가스분무주조 Cu-Sn-Ni-Si 합금의 미세조직 및 상온 인장성질

강희수* · 이언식 · 이규창 · 백경호^a

포항산업과학연구원 신금속연구본부, ^a충남대학교 나노소재공학과

Microstructure and Tensile Properties of Spray Cast Cu-Sn-Ni-Si Alloy

Hee-Soo Kang*, Eon-Sik Lee, Gyu-Chang Lee, and Kyeong-Ho Baik^a

Advanced Metallic Materials Research Department,

Research Institute of Industrial Science & Technology

San32 Hyoja-Dong, Nam-Gu, Pohang, Gyeongbuk 790-330, Korea

^aDepartment of Nanomaterials Engineering, Chungnam National University

79 Daehagno, Yuseong, Daejeon 305-764, Korea

(Received October 28, 2010; Revised November 19, 2010; Accepted December 3, 2010)

Abstract In this study, Cu-10Sn and Cu-10Sn-2Ni-0.2Si alloys have been manufactured by spray casting in order to achieve a fine scale microstructure and high tensile strength, and investigated in terms of microstructural evolution, aging characteristics and tensile properties. Spray cast alloys had a much lower microhardness than continuous cast billet because of an improved homogenization and an extended Sn solid solubility. Spray cast Cu-Sn-Ni-Si alloy was characterized by an equiaxed grain microstructure with a small-sized (Ni, Si)-rich precipitates. Cold rolling of Cu-Sn-Ni-Si alloy increased a tensile strength to 1220 MPa, but subsequent ageing treatment reduced a ultimate tensile strength to 780 MPa with an elongation of 18%.

Keywords : Spray cast, CuSn, CuSnNiSi, High strength copper alloy, Equiaxed microstructure

1. 서 론

최근 정보통신산업의 급속한 성장과 더불어 부품의 소형화, 박판화, 고밀도 package화의 중요성이 부각됨에 따라, 보다 높은 강도와 전기전도도를 갖는 동합금 재료의 개발에 대한 요구가 증가하고 있다. 고강도 동합금의 대표적인 예로는 인청동(Cu-Sn-P) 합금과 베릴륨동(Cu-Be) 합금 등이 있으며, 웨이어, 커넥터 소재 및 고장력 스프링 등에 널리 사용되고 있으나[1, 2], 인청동 합금의 경우 조대한 주조조직 및 주조결함 등의 원인으로 가공열처리가 용이하지 않아 대량생산이 어렵다는 단점이 있으며, 베릴륨동 합금의 경우 원소재의 가격이 높고 인체 및 환경에 매우 유해한 것으로 알려지면서 사용이 점차 배제되고 있는 추세이다[3]. 최근에는 Cu-Ti, Cu-Ni-

Sn[3, 4] 및 Cu-Ni-Si[5, 6] 등의 새로운 합금을 이용하여, 다양한 열처리 및 냉간가공, 합금조성비 변화에 따라 기계적 특성을 개선시키기 위한 연구가 진행되어지고 있으나, 합금 빌렛의 크기가 제한적이고, 적절한 강도 및 가공성의 구현이 매우 어려운 실정이다.

인청동 합금에서 Sn의 함량을 증가시킬수록 고용강화에 의하여 강도의 향상에는 효과적이지만 기존의 연속주조공정에서는 Sn의 함량이 8 wt.% 이하로 제한되고 있다. 이는 Sn이 다량 첨가되었을 경우 상온에서의 낮은 고용도와 넓은 응고범위로 인하여 주조 시 합금 내부에 심각한 편석 현상이 발생하고, 취성이 큰 조대한 δ -Cu₄₁Sn₁₁상이 불균일하게 분포하여 후속 열간가공이나 냉간가공 시 균열의 발생을 야기하기 때문이다. 본 연구에서는 인청동 합금에서 Sn의

*Corresponding Author : [Tel : +82-54-279-6339; E-mail : metalkang@rist.re.kr]

