

구상흑연주철 용사피막의 레이저 표면개질층의 고온산화거동

이 병 우 · 박 흥 일

부경대학교 공과대학 생산가공공학과

High Temperature Oxidation Behavior of Laser Surface Modification Layer with Thermal Sprayed Coating on Ductile Cast Iron

Byung-Woo Lee, Heung-Il Park

Department of Production and Joining Eng., Pukyong National University

The ductile cast iron substrate was coated with Al and Al-Ni powder by low pressure spraying and it was irradiated with a CO₂ laser. The isothermal oxidation behavior on its surface modification layer was investigated at high temperature (1023, 1123K) in air during 24 hours. The oxidation kinetics of DA and DAN laser alloyed layer were shown to follow a parabolic rate law over the whole temperature at isothermal oxidation, however oxidation rates of the DA50 specimen was approximately decreased from one-third to one-sixth than DAN's. The DA50 alloyed layer was difficult to grow its oxide scale, since dense aluminum oxide was produced on the interface of alloyed layer. High temperature corrosion resistance of the DAN alloyed layer was greatly decreased as compared with DA50's. Therefore, it is considered that external iron oxide layer contains porosity or crack as well as Ni-rich internal oxide layer.

Keywords : CO₂ laser, surface modification layer, DA50 alloyed layer, oxidation rates, dense aluminum oxide.

1. 서 론

니켈 및 철알루미늄합금은 고온 구조용 대체소재중 가장 유력시되는 신소재로 우주 항공용 동체구조재와 엔진구조재, 고출력 가스터빈, 핵융합원자로의 노벽재, 석탄화 가스장치 및 쓰레기 소각로등에 있어서 현재 사용하고 있는 내열합금보다 우수한 비강도, 내환경성, 내충격성 등의 성질을 만족시키므로 많은 연구가 진행되고 있다.¹⁻³⁾ 그러나 이들 금속간화합물들은 상온

에서 낮은 연성으로 가공이 쉽지 않고 취성으로 인해 비교적 사용이 어려운 실정이다. 최근에는 결정립강화 원소인 B, Ti 등의 원소를 첨가하여 입계취성을 개선하였다는 연구보고⁴⁻⁵⁾도 있으나 상용적으로 사용하기엔 미비하다.

용사법은 소재의 표면에 각종 금속 및 세라믹을 도포하여 플라즈마, 전자빔, 이온빔등의 고밀도에너지를 이용하면 우수한 접착성, 치밀한 피막을 제조할 수 있어 내환경성 및 내마모등의 고기능성 표면을 만드는 기술법의 일종이고 레

이러 표면합금화(Laser Surface Alloying)는 이들 용사피막을 레이저로서 합금화하여 재료표면의 기능화, 복합화, 개량화, 고강도화를 달성시킬 수 있는 유용한 표면개질법⁶⁻⁷⁾이다.

본 연구에서는 니켈 및 알루미늄분말을 이용하여 감압플라즈마 용사법으로 금속간화합물 피복층을 제조한다. 그리고 소재로는 주조성, 가공성이 우수하며 다양한 용도의 복잡한 형상으로 제조할 수 있는 구상흑연주철을 모재로 하여 그 위에 니켈 및 알루미늄분말을 피복시키고 CO₂ 레이저를 이용하여 표면합금화층을 제조한다. 특히 용사법으로 된 피복층과 레이저 합금화로 된 표면개질층의 조직특성을 검토하고 이들 표면개질층을 공기중에 고온 산화시켜 생성된 부식층의 성분과 결합과의 상관관계를 분석하므로써 기존의 합금설계 개념과는 다른 레이저 표면합금화에 의한 기능성 표면의 실제 활용의 기초로 검토하였다.

2. 실험방법

Table 1은 본 실험에 모재로 사용된 구상흑연주철의 화학조성, Al 및 Al-Ni합금 용사분말의 화학조성과 입도분포를 나타낸다.

구상흑연주철 모재는 사형에서 제조하여 50×60×6mm 크기로 기계가공하였으며 주철모재 표면은 용사피막의 접착력을 향상시키기 위해 알루미늄으로 브라스팅 한 후 아세톤으로 세정하였다.

