

## Ni-(Al-Fe) 합금계의 결정구조 및 자기적 성질 (II)

고관영\* · 윤석길  
금형설계학과 · 재료공학과

### (요 약)

Ni-(Al-Fe) 합금계의 결정구조 및 자기적 성질을 조사하여 자기적 특성에 미치는 강자성상(ferromagnetic phase)의 영향을 해석하였다.

X-선 회절 실험결과  $x \leq 0.10$ 의 범위에서는 격자상수가 약 2.89 Å인 CsCl(B2) 구조의 단상을 나타내었으며,  $x \geq 0.15$ 의 범위에서는 격자상수가 약 3.64 Å인 FCC 구조로 해석할 수 있는 제2상이 나타났다.

자기적 측정 결과 측정 온도범위에서  $x \leq 0.15$  범위에서는 상자성으로 나타났으며,  $0.20 \leq x \leq 0.35$ 에서 초상자성을 나타내었고,  $x \geq 0.40$ 에서는 강자성의 특성을 보여주었다.

본 합금계의 조성( $x$ )에 따른 자기적 성질의 변화는 제2상의 연결효과(percolation effect)에 의해 설명하였다.

---

## Crystal structures and Magnetic properties of Ni-(Al-Fe) alloys

Kowan-Young Koh\* · Sokeel Yoon  
Metal Mould Design · Materials Science and Engineering

### (Abstract)

Crystal structures and magnetic properties of Ni-(Al-Fe) alloys have been investigated and comprehended with influence of second phase (ferromagnetic phase) for magnetic properties.

---

\*울산전문대학 금형설계학과

X-ray diffraction data revealed that specimens were single-phase in B2(CsCl) structure when  $x \leq 0.10$ , lattice parameter  $\sim 2.89 \text{ \AA}$  and showed second phase in FCC structure when  $x \geq 0.15$  with constant lattice parameter,  $\sim 3.64 \text{ \AA}$ .

Magnetic measurements showed paramagnetism when  $x \leq 0.15$ , superparamagnetism when  $0.20 \leq x \leq 0.35$  and ferromagnetism when  $x \geq 0.40$ .

The magnetic changes with composition( $x$ ) were analyzed of the percolation effect of ferromagnetic second phase.

## 1. 서 론

Bradley와 Taylor<sup>1)</sup>는 NiAl 합금은 CsCl(B2) 결정구조를 갖고 상자성을 나타낸다고 보고한 바 있다. 반면에 FCC 구조의 NiFe( $\leq 50\% \text{ Fe}$ ) 합금은 초상자성을 NiFe( $\geq 50\% \text{ Fe}$ ) 합금은 강자성을 갖는다고 알려져 있다.<sup>2,3)</sup> 여러결정구조 상(CsCl, BCC, FCC)에 있어서 합금이 강자성을 띠는 경우 상의 임계값은 de Jongh<sup>4)</sup>에 의해 계산된 바 있다.

본 연구에서는 상자성 NiAl 합금에 있어서 Al 원자를 0.05 단위로 Fe 원자로 치환했을 때의 결정구조 및 자기적 성질 변화를 밝혀내어 제2상이 합금의 강자성 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시편제조

본 연구에 사용한 합금은 3N5 이상의 순도를 가진 원소들로  $0 < x \leq 0.50$  범위에서 총량 40g 정도를 칭량하여 진공 아-크로를 사용하여 제조하였다. 이때 진공아-크로 내부는  $10^{-3}$  torr 진공상태에서 순수한 아르곤가스로 수차례 세척한 후 약 1/2 기압의 아르곤 가스로 채워주었다. 합금의 조성 균질화를 위하여 3~5회 뒤집어서 재용해하였으며, 용해시 결손이 약 0.5% 이하인 합금만을 선택하였다. 제조된 합금은 분쇄기로 파

쇄하였으며,  $\sim 3 \times 2 \text{ mm}$ 의 타원형 파편은 자화측정 시편으로 나머지는 약 250mesh 분말로 분쇄하여 X-선 시편으로 사용하였다. 자화시편과 X-선 시편은 모두 내부응력제거 및 상의 안정화를 위하여 진공 아르곤 분위기 하에서 석영관에 넣어 약  $820 \pm 2^\circ \text{C}$ 에서 약 24시간 소둔처리를 한 후 수냉시켰다.

### 2.2 X-선 실험

X-선 회절 실험은 X-선 회절기(Joel, 11P3A Diffractometer)를 사용하였으며 Target은 Cu, Filter는 Ni를 사용하였다.

