

기계적 합금화 방법으로 제조된 nanostructured W-Cu 합금의 제조 및 물성 연구(II)

- MA NS W-Cu 복합분말의 소결거동 -

김진천 · 문인형
한양대학교 재료공학과

On the Properties and Synthesis of Nanostructured W-Cu alloys by Mechanical Alloying(II)

- Sintering Behavior of MA NS W-Cu Composite Powders -

Jin-Chun Kim and In-Hyung Moon

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

(Received January 22, 1998)

ABSTRACT Sintering behavior of nanostructured(NS) W-Cu powders prepared by mechanical alloying (MA) was investigated as a function of sintering temperature. MA NS W-20wt%Cu and W-30wt%Cu composite powders with the crystal size of 20-30 nm were annealed at 900 °C, and thermal characteristics of those powders were investigated by DSC. Sintering behavior of MA NS W-Cu composite powders was investigated during the solid-state sintering and the Cu-liquid phase sintering. The new nanosintering phenomenon of MA W-Cu powders at solid-state sintering temperature was suggested to explain the W-grain growth in the inside of MA powders. The sintering densification of MA NS W-Cu powders was enhanced at Cu melting temperature by arrangement of MA powders, i.e., the first rearrangement of MA powders was occurred, and then the rearrangement of W-grains in the sintered parts was also took place during liquid-phase sintering, i.e., the second rearrangement was happened. Due to the double rearrangement process of MA NS W-Cu powders, the high sintered density with more than 96% was obtained and the fine and high homogenous state of W and Cu phases was achieved by sintering at 1200 °C.

1. 서 론

W-Cu 합금은 고부하 전기접점재 및 아크 용해의 전극봉 등에 널리 사용되어 왔으며, 최근에는 이 합금의 우수한 전기적, 열적 특성으로 인해 microwave package용 차폐 재료나 고출력 반도체 집적회로 기판의 열소산재료(heat sink materials) 등과 같은 packing material로 크게 주목받고 있다.¹⁻³⁾ 이는 W-Cu 합금계가 반도체 기판재료에 상응하는 열팽창계수(6~7 ppm/K)를 지녔으며, 마이크로파의 차폐능이 뛰어나고 또한 가공성이 우수하기 때문이다.

W-Cu 복합재료는 주 구성성분인 W의 용점(3410 °C)

이 매우 높아 주로 액상소결 방법이나 W-골격체에 Cu를 용침시키는 방법에 의해 제조되고 있다.^{4,5)} 그러나 일반 액상소결 방법으로는 W와 Cu의 큰 비중 차이(W; 19.3 g/cm³, Cu; 8.96 g/cm³)로 인하여 미세 구조의 제어가 어렵고, 용침방법으로는 W의 골격체를 사전에 형성한 후 Cu를 용융시켜 기공을 채우기 때문에 Cu 함량제어에 어려움이 있다. 이러한 조직 제어와 Cu 함량의 문제점을 극복하기 위하여 최근에는 복합분말 제조시 두 성분의 혼합상태를 극대화하여 소결성을 증대시키고자 하는 연구들이 진행되고 있다. 이들 연구에는 W 및 Cu 산화물을 혼합하여 불 밀링과정과 환원과정을 거친 후 nanocomposite W-

Cu 분말을 제조하는 방법,^{6,7)} 기계적으로 단순하게 두 성분의 혼합상태를 높이는 ball-milling 방법,^{8,9)} 열처리 방법으로 W에 Cu를 균일하게 coating하는 방법¹⁰⁾ 등이 있으며, 또한 본 연구그룹이 지난 1차 연구에서 제시한 기계적 합금화 방법(mechanical alloying; MA)을 통한 극초미세구조(nanostructure; NS)의 W-Cu 합금을 제조하는 방법^{11,12)}이 있다.

이중 W-Cu의 기계적 합금화는 W-Cu가 상호 불용성이라는 특징으로 인한 MA에 의한 NS구조 연구의 모델계로서 뿐만 아니라 NS 복합분말을 가장 쉽게 대량 생산할 수 있다는 경제적인 이점으로 그 연구가 매우 활발하게 진행되고 있다. 그러나 현재까지의 연구는 대부분 MA 공정변수에 따른 극초미세 구조화의 형성여부와 투과전자 현미경(transmission electron microscopy; TEM)이나 고분해능 투과전자 현미경(high resolution transmission electron microscopy; HR-TEM)을 이용한 극초미세구조 자체를 분석하는 실정이며, 극초미세구조에 따른 MA W-Cu의 일반 소결거동의 연구는 전무한 실정이다.

본 연구그룹은 앞선 1차 연구에서 MA방법으로 W-Cu 복합분말의 제조공정을 확립하였고, 미세조직과 물리적 특성과의 관계를 규명하였다.¹¹⁾ 그 결과 MA방법으로 NS W-Cu 복합분말을 성공적으로 제조하였으며, 성형체를 제조하여, 소결할 때 액상소결(1083 °C) 이전의 온도에서 급격한 소결체밀도의 향상을 얻었으며, 1200 °C의 온도에서 96%이상의 완전조밀화된 소결체를 제조할 수 있는 결과를 제시하였다.

