

발포재료(AI)의 점성 및 표면장력과 첨가요소의 영향에 관한 연구

박수한[†] · 김상열 · 안득규 · 하동인 · 조순형* · 배석천* · 허보영

경상대학교 ULSFoM-NRL, ReCAPT
*계명대학교 자동차공학부 부품기술 개발센터

A Study on the Viscosity and Surface Tension for Foaming Materials and the Effects of Addition Elements

Soo-Han Park[†], Sang-Youl Kim, Duck-Kyu Ahn, Dong-In Ha, Soon-Hyung Cho,*

Suk-Cheon Bae* and Bo-Young Hur

ULSFoM-NRL, ReCAPT, Gyeongsang National Univ. 900 Kajoadong Jinju, Korea

* The center for Automotive Parts Technology Keimyung Univ.

(2002년 4월 23일 받음, 2002년 9월 13일 최종수정본 받음)

Abstract Porous Al metal was produced by batch type casting process. In this foaming process, the viscosity and surface tension of molten Al as two most important factors have been investigated in the temperature range of 680-950°C by the ring method and rotational method respectively. The experimental results showed that both the surface tension and viscosity of the melt decreased linearly with increasing temperature. Addition of Ca decreased surface tension, but increased viscosity significantly.

Key words: surface tension, viscosity, porous metal, foam metal

1. 서 론

발포금속은 기능성 금속재료 분야에서 신소재 첨단 기술로 에너지 흡수능 및 단열, 방열특성 등을 가지는 고기능성, 고부가가치 재료로서 건축자재, 수송기계 부품 등 다방면에 적용 가능한 첨단소재이다.^{1,14~22)1)} 발포금속의 제조는 시료의 용해, 점증(Ca), 발포제(TiH₂) 투입 및 교반, 발포, 냉각공정으로 나누어지고, 각 공정별 용융금속의 점성과 표면장력을 제어함으로써 고기능성 특성을 가지는 스폰지형 다공질의 금속 고품체를 제조할 수 있다.^{16~20)}

Batch type casting process에서는 발포제로 공급한 가스를 기포 상태로 용탕 중에 머무르게 해야 하는데, 용융 알루미늄은 물과 비슷한 정도의 점성 밖에 없기 때문에, 용탕에 적절한 점성을 부여하는 증점공정^{16~20)}이 중요하다. 용융 알루미늄의 증점은 공기를 불어 넣는 것으로도 가능하지만, 용탕의 점성이 낮으면 발포제에서 발생하는 가스가 기포의 형태로 용탕내에 머무르지 못하게 되고, 이와 반대로 점성이 높으면 발포제가 용탕에 균일하게 분산되지 않으므로 균일하게 발포가 이루어지지 않는다. 따라서 용융 알루미늄을 균일하게 발포시키는 최적 점성의 범위가 존재한다.^{1,16~20)1)} 본 논문은 batch형 주조법에 있어서 고 기능성 발포알루미늄의 제조특성에 미치는 물리적 특성에 관한 것으로서 고온용융금속내 기포의 생성(foaming agent, TiH₂),

유지, 소멸, 성장, 분포 등을 제어하기 위해 용융금속의 온도 변화에 따른 점도 및 표면장력의 변화를 조사하고, 알루미늄 용탕에 Ca 금속을 첨가하여 점성과 표면장력의 변화를 조사하였다. 이들 고온용융금속들의 두 물성에 관해서는 Grosse, Wilson, Allen, Kasama 등이 여러 이론적 계산과 실험을 통해 보고되어졌으며^{2,3)}, 최근에도 다양한 재료들에 대한 연구들이 시도되고 있지만 그리 많지 않다. 표면장력의 측정방법으로는 Sessile drop, Maximum bubble pressur, Pendant drop, Drop weight, Capillary rise, Oscillating drop method^{2~11)} 등 다양한 방법들이 있으며, 점도의 측정에는 Capillary, Oscillating-vessel, Rotational, Oscillating-plate method^{2~11)} 등의 방법들이 있다. 하지만 고온용융금속의 정확한 물성값을 측정하기 위해서는 진공장치 및 복잡한 장치들이 필요하며 부득이하게도 많은 실험적 오차들이 존재한다.^{2~5)} 본 연구에서는 발포금속 제조공정에서의 표면장력 및 점성을 목적으로 하기 때문에 이들 방법들 중 가장 정확하면서 장치가 간단하고, 발포금속의 제조공정에 직접 응용이 가능한 Drop weight method와 Rotational method를 각각 사용하였다.

