

고무보강 폴리머 재료의 저속 충격 해석

- A study on the Impact Characteristics for Rubber Toughened
polymeric Materials under Low Velocity Impact -

구본성*, 박명균**, 박세만**

Abstract

The Charpy and Izod impact tests are the most prevalent techniques used to characterize the effects of high impulse loads on polymeric materials. An analysis method for rubber toughened PVC is suggested to evaluate critical dynamic strain energy release rates(G_c) from the Charpy impact tester was used to extract ancillary information concerning fracture parameters in addition to total fracture energies and maximum critical loads. The dynamic stress intensity factor K_{ID} was computed for varying amounts of rubber contents from the obtain maximum critical loads and also toughening effects were investigated as well. The fracture surfaces produced under low velocity impact for PVC/MBS composites were investigated by SEM. The results show that MBS rubber is very effective reinforcement material for toughening PVC.

주요기술용어 : PVC/MBS Composite(PVC/MBS 복합재료), Instrumented Charpy Impact Test(계장화 샤피 충격시험기), Breaking Energy(파단에너지), Breaking Strength(파단강도), Energy Release Rate(에너지 해방률), Stress Intensity Factor(응력세기계수)

1. 서론

최근 국내에서도 새로운 소재가 활발하게 개발되고 있다. 이러한 신소재를 이용하여 구조물의 부품 설계시 재료의 기계적 성질을 정확하게 해석하여 안전하면서도 경제적인 설계의 필요성이 요구되고 있다. 이러한 신소재 중에서도 기존의 금속재료를 대신하여 폴리머 재료가 다양한 목적으로 널리 사용되어지고 있다. 폴리머 재료의 파괴특성을 파악하고 분석하기 위해서는 ASTM -D-256에 언급된 대로 아이조드나 샤피 충격시험기 사용한다.

본 논문은 2004년 산학연 컨소시엄 공동수행사업의 지원으로 이루어 졌음

* 명지대학교 기계공학부 석사과정

** 명지대학교 기계공학부 교수

아이조드나 사피 충격시험은 폴리머 시편을 홀더 위에 올려놓고 진자(pendulum)을 움직여서 고속으로 충격을 가해 파괴된 시편과 진자에 의한 운동에너지를 측정하고 시편을 파괴시키는데 소요되는 순수한 파괴 에너지(breaking energy)를 환산하여 재료의 충격 특성치를 비교 판단하는데 매우 유용한 방법으로 널리 사용되어져 왔다. 최근에 파괴역학의 발달과 더불어 이러한 파단에너지와 파괴 역학적 설계인자인 응력세기계수 K_{ID} 및 에너지 해방률 (G_c)과의 관계를 규명하는 것이 필요하게 되었다. 국내에서는 샤르피 충격시험기를 이용 동적파괴에너지와 파괴역학 설계인자와의 관계를 규명하는 연구가 활발하지 못한 실정이다. 본 연구에서는 일반 취성재료인 PVC재료에 연성의 고무를 다양한 비율로 첨가한 폴리머 복합재료를 사용하여 고무 함유량이 동적파괴특성에 미치는 영향을 알아보고자 상온에서 계장화 샤르피 충격시험기를 사용하여 동적 파괴 인성치와 동적 에너지 해방률의 변화를 검토하였다.

2. 기본이론

2.1 파단에너지로부터 동적 에너지 해방률 (G_c) 계산

에너지 관점에서 기본 파괴역학 관계식을 선형 파괴역학 식으로 유도하면 다음과 같은 관계식을 얻을 수 있다.

하중 (p)과 변위(x)의 관계는 다음과 같다.

$$\frac{x}{p} = C(a) \quad (1)$$

여기서 a 는 균열길이이고 C 는 컴플라이언스이다. 흡수된 에너지는 하중 변위곡선에서의 면적이므로 다음과 같이 표시할 수 있다.

$$w = \frac{1}{2} px = \frac{1}{2} p^2 C \quad (2)$$

일정한 두께(B)의 시편에서 에너지 해방률(strain energy release rate, G)은 다음과 같이 주어진다.

$$G = \frac{1}{B} \cdot \frac{dw}{da} \quad (3)$$

G 가 임계값 G_c 와 같을 때 파괴가 일어난다고 가정하면 임계 에너지 해방률 값은 다음과 같다.

