

# ACÉL ÉS PMMA ADHÉZIÓJA LÉZERSUGÁR HATÁSÁRA

**Bauernhuber Andor<sup>1</sup>, Markovits Tamás<sup>1</sup>, Trif László<sup>2</sup>, Bordácsné Bocz Katalin<sup>3</sup> és Csanády Andrásné<sup>4</sup>**

## Bevezetés

A különböző műanyagok termelése és alkalmazási lehetőségei egyre növekednek. A műanyagok felhasználásának bővülését elsősorban az anyagcsalád könnyű megmunkálhatóságával, kedvező sűrűség-szilárdság arányával és kémiai ellenálló-képességével magyarázhatjuk. Vannak azonban a műanyagoknak olyan fizikai jellemzői, amelyek a régóta használt szerkezeti anyagok, mint a fémek és a kerámiák jellemzőitől elmaradnak. Ilyen például a hőállóság és a szilárdság, amely miatt a műanyagok gyakran nem alkalmazhatók önállóan szerkezeti elemekként. Az elvárt tulajdonságok biztosítása érdekében szükséges lehet kötésük pl. a fémekkel [1]. Megfelelő kialakítás esetén az így létrehozott alkatrészek egyszerre hordozzák mindkét anyag előnyeit, vagyis a kis tömeget és a nagy szilárdságot. Különösen nagy jelentősége lehet az ilyen *hibrid alkatrészeknek a járműgyártásban* a környezetvédelem és a fenntarthatósági törekvések erősödése miatt. A műanyagok alkalmazásának növekedése kihívások elé állítja a *kötéstechnológiák* fejlesztőit is. A tömegtermelés olyan feltételeket támaszt, amelyek az eddig alkalmazott eljárásokkal csak nehezen teljesíthetők. Ilyen feltételek pl. a nagy ismétlési pontosság és kis méretszórás, vagy a rendkívül rövid ütemidő, a hozzáadott anyag vagy elem kezelési idejének csökkentése. A felsorolt elvárásoknak megfelelnek a *lézersugaras eljárások*, amelyek ezért igen gyorsan terjednek az iparban [2].

A *lézersugaras kötéstechnológia* egy új és ígéretes változata a *fém és a lézeráteresztő polimer* kötése, amellyel hozzáadott anyag nélkül válik lehetővé fémek és műanyagok közvetlen kötése. A kötést legtöbbször lemezek között, átlapolt geometriával készítik. Az eljárás során a lézersugár a felső, lézeráteresztő műanyagrétegen áthalad, majd az alul lévő fémbe elnyelődve annak felületét felhevíti. A lemezek közt alkalmazott nyomóerő hatására a felhevített fém hőmennyisége egy részét átadja a műanyagnak, miközben az meglágyul. A folyamat során adhéziós kötés alakul ki. A kötése

<sup>1</sup> BME Gépjárművek és Járműgyártás Tanszék

<sup>2</sup> MTA Természettudományi Kutatóközpont, Anyag és Környezetkémiai Intézet, Funkcionális Határfelületek Csoport

<sup>3</sup> BME Szerves Kémia és Technológia Tanszék

<sup>4</sup> A témához kapcsolódó OTKA 109436 K pályázat közreműködője

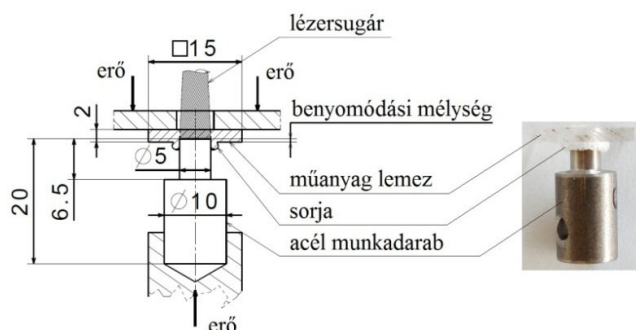
kialakulásában az *adhézió különböző típusai* játszhatnak szerepet, melyek együttesen felelősek a kötéserősségért. Ilyen a *kémiai és fizikai adhézió*, amely első- és másodrendű kémiai kötések kialakulásával magyarázza az adhéziós erőt. A kialakuló kölcsönhatás lehet kovalens kötés, hidrogénhíd és dipól-dipól kölcsönhatás, amelyek elsősorban a polimer poláros funkciós csoportjai, és a fémfelület atomjai, vagy gyakrabban a fémfelületen található oxidréteg között alakulhatnak ki. Lehet azonban egy megnövekedett adhéziós erő okozója a hevítési folyamat következtében megnövekedett határfelületi energia is.[3] A kötés létrehozásában fontos szerepet játszhat a *mechanikai adhézió*, amelyik során a meglágyult polimer kitölti a határfelületen a fémfelület pórusait és mikro üregeit, mikroszkopikus méretű alakzáró kapcsolatokat hozva ezzel létre. A felületek érintkezésében ezért fontos szerepet játszik a fémfelület morfológiai mikro és még annál is kisebb léptékű szerkezete.

