

Mn-Bi-(Al) 합금계의 상분석 및 자기적 특성 연구

박중언 · 고관영* · 윤석길
재료공학과

〈요 약〉

본 연구에서는 Mn_x-Bi ($X=0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8$) 및 Mn-Bi-Al 합금계의 상분석, 열처리 효과 및 자기적 특성에 대하여 X-선 회절분석기, 주사전자 현미경 및 진동시료형 자력계를 이용하여 분석하였다.

Mn_x-Bi 합금계에서는 전조성에서 Hexagonal 구조의 $a=4.293\text{\AA}$, $c=6.143\text{\AA}$ 인 MnBi상과 Hexagonal 구조의 $a=4.546\text{\AA}$, $c=11.898\text{\AA}$ 인 Bi상 및 격자상 수가 $a=6.311\text{\AA}$ 인 Cubic 구조의 β -Mn상이 확인 되었으며 Mn함량이 증가할수록 Bi상이 상대적으로 감소하고 β -Mn상은 증가하는 현상을 확인할 수 있었다. Mn-Bi-Al 합금계에서는 Hexagonal 구조의 $a=4.293\text{\AA}$, $c=6.143\text{\AA}$ 인 MnBi상과 Hexagonal 구조의 $a=4.546\text{\AA}$, $a=11.898\text{\AA}$ 인 Bi상으로 이루어져 있음을 확인할 수 있었다.

상온에서의 자기적 특성은 Mn-Bi 합금계에서는 MnBi($x=1$) 합금이 가장 큰 자화값을 나타낸 반면, Mn-Bi-Al 합금계에서는 $MnBi_{0.75}Al_{0.25}$ 합금이 가장 큰 자화값을 나타내었다.

MnBi, Mn_2Bi 및 $MnBi_{0.75}Al_{0.25}$ 합금은 $250\pm 3^\circ\text{C}$, $260\pm 3^\circ\text{C}$ 에서 진공상태에서 소둔하여 수냉하였을 때 열처리 하지 않은 시편과 비교시 자화값이 증가하는 현상을 보여주었으며 이는 MnBi상의 상대적인 증가에 인한 것으로 보인다.

A study on phase analyses and magnetic properties of Mn-Bi-(Al) alloys

Jung-eon Park · Kowan-young Koh* · Sokeel Yoon

Dept. of Materials Science & Engineering · *Dept. of Meal Mould Design

〈Abstract〉

* 울산전문대학 금형설계학과

Phase analysis and magnetic properties measurements on Mn_x-Bi ($x=0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8$) and $Mn-Bi-Al$ alloys have been made in this work.

Hexagonal $MnBi$ phase with lattice parameter $a=4.293\text{\AA}$, and $c=6.143\text{\AA}$ and Bi phase which has also hexagonal structure with $a=4.545\text{\AA}$ and $c=11.898\text{\AA}$, were found throughout the whole composition range of Mn_xBi and $Mn-Bi-Al$ alloys. As Mn contents increased in Mn_xBi alloys, β - Mn phase with $a=6.312\text{\AA}$ was found increasing on the cost of Bi phase.

At room temperatures, $MnBi(x=1)$ among Mn_xBi alloys showed the largest magnetization while $MnBi_{0.75}Al_{0.25}$ in $Mn-Bi-Al$ alloys showed the strongest ferromagnetism. The magnetization of $MnBi$, Mn_2Bi and $MnBi_{0.75}Al_{0.25}$ increased a lot when heat treated in vacuum at $250\pm 3^\circ\text{C}$, $260\pm 3^\circ\text{C}$ at some specimens followed by water quenching. This seems due to increase of fraction of $MnBi$ phase through heat treatment.

1. 서론

1940년대 Guillaud¹⁾가 강자성 중간 화합물 $Mn-Bi$ 가 큰 수직 자기이방성 및 큰 Kerr Rotation 값을 갖는 우수한 자기 특성을 갖는다고 발표한 이래, 수직 자기기록 매체로서의 가능성이 크게 관심을 집중시키고 있다.

그러나, 뛰어난 자기특성에도 불구하고 제조시 망간(Mn)의 편석현상 및 반자성인 Bi 상 그리고 열적 불안정성 등은 응용단계에서 커다란 제약으로 작용한다.²⁾

$Mn-Al$ 합금계는 Nagasaki³⁾와 Kono⁴⁾ 등이 초격자를 갖는 준안정상(τ 상)이 큰 일축이방성을 갖는다고 보고한 이래, 특히 희토류원소와 같은 값비싼 강자성원소를 갖고 있지 않으면서도 뛰어난 자기특성을 갖고 있다는 점이 많은 연구의 대상이 되어 왔으나 조성에 따라 포화자화와 보자력이 서로 상반되게 변화하는 현상이 단점으로 나타나고 있다.

