

## Dilatometric 분석에 의한 나노구조 W-30 wt%Cu 복합분말의 소결거동연구

류성수 · 김민환\* · 김영도 · 석명진\*\* · 문인형

한양대학교 재료공학과

\*FAG한화베어링주식회사

\*\*삼척대학교 금속공학과

### A Study on the Sintering Behavior of Nanostructured W-30 wt%Cu Composite Powder by Dilatometry

Sung-Soo Ryu, Min-Hwan Kim\*, Young Do Kim, Myung-Jin Suk\*\* and In-Hyung Moon

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

\*FAG Hanwha Bearing Corp., Changwon 641-020, Korea

\*\*Dept. of Metallurgical Engineering, Samchok National University, Samchok 245-080, Korea

(Received April 3, 2000)

**Abstract** In order to clarify the enhanced sintering behavior of nanostructured (NS) W-Cu powder prepared by mechanical alloying, the sintering behavior during heating stage was analysed by a dilatometry with various heating rates. The sintering of NS W-Cu powders was characterized by the densification of two stages, having two peaks in shrinkage rate curves. The temperature at which the first peak appear was much lower than Cu melting point, and dependent on heating rate. On the basis of the shrinkage rate curves and the microstructural observation, the coupling effect of nanocrystalline W-grain growth and the liquid-like behavior of Cu phase was suggested as a possible mechanism for the enhanced sintering of NS W-Cu powder in the solid state

## 1. 서 론

W-Cu 복합재는 W의 우수한 내마모성, 내아크성과 Cu의 높은 열적, 전기적 특성으로 주로 고부하 전기 접점재로 널리 사용되어 왔다.<sup>1)</sup> 또한, 최근에는 이들 합금의 열소산 특성과 전자파 차폐 특성으로 고출력 반도체 집적회로에의 응용에도 주목받고 있다.<sup>2,3)</sup> W과 Cu는 전 조성 범위에서 상호 불용성이라는 특성과 큰 밀도 차이(W: 19.3 g/cm<sup>3</sup>, Cu: 8.92 g/cm<sup>3</sup>)로 인하여 두 성분을 단순혼합 후 소결할 경우 낮은 소결밀도를 보일 뿐만 아니라 조직의 균질화가 어렵다.<sup>4)</sup> 그러나, 상호 불용성인 W-Cu 계에서도 볼밀링(ball-milling) 방법<sup>5)</sup>과 Cu 염을 사용하는 액상유동층 환원법<sup>6)</sup> 등의 방법으로 두 성분원소의 혼합상태를 높일 경우에는 높은 소결밀도를 얻을 수 있다는 연구들이 제시되었으며, 최근에는 기계적 합금화(mechani-

cal alloying, MA) 방법,<sup>7,8)</sup> W 및 Cu 산화물의 기계-화학적(mechano-chemical) 방법<sup>9,10)</sup> 등과 같이 두 원료성분을 혼합도를 높이는 동시에 나노크기의 극 미세결정립을 가지도록 분말을 제조할 수 있는 방법으로 소결성을 극대화하고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있다.

본 연구그룹에서는 기존 연구결과<sup>7)</sup>에서 상온에서 성분원소의 기계적 분쇄와 구조적 분해를 통해 나노 결정(nanocrystalline) 분말을 쉽게 대량 생산할 수 있다는 장점을 가지고 있는 MA 방법을 이용하여 제조된 W-Cu 복합분말을 약 1200°C에서 소결하여 이론밀도에 가까운 소결체를 얻을 수 있었다. 이는 기존 조대한(coarse) 결정립을 가진 W-Cu 분말의 소결 온도가 1300°C 이상인 점을 감안하면 약 100°C 이상 소결온도를 낮출 수 있다는 점에서 의미있는 결과이다. 본 연구그룹의 김 동<sup>11,12)</sup>은 이러한 높은 소

결성의 원인을 MA W-Cu 복합분말에서 nanocrystalline W 입자는 고상소결 온도 구간에서도 급격한 입자성장이 일어날 뿐만 아니라 Cu 상이 액상처럼(liquid-like) 거동함을 미세조직 관찰결과를 중심으로 밝혀낼 바 있다. 이것으로 보아 나노구조의 MA W-Cu 복합분말의 소결에서는 단순히 Cu 액상에서 W의 재배열만으로 소결이 진행되는 기존의 액상소결만으로는 전체 소결과정을 설명하기가 어렵다.

따라서, 본 연구에서는 일반적으로 소결기구를 규명하는데 유용한 방법으로 알려진 dilatometric 분석<sup>13)</sup>을 통하여 승온소결 과정에서의 수축거동을 승온속도와 초기 성형압력을 변수로 하여 연속적으로 조사함으로써, 우수한 소결성을 가지는 극초미세구조의 MA W-30 wt%Cu 복합분말의 소결기구를 규명하고자 하였다.

