

論 文

SiCp/Mg-Al 복합재료의 조직에 미치는 용융가공의 영향

윤여창*, 최정철**, 남태운***, 박익민****

Influence of Melt Processing Factors on Microstructures of SiCp/Mg-Al Composites

Yeo-Chang Yoon*, Jeong-Cheol Choi**, Tae-Woon Nam*** and Ik-Min Park****

Abstract

Mg-9wt.%Al and Mg-9wt.%-1.6wt%Zn/SiCp(particle size 40 μm) metal-matrix-composite specimens were manufactured by rheo-compocasting method, known for its effect of improving the wettability. The ceramic reinforcement particles(SiCp) were dispersed in the semi-solid magnesium alloy matrix slurry being vigorously stirred in a high frequency induction furnace under inert atmosphere.

A microstructural study of the dispersed particles in the specimens, prepared under different conditions as regards the time(10min, 20min, 30min) and temperature of the stirring, was made with the aid of optical microscope and SEM. The effect of superheating was also observed.

It is revealed that 30 minutes' stirring time of the semi-solid at 40% solid fraction temperature(Mg-9wt.%Al : 590°C, AZ91 : 576°C), as determined by the lever rule, gives a satisfactorily uniform distribution of the particles. The superheating is observed to enhance further the uniformity.

(Received June 5, 1993)

1. 서 론

비강도(인장강도/밀도), 경량성, 내열성 및 내마모성을 지닌 우수한 신소재의 개발이 요구되면서 경량의 기지금속에 기계적 강도가 뛰어난 세라믹 강화재를 분산시킨 금속기복합재료에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 금속기복합재료의 기지금속으로는 대표적으로 Al, Mg, Ti, Cu 등을 들 수 있으며, 첨가되는 강화재는 단섬유(short fiber), whisker, 분말 등의 형태를 갖는 B, C, SiC, Al₂O₃ 등이 주로 쓰인다^{1,2)}. 이 중 경량 복합재료로 가장 적절한 재료 중의 하나가 Mg을 기지로 한 복합재료라 할 수 있다. Mg은 자원이 풍부하고, 실용합금 중에서 가장 경량이면서 고강도합금을 만드는데 우수한 재료이다. 또한,

Mg합금은 낮은 융점과 밀도를 갖고 있기 때문에 금속기복합재료의 기지합금으로서 적합하다³⁾.

그러나 Mg재료는 고온에서 쉽게 산화되기 때문에 용해작업이 어려워서 아직 그 개발이 충분하지 못한 실정이다. 특히 국내에서는 Mg기 재료에 관한 연구가 그동안 부족했다. 또한, Mg합금 복합재료의 제조시 강화재와 기지 사이의 불량한 젖음성을 고려하여야 하며, 이를 극복할 수 있는 제조공정이 필요하다⁴⁾. Mg합금을 기지로 한 복합재료의 제조를 위하여 여러가지 제조법들이 있지만 특히, 실용적인 측면에서 Mg기 복합재료를 제조하는 가장 효율적인 공정은 squeeze casting법과 rheo-compocasting법의 2가지로 알려져 있다⁵⁾.

Rheo-compocasting법은 액상과 고상이 공존

*금강전원금속(주) 소재연구소(Material Research Institute, Kumkang Denger Metal Co., Ltd.)

**아주대학교 재료공학과(Dept. of Material Science and Eng., Ajou University)

***한양대학교 금속재료공학과(Dept. of Metallurgical Eng., Hanyang University)

****부산대학교 금속공학과(Dept. of Metallurgical En., Pusan National University)

하는 반용융상태에서 기계적 교반과 함께 세라믹 강화재를 첨가하고 주조함으로서 기지금속과 강화재간의 젖음성을 향상시켜 복합재료를 제조하는 방법이다. 이 방법은 교반속도에 따라 결정립의 크기를 변화시킬 수 있으며 복잡한 구조물의 제조에도 적합한 이점이 있어서 근래에 들어 분산강화복합재료의 제조방법으로서 활발한 연구가 진행되고 있다. 이 공정에서는 강화재의 표면 상태, 교반속도, 교반온도, 교반시간 등이 최적 제조공정을 좌우하는 인자들로 알려져 있으나^{6,7)}, Mg기 복합재료에 관해서는 아직 불명확한 점이 많다. Fig. 1에 본 실험에서 사용한 합금인 Mg-Al계와 Mg-Al-Zn계의 상태도를 나타내었다. 9wt.%Al이 포함된 합금은 Mg합금 중 실용상 가장 널리 쓰이는 것으로, 비교적 융점이 낮으며 고액공존영역이 넓어 rheo-compocasting법을 이용한 기지합금으로 적합하다.

본 실험에서는 반용융 상태의 Mg-9wt.%Al계 합금에 SiC입자를 첨가한 복합재료 제조시, 교반온도와 교반시간에 따른 강화재의 분산을 관찰하였고, 과열처리를 행하여 과열처리가 복합화에 미치는 영향과 분산거동에 관하여 조사검토하였다.

2. 실험방법

2.1 실험장치

Fig. 2에 본 실험장치의 개략도를 나타내었다. 주요장치인 고주파 진공유도용해로는 콘트롤러, 진공챔버, 유도코일 등으로 나눌 수 있다. 복합재료 제조를 위한 세부장치로는 DC 모터와 교반기 그리고 슬러리를 담는 고순도 흑연도가니, SiCp을 첨가할 수 있는 홀더 등이 있다. 또한 Mg이 대기중의 산소와 반응하여 쉽게 산화되기 때문에 이를 방지하기 위하여 불활성 가스인 Ar 가스를 수분제거용 필터를 통하여 챔버내에 주입하였다.

2.2 사편제작

실험에 사용한 중간합금은 순Mg, Al, 그리고 Zn주괴를 원료로 하여 제조한 ASTM AZ91의 기본조성인 Mg-9wt.%Al(액상선 온도 : 608°C, 고상선 온도 : 496°C)과 Mg-9wt.%Al-1.6wt.%

