

# 夹层结构 $C_f-Si_3N_4$ 复合材料微波介电响应机理研究

周伟<sup>1,2</sup>, 肖鹏<sup>2</sup>, 罗衡<sup>2,3</sup>

(1. 湖南工业大学 冶金与材料工程学院, 株洲 412008; 2. 中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083; 3. 中国工程物理研究院 核物理与化学研究所, 绵阳 621900)

**摘要:** 以短切碳纤维、氮化硅为原料, 采用凝胶注模工艺, 在 1600℃、 $N_2$  气氛下无压烧结制备了夹层结构  $C_f-Si_3N_4$  复合材料。采用网络矢量分析仪测试了夹层结构  $C_f-Si_3N_4$  复合材料在 X 波段的介电响应行为, 并通过理论建模深入分析了该复合材料的微波介电响应机理。结果表明: 短切碳纤维呈二维分布的夹层结构,  $C_f-Si_3N_4$  复合材料介电常数随着碳纤维面密度增加存在“阈值”现象。通过修正 Debye 模型, 提出了夹层结构  $C_f-Si_3N_4$  复合材料在碳纤维形成导电网络后的介电响应理论模型, 揭示了夹层结构  $C_f-Si_3N_4$  复合材料介电损耗频散特性的机理。研究结果还表明, 在短切碳纤维刚刚形成导电网络时, 复合材料的弛豫时间存在较大分散性, 介电常数可采用多弛豫时间函数分段描述法。随着碳纤维面密度逐步增加, 弛豫时间的分散性减小, 分段弛豫时间函数演化成单一弛豫时间理论模型。

**关键词:** 夹层结构;  $C_f-Si_3N_4$  复合材料; 介电响应机理; 弛豫时间

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

## Mechanism of Microwave Dielectric Response in Laminated $C_f-Si_3N_4$ Composites

ZHOU Wei<sup>1,2</sup>, XIAO Peng<sup>2</sup>, LUO Heng<sup>2,3</sup>

(1. College of Metallurgy and Material Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou 412008, China; 2. State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China; 3. Innovation Research Team for Advanced Ceramics, Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics, Mianyang, 621900, China)

**Abstract:** Laminated  $C_f-Si_3N_4$  composites were prepared by gelcasting followed by pressureless sintering at 1600℃ in  $N_2$  atmosphere, using short carbon fiber,  $\alpha-Si_3N_4$  powder as starting materials. Microwave dielectric properties of  $C_f-Si_3N_4$  composites were investigated in X-band using a network analyzer. Moreover, theoretical model regarding microwave dielectric responses was established by modification of Debye model, and the corresponding mechanism was discussed intensively. Results show that there exists percolation phenomenon in permittivity of laminated  $C_f-Si_3N_4$  composites with surface density of short carbon fibers increasing due to formation of connected carbon fiber network. Additionally, the relaxation time of  $C_f-Si_3N_4$  composites converges to multiple values immediately after carbon fibers network being formed, which results from inhomogeneity of microstructure, conductivity and coatings of short carbon fibers. And this dispersity can then weaken as surface density of short carbon fibers increasing. Consequently, the characteristic function of tangent loss evolves from multi-relaxation time model to

收稿日期: 2016-03-23; 收到修改稿日期: 2016-04-26

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973 计划)(2011CB605804); 国家自然科学基金(51604107); 湖南省教育厅科学研究项目(16C0461)

State Key Development Program for Basic Research of China (2011CB605804); National Natural Science Foundation of China (51604107); Science Research Project of Hunan Provincial Department of Education(16C0461)

作者简介: 周伟(1986-), 男, 讲师. E-mail: chowvy@163.com

通讯作者: 肖鹏, 教授. E-mail: xiaopengcsu@mail.csu.edu.cn

uni-relaxation time model based on numerical analysis.

