

W-Cu 합금의 제조방법에 관한 연구동향

홍문희 · 이 성 · 노준웅 · 백운형
국방과학연구소

1. 서 론

W-Cu 합금은 강하고 밀도가 높은 텅스텐과 연한 구리로 구성된 일종의 복합재료로서, 높은 전기 및 열전도도, 우수한 내아크 저항성, 반도체 소재(Si와 GaAs)와 열팽창계수의 유사성 등으로 인하여, 민수 용으로는 고출력의 전기접점 재료와 IC용 방열(heat sink) 재료로 각광을 받고 있다. 또한, W-Cu 합금은 밀도가 높을(약 15 g/cm^3) 뿐만 아니라 고속변형 시에 순수한 구리와 유사한 연성을 나타내기 때문에 군수분야의 중요 무기체계인 성형장약탄(shaped charge ammunition)의 차세대 라이너 재료로서의 높은 적용 가능성을 갖고 있다. 이러한 W-Cu 합금의 민수 및 군수 분야에서의 폭 넓은 적용은 결합이 없고 균일한 미세조직을 갖는 W-Cu 합금을 제조할 수 있는 공정에 대한 개발을 요구하고 있다.

W-Cu 합금을 제조하는 방법으로는 텅스텐 골격체(skeleton)를 먼저 제조한 후 골격체에 있는 개기공들(open pores) 사이로 Cu 액상을 침투시키는 용침법(infiltration)이 전통적으로 널리 이용되고 있다.^{1,3)} 그러나, 용침법의 경우에는 텅스텐 함량이 매우 높거나, 시편의 형상이 복잡하거나, 혹은 크기가 큰 경우에는 골격체나 용침 과정 중에 폐기공들(closed pores)이 생성됨으로써 균일한 조직을 얻을 수 없는 단점이 있다. 따라서, 일반적인 분말야금 공정과 같이 텅스텐과 구리 분말을 적절한 비율로 혼합한 후 성형하고 액상 소결(liquid phase sintering)하여 제조하는 방법이 많은 연구자들^{4,10)}에 의해 시도되고 있다. 그러나, 이 방법 또한 텅스텐과 구리의 매우 제한된 상호 용해도(solubility)로 인하여 치밀화가 용이하지 않기 때문에 내부에 많은 기공을 남기는 문제점을 갖고 있다.

이러한 W-Cu 합금의 제조 공정 상의 문제점을 해

결하기 위한 연구들의 연구 방향은 크게 두 가지로 나눌 수 있다. 첫째는, 전이 금속(transition metal)을 첨가하여 액상이나 형성된 제 2상을 통하여 텅스텐의 확산을 촉진함으로써 W-Cu의 소결성을 증가시키는 것이다.^{9,11)} 둘째로는, 텅스텐 분말에 구리를 피복,^{7,12)} W-Cu 복합 분말을 제조,^{4,6)} 혹은 텅스텐과 구리 분말을 극미세화 시켜^{8,13)} 텅스텐과 구리의 분산도를 최대화하여 활발한 입자재배열 과정을 유발시킴으로써 W-Cu의 치밀화를 촉진하는 것이다.

이상에 언급한 W-Cu 합금의 제조 방법에 관한 연구들은 실제 양산 공정에 적용함에 있어 나름대로의 장점과 한계를 갖고 있다. 따라서 본 고에서는 이들 연구 결과들을 분석하고 정리함으로써 W-Cu 합금의 제조 방법에 관한 연구 동향을 파악하고자 하였다.

2. 용침법에 의한 W-Cu 합금의 제조

현재 상업적으로 널리 이용되고 있는 고출력의 전기 접점용 W-Cu 합금은 대부분이 용침법에 의해 제조되고 있다. 용침법은 W 분말을 성형한 후 적절한 온도에서 예비 소결하여 텅스텐 골격체를 만든 후 Cu의 용융온도(1083°C) 이상으로 온도를 유지하여 액상인 구리가 모세관력(capillary force)에 의해 골격체 내부로 침투하도록 한다. 이 때, W-Cu 합금의 조성은 W 골격체의 개기공의 분율을 조절함으로써 변화시킬 수 있다. 경우에 따라서 성형체를 만들기 전에 적절한 양의 구리를 미리 첨가함으로써 W-Cu 합금의 조성을 조절하기도 한다. 이때, 첨가된 구리 입자 크기가 큰 경우에는 용침 후에 Cu pool이나 기공을 형성하기 때문에 작은 입자 크기를 갖는 구리의 첨가가 요구된다.