본 연구에서는 $Mn-Bi$ 합금계와 $Mn-Bi$ 합금계의 자기적 특성과 열적 불안정성을 향상시키기 위하여 Bi 원자는 Al 원자로 일부

치환한 $Mn-Bi-Al$ 합금계의 결정구조 및 자기적 특성 변화를 조사하고자 한다.

2. 실험방법

$Mn-Bi$ 합금계와 $MnBi$ 에서 Bi 원자를 Al 원자로 30~80at.% 범위내에서 치환한 $Mn-Bi-Al$ 합금계를 총량이 약 50g 정도 되게 평량한 후 진공 아르곤 아-크로에서 제조하였다. 제조한 합금은 분쇄기에 의해 자화시편과 X-선 분말시편으로 분류하였다.

제조한 합금의 일부는 열처리 효과를 알아내기 위하여 Bi 금속의 용점이하인 250~270 $^\circ\text{C}$ 범위에서 소둔하여 수냉시켰다.

합금계의 결정구조는 X-선 회절기(Joel, 11P3 λ)를 이용하여 분말상태로 조사하여 분석하였다.

각 합금은 광학현미경과 주사현미경을 이용하여 상분석을 하였다.

자기적 특성은 진동 시료형 자력계(VSM)를 이용하여 ~290 $^\circ\text{K}$ 온도에서 자기장에 따른 자화값을 측정하였다.

3. 결 과

3.1 X-선 회절 결과

Mn-Bi 및 Mn-Bi-Al 합금계는 선 조성

범위에서 격자상수가 $a=4.293\text{\AA}$, $c=6.143\text{\AA}$ 인 Hexagonal MnBi상, $a=4.546\text{\AA}$, $c=11.898\text{\AA}$ 인 Hexagonal Bi상, 그리고 $a=6.312\text{\AA}$ 인 Cubic β -Mn상의 회절 피크를 보여주었다.(그림 1, 2, 3)

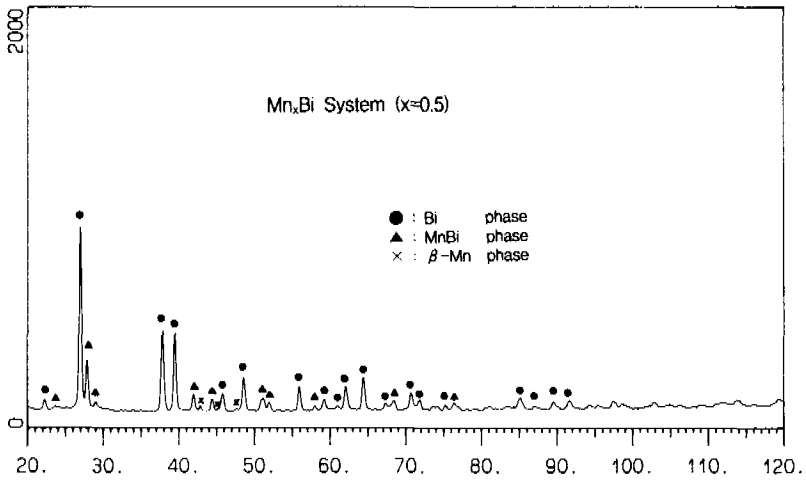


Fig. 1. X-ray diffraction result of Mn_xBi alloy system. ($x=0.5$)

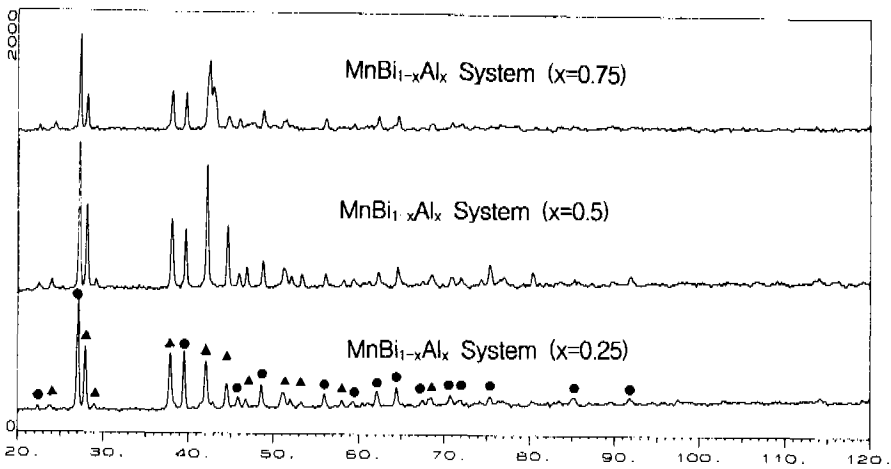


Fig. 2. X-ray diffraction result of Mn-Bi-Al alloy.