고용함량을 증가시키고 강도를 더욱 향상시키기 위한 방안으로 Cu계 시효강화 합금에 첨가되는 원소인 Ni과 Si을 소량 첨가하여 고강도 Cu-Sn-Ni-Si 합금을 개발하고자 하였다. 종래의 주조 공정으로는 이와 같은 합금 소재의 제조가 불가능하기 때문에 새로운 응고 공정 기술인 가스분무주조공정을 도입하였다. 가스분무주조공정은 용융금속을 고압의 가스로 미세한 액적으로 분무화 시킨 후, 이들을 반응고 상태로 하부의 기판에 적층시켜 봉상, 관상, 판상의 성형체를 제조할 수 있는 새로운 응고 공정 기술이다. 분무주조공정에 의하여 제조된 성형체는 야금학적으로 98% 이상의 높은 성형 밀도와 거시적인 합금원소 편석 없이 균일한 미세조직을 가진다. 또한 용융금속으로부터 반제품 성형체로의 제조가 짧은 시간 내에 단일공정으로 가능하기 때문에 종래의 주조 및 분말야금 공정과 비교하여 경제적인 장점이 있다. 이로 인하여 Al 합금, Cu 합금, Ni 합금 그리고 Fe 합금 등을 포함하여 다양한 합금계의 대형 near-net-shape 반제품의 제조에 적용되고 있다[7-10].

본 연구에서는 이러한 가스분무주조공정을 통하여 Cu-10Sn 합금을 제조하여 미세조직 및 특성을 연속주조 합금과 비교하였으며, 시효강화 효과를 얻기 위하여 소량의 Ni과 Si을 각각 첨가하여 Cu-Sn-Ni-Si 합금을 제조한 후 그에 따른 미세조직의 변화를 조사하고 후속 냉간가공 및 시효처리에 따른 기계적 특성을 조사하였다.

2. 실험방법

그림 1은 가스분무주조공정의 원리를 도식적으로 나타낸 것으로, 그 주요 공정은 크게 금속의 용해, 용융금속의 가스분무화 과정과 분사액적의 기판표면으로의 적층에 따른 성형과정으로 이루어진다. 100 kg의 Cu-10Sn(wt.%)과 Cu-10Sn-2Ni-0.2Si(wt.%) 합금을 SiC 도가니에 장입하여 Ar 분위기 하에서 유도용해 하였고, 용탕을 1100°C까지 가열한 후 출탕하여 분무주조를 행하였다. 사용된 용탕노즐의 직경은 5.5 mm이었고, 이때 측정된 용탕유동속도는 25 kg/min이었다. 용탕분무는 1차, 2차 가스분사기로 이루어진 가스분무장치를 이용하였으며, 분무가스는 질소를 사용하였다. 1차 가스분사는 용탕노즐로부터 나오는 용탕줄기를 일정하고 안정하게 공급하고 분무 시 받

Fig. 1. Schematic diagram of spray casting process.

생하는 흡입압력을 방지하는 역할을 한다. 2차 가스 분사기는 고압의 가스를 분사시켜 용탕을 수십~수백 μm 크기의 미세한 액적으로 파열시키고 액적이 낙하하는 동안 급속 냉각시키는 역할을 하며, 분무된 액적들이 성형기판을 향하도록 지시한다. 본 연구에서는 1차와 2차 가스분사압력을 각각 1.5 bar와 5 bar로 하였다. 질소가스에 의해 분무된 액적은 비행하는 동안 주위의 가스에 의하여 급속냉각과정을 거치며, 일정거리를 비행한 후 성형기판의 표면에 도달하게 된다. 성형기판의 위치는 분무액적의 비행거리를 의미하며, 이에 따라 적층표면에서의 액상분율과 열용량이 결정되며, 결국 최종성형체의 미세조직에 영향을 주게 된다. 본 연구에서의 분무거리는 550 mm이었고, 성형기판의 직경은 200 mm이었다. 그림 2는 본 연구에서 제조된 Cu-Sn 봉상 성형체의 적층 표면에 분무된 액적들이 스프레이 되는 과정을 나타낸 것이다. 가스분무주조공정을 통하여 제조된 Cu-10Sn계 합금은 직경 180~200 mm, 높이 약 270 mm였으며, 성형체의 미세조직을 광학현미경, 주사전자현미경, 투과전자현미경을 이용하여 관찰하였고, 연속주조공정

Fig. 2. Spray of liquid droplets scanned across a round billet surface.

을 통하여 제조된 Cu-10Sn 합금과 특성을 비교 하였다.

Groove 압연공정에 의하여 가스분무주조 합금을 직경 1.0 mm 선재로 가공하였으며, 최종 가공변형율 $\eta=4.2$ 였다. 이때 냉간가공에 의한 변형율 η 는 초기 단면적(A_0)을 기준으로 하여 $\eta=\ln(A_0/A_f)$ 에 의하여 결정되었으며, 여기서 A_f 는 가공 후의 단면적이다.