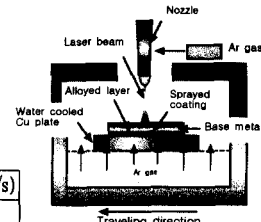
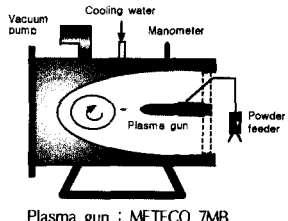
용사피복층은 Al 및 Al-Ni 분말을 감압 플라즈마용사장치(METECO 7MB, 80KW)를 사용하여 5.2×10⁴Pa의 감압분위기에서 제조하였고, 플라즈마 작동가스로 아르곤과 수소를 사용하였다. Table 2는 CO₂ 레이저 표면합금화조건 및 레이저 빔 이동속도에 따른 시편의 기호를 나타낸 것으로 DAxx는 알루미늄이 피복된 시편이고 DANxx는 알루미늄과 니켈이 피복된 시편을 나타낸다. 표면합금화는 CO₂ 레이저(MITSUBISHI 25C)를

Table 1. Chemical composition of base metal and spraying powder

Base Metal (wt.%)	C	Si	Mn	P	S	Mg
	3.6	2.6	0.3	0.08	0.005	0.43
Spraying Powder	Al	99.7wt.% -105~+30μm METECO		Ni-Al	50wt.% Al -10~+63μm POWREX 50	

Table 2. Conditions of low pressure plasma spraying(LPPS) and laser surface alloying

Low pressure plasma spraying	
Pressure(Pa)	5.2×10 ⁴
Primary gas	Ar
Pressure(Pa)	1.3×10 ⁴
Flow rate(m ³ /s)	8.0×10 ⁴
Secondary gas	H ₂
Pressure(Pa)	0.78×10 ⁴
Flow rate(m ³ /s)	1.44×10 ⁴
Plasma conditions	
Arc current(A)	500
Arc voltage(V)	60
Spraying distance(mm)	250
CO ₂ laser processing	
Power(W)	2300(multi mode)
Traveling speed(mm/s)	0.83, 1.67
Defocused distance(mm)	+50
Scanning frequency(Hz)	100
Scanning width(mm)	5
Shield gas	Ar
Specimen symbols	
Groups	Traveling speeds(mm/s)
	0.83 1.67
Base metal	Ductile Iron(D)
Al-coated	DA50 DA100
Al-Ni-coated	DAN50 DAN100



사용하였으며 레이저 출력 2.3kW, 주사폭 5mm, 초점거리 +50mm, 아르곤 가스분위기에서 레이저 빔의 이동속도를 각각 0.83 및 1.67mm/s로 변화시키면서 길이 50mm의 합금화비드를 제조하였다.

고온산화시험은 TG/DTA(MAC2000) 열분석장치를 이용하여 공기중에서 1023K 및 1123K 온도에서 24시간동안 등온산화시켰다. 용사피막

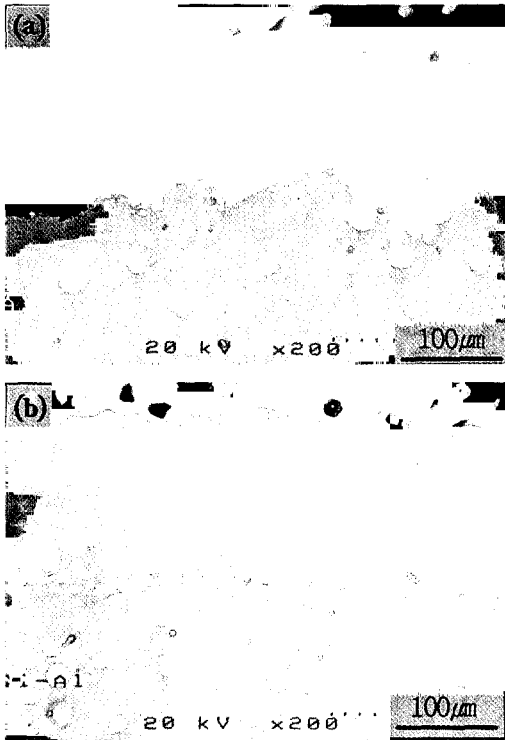


Fig. 1. SEM morphologies of Al coating (a) and Al-Ni coating (b) on the ductile cast iron substrate by LPPS.

및 합금화층의 미세조직 특성의 검토는 광학현미경으로 관찰하였고 고온산화시험 후 생성된 부식층의 조직 및 성분들은 SEM, EPMA, X-선 회절(D/Max-2550)시험으로 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 플라즈마 피복층 및 레이저 합금화층의 단면조직

Fig. 1은 Al 및 Al-Ni의 분말의 감압플라즈마 용사피복층의 SEM으로 관찰한 단면조직을 나타낸다. 여기서 구상흑연주철 모재위에 Al피복층(a)은 약 120 μm의 치밀한 피막이 형성되었고 피막자체의 접착성은 브라스팅한 모재계면을 따라서 양호하였고 Ni피복층(b)도 약 170 μm의 치