**Key words:** laminated  $C_f$ - $Si_3N_4$  composites; dielectric response; relaxation time

随着微波电子技术的发展,微波吸收材料作为一种能有效抗电磁干扰、缩减目标特征信号等多功能材料,在民用及军用领域倍受关注<sup>[1-5]</sup>。顺应吸波材料迈向“薄、轻、宽、强”以及“耐高温”的发展目标,碳纤维吸波剂在轻质吸波材料,尤其是耐高温陶瓷基复合吸波材料中发挥着重要作用<sup>[6-10]</sup>。它不仅能有效损耗电磁波能量,还能作为复合材料的增强增韧相进一步提高复合材料服役的可靠性。

大量的理论及实验研究表明,吸波材料的结构设计是吸波材料发展的重要组成部分,其中层状结构是一种高效吸波材料的结构形式<sup>[11-16]</sup>。前期研究结果也表明层状结构碳纤维复合吸波材料能充分发挥各层功能,在 X 波段的反射损耗最高可达-15 dB<sup>[17]</sup>。众所周知,吸波材料的介电特性是决定材料吸波性能的关键因素,对于仅具有介电损耗的耐高温吸波材料而言更是不言而喻。研究者们虽然对碳纤维吸波材料的介电特性及其损耗机理进行了系统深入的研究<sup>[18-23]</sup>,但主要集中于碳纤维吸波剂呈三维随机均匀分布的复合材料。而对于二维层状吸波材料的介电响应机理的研究则鲜见报导。为此,本工作采用凝胶注模成型工艺制备了二维层状分布碳纤维/氮化硅( $C_f$ - $Si_3N_4$ )吸波材料,并对其介电响应特性进行了研究,通过深入分析碳纤维与入射电磁波的相互作用过程,建立相应的介电响应理论模型,重点探讨了二维层状结构  $C_f$ - $Si_3N_4$  吸波材料的微波介电响应机理,希望为高性能碳纤维吸波材料介电性能的设计与调控奠定理论基础。

## 1 实验方法

### 1.1 原料

实验所用的碳纤维为日本东丽公司(Toray)生产的聚丙烯腈基碳纤维(T700/12K),经高温去胶后先后采用  $C_3H_6-N_2$  和  $CH_3SiCl_3-H_2-Ar$  复合体系在  $1100^\circ C$  下化学气相沉积法制备 PyC/SiC 改性涂层<sup>[24]</sup>,短切后备用。氮化硅原料为北京紫光方大高技术陶瓷有限公司生产,  $D_{50} < 0.5 \mu m$ 。

### 1.2 夹层结构 $C_f$ - $Si_3N_4$ 复合材料制备

利用凝胶注模工艺原位固化成型的特点,采用多次注模-半固化-短切碳纤维铺层工艺制备  $C_f$ - $Si_3N_4$  复合材料多层坯体,具体过程如下:取一定量球磨浆料加入引发剂后,注入长方形硅胶模具内成型,然后称取一定质量的预先短切的碳纤维并均匀铺洒在浆料表面。经过 9~11 min,浆料呈半固化,重复浆料注模步骤得到夹层结构  $C_f$ - $Si_3N_4$  复合材料坯体。坯体在  $50\sim 80^\circ C$  干燥 10~15 h 后,在氮气气氛中  $1600^\circ C$  下烧结 1.5 h,最终制得  $C_f$ - $Si_3N_4$  复合材料。由于短切碳纤维分布在二维平面内,实验采用面密度来表征复合材料中碳纤维含量。碳纤维面密度  $\rho = \frac{M}{S}$  ( $mg/cm^2$ ),其中  $M$  为短切碳纤维质量,  $S$  为长方形模具上表面面积。通过控制碳纤维质量分别制备了一系列不同碳纤维含量的  $C_f$ - $Si_3N_4$  复合材料试样,分别标注为 1#~6#(如表 1 所示)。

### 1.3 性能表征

采用 Nova NanoSEM 230 型扫描电子显微镜观

表 1  $C_f$ - $Si_3N_4$  复合材料中短切碳纤维的面密度

Table 1 Surface density of short carbon fibers inside  $C_f$ - $Si_3N_4$  composites

Samples	1#	2#	3#	4#	5#	6#
Surface density / ( $mg\ cm^{-2}$ )	0.3067	0.6134	0.7667	0.9201	1.2268	2.4530

