



Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi

Araştırma Makalesi

Tozaltı Kaynak Yöntemi ile Farklı Kaynak Parametreleri Kullanılarak Birleştirilen API X70M PSL2 Malzemelerin Kaynak Bölgesinin İncelenmesi

Serkan APAY^{a,*}, Mahmut GEL^b, Gökhan ÇİL^b

^a Makine ve İmalat Mühendisliği Bölümü, Teknoloji Fakültesi, Düzce üniversitesi, Düzce, TÜRKİYE

^b Erciyas Çelik Boru Sanayi A.Ş. , Düzce, TÜRKİYE

* Sorumlu yazarın e-posta adresi: serkanapay@duzce.edu.tr

ÖZET

Petrol ve doğal gaz taşımacılığında kullanılan borular, API (American Petroleum Institute) standartları doğrultusunda yüksek mukavemetli, tok ve yüksek kaynaklanabilirlik kabiliyetine sahip çeliklerden üretilmektedir. Toz altı kaynağında kullanılan kaynak parametreleri, kaynaklı birleşiminin kalitesinde önemli bir rol üstlenir. Bu çalışmada, Erciyas Çelik Boru Fabrikası'nda spiral toz altı ark kaynak yöntemiyle (HSAW) üretilen API X70M PSL2 kalite çelik borunun kaynak ısı girdisi- mekanik özellik ilişkisi incelenmiştir. Birleştirmelerin dayanımlarını belirlemek amacıyla çekme, sertlik, darbe (V çentik) testi, makroyapı ve dijital radyoskopik muayene çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Farklı kaynak parametreleri ile kaynatılan numuneler üzerinde yapılan incelemeler sonucunda, çekme testlerinde tüm numunelerde kopma ana malzeme üzerinden gerçekleşmiş ve kaynaklı birleştirmelerin dayanımları ana malzemeden daha yüksek bulunmuştur. Deneysel çalışma sonucu elde edilen sertlik testleri sonucunda ısı girdisinin artmasıyla kaynak ve ITAB bölgesinin sertlik değerleri düşmüştür. Darbe testi sonuçları ise kaynak ısı girdisi artışıyla kaynak ve ITAB bölgelerinin tokluk değerlerinin arttığı tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: API X70M PSL2 Boru çeliği, Isı girdisi, Mekanik özellikler, Spiral tozaltı kaynağı

Investigation of Weld Zone of API X70M Materials Welded by Using Different Welding Parameters with Submerged Arc Welding Method

ABSTRACT

Line pipes used in the oil and natural gas transportation are produced from high strength steels, which should exhibit high toughness with better weldability according to API (American Petroleum Institute) standards. Welding process parameters play a significant role in determining the quality of a weld joint in submerged arc welding. In this study, the relationship between weld heat input and mechanical properties of API X70M PSL2 quality line pipe produced in Erciyas Steel Pipe Co. by helical submerged arc welding (HSAW) have been investigated. Tensile, hardness, impact(V-notch) tests, macrostructure and digital radioscopic inspection examination were carried out in order to determine the strength of joints. As a result of the tensile inspection on samples welded with different welding parameters, all test pieces ruptured from base material and the strengths of the weld joints were higher than those of the base materials.

As a result of the hardness test, the hardness values of the weld and heat affected zone (HAZ) were decreased by the increase of the weld heat input. Depending on the impact (V-notch) test the toughness values of the weld

and heat affected zone (HAZ) were increased by the increase of the weld heat input were observed.

Keywords: API X70M Pipe steel, Heat input, Mechanical properties, Helical submerged arc welding(HSAW)

I. GİRİŞ

Toz altı kaynak yöntemi, süreçteki değişkenlerin kolay kontrol edilmesi, yüksek kalite, kaynağın pürüzsüz olması, kaynak havuzunun atmosferden korunması ve kaynak işlemindeki otomasyon işlem kolaylıkları sebebiyle kullanılmaktadır. Uzun mesafeli doğalgaz boru hatlarında kullanılan malzeme iyi mekanik özelliklere ve çatlak içermeyen güçlü birleştirmeler ile mükemmel bir kaynaklanabilirliğe sahip olmalıdır [1].

1980'li yıllardan sonra ve günümüzde, yüksek mukavemetli düşük alaşımlı (HSLA) çelikler çok geniş bir alanda kullanılmaya başlanmıştır. Mikroalaşımlama elementlerinin (Nb, V, Ti, Mo ve B) ilavesi, bu çeliklerin, termomekanik haddelemeye uygun olmasını sağlamış, aynı zamanda düşük karbonlu olmasından dolayı da tokluk ve kaynaklanabilirlik özellikleri iyileşmiştir. Son yıllarda, doğal gaz kullanımının artmasıyla birlikte doğal gaz taşımacılığı da çok önemli hale gelmiştir. Bu durum, çok uzun mesafelerde ve yüksek basınçlı şartlar altında kullanılan geniş çaplı boruların üretimini, montajını ve işletmesini, ekonomiklik ve emniyet yönünden önemli hale getirmiştir. Bunun neticesinde, HSLA yassı çelik ürünlerinden yapılan dikişli boru üretimi hem Türkiye'de hem de tüm dünyada artmıştır. Boru hattı çelikleri, dünyada en yaygın olan API standartları kullanılarak üretilmektedir [2].

