

# 聚合物预涂层对冷轧搪瓷钢密着性与表面性能的影响

房文祺, 马源, 戴毅刚

(宝山钢铁股份有限公司, 上海 201900)

**摘要:** **目的** 考察 5 种不同类型树脂作为搪瓷用冷轧钢板预涂层对最终搪瓷钢制品性能的影响。**方法** 在相同基板条件下, 利用刮棒进行湿法涂覆后加热固化法, 制备具有相同单位膜重的 5 种不同树脂的预涂层冷轧搪瓷用钢。采用静电喷涂将瓷釉粉末均匀散布于预涂层冷轧搪瓷用钢表面, 再在马弗炉中烧结成搪瓷钢片。通过落锤测试和表面显色法分析搪瓷钢片的搪瓷密着性能和表面针孔率。**结果** 与无涂层冷轧搪瓷用钢相比, 所选的预涂层树脂都能不同程度地提高搪瓷层的密着性能, 但不同树脂在高温下的热分解速率差异以及温度高于 650 °C 后的热分解残留物的不同, 会直接影响搪瓷层表面的针孔缺陷。经测试, 最优性能的预涂层可以将搪瓷的密着性能由无涂层的 5 级提升到 1 级, 表面针孔率在薄搪瓷层的条件下控制在 200 个/m<sup>2</sup> 以下。**结论** 通过对冷轧搪瓷钢板表面施加聚合物预涂层, 可以有效提高搪瓷钢制品的密着性能。选择综合性能优良的预涂层树脂匹配合适的搪瓷层厚度, 可以减轻或避免由预涂层热分解引起的表面针孔缺陷。

**关键词:** 搪瓷; 冷轧搪瓷钢; 低碳钢; 密着; 表面针孔

**中图分类号:** TG174.452 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)09-0101-06

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.09.016

## Influence of Polymer Precoating on Adherence and Surface Properties of Enameled Cold-rolled Steel Sheet

FANG Wen-qi, MA Yuan, DAI Yi-gang

(Baoshan Iron & Steel Co., Ltd, Shanghai 201900, China)

**ABSTRACT:** The work aims to investigate effects of five different resins as precoatings of cold-rolled steel sheet for enameling use on properties of final enamel steel products. Five different precoating films of identical unit film weight were deposited on same kind of steel substrate with scraper based upon wet process coating followed by heating and curing. Enamel powder was then uniformly distributed on these precoated cold-rolled steel sheets by electrostatic spraying and sintered in a muffle furnace to obtain enameled steel sheets. Adherence and surface porosity of enameled steel sheets were analyzed by drop hammer testing and in surface development method. Compared with uncoated cold-rolled steel sheet for enameling use, all selected precoatings could improve the adherence properties of enamel layers to some extent, but difference in pyrolysis rate of different resins especially the residue at over 650 °C would directly affect enamel surface porosity. Tests showed that optimum precoating could improve enamel adherence level of cold-rolled steel from level 5 (uncoated) to level 1 and control the surface porosity of the thin enamel layer within 200 counts/m<sup>2</sup>. The adherence of cold-rolled steel sheet for enameling use can be effectively improved

收稿日期: 2017-03-27; 修订日期: 2017-05-25

Received: 2017-03-27; Revised: 2017-05-25

作者简介: 房文祺 (1986—), 男, 博士, 工程师, 主要研究方向为材料表面处理。

**Biography:** FANG Wen-qi (1986—), Male, Ph. D., Engineer, Research focus: surface treatment of materials.

by applying polymer precoatings on the steel surface. Selecting precoatings of excellent overall properties and suitable thickness of enamel layer can alleviate or avoid surface porosity defect caused by precoating pyrolysis.