가스분무주조 및 냉간가공된 Cu-10Sn-2Ni-0.2Si 합금은 450°C에서 24시간동안 Ar 분위기하에서 등온 시효처리한 후 미세조직 및 기계적 특성을 평가하였다. 합금의 경도는 Vickers 경도계를 이용하여 100 g의 하중에서 20회 이상 측정하여 평균값을 취하였고, 인장강도와 연신율의 측정은 Instron 시험기를 사용하였으며, 이때의 gauge 길이는 25 mm, 변형속도는 0.5 mm/min이었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 가스분무주조 Cu-10Sn 합금

그림 3(a)와 (b)는 각각 연속주조에 의해 제조된 Cu-10Sn 합금의 미세조직 및 빌렛 중심으로부터의 거리에 따른 Sn의 농도 분포를 나타낸 것이다. 연속주조에 의해 제조된 Cu-10Sn 합금은 10 μ m 이상인 크기의 기공을 다소 포함하고 있었고, 전형적인 주조 조직인 수지상 조직을 나타내었으며, 심한 거시적 편석 현상과 함께 수십 μ m 크기의 조대한 δ -Cu₄₁Sn₁₁ 상들이 불균일하게 분포되어 있었다. 이러한 취성이 크고 조대한 δ -Cu₄₁Sn₁₁상의 분포로 인하여 합금의 경도는 150 $\pm$ 14 Hv를 나타내었다. Cu-Sn계 합금은

(a)

(b)

Fig. 3. (a) Microstructure and (b) tin concentration of continuous cast Cu-10Sn alloy.

응고범위가 약 300°C 정도로 매우 넓기 때문에 합금의 응고수축에 의하여 초정 수지상 사이에 수축기공들이 생성되며, 350°C 부근에서의 $\delta \rightarrow \alpha + \epsilon$ 공석 분해속도가 매우 느리기 때문에 일반 주조합금의 경우 상온에서 α -(CuSn) 모상 속에 δ -Cu₄₁Sn₁₁상이 혼재한 공석조직을 가지게 된다. 이렇게 생성된 δ -Cu₄₁Sn₁₁상들은 후속 용체화처리를 통하여서도 쉽게 분해되지 않는 특징을 가지고 있다.

그림 3(b)에 나타낸 바와 같이 합금 원소의 응고 속도의 차이로 인하여 중심부보다 바깥 표면부에서의 Sn의 농도가 1% 이상 더 높은 역편석 현상이 발생하였고, 합금 내부 α -(CuSn) 기지조직 내에서도 Sn의 농도 편차가 심한 것을 확인할 수 있었다. 이와 같은 역편석 현상은 응고온도범위가 큰 합금에서

주로 발생하는 것으로서, 이러한 종류의 합금의 응고에서는 수지상이 보다 발달한 고액 공존층이 두껍게 형성되며, 수지상 가지의 성장에 따라서 배출된 용질이 수지상의 가지사이에 누적되고 고농도화한 액상이 수지상간격을 응고성장방향과 역방향인 주형방향으로 유동하는 것에 의하여 편석된다. 따라서 초기에 응고하는 바깥 표면에 가까운 조직 중에 응고말기에 나타나는 고농도상이 보이는 것으로서 용융금속이 응고하여 온도가 하강함에 따라 응고수축과 고액 양상의 열수축이 발생하므로 이것을 보상하기 위하여 용융금속의 유동이 발생하게 된다. 이에 따라 바깥쪽 부분일수록 응고속도와 온도의 감소가 빠르고 필요한 열량이 보다 많아지기 때문에 합금의 바깥쪽으로 용융금속의 유동이 진행되는 것이다. 이때 합금 중심부에서는 고농도의 용융금속이 유동하여 없어짐에 따라 용질 농도가 감소하여 결과적으로 합금내부보다 외부의 용질농도가 높은 역편석현상이 발생하게 된다. 이러한 합금원소 편석 및 조대하고 취성이 큰 δ -Cu₄₁Sn₁₁상의 생성은 후속 가공성을 현저히 떨어뜨리게 된다[11, 12].

