

중성자회절법을 이용한 $(\text{Fe}_{0.61}\text{Ni}_{0.39})_3\text{V}$ 합금의 규칙- 불규칙 상전이 연구

이정수 · 이창희

한국원자력연구소 하나로이용기술개발팀

Study of Order-Disorder Phase Transition of $(\text{Fe}_{0.61}\text{Ni}_{0.39})_3\text{V}$ Alloy by Neutron Diffraction Method

Jeong-Soo Lee and Chang-Hee Lee

HANARO Utilization Technology Development Team, Korea Atomic Energy Research Institute,
P.O. Box 105, Yuseong, Daejeon 305-600, Korea

요 약

중성자회절법을 이용하여 여러 다른 조건으로 열처리한 $(\text{Fe}_{0.61}\text{Ni}_{0.39})_3\text{V}$ 합금 분말시료의 장거리 규칙도를 측정하여 규칙-불규칙 상전이의 정도를 조사하였다. 조사 결과 680°C-94 h 열처리 시료는 완전 불규칙 상태로 상전이가 발생하지 않았으며 면심입방구조를 보였다. $T < 640^\circ\text{C}$ 의 조건에서 열처리한 시료들은 모두 장거리 규칙도 $0 < S < 1$ 으로 면심입방구조의 일부가 단순입방구조로 상전이 함을 보여주었다. 또한 Cowley의 S-T/T_c 관계식으로부터 465°C-144 h으로 열처리한 시료가 열평형상태에 가장 근접하였음을 확인하였다.

Abstract

The order-disorder phase transition of $(\text{Fe}_{0.61}\text{Ni}_{0.39})_3\text{V}$ alloy that is annealed at various temperatures and time conditions was studied with the examination of long-range order parameter(S) by using neutron diffraction method. As a result, the structure of the sample annealed at 680°C for 94 h was not changed; that is, it existed in perfect disordered state and showed face-centered cubic structure. Otherwise, samples which were annealed at temperature below 640°C showed the value of long-range order parameter with $0 < S < 1$ and phase transition into simple cubic structure partly. It was found that the annealed sample at 465°C for 144 h is the most approximated to the thermal equilibrium state from the S-T/T_c related equation of Cowley.

1. 서 론

최근에 여러 규칙화된 금속간 화합물이 자성재료, 형상기억합금, 수소저장용합금 등의 기능 재료로서 활발히 연구되고 있다. 이중 $(\text{Fe Ni})_3\text{V}$ 합금은 상온에서의 풍부한 연성, 높은 상전이온도(T) 및 T_c 부근까지 온도에 따라 강도가 증가하는 소위, 고온 이상 강화특성을 갖고 있으므로 고온 구조재로서 많은 연구가 수행되고 있다. 일반적으

로 금속간 화합물의 규칙-불규칙 상전이 연구를 위하여 X선 또는 중성자회절법이 널리 이용된다. X선은 원자번호의 크기에 비례하여 산란인자가 증가하므로 비슷한 원자번호로 구성된 시료의 구조조사에는 어려움이 있다. 반면에 중성자는 원자번호가 비슷한 구성원소간에도 산란길이가 상당히 다르므로 원자번호가 비슷한 금속간 화합물의 구조변화의 조사에 유리하다. 특히 $(\text{Fe Ni})_3\text{V}$ 합금의 경우 중성자에 대한 Fe 및 Ni의 산란길이가

$b = 0.95, 1.03 \times 10^{-12}$ cm 인데 비해 V 는 -0.05×10^{-12} cm이므로 중성자회절법이 규칙-불규칙 상전이 연구에 보다 적합함을 알 수 있다. $(\text{Fe Ni})_3\text{V}$ 는 $L1_2$ 형 A_3B 합금으로 격자상수 $a = 3.6 \text{ \AA}$, 규칙-불규칙 상전이온도 T_c 는 640°C 로 알려져 있다.¹⁾ $(\text{Fe Ni})_3\text{V}$ 합금의 불규칙상태는 면심입방구조로 공간군은 $Fm\bar{3}m$ 이고 규칙상태는 단순입방구조로 공간군은 $Pm\bar{3}m$ 이다.

