

텅스텐 중합금에 Mn 첨가에 따른 미세조직

김은표 · 문인형*

국방과학연구소, 한양대학교 재료공학과*

The Effect of Mn on Microstructural Change in 93W-5.6Ni-1.4Fe Heavy Alloy

Eun-Pyo Kim and In-Hyung Moon*

4-5-2, Agency for Defense Development, Daejeon 305-600

*Department of Materials Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

(Received January 9, 1998)

ABSTRACT The effect of Mn on the densification and the microstructural change in W heavy alloy was investigated with adopting the improved Mn-adding method. In order to avoid the pore formation problems associated with Mn powder mixing to the other constituent powders, Mn was added afterwards to the sintered heavy alloy; Mn powder was spread homogeneously on the surface of the sintered heavy alloy compact, and this Mn powder contained specimen was resintered at the same sintering temperature. As expected, the resintered specimen showed the pore free microstructure because Mn was reduced separately from the other constituent elements. It was also founded that W grains grew rapidly at the initial stage of resintering treatment due to the activated reprecipitation of the excess W atoms substituted by Mn atoms, but the growth rate of W grains was slowly lowered with the prolonged sintering time, especially, compared to the Mn free heavy alloy. Such a retardation of grain growth should be attributed to the decreased W solubility in the Mn contented matrix phase. Furthermore, Mn addition resulted in the decrease of contiguity by improving the wetting between matrix phase and W grain.

1. 서 론

텅스텐 중합금(Tungsten Heavy Alloy, WHA)은 3410℃의 높은 용점을 갖는 W를 무게비로 90%이상 함유하고 있으며, 그 나머지는 바인더인 Ni과 Fe 또는 Ni과 Cu로 구성되어 있다.¹⁾ 이 합금은 순수한 W 입자와 Ni를 기본으로 하여 Fe와 W가 용해된 기지상으로 이루어져 있다. WHA는 밀도가 16~18.5 g/cm³으로 비교적 높으며 인장강도는 800~1200 MPa, 연신율은 5~35%로 분말야금 재료로는 강도가 높고 연성이 우수하다. 또한 기계가공이 쉽고 2차 성형성이 양호하기 때문에 회전장치 로터, 항공기의 평형추, 방사선 및 X선 차단장치, 방사능 저장용기 및 진동감쇄 장치 등에 사용되고 있다. 그러나 WHA는 무엇보다도 고밀도, 고강도 및 고인성을 요구하는 운동에너지탄의 관통자 재료로 널리 응용되고 있다.

한편, 운동에너지탄의 관통자 재료로는 WHA와 더불어 열화우라늄(Depleted Uranium, DU)이 사용되고 있다. Magness와 Farrand²⁾는 관통자가 목표물에 충돌하여 장갑판재를 관통시킬 때 발생하는 단열전단변형(Adiabatic Shear Band, ASB)의 차이 때문에 DU 관통자를 사용하면 WHA 관통자 보다 약 6~10% 정도 더 깊은 관통능력을 얻을 수 있다고 설명하고 있다. 즉 WHA 관통자는 장갑판재를 관통할 때 관통자의 앞부분이 버섯모양을 형성하는 반면, DU 관통자는 단열전단변형에 의한 self sharpening 효과로 관통자 선단부가 원래 관통자처럼 뾰족하게 유지되어 관통직경이 WHA 관통자에 비하여 작게된다. 따라서, DU 관통자의 경우가 단면밀도가 높아서 관통력이 우수하다. 그러나, 이 재료는 응력부식에 취약하며, 무엇보다도 저준위이기는 하지만 방사능물질을 포함하고 있다는 점에서 심각한 환경오염을 유발하

기 때문에 최근에는 DU의 사용을 자제하고 이에 상응하는 WHA 재료 개발에 주력하고 있다. 따라서, WHA에서도 DU와 같이 ASB가 보다 잘 형성되도록 하려는 연구가 중요한 분야로 등장하게 되었으며,³⁾ 최근 활발한 연구^{4,5)}가 수행되고 있다. ASB를 보다 쉽게 형성시킬 수 있는 재료의 조건으로 열전도율 및 비열이 낮고, 변형 경화율이 낮을 것, 전단항복응력이 높을 것, 열 연화율이 낮을 것 등이 요구되고 있다.⁶⁾ 이러한 조건에 적합한 첨가 원소로는 Mn, Hf, Ce, Nb 등이, 합금으로는 공구강, 마레이징강, 탄탈륨합금⁷⁾ 등이 거론되고 있으며, 기계적합금화 방법⁸⁾ 의해 제조하는 등 다수의 연구가 진행되고 있다.

