

## 초미립 텅스텐 분말을 이용한 활성화소결에서 Ni 함량의 영향

원동묵 · 김영한\* · 김영도\*\* · 문인형\*\*

(주)래피더스 연구개발팀

\*삼성전자 반도체 연구소

\*\*한양대학교 재료공학과

### Effect of Ni Content on Activated Sintering of Sub-micron Tungsten Powder Compact

Dong Mook Won, Young-Han Kim\*, Young Do Kim\*\* and In-Hyung Moon\*\*

Rapidus, Inc., Seoul 130-650, Korea

\*Semiconductor R&D Center, Samsung Electronics, Kyungi-Do 449-711, Korea

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

(Received November 28, 2000)

**Abstract** In the present study, the effect of Ni content on densification and grain growth in Ni doped W compacts was investigated by using the dilatometric analysis. The Ni-doped W compacts with various amount of Ni activator from 0.02 to 0.4 wt% were sintered in hydrogen atmosphere up to 1400°C. As the amount of Ni and heating rates, the Ni-doped W compacts show a greatly different dilatometric behavior during the sintering. The sintered specimen was densified over 98% of theoretical density by adding only 0.06 wt% Ni in sub-micron W powder and the appropriate heating rate. It was also observed that the microstructure development strongly depended on the change of the Ni amount. In addition, it was found that the critical content of Ni showing large grain growth in microstructure was below 0.1 wt%.

## 1. 서 론

활성 소결 현상이란 일반적인 소결과 비교하여 물리적, 화학적 방법으로 그 소결성이 촉진된 상태에서 일어나는 소결을 의미한다. 즉, 일반적인 소결 방법과 비교해 볼 때 소결에 필요한 온도나 시간의 뚜렷한 감소를 가져오는 소결로 정의된다.<sup>1)</sup> 일반적으로 순수 W이나 Mo 등의 분말 성형체를 통전법으로 소결 할 때는 0.9 Tm 이상의 고온이 필요하고,<sup>2)</sup> Ni-Fe 혹은 Ni-Cu 등의 원소를 첨가하여 액상 소결을 하는 경우에도 대략 1460°C 이상의 고온이 필요하다.<sup>3,4)</sup> 이와 같은 고온 소결에 따른 문제들을 해결하고자 W 분말의 저온 소결 가능성에 대한 연구가 꾸준히 진행되어왔다. 특히, 미량의 활성화제 첨가에 의

한 활성화소결 현상은 Vaeck<sup>5)</sup>의 연구 결과가 발표된 이후 활성화 소결 기구에 대한 해석과 다양한 실재료계의 적용을 위해서 지난 40년간 많은 연구가 이루어져 왔다. 따라서, 저온에서 고용점 금속의 소결을 가능하게 하는 활성화소결 현상은 치밀화에 따른 소결 온도를 낮게 할 뿐만 아니라 에너지 절약 측면에서 매우 큰 의미를 가지고 있다. 그러나, 활성화 소결체는 조밀화 정도에 비해서 입계 및 삼중, 사중점에 취성이 큰 Ni-rich 상의 편석으로 소성 변형 시 가공성 저하를 가져오는 단점이 있다.<sup>6-8)</sup> 이에 본 연구에서는 W 활성화 소결체의 가공성 향상을 위해 활성화제 Ni의 함량을 조절하여 활성화효과는 충분히 얻되 그 함량을 최소화하고 이에 따른 조밀화 및 입자 성장 경향을 제어하고자 하였다.

## 2. 실험방법

본 연구에서 사용된 텅스텐(W) 분말은 다각형 형태의 대한 중석(주) 제품으로 순도는 99.9%, 평균입도는  $0.57\ \mu\text{m}$ 이며, 염용액 환원 방법으로 첨가된 니켈(Ni) 염은 순도 99.6%인 Alfa Product사의  $\text{NiCl}_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$  이었다. 활성제 Ni의 첨가는 미량의 원소를 첨가하여 균일한 혼합 효과를 얻을 수 있는 염용액 환원법<sup>9)</sup>을 이용하여 Ni의 함량이 무게비(이하 무게비) 0.02-0.4 wt%가 되도록 첨가시킨 후, 600°C 수소분위에서 환원하여 잔존하는  $\text{Cl}_2$ 를 제거함으로써 시료 분말 내에 W와 Ni만이 존재하도록 하였다. 원료 분말과 염용액 방법으로 Ni를 첨가시킨 분말의 조직상 차이는 나타나지 않았다. 제조된 분말은 원통형 다이에서 양단 압축 성형한 다음, 소결시 수축이방성(shrinkage anisotropy)을 최소화 하기 위해 냉간 등압 성형기(Cold Isotatic Press, CIP)를 사용하여 내부 밀도가 균일한 최종 성형체를 제조하였다. 최종 성형체에서 이론 밀도에 대한 상대 밀도는  $55 \pm 1\%$ 이었다. 승온 과정에서의 수축 거동은 승온 속도를 각각 1, 3, 5, 10, 20°C/min으로 달리하여 1400°C까지 관찰하였으며 승온 소결한 후 노냉하였다. 소결 진행에 따른 수축 거동 즉, 승온 단계에서의 수축량은 초기 성형체의 길이( $l_0$ )와 LVDT(Linear Variable Differential Transducer)에서 측정된  $\Delta l/l_0$  값으로부터 계산하였다. 또한, 승온에 따른 성형체의 소결 거동은 수축 곡선 및 이를 온도에 대해서 일차 미분한 선수축률 곡선을 통하여 분석하였다. 소결 분위기는 성형체의 산화 방지와 높은 수축률을 얻기 위하여 90-100 cc/min 유량의 수소를 사용하였다.<sup>10)</sup> 성형체 및 소결체의 밀도는 치수 측정 방법 및 아르키메데스 원리를 이용하는 electronic densimeter를 사용하였으며, 승온속도에 따른 미세 조직의 변화는 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM)으로 관찰하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1. 승온에 따른 소결 거동