## 2. 실험 방법

MA에 사용된 W 원료분말은 평균입도가 4.8  $\mu\text{m}$ , 순도가 99.9%인 대한중석 제품이며, Cu 원료분말은 평균입도가 50.4  $\mu\text{m}$ , 순도가 99.5%의 (주)창성의 분사분이었다. W와 Cu 원료분말의 형태는 각각 다각형과 불규칙한 스폰지상을 지니고 있었다. MA 공정 전에 W와 Cu 원료분말은 W-30 wt%Cu(이하 W-30Cu) 조성으로 공정제어제(process control agent)인 스테아린산(stearic acid) 1.5 wt%와 함께 Turbula 혼합기에서 42 rpm으로 15분간 전식혼합하였다. 이후 어트리터(0-1 batch type attritor, Union Process)용기를 저속으로 회전시키면서 스테인리스 스틸 볼과 전식 혼합한 분말을 무게비 60:1로 장입하였다. 밀링과정 중 분말이 산화되는 것을 방지하기 위하여 아르곤 가스를 용기내부에 계속 유입시켰으며, attritor의 회전속도는 400 rpm으로 유지하였다. 밀링시간은 이전 연구결과<sup>7)</sup>에서 결정된 정상상태에 도달하는 50시간 동안으로 하였다. 그림 1은 이렇게 50시간 밀링 후 정상상태를 갖는 MA W-30Cu 복합분말의 형태와 결정립크기를 알 수 있는 주사전자현미경(scanning electron microscopy, SEM) 및 투과전자현미경(transmission electron microscopy, TEM) 관찰결과를 나타낸 것이다. TEM 시편은 MA 분말을 M610 본드와 혼합시켜 점성이 있는 젤 상태로 만든 후 Cu-one hole grid에 롤링(rolling) 방법으로 부착

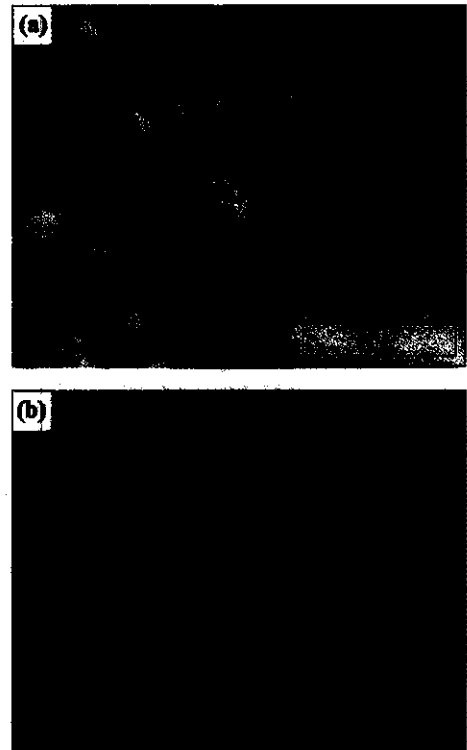


Fig. 1. (a) SEM micrograph and (b) bright field TEM image of MA W-30 wt%Cu powder milled for 50 h.

시킨다. 그 다음 폴리싱(polishing), 딤플링(dimpling) 및 이온밀링(ion milling)을 거쳐 제작하였다. 그림에서 보여주는 바와 같이 분말입자의 크기는 약 3  $\mu\text{m}$ 이며, 분말내부에는 W와 Cu 두 성분원소가 약 20 nm의 결정립 크기로 균일하게 혼합되어있음을 알 수 있다. 또한, MA 방법으로 제조된 분말과 비교실험을 위한 단순혼합 분말제조는 비교적 결정립이 미세한 평균입도 0.57  $\mu\text{m}$ , 순도 99.9%인 W와 평균입도 3  $\mu\text{m}$ , 순도 99.7% Cu 분사분을 원료분말로 하여 Turbula 3차원 혼합기에서 42 rpm의 회전속도로 5시간동안 아르곤 가스를 채운 용기에서 진행되었다.

승온속도에 따른 소결거동을 조사하기 위하여 MA W-30Cu 복합분말을 2.5 g 칭량하여 지름 10 mm 다이에서 100 MPa의 압력으로 양단 압축 성형하였으며, 소결시 수축 이방성(shrinkage anisotropy)을 최소화하기 위하여 냉간등압성형기(cold isostatic press, CIP)를 사용하여 500 MPa의 크기로 추가적인 압력을 가하여 성형체를 제조하였다. MA 복합분말 성형체의 밀도는 이론밀도의 50 $\pm$ 1%를 나타내었다. 그리고

단순혼합분말 역시 MA 분말의 성형체와 같은 밀도가 되도록 성형하였다. 성형압에 따른 소결거동 조사를 위해서는 MA 분말을 100 MPa의 압력으로 양단 압축 성형한 후, 추가적인 냉간등압성형을 100~500 MPa의 크기로 달리하여 최종 성형체를 제조하였다.

소결에는 dilatometer를 사용하였으며, 성형체의 수축률을 높이기 위하여 수소 분위기를 사용하였다. 승온 과정에서의 수축 거동은 성형체의 승온속도를 각각 1, 3, 5, 10, 20°C/min으로 달리하여 dilatometer 내에서 1150°C까지 승온소결 후 노냉하였다. 또한, 초기성형압을 달리하여 제조한 MA 복합분말 성형체는 일정한 승온속도인 10°C/min으로 1150°C까지 수소분위기에서 승온소결 후 노냉하였다.