**KEY WORDS:** enamel; cold-rolled steel for enameling; soft steel; adherence; surface porosity

搪瓷钢制品是指一种将钢板的强度、成形性和无机玻璃质瓷釉材料的耐蚀、耐磨性和色彩鲜艳性等优点结合在一起的复合材料,被广泛应用于轻工、家电、建筑及工业各个领域<sup>[1-2]</sup>。

搪瓷钢制品的传统生产工艺流程主要为:钢板加工成形—连接(焊接/铆接)—前处理—涂搪烧结—检验—组装。对传统搪瓷用钢来说,为了防止钢板在运输和仓储过程中发生锈蚀,在钢板出厂前,通常需要在钢板表面涂防锈油。在加工成形的过程中,为了缓解模具与钢板基材间的摩擦,防止基材开裂,同样需要在模具和钢板上添加润滑油。

根据不同的要求及用途,涂搪烧结工艺分为一搪一烧(1C1F)、两搪两烧(2C2F)和两搪一烧(2C1F)等。由于金属与瓷釉是两种组成不同、结构各异的材料,高温搪烧是一个极其复杂的物理化学过程。近年来,由于搪瓷行业的发展,对材料加工要求的不断提高,低碳、超低碳钢等可用于深冲加工的材料被广泛应用,但这些材料的搪烧适应性往往不佳,通常需要更加苛刻的控制条件,如包含更多密着促进剂的高规格釉料、更高的烧制温度、更长的反应时间才能达到合格的搪瓷密着。此外,为了达到更好的密着效果,一般还需要在涂搪前对钢板表面进行前处理。在过去数十年中,已发展出多种用于搪瓷用钢板表面处理的工艺技术,如钢板表面喷砂处理、脱脂酸洗处理、披镍处理,甚至等离子刻蚀处理等<sup>[2-6]</sup>。这些前处理的作用主要是为保持钢板表面清洁度并提高与瓷釉界面间的反应活性,但是这些工序中脱脂剂、酸液及含镍溶液的使用,都不可避免地会对环境和生产成本产生负面影响。

近年来,随着环保要求的不断提高,如欧盟的REACH规定,终端产品的镍含量超过0.1%就需要强制标注“致癌风险”标识。因而,更为绿色环保的搪瓷用钢板表面预处理方案受到越来越多的关注,以聚合物涂层为代表的搪瓷用钢表面预涂层处理技术也随之发展起来。ArcelorMittal于2013年,首次推出了有机预涂层冷轧搪瓷用钢产品R2E(Ready to Enamel)<sup>[7]</sup>。该类产品具有能为钢板提供临时防腐、降低钢板表面摩擦系数、改良瓷釉与钢板间的反应活性等优点,能够免去钢厂涂防锈油工序,且在加工生产过程中省去预涂润滑油、脱脂、酸洗、批镍等前处理步骤。在预涂层产品的设计中,聚合物树脂体系作为载体对最终搪瓷钢制品的界面附着和表面质量(鱼

眼、针孔和黄斑等)有直接的影响,选择合适的树脂对不同功能侧重的预涂层涂料配方开发尤为重要。本文在相同基板、相同预涂层厚度和相同烧搪工艺的条件下,对比了5种不同类型的树脂涂层,通过测试搪瓷密着、表面针孔等性能,系统评价了这些树脂对最终搪瓷钢制品性能的影响。

## 1 试验

### 1.1 试验材料及样板制备

本试验采用的搪瓷用钢基板均为0.8 mm厚且可深冲加工的低碳搪瓷钢板,样片尺寸为160 mm×80 mm。

基板经过50℃脱脂剂溶液喷淋处理2 min(脱脂剂质量分数1%),去离子水洗净后吹干备用。

所选均为水性树脂:1<sup>#</sup>阳离子型聚氨酯A(40%,质量分数)、2<sup>#</sup>阳离子型聚氨酯B(28%,质量分数)、3<sup>#</sup>阳离子型丙烯酸(40%,质量分数)、4<sup>#</sup>阴离子型聚氨酯A(32%,质量分数)、5<sup>#</sup>阴离子型聚氨酯B(40%,质量分数)。