그림 1은 W-0.06wt%Ni과 W-0.4wt%Ni 분말 성형체를 승온 속도를 달리하여 온도에 따른 선수축을 나타낸 것이다. 그림에서 보여 주는 바와 같이, 승온 속도와 Ni 함량에 관계없이 약 800°C에서 수축 현

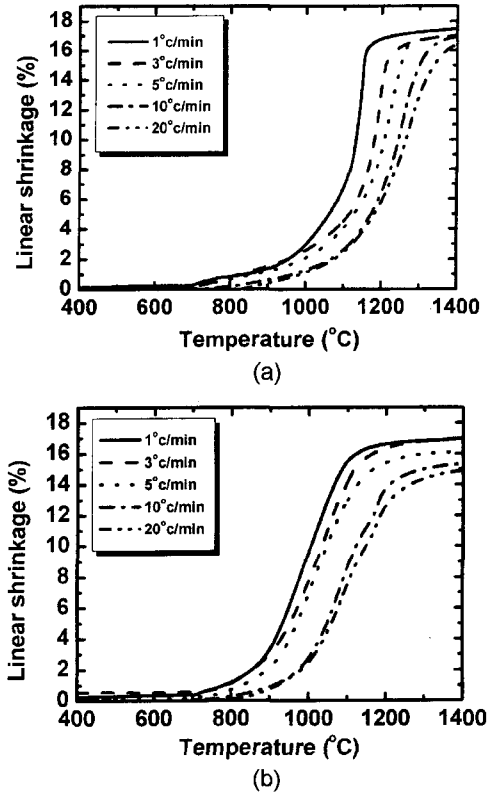


Fig. 1. Dilatometric curves obtained by heating with different heating rates for the specimen of Ni-doped W powder compacts; (a) W-0.06wt%Ni and (b) W-0.4wt%Ni.

상이 관찰되었으며, 두 조성 모두 승온 속도가 증가할수록 고온부로 이동하는 수축 거동을 나타내었다. 또한, W-0.06wt%Ni 성형체의 수축거동은 W-0.4wt%Ni 성형체와 비교하여 전반적으로 고온부에서 급격한 소결 거동을 나타내었다. 이는 활성제의 양이 상대적으로 적기 때문에 W 및 활성제 Ni 원자들이 확산에 필요한 충분한 시간과 온도가 요구되며, 이에 따라 고온부(1100°C)에서 급속한 수축이 진행된 것으로 판단된다. 이러한 온도에 따른 소결 거동은 수축률의 변화를 통해서 다시 고찰해 볼 수 있다.

그림 2는 W-0.06wt%Ni과 W-0.4wt%Ni 성형체의 온도에 따른 수축률 곡선을 나타낸 것이다. 두 경우 모두 온도가 증가함에 따라 수축률이 증가하다가 일정 온도에서 최대값(peak)을 가진 후 감소됨을 보였다. 초기 W 분말의 목(neck)주위에 확산된 활성제 Ni이 목성장에 따라 W 내에 고용되고, W 원자 확산이 빨라짐에 따라 W 분말의 곡률 반경이 증가하

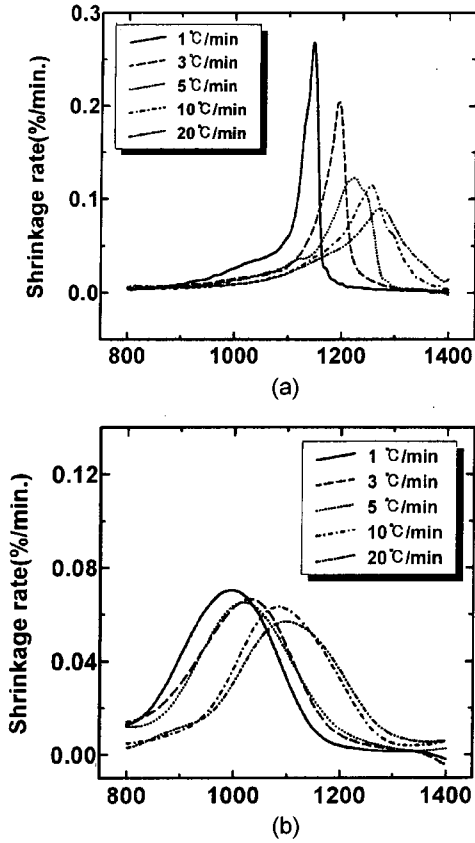


Fig. 2. Changes of the shrinkage rate as a function of temperature for the specimens of Ni-doped W powder compacts; (a) W-0.06wt% Ni and (b) W-0.4wt%Ni.

