

As-cast 및 금속응고한 $Mn_{48}(Cu_{8-x}Fe_x)Al_{44}$ 및 $(Mn_{48-x}Fe_x)Cu_8Al_{44}$ 합금계의 자기적 특성 및 결정구조에 관한 연구¹⁾

고관영²⁾ · 최원규³⁾ · 윤석길⁴⁾
재료공학과

<요약>

주조상태 및 금속응고한 $Mn_{48}(Cu_{8-x}Fe_x)Al_{44}$ 와 $(Mn_{48-x}Fe_x)Cu_8Al_{44}$ 합금계의 결정구조 및 자기적 특성을 조사하였다. 두 합금계열 모두 τ -상과 κ -상의 혼합상으로 나타났는데 Fe양이 작을때는 ($x \leq 4$) τ -상과 κ -상, x 가 2 이상이면 Fe가 Cu를 대치한 $Mn_{48}(Cu_{8-x}Fe_x)Al_{44}$ 합금계에서는 γ_2 -상, β -Mn상, τ -상의 혼합상, Fe가 Mn을 대치하고 Cu를 함유하고 있는 $(Mn_{48-x}Fe_x)Cu_8Al_{44}$ 합금계에서는 κ -상만이 나타났다. $Mn_{48}(Cu_{8-x}Fe_x)Al_{44}$ 합금계는 주조상태에서는 Fe양(x)이 증가함에 따라 포화자화값($\sigma_{0,0}$)이 감소하고 큐리온도(T_c)가 증가하는데, 금속응고시편은 그 반대의 현상을 나타내었다. $(Mn_{48-x}Fe_x)Cu_8Al_{44}$ 합금계는 주조상태에서는 $\sigma_{0,0}$ 및 T_c 가 Fe양에 따라 규칙적인 변화를 보이지 않고 각각 41.0~59.0 (emu/g) 및 430~590(K)의 범위에 있으나, 금속응고시편에서는 Fe양에 따라 $\sigma_{0,0}$ 와 T_c 가 함께 감소하였다. 두 합금계의 금속응고 시편에서는 $Mn_{48}(Cu_{8-x}Fe_x)Al_{44}$ 합금계가 미량의 τ 상을 보여준 것을 제외하고는 κ -상으로 나타났다.

Magnetic properties and crystal structures of as-cast and rapidly solidified $Mn_{48}(Cu_{8-x}Fe_x)Al_{44}$ and $(Mn_{48-x}Fe_x)Cu_8Al_{44}$ alloys

Kowanyoung Ko · Wonkyu Choi · S. Yoon
Dept. of Materials Science and Engineering

<Abstract>

-
- 1) 본 연구는 1992년도 한국학술진흥재단의 연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.
 - 2) 울산전문대학교, 금형설계학과
영국 Salford 대학교, 순수 및 응용물리학과
 - 3) 울산대학교, 재료공학과
 - 4) 울산대학교, 재료공학과

Magnetic properties and crystal structures of as-cast and rapidly solidified $\text{Mn}_{48}(\text{Cu}_{8-x}\text{Fe}_x)\text{Al}_{44}$ and $(\text{Mn}_{48-x}\text{Fe}_x)\text{Cu}_8\text{Al}_{44}$ alloys have been investigated using X-ray diffractometer, optical microscopy and vibrating sample magnetometer. Magnetic properties of the $\text{Mn}_{48}(\text{Cu}_{8-x}\text{Fe}_x)\text{Al}_{44}$ and $(\text{Mn}_{48-x}\text{Fe}_x)\text{Cu}_8\text{Al}_{44}$ alloys were found to be determined by the relative fraction of ferromagnetic τ - and κ -phases. In as-cast $\text{Mn}_{48}(\text{Cu}_{8-x}\text{Fe}_x)\text{Al}_{44}$ alloys, as x increased, saturation magnetization ($\sigma_{0,0}$) decreased and curie temperature (T_c) increased. In rapidly solidified $\text{Mn}_{48}(\text{Cu}_{8-x}\text{Fe}_x)\text{Al}_{44}$ alloys, as x increased, $\sigma_{0,0}$ increased and T_c decreased. In as-cast $(\text{Mn}_{48-x}\text{Fe}_x)\text{Cu}_8\text{Al}_{44}$ alloys, magnetic properties showed that $\sigma_{0,0}$ and T_c have 41.0~59.0 (emu/g) and 430~590 (K), respectively. In rapidly solidified $(\text{Mn}_{48-x}\text{Fe}_x)\text{Cu}_8\text{Al}_{44}$ alloys, as x increased $\sigma_{0,0}$ and T_c decreased. As-cast $\text{Mn}_{48}(\text{Cu}_{8-x}\text{Fe}_x)\text{Al}_{44}$ specimens showed that alloys with $x=2$ and 4 consisted of τ - and κ -phases, and alloys with $x=6$ τ_2 , β -Mn and τ -phases. As-cast $(\text{Mn}_{48-x}\text{Fe}_x)\text{Cu}_8\text{Al}_{44}$ alloys showed that alloys with $x=2$ and 4 consisted of τ - and κ -phases and alloys with $x=6$ and 8, single κ -phase. Rapidly solidified specimens of both $\text{Mn}_{48}(\text{Cu}_{8-x}\text{Fe}_x)\text{Al}_{44}$ and $(\text{Mn}_{48-x}\text{Fe}_x)\text{Cu}_8\text{Al}_{44}$ alloys showed single κ -phase except that $\text{Mn}_{48}(\text{Cu}_{8-x}\text{Fe}_x)\text{Al}_{44}$ alloys showed weak traces of τ -phase.