将所有树脂统一稀释到10%(质量分数),在室温条件下,分别采用3<sup>#</sup>或4<sup>#</sup>规格刮棒进行湿法涂覆,涂覆后将样板放入ATO-101H型弹出固化炉(日本Tojyontsugaku公司)中进行加热固化。板温110℃,烘烤时间7 s,所制得的所有涂层干膜膜厚控制在0.9~1.1 g/m<sup>2</sup>范围内。将所制得的样片与树脂编号对应标记。

将Colorobbia生产的AMSP-001279常规瓷釉粉末,采用WAGNER喷粉设备均匀施加于样片中涂覆有表面涂层的一面,随后将带瓷釉的样片放置于炉温840℃的马弗炉(德国Nabertherm公司)中烧制4 min后,取出自然冷却至室温。根据不同的瓷釉施加量,获得60~80 μm和140~160 μm两种不同搪瓷厚度的搪瓷钢板制品。

### 1.2 性能测试与表征

#### 1.2.1 热重分析

采用美国TA仪器公司的Q50 TGA热重分析仪,分别分析了所选5种树脂的热分解过程。升温程序:室温~150℃,升温速率10℃/min,保温120 min;150~950℃,升温速率50℃/min。采用英国Renishaw公司的激光显微拉曼光谱仪,对所选5种树脂在TGA

测试 650 °C 条件下所得的碳化残留物进行分析, 激发波长为 514 nm。

### 1.2.2 搪瓷层密着性测试

对烧制后的搪瓷钢样品进行冲击锤测试, 冲击锤质量为 1.5 kg, 呈半球状, 直径为 22 mm, 冲击基座上的圆孔直径为 20.6 mm, 冲入半径为 2 mm。清洁搪瓷钢制品样板的表面, 然后将其固定在冲击试样台的基座和支撑架之间, 将冲击锤置于 500 mm 高度, 冲击搪瓷钢样品表面<sup>[8]</sup>。等冲击后的瓷爆现象全部停止后, 评估搪瓷钢样品的搪瓷层的密着强度等级, 评价标准如下: 一级——冲击后的表面完全附着搪瓷层, 并有光亮的外表 (最好的密着强度); 二级——冲击后的表面几乎完全附着搪瓷层 (在密着层下, 很好的密着强度); 三级——冲击后大部分附着搪瓷层, 少量露铁 (比较好); 四级——冲击后少部分附着搪瓷层, 大量露铁 (比较差); 五级——冲击后全部脱瓷, 搪瓷层、金属层分离非常清楚 (非常差)。

### 1.2.3 搪瓷表面针孔率测试

使用基于颜色效应的光学方法检测缺陷。试验溶液: 将  $(3.0 \pm 0.1)$  g 亚硝酸钠溶解在 100 mL 的去离子水中, 添加 4 mL 酚酞乙醇溶液 (酚酞的质量分数为 0.5%)。采用直流电压为 24 V 的电源, 试验电极为湿厨房用纸且面积在 500 cm<sup>2</sup> 以上。将所述的搪瓷钢样品的未涂搪瓷层金属部位与电源的负极相连接, 然后将试验电极 (即湿纸电极) 与电源的正极相连接, 将试验电极浸透试验溶液, 将电极覆在试验区域, 不能有空气进入。打开电源, 2 min 后关掉电源, 关掉电源 1 min 内, 计数缺陷数量, 每个缺陷都会在试验电极上显示红色的小点, 按公式 (1) 计算每平方米的缺陷数。

$$N = S/A \quad (1)$$

式中:  $N$  为每平方米的缺陷数;  $S$  为检测到的缺陷数;  $A$  为试验面积 (m<sup>2</sup>)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 涂层用树脂的高温热分解特性

搪瓷的烧制过程是一个极其复杂的物理化学过程, 涉及高温下的元素迁移、溶解、扩散与氧化还原反应等<sup>[3-4]</sup>。聚合物涂层中, 树脂类含碳 (C) 化合物在高温分解的过程中, 会有大量的气态碳氧化合物 (CO、CO<sub>2</sub> 等) 析出, 可能会在最终的搪瓷制品表面产生针孔和气泡等缺陷, 甚至有可能出现鳞爆现象。因而, 涂层所选聚合物的热分解特性, 对最终搪瓷产品的界面密着及表面性能有重要影响。瓷釉的主要成分是碱-硼-硅酸盐系玻璃态物质, 没有固定的熔点, 通常认为温度达到 500 °C 以上时, 瓷釉开始软化,

