

착색 스테인레스강의 색조제어에 미치는 첨가제의 영향

황 병 호 · 윤 정 모 · 박 형 호

전북대학교 공과대학 금속공학과

The Effect of Additive Agents on Color Controlling of Coloring Stainless Steel

B. H. Hwang, J. M. Yoon and H. H. Park

Dept. of Metallurgical Engineering, Chonbuk National University, Chonju 561-756, Korea

The effects of additives in coloring solution on the film of color stainless steel were studied by means of Multi Spectro Colored Meter and potentiodynamic method in solution containing chromic and sulfuric-acid. $MnSO_4 \cdot 4 \sim 5H_2O$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ and $(NH_4)_6Mo_{24} \cdot 4H_2O$ were used additive agents. STS 304 and STS 316L stainless steel were colored blue, gold and green according as the immersion time increases. Mn present in coloring solution enhances STS 304 and STS 316L stainless steels colored rapidly and brightly. All additive agents showed the improvement of corrosion resistance after hardening treatment. Especially, Mo-containing additive agent was more effective on the controlling of color and improving of corrosion resistance in hardening treatment.

Keywords : additive agents, STS coloring, corrosion resistance, hardening treatment, coloring solution.

1. 서 론

스테인레스강은 내식성과 미려한 외관 등의 우수한 기계적, 화학적 성질을 갖고 있어, 구조용재료, 기계부품, 가전제품 및 건축 내 외장재료 등에 광범위하게 사용되어 왔다. 최근 생활의 고도화에 따라 스테인레스강이 가진 우수한 특성 외에 색채감이 풍부한 착색 스테인레스강의 수요가 날로 증가하고 있으며 이에 대한 연구가 주목을 받고 있다.

일반적으로 스테인레스강의 착색원리는 금속-피막 계면에서의 빛의 반사와 피막-공기 계면에서의 빛의 반사사이의 간섭에 의해 발생되는 것으로 보고되고 있다.¹⁾ 현재 상업화된 스테인레스강의 착색 표면처리법은 크게 피막의 두께와 색조를 제어

하는 착색처리와 음극전해에 의한 경막처리를 조합한 이른바 2액 2공정의 INCO법^{2,3)}과 최근 개발된 착색처리와 경막처리를 1액 1공정에 실시하는 교류 전류 전해법^{4,5)}으로 대별할 수가 있다. 그러나 이러한 착색 스테인레스강을 상업적으로 이용하기 위해서는 균일하고도 재현성 있는 색상을 얻는 조건 확립이 절실히 요구된다. 특히, 스테인레스강은 강종에 따라 매우 복잡한 화학성분을 함유하므로 그의 착색피막 경로가 매우 다양할 뿐 아니라 착색액의 조성, 표면성질, 전해조건 및 착색 시간, 농도, 온도 등의 많은 인자들에 의하여 영향을 받는다.⁴⁻⁸⁾

현재 착색 스테인레스강에 대해 많은 연구가 진행 중이나, 이들의 연구결과는 INCO법을 토대로

경막용액의 조성변화에 따른 내식성 향상에 관한 연구결과로 INCO법과 최근 개발된 교류 전류 전해법을 단독 혹은 복합적으로 적용한 예는 적다. 또한 최근들어 착색 스테인레스강의 색조 중, 금색상을 비롯하여 다양한 색상의 요구성이 증가함에 따라 색상제어에 관한 연구가 필수적이라 사료된다.

따라서 본 연구에서는 동일한 무수크롬산과 황산수용액 조건하에서 착색처리와 경막처리의 1액 1공정 및 1액 2공정의 단독 혹은 복합적인 실험을 통하여, 착색 및 경막처리시 액 조성에 첨가한 소량의 Mn, Cu 및 Mo 원소들이 색상, 조직 및 내식성에 미치는 영향을 비교 검토하므로써, 착색 스테인레스강의 균일하고도 재현성 있는 색상 제어 기술의 기초자료를 얻고자 본 실험을 실시하였다.

2. 실험 방법

본 실험에 사용된 시편은 오스테나이트계 스테인레스강 중, STS 304와 STS 316L 강판으로 화학 조성은 Table 1과 같으며, 시험편으로 사용하기에 앞서 10×10×1(t)mm로 절단한 후 알콜과 아세톤을 1:1(vol.%)로 혼합한 용액에서 초음파 세척하였고, 연마지로 #2000까지와 Al₂O₃에 의한 경면연마를 실시하였다.

