

特輯 : 레이저 가공

고출력 레이저를 이용한 세라믹 재료의 용접 실험

변 철웅*

Experiments on Welding of Ceramics by Use of High Power Laser

C. Y. Byun*

Abstract

In comparison to the conventional brazing, laser welding of ceramics has advantages of direct bonding without filler material, which causes the thermal stress due to the differences of thermal expansion coefficients. In pulse-mode, laser welding of dispersion ceramic having high thermal resistance is possible at relatively low preheating temperature of 1300°C. In CW-mode, alumina can be welded at high preheating temperature 1500°C under the condition of low feed rate of 500 mm/min, respectively. Further studies on developing mechanism of pores in the bead during laser welding of ceramics is required.

1. 서 론

재료 분야에서 최근에 많은 연구가 진행되고 있는 세라믹 재료는 금속이나 polymer 재료와 비교하여, 고압, 고열 또는 화학적인 작업 환경 하에서도 내화학성, 내열성 및 내마모성과 같은 특성 변화가 현저히 적을 뿐만 아니라, 특히 재료학의 발달과 함께 pulver 성분비를 조합함으로써 원하는 특성을 가진 부품을 만들어 볼 수 있기 때문에, 적용 분야가 확대되고 있다^{3,9,12)}. 세라믹 재료의 사용량이 여러 분야에서 급증하면서, 이를 위한 여러 가지의 세라믹 가공 기술의

필요성도 매우 증가하고 있다. 그러나 세라믹 가공은 높은 경도, 내마모성 등과 같은 기계적인 특성으로 인하여, 절삭과 같은 전통적인 가공 방법으로는 작업이 불가능하고, diamond wheel에 의한 연삭이나 lapping, 초음파가공, laser 가공, EDM과 같은 특수한 가공 방법에 의존하게 된다. 그 중에서 laser 가공 방법은 경제성, 작업성 등에서 다른 특수 가공 방법과 비교하여 많은 장점이 있어, 세라믹 재료의 cutting이나 ablation에 많은 연구가 진행되고 있다²⁾.

세라믹-세라믹 또는 세라믹-금속 접합 기술은 가공 기술의 하나로써, 경제적이고 기술적인 면에서 매우 중요하다. 세라믹의 적용이 단순한 모양으로부터 점차 복잡한 모양으로 변함에 따라, isostatic sintering과

* 비회원, 생산기술연구원 용접자동화실

같은 특수 공정이 가능하지만, 20-30%에 해당하는 소결 중의 수축 문제를 해결하기 위해, 소결 공정에 의해 단순 부품을 대량 생산하고, 이를 후에 접합하는 것이 유리하다. 또한 어떤 부품이 두 종류 이상의 세라믹으로 이루어져 있을 때는, 형태가 단순할지라도 소결조건이 서로 상이하므로 한 공정의 소결로 생산을 할 수 없기 때문에 세라믹 접합 기술이 필수적이다⁸⁾. 이와 같은 접합 가능성은 부품 설계 과정에서 요하는 정보이며, 증가되고 있는 세라믹 이용에 필수적인 기술이라는 점에서 매우 중요하다.

세라믹 접합 기술 중, 사용빈도수가 높고 또한 용융 상태를 보이는 alumina, zirconia와 같은 oxide 계열의 세라믹에 대해서는 laser 용접 방법에 대한 관심이 점차 높아지고 있다. 그러므로 본 논문에서는 고에너지 laser beam을 이용한 세라믹 재료의 용접에 대해, thermal crack의 발생과 용접 bead 형상에 중점을 두어 연구하였다.

2. 세라믹 접합 기술과 세라믹 용접

일반적으로 세라믹 접합기술은 그림 1에 나타낸 바와 같이 3 가지의 주요 group으로 분류될 수 있다^{5), 8, 11)}.

기계적인 힘 또는 기하학적 형상에 의한 접속 기술은 세라믹이 응력 집중에 대해 매우 민감하므로, 하중 조건이 작은 경우에만 주로 쓰인다. sealant, elastomer, adhesive를 이용한 접착 방법은 낫은 가공비, 빠른 가공 속도, 기술의 용이성에 의거한 가장 간단한 방법일 뿐만 아니라, 결합 재료가 유기 물질이므로 stress를 고르게 전달하여 세라믹 재료에 응력 집중을 발생시키지 않는다. 그러나, 이와 같은 장점과는 달리 접착제의 최대 항복 응력값이 5000 psi 정도로 작고, 온도에 따른 접착제의 softening, weakening으로 말미암아 통상 100 °C 내외가 작업온도의 한계점이다. 최근 polyimide, polyacrylsulfone, 또는 polytriazine과 같은 열경화성 재료의 발달로 인해 약 300 °C까지

