

초음파 분무 열분해와 가압소결로 제조한 이트리아 분산입자 강화 텅스텐의 특성

이의선¹ · 허연지¹ · 김지영¹ · 이영인¹ · 석명진² · 오승탁^{1,*}

¹서울과학기술대학교 신소재공학과
²강원대학교 신소재공학과

Properties of Y₂O₃ Dispersion Strengthened W Fabricated by Ultrasonic Spray Pyrolysis and Pressure Sintering

Eui Seon Lee¹, Youn Ji Heo¹, Ji Young Kim¹, Young-In Lee¹, Myung-Jin Suk², and Sung-Tag Oh^{1,*}

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

²Department of Materials Science and Engineering, Kangwon National University, Samcheok 25913, Republic of Korea

Abstract: The effects of fabrication method on the microstructure and sinterability of W-1 wt% Y₂O₃ were analyzed. W composite powders dispersed with Y₂O₃ particles were synthesized by the ultrasonic spray pyrolysis process or the ultrasonic spray pyrolysis/polymer solution process. A dense composite was fabricated by a combination of spark plasma sintering and final hot isostatic pressing. The powder synthesized by the ultrasonic spray pyrolysis had fine dispersed particles on the surface of the cubic powder and was composed of W, Y₂O₃ and W-oxides. On the other hand, in the case of the ultrasonic spray pyrolysis/polymer solution process, the nano-sized particles formed agglomerates and existed only as pure W and Y₂O₃ phases. All the sintered compacts treated with HIP showed an increase in relative density, and the sintered compacts of the powder synthesized by the ultrasonic spray pyrolysis/polymer solution process showed a maximum relative density of 97~99% and a fine grain size. The change in microstructure with different powder processing was explained by the presence of W-oxide and the size and distribution of Y₂O₃ particles. The Vickers hardness of the sintered compact reached the largest value of about 5 GPa in the powder synthesized by the ultrasonic spray pyrolysis/polymer solution process, which was interpreted to be a result of the relatively high density and decreased grain size.

(Received 21 October, 2022; Accepted 8 December, 2022)

Keywords: W-Y₂O₃, ultrasonic spray pyrolysis, spark plasma sintering, hot isostatic pressing, properties

1. INTRODUCTION

고융점과 높은 열전도도 및 우수한 내아크성을 가지는 텅스텐(W)은 핵융합 반응로 등 다양한 고온재료로의 응용이 기대되고 있다 [1]. 그러나 고밀도 소결체 제조의 어려움, 높은 연성-취성 천이온도 및 재결정 취성 등에 기인한 난 가공성과 고온강도 저하 등의 문제로 다양한 적용에는 제약이 있어[2,3], 이를 해결하기 위한 연구가 진행되고 있

다. W의 소결성 향상을 위한 방법으로는 나노분말의 사용 또는 가압소결이 있으며, 나노분말은 높은 비표면적에 기인한 소결 구동력의 증가와 물질이동의 촉진으로 성형체의 소결밀도 향상에 기여가 가능하며, 가압소결의 경우는 고온에서 외부압력에 의한 소성유동으로 고밀도 소결체를 얻을 수 있는 장점이 있다 [4,5].

한편 기계적 특성의 개선은 결정립 미세화와 미세조직 제어로 가능하며[6], W의 경우 Y₂O₃ 및 La₂O₃ 등 희토류 산화물 입자를 첨가하여 W의 연성-취성 천이온도를 감소시키고 재결정 온도를 증가시켜 파괴인성을 향상시키는 연구결과가 보고된 바 있다 [7,8]. 특히, Y₂O₃ 입자가 분

- 이의선·허연지: 석사과정, 김지영: 학사과정, 이영인·석명진·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

산된 W 성형체의 경우 소결과정 중에 국부적인 반응상 형성에 의한 액상의 존재가 물질이동에 기여하여 우수한 소결밀도 향상 효과를 보여주는 것으로 보고된 바 있다 [9]. 그러나 이러한 특성을 구현하기 위해서는 산화물 입자가 균일하게 분산된 나노크기의 복합분말 합성이 요구되며, 일반적으로 고에너지 볼 밀링, sol-gel 및 용액공정 등이 사용되고 있으나, 입자크기 제어와 산화물의 균일분산 및 불순물 최소화 등에 어려움이 있다 [10].

