論 文

분무성형법에 의한 Al 합금(AA2014) 대형봉상성형체 제조시 기공발생에 관한 연구

신돈수* · 윤의박

A Study on the Creation of Porosity in Al Alloy(AA2014) Large Rod Preforms by Spray Forming

Don-Soo Shin and Eui-Pak Yoon

Abstract

In order to manufacture large rod preforms of 2014 Al alloy with a good mechanical property by spray forming method, it was spray-formed at a droplet temperature of 715°C, a droplet flight distance of 400 mm, and a spraying angle of 35°. The rod preforms were extruded at 397°C with the die temperature of 420°C under the hot extrusion ratio 21:1 and T6 heat treatment was performed. The 2014 Al alloys cast by hot top process were also extruded and heat-treated at the same condition as a reference material. Microstructural observation and tensile test were carried out to investigate the effects of extrusion on microstructure and mechanical property of spray-formed Al alloy. Spray-formed Al alloys had many porosities due to inappropriate process conditions such as long droplet flight distance and low droplet temperature but have fine equiaxed grain. These porosities were reduced with decreasing in grain size by hot extrusion. Ultimate tensile strength and yield strength of spray formed-extruded 2014 Al alloy were inferior to those of the normal cast-extruded 2014 Al alloy, but elongations were superior. The control of porosity was important to get spray formed preform with a good mechanical property.
(Received September 6, 1997)

1. 서 론

최근 분말야금법을 이용하여 새로운 합금 또는 재료를 개발하려는 연구가 활발히 진행되고 있다. 그러나, 분말 제조 또는 성형시 산화물이 생성되어 재료의 물성이 저하되며, 여러 단계의 생산공정을 거치게 되므로 다른 제조방법에 비해 제조원가가 높아 실제 응용에 어려움이 있다. 한편 일반 주조야금법은 짧은 공정으로 대량생산이 가능하여 가장 대중화된 생산기술이지만, 조대한 조직을 가지며 편석이 심하여 우수한 물성을 요하는 제품에는 사용하기가 곤란하다[1-4]. 따라서 이런 장점과 단점을 보완할 수 있는 분무성형법이 주목받고 있다[5-7].

분무성형법은 용탕유출구로부터 흐르는 용탕에 고압, 고속의 불활성 가스를 분사하여 미세한 액적을 만들고 이를 기판 위에 적층시켜 성형체를 제조하는 방법이다. 특히 급냉응고에 의해 편석을 줄이고 미세한 조직을 얻을 수 있어 상온 및 고온에서 우수한 강도를 가지며 가공성이 우수한 재료를 만들 수 있으며, 기판의 형상 및 이동 방향에 따라 봉상, 판상 또는 관상의 성형체로 제조할 수도 있다. 따라서 제조원가가 낮으면서 우수한 물성을 가진 재료를 개발할 수 있고 또한 복합재와 같은 난가공성재료의 near-net shape 제조가 가능한 새로운 생산공정이다. 특히 분무성형법의 적용시 대형빌렛트를 제조할 수 있어 더욱 주목받고 있다. 그러나 대형빌렛트를 제조하기 위해서는 분무성형시 조업조건을 적절하게 조절하여 중심부와 표층부와의 조직차이를 없애야 한다.

따라서 본 연구에서는 분무성형법을 이용하여 2014 Al합금의 직경 200 mm의 대형봉상성형체로 제조하여 기계적 성질을 평가하여 실용가능성을 조사하였으며 특히 분무성형조건에 따른 기공발생 및 억제에

한양대학교 금속공학과 (Dept. of Metallurgical Engineering, Hanyand University)
*현: (주) 두레에어메탈 기술연구소 (Dooray Air Metal Co., LTD R&D Center)

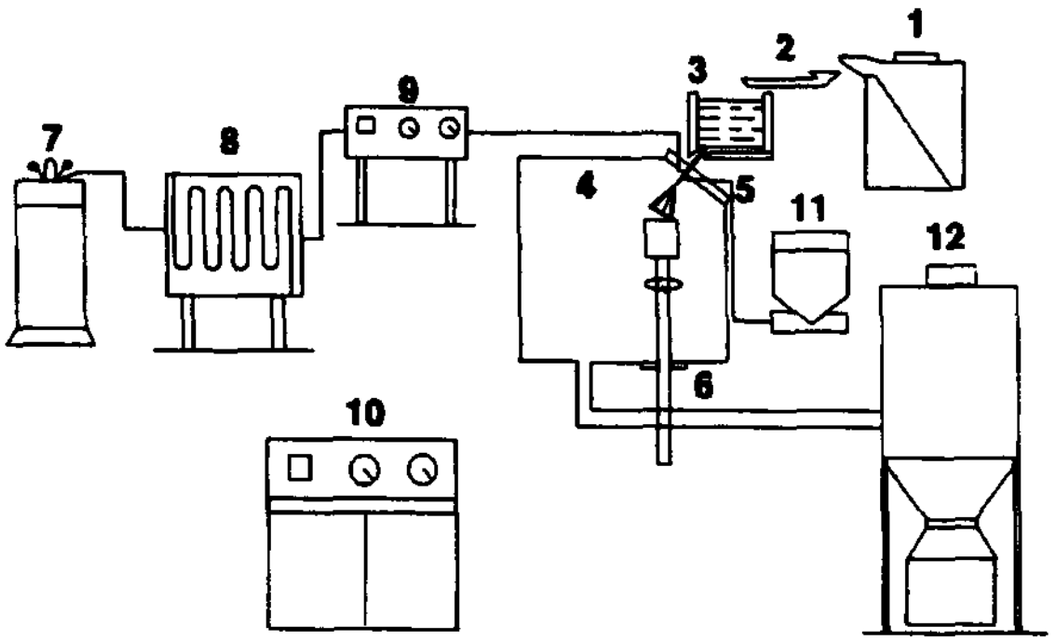


Fig. 1. Schematic diagram showing spray forming machine. 1. melting furnace 2. runner 3. tundish 4. chamber 5. atomizer 6. recipient moving unit 7. liquefied gas cylinder 8, evaperizer 9. gas pressure control unit 10. electric control unit 11. hopper 12. cyclone

대하여 고찰하였다.

2. 실험방법

2.1 소재 및 제조조건

본 연구에서 사용된 분무성형장치는 고주파유도로에서 용해된 액상금속을 턴디쉬로 출탕하여 턴디쉬 아래에 설치된 분무가스노즐을 통해 미세한 액적으로 분무되도록 하였으며, 이때 분무가스로는 액체질소(LN_2)를 사용하였으며, 이 분무성형장치의 구성도는 Fig. 1에 나타내었다. 사용된 소재는 2014 Al 합금으로 고주파유도로에서 800°C까지 올려 용해한 후 715°C로 유지하여 분무각은 35°, 분무거리는 400 mm, 기판회전속도는 100 rpm, 기판하강속도는 35 mm/min로 하여 최대직경 200 mm, 길이 1200 mm의 대형봉상성형체를 제조하였으며, 그 제조조건은 Table 1과 같다. 이런 제조조건에서 제조한 2014 Al합금의 봉상성형체를 Fig. 2에 나타내었다. 또한 분무성형체의 특성을 비교분석하기 위한 비교재로는 Hot Top 주조법에 의해 제조된 직경 135 mm의 빌렛트를 사용하였다.

