

بررسی و مطالعه ریزساختار پوشش فولاد زنگ نزن L۳۱۶ ایجاد شده به روش پاشش شعله‌ای و تأثیر فاصله اسپری بر روی ریزساختار پوشش

مصطفی خدیوی

کارشناس ارشد شناسایی و انتخاب مواد مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد نجف آباد

khadivi@iaun.ac.ir

(تاریخ دریافت: ۱۳۸۹/۰۸/۲۰، تاریخ پذیرش: ۱۳۸۹/۰۶/۰۲)

چکیده

خواص ایجاد شده در پوشش بستگی شدیدی با ریزساختار به وجود آمده در حین فرآیند اسپری حرارتی دارد. بنابراین مطالعه و شناخت ریزساختار پوشش ایجاد شده بر روی زیرلایه، امری ضروری و اجتناب ناپذیر است. در این پژوهش با استفاده از فرآیند پاشش شعله‌ای، پوشش فولاد زنگ نزن L316R تحت پارامترهای مختلف فاصله اسپری و ضخامت ایجاد گردید. سپس فازهای تشکیل شده در فصل مشترک پوشش- زیرلایه و ساختار میکروسکوپی آنها توسط دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) شناسایی گردید. سپس تأثیر فازهای موجود در پوشش بر خواص مکانیکی پوشش پاشش شعله‌ای، توسط آزمون ریزسختی مورد ارزیابی قرار گرفت. در نهایت روش‌هایی جهت کاهش فازهای مضر در فصل مشترک پوشش زیرلایه تعیین گردید. نتایج نشان می‌دهد که فازهای مختلفی از جمله فازهای اکسیدی، فازهای بین فلزی و ناخالصی‌ها در فصل مشترک پوشش- زیرلایه تشکیل شده است. مطابق نتایج به دست آمده با افزایش فازهای اکسیدی، ذرات ذوب جزئی شده و تخلخل و مقدار ریزسختی پوشش پاشش شعله‌ای به شدت کاهش می‌یابد. لذا با افزایش فاصله اسپری در فواصل ۹ تا ۱۲ سانتی‌متر و کاهش در ضخامت پوشش می‌توان سبب کاهش میزان فازهای اکسیدی و کاهش تخلخل در پوشش گردید.

واژه‌های کلیدی:

پاشش شعله‌ای، فازهای اکسیدی، تخلخل و فاصله اسپری.

خواص تشکیل شده در پوشش بستگی شدیدی با ریزساختار به وجود آمده در حین فرآیند اسپری حرارتی دارد. ریزساختار شامل فازهای اکسیدی باعث کاهش خواص مکانیکی و ریزساختار شامل فازهای بین فلزی باعث افزایش خواص مکانیکی پوشش می‌شوند [۲]. ریزساختار ایجاد شده در حین فرآیند اسپری حرارتی در پوشش بستگی به روش پوشش دهی، شرایط پوشش دهی، جنس زیرلایه، جنس پوشش و ... دارد.

۱- مقدمه

به طور کلی پوشش ایجاد شده بر روی زیرلایه بایستی از کیفیت بالایی برخودار باشد تا بتواند پاسخگوی شرایط کاری مورد نظر باشد. کیفیت پوشش به پارامترهای متعددی از جمله: فازهای تشکیل شده در پوشش، ضخامت پوشش، استحکام چسبندگی پوشش به زیرلایه، میزان تخلخل موجود در پوشش و ... بستگی دارد [۱].