미세조직 특성이 제어된 복합분말의 합성공정 중에서는 초음파 분무 열분해법(ultrasonic spray pyrolysis, USP)이 주목을 받고 있다 [11]. USP는 초음파에 의해 형성된 다양한 조성의 전구체 액적을 열분해하고 결정화하여 구형의 분말로 제조하는 공정으로, 분말의 조성 및 형상을 용이하게 제어할 수 있고 대량합성이 가능한 장점을 가지고 있다. USP 공정은 주로 산화물 계 입자합성에 적용되었으나 최근에는 수소환원의 후속 공정을 도입하여 Co와 W 등의 금속 계 및 산화물 입자 분산 W 복합재료의 합성 등에 응용되고 있다 [12-14].

가압소결 공정인 방전 플라즈마 소결(spark plasma sintering, SPS) 및 열간등압성형(hot isostatic pressing, HIP)은 W의 소결성을 향상시킬 수 있는 치밀화 공정이며 [9,15], SPS의 경우는 입자간 방전 및 자기발열 효과와 함께 외부 압력으로 일반적인 상압소결과 비교하여 저온, 단 시간에 고밀도 소결체로 제조할 수 있는 장점이 있다. HIP는 소결온도에서 등압을 가하는 공정으로 고밀도화 함께 소결체의 입도제어에 장점을 가지고 있다.

본 연구에서는 W의 소결성 및 기계적 특성의 개선을 위해 USP 또는 용액공정으로 나노크기 Y_2O_3 입자가 균일하게 분산된 W 복합분말을 합성하여 SPS로 치밀화한 후에 HIP하는 공정을 적용하였다. 합성한 복합분말 및 소결체의 미세조직과 특성을 평가하여 제조방법과의 상관관계를 해석하고, 기계적 특성이 향상된 고밀도 소결체 제조를 위한 최적의 공정조건을 제시하고자 하였다.

2. EXPERIMENTAL

최종조성이 W-1 wt% Y_2O_3 인 복합분말을 제조하기 위해 2가지 공정을 적용하였다. 첫번째는 USP 공정으로 Y_2O_3 입자가 분산된 W 복합분말을 동시에 합성하는 것이며, 두번째 방법은 W 분말을 먼저 USP 공정으로 합성한 후 Y_2O_3 입자를 폴리머 용액공정으로 첨가하는 것이다. 동시합성 공정에서는 ammonium metatungstate hydrate($(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40} \cdot xH_2O$, $\geq 85\%$ WO_3 basis, Sigma-Aldrich)와 yttrium(III)

nitrate hexahydrate($Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, 99.8%, Sigma-Aldrich)를 증류수와 함께 혼합한 100 mM 농도의 전구체 용액을 사용하였다. 전구체는 USP 공정을 이용하여 WO_3 - Y_2O_3 혼합분말로 합성하였으며 계속해서 $800^\circ C$ 에서 1시간 동안 수소분위기에서 열처리하여 W- Y_2O_3 복합분말로 제조하였다. 용액공정을 이용한 복합분말의 합성에서는 우선 USP와 수소환원 공정으로 순수한 W 분말을 합성한 후, 계속해서 yttrium(III) nitrate hexahydrate와 polyvinyl alcohol(87-89% hydrolyzed, Sigma-Aldrich)를 W 분말에 첨가하고 하소 및 수소환원을 통해 복합분말로 제조하였다 [16].

