

소둔 및 급속응고한 FeAl_{1-x}V_x 합금계의 자기적 성질

고관영 · 윤석길
재료공학과

<요 약>

소둔 및 급속응고한 FeAl_{1-x}V_x(0.05≤x≤0.40) 합금계의 결정구조 및 자기적 성질을 비교 분석하였다.

X-선 회절실험 결과, 소둔시편은 x=0.05, 0.15, 0.20 및 0.25은 B2 구조를 띄며 x=0.10, 0.30, 0.35 및 0.40은 L2 구조를 띄고 있었다. 급속응고 시편은 x=0.05, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30 및 0.35은 B2 구조를 띄며 x=0.10와 0.40은 L2 구조를 띄었다.

자화측정 결과, 소둔시편은 x=0.05, 0.15 및 0.25은 상자성, x=0.10, 0.20, 0.30, 0.35와 0.40은 초상자성을 띄었다. 급속응고 시편은 0.05≤x≤0.15일때는 상자성, 그리고 0.20≤x≤0.40에서는 약한 초상자성을 나타내었다.

본 합금계의 자기적 특성을 국부환경 효과의 관점에서 분석하여 보았다.

Magnetic properties of annealed and rapidly solidified FeAl_{1-x}V_x alloy systems

Department of Materials Science and Engineering

<Abstract>

Crystal structures and Magnetic properties on the annealed and rapidly solidified FeAl_{1-x}V_x(x=0.05~0.40) alloy systems were investigated.

From X-ray diffraction data, annealed specimens appeared to be B2 structure when x=0.05, 0.15, 0.20, 0.25 and L2 structure when x=0.10, 0.30, 0.35, 0.40. Rapidly solidified specimens appeared B2 structure when x=0.05, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30, 0.35, L2 structure when x=0.10, 0.40.

From magnetic measurements, annealed specimens showed paramagnetism when x=0.05, 0.15, 0.25 and seemed to be superparamagnetism when x=0.10, 0.20, 0.30, 0.35, 0.40 at measured temperatures. Rapidly solidified specimens appeared paramagnetism when 0.05≤x≤0.15, weak superparamagnetism when 0.20≤x≤0.40.

The magnetic properties were analyzed on the point of view of the local environmental effect.

1. 서 론

Okpalugo 등¹⁾은 소둔한 $FeAl_{1-x}V_x$ ($0.05 \leq x \leq 0.40$) 합금계는 전 조성 범위에서 L2₁형의 결정구조를 갖고 상자성의 특성을 갖는다고 보고한 바 있으며 $Co_{1-x}Ca_x$ 계²⁾와 동일하다고 생각하여 단순한 에너지 대 모델의 관점에서 조성에 따른 자기적 성질의 변화를 설명하였다. Vincze³⁾, Cable 등⁴⁾ 및 Beck⁵⁾는 FeAl 합금계, Nathans 등⁶⁾ 및 Friedman 등⁷⁾은 Fe_3Al 와 $Fe_{13}Al_{13}$ 합금계에 대하여 Fe원자의 자기 모멘트 변화에 대하여 국부환경 효과를 적용한 바 있다. Hamada 등⁸⁾은 Fe-V 합금계에 있어서 자기적 성질에 국부환경 효과를 적용하여 컴퓨터 모의 실험결과와 실험치와의 타당성을 제시한 바 있다. 고와 윤⁹⁾⁻¹³⁾은 FeAl 합금에 있어서 Al원자를 Ni, Co, Mn, Cr 및 Ti원자로 일부 치환했을때의 자기적 특성을 해석함에 있어 국부환경 효과의 타당성을 제시한 바 있다.

본 연구에서는 FeAl 합금에 3d 전이원소인 V원자를 Al원자에 일부 치환했을 때, 소둔 및 급속응고한 시편의 결정구조 및 자기적 성질을 상호 비교하여 국부환경효과와 타당성을 조사해 보았다.

