

분말사출성형한 W-15 wt%Cu 나노복합분말의 고상소결에 미치는 잔류불순물의 영향

윤의식 · 이재성 · 윤태식*

한양대학교 금속재료공학과, *베스너 주식회사

Effect of Residual Impurities on Solid State Sintering of the Powder Injection Molded W-15 wt%Cu Nanocomposite Powder

Eui-Sik Yoon, Jai-Sung Lee and Tae-Sik Yoon*

Department of Metallurgy and Materials Science, Hanyang University, Ansan 425-791 Korea

*Bestner, Inc., Seoul 135-280, Korea

(Received July 30, 2002 ; Accepted form August 14, 2002)

Abstract The effects of residual impurities on solid state sintering of the powder injection molded (PIMed) W-15wt%Cu nanocomposite powder were investigated. The W-Cu nanocomposite powder was produced by the mechano-chemical process consisting of high energy ball-milling and hydrogen reduction of W blue powder-CuO mixture. Solid state sintering of the powder compacts was conducted at 1050°C for 2~10 h in hydrogen atmosphere. The densification of PIM specimen was slightly larger than that of PM(conventional PM specimen), being due to fast coalescence of aggregate in the PIM. The only difference between PIM and PM specimens was the amount of residual impurities. The carbon as a strong reduction agent effectively reduced residual W oxide in the PIM specimen. The H₂O formed by H₂ reduction of oxide disintegrated W-Cu aggregates during removal process, on the contrary to this, micropore volume rapidly decreased due to coalescence of the disintegrated W-Cu aggregates during evolution of CO. It can be concluded that the higher densification was due to the earlier occurred Cu phase spreading that was induced by effective removal of residual oxides by carbon.

Keywords: Nanocomposite W-Cu, Powder injection molding, Solid state sintering, Residual impurity

1. 서 론

최근 첨단전자산업의 급속한 발전과 함께 W-10~15 wt%Cu 복합재료는 고출력 집적회로의 방열재료로서 각광을 받고 있다.^{1,2)} 그 이유는 위의 조성의 재료는 세라믹 기판에 상응하는 열팽창계수(6~7 ppm/K)와 높은 열전도도(210~230 W/m·K)를 나타내기 때문이다.³⁾ 일반적으로 W-Cu 복합재료는 용침법으로 제조된다. 그러나, 용침공정은 Cu 액상으로 채워질 W 골격구조가 완전한 개기공(open pore)을 형성해야하기 때문에 Cu 조성에 제약을 받는다. 따라서, 일반적인 액상소결공정이 낮은 Cu 조성의 W-10~15 wt%Cu 합금을 제조할 수 있는 최선의 치밀화공정으로 알려

져 있다. 또한, 소형복잡형상의 밀폐형 패키지를 제조하기 위한 성형가공기술로는 분말사출성형기술이 효과적인 방법으로 알려져있다. 이 공정에서는 유기 결합제 제거후 약 50%의 많은 기공이 잔류하기 때문에 상호 비고용체인 W-Cu 복합분말이 액상소결시 균일하게 수축하여 완전치밀화되기란 매우 어렵다. Ni, Co와 같은 제3원소를 1 wt% 이하로 소량첨가하여 치밀화를 유도하는 활성소결방법이 제시된 바 있으나,^{4,7)} 이 경우 첨가되는 제3원소는 Cu 기지상과 고용체 또는 금속간 화합물을 형성하여 열전도도 저하를 초래한다.⁸⁾ 따라서, 소결활성제의 첨가없이 낮은 Cu 조성의 W-Cu 분말의 완전치밀화를 유도하는 것이 이상적이다.

Lee 등은 W-Cu의 치밀화와 관련된 문제를 미소규 질혼합된 W-Cu 나노복합분말을 이용하여 해결하였다.⁹⁻¹¹⁾ W 및 Cu 산화물을 분쇄/혼합한 후 수소환원하여 제조한 W-Cu 나노복합분말은 소결활성제의 첨가없이 1200°C 이하의 비교적 낮은 온도에서 완전치밀화에 도달하는 우수한 소결특성을 갖는다. 이러한 우수한 소결특성으로 W-Cu 나노복합분말은 분말사출성형기술에 적용하여도 완전치밀화에 도달할 수 있었다.¹²⁾ 여기서 특이한 현상은 분말사출성형한 W-Cu 분말성형체가 일반분말아금법으로 제조한 성형체보다 많은 고상치밀화율을 나타내었다는 점이다. 이전 결과¹³⁾에 따르면, W-Cu 나노복합분말의 고상소결은 후속되는 액상소결시 치밀화를 저하와 불균일 수축을 야기하며, 더욱이, 제품제조시 치수의 정밀도에 악영향을 미칠 수 있다. 따라서 분말사출성형체의 고상소결거동은 최적의 W-Cu 복합재료를 제조하기 위해서 정확하게 이해되어야 한다.

윤등¹⁴⁾은 이전결과에서 결합제로부터 잔류하는 탄소 및 산소가 제거되는 과정에서 W-Cu 나노복합분말의 초기소결과정이 촉진되었다는 결과를 보고하였다. 그러나, 잔류불순물들이 제거되는 과정에서 W-Cu 나노복합분말의 고상소결거동에 어떠한 영향을 주었는지가 여전히 의문점으로 남아있다. 따라서, 본 연구에서는 잔류불순물들이 제거와 W-15 wt%Cu 나노복합분말의 초기소결거동과의 상호관계를 조사하였다. 이를 위해서 먼저 W-Cu 나노복합분말내 잔류불순물들의 화학적인 형태와 제거거동을 분석하였고, 이 과정에서 W-Cu 나노복합분말의 미세구조 변화를 조사하였다. 이러한 실험결과로부터 W-Cu 나노복합분말의 고상소결거동에 미치는 잔류불순물의 역할을 규명하고자 하였다.