소결 진행에 따른 수축 거동 즉, 승온 단계에서의 수축량의 측정에는 초기 성형체의 길이( $l_0$ )와 LVDT (linear variable differential transducer)에서 측정된  $\Delta l/l_0$  값으로부터 계산하였다. 이를 온도와 선수축량 (linear shrinkage, Y:  $\Delta l/l_0$ )을 나타낸 수축곡선 및 이를 시간에 대하여 일차 미분한 선수축률 (linear shrinkage rate,  $dY/dt$ ) 곡선을 통하여 분석하였다. 성형체 및 소결체의 밀도는 치수측정 방법 및 아르키메데스 원리를 이용하는 electronic densimeter를 사용하여 측정하였다. 소결체의 조직은 SEM으로 관찰하였다. 미소경도기 (Vickers microhardness tester)를 사용하여 소결체의 경도를 측정하였다. 이 때, 하중은 300 gf 이었으며, 임의로 위치를 선택하여 5회 이상 측정된 값의 평균값을 취하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1. MA 복합분말의 수축거동

그림 2는 W-30Cu 분말 성형체를 수소 분위기에서 1150°C까지 승온속도 5°C/min로 승온시 선수축 거동을 온도에 대하여 나타낸 것이다. 그림에서 보여 주는 바와 같이 단순혼합 분말 성형체의 경우는 Cu의 녹는점(1083°C)에서 급격하게 수축이 일어난다. 반면, 나노크기의 결정립을 갖는 MA 복합분말 성형체의 소결 수축거동은 조대한 입자를 가지는 단순혼합 분말 성형체의 경우와는 상당히 다른 것을 알 수 있다. MA 복합분말 성형체는 2단계 수축거동을 보인다. 수축은 200°C에서 시작되기 시작하며 급격한 수축이 일어나는 두 번째 수축은 900°C 부근에서 일어난다.

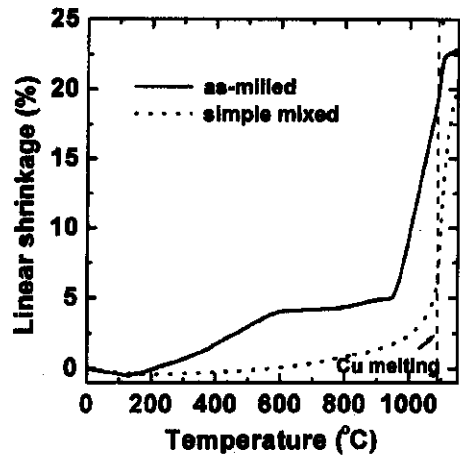


Fig. 2. Change of linear shrinkage for W-30 wt%Cu powder compacts, sintered up to 1150°C at heating rate of 5 °C/min in a H<sub>2</sub> atmosphere.

일반적으로 기공경화된 금속은 공공의 발생으로 밀도가 감소하게 된다.<sup>14)</sup> 본 그룹의 연구에서도 실제로 W-Cu 계에 대한 MA 공정 이후 분말밀도(pycnometer density)가 이론밀도에 비해 크게 감소한다는 결과를 얻은 바 있다. 다시 말하면 W-30Cu 분말을 50시간 동안 밀링하면 구성분말 입자들의 압접과 파괴의 반복적인 MA 공정에 의해 심하게 기공경화되면서 생긴 공공과 입자들 사이에 생긴 미세 폐기공(inter-pore)에 의해 분말밀도가 14.3 g/cm<sup>3</sup>에서 9.04 g/cm<sup>3</sup>으로 감소하였다.<sup>15)</sup> 이 MA 분말을 DSC 분석(그림 3)을 하면 200°C 부근에서 발열반응에 의한 피크가 관찰

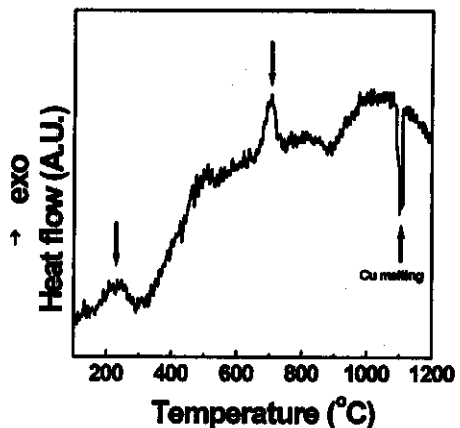


Fig. 3. DSC scan of MA W-30 wt%Cu powder milled for 50 h.

되는데 이는 심하게 냉간 가공된 Cu의 회복 및 재결정에 의한 것이다.<sup>16)</sup> 이러한 Cu의 회복 및 재결정 동안 공공과 전위 등이 감소하고 폐기공 또한 개기공으로 바뀌면서 그림 2에서와 같이 약 200°C 부근에서 수축이 일어나는 것이다.

대부분의 수축이 일어나는 두 번째 단계에서의 수축은 단순혼합 분말 성형체의 급격한 수축이 일어나는 Cu의 용점(1083°C)보다 훨씬 낮은 900°C 부근에서 일어난다. 이는 MA 분말은 고상상태에서부터 소결이 진행됨을 의미하는 것으로 이러한 MA 복합 분말의 소결거동을 더 자세히 분석하기 위해 선수축 데이터를 시간에 대하여 일차 미분하여 얻은 선수축률을 온도에 대하여 그래프화 하였다.

