PENGEMBANGAN PRODUK KERAMIK BERPORI DENGAN PROSES EKSTRUSI PADA SKALA LABORATORIUM

Aprilina Purbasari*, T. Walmiki Samadhi
Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik
Institut Teknologi Bandung
Jl. Ganesha 10, Labtek X, Bandung 40132
Email : aprilinap@yahoo.com

Aristianto Muslim
Balai Besar Keramik
Jl. Jend. A. Yani 392, Bandung 40272

Naskah diterima 3 Agustus 2005, dinilai 5 Agustus 2005, dan disetujui 25 Agustus 2005

Abstrak

Penggunaan keramik berpori sebagai filter atau membran semakin meningkat dewasa ini dan terdapat peluang untuk memanfaatkan limbah anorganik seperti abu terbang sebagai bahan baku keramik. Pengembangan produk keramik berpori dengan memanfaatkan limbah abu terbang berdasarkan proses ekstrusi berpeluang menjadi kajian yang relevan dan inovatif, khususnya di Indonesia. Penelitian ini bertujuan membuat sampel produk keramik berpori berbahan dasar alumina dengan metode ekstrusi serta mempelajari pengaruh komposisi lempung, abu terbang, dan air dalam campuran bahan baku terhadap sifat-sifat fisik sampel produk keramik berpori yang dihasilkan. Pengujian menunjukkan bahwa sampel produk keramik berpori memiliki susut bakar 1,2-3,7%, porositas semu 46,2-51,7%, dan kuat lentur 3,2-6,2 MPa. Komponen lempung memberikan pengaruh paling besar terhadap porositas semu dan komponen abu terbang memberikan pengaruh paling besar terhadap susut bakar dan kuat lentur. Sampel produk keramik yang dihasilkan memiliki ukuran pori yang relatif seragam dengan rentang diameter pori sekitar 10-20 m, sehingga sesuai untuk digunakan sebagai material filter.

Kata Kunci : Ekstrusi, Filter, Keramik Berpori

Abstract

The application of porous ceramics as filter or membrane has increased currently and has created an opportunity to utilize inorganic waste materials such as fly ash as raw materials. The development of porous ceramic product using fly ash by extrusion process is a relevant and innovative study, especially in Indonesia. This research is aimed at producing porous ceramic sample using alumina as basic raw material by extrusion process, and to study the effect of clay, fly ash, and water composition in raw material mixture on physical properties of porous ceramic product. The produced porous ceramic samples have firing shrinkages of 1,2-3,7%, apparent porosities of 46,2-51,7%, and modulus of rupture of 3,2-6,2 MPa. Clay component gives the largest effect on apparent porosity and fly ash component gives the largest effect on firing shrinkage and modulus of rupture. The samples of porous ceramic product have relatively narrow pore size distribution, with pore diameters in the range of 10-20 m. The product is therefore suitable for ceramic filter material..

Keywords : Extrusion, Filter, Porous Ceramics

* **Alamat sekarang :**
Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri
Universitas Diponegoro
Jl. Prof. Sudharto SH, Tembalang, Semarang 50239

1. Pendahuluan

Keramik berpori merupakan keramik yang mempunyai pori-pori dengan distribusi ukuran tertentu dan porositas yang relatif tinggi. Secara luas keramik berpori telah digunakan untuk keperluan insulasi termal dan sebagai bahan bangunan. Penggunaan keramik berpori yang semakin meningkat dewasa ini adalah sebagai filter dan membran. Keramik dengan ukuran pori sekitar 10-800 μm dapat digunakan sebagai filter, sedangkan keramik dengan ukuran pori hingga 0,1 nm dapat digunakan sebagai membran. Keunggulan keramik sebagai filter atau membran adalah tahan terhadap suhu tinggi, keras dan cukup kuat untuk menahan tekanan pada saat proses filtrasi, tahan terhadap bahan kimia dan korosi, mempunyai masa pemakaian yang cukup lama, dan dapat dibersihkan (Bhave, 1991).

Material yang biasa digunakan sebagai bahan baku keramik berpori adalah lempung dan senyawa oksida seperti alumina (Al_2O_3), silika (SiO_2), titania (TiO_2), dan zirkonia (ZrO_2). Pada umumnya keramik berpori yang digunakan sebagai filter atau membran menggunakan material dengan kandungan alumina yang tinggi karena alumina mempunyai keunggulan pada kekuatan, kekerasan, dan ketahanan terhadap tekanan, panas, maupun bahan kimia. Abu terbang (*fly ash*) yang dihasilkan dari pembakaran batubara memiliki kandungan silika dan alumina yang cukup tinggi sehingga juga dapat digunakan sebagai alternatif bahan baku keramik berpori.