2. 실험 방법

W-15 wt%Cu 나노복합분말은 W blue powder(WO2.9, 30 μm)와 Cu 산화물(CuO, 1~2 μm)을 attritor에서 1시간 동안 습식밀링을 한 후, 2단계 수소환원(200°C/1h, 800°C/1h)하여 제조하였다.¹⁵⁾ 분말사출성형을 위한 분말과 결합제의 혼합을 위해 다성분 결합제(45% Paraffin Wax-15% Bees Wax-30% Polyethylene-10% Stearic Acid(중량%))를 사용하여 W-Cu 분말과 60:40의 부피비로 125°C에서 1시간 동안 혼합하였다. 소

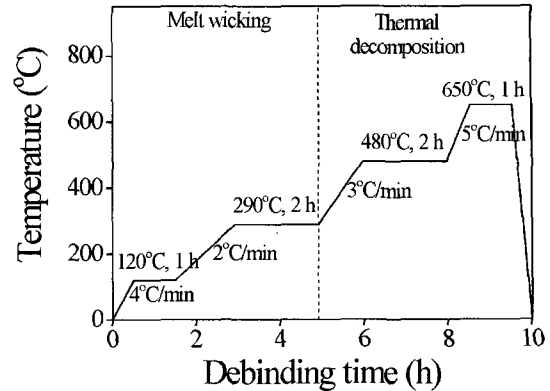


Fig. 1. Schematic diagram of debinding process.

결실험을 위한 사출성형체의 제작은 혼합체를 110°C에서 12.5 MPa의 압력으로 직경 10 mm의 원통형으로 성형하는 간접적인 방법으로 준비하였다. 결합제는 wicking과 열분해법으로 수소분위기에서 그림 1의 4단계 등온열처리 공정으로 제거하여 분말사출성형 시편(PIM)을 준비하였다. 이때 wick 재료로 평균 입도 50 nm 크기의 α -Al₂O₃ 분말을 사용하였다. 또한, 혼합에 사용된 W-15 wt%Cu 나노복합분말을 탈지성형체의 밀도와 최대한 가깝게 12.5 MPa의 압력으로 성형한 후, 그림 1의 열처리를 하여 비교시편을 준비하였다. 이후로는 이 시편을 PIM 시편과 구분하여 PM 시편이라고 약칭한다. 결합제 제거열처리후에 PIM (brown part)과 PM 시편의 상대밀도는 각각 이론밀도의 36%, 40%였다.

소결은 1050°C에서 2~10시간 행하였고, 각 시편의 무게, 직경과 높이를 측정하여 소결밀도를 계산하였다. 복합분말과 소결시편의 미세구조는 광학현미경과 주사전자현미경으로 관찰하였다. 탄소와 산소의 함량 변화는 적외선 흡수법과 불활성기체 용해법을 사용하여 분석하였고, 이러한 불순물들의 상은 탈지성형체의 표면에 대해 X-ray photoelectron spectroscopy(XPS) 분석하여 조사하였다. 사용된 photoelectron은 Al K α 1486.6 eV 였으며, 결합에너지의 피크위치는 C1s의 피크위치(284.3 eV)를 이용하여 보정하였다. 잔류불순물의 제거거동을 조사하기위해 탈지성형체를 수소분위기에서 50°C/min의 속도로 1050°C 까지 승온하면서 방출되는 기체 H₂O, CO 및 CH₄의 농도변화를 각각 hygrometry와 quadrupole mass spectrometry(QMS)를 사용하여 실시간으로 분

석하였다. 소결과정에서 미세기공구조변화는 BET를 이용하여 질소 흡/탈착등온선을 측정하여 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 고상소결거동

그림 2은 본 연구에 사용된 W-15 wt%Cu 나노복합분말의 미세구조를 보여준다. 그림 2(a)에서 보듯이 나노복합분말은 500 nm 이하의 입자들로 이루어져 있었다. 그림 2(b)는 이러한 입자들은 하나의 입자가 아닌 여러 입자들이 뭉쳐진 aggregate임을 보여주고 있다. 이러한 aggregate는 산화물 분쇄후 수소환원하여 제조한 W-Cu 나노복합분말의 전형적인 형상으로 W와 Cu 입자로 이루어져 있음이 조성분석으로 확인되었다.¹⁶⁾ Aggregate의 일부분을 TEM을 통해 확대 관찰한 결과, 그림 2(c)에서 보는바와 같이 aggregate 들은 30~50 nm 크기의 W-Cu입자들로 이루어져 있음을 알 수 있다.

그림 3은 소결전 PM(a)과 PIM(b) 시편의 파면 미세구조를 SEM으로 관찰한 결과이다. SEM 관찰결과, 결합제 제거후 두 시편간의 미세구조에는 큰 차이