$$G_c = \frac{p^2}{2B} \cdot \frac{dc}{da} \quad (4)$$

응력과 파괴 인성치와의 관계는 일반적으로 다음과 같이 주어진다.

$$K_c^2 = Y^2 \cdot \sigma^2 \cdot a \quad (5)$$

여기서 σ 는 최대 응력, Y^2 은 시편두께 (D)에 대한 균열길이 차원, (a/D)의 비율 그리고 유한 폭과 자유 곡면 효과를 포함한 임의의 계수이다. 선형 파괴역학에서 K_c 와 G_c 의 관계는 다음과 같다.

$$K_c^2 = E \cdot G_c \quad (6)$$

평면 응력 상태에서의 탄성계수 E 는 평면 변형률 상태에서는 $E/(1-2\nu)$ 로 대체된다. 식 (4),(5),(6)을 다음과 같이 정리하면 다음과 같다.

$$\frac{DC}{DA} = 2B \cdot \left(\frac{\sigma}{p}\right)^2 \cdot Y^2 \cdot a \quad (7)$$

위의 식에서 $\frac{\sigma}{p}$ 를 $\frac{\alpha}{BD}$ 로 대체하면 다음과 같은 식을 얻을 수 있다.

$$\frac{dc}{d(a/D)} = 2\alpha^2 \cdot Y^2 (a/D) \quad (8)$$

여기서, α 는 시편의 형상에 대한 임의계수이다. 그리고 하중대신 에너지 값을 측정하였을 경우 식 (2),(4)를 이용하여 다음 식을 얻을 수 있다.

$$w = G_c \cdot B \cdot D \cdot \phi \quad (9)$$

여기서, $\phi = \frac{C}{dc/d(a/D)}$ 는 보정계수이고 B 는 시편의 두께, D 는 시편의 폭이다. ϕ 는 이론적으로 또는 실험적으로 구할 수 있는데 본 연구에서는 Williams(1)가 제안한 실험적 방법을 사용하였다. 샤르피 시편규격에서 구한 보정 계수 값은 대략 1.1 정도였다.

2.2 동적 파괴 인성치(K_{Id})의 계산

본 연구에서는 샤르피 충격시험기를 계장화시켜 시간과 하중 곡선으로부터 최대하중을 구하고, 이에 따른 샤르피 시편의 동적 파괴 인성치는 다음 식으로부터 계산하였다.(2)

$$K_{Id} = \frac{3P_m L \sqrt{a}}{2BD^2} Y \quad (10)$$

$$Y = 1.93 - 3.07\left(\frac{a}{D}\right) + 14.53\left(\frac{a}{D}\right)^2 - 25.11\left(\frac{a}{D}\right)^3 + 25.8\left(\frac{a}{D}\right)^4$$

여기서, Pm은 최대하중, B는 시편의 두께, D는 시편의 폭, a는 균열길이, L은 하중작용점 사이의 길이이다.

3. 실험방법 및 절차

3.1 실험 장치

충격시험기로는 아이조드와 샤르피 시험 모두가 가능한 용량 5.56J의 Olsen사의 92T 샤르피 충격시험기를 사용하였다. 동적 파괴 인성치를 구하기 위해 샤르피 시험기의 충격날(tup)에 최대용량 4.5kN인 반도체용 스트레인게이지를 계장화 하였으며 그 구성도는 Fig. 1과 같다. 이때 충격날에 부착된 게이지의 위치는 충격 시 시편 중앙부와 접촉되는 충격 날의 가운데 위치에 부착시켰다. 게이지에서 나온 신호는 데이터 획득 장치(GRC 830)를 이용하여 분석하였다.