Karbon eşdeğerliği terimi (CE), çeliklerin kaynağında malzemenin sertleşebilmesini diğer bir ifade ile çatlak hassasiyeti için kullanılır. Çeliklerin karbon eşdeğerliği, kaynak esnasında mikroyapı içerisindeki önemli alaşım elementlerinin oluşturdukları etkilerin tahmin edilmesine olanak sağlar[3]. Yüksek işletme basıncı ve dondurucu atmosfer altında verimli bir transfer sağlanması ve boru hattına zarar vermemesi için üstün darbe tokluğu, mükemmel bir hat kaynağı ve korozyon direnci gereklidir. Karbon seviyesindeki ve karbon eşdeğerliği (CE) azalma sadece süneklik ve şekil verilebilirliği arttırmaz bunun yanında çeliğin tokluğunu ve kaynak kabiliyetini yükseltir [4].

Kaynak esnasında ITAB (Isının Tesiri Altındaki Bölge) ergimez fakat mikro yapısal değişime uğrar. Kaynak dikişinin performansında ITAB bölgesinin özellikleri önemli bir rol oynar. Kaynak metali, ITAB ve ana malzeme arasındaki mukavemet uyumsuzluğu en düşük mukavemet bölgesinde gerinim konsantrasyonu oluşturur. Bu ısı tesiri altında kalan kısımlar gevrek kırılma eğilimi gösterirler [3]. Yüksek mukavemetli boru hattı çelikleri için tokluk her zaman araştırma ilgi odağı olmuştur. Tokluk kaynak birleşimi boyunca farklılık gösterir. Kaynak termal çevrimi sonucunda ortaya çıkan kaba taneler ITAB bölgesindeki tokluğu olumsuz yönde etkiler [5].

Yapılan bu çalışmada, Erciyas Çelik Boru Fabrikası'nda spiral toz altı ark kaynak yöntemiyle (HSAW) üretilen API X70M PSL2 kalite çelik borunun kaynak ısı girdisi- mekanik özellik ilişkisi incelenmiştir. Birleştirmelerin dayanımlarını belirlemek amacıyla çekme, sertlik, darbe (V çentik) testi, makroyapı ve radyoskopik muayene çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

II. MALZEME VE METOT

Bu çalışmada, API 5L standart gerekliliklerine uygun, petrol ve doğalgaz boru hatlarında kullanılan, düşük alaşımlı, ince taneli, 19,65 mm kalınlığında yüksek mukavemetli API X70M PSL2 malzeme kullanılmıştır. Boru üretimi sonrası ring olarak kesilen numuneler pres yardımı ile düzeltilmiş ve test numuneleri çıkartılmıştır. Çalışmada kullanılan malzemelerin kimyasal bileşimleri Tablo 1’de verilmiştir.

Tablo 1. Ana malzemenin kimyasal kompozisyonu (Chemical composition of base material)

Malzeme	Kimyasal Kompozisyon, %Ağırlık											
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Al	Cu	Nb	Ti
X70M PSL2	0,0642	0,146	1,50	0,0109	0,0017	0,255	0,128	0,0853	0,0395	0,0771	0,0692	0,0150
	Pb	Sn	As	Ca	Sb	B	V	N	Fe	Nb+V+Ti	CEpcm	CEiiv
	0,0043	<0,0002	0,0083	0,0014	0,0073	0,00075	0,0224	0,0068	97,224	0,107	0,192	0,457

Birleştirme işlemleri esnasında toz altı kaynak teli olarak S2Mo kaynak teli, koruyucu toz olarak P223 kaynak tozu kullanılmıştır. Kullanılan malzemelerin kimyasal bileşimleri sırasıyla Tablo 2 ve Tablo 3’te verilmiştir.

Tablo 2. Kaynak teli kimyasal kompozisyonu (Chemical composition of welding wire)

Tel	Kimyasal Kompozisyon, %										Fe
	C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	Mo	Cu		
S2Mo	0,096	0,157	1,093	0,004	0,008	0,011	0,008	0,571	0,013		Kalan

Tablo 3. Kaynak tozunun kimyasal kompozisyonu (Chemical composition of welding powder)

Tel	Kimyasal Kompozisyon, %										
	SiO ₂	MnO	MgO	CaF ₂	NaO	Al ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	K ₂ O	FeO	Metal Alaşımı
P 223	23	4	21	21	2	20	4	2	1	1	Max. 3

S2Mo kaynak teli ve P223 kaynak tozları kullanılarak tozaltı ark kaynak yöntemi ile gerçekleştirilen birleştirmelerde, malzemenin maruz kaldığı kaynak ısı girdisi ASME Section IX standardına uygun olarak hesaplanmıştır [6].

$$Q = \frac{I \times U \times 60}{V \times 1000} \times k = \text{kJ/mm} \quad (1)$$

Burada Q, kJ/mm cinsinden malzemenin maruz kaldığı kaynak ısı girdisini, I, amper değerini, U, voltaj değerini, V, kaynak hızını ve k, ısı verim faktörünü ifade etmektedir. TS EN 1011-1, standardına göre k, verim faktörü 1.0 olarak alınmıştır.