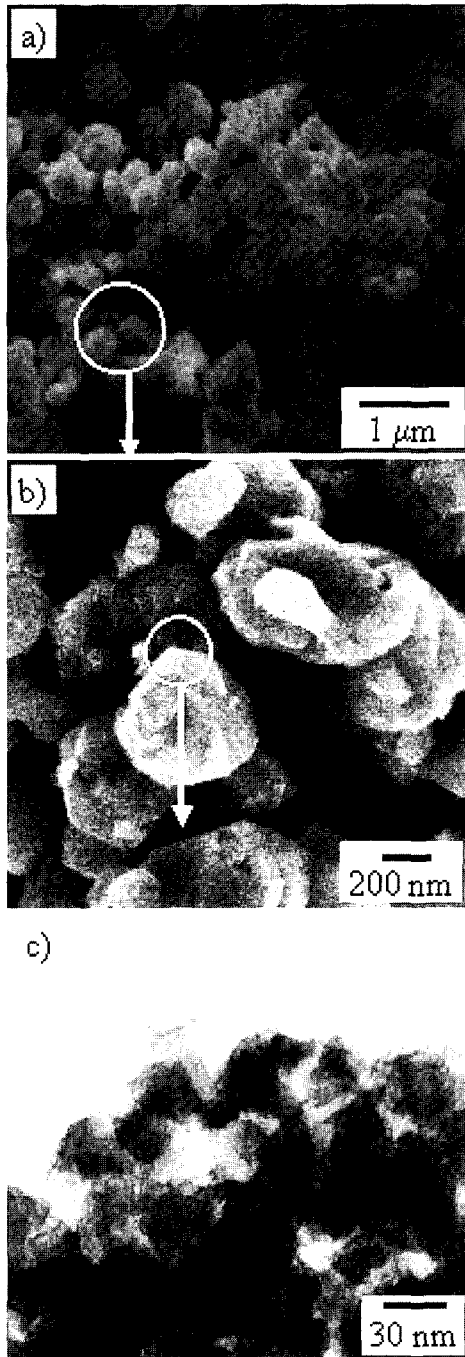


Fig. 2. (a, b) SEM and (c) TEM micrographs of the W-15 wt%Cu nanocomposite powder.

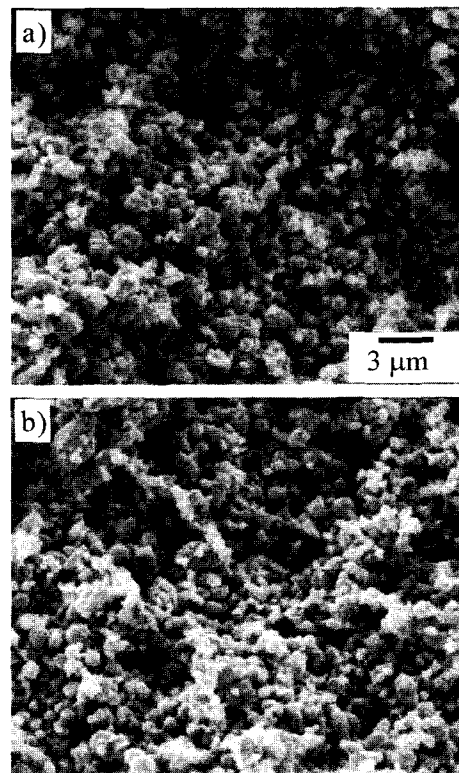


Fig. 3. SEM micrographs of the (a) PM and (b) PIM specimens after debinding.

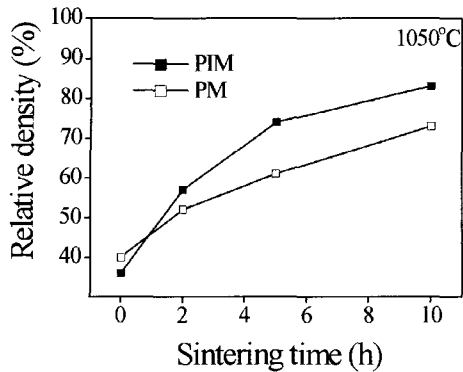


Fig. 4. Densification process of W-15 wt%Cu nanocomposite powders at 1050°C in H₂ atmosphere.

를 관찰할 수 없다. 그림 4는 수소분위기로 1050°C에서 등온소결하는 동안 PIM 시편과 PM 시편의 상대밀도 변화를 나타낸다. 5시간 소결후 상대밀도가 급격히 증가하는 것을 볼 수 있다. 흥미로운 것은, PIM 시편의 소결전 상대밀도가 PM 시편보다 낮았음에도 불구하고 10시간 소결후 더 많은 고상치밀화율을 나타내었다는 점이다. 특히, 5시간 유지하는 동안 PIM의 시간에 대한 상대밀도변화율이 PM 보다 큰 것을 알 수 있다. 이는 PIM 시편에서 나타난 높은 치밀화율은 빠른 초기 고상소결속도에 기인한 것임을 의미한다.

그림 5는 1050°C에서 2~10시간 동안 소결한 PM (a, c, e)과 PIM(b, d, f) 시편의 미세구조이다. W-Cu aggregate들이 점점 성장하는 전형적인 고상소결 거동에 따라 치밀화가 진행되는 것을 알 수 있다. 그림 4의 결과에서 상대적으로 높은 치밀화율을 나타낸 PIM 시편은 보다 큰 aggregate 크기를 나타내고 있다. 이 결과로부터 PIM 시편이 보다 높은 치밀화율을 나타낸 것은 전형적인 고상소결과정이 보다 빠르게 일어났기 때문임을 알 수 있다. Lee 등¹⁷⁾에 따르면, W-Cu의 고상소결은 Cu가 W 표면으로 확산을 하고 확산된 Cu 표면으로 다량의 Cu가 퍼지면서 W-Cu aggregate가 형성되고 조해지면서 network 구조를 형성하므로써 분말의 수축을 유도한다고 보고되었다. 이와 같은 고상소결과정은 결국 PIM 시편에서 보다 빠른 Cu 확산과 퍼짐이 일어났다는 것을 의미한다. PM 시편과 PIM 시편의 출발분말과 열처리 과정은 동일하며, 두 시편간의 차이는 사출성형에

