

직접 산화법에 의한 경사기능 재료의 제조에 관한 연구

김재윤 · 김경식* · 김석윤

홍익대학교 금속재료공학과

*천안공업전문대 열처리과

Processing of functionally gradient materials by directed metal
oxidation method

J.Y. Kim, K.S. Kim* and S.Y. Kim

Dept. of Material Science and Engineering, Hong Ik University

*Dept. of Heat Treatment, Cheonan National Junior Technical College

ABSTRACT

The direct reaction method has been used for the fabrication of Al-Mg/Al₂O₃ functionally gradient materials. It was found that the reaction layer of the Al-Mg/Al₂O₃ powder compact at 900°C under air atmosphere led to the formation of reaction layers with varying ceramic phase contents. As the results of experiments by using the TGA system, the characteristics and growth behavior of the reaction layers were affected by the reaction temperature, the gas flow rate, the Mg contents and the Al₂O₃ contents.

1. 서 론

경사기능재료(Functionally Gradient Materials : FGM)는 재료내의 한 부분에서 다른 부분으로 조성이나 미세 구조등을 재료의 쓰임에 맞게 연속적이고 완만하게 변화시킨 재료이다^{1,2)}. 경사기능재료(FGM)의 개념이 처음 도입된 곳은 우주 항공용 재료 등의 특수 용도이었다. 우주 항공용의 고온 구조용 재료에 요구되는 열 차폐성(thermal barrier)과 열 저항성(thermal resistance)을 높이기 위해 금속 재료의 표면에 세라믹을 코팅하거나 금속과 세라믹을 접합하는 방법이 시도되어 왔었다. 그러나, 재료의 사용 중의 온도 이력시 이종의 금속/세라믹 경계부에서 열팽창

계수의 차이나 다른 물성치의 차이에 의한 열응력(thermal stress)이 발생하여 치명적인 결함의 원인이 되었다. 이러한 이종 재료의 급격한 상변화에서 오는 결함을 최소화하기 위해 즉, 이종 계면에서 발생하는 잔류 열응력(residual thermal stress)을 감소시키고, 재료의 열 충격저항성(thermal shock resistance)을 향상시키기 위해 금속과 세라믹의 조성을 완만히 경사 변화시키고자 하는 시도가 있었고 이로 인해 경사기능재료의 개념이 도입되었다^{3~5)}. 이러한 경사기능재료(FGM)의 사용은 고온 구조용 뿐만 아니라 여러 분야에 시도되고 있어 미래의 고기능용 재료는 대부분 경사기능화 될 것으로 기대된다.

본 연구에서는 기존의 알루미늄 기지 복합재료의

표면에 세라믹상을 경사조성 변화를 이루도록 형성시켜 내마모성이 향상된 고기능 재료를 제조하고자 시도하였다. 즉, 기지는 금속 Al이 주성분을 이루어 인성이 우수하고 표면은 세라믹상이 주성분을 이루어 내마모성과 내열성이 우수한 경사기능 재료를 제조하고자 시도하였다. 이를 위해 본 연구에서는 방향성 금속 산화법(Directed Metal Oxidation process)을 응용하였다.

방향성 금속 산화법(DIMOX process)은 본래 금속 상으로 강화된 세라믹기지 복합재료(CMC)를 제조하는 인시츄 제조법(in-situ process)으로 미국 Lanxide사에서 처음 개발되었다⁶⁻²⁰⁾. 이 제조법은 합금 원소인 Mg, Si 등이 함유된 Al 금속 잉코트를 산소 또는 질소 분위기에서 시편의 온도를 약 1000~1200℃로 올려 유지시켜 시편을 직접 산화/질화 반응시키는 제조법으로, 반응에 의해 산화알루미늄(Al_2O_3) 또는 질화알루미늄(AlN) 기지에 네트워크상의 Al금속이 약 5~30 vol%정도 남아 있어 인성이 우수한 세라믹 기지의 복합 재료를 얻을수 있는 제조 공정으로 알려져 있다. 본 연구에서는 반응물(reactant)로 Al합금 잉코트가 아닌 Al-Mg+ Al_2O_3 계 분말 성형체를 사용하였다. 그리고, 분말 성형체를 방향성 금속 산화법(DIMOX process)의 반응 온도보다 낮은 온도인 약 900℃에서 산소(O_2) 분위기가 아닌 대기(air) 분위기로 약 5시간 가열하여 시편을 제조하였다.