본 연구에서는 중성자회절법을 이용하여 $(\text{Fe Ni})_3\text{V}$ 합금의 장거리 규칙도를 평가하는 방법을 확립하고 열처리 조건에 따른 합금의 규칙-불규칙 상전이의 정도를 조사하고자 하였다. 이를 위하여 열처리 온도 및 시간 조건이 다른 7개의 $(\text{Fe}_{0.61}\text{Ni}_{0.39})_3\text{V}$ 합금 분말시료를 준비하고 이들의 중성자회절패턴을 측정하였다. 이들 중성자회절패턴으로부터 $(\text{Fe}_{0.61}\text{Ni}_{0.39})_3\text{V}$ 합금 분말시료들의 장거리 규칙도 (S)를 계산하고 규칙-불규칙 상전이의 정도를 평가하였다. 또한 계산된 장거리 규칙도와 Cowley의 $S-T/T_c$ 관계식을 비교하여 $(\text{Fe}_{0.61}\text{Ni}_{0.39})_3\text{V}$ 합금 분말시료들의 각 열처리 온도에서 열평형상태의 도달 여부를 평가하였다.

2. 실험

$(\text{Fe}_{0.61}\text{Ni}_{0.39})_3\text{V}$ 합금은 진공고주파유도로를 사용하여 용해하였으며 주조된 상태의 주괴로부터 $(\text{Fe}_{0.61}\text{Ni}_{0.39})_3\text{V}$ 합금 분말을 얻었다. $(\text{Fe}_{0.61}\text{Ni}_{0.39})_3\text{V}$ 합금 분말을 우선 여러 개의 석영관에 나누어 진공 봉입하고 $1,200^\circ\text{C}$ 에서 24시간 동안 열처리 후 수냉하여 완전 불규칙상태로 하였다. 앞서의 완전 불규칙상태로 열처리한 $(\text{Fe}_{0.61}\text{Ni}_{0.39})_3\text{V}$ 합금 분말을 여러 다른 온도 및 시간으로 재 열처리하여 T/T_c 조건이 다른 7개의 시료를 준비하였다. 이들 시료의 열처리 시간은 $(\text{Fe}_{0.61}\text{Ni}_{0.39})_3\text{V}$ 합금의 열처리 온도에 따른 규칙화의 속도를 나타내는 $T-T_c$ 곡선을 고려하여 결정하였다. 이들 각 시료들의 열처리 조건은 380°C -72 h, 465°C -144 h, 500°C -100 h, 550°C -48 h, 600°C -90 h, 635°C -72 h, 680°C -94 h으로 넓은 T/T_c 영역에서 규칙-불규칙 상전이의 정도를 구하여 각 열처리 온도에서 최대 장거리 규칙도의 도달 여부를 조사하고자 하였다. 이

들 시료들에 대하여 한국원자력연구소의 연구용 원자로인 “하나로”에 설치되어 있는 고분해능 중성자 분말회절장치로 상온에서 중성자회절패턴을 측정하였다. 회절시료는 직경 8 mm, 높이 25 mm의 원통형 바나듐 시료용기에 넣어 측정함으로써 시료용기에 의한 중성자회절패턴의 혼입을 방지하였다. 실험에 이용한 중성자의 파장은 1.835 \AA 이다.

3. 결과 및 고찰

$(\text{Fe}_{0.61}\text{Ni}_{0.39})_3\text{V}$ 합금 분말시료의 중성자회절패턴에서 열처리 온도가 규칙-불규칙 상전이온도 $T_c = 640^\circ\text{C}$ 보다 큰 680°C -94 h 열처리 시료의 경우 (111), (200) 등의 면심입방구조에 의한 회절선만이 관측되었다(Fig. 1). 반면에 T_c 보다 낮은 온도에서 열처리한 시료에서는 (111), (200) 회절선 이외에도 (100), (110), (210) 등의 회절선이 나타났다(Fig. 1). 이러한 회절선 들은 $(\text{Fe}_{0.61}\text{Ni}_{0.39})_3\text{V}$ 시료의 완전 불규칙상태에서는 나타날 수 없으므로 앞서의 열처리 과정에서 규칙-불규칙 상전이가 발생하였음을 알 수 있다. 또한 Fig. 1에서 (111) 회절선 주변에 예상외의 피크가 나타났으며 이는 $(\text{Fe}_{0.61}\text{Ni}_{0.39})_3\text{V}$ 합금의 640°C ~ $1,000^\circ\text{C}$ 영역에서 존재하는 σ 상에 의한 것으로 판단된다. 이러한 σ 상은 $a = 8.8\sim 8.9 \text{ \AA}$, $c = 4.5\sim 4.6 \text{ \AA}$ 인 정방정계의 구조를 갖는 것으로 알려져 있으며 T_c 보다 낮은 온도에서 열처리

