6.431	a=6.425	a=6.440	a=6.434	—	—	—	—
	κ -phase	—	—	—	—	a=2.992	a=2.991	a=2.990	a=2.991

Table 3. X-ray relative peak intensity of $Mn_{0.56-x}Cu_xAl_{0.44}$ alloys.

x	As-cast specimens				Annealed specimens ($450^\circ\text{C}, 1\text{hour}$)				Rapidly solidified ribbons			
	τ -phase	β -Mn	κ -phase	ϵ -phase	τ -phase	β -Mn	κ -phase	ϵ -phase	τ -phase	β -Mn	κ -phase	ϵ -phase
0.02	100.0	57.9	—	—	100.0	54.7	—	—	—	—	—	—
0.04	100.0	88.1	—	—	100.0	88.0	—	100.0	30.0	—	—	—
0.06	100.0	42.9	—	—	100.0	28.4	—	57.4	100.0	—	—	—
0.08	100.0	29.8	—	—	100.0	26.3	—	100.0	—	—	—	—
0.10	100.0	47.7	—	—	100.0	55.7	—	—	—	—	—	—
0.12	100.0	98.6	—	—	47.6	100.0	—	—	100.0	—	—	—
0.15	—	100.0	—	—	—	100.0	—	—	—	—	—	—
0.20	—	100.0	—	—	—	100.0	—	—	100.0	—	—	—

※ Tetragonal τ -phase: (111), Cubic β -Mn: (221), Cubic κ -phase: (110), Hexagonal ϵ -phase: (101), τ -phase: (111), κ -phase: (110).

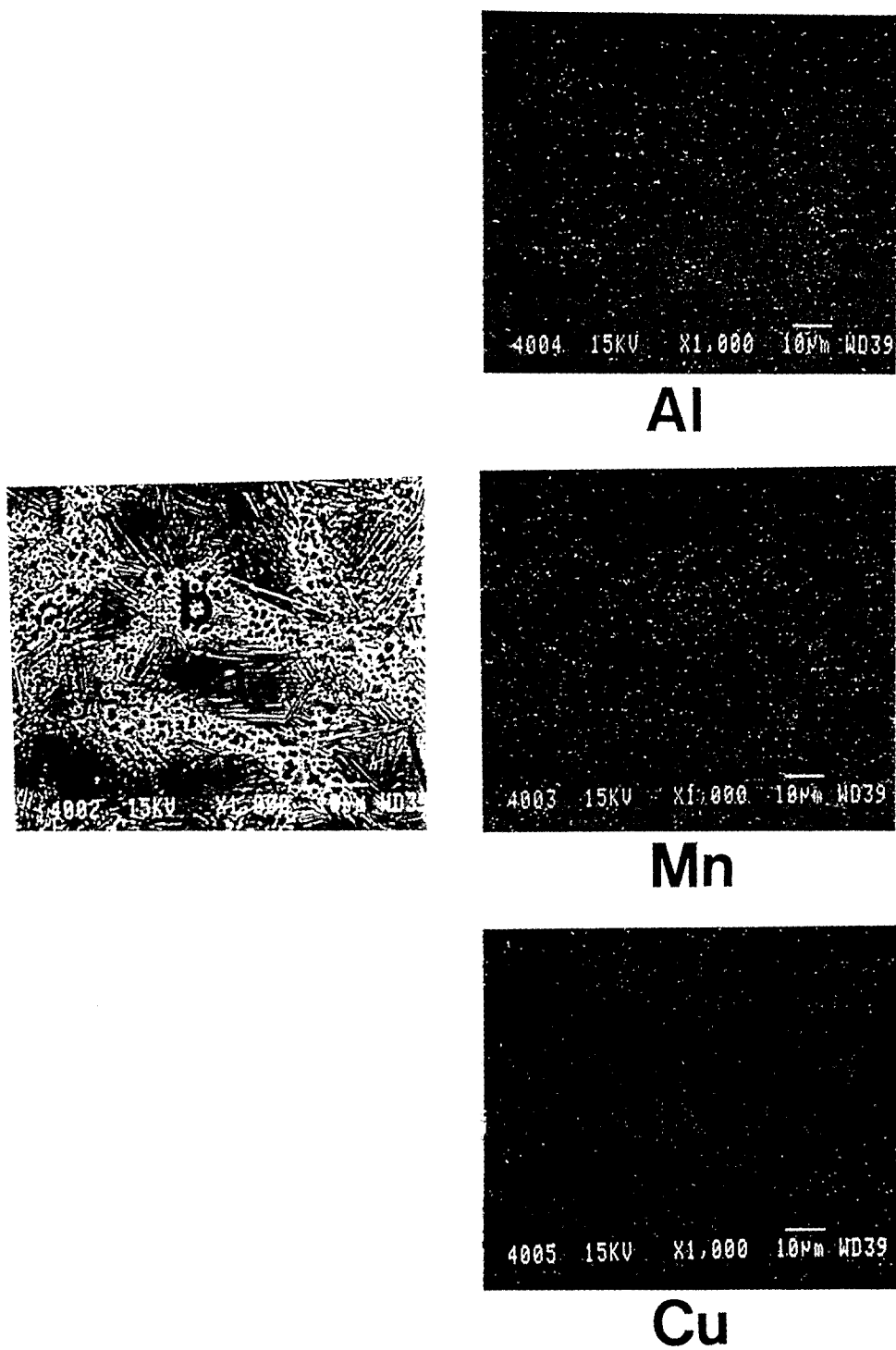


Photo. 1 SEM micrographs and X-ray dot maps of annealed $Mn_{0.4}Al_{0.44}Cu_{0.08}$ alloy.

경향을 보여주었다. 그리고 노냉시편에 비해 소둔시편에서 β -Mn상의 주 피크강도가 감소하였다. $x=0.10$ 와 $x=0.12$ 인 시편에서 소둔시편과 노냉시편 모두 $x=0.10$ 에 비해 $x=0.12$ 에서 κ 상의 주 피크강도가 증가하였으며, 노냉시편에 비해 소둔시편에서 κ 상의 주 피크강도가 증가하는 현상을 보여주었다. 그림 2(b)는 급냉리본에 대한 X-선 회절 실험결과이며, $x=0.04$ 에서는 격자상수 $a=2.693\text{Å}$, $c=4.352\text{Å}$ 인 ϵ 상(Hexagonal)과 격자상수 $a=3.418\text{Å}$, $c=3.477\text{Å}$ 인 τ 상의 혼합상으로 나타났다. $x=0.06$ 에서는 격자상수 $a=3.424\text{Å}$, $c=3.470\text{Å}$ 인 τ 상과 격자상수 $a=2.990\text{Å}$ 인 κ 상의 혼합상이 존재하였고, $x=0.08$ 에서는 격자상수 $a=2.991\text{Å}$ 인 κ 상과 미량의 τ 상이 존재하였다. 그리고 $x=0.12$ 에서는 격자상수 $a=2.986\text{Å}$ 이고, $x=0.20$ 에서는 격자상수 $a=2.979\text{Å}$ 인 κ 상만이 존재하였다. $x \leq 0.06$ 에서는 x 가 증가할수록 τ 상의 주 피크강도는 증가하였지만, $x=0.08$ 에서는 거의 나타나지 않았다. κ 상은 $x=0.06$ 에서 나타나기 시작하여 $x \geq 0.08$ 범위에서는 κ 상만이 존재하였다(표 3 참조). 사진 1은 $x=0.08$ 인 소둔시편을 주사전 자현미경으로 관찰한 것이며, 조직사진에서 쌍정으로 이루어진 a 부분은 τ 상, b 부분은 β -Mn상일 것이라고 생각되며,²⁵⁾ 각 원소의 Mapping에서는 큰 차이점을 발견할 수 없었다.