이러한 방법 중 제 4원소로 Mn 원소를 첨가하는 방법이 유력하게 거론이 되고 있다. W는 열전도율이 DU에 비해 5배 이상 크고, Ni이나 Fe 역시 그 값이 매우 커서 ASB 형성에는 불리하다. 반면에 Mn은 열전도도가 아주 낮고 용점 역시 낮아서 ASB의 형성이 보다 쉬운 것으로 알려져 있다.⁹⁾ Mn계 WHA는 German⁹⁾ 등에 의하여 연구가 수행되었는데, 그들은 통상적인 W-Ni-Fe 중합금에서 Fe 대신 Mn을 사용하였다. 그러나, Mn은 산화성이 크기 때문에 수소분위기에서 소결을 행한다 해도 통상적인 소결공정으로는 시편 내부에 기공이 존재하여 완전한 치밀화를 이루기 어렵다. 이러한 기공은 기계적 성질을 저하시켜서 고유의 특성을 발휘하지 못하게 된다. 따라서 Mn을 첨가하는데 있어서 선결과제는 기공이 없는 시편을 제조하는 것이다.

따라서, 본 연구는 첨가된 Mn의 환원 및 소결거동을 조사하고 미세조직에 미치는 영향을 분석함으로써 치밀하고 기공이 없는 W-Ni-Fe-Mn 중합금을 제조하고자 하는 것이 주된 목적이다.

2. 실험 방법

본 연구에 사용된 원료분말은 W, Ni, Fe, 그리고 Mn이었으며, 이들은 각각 2.5, 3.0, 3.5, 그리고 44 μm 의 평균입도를 보였다. WHA 조성은 Ni/Fe비는 8/2로 하고 W 함량은 93~97%로 하여 원료분말을 칭량하여 혼합한 다음, 직육면체 금형을 이용하여 100 MPa의 압력으로 성형하였다. 소결은 수소분위기에서 하였으며, 이때 수소가스의 이슬점은 -60°C 였다. 성형체는 800°C 에서 40분, 1150°C 에서 30분간 각각

환원하고, 1485°C 에서 30분 동안 소결하였다.

이렇게 제조된 소결체에 Mn을 첨가하였는데, Mn의 첨가는 소결체의 무게비로 1~10%에 해당하는 Mn 분말을 칭량하여 소결체 위에 균일하게 얹었다. 이후에는 앞선 소결 공정과 동일하게 다시 소결하였는데, 단지 1150°C 에서 환원 시간을 60 분으로 증가시킨 점이 다르다. 한편 소결시간에 따른 W 고상입자 성장을 조사하기 위하여 Mn을 첨가하여 0~64 시간 소결하였고, Mn을 첨가하지 않은 소결체도 위와 동일한 소결공정으로 0.5~50 시간 소결하였다. 한편 EDS 정량분석 결과를 근거로 별도의 기지상만을 제조하였는데, Mn 첨가방법과 열처리 공정은 위와 동일하게 하였다.

소결시 Mn의 거동을 조사하기 위하여 소결 전후 시편의 무게변화를 측정하였으며, 밀도는 아르키메데스 방법을 이용하여 측정하였다. 시편을 연마한 후에칭하지 않고 그대로 광학현미경과 주사전자현미경(SEM)으로 미세조직을 관찰하였다. W 입자크기는 광학현미경 사진을 이용하여 기지상의 부피를 측정 한 다음, W 입자수를 세는 방법으로 하였다. 그리고 SEM에 부착된 EDS로 기지상내 Mn의 거동 및 성분을 조사하였다.

