

# építőanyag

A Szilikátipari Tudományos Egyesület lapja

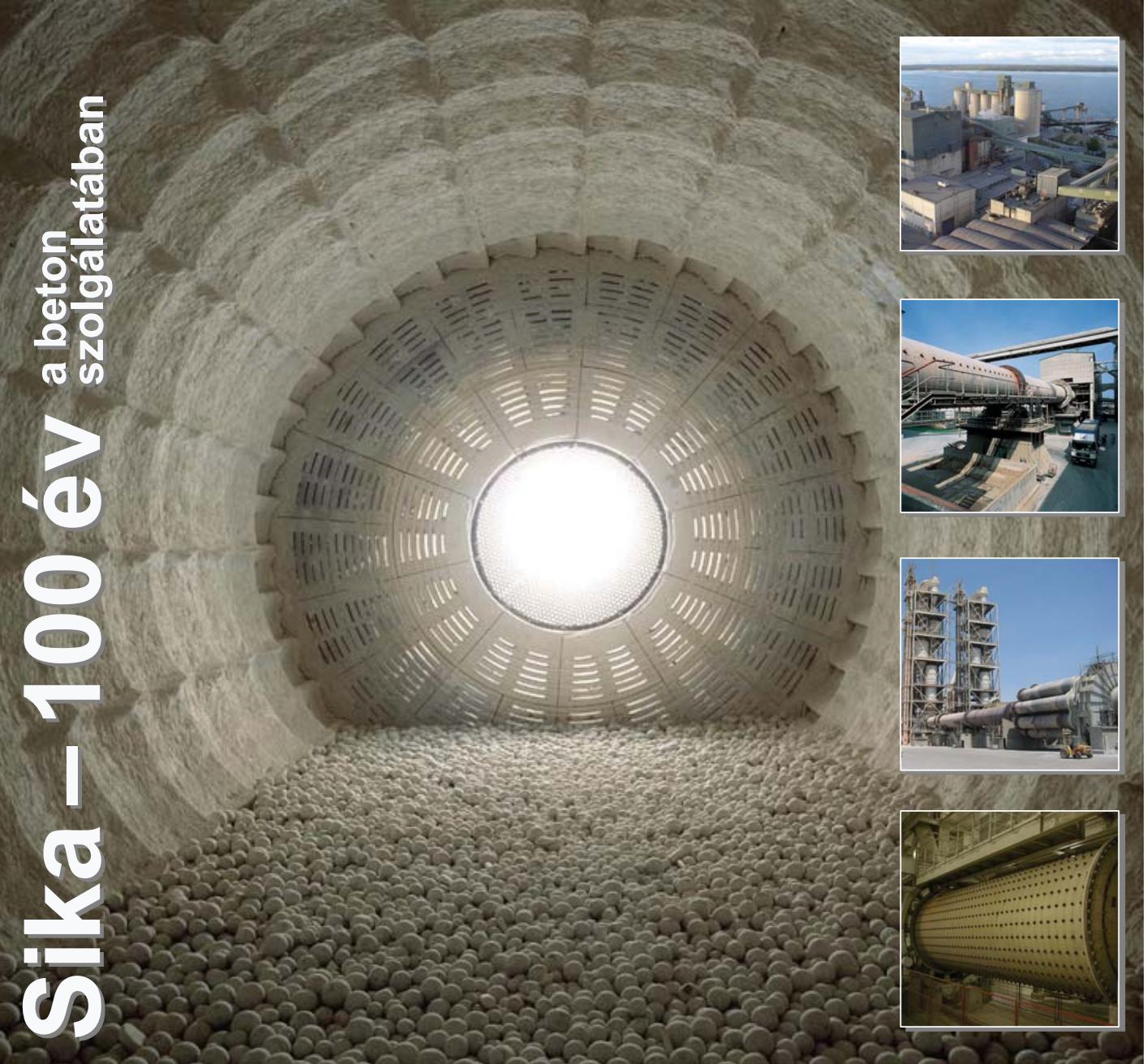
## A TARTALOMBÓL:

- Különböző szemcseméretű porokból előállított  $\text{Al}_2\text{O}_3$  kerámiák szinterelése
- A repedéstágasság változása vasbeton elemek betonfedésén belül
- Titán- és titán-karbid diszperziókkal erősített alumínium-oxid alapú társított anyagok
- Az őrlési folyamat energia-optimalizálása üzemi körülmények között
- Stószolt, nano-hibahelyes film permittivitásáról

2010/3



# Sika – 100 év a beton szolgáltatában



## Sika – a betonminőség garanciája

Megújuló világunkban lejárt a kísérletezések időszaka. Környezetünk fenntartása érdekében kész megoldásokra van szükség, amelyek garantálják a beton tartósságát és problémamentes használatát.

Megfelelő betonminőséget ma már csak nagy szakértelemmel alkalmazott, kiváló anyagokkal lehet elérni. Megoldásaink erre épülnek, és messzemenően figyelembe veszik