3.1.3 Mn_{0.56-x}Fe_xAl_{0.44} 합금계

그림 3(a)는 Mn_{0.56-x}Fe_xAl_{0.44} 합금의 노냉시편에 대한 X-선 회절실험 결과이며, $x \leq 0.08$ 범위에서 β -Mn상, τ 상 및 γ_2 상이 존재함을 알 수 있었으며, τ 상은 $x=0.08$ 에서 가장 많이 존재하였다. $0.10 \leq x < 0.12$ 범위에서는 β -Mn상, τ 상 및 κ 상의 혼합상으로 나타났으며, $0.12 \leq x \leq 0.20$ 범위에서는 β -Mn상과 κ 상

이 존재하였다. κ 상은 $x=0.08$ 에서 부터 나타나기 시작하여 x 가 증가함에 따라 주피크 강도는 점차 증가하였다. 각 상들의 격자상수는 표 4에 정리하였다. 그림 3(b)은 급냉리본의 X-선 회절 결과이며, $x=0.02$ 에서는 Hexagonal 구조의 격자상수 $a=2.700\text{Å}$, $c=4.369\text{Å}$ 인 비자성 ϵ 상과 Rhombohedral 구조의 격자상수 $a=8.996\text{Å}$ ($\alpha=89.3^\circ$)인 γ_2 상의 혼합상이 나타났다. 그리고 $x=0.06$ 에서는 격자상수

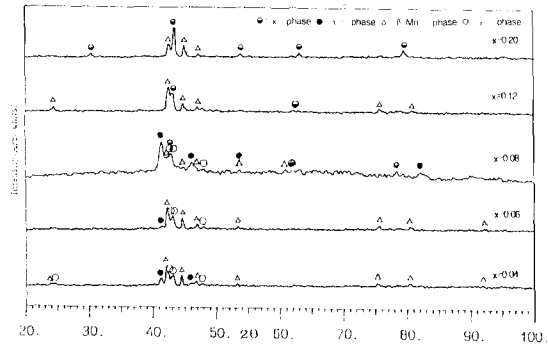


Fig. 3(a). X-ray diffraction patterns of as-cast Mn_{0.56-x}Fe_xAl_{0.44} alloys.

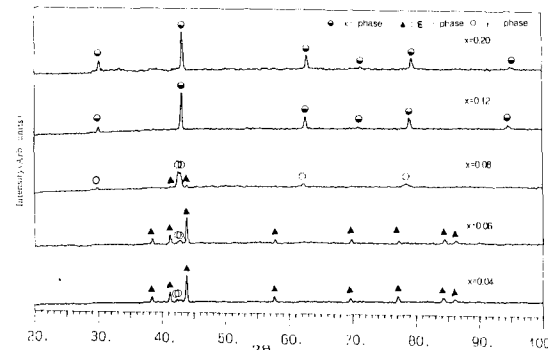


Fig. 3(b). X-ray diffraction patterns of rapidly solidified Mn_{0.56-x}Fe_xAl_{0.44} alloys.

Table 4. Phases and lattice parameters in as-cast Mn_{0.56-x}Fe_xAl_{0.44} alloys.(unit : Å)

x	0.02	0.04	0.06	0.08	0.10	0.12	0.15	0.20
Phases								
τ -phase	a=3.944 c=3.525	a=3.943 c=3.511	a=3.943 c=3.519	a=3.924 c=3.517	a=3.927 c=3.516	—	—	—
β -Mn	a=6.431	a=6.431	a=6.419	a=6.440	a=6.419	a=6.387	a=6.390	a=6.387
γ_2 -phase	a=8.964	a=8.964	a=8.960	a=8.986				
κ -phase	—	—	—	—	a=2.974	a=2.963	a=2.965	a=2.949

Table 5. X-ray relative peak intensity of Mn_{0.56-x}Fe_xAl_{0.44} alloys.

X	As-cast specimens				Rapidly solidified ribbons			
	Phase	Intensity	Phase	Intensity	Phase	Intensity	Phase	Intensity
0.02	τ -phase	42.3	β -Mn	100.0	—			
0.04	τ -phase	41.5	β -Mn	100.0	ϵ -phase	100.0	γ_2 -phase	17.2
0.06	τ -phase	little	β -Mn	100.0	ϵ -phase	100.0	γ_2 -phase	18.6
0.08	τ -phase	100.0	β -Mn	69.4	ϵ -phase	35.9	γ_2 -phase	100.0
0.10	κ -phase	68.2	β -Mn	100.0	—			
0.12	κ -phase	60.2	β -Mn	100.0	κ -phase	100.0		
0.15	κ -phase	100.0	β -Mn	38.4	—			
0.20	κ -phase	100.0	β -Mn	40.8	κ -phase	100.0		

※Tetragonal τ -phase: (111), Cubic β -Mn: (221), Cubic κ -phase: (110)
Hexagonal ϵ -phase: (101), Rhombohedral γ_2 -phase: (330)

a=2.699 Å, c=4.369 Å 인 ϵ 상과 격자상수 a=8.956 Å ($\alpha=89.3^\circ$)인 γ_2 상의 혼합상이 나타났다. x=0.08에서는 주상이 격자상수 a=8.960 Å ($\alpha=89.3^\circ$)인 γ_2 상이었으며, 미량의 ϵ 상도 존재하였다. 그림 3(b)에서는 보이지 않지만 피크를 확대하였을 때 x≤0.08 범위에서 τ 상과 κ 상의 주 피크를 확인할 수 있었다. x=0.12에서는 격자상수 a=2.967 Å 이고, x=0.20에서는 격자상수 a=2.957 Å 인 κ 상만이 존재함을 알 수 있었다. 표 5에 노냉시편 및 급냉리본의 주상에 대한 제2상의 주 피크강도의 상대비율을 정리하여 보았다. 급냉리본의 경

우에는 x≤0.08 범위에서 x가 증가함에 따라 ϵ 상의 주 피크강도는 감소하는 반면, γ_2 상의 주 피크강도는 증가하였다.

