

W 및 W-Cu 계의 활성화소결 연구(II)

문 인 형

한양대학교 재료공학과

Activated Sintering of W and W-Cu System(II)

In-Hyung Moon

Dept. of Materials Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

(Received June 15, 1999)

3. W-Cu 계의 활성화소결

앞의 1-3절에서 간단히 살펴본 바와 같이 W-Cu 합금은 원래 텅스텐의 높은 내아크특성, 높은 경도 및 용접 특성과 구리의 높은 전기 및 열전도특성을 결합시킨 복합재료로서 고부하전기접점재료 개발되었다. 그러나 W 및 Cu는 상호 불용용관계를 나타내는 의 합금계(擬合金系)로서 그 소결성이 매우 낮아서 Cu의 용점이상 온도에서의 액상소결을 통해서도 충분히 조밀한 소결체를 얻을 수 없다. 따라서, W-Cu 전기접점재는 열간압축방법(hot pressing method)이나 Cu의 용침방법(infiltration method)에 의해서 제조된다. 그러나, W-Cu 복합재가 고집적반도체칩의 열소산부품등 미소전자기기에서 복잡한 소자부품으로 사용 가능성이 높아짐에 따라 열간압축방법이나 용침방법이 아닌 통상적인 소결공정에 의해서 소결시킬 필요가 증대되었다. 즉, 충분히 조밀하게 소결된 W-Cu 부품을 얻을 수 있는 활성화소결의 필요성이 대두되었다.

3.1. 상호 불용용계에서의 액상소결

액상소결이란, 합금계의 주 구성원소 용접하에서 소결하는 것을 말하지만 소결 합금계의 제 2성분원소나 일부 합금상이 소결온도에서 액상으로 존재하는 경우의 소결도 의미한다. 이와 같이 액상소결은 고상소결과 달리 소결온도로 가열 중에 액상이 형성되고 또한 소결하는 동안 액상이 존재함으로써 이 때 액상의 역할이 소결거동에 큰 영향을 미치게 되어 소결기구 또한 고상소결의 그것과는 차이가 있다. 일반

적으로 액상소결에서의 조밀화 기구는 Cannon과 Lenel¹²⁸⁾ 및 Kingery¹¹⁵⁾에 의해서 제시된 바 있는 액상출현에 의한 입자의 재배열을 통한 조밀화, 고상입자가 액상에 용해 및 재석출과정을 통한 조밀화 및 끝으로 접촉한 고상입자의 소결단계 등의 3단계에 의한다고 설명된다. 그러나, 최근에 이루어진 연구결과를 바탕으로 하여 Yoon과 Kang의 연구 그룹에서는 액상의 유동을 중심으로 한 조밀화 기구를 제시하였다.¹²⁹⁾ 즉, 액상소결의 조밀화 기구를 소결초기의 액상생성과 유동에 의한 입자-액상의 재배열, 액상의 모세관력에 의한 시편수축과 액상에 의한 기공채움의 3단계로 설명한다.

위에서 간단히 기술된 바와 같이 액상소결에서 조밀화 기구는 여러 단계로 구분할 수 있으나 고상이나 액상에서 상호 불용용관계에 있는 W-Cu와 같은 소결계의 조밀화 가능성은 점성유동 및 액상출현에 의한 입자재배열기구로 제한된다. 또한 이와 같은 기구는 소결에 참여하는 W 및 Cu 분말간에 기하학적인 관계와 더불어 W 고상 및 Cu 액상간에 이루는 열역학적 물성에 큰 영향을 받는 것으로 알려졌다. 즉, 유동성이나 모세관력에 영향을 미칠 액상 및 고상간에 젖음성(wettability)이나 액상량과 접촉각 등은 물론 W 및 Cu 분말의 혼합도, 분말의 크기 및 충전율 등에 크게 의존한다. 액상소결에서의 일반적인 변수가 되는 분말혼합도, 분말충진율, 액상량 및 분말입도 등을 같이 한다면, 젖음성이 좋을수록 모세관력이 증가되고 또한 이에 따라 유동성이나 모세관력에 의한 수축은 증가된다. Huppmann¹³⁰⁾에 의하면 재배열에 의한 수축은 다음과 같은 관계식들로 표현된다(그림

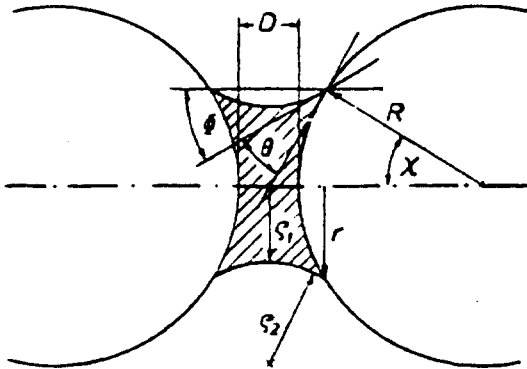


Fig. 16. Geometry of a particle contact region.

16 참고).

$$\frac{\Delta L}{L_0} = a(F - F_0) \quad (3)$$

위의 식 (3)에서 a 는 상수, F 는 입자간 작용력이며 F_0 는 점성과 관련된 재배열의 저항력이다. 그리고, 입자간의 작용력은 아래의 식 (4)로 표현된다.

$$F = 2r \gamma \cos \Phi + r^2 \Delta p \quad (4)$$

여기서, Φ 는 습윤각을 나타내며 Δp 는 모세관력이다. 또한, 모세관력은

$$\Delta p = \frac{2\gamma \cos \theta}{d} \quad (5)$$

의 관계가 있다. 위의 식 (5)에서 γ 는 액상기상계면의 표면에너지, θ 는 액상량과 관계된 접촉각 둘레에서 이루어지는 기하학적인 각이며 d 는 두 입자간에 거리이다.

위에 관계식들로부터 재배열에 의한 수축은 점성을 낮추고 입자간 작용력을 높이면 증가함을 알 수 있다. 입자간의 작용력은 모세관력 Δp 를 높이면 증가되는데 Δp 는 고온도가 증가하면, 입자의 크기가 적어지면 또한 접촉각이 낮아질수록 증가하게 된다.

앞에서 언급한 바와 같이 W-Cu에서 보여주는 나쁜 소결특성은 상호 불용융합금을 이루어 액상소결시 수축 기구가 주로 액상 등장에 따른 유동, 즉, 입자의 재배열에 의존한다는 점이며 또한 재배열기구에 큰 영향을 미치는 것임에도 Cu의 용접부근의 온도에서는 별로 좋지 않다는 점이다. 그러나 이제까지

연구 결과에 의하면 Cu가 적당량 이상인 W-Cu 계에서 충분히 균일하고 미세한 혼합상을 이룰 때는 완전한 조밀화가 이루어진다고 보고되었다.¹³¹⁾ 위의 보고에 따르면 두 분말의 균일한 혼합도가 증가하면 소결체의 밀도는 크게 증가하며 특히 W 및 Cu 분말을 산화물형태로 혼합하여 환원한 분말의 경우 완전히 조밀화가 이루어진 소결체가 되었다. 이는 산화물 혼합 및 환원방법이 균일한 혼합뿐만 아니라 성분 분말의 미세화도 가져왔기 때문이다. 또한 Huppmann 등¹³²⁾이 재배열의 진행을 고온전자주사현미경을 사용하여 직접 관찰한 바에 의하면 이 기구가 작용하는 시간은 매우 짧아서 Cu 상이 녹거나 또는 습윤평형조건에 달하는데 필요한 시간인 1분 미만이라 한다. 따라서, W-Cu 계에서 조밀화는 주로 소결온도까지 승온하는 단계에서 일어날 것이다.

3.2. 열물성을 응용할 W-Cu 계에서의 바람직한 활성소결 방안

활성소결의 개념과는 관계없이 W-Cu 전기접점재에서 5% 미만의 철족금속을 첨가하는 것은 이미 1940년대부터 알려져왔다.¹³³⁾ W, Cu와 함께 Ni를 첨가한 W-Cu-Ni로 된 골격에서는 용침성이 좋고 또한 일부 접점사용 특성도 향상되었기 때문이다.⁸²⁾ 그러나 소결성이 좋지 않은 W-Cu 계에서 미량의 철족금속을 첨가한 소결성의 향상 연구는 W의 활성소결 연구의 연장선에서 시작되었다.

