

Droplet가 냉연 롤러용 강의 마모 특성에 미치는 영향

문 봉 호[†]

여수대학교 공과대학 자동차공학과

Effect of the Droplets on the Wear Characteristics of Steel for the Cold Working Roller

Moon Bong-ho[†]

Department of Automotive Engineering, Yosu National University

Abstract – A modified surface layer by ion implantation is very thin (under 1 μm) but has superior mechanical characteristics. therefore Ion implantation has been used successfully as a surface treatment technology to improve the wear, fatigue, and corrosion resistances of materials. MEVVA which is a kind of ion beam apparatus has merits of low cost and is usable to various metals, but occurs a droplet ranging from micron to tens of micron on the implanted surface at ion implantations. wear is a dynamic phenomenon on interacting surfaces with relative motion. Since wear changes in condition of the surface, we should control to surface. In order to improve a wear resistance of Ti ion implanted 1C-3Cr steel(material for roller in the cold working process), it is essential to investigate the effect of the droplets on the wear characteristics. In this study, we investigate the effect of the droplets on the wear characteristics of 1C-3Cr steel using SEM Tribosystem as in-situ system. Results show that the droplet occurred at ion implantation becomes the cause of severe wear. Therefore, the ion-implanted surface should be removed the droplet to improve wear resistance.

Key words – ion implantation, MEVVA(Metal Vapor Vacuum Arc type), droplet, 1C-3Cr steel, Ti ion, wear, SEM tribosystem.

1. 서 론

냉간 압연용 롤러는 가능한 고 부하에서 장시간에 걸쳐 롤러 교환이 없이 강판을 계속 압연할 수 있도록 긴 수명과 강판의 압연면의 정도가 높일 수 있는 표면 상태를 갖추어야 된다. 또한 롤러는 작업조건이 가혹하고 고가이기 때문에 수명연장을 위해 트라이볼로지 특성을 향상시키는 것은 생산성을 크게 변화시키는 것이다. 이러한 요구 능력에 맞추어 롤러의 표면처리가 행하여져 왔다. 이 중에 롤러 수명을 높이기 위해 실용화된 표면처리 기술로 경질 크롬 도금이 있지만 표면 처리된 피막이 사용 중에 박리되는 문제가 있다. 따라서 이러한 문제의 해결을 하고 트라이볼로지의 특성을 높이기 위해 냉연롤러강에 이온주입을 시도하였다[1].

이온주입은 정전계에서 가속되어진 이온을 진공중의 모재내에 침투시켜 모재의 표면만 치수의 변화 없이 모재와는 다른 성질로 변화시키는 표면개질 기술이다. 1970년대 반도체 제조공정에서 실리콘에 불순물을 첨가하는 기술로부터 시작된 이온주입은 1970년대 후반 영국 Harwell 원자력 연구소에서 철강 등의 이온주입이 내마모성 향상의 가능성[2,3]을 보여준 이래, 기계재료의 트라이볼로지 특성을 개선하기 위한 새로운 표면 개질법으로 주목받고 있다. 초기 단계의 이온주입장치는 반도체 이온 주입용으로 발달되어진 질량 분리형의 장치를 이용하였기 때문에 일반적인 기계에 대한 이온주입은 고가인 동시에 이온빔으로서 큰 전류를 얻을 수 있는 원소가 한정되어져 있었다. 따라서 우주항공 및 의료 등의 특수 분야의 기계재료에 대해서만 사용되어져 왔다.

1980년대 말 이후 이온 빔 장치 기술의 발달로 인

[†]주저자 · 책임저자 : mbh@yosu.ac.kr

하여 이온주입의 처리 코스트를 대폭 저하 하게 되었으며, 그 중 한가지로 진공 아크형(MEVVA, Metal Vapor Vacuum Arc type) 이온주입 장치[4]가 있다. MEVVA 이온 주입 장치는 종래의 질량 분리형의 장치에서는 이온 빔으로 이용할 수 없었던 다종의 금속 원소를 저가로 이온 주입할 수 있으며 대용량의 부품에 주입할 수 있는 장점을 가지고 있다. 따라서 MEVVA 이온 주입 장치를 이용하여 기계부품의 트라이볼로지 특성 개선을 목적으로 하는 표면개질을 할 수가 있어서 기계재료의 내마모성을 향상시키기 위한 연구가 활발히 이루어지고 있다. Sasaki[5]는 440C 스테인레스강에 여러 이온을 주입한 결과 Ti 이온이 가장 안정적이고 내마모성이 좋은 것을 발표하였다. 문[6]은 1C-3Cr 강에 Ti이온을 주입 후 마모를 미시적으로 직접 관찰하여 그 마모형태 및 발생기구를 규명하였다.

