

S136 不锈钢基体溅射氮化铬薄膜的硬度和接触角

王翠凤¹, 邱锡荣², 康爱军³, 梁家豪², 黄文荣²

(1. 福建信息职业技术学院, 福州 350003; 2. 高雄应用科技大学 模具工程系, 高雄 80706;
3. 东北特殊钢集团技术中心 工模具钢研究室, 抚顺 113001)

摘 要: 在不同的 S136 不锈钢基体上溅射制备了氮化铬(CrN)薄膜, 通过接触角的测量、硬度测试、扫描电子显微镜观察及 X 射线衍射分析等方法研究了基材的组织、方向性、表面粗糙度、表面机械加工方法及溅射偏压对 CrN 薄膜接触角和硬度的影响。结果表明: 在溅射功率 300 W、施加 -120 V 偏压、氩气和氮气流量比 9 : 1 溅射条件下, 可得到 Cr₂N 单相薄膜, 呈现(111)面择优取向; 溅射 CrN 薄膜显著提高 S136 不锈钢表面硬度和接触角; 溅射时施加负偏压的 CrN 薄膜接触角明显大于未施加的; 基材杂质少、碳化物细小、研磨后抛光、施加负偏压的纵向试样溅射 CrN 薄膜后硬度较高(1 177 HV)、接触角较大(98.77°)。

关键词: CrN 薄膜; 接触角; S136 不锈钢

中图分类号: TG142.45

文献标志码: A

文章编号: 1000-3738(2013)012-0021-06

Hardness and Contact Angle of CrN Coating Sputtered on Matrix of S136 Stainless Steels

WANG Cui-feng¹, QIU Xi-rong², KANG Ai-jun³, LIANG Jia-hao², HUANG Wen-rong²

(1. Department of Mechanical and Electrical Engineering, Fujian Polytechnic of Information Technology, Fuzhou 350003, China;
2. Department of Mold and Die Engineering, National Kaohsiung University of Applied Science, Kaohsiung 80706, China;
3. Technic Center Tool and Die Steel Research Officer, Dongbei Special Steel Group Co., LTD, Fushun 113001, China)

Abstract: CrN coating was prepared on the surface of different S136 stainless steels by sputtering. By means of contact angle measurement, hardness testing, scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD), effects of parameters such as microstructure, orientation, surface roughness, machining process and sputtering bias on the contact angle and hardness of CrN coating were studied. The experimental results indicate that single phase Cr₂N coating with the preferred orientation of (111) plane was obtained by sputtering under conditions of 300 W, -120 V bias when the flow ratio of argon to nitrogen was 9 : 1. The surface hardness and contact angle of S136 stainless steels were significantly improved after CrN sputtering. The contact angle of CrN coating sputtered with bias voltage was obviously larger than that without bias voltage. The longitudinal direction samples with less impurities and fine carbides, polished after grinded and sputtered with bias voltage, had higher hardness (1 177 HV) and larger contact angle (98.77°) after CrN sputtering.

Key words: CrN film; contact angle; S136 stainless steel

0 引 言

目前注射成型的光学塑料镜片在眼镜、数码相机、手机等产品上的应用逐渐普及。光学镜片的尺

寸精度、形位误差、表面粗糙度等对其光学性能影响很大, 所以光学镜片的注射成型模具除了要具备大尺寸精度外, 模仁还应具备镜面性及脱模抗粘附性等。S136 不锈钢因具有耐腐蚀、高镜面性特点在表面粗糙度要求较高的模仁材料上应用广泛。大批量注射成型塑料镜片时, 模仁材料不断地被加热冷却, 受到塑料的反复冲刷, 容易产生表面磨损、粘膜等缺陷。

为提高模仁的耐磨性、抗粘附性, 传统做法是在

收稿日期: 2012-12-07; 修订日期: 2013-11-27

基金项目: 福建省教育厅科研项目(JA13380)