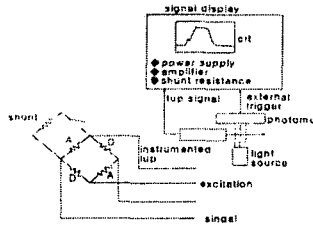


Fig. 1 Block diagram of the instrumented impact test system

Fig.1 Block diagram of the instrumented impact test system

3.2 실험 방법

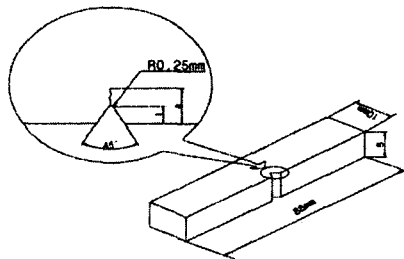


Fig.2 Charpy specimen geometry

시편 제작은 193℃에서 3분 동안 롤 밀링 하였으며 185℃에서 7분 동안 예열하고, 3분 동안 프레스 하였다. 시편의 규격은 Fig. 2에서 보는 바와 같다. 계장화된 충격 날과 데이터 획득 장치

(GRC 830)를 이용하여 각 시편의 파단에너지와 최대 하중을 구하였다. 시편 재료는 충격보강재 MBS 고무 함량을 0phr (part/hundred resin), 5phr, 7phr 및 9phr로 변화시켜 제작하였고 각각의 PVC/MBS 함유량에 따라 시편의 두께를 2t, 3t 및 5t로 각 10개씩 제작하여 실험을 행하였다. 그리고 동적 파괴 인성치(K_{Ia})를 구하기 위하여 각 고무 함유량과 두께에 따른 시편을 액화질소 안에 약 8시간 넣어 재료를 취성화 시킨 후 칼날과 고무해머를 사용하여 시편 노치부에 칼을 대고 고무해머를 이용 부드럽게 탭핑하여 각 두께에 대하여 대략 1mm, 2mm 및 3mm의 예비균열을 생성시켰으며 측정은 특수자와 현미경을 이용하여 1/10mm범위까지 측정하였다. 에너지 해방률은 식 (9)에 표시된 $BD\phi$ 를 계산한 값과 측정 되어진 파단 에너지 값과의 기울기를 계산하여 구하였다. 차단된 시험편은 현미경을 이용하여 소성 영역을 관찰한 후 그 형태와 크기를 측정하였다.

4. 실험결과 및 고찰

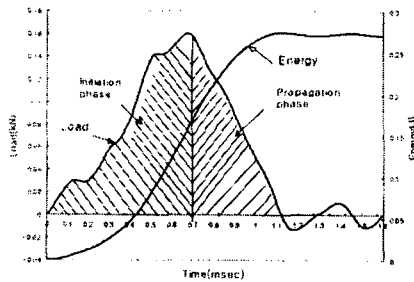


Fig.3 Load-time-energy curve for PVC with 7phr rubber

계장화 사파충격시험의 실험결과 곡선은 Fig.3 과 같다. 이 그림은 고무를 7phr 첨가했을 경우 하중-시간-에너지를 나타내는 전형적인 곡선이다. 하중이 증가하여 최대하중에 도달 시까지 소요되는 에너지를 균열 개시에너지라 하고 최대 하중이후 완전 파단시 까지 소요되는 에너지를 균열진전 에너지라고 한다.

Table 1 Calculated fracture parameters

Rubber content	K_{Ia} (MN/M ^{3/2})	G_c (kJ/m ²)	r_p (mm)	DI
0phr	0.82	5.79	0.8	-
5phr	2.08	6.14	1.2	0.36
7phr	3.73	8.49	1.8	0.80
9phr	4.85	10.91	2.5	2.49

Table 2 Breaking energy results from the Charpy impact test

Rubber content(phr)	Thickness (mm)	Breaking energy(J)	Impact strength(J/m)
0	2	0.12	10.94
	3	0.19	17.32
	5	0.30	27.23
5	2	0.13	11.84
	3	0.21	19.12
	5	0.34	30.68
7	2	0.18	16.87
	3	0.27	24.40
	5	0.49	44.69
9	2	0.23	21.09
	3	0.32	28.97
	5	0.61	54.97

총 에너지는 균열개시 에너지와 균열 진전에너지의 합인데 이를 두 에너지로 나누어 구별할 수 있다. 균열진전 에너지(EP)와 균열개시에너지(EU)의 비를 다음과 같이 연성지수(EDI; Ductility Index)로 정의하면 EDI는 다음 식으로 나타낼 수 있다.