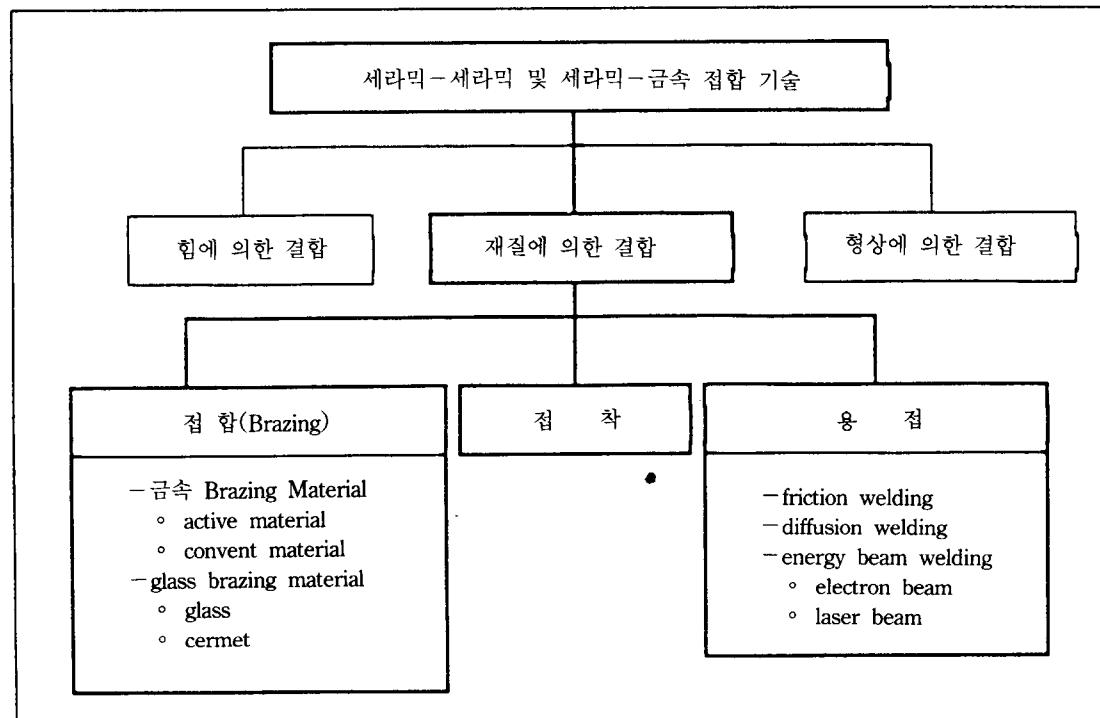


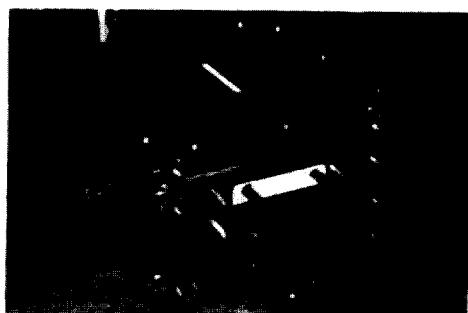
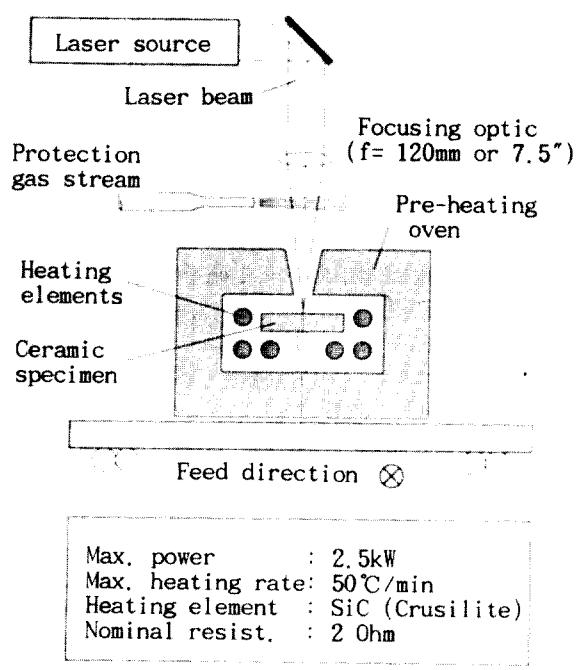
그림 1 세라믹-세라믹 및 세라믹-금속 접합 기술의 분류(5,11)

작업 온도가 확장되어 지고 있다.

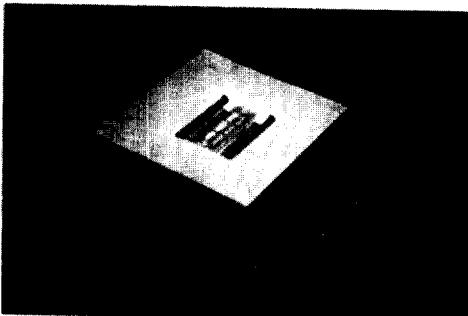
일반적으로 쓰이는 접합 방법은 접합재를 이용한 brazing이지만, 접합부의 이종 재료 사이의 열팽창의 부정합으로 인해 야기되는 thermal stress로, 최대 사용온도가 800-1200 °C로 제한되는 단점이 있다. 세라믹 용접에는 확산 용접 방법, E-beam 또는 laser beam을 이용하는 용접방법이 있다. 확산 용접은 접합부위의 경면가공과 접합 공정중 높은 온도와 압력이 필요하므로, 모재와 거의 같은 상태의 용접 상태에도 불구하고 높은 가공비로 인하여 잘 적용되고 있지 않다. E-beam 용접은 원리적인 면에서 laser beam 용접과 동일하지만, laser beam 용접보다 용접 quality가 좋고 용입 깊이가 깊다. 그러나 진공 중에서 진행되어야 하는 단점을 가지고 있다. laser beam 용접은 여러 가지의 예열 방법을 사용하여 mullite, 94% Al₂O₃와 glass의 용접에 적용되었다^{6, 10)}. 고순도 alumina는 낮은 열저항값을 갖고 있기 때문에, laser beam을 이용한 용접 연구는 거의 보고되어 있지 않다.