게 된다. 따라서 접촉목의 곡률 반경에 비례하는 Laplace pressure에 의해 소결이 감속되어 수축률이 감소된 것으로 판단된다. 또한, 최대값을 나타내는 온도는 승온 속도가 증가함에 따라 높아짐을 볼 수 있다. 이는 최종 소결 온도까지 승온 속도가 일정하기 때문에 승온 속도가 증가할수록 같은 온도에서 소결 시간이 감소되기 때문이다. 즉, 동일한 온도에서 승온 속도에 따라 성형체가 받는 열영향이 다르기 때문이다.<sup>11)</sup> 특히, 그림 2(a)는 낮은 승온 속도 즉 1, 3°C/min에서 sharp peak의 모양을 나타내는 반면, 10°C/min 이상의 승온 속도에서는 비교적 완만한 대칭형의 곡선을 나타내었다. 그러나, 그림 2(b)의 경우에는 승온 속도에 관계없이 모두 완만한 대칭형의 곡선을 나타내었다.

그림 3은 동일한 승온 속도(3°C/min)에서 각각

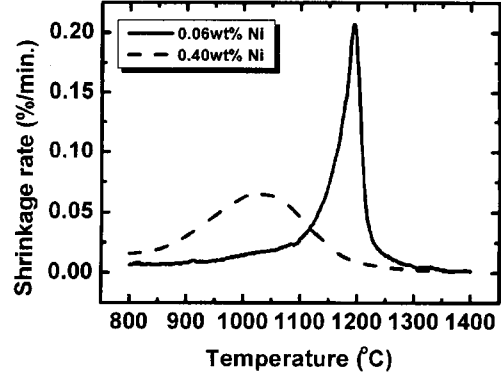


Fig. 3. The effect of Ni concentration on the shrinkage rate of Ni-doped W powder compacts by heating up to 1400°C with the heating rate of 3°C/min.

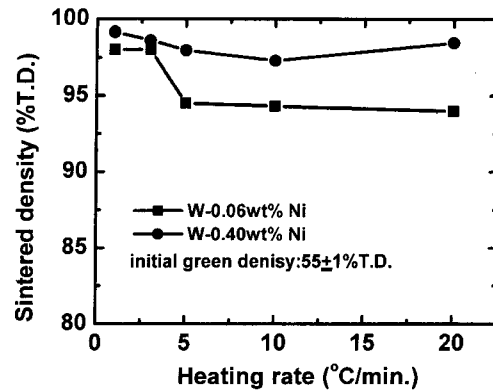


Fig. 4. Sintered density as a function of the heating rate for the Ni-doped W powder compacts sintered at 1400°C in the hydrogen atmosphere.

W-0.06wt%Ni과 W-0.4wt%Ni 성형체의 온도에 따른 수축률 변화를 나타낸 것이다. 0.4wt%Ni이 첨가된 성형체는 넓은 온도범위에 걸쳐 수축이 진행되고 있으나, W-0.06wt%Ni 성형체는 수축이 진행되는 온도 구간이 상대적으로 좁고 높은 온도에서 급속하게 진행되고 있음을 보여준다. 이러한 소결 수축률의 차이는 소결체의 미세 조직 변화와 밀접한 관계가 있으므로 다음 절에서 추후 고찰해 보겠다.

그림 4는 W-0.06wt%Ni과 W-0.4wt%Ni을 각각 1400°C까지 승온속도를 달리하여 소결한 소결체의 최종 밀도를 나타낸 것이다. 그림에서 보여주는 바와 같이 W-0.06wt.%Ni 소결체는 94-98%의 비 이론 밀도를 보이며, W-0.4wt%Ni 소결체는 97-99%의 비

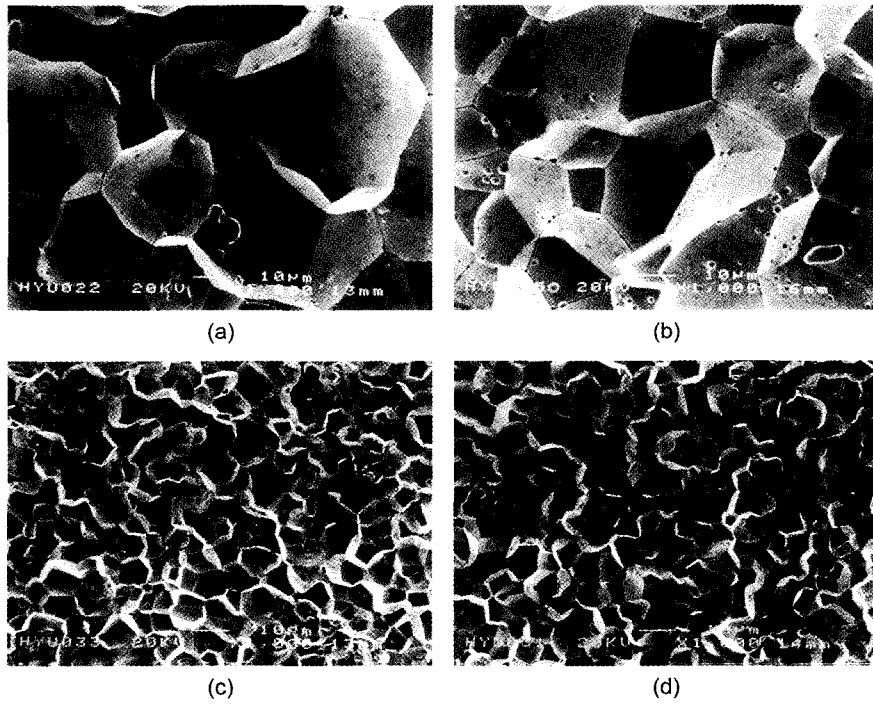


Fig. 5. SEM morphologies of W-0.06wt%Ni specimens sintered up to 1400°C with the various heating rates; (a) 1°C/min, (b) 3°C/min, (c) 10°C/min and (d) 20°C/min.