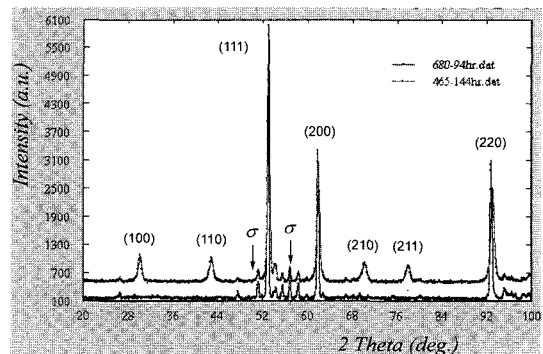


Fig. 1. Neutron diffraction patterns of $(\text{Fe}_{0.61}\text{Ni}_{0.39})_3\text{V}$ alloy powder annealed at 680°C -94 h (bottom) and 465°C -144 h (top).

한 시료에서도 회절강도가 감소하기는 하였으나 완전히 없어지지는 않았다.¹⁾ 각 열처리 조건에서 규칙-불규칙 상전이의 정도는 장거리 규칙도의 평가에 의하여 조사할 수 있으며 중성자회절법에서 이 값은 다음과 같이 구하였다.

중성자회절법에서 원통형 분말시료의 회절강도 $I(2\theta)$ 는 다음과 같이 주어진다.²⁾

$$I_{hkl}(2\theta) = KN_c^2 \frac{\rho'}{\rho_o} \left(\frac{A(\theta)}{\sin\theta \sin 2\theta} \right) j_{hkl} F_{hkl}^2(0) \exp\left(-2\beta \frac{\sin^2\theta}{\lambda^2}\right) \quad (1)$$

(1) 식에서 λ 는 입사 중성자의 파장, K 는 장치상수, F_{hkl} 는 구조인자, j_{hkl} 는 다중도, $A(\theta)$ 는 흡수인자, β 는 Debye-Waller 인자, ρ' , ρ_o 는 각각 측정 및 계산에 의한 시료의 밀도이다. L1₂형 A₃B 합금인 (Fe Ni)₃V의 규칙 및 불규칙 상태에서의 구조인자 F_{hkl} 는 다음과 같이 구할 수 있다. 일반적으로 L1₂형 A₃B 합금이 완전 규칙상태일 때 원자 A는 (1/2, 1/2, 0) (1/2, 0, 1/2) (0, 1/2, 1/2)인 α site에 원자 B는 (0, 0, 0)의 β site에 위치한다. 반면에 불완전한 규칙상태일 때 A, B 원자가 α , β site를 점유할 확률을 γ_α , γ_β 라고 하면, 구조인자는 다음과 같다.

$$F = [\gamma_\alpha b_A + (1 - \gamma_\alpha) b_B] [\exp\pi i(h+k) + \exp\pi i(k+l) + \exp\pi i(l+h)] + [\gamma_\beta b_B + (1 - \gamma_\beta) b_A] \quad (2)$$

A, B 원자의 조성이 3:1 이므로 $3\gamma_\alpha(1 - \gamma_\alpha b_A) = 3$ 이며 중성자회절패턴 측정시 기본격자회절선과 초격자회절선이 동시에 나타난다. 이러한 두 회절선에 대한 구조인자는 다음과 같이 주어진다.

- 기본격자회절선: h, k, l all even or all odd

$$F_f = 3[\gamma_\alpha b_A + (1 - \gamma_\alpha) b_B] + [(1 - \gamma_\beta) b_A + \gamma_\beta b_B] = 3b_A + b_B \quad (3)$$

- 초격자회절선 : h, k, l mixed

$$F_s = -[\gamma_\alpha b_A + (1 - \gamma_\alpha) b_B] + [(1 - \gamma_\beta) b_A + \gamma_\beta b_B] = (\gamma_\alpha + \gamma_\beta - 1) = S(b_B - b_A)$$