作者简介: 王翠凤(1969—), 女, 辽宁阜新人, 副教授, 高级工程师, 硕士。

其表面电镀硬铬,但是电镀时产生的六价铬会严重污染环境,所以逐渐被 PVD 法镀覆氮化铬(CrN)薄膜取代。CrN 薄膜的硬度高、耐磨性能优异、热稳定性好、与基材结合能力强^[1-4],其制备方法主要有阴极真空弧源法(阴极电弧法)、离子束辅助沉积法、磁控溅射法^[5-6]等。不同制备方法获得的 CrN 薄膜在性能上有较大的差别。前两种方法制备的薄膜一般会产生较多的大颗粒,表面不够光滑,膜基结合力较低;磁控溅射法制备出的薄膜颗粒均匀、表面光滑、结构致密、附着力强,且制备温度也比其它镀膜技术的低,在常温下即可制备^[7],镀膜引起的模仁变形也小。

国内外对 CrN 薄膜的组织结构、摩擦性能和膜基结合力等方面^[8-10]研究较多,而以模具钢为基材溅射 CrN 薄膜后抗粘附性的研究则鲜有报道,而此

性能与薄膜的硬度与接触角密切相关。为此,作者以甲乙两个公司生产的 S136 镜面不锈钢为基底溅射 CrN 薄膜,以方向性(平行及垂直辊压方向)、杂质含量、表面机械磨削和抛光程度及溅射时有无偏压作为变化参数,讨论 CrN 薄膜硬度和接触角的变化。

1 试样制备与试验方法

1.1 试样制备

取甲乙两个钢厂生产的 S136 钢(以下简称为材料一和材料二)作为基材,其化学成分如表 1 所示。然后分别沿着垂直辊压方向(以下称横向试样)和平行于辊压方向(以下称纵向试样)取样,试样尺寸为 55 mm×10 mm×10 mm。

将基材放入 Lindberg Model-BF51866C 型大气

表 1 两种基材的化学成分(质量分数)

Tab. 1 Chemical composition of two kinds of S136 substrate (mass)

%

材料	C	Si	Cr	Mn	V	Ni	P	S
材料一	0.44	0.65	13.28	0.62	0.19	0.11	0.024	0.007
材料二	0.38	0.97	13.60	0.41	0.29	0.20	0.012	0.003

炉预热至 400 ℃后,转入 Ajax HHFE 型盐浴炉加热淬火(将坩埚清洁干净后加入坩埚高度 1/4 的高温卤化物盐),加热至 950 ℃保温 30 min 取出进行油浴淬火,将淬火后试样彻底清洗干净后再放进大气炉中于 350 ℃回火 2 h,取出后在空气中自然冷却。

试样分别用 2000[#] 砂纸研磨 5 min(加工方法

1)、30 μm 钻石砂纸研磨 5min(加工方法 2)、2000[#] 砂纸研磨 5 min 后再用氧化铝粉在绒布上旋转抛光 3 min(加工方法 3)三种方法加工表面,得到表面粗糙度不同的试样,如表 2 所示。再将试样先后在丙酮溶液和酒精溶液中各超声振荡清洗 15 min,然后烘干并保持干燥,备用。

表 2 不同试样的表面粗糙度

Tab. 2 Surface roughness of different samples

μm

加工方法	材料一溅射前		材料二溅射前		材料一溅射后		材料二溅射后	
	纵向	横向	纵向	横向	纵向	横向	纵向	横向
1	0.037	0.038	0.037	0.037	0.060	0.063	0.057	0.036
2	0.056	0.065	0.056	0.059	0.066	0.049	0.042	0.078
3	0.033	0.035	0.033	0.033	0.046	0.050	0.083	0.078

溅射采用自制射频磁控溅射系统,铬靶的纯度 99.99%,直径 76.2 mm,厚度 6.35 mm;工作气体为氩气,纯度 99.99%,为主要电浆生成气体;氮气,纯度为 99.99%,为主要反应性气体。溅射腔体直径为 300 mm,靶材与基板间距离固定为 60 mm。用回转泵将腔体抽真空至 0.67 Pa 以下,再利用扩散泵抽至 0.267×10^{-3} Pa 以下。为了将腔体内的残余气体带走,先通入氩气约 30 min,完后关掉进气阀门,再预抽 30 min 恢复腔体高真空状态,然后进行预溅射。通入氩气约 5 min 后,在溅射频率

13.5 MHz、溅射功率 300 W、工作温度 200 ℃条件下,预溅射 20 min。预溅射完成后,转动旋转盘移开挡板,将基板对正靶材的正下方,在偏压 -120 V 的情况下,溅射 30 min。另外在相同条件下但无偏压时溅射 CrN 膜做对比试样。为了增加膜与基材的附着力,前 5 min 沉积铬,不通入氮气,后 25 min 通入氮气,以氩气和氮气的流量比为 9:1 溅射 CrN 薄膜。