Pembentukan keramik berpori dapat dilakukan antara lain dengan metode *slip casting*, ekstrusi, *injection molding*, *semi-dry pressing* dan *dry pressing*. Perbandingan umum masing-masing metode pembentukan badan keramik ditunjukkan oleh Tabel 1. Dibandingkan dengan metode pembentukan keramik lainnya metode ekstrusi mempunyai beberapa keunggulan, yaitu bahan keramik menjadi lebih seragam karena adanya pencampuran selama proses ekstrusi, dimensi produk lebih mudah dikendalikan, dapat digunakan untuk proses kontinyu baik pada skala produksi kecil maupun besar, dan terutama sesuai untuk produk dengan variasi geometri pada arah radial atau lateral dan relatif panjang.

Berdasarkan latar belakang tersebut dapat dirumuskan masalah bahwa penggunaan keramik berpori sebagai filter atau membran semakin meningkat dewasa ini sehingga penelitian mengenai pembuatan keramik berpori masih perlu dilakukan untuk memperoleh keramik berpori yang berkualitas baik dari segi kuat lentur, porositas, distribusi ukuran pori, dan mikrostruktur. Di sisi lain juga terdapat peluang untuk memanfaatkan limbah anorganik seperti abu terbang sebagai bahan baku keramik. Pengembangan produk keramik berpori dengan memanfaatkan limbah abu terbang berdasarkan proses ekstrusi berpeluang menjadi kajian yang relevan dan inovatif, khususnya di Indonesia.

Tabel 1. Perbandingan Umum Proses Pembentukan Badan Keramik

Proses	Kelebihan	Kekurangan	Kekhasan produk
Slip casting	*Capital cost* relatif rendah	Waktu proses relatif lama, presisi dimensi produk relatif rendah	Berbentuk rumit dan berdinding tipis
Ekstrusi	Skala produksi besar, dapat dilakukan secara kontinyu	Memerlukan pengendalian yang baik terhadap komposisi bahan yang diekstrusi	Bervariasi geometris pada arah radial / lateral dan relatif panjang
Injection molding	Presisi dimensi produk relatif tinggi	Biaya awal peralatan relatif tinggi, menggunakan banyak bahan aditif organik	Berukuran kecil dengan bentuk rumit
Pressing	Skala produksi besar dengan presisi dimensi produk relatif tinggi, beban pengeringan rendah	Memerlukan pengendalian yang baik dalam operasi penerapan dan pelepasan tekanan	Bentuk sederhana, berukuran besar dengan densitas tinggi

(Sumber : Reed, 1995)

Penelitian ini dilaksanakan dengan tujuan untuk membuat sampel produk keramik berpori dengan bahan dasar alumina menggunakan metode ekstrusi serta mempelajari pengaruh komposisi lempung, abu terbang, dan air dalam campuran bahan baku terhadap sifat-sifat fisik sampel produk keramik berpori yang dihasilkan, yaitu susut bakar, kuat lentur, porositas, distribusi ukuran pori, dan mikrostruktur.

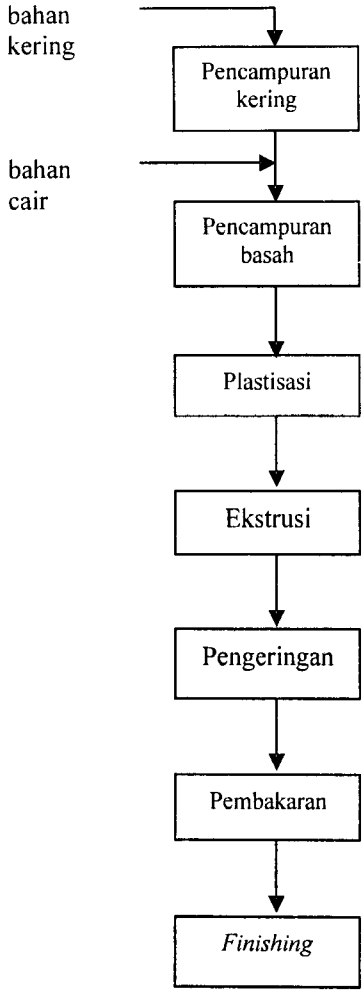
Untuk mencapai tujuan penelitian tersebut maka ruang lingkup penelitian ini meliputi persiapan bahan baku, percobaan pendahuluan, penentuan rentang nilai variabel-variabel proses produksi sampel keramik berpori, produksi sampel keramik berpori menggunakan rancangan percobaan campuran (*mixture experiment*) 3 komponen, serta pengujian sifat-sifat fisik sampel produk keramik berpori yang dihasilkan meliputi susut kering, susut bakar, kuat lentur, porositas, distribusi ukuran pori, dan mikrostruktur. Dari hasil analisa akan dapat diketahui bagaimana pengaruh komposisi lempung, abu terbang, dan air dalam campuran bahan baku terhadap kualitas produk keramik berpori.

