

과공정 Al-25Si-X 내마모 합금의 분무 성형 및 특성 평가

李在哲, 石鉉光, 申敦秀*, 李浩仁
한국과학기술연구원 재료연구부
* 두레에어메탈(주) 기술연구소

Spray forming the wear resistant hypereutectic Al-25Si-X alloy and property evaluation

Hyun Kwang Seok, Jae Chul Lee, Don Soo Shin*, and Ho In Lee
Division of Materials Science and Engineering, Korea Institute of Science and Technology, Seoul
130-136, Korea

* R&D Center, Dooray Air Metal Ltd. Gasan-Dong, Seoul 153-023, Korea

Abstract : A comprehensive methodology to consolidate the hypereutectic Al-27Si-X alloy via spray forming was investigated in an attempt to judge the feasibility of this alloy in applying wear resistant components. Billets having desired shape and microstructures were fabricated using forming parameters obtained from numerical calculations. Prior to tube extrusion of the spray formed billets, effects of various extrusion conditions, such as extrusion ratio, die temperature, and die configuration, on microstructures of the billet were studied. Based on results obtained from the preliminary extrusion tests, the formed billets were then hot extruded into a tubular shape. Various material properties of the extruded billet were measured and compared with the other candidate materials for anti-wear applications.

1. 서론

과공정 Al-Si합금은 내마모성이 우수할 뿐만 아니라 열팽창 계수와 밀도가 작으며 구조에 의한 성형이 쉽고 제조비가 비교적 저렴하여, 이 합금을 내마모성, 내열성 및 고강도를 필요로 하는 경량 구조재료로 응용하려는 연구가 활발히 진행되고 있다[1,2]. 특히 Si이 다량 첨가된 Al-Si-X 합금은 내마모성이 요구되는 실린더 라이너[3], 압축기 회전자[4,5] 등으로 사용 가능하다. 최근 독일 벤츠(Mercedes-Benz)사에서는 분무성형으로 제조한 Al-27%Si-X 합금을 실린더 라이너 형태로 압출한 후 양산 엔진에 적용한 결과 기존의 금속 복합재 실린더 라이너에 비해 훨씬 우수한 특성을 얻을 수 있었으며, 제조비 또한 60-70% 낮출 수 있었다는 보고가 발표되었다[3]. 이는 과공정 Al-Si-X 합금을 실린더 라이너에 적용할 경우, Si 입자가 기존 복합재의 강화재로 사용되는 휘스커나 입자상의 SiC 또는 단섬유 Al₂O₃에 비해 유효성이 우수하여 라이너재 및 상대 재료의 마모량 및 엔진 소음을 감소시키며, Si의 낮은 열팽창 계수에

의해 엔진 블록과 라이너의 틈새 간격의 정합성을 유지할 수 있어 엔진의 출력과 연비를 증가시킬 수 있다.

그러나 일반 주조법으로 과공정 Al-Si합금을 제조할 경우 Si 첨가량이 증가할수록 초정 Si입자가 조대하게 정출하여 오히려 기계적 특성과 기계 가공성이 나빠진다[6,7]. 이러한 문제를 해결하고자 급속 응고법의 일종인 분말 야금법을 이용하여 초정 Si를 미세화하는 방법과 개량 처리제를 첨가하는 방법 등이 도입되었다. 분말야금법으로 과공정 Al-Si 합금을 제조할 경우 분말제조-채거름-밀봉-탈가스-압출 등의 복잡한 중간공정[8]에 의해 제조 원가가 높아지는 단점이 있다. 개량처리제를 첨가하여 주조할 경우 Si입자의 미세화 조건이 까다롭고 Si입자 크기를 약 20-30 μm 이하로 제어하기 어려운 단점이 있다.

본 연구팀은 자체설계 제작한 파일로트 규모의 분무성형장치를 이용하여 과공정 Al-25Si-X(in at.%) 합금 빌렛을 제조하고, 제조된 빌렛을 열간압출하여 Si입자가 약 15 μm 이하로 균일하게 분산된 과공정 Al-25Si-X 합금 튜브(관)로 성형하였다. 본 연구에서는 분무성형 및 압출 조건에 따른 Al-25Si-X 합금의 미세조직 변화를 고찰하고, 압출성형된 재료의 기계적 특성을 측정하여 실린더 라이너 재료로서의 응용가능성을 평가하고자 한다.