1. 서 론

Mn-Al 합금계에서 CuAuI형 초격자를 갖는 τ 상이 c 축을 따라 큰 일축자기이방성을 갖는다[1]고 보고된 아래, Mn을 3d천이원소로 일부 치환하였을때의 원자의 격자점 점유도 [2], τ 상의 조성범위[3][4][5], 금속응고리본[6] 및 박막[7][8][9]등의 자기적 연구를 통하여 자기기록매체로서의 제조가능성 및 응용성이 연구의 대상이 되고 있다. 즉, Mn-Al 합금계는 값이 비싼 Co, Ni 또는 희토류 원소를 함유하지 않으면서도 큰 결정자기이방성과 포화자화값을 갖는 재료로 영구자석 및 자기기록매체로서의 응용가능성이 매우 높은 재료라고 하겠다.

본 연구에서는 Mn-Al-Cu합금계에서 τ 상의 분율과 자기적 특성이 가장 높은 조성으로 밝혀진 $(\text{Mn}_{48}\text{Cu}_8)\text{Al}_{44}$ 을 기준조성으로 하고, 이 기준조성에서 Mn 및 Cu원소를 Fe원소로 일부 치환한 다음 as-cast 및 금속응고 시편을 제조하여 각각의 결정구조 및 자기적 특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

합금은 99.95% 이상의 순도를 갖는 Mn, Cu, Al 및 Fe 원소를 사용하여 진공 아르곤 아크로에서 제조하였다. $\text{Mn}_{56-x}\text{Cu}_x\text{Al}_{44}$ ($0 < x \leq 20$, at%) 합금계에 대한 연구결과[10]를 통하여 τ 상의 분율이 가장 높고 자기적 특성이 우수한 $\text{Mn}_{48}\text{Cu}_8\text{Al}_{44}$ 합금을 기준조성으로 정하였다. $\text{Mn}_{48}(\text{Cu}_{8-x}\text{Fe}_x)\text{Al}_{44}$ 와 $(\text{Mn}_{48-x}\text{Fe}_x)\text{Cu}_8\text{Al}_{44}$ 합금계에서 $x=2, 4, 6, 8$ (at.%)로 변화시키면서 합금을 제조하였으며, 제조한 합금은 분쇄기를 이용하여 분쇄한 후 as-cast 시편, 금속응고용 시편 및 X-선 분말 시편으로 분류하였다. 금속응고 시편은 고주파 유도로를 이용하여 아르곤 분위기하에서 단로로 리본형태의 시편으로 제조하였다. 결정구조 조사는 X-선 회절분석기(타켓은 Cu, 필터는 Ni)를 이용하여 상온에서 분석하였다. 주조상태시편은 250 mesh체를 이용하여 얻은 분말상태이었고, 금속응고 시편은 결정학적 이방성의 효

과를 배제하기 위해 작은 조각으로 파쇄된 것을 사용하였다. 자기적 측정은 감도가 0.01~100 emu full scale이고 정밀도가 2%인 진동 시료형 자력계를 사용하여 77~700K의 온도범위에서 측정하였다. 표준시편으로는 순수한 Ni(>99.999%)시편을 사용하였으며, 20°C에서 포화자화값은 55.1 ± 0.1 (emu/g)이다. 최대 자기장의 세기는 10kOe이며 1kOe의 간격으로 자화값을 측정하였다.

3. 실험결과

3.1 결정구조 조사

3.1.1 As-cast 시편

$Mn_{48}(Cu_{8-x}Fe_x)Al_{44}$ 합금계에 있어서 X-선 회절분석 결과, $x=2$ 와 4에서는 주상이 격자상 수가 $a=3.925\text{ \AA}$, $c=3.607\text{ \AA}$ 인 tetragonal 구조의 τ 상 이었고, 격자상수가 $a=2.993\text{ \AA}$ 인 cubic 구조의 κ 상도 미량 존재하였다. $x=6$ 에서는 격자상수가 $a=6.440\text{ \AA}$ 인 cubic구조의 β -Mn상과 격자상수가 $a=8.964\text{ \AA}$ 인 cubic구조의 γ_2 상이었고 적은 양의 τ 상도 함께 존재하였다. $(Mn_{48-x}Fe_x)Cu_8Al_{44}$ 합금에서는 $x=2$ 및 4에서는 격자상수가 $a=2.993\text{ \AA}$ 인 cubic구조의 κ 상 및 $a=3.925\text{ \AA}$, $c=3.707\text{ \AA}$ 인 τ 상이 존재하였다. (그림. 1(a))

