

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20200324003

基于面积分数多尺度分析的封严涂层孔隙分布 均匀性定量表征

李宗艺¹, 张伟¹, 林莉¹, 马志远¹, 雷明凯²

(1. 大连理工大学 无损检测研究所, 大连 116024; 2. 大连理工大学 材料科学与工程学院, 大连 116024)

摘要: 多相非均质可磨损封严涂层的孔隙尺寸复杂、形貌不规则, 采用常规方法难以对其孔隙分布均匀性进行准确的定量表征。基于面积分数多尺度分析(Multi-scale analysis of area fraction, MSAAF)结合图像二值化处理和数字图像重采样技术, 利用MSAAF曲线外推拟合线斜率绝对值 k 与均匀性长度 L_H 定量表征孔隙分布均匀性。引入集群系数 f_c , 基于铝硅聚苯酯封严涂层金相照片建立具有不同孔隙分布均匀性的模型, 并对孔隙面积分数为1.0%和4.6%两种情况进行数值计算, 探究 k 和 L_H 与孔隙分布均匀性之间的相关关系。结果表明: 随集群系数 f_c 的增大, k 减小, L_H 增大, 对应的孔隙分布均匀性变差。试验与仿真结果相比, k 和 L_H 的相对误差分别为1.6%、4.3%。该方法可以为封严涂层或其他类似材料的组成相分布均匀性定量表征提供参考。

关键词: 面积分数; 多尺度分析; 封严涂层; 孔隙; 分布均匀性; 定量表征

中图分类号: TB333

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2020)04-0145-07

Quantitative Characterization of Pore Distribution Uniformity of Seal Coatings Based on Multi-scale Analysis of Area Fraction

LI Zongyi¹, ZHANG Wei¹, LIN Li¹, MA Zhiyuan¹, LEI Mingkai²

(1. Nondestructive Testing & Evaluation Laboratory, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: Multi-phase heterogeneous abradable seal coatings have various pore sizes with irregular morphologies, so it is difficult to achieve quantitative characterization of pore distribution uniformity by conventional methods. In order to deal with this problem, the absolute slope k of the curve extrapolation fitting line and the uniformity length L_H were obtained based on multi-scale analysis of area fraction combining with image binarization treatment and digital image resampling technology. The cluster coefficient f_c was introduced and the models with different pore distribution uniformity were established based on metallographic images of AlSi-polyester seal coatings. The k and L_H correlated with the pore distribution uniformity were explored through numerical calculations in the two specimens with pore area fractions of 1.0% and 4.6%. The results show that as the cluster coefficient f_c increases, k decreases and L_H increases, and the pore distribution uniformity becomes worse. The relative error of k and L_H between experimental results and simulation results is 1.6% and 4.3%, respectively. This method can provide reference for quantitative characterization of the distribution uniformity of phases in seal coatings or other similar materials.

Keywords: area fraction; multi-scale analysis; seal coating; pore; distribution uniformity; quantitative characterization

收稿日期: 2020-03-24; 修回日期: 2020-07-14

通信作者: 马志远(1986—), 男(汉), 副教授, 博士; 研究方向: 材料无损检测与评价; E-mail: zhiyma@dlut.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(51675083, 51805072); “兴辽英才计划”项目(XLYC1902082)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (51675083, 51805072) and LiaoNing Revitalization Talents Program (XLYC1902082)

引用格式: 李宗艺, 张伟, 林莉, 等. 基于面积分数多尺度分析的封严涂层孔隙分布均匀性定量表征[J]. 中国表面工程, 2020, 33(4): 145-151.

LI Z Y, ZHANG W, LIN L, et al. Quantitative characterization of pore distribution uniformity of seal coatings based on multi-scale analysis of area fraction [J]. China Surface Engineering, 2020, 33(4): 145-151.

0 引言

可磨耗封严涂层(以下简称“封严涂层”)主要应用于航空发动机,可有效减小压气机、涡轮机叶尖与机匣间的间隙,抵抗外部颗粒及气流的冲蚀,从而提高发动机整体性能^[1-2]。为平衡耐磨性和可切削性,封严涂层通常由金属基体、非金属润滑相和一定数量的孔隙复合而成^[3-4]。研究表明,封严涂层的物理力学性能与其内部孔隙的分布状态紧密相关,若孔隙发生局部聚集将引起内部大尺寸孔洞和应力集中,从而破坏涂层完整性、降低零部件的使用寿命^[5-6]。因此,封严涂层的孔隙分布均匀性成为检验其制备质量的重要指标之一。《热喷涂封严涂层质量检验》^[7](HB 7236-1995)严格规定“采用金相法对微观组织进行观测,气孔应分布均匀,最大气孔直径不应大于 30 μm”。