텅스텐 골격체를 만들기 위해서는 그림 1에 나타낸 바와 같이 2000°C 정도의 높은 온도에서 소결하

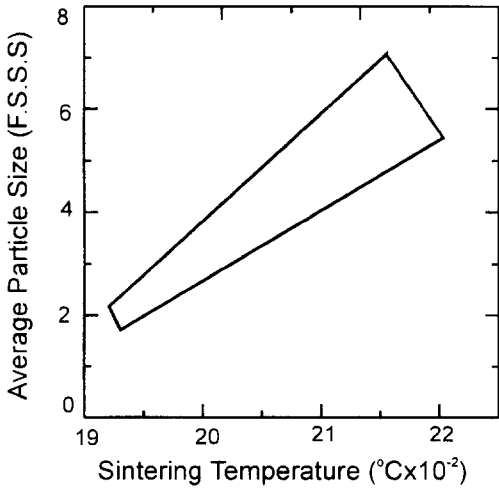


Fig. 1. Sintering temperature versus average particle size of tungsten powder.¹⁶⁾

는 공정이 요구된다. 소결 온도는 텅스텐의 입자 크기가 증가함에 따라 거의 직선적으로 증가하고 있음을 알 수 있다. W 골격체를 만들기 위해서 2000°C 이상의 온도에서 텅스텐을 소결하는 것은 경제적인 측면에서 어려움이 있다. 따라서 양산 공정에서는 텅스텐 분말에 니켈(Ni)이나 코발트(Co)와 같은 천이 원소를 첨가하여 활성화 소결(activated sintering)함으로써^{14,15)} 그림 2에서 보는 바와 같이 소결 온도를 크게 낮출 수 있다. 그림 3의 (a)와 (b)는 각각 4.5 μm의 텅스텐

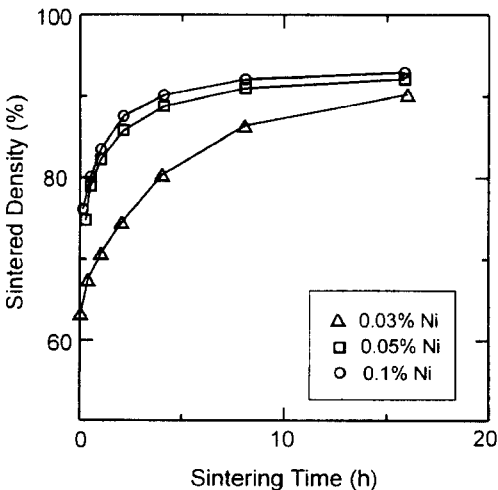


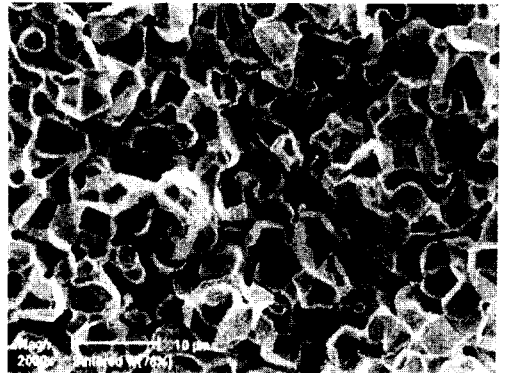
Fig. 2. The variation of sintered density of W powder compacts containing various Ni contents with holding time at 1300°C.¹⁵⁾

분말을 사용하여 2040°C와 1300°C에서 1시간 동안 소결된 시편의 파단면을 주사전자 현미경으로 관찰한 사진이다. 그림에서 보는 바와 Ni이 첨가된 경우(그림 3의 (b))에는 소결 온도가 낮음에도 불구하고 텅스텐 입자들간에 소결이 충분히 진행되어 잘 발달된 텅스텐 골격체를 형성하고 있음을 알 수 있다.

