서로 다른 입자크기의 ZrC가 첨가된 W-ZrC 복합체의 미세구조 및 고온강도에 관한 연구

한윤수 · 류성수*

한국세라믹기술원 엔지니어링세라믹팀

Microstructure and Elevated Temperature Strength of W-ZrC Composites with Micrometric and Nanosized ZrC Particles

Yoon Soo Han and Sung-Soo Ryu*

Engineering Ceramics Center, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Icheon 467-843, Korea

(Received October 7, 2014; Revised October 16, 2014; Accepted October 21, 2014)

Abstract W-10vol.%ZrC composites reinforced by micrometric and nanosized ZrC particles were prepared by hot-pressing of 25 MPa for 2 h at 1900°C. The effect of ZrC particle size on microstructure and mechanical properties at room temperature and elevated temperatures was investigated by X-ray diffraction analysis, scanning electron microscope and transmission electron microscope observations and the flexural strength test of the W-ZrC composite. Microstructural analysis of the W-ZrC composite revealed that nanosized ZrC particles were homogeneously dispersed in the W matrix inhibiting W grain growth compared to W specimen with micrometric ZrC particle. As a result, its flexural strength was significantly improved. The flexural strength at room temperature for W-ZrC composite using nanosized ZrC particle being 740 MPa increased by around 2 times than that of specimen using micrometric ZrC particle which was 377 MPa. The maximum strength of 935 MPa was tested at 1200°C on the W composite specimen containing nano-sized ZrC particle.

Keywords: W-ZrC composite, mechanical properties, nano ZrC, hot pressing

1. 서 론

텅스텐(Tungsten, W)은 가장 높은 용점(3410°C)을 가진 고용점 금속(refractory metal)이다. 또한, W는 높은 휨강도(flexural strength, ~800 MPa), 높은 열전도도(105 W/mK), 낮은 열팽창계수($4.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)를 가지고 있다[1]. 이와 같이 우수한 물성으로 인해 W는 로켓 노즐, 열차폐, 연소 챔버 라이너 등과 같은 우주항공분야에 많이 응용되고 있다[2, 3]. 그러나, 순수한 W의 기계적 강도는 온도가 올라감에 따라 감소하는데, 예를 들어 1000°C에서의 W의 강도는 상온에 비해 60%나 급격하게 감소하게 된다[1]. W의 고온에서의 강도를 향상시키기 위해 합금화(alloying)나 입자분산강화(particle reinforcement) 방법이 사용되어 왔다.

La₂O₃, ZrO₂, ThO₂, ZrC, TiN, TiC, HfC 등과 같은 세라믹 입자들은 W의 입자성장을 억제시키고 전위(dislocation)이동을 방해함으로써 W의 고온강도를 향상하는데 사용되었다. 또한, 세라믹 입자가 첨가된 W 복합체(또는 써멧)의 삭마 특성(ablation resistance)도 W 합금에 비해 크게 향상된다[4-8]. 앞서 언급한 많은 세라믹 입자들 중에 ZrC는 높은 용점(3540°C)과 W와 열팽창계수와 기계적 물성이 유사하기 때문에 가장 유망한 첨가제 중에 하나이다[9, 10].

지금까지 W-ZrC 복합체의 기계적 물성을 최적화하기 위한 많은 연구가 진행되어왔다. 1960년대의 연구 초기에는 ZrC의 첨가량이 3 wt.%(≒10vol.%) 정도의 낮은 복합체가 주로 연구되어져 왔으나, 예상과는 달리 이는 W-ZrC

*Corresponding Author : Sung-Soo Ryu, TEL: +82-31-645-1447, FAX: +82-31-645-1491, E-mail: ssryu@kicet.re.kr

서메트의 강도나 기계적 특성에 큰 향상을 가져다주지는 못했다. 최근에는 ZrC 함량을 증가시켜 W에 비해 상온 및 고온에서도 기계적 특성이 향상됨과 동시에 더 가벼운 복합체를 제조에 성공했다는 보고가 많이 나오고 있다[11].