Kaynak deneyleri için farklı kaynak parametreleri kullanılarak 3 adet API X70M PSL2 kalitesinde boru

kaynatılmıştır. Kaynak esnasında iç ve dış kaynaklar tandem yöntemi ile kaynatılmıştır. Spiral tozaltı ark kaynak yöntemine göre öncelikle iç kaynak ardından dış kaynak işlemi gerçekleştirilmiştir. Kaynak esnasında kullanılan parametreler Tablo 4’te verilmiştir.

Tablo 4. Deneysel kaynak parametreleri (Experimental welding parameters)

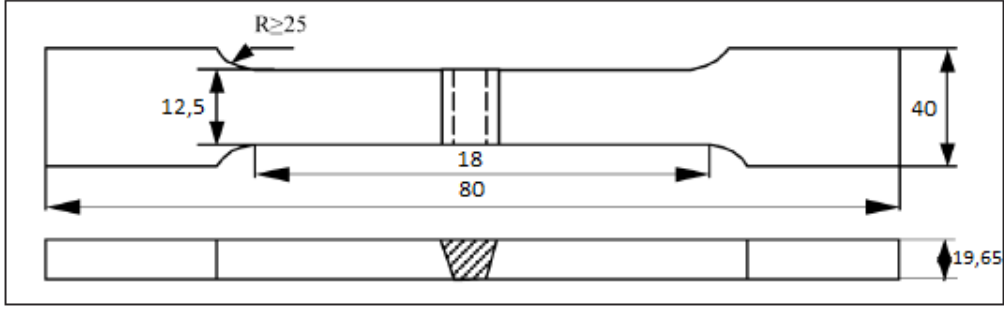
Deney Numunesi	Paso	Kaynak Teli		Akım		Voltaj	Kaynak Hızı, (cm/dk)	Isı Girdisi, (kJ/mm)	Toplam Isı Girdisi, (kJ/mm)
		Tel Sınıfı	Tel Çapı (mm)	Polarite	Amper				
1 Nolu Numune	İç 1	S2Mo	4,0	DC(+)	950	30	100	1,71	5,499
	İç 2			AC	550	31		1,023	
	Dış 3			DC(+)	950	30		1,71	
	Dış 4			AC	550	32		1,056	
2 Nolu Numune	İç 1	S2Mo	4,0	DC(+)	1150	32	120	1,84	5,701
	İç 2			AC	680	33		1,122	
	Dış 3			DC(+)	1060	33		1,749	
	Dış 4			AC	600	33		0,99	
3 Nolu Numune	İç 1	S2Mo	4,0	DC(+)	1200	32	150	1,536	4,3692
	İç 2			AC	550	33		0,726	
	Dış 3			DC(+)	1080	31		1,3392	
	Dış 4			AC	600	32		0,768	

Kaynaklı numunelerin mekanik özelliklerini belirlemek için çekme, sertlik, darbe (V çentik) testi ve makroyapı görüntüsü inceleme çalışmaları yapılmıştır. Ek olarak kaynağın uygunluğunu incelemek amacıyla radyoskopik muayene yöntemine tabi tutulmuştur. Çekme deneyi ASTM A 370’e göre hazırlanan numunelerde, 20kN kapasiteli Zwick Z250 model çekme test cihazında 1 mm/dk hızında gerçekleştirilerek birleştirmenin çekme-uzama diyagramları elde edilmiştir. Sertlik ölçümleri ISO 6507-1 standardına göre Durascan 70 Model HV sertlik ölçme cihazında gerçekleştirilmiştir. Darbe deneyleri “V” çentikli 10x10x55 mm ölçülerinde Zwick Roell Amsler RKP450 model darbe test cihazında ASTM A370 standardına göre yapılmıştır. Makroyapı incelemeleri için hazırlanan numuneler parlatma işleminden sonra %5’lik nital çözeltisi ile dağlama yapılarak optik mikroskop ile incelenmiştir.

III. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

A. ÇEKME DENEYİ SONUÇLARI (TENSILE TEST RESULTS)

Kaynak parametrelerindeki değişime bağlı olarak açığa çıkan ısı girdisinin kaynaklı birleşimin mekanik özelliklerine etkilerini belirlemek için Şekil 1’deki ölçülere göre çekme numuneleri hazırlanmıştır. Tablo 5’te çekme deneyi sonucunda elde edilen gerilim-uzama değerleri ortalaması verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde tüm değerlerin API 5L standardında belirtilen minimum 570 MPa çekme dayanımı sınırının üzerinde olduğu görülmüştür. Şekil 2 incelendiğinde, kaynaklı birleştirmelere uygulanan çekme testi sonucunda bütün numunelerde kopma kaynak bölgesi dışında ana malzemede gerçekleşmiştir.