그러나 MEVVA 이온 주입 장치는 이온주입시 캐소드에서 이온과 수 μm 에서 수십 μm 크기의 droplet [7,8]를 같이 발생시키며, 이온은 모재를 침투하고 droplet는 모재표면에 남아 있게 된다. 이러한 미시적인 droplet가 마모에 미치는 영향을 알기 위해서는 마모거동을 직접 관찰할 수 있는 미시적 관찰 시스템이 요구되어 지기 때문에, droplet가 마모에 미치는 영향에 대한 연구는 거의 없는 실정이며, MEVVA 이온 주입 장치를 이용한 Sasaki 및 문의 실험에서도 droplet의 영향은 조사되지 않았다. 하지만 MEVVA 이온 주입 장치를 이용하여 기계재료로의 이온 주입에 의해 내마모성 향상을 실현하기 위해서는 droplet의 마모에 대한 영향을 우선적으로 검토할 필요가 있다.

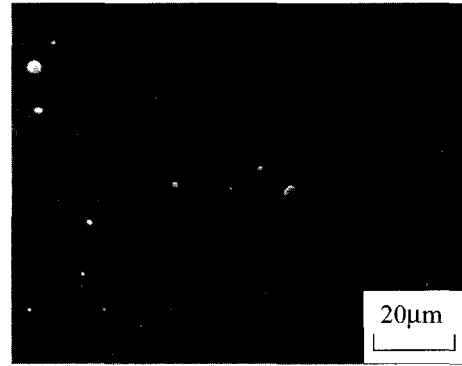
본 연구는 미시적 마모의 전 과정을 직접 관찰할 수 있는 SEM(Scanning Electron Microscope) Tribosystem을 이용하여 냉간압연 롤러의 재료인 1C-3Cr 강의 표면에 Ti이온을 주입 후 발생하는 droplet가 마모에 미치는 영향을 검토하였다.

2. 실험 방법

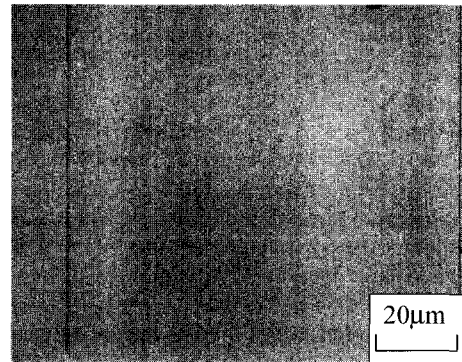
2-1. 시편

본 연구에서 사용된 시편은 편과 3종류의 디스크이다. 편 시편의 재료는 다이아몬드이며 선단 반경이 25 μm 이다.

디스크 시편은 크기가 $24 \times 24 \times 1 \text{ mm}$ 이며, 그 재질은 0.95%의 C, 3.5%의 Cr과 Ni, Mo, V, Si, Mn 등이 약간씩 첨가된 냉간 압연용 롤러 재료인 1C-3Cr



(a) Disk specimen (DS2)



(b) Disk specimen (DS3)

Fig. 1. SEM micrographs of the disk specimen.

강이며 표면경화 열처리되어져 있다. 디스크 시편은 초기에 다이아몬드 연마제(평균 입자 직경 25 μm)로 표면 거칠기 $Ra=0.01 \mu\text{m}$ 이하로 버핑을 실시한 후 초기상태의 디스크 시편1(DS1)의 이온 미주입 시편과 DS2, DS3의 MEVVA로 이온을 주입한 시편으로 3종류를 준비하였다. 주입이온의 종류는 Ti 이온이며 이온주입 조건은 이온 가속에너지 70 keV, 이온주입량은 $10^{17} \text{ ions/cm}^2$ 이다. 그리고 DS2는 이온주입한 채로 droplet가 남아있으며, DS3은 이온주입후 droplet를 제거하기 위해 다시 버핑을 실시하였다.

Fig. 1에 DS2 및 DS3의 시편을 나타낸다. Fig. 1에서 연마하지 않은 시편은 크기가 1 - 10 μm 정도의 Ti 용융금속인 droplet를 볼 수 있으며, 그 양은 표면적의 5%정도를 차지하고 있다. 실제의 Ti이온의 droplet인가를 확인하기 위하여 XMA(X-ray Microanalyser)를 이용하여 원소를 분석하였다. Fig. 2에 그 결과를 나타내며, 표면과는 다르게 Ti원소가 철보다 많아 DS2에서의 하얀반점은 Ti이온의 droplet임을 알 수 있다.