W-matrix 복합체의 기계적 강도는 첨가되는 입자의 크기, 분포, 분율 등에 영향을 받으며, 그 중, ZrC의 입자 크기 영향에서 ZrC 입자가 작으면 W 복합체의 강도는 향상된다고 알려져 있다[10, 12]. 본 연구에서는 ZrC의 입자 크기에 따른 W-ZrC 복합체의 미세구조와 기계적 물성을 조사함에 있어, 기존의 마이크로크기 ZrC(이하, 마이크로 ZrC) 외에 나노크기 ZrC(이하, 나노 ZrC) 분말을 W에 첨가하여 W-ZrC 복합체를 제조한 후 상온 및 고온 파괴 특성을 평가하였으며, 그 결과를 기존의 연구자들[12, 13]이 보고한 마이크로 ZrC가 첨가된 W-ZrC 복합체의 고온 파괴 특성과 비교 분석하였다.

2. 실험방법

ZrC의 입자 크기에 따른 W-ZrC 복합체의 특성을 조사하기 위해 기지상으로 1.8 μm 의 입자 크기를 가진 W 분말(순도 99.9% 이상, 대구텍, 한국)을 사용하였다. 본 연구에서 사용된 ZrC 분말은 그림 1에 나타내었다. 마이크로 ZrC 분말은 평균입도가 1.2 μm 인 상용분말(순도 98% 이상, High Purity Chemicals, Kanagawa, Japan)을 사용하였고, 나노 ZrC 분말은 직접 합성하였다. 나노 ZrC 분말은 ZrO_2 분말(99.9%, 5 μm , Aldrich)과 그래파이트(graphite) 분말(승림카본, 1.65 μm , 한국)을 화학양론비에 맞춰 혼합하여 초경용기에 넣고 planetary mill(Pulverisette 7, Fritsch, Germany)에서 초경 볼(직경 6.0 mm)이 이용하여 250 rpm의 회전속도로 20 시간 동안 고에너지 밀링한 후, 진공분위기에서 1400°C에서 2 시간 열처리하여 합성하였다. 합성된 ZrC 분말의 XRD 분석 결과로 부터 ZrC 이외의 피

크는 관찰되지 않았으며, 나노 ZrC 분말 합성에 관한 내용은 Seo 등이 보고한 문헌[14]에서 자세히 확인할 수 있다. 그림 1(a)에서와 같이 합성된 나노 ZrC 분말은 약 100 nm의 입자 크기를 가짐을 확인할 수 있었다.

W-ZrC 복합체를 제조하기 위하여 각각 마이크로 ZrC와 합성된 나노 ZrC 분말을 W 분말과 혼합하여 초경 볼을 사용하여 에탄올에서 볼밀링 후 오븐에서 건조하였다. 건조된 W-ZrC 혼합분말은 그라파이트 몰드에 넣고 1900°C에서 10^{-2} torr의 진공분위기에서 25 MPa의 압력으로 2 시간 동안 가압소결(hot pressing)공정에 의해 소결되었다.

소결된 W-ZrC 시편은 3 mm × 4 mm × 30 mm의 크기로 가공 후에 강도시험기(RB 301 Unitech, 알앤비, 한국)를 이용하여 3점 곡강도(three point bending)법에 의해 상온 및 고온에서의 꺾임강도(flexural strength)를 측정하였다. 이 때, 가압속도는 5.0 mm/sec이고, 스패의 길이는 20 mm으로 하였다. 고온에서의 꺾임강도 테스트는 Ar-5%H₂의 환원 분위기에서 800°C, 1000°C, 1200°C, 1400°C의 각각의 온도까지 10°C/min의 속도로 승온 후 실시하였다. W-ZrC 복합체의 상분석은 X-선 회절분석기(X-ray diffractometer, XRD, D/MAX-2500/PC, Rigaku, Japan)를 통해 확인하였다. 소결시편의 단면 미세구조는 전계방사 전자현미경(Field-emission scanning electron microscope, FE-SEM, JSM-6701F, JEOL, Japan)과 전계방사 투과전자현미경(Field emission-transmission electron microscope, FE-TEM, Tecnai G2 F30 S-Twin, FEI, Japan)을 사용하여 확인하였다. 또한, 상온 및 고온에서의 꺾임강도 테스트 후 시편의 파단면을 FE-SEM으로 관찰하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. W-ZrC 복합체의 미세구조 분석

1900°C에서 가압소결을 통해 제조된 W-10vol%ZrC 복합

Fig. 1. FE-SEM morphologies of (a) nanosized ZrC and (b) micrometric ZrC powders.