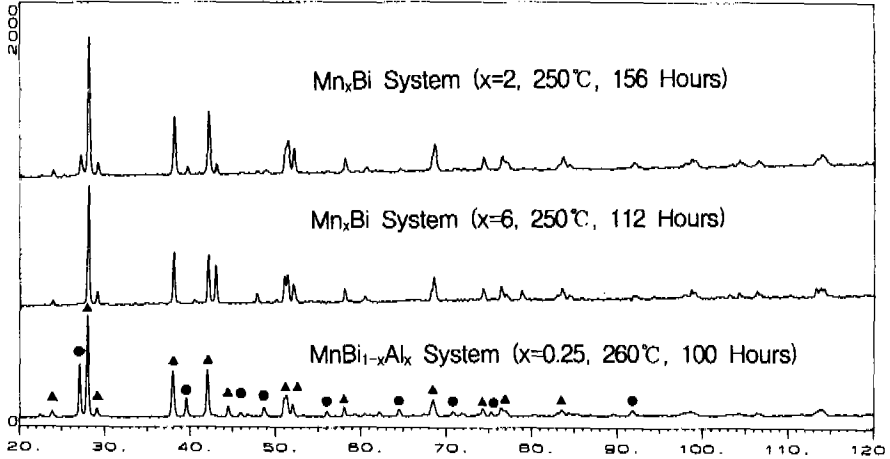


Fig. 3. X-ray diffraction result of heat treated Mn-Bi-(Al) alloy.

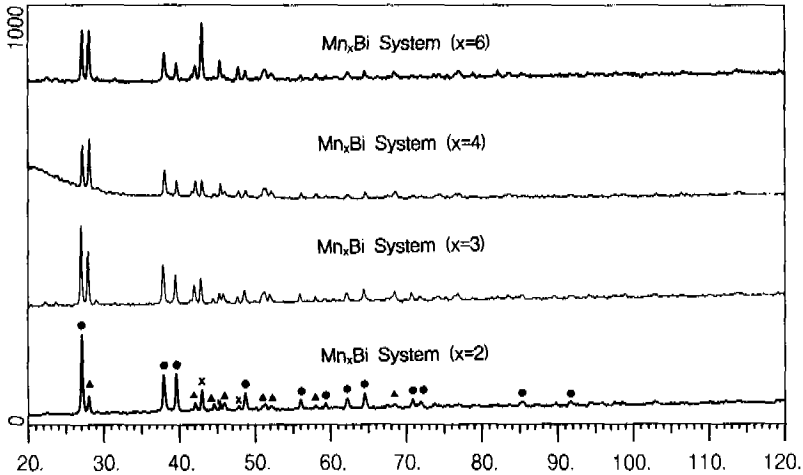


Fig. 4. X-ray diffraction result of Mn_xBi alloy.

Mn-Bi 합금계에서는 Mn 원자의 함량이 증가할수록 Bi 상의 상대적인 피크 강도는 급격히 감소하고 β -Mn상과 MnBi상이 증가하는 현상을 보여 주었다. (그림 4)

3.2 자기적 특성

상온에서 자기적 특성은 Mn-Bi 합금계에서는 MnBi($x=1$) 합금이, Mn-Bi-Al 합금계에서는 $MnBi_{0.75}Al_{0.25}$ 합금이 가장 큰 자화값을 나타내었다. 열처리에 따른 자기적 특

성의 변화는 매우 크게 나타났다. Mn-Bi 합금계에서 Mn_6Bi 합금을 250°C에서 112 시간 동안 소둔하여 수냉시켰을 때 상당히 큰 자화값 약 33(emu/g)을 나타내었고 MnBi 합금은 250°C에서 53시간 소둔하여 수냉시킨 자화값이 약 23(emu/g) 값이었다. (그림 5)