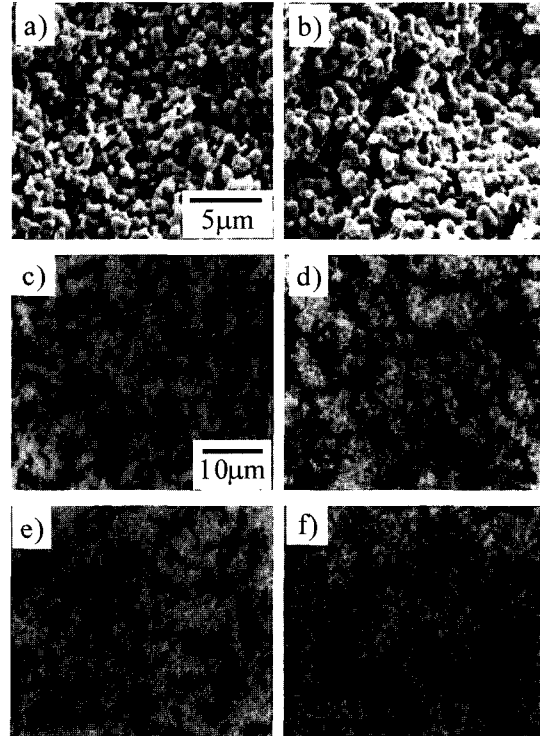


Fig. 5. SEM and OM micrographs of the W-15 wt%Cu nanocomposite powders sintered at 1050°C for (a, b) 2, (c, d) 5 and (e, f) 10 h.

사용된 유기결합제가 제거되면서 PIM 시편에 탄소 및 산소가 잔류한다는 점이다. 결합제의 열분해 후 잔류하는 불순물들은 입자 표면의 activity에 영향을 줄 수 있다. 또한, 일반적으로 탄소 및 산소는 확산에 대한 방해물 역할을 한다. 이러한 관점에서, PIM 시편에서 잔류불순물들의 영향을 예상할 수 있다.

3.2. 잔류불순물의 형태 및 제거

그림 6은 1050°C에서 등온소결중 PIM 시편과 PM 시편의 탄소 (a) 및 산소량 (b) 변화를 나타내는 결과이다. 소결전 PIM과 PM 시편의 잔류산소량은 큰 차이를 나타내지 않았다. 반면, PIM 시편의 잔류 탄소량은 0.16 wt%, PM 시편의 경우 0.04 wt%로, PIM 시편에 4배 많은 탄소가 잔류하고 있다. 흥미로운 것은 이러한 잔류불순물들이 2시간 소결후 대부분 제거되었다는 점이다. 또한, 그림 4의 결과에서와 같이, PIM 시편은 9% 더 많은 밀도증가를 나타내었다. 이는 PIM 시편은 잔류 불순물들, 특히 잔류

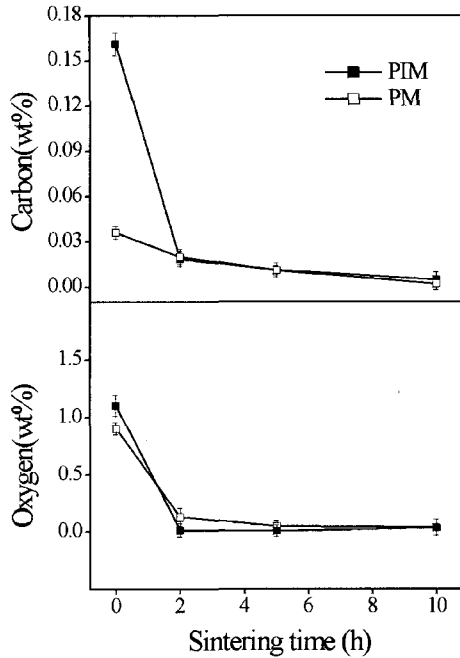


Fig. 6. Variations of (a) carbon and (b) oxygen contents during isothermal sintering at 1050°C.

탄소가 제거되는 과정에서 고상소결을 촉진했다는 것을 암시하는 결과이다.

그림 7은 탈지성형체의 표면에 대한 XPS의 survey(a) 및 core level spectra(b-d) 패턴이다. 탈지성형체의 표면에서 W 및 Cu 상 외에 산소와 탄소에 대한 피크가 나타나고 있다. 이러한 불순물들이 각각 W-Cu 입자와 어떠한 화학적 결합을 하고 있는지는 그림 7(a)에서 나타나는 피크에 대한 core level spectra 분석결과로부터 알 수 있다. 결과에서 알 수 있듯이, 산소는 W 및 Cu 상과 여러 가지 산화물을 형성하고 있으며, 탄소는 독립적으로 존재하고 있다. 그중, W 입자의 표면에는 단일 산화물이 아닌 WO_2 , $WO_{2.72}$, WO_3 의 세가지 산화물이 형성되어 있음을 알 수 있다.

이러한 산화물들이 열처리 과정에서 어떻게 제거되는지와 그 과정에서 W-Cu 나노복합분말의 고상소결의 수소분위기에서 산화물과 탄소와 같은 불순물들의 제거과정을 조사하기 위하여 수소, 산화물, 탄소가 반응하여 생성할 수 있는 H_2O , CO , CH_4 가스의 방출을 분석하였다. 그림 8은 수소분위기에서 가열하는 동안 탈지성형체에서 방출되는 H_2O (a)와