제조한 두 종류의 복합 분말은 SPS를 이용하여 50 MPa의 압력 및 $100^\circ C/min$ 의 승온속도로 10분간 1500 - $1700^\circ C$ 에서 소결한 후, 계속해서 HIP(AIP10-30H, American Isostatic Presses, USA)를 이용해 $1650^\circ C$ 에서 2시간동안 150 MPa의 Ar 분위기에서 치밀화하여 직경 약 15 mm, 높이 약 4.5 mm의 실린더 형태로 제작하였다.

복합분말의 미세조직 특성은 X-선 회절분석기(XRD, D/Max-IIIc, Rigaku Denki Co.), 주사전자현미경(FE-SEM, JSM-6700F, JEOL Co.) 및 투과전자현미경(TEM, JEM-2010, JEOL)을 이용하여 분석하였다. 소결체의 밀도와 미세조직은 각각 Archimedes 원리와 FE-SEM을 이용하여 분석하였으며, 결정립 크기는 선 교차법을 이용하여 약 400개 이상의 입자에 대하여 측정하였다. 경도는 Vickers 경도기를 이용하여 500 gf의 하중으로 10 초간 유지해 시편당 20회 이상 측정하였다.

3. RESULTS AND DISCUSSION

복합분말 합성방법에 따른 분말형상 특성을 분석하기 위해 USP 공정으로 합성한 WO_3 - Y_2O_3 분말과, USP 공정으로 W분말을 먼저 합성한 후 폴리머 용액공정으로 Y_2O_3 를 첨가하여 하소한 분말을 SEM으로 관찰하였다. 그림 1(a)와 같이 USP로 동시에 복합분말을 합성한 경우는 구형의 분말이 얻어지며 $1 \mu m$ 이하의 다양한 크기를 나타낼 수 있다. USP/폴리머 용액공정으로 합성한 복합분말의 경우는 그림 1(b)와 같이 구형을 나타내나 내부에 많은 기공들이 관찰된다. 이러한 기공들은 Y_2O_3 를 첨가하기 전에 USP로 합성한 WO_3 분말을 수소분위기에서 W분말로 환원할 때 일어나는 부피변화[10]에 기인한 것으로 해석된다.

그림 2는 USP 공정 또는 USP/폴리머 용액공정의 결합으로 합성한 혼합분말의 XRD 분석결과이다. 그림 2(a)와 같이 USP로 합성한 분말에서는 WO_3 와 Y_2O_3 상의 피크

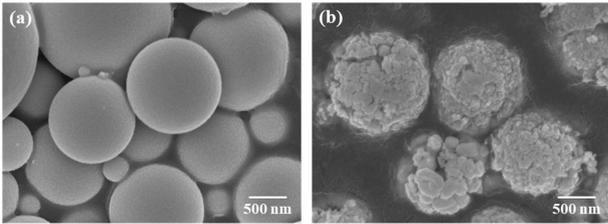


Fig. 1. SEM images of powder mixtures prepared by (a) USP and (b) calcination after USP combined with a Y-nitrate polymeric additive process.

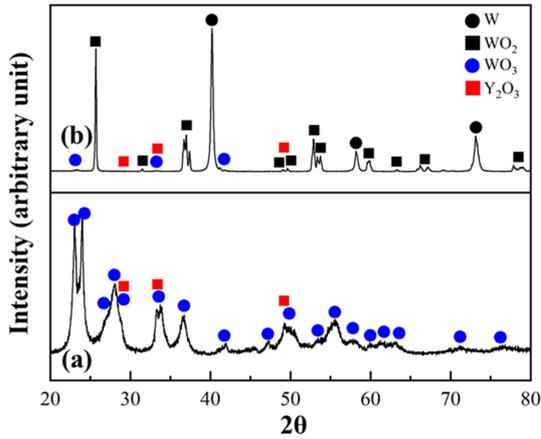


Fig. 2. XRD profiles of powder mixtures prepared by (a) USP and (b) calcination after USP combined with a Y-nitrate polymeric additive process.