3. 실험 장치 및 실험 방법

laser beam과 material의 상호 작용은 열, 열화학 그리고 광화학 반응으로 분류될 수 있다. 용접 공정은 energy의 용입으로 재료를 용융, 고화시키는 가공 공정이기 때문에, 사용되는 laser beam의 열변환 효율이 특히 좋아야 한다. excimer laser는 UV영역의 광장을 갖고 있으므로 광화학 작용이 매우 크다. 그러므로 본 연구에서는 안정된 출력과 높은 energy 변환효율을 가진 CO₂-laser와 Nd : YAG-laser를 사용했다. CO₂-laser는 Trumpf사의 최대 출력 750 W급을 사용했으며, 최대 출력의 75-100% 사이에서는 CW-mode이고 그 이하에서는 pulse-mode로 동작한다. Nd : YAG-laser는 Lumonics사의 JK 700 타입으로 최대 출력 400 W를 낼 수 있다. 세라믹 재료의 laser beam 흡수율이 20% 이상으로 현저히 높으므로, 본 실험에서 시편으로 사용하고자 하는 3-4 mm 두께의 세라믹 재료의 용접을 위해서는 위와 같은 laser po-



a) Photo. of electrical oven



b) Photo. of heating state

그림 2 electric oven의 구조

wer로도 충분하다.

세라믹 용접에서 중요한 문제는 용융부 근처의 높은 온도 구배로 인한 thermal stress이다. 이 문제를 해결하기 위한 방법은 현재까지 2 가지 방법이 제안되어 있는데, 첫째는 재료적인 측면에서는 glass 상을 높여 세라믹의 ductility를 높이는 방법이고, 둘째는 공정상의 방법으로 예열을 통하여 용접 시 편 내부에 형성되는 온도 구배를 감소시키는 방법이다. 본 실험에서는 99.7%의 고순도 alumina를 주 시편으로 함으로써, 예열을 이용한 열응력 감소 방법을 사용했다. laser beam의 defocusing을 통한 예열 방법도 있으나^{1,10)}, 본 실험에서는 예열 온도를 정확하게 하기 위하여, electric oven를 그림 2에 나타낸 바와 같이 제작하였다. 이 oven은 laser machine의 작업 공간에 장착할 수 있는 크기이며, 최고 1550°C 까지 가열이 가능하다.

예열 온도는 1300°C와 1500°C를 하여, pulse-mode에서는 평균 laser power를 약 400 W로 하고 pulse duration, pulse frequency, feed rate를 변화시켰으며, CW-mode에서는 750 W와 560 W에 대해서 feed rate를 변화시켰다. laser machine의 work space로 인한 electric oven의 크기가 제한됨으로써, 한 실험 당 20 mm × 20 mm 크기의 시편 3 개를 장착할 수 있다. 실험 시 편에 가해지는 thermal shock를 피하기 위해, 가열 속도는 약 500 °C/h, 냉각 속도는 약 300 °C/h로 하였다. 가열과 냉각으로 인한 실험 시간이 매우 길어 얻어진 전체 시편수는 제한이 되었다. electric oven 안에 시편을 장착시키는 어려움을 배제하기 위하여, 먼저 3mm 두께의 평판 모재 위에 laser beam을 단순 조사하였고, 선택된 작업 조건 하에서 맞대기 용접을 하였다.

4. 실험 결과 및 검토

4.1 pulse-mode의 Nd : YAG-laser를 이용한 세라믹 용접의 결과

cutting이나 ablation 또는 용접과 같은 세라믹 재료의 laser beam 가공시, thermal crack으로 인한 결합의 제거가 가장 중요한 문제이다. thermal crack은 온도구배로 인한 열하중과 재료의 물성치인 열저항값에 의해 결정되는데, 세라믹 재료는 결정이 이온 결합 내지 공유 결합을 하고 있으므로 소성성이

매우 작다. 따라서, 열변형으로 인한 내부應력을 감쇄시키지 못하기 때문에, 매우 약한 열충격 특성을 갖는다. pulse-mode의 laser beam은 pulse 간격과 같이 반복적인 열하중을 시편에 가하게 되지만, keyhole을 형성할 수 있는 높은 pulse power를 가할 수 있는 장점이 있다. 만약 laser beam에 의해 용융된 액상이 다음의 laser beam pluse가 조사될 때까지 지속할 수 있다면, 온도의 시간적인 변화는 상대적으로 작고, 따라서 용융부위에 thermal crack이 없는 용접을 기대할 수 있다. 이러한 관점에서 1차적으로 Nd : YAG-laser를 이용하여 pulse-mode를 적용했다.

그림 3은 400W Nd : YAG-laser에 의한 dispersion ceramic($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$)과 alumina(99.7%)의 용접 bead의 단면을 보여 주고 있다. dispersion ceramic에서는 용접 bead와 모재 사이의 thermal crack을 관찰할 수 없는 반면에, alumina에서는 심각한 thermal crack을 볼 수 있다. 이는 1차 열저항값(R_1)이 alumina에서는 $R_1 = 55$ K, dispersion ceramic에서는 $R_1 = 113$ K라는 물성치에서 그 주원인을 찾을 수 있다. dispersion ceramic은 alumina에 zirconia가 분산 첨가되어, stress field의 전파를 저지함으로써, 높은 열저항값을 갖는다. 세라믹용접에서 자주 관찰되는 또 하나의 결함은 용접 bead 내의 기공의 분포를 들 수 있다. dispersion ceramic에서는 비교적 큰 기공이 용접 bead 내에 산포된 반면에, alumina에서는 용접 bead 중심부에 큰 기공이 모여 있다.