본 연구는 앞선 연구의 후속으로 MA에 의한 W-Cu 합금의 극초미세구조에 따른 소결특성의 향상의 원인을 미세구조 변화를 중심으로 집중적으로 규명하고자 한다. 특히 MA NS W-Cu 합금분말 내에서 현상학적으로 관찰되는 nanosintering을 정의하고 고상소결 온도(1083 °C이하) 및 액상소결 온도(1083 °C 이상)에서의 소결거동 및 미세구조 변화를 일반적인 W-Cu합금의 소결거동과 비교하여 조사하고자 한다.

2. 실험방법

본 실험에 사용한 원료 W분말은 평균입도가 4.28 μm , 순도가 99.9%인 대한중석(주) 제품을 사용하였으며, Cu 분말은 평균입도가 50.42 μm , 순도 99.5%의 창성(주)의 전해동분말을 사용하였다. 준비된 원

료분말은 W에 대하여 Cu를 각각 20, 30wt% 첨가한 후 고에너지 불밀을 이용하여 100시간 기계적 합금화를 진행하였다. MA한 W-Cu복합분말의 단면 형상은 광학현미경으로 조사하였으며, 밀링중 혼합되는 불순물의 화학적조성은 유도플라즈마 원자방사분광기(inductively coupled plasma atomic emission spectrometer; ICP-AES)를 사용하여 분석하였다. 극초미세구조 분석은 투과전자현미경을 이용하였으며, TEM 관찰용 시편은 칭량된 소량의 MA분말을 아세톤용액에 넣고 초음파로 분산시킨 후 TEM전용 300 mesh grid(직경; 3 mm)로 부착, 건조하는 방법으로 제조하였다.

MA한 W-Cu복합분말은 합금화 중의 파괴와 압접의 반복과 가공경화로 에너지적으로 매우 불안정한 상태이므로 이들 미세구조는 온도에 따라 민감하게 변화할 것이다. 이러한 MA분말의 열적안정성 조사는 소량의 분말을 Al_2O_3 도가니에 넣고 10 °C/min의 승온속도로 한 시차열분석기(differential scanning calorimeter; DSC-404, NETZSCH)를 이용하여 조사하였다. 또한 합금분말을 900 °C에서 수소분위기에서 열처리한 후 미세구조 변화를 투과전자현미경과 field emission 주사전자현미경(fieldemission scanning electron microscopy; FE-SEM)으로 관찰하였다.

기계적합금화 분말의 성형체는 냉간압축방법을 이용하여 지름이 11 mm인 실린더 형태로 제조하였으며, 이때 성형체의 밀도는 이론밀도의 약 $40 \pm 2\%$ 이었다. 성형체의 소결은 900~1300 °C의 범위에서 진행하였으며, 온도에 따른 소결체의 일반적인 미세구조는 주사전자현미경(scanning electron microscopy; SEM)으로 조사하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. MA 합금분말의 특성분석

기계적 합금화 방법으로 제조되는 합금분말은 Benjamin이 제안한 압접과 파괴의 연속적인 과정을 거친 후 최종적으로 균일한 복합상을 이룬다.¹³⁾ 본 W-Cu 합금도 1차 연구에서 제시한 바와 같이 이러한 MA의 과정을 거친 후 최종 정상상태에 도달하였다.¹¹⁾ 그림 1은 정상상태 시간, 즉 100시간 동안 MA한 W-20 및 30wt%Cu 합금분말의 단면 광학사진과 미세 TEM 조직사진을 보여주고 있다. 그림 1(a, b)의 광학

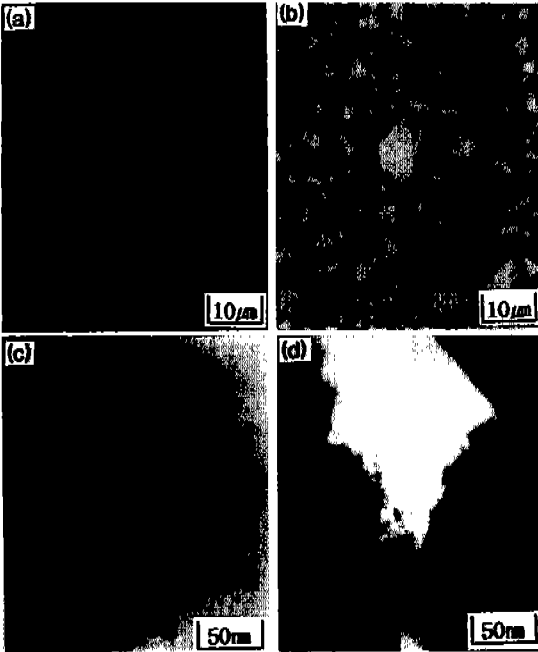


Fig. 1. Optical micrographs(a and b) and bright field TEM images(c and d) of the mechanically alloyed W-Cu composite powders for 100 hours; W-30wt% Cu powders(a and c) and W-20wt% Cu powders(b and d).