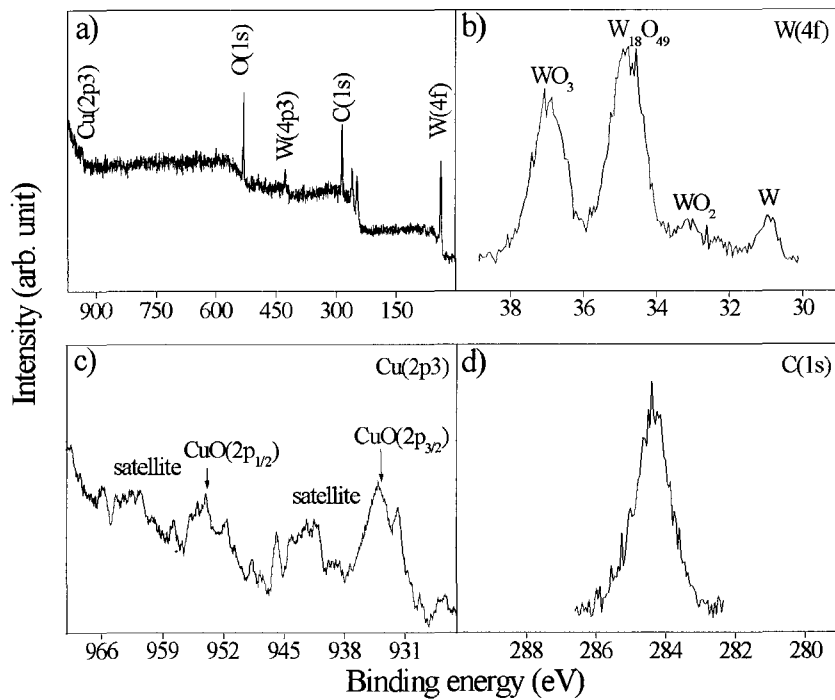


Fig. 7. XPS analysis results of the brown part; (a) survey spectra, core level spectra of (b) tungsten, (c) copper and (d) carbon.

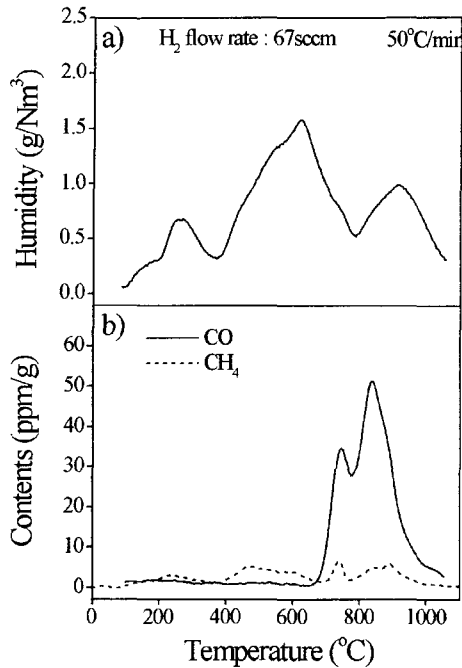


Fig. 8. The results of gas evolution analyses by (a) hygrometry and (b) QMS, in-situ conducted during heat-up sintering to 1050°C in H₂.

CO, CH₄(b)의 가스농도변화를 hygrometry와 QMS를 이용하여 분석한 결과이다. H₂O와 CO 가스의 방출이 1020°C까지 승온하는 과정에서 종료하는 것을 알 수 있다. 이는 대부분의 잔류산화물과 탄소가 승온과정중 제거된다는 것을 의미한다. 잔류산화물은 수소와 탄소에 의해 환원되어 제거되며, CH₄를 생성하는 수소에 의한 탄소의 제거는 무시할 정도였다. H₂O는 1020°C까지 크게 3개의 피크를 나타내며 방출되었다. 이전 결과¹⁸⁾에 따르면, 첫 번째 피크는 Cu 산화물의 환원에 의한 피크이며, 그 이후에 나타나는 피크 2개는 W 산화물의 환원에 의한 피크이다. 흥미로운 것은 수소가 잔류산화물을 환원시키는 동안 탄소가 650°C부터 W 산화물을 환원시킨다는 것이다. W 산화물이 수소에 의해 환원되는 동안 탄소가 산화물을 환원시킬 수 있는 것은 탄소가 수소보다 강력한 환원제이기 때문이다.¹⁹⁾ 탄소가 W 산화물을 환원하여 CO 가스를 생성하면서 제거되는 것은 중요한 의미를 갖는다. 즉, 탄소는 산화물과 같은 확산에 대한 방해물로서 CO 가스를 방출하여 제거되므로써 두 탄소와 산화물이 동시에 제거된다는 점이

다. 또한, 수소와는 달리 탄소는 고체로서 W-Cu 입자의 표면에 잔류하며, 접촉하고 있는 W 산화물을 환원시킨다. 따라서 탄소는 효과적으로 W 입자 표면으로 Cu가 확산할 수 있는 환경을 만들어준다. 결과적으로, PIM 시편이 PM 시편에 비해 더 많은 고상 치밀화를 나타낸 것은 탄소에 의한 잔류산화물의 환원에 기인한 것임을 알 수 있다.

3.3. 소결과정

그림 9는 잔류불순물들이 제거되는 승온과정중 탈지성형체의 밀도변화를 나타낸 결과이다. 1020°C까지 승온하는 과정에서 성형체의 밀도변화는 없는 것을 알 수 있다. 다시 말해서, 불순물들이 기체상으로 제거되는 동안 밀도변화는 일어나지 않았다. 그림 10은 탈지성형체 (a)와 H₂O 만이 방출되는 550°C(b), CO가 방출되는 700°C(c), 대부분의 잔류불순물이 제거된 1020°C(d)까지 승온하여 급냉한 시편의 미세구조이다. 그림 9의 결과에서 밀도변화가 없듯이, 미세구조상의 기공도에 큰 차이를 나타내지 않는 것을 알 수 있다. 그러나, W-Cu aggregate의 형상은 온도가 증가함에 따라 변하는 것이 관찰된다. 특히, 700°C에서는 aggregate의 크기가 약간 증가한 반면, 1020°C에서는 오히려 크기가 감소한 것을 알 수 있다.

이러한 aggregate 미세구조의 변화를 정량적으로 분석하기 위하여 BET의 질소 흡탈착 분석법을 이용하여 미세기공구조변화를 조사하였다. 그림 11은 그림 10의 시편들에 대해서 질소의 상대압력에 따른 질소 흡탈착 부피를 나타낸 곡선이다. 여기서 P_n는 흡착제인 질소의 압력이며, P₀는 대기압 760 Torr 이

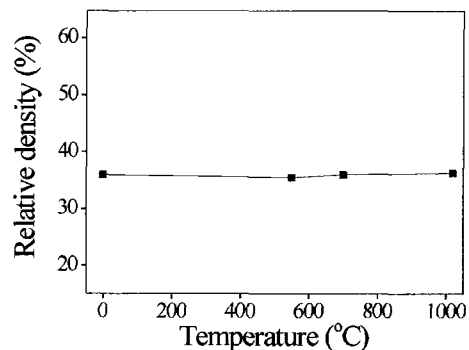


Fig. 9. Variation of relative density of brown part during heat-up sintering.