当温度进一步升高到 600 °C 以上时, 瓷釉黏度逐渐降低, 流动性提高, 开始在瓷釉层与钢基板的界面上铺展, 逐渐形成连续膜<sup>[2]</sup>。从图 1 的 TGA 热重曲线中可以看到, 5 种树脂的热分解特性有较大差异, 分解速率顺序为 1#>5#>3#>2#>4#, 在 500 °C 时, 1#树脂的残留量不到 1%, 而 4#树脂还有约 14% 的残留。600 °C 以后, 所有树脂的热失重曲线变化不明显, 且残留量都低于 3%, 650 °C 时各树脂的残留量为 2#≈3#>4#>5#>1#, 其中 2#和 3#的残留量约为 2.5%, 1#的残留量接近 0.5%。

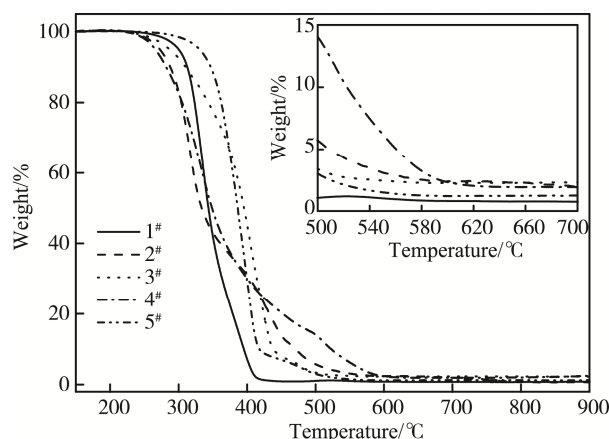
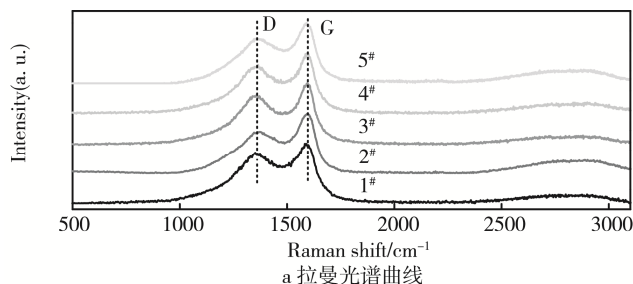


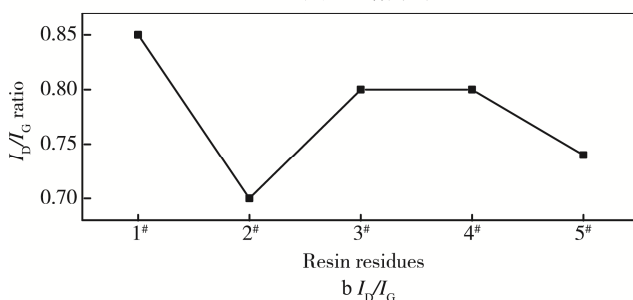
图 1 5 种所选树脂的 TGA 热重曲线

Fig.1 Thermogravimetric analysis (TGA) thermograms of five different resins

图 2a 为各树脂在 TGA 测试 650 °C 条件下各碳化残留物的拉曼光谱图。其中 1360 cm<sup>-1</sup> 处的强峰代表 D 峰, 主要由各类无序结构的 C 产生; 1580 cm<sup>-1</sup> 处的强峰代表 G 峰, 对应类石墨相的有序结构。通过



a 拉曼光谱曲线



b  $I_D/I_G$

图 2 5 种所选树脂的碳化残留物的拉曼光谱曲线及相应的  $I_D/I_G$  比值

Fig.2 (a) Raman spectra of carbonized residues of five different resins and (b) their corresponding  $I_D/I_G$  ratios