Egy több éve folyó hazai kutatás [4, 5, 6] a „lézéráteresztő polimer-fém kötés” tulajdonságait befolyásoló jellemzőket és a kötés közben lejátszódó jelenségeket vizsgálta. A témával foglalkozó külföldi irodalom szerzői más fém-polimer párosokat vizsgáltak és az általuk vizsgált konkrét anyagokban lejátszódó változásokról és a kötés kialakulásának háttéréről csak kevés információt közölnek.

*Jelen közlemény célja, hogy az általunk vizsgált acél-poli(metil-metakrilát) azaz PMMA kötés szilárdságát adó jelenségeit anyagtudományi vizsgálatok segítségével is jobban megismerjük.* Ehhez azonban röviden ismertetni kell a kötési kísérleteket.

### **Kötési kísérletek**

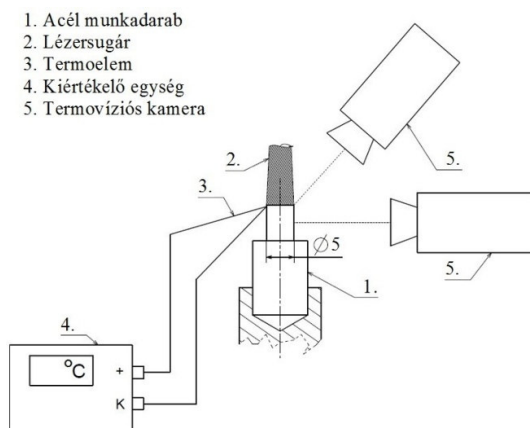
A kutatás során 5 mm átmérőjű acélcsap és különböző vastagságú PMMA lemez kötését készítettük el LASAG SLS 200 típusú impulzusüzemű Nd:YAG lézer segítségével. A kötés kialakításának körülményeit az **1. ábra** mutatja be. A lézernyaláb foltátmérője 5 mm volt, amely egybeesett az acélcsap homlokfelületének méretével. A csap és a lemez között alkalmazott nyomóerő hatására a csap a lemezbe nyomódik, majd a lehülés után kialakul a kötés. A folyamat mindössze néhány másodpercig tart. A sikeres kötéshez alkalmazott átlagos lézerteljesítmény 200 W, az impulzusenergia 2 J, az impulzusfrekvencia 100 Hz, a hevítési idő 4 s, a nyomóerő 3,2 N, a csapok átlagos felületi érdessége  $R_a = 0,6-1,4 \mu\text{m}$  volt, a lézernyaláb módusa  $TEM_{00}$  típusú. A kísérletek során a lézerfej védelme érdekében 5 l/perc mennyiségű argon védőgázt használtunk.



**1. ábra.** A kötés készítésének vázlata, a felhasznált acélcsap és műanyaglemez geometriája, valamint az elkészült kötés [6]

A kísérletekhez „Acriplex XP” típusú, 2mm vastag polimetil-metakrilát (PMMA) lemezt, és S235 jelű, ötvözetlen szerkezeti acélt használtunk. Az acél hidegen húzott köracél, enyhén textúrált, 10 – 30  $\mu\text{m}$ -es ferrit és kisebb részben perlit szövetelemekből épül fel.

A kötés készítése során tapasztalt jelenségek magyarázatára hőmérsékletmérést végeztünk: Mértük a csapok éle mellett kialakuló hőmérsékletet a műanyag felhasználása nélkül, valamint a kötés közben, és rögzítettük a felületen kialakuló hőmérséklet-eloszlást is. A hőmérsékletet K típusú termoelem felhegesztésével, míg a hőmérséklet-eloszlást FLIR A325sc típusú termovíziós kamerával rögzítettük, a **2. ábrának** megfelelő módon.



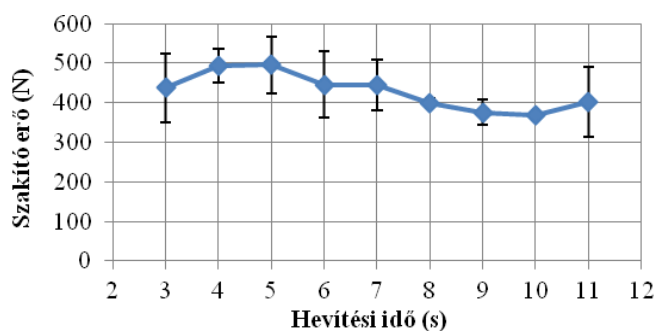
**2. ábra.** A kötés készítése során végzett hőmérséklet-és hőmérséklet eloszlás mérőrendszerének vázlata

A kutatás előző fázisaiban [4, 5, 6] vizsgálat tárgyát képezte: a hevítési idő, a nyomóerő, a lézerteljesítmény és a különböző lézerimpulzus-beállítások, a csap