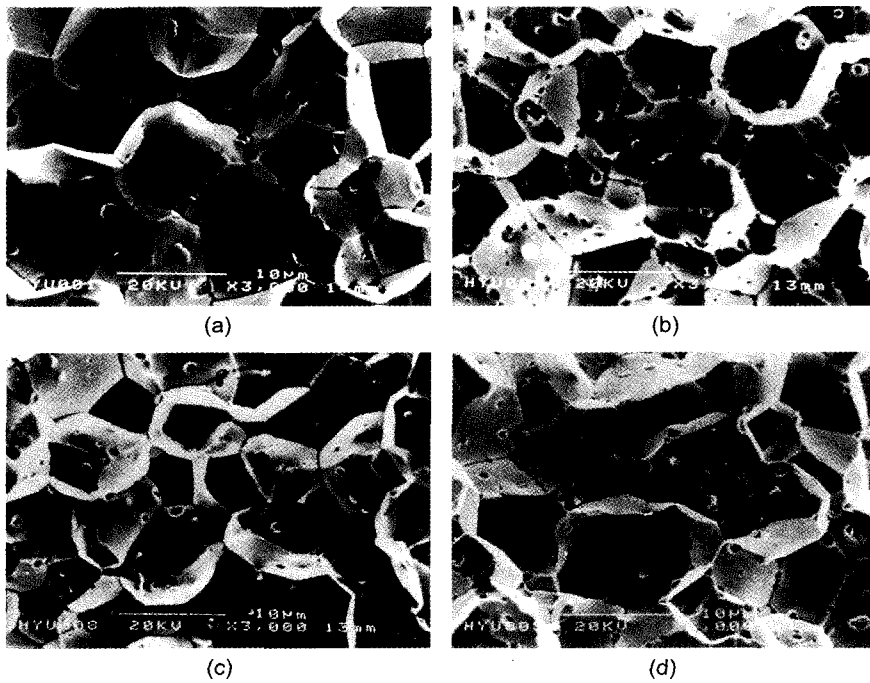


Fig. 6. SEM morphologies of W-0.4wt%Ni specimens sintered up to 1400°C with the various heating rates; (a) 1°C/min, (b) 3°C/min, (c) 10°C/min and (d) 20°C/min.

이론 밀도를 나타내었다. 이러한 결과는 비록 활성화제 Ni 함량이 적어도 승온 속도를 조절하여 낮은 온도에서 높은 소결 밀도를 얻을 수 있음을 나타낸다. 이는 W 제품 가공시 활성 소결체에서 입계 취성의 원인이 되는 Ni의 함량을 최소화함으로써 가공성 향상을 도모할 수 있다는 가능성을 보여주는 것<sup>12)</sup>으로 추후 그 응용이 기대된다.

### 3.2. 승온에 따른 미세조직 변화

그림 5는 W-0.06wt%Ni 소결체의 승온 속도에 따른 시편의 파단면을 나타낸다. 그림에서 보여 주는 바와 같이 앞서 언급한 즉, 그림 2(b)에서 승온속도가 1°C/min나 3°C/min에서 sharp peak를 나타낸 그림 5(a), (b)의 경우 20 μm이상의 조대한 결정입자 성장을 나타내었다. 반면, 수축률 곡선에서 비교적 완만한 대칭형의 곡선을 나타내었던 10, 20°C/min의 높은 승온 속도로 소결한 시편은 결정립의 크기가 10 μm이하의 비교적 균일한 소결조직을 나타내었다.

그림 6은 수축률 곡선 상에서 승온 속도에 관계없이 완만한 대칭형의 곡선을 보여주었던 W-0.4wt%Ni 소결체의 미세 조직이다. 그림에서 보여지듯이 승온 속도에 관계없이 W 결정립의 크기가 10 μm의 비교적 균일한 소결 조직을 나타내었다. Ni의 함량이 증가할수록 보다 큰 활성 소결 효과를 보이지만, 낮은 승온 속도에서 적은 활성화제(0.06 wt%)가 첨가된 W 성형체에서 보다 큰 결정립 성장을 나타내었다는 사실은 활성소결에서 Ni 함량이 소결 및 결정립 성장에 중요한 역할을 한다고 할 수 있다. 즉, 동일한 승온 조건에서의 소결 수축성은 0.4wt%Ni을 첨가한 성형체가 0.06 wt%Ni을 첨가한 성형체와 비교하여 높은 소결 수축 성향을 보였음에도 결정립 성장속도가 낮은 것은 Ni 층이 소결시 물질 수송을 용이하게 하는 반면, 결정립 계면에 금속간화합물(Ni-rich상) 결정립 성장을 방해하는 것으로 판단된다. 이러한 Ni 함량에 따른 W의 활성 소결 거동 및 미세 조직은 다음 절에서 고찰해 보고자 한다.