3.1.2. 금속증고 리본시편

$Mn_{48}(Cu_{8-x}Fe_x)Al_{44}$ 합금계에서는 전 조성에서 주상이 κ 상임을 보여 주었으며 미량의 τ 상도 존재하였다. $(Mn_{48-x}Fe_x)Cu_8Al_{44}$ 합금에서는 전 조성에 걸쳐 κ 상만을 보여 주었다.(그림. 1(b))

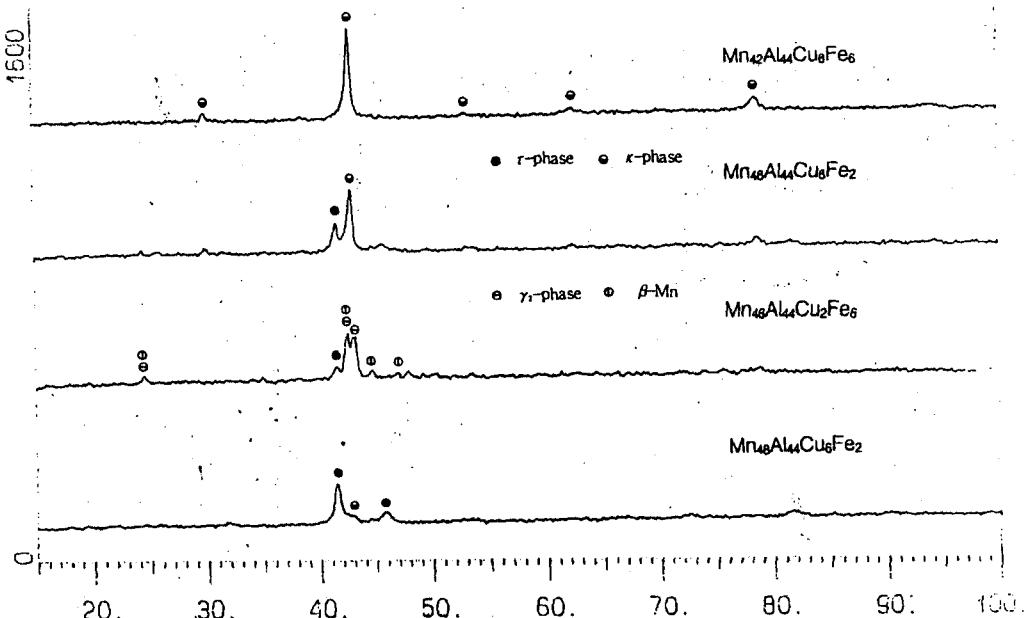
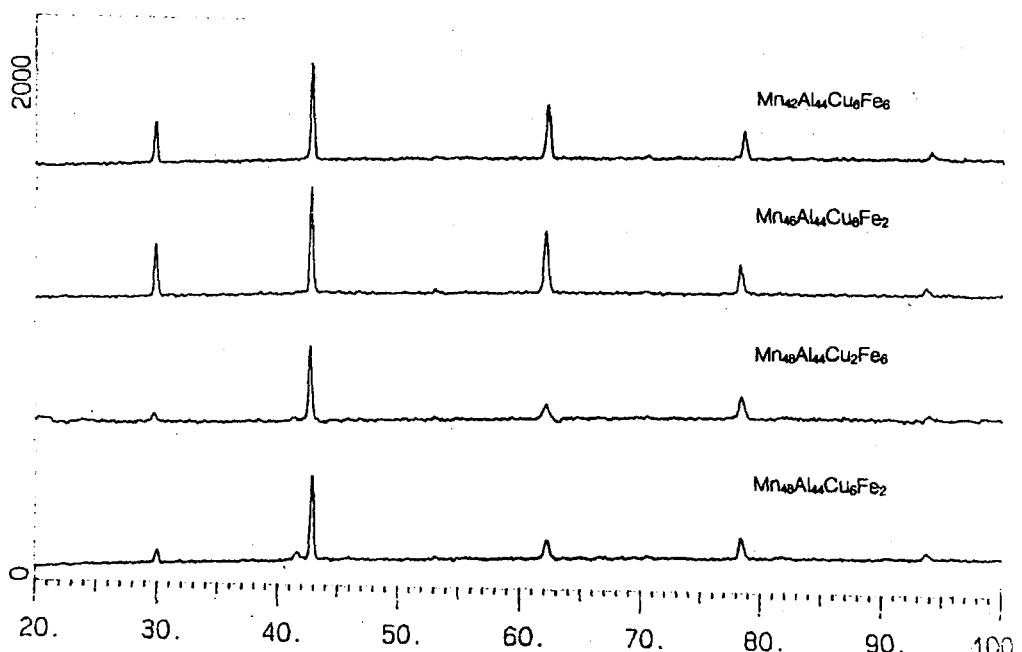