### 2.3 자화측정

자화측정에는 감도가 0.01~100 emu full scale이고 정밀도가 2%인 시료진동형 자력계를 이용하였고 온도에 따른 자성의 변화를 측정하기 위하여 77K~800K의 온도범위에서 측정하였다. 이때 원하는 측정 온도를 얻기 위하여 저온(77K~상온)의 경우, Cryostat 및 액체질소를 이용하였으며, 온도측정은 Copper-Constantan 열전대를 사용했다. 고온(상온~800K)의 경우는 고온 오븐을 이용하였으며 온도측정은 Chromel-Alumel 열전대를 사용했다.

표준시편으로는 20°C에서 포화자화가  $55.1 \pm 0.1$  (emu/g)인 순수한 Ni시편(>4N)을 사용했다. 자기장의 세기는 1kOe 간격으로 변화시켜 최대 10kOe까지 걸어 주어 자화

를 측정하였다.

### 3. 결 과

#### 3.1 결정구조

X-선 회절 실험 결과,  $x \leq 0.10$  범위에서는 격자상수가 약 2.89Å인 CsCl(B2) 구조를 갖고 있었고  $x \geq 0.15$  범위에서는 격자상

수가 약 3.64Å인 Fe원자 함량이 풍부한 강자성 상으로 해석할 수 있는 FCC 구조의 제2상이 나타났다. Fe원자의 조성( $x$ )이 증가함에 따라 이 제2상의 피크는 점점 증가하였다. (그림 1.2,3,4) 제2상의 상분율(Phase fraction)은 X-선 피크 강도로부터 구하였다. (표.1)  $x=0.35$  및 0.40 조성에서는 제2상의 (111) 면부근에 해석할 수 없는 미미한 피크가 나타났다.

Table 1. Crystal structures of Ni-(Al-Fe) alloys

조성(x)	0.05	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30	0.35	0.40	0.45	0.50
분율										
CsCl phase fraction	1.00	1.00	1.00	0.98	0.97	0.92	0.96	0.69	0.75	0.39
FCC phase fraction	-	-	-	0.02	0.03	0.08	0.04	0.31	0.25	0.61

#### 3.2 자기적 성질

자화 측정 결과,  $x \leq 0.15$  범위에서는 선형적인  $\sigma$  (자화값)-H(인가자장) 곡선을 나타내고  $x^{-1}$ (역자화율)-T(온도)곡선에서 Curie 온도가 0 K 이하인 상자성을 나타내었다. (그림 5,6)  $0.20 \leq x \leq 0.35$  범위에서는 비포화적인  $\sigma$ -H 곡선을 갖는 초상자성의 특성을 나타내었지만  $x^{-1}$ -T 곡선에서 T=0축에 외삽하여 강자성 Curie 온도를 구할 수 있었다. (그림 7,8,9,10)

$x \geq 0.40$ 일 경우에는 포화적인  $\sigma$ -H곡선과

$x^{-1}$ -T곡선으로부터 완전한 강자성의 존재를 보여주었다. (그림 11,12,13,14) 특히  $x=0.45$  및 0.50 조성에서는 자발자화( $\sigma_{0.0}$ )의 온도에 대한 변화 곡선에서 온도가 150K-400K 범위일 때 온도에 대한 자화의 변화율이 150K 이하 범위에서 보다 더 적은 특이한 현상을 나타내었다. 각 조성에서의 자기적 특성치들은 표 2에 나타난 바와 같고, 이때 분자당 2S(스핀 자기 모멘트) 값은  $\sigma_{0.0}$  값으로부터 계산하였다. 표 2에서 알 수 있는 바와 Fe 원자 함량이 증가하면 자기적 특성치들은 증가하는 경향을 보여 주었다.

Table 2. Magnetic properties of Ni-(Al-Fe) alloys

조성	0.05	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30	0.35	0.40	0.45	0.50
특성										
$\theta_p$ (K)	-	-	-	55	100	190	195	355	455	505
Curie 상수 ( $\times 10^3$ )	1.55	2.80	4.68	8.03	11.91	11.28	21.87	16.03	16.50	13.25
$\sigma_{0.0}$ (emu/g)	-	-	-	0.15	0.65	1.48	3.85	10.60	18.30	29.40

$P_{\text{eff}}(\mu_B)$	1.04	1.41	1.84	0.25	0.31	0.30	0.42	0.36	0.36	0.33
$\mu_H = gS(\mu_B)$	0.44	0.73	1.09	0.03	0.05	0.05	0.08	0.06	0.06	0.05
$2S(\mu_B)$	-	-	-	0.00	0.01	0.03	0.07	0.19	0.32	0.53
$T_c(\text{K, Arrott})$	-	-	-	-	-	-	-	< 77	77	432