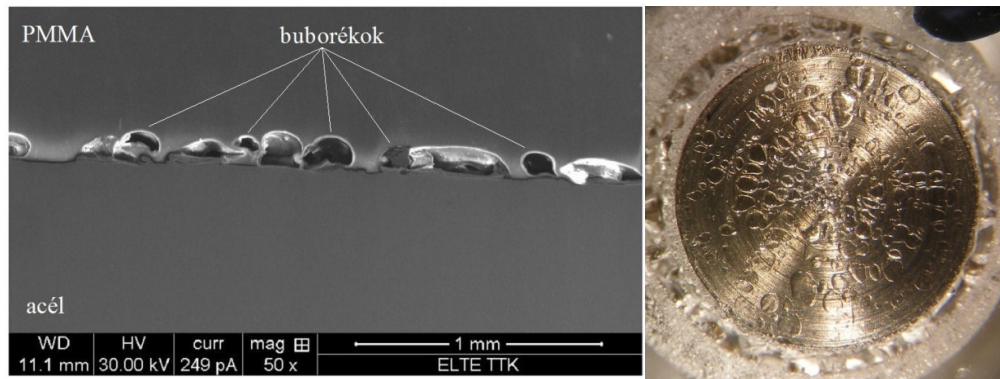
felületi érdességének és a csap geometriájának hatása a kialakuló kötés benyomódására és szilárdságára. A kötés 200 W lézerteljesítmény, 2 mm vastag PMMA lemez és 3,2 N nyomóerő esetén 3-7 s hevítési idő beállításával készíthető el. 3 s-nál rövidebb hevítéskor a műanyag nem lágyul meg, és nem jön létre a kötés, 7 s-nál hosszabb hevítés esetén pedig a csap a nyomóerő hatására átlukasztja a lemezt. A kapott eredmények alapján elmondható, hogy a vizsgált körülmények között a hevítési idő, a nyomóerő és a felületi érdesség növelése egyaránt nagyobbítja a szakítóerőt és a csap benyomódási mélységét is a műanyaglemezbe; a 2 mm vastag lemezekkel elért legnagyobb szakítóerő 400 N [5]. A lézerteljesítmény emelésével szintén növelhető a benyomódás és a szakítóerő [6]. Alakzáró geometriájú csappal a kötések szakítóereje igen hatékonyan fokozható: 5 mm vastag lemezek alkalmazásával akár 900 N szakítóerővel rendelkező kötés is készíthető [7]. A kötés készítése során azonban gázbuborékok jelennek meg az acél felülete mentén a műanyagban. A gázbuborékokat más szerzők is észlelték, de szerepüket a kötésekben nem elemezték [8, 9]

### **A gázbuborékokkal kapcsolatos megfigyelések és újabb vizsgálatok**

A vizsgálatok során hamarosan világossá vált, hogy a **gázbuborékoknak fontos, de ellentmondásos szerepe van a kötészilárdság kialakításában**, ezért a továbbiakban kitüntetett figyelmet szenteltünk a gázbuborékoknak. Míg a buborékok egyrészt ronthatják a szilárdságot, hiszen a terhelhető keresztmetszetet csökkentik, és a szakítás során a szakítás kiindulópontjaként viselkedhetnek, másrészt a legnagyobb kötészilárdságot éppen egy bizonyos mennyiségű (területű) buborék keletkezése esetén lehetett elérni [4]. A buborékok területe a hevítési idő növelésével nagyobbá válik, ezért a kötés szilárdságának optimuma van a hevítési idő függvényében, amelyet a **3. ábra** mutat be. A műanyagban a határfelület mellett keletkező buborékok keresztmetszetben és felülről a **4. ábrán** láthatók.



**3. ábra** A kötés szilárdságának változása a hevítési idő függvényében [4]



a)

b)

**4. ábra.** A hibrid kötés keresztmetszetről FEI Quanta 3D készüléssel készített pásztázó elektronmikroszkópos, szekunder elektron felvétel (a), és a buborékokról a műanyaglemezen keresztül készített sztereo mikroszkópos felvétel (b)