2. 이론적 배경

과공정 Al-25Si-X 합금(여기서 X는 미량원소)은 용점이 높고 응고잠열이 크기 때문에 일반 Si합금의 분무성형에 비하여 그 성형이 다소 어렵다. 이 합금의 경우 분무 온도가 낮으면 분무 성형 도중 초정이 형성되어 용탕 점도가 높아지며 이는 조업중 분무기의 오리피스(용탕 유출구) 막힘의 원인이 된다. 반대로 용탕 온도가 높으면 응고 잠열에 의한 온도 상승 효과에 의해 성형부의 표면 온도가 상승하여 기공이 증가하거나 성형부가 불규칙한 형상을 나타내게 된다. 따라서 초기용탕 온도를 가능한 높이고 분무거리를 크게 하면 비교적 안전하게 작업할 수 있다. 그러나 분무거리가 증가할수록 용탕 회수율이 감소하며, 분무 온도가 높을수록 에너지 소모율이 증가하여 경제성이 떨어지므로 최적의 분무성형 조건을 결정할 필요가 있다. 또한 분무성형시의 열적 조건은 성형체의 미세 조직에도 큰 영향을 미치므로 분무 성형시의 유입 액적 및 성형체의 열적 상태를 예측하는 것은 매우 중요하다. 자세한 성형체의 온도 분포 계산 방법은 저자들의 기 발표 논문[13]에 수록 하였다.

2.1 비행 액적의 온도 계산 및 고상율 예측

건전한 분무성형체를 제조하기 위해서는 비행액적이 성형체에 충돌하기 전에 액적내의 고상율이 적절한 상태를 유지하고 있어야한다. 액적내의 고상율은 온도에 따라 변화하지만 액적의 온도가 공정온도에 도달하여 공정반응이 시작하게 되면 액적은 온도변화가 없이 고상율만 증가하게 된다. 따라서 분무성형시 성형체의 표면에 유입되는 액적의 고상율을 계산하기 위하여 액적의 엔탈피를 계산하는 방법을 이용하였다. 분부기에서 생성된 액적은 구형이며 비행중 액적 내부에서의 온도 구배는 없다고 가정하였다. 액적의 응고는 완전한 액상상태에서의 냉각, 편석응고, 공정응고 그리고 완전한 고상상태의 냉각 단계를 거치는 것으로 가정하여 각 단계에서 식(1)의 열평형식을 계산하였다[9,10]. 본 연구에서는 엔탈피를 액적의 온도 및 고상율의 함수로 표시하기 위하여 액상에서의 핵생성시 과냉도를 0°C로 하였다[11].

$$C_d \frac{dT(D_i)}{dt} - \Delta H_f \frac{df_s}{dt} = -6 \frac{h}{\rho_d D_i} [T(D_i) - T_g] \quad (1)$$

여기서 C_d 는 액적의 열용량, $T(D_i)$ 는 액적 온도, t 는 시간, T_g 는 가스 온도, f_s 는 고상분율, ρ_d 는 액적의 밀도, D_i 는 액적의 지름, h 는 액적 표면의 열전달 계수 그리고 ΔH_f 는 응고잠열이다. 비행액적의 온도 변화에 관한 위의 계산 방법은 실험적으로도 충분히 검증되었다[12].

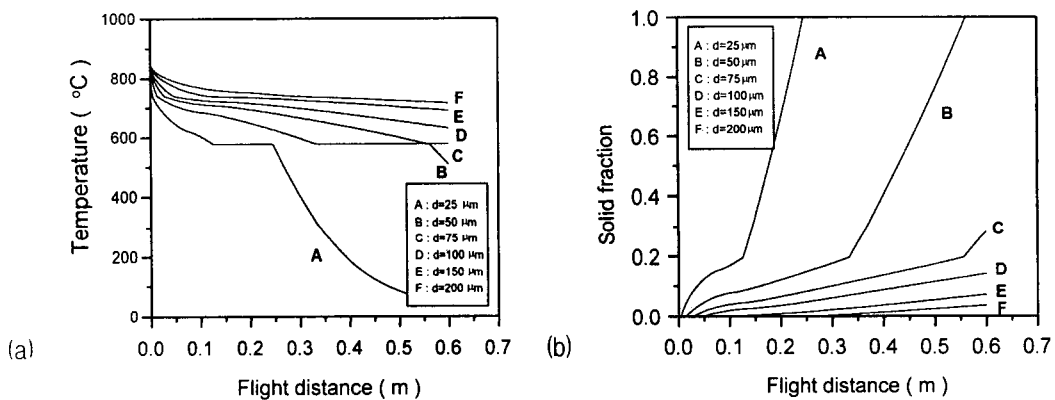


Fig.1 Variations in (a) temperature and (b) solid fraction of droplets during flight calculated as a function of the droplet size and the flight distance.