随着多相非均质复合材料的广泛应用,有关其组织均匀性定量表征的研究受到越来越多的关注,传统的金相分析也从定性或半定量逐步向定量分析方向发展。针对这一需求,国内外学者在非均质材料组织均匀性定量表征方面开展了大量研究工作^[8-10]。Berryman^[8]通过构建 SiC 颗粒增强铝基复合材料二维截面的两点相关函数,用概率密度函数表征了颗粒分布的均匀程度。Sabirov 等^[9]采用数字图像网格划分技术将 Al₂O₃ 颗粒增强铝基复合材料的显微图像划分为多个特征单元,用特征单元内粒子数的离散度表征 Al₂O₃ 颗粒的分布均匀性。Ayyar 等^[11]用颗粒间最近距离方差与均值的比值对 SiC 颗粒增强铝基复合材料中 SiC 颗粒的均匀程度进行了表征。常红英等^[12]对表征金属材料中第二相颗粒分布均匀性的数字图像处理技术进行了论述,并对网格计数法、截距法、面积法和区域法建立了统一计算表达式,通过实例讨论了各种均匀度定义分析法的差异,指出实际应用时应注意的问题。以上数字图像分析技术大部分将第二相颗粒简化为等尺寸的规则几何体,忽略了颗粒尺寸分布和不规则形貌的影响,对第二相尺寸和形貌变化不大的材料,具有较好的适用性。

对于被分析的铝硅聚苯酯封严涂层,其孔隙尺寸大多为 5~20 μm,局部也可能出现少量数十

甚至数百微米的较大孔隙,形貌通常不规则^[13-14]。若采用两点相关函数求解孔隙分布均匀性,计算过程往往十分复杂,且会忽略孔隙形貌的影响;若采用网格计数法则必须固定网格尺寸,将导致形貌不规则的孔隙在网格边缘被重复统计,造成测量误差;若采用截距法、面积法或区域法则会忽略孔隙尺寸分布信息,无法反映其对孔隙分布均匀性的影响。因此,在计算铝硅聚苯酯封严涂层的孔隙分布均匀性时必须充分考虑孔隙尺寸分布和不规则形貌的影响。Spowart 等^[15]提出了面积分数多尺度分析(Multi-Scale Analysis of Area Fractions, MSAAF)技术,通过多尺度网格划分策略计算显微图像在不同尺度下面积分数的变化,能够有效减小第二相颗粒尺寸分布和不规则形貌引起的测量误差。在 Spowart 等提出的 MSAAF 技术基础上,结合数字图像二值化和数字图像重采样对铝硅聚苯酯封严涂层金相照片进行分割处理,进而计算得到孔隙分布均匀性定量表征的两个主要参数——MSAAF 曲线外推拟合线斜率绝对值 k 与均匀性长度 L_H ,借助仿真模拟总结 k 和 L_H 与孔隙分布均匀性之间的变化规律,并进行试验验证。

1 原理

通过对一定区域内子区域的第二相面积分数进行统计,可有效地反映第二相的空间分布状态。假设数量 $N=1000$ 、面积分数 $A_f=4.2\%$ 、平均直径 $d_p=L/130$ 的颗粒随机、不重叠地放置在方形区域 L^2 中,则颗粒在每个尺寸为 Q 的方形子区域应遵循 Poisson 分布。面积分数的变化系数 σ_{A_f}/A_f 将随标准化子区域尺寸 Q/d_p 而改变,如式(1)所示:

$$\frac{\sigma_{A_f}}{A_f} = \left(\frac{\pi}{4A_f}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{Q}{d_p}\right)^{-1} \quad (1)$$

式中, σ_{A_f} 为面积分数的标准差。利用面积分数的变化系数 σ_{A_f}/A_f 与标准化子区域尺寸 Q/d_p 之间关系绘制的曲线称为 MSAAF 曲线,如图 1 所示(双对数坐标)。图 1 中水平虚线所示的 σ_{A_f}/A_f 的上限满足式(2),交点 Q^*/d_p 满足式(3):

$$\frac{\sigma_{A_f}}{A_f} \Big|_{Q/d_p \rightarrow 0} = \left(\frac{1-A_f}{A_f}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

$$\frac{Q^*}{d_p} \left(\frac{1 - A_f}{A_f} \right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{\pi}{4A_f} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