3.2 자기적 성질

3.2.1 MnAl_{1-2x}Mn_{2x} 합금계

x=0.0 조성에서는 자기장과 온도에 따른 자화값의 변화가 직선의 형태를 보여주는 상자성이었으며, x=0.10에서도 동일한 경향을 보여주고 있었다. 그림 4(a)은 x=0.06인 급냉리본을 450°C에서 20분 동안 열처리한 시편으로 σ -H 곡선은 가해진 최대자장에서도 포화되지 않았으며, 77K에서 10kOe까지 자장을 가한 후 자장을 감소시키며 측정된 자화값(그림에서 점선 및 환원으로 표시)은 이력현상을 보이고 있으며, 각형비(잔류자화/포화자화)는

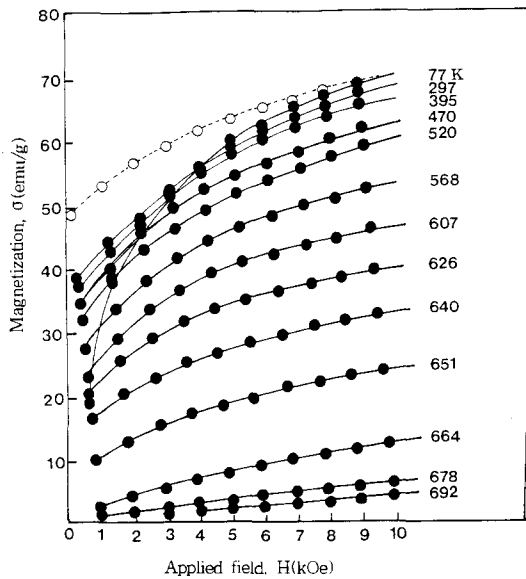


Fig. 4(a). σ -H isotherms of rapidly solidified Mn_{0.56}Al_{0.44} alloy.(450°C, 20min)(··· : When applied field decreased, variation of magnetization at 77K)

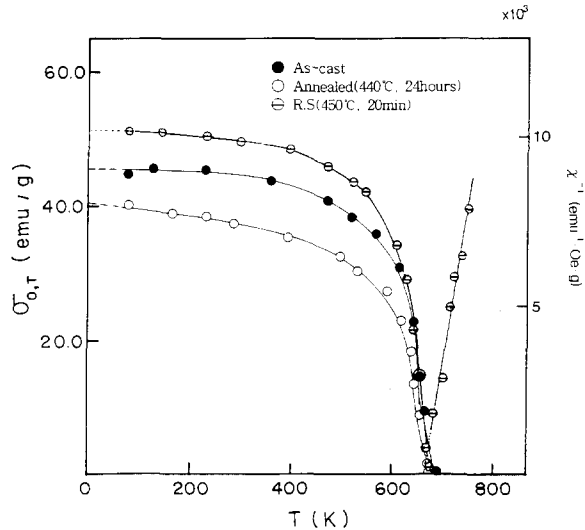


Fig. 4(b). $\sigma_{0,T}$ -T curves and reciprocal susceptibility of Mn_{0.56}Al_{0.44} alloy.

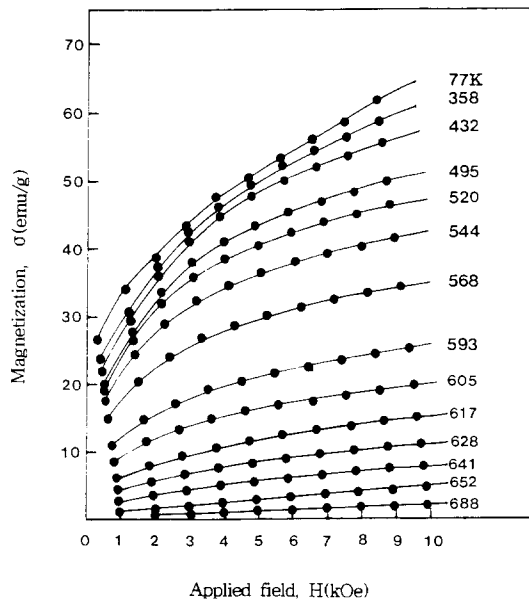
Table 6. Magnetic properties of $MnAl_{1-2x}Mn_{2x}$ alloys.

Specimens		X	0	0.02	0.04	0.06	0.08	0.10
As-cast	$\sigma_{0,0}$ (emu/g)	—	8.5	38.5	45.5	26.0	—	—
	T_c (K)	294	625	629	644	655	592	—
Annealed (440°C, 24hours)	$\sigma_{0,0}$ (emu/g)	—	13.9	35.5	40.0	23.2	—	—
	T_c (K)	—	631	636	651	655	—	—

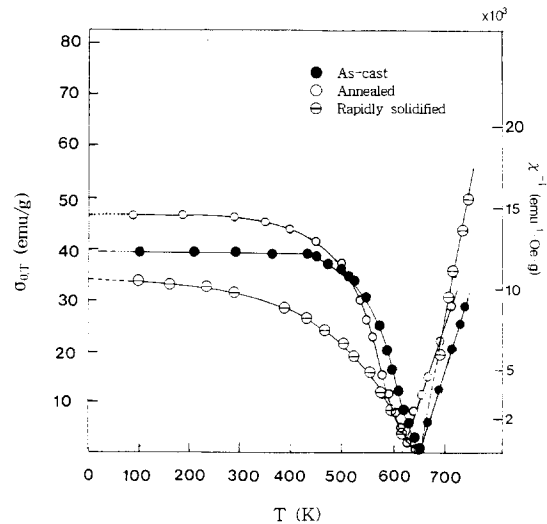
약 0.7, 잔류자화값은 약 48emu/g을 보여주고 있다. 그림 4(b)는 온도에 따른 자발자화값($\sigma_{0,1}-T$)을 도시한 것으로 $x=0.06$ 에서 급속응고한 시편을 450°C에서 20분 소둔 후 수냉시켰을 때가 노냉시편과 소둔시편에 비하여 자발자화값이 증가하였다. x 에 따른 최대 자발자화값은 표 6에 나타내었다.

3.2.2 $Mn_{0.56-x}Cu_xAl_{0.44}$ 합금계

$Mn_{0.56-x}Cu_xAl_{0.44}$ 합금의 자기적 성질은 조사한 모든 범위에서 강자성 형태를 보여주었으며, $x=0.15$ 에서 최대자발자화값을 보여주었다. 그림 5(a)는 자기장과 온도에 따른 자화값을 도시한 것으로 가해진 최대자장에서도 포화되지 않았으며, 그림 5(b)는 $x=0.04$ 인 시편의 온도에 따른 자발자화($\sigma_{0,1}-T$)값과 역자화율($\chi^{-1}-T$)의 변화를 도시한 그림으로 자발자화값은 소둔시편이 가장 높음을 알 수

Fig. 5(a). σ -H isotherms of as-cast $Mn_{0.52}Al_{0.44}Cu_{0.04}$ alloy.