$$DI = \frac{E_p}{E_i} \quad (11)$$

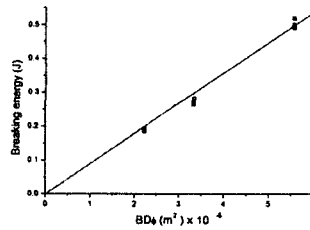


Fig.4 Energy release rate for PVC with 7phr rubber

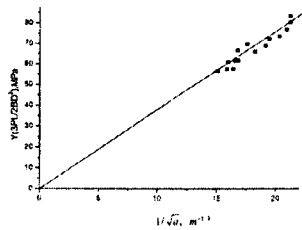


Fig.5 Dynamic fracture toughness for PVC with 7phr rubber

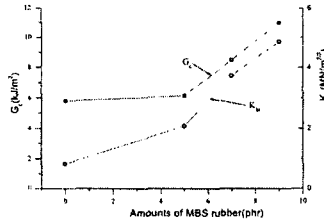


Fig.6 Dynamic fracture toughness and energy release rate

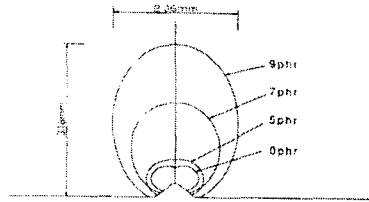


Fig.7 The whole picture of deformed region of the impact test specimen for 0, 5, 7, 9 phr

충격시험을 통하여 얻은 EDI값을 Table 1에 나타내었다. 그 결과에 의하면 BS 충격 보강재의 함유량이 증가될수록 균열진전에 필요한 에너지가 증가됨을 알 수 있다. 즉 미세구조학적으로 보강재인 BS 고무가 균열 진전시에 방해 또는 둔화시키는 역할을 함으로써 더 많은 균열진전 에너지를 소모시킴을 알 수 있다.

예비균열이 없는 시편을 사용하여 사파 충격시험을 한 결과 시편 두께 및 고무 함유량에 따른 파단에너지와 파단 강도 값은 Table 2와 같다. 여기서 파단강도는 파단 에너지로부터 시편의 노치부분을 제외한 시편의 폭으로 나눈 값을 의미한다. 이 결과에 의하면 보강 재료인 MBS첨가량의 범위가 0에서 5phr사이(두께가 2t인 경우)에서는 파단강도가 10.94(J/m)에서 11.84(J/m)로 완만하게 증가되는 반면 5phr에서 9phr까지 첨가량을 증가시켰을 경우 파단강도가 11.84(J/m)에서 21.09(J/m)로 급격하게 증가함을 알 수 있다. 따라서 이 영역에서 첨가량의 보강 효과가 적절하게 나타남을 알 수 있다.

에너지 해방률(G_c)은 식 (9)를 이용하여 구하였고 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4는 7phr 고무의 함유량에 따른 에너지 해방률을 구하기 위한 직선인데 $BD\phi$ 값과 측정된 파단에너지 값을 이용하여 얻은 각 데이터 점들을 곡선 적합하여 구하였다. 동일한 방법으로 0phr, 5phr 및 9phr에서 구한 에너지 해방률 값의 결과는 Table 1에 나타내었다.