2.2 열간압출 및 열처리조건

제조한 최대직경 200 mm, 길이 1200 mm의 2014 Al합금 봉상성형체를 직경 127 mm, 길이 400 mm로 기계가공한 후 1250 ton 압출기로 container온도는 397 °C, 압출다이온도 420°C, 압출빌렛트온도는 402°C로 압출비 21:1(Φ27 mm)로 압출하였다. 또한 비교분석을 위한 주조재도 같은 조건으로 압출하여 직경 27 mm의 압출재를 제조하였다.

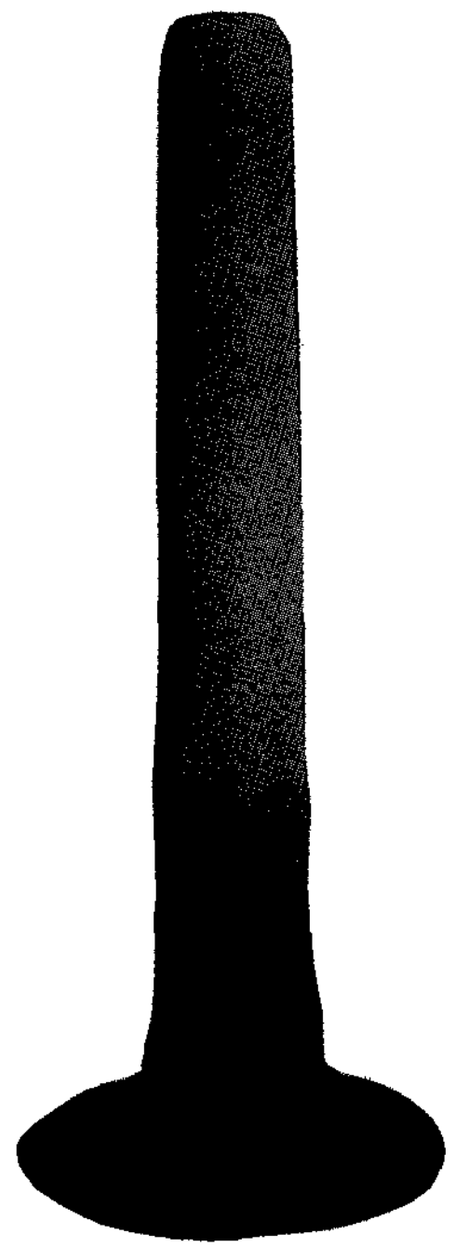


Fig. 2. Spray-formed large rod preforms of 2014 Al alloy.

또한 분무성형체와 주조재의 시효경화거동을 조사하기 위하여 봉상의 압출재를 T6 열처리를 시행하였으며, 열처리조건은 용체화는 502°C에서 2시간 동안 실시하였으며, 시효는 160°C에서 최대 20시간까지 실시하면서 각 2시간마다의 경도를 측정하여 시효경화곡선을 구하였다. 경도는 각 압출재의 압출방향에 평행한 압출면을 Rockwell(B scale) 경도기를 사용하여 측정하였다.

2.3 조직관찰 및 기계적특성 조사

Table 1. Fabrication conditions of spray forming in this study

분무각 (°)	기판회전 속도(rpm)	분무거리 (mm)	분무온도 (°C)	초기편심 거리(mm)	기판하강 속도 (mm/min)	orifice 내경(mm)	Automizer로부터	분무가스 압력(atm)
35	100	400	715	35	35	3.8	3	6

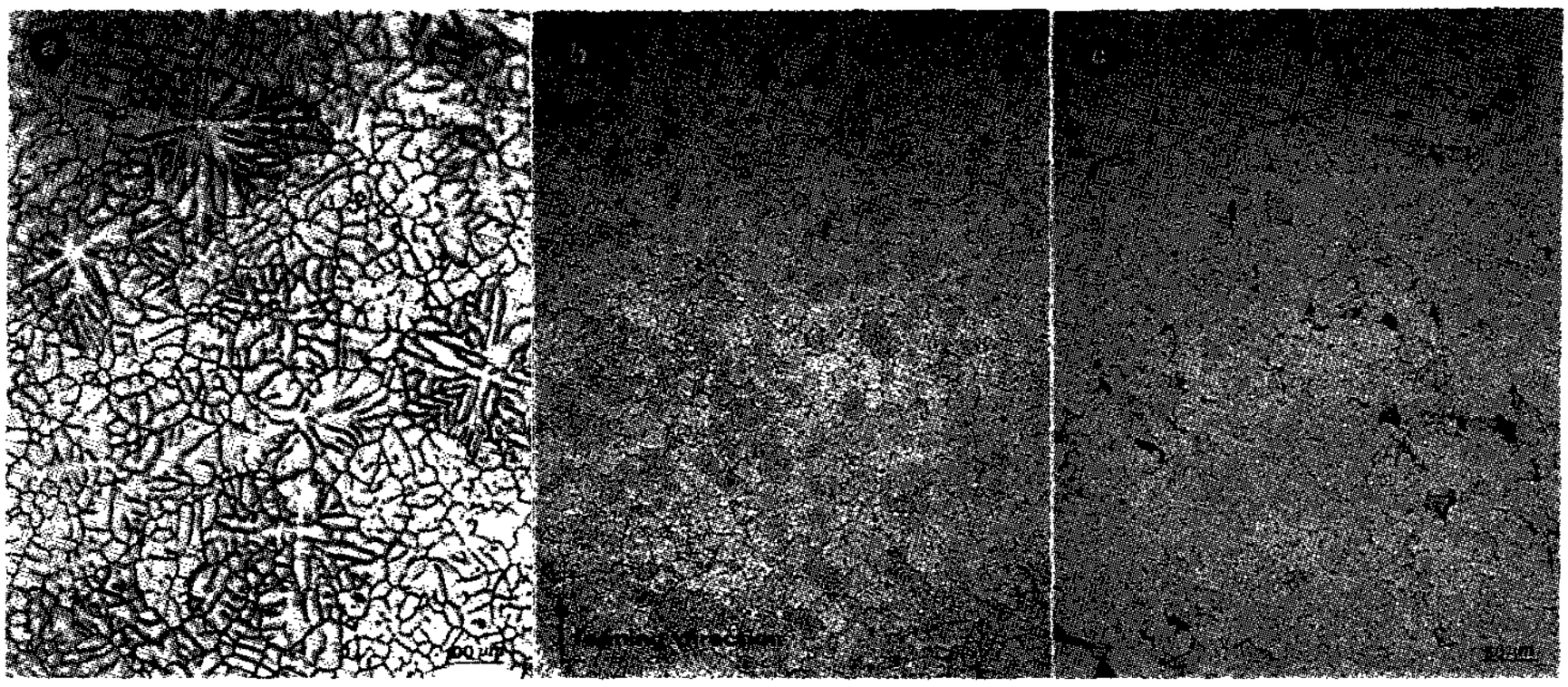


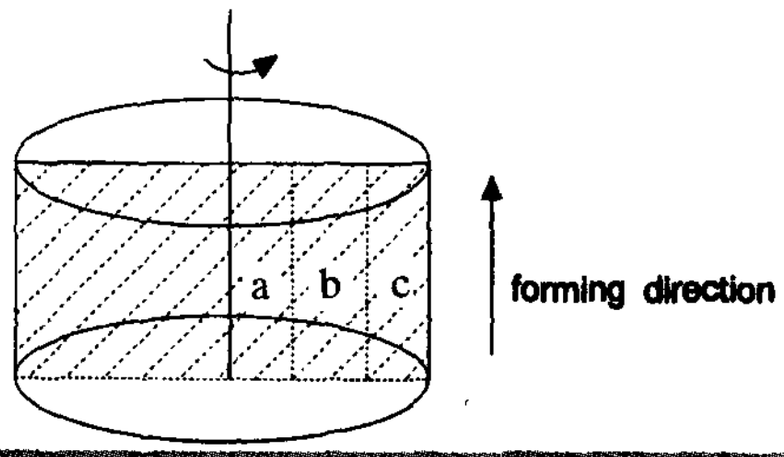
Fig. 3. Optical microstructures of 2014 Al. a. as-cast (Transverse), b, c. as-spray formed (b : Longitudinal, c : Transverse)