그림 4는 용접 부위와 모재 사이의 천이 지역의 전형적인 thermal crack의 하나를 보여 준다. keyhole이 있는 중심 부위는 미세한 결정 조직을 볼 수 있다. 중심부로부터 모재 방향으로 dendrite상의 결정 조직이 생성되어 있는데, 이는 용융 상태의 흐름과 온도 분포가 laser beam 방향과 수직 평면에 2차원적으로 형성되었음을 간접적으로 보여 주는 결과이다. 특기할 만한 것은 d)에서 보는 바와 같이, thermal crack이 경계로부터 3-5 개 정도의 grain size 만큼 떨어진 모재 내부의 grain boundary를 따라 형성된다는 것이다. 이는 반경 방향의 열응력이 welding pool로부터 4-5 개의 mesh point의 거리에서 최대값을 보여 준다는 응력 계산 결과와 일치한다¹¹⁾.

예열 온도 1300 °C와 pulse-mode 하에서 세라믹 용접은 thermal crack과 같은 결함을 가지고 있지만, 용접 bead의 형상적인 측면에서만 언급한다면, pulse duration이 2 ms 이상일 때, penetration welding이 관찰된다.

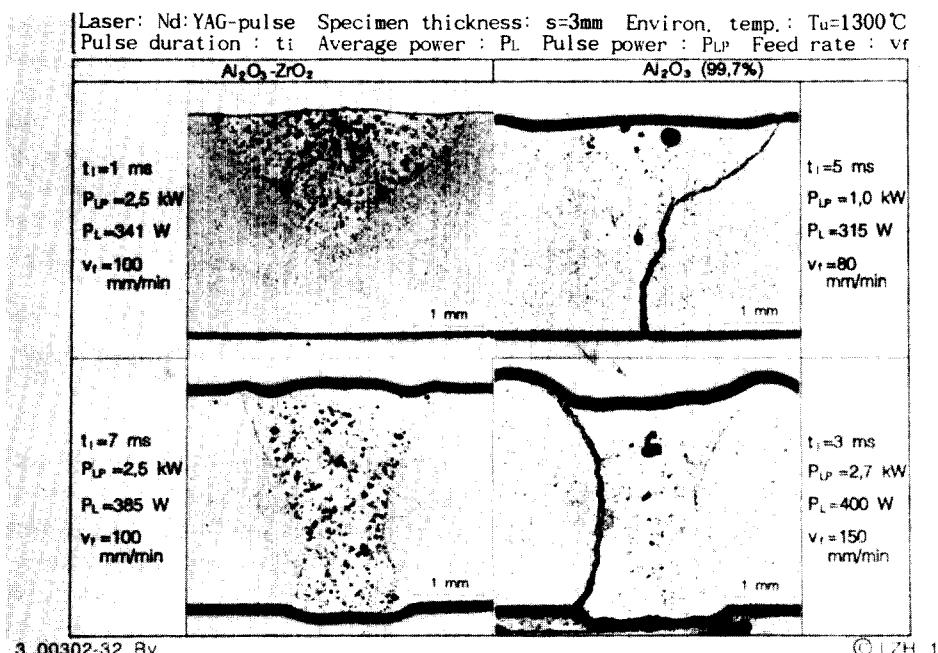


그림 3 dispersion ceramic과 alumina의 용접 bead 단면

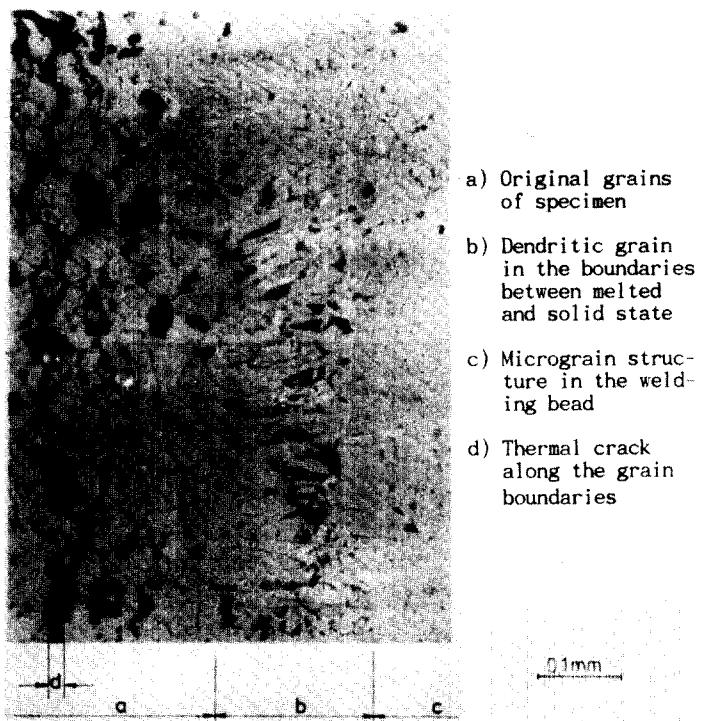


그림 4 alumina의 용접 경계 부위의 grain과 thermal crack

용접에서 중요한 parameter의 하나는 path energy이다. path energy는 가해진 power를 이송 속도로 나누는 것으로, 물리적으로는 단위 길이당 가해진 energy를 의미한다. pulse-mode에서는 laser power가 주기적으로 가해지므로 CW-mode와 같이 하나의 power를 정의할 수 없다. 각각의 pulse가 가진 power와 이러한 pulse power가 거시적으로 용접선 상 위에 고르게 분포한다고 볼 수 있는 평균 power로 2 가지가 정의된다. P_L 은 평균 laser power이고, pulse laser power를 P_{LP} 로 표시하면, 각각에 준하는 평균 path energy (E_{MS})와 pulse path energy (E_{ss})는 다음과 같다.

$$\text{CW-mode} : E_{st} = \frac{P_L}{V_f},$$

$$\text{pulse-mode} : E_{ss} = \frac{P_{LP}}{V_f} \text{ (pulse)}, E_{MS} = \frac{P_L}{V_f} \text{ (average)}$$