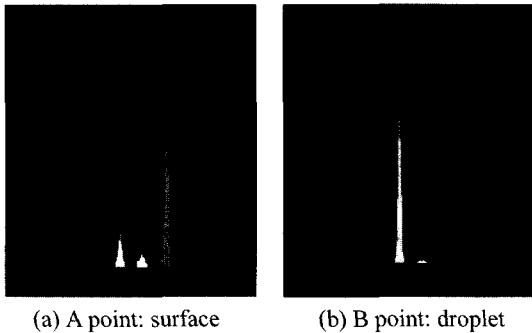
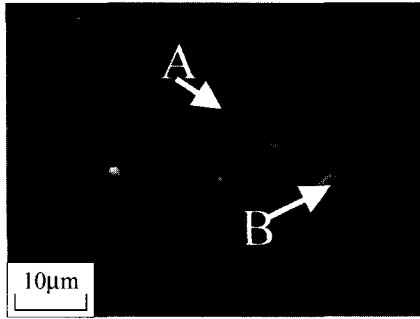


Fig. 2. Elementary analysis of Ti ion-implanted specimen (DS2) with XMA.

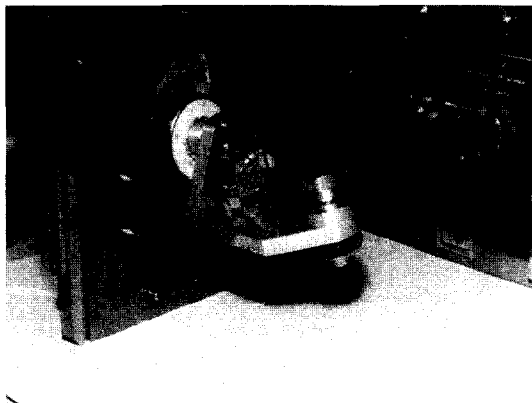


Fig. 3. Schematic diagram of wear apparatus in a SEM Tribosystem.

2-2. SEM Tribosystem에 의한 마모시험

Fig. 3에 SEM tribosystem의 SEM내의 시료실에 설치된 pin-on-disk형의 마모 실험장치를 나타내고 있다. 핀과 디스크는 실험 전에 아세톤으로 초음파 세정을 한 후 실험장치에 설치하였다. 외부의 구동모터에 의해 구동되어지는 디스크는 핀과 미끄럼마찰이 행해지며 미끄럼속도는 200 µm/s로 속도 컨트롤러에 의해

제어되어진다. 이 실험장치는 고강도, 고정도로 설계, 가공되어 동일 마모흔을 정확하게 반복 관찰한다. 또한 스테이지는 X, Y, Z방향 이동과 Y축 주변에 60의 범위로 회전가능한 구조로 되어 광범위한 각도에서 관찰이 가능하며 XMA에 의해 관찰면과 마모입자의 원소 분석도 가능하다. 수직하중은 핀이 장착된 레버의 반대쪽에 하중 부가용 압축 코일 스프링을 조절하여 0.05에서 0.5 N까지 변화시켰다. SEM 내에서의 미끄럼 관찰과정을 직접 관찰하였으며 그 전 과정을 VTR에 연속 기록하여 실험후 상세히 분석하였다. 실험이 끝난 후 시편의 표면을 표면 거칠기 시험기로 측정하여 마모흔 곡선을 구했으며 이를 이용하여 비마모율을 산출했다.

3. 실험 결과

3-1. 마모형태

반복 미끄럼 접촉을 하는 이온주입과 미주입 시편에서 관찰된 마모형태는 Fig. 4에 나타난 바와 같이 Ploughing, Shear-tongue(Type I), Shear-tongue(Type II), Cutting과 같이 4종류로 분석되었다[6]. 각 마모형태별로 그 특성 및 생성과정은 다음과 같다.