### 3.3. Ni 함량에 따른 소결 거동 및 미세 조직 변화

그림 7은 각기 다른 Ni 함량에서 온도에 따른 수축 변화와 수축률의 변화를 나타낸 것이다. Ni 함량이 비교적 많은 경우인 0.1-0.4 wt%Ni 성형체의 경우, 그 곡선이 완만한 수축을 보이는 반면 0.06 wt%Ni과

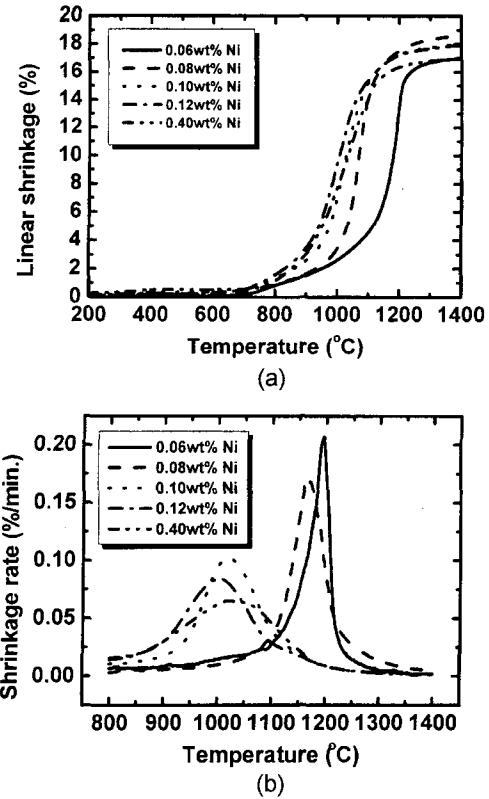


Fig. 7. Changes of linear shrinkage (a) and shrinkage rate (b) for the W powder compacts doped by the various Ni amounts.

0.08 wt%Ni 성형체의 경우 급격하게 수축이 일어남을 확인할 수 있다. 또한, Ni의 함량이 증가될수록 최대 수축률 값이 감소되는 현상을 볼 수 있다. 이는 동일한 초기 밀도에서 소결한 시편이 완전 조밀화시 필요한 열영향이 근사적으로 동일하다고 보았을 때,<sup>11)</sup> Ni 함량이 증가할수록 접촉목 부위에 존재하는 활성화제 Ni의 영향으로 낮은 온도에서도 성형체의 조밀화가 가능하기 때문이라 판단된다. 즉, 0.06 wt%Ni과 0.08 wt%Ni 소결체의 급격한 수축 현상은 임계의 Ni이 접촉목 부위로 확산 및 활성화되기 이전에는 뚜렷한 수축 현상을 관찰 수 없지만, 충분히 활성화된 고온부에서는 여러 가지 확산기구들에 의해서 동시에 물질 수송이 일어난 것으로 판단된다. 이러한 수축률 곡선의 변화 양상은 미세 조직과 밀접한 관련이 있으며 이는 다음에서 다시 고찰해 보겠다.

그림 8은 Ni의 함량을 달리하여 3°C/min의 승온 속도로 1400°C까지 소결한 소결체의 파단면을 나타

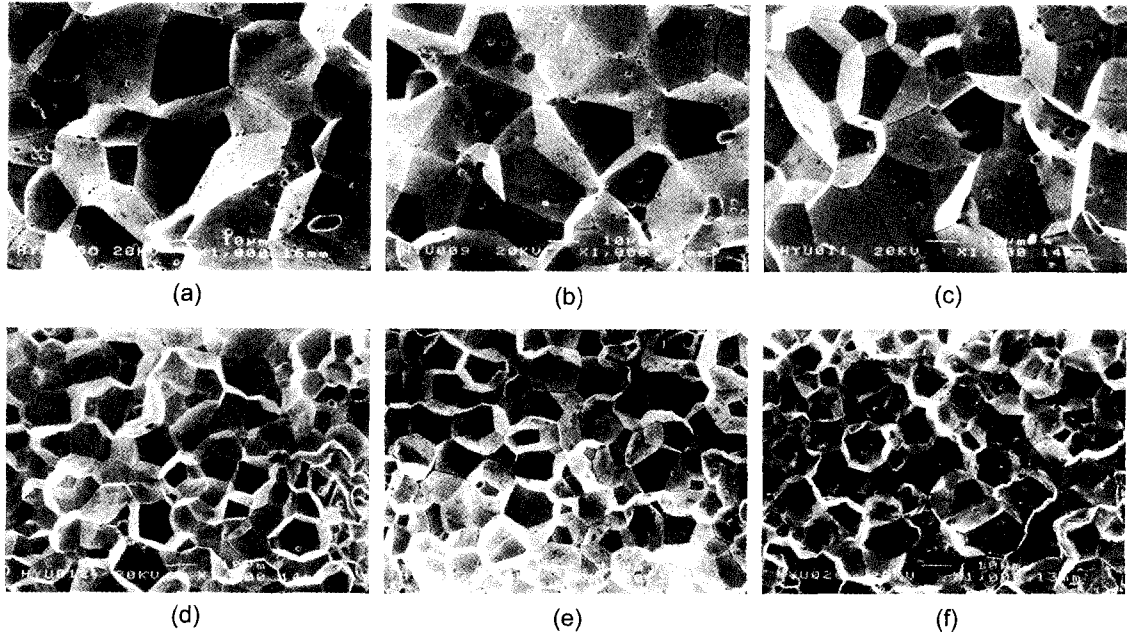


Fig. 8. SEM morphologies for (a) W-0.06 wt%Ni, (b) W-0.08 wt%Ni, (c) W-0.09 wt% Ni, (d) W-0.1 wt%Ni, (e) W-0.12 wt%Ni and (f) W-0.4 wt%Ni sintered specimens, sintered to 1400°C at a heating rate of 3°C/min in H<sub>2</sub> atm.