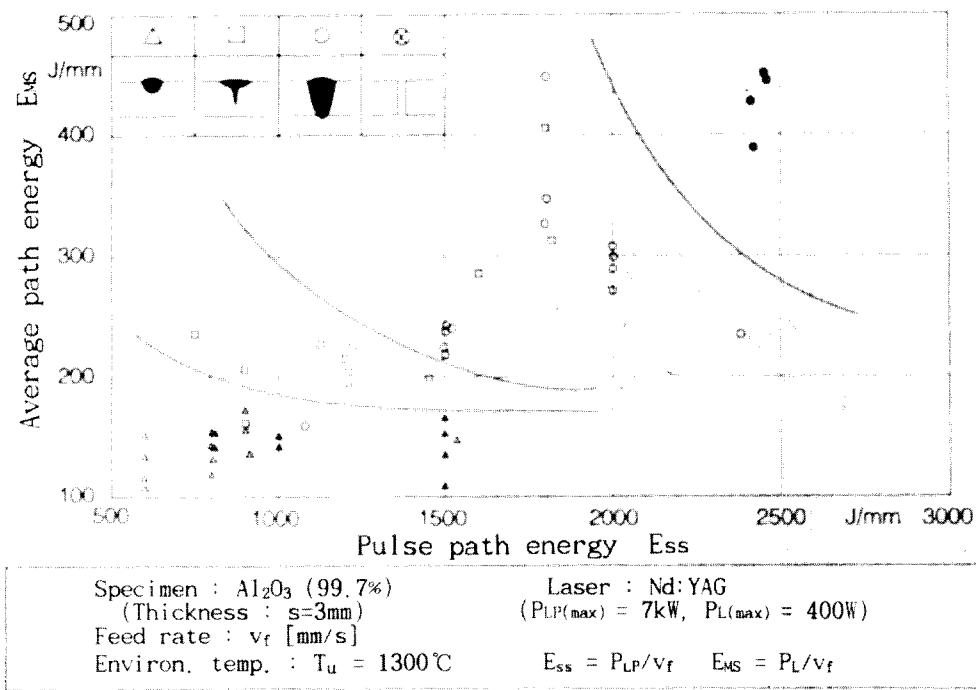
그림 5에서는 이와 같은 평균 path energy와 pulse path energy의 분포에 따른 용접 bead 형상의 분포를 나타냈다. 평균 path energy가 작은 경우는 keyhole 형성을 관찰할 수 없었다. pulse path energy가 약 170 J/mm보다 크면, 못모양의 용접 bead가 관찰된다. 그

러므로 용접의 깊이를 결정하는 주요인은 pulse path energy라는 것을 알 수 있다. pulse path energy와 평균 path energy가 높으면 cutting gas의 도움없이도 electric oven 내에서 thermal crack 없이 절단이 가능하다.

이상과 같은 실험 결과에 의해, 열충격에 강한 재료는 pulse-mode에 의한 반복적인 열하중에도 불구하고, 용접이 가능하다는 것을 알 수 있다. 또한 용접 bead 형상은 평균 laser power와 pulse power에 밀접한 관계가 있음을 알 수 있다.

4.2 CW-mode의 CO₂-laser를 이용한 세라믹 용접의 결과

CW-mode의 CO₂-laser를 이용하여, 예열 온도 $T_u = 1500^\circ\text{C}$, laser power $P_L = 560 \text{ W}$, 이송 속도 $V_f = 400 \text{ mm/min}$ 하에서, 3 mm 두께의 alumina (99.7%) 를 I-type으로 용접한 결과를 그림 6에 나타내었다. 3 mm 두께를 관통 용접하기 위해서 비교적 저속의 feed rate를 적용하였다. $T_u = 1300^\circ\text{C}$ 하에서 생기는 thermal crack이 $T_u = 1500^\circ\text{C}$ 하에서는 발생하지 않았다. pulse-mode와 비교하여, 작은 기공은 용융부위와 모재 경계



