

## W<sub>35</sub>Fe<sub>43</sub>C<sub>22</sub> 비정질 합금분말의 결정화 거동

권영준\* · 유정선\* · 박수근\*\*† · 이근호\*\* · 조기섭\*†  
\*국민대학교 신소재공학부, \*\*한국생산기술연구원

### Crystallization behavior of W<sub>35</sub>Fe<sub>43</sub>C<sub>22</sub> amorphous alloy powders

Young Jun Kwon\*, Jung Sun Yoo\*, Soo Keun Park\*\*†, Keun Hyo Lee\*\*, Ki Sub Cho\*\*†

\*School of Advanced Materials Engineering, Kookmin University, Seoul 136-702, Korea

\*\*Korea Institute of Industrial Technology, Incheon 406-840, Korea

**Abstract** W, Fe, and carbon powders were mechanical alloyed to produce W<sub>35</sub>Fe<sub>43</sub>C<sub>22</sub> ternary alloy powders containing nanocrystal W embedded within amorphous matrix. When the powder samples were heated to the primary crystallization temperature of 735°C, most parts of their amorphous region were fully crystallized to [W,Fe]-rich M<sub>6</sub>C carbides. Interestingly, a little portion of the carbides changes to stoichiometric line compounds (M<sub>12</sub>C and W<sub>6</sub>Fe<sub>7</sub>) and a solution phase (Fe-rich bcc), and remaining parts of the crystallites were amorphized again. The resulting microstructure was retained even by cyclic heating between room temperature of 1,200°C, and thus we found that the amorphous structure can be irreversibly formed at above glass transition temperature.

(Received June 11, 2018; Revised June 25, 2018; Accepted July 3, 2018)

**Key words** : amorphous, crystallization behavior, mechanical alloying, irreversibility

### 1. 서 론

W 중합금은 고강도, 고중량 특성으로 중장갑으로 무장된 전차를 파괴시키는 대전차탄뿐만 아니라 고에너지 관통자소재로 활용될 수 있는 대표적인 소재로 알려져 있다[1]. 그러나 고속 충돌시 충돌선단부위에서의 급격한 단열변형에 의한 머쉬룸링(mushrooming) 현상으로 성능확보에는 일정한 한계가 있는 것으로 보고되고 있다[2-4]. 반면에 열화우라늄(depleted uranium, DU)은 결정질 텅스텐과는 달리 충돌선단부위에서의 “self-sharpening”에 의한 국부 변형을 유도할 수 있어 W 중합금과 비교해 관통성능을 보다 향상시킬 수 있다[5, 6]. 그럼에도 불구하고 열화우라늄탄은 충돌 시 고온 마찰로 인한 분진 및 파편 발생 등 인체에 유해한 저 방사선을 방출하기 때문에 그 사용이 엄격히 제한되고 있는 실정이다.

일반적으로 결정질과는 달리 비정질의 경우, 우수한 강성뿐만 아니라 높은 내마모/내식 특성으로 고속

충돌시 국부 전단변형에 의한 “self-sharpening” 현상을 극대화할 수 있기 때문에 최근에는 고밀도/고중량 결정질 텅스텐을 비정질화하기 위한 다양한 시도가 진행되고 있다[7, 8]. 그러나 텅스텐은 저밀도/저융점 및 높은 유리형성능을 가지는 일부 금속과는 달리 급속 응고에 의한 비정질화[9]가 어렵기 때문에 기계적합금화를 통한 비정질화 후 이를 소결하는 방법이 유일한 대안이라 할 수 있다. 그러나 이 또한 W의 높은 경도로 W함유 비정질 합금분말의 합성이 어려운 것으로 보고되고 있으며[10], 합성된 비정질 합금분말을 유리전이 온도 이상에서 열처리 또는 소결시 초기 비정질구조를 안정적으로 유지하기 어렵다는 문제가 있다.

본 연구에서는 기계적합금화 공정 및 PCA(processing control agent)를 활용해 W-Fe-C 3원계 비정질 합금 분말을 성공적으로 합성하였으며, 이 후 고온에서 화학량론적 탄화물의 석출을 유도함으로써 유리전이 온도 이상에서 비정질상을 안정적으로 유지할 수 있음을 확인하였다.