## 4. 고 찰

### 4.1 결정구조

NiAl 합금은 CsCl(B2) 결정구조를 갖고 있는데 CsCl 구조시 Ni원자는 중심위치(Center site)를, Al원자는 구석 위치(Corner site)를 차지하고 있다. 이때 Fe 원자가 Al원자에 일부 치환해 들어갔을 경우, Koh와 Yoon<sup>6)</sup>이 Fe-(Al-Ni) 합금계에서 X-선과 중성자 회절실험 결과를 통하여 Ni원자는 Fe원자 격자점 위치에 들어간다는 것을 밝혀낸 바와 같이, CsCl 구조를 유지한다면 Fe원자는 Ni원자 격자점 위치에 들어간다고 생각할 수 있다. 또한, Koh<sup>7)</sup>는 NiAl 합금에 있어서 Al원자를 Fe원자로 치환시 Fe원자의 치환한도는 원자 분율비로 약 0.15 정도라고 설명한 바 있다. 본 연구에서는 Fe 원자 함량이 이 값을 초과하므로 제2상이 형성하였으며 이때 제2상의 X-선 분석결과 FCC 구조를 띠고 있는 Fe원자 함량이 많은 상으로 판명되었다. 제2상의 분율은 결정의 구조인자( $F^2$ )에 주요한 인자가 되며 이는 회절선의 적분강도에 영향을 미치므로 X-선 피크 강도로 부터 아래의 식을 이용하여 계산할 수 있다.<sup>8)</sup> 이들의 결과를 표 1에 나타내었고 조성(x)이 증가하면, 제2상의 양(Cfcc)은 대체적으로 증가하는 경향을 보여 주었다.

$$f(\text{CsCl}) + f(\text{FCC}) = 1 \quad (1)$$

$$\frac{I_{\text{CsCl}}}{I_{\text{FCC}}} = \frac{R_{\text{CsCl}} C_{\text{CsCl}}}{R_{\text{FCC}} C_{\text{FCC}}} \quad (2)$$

$$R = \left( \frac{1}{V^2} \right) \left\{ |F|^2 P \frac{(1 + \cos^2 2\theta)}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right\} e^{-2M} \quad (3)$$

윗 식에서  $f$ 와  $I$ 는 상 분율과 적분강도를 의미하고  $V$ 는 단위정의 부피,  $F$ 는 구조인자,  $P$ 는 다중도,  $e^{-2M}$ 은 온도인자를 나타낸다.

### 4.2 자기적 성질

자기적 측정결과에서 조성(x)이 증가하면 자기적 특성은 증가하는 현상을 보이고 있다. 또한  $x \geq 0.15$  조성범위에서 결정구조 조사 결과 Fe원자 함량이 매우 적은 B2(CsCl)상과 Fe원자 함량이 대부분인 FCC상이 존재하였으며 이때, Fe원자의 자기모멘트 값이  $2.20\mu_B$ 이기 때문에 FCC상의 자기적 특성은 B2상의 자기적 특성에 비해 매우 커서 합금의 자기적 특성은 전적으로 FCC상에 의해 좌우될 것이다. 즉, B2상은 상자성에 가깝고 FCC상은 강자성을 띤다고 생각할 수 있다. 그러나, 강자성 상(FCC)이 존재한다고 해서 합금 전체로서는 완전한 강자성을 보여 주지 못하고 있는데 이는 상의 분율 임계치가 존재하기 때문이라 사료된다. 즉 강자성 상이 적으면 합금 전체로서는 강자성보다는 초상자성을 나타낼 것이며 상이 많으면 상의 연결 효과(Percolation effect)가 이루어져 완전한 강자성을 나타낼 것이다.

$x \leq 0.15$  조성에서는 강자성 상이 존재하지만 양이 너무 적어서 전체 합금의 자기적 성질에 기여하는 정도는 무시할 수 있기 때문에 상자성을 나타낸다.  $0.20 \leq x \leq 0.35$  조성에서는 강자성 상이 존재하지만 비교적 적기 때문에 초상자성을 나타낸다고 생각한다.  $x \geq 0.40$  조성범위에서는 de Jongh<sup>4)</sup>가 제시한 강자성 상의 임계치 25-30%값을

넘고 있기 때문에 거의 강자성에 가까운 특성을 나타낸다고 생각할 수 있다. 이와 같은 조성에 따른 자기적 성질 변화를 토대로 하여 합금계의 자기 상태를 그림 15에 나타내었다.