1.2 试验方法

取溅射前经调质处理的试样用 SiC 砂纸从

100# 依次打磨至 5000#, 再用 1 μm 氧化铝粉进行抛光, 用超声振荡清洗 15 min 后烘干, 用 Olympus BX51M 型光学显微镜对未腐蚀处理试样及用 Marble(4 g $\text{CuSO}_4 + 20 \text{ mL HCl} + 20 \text{ mL 水}$) 溶液表面腐蚀 3~5 s 试样的显微组织及杂质分布情况进行观察。

采用水滴接触角测试法在 FTA200 型悬滴法表面张力及接触角仪上测各试样接触角, 测试液体为去离子水, 每个试样测量 5 点。表面能高的材料接触角较小, 抗粘附性较差, 反之则较好^[11]。接触角 $0^\circ \sim 5^\circ$ 材料为超亲水性, $5^\circ \sim 30^\circ$ 为亲水性, $60^\circ \sim 90^\circ$ 为疏水性, $90^\circ \sim 150^\circ$ 为拨水性, 150° 以上为超拨水性, 具有拨水性的材料抗粘附性好^[12]。

用 MVK-H1 型微小维氏硬度计测 CrN 膜的硬度, 载荷 P 为 0.49 N 时, 压痕深度在 1 μm 左右, 加压时间 15 s, 测量菱形压痕的对角线长度 d_1 、 d_2 , 取平均值 D , 用公式(1)计算维氏硬度^[13]。

$$H_v = 0.1892 P \cdot D^{-2} \quad (1)$$

采用 JEOL-JSM-6330 型扫描电镜(SEM)观察薄膜表面形貌, 在试样表面镀一层金做导电体; 利用 SIEMENS D5000 型 X 射线衍射仪(XRD)测物相, 衍射条件为铜靶 K_α ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$), 输出电压为 40 kV, 电流为 30 mA, 衍射角度 2θ 为 $20^\circ \sim 80^\circ$, 步长 0.05° , 每一个步骤停留 3 s, 根据 JCPDS 卡判定薄膜的物相。

2 试验结果与讨论

2.1 基材显微组织

由图 1 可见, 材料一中的杂质相对较多, 而材料二中的杂质较少。S136 不锈钢经电渣重熔精炼技术冶炼, 洁净度高。依据 ASTM E45 标准对其进行的非金属夹杂物评级情况见表 3。

由图 2 与图 3 可以发现, 两种材料纵向试样中的碳化物、杂质及纤维组织明显呈平行排列(箭头方向所示), 其中材料二的碳化物分布更均匀。

2.2 CrN 薄膜的 SEM 形貌及 EDS 谱

从图 4 可以看出, CrN 薄膜呈现柱状晶结构, 晶粒大小均匀, 平均尺寸为 0.15 μm , 薄膜的厚度约 2 μm , 呈现明显的两层结构。由图 5 可知, 薄膜中铬元素质量分数约为 74.22%, 氮元素质量分数约为 19.26%, 另外还含有 6.52% 的金, 这是由于镀金处理所致。由 EDS 分析得知, 底层为铬层, 顶层为 CrN 层。

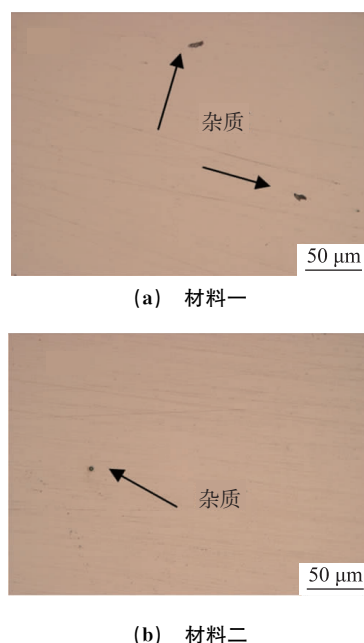


图 1 调质处理后基材纵向试样中的杂质分布情况
Fig. 1 Distribution of inclusion in material 1 (a) and (2) after quenching and tempering in longitudinal direction