†Corresponding author. E-mail : kscho@kookmin.ac.kr  
Copyright © The Korean Society for Heat Treatment

## 2. 실험방법

Table 1은 99% 이상의 고순도 W(7.28 g, 325 mesh), Fe(2.72 g, 325 mesh) 및 스테아르산(0.4 g)을 혼합한 분말을 기계적합금화(mechanical alloying, MA) 후 화학조성을 평가하여 나타낸 것이다. 합금 분말의 제조는 SPEX-8000M high-energy ball miller를 활용하였으며, 이때 강구(SUJ2)와 혼합 분말의 무게 중량비(ball to powder ratio)는 5:1로 고정하여 실험을 진행하였다. 모든 MA는 산화물의 형성과 같은 외부 오염을 최소화하기 위해 Ar 분위기의 글로브박스에서 실시하였으며, 이때 분말 입자의 fracturing 및 cold welding rate를 제어할 뿐만 아니라 마찰/마모에 의한 Fe오염 감소 및 분말내 탄소를 공급하기 위한 방안으로 process control agent(PCA)인 스테아르산(C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>CO<sub>2</sub>H)을 4 wt.% 첨가하였다.

합성된 합금분말은 시차주사열량계/열중량분석기(DSC/TGA, Mettler Toledo TGA/DSC 1)를 활용하여 580, 735, 950, 1,200°C까지 일정한 승온속도(10 K/min)로 가열하였으며, 이 후 상온까지 급속냉각하여 고온에서 형성된 미세구조를 분석하였다.

MA에 의해 합성된 합금분말의 상동정을 포함한

**Table 1.** Chemical composition of W-Fe-C alloy powders milled for 60 h (at. pct)

	W	Fe	C
as milled (60h)	34.8	43.0	22.2

결정화거동은 XRD(D/MAX-2500V XRD)를 활용하여 분석하였다. 이 때 20-120° 2θ 범위에 대한 회절 패턴 결과를 기초로 식 (1)을 이용하여 분말내 비정질 및 결정상의 분율을 정량적으로 평가하였다[11] :

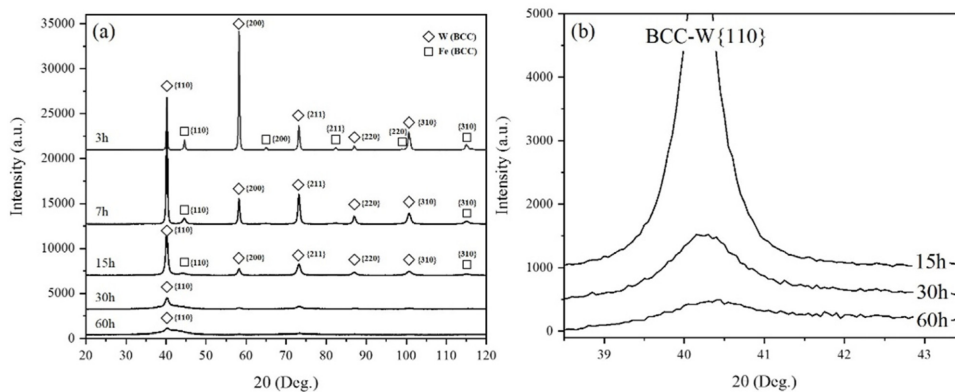
$$A = \frac{1 - W_S/R_S}{100 - W_S} \times 10^2 \quad (1)$$

상기 식 (1)에서  $W_S$ 는 내부표준원소(Cr)의 함량(%)을 의미하며,  $R_S$ 는 리트베틀 후 계산된 Cr의 함량(%)을 나타낸 것으로 분말내 결정질 및 비정질상의 상분율은 각각 1-A 및 A로 평가되었다. 이후 비정질 영역을 background 처리 후 평가된 결정질의 상대적인 양을( $f^{cr}$ )을 고려하여 결정질의 상분율( $(1 - A) \times f^{cr}$ )을 계산하였다.