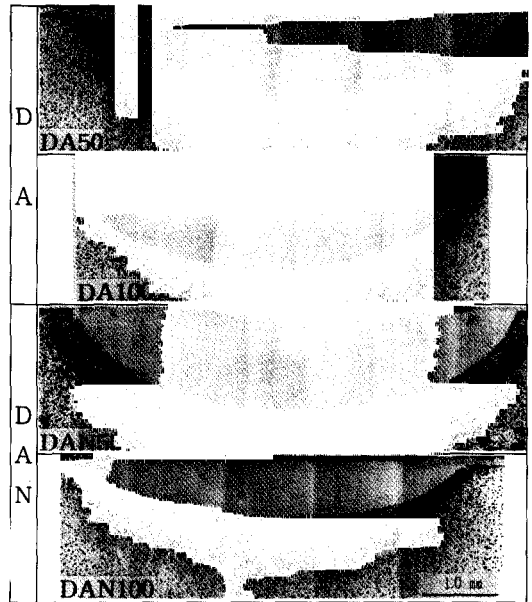


Fig. 2. Sectional macrostructure of laser surface alloyed layer for DA and DAN specimens exposed to various traveling speed.

밀한 피막으로 모재계면으로부터 좋은 접착성을 유지하였다.

Fig. 2는 Al 및 Al-Ni의 플라즈마 용사피복층을 레이저빔 이동속도에 따른 합금화층의 단면조직을 나타낸 것으로 용융대, 열영향부, 모재로 구분되는 전형적인 용접부조직 형태를 나타낸다. 이들 각각의 단면조직을 보면 레이저 표면개질층에서 흔히 관찰되는 기공이 없는 건전한 표면개질층⁸⁻⁹⁾이 제조됨을 알 수 있다. 특히 Al이 단독 첨가된 DA50의 경우 표면개질층에서 미세한 흑연이 정출하였다. 이는 주철에 Al이 8wt.%이하, 또는 16wt.%이상 첨가될 때 Al이 흑연화원소로 작용하는데 기인한 것으로 생각된다.¹⁰⁾ 그러나 Al-Ni합금분말이 합금화된 DAN50에는 흑연정출이 명확히 관찰되지 않았으며 망상의 ledeburite 조직이 보였다.

Fig. 3은 DA 및 DAN시편의 레이저 합금화표면의 X-선 회절분석한 결과를 나타낸다. DA시편은 FeAl₃와 주철모재의 성분인 철(Fe)과 세멘

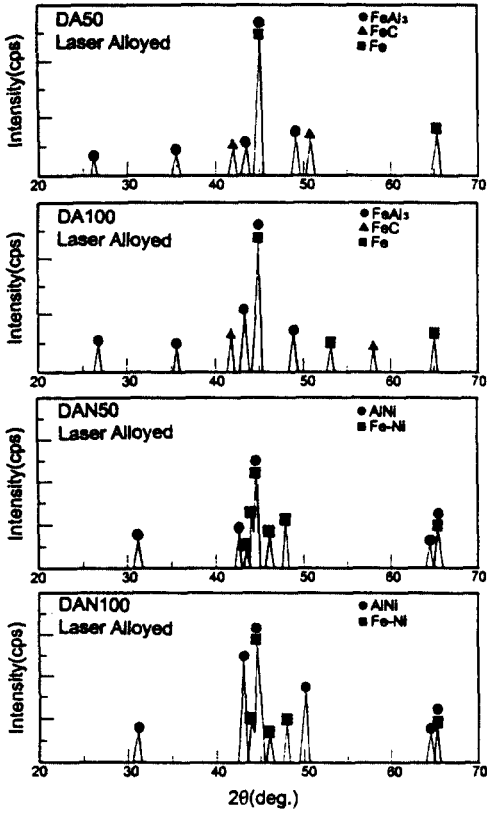
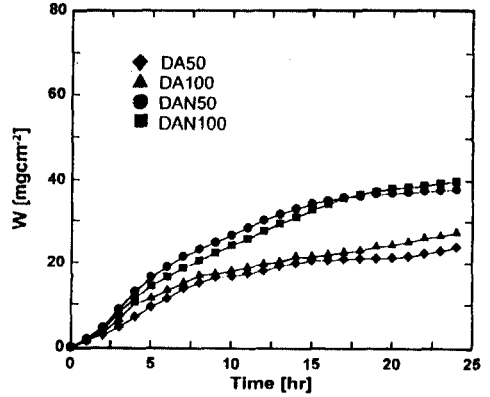


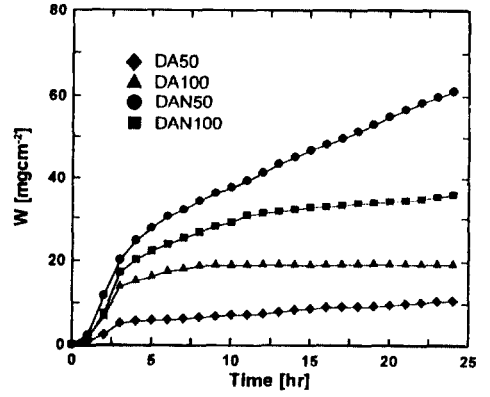
Fig. 3. XRD profiles from surface of alloyed layer DA and DAN specimens.