2. 실험 방법

2-1. 표면장력의 측정

표면장력의 측정은 ring을 이용한 Drop weight method²⁾

[†] E-mail: suhan2121@hanmail.net

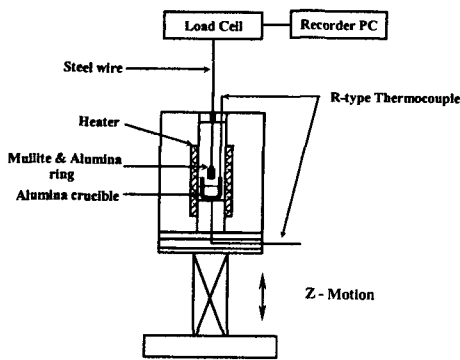


Fig. 1. Schematic diagram of the apparatus used for the surface tension measurement.

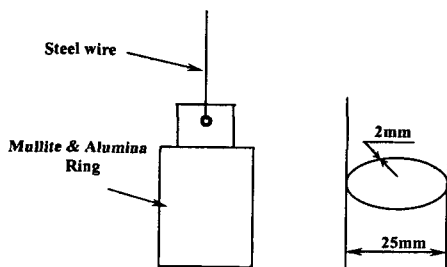


Fig. 2. Schematic diagram of the ring method used for the surface tension measurement.

를 사용하였으며 그 장치도를 Fig. 1에 나타내었다. 이 방법은 용융금속의 모세관 현상을 이용한 방식으로 측정링을 용융금속표면에 접촉시킨 후 서서히 끌어올리면서 측정링과 금속표면이 분리될 때의 최고 하중과 시료와 링이 이루는 접촉각의 관계를 이용한 것이다. 즉 링에 접촉한 액체가 최고의 힘으로 잡아당길 때 링과 액체가 이루는 접촉각은 0°라고 가정하였다. 시료는 일반 공업용 순수 Al(99.98%)을 사용하였고, Ca을 0.5-6wt% 첨가하여 표면장력의 영향을 조사하였다. 금속 Ca은 산화성이 강하므로 투입시 Ca의 산화를 방지할 목적으로 Ca-10wt%Al 합금을 사용하였으며, 무게비는 Ca-10wt%Al을 기준으로 하였다.

시료의 양은 약 100g 정도로 하였고, 링은 고온에서 시료와의 반응성을 고려하여 Alumina와 Mullite계 재료를 사용하였다. 링의 자세한 형상과 치수를 Fig. 2에 나타내었다. 용융 알루미늄의 표면 산화막을 제어하기 위해 측정장치 외부의 오염을 최대한 방지하고 고순도의 Ar 가스를 1 l/min으로 불어넣어 산화막 생성을 최소화하였다. 표면장력의 측정온도 범위는 680-950℃로 하였으며, 680℃에서 용융시킨 후 950℃까지 5℃/min의 속도로 가열하면서 측정하였고, 950℃에서 냉각시키면서 온도별 표면장력의 변화를 측정하였다. 온도의 측정을 위해 2개의 R-Type Thermocouple을 도가니의 밀면과 측면에 각각 위치시켰으며 오차의 범위를 5%내로 하였다.

Drop weight 법으로 측정된 최대하중 (F_{max})을 식 (1)에 의해 표면장력 값 (σ)으로 환산하였다.

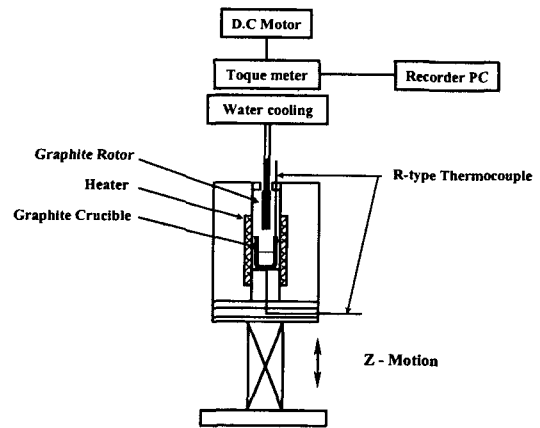


Fig. 3. Schematic diagram of the rotating method used for the viscosity measurement.