초격자회절선의 구조인자에서 S 는 장거리 규칙도로 완전한 장거리 규칙에서 이탈되는 정도를 나

타내므로

$$S = \frac{\gamma_\alpha - x_A}{1 - x_A} = \frac{\gamma_\beta - x_B}{1 - x_B} \quad (4)$$

x_A , x_B : 원자의 점유율

으로 정의된다. 완전 규칙상태에서는 $\gamma_\alpha = \gamma_\beta = 1$ 이므로 $S = 1$ 인 반면에 완전 불규칙상태에서는 $\gamma_\alpha = x_A$, $\gamma_\beta = x_B$ 이므로 $S = 0$ 임을 알 수 있다.³⁾ 따라서 장거리 규칙도 S 는 측정시료의 중성자회절패턴에서 기본격자회절선과 초격자회절선의 회절강도를 비교하여 구할 수 있다.

$$S^2 = \frac{I_s \left[\left(\frac{A(\theta)}{\sin\theta \sin 2\theta} \right) j_{hkl} F_{hkl}^2(0) \exp\left(-2\beta \frac{\sin^2\theta}{\lambda^2}\right) \right]}{I_f \left[\left(\frac{A(\theta)}{\sin\theta \sin 2\theta} \right) j_{hkl} F_{hkl}^2(0) \exp\left(-2\beta \frac{\sin^2\theta}{\lambda^2}\right) \right]} \quad (5)$$

식(5)에서 I_s 와 I_f 는 측정 중성자회절패턴에서 구한 초격자회절선과 기본격자회절선의 회절강도이며 F_{hkl} 는 식(3)으로부터 구한 구조인자이다. 또한 식(2)에서 흡수인자 $A(\theta)$ 는 원통시료의 μR_s 로부터 구할 수 있으며 μ 는 흡수계수 R_s 는 원통형 분말시료의 시료반경이다.²⁾ 한편 Debye-Waller 인자 β 는 다음과 같이 구할 수 있다.

$$M_{hkl}(2\theta) = \left[\frac{\sin\theta \sin 2\theta I_{hkl}(2\theta)}{j_{hkl} A(\theta)} \right] \quad (6)$$

$$= KN_c^2 \frac{\rho'}{\rho_o} F_{hkl}^2(0) \exp\left(-2\beta \frac{\sin^2\theta}{\lambda^2}\right)$$

$$\frac{M_{hkl}}{M_{200}} = \frac{F_{hkl}(0)}{F_{200}(0)} \exp\left[-\frac{\beta(\sin^2\theta_{hkl} - \sin^2\theta_{200})}{\lambda^2}\right]$$

$$\ln \left[\frac{M_{hkl}}{M_{200}} \right] = \ln \left[\frac{F_{hkl}(0)}{F_{200}(0)} \right] - \frac{\beta \sin^2\theta_{hkl} - \sin^2\theta_{200}}{\lambda^2}$$

즉, β 는 분말시료의 중성자회절패턴에서 여러 기본격자회절선의 회절강도 값에 $1/j_{hkl}$, $1/A(\theta)$ 등을 곱하여 $M_{hkl}(2\theta)$ 를 구한 후 특정 회절선, 예를 들어 (200)에 대한 여러 회절선의 상대 값 M_{hkl}/M_{200} 을 최소자승법으로 정련하여 구할 수 있다. Table 1은 장거리 규칙도 S 를 구하기 위하여 필요한 값들을 정리한 것이다. Table 1에서 $\beta = 0.2816 \text{ \AA}^2$ 은

Table 1. The necessary factor for calculating long range order parameter(S) in neutron scattering method

	(hkl)	2θ	J _{hkl}	A(θ)	F(0) ²	β ¹⁾
기본격자회절선	(111)	52.44	8	0.846	8.373× 10 ⁻²⁴ cm ²	0.2816 Å ²
	(200)	61.39	6	0.846		
	(220)	92.43	12	0.847		
초격자회절선	(100)	29.58	6	0.845	1.063× 10 ⁻²⁴ cm ²	0.2816 Å ²
	(110)	43.32	12	0.845		
	(210)	69.60	24	0.846		
	(211)	77.39	24	0.846		

¹⁾β는 465°C-144 h 열처리 시료의 중성자회절패턴으로부터 계산한 값이다.