2. 실험방법

2.1 시편제조

본 연구에 사용된 합금들은 99.95% Fe, 99.99% Al 그리고 99.95% V의 순금속을 $0 \leq x \leq 0.40$ 범위에서 0.05간격으로 총량이 약 50g 정도 평량한 다음 진공상태의 아르곤 아-크로에서 제조하였다. 제조된 합금들은 분쇄기에 의해 급속응고 시편제조용 덩어리, 소둔용 자화시편 그리고 소둔용 분말 X-선 시편으로 분류하였다. 소둔용 자화시편과 분말 X-선 시편은 석영관에 넣어 진공상태에서 봉한 다음 약 830℃에서 24시간 소둔처리를 한 후 수냉시켰다. 급속응고 시편은 고주파 유도로 용해한후 Cu 단상물을 이용하여 리본상태(두께 40-60 μ m 폭 3-5mm)로 제조하였다. 이때 광온도계 및 X-Y 기록계를 이용한 결과 용탕의 온도는 약 1500℃ 정도이었으며 응고속도는 이상접촉으로 가정하였을 경우¹⁴⁾ 약 10⁵K/sec 이었다.

2.2 X-선 회절실험

X-선 회절실험은 회절기를 이용하였으며 타겟은 Cu, 필터는 Ni를 사용하였다. 리본상의 급속응고 시편은 리본제조시에 형성되었을지도 모를 자기 이방성의 효과를 배제하기 위하여 잘게 파쇄하여 사용하였다.

2.3 자화측정

자화측정은 최대 자기장의 세기가 10kOe인 진동시료형 자력계(VSM, PARC model 155)를 이용하여 1 kOe간격으로 측정하였다. 저온(77K-상온)의 경우 Cryostat(PARC model 153) 및 액체 질소를 이용하였으며 고온(상온-40K)의 경우 고온 오븐(PARC model 155)을 이용하였다. 리본상의 급속응고 시편은 존재하였을지도 모를 자기 이방성의 효과를 배제하기 위해 잘게 파쇄하여 측정하였다.

표준시편으로는 20℃에서 포화자화값이 55.1 ± 0.1 (emu/g)¹⁴⁾인 순수한 Ni시편을 사용하였다.

3. 실험결과

3.1 결정구조

X-선 회절실험 결과 소둔시편은 $x=0.05, 0.15, 0.20$ 및 0.25 는 격자상수가 약 2.91Å인 B2 구조를 띄고있었고(그림 1) $x=0.10, 0.30, 0.35$ 및 0.40 은 격자상수가 약 5.82Å인 L2 구조를 띄고 있었다.(그림 2) 반면에 급속응고 시편은 $x=0.05, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30$ 및 0.35 는 B2 구조를 띄고 있었고 $x=0.10$ 과 0.40 은 L2 구조를 띄고 있었다.

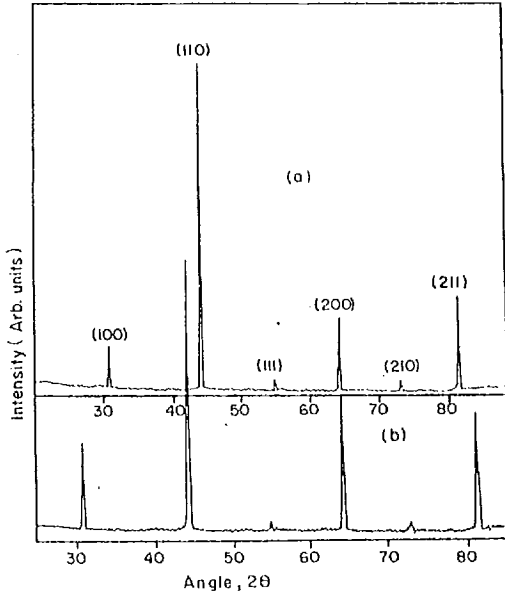


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of FeAl_{0.80}V_{0.20} alloys.
a) Annealed b) Rapidly solidified

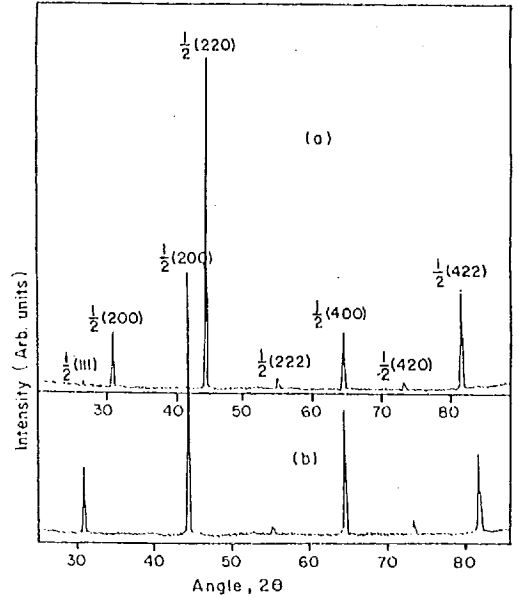


Fig. 2 X-ray diffraction patterns of FeAl_{0.70}V_{0.30} alloys.
a) Annealed b) Rapidly solidified