表 3 基材中非金属夹杂物评级

Tab. 3 Determination for nonmetallic inclusions in matrix

材料	A(硫化物)		B(铝酸盐)		C(硅酸盐)		D(球状氧化物)	
	粗系	细系	粗系	细系	粗系	细系	粗系	细系
材料一	1	0.5	0.5	1	0	0	0	0
材料二	0	0.5	0.5	0.5	0	0	0	0

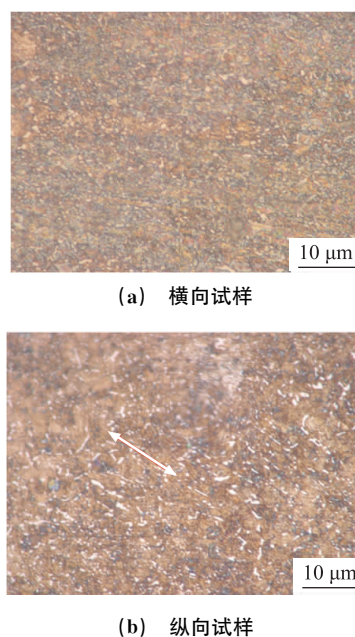
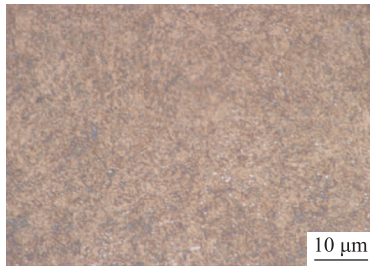
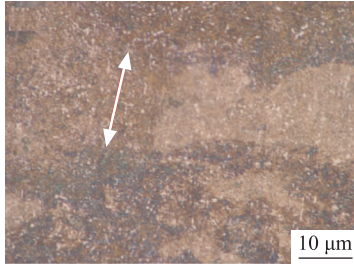


图 2 材料一调质处理后的显微组织
Fig. 2 Microstructure of material 1 after quenching and tempering: (a) transversal and (b) longitudinal



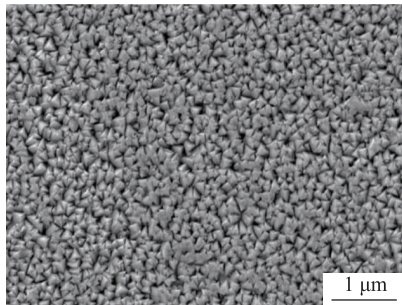
(a) 横向试样



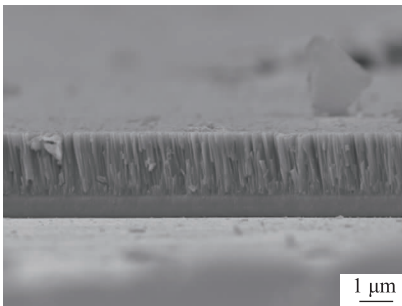
(b) 纵向试样

图 3 材料二调质处理后的显微组织

Fig. 3 Microstructure of material 2 after quenching and tempering: (a) transversal and (b) longitudinal



(a) 表面



(b) 横断面

图 4 CrN 薄膜表面和横断面的 SEM 形貌

Fig. 4 SEM morphology of CrN coating:

(a) surface and (b) cross section

2.3 CrN 薄膜的 XRD 谱

由图 6 可知,施加-120 V 偏压溅射薄膜的 XRD

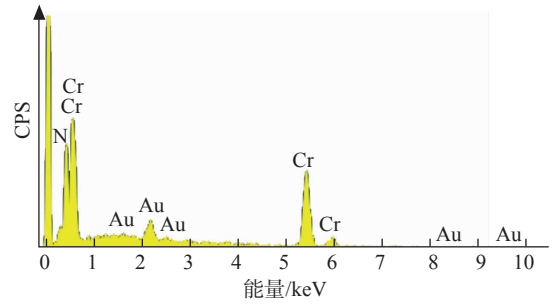


图 5 CrN 薄膜的 EDS 谱

Fig. 5 EDS spectrum of CrN coating

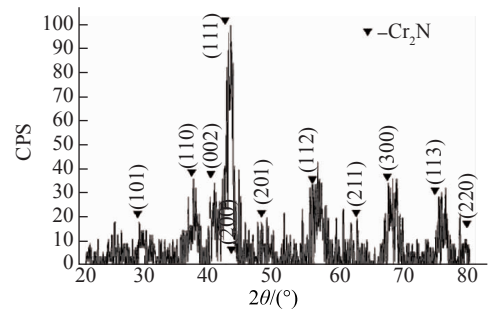


图 6 CrN 薄膜的 XRD 谱

Fig. 6 XRD pattern of CrN coating

谱在衍射角 2θ 分别为 29.2° , 37.3° , 40.2° , 42.6° , 43.4° , 48.1° , 56.0° , 62.4° , 67.3° , 74.7° 和 79.6° 附近出现了较强的衍射峰,对应密排六方晶体结构的 Cr_2N 相的(101), (110), (002), (111), (200), (201), (112), (211), (300), (113)和(220)晶面;其中(111)晶面衍射峰最强,具有择优取向。薄膜生长时,遵循表面能与应变能总能量最低原则,即表面能最小或应变能最小的晶面将择优生长^[14]。在低粒子束能量轰击时,薄膜的内应力较小,晶体表面能较小的晶面择优生长。随着粒子束轰击能量的增大,内应力增大,晶体沿着应变能较小的晶面峰择优生长^[15]。织构系数 T_c 定义为某晶面衍射相对强度与各晶面衍射相对强度总和之比, T_c 值越大,表明该晶面择优取向程度越高。计算可知,(111)晶面的织构系数最大达到52%。

另外,负偏压对薄膜能量有直接的影响,也会造成晶体结构及晶体生长时择优取向的改变。Nam^[16]研究表明,磁控溅射法制备 CrN_x 薄膜当偏压为-100 V时,晶体结构以CrN为主,有少量的 Cr_2N ,择优方向为(200);当偏压调至-200 V时,晶体结构转变为 Cr_2N ,呈(111)择优方向。Era等^[17]研究了氮气压力对薄膜择优取向的影响,发现随着氮气压力增大,膜层由 Cr_2N 相逐渐向CrN和

CrN 混合相以及单一 CrN 相转变。黄正丰^[12]的研究则发现 Cr₂N 膜的水滴接触角比 CrN 膜的大,主要原因是 Cr₂N 表面会形成纳米圆锥体,故会形成纳米气室,使水滴接触角增大。

2.4 CrN 薄膜的硬度分布

溅射前材料一的硬度为 47 HRC,材料二的硬度为 52 HRC。由表 4 可知,溅射 CrN 薄膜后,材料二的显微硬度仍高于材料一的,且纵向试样硬度均高于横向试样的。主要原因是钢材锻造过程中,材料内部的碳化物、杂质沿金属流动方向被拉长形成连续或断续的流线状组织即纤维组织,纤维组织的存在,使材料的力学性能具有明显的各向异性,即平行纤维方向(纵向)的强度、塑性及韧性高于垂直纤维方向(横向)的。

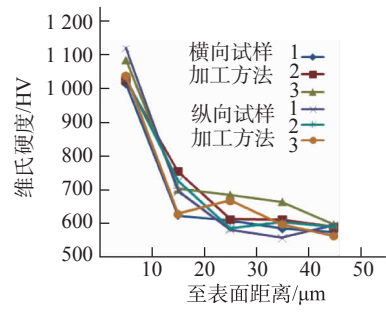
表 4 各试样 CrN 薄膜的平均硬度
Tab. 4 Average hardness of CrN coatings on different samples

试样方向	横向			纵向		
	加工方法 1	加工方法 2	加工方法 3	加工方法 1	加工方法 2	加工方法 3
材料一	996	1 041	1 045	1 076	1 073	1 070
材料二	1 175	1 123	1 117	1 195	1 176	1 177

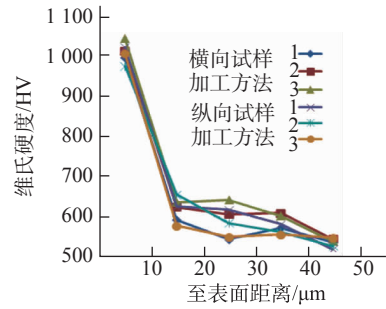
由图 7 可知,材料溅射 CrN 薄膜后,硬度从表层至心部呈不断下降的趋势,在距表面 15 μm 以内时硬度下降较快,15 μm 以外硬度平缓下降,直至达到基材硬度。