Figure 1. X-ray diffraction patterns of as-cast (a) and rapidly solidified

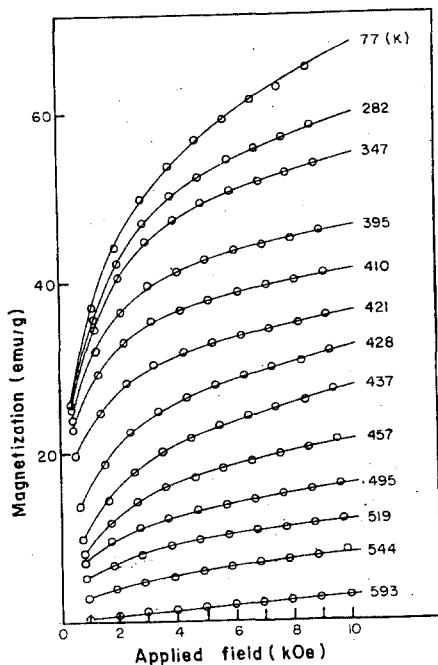
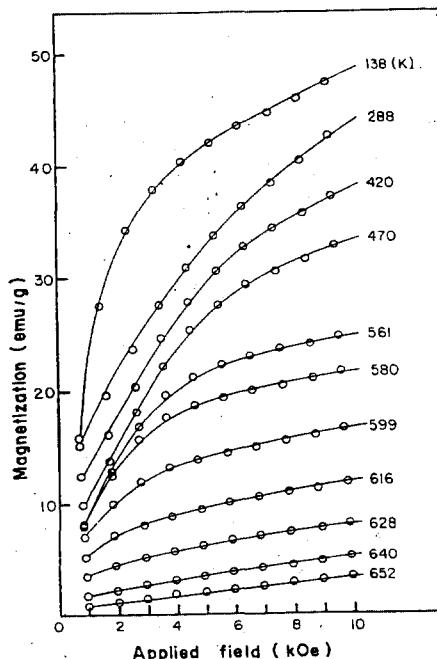


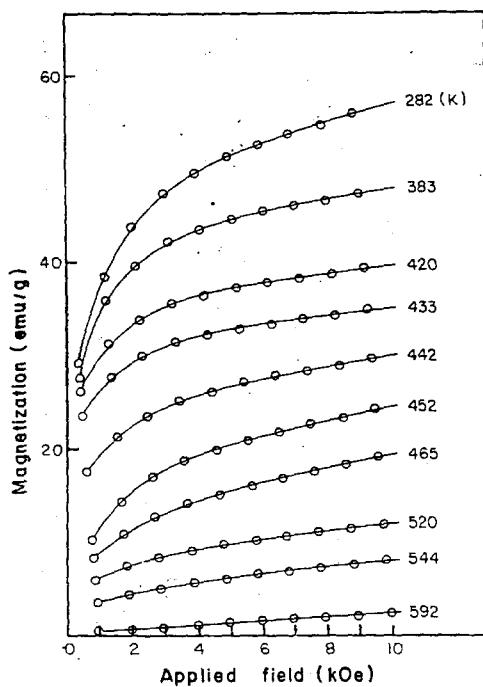
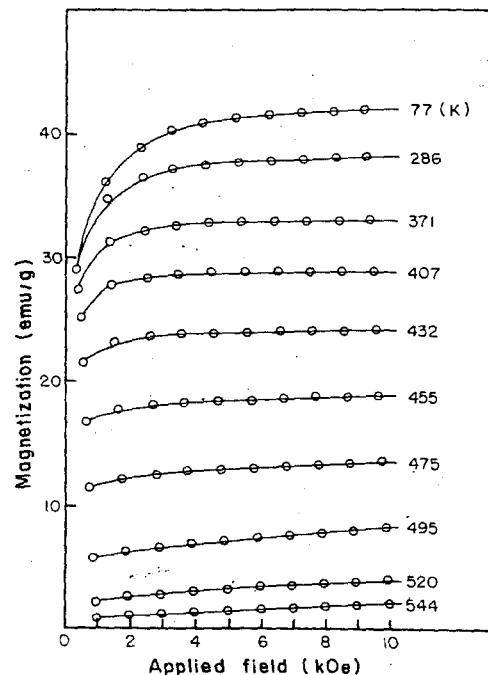
(b) $Mn_{48}(Cu_{8-x}Fe_x)Al_{44}$ and $(Mn_{48-x}Fe_x)Cu_8Al_{44}$ alloys.

3.2. 자기적 특성

3.2.1. As-cast 시편

$Mn_{48}(Cu_{8-x}Fe_x)Al_{44}$ 및 $(Mn_{48-x}Fe_x)Cu_8Al_{44}$ 합금계의 자기장(H)과 온도(T)에 따른 자화값(σ)의 변화는 모든 조성에서 σ -H곡선이 포화적인 특성을 나타내는 강자성의 특성을 보여 주었다(그림. 2(a),(b),(c),(d)). σ -H곡선에서 $H=0$ 축에 외삽하여 얻은 $\sigma_{0,T}-T$ 곡선을 그림. 3에 보여 주었다. $Mn_{48}(Cu_{8-x}Fe_x)Al_{44}$ 합금계에서는 x 가 증가하면 0K에서의 포화자화값($\sigma_{0,0}$)이 감소한 반면 큐리온도(T_c)는 증가하는 특성을 보여 주었다. $(Mn_{48-x}Fe_x)Cu_8Al_{44}$ 합금계에서는 x 에 따라서 특정한 의존관계 없이 $\sigma_{0,0}$ 값은 41.0~59.0(emu/g) 범위의 값을 나타내었고, T_c 는 430~590K 범위의 값을 나타내었다.