$x \geq 0.40$  조성에서  $\sigma_{0,T}-T$  곡선에서 온도가 150-400K 범위에서 나타난 특이한 현상은 FCC 상의 Ni 원자와 Fe 원자의 자기 모멘트가 완전한 평행이 아닌 임의의 각도를 형성하고 있거나 또는 국부적으로 FCC 상의 격자점 점유도가 다른 부분이 형성되어 초상자성의 특성이 존재한 때문으로 생각되며<sup>3)</sup> 이의 확인은 중성자 회절실험이 필요하다. 그리고  $x=0.35$  및 0.40에서 초상자성과 강자성을 확실히 구분하기 위해서는 액체 헬륨(4.2K)을 이용한 극저온에서의 자화 측정을 필요로 한다.

## 5. 결 론

Ni-(Al-Fe) 합금계의 결정구조 및 자기적 성질 연구에서 얻어진 결과는 다음으로 요약할 수 있다.

1. X-선 회절 실험결과,  $x \leq 0.10$  범위에서는 CsCl(B2)구조,  $x \leq 0.15$ 일 때는 CsCl 구조와 FCC 구조의 혼합성을 띠고 있었다.

2. 자기적 측정결과,  $x \leq 0.15$ 에서는 상자성,  $0.20 \leq x \leq 0.35$ 에서는 초상자성 그리고  $x > 0.40$ 에서는 강자성을 나타내었다.

3. 조성( $x$ )에 따른 자기적 성질 변화는 강자성을 띠고 있는 제2상의 연결효과(Percolation effect)에 의해 설명할 수 있었다.

## 7. 참고문헌

1. A.J.Bradley and A.Taylor: Proc. Roy. Soc.(London) A159(1937)56.
2. P.D.Merical: Chem. and Met. Eng.24 (1921)377.
3. N.Hamada: J.Phys. Soc. Jpn.46 (1979)1759.
4. L.J.de Jongh: Magnetic Phase Transition, Ausloos(Ed), Springer, Berlin (1983)172.
5. K.Y.Koh: Ph.D. Thesis, University of Ulsan, 1990.
6. K.Y.Koh and S.Yoon: (Unpublished) Neutron diffraction data of annealed  $FeAl_{1-x}Ni_x$  alloys.
7. K.Y.Koh: UJC Report 12(1991)37.
8. B.D.Cullity: Elements of X-ray diffraction, Addison-Wesley(1978)410.