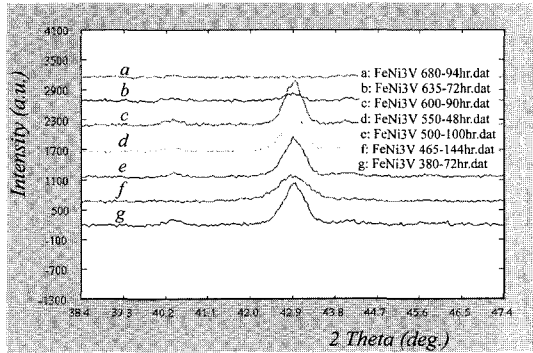


Fig. 2. The diffraction peak of (110) super lattice on (Fe_{0.61}Ni_{0.39})₃V alloy powder annealed at various conditions.

식 (3)을 이용하여 구한 것으로 465°C-144 h 열처리 시료의 여러 기본격자회절선의 강도를 이용하여 계산하였으며 모든 시료에서 동일한 값으로 가정하였다.

Fig. 2는 앞서 측정된 중성자회절패턴으로부터 초격자회절선 (110)의 크기의 변화를 보인 것으로 이들과 기본격자회절선 (200)의 회절강도로부터 각 열처리 조건에 따른 장거리 규칙도를 구하였

다. Table 2로부터 각 열처리 조건에 따른 시료의 규칙-불규칙 상전이의 정도를 알 수 있다. T/T_c = 1.06으로 열처리 온도가 규칙-불규칙 상전이 온도 T_c = 640°C 보다 큰 680°C-94 h 열처리 시료의 경우 장거리 규칙도 S = 0으로 상전이가 전혀 발생하지 않았다. 반면에 T/T_c < 1.0인 조건의 열처리 시료들은 모두 0 < S < 1으로 규칙-불규칙 상전이가 발생하였으나 완전한 규칙상태를 보이지는 않았다. Fig. 3은 이와 같이 구한 장거리 규칙도 S와 T/T_c와의 관계를 보인 것이다. 즉 장거리 규칙도 S는 T/T_c = 0.73인 465°C-144 h의 열처리 시료에서 S = 0.82로 가장 큰 값을 보였고 나머지 시료들은 S = 0.68~0.72의 값을 보였으며 T/T_c ≈ 1 부근에서는 S = 0.34로 급격하게 감소하였다. 한편 T/T_c < 1인 모든 영역에서 시료가 열평형상태에 도달하였을 때 반드시 완전 규칙상태가 되는 것은 아니다.^{4,5)} 따라서 각 시료의 열처리 온도에서 열평형상태일 때 도달 가능한 장거리 규칙도 값을 조사할 필요가 있다. 이를 위하여 L1₂형 A-B 이원계 합금이 0 < T/T_c < 1 구간에서 열평형상태에 도달하였을 때 가능한 장거리 규칙도와 온도와의 관계를 나타내

Table 2. Cowley's and experimental long range order parameter(S) of (Fe_{0.61}Ni_{0.39})₃V alloy annealed at various conditions

Annealing condition	T/T _c	Integrated intensity		LRO(S) cowley Eq.	LRO(S) experiment
		(110)	(200)		
380°C-72 h	0.59	523	2178	0.98	0.72
465°C-144 h	0.73	526	1720	0.96	0.82
500°C-100 h	0.78	406	1782	0.95	0.70
550°C-48 h	0.86	452	1891	0.92	0.72
600°C-90 h	0.94	464	2194	0.88	0.68
635°C-72 h	0.99	79	1476	0.84	0.34
680°C-94 h	1.06	1249	0	0.00	0.00

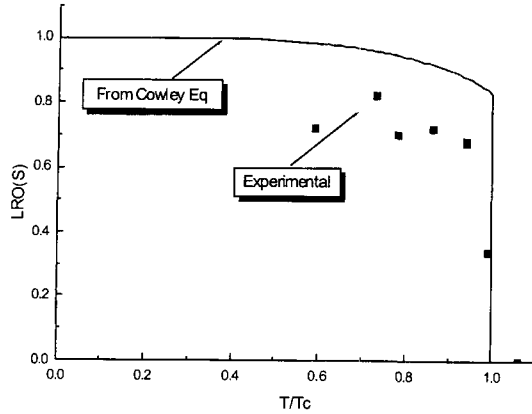


Fig. 3. Long range order parameter(S) of $(\text{Fe}_{0.61}\text{Ni}_{0.39})_3\text{V}$ alloy powder annealed at various conditions.