当标准化子区域尺寸小于 Q^*/d_p 时,MSAAF 曲线不能准确描述颗粒的空间分布状态,因此必须在标准化子区域尺寸大于 Q^*/d_p 时进行外推拟合。将 MSAAF 曲线外推拟合线斜率绝对值记为 k ,将面积分数的变化系数 $\sigma_{Af}/A_f = 0.01$ 对应的标准化子区域尺寸 Q/d_p 定义为均匀性长度 L_H 。由标准差定义可知,颗粒分布均匀性越好,则标准差 σ_{Af} 越小,由式(1)得到的 k 越大, L_H 越小。

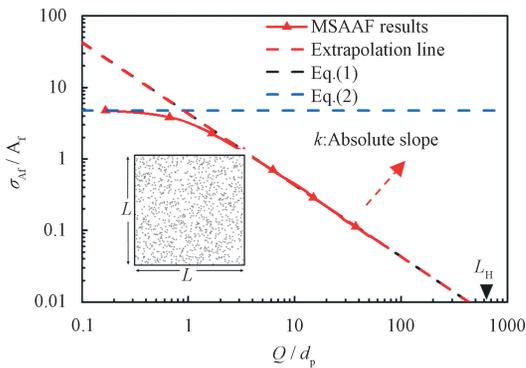


图1 颗粒的 MSAAF 结果 ($N = 1000, A_f = 4.2\%, d_p = L/130$)

Fig. 1 MSAAF results of particles ($N = 1000, A_f = 4.2\%, d_p = L/130$)

需要注意的是,由式(2)可知,颗粒面积分数不同时,MSAAF 曲线上限的改变使外推拟合线的起点随之改变,这可能导致 L_H 在面积分数差异极大的情况下无法反映颗粒的真实分布均匀性。通常情况下, L_H 对颗粒分布均匀性的变化比较敏感,但当颗粒面积分数差大于 10% 时,使用 k 具有更好的可靠性。此外,由于颗粒始终随机、不重叠地放置,随着面积分数不断增大,颗粒在空间可用的排列方式将越来越小,也将逐渐偏离 Poisson 分布,MSAAF 曲线的外推拟合线和其上限也随之偏离式(1)和式(2),这会导致 L_H 随 A_f 的增加而单调减小,直至到达二维颗粒理论填充极限 $A_f \approx 54.7\%$ 时,将无法得出 L_H 。

这种通过面积分数变化在多尺度上得到的分布均匀性定量参数充分考虑了孔隙尺寸分布信息对孔隙分布均匀性表征的影响,同时又能有效减小孔隙不规则形貌带来的测量误差。为验

证 L_H 和 k 随孔隙分布均匀性变化的准确性,首先应找到具有不同孔隙分布均匀性的样品,但由于实际样品的孔隙分布均匀性无法定量,必须借助仿真的手段开展相关研究。为此,定义并使用集群系数 f_c 来控制仿真模型的孔隙分布均匀性。集群系数 f_c 等于规定区域颗粒集群分布状态时的面积分数变化与完全随机、不重叠分布状态时其它区域颗粒面积分数的比值。假设区域 L^2 中央半径为 R 的圆形区域为规定区域,其内颗粒面积分数 A_{f1} 满足式(4):

$$A_{f1} = A_f \frac{\pi R^2}{L^2} \quad (4)$$

其它区域的颗粒面积分数 $A_{f2} = A_f - A_{f1}$ 。当颗粒处于集群分布状态时,在规定区域内的颗粒面积分数为 A'_{f1} ($A'_{f1} > A_{f1}$),则集群系数 f_c 可通过式(5)计算:

$$f_c = \frac{A'_{f1} - A_{f1}}{A_{f2}} \quad (5)$$

2 试验样品制备

试验样品选用铝硅聚苯酯封严涂层试样,其金属基体为 GH4169 高温合金,尺寸为 $50 \text{ mm} \times 25 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$,涂层为在优化参数下 UNICOAT APS 系统喷涂的铝硅聚苯酯,其中铝硅含量约为 52%,聚苯酯含量 42%~47%,孔隙含量 1%~6%,涂层厚度为 1.5~1.8 mm。利用超声 C 扫描图像筛选具有不同界面波幅值的区域进行线切割,采用环氧树脂对切割后的试样进行真空镶嵌 ($1 \times 10^3 \text{ Pa}$),在 20 N 压力下,使用不同倍率的砂纸和低回复性抛光布进行研磨、抛光,制成显微试样,如图 2 所示。