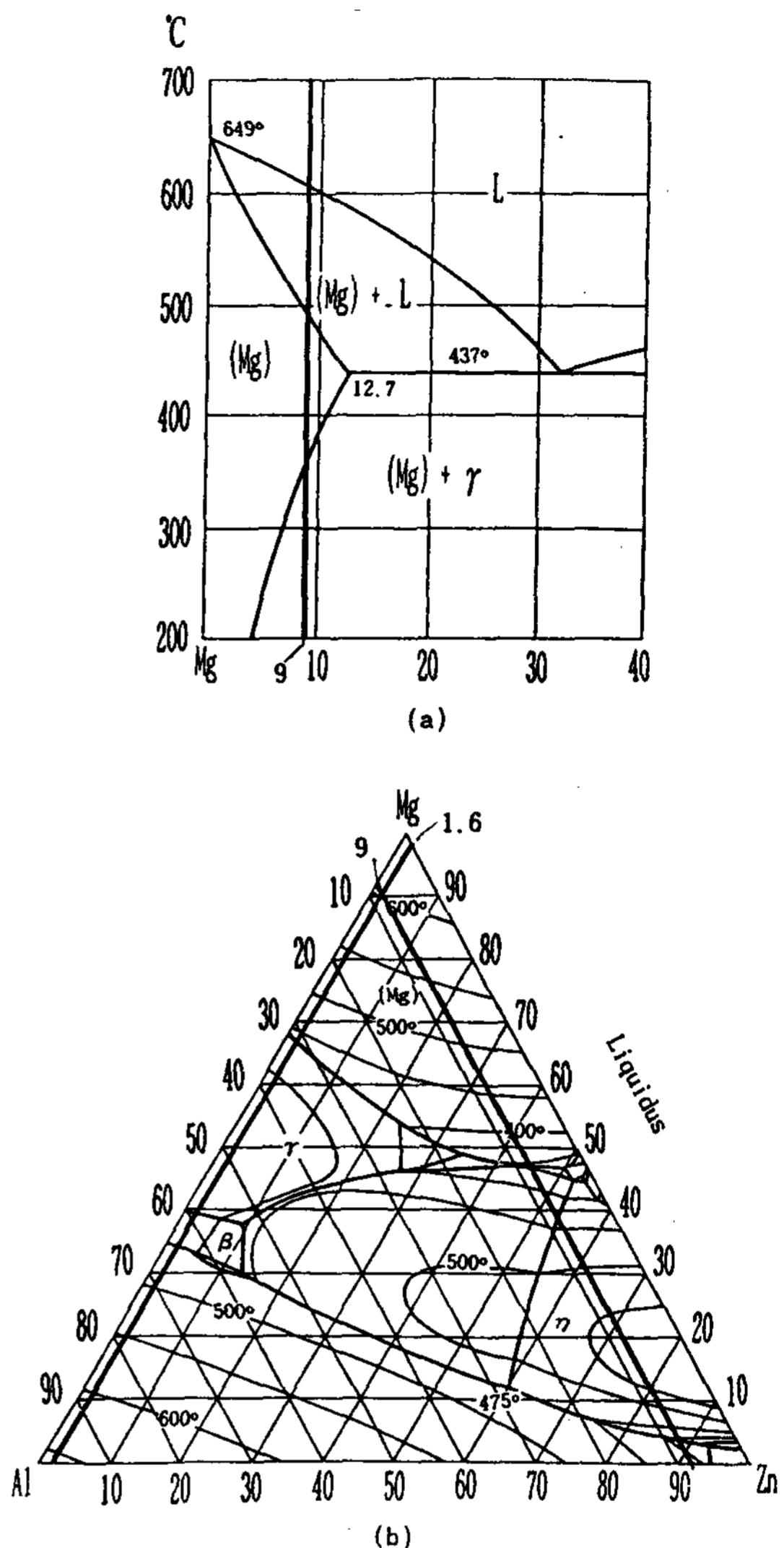


Fig. 1. Phase diagrams of Mg-Al(a) and Mg-Al-Zn(b)

Zn(액상선 온도 : 596°C, 고상선 온도 : 468°C) 합금을 준비하였다.

Table 1에 본 실험에서 사용한 중간합금의 조성을 나타낸다. 이를 두가지 중간합금에는 400 mesh, 평균입경 약 40μm인 SiCp(99.9%)를 종류수로 세척한 다음 아세톤 용매내에서 초음파세척기로 세척한 후, 드라이오븐에 넣어 100°C로 완전히 건조하여 준비하였다. 준비된 중간합금은 알루미나분말로 코팅한 고순도 흑연도가니에서 약 660°C로 용해하였다. 세척된 SiCp은 660°C에

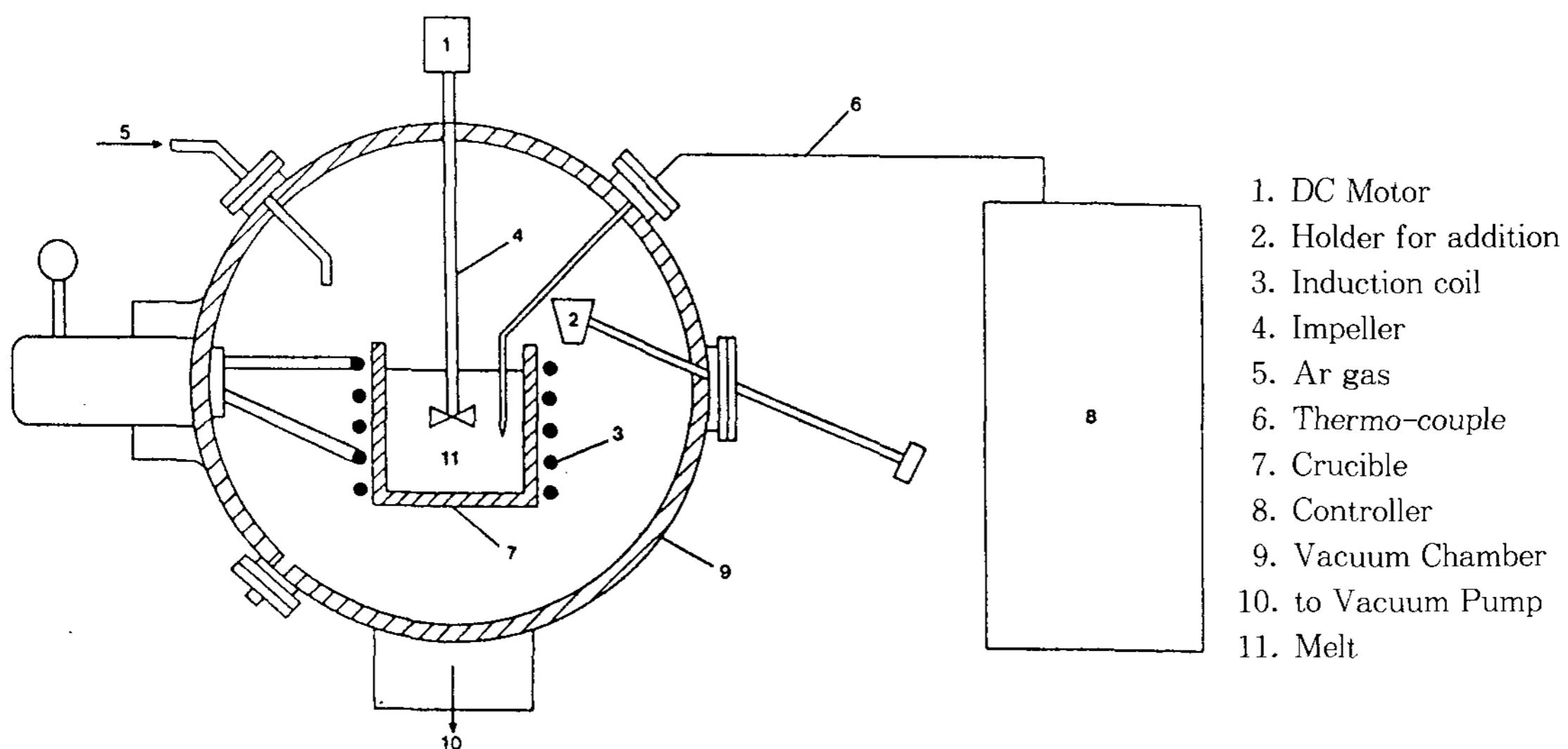


Fig. 2. Schematic diagram of experimental apparatus.

서 400rpm의 속도로 교반하면서 합금의 고상을 20% (Mg-Al : 604°C, Mg-Al-Zn : 591°C)와 40% (Mg-Al : 590°C, Mg-Al-Zn : 576°C)의 온도로 각각 강하시켜 유지하면서 5wt.% 첨가하였으며, SiCp의 첨가로 인한 용탕의 온도변화를 방지하기 위하여 1g/min의 느린 속도로 첨가하였다. 고상률(f_s)은 다음과 같이 예측하였다⁸⁾.

$$f_s = [(T_1 - T) / (T_1 - T_s)]^{1/2} \times 100$$

(T_1 : 액상선, T_s : 고상선)

SiCp의 첨가 완료후 강화재의 분산도를 관찰하기 위하여 각 교반온도와 교반시간 10분, 20분, 30분에서 자체제작한 소형 레이들을 이용하여 시료를 채취후 Ar가스로 급랭하였다. 채취후 남은 용탕은 660°C까지 재용해(미과열처리, 이하 재용해)후 35mmφ의 봉형흑연주형에 주조하였다. 주조된 시편은 다시 일부를 과열처리 즉, 850°C~870°C에서 약 15분간 유지후 봉형흑연몰드에 주조한 시편을 얻었다.

Table 1. Chemical compositions of the matrix alloys.(wt.%)

Alloy	Elements								
	Al	Zn	Mn	Si	Cu	Ca	Fe	Ni	Mg
Mg-Al	8.90	0.01	0.01	0.13	0.06	0.07	0.10	0.15	bal.
Mg-Al-Zn	9.20	1.55	0.20	0.30	0.15	0.06	0.01	0.13	bal.

2.3 시편관찰

2.3.1 거시조직관찰

제작된 시편은 절단하여 사포 #1200까지 그라인딩후 결정립미세화 정도를 관찰하기 위하여 부식액(12g CrO₃+15ml HNO₃+85ml H₂O)으로 적당한 거시조직이 보일 때까지 부식한 다음, 수세하여 건조시킨후 조직을 육안으로 관찰하였다⁹⁾.

2.3.2 미시조직관찰

관 고상률의 온도와 교반시간에 따른 복합화 과정의 시편, 재용해 및 과열처리한 각각의 시편은 강화재의 미세분산을 관찰하기 위하여 그라인딩과 천연마를 거쳐 광학현미경으로 관찰하였다. 고상률 시편은 (1ml HF(48%)+99ml H₂O)로 부식하였다⁹⁾.