그림 1은 초기 용탕온도 850℃, 초기 분무가스 속도 200%의 분무조건에서의 액적 크기 및 비행거리에 따른 액적의 온도 및 고상률 계산 결과이다. Al-25Si-X와 같이 응고 도중 온도 변화가 없는 공정 응고의 비중이 큰 합금의 경우 성형체의 열적 상태를 예측하기 위해서는 액적의 온도 및 고상률을 동시에 고려하여야 한다. 따라서 식(2)를 사용하여 온도 및 고상률의 함수인 엔탈피를 액적 크기에 따라 계산하였다.

$$H(D_i) = \Delta H_f (1 - f_s) + [C_s \cdot f_s + C_l \cdot (1 - f_s)] [T(D_i) - T_{ref}] \quad (2)$$

Al-25Si-X합금의 경우 초정 반응 및 공정 반응시의 응고 잠열차이가 매우 크다. 따라서 식(2)의 응고 잠열항을 식(3)과 같이 수정하여 계산하였다.

$$\Delta H_f (1 - f_s) = \Delta H_e (1 - f_s) \quad , \quad (f_s > f_{so}) \quad (3-a)$$

$$\Delta H_f (1 - f_s) = \Delta H_e (1 - f_{so}) + \Delta H_p (f_{so} - f_s) \quad , \quad (f_s < f_{so}) \quad (3-b)$$

여기서 ΔH_e 는 공정 반응시의 응고잠열, ΔH_p 는 초정 반응시의 응고잠열이며, f_{so} 는 초정 응고 완료시의 고상률이다. 그림2는 식(2)에 의하여 고상률이 1인 공정온도에서의 엔탈피 H_{ref} 를 0 J/kg으로 하여 계산된 온도 및 고상률에 따른 Al-25Si-X합금의 엔탈피 변화 곡선이다.

고온의 액적이 냉각됨에 따라 엔탈피는 α 에서 β 로 감소한다. 이는 액상의 냉각에 따른 엔탈피 감소과정이다. 편석응고가 진행되면서 엔탈피는 β 에서 γ 로 감소한다. 공정온도에 도달한 합금은 공정반응에 의해 엔탈피가 γ 에서 δ 로 급격히 감소한다. 응고가 완료된 후 합금의 온도가 계속 하강하면서 엔탈피는 δ 에서 ϵ 로 감소한다. 액적 온도가 하강함에 따라 고상분율은 $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow E$ 로 증가하며, 각각에서의 엔탈피 $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma \rightarrow \delta \rightarrow \epsilon$ 와 일대일 대응한다. 따라서 공정 온도에서도 엔탈피 변화로부터 액적의 온도와 고상분율을 동시에 계산할 수 있다.

2.2 유입액적의 평균고상률 계산

분무기로부터 생성된 액적은 서로 크기가 다르기 때문에 액적이 비행하는 동안 임의

의 비행거리에서의 액적의 온도 즉 고상율은 액적의 크기에 따라 변화한다. 따라서 건전한 성형체를 제조하기 위하여 성형체 표면에 도달된 전체 액적의 평균 고상율(평균 온도)을 알아야 하며, 이는 액적의 엔탈피와 입도분포를 고려함으로써 계산할 수 있다. 그림3은 액적의 비행 거리에 따른 엔탈피를 식(2)에 의해 계산한 결과이다.

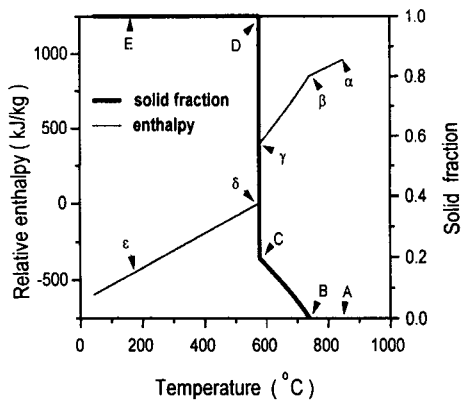


Fig.2 Calculated results showing variations in the relative enthalpy and corresponding solid fraction within droplets with respect to droplet temperature

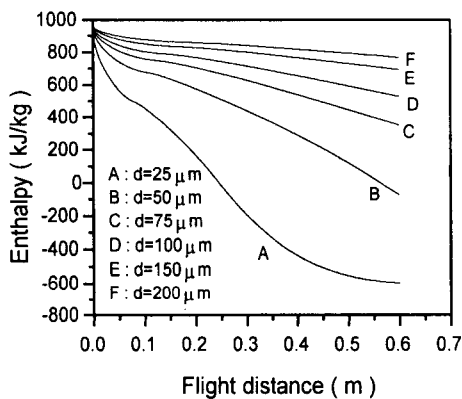


Fig.3 Variation in enthalpies of droplets having different size calculated as a function of droplet size.

그림 4는 이 연구에 사용된 분무기로 제조된 합금 분말의 입도 분포이다. 분말의 입도

분포를 고려한 비행액적의 평균 엔탈피를 다음과 같이 구할 수 있다.

$$H_s^m = \sum_i H(D_i) f(D_i) \quad (4)$$

H_s^m 은 평균 엔탈피, $H(D_i)$ 는 지름 d_i 인 액적의 엔탈피, $f(D_i)$ 는 지름 D_i 인 액적의 체적분율이다. 그림 5는 비행 액적의 거리에 따른 평균 엔탈피 계산 결과이다. 계산된 평균 엔탈피와 그림 2의 결과로부터 본 실험의 분무성형조건인 초기용탕온도 850℃, 분무가스속도 200%, 분무거리 450mm에서 성형체 표면에 유입되는 액적의 평균 온도는 공정 온도 577℃이며 이에 상응되는 평균 고상률은 24.3%정도로 예측되었다.