Mn-Bi-Al 합금계에서는 $MnBi_{0.75}Al_{0.25}$ 합금이 260°C에서 100시간 동안 소둔하여 수냉시켰을때가 자화값이 가장 큰 값인 약 48(emu/g)을 보여주었다. (그림 6)

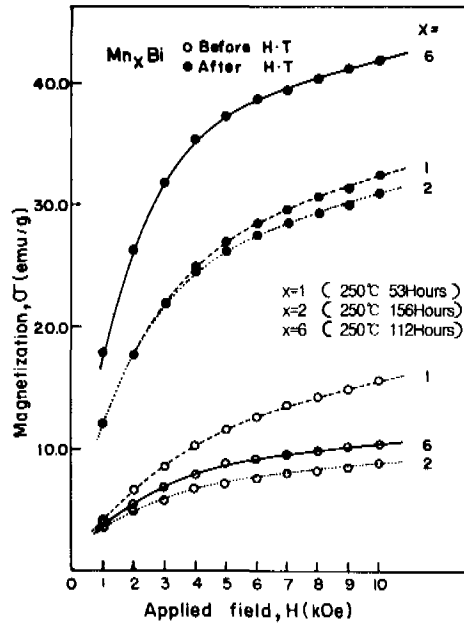


Fig. 5. σ -H isotherms of Mn-Bi alloys at room temperatures.

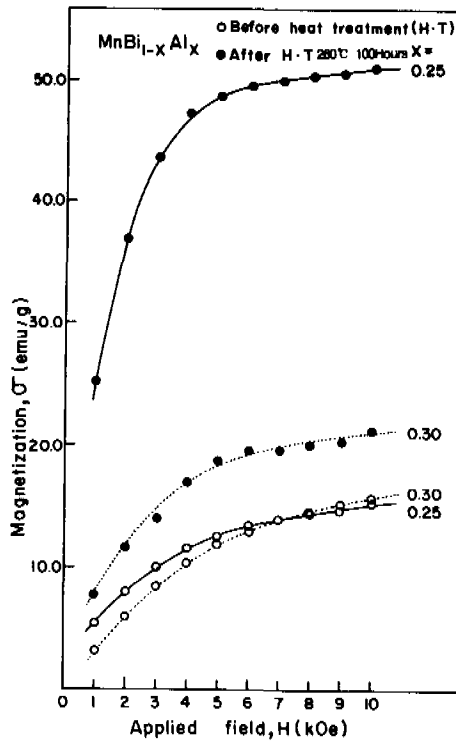


Fig. 6. σ -H isotherms of Mn-Bi-Al alloys at room temperatures.

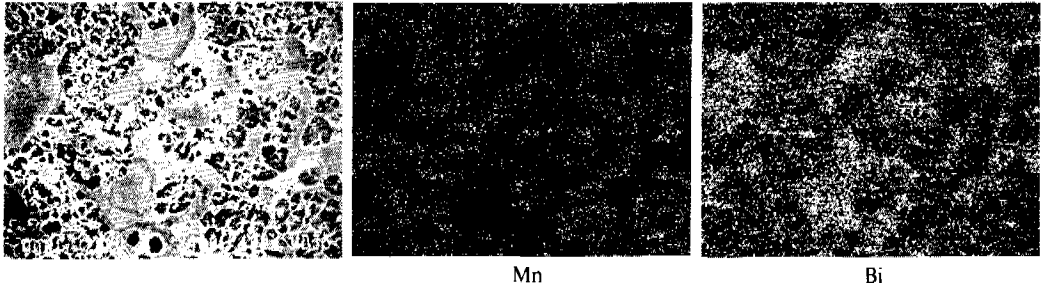


Fig. 7. SEM micrographs and X-ray image patterns for Mn_2Bi alloy.