반응된 시편의 표면에는 약 100~300 μm 의 반응층이 형성되었고, 내부는 첨가제인 Al_2O_3 분말이 분산된 금속 Al기지가 형성되었다. 형성된 반응층은 미세구조와 미소경도 변화 관찰결과 경사기능 특성을 나타내었다. 그런데 이러한 경사기능 반응층의 특성은 시편의 산화반응 거동과 밀접하게 연관되어 있었다.²¹⁻²³⁾ 본 연구에서는 시편의 산화반응 거동을 반응 시차에 따른 시편의 중량 증가율(weight gain) 변화를 통해 관찰하였다. 반응 시차에 따른 시편의 중량 증가는 대부분 포물선형 거동을 나타내었고, 그 증가 거동은 반응속도, 반응가스의 유량, 합금 원소인 Mg의 함량, 첨가제인 Al_2O_3 의 함량 등의 제조 변수들에

의해 좌우되었다. 본 연구에서는 여러 제조 변수에 따른 시편의 중량 증가율(weight gain) 변화를 시차 중량분석기(thermogravimetric Analysis System)을 통해 관찰하였고, 이를 통해 적절한 제조 공정을 확립하고자 하였다.

2. 실험방법 및 실험장치

본 실험에 사용된 원료 분말의 특성을 표 1에 나타내었다. Al, Mg, Al_2O_3 분말을 칭량 후 3축 혼합기(spex mill)에서 불과 혼합 분말의 무게비를 1:10로 하여 약 1시간 건식 혼합하였다. 혼합 분말 약 4g을 강제 몰드(steel mold)를 사용하여 40MPa의 일축 압력으로 직경 18mm의 실린더형 분말 성형체를 제조하였다. 성형된 분말 성형체를 반응로에 장입하고 대기(Air) 분위기에서 반응 온도까지 가열한 후 유지하였다. 적정 반응 온도를 선정하기 위해 반응 온도를 850~1000℃로 변화시키며 반응시켰고, 합금 원소인 Mg와 첨가제인 Al_2O_3 의 함량이 시편의 산화거동과 반응층의 특성에 미치는 영향을 알아보기 위해, Mg의 함량은 0~8wt%로, Al_2O_3 의 함량은 0~12wt%로 변화시켜가며 반응시켰다. 반응 시차에 따른 시편의 중량 증가(weight gain)를 관찰하기 위해 수직 관상로를 이용하여 TGA(Thermogravimetric Analysis) 장치를 제작하였다. 수직 관상로의 내경은 10cm이고, 발열체는 Super Kanthal이었다.

Table 1. Characteristics of raw materials

raw material	powder size	purity	production company
Al	<5 μm	99.5%	CERAC, USA
Mg	<44 μm	99.6%	CERAC, USA
Al_2O_3	<44 μm	99.99%	CERAC, USA

그림 1과 같이 분말 성형체를 백금선을 이용하여 소수점 이하 5자리까지 중량을 측정할 수 있는 전자저울에 매달아 반응 시차에 따른 중량 변화 데이터를

인터페이스와 PC를 이용해 받았다. 중량 증가율은 분말 성형체의 크기 효과를 없애기 위해 다음과 같이 정하였다.

$$(W_{final} - W_{initial})/W_{initial} \times 100 \text{ (\%)}$$

반응층의 미세 구조와 두께는 광학현미경 [Olympus, PME3, Japan], 주사전자 현미경 [SEM: Hitachi, S-25000C, Japan]을 이용하여 관찰하였고, 반응층의 성분은 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy)를 이용하여 관찰하였다. 반응층 표면에서 내부까지의 미소경도 변화는 비커스 미소경도 시험기 [AKASHI, MVK-E, Japan]를 이용하여 관찰하였다. 이때의 시험하중은 200gf로, 하중유지 시간은 10초로 시험하였다.

3. 실험결과 및 고찰

그림 2는 반응 전의 분말 성형체(Al-5.5wt% Mg+12wt%Al₂O₃)와 대기(air) 분위기로 900℃에서 4시간 산화반응시켜 제조한 시편의 모습이다. 반응된 시편은 반응전의 형상에 가깝게 유지되는 우수한 특성(near net shape)을 나타내었다. 반응 온도가 Al금속 기지(matrix)의 용점인 660℃보다 높은 900℃임에도 불구하고 반응 후 시편이 반응 전의 형상에 가깝게 유지되는 것은, 반응 초기 시편의 외부 또는 내부에서 형성된 세라믹상이 시편의 형상을 유지시켜 주는 역할을 하여 가능한 것으로 생각된다. 반응된 시편은 표면에 약 100~300μm의 반응층이 형성되었고, 반응층의 안에는 금속 Al기지가 형성되었다.

