

가스 질화침탄처리한 탄소강의 화합물층 성장 및 부식특성에 미치는 CO₂함량의 영향

金榮熙 · 金碩東 · 尹希在
동아대학교 공과대학 재료금속화학공학부

Effect of CO₂ Content on the Growth and Corrosion Characteristics of the Compound Layers in Gaseous Nitrocarburized Carbon Steels

Y. H. Kim, S. D. Kim and H. J. Yoon

Division of Metallurgical and Materials, Chemical Engineering, Dong-A University, Busan 604-714

Abstract This study has been performed to investigate the effect of CO₂ content on the growth characteristics of the compound layer, porous layer and corrosion characteristics of carbon steels after gaseous nitrocarburizing in 70%NH₃-CO₂-N₂ at 580°C for 2.5 hrs. The results obtained from the experiment were the thickness of the compound and porous layers increased with increasing CO₂ contents. At the same fixed gas composition the thickness of the compound and porous layer increased with increasing carbon content of the specimens. X-ray diffraction analysis showed that compound layer was mainly consisted of ϵ -Fe_{2.3}(N,C) and γ' -Fe₄N as the increased with CO₂ contents in atmosphere, compound layer was chiefly consisted of ϵ -Fe_{2.3}(N,C) phase. With increasing CO₂ content and total flow rate in gaseous nitrocarburizing, the amount of ϵ -Fe_{2.3}(N,C) phase in the compound layer was increased. The current density of passivity decreased with increasing CO₂ content due to the development of porous layer at the outmost surface of ϵ -Fe_{2.3}(N,C).

(Received July 18, 2002)

Key words: Gaseous nitrocarburizing, CO₂ content, Total flow rate, ϵ -Fe_{2.3}(N,C), γ' -Fe₄(N,C), Compound layer, Porous layer, Current density of passivity

1. 서 론

질화침탄(nitrocarburising)공정은 570~580°C의 온도에서 주로 가스, 염욕 및 플라즈마법을 사용하여 철계금속의 표면에 N와 C를 동시에 확산·침투시키는 열화학적 표면처리[1,2]로서 최표면층에 주로 ϵ -Fe_{2.3}(N,C)상 또는 ϵ -Fe_{2.3}(N,C)상과 γ' -Fe₄(N,C)상의 혼합상으로 구성된 화합물층이 형성되며 이 층 아래에 질소확산층이 형성되고, 화합물층은 주로 내마모성 및 내식성이 우수하고 확산층은 피로강도를 향상[3,4]시킨다.

가스 질화침탄처리시 화합물층은 공정변수에 따라 층두께, 상조성 및 구성 성분상의 분포 등이 변화하며, 이로 인한 내식성 및 기계적 제 특성도 달라진다. 일반적으로 화합물층의 구성성분이 ϵ -Fe_{2.3}(N,C)상인 경우, γ' -Fe₄(N,C)상보다 내식성 및 내마모성이 우수하다[5].

화합물층을 구성하는 원소는 Fe, N 및 C로서 N와 C의 농도분포에 따라 화합층의 상조성 및 상분포가 변화하며, 이 중 화합물층의 성장 및 상조성에 미치는 C의 역할을 규명하고자 하는 연구[2,6]가 활발히 진행되고 있다. 가스 질화침탄공정에서 화합물층내 C의 공급원으로는 가스분위기 중 CO, CO₂ 및 탄화수소가스 혹은 발열형가스(exothermic gas), 흡열형가스(endothermic gas) 등의 변성가스가 이용되며, 이와 같은 침탄성가스의 함량에 따른 화합물층의 특성변화는 몇몇 학자들[2-4]에 의해 이미 논의된 바 있으나 질화침탄처리 매체와 여러 인자들에 의해 그 연구 결과가 서로 상이하고 이에 대한 체계적이고 정량적인 성과가 미흡한 실정이다.

따라서, 본 연구에서는 NH₃-CO₂-N₂의 혼합가스분위기 중 CO₂함량 변화에 따른 화합물층의 성장특성 및 전기화학적 부식특성에 관한 기초 자료를 제시하고 원인을 규명하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 시료

노르말라이징된 직경 18 mm의 시판용 보통탄소강 환봉을 7 mm 두께로 절단하여 표면을 연마포 #1200까지 연마한 후 가스 질화침탄처리를 하였으며, 그 화학 조성은 Table 1과 같다.