3. 실험결과 및 고찰

Mn을 첨가하지 않은 시편에서는 소결 전후의 무게 변화가 거의 없었다. 표 1은 W, Ni, 및 Fe의 물리적 성질을 나타낸 것이다. 표 1에서도 알 수 있듯이, 각 성분원소의 증기압이 낮기 때문에 소결과정에서 이들의 증발은 없었다고 보여진다. 그러나 Mn을 첨가하고 재소결 한 경우에는 시편의 무게가 최소 0.2에서 최대 2%까지 변화하였다. 즉, 첨가량이 1%인 경우에는 0.2% 정도 변화하지만 첨가량이 10%로 많고 W 함량이 97%인 경우에는 약 2%의 무게 감소가 있었다. 이는 Mn의 증기압에 의한 Mn의 증발 때문

Table 1. The characteristics of W, Ni and Fe elemental powders used in this study

	Vapor pressure(torr) at 1485°C	Melting point (K)	Boiling point (K)
W	6.8×10^{-4}	3682	5773
Ni	1.2×10^{-6}	1726	3003
Fe	8.0×10^{-5}	1808	3273

인 것으로 판단되어 Mn의 증기압을 조사하였다. Mn의 증기압은 아래식으로 나타낼 수 있다.¹⁰⁾

$$\log P_{\text{torr}} = \frac{-14850}{T} - 2.52 \log T + 17.88$$

(융점에서 끓는점까지) (1)

여기서, P는 증기압이고 T는 절대온도이다. 식 (1)에 의하여 계산하면, 소결온도인 1485℃에서의 증기압은 18.0 torr이며, 이 값은 W, Ni, Fe에 비하여 매우 높은 값이다. 따라서, 상기의 Mn이 첨가된 소결체의 무게 감소는 소결중 Mn이 증발되었기 때문으로 판단되며, 따라서 시편내에 원하는 Mn량을 유지하기 위해서 여분의 Mn을 추가로 첨가시켰다.

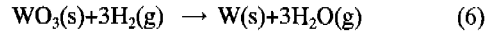
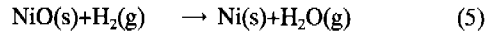
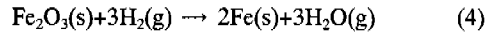
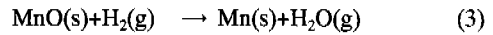
그림 1은 무게비로 1% Mn을 첨가한 시편의 소결 시간에 따른 미세조직 변화를 나타낸 것이다. 소결 시간에 관계없이 기공을 관찰할 수 없었으며, 모든 시편에서 99.5% 이상의 상대밀도를 보여 기공이 없는 완전히 치밀화된 Mn계 중합금을 제조할 수 있었다. 이것은 산화 안정성이 큰 Mn이 완전히 환원이 되어 소결중에 기공을 형성하지 않았기 때문이라고 생각되며 Mn을 첨가한 경우 기공이 다량 존재하는 German⁷⁾ 등의 연구결과와는 다른 결과를 나타내는 것이다.

이와 같이 본 연구에서는 Mn을 첨가함에도 불구하고 기공이 거의 존재하지 않은 조밀한 소결체를 얻을 수 있었는데 이는 아래의 열역학적 자료를 근거하였다. 즉, 본 실험에 사용된 W, Ni, Fe, 및 Mn이 주어진 분위기와 온도에서 산화 안정성에 대한 조건은 평형상수 k와 함수 β_i를 이용한 아래의 열역학 조건을 주어질 수 있다.

$$\log k(T) = \sum v_i \beta_i(T) \quad (2)$$

여기서, v_i는 stoichiometric number, β_i는 -ΔG_i/2.303 RT로 ΔG_i는 자유에너지, R은 기체상수 그리고 T는

절대온도이다. 한편, W, Ni, Fe 및 Mn의 산화와 환원은 아래와 같은 반응형태식으로 주어진다.



Mn의 경우 주어진 온도에서 평형상수는 아래와 같이 표현될 수 있다.

$$\log K(T) = \log \frac{(a_{\text{Mn}})(P_{\text{H}_2\text{O}})}{(a_{\text{MnO}})(P_{\text{H}_2})} = \beta_{\text{Mn}} + \beta_{\text{H}_2\text{O}} - \beta_{\text{MnO}} - \beta_{\text{H}_2} \quad (7)$$

a_i와 P_i는 각각 활동도와 분압의 열역학 함수이다. 순수한 고상 원소의 활동도는 1이므로 식 (7)은 다음과 같이 단순화 시킬 수 있다.