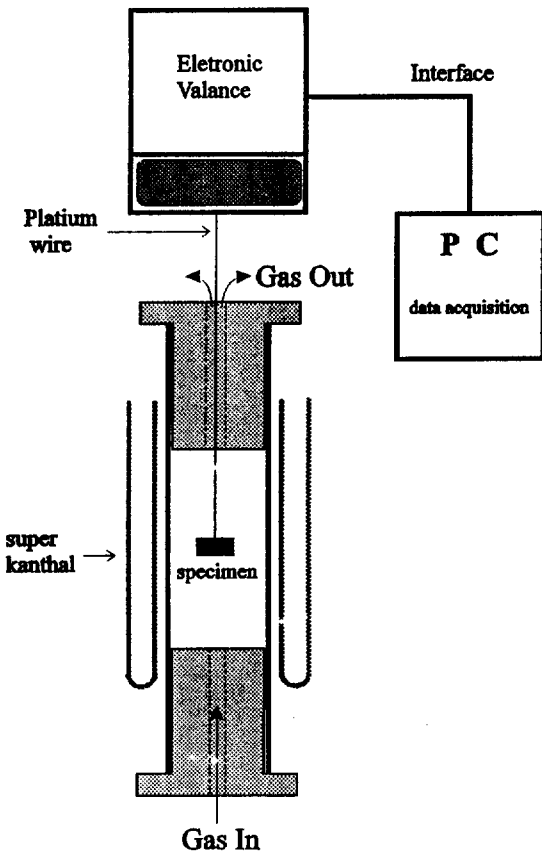


Fig 1. Schematic drawing of TGA system

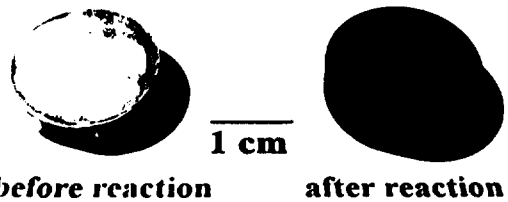


Fig 2. Shape of specimen before and after reaction

3.1 반응층의 미세 구조와 경사기능 특성

그림 3은 Al-7wt%Mg+10Al₂O₃조성의 분말 성형체를 900℃에서 5시간 반응시킨 시편의 반응층 단면의 미세구조이다. 반응층내의 세라믹상을 좀 더 효과적으로 관찰하기 위하여 시편을 에칭액(메탄올 25ml, 염산 25ml, 질산 25ml)로 약 3시간 에칭시켜 시편 내의 금속 Al을 모두 녹여 없앤 후, 주사전자 현미경 (SEM)으로 반응층의 단면을 관찰하였다. 그림에서 파여진 부분은 에칭에 의해 금속 Al이 녹아 없어진 흔적이고, 남은 세라믹상은 주사전자 현미경의 EDS (Energy Dispersive Spectroscopy)에 의한 성분 분석 결과, 세라믹인 MgAl₂O₄(spinel)로 관찰되었다. 반응층의 가장 바깥 부분은 MgAl₂O₄상의 분율이 높은 치밀한 세라믹층(dense ceramic layer)이 형성되

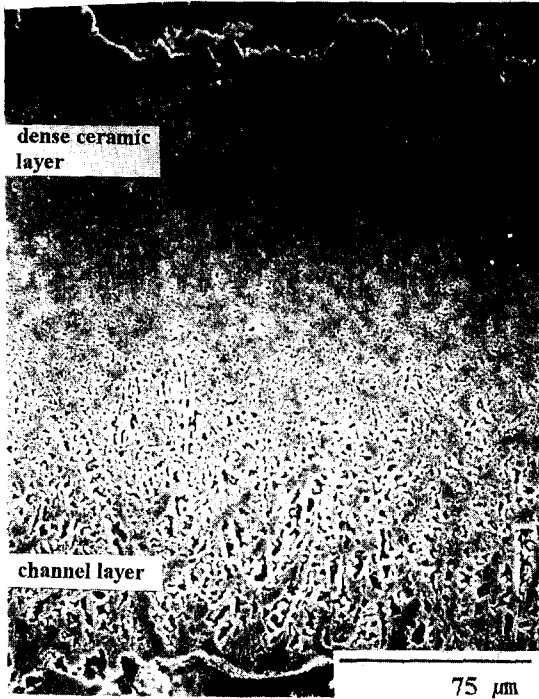


Fig 3. Microstructure of cross sectional area of reaction layer

었고, 그 아래 부분은 $MgAl_2O_4$ 상과 채널 형상인 금속상과의 혼합 조직인 채널층(channel layer)이 형성되었고, 그 아래에는 첨가제로 넣어준 산화 알루미늄(Al_2O_3) 분말이 분산된 금속 Al기지가 형성되었다. 주사전자 현미경을 통한 반응층의 미세구조 관찰결과 치밀한 세라믹층에서 채널층으로의 변화는 비교적 완만하게 이루어지는 것으로 관찰되었다.