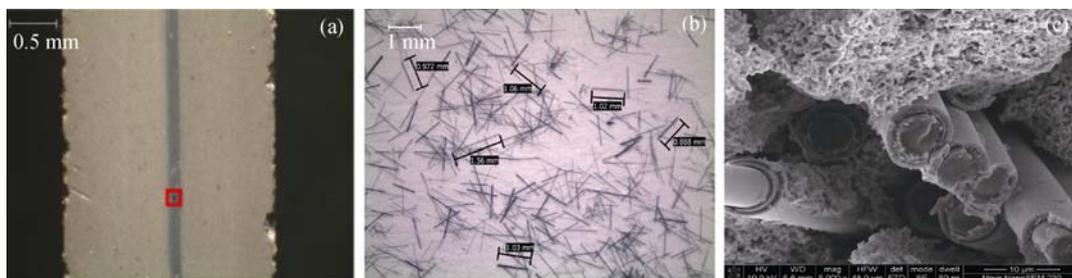


图 1  $C_f$ - $Si_3N_4$  复合材料的宏微观形貌

Fig. 1 Macro and micro morphology of  $C_f$ - $Si_3N_4$  composites

(a) Macro morphology of  $C_f$ - $Si_3N_4$  composites, (b) Macro morphology of carbon fibers, and (c) Micro morphology of  $C_f$ - $Si_3N_4$  composites

察  $C_f-Si_3N_4$  复合材料微观形貌。将烧结后试样加工成尺寸为  $22.86\text{ mm}\times 10.16\text{ mm}\times 2.00\text{ mm}$  的样品, 采用 N5230A 型矢量网络分析仪测试复合材料在 X 波段( $8.2\sim 12.4\text{ GHz}$ )内的电磁参数。

## 2 结果与讨论

### 2.1 宏观形貌

实验制备单夹层结构  $C_f-Si_3N_4$  复合材料的宏观截面形貌如图 1(a)所示, 碳纤维分布在与厚度方向垂直的中间平面内, 占厚度约为  $0.15\text{ mm}$  的空间。图 1(a)中红色方框内区域中短切碳纤维宏观分布俯视图如图 1(b)所示, 从图中可以看出碳纤维长度主要分布于  $0.88\sim 1.56\text{ mm}$  范围内, 制备的 1#~6#样品中短切碳纤维的面密度列于表 1。图 1(c)为局部放大后的微观截面形貌, 可以看出碳纤维表面覆盖着致密的改性涂层, 且与  $Si_3N_4$  基体结合良好。

### 2.2 介电响应特性

电磁参数测试结果发现, 夹层结构  $C_f-Si_3N_4$  复合材料磁导率约为 1, 因此本工作主要研究复合材料的介电特性。复介电常数及介电损耗角正切随频率的变化规律如图 2(a)和(b)所示。从图 2 可以看到,  $C_f-Si_3N_4$  复合材料的微波复介电常数随碳纤维面密度的变化可分两大组: 第一组, 当碳纤维面密度小于  $0.7667\text{ mg/cm}^2$  时,  $C_f-Si_3N_4$  复合材料在 X 波段内的介电常数均小于 8, 且几乎不随频率变化而变化。而介电损耗角正切均低于 0.3, 表现出与  $Si_3N_4$  基体类似的介电特性; 第二组, 当碳纤维面密度超过  $0.9201\text{ mg/cm}^2$  时,  $C_f-Si_3N_4$  复合材料在 X 波段内的介电常数实部突然增加到 14 以上, 增加了近一倍。而介电损耗角正切随频率的增加逐渐增加, 最高达 0.8。

若以  $\epsilon'$  为横轴, 以  $\epsilon''$  为纵轴作图, 可以看到夹层结构  $C_f-Si_3N_4$  复合材料中第二组样品的介电常数分

布于圆心位于第一象限内的一段圆弧上(如图 3 所示)。与典型的 Debye 型 cole-cole 曲线相比, 夹层结构  $C_f-Si_3N_4$  复合材料介电频谱特性具有自身的特殊性, 必须在 Debye 理论模型的基础上加以修正。

