

**UTICAJ PARAMETARA NANOŠENJA
NiCr PREVLAKE PLAZMA SPREJ POSTUPKOM
U ATMOSFERSKIM USLOVIMA NA NJENE
MEHANIČKE KARAKTERISTIKE I STRUKTURU**

**INFLUENCE OF THE DEPOSITION PARAMETERS
ON MECHANICAL PROPERTIES AND STRUCTURE
OF NiCr COATING DEPOSITED BY ATMOSPHERIC
PLASMA SPRAYING**

Dr Mihailo Mrdak

IMTEL – Institut za mikrotalasnu tehniku i elektroniku, Beograd

Doc. dr Aleksandar Vencl

Mašinski fakultet Univerziteta u Beogradu



SAŽETAK

Prevlaka koja je ispitivana u ovom istraživanju (NiCr prevlaka) dobijena je nanošenjem praha legure nikla i hroma (u procentualnom odnosu 80/20), korišćenjem plazma sprej postupka u atmosferskim uslovima. Ova prevlaka se pre svega primenjuje kako bi povećala otpornost na oksidaciju i koroziju pri visokim temperaturama osnovnog materijala. Kvalitet ovako dobijene prevlake zavisi od više parametara koje treba pažljivo izabrati kako bi se dobole prevlake sa najboljim karakteristikama, a u zavisnosti od željene primene. Pri izboru parametara nanošenja kao osnovni parametar je uzeto rastojanje plazma pištolja od osnove. U ovom istraživanju su korišćene tri grupe uzoraka NiCr prevlaka, dobijene sa tri različita rastojanja plazma pištolja od osnove. Mehaničke karakteristike i mikrostrukture dobijenih prevlaka su analizirane da bi se došlo do optimalnih parametara nanošenja tj. do onih koji daju najbolje rezultate.

Ključne reči: plazma sprej postupak, NiCr prevlaka, mikrotvrdoća, zatezna čvrstoća veze, mikrostruktura.

ABSTRACT

The coating investigated in this research (NiCr coating) was obtained by the deposition of nickel and chrome alloy powder composed of 80% Ni and 20% Cr. Process used for coating deposition was atmospheric plasma spraying (APS). The application of this coating is primary as protection of the base material against oxidation and hot corrosion. The quality of coatings deposited by APS depends on several parameters, and all these parameters should be carefully selected in order to obtain the best coating properties for each application. During the selection of the deposition parameters the distance of the plasma spray gun from the substrate was chosen as the base parameter. In this research, three groups of the NiCr coating specimens were produced with different spray distance parameter. Their mechanical properties and microstructure were analysed in order to find the optimal spray parameters i.e. the ones that give the best mechanical and structural characteristics of the coating.

Key words: plasma spaying, NiCr coating, microhardness, tensile bond strength, microstructure.

1. INTRODUCTION

Primena plazma sprej postupka je zastupljena u mnogim industrijama sa ciljem poboljšanja karakteristika komponenti ili produženja njihovog radnog veka. Ovaj postupak je našao široku primenu u vazduhoplovnoj, petrohemijskoj, automobilskoj i drugim industrijama. Plazma sprej postupak spada u grupu postupaka za termičko nanošenje prevlaka

procesom raspršivanja i kao takav ima nekoliko prednosti u odnosu na ostale postupke nanošenja prevlaka i druge tehnike koje se primenjuju u inženjerstvu površina. Jedna od bitnih prednosti je da se primenom plazma sprej postupka osnova na koju se nanosi prevlaka neznatno zagreva tokom nanošenja prevlake, što znači da osnova zadržava svoj originalni hemijski sastav, strukturu i mehaničke karakteristike. Uneta energija plazme se kod plazma sprej

postupka koristi za topljenje materijala koji se nanoši (najčešće u vidu čestica praha). Tako istopljene čestice prenose se na osnovu koja je prethodno pripremljena i vezuju se, uglavnom mehanički, za nju tokom hlađenja. Opis samog postupka dat je detaljnije u drugom radu [1]. Plazma sprej postupak je jedan od najprikladljivijih postupaka za termičko nanošenje prevlaka procesom raspršivanja i može biti konfigurisan tako da mlaz čestica ima širok opseg temperatura i brzina [2]. Temperatura u pištolju može da dostigne vrednosti od 16.000°C , što omogućava korišćenje teško topivih materijala za dobijanje prevlake. Veličine čestica prahova koji mogu da se koriste takođe variraju (5 do 50 μm za keramike i 20 do 120 μm za legure metala) [3].