타이트(Fe_3C)로 구성되어 있고 DAN 시편은 AlNi와 Fe-Ni로 구성되어 있다. 각각의 시편들은 레이저 이동속도에 관계없이 혼재된 상태로 나타났으나 X-선 회절피크의 강도로 보면 DA 시편은 $FeAl_3$ 의 철알루미늄화합물층 이었고 DAN시편은 AlNi 및 Fe-Ni의 합금층으로 된 것을 알 수 있었다.

표면의 X-선 회절결과를 비교하기 위해 DA 및 DAN합금화층 단면의 X-선 mapping분석에 의한 정량적 분석결과를 나열해 보면 DA50 합금화층은 Al함량이 약 9.17 at.%였고 DAN50 합금화층은 Al이 1.92 at.%, Ni가 4.17 at.%로 분석되어 DA보다 DAN이 Al의 고용량이 비교적 낮았고 합금화층 표면의 X-선 회절결과에서 분석된 피크 강도에 따른 화합물상들을 정확히



(a)



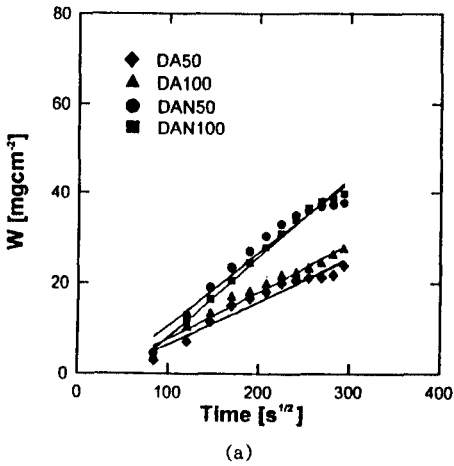
(b)

Fig. 4. Weight gain curves of DA and DAN specimens oxidized at high temperature in air : (a) 1023K, (b) 1123K.

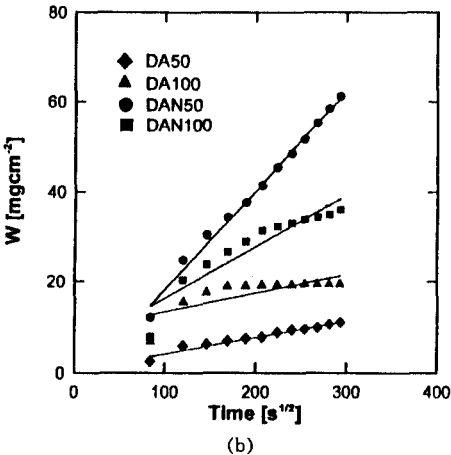
나타낼 수 없었으며 DA50 합금화층은 X-선 mapping분석에 의해 나타난 Al함량이 흑연의 미세화 효과에 기인된다는 것을 알 수 있었다.

3.2 레이저 표면개질된 합금화층의 등온산화거동

Fig. 4는 Al 및 Al-Ni 플라즈마피복층을 레이저 합금화한 후 1023K 및 1123K의 온도에서 공기중 24시간동안 등온산화한 무게증가곡선을 나타낸다. 1023K의 온도에서의 DA나 DAN시편 모두 산화시간에 대한 무게증가는 초기(5시간)에 급작스런 무게증가를 보이다가 그 이후부터



(a)



(b)

Fig. 5. Oxidation kinetic curves of DA and DAN specimens oxidized at high temperature in air : (a) 1023K, (b) 1123K.

는 완만하게 변화된 것을 나타내고 있고 1123K의 온도에서도 초기(3시간)에 급속히 무게증가를 보이다가 1023K와 비슷하게 무게증가곡선이 완만하게 나타났다. 초기의 각 시편의 무게증가는 반응성원소의 산화에 의해 급작스런 무게증가로 예상되고 그 이후는 산화피막의 성장으로 인해 양이온의 이동이 방해받기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 5은 시간($t^{1/2}$)의 함수에 대한 무게증가 $W^2 = K_p t + C$ 의 식에 따른 직선적 기울기로서 각

시편의 산화거동이 parabolic rate law에 잘 따르는 것을 알 수 있다. 1023K에서의 DA50 및 DA100 시편의 K_p 값은 각각 9.70×10^{-2} , $1.15 \times 10^{-1} \text{mg} \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{sec}^{-1}$ 이었고 DAN50 및 DAN100 시편은 1.64×10^{-1} , $1.75 \times 10^{-1} \text{mg} \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{sec}^{-1}$ 이었다.