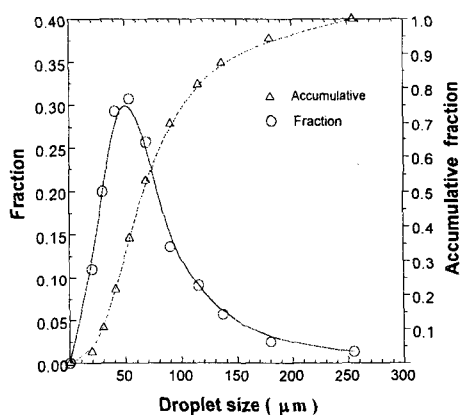


Fig.4 A plot showing the size distribution of droplets

3. 실험 방법

3.1 분무성형체 제조 및 압출

분무성형 : 본 연구에 사용된 재료는 상용 A390(Al-18Si-X) 합금에 적정량의 Si을 첨가한 Al-25Si-X 과공정 합금이다. Al-25Si-X 합금을 분무성형법으로 제조하기 위하여 본 실험에서 사용한 분무조건은 초기분무가스속도 200%, 기판하강속도 0.8mm/s, 분무각도 30°에서, 턴디쉬에서의 용탕온도 800-900℃, 분무거리를 300-450mm로 변화시키며 지름 300mm, 높이 500-1200mm의 봉상 성형체를 제조하였다. 용탕 분무 온도 850℃에서 가장 안정적으로 작업이 가능하였

으며, 이 분무온도에서 분무 거리를 450mm로 제어할 때 성형체의 기공률이 가장 작았다.

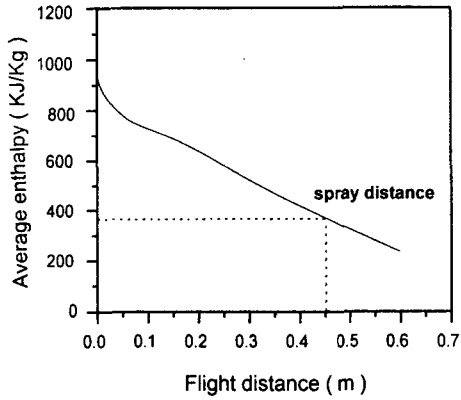


Fig.5 Variations in the average relative enthalpy of the sprayed Al-25Si binary alloy droplets calculated as a function of the flight distance.

예비압출시험 : 분무성형체를 관상으로 성형하기 위한 압출조건을 결정하기 위하여 제조된 분무성형체의 중심부에서 지름 50mm의 시편을 채취한 후 150톤 압출기를 사용하여 예비 압출시험을 하였다. 그림 6과 같이 압출다이 각도가 압출 방향에 대해 90도인 평 다이와 압출 방향과 25도 기울어진 원추형의 압출 다이를 사용하여 압출비 5:1~25:1, 압출 온도 400℃ ~ 500℃ 범위에서 압출하여 최적 압출조건을 결정하였다.

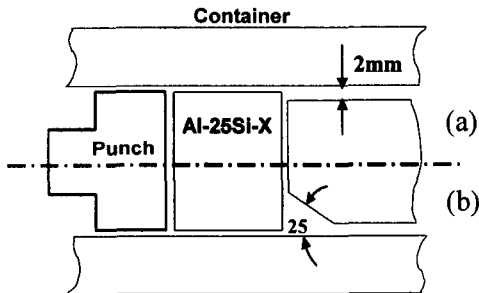


Fig.6 Schematics of the experimental setup showing configurations of (a) flat and (b) conical dies used to determine adequate extrusion conditions prior to the actual tube extrusion.

관(Tube) 압출 : 예비 압출 실험 결과에 따라 외경 97mm, 내경 77mm의 압출다이 및 만 드렐을 설계·제작하였으며, 분무성형체를 외경 230mm 높이 500mm로 가공한 후 2300톤 압출기 에서 초기 압출 온도 500℃, 정상상태에서의 압출 온도 460℃에서 압출하였다.