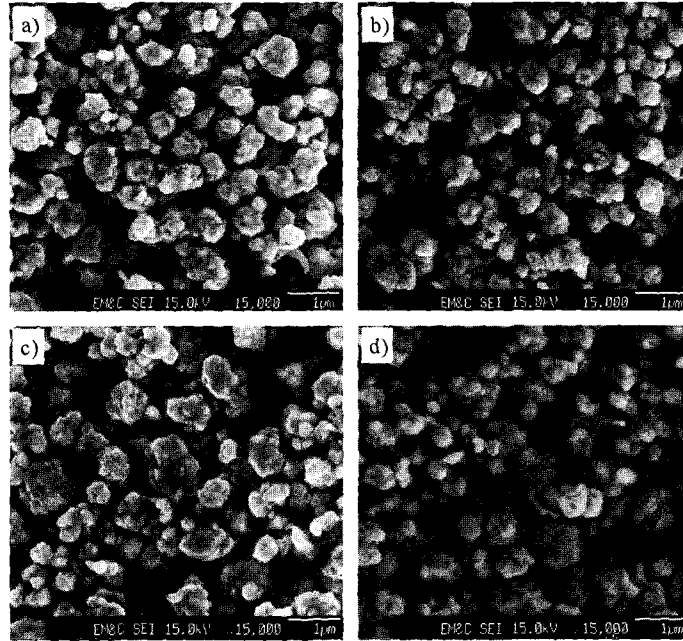


Fig. 10. SEM micrographs of (a) the brown part and heat-up sintered specimens up to (b) 550°C, (c) 700°C and (d) 1020°C.

다. 승온과정에서 질소의 흡착 부피와 형태가 변하는 것을 알 수 있다. H_2O 만이 방출되는 550°C 시편에서는 탈지성형체에 비해 약 4배의 기공부피증가가 일어났으며, 곡선의 형태는 개기공(open pore)의 부피증가를 나타낸다.²⁰⁾ 계속해서 CO 가 방출되기 시작하는 700°C에서는 550°C에서 증가되었던 개기공의 부피가 급격히 감소하면서, 미세기공량이 약 $16 \text{ cm}^3/\text{g}$ 에서 $7.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ 로 감소하였다. 잔류불순물이 대부분 제거된 1020°C에서는 미세기공의 양이 감소한 것을 알 수 있다. 그림 12는 질소의 흡착곡선을 이용하여 BJH 법²¹⁾으로 미세기공의 크기분포를 조사한 결과이다. 초기 탈지성형체에는 주로 30 nm 이하의 기공이 형성되어 있다. 550°C 까지 승온한 후에는 탈지성형체에서 형성되어있던 기공의 양은 감소하고 약 150 nm 크기의 기공의 양이 증가한 것을 알 수 있다. 증가된 기공은 그림 11에서 논했듯이 개기공 형태이다. 700°C 까지 승온한 후에는 550°C에서 증가된 기공은 대부분 소멸된 것을 볼 수 있다. 여기서 흥미로운 것은 H_2O 만이 방출되는 550°C에서 30 nm 크기 이하의 기공의 양이 감소하면서 약 150 nm 크기의 기공이 형성된 반면, H_2O 와 함께 CO 가 방출되는 700°C에서는 약 150 nm 크기의 기공은 소멸되었

다는 점이다. H_2O 는 입자표면의 산화물과 외부로 유입된 수소와의 반응으로 생성되는 것이며, CO 는 입자표면의 탄소와 산화물의 반응으로 생성되는 기체이다. 입자표면에서 생성된 두 기체는 입자들간의 기공을 통해 확산하여 외부로 방출하게 된다. 이러한 점에서, 승온과정에서 탈지성형체에서 나타난 기공변화는 기체의 확산과정에서 야기된 것으로 판단된다. 즉, 550°C에서 나타난 기공증가는 H_2O 의 가스압에 의해 기공이 팽창된 것으로 생각된다.^{22,23)} 반면에 700°C에서 기공이 수축한 것은 다음과 같이 설명될 수 있다. CO 가 확산하여 방출할 수 있는 경로는 H_2O 에 의해 이미 확보되었고, 이러한 상태에서 탄소는 수소와 함께 잔류산화물을 효과적으로 제거하게 된다. 그 결과 Cu 가 확산할 수 있는 방해물인 탄소와 산화물이 동시에 제거되면서 W-Cu 고상소결이 시작되었기 때문에 기공이 급격히 수축한 것으로 생각된다. 이러한 설명은 W-Cu aggregate의 형상변화를 자세히 관찰함으로써 뒷받침된다.