2.2. 가스 질화침탄처리

가스 질화침탄처리는 가스를 하부에서 주입하고, 원활한 가스반응을 도모하기 위하여 상 하부에 팬이 장착된 핏트형로(유효치수: 500 mm ϕ × 1200 mmH, 35 kw)를 사용하였다. 70%NH₃-CO₂-N₂의 혼합가스를 사용하여, 총유량을 1.0, 1.5 및 2.0 m³/hr로 변화시키고 CO₂함량을 5, 10 및 20%로 변화시키면서 580°C에서 2시간 30분 동안 가스 질화침탄처리 후 수냉하였다.

2.3. 현미경 조직시험

조직시험용 시편을 준비하여 우선, 5% nital에 1차 부식시킨 후, 이 부식액에 미량의 HCl을 첨가한 용액에 2차 부식시켜, 주사전자현미경을 사용하여 화합물층의 상조성 및 화합물층과 기공층의 두께를 관찰하였다.

2.4. X-선 회절시험

CO₂함량에 따른 화합물층의 상조성을 분석하기 위하여 X-선 회절시험기(X-ray diffractometer, Philips, PW1830)를 사용하였다. 이 때 시험조건은 Cu target 과 Ni filter를 사용하여 35 kV, 20 mA로 시험하였다.

2.5. 양극분극시험

가스 질화침탄처리시 CO₂함량 변화에 따른 전기화학적인 부식특성을 고찰하고자 동전위 양극분극시험을 하였다. 분극시험은 상온에서 3.5% NaCl 수용액을 사용하여 일반적으로 널리 이용되고 있는 3극 셀내에서 2 mV/sec.의 주사속도로 전위를 -2.0~2.0 V로 변화시키면서 동전위법을 이용하여 행해졌다. 이 때 시료전극과 기

준전극 그리고 상대전극으로는 각각 시험편, 백금망 및 은-염화은(Ag/AgCl)전극을 사용하였으며 시료전극의 노출면적은 1.0 cm²로 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. CO₂ 첨가량에 따른 화합물층의 성장특성

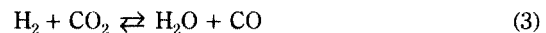
3.1.1. 현미경 조직변화

Fig. 1과 Fig. 2는 580°C에서 2시간 30분 동안 총유량을 1.0 m³/hr 및 2.0 m³/hr로 변화시키고 CO₂함량을 5, 10, 및 20%로 변화시켜 가스 질화침탄처리한 SM10C와 SM45C강의 화합물층을 보여준다. 그림에서 보면 동일한 총유량에서 가스 질화침탄처리된 두 강도의 화합물층 및 기공층의 두께는 CO₂함량이 증가할수록 두껍다. 화합물층의 바깥부분에 검은 점으로 보이는 부분이 기공이며, 기공층 아래의 움푹 파인 부분이 γ -Fe₄(N,C)상이고 치밀한 부분이 ϵ -Fe_{2,3}(N,C)상이다. 그림에서 보아 알 수 있듯이 두 강재에서 CO₂함량과 총유량이 증가함에 따라 화합물층 및 기공층의 두께가 두꺼워지며, 화합물층내에 움푹 파인 부분으로 보이는 γ -Fe₄(N,C)상의 양은 적어지고 상대적으로 ϵ -Fe_{2,3}(N,C)상의 양은 많아진다. 또한 그림에서 SM10C와 SM45C강의 화합물층을 비교해보면 동일한 CO₂함량 및 총유량에서는 SM45C가 SM10C강보다 화합물층이 두꺼우며, ϵ -Fe_{2,3}(N,C)상의 양 또한 많이 나타난다.

가스 질화침탄처리시 주입되는 혼합가스 중의 암모니아는 580°C의 처리온도에서 열역학적으로 불안정하여 반응식 (1)과 같이 쉽게 열분해되며 탈수소반응에 의해 반응식 (2)와 같이 활성질소원자 [N]_{Fe}가 철 표면에 흡착 및 확산·침투하는 질화반응이 일어난다.



처리분위기내에 탄소와 산소기가 존재하는 경우에는 다음의 역수성가스반응이 일어난다.



이 반응에 의한 CO의 생성은 CO₂가 탄소를 함유한 공급원으로 사용될 때 높은 C활동도를 얻을 경우

Table 1. Chemical composition of steels (wt.%)

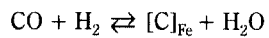
	C	Si	Mn	P	S
SM10C	0.08	0.18	0.40	0.012	0.010
SM20C	0.23	0.19	0.49	0.014	0.006
SM45C	0.46	0.21	0.71	0.016	0.027

Fig. 1. SEM showing the effect of CO₂ contents on the compound layer thickness of nitrocarburised SM10C; (a) 5%CO₂, (b) 10%CO₂, (c)20%CO₂.