한편, TEM(JEOL 1210 & 2100F) 분석을 위한 시험편은 as-milled 조건의 합금 분말을 10~20 μm 두께로 기계적 연마 후 Gatan PIPs를 활용하여 이온밀링하여 제작하였으며, 이 후 bright-field(BF) TEM 및 dark field(DF) STEM 분석을 통해 온도 변화에 따른 결정화 거동 및 비가역적 비정질화 반응을 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1a는 각각 3, 7, 15, 30, 60 h 볼밀링된 합금 분말에 대한 XRD 회절패턴 결과를 나타낸 것이다. 볼밀링 시간이 증가(3→60 h)함에 따라 bcc-Fe의 회절선({100}, {200}, {211}, {220}, {310})의 강



**Fig. 1.** A series of XRD patterns illustrating the gradual amorphization of the alloy powder with an increase of milling time.

도가 감소하며, W와 관련된 {110} 회절선의 위치 (2θ) 및 FWHM이 증가하는 것을 보여준다(Fig. 1b). 이러한 결과는 볼밀링 시간이 증가함에 따라 W격자내 Fe(and/or C)원자가 과고용되는 것과 함께 해당 결정이 점차 나노 구조화되고 있는 것을 의미한다. 볼밀링 시간을 30 h까지 증가시킨 경우, Fe(and/or C)의 완벽한 고용과 함께 해당 회절 선의 background 영역에서 결정학적 ordering의 부재로 인한 “broad hump”가 관찰되며, 결과적으로 W-rich bcc 나노결정이 비정질화되는 것을 보여준다. 비록 Fig. 1a에 나타내지는 않았으나 100 h 이상 볼밀링시 전술한 W-rich bcc의 완벽한 비정질화가 가능한 것으로 분석되었으나, 이 경우 마찰/마모에 의한 Fe 오염(~60 at.%) 또한 급격히 증가하는 것으로 본 연구에서는 분말내 Fe오염을 9 at.% 이하로 제어하기 위해 볼밀링 시간을 60 h로 제한하여 실험을 진행하였다.

Fig. 2는 60 h MA 후 관찰된 BF-TEM 사진으로 “gray contrast” 영역 내에 “dark contrast” 입자가 비교적 균일하게 분포하고 있으며, 해당 “gray contrast” 영역은 SAD 패턴 내 “diffused contrast”를 야기하는 것으로 전술한 Fig. 1의 XRD결과에서 예측할 수 있는 바와 같이 60 h MA시 분말내 W, Fe, C으로 구성된 기지가 비정질화 되었음을 보여준다. 한편, “dark contrast” 입자는 SAD 패턴의 “diffraction spots”과 연관된 결정질로서 관련 회절스팟에 대한 분석결과 W-rich bcc와 일치하는 것으

로 분석되었다. 따라서 Fig. 1의 XRD 및 Fig. 2의 TEM-SAD pattern 결과를 종합할 때 60 h 볼밀링된 W-Fe-C 합금 분말은 비정질 기지내 미세한 W-rich 나노입자가 균일하게 분포하고 있는 것으로 관련 미세조직적을 설명할 수 있다.

Fig. 3은 W-Fe-C 합금분말(milled for 60 h)에 대한 DSC/TGA 결과를 나타낸 것이다. 비록 DSC 결과에서 뚜렷한 유리전이현상은 관찰되지 않았으나 635~700°C의 과냉각액상영역과 함께 약 735°C에서 1차 결정화(primary crystallization) 피크를 확인할 수 있다. 동일한 승온조건에서 평가된 TGA분석 결과를 보면, 약 580°C 이후 분말시험편의 무게가 감소하는 것을 확인할 수 있으며, 이것은 분말시험편의 가열시 시험편 표면에서 발생하는 산화반응

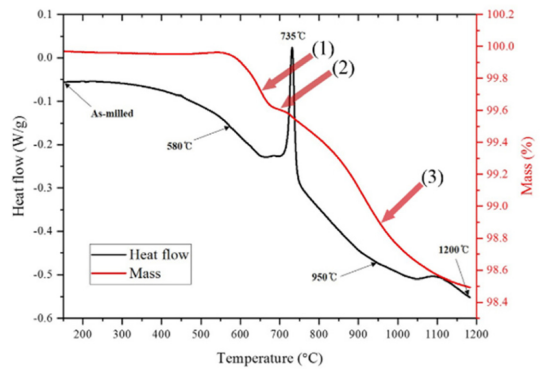


Fig. 3. Thermal analysis and mass change of W-Fe-C alloy powders.