가스분무주조 성형체의 미세조직은 성형체 표면에 도달하는 고상, 반고상 그리고 액상 상태의 액적들의 적층에 의하여 결정된다. 적층표면에 도달하는 액적은 그 크기에 따라 서로 다른 온도 및 열용량을 갖는다. 이들 액적은 적층표면에서 재용융 및 혼합 또는 냉각 및 응고과정을 통하여 성형체를 형성한다. 성형체 표면에 도달하는 액적들이 고상 분율이 너무 작을 경우 성형체 표면에서의 열 유입속도가 유출속도보다 크게 되어 표면에 과다한 액상 영역이 형성되며, 성형체의 내부에 가스 기공과 응고 수축기공들의 생성을 초래하게 된다. 액적들의 고상 분율이 너무 클 경우에는 적층표면에서의 열 유출속도가 유입속도보다 크게 되어 적층된 액적들 간의 공극을 채워줄 액상의 유동이 제한되며, 결국 다량의 결함들이 생성되게 된다. 치밀하고 균일한 미세조직을 얻기 위하여 필요한 적층 표면에서의 액상 분율은 약 20~40 vol.%로 알려져 있다[8].

가스분무주조에 의해 제조된 Cu-10Sn 합금의 미세조직을 그림 4(a)에 나타내었다. 가스분무주조 Cu-10Sn 합금은 주조조직과 비교하여 보다 미세한 등축정의 α -(CuSn) 결정립으로 이루어져 있었고 기공의 생성이 거의 없었으며 δ -Cu₄₁Sn₁₁상의 생성 또한 효

(a)

(b)

Fig. 4. (a) Microstructure and (b) tin concentration of spray cast Cu-10Sn alloy.

과적으로 억제되었다. 그림 4(b)는 가스분무주조 Cu-10Sn 합금의 빌렛 중심부로부터의 거리에 따른 Sn의 농도 분포를 나타낸 그래프이다. 빌렛 위치에 따른 합금원소의 편석 현상은 발생하지 않았고 중심부에서 바깥 표면 부까지 ± 0.3 wt.% 이내의 비교적 균일한 Sn의 농도분포를 나타내었다. 이러한 미세하고 δ -Cu₄₁Sn₁₁상의 생성이 억제된 균일한 미세조직으로 인하여 합금의 경도는 110 ± 8 Hv로 주조재보다 훨씬 작은 값을 나타내었다. 이와 같은 균일한 미세조직은 후속 냉간 및 열간 가공성을 크게 향상시킬 것으로 사료된다. 가스분무주조 Cu-10Sn 합금의 밀도는 8.669 g/cm^3 으로, 상용 Cu-10Sn 합금인 C52400의 밀도(8.77 g/cm^3)와 비교해 보았을 때 99% 이상의 고밀도를 나타내었다.

연속주조 및 가스분무주조에 의해 제조된 Cu-10Sn

(a)

(b)

Fig. 5. Surface morphology of (a) continuous cast and (b) spray cast alloys after compression test at 25°C.

합금의 압축 변형거동과 냉간 가공성을 평가하기 위하여 각각의 합금 빌렛의 중심 부분에서 시편을 채취한 후 상온 압축시험을 실시하여 가공 특성을 평가하였다. 그림 5(a)와 (b)에 연속주조 및 가스분무주조에 의해 제조된 Cu-10Sn 합금을 상온에서 1/sec의 변형율 속도로 압축변형량 40%까지 압축한 후의 시편 외형과 변형된 시편 표면의 SEM 미세조직을 각각 나타내었다. 연속주조 합금의 경우 그림 5(a)에서 볼 수 있듯이 표면 형상이 불균일하게 변형(buckling)되었으며, 압축방향과 45도의 각도를 갖는 다수의 균열이 생성된 것을 확인할 수 있었다. 반면에 그림 5(b)의 가스분무주조 합금의 경우 연속주조 합금보다 낮은 응력에서 표면 굴곡이 없이 비교적 매끄럽고 균일하게 변형되었으며 표면 균열은 존재하

(a)

(b)

Fig. 6. (a) Microstructure and (b) XRD pattern of spray cast Cu-10Sn-2Ni-0.2Si alloy.

지 않았다. 보다 낮은 압축 항복응력은 같은 조건에서 더 작은 응력으로 가공이 가능함을 의미하며, 가스분무주조 합금에서의 이러한 냉간 가공성의 향상은 합금원소의 균일한 분포와 취성이 큰 2차상의 생성이 억제되었기 때문이다.