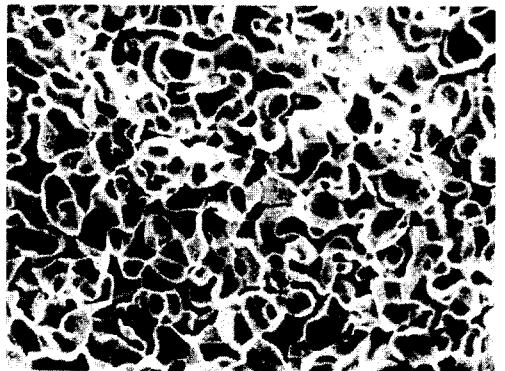
용침 공정에서 구리 액상이 W 골격체 내로 침투하는 하는 것은 골격체들 사이에 존재하는 개기공 channel을 통한 모세관력에 의한 것이다. 모세관력(ΔP)은 아래에 나타낸 식과 같이 골격체에 형성된 모세관의 직경(d), 액상의 표면에너지(γ)와 접촉각(θ) 등에 크게 의존한다.

$$\Delta P = 2\gamma \cos(\theta) / d$$

따라서 W-Cu 합금의 용침성은 W 입자의 크기, 용침 온도, 및 용침 분위기 등의 실험 변수에 따라 크게 달라진다.



(a)



(b)

Fig. 3. Scanning electron micrographs of (a) the pure W compact sintered at 2000°C and (b) the W compact with 0.05 wt.% Ni sintered at 1300°C.

Table 1. Variations of the open and close porosities, contained in the skeletons for infiltrating Cu, with particle size of W powders²⁾

W particle size (μm)	Total porosity	Open porosity (%)	Close porosity (%)
3.6	35.5	35.1	0.35
5.7	35.7	35.5	0.25
7.9	35.2	35.4	0.10

용침성과 텅스텐 입자의 특성과의 관계는 Weihong 등²⁾에 의해 자세하게 조사되었다. 그들은 세 개의 각기 다른 텅스텐 입자 크기를 갖는 분말을 이용하여 동일한 기공도를 갖는 W 골격체를 제조한 후 용침한 결과, 텅스텐 입자가 작은 경우(3.6 μm)에는 텅스텐 골격체에 표 1에서 보는 바와 같이 보다 많은 폐기공들(closed pores)이 생성되기 때문에 용침 후에도 미소 기공이 남는 문제점이 있다고 하였다. 또한, 텅스텐 입자의 크기가 3 μm 보다 작은 경우에는 기공의 벽면 마찰력(pore wall friction)이 모세관력 보다 커서 용침성이 저하되게 된다.¹⁶⁾ 반면에 텅스텐 입자의 크기가 증가하면(18 μm), 텅스텐 골격체 내의 모세관 직경이 증가하여 윗 식에 나타난 바와 같이 모세관력이 감소하여 용침성이 저하되는 경향이 있다고 하였다.²⁾ 따라서 7 μm 에서 8 μm 정도의 텅스텐 분말이 가장 양호한 용침성을 나타낸다고 하였다. 그러나 다른 연구자¹⁷⁾는 4.5 μm 의 입자 크기를 갖는 텅스텐 분말이 가장 양호한 용침성을 나타낸다고 하였다. 이와 같은 최적의 용침성을 나타내는 W의 입자 크기에 대한 연구자들 사이의 차이는 실험을 위해 선택한 분말의 크기가 서로 다르기 때문이며, 근본적으로는 거의 동일한 결과를 보고하고 있다고 할 수 있다. 즉, 4 μm 에서 8 μm 의 범위를 갖는 W 분말이 최적의 용침성을 갖는다고 할 수 있다.

용침 분위기와 용침성과의 관계는 Nicholas 등¹⁸⁾이 행한 일련의 접촉각 실험을 통하여 알 수 있다. 그들은 용침 분위기와 텅스텐 골격체의 pore channel 표면의 초기 산소 농도가 구리 액상의 접촉각을 크게 변화시킨다고 하였다. 표 2에서 보는 바와 같이 동일