3.2 특성분석

압출 튜브에서 시편을 채취한 후 내마모특성, 인장특성 및 탄성 계수를 측정하였다. 모든 시편은 시험전 T6처리하였으며, T6열처리는 그림 7과 같이 495℃×2시간의 용체화처리 및 175℃×10시간의 시효처리 조건을 사용하였다. 탄성계수의 측정은 ASTM C848-78에 규정 된 음향공진법을 이용한 동적인 방법을 사용하였으며, 상세한 장치구조 및 측정방법에 대해서 는 본 저자의 기 보고된 논문에 수록하였다[14]. 내마모시험은 엔진내의 실린더 라이너에서의 습식윤활을 모사할 수 있도록 일반 상용 엔진윤활유와 ring-on-block형 내마모 시험장치를 이 용하여 시험하였다. 시험 링은 외경 35mm, 두께 8.8mm로 탄소강을 가공한 후 경질 크롬으로 도 금하였으며, 블록은 가로×세로×높이가 15.75×10.16×6.35mm 되도록 가공하였다. 링의 회전속 도는 197rpm으로 상대 미끄럼속도는 약 0.36%이며, 접촉하중은 약 135kg(500lbs)이다. 또한 이 결과를 일반적으로 사용되는 내마모 재료의 마모 특성과 비교하기 위하여 (Saffil+C)/AC8A 복합 재료, Duralcan 20% SiC/Al 복합재료 그리고 현재 대부분의 실린더라이너 재료로 사용되고 있 는 내마모 주철에 대해서도 시험하였다.

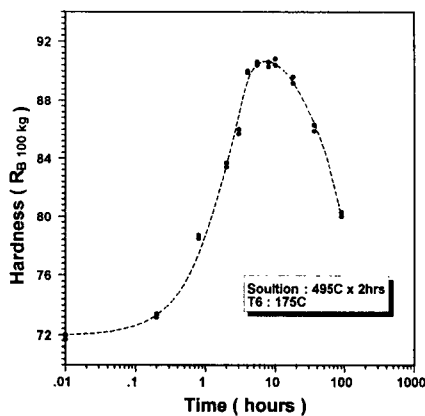


Fig.7 Variations in the hardness of the Al-25Si-X alloy as a function of aging time

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 압출에 따른 미세조직 변화

그림 8은 분무성형한 성형체의 내부조직으로 미세한 Si입자가 균일하게 분산되어 있음을 보여주며, 성형체내에 구형의 기공이 약 4-5% 존재하고 있다. 분무성형된 상태에서의 알루미늄 합금 성형체는 일반 주조재에 비해 강도가 낮다. 이는 분무성형시 비행 액적 표면에 형성된 산화막이 액적의 성형을 방해하는 것과 성형체 내부에 형성된 기공으로 인하여 주조재료보다 낮은 밀도를 나타내기 때문이다. 따라서 일반적으로 알루미늄 합금 분무성형체는 단조, 압출 등의 2차 가공에 의해 재료의 강도를 향상시키게 된다.

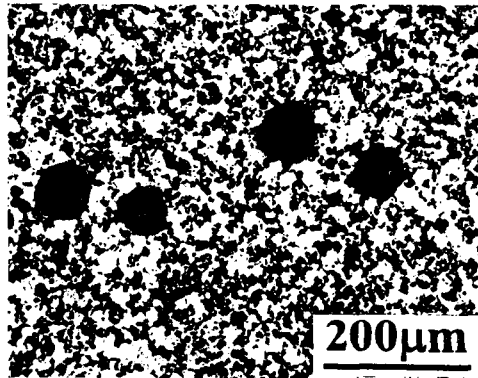


Fig.8 An optical micrograph of the as-fabricated Al-25Si-X alloy showing the size, shape, and distribution of Si particles and pores.

분무성형법으로 제조된 과공정 Al-Si합금의 경우 그림 9(a)와 (b)에서 보는바와 같이 단상의 α -Al 모재내에 미세한 Si 다결정 입자가 존재함을 알 수 있으며, 모재의 결정립 또한 상대적으로 미세한 등축정을 나타낸다. 분무성형체로부터 관찰된 이러한 다결정 Si입자는 분무성형과정 중 성형체의 높은 온도에 의하여 공정 Si과 초정 Si이 서로 합체하여 형성된 것으로, 이러한 Si 응집체는 압출시 낮은 외부 응력에 의해서도 쉽게 파괴되어 분리된다. 이와는 달리 그림 9(c)의 개량처리제로 미세화된 상용 과공정 Al-Si 합금의 경우 열처리에 의하여 구상화된 Si 공정과 평균 $40\mu\text{m}$ 크기의 단결정 형태의 초정 Si입자가 모재내에 분산되어 있다.

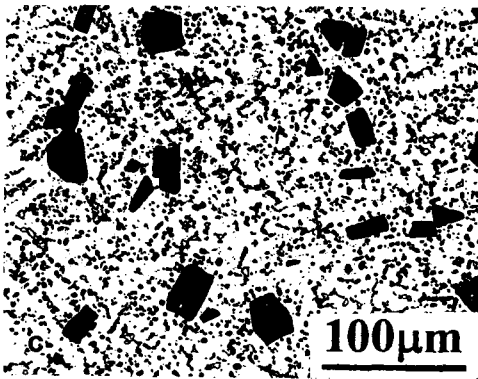
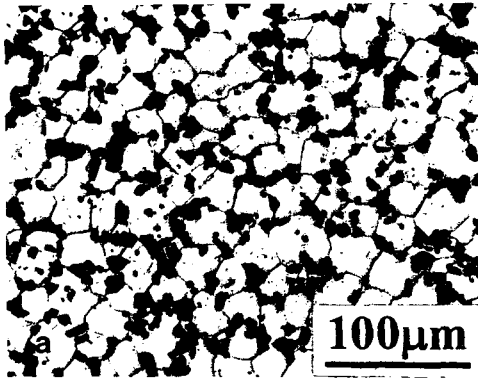