2. Fundamental

Keramik didefinisikan sebagai senyawa padat yang dibentuk dengan bantuan panas atau panas dan tekanan, yang terdiri dari sedikitnya satu logam dan satu unsur nonlogam, atau suatu gabungan sedikitnya dua unsur nonlogam (Barsoum, 1997). Keramik berpori merupakan keramik yang mempunyai pori-pori dengan distribusi ukuran tertentu dan porositas yang relatif tinggi. Pori-pori pada badan keramik dapat bersifat terbuka atau tertutup. Pori-pori yang terbuka pada umumnya terhubungkan antara satu dengan lainnya oleh terowongan atau kapiler yang membuat material dapat ditembus oleh cairan atau gas. Sedangkan pori-pori yang tertutup dilingkupi oleh partikel-partikel individu atau dapat membentuk ruang-ruang terisolasi di antara matriks badan keramik sehingga material tidak dapat ditembus oleh cairan atau gas meskipun porositasnya tinggi.

Pembuatan keramik dengan proses ekstrusi umumnya terdiri dari beberapa tahap, yaitu tahap pencampuran kering, tahap pencampuran basah, dan tahap plastisasi yang merupakan tahap persiapan massa plastis; dilanjutkan dengan tahap ekstrusi; tahap pengeringan; tahap pembakaran; serta tahap *finishing* (Bridgwater, 1993). Gambar 1 menunjukkan diagram alir pembuatan keramik dengan proses ekstrusi.

Pembentukan badan keramik pada proses ekstrusi terjadi dengan pemompaan massa plastis dari daerah bertekanan tinggi ke daerah bertekanan rendah melalui cetakan ekstruder (*die*). Terdapat tiga jenis ekstruder, yaitu ekstruder jenis *ram* atau *piston*, *single screw*, dan *twin screw*.



Gambar 1. Diagram Alir Pembuatan Keramik dengan Proses Ekstrusi

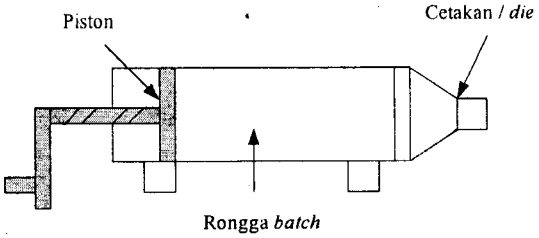
Variabel-variabel yang berpengaruh dalam proses ekstrusi adalah jenis dan kadar *binder* atau bahan pengikat yang digunakan, distribusi ukuran partikel dan kandungan partikel koloid, kandungan cairan, koagulasi partikel, kadar gas yang terjebak dalam *batch* plastis, pelumasan, kecepatan ekstrusi, dan desain dari *die* (Reed, 1995).

Terdapat beberapa metode untuk merekayasa pembentukan pori dalam badan keramik, antara lain penambahan bahan yang dapat meninggalkan pori dalam badan keramik setelah pembakaran karena proses oksidasi atau

dekomposisi termal yang membentuk produk gas, pengendalian interaksi partikel yang meliputi pemilihan jenis dan ukuran partikel, teknik penjejalan partikel dalam badan keramik, dan prosedur *sintering* (Reed, 1995).

3. Metodologi

Pembentukan badan keramik menggunakan *ram extruder* dengan kapasitas sekitar 1 kg *batch* dan cetakan berbentuk persegi panjang berukuran 2,8 cm x 1,7 cm. Skema *ram extruder* ditunjukkan oleh Gambar 2 berikut.