분무성형체와 주조재의 조직은 Keller 부식액을 사용하여 20초 동안 상온에서 부식을 행한 후, 광학현미경 및 주사전자현미경(JKA-6400)을 사용하여 주조상태와 압출후의 각 조건에 따른 미세조직을 관찰하였으며, 시효처리 후 석출물을 관찰하기 위하여 EPMA (JEOL-8600)로 EDS분석을 행하였다.

열처리 전, 후의 분무성형압출재와 주조압출재는 압출방향으로 직경 12.5 mm, 표점거리 62.5 mm의 인장시험편으로 가공하여 인장시험기(Instron Model 4208)로 상온에서 인장시험을 실시하였다. 인장시험시 cross head speed는 15 mm/min이였으며, 정확한 연신율을 측정하기 위하여 strain gauge를 부착하여 인장시험을 실시하였으며, 항복강도는 0.2% off-set값으로 구하였다. 또한 밀도는 분무성형한 봉상성형체의 압출 전 · 후의 기공량을 조사하기 위하여 밀도측정기(Mettller AT61 Delta Range)를 이용하여 밀도를 측정하였다.

3. 실험결과

3.1 분무성형체의 조직



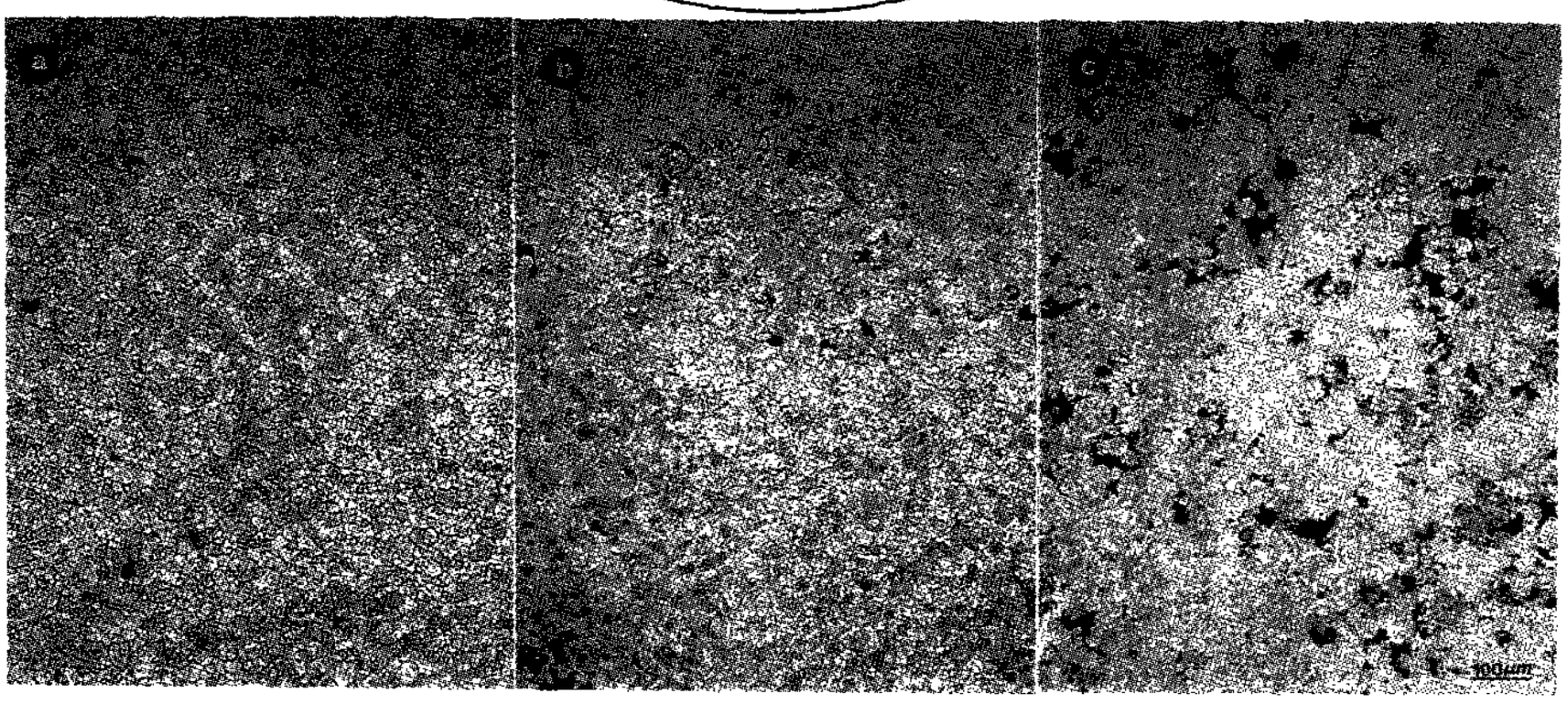


Fig. 4. Variation in optical microstructures with various regions of 2014 Al rod preform (Longitudinal section).

2014 Al합금의 주조재와 분무성형된 대형봉상성형체의 중심부위에서 관찰된 미세조직을 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3의 (a)는 주조재의 횡단면에서 관찰한 것이며, (b)와 (c)는 각각 분무성형체의 길이방향과 횡단면의 조직을 나타내고 있다. 주조재는 부유정이 존재하며 서로 다른 크기의 수지상(dendrite)이 혼재된 상태로 분포되어 있으나, 분무성형체의 조직의 평균입도는 15 μm로 주조재에 비해 매우 미세하였으며 거의 등축정으로 이루어져 있었다. 이것은 냉각속도의 차이로 인한 결과라고 생각된다. 그러나 분무성형체의 횡단면에서 다양한 크기의 기공을 관찰할 수 있었으며, 이러한 기공은 성형체의 길이방향보다는 횡단면에서 주로 많이 관찰되었다.

따라서 기공의 분포도를 조사하기 위하여 분무성형체의 길이방향에서의 중심부에서 표층부까지 3등분하여 Fig. 4에서와 같이 각 부위의 미세조직을 관찰하였다. Fig. 4의 (a)는 중심부의 조직으로 기공이 쉽게 관찰되지 않았으나, 표층부인 (c)에서는 상당히 큰 기공이 많이 분포되어 있었고, 전체적으로 5 μm에서 최대 80 μm사이의 기공이 형성된 것을 알 수 있었다. 기공의 형상도 분무성형체 중심부에서 표층부쪽으로 갈수록 기공이 구형에서 다각형 모양으로 커지고 많아짐을 관찰할 수 있었다. 그러나 조직의 미세화는 표층부가 중심부보다 더욱 미세하였으며, 또한 조직사진상에서 커다란 기공근처에는 액적분말의 형태가 그대로 관찰되기도 하였다.