Nikl-hrom (NiCr) prevlake se najčešće koriste zasebno, kao zaštita metalne osnove od oksidacije i korozije pri visokim temperaturama, ili u kombinaciji sa keramičkim prevlakama (termalne barijere) [4,5]. Sidu (Sidhu) i Prakaš (Prakash) su ispitujući tri vrste niskougljeničnih čelika, sa i bez NiCr prevlake, na temperaturi od približno 755°C tokom 1.000 h, utvrdili da je gubitak materijala usled erozije i korozije kod uzoraka sa prevlakom od 20 do 36 % manji u odnosu na gubitak materijala uzoraka bez NiCr prevlake [6]. Kod termalnih barijera uloga NiCr prevlaka, kao vezivnog sloja, je ne samo zaštita od oksidacije i korozije već i povećanje adhezione čvrstoće veze između keramičke prevlake i metalne osnove [7]. Mehanizam razaranja termalnih barijera tokom procesa oksidacije vezivnog sloja je dobro poznat. Uglavnom oksid NiO, koji se u procesu oksidacije formira na površini prevlake, prouzrokuje zatezne napone koji dovode do pucanja i odvajanja keramičke prevlake [8]. Prevlake od legura nikla i hroma u procentualnom odnosu 80 prema 20 (80/20) nanete plazma sprej postupkom našle su široku primenu pre svega kao zaštita delova izloženih agresivnom dejstvu oksidacije i korozije pri visokim temperaturama do 980°C . Na kvalitet i trajnost prevlake utiče niz karakteristika nanetih slojeva, kao što su: njihov fazni sastav, ideo i raspodela oksida, ideo pora i neistopljenih čestica i adheziona i koheziona čvrstoća veze, koji jako zavise od parametara nanošenja. Optimalni parametri nanošenja se definišu za konkretnu namenu i raspoloživu opremu u cilju dobijanja prevlake sa najboljim mehaničkim karakteristikama.

Cilj ovog rada je bilo nalaženje optimalnih parametara nanošenja NiCr (80/20) prevlake, primenom plazma sprej postupka u atmosferskim uslovima uz korišćenje plazma pištolja oznake SG-100 firme Plasmadain (*Plasmadyne*), za konkretan slučaj remonta delova turbomlaznih motora koji su odbacivani zbog pohabanosti uzrokovane oksidacijom i korozijom na