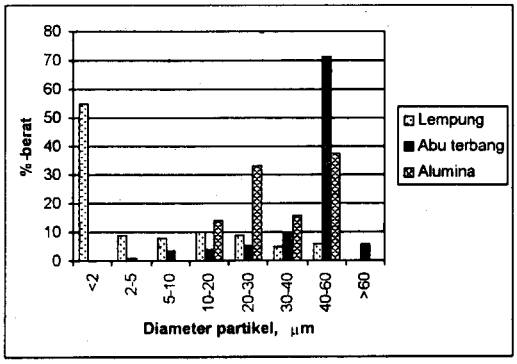
Gambar 2. Skema *Ram Extruder*

Bahan baku yang digunakan dalam pembuatan keramik berpori adalah alumina, lempung jenis *ball clay* dari Kalbar, dan abu terbang dari PLTU Paiton. Untuk bahan penunjangnya digunakan CMC (*carboxy methyl cellulose*) sebagai *binder* dan asam stearat sebagai pelumas sekaligus *plasticizer*. Komposisi kimia masing-masing bahan baku ditunjukkan oleh Tabel 2 berikut.

Tabel 2. Komposisi Kimia Bahan Baku

Komponen	Kadar (%-berat)		
	Alumina	Lempung	Abu terbang
Al_2O_3	99,8	20-36	5-35
SiO_2	0,03	63,26	45,6
Fe_2O_3	0,02	0,54	11,77
Na_2O	0,07	0,439	0,611
K_2O	-	1,035	1,231
CaO	0,04	-	0,203
MgO	0,04	0,054	1,721
Hilang pijar	-	11,45	0,64

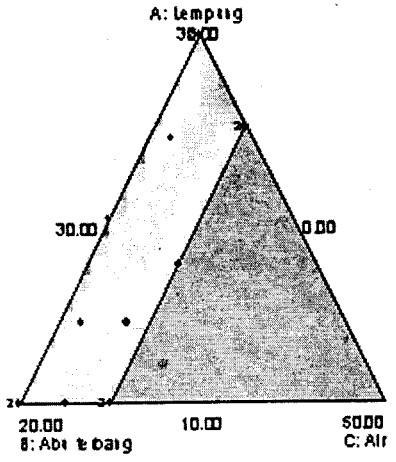
Pada penelitian ini pembentukan pori dalam keramik direkayasa dengan menggunakan bahan baku yang lolos dari ayakan standar ukuran 200 mesh (<74 μm). Bahan baku tersebut mempunyai distribusi ukuran partikel seperti yang ditunjukkan oleh Gambar 3.



Gambar 3. Distribusi Ukuran Partikel Bahan Baku

Pada penelitian ini variabel tetapnya adalah komposisi alumina dalam campuran bahan baku, yaitu 40%-berat, serta jumlah CMC dan asam stearat masing-masing 5% dan 0,7% dari berat kering campuran bahan baku, sedangkan variabel berubahnya adalah komposisi lempung (10-30 %-berat), abu terbang (0-20 %-berat), dan air (30-35 %-berat) dalam campuran bahan baku.

Rancangan percobaan yang digunakan adalah rancangan percobaan campuran (*mixture experiment*) 3 komponen dengan mengasumsikan model respon kuadratik (*quadratic mixture model*) (Montgomery, 2001). Gambar 4 berikut menunjukkan rancangan percobaan yang digunakan.



Gambar 4. Rancangan Percobaan Campuran 3 Komponen

Pada pembuatan sampel produk keramik berpori proses pencampuran kering bahan baku dan bahan penunjang dilaksanakan dalam V-*blender* selama 1 jam, dilanjutkan proses pencampuran basah dengan air dalam cawan sampai terbentuk massa plastis. Pembentukan badan keramik dari massa plastis dilaksanakan dalam *ram extruder*. Badan keramik yang terbentuk dikeringkan dalam udara terbuka selama 24 jam sebelum dikeringkan dalam *oven* sampai temperatur 110°C selama 24 jam. Badan keramik yang telah kering kemudian dibakar dalam tungku pembakar (*furnace*) elektrik sampai temperatur 1200°C dan ditahan selama 2 jam.

Pengujian yang dilaksanakan meliputi pengukuran susut pembakaran, pengukuran kuat lentur dengan metode *three point loading*, pengukuran porositas semu dengan metode *boiling point*, pengukuran porositas dan distribusi ukuran pori menggunakan *mercury intrusion porosimeter*, serta pengamatan mikrostruktur menggunakan SEM (*Scanning Electron Microscope*).