3 DD348 3.1.1.1

그림 5 평균 path energy와 pulse path energy에 따른 용접 bead 형상의 분포

© LZH 1992

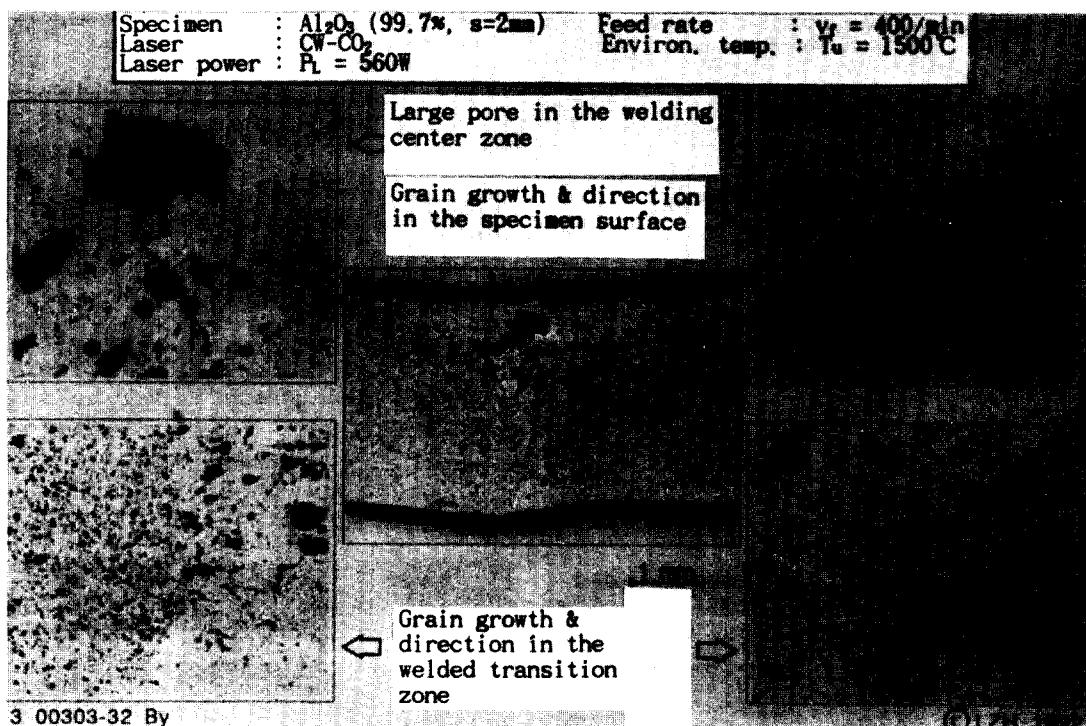


그림 6 alumina(99.7%)의 맞대기 용접 bead 형상

부근에 고르게 분포하며, keyhole이 생기는 용접 bead 중심부에 큰 기공이 존재하는 것을 볼 수 있다. 이 현상은 keyhole이 CW-mode에서는 용접 공정 중 계속 존재하기 때문에 생기는 것이라고 판단되어 진다. 용접 bead의 밑부분에서는 미세한 결정 입자를 관찰할 수 있다.

그림 7에서는 CW-mode 하의 99.1% alumina와 zirconia의 용접 결과를 나타내었다. 중심부에 모여 있는 큰 기공을 제외하고는, 단면의 grain 형상으로부터 판단한다면, 99.1% alumina는 그림 6의 99.7% alumina보다 경계부위에서 더 양호한 결정의 천이 상태를 보여 준다. 이는 99.1%와 99.7% alumina가 0.6%의 조성의 차이로 인한 물성치의 변화가 그리 크지 않다는 점을 고려할 때, 0.6%에 해당하는 SiO₂로 인한 소성성의 증가를 그 요인으로 볼 수 있다. 이와 같은 glass 상의 SiO₂에 의한 소성성의 증가는 mullite의 훌륭한 용접성으로부터 이미 언급되어진 바 있다⁶⁾. 소량의 SiO₂의 첨가로 인한 재료의 열충격성 증가 효과는 앞으로 더욱 연구되어져야 한다. zirconia의 용접 부위는 명확한 thermal crack을 보여 주는데, alumina와 비교하여 많은 crack이 몇 개의 grain들이 모여

있는 사이에 형성된다는 특징이 있다. 또한 zirconia가 매우 높은 thermal resistance를 갖고 있다는 점을 고려할 때, 위와 같은 thermal crack의 발생 요인은 약 1100 °C 근처에서 생기는 결정 구조의 변화로 인한 체적 변화에 기인한다고 볼 수 있다.

그림 8에 2 mm 두께의 alumina 판의 겹치기 용접 예를 나타내었다. 겹치기 용접은 electric oven 내에 2 개의 판(두께 2 mm)을 가압력 없이 겹쳐 놓고 수행하였다. 4 mm 두께의 alumina 판의 용접 결과와 비교하면, 용접 bead 내부에 큰 기공이 관찰되지 않고, 두께-용입비가 작다는 점이다. 이는 두 판 사이의 틈에 의한 것이라고 생각할 수 있다.

일반적인 용접은 keyhole의 형성과 그 주위를 흐르는 용융 물질의 웅고로 설명되어 진다. 확립된 keyhole의 형성 mechanism에 대한 이론은 없지만, 주된 논의는 laser beam이 고상 표면을 evaporation시키고, 이 evaporation에 의한 압력으로 액상을 측면으로 밀어내어 노출된 새로운 고상 표면이 다시 laser beam과 반응하는 과정이 반복적으로 일어남으로써, keyhole이 형성된다는 것이다^{4, 7)}. 이와 같은 상태에서 발생하는 vapour상에 의해 laser beam이 차단되던가 또는 고상