拉曼光谱中 D 峰和 G 峰的峰强比, 可以判断 C 结构的有序化程度。图 2b 中所测的 5 种树脂碳化残留物的  $I_D/I_G$  在 0.7~0.85 范围内, 其中最高为 1<sup>#</sup>树脂残留物, 最低为 2<sup>#</sup>树脂残留物。这说明在所有树脂碳化残留物中, 1<sup>#</sup>的无序化程度相对最高。各树脂的聚合度、功能基团、接枝改性的支链等都会影响最终碳化残留物的无序化程度, 进而在搪烧过程中影响最终搪瓷制品的表面及密着性能。

## 2.2 搪瓷钢制品样片表面性能评估

5 种树脂制备的预涂层搪瓷用钢板样片和无涂层对比样, 经烧搪步骤后, 所得搪瓷钢板样片表面都没有发现黄斑、鼓包或鳞爆等表面缺陷。针孔测试结果表明 (图 3), 当搪瓷层的厚度到达  $(150 \pm 10) \mu\text{m}$  时, 除了 4<sup>#</sup>预涂层样片有针孔被检出外, 其他样片都没有针孔缺陷。当搪瓷层的厚度降低到  $(70 \pm 10) \mu\text{m}$  时, 与无涂层对比样板相比, 各预涂层样片搪瓷制品的表面针孔数都呈上升趋势且不同预涂层间的差异明显, 针孔数  $4^{\#} > 2^{\#} = 3^{\#} > 1^{\#} > 5^{\#}$  无涂层样片 (Uncoated)。对比针孔数和预涂层树脂的热分解特性, 发现在  $650^{\circ}\text{C}$  的温度下, 残留量较高的 4<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>和 3<sup>#</sup>树脂, 相对应的搪瓷制品的表面针孔数也较多。除了残留物 (主要为碳化物) 在瓷釉层铺展后气化形成针孔外, 碳化残留物的有序化程度和在  $650 \sim 850^{\circ}\text{C}$  温度下与瓷釉层间的反应活性<sup>[7]</sup>, 也可能会影响最终制品的表面针孔数。残留量相近的 1<sup>#</sup>与 5<sup>#</sup>样片, 表面针孔数不同的原因是残留碳化物的有序化程度不同, C 结构无序化程度较高的 1<sup>#</sup>样片与瓷釉的反应过程中, 更易形成表面针孔缺陷。

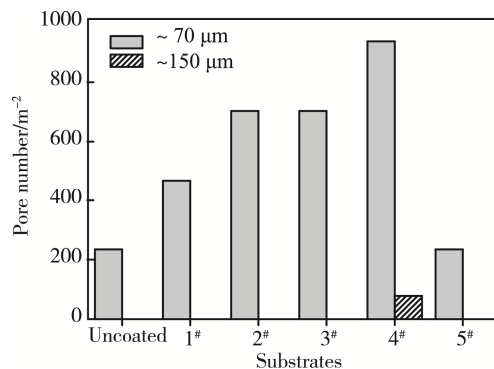


图 3 不同预涂层搪瓷钢制品样片的搪瓷表面针孔数  
Fig.3 The surface pore numbers of enameled cold rolled steel sheets with different precoatings

## 2.3 搪瓷钢制品样片密着性能评估

在搪瓷烧制过程中, 钢板中的碳与铁 (Fe) 会一起被空气中的氧气氧化, C 元素因其与瓷釉中密着促进剂反应的敏感性, 被认为在控制 Fe 元素氧化态变化及其与瓷釉中其他金属离子形成合金相的过程中起到非常重要的作用<sup>[3-4]</sup>。然而, 近年来, 由于搪瓷行业的发展, 对材料加工要求不断提高, 低碳、超低碳钢等可用于深冲加工的材料被广泛应用。同时, C 元素的缺失, 也对这些材料的搪烧性能产生负面影响, 通常需要更加苛刻的控制条件, 如包含更多密着促进剂的高规格釉料、更高的烧制温度、更长的反应时间才能达到合格的搪瓷密着。聚合物预涂层可以很好弥补低碳钢基板中 C 元素的“先天不足”, 并有效促进瓷釉中密着剂向界面富集 (图 4)。

