초음파 분무 열분해법으로 제조한 텅스텐 미세분말의 미세조직과 소결 거동

조현희¹ · 김정현¹ · 이영인¹ · 정영근² · 오승탁^{1,*}

¹서울과학기술대학교 신소재공학과

²부산대학교 융합학부

Microstructure and Sintering Behavior of Fine Tungsten Powders Synthesized by Ultrasonic Spray Pyrolysis

Hyeonhui Jo¹, Jeong Hyun Kim¹, Young-In Lee¹, Young-Keun Jeong², and Sung-Tag Oh^{1,*}

¹Department of Materials Science and Engineering, Seoul National University of Science and Technology, Seoul 01811, Republic of Korea

²Graduate School of Convergence Science, Pusan National University, Busan 46241, Republic of Korea

Abstract: The powder microstructure and sintering behavior of W prepared by ultrasonic spray pyrolysis and spark plasma sintering were investigated. Fine-grained W powders were synthesized by ultrasonic spray pyrolysis using an ammonium metatungstate hydrate solution and hydrogen reduction. The XRD analysis of the powder, pyrolyzed below 600 °C, showed tungsten oxide hydrate and WO₃ peaks, while the powder pyrolyzed at 700 °C was composed of only the WO₃ phase. As the precursor concentration increased, the particle size of the WO₃ powder increased, which was interpreted to be due to an increase in the amount of solute in the droplet. The hydrogen-reduced powder showed a spherical shape with fine pores inside. XRD and XPS analysis revealed that the WO₃ powder was completely reduced to metallic W by hydrogen reduction, and some oxide layers existed on the powder surface. The consolidated specimen prepared by spark plasma sintering of hydrogen-reduced W powder exhibited a relative density of 94.1% and a Vickers hardness value of 3.89 GPa. The relative density and hardness of the specimens prepared by ultrasonic spray pyrolysis showed relatively lower values than when commercial W powder, with an average particle size of 1.22 μm, was sintered under the same conditions. These results were explained by the formation of agglomerates in the W powder prepared by the ultrasonic spray pyrolysis method.

(Received February 23, 2021; Accepted March 15, 2021)

Keywords: tungsten, ultrasonic spray pyrolysis, hydrogen reduction, spark plasma sintering, microstructure

1. 서 론

텅스텐(W)은 고밀도(19.3 g/cm³), 고용점 (3410 °C), 우수한 내아크성, 낮은 열팽창계수 및 우수한 방사선 차폐능을 나타내어 고부하 전기 접점재, Tokamak 핵융합 반응로의 divertor재료, 방사능 차폐재 및 합금원소 등 다양한 분야로 응용되고 있다 [1,2]. 그러나 W과 같은 고용점 금속은 주조 및 단조 등 일반적인 공정기술 방법으로는 제품제조에 한계가 있다. 따라서 분말야금 공정을 이용, 융점이하의

온도에서 소결하여 필요한 제품을 제조하고 있으나, 고밀도 소결체를 얻기 위해서는 고온·장시간 소결 및 열간정수압성형(hot isostatic pressing) 등의 추가적인 가압소결 공정이 요구되어 W분말의 소결성 향상을 위한 새로운 공정기술의 개발이 필요하다 [3,4].

W 분말의 소결성 향상을 위한 공정으로 Ni과 같은 천이 금속을 첨가하는 활성소결이 제시되었으며 상대적으로 낮은 소결온도에서 99%이상의 높은 상대밀도를 보여주는 장점이 있으나 첨가한 천이금속의 입계 편석으로 W의 취성이 증가하는 단점이 있다 [5]. 다른 방법으로는 나노분말을 사용하는 것으로 분말크기 감소에 따른 소결 구동력 증가와 물질이동의 촉진으로 마이크로 크기 분말과 비교할 때 높은 소결성을 나타낸다 [6,7]. 일반적으로 나노크기 W 분

- 조현희: 학사과정, 김정현: 석사과정, 이영인·정영근·오승탁: 교수

*Corresponding Author: Sung-Tag Oh

[Tel: +82-2-970-6631, E-mail: stoh@seoultech.ac.kr]

Copyright © The Korean Institute of Metals and Materials

말은 고에너지 볼 밀링을 이용한 분쇄법, 전기선 폭발법, WO_3 원료분말을 미세화한 후 수소분위기에서 환원 열처리하는 공정 등으로 제조하고 있다 [8-10]. 그러나 기존의 W 나노분말 제조는 정밀한 입자크기 및 불순물 제어에 어려움이 있어 새로운 합성 공정이 요구된다.