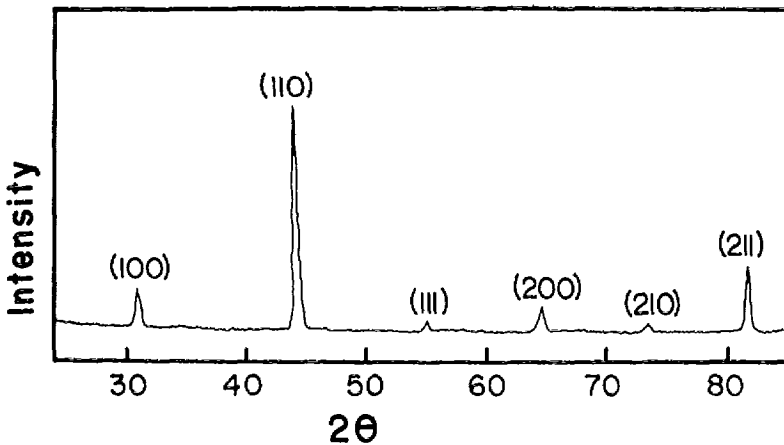


Fig. 1. X-ray pattern of NiAl<sub>0.90</sub>Fe<sub>0.10</sub> alloy

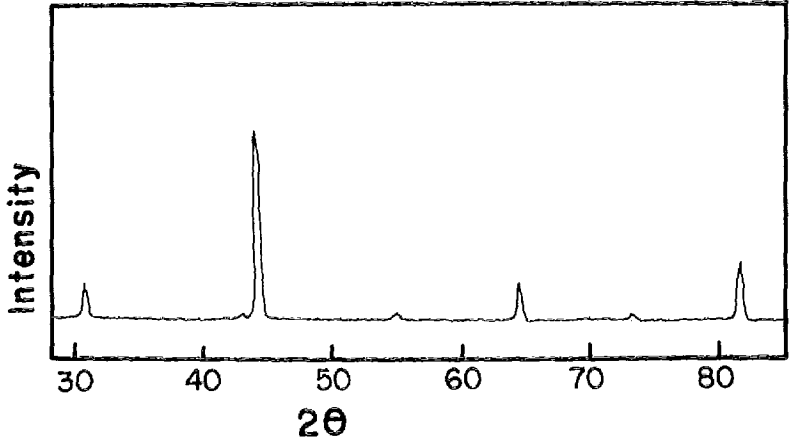


Fig. 2. X-ray pattern of NiAl<sub>0.85</sub>Fe<sub>0.15</sub> alloy

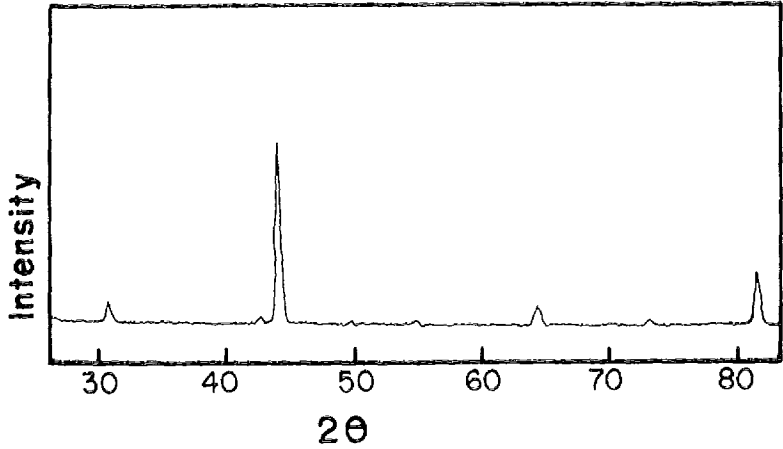


Fig. 3. X-ray pattern of NiAl<sub>0.80</sub>Fe<sub>0.20</sub> alloy

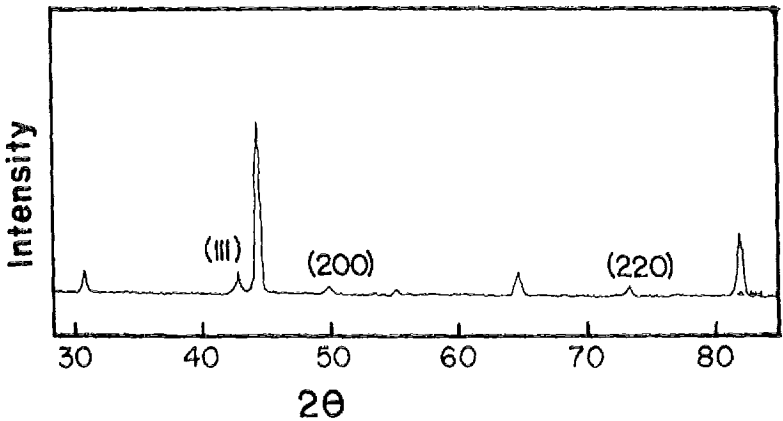


Fig. 4. X-ray pattern of NiAl<sub>0.70</sub>Fe<sub>0.30</sub> alloy

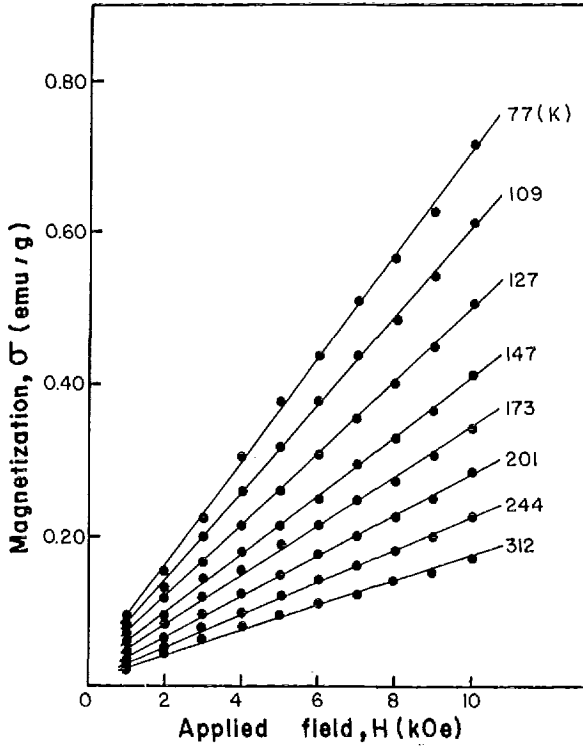


Fig. 5.  $\sigma$ -H isotherms of  $\text{NiAl}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}$  alloy