3.2 자기적 성질

소둔시편의 경우, $x=0.05, 0.15$ 및 0.25 은 상자성(그림 3), $x=0.10, 0.20, 0.35$ 및 0.40 은 측정온도 범위에서 초상자성을 띄었다. (그림 4) 급속응고 시편은 $0.05 \leq x \leq 0.15$ 일때는 상

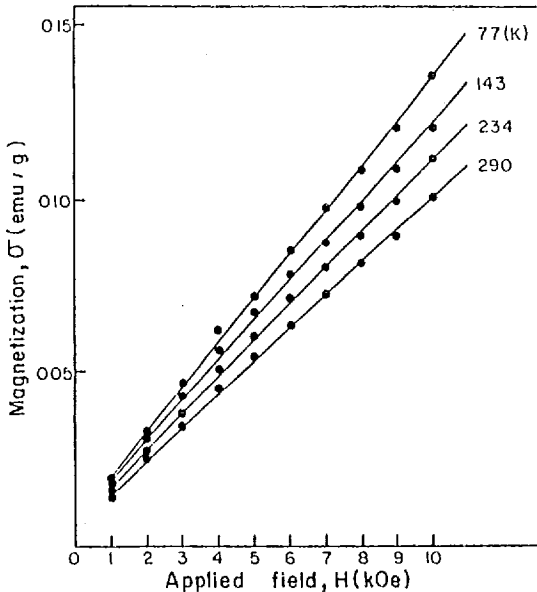


Fig. 3 σ -H isotherms of annealed FeAl_{0.95}V_{0.05} alloy.

자성(그림 5), 그리고 $0.20 \leq x \leq 0.40$ 에서는 약한 초상자성을 나타내었다. (그림 6) 소둔 및 급속응고 시편에 있어서 상자성 영역에서의 온도에 따른 역자화율의 변화를 그림 7에 보여주었으며 큐리온도는 0K이하임을 알 수가 있다.

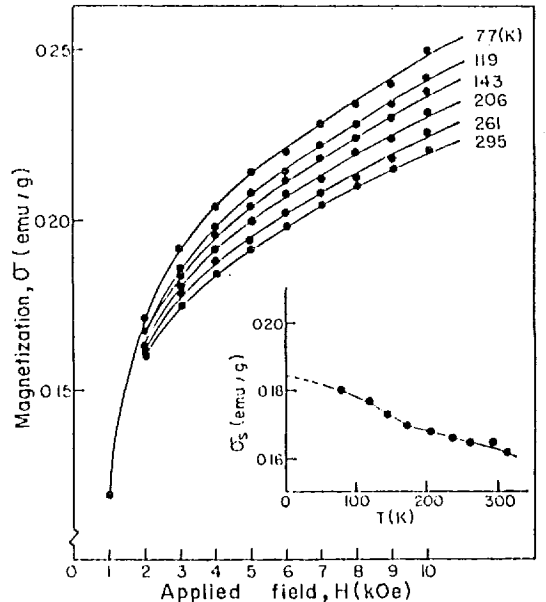


Fig. 4 σ -H isotherms of annealed FeAl_{0.70}V_{0.30} alloy. (Insert, Spontaneous magnetization variation for temperatures)