$$\log K(T) = \log \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} = \beta_{\text{Mn}} + \beta_{\text{H}_2\text{O}} - \beta_{\text{MnO}} - \beta_{\text{H}_2} \quad (8)$$

그림 2는 위 식과 참고자료¹¹⁾를 이용하여 W, Ni, Fe, 그리고 Mn의 온도와 수소가스내 증기분압에 대한 산화와 환원의 조건을 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 각 원소들은 반응온도가 높을수록 환원반응이 잘 일어난다. 또한 수소에 대한 수증기 함량이 적을 수록, 즉 수소의 순도가 높을 수록 환원은 잘 일어난는데 특히 Mn은 다른 원소에 비하여 민감한 것을 볼 수 있다. 즉 수소가스의 순도가 99.0%일 때 1500℃에서도 환원이 되기 어렵지만 99.9%이상의 순도가 되면 환원반응이 가능하다. 반면에 W, Ni, 및 Fe는 환원이 쉽게 일어나며 환원시 발생하는 수증기로 인하여 Mn이 산화되며 따라서 Mn 환원이 일어나기가 어려운 조건이 된다고 판단된다.

본 연구에서 사용한 수소가스의 이슬점은 -60℃로

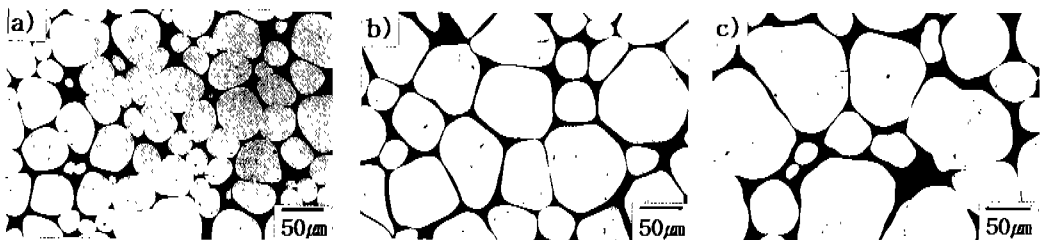


Fig. 1. Scanning electron micrographs of 93W-5.6Ni-1.4Fe-1Mn heavy alloys resintered at 1485°C under H₂ for various sintering time; a) 30 min, b) 240 min and c) 1920 min.

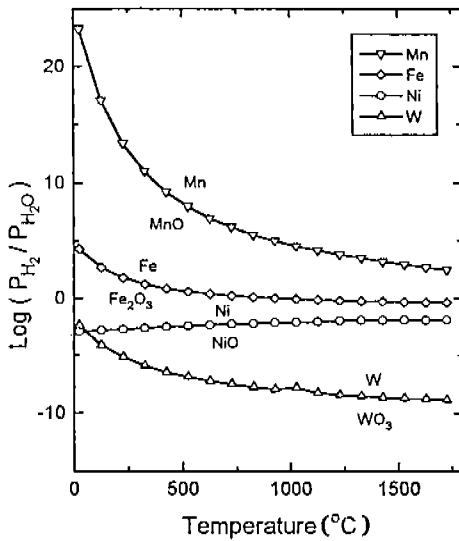


Fig. 2. $\log[P_{H_2}/P_{H_2O}]$ versus temperature plot for the oxidation/reduction reactions of alloying elements of W, Ni, Fe and Mn.

이것을 환산하면 $\log[P_{H_2}/P_{H_2O}] = 5.00$ 이 된다. 따라서 1000°C 이상의 온도에서 환원이 가능하였다고 보아진다. 그런데 이전의 연구⁷⁾는 W-Ni-Mn 성형체를 환원하기 위하여 800°C, 수소분위기에서 일정 시간을 유지하였다. 이 경우 W, Ni 등은 환원이 되지만 이때 발생한 산소가 Mn의 산화를 촉진시켜서 이것이 소결온도에서 환원되면서 폐기공을 형성하였기 때문에 소결밀도가 낮은 것으로 판단된다. 이러한 근거로 Hong¹²⁾ 등은 Mn을 중합금에 혼합 분말로 첨가하여 상온에서 1100°C까지는 질소 분위기를 유지하다가 그 이상 온도에서 수소로 분위기를 바꾸어 W, Ni 및 Mn을 동시에 환원하는 방법을 이용하여 완전히 치밀한 조직을 얻었다. 본 연구에서는 Mn을 소결체에 없어서 재소결하는 방법으로 완전히 치밀한 조직을 얻을 수 있었다. 이것은 W, Ni, 및 Fe로 이루어진 성형체를 처음 소결공정에서 원료분말들이 완전히 환원이 되었고, 이러한 소결체에 Mn을 얻고 행한 재소결 공정에서는 단지 Mn만을 환원시켰기 때문에 기공이 없는 완전 치밀한 조직을 얻을 수 있었다고 판단된다.