2.3.3 주사전자현미경관찰

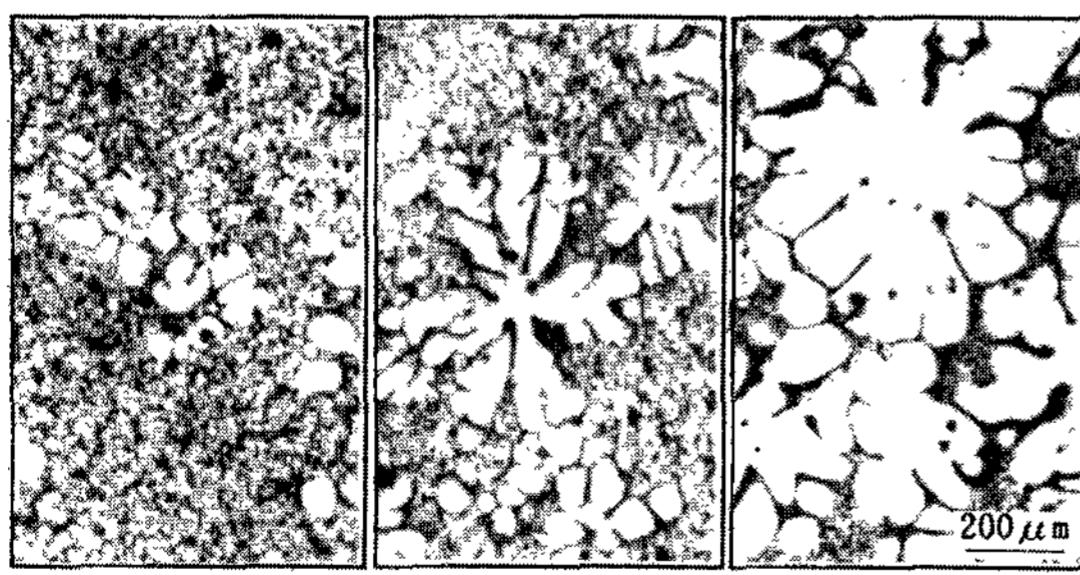
강화재와 기지합금 사이의 결합상태 및 합금성분의 분포를 관찰하기 위하여 주사식 전자현미경으로 조직을 관찰하고 EDS분석을 행하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 교반온도 및 교반시간에 따른 조직의 변화

Photo 1에 복합화하기 전의 Mg-9wt.% Al 2원계를 반용융상태인 각 온도에서 수냉한 조직사진을 나타낸다. 고상률은 각각 20%, 40%, 60%이

며, 실측치와 Mg-Al 2원상태도에서의 계산치는 잘 일치했다. 조대한 덴드라이트 모양이 Mg의 초정 α 로서 반용융상태에서의 고상이며, 응고과정 중 액상선으로부터 초정 α 를 정출하고, 온도강하와 함께 즉 고상률이 높아질수록 이것이 성장하여 (c)로 갈수록 조대해진다. 이는 고상률의 증가에 따라 덴드라이트의 성장이 반용융상태에서 이루어짐을 의미한다. 덴드라이트의 간극 및 주위에는 원래 액상이었던 부분이 급랭으로 인하여 미세한 덴드라이트 조직을 보이고 있다. 작고 검은 부분은 소입에 의해 급랭응고중 비평형응고로, 고액계면 전방에 Al용질농도가 농축되어 공정조성까지 도달한 후, 공정반응에 의하여 $\alpha+\gamma$ ($Mg_{17}Al_{12}$)가 정출한 것이다. Zn 첨가합금은 Fig. 1 (b)에서와 같이 각 온도와 합금성분의 조성에 따라 여러 종류의 화합물이 정출한다^{6~9)}. 이러한 반용융상태에서 강화재를 첨가했을 경우, 강화재가 액상영역으로 침적하게 되며 Photo 1에서 알 수 있듯이 온도감소에 따라 고상률이 증가하게 되어 SiC가 존재할 수 있는 부위가 제한된다. 즉, 고상률의 증가는 점성도를 증가시켜 강화재의 분산을 향상시키지만 지나친 고상률의 증가는 상대적으로 액상량이 감소하고 유동성이 감소하기 때문에 강화재가 좁은 액상영역으로 미시편재될 수 있으므로 알맞은 고상률의 유지가 필요하다.



(a) 20% (604°C) (b) 40% (590°C) (c) 60% (568°C)

Photo 1. Solid fraction in Mg-Al slurry.

Photo 1 (c)에 나타낸 고상률 60%일 때는 유동성이 너무 낮아서 예비실험결과 강화재의 심한 편재는 물론 대부분의 강화재가 복합화되지 못하고 슬러리 표면위에 남아 결국 손실되기 때문에 본 실험에서는 제외하였다. 이미 언급한 바와 같이 rheo-compocasting법에서 최적의 공정을 좌우하는 것은 강화재의 표면상태, 교반속도, 교반온도, 교반시간 등으로 보고되어 있지만, 본 실험에서는 장치의 특성을 고려하여 교반속도는 400rpm으로 고정하고 교반시간 및 교반온도를 변화시켜 시편을 제조하였다⁷⁾. 교반온도는 상태도를 기준으로 레버룰에 의해 계산된 고상률 20%와 40%를 택하였다.

본 실험에서 사용한 SiCp의 주사식 전자현미경 사진을 Photo 2에 나타내었다. SiCp는 그 크기가 400 mesh으로 평균입경이 40μm이며 고상의 분말로 되어 있다. 이러한 분말을 이용하여 다음과 같은 복합재료를 만들었다. Photo 3은 Mg-9wt.%Al 합금에 SiCp를 5wt.% 첨가하여 각각의 고상률 20%와 40%에서 10분, 20분, 30분간 교반하여 강화재 입자들의 분산도를 보인 것이다. 부식을 하지 않았으므로 Photo 1에서 관찰된 덴드라이트 조직은 SiC와의 농담 차이에 의해 잘 식별되지 않는다. Photo 3에서 크고 검게 나타난 부분은 기지합금의 슬러리내에 분산되지 않고 남아있는 SiCp이 포함된 기공이며 교반시간의 부족으로 복합화되지 않은 강화재 입자들로 고찰된다. 이러한 현상은 주로 10분, 20분의 교반시간에서 관찰되고 있다. 이들은 각 교반온도에서 10분, 20분, 30분으로 교반시간이 증가함으로써 효과적으로 파괴되어 기지금속내에 분산되는 것을 알 수 있다. 또한, 이미 보고된 바에 따르면 고온에서 진행되는 항온교반이기 때문에 교반시간이 증가하면 고상이 조대화되어 강화재

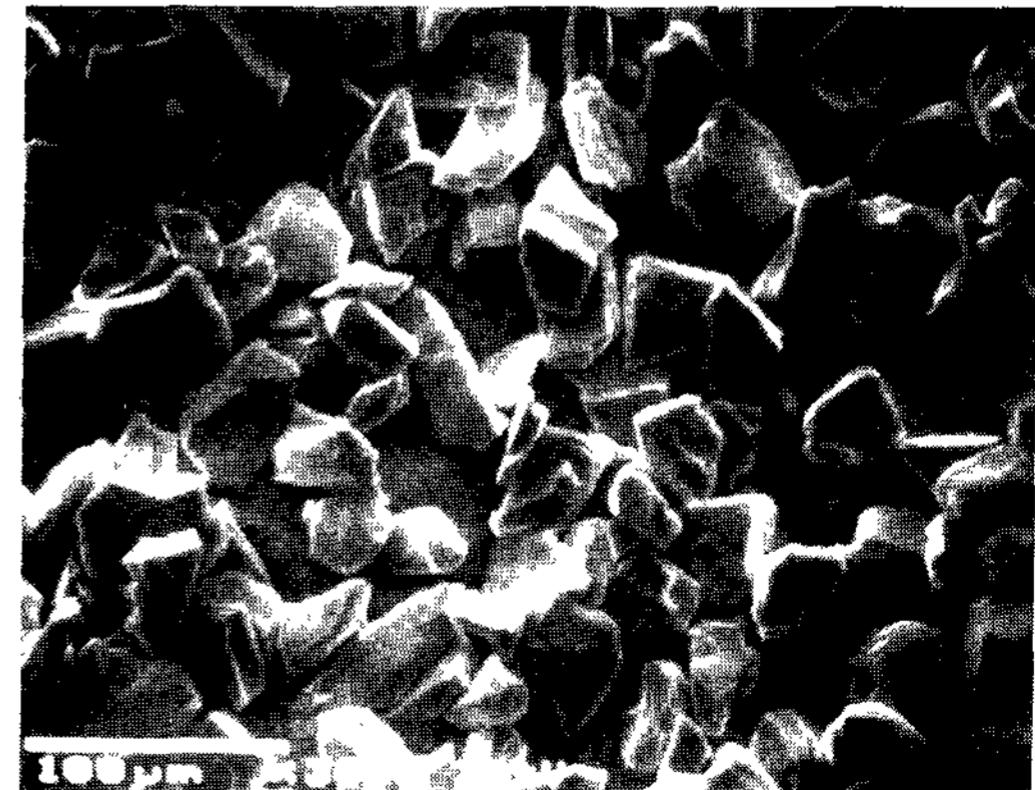


Photo 2. Scanning electron micrograph of the SiC particles.