분무성형체의 기공량을 조사하기 위하여 분무성형체와 주조재의 밀도를 측정하였다. Table 2는 분무성형체와 주조재의 밀도를 측정하여 얻은 결과이다. 주조상태의 분무성형체의 밀도는 2.44로 주조재의 2.73보다 매우 낮게 나타났다. 이러한 커다란 밀도감소로 분무성형체내의 기공량은 상당히 많은 것으로 확인할 수 있었다. 또한 Table 3은 열간압출시 분무성형체와 주조재의 최대압출압력 및 압출속도를 나타내고 있으며, 분무성형체의 최대압출압력은 주조재에 비해 낮고, 압출속도는 더 크게 나타났다. 이것은 분무성형체에 존재하는 많은 기공으로 인하여 압출성형(consolidation)시 야기되는 소성유동응력이 크게 감소하였기 때문이라고 생각된다.

Table 2. Variation in density of 2014 Al alloy with the fabrication process

Materials	Density (g/cm^3)
As-cast	2.73
As-spray formed	2.44
As-cast extruded	2.78
As-spray formed extruded	2.77

Fig. 5는 분무성형체와 주조재의 열간압출 후의 미세조직을 나타내고 있다. Fig. 5의 (b)와 (c)는 분무성형압출재의 미세조직으로 각각 압출방향과 동일한 길이방향과 횡단면을, (a)는 주조압출재의 횡단면을 나타

Table 3. Maximum extrusion pressure and extrusion velocity of 2014 Al alloy

Materials	Maximum extrusion pressure (kg/cm^3)	Extrusion velocity (mm/sec)
Spray Formed	121.8	2.14
Cast	128.1	1.01

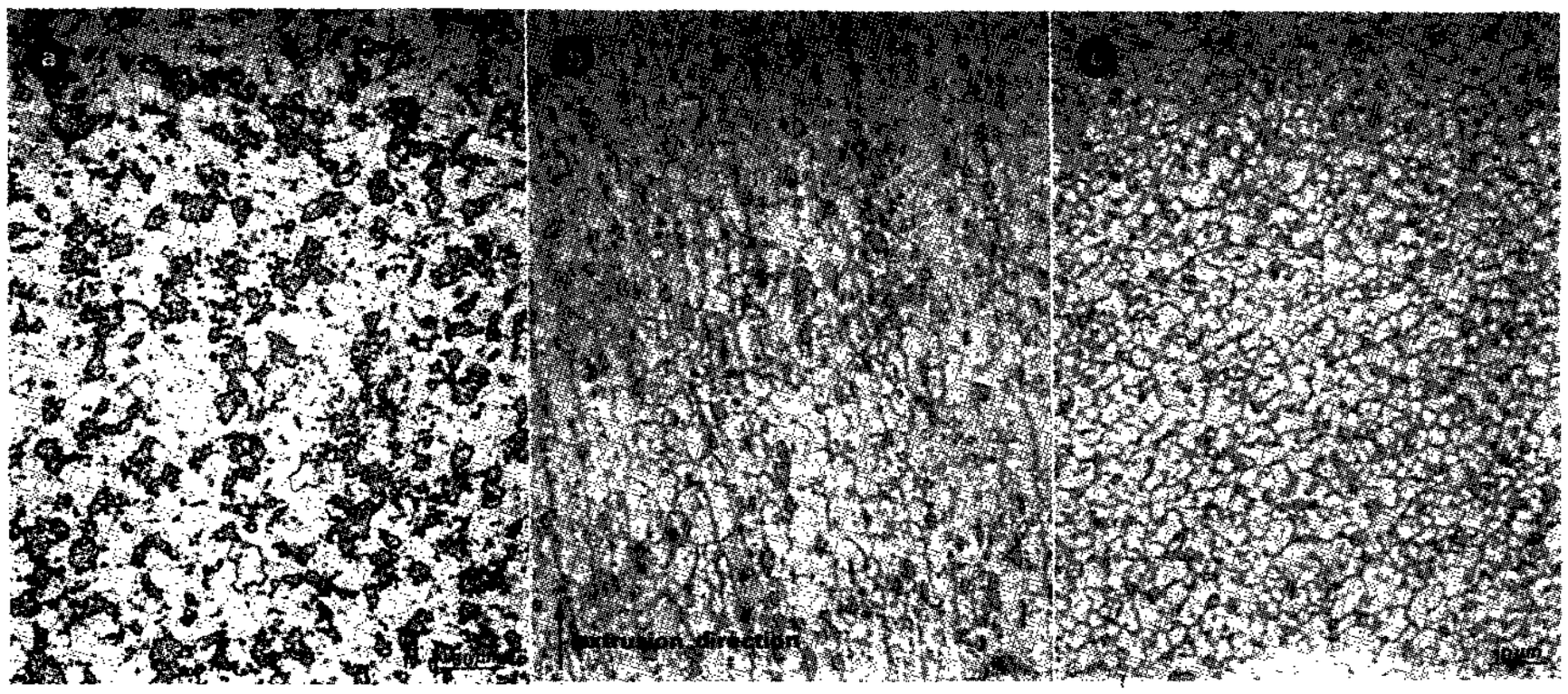


Fig. 5. Optical microstructures of 2014 Al alloys with extrusion directions a. as-cast (Transverse) b,c. as-spray formed (b: Longitudinal, c: Transverse).

내고 있다. 분무성형압출재는 압출방향으로는 결정립이 약간 길게 늘어져 있었으며, 횡단면의 조직에서 보면 압출전보다도 조직은 더욱 미세해져서 평균결정입도는 7 μm이였다. 이것은 주조압출재의 평균결정입도 18 μm에 비해 더욱 미세하다는 것을 알 수 있었다. 또한 분무성형체에서 관찰된 기공은 압출후 미세조직에서는 거의 관찰되지 않았다. 이러한 압출공정을 통한 기공제거를 확인하기 위하여 압출공정후의 밀도를 측정하였으며, Table 2에서와 같이 열간압출후 분무성형체는 2.77로 주조압출재의 밀도 2.78과 거의 동일한 값을 가져 분무성형체의 주조상태에서의 기공은 압출공정을 통해 거의 제거된다는 것을 알 수 있었다.

3.2 분무성형압출재의 기계적 특성

Fig. 6은 열간압출한 분무성형체와 주조재의 열처리 조건을 조사하기 위하여 161°C에서 시효처리하면서 시효시간에 따라 경도값을 측정한 시효경화곡선을 나타내고 있다. 분무성형압출재는 시효시간 16시간에서 최고경도에 이르렀으며 이때의 Rockwell 경도값(HRB)