### 2.3 理论建模

Debye 弛豫理论模型以一定简化假设为前提, 比如忽略了偶极子之间的相互作用, 因此其本身就具有一定的局限性。另外, 实验结果偏离 Debye 弛豫特性的另一个原因是复合材料的弛豫时间存在一定的分布特性, 这是由短切碳纤维微观结构、电导率及其改性涂层的均匀性存在一定程度的分散性所造成的。为了提高理论模型的适应性, 需要考虑  $C_f-Si_3N_4$  复合材料弛豫时间的分散性。因此, 本文采用修正的 Debye 模型来描述  $C_f-Si_3N_4$  复合材料的微波复介电常数。

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon}{1 + (j\omega\tau)^n} \quad (1)$$

其中,  $\epsilon_\infty$  为光频介电常数,  $\Delta\epsilon$  为介电强度,  $\omega$  为电磁波的角频率,  $\tau$  为平均弛豫时间,  $n$  为表征分散程度的参数。通过进一步解析计算得到介电常数实部和虚部可分别表示为:

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon \left[ 1 + (\omega\tau)^n \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) \right]}{1 + 2(\omega\tau)^n \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) + (\omega\tau)^{2n}} \quad (2)$$

$$\epsilon'' = \frac{\Delta\epsilon \left[ (\omega\tau)^n \sin\left(\frac{n\pi}{2}\right) \right]}{1 + 2(\omega\tau)^n \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) + (\omega\tau)^{2n}} \quad (3)$$

因此, 介电损耗角正切为

$$\tan\delta = \frac{\Delta\epsilon \left[ (\omega\tau)^n \sin\left(\frac{n\pi}{2}\right) \right]}{\epsilon_\infty (\omega\tau)^{2n} + (\Delta\epsilon + 2\epsilon_\infty) \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) (\omega\tau)^n + \Delta\epsilon + \epsilon_\infty} \quad (4)$$

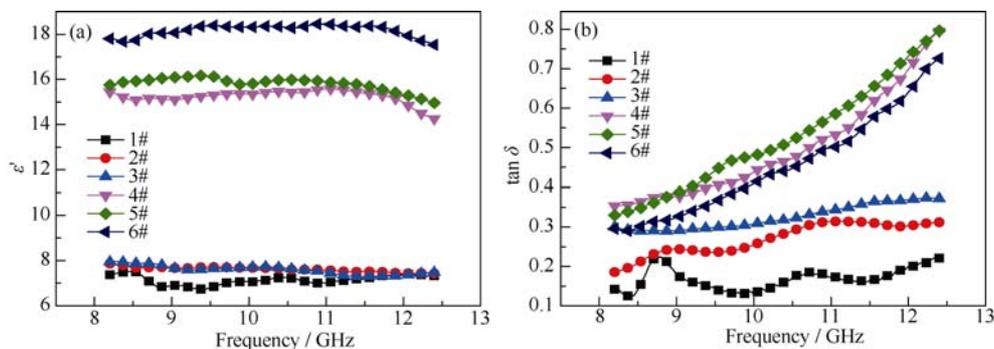


图 2 碳纤维不同面密度的夹层结构  $C_f-Si_3N_4$  复合材料(a)介电常数和(b)损耗角正切在 X 波段的频谱曲线

Fig. 2 (a)Permittivity and (b)dielectric loss tangent diagram of  $C_f-Si_3N_4$  composites with different surface density chopped carbon fibers

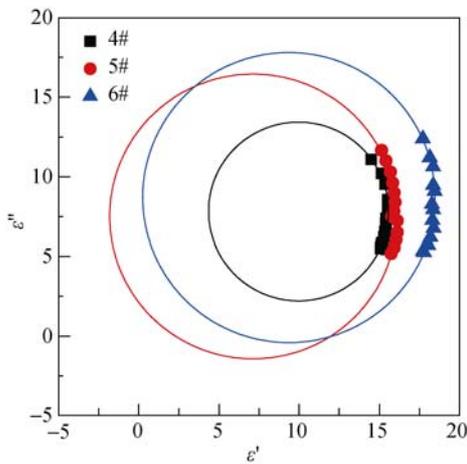


图 3 夹层结构  $C_f-Si_3N_4$  复合材料的介电常数 Cole-Cole 图  
Fig. 3 Cole-Cole diagram of sandwich-structure  $C_f-Si_3N_4$  composites