있고, $\chi^{-1}-T$ 에서 기울기는 급냉리본이 가장 컸으며, 노냉시편과 소둔시편의 기울기는 비슷하였다. $x \geq 0.10$ 범위에서는 가해진 자장에서 포화되는 강자성 형태를 보여주었고(그림 6(a)), 그림 6(b)는 $x=0.12$ 에서의 $\chi^{-1}-T$ 와 $\sigma_{0,1}-T$ 곡선을 나타내었으며 자발자화값이 급냉리본에서 가장 크게 나타났으며, 각 시편의 역자화율의 기울기는 비슷하였다. 표 7은 Cu 함량(x)에 따른 각 시편의 0K에서의 자발자화값($\sigma_{0,0}$)과 Curie 온도를 나타낸 것이며, 노냉 및 소둔시편의 자발자화값은 x 가 증가함에 따라 증가하다가 $x=0.20$ 에서는 감소하였으며, 급냉리본은 $x=0.12$ 까지는 증가하다가 $x=0.20$ 에서는 감소하였다. T_c 는 x 가 증가함에 따라 감소하였으며, τ 상에서 κ 상으로 변함에 따라 급격히 감소하였다. 그리고 T_c 는 τ 상 영역에서 노냉시편이 가장 높았으며, κ 상 영역에서는 급냉리본이 가장 높았다. $\sigma_{0,0}$ 값은 $\sigma_{0,1}-T$ 곡선에서 $T=0K$ 에 대하여 외삽하여

Fig. 5(b). $\sigma_{0,1}-T$ curves and reciprocal susceptibility of $Mn_{0.52}Al_{0.44}Cu_{0.04}$ alloy.

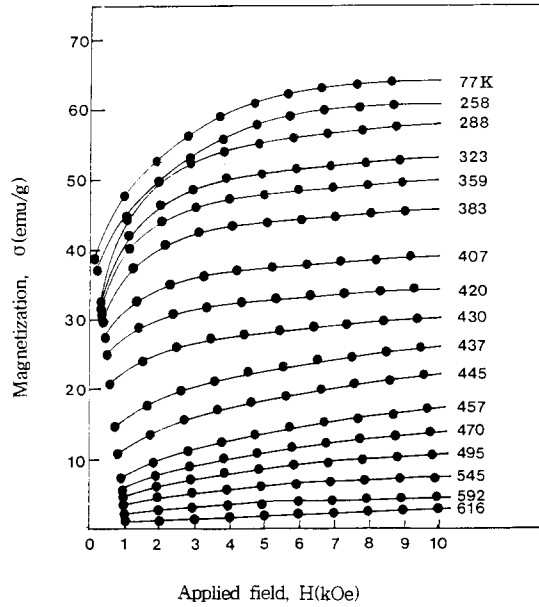


Fig. 6(a). σ -H isotherms of as-cast $Mn_{0.44}Al_{0.44}Cu_{0.12}$ alloy.

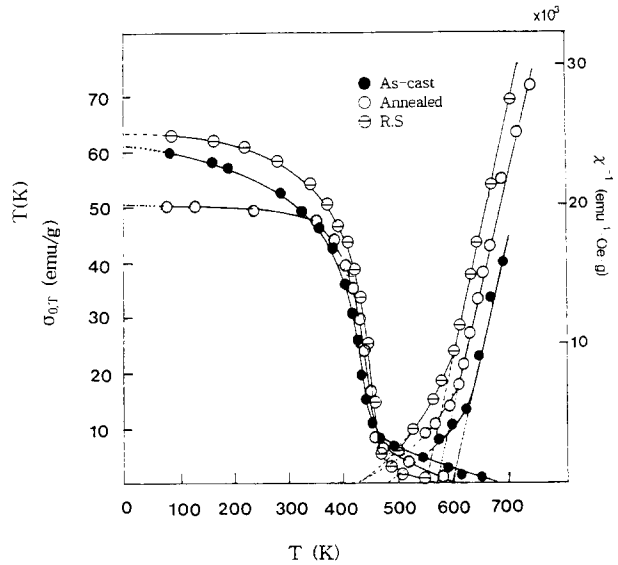


Fig. 6(b). $\sigma_{0,T}$ -T curves and reciprocal susceptibility of $Mn_{0.44}Al_{0.44}Cu_{0.12}$ alloy.

Table 7. Magnetic properties of $Mn_{0.56-x}Cu_xAl_{0.44}$ alloys.

specimens		X	0.02	0.04	0.06	0.08	0.10	0.12	0.15	0.20
		As-cast	$\sigma_{0,0}$	38.7	39.0	44.4	47.0	55.7	60.7	64.5
	T_c	638	603	593	586	455	448	439	424	
Annealed (450°C, 1 hour)	$\sigma_{0,0}$	33.5	46.0	50.9	52.5	48.5	52.5	61.3	55.0	
	T_c	610	584	565	547	458	451	440	426	
Rapidly solidified	$\sigma_{0,0}$	—	34.0	46.0	60.5	—	64.0	—	54.5	
	T_c	—	594	574	470	—	462	—	426	

구하였고, T_c 는 Arrott plot를 이용하였다.

3.2.2 $Mn_{0.56-x}Fe_xAl_{0.44}$ 합금계

그림 7(a)은 $x=0.04$ 인 노냉시편의 자기장과 온도에 따른 자화값의 변화를 나타낸 것으로 가해진 최대 자장에서도 완전히 포화되지 않았다. 그림 7(b)는 $x=0.04$ 인 시편의 자발자화 곡선과 역자화율을 도시한 것으로 노냉시편과 급냉리본의 자발자화값은 상당한 차이를 보이고 있다. $x \geq 0.10$ 범위에서는 σ -H 곡선의 형태가 가해진 자장에 포화되는 강자성 형태를 보이고 있으며(그림 8(a)), 그림 8(b)는 $x=0.12$ 인 시편의 $\sigma_{0,T}$ -T와 χ^{-1} -T를 도시한 것으로, 급냉리본의 자발자화값이 노냉시편에 비해 10(emu/g) 정도 큼을 알 수 있다. 그림 9(a)는 노냉시편에 대한 온도에 따른

자발자화값을 도시한 것으로 $x \leq 0.06$ 형태, $x \geq 0.12$ 인 형태와 $0.08 \leq x \leq 0.10$ 형태의 3가지 형태로 분류됨을 알 수 있었다. 그림 9(b)는 급냉리본의 온도에 따른 자발자화값을 도시한 것으로 노냉시편과 마찬가지로 x 에 따라 크게 3가지 형태로 분류됨을 알 수 있었으며 $x \leq 0.04$, $0.06 \leq x \leq 0.08$ 그리고 $x \geq 0.12$ 의 세 조성 영역에 따라 상이한 $\sigma_{0,T}$ -T 곡선을 보여주고 있다. 그리고 $x \leq 0.08$ 범위의 자발자화값은 $x \geq 0.12$ 범위에 비해 매우 작은 값을 나타내었고, T_c 는 x 가 증가함에 따라 감소하였다. 노냉시편과 급냉리본의 x 에 따른 $\sigma_{0,0}$ 값과 T_c 를 표 8에 정리하였으며, 자발자화값은 $x=0.15$ 까지는 증가하다가 $x=0.20$ 에서 감소하였고, T_c 는 x 가 증가함에 따라 감소하였다.