1023K에서의 등온산화거동은 Al이 플라즈마 피복된 레이저합금화층인 DA50이 Al-Ni가 플라즈마 피복된 레이저합금화층인 DAN50 및 DAN100 보다 약 1/2 정도 산화속도가 감소된 것을 알 수 있다. 1123K에서의 DA50 및 DA100 시편의 K_p 값은 각각 3.84×10^{-2} , $1.07 \times 10^{-1} \text{mg} \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{sec}^{-1}$ 이었고 DAN50 및 DAN100 시편은 2.34×10^{-1} , $1.15 \times 10^{-1} \cdot \text{mg} \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{sec}^{-1}$ 이었다. 1123K에서의 등온산화거동은 DA50 합금화층이 DAN50 및 DAN100 합금화층보다 산화속도가 약 $\frac{1}{3} \sim \frac{1}{6}$ 정도 현저하게 감소되었다.

3.3 1023K의 레이저 합금화층의 등온산화 조직 및 성분

Fig. 6은 1023K온도에서 24시간 동안 공기중에서 등온산화한 DA 및 DAN 합금화층 상부 표면의 X-선 회절분석 결과이다. DA50 및 DA100 시편은 레이저 이동속도와 관계없이 합금화층인 FeAl_3 와와 Al_2O_3 및 FeAl_2O_4 등의 화합물로 분석되었다. 여기서 산화물중 알루미늄 산화물 및 철과 알루미늄산화물은 산화초기에 합금화층의 Al원소 및 Fe원소와 공기중의 산소와의 반응에 의해 형성된 것으로 생각된다. 이들 알루미늄산화물과 철과 알루미늄산화물의 반응 활성화에너지값은 약 -1470kJ/mole , -1590kJ/mole 로 계산되어 이는 다른 화합물보다 훨씬 높은 활성화에너지값의 산화물로 산화초기에는 합금화층의 합금원소와 산소와의 친화력에 의한 것으로 생각된다. DAN시편도 레이저 이동속도에 관계없이 합금화층인 AlNi의 피크는 검출되지 않았으나 Fe-Ni의 피크가 강하게 나타났고 AlFeO_3 와의 산화물과 철계 산화물인 Fe_2O_3 가 분석되었다.

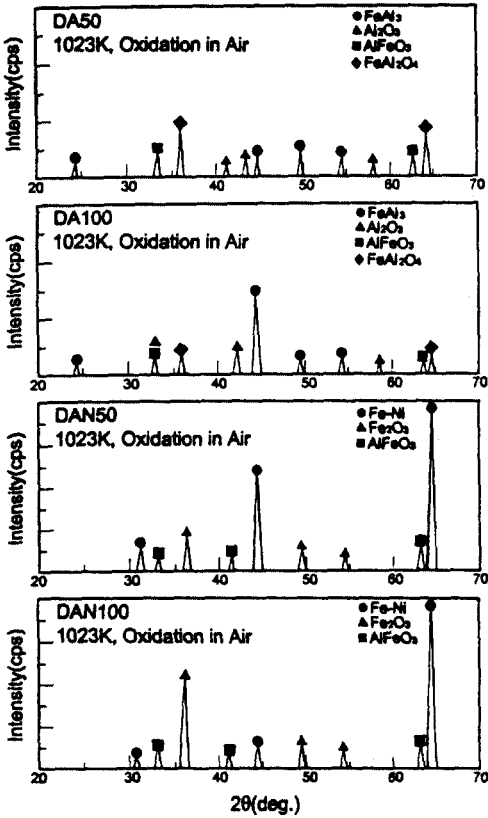


Fig. 6. XRD profiles from surface of oxidized layer DA and DAN specimens.

Fig. 7은 X-선 회절 결과에 나타난 것을 면밀히 분석하기 위해 DA50시편을 1023K에서 24시간 등온산화된 산화층의 SEM 및 X-ray mapping을 한 결과이다. 산화층은 약 10 μ m의 두께로 비교적 치밀하였으며 모재와의 합금화된 상태에 나타난 미세한 흑연이 정출된 것을 보이고 있다. 합금화층의 계면에 Al의 원소와 O의 원소가 뚜렷하게 mapping되어 산화초기에는 합금화층의 Al원소와 산소의 반응에 의한 알루미늄산화물이 생성되었고 이들 산화물의 성장은 입계를 통한 산소의 내부 확산¹¹⁻¹²⁾으로 산화물의 성장이 이루어진다고 보고되고 있고 입계확산이 격자확산보다 지배적인 것¹³⁾이므로 산화물입계를 통한 산소의 내부 확산에 의해 알루미늄산화물이 느리게 성장한 것으로 생각된다. 산화물위

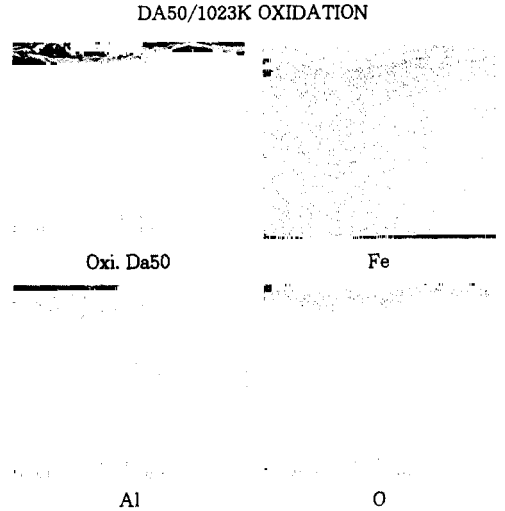


Fig. 7. SEM X-ray maps of DA50 oxide Scale.