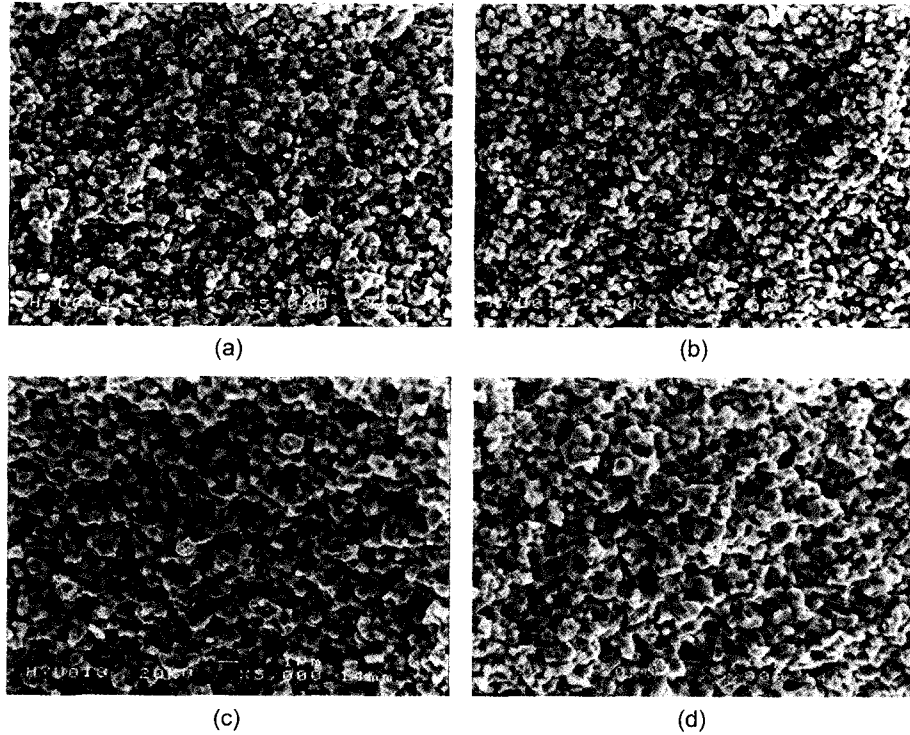


Fig. 9. SEM morphologies of W-0.06 wt%Ni with similar sintered density ( $72 \pm 1\%$  T.D.) heated up to (a) 1114°C at 1°C/min, (b) 1161°C at 3°C/min, (c) 1182°C at 5°C/min and (d) 1219°C at 10°C/min in H<sub>2</sub> atm.

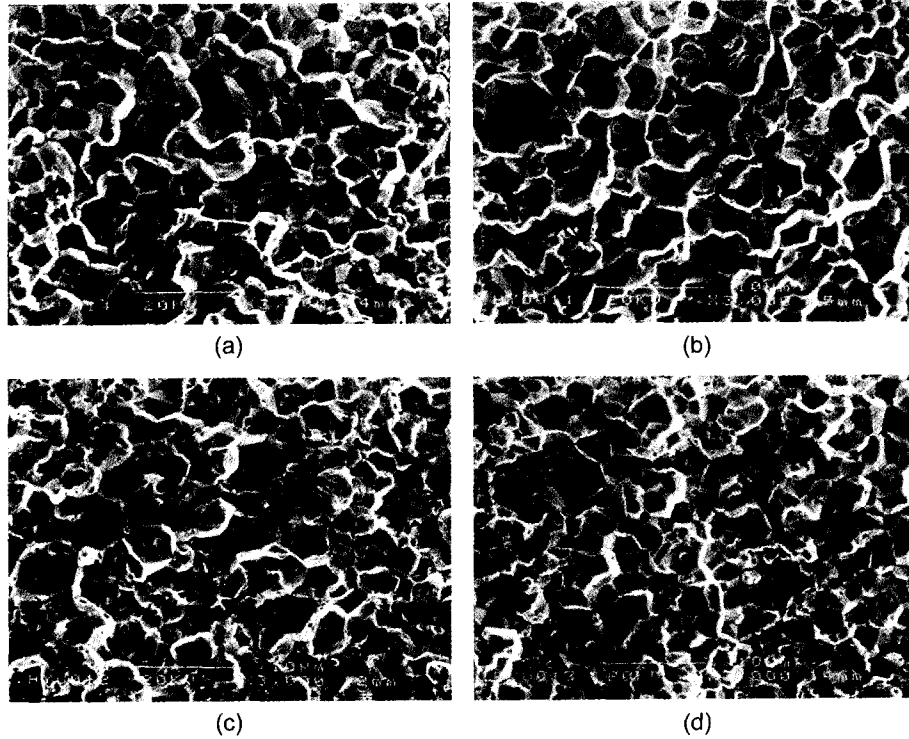


Fig. 10. SEM morphologies of W-0.06 wt%Ni with similar sintered density ( $91 \pm 1\%$  T.D.) heated up to (a)  $1153^\circ\text{C}$  at  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ , (b)  $1211^\circ\text{C}$  at  $3^\circ\text{C}/\text{min}$ , (c)  $1251^\circ\text{C}$  at  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  and (d)  $1302^\circ\text{C}$  at  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  in  $\text{H}_2$  atm.