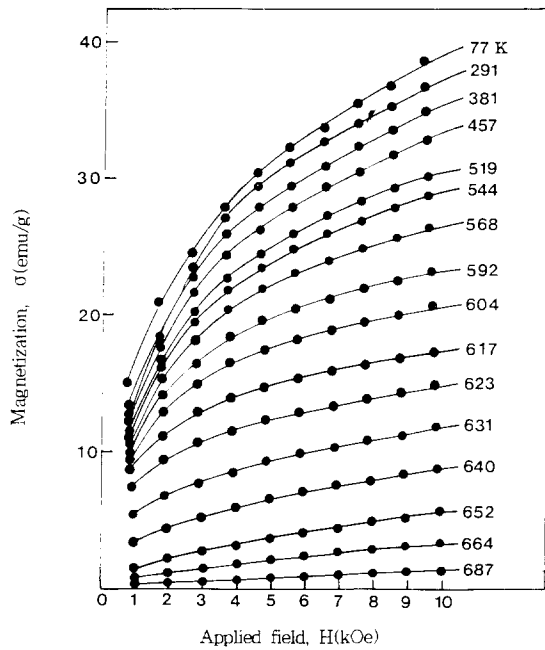


Fig. 7(a). σ -H isotherms of as-cast $Mn_{0.52}Al_{0.44}Fe_{0.04}$ alloy.

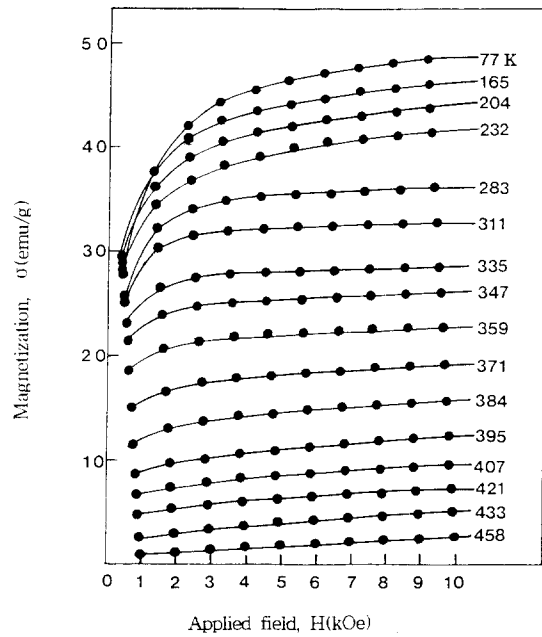


Fig. 8(a). σ -H isotherms of as-cast $Mn_{0.44}Al_{0.44}Fe_{0.12}$ alloy.

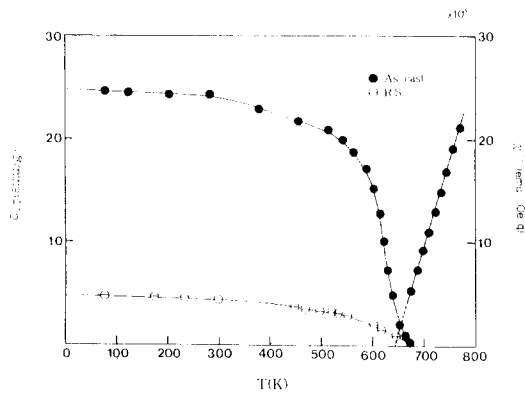


Fig. 7(b). σ_0 -T curves and reciprocal susceptibility of $Mn_{0.52}Al_{0.44}Fe_{0.04}$ alloy.

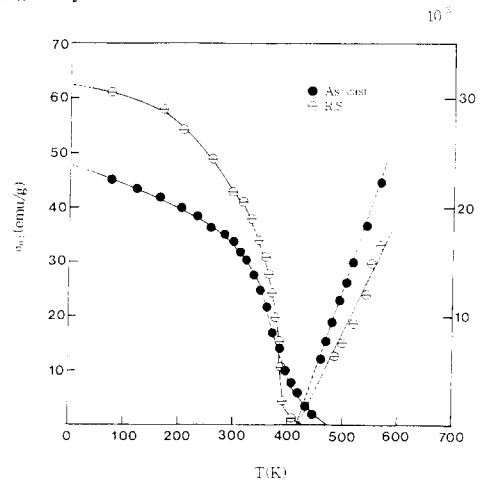


Fig. 8(b). σ_0 -T curves and reciprocal susceptibility of $Mn_{0.44}Al_{0.44}Fe_{0.12}$ alloy.

4. 결과 및 고찰

4.1 MnAl_{1-3x}Mn_{2x} 합금계

Mn-Al 합금계에서 X-선 회절 결과, 노냉 시편에서 $x=0.02$ 이상일 때 τ 상이 나타나기 시작하여 $x=0.06$ 에서는 미량의 β -Mn상을 제외하고는 τ 상만이 존재함을 알 수 있었다. 급속응고 시 $x=0.06$ 합금에서는 비자성 고온 ϵ

상만 생성되었고 450C에서 열처리 시 τ 상으로의 변태현상이 발생하였다. 자기적 특성 측정 결과, $Mn_{0.56}Al_{0.44}$ 에서 최대자발자화값이 노냉 및 소둔시편인 경우 45.5(emu/g), 급속응고 시편에서는 50~52emu/g 정도가 나타났다. 이와 같은 결과는 54~56at.% Mn에서 τ 상의 분율과 자기적 성질이 우수하다고 보고^{1,3,11}된 것과 거의 일치하고 있으며, $x=0.06$ 을 초과

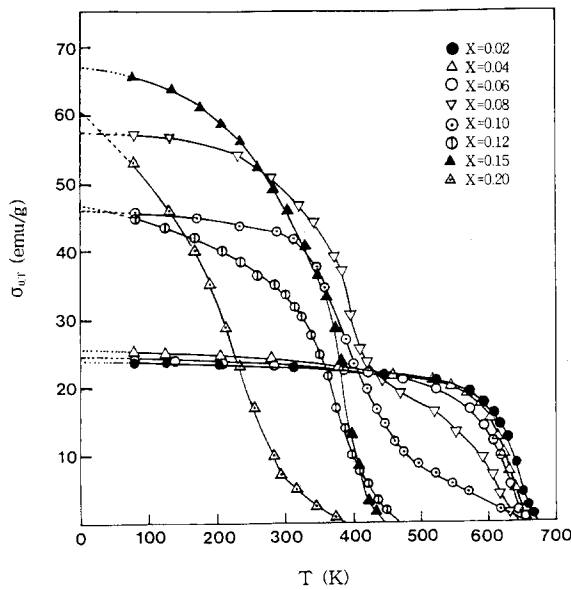


Fig. 9(a). $\sigma_{0.1}$ - T curves of as-cast $\text{Mn}_{0.56-x}\text{Fe}_x\text{Al}_{0.44}$ alloys.