Şekil 1. Çekme Testi Numune Ölçüleri

Tablo 5. Numunelerin çekme-uzama değerleri (Tensile-Elongation values of samples)

Deney Numunesi	Ortalama Çekme Dayanımı (MPa)	Uzama (%)
1 Nolu Numune	712	21
2 Nolu Numune	718	23
3 Nolu Numune	715	22

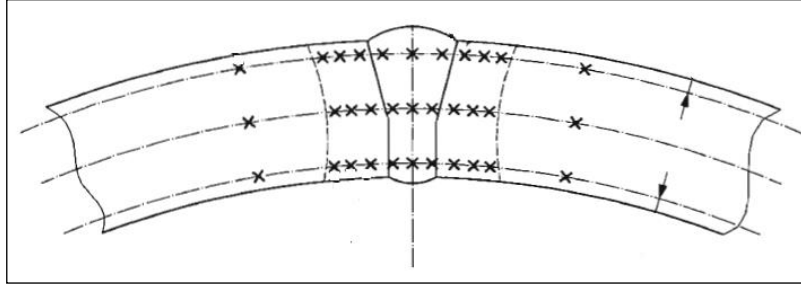
Yapılan deneylerde kopmanın ana malzeme üzerinde gerçekleşmesi, kaynak ve ITAB bölgesinin çekme dayanımının ana malzemeden yüksek olduğu görünmektedir. Boru hattı çelikleri kullanılarak yapılan farklı bir çalışmada [7] bulunan sonuçlarla ilişkili olarak kaynak metalinin sertliğinin yüksek oluşu sebebiyle şekil değiştirme esnasında deformasyona uğramaması ve bu sebeple kopmanın düşük sertliğe sahip ana malzeme üzerinden gerçekleştiği görülmüştür. Numunelerin kopma bölgeleri görsel olarak incelenmiş ve ana malzeme üzerindeki kopma türünün sünek olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 2. Çekme testi sonrası numune görüntüleri (Sample images after tensile test)

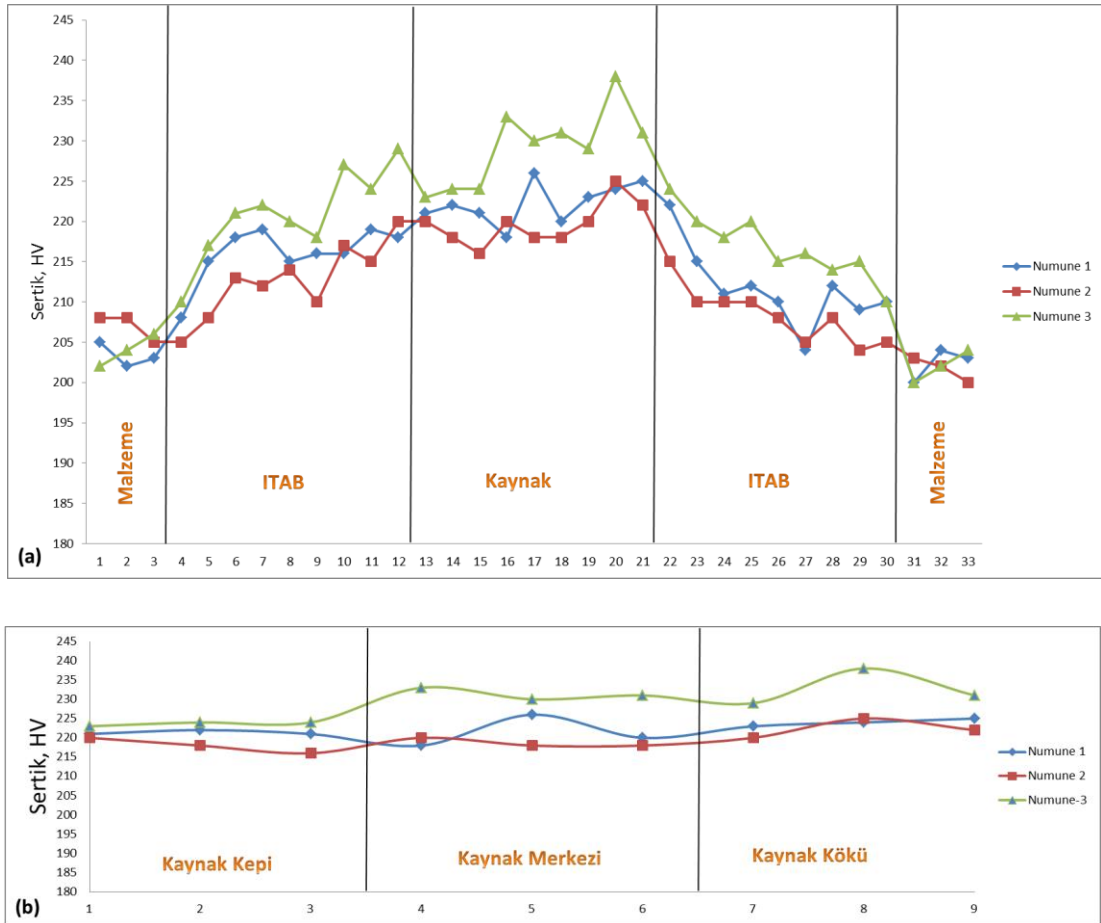
B. SERTLİK DENEYİ SONUÇLARI (HARDNESS TEST RESULTS)