Moon과 Lee²⁹⁾는 0.3 wt.%Ni과 Co 활성제를 각각 W와 W-Cu 분말에 첨가한 다음 첨가한 활성제가 소결에 미치는 영향을 하였을 조사하였다. 이들 활성제에 첨가는 고상소결인 W 소결이나 액상소결인 W-Cu 계에서 모두 소결성을 크게 향상시킴을 관찰하였다. 그러나, 그림 17에서 보여주는 바와 같이 첨가된 활성제의 활성효과는 W 고상소결인 경우 그 때까지 잘 알려진 바와 같이 Ni이 Co의 경우보다 우수함을 보였으나 Cu 액상이 존재하는 경우 Co가 Ni보다 우수한 활성제임을 밝혔다. 더욱이 활성소결의 효과는 액상량이 크게 증가된 Cu 양인 30 wt.%의 경우 사라진다는 점을 발견하였다. 이들은 이밖에도 이들 접점의 사용 성능도 분석하여 W-Cu-Co 계 전기접점의 성능이 보다 우수함을 밝혔다.¹³⁴⁾

W-Cu 접점의 성능은 통상적으로 용침방법에 의해서 만들어진 것이 열간압축 등 다른 방법에 의해서

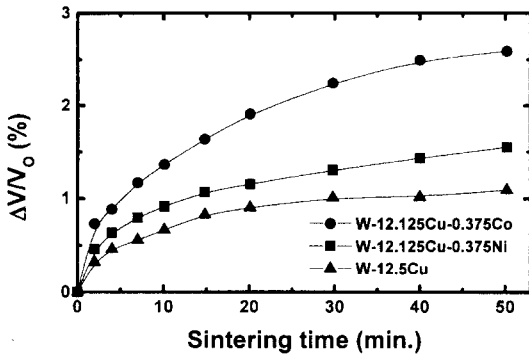


Fig. 17. Influence of added metals on shrinkage of W-12.125 wt.%Cu system, sintered at 1150°C in hydrogen atmosphere.

만들어진 것보다 우수하다는 점에서 용침방법이 많이 사용된다. Ni이나 Co를 미량 첨가하면 용침성도 향상시킨다는 점과 또한 미량의 활성제의 첨가가 Cu의 전기전도도에는 다소 나쁜 영향을 미칠 수 있다. 그러나 이들의 첨가가 기계적 특성의 향상 및 W-Cu 전기접점의 사용 성능에는 오히려 좋은 영향을 미친다는 점¹³⁵⁾ 때문에 이들 Ni이나 Co를 첨가한 W-Cu 전기접점재 등이 실제로 응용된다.

그러나, W-Cu 합금이 열산화소자로서 사용될 때는 무엇보다도 열전도도 및 열팽창계수와 같은 열물성이 사용 성능을 결정한다. 따라서, 계의 소결성 향상을 위해서 첨가된 활성금속이 열물성에 미치는 영향을 평가해야 된다. 소결시 활성제로 첨가되는 Co나 Ni은 모두가 W-Cu 계에서 열전도도를 결정하여 줄 Cu 기지상에 고용되기 때문에 계의 열물성에 나쁜 영향을 미친다. 그러나 Ni은 Cu와 전율고용체를 이루어 완전히 고용되는데 반하여 Co는 고용도가 적을 뿐만 아니라¹³⁶⁾ W과 금속간화합물상을 이루어 계면에 석출되는 까닭에 Ni에 비하여 열전도도에 미치는 영향이 적을 것이다. 따라서, W-Cu 분말성형체를 조밀한 소결체로 만들기 위해서 활성제를 첨가한다면 Co가 가장 적합한 활성금속이 되겠다.

활성제 첨가에 따른 열적물성의 저하를 피하면서 증강된 소결성을 얻을 수 있는 방법이 있다면 열물성을 응용할 W-Cu 복합계에서는 최선의 방법이 될 수 있다. 비록 상호 불용의 합금계로써 액상에서의 소결기구가 액상 유동에 의한 입자 재배열기구에 제한된다고 하더라도 W과 Cu 분말이 균일하고 미세하게 혼합되어 있다면 재배열기구에 의해서는 물론 고상

소결 단계의 소결수축에서도 도움이 될 것이다. 즉, 분말의 미세화는 바로 소결성을 증가시키며 또한 균일한 혼합은 앞에서 살펴본 바와 같이 고상입자의 재배열을 촉진시킨다. 이와 같은 미세하고 균일한 W 및 Cu의 혼합상은 기계적 합금화(mechanical alloying, MA) 방법을 통하거나 해당 산화물분말의 균일한 혼합 및 환원방법으로 얻을 수 있다. 달리 말하여 분말의 미세화를 통한 활성소결 방법이라 하겠다.

3.3. W-Cu 활성소결에서의 가능한 소결기구

3.3.1. 첨가된 활성금속의 역할

Moon과 Lee^{29,30)}에 의해서 W과는 달리 W-Cu 계의 소결에서는 Co 첨가가 Ni보다 더 큰 활성화효과를 나타낸다는 발표이후 다른 활성금속에 대한 조사도 많이 이루어졌다. Johnson과 German⁹⁵⁾에 의하면 활성효과의 크기는 Co>Fe>Ni>Pd로써 역시 W에서와는 역순으로 나타내었다. 이와 같은 결과는 Ihn 등⁹⁶⁾에 의해서도 다시 확인되었다. 다만 이들은 첨가량 등의 조건에 따라서 Co와 Fe의 순서가 바뀔 수 있음을 보고하였다.

미량의 활성금속을 W-Cu에 첨가함에 따라 소결성이 증가되는 기구를 설명하기 위해서는 앞에 3.1.절에서 기술된 바와 같은 상호 불용합금계인 W-Cu 액상소결에서 이들 활성금속의 첨가가 소결계에 물리적 및 화학적으로 어떠한 변화를 가져오게 할지를 살펴볼아야 할 것이다. 이들 활성금속의 존재는 액상이 등장하기 전까지의 승온단계와 또한 액상소결 후기인 W골격체의 소결단계에서 Cu와는 관계없이 W에 대한 활성소결에 효과를 나타낼 것이다. 한편 이들 Co, Fe 및 Ni 등에 활성금속은 그 정도는 다르지만 각각 Cu에 고용 및 용해된다. 이에 따라 액상 Cu의 W 표면에서 젖음성이 향상될 뿐만 아니라^{30,137)} 활성제가 일부 용해됨에 따라서 순수한 Cu 액상에서와는 달리 일부 W의 Cu 액상으로의 용해 가능성도 발생한다.⁸⁴⁾ 젖음성의 증가는 입자 재배열에 의한 수축을 증가시키며 또한 일부 용해 가능성은 용해 및 재석출 기구에 의한 액상소결을 가능하게 할 것이다. 그러나, 무엇보다도 큰 활성제의 효과는 이들 금속이 W과 Cu 액상사이에 W과 이온 금속간화합물상의 층을 형성하고 이들 금속간화합물층이 젖음성의 개선 및 W 확산을 돕는다는 점이다.

처음으로 W-Cu 계의 액상활성소결을 보고한

Moon과 Lee³⁰⁾는 활성제를 첨가하면 W 상에 대한 Cu의 젖음성도 증가하지만 Co가 Ni보다 우수한 활성제로 작용함은 Co는 Ni에 비하여 Cu 내에서의 용해도가 적고 또한 Cu와는 부분적으로 liquid immiscibility를 형성하기 때문에 W 입자와 Cu 상 계면에서 석출하면서 W₆Co₇ 금속간화합물상을 형성하고 이 금속간화합물상에 의해서 젖음성과 확산능이 향상되기 때문이라고 해석하였다. 이와 같이 금속간화합물상의 존재와 역할은 그 후 여러 연구자들에 의해서도 확인 및 인정되고 있다.^{95,96)} 이러한 금속간화합물층을 이루는 정도의 차이로써 여러 활성금속간에 나타내는 활성도의 차이가 되는 것이다. Johnson과 German⁹⁵⁾은 Co와 Fe가 Ni와 Pd보다 우수함은 전자의 금속들은 Cu 내에 용해도가 적어서 W의 금속간화합물로 석출되는 바에 비하여 후자의 금속들은 완전히 용해되므로 금속간화합물을 형성하지 않기 때문이라 해석하였다. 이들은 특히 이들 금속들에서 물질 수송 값의 대략적 계산을 통하여 설명을 뒷받침하였다.