基于式(4)所述的理论模型, 采用 Trust-Region 算法<sup>[25]</sup>对 4#、5#和 6#样品的介电损耗角正切进行非线性拟合, 结果如图 4 所示。从图 4 可以清晰地看到, 理论模型与实验结果较为吻合, 确定性系数为 0.9577~0.9955。注意到采用式(4)所述的理论模型得到的夹层结构  $C_f-Si_3N_4$  复合材料平均弛豫时间分布在 9.115~9.271 ps(见图 4), 它远小于 X 波段的特征弛豫时间:

$$\tau_0 = \frac{1}{\omega} = (80.65 \sim 121.95) \text{ps} \quad (5)$$

即短切碳纤维内部自由电子在外加电场作用下由初始状态到建立新的极化稳定态所需时间小于外加电场变换方向的时间, 因此电子极化状态交变的步伐赶得上电场交变的步伐。同时, 随着频率增加, 电容效应增强, 即短碳纤维连通网络中断点处的等效电导逐渐增加。另一方面, 电子运动过程对极化过程中极化能的影响几乎可以忽略不计, 复合材料介电

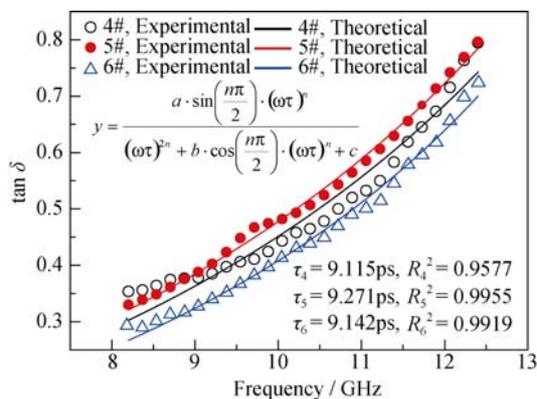


图 4 损耗角正切随频率变化的实验结果与理论模型拟合曲线  
Fig. 4 Experimental and theoretical curves of dielectric loss tangent vs frequency

常数实部仍对频率保持稳定。在上述两方面的共同作用下,  $C_f-Si_3N_4$  复合材料的介电损耗角正切表现出随着频率的增加而增加的特点。

进一步分析发现, 相对 5#和 6#样品而言, 4#样品的介电损耗角正切实验值与理论模型偏差较大, 尤其是在 X 波段的两端, 该理论模型已不能很好地描述实验结果, 若将测试频段进一步拓宽, 这种偏差将会更加严重。考虑到复合材料的弛豫时间存在一定的分散性, 将 4#样品的介电损耗角正切按(4)式所述模型进行分段拟合, 其结果如图 5 所示。由图 5 可知, 低频段和高频段的弛豫时间分别为 7.320 ps 和 9.998 ps, 拟合度分别达到 0.9648 和 0.9930。理论结果均与实验结果吻合很好, 表明对于短切碳纤维刚刚形成部分导通网络时, 整个复合材料的弛豫时间仍存在较大的分散性, 此时分段拟合更能准确地预测实验结果。而随着碳纤维面密度进一步提高, 采用(4)式所述的单一弛豫时间模型描述即可, 复合材料弛豫时间的分散性降低。这主要是因为, 碳纤维开始形成导通网络后, 随着碳纤维面密度的增加, 碳纤维断点产生的概率逐渐降低, 由此而产生的复合材料电导率随机分散性也得到有效改善。

综上, 弛豫时间的分散性是影响夹层结构  $C_f-Si_3N_4$  复合材料介电响应行为的关键因素之一, 而且可通过控制短切碳纤维含量可对复合材料介电性能最终实现调控, 从而为高性能碳纤维吸波材料的优化设计提供理论指导。