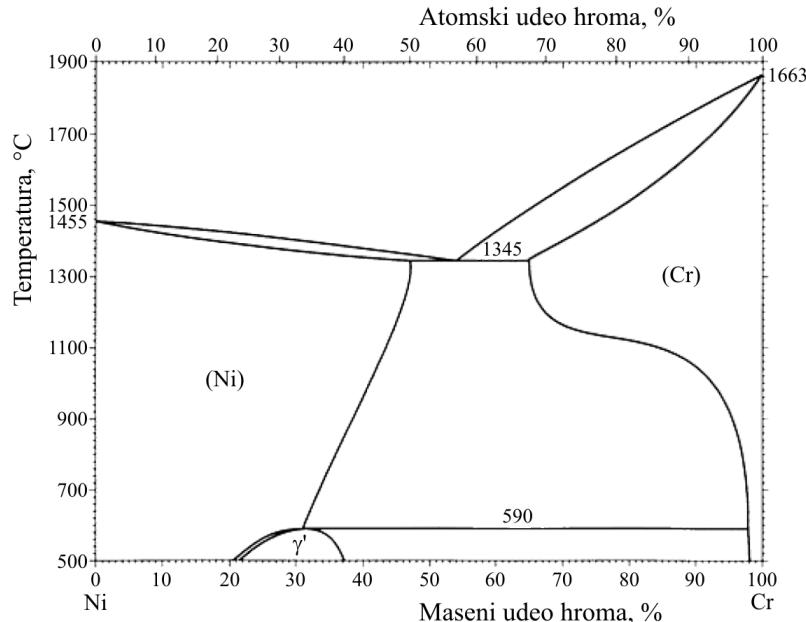
visokim temperaturama i drugim mehanizmima oštećenja. Ispitivane su tri grupe uzoraka NiCr (80/20) prevlake nanete na čeličnu osnovu sa različitim rastojanjima plazma pištolja od osnove. Na osnovu analize mehaničkih karakteristika i mikrostrukture dobijenih prevlaka uspostavljena je korelacija između parametara nanošenja i strukturno-mehaničkih karakteristika i izvršen izbor prevlake sa najboljim karakteristikama.

2. TEORIJSKA RAZMATRANJA

Prevlake od NiCr (80/20) legure su prva generacija prevlaka koje su primenjivane za zaštitu delova od oksidacije i korozije na visokim temperaturama. Oksidacija i kriva brzine oksidacije livenih NiCr legura su dobro poznate, dok su kod NiCr plazma sprej prevlaka one nešto drugačije usled drugačije strukture i ponašanja ovih prevlaka u eksploraciji. U zavisnosti od primenjenih parametara nanošenja, u strukturi ovih prevlaka su više ili manje prisutne pore i slojevi oksida koji znatno utiču na mikrotvrdoću i čvrstoću veze prevlake sa osnovom. Prema odgovarajućem standardu vrednosti mikrotvrdoće ne bi smeće biti manje od 170 HV0.3, a vrednosti zatezne čvrstoće veze ne bi smeće biti manje od 32 N/mm^2 , za ovu vrstu prevlake i opisanu primenu [9]. Pošto NiCr (80/20) legura predstavlja i osnovu razvoja složenih sistema legura tipa NiCrAl i NiCrAlY, važno je razumeti brzinu oksidacije i znati koji se sve oksidi mogu formirati u procesu nanošenja i eksploracije.

Na osnovu faznog dijagrama prikazanog na slici 1 vidi se da osnovu NiCr (80/20) prevlake čini čvrst rastvor hroma u niklu Ni(Cr) [10]. Mikrostruktura ovih prevlaka je slojevita sa izduženim česticama istopljenog praha i oksidnim slojevima između. Usled oksidacije čestica praha, tokom procesa dobijanja prevlake, u slojevima prevlake su prisutni sledeći oksidi: NiO, NiCr₂O₄, Cr₂O₃ i CrO₃ [8]. Oksidi hroma (od kojih je Cr₂O₃ prisutan u većini slučajeva, a CrO₃ znatno ređe) se formiraju u vidu tankog sloja na površini NiCr slojeva [11]. Oksid NiO kao površinski centrirana kubna faza formira se na krajevima NiCr slojeva, kao i unutar njih. U pojedinim slučajevima se umesto NiO oksida formira porozna nanokristalna faza NiCr₂O₄ (tzv. spinel faza). Prisustvo oksida NiO je povezano sa formiranjem pora. Kada istopljena NiCr čestica udari o površinu osnove dolazi do zagrevanja osnove i oslobođanja gasova apsorbovanih na njenoj površini (npr. iz apsorbovane vlage). Priroda i količina oslobođenih gasova zavisi od hemijskog sastava površine osnove

na koju se nanosi prevlaka [3]. Prisustvo oslobođenih gasova i vodene pare utiče na formiranje pora (u NiCr slojevima i na granici između prevlake i osnovne), a uz prisutnu oksidaciju pospešuju i formiranje oksida kao što je NiO [11].