만 관찰되나, 폴리머 용액공정이 결합된 경우는 그림 2(b)에서 보여주듯이 순수한 W와 함께 일부 W 산화물상이 관찰된다. 용액공정으로 합성한 복합분말에 존재하는 W 산화물은 환원된 W 분말에 Y-nitrate를 첨가하고 대기중에서 하소하는 과정에서 일부 W의 산화가 진행되었기 때문으로 설명할 수 있다 [17].

합성한 혼합분말을 최종적으로 W-1 wt% Y₂O₃ 조성의 복합분말로 제조하기 위해 800°C에서 1시간동안 수소분위기에서 환원 처리한 후 TEM 및 selected area electron diffraction (SAED) 분석을 실시하였다. 그림 3(a)는 USP로 합성한 후 수소환원한 분말의 미세조직 사진으로 약 200 nm 크기를 갖는 각형의 분말 표면에 미세한 입자들이 분포함을 알 수 있으며, SAED 분석결과(그림 3b) W 및 Y₂O₃ 상과 함께 W-산화물 상들이 일부 존재함을 알 수 있다. 따라서 USP한 분말의 수소분위기 열처리과정에서 충분한 환원이 일어나지 않아 각형입자 형태의 반응 중간상인 WO_{2.9} 및 WO_{2.72} 상이 형성된 것으로 해석된다 [18]. 한편, 그림 3(c)와 (d)에 나타낸 바와 같이, USP/폴리머

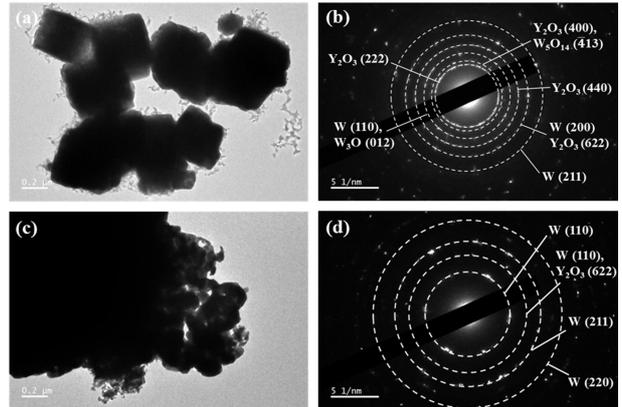


Fig. 3. TEM image and SAED pattern of hydrogen reduced W-Y₂O₃ composite powders; (a) USP and (b) USP with polymeric additive method.

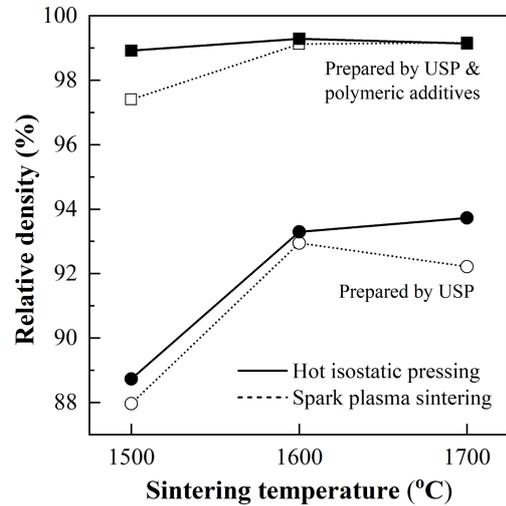


Fig. 4. Relative densities of W-1 wt% Y₂O₃ specimens using different powder processing after SPS at various temperatures and post-HIP.