Fig. 2. SEM microstructures of W-10vol.%ZrC composites using (a) nanosized ZrC and (b) micrometric ZrC particles, which are sintered at 1900°C for 2 h under hot-pressing of 25 MPa.

Fig. 3. TEM-bright field images (a,b) and HAADF images (c,d) of W-10wt%ZrC composites using (a, c) nanosized ZrC and (b, d) micrometric ZrC, which are sintered at 1900°C for 2 h under hot-pressing of 25 MPa.

체의 소결밀도는 마이크로 ZrC 시편이 이론밀도(18.03 g/cm^3)의 약 97%, 나노 ZrC 시편이 약 96%로 마이크로 ZrC 시편이 다소 높은 값을 보였다. 그림 2(a)는 나노 ZrC 분말을 첨가한 W-ZrC 복합체의 FE-SEM 미세구조 이미지이고, 그림 2(b)는 마이크로 ZrC 분말을 첨가한 W-ZrC 복합체의 미세구조 이미지이다. W-ZrC 복합체 시편은 진공 분위기에서 25 MPa 압력으로 가압소결 방법에 의해 1900°C에서 2시간 소결하여 제조되었다. 나노 ZrC 분말을 W에 첨가하여 소결한 시편의 경우, ZrC 입자(이미지상의 진한 회색)는 소결 공정 중에 거의 입자 성장이 일어나지

않아 나노 크기를 유지했으며, W(이미지상의 밝은 회색) 소결체에 균일하게 분포하고 있음을 확인하였다. 반면, 마이크로 ZrC 분말을 W에 첨가하여 소결한 경우는 ZrC 입자들 사이에 응집이 관찰되고, W 기지 내에 분산성이 떨어지는 것을 알 수 있다.

ZrC 입자 분포와 W 입자 크기의 관계를 알아보기 위해 TEM 분석을 진행하였다. 그림 3(a)와 (b)는 각각 나노 ZrC가 첨가된 W-ZrC 복합체와 마이크로 ZrC가 첨가된 W-ZrC 복합체의 암시야상(dark field image)이며, 그림 3(c)와 (d)는 각각 나노 ZrC가 첨가된 W-ZrC 복합체와 마

Fig. 4. Bright field TEM images of the precipitate inside ZrC particle for W-10vol%ZrC composite with nanosized ZrC particle; (a) low magnification and (b) high magnification.

Fig. 5. (a) A STEM image and EDS spectra from (b) point 1, (c) point 2, (d) point 3 and (f) point 4 of W-10vol%ZrC composite specimen with nanosized ZrC particle.

이크로 ZrC가 첨가된 W-ZrC 복합체의 명시야상(bright field image)이다. 모든 조건의 시편에서 ZrC 입자는 주로 두 개 W 입자가 만나는 입계나 3개 W 입자가 만나는 삼중점에 몰려 있음을 관찰할 수 있어, W의 입자 크기는

ZrC 입자간 거리와 유사함을 알 수 있었다. 나노 ZrC 분말을 첨가한 경우는 마이크로 ZrC 분말을 첨가한 경우보다 W 입자 크기가 작았으며, 그 크기도 W의 초기 원료분말($\sim 2 \mu\text{m}$)과 유사한 것으로 보아 나노 ZrC 분말이 W의

Fig. 6. XRD patterns of W-10vol%ZrC composites with nanosized ZrC and micrometric ZrC particles, which are sintered at 1900°C for 2 h under hot-pressing of 25 MPa.

입자성장을 억제하는데 보다 효과적인 역할을 하였음을 알 수 있다.