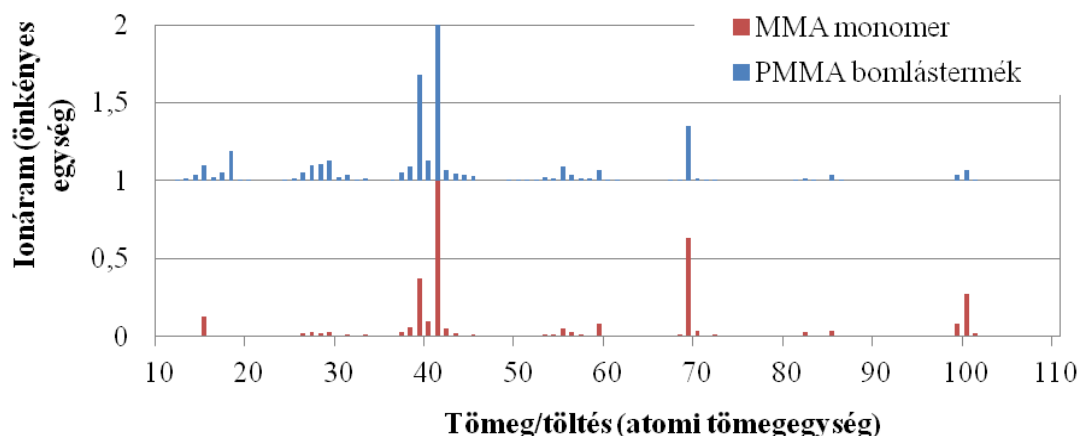
Nyilvánvaló, hogy a kötési folyamatban a meghatározó változások a műanyagban mennek végbe. A buborékok képződésére a műanyag bomlása adhat magyarázatot. Az irodalomban igen sok ismeret halmozódott fel elsősorban a különböző műanyagok égésével, ill. égésgátlásával kapcsolatosan. T. Kashiwagi japán kutató 1982-ben [10] figyelte meg optikai mikroszkóppal, hogy sugárzó hő hatására buborékok lépnek fel a PMMA-ban, majd a későbbiekben már modellezni is próbálta a bomlási folyamatokat [11]. A bomlási folyamatok legkézenfekvőbb vizsgálati módszerei a különböző termikus mérések, ezért az ipari minőségű PMMA alapanyagunkat mi is megvizsgáltuk. Az irodalom szerint [12] a PMMA előállítási technológiája befolyásolhatja az anyag termikus stabilitását.

**1. A termikus vizsgálatok** célja elsősorban a buborékok kialakulási folyamatának és az adhézió kialakításában betöltött szerepének tisztázása volt. Ám bár a lézersugár hatására bekövetkező felmelegedés sokkal gyorsabb, mint amit egy hagyományos termoanalitikai berendezésben modellezhetünk, de a buborékokban képződő reakciótermék(ek) ezúton is elemezhető(k).

A buborékképződés vizsgálatára SETARAM LabsysEvo típusú termoanalitikai műszer segítségével TGA méréseket végeztünk, illetve Pfeiffer Vacuum OmniStar<sup>TM</sup> típusú gázanalizátor segítségével vizsgáltuk a felszabaduló gázok

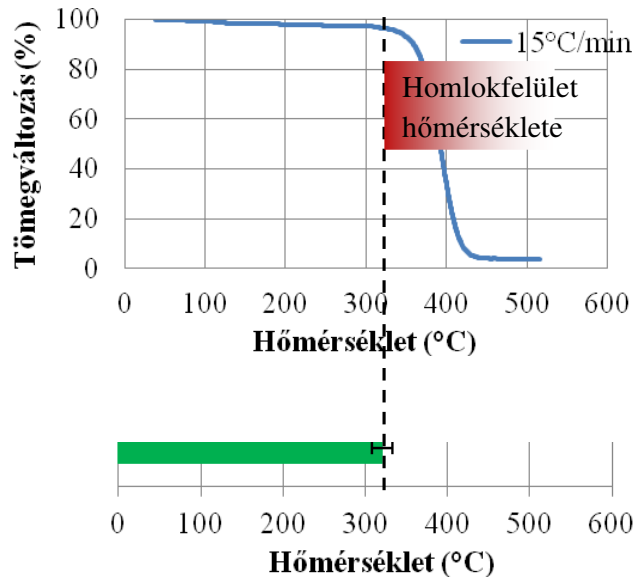
kémiai összetételét, a bomlástermékek beazonosítása céljából. A hevítés sebessége 15°C/perc volt, inert gáz atmoszférában.

A PMMA por bomlása során a termograviméterben szinte kizárólag metilmetakrilát (MMA) monomer keletkezett, amit a tömegspektrum segítségével azonosítottunk. A bomlástermékek tömegspektrumát és az MMA monomer referencia tömegspektrumát az **5. ábra** mutatja be. A monomer forráspontja a polimer bomlási hőmérsékleténél alacsonyabb, 101°C [13], ezért a bomlás során közvetlenül gáz keletkezik. A gáz apró buborékokat alkot a műanyagban a fémfelület közelében, mivel a polimer hőmérséklete itt a legnagyobb [13]. A monomer diffúziója a PMMA olvadékban igen lassú, ezért csak a felület közelében képződött buborékokba jut el [14]. A buborékok mozgása is fékezett, mert a polimer viszkozitása nagy, azonban a viszkozitás szintén csökken, mert a bomlásban lévő felület közeli polimer molekulatömege lecsökken.