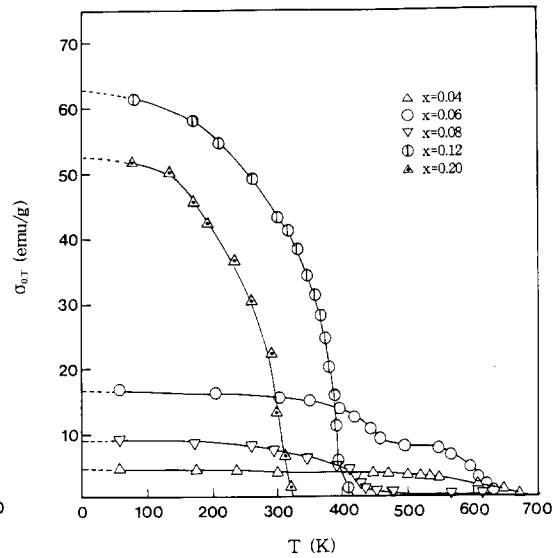


Fig. 9(b). $\sigma_{0.1}$ - T curves of rapidly solidified $\text{Mn}_{0.56-x}\text{Fe}_x\text{Al}_{0.44}$ alloys.

Table 8. Magnetic properties of $\text{Mn}_{0.56-x}\text{Fe}_x\text{Al}_{0.44}$ alloys.

specimens		x							
		0.02	0.04	0.06	0.08	0.10	0.12	0.15	0.20
As-cast	$\sigma_{0.0}$	24.0	24.5	24.0	51.0	45.5	46.0	66.4	60.5
	T_c	640	631	622	611	480	440	409	365
Rapidly solidified	$\sigma_{0.0}$	—	4.35	16.5	9.0	—	63.5	—	52.5
	T_c	—	618	608	434	—	390	—	300

할 때는 비자성인 β -Mn상이 뚜렷이 나타나기 시작하였다. τ 상은 고온의 ϵ 상을 $10\sim 30^\circ\text{C}/\text{sec}$ 의 냉각속도로 냉각하거나, 급냉시킨후 600°C 이하에서 등온열처리에 의해서 얻을 수 있다고 보고^{6, 30)}되고 있으며, 상변태 과정은 육방정 구조의 고온 ϵ 상이 불규칙-규칙변태에 의해 ϵ' 상(B19형 결정구조)으로 변태하고, 이 ϵ' 상의 규칙화된 영역이 주위에 응력을 유발하여 결국 전단변형에 의해 τ 상으로 변태한다. 이 τ 상은 준안정한 상이기 때문에 그 후의 열처리에 따라 안정상인 β -Mn상과 γ_2 상으로 분해된다.^{6, 26)} 아르곤 아-크로에서 제조한 노냉시편에서 τ 상이 생성되는 것은 기존의 연구자들이 보고한 바와 같이 고온의 ϵ 상에서 $10\sim 30^\circ\text{C}/\text{sec}$ 로 제어냉각될 때 τ 상이 생성되는 것으로 생각할 수 있다. 자화 측정 결과, $\text{Mn}_{0.56}\text{Al}_{0.44}$ 에서 최대자발자화값이 $52(\text{emu}$

/g) 정도가 나타났으나, 이는 $\text{Mn}_{0.56}\text{Al}_{0.44}$ 에서 τ 상만이 존재할시 자발자화값은 약 $490\text{emu}/\text{cc}^{13)}$ 에 비해 적은 값이다. 그 이유는 τ 상의 상분율이 다르고, 가해진 최대자장(10kOe)에서도 자화값이 포화되지 않았기 때문에 더 높은 자장을 걸어 주어 포화자화값을 얻었다면 그 차이는 상당히 줄어들었을 것으로 생각되며, 또한 원자의 격자점 점유도도 자화값에 영향을 미칠 것이며, 이는 과잉의 체심 Mn의 자기모멘트는 모서리에 위치한 Mn의 자기모멘트와 반대방향으로 배열하기 때문이다.⁶⁾ 그림 4(a)에서 볼 수 있듯이 $\text{Mn}_{0.56}\text{Al}_{0.44}$ 급냉시편의 경우 강한 결정자기이방성을 가지고 있는 것으로 확인되었으나 이방성 상수의 값을 구하지는 못하였다. 노냉시편과 소둔시편에서도 비슷한 자기이력 현상이 발견되었으나, 급냉시편의 경우보다는 그 절대값이 적게 나타났

다. 그 이유는 큰 결정자기 이방성을 갖고 있는 τ 상이 소둔 및 노냉 시편보다는 급속응고 시편에서 많기 때문이다. Mn-Al 합금계의 격자상수와 자화값 및 Curie 온도와의 관계는 기존보고들의 벌크합금의 τ 상 격자상수는 $a=3.94 \text{ \AA}$, $c=3.58 \text{ \AA}$ ($(a^2+c^2)^{1/2}/2=2.662 \text{ \AA}$)이었으나^{1,27)}, 본 연구의 격자상수값은 이 값과 비교시 $a=3.925 \text{ \AA}$ 로 작은 반면에 $c=3.607 \text{ \AA}$ 으로 큰 값($(a^2+c^2)^{1/2}/2=2.665 \text{ \AA}$)을 나타내었다. 이는 기존 연구자^{15,17)}가 보고한 바와 같이 $(a^2+c^2)^{1/2}/2$ 값이 크면 Mn 원자간의 상호교환작용이 약해져 자발자화 값의 감소 및 Curie 온도가 감소하게 되는 것으로 생각된다.

4.2 Mn_{0.56-x}Cu_xAl_{0.44} 합금계

노냉시편의 경우 $x \leq 0.08$ 범위에서는 주상이 τ 상이었으며, τ 상의 분율과 비자성인 β -Mn상과 γ_2 상의 상분율에 의하여 자화값의 차이가 남을 알 수 있었다. 그리고 $0.10 \leq x \leq 0.12$ 범위에서는 강자성 τ 상과 κ 상이 존재하였으며 $x=0.15$ 와 $x=0.20$ 에서는 κ 상만이 존재하였다. 급속응고시 $x=0.04$ 에서는 ϵ 상과 τ 상, $x=0.06$ 에서는 τ 상과 κ 상, $x \geq 0.08$ 에서는 κ 상이 나타났다. 본 합금계에서 얻어진 조성 에 따른 Curie 온도 및 상 관계는 그림 10에 나타내었으며 Cu 함량(x)이 10at.%일 때 κ 상과 τ 상이 공존한다는 것은 Morisako등¹⁶⁾의 보고와 일치하며 급속응고시에는 이 영역이 상당히 줄어들었다. $x=0.20$ 인 소둔시편의 X-선 회절 결과에서 $2\theta=43^\circ$ 부근에서 확인되지 않은 비자성상이 존재하였는데, 이것은 Morisako등¹⁶⁾이 30at.%Cu에서 나타난다는 보고와는 차이가 있었다. 자화값은 강자성인 τ 상과 κ 상의 분율에 의해 결정됨을 알 수 있었고, τ 상 영역($x \leq 0.08$ at.%Cu)에서는 가해준 최대 자장에서도 포화되지 않았으며, 이는 τ 상의 강한 결정자기이방성 때문이며 $x \geq 0.10$ 에서는 σ -H 곡선이 포화되는 강자성 형태를 보여주었으며, 이는 Cubic 형태를 갖는 κ 상이 등방성이므로 쉽게 포화되기 때문이다. $x=0.04$ 에서 급속응고 시편이 노냉시편보다 자발자화값이 작은 이유는 τ 상분율이 노냉시편보다 상대적으로 작기 때문이며(표 3 참조), $x=0.12$ 에서 급속응고 시편의 자화값이 큰 이유는 κ 상분율이 상대적으로 크기 때문이다. 자발자화