$$\sigma = \frac{F_{max} - F_v}{4\pi R \cdot \cos \theta} \cdot f \quad (1)$$

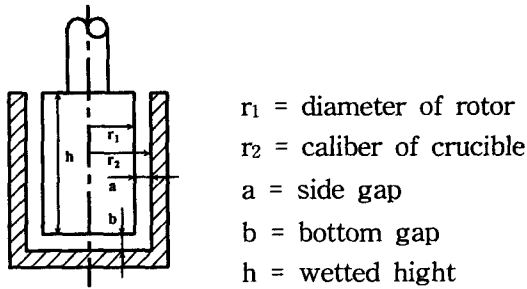
여기서 F_v 는 링에 접촉하여 끌어올려진 시료만큼의 밀도이며, R 은 링의 평균반경, f 는 Harkins Jordan factor⁴⁾, 그리고 θ 는 링과 금속표면의 접촉각으로서 최대하중이 작용할 때 " $\cos\theta=1$ "다. 따라서 최대하중 (F_{max})과 F_v 를 측정함으로써 표면장력 값을 알 수 있다.

2-2. 점도의 측정

용융금속의 점성 측정에 사용한 Rotational 점도계는 액체의 저항력을 이용한 방법으로서 회전봉을 액체에 침적시킨 후 일정속도로 회전시킬 때 회전봉에 작용하는 토크를 측정하는 것이다. 측정시료는 역시 순수 Al을 사용하였고 금속 Ca을 1, 2wt% 첨가하였다. 시료의 양은 약 170g으로 하였고 회전봉과 도가니는 시료와의 반응성이 없는 흑연(graphite) 재질을 사용하였으며, 산화 방지를 위해 고순도의 Ar가스를 1 l/min으로 불어넣어 주었다. 측정온도의 범위는 680-950℃로 하였고 먼저 950℃로 가열, 용융 후 5℃/min의 속도로 냉각하면서 온도변화에 따른 점성의 변화를 조사하였다. Fig. 3에 장치 개략도를 나타내었으며 액체의 저항 토크를 측정할 수 있는 Torquemeter와 전기로 내부열의 상승에 따른 오동작을 막기 위한 냉각장치, 그리고 회전봉을 회전시키는 모터 등으로 구성되어 있다. 온도의 측정은 2개의 R-Type Thermocouple을 도가니의 밀면과 측면에 각각 위치시켰으며 오차의 범위를 5%내로 하였다.

Rotational 법으로 측정된 토크의 점도 환산 방법은 다음과 같다. 구동 토크는 에너지 보존의 법칙에 의하여 용융 금속에 의한 저항 토크(T)와 같으며, 또한 용융 금속에 의한 저항 토크는 회전봉의 측면에 작용되는 토크(T_s)와 밀면에 작용하는 토크(T_b)로 구분된다. 따라서 용융 금속의 점성을 식 (2)를 기본관계식으로 사용하였다.

$$T = T_s + T_b \quad (2)$$



r_1 = diameter of rotor
 r_2 = caliber of crucible
 a = side gap
 b = bottom gap
 h = wetted height

Fig. 4. Schematic diagram of a rotor and crucible of a rotational viscometer.

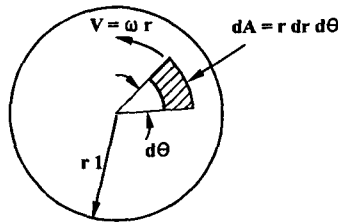


Fig. 5. Cross-sectional view of rotor.

회전봉에 작용하는 토크는 회전봉 측면의 간격과 밀면의 간격의 크기에 영향을 미치며, 측면에 작용하는 토크의 정확한 측정을 위해 용탕의 속도구배가 선형을 유지하도록 도가니 내벽의 반경과 회전봉의 외경사이의 비를 1:1에 근접하도록 하였으며, 회전봉 밀면의 간격은 그 크기에 따라 작용하는 토크가 변하기 때문에 실험조건을 10mm로 동일하게 고정하였다. 회전봉과 도가니의 자세한 형상을 Fig. 4에 나타내었다.