۲- مواد و روش تحقیق

در این تحقیق به منظور اعمال پوشش پاشش شعله‌ای ابتدا زیرلایه‌هایی از جنس فولاد ST37 تهیه شد. همچنین از پودر فولاد زنگنزن ۳۱۶ L جهت ماده پوششی استفاده گردید. در جدول (۱) ترکیب شیمیایی فولاد زنگنزن L ۳۱۶ آوردہ شده است. قبل از اعمال پوشش، آماده‌سازی سطح نمونه‌ها انجام گرفت. به منظور از بین بردن مناطق نوک تیز مانند لبه‌ها و گوشه‌ها که در هنگام برش بر روی سطح نمونه‌ها ایجاد شده‌اند و همچنین به منظور کنترل دقیق ابعاد نمونه‌ها، سطح نمونه‌ها ماشین کاری شدند. از سنباده‌زنی برای ایجاد سطحی یکنواخت، پاک‌سازی اکسید و سایر آلودگی‌های ممکن استفاده گردید. همچنین جهت ایجاد زبری مناسب، در سطح زیرلایه توسط ذرات آلومینیا به ابعاد $250\text{ }\mu\text{m}$ و تحت فشار هوای ۶ bar و زاویه حدود ۹۰ درجه تحت ماسه‌زنی قرار گرفت و سپس سطح زیرلایه با استن شسته شد. در نهایت با استفاده از فرآیند پاشش شعله‌ای، پوشش‌هایی در فواصل اسپری ۵، ۹، ۱۲ و ۱۵ سانتی‌متر بر روی زیرلایه از جنس فولاد ST37 ایجاد گردید. پارامترهای پاششی استفاده شده در این پژوهش در جدول (۲) آورده شده‌است.

به منظور شناسایی و ارزیابی فازهای تشکیل شده در پوشش پاشش شعله‌ای از دستگاه‌های پراش پرتو ایکس (XRD) استفاده گردید. آزمون پراش پرتو ایکس با دستگاه پراش پرتو ایکس زیمنس مدل D500 تحت ولتاژ KV ۴۰ و جریان mA ۲۰ صورت گرفت. بدین منظور از پرتو Cu ka با طول موج ۱/۵۴A استفاده شد. اندازه گام ۰/۰۵ درجه و محدوده روش ۱۰ تا ۹۰ درجه استفاده گردید. بررسی ساختار میکروسکوپی پوشش پاشش شعله‌ای، توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) انجام شد.

همچنین جهت بررسی خواص مکانیکی پوشش‌ها از آزمون ریزسختی استفاده گردید. اندازه گیری ریزسختی بر روی پوشش‌ها با استفاده از یک دستگاه ریزسختی Leco مدل

اهداف مهم در متالورژی پوشش دهی، کاهش و جلوگیری از تشکیل فازهای اکسیدی می‌باشد. بنابراین مطالعه و شناخت فازهای موجود در فصل مشترک پوشش- زیرلایه امری اجتناب‌ناپذیر است.

در فرآیند پاشش شعله‌ای ابتدا ماده مصرفی پوشش به تفکه پاشش تقدیم می‌شود، سپس با صرف انرژی به صورت ذرات مذاب یا نیمه مذاب در آمد و سپس با سرعت در محدوده بین ۳۰-۴۰ m/s به زیر لایه برخورد می‌کنند. ذرات مذاب یا نیمه مذاب در اثر برخورد پهن شده و با سرعتی در حد کسری از ثانیه منجمد می‌شوند. در نتیجه تماس نزدیکی بین ذرات و سطح زیر لایه برقرار می‌شود [۳]. نوع پیوند ایجاد شده به عوامل متعددی نظیر دما، انرژی جنبشی ذرات، جنس پوشش، جنس زیر لایه، میزان زبری سطح و ... بستگی دارد [۳، ۴ و ۵]. پوشش ایجاد شده ویژگی‌های سطح را بهبود می‌بخشد ولی بر خواص و ساختار قطعه تأثیر چندانی نمی‌گذارد.

به طور کلی تحقیقات متعددی به مطالعه و شناخت ساختمان میکروسکوپی تشکیل شده در پوشش پاشش شعله‌ای پرداخته شده است. نتایج این تحقیقات نشان می‌دهد که ریزساختار پوشش پاشش شعله‌ای ترکیبی از فازهای اکسیدی، فازهای بین فلزی و تخلخل می‌باشد [۶]. همچنین در تحقیقات دیگری اثر ریزساختار تشکیل شده در پوشش بر روی خواص فیزیکی یا مکانیکی پوشش مورد ارزیابی قرار گرفته است. نتایج این تحقیقات نشان می‌دهد تشکیل فازهای اکسیدی و ایجاد تخلخل در پوشش منجر به کاهش خواص فیزیکی و مکانیکی در پوشش پاشش شعله‌ای می‌گردد [۷].