한편, 그림 1의 미세조직에서 알 수 있듯이 Mn이 첨가되면 거의 모든 W-W 입자들간에 계면분리가 일어난 것을 볼 수 있다. 일반적으로 이러한 조직은 액상량이 아주 많거나 반복 열처리를 하였을 경우만 얻을 수 있었다. 이러한 계면분리는 Mn 첨가에 의한 기

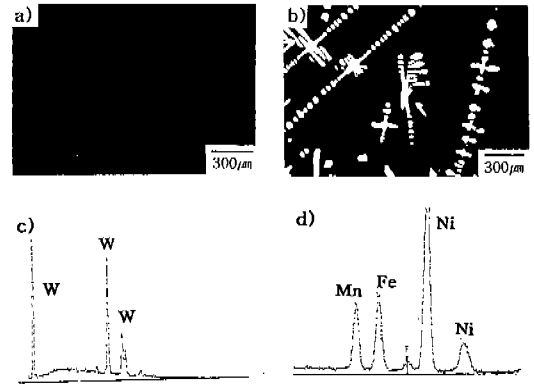


Fig. 3. Scanning electron micrographs of matrix in 93W-5.6Ni-1.4Fe heavy alloys with Mn resintered at 1485°C under H₂ for 60 min. and EDS profiles of matrix; with a) no Mn, b) added Mn, and EDS profile of bright region c) and dark region d).

지상 부피변화와 접촉각의 변화 등에 의한 효과로 볼 수 있다. 우선 Mn을 첨가하면 기지상 부피가 약 1% 증가하는데 이 정도의 기지상 부피증가 때문에 W-W 계면이 분리되었다고 보기는 어렵다. 1차 소결을 하여 W 입자와 기지상간에 평형이 유지되면서 형성된 미세조직에 Mn이 용해되면 기지상내 화학적 조성이 변화하고 이것이 W 입자와의 계면성질에 영향을 주게된다. 이를 조사하기 위하여 Mn이 첨가되지 않은 중합금의 기지상 성분으로 분말을 혼합하여 기지상을 만들어서 접촉각을 측정하였다. 본 연구에서는 실제 W 입자와 접촉이 문제가 되지만 W 판위에 Mn이 첨가된 기지상을 놓고 재소결할 경우 W 판이 용해되어 접촉각을 측정하기 어려웠다. 따라서, 상대적인 비교를 하기 위해 알루미늄 판 위에서 접촉각을 측정하였다. 그 결과 Mn이 첨가되지 않은 기지상의 경우 대략 120°를 보인 반면 기지상에 다량의 Mn을 얻고 2차 소결한 결과 접촉각은 45°로 감소하여 Mn이 첨가되면서 접촉각이 현저하게 감소되었음을 알 수 있다. 또한 Mn은 일반적으로 접촉각을 낮추는 것으로 알려져 있다.¹³⁾ 따라서 Mn이 용해되면서 접촉각을 낮추고 기지상이 W-W 계면에 침투하였기 때문에 이 계면이 그림 1에서와 같이 W-W 계면이 완전히 분리된 것으로 판단된다.

그림 3은 순수한 기지상과 그위에 38% Mn을 첨가하여 다시 소결한 시편을 SEM의 compositional mode로 본 미세조직이다. a)는 Mn이 첨가되지 않은

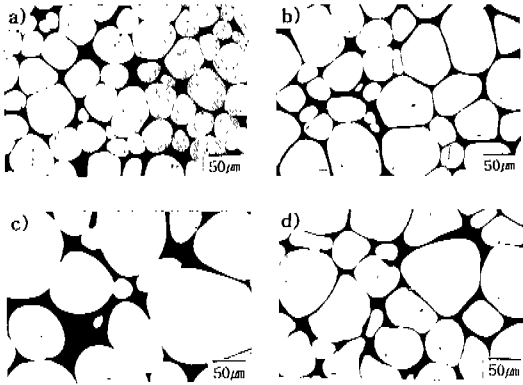


Fig. 4. Scanning electron micrographs of 93W-5.6Ni-1.4Fe heavy alloys with Mn resintered at 1485°C under H₂; a) No Mn, 120 min, b) 1% Mn, 120 min, c) No Mn, 960 min, and d) 1% Mn, 960 min.