앞에서 설명한 바와 같이 활성금속 첨가에 의한 액상 활성소결 기구는 첫째로 이들 미량 첨가금속과 W이 형성하는 금속간화합물층을 통하여 W 확산의 증가 및 젖음성의 향상으로 인한 소결성의 증가이다. 둘째로는 이들 금속간화합물층의 형성과 관계없이 첨가금속은 액상으로 W 고용 가능성 및 젖음성을 개선하고 W의 고상소결 단계에서는 활성소결의 활성제 역할을 한다는 것이다. 따라서, 활성금속 첨가에 의한 W-Cu 계의 액상활성소결에서 활성제의 역할은 불용계임에도 불구하고 활성제의 존재로 액상소결에서의 모든 가능한 소결단계를 가진다는 점으로 요약할 수 있다.

3.3.2. 나노구조에서의 증강된 소결기구

앞에 기술한 바와 같이 첨가제에 의한 활성소결로 얻은 조밀한 W-Cu 소결체는 높은 소결밀도에도 불구하고 첨가제에 따른 불순물 효과로 인해 열물성에 나쁜 영향을 미친다. 따라서 활성제의 첨가 없이 이루어질 수 있는 계의 소결수축기구는 주로 액상 등장에 의한 입자의 재배열과 W 고상소결 단계에 의존할 것이다. 3.1.절에서 살펴본 바와 같이 주어진 소결계의 정해진 소결조건 하에서, 입자 재배열 단계에 의한 소결성 향상방안은 성분분말의 입자를 미세하게 하고 혼합도를 높고 균일하게 하는 것이다. 이와 같

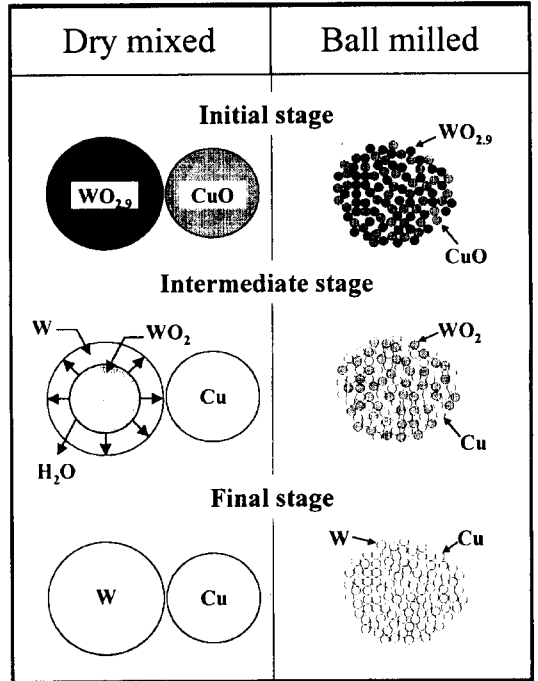


Fig. 18. Schematic diagram of reaction sequence during hydrogen reduction of dry mixed and ball milling W-Cu oxide mixture.

이 분말 입자가 미세할 뿐만 아니라 균일한 혼합 및 충전이 이루어진다면 W-Cu 계와 같은 불용용합금계라 할지라도 입자 재배열 및 고상소결 단계만의 소결 기구에 의해서도 그 소결성을 크게 높일 수 있다. 즉, 입자 미세화 및 균일 혼합에 의한 활성소결이 가능하다.

높은 소결성을 갖는 미세한 W-Cu 복합분말을 제조하는 방법으로는 그림 18에 미세화를 개략적으로 표시한 바와 같이 WO_{2.9}와 CuO 산화물분말을 볼밀링 방법으로 균일하게 혼합 후 환원하여 각 성분분말의 입도가 나노크기로 혼합된 W-Cu 복합분말을 얻는 것이다.¹⁰²⁾ 그림 19는 이렇게 얻은 W-Cu 나노복합분말의 SEM 사진이다. 이들 분말의 소결성은 매우 높아서 성형체밀도가 매우 낮은 MIM 탈지 성형체를 1150℃에서 2시간 소결시에도 그림 20에서 보여주는 바와 같이 소결체의 밀도가 이론밀도의 95% 이상에 달했다.¹³⁸⁾ 이와 같은 높은 소결성은 산화물의 볼밀링 혼합처리와 환원공정을 통하여 W 및 Cu 성분 분말의 미세화와 균일한 혼합, 즉 microhomogeneity가 이루어 졌기 때문이다. 이밖에도 나노구조의 W-Cu 복

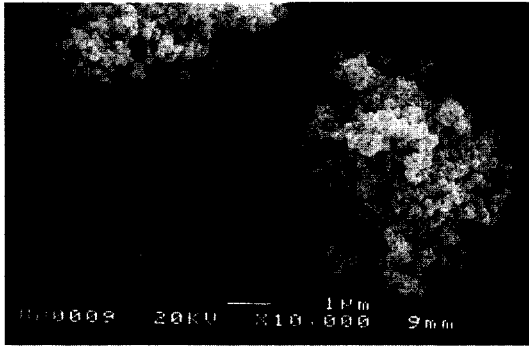


Fig. 19. Scanning electron micrograph of nanocomposite W-20 wt.%Cu powder prepared by ball milling and coreduction of pertinent oxide powders.

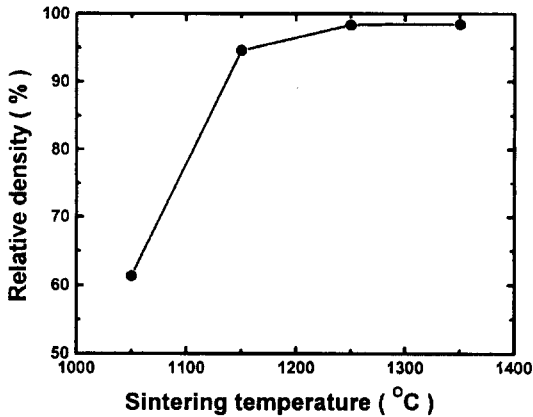


Fig. 20. Dependence of sintered density of W-20 wt.% Cu MIM specimens on sintering temperature; sintered for 2 h in hydrogen atmosphere.

합분말을 얻는 방법으로 W 및 Cu 분말을 혼합한 다음 고에너지 볼밀링 즉, 기계적 합금화 공정을 통하여 W 결정립과 Cu 상이 각각 나노크기로 분화되고 또한 부분적으로 강제고용에 의한 고용합금상도 존재하게 하는 방법이다. 즉, 기계적 합금화 방법의 이용이다. 그림 21은 기계적 합금화 방법으로 얻은 평형상태에 도달한 W-20 wt.%Cu 복합분말의 SEM 사진 (a) 및 TEM 조직 사진 (b)이다. 사진에서 볼 수 있듯이 W 결정립 크기는 수십 나노크기를 가지며 이러한 결정립의 크기는 X-선 회절분석을 통하여서도 확인되었다.¹⁰⁵⁾ 그림 22는 소결온도에 따른 이들 기계적 합금화한 W-Cu 복합분말의 소결밀도를 나타낸 것이다. 이 그림에서 보여 주는 바와 같이 기계적 합금화 방법으로 만든 W-Cu 복합분말의 소결성은 매

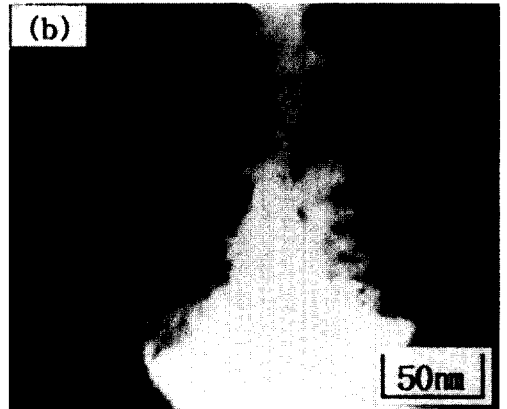
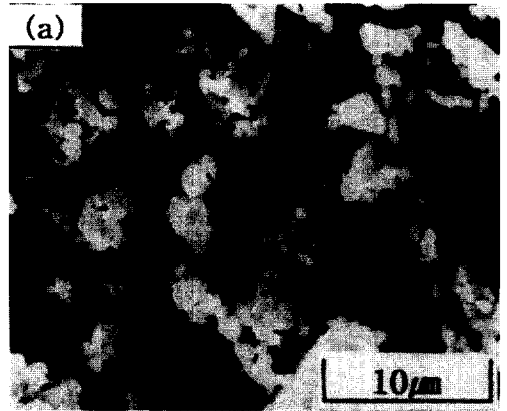


Fig. 21. Morphology of MA W-20 wt.%Cu composite powder milled for 100 h; (a) SEM micrograph and (b) bright field TEM image.