در این پژوهش، ابتدا ریزساختار تشکیل شده در فصل مشترک پوشش- زیرلایه و فازهای موجود در پوشش شناسایی گردید. سپس تأثیر فازهای موجود در پوشش بر خواص متالورژیکی و مکانیکی پوشش پاشش شعله‌ای مورد ارزیابی قرار گرفت. نهایتاً، تأثیر دو پارامتر فاصله اسپری و ضخامت پوشش در جهت کاهش فازهای اکسیدی و کاهش تخلخل در پوشش بررسی گردید.

جدول (۱): ترکیب شیمیایی فولاد زنگنزن L۳۱۶ استفاده شده برای پوشش و اندازه دانه آن.

اندازه دانه	N	Ni	Mo	Cr	P	Mn	Si	C
۲۰-۴۵ μm	۰/۱۱	۱۲	۲/۵	۱۷	۰/۰۴۵	۲	۱	۰/۰۳۰

جدول (۲): پارامترهای پاششی جهت اعمال پوشش فولاد زنگنزن L۳۱۶.

فاصله پاشش	فشار اکسیژن	فشار استیلن	اکسیژن / استیلن
۵-۱۵ cm	۲ atm	۱ atm	۱/۳

فازهای اکسیدی در پوشش، مناطقی هستند که خواص مکانیکی ضعیف‌تری با ذرات مجاور خود خواهند داشت. علاوه بر این فازهای اکسیدی طبیعت تردی دارند و در مقابل نیروهای کششی مقاومت ناچیزی از خود نشان می‌دهند. اکسیداسیون حین پاشش توسط محققین دیگر هم گزارش شده است [۸].

شکل‌های (۳) و (۴) ساختمان میکروسکوپی پوشش پاشش شعله‌ای در فواصل اسپری ۵ و ۱۵ سانتی‌متر را نشان می‌دهد. مشاهده ریزساختار پوشش توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نشان‌دهنده تشکیل یک ساختار لایه‌ای در پوشش برای هر دو فاصله پاشش است. همچنین با مشاهده ساختار نمونه‌های پوششی می‌توان مشاهده نمود که فصل مشترک پوشش دارای عیوب و تخلخل می‌باشدند. وجود تخلخل در پوشش می‌تواند ناشی از ذوب نشدن کامل پودر پاششی در حین رسیدن به زیر لایه که باعث عدم اتصال کامل ذرات پوشش به یکدیگر شده در نتیجه ایجاد تخلخل در فصل مشترک و لایه پوشش می‌باشد. این مطلب در مورد طبیعت پوشش‌های اسپری حرارتی ایجاد شده با تحقیقات دیگران نیز مطابقت کامل دارد [۹].

سختی یک خاصیت ذاتی ماده نیست و در مواد مهندسی این پارامتر تحت تأثیر عواملی نظیر مرزدانه‌ها، نقص‌های موجود در ساختار شبکه و ... تغییر می‌یابد. در نتیجه این عوامل سبب می‌گردد که مقدار اندازه گیری شده حول یک مقدار میانگین تغییر می‌کند. در مقایسه پوشش‌ها با یکدیگر سختی اغلب موارد