중요하며 H₂, CO₂, H₂O 및 CO가스의 성분함량은 주입가스의 몰 비에 따라 변화한다. 역수성가스반응에 의

한 CO가스와 암모니아의 분해로 생성된 H₂가스는 철표면에서 다음의 침탄반응을 일으킨다.

Fig. 2. SEM showing the effect of CO₂ contents on the compound layer thickness of nitrocarburised SM45C; (a) 5%CO₂, (b) 10%CO₂, (c) 20%CO₂.



(4) 의해 CO가스 생성을 증가시키고 (4)식에 의해 침탄반응을 증대시켜 화합물층내 C농도를 높이게 된다. Fe-C-N 삼원계 상태도[2,4]에 의하면 C는 화합물층내 e-

주입가스성분 중 CO₂함량의 증가는 반응식 (3)에

Fe_{2,3}(N,C)상을 안정화시키는 효과가 있다. 따라서 주입가스 중 CO₂함량이 증가하면 화합물층내 ε-Fe_{2,3}(N,C)상의 분율이 증가하고 이 때 생성된 ε-Fe_{2,3}(N,C)상은 γ-Fe₄(N,C)상에 비해 C의 높은 고용도를 가지므로 화합물층의 성장속도를 촉진시켜 층두께를 두껍게 한다. 또한 재료 자체가 함유하고 있는 C도 상기 설명한 바와 같은 동등한 효과를 나타내어 높은 탄소함량을 지닌 재료일수록 화합물층의 두께는 두꺼우며 ε-Fe_{2,3}(N,C)상의 분율도 증가된다. 화합물층내 기공은 주로 ε-Fe_{2,3}(N,C)상에서 핵생성되며 화합물층내에 C농도가 높을수록 ε-Fe_{2,3}(N,C)상이 안정화되고 분율이 증가하므로 기공의 핵생성 및 성장이 촉진되어 기공층이 두꺼워진다.

한편, 혼합가스의 총유량도 화합물층의 두께 및 상조성을 지배하는 중요한 인자중의 하나이다. 총유량이 낮으면 처리물의 표면 주위에서 가스분자들의 총류흐름이 형성되어 처리물 표면 주위에 NH₃, CO 및 H₂분자의 고갈이 일어나 화합물층의 성장이 느려지는 반면, 총유량의 증가는 노내 가스분위기의 난류흐름을 조장하여 화합물층의 형성 및 성장을 촉진하므로 화합물층의 두께는 총유량 증가와 함께 두꺼워지며 ε-Fe_{2,3}(N,C)상의 분율도 증가한다.

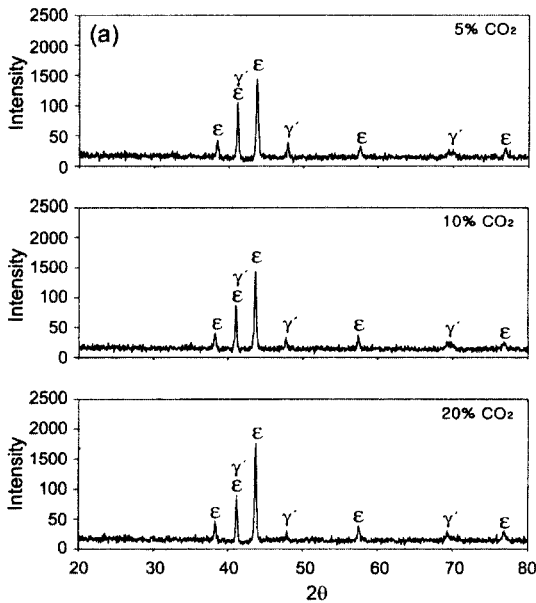


Fig. 3. XRD patterns of steels after gas nitrocarburising in the various CO₂ contents at total flow rate of 2.0 m³/hr.; (a) SM10C, (b) SM20C, (c) SM45C.

