



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년03월10일

(11) 등록번호 10-2372737

(24) 등록일자 2022년03월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B22F 3/10 (2006.01) B22F 1/00 (2022.01)

C30B 29/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B22F 3/10 (2013.01)

B22F 1/07 (2022.01)

(21) 출원번호 10-2015-7028190

(22) 출원일자(국제) 2014년03월14일

심사청구일자 2019년02월11일

(85) 번역문제출일자 2015년10월08일

(65) 공개번호 10-2015-0127210

(43) 공개일자 2015년11월16일

(86) 국제출원번호 PCT/US2014/027932

(87) 국제공개번호 WO 2014/152838

국제공개일자 2014년09월25일

(30) 우선권주장

61/784,743 2013년03월14일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

KR100784992 B1*

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 58 항

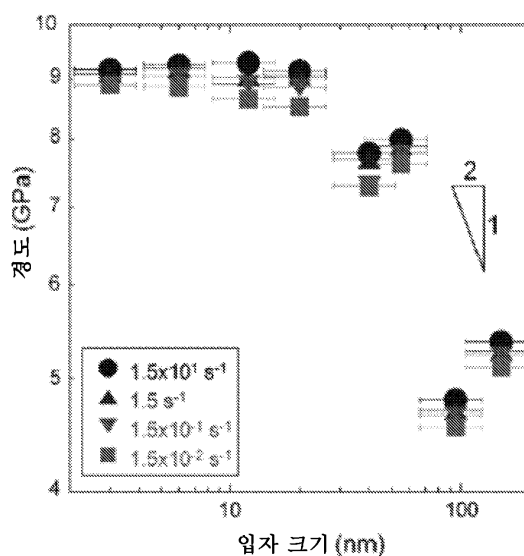
심사관 : 이상호

(54) 발명의 명칭 소결된 나노결정 합금

(57) 요약

일 실시예에서 나노결정 합금을 형성하기 위해 복수의 나노결정 미립자를 소결하는 단계를 포함하는 방법이 제공되며, 나노결정 미립자 중 적어도 일부는 제1 금속 재료와 제2 금속 재료를 포함하는 비 평형 페이즈를 포함하고, 제1 금속 재료는 제2 금속 재료 내에 용해성일 수 있다. 소결된 나노결정 합금은 벌크 나노결정 합금을 포함할 수 있다.

대표도 - 도1a



(52) CPC특허분류

C30B 29/00 (2022.01)

B22F 2998/10 (2021.08)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020120086457 A*

KR1020110055891 A

US04944800 A

US20030183306 A1

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

방법이며,

나노결정 합금을 형성하기 위해 복수의 나노결정 미립자를 소결하는 단계를 포함하고,

나노결정 미립자 중 적어도 일부는 제1 금속 재료와 제2 금속 재료를 포함하는 비 평형 페이즈를 포함하고,

제1 금속 재료는 제2 금속 재료에 용해성이고,

비 평형 페이즈는 소결 동안 분해되고, 비 평형 페이즈의 분해는 나노결정 미립자의 소결 속도를 가속시키는 방법.

청구항 2

방법이며,

나노결정 합금을 형성하기 위해 복수의 나노결정 미립자를 소결하는 단계를 포함하고,

나노결정 미립자 중 적어도 일부는 제1 금속 재료와 제2 금속 재료를 포함하는 비 평형 페이즈를 포함하고,

제1 금속 재료는 제2 금속 재료에 용해성이고,

비 평형 페이즈는 제1 금속 재료 내에 용해된 제2 금속 재료를 포함하는 초포화 페이즈를 포함하는 방법.

청구항 3

방법이며,

나노결정 합금을 형성하기 위해 복수의 나노결정 미립자를 소결하는 단계를 포함하고,

나노결정 미립자 중 적어도 일부는 제1 금속 재료와 제2 금속 재료를 포함하는 비 평형 페이즈를 포함하고,

제1 금속 재료는 제2 금속 재료에 용해성이고,

나노결정 합금은 제1 입자 크기를 가지고, 제2 금속 재료의 부재시 제1 금속 재료를 포함하는 소결된 재료는 제2 입자 크기를 가지며, 제1 입자 크기는 제2 입자 크기보다 작은 방법.

청구항 4

방법이며,

나노결정 합금을 형성하기 위해 복수의 나노결정 미립자를 소결하는 단계를 포함하고,

나노결정 미립자 중 적어도 일부는 제1 금속 재료와 제2 금속 재료를 포함하는 비 평형 페이즈를 포함하고,

제1 금속 재료는 제2 금속 재료에 용해성이고,

제1 금속 재료는 Cr을 포함하고, 제2 금속 재료는 Ni를 포함하는 방법.

청구항 5

방법이며,

나노결정 합금을 형성하기 위해 복수의 나노결정 미립자를 소결하는 단계를 포함하고,

나노결정 미립자 중 적어도 일부는 제1 금속 재료와 제2 금속 재료를 포함하는 비 평형 페이즈를 포함하고,

소결 단계는 제1 소결 온도를 수반하고, 제1 소결 온도는 제2 금속 재료의 부재시 제1 금속 재료를 소결하기 위해 요구되는 제2 소결 온도보다 낮은 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 나노결정 합금은 적어도 90%의 상대 밀도를 가지는 방법.

청구항 7

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 나노결정 합금은 나노결정 텅스텐 합금인 방법.

청구항 8

제1항 내지 제3항 및 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 금속 재료는 W를 포함하는 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 제2 금속 재료는 Cr을 포함하는 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, Cr은 나노결정 텅스텐 합금에 적어도 0.15 at%의 양으로 존재하는 방법.

청구항 11

제8항에 있어서, 나노결정 텅스텐 합금은 적어도 90%의 상대 밀도를 가지는 방법.

청구항 12

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 나노결정 합금은 나노결정 크로뮴 합금인 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, Ni은 나노결정 크로뮴 합금에 적어도 10 at%의 양으로 존재하는 방법.

청구항 14

제12항에 있어서, 나노결정 크로뮴 합금은 적어도 90%의 상대 밀도를 가지는 방법.

청구항 15

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 소결 단계는 비가압 소결 단계인 방법.

청구항 16

제9항에 있어서, 나노결정 미립자의 적어도 일부는 Cr의 초포화된 양이 W 내에 존재하는 초포화 페이즈를 포함하는 방법.

청구항 17

제10항에 있어서, 나노결정 미립자의 적어도 일부는 Ni의 초포화된 양이 Cr 내에 존재하는 초포화 페이즈를 포함하는 방법.

청구항 18

제10항에 있어서, 소결 단계는 비가압 소결 단계인 방법.

청구항 19

제1항 내지 제3항 및 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 금속 재료는 텅스텐과 크로뮴 중 적어도 하나를 포함하는 방법.

청구항 20

제19항에 있어서, 제2 금속 재료는 Pd, Pt, Ni, Co, Fe, Ti, V, Cr 및 Sc 중 적어도 하나를 포함하는 방법.

청구항 21

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 비 평형 페이즈는 고용체를 포함하는 방법.

청구항 22

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 금속 재료와 제2 금속 재료를 포함하는 분말을 기계적으로 가공함으로써 나노결정 미립자 중 적어도 일부를 형성하는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 23

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 금속 재료와 제2 금속 재료를 포함하는 분말을 볼 밀링함으로써 나노결정 미립자 중 적어도 일부를 형성하는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 24

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 나노결정 미립자 중 적어도 일부는 50 nm 이하의 입자 크기를 가지는 방법.

청구항 25

제2항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 비 평형 페이즈는 소결 동안 분해되는 방법.

청구항 26

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 나노결정 미립자 중 적어도 일부는 40 at% 이하인 제2 금속 재료를 포함하는 방법.

청구항 27

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 나노결정 합금을 제3 금속 재료와 합금화하는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 28

제1항 내지 제3항 및 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 금속 재료는 Cr을 포함하는 방법.

청구항 29

제28항에 있어서, 제2 금속 재료는 Ni인 방법.

청구항 30

제29항에 있어서, Ni는 나노결정 합금에 적어도 10 at%의 양으로 존재하는 방법.

청구항 31

제5항에 있어서, 제1 소결 온도는 1200℃ 이하인 방법.

청구항 32

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 소결 단계는 소결 동안 나노결정 미립자의 입자 경계와 표면 중 적어도 하나에 제2 페이즈를 형성하는 단계를 더 포함하고,

제1 금속 재료는 제2 페이즈 내에 용해성인 방법.

청구항 33

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 소결 단계는 소결 동안 나노결정 미립자의 입자 경계와 표면 중 적어도 하나에 제2 페이즈를 형성하는 단계를 더 포함하고,

제2 페이즈는 제2 금속 재료 내에서 농후 상태인 방법.

청구항 34

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 소결 동안, 제1 금속 재료는 자체적 제1 확산도와, 제2 금속 재료의 제2 페이즈 농후상태에서의 제2 확산도를 가지며, 제1 확산도는 제2 확산도보다 작은 방법.

청구항 35

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 나노결정 합금은 제1 입자 크기를 가지고, 제2 금속 재료의 부재시 제1 금속 재료를 포함하는 소결된 재료는 제2 입자 크기를 가지며, 제1 입자 크기는 제2 입자 크기보다 작은 방법.

청구항 36

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항의 방법에 의해 제조된 나노결정 합금.

청구항 37

W와 Cr 중 적어도 하나를 포함하고, 적어도 90%의 상대 밀도를 가지고, 소결된 나노결정 합금은 W 및 Cr 양자 모두를 포함하는, 소결된 나노결정 합금.

청구항 38

W와 Cr 중 적어도 하나를 포함하고, 적어도 90%의 상대 밀도를 가지고, 소결된 나노결정 합금은 Ti를 더 포함하는, 소결된 나노결정 합금.

청구항 39

W와 Cr 중 적어도 하나를 포함하고, 적어도 90%의 상대 밀도를 가지고, 소결된 나노결정 합금은 Cr 및 Ni 양자 모두를 포함하는, 소결된 나노결정 합금.

청구항 40

W와 Cr 중 적어도 하나를 포함하고, 적어도 90%의 상대 밀도를 가지고, Cr은 적어도 60 at%의 양으로 존재하고, Ni는 적어도 0.3 at%의 양으로 존재하는, 소결된 나노결정 합금.

청구항 41

W와 Cr 중 적어도 하나를 포함하고, 적어도 90%의 상대 밀도를 가지고, 소결된 나노결정 합금은 완전히 조밀한, 소결된 나노결정 합금.

청구항 42

W와 Cr 중 적어도 하나를 포함하고, 적어도 90%의 상대 밀도를 가지고, 소결된 나노결정 합금은 1200℃ 이상인 온도에서 실질적으로 열역학적으로 안정한, 소결된 나노결정 합금.

청구항 43

제37항 내지 제42항 중 어느 한 항에 있어서, 소결된 나노결정 합금은 고용체에 W 및 Cr 양자 모두를 포함하는, 소결된 나노결정 합금.

청구항 44

제37항 내지 제42항 중 어느 한 항에 있어서, W는 적어도 60 at%의 양으로 존재하는, 소결된 나노결정 합금.

청구항 45

제44항에 있어서, Cr은 0.3 at% 이상의 양으로 존재하는, 소결된 나노결정 합금.

청구항 46

제37항, 제39항 내지 제42항 중 어느 한 항에 있어서, 소결된 나노결정 합금은 Ti를 더 포함하는, 소결된 나노

결정 합금.

청구항 47

제37항, 제38항 및 제40항 내지 제42항 중 어느 한 항에 있어서, 소결된 나노결정 합금은 Cr 및 Ni 양자 모두를 포함하는, 소결된 나노결정 합금.

청구항 48

제47항에 있어서, 소결된 나노결정 합금은 고용체에 Cr 및 Ni 양자 모두를 포함하는, 소결된 나노결정 합금.

청구항 49

제37항 내지 제39항, 제41항 및 제42항 중 어느 한 항에 있어서, Cr은 적어도 60 at%의 양으로 존재하는, 소결된 나노결정 합금.

청구항 50

제49항에 있어서, Ni는 적어도 0.3 at%의 양으로 존재하는, 소결된 나노결정 합금.

청구항 51

제50항에 있어서, Ni는 10 at% 이상의 양으로 존재하는, 소결된 나노결정 합금.

청구항 52

제37항 내지 제42항 중 어느 한 항에 있어서, 소결된 나노결정 합금은 적어도 90%의 상대 밀도를 가지는, 소결된 나노결정 합금.

청구항 53

제45항에 있어서, 소결된 나노결정 합금은 적어도 90%의 상대 밀도를 가지는, 소결된 나노결정 합금.

청구항 54

제50항에 있어서, 소결된 나노결정 합금은 적어도 90%의 상대 밀도를 가지는, 소결된 나노결정 합금.

청구항 55

제37항 내지 제40항 및 제42항 중 어느 한 항에 있어서, 소결된 나노결정 합금은 완전히 조밀한, 소결된 나노결정 합금.

청구항 56

제45항에 있어서, 소결된 나노결정 합금은 완전히 조밀한, 소결된 나노결정 합금.

청구항 57

제42항에 있어서, 소결된 나노결정 합금은 완전히 조밀한, 소결된 나노결정 합금.

청구항 58

제37항 내지 제41항 중 어느 한 항에 있어서, 소결된 나노결정 합금은 1200℃ 이상인 온도에서 실질적으로 열역학적으로 안정한, 소결된 나노결정 합금.

발명의 설명

기술 분야

관련 출원

본 출원은 본 명세서에 그 전문이 참조로 통합되어 있는 2013년 3월 14일자로 출원된 미국 가출원 제61/784,743 호에 대한 우선권을 주장한다.

[0003] 연방 지원 연구에 관한 선언

[0004] 본 발명은 미군 연구소에 의해 수여된 승인 번호 제W911NF-09-1-0422호와 방위성의 국가 위협 감소국(DTRA)에 의해 수여된 승인 번호 제HDTRA 1-11-1-0062호 하에 정부 지원으로 이루어진 것이다. 미국 정부는 본 발명에 대한 소정 권리를 갖는다.

배경 기술

[0005] 나노결정 재료는 결정 성장이 발생하기 쉽다. 이러한 민감성은 기존 소결 기술을 사용하여 높은 상대 밀도와 작은 입자 크기를 갖는 대형 나노결정을 제조하기 어렵게 할 수 있다. 또한, 이 민감성은 소결된 나노결정 재료가 원치 않는 결정 성장을 겪지 않고 소결후 처리 기술을 받을 수 있게 하는 능력을 제한할 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 상술한 견지에서, 본 발명자들은 제어된 결정 크기를 갖는 나노결정 합금의 장점을 인지 및 인식하였다. 제어된 결정 크기를 갖는 나노결정 합금은 복수의 나노결정 미립자를 소결함으로써 생성될 수 있다.

과제의 해결 수단

[0007] 따라서, 일 실시예에서, 복수의 나노결정 미립자를 소결하여 나노결정 합금을 형성하는 단계를 포함하는 방법이 제공된다. 나노결정 미립자의 적어도 일부는 제1 금속 재료와 제2 금속 재료를 포함하는 비균형 페이즈(phase)를 포함할 수 있다. 제1 금속 재료는 제2 금속 재료 내에 용해될 수 있다.

[0008] 다른 실시예에서, 복수의 나노결정 미립자를 소결하여 나노결정 합금을 형성하는 단계를 포함하는 방법이 제공된다. 나노결정 미립자의 적어도 일부는 제1 금속 재료와 제2 금속 재료를 포함하는 비균형 페이즈를 포함할 수 있다. 소결은 제1 소결 온도를 수반하고, 제1 소결 온도는 제2 금속 재료의 부재시 제1 금속 재료를 소결하기 위해 필요한 제2 소결 온도보다 낮을 수 있다.

[0009] 다른 실시예에서, 텅스텐 및 크로뮴 중 적어도 하나를 포함하는 소결 나노결정 합금이 제공되며, 이 나노결정 합금은 적어도 약 90%의 상대 밀도를 갖는다. 일 실시예에서, 이 소결 나노결정 합금은 텅스텐을 포함한다. 다른 실시예에서, 이 소결 나노결정 합금은 텅스텐과 크로뮴 양자 모두를 포함한다.

[0010] 따라서, 일 실시예에서, 복수의 나노결정 미립자를 소결하여 나노결정 합금을 제조하는 단계를 포함하는 방법이 제공된다. 나노결정 미립자 중 적어도 일부는 제1 금속 재료와 제2 금속 재료를 포함하는 비균형 페이즈를 포함할 수 있다. 제1 금속 재료는 제2 금속 재료 내에 용해될 수 있다. 나노결정 합금은 적어도 약 90%의 상대 밀도를 갖는다.

[0011] 상술한 개념과, 더 상세히 후술된 추가적 개념의 모든 조합(이런 개념들이 서로 불일치하지 않는 경우)은 본 명세서에 설명된 본 발명의 주제의 일부인 것으로 고려된다는 것을 인지하여야 한다. 특히, 본 내용의 말미에 나타나는 청구된 주제의 모든 조합은 본 명세서에 개시된 본 발명의 주제의 일부로서 고려된다. 참조로 통합된 모든 내용에서 나타날 수도 있는 본 명세서에 명시적으로 사용되는 용어는 본 명세서에 개시된 특정 개념과 가장 일치하는 의미에 준하여야 한다는 것을 인지하여야 한다.

도면의 간단한 설명

[0012] 본 기술 분야의 숙련자들은 도면은 주로 예시의 목적이며, 본 명세서에 설명된 본 발명의 주제의 범주를 제한하고자 하는 것은 아니라는 것을 이해할 것이다. 도면은 반드시 실척대로 그려진 것은 아니며, 일부 경우에, 본 명세서에 개시된 본 발명의 주제의 다양한 양태는 다양한 특징에 대한 이해를 돕기 위해 도면에서 과장 또는 확대되어 도시될 수 있다. 도면에서, 유사 참조부호는 유사 특징부(예를 들어, 기능적 유사 및/또는 구조적 유사 요소)를 나타낸다.

도 1a 및 도 1b는 각각 입자 크기의 함수로서의 일 실시예의 나노결정 Ni-W 합금의 경도와 일 실시예의 나노결정 Ni-W 합금의 변형에 대한 활성화 체적을 도시한다.

도 2의 (a) 내지 (d)는 일 실시예의 Ni-W 합금 시편의 SEM 이미지를 도시한다.

도 3a 및 도 3b는 각각 일 실시예의 용질 편석으로부터 발생하는 자유도 및 고전적 자유 에너지 곡선과, 일 실

시예의 입자 크기의 함수로서의 합금내의 입자 경계 에너지의 일반적 형태를 도시한다.

도 4는 일 실시예의 가변적 용질 농도와 도펀트 크기에 대한 잉여 엔탈피의 플롯을 도시한다.

도 5는 일 실시예의 다양한 어닐링 온도에서 텅스텐 분말의 입자 크기를 도시한다.

도 6a 및 도 6b는 일 실시예에서 변하는 온도의 함수로서 첨가제의 4개 단층을 갖는 다양한 텅스텐의 선형 수축과 일 실시예의 가변적 수의 층을 위한 3개 전이 금속 액티베이터를 갖는 텅스텐 콤팩트의 선형 수축을 도시한다.

도 7a 및 도 7b는 Ti-W의 페이즈 다이어그램 및 V-W의 페이즈 다이어그램을 각각 도시한다.

도 8a 및 도 8b는 Sc-W의 페이즈 다이어그램 및 Cr-W의 페이즈 다이어그램을 각각 도시한다.

도 9a 및 도 9b는 Ni-Ti의 페이즈 다이어그램 및 Pd-Ti의 페이즈 다이어그램을 각각 도시한다.

도 10a 및 도 10b는 Ni-V의 페이즈 다이어그램 및 Pd-V의 페이즈 다이어그램을 각각 도시한다.

도 11a 및 도 11b는 Cr-Pd의 페이즈 다이어그램 및 Cr-Ni의 페이즈 다이어그램을 각각 도시한다.

도 12a 및 도 12b는 Pd-Sc의 페이즈 다이어그램 및 Ni-Sc의 페이즈 다이어그램을 각각 도시한다.

도 13은 1477°C에서 W-Ti-Ni의 삼원 페이즈 다이어그램을 도시한다.

도 14a 및 도 14b는 Fe-Ni의 페이즈 다이어그램과 1465°C에서 W-Fe-Ni의 삼원 페이즈 다이어그램을 각각 도시한다.

도 15는 일 실시예의 1460°C에서 소결된 W-Ni 1 at%-Fe 1 at%의 파괴 표면을 도시한다.

도 16a 및 도 16b는 일 실시예의 서로 다른 밀링 시간에서의 텅스텐의 X선 회절 패턴 및 일 실시예의 서로 다른 밀링 시간에서의 입자 크기를 각각 도시한다.

도 17은 일 실시예의 서로 다른 밀링 시간에서의 W-Cr 20 at%의 X선 회절 패턴을 도시한다.

도 18은 일 실시예의 밀링 시간의 함수로서 W 내의 Cr의 양, 입자 크기 및 격자 파라미터를 도시한다.

도 19는 일 실시예의 소결 거동에 대한 밀링 시간의 영향을 도시한다.

도 20은 일 실시예에서 7시간 동안 1300°C에서 유지된 W-Cr 20 at% 재료의 소결 거동을 도시한다.

도 21은 일 실시예의 서로 다른 밀링 시간에서의 W-Cr 15 at% 재료의 X선 회절 패턴을 도시한다.

도 22는 일 실시예의 소결 거동에 대한 밀링 시간의 영향을 도시한다.

도 23은 일 실시예의 서로 다른 가열율에서 W-Cr 15 at% 재료의 소결 활성화 에너지를 도시한다.

도 24는 일 실시예에서 밀링된 W, W-Cr 20 at% 및 W-Ti 20 at% 재료의 소결 거동을 도시한다.

도 25는 일 실시예에서 소결 공정에서 1000°C에서의 W-Cr 20 at% 재료의 입자 크기를 도시한다.

도 26은 일 실시예의 소결 공정에서 1100°C에서의 W-Cr 20 at% 재료의 입자 크기를 도시한다.

도 27은 일 실시예의 소결 공정에서 1200°C에서의 W-Cr 20 at% 재료의 입자 크기를 도시한다.

도 28은 일 실시예의 1300°C에서의 다양한 양의 Cr을 갖는 텅스텐의 수축을 도시한다.

도 29는 일 실시예에서 W-Ti 20 at% 재료 및 W-Ti 20 at%-Cr 5 at% 재료의 소결 거동을 도시한다.

도 30a 내지 도 30f는 일 실시예의 W-Ti 20 at%-Cr 5 at% 소결 재료의 명시야 TEM 이미지, 일 실시예의 W-Ti 20 at%-Cr 5 at% 소결 재료의 암시야 STEM 이미지, 일 실시예의 Cr 페이즈가 하이라이팅되어 있는 W-Ti 20 at%-Cr 5 at% 소결 재료의 암시야 STEM 이미지, 일 실시예의 W 페이즈가 하이라이팅되어 있는 W-Ti 20 at%-Cr 5 at% 소결 재료의 암시야 STEM 이미지, 일 실시예의 Ti 페이즈가 하이라이팅되어 있는 W-Ti 20 at%-Cr 5 at% 소결 재료의 암시야 STEM 이미지, 일 실시예의 Cr, W 및 Ti가 하이라이팅되어 있는 W-Ti 20 at%-Cr 5 at% 소결 재료의 암시야 STEM 이미지를 각각 도시한다.

도 31은 일 실시예의 소결 공정의 종점에서의 W-Cr 20 at% 재료를 도시한다.

도 32는 일 실시예의 W-Cr 20 at% 재료의 소결 활성화 에너지를 도시한다.

도 33은 일 실시예의 1400℃로의 가열 이후의 W-Cr 20 at% 재료의 후방 산란 SEM 이미지를 도시한다.

도 34는 일 실시예에서 1100℃로의 가열 및 2시간 동안 유지 이후의 연마된 W-Cr 20 at% 재료의 후방 산란 SEM 이미지를 도시한다.

도 35는 일 실시예에서 1100℃로의 가열 및 2시간 동안의 유지 이후의 연마된 W-Cr 20 at% 재료의 후방 산란 SEM 이미지를 도시한다.

도 36은 일 실시예에서 다양한 가열 프로파일에 대한 수축 데이터로부터 계산된 W-Cr 20 at% 재료의 소결 활성화 에너지 곡선 및 서로 다른 활성화 에너지 값에서 곡선이 수렴하는 정도를 도시한다.

도 37은 일 실시예에서 약 357 kJ의 활성화 에너지에서 수렴하는 다양한 가열 프로파일을 위한 수축 데이터로부터 계산된 W-Cr 15 at% 재료의 활성화 에너지 곡선을 도시한다.

도 38은 일 실시예의 활성화 에너지의 함수로서 도 37에 도시된 활성화 에너지 곡선의 평균 잔차 제곱값의 플롯을 도시한다.

도 39의 (a) 내지 (d)는 일 실시예의 재료의 선택 영역 회절 패턴이 삽입되어 있는, 밀링상태 20시간 W-Cr 15 at% 재료의 명시야 TEM 이미지, 일 실시예에서 1100℃로의 가열 이후 초포화 텅스텐으로부터 석출된 크롬 농후 페이즈의 후방 산란 SEM 이미지, 일 실시예에서, 1200℃로의 가열 이후 미립자 사이에 형성된 네크(neck)의 후방 산란 SEM 이미지 및 W-농후 미립자에 인접한 Cr-농후 네크의 명시야 TEM 이미지를 각각 도시한다.

도 40은 일련의 대조 실험을 위한 온도의 함수로서의 상대 밀도와 일 실시예의 온도의 함수로서 W-농후 페이즈의 상대 밀도, W 내의 Cr 양 및 BCC 격자 파라미터를 도시한다.

도 41은 일 실시예에서, 다양한 가열율에서 W-Cr 15 at%의 가열 프로파일 및 마스터 소결 곡선을 도시한다.

도 42a 내지 도 42d는 일 실시예에서 나노-페이즈 소결, 활성화 소결 및 액체 페이즈 소결을 위한 상대 밀도의 함수로서의 입자 크기, 일 실시예의 액체 페이즈 소결 미소구조, 활성화 소결 미소구조 및 나노-페이즈 소결 미소구조를 각각 도시한다.

도 43a 및 도 43b는 일 실시예의 온도의 함수로서 Cr-Ni 시스템의 상대 밀도 변화 및 일 실시예의 에너지 분산 스펙트로스코피(EDS)에 의해 생성된 Ni 원소 맵이 삽입되어 있는 1200℃에서의 소결 이후의 Cr-Ni 15 at%의 후방 산란 SEM 이미지를 각각 도시한다.

도 44의 (a) 및 (b)는 일 실시예에서 30° 와 130° 사이의 2θ 범위 및 일 실시예의 44° 와 45° 사이의 2θ 범위에서 W-Cr 15 at%의 X선 회절 패턴을 각각 도시한다.

도 45는 일 실시예의 다양한 가열율에서 온도의 함수로서 W-Cr 15 at%의 상대 밀도를 도시한다.

도 46의 (a) 및 (b)는 각각 일 실시예의 다양한 가열율에서의 온도의 함수로서의 Cr-Ni 15 at%의 상대 밀도 및 일 실시예의 Cr-Ni 15 at%이 마스터 소결 곡선을 각각 도시한다.

도 47은 다양한 소결 텅스텐 합금을 위한 상대 밀도의 함수로서 입자 크기를 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 이하는 본 발명의 소결 방법 및 소결 나노결정 합금에 관한 다양한 개념과 그 실시예에 대한 더 상세한 설명이다. 개시된 개념은 임의의 특정 구현 방식에 한정되지 않으므로, 앞서 소개되고 더 상세히 후술되어 있는 다양한 개념은 임의의 다수의 방식으로 구현될 수 있다는 것을 유의 하여야 한다. 특정 실시예 및 용례의 예는 주로 예시의 목적을 위해 제공되어 있다.

[0014] 서론

[0015] 높은 강도와 증가된 내성 같은 바람직한 특성은 대체로 100 nm 미만의 평균 입자 크기를 갖는 나노결정 금속에서 현저한 연구가 이루어져 왔다. 이들 특성은 높은 수의 입자 경계로부터 발생할 수 있으며, 입자 크기의 작은 변동으로도 매우 크게 변한다. 도 1a 및 도 1b는 나노결정 Ni-W 합금에 대한 기계적 시험 데이터를 제시한다. 10 nm으로부터 100 nm으로의 입자 크기 변화는 약 50%의 경도 감소와 활성화 체적의 4배를 초과한 증가를 유발할 수 있다(비율 민감도는 활성화 체적의 역수로서 표시될 수 있음). 따라서, 입자 크기의 제어는 나노결

정 금속의 재료 특성을 맞춤화하는 데 중요할 수 있다.

[0016] 추가적으로, 특정 입자 크기(또는 크기 범위)는 원하는 기계적 특성에 대응할 수 있다. 도 1a에 도시된 바와 같이, 경도는 약 10 nm의 입자 크기에서 피크가되고, 그후, 추가적 입자 정련(refinement)과 함께 감소한다. 활성화 체적도 감소하고, 그후, 도 1b에 도시된 바와 같이 입자 크기가 더 작아짐에 따라 증가한다. 전단 밴드는 도 2의 (a) 내지 (d)에 도시된 바와 같이, 12 nm 미만의 입자 크기를 갖는 Ni-W 합금에서 두드러질 수 있다. 결과적으로, 원하는 특성값을 초래하는 유한한 입자 크기가 존재할 수 있다. 따라서, 입자 크기에 대한 스케일링가능한 제어는 원하는 특성을 갖는 나노결정 금속 재료 제조의 중요한 특징일 수 있다.

[0017] 나노결정 재료

[0018] 나노결정 재료는 일반적으로 나노미터 범위의, 즉, 약 1000nm보다 작은, 예를 들어, 약 900 nm, 약 800 nm, 약 700 nm, 약 600 nm, 약 500 nm, 약 400 nm, 약 300 nm, 약 200 nm, 약 150 nm, 약 100 nm, 약 50 nm, 약 30 nm, 약 20 nm, 약 10 nm, 약 5 nm, 약 2 nm 또는 그보다 더 작은 값 이하인 크기를 갖는 입자를 포함하는 재료를 지칭한다. 본 명세서의 일부 실시예에서, 다양한 입자 크기 영역을 추가로 구분하기 위해, 용어 "초미세 입자"는 약 100 nm보다 크고 약 1000 nm보다 작은 입자 크기를 나타내기 위해 사용되며, 용어 "나노결정 입자"는 약 100nm이하의 입자 크기를 나타내기 위해 사용된다. 일 실시예에서, 나노결정 재료는 다결정 재료일 수 있다. 다른 실시예에서, 나노결정 재료는 단결정 재료일 수 있다.

[0019] 일 실시예에서, 입자 크기는 입자의 초대 치수를 지칭할 수 있다. 이 치수는 그 형상에 따라 입자의 직경, 길이, 폭 또는 높이를 지칭할 수 있다. 일 실시예에서, 입자는 구형, 입방체형, 원추형, 원통형, 바늘형 또는 임의의 다른 적절한 형상일 수 있다.

[0020] 일 실시예에서, 나노결정 재료는 미립자의 형태일 수 있다. 미립자의 형상은 구형, 입방체형, 원추형, 원통형, 바늘형, 불규칙형 또는 임의의 다른 적절한 형상일 수 있다.