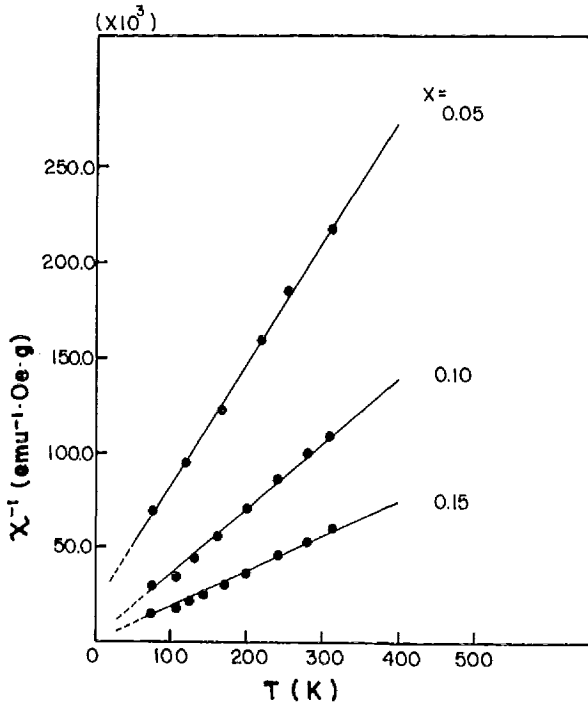


Fig. 6. Reciprocal susceptibility curves of  $\text{NiAl}_{1-x}\text{Fe}_x$  ( $x=0.05, 0.10, 0.15$ ) alloys as a function of temperature

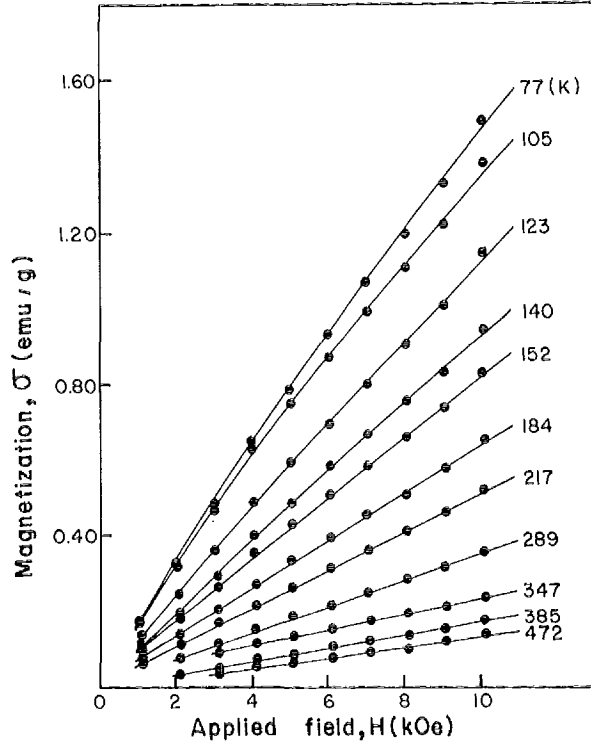


Fig. 7.  $\sigma$ -H isotherms of NiAl<sub>0.80</sub>Fe<sub>0.20</sub> alloy

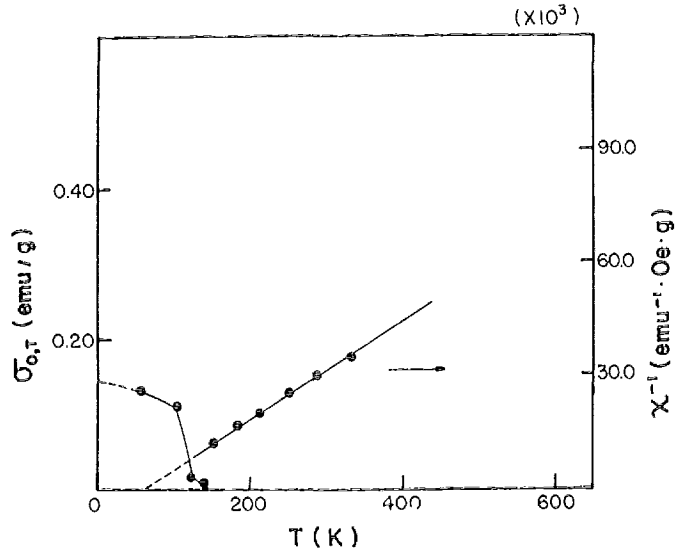


Fig. 8. Spontaneous magnetization and reciprocal susceptibility curve of NiAl<sub>0.80</sub>Fe<sub>0.20</sub> alloy as a function of temperature