한 온도임에도 불구하고 전처리 상태와 소결 분위기에 따라 접촉각이 8°에서 85°까지 크게 변화되고 있음을 알 수 있다. 따라서 텅스텐 골격체의 표면에 부착된 산소를 제거하고 W에 대한 구리의 젖음성(wettability)을 증가시키기 위해 수소 분위기에서 용침하는 것이 일반적이다. 그러나, 수소 분위기에서 용침하는 경우에는 용침재인 구리의 주입 방향에 대해 각별히 주의해야 한다. 일반적으로는 상부나 하부 주입법이 사용되고 있다. 만일 구리의 주입 방향이 적절치 못한 경우에는, 액상인 구리가 텅스텐 골격체의 전체 표면에 피복됨으로써 골격체 내부에 가스가 포획되고 이 가스는 액상의 침투를 방해하여 용침성이 저하된다. 따라서, 용침전에 수소 분위기에서 표면에 존재하는 산화물을 완전히 제거한 후 진공 분위기에서 용침하는 것은 매우 유용한 방법이다.

용침 온도의 증가는 구리의 viscosity를 감소시키고 접촉각을 낮추어 용침성을 개선시킨다. 그러나 용침 온도가 너무 높게 되면 구리가 증발될 뿐만 아니라 구리 액상이 텅스텐 골격체의 표면을 따라 흘러내리는 현상이 일어나게 된다. 따라서 1300°C 정도의 온도에서 용침하는 것이 가장 바람직한 것으로 알려져 있다. 이상의 여러 가지 연구 결과를 종합하여 W-Cu 합금의 제작을 위한 용침의 표준 공정은 아래와 같이 나타낼 수 있다. 즉, (a) 텅스텐 골격체를 로 내에 장입하고 2시간 동안 1000°C의 온도까지 서서히 승온한 후 1시간 동안 유지한다. (b) 로의 온도를 1300°C까지 1시간 30분 동안 승온하고 2시간 동안 유지한다. (c) 적정량의 Cu를 첨가한 후 1300°C에서 1시간 동안 유지하여 구리 액상이 텅스텐 골격체 내부로 충분히 용침되도록 한다. (d) 로의 온도를 1000°C까지 1시간 30분 동안 서서히 냉각시킨다. (f) 로의 전원을 차단하여 자연 냉각되도록 한다.

3. W-Cu 합금의 액상 소결

서론에서 기술한 바와 같이 텅스텐과 구리는 상호 용해도가 없기 때문에, 단순히 W과 Cu 분말을 혼합

Table 2. The variation of wetting angle with sintering and pre-treatment conditions.¹⁸⁾

Pre-treatment	800°C, 30 minute, H ₂	800°C, 30 minute, H ₂	800°C, 30 minute, Air
Sintering condition	1100°C, 4 minute, H ₂	1100°C, 4 minute, Ar	1100°C, 4 minute, Ar
Wetting angle	8°	25°	85°

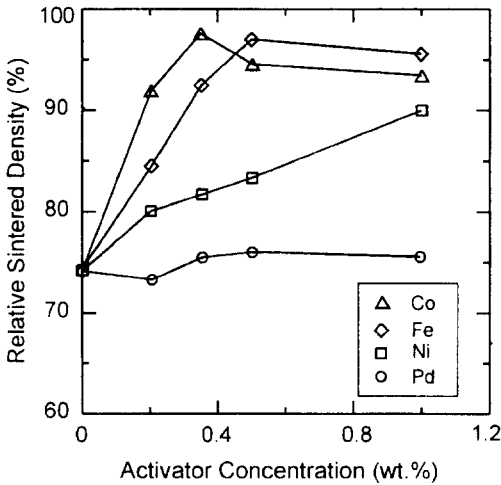


Fig. 4. Effect of activator concentration on the density of W-10Cu samples sintered at 1300°C for 1h under hydrogen atmosphere.⁹⁾

성형하여 액상 소결함으로써 치밀화를 시킬 수 없는 단점이 있다. 따라서 W-Cu 합금의 액상 소결성을 증대시키기 위해 천이 원소를 첨가하는 방법,^{9,11)} 텅스텐과 구리 산화물을 혼합한 후 환원하여 복합분말을 만드는 방법,^{6,11)} copper tungstate를 환원하여 복합분말을 만드는 방법,^{4,5)} 화학증착법(chemical vapour deposit)¹²⁾이나 무전해 도금법⁷⁾을 이용하여 텅스텐 분말에 구리를 피복하여 복합분말을 만드는 방법, 텅스텐과 구리 분말을 볼밀링하여 기계적혼합화 하는 방법^{8,13)} 등의 많은 연구가 진행되었으며 괄목할 만한 성과를 얻고 있다.