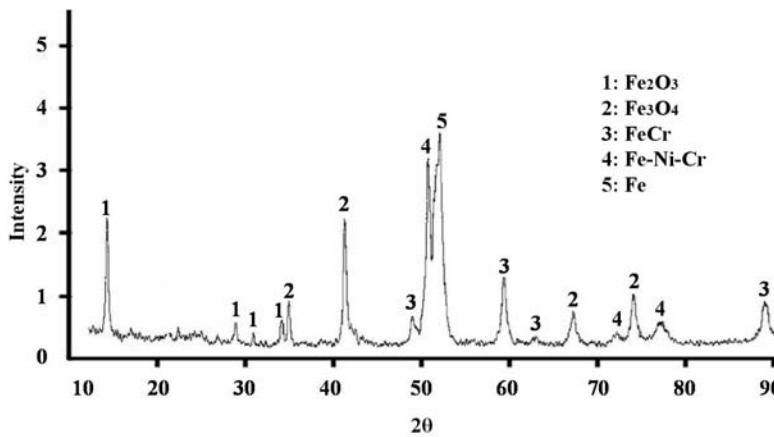
M-400 تحت بار ۱۸۳ گرم انجام شد. ریزساختی سنجی بر روی نقطه اثر به صورت اتفاقی انجام شد. و میانگین این اعداد گزارش گردید. به منظور کاهش هر گونه تأثیر فصل مشترک پوشش و زیرلایه بر نتایج ریزساختی، دقت شد تا فرو رونده در میانه سطح مقطع پوشش قرار گیرد.

۳- نتایج و بحث

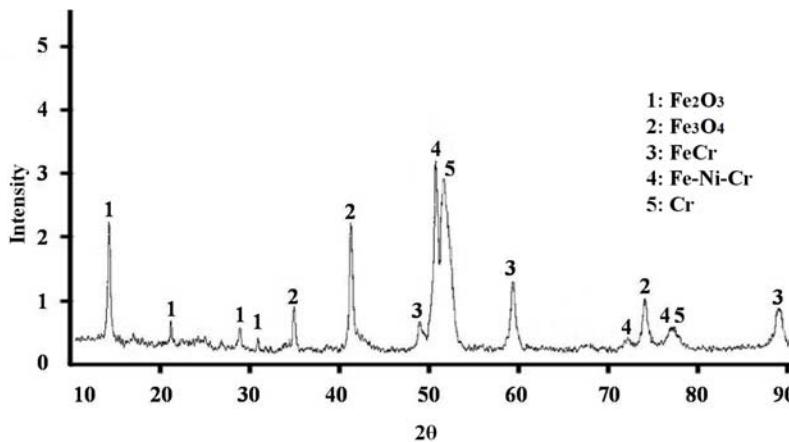
۳-۱- شناسایی فازها و ساختمان میکروسکوپی و تأثیر آن بر روحی خواص مکانیکی پوشش

شکل‌های (۱) و (۲) نتایج حاصل از آزمایش آنالیز پراش پرتو ایکس لایه پوششی را برای پوشش‌های پاشش شعله‌ای در فواصل اسپری ۵ و ۱۵ سانتی‌متر را نشان می‌دهد. همانطور که مشخص است در الگوی پراش اشعه ایکس، پوشش پاشش شعله‌ای برای هر دو فاصله پاشش، علاوه بر تشکیل فازهای بین فلزی Fe-Ni-Cr و Fe-Cr، تشکیل فازهای اکسیدی Fe_2O_3 و Fe_3O_4 را نیز نشان می‌دهد.

علت تشکیل فازهای اکسیدی می‌تواند ناشی از گرمای حاصل از پاشش شعله‌ای که توسط سوختن اکسیژن و استیلن ایجاد می‌گردد، ناشی می‌شود. پودر به همراه اکسیژن و استیلن به داخل شعله تغذیه می‌شود. از این‌رو شرایط مساعدی جهت اکسید شدن ذرات پودر در حین فرآیند پاشش شعله‌ای فراهم می‌گردد. در نتیجه امکان تشکیل ترکیب بین فلزی در پوشش کاهش می‌یابد. پدیده اکسیداسیون منجر به تشکیل فصل مشترک لایه‌ای در پوشش می‌گردد. این پدیده گویای این مطلب است که



شکل (۱): الگوی پراش اشعه ایکس پوشش فولاد زنگزن ۳۱۶ حاصل از پاشش شعله‌ای در فاصله اسپری ۵ سانتی‌متر.