일반적으로 ZrC 입자내에 W의 고용도가 있는 것으로 알려져 있고[12], 본 연구에서도 ZrC에 W 관련 물질로 예상되는 석출물이 관찰되었다. 그림 4는 나노 ZrC 분말 사용하여 제조된 W-ZrC 복합체에서의 ZrC 내의 석출물 TEM 관찰결과이다. 그림에서 보여주는 바와 같이 약 20 nm 크기의 구형의 입자가 관찰되었으며, 이에 대한 성분을 분석하기 위해 STEM-EDS 분석을 진행하였다. 그림 5는 STEM-EDS 분석결과로 4 군데 위치에 대해 성분분석을 조사하였다. 1, 2의 위치는 ZrC 입자내의 석출물로서 EDS 성분분석결과 W 성분이 나타나기는 하지만, 석출물의 크기가 매우작고 EDS 분해능의 한계로 인해 Zr과 C 성분이 함께 검출되었다. 반면, W 기지내(point 3, 4)에서는 W 이외의 성분이 검출되지 않은 것으로 보아 W는 ZrC 입자에서만 고용도가 있음을 확인할 수 있었다.

그림 6은 나노 ZrC와 마이크로 ZrC 분말을 각각 10vol% 첨가한 W-ZrC 복합체의XRD 분석결과를 나타낸 것이다. 그림에서 보여주는 바와 같이 ZrC 크기와 관계없이 W와 ZrC 피크 이외의 W_2C 피크가 검출되었다. 또한, 나노 ZrC를 사용한 경우가 W_2C 석출상의 피크 세기가 더 크게 관찰되었으며, 이는 ZrC의 입자가 작을수록 W에 대한 고용도가 증가함에 기인하는 것으로 판단된다.

3.2. W-ZrC 복합체의 고온 기계적 물성

마이크로와 나노 크기의 ZrC 분말을 각각 10vol% 첨가한 텅스텐 소결체에 대해 온도에 따른 꺾임강도 변화를 그림 7에 나타내었다. 마이크로 ZrC를 포함한 W 소결 시편의 경우에는 상온에서 377 MPa의 값을 보인 반면, 나

Fig. 7. Change in flexural strength as a function of test temperature for W-10vol.%ZrC sintered specimens with micrometric and nanosized ZrC particles.

노 ZrC를 포함한 W 소결 시편의 경우 상온에서 740 MPa의 값을 보여 상대적으로 우수한 강도 특성을 보였다. 마이크로 ZrC를 포함한 W 소결 시편의 경우 시험 온도가 증가함에 따라 꺾임강도는 증가하는 거동을 보이다가 1400°C 부근에서 시험 온도 영역의 최대값인 605 MPa를 보였으나 나노 ZrC를 포함한 W 소결 시편의 꺾임강도에 도달하지는 못하였다. 반면, 나노 ZrC 분말을 첨가한 W 소결 시편의 경우, 온도가 증가함에 따라 꺾임강도 변화가 거의 없다가 1200°C에서 935 MPa의 최대값을 보였고, 더 높은 온도인 1400°C에서 731 MPa로 다시 감소하는 거동을 보였다.

상온에서 나노 ZrC를 포함한 W 소결 시편이 마이크로 ZrC를 포함한 W 소결 시편의 경우보다 상당히 높은 꺾임강도를 보이는 이유는 그림 2와 3에서 볼 수 있듯이 W의 입자 크기가 다른 것으로 설명된다. 즉, 나노 ZrC를 포함한 W-ZrC 복합체는 W 입자의 크기가 원료분말과 유사한 2 μm 근처의 분포를 가져 입계파괴가 주된 파괴기구로 작용하는데 비해 마이크로 ZrC를 포함한 W-ZrC 복합체는 W 입자의 크기가 원료분말보다 상대적으로 큰 수 μm 이어서 입계파괴와 입내파괴가 혼재된 양상을 보인다. 그림 8은 상온 꺾임강도 후 시편의 파단면의 SEM 이미지이다. 마이크로 ZrC가 포함된 W-ZrC 복합체는 입내파괴가 일어난 상대적으로 큰 입자가 관찰되는 반면 나노 ZrC가 포함된 W-ZrC 복합체는 입내파괴를 거의 관찰할 수 없다. 일반적으로 BCC 구조를 가진 W는 상온에서 전위의 생성 및 이동이 어려워 취성파괴 거동을 보이므로, 이들의 꺾임강도는 초기 균열의 크기와 균열의 성장을 막는 메카니즘

Fig. 8. FE-SEM fractographs of W-10vol%ZrC composite with (a) micrometric ZrC and (b) nanosized ZrC particles at room temperature, showing different fracture modes of transgranular and intergranular.