순수한 기지상으로 균질한 조직을 보이고 있으나, b)는 다량의 Mn을 첨가한 것으로 밝은부분의 수지상을 뚜렷이 볼 수 있다. c)와 d)는 그림 3-b)의 흰 수지상과 검은부분을 EDS 정성분석한 결과이다. 흰 수지상은 W peak만 관찰되어 순수한 W로만 이루어졌음을 알 수 있다. 그러나 검은 부분은 Ni, Fe 그리고 Mn이 함께 검출된 반면, W는 전혀 검출되지 않았다. 또한 Mn peak만 별도로 검출되지는 않았다. 따라서, 첨가된 Mn은 독립적으로 존재하거나, W 입자에 존재하는 것이 아니라, 1485°C의 소결온도에서 용융되어 액상인 기지상에 빠르게 용해되면서 기지상내 W 용해도를 감소시키고 따라서 기지상내 과잉의 W는 수지상으로 석출된 것으로 판단된다.

그림 4는 93W 중합금에 1% Mn을 첨가한 것과 첨가하지 않은 소결체의 소결시간에 따른 미세조직을 나타낸 것이다. 소결시간이 짧은 경우에는 Mn을 첨가한 시편이 첨가하지 않은 것에 비하여 W 입자가 더 크게 성장하였지만 소결시간이 점점 길어짐에 따라, 반대로 Mn을 첨가하지 않은 시편의 W 입자가 더 성장하였음을 볼 수 있다.

그림 5는 93W 중합금에 1% Mn을 첨가한 것과 첨가하지 않은 시편의 소결시간에 따른 W 입자의 크기 변화를 나타낸 것이다. Mn을 첨가하지 않은 시편은 소결시간에 따라서 입자가 직선적으로 성장하고 있지만, Mn을 첨가한 시편은 초기에는 입자 성장이 빠르지만 시간이 지날 수록 느려지고 있다. Mn이 첨가되지 않은 W 입자는 Ostwald 성장을 하고 있는 것을

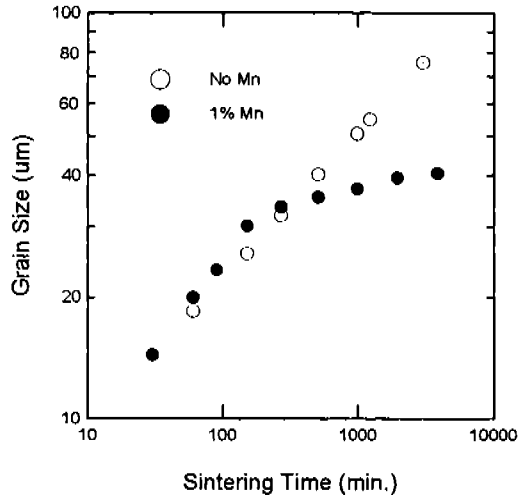


Fig. 5. The grain size versus sintering time for 93W-5.6Ni-1.4Fe heavy alloys sintered at 1485°C under H₂ with Mn and without Mn.

알 수 있다.

일반적으로 W 중합금의 소결시간에 따른 입자크기는 다음과 같이 주어진다.

$$D^n - D_0^n = kt \tag{9}$$

여기서, D₀는 평형상태에 도달했을 때 입자의 크기, D는 일정한 소결시간이 지난후의 입자크기, n은 성장지수, k는 평형상수, t는 소결시간을 의미한다. 그림 5에서 기울기를 구해서 역수를 취하면 이것이 성장지수 n이 되는데 본 연구에서는 2.78을 보였다. 이는 확산제어 기구로 입자가 성장함을 보여주는 것으로 이전의 연구자들과 일치하였다.¹⁴⁾ 반면 Mn을 첨가한 경우에는 약 330분까지는 첨가하지 않은 경우보다 입자성장이 빠르지만 이후에는 현격하게 둔화됨을 볼 수 있다. 먼저 소결 초기에 W 입자가 빠르게 성장한 것은 Mn 첨가에 의한 W의 기지상내 고용도의 감소에 의한 것으로 판단된다. 표 2는 소결체 내

Table 2. The physical properties of matrix phase in 93W-5.6Ni-1.4Fe heavy alloys resintered for 240 min at 1485°C under H₂.