### 3 结论

1) 短切碳纤维呈二维分布的夹层结构,  $C_f-Si_3N_4$  复合材料介电常数随着面密度增加存在“阈值”现

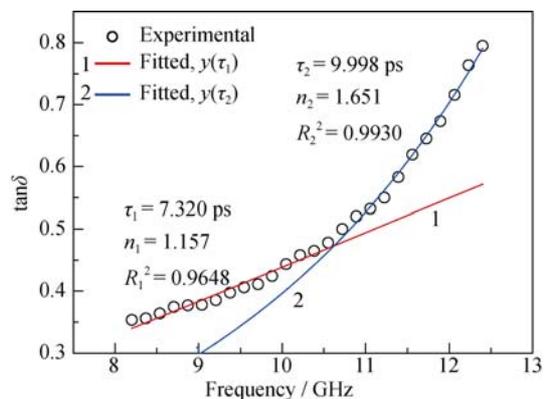


图 5 4#样品介电损耗角正切值分段拟合曲线  
Fig. 5 Piecewise fitted curves of dielectric loss tangent of  $C_f-Si_3N_4$  4#

象, 该“阈值”分布在  $0.7667\sim 0.9201\text{ mg/cm}^2$  之间;

2) 通过修正 Debye 模型, 提出夹层结构  $C_f\text{-Si}_3\text{N}_4$  复合材料的介电响应理论模型, 并得到复合材料的平均弛豫时间分布在  $9.115\sim 9.271\text{ ps}$ , 远小于 X 波段的特征弛豫时间, 它是夹层结构  $C_f\text{-Si}_3\text{N}_4$  复合材料的介电损耗角正切随着频率的增加而增加的根本原因;

3) 基于本文提出的介电响应理论模型, 在短切碳纤维刚刚形成导通网络时, 夹层结构  $C_f\text{-Si}_3\text{N}_4$  复合材料的弛豫时间存在较大分散性, 在低频段和高频段的弛豫时间分别为  $7.320$  和  $9.998\text{ ps}$ 。随着碳纤维密度进一步增加到  $1.2268$  和  $2.4530\text{ mg/cm}^2$  时, 碳纤维断点产生的概率逐渐降低, 弛豫时间的分散性减小, 逐渐演变成单一弛豫时间模型, 弛豫时间为  $9.142\text{ ps}$ 。因此, 可通过控制碳纤维的含量对复合材料介电性能进行调控, 并为碳纤维吸波材料优化设计提供指导。