Kaynak parametrelerinin ve kaynak ısı girdisinin deney numunelerinin sertliği üzerindeki etkilerini tespit etmek için sertlik ölçümleri yapılmıştır. API 5L standart gerekliliklerine göre izin verilen maksimum sertlik değeri 275 HV₁₀'dur. Yüksek sertlik, malzemeyi gevrekletireceğinden malzemenin sertlik değerlerinin bu kritik değerin altında olması istenir. Sertlik ölçümleri Şekil 3'de gösterildiği şekliyle belirtilen noktalardan alınmaktadır. Numuneler üzerinde yapılan sertlik ölçümlerinde elde edilen değerler Şekil 4'te verilmiştir.



Şekil 3. Sertlik değeri alınan noktalar [8] (Hardness value points)

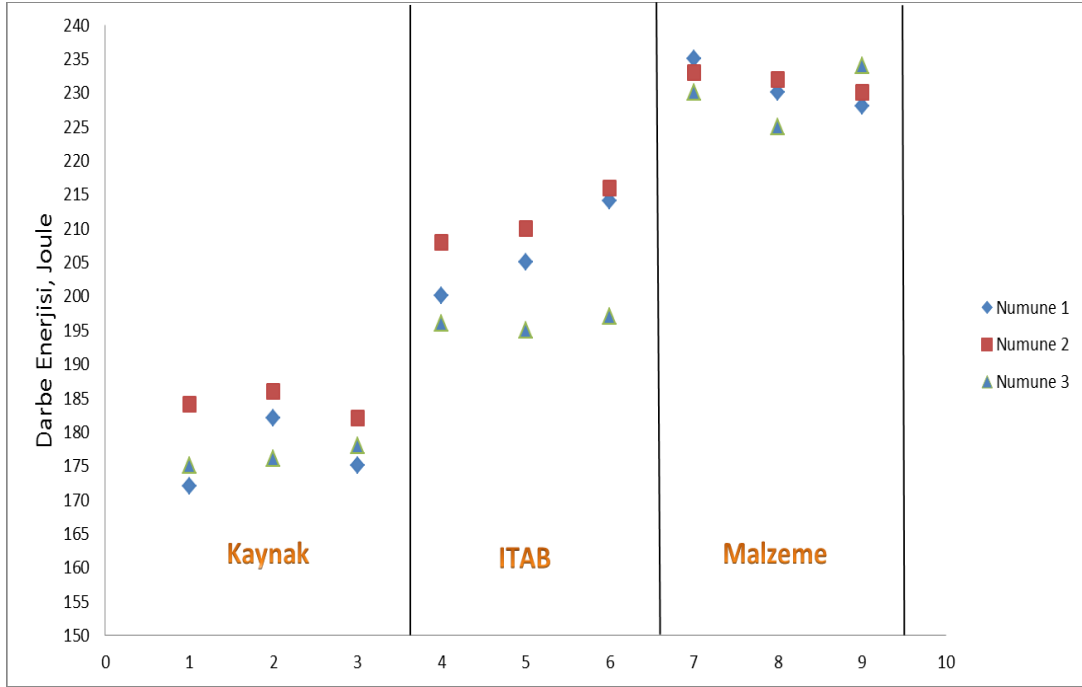
DeneySEL numunelerden elde edilen sonuçlar incelendiğinde kaynak metalinin, ITAB ve ana malzemeden daha sert olduğu tespit edilmiştir. Önceden yapılan farklı bir çalışmada Kılınçer [9], farklı karbon oranına sahip çelikleri tozaltı ark kaynağı ile birleştirmiş ve % 0,22'den az karbon oranına sahip kaynaklı bağlantıların en sert bölgesinin kaynak metalini olduğunu ve kaynak metalinden ana malzemeye doğru gidildikçe sertliğin azaldığını tespit etmiştir. Şekil 4'te görülen değerler bu çalışmayı doğrular niteliktedir. Yüksek ısı girdisi ile kaynatılan 2 ve 3 nolu numunelerin ITAB ve kaynak bölgesinde numune 1'e göre daha düşük sertlik değerleri ölçülmüştür. Isı tesiri altındaki bölgede ölçülen sertlik değerlerinin, ana malzemeden daha fazla olmasının sebebi, soğuma hızının fazla olması ve kaynak esnasında oluşan yüksek ısıyla birlikte bu bölgede meydana gelen tane irileşmesinin olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4. Numunelerin alınan sertlik ölçümleri a) Genel sertlik grafiği, b) Bölgesel sertlik grafiği