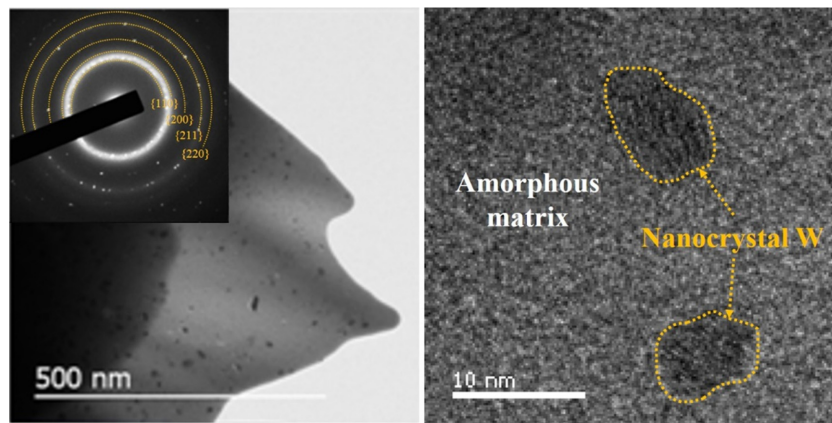
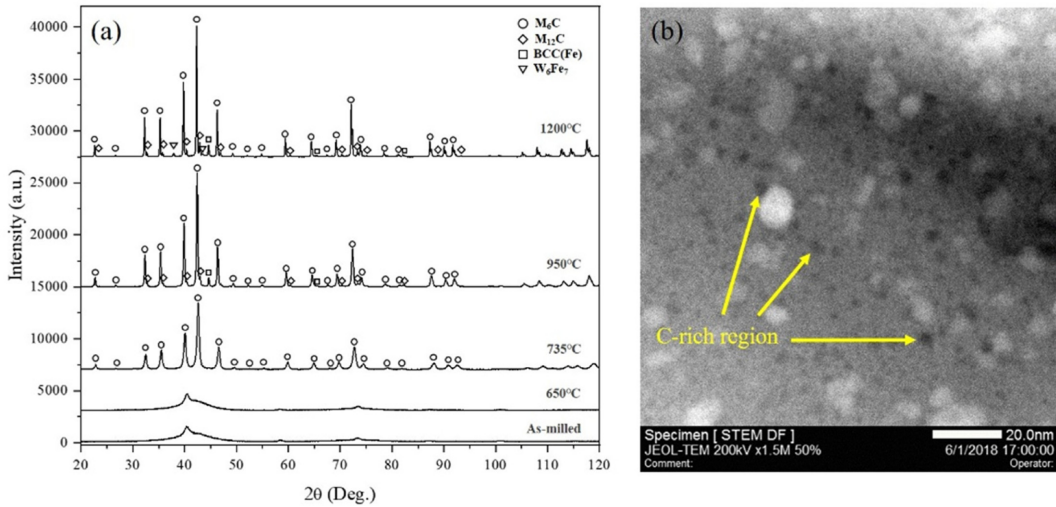


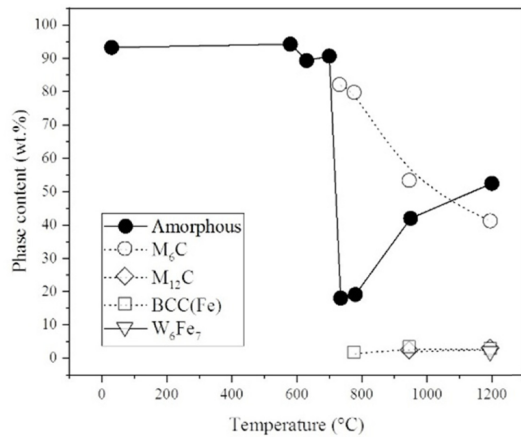
Fig. 2. TEM images of the alloy powder milled for 60 h; here the inset indicates the SAD pattern supporting TEM microstructure consisting of nanocrystal W and amorphous matrix.