의 균일한 분산에 저해가 된다⁶⁾. 그러므로, 경제성 뿐만아니라 기공의 감소와 강화재의 분산정도를 감안하면 본 실험에 사용한 합금에서는 30분의 교반시간은 비교적 적당하다고 사료된다.

고상을 20%인 Photo 3 (a)와 고상을 40%인 Photo 3 (b)를 비교해 보면 SiCp의 분산도는 거의 비슷한 경향을 보이지만 고상을 20%인 경우는 고상을 40%보다 비교적 고상량이 적어서 유동성이 높기 때문에 첨가된 강화재가 슬러리의 밑부분 즉, 도가니의 바닥이나 벽에 편재되어 기지내로 효과적으로 복합화 되지 않는 경향을 보

였다. 이러한 원인으로 고상을 20%일 때 기지내의 강화재수는 매우 적게 나타난다. 따라서 적절한 유동성을 지닌 고상을 40%일 때가 복합재료 제조시 가장 적합한 온도라고 사료된다.

Photo 4는 Mg-9wt.%Al-1.6wt.%Zn합금에 5wt.%SiCp을 첨가하여 각각의 고상을 20%와 40%에서 10분, 20분, 30분간 교반하여 강화재 입자들의 분산도를 보인 것이다. Photo 3에서와 마찬가지로 부식을 하지 않았다. 각 온도 공히 10분, 20분의 교반시간에서 교반시간의 부족으로 복합화 되지 않은 강화재 입자들이 관찰되고 있

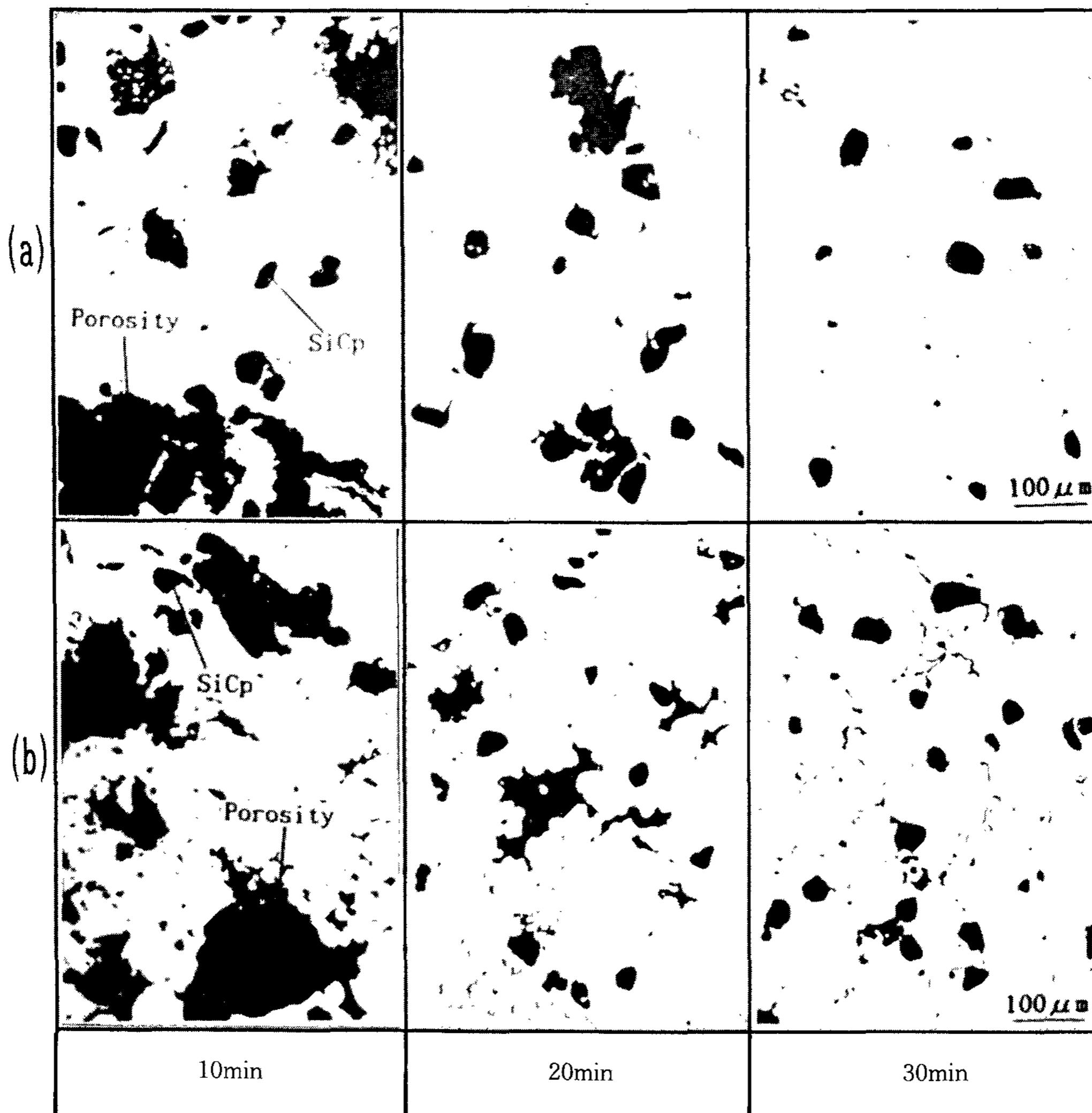


Photo. 3. Optical micrographs of SiCp/Mg-Al composite at (a) 20% (640°C) (b) 40% (590°C)

고 각 교반온도에서 교반시간을 30분으로 증가 시킴으로 효과적으로 기공이 파괴되어 기지 금속 내에 분산되고 있다. 이 합금계에 포함된 Zn은 사진 관찰과 EDS분석을 행한 바로는 강화재의 분산에 약간의 개선은 있으나 큰 영향을 미치지 않는 것으로 사료된다. 그리고, 고상을 20%인 Photo 4 (a)와 고상을 40%인 Photo 4 (b)를 비교해 보면 SiCp의 분산도는 Photo 3의 Mg-Al 합금에서와 같이 동일한 경향을 보이며 역시 고상을 40%일 때가 적절한 유동성을 지닌 온도임을 확인할 수 있다.

3.2 재용해조직 및 과열처리의 영향

Rheo-compocasting법으로 제조한 복합재료를 사용할 때는 near-net-shape로 주조하는 것이 바람직하다. 그러기 위해서는 SiCp가 산화되어 기공이 된 부분과 편재된 부분을 제거하고 유동성이 좋은 액상으로 하기 위해 재용해하는 것이 효과적이다. 따라서 본 실험에서는 비교적 복합화가 잘 된 고상을 40%에서 제조한 시편에 대하여 재용해하였다. 또한 이들 시편의 일부를 과열처리하여 미과열처리와 과열처리를 비교함으로써 과열처리가 복합화에 미치는 영향을 관찰하