4. Hasil dan Pembahasan

Campuran bahan keramik dengan kandungan lempung dan air yang lebih tinggi relatif lebih mudah dibentuk secara ekstrusi dibandingkan bahan keramik dengan kandungan abu terbang yang lebih tinggi karena lempung dan air dapat memberikan keplastisan terhadap bahan yang akan dibentuk, sedangkan abu terbang tidak. Hal ini tampak dari permukaan badan keramik hasil pembentukan secara ekstrusi pada campuran bahan dengan komposisi lempung dan air lebih tinggi yang relatif lebih rata dan halus dibandingkan dengan campuran bahan dengan komposisi abu terbang lebih tinggi.

Pengaruh komposisi lempung, abu terbang, dan air dalam campuran bahan baku terhadap respon sifat-sifat fisik produk keramik berpori dapat diketahui dari model empirik yang diperoleh dengan bantuan perangkat lunak *Design-Expert*. Dari hasil penelitian, susut bakar produk keramik yang diperoleh sebesar 1,2-3,7%. Pengaruh komposisi lempung, abu terbang, dan air terhadap respon susut bakar dapat dimodelkan dengan persamaan kubik spesial sebagai berikut:

$$S_f = 0{,}195x_1 + 0{,}991x_2 + 0{,}136x_3 - 0{,}072x_1x_2 - 9{,}454.10^{-3}x_1x_3 - 0{,}036x_2x_3 + 2{,}711.10^{-3}x_1x_2x_3 \quad (1)$$

Harga koefisien masing-masing komponen pada persamaan di atas menunjukkan bahwa komponen lempung, abu terbang, dan air memberikan pengaruh positif terhadap susut bakar dengan pengaruh komponen abu terbang yang paling besar dibandingkan komponen lempung dan air. Pencampuran antar dua komponen semuanya memberikan pengaruh negatif terhadap susut bakar, sedangkan pencampuran ketiga komponen lempung, abu terbang, dan air memberikan pengaruh positif terhadap susut bakar.

Pada proses pembakaran terjadi perubahan-perubahan dalam badan keramik. Pada tahap pra-*sintering* terjadi dekomposisi zat organik, penguapan air hidrat, serta dekomposisi karbonat dan sulfat. Pada tahap *sintering* terjadi penggabungan partikel-partikel dalam badan keramik menjadi agregat yang mempunyai kekuatan mekanik tinggi (Reed, 1995). Adanya oksida dari logam alkali dan alkali tanah dalam badan keramik dapat meningkatkan kecepatan *sintering* dengan membentuk cairan yang dapat menarik butiran-butiran bersama oleh gaya tegangan permukaan sehingga badan keramik akan mengalami penyusutan dan peningkatan densitas (Jones, 1993). Abu terbang memiliki kandungan oksida logam alkali dan alkali tanah yang lebih tinggi dibandingkan lempung sehingga peningkatan komposisi abu terbang dalam campuran bahan keramik akan meningkatkan besarnya susut bakar badan keramik. Air memberikan pengaruh yang paling kecil terhadap susut bakar karena kandungan air dalam badan keramik pada tahap pembakaran sudah rendah setelah sebelumnya dihilangkan pada tahap pengeringan.

Dari hasil penelitian, produk keramik yang diperoleh memiliki porositas semu sebesar 46,2-51,7%. Pengaruh komposisi lempung, abu terbang, dan air terhadap respon porositas semu dapat dimodelkan dengan persamaan kuadratik sebagai berikut :

$$P = 1{,}059x_1 - 0{,}031x_2 + 0{,}945x_3 - 0{,}019x_1x_2 - 0{,}013x_1x_3 + 0{,}028x_2x_3 \quad (2)$$

Harga koefisien masing-masing komponen pada persamaan di atas menunjukkan bahwa komponen lempung dan air memberikan pengaruh positif terhadap porositas semu dengan pengaruh komponen lempung lebih besar dibandingkan komponen air, sedangkan komponen abu terbang memberikan pengaruh negatif. Pencampuran komponen lempung dan abu terbang serta komponen lempung dan air memberikan pengaruh negatif terhadap porositas semu, sedangkan pencampuran komponen abu terbang dan air memberikan pengaruh positif.