Figure 2(a). σ -H isotherms of as-cast $Mn_{48}Cu_6Fe_2Al_{44}$ alloy.Figure 2(b). σ -H isotherms of as-cast $Mn_{48}Cu_2Fe_6Al_{44}$ alloy.

Figure 2(c). σ -H isotherms of as-cast $Mn_{46}Fe_2Cu_8Al_{41}$ alloy.Figure 2(d). σ -H isotherms of as-cast $Mn_{42}Fe_6Cu_8Al_{41}$ alloy

3.2.2. 급속옹고 시편

Mn₄₈(Cu_{8-x}Fe_x)Al₄₄ 및 (Mn_{48-x}Fe_x)Cu₈Al₄₄ 합금계에 있어서 급속옹고 시편의 자기장(H)과 온도(T)에 따른 자화값(σ)변화는 포화적인 σ -H곡선으로 강자성의 특성을 보여 주었다 (그림. 4(a),(b),(c),(d)). σ -H곡선에서 H=0 축에 와상하여 얻은 $\sigma_{0,T}$ -T 곡선을 그림. 5에 보여 주었다. Mn₄₈(Cu_{8-x}Fe_x)Al₄₄ 합금계에서는 x가 증가함에 따라 $\sigma_{0,0}$ 값은 증가한 반면 T_c값은 감소하였다. (Mn_{48-x}Fe_x)Cu₈Al₄₄ 합금계에서는 x가 증가함에 따라 $\sigma_{0,0}$ 및 T_c값이 감소하였다. As-cast 시편 및 급속옹고시편에 대한 자기적 특성값들을 표. 1에 정리하였다.

Table 1. Magnetic properties of as-cast and rapidly solidified Mn₄₈(Cu_{8-x}Fe_x)Al₄₄ and (Mn_{48-x}Fe_x)Cu₈Al₄₄ alloys.

Parameters Specimens	As-cast			Rapidly solidified		
	$\sigma_{0,0}$ (emu/g)	2S(μ_B /f.u.)	T(K)	$\sigma_{0,0}$ (emu/g)	2S(μ_B /f.u.)	T(K)
Mn ₄₈ Cu ₆ Fe ₂ Al ₄₄	49.5	0.38	585	54.5	0.42	470
Mn ₄₈ Cu ₄ Fe ₄ Al ₄₄	40.0	0.31	605	-	-	-
Mn ₄₈ Cu ₂ Fe ₆ Al ₄₄	22.5	0.17	635	70.5	0.54	455
Mn ₄₆ Cu ₈ Fe ₂ Al ₄₄	44.0	0.34	590	72.0	0.56	460
Mn ₄₄ Cu ₈ Fe ₄ Al ₄₄	59.0	0.46	440	-	-	-
Mn ₄₂ Cu ₈ Fe ₆ Al ₄₄	41.0	0.32	510	60.5	0.47	450
Mn ₄₀ Cu ₈ Fe ₈ Al ₄₄	50.5	0.39	430	-	-	-
Mn ₄₈ Cu ₈ Al ₄₄ [10]	47.0	-	586	60.5	-	470
Mn ₄₈ Fe ₈ Al ₄₄ [10]	51.0	-	611	9.0	-	434

* f.u. : formula unit

4. 고 찰

Mn_{56-x}Cu_xAl₄₄ 합금계에서 결정구조 분석결과, as-cast 및 열처리한 시편의 x=6 및 8에서는 τ 상과 β -Mn상이 존재하였으며 특히, x=8에서는 τ 상의 분율이 가장 높았다. 그러나, 급속옹고 시편에서는 κ 상과 아주 미량의 τ 상을 보여 주었다. 이 조성에서 자기적 특성은 as-cast 시편이 $\sigma_{0,0}=47.0$ (emu/g), T_c=586(K), 소둔시편이 $\sigma_{0,0}=52.5$ (emu/g), T_c=547(K) 그리고 급속옹고 시편이 $\sigma_{0,0}=60.5$ (emu/g), T_c=470(K)의 값을 나타내었다.[10] 본 연구에서는 (Mn₄₈Cu₈)Al₄₄ 합금을 기준조성으로 결정하였다. Mn₅₆Al₄₄ 합금에서 Mn원자를 치환한 Cu 또는 Fe원자는 Mn-Mn 원자간의 상호교환작용을 약화시켜 자기적 특성을 감소시키는 효과 및 강자성 κ 상의 형성을 촉진시키는 효과를 보여주었다.[10] As-cast Mn₄₈(Cu_{8-x}Fe_x)Al₄₄ 및 (Mn_{48-x}Fe_x)Cu₈Al₄₄ 합금계에서 x가 증가하면 τ 상의 감소를 가져온 반면 κ 상은 증가하는 효과를 보여주며 τ 상이 완전히 없어지는 임계값은 x=4근처의 값으로 나타났다. As-cast Mn₄₈(Cu_{8-x}Fe_x)Al₄₄ 합금계에서는 κ 상이 나타나지 않았지만