**Fig. 4.** (a) XRD and (b) STEM results showing crystallization behavior and phase separation, respectively. Here (a) was evaluated using the samples heated to the temperatures of 650, 735, 950, and 1,200°C, respectively. Also (b) was observed using a sample heated at 650°C.

(O<sub>2</sub>(g)+2C(s)→2CO(g))에 의한 것으로 설명할 수 있다[12]. 이러한 탈탄 현상에 의한 무게감소속도는 초기 580~635°C에서 가장 빠르며(arrow (1)), 이후 약 650~700°C에서 급격히 감소하는 것을 보여준다(arrow (2)). 1차 결정화반응이 시작되는 700°C 이후 분말 시험편의 무게감소속도는 온도 증가에 따라 점진적으로 증가하며 약 950°C를 기점(arrow (3))으로 다시 둔화하는 거동을 보인다. 이러한 결과는 승온속도와 같은 열처리 조건에 크게 의존하는 것으로 DSC의 heat flow 결과와 마찬가지로 thermally activated process로 이해될 수 있다.

Fig. 4는 60시간 불밀링된 비정질 합금분말의 온도에 따른 XRD 분석결과를 나타낸 것이다. Fig. 3의 TGA결과에서 분말내 무게감소가 시작되는 580°C까지 가열 후 냉각한 시험편뿐만 아니라 과냉각액상영역의 최대 범위인 650°C까지 가열한 경우, 전반적으로 as-milled 조건과 큰 차이를 나타내지 않았다. 그러나 약 650°C의 과냉각액상영역까지 온도를 증가시킨 경우, 결정학적으로는 short-range order를 지나 조성적으로 medium-range order를 갖는 새로운 비정질 영역이 형성된 것을 확인할 수 있으며(Fig. 4b), 이러한 상분리된 “dark” Z-contrast영역(Fig. 4b arrow)은 유리전이 온도이상에서 구성원소의 확산이 가능해짐에 따라 형성된 것으로 예측될