Faktor-faktor yang dapat mempengaruhi mikrostruktur dari produk keramik antara lain adalah jenis dan ukuran partikel bahan keramik (Reed, 1995). Pada penelitian ini pembentukan pori direkayasa dengan menggunakan partikel yang berukuran relatif sama (<74 μm). Jenis bahan yang digunakan, dalam hal ini lempung, juga dapat mempengaruhi pembentukan pori. Lempung yang digunakan dalam penelitian ini adalah jenis *ball clay* yang mengandung zat organik tinggi. Pada tahap pembakaran, zat organik pada lempung akan mengalami dekomposisi menjadi gas dan meninggalkan pori-pori dalam badan keramik. Dengan demikian, peningkatan komposisi lempung dalam campuran bahan keramik dapat meningkatkan porositas semu dari produk keramik.

Dari pengujian kuat lentur, produk keramik yang diperoleh memiliki kuat lentur 3,2 6,2 MPa. Pengaruh komposisi lempung, abu terbang, dan air terhadap respon kuat lentur dapat dimodelkan dengan persamaan kuadratik sebagai berikut :

$$MOR = -0{,}341x_1 + 0{,}111x_2 - 0{,}219x_3 + 6{,}169.10^{-3}x_1x_2 + 0{,}025x_1x_3 + 5{,}905.10^{-3}x_2x_3 \quad (3)$$

Harga koefisien masing-masing komponen pada persamaan di atas menunjukkan bahwa komponen abu terbang memberikan pengaruh positif terhadap kuat lentur, sedangkan komponen lempung dan air memberikan pengaruh negatif terhadap kuat lentur. Pencampuran antar dua komponen semuanya memberikan pengaruh positif terhadap kuat lentur.

Komponen abu terbang memberikan pengaruh positif terhadap kuat lentur produk keramik karena abu terbang memiliki kandungan oksida logam alkali dan alkali tanah yang tinggi yang dapat memberikan ikatan yang kuat antara butiran-butiran dalam badan keramik pada proses *sintering* sehingga peningkatan komposisi abu terbang dalam bahan keramik akan mengakibatkan peningkatan kuat lentur produk keramik.

Produk keramik berpori yang diuji dengan *mercury intrusion porosimeter* adalah hasil dari tempuhan percobaan nomor 5, 7, dan 10. Pada tempuhan percobaan tersebut komposisi air dalam campuran bahan keramik sama sebesar 30%, sedangkan komposisi lempung dan abu terbang bervariasi seperti ditunjukkan oleh Tabel 3. Sedangkan hasil pengujian dengan *mercury intrusion porosimeter* ditunjukkan oleh Tabel 4.

Dari hasil pengujian dengan *mercury intrusion porosimeter* tersebut menunjukkan bahwa produk keramik yang hanya mengandung lempung mempunyai porositas yang lebih besar dan diameter pori rata-rata yang lebih kecil dibandingkan produk keramik yang mengandung lempung dan abu terbang. Hal ini disebabkan lempung mengandung zat organik yang dapat menghasilkan pori-pori saat pembakaran dan mempunyai distribusi partikel yang lebih besar pada ukuran <2 μm sehingga pori-pori yang dihasilkan lebih kecil ukurannya.

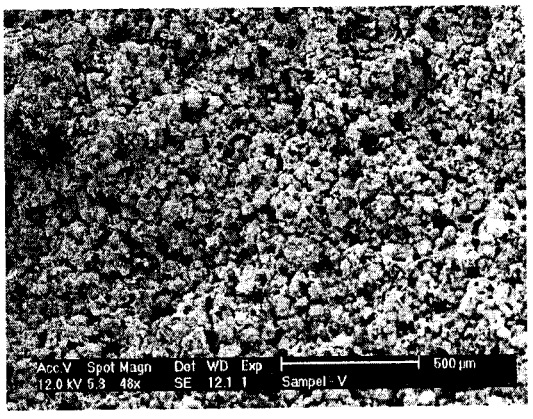
Tabel 3. Komposisi Variabel Berubah (dalam %-berat)