3.1.2. 화합물층 상분석

Fig. 3의 (a), (b) 및 (c)는 2.0 m³/hr.의 총유량에서 CO₂함량을 변화하면서 가스 질화침탄처리한 SM10C, SM20C 및 SM45C강을 X선 회절시험한 결과로서 화합물층은 주로 ε-Fe_{2,3}(N,C)상과 γ-Fe₄(N,C)상의 혼합상으로 구성되어 있다. SM10C강의 XRD 자료를 보면 CO₂함량이 증가함에 따라 2θ 값이 약 44°인 ε-Fe_{2,3}

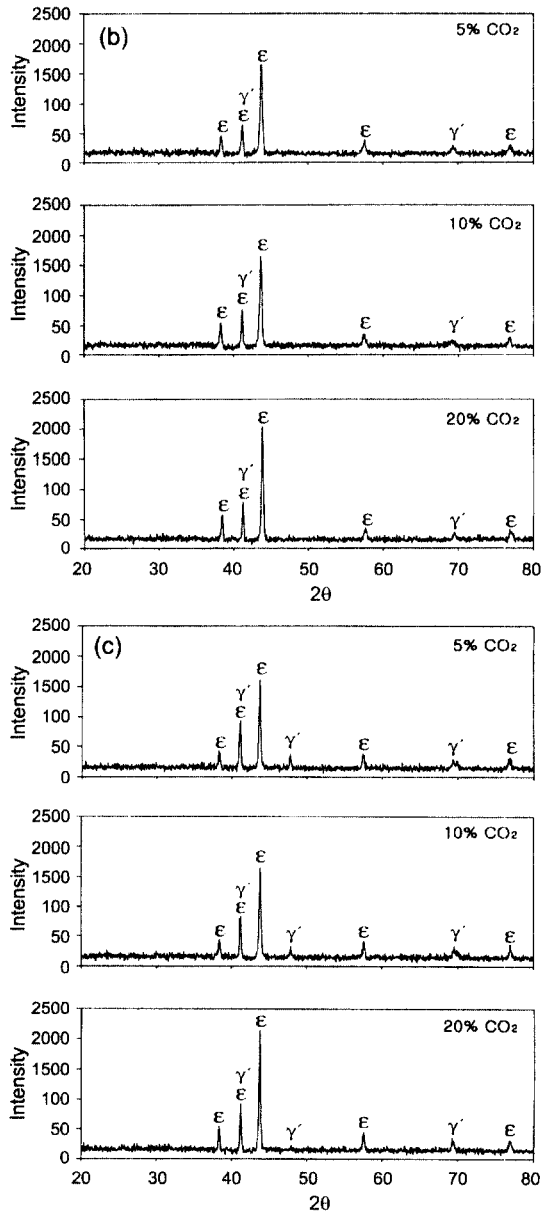


Fig. 3. Continued.

(N,C)상의 주피크는 높아지고 약 48°의 γ -Fe₂(N,C)상의 피크강도는 낮아졌다. 이는 CO₂함량이 증가함에 따라 반응식 (3)과 (4)의 역수성가스반응에 의해 CO가스량의 증가 및 침탄반응의 증대에 따라 화합물층내 C농도가 높아지므로 ϵ -Fe_{2,3}(N,C)상의 형성이 촉진되기 때문으로 생각된다. Fig. 3의 (b)와 (c)는 SM20C와 SM45C강을 X-선 회절시험한 결과로서 화합물층은 주로 ϵ -Fe_{2,3}(N,C)상과 γ -Fe₄(N,C)상의 혼합상으로 구성되었으며 SM10C강과 마찬가지로 주입가스성분 중 CO₂함량이 증가할수록 ϵ -Fe_{2,3}(N,C)상의 피크강도는 높아지고 γ -Fe₄(N,C)상의 피크강도는 낮아졌다.

이상에서 ϵ -Fe_{2,3}(N,C)상 피크의 증가와 γ -Fe₄(N,C)상 피크의 감소로부터 주입가스 중 CO₂함량이 높은 경우, 화합층을 구성하는 상은 주로 ϵ -Fe_{2,3}(N,C)상임을 알 수 있다.

3.1.3. 화합물층 두께변화

Fig. 4는 주입가스성분 중 CO₂함량의 증가에 따른 겉보기 잔류암모니아[7]함량의 변화를 보여주는 그림이다. CO₂함량이 증가할수록 겉보기 잔류암모니아함량이 높아졌으며, 이는 CO₂함량의 증가와 함께 반응식 (3)과 (4)의 역수성가스반응에 의해 H₂O분자의 양이 증가하기 때문으로 사료된다.