사진에서 보는 바와 같이 합금화된 분말은 등축상의 모양을 가지고 있고, 평균 분말크기는 3~4 μm이다. 그림 1(c, d)의 TEM 명시야상 분석에 의한 MA 분말 내부의 결정립의 크기는 약 20~30 nm이며, 이는 1차 연구결과의 XRD line broadening 분석에 의한 Hall-Williamson 식의 계산 결과와도 일치하였다.¹¹⁾ 합금원소의 두 성분은 image mapping 결과 편석없이 매우 균일하게 혼합되어 있음을 확인하였으며, 과포화 고용체 형성여부는 앞선 XRD분석에 의한 격자상수의 변화 조사로부터 상호 고용되지 않았음을 확인하였다.

W-Cu합금은 주 성분이 텅스텐이기 때문에 이 합금의 소결성은 철이원소들, 즉 Fe, Ni, Co 등의 원소에 큰 영향을 받는다.^{14,15)} 따라서 기계적 합금화중 혼합될 수 있는 불순물, 특히 grinding ball 및 shaft 등에서 혼합될 수 있는 Fe의 분석은 매우 중요하다. 표

1은 본 연구에서 적용한 MA 공정 중에 W-Cu 복합 분말에 혼합된 불순물의 함량을 화학분석한 결과이다. 불순물중 Fe가 대략 0.57wt%, 0.617wt% 함유하고 있는데 이는 일반적인 W-Cu 합금계에서의 소결을 촉진하는 활성화 역할을 할 수 있는 충분한 양이다. 이 Fe에 의한 MA W-Cu 복합분말의 소결성에 대한 영향은 이후 소결부분에서 토론될 것이다.

3.2. MA 분말의 DSC분석

일반적으로 순수 금속이 소성변형을 받았을 때, 내부에는 많은 전위나 결함등을 포함하게 되어 열처리시 회복, 재결정 그리고 입자성장과 같은 미세구조의 변화가 일어난다. 이중 재결정온도는 금속의 녹는점의 3/10~6/10의 온도, 즉 0.3~0.6에서 일어나며, 내부 소성변형에너지가 클 수록 더 낮은 온도에서 회복-재결정이 일어난다고 알려져 있다.¹⁶⁾

MA 공정에서는 합금분말들이 볼타이에서 압접과 파괴, 재압접의 무수한 반복으로 제조되므로 단순 소성변형보다도 매우 큰 소성 변형에너지를 함유하게 된다. 따라서 성분원소의 열물성의 변화가 예측되며, 온도변화에 따른 회복-재결정 온도도 단순 소성변형한 시편의 회복-재결정 온도보다도 낮은 온도에서 이루어 질 것이다.

그림 2는 MA W-30wt%Cu(곡선1)과 단순혼합한 W-Cu혼합체(곡선2)의 열적특성변화를 나타내는 DSC 분석 결과이다. 단순혼합한 W-Cu혼합분말(곡선2)은 두 금속이 상호 불용성이고, 상변태가 일어나지 않기 때문에 온도에 따른 에너지 곡선은 1083 °C, 즉 Cu 용융온도까지는 아무런 반응이 없음을 알 수 있다. 그러나 곡선 1의 MA NS W-Cu 복합분말의 DSC 분석 결과는 온도가 상승함에 따라 220 °C와 700 °C의 온도에서 강한 발열반응이 일어남을 보여준다. 220 °C에서의 발열반응 peak는 일반적인 Cu의 재결정 온도가 320 °C 부근에서 시작된다는 점¹⁷⁾에서 MA에 의한 큰 소성변형으로 인해 재결정온도가 감소된 Cu의 회복-재결정 peak라 생각된다. 이것은 그림 3의 MA 분말 및 300 °C에서 열처리한 분말의 x-

Table 1. Chemical analysis of W-Cu powders prepared by mechanical alloying for 100 hours

Powders	W	Cu	Fe	Cr	Ni	Mn	wt%
W-20wt%Cu	79.91	19.98	0.617	0.143	0.007	0.003	
W-30wt%Cu	70.42	28.85	0.572	0.133	0.018	0.006	

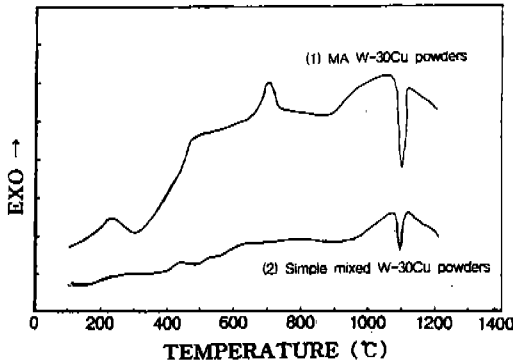


Fig. 2. DSC traces of MA NS W-30 wt%Cu powders (curve 1) and simple mixed W-30 wt%Cu powders (curve 2).

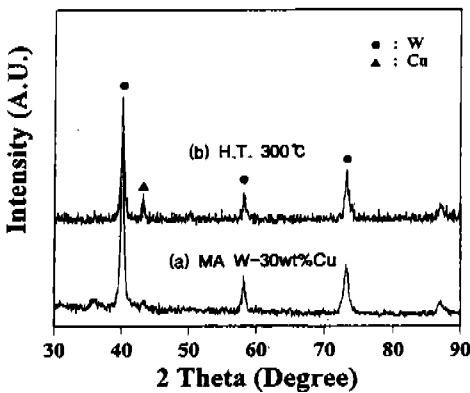


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of MA W-30 wt%Cu powders (a) and the annealed MA W-30 wt%Cu powders at 300 °C (b).