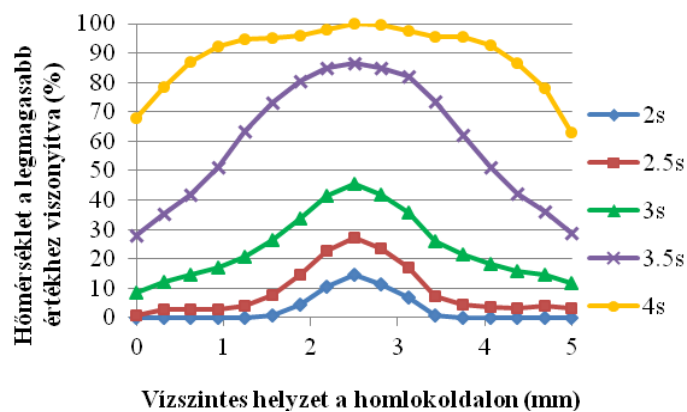
**5. ábra.** A kísérletekhez használt elbomlott polimer és az MMA monomer referencia tömegspektruma

A hőmérsékletmérések eredményei alapján elmondható, hogy az acélcsap hőmérséklete az él mellett megközelíti, vagy meg is haladja a kísérletekhez használt PMMA bomlási hőmérsékletét az **6. ábrának** megfelelően.



6. ábra. A kötés készítése során kialakuló hőmérséklet és a műanyag bomlási hőmérsékletének (TG) viszonya

A jelenséget erősíti a homlokfelület felett tapasztalható hőmérséklet-eloszlás: az eloszlás jellege olyan, hogy a hőmérséklet a sugár mentén az éltől a középpontig monoton nő, és a középpontban éri el maximumát, ahogyan azt a 7. ábra mutatja. Az eloszlás oka a lézersugár teljesítményének Gauss eloszlása. Az elmondottakból következik, hogy *a homlokfelület felett létrejövő hőmérséklet az él hőmérsékleténél magasabb, a bomlás pedig intenzívebb.*



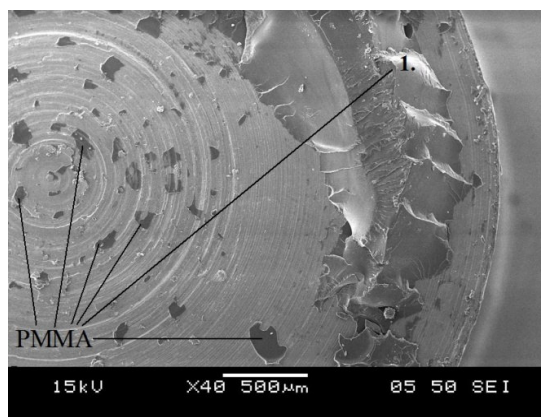
7. ábra. Hőmérséklet eloszlás a homlokfelületen különböző hevítési idők esetén.

A buborékok eloszlásának, méretének és alakjának összefüggése a szakítóerővel azt mutatja, hogy *a legnagyobb kötésszilárdságot egy bizonyos mértékű buborék keletkezés biztosítja.*

## 2. A legnagyobb kötési szilárdságot mutató minta szakadási helyének vizsgálata

A szakítás után a fémcsapon maradt maradványokat JEOL JSM 6380LA típusú pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM-el) szekunder elektron üzemmódban 15 kV-al vizsgáltuk. A nagyobb polimer darabok tulajdonságait, ill. a csap felületén található műanyag szerkezetét Raman spektrométer segítségével hasonlítottuk össze. A Raman spektrum készítésekor LabRam (HORIBA Jobin Yvon) típusú berendezést használtunk. A vizsgálat során a gerjesztő lézer hullámhossza 532 nm, az objektív nagyítása 10-szeres, a kapott spektrum tartománya 250-3400  $1/\text{cm}$  volt. A mérések során 1800  $1/\text{cm}$ -es monokromátor szűrőt alkalmaztunk, a kapott spektrumok 3 mérés átlagának eredményei, a szórt fotonok gyűjtésének ideje 10 s és 20 s közt volt.

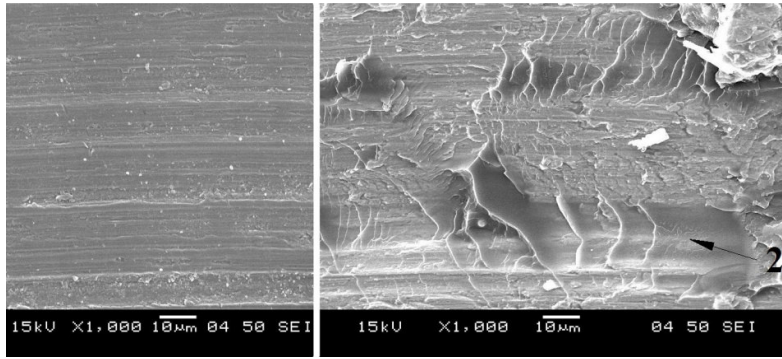
A szakítás után az acél felületén szinte minden esetben találhatunk kisebb-nagyobb polimer darabokat, amelyekre a **8. ábra** mutat példát.