(Mn₄₈_xFe_x)Cu₈Al₄₄ 합금계에서는 x=2부터 κ상이 나타나는 것으로 미루어 Fe가 κ상의 형성을 촉진시킨다고 생각할 수 있다. 또 금속옹고한 두 합금계는 전 조성범위에서 거의 단상에 가까운 κ상을 보여 주었다. 즉, 두 합금계에서 Mn을 치환한 Cu 및 Fe는 c축을 따라 큰 일축자기이방성을 갖는 τ상의 형성을 방해한다는 것을 보여준다.

자기적 특성은 합금을 구성하고 있는 τ-상 및 κ-상의 상분율에 의하여 결정된다. as-cast Mn₄₈(Cu₈_xFe_x)Al₄₄ 합금계에서는 x가 증가함에 따라 포화자화값은 급격히 감소하고 큐리온도는 증가하는 현상을 보여주고 있다. 이는 강자성 τ-상의 양이 x가 증가함에 따라 감소하는 현상과 관계가 있으나 비자성 Cu가 Mn을 치환할 때보다 자성원자 Fe가 Mn을 치환함으로서 반강자성으로 상호작용하는 Mn-Mn계의 자기모멘트값을 더욱 감소시키기 때문으로 생각할 수 있다. σ_{0,T}-T 곡선(그림. 3)에서 보여준 바와 같이 x=2와 4에서 약 435(K)일 때 변곡되는 현상은 강자성 τ-상 및 κ-상의 중첩에 의하여 나타나는 현상이다. 금속옹고 시편에서는 x가 증가함에 따라 κ상의 분율이 증가하고 강자성 결합에서 비자성 Cu를 Fe가 대치함으로서 포화자화값은 증가하지만 큐리온도는 감소하는 현상을 보여 주었다. 이는 Mn원자에 일부 치환한 Cu원자는 포화자화값을 증가시키지만 보자력을 감소시킨다고 보고한 Morisako등의 결과와 일치한다.[7][8][9] 위의 결과로 미루어 보아 Fe원자는 Mn₅₆Al₄₄ 합금에서 τ상의 결정구조에서 (0,0,0)을 차지하는 Mn원자의 점유도를 Cu원자보다는 더 우선적으로 공유하는 것으로 볼 수 있다. 그리고 냉각속도가 빠를수록 Fe원자는 더욱 쉽게 Mn원자위치로 이동한다고 생각할 수 있다. x=2와 4에서 σ_{0,T}-T 곡선(그림. 5)에서 보여준 바와 같이 온도가 약 450(K)일 때 변곡되는 현상은 결정구조 분석결과에서 보여준 바와 같이 적은 양의 강자성 τ-상 때문에 나타나는 현상이다. As-cast (Mn₄₈_xFe_x)Cu₈Al₄₄ 합금계에서 자기적 특성에 매우 중요한 인자로 작용하는 τ상은 x가 증가함에 따라 급격히 감소하여 x=6에서는 나타나지 않았다. κ-상의 분율이 τ-상에 비해 크다면 포화자화는 증가하지만 큐리온도는 감소한다. 그러므로, x=4에서 포화자화값이 약 59.0(emu/g)으로 가장 크고 큐리온도는 약 440K로서 낮다. 큐리온도는 τ상이 가장 많이 나타나는 x=2에서 590K 값을 나타내었다. σ_{0,T}-T 곡선(그림. 3)에서 보여준 바와 같이 x=2에서 약 450K일 때 나타나는 변곡되는 현상은 as-cast Mn₄₈(Cu₈_xFe_x)Al₄₄ 합금계와 마찬가지로 강자성 τ-상 및 κ-상의 중첩에 의하여 나타나는 현상이다. 금속옹고 시편에서는 포화자화 및 큐리온도가 x=2인 시편보다 x=6시편에서 감소하였다. 이는 금속옹고 시편이 κ-상만을 나타내더라도 Mn원자의 격자점에 우선적으로 차지하는 Fe 원자의 격자점 점유도와 관계가 있으리라 생각되며 치환되어 들어가는 Fe양이 많아짐에 따라 Mn-Mn 상호교환작용이 감소하여 나타나는 현상이라고 생각된다.