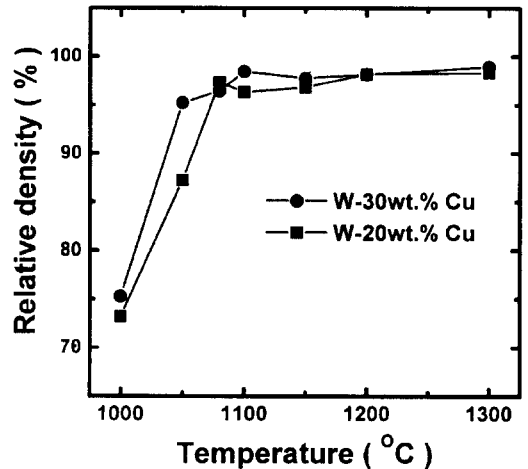


Fig. 22. Sintered density vs. sintering temperature for MA W-Cu specimens sintered for 1 h in hydrogen atmosphere.

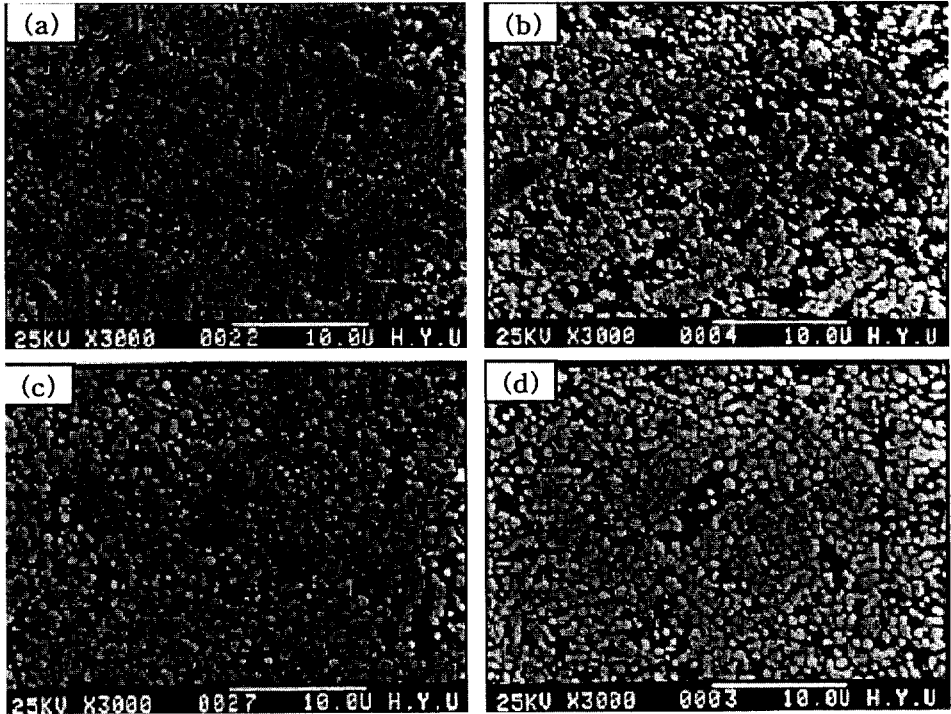


Fig. 23. SEM micrographs of the MA W-30 wt.%Cu sintered at various temperature; (a) 1100 °C, (b) 1150 °C, (c) 1200 °C and (d) 1300 °C.

우 높아서 기계적 합금화된 W-Cu 분말성형체는 1100°C에서 소결시 97% 이상의 소결밀도를 보였으며 1300°C에서 1시간 소결한 경우 거의 완전한 조밀화가 이루어졌다. 이러한 높은 소결밀도에도 불구하고 그림 23에서 보여주는 바와 같이 W 결정립 성장은 별로 일어나지 않았다.¹³⁹⁾

위에서 살펴본 바와 같이 기계적 합금화 방법으로 제조한 W-Cu 복합분말의 소결성은 매우 높았다. 이와 같이 기계적 합금화된 W-Cu 분말의 높은 소결성은 나노크기로 균일하게 혼합된 W 분말 결정립의 높은 소결성으로 인하여 고상온도에서지만 각각의 기계적 합금화된 복합분말내에 존재하는 극미세 W 결정립들간에는 나노분말 고유의 높은 소결성으로 소결수축이 활발히 진행된다. 이에 따라 강제 고용된 Cu 원자와 W 결정립과 혼합된 상태로 존재하였던 Cu 상은 석출 또는 떠밀려 분리되면서 W 분말 표면의 Cu 층이나 Cu 풀(pool)을 형성한다. 이들 Cu 상은 소결온도가 점차 높아짐에 따라 용점이하의 온도에서도 준액상과 같은 유동거동을 보이며 W 입자에 재배열과 기계적 합금화 방법으로 제조된 분말형태의

변형을 통해 소결계의 조밀화에 기여하게 된다.¹¹¹⁾ 그리고 Cu의 용해와 함께 그 내부조직은 이미 조밀한 소결체 형태를 갖춘 각각의 기계적 합금화된 분말의 재배열을 가져온다. 이 과정에서 소결체의 밀도는 95% 이상에 조밀화가 이루어지며 그 이상에 소결온도나 소결시간의 연장과 함께 2차 재배열에 의하여도 높은 소결밀도를 얻게 된다. 그림 24는 이들 과정을 개략적으로 도시한 그림이다.¹¹²⁾

W 및 Cu의 두 산화물분말을 혼합하여 불밀링한 후 환원해서 얻은 경우나 해당 금속 분말을 기계적 합금화방법으로 얻는 경우에 W-Cu 나노복합분말이 보여주는 높은 소결특성은 나노크기의 W 결정립이 지닌 고유의 높은 고상소결성과 미세하고 균일한 Cu 분포에 따른 높은 유동성에 의한 증강된 재배열 특성으로 설명될 수 있다. 그러나, 기계적 합금화 과정이 장시간의 고에너지 불밀링 처리라는 점에서 불과 용기로부터의 Fe 등 활성제 원소의 유입가능성을 배제할 수 없다. 실제로 50시간 이상 처리시에는 불순물 원소의 유입이 활성효과를 미칠 수 있음이 밝혀졌다.¹⁰⁷⁾ 따라서, 불순물 제어가 엄격하여야 할 경우

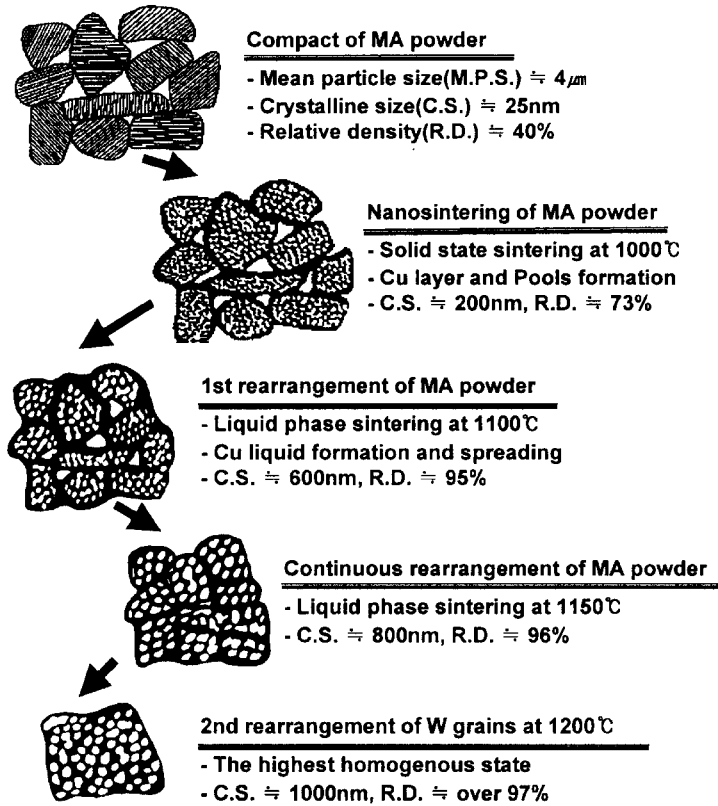


Fig. 24. Schematic diagram of the double rearrangement process of MA W-Cu powder.