**8. ábra.** SEM felvétel az acél felületéről a szakítás után.

Sok esetben nagy, szabad szemmel is jól látható darabok maradnak a felületen, azonban ezen kívül egy vékony, csak pásztázó elektronmikroszkóp segítségével észlelhető hártya is marad az acélon. (**9. ábra**)





(a)

(b)

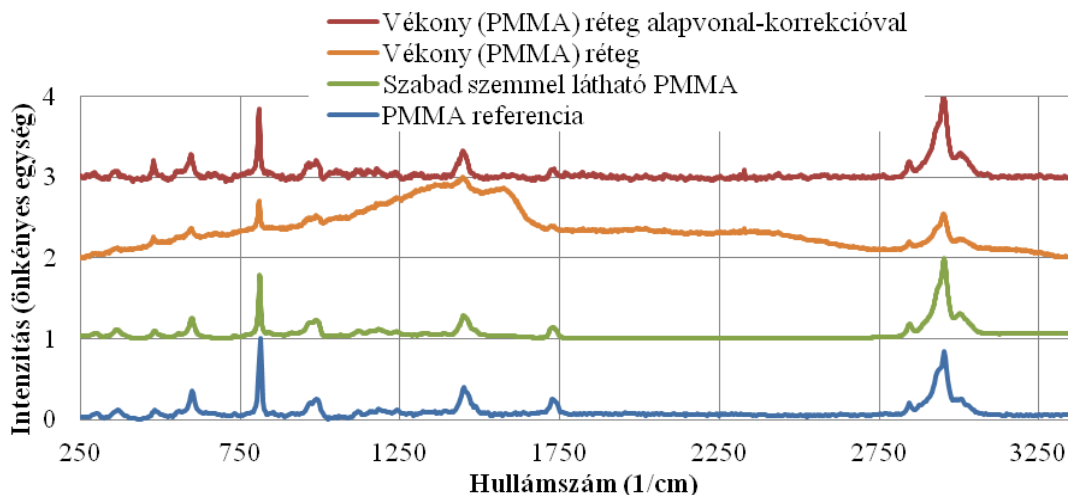
**9. ábra.** Az acél felületének SEM felvétele a kötés előtt (a) az acél felületére tapadt vékony műanyagréteg a szakítás után (b). A (b) ábrán a nyíllal a vékony rétegen végzett Raman spektroszkópos mérés (10. ábra/ 3-as és 4-es spektrum) helyét jelöltük.

*A műanyag a szakítás közben, mint az ábrán látható, nem a határfelületen, hanem a polimer alapanyagban szakadt, ami jó adhéziót jelent.*

A felületen SEM-mel észlelt vékony réteg is valóban PMMA, ezt a Raman spektrumok is igazolják.

A Raman spektrumokat a 10. ábra mutatja be.

A 8. ábrán 1-es számmal a szabad szemmel látható műanyag részecske Raman spektroszkópos mérésének helyét jelöltük.

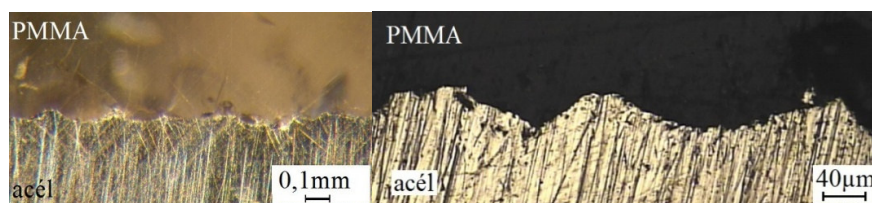


**10. ábra.** RAMAN spektrumok a minták különböző helyeiről.

Irodalmi források szerint az adhézió létrehozásában szerepet játszhatnak a fémfelület oxidjai is, ha vannak ilyenek a felületen, amelyekkel a polimer funkciós csoportjai kölcsönhatásba léphetnek. A kölcsönhatáshoz szintén szükséges az anyagok szoros, atomi szintű kapcsolata a határfelületen. A kísérletekben használt esztergált acélminta felülete nem ideális felület, de érdemleges mennyiségű oxiddal nem kell számolnunk.