通过落槌实验并参照标准中的参考照片, 对所有样片的密着性能进行分级<sup>[8]</sup>, 可以发现  $(150 \pm 10) \mu\text{m}$

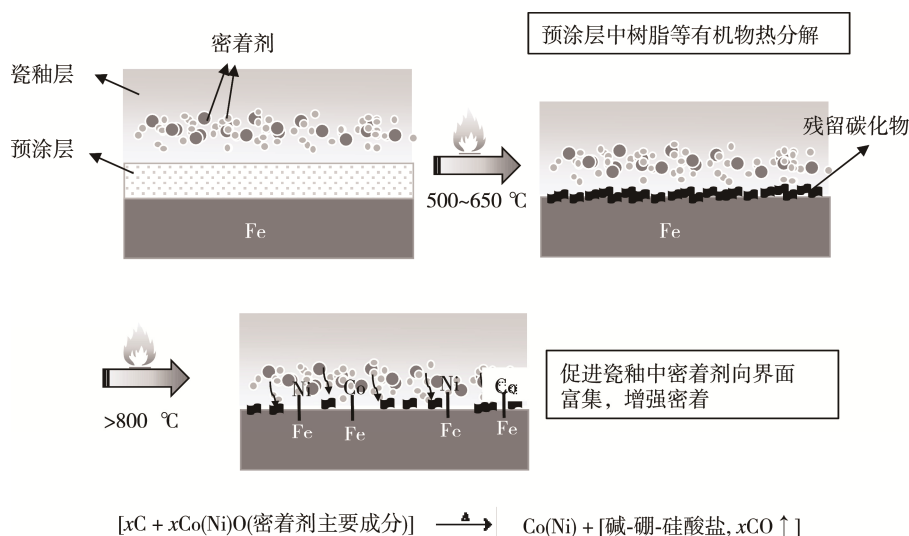


图 4 预涂层搪瓷用钢促进密着机理

Fig.4 Adherence enhancement mechanism of pre-coated cold-rolled steel sheet for enamelling



和 $(70\pm 10)\mu\text{m}$ 两种厚度搪瓷层的密着结果基本相同,说明在这一搪瓷厚度范围内,搪瓷的密着性主要取决于烧搪过程中瓷釉与钢板间的相互作用与化学反应。从图 5 可以看到,所有预涂层搪瓷用钢板样片的密着性能相比于无涂层对比样都有不同程度的提高。就密着等级来看,2<sup>#</sup>和 5<sup>#</sup>到达了 1、3 级,3<sup>#</sup>和 4<sup>#</sup>到达 3 级,1<sup>#</sup>到达 4 级。这说明通过预涂层的方法可以有效提高低碳钢的搪瓷密着性能。

通过扫描电子显微镜观察搪瓷层与钢板间的界面(图 6)。以密着性能最优的 2<sup>#</sup>预涂层为例,发现带有预涂层的钢板在烧搪后,钢基板与搪瓷层界面间形成的“枝晶”密度高于无涂层钢板。“枝晶”可以使搪瓷层与金属基底的界面变粗糙,依靠机械力提高密着性。此外,“枝晶”中的氧化物和 Fe 元素可以分别与钢基板中的 Fe 和搪瓷层中的氧化物形成牢固的化学键,通过化学键将搪瓷层与钢基板紧密结合在一起<sup>[2,9-13]</sup>。这表明预涂层在高温烧搪过程中的残留碳化物,促进了密着剂向钢基板与搪瓷层界面富集,形成了更多的“枝晶”,提高了界面结合力。如前所述,残留碳化物含量、C 结构有序化程度、搪烧条件及控制