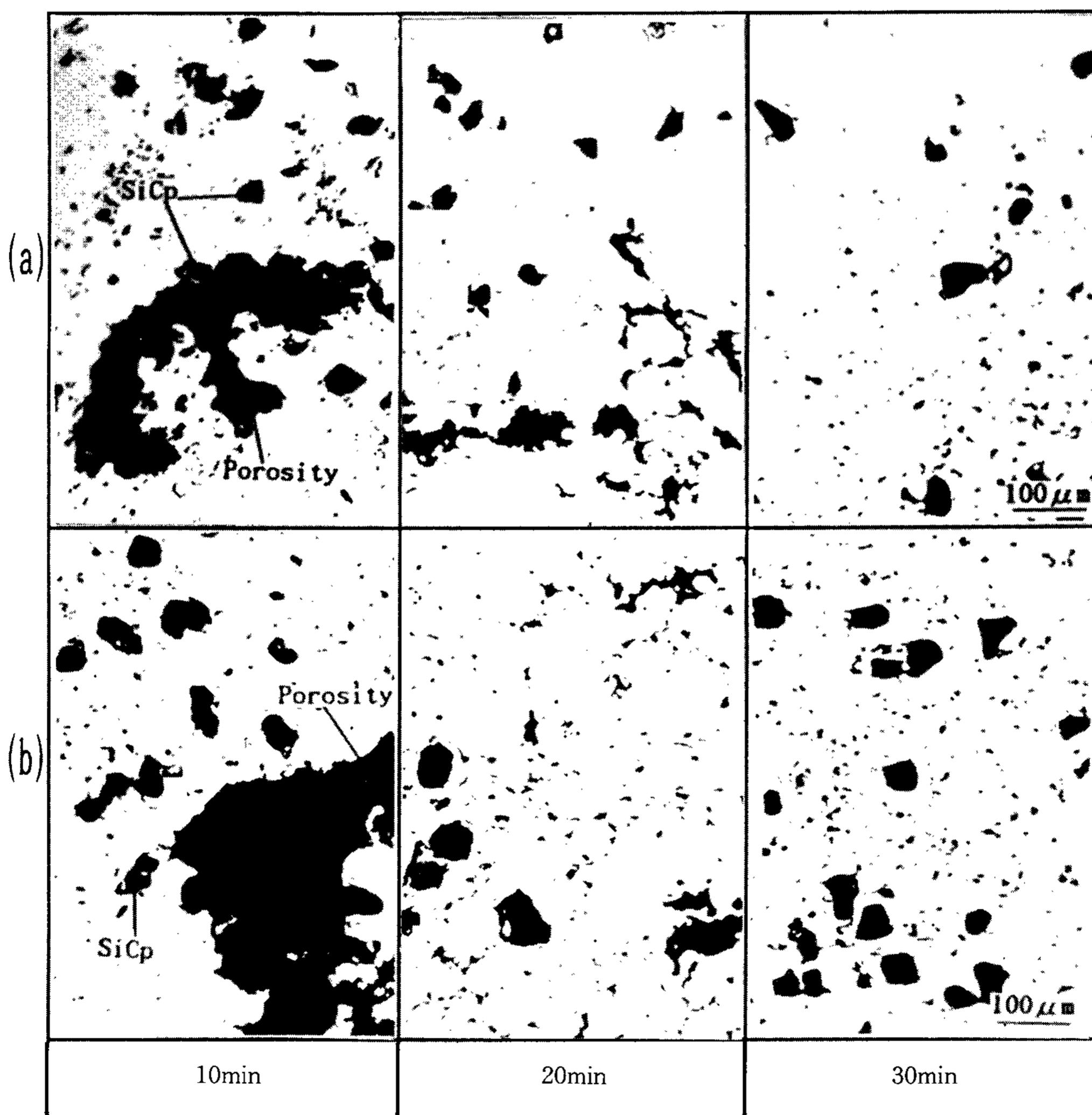


Photo. 4. Optical micrographs of SiCp/Mg-Al-Zn composite at (a) 20% (591°C) (b) 40% (576°C)

였다.

Photo 5에 과열처리의 영향을 보기 위하여 SiCp/Mg-Al과 SiCpMg-Al-Zn의 재용해후 주조한 시편과 과열처리한 시편의 종단면을 거시부식한 거시조직사진을 나타내었다. 각 시료는 공히 등축정으로 되어 있으며 과열처리에 따라 결정립이 미세화됨을 확인할 수 있다.

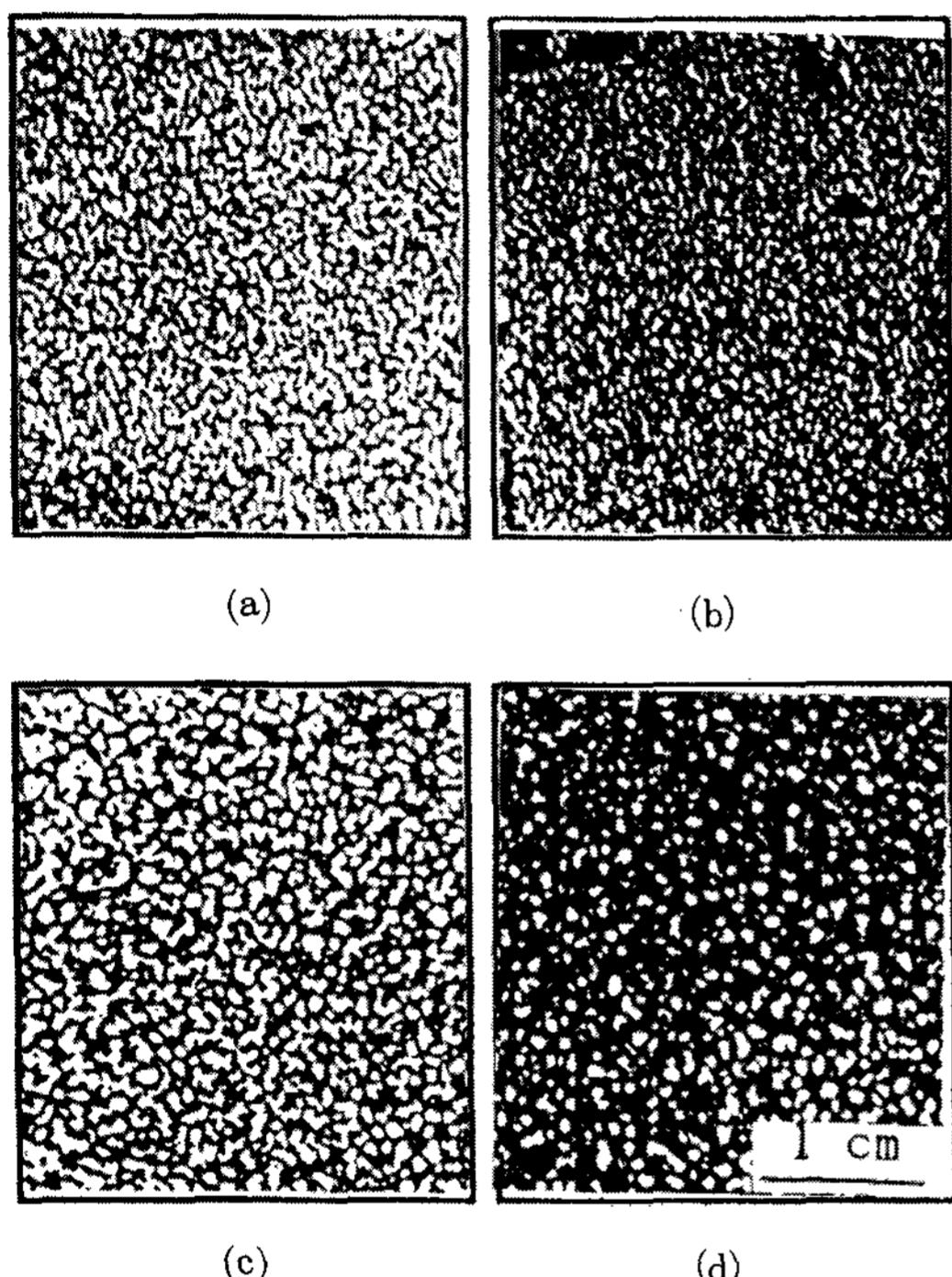


Photo. 5. Macrostructures of SiCp/Mg-Al and SiCp/Mg-Al-Zn.

(a),(c) remelted composites
(b),(d) superheated composites.