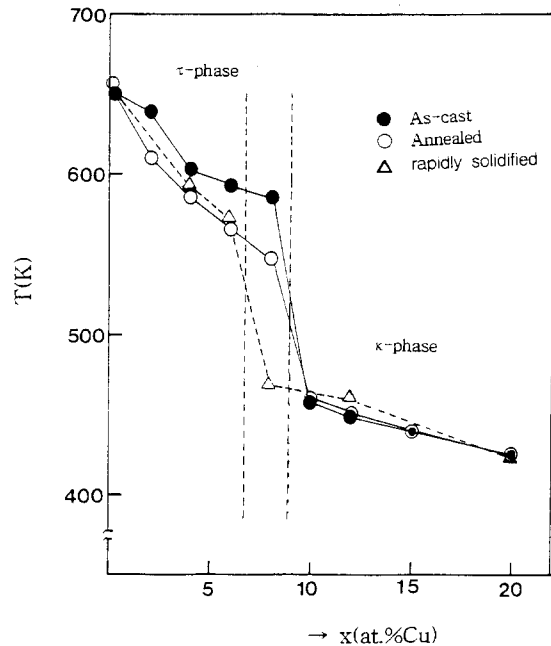


Fig. 10. Variation of Curie temperature for Mn_{0.56-x}Cu_xAl_{0.44} alloys.

값은 x 가 증가할수록 증가하였으며, 3가지 형태로 분류되었다. $x \leq 0.08$ 에서는 τ 상의 영향에 의해 실온이하에서는 자발자화값이 거의 같은 형태, 그리고 $0.10 \leq x \leq 0.12$ 에서는 두개의 강자성인 τ 상과 κ 상에 의해서 변곡되는 현상을 보여주었고, $x \geq 0.15$ 에서는 강자성인 κ 상에 의해서 자발자화 곡선의 형태가 됨을 알 수 있었다. Curie 온도의 변화는 x 가 증가함에 따라 감소하였는데, 그림 10에서와 같이, 노냉 및 소둔시편의 τ 상 영역($x \leq 0.08$ at.%Cu)에서는 조금씩 감소하다가 τ 상에서 κ 상으로 변함에 따라 급격히 변함을 알 수 있고, κ 상 영역에서는 조금씩 감소함을 알 수 있으며 급냉리본에서도, τ 상에서 κ 상으로 변하는 영역(6~8at%Cu)에서는 급격히 감소하였다. 이는 결정구조에도 알 수 있듯이 Cu 원자가 증가함에 따라 Mn 원자를 치환하여 Mn 원자간의 상호교환작용이 약화되기 때문이라고 생각된다.

4.3 Mn_{0.56-x}Fe_xAl_{0.44} 합금계

$x \leq 0.08$ 인 노냉시편에서는 τ 상과 β -Mn상 및 γ_2 상이 존재하였으며, $x=0.08$ 에서는 κ 상도 존재하였다. $0.10 \leq x \leq 0.12$ 범위에서는 β -Mn

상, τ 상 및 κ 상의 혼합상으로 나타났으며, $0.12 \leq x \leq 0.20$ 범위에서는 β -Mn상과 κ 상이 존재하였다. τ 상의 상분율은 $x=0.08$ 에서 가장 높았으며, κ 상은 $x=0.08$ 에서부터 나타나기 시작하여 x 가 증가함에 따라 점차 증가하였다. 급냉리본에서는 $x=0.02$ 와 0.06 에서는 ϵ 상과 γ_2 상의 혼합상이 나타났으며, $x=0.08$ 에서는 주상이 γ_2 상이었으며, 미량의 ϵ 상도 존재하였다. $x \leq 0.08$ 범위에서 피크를 확대하였을 때 τ 상과 κ 상은 약한 피크를 확인할 수 있었다. $x \geq 0.12$ 에서는 κ 상만이 존재함을 알 수 있었다. 노냉시편의 경우 전 조성에서 β -Mn상이 존재하였는데, 이는 Wijn²⁶⁾이 보고한 바와 같이 β -Mn상의 영역이 매우 넓고, κ 상의 영역이 좁기 때문이라고 생각된다. 급냉리본에서는 Mn-Al-Cu 합금계에 비해 τ 상의 분율이 작았지만, ϵ 상이 8at.%Fe까지 존재하는 것으로 보아 기존의 연구자들^{4, 25)}이 보고한 바와 같이 열처리시 ϵ 상에서 τ 상의 변태가 일어나므로 이 영역까지는 τ 상이 존재한다고 사료된다. 자화값의 변화는 강자성인 τ 상과 κ 상의 분율에 의해 차이가 남을 알 수 있었고, $x \leq 0.08$ 에서는 가해진 최대자장에서도 포화되지 않는 현상을 보이고 있는데, 이는 결정자기가 방성이 큰 τ 상 때문이며, $x \geq 0.10$ 에서는 σ -H 곡선이 포화되는 강자성 형태를 보여주었으며, 이는 Cubic 형태를 갖는 κ 상이 등방성이므로 쉽게 포화되기 때문이다. $x=0.04$ 에서 노냉시편의 자발자화값이 큰 이유는 τ 상분율이 상대적으로 크기 때문이며, $x=0.12$ 에서는 급속응고 시편의 κ 상분율이 상대적으로 많기 때문에 자발자화값이 더 크게 나타났다. 자발자화값은 x 가 증가할수록 증가하였으며, 3가지 형태로 분류되었다. $x \leq 0.06$ 에서는 실온이하에서 자발자화값이 거의 변화가 없는 형태로, 이는 강자성인 τ 상 때문이고, $0.08 \leq x \leq 0.10$ 에서는 변곡되는 현상을 보여주는데, 이는 두 개의 강자성(τ 상, κ 상)에 의한 영향이라고 생각된다. $x \geq 0.12$ 에서는 강자성인 κ 상에 의해서 자발자화 곡선의 형태가 됨을 알 수 있다. Curie 온도의 변화는 x 가 증가함에 따라 감소하였는데, 그림 11에서와 같이, 노냉시편의 경우 τ 상 영역($x \leq 0.08$ at.%Cu)에서는 조금씩 감소하다가 τ 상에서 κ 상으로 변함에 따라 급격히 변함을 알 수 있고 κ 상 영역

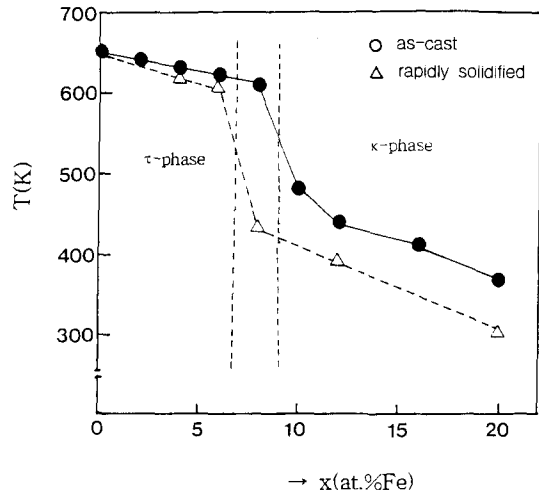


Fig. 11. Variation of curie temperature for $Mn_{0.56-x}Fe_xAl_{0.44}$ alloys.