초음파 분무 열분해법(ultrasonic spray pyrolysis)은 금속염 등의 전구체 용액에 초음파를 인가하여 미소 액적을 형성한 후, 운반 가스를 이용하여 액적을 관상로 내부로 이송하고 용매의 증발과 전구체의 열분해 및 결정화를 유도하여 다양한 구형 분말을 합성하는 기상 합성 공정이다. 또한 전구체 선택에 대한 제약이 없고 불순물 혼입이 적어 고순도의 분말을 얻을 수 있으며, 전구체의 농도와 열분해 온도의 변화로 합성된 분말의 크기를 제어할 수 있고 용액 기반 합성공정과 비교하여 대량생산이 가능한 장점을 가지고 있다 [11,12]. 초음파 분무 열분해 공정으로 합성한 분말을 수소분위기에서 환원할 경우는 다양한 나노크기 금속 분말로의 제조가 가능하여 Co, Fe-Ni 및 W 등의 합성에 일부 적용되고 있다 [13-15].

한편, 고밀도 소결체 제조를 위한 방법으로 방전 플라즈마 소결(spark plasma sintering)이 주목받고 있으며, 이는 가압과 함께 분말 입자간 방전 및 자기발열 작용을 이용한다 [16]. 따라서 기존 소결공정과 비교하여 저온·단시간 소결로도 높은 소결 밀도를 얻을 수 있으며 동시에 입자성장의 효과적인 억제제가 가능하여 나노크기 금속분말의 치밀화와 소결체의 입도제어에 장점을 가지고 있다.

본 연구에서는 나노크기 W 분말의 제조방법으로 초음파 분무 열분해를 선택하고 난소결성을 갖는 W 분말의 치밀화를 위해 방전 플라즈마 소결 공정을 적용하여 분말특성 및 소결거동을 분석하였다. 또한 전구체 용액의 농도와 열분해 온도에 따른 분말특성을 분석하고, 방전 플라즈마 소결로 제조한 소결체의 미세조직과 경도 특성을 평가하여 고밀도 W 제조를 위한 최적의 공정조건을 제시하고자 하였다.

2. 실험 방법

W 분말합성을 위한 원료로 ammonium metatungstate hydrate($(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40} \cdot xH_2O$, $\geq 85\%$ WO_3 basis, Sigma-Aldrich)를 사용하였으며, 증류수 100 mL에 각각 10 mM, 20 mM, 50 mM, 100 mM의 농도로 전구체 용액에 용해시켰다. 준비된 용액은 미세 정량 펌프를 통해 1.2 mL/min의 유량으로 초음파 분무 열분해 장비로 공급되었고, 1.7MHz의 초음파 진동자에 의해 생성된 미세 액적

은 2 L/min의 속도로 공급되는 질소가스에 의해 관상로 내부로 이송되었다. 관상로 내부의 온도는 각각 200 °C 및 500~700 °C의 구역으로 분리해서 첫번째 온도구역은 용매의 건조, 두번째 온도구역은 열분해 및 결정화가 일어나도록 하였다. 최종적으로 관상로 상부에 장착된 유리 필터를 이용하여 합성된 분말을 포집하였다.

합성된 분말은 3 °C/min의 승온속도로 가열하여 800 °C에서 1시간 동안 수소분위기에서 환원처리 하였다. 환원분말은 방전 플라즈마 소결로(Syntex, SPS-825, Japan)를 이용하여 진공분위기에서 50 MPa의 압력으로 1600 °C에서 10분간 소결하였다. 최종 소결체는 직경과 높이가 각각 약 15 mm 및 4.5 mm의 디스크 형태로 제조하였으며, 비교를 위해 평균 입도 1.22 μm 의 상용 W 분말(순도 99.9%, Taegu Tech, Korea)을 동일한 조건에서 소결하였다.