그림 4는 그림 2의 dilatometric 데이터를 바탕으로 표시한 온도에 대한 수축률 곡선을 나타낸 것이다. 단순혼합 분말 성형체의 경우는 그림 2에서 예상한 바와 같이 Cu 액상출현 온도에서 최대의 수축률을 갖는 하나의 피크만을 가진다. 즉, W-Cu 혼합분말의 소결은 비록 W 분말이 0.05 μm의 미세 결정립을 가진다 할지라도 단순혼합에 의한 낮은 혼합상태로 인해 단지 Cu 액상출현으로 인한 Cu 기지상 내에서 W 입자들의 재배열로 인한 소결, 즉 전형적인 액상소결에만 의존함을 알 수 있다. 그러나, MA 복합분말 성형체의 경우 약 1000°C와 1100°C 부근에서 두개의 수축률 피크가 발생하였다. 이는 소결기가 승온에 따라 변한다는 것을 의미하는 것으로,<sup>17)</sup>

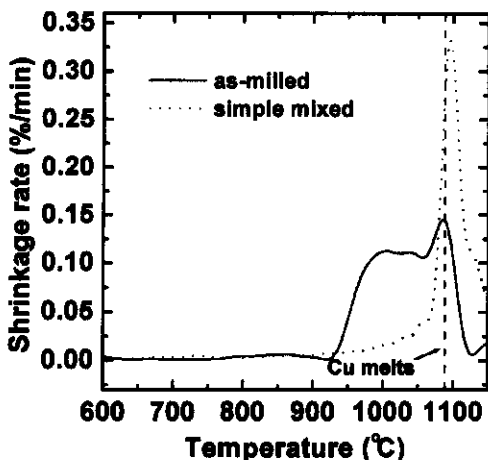


Fig. 4. Change of shrinkage rate for the W-30 wt% Cu powder compacts as a function of temperature.

MA 분말의 소결에 따른 수축이 액상소결뿐만 아니라 고상소결에 의해서도 크게 의존함을 알 수 있다. MA W-Cu 분말이 고상상태에서도 높은 소결성을 보이는 것은 밀링에 의해 나노크기로 극초미세화된 결정립의 W와 Cu 뿐만 아니라 두 성분의 매우 높은 혼합상태와도 관련지어 생각해 볼 수 있다. 본 연구 그룹의 Kim 등<sup>11,12)</sup>은 MA W-Cu 복합분말은 고상소결단계에서도 nanocrystalline W의 본질적인 소결성 이외에 부분적으로는 밀링공정으로 혼입된 약 0.33 wt%의 Fe에 의한 활성효과와 영향으로 W 입자의 급격한 입자성장이 일어나며, 밀링후 높은 혼합도를 보였던 분말 입자내에서는 이미 소결이 진행되어 액상소결에서와 유사한 조직을 보임을 미세구조관찰을 중심으로 밝힌 바 있다. 이 때, 승온에 의해 유동성이 좋아진 Cu는 액상처럼 거동함을 제한하였으며, 본 실험에서는 이러한 Cu의 거동을 좀더 자세히 조사하기 위해 MA 분말을 열처리 후 분말 입자의 형태를 관찰하였으며 그 결과를 그림 5에 나타내었다.

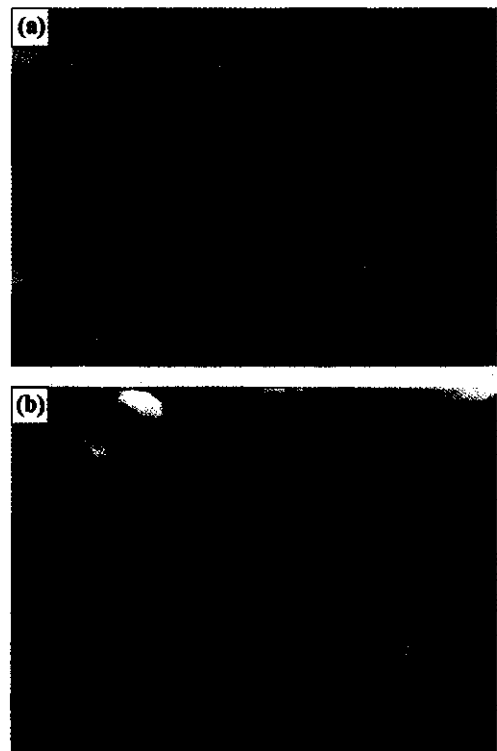


Fig. 5. SEM morphologies of MA W-30 wt% Cu powders annealed at (a) 700°C and (b) 900°C for 1 h in a H<sub>2</sub> atmosphere.

그림 5는 MA W-30Cu 복합분말을 수소 분위기에서 각각 700°C와 900°C로 1시간 동안 열처리한 후의 SEM으로 관찰한 분말의 조직사진으로, Cu가 액상처럼 거동하여 복합분말 내부에 Cu pool을 형성하는 동시에 분말입자끼리의 Cu bridge를 만들어 고상소결을 촉진함을 알 수 있다. 따라서, 결론적으로 말하자면, MA W-Cu 복합분말에서의 고상소결은 nanocrystalline W의 급격한 입장성장과 더불어 준액상거동을 보이는 Cu의 활발한 유동성에 의한 복합분말입자 사이의 결합에 기인하는 것으로 볼 수 있다.