#### 参考文献:

- [1] MOSLEH Z, KAMELI P, POORBAFERANI A, *et al.* Structural, magnetic and microwave absorption properties of Ce-doped barium hexaferrite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2016, **397**: 101–107.
- [2] BOURDIOL FLORIANE, DUBUC DAVID, GRENIER KATIA, *et al.* Quantitative detection of carbon nanotubes in biological samples by an original method based on microwave permittivity measurements. *Carbon*, 2015, **81(1)**: 535–545.
- [3] QIN XIAOFANG, WANG FENG, REN SHUHUA, *et al.* Self-forming salt-assisted synthesis of SiC nanoparticles and their adsorption property for methylene blue from aqueous solution. *Ceramics International*, 2016, **42(1, Part A)**: 847–852.
- [4] MU YANG, ZHOU WANCHENG, HU YANG, *et al.* Enhanced microwave absorbing properties of 2.5D SiCf/SiC composites fabricated by a modified precursor infiltration and pyrolysis process. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, **637**: 261–266.
- [5] ZHOU WEI, XIAO PENG, LI YANG. Preparation and study on microwave absorbing materials of boron nitride coated pyrolytic carbon particles. *Applied Surface Science*, 2012, **258(22)**: 8455–8459.
- [6] WANG XIAOYAN, LUO FA, YU XINMIN, *et al.* Influence of short carbon fiber content on mechanical and dielectric properties of  $C_{\text{fiber}}/\text{Si}_3\text{N}_4$  composites. *Scripta Materialia*, 2007, **57(4)**: 309–312.
- [7] CAO MAO-SHENG, SONG WEI-LI, HOU ZHI-LING, *et al.* The effects of temperature and frequency on the dielectric properties, electromagnetic interference shielding and microwave-absorption of short carbon fiber/silica composites. *Carbon*, 2010, **48(3)**: 788–796.
- [8] CHU ZENGYONG, CHENG HAIFENG, XIE WEI, *et al.* Effects of diameter and hollow structure on the microwave absorption properties of short carbon fibers. *Ceramics International*, 2012, **38(6)**: 4867–4873.
- [9] DING DONG-HAI, LUO FA, ZHOU WAN-CHENG, *et al.* Research status and outlook of high temperature Radar absorbing materials. *Journal of Inorganic Materials*, 2014, **29(5)**: 461–469.
- [10] XIE WEI, CHENG HAI-FENG, CHU ZENG-YONG, *et al.* Microwave absorbing properties of short hollow carbon fiber composites. *Journal of Inorganic Materials*, 2009, **24(2)**: 320–324.
- [11] PENG ZHIWEI, HWANG JIANN-YANG, RIESE MATTHEW. Design of double-layer ceramic absorbers for microwave heating. *Ceramics International*, 2013, **39(6)**: 6721–6725.
- [12] DING QINGWEI, ZHANG MINGANG, ZHANG CUNRUI, *et al.* Synthesis and absorbing mechanism of two-layer microwave absorbers containing polycrystalline iron fibers and carbonyl iron. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2013, **331(2)**: 77–81.
- [13] HE XUN-JUN, YAN SHI-TAO, MA QI-XIANG, *et al.* Broadband and polarization-insensitive terahertz absorber based on multilayer metamaterials. *Optics Communications*, 2015, **340**: 44–49.
- [14] LIU YUAN, LIU XIANGXUAN, WANG XUANJUN. Double-layer microwave absorber based on  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ferrite and carbonyl iron composites. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, **584(2)**: 249–253.
- [15] LUO HUA-FENG, SHEN JUN, ZHANG CUNRUI. Synthesis and microwave absorbing mechanism of two-layer microwave absorbers containing  $\text{Li}_{0.35}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_{2.35}\text{O}_4$  micro-belts and nickel-coated carbon fibers. *Composites Part B: Engineering*, 2013, **50(1)**: 62–66.
- [16] WEN DING-E, HUANG XIAOJUN, GUO LIANG, *et al.* Quadruple-band polarization-insensitive wide-angle metamaterial absorber based on multi-layer structure. *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, 2015, **126(9/10)**: 1018–1020.
- [17] LUO HENG, XIAO PENG, HUANG LONG, *et al.* Dielectric properties of  $C_f\text{-Si}_3\text{N}_4$  sandwich composites prepared by gelcasting. *Ceramics International*, 2014, **40(6)**: 8253–8259.
- [18] SHENG J J, CHEN H L, LI B, *et al.* Temperature dependence of the dielectric constant of acrylic dielectric elastomer. *Applied Physics a-Materials Science & Processing*, 2013, **110(2)**: 511–515.
- [19] SAKHYA A P, DUTTA A, SINHA T P. Dielectric relaxation of samarium aluminate. *Applied Physics a-Materials Science & Processing*, 2014, **114(4)**: 1097–1104.
- [20] WANG B H, LIANG G Z, JIAO Y C, *et al.* Two-layer materials of polyethylene and a carbon nanotube/cyanate ester composite with high dielectric constant and extremely low dielectric loss. *Carbon*, 2013, **54**: 224–233.
- [21] PITTINI YOKO YAMADA, DANESHVARI DANA, PITTINI RANIERO, *et al.* Cole-Cole plot analysis of dielectric behavior of monoalkyl ethers of polyethylene glycol (CnEm). *European Polymer Journal*, 2008, **44(4)**: 1191–1199.
- [22] YANG HUI JING, YUAN JIE, LI YONG, *et al.* Silicon carbide powders: Temperature-dependent dielectric properties and enhanced microwave absorption at gigahertz range. *Solid State Communications*, 2013, **163(6)**: 1–6.
- [23] LUKICHEV A A. Relaxation function for the non-Debye relaxation spectra description. *Chemical Physics*, 2014, **428(1)**: 29–33.
- [24] ZHOU WEI, XIAO PENG, LI YANG, *et al.* Microwave Absorbing Properties of Carbon Fibers Modified with BN/SiC Composite Coatings. *Journal of Inorganic Materials*, 2014, **29(10)**: 1093–1098.
- [25] MORE J J, SORENSEN D C. Computing a trust region step. *SIAM Journal on Scientific and Statistical Computing*, 1983, **4(3)**: 553–572.