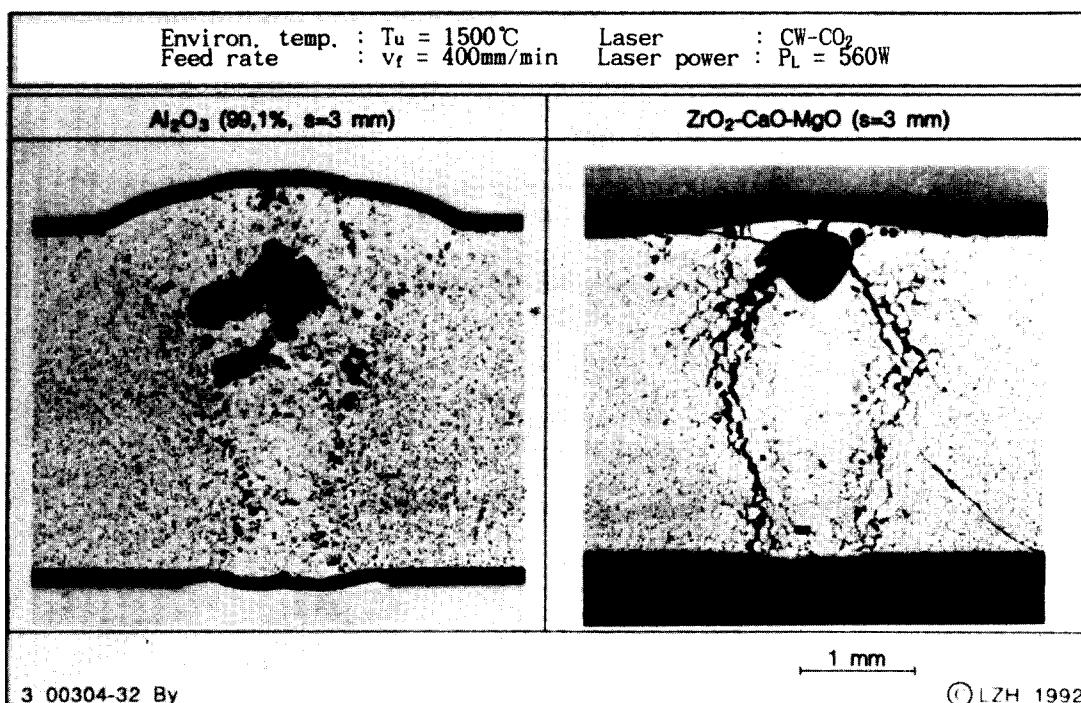
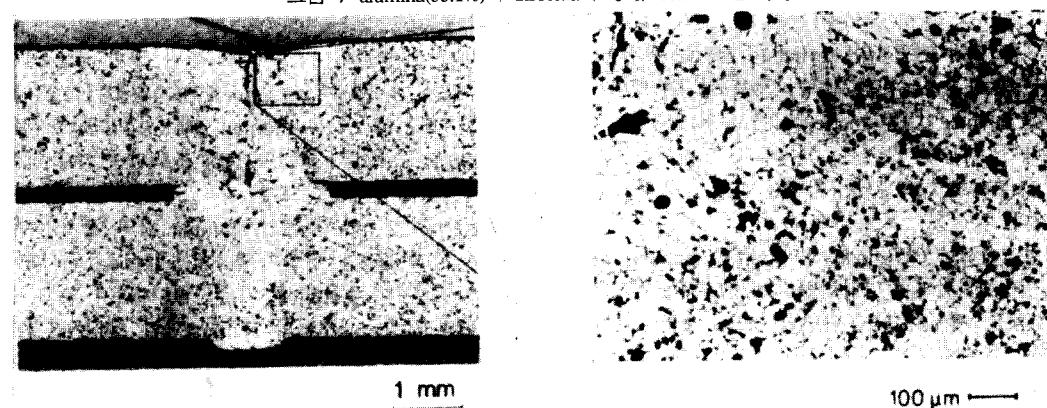


그림 7 alumina(99.1%)와 zirconia의 용접 bead 단면 형상



Specimen : Al_2O_3 (99.7%, s=2mm)	Feed rate : v _f = 400/min
Laser : CW-CO ₂	Environ. temp. : Tu = 1500°C
Laser power : P _L = 560W	

2081-32 BY

© LZH 1991

그림 8 alumina(99.7%)의 겹치기 용접 bead 형상

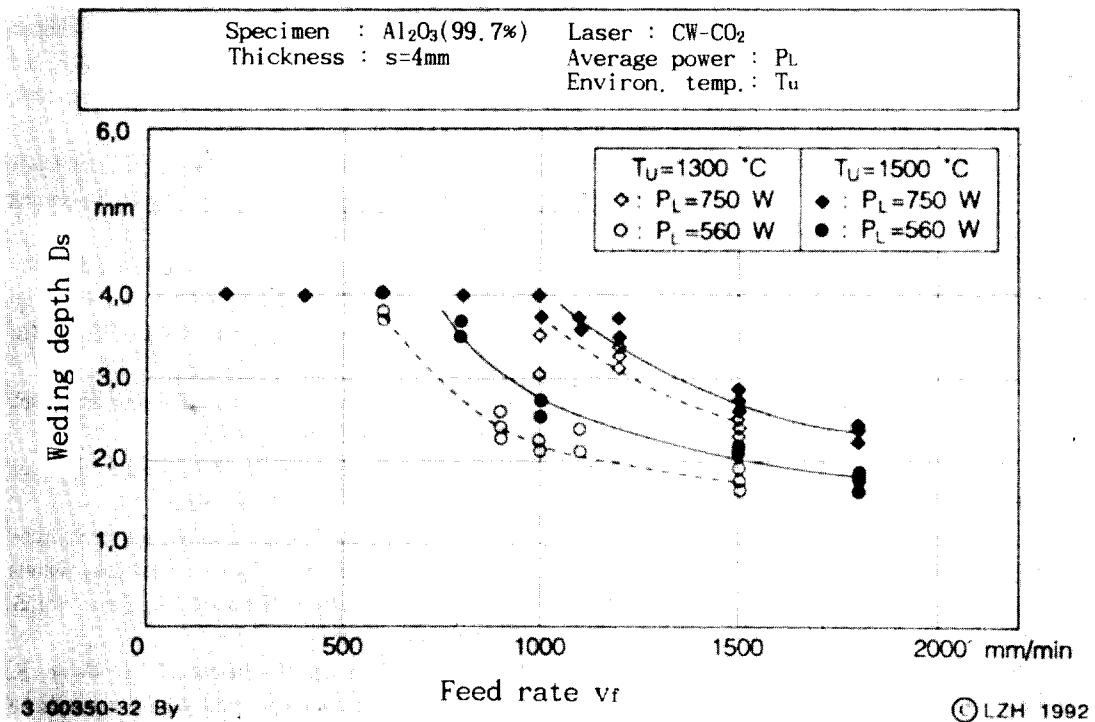


그림 9 alumina의 feed rate-용입 깊이 관계

© LZH 1992

표면에서 cloud 형태의 heat source를 형성시킴으로 뜯모양의 용접 bead가 형성되는 것이다. 겹쳐진 2 장의 판에서는 판틈새로 인한 측면 저항이 없으므로, 액상이 틈새로 빠져 나갈 수 있기 때문에, laser beam의 입사가 용이하여 두께-용입비도 작고 용접 bead 내에 큰 기공이 존재하지 않는 것으로 판단된다.