等因素也会影响最终的搪瓷密着性能<sup>[14-15]</sup>。

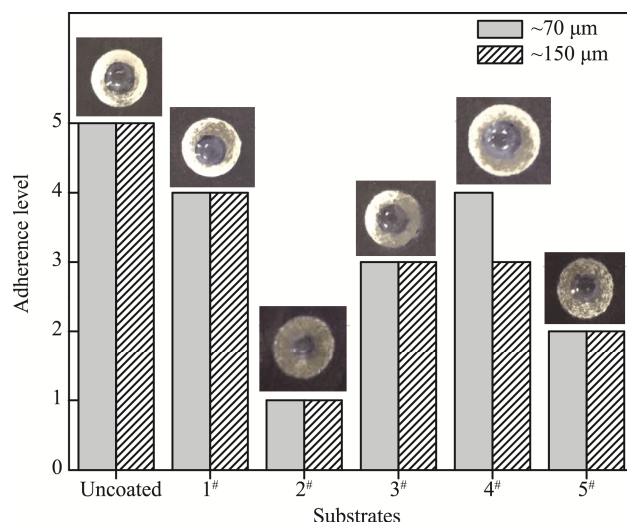


图 5 不同预涂层搪瓷钢制品样片的搪瓷密着等级(插图约为 70  $\mu\text{m}$  瓷釉厚度时各样片的落槌实验照片)

Fig.5 The adherence levels of enameled cold rolled steel sheets with different precoatings (illustrations are photographs of different punched samples when porcelain glaze is 70  $\mu\text{m}$  thick)

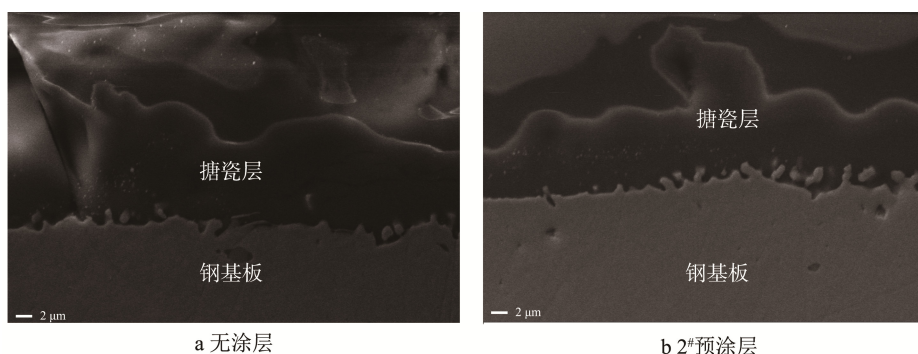


图 6 搪瓷层与钢板界面的微观形貌

Fig.6 Microstructure of the interface between enamel layer and steel sheet: (a) uncoated, (b) 2<sup>#</sup> precoat.

### 3 结论

1) 通过对冷轧搪瓷钢板表面施加聚合物预涂层,可以有效提高搪瓷钢制品的密着性能。

2) 预涂层树脂在高温烧搪过程中的分解速率与 650  $^{\circ}\text{C}$  后残留物量,会直接影响最终搪瓷钢制品的表面针孔缺陷。

3) 通过选择综合性能优良的预涂层树脂匹配合适的搪瓷层厚度,可以减轻或避免由预涂层热分解引起的表面针孔缺陷。

#### 参考文献:

[1] 孙全社,金蕾,张庆安,等. 冷轧搪瓷钢板的抗鳞爆性能的研究[J]. 钢铁, 2000, 35(4): 44-46.