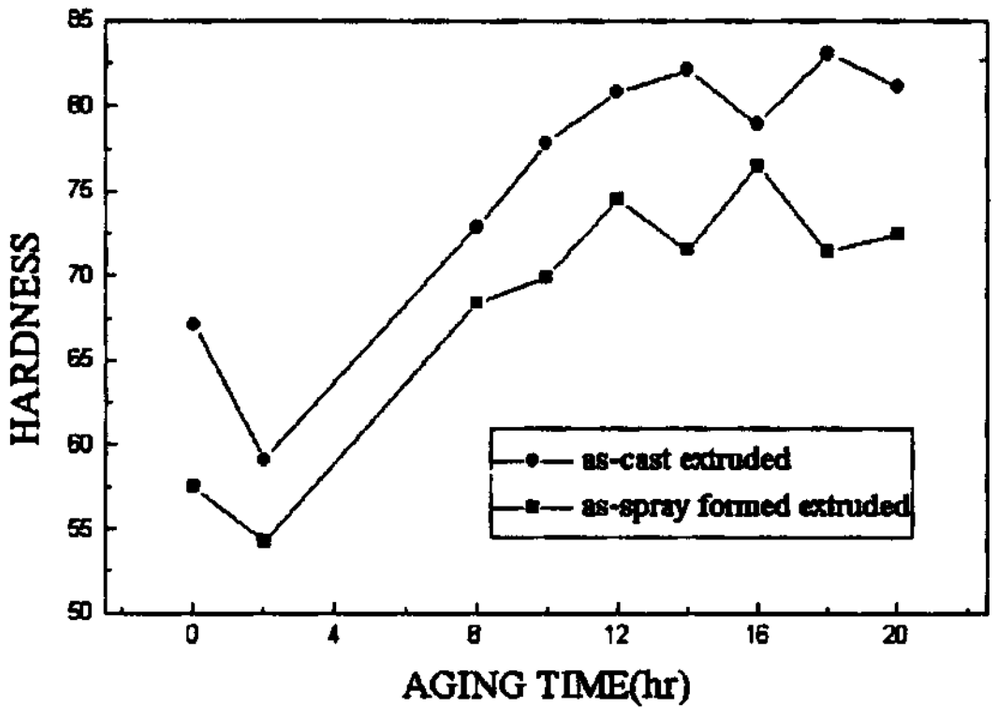


Fig. 6. Aging curves with aging time of 2014 Al alloys.

은 76.5가 얻어졌다. 주조압출재는 시효시간 14시간에서 최고경도값 82.1이 얻어졌다. 분무성형압출재가 최고경도에 이르는 시간은 용질의 확산거리와 밀접한 관계가 있는 결정립의 크기에 매우 민감하기 때문에 분무성형압출재의 조직이 주조압출재보다 미세하기 때문에 시효석출시간이 적을 것으로 생각하였는데 실제로는 주조압출재나 분무성형압출재나 별 차이가 나

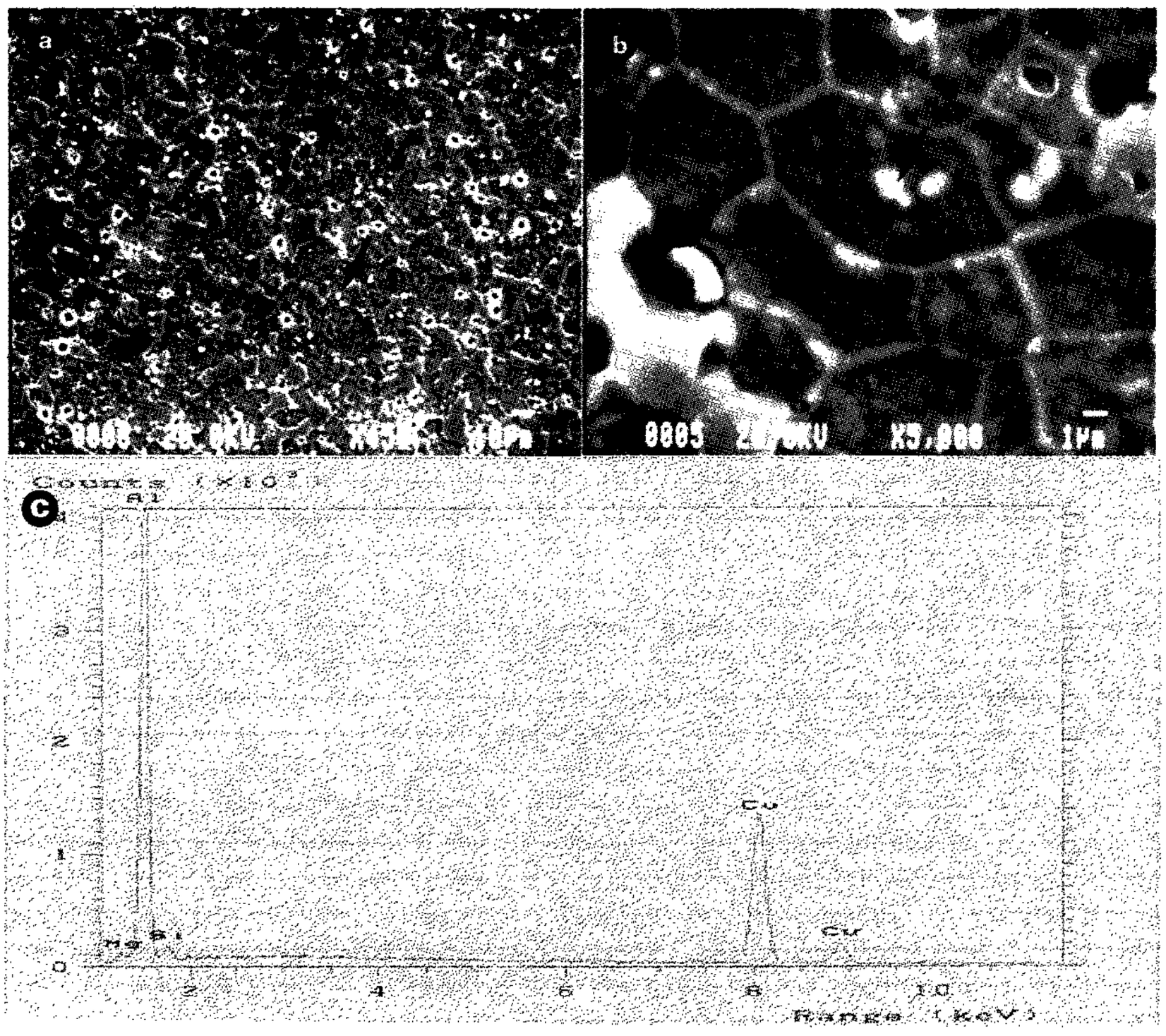


Fig 7. SEM photograth and EDS of 2014 Al alloy after aging. a,b. SEM Microstructure, c. EDS in A point.

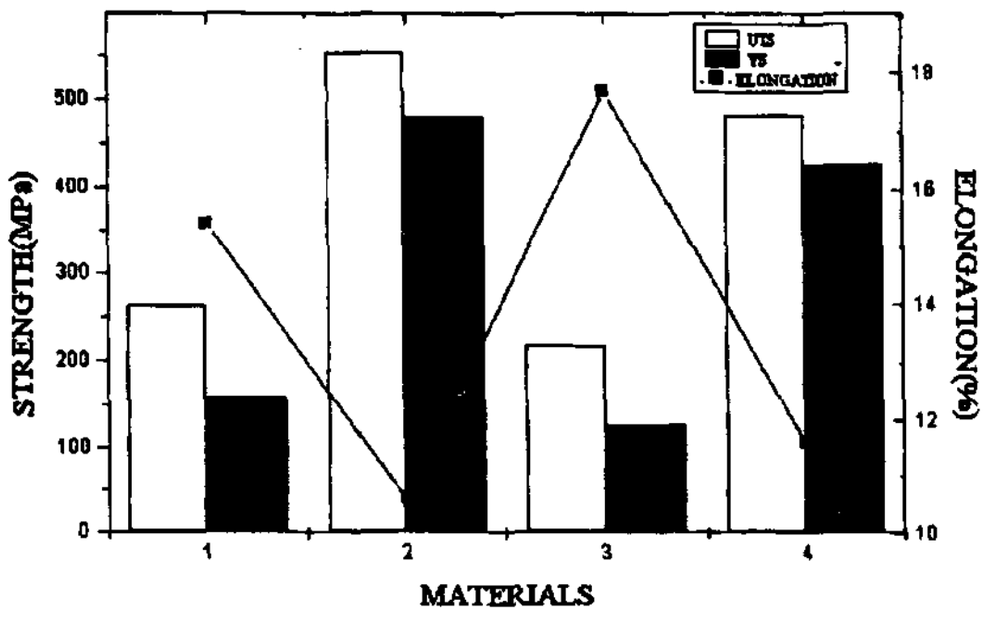


Fig. 8. Ultimate tensile strength, yield strength, and elongation of 2014 Al alloys with a various fabrication process (1. as-cast extruded, 2. cast extruded+T6, 3. as-spray formed extruded, 4. spray formed extruded+T6).