치밀한 세라믹층(dense ceramic layer)의 미세 구조를 좀더 자세히 관찰하여 보면(그림 4-a), $MgAl_2O_4$ 상(C 부분)에 에칭 전에 금속상이 있었던 구멍(M 부분)들이 분포되어 있음을 알 수 있었다. 이 서로 고립된 것처럼 보이는 금속상(M)은 파단면 관찰결과 실제로는 네트워크 형태로 서로 연결된 미세 채널로 관찰되었다(그림 4-b). 채널층(channel layer)의 미세 구조를 좀더 자세히 관찰하여 보면(그림 4-c), $MgAl_2O_4$ 상(C 부분)에 조대한 금속 채널(M)이 분포된 구조였다. 결국, 이러한 금속 채널(M 부분)을 통해 반응 온도에서 높아진 증기압, 모세관력에 의해 용융 Al이 반응층의 바깥 표면으로 공급되어 반응 가

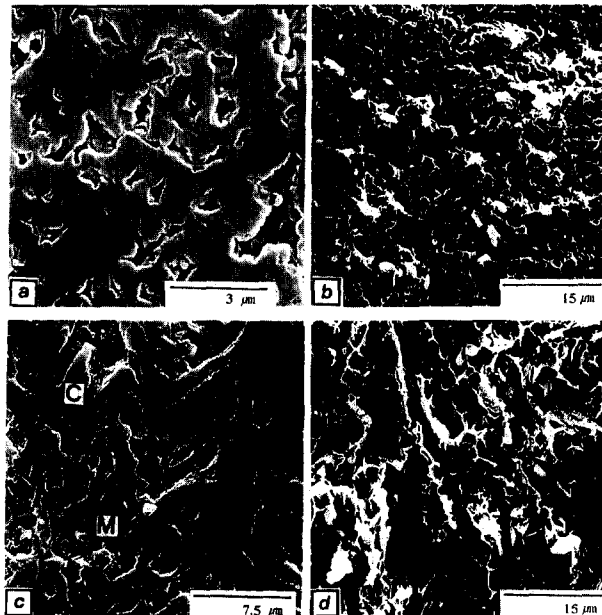
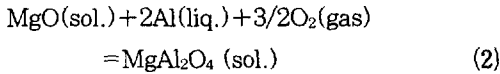
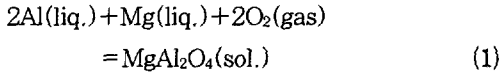


Fig 4. (a) Microstructure of dense ceramic layer
(c) Microstructure of channel layer

(b) Fracture surface of dense ceramic layer
(d) Fracture surface of channel layer

스인 O₂와 식(1), (2)와 같이 반응하여 반응층이 성장되는 것으로 생각된다.^{9,20)}



반응층 내의 미소경도 변화를 비커스 미소 경도기를 이용하여 관찰하였다(그림 5). 반응층 내에서의 경도 분포는 금속 Al상의 분율에 의해 결정되었다. 반응층의 표면부의 미소 경도는 약 HV1100 정도이었고 내부로 진행됨에 따라 비교적 완만하게 감소하여 기지 부분에서는 약 HV100 정도이었다. 반응층 내에서의 미세구조 변화와 미소경도 변화로 보아 본 반응층은 경사기능 특성을 나타내었다.

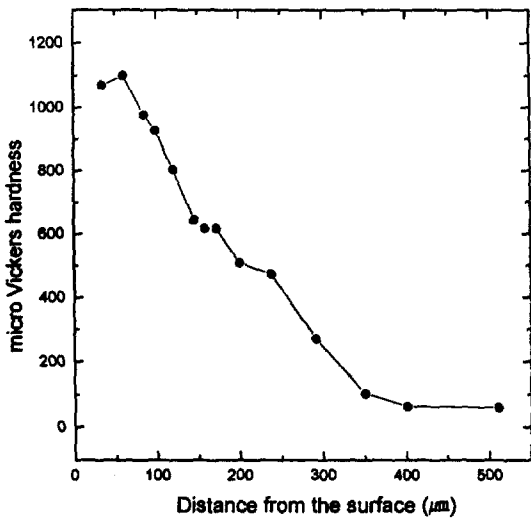


Fig 5. The variation of the microhardness of the reaction layer

3.2 중량 증가율과 반응층 성장

반응층이 식 (1), (2)에 의해 성장될 경우 시편의 중량 증가가 수반되는데, 반응층 성장과 시편의 중량 증가의 관계를 알아보기 위해 Al-7wt%Mg+10wt% Al₂O₃조성의 시편에 대해 반응 시간을 10분에서 5시