شکل (۲): الگوی پراش اشعه ایکس پوشش فولاد زنگزن ۳۱۶ حاصل از پاشش شعله‌ای در فاصله اسپری ۱۵ سانتی‌متر.

متفاوت فازهای مختلف موجود در پوشش مانند ایجاد فازهای اکسیدی Fe_3O_4 و Fe_2O_3 و تشکیل ترکیب بین فلزی $\text{Fe}-\text{Ni}-\text{Cr}$ و وجود تخلخل‌های پراکنده در داخل پوشش می‌باشد. در نهایت این عوامل منجر به افت ریز سختی پوشش پاشش شعله‌ای گردیده است. پراکنده‌گی در مقادیر ریزسختی در فرآیند پاشش شعله‌ای توسط محققین دیگر هم، گزارش شده است [۱۰].

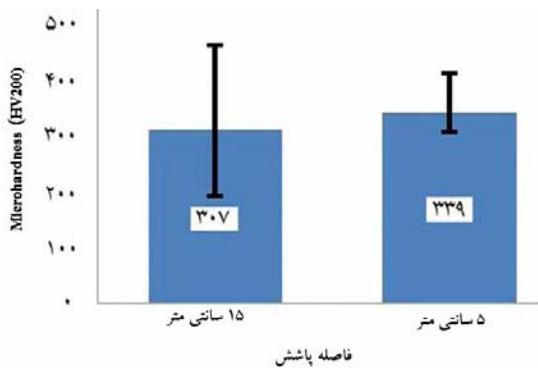
۲-۳- بررسی روش‌هایی جهت کاهش فازهای اکسیدی و کاهش تخلخل در پوشش
تغییر فاصله اسپری باعث ایجاد تغییراتی در فازهای موجود، درصد تخلخل و مقدار ریزسختی پوشش‌های پوشش‌ها که با فاصله اسپری کم می‌گردد. لایه‌ها موجود در پوشش‌ها که با فاصله اسپری کم

به عنوان یک عامل برتری به کار می‌رود. نتایج آزمایش‌های ریزسختی ویکرز بر روی مقاطع پوشش‌های پاشش شعله‌ای تحت بار ۱۸۳ gr در شکل (۵) ارائه شده است. نتایج بیانگر آن است که میانگین سختی پوشش‌های پاشش شعله‌ای در فاصله پاشش ۵ سانتی‌متر برابر با 307 ± 5 ویکرز و در فاصله پاشش ۱۵ سانتی‌متر برابر با 339 ± 5 ویکرز است.

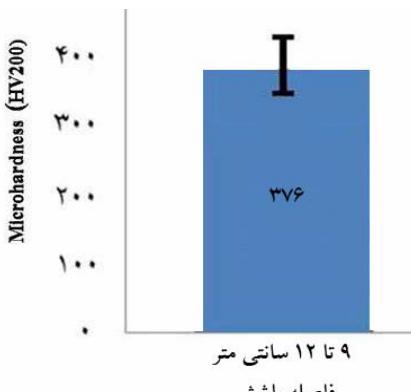
از طرفی دیگر، همانطور که از شکل (۵) مشخص است، پراکنده‌گی در مقادیر سختی اندازه‌گیری شده در پوشش پاشش شعله‌ای برای هر دو فاصله پاشش، مشاهده می‌شود. به طوری که مقادیر سختی اندازه‌گیری شده، از مقادیر سختی کم تا مقادیر سختی زیاد نوسان دارد. که علت این پراکنده‌گی در مقادیر سختی در پوشش پاشش شعله‌ای، می‌تواند ناشی از سختی

کاهش تخلخل‌ها به صورت پراکنده شده است. همچنین در این فواصل (۹ تا ۱۲ سانتی‌متر) بیشترین مقادیر ریزساختی در پوشش‌ها مشاهده گردید (شکل ۶). این مطلب نشان می‌دهد که فاصله اسپری در فواصل اسپری متوسط ۹ تا ۱۲ سانتی‌متر بهینه می‌باشد. علت افزایش در خواص مکانیکی پوشش در این فواصل به علت آن است که ذرات به صورت نیمه مذاب و مذاب به سطح زیرلایه می‌رسند و به همین دلیل ناصافی‌های سطحی را به خوبی پرمی نمایند. در ضمن این ذرات پس از برخورد با سطح در سرعت و دمای متوسط، منجمد شده و امکان تبخیر و پاشش مجدد مواد از آنها کم است [۳].