천이 원소를 첨가하여 W-Cu 합금의 소결성을 증대시키고자 하는 연구는 여러 연구자들^{9,11)}에 의해 시도되었다. 이들 연구들에 의하면 그림 4에 나타낸 바와 같이 코발트, 철, 니켈, 및 팔라듐과 같은 천이 원소가 첨가되면 W-Cu의 소결성이 크게 증대되며, 특히 코발트가 다른 원소에 비해 매우 효과적이라고 보고하였다.^{9,10)} 코발트가 W-Cu의 치밀화를 촉진하는 원인에 관해서는 연구자들에 따라 이견이 있다. Johnson 등⁹⁾에 의하면 코발트가 텅스텐과 반응하여 금속간화합물을 형성하고 이를 통한 W의 확산이 활발하게 일어나 W-Cu의 소결성이 촉진된다는 액상활성소결기구를 제안하였다. Ihn 등¹⁰⁾은 코발트가 첨가되면 텅스텐 표면에 금속간화합물이 형성된다는 것은 Johnson 등⁹⁾의 주장과 동일하나, 형성된 금속간화합

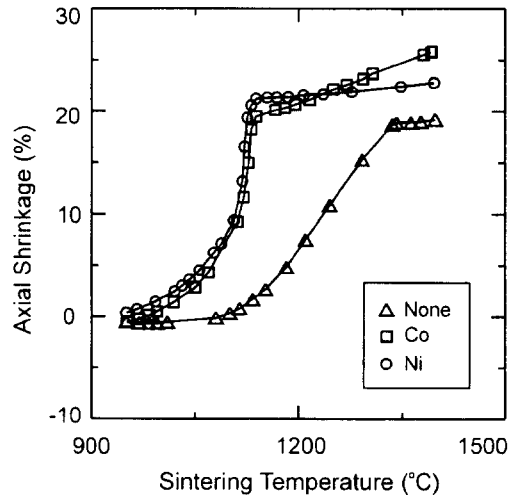


Fig. 5. Effect of activator addition on the axial shrinkage of W-Cu specimen, obtained from dilatometer testing at a heating rate of 3°C/min under hydrogen atmosphere.¹¹⁾

물이 구리의 접촉각을 낮춤으로써 입자재배열 과정이 촉진되기 때문에 W-Cu의 소결성이 증대된다고 하였다.

한편, Lee 등¹¹⁾은 dilatometer를 통하여 천이 원소의 영향을 관찰한 결과, 그림 5에 나타낸 바와 같이 소결 온도에 따라 코발트와 니켈이 첨가된 W-Cu는 서로 다른 수축 거동을 나타낸다고 하였다. 코발트가 첨가된 경우에 1150°C 이상에서 수축이 계속되는 것은 형성된 금속간화합물을 통한 W의 합체가 일어나 구리의 exuding 현상을 일으키기 때문이라고 하였다. 따라서 W-Cu 합금의 조성 및 형상 제어 측면에서 보면 코발트 보다는 니켈의 첨가가 바람직한 것으로 보고하고 있다. Ni이 첨가되었을 때 W-Cu의 액상 소결성이 증가하는 원인에 대해서는 거의 이견이 없이 액상인 구리 내에 용해도를 증가시켜 W의 용해재석출에 의한 치밀화를 촉진시키기 때문이라고 알려져 있다.

텅스텐과 구리 산화물을 이용하여 W-Cu 복합분말을 만드는 방법은 Sebastian 등⁶⁾에 의해 처음으로 제안되었다. 그들은 WO₃와 Cu₂O 분말을 60분간 혼합하고 850°C에서 환원하여 무게비로 70W-30Cu에 상당하는 복합분말을 제조한 후 1150°C에서 1400°C의 온도에서 30분간 소결하여 그림 6에 나타낸 바와 같이 거의 이론 밀도에 해당하는 W-Cu를 제조할 수 있다고 하였다. 이러한 밀도 증가의 원인으로서는 텅스텐