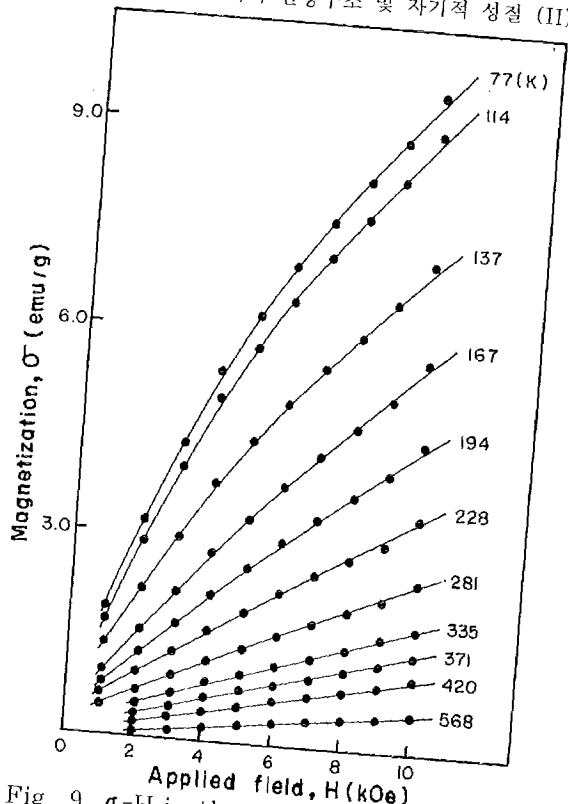


Fig. 9.  $\sigma$ -H isotherms of NiAl<sub>0.65</sub>Fe<sub>0.35</sub> alloy

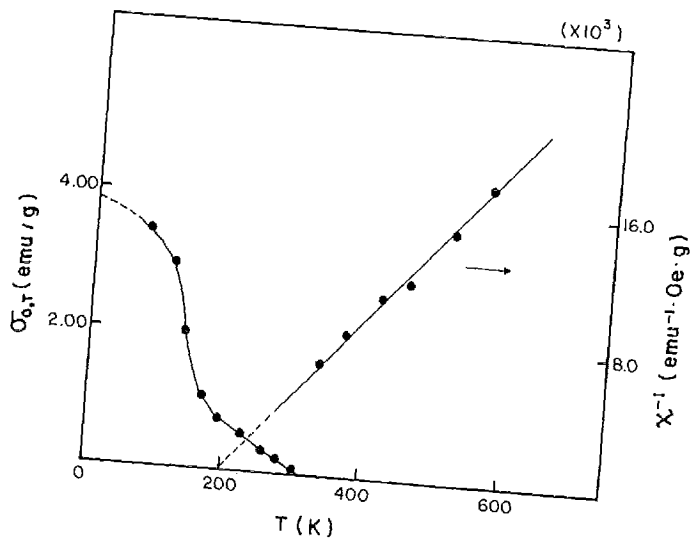


Fig. 10. Spontaneous magnetization and reciprocal susceptibility curve of NiAl<sub>0.65</sub>Fe<sub>0.35</sub> alloy as a function of temperature