타나지 않았으며, 또한 경도값도 분무성형압출재가 주조압출재에 비해 약간 감소하였으나 거의 비슷한 값으로 나타났다.

분무성형압출재의 시효석출거동을 조사하기 위하여 EPMA로 상분석을 실시하였으며, 열처리된 분무성형압출재의 상분석결과는 Fig. 7과 같다. 분무성형된 대형봉상성형체에서의 시효시 석출상들은 주로 입계에 조대하고 불균일하게 석출되어 있었으며, 또한 그림 (b)에서와 같이 입내에도 미세하고 균일한 석출상이 관찰되었으며, 그림 (c)의 상분석을 통해 이 석출상들은 Al_2Cu임을 알 수 있었다.

2014 Al합금의 분무성형압출재와 주조압출재에 대한 인장시험결과로 측정된 최대인장강도, 항복강도 및 연신율은 Fig. 8과 같이 나타났다. 분무성형압출재의 최대인장강도는 시효석출로 220 MPa에서 500 MPa로 2배이상 증가하였으며, 주조압출재도 최대인장강도가 260 MPa에서 550 MPa로 2배정도 증가하였으며, 항복강도도 분무성형압출재에서는 시효석출로 120 MPa에서 420 MPa로 증가하였고, 주조압출재도 160 MPa에서 490 MPa로 크게 증가하였다. 또한 연신율은 분무성형압출재가 17%에서 11%로 감소되었고, 주조압출재도 15%에서 10%로 감소하였다. 이와같이 분무성형압출재와 주조압출재가 열처리로 강도가 크게 증가하고, 연신율이 감소한 것은 시효석출로 Al_2Cu 석출상이 입계 및 입내에 분포함으로서 시효석출경화가 일어났기 때문으로 생각된다. 그러나 열처리하기 이전의 분무성형압출재의 최대인장강도와 항복강도는 주조압출재에 비해서 조직이 미세하고 주조결함인 기공도 열간압출로 거의 제거되었음에도 불구하고 10~40 MPa정도 낮게 나타났다. 이러한 현상은 열처리후에도 동일하게 나타났다. 따라서 주조결함으로 나타난 기공이 열간압출이후에도 어느 정도 영향을 끼치고 있는 것으로 생각된다.

주조압출재와 분무성형압출재의 인장시험 후의 파단면을 Fig. 9에 나타내었다. 분무성형압출재가 주조압출재에 비해 cup and cone 형상이 미세하나 주조압출재와 분무성형압출재 모두 파면전체에 걸쳐 마이크로 보이드 합체에 의한 딤플(dimple) 파면이 관찰되는 연성파괴거동을 나타내었다. 그러므로 인장강도와 항복강도를 증가시키기 위해서는 근본적으로 분무성형시 기공률을 줄이는 것이 중요한 문제라고 생각된다.

4. 고 찰

4.1 분무성형시 기공발생요인

앞에서 2014 Al합금의 분무성형된 봉상성형체에서 많은 기공이 관찰되었으며, 이러한 기공으로 상당한 강도감소를 초래하였다. 이와 같이 분무성형시 기공의 발생은 분무성형공정조건이 적합하지 않기 때문으로

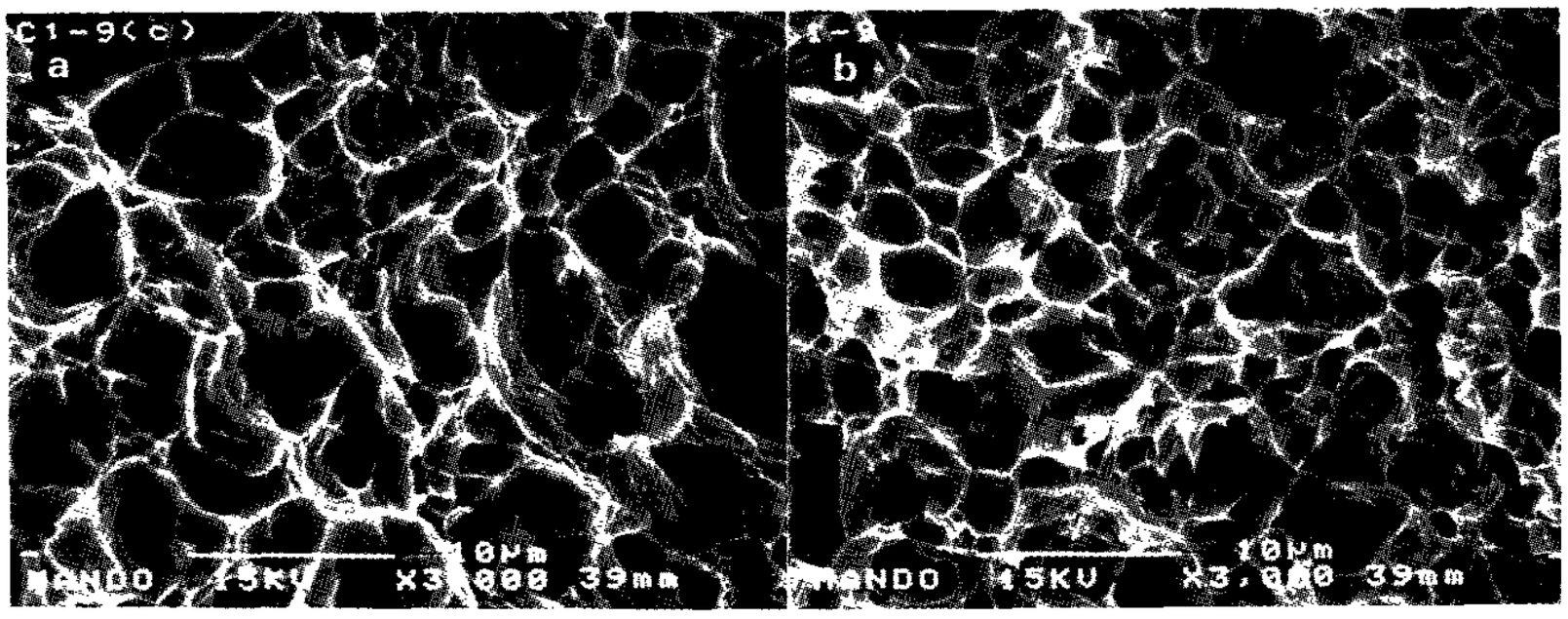


Fig. 9. SEM fractographs of 2014 Al alloy specimens fractured by tensile test. a. as-cast extruded, b. as-spray formed extruded.