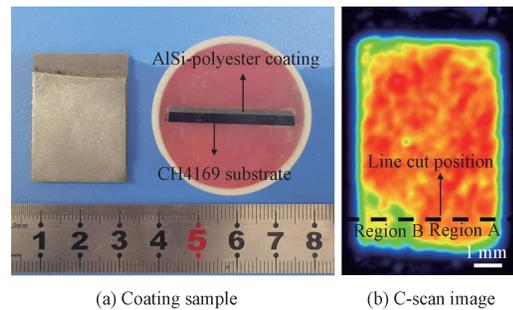


图2 铝硅聚苯酯封严涂层试样及超声 C 扫描图像
Fig. 2 AlSi-polyester seal coating sample and its ultrasonic C-scan image

利用金相显微镜对涂层中孔隙的形状和尺寸分布等形态特征进行观测,如图3(a)(b)所示,其中黑色为孔隙,灰色为聚苯酯,白色为铝硅。

使用图像处理软件 Image-Pro Plus 对金相照片进行处理以满足后续计算要求,选择“中值滤波”对“ 5×5 ”像素区域滤波6次,然后根据灰

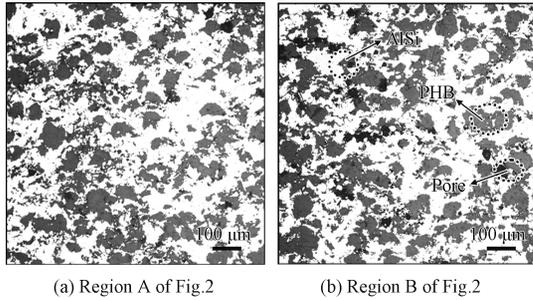
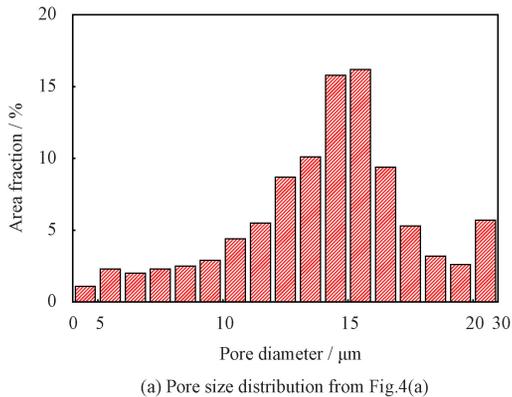
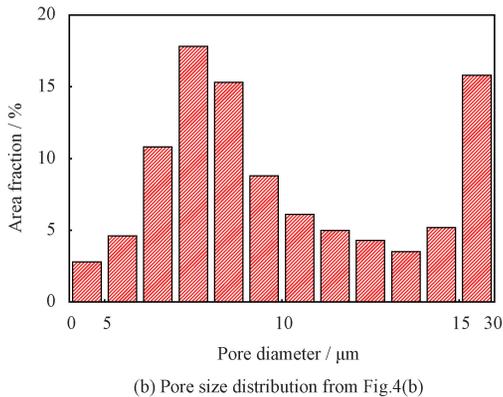


图3 不同区域的典型铝硅聚苯酯封严涂层金相照片
Fig.3 Typical metallographic images of AlSi-polyester seal coatings in different regions



(a) Pore size distribution from Fig.4(a)



(b) Pore size distribution from Fig.4(b)

图5 封严涂层的孔隙尺寸分布

Fig.5 Pore size distribution of seal coatings

3 仿真模拟

根据孔隙统计信息建立具有相同孔隙个数、面积分数和尺寸分布,不同集群系数 f_c 的两组仿真模型。第1组仿真模型的集群系数 f_c 分别为0、0.4和0.8,如图6(a)~图6(c)所示,第2组仿真模型的集群系数 f_c 分别为0、0.1和0.4,如图7(a)~图7(c)所示。

为提高仿真模型的计算效率,使用数字图像重采样技术,通过MATLAB程序进行像素替换和灰度级重新分配从而实现在不同尺度上

度级选取阈值对孔隙进行二值化处理,将灰度级为0~10的像素点设置为孔隙,其他区域设置为背底,得到封严涂层的孔隙二值化图像,如图4(a)(b)所示。

对孔隙信息进行统计,得到的结果如下:图4(a)中孔隙数量 $N=147$,面积分数 $A_f=1.0\%$,平均等效直径 $d_p=8\ \mu\text{m}$;图4(b)中孔隙数量 $N=325$,面积分数 $A_f=4.6\%$,平均等效直径 $d_p=15\ \mu\text{m}$ 。两者的孔隙尺寸分布如图5所示。