[0021] 일 실시예에서, 나노결정 재료는 제1 금속 재료와 제2 금속 재료를 포함할 수 있는 나노결정 합금일 수 있다. 제1 및 제2 금속 재료는 각각 제1 및/또는 제2 금속 원소를 포함할 수 있다. 용어 "원소"는 본 명세서에서 주기율표에서 발견될 수 있는 화학 기호를 지칭한다. 제1 금속 재료는 금속 원소일 수 있다. 금속 원소는 주기율표의 그룹 3-14의 원소 중 임의의 것을 포함할 수 있다. 일 실시예에서, 금속 원소는 내화 금속 원소일 수 있다. 다른 실시예에서, 금속 원소는 전이 금속(주기율표의 그룹 3-12의 것들 중 임의의 것)이다. 아래에서 다수 실시예의 설명을 제공하기 위해 텅스텐을 사용하지만, 임의의 적절한 제1 금속 재료가 텅스텐 대신 사용될 수 있다. 다른 실시예에 따라서, 제1 금속 재료는 크로뮴을 포함할 수 있다. 다른 실시예에서, 제1 금속 재료는 텅스텐과 크로뮴 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0022] 일 실시예에서, 제2 금속 원소는 제1 금속 재료에 대한 활성화제 재료를 포함할 수 있거나 활성화제 재료일 수 있다. 다른 실시예에서, 제2 금속재료는 제1 금속 재료에 대한 안정화 재료를 포함할 수 있거나 안정화 재료일 수 있다. 일 실시예에서, 제2 금속 재료는 제1 금속 재료와 동일하거나 그와 다른 금속 원소를 포함할 수 있다. 예로서, 제2 금속 재료의 금속 원소는 전이 금속일 수 있다. 일 실시예에서, 제2 금속 재료는 Cr, Ti 또는 양자 모두를 포함할 수 있다. 다른 실시예에 따라서, 제2 금속 재료는 Ni를 포함할 수 있다.

[0023] 나노결정 재료는 재료에 따라서 임의의 값의 상대 밀도를 가질 수 있다. 상대 밀도는 나노결정 재료의 이론적 밀도와 나노결정 재료의 실험적으로 측정된 밀도 사이의 비율을 지칭할 수 있다.

[0024] 일 실시예에서, 나노결정 재료는 벌크 나노결정 합금일 수 있다. 벌크 나노결정 합금은 얇은 필름의 형태가 아닌 재료일 수 있다. 예로서, 일 실시예의 벌크 나노결정 합금은 적어도 약 1 마이크로, 예를 들어, 적어도 약 10 마이크로, 약 25 마이크로, 약 50 마이크로, 약 75 마이크로, 약 100 마이크로, 약 250 마이크로, 약 500 마이크로, 약 1 mm, 약 5 mm, 약 10 mm 또는 그보다 큰 최소 치수를 갖는 재료를 지칭할 수 있다. 다른 실시예에서, 나노결정 합금은 코팅의 형태가 아닐 수 있다.

[0025] 나노결정 구조의 안정화

[0026] 높은 표면-대-체적 비율을 갖는 나노결정 미소구조는 이를 불안정하게 할 수 있는 많은 수의 계면 영역 또는 입자 경계를 가질 수 있다. 일 실시예에서, 불안정성은 시스템 내의 높은 양의 잉여 에너지를 나타낼 수 있으며, 실온에서도 순수 나노구조 재료에서 현저한 입자 성장이 관찰될 수 있다. 임의의 특정 이론에 얽매이지 않지만, 이러한 현상은 열역학적 관점으로부터 이해될 수 있다. 깁스(Gibbs) 자유 에너지(G)는 입자 경계 면적(A)으로 승산된 입자 경계 에너지(γ)에 비례한다. 따라서, 입자 성장의 결과로서 발생하는 입자 경계 면적의

감소는 시스템을 더 낮은 에너지 상태가 되게 할 수 있다. 이러한 현상은 일 실시예에서 도 3a에 예시되어 있다.

$$dG \propto \gamma dA \quad (1)$$

입자 성장을 위한 높은 구동력은 순수 나노구조 재료의 추가적 기술적 응용을 제한할 수 있으며, 그 이유는 재료의 사용 수명 동안의 입자 크기의 작은 변화도 재료 특성에 극적인 변화를 초래할 수 있기 때문이다. 추가적으로, 입자 성장을 위한 특성은 응고 및 형상 성형을 포함하는 나노결정 재료가 받게 될 수 있는 후처리의 양을 제한할 수 있다.

일 실시예에서, 2가지 기본적 접근법이 사용되어 나노결정 재료를 안정화한다: 운동역학적 접근법 및 열역학적 접근법. 운동역학적 접근법은 입자 성장을 감소시키기 위해 입자 경계 이동도를 최소화하기를 시도한다. 예로서, 입자 경계 이동도는 제2 페이즈 항력, 용질 항력 및 화학적 정렬을 포함하는 방법에 의해 제한될 수 있다. 이들 전략은 입자 성장이 발생하는 시간을 지연시킬 수 있다. 그러나, 이들 방법은 입자 성장을 위한 구동력을 감소시키지 않을 수 있다. 따라서, 운동역학적으로 안정화된 생성물은 입자 성장을 겪을 수 있으며, 서비스 수명 전반에 걸쳐 일정한 성능을 제공하지 못할 수 있다.

대조적으로, 열역학적 접근법은 용질 원자를 편석시킴으로써 입자 경계 에너지를 감소시켜 입자 성장을 위한 구동력을 감소시키기를 시도한다. 어떠한 특정 이론에도 얽매이지 않지만, 합금 시스템에서, 결정 경계 에너지 (γ)는 깁스 흡착 방정식에 의해 용질 농도(c_s)에 관하여 설명될 수 있다.

$$\partial \gamma = -RT \Gamma_s \partial \ln c_s \quad (2)$$

여기서, T는 온도이고, R은 가스 상수이며, Γ_s 는 용질 원자의 계면 잉여량이다. 편석의 경우, $\Gamma_s > 0$ 이고, 따라서, γ 는 용질 농도(c_s)가 증가함에 따라 감소한다. 나노결정 합금은 특정 용질 농도에서 γ 가 0에 근접한 경우 메타안정 상태일 수 있다. 수학적 (2)로부터 총 입자 경계 에너지는 다음과 같이 주어진다.

$$\gamma = \gamma_0 - \Gamma_s(\Delta H_{seg} + kT \ln X) \quad (3)$$

여기서, γ_0 는 순수 원소의 특정 입자 경계 에너지이고, ΔH_{seg} 는 용질 원자의 편석 엔탈피이고, k는 볼츠만 상수이며, X는 입자 경계의 용질 농도이다. 용질 편석에 의한 나노결정 재료 입자 크기의 안정화는 특히 Ni-P 합금, Y-Fe 합금, Nb-Cu 합금, Pd-Zr 합금 및 Fe-Zr 합금에 대해 수행될 수 있다.

용질 편석에 의해 생성된 깁스 자유 에너지에 대한 새로운 자유도가 고전적 입자 경계 에너지에 대한 상반된 경향을 나타내는 도 3a에 그려져 있다. 용질 편석 효과에 의해 변경된 고전적 입자 경계 에너지가 도 3b에 도시되어 있다. 일 실시예에서, 이 곡선은 고전적 입자 경계 에너지 곡선과는 다르며, 그 이유는 이는 단순히 감소하는 것이 아니라 대신 특정 입자 크기에서 최소치를 나타내기 때문이다. 따라서, 미세 입자 크기를 갖는 안정화된 나노구조 재료는 용질 편석으로 입자 성장을 위한 구동력을 감소시킴으로써 생성될 수 있다.

나노결정 텅스텐

일 실시예에서, 나노결정 체심 입방 금속이 바람직하며, 그 이유는 이들 금속이 고속하중(high rate loading) 하에서 국지적 전단을 포함하는, 바람직한 특성을 나타내기 때문이다. 고속하중 하에서의 전단 밴드의 형성은 운동역학적 에너지 침투기 장치에 활용되는 재료에 유익할 수 있으며, 그 이유는 이것이 침투기의 소성 변형의 결과로서 소산되는 에너지를 감소시킴으로서 침투 대상 대상물에 더 많은 에너지가 전달될 수 있게 하기 때문이다. 일 실시예에서, 텅스텐은 그 높은 밀도와 강도에 기인하여 운동역학적 에너지 침투기 용례에서 소진된 우라늄을 위한 유망한 대체물로서 바람직할 수 있다. 또한, 더 큰 입자 크기를 갖는 텅스텐과는 달리, 나노결정 텅스텐은 고속하중 하에서 전단 밴드를 나타낼 수 있다.

나노결정 재료 제조를 위해 두 가지 방법이 사용될 수 있다: 버텀-업 및 탑-다운. 탑-다운 전략은 벌크 조립질 입자 재료를 나노스케일 체계로 정렬할 수 있다. 버텀-업 방법은 나노크기 미립자를 사용하고, 고온에서의 통합이 후속된다.

텅스텐의 입자 크기를 정렬하기 위한 일 예시적 탑-다운 방법은 고도 소성 변형(SPD)이다. 적어도 두 개의 전형적 SPD 기술이 존재한다: 등용로각압축(ECAP) 및 고압 비틀림(HPT). ECAP 공정은 1000°C 정도의 높은 처리 온도의 결과로서 동적 재결정화 및 결정 성장을 개시시킴으로써 수 미크론의 텅스텐 입자 크기를 도출할 수 있

다. 따라서, 온간 압연 공정이 ECAP 공정에 후속되어 초미세 입자 체계를 취득할 수 있다. 다른 SPD 가공 방법인 HPT는 텅스텐 디스크에 높은 압력과 비틀림을 인가한다. 결과적 소성 변형은 약 100 nm의 입자 크기를 갖는 재료를 산출한다. 어떠한 변형 경화도 갖지 않는 완벽히 소성적일 수 있으면서 감소된 변형을 민감성을 나타낼 수 있고 및/또는 고속하중하에서 국지화된 전단을 나타낼 수 있는 초미세 입자 크기 텅스텐이 이들 SPD 기술에 의해 생성될 수 있다.

[0040] 일부 경우에, 초미세 입자 크기 텅스텐(또는 심지어 더 미세한 입자)을 생성하기 위해 SPD 기술을 사용할 때 문제가 존재할 수 있다. 첫 번째로, SPD 기술을 통해서 큰 규모의 제품이 생성될 수 없다. 일 실시예에서, SPD 기술은 가공되는 재료의 단위 체적 당 다량의 에너지를 사용한다. 또한, 제조된 재료의 미세한 입자 크기는 재료가 후속 처리(예를 들어, 형상 성형)에 노출되는 경우 소실될 수 있다. 추가적으로, SPD 기술은 입자 크기를 정밀하게 제어할 수 있는 스케일링가능한 방식을 제공할 수 없으며, 따라서, 특정 용례에 요구되는 특정 입자 크기를 갖는 재료를 생성할 수 없다. 일 실시예에서, SPD 기술은 입자 성장을 위한 구동력을 감소시키지 못한다.

[0041] 버팀-업 방법의 일 실시예에서, 재료의 나노크기 입자를 포함하는 미립자가 합성되고, 그후, 이 미립자가 통합된다. 따라서, 일 실시예에서, 이 방법은 본 명세서에서 "2-단계" 공정이라 지칭될 수 있다. 통합은 소결 공정에 의해 달성될 수 있다. 그러나, 버팀-업 방법을 사용하여 생성된 재료는 통합 단계 동안 제거되지 않는 체적 결함의 결과로서 열악한 연성을 나타낼 수 있다. 이들 체적 결함은 잔류 공극, 열악한 입자간 결합 및 불순물 오염을 포함할 수 있다.

[0042] 버팀-업 공정은 나노결정 텅스텐을 제조하기 위해 사용될 수 있다. 이들 공정은 볼 밀링 및/또는 고 에너지 밀링을 포함하는 기계적 가공을 통해 합성된 나노결정 텅스텐 분말의 제조를 포함할 수 있다. 일부 경우에, 약 5 nm 내지 약 15 nm의 나노크기 입자를 갖는 텅스텐이 제조될 수 있지만, 결과적 나노구조는 불안정해질 수 있으며, 열적 활성화 입자 성장에 민감할 수 있다. 일 실시예에서, 안정한 나노구조를 갖는 텅스텐 재료를 제조하기 위해, 첨가 원소가 사용되어 열적 활성화 결정 성장에 대한 민감성을 감소시킨다. 본 명세서의 임의의 위치에서 설명된 바와 같이, 일 실시예의 첨가 원소는 나노결정 합금의 텅스텐에 관하여 안정화제, 활성화제 또는 양자 모두일 수 있다.

[0043] 나노결정 합금을 안정화하기 위한 원소

[0044] 나노크기 입자를 갖는 텅스텐 재료를 안정화하기 위한 원소 선택시, ΔH_{seg} 가 중요할 수 있다. 수학적 3에 나타난 바와 같이, 큰 값의 ΔH_{seg} 는 입자 경계 에너지를 감소시킬 수 있다. 용체의 ΔH_{seg} 는 용체의 탄성 변형 에너지에 직결될 수 있으며, 용체의 탄성 변형 에너지는 원자 반경 불일치로 스케일링될 수 있다. 따라서, 일 실시예에서, 원자 반경 불일치가 증가할 때, 입자 경계 에너지가 감소될 수 있다.

[0045] 도 4에 도시된 바와 같이, 호스트 원자의 것에 대한 용질의 원자 반경의 비율이 증가할 때 잉여 엔탈피의 구배가 더 음이됨으로써 원자 반경 불일치가 증가함에 따라 입자 경계 에너지 감소의 증가된 가능성을 나타낼 수 있다. 텅스텐의 안정화를 위한 원소 선택시 고려될 수 있는 다른 인자는 화학적 상호작용 및 입자 경계 에너지 편차를 포함한다. 양의 혼합열을 갖는 원소의 경우에, 용해도는 화학적 상호작용에 직결될 수 있고, 호스트 원자와 높은 불혼화성을 갖는 용질은 입자 경계로 편석되기가 더 쉬울 수 있다.

[0046] 양의 혼합 열을 갖는 텅스텐 합금의 편석강도의 고려시, 원소 Ti, V, Sc 및 Cr이 그 혼합의 엔탈피에 관하여 양호한 편석 강도를 가질 수 있다. 일 실시예에서, 바나듐은 낮은 혼합 열을 나타내고, 따라서, 특정 용례에는 바람직하지 못할 수 있다.

[0047] 합금의 열적 안정성은 임의의 적절한 기술에 의해 결정 및/또는 확인될 수 있다. 예로서, 일 실시예에서, W-Ti 합금의 열적 안정성은 다양한 온도에서 현장 수집된 x선 회절(XRD) 데이터에 의해 확인될 수 있다. 합금 샘플은 다양한 사전결정된 시간 주기에 대해 다양한 온도에서 어닐링되어 있을 수 있다. 도 5는 다양한 온도에서 1.5 시간 동안 어닐링된 이후 W-Ti 합금의 XRD 데이터를 도시한다. 도 5에 도시된 바와 같이, 순수 텅스텐의 입자 크기가 1000°C에서 증가할 수 있지만, W-17.5 at% Ti 합금의 입자 크기 증가는 억제될 수 있다. 따라서, 어떠한 이론에도 얽매이지 않지만, 적어도 본 실시예에서, Ti는 입자 경계 에너지를 감소시킴으로써 입자 성장을 억제하는 역할을 할 수 있다.

[0048] 텅스텐의 활성화 소결

[0049] 텅스텐이 3422°C의 높은 용점을 갖기 때문에, 텅스텐은 내화 금속 재료로서 사용될 수 있다. 일 실시예에서,

소결 기술에서도, 충분한 밀도로 소결된 텅스텐 재료를 취득하기 위해서는 약 2400℃ 내지 약 2800℃의 높은 온도가 필요할 수 있다. 소량의 추가 원소가 텅스텐에 추가됨으로써 소결 운동역학을 개선시키고, 따라서, 소결 온도를 저하시킬 수 있다. 추가 원소는 상술한 것들 중 임의의 것을 포함하는 금속 원소일 수 있다. 일 실시예에서, 추가 원소는 Pd, Pt, Ni, Co 및 Fe 중 적어도 하나일 수 있다. 이들 추가 금속 원소는 텅스텐 입자를 둘러쌀 수 있으며, 텅스텐을 위한 비교적 높은 수송 확산 경로를 제공함으로써 텅스텐 확산의 활성화 에너지를 감소시킨다. 일 실시예에서, 이 기술은 활성화 소결이라 지칭된다.

[0050] 활성화 소결은 다른 메커니즘에 의해 설명될 수 있다. 이는 전위 상승(dislocation climb), 추가 원소로부터 텅스텐의 d-궤도로의 전자 전달 및 입자 경계 확산율의 향상에 기인할 수 있다. 텅스텐의 소결 운동역학에 대한 전이 금속 원소인 추가 원소의 영향은 도 6a 및 도 6b에 도시되어 있다. 이들 도면에서, 소결 정도는 상승된 온도에서 일정한 힘 하에서 텅스텐 콤팩트의 수축 정도에 의해 반영될 수 있으며, 수축은 발생한 소결량과 상관된다. 도 6a는 텅스텐 미립자 상의 다양한 추가 원소 단층을 위한 수축량을 나타내고, 도 6b는 다양한 온도에서 다양한 추가 원소의 4개 단층을 갖는 텅스텐 미립자의 수축을 보여준다. 일 실시예에서, 추가 원소로서 Pd 및 Ni의 사용은 텅스텐의 활성화 소결을 초래할 수 있다. 다른 실시예에서, 추가 원소 Cu는 소결 운동역학에 대한 미소한 영향을 가질 수 있으며, 도 6b에 도시된 바와 같이 순수 텅스텐과 동일한 선형 수축을 초래할 수 있다. 어떠한 이론에도 얽매이지 않지만, 이는 Cu 내에서 텅스텐의 낮은 용해도를 초래할 수 있으며, 이 낮은 용해도는 소결 동안 Cu가 텅스텐 원자로의 신속 수송 경로를 제공하는 것을 방지할 수 있다.

[0051] 소결 운동역학

[0052] 추가 원소가 일부 경우에 바람직할 수 있지만, 너무 많은 추가 원소는 텅스텐의 조밀화를 저해할 수 있다. 어떠한 특정 이론에도 얽매이지 않지만, 텅스텐의 활성화 소결은 확산 제어 공정일 수 있는 것으로 제시될 수 있다. 추가 원소 Fe, Co, Ni 및 Pd의 활성화 에너지는 각각 480 kJ/mol, 370 kJ/mol, 280 kJ/mol 및 200 kJ/mol이다.

[0053] 순수 텅스텐 소결의 활성화 에너지는 약 380-460 kJ/mol이다. 어떠한 이론에도 얽매이지 않지만, 이 값은 초기 스테이지에서 순수 텅스텐의 소결 메커니즘은 입자 경계 확산이며, 그 이유는 순수 텅스텐 소결의 활성화 에너지가 표 1에 나타난 바와 같이 텅스텐의 입자 경계 확산의 것과 비슷하기 때문이라는 것을 제시한다.

표 1

확산 유형	활성화 에너지(kJ/mol)
표면 확산	250-290
입자 경계 확산	380-460
체적 확산	500-590

[0055] 표 1: 텅스텐의 3개 물질 수송 메커니즘의 활성화 에너지

[0056] 조밀화를 위한 활성화 에너지

[0057] 소결은 몇몇 서로 다른 확산 메커니즘의 결과로서 미소구조의 변화를 포함하는 복합 공정일 수 있다. 일 실시예에서, 이 복합 소결 공정은 미소구조의 변화에 기초하여 3개 스테이지로 구별될 수 있다: 초기, 중간 및 최종 스테이지. 초기 스테이지는 미립자 사이에 네크가 생성될 때 낮은 온도에서 시작될 수 있다. 네크는 표면 확산을 통해 생성되며 밀도의 작은 증가를 초래할 수 있다. 초기 스테이지는 3% 미만의 선형 수축에 상관될 수 있다. 중간 스테이지는 현저한 조밀화를 생성할 수 있다. 중간 스테이지에서의 조밀화는 93%의 상대 밀도까지 일 수 있다. 최종 스테이지 동안, 격리된 공극이 형성되고 그후 제거될 수 있다. 최종 스테이지에서, 체적 확산이 주도적일 수 있다.

[0058] 소결 거동은 기하학적 모델에 의해 설명될 수 있다. 이들 모델은 일부 경우에는 실험 결과와 비슷하지만, 비구형 미립자의 사용 또는 미립자 크기의 다양성 같은 기하학적 모델로부터의 미소한 이탈이 기하학적 모델의 결과를 비신뢰적하게 만들 수 있다. 또한, 초기 소결 공정에 기초한 기하학적 모델은 최초 5% 선형 수축을 초과하여서는 정확할 수 없다. 추가로, 분말 콤팩트의 미소구조의 실제 변화는 기하학적 모델의 예측과는 다를 수 있다. 결과적으로, 소결 운동역학을 정량적으로 예측하는 것은 곤란할 수 있다.

[0059] 전체 소결 공정은 상기 3개 스테이지보다 많은 스테이지에 초점을 둔 접근법에서 설명될 수 있다. 소결 공정의 정확한 활성화 에너지를 평가하기 위해, 일반화된 소결 방정식이 사용될 수 있다. 어떠한 특정 이론에도 얽매

이지 않지만, 소결 동안의 순간 조밀화율은 수학식 4에 나타난 바와 같이 온도-의존 항, 입자 크기 의존 항 및 밀도 의존 항으로 표현될 수 있다.

$$\frac{d\rho}{dt} = A \frac{e^{-Q/RT}}{T} \frac{f(\rho)}{d^n} \quad A = \frac{C\gamma V^{2/3}}{R} \quad (4)$$

여기서, ρ 는 벌크 밀도이고, d 는 입자 또는 미립자 크기이고, γ 는 표면 에너지이며, V 는 몰 체적이고, R 은 가스 상수이고, T 는 절대 온도이고, Q 는 활성화 에너지이고, $f(\rho)$ 는 밀도만의 함수이다. C 는 수이고, A 는 d , T 또는 ρ 에 관련되지 않는 재료 파라미터이다. 마지막으로, 입자 경계 확산 또는 체적 확산 같은 확산 메커니즘이 n 의 값을 결정한다. 등방성 수축 상황에서, ρ 는 단순한 수학적 관계와 수축 데이터에 기초하여 얻어질 수 있다.

$$\rho(t) = \left(\frac{1}{1 + \Delta l/l_0} \right) \rho_0 \quad (5)$$

수학식 4의 로그를 취하면 아래의 수학식이 얻어진다.

$$\ln \left(T \frac{d\rho}{dt} \right) = -\frac{Q}{RT} + \ln[f(\rho)] + \ln A - n \ln d \quad (6)$$

따라서, 활성화 에너지(Q)는 상수 ρ 및 d 에서, $1/T$ 에 대해 $\ln(Td\rho/dt)$ 를 그림으로써 구배를 통해 평가될 수 있다. 또한, 수학식 (6)은 서로 다른 밀도값에서 서로 다른 Q 를 생성한다.

편석을 통한 텅스텐 합금의 열역학적 안정화

일 실시예에서, 추가 합금 원소가 사용될 수 있다: 안정화제 원소 및/또는 활성화제 원소. 안정화제 원소는 입자 경계에서의 편석에 의해 나노결정 텅스텐을 열역학적으로 안정화할 수 있다. 이러한 편석은 입자 경계 에너지를 감소시킬 수 있으며, 따라서, 입자 성장을 위한 구동력을 감소시킬 수 있다. 일 실시예에서, 나노결정 텅스텐 합금은 약 1000℃ 이상의 온도, 예를 들어, 약 1050℃, 약 1000℃, 약 1150℃, 약 1200℃, 약 1250℃, 약 1300℃, 약 1350℃, 약 1400℃, 약 1450℃, 약 1500℃ 또는 그 보다 높은 온도 이상의 온도에서 열역학적으로 안정하거나 실질적으로 열역학적으로 안정할 수 있다.

활성화제 원소는 텅스텐 원자를 위한 높은 확산 경로를 제공함으로써 텅스텐의 소결 운동역학을 향상시킬 수 있다. 결과적으로, 일 실시예에서, 소결 온도는 약 1500℃ 이하, 예를 들어, 약 1450℃, 약 1400℃, 약 1350℃, 약 1300℃, 약 1250℃, 약 1200℃, 약 1150℃, 약 1100℃, 약 1050℃ 또는 그보다 낮은 온도 이하일 수 있다. 일 실시예에서, 소결 온도는 약 1000℃일 수 있다. 소결 온도의 감소는 나노결정 텅스텐의 나노구조가 열역학적으로 안정한 온도 범위에서 소결이 이루어질 수 있게 한다. 일 실시예에서, 소결 온도는 사용되는 가열율에 의해 영향을 받을 수 있다.

안정화제 원소

안정화제 원소는 소결된 재료의 입자 경계 에너지를 감소시킴으로써 입자 성장을 위한 구동력을 감소시킬 수 있는 임의의 원소일 수 있다.

일반적으로, 안정화제 원소는 소결된 재료와 양의 혼합 열을 나타낼 수 있다. 일 실시예에서, 안정화제 원소는 상술한 금속 원소 중 임의의 것일 수 있는 금속 원소일 수 있다.

안정화제 원소는 약 2.5 at% 이상의 양, 예를 들어, 약 5 at%, 약 7.5 at%, 약 10 at%, 약 12.5 at%, 약 15 at%, 약 17.5 at%, 약 20 at%, 약 25 at%, 약 30 at%, 약 35 at%, 약 40 at%, 약 45 at%, 또는 그 보다 큰 값 이상의 양으로 존재할 수 있다. 일 실시예에서, 안정화제 원소는 약 2.5 at% 내지 약 45 at%, 예를 들어, 약 5 at% 내지 약 40 at%, 약 7.5 at% 내지 약 35 at%, 약 10 at% 내지 약 30 at%, 약 12.5 at% 내지 약 25 at% 또는 약 15 at% 내지 20 at% 등의 양으로 존재할 수 있다. 일 실시예에서, 안정화제 원소는 약 2.5 at%, 약 5 at%, 약 7.5 at%, 약 10 at%, 약 12.5 at%, 약 15 at%, 약 17.5 at%, 약 20 at%, 약 25 at%, 약 30 at%, 약 35 at%, 약 40 at% 또는 약 45 at%의 양으로 존재할 수 있다.

[0073] 활성화제 원소

[0074] 활성화제 원소는 소결된 재료의 소결 운동역학을 향상시킬 수 있는 임의의 원소일 수 있다. 활성화된 소결의 일 실시예에서, 활성화제 원소는 텅스텐의 확산을 위한 신속 캐리어 경로로서 작용할 수 있다. 결과적으로, 일 실시예에서, 활성화제 원소의 선택은 2개 조건에 기초할 수 있다. 먼저, 텅스텐 내에서 활성화제 원소의 용해도 및 미립자간 계면에서의 편석이 낮을 수 있다. 추가적으로, 활성화제 원소는 텅스텐을 위한 비교적 높은 용해도를 나타내어 텅스텐 원자를 위한 신속 확산 경로로서 작용할 수 있게 한다. 두 번째로, 활성화제 원소의 페이즈 농후상태에서 텅스텐의 확산율은 비교적 높을 수 있다. 추가적으로, 활성화제 원소 농후 페이즈의 텅스텐의 확산율은 텅스텐 자체의 확산율보다 높아야 한다. 페이즈 내의 원소의 함량에 관하여 용어 "농후"는 일 실시예에서, 적어도 약 50 at%, 예를 들어, 적어도 약 60 at%, 약 70 at%, 약 80 at%, 약 90 at%, 약 99% 또는 그 이상의 페이즈 내의 원소 함량을 지칭한다. 용어 "페이즈"는 일 실시예에서, 물질의 상태를 지칭한다. 예로서, 일 실시예에서, 페이즈는 페이즈 다이어그램 상에 도시된 페이즈를 지칭할 수 있다.

[0075] 일 실시예에서, 텅스텐은 활성화제 원소 내에서 용해될 수 있다. 다른 실시예에서, 활성화제 원소의 텅스텐의 용해도는 온도 증가와 함께 증가한다. 일 실시예에서, 활성화제 원소의 용융 온도는 텅스텐의 용융 온도 미만일 수 있다.

[0076] 일반적으로, 활성화제의 양은 안정화제 원소와 상호작용을 위해 가용한 양이 감소되도록 최소화될 수 있다. 일 실시예에서, 활성화제 원소는 약 0.15 at% 이상, 예를 들어, 약 0.3 at%, 약 0.5 at%, 약 1 at%, 약 3 at%, 약 5 at%, 약 8 at%, 약 10 at%, 약 13 at%, 약 15 at%, 약 18 at%, 약 20 at%, 약 23 at%, 약 25 at%, 약 30 at%, 약 35 at%, 약 40 at%, 약 45 at% 또는 그 보다 큰 값 이상의 양으로 존재할 수 있다. 일 실시예에서, 활성화제 원소는 약 0.15 at% 내지 약 45 at%의 양, 예를 들어, 약 0.3 at% 내지 약 40 at%, 약 0.5 at% 내지 약 35 at%, 약 1 at% 내지 약 30 at%, 약 3 at% 내지 약 25 at%, 약 5 at% 내지 약 23 at%, 약 8 at% 내지 약 20 at%, 약 10 at% 내지 약 18 at%, 또는 약 13 at% 내지 약 15 at% 등의 양으로 존재할 수 있다. 일 실시예에서, 활성화제 원소는 약 0.15 at%, 약 0.3 at%, 약 0.5 at%, 약 1 at%, 약 3 at%, 약 5 at%, 약 8 at%, 약 10 at%, 약 13 at%, 약 15 at%, 약 18 at%, 약 20 at%, 약 23 at%, 약 25 at%, 약 30 at%, 약 35 at%, 약 40 at%, 또는 약 45 at%의 양으로 존재할 수 있다.

[0077] 일 실시예에서, 활성화제 원소는 금속 원소일 수 있으며, 상술한 금속 원소 중 임의의 것일 수 있다. 일 실시예에서, 활성화제 원소는 Pd, Pt, Ni, Co 및 Fe 중 적어도 하나일 수 있다.

[0078] 일 실시예에서, 활성화제 원소는 또한 안정화제 원소일 수 있다. 수학적 (3)에 도시된 바와 같이, 최대 H_{seg} 는 최대 안정화 효과를 생성할 수 있으며, H_{seg} 는 세 가지 인자에 관련할 수 있다: 원자 반경 불일치(탄성 변형 에너지), 화학적 상호작용 및 입자 경계 에너지 편차. Ni와 텅스텐 사이의 원자 반경 불일치는 Pd와 텅스텐 사이의 불일치보다 더 크다. 따라서, Ni는 단지 탄성 변형 에너지만이 고려되는 경우 텅스텐을 안정화하기 위해 더 양호한 원소일 수 있다. 일 실시예에서, Ni 또는 Pd는 안정화제 원소 및 활성화제 원소 양자 모두로서 작용하여, W-Ni 및 W-Pd 나노결정 합금을 생성한다.