용액공정 및 수소환원으로 제조한 복합분말의 경우는 나노 크기 입자들이 응집체를 형성하고 있으며 W-산화물의 형성없이 순수한 W와 Y₂O₃ 상으로만 존재함을 알 수 있다. 원료분말의 특성 및 치밀화 조건이 최종 소결체의 물성에 미치는 영향을 분석하기 위해 SPS를 이용하여 다양한 온도로 소결한 후, 계속해서 1650°C에서 2시간동안 HIP 처리를 하였다. 그림 4는 USP 공정 또는 USP/폴리머 용액공정으로 합성한 W-1 wt% Y₂O₃ 복합분말의 소결조건에 따른 상대밀도 변화를 나타낸 것이다. 모든 시편에서 SPS의 온도가 증가함에 따라 상대밀도가 증가하는 경향을 나타내나, 1700°C에서 소결한 USP 분말의 경우에는 약간의 밀도감소가 관찰되며 이는 고온의 진공분위기 조건에서

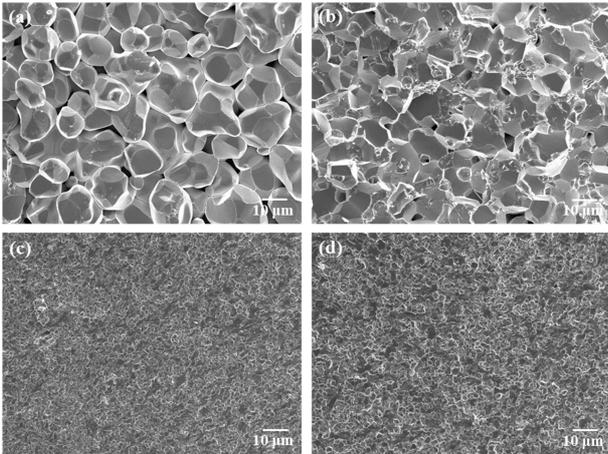


Fig. 5. Fracture surfaces of sintered specimens observed in SEM. Powder mixture prepared by USP; (a) SPS at 1500°C and (b) HIP at 1650°C. Powder mixture prepared by USP with polymeric additive route; (c) SPS at 1500°C and (d) HIP at 1650°C.

일부 W 또는 W 산화물의 증발에 기인한 것으로 해석된다. SPS 소결체를 HIP한 경우에는 전체적으로 상대밀도가 증가하며 이는 고온에서 등압을 가하는 추가적인 치밀화 공정의 영향 때문으로 설명된다 [15]. 한편, 원료분말을 USP로 합성한 경우에는 88~94%의 상대밀도를 나타내나 USP/폴리머 용액공정에서는 97~99%로 고밀도화가 되었음을 보여준다. 그림 3에서 설명한 분말 특성을 고려할 때, 합성공정에 따른 W-산화물의 존재여부 및 입자크기 변화가 치밀화에 영향을 미친 것으로 해석하였다 [19]. 따라서 USP/폴리머 용액공정으로 합성할 경우 나노크기를 갖는 순수한 W-Y₂O₃ 복합분말로 제조가 가능하여 소결체의 밀도 증가에 기여한 것으로 판단된다.

그림 5는 USP 또는 USP/폴리머 용액공정으로 합성한 복합분말을 SPS와 HIP로 소결한 시편의 파단면 조직사진이다. 그림 5(b) 및 (d)와 같이 HIP처리한 후에는 전체적으로 기공이 감소하고 치밀화된 미세조직을 보여주고 있으며 이는 그림 4의 상대밀도 변화와 일치하는 결과이다. 한편, 동일한 조성과 소결온도임에도 불구하고 USP/폴리머 용액공정으로 합성한 복합분말을 사용한 소결체는 상대적으로 미세한 결정립 크기를 나타낸다.

일반적으로 소결공정으로 제조한 복합재료에서의 기지상 입자크기는 첨가된 분산입자의 양과 크기에 의존하며[20], 본 연구와 같이 동일한 첨가량에서는 분산입자의 크기가 작을수록 소결체의 기지상 입자크기가 감소한다. 그림 6은 USP 1600°C에서 SPS한 후 계속해서 HIP로 치밀화한 소결체의 파단면을 나타낸 것으로, 화살표로 표시한 것처럼 USP로 합성한 분말보다는 USP/폴리머 용액공정의 경우에