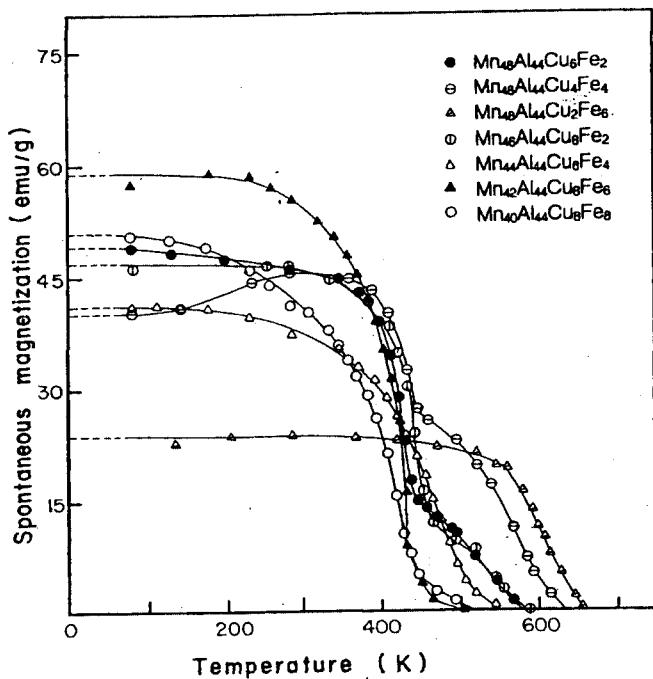


Figure 3. $\sigma_{0,T}$ -T curves of as-cast $Mn_{48}(Cu_{8-x}Fe_x)Al_{44}$ and $(Mn_{48-x}Fe_x)Cu_8Al_{44}$ alloys.

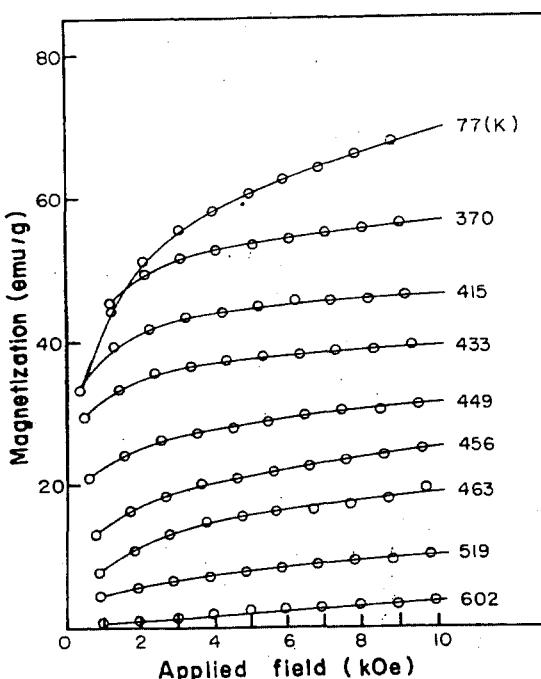


Figure 4(a). σ -H isotherms of rapidly solidified $Mn_{48}Cu_6Fe_2Al_{44}$ alloy.