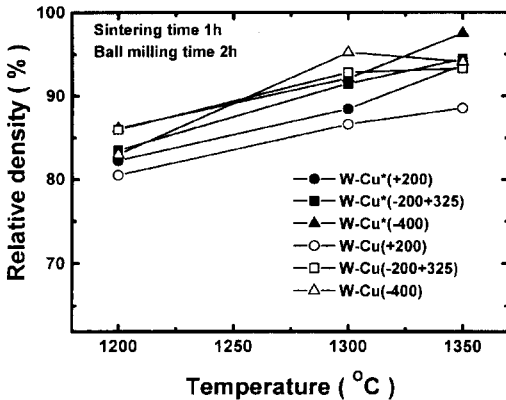


Fig. 25. Sintered density vs. sintering temperature for the W-30 wt.%Cu MIM Specimens, which were prepared by using the Cu powder fractionated before and after the ball milling of Cu powder. (Cu* fractionated after the ball milling)

이 점이 고려되어야 할 사항이다.

W-Cu 나노복합분말이 아니더라도 미세한 W 분말

과 미세한 Cu 분말을 균일하게 혼합되어지고 또한 균일하게 충전되는 조건이 이루어진다면 비록 액상 소결의 중요기구인 용해 및 재석출의 소결단계가 배제된다 하더라도 보다 활발한 입자 재배열기구에 의해서 소결성을 향상시킬 수 있을 것이다. 실제로 W 과 Cu 분말의 크기와 형태가 유사하도록 조절하여, 균일하고 높은 혼합도 및 충전율을 이룰 때 W-Cu 성형체의 소결성은 크게 증가하였다. 그림 25는 평균입도가 -325 mesh의 Cu 분사분을 일부는 그대로 일부는 볼밀링 처리를 한 다음 이들 두 종류의 분말을 각기 다른 크기로 분급하여 분말의 크기와 볼밀링 처리 여부로 구분되는 여섯 가지 다른 종류의 Cu 분말을 평균입도가 4.28 μm인 W 분말과 볼밀링 방법으로 혼합한 다음 이들 시편의 소결온도에 따른 소결특성을 나타낸다.¹⁴⁰⁾ 그림에서 보여주는 바와 같이 볼밀링 처리를 한 -400 mesh Cu 분말을 사용한 W-Cu 시편이 가장 높은 소결밀도를 나타내었다. 동일한 방법으로 평균입도가 3 μm인 Cu 전해분말을 볼밀링 처리 한

다음 1350°C에서 소결한 경우 98% 이상의 소결밀도를 얻었는바 미세한 분말을 균일한 혼합 및 충전만으로 충분한 조밀화가 가능함을 나타냈다.¹⁴¹⁾

4. 활성소결시킨 W 및 W-Cu의 물성 및 응용

서론 부에서 간단히 기술한 바와 같이 미량의 철족 금속을 첨가하여 활성소결시킨 W 소결체의 경우 특히 입계에 석출된 활성금속상에 영향으로 가공성 및 일부 기계적 특성의 열화가 수반된다. 이들 첨가금속은 열적 및 전기적 특성등 일부 물리적 성질에도 또한 나쁜 영향을 미친다. 다만, W-Cu는 전기접점재로 사용할 경우 일부 활성금속의 첨가가 소결성의 향상뿐만 아니라 기계적 및 내아크 특성을 향상한다고 알려졌다.⁸²⁾ 그러나 W-Cu 재가 열산화재와 같은 열처리 목적으로 응용되는 경우 활성금속의 첨가에 따른 열물성, 특히 열전도도의 감소는 피할 수 없다.

이들 불순물의 영향 이외에도 활성소결한 W 또는 W-Cu 부품의 물성분석에 있어서 일반적인 소결재료에서 보여주는 바와 같은 물성과 조직간에 관계를 결정하는데 변수들을 고려 해야함은 물론이다. 즉, 소결체의 조직 특성을 대표하는 기공도와 결정입도는 바로 이들 물성을 결정하는 또 다른 변수이다. 특히 전자의 경우는 기계적 특성에 그리고 후자에 경우는 물리적 특성에 큰 영향을 미친다.

4.1. 활성소결한 W 성형체의 물성 및 응용

4.1.1. 기계적 및 물리적 특성

Ni을 첨가하여 활성소결한 W 성형체의 기계적 특성은 앞서 언급한 바와 같이 Ni의 첨가량, 원료 W 분말입도, 소결 후의 기공도 및 결정립도에 크게 의존한다. 지금까지 여러 연구자들에 의해서 이루어진 실험측정 데이터는 많지만 이들 측정값이 자기 상이한 조건하에서 얻어지기 때문에 동일한 선상에서 비교는 의미가 없다. 다만 이들 데이터를 순수한 W 소결체의 그 값과 비교하므로 W 활성소결체의 기계적 특성을 상대적으로 판단한다.

Li와 German³⁹⁾은 다양한 활성제를 사용한 W 활성소결 시편의 상온에서 기계적 특성을 분석한 다음에, 미세한 W 분말(0.7 μm FSSS)에서 Ni을 활성제로 하고 그 양이 0.3 wt.%일 때 90% 이상의 비이론밀도치

를 갖게 충분한 조밀화가 이루어졌으며, 이때 최고값의 기계적 성질을 얻을 수 있다고 보고했다. 이들이 제시한 경도값은 결정입도에 따라서 다소 차이를 보였으나 45-75 HRA이며 항절력값은 약 450 MPa이었다. 이와 같은 상온에서의 경도 및 항절력값은 앞서서 다른 연구자들이 비슷한 조건에서 Ni이 첨가된 W 활성소결체에서 얻은 측정값들과 비슷하고,^{4,23,142)} 순수한 W 소결체의 그것과 비교하면 경도값은 활성소결 시편의 값이 약간 높고 항절력치는 다소 낮은 값이다.¹⁴³⁾ 특히 활성소결한 W의 인장강도값은 120-150 MPa로 순수한 W 소결체의 인장강도값이 기공도에 따라서는 통상적으로 300-400 MPa인 점에 비하면 1/2 미만의 낮은 값을 나타내었다.¹⁴⁴⁾

W는 고온점금속으로서 고온에서 사용된다. 따라서 Ni을 첨가해서 활성소결한 W 시편의 고온에서 기계적 특성은 보다 중요하다. Moon 등^{56,145)}은 평균입도가 1.2 μm인 W 분말에 0.2 wt.%Ni을 첨가하여 활성소결로 얻은 비이론밀도가 97% 이상인 W 시편의 고온에서 기계적 성질을 측정하였다. 이들 시편의 고온시험전 결정립의 평균크기가 약 15 μm이었으나 고온실험 중 결정립은 다소 성장하였다. 그림 26과 그림 27은 각각 시험온도의 함수로 표시한 Ni을 첨가하여 활성소결된 W 소결시편의 인장강도와 경도

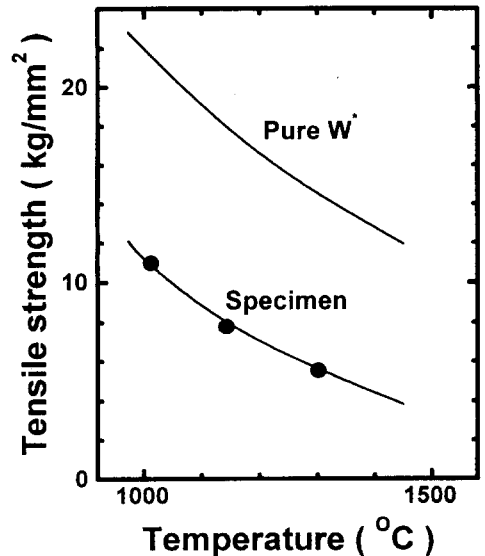


Fig. 26. Dependence of the tensile strength on the testing temperature for the activated sintered W-specimen in comparison with that of pure W.