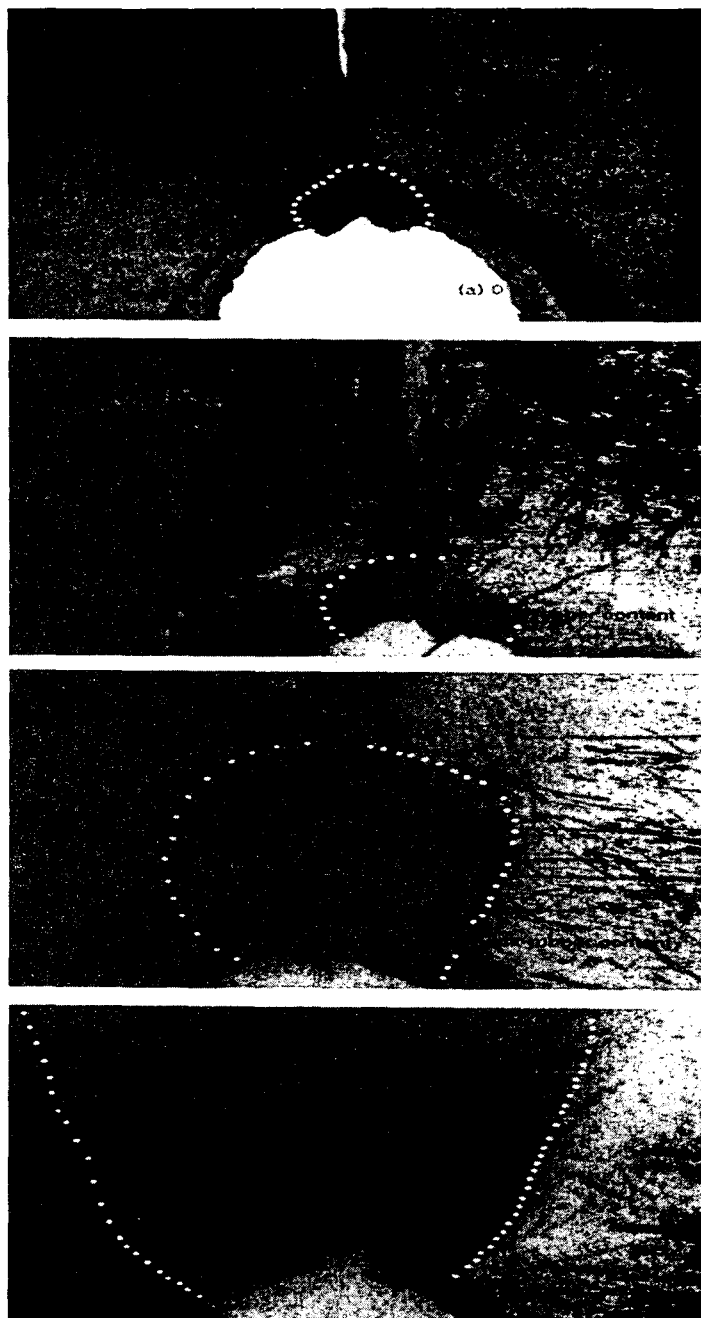


Fig.8 The deformed region of the impact test specimen perpendicular to the fracture surface
; rubber containing 0, 5, 7, 9phr

동일한 방법으로 0phr, 5phr 및 9phr에서 구한 에너지 해방률 값의 결과는 Table 1에 나타내었다.

동적 파괴 인성치는 식 (10)을 이용하여 구하였고, 그 결과를 Fig.5에 나타내었다. Fig.5는 7phr

의 고무함유량에 따른 응력세기계수를 나타낸 것이고 동일한 방법으로 구한 0phr, 5phr 및 9phr에 대한 결과는 Table 1에 나타내었다. 실험결과에 따르면 동일한 두께, 동일한 노치 및 균열길이에 대한 최대 충격 하중 값은 MBS 고무 함유량의 증가(0~9phr범위내)에 따라 증가함을 알 수 있다. 이는 충격하중이 작용할 경우 MBS 고무함유량이 적은 시편의 경우에는 균열선단 부근에서 큰 변형을 일으키지 않은 상태 하에서 균열이 진전되지만, 함유량이 많은 경우 균열선단에 상당한 변형이 발생하여 에너지가 소요되며 이후 균열을 진전시키는데 역시 많은 에너지가 소요됨을 알 수 있다. 이는 균열선단의 소성 영역 변형을 관측한 결과로 유추할 수가 있다. 주목할 점은 0~9phr범위에서는 적절히 분포된 MBS 고무와 이 재료 내에 입혀진 코팅 효과로 인해 충격 저항 상승효과를 낸다고 사료된다.

이는 충격 하중 상승과 연관되었음을 짐작할 수 있다. 반면에 MBS 보강재의 첨가에 따른 탄성계수 값은 실험결과 (3) 0phr에서는 3.7GPa, 5phr에서는 3.4GPa, 7phr에서는 3.2GPa, 9phr에서는 2.8GPa로 감소됨을 알 수 있다.