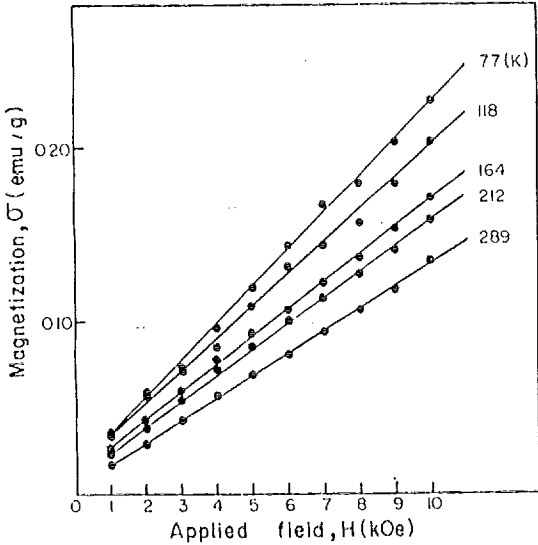


Fig. 5 σ -H isotherms of rapidly solidified $FeAl_{0.95}V_{0.05}$ alloy

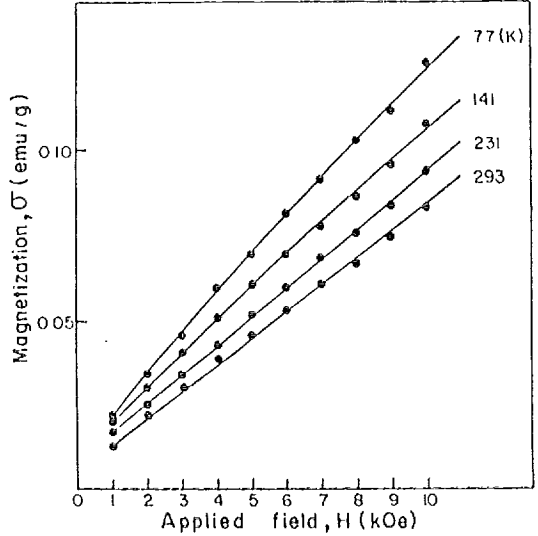


Fig. 6 σ -H isotherms of rapidly solidified $FeAl_{0.80}V_{0.20}$ alloy

4. 고찰

4.1 결정구조

Okpalugo 등이 소둔한 $FeAl_{1-x}V_x$ 합금계 ($0 < x \leq 0.40$)는 전조성 범위에서 L2₁ 구조를 갖는다고 보고하였으나 본 연구에서는 B2 구조 또는 L2 구조를 띄고 있었다. 또한 동일한 조성에서 같은 결정구조를 띄고 있더라도 상호 피크(peak) 강도에서는 상당한 차이가 있었다. 이는 원자들의 상호격자점 점유도에서 차이가 남을 의미한다. B2 구조를 가질때의 평균 격자점 점유도는 아직 보고된 바 없으나 V원자가 BCC 구조에서 반강자성(Antiferromagnetism)을 띄고 있고¹⁶⁾ 또한 BCC형 FeV 합금계에서 V원자는 Fe원자의 강자성 모멘트에 거의 영향을 주지 않으므로¹⁷⁾ $FeAl_{1-x}Cr_x$ 합금계와¹⁸⁾ 동일시하다고 가정하여 평균 격자점 점유도를 조성(x)와 α 의 함수로 표시할 수 있다. (표 1) 여기서 α 는 Al원자의 A, B 격자점 점유상태를 나타내는 규칙인자이다. X-선 회절결과에 있어 (100) 회절선과 (200) 회절선의 구조인자의 비로부터 이 값을 계산한 결과(그림 8) 소둔시편의 경우 α 값이 ~ 0.98 인 반면 급속 응고 시편의 α 값은 ~ 0.89 정도이었다.

Table. 1 Site occupancies of homogeneous model

	A-site	B-site
Fe	$\frac{3}{5}x + \alpha(1-x)$	$1 - \frac{3}{5}x - \alpha(1-x)$
V	$\frac{2}{5}x$	$\frac{3}{5}x$
Al	$(1-\alpha)(1-x)$	$\alpha(1-x)$

4.2 자기적 성질

Okpalugo 등이 소둔한 $FeAl_{1-x}V_x$ 합금계의 자기적 특성을 해석함에 있어 단순한 에너지 대 이론을 적용하여 이론적으로 $x \geq 0.63$ 일때 자발자화가 존재한다고 보고하였다. 그러나 본 연구에서 소둔시편과 급속응고 시편은 $x=0.30$ 및 0.20 부터 뚜렷한 자발자화가 존재하였고 또한 X-선 회절실험 결과에서 동일한 조성의 소둔 및 급속 응고한 시편의 격자점 점유도에서 상당한 차이가 났다. 이와같은 결과로부터 본 합금계의 자기적 성질을 해석하는데는 단순한 에너지 대 이론보다는 국부환경 효과를 고려함이 타당하다고 생각된다. 국부 환경효과를 적용함에 있어서 중요한 인