(1) Ploughing

Fig. 4(a)는 마모형태가 Ploughing에 대한 SEM사진이다. Ploughing은 이온 미주입의 DS1 및 이온 주입의 DS3의 마찰 초기 또는 하중이 낮을 때 발생하는 마모형태로 마모입자가 발생하지 않고 단지 소성유동

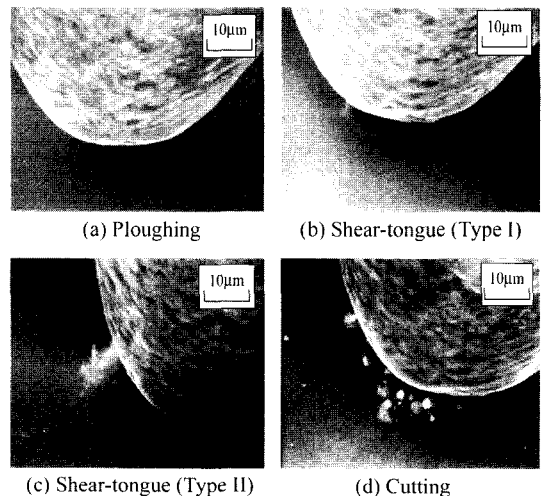


Fig. 4. SEM micrographs of wear mode.

에 의해서 마모흔만이 형성된다.

(2) Shear-tongue(Type I)

Shear-tongue(Type I)의 마모형태를 Fig. 4(b)에 나타내었다. Shear-tongue(Type I)은 이온주입한 시편에서만 관찰되며 핀 앞에 분말형태의 마모입자가 구름형태의 덩어리로 모이는 마모형태이다.

(3) Shear-tongue(Type II)

Fig. 4(c)에 Shear-tongue(Type II)의 마모형태를 나타내었다. Shear-tongue(Type II)는 이온 주입과 미주입 시편에서 공통적으로 나타나며 핀 앞에 바늘형태의 마모입자가 모이는 마모형태이다.

(4) Cutting

Fig. 4(d)는 Cutting의 마모 형태를 나타내고 있다. Cutting은 이온주입후 표면을 연마하지 않은 DS2의 0.3 N 이상에서 마찰 초기에 관찰되며, 수 μm 에서 수십 μm 크기의 마모입자를 발생시키는 마모형태이다.

3-2. 마모형태의 천이

Fig. 5(a)(b)(c)에 이온주입과 미주입 시편에 대해 마모형태에 대한 하중 및 마찰 반복 수의 효과를 각각 나타내었다. 미주입의 경우는 Shear-tongue(Type I)이 나타나지 않고 있다. 이 결과에서 Shear-tongue(Type I)은 이온주입에 의해 발생하는 마모형태인 것을 알 수 있다.

Fig. 5(c)와 같이 이온주입의 경우는 0.05 N, 0.1 N, 0.3 N, 0.5 N의 하중 및 50회까지의 마찰 반복수 증가에 따라 Ploughing에서 Shear-tongue(Type I)을 통해서 Shear-tongue(Type II)로 마모형태가 천이 되고 있으며 그 천이구역을 천이경계선으로 나타내었다. Fig. 5(b)와 같이 droplet가 있는 경우는 초기에 0.3 N 이상에서 cutting이 발생하고 있으나 DS3과 같은 천이를 나타내고 있다. 미주입의 경우는 Ploughing에서 하중 및 마찰 반복수 증가에 따라 Shear-tongue(Type II)로 천이하고 있는 것을 Fig. 5(a)에 나타낸다. Ploughing에서 Shear-tongue로 천이는 이온주입의 경우가 미주입보다 높은 하중에서 이루어지고 있다. 이온주입 및 미주입 공히 Ploughing에서 Shear-tongue(Type I), Shear-tongue(Type II)로 천이조건은 하중이 증가함에 따라 천이가 이루어지는 경우에 해당하는 마찰 반복수가 감소하는 것을 알 수 있다.