Fig. 5는 1.0 및 2.0 m³/hr의 총유량에서 가스 질화 침탄처리시 CO₂함량 변화에 따른 화합물층의 두께를 정량적으로 나타낸 것이다. 그림에서 실선은 총유량을 1.0 m³/hr.으로 하여 처리하였을 때 생성된 화합물층의

두께를 나타낸 것으로 CO₂함량이 5, 10 및 20%로 증가할수록 SM10C강의 화합물층은 각각 12.1, 14.1 및 15.2 μm으로 두꺼워졌으며, SM20C강은 12.9, 14.6 및 16.2 μm으로 변화하였고 SM45C강은 14.8, 15.9 및 17.8 μm으로 변화하여 CO₂함량이 증가할수록 그리고 재료내의 탄소함량이 높을수록 화합물층의 두께가 두꺼워졌다. 그림에서 점선은 총유량 2.0 m³/hr.에서 가스 질화침탄처리하였을 때 CO₂함량 변화에 따른 화합물층의 두께변화를 보여주는 것으로 동일한 CO₂함량 및 강종에서는 점선으로 나타낸 2.0 m³/hr.의 총유량에서 처리된 화합물층이 실선인 1.0 m³/hr.의 총유량에서 생성된 화합물층보다 더 두껍게 나타났다.

재료자체의 탄소함량이 높을수록 화합물층이 두껍게 나타나는 이유는 가스 질화침탄처리시 질소가 표면을 통해 확산됨에 따라 펄라이트의 시멘타이트가 분해되어 ϵ -Fe_{2,3}(N,C)상의 형성을 촉진하는 역할을 하기 때문에 화합물층의 성장속도가 증가하는 것으로 생각되며 혼합 가스의 총유량의 증가는 노내분위기의 난류흐름을 촉진하여 가스교반의 역할을 하므로 화합물층을 두껍게 하는 것으로 사료된다.

3.1.4. 기공층 두께변화

질량이동반응의 하나로서 화합물층의 탈질반응에 의한 기공층의 형성 및 성장기구는 다음과 같은 반응으로 설명할 수 있다.

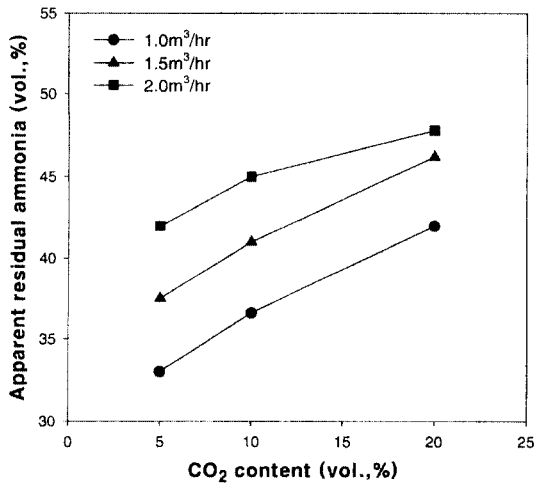


Fig. 4. Variation of apparent residual ammonia during the nitrocarburising as a function of CO₂ contents.

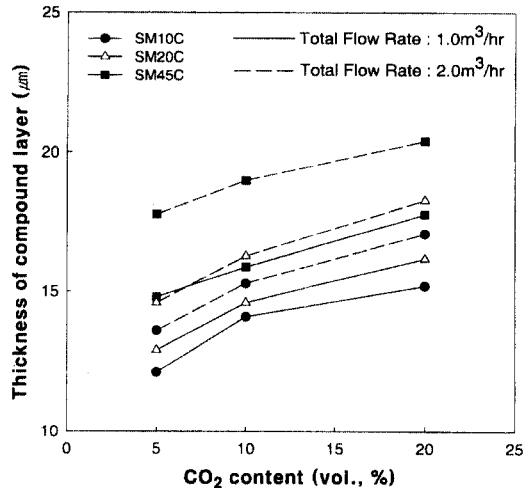


Fig. 5. Relationship between thickness of compound layer and CO₂ gas contents.

이 반응은 질화반응에 비해서 매우 느리게 진행되며 화합물층 내에 존재하는 질소원자들은 화학적으로 불안정하게 되어 분자상의 질소로 결합하여 기공의 핵을 형성하고, 이 기공에 매우 높은 평형가스분압이 작용하여 결정입계를 따라서 기공이 핵생성 및 성장하여 서로 연결되므로 질소분자는 통로(channel)를 이루며 시료표면으로 방출된다[2,6,8,9].