간까지 단계적으로 변화시키며 반응층의 두께 변화와 반응전 후 시편의 중량 증가율(weight gain)변화를 관찰하였다. 시편의 중량 증가 속도와 반응층의 성장 속도는 거의 일치함을 확인할 수 있었다(그림 6). 즉, 시편의 중량 증가는 반응층의 성장을 의미하였다. 이를 토대로 본 연구에서는 반응층의 성장 시작점, 성장 시간, 성장 두께, 성장 중지점 등의 반응층 성장의 특성 평가를 위해 반응 시차에 따른 중량증가율(weight gain)을 TGA(Thermogravimetric Analysis) 장치를 이용하여 관찰하고자 하였으며, 이를 통해 적절한 반응층 형성 조건을 확립하고자 하였다.

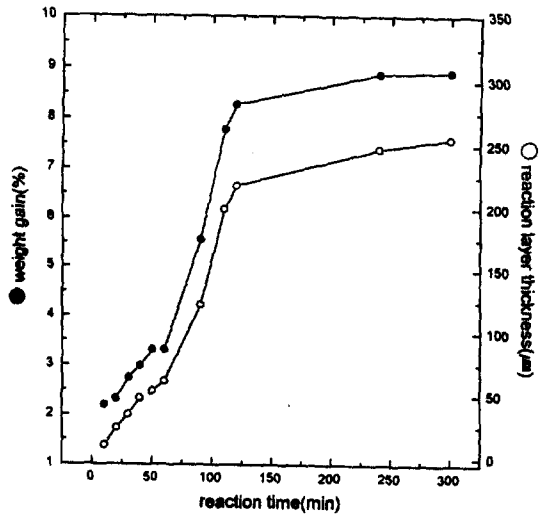


Fig 6. Mutual relationship between the growth of reaction layer and the weight gain of specimen

3.3 반응 온도가 산화반응 거동에 미치는 영향

반응 온도에 따른 산화반응 거동을 관찰하기 위해 반응 온도를 850℃에서 1000℃까지 변화시키며 TGA를 실시하였다. 그림 7에서와 같이 반응 온도가 900℃일 때 가장 높은 중량 증가를 나타냈으며 표면 산화물에 의해 산화 반응이 부동태화(passivation) 되어 중량 증가 속도가 현저하게 감소하였다. 이 반

응 온도의 경우 반응층은 비교적 시편 전체에 균일하게 약 235 μm 성장되었다. 반응 온도가 850 $^{\circ}\text{C}$ 의 경우 낮은 중량 증가를 보여 부적합하였으며 반응 온도가 1000 $^{\circ}\text{C}$ 일 경우 반응 초기에 낮은 중량 증가율을 나타내었지만 그 후 계속 중량 증가가 장시간 계속되어 부동태화가 이루어지지 않아 비교적 높은 중량 증가를 보였다. 그러나, 형성된 반응층은 시편의 국부에 두껍게(약 500 μm) 형성되어 본 연구의 목적상 적합하지 못했다. 따라서 본 연구에서는 비교적 균일한 반응층이 시편의 전체에 형성되는 900 $^{\circ}\text{C}$ 를 반응 온도로 선정하였다.

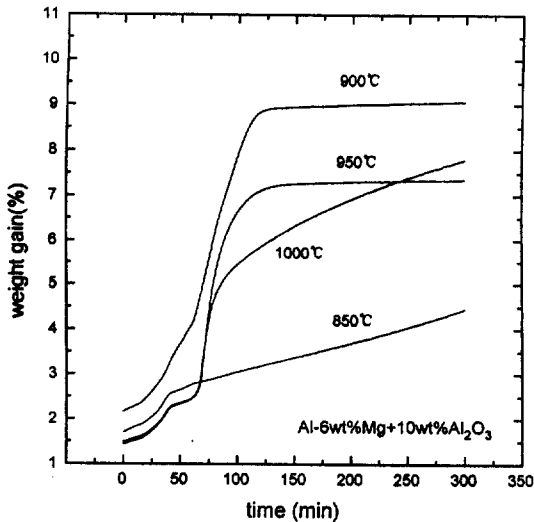


Fig 7. Effect of reaction temperature on the oxidation behavior

3.4 반응 가스의 유량에 따른 산화 거동

반응 가스인 대기(air)의 유량이 산화반응 거동에 미치는 영향을 관찰하기 위해 Al-6wt%Mg+10wt%Al₂O₃ 조성의 분말 성형체에 대해 대기(air)의 유량을 0, 0.5, 1 l/min로 변화시키며 900 $^{\circ}\text{C}$ 에서 반응시켰다(그림 8). 대기의 유량이 0.5와 1 l/min일 때 거의 비슷한 중량 증가율을 나타내었다. 본 연구에서는 대기의 유량을 중량 증가가 가장 높은 1 l/min로 선정하였다. 또한 대기(air)의 흐름 방향도 반응에 영향