생각되어 분무성형공정에 대해 고찰을 실시하였다.

일반적으로 분무성형시 성형체의 미세조직은 분무된 액적들이 성형체의 표면에 도달하여 응고하는 과정중 성형체로 유입된 엔탈피의 양에 가장 큰 영향을 받게 된다. 다시말해 분무된 액적들의 열적 거동에 따라 유입되는 엔탈피의 양이 결정되며, 각 액적들의 열적 거동은 액적의 크기에 영향을 받는다[8, 9]. 또한 분무성형시에는 액적들이 성형체 표면에 도달하였을 때 평균적으로 15~30%의 액상률을 가진 상태에서 기판에 도달하도록 분무하여야 된다[5]고 보고되고 있다. 따라서 본 연구에서의 분무성형조건에서의 성형체표면에 도달하였을 때의 액상율를 조사하였다.

분무성형시 각 액적의 비행속도는 이언식[9] 등이 제안한 식 (1)에 의해 계산할 수 있다.

$$\rho_d V_d \frac{d\upsilon_d}{dt} = V_d(\rho_d - \rho_g)g - \frac{1}{2}\rho_g A_d C_D \mid \upsilon_d - \upsilon_g \mid (\upsilon_d - \upsilon_g) \quad (1)$$

여기서 ρ_d는 액적의 밀도, V_d는 액적의 부피, υ_d는 액적의 속도, A_d는 액적의 단면적, g는 중력가속도, ρ_g는 분무가스의 밀도, υ_g는 분무가스의 속도, C_D는 drag coefficient이다. 따라서 액적의 비행속도는 액적의 크기에 따라 달라지며, 이러한 액적의 비행속도를 이용하여 각기 다른 크기의 액적에 대한 분무시 비행거리와 비행시간을 계산할 수 있다. Fig. 10은 계산된 결과를 보여주고 있으며, 본 연구에서와 같이 비행거리를 0.4 m라고 한다면 30 μm 크기의 액적은 약 4 msec에 기판에 도달하나, 130 μm 크기의 액적은 약 7 msec에 기판에 도달하게 된다.

한편 분무성형조건을 분석하기 위해서는 분무조건들에 따른 액적들의 입도분포를 알아야 한다. 본 연구에서 액적의 입도분포를 측정하기 위하여 2014 Al합금을 715°C에서 용해시킨 후 분무가스속도 200 m/s, 오리피스 내경 3.8 mm의 분무조건을 사용하여 기판에 분무하여 overspray된 분말을 모아 seiving하여 각 입도별로 무게분율을 측정하였으며, 그 결과는 Fig. 11과 같이 나타났다. 액적의 평균입도는 약 50 μm정도이며, 최고 250 μm까지 측정되었으며, 따라서 입도분포는 오른쪽으로 약간 치우친 정규분포 형태로 나타났다.

또한 각 액적크기에서의 액적의 비행시간 동안에 액적의 열적거동을 계산하고, 계산된 결과를 Scheil식에 적용하여 액적이 비행하는 과정 중 액적내부의 고상분율을 계산[9]할 수 있다. 이러한 액적의 입도분포와 본 연구의 분무조건인 분무온도 715°C, 분무거리 0.4 m 일때의 고상분율은 액적의 크기가 50 μm라면 기판에 도달할 때의 고상분율은 약 78%이었다[10]. 이것은 액적이 평균적으로 15~30%의 액상분율을 가진 상태에서 기판에 도달하여야 건전한 성형체를 제조할 수 있다는 보고에 잘 일치하나 본 연구에서는 그림 3에서와 같이 많은 기공이 관찰되었으며, 조직사진상에서 커다란 기공근처에는 액적분말의 형태가 그대로 관찰되기도 하였다. 다시말해 입도가 작은 액적은

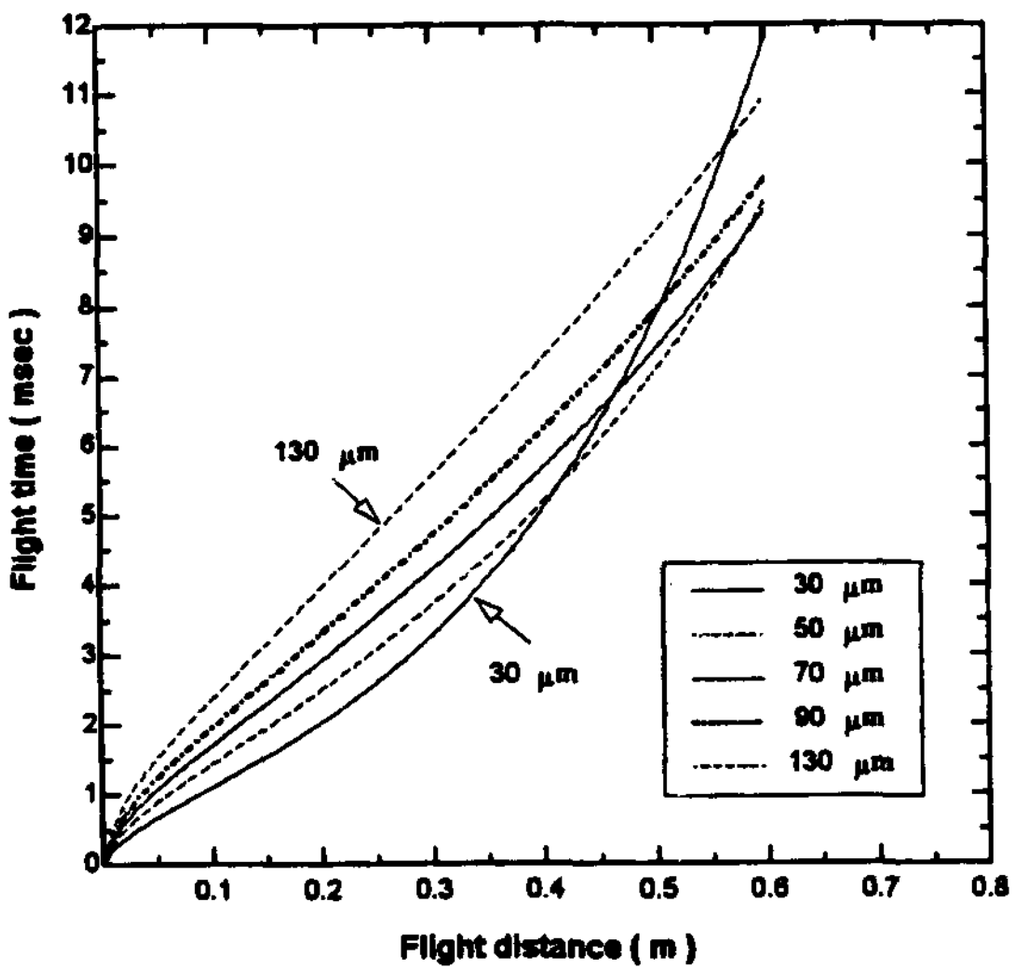


Fig. 10. Flight time of various sized droplets calculated as a function of the flight distance.