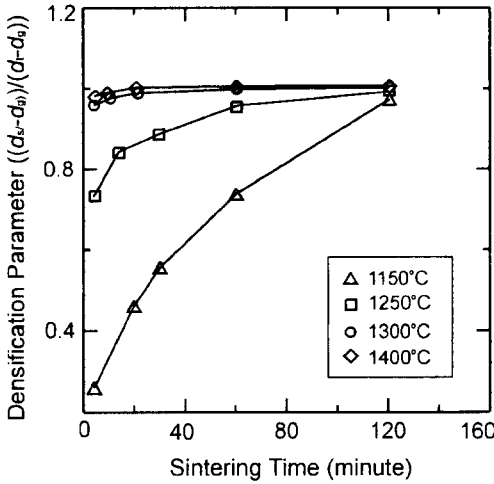
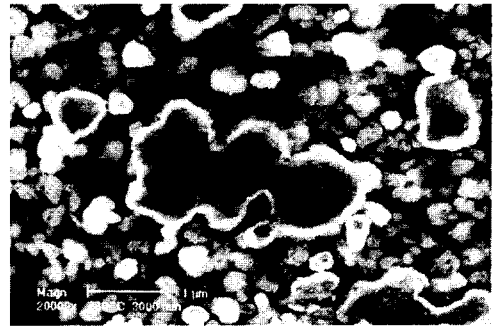
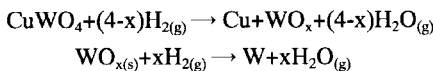


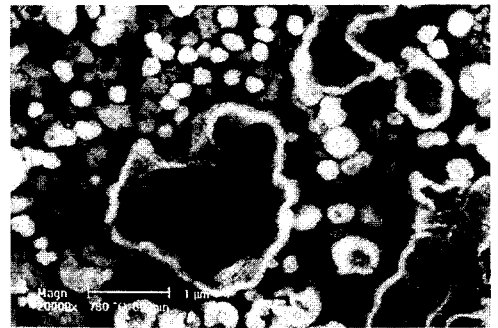
Fig. 6. Densification parameter as a function of sintering time for co-reduced W/Cu composite.⁶⁾

입자들 사이에 Cu가 존재함으로써 W 입자들간의 접촉을 방해하여 입자재배열 과정을 촉진하기 때문이라고 주장하였다. 이후에 Kim¹⁹⁾은 환원 복합 분말이 nanometer의 크기를 갖는 입자로 이루어지기 때문에 액상 소결성이 크게 증대된다고 하였다. 한편, Lee 등²⁰⁾은 환원온도를 달리하여 W-Cu 복합 분말의 환원 과정을 자세히 관찰한 결과 그림 7에 나타낸 바와 같이 구리가 내부에 있고 W이 외부를 감싸고 있는 cored 구조의 W-Cu 복합 분말이 형성됨을 보고하였다. 또한 W-Cu의 cored 구조는 온도와 시간에 따라 변화한다고 보고하였다.

Basu 등^{4,5)}의 연구에 의하면 W-Cu 복합분말은 copper tungstate(CT)를 건수소(dry hydrogen) 분위기에서 환원시킴으로써 얻을 수 있다고 하였다. 이때 W-Cu 복합분말의 형상과 구조는 주로 환원 온도에 크게 의존한다. 환원 온도가 500°C의 경우에는 Cu와 β-W으로 구성된 기공이 많고 작은 입자들이 성글게 뭉쳐진 복합분말이 생성된다. 반면에, 환원 온도가 600°C와 700°C로 증가하면 복합 분말의 구조는 Cu와 α-W으로 변화되고, 반응 시간은 감소하며, 환원된 분말 내에 Cu와 W이 분리되어 균일하게 분포한다. Copper tungstate의 환원 반응은 아래와 같이 나타낼 수 있다.



(a)



(b)

Fig. 7. Scanning electron micrographs of W-Cu composite powders made by the co-reduction treatment at 730°C for different holding times of (a) 1 h and (b) 5 h.¹⁰⁾

위의 반응식에 나타낸 바와 같이 Cu가 먼저 환원되고 W 산화물은 나중에 환원되며, 먼저 환원된 Cu는 환원 과정 동안에 고상 소결되는 경향이 있다고 하였다.