Fig. 3은 광학현미경을 이용하여 조성이 다른 각 합금의 결정립 크기를 측정한 결과이다. 1의 재용해전 즉, 복합화과정의 시료는 비교적 복합화가 잘된 고상을 40%일 때 30분간 교반한 시편을 택하여 원래 고상이었던 부분의 결정립 크기를 측정하였다. 또한 2조성의 합금에서 동일한 조건에서 제조된 시편에 대하여 각각 재용해 주조한 시편과 과열처리후 주조한 시편의 결정립 크기를 비교해 보면 ① 복합화과정→② 재용해→③ 과열처리의 순으로 미세화됨을 확인할 수 있다. 이러한 원인은 복합화과정에서는 이미 고

상이 형성되어 강화재가 남은 액상영역으로 침적되며 rheo-compocasting법으로 교반에 의해 수지상가지를 절단하고 이것이 핵생성 장소가 되어 미세결정이 되지만 고온항온교반으로 다시 고상의 합체가 이루어지는 경향이 있기 때문으로 사료된다. 또한, 재용해했을 경우는 액상내에 존재하는 SiCp분산의 영향으로 결정립이 미세화되며, 과열처리 했을 경우는 기존 보고되고 있는 것과 같이^{10~13)} Mg합금내에 존재하는 Al 및 Mn 그리고 불순물로 존재하는 Fe 등이 고용점 화합물을 이루어 핵작용을 하기 때문으로 사료된다. 보고된 바에 따르면 715°C 이하 혹은 1000°C 이상으로 가열한 것에는 이러한 고용점화합물이 존재하지 않는 것으로 알려져 있다. 또한 기지내에 존재하는 Al은 C와도 반응해 Al₄C₃화합물을 형성하여 핵작용을 일으키는 것으로 보고된 바 있다.

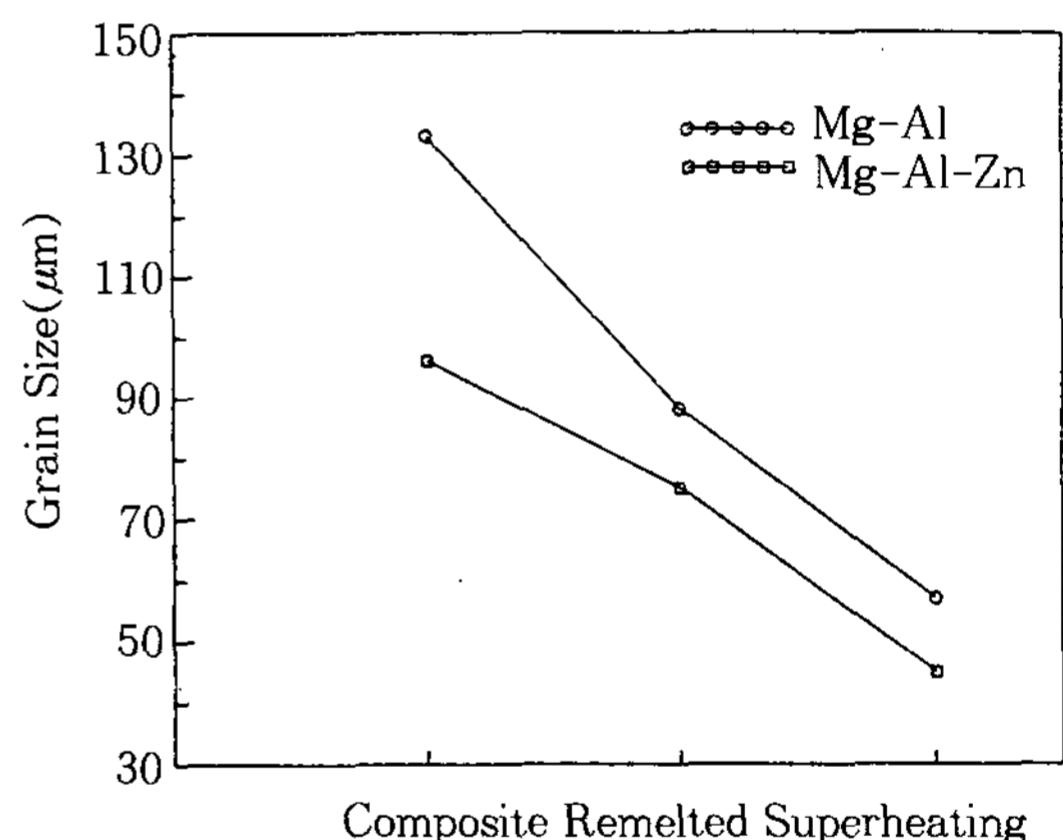


Fig. 3. Relation between grain size and manufacturing condition in Mg-Al and Mg-Al-Zn alloys

Photo 6은 SiCp/Mg-Al과 SiCp/Mg-Al-Zn 복합재료의 재용해후 주조한 시편과 과열처리한 시료에 대한 강화재의 분산도를 관찰한 것이다. Photo 6 (a)의 과열처리 시료에서는 SiC외에 다수의 제2상이 보이는데 이것은 사진촬영상의 콘트라스트의 차에 의한 것으로 다른 시료에도 현미경상에는 관찰된다. 2종류의 합금에서 재용해한 시편은 기공이 효과적으로 제거되었고 강화재의 분산도 비교적 양호하지만 일부 편재되어 있는 것을 관찰할 수 있다. 이에 반해 과열처리한 시편에서는 사진상으로는 강화재의 수가 감소되

어 보이지만, 실제로는 결정립미세화로 인하여 SiCp가 전반적으로 고르게 분산되어 있음을 확인할 수 있었다. 실제로 단위 면적당(mm^{-2}) 강화재의 수는 SiCp/Mg-Al합금의 경우 재용해시는 약 130, 과열처리시는 약 120 particles/ mm^2 이고 SiCp/Mg-Al-Zn합금의 경우는 재용해시 약 140, 과열처리시 약 135 particles/ mm^2 로 측정되었다.

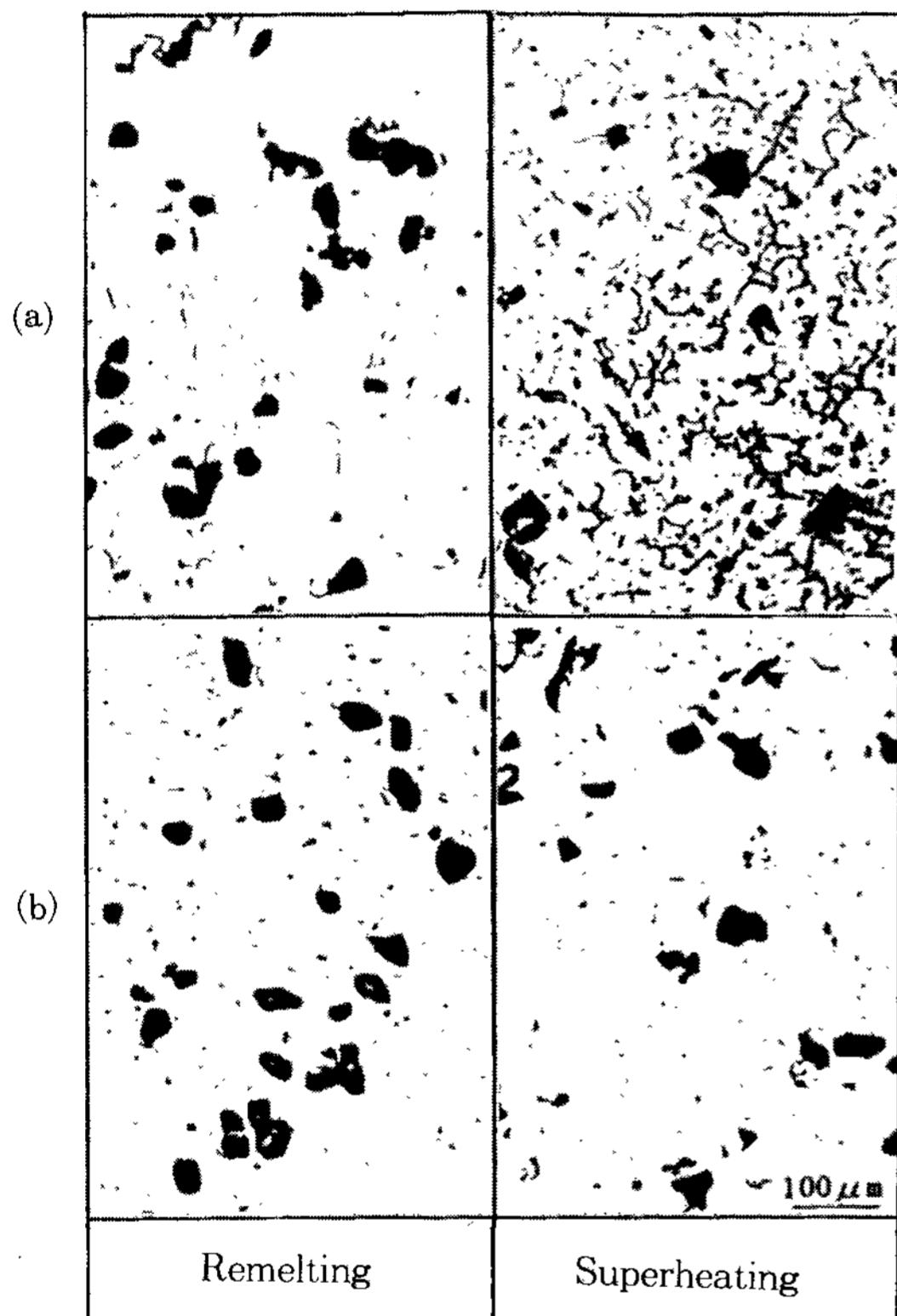


Photo. 6. Optical micrographs of SiCp/Mg-Al(a) and SiCp/Mg-Al-Zn(b).