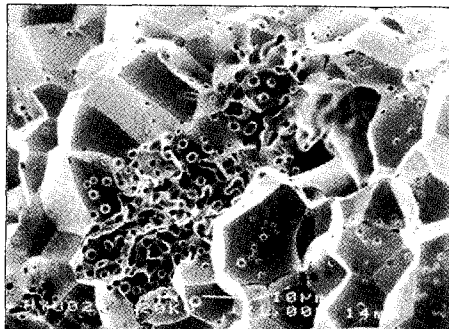
낸 것이다. 앞의 수축률 곡선 상에서 sharp peak의 곡선을 나타내었던 0.1 wt% 미만의 Ni를 포함한 소결체는  $20\ \mu\text{m}$  이상의 조대한 입자 성장을 나타내는 것을 확인 할 수 있다. 반면, 비교적 완만한 대칭형의 수축률 곡선을 나타내었던 0.1 wt% 이상의 Ni를 첨가한 소결체는 Ni의 함량에 관계없이  $10\ \mu\text{m}$  정도의 비교적 균일한 소결 조직을 얻을 수 있었다. 이와 같은 결과에서 수축률 곡선의 변화 양상(소결 거동)과 소결체의 미세 조직이 밀접한 관계가 있음을 확인할 수 있었다.

그림 9와 10은 W에 0.06 wt%Ni를 첨가시킨 후, 각기 다른 승온 속도로 소결하여 소결 상대밀도가 각각 70%와 90%로 예상되는 온도에서 급속 냉각하여 얻어진 소결체의 파단면을 나타낸 것이다. 그림 9에서 보여지듯이 비교적 낮은 소결밀도를 갖는 소결단계에서는 승온 속도에 관계없이 결정립의 크기가 근사적으로 동일함을 관찰할 수 있었다. 또한, 소결 밀도가  $90 \pm 1\%$ 의 비 이론 밀도를 가지는 소결체 즉, 소결 중·후기 단계에서도 앞서 언급한 조대한 입자

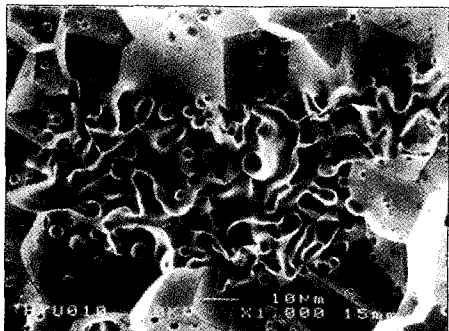
성장의 경향을 관찰할 수 없었다. 위의 결과로부터 완전 조밀화 이전의 단계까지는 승온 속도에 관계없이 소결체의 밀도가 같은 경우 유사한 크기의 결정립을 가지는 것을 확인할 수 있었다.<sup>13)</sup> 또한, 조대한 입자성장은 소결의 후기 단계 즉 완전 조밀화 이후의 단계에서 일어날 것이라 예측된다. 따라서, 같은 Ni 함량(0.06 wt%)에도 낮은 승온 속도에서만 관찰되었던 조대한 입자성장은 높은 승온 속도로 소결할 경우 최종 소결 온도에서 94-95%의 비 이론밀도를 가지므로 조대한 입자성장을 하지 못한 것으로 판단된다.

그림 11은 앞서 조대한 입자 성장을 나타내는 소결 조직 사이에서 관찰할 수 있는 입자 성장이 일어나지 않는 부분을 보여준다. 이는 적은 Ni 함량으로 인해 활성화 효과가 W 전반에 걸쳐 영향을 미치지 못했기 때문에 상대적으로 입자 성장이 일어나지 않은 것으로 판단된다.

그림 12는  $0.57\ \mu\text{m}$ 의 입도를 가지는 W 입자가 Ni에 의해 입자성장 및 활성화 효과를 얻기 위한 임계



(a)



(b)

Fig. 11. SEM morphologies for (a) W-0.06 wt%Ni and (b) W-0.08 wt%Ni compacts, sintered to 1400°C at a rate of 3°C/min in H<sub>2</sub> atm.

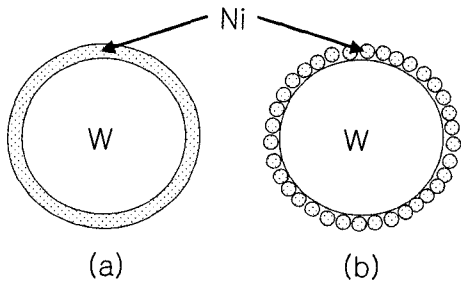


Fig. 12. Schematic diagram of two types of W doped with monolayer of Ni.

함량을 이론적으로 구하기 위해 가상의 구형 W 입자에 단원자층의 Ni를 도식화 한 것이다. 그림 12(a)는 Ni이 한 개의 원자층 두께로 W를 완전히 둘러쌀 때를 의미하며 이때의 Ni 함량은 식 (1)을 이용하여 구할 수 있다.

$$\frac{dV}{V} = \frac{4\pi r^2 \cdot dr}{(4/3)\pi r^3} \quad (1)$$

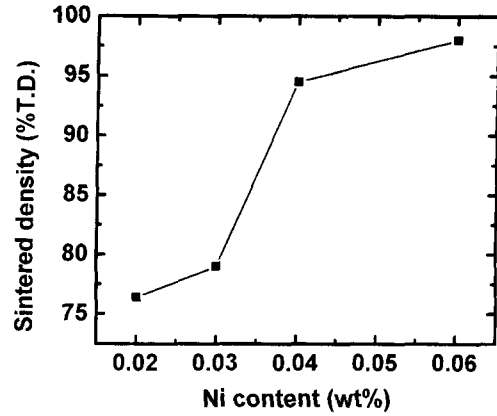


Fig. 13. Sintered density with Ni contents for W-Ni compacts sintered to 1400°C at a rate of 3°C/min in H<sub>2</sub> atm.