C. DARBE DENEYİ SONUÇLARI (IMPACT TEST RESULTS)

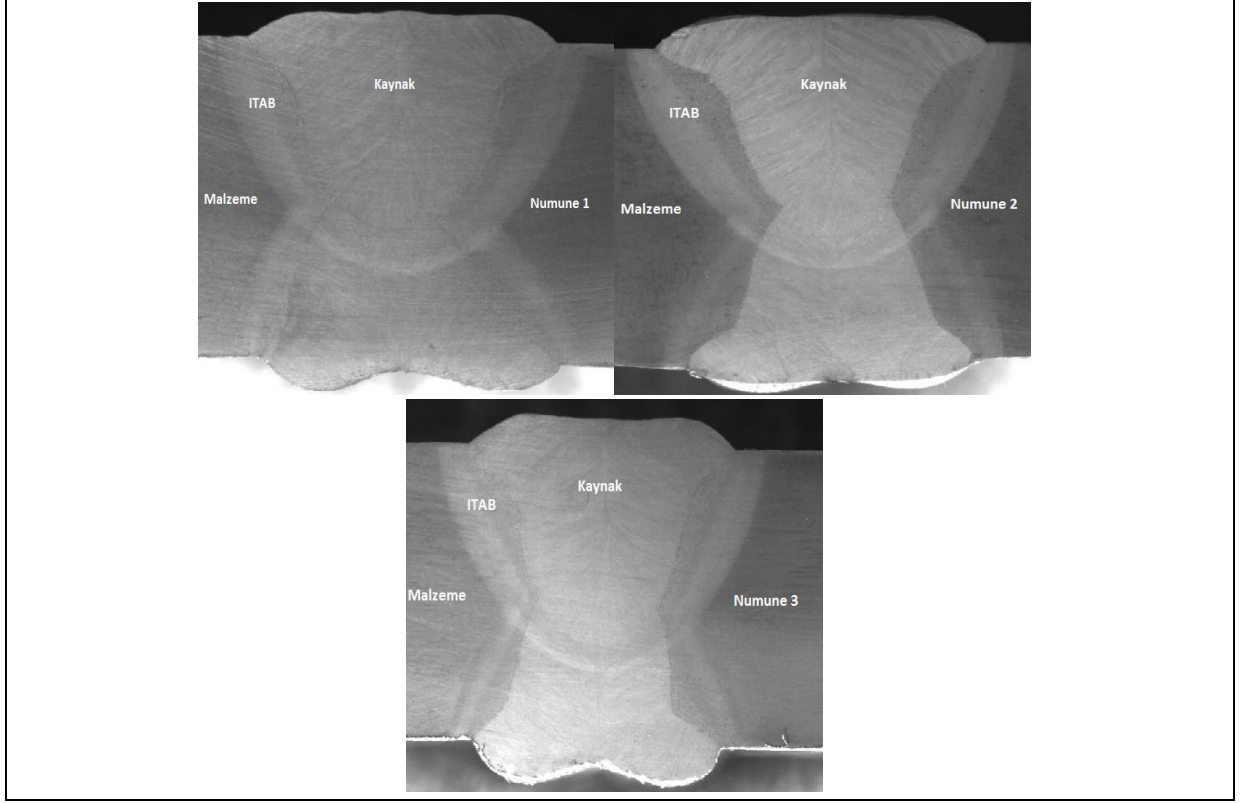
Isı girdisinin darbe dayanımları üzerindeki etkilerini incelemek için, V-çentikli 10x10x55 mm ölçülerinde numuneler hazırlanarak ASTM A370 standart gerekliliklerine göre deneyler yapılmıştır. Deneyler, kaynaklı numunelerde -15°C de, ana malzemede -10°C de olmak üzere her bölgeden 3'er adet numune kırılarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 5'te test yapılan numunelerin sonuçlarını gösteren grafik verilmiştir. En yüksek çentik darbe enerjisini ana malzeme gösterirken, bunu sırayla ITAB ve kaynak metalinin takip ettiği görülmektedir. Yapılan bir çalışmada [10], kaynakla birleştirilmiş düşük karbonlu çeliklerde ITAB bölgesinin tokluğunun kaynak metalinden daha yüksek olduğu belirtilmiştir. Darbe deneyleri, ısı girdisi yönünden incelendiğinde, yüksek ısı girdisi ile kaynatılan 2 numaralı numunenin ITAB bölgesinin tokluk değerleri, 1 ve 3 numaralı numunelerin tokluk değerlerinden yüksek olduğu görülmüştür.



Şekil 5. Numunelerin alınan çentik darbe ölçümü sonuçları.