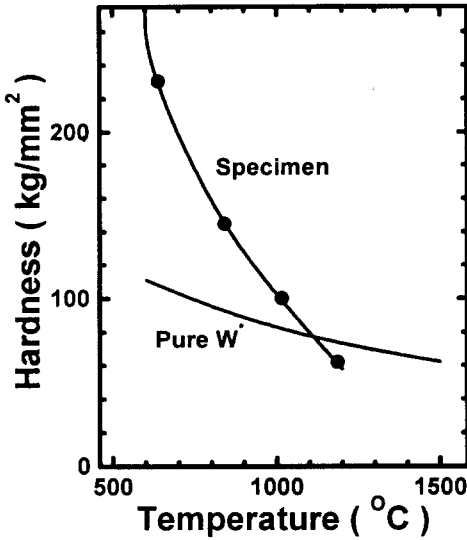


Fig. 27. High temperature hardness as a function of testing temperature for the activated sintered W-specimen, compared with that of pure W.

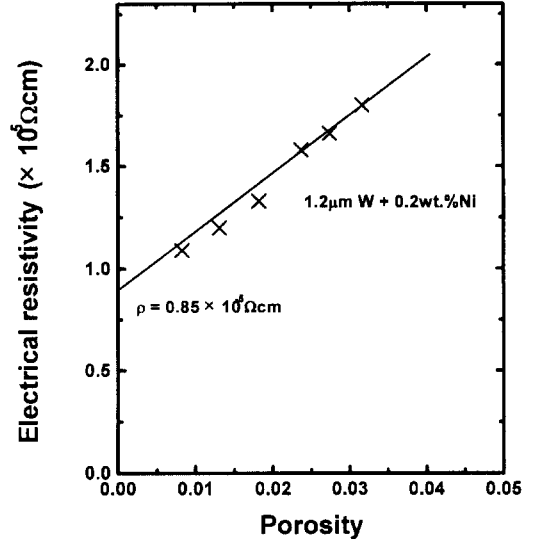


Fig. 29. The dependence of electrical resistivity on the porosity for the Ni-activated sintered W-Compact made of 1.2 μm W-powder.

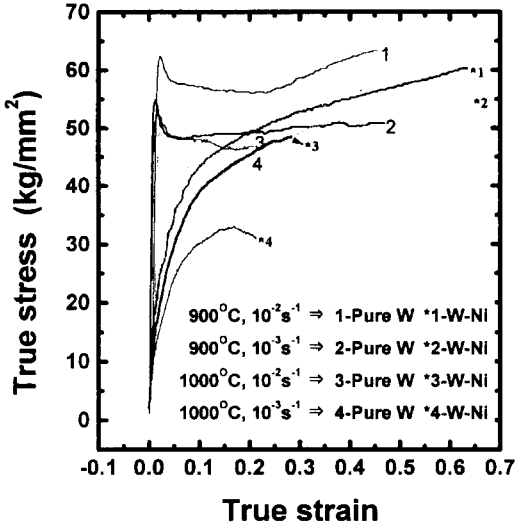


Fig. 28. Compressive true stress-strain curves for pure W and 0.4wt.%Ni doped W. (Each specimen condition was 5, 6% porosity and 7, 23 μm grain size)

값을 나타낸다. 그림에서 보여주듯이 인장강도값은 1400°C에서 43 MPa이고 1100°C에서는 113 MPa로 순수한 W 소결체의 그 값의 약 1/2 또는 1/3에 값에 머물렀으나 경도값은 오히려 1100°C 이하에서는 더 높은 값을 가졌다.

고온에서 압축응력-변형거동은 고온가공을 위한 중요한 제원일 뿐만 아니라 분말 소결체는 일반적으로 압축 항복강도값이 인장강도에 비하여 높은 값을 갖는다는 점에서 큰 의미를 갖는다. 그림 28은 0.4 wt.%Ni을 첨가한 W 활성소결 시편과 순수한 W 소결시편을 각각 900 및 1000°C의 시험온도에서 변형률 10^{-2} 및 $10^{-3} s^{-1}$ 로 압축시험을 할 때 진응력-변형곡선을 나타낸 것이다.¹⁴⁶⁾ 순수한 W 소결체에서는 항복점이 뚜렷하다는 점, 그리고 이때 유동 변형응력이 다소 높다는 점에서 차이를 보였으나 두 경우 모두 파괴될 때까지 진변형량이 0.2 이상을 나타내었으며, 특히 주목 할만한 점은 900°C에서 활성소결시킨 W 시편의 연신률이 오히려 순수한 W의 그것보다 높은 값을 나타내었다. 이와 같은 고온에서 압축거동은 이들 활성소결시킨 W 성형체들이 대부분 일차적으로 압축변형에 의한 후속가공을 통하여 최종 용도의 제품으로 만들어진다는 점에서 중요한 특성이 된다.

Moon 등¹⁴⁷⁾에 의하면 기공을 포함하는 소결체의 전기비저항은 결정입도나 불순물 등의 다른 영향을 배제하였을 경우에 구형의 내부기공을 갖고 그 기공도의 크기가 0.1 미만의 소결체의 전기비저항값은 다음과 같은 관계식으로 나타낼 수 있다.

$$R_s = R_0(1+1.2p) \tag{6}$$

위의 식 (6)에서 R_s 와 R_0 는 각각 소결체와 덩어리 금속의 전기비저항이며 p 는 기공도를 나타낸다.

그림 29는 0.2 wt.%Ni를 첨가한 W 활성화소결체의 기공도에 따른 전기비저항값을 나타낸다. 이 그림에서 기공 의존도는 무척 커서 $R_s/R_0=(1+33p)$ 에 가까웠다. 이는 물론 식 (b)의 유도가 가정된 결정립 크기나 기공의 모양 등이 고려되지 않았다는 점도 영향을 미칠 것이나 무엇보다도 활성화제 Ni의 영향으로 판단된다. 위에 관계직선을 내연삽입하여 기공도가 0인, 즉 종축과 만나는 점에서 전기비저항값을 보면 그 값은 약 $8.5 \times 10^{-6} \Omega\text{cm}$ 로 순수한 W의 전기비저항값에 약 1.5배가 된다. 그림 30은 첨가된 Ni 활성화제가 W 소결체의 열팽창계수에 미치는 영향을 나타낸다. 그림에서 보여주는 바와 같이 미량(0.2-0.4 wt.%) 첨가된 Ni은 W의 열팽창계수에 큰 영향을 미치지 않으나 Ni의 양에는 비례하였다.

4.1.2. 가공성 향상

앞에서 살펴본 바와 같이 통상적으로 Coolidge 방법으로 소결한 W 성형체에 비하여 Ni을 첨가하여 활성화소결시킨 W 성형체는 그 기계적 특성에 뒤떨어진다. 그러나 무엇보다도 큰 약점은 첨가된 Ni에 따른 취성이 큰 조직 특성으로 단조, 스웨이징 또는 압연으로 이어지는 후속가공을 어렵게 한다는 점이다. 일반적으로 소결체의 소성가공에 있어서도, 기공도에 대한 고려 이외에는 기타 주조재의 소성가공과 유사하게 취급된다. 다만, 소결재의 기공도에 따른 항복조건 및 진응력-변형 관계식의 수정이 요구될 뿐 소성재의 조직 특성 및 가공변수에 따른 가공성의 관

계는 그대로 성립된다. 그러나, Ni을 첨가하여 활성화소결한 W 성형체의 가공성은 Ni의 첨가가 조직특성에 미치는 또 다른 변수가 되는 까닭에 기존의 가공재의 조직과 가공변수간에서 얻어진 관계를 더욱 복잡하게 한다. 즉, Ni의 첨가량의 과다나 존재 부위 또는 화학적 상태 등은 소결변수와 관련하여 소결체의 조직특성을 결정하고 이에 따른 가공변수의 선택 가능성 또한 무한 할 것이다.