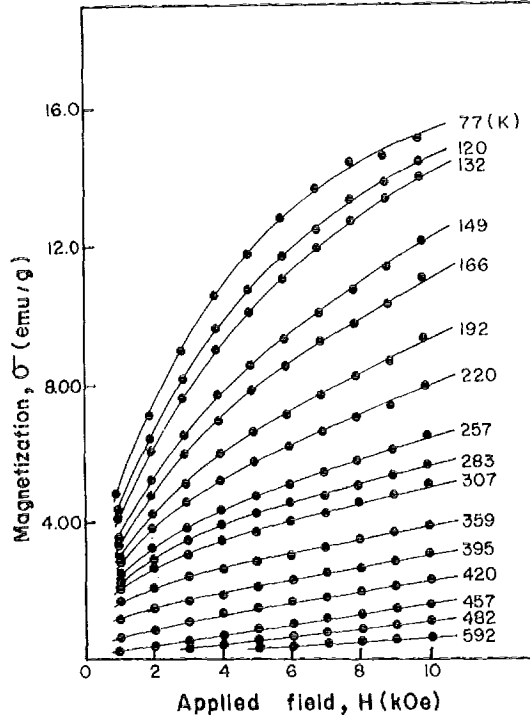


Fig. 11.  $\sigma$ -H isotherms of NiAl<sub>0.60</sub>Fe<sub>0.40</sub> alloy

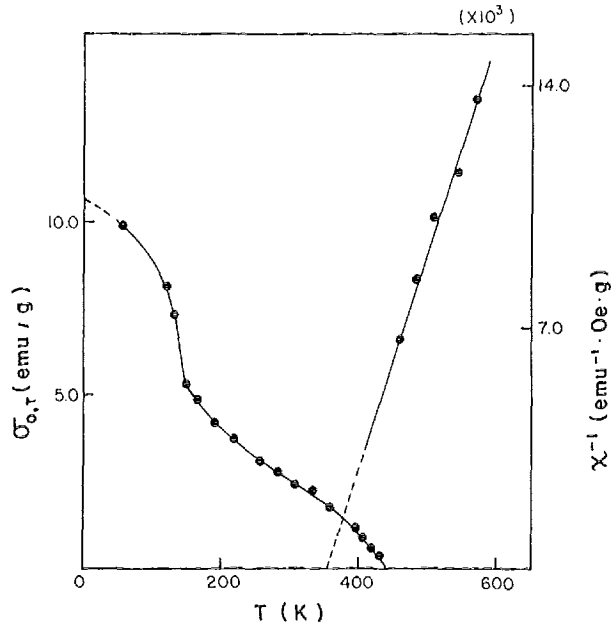


Fig. 12. Spontaneous magnetization and reciprocal susceptibility curve of NiAl<sub>0.60</sub>Fe<sub>0.40</sub> alloy as a function of temperature

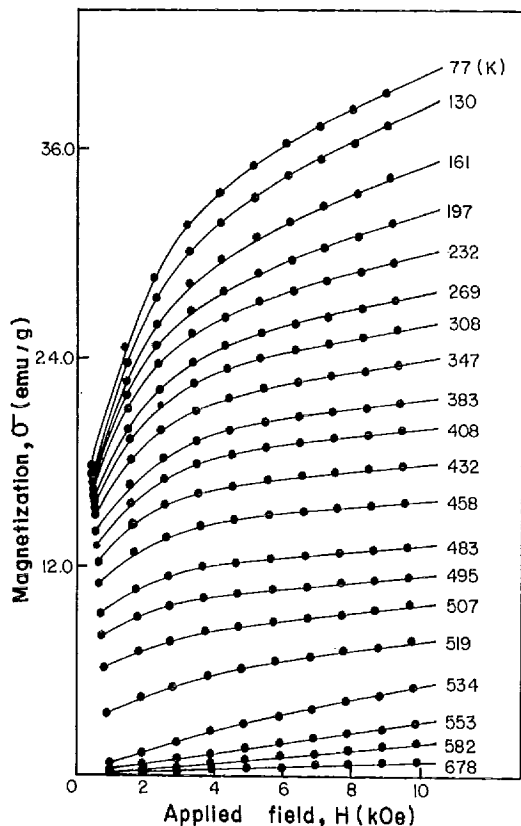


Fig. 13.  $\sigma$ -H isotherms of NiAl<sub>0.50</sub>Fe<sub>0.50</sub> alloy

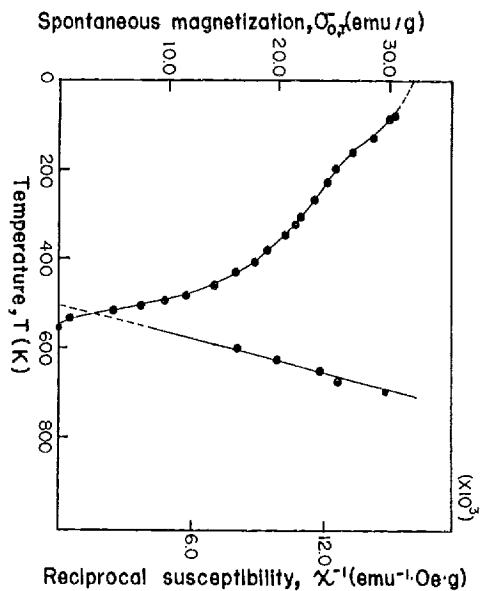


Fig. 14. Spontaneous magnetization and reciprocal susceptibility curve of NiAl<sub>0.50</sub>Fe<sub>0.50</sub> alloy as a function of temperature

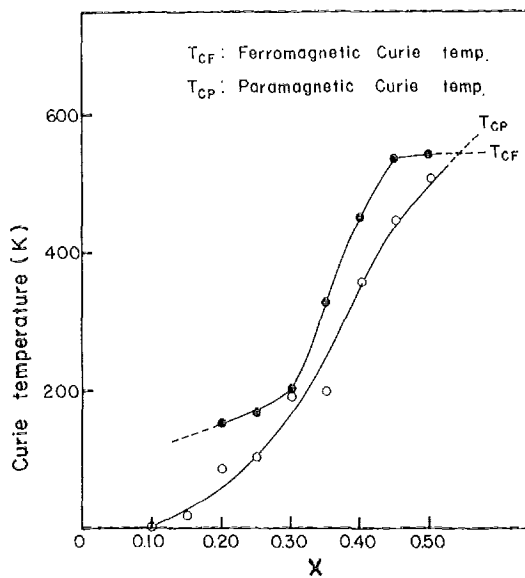


Fig. 15. Magnetic phase diagram of Ni-(Al-Fe) system