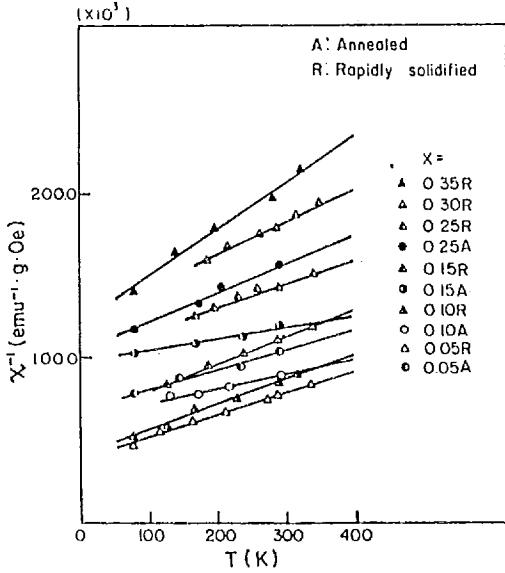


Fig. 7 The reciprocal susceptibility versus temperature curve.

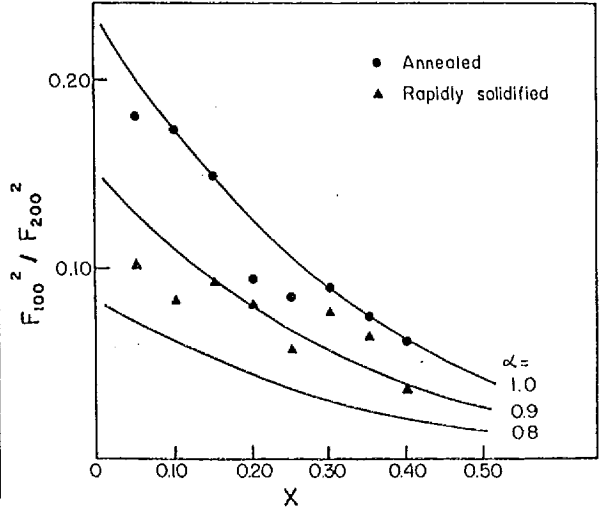


Fig. 8 The ratio of structure factors, F_{100}^2/F_{200}^2 , for X-ray diffraction in FeAl_{1-x}V_x alloys as a function of X and α . (----:calculated)

자는 자성원자(Fe, V)의 최인접 비자성 원자(Al) 수에 따른 모멘트 변화이다. Fe원자 자기모멘트의 최인접 Al 원자갯수에 따른 변화는 Vincze³⁾, Cable 등⁴⁾ Beck⁵⁾, Nathans 등⁶⁾ 그리고 Friedman⁷⁾의 결과를 따른다고 가정하였다.⁹⁾⁻¹³⁾ V 원자는 자기모멘트를 보유하나 반강자성 최인접 V원자를 보유하고¹⁶⁾ Fe원자에 큰 영향을 주지 않으므로¹⁷⁾ 합금계의 강자성 모멘트에 미치는 영향은 상당히 작아서 무시할 수 있다고 가정하였다. 그러므로 본 합금계의 평균적인 자기모멘트 값은 최인접 Al원자갯수에 의한 Fe원자의 자기모멘트 변화에 거의 좌우된다고 생각할 수 있다. Fe와 V 원자의 최인접 원자의 종류와 수는 조성과 규칙인자에 따라 변하며 규칙정도가 균일하게 이루어져 있다면 표 1에 주어진 평균 격자점 점유도로부터 구할 수 있다. 그러나 Cable 등⁴⁾이 컴퓨터 모의실험을 통하여 보고한 바와같이 규칙정도가 국부적으로 다를 수도 있다. 따라서 FeAl_{1-x}V_x 합금계의 자기적인 결과를 해석함에 있어 FeAl_{1-x}M_x(M=Ni, Co, Mn, Cr, Ti) 합금계에서 보고한 바 있는 균질형 모델(표 1)과 불균질형 모델(표 2)을 가정하였다.

Table. 2 Site occupancies of homogeneous model

	A-site	B-site
Ordered Phase	Fe $1 - \frac{2}{5}x$	$\frac{3}{5}x$
	V $\frac{2}{5}x$	$\frac{2}{5}x$
	Al-	1-x
Disordered Phase	Fe $\frac{1}{2} + \frac{1}{10}x$	$\frac{1}{2} - \frac{1}{10}x$
	V $\frac{2}{5}x$	$\frac{3}{5}x$
	Al $\frac{1}{2}(1-x)$	$\frac{1}{2}(1-x)$