3-3. 마찰 반복에 따른 마모흔 깊이 및 비마모량의 변화

Fig. 6은 핀의 반경 25 μm 에서 마찰 반복수에 따른

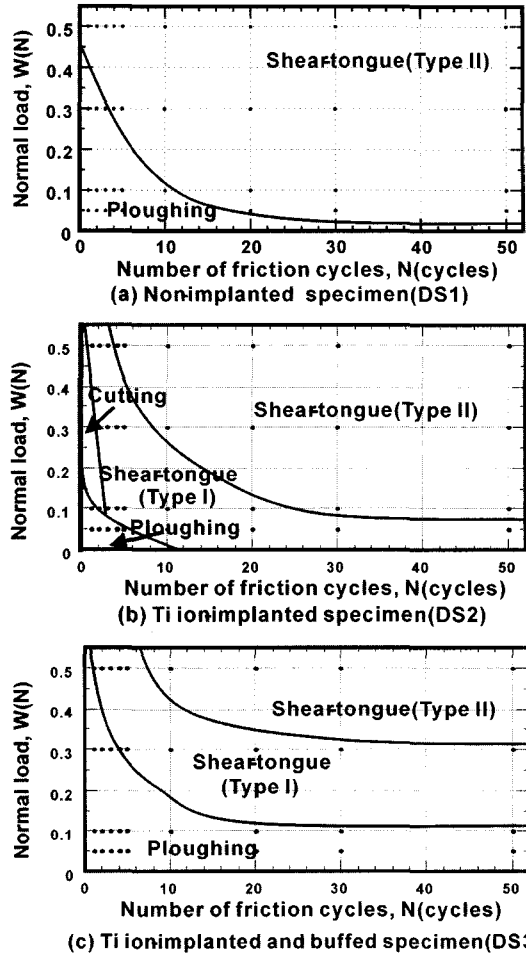


Fig. 5. Transition of wear mode with friction cycles and loads.

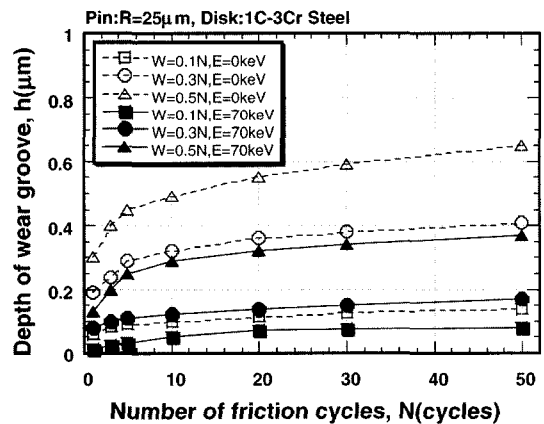


Fig. 6. Variation in depth of wear groove with friction cycles and loads.

이온 주입시편 DS3와 미주입 시편 DS1의 마모 흔 깊이의 변화를 나타내고 있다. 마찰 반복수와 하중 증가에 따라 마모 흔 깊이가 증가하고 있다. 마모흔의 깊이는 마찰 반복수에 따라 급격히 증가하다가 약 10 회 이후 완만한 증가를 나타내고 있다. 이온 주입층의 마모흔의 깊이는 동일 실험조건에서 각각 미주입 시편 의 약 1/2이다. DS2는 마모흔 폭보다 넓은 범위에서 마모가 발생하여 표면거칠기 시험기를 이용한 마모흔 폭선의 편차가 너무 심하게 나타나 마모흔을 알 수가 없었다. 따라서 DS2의 마모흔 상태는 SEM Tribosystem을 이용하여 화면 및 사진 관찰만을 행하였다.

Fig. 7에 핀의 반경이 25 μm 에서 이온주입 시편 DS3와 미주입 시편 DS1의 비마모율 변화를 나타내었다. 비마모율은 마모량을 하중과 미끄럼 거리로 나눈 값으로 정의한다. 마찰 반복수 증가에 따라, 이온주입 및 미주입시편의 비마모율은 증가하고 있고 하중이 증가함에 따라 비마모율이 증가하고 0.5 N의 하중에서는

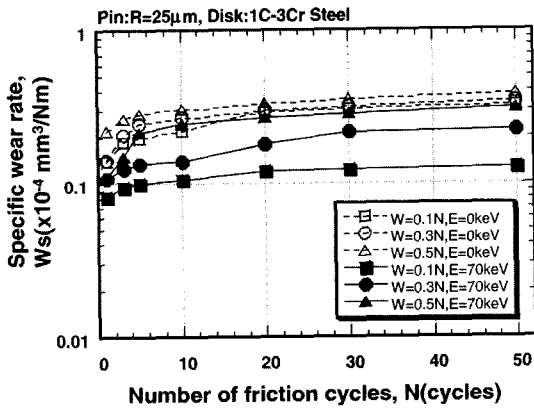


Fig. 7. Variation in specific wear rate with friction cycles and loads.

이온주입한 시편과 미주입 시편의 비마모율의 차이가 마찰반복수의 증가에 따라 감소하여 거의 같아짐을 알 수 있었으며 비마모율의 범위는 $9 \times 10^{-6} - 4 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ 이다. Ti 이온주입이 미주입에 비해 비마모율은 1/2 - 1/3 정도 작았다.