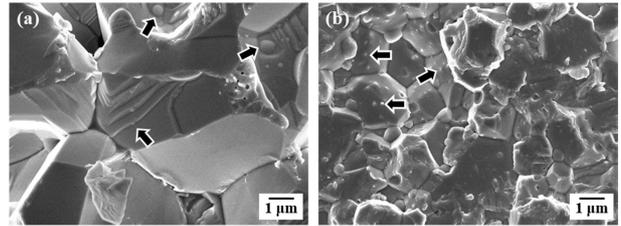


Fig. 6. Fracture surfaces for the W-1 wt% Y₂O₃ specimens SPSed at 1600°C and post-HIPed at 1650°C; The powder mixtures used were prepared by (a) USP and (b) USP with polymeric additive route. Y₂O₃ particles are indicated by arrows.

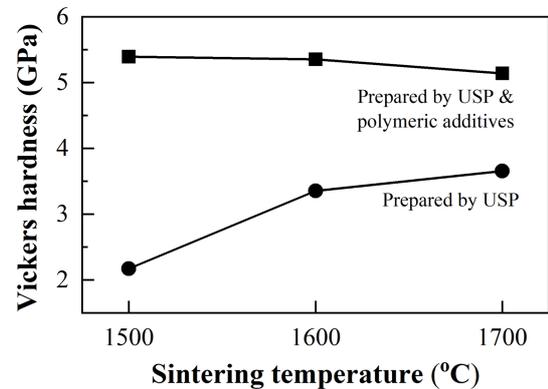


Fig. 7. Effect of sintering temperature on the Vickers hardness of HIPed specimens using different composite powders.

서 Y₂O₃ 분산입자의 크기가 작으며 균일하게 분산함을 알 수 있다. 따라서 USP/폴리머 용액공정으로 합성한 복합분말의 소결체에서 기지상 입자미세화는 나노크기 분산입자의 균일분산에 기인한 것으로 설명할 수 있다.

그림 7은 HIP처리한 시편의 Vickers 경도를 SPS 온도에 따라 표시한 것으로 USP로 합성한 분말은 2.3~3.6 GPa, USP/폴리머 용액공정의 경우에는 5.1~5.4 GPa로 기존에 보고된 나노크기 W 분말의 소결체[21] 및 W-Y₂O₃ 복합재료[14]와 유사한 정도 값을 나타내었다. 그림 4의 공정조건에 따른 상대밀도 변화를 고려할 때 측정된 정도 값은 소결체의 밀도에 의존함을 의미한다. 한편, USP/폴리머 용액공정으로 합성한 분말을 소결할 경우가 가장 높은 정도 값을 보여주는 바 이는 주로 감소된 결정립 크기에 기인한 것으로 해석하였다.

4. CONCLUSIONS

분말합성 및 SPS와 HIP에 의한 치밀화 공정이 W-1 wt% Y₂O₃의 미세조직 특성과 소결성에 미치는 영향을 분석하였다. Y₂O₃ 입자가 분산된 W 복합분말은 USP 공

정 또는 USP/폴리머 용액 공정과 수소환원으로 합성하였다. USP 공정으로 합성한 분말은 각형의 분말 표면에 미세한 분산입자들이 존재하며 미세조직 분석결과 W 및 Y_2O_3 상과 함께 W-산화물 상들이 일부 형성되었음을 확인하였다. USP/폴리머 용액 공정의 경우는 나노크기 입자들이 응집체를 형성하고 있으며 순수한 W와 Y_2O_3 상으로만 존재하였다. SPS로 제조한 소결체를 HIP처리할 경우 모든 시편에서 상대밀도는 증가하였으며, USP/폴리머 용액 공정으로 합성한 분말을 치밀화한 경우에는 97~99%의 높은 상대밀도와 함께 미세한 결정립 크기를 나타내었다. 원료 분말에 따른 소결체의 특성 변화는 W-산화물의 존재 및 Y_2O_3 분산입자의 크기와 균일분포 등에 기인한 것으로 판단하였다. 소결체의 Vickers 경도는 USP/폴리머 용액 공정으로 합성한 분말에서 가장 큰 값을 나타내었으며 이는 상대적으로 높은 상대밀도와 미세한 결정입자 때문으로 해석하였다.