회전봉 측면에 가해지는 토크의 계산은 점성도에 대한 뉴우튼의 법칙으로부터 전단응력(τ)을 식(3)과 같이 점도와 속도구배의 함수로 나타낼 수 있다.

$$\tau = \eta \cdot \frac{dy}{dt} = \eta \cdot \frac{dv}{dy} \quad (3)$$

여기서 η 는 점성도, $\frac{dy}{dt}$ 는 전단변형속도, y 는 회전봉과 도가니 사이의 거리, 그리고 $\frac{dv}{dy}$ 는 회전방향으로의 선속도

구배이다. 회전봉과 도가니 사이가 a 만큼 떨어져 있고 회전봉이 각속도 $\omega (= \frac{2\pi N}{60})$ 로 회전할 때, 용융 금속의 점성에 의하여 회전봉의 표면에 작용되는 전단응력은 식(3)으로부터 식(4)의 형태로 변환할 수 있다.

$$\tau = \frac{2\pi\eta\gamma_1 N}{60a} \quad (4)$$

여기서 γ_1 은 회전봉의 반경, N 은 회전봉의 분당 회전수이다. 따라서 회전봉이 h 만큼의 깊이로 용융금속과 접촉하고 있을 때 회전봉의 측면에 작용되는 토크(T_s)는 식(5)과 같이 계산된다.

$$T_s = \frac{\pi^2\gamma_1^3\eta h N}{15a} \quad (5)$$

회전봉 밀면에 가해지는 토크의 계산은 Fig. 5에 표기된 미소 면적 dA 에 작용되는 미소 토크의 양(dT)을 식(6)과 같이 계산할 수 있다.

$$dT = \gamma \cdot \tau dA = \gamma \left(\eta \cdot \frac{\omega y}{b} \right) \gamma dr d\theta \quad (6)$$

여기서 $\frac{\omega y}{b}$ 는 밀면 틈새 b 방향으로의 선속도구배이다. 따라서 회전봉의 밀면적에 작용하는 토크는 식(6)을 r 과 θ 의 경계구간에 대하여 적분하여 구할 수 있다.

$$T_b = \frac{\pi\eta N}{30b} \int_0^{\gamma_1} \int_0^{2\pi} r^3 dr d\theta = \frac{\eta\pi^2}{60b} N \gamma_1^4 \quad (7)$$

$$\eta = \frac{15T}{\pi^2\gamma_1 N \left(\frac{\gamma_1}{ab} + \frac{h}{a} \right)} \quad (8)$$

그리고 식(5)와 식(7)을 합하여 점도(η)를 식(8)과 같이 나타낼 수 있으며, 측정된 토크를 식(8)에 대입하여 용융 Al의 점도값을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 용융금속의 표면장력의 변화

Drop weight 법에 의해 측정된 값을 Fig. 6(b)에 나타내었으며, 측정값의 비교를 위해 문헌 5, 6의 자료를 인용하여 Fig. 6(a)에 나타내었다. Fig. 6(a)는 Hanging

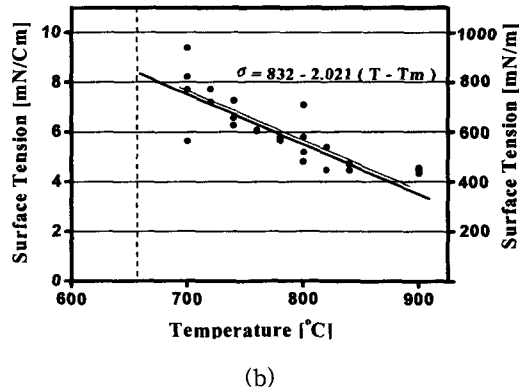
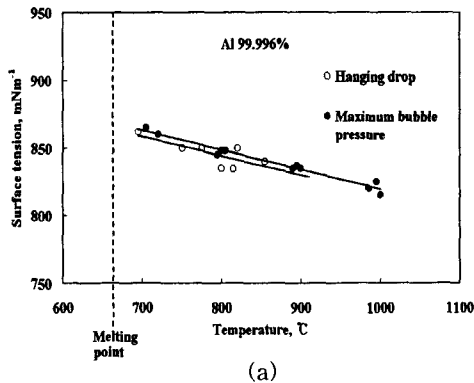


Fig. 6. Temperature dependency of surface tension of pure aluminum.