착색처리시 전해액의 기본 욱조성은 CrO₃ 250 g/l 와 H₂SO₄ 500 g/l(비중1.84)의 혼합액으로 온도를 85℃로 유지하기 위하여 항온조를 사용하였으며, 전해액 중에 침적된 시편의 침적시간과 전위의 변화는 백금판을 참조전극으로 한 정전위-정전류장치(EG & G社: Model 273A)를 이용하여 측정하였다. 또한 Mn, Cu, Mo 첨가원소들의 영향을 고찰하기 위해 착색 및 경막처리시 기본 욱조성에 MnSO₄·4~5H₂O, CuSO₄·5H₂O 및 (NH₄)₆Mo₂₄·4H₂O 를 10 g/l 첨가한 용액을 제조하여 사용하였다. 음극전해 경막처리시 양극은 백금판을 사용하였으며, 음극으로는 착색처리 스테인레스강을 사용하여 온도 45℃, 전류밀도 3 A/dm²에서 전해를 10분간 행하였다. 한편, 착색시편의 색상, 광택도 및 내식성 측정은 MSCM색도계(SuGa Test Instruments Co. Ltd., MSC-IS-2B), 디지털 광택계(SuGa

Table 1. Chemical composition of used stainless steel

Chemical Composition Sample	(wt %)									
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Fe	
STS 304	0.08	1.00	2.00	0.04	0.03	18.74	8.97	0.25	bal.	
STS 316L	0.03	1.00	2.00	0.045	0.03	17.00	12.00	2.50	bal.	

Test Instruments Co. Ltd., UGV-5DP) 및 자동분극 측정장치(EG & G, Model 273A)를 이용하여 관찰하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 침적시간에 따른 색조 및 전위변화

Fig. 1은 기본욕 조성인 CrO₃ 250 g/l과 H₂SO₄ 500 g/l용액에서 침적시간에 따른 STS 304, STS 316L시편의 전위값과 착색변화를 나타낸 그림이다. 그림 중 최소점 A는 착색 개시점을 나타낸 것으로 침적시간이 경과함에 따라 전위값이 상승하면서 색조는 청색 금색 녹색의 순서로 착색되는 것을 알 수 있다. 즉, A점을 전위변환 기준인 0mV로 하였을 때, 6~8mV에서는 청색, 11~14mV에서는 금색, 19~21mV에서는 녹색으로 색조가 변화되었으며, 이는 竹内 등⁹⁾과 유사한 연구결과를 보여주고 있다.

한편, 색조제어 측면에서 볼 때, 침적시간에 따른 색상의 범위가 STS 316L이 STS 304에 비해 넓으며, 특히 금색상의 경우를 비교해 보면, 착색 전위 값이 STS 304, STS 316L이 각각 11~14mV, 10~12mV로서 유사하나 금색상을 유지하는 침적시간 폭이 STS 316L이 STS 304에 비해 훨씬 넓게 형성되었음을 확인할 수 있다. 또한, STS 316L이 STS 304 보다 착색 개시점과 전위값이 귀(noble)하고, 변화되는 착색전위의 기울기 값이 완만하게 나타나는 것은 STS 316L이 STS 304 보다 내식성이 우수하고 귀한 Ni, Mo 성분들을 많이 함유하기 때문으로 사료된다. 따라서 침적시간에 따른 색조 및 전위변화 결과로 미루어 볼 때, STS 316L이 STS 304 보다 색조제어 면에서 유리

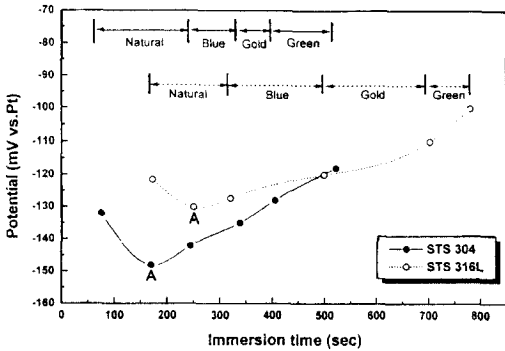


Fig. 1. Potential vs immersion time curves of colored STS 304 and STS 316L by immersion method.

할 뿐 아니라 착색 이후 내식성 면에서도 유리할 것으로 판단된다.