- SUN Quan-she, JIN Lei, ZHANG Qing-an, et al. Study on Fish-scaling Resistance of Cold Rolled Steel Sheet for Enameling[J]. Iron and Steel, 2000, 35(4): 44-46.
- [2] 李景学, 钱蕙春, 蒋伟忠. 低温搪瓷密着结构研究[J]. 上海应用技术学院学报, 2011, 11(2): 129-132.
- LI Jing-xue, QIAN Hui-chun, JIANG Wei-zhong. Study of Low Temperature Enamel Adherence Structure[J]. Journal of Shanghai Institute of Technology, 2011, 11(2): 129-132.
- [3] 王海燕, 程麟. 钢板处理工艺对搪瓷性能的影响[J]. 南京工业大学学报, 2008, 30(2): 90-93.
- WANG Hai-yan, CHENG Lin. Effect of Treatment Techniques on Enamel's Properties[J]. Journal of Nanjing University of Technology, 2008, 30(2): 90-93.
- [4] 严春进, 杨峻, 崔浩然. 节能型搪瓷涂层烧成工艺及其性能研究[J]. 表面技术, 2012, 41(1): 44-47.
- YAN Chun-jin, YANG Jun, CUI Hao-ran. The Sintering Process and Performance Study on Energy-efficient

- Enamel Coating[J]. Surface Technology, 2012, 41(1): 44-47.
- [5] RYABOVA A Y, ES'KOVA T A, KARANDASHOVA N S, et al. Development of a Method for Improving the Performance Properties of Glass-enamel Coatings for Steel[J]. Glass and Ceramics, 2015, 71: 327-329.
- [6] YANG X, JHA A, ALI S, et al. Mass-transport Processes at the Steel-enamel Interface[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2006, 37B: 89-98.
- [7] BARCOVA K, MASHLAN M, ZBORIL R, et al. Phase Composition of Steel-enamel Interfaces: Effects of Chemical Pre-treatment[J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 201: 1836-1844.
- [8] BS EN 10209:1996, Cold-rolled Low Carbon Steel Flat Products for Vitreous Enamelling—Technical Delivery Conditions[S].
- [9] 王海燕, 程麟, 凌志达. 搪瓷瓷釉与金属之间的密着[J]. 玻璃与搪瓷, 2007, 35(5): 33-35.  
WANG Hai-yan, CHENG Lin, LING Zhi-da. Adherence Mechanisms between Enamel and Metal[J]. Glass & Enamel, 2007, 35(5): 33-35.
- [10] 李兴, 朱红超, 蒋伟忠. 低温钢板浴缸搪瓷密着机理研究[J]. 玻璃与搪瓷, 2016, 44(5): 1-4.  
LI Xing, ZHU Hong-chao, JIANG Wei-zhong. Study on Mechanism of Enamel Adherence of Low Temperature Steel Bathtub[J]. Glass & Enamel, 2016, 44(5): 1-4.
- [11] 吴静沛, 卢建树. 低温无底釉搪瓷涂层制备及性能研究[J]. 表面技术, 2014, 43(4): 130-134.  
WU Jing-pei, LU Jian-shu. Preparation and Performance Study of Low Firing Non-engobe Enamel Coating[J]. Surface Technology, 2014, 43(4): 130-134.
- [12] ZUCHELLI A, DIGNATICI M, MONTORSI M, et al. Characterization of Vitreous Enamel-steel Interface by Using Hot Stage ESEM and Nano-indentation Techniques[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2012, 32: 2243-2251.
- [13] LING Guo-ping, HE Jun-hui. The Influence of Nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  Additive on the Adhesion between Enamel and Steel Substrate[J]. Materials Science and Engineering A, 2004, 379: 432-436.
- [14] 房亚楠, 刘栓, 赵文杰, 等. 石墨烯/氟碳涂层的制备及其耐蚀性能[J]. 表面技术, 2016, 45(11): 67-74.  
FANG Ya-nan, LIU Shuan, ZHAO Wen-jie, et al. Preparation and Corrosion Resistance of Graphene/Fluorocarbon Coating[J]. Surface Technology, 2016, 45(11): 67-74.
- [15] FERRARI A C, ROBERTSON J. Raman Spectroscopy of Amorphous, Nanostructured, Diamond-like Carbon, and Nanodiamond[J]. Philosophical Transactions of the Royal Society A—Mathematical Physical & Engineering Sciences, 2004, 362: 2477-2512.