Fig. 9. FE-SEM Fractographs of W-10vol%ZrC composite with micrometric ZrC particle after the flexural strength test at (a) room temperature and (b) 1200°C.

의 존재 유무에 의존한다. 그러므로, 마이크로 ZrC를 첨가한 W 소결 시편의 경우 W 입자의 크기가 커서 상대적으로 초기 균열이 클 가능성이 존재하며, 그림 8처럼 입내파괴가 진행되어 crack bridging에 의한 균열성장 억제기구도 존재하지 않아 나노 ZrC를 첨가한 W 소결 시편에 비해 꺾임강도 측면에서 불리하다.

그림 9는 마이크로 ZrC를 포함한 W 시편을 상온과 고온에서 각각 파괴한 시편의 파단면 사진인데, 상온에서 지배적인 입내파괴가 고온에서 입계파괴로 전이된 것을 관찰할 수 있으며, 이러한 사실로부터 그림 7에서 마이크로 ZrC를 포함한 W이 시험 온도가 증가할수록 지속적으로 강도가 증가하는 현상이 설명 가능하다. 즉, 고온에서는 균열에 의해 분리된 W 입자 사이의 미끄러짐이 쉬워져 입내파괴에서 입계파괴로 파괴거동이 전이될 수 있는데, 이러한 입계파괴는 균열 사이에 존재하는 W 입자에 의해 crack bridging 현상을 일으켜 소결체의 꺾임강도를 증가시키게 된다. 하지만, 고온에서 입자의 미끄러짐이 쉬워지는 이유가 입계에 존재하는 상의 변화로 W 입자간의 입계 결합에너지가 약해져서인지 전위의 생성 및 이동이 쉬

Fig. 10. Phase diagram of tungsten-carbon system [15].

어져 W 입자를 잡고 있는 마찰력이 약해져서 인지는 명확하지 않다.

나노 ZrC가 포함된 W의 꺾임강도가 온도 증가에 변화가 없다가 1200°C에서 최대가 되는 이유는 W 내 C의 용

해도와 관련이 있다고 생각된다. 즉, C의 소스인 ZrC는 크기가 매우 작으므로 W에 녹아 들어가는 C의 양이 상당할 것이고, 그림 10의 W-C 상평형도[15]에서 볼 수 있듯이 1250°C에서 W₂C상이 석출될 수 있으며, 이러한 W₂C이 석출은 C의 편석이 일어나는 입계에서 일어날 가능성이 크다. 석출된 W₂C는 W 입자가 pull-out 될 때 입계에서의 슬라이딩을 어렵게 하여 꺾임강도를 증가시킬 수 있다고 생각된다. 반면, 그림 6의 XRD 상분석 결과에서 알 수 있듯이 마이크로 ZrC가 포함된 W의 경우는 W 내 C의 용해도가 작아 생성되는 W₂C 상의 양도 상대적으로 적다는 사실로부터 입계 석출물에 의한 기계적 강도 강화는 미미할 것으로 판단된다.

1400°C 이상의 온도에서 나노 ZrC가 포함된 W의 꺾임강도가 급격히 떨어지는 것은 W의 연성파괴가 지배적인 영역이 시작되기 때문이라 생각된다. Wang 등[13]은 ZrC-W 복합체에서 ZrC 함량에 따른 고온 강도 변화를 연구하였는데, 1000°C에서 최대 꺾임강도를 보이며, 더 높은 온도에서 꺾임강도가 감소하는 것을 보고하였고 그 이유에 대해 기공율과 ZrC의 응집으로 설명하였지만 명확하지 않다. 본 연구의 나노 ZrC가 포함된 W의 최대 꺾임강도를 보이는 온도가 Wang 등이 보고한[13] ZrC-W 복합체의 최대 꺾임강도를 보이는 온도보다 400°C 정도 높은 것은 나노 ZrC가 포함된 W의 입자 크기가 문헌에서 보고한 W의 입자 크기보다 현저히 작기 때문이며, 이로 인해 연성파괴 시작온도가 높은 것이 원인이라고 판단된다.