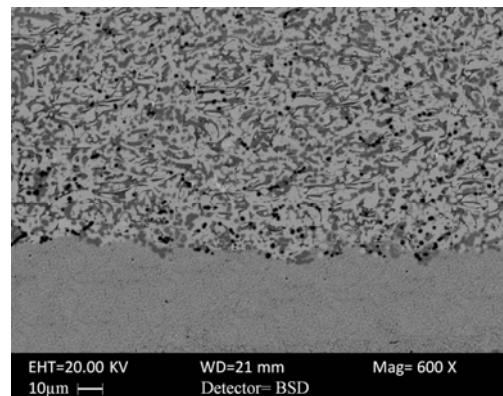
در شکل (۷) نتایج حاصل از آزمایش آنالیز پراش پرتو ایکس لایه پوششی را برای پوشش‌های پاشش شعله‌ای در فواصل اسپری متوسط ۹ تا ۱۲ سانتی‌متر را نشان می‌دهد. همانطور که



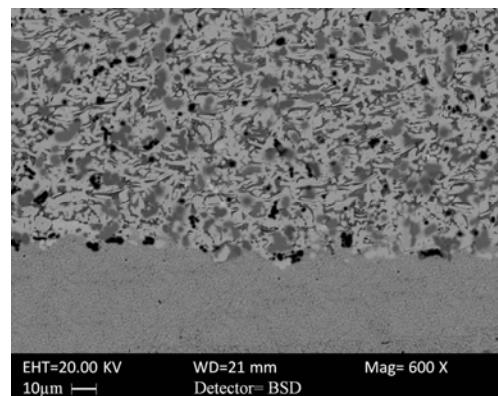
شکل (۵): مقایسه میانگین سختی پوشش‌های پاشش شعله‌ای در فاصله پاشش ۵ و ۱۵ سانتی‌متر.



شکل (۶): میانگین سختی پوشش‌های پاشش شعله‌ای در فاصله پاشش ۹ تا ۱۲ سانتی‌متر.



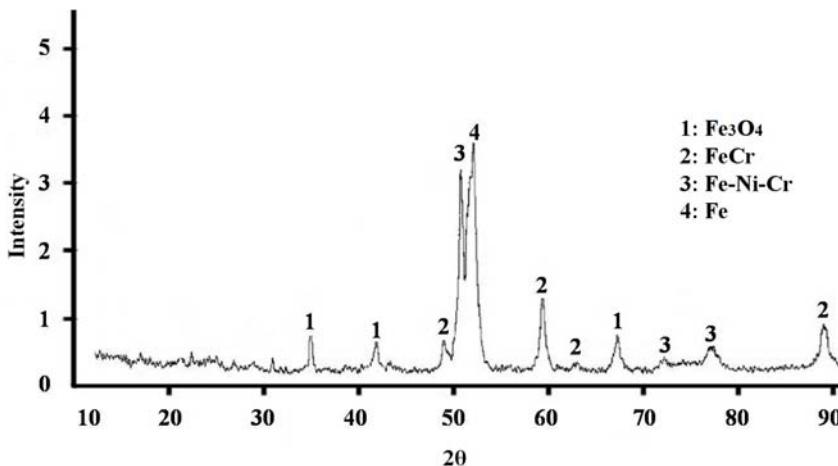
شکل (۳): تصویر میکروسکوپی SEM از فصل مشترک پوشش-زیر لایه در فاصله اسپری ۵ سانتی‌متر.



شکل (۴): تصویر میکروسکوپی SEM از فصل مشترک پوشش-زیر لایه در فاصله اسپری ۱۵ سانتی‌متر.