Tempuhan	Lempung	Abu terbang	Air
5	30	0	30
7	10	20	30
10	20	10	30

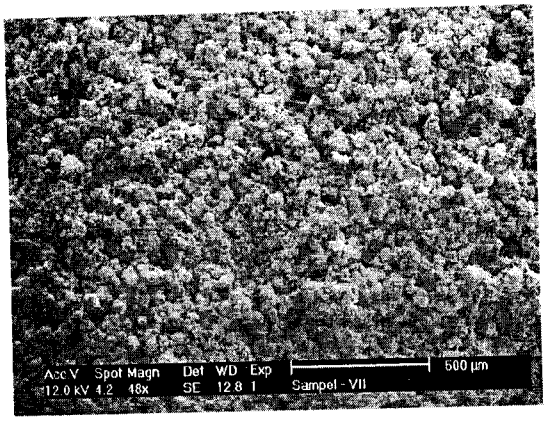
Tabel 4. Hasil Pengujian dengan *Mercury Intrusion Porosimeter*

Nomor sampel	Diameter pori rata-rata (μm)	Porositas antar partikel (%)
5	9,2	74,1
7	16,2	11,7
10	18,2	9,7

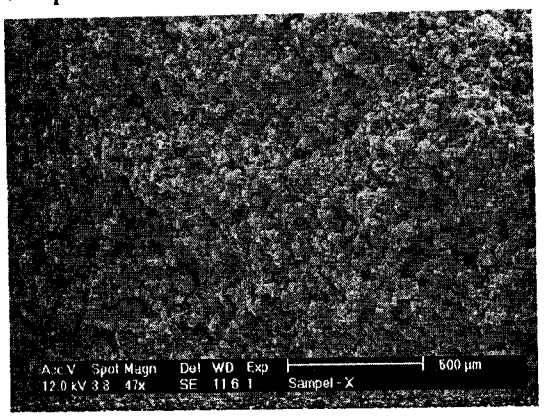
Mikrostruktur produk keramik berpori dari hasil tempuhan percobaan nomor 5, 7, dan 10 diamati menggunakan SEM (*Scanning Electron Microscope*) dengan pembesaran 50 kali seperti ditunjukkan oleh Gambar 5-7. Dari gambar-gambar tersebut menunjukkan bahwa distribusi butiran dan pori relatif merata.



Gambar 5. Hasil SEM Pembesaran 50 Kali Sampel Nomor 5



Gambar 6. Hasil SEM Pembesaran 50 Kali Sampel Nomor 7



Gambar 7. Hasil SEM Pembesaran 50 Kali Sampel Nomor 10

5. Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan dapat diambil beberapa kesimpulan. Sampel produk keramik berpori telah dapat dibuat dengan metode ekstrusi. Rekayasa susut bakar, porositas semu, dan kuat lentur produk keramik berpori dapat dilaksanakan dengan mengatur komposisi lempung, abu terbang, dan air dalam campuran bahan baku. Komponen lempung memberikan pengaruh paling besar terhadap porositas semu dan komponen abu terbang memberikan pengaruh paling besar terhadap susut bakar dan kuat lentur dari produk keramik.

Komposisi lempung yang lebih tinggi dalam campuran bahan baku menghasilkan porositas yang lebih tinggi dengan diameter pori rata-rata yang lebih kecil pada produk keramik berpori.

Produk keramik berpori yang dihasilkan pada penelitian ini memiliki ukuran pori yang relatif seragam dengan rentang diameter pori sekitar 10-20 µm, sehingga sesuai untuk digunakan sebagai material filter.

Ucapan Terima Kasih

Ucapan terima kasih ditujukan kepada Bapak Sarjuni dan Bapak Supriyanto dari Balai Besar Keramik yang telah banyak membantu pelaksanaan penelitian ini.

Daftar Notasi

MOR = kuat lentur (Mpa)
P = porositas semu (%)
S_f = susut bakar (%)
x_1 = komposisi lempung (%)
x_2 = komposisi abu terbang (%)
x_3 = komposisi air (%)

Daftar Pustaka

[1] Barsoum, M.W., (1997), *Fundamentals of Ceramics*", McGraw-Hill, Singapore

[2] Bhave, R.R., (1991), "*Inorganic Membranes Synthesis, Characteristics and Applications*", Van Nostrand Reinhold, New York

[3] Bridgwater, J., (1993), "Ceramic Forming - The Effect of Material Components and Processing on Properties", *Material & Design*, Vol. 14, No. 1

[4] Jones, J.T., Berard, M.F., (1993), "*Ceramics: Industrial Processing and Testing*", 2nd edition, Iowa State University Press / AMES, Iowa

[5] Montgomery, D.C., (2001), "*Design and Analysis of Experiments*", 5th edition, John Wiley & Sons, New York

[6] Reed, J.S., (1995), "*Principles of Ceramics Processing*", 2nd edition, John Wiley & Sons, New York