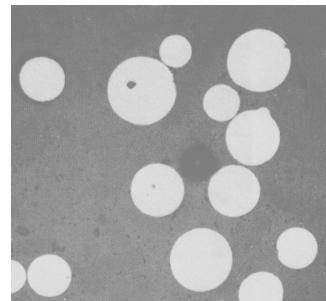


Slika 1. Fazni dijagram NiCr legure [10]

U eksploataciji, na povišenim temperaturama usled difuzije kiseonika duž granica slojeva dolazi do promene u mikrostrukturi prevlake. U prevlaci se formira samo oksid Cr_2O_3 , dok se na površini prevlake formiraju sledeći oksidi: NiO, Cr_2O_3 i NiCr_2O_4 . Kako oksidacija napreduje, na površini prevlake brže nastaju oksidi Cr_2O_3 i NiCr_2O_4 nego oksid NiO i na taj način formiraju kontinualan zaštitni sloj. Ovaj zaštitni sloj usporava dalju oksidaciju nikla i produžava radni vek prevlake. Slojevi oksida Cr_2O_3 i NiCr_2O_4 su inače žilaviji od slojeva oksida NiO i otporniji na nagle promene temperature.

3. DETALJI EKSPERIMENTA

Za eksperiment je korišćen prah firme Sulcer Metko (*Sulzer Metco*) sa oznakom Metco 43VF-NS. Ovaj prah je legura nikla i hroma (u procentualnom odnosu 80 prema 20) sa temperaturom topljenja od 1.395°C i rasponom granulacije čestica praha od $5\text{ }\mu\text{m}$ do $45\text{ }\mu\text{m}$ [12]. Prahovi od NiCr (80/20) legure se dobro nanose i vezuju za većinu osnova. Proizvode se tehnikom topljenja u vakuumu i atomizacijom tečnog rastopa inertnim gasom. Ovaj tehnološki postupak izrade praha omogućuje dobijanje homogenih čestica sferičnog oblika (sl. 2).



Slika 2. Morfologija praha NiCr (80/20) legure [13]

Proizvođač praha (firma *Sulcer Metco*) je predviđao da se ovaj prah nanosi njegovim plazma sprej sistemima sa oznakom Metco (10M, 9M, 7M ili 3M) za koje je i propisao odgovarajuće parametre nanošenja, tako da se kod primene drugih plazma sprej sistema parametri nanošenja moraju ispitati i optimizovati. U ovom eksperimentu je korišćen plazma pištolj SG-100 firme *Plazmadain* i mešavina plazma gasova argona i helijuma.

Pri izboru parametara nanošenja kao osnovni parametar je uzeto vreme boravka čestica praha u mlazu plazme, a koje je određeno rastojanjem plazma pištolja od osnove. Rastojanje plazma pištolja mora da bude dovoljno veliko da bi obezbedilo potpuno topljenje čestica praha, tj. da bi se smanjio procenat neistopljenih čestica koje se nanose na osnovu. Sa druge strane ako je rastojanje veće od optimalnog dolazi do prerađenog očvršćavanja istop-

ljenih čestica i ponovo se kao rezultat dobijaju neistopljene čestice u nanetoj prevlaci. Neistopljene čestice zajedno sa porama umanjuju kohezionu i adhezionu čvrstoću prevlake. Veliki ideo neistopljenih čestica i pora takođe umanjuju zaštitno dejstvo prevlake u eksplataciji. U ovom istraživanju su pri nanošenju NiCr prevlake korišćena tri različita rastojanja plazma pištolja: 90, 100 i 110 mm, dok su ostali parametri nanošenja imali konstantne vrednosti. Zbirni pregled korišćenih parametara je dat u tabeli 1.