이 결과에서 마모 흔 깊이가 증가함에 따라 내마모성에 대한 이온주입 효과는 감소하고 있음을 알 수 있다.

4. 고 찰

4-1. Droplet가 마모에 미치는 영향

Fig. 5(b)에서 DS2의 시편은 하중 0.5 N, 0.3 N의 경우 반복 마찰수 1회부터 Fig. 4(d)와 같은 수 μm 에서 수십 μm 크기의 마모입자를 발생시키는 심한 마모가 발생하고 있다. 이것은 시편의 표면에 부착하고 있는 droplet의 영향에 의한 것이라고 생각되어진다. 그 결과를 Fig. 8에 나타낸다. 원소 분석의 결과에서 마모입자는 droplet가 핀에 의해 부서진 것과 표면이 마모되어 나온 것이 혼합되어져 있다. SEM내에서 직접관찰에 의하면 초기 1회에 마찰선상에 있는 대략 5 μm 이상의 droplet는 핀 앞으로 끼어서 같이 미끄럼 마찰을 하던가, 핀에 의해 마모흔 밖으로 이동되어진다. 5 μm 이하의 작은 droplet는 핀 앞에서 부서지며 핀에 부착되어 같이 미끄럼 마찰을 하고 있다. 따라서 핀과 디스크의 사이에 침입한 droplet가 연마제의 입자와 같은 역할을 하여 Cutting이 발생하고 있으며, 핀 주위에 부착된 droplet도 마모흔 주위를 마모시켜 마모흔 폭이 DS1과 DS3의 마모흔보다 2배 이상으로 넓어지고 있어 표면 거칠기에 의한 마모흔의 상태를 측정할 수 없었다. 연마제의 입자와 같은 역할은 반복 마찰수가 증

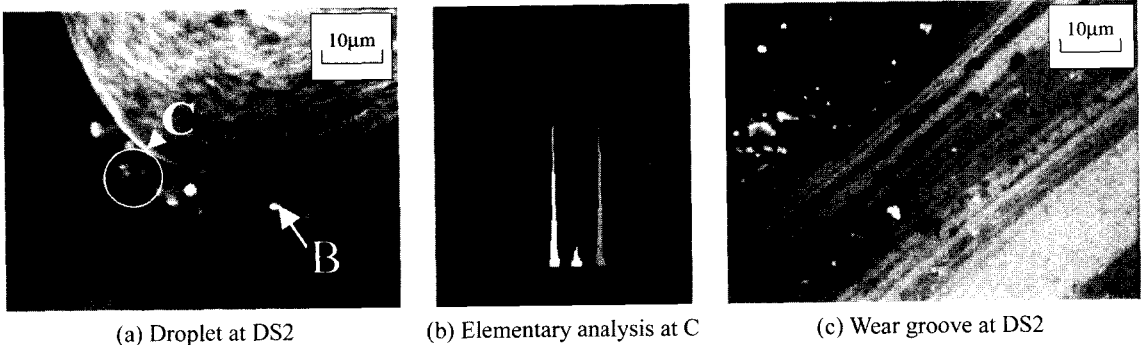


Fig. 8. SEM micrographs of droplet and wear groove at DS2.

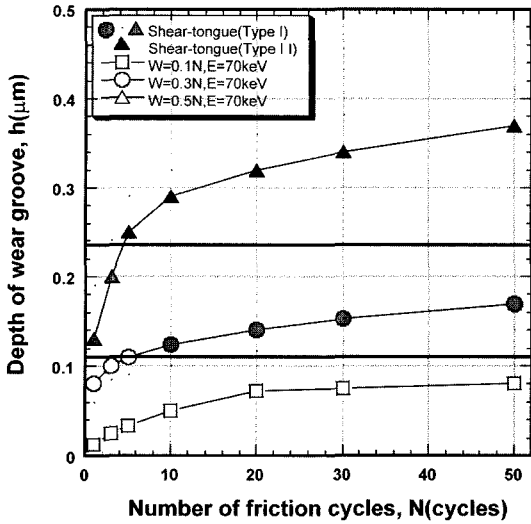


Fig. 9. Effect of the depth of ion-implantation on wear mode.

가해도 그 효과는 지속되며 Cutting에 의한 마모입자가 발생하지 않는 0.05 N의 경우에도 마모를 촉진하고 있다고 생각할 수 있다. 이것에서 Ti이온주입에 의해 내마모성을 개선하고자 할 경우 이온주입 후의 droplet의 제거가 중요하다.