D. MAKROYAPI GÖRÜNTÜSÜ İNCELEME SONUÇLARI (MACROSTRUCTURE IMAGE EXAMINATION RESULTS)

Elde edilen numunelerin makroyapı görüntü incelemeleri TS EN ISO 17639 standardı gerekliliklerine göre yapılmış ve elde edilen görüntüler Şekil 6'te gösterilmiştir.

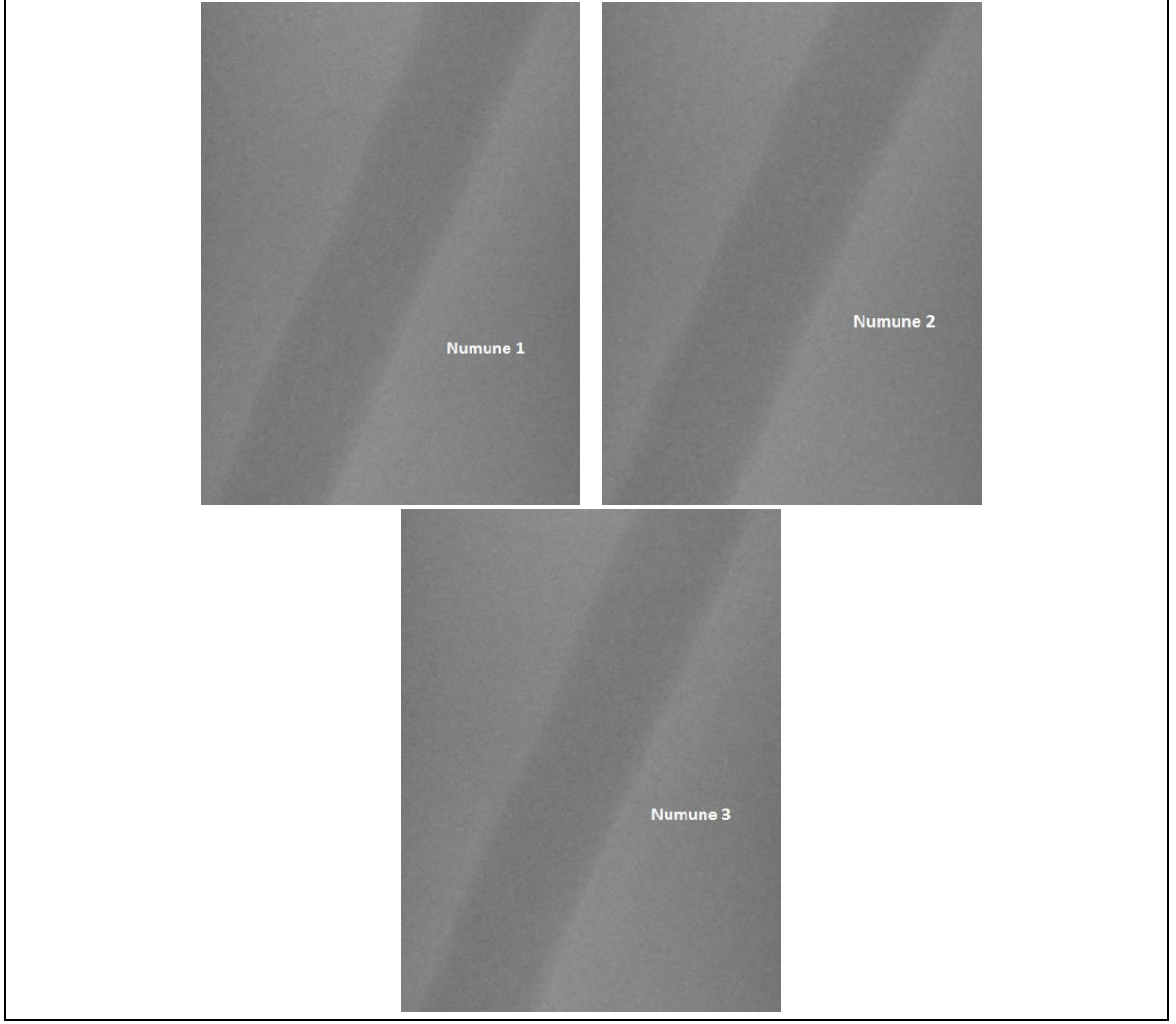


Şekil 6. Makroyapı görüntüleri (Images of macrostructure)

Makroyapı görüntülerinde, kaynak bölgesinde herhangi bir çatlak, yırtılma vb. kaynak hatalarına rastlanmamıştır. Birleşim bölgesinde tane yönlenmesinin ısı akış yönüne doğru olduğu ve kaynak nüfuziyetinin uygun olduğu görülmüştür. Isı girdileri birbirine yakın olan 1 ve 2 numaralı numune ITAB genişliklerinin, 3 numaralı numune ITAB genişliğinden daha geniş olduğu makroyapı görüntülerinde görülmüştür.