Materijal na koji su nanošene prevlake (materijal osnove) je bio čelik X15Cr13 (AMS 5504). Pre nanošenja osnova nije predgrevana, a površina uzorka je ohrapavljena belim plemenitim elektrokorundom granulacije od 0,7 do 1,5 mm. Cilj povećanja hrapavosti je dobijanje veće aktivne površine veze, kao i uklanjanje tankog oksidnog sloja kako bi se površina učinila reaktivnjom sa istopljenim prahom. Debljina dobijenih prevlake pre mašinske obrade je bila od 0,3 do 0,35 mm što je u skladu sa propisanim debljinama za delove turbomlaznih motora.

Tabela 1. Korišćeni parametri nanošenja plazma sprej postupkom

Parametri nanošenja	Vrednosti
Protok osnovnog gasa (argon), l/min	47
Protok pomoćnog gasa (helijum), l/min	12,5
Jačina struje, A	800
Napon strujnog luka, V	37
Protok nosećeg gasa (argon), l/min	7
Količina unetog praha, g/min	40
Rastojanje pištolja od osnove, mm	90 / 100 / 110

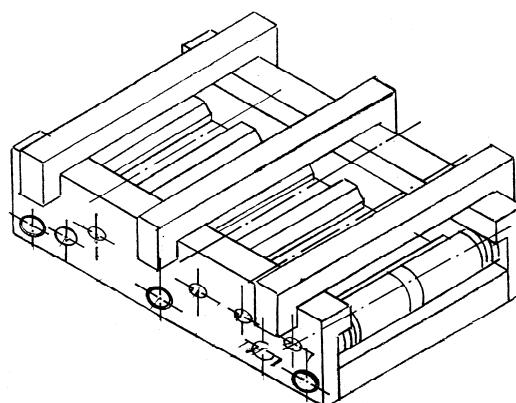
Ispitivanja i karakterizacija prevlake su rađena prema Prat i Vitni (*Pratt & Whitney*) standardu [9], a prevlake na svim uzorcima u okviru jedne grupe su jednovremeno nanošene da bi se smanjila moguća međusobna odstupanja.

Mikrotvrdoča je merena duž slojeva prevlaka Vikersovom (*Vickers*) metodom sa opterećenjem od 300 g (HV 0.3). Da bi se procenila homogenost slojeva merenje je izvršeno u tri oblasti: u sredini i na levom i desnom kraju uzorka. Uzorci za merenje mikrotvrdoće, kao i za analizu mikrostrukture, bili su dimenzija $70 \times 20 \times 1,5$ mm. Prikazani rezultati mikrotvrdoće su osrednjene vrednosti većeg broja merenja.

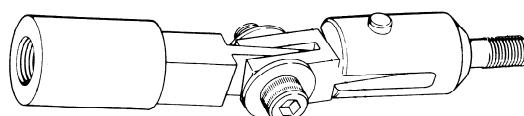
Ispitivanje čvrstoće veze između prevlake i osnove je određivano ispitivanjem na zatezanje. Korišćena su po dva uzorka u paru, dimenzija $\varnothing 25 \times 50$ mm, od kojih je prevlaka nanošena samo na jedan od

njih. Uzorci su spajani pomoću lepka i ostavljeni da se vežu učvršćeni u za to namenjen alat (sl. 3). Pri ispitivanju su se koristili adapteri, od kojih je jedan prikazan na slici 4, koji su tako konstruisani da u toku ispitivanja obezbeđuju eliminisanje smicajne sile. Ispitivanja su izvršena na univerzalnoj hidrauličnoj kidalici na sobnoj temperaturi pri konstantnoj brzini od 1 mm/min [9]. Za ispitivanje se koristilo po pet parova uzoraka za svaku grupu prevlaka, a dobijene vrednosti su osrednjene.

Mikrostruktura slojeva i kvalitet spoja prevlake i osnove su analizirani pomoću optičkog mikroskopa pri uvećanju od 400 puta, a uzorci su sečeni normalno na površinu prevlake. Neposredno pre ispitivanja uzorci su obrušeni i ispolirani. Procentualni ideo i veličina pora su određeni poređenjem slike sa optičkog mikroskopa sa šablonima datim u odgovarajućem standardu [9].