3.2 첨가제에 따른 색조 및 전위변화

Fig. 2~4는 착색시 Mn, Cu, Mo 첨가원소들의 영향을 고찰하기 위해 기본 욕조성에 $MnSO_4 \cdot 4 \sim 5H_2O$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 및 $(NH_4)_6Mo_{24} \cdot 4H_2O$ 를 10 g/l 첨가한 용액에서 침적시간에 따른 STS 304, STS 316L시편의 전위값과 착색변화를 나타낸 그림이다. 먼저 Fig. 2는 기본 욕조성에 $MnSO_4 \cdot 4 \sim 5H_2O$ 를 10 g/l 첨가한 용액에서 얻어진 결과로 착색 개시점인 A의 침적시간 및 전위가 각각 STS 304에서는 77초, 전위 -179 mV이며, STS 316L에서는 117초, 전위 -177 mV임을 나타낸다. 이러한 결과는 기본 욕조성에서 얻어진 Fig. 1에서 착색 개시점인 STS 304의 경우 침적시간 170초, 전위 -148 mV, STS 316L의 경우 침적시간 257초, 전위 -131 mV와 비교해 볼 때, 착색 개시점이 상당히 단축되었고 전위값 역시 비(base)해 졌음을 보여준다. 또한 착색 개시 초기에는 STS 316L이 STS 304 보다 귀하였으나 착색이 진행됨에 따라서 STS 304가 더 귀하게 나타났으며, 착색개시 이후 부터는 STS 316L, STS 304 모두 밝고 깨끗한 금색이 나타났다. 이는 B. E. Wilde 등^{10,11)}의 연구결과에서 처럼 착색시 첨가된 $MnSO_4$ 가 스테인레스강의 활성태에서 양극용해를 가속하는 산화제로서 작용하여 산화속도를 크게 하므로서 피막성장속도를 빠르게 하기 때문으로 사료된다.

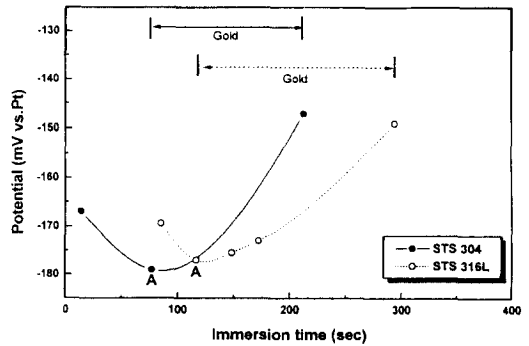


Fig. 2. Influence of added Mn for colored potential of STS 304 and STS 316L.

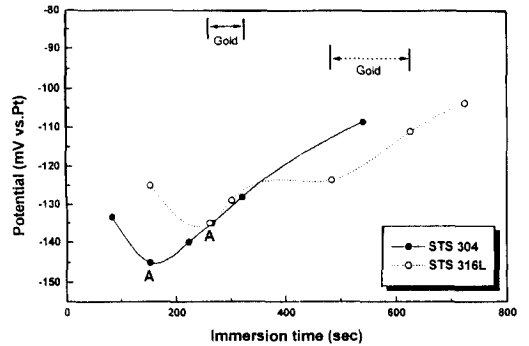


Fig. 3. Influence of added Cu for colored potential of STS 304 and STS 316L.

Fig. 3은 기본 욕조성에 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 를 10 g/l 첨가한 용액에서 침적시간에 따른 STS 304, STS 316L시편의 전위값과 착색변화를 나타낸 그림이다. 기본 욕조성과 마찬가지로 STS 304는 착색 개시점 A를 기준으로 6~8 mV에서는 청색, 11~14 mV에서는 금색, 19~21 mV에서는 녹색이 나타났다. 또한, STS 316L에서는 4~6 mV에서는 청색, 10~12 mV에서는 금색, 22~24 mV에서는 청색이 착색되었다. 한편, 착색 개시점에서는 316L이 침적시간이 261초에 전위값이 -135 mV로 STS 304에 비해 귀한 전위값을 나타냈으나 침적시간이 지남에 따라 비한 경향을 보이고 있으며, STS 316L에서는 광택이 상당히 밝고, 붉은 색상을 띠는 착색이 되었다. 그러나 착색처리 중 $CuSO_4$ 첨가제에 의한 착색의 개선효과는 거의 관찰되지 않았는데, 이는 착색용액 중에 첨가된 $CuSO_4$ 가 부동태화를