3.5. DİJİTAL RADYOSKOPİK MUAYENE SONUÇLARI (DIGITAL RADIOSCOPIIC EXAMINATION RESULTS)

Elde edilen kaynaklar ISO 10893-7 standardı gerekliliklerine göre dijital radyoskopi muayene yöntemi ile muayene edilmiştir. Toz altı ark kaynak yönteminde oluşabilecek çatlak, nüfuziyetsizlik, yanma olukları, gözenek, cüruf vb. hataların oluşmadığı görülmüştür.



Şekil 7. Radyoskopik muayene görüntüleri (Radioscopic test images)

IV. SONUÇLAR

Tozaltı kaynak yöntemi ile farklı kaynak parametreleri kullanılarak birleştirilen API X70M PSL2 kalite boru hattı çeliklerinin kaynak bölgesinin tahribatlı muayene yöntemlerinden çekme, darbe (V-çentikli), sertlik, makro yapı testleri, tahribatsız muayene yöntemlerinden dijital radyoskopik muayene yöntemi ile incelendiğinde;

- Çekme testlerinin her 3 numunede kaynak bölgesi haricinde malzemenin koptuğu ve mekanik değerlerinin API 5L standardının gerekliliği olan min. 570 MPa değerinden yüksek olduğu bulunmuştur.
- Darbe testlerinin sonuçları incelendiğinde; daha yüksek ısı girdisi ile kaynatılan numunenin tokluk değerlerinin diğer numunelere kıyasla daha yüksek olduğu görülmüştür.
- Sertlik sonuçlarına göre her 3 numunede de sertlik değerlerinin ana malzemenin kaynak metaline doğru gittikçe arttığı ve ısı girdisinin artışının ITAB bölgesinin sertliğini düşürdüğü görülmüştür.

- ITAB ve kaynak metalinden ölçülen tokluk değerleri, aynı bölgelerden ölçülen sertlik değerleriyle ters orantılı olduğu görülmektedir.
- Makroyapı görüntüleri incelendiğinde, 3 numunede de kaynak nüfuziyetinin uygun olduğu, kaynak hatalarına rastlanmadığı fakat ısı girdisinin ITAB genişliğini etkilediği görülmüştür.
- Kaynaklanan numunelerde dijital radyoskopik muayene sonuçlarında herhangi bir hata olmadığı görülmüştür.

TEŞEKKÜR: Bu çalışmadaki yardımlarından ve desteklerinden dolayı Düzce Erciyas Çelik Boru San. A.Ş.'ye teşekkür ederiz.

V. KAYNAKLAR

- [1] S. Jindal, R. Chhibber, N. P Mehta, Effect of Welding Parameters on Bead Profile, Microhardness and H₂ Content in Submerged Arc Welding of High-Strength Low-Alloy Steel, *Journal of Engineering Manufacture*, vol. 228, no. I, pp. 82-94, 2014.
- [2] M. Z. Mahmutoğlu, H. Çimenoğlu, %0,03 Nb ve %0,05 V'lu Bir Boru Hattı Çeliğinde Mikroyapı-Mekanik Özellik İlişkisi, *İtü Dergisi*, c. 2, s. 6, ss. 68-72, 2003.
- [3] S. K. Sharma, S. Maheshwari, A Review on Welding of High Strength Oil and Gas Pipeline Steels, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, vol. 38, pp. 203-217, 2017.
- [4] R. Shukla, S.K. Ghosh, D. Chakrabarti, S. Chatterjee, Microstructure, Texture, Property Relationship in Thermo-Mechanically Processed Ultra-Low Carbon Microalloyed Steel For Pipeline Application, *Materials Science & Engineering A*, vol. 587, pp. 201-208, 2013.
- [5] Xu Chen, H. Lu, G. Chen, X. Wan, A Comparison Between Fracture Toughness at Different Locations of Longitudinal Submerged Arc Welded and Spiral Submerged Arc Welded Joints of API X80 Pipeline Steels, *Engineering Fracture Mechanic*, vol. 148, pp. 110-121, 2015.
- [6] ASME Section IX, Qualification Standard for Welding and Brazing Procedures, Welders, Brazers and Welding and Brazing Operators, 2010 Edition.
- [7] H. Ada, Petrol ve doğalgaz boru hatları için üretilen boruların tozaltı ve spiral kaynak yöntemiyle kaynaklanabilirliği ve mekanik özelliklerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara, Türkiye, 2006.
- [8] API 5L, Specification for Line Pipe, 45th Edition, 2013.
- [9] S. Kılınçer, Düşük karbonlu çeliklerin tozaltı ark kaynak yöntemi ile kaynak edilebilirliğinin ve mekanik özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara, Türkiye, 1998.
- [10] Kim, J. H., Oh, Y. J., Hwang, II S., Kim, D. J., Kim, Jeong T., Fracture behavior of heat-affected zone in low alloy steels, *Journal of Nuclear Materials*, vol. 299, pp. 132-139, 2001.