[0079] 다른 실시예에서, 안정화제 원소는 또한 활성화제 원소일 수 있다. 안정화제 및 활성화제 원소 양자 모두로서의 단일 원소의 사용은 활성화제와 안정화제 사이의 상호작용을 고려하는 것에 대한 필요성을 제거하는 추가된 이득을 갖는다. 일 실시예에서, 활성화제 및 안정화제 양자 모두로서 사용될 수 있는 원소는 금속 원소일 수 있으며, 이는 상술한 금속 원소 중 임의의 것일 수 있다. 일 실시예에서, Ti, V, Cr 및 Sc 또는 그 조합 중 적어도 하나는 활성화제 및 안정화제 원소 양자 모두로서 사용될 수 있다. 다른 실시예에서, Cr, Ti 또는 양자 모두는 활성화제 및 안정화제 원소 양자 모두로서 사용될 수 있다.

[0080] Ti 및 V의 경우에, 고용체는 도 7a 및 도 7b의 페이즈 다이어그램에 도시된 바와 같이 소결 온도(1500°C 미만)에서 텅스텐으로 형성된다. Sc의 경우에, Sc 및 W 페이즈는 도 8a의 페이즈 다이어그램에 도시된 바와 같이 예상 소결 온도(1500°C 미만)에서 별개로 존재한다. 따라서, 일 실시예에서, Sc는 텅스텐을 위한 확산 경로를 제공할 수 있을 수 있다. Cr의 경우에, Cr 농후 및 W 농후 페이즈는 도 8b의 페이즈 다이어그램에 도시된 바와 같이 예상 소결 온도(1500°C 미만)에서 별개로 존재한다. 추가로, Cr은 다른 안정화제에 비해 비교적 높은 편석 엔탈피를 가지며, Cr에서의 텅스텐의 확산은 텅스텐의 자가 확산도보다 높다. 일 실시예에서, Cr은 활성화제 원소 및 안정화제 원소 양자 모두로서 작용함으로써 W-Cr 나노결정 합금을 생성할 수 있다.

[0081] 활성화제와 안정화제의 상호작용

- [0082] 하나의 원소가 안정화제 및 활성화제 양자 모두로서 작용할 수 없을 때, 두 원소가 사용될 수 있다. 두 원소 사이의 상호작용은 활성화제와 안정화제 역할이 적절히 충족되는 것을 보증하기 위해 고려될 수 있다. 예로서, 활성화제와 안정화제가 금속간 화합물을 형성할 때, 원소 각각은 그 지정된 역할을 충족하는 것이 방지될 수 있다. 결과적으로, 예상 소결 온도에서 금속간 화합물을 형성하기 위한 기능과 활성화제 및 안정화제 조합은 적어도 일부 예에서 회피되어야 한다. 두 원소 사이의 금속간 화합물의 형성을 위한 잠재성은 페이즈 다이어그램과 함께 분석될 수 있다.
- [0083] 각 첨가물의 양은 페이즈 다이어그램에 기초한 금속간 페이즈의 형성을 위한 잠재성을 결정하는 데 중요할 수 있다. 예로서, 도 5에 도시된 바와 같이, 17.5 at% Ti는 W에 관하여 바람직한 안정화제일 수 있다. 일 실시예에서, 단순성을 위해, 20 at% 양의 안정화제가 도 5에 기초하여 고려될 수 있다. 다른 한편, 추가된 활성화제의 양은 미립자 크기에 따라 변할 수 있다. 일 실시예에서, 텅스텐 미립자 크기의 분포를 측정할 때까지 추가될 정확한 양의 활성화제가 알려져 있지 않을 수 있지만, 텅스텐에 비해 0.5 wt%로서 대략 근사화될 수 있다.
- [0084] 도 9a는 20 at% Ti 및 1.3 at% Ni의 양의 Ti 및 Ni(텅스텐에 비해 0.5 wt% Ni에 대응)가 추가되는 일 실시예를 예시한다. 도 9a에 도시된 바와 같이, Ti₂Ni 금속간 페이즈와 Ti(HCP) 페이즈가 767℃ 미만의 온도에서 공존한다. 더 중요하게, 활성화 소결의 목적을 위해, 두 개의 페이즈 영역 -Ti(HCP), 액체-가 이러한 농도에서 약 1200℃ 및 그를 초과한 온도에서 존재한다.
- [0085] 도 9b는 20 at% Ti 및 0.7 at% Pd의 양의 Ti 및 Pd(텅스텐에 비해 0.5 wt% Pd에 대응)가 추가되는 일 실시예를 예시한다. 도 9b에 도시된 바와 같이, Ti(HCP) 페이즈는 약 1500℃에서 존재한다.
- [0086] 도 10a는 20 at% V 및 1.3 at% Ni의 양의 V 및 Ni(텅스텐에 비해 0.5 wt% Ni에 대응)가 추가되는 일 실시예를 예시한다. 도 10a에 도시된 바와 같이, V₃1.0.9 금속간 화합물 및 V 페이즈가 약 800℃에서 공존하며, V 페이즈는 고온에서 존재한다.
- [0087] 도 10b는 20 at% V 및 0.7 at% Pd의 양의 V 및 Pd(텅스텐에 비해 0.5 wt% Pd에 대응)가 추가되는 일 실시예를 예시한다. 도 10b에 도시된 바와 같이, 단지 V 페이즈만이 약 1900℃까지 존재한다.
- [0088] 도 11a는 20 at% Cr 및 0.7 at% Pd의 양의 Cr 및 Pd(텅스텐에 비해 0.5 wt% Pd에 대응)가 추가되는 일 실시예를 예시한다. 도 11a에 도시된 바와 같이, Cr 페이즈 및 Pd 페이즈가 570℃를 초과하여 공존하고, Cr 페이즈와 액체 페이즈가 1304℃를 초과하여 공존한다. 비록, 삼원 다이어그램은 금속간 화합물이 형성될 수 있는지 여부를 결정하는 데 중요할 수 있지만, 이원 페이즈 다이어그램은 Cr 및 Pd 페이즈가 공존할 수 있다는 것을 나타낸다. 일 실시예에서, 소결 온도는 1300℃ 미만일 수 있고, Cr 및 Pd는 이원 페이즈 다이어그램에 기초한 별개의 페이즈로서 이 온도 범위에서 존재함으로써 서로 간섭 없이 Cr과 Pd가 활성화제 및 안정화제 각각의 역할을 충족할 수 있게 한다. 다른 실시예에서, 처리 온도는 1300℃를 초과할 수 있고, 액체 소결 기술이 사용될 수 있다.
- [0089] 도 11b는 20 at% Cr 및 1.3 at% Ni의 양의 Cr 및 Ni(텅스텐에 비해 0.5 wt% Ni에 대응한다)가 추가되는 일 실시예를 예시한다. 도 11b에 도시된 바와 같이, Cr 페이즈와 Ni 페이즈가 587℃를 초과하여 공존하며, 단지 Cr 페이즈만이 1000℃를 초과하여 존재한다.
- [0090] 도 12a는 20 at% Sc 및 0.7 at% Pd의 양의 Sc 및 Pd(텅스텐에 비해 0.5 wt% Pd에 대응)가 추가되는 일 실시예를 예시한다. 도 12a에 도시된 바와 같이, Sc 페이즈 및 액체 페이즈는 1000℃를 초과하여 공존하고, 단지 액체 페이즈만이 1400℃를 초과하여 존재한다.
- [0091] 도 12b는 20 at% Sc 및 1.3 at% Ni의 양의 Sc 및 Ni(텅스텐에 비해 0.5 wt% Ni에 대응)가 추가되는 일 실시예를 예시한다. 도 12b에 도시된 바와 같이, Sc 페이즈 및 액체 페이즈가 960℃를 초과하여 공존하고, 단지 액체 페이즈만이 1400℃를 초과하여 존재한다.
- [0092] 텅스텐과의 활성화제-안정화제 조합의 삼원 페이즈 다이어그램은 액체 페이즈는 일부 안정화제-활성화제 조합과 함께 형성될 수 있다는 것을 나타낸다. 일 실시예에서, 액체 페이즈를 형성할 수 있는 안정화제-활성화제 조합은 Ni-Ti, Sc-Ni, Sc-Pd 및 Cr-Pd일 수 있다.
- [0093] 1477℃를 위해 도 13에 도시된 바와 같은 W-Ti-Ni를 위한 삼원 페이즈 다이어그램은 조성 W-20 at% Ti-1.3 at% Ni에서 액체 페이즈가 존재한다는 것을 나타낸다. 일 실시예에서, 액체 페이즈 소결 기술이 W-Ti-Ni를 위해 사용될 수 있으며, 이는 활성화 소결 같이 소결 운동역학을 추가로 향상시킬 수 있다.

- [0094] 액체 페이즈 소결
- [0095] 액체 페이즈 소결의 적어도 하나의 실시예에서, 합금은 예상된 처리 온도에서 구성요소의 고상선 위의 하나보다 많은 성분을 포함하며, 액체 페이즈는 예상된 처리 온도에 존재한다. 조밀화율은 액체 페이즈의 높은 원자 확산에 기인한, 고상 소결에 비해 액체 페이즈 소결에 대해 더 신속할 수 있다. 산업적 소결은 일반적으로 비용 및 생산성 장점에 기인하여 액체 페이즈의 존재하에 수행될 수 있다. 소결된 재료의 70% 초과는 액체 페이즈 소결 기술을 사용하여 처리될 수 있다.
- [0096] 일 실시예에서, W-Ni-Fe 합금 시스템은 액체 페이즈 소결 기술에 의해 소결되어 운동역학적 에너지 침투자 같은 용례에 사용되는 재료를 생성할 수 있다. 1460℃를 초과한 온도가 98 wt% W-1 wt% Ni-1 wt% Fe의 액체 페이즈 소결을 위해 적용될 수 있다. 액체 페이즈는 도 14a 및 도 14b에 도시된 바와 같은 Ni 및 Fe의 이러한 농도 조성에서 나타날 수 있다. 텅스텐에서의 Ni 및 Fe의 낮은 용해도는 텅스텐 분말 소결을 도울 수 있다. 이 시스템은 W-Ni-Ti 합금 시스템과 유사할 수 있다.
- [0097] 일부 경우에, 액체 페이즈 소결 기술은 부수적 미소구조 조대화를 나타낼 수 있다. 나노결정 재료에서 Ti 같은 안정화제의 포함은 미소구조 조대화를 방지할 수 있다. 액체 페이즈 소결의 발생은 소결 공정 전반에 걸쳐 서로 다른 온도에서 스캐닝 전자 현미경(SEM) 이미지를 통해 확인될 수 있다. 일 실시예에서, 액체 페이즈 소결 공정은 공극 충전 메커니즘의 결과일 수 있다. 공극 충전 메커니즘 및 성공적 액체 페이즈 소결은 도 15에 도시된 바와 같은 소결된 입자를 둘러싸는 액체 충전된 분지부의 존재에 의해 결정될 수 있다.
- [0098] 소결된 나노결정 합금의 제조
- [0099] 일 실시예에서, 나노결정 합금의 제조를 위한 공정은 복수의 나노결정 미립자를 소결하는 단계를 포함한다. 나노결정 미립자는 텅스텐 같은 제1 금속 재료와 활성화제 원소 같은 제2 금속 재료를 포함한다. 나노결정 미립자는 제2 금속 재료가 제1 금속 재료 내에 용해되는 비평형 페이즈를 포함할 수 있다. 일 실시예에 따라서, 비평형 페이즈는 초포화 페이즈일 수 있다. 용어 "초포화 페이즈"는 추가로 후술된다. 비평형 페이즈는 나노결정 미립자의 소결 동안 분해를 받게 될 수 있다. 나노결정 미립자의 소결은 나노결정 미립자의 입자 경계 및 표면 중 적어도 하나에서 제2 금속 재료의 페이즈 농후상태(phase rich)의 형성을 유발할 수 있다. 제2 금속 재료의 페이즈 농후상태의 형성은 소결 동안 비 평형 페이즈의 분해의 결과일 수 있다. 제2 금속 재료의 페이즈 농후상태는 제1 금속 재료를 위한 금속 확산 경로로서 작용하여 소결 운동역학을 향상시키고 나노결정 미립자의 소결 속도를 가속시킬 수 있다. 일 실시예에 따라서, 나노결정 미립자의 소결 동안의 비평형 페이즈의 분해는 나노결정 미립자의 소결 속도를 가속시킨다. 소결 공정의 결과로서 생성된 나노결정 합금은 벌크 나노결정 합금일 수 있다.
- [0100] 일 실시예에서, 제2 금속 재료는 제1 금속 재료보다 낮은 용융 온도를 가질 수 있다. 다른 실시예에서, 제1 금속 재료는 제2 금속 재료내에 용해성일 수 있다. 일 실시예에서, 제2 금속 재료 내의 제1 금속 재료의 용해도는 온도 증가에 따라 증가할 수 있다. 다른 실시예에서, 제2 금속 재료의 페이즈 농후상태에서의 제1 금속 재료의 확산도는 제1 금속 재료 자체의 확산도보다 크다. 구체적으로, 제1 금속 및 제2 금속 재료는 나노결정 합금 부분에서 상술한 원소를 포함할 수 있다.
- [0101] 일 실시예에서, 소결된 나노결정 합금은 약 75% 이상의, 예를 들어, 적어도 약 80%, 약 85%, 약 90%, 약 91%, 약 92%, 약 93%, 약 94%, 약 95%, 약 96%, 약 97%, 약 98%, 약 99%, 또는 약 99.9% 이상의 상대 밀도를 나타낼 수 있다. 용어 "상대 밀도"는 이미 상술하였다. 다른 실시예에서, 소결된 재료의 상대 밀도는 약 100%일 수 있다. 일 실시예에 따라서, 소결된 재료는 완전히 조밀할 수 있다. 본 명세서에서 사용될 때, 용어 "완전히 조밀" 또는 "완전 조밀도"는 적어도 98%, 예를 들어, 적어도 약 98%, 약 99%, 약 99.5% 또는 그 이상의 상대 밀도를 갖는 재료를 지칭한다. 소결된 재료의 조밀도는 소결된 재료의 다른 재료 특성에 영향을 줄 수 있다. 따라서, 소결된 재료의 조밀도를 제어함으로써, 다른 재료 특성이 제어될 수 있다.
- [0102] 일 실시예에서, 소결된 나노결정 합금의 입자 크기는 나노미터 범위일 수 있으며, 예를 들어, 약 1000nm이하일 수 있으며, 예를 들어, 약 900 nm, 약 800 nm, 약 700 nm, 약 600 nm, 약 500 nm, 약 450 nm, 약 400 nm, 약 350 nm, 약 300 nm, 약 250 nm, 약 200 nm, 약 150 nm, 약 125 nm, 약 100 nm, 약 75 nm, 약 50 nm, 약 40 nm, 약 30 nm, 약 25 nm, 약 20 nm, 약 15 nm, 약 10 nm 또는 그보다 작은 값 이하일 수 있다. 본 명세서의 일부 실시예에서, 다른 입자 크기 체계와의 추가적 구별을 위해, 용어 "초미세 입자"는 약 100 nm보다 크고 약 1000 nm보다 작은 입자 크기를 나타내기 위해 사용되고, 용어 "나노결정 입자"는 약 100 nm 이하의 입자 크기를 나타내기 위해 사용된다. 일 실시예에서, 소결된 나노결정 합금의 입자 크기는 약 1 nm 내지 약 1000 nm, 예를

들어, 약 10 nm 내지 약 900 nm, 약 15 nm 내지 약 800 nm, 약 20 nm 내지 약 700 nm, 약 25 nm 내지 약 600 nm, 약 30 nm 내지 약 500 nm, 약 40 nm 내지 약 450 nm, 약 50 nm 내지 약 400 nm, 약 75 nm 내지 약 350 nm, 약 100 nm 내지 약 300 nm, 약 125 nm 내지 약 250 nm 또는 약 150 nm 내지 약 200 nm 등일 수 있다. 일 실시예에서, 소결된 나노결정 합금의 입자 크기는 제2 금속 재료의 부재시 제1 금속 재료를 포함하는 소결된 재료의 입자 크기보다 작을 수 있다. 일 실시예에서, 소결된 나노결정 합금의 입자 크기는 제2 금속 재료의 부재시 제1 금속 재료를 포함하는 소결된 재료의 입자 크기와 대략 동일할 수 있다. 일 실시예에서, 소결된 나노결정 합금의 입자 크기는 제2 금속 재료의 부재시 제1 금속 재료를 포함하는 소결된 재료의 입자 크기 이상일 수 있다. 일 실시예에서, 본 명세서에 설명된 소결 메커니즘은 열처리 동안 초미세 및 나노결정 구조를 유지하는 제2 페이즈 및 합금 원소의 기능에 기인하여 초미세 및 나노결정 소결된 재료의 제조에 유용할 수 있다.

[0103] 소결된 재료의 제조를 위한 소결 조건은 임의의 적절한 조건일 수 있다. 일 실시예에 따라서, 소결된 재료를 제조하기 위해 짧은 소결 시간을 위하여 높은 소결 온도가 사용될 수 있다. 대안적으로, 동일한 정도로 조밀화되는 소결된 재료를 제조하기 위해 더 긴 소결 시간을 위하여 비교적 더 낮은 소결 온도가 사용될 수 있다. 일 실시예에서, 연장된 소결 시간은 결정 크기의 원치 않는 증가를 초래할 수 있다. 소결은 비가압 소결 공정일 수 있다. 본 명세서에 설명된 소결 메커니즘은 소결 공정 동안 외부적 압력이 인가되지 않는 경우에도 완전히 조밀한 소결된 초 미세 및 나노결정 재료의 제조를 가능하게 한다.

[0104] 나노결정 미립자를 제조하기 위한 공정

[0105] 일 실시예는 나노결정 텅스텐 미립자를 제조하기 위한 방법을 제공하며, 이 방법은 복수의 텅스텐 미립자와 제2 금속 재료를 포함하는 분말을 기계적으로 가공하는 단계를 포함한다. 일 실시예에서, 제2 금속 재료는 활성화제 원소 또는 안정화제 원소일 수 있다. 기계적 가공은 볼 밀링 공정 또는 고 에너지 볼 밀링 공정일 수 있다. 예시적 볼 밀링 공정에서, 텅스텐 카바이드 또는 강철 밀링 용기가 사용되며, 약 2:1 내지 약 5:1의 볼 대 분말 비율과 약 0.01 wt% 내지 약 3 wt% 함량의 스테아르산 공정 제어 보조제가 사용된다. 다른 실시예에서, 기계적 가공은 약 1 wt%, 약 2 wt% 또는 약 3 wt%의 스테아르산 공정 제어 보조제 함량의 존재 하에 수행될 수 있다. 다른 실시예에 따라서, 기계적 가공은 공정 제어 보조제 없이 수행될 수 있다. 일 실시예에서, 볼 밀링은 초포화 페이즈를 포함하는 나노결정 미립자를 생성하기에 충분한 임의의 조건 하에서 수행될 수 있다.

[0106] 다른 실시예에 따라서, 임의의 적절한 기계적 분말 밀링 방법이 사용되어 분말을 기계적으로 가공하고 나노결정 미립자를 형성할 수 있다. 일 실시예에서, 마모 밀(attritor mill)의 고 에너지 볼 밀이 사용될 수 있다. 다른 실시예에서, 다른 유형의 밀이 사용될 수 있으며, 이는 셰이커 밀 및 플래네티리 밀을 포함한다. 일반적으로, 기계적 합금 효과를 생성하는 임의의 기계적 밀링 방법이 사용될 수 있다.

[0107] 나노결정 미립자의 평균 입자 크기는 x선 회절(XRD)을 통해 얻어지는 피크 확장 측정에 의해 계산될 수 있다. 도 16a에 도시된 바와 같이, XRD 패턴의 변화는 밀링 시간의 함수일 수 있다. 본 실시예에서 도시된 바와 같이, XRD 패턴의 피크는 약 6 시간의 밀링 시간 이후 확장되기 시작할 수 있다. 밀링된 재료의 입자 크기도 도 16b에 도시된 바와 같이 약 6 시간의 밀링 시간 이후 현저히 강해질 수 있다.

[0108] 일 실시예에서, 볼 밀링은 약 2 시간 이상의 시간, 예를 들어, 약 4 시간, 약 6 시간, 약 8 시간, 약 10 시간, 약 12 시간, 약 15 시간, 약 20 시간, 약 25 시간, 약 30 시간 또는 약 35 시간 이상의 시간 동안 수행될 수 있다. 일 실시예에서, 볼 밀링은 약 1 시간 내지 약 35 시간, 예를 들어, 약 2 시간 내지 약 30 시간, 약 4 시간 내지 약 25 시간, 약 6 시간 내지 약 20 시간, 약 8 시간 내지 약 15 시간 또는 약 10 시간 내지 약 12 시간의 시간 동안 수행될 수 있다. 밀링 시간이 너무 긴 경우, 텅스텐 분말은 밀링 용기 재료에 의해 오염될 수 있다. 텅스텐 재료 내에 용해되는 제2 금속 재료의 양은 또한 밀링 시간 증가와 함께 증가할 수 있다. 일 실시예에서, 볼 밀링 단계 이후, 제2 금속 재료의 페이즈 농후상태가 관찰될 수 있다.

[0109] 일 실시예에서, 생성된 나노결정 미립자의 입자 크기는 약 1000 nm보다 작을 수 있으며, 예를 들어, 약 900 nm, 약 800 nm, 약 700 nm, 약 600 nm, 약 500 nm, 약 400 nm, 약 300 nm, 약 200 nm, 약 150 nm, 약 100 nm, 약 50 nm, 약 30 nm, 약 20 nm, 약 10 nm, 약 5 nm, 약 2 nm, 또는 그보다 작은 값 이하일 수 있다. 일 실시예에서, 생성된 나노결정 미립자의 입자 크기는 약 1 nm 내지 약 1000 nm, 예를 들어, 약 10 nm 내지 약 900 nm, 약 15 nm 내지 약 800 nm, 약 20 nm 내지 약 700 nm, 약 25 nm 내지 약 600 nm, 약 30 nm 내지 약 500 nm, 약 40 nm 내지 약 450 nm, 약 50 nm 내지 약 400 nm, 약 75 nm 내지 약 350 nm, 약 100 nm 내지 약 300 nm, 약 125 nm 내지 약 250 nm 또는 약 150 nm 내지 약 200 nm 등일 수 있다. 다른 실시예에서, 나노결정 미립자는 약 7 nm 내지 약 8 nm의 입자 크기를 가질 수 있다.

[0110] 일 실시예에서, 나노결정 미립자는 다결정이며, 예를 들어, 나노결정 미립자는 복수의 입자를 포함한다. 다른 실시예에서, 나노결정 미립자는 단일 결정 재료이며, 예를 들어, 적어도 하나의 나노결정 미립자는 단일 입자를 포함한다.

[0111] 적어도 하나의 실시예에서, 텅스텐 분말과 활성화제 원소의 불 밀링은 비평형 페이즈를 생성할 수 있다. 비평형 페이즈는 고용체를 포함할 수 있다. 비평형 페이즈는 초포화 페이즈일 수 있다. "초포화 페이즈"는 평형 텅스텐 페이즈 내에 다른 방식에서 용해될 수 있는 활성화제 원소의 양을 초과한 양으로 텅스텐 내에 활성화제 원소가 강제로 용해되어 있는 비평형 페이즈일 수 있다. 일 실시예에서, 초포화 페이즈는 불 밀링 공정 이후 존재하는 유일한 페이즈일 수 있다. 다른 실시예에서, 활성화제 원소의 제2 페이즈 농후상태가 불 밀링 이후 존재할 수 있다.

[0112] 적어도 하나의 실시예에서, 미립자 재료의 소결 거동은 일정한 힘 하에서 미립자 재료의 콤팩트를 가열함으로써 얻어질 수 있다. 콤팩트의 길이의 변화는 소결 및 조밀화를 나타낸다. 힘은 용례에 따라서 임의의 값일 수 있다. 일 실시예에서, 가열 공정 전반에 걸쳐 콤팩트에 인가된 일정한 힘은 약 0.05 N 또는 약 0.1 N일 수 있다. 미립자 재료의 소결 온도는 콤팩트의 길이의 변화가 1%인 온도로서 규정될 수 있다.

[0113] 일 실시예에 따라서, 소결은 액체 페이즈 소결 메커니즘을 포함할 수 있다.

[0114] 마스터 소결 곡선

[0115] 소결 동안의 순간적 선형 수축율의 적분은 다음과 같이 표현될 수 있다:

$$\int_0^t \frac{(\dot{\epsilon}(t))}{\epsilon(t)} dt = \int_0^t \frac{(\dot{\epsilon}(t))}{\epsilon(t)} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) dt \quad (7)$$

[0117] 여기서, ϵ 는 표면 에너지이고, Ω 는 원자 체적이고, R 은 가스 상수이고, T 는 온도이고, G 는 평균 입자 크기이고, t 는 시간이고, Γ 는 구동력, 평균 확산 거리 및 마이크로구조의 다른 형상 특징에 관련하는 파라미터이며, $\epsilon_s = \frac{2\gamma}{r}$ 이고, 입자 경계 확산에 대하여 $\epsilon_b = \frac{2\gamma}{r} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$ 이다. 약간의 재배열에 의해, 7은 두 개의 부분으로 나뉘어진다.

$$\epsilon(t) = \frac{Q}{RT} \int_0^t \frac{(\dot{\epsilon}(t))}{\epsilon(t)} dt \quad (8)$$

[0119] 이는 활성화 에너지를 제외한 모든 마이크로구조 및 재료 특성을 포함한다.

$$\ln \epsilon(t) = \int_0^t \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) dt \quad (9)$$

[0121] 이는 Q 및 가열 시간-온도 프로파일에만 의존한다. 활성화 에너지는 9를 연산함으로써 추산될 수 있고, 고정 활성화 에너지(Q)는 9를 통해 연산된 데이터 모두를 단일 곡선에 접히게(collapse) 한다. 나노결정 W-Cr 15 at%의 소결 활성화 에너지를 평가하기 위해 9를 계산하기 위해 요구되는 도 45에 도시된 5, 10, 15, 20 °C/min 을 갖는 그 가열 프로파일들이 사용되었다. 도 41에 도시된 바와 같이, 373 kJ/mol의 활성화 에너지는 W-Cr 15 at%의 소결 곡선이 단일 마스터 소결 곡선으로 접히게 한다.

[0122] 비제한적 가공예

[0123] 재료 및 방법

[0124] 일 예에서, 약 1-5 μ m의 미립자 크기와 99.9%의 순도를 갖는 텅스텐 분말이 제1 금속 재료로서 사용되었다.

[0125] 다른 예에서, 고 에너지 불 밀이 사용되어 기계적 밀링을 통해 나노결정 텅스텐을 형성하였다. 불 밀링은 글로브 박스 내에서 아르곤 분위기에서 수행될 수 있다. 불 밀링된 재료가 360 MPa의 압력에서의 콤팩팅에 의해 6 mm 직경과 약 3-4mm 높이를 갖는 그린 원통형 디스크 콤팩트로 성형되고, 초기 밀도는 약 11.1-11.2 g/cm³이다.

[0126] 열팽창측정기가 사용되어 온도에 따른 샘플의 치수 변화를 측정한다. 열팽창측정기는 2/H₂(4%) 형성 가스, Ar/H₂(3%) 또는 유동 아르곤 가스의 분위기에서 동작될 수 있다. 샘플 치수의 변화를 측정할 목적을 위해 소결

을 받은 펠릿상의 힘은 100 mN이었다.

[0127] 일 실시예에서, 소결은 수소 포함 분위기, 진공, 공기 또는 불활성 가스 분위기에서 수행될 수 있다. 소결 분위기는 텅스텐 분말의 소결성에 영향을 줄 수 있다. 수소 함유 분위기가 텅스텐 분말 소결을 위해 일반적으로 사용될 수 있다. 수소 함유 분위기는 비교적 높은 밀도의 재료를 생성할 수 있다. 진공 분위기는 중간 밀도를 갖는 소결된 재료를 생성할 수 있다. 일부 경우들에서, 아르곤 소결 환경이 사용될 때 제한 또는 비 조밀화가 검출될 수 있다. 특정 이론에 얽매이지 않지만, 텅스텐 미립자의 휘발성 증기 페이즈 산화물 하이드레이트 ($W_2O(OH)_2$)가 진공 또는 아르곤 분위기에서의 소결 동안 발생할 수 있고, 텅스텐 미립자의 표면 상의 증기 페이즈의 흡착은 낮은 소결성을 초래할 수 있다.

[0128] 일 예에서, 비 등온 가열 기술이 소결 공정에 사용될 수 있다. 예로서, 정속가열(CRH) 기술이 사용될 수 있다. 일 실시예에서, 1 K/min, 3 K/min, 5 K/min, 7 K/min, 10 K/min, 12 K/min, 15 K/min 또는 20 K/min의 일정한 가열율이 사용될 수 있다. 다른 실시예에서, 등온 가열 방법이 사용될 수 있다.

[0129] 이하의 비제한적 실험적 예가 제조 및 분석되었다.

[0130] 예 1

[0131] 20 at% Cr을 포함하는 텅스텐 분말이 밀링되어 나노결정 미립자를 생성하였다. 나노결정 미립자는 6시간, 10시간 및 15시간의 볼 밀링 이후 분석되었다. 도 17에 도시된 바와 같이, XRD 피크는 볼 밀링 시간 증가에 따라 확장될 수 있다. 추가적으로, 도 18에 도시된 바와 같이 볼 밀링 시간 증가에 따라 텅스텐 내에 용해된 Cr의 양이 증가하는 것으로 판명되었으며, 입자 크기는 감소하는 것으로 밝혀졌다. 도 19에 도시된 바와 같이, 볼 밀링 시간 증가 및 텅스텐 내에 용해된 Cr의 양의 증가에 따라 나노결정 미립자의 소결 온도가 감소한다. 이는 Cr 활성화제 재료의 양의 증가는 소결 온도 및 소결 활성화 에너지의 추가적 감소를 초래한다는 것을 나타낸다. W-20 at% Cr 나노결정 미립자의 소결 온도는 3 K/min 가열율이 사용될 때 약 1000°C였다. 텅스텐 내에 용해된 Cr의 양은 약 10 at% 였다.

[0132] W-20 at% Cr 나노결정 미립자가 1300°C의 등온 공정을 사용하여 소결될 때, 도 20에 도시된 바와 같이, 90%보다 큰, 구체적으로는 약 91%보다 큰 조밀화가 달성되었다. W-20 at% Cr 재료는 도 25 내지 도 27에 도시된 바와 같이 소결 공정 전반에 걸쳐 1000°C 에서 약 62 nm, 1100°C에서 약 100 nm 및 1200°C에서 100 nm보다 큰 입자 크기를 나타내었다. 소결 공정의 완료 이후 재료의 구조가 도 31에 도시되어 있다.