Fig.9 Micrographs of (a) the spray formed Al-18Si binary alloy showing the size, shape, and distribution of Si particles, (b) the Si particle extracted from the spray formed Al-18Si alloy showing the Si particle being polycrystalline, and (c) the commercial A390(Al-18Si-X) alloy

예비 압출시험을 통하여 압출비에 따른 조직의 변화를 조사하였다. 그림 10은 분무성형한 Al-25Si-X 합금(그림 7)을 압출 온도 430℃에서 평다이를 사용하여 압출비를 5:1, 25:1, 50:1로 변화시키며 압출한 사진이다. 압출과정을 통해 압출전의 조대한 Si입자가 전반적으로 미세하게 분산되었으나 압출비 25:1 이하에서는 초기의 기공이 완전히 제거되지 못하였음을 알 수 있다. 그러나 압출비 50:1의 경우 기공이 거의 제거된 건전한 압출재를 얻을 수 있었다.

압출온도에 따른 조직변화를 조사하기 위하여 분무성형한 빌렛을 압출비 25:1에서 컨테이너 온도를 400℃에서 500℃로 변화시키며 압출하였다. 동일한 압출 속도 0.2cm/s로 압출할 때 소요되는 압출력은 약 150톤에서 50톤으로 감소하였으나 압출재의 미세 조직에는 큰 변화가 없었다.

압출다이의 형태가 압출조직에 미치는 영향을 조사하기 위하여 압출다이가 압출 방향에 대해 25도 기울어진 원뿔형(Cornical) 다이를 사용하여 압출온도 450℃에서 압출비를 5:1, 10:1, 25:1로 변화시키며 압출하였다. 원뿔형 다이를 사용한 예비압출 시험결과 압출비에 관계없이 압출전의 분무성형체내에 존재하는 기공을 거의 제거할 수 있었으며, 그 조직은 그림

9(c)와 유사하였다. 이러한 사실은 평다이에 보다 원뿔형 다이를 사용함으로써 압출시 압출재가 받는 압축 응력이 커서 성형체 내부에 존재하는 기공이 효과적으로 제거되기 때문으로 사료된다. 이상의 실험 결과로부터 분무성형-압출 공정에 의해 Si입자가 미세하고 균일하게 분산된 과공정 Al-Si합금을 얻을 수 있다는 것을 알 수 있다.

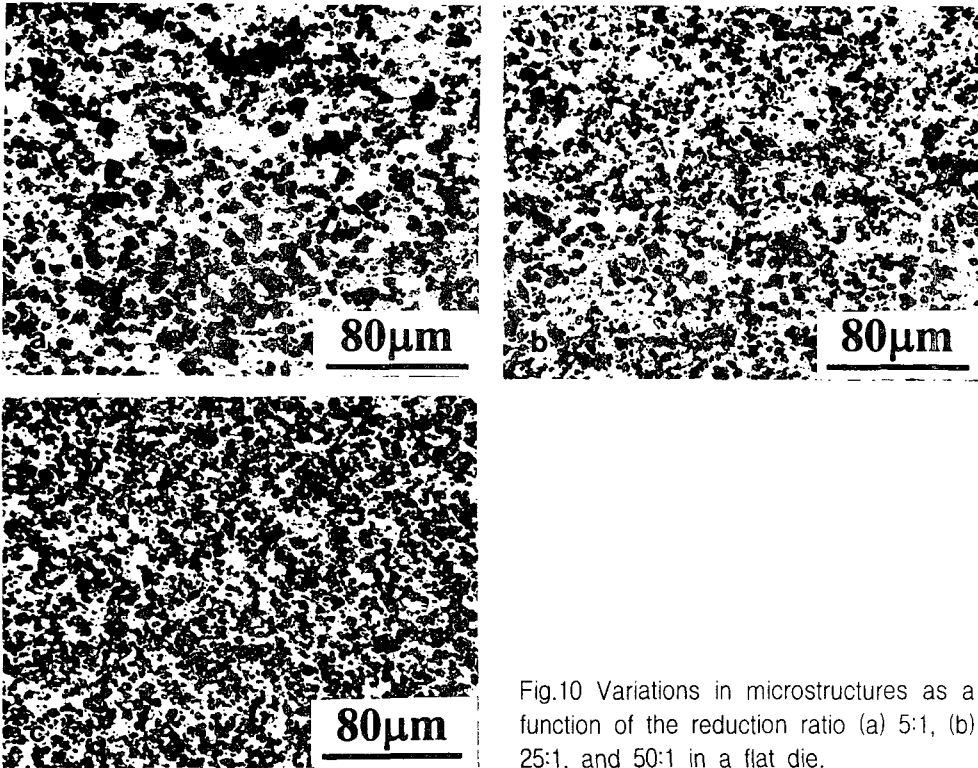


Fig.10 Variations in microstructures as a function of the reduction ratio (a) 5:1, (b) 25:1, and 50:1 in a flat die.