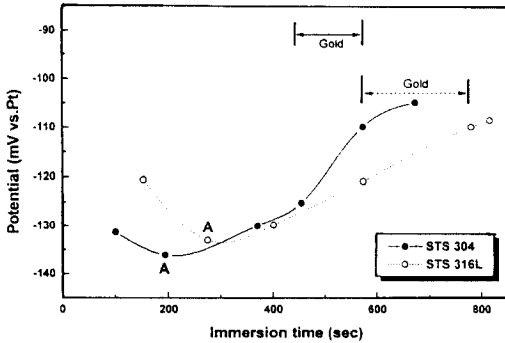


Fig. 4. Influence of added Mo for colored potential of STS 304 and STS 316L.

촉진시키는 작용을 한 것¹²⁾으로 추측된다.

Fig. 4는 기본 욱조성에 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 를 10 g/l 첨가한 용액에서 침적시간에 따른 STS 304, STS 316L시편의 전위값과 착색변화를 나타낸 그림이다. 침적시간에 따른 전위값의 변화를 보면, STS 316L의 경우는 기본 욱조성과 비슷한 반응을 보인 반면, STS 304에서는 기본 욱조성에 비해 상당히 귀한 전위값을 보였다. 특히 착색 개시 초기에는 STS 316L이 귀했지만, 착색 개시점인 A(STS 316의 경우 : 침적시간 275초, 전위값 -133mV)를 지남에 따라 STS 304가 더 귀하게 나타났으며, 다른 첨가제에 비해 착색 반응시간이 길고 전위 변환의 기울기도 완만하여 젖음을 알 수 있다. 이는, 착색처리시 첨가된 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ 가 스테인레스강의 부동태화 전류밀도를 적게하므로써 부동태 피막을 대단히 안정화시키는 작용을 한 것에 기인하는 것¹³⁾으로 사료되며, 이러한 효과는 시편내에 Mo를 함유하지 않은 STS 304에서 현저히 나타났다. 따라서 다른 첨가제에 비해 Mo의 첨가시 착색

제어에 보다 효과적일 것으로 판단된다.

3.3 첨가제가 색상변화에 미치는 영향

Table 2는 착색과 경화처리시 얻어진 금색 시편의 색조를, Hunter의 색차식을 이용하여 MSCM색도계로 측정된 색의 data를 CIE 표색계의 L, a, b 값과 디지털 광택계로 광택도를 측정된 결과이다. 여기서 색상은 a/b로, 채도는 $(a^2+b^2)^{1/2}$ 로 나타내며, 명도는 L로, 색차는 ΔE 로 나타냈다.

착색처리시 STS 304에서 첨가제의 영향을 살펴보면, 전반적으로 광택은 거의 비슷하나 착색시 Mn첨가에서 L은 13에서 30.3으로, a는 2.0에서 0.7로 b는 10.2에서 21.2로 각각 변화하였다. 한편, 색차식 $\Delta E=[(\Delta L)^2+(\Delta a)^2+(\Delta b)^2]^{1/2}$ 를 이용하여 기본 욱조성에서와 착색처리시 Mn첨가제에서 얻어진 시편의 색차를 비교해 보면, $\Delta E=22.0$ 로 기본 욱조성에서 보다 Mn 첨가시 금색의 색상이 밝음을 알 수 있다. 이는, 3.2절 연구결과에서 이미 언급하였듯이 착색시 첨가된 MnSO_4 가 스테인레스강의 활성태에서 양극용해를 가속하여 산화속도를 크게 하였기 때문^{10,11)}으로 사료된다.

한편, STS 316L에서는, Cu를 첨가시 기본 욱조성 보다 광택이 139에서 152로 증가하는 양상을 보여주었고, STS 304에서와 같이 착색처리시 Mn 첨가가 다른 첨가제보다 L은 9.8에서 11.7로, a는 0.1에서 0.9로 b는 1.4에서 4.1로 각각 변화하였으며, 색차는 $\Delta E=3.4$ 로 붉은 금색의 색조가 나타났다. 또한 경화처리시 STS 304에서 첨가제의 영향을 살펴보면, Mn첨가시 ΔE 가 20.0로 다른 첨가제에 비해 밝은 금색의 색조가 나타나는 반면, Cu 및 Mo는 기본 욱조성의 착색처리시 보다 어둡고