Fig. 6은 CO₂함량의 증가에 따른 기공층두께의 변화를 나타낸 것으로 실선은 총유량을 1.0 m³/hr, 점선은 총유량을 2.0 m³/hr로 하여 가스 질화침탄처리하였을 때 화합물층에 형성된 기공층의 두께를 나타낸 것이다. 1.0 m³/hr의 총유량에서 CO₂함량이 5, 10, 20%로 증가할수록 SM10C강의 기공층 두께는 각각 3.0, 3.8 및 4.9 μm로 변화하였으며, SM20C강은 3.6, 4.5 및 5.5 μm로 변화하였고, SM45C강은 4.2, 7.0 및 9.3 μm로 변화하여 CO₂함량 증가와 함께 기공층은 두꺼워졌다. 그림에서 점선과 실선을 비교해보면 총유량이 1.0 m³/hr에서 2.0 m³/hr로 증가함에 따라 동일한 CO₂함량 및 강종에서 기공층은 두꺼워졌다.

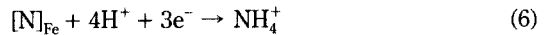
CO₂함량이 증가하면 화합물층내의 C농도가 높아지고 ε-Fe_{2.3}(N,C)상의 분율이 증가하며 이러한 ε-Fe_{2.3}(N,C)상에서 기공의 핵이 생성되기 때문에 기공의 핵생성 및 성장이 촉진되어 기공층이 CO₂함량 증가와 함께 두꺼워진다. 또한 재료내의 탄소함량이 높을수록 화합물층내 ε-Fe_{2.3}(N,C)상의 생성이 촉진되므로 기공층은 두꺼워지

며 ε-Fe_{2.3}(N,C)상 형성에 유리한 총유량의 증가 역시 기공층의 핵생성 및 성장을 조장한다.

3.2. 부식특성

화합물층은 내마모성뿐만 아니라 부식환경에 대한 저항성을 높이며 화합물층을 구성하는 상이 ε-Fe_{2.3}(N,C)상인 경우 γ-Fe₄(N,C)상보다 내식성이 우수[5]하다.

동전위분극시험한 결과, Fig. 7과 8에 형성된 부동태 영역은 화합물층에 기인한 것으로 Chyou와 Shin[10] 등은 반응식(6)에 의해 부동태영역이 생성된다고 보고하였다.



한편, 화합물층의 상조성에 따른 내식성 변화는 부동태전류밀도값으로 분석되며, 본 연구에서는 화합물층의 성장 및 상조성에 영향을 미치는 강의 화학조성과 가스 총유량 그리고 CO₂함량 변화에 따른 화합물층의 전기화학적 부식특성을 고찰하였다.

3.2.1. CO₂ 첨가량에 따른 화합물층의 부식특성

Fig. 7은 1.5 m³/hr의 총유량에서 CO₂함량 변화에 따른 SM10C, SM20C 및 SM45C강의 분극 곡선을 나타낸 것으로 세 강종 모두 CO₂함량이 증가할수록 부동태 전류밀도값은 감소하였으며, 이러한 부동태전류밀

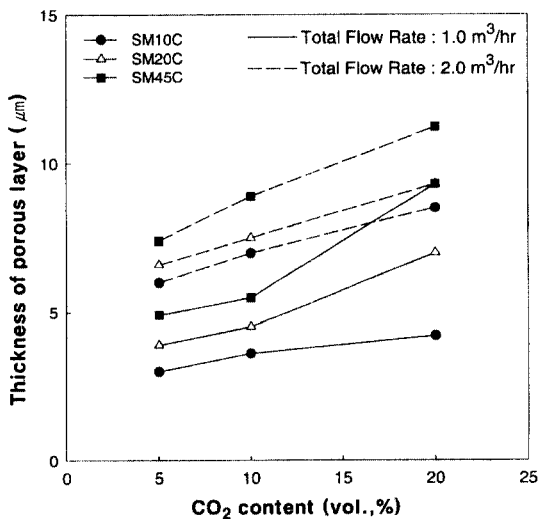


Fig. 6. Relationship between thickness of porous layer and CO₂ gas contents.

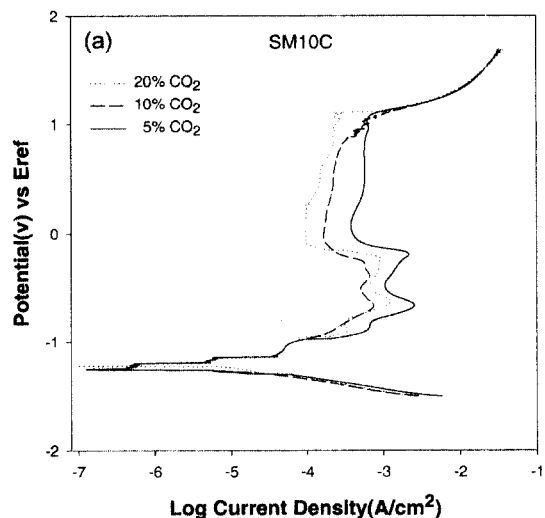


Fig. 7. Influence of CO₂ contents on passive current density of nitrocarburised carbon steels at total flow rate 1.5 m³/hr.