는 Cowley의 $S-T/T_c$ 관계식과

$$\log \frac{(1/3 + S^2)(3 + S^2)}{(1 - S^2)^2} = \frac{16 T_c}{3 T} S^2 \quad (7)$$

$(\text{Fe}_{0.61}\text{Ni}_{0.39})_3\text{V}$ 합금 분말시료의 측정 결과를 비교하였다.⁶⁾ Fig. 3에서 각 시료의 장거리 규칙도는 $T/T_c = 0.73$ 인 465°C -144 h 열처리한 시료의 경우 Cowley의 $S-T/T_c$ 관계식에 가장 근접하였으며 $T/T_c \approx 1$ 부근에서는 그 차가 급격하게 증가함을 확인하였다. 즉, $T/T_c < 1.0$ 인 조건에서 열처리한 시료들은 모두 열평형상태에 도달하지 못하였으며 각 시료의 T/T_c 에서 도달 가능한 규칙-불규칙 상전이의 정도에 이르지 못하였음을 알 수 있다. 이러한 현상은 $(\text{Fe}_{0.61}\text{Ni}_{0.39})_3\text{V}$ 합금의 규칙화의 속도가 늦는데 비하여 전체 구간에서 열처리 시간이 충분하지 않았기 때문으로 보인다. 즉, 열처리 온도가 너무 낮은 경우는 구성원자의 운동이 덜 활발해져서 규칙화의 속도가 늦어지고 반대로 T_c 에 가까워질수록 규칙-불규칙 상태간의 내부에너지의 차가 적어져서 규칙화의 속도가 둔화되기 때문이다.

4. 결 론

$(\text{Fe}_{0.61}\text{Ni}_{0.39})_3\text{V}$ 합금 분말을 $1,200^\circ\text{C}$ -24 h 열처리

한 후 $380\sim 680^\circ\text{C}$ 온도 범위에서 48~144시간 동안 재 열처리하여 조건이 다른 7개의 시료를 얻었다. 고분해능 중성자 분말회절장치로 측정한 이들의 중성자회절패턴으로부터 각 시료의 장거리 규칙도를 계산하여 열처리 조건에 따른 규칙-불규칙 상전이의 정도를 평가하였다. $T/T_c > 1$ 에서 즉, 680°C -94 h 열처리한 시료는 완전 불규칙상태로 $a = 3.602 \text{ \AA}$ 인 면심입방구조이었다. 반면에 $T/T_c < 1$ 에서 열처리한 시료들은 모두 장거리 규칙도가 $0 < S < 1$ 으로 $a = 3.614 \text{ \AA}$ 인 면심입방 및 $a = 3.593 \text{ \AA}$ 의 단순입방구조가 동시에 존재함을 보여주었다. 또한 A-B 이원계 합금의 $S-T/T_c$ 상태를 기술하는 Cowley 관계식과 $(\text{Fe}_{0.61}\text{Ni}_{0.39})_3\text{V}$ 합금 분말 열처리시료들의 장거리 규칙도 값들의 비교 결과 465°C -144 h 열처리한 시료가 열평형상태에 가장 근접하였음을 알 수 있었다. 이와 같이 고분해능 중성자 분말회절장치를 이용한 중성자회절법으로 $(\text{Fe}_{0.61}\text{Ni}_{0.39})_3\text{V}$ 합금 분말시료의 장거리 규칙도를 계산하여 규칙-불규칙 상전이의 정도를 평가하는 방법을 확립하였다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력연구개발사업의 일환으로 수행되었습니다.

참고문헌

- 1) Liu, C. T., *Int. Metals Rev.*, **29**(3), 168, (1984).
- 2) Bacon, G. E., *Neutron Diffraction*, Clarendon, Oxford (1975).
- 3) Bragg, W. L. and Williams, E. J., *Proc. Roy. Soc.*, **A145**, 699 (1934).
- 4) Batterman, B. W., *J. Appl. Phys.*, **38**, 556 (1957).
- 5) Goman'kov, V. I., Puzei, I. M. and Loshmanov, A. A., *Soc. Phys. Cryst.*, **10**, 338 (1965).
- 6) Cowley, J. M., *Phys. Rev.*, **77**(5), 669 (1950).