그림 13은 승온과정중 탈지성형체(a), 550°C(b), 700°C(c)까지 승온한 시편의 W-Cu aggregate 형상변화를 SEM으로 관찰한 결과이다. 온도가 증가하면서 aggregate의 형상이 변하는 것을 명확하게 볼 수 있

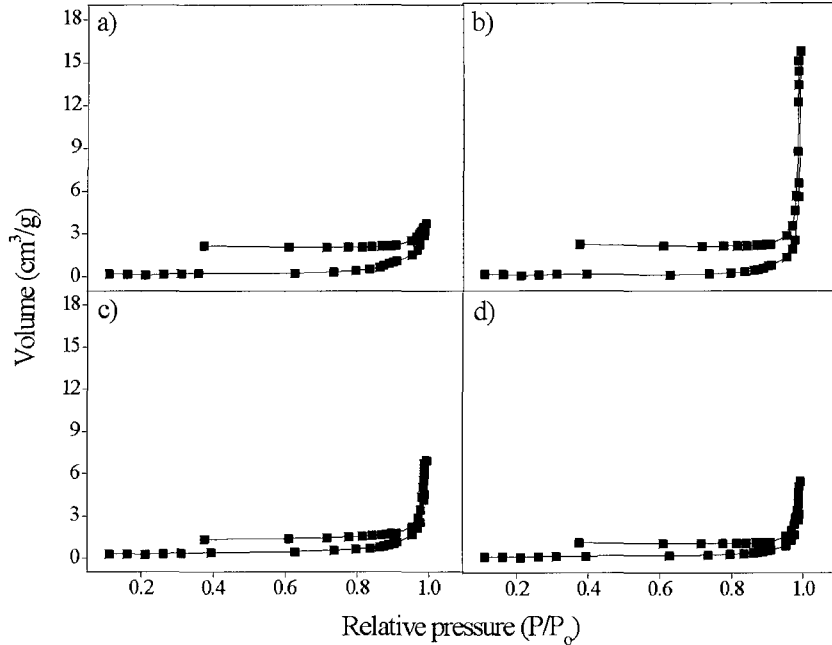


Fig. 11. Nitrogen isotherm curves (a) the brown part and heat-up sintered specimens up to (b) 550°C, (c) 700°C and (d) 1020°C.

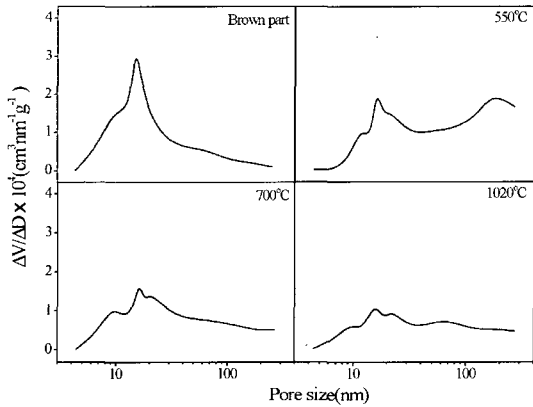


Fig. 12. Pore size distribution curves of (a) the brown part and heat-up sintered specimens up to (b) 550°C, (c) 700°C and (d) 1020°C.

다. 초기 탈지성형체의 aggregate는 약 1 μm 크기의 여러 개의 입자가 응집된 형상을 하고 있다. 이에 반해 550°C 시편에서 관찰되는 aggregate는 초기 aggregate가 분쇄된 형상을 하고 있다. 분쇄되어 작아진 aggregate 간의 기공크기가 100~200 nm인데, 이는 초기 aggregate가 분쇄되면서 조대한 기공이 형성된 것이다. 분쇄원인은 aggregate 내부에 존재하는

산화물의 수소환원과정에서 발생된 H₂O의 방출에 기인한 기체압력 때문인 것으로 생각된다. 이에 반해 기공이 급격히 수축한 700°C(c)에서는 다른 미세구조가 관찰된다. 두 개의 aggregate가 Cu 상(화살표 부분에 의해 연결되어 있으며(A), 응집된 보다 큰 aggregate(B)가 관찰된다. Aggregate의 일부분을 확대해서 관찰한 결과(그림 13(d)), 이것은 Cu 상의 코팅에 기인한 것으로 확인되었다. 이러한 미세구조는 W 입자표면으로 Cu 상의 퍼짐에 의해 진행되는 W-Cu의 고상소결이 700°C에서 일어났다는 것을 의미한다. A aggregate는 Cu의 퍼짐후 aggregate의 조대화 과정에 있는 것이며, B aggregate는 이미 여러개의 aggregate가 응집된 상태라고 할 수 있다. 따라서, 그림 12(c)에서 나타난 기공수축은 Cu 퍼짐에 의한 aggregate의 조대화에 기인한 것임을 알 수 있다. 또한, 이와 같이 고상소결이 진행될 수 있었던 것은 잔류탄소가 W 잔류산화물을 효과적으로 제거했기 때문이라 판단된다. 다시 말해서, 잔류탄소량이 4배 많은 PIM 시편은 PM 시편 보다는 잔류산화물의 제거가 빠르게 진행됨으로서 고상소결이 빠르게 일어난 것이다. 그러나, 승온과정에서 일어나는 이러한 초기고상소결은 W 입자성장에는 영향을 주지 않은 것으로 나타났다(그림 14).

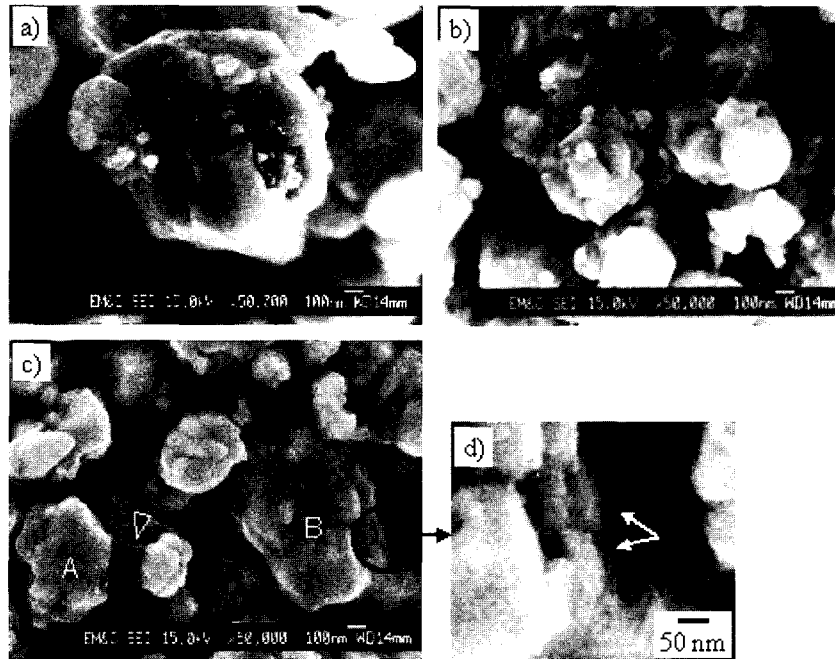


Fig. 13. SEM micrographs of (a) the brown part and heat-up sintered specimens up to (b) 550°C, (c) 700°C and (d) aggregate surface of 700°C.