	Matrix composition (wt.%)				Density (g/cm ³)	Volume (%)
	W	Ni	Fe	Mn		
0 wt.% Mn	29.1	57.5	13.4	-	10.3	17.0
1 wt.% Mn	18.3	58.3	14.4	9.0	9.3	18.0

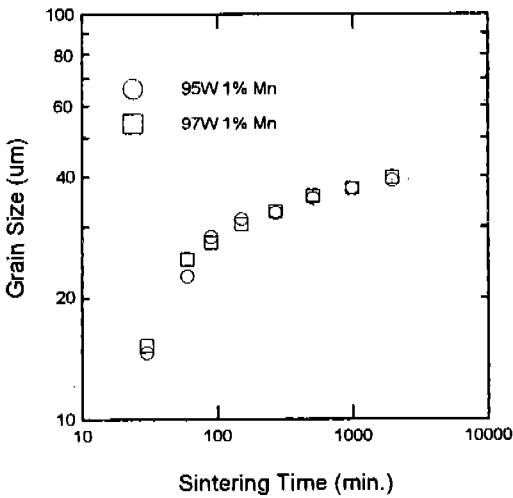


Fig. 6. The grain size versus sintering time for 95W and 97W heavy alloys with Ni/Fe ratio of 8/2 sintered at 1485°C under H₂ with Mn and without Mn.

부의 기지상을 정성분석한 결과로써 Mn 첨가에 의해 Ni과 Fe의 조성 변화는 없는 반면 W의 고용도는 감소하였고, 대신 Mn이 다량 검출되었음을 알 수 있다. 즉, 1차 소결 시편의 기지상에는 약 29%의 W가 용해되었으나, Mn이 첨가된 2차 소결에 의해 기지상 내 W는 상대적으로 과잉농도가 되어 인접한 고상의 W 입자에 빠르게 석출되면서 W 입자가 급격히 성장한 것으로 보여진다. 이와 같은 Mn 첨가에 의한 W 고용도의 감소는 그림 3에서도 알 수 있다. 한편, 소결시간이 330분 이후 과정에서는 과잉의 W는 고갈되고 다시 평형 상태로 되돌아 가면서 기지상 내 W 용해도가 감소하였기 때문에 용해 및 재석출에 의한 W 입자성장이 둔화되었다고 보여진다. 즉 Mn과 W는 상호 불용이기 때문에 첨가된 Mn이 W 입자성장을 억제하였기 때문이다. 이러한 효과는 Lee¹⁵⁾ 등에 의하면 W에 Cu를 첨가하면 Cu가 우선적으로 W 계면에 존재하면서 W의 이동을 방해하여 순수한 W의 경우 보다도 입자 성장이 둔화되었다고 보고하였는데 이는 본 연구의 경우와 비슷한 결과이다.

그림 6은 95W, 97W 중합금에 1% Mn을 첨가시킨 시편의 소결시간에 따른 W 입자성장을 보여주고 있다. 역시 초기에는 W 입자가 급격하게 성장하였지만 시간이 지남에 따라 성장이 둔화되어 그림 5에서와

같은 경향을 볼 수 있다. 93W에 비하여 W 함량이 많으면 보다 짧은 시간에 급격하게 입자성장을 하지만 장시간 소결시에는 W 함량에 무관하게 W 입자크기가 비슷하였다. W 함량이 많은 시편은 기지상의 부피가 상대적으로 작으며 이는 W와 W사이 거리가 보다 짧은 것을 의미한다. 따라서 기지상에 용해되었던 과잉의 W가 W 함량이 적은 시편 보다 더 짧은 시간에 W 입자로 재석출하기 때문에 W 함량이 많을수록 W 입자의 성장은 보다 빨리 일어난 반면 장시간 소결한 경우에는 첨가된 Mn이 W 입자성장을 저하시킴으로써 W 함량 차이에 의한 효과가 거의 나타나지 않았기 때문으로 판단된다.