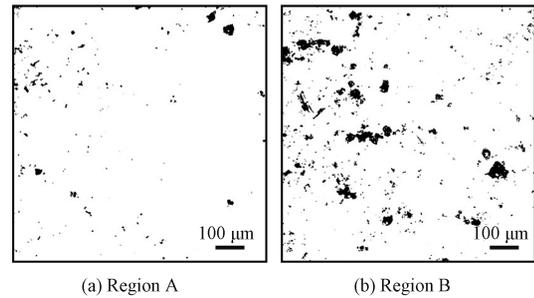


图4 由图3得到的封严涂层的孔隙二值化图像
Fig.4 Pore binarization images of seal coatings from Fig.3

快速分割图像。以图7(b)为例,将原始图片 900×900 的像素替换为 60×60 、 15×15 和 6×6 像素,并根据新的像素尺寸计算灰度级,得到的结果如图8所示。进一步,通过MATLAB编程进行数值计算和外推拟合,得到了MSAAF结果,如图9所示,并将对应的 k 和 L_H 记录在表1中。

分析可知,对于面积分数为1.0%的孔隙分布仿真模型,随集群系数 f_c 从0增大至0.8, k 从0.99减小至0.39, L_H 从 1.27×10^3 增大至 3.53×10^6 ;对于面积分数为4.6%的孔隙分布仿真模

型, 随集群系数 f_c 从 0 增大至 0.4, k 从 0.99 减小至 0.35, L_H 从 5.53×10^2 增大至 2.66×10^5 。这

表明随集群系数 f_c 的增大, k 减小, L_H 增大, 孔隙分布均匀性变差。

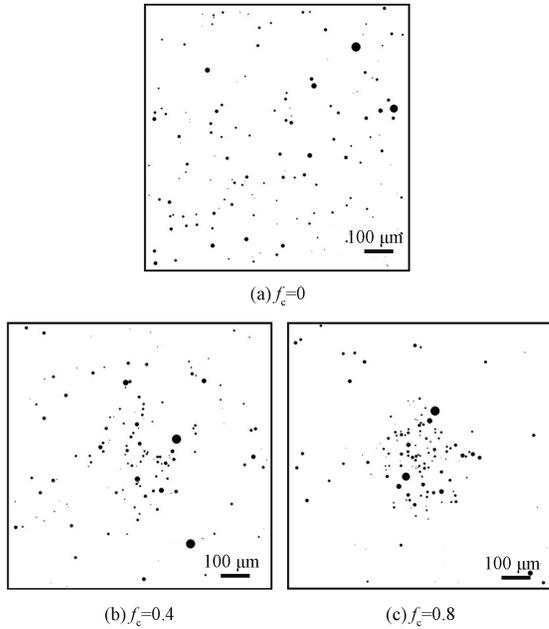


图6 面积分数为 1.0% 的不同 f_c 取值下的孔隙分布仿真模型 ($N=147, A_f=1.0\%, d_p=8 \mu\text{m}$)

Fig. 6 Simulation models of pore distribution with different f_c with an area fraction of 1.0% ($N=147, A_f=1.0\%, d_p=8 \mu\text{m}$)

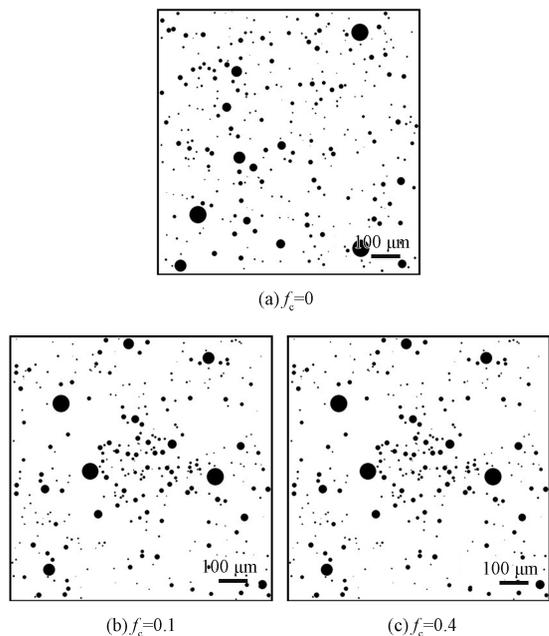


图7 面积分数为 4.6% 的不同 f_c 取值下的孔隙分布仿真模型 ($N=325, A_f=4.6\%, d_p=15 \mu\text{m}$)