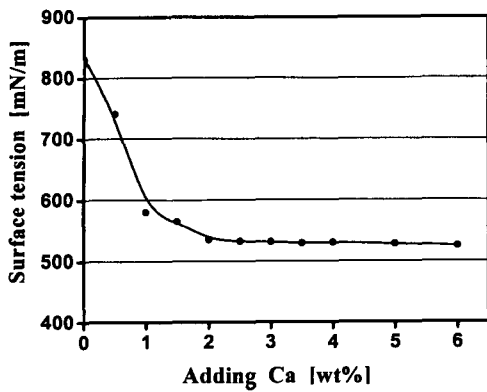


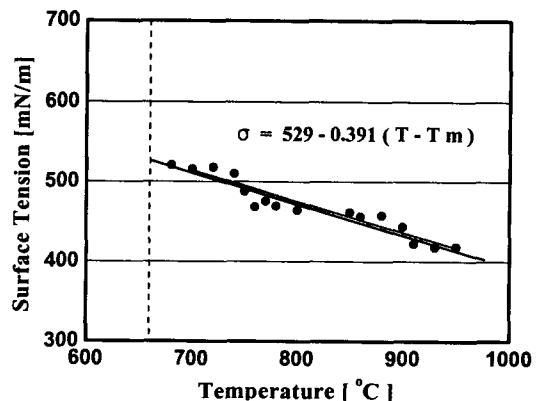
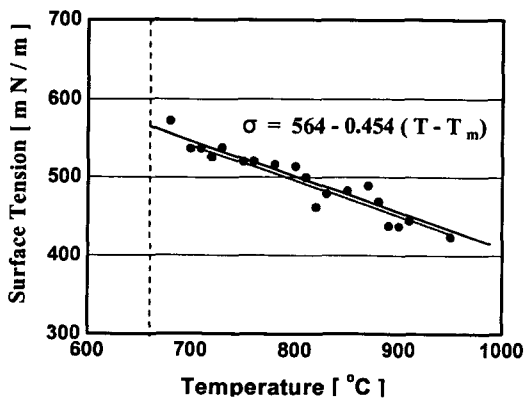
Fig. 7. Effect of added Ca on the surface tension of pure aluminum at 700-720°C.

drop 법과 Bubble pressure 법을 이용하여 온도 변화에 따른 표면장력의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 온도가 증가함에 따라 미소한 선형적인 감소를 보이며, 용융점 근처에서 약 868[mN/m]의 값을 가지고 온도와 표면장력의 관계는 $\sigma = 868 - 0.152(T - T_m)$ 의 회귀식으로 설명된다. Fig. 6(b)는 drop weight 법에 의한 본 실험의 측정값을 나타낸 것으로 용융점 근처에서 약 832[mN/m]의 값을 가지며 온도가 상승함에 따라 비교적 급격한 감소를 나타내며 회귀식 $\sigma = 832 - 2.021(T - T_m)$ 으로 설명할 수 있다. 온도의 상승에 따른 표면장력의 감소는 온도의 상승과 더불어 용융금속의 체적팽창, 유동성의 증가, Al원자간 인력의 감소 등으로 설명할 수 있으며, 문헌의 값에 비해 본 실험의 측정값이 다소 차이가 남을 알 수 있다. 용융점 부근에서 약 36[mN/m] 정도의 낮은 값과 고온영역에서의 급격한 감소를 보여주는데 이는 두 가지로 나누어 생각할 수 있다. 첫째는 측정링의 재질과 용융금속과의 젖음성이며, 둘째는 용융금속 표면의 산화막의 영향이다. 즉 용융점 부근에서는 아주 얇게 생성된 산화막을 측정링과 용융금속 표면이 접촉하는 순간의 힘으로 산화막을 파괴시키고 액체와의 접촉을 가능하게 했지만 약간의 젖음성 부족으로 낮은 값을 얻었으며, 고온영역에서는 용융금속의 표면에 산화

막 생성이 촉진되어 측정링과 용융금속이 충분히 접촉하지 못하였기 때문에 링과 용융금속간의 접촉각 θ 가 0° 에 이르기 전에 분리가 되어 최대하중에 이르지 못한 것으로 사료된다. 본 실험에서는 Alumina와 Mullite재질을 병행 사용하여 각 온도에서 3번씩 반복 측정하였고, 그 결과 용융금속과 반응이 없었으며, 용융금속과의 비교적 좋은 젖음성을 나타내었다.

추후 고온용융금속과의 젖음성이 우수하고 또한 반응성이 없는 측정링의 재질에 대한 연구개발이 계속적으로 필요할 것으로 보이며, 현 측정장치의 연구개발에 의한 수정, 보완으로 표면산화층에 의한 영향을 줄이는 것이 필요할 것이다.