로 Fe원소가 나타나고 있는 것은 산화초기에 생성된 철알루미늄산화물이 혼재되어 있는 것으로 이미 X-선 회절분석에서 검출된바 있다.

Fig. 8은 DAN50 시편의 등온산화된 산화층의 SEM 및 X-ray mapping한 결과이다. 부식층은 약 50 μ m의 두께로 성장된 것을 보이고 있으며 미세 균열과 기공을 다소 함유하고 있다. 그리고 Fe원소와 산소의 원소가 뚜렷히 mapping되었으므로 부식층의 대부분은 Fe₂O₃의 철산화물로 확인할 수 있고 부분적으로는 Al 및 Ni의 원소가 mapping된 것으로 보아 X-선 회절분석에서 확인된 Fe-Ni의 합금화층과 균열 및 기공을 통해 유입된 산소에 의해 생성된 AlFeO₃와의 산화물이 혼재된 것으로 사료된다.

DA50 합금화층은 초기에 1023K의 산화에 의해 합금화층 계면에 결합이 없는 치밀한 Al₂O₃의 산화물로 합금원소의 외부확산을 억제하는 장벽으로 작용하여 부식층의 성장을 저지하는 것으로 생각되고 DAN합금화층은 Fe₂O₃의 철산화물이 부식층으로 성장 발전되어 발생된 기공 및 미세균열등의 경로로 산소의 내부유입을 촉진하여 더욱 부식층의 성장을 가속시키므로 DA50보다 산화속도가 다소 높음을 알 수 있었다.

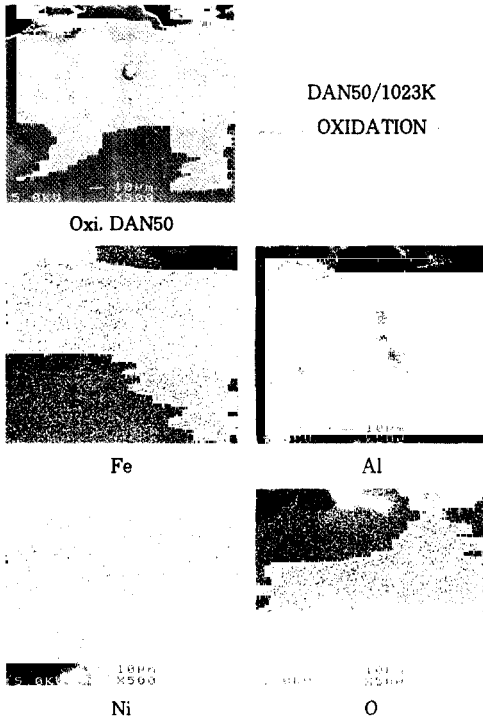


Fig. 8. SEM X-ray maps of DAN50 oxide Scale.

3.4 1123K의 레이저 합금화층의 등온산화 조직 및 성분

1123K에서 공기중 24시간동안 등온 산화된 DA50 합금화층의 SEM관찰 및 EPMA 농도분석한 결과를 Fig. 9에 나타낸다. 1023K의 결과와 비슷하게 산화층은 약 10 μ m의 두께로 비교적 치밀하였고 사진(a)의 합금계면의 우측(→)에 약간의 박리된 부분도 보였다. 합금화층의 계면을 따라 Al의 농도와 O의 농도가 나타나고 있는 것으로 보아 고온산화 초기에 산소와 알루미늄의 반응에 의해 알루미늄산화물이 생성되고 또 알루미늄산화물의 성장은 입계를 통한 산소의 내부확산에 의해 비교적 느리게 성장한 것으로 여겨지며 Fe의 원소의 농도가 일정하게 나타나므로 초기의 생성된 철 알루미늄의 산화물이 혼재되어 있는 것¹⁴⁾으로 생각된다. 그리고 이들 혼재된 철알루미늄산화물은 비교적 취약하며 또