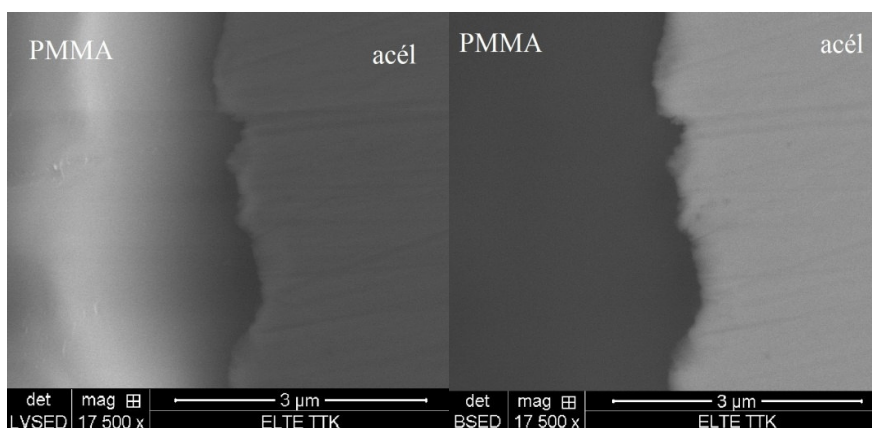
### 3. A kötések keresztmetszetének tanulmányozása, a „mechanikai adhézió”

A keresztmetszeti mintákat csiszolással és polírozással készítettük (nem ionmaratással), ezért csak részben adnak hiteles képet a határfelületről. A polírozás során ugyanis a határfelület megsérülhet, sőt a polírozó anyag is megjelenhet a hézagokban. (Így készült mintán mutattuk be a FEI Quanta 3D készülékkel készített felvételen (3.a ábra) a jellegzetes buborékokat is) A keresztmetszeti mintákat Olympus SZX7 sztereomikroszkóp, sztereo-, Nikon L-IM 0640329 típusú fénymikroszkóp és FEI Quanta 3D típusú pásztázó elektronmikroszkóp segítségével 30 kV-on, szekunder és visszaszórt elektron üzemmódban tanulmányoztuk különböző nagyításokat alkalmazva.



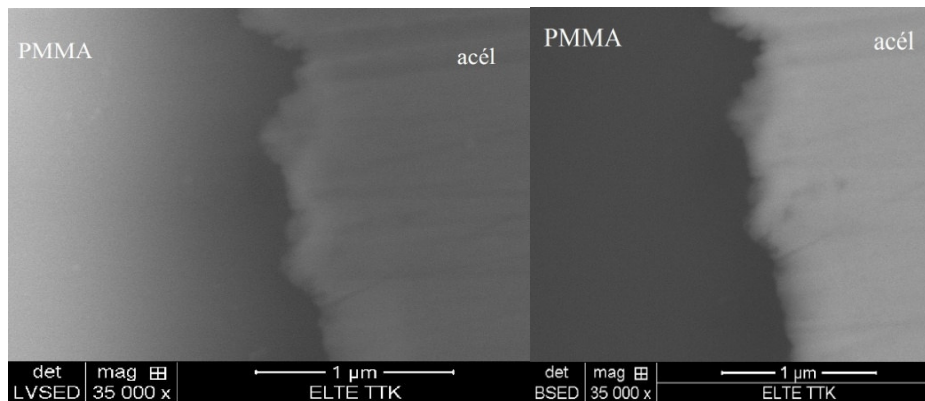
a)

b)



c)

d)



e)

f)

**11. ábra.** Sztereomikroszkóppal (a), fénymikroszkóppal (b) és pásztázó elektronmikroszkópban szekunder elektron üzemmóddal (c, e) és visszaszórt elektron üzemmóddal készített felvételek (d, f) a fém-műanyag határfelület egy-egy részletéről.

A fizikai és kémiai adhézió kívül a kötésben fontos szerepet játszik a *mechanikai adhézió* is, aminek feltétele, hogy a két komponens szoros érintkezésbe kerüljön. A fémcsap esztergálással készült, ezért a felület a megmunkálásra jellemző barázdáltság nyomait hordozza: Az esztergálás során különböző felületi egyenetlenségek és mikroüregek keletkeznek. A kötés során megolvadó műanyag az egyenetlenségeket és üregeket kitölti, a **11. ábrán** bemutatott kis és nagyobb nagyítású (a, b) metszeti képeknek megfelelően. A képen látható esetben a műanyag az igen nagy, közel 0,1 mm mély barázdákat is betölti. Az acél és a PMMA határfelületének keresztmetszetét egy buborékmentes területen pásztázó elektronmikroszkóppal nagy nagyítással vizsgálva látható, hogy szoros a kapcsolat a két anyag közt. A fém felület nagyobb egyenetlenségein belül  $\mu\text{m}$ -nél kisebb egyenetlenségekkel leírható finom struktúra (c, e) is megfigyelhető. A felületen az esztergálás hatására kialakuló szerkezet nagyobb fajlagos felületet eredményez, ami az adhézió egyéb formáinak hatását is erősítheti. Az érdekesség növelésével ezért a kötés szilárdsága hatékonyan javítható. Az esztergálással készített felület hátránya azonban, hogy az így kapott minta felszín meglehetősen *alkalmatlan a mélységfüggő felületanalitikai vizsgálatok* készítéséhez.