Fig. 7은 용융 알루미늄에 Ca의 첨가에 따른 영향을 조사하기 위해 0.5wt%에서부터 6wt%까지 점차적으로 그 양을 증가시키면서 문헌의 자료와 근사한 값을 가지는 700°C 부근에서 표면장력의 변화를 측정된 것이다. 용융금속에 Ca첨가시 강한 산화성을 고려하여 Ca-10wt%Al을 첨가했음에도 불구하고 용융금속 표면에 강한 산화층이 생성되었으며, 이를 방지하기 위해 알루미늄 호일을 사용하여 Ca 합금을 보호하면서 400rpm의 고속교반에 의해 용탕내로 유입시켜 용해시켰다. Ca의 첨가에 따른 표면장력의 변화를 조사한 결과 현저한 감소를 확인하였으며, 약 2-3wt% 첨가시 급격한 감소를 보였고, 2-3wt% 이상에서는 약간의 감소를 보였지만 비교적 일정한 값을 유지하였다. Ca첨가시 표면장력의 급격한 감소의 이유는 Ca이 용해된 후 강한 산화성 때문에 1차적으로 용융금속내의 용존산소와 반응하여 CaO가 만들어진 다음 그 주위로 Al원자들이 반응하면서 Al_2CaO_4 , Al_4CaO 등의 Al-Ca 집합체들이 생성되기 때문이다. 그리고 이들 입자들이 Al 원자들 사이에 위치하면서 Al원자간 인력에 의한 결합력을 파괴하고 감소시켰기 때문으로 사료된다. 또한 Ca의 양이 3wt% 이상에서는 거의 일정한 값을 유지하였는데 이것은 Al-Al, Al-Ca, Ca-Ca 집합체들의 서로간의 인력이 약 530[mN/m] 부근인 것으로 사료된다. 문헌에 의하면 Ca의 양을 약 3wt% 이상 첨가하면 Al을 포화¹⁶⁾시키려는 성질을 가진다고 하였



(a) (b)
Fig. 8. Effects of added Ca on the surface tension of aluminum. (a) Ca 1wt%, (b) Ca 2wt%.

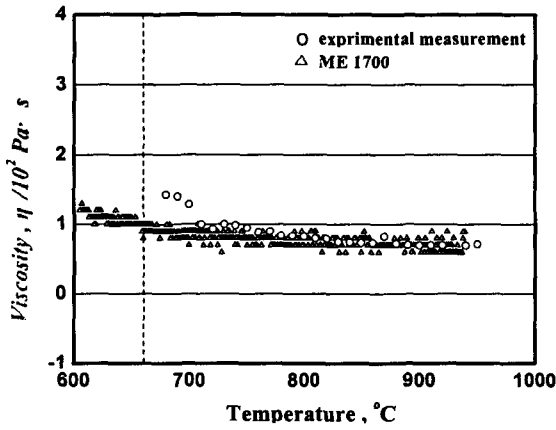


Fig. 9. Temperature dependences for the viscosity of pure aluminum.

는데 이것과 관련하여 추후 지속적인 고찰이 필요할 것으로 보인다.

부가적으로 발포금속의 제조에 사용하는 점증제의 양은 약 1~2wt%이며, Fig. 8에 Ca의 양을 각각 1wt%, 2wt% 첨가한 후 온도변화에 따른 표면장력의 변화를 조사하였다. 그 결과 각각 $\sigma = 564 - 0.454(T - T_m)$, $\sigma = 529 - 0.391(T - T_m)$ 의 관계를 얻었고 온도가 상승하면서 비교적 완만한 선형적 감소를 보였다.

3-2. 용융금속의 점도의 변화

Rotational 법을 이용하여 측정된 용융 Al의 온도에 따른 점성변화를 조사한 결과를 Fig. 9에 나타내었으며, 동일한 시료를 사용하여 독일의 Thermo Haake 회사의 고온점성 측정장치 ME1700과 본 장치의 측정값을 비교하였다. 온도가 감소함에 따라 두 측정값이 근사한 값을 보이면서 서서히 증가하였고, 용융점 근처에서 9mPa·s-15mPa·s의 값을 얻었다.