분말 및 소결체의 상과 미세조직은 X-선 회절분석기(XRD, D/Max-IIIC, Rigaku Denki Co.)와 주사전자현미경(SEM, JSM-6700F, JEOL Co.)을 이용하여 분석하였다. 전구체 용액농도에 따른 합성 분말의 입자크기 변화는 레이저 입도 분석기(Ls I3 320, Beckman Counter Co.)을 이용하여 측정하였으며, 수소환원 한 분말의 결합에너지와 원자가 상태(valence state)는 X-선 광전자 분광법(XPS, K-alpha+, Thermo Scientific)으로 분석하였다. 소결체의 밀도는 Archimedes 원리를 이용하여 측정하였으며, 경도는 Vickers 경도기를 이용하여 500 gf의 하중을 가해 시편당 20회 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

초음파 분무한 W 전구체의 열분해 온도에 따른 결정구조 변화를 확인하기 위해 관상로 내부의 온도를 각각 500, 600, 700 °C로 변화시켜 분말을 합성하였다. 그림 1은 100 mM 농도를 가지는 전구체 용액의 열분해 온도에 따른 상변화를 분석한 XRD 결과로서, 500 °C와 600 °C에서는 tungsten oxide hydrate($WO_3 \cdot 1/3H_2O$)와 WO_3 피크가 관찰되어 아직까지 전구체의 열분해가 충분히 일어나지 않았음을 나타낸다. 그러나 700 °C에서 열분해 한 분말에서는 $WO_3 \cdot 1/3H_2O$ 의 회절패턴은 나타나지 않았고 WO_3 상의 피크만 관찰되어 본 연구에서는 열분해 온도를 700 °C로 적용하였다.

그림 2는 전구체 농도에 따른 합성입자의 특성을 분석하기 위해 10-100 mM의 농도를 가지는 전구체를 700 °C에서 열분해한 후 분말 형상을 SEM으로 관찰한 결과이다. 분말은 우수한 진구도를 가지는 구형이며 전구체 농도가

Fig. 1. XRD patterns of the powders produced by ultrasonic spray pyrolysis method with precursor concentration of 100 mM at different pyrolysis temperatures.

증가함에 따라 크기가 증가하는 경향을 보여준다. 정확한 분석을 위해 레이저 입도 분석기를 이용해 크기를 측정하여 그림 3에 나타내었다. 전구체의 농도가 10 mM인 경우 합성된 분말의 평균크기는 $0.88 \mu\text{m}$ 이며, 농도 증가에 따라 분말의 크기도 증가하여 100 mM의 농도에서는 $2.21 \mu\text{m}$ 로 측정되었다. 일반적으로 초음파 분무 열분해 공정에서 초기에 형성되는 액적의 크기는 전구체 농도에 관계없이 결

Fig. 3. Particle size distribution of WO_3 with precursor concentrations.

정되나 [17], 분무된 하나의 액적에서는 농도에 따라 용질과 용매의 비가 변화한다. 따라서 전구체 농도가 증가할수록 액적 내 용질의 양이 많기 때문에 최종적으로 열분해된 분말의 크기는 증가할 것으로 예상되며, 이러한 경향은 기존의 논문에서도 보고된 바 있다 [18].

초음파 분무 열분해법으로 합성한 WO_3 분말을 W으로 환원하기 위해 800°C 에서 1시간동안 수소분위기에서 열처리하였다. 그림 4는 수소 환원한 분말의 미세조직 사진으로 환원 전과 유사하게 구형의 입자형상은 유지하고 있으

Fig. 2. SEM images of WO_3 powders obtained at 700°C with precursor concentration of (a) 10 mM, (b) 20 mM, (c) 50 mM and (d) 100 mM.

Fig. 4. W powder after hydrogen reduction at 800 °C for 1 h: (a) SEM image, (b) magnified image taken from the square mark.

Fig. 5. XRD profile for hydrogen-reduced W powder.

나 환원에 의한 산소의 제거 및 밀도변화로 그림 4(b)와 같이 내부에 미세한 기공이 형성되었음을 알 수 있다. 그림 5는 환원분말의 XRD 분석결과로서 WO_3 및 중간 반응상의 형성없이 모두 순수한 W 상으로 존재함을 나타내나 정확한 확인을 위해 XPS 분석을 실시하였다.