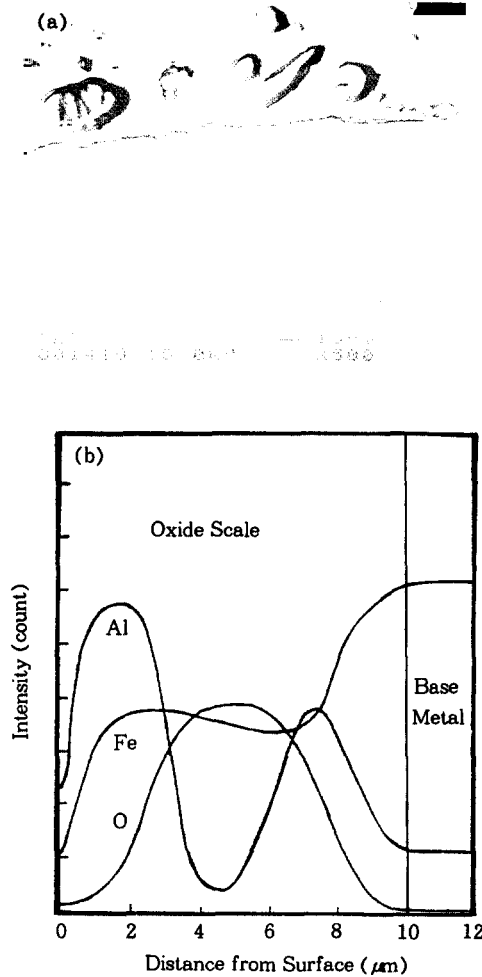


Fig. 9. SEM photograph and EPMA line profiles from cross sectional layer of DA50 specimen oxidized at 1123K in air.

등온유지 후 냉각과정에서 합금화층과 산화물의 서로 다른 열팽창계수에 의해 균열이 발생하여 그것을 기점으로 부분적인 박리가 일어난 것으로 사료된다.¹⁵⁻¹⁶⁾

Fig. 10은 DAN100시편의 1123K에서의 등온산화된 산화층의 SEM 및 EPMA 농도분석한 결과이다. 산화층은 다량의 기공과 균열이 함유된 두께 약 140 μ m인 외부부식층과 치밀하게 보이는 두께 약 150 μ m인 내부부식층으로 구성되어 있는 것을 알 수 있었다. 외부부식층의 EPMA

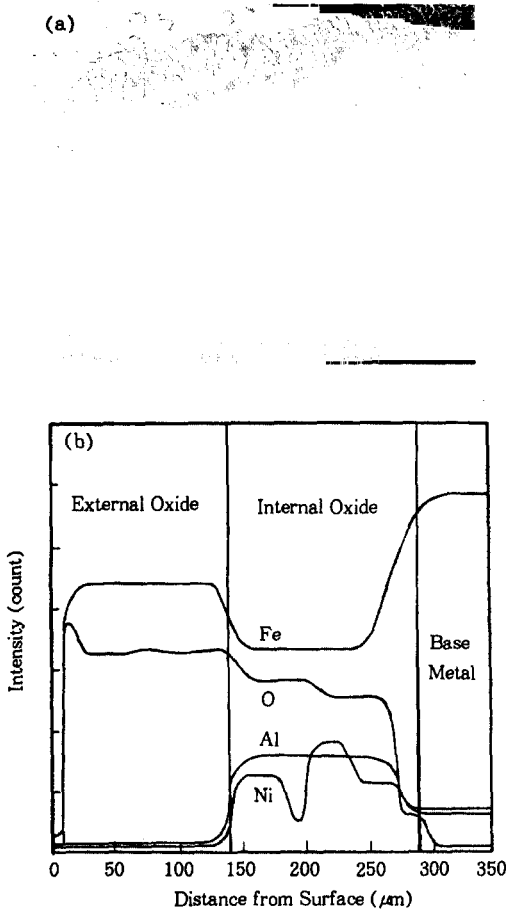


Fig. 10. SEM photograph and EPMA line profiles form cross sectional layer of DAN100 specimen oxidized at 1123K in air.

농도분석결과에 의하면 Fe원소와 O의 원소만 강하게 나타났으므로 X-선 회절결과와 동일하게 Fe₂O₃의 철산화물인 것이 확인될 수 있었다. 내부부식층은 Fe, O, Al, Ni의 원소의 강도분포를 나타내어 1023K와 비슷하게 Fe-Ni 합금화층과 철알루미늄산화물이 혼재되어 있는 것으로 여겨진다. 특히 초기 등온산화 과정에서 알루미늄산화물이 생성될 것으로 예상되었으나 기존 레이저합금화층의 정량적인 원소분포에 의하면 Al의 고용함유량이 훨씬 낮으므로 Al₂O₃가 생성, 성장되기는 어려울 것으로 생각되고 반면에 고용함