3.2. 승온속도에 따른 소결거동

그림 6은 W-30Cu 분말 성형체를 수소 분위기에서 1150°C까지 승온속도를 달리하여 승온시 선수축 거

동을 온도에 대하여 나타낸 것이다. 그림 6(a)에서 보여주는 바와 같이 단순혼합 분말의 성형체에서는 열적효과 차이에 기인한 소결 후 최종 선수축량의 차이 이외에는 승온속도에 따른 선수축 거동의 형태적 특성 차이는 없었다. 이에 반하여 그림 6(b)의 MA 분말의 경우에는 수축거동이 승온속도에 크게 의존함을 알 수 있다. 승온속도가 빨라짐에 따라 급격한 소결이 시작되는 온도가 높아짐을 알 수 있다. 이를 자세히 분석하기 위해 승온속도에 따른 수축률 곡선으로 변환하여 온도에 대하여 그림 7에 나타내었다.

그림 7에서 보여주는 바와 같이 단순 혼합분말 성형체는 승온속도에 상관없이 거의 비슷한 온도 즉, Cu의 용점인 1083°C 부근에서 최대 수축률 피크가

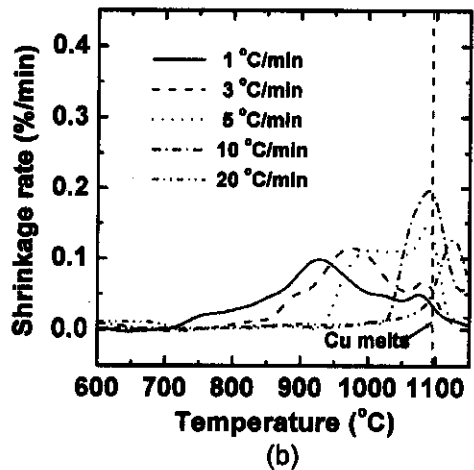
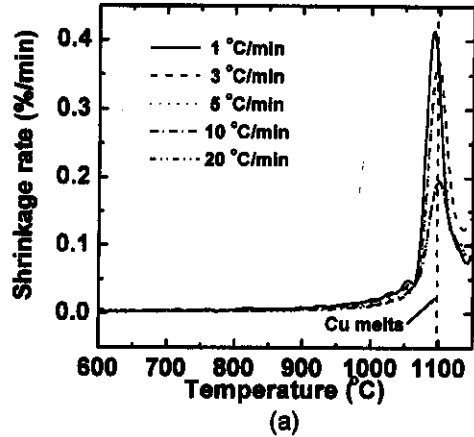
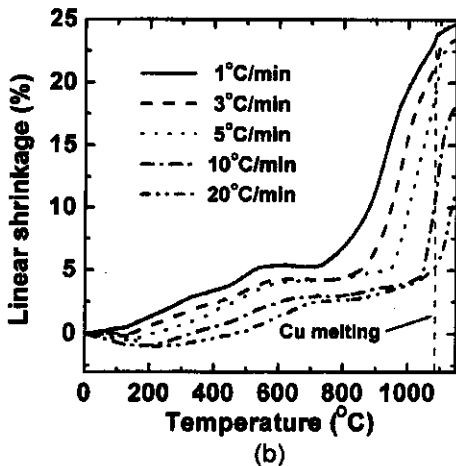
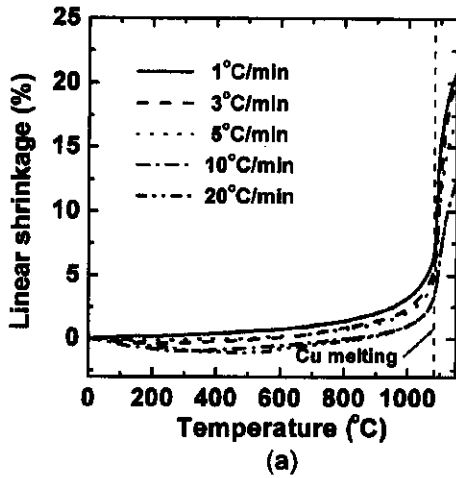


Fig. 6. Change of linear shrinkage for (a) simple mixed and (b) MA W-30 wt% Cu specimens during heating to 1150°C at different heating rates in a H<sub>2</sub> atmosphere.

Fig. 7. Change of shrinkage rate as a function of temperature for (a) simple mixed and (b) MA W-30 wt% Cu specimens with different heating rates, obtained from dilatometric data of Fig. 6.

발생하였다. 이는 단순혼합 분말이 submicron 크기의 미세한 결정립을 가질지라도 승온속도에 관계없이 단지 액상소결에만 의존함을 뜻한다. 그러나, MA 복합 분말 성형체는 그림 4에서 이미 보여준 바와 같이 두 번째 수축단계 즉, 급격한 소결이 진행되는 온도 구간에서 2개의 수축률 피크가 발생하였다. 이러한 수축률 피크는 모든 승온속도에서 관찰되는 것으로 승온속도에 따라 그 세기와 위치만 변화하였다. 승온속도가 느려짐에 따라 고상소결에 의한 첫 번째 피크의 발생온도가 낮아지고, 그 세기는 증가하며, 액상소결에 의한 두 번째 피크의 상대적 세기는 감소함을 알 수 있다. 이는 승온속도가 느릴수록 Cu의 유동이 더 용이하고 그 만큼 더 빠른 W 입자성장이 일어나기 때문에 고상소결이 지배적으로 일어나는 반면, 승온속도가 빨라질수록 소결기구는 고상소결에서 Cu 액상출현에 의한 W 입자의 재배열에 의한 액상소결로 점점 변해감을 의미하는 것이다. 특히, MA 복합분말 성형체를 상대적으로 빠른 20°C/min으로 승온한 경우, 10°C/min까지와는 달리 최대수축률을 보이는 피크가 Cu의 용점 이상인 약 1120°C 온도에서 발생하였다. 이는 20°C/min에서의 치밀화는 대부분 액상소결에 의존하지만 급격한 승온으로 인하여 Cu가 고상상태에서 MA 복합분말 입자 외부로 충분히 빠져나오지 못하여 분말입자끼리의 Cu bridge 형성이 어려웠고, 이로 인해 액상출현 후에도 복합분말 입자의 재배열을 하는데 많은 시간이 걸렸기 때문이다.