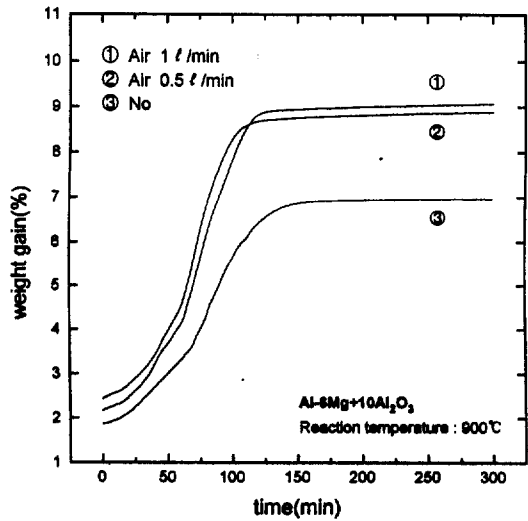


Fig 8. Effect of gas flow rate on the oxidation behavior

을 미치는 것으로 관찰되었다. 대기를 관상로의 위에서 아래 방향으로 공급할 경우, 반응 온도(약 900 $^{\circ}\text{C}$)에서 대류에 의해 대기가 상승하여 시편 표면으로 제대로 공급되지 못하는 것으로 나타났다. 그러므로, 본 연구에서는 관상로의 아래에서 위 방향으로 대기를 공급하였다.

3.5 합금 원소인 Mg 함량에 따른 산화 거동

합금 원소인 Mg의 함량이 산화반응 거동에 미치는 영향을 관찰하기 위해 첨가제인 Al₂O₃의 함량을 8wt%로 고정시켜놓고 Mg의 함량을 0, 2, 4, 6, 8 wt%로 변화시키며 900 $^{\circ}\text{C}$ 에서 반응시켰다(그림 9). Mg 함량이 높을수록 더 높은 중량 증가를 나타내었다. 단, Mg 함량이 0wt%보다 2wt%일 때 초기에 더 낮은 중량 증가를 나타내었다. 그러나, 중량 증가 기울기로 보아 반응 시간이 길어질 경우 2wt% 조성의 시편의 중량 증가가 0wt% 조성의 시편보다 높아질 것으로 생각된다. 또한, Mg 함량이 낮으면 상대적으로 짧은 시간에 중량 증가가 완료된 후 더 이상의 증가가 없는 부동태화(passivation)가 이루어졌으며, Mg 함량이 높은 경우 상대적으로 장시간 동안 중량

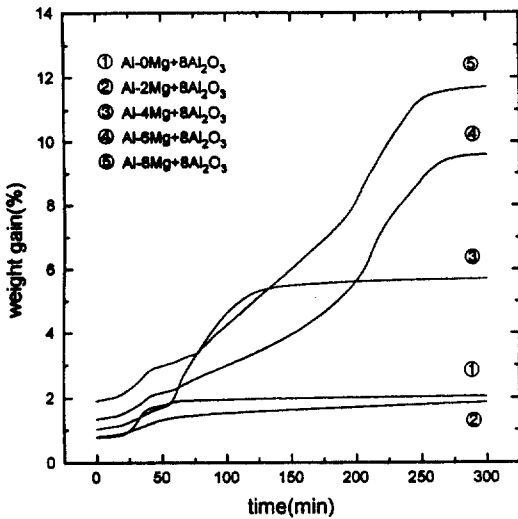


Fig 9. Effect of Mg contents on the oxidation behavior

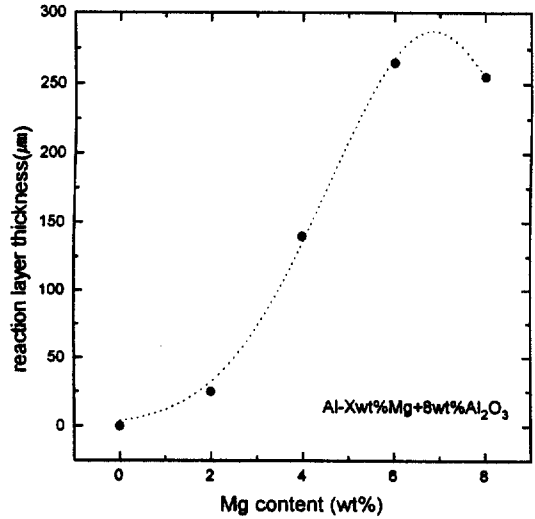


Fig 10. Relationship between the thickness of reacted layer and Mg contents

증가가 일어난 후 부동태화가 이루어졌다.