에서는 조금씩 감소함을 알 수 있다. 그리고 급냉리본에서도 x 가 증가함에 따라 T_c 는 감소하였으며, τ 상에서 κ 상으로 변하는 영역(6~8at.%Cu)에서는 급격히 감소하였다. 이는 Fe 원자가 코너위치의 Mn 원자를 대치함에 따라 강자성 Mn-Mn 상호교환작용이 약해지기 때문이라고 생각된다.

6. 결 론

Mn-Al 합금계에서 τ 상의 분율과 자기적 특성이 가장 높은 조성은 $Mn_{0.56}Al_{0.44}$ 로 나타났으며, 이를 기준조성으로 하였다. $Mn_{0.56-x}Cu_xAl_{0.44}$ 합금계의 결정구조는 노냉시편과 소둔시편은 $x \leq 0.08$ 범위에서 τ 상과 β -Mn상이 나타났으며, $x \leq 0.04$ 범위에서 미량의 γ_2 상도 존재하였다. $0.10 \leq x \leq 0.12$ 범위에서는 τ 상과 κ 상이 나타났으며, $0.15 \leq x \leq 0.20$ 범위에서는 κ 상만이 존재하였다. 급속응고시편은 $x=0.04$ 에서 ϵ 상과 τ 상이 공존하였고, $x=0.06$ 및 $x=0.08$ 에서는 κ 상과 τ 상이 공존하였다. 그리고 $x=0.12$ 와 $x=0.20$ 에서는 κ 상만이 존재하였다. $Mn_{0.56-x}Fe_xAl_{0.44}$ 합금계에서는 노냉시편은 $x \leq 0.08$ 범위에서 τ 상, β -Mn상 및 γ_2 상이 나타났으며, $x \geq 0.10$ 범위에서는 κ 상과 β -Mn상이 나타났지만, $x=0.10$ 에서는 τ 상이 미량 존재하였다. 그리고 급속응고시편은 $x \leq 0.08$ 범위에서는 ϵ 상과 γ_2 상이 나타났지만, 미

량의 τ 상과 κ 상이 발견되었다. $x \geq 0.12$ 에서는 κ 상만이 존재하였다. $Mn_{0.56}Al_{0.44}$ 합금에서 노냉시편과 소둔시편의 포화자화값은 40~45 (emu/g)이었으며 Curie 온도는 약 650K였다. 급속응고 시편의 포화자화값은 약 50~52(emu/g), Curie 온도는 약 644K였다. 노냉시편, 소둔시편 및 급냉리본 모두 큰 잔류자화/포화자화 비(~ 0.7)를 나타냈으며, 특히 급냉리본의 경우 77K에서 큰 잔류자화값(~ 48 emu/g)을 보여주는 것으로 보아 강한 결정자기이방성을 가지고 있음을 짐작할 수 있다. $Mn_{0.56-x}M_xAl_{0.44}$ 합금계의 자화값은 강자성 τ 상과 κ 상의 분율에 따라 결정되며 M=Cu 일때, 최대자발자화값은 $x=0.15$ 에서 약 64.5(emu/g)이었다. M=Fe일때 자화값은 $x=0.15$ 에서 최대자발자화값($\sigma_{0.0}=66.4$ emu/g)이 나타났으며 이 값은 τ 상 영역에서의 값보다 높았다. Curie온도는 x 가 증가함에 따라 감소하였다.

감사의 글

본 논문은 1992년도 한국학술진흥재단 연구비 지원에 의해 수행되었으므로 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- H. Kono: J. Phys. Soc. Japan 13, 1444 (1955)
- S. Nagasaki, H. Kono and T. Hirone: Digest of the 10th Annual Conference of the physical Society of Japan 3, 162, (1955)
- J. V. Landuyt, G. V. Tendeloo, J. J. Van Den Broek, H. Donkersloot and H. Zijlstra: IEEE Trans. Magn. MAG-14, 679 (1978)
- J. J. Van Den Broek, H. Donkersloot, G. V. Tendeloo, and J. V. Landuyt: Acta Met. 27, 1497 (1979)
- R. Hultgren, P. D. Desai, D. T. Hawkins and K. K. Kelley: Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys. American Society for Metals, Ohio 1973.
- P. B. Braun and J. A. Goedkop: Acta Crystal. 16, 737 (1963)
- H. Kaneko, T. Nishizawa and M. Homma: Nippon Kinzoku Gakkaishi 31, 1331(1967)
- Y. Yang, W. Ho, C. Lin, J. Yang, H. Zhou, J. Zhu, X. Zeng, B. Zhang and L. Jin: J. Appl. Phys. 55, 2053 (1984)
- R. A. McCurrie, J. Rickman and D. G. Hawkridge: IEEE Trans. Mag. MAG-14, 682 (1978)
- A. E. Berkowitz, J. D. Livingston and J. L. Walter: J. Appl. Phys. 55, 2106 (1984)
- I. Tsuboya and M. Sugihara: J. Phys. Soc. Japan 16, 571 (1961)
- I. Tsuboya and M. Sugihara: J. Phys. Soc. Japan 15, 1534 (1960)
- I. Tsuboya and M. Sugihara: J. Phys. Soc. Japan 16, 1257 (1961)
- A. Morisako and M. Matsumoto: J. Appl. Phys. 61, 4281 (1987)
- A. Morisako and M. Matsumoto and M. Naoe: IEEE, Trans. Mag. MAG-23, 2470 (1987)
- A. Morisako and M. Matsumoto: J. Appl. Phys. 67, 5655 (1990)
- M. Matsumoto, A. Morisako and J. Ohshima: J. Appl. Phys. 69, 5172 (1991)
- Y. Nagata, H. Sano and K. Ohta: Jpn. J. Appl. Phys. 23, 580 (1984)
- Y. Sakka and M. Nakamura: J. Mater. Sci. 24, 4331 (1989)
- Y. J. Kim and J. H. Perepezko: J. Appl. Phys. 71, 676 (1992)
- Y. Sakka and M. Nakamura: J. Mater. Sci. Letters 8, 1123 (1989)
- B. D. Cullity: Introduction to magnetic materials Addison-Wesley, 57 (1972)
- J. Crangle: The magnetic properties of solids, Edward Arnold, 161 (1977)
- W. H. Dreizler and A. Ment: IEEE Trans. on Magn. MAG-16, 3, 534 1980
- R. B. Campbell and C. A. Julien: J. Appl. Phys. 32, 346 (1961)
- J. Konstantinovic and D. Popov: Solid State Communication, 42, 239 (1982)
- H. P. J. Wijn: Data in Science and Technology, 126, 1991.