활성소결체의 가공성 향상을 위한 설계로써는 활성화제에 의한 활성화소결의 효과는 언뜻 가급적 첨가하는 활성화제의 양을 줄이는 것이다. 적은 양의 경우 과도한 결정립의 성장도 억제할 수 있으며 또한 소결 후 냉각속도의 조절로서 입계에 석출되는 취성의 원인을 제공하는 Ni rich 상을 최소화 할 수 있다. 적절한 기공도의 존재는 또한 입자성장을 억제할 뿐만 아니라 항복응력을 감소시키며 또한 취성이 큰 Ni 상이 입계 또는 삼중, 사중점이 아닌 아직도 열려진 상태인 이들 기공 부위에 존재할 수 있는 가능성을 준다. 이밖에도 가공변수, 작용응력의 크기, 변형속도 및 소성가공 방법 등도 가공성에 영향을 미친다.

Kim과 Moon¹⁴³⁾에 의하면 upsetting 단조시 가공도는 Ni 첨가량, 기공도 및 초기 분말입도에 모두 의존하였으며, 입도가 4.4 μm 인 W 분말의 경우 0.05 wt.%Ni을 첨가하고 소결체의 기공도가 10% 정도에서 가장 좋은 가공도를 얻었다. 그러나 1.4 μm 인 W 분말에 경우는 0.1 wt.%의 Ni을 첨가한 경우에서 가장 좋은 가공성을 보였다. 이들은 이러한 이유를 W 입계에 존재하는 Ni 층에 두께와 관계지어 설명하였다. 계속되는 연구에서 이들 그룹은 윤활제의 사용 및 작용응력의 증가를 통하여 4.4 μm W 분말에 0.05 wt.%Ni을 첨가하고 소결체의 비이론밀도가 90%에 달한 경우 더욱 50% 가까운 가공비를 얻었다.⁵¹⁾

이들은 후속 되는 연구에서도 소결 후 냉각속도를 달리하여 Ni 석출량의 조절을 통해서¹⁴⁸⁾ 또는 Ni을 진공 중에서 증발시킴으로써 소결시 도움을 주었지만 가공성에는 나쁜 영향을 미치는 Ni 상을 제거하여 가공성을 증가시키기 위한 여러 실험을 행하였다.^{76,77)} 그러나, 그 어느 경우에 있어서도 가공성에 향상을 설명할 일관된 실험결과를 얻지 못하였다. 다만 정성적인 분석 결과 냉각속도에 조절로써 Ni에 입계석출이 어느 정도 억제되고 또한 이들 Ni을 진공처리 방법 등으로 제거되었을 때 가공성에 향상은 다소 얻을

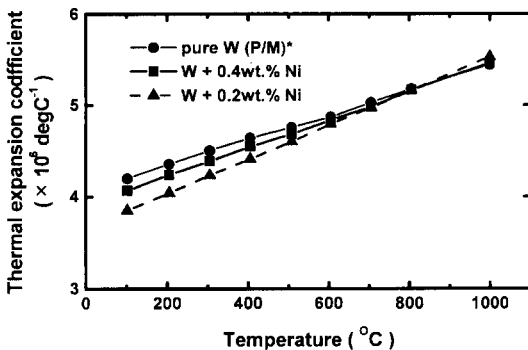


Fig. 30. Linear thermal expansion coefficient vs. temperature for the activated sintered W-specimens with different Ni content, compared with that of normal sintered pure W.

수 있었다. 그림 28에서도 보여준 바와 같이 소결조직의 최적상태와 함께 최적 변형조건 하에서는 비록 Ni 활성소결시킨 W의 진변형값이 0.5이상에 달한다는 점에서 적절한 후속가공의 공정개발은 가능할 것이다.

4.1.3. 응용 가능한 분야

Ni 활성소결한 W 제품은 앞에서 살펴본 바와 같이 저온소결이라는 제조공정상의 이점에도 불구하고 이 소결재의 기계적 특성이나 가공성은 통상적인 방법으로 소결한 순수한 W 제품보다 뒤떨어진다. 그러나 이들 활성소결한 W의 일부 물리적 및 전기적 특성은 후자의 그것에 비하여 크게 뒤지지 않는다는 점에서, 또한 비록 기계적 특성에서 떨어지지만 경제성이 이 결점을 충분히 대체될 수 있는 경우이며 복잡한 후속가공공정에 필요성이 없을 때 활성소결한 W 제품은 응용될 수 있을 것이다.

활성소결한 W 재료의 열물성은 순수한 W의 그것과 큰 차이가 없다. 또한 표 2에서 보여주는 바와 같이 활성소결한 W 재료의 방사능흡수율도 순수한 W 재료의 그것과는 20%미만에 차이를 나타낼 뿐이다.⁵⁵⁾ 따라서 이들 활성소결한 W 재료는 기존의 W 재료가 이 분야에서 쓰였던 용도에, 즉 1차적으로는 열물성이 요구되며 고온강도는 2차적으로 요구되는 고온구조재료와 방사능차폐분야에 응용될 수 있을 것이다. 이와 같은 범주에는 기계적 특성은 2차적인 의미를 갖는 TIG 용접전극에 응용도 마찬가지이다. Kim 등^{57,149)}은 활성소결한 W를 가스-텅스텐 아크전극으로 사용하여 용접실험을 통하여 이 전극의 용접성이 비록 ThO₂를 첨가한 W 전극재료에 비하여서는 뒤떨어졌으나 순수한 W의 성능에는 비교될 수 있었다고 보고했다.

Ni 활성소결한 W 재료에 또 다른 장점은 저온소결의 가능성에 따른 Coolidge 소결방법에서 요구되는

제품의 치수나 형태의 제한으로부터 자유로울 수 있다는 점이다. 물론 순수한 W 제품도 어떤 형태로든지 제조될 수 있지만 이럴 경우 반드시 최소한 2500℃ 이상에 고온로에서 간접 소결방법에 의해서 소결이 이루어져야 한다. 그러나 1500℃ 이하에서의 저온소결이 가능한 활성소결 W에서는 어느 형태나 크기에 영향을 받지 않는다. 복잡한 형태를 갖는 W 부품을 소성가공과정이 요구되지 않는 MIM 공정으로 제조할 경우에도 활성소결방법은 응용될 수 있다.⁷⁵⁾

4.2. 활성소결한 W-Cu 성형체의 물성 및 응용

W-Cu 소결체의 물리적 및 기계적 성질은 W과 Cu 각각 독립된상을 유지하면서 혼합된 복합재라는 점에서 일반적으로 복합상에서 적용되는 복합체 물성의 규칙을 따라 결정될 것이다. 혼합상의 조직이 방향성을 갖지 않는 균일한 조직일 경우 일반적인 혼합물이 적용될 것이다. 결정립의 미세화 정도나 형태, W 및 Cu 원료분말의 순도 및 혼합도, 그리고 소결체의 잔류기공도 등에 따라 다소 차이가 있겠으나 W-Cu 소결복합체의 물성에는 두 성분금속의 물성과 조성에 따라 기대되는 혼합물에 의한 물성이 비교적 잘 일치하는 것으로 밝혀졌다.⁸²⁾ 전기접점이나 열산재 또는 고온구조재 등으로 사용될 W-Cu 복합재에서 요구될 일부 물리적 및 기계적 특성의 평가를 위해서 W 및 Cu의 특성을 표 3에 종합하였다.⁹⁴⁾ 실제로 W-Cu 합금에서 조성에 따른 일부 중요물성에 보고된 데이터를 분석한 결과 위에서 기술한 바와 같이 비교적 혼합물이 잘 적용된다고 밝혀졌다.^{92,150,151)}

Johnson과 German의 보고⁹⁰⁾에 의하면 Co, Fe, Ni, Pd 등에 활성금속의 첨가에 따른 열전도도의 감소는 약 10-15 wt.%가 된다. 전기전도도에 있어서도 비슷한 결과가 기대된다. 그러나, 경도 및 항절력값은 증

Table 2. The comparison of the measured half value layer between the pure W-plate and the Ni-activated sintered W-plate for the various γ -ray energy

γ -ray energy (MeV)	Half value layer		Ratio (B/A)
	pure W-plate (A)	Ni-activated sintered W-plate (B)	
1.00	10.17	11.85	1.17
1.25	11.89	13.32	1.12
1.50	12.78	14.28	1.12

Table 3. Properties of pure tungsten and copper

Property	Tungsten	Copper
density, g/cm ³	19.3	8.96
thermal expansion, ppm/°C	4.5	16.6
thermal conductivity, W/(°Cm)	174	403
heat capacity, J/(kg °C)	136	385
elastic modulus, GPa	411	145
Poisson's ratio	0.28	0.34
melting temperature, °C	3387	1083
strength, MPa	550	120

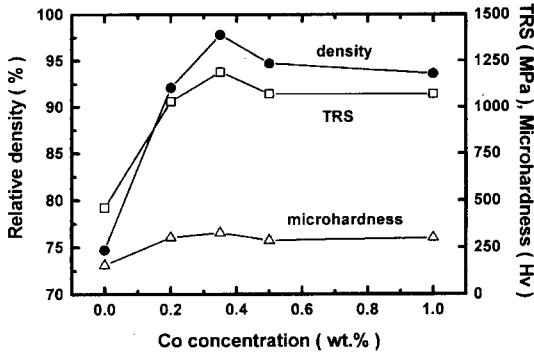


Fig. 31. Effect of Co additions on the sintered density, transverse rupture strength (TRS), and Vickers microhardness of W-10 wt.%Cu. Sample sintered at 1300 °C for 1 h.