분석으로부터 확인되어진다. 그림에서 보는 바와 같이 MA 공정으로 감소된 Cu peak가 300 °C에서 열처리할 경우에는 뚜렷하게 나타나는 것으로 보아 220 °C 부근에서는 Cu의 소성변형에너지 방출에 따른 회복-재결정이 일어난 것임을 알 수 있다.

또한, 그림 2에서는 400 °C의 급격한 곡선의 기울기 변화 이후에 700 °C에서 다시 발열반응이 일어난다. 이 발열반응은 앞선 분석에서 MA NS W-Cu 분말의 Cu의 재결정온도(220 °C)가 Cu 녹는점(1083 °C)의 약 1/5인 점과 비교할 때 W의 녹는점(3410 °C)의 약 1/5에 해당된다는 점과 W 및 중합금의 회복-재결정온도가 약 700~800 °C범위라는 Dowding의 연구¹⁹⁾로부터 W의 회복-재결정 온도라 판단되며, 이러한 결과는 C.-S. Xiong,²⁰⁾ S. Lee²¹⁾ 등의 MA Cu-W 합금의 열처리 결과 해석과 거의 일치한다. 이 온도가 소성변형에너지가 축적된 MA 분말에서의 W의 에너지 방출에 따른 회복-재결정 온도라면 이 온도 이후에는 W결정의 입자성장이 일어날 것으로 예상되어지며 이는 이후 미세구조 관찰에서 고찰되어질 것이다.

3.3. MA NS W-Cu합금의 고상소결온도에서의 미세구조변화

그림 4는 MA한 W-30wt%Cu 복합분말을 고상소결 온도인 900 °C에서 1시간 동안 열처리한 후 투과전자현미경으로 관찰한 결과(그림 4(a))와 성형체를 1시간 동안 소결한 시편의 FE-SEM 관찰 결과(그림 4(b, c))이다. 분말내부의 결정립은 TEM 미세조직에

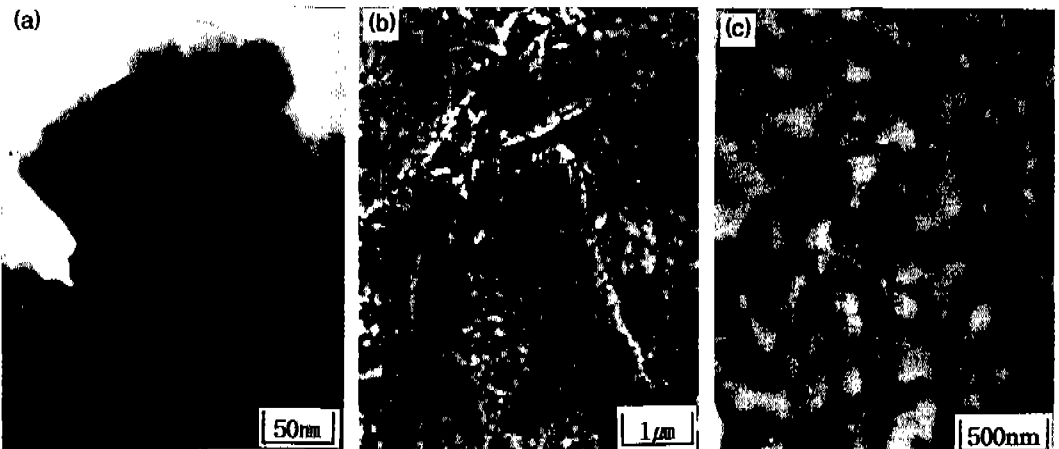


Fig. 4. Bright field TEM image of annealed MA W-30 wt%Cu powders (a) and FE-SEM micrographs of the sintered specimen at 900 °C for 1hr in H₂ atm; (b) Cu pool area and interior area of powders (c).

서 보듯이 열처리 후 초기 20~30 nm 크기에서 약 150 nm 크기로 성장하며, 그 모양은 불규칙한 형상에서 구형으로 변화하였다. 이러한 TEM 분석 결과는 같은 온도에서 소결한 시편에서의 FE-SEM 미세조직 관찰(그림 4(c))에서 다시 확인되어 진다. 그림 4(b)의 소결체는 앞서 그림 1의 MA 분말의 형상(as-milled state)과 크기를 유지하는 미세구조를 가지고 있으나, 이들 소결체 내의 분말의 내부구조(그림 (c))는 Cu matrix(회색부분)에 약 150 nm 크기의 구형 W-입자(흰색부분)들이 고르게 분포하고 있으며, 또한 W-입자들의 소결이 진행되고 있음을 보여준다. 이러한 분말내부의 미세구조는 W-Cu 합금체의 일반 액상소결 후 완전조밀화된 시편의 미세구조와 완전히 일치함을 보여 주고 있다. 즉 MA한 극초미세 구조의 W-Cu 복합분말을 고상온도인 900 °C에서 열처리 및 소결할 경우에 분말의 전체적인 형상은 MA 분말의 형상을 그대로 유지하나 분말내부에서는 Cu 기내에서 W입자들이 급격히 성장하여 미세구조가