Photo 7은 Mg-9wt%Al합금의 재용해 및 과열처리한 시편의 화합물 분포를 알아보기 위하여 각 성분에 대하여 EDS로 뜻트매핑(dot mapping)한 사진이다. Al의 분포를 통해서 수지상 간격이나 결정립계 그리고 SiCp의 주변의 $r(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$ 상 형성을 살펴볼 수 있다. 또한 SiCp 주변에서 Si와 Mg의 분포가 일치하는 것으로 보아 기지합금과 SiCp간의 반응 생성물인 Mg_2Si 화합물이 존재하는 것으로 사료된다.

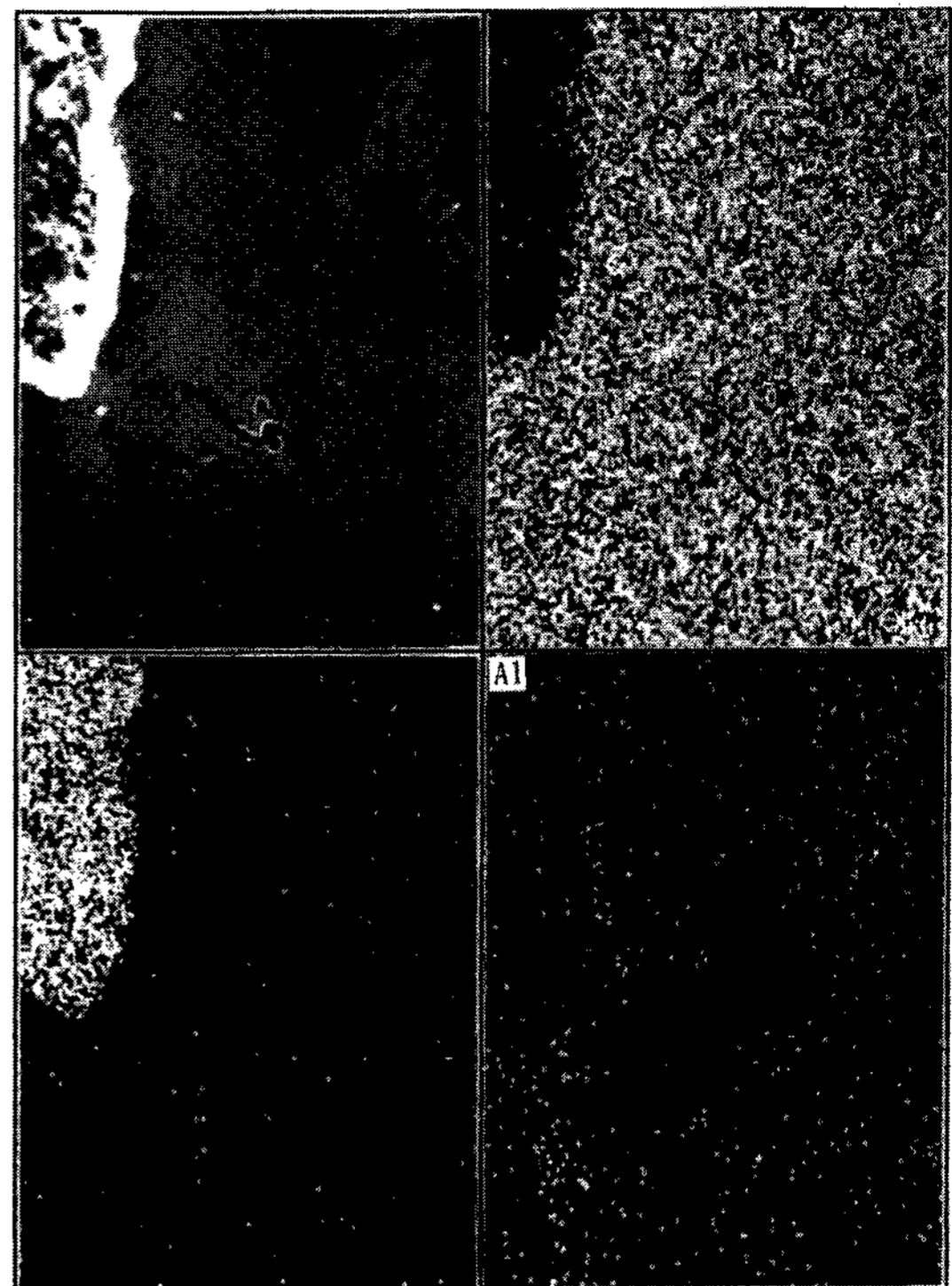


Photo. 7 Dot mapping of SiCp/Mg-Al and SiCp/Mg-Al-Zn

Photo 8은 SiCp/Mg-Al-Zn합금의 과열처리한 시편의 각성분에 대하여 EDS로 뜻트매핑한 사진이다. Photo 7과 같은 경향을 보이고 있으며 Zn을 첨가함으로써 입계에 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 및 $\text{Mg}_{32}(\text{Zn}, \text{Al})_{49}$ 화합물을 예측할 수 있으며 과열처리의 효과로서 기지전체에 비교적 고르게 분포하는 $\text{Al}(\text{Mn}, \text{Fe})$ 화합물을 예측할 수 있다.

기지합금과 SiCp간의 반응생성물의 존재를 확인하기 위하여 재용해한 SiC/Mg-Al-Zn 복합재료를 SiC와 기지금속간의 계면 반응층을 EDS로 분석하여 Fig. 4에 나타내었다. Mg와 Si는 63.41 : 36.59의 비(wt.%)로 Mg_2Si 화합물을 형성한다⁹⁾. 이를 근거로 Mg와 Si의 피크가 나타난 부분을 정량분석하여 비교한 결과 Mg_2Si 화합물로 인정되었다. 따라서 SiCp는 기지합금인 Mg과 반응하여 Mg_2Si 화합물을 형성하고 이로인해 SiC의 젖음성을 향상시킬 것으로 사료된다.