유량이 훨씬 높은 Fe와 공기중의 산소와의 반응으로 철산화물이 생성되어 외부부식층으로 성장 발전된 것으로 여겨진다. 그리고 내부부식층은 초기 산화과정중에 생성된 철산화물이 성장 발전되는 과정중에 야기된 용력으로 발생한 균열 및 기공으로 산소가스가 유입되어 합금화층의 결정입계등을 통하여 확산되어 내부쪽으로 철알루미늄산화물의 내부부식층이 생긴 것으로 사료된다. 1123K에서의 DA와 DAN합금화된 시편의 고온부식층을 비교해 본 결과에 의하면 DA50 합금화층은 치밀한 알루미늄산화물이 합금화층 계면에 생성되어 합금원소가 외부로 이동되는 것을 억제하여 합금원소의 고갈 및 부식층의 성장을 저지하고 있고 DAN합금화층은 철산화물이 외부로 성장 발전되는 과정에서 야기된 다량의 기공과 균열이 생성되어 산소가스가 이들 결합 통로로 유입되어 합금화층 내부로 철알루미늄산화부식층의 형성으로 합금원소의 고갈 및 합금의 고유의 성질에도 유해한 효과를 주므로 고온내식성이 상당히 감소하는 것으로 생각된다.

4. 결 론

감압플라즈마용사법으로 구상흑연주철모재 표면에 Al, Al-Ni 분말을 피복시킨 후 CO₂ 레이저 빔을 조사하여 합금화 된 표면개질층의 조직특성을 검토하고 이들 표면개질층을 공기중에 고온 산화시켜 생성된 부식층과 결합과의 상관관계를 XRD, SEM 및 EPMA로 분석한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 알루미늄 합금화층(DA)은 FeAl₃의 철알루미늄 합금층 이었고 알루미늄 니켈합금화층(DAN)은 Fe-Ni의 합금층으로 되어 있었다. 특히 DA50의 합금화층의 경우 DAN합금화층보다 Al의 고용량이 높았으며 미세한 흑연이 정출하였고 DAN 합금화층은 흑연정출이 명확히 관찰되지 않았으며 망상의 ledeburite 조직이 보였다.

2) CO₂ 레이저 표면합금화층의 1023K 및 1123K에서의 등온산화거동은 DA합금화층이나 DAN합금화층 모두 parabolic 산화거동을 나타내었으며 DA50 합금화층이 DAN합금화층보다 약 1/3-1/6정도 산화속도가 감소하였다.

3) DA50 합금화층은 고온산화 초기에 결합이 없는 치밀한 알루미늄산화물이 합금계면에 생성되어 부식층의 성장을 억제하고 있고 DAN합금화층은 외부에 기공과 균열이 있는 철산화물이 존재하여 이들 결합의 통로로 산소가스의 이동으로 내부에도 산화물층이 형성되어 DAN합금화층은 DA50 합금화층보다 고온내식성이 훨씬 감소하였다.

후 기

본 연구는 1997년도 부경대학교 기성희 연구비 지원에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

References

1. D. M. Dimiduk, D. B. Miracle, and C. H. Ward, *Mater. Sci. and Tec.*, **8**, 367 (1992).
2. A. Bahadur, B. R. Kumar, O.N. Mohanty, *Jour. of mater. sci.*, **30**, 3690 (1995).
3. S. Takeuchi and E. Kuramoto, *Acta Metall.*, **21**, 415 (1973).
4. C. T. Liu, C. L. White and J. A. Horton, *Acta Metall.*, **33**, 213 (1985).
5. A. I. Taub, S. C. Huang and K. M. Chang, *Metall. Trans. A*, **15A**, 399 (1984).
6. C. W. Daper and J. M. Poate, *International Metal Review*, **30**, 2, 85 (1985).
7. K. Nakada, *Jour. of JSME*, **96**, 896, 590 (1993).
8. R. K. Singh Raman, J. B. Gnanamoorthy, *Surf. Engineering*, **10**, 2, 141 (1994).
9. C. R. Ribaldo, J. Mazumder, D. W. Hetzner, *Metall. Trans.*, **23B**, 513 (1992).
10. J. H. Devletian, *Welding Journal*, **59**, 339 (1980).
11. J. Doychak, J. L. Smialek and C. A. Barret, "Oxidation of High-Temperature Intermetallics" *The Minerals, Metal & Materials Society*, p. 41-54 (1988).
12. K. P. Reddy, J. L. Smialek and A. R. Cooper, *Oxid. Met.*, **17**, 429 (1982).
13. K. Y. Kim, *J. Corros Sci. Soc. of Korea*, **27**, 3, 290 (1998).
14. H. A. Ahmed and W. W. Smeltzer, *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 212 (1986).
15. F. H. Stott, G. C. Wood and J. Stringer, *Oxid. Met.*, **44**, 113 (1995).
16. B. A. Pint, J. R. Martin and L. W. Hobbs, *Oxid. Met.*, **39**, 167 (1993).