무전해 도금법을 이용하여 W-Cu 복합분말을 제조하는 방법은 Samant 등⁷⁾에 의해 연구되었다. 그들은 표 3에 나타낸 조성을 갖는 Saubestre bath²¹⁾를 이용하여 6.5 μm의 크기를 갖는 W 입자에 Cu를 무전해 도금하여 8.2 μm 크기를 갖는 W-Cu 복합분말을 제

Table 3. The chemical composition of the solution for electroless Cu plating⁷⁾

Component	Content (g/l)
Copper sulphate pentahydrate	30
Tartaric acid	95
Sodium hydroxide	80
Potassium hydroxide	35
Sodium carbonate	25
EDTA	7
Methanol	200

조할 수 있었다고 하였다. 이상과 같이 제조된 W-Cu 복합분말은 도금층의 두께가 증가할 수록 더욱 우수한 분말 특성(flow rate, apparent density, tap density, compressibility)을 나타낸다고 하였다. 결론적으로 무전해 도금법은 특별한 장치를 사용하지 않고 쉽게 W 분말에 Cu를 도금할 수 있는 장점이 있다.

유동 반응관(fluidized bed reactor)을 이용한 화학 증착법에 의한 W-Cu 복합 분말의 제조는 Choi 등¹²⁾에 의해 시도되었다. 그들은 화학증착용 유기금속화합물로서 β -diketonate계 원료인 Cu-acetylacetonate를 사용하여 4 μ m와 10 μ m의 분말에 Cu를 피복하여 W-Cu 복합 분말을 만들 수 있다고 보고하였다. 또한 그들은 이와 같이 만들어진 W-Cu 복합 분말에 Cu 분말을 첨가하고 소결 함으로써 W-Cu의 소결성을 증가시킬 있다고 하였다.

W-Cu 합금의 제조 시 W과 Cu 분말을 기계적합금화 시키게 되면 W과 Cu 입자들간의 냉간 압접과 파괴 현상이 반복되면서 W-Cu 복합 분말을 만들 수 있다. 이 W-Cu의 복합 분말을 액상 소결하면 그림 6에 나타낸 바와 같이 치밀화 계수(densification parameter)가 거의 1에 가까운 완전 치밀화를 얻을 수 있다.^{6,8)} 이 소결성 증가의 원인은 크게 세가지로 나타낼 수 있다. 첫째는 액상인 Cu가 W 입자들 사이에 균일하게 분포함으로써 입자재배열 과정을 촉진시키기 때문이다. 둘째로는 기계적합금화된 분말의 경우 매우 불균일한 형태를 나타내기 때문이다. 구형 분말의 경우에는 액상 소결 과정에서 단지 수직 응력만 받는데 비하여 불규칙한 분말은 수직, 전단, 비틀림 응력을 받게 된다. 따라서 입자재배열에 더 큰 구동력을 갖게 된다고 하였다. 마지막으로 기계적 합금화에 의해 입자가 sub-micron 이하로 미세화되면 W 입자들간의 mean free path가 감소하여 Cu 액상 내에 W의 용해도가 매우 낮음에도(10^{-7} atomic fraction)²²⁾에도 불구하고 액상을 통한 W 원자의 확산에 충분한 구동력을 제공하기 때문이다.

이상에서 살펴본 바와 같이 천이원소를 첨가하는 방법,⁹⁻¹¹⁾ W-Cu 산화물을 환원하여 복합분말을 만드는 방법,^{6,11)} 및 W과 Cu 분말을 볼밀링하여 기계적 혼합화하는 방법^{8,13)} 등은 W-Cu 합금의 액상 소결성을 크게 향상시키고 있음을 알 수 있다. 이들 중 천이 원소를 첨가하는 방법은 첨가량이 많은 경우에 전기 전도도가 급격히 감소하고 기계적 혼합화하는 방법

은 불순물의 혼입 가능성이 있어 양산 공정 적용성에는 한계가 있으나, W-Cu 산화물을 이용하는 방법은 W이 텅스텐 산화물(WO₃)의 환원 공정에 의해 제조된다는 것을 고려하면 충분한 경제적 가치가 있을 것으로 판단된다. 또한 copper-tungstate를 환원하여 복합분말을 만드는 방법,⁸⁾ 화학증착법(chemical vapour deposit)¹²⁾이나 무전해 도금법⁷⁾을 이용하는 경우에는 액상 소결성에 대한 연구 결과가 발표되지 않고 있는 것으로 보아 아직 기초 연구 단계인 것으로 판단된다.