Slika 3. Alat za centriranje i spajanje uzorka

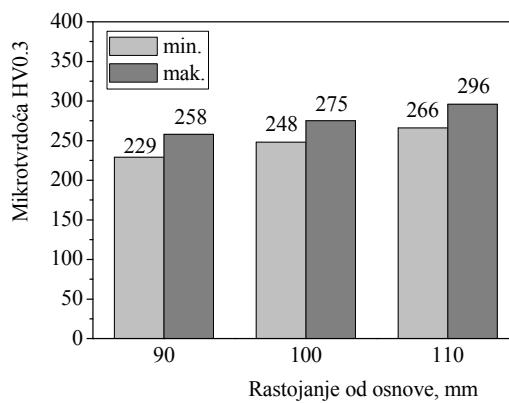


Slika 4. Adapter za uzorce

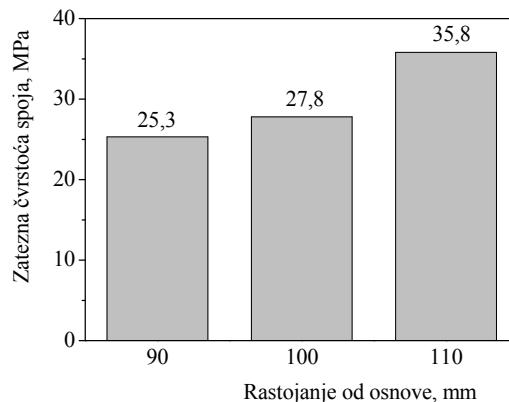
4. REZULTATI I DISKUSIJA

Na slici 5 su dijagramski prikazane minimalne i maksimalne vrednosti mikrotvrdoće, a na slici 6 vrednosti zatezne čvrstoće veze dobijenih prevlaka. Razlike između minimalnih i maksimalnih vrednosti mikrotvrdoće nanetih slojeva su u proseku bile oko 29 HV0.3, što ukazuje da je raspodela oksida i pora ravnomerna u svim nanetim prevlakama. Za sve nanete prevlake dobijene su vrednosti mikrotvrdoće iznad zahtevane vrednosti od 170 HV0.3 [9].

Poređenjem vrednosti zatezne čvrstoće veze dobijenih prevlaka, ustanovljeno je da su se za prvu (rastojanje od 90 mm) i drugu (rastojanje od 100 mm) grupu uzoraka dobile vrednosti niže od 32 N/mm², koliko se propisuje odgovarajućim standardom [9]. Niže vrednosti zatezne čvrstoće veze prve i druge grupe uzoraka su posledica kraćeg vremena boravka čestica praha u mlazu plazme, što je uticalo na stepen stapanja čestica praha sa osnovom i međusobno. Jedino se za prevlaku nanetu na treću grupu uzoraka (rastojanje od 110 mm) dobila vrednost čvrstoće spoja od 35,8 N/mm². Razaranje ove prevlake prilikom ispitivanja zatezne čvrstoće veze je bilo kroz slojeve prevlake koji se nalaze blizu površine na koju je prevlaka naneta. Pošto je udeo pora, neistopljenih čestica i oksida u direktnoj vezi sa vrednostima mikrotvrdoće i čvrstoće veze prevlaka, to izmerene vrednosti za prevlaku dobijenu korišćenjem rastojanja od 110 mm ukazuju da je njihov udeo u ovoj prevlaci ispod kritičnih vrednosti. Ove vrednosti su takođe potvrđene i analizom mikrostrukture prevlake nanete na treću grupu uzoraka na optičkom mikroskopu. Mikrostrukture prve i druge grupe uzoraka nisu analizirane pošto mehaničke karakteristike ovih prevlaka nisu bile zadovoljavajuće.