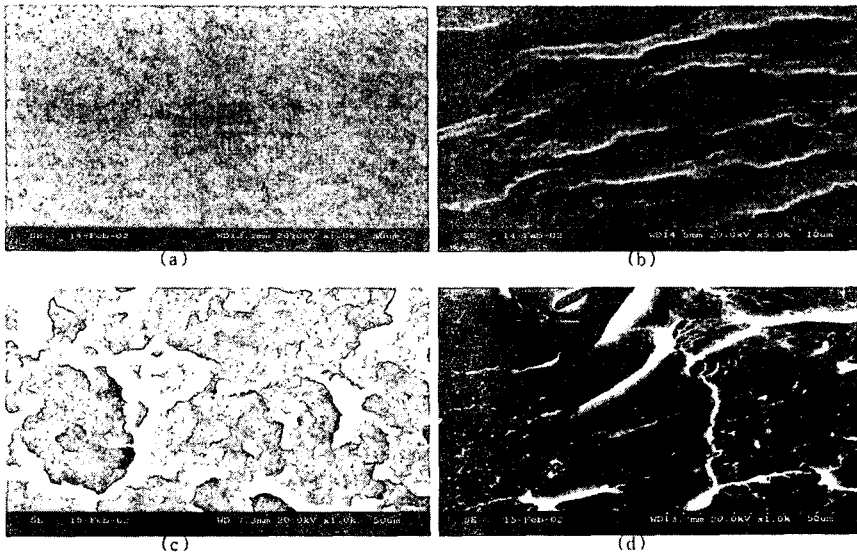


Fig.9 SEM of fracture surface. The fracture proceeds from top to bottom(magnification-1000X)
(a) 0phr(b) 5phr(c) 7phr(d) 9phr

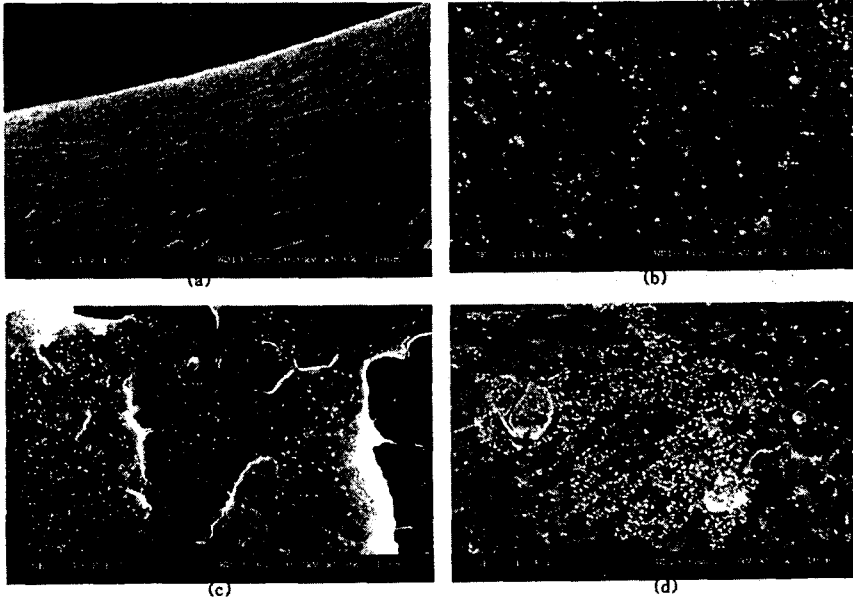


Fig.10 SEM of the deformed region around the crack tip for Charpy test specimen. The specimen contained (a) 0phr(b) 5phr(c) 7phr(d) 9phr of 0.12 μ m rubber particle(x5000)

이는 비교적 높은 강성계수를 갖는 PVC에 상대적으로 낮은 강성계수의 고무를 첨가함으로써, 혼합법칙에 의해서도 예측되듯이, 복합재료인 PVC/MBS의 탄성계수 값은 고무첨가량의 증가에 따라 감소됨을 알 수 있다. 따라서 PVC/MBS 재료 제작시 충격강도와 강성계수의 양 측면을 동시에 고려한 적절한 충격보강재의 첨가량이 결정되어야 한다고 판단된다. Fig.6은 고무함유량에 따른 동적 파괴 인성치와 에너지 해방율과의 상관관계를 나타낸 것으로서 그림에서 보는 바와 같이 순수한 PVC에 충격보강재인 MBS함유량이 5phr까지 증가될 때까지는 동적 파괴 인성치와 에너지 해방율의 상승효과는 둔하게 나타나는 반면 5phr에서 9phr까지는 현저하게 증가됨을 알 수 있다. 이로 미루어 볼 때, 이 범위 내의 보강재 MBS의 첨가량이 적절한 양이라 사료된다.