CW-mode의 laser beam 용접에서 작업 변수는 laser power, feed rate와 예열 온도이다. 여러 가지의 예열 온도와 laser power에 대한 4 mm 두께의 alumina의 용입 깊이-이송 속도관계 곡선을 그림 9에 나타내었다. 시편의 두께가 4 mm로 제한되었기 때문에 용입의 깊이는 4 mm 까지만 측정하였다. 그러나 이 관계 곡선으로부터 4 mm의 두께를 용접하기 위한 최소의 laser power를 결정할 수 있다.

용접 bead 폭이 예열 온도나 laser power의 변화에 따라 크게 변하지 않는다는 점을 고려할 때¹⁾, 용입 깊이와 feed rate의 곱은 정성적으로 용융된 체적이다. 용입 깊이와 feed rate는 일정한 laser power에서 반비례하는 관계로부터, 용융된 체적은 금속과는 달리 feed rate와 관계없이 일정함을 알 수 있다. 또한 예열 온도의 증가에 따라 용융 체적이 증가하는 방향으로

용입 깊이-feed rate 곡선이 이동함을 보여 준다. $P_L = 560\text{ W}$ 보다 $P_L = 750\text{ W}$ 에서 곡선 이동의 증가가 작은 것은 heat conduction과 같은 energy loss가 온도구배의 감소로 인한 효과보다 용접 bead의 표면적의 증가로 인한 효과가 상대적으로 큰 것임을 알 수 있다.

5. 결론 및 향후 전망

본 논문에서는 용융 상태를 갖는 oxide 계열의 세라믹 재료인 99.1% 와 99.7% alumina, dispersion ceramic, zirconia의 laser beam을 이용한 용접 결과에 대해 부분적으로 서술하였다. 비교적 높은 열저항값을 갖는 dispersion ceramic ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$)은 pulse-mode에 의한 반복적인 열하중에도 불구하고, 용접이 가능하다는 것을 알 수 있었다. 낮은 열저항값을 갖는 4 mm 두께의 고순도 alumina에서는 CW-mode로 예열 온도 약 1500°C , feed rate 약 500 mm/min 이하에서 용접할 때, thermal crack은 생기지 않았다. 그러나 용접 bead 내의 기공 형성은 향후 계속적인 연구가 이루어져야 하는 분야이다. 또한 온도 함수인 물성치를 고려한

용접 공정의 transient 및 steady state 상태의 열해석과 온도 분포에 따른 static 및 dynamic한 thermal stress 분포에 대한 연구도 중요한 분야이다. 못모양의 용접 bead 형상은 정성적으로 시편 표면에서 형성되는 vapour상 또는 plasma와 고상 표면 사이의 열교환으로 발생하는 것으로 알려져 있다. 그러므로 laser beam의 조사시 발생하는 plasma 또는 vapour상에 대한 연구가 매우 필요하다. 이러한 연구의 바탕 위에서, 용접 bead 내부의 기공 발생 구조를 이해할 수 있고, 기공 문제도 해결할 수 있을 것이다.

5. 참 고 문 헌

- 1) Byun, C.W. : Laserstrahlschweißen von Keramiken mit Hochleistungslasern, Dissertation, 1992, Hannover, Germany
- 2) Emmelmann, C., Gonschior, M., Gedrat, O., Alvensleben, F. : Machining of Ceramics with Laser Radiation, Proc. Int. Symp. Electromachining, May 1992, Magdeburg, Germany
- 3) Kingery, W.D., Bowen, H.K., Uhlmann, D.R. : Introduction to Ceramics, John & Wiley, New York, 1976
- 4) Klemens, P.G. : Heat Balance and Flow Condition for Electron Beam and Laser Beam, J.Appl. Phys., Vol.47, 1976, pp 2156-2174
- 5) Lugscheider, E., Krapitz, H., Boretius, M. : Fügen von Hochleistungskeramiken untereinander und mit Metall, Tech. Mitteilungen, 80Jg, May, 1981, pp 81-96
- 6) Maruo, H., Miyamoto, I., Arata, Y. : CO₂-Laser Welding of Ceramic, Proc. Int. Laser Processing Conf., 1981, pp.4.1-4.11
- 7) Prokhorov, A.M., Batanov, V.A., Bunkin, F.V., Fedorov, V.B. : Metal Evaporation under Powerful Optical Radiation, IEEE J.QE., Vol.5, 1973, pp 503-509
- 8) Rice, R.W. : Joining of Ceramics, Brook Hill Publ. Comp., Massechussetts, 1975
- 9) Salmang, H., Scholze, H., Keramik I,II, Springer Verlag, Berlin, New York, 1982
- 10) Schiffer, F., Ziermann, R. : Fertigungstechnische Untersuchungen zum Fügen Kiesel-glass mittels CO₂-Laser Strahlen, Naturwiss. R., Jena, Vol.35, 1986, pp 443-451
- 11) Wielage, B., Ashoff, D., Reichel, K., Mohwald, K. : Gelötete Keramische und Metall-Keramische Werkstoffverbunde für den Hochtemperatureinsatz, VDI-Berichte, Nr.797, 1990, pp.415-434
- 12) Ziegler, G. : Keramische Konstruktionswerkstoffe : Stand der Technik, Tech.Mitteilungen, 80Jg, Nr.4, May 1987, pp.203-208