4. 결 론

본 연구에서는 분말시출성형한 W-Cu 나노복합분말의 고상소결거동에 미치는 잔류불순물의 영향에 대해 조사하였다. PIM 시편은 PM 시편보다 고상소결이 촉진되었다. 미세구조관찰결과, PIM 시편에서는 W-Cu aggregate의 조대화가 보다 빠르게 일어났음을 알 수 있었다. PIM 시편과 PM 시편과의 유일한 차이점은 잔류불순물량이었다. PIM 시편과 PM 시편에 잔류하는 산소량에는 큰 차이가 없었지만, 잔류탄소의 경우, PIM 시편에 4배 많은 양이 잔류하였다. PIM 시편의 잔류탄소는 수소보다 강력한 환원제로서 W 잔류산화물을 효과적으로 제거하였다. 수소의 환원반응에 의해 생성된 H₂O는 방출과정에서 W-Cu aggregate를 분해하였지만, 탄소의 환원반응에 의한 CO 방출시에는 분해되었던 aggregate들의 응집현상이 일어나면서 기공부피가 급격히 감소되었다. CO 방출시 aggregate 응집현상은 W 입자표면으로의 Cu의 퍼짐현상에 의해 일어난 것임이 미세구조 관찰결과 밝혀졌다. 결론적으로, PIM 시편의 잔류탄소가 잔류산화

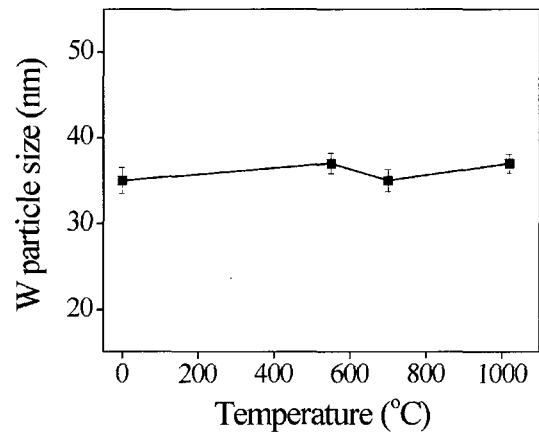


Fig. 14. The variations of W particle size during heat-up sintering to 1020°C.

물을 효과적으로 제거함으로써 PM 시편보다 구성소결이 촉진된 것이다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 2001년 국가지정연구실사

업지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. C. Williams: Ceramic Bulletin, **50** (1991) 714.
2. C. Zweben: Journal of Metals, **7** (1992) 15.
3. R. M. German, K. F. Hens and J. L. Johnson: Intern. J. Powder Metallurgy, **30** (1994) 205.
4. R. Miura, J. Sekikawa, M. Uchida, Y. Owaki, and J. Madarame: J. Japanese Soc. of Powder and Powder Metallurgy, **38** (1991) 801.
5. I. H. Moon and J. S. Lee: Powder Metallurgy, **22** (1979) 5.
6. *idem.*: Powder Metallurgy International, **9** (1977) 23.
7. J. L. Johnson and R. M. German: *Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials*, MPIF, Princeton, NJ, **4** (1993) 201.
8. T. W. Kirk, S. G. Caldwell and J. J. Oakes: *ibid.*, **9** (1992) 115.
9. J. S. Lee, T. H. Kim and T. G. Kang: *Proc. 1993 Powder Metall. World Congress*, Kyoto, Japan, (1993) 365.
10. 이재성: 국내특허 97-1558, 1997, 2. 11.
11. J. S. Lee and T. H. Kim: Nanostr. Matr., **6**(1995) 691.
12. I. H. Moon, M. K. Kang, J. S. Lee, J. K. Lee, and J. S. Kang: *Proc. of 1994 Powder Metallurgy World Congress*, Paris, France **3** (1994) 1807.
13. E. S. Yoon, J. S. Lee, S. T. Oh, and B. K. Kim: Intern. J. Refractory Metals & Hard Mater., 2002 in press.
14. 윤의식, 유지훈, 이재성: 분말야금학회지, **5**(1998) 258.
15. J. S. Lee and T. H. Kim: Solid State Phenomena, **25&26** (1992) 143.
16. 윤의식, 유지훈, 이재성: 분말야금학회지, **4**(1997) 304.
17. J. S. Lee, W. A. Kaysser and G. Petzow: *Modern Developments in Powder Metallurgy*, Eds. E. N. Aqua and C. I. Whitman, MPIF and APMI, **15** (1985) 489.
18. T. H. Kim, J. H. Yu and J. S. Lee: Nanostr. Matr., **9** (1997) 213.
19. D. S. Venables and M. E. Brown: Thermochemica Acta, **285** (1996) 361.
20. L. Jiqiao, Ch. Shaiyoi, Z. Zhiqiang, L. Haibo, and H. Baiyan: Intern. J. Refractory Metal & Hard Mater., **17** (1999) 423.
21. E. P. Barrett, L. G. Joyner and P. P. Halenda: J. Amer. Chem. Soc., **73** (1951) 73.
22. Y Sakka: J. Mater. Sci. Lett. **10** (1991) 426.
23. A. Upadhyaya and R. M. German: Int. J. Powder Metall. **34** (1998) 43.