일반 취성 재료는 충격 하중시 소성 변형이 거의 일어나지 않지만 연성재료는 소성변형이 발생하여 더 많은 에너지를 흡수할 수 파단이 일어난다. 그러므로 소성영역의 크기와 에너지의 흡수정도와의 상관관계가 있음을 알 수 있다. 본 연구에서는 200배의 전자현미경으로 두께가 5mm인 시편의 파단면을 관찰한 결과를 충격 보강재의 함유량에 따라 Fig. 8에 나타내었고, 종합한 평균값의 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 고무가 첨가되지 않은 경우에는 소성역의 모양이 그림에서 보는 것과 같이 아주 작지만 그 형태는 옆으로 퍼지는 형태임을 알 수 있다. 함유량이 5phr의 경우에는 원형의 형태에 더 가까운 모양임을 확인했으며 7phr의 경우에는 파단 방향으로 타원의 형태를 가지는 것을 알 수 있었다. 9phr의 경우 완전한 세로 방향의 긴 타원을 형성하는 것을 확인할 수가 있었다. 따라서 소성영역 길이를 환산하기 위하여 장축과 단축의 거리를 측정하여 타원의 면적을 구한 다음, 상당 원의 반경으로 환산하여 상당 반경 길이 r_p 의 값

을 구하였다. 고무 첨가량에 따른 r_p 의 값은 Table 1에 나타내었다.

Table 3 Calculated dynamic yield stress

Rubber content	0phr	5phr	7phr	9phr
r_p (mm)	0.81	1.23	1.8	2.56
Yield stress (MPa)	101.9	81.6	77.0	68.4

그 결과에 의하면 소성영역 상당길이 반경의 크기는 MBS 함유량이 증가할수록 증가됨을 알 수 있다. 이는 소성영역이 커질수록 그만큼 에너지 흡수량이 많아져 시편을 파단 시키는데 더 많은 에너지가 소요됨을 알 수 있다. 그 결과에 의하면 소성영역 상당 길이 반경의 크기는 MBS 함유량이 증가할수록 증가됨을 알 수 있다. 이는 소성영역이 커질수록 그만큼 에너지 흡수량이 많아져 시편을 파단 시키는데 더 많은 에너지가 소요됨을 알 수 있다.

다음 식은 동적항복응력(dynamic yield stress)과 에너지 해방률 및 탄성계수와 소성영역 길이와의 관계를 나타내는 식이다.(1,3)

$$r_p = \frac{\pi}{8} \cdot \frac{EG_c}{\sigma} \quad (12)$$

Table 3에서 보는 것과 같이 식(12)를 사용 유추된 동적 항복응력 값은 MBS 첨가량의 증가에 따라 완만하게 감소됨을 알 수 있다.

SEM(Scanning electron microscopy)로 샤르피 시편의 파단면을 관찰해 보면 MBS의 함유량에 따른 전형적인 파단면 노치부분의 형태는 Fig.9 을 살펴보면 고무 함유량이 증가할수록 파단입자가 매우 커지며 파면이 거칠어지는 것을 볼 수가 있고, 또한 일정한 texture가 형성되는 것을 알 수가 있다. 이는 함유량이 증가할수록 재료내의 고무입자의 계면에서 시작하는 균열전진의 방향이 많이 달라져서 한 방향으로 균열전진 이 어려워져서 다른 방향으로 균열의 방향이 바뀌게 되며 또한 균열전진을 방해받는 과정에서 생기는 현상임을 확인할 수 가 있다. Fig. 10은 각 phr에서 실험시편의 MBS rubber 를 SEM으로 옮겨 놓은 것이다. 즉 미세구조학적으로 보강재인 MBS 고무가 균열 전진 시에 방해 도는 둔화시키는 역할을 함으로써 더 많은 균열전진 에너지를 소모시킴을 알 수 있다. 일반적으로 PVC/MBS 복합재료의 경우 고 변형률 대한 동적 항복응력 값은 잘 알려져 있지 않다. W.Doll(5)에 따르면 일반적인 폴리머 재료의 경우 정적인 하중 하에서의 항복 응력 값보다 고 변형률 하에서의 동적 항복 응력 값이 큼을 알 수 있다. PVC/MBS 복합재료에 대한 고 변형률 하에서의 인장항복응력과 소성변형과의 상관관계에 대한 연구는 현재 진행 중에 있다.