3.2 기계적 특성

분무성형한 직경 300mm의 성형체는 그림 11(a)와 같이 외경 230mm, 내경 70mm로 가공한 후, 2300톤 압출기로 그림 11(b)와 같은 외경 97mm, 내경 77mm의 관상으로 압출하였다. 재료의 특성을 평가하기 위하여 사용한 시편은 모두 압출재로부터 채취하였으며, 시험전 T6처리하였다. 그림 12(a)는 압출재의 광학조직으로서 기공이 거의 없는 Al 합금모재에 평균 13µm 크기의 미세한 Si 입자가 균일하게 분산되어 있음을 알 수 있다. 또한 모재의 입도도 비교적 작아 10µm 이내의 크기를 가지고 있음을 그림 12(b)의 광학조직을 통하여 확인할 수 있었다. 2mm

/분의 인장속도로 측정된 Al-25Si-X 합금의 인장강도 및 연신율은 각각 400~440MPa과 약 10%이었다. 이는 일반 주조공법으로 제조된 과공정 Al-Si합금의 물성과 비교할 때 매우 우수하며 이러한 물성향상에 대한 원인은 향후 분석 예정이다. 음향공진법으로 측정된 Al-25Si-X 합금의 동적영율은 88-89GPa로 비교적 일정하였으며, 이러한 사실은 분무성형 압출재내의 조직이 매우 균일함을 시사하고 있다.

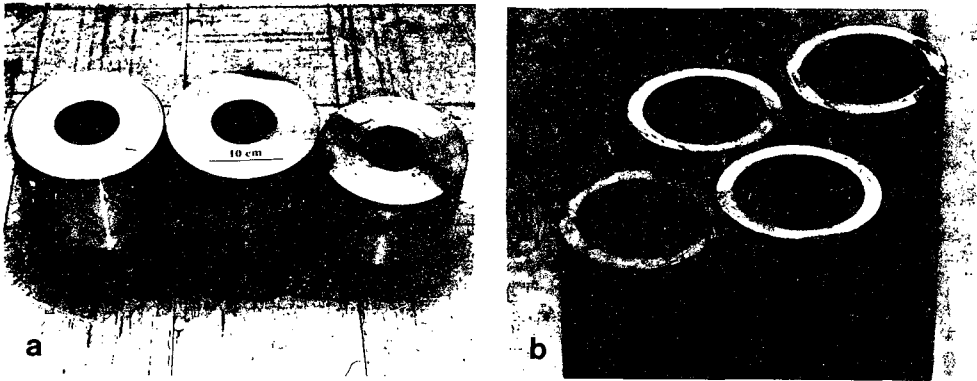


Fig.11(a) Spray formed billets machined prior to extrusion and (b) extruded tubes

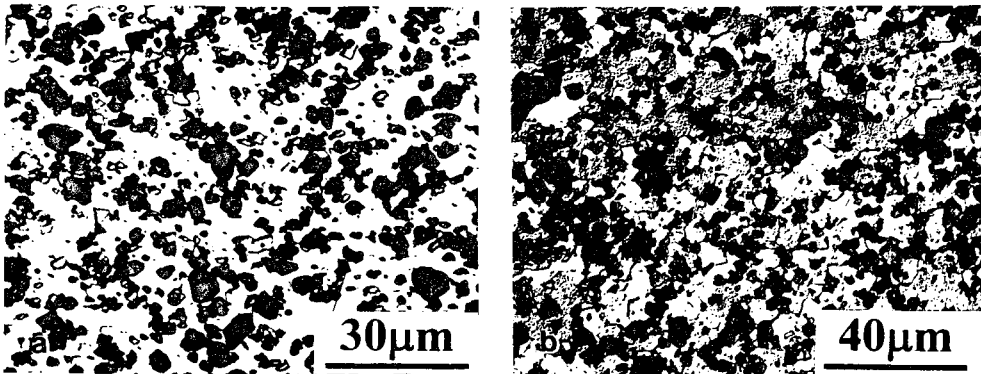


Fig.12 Microstructures of Al-25Si-X showing (a) the distribution of Si particles and (b) the matrix grain size of the as-extruded tube

그림 13은 Al-25Si-X 합금 및 현재 연구의 대상이 되고있는 여러 재료의 마멸율에 대한 예비 실험결과로서 3회 반복시험결과와 평균값을 나타낸다. 본 연구를 통하여 개발된

Al-27Si-X 합금의 경우 기존의 내마모 재료, 특히 현재 대부분의 실린더 라이너 재질로 사용하고 있는 내마모 주철의 마멸속도의 30~40% 정도로 측정되었으며, 또한 다른 내마모재의 마멸특성보다도 우수한 결과를 나타내었다. 이러한 사실을 바탕으로 앞으로 조속한 시일내에 이 합금을 실린더 라이너용 재료로 상용화할 수 있도록 Al-27Si-X 합금의 마멸특성에 대한 포괄적인 분석을 계획하고 있다.