여기서, dV : Ni의 부피

V : W의 부피

r : W 입자의 반경(0.57 μm)

dr : Ni의 원자 반경(2.4 Å)

반면, 그림 12(b)는 구형의 Ni 원자가 W 분말의 표면을 둘러싸고 있다고 가정한 것이다. 두 경우에서 단원자층(monolayer)을 형성하기 위한 Ni 함량의 이론치는 각각 0.1330 wt%과 0.1037 wt%이었다. 그러나, 이러한 해석은 수치적인 근접성에도 불구하고 극단적인 이론적 가정에 의한 것이므로 추후 연구 및 고찰이 필요하다.

### 3.4. 활성 소결을 위한 임계 Ni 함량

그림 13은 Ni 함량에 따른 소결체의 밀도를 나타낸 것이다. 그림에서 보여지듯이 0.03 wt% 이하의 Ni를 첨가한 소결체는 78% 이하의 비 이론밀도를 나타내었다. 그러나 0.04 wt% 이상의 Ni를 첨가한 소결체는 94% 이상의 조밀화를 나타내었다. 위의 결과로부터 미세한 W 분말에 Ni를 첨가하여 일정한 승온 속도(3°C/min.)로 소결 시 뚜렷한 활성 소결 효과를 볼 수 있는 최소 Ni 함량은 0.04 wt%라 판단된다.

또한, Ni 함량에 따른 미세 조직을 살펴보면 0.03 wt% 이하의 Ni를 첨가한 소결체는 소결 초기 즉, 목성장 단계임을 알 수 있었으며, 앞서 언급하였듯이 0.06-0.09 wt%Ni이 첨가된 소결체는 비정상 입자 성장과 비슷한 조직을 얻을 수 있으며 그 이상의



함량에서는 동일한 크기의 입도(약 10  $\mu\text{m}$ )를 가지는 소결 조직을 얻을 수 있었다.

#### 4. 결 론

1. Submicron 크기의 미세 W 분말을 이용하여 0.06wt%Ni의 첨가만으로도 소결 시 적절한 승온 속도의 조절로 98% 이상의 비 이론밀도를 가지는 소결체를 얻을 수 있었다. 따라서 상대적으로 적은 양의 Ni를 첨가한 W 활성 소결체의 경우 가공시 입계 취성의 주된 원인이 되는 Ni-rich상을 최소화하여 가공성 향상에 기여할 수 있을 것으로 판단된다.

2. 승온 속도를 달리하여 소결 시 0.4wt%Ni이 첨가된 소결체는 승온 속도에 관계없이 결정 입도가 약 10  $\mu\text{m}$  정도의 균일한 조직을 얻을 수 있었다. 반면 동일한 승온 조건에서 0.06wt%Ni이 첨가된 경우 3°C/min 이하의 승온속도에서는 조대한 입자가 성장한 조직을 나타내었다.

3. Ni 첨가 W 활성 소결체에서 조대한 입자성장이 일어나는 입계 Ni 함량을 조사하기 위해 승온속도를 3°C/min으로 고정하고 최종 온도 1400°C까지 Ni 함량을 달리하여 소결거동을 조사하였다. 그 결과 조대한 입자성장의 입계 Ni 함량은 0.1 wt%미만이었다.

4. Submicron 크기의 미세 W 분말에 Ni를 첨가하여 소결 시 뚜렷한 활성 소결 효과를 볼 수 있는 최소 Ni함량은 0.04 wt%라 판단된다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국과학기술원 재료계면공학 연구센터를 통한 한국 과학 재단 우수 연구 센터 지원금으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. A. J. Shaler : Sintering and Related Phenomena, (1967) 807
2. W. D. Coolidge : J. Amer. Inst. Electr. Eng., **29** (1910) 953
3. D. J. Jones and A. Leach : Powder Metall., **3** (1979) 12
4. S. G. Caldwell : ASM Handbook, 9th edition, **7** (1998) 918
5. J. Vacek : Planseeber. Pulvermet., **7** (1959) 6
6. I. H. Moon and Y. S. Kwon : Scr. Metall., **16** (1982) 1397
7. R. M. German and C. J. Li : Int. J. Powder Metall. & Powder Technol., **20** (1984) 149
8. H. Hofmann and S. Hofmann : Scr. Metall., **18** (1984) 77
9. I. H. Moon, J. S. Kim and Y. L. Kim : J. Less-Common Metall., **102** (1984) 219
10. I. H. Moon, J. H. Kim, M. J. Suk, S. C. Yoo, J. Choi and K. M. Lee : Tungsten and Tungsten Alloys-Recent Advances, Proceedings of the TMS Annual Meeting, P27-33, TMS, Warrendale, U.S.A. (1991)
11. I. H. Moon and D. M. Won : Advanced Science and Technol. of Sintering, (1999) 41
12. 김영환 : 석사학위논문, 한양대학교 (1988)
13. W. A. Kaysser and I. S. Ahn : Modern Developments in Powder Metall., **18-21** (1998) 241