그림 8은 승온속도를 달리하여 수소 분위기에서 1150°C까지 승온 소결 후의 W-30Cu 시편의 소결밀도와 미소경도값을 함께 나타낸 것이다. 그림 8(a)에서 보여주는 바와 같이 단순 혼합분말 성형체의 경우는 승온속도 1°C/min의 경우 이론밀도의 91%를 얻었으나, 나머지 3°C/min~20°C/min은 이론밀도의 85% 이하의 비교적 낮은 소결밀도를 얻었다. MA 복합분말 소결체는 승온속도 20°C/min의 경우를 제외하고는 같은 승온속도의 단순혼합분말 소결체보다 높은 소결밀도를 가졌다. 그리고 MA 복합분말 성형체를 승온속도 1°C/min~5°C/min 범위에서 소결할 경우는 이론밀도 95% 이상의 높은 소결밀도를 얻을 수 있었다. 그러나, 10°C/min 이상의 승온속도일 경우는 앞의 수축거동과 수축률 곡선으로부터 고찰한 것처럼 고상소결 구간에서 MA 복합분말 내부에서의

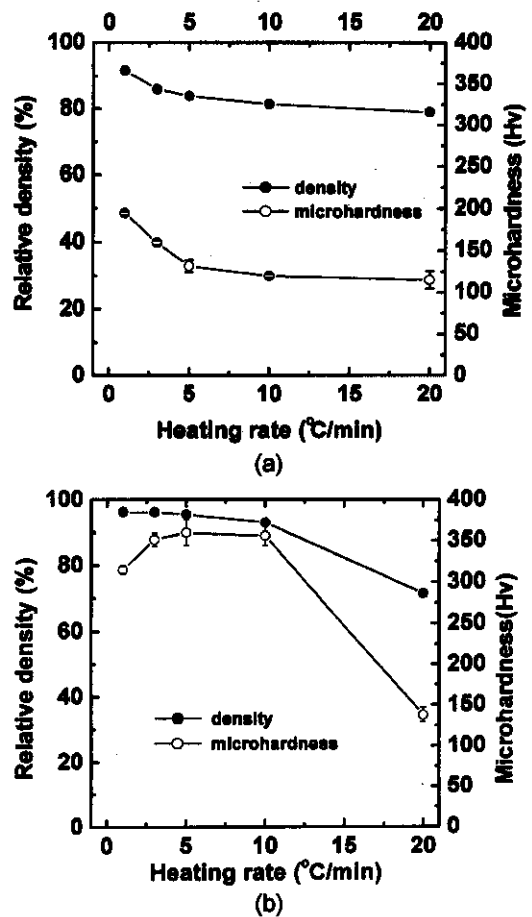


Fig. 8. Changes of sintered density and Vickers microhardness as a function of heating rates of (a) simple mixed and (b) MA W-30 wt% Cu powder compacts after sintering up to 1150°C in a H<sub>2</sub> atmosphere.

Cu의 유동이 원활하지 않아 MA 복합분말의 고상상태에서 소결밀도에 중요한 영향을 미치는 Cu bridge의 형성이 어려워 액상소결 후에도 낮은 소결밀도를 보인다. 특히, 이러한 이유로 인해 승온속도 20°C/min의 경우는 단순혼합 분말 소결체보다도 오히려 낮은 이론밀도의 72%를 나타내었다. 김 등<sup>12)</sup>은 MA W-Cu 복합분말의 액상소결시 치밀화는 이중 재배열에 의해 진행된다고 제안하였다. 즉, 액상출현 직후 MA 분말입자가 배열을 하게 되는 1차 재배열과 그 후 W 입자들이 다시 재배열하여 조직 균일화(homogenization)를 이루는 2차 재배열의 이중 재배열과정을 거친다고 하였다. 따라서, Cu 액상출현 후 W 입자가 아닌 복합분말 입자 자체의 재배열이 원활하게