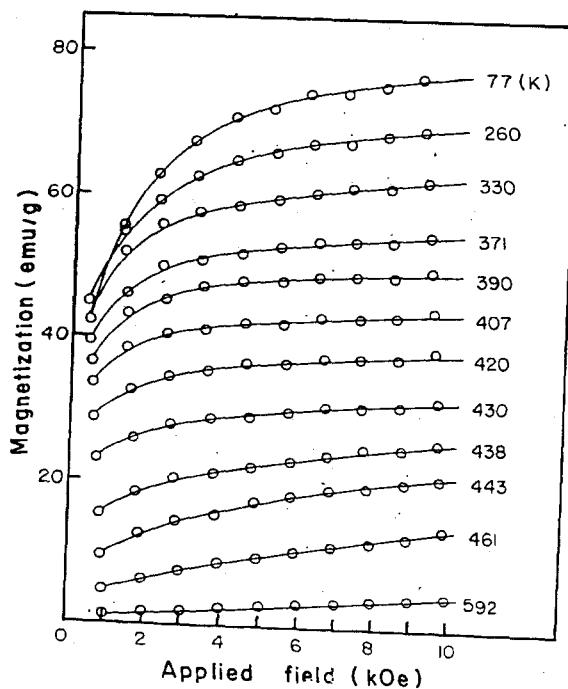


Figure 4(b). σ -H isotherms of rapidly solidified $Mn_{48}Cu_2Fe_6Al_{44}$ alloy

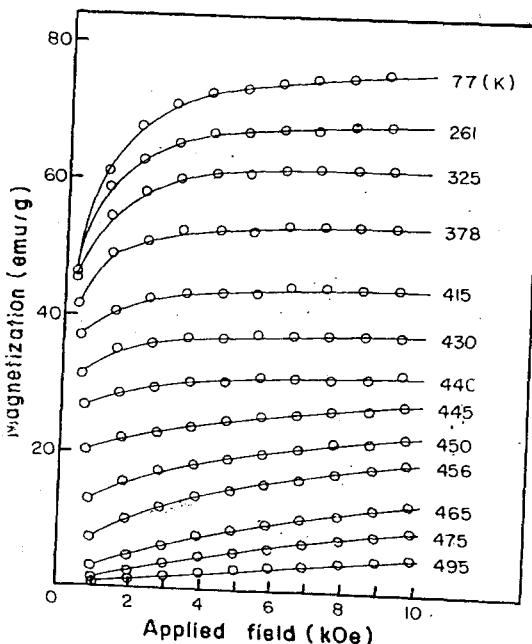
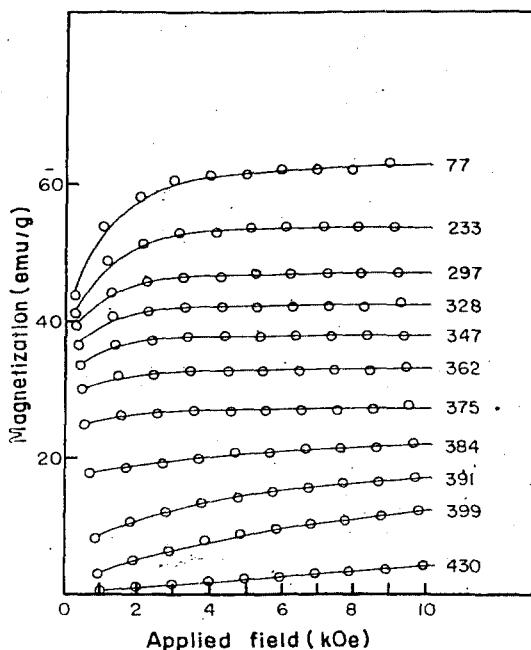
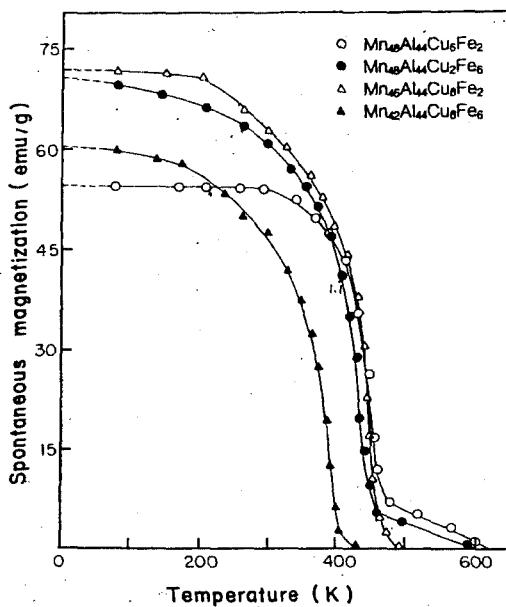


Figure 4(c). σ -H isotherms of rapidly solidified $Mn_{46}Fe_2Cu_8Al_{44}$ alloy.

Figure 4(d). σ -H isotherms of rapidly solidified $Mn_{42}Fe_6Cu_8Al_{44}$ alloy.Figure 5. $\sigma_{0,T}-T$ curves of rapidly solidified $Mn_{48}(Cu_{8-x}Fe_x)Al_{44}$ and $(Mn_{48-x}Fe_x)Cu_8Al_{44}$ alloys.

5. 결 론

$Mn_{48}(Cu_{8-x}Fe_x)Al_{44}$ 및 $(Mn_{48-x}Fe_x)Cu_8Al_{44}$ 합금계에서 Fe 원소는 κ 상의 형성을 촉진시키는 효과를 나타내었다. 또, Fe가 Mn을 일부 치환한 합금계는 Cu가 Mn을 일부 치환한 합금계보다 더욱 κ 상의 형성이 촉진되었다. 그리고 금속웅고 시편이 as-cast시편의 경우보다 κ 상의 형성이 지배적이었으며 이는 금속웅고시 Fe 및 Cu원자와 Mn원자사이의 격자점 공유현상이 증가하기 때문으로 생각된다. 자기적 성질은 합금의 τ -상과 κ -상의 상분율에 의하여 결정됨을 알 수 있으며 τ -상에서 비자성 원자 Cu를 자성원자 Fe가 치환할때는 반강자성 상호작용의 Mn-Mn계의 자화값을 더욱 감소시킨다. κ -상에서는 Fe가 Cu를 치환할 경우 자화값을 증가시키고 Mn을 치환할 경우는 자화값을 감소시킨다.

참 고 문 헌

- [1] H. Kono, J. Phys. Soc. Japan 13, 1444(1955)
- [2] 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)
- [3] A. Morisako and M. Matsumoto, J. Appl. Phys. 61, 4281(1987)
- [4] I. Tsuboya and M. Sugihara, J. Phys. Soc. Japan 16, 1257(1961)
- [5] I. Tsuboya and M. Sugihara, J. Phys. Soc. Japan 15, 1534(1960)
- [6] Y. Sakka and M. Nakamura, J. Mater. Sci. 24, 4331(1989)
- [7] A. Morisako and M. Matsumoto, J. Appl. Phys. 67, 5655(1990)
- [8] M. Matsumoto, A. Morisako and J. Ohshima, J. Appl. Phys. 69, 5172(1991)
- [9] A. Morisako, M. Matsumoto and M. Naoe, IEEE Trans. Mag. MAG-23, 2470(1987)
- [10] 최원규, 고관영, 윤석길, 한국재료학회지 5, 22(1995)