균질형 모델에서 '분자단위' 당 자기모멘트의 계산은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\bar{M} = [\alpha(1-x) + \frac{3}{5}x] M_A + [1 - [\alpha(1-x) + \frac{3}{5}x]] M_B \quad (1)$$

식 (1)에서 M_A와 M_B는 A와 B 격자점에서 Fe

원자 자기모멘트를 의미한다. M 이 강자성 모멘트를 갖기 위해서는 M_A 와 M_B 가 0이 아닌 유한한 값을 갖고 결합연결조건¹⁸⁾(Bond percolation)을 만족하여야 하며 다음으로 표현할 수 있다.

$$8\alpha(1-x) < 5.8(M_A \neq 0) \quad (2)$$

$$1 - [\alpha(1-x) + \frac{3}{5}x] > 0.178 \text{ (결합연결조건)} \quad (3)$$

식(2)는 A 격자점에 있는 Fe원자가 최인접 Al 원자갯수가 평균 5.8개 이하일 때 자기모멘트를 갖게됨을 의미하며 B 격자점에 있는 Fe 원자는 항상 이 조건을 만족한다. 식(2)와 (3)이 균질형 모델에서의 자기상태도(그림 9)를 형성하며 소둔 및 급속응고 처리에 따른 합금계의 자기적 성질을 만족스럽게 설명하지 못한다고 생각된다.

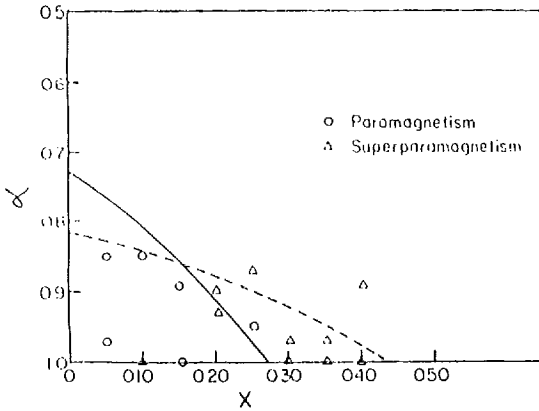


Fig. 9 Magnetic phase diagram of homogeneous model. The solid line is the boundary for magnetic atoms to assume moments and the broken line is the bond percolation limit. P, S and F denote paramagnetic superparamagnetic and ferromagnetic regions respectively.

비균질형 모델에서의 '분자단위' 당 자기모멘트는 다음으로 쓸 수 있다.

$$M = (2\alpha - 1) \overline{M}_O + (2 - 2\alpha) \overline{M}_D \quad (4)$$

$$\overline{M}_O = (1 - \frac{2}{5}x) M_{O_A} + \frac{2}{5}x M_{O_B} \quad (5)$$

$$\overline{M}_D = (\frac{1}{2} + \frac{1}{10}x) M_{D_A} + (\frac{1}{2} - \frac{1}{10}x) M_{D_B} \quad (6)$$

식 (4)-(6)에서 'o'와 'd'는 규칙상과 불규칙상을 나타내며 'A'와 'B'는 A 격자점과 B 격자점을 나타낸다. 규칙상이 강자성을 갖기 위해서는 M_{O_A} 와 M_{O_B} 가 0이 아닌 유한한 값을 갖고 결합연결조건¹⁸⁾을 만족하여야 한다. 식 (7) (8) 불규칙상의 경우에는 모든 조성(x)에 대하여 M_{D_A} 와 M_{D_B} 가 0이 아니고 결합연결조건을 항상 만족하고 있다.

$$8(1-x) < 5.8 (M_{O_A} \neq 0) \quad (7)$$

$$\frac{2}{5}x > 0.178 \text{ (규칙상의 결합연결조건)} \quad (8)$$

그러나 규칙상과 불규칙상이 강자성을 띠다 하더라도 부피분율이 낮아서 작은 cluster들로 존재한다면 초상자성을 띄게 되고, 부피분율이 임계값 이상으로 증가하면 cluster들이 연결되어 강자성을 나타내며 다음으로 쓸 수 있다.

$$(2\alpha - 1) > 0.304 \text{ (규칙상의 부피연결조건)} \quad (9)$$

$$(2 - 2\alpha) > 0.304 \text{ (불규칙상의 부피연결조건)} \quad (10)$$

식 (7)-(10)이 불균질형 모델에서의 자기상태도를 형성하여 소둔 및 급속응고 처리에 따른 자기적 특성차이를 균질형 모델보다는 만족스럽게 설명하고 있다고 생각된다. (그림 10) 소둔시편의 경우 $x=0.10$ 일때 지온에서 약한 초상자성의 특성이 나타나는 것은 (100) 회절선의 부근에 나타난 매우 작은 피크의 제2상 영향 때문이라고 생각되며 $x=0.20$ 일때는 강자성 cluster들로 존재하는 불규칙상의 분율이 많은 때문이라고 사료된다.