3.2. 가스분무주조 Cu-10Sn-2Ni-0.2Si 합금

Cu-Sn 합금의 강도를 보다 향상시키고자 시효강화 합금원소인 Ni와 Si를 각각 2 wt.%와 0.2 wt.% 첨가하여 가스분무주조 Cu-Sn-Ni-Si 합금을 제조하였다. 그림 6(a)와 (b)는 가스분무주조에 의해 제조된 Cu-10Sn-2Ni-0.2Si 합금의 미세조직 및 X선 회절분석 결과를 나타낸 것이다. X선 회절분석 결과 α-(CuSn) 상 이외의 다른 2차상의 생성은 관찰되지 않았다. 가

Fig. 7. Microhardness of Cu-10Sn-2Ni-0.2Si alloy as a function of aging time.

스분무주조 합금의 미세조직은 10~40 μm 크기를 갖는 등축정의 α -(CuSn) 결정립으로 이루어져 있었고, δ - $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$ 상의 생성은 관찰되지 않았으며, 결정립 계면을 따라 submicron scale의 매우 미세한 석출상들이 형성되어 있었다. 또한 가스분무주조 공정 중에 생성된 약간의 기공들이 결정립계면에 존재하였기 때문에 Cu-10Sn 합금보다는 약간 낮은 8.526 g/cm³의 밀도를 가지고 있었다. EDX 분석 결과 결정립 계면의 미세한 석출입자는 Ni와 Si이 rich한 상이었으며, α -(CuSn) 기지조직 내부에도 Ni와 Si이 효과적으로 고용되어 있음을 확인하였다. Ni와 Si을 첨가하였음에도 불구하고 합금의 경도는 115 $\pm$ 8 Hv로 가스분무주조 Cu-10Sn 합금의 경도와 큰 차이가 없었다. 이는 합금원소의 첨가량이 소량이고 첨가된 합금원소가 2차상을 형성하지 않고 기지조직에 균일하게 고용되어 있기 때문이다. 2차상의 생성이 거의 없고 균일한 미세조직을 갖기 때문에 후속 용체화 처리 없이 직접 450°C에서 24시간동안 등온시효처리를 실시하였으며, 시효시간에 따른 경도의 변화를 그림 7에 나타내었다. 시효 초기에 경도가 급격히 증가하여 시효시간 2시간에서 최고값을 나타낸 이후 서서히 감소하였으며, 8시간 경과후에는 경도의 감소폭이 확연히 줄어들어 거의 비슷한 값을 유지하였다. 450°C에서 2시간 시효처리 후 가스분무주조 Cu-10Sn-2Ni-0.2Si 합금의 경도는 235 Hv로 시효처리 전의 115 Hv보다 2배 이상 증가하였으며, 이후 서서히 감소하여 24시간 시효처리 후의 경도는 180 Hv 이었다. 그림 8은 450°C에서 2시간 시효처리 후 가스분무

Fig. 8. TEM micrograph and selected area diffraction pattern of peak-aged Cu-10Sn-2Ni-0.2Si alloy.

Fig. 9. Tensile stress-strain curves of cold-rolled and aged Cu-10Sn-2Ni-0.2Si alloys.

조 Cu-10Sn-2Ni-0.2Si 합금의 결정립 내부의 TEM 미세구조를 나타낸 것이다. α -(CuSn) 기지조직 내부에 5~50 nm 크기의 미세한 석출 입자들이 고르게 분산되어 있음을 관찰할 수 있었으며, 이러한 미세한 석출 입자들은 X-선 제한시야 회절도형 분석 및 EDX 성분분석 결과를 통하여 δ -Ni₂Si 금속간 화합물임을 확인하였다.