일반 액상소결체의 미세구조와 거의 일치함을 알 수 있다. 본 연구자는 이러한 MA 분말내부의 W-입자들의 소결현상과 미세구조 변화를 nanosintering이라고 정의하였다.²²⁾

MA NS W-Cu 분말에서의 nanosintering 현상, 즉 W 입자의 급격한 성장의 원인은 1)분말내부의 큰 소성변형에너지가 열처리과정중에 방출되면서 W이 성장하는 회복-재결정 후 입자성장,^{20,23)} 2) 입자가 미세화에 따른 W의 소결온도 감소,²⁴⁾ 3) MA 공정중에 혼입되는 Fe 불순물 등에 기인하는 W-활성소결의 입자성장,^{14,15)} 4) 입자미세화에 따른 상호고용도의 증가(Gibbs-Thomson 효과) 등을 고려할 수 있다. 본 연구에서는 앞서 그림 2의 DSC 분석에서 제시한 바와 같이 열처리에 의한 MA 분말내부의 소성변형에너지의 방출 효과가 가장 큰 원인으로 생각되어지나 이에 대한 정확한 검증 연구는 계속적으로 수행될 것이다.

그림 5는 MA NS W-30wt%Cu 복합분말의 성형체를 1000 °C에서 소결한 후 SEM으로 관찰한 미세구

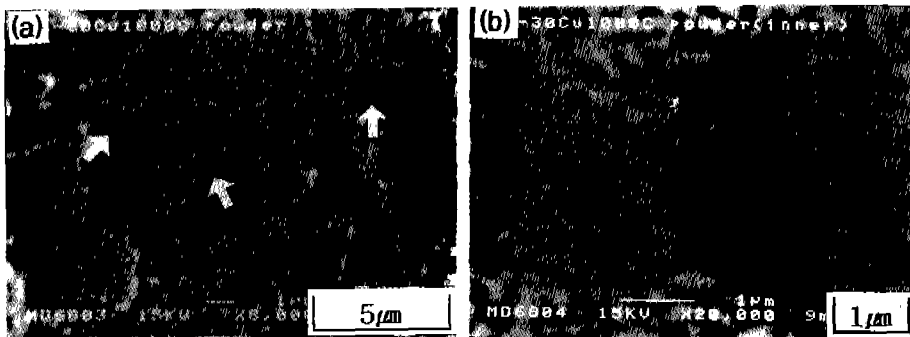


Fig. 5. SEM micrographs of the MA W-30 wt%Cu sintered at 1000 °C in H₂ atm; Cu pool area (a) and interior area of powders (b).

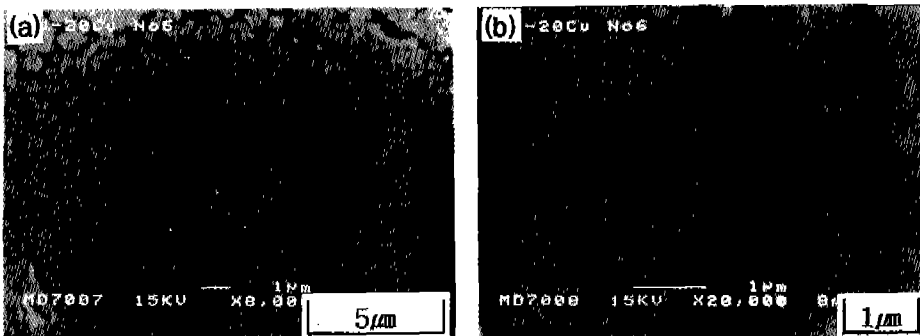


Fig. 6. SEM micrographs of the MA W-20 wt%Cu sintered at 1050 °C in H₂ atm; Cu pool area (a) and interior area of powders (b).

조 사진이다. 그림에서의 소결체의 미세구조는 900 °C에서 열처리한 분말의 미세구조와 일치한다. 즉 전체적인 MA 분말의 형태는 유지되고, 분말내부에서는 nanosintering 현상이 일어난다. 그러나 이 온도에서는 W 입자가 계속 성장하여 약 200 nm 정도를 가지고, Cu-pool(화살표로 표기됨)이 분말들 사이에 형성됨을 알 수 있다. 이러한 nanosintering 후 MA 분말의 부 및 분말들 사이에 형성된 Cu-pool은 통상적인 W-Cu 합금계의 고상온도 범위에서 W입자들 사이에 bridge를 형성하는 결과와 일치한다. 이들 Cu-pool은 이후 액상출현 단계에서의 MA 분말의 급격한 재배열을 초래할 것으로 예상된다.

그림 6은 Cu함량이 20wt%인 MA NS W-20wt% Cu 복합분말의 성형체를 1050 °C에서 소결한 미세구조를 보여주고 있다. 이 20wt%Cu 합금조성에서도 앞선 W-30wt%Cu 마찬가지로 MA 분말의 형상을 유지하면서 분말내부의 W 입자의 소결이 즉 nanosintering 현상을 관찰할 수 있다. 또한 분말들 사이에 Cu rich상들이 존재하면서 MA 분말들을 연결시켜 주고 있음을 알 수 있다. 그러나 20wt%Cu 조성에서는 앞선 30wt%Cu보다 Cu 함량의 감소로 W 입자들의 골격체 형성이 더 많이 되어 있음을 알 수 있다.