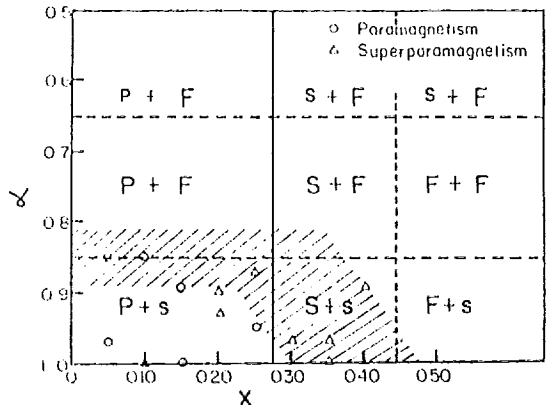


Fig. 10 Magnetic phase diagram of heterogeneous model

The solid line is the boundary for magnetic atoms in the ordered phase to assume moments, the dotted line is the bond percolation limit for the ordered phase and the broken line is the bulk percolation limit for either phases.

The shaded area is for possible superparamagnetism.

Bigger letters (P, S, F) indicate the magnetism of a phase which forms a matrix and smaller letters (p, s, f) are for a phase which exists in the form of finite size clusters.

본 연구에서 언급한 규칙상과 불규칙상은 Si 원자의 격자점 점유상태가 상대적으로 다른 영역을 나타내는 것으로서 Saleh 등¹⁸⁾이 보고한 바와 같이 격자상수의 10배보다 작은 미세한 크기를 갖는다고 생각하며 이론적으로 구한 결과 격자상수의 6-8배 정도이었다.

5. 결 론

1. 동일한 조성에서 소둔 및 급속응고 처리에 따른 자기적 특성의 차이는 조성 (x)과 규칙인자 (α)에 따른 국부환경 효과의 견지에서 설명할 수 있었다.

2. Si 원자의 격자점 점유도는 합금내에서 불균질적으로 형성되어지는 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

1. D. E. Okpalugo, J. G. Booth and C. A. Faunce : J. Phys. F 15(1985) 681.
2. R. Cywinski, J. G. Booth and B. D. Rainford : J. Phys. F 7(1977) 2567.
3. I. Vincze : Phys. Stat. Solid. 7(1971) KA3

4. J. W. Cable, L. David and R. Parra : Phys. Rev. 16(1977) 1132.
5. P. A. Beck : Met. Trans. 2(1971) 2015.
6. R. Nathans, M. T. Pigott and C. G. Shull : J. Phys. Chem. Solids 6(1958) 38.
7. E. A. Friedman and W. J. Nicholson : J. Appl. Phys. 34(1963) 1048.
8. N. Hamada and H. Miwa : Pro. theo. Phys. 56(1978) 1045.
9. 고관영, 윤석길 : 대한금속학회지 26(1988) 602.
10. 고관영, 윤석길 : 대한금속학회지 27(1989) 1008.
11. 고관영, 윤석길 : 대한금속학회지 28(1990) 295.
12. 고관영, 윤석길 : FeAl_{1-x}Mn_x 합금계의 자기적 성질에 관한 연구, 한국전기전자재료학회지 게재 예정 (1990).
13. 고관영, 윤석길 : 대한금속학회지 28(1990) 705.
14. R. C. Ruhl : Mater. Sci. Eng. 1(1967) 313.
15. J. Crangle : The magnetic properties of solid, Edward-Arnold, London(1977) 161.
16. C. Zener : Phys. Rev. 81(1951) 440.
17. O. Yamashita, Y. Yamaguchi and H. Watanabe, Annual Progress Report on Neutron Scattering Studies in JAERI, (JAERI Report M. 1977) 61.
18. L. J. De Jongh : Magnetic Phase Transition, Ed Ausloos, Springer, Berlin(1983) 172.
19. A. S. Saleh, P. M. Mankikar, S. Yoon, D. E. Okpalugo and J. G. Booth : J. Appl. Phys. 57(1985) 3241.