Mg함량이 반응층의 두께에 미치는 영향을 알아보기 위해, 5시간 반응된 각 시편의 반응층 두께를 관찰하였다(그림 10). Mg함량이 증가함에 따라 반응층 두께가 증가하여 Mg함량이 6wt%일 때 반응층이 약 260 μ m 성장하였고, 8wt%일 때는 약 255 μ m로 오히려 감소하였고 시편표면에 약간의 균열이 발생하였다. 이것은 반응성이 매우 큰 원소인 Mg이 어느 한도 이상 참가되면 반응이 폭발적으로 일어나 시편에 균열이 생기고 이러한 균열로 인해 시편의 반응 표면적이 증가해 반응층의 두께는 6wt% 조성의 시편보다 작지만 시편 전체의 중량 증가는 더 크게 일어난 것으로 생각된다. 결국, 합금 원소인 Mg은 반응층의 주성분으로 Mg함량이 높을 수록 장시간 중량 증가가 일어났으며 형성된 반응층의 두께도 더 증가하였다. 그러나, Mg함량이 어느 한계점을 넘어서면 오히려 반응층의 특성이 저하되었다.

영향을 관찰하기 위해 합금원소인 Mg의 함량을 6wt%로 고정시켜 놓고 Al₂O₃의 함량을 0, 4, 12wt%로 변화시키면서 TGA를 실시하였다(그림 11). Al₂O₃함량이 낮을수록 장시간 동안 중량 증가가 일어났으며 최종적으로 더 높은 중량 증가를 나타내었다. 최종 반응층의 두께도 Al₂O₃함량이 낮을수록

3.6 첨가제인 Al₂O₃ 함량이 산화반응 거동에 미치는 영향

첨가제인 Al₂O₃의 함량이 산화반응 거동에 미치는

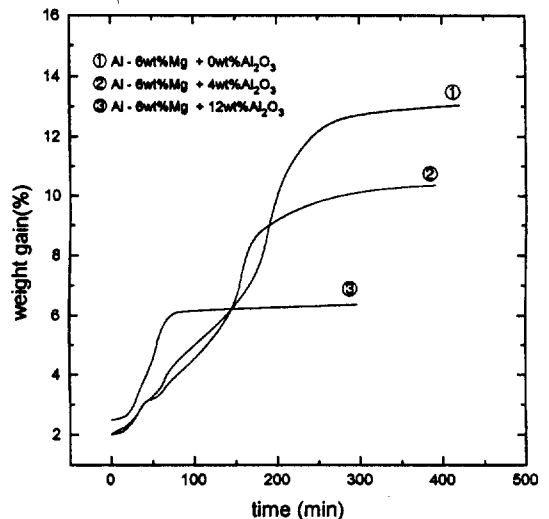


Fig 11. Effect of the Al₂O₃ contents on the oxidation behavior

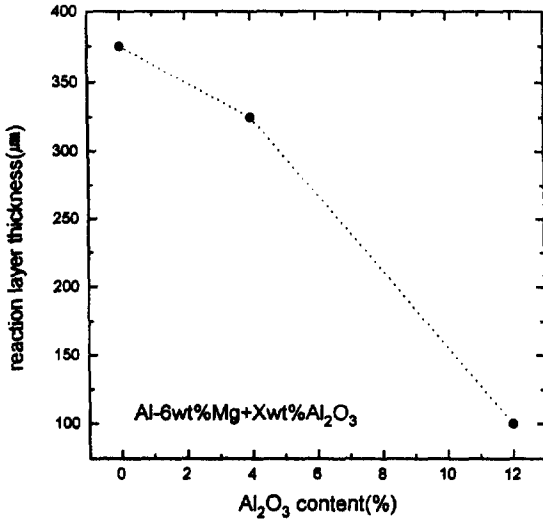


Fig 12. Effect of the Al₂O₃ contents on the thickness of reaction layer

더 높게 나타났다(그림 12). 그러나, Al₂O₃의 함량이 높을수록 반응후 시편의 형상이 반응전의 원형에 가깝게 유지되는 경향이 나타났다. 결국, 시편 전체에 비교적 균일하게 분포되어 있는 첨가제인 Al₂O₃는 반응의 정도를 억제하며 시편의 형상을 더 잘 유지시켜 주는 역할을 하는 것으로 나타났다.

4. 결 론

직접 반응법으로 Al 표면 경화용 경사기능 반응층의 제조가 가능하였다. TGA 장치를 사용하여 반응 거동을 분석한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 반응 온도가 850℃일 경우 시편은 낮은 중량 증가를 보였고, 1000℃일 경우 장시간 중량 증가가 계속되었으나, 반응층이 시편의 국부에 부분적으로 성장되었다. 반응 온도가 900℃의 경우 높은 중량 증가를 보였으며 반응층도 시편 전체에 비교적 균일하게 성장되었다.
- 2) 반응 가스인 대기(air)의 유량은 1 l/min이 적절하였으며, 대기의 흐름 방향은 관상로의 아래에서 위 방향으로의 공급이 적절하였다.