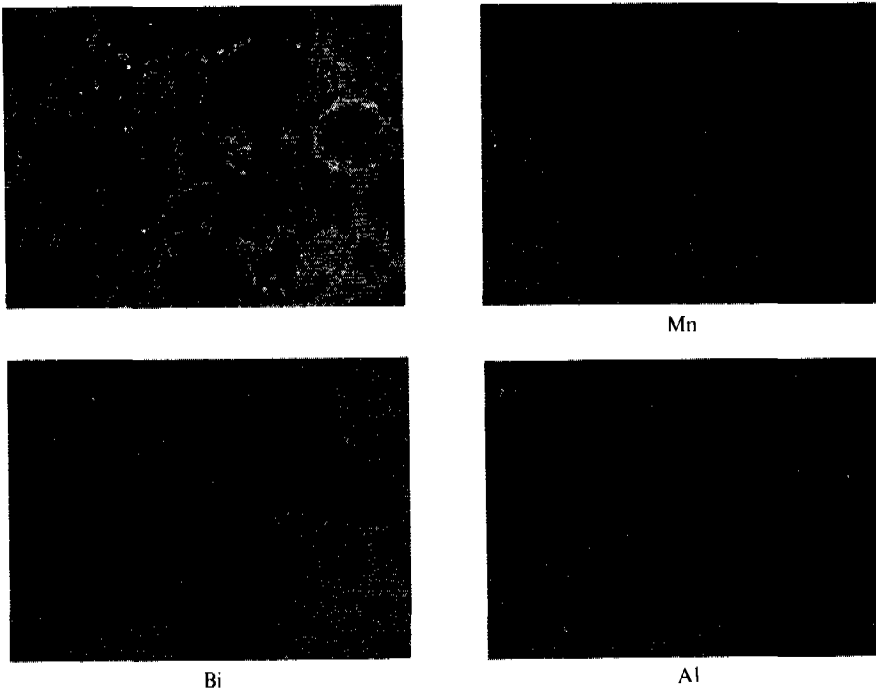


Fig. 8. SEM micrographs and X-ray image patterns for $MnBi_{0.75}Al_{0.25}$ alloy.

3.3 금속조직학 특성

Mn_2Bi 및 $MnBi_{0.75}Al_{0.25}$ 합금을 투사전자 현미경을 이용하여 조직학적 특성을 분석한 결과, Mn 및 Bi 원자는 편석현상을 나타내지만 일부 상호결합하여 MnBi상을 형성한 반면 Al 원자는 비교적 합금전체에 걸쳐 균일하게 분포하는 특성을 보여주었다 (그림 7, 8). 한편, Mn-Bi-(Al) 합금계

는 Bi원소의 용점온도($271^{\circ}C$)이상에서 열처리시 원소의 호림(용융)현상이 관측되었다.

4. 고찰

Mn-Bi 합금계에서의 뛰어난 자기적 성질은 공정(Eutectic)반응을 거쳐서 형성하는 MnBi상에 의해서 결정되며 기지조직은 항

상 반자성인 Bi가 풍부한 조직을 형성한다. Shen³⁾ Mn-Bi-Al 합금계에서 화학증착법에 의해 박막을 제조하여 결정구조실험에서 제2상의 존재를 확인하였으나 이 상이 MnAl합금의 τ 상인지는 확실히 밝히지 못하였다.

본 연구의 Mn_xBi 합금계에서는 전조성(x)범위에서 $Mn_{0.5}Bi_{0.5}$ 인 Hexagonal 구조의 $a=4.293\text{\AA}$, $c=6.143\text{\AA}$ 인 격자상수를 갖는 상과 Hexagonal 구조의 $a=4.546\text{\AA}$, $c=11.898\text{\AA}$ 인 Bi상을 가지고 있었으며 여분의 Mn원자는 Cubic구조의 격자상수가 $a=6.312\text{\AA}$ 인 β -Mn상을 띠고 있었다. 원자 조성(x)이 증가할수록 Mn상이 증가하는 현상을 나타내었으며 이와같은 특성은 기존의 Mn-Bi상태도⁴⁾와 잘 일치한다.

Mn_xBi 합금은 Bi금속의 용융온도인 271°C 이하인 250°C에서 156시간 정도 진공소둔처리한 후 수냉시켰을 경우, Bi상이 급격히 감소하고 MnBi상은 급격히 증가하는 현상을 보여 주었다. 이는 합금제조시 고온에서 Mn과 Bi금속으로 분리된 상태로부터 빨리 냉각됨에 따라 덜된 상태로 응고된 것을 소둔처리를 함으로써 확산을 통하여 MnBi 격자속으로 이동하였기 때문이라고 생각된다. 이와같은 현상은 Xu⁷⁾등이 분말상태의 Mn원소와 Bi원소를 혼합한 MnBi상의 격자상수($a=4.29\text{\AA}$, $c=6.12\text{\AA}$)와 비교시 본 실험의 격자상수가 조금 큰 현상과 잘 일치하고 있다.