4.2. 내마모성 향상을 위한 이온주입 깊이 및 접촉 하중

Fig. 9는 마모형태의 변화를 종축에 마모흔 깊이, 횡축에 마찰반복수로 하여 나타냈다. 이 결과에서 마찰 반복수에 대한 마모형태 천이는 마모 흔 깊이에 따른 재료의 특성이 변화되기 때문이라고 할 수 있다. 따라서 마모 흔 깊이에 따라 마모형태가 달라진다고 말할 수 있다. Ti이온주입으로 인해 Ploughing이 오랫동안 지속되며, 격심한 마모를 일으키는 Shear-tongue(Type II)로의 천이가 Shear-tongue(Type I)를 통해서 늦추어지고 있다. Shear-tongue(Type I)에서 Shear-tongue(Type II)로 마모형태 천이는 110 nm와 240 nm의 범위의 마모 흔 깊이에서 발생하고 있다. 이와 같은 천이의 원인이 깊이와 관계를 가지고 있으며, 깊이에 따라 변화되는 것은 Ti이온의 주입량이라고 생각할 수 있다. 그래서 Ti이온주입 깊이를 알기 위해, 시편을 AES(Auger Electron Spectroscopy)을 이용하여 표면 분석을 행하였다. Fig. 10에 AES 분석에 의한 DS3의 Ti이온의 주입 깊이를 나타낸다. DS3의 경우 표면에서부터 대략 110 nm까지는 Ti농도가 Fe보다 높았으며 110 nm

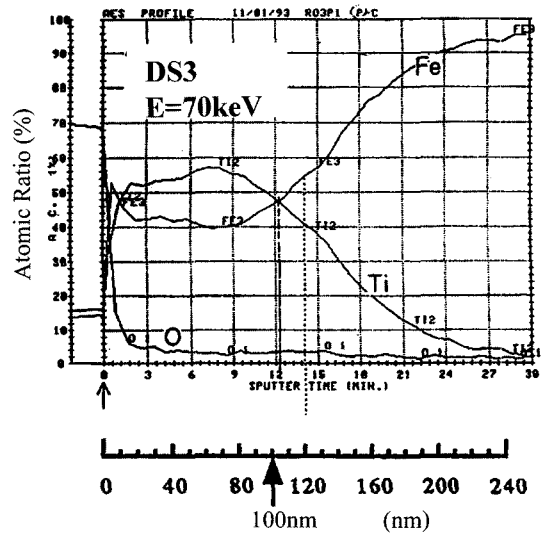


Fig. 10. AES depth profile for Ti ion-implanted specimens.

에서 내부로 갈수록 점점 감소하면서 240 nm를 넘어서 Ti가 존재하지 않았다. DS2의 경우는 DS3보다 대략 10 nm정도 Ti이온이 두껍게 나타나고 있는데, 이는 DS3가 10 nm 작은 것은 droplet을 제거하기 위한 버핑에 따른 감소분이다. Fig. 10에 나타난 바와 같이 Ti 이온주입 깊이 곡선에서 Ti 이온이 50% 이상의 깊게 들어간 깊이는 대략 110 nm 이내에 집중되어 있다. 그리고 Ti이온농도는 110 nm 깊이를 넘게 되면 감소하고 있으며 240 nm에서는 0을 나타내어 마모형태가 천이 하는 깊이는 Ti이온의 존재여부에 따르는 것으로 판단된다. 따라서 격심한 마모가 발생하는 Shear-tongue (Type II)는 마모 흔 깊이가 이온주입 깊이보다 큰 경우에 발생하기 때문에 내마모성 향상을 위해서는 보다 깊은 이온주입이 요구된다.

Ti이온주입후 연마한 TP3에서 하중 0.1 N일 때 SEM에서도 마모흔을 찾아보기 어려운 Ploughing상태가 계속 유지되어 다른 시편에 비해 내마모성이 현저히 향상되었음을 알 수 있다. 사용 압력을 구하기 위하여 마모가 발생하지 않는 하중 0.1 N에서 Ploughing의 순간 접촉 상태를 소성 변형이 일어나기 전의 탄성이 최대인 접촉 상태라 가정하여 Hertz 최대 접촉 압력(P_{hmax})을 아래의 식에서 구했다[9]. 그 결과 P_{hmax} 는 10 GPa이며 평균접촉 압력 P_m 은 6.7 GPa이다. 또한 본 실험에서 가장 작은 하중인 0.05 N에서는 P_{hmax} 는 8 GPa이며 평균접촉 압력 P_m 은 5.3 GPa이다. 0.05 N의