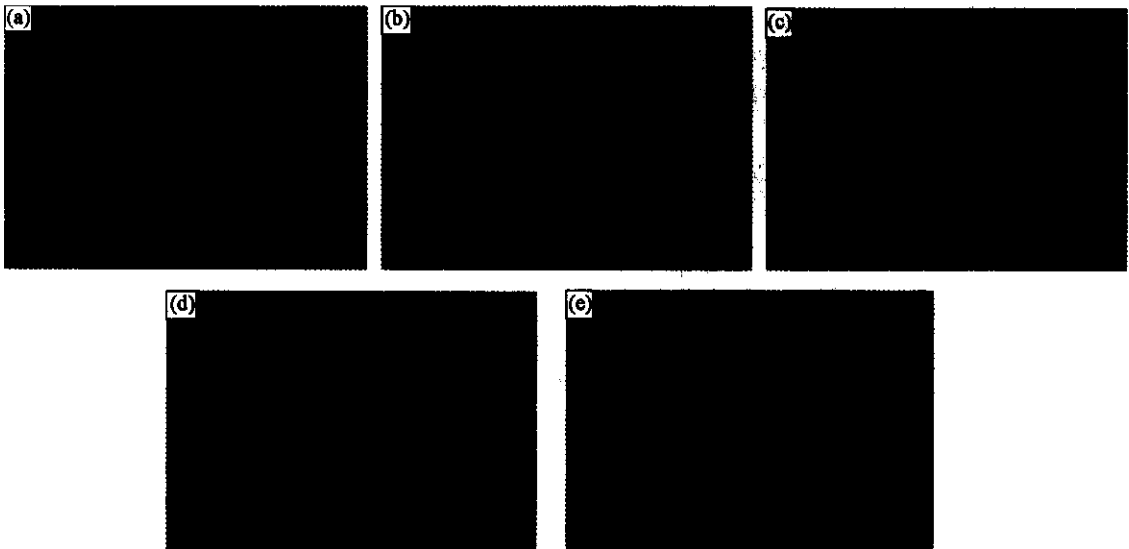


Fig. 9. SEM morphologies of MA W-30 wt%Cu compact sintered up to 1150°C in a H<sub>2</sub> atmosphere with different heating rates (interior area of powder); (a) 1°C/min, (b) 3°C/min, (c) 5°C/min, (d) 10°C/min and (e) 20°C/min.

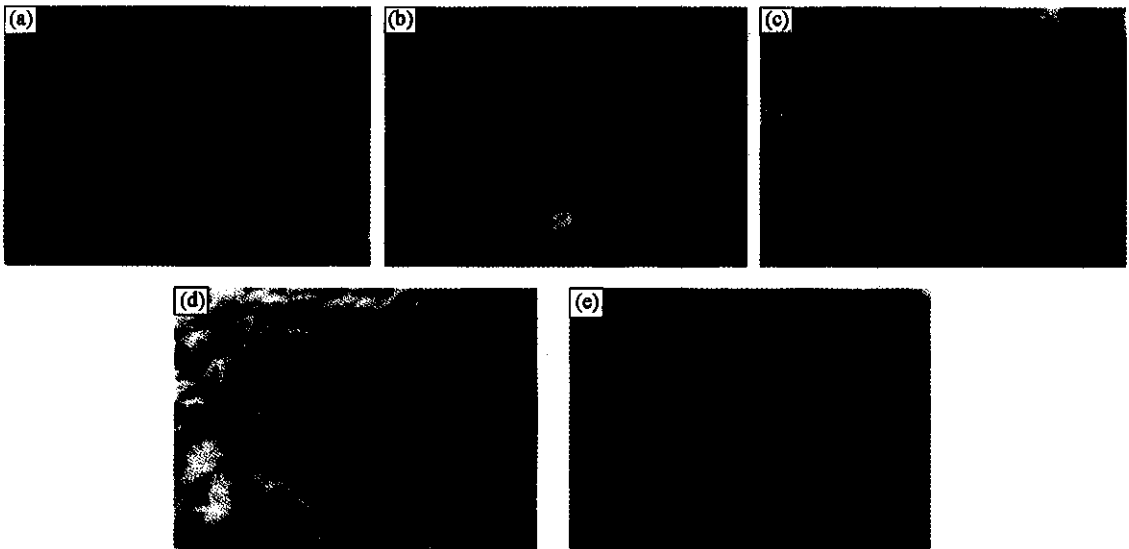


Fig. 10. SEM fractographs of MA W-30 wt%Cu compact sintered up to 1150°C in a H<sub>2</sub> atmosphere at different heating rates; (a) 1°C/min, (b) 3°C/min, (c) 5°C/min, (d) 10°C/min and (e) 20°C/min.

되려면 고상상태에서 많은 양의 Cu가 분말입자 밖으로 빠져 나와 Cu에 의한 입자끼리의 활발한 고상소결이 매우 중요하며, 이는 본 연구에서의 승온속도가 낮을수록 높은 소결밀도를 보이는 원인이기도 하다.

한편, 그림 8의 소결밀도 변화와 같이 나타낸 소결체의 미소경도값의 변화를 살펴보면, 단순혼합분말

소결체의 경우 승온속도가 증가함에 따라 미소경도값이 감소하는, 소결밀도의 변화경향과 비슷한 거동을 보임을 알 수 있다. 이는 단순혼합분말의 소결과 정에서 W 결정립 성장이 크게 일어나지 않아 경도가 단지 기공도, 즉 소결밀도에만 의존하기 때문인 것으로 판단된다. 그러나, MA 복합분말 소결체에서

는 승온속도인 5°C/min에서 피크값인 352Hv를 보였으며, 3°C/min 및 10°C/min인 경우 약 350Hv, 소결밀도가 가장 높은 1°C/min인 경우 약 320Hv 그리고 소결밀도가 20°C/min일 때가 약 150Hv로 가장 낮은 정도 값을 나타내었다. 1°C/min에서가 3°C/min~10°C/min의 온도값보다 오히려 낮은 것은 높은 소결 밀도에도 불구하고, 더 큰 W 결정립의 성장에 기인하는 것으로 생각되며 이는 이 후 미세조직 관찰 결과에서도 알 수 있었다.