5. 결 론

본 연구에서는 계장화된 샤피 충격시험기를 이용하여 PVC에 MBS 충격 보강재의 첨가량을 0에서 9phr까지 변화시킨 경우 시편의 동적 파괴 인성치(K_{Id})를 계산하였다. 또

한 사피 시험으로부터 얻어진 파단에너지로부터 에너지 해방률(G_c)을 추정하였고 소성 영역의 크기를 상당반경길이(r_p)로 나타내었다.

이상으로부터 얻은 결론은 다음과 같다.

(1)PVC/MBS재료가 있어 충격 보강재인 MBS 함유량이 증가될수록 충격 파단에너지와 동적 파괴 인성치 및 에너지 해방률이 증가됨을 알 수 있다. 특히 5phr에서부터 9ph범위에서의 보강효과가 두드러짐을 알 수 있다.

(2)충격 하중시 MBS 재료가 시편의 균열선단부근에서 집중 응력을 완화시키며 소성변형을 일으켜 충격하중과 에너지를 증가시키는 효과를 가져온 다고 사료된다.

(3)MBS 고무함유량의 증가에 따라 충격 하중시 소성영역 즉 상당소성반경 (r_p)값이 증가되는 현상을 실험적으로 관찰할 수 있었다. 또한 연성지수값 (DI) 역시 증가함을 실험적으로 확인 할 수 있었는데 이는 고무보강재가 파단시 균열진전을 방해하여 더 많은 균열진전 에너지를 소요케 함이라 판단된다.

(4)SEM 판독결과 충격 하중시 MBS 재료가 시편의 균열선단부근에서 균 열의 진행을 여러 방향으로 진행하게 하므로 충격하중과 에너지를 증가시 키는 효과를 가져온다고 사료된다.

6. 참 고 문 헌

- 1) Platti, E. and Willams, J. G., "The Determination of the Fracture Parameters for Polymers in Impact," Polymer Engineering and Science, Vol. 15, pp. 470~477, 1975.
- 2) Williams, J. G., Fracture Mechanics of Polymers, John Wiley & Son, Toronto, pp.64~71.
- 3) Broek, D., 1974, Elementary Engineering Fracture Mechanics, Nordhoff International Pub., Leyden, The Netherlands, pp.9, 1984.
- 4) Lee, D. H., Bahk, S. M. and Park, M. K., "An Evaluation of Elastic Aspects of PVC/MBS by an Acoustic Resonance Method," Proc. KSME fall Annual Meeting A, pp. 603~608, 2001.
- 5) Doll, W., Seidelman, U., and Konczol, L., "On the validity of the Dugdale model for craze zones at crack tips in PMMA," Journal of Material Science, Vol. 15, pp. 2389., 1980.
- 6) Bahk, S. M., Kim, K. S. and Park, M. K., "Dynamic Behavior of Metallic Materials at Different Temperatures under Impact Loading," Journal of the Research Institute of Industrial Technology, Myongji Univ., Vol. 16, pp.113~120, 1997.
- 7) Lee, O. S., Park, W. K., Hwang, H. S., Hong, H. S. and Yoon, K. S., "Determination of Dynamic Crack Initiation Toughness Using Instrumented Charpy Impact Test in WC-Co Alloy," Transactions of the KSME, A, Vol.19, No.3, pp.688~696, 1995.
- 8) Kilwon Cho, Jae Ho Yang and Chan Eon Park, "The Effect of Rubber Particle Size on Toughening Behaviour of Rubber-Modified Poly (methymethacrylate) with Different Test Methods," Polymer, Vol.39, Number 14, pp.3073~3081, 1998.
- 9) Seussel, H. J., Valenite, G. T., "Friction and Wear of Cemented Carbides," Materials for Friction and Wear Applications, pp. 795~800, 1990.

- 10) Mari, D., Marti, U. and Silva, P. C., "a New Photolitho Graphic Technic to Detect the Local Deformation of Materials: Application to WC-Co Composite," Materials Science and Engineering, A158, pp.203~206, 1992.