Fig. 7 Simulation models of pore distribution with different f_c with an area fraction of 4.6% ($N=325, A_f=4.6\%, d_p=15 \mu\text{m}$)

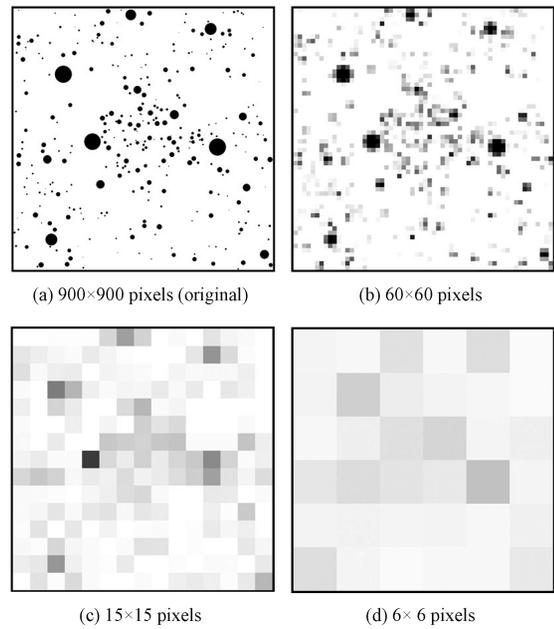
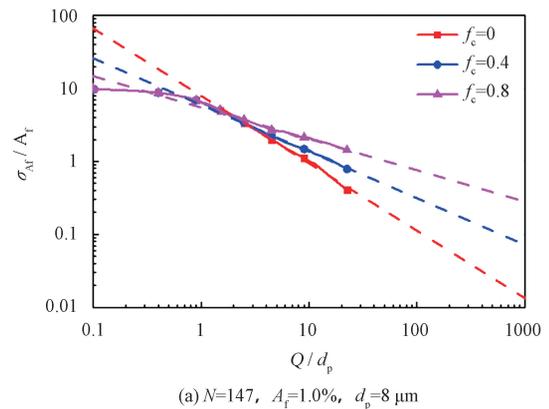
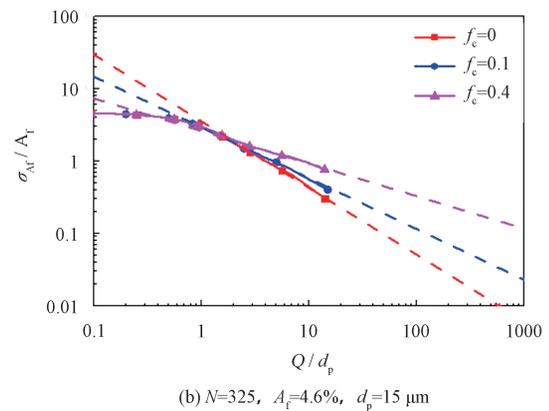


图8 对图 7(b) 进行数字图像重新采样的结果

Fig. 8 Resampling digital image results from Fig. 7 (b)



(a) $N=147, A_f=1.0\%, d_p=8 \mu\text{m}$



(b) $N=325, A_f=4.6\%, d_p=15 \mu\text{m}$

图9 不同 f_c 的孔隙分布仿真模型的 MSAAF 结果

Fig. 9 MSAAF results of pore distribution models with different f_c

表 1 不同 f_c 的孔隙分布仿真模型的 k 和 L_H

Table 1 k and L_H of simulation model of pore distribution with different f_c

A_f	f_c	k	L_H
1.0%-(1)	0	0.99	1.27×10^3
1.0%-(2)	0.4	0.63	2.88×10^4
1.0%-(3)	0.8	0.39	3.53×10^6
4.6%-(1)	0	0.99	5.53×10^2
4.6%-(2)	0.1	0.72	2.85×10^3
4.6%-(3)	0.4	0.35	2.66×10^5

4 试验验证

对孔隙面积分数分别为 1.0% 和 4.6% 的封严涂层进行孔隙分布均匀性计算,其 MSAAF 结果如图 10 所示,并将对应的 k 和 L_H 记录在表 2 中。