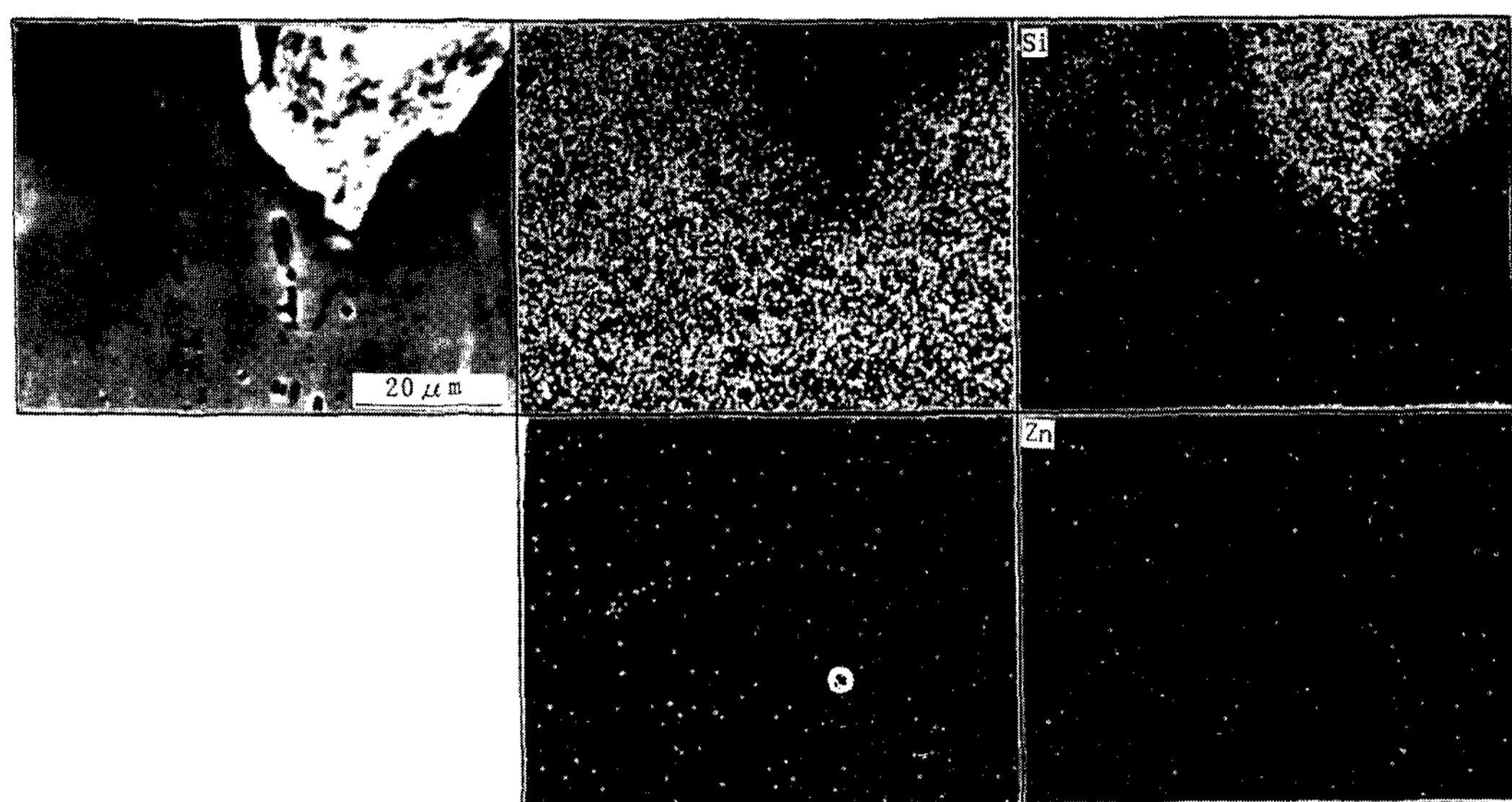


Photo 8. Dot mapping of SiCp/Mg-Al-Zn

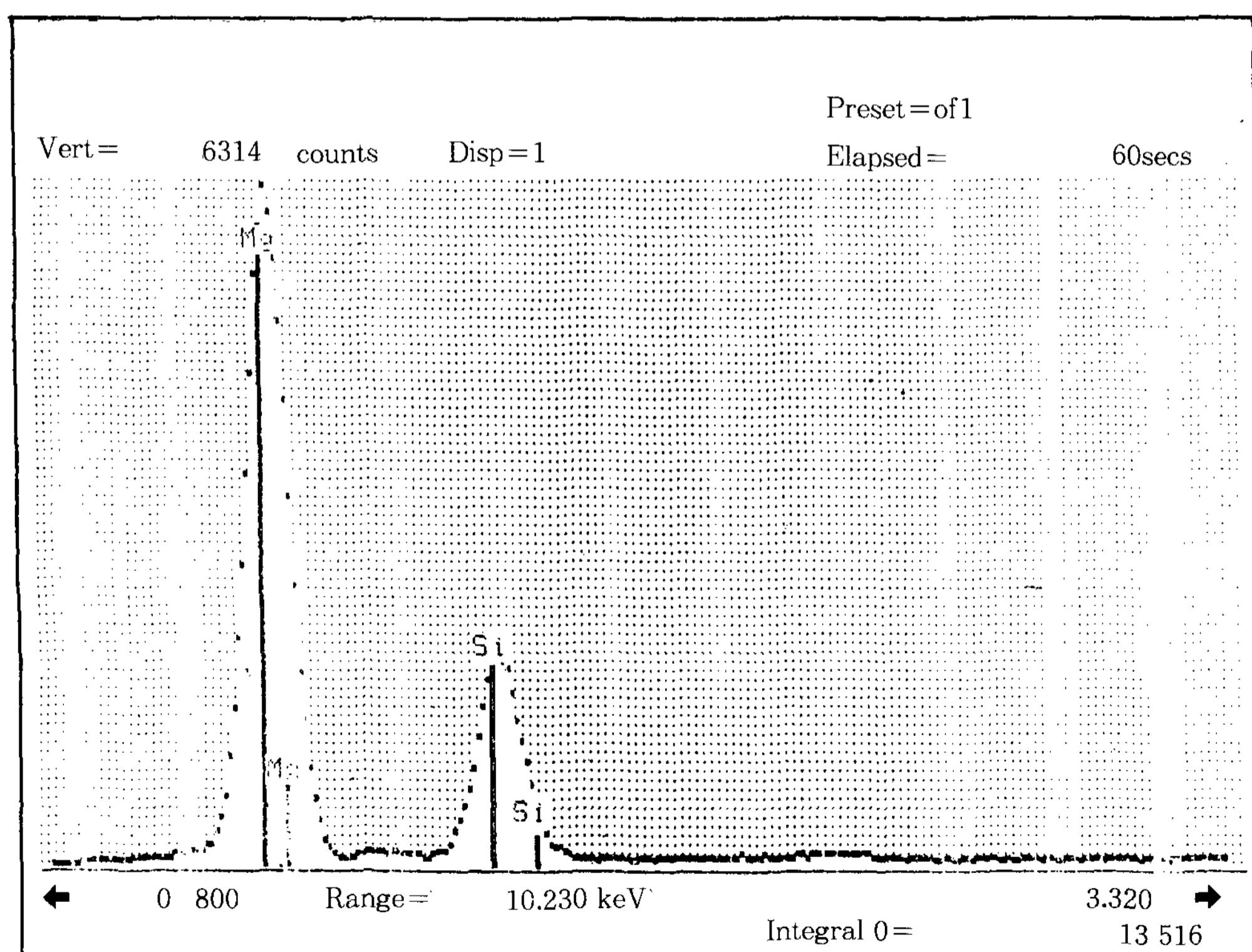


Fig. 4. EDS analysis of SiCp/Mg-Al-Zn interface for Mg_2Si

4. 결 론

교반온도와 교반시간을 변화시키면서 rheo-compocasting법으로 제조한 SiCp/Mg-Al 복합재료에 대하여 복합화과정, 재용해 및 과열처리에 대한 조직관찰을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 적절한 점성을 지닌 고상을 40%의 온도에서 강화재의 분산이 양호하며, 교반시간을 30분으로 증가시킴으로써 기공과 강화재의 편석이 제거된 건전한 복합재료를 얻을 수 있다.

2) 과열미세화처리를 함으로써 복합재료내의 강화재의 분산이 양호해진다.

3) 본 실험조건에서 Mg합금 기지내에서 SiCp의 분산도는 Zn의 유무에 큰 영향을 받지 않으며, SiCp는 Mg합금 기지내에서 Mg과 화합물을 형성하여 계면에 Mg₂Si가 존재한다.

후 기

본 연구를 지원해 준 한국과학재단에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Jacques E. Schoutens : "Reference Book for Composites Technology", Metal Matrix Composites, (1989) 178
2. "Metal Handbook", Vol. 15, 844, 9th edition, ASM
3. 윤의박 : 주조, 7, 1 (1987) 17
4. Hakon Westengen : "Science and Engineering of Light Metals"(Current Trends in Mg Alloy Development), (1991) 77
5. 박의민, 신풍선, 윤의박 : 주조, 9, 1 (1989) 412
6. 森信辛, 大城桂作, 松田公扶 : 日本金屬學會誌, 48, 9 (1984) 936
7. 이우인 : 아주대학교 석사학위 논문, (1990) 627
8. 이학주, 곽현만, 홍준표 : 주조, 11, 2, (1991) 126
9. 和泉修, 佐藤知雄 : "非鐵金屬の顯微鏡寫眞と解説", (1988) 166
10. 고창식 : "비철금속재료", (1979)
11. 人見高久, 由棧明, 謙土重晴, 小島陽 : 輕金屬, 42, 9 (1992) 508
12. 謙土重晴, 佃誠, 德富一郎 : 輕金屬
13. RWK Honeycombe, P Hancock : "Metallurgy and Materials Science", 2th (1988) 179