[0133] 초기 저밀도 소결 메커니즘과 두 번째 고밀도 중간 소결 메커니즘 사이의 전이는 도 32에서 소결 길이 변화 곡선의 경사의 소결중 변화에 기초하여 관찰될 수 있다. 소결 메커니즘의 전이는 텅스텐이 Cr 내로, 그리고, Cr 을 통해 확산하는 초기 메커니즘으로부터 중간 텅스텐 체적 확산 메커니즘으로 이루어질 수 있다. W-20 at% Cr 미립자의 소결 활성화 에너지는 원 수축 데이터로부터 다양한 가열 프로파일에 대해 결정되고, 변환 인자로서 다양한 활성화 에너지를 사용하여 변환된 상태로 도 36에 도시되어 있다. 도 36의 소결 활성화 에너지 플롯은 적절한 활성화 에너지 변환 인자가 결정되는 경우 단일 플롯으로 수렴할 수 있다.

[0134] 1400°C로의 가열 이후 W-20 at% Cr 재료의 미립자의 표면에서의 Cr 농후 페이즈의 형성이 도 33에 도시되어 있다. 밝은 페이즈는 텅스텐 농후 페이즈이고, Cr 농후 페이즈는 도 33에 도시된 바와 같이 텅스텐 농후 페이즈 미립자들 사이의 어두운 페이즈이다. 1100°C로의 가열 및 두 시간 동안의 유지 이후 W-20 at% Cr 재료의 미소 구조가 도 34 및 도 35에 도시되어 있다. 도 34 및 도 35에 도시된 이미지는 샘플 연마 이후 취득되었으며, 텅스텐 농후 페이즈 미립자 사이의 Cr 농후 페이즈를 명료히 보여준다.

[0135] 예 2

[0136] 15 at% Cr을 포함하는 텅스텐 분말이 밀링되어 나노결정 미립자를 생성하였다. 나노결정 미립자는 20 및 30 시간의 볼 밀링 이후 분석되었다. W-15 at% Cr 나노결정 미립자는 도 21에 도시된 바와 같은 초포화 나노결정 페이즈의 XRD 피크 확장 및 피크 이동 특성을 예시한다. 텅스텐에 용해된 Cr의 양은 대략 6.5 at% 였다.

[0137] 나노결정 미립자는 10시간동안 볼 밀링된 W-20 at% Cr 나노결정 미립자에 비해 소결시 개선된 조밀화 거동을 나타냈었고, 30 시간 동안 볼 밀링된 나노결정 미립자는 도 22에 도시된 바와 같은 20 시간 동안 볼 밀링된 나노결정 미립자에 비해 미소하게 개선된 조밀화 성능을 나타내었다.

[0138] 15 at% Cr 나노결정 미립자의 소결 활성화 에너지는 3 K/min, 5 K/min, 10 K/min, 15 K/min 및 20 K/min을 포함하는 다양한 가열율에 대해 결정되었고 결과가 도 23에 도시되어 있다. W-15 at% Cr 나노결정 미립자의 소결

온도는 3 K/min 가열율이 사용될 때 약 1000℃였다. 도 23에 도시된 가열율을 위한 활성화 에너지 곡선은 수축 데이터로부터 계산되었고, 도 37에 도시된 바와 같이, 곡선은 약 357 kJ의 활성화 에너지 값에서 수렴하였다. 약 357 kJ의 활성화 에너지에서의 도 37에 도시된 곡선의 수렴은 도 37의 활성화 에너지 값의 평균 자승근 값이 도 38에 도시된 바와 같이 약 357 kJ의 활성화 에너지에서 최소치를 나타낸다는 것을 결정하는 것에 의해 확인되었다.

[0139] 예 3

[0140] 20 at% Ti를 포함하는 텅스텐 분말이 나노결정 미립자를 형성하도록 볼 밀링되고 그후 소결되었다. 나노결정 미립자는 도 24에 예시된 바와 같이 순수 텅스텐 나노결정 미립자 및 W-20 at% Cr 나노결정 미립자에 비해 열악한 소결 거동을 나타내었다.

[0141] 예 4

[0142] 본 예에서, 약 5 at%, 약 10 at%, 약 20 at%, 약 30 at% 및 약 40 at%의 양으로 Cr을 함유하는 텅스텐 분말 혼합물이 10시간 동안 볼 밀링되고 그후 1300℃에서 소결되었다. 도 28에 도시된 바와 같이 샘플의 수축은 텅스텐의 소결 운동역학을 개선시키기 위한 최적의 Cr의 양이 존재하고, 최적 Cr 함량은 약 20 at%의 범위일 수 있다는 것을 나타낸다.

[0143] 예 5

[0144] 본 예에서, W-Ti 20 at%-Cr 5 at% 분말 혼합물이 볼 밀링되고 그후 1300℃까지 가열함으로써 소결되었다. 소결 거동은 Cr이 도 29에 도시된 바와 같이 Ti의 존재시에도 활성화제로서 작용한다는 것을 나타낸다. 소결된 재료의 나노구조는 도 30a 내지 도 30f에 도시되어 있다. 이 데이터는 W-Ti-Cr 소결된 재료가 나노결정 입자 크기를 유지하면서 완전히 조밀화될 수 있다는 것을 나타낸다.

[0145] 예 6

[0146] 본 예에서, W-Cr 15 at% 혼합물이 볼 밀링되어 초포화 분말을 생성하였고, 이 초포화 분말에서 Cr은 W 내에 완전히 용해되고, 도 39의 (a)에 도시된 바와 같이 약 13nm의 평균 입자 크기와 약 1미크론의 평균 미립자 직경을 갖는다. 도 39의 (a)의 삽입도에 도시된 바와 같이 분말의 Debye-Scherrer 링이 BCC 고용체로서 인텍싱되었다.

[0147] 분말은 1100℃로 가열되었고, Cr 농후 페이즈는 초포화 W 농후 페이즈로부터 석출되었으며, 도 39의 (b)에 도시된 바와 같이 미립자의 표면 상에 작은 Cr 도메인을 형성하였다. 분말은 그후 1200℃의 온도로 가열되었고, Cr 농후 페이즈의 네크가 도 39의 (c)에 도시된 바와 같이 미립자 사이에 형성되었다. 도 39의 (d)는 W 농후 미립자에 인접한 Cr 농후 네크를 도시하며, W 및 Cr 원소 맵은 이미지 상에 중첩배설된 에너지 분산 분광법 동반 스캐닝 투과 전자 현미경법(STEM-EDS)을 사용하여 생성되었다.

[0148] 예 7

[0149] 본 예에서, Cr-Ni 5 at% 및 Cr-Ni 15 at% 샘플들이 볼 밀링되고 그후 소결되었다. 도 43a는 5 at% Ni와 혼합된 나노결정 Cr(nc-Cr+5 at% Ni), 나노결정 Cr(nc-Cr) 및 Cr과 5 at% Ni의 혼합물(Cr+5 at% Ni)의 비교예들에 추가로 샘플의 상대 밀도 변화를 도시한다. 도 43b는 Cr-Ni 15 at% 샘플의 나노구조가 Cr 네크 주변에 석출된 Ni를 포함하고, 이는 1200℃에서의 소결 이후 급속 수송 층으로서 작용한다는 것을 보여주며, 삽입도는 국지적 Ni 함량을 도시하는 에너지 분산 분광법(EDS) 맵이다.

[0150] 도 46의 (a)는 다양한 가열율과 함께 온도의 함수로서 Cr-Ni 15 at%의 상대 밀도를 도시한다. 도 46의 (b)에 도시된 바와 같이, 가열 프로파일은 258 kJ/mol의 소결 활성화 에너지에서 마스터 소결 곡선으로 접혀진다. 258 kJ/mol의 소결 활성화 에너지는 Ni내 Cr의 확산을 위한 활성화 에너지 272 kJ/mol과 일치하고, Cr의 자체 확산을 위한 활성화 에너지 442 kJ/mol과 거리가 있다. 결과적으로, 이 데이터는 Cr-Ni 15 at% 재료가 나노페이즈 분리 소결을 받는다는 것을 나타낸다.

[0151] 예 8

[0152] 본 예에서, W-Cr 15 at%는 2 시간, 4 시간, 6 시간 및 20 시간 동안 볼 밀링되었다. 도 44의 (a) 및 (b)에 도시된 바와 같이, 44.4°에서의 Cr의 주 회절 피크는 약 4 시간의 볼 밀링 이후 사라지며, Cr이 완전히 W에 용해된 것을 나타낸다. 약 4 시간의 볼 밀링 이후, 밀링 매체의 마모로부터의 WC가 나타나기 시작하며, 20 시간의 볼 밀링 이후 WC의 양은 Rietveld 정련에 의해 측정된 바와 같이 약 1 내지 2 wt%이다.

[0153] 비교예 1

[0154] (i) 나노결정도 및 (ii) 분말의 합금 초포화의 소결 거동에 대한 독립적 효과를 판정하기 위해 일련의 비교예가 연구되었다. 온도의 함수로서 비교예의 상대 밀도 변화가 도 40에 도시되어 있다. 도 40에 도시된 샘플은 조밀화 사이클을 통해 부분적으로 켄칭되었다. 이 데이터는 본 명세서에 설명된 소결 메커니즘이 바람직하게는 분말이 나노결정 입자를 포함하는 것과 분말이 초포화 고용체를 포함하는 것을 필요로 한다는 것을 나타낸다. 비교예의 특정 조성 및 비교예가 (i) 나노결정도 및 (ii) 초포화 고용체를 포함하는지 여부가 후술된다. 재료는 10°C/min의 속도로 가열되었다. 외부적 압력의 인가 없이 동일한 처리 조건 하에서의 W-Cr 15 at% 나노결정 초포화 분말 예는 약 950°C에서 뚜렷하게 조밀화되기 시작하고, 1500°C의 온도에 도달하는 시간에 거의 완전히 조밀화된다.

[0155] 순수 나노결정 W (nc-W): 순수 텅스텐은 SPEX 8000 고 에너지 밀에서 텅스텐 카바이드 매체를 사용하여 20 시간 동안 기계적으로 밀링되었고, 볼-대-분말 비율은 5 대 1이고, 1 wt% 시트아르산이 공정 제어 보조제로서 구비되었다. 결과적 샘플은 Reitveld 정련에 의해 드러난 바와 같은 10 nm의 입자 크기를 가지고, 어떠한 Cr도 없으며, 본 샘플은 조건 (i)를 충족하지만 (ii)는 충족하지 않는다. 이 분말은 그후 6 mm 직경과 3-4mm 높이의 0.62 상대 밀도의 원통형 디스크로 콤팩팅되었다.

[0156] 15 at% Cr(비용해)을 갖는 나노결정 W(nc-W+15 at% Cr): 순수 Cr의 분말이 건식 혼합법으로 20시간 동안 밀링에 의해 생성된 순수 나노결정 W에 추가되었고, 15 at% Cr이 대략 15분 동안 밀링이나 기계적 합금화 없이 나노결정 W와 혼합되었다. 결과적 샘플은 Reitveld 정련에 의해 드러나는 바와 같이 10 nm의 입자 크기를 갖는 W를 포함하고, 크롬을 포함하지만, 합금화 또는 초포화 상태는 아니며, 이는 조건 (i)를 충족하지만 (ii)는 충족하지 않는다. 이 분말은 그후 6 mm 직경과 3-4mm 높이의 0.63 상대 밀도의 원통형 디스크로 콤팩팅되었다.

[0157] 비합금화 및 비나노구조 W-15 at% Cr(W+15 at% Cr): 15 at% Cr은 기계적 합금화나 밀링 없이 대략 15분 동안 W와 건식 혼합되었다. 결과적 샘플은 W-15at% Cr의 혼합물이지만 나노스케일 구조도 초포화도 갖지 않으며, 조건 (i) 및 (ii) 어느쪽도 충족하지 않는다. 이 분말은 그후 0.67 상대 밀도의 6 mm 직경 및 3-4 mm 높이의 원통형 디스크로 콤팩팅되었다.

[0158] 초포화 W-15 at% Cr (W(Cr)): W-15 at% Cr 분말이 어떠한 공정 제어 보조제도 없이 텅스텐 카바이드 매체를 사용하여 30분 동안 SPEX 8000 고 에너지 밀에서 기계적으로 밀링되었다. 결과적 분말은 그후 석영 튜브 내에 밀봉되고, 최초 10^{-6} Torr로 터보 펌프를 사용하여 배기되고, 그후, 고 순도 아르곤 가스를 사용하여 120 Torr까지 백필링되었다. 밀봉된 분말은 20 시간 동안 1400 °C \pm 3°C 이내로 제어될 수 있는 노 내에서 어닐링되었고, 그후 켄칭되었다. 결과적 분말은 초포화(W(Cr)) 용체이지만, 1 미크론을 초과하는 조대 입자 크기를 가지며, 조건 (ii)를 충족하지만 (i)는 충족하지 않는다. 이 텅스텐 고용체 분말은 그후 0.65 상대 밀도의 6 mm 직경 및 2-3 mm 높이 원통형 디스크로 콤팩팅되었다.

[0159] 순수 Cr: 순수 크롬 분말이 0.67 상대 밀도의 6 mm 직경 및 3-4 mm 높이 원통형 디스크로 콤팩팅되었다.

[0160] 비교예 2

[0161] 표 1은 액체 페이즈 및 활성화 소결 공정을 받게 되는 W 합금의 다수의 비교예를 설명한다. 도 42a 및 도 47은 상대 밀도의 함수로서 결과적 재료의 입자 크기를 도시한다. 이 데이터는 나노 페이즈 분리 소결이 다른 방법과 비견할만한 밀도로 더 작은 입자 크기를 갖는 재료를 생성한다는 것을 나타낸다. 도 42b는 소결을 위한 급속 이송 경로로서 작용하는 액체 매트릭스 내에 W 입자가 매설되어 있는 액체 페이즈 소결에 의해 생성된 W 합금의 미소구조를 도시한다. 도 42c는 소결을 위한 활성화 이송 경로로서 작용하는 입자 경계 상에 막이 형성되어 있는 활성화 소결 메커니즘에 의해 생성된 W 합금의 미소구조를 도시한다. 도 42d는 소결을 위한 급속 확산 경로로서 작용하는 제2 고체 페이즈를 갖는 미립자간 네크에 초포화 용체의 분리가 결들여져 있는 나노 페이즈 분리 소결 메커니즘에 의해 생성된 W 합금의 미소구조를 도시한다.

표 2

번호	재료	입자 크기(μm)	밀도
1	W-1Ni	11	0.889
2	W-6Fe	2.68	0.874
3	W-8.4Ni-3.6Fe	2.3	0.876
4	W-2Fe	4.17	0.916
5	W-8.4Ni-3.6Fe	3.3	0.935
6	W-2Ni-2Fe	8.48	0.934
7	W-8Cu-3Ni	9.21	0.930
8	W-4Cu-7Ni	14.87	0.933
9	W-4Cu-7Ni	19.25	0.942
10	W-8Cu-3Ni	11.59	0.943
11	W-1Ni-1Fe	9.35	0.953
12	W-0.29Co	6	0.95
13	W-1Fe	5.24	0.955
14	W-9Cu-1Ni	3.3	0.95
15	W-6Ni	10.03	0.958
16	W-8Cu-3Ni	14.17	0.959
17	W-4Cu-7Ni	24.7	0.967
18	W-8Cu-3Ni	18.35	0.97
19	W-2Ni	10.03	0.973
20	W-4Cu-7Ni	23.1	0.976
21	W-8Cu-3Ni	24.47	0.982
22	W-1Ni-1Fe	15	0.985
23	W-1Ni	12.16	0.982
24	W-8.4Ni-3.6Fe	4.8	0.988
25	W-1Ni-1Fe	44	0.99
26	W-11.9Ni-5.1Fe	19.6	0.99
27	W-8.4Ni-3.6Fe	21.8	0.99
28	W-4.9Ni-2.1Fe	23.5	0.99
29	W-3.99Ni-1.71Fe	26	0.995
30	W-7Ni-3Fe	27	0.996
31	W-4Mo-7Ni-3Fe	17.9	1.00
32	W-8Mo-7Ni-3Fe	14.5	1.00

[0162]

[0163]

추가적 유의사항

[0164]

특히, 출원, 문헌, 서적, 논문 및 웹페이지를 포함하지만 이에 한정되지 않는 본 출원에 인용된 모든 문헌과 유사 자료는 이런 문헌 및 유사 자료의 형태에 무관하게 그 전문이 참조로 명시적으로 참조로 통합되어 있다. 정의된 용어, 용어 용법, 설명된 기술 등을 포함하여, 그러나 이에만 한정되지 않고, 통합된 문헌 및 유사 자료 중 하나 이상이 본 출원과 다르거나 상충되는 경우, 본 출원이 기준이다.

[0165]

다양한 실시예 및 예와 결부하여 본 기술이 설명되었지만, 본 기술은 이런 실시예 또는 예에 한정되는 것을 의도하지는 않는다. 반대로, 본 기술은 본 기술 분야의 숙련자가 알 수 있는 바와 같이, 다양한 대안, 변경 및 균등물을 포함한다.

[0166]

다양한 본 발명의 실시예가 본 명세서에 설명 및 예시되었지만, 본 기술 분야의 통상적 숙련자는 본 명세서에 개시된 장점 중 하나 이상 및/또는 결과를 획득하고 및/또는 기능을 수행하기 위한 다른 수단 및/또는 구조를 쉽게 안출할 수 있으며, 이러한 변경 및/또는 변형 각각은 본 명세서에 설명된 본 발명의 실시예의 범주 내에

있는 것으로 간주된다. 더 일반적으로, 본 기술 분야의 숙련자는 본 명세서에 설명된 모든 파라미터, 치수, 재료 및 구성이 예시적인 의미이며, 실제 파라미터, 치수, 재료 및/또는 구성은 본 발명의 교지가 활용되는 특정 용례나 용례들에 의존한다는 것을 쉽게 알 수 있다. 본 기술 분야의 숙련자들은 본 명세서에 설명된 특정 본 발명의 실시예에 대한 다수의 균등물을 인지할 수 있을 것이다. 따라서, 상술한 실시예는 단지 예로서 제시된 것이며, 첨부된 청구범위 및 그 균등물의 범주 내에서, 본 발명의 실시예는 특정하게 설명되고 청구된 바와 다른 방식으로 실시될 수 있다는 것을 이해하여야 한다.

- [0167] 본 내용의 본 발명의 실시예는 본 명세서에 설명된 각 개별 특징, 시스템, 물품, 재료, 키트 및/또는 방법에 관한 것이다. 추가적으로, 둘 이상의 이런 특징, 시스템, 물품, 재료, 키트 및/또는 방법의 임의의 조합은 이런 특징, 시스템, 물품, 재료, 키트 및/또는 방법이 서로 불일치하지 않는다면 본 내용의 본 발명의 범주 내에 포함된다.
- [0168] 본 명세서에서 정의 및 사용되는 모든 정의는 규정된 용어의 통상적 의미, 참조로 통합된 문헌에서의 정의 및/또는 사전적 정의에 우선하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0169] 부정 관사 "일"은 본 명세서 및 청구범위에서 사용될 때, 달리 상반되게 명시적으로 언급되지 않는 한, "적어도 하나"를 의미하는 것으로 이해되어야 한다. 본 명세서에 인용된 임의의 범위는 경계를 포함한다.
- [0170] 본 명세서 전반에서 사용되는 용어 "실질적으로" 및 "약"은 작은 변동을 고려 및 설명하기 위해 사용된다. 예로서, 이들은 $\pm 5\%$ 이하, 예를 들어, $\pm 2\%$ 이하, 예를 들어, $\pm 1\%$ 이하, 예를 들어, $\pm 0.5\%$ 이하, 예를 들어, $\pm 0.2\%$ 이하, 예를 들어, $\pm 0.1\%$ 이하, 예를 들어, $\pm 0.05\%$ 이하를 지칭할 수 있다.
- [0171] 어구 "및/또는"은 본 명세서 및 청구범위에서 사용될 때, 관련된 요소의 "어느 하나 또는 양자 모두", 즉, 일부 경우에 결합적으로 존재하고 다른 경우에는 분리되어 존재하는 요소를 의미하는 것으로 이해되어야 한다. "및/또는"과 함께 나열된 다수의 요소는 동일한 형태, 즉, 관련된 요소 중 "하나 이상"으로 해석되어야 한다. 이들 명시적으로 나타내어진 요소에 유관하든 무관하든 "및/또는" 어구에 의해 명시적으로 나타내어지는 요소 이외에 다른 요소가 선택적으로 존재할 수 있다. 따라서, 비제한적 예로서, "A 및/또는 B"라는 언급은 "포함하는" 같은 개방단 언어와 결부하여 사용될 때 일 실시예에서 A 단독(선택적으로 B 이외의 요소를 포함), 다른 실시예에서 B 단독(선택적으로 A 이외의 요소를 포함), 또 다른 실시예에서 A 및 B 양자 모두(선택적으로 다른 요소를 포함) 등을 지칭할 수 있다.
- [0172] 본 명세서 및 청구범위에서 사용될 때, "또는"은 상술한 "및/또는"과 동일한 의미를 갖는 것으로서 이해되어야 한다. 예로서, 목록 내의 항목들을 분리하는 "또는" 또는 "및/또는"은 포함적인 것으로 해석되어야 하며, 즉, 다수의 또는 나열 요소 그리고, 선택적으로, 나열되지 않은 추가적 항목들 중 적어도 하나를 포함하지만 또한 하나보다 많은 수를 포함하는 것으로 해석되어야 한다. "~ 중 단 하나" 또는 "~중 정확히 하나" 또는 청구항에서 사용될 때 "~로 구성되는" 같은 반대로 명확히 표시된 용어만이 다수의 또는 목록의 요소 중 정확히 하나를 포함하는 것을 지칭한다. 일반적으로, 용어 "또는"은 본 명세서에서 사용될 때 "어느 하나", "~중 하나", "~중 단 하나" 또는 "~중 정확히 하나" 같은 배제적 용어가 선행될 때에만 배제적 대안(즉, "하나 또는 나머지, 양자 모두는 제외")을 나타내는 것으로 해석되어야 한다. "~를 필수 구성요소로하여 구성"은 청구항에서 사용될 때 특허법의 범주에서 사용되는 바와 같은 그 통상적 의미를 갖는다.
- [0173] 명세서 및 청구범위에서 본 명세서에 사용될 때, 하나 이상의 요소의 목록에 관련한 어구 "적어도 하나"는 요소의 목록 내의 요소 중 임의의 하나 이상으로부터 선택된 적어도 하나의 요소를 의미하지만 반드시 요소의 목록 내에 구체적으로 나열된 각각의 그리고 모든 요소 중 적어도 하나를 포함할 필요는 없으며 요소의 목록 내의 요소의 임의의 조합을 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다. 이러한 정의는 또한 어구 "적어도 하나"가 언급하는 요소의 목록 내에 명시적으로 표시된 요소 이외의 요소가 이들 명시적으로 표시된 요소와 유관하든 무관하든 선택적으로 존재할 수 있는 것을 허용한다. 따라서, 비제한적 예로서, "A 및 B 중 적어도 하나"(또는, 균등하게 "A 또는 B 중 적어도 하나" 또는 균등하게 "A 및/또는 B 중 적어도 하나")는 일 실시예에서, B가 존재하지 않는, 선택적으로 하나보다 많은 수를 포함하는 적어도 하나의 A(그리고, 선택적으로 B 이외의 요소를 포함), 다른 실시예에서, A가 존재하지 않는, 선택적으로 하나보다 많은 수를 포함하는 적어도 하나의 B(그리고, 선택적으로 A 이외의 요소를 포함), 또 다른 실시예에서, 선택적으로 하나보다 많은 수를 포함하는 적어도 하나의 A 및 선택적으로 하나보다 많은 수를 포함하는 적어도 하나의 B(그리고, 선택적으로 다른 요소를 포함) 등을 지칭할 수 있다.
- [0174] 본 명세서에서 사용될 때 "at%"는 원자 백분율을 지칭하고, "wt%"는 중량 백분율을 지칭한다. 그러나, 특정 실

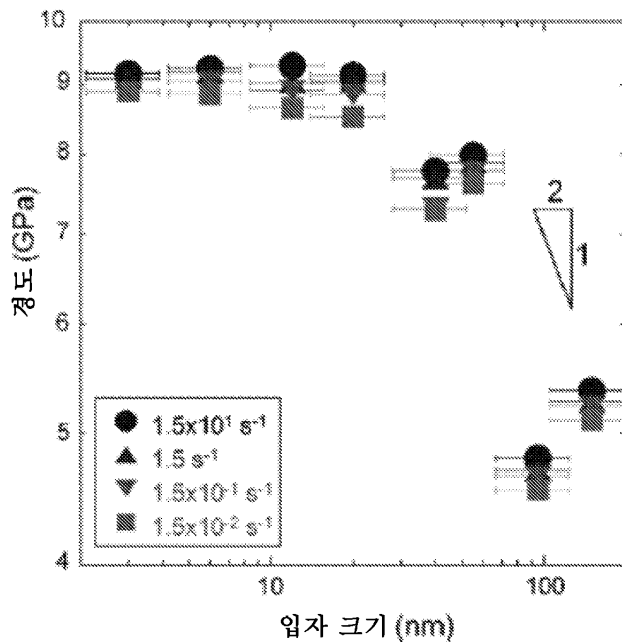
시예에서, "at%"가 사용될 때, 설명된 값은 또한 "wt%"를 설명할 수 있다. 예로서, "20 at%"가 일 실시예에서 설명되는 경우, 다른 실시예에서, 동일 설명은 "20 wt%"를 지칭할 수 있다. 결과적으로, 모든 "at%" 값은 역시 일부 경우에 "wt%"를 또한 지칭하는 것으로 이해되어야 하고, 모든 "wt%" 값은 일부 경우들에서 "at%"를 지칭하는 것으로 이해되어야 한다.

[0175] 청구범위와 상술한 명세서에서, "포함하는", "내포하는", "소지하는", "구비하는", "함유하는", "수반하는", "보유하는", "~로 조성된" 등 같은 모든 전이적 어구는 개방단형인 것으로, 즉, 포함하지만 이에 한정되지 않는 것을 의미하는 것으로 이해되어야 한다. 미국 특허청 특허 심사 지침서 섹션 2111.03에 기재된 바와 같이, 전이적 어구 "~로 구성되는" 및 "~를 필수 구성으로 하여 구성되는" 만이 각각 폐쇄 또는 반폐쇄 전이 어구이다.

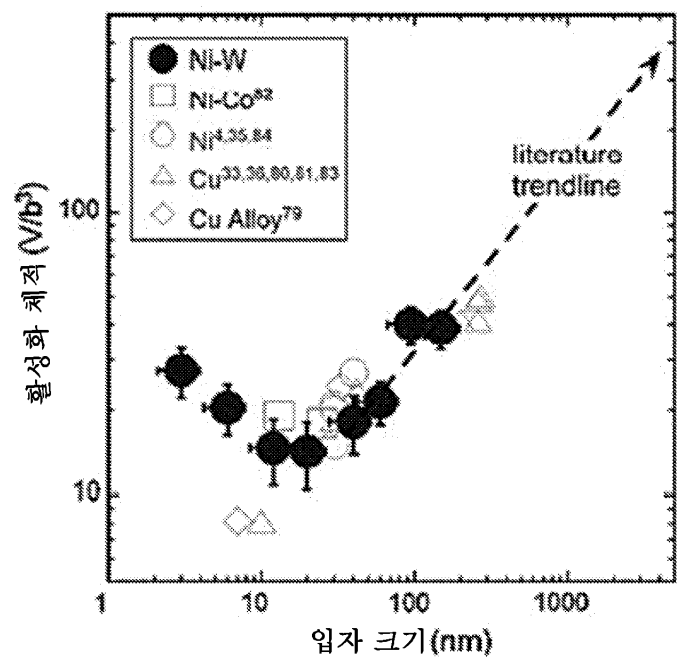
[0176] 청구범위는 해당 효과를 위해 선언되어 있지 않은 한, 설명된 순서 또는 요소에 한정되는 것으로 해석되지 않아야 한다. 본 기술 분야의 통상적 숙련자는 첨부된 청구범위의 개념 및 범주로부터 벗어나지 않고 형태 및 세부 사항의 다수의 변경을 안출할 수 있다는 것을 이해하여야 한다. 이하의 청구범위 및 그 균등물에 포함되는 모든 실시예가 청구된다.