4. 결 론

나노 ZrC를 첨가한 W-ZrC 복합체가 마이크로 ZrC를 첨가한 시편에 비해 W 기지 내에 ZrC 입자가 균일하게 분산되어 있었으며, W의 입자성장도 거의 일어나지 않았다. 꺾임강도 시험이 진행된 전 온도 영역(상온~1400°C)에서 본 연구에서 합성된 나노 ZrC 분말을 첨가제로 사용하는 것이 마이크로 상용 ZrC 분말을 첨가제로 사용하여 W-ZrC 복합체를 제조하는 것 보다 강도 증가에 더 효과적임을 알 수 있었다. 나노 ZrC 분말이 마이크로 ZrC 분말보다 꺾임강도 증가에 더 효과적인 것은 소결공정 진행 시 W 입자성장억제에 더 효과적이어서 최종 미세구조에

서 W 입자의 크기를 초기입자크기인 ~2 μm 수준으로 구현했기 때문으로 생각된다. 특히, 1200°C 온도 영역에서 최대 꺾임강도는 W₂C상의 석출에 연관된다고 보여 지나, 이후 발생하는 급격한 강도 저하 현상을 명확히 규명하기 위해서는 좀 더 연구가 진행되어야 할 부분이다.

감사의 글

본 연구에 사용된 나노 ZrC 합성분말은 서울대 강신후 교수연구실로부터 제공받았으며, 이에 깊은 감사드립니다.

References

- [1] S. W. Yih and C. T. Wang, Tungsten-Sources, Metallurgy, Properties and Application, Plenum Press, New York, 1979.
- [2] P. Kumar and K. H. Sandhage: J. Mat. Sci., **34** (1999) 5757.
- [3] J. W. Song, S. H. Lee, H. S. Hong, H. Y. Kang and S. J. Hong: J. Korean Powder Metall. Inst., **19** (2012) 79 (Korean).
- [4] A. Luo and D. L. Jacobson: Int. J. Ref. Ref. Met. Hard Mater., **11** (1992) 97.
- [5] W. D. Klopp and W. R. Witzke: J. Less-Common Met., **24** (1971) 424.
- [6] H. M. Yun: Mater. Sci. Eng. A, **165** (1993) 65.
- [7] Y. Kitsunai, H. Kurishita, H. Kayano, Y. Hiraoka, T. Igarashi and T. Takida: J. Nucl. Mater., **271/272** (1999) 423.
- [8] M. Mabuchi, K. Okamoto, N. Saito, M. Nakanishi, Y. Yamada, T. Asahina and T. Igarashi: Mater. Sci. Eng. A, **214** (1996) 174.
- [9] G. M. Song, Y. J. Wang and Y. Zhou: J. Mat. Sci., **36** (2001) 4625.
- [10] J. H. Kim, M. Seo and S. Kang: Int. J. Refract. Met. Hard Mater., **35** (2012) 49.
- [11] T. Zhang, Y. Wang, Y. Zhou, T. Lei and G. Song: Mater. Sci. Eng. A, **474** (2008) 382.
- [12] T. Zhang, Y. Wang, Y. Zhou and G. M. Song: Mater. Sci. Eng. A, **527** (2010) 4021.
- [13] Y. Wang, H. X. Peng, Y. Zhou and G. M. Song: Mater. Sci. Eng. A, **528** (2011) 1805.
- [14] M. Seo, S. Kang, Y. Kim and S. S. Ryu: Int. J. Refract. Met. Hard Mater., **41** (2013) 345.
- [15] H. Okamoto: J. Phase Equilibria and Diffusion, **29** (2008) 543.