가스분무주조 Cu-10Sn-2Ni-0.2Si 합금의 강도를 향상시키기 위하여 상온에서 groove 압연을 실시하였다. Groove 압연 시 최종 가공 변형율 $\eta=4.2$ 이었다. 냉간가공 후 미세조직은 가공방향에 평행하게 연신된 기지조직을 나타내었고, 최종 변형율 $\eta=4.2$ 까지 균열의 생성 없이 성공적으로 변형되었으며, 냉간가공공정에 의하여 합금 선재의 경도는 344 $\pm$ 6 Hv

로 크게 증가하였다. 이와 같은 큰폭의 정도 증가는 심한 소성변형에 의한 내부전위밀도의 증가에 기인한 것이다. 그림 9는 냉간가공 및 후속 시효처리에 따른 응력변형을 곡선을 나타낸 것이다. 냉간가공 후 Cu-10Sn-2Ni-0.2Si 합금 선재는 항복강도 1120 MPa, 최대인장강도 1220 MPa, 연신율 6%를 나타내었다. 냉간가공에 따른 강도의 급격한 증가는 기지 조직의 가공경화 및 내부 전위밀도의 증가에 기인한 것이다. 후속 시효처리 시간이 증가함에 따라 항복강도와 최대인장강도는 점차 감소하여 450°C에서 1시간 시효처리 후에는 각각 715 MPa과 780 MPa로 크게 감소하였으나, 연신율은 큰 폭으로 증가하여 18%를 나타내었다. 이러한 결과는 시효로 인하여 생성되는 미세한 δ -Ni₂Si 금속간 화합물 석출입자에 의한 석출강화효과보다 어닐링 효과에 의한 전위밀도의 감소가 합금의 강도를 더욱 크게 감소시키기 때문인 것으로 사료된다.

4. 결 론

연속주조공정에 의해 제조된 Cu-10Sn 합금은 수십 μm 크기의 조대한 δ -Cu₄₁Sn₁₁상이 생성되고 불균일한 합금원소 분포를 나타내었다. 가스분무주조공정을 통하여 직경 200 mm 크기의 Cu-10Sn 합금 성형체를 성공적으로 제조하였으며, 제조된 성형체는 99% 이상의 밀도를 갖는 미세한 등축정의 미세조직을 나타내었다. 가스분무주조합금은 연속주조합금과 비교하여 취성이 큰 δ -Cu₄₁Sn₁₁상의 생성이 효과적으로 억제되고 합금원소가 균일하게 분포하여 후속 냉간 가공성이 크게 향상되었다. 시효 석출물을 형성시키기 위하여 Ni, Si 합금원소를 소량 첨가하여 가스

분무주조 Cu-10Sn-2Ni-0.2Si 합금을 제조하였다. 제조된 합금은 10~40 μm 크기를 갖는 등축정의 결정립으로 이루어져 있었고, 결정립 계면을 따라 마이크론 크기 이하의 Ni과 Si이 rich한 매우 미세한 석출상들이 분포하였다. 냉간가공을 통하여 강도를 크게 향상시킬 수 있었으며, 1220 MPa의 최대인장강도를 얻을 수 있었다. 450°C에서 1시간동안 등온시효처리 후 최대 인장강도는 780 MPa로 감소하였으나, 연신율은 18%로 크게 증가하였다.

참고문헌

- [1] W. A. Soffa and D. E. Laughlin: Prog. Mater. Sci., **49** (2004) 347.
- [2] S. Suzuki, N. Shibutani, K. Mimura, M. Isshiki and Y. Waseda: J. Alloys Compounds, **417** (2006) 116.
- [3] J. C. Zhao and M. R. Notis: Acta Materialia, **46** (1998) 4203.
- [4] P. Virtanen, T. Tiainen, and T. Lepisto: Mater. Sci. Eng. A, **251** (1998) 269.
- [5] V. C. Srivastava, A. Schneider and V. Uhlenwinkel: J. Mater. Proc. Tech., **147** (2004) 174.
- [6] D. Zhao, Q. M. Dong, P. Liu, B. X. Kang, J. L. Huang and Z. H. Jin: Mater. Sci. Eng. A, **A361** (2003) 93.
- [7] B. Cantor, K. H. Baik and P. S. Grant: Prog. Mater. Sci., **42** (1997) 373.
- [8] P. S. Grant: Prog. Mater. Sci., **39** (1995) 497.
- [9] K. H. Baik, P. S. Grant and B. Cantor: Acta Materialia, **52** (2004) 199.
- [10] K. H. Baik, H. S. Kang and H. K. Seok: J. Kor. Inst. Met. Mater., **44** (2006) 329 (Korean).
- [11] J. D. Hwang, B. J. Li, W. S. Hwang and C. T. Hu: J. Mater. Eng. Perform., **7** (1998) 495.
- [12] F. Kohler, L. Germond, J. D. Wagniere and M. Rapapaz, Acta Mater., **57** (2009) 56.