- 3) 합금 원소인 Mg의 함량이 증가함에 따라 장시간에 걸친 높은 중량 증가를 보였으며 두꺼운 반응층이 성장되었다. 그러나, Mg함량이 어느 한도 이상이 되면 폭발적인 반응으로 시편에 균열이 형성되었다.
- 4) 첨가제인 Al₂O₃의 함량이 감소함에 따라 장시간에 걸친 높은 중량 증가를 보였으며 두꺼운 반응층이 성장되었다. 그러나, Al₂O₃의 함량이 증가할수록 시편의 형상이 원형에 더 가깝게 유지되었다.

후 기

본 연구는 한국 과학 재단('96 핵심전문연구, 과제 번호 : 961-0805-040-1)의 연구비 지원에 의해 이루어 졌으며, 이에 감사를 드립니다.

참고 문헌

1. M. Koizumi: Ceramic Transactions, 34 (1994) 3 (Edited by J. Birch Holt et. al)
2. T. Hirai: Ceramic Transactions, 34 (1994) 11 (Edited by J. Birch Holt et. al)
3. R. L. Williamson and B. H. Rabin: Ceramic Transactions, 34 (1994) 55 (Edited by J. Birch Holt et. al)
4. K. Kokini, M. Case and Y. Takeuchi: Ceramic Transactions, 34 (1994) 221 (Edited by J. Birch Holt et. al)
5. 임재규, 김연식, 송준희: 요업기술, 10권, 1호, p48 (1995)
6. M.S. Newkirk, A.W. Urquhart and H.R. Zwicker: J. Mater. Res., 1(1) Jan/Feb (1986) 86
7. M.S. Newkirk, H.R. Leshner, D.R. White, C.R. Kennedy, A.W. Urquhart and T.D. Claar: Ceram. Eng. Sci. Proc., 8 (1987) 879
8. M.S. Newkirk and S.F. Dizio: US Patent

- 4,713,360, December 15 (1987)
9. M.K. Aghajanian, N.H. Macmillan, C.R. Kennedy, S.Y. Luszcz, R. Roy: *J. Mater. Sci.*, 24 (1989) 658
10. Else Breval, M.K. Aghajanian and Stan J. Luszcz: *J. Am. Ceram. Soc.*, 73 [9] (1990) 2610
11. Weijia Tang and Bill Bergman: *Mat. Sci. and Engineering*, A177 (1994) 135
12. K.C. Vlach, O. Salas, H. Ni, V. Jayaram, C.G. Levi, R. Mehrabian: *J. Mater. Res.*, Vol.6 No.9 (1991) 1982
13. A.S. Nagelberg: *Solid State Ionics*, 32-33 (1988) 783
14. Stanislav Antolin and Alan S. Nagelberg: *J. Am. Ceram. Soc.*, 75 [2] (1992) 447
15. Alan S. Nagelberg, Stanislav Antolin and Andrew W. Urquhart: *J. Am. Ceram. Soc.*, 75 [2] (1992) 455
16. Ping Xiao and Brian Derby: *J. Am. Ceram. Soc.*, 77 [7] (1994) 1761
17. Manfred Sindel, Nahum A. Travitzky and Nils Claussen: *J. Am. Ceram. Soc.*, 73 [9] (1990) 2615
18. E. Bergsmark, C.J. Simensen and P. Kofstad: *Materials Science and Engineering*, A120 (1989) 91
19. I. Scholz, P. Greil: *J. Mater. Sci.*, 26 (1991) 669
20. O. Salas, H. Ni, V. Jayaram, K. C. Vlach, C. G. Levi, R. Mehrabian: *J. Mater. Res.*, Vol.6 No.9 (1991) 1964
21. J.Y. Kim, S.Y. Kim and Y.S. Kim: *J. Korean Inst. of Met. and Mater.*, Vol.34 No.9 (1996) 1239
22. K.J. Lee, J.Y. Kim, D.H. Kim, S.Y. Kim and Y.S. Kim: *Proc. The 2nd Pacific Rim Inter. Conf. on Advanced Materials and Processing*, (1995) 1719 (Edited by K.S. Shin et. al)
23. K.J. Lee, J.Y. Kim, Y.S. Jang, S.Y. Kim and Y.S. Kim: *J. Korean Inst. of Met. and Mater.*, Vol.33 No.10 (1995) 1309