Table 2. Results of color analysis for colored specimens

	304								316L							
	Add. Coloring				Add. Hardening				Add. Coloring				Add. Hardening			
	Gloss	White (L)	Red (a)	Yellow (b)	Gloss	White (L)	Red (a)	Yellow (b)	Gloss	White (L)	Red (a)	Yellow (b)	Gloss	White (L)	Red (a)	Yellow (b)
No Add	230.0	13.5	2.0	10.2	230.0	13.5	2.0	10.2	139.1	9.8	0.1	1.4	139.1	9.8	0.1	1.4
Cu 10 g/l	227.8	13.4	0.8	9.9	175.9	25.1	4.5	2.1	152.8	7.9	0.3	1.0	154.5	11.9	0.3	0.5
Mn 10 g/l	213.3	30.3	0.7	21.1	206.1	23.3	3.9	3.4	130.0	11.7	0.9	4.1	147.0	10.7	0.7	1.4
Mo 10 g/l	191.3	20.7	-0.73	14.47	205.6	24.9	1.5	7.6	123.3	8.3	0.5	0.5	146.9	7.9	0.2	0.03

붉은 금색의 색조가 나타났다.

3.4 착색 및 경막처리시 첨가제가 내식성에 미치는 영향

Fig. 5, 6은 착색처리시, 기본 욱조성과 기본 욱조성에 $MnSO_4 \cdot 4 \sim 5H_2O$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 및 $(NH_4)_6Mo_{24} \cdot 4H_2O$ 를 10 g/l 첨가한 용액에서 얻어진 STS 304 및 STS 316L의 금색시편을 상온의 10% NaCl 용액 중에서 0.5 mV/sec의 주사속도로 -600 mV에서 100 mV까지 주사하면서 얻어진 양극 분극곡선의 결과이다. 기본 욱조성에 비하여 Cu를 첨가하였을 경우 STS 304에서는 Ag/AgCl 전극대비 약 -480 mV, STS 316L에서는 -520 mV에서 안정한 부동태 피막이 형성되었음을 알 수 있다. 이

러한 결과는 L.R.Scharfstein¹²⁾ 등의 연구결과에서 보듯 착색용액 중에 첨가된 $CuSO_4$ 가 부동태화를 촉진시키는 작용을 한 것에 기인하며, 따라서 첨가제로 Cu를 사용할 경우는 착색의 색상제어의 효과는 크지 않으나 내식성에는 크게 기여할 것으로 판단된다. 그러나 Mn과 Mo를 첨가하였을 경우, STS 304 및 STS 316L 모두 기본 욱조성에 비해 오히려 내식성이 감소하는 현상이 관찰되는데, 이는 3.2절에서 언급하였듯이 착색시 첨가된 $MnSO_4$ 가 스테인레스강의 양극용해를 가속하는 산화제로서 작용하기 때문^{10,11)}이다. 한편 Mo의 경우는 小川洋之 등¹⁴⁾의 Auger분광분석 결과에서 보듯, 단순한 침적 착색처리로서 Mo가 안정한 부동태 피막중에 함유되지 않기 때문으로 사료된다.

Fig. 7, 8은 경막처리시 Fig. 5, 6과 동일 조건하에서 얻어진 STS 304 및 STS 316L의 금색시편에 대한 양극 분극곡선의 결과이다. STS 304 및 STS 316L 모두 기본 욱조성에 비해 Cu, Mn, Mo를 첨가했을 경우 우수한 내식성을 나타냈다. 이는 착색처리만을 실시했던 Fig. 5, 6과 비교할 때, 내식성이 상당히 개선되었음을 알 수 있다. 특히 착색처리시 기본 욱조성에 비해 내식성이 떨어졌던 Mo의 경우도 기본 욱조성에 비해 안정한 부동태 피막이 형성되었음을 알 수 있다. 이는 음극전해 경막처리시 단순한 침적 착색처리에 의해 부동태 피막에 혼입이 어려웠던 Mo가 Mo산화물을 형성하

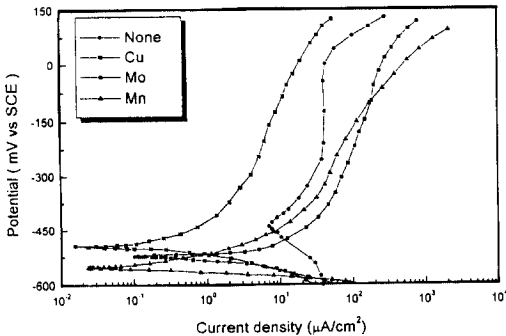


Fig. 5. Comparison of anodic polarization curves of STS 304 (at Gold) in 10wt% NaCl solution at 298K after coloring.