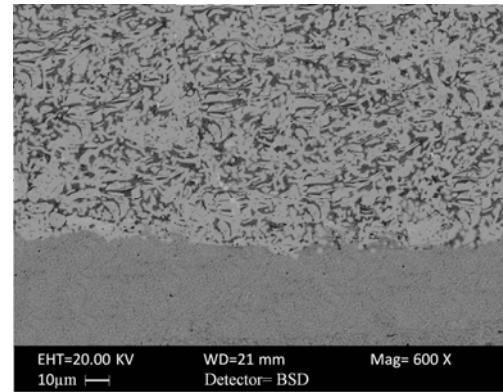
(فاصله پاشش ۵ سانتی‌متر) ایجاد شده‌اند به صورت کاملاً پهن و نازک هستند که دارای تخلخل‌های بین لایه‌ای به شکل باریک و کشیده، همراه با تخلخل‌هایی گرد و جبابی شکل دیده می‌باشند. در فاصله اسپری زیاد (فاصله پاشش ۱۵ سانتی‌متر) لایه‌ها به صورت ضخیم هستند و تخلخل‌ها بیز به صورت حفره‌ای و کلوخه‌ای دیده می‌شوند (شکل‌های ۳ و ۴). این حالت لایه‌ای در ریزساختار پوشش به علت انجماد ذرات و سرعت کم آنها در حین رسیدن به زیر لایه اتفاق می‌افتد. لذا تعیین فاصله بهینه برای ایجاد پوشش پاشش شعله‌ای، امری اجتناب‌ناپذیر است.

در این تحقیق، مشاهده گردید که تشکیل پوشش در فواصل اسپری ما بین ۹ تا ۱۲ سانتی‌متر باعث کاهش فازهای اکسیدی و



شکل (۷): الگوی پراش اشعه ایکس پوشش فولاد زنگزن L ۳۱۶ حاصل از پاشش شعله‌ای در فاصله اسپری ۹ تا ۱۲ سانتی‌متر.

می‌باشد. در نتیجه افزایش ضخامت پوشش موجب ایجاد تنفس زیادی در پوشش شده و احتمال جدأ شدن پوشش از زیرلایه و کاهش در خواص مکانیکی پوشش‌ها، وجود دارد. لذا کاهش ضخامت پوشش، سبب کاهش مقدار فازهای اکسیدی، کاهش تخلخل و افزایش استحکام و سختی در پوشش می‌گردد. شکل (۸) تصویر میکروسکوپی (SEM) از فصل مشترک پوشش-زیرلایه در فواصل اسپری متوسط ۹ تا ۱۲ سانتی‌متر که کاهش فازهای اکسیدی و کاهش تخلخل (کاهش مناطق تیره رنگ) در پوشش‌ها را نشان می‌دهد.



شکل (۸): تصویر میکروسکوپی SEM از فصل مشترک پوشش-زیرلایه در فاصله اسپری ۹ تا ۱۲ سانتی‌متر.

مشخص است در الگوی پراش اشعه ایکس پوشش پاشش شعله‌ای برای این فاصله پاشش، علاوه بر تشکیل فازهای بین فلزی Fe-Cr و Fe-Ni-Cr ، کاهش شدید در تشکیل فازهای اکسیدی را نشان می‌دهد.

۴- نتیجه‌گیری
۱- آنالیز پراش پرتو ایکس برای پوشش پاشش شعله‌ای، تشکیل فازهای بین فلزی Fe-Cr , Fe-Ni-Cr و تشکیل فازهای اکسیدی Fe_3O_4 و Fe_2O_3 را نشان می‌دهد.

۲- مطالعه فصل مشترک پوشش پاشش شعله‌ای توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) در فواصل اسپری ۵ و ۱۵ سانتی‌متر نشان‌دهنده تشکیل یک ساختار لایه‌ای در پوشش است که ساختار پوشش حاوی تخلخل می‌باشد.

۳- لایه‌های ایجاد شده در پوشش با فاصله اسپری کم، به شکل کاملاً پهن و نازک و در فاصله اسپری زیاد، لایه‌ها به صورت ضخیم هستند.