도면

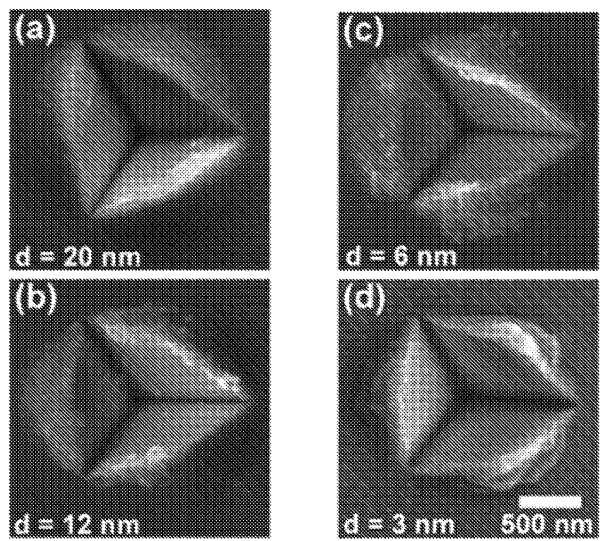
도면1a



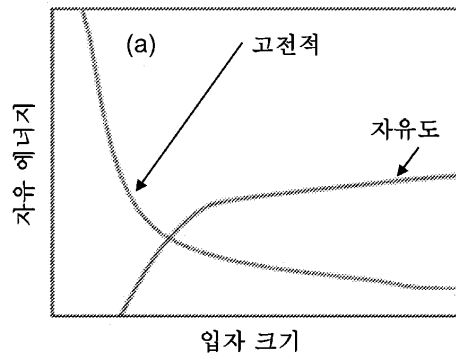
도면1b



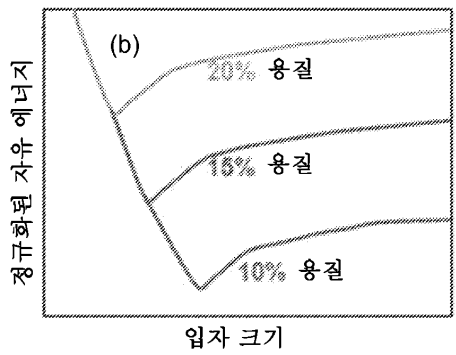
도면2



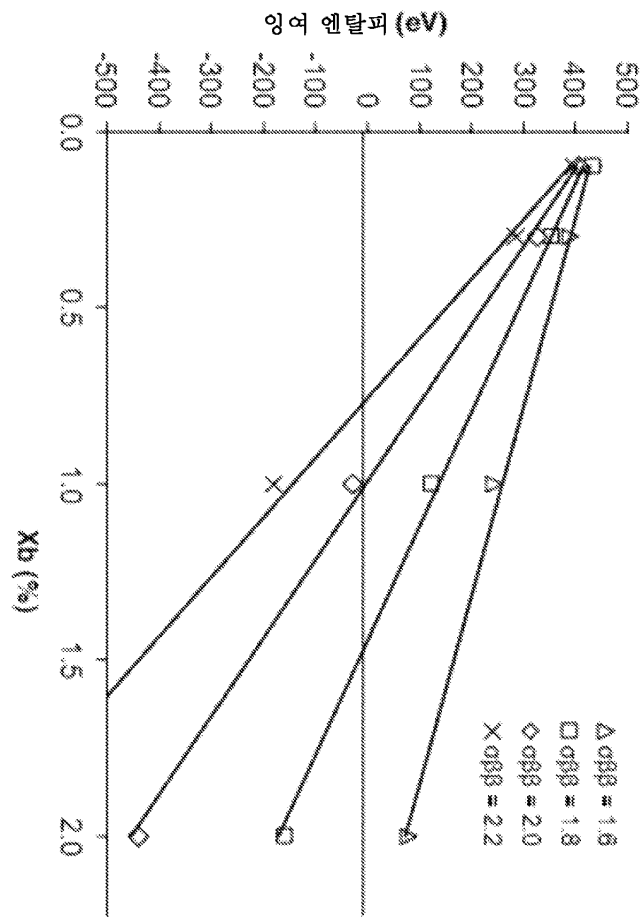
도면3a



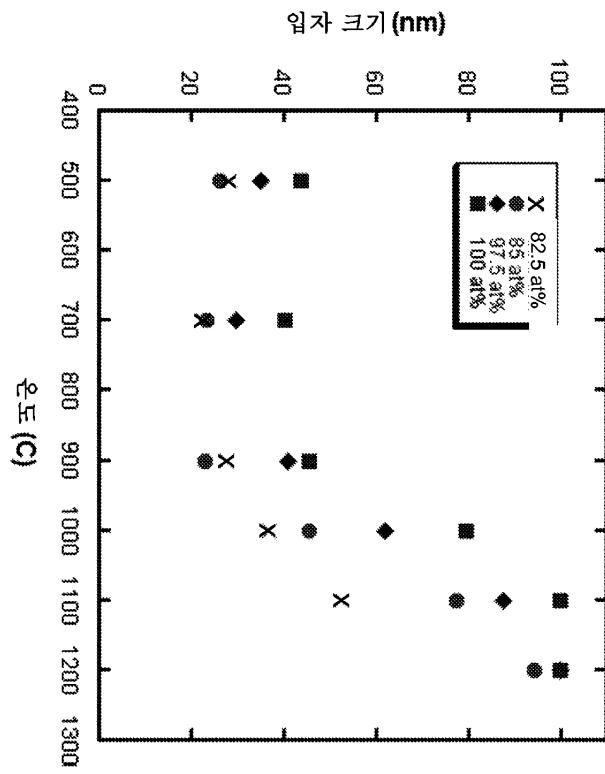
도면3b



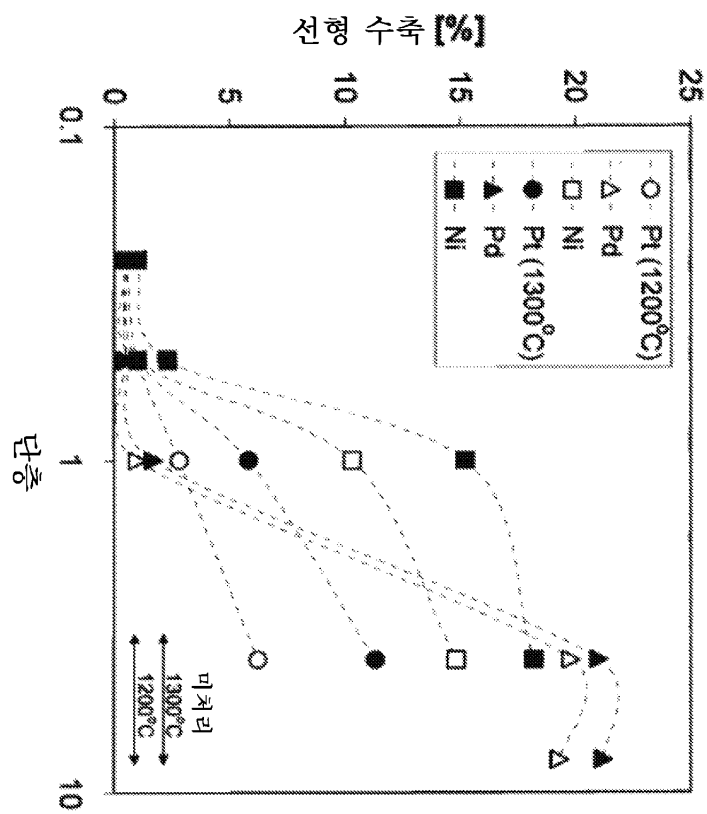
도면4



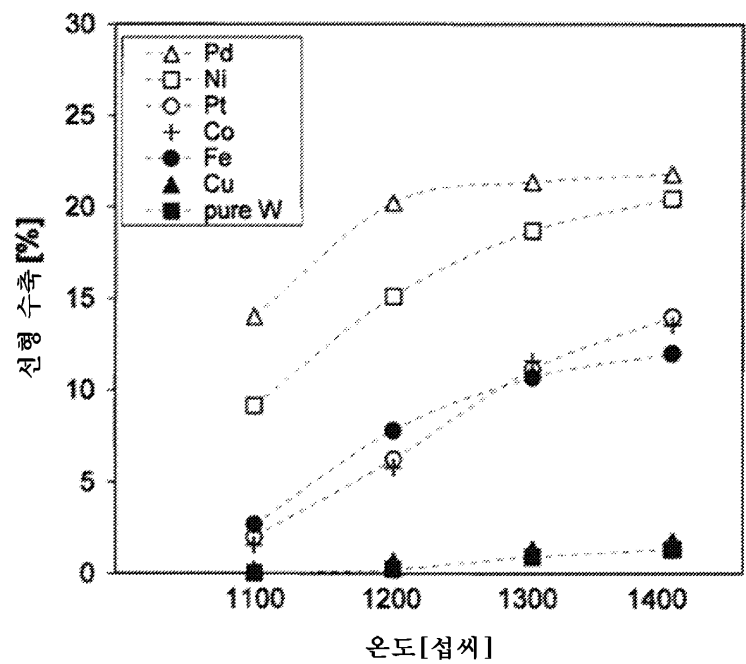
도면5



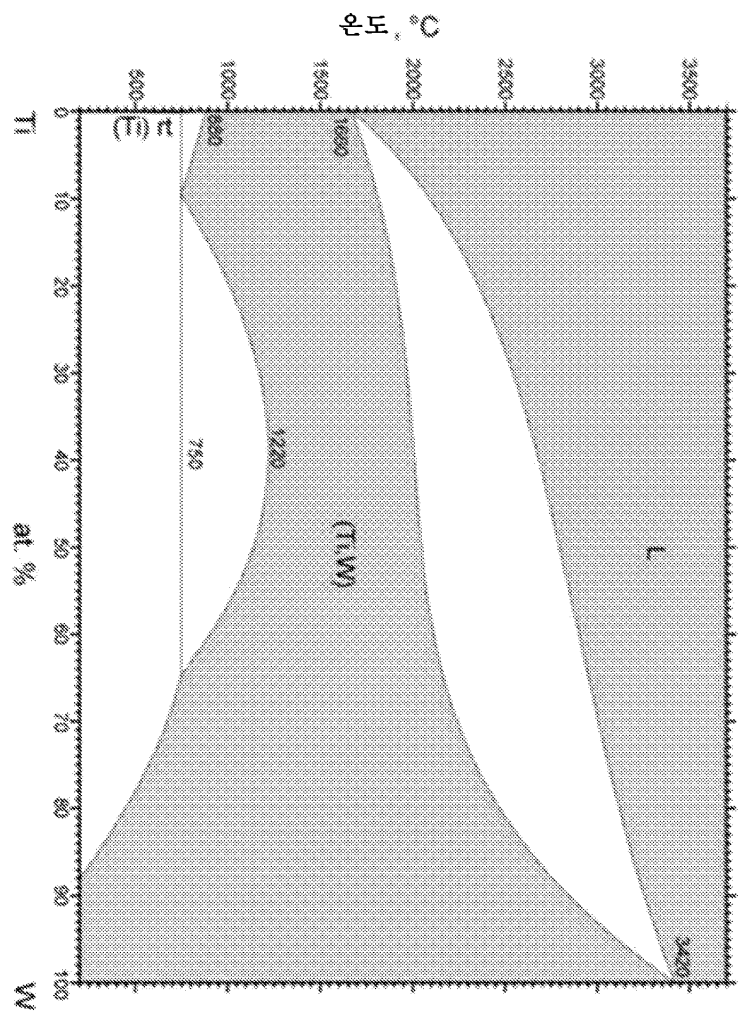
도면 6a



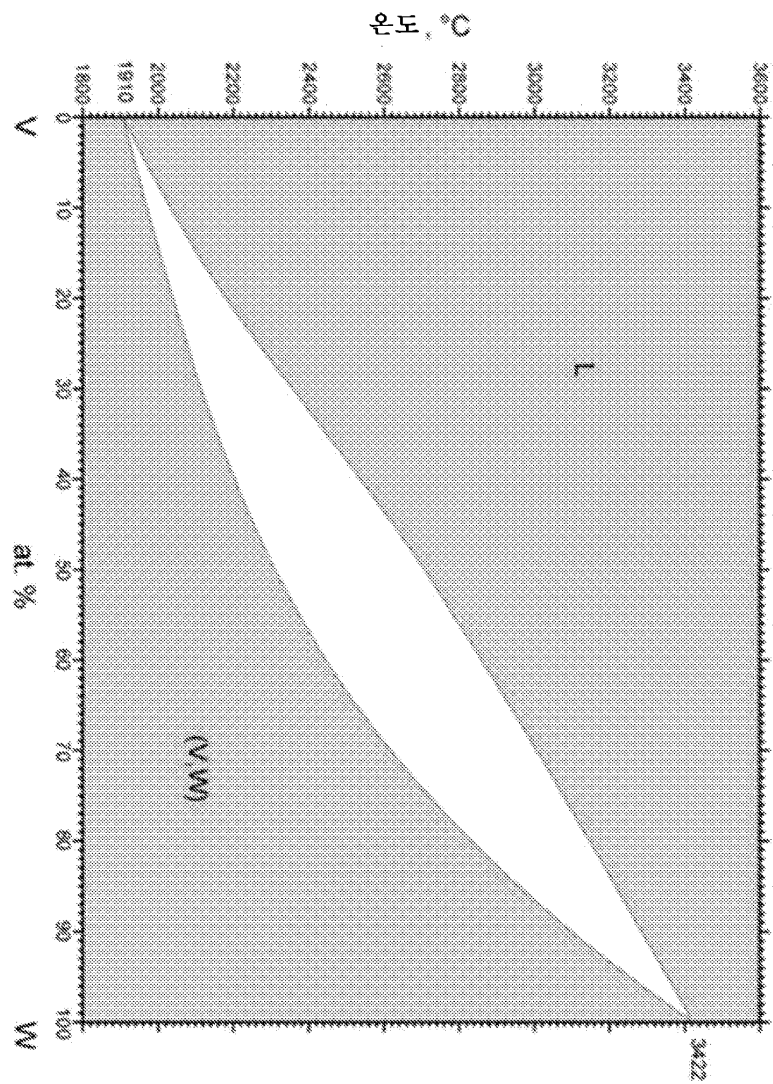
도면6b



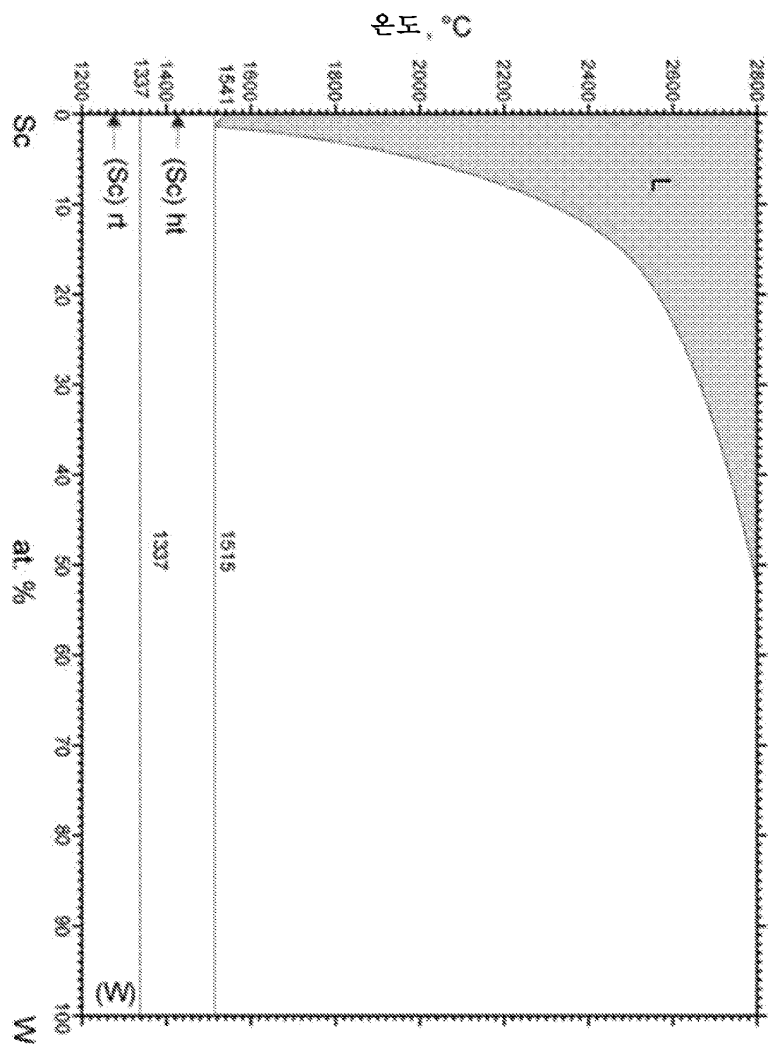
도면7a



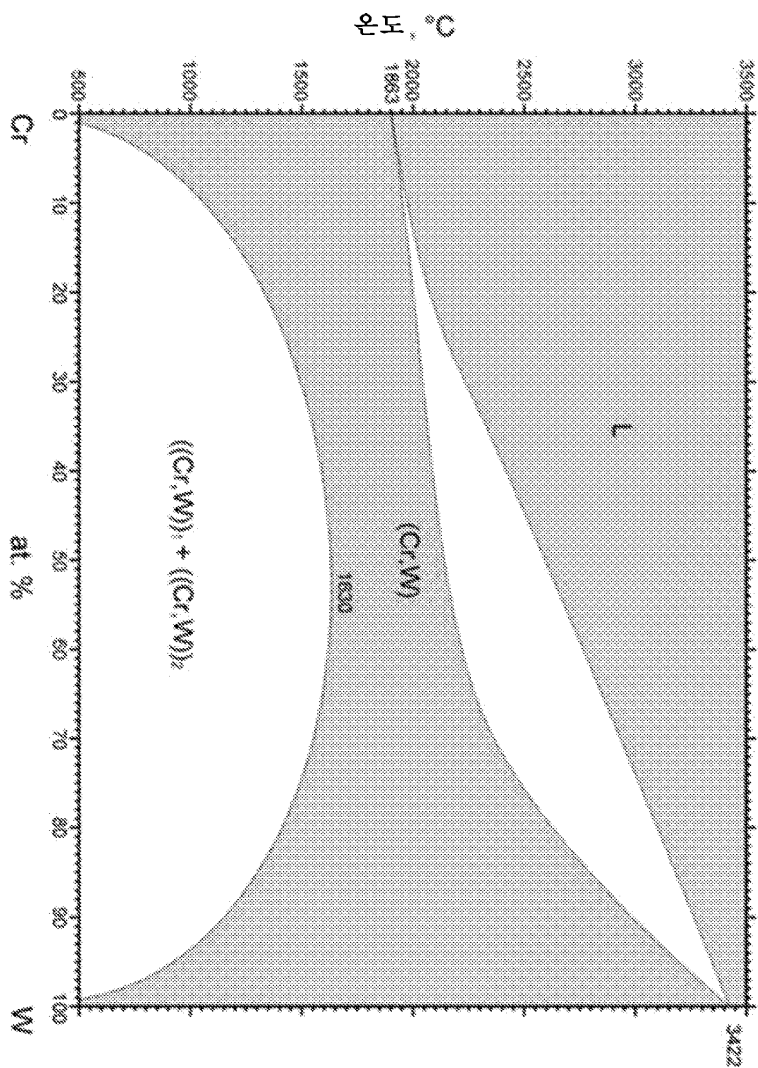
도면7b



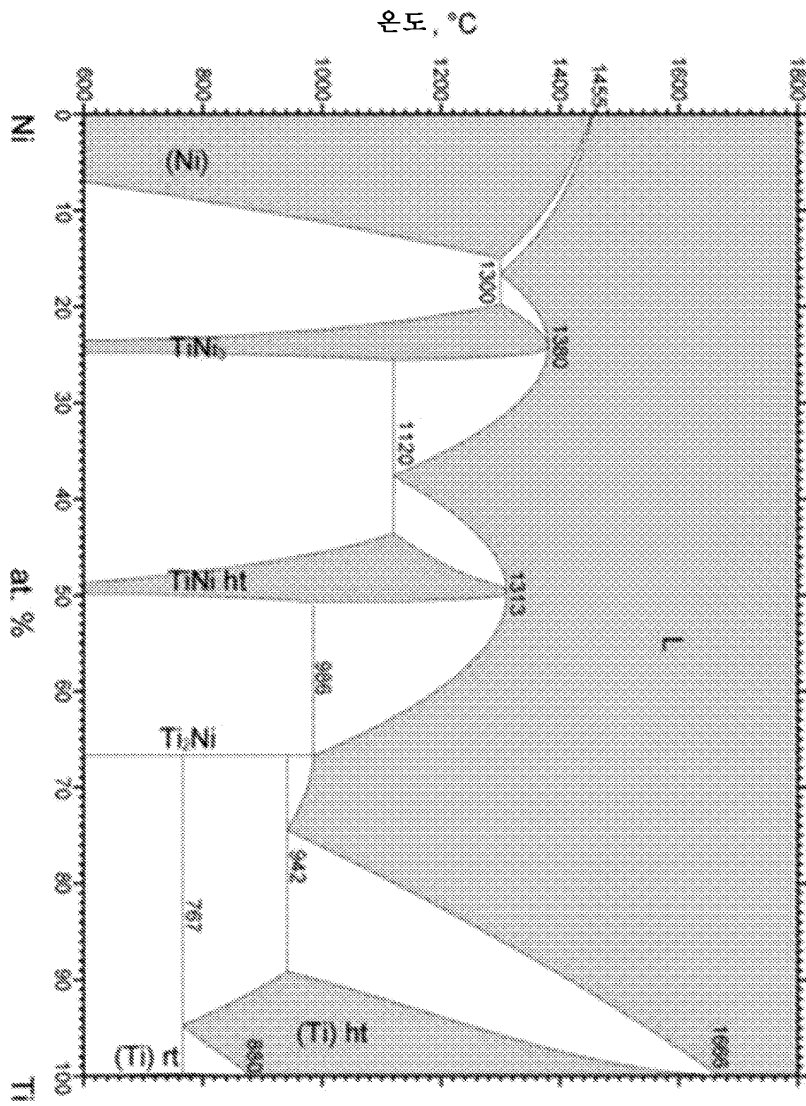
도면8a



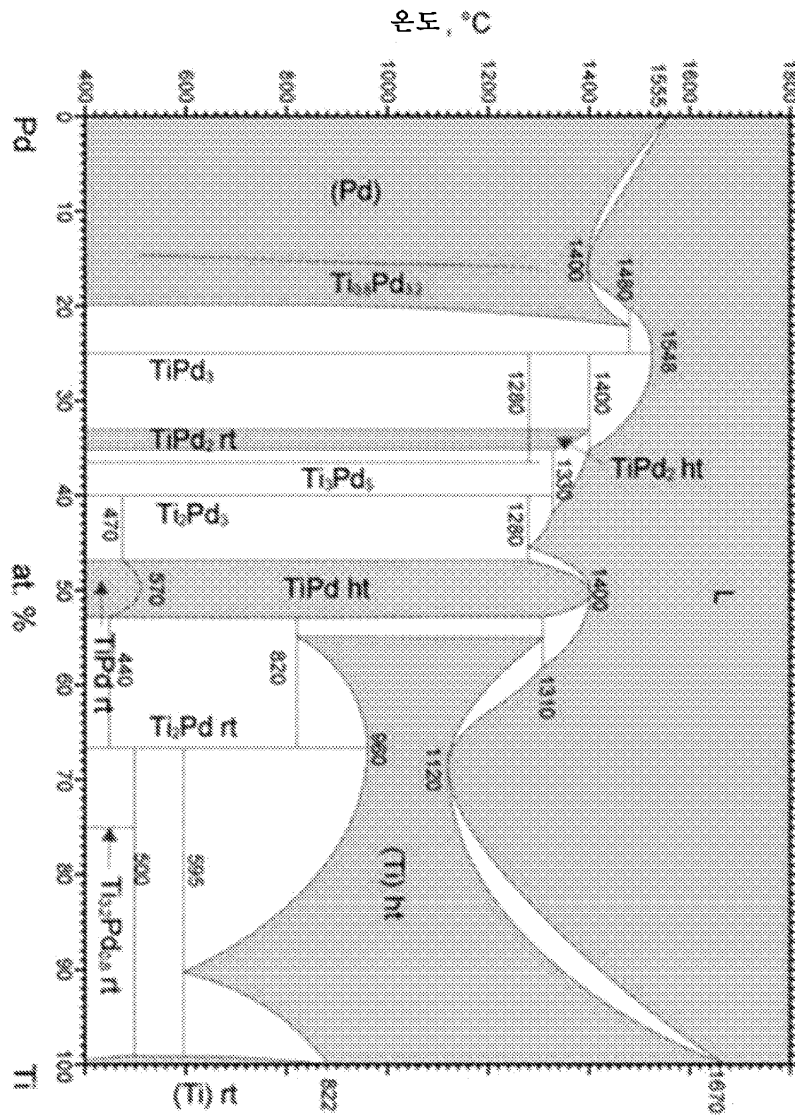
도면8b



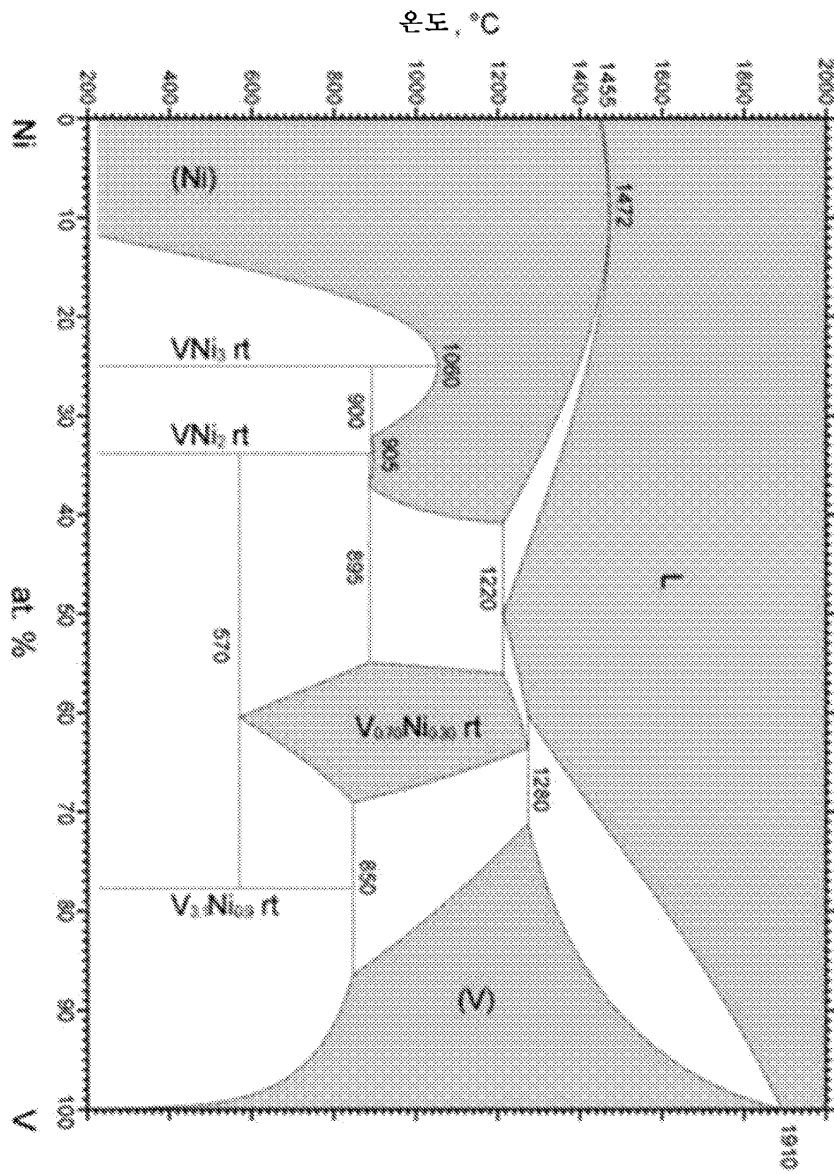
도면9a



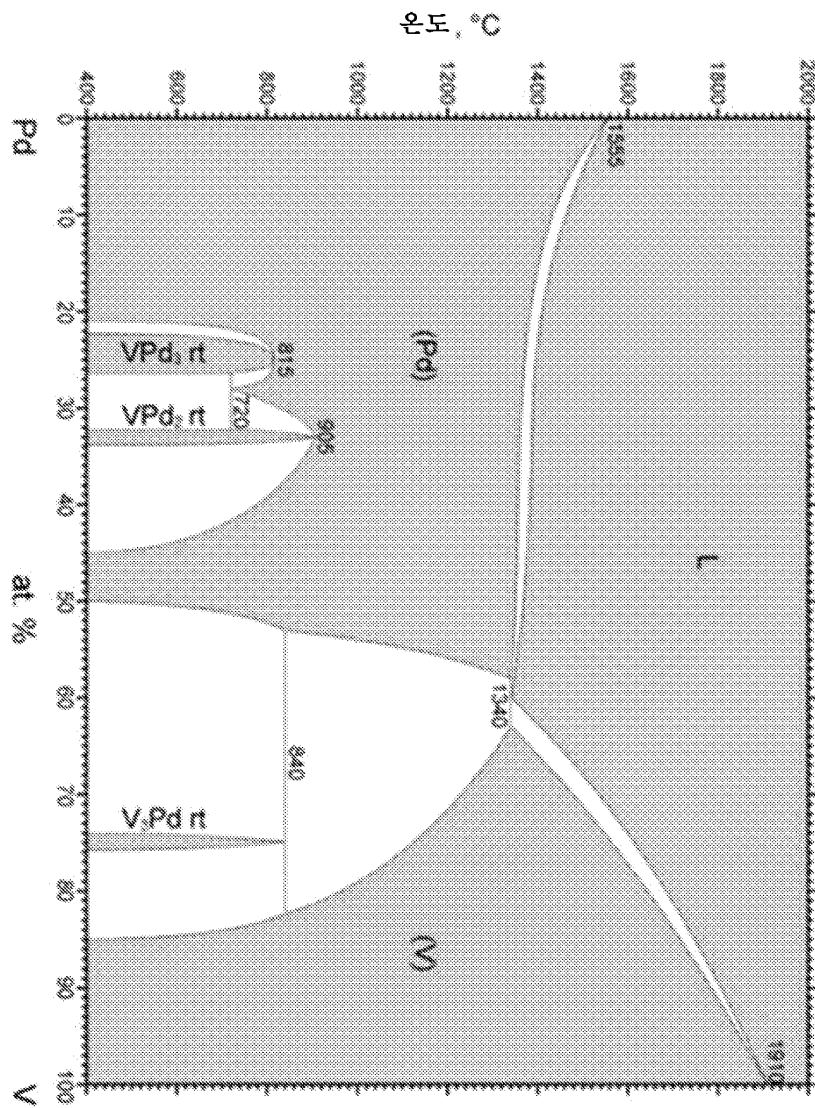
도면9b