由表 2 可知,孔隙面积分数为 4.6% 的封严涂层 $k = 0.73 > 0.63$ (孔隙面积分数为 1.0%), $L_H = 2.75 \times 10^3 < 2.76 \times 10^4$ (孔隙面积分数为 1.0%),因此,孔隙面积分数为 4.6% 的封严涂层的孔隙分布均匀性更好。其仿真和试验 MSAAF 对比结果如图 11 所示。

分析图 11 可知,对于面积分数为 1.0% 的孔隙分布,试验和仿真模型 ($f_c = 0.4$) k 的相对误差为 1.6%, L_H 的相对误差为 4.3%;对于面积分数为 4.6% 的孔隙分布,试验和仿真模型

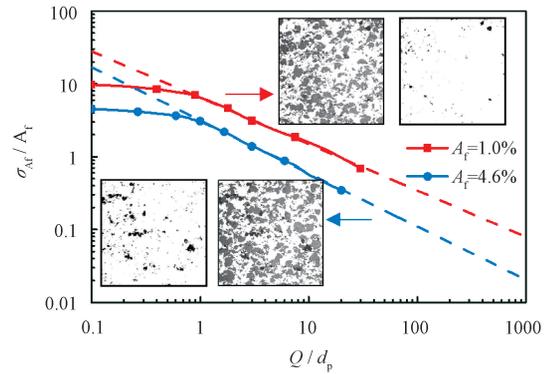


图 10 不同孔隙面积分数下封严涂层的 MSAAF 结果
Fig. 10 MSAAF results of seal coatings with different pore area fractions

表 2 不同孔隙面积分数下封严涂层的 k 和 L_H

Table 2 k and L_H of seal coatings with different pore area fractions

A_f	k	L_H
1.0%	0.63	2.76×10^4
4.6%	0.73	2.75×10^3

($f_c = 0.1$) 的 k 的相对误差为 1.4%, L_H 的相对误差为 3.6%。上述结果表明,两组试验结果分别最接近集群系数为 0.4 和 0.1,这与孔隙面积分数为 4.6% 的封严涂层的孔隙分布均匀性更好的试验结果一致。

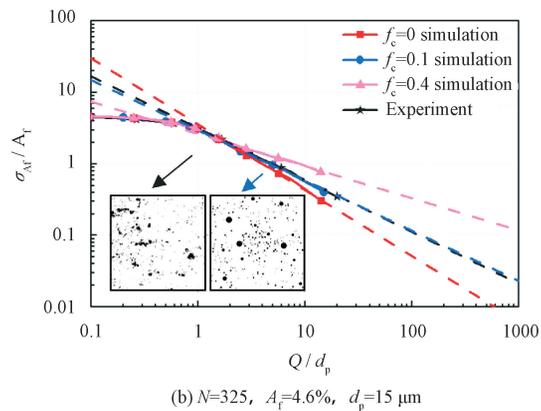
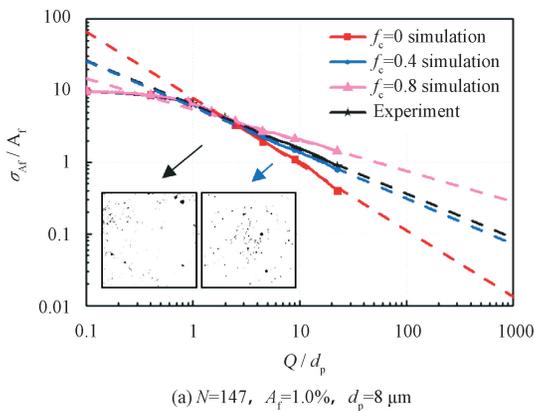


图 11 不同孔隙面积分数的封严涂层试验和仿真模型 MSAAF 对比结果

Fig. 11 Comparison results of MSAAF of test and simulation model of seal coatings with different pore area fractions

5 结论

(1) 得到了孔隙分布均匀性定量表征的两个主要参数——MSAAF 曲线外推拟合线斜率绝

对值 k 与均匀性长度 L_H 。对铝硅聚苯酯可磨耗封严涂层金相照片孔隙进行仿真模拟,结果表明,随集群系数 f_c 的增大, k 减小、 L_H 增大,孔隙分布均匀性变差。

(2)对孔隙面积分数分别为1.0%和4.6%的铝硅聚苯酯封严涂层进行孔隙分布均匀性定量计算,得到 k 分别为0.63和0.73, L_H 分别为 2.75×10^3 和 2.76×10^4 。试验与仿真结果相比, k 和 L_H 的相对误差分别为1.6%和4.3%。