문헌 2에는 이론적 계산 모델 및 실험에 의한 점도 값이 1.9 mPa·s, 1.79 mPa·s, 1.2-4.2 mPa·s 등으로 그 값이 매우 낮음을 알 수 있으며²⁾, 실험값과 많은 차이가 나는 이유로는 회전봉의 미세한 흔들림, 회전력에 의한 기계적 마찰 및 대기와의 마찰 등을 생각할 수 있고, 실험자의

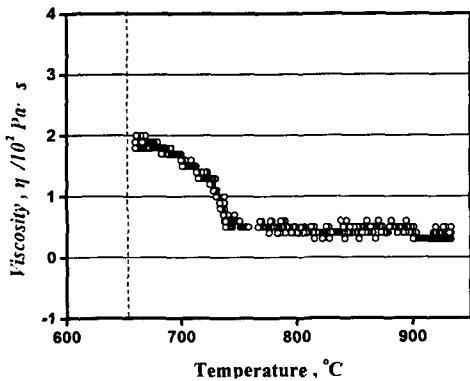
속련도에 따른 오차도 배제할 수 없다. 또한 점도 측정시 시간경과에 따라 회전봉을 통한 열 손실에 의해 표면산화층이 심각하게 형성되고 이것이 회전봉의 회전에 의해 계속적으로 용탕내로 유입되면서 점성값이 서서히 증가하였다. 따라서 열 손실에 의한 오차를 방지하기 위해 측정전 회전봉의 충분한 예열이 필요하였고, 본 실험조건에서의 연속적인 측정을 어렵게 하였다. 따라서 여러번의 반복 측정을 거쳤으며, 측정값의 재현이 어려웠고 측정값의 분포범위가 다양하였다. Fig. 9에서는 측정값의 분포를 표준편차의 값을 사용하여 표시하였고, 지속적인 보정을 통해 안정한 값을 유도하였다.

ME1700 장비와의 비교를 통해 실험장치의 신뢰성을 확인하였고, Ca 첨가에 의한 영향을 조사하기 위해 Ca의 양을 각각 1wt%, 2wt% 첨가하여 Fig. 10에 표시하였다. Ca의 첨가시 Al의 점성이 급격한 증가를 보였으며, 용융점 부근에서 Ca 첨가량에 따라 약 19~27mPa·s까지 점성의 상승을 보였다. 용융 Al의 점성 증가는 Ca이 용해된 후 용융금속내 잔존하는 용존산소와 반응하여 CaO가 생성되고 점차적으로 점성이 증가하다가 주위의 Al원자들과 반응하면서 Al₂CaO₄, Al₄CaO₄ 등등의 고상입자들이 생성되면서 현저하게 점성이 증가한 것이다. 또한 회전봉의 회전력에 의해 용탕내로 유입된 표면산화층 Al₂O₃ 등의 표면산화물의 영향도 배제할 수 없다. 그리고 온도가 감소함에 따라 이들 고상입자들의 수가 점차 증가하면서 용융 Al의 점성이 계속해서 상승하였다. 따라서 용융금속내 이들 입자들이 존재함으로써 액체의 유동성을 방해하고, 이로 인해 가해진 외력에 대한 액체의 저항력, 즉 점성이 증가한 것으로 설명할 수 있다.

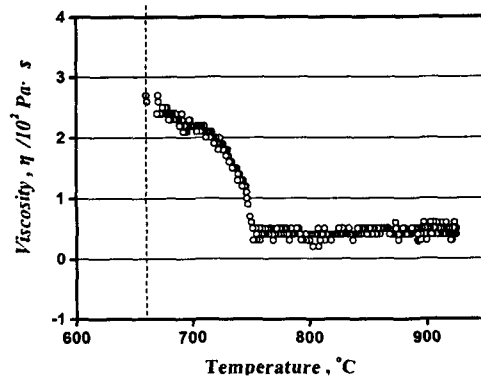
4. 결 론

Foaming 재료로 사용되는 용융 Al의 점도와 표면장력을 680-950°C의 온도범위에서 조사하고 점증제로 사용되는 Ca 첨가에 의한 두 물성의 변화를 관찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 용융 Al의 표면장력은 온도의 변화에 따라 $\sigma = 832 - 2.021(T - T_m)$ 의 관계를 보였으며 Ca의 양을 1-3wt% 첨



(a)



(b)

Fig. 10. Effects of added Ca on the viscosity of aluminum. (a) Ca 1 wt%, (b) Ca 2 wt%.

가했을 때 표면장력이 현저하게 감소함을 확인하였고, Ca의 양을 각각 1, 2wt% 첨가후 온도에 따른 표면장력의 변화를 측정된 결과 각각 $\sigma=564-0.454(T-T_m)$, $\sigma=529-0.391(T-T_m)$ 의 관계를 얻을 수 있었다.