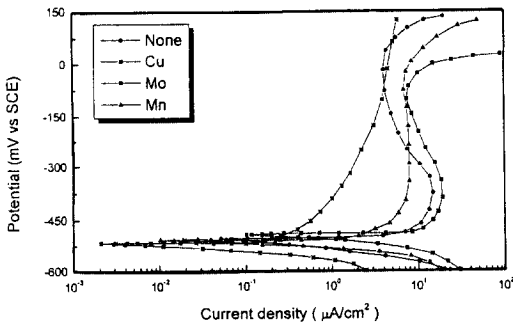


Fig. 6. Comparison of anodic polarization curves of STS 316L (at Gold) in 10wt% NaCl solution at 298K after coloring with different additives.

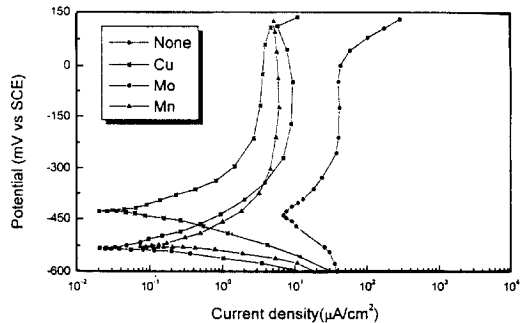


Fig. 7. Comparison of anodic polarization curves of STS 304 (at Gold) in 10wt% NaCl solution at 298K after coloring and hardening with different additives.

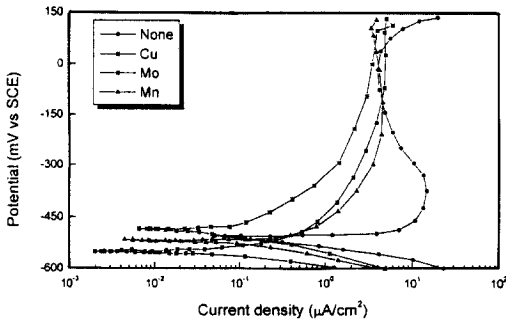


Fig. 8. Comparison of anodic polarization curves of STS 316L (at Gold) in 10wt% NaCl solution at 298K after after coloring and hardening with different additives.

여, 부식 활성처를 제거하고 Cl⁻ 이온의 혼입을 억제하므로서 부식에 대한 저항성의 증대 및 안정한 부동태 피막의 형성¹⁵⁾을 가져오기 때문으로 사료된다.

4. 결 론

STS 304 및 STS 310L 스테인레스강의 착색피막 및 색조제어에 관한 특성을 고찰하기 위해, CrO₃ 250 g/l와 H₂SO₄ 500 g/l을 기본 욱조성으로 하여, 착색 및 경막처리시 Mn, Cu 및 Mo 원소들을 MnSO₄ · 4~5H₂O, CuSO₄ · 5H₂O 및 (NH₄)₆Mo₂₄ · 4H₂O 형태로 10 g/l 첨가한 용액에서 실험을 실시한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. STS 304 및 STS 310L에서 침적시간에 따라 색조는 청색 금색 녹색의 순서로 착색되었으며, 착색 개시점의 전위를 0 mV로 하였을 때 STS 304에서는 전위의 변화 값, ΔV가 6~8 mV(청색), 11~14 mV(금색), 19~21 mV(녹색) 이었으며, STS 316L에서는 4~6 mV(청색), 10~12 mV(금색), 22~24 mV(녹색) 이었다.

2. 착색처리시 첨가제 Mn은 착색시간을 단축하였고 균일하고 밝은 금색의 색상을 얻을 수 있었으며, Mo는 착색에 필요한 반응시간이 길어 색조제어에 효과적일 것으로 판단된다.

3. 금색시편에서 색상에 미치는 첨가제의 영향은 STS 304에서 착색처리시 광택이 증가된 밝은 금

색, 경화처리시 붉은 금색을 보인 반면, STS 316L에서는 착색처리시 붉은 금색, 경화처리시 광택이 증가된 금색을 띠었다.