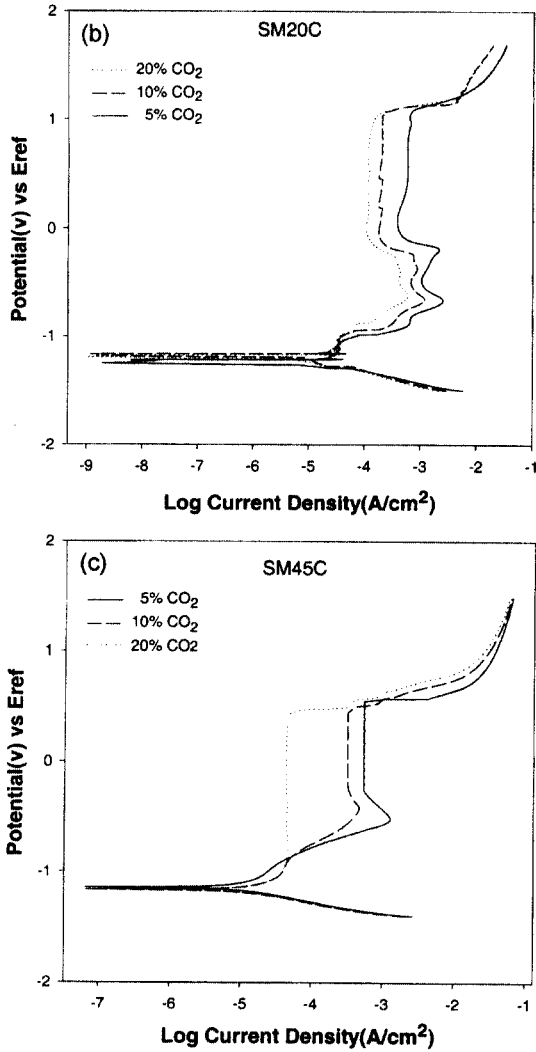


Fig. 7. Continued.

도값의 감소는 부식속도의 감소를 의미한다. 주사전자현미경 사진 및 X선 회절시험 결과에서 이미 나타났듯이 CO₂함량이 증가함에 따라 화합물층내 ε-Fe_{2,3}(N,C)상의 분율이 증가하며 이로 인해 부식속도가 감소된 것으로 생각된다.

한편, 가스 질화침탄처리 후 냉각하는 동안 강 표면과 공기와의 접촉에 의해 기공층 사이에는 공기가 충전된다. 이때 기공층면과 공기 중 산소와의 반응에 의해 기공층면에 주로 Fe₃O₄상으로 구성된 산화피막이 형성되며 이로 인한 후산화(post oxidation)효과가 발생된다. 주입가스 성분 중 CO₂함량이 증가하면 높은 ε-Fe_{2,3}(N,C)상 분

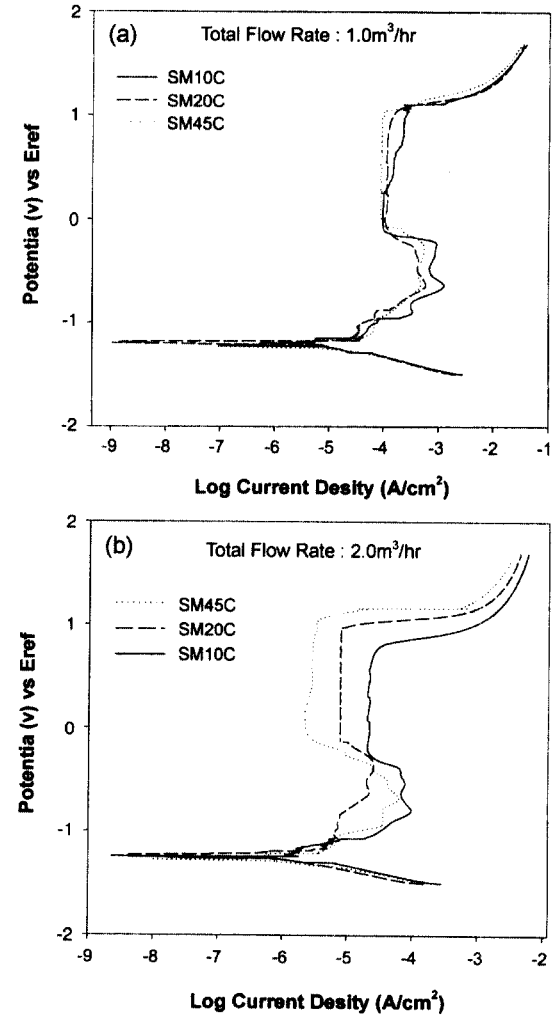


Fig. 8. Influence of total flow rate and carbon content of steels on passive current density of nitrocarburised steels.