Mn-Bi-Al 합금계에서는 $MnBi_{0.75}Al_{0.25}$ 합금의 경우 Hexagonal구조의 격자상수가 $a=4.293\text{\AA}$, $c=6.143\text{\AA}$ 인 MnBi상과 Hexagonal구조의 격자상수가 $a=4.546\text{\AA}$, $c=11.898\text{\AA}$ 인 상으로 이루어져 있으며 해석할 수 없는 피크가 $2\theta=42^\circ$ 부근에서 나타났으나 이 피크가 합금의 준 안정한 강자성 τ 상인지는 피크의 상대강도가 너무 작아서 해석을 할 수 없었으나 Shen⁵⁾이 제시한 X-선 결과피크와 잘 일치함을 알 수가 있었

다.

Mn-Bi 합금계에서 $MnBi(x=1)$ 합금이 자기적 특성이 가장 큰 자화값을 나타낸 현상은 $Mn_xBi(x=2, 3, 4, 6, 8)$ 합금보다는 여분의 Mn원자가 적기 때문에 즉 MnBi상이 상대적으로 많기 때문이며 이는 기존의 연구자료⁸⁻¹⁰⁾와 잘 일치하는 현상이다. 그러나, 이때 Bi원소의 상당부분은 그대로 반자성인 Bi상을 형성하고 있기 때문에 이들 Bi상이 여분의 Mn과 합하여 MnBi상을 형성하게 된다면 이들 합금계의 자화값은 크게 증가하게 될 것이다.

Mn-Bi(Al) 합금계는 250°C~260°C 온도 범위에서 열처리 하였을 때의 Mn_xBi 합금과 $MnBi_{0.75}Al_{0.25}$ 합금의 자화값이 노냉한 합금보다 자화값이 매우 크게 나타나는 현상은 반자성인 Bi 상이 상대적인 피크가 줄어든 반면 강자성 상인 MnBi상의 상대적인 피크가 증가하는 현상으로 해석할 수 있다.

5. 결 론

Mn-Bi-(Al) 합금계의 연구결과는 다음으로 요약할 수 있다.

1. Mn-Bi 및 Mn-Bi-Al 합금계는 전 조성범위에서 hexagonal구조의 격자상수가 $a=4.293\text{\AA}$, $c=6.143\text{\AA}$ 인 MnBi 상과 Hexagonal구조의 격자상수가 $a=4.546\text{\AA}$, $c=11.898\text{\AA}$ 인 혼합상을 띠고 있었으나 Mn-Bi 합금계에서는 Cubic구조의 격자상수가 $a=6.312\text{\AA}$ 인 β -Mn상이 존재하였다.
2. Mn-Bi 및 Mn-Bi-Al 합금계의 자기적 특성은 전조성에서 강자성을 나타내었으며 그 특성은 강자성 상인 MnBi상에 의해 결정된다.
3. 상온에서 Mn-Bi 합금계에서는 $x=1$ 인 MnBi 합금이, Mn-Bi-Al 합금계에서는 $MnBi_{0.75}Al_{0.25}$ 합금이 가장 큰

자화값을 보여주었다.

4. 열처리시 Mn-Bi 합금계에서는 $x=6$ 인 Mn_6Bi 합금이, Mn-Bi-Al 합금계에서는 $MnBi_{0.75}Al_{0.25}$ 합금이 각각 33(cmu/g) 및 48(emu/g) 값으로 가장 큰 자화값을 나타내었다.

6. 참고문헌

- 1) C.Guillaud:Thesis, Strasbourg, 1943.
- 2) R.G.Pirich:Materials Processing in the Reduced Gravity Environment of Space, 593(1982).
- 3) S.Nagasaki, H.Kono and T.Hirone: Digest of the 10th annual Conf. of the Physical Society of Japan 3, 162(1955).
- 4) H.kono:J.Phys. Soc. Japan 13, 1444(1958).
- 5) J.X.Shen, R.D.Kirby and D.J.Sellmyser:J. Magn. and Magn. Mater 81, 107(1989).
- 6) T.Chen:Contribution to the equilibrium phase diagram of the MnBi system near MnBi, J.appl. Phys. 45, 2358(1974).
- 7) G.S.Xu, C.S.Lakshmi and R.W.Smith:J.Mat. Sci. Lett. 8, 1113 (1989).
- 8) R.G.Pirich:IEEE Trans. magn. MAG-16, 1065(1980).
- 9) M.R.Notis, D.Shah, C.D.Graham Jr. and S.R.Trout:J.Appl. Phys. 49, 2043(1978).
- 10) R.G.Pirich and D.J.Larson Jr:J. appl.Phys.50, 2425(1979).