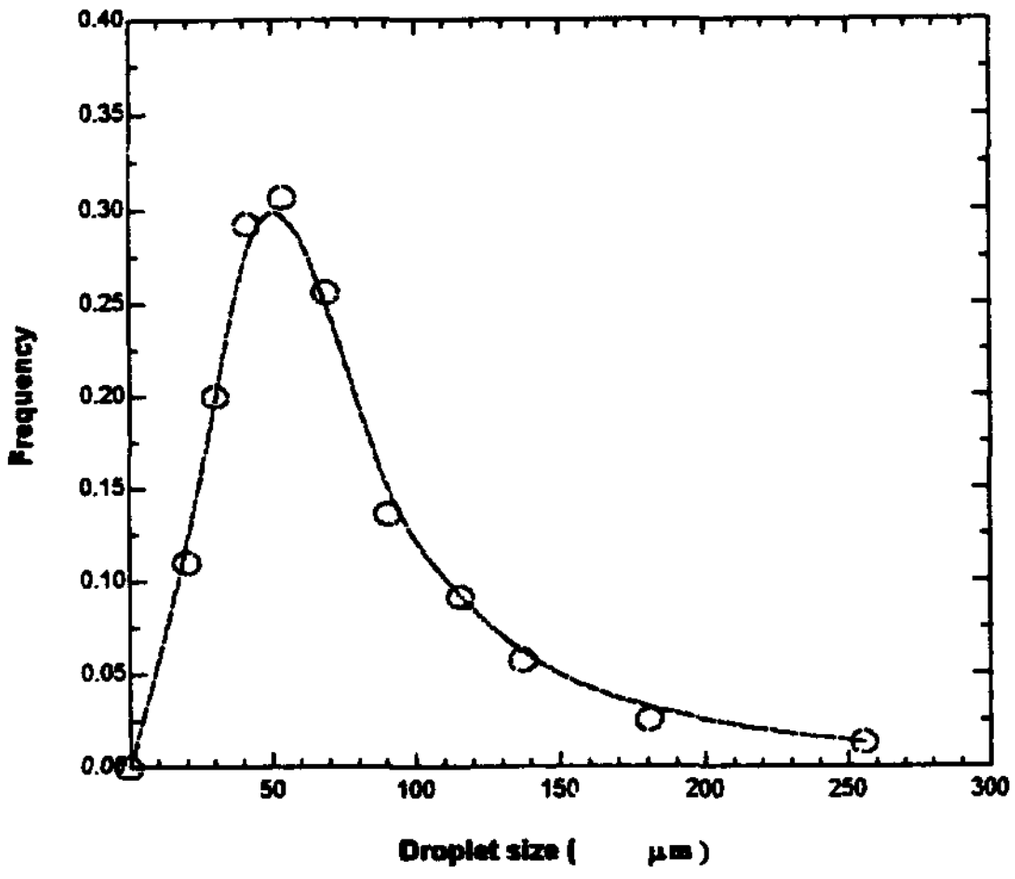


Fig. 11. Size distribution of droplets with a spray condition in this study.

비행시간 동안에 완전히 응고완료된 상태에서 기판에 도달된 것으로 생각된다. 이와같이 완전히 응고된 액적분말은 성형체 표면에 도달하여 성형체내의 공간을 완전히 채우지 못하고 분말사이에 빈 공간으로 남게 되므로 성형체 내부에 미세하고 불균일한 기공을 만들게 된다. 상대적으로 높은 엔탈피를 가진 입도가 큰 액적들은 액상상태로 성형체표면에 도달하게 된다. 또한 표층부에 기공이 더 많이 분포해 있으며, 조직은 더 미세해졌다는 것은 표층부가 더 빨리 응고되었으며, 응고속도가 증가하기 위해서는 엔탈피양이 적은 입도가 작은 소형액적이며, 이러한 소형액적은 비행시간동안에 응고가 많이 진행되는 것으로 생각되었다. 그러므로 성형체의 중심부보다도 표층부에 조직은 미세하지만 기공이 많이 발생한 것으로 생각된다.

따라서 기공률이 적은 건전한 성형체를 제조하기 위해서는 분무성형시 액적이 성형체표면에 도달할 때 액상율이 보다 더 높은 상태가 될 수 있도록 분무온도를 715°C보다 높이거나 분무거리를 0.4 m이하로 짧게 하거나, 분무가스속도(분무압)을 높이거나, 오리피스 내경을 줄이는 등의 조업변수를 조절하여 미세한 액적의 유입과 적당한 액상률을 설정하여 성형체의 결정입도을 더욱 미세화시켜 기공도와 기공크기를 줄임으로써 강도 등 기계적 특성을 향상시킬 수 있다고 생각된다.

5. 결 론

분무성형법에 의해 2014 Al합금의 최대직경 200 mm의 대형봉상성형체를 제조하여 미세조직을 관찰하고 이를 압출하여 미세조직 및 기계적 성질을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 주조재에 비해 미세한 등축정을 가진 분무성형체를 최대 직경 200 mm, 길이 1200 mm로 외형적으로 건전한 성형체를 제조하였으나 내부적으로 기공이 많이 관찰되었으며, 기공의 분포는 분무성형체의 중심부보다는 표층부에 집중적으로 분포되었고, 조직미세화는 표층부가 중심부보다 더 미세하였다.

2) 분무성형체의 기공발생으로 밀도는 2.44로 주조재의 2.73보다 매우 낮게 나타났으며, 열간압출시 분무성형체의 최대압출압력은 주조재에 비해 낮고, 압출속도는 더 크게 나타났다. 그러나 열간압출후에는 기공이 관찰되지 않았으며, 밀도도 분무성형압출재는 2.77로 주조압출재의 2.78과 비슷하여 압출공정을 통해 기공은 거의 제거되었다.

3) 분무성형압출재의 최대인장강도와 항복강도는 주조압출재에 비해서 조직이 미세하고 주조결함인 기공도 열간압출로 거의 제거되었음에도 불구하고 10~40 MPa정도 낮게 나타났다. 따라서 주조결함으로 나타난 기공이 열간압출이후에도 어느 정도 영향을 끼치고 있는 것으로 생각되었다.

4) 분무성형시 기공발생에 대한 고찰을 실시한 결과 본 연구의 분무조건에서는 입도가 작은 액적은 비행도중 응고완료된 분말상태로 성형체표면에 도달하여 기공이 발생한 것으로 나타났다. 따라서 액상율이 높은 액적이 성형체표면에 도달할 수 있도록 분무조건을 개선하는 것이 요구되었다.

참 고 문 헌

[1] R. J. Arsenault and S. B. Wu : ASM international (1988) 231.

[2] T. Imai : J. STP, 343 (1989) 1153.

[3] M. Yamada : J. of mater. Sci. Letter, 6 (1987) 1257.

[4] A. Mortensen : Cast Reinforcd Metal Composites ASM, (1988) 7.

[5] J. T. Estrada and J. Duszczjk : J. of Mater. Sci., 25 (1990) 1381.

[6] J. G. Palmer, R. E. Lewis and D. D. Crooks : "Al-Li Alloy", Proc. of 1st Int. conf. on Al-Li Alloys, ed. by T. H. Sandes and E. A. Starke, AIME, N.Y., (1981) 263.

[7] 이희춘, 나형용, 오규환, 이호인, 김성균 : 대한금속학회지 vol. 30 (1992) 1063.

[8] 여동훈 : 서울대학교 박사학위논문(1995).

[9] EON-SIK LEE and S. AHN : Acta metall. mater. vol. 42 (1994) 3231.

[10] 신돈수 *et al.* : 대한금속학회지, to be published.