율에 의해 기공층이 두꺼워지므로 화합물층내 산소함유량이 증대되어 부식속도가 감소된 것으로 생각된다.

3.2.2. 총유량 변화에 따른 부동태 전류밀도의 변화

Fig. 8의 (a)와 (b)는 SM10C, SM20C 및 SM45C 강을 70%NH₃-20%CO₂-10N₂의 혼합가스분위기에서 가스 질화침탄처리하였을 때 총유량 및 강 종에 따른 분극곡선을 비교하여 보여주는 그림이다.

그림에서 보면 동일한 총유량에서 SM10C, SM20C 및 SM45C강의 순으로 재료내의 탄소함량이 높을수록 부동태전류밀도값이 낮아졌으며 동일 강종에서는 총유량이 2.0 m³/hr로 높은 경우가 1.0 m³/hr의 낮은 총유

량과 비교하였을 때 부동태전류밀도값이 낮게 나타났다.

이는 조직관찰과 상분석 결과에서 이미 고찰하였듯이 재료내의 탄소함량이 높을수록 ϵ -Fe_{2,3}(N,C)상이 안정화 되고 총유량증가와 함께 난류흐름이 조장되어 화합물층 내 ϵ -Fe_{2,3}(N,C)상의 분율이 증가하며 이때 화합물층 및 기공층의 두께가 두껍게 생성되므로, 재료내 탄소함량의 증가와 가스 총유량 증가는 화합물층내 ϵ -Fe_{2,3}(N,C)상 분율의 증가와 두꺼운 기공층내에 산소함유량을 증가시켜 부식속도가 감소된 것으로 판단된다.

4. 결 론

NH₃-CO₂-N₂ 혼합가스 분위기에서 CO₂함량 및 총유량을 변화하여 SM10C, SM20C 및 SM45C강들을 580°C에서 2시간 30분 동안 가스 질화침탄처리하였을 때 생성되는 화합물층의 성장특성 및 전기화학적 부식특성을 조사한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. CO₂함량이 증가할수록 겉보기 잔류암모니아량이 증가하였다.
2. CO₂함량 및 가스총유량이 증가할수록 화합물층 및 기공층의 두께는 두꺼워졌으며, 동일 처리조건에서 재료 내부의 탄소함량이 높을수록 더욱 두꺼워졌다.
3. X선 회절 분석결과, 화합물층은 ϵ -Fe_{2,3}(N,C)상과 γ -Fe₄(N,C)상으로 구성되었으며, CO₂함량이 증가할수록 ϵ -Fe_{2,3}(N,C)상의 분율이 증가하였다.

4. CO₂함량 및 가스총유량이 증가할수록 화합물층내의 ϵ -Fe_{2,3}(N,C)상은 증가하였으며, 또한 부동태전류밀도값도 감소하였다.

참고문헌

1. M.A.J. Somers : Heat Treatment of metals, Vol. 27, No. 2, (2000) 92.
2. J. Slycke and L. Sproge : Surface Eng., Vol. 5, No. 2, (1989) 125.
3. L. Sproge and J. Slycke : Heat Treatment of metals, Vol. 9, No. 2, (1992) 15.
4. E. Haruman, T. Bell and Y. Sun : Surface Eng., Vol. 8, No. 4, (1992) 275.
5. K. Ibendorf and W. Schroret : Surface Eng., Vol. 4, No. 4, (1988) 327.
6. T. Bell : Gaseous and Plasma Nitrocarburising, Metals Handbook, Vol. 4, (1991) 425.
7. Y.H. Kim and S.Y. Lee : J. of the Korean Society for Heat Treatment, Vol. 7, No. 3, (1994) 206.
8. C. Dawes and D.F. Tranter : Heat Treatment of metals, Vol. 1, No. 2, (1985) 70.
9. M.A.J. Somers and E.J. Mittemeijer: Surface Eng., Vol. 3, No. 2, (1987) 123.
10. S.D. Chyou and H.C. Shin : Corrosion. Vol. 47, No. 1, (1991) 31.
11. C. Dawes : Heat Treatment of metals, Vol. 4, No. 4, (1990) 19.