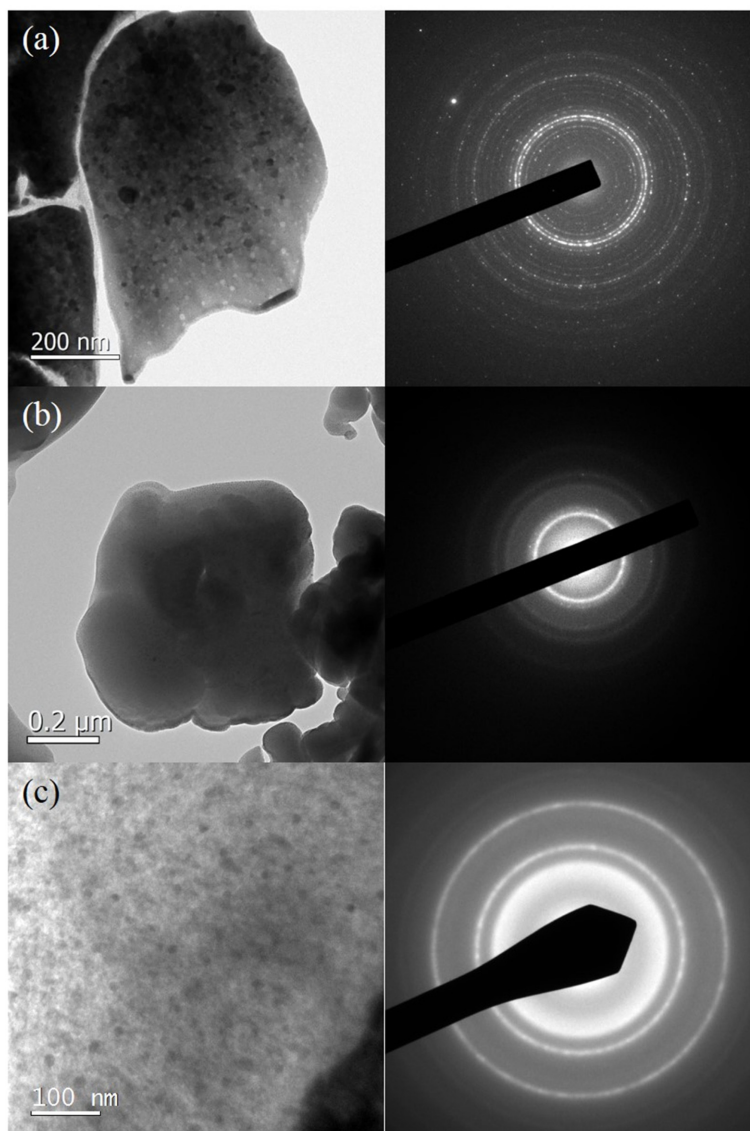


**Fig. 5.** Variations in phase weight fraction with an increase of temperature.

수 있다. 특히 이러한 상분리 영역에 대한 W/Fe비를 분석한 결과 초기 기지 조직의 함량비와 큰 차이를 보이지 않는 것을 고려할 때 해당 dark Z-contrast 영역은 주로 탄소의 확산에 의해 형성된 비정질 영역으로 분석될 수 있다. 이러한 관점에서 Fig. 3의 TGA결과에서 분말의 무게가 감소하기 시작하는 온도는 분말 내 탄소가 표면으로 확산하여 배출되는 온도를 의미하는 것으로 만일 분말 내부에서의 탄소의 확산속도가 분말 표면에서의 탈탄반응속도에 영향을 미치지 않을 만큼 충분히 빠르다고 가

정할 경우, Fig. 3의 무게감소 시작 온도는 본 합금계의 유리전이 온도로 근사하여 설명할 수 있다. 결과적으로 약 650~T<sub>x</sub>°C의 과냉각액상영역에서의 상분리 현상(C-rich 클러스터 형성)은 유리전이 이후 분말 표면에서의 산화반응을 위한 탄소의 확산을 제한하는 요인이 될 수 있으며, 그 결과 해당 온도영역에서 분말의 무게감소가 억제되는 것으로 판단된다. 한편, 1차 결정화 온도 이상으로 온도를 증가할

경우, 상분리된 C-rich 영역으로부터 WC(본 합금계에서 가장 높은 핵생성 구동력을 가지는 결정상)가 형성되어야 할 것이나 W 및 Fe의 제한된 상호확산으로 WC의 형성은 억제된 것으로 판단되며, 이의 대안으로 초기 합금분말의 기지조직과 유사한 성분을 가지는 M<sub>6</sub>C로 결정화된 것으로 생각된다. 특히 이러한 M<sub>6</sub>C 탄화물은 WC와 비교하여 낮은 탄소고용도를 가지기 때문에 반응에 참여하지 않는 잔류 탄



**Fig. 6.** TEM images showing (a) crystallization behavior of alloy powders heated to 735°C. (b) and (c) determines the amorphization of (a) heated to 1,200°C and its irreversibility, respectively. Here (c) was obtained after 7 times cyclic heating between RT and 1,200°C using (b).

소는 표면 산화반응을 위한 프리커서로서 지속적으로 표면으로 확산하여 배출된 것으로 보인다. 물론 이러한 탄소의 표면확산은  $M_6C$ 의 최대 결정화속도를 보이는  $735^\circ\text{C}$ 를 기점으로 둔화되어야 할 것이나, Fig. 4에 나타낸 바와같이  $M_6C$ 는 온도가 증가함에 따라  $M_{12}C/W_6Fe_7$ 와 같은 금속간화합물 및 W-rich bcc와 같이 탄소를 적게 고용하거나 또는 탄소가 필요하지 않은 고온안정상으로 상변화됨에 따라 탄소의 배출에 따른 분말의 무게감소속도는 더욱 가속화된 것으로 보인다.