경우는 마모흔에서 비마모량을 산출할 수 없을 정도로 마모가 발생하지 않고 있다. 실제 철강의 냉간압연시 최대 허용 압력은 2 GPa이므로 실용상으로 이온주입에 의해 내마모성이 향상을 기대 할 수 있다. 따라서 Ti이온주입 1C-3Cr강은 5.3 GPa이하의 접촉압력에서 사용하면 우수한 내마모성을 얻을 수 있다.

$$P_{hmax} = \frac{3W}{2\pi a^2} = \left[\frac{6E^*W}{\pi^3 R^2} \right]^{1/3}, P_m = \frac{2}{3} P_{hmax}$$

$$\left(a = \left[\frac{3WR}{4E^*} \right]^{1/3}, \frac{1}{E^*} = \frac{1-\nu_1^2}{E_1} + \frac{1-\nu_2^2}{E_2} \right)$$

W : 수직하중 [0.05 N, 0.1 N]

R : 핀의 반경 [25 μ m]

E_1, E_2 : 핀 및 시편의 종탄성계수
[1050 GPa, 200 GPa]

ν_1, ν_2 : 핀 및 시편의 포아송 비 [0.2, 0.3]

5. 결 론

본 연구에서는 마모의 과정을 직접 관찰할 수 있는 SEM Tribosystem을 사용하여 Ti이온 주입시 발생하는 droplet가 냉연 롤러 강의 재료인 1C-3Cr강의 마모에 미치는 영향을 평가하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. Ti이온 주입층은 Ploughing, Shear-tongue(Type I), Shear-tongue(Type II), Cutting의 4종류의 마모형태가 나타났으며 Cutting은 droplet에 의해서 발생하는 마모형태이다. 이온 미주입층은 Ploughing, Shear-tongue(Type II)의 2종류의 마모형태가 나타났다.

2. 이온 주입의 경우에 발생하는 Shear-tongue(Type I)은 격심한 마모인 Shear-tongue(Type II)로의 마모를 지연시키는 마모형태로 Ti 이온주입 효과를 나타낸다.

3. 이온주입후 내마모성 향상을 위해서는 droplet를 제거하기 위한 표면 연마 작업이 필요하며, Hertz 최

대접촉압력 5.3 GPa 이하에서 사용할 때는 우수한 내마모성을 얻는다.

참고 문헌

1. Umehara, N., Moon, B. and Kato, K., "Microscopic wear mechanism of Ti-ion implanted 1C-3Cr steel," *Wear*, Vol. 218, pp. 210-215, 1998.
2. Hartley, N. E. W., "Ion implantation and surface modification in tribology," *Wear*, Vol. 34, pp. 427-438, 1975.
3. Hartley, N. E. W., "Friction and wear of ion-implanted metals-A review," *Thin Solid Films*, Vol. 64, pp. 177-190, 1979.
4. Gehman, B. L., Magnuson, G. D., Tooker, J. F., Treglio, J. R. and Williams, J. P., "Current industrial practices?technical note: High throughput metal-ion implantation system," *Surface and Coatings Technology*, Vol. 41, pp. 389-398, 1992.
5. Sasaki, J., Hayashi, K., Sugiyama, K., Ichiko, O. and Hashiguchi, Y., "Implantation of Titanium, Chromium, Yttrium, Molybdenum, Silver, Hafnium, Tantalum, Tungsten and Platinum ions generated by a metal vapor vacuum ion source into 440C stainless steel," *Surface and Coatings Technology*, Vol. 51, pp. 166-175, 1992.
6. 문봉호, 최병영, "이온 주입한 강의 미세적 마모 특성의 평가," 한국정밀공학회지, 제14권 제9호, pp. 146-154, 1997.
7. Daalder, J. E., "Cathode spots and vacuum arcs," *Pysica*, Vol. 104C, pp. 91-106, 1981.
8. Reymond, L. B. and Goldsmith, S., "The interaction between plasma and macroparticles in a multi-cathode-spot vacuum arc," *J. Appl. Phys.*, Vol. 52, No. 1, pp. 151-161, 1981.
9. Johnson, K. L., *Fundamentals of Friction: Macroscopic and Microscopic Processes, Introduction To Contact Mechanics*, pp. 589-603, Kluwer Academic Publisher, Netherlands, 1992.