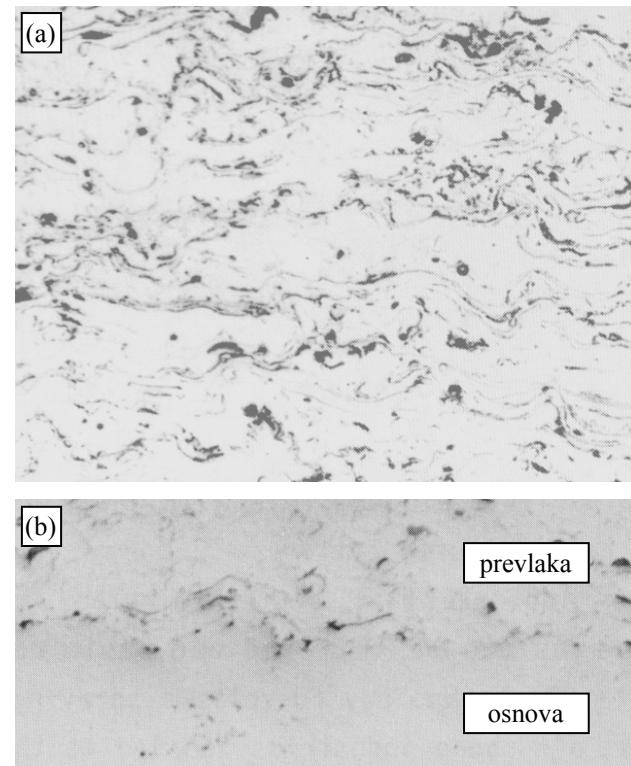


Slika 5. Mikrotvrdoće dobijenih NiCr prevlaka



Slika 6. Zatezne čvrstoće veze dobijenih NiCr prevlaka

Na slici 7 je prikazana mikrostruktura NiCr (80/20) prevlake nanete na treću grupu uzorka sa rastojanjem plazma pištolja od osnove od 110 mm i to: (a) na sredini uzorka i (b) na mestu spoja prevlake i osnove. Kvalitativna analiza je pokazala da se na mestu spoja prevlake i osnove dobila kontinualna veza, bez prisustva oksida, mikropukotina i odvajanja prevlake od osnove (sl. 7b). Takođe, nije uočena kontaminacija sredstvom za hraptavljenje. Struktura unutrašnjih slojeva prevlake je lamelarna (slojevita), čiju osnovnu čini čvrst rastvor hroma u niklu Ni(Cr), slika 7a. U slojevima se ne uočavaju neistopljene čestice, što govori o dobroj istopljenosti čestica i dobrom razlivanju („tečenju“) čestica tokom procesa nanošenja na metalnu osnovu. Na granicama slojeva prisutne su mikropore crne boje, kao i slojevi oksida NiO, NiCr₂O₄ i Cr₂O₃ svetlo sive boje. Oksidni slojevi su ravnomerno raspoređeni, a posledica su inkorporiranja vazduha u mlaz plazme tokom nanošenja tj. neizbežna su posledica prime-nom plazma sprej postupka u atmosferskim uslovima. Udeo pora u prevlaci je bio ispod 3%, a veličina prečnika pora nije prelazio vrednost od 12,7 µm, što je u skladu sa vrednostima propisanim standardom [9].



Slika 7. Mikrostruktura prevlake NiCr (80/20) pri uvećanju od 400 puta: (a) na sredini uzorka i (b) na mestu spoja prevlake i osnove

Prevlaka dobijena korišćenjem rastojanja plazma pištolja od osnove od 110 mm (treća grupa uzo-

raka) je nakon ispitivanja primenjena za reparaciju delova turbomlaznog motora sa pozitivnim rezultatima koji nisu prikazani u ovom radu.

5. ZAKLJUČAK

Plazma sprej postupkom u atmosferskim uslovima dobijene su tri grupe prevlaka od NiCr (80/20) legure, primenom tri različita rastojanja plazma pištolja od osnove (90, 100 i 110 mm). Njihove mehaničke karakteristike i struktura treće grupe prevlaka su ispitane i analizirane, na osnovu čega se došlo do sledećih zaključaka.