그림 6은 수소환원한 분말의 XPS wide scan과 W4f, O1s의 narrow scan 스펙트럼을 나타낸 결과이며, 모든 스펙트럼의 peak는 C1s(284.5eV)을 기준으로 보정하였다. W4f 스펙트럼의 32.90 eV와 30.75 eV 피크는 각각 금속 결합(W^0)에 대한 $\text{W}4f_{5/2}$ 및 $\text{W}4f_{7/2}$ 의 결합에너지 값을 나타낸다. 한편 W-O 결합(W^{+6}) 에너지에 해당하는 $\text{W}4f_{5/2}$ 스펙트럼의 37.26 eV 및 $\text{W}4f_{7/2}$ 의 35.13 eV 피크와 함께 O1s의 narrow scan 스펙트럼에서 WO_3 결합에 해당하

Fig. 6. XPS spectra of wide range, W4f and O1s regions for hydrogen-reduced W powder.

Fig. 7. SEM images taken on the fractured surfaces after spark plasma sintering at 1600 °C using (a) ultrasonic spray pyrolysis and (b) commercial W powder.

는 529.85 eV의 결합에너지 값이 확인되었다. 이러한 W 산화물에 대한 결합에너지 피크의 존재는 우선적으로 분말 표면의 산화에 의한 것으로 해석되며 [19], 그림 5의 XRD 결과를 고려할 때 본 연구에서 진행한 환원조건으로 열분해된 WO_3 분말은 순수한 W으로 환원된 것으로 판단된다.

초음파 분무 열분해 및 수소환원 공정으로 제조한 W 분말의 소결거동을 분석하기 위해 방전 플라즈마 소결로를 이용하여 1600 °C에서 10분간 치밀화하였으며, 비교를 위해 평균 입도 1.22 μm 의 상용 W 분말을 동일한 조건으로 소결하였다. 그림 7(a)와 (b)는 각각 초음파 분무 열분해법 및 상용 분말을 소결한 시편의 파단면 사진으로, 두 시편 모두 약 10 μm 의 결정립 크기를 나타내며 입계 등에서 일부 기공이 관찰된다. 소결체의 상대밀도와 Vickers 경도는 각각 94.05%와 3.89 GPa 및 96.51%와 3.99 GPa로 기존에 보고된 나노크기 W 분말을 사용한 소결체보다 약간 높은 값을 나타내었다 [20]. 상용 W 분말에서 상대적으로 높은 경도값을 나타내는 이유는 증가된 밀도에 기인한 것으로 해석된다.

한편 초음파 분무 열분해법으로 제조한 분말이 상대적으로 낮은 밀도를 나타낸 것은 응집체 형성에 기인한 것으로 판단된다. 그림 4(b)와 같이 수소환원한 분말은 나노크기 입자들로 구성된 응집체를 형성하고 있으며, 소결과정 중에 응집체 내부의 나노입자들은 빠른 치밀화가 일어나나, 응집분말들은 낮은 소결 구동력으로 소결성이 감소한다 [21]. 이러한 해석은 상용분말을 사용할 경우는 그림 7(b)와 같이 상대적으로 대부분의 기공이 입자 내부에서 관찰되나, 그림 7(a)에서 보여주듯이 응집체를 형성하고 있는 열분해 분말에서는 기공들이 주로 입계와 삼중점에 존재하는 미세조직 특성으로도 확인할 수 있다. 따라서 동일 소결조건에서 열분해 분말이 낮은 소결밀도를 나타내는 이유

는 응집체 형성에 의한 것으로 해석되며, 향후 소결체 밀도 향상을 위해서는 응집체의 제거가 요구된다.