A hibrid alkatrész jó kötési szilárdságának feltételeihez további tényezőkkel járul hozzá a kötés „geometriája”, (pld. a csap alakja, a benyomódás következtében a csap műanyaggal bevonódó oldalainak szerepe, stb.). Ezek tárgyalására nem térünk ki, ezek azonban az adhézió változatait és a

buborékokkal kapcsolatosan elmondottakat nem cáfolják, és azokkal nem állnak ellentétben.

### **Összefoglalás**

Az esztergált acélcsap és poli(metil-metakrilát) PMMA lemez között lézersugárral létrehozott kötés megvalósítása során vizsgáltuk a kötésszilárdság kialakulását és azon belül *különösen a polimerben képződő buborékok szerepét az adhézióban*. Megállapítottuk, hogy a PMMA meglágyult állapotban jól nedvesíti az acél felületét és mind mikro-, mind az annál kisebb léptékben is biztosítja a *mechanikai adhézióhoz* szükséges érintkezés feltételeit. Mivel a felhevülés mértékétől függő optimális buborékterület meghaladását követően a polimerben a határreteg feletti műanyag tartomány meggyengül, ez lerontja a kötésszilárdságot. Ezért *a technológiai beállításoknak csak egy szűkebb tartománya alkalmas* a maximális kötőerő és a megfelelő buborékterület beállításához. Az alkatrész gyártás további fejlesztése során megfontolandó lehet az acél fémcsap lézeres előkezelése, durvítása.

### **Köszönet**

Köszönettel tartozunk Prof. Takács Jánosnak a kutatás támogatójának és az ELTE TTK Központi Kutató és Kutató Műszer Centrumában Havancsák Károlynak az elektronmikroszkópos vizsgálatok, továbbá a BME Vegyészmérnöki és Biomérnöki Kar Kémia Technológia Tanszékén Prof Marosi Györgynek a Raman vizsgálatok lehetőségéért. A munka az OTKA 109436 K pályázatának támogatásával készült.

### **Hivatkozások**

1. J. Holtkamp, A. Roesner, A. Gillner: Advances in hybrid laser joining. International Journal of Advanced Manufacturing Technology, Vol. 47, 2010, pp. 923–930.
2. A. Cenigaonaindia, F. Liébana, A. Lamikiz, Z. Echeгойen: Novel strategies for laser joining of polyamide and AISI 304. Physics Procedia, Vol. 39, 2012, pp. 92-99.
3. L.H. Lee: Fundamentals of Adhesion, Ch. 16: Metal-Polymer adhesion, pp 50-60, 1991 Springer Science & Business Media.

4. A. Bauernhuber, T. Markovits: Investigating the joining of PMMA plastic to steel by Nd:YAG laser. *Materialové Inžinierstvo-Materials Engineering*, Vol. 19 (4), 2012, pp. 164-174
5. A. Bauernhuber, T. Markovits: Hybrid joining of steel and plastic materials by laser beam. *Transport*, Vol. 28, Issue 3, 2013, pp. 1-6.
6. A. Bauernhuber, T. Markovits: Laser assisted joining of metal pins and thin plastic sheets. *Physics Procedia*, Vol. 39, 2014, pp. 108-116.
7. T. Markovits, A. Bauernhuber, M. Géczy: Investigating the shape locking phenomenon in case of LAMP joining technology. *Physics Procedia*, Vol. 39, 2014, pp. 100-107.
8. S. Katayama, Y. Kawahito: Laser direct joining of metal and plastic. *Scripta Materialia*, Vol. 59, 2008, pp. 1247–1250.
9. W. Tillmann, A. Elrefaey, L. Wojarski: Toward process optimization in laser welding of metal to polymer. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, Vol. 41, Issue 10, 2010, pp. 879–883.
10. T. Kashiwagi and T.J. Ohlemiller, A study of oxygen effects on nonflaming transient gasification of PMMA and PE during thermal irradiation, 19<sup>th</sup> Int. Symp. on Combustion, The Combustion Institute, 1982, pp. 815-823
11. T. Kashiwagi, A. Inabi and A. Hamius, Behaviour of Primary radicals during thermal Degradation of Poly (Methyl Methacrilat), *Polymer Degradation and Stability*, 26 (1989) 161-184
12. Ch. Cao, Z. Tan, S. Sun, Z. Liu és H. Zhang, Enhancing the thermal stability of poly (methyl methacrilat ) by removing the chains with weak links in a contious polymerization, *Polymer Degradation amd Stability*, Vol. 96, 2011, pp. 2209-2214.
13. S. M. Dakka: TG/MS of Poly(Methyl Methacrylate). The effect of heating rate on the rate of production of evolved gases. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 75, 2004, pp. 765–772.
14. F. Pallikari, G. Chondrokoukis, M. Rebelakis, Y. Kotsalas: Raman spectroscopy: A technique for estimating extent of polymerization in PMMA. *Material Research Innovations*, Vol. 4, Issue 2-3, 2001, pp. 89-92.