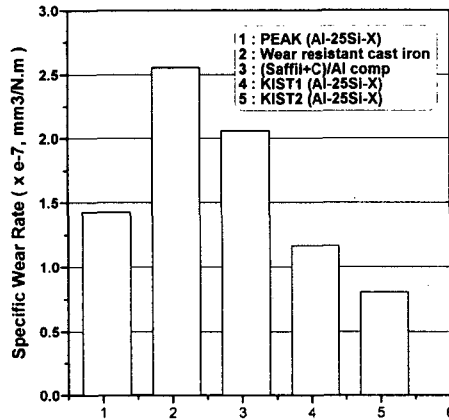


Fig.13 Plot showing specific wear rates for different test pieces

4. 결론

고농도의 Si를 함유한 Al-25Si-X 합금을 제조하기 위한 분무성형조건, 열간압출조건, 재료특성분석에 대한 연구를 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 성형체로 유입되는 분무액적의 평균 고상율은 유입액적의 평균 엔탈피를 계산함으로써 구할 수 있었다. 이 결과를 실제 분무성형시의 작업조건 특히 분무거리의 설정에 이용하면 결과 평균 액상분율 20-25% 정도에서 비교적 건전한 분무성형체를 제조할 수 있었다.

2. 분무성형된 빌렛은 열간 압출에 의하여 Si 입자가 미세하고 균일하게 분산된 관상의 Al-25Si-X 합금으로 성형하였다. 분무성형 상태에서 다결정 형태의 응집체로 존재하는 Si 입자는 압출비가 높을수록 서로 분리되어 미세하게 분산되었으며, 압출비 50:1로 압출한 경우 평균 13 μ m의 크기로 분산되었다.

3. 성형체 내부의 기공을 제거하기 위한 압출다이의 형상은 평 다이보다 압출 방향과

약 25도 기울어진 원뿔형 다이가 기공제거에 효과적이었으며, 이러한 기공제거 특성은 압출온도에 따라서는 큰 차이가 없었다.

4. 분무성형-압출한 Al-25Si-X 합금은 인장강도 400-440MPa, 연신율 10%, 영율 89GPa 정도로 우수한 기계적·물리적 특성을 나타내었다. Al-25Si-X 합금의 마멸속도는 현재 상용으로 사용하고 있는 대부분의 내마모재료에 비하여 우수한 특성을 나타내었다. 이와 같은 기계적·물리적 특성을 고려할 때 본 연구를 통하여 제조한 AL-25Si-X 합금은 가솔린 엔진용 실린더 라이너 재료로서 충분한 응용 가능성을 가진다고 판단된다.

5. 참고 문헌

1. H.I.Lee, K.H.Oh, D.H.Yeo *et al.* : "Development of Light Materials for Automotive Engine", Korea Institute of Science and Technology, Research Report (1993)
2. P.J.Ward, H.V.Atkinson, P.R.Anderson *et al.*, *Acta. Metall.*, 44 (1996) 1717
3. M.Scarlett, *Engine Technology International*, vol.3 (1998) 54
4. H.Sano, *The 2nd Inter. Conf. on Spray Forming*, (1993) 363
5. H.Sano, T.Tokizane, Y.Ohkubo, and K.Sibue, *Powder Metallurgy*, vol.36, (1993) 250
6. D.H.Kim, M.S. Thesis, Seoul National Univ. (1993)
7. Y.S.Choi, M.S. Thesis, Seoul National Univ. (1995)
8. T.Satoh, K.Okamoto, S.Nishida, and K.Matsuki, *Scripta Metall*, vol.33 (1995) 819
9. E.S.Lee and S.Ahn: *Acta. Metall.*, 42 (1994) 3231
10. P.S.Grant, B.Cantor and L. Katgerman: *Acta. Metall.*, 41 (1993) 3097
11. S.K. Kim, H.K.Seok, J.C.Lee, H.I.Lee, D.S.Shin, and H.Y.Ra, *J. Kor. Inst. Met. & Mater.* vol.36 (1998) 1439
12. J.C.Lee, H.K.Seok, D.S.Shin *et. al.*, *J. Kor. Inst. Met. & Mater.* vol.36 (1998) 973
13. H.K.Seok, D.H.Yeo, K.H.Oh, J.K.Yoon, H.Y.Ra and H.I.Lee, *J. Kor. Inst. Met. & Mater.* vol.36 (1998) 752
14. J.C.Lee, Y.Kim, and H.I.Lee, *Bull. Korean Inst. Met. Mat.*, vol.10 (1997) 259