그림 9는 분말내부의 미세조직 사진이다. 이론밀도의 96%를 가지는 승온속도 1°C/min의 소결체의 경우 구형의 W 입자가 약 500 nm 크기까지 성장하였으며 Cu 기지상에서의 분포도 상대적으로 균일하나, 93%의 비밀도를 가지는 승온속도 10°C/min 소결체의 경우는 Cu 기지상에 300 nm 크기의 W 입자가 분포하고 있다. 이에 비하여 이론밀도의 72%로 낮은 값을 가지는 승온속도 20°C/min 소결체는 다양한 크기 W 입자들이 불규칙적인 형태로 덩어리화 되어 존재하고 있으며, Cu 기지상에서의 분포도 상대적으로 불규칙적이다.

그림 10은 승온속도를 달리하여 소결한 W-30Cu 시편의 파단면을 나타낸 것이다. 소결체의 파단면으로 MA 복합분말의 승온속도에 따른 소결 미세조직의 차이를 더 자세히 분석할 수 있다. 즉, 승온속도 1°C/min 소결체의 경우는 상대적으로 많이 성장한 W 입자 주위에 Cu 기지상이 고르게 분포하고 있는 반면, 승온속도 20°C/min의 소결체는 액상소결 후에도 미세한 W 입자들이 기공 주위에 덩어리화 되어 있으며, Cu 기지상이 둘러싸지 못하여 발생한 기공도 다양으로 관찰할 수 있었다.

#### 4. 결 론

1. Dilatometric 분석에 의하면 조대한 결정립을 가지는 단순혼합 W-30wt%Cu 분말의 수축은 Cu의 용융점(1083°C)에서만 급격히 일어나는 액상소결이 지배적이나, 나노크기 결정립의 높은 혼합도를 가지는 MA 복합분말의 경우는 약 200°C의 저온과 액상출현 온도 이하 온도에서의 수축 등 2단계 소결 수축 거동을 보였다.

2. MA W-30 wt%Cu 복합분말의 2단계 수축거동 중 첫 단계는 MA 공정 중에 냉간가공된 Cu의 회복

및 재결정에 의한 것이며, 대부분의 수축이 진행되는 고상소결 온도구간에서 나타나는 두 번째 단계의 수축은 수축률분석 결과 두 개의 피크가 발생하였다. 이는 MA 복합분말의 소결은 액상소결뿐만 아니라 고상소결에 의해서도 진행됨을 의미하는 것으로, 이때, 고상소결은 nanocrystalline W의 입자성장 및 유동성이 활발해진 Cu에 의한 분말사이의 소결에 기인하는 것이다.

3. MA W-30 wt%Cu 복합분말의 수축거동은 승온속도에 크게 의존하였다. 단순혼합분말은 승온속도에 상관없이 Cu 액상출현 후 입자 재배열에 의해 소결이 진행되나, MA 복합분말의 경우, 승온속도가 낮을수록 급격한 수축은 낮은 온도에서부터 시작되어 고상소결이 더 지배적이고 액상소결 후에도 높은 소결 밀도를 얻을 수 있었다.

#### 감사의 글

이 논문은 1998년 한국학술진흥재단의 학술연구비에 의하여 지원되었으며, 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. K. V. Sebastian : Int. J. Powder Metall. and Powder Tech., 17 (1981) 297
2. R. M. German, K. F. Hens, J. L. Johnson and Y. Bin : Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials-1993, MPIF, Vol. 6, Princeton, NJ (1993) 189
3. M. K. Premkumar, W. H. Hunt and R. R. Sawtell : JOM, 44 (1992) 24
4. W. D. Kingery : J. Appl. Phys., 30 (1959) 301
5. I. H. Moon, S. H. Kim and J. C. Kim : Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials-1996, MPIF, Princeton, NJ (1996) 147
6. T. H. Ihn, S. W. Lee and S. K. Joo : Powder Metallurgy, 37 (1994) 283
7. I. H. Moon, S. S. Ryu and J. C. Kim : Metallic High Temperature Materials, Plansee, Austria (1997) 16
8. J. C. Kim, S. S. Ryu and I. H. Moon : Journal of Advanced Materials, 5 (1995) 37
9. J. S. Lee and T. H. Kim : NanoStruc. Mater., 6 (1995) 691
10. 이길근, 하국현, 김병기, 이동원 : 대한금속학회지, 36 (1998) 104
11. J. C. Kim and I. H. Moon : Nanostruc. Mater., 10 (1998) 283
12. J. C. Kim, S. S. Ryu, Y. D. Kim and I. H. Moon : Scripta



- Mater., **39** (1999) 669
13. C. E. Bumgartner : J. Amer. Ceramic Soc., **71** (1988) 350
14. J. D. Verhoeven : Fundamentals of Physical Metallurgy, John Wiley & Sons, New York (1974) 331
15. J. C. Kim, S. S. Ryu, H. Lee and I. H. Moon : Int. J. Powder Metall., **35** (1999) 47
16. S. S. Ryu, J. T. Lim, J. C. Kim, Y. D. Kim and I. H. Moon : Metals and Materials, **5** (1999) 175
17. R. Porat, S. Berger and A. Rosen : NanoStruc. Mater., **4** (1996) 429