2) 용융 Al의 점성 측정결과 용융점 부근에서 $9\text{mPa}\cdot\text{s}$ - $15\text{mPa}\cdot\text{s}$ 의 값을 얻었으며, Ca 첨가시 약 2배에 해당하는 $19-27\text{mPa}\cdot\text{s}$ 의 현저한 점도의 상승을 확인하였다.

3) 발포알루미늄의 제조에 있어서 가장 좋은 형상의 제조 조건은 알루미늄 자체의 물성 값보다 낮은 표면장력과 높은 점성값을 가지는 것으로, Ca의 첨가로 최적의 표면장력과 점성값을 얻을 수 있음을 확인하였다.

본 연구의 목적은 용융금속내 기포의 거동을 예측하고 발포금속의 내부구조를 결정하는데 있어서 가장 적당한 조건의 물성 값을 찾는 것으로서, 알루미늄이 아닌 타 금속의 물성측정을 통해 원하는 재료의 발포에도 적용이 가능할 것으로 기대된다. 발포제 투입 및 교반, 발포, 냉각 공정에서의 표면장력과 점성을 예측함으로써 현재의 발포조건 보다 쉬울 것으로 보이는데, 추후 이에 대한 연구가 필요할 것으로 보인다.

감사의 글

본 연구의 일부는 과학기술부 국가지정연구실사업·항공기부품기술연구소·한국과학재단 지정 계명대학교 저공해자동차부품 기술개발센터의 지원에 의한 것입니다.

참 고 문 헌

- J. Banhart and M.A.N. Fleck, Cellular Metals and Metal Foaming Technology, p.63, Verlag MIT Publishing, (2001).
- T. Iida and P.I.L. Guthrie, The Physical Properties of Liquid Metals, p.109, Clarendon Press. Oxford, (1988).
- G.H. Geiger and D.R. Poirier, Transport phenomena in metallurgy, 4th ed., p.16, Daehan Printing & Publishing Co., Ltd., (1994).
- W.D. Harkins and H. F. Jordan, J. Am. Chem. Soc., **52**, 1751 (1930).
- Siber Hegner Company, Korea, "www.siberhegnerkorea.com".
- Thermo Haake Regional Office, Asia-Pacific, "www.thermoahaake.com".
- X. Huang, Y. Zhao, K. Lu and D. Tang, J. Crystal Growth, **165**, 413 (1996).
- V.Z. Kisun'ko, I.A. Novokhatskii, A.Z. Beloborodov, Y. B. Bychkov and A.I. Pogorelov, The Soviet J. Non-ferrous Metals, **24**(1), 84 (1983).
- R.P. Chhabra and D.K. Sheth, Z. Metallkde, **81**, 264 (1990).
- L. Ma and Z. Song, Scripta Materialia, **39**(11), 1523 (1998).
- Yutaka Shiraishi, J. Kor. Inst. Met & Mater., **25**, 11 (1987).
- D.M. Elzey and H.N.G. Wadley, Acta mater, **49**, 849 (2001).
- H. Fusheng and Z. Zhengang, Mater. Sci. Eng., **34**, 291 (2000).
- L.M. Niebylski and C.P. Jarema, Ethyl Corporation Richmond Va, Patents no. 3, 790, 365.
- R.C. Gradinger, R. Kretz, H.P. Degiscer and F.G. Rammerstorfer, Junior-Euromat, Lausanne, Switzerland, (1996).
- B.Y. Hur, H.J. Ahn, D.C. Choi, S.H. Cho, K.D. Park, Y.J. Kim and S.H. Jun, Proceedings of the Symposium on Solidification Process of Metals, **87** (2000).
- B.Y. Hur, S.H. Cho and K.B. Kim, Proceedings of 2001 Fall Conference. **1**, 246 (2001).
- S.H. Jun, Ph.D. Thesis, Gyeongsang Nat. Univ., Kor. (2002).
- B.Y. Hur, Y.C. Cho, J.G. Lee, D.S. Lee and S.H. Cho, Patent 378395 (1995).
- B.Y. Hur, H.J. Ahn, D.C. Choi and S.Y. Kim, Limat, **671** (2001).
- S.K. Kim, T.H. Hong, S.H. Cho and Y.J. Kim, J. Kor. Foundrymen's Soc., **18**(5), 419 (1998).
- O.N. Yoon, H. Choi and D.H. Kim, J. Kor. Foundrymen's Soc., **324** (1999).