(3)基于MSAAF技术结合二值化处理与数字重采样技术定量计算孔隙分布均匀性的方法,为封严涂层组成相分布均匀性定量评价工作提供了一定参考,进一步可推广至具有复杂微观结构的其他类似材料的组成相分布均匀性定量表征中,同时也为实现数字化快速检测提供了可能。

参考文献

- [1] HARDWICKE C, LAU Y. Advances in thermal spray coatings for gas turbines and energy generation: A review[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2013, 22(5): 564-576.
- [2] 张佳平,高祺洋,李浩宇,等.高速刮擦条件下两种铝基封严涂层的可刮削性[J].中国表面工程,2018,31(6): 90-97.
ZHANG J P, GAO S Y, LI H Y, et al. Investigation on abrasability of two aluminum-based seal coatings under high-speed rubbing condition [J]. China Surface Engineering, 2018, 31(6): 90-97 (in Chinese).
- [3] CHUPP R, GHASRIPOOR F, TURNQUIST N, et al. Advanced seals for industrial turbine applications: Dynamic seal development[J]. Journal of Propulsion and Power, 2002, 18(6): 1260-1266.
- [4] 刘夙伟,李曙,刘阳.封严涂层材料及其可刮削性的评价[J].中国表面工程,2009,22(1): 12-18.
LIU S W, LI S, LIU Y. Seal coating and evaluation of its abrasability coating on aero-engine[J]. Thermal Spray Technology, 2009, 22(1): 12-18 (in Chinese).
- [5] TANG J, LIU K, YANG Q, et al. The influence of size and distribution of graphite on the friction and wear behavior of Ni-graphite coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2014, 252: 48-55.
- [6] JOHNSTON R. Mechanical characterisation of AlSi-hBN, NiCrAl-Bentonite and NiCrAl-Bentonite-hBN freestanding abrasible coatings [J]. Surface & Coatings Technology, 2011, 205(10): 3268-3273.
- [7] 中国航空工业总公司. HB 7236-1995.热喷涂封严涂层质量检验[S].北京:中国标准出版社,1995: 3-4.
China Aviation Industry Corporation. HB 7236-1995. Quality inspection of thermal spray sealing coatings[S]. Beijing: Standards Press of China, 1995: 3-4 (in Chinese).
- [8] BERRYMAN J G. Measurement of spatial correlation functions using image processing techniques[J]. Journal of Applied Physics, 1985, 57(7): 2374-2380.
- [9] SABIROV I, KOLEDNIK O, VALIEV R, et al. Equal channel angular pressing of metal matrix composites: Effect on particle distribution and fracture toughness[J]. Acta Materialia, 2005, 53(18): 4919-4930.
- [10] Ma Z Y, ZHANG W, LUO Z B, et al. Ultrasonic characterization of thermal barrier coatings porosity through BP neural network optimizing Gaussian process regression algorithm [J]. Ultrasonics, 2020, 100: 106981.
- [11] AYYAR A, CHAWLA N. Microstructure-based modeling of the influence of particle spatial distribution and fracture on crack growth in particle-reinforced composites[J]. Acta Materialia, 2007, 55(18): 6064-6073.
- [12] 常红英,谢崇津,徐炜新.颗粒分布均匀性定量金相分析方法[C].2007中国钢铁年会论文集,2007: 1191-1192.
CHANG H Y, XIE C J, XU W X. Quantitative metallographic analysis method of particle distribution uniformity [C]. Proceedings of 2007 China Iron and Steel Annual Meeting, 2007: 1191-1192 (in Chinese).
- [13] LIN L, ZHANG W, MA Z Y, et al. Random multi-phase medium model and its application in analysis of ultrasonic propagation characteristics for AlSi-polyester abrasible seal coating[J]. NDT and E International, 2019, 108: 102173.
- [14] LIN L, ZHANG W, MA Z Y, et al. Porosity estimation of abrasible seal coating with an optimized support vector regression model based on multi-scale ultrasonic attenuation coefficient[J]. NDT and E International, 2020, 113: 102272.
- [15] SPOWART J, MARUYAMA B, MIRACLE D. Multi-scale characterization of spatially heterogeneous systems: Implications for discontinuously reinforced metal-matrix composite microstructures[J]. Materials Science & Engineering A, 2001, 307(1/2): 51-66.