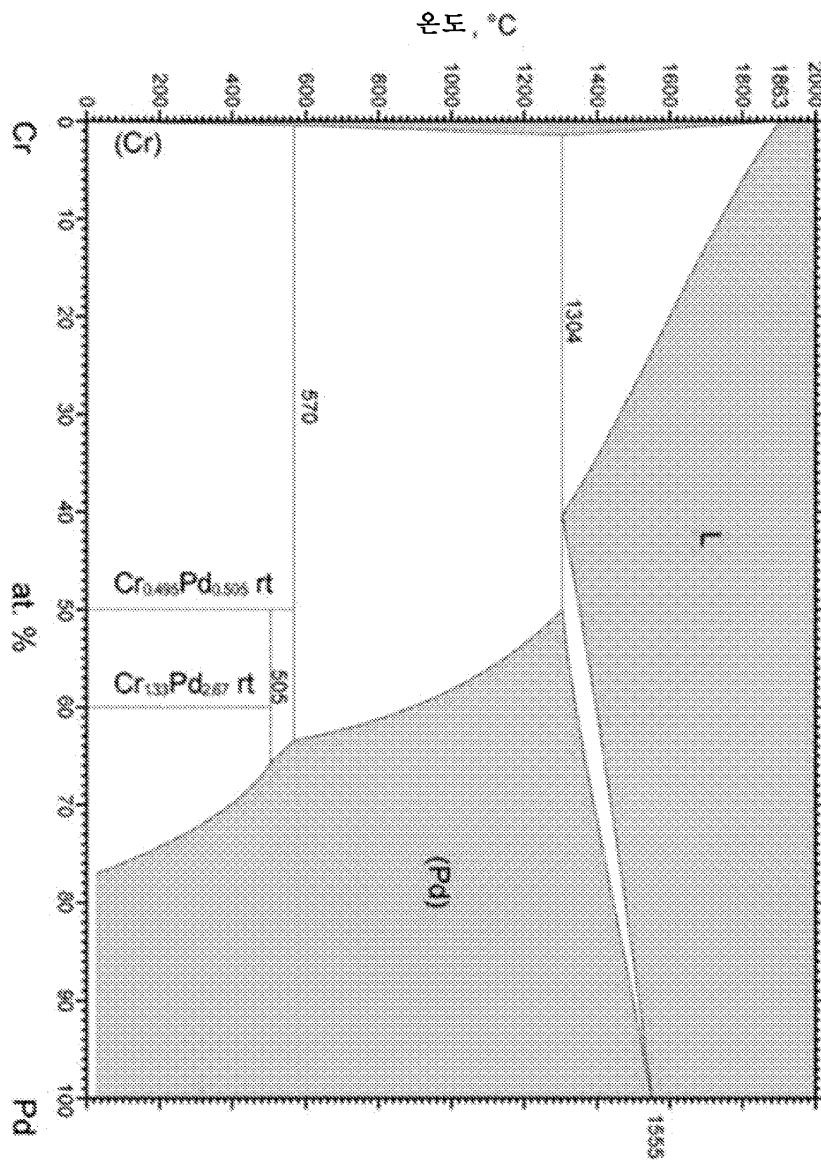
도면10a



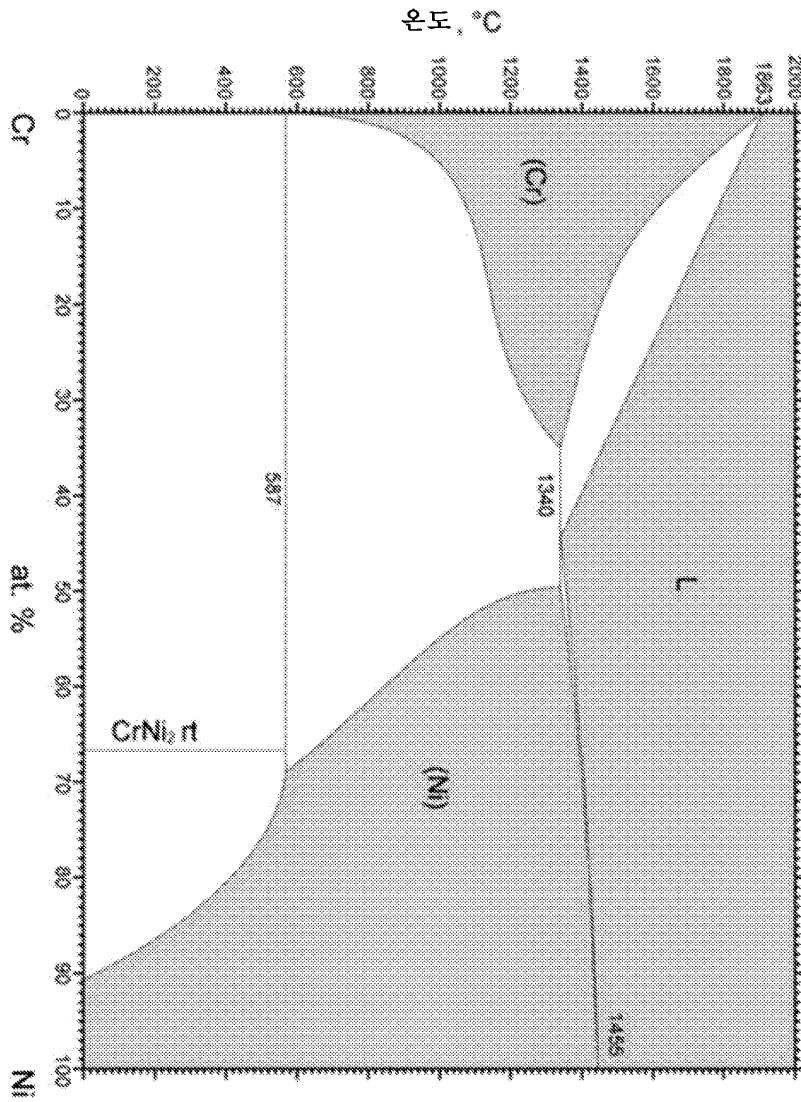
도면10b



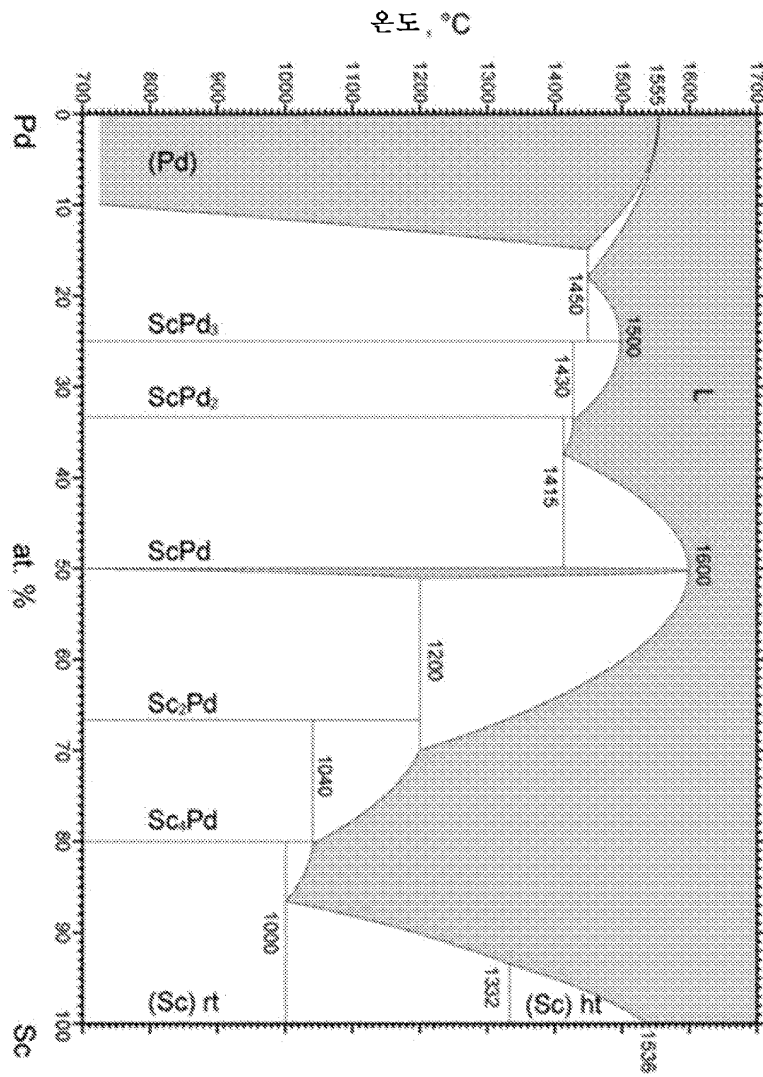
도면11a



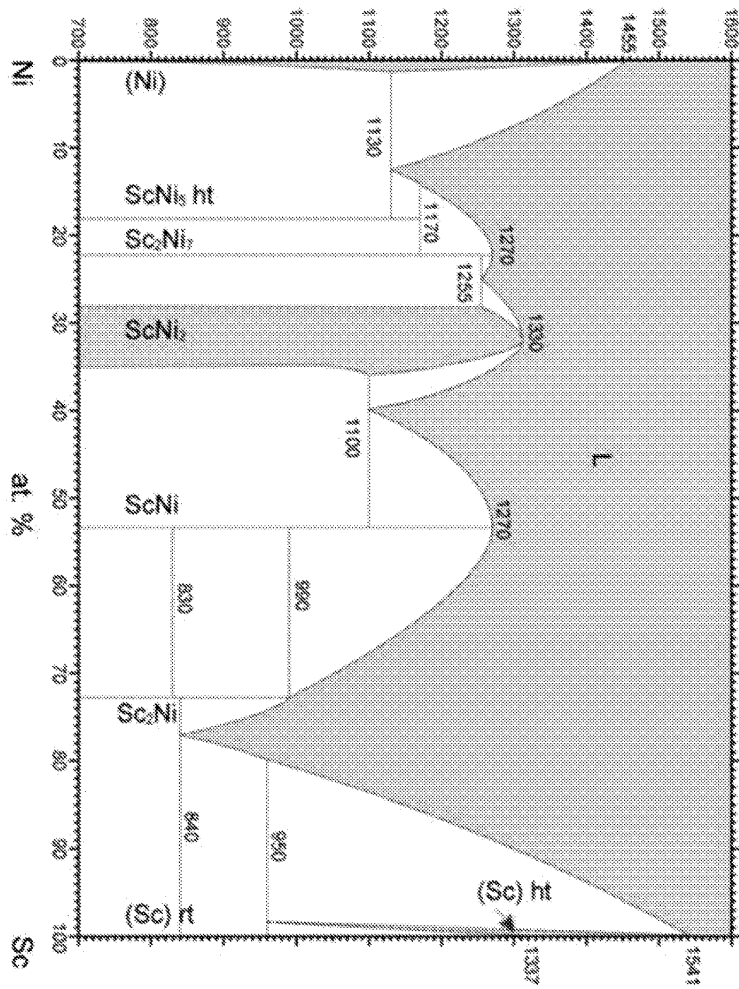
도면11b



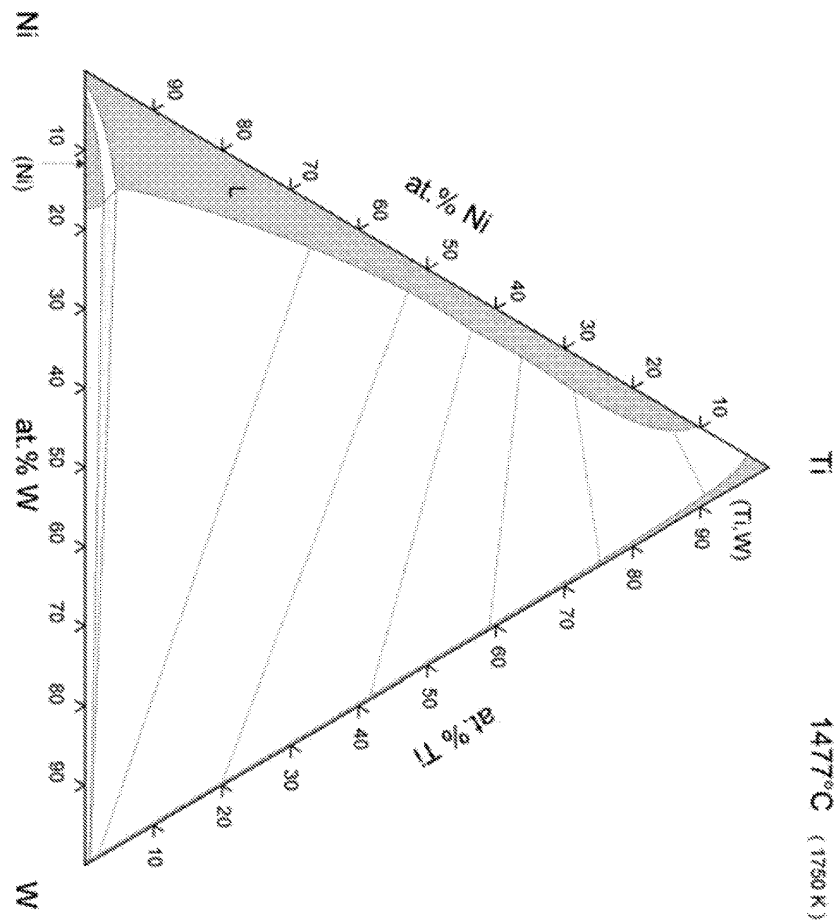
도면12a



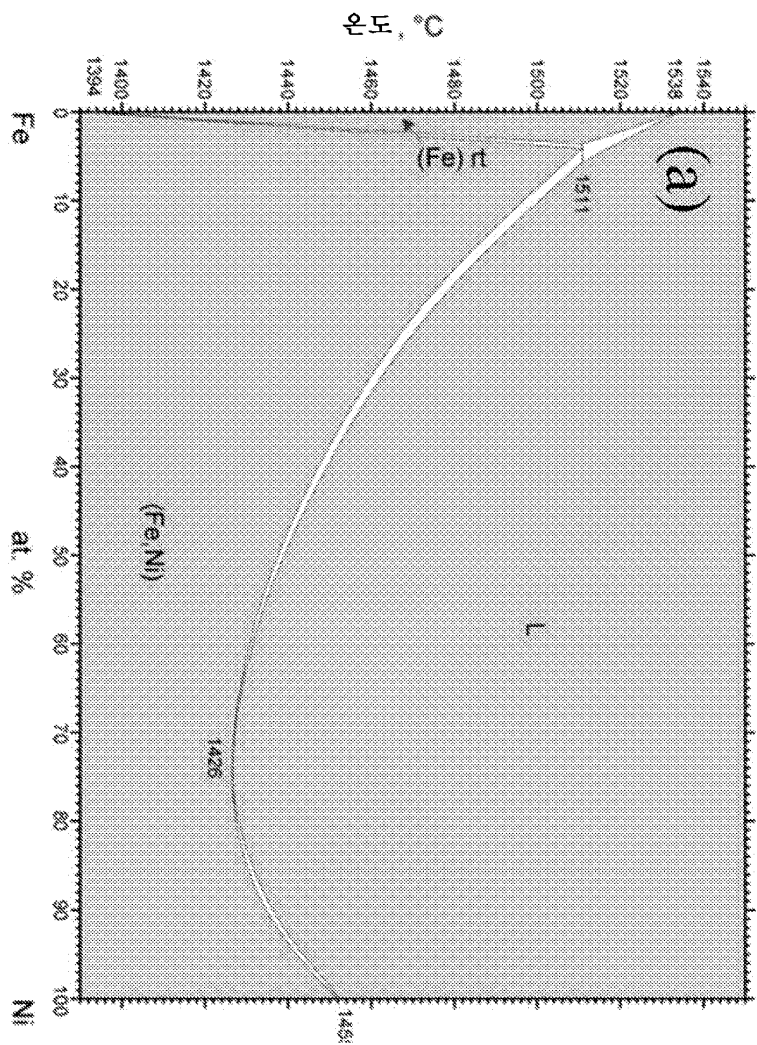
도면12b



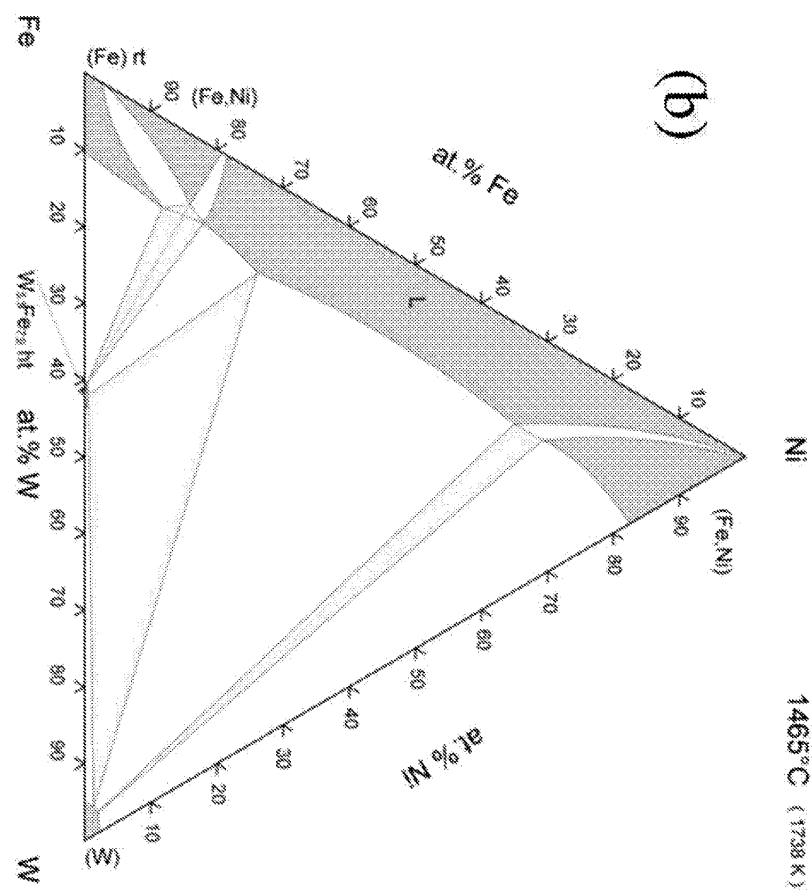
도면13



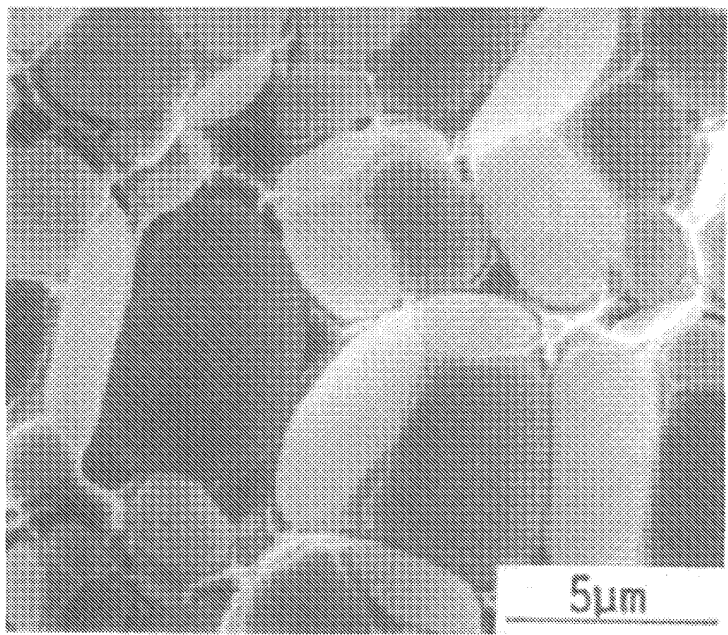
도면14a



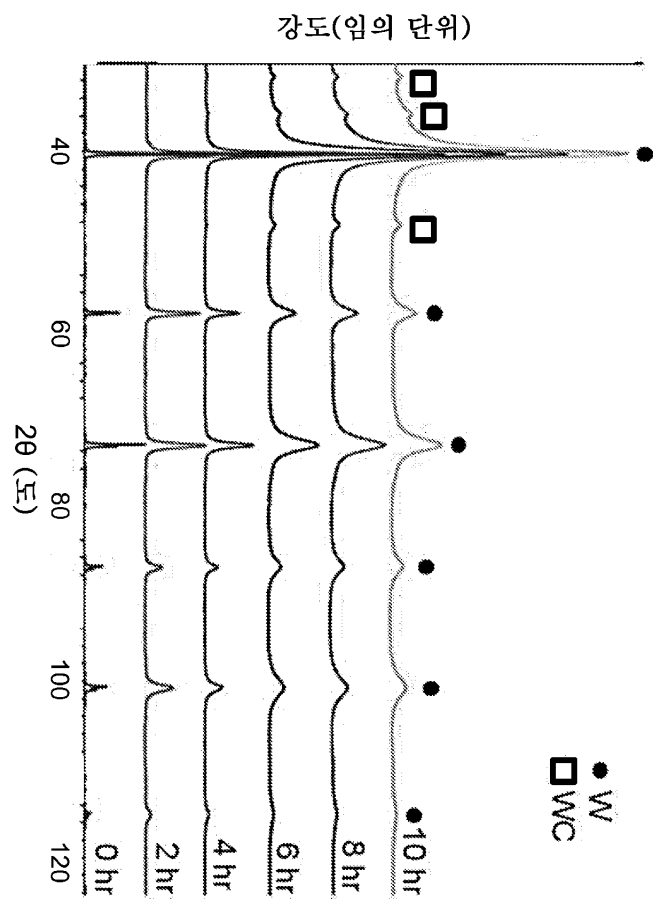
도면14b



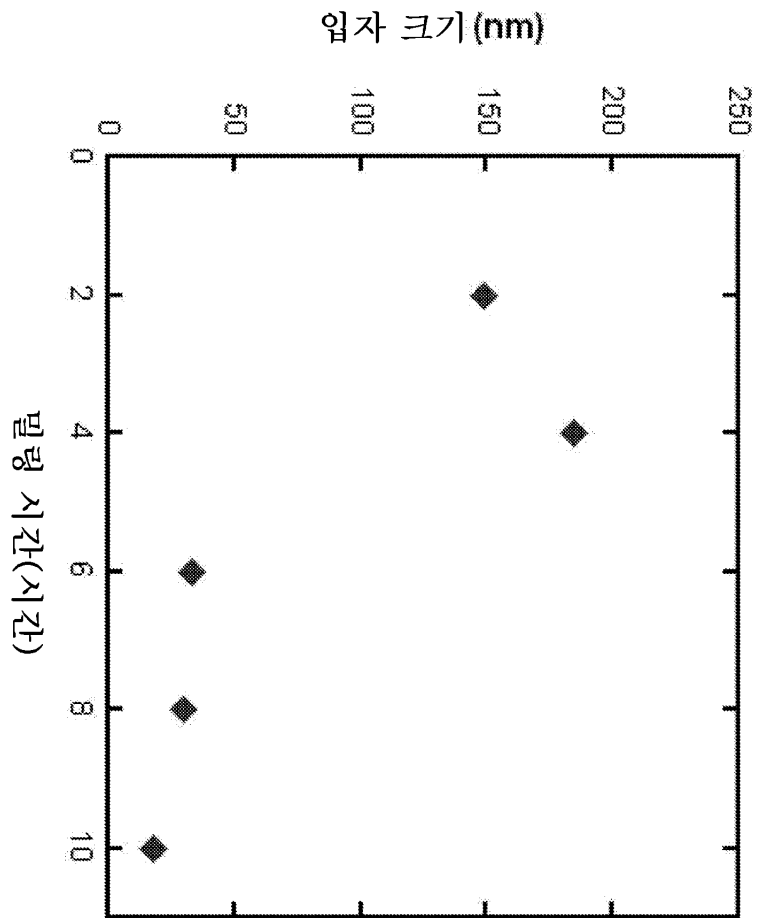
도면15



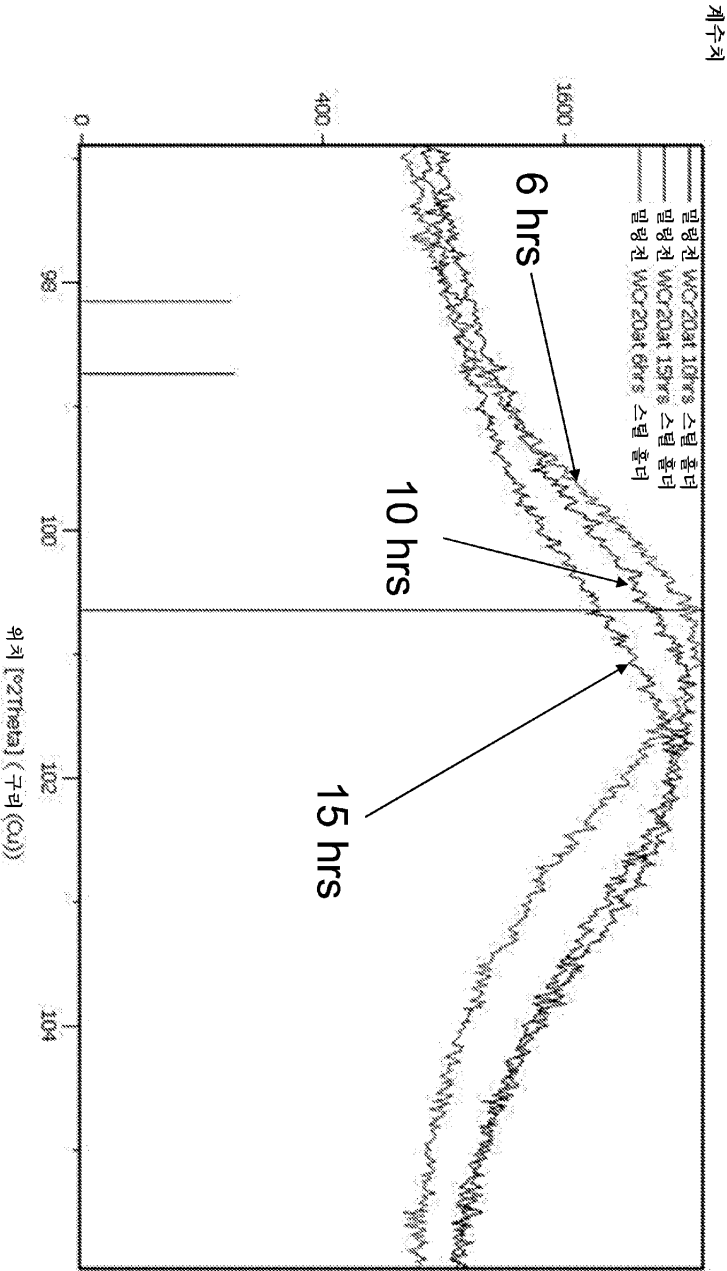
도면16a



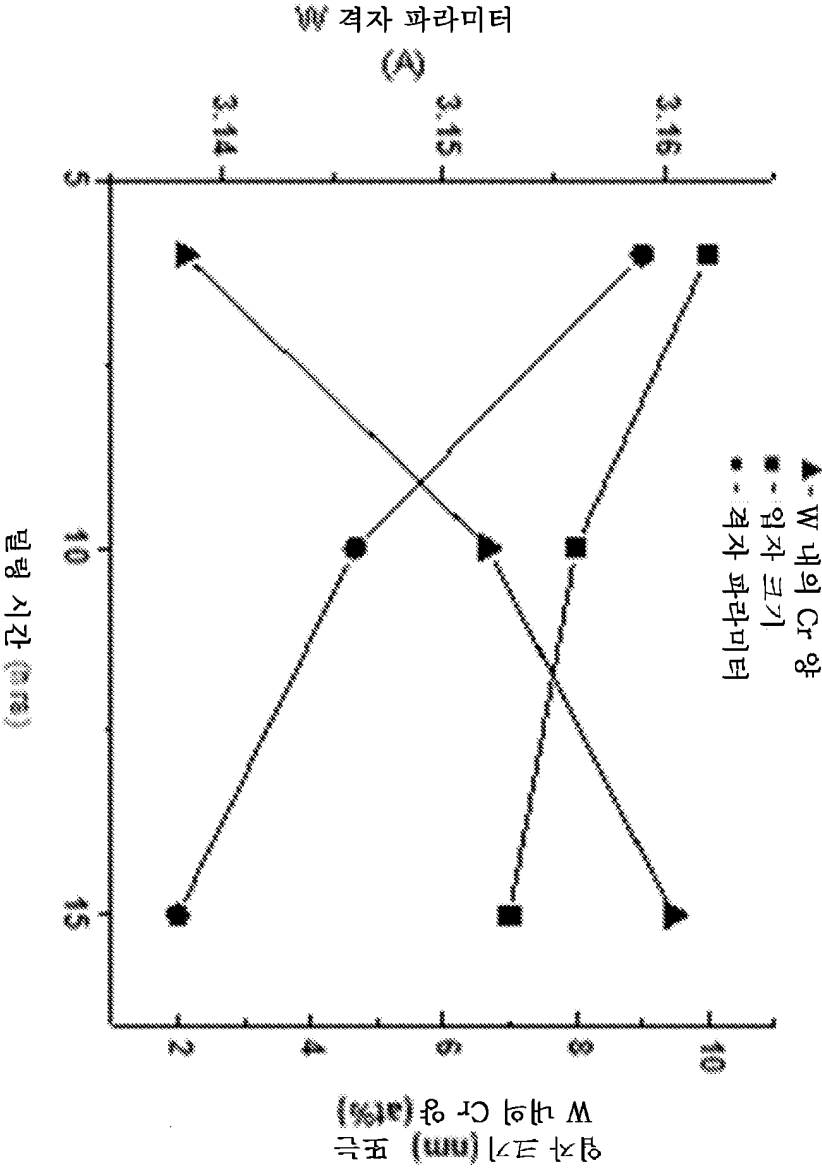
도면16b



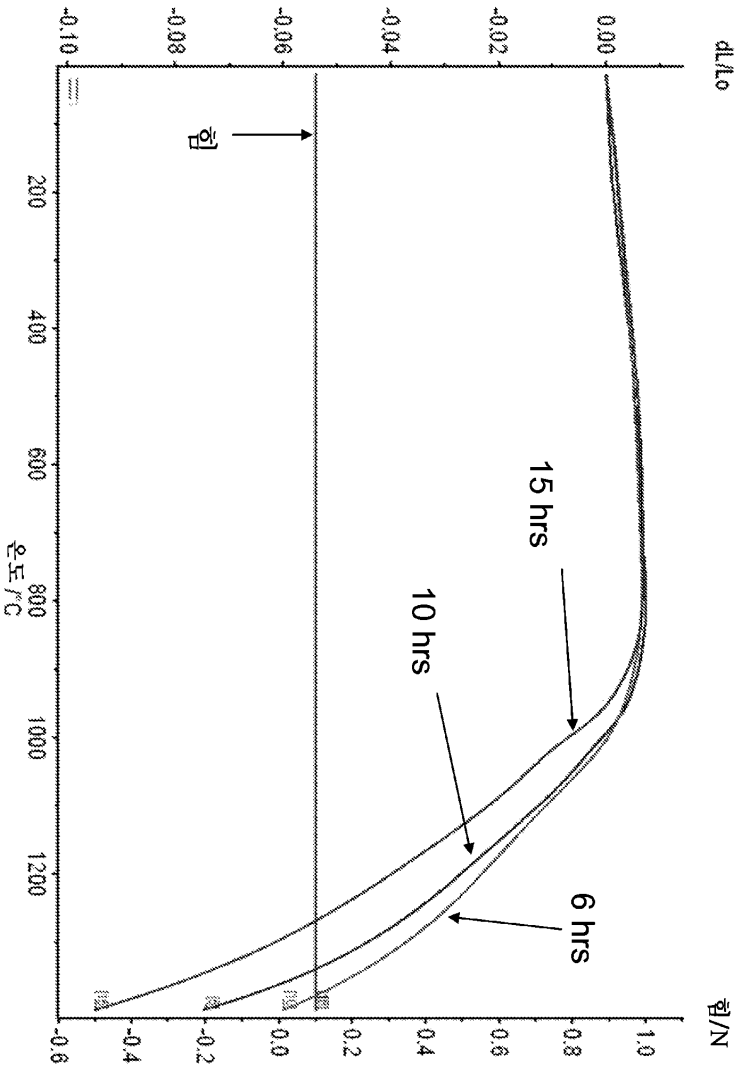
도면17



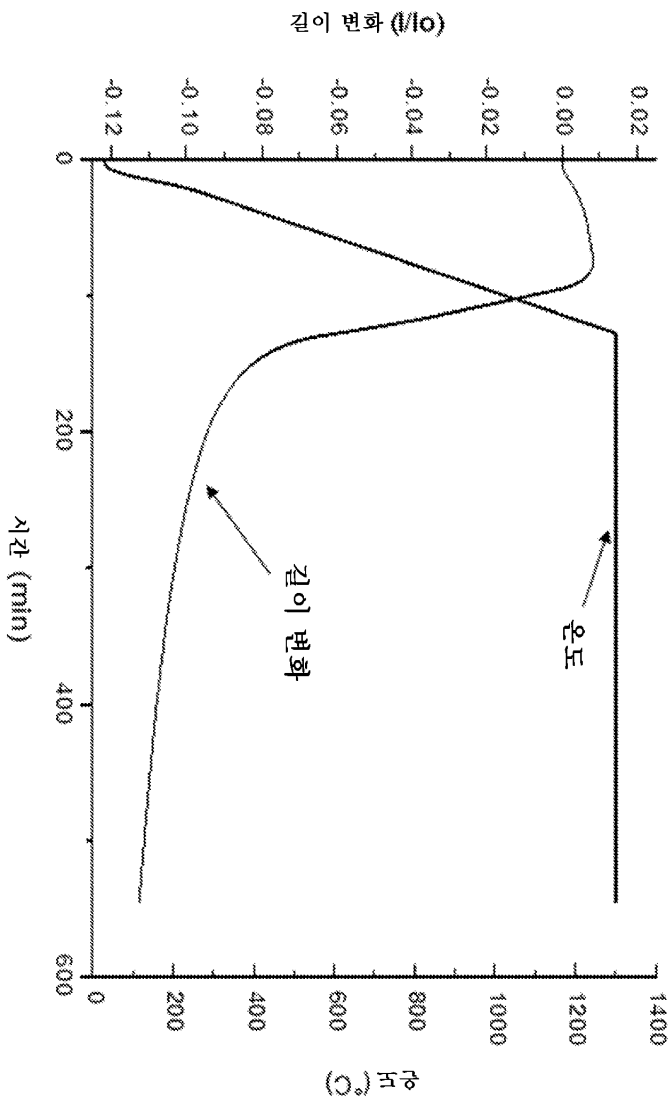
도면18



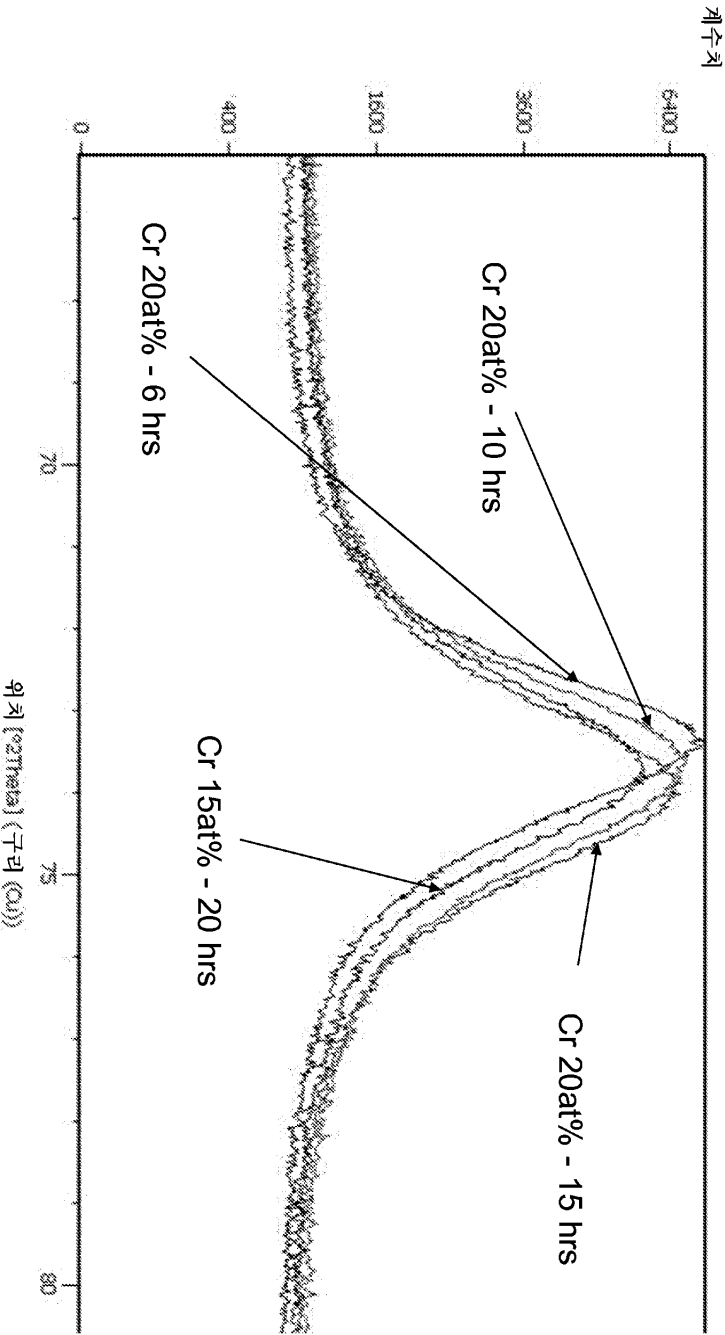
도면19