ACKNOWLEDGEMENT

이 연구는 서울과학기술대학교 교내연구비의 지원으로 수행되었습니다.

REFERENCES

1. E. Lassner and W. D. Schubert, *Tungsten: properties, chemistry, technology of the elements, alloys, and chemical compounds*, Kluwer Academic/ Plenum Publishers, New York (1999).
2. C. Ren, Z. Z. Fang, H. Zhang, and M. Koopman, *Int. J. Refract. Metals Hard Mater.* **61**, 273 (2016).
3. J. Pokluda and P. Šandera, *Phys. Status. Solidi. B.* **167**, 543 (1991).
4. Z. Z. Fang and H. Wang, *Int. Mater. Rev.* **53**, 326 (2008).
5. E. Autissier, M. Richou, L. Minier, F. Naimi, G. Pintsuk, and F. Bernard, *Phys. Scr.* **T159**, 014034 (2014).
6. Y. Kitsunai, H. Kurishita, H. Kayano, Y. Hiraoka, T. Igarashi, and T. Takida, *J. Nucl. Mater.* **271–272**, 423 (1999).
7. M. Battabyal, R. Schäublin, P. Spätig, M. Walter, M. Rieth, and N. Baluca, *J. Nucl. Mater.* **442**, S225 (2013).
8. L. Veleva, Z. Oksiuta, U. Vogt, and N. Baluc, *Fusion Eng. Des.* **84**, 1920 (2009).
9. Y. Kim, K. H. Lee, E.-P. Kim, D.-I. Cheong, and S. H. Hong, *Int. J. Refract. Metals Hard Mater.* **27**, 842 (2009).
10. Y. J. Heo, E. S. Lee, S.-T. Oh, and J. Byun, *J. Powder Mater.* **29**, 247 (2022).
11. J. H. Bang and K. S. Suslick, *Adv. Mater.* **22**, 1039 (2010).
12. H. Jo, J. H. Kim, Y.-I. Lee, Y.-K. Jeong, and S.-T. Oh, *Korean. J. Met. Mater.* **59**, 289 (2021).
13. N. Shatrova, A. Yudin, V. Levina, E. Dzidziguri, D. Kuznetsov, N. Perov, and J.-P. Issi, *Mater. Res. Bull.* **86**, 80 (2017).
14. J. H. Kim, M. Ji, J. Byun, Y.-K. Jeong, S.-T. Oh, and Y.-I. Lee, *Int. J. Refract. Metals Hard Mater.* **99**, 105606 (2021).
15. M. A. Monge, M. A. Auger, T. Leguey, Y. Ortega, L. Bolzoni, E. Gordo, and R. Pareja, *J. Nucl. Mater.* **386–388**, 613 (2009).
16. H. Jo, Y.-I. Lee, M.-J. Suk, Y.-K. Jeong, and S.-T. Oh, *Arch. Metal. Mater.* **66**, 799 (2021).
17. S. C. Cifuentes, M. A. Monge, and P. Pérez, *Corros. Sci.* **57**, 114 (2012).
18. T. R. Wilken, W. R. Morcom, C. A. Wert, and J. B. Woodhouse, *Metall. Trans.* **7B**, 589 (1976).
19. E. S. Lee, Y. J. Heo, Y. I. Lee, Y. K. Jeong, and S. T. Oh, *J. Mater. Sci.* **57**, 17946 (2022).
20. C. S. Smith, *Trans. Met. Soc. AIME* **175**, 15 (1948).
21. O. El-Atwani, D. V. Quach, M. Efe, P. R. Cantwell, B. Heim, B. Schultz, E. A. Stach, J. R. Groza, and J. P. Allain, *Mater. Sci. Eng. A* **528**, 5670 (2011).