4. 결 론

초음파 분무 열분해와 수소환원 공정으로 나노크기 W 분말을 제조하고 방전 플라즈마 소결로 치밀체를 제조하여 공정조건이 합성된 분말 및 소결체에 미치는 영향을 분석하였다. 초음파 분무한 전구체 용액을 600 °C 이하에서 열분해할 경우 WO_3 상과 함께 tungsten oxide hydrate 상이 관찰되었으며, 700 °C에서의 열분해를 통해 순수한 WO_3 분말로 제조가 가능하였다. 전구체 농도가 증가할수록 합성된 입자의 크기가 증가하였으며 이는 액적 내 용질량의 증가에 기인한 것으로 해석하였다. 합성한 WO_3 분말을 800 °C의 수소분위기에서 열처리한 결과 내부에 미세한 기공이 존재하는 구형분말로 존재하였으며, XRD 및 XPS 분석을 통해 환원분말은 순수한 W상으로 존재하며 표면부위에 일부 산화층이 존재함을 확인하였다. 초음파 분무 열분해 및 수소환원 공정으로 제조한 W 분말을 1600 °C에서 소결한 시편은 94.1%의 상대밀도와 3.89 GPa의 Vickers 경도 값을 나타내었다. 평균 입도 1.22 μm 의 상용 W 분말을 동일조건에서 소결했을 경우 상대적으로 높은 상대밀도와 경도 값을 나타내며, 초음파 분무 열분해법으로 제조한 분말에서 낮은 상대밀도를 보여주는 이유는 응집체 형성에 기인한 것으로 해석하였다.

감사의 글

이 성과는 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2019R1A2B5B01070587).

REFERENCES

1. W. D. Klopp, *J. Less-Common Met.* **42**, 261 (1975).
2. J. W. Davis, V. R. Barabash, A. Makhankov, L. Plöchl, and K. T. Slattery, *J. Nucl. Mater.* **258-263**, 308 (1998).
3. Z. Z. Fang and H. Wang, *Int. Mater. Rev.* **53**, 326 (2008).
4. H. V. Atkinson and S. Davies, *Metall. Mater. Trans. A*, **31**, 2981 (2000).
5. S.-W. Kim, S.-I. Lee, Y.-D. Kim, and I.-H. Moon, *Int. J. Refract. Metals Hard Mater.* **21**, 183 (2003).
6. N.-Y. Kwon, Y.-K. Jeong, and S.-T. Oh, *J. Korean Powder Metall. Inst.* **24**, 384 (2017).
7. H. Wang, Z. Z. Fang, K. S. Hwang, H. Zhang, and D. Siddle, *Int. J. Refract. Metals Hard Mater.* **28**, 312 (2010).
8. R. Malewar, K. S. Kumar, B. S. Murty, B. Sarma, and S. K. Pabi, *J. Mater. Res.* **22**, 1200 (2007).
9. R. Sarathi, T. K. Sindhu, S. R. Chakravarthy, A. Sharma, and K. V. Nagesh, *J. Alloys Compd.* **475**, 658 (2009).
10. D. Shin, H.-W. Shim, B. Swain, K.-S. Park, and C.-G. Lee, *Korean J. Met. Mater.* **58**, 798 (2020).
11. J. H. Bang and K. S. Suslick, *Adv. Mater.* **22**, 1039 (2010).
12. J.-H. Yoo, M.-J. Ji, W.-Y. Park, and Y.-I. Lee, *J. Korean Powder Metall. Inst.* **26**, 237 (2019).
13. N. Shatrova, A. Yudin, V. Levina, E. Dzidziguri, D. Kuznetsov, N. Perov, and J.-P. Issi, *Mater. Res. Bull.* **86**, 80 (2017).
14. S. Gurmen, B. Ebin, S. Stopić, and B. Friedrich, *J. Alloys Compd.* **480**, 529 (2009).
15. H. J. Lee, J. H. Yoon, and J. I. Choe, *J. Korean. Inst. Surf. Eng.* **41**, 174 (2008).
16. N. Tamari, T. Tanaka, K. Tanaka, I. Kondoh, M. Kawahara, and M. Tokita, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **103**, 740 (1995).
17. R. J. Lang, *J. Acoust. Soc. Am.* **34**, 6 (1962).
18. W. N. Wang, A. Purwanto, I. W. Lengggoro, K. Okuyama, H. Chang, and H. D. Jang, *Ind. Eng. Chem. Res.* **47**, 1650 (2008).
19. A. Vesel, M. Mozetič, P. Panjana, N. Hauptman, M. Klanjšek-Gunde, and M. Balat-Pichelin, *Surf. Coat. Technol.* **204**, 1503 (2010).
20. E. S. Lee, J. Byun, Y.-K. Jeong, and S.-T. Oh, *Korean J. Mater. Res.* **30**, 321 (2020).
21. J.-S. Lee, J.-P. Choi, and G.-Y. Lee, *Materials* **6**, 4046 (2013).