Sa povećanjem rastojanja plazma pištolja od osnove dobijale su se sve veće vrednosti mikrotvr-

doće prevlaka, odnosno treća grupa uzoraka (rastojanje od 110 mm) je imala najveće vrednosti mikrotvrdoće. Treća grupa uzoraka je takođe imala najveće vrednosti zatezne čvrstoće veze, a lom je išao kroz sloj prevlake koji se nalazi blizu površine na koju je prevlaka naneta. Vrednost zatezne čvrstoće veze prve i druge grupe uzoraka je bila niska, tj. niža od propisane vrednosti za odgovarajući namenu. Vrednosti mikrotvrdoće i zatezne čvrstoće veze treće grupe uzoraka su bile u korelaciji sa njihovim mikrostrukturama.

Primenom prevlake dobijene korišćenjem rastojanja plazma pištolja od osnove od 110 mm, koja se pokazala kao najkvalitetnija, pri reparaciji delova turbomlaznog motora se znatno poboljšala njegova efikasnost i pouzdanost rada u eksploataciji, a troškovi održavanja su znatno smanjeni.

LITERATURA

- [1] A. Vencl, M. Mrdak, I. Cvijović, Microstructures and tribological properties of ferrous coatings deposited by APS (Atmospheric Plasma Spraying) on Al-alloy substrate, FME Transactions, 34, 3, 2006, 151-157.
- [2] M. R. Dorfman, Thermal spray basics, Advanced Materials & Processes, 160, 7, 2002, 47-50.
- [3] S. Brossard, P. R. Munroe, A. T. T. Tran, M. M. Hyland, Study of the effects of surface chemistry on splat formation for plasma sprayed NiCr onto stainless steel substrates, Surface and Coatings Technology, 204, 9-10, 2010, 1599-1607.
- [4] O. Knotek, Thermal Spraying and Detonation Gun Processes, in: R.F. Bunshah (Ed.), Handbook of Hard Coatings, Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, U.S.A. and William Andrew Publishing, LLC, Norwich, New York, U.S.A., 2001, pp. 77-107.
- [5] P. R. Roberge, Handbook of Corrosion Engineering, McGraw-Hill, New York, 2000.
- [6] B. S. Sidhu, S. Prakash, Nickel-chromium plasma spray coatings: A way to enhance degradation resistance of boiler tube steels in boiler environment, Journal of Thermal Spray Technology, 15, 1, 2006, 131-140.
- [7] C. L. Li, H. X. Zhao, M. Matsumura, T. Takahashi, M. Asahara, H. Yamaguchi, The effect of NiCr intermediate layer on corrosion behavior of Cr₂O₃ ceramic coated materials, Surface and Coatings Technology, 124, 1, 2000, 53-60.
- [8] A. R. Nicoll, The environment – high temperature oxidation and hot corrosion, u: CEI Course on High Temperature Materials and Coatings, 24-29.06.1984, Finland.
- [9] Turbojet Engine – Standard Practices Manual (PN 582005), Pratt & Whitney, East Hartford, USA, 2002.
- [10] ASM Handbook, Volume 3, Alloy Phase Diagrams, ASM International, Metals Park, 1992.
- [11] S. Brossard, P.R. Munroe, A.T.T. Tran, M.M. Hyland, Study of the microstructure of NiCr splats plasma sprayed on to stainless steel substrates by TEM, Surface and Coatings Technology, 204, 9-10, 2010, 1608-1615.
- [12] Metco 43VF-NS Nickel-Chromium Alloy Powder, Technical Bulletin 10-054, Sulzer Metco, 2000.
- [13] B. A. Kushner, S. Rangaswamy, A. J. Rotolico, Thermal spray powders – manufacturing methods and quality control procedures, u: Proceedings of the 1st Plasma-Technik Symposium, Vol. 2, 18-20.05.1988, Lucerne, Switzerland, 191-201.