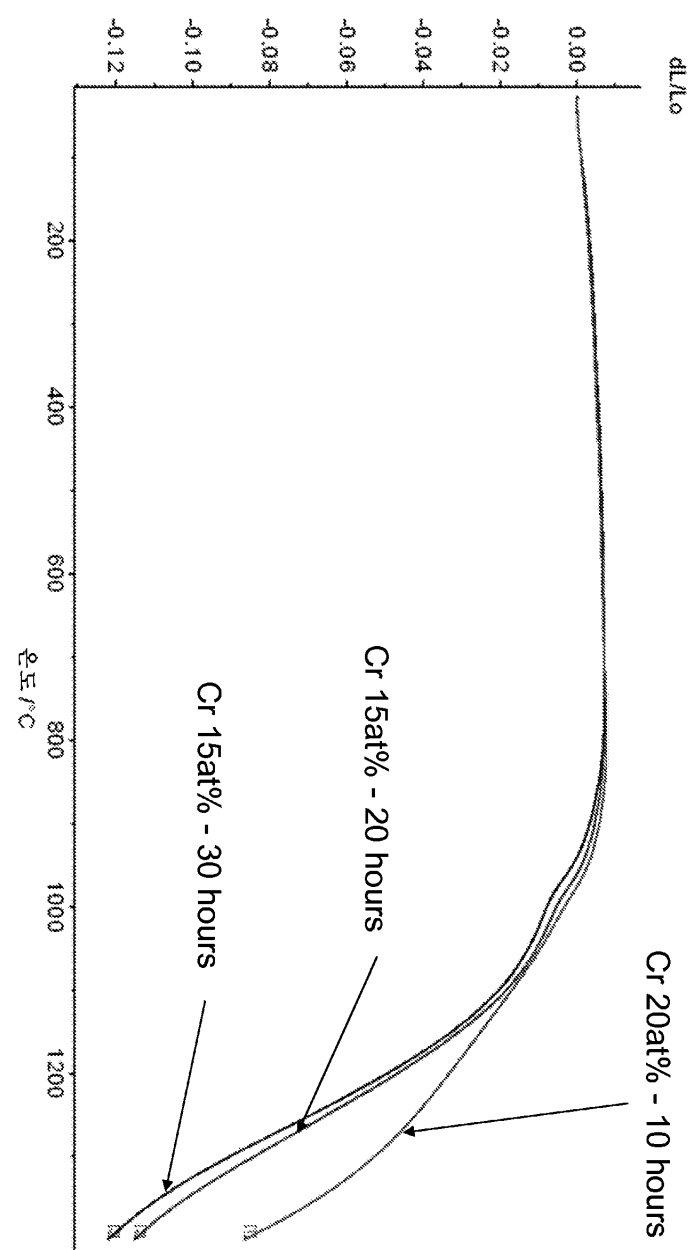
도면20



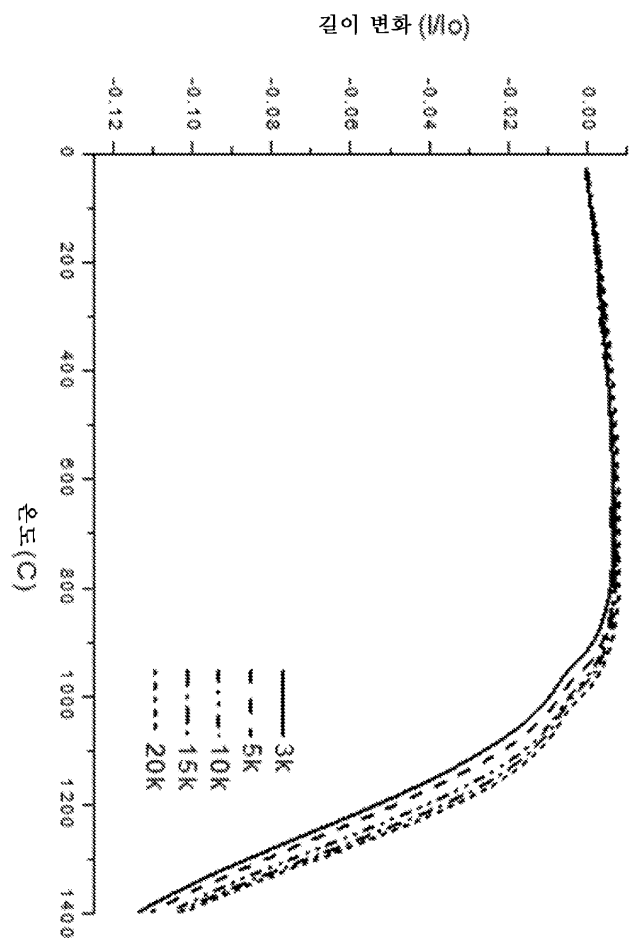
도면21



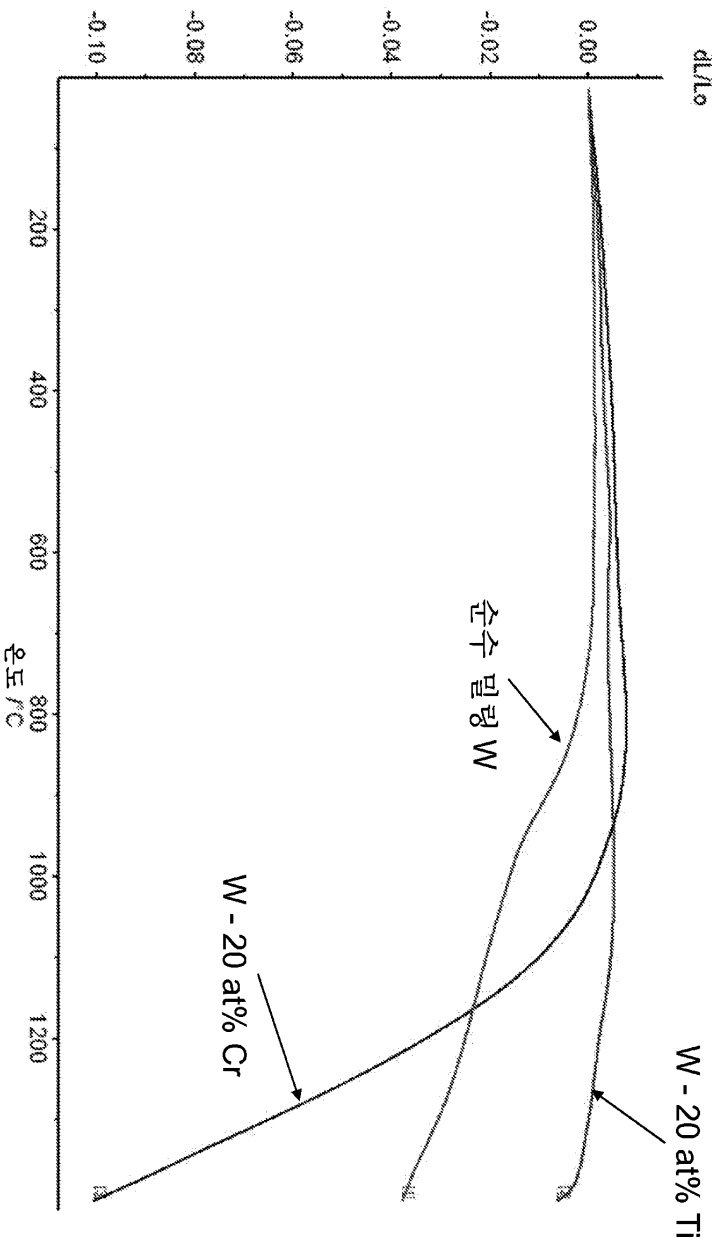
도면22



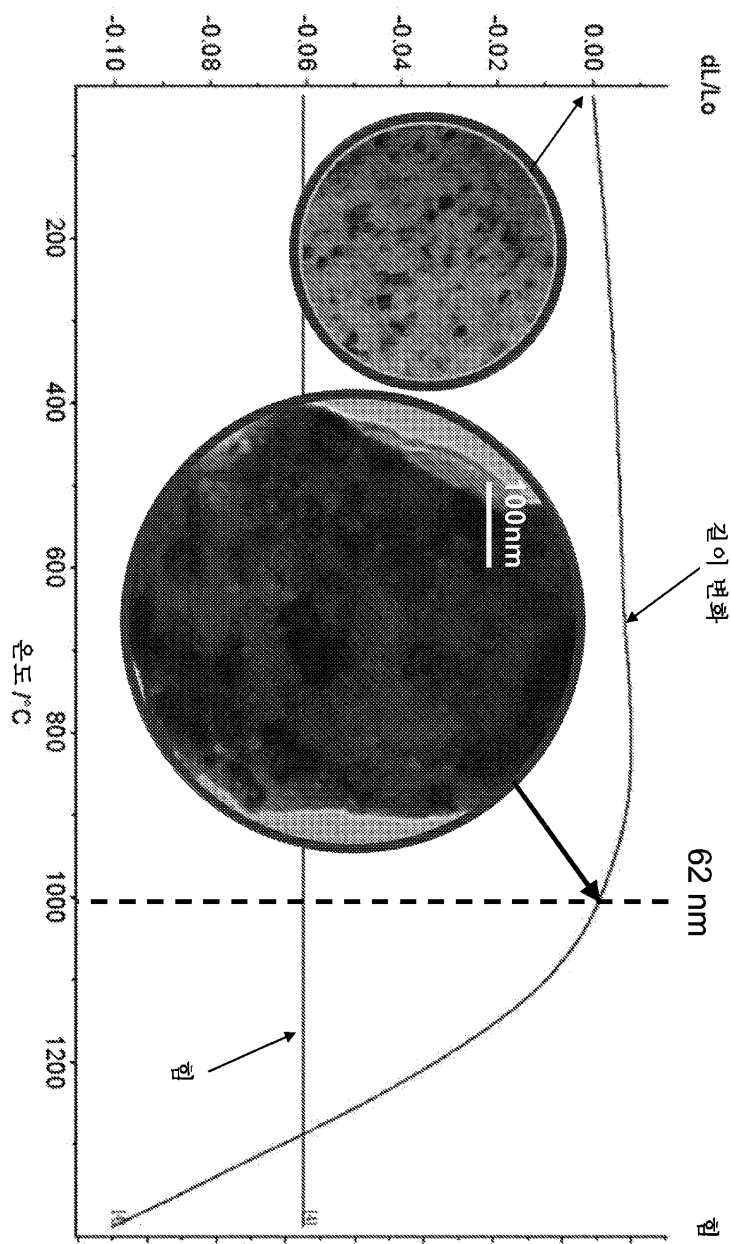
도면23



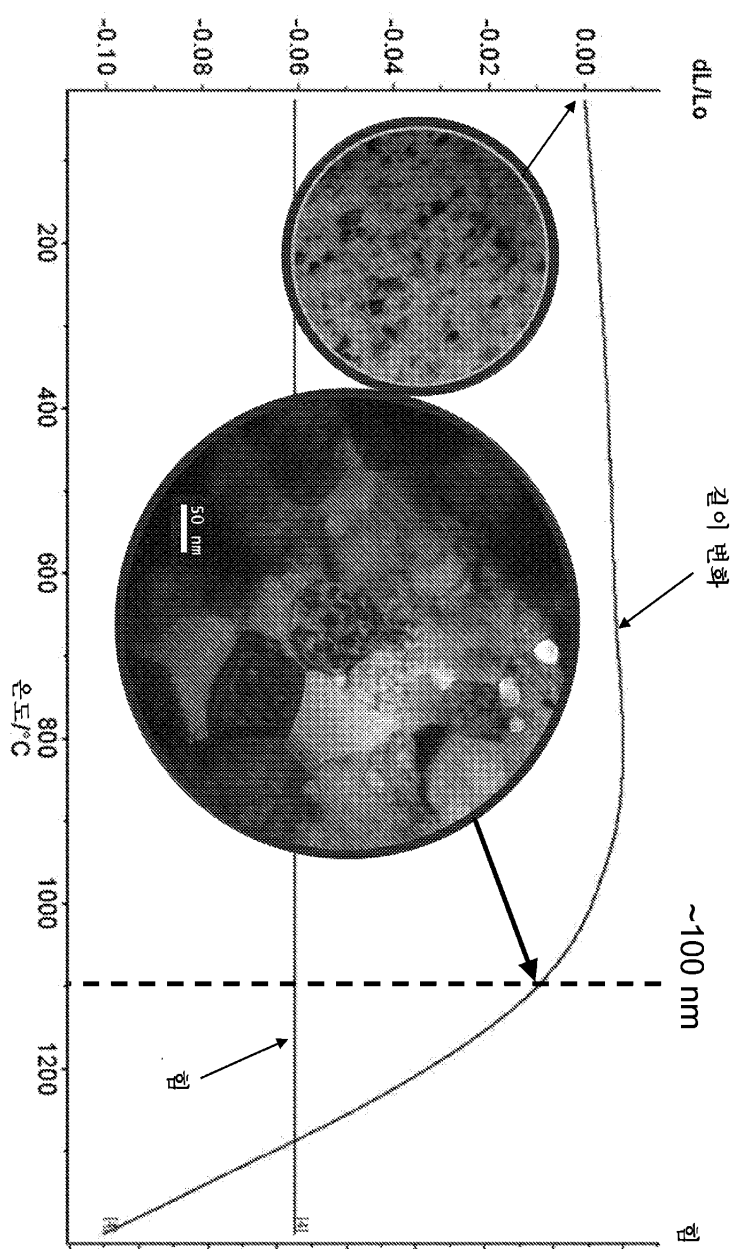
도면24



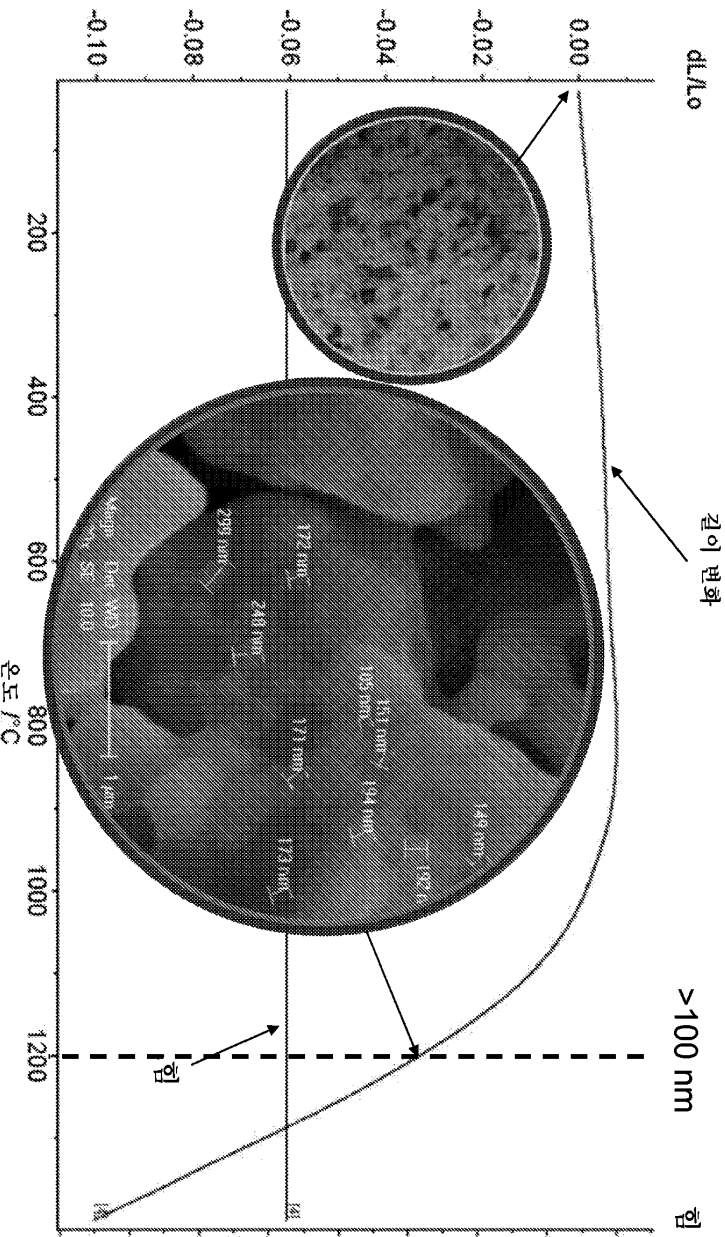
도면25



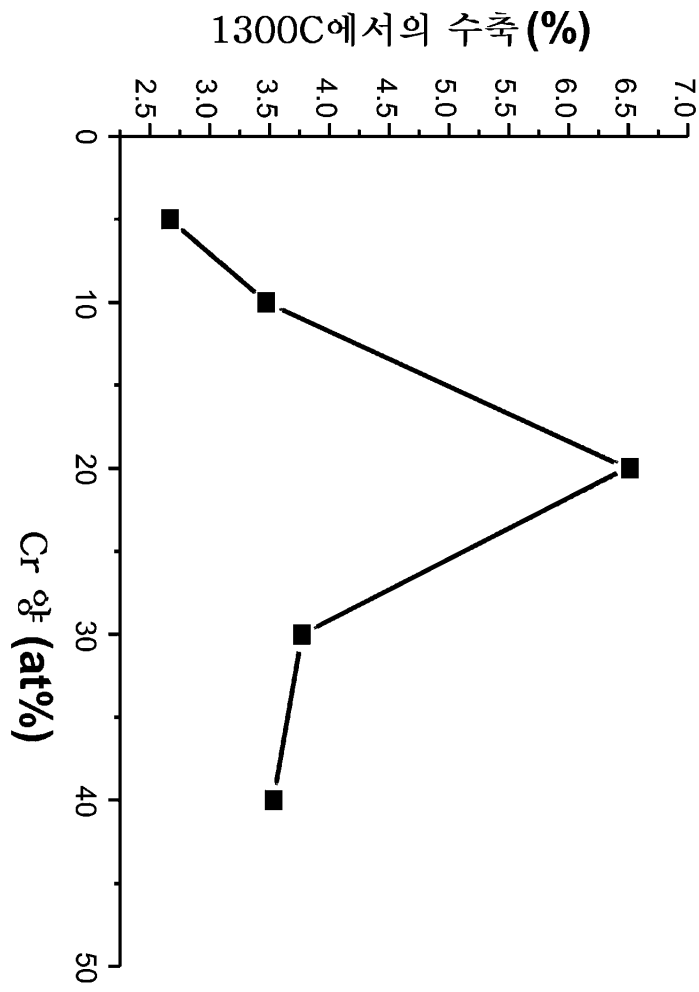
도면26



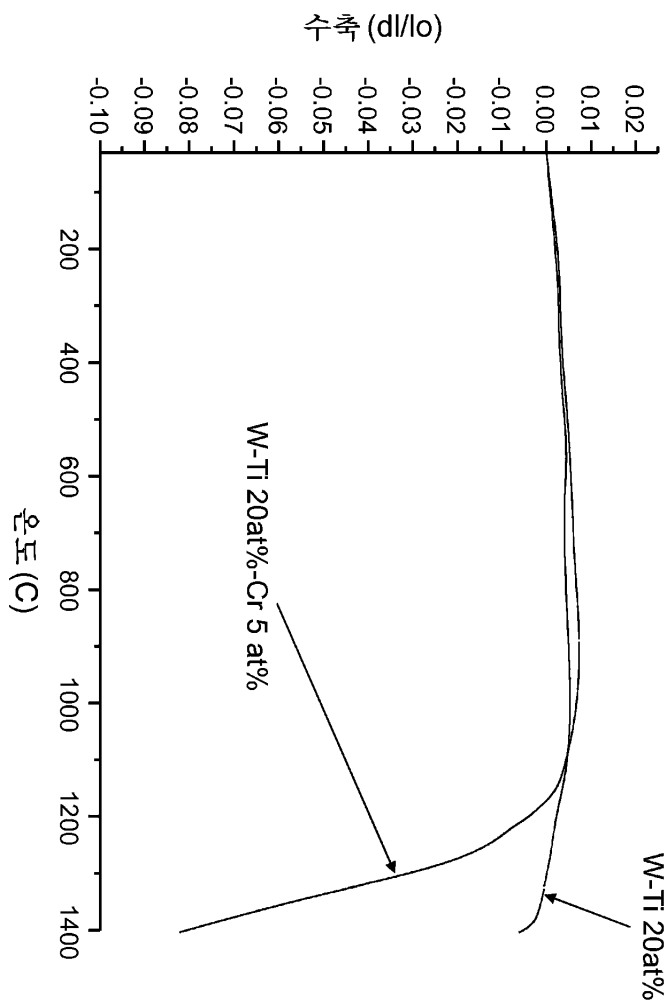
도면27



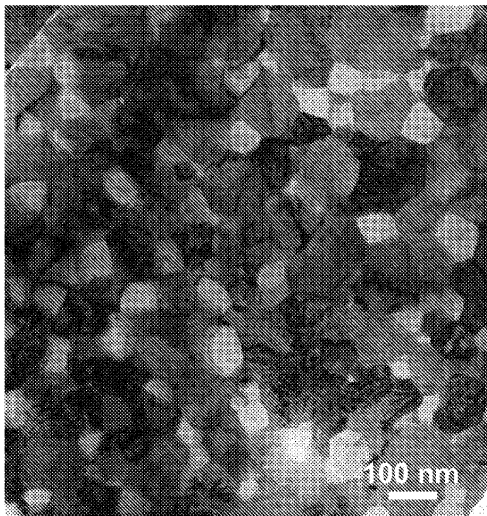
도면28



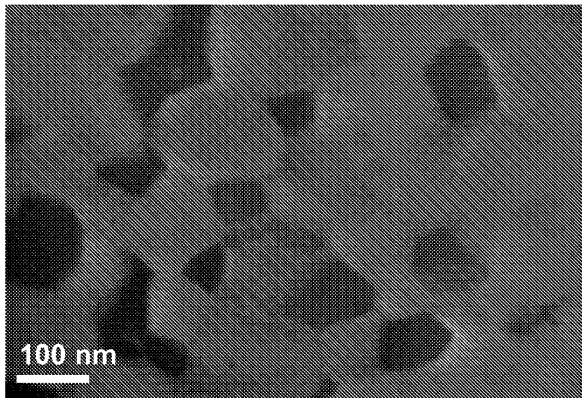
도면29



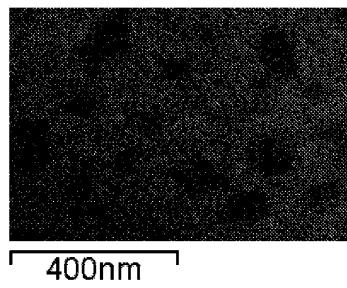
도면30a



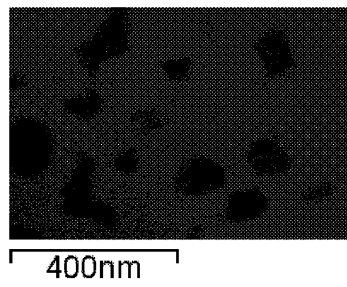
도면30b



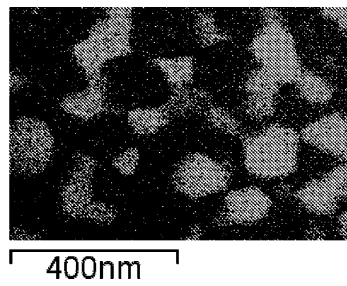
도면30c



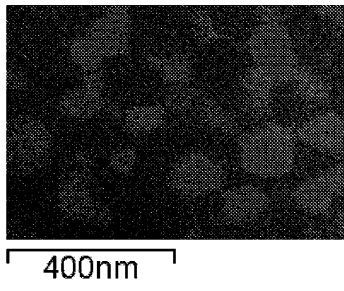
도면30d



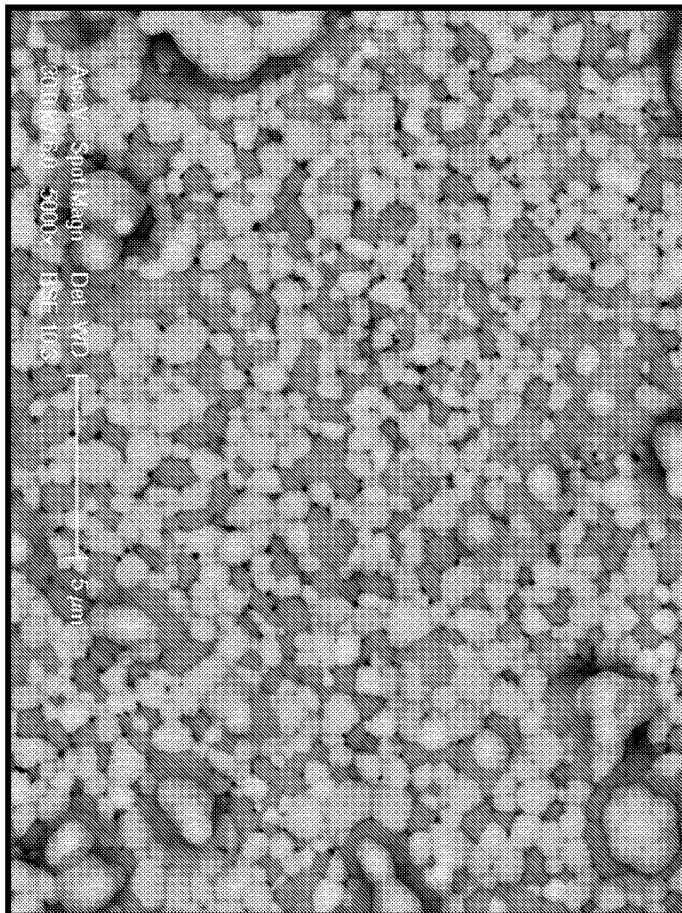
도면30e