2.5 CrN 薄膜的接触角

由表 5 可以看出,两种材料溅射 CrN 薄膜后接触角均明显提高,提高了 4°~19°,材料也由疏水性达到拨水性,大幅提高了抗粘附性能。加工方法相同时,材料二的接触角普遍比材料一的高,因为材料二的杂质较少、碳化物也比较细小。此外,溅射前除加工方法 1 外,其余的方法都显示纵向试样比横向试样具有更大的接触角。溅射过程中加负偏压制备的 CrN 薄膜,其表面接触角比未加负偏压时的提高



(a) 材料一



(b) 材料二

图 7 各 CrN 薄膜试样表面至心部的硬度分布

Fig. 7 Hardness distribution from surface to core of CrN coating

1°~9°,所以加负偏压溅射 CrN 薄膜的抗粘附性、疏水性更好。对同样偏压下溅射的 CrN 薄膜,材料二纵向试样的接触角大于横向试样的,但材料一纵向试样的接触角却小于横向试样的。

综上分析得到,杂质较少的材料二、纵向试样、在-120 V 偏压下溅射 CrN 薄膜的接触角和硬度最大。一般维氏硬度达到 1 000 HV 以上时,模仁的耐磨性能够满足光学产品注射成型要求,抗粘附性成为最重要的指标。所以加工方法 3 的硬度(1 177 HV)虽稍小于加工方法 1 的(1 195 HV),但其表面接触角最大,为 98.77°,所以此条件为最佳工艺条件。

溅射前后各试样表面粗糙度与接触角间无明显规律。

表 5 基材溅射 CrN 薄膜前后的接触角

Tab. 5 Contact angles before and after CrN sputtered on substrates

加工方法	材料一溅射前		材料二溅射前		材料一溅射后				材料二溅射后			
					纵向		横向		纵向		横向	
	纵向	横向	纵向	横向	加偏压	无偏压	加偏压	无偏压	加偏压	无偏压	加偏压	无偏压
1	73.29	80.83	76.11	82.74	92.88	89.90	93.09	90.96	97.36	91.82	93.45	91.93
2	86.53	85.15	89.50	86.98	90.03	89.92	98.58	90.88	94.99	92.64	93.32	91.61
3	89.70	80.18	86.78	85.55	95.86	91.50	91.62	90.92	98.77	89.13	90.10	88.55

3 结 论

(1)两种 S136 钢基材中,材料二具有较高纯度,杂质含量较少,碳化物分布均匀,调质处理后硬度较高;纵向试样的硬度高于横向试样的。

(2)在溅射功率 300 W、施加-120 V 偏压,氩气和氮气流量比 9:1 条件下溅射的 CrN 薄膜得到 Cr₂N 单相,并呈现(111)面择优取向。

(3)两种 S136 钢基材溅射 CrN 薄膜后接触角均明显提高,平均达到 94.17°,比溅射前普遍提高了 4°~19°,材料也由疏水性达到拨水性;另外,溅射时施加-120 V 偏压比没有施加负偏压的接角触提高 1°~9°;材料二、纵向试样、研磨后抛光及施加-120 V 偏压条件下溅射 CrN 薄膜接触角最大,达到 98.77°,硬度达到 1 177 HV。

(4)表面加工方法相同的情况下,溅射 CrN 薄膜前后,材料二的接触角普遍比材料一的高;溅射前,两种材料除了 2000# 砂纸研磨外,其余研磨参数均显示纵向试样有较大接触角;溅射后材料二纵向试样的接触角大于横向试样的,材料一则相反。

参考文献:

- [1] POLCAR T, PARREIRA N M G, NOVÁK R. Friction and wear behavior of CrN coating at temperature up to 500 °C[J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 201 (9/11): 5228-5235.
- [2] PRADHAN S K, NOUVEAU C, VASIN A, *et al.* Deposition of CrN coatings by PVD methods for mechanical application[J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 200 (1/4): 141-145.
- [3] XU J H, UMEHARA H, KOJIMA I. Effect of deposition parameters on composition, structures, density and topography of CrN films deposited by r. f. magnetron sputtering[J]. Appl. Surface Science, 2002, 201 (1/4): 208-218.
- [4] HO W Y, HSU C H, HUNG D H, *et al.* Oxygen effect on the mechanical behaviors of Cr (N, O)/CrN double-layered coatings by cathodic arc evaporation[J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 188/189 (11/12): 129-134.
- [5] OLAYA J J, RODIL S E, MUHL S, *et al.* Influence of the energy parameter on the microstructure of chromium nitride coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 200 (1/4): 5743-5750.
- [6] FORNIÉS E, ESCOBAR GALINDO R, SNCHEZ O, *et al.* Growth of CrNx films by DC reactive magnetron sputtering at constant N₂/Ar gas flow[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 200 (1/3): 6047-6053.
- [7] 王翠凤,邱锡荣,赵乙璇,等. 直流磁控溅射法在 PET 基板上制备 AZO 薄膜[J]. 中国表面工程, 2012, 25 (6): 53-60.
- [8] 杨发展,王世庆,唐德礼,等. 直管磁过滤弧离子镀 CrN 涂层改善 304 不锈钢表面性能研究[J]. 真空科学与技术学报, 2011, 31 (1): 67-70.
- [9] 冶艳,尚魁平,鲍明东,等. CrN 硬质镀层对磨热固性塑料的摩擦学行为研究[J]. 表面技术, 2012, 31 (1): 27-30.
- [10] 刘清平,曲敬信,潘国顺. 多弧离子镀 (Ti, Cr)N 膜层工艺及性能 [J]. 机械工程材料, 2002, 26 (3): 20-23.
- [11] CHOI H W, DAUSKARDT R H, LEE S C, *et al.* Characteristic of silver doped DLC films on surface properties and protein adsorption [J]. Diamond & Related Materials, 2008, 17: 252-257.
- [12] 黄正丰. 氮气流量对 CrN 薄膜抗粘黏性影响的研究[D]. 高雄: 国立高雄第一科技大学, 2011.
- [13] 王翠凤,邱锡荣,王珉玟,等. 氧化锆微注射成形工艺参数 [J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2012, 17 (6): 712-718.
- [14] MCKENZIE D R, YIN Y, MCFALL W D, *et al.* The orientation dependence of elastic strain energy in cubic crystals and its application to preferred orientation in titanium nitrides thin films[J]. Journal of Physics, 1996, 32 (8): 5883-5890.
- [15] 梁柔,徐雪波,鲍明东,等. 不同轰击能量下 CrN 硬质薄膜的生长方式和择优取向变化[J]. 兵器材料与科学, 2011, 34 (2): 73-76.
- [16] NAM K H, JUNG M J, HAN J G. A study on the high rate deposition of CrNx films with controlled microstructure by magnetron sputtering[J]. Surface and Coatings Technology, 2000, 131 (1/3): 222-227.
- [17] ERA H, IDE Y, NINO A, *et al.* TEM study on chromium nitride coatings deposited by reactive sputter method[J]. Surface Coatings Technology, 2005, 194 (2/3): 265-270.
- [8] 王智平,金玉花,路阳,等. 高铝青铜 Cu14AlX 摩擦磨损特性的研究[J]. 铸造, 2003 (3): 185-189.
- [9] 管红艳,袁庆龙,张宝庆. 高铝高铁青铜 Cu-15Al-XFe 合金在 5% H₂SO₄ 溶液中的腐蚀行为[J]. 材料热处理技术, 2012, 41 (8): 68-71.
- [10] 米国发,张锦志,南红艳,等. 固溶时效对新型 Cu-Al-Fe-x 合金摩擦磨损性能的影响[J]. 材料热处理技术, 2012, 41 (4): 175-184.
- [11] WANG A, RACK H J. Transition wear behavior of SiC-particulate and SiC-whisker-reinforced 7091 Al metal matrix composites [J]. Mater Sci Eng, 1991, 147: 211-224.
- [12] SUBRAMANIAN C. Effects of sliding speed on the unduplicated wear behavior of Al-12.3wt% Si alloy[J]. Wear, 1991, 151 (1): 97-110.
- [13] ALPAS A T, ZHANG J. Wear rate transition in cast aluminum-silicon alloys reinforced with SiC particles [J]. Scr Metall, 1992, 26: 505-509.
- [14] ALPAS A T, ZHANG J. Wear regimes and transitions in Al₂O₃ particulate reinforced aluminum alloys [J]. Materials Science and Engineering: A, 1993, 161: 273-284.

(上接第 20 页)