4. 결 론

W 중합금 성형체를 먼저 소결하고, 소결체위에 별도로 Mn을 첨가하여 재소결하는 방법을 이용한 실험결과와 고찰을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 93W, 95W 및 97W 중합금을 1485°C, 30분간 소결한 다음, Mn 분말을 소결체 위에 얹어서 재소결하여 기공이 없는 완전 치밀한 소결체를 얻을 수 있었다. 이는 산화성이 높은 Mn을 별도로 분리하여 첨가하여 Mn이 환원될 수 있는 조건에서 충분히 유지함으로써 가능하였다.

2. 첨가된 Mn이 기지상에 용해되면서 접촉각을 감소시켜서 W-W 계면으로 기지상이 침투함으로써 W 입자들간에는 계면분리가 일어났다.

3. 첨가된 Mn은 모두 기지상에 용해되었고, 기지상 내 W의 용해도를 감소시켰다. 기지상 내 과잉의 W 원자는 인접한 W 고상입자로 빠르게 재석출되면서 초기에는 W 입자성장을 촉진시켰고, 평형농도를 이룬후에는 용해도 감소로 인하여 W의 입자성장이 둔화시켰다. W 함량이 93%에서 97%로 증가함에 따라서 W 고상입자의 성장속도 변화는 짧은 시간에 이루어졌다.

감사의 글

이 논문은 1997년도 한국학술진흥재단의 외국 석학과의 공동 연구과제 연구비에 의하여 연구되었으며 이에 감사합니다.

참 고 문 헌

1. J. C. McLennan and C. J. Smithells: *J. Sci. Instr.*, **12** (1935) 159.
2. L. Magness and T. G. Farrand: *Proc. 1990 Army Science Conf., Duham N.C.*, (1990) 149.
3. A. Bose, H. Couque and J. Lankerford: *Int. J. Powder Metall.*, **28** (1992) 383.
4. P. Woolsey, R. J. Dowding, K. J. Tauer and F. S. Hodi: *Proc. the 1st Inter. Conf. on Tungsten and Tungsten Alloys*, A. Bose and R. J. Dowding(Ed.) (1992) 533.
5. Z. Rosenberg and E. Dekel: *Int. J. Impact Engng*, **6** (1996) 671.
6. Zener C. and Hollman: *J. Appl. Phys.*, **15** (1944) 22.
7. D. L. Tonk, R. S. Hixson, J. N. Johnson and G. T. GrayIII: *Tungsten and Refractory Metals, Proc. 2nd Int. Conf., Mclean VA*, A. Bose and R. J. Dowding (Ed.), (1994) 481.
8. H. J. Ryu, S. H. Hong, J. W. Noh and W. H. Baek: *Advanced PM ProcessingII, Proc. of the 2nd Int. Sym., S. H. Ahn and N. J. Kim(Ed.), RIST Pohang, Korea* (1996) 196.
9. A. Bose, S. C. Yang and R. M. German: *Advanced in Powder Metall & Particulate Materials*, L. F. Pease and R. J. Sansoucy(Ed.), MPIF, Princeton, NJ, **6** (1991) 425.
10. J. C. Bailar, H. J. Emeleus, Sir R. Nyholm and A. F. Trotman-Dickenson: *Comprehensive inorganic chemistry*, Pergamon press, NY (1973) 778.
11. I. Barin and O. Knacke: *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, Pringer-Verlag, Berlin/Heidelberg and Verlag Stahl Eisen GmbH, Dusseldorf, (1973) 295, 470, 578 and 863.
12. M. H. Hong, J. W. Noh, W. H. Baek, E. P. Kim, H. S. Song and S. Lee: *Metall. Trans. B*, **28B** (1997) 835.
13. A. Meier, V. Gabriel, P. R. Chidambaram and G. R. Edwards: *Materials and Manufacturing Processes*, **10** (1995) 625.
14. B. H. Rabin and R. M. German: *Metall. Trans. A*, **19A** (1988) 1523.
15. J. S. Lee, S. W. Park and I. H. Moon: *한국분말야금 학회지*, **1** (1994) 79.