가되었으며 Co의 효과가 가장 큰 것으로 나타났다.⁹⁴⁾ 그림 31은 Co 첨가량에 따른 W-10 wt.%Cu 계의 소결밀도, 항절력 및 경도값의 변화를 나타낸다. 통상적으로 경도나 기계적 강도가 증가하면 연신률은 감소하나 Lee 등에 발표에 의하면 미량의 P를 첨가한 Ni를 활성금속으로 사용한 W-Cu 계에서는 연신률의 증가도 기할 수 있었다고 보고되었다.^{97,152)}

W-Cu 복합재가 전통적으로 응용되는 회로차단설비의 고부하전기접점, 방전가공용 전극, 전기저항 용접전극, 평형추 등에 사용할 때 원칙적으로 미량의 활성금속을 첨가한 활성소결 방법이 응용 가능하다. 이 점은 응용분야로 새롭게 기대되고 있는 마이크로파 차단부품 등에도 그대로 적용될 것이다. 그러나, 낮은 열팽창계수와 높은 열전도 특성을 지니기 때문에 앞으로 그 응용 가능성을 크게 주목받는 고직접반도체칩의 열소산부품재로 사용되기에는 좋지 않다. 이는 활성제로 첨가하는 금속의 양이 비록 미량이라 할지라도 열물성 저하를 가져오기 때문이다. 따라서, 이들 경우에는 성분 분말의 미세한 혼합 및 균일한 충진을 통한 활성소결 방법이 적합할 것이다. 즉, 나노구조의 W-Cu 복합분말이나, 기존 분말을 사용하더라도 가급적 미세한 입도의 W 및 Cu 분말을 사용하고 최대한 균일한 혼합도를 갖는 W-Cu 혼합분말을 원료로 사용하여야 될 것이다.

5. 결 어

활성소결이란 화학적, 물리적 및 기계적 처리를 통

하여 분말 성형체의 소결성을 크게 증가시키는 상태에서 소결을 말하며 미량의 원소의 첨가, 소결 분위기, 분말입도나 그 표면적 변화 등에 의해서 활성소결의 효과를 얻을 수 있다. 이러한 현상은 일반적으로 소결시 물질 수송이 체확산기구에 의한다고 할 때 다음과 같이 표시되는 소결 수축 시간식으로부터 이해 할 수 있다.

$$\frac{\Delta L}{L} = \left(\frac{D_v \gamma \Omega}{kTR_0^3} \right)^{1/2} t^{1/2} \quad (7)$$

위 식 (7)에서 소결변수인 온도 T 및 시간 t가 일정할 때, 소결 수축은 체확산계수 D_v , 표면에너지 γ 의 값이 증가할수록 증가하며 또한 분말의 입도가 작아질수록 증가한다.

W 활성소결에서 여러 철족활성금속 중에서 Ni가 가장 우수한 활성제인 이유나 활성소결의 기구를 W 및 Ni의 전자교환에 근거한 W 확산능의 증가라는 해석이 큰 대세를 형성하고 있으나, 이론 역시 현상론적으로 관찰되는 활성소결의 많은 부분을 설명하기에는 부족하다. 첨가된 Ni의 화학적 및 물리적 상태와 관련된 가능한 소결 촉진영향, 특히 Ni의 액상 또는 준액상 거동 등은 소결에 중요한 영향을 미칠 것이다.

상호 불용계인 W-Cu계에서 Co가 가장 좋은 활성제인 까닭은 첨가된 금속과 W이 형성하는 금속간 화합물의 용이성과 관계되며 이렇게 형성된 W과 Cu 사이에 형성된 Co_3W_6 금속간화합물상은 W의 확산을 증가시킬 뿐만 아니라, 점음성도 향상시킨다. 또한 Co로 인해서 W 원자에 액상으로 용해 가능성이 생겨서 용해 및 재결정기구에 의한 소결 기여도 가능하다.

활성제 첨가가 가져오는 물성의 열화가 문제될 경우에 가능한 W-Cu 계의 활성소결 방안은 재배열이 주도하는 소결 조밀화를 가능하게 하는 미세한 혼합 및 충진을 가진 나노구조의 W-Cu 복합분말을 사용하는 방법이 고려되어야 할 것이다.

감사의 글

본 연구는 한국과학기술원 재료계면공학센터를 통한 한국과학재단 우수연구 센터 지원금으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 1-127. W 및 W-Cu 계의 활성소결연구(I), 한국분말야금학회지, **6**(1), (1999).
128. H. S. Cannon and F. V. Lenel: Pulvermetallurgie, F. Benesovsky (Ed.), Proceedings of Plansee Seminar 1952, Metallwerk Plansee, Reutte/Tirol (1953) 106.
129. 강석중: 소결, 과학문화사, 대전 (1997) 183.
130. W. J. Huppmann: Sintering and Catalysis, G. C. Kuczynski (Ed.), Plenum Publ., NY (1975) 359.
131. K. V. Sebastian and G. S. Tendolkar: Powder Metall., Int., **11** (1979) 62.
132. W. L. Huppmann et al: Z. Metallkde., **70** (1979) 707.
133. H. H. Hausner: Powder Metall., Int., **2** (1997) 6.
134. 문인형, 이재성: 대한금속학회지, **15** (1977) 131.
135. H. Takeuchi, S. Tomita and M. Osawa: 日本金屬學會誌, **31** (1967) 428.
136. T. B. Massalsk: Binary alloy phase diagram, 2nd ed. Materials Park, OH, ASM International (1990) 1181.
137. S. K. Joo, S. W. Lee and T. H. Ihn: Metall, Mater., Trans., **25A** (1994) 1575.
138. I. H. Moon et al: World Congress PM'94, Nanoscale Materials, Paris, EPMA, **3**, (1994) 1807.
139. 김진천, 문인형: 한국분말야금학회지, **5** (1998) 89.
140. I. H. Moon, S. H. Kim and J. C. Kim: Advances in Powder Metall. & Particulate Mater., Cadle and Narasimhan (Eds.), Princeton, NJ, MPIF-APMI., (1996) 19-149.
141. 류제식: 한양대학교 석사학위논문, (1998).
142. H. H. Hausner: Handbook of Powder Metall., Chemical Publ. Co. NY (1982) 424.
143. I. H. Moon and Y. D. Kim: Modern Development in Powder Metall., **17** (1989) 77.
144. 권영순, 한상목, 문인형: 대한금속학회지, **17** (1979) 9.
145. 조성호, 김은표, 유승철, 문인형: *ibid.*, **26** (1988) 992.
146. 한승규: 한양대학교 석사학위논문, (1999).
147. I. H. Moon, S. M. Jung, Y. S. Kwon and J. Choi: Int. J. Refractory Hard Metals. **6** (1987) 46.
148. I. H. Moon, S. H. Cho, M. J. Suk and S. C. Yoo: *ibid.*, **9** (1990) 50.
149. 문인형, 김은표: 대한민국 발명특허 40285호, (1990).
150. F. Benesovsky: Pulvermetallurgie und Sinterwerkstoffe, Metallwerk Plansee AG. Reutte (1980) 179.
151. A. J. Stevens: Powder Metall., **17** (1974) 331.
152. J. S. Lee et al: Proc. 2nd Intern. Conf. on Tungsten & Refractory Metals (1994).