علت کاهش فازهای اکسیدی ناشی از کاهش در فاصله اسپری از ۱۵ به ۱۲ سانتی‌متر که منجر به کاهش ضخامت پوشش‌ها از حدود ۵۰۰ تا ۱۰۰ میکرون نیز شده است، می‌تواند ناشی از تغییر فاصله اسپری و ثابت بودن سرعت عبور تفنگ در حین پاشش می‌باشد. با پهن و سرد شدن شعله در فواصل اسپری طولانی و انجماد و کم شدن سرعت ذرات، مقدار جرمی که در فواصل دور بر روی زیرلایه قرار می‌گیرد، کمتر از فواصل نزدیک

- [4] R. E. Krebski, "Thermal Spray Coating Application in Chemical Process Industries", MAT, St. Louis, USA, 1993.
- [5] R. W. Smith and R. Knight, "Thermal Spraying", JOM, Vol. 48, pp. 16-19, 1996.
- [6] L. Maggy and J. L. Enrique, "Microstructural Evolution and Oxidation Behavior of Nanocrystalline 316-Stainless Steel Coatings Produced Byhigh-Velocity Oxygen Fuel Spraying", Materials Science and Engineering A272, pp. 222-229, 1999.
- [7] S. Deshpande, S. Sampath and H. Zhang, "Mechanisms of Oxidation and its Role of in Microstructural Evolution of Metallic Thermal Spray Coatings", Surf. Coat. Technol., Vol. 200, pp. 5395-5406, 2006.
- [8] K. Dobler, H. Kreye and R. Schwetzke, "Oxidation of Stainless Steel in the High Velocity Oxy-Fuel Process", Journal of Thermal Spray Technology, pp. 407-413, September 2000.
- [9] M. F. J. Koolloos, "Behaviour of Low Porosity Microcracked Thermal Barrier Coatings under Thermal Loading", Technische Universiteit Eindhoven, 2001.
- [10] M. A. Bradai and N. Bounar, "Study of Microstructure, Phases and Micro Hardness of Metallic Coatings Deposited by Flame Thermal Spray", Journal of Materials Processing Technology, pp. 410-415, 2008.

۴- در پوشش‌هایی با فاصله اسپری کم تخلخل‌های بین لایه‌ای به شکل باریک و کشیده، در پوشش‌هایی با فاصله اسپری زیاد تخلخل‌ها به صورت حفره‌ای و کلوخه‌ای دیده می‌شوند.

۵- آزمون ریزسختی، پراکندگی در مقادیر ریزسختی اندازه‌گیری شده برای پوشش پاشش شعله‌ای را نشان می‌دهد.

۶- فاصله بهینه اسپری جهت کاهش فازهای اکسیدی و تخلخل در پوشش پاشش شعله‌ای در فواصل متوسط ۹ تا ۱۲ سانتی‌متر مشاهده گردید و بیشترین مقدار سختی در پوشش با فاصله اسپری متوسط ۹ تا ۱۲ سانتی‌متر به دست آمد.

۷- افزایش در ضخامت پوشش، مقدار فازهای اکسیدی در پوشش را نیز افزایش می‌دهد.

۵- تشکر و قدردانی

در پایان از دانشگاه آزاد اسلامی واحد نجف‌آباد و باشگاه پژوهشگران جوان، به خاطر فراهم کردن امکانات آزمایشگاهی و حمایت‌های مالی در جهت انجام این پروژه، تشکر و قدردانی می‌گردد.

۶- مراجع

- [1] J. H. Clare and D. E. Crammer, "Thermal Spray Coatings", Metals Handbook, Vol. 15, 9th. ed., ASM, 1982.
- [2] K. Kishitake, H. Era and F. Otsubo, Sonoda T. Therm. Spraying Soc. 33, 1996.
- [3] L. Pawlowski, The Science and Engineering of Thermal Spray Coating, John Wiley & Sons, pp. 12-92, 1995.