4. 착색 및 경막처리시 STS 304 및 STS 316L의 금색시편에 대한 10% NaCl 수용액에 의한 부식실험한 결과, 착색처리시 첨가된 Cu는 내식성을 증가시킨 반면 Mn과 Mo는 내식성을 저하시켰으나, 경화처리 시에는 모든 첨가제에서 내식성이 향상되므로서 첨가제로 Mo를 사용할 경우, 착색 및 경막처리에 의해 색조제어가 가능하고 내식성에 효과적일 것으로 판단된다.

후 기

본 연구는 '97 전북대학교 해외연구지원 및 신소재개발연구소의 지원에 의해 이루어졌으며, 이에 감사를 드립니다.

Appendix

MSCM색도계 측정원리 및 Hunter 색차식

1931년 국제조명위원회(Commission International de l'Eclairage)가 정한 CIE방식의 표준 3원색인 赤(R : 700 nm), 綠(G : 700 nm), 靑色(B : 700 nm)을 선택하여 그 조성에 따라 모든 색을 나타낸 것으로서, 그림 A-1에서 처럼 a=0, b=0의 2직선으로 4상 영역을 나누어 a가 (+)면 赤, (-)면 綠, b가 (+)면 黃, (-)면 靑色을 나타내며, 색상은 a/b,

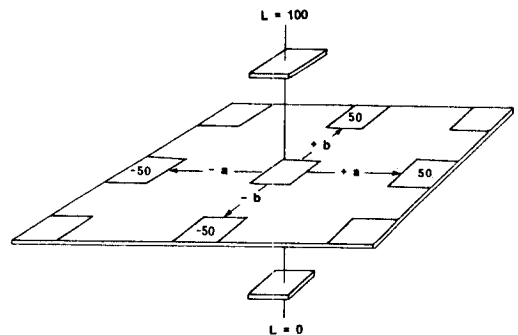


Fig. A-1. Schematic diagram of MSCM system.

채도는 $(a^2 - b^2)^{1/2}$, 명도는 L 그리고 색차는 ΔE 로 나타낸다.

각 값에 따른 색상변화는 다음과 같으며, 이때 색차식 ΔE 는 $[(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2]^{1/2}$ 이다.

暗 0 ← L → 100 明
 綠 -50 ← a → +50 赤
 靑 -50 ← b → +50 黃

References

1. T. E. Evans, A. C. Hart and A. N. Skedgell, *Trans. Inst. Metal Finishing*, **51**, 108 (1973).
2. T. E. Evans, A. C. Hart, H. James, and, V. A. Smith, *Trans. Inst. Metal Finishing*, **50**, 77 (1972).
3. R. Blower and T. E. Evans, *Sheet Metal Ind.*, **51**, 77 (1972).
4. Yuji Sone, Misako Ishii, Keiichi Yoshioka, Osamu Hashimoto, Hayao Kurahashi, Taneo Hirano, *KA-WASAKI STEEL TECHNICAL REPORT*, **21**, No. 1 (1989).
5. Yuji Sone, Misako Ishii, Keiichi Yoshioka, Osamu Hashimoto, Hayao Kurahashi, Taneo Hirano, *KA-WASAKI STEEL TECHNICAL REPORT*, **21**, No. 3 (1989).
6. Valerie Piddock, *Transactions of Institute of Metal Finishing*, **61**, 93-96 (1983).
7. U. S Patent, 4,026,737 (1977).
8. U. S Patent, 4,269,633 (1977).
9. M. Takeuchi, *J. of Technical Surface of Finishing Society of Japan*, **33**, 444 (1986).
10. B. E. Wilde, *Corrosion*, **24**, 393 (1968).
11. Renzawa, *Boushyokugizutsu*, **20**, 221 (1971).
12. L. R. Scharfstein, "Effect of residual elements on properties of γ stainless steel" ASTM, STP-418.
13. Z. S. Smialowska, *Corrosion*, **27**, 223 (1969).
14. Y. Okawa, *Steel Reserch of Japan*, No. 292, 9 (1972).
15. Y. H. Lee and D. Y. Ryoo, *1991 Annual Meeting Abstract of Korean Institute of Metals and Materials*, p. 278 (1991).