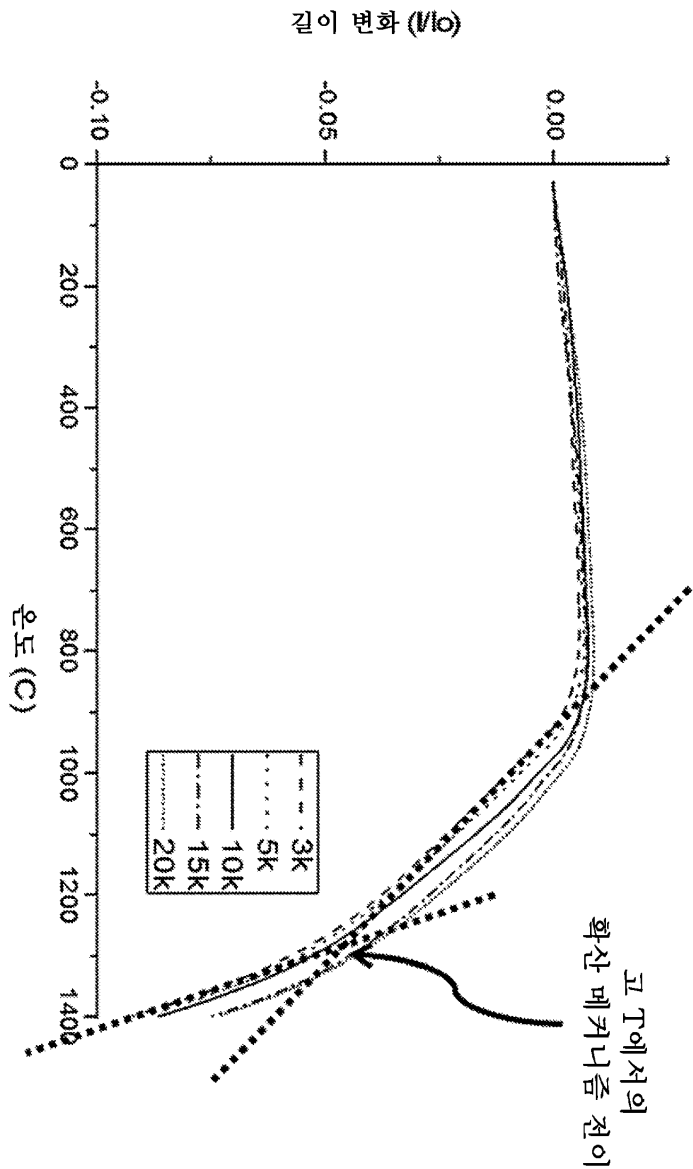
도면30f



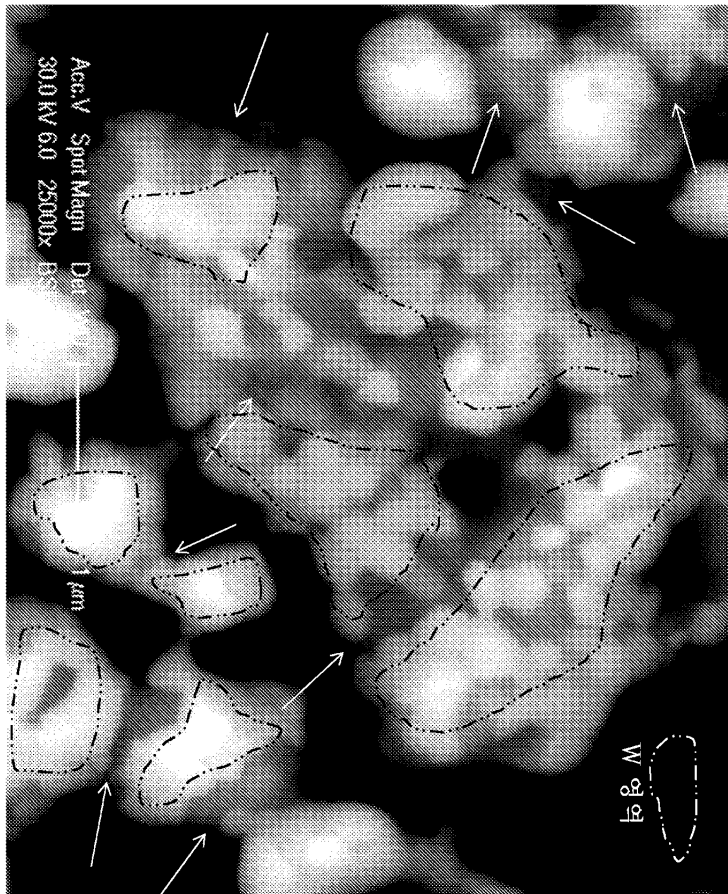
도면31



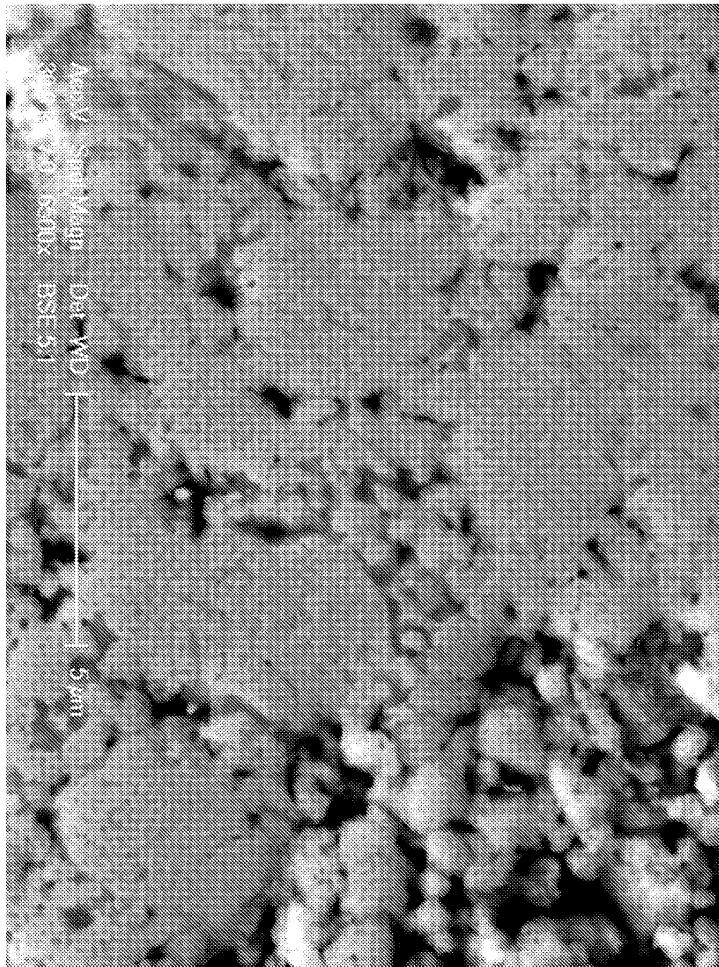
도면32



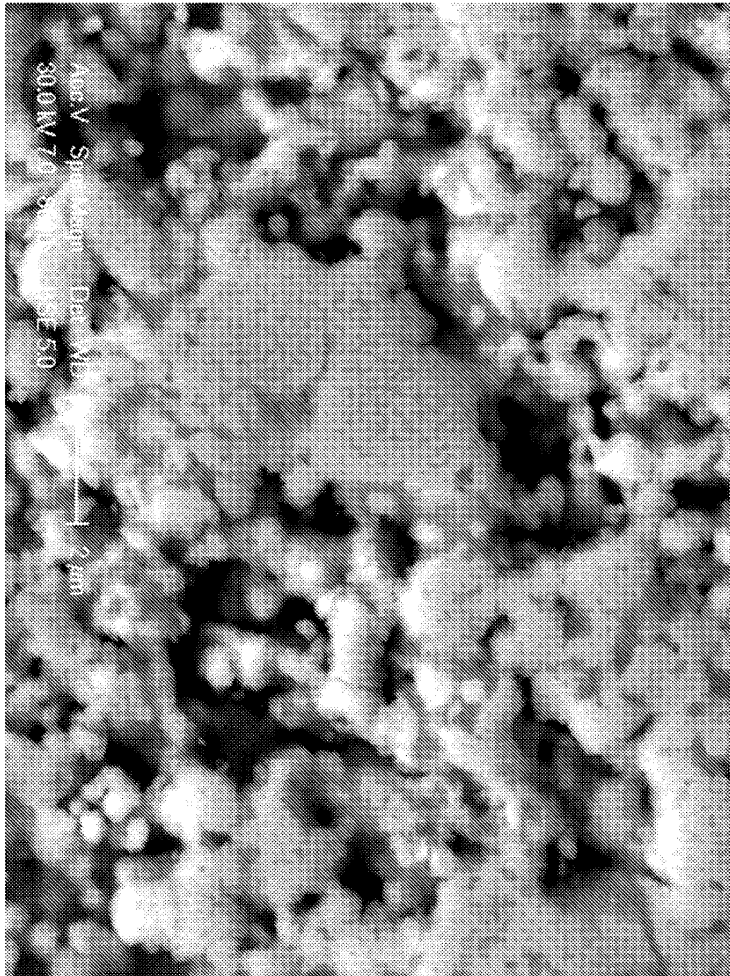
도면33



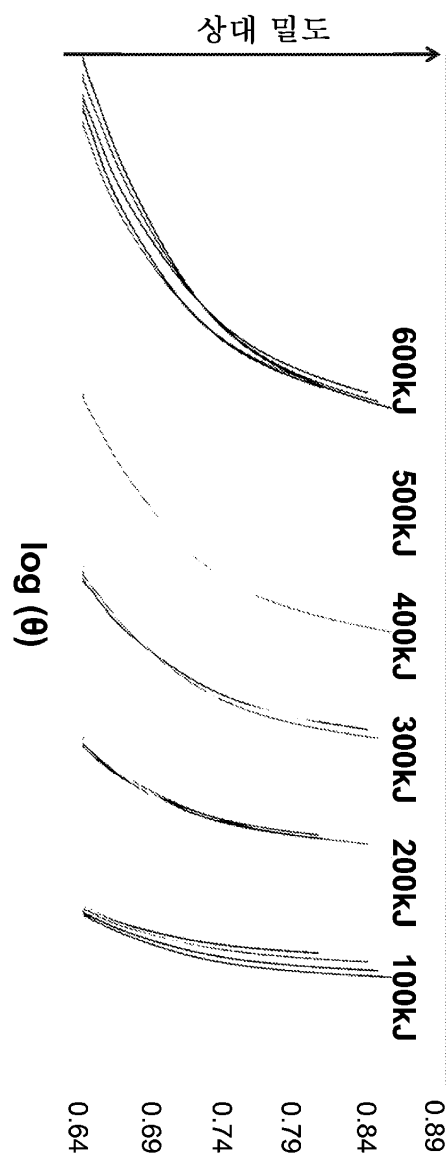
도면34



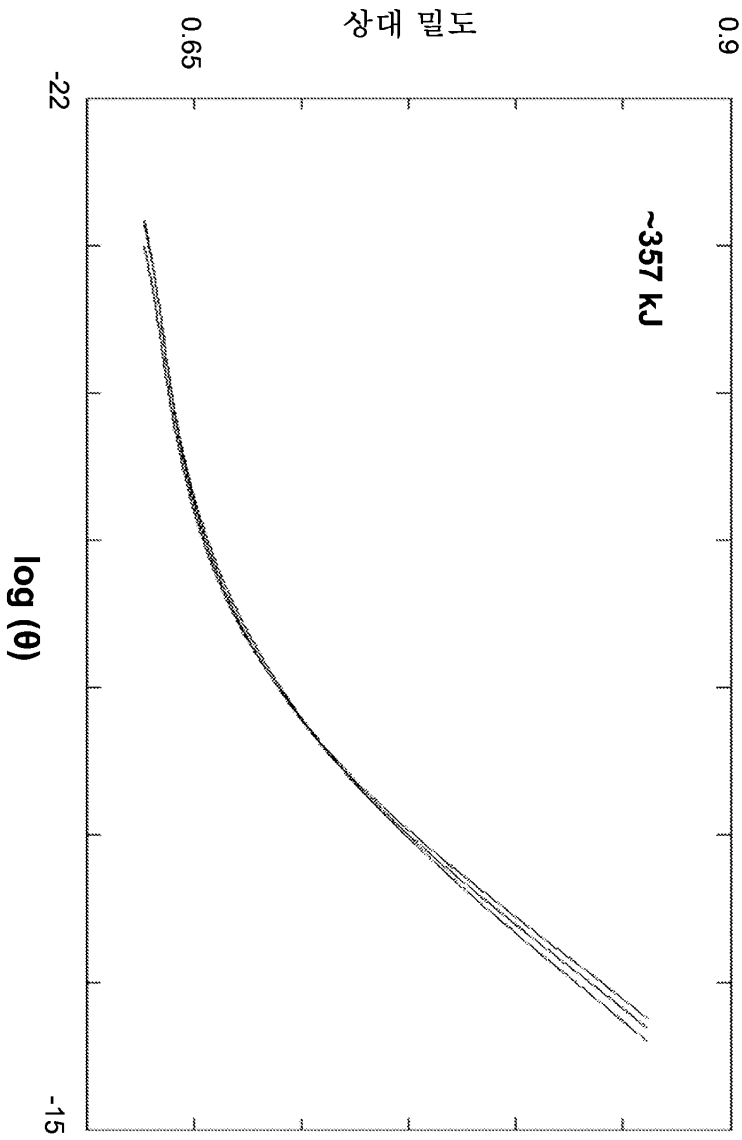
도면35



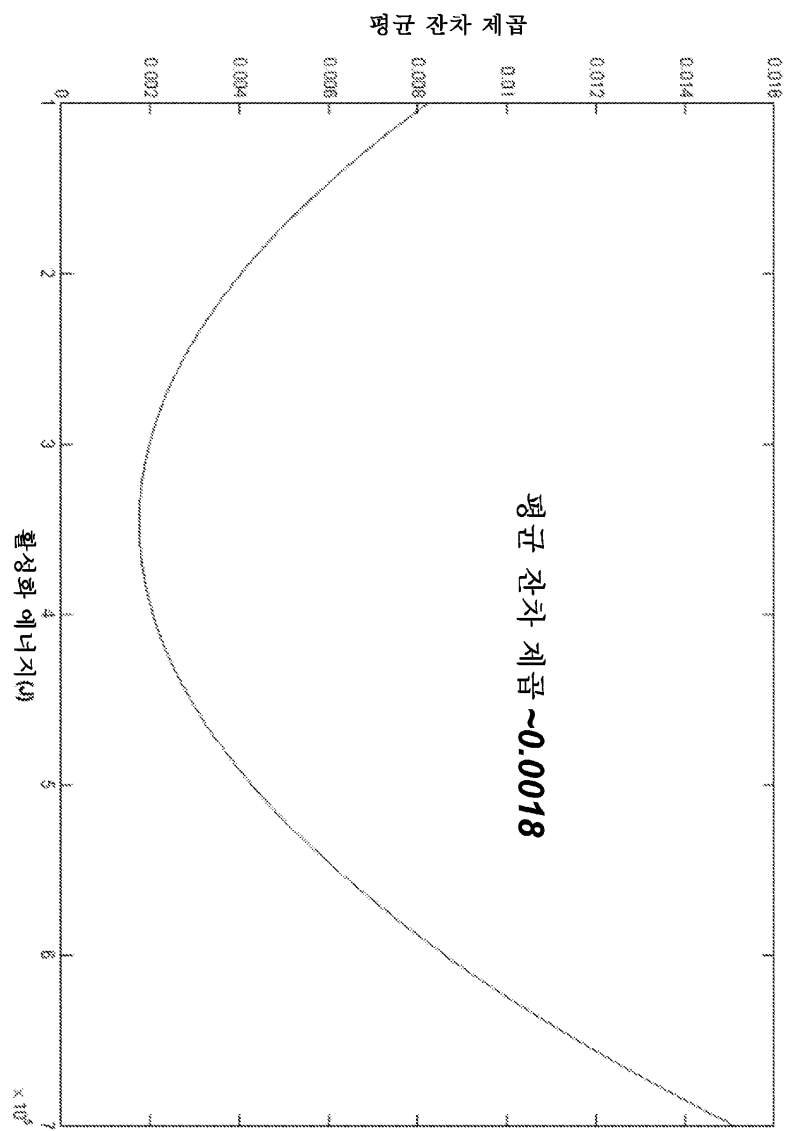
도면36



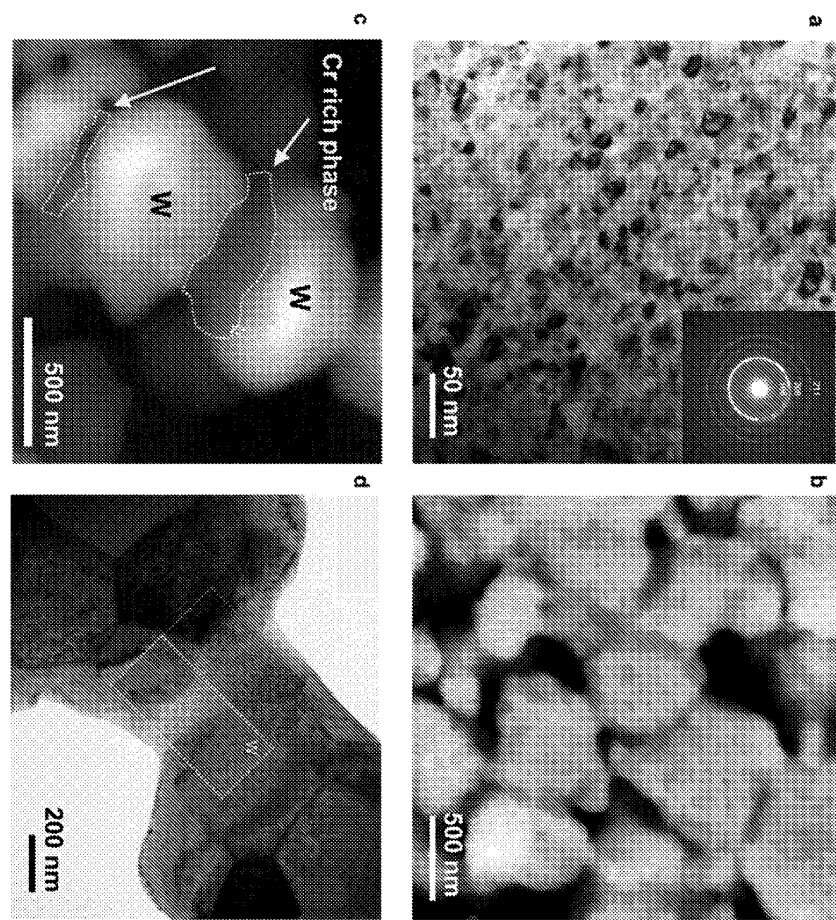
도면37



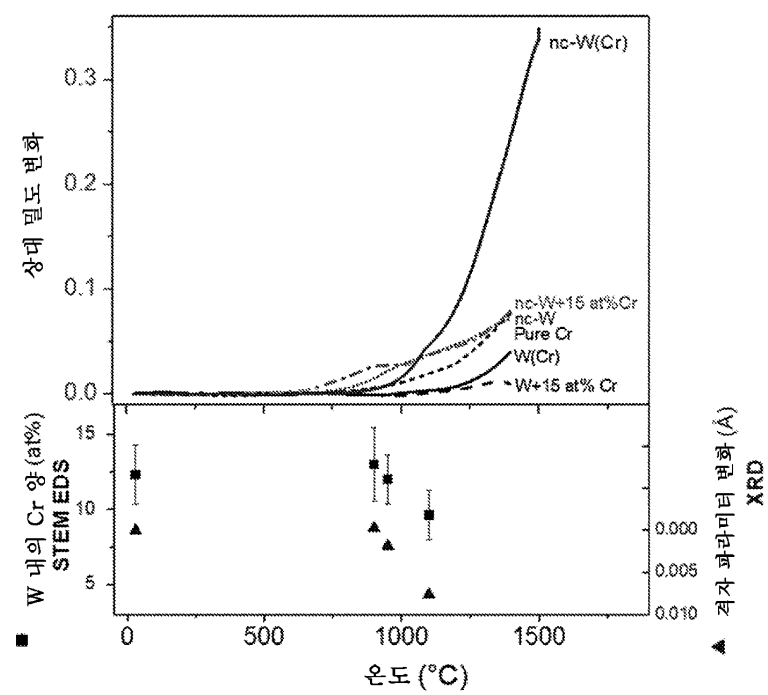
도면38



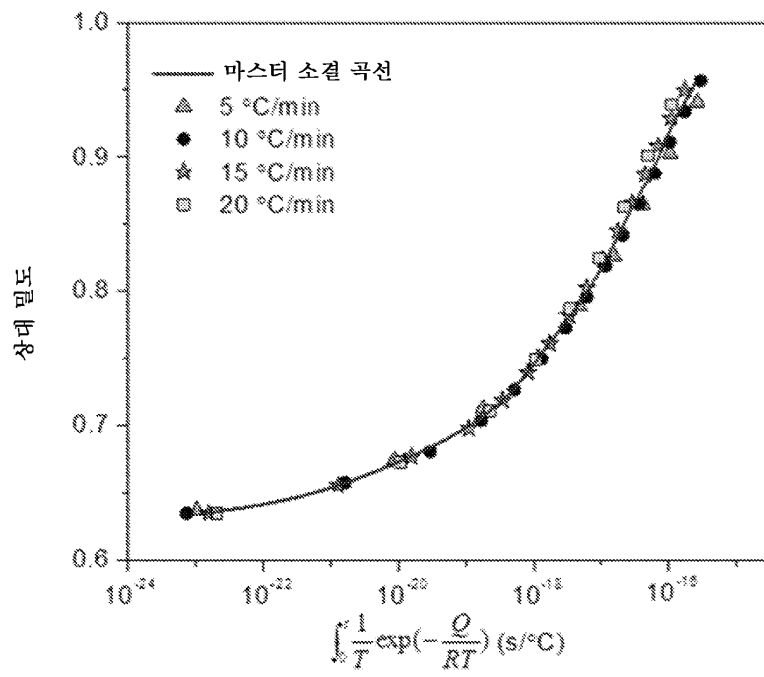
도면39



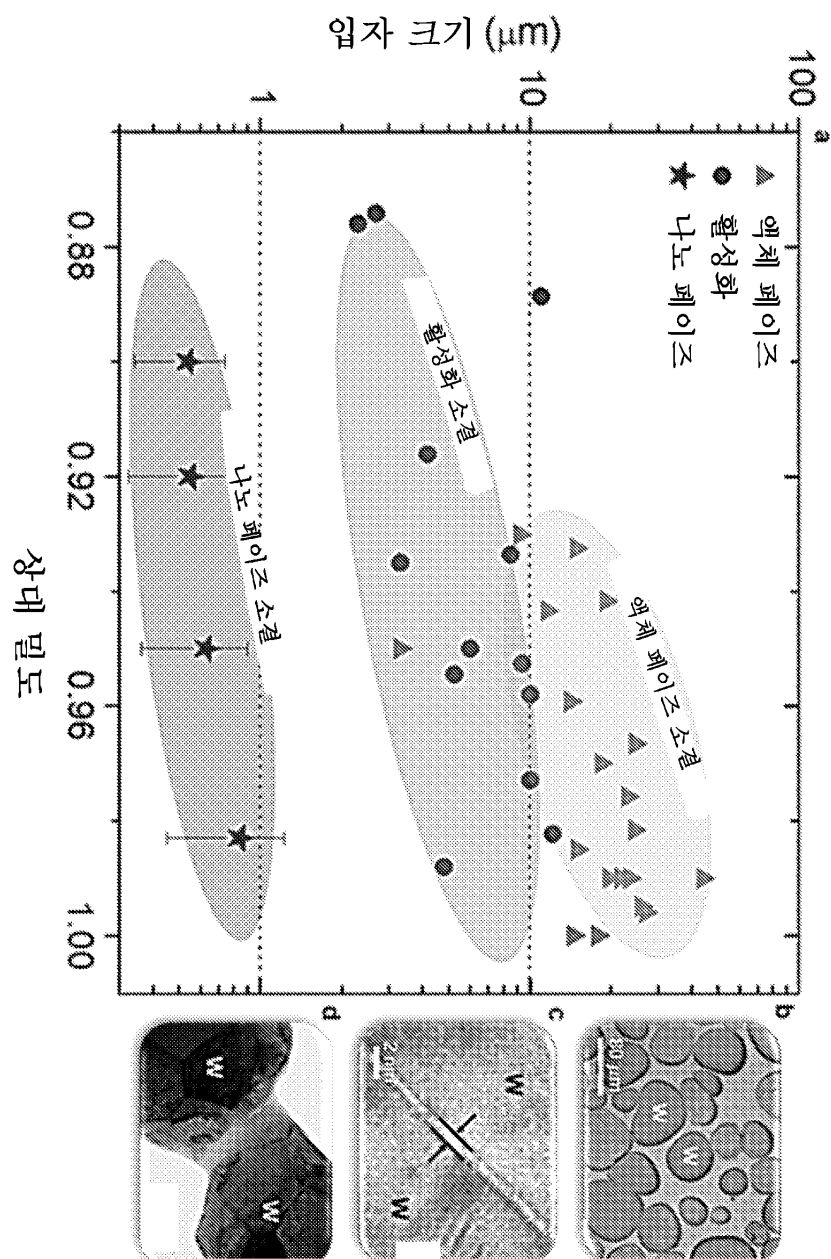
도면40



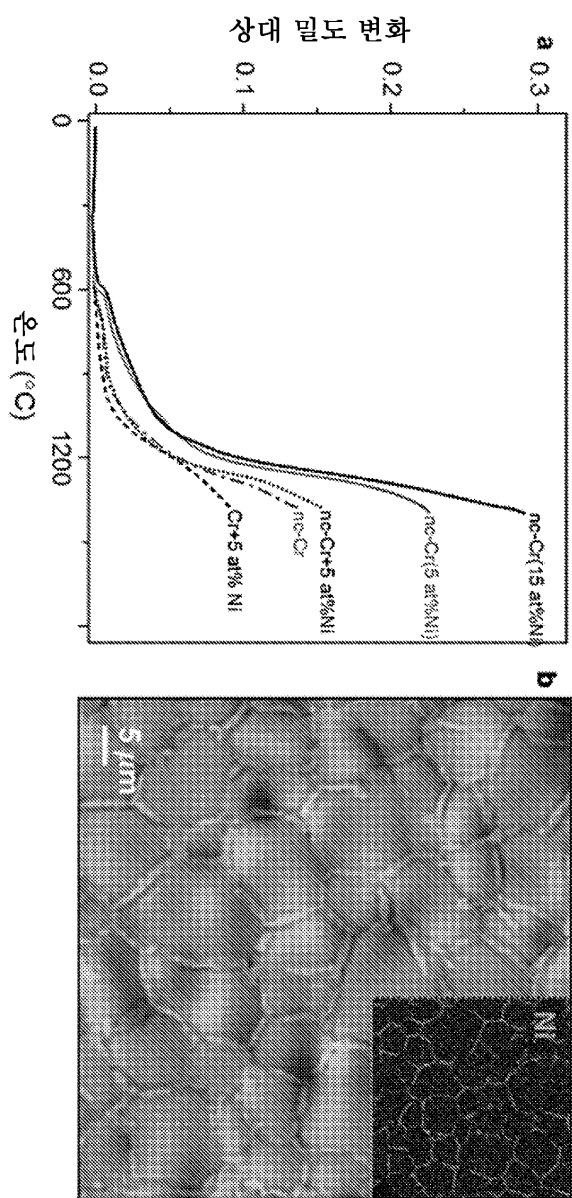
도면41



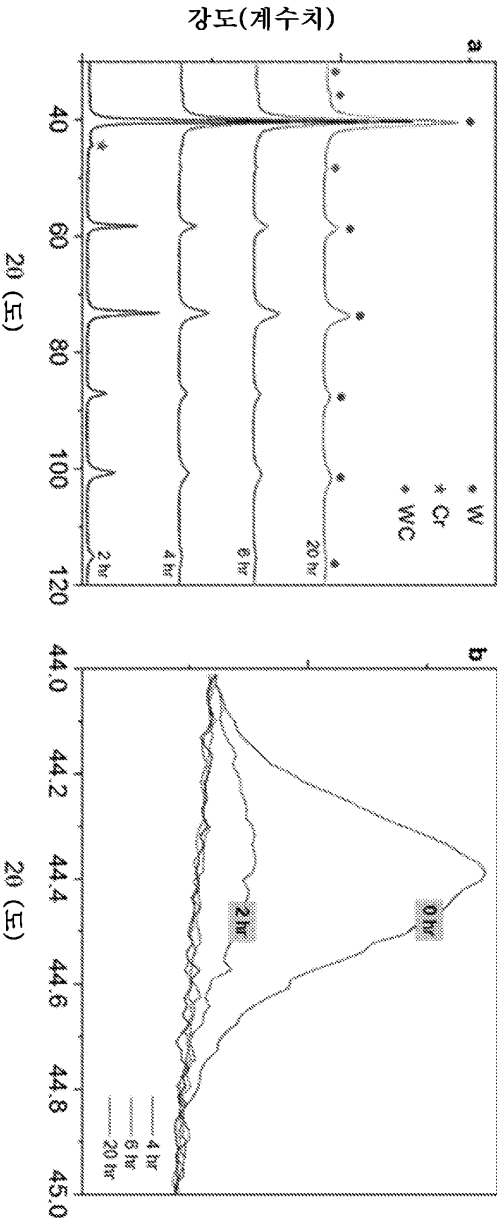
도면42



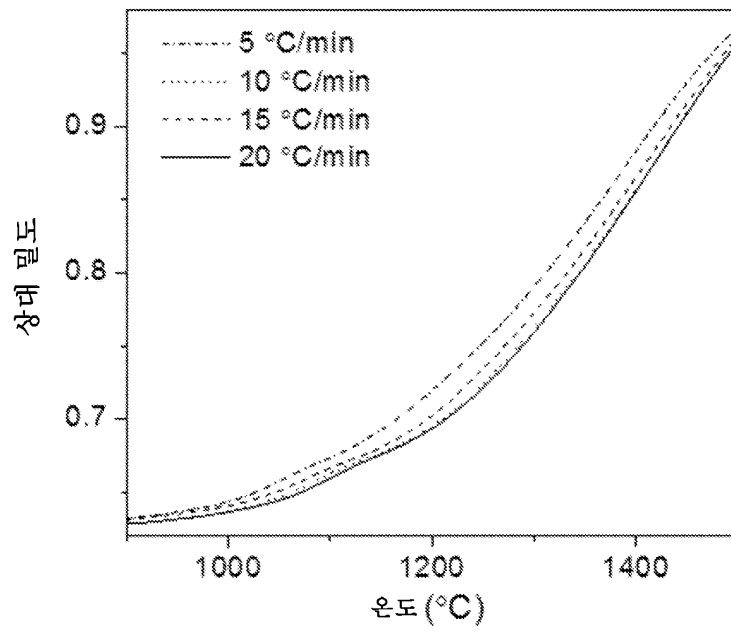
도면43



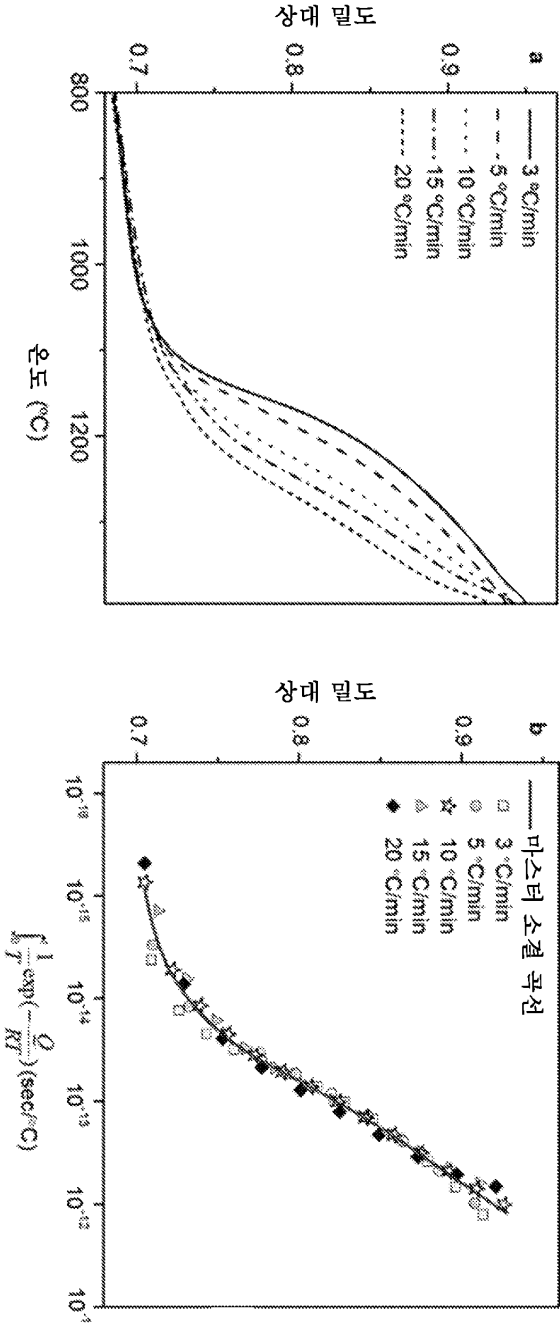
도면44



도면45



도면46



도면47