Fig. 5는 온도에 따른 결정상, 비정질상의 상분율 변화를 정량평가하여 나타낸 것으로 결정화온도이상 가열시 초기 비정질기로부터 약 90% 이상  $M_6C$ 가 상변화되며, 이후 온도증가에 따른  $M_{12}C, W_6Fe_7, bcc$  고온 안정상의 형성으로 분해되는 것을 확인할 수 있다. 여기서 주목할 점으로는  $M_6C$  분해 이후 전술한 고온 안정상의 형성은  $M_6C$ 의 분해 정도와 비교해 약 4% 이하로 매우 제한적이며, 대부분 이러한  $M_6C$ 의 분해는 비정질상의 형성과 관련된다. 이러한 결과는  $M_6C$  내 탄소를 수용할 수 있는 결정상의 부재로 설명될 수 있는 것으로, "chemical frustration effect" 뿐만 아니라 화학량론적 화합물 형성을 위한 치환형 합금원소의 제한된 재분배 효과로 이해할 수 있으나, 약  $1,200^\circ\text{C}$ 의 온도는 이러한 합금원소가 확산하기에 충분히 높은 온도이기 때문에 전술한 효과보다는 lamellar 타입의  $M_{12}C$  및  $W_6Fe_7$  line compound의 형성으로 확산 경로가 차단되는, 즉 diffusion barrier의 효과로 설명되어야 할 것으로 보인다. 이러한 미세구조적 복잡성은 고온에서 비정질상의 화학적, 구조적 안정성을 증가시키는 요인이 될 뿐만 아니라(Fig. 6b), 열적 안정성을 크게 증가시킬 수 있는 것으로 상온 및  $1,200^\circ\text{C}$ 의 반복적인 열처리에서조차 비정질구조를 50% 이상 안정적으로 유지할 수 있게 한다(Fig. 6c).

#### 4. 결 론

W, Fe, 스테아르산으로 구성된 혼합 분말을 60시간 동안 분말링을 실시하여 비정질 기지내 W 나노 결정이 균일하게 분산된 비정질 복합 합금분말의 제조에 성공하였다. 또한 제조된 W-Fe-C 3원계 합금

분말을  $1,200^\circ\text{C}$ 까지 승온시켜 온도에 따른 비정질상의 결정화 거동을 포함한 비가역적 비정질화 거동을 분석하였다. 본 연구결과에 따르면, 초기 합금분말 내 잔류하는 비정질기지는  $735^\circ\text{C}$ 에서 대부분  $M_6C$ 로 결정화되나,  $1,200^\circ\text{C}$ 까지 온도를 증가시킬 경우 고온 안정상으로의 뚜렷한 상변화 없이 대부분 비정질화되는 것으로 분석되었다. 특히 고온에서 얻어진 이러한 미세조직은 반복적인 열처리에도 추가적인 결정화 및 상변화 없이 동일한 미세구조를 안정적으로 유지할 수 있는 것으로 나타났다.

#### 사 사

본 연구는 과학기술정보통신부 한국연구재단 신진연구지원사업(NRF-2016R1C1B2009451)의 지원으로 수행되었습니다.

#### References

1. M. C. Hogwood, in: A. Bose, R.J. Dowding (Eds.): Tungsten and Tungsten Alloys-1992, MPIF, Princeton, NJ (1992) 325.
2. H. J. Ryu, S. H. Hong, and W. H. Baek : Mater. Sci. Eng., A. **291** (2000) 91.
3. Couque, Hervé, Guy Nicolas, and Claude Altmayer : Int. J. Impact Eng. **34** (2007) 412.
4. Liu, Jinxu, Li Shukui, Zhou Xiaoqing, Zhang Zhaohui, Zheng Haiyun, and Wang Yingchun : Scr. Mater. **59** (2008) 1271.
5. Magness, Lee S : Mech. Mater. **17** (1994) 147.
6. D. -K. Kim, S. H. Lee, and W. H. Baek : Mater. Sci. Eng., A. **249** (1998) 197.
7. S. P. Andrew, R. D. Caligiuru, and L. E. Eiselstein : Tungsten and Tungsten Alloys-Recent Advances, TMS, Warrendale, PA (1991) 141.
8. H. J. Ryu, S. H. Hong, and W. H. Baek : J. Mater. Process. Technol. **63** (1997) 292.
9. H. H. Liebermann : Rapidly Solidified Alloys: Processes, Structures, Properties, Applications, Dekker, New York (1993).
10. T. Courtney and Z. Wang : Scr. Metall. Mater. **27** (1992) 777.
11. A. De La Torre, S. Bruque, M. Aranda : J. Appl. Crystallogr. **34** (2001) 196.
12. He, Jianhong, Michael Ice, Enrique J. Lavernia, and Steven Dallek : Metall. Mater. Trans. A, **31** (2000) 541.