4. 결 론

이상에서 살펴본 바와 같이 W-Cu 합금은 용침법과 액상소결법에 의해 제조될 수 있다. 용침법의 경우에는 제조 방법이 비교적 간단하고 균일한 조직을 얻을 수 있는 장점 때문에 상업적으로 널리 이용되고 있다. 용침법을 통하여 결함이 없는 W-Cu 합금을 제조하기 위해서는 W 분말의 크기, 용침 분위기, 용침 온도, 및 용침 시간 등의 적절한 선택이 요구된다. 액상 소결법의 경우에는 W과 Cu 사이에 상호 용해도가 매우 제한된 관계로 치밀화에 문제점을 갖고 있다. 따라서 이를 해결하고자 하는 많은 연구가 이루어졌으며, 이 중 천이 원소를 첨가하는 방법과 W-Cu 복합 분말을 만드는 방법은 상당한 성과를 거두고 있다. 이러한 W-Cu 액상 소결법의 기술적인 진전은 near-net shape 성형 기술과 결합되어 결함이 없는 W-Cu 합금을 머지 않아 생산케 할 것으로 기대된다.

참 고 문 헌

1. A. J. Stevens, Powder Met., **17** (1974) 331.
2. Y. Weihong, T. Xiureng, and S. Penli, Proc. 12th Int. Plansee Seminar '89, Plansee, Austria (1989) 901.
3. G. H. Gessinger and K. N. Melton, Powder Met. Int., **9** (1977) 67.
4. A. K. Basu and F. R. Sale, J. Mater. Sci., **13**, (1978) 2703.
5. A. K. Basu and F. R. Sale, J. Mater. Sci., **14**, (1979) 91.
6. K. V. Sebastian and G. S. Tendolkar, Int. J. Powder Met. & Powder Tech., **15** (1979) 45.
7. K. S. Samant, M. N. Vakharia, and P. Ramakrishnan, Trans. PMAI, **11** (1984) 35.
8. J. Wittenauer and T. G. Nieh, "Tungsten and Tungsten Alloys-Recent Advances", ed. A. Crowson and E.

- S. Chen, Minerals Met. & Mater. Soc. (1991) 21.
9. J. L. Johnson and R. M. German, Int. J. Powder Met., **30** (1994) 91.
 10. T.-H. Ihn, S.-W. Lee, and S.-K. Joo, Powder Met., **37** (1994) 283.
 11. S. Lee, H.-H. Hong, W. H. Baek, and B. S. Chun, Submitted to J. Korean Powder Met. Inst. (1999).
 12. 최덕균, 김창용, 남승민, "유동반응관을 이용한 텅스텐 분말의 Cu 증착", ADD 기술보고서 (1994).
 13. M.-H. Hong, S. Lee, E.-P. Kim, H.-S. Song, J.-W. Noh and Y.-W. Kim, Proc. 13th Inter. Plansee Seminar '93, Plansee, Austria, **1** (1993) 451.
 14. J.-S. Lee, I.-S. Ahn, I.-H. Moon, J Refractory & Hard Metals (1986) 113.
 15. J.-W. Noh, S.-S. Kim, and K.-S. Churn, Metall. Trans. A, **23A** (1992) 2141.
 16. W. H. Yih and T. Wang, "Tungsten", Plenum Press, New York (1979) 362.
 17. 신 훈, "Ni 첨가한 W-골격체 내로의 용융 Cu의 용침 거동에 관한 연구", 한양대학교 석사학위 논문 (1982).
 18. M. Nicholas and D. M. Poole, J. Mater. Sci., **2** (1969) 269.
 19. 김태형, "W-Cu 나노 복합분말의 합성과 치밀화에 관한 연구", 한양대학교 박사학위 논문 (1995).
 20. S. Lee, M.-H. Hong, W. H. Baek, B.-S. Chun, Proc. Inter. Conf. Tungsten and Refractory Metals and Alloys, ed. A. Bose and R.J. Dowding, MPIF, Princeton, NJ (1997) 245.
 21. E. B. Saubestre, Metals Finishing, June (1962) 67.
 22. N. K. Prokushhev and V. P. Smirnov, Sov. Powder Met. Metal. Ceram. (1987) 727.