3.4. 액상소결온도에서의 미세구조변화

그림 7은 액상소결 온도범위인 1100~1300 °C에서 소결한 소결체의 조직사진을 보여주고 있다. 그림에서 보는 바와 같이 액상이 막 출현하는 1100 °C(그림 7(a))에서는 W-결정들은 MA 분말 내부에서 더욱 성장하여 약 800 nm 크기를 가지지만 전체적인 MA 분말의 형태는 그대로 유지하며 군집체를 이루고 있음을 알 수 있다. 이 온도에서의 소결체밀도는 급격히 증가하여 95%의 비밀도를 가지므로 기공은 거의 관찰할 수 없다. 이러한 MA 분말형태 유지와 소결체밀도의 큰 향상은 앞서 고상 소결온도에서 형성된 분말외부의 Cu pools 및 rich상이 이 액상온도에서는 그 유동성이 크게 증가하여 MA 분말자체의 재배열을 용이하게 하였기 때문이라 해석된다.

MA W-Cu 복합분말의 액상소결 초기 MA 분말형상을 유지하는 W-군집체 구조는 sub-micro W 분말을 액상소결할 때 Cu 액상형성시 부분적인 W 입자들의 군집화가 일어나는 Lee의 연구결과²⁵⁾와 Huppmann²⁶⁾의 큰 W 입자를 사용한 후 액상소결한 시편의 미세조직과 매우 유사하다. 그러나 MA 합금분말에서의 W 입자들의 군집은 조직관찰에서 보여주는 바와 같이 분말내부에서 W 입자들의 성장에 기인하

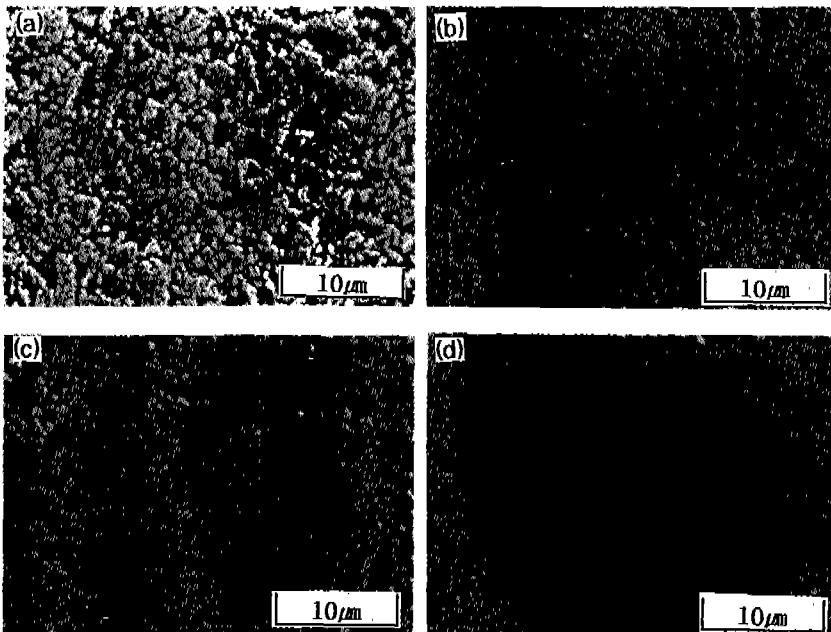


Fig. 7. SEM micrographs of the MA W-30 wt%Cu sintered at various temperatures; 1100 °C (a), 1150 °C (b), 1200 °C (c) and 1300 °C (d).

므로 Lee와 Huppmann의 연구와는 근본적으로 차이가 있는 것이다.

MA 분말 형상을 갖는 W 결정립의 군집체는 그림 7(b)에서 나타내는 바와 같이 1150 °C의 소결에서는 많이 없어지고 있음을 보여준다. 즉 MA 형태를 유지하던 W 입자들이 각각 독립적으로 Cu 액상에 의해 분리되면서 다시 재배열이 일어나고 있음을 알 수 있다. 이후 1200 °C(그림 7(C))에서의 소결체에서는 일부 MA 형상을 유지하는 부분도 있지만 W 입자들이 독립적으로 재배열을 완전히 이루어 균일하게 분포하고 있음을 보여주고 있다. 그림 7(d)의 1300 °C 소결체 조직사진에서는 이러한 W 입자의 재배열은 완전히 이루어져 완전 균일한 조직은 보여주고 있다.

일반적으로 W 분말과 Cu 분말을 혼합하여 성형체를 제조하여 소결할 경우에는 액상소결초기 W 입자들 사이에 Cu액상이 침투하여 bridge를 이룬 후 재배열이 일어나며, 이후 W 입자들의 골격체형성 과정을 거친 후 완전조밀화가 일어난다. 그러나 본 연구의 MA한 W-Cu 복합분말의 소결거동은 액상출현시 MA 분말 자체의 재배열(이것을 MA 분말의 1차재배열이라고 칭함)로 급격한 소결체 밀도증가가 이루어지고, 이후에 MA 분말형상을 유지하던 W 분말들이 Cu 액상에서 다시 재배열(이것을 MA 분말형상을 유지하던 W-군집체에서의 W 입자의 2차 재배열이라고 칭함)을 일으켜 균일한 조직의 소결체를 이룸을

알 수 있다.

그림 8은 기계적 합금화한 W-Cu 합금분말의 재배열과정에 의한 조밀화와 균질화 과정을 도식적으로 나타낸 것이다. 기계적 합금화로 극미세구조를 이루는 W-Cu 복합분말은 고상온도 범위에서 분말내부에서의 W 입자의 성장, 즉 nanosintering이 일어나고 Cu rich상이 MA 분말 주위에 형성된다. 이후 액상형성 온도에서는 각각 분말내부에서 nanosintering이 일어난 MA 분말들 각각은 하나의 독립적인 분말로서 Cu액상에서 재배열되어 급격한 소결체의 밀도향상을 가져온다. 즉 조밀화를 일으키는 MA 분말 자체의 1차 재배열이 일어난다. 이후 액상소결 온도범위에서는 MA 분말 형상을 유지하던 W-결정립의 군집체가 Cu 액상에서 다시 재배열이 일어나면서 그 형상을 잃어버리고 균일한 조직을 갖는 상태로 재배열, 즉 조직균질화를 일으키는 2차 재배열이 일어난다.

그림 9는 소결온도에 따른 W-30, 20wt%Cu 소결체의 밀도변화를 나타낸 것이다. 소결체밀도는 그림에서 보는 바와 같이 액상이 출현하기 직전의 온도에서 급격히 증가하여 비밀도의 95%을 가짐을 알 수 있다. 이러한 급격한 소결밀도의 증가는 그림 7의 조직사진에서 나타난 것과 같이 MA 분말들의 주위에 형성된 Cu pools에 의한 MA 분말자체의 1차 재배열에 기인한 것이다. 이후 1100 °C 이상의 소결온도에서는 조밀화가 2-3%에 불과하며, 이 온도범위에서는 조밀화보다는 MA 형상의 유지하던 W 입자들의 이차 재배열이 지배적으로 일어남을 보여준다.

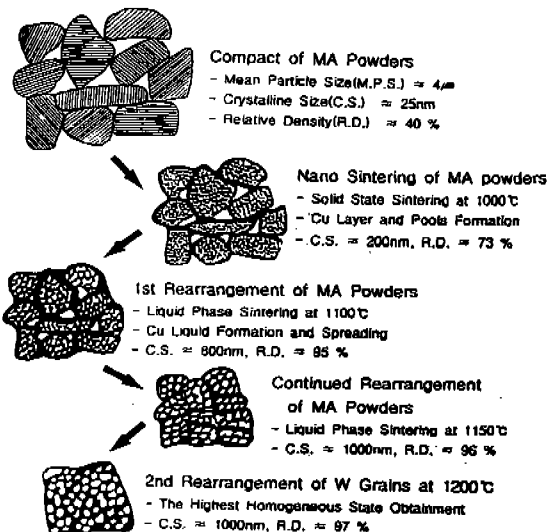


Fig. 8. Schematic diagram of the double rearrangement of mechanically alloyed W-Cu powders.

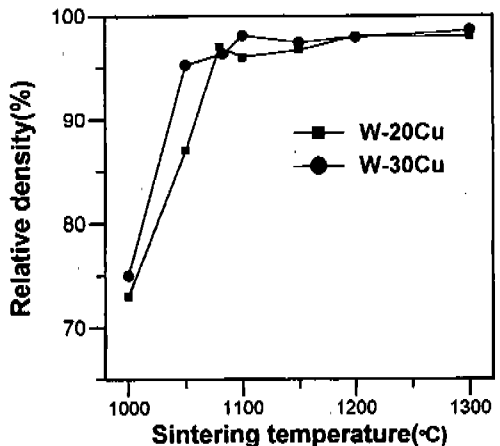


Fig. 9. Sintered density vs. Sintering temperature for MA W-Cu specimens sintered for one hour.

한편 본 합금계의 급격한 소결체 밀도향상은 앞선 MA 분말의 화학분석 결과에서 나타난 천이금속계 불순물 Fe의 영향에 의한 활성소결의 영향도 무시할 수 없다.^{14,15)} 그러나 본 MA NS W-Cu 분말의 소결조밀화가 활성제인 Co, Ni을 첨가한 기존의 연구보다도 훨씬 더 낮은 온도에서 진행된다는 점과 1100 °C 이상의 액상소결 온도 범위에서 W의 입자성장이 1 μm 이하로 계속 유지된다는, 즉 Fe에 의한 용해-재석출에 의한 지속적인 입자성장이 억제된다는 사실로부터 본 연구에서의 급격한 소결체 밀도증가는 앞서서 제시한 이중 재배열의 과정이 지배적이라 판단된다.

4. 결 론

기계적 합금화 방법으로 제조한 극초미세 구조를 이루는 W-Cu 합금분말의 소결거동 연구로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 기계적 합금화한 NS W-Cu 복합분말의 회복-재결정은 Cu 성분이 200 °C에서 W이 700 °C 부근에서 발생하였다. 이들 MA 분말에서의 성분원소의 회복-재결정은 통상적인 이들 원소의 회복-재결정 온도보다도 매우 낮은 온도에서 발생하였는데 이는 기계적 합금화 공정에 의한 큰 소성변형에너지로 기인함을 알 수 있었다.

2. 900 및 1000 °C의 고상소결 온도범위에서 열처리한 MA 분말내부에서는 극초미세 구조의 W-입자의 급격한 성장이 일어나며, 그 후 미세구조가 이 합금계를 일반 액상소결할 때와 거의 일치하는 구조를 가지는 새로운 현상이 관찰되었는데 이 현상을 nanosintering이라 정의하였다.

3. Nanosintering이 일어난 MA 분말의 외부와 분말사이에는 Cu rich상과 pools이 형성되었으며, 이 Cu rich상과 pools에 의해 소결체 밀도는 Cu 액상 출현시 급격히 증가하는 MA 분말 자체의 1차 재배열이 발생하며, 이후 액상소결 온도에서는 MA 분말 형성을 유지하던 W-군집체가 다시 재배열이 일어나는 2차 재배열이 일어난다. 이 이중재배열 작용에 의해 MA NS W-Cu 복합분말은 95%이상의 고밀도, 1 μm 이하의 미세, 균질한 소결체 조직을 얻을 수 있었다.

4. MA NS 분말의 높은 소결체 밀도 향상에는 MA 공정중 혼입되는 활성제 Fe 역할을 무시할 수는 없으나 본 실험에서는 액상소결 온도범위에서 활성

제에 의한 지속적인 용해-재석출이 억제되고, 기존의 연구자들의 결과보다도 매우 낮은 온도에서 높은 소결체 밀도향상을 보인 것으로 Fe 영향보다는 본 연구자가 제시한 이중 재배열의 효과 더 지배적임을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 97년도 교육부 신소재 분야 연구지원 (Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials)에 의해 이루어 졌으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. R.M German, K.F. Hens and J.L. Johnson, Intern. J. Powder Metall., **30** (1994) 205.
2. C. Zweben, Journal of Metals, **7** (1992) 15.
3. I. H. Moon: *Proceedings of 1st Japan-Korea Workshop on Powder Injection Molding*, Cheju, Korea, (1996).
4. K. V. Sebastian, Interb. J. Powder Metall. & Powder Tech., **17** (1981) 297.
5. J. Lezanski and W. Rutkowski, Powder Metall. Intern., **19** (1987) 29.
6. J. S. Lee and T. H. Kim, NanoStructured Materials, **6** (1995) 691.
7. Q. Chongliang, W. Enxi, E. Zhiqiang and Z. Yuhua, *Proceedings of the 13th International Plansee Seminar*, Eds. H. Bildstein and R. Eck, Metallwerk Plansee, Reutte, **1** (1993) 461.
8. I. H. Moon, S. H. Kim and J. C. Kim: *Advanced in Powder Metallurgy & Particulate Materials-1996*, MPIF, Princeton, NJ, (1993) 147.
9. E. Gaffet, C. Louison, M. Harmelin and F. Faudot, Mat. Sci. Eng., **134A** (1991) 1380.
10. 인태형, 이석운, 주승기, 한국재료학회지, **4** (1994) 393.
11. 김진천, 류성수, 이 혁, 문인형, 한국분말야금학회지, **4** (1997) 122.
12. T. Abound, B.-Z. Weiss and R. Chaim, NanoStructured Materials, **6** (1995) 405.
13. J. S. Benjamin and T. E. Volin, Metallurgical Transactions, **5** (1974) 1929.
14. I. H. Moon and J. S. Lee, Powder Metallurgy International, **9** (1977) 23.
15. I. H. Moon and J. S. Lee, Powder Metallurgy, **22** (1979) 5.
16. L. H. Van Vlack: *Elements of Materials Science and Engineering*(6th ed.), Addison-Wesley Publishing Company, (1989) 297.

17. C. R. Barrett, W. D. Nix and A. S. Tetelman: *The Principles of Engineering Materials*, Prentice-Hall Inc., NJ, (1973) 273.
18. M. I. Pope and M. D. Judd: *Differential Thermal Analysis*, Hcyden & Son Ltd., (1977) 50.
19. R. J. Dowding and K. J. Tauer, *Scripta Metallurgica et Materialia*, **25** (1991) 121.
20. C.-S. Xiong, Y.-H. Xiong, H. Zhu, T.-F. Sun, E. Dong and G.-X. Liu, *NanoStructured Materials*, **5** (1995) 425.
21. 이 성, 홍문희, 김은표, 송홍섭, 노준웅, 김영우, 대한금속학회지, **31** (1993) 234.
22. J. C. Kim and I. H. Moon, to be publish in *Nanostructured Materials*.
23. O. Drbohlav and A. R. Yavari, *Acta Metallurgica et Materilia*, **43** (1995) 1799.
24. M. I. Alymov, E. I. Maltina and Y.N. Stepanov, *NanoStructured Materials*, **4** (1994) 737.
25. 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.
26. W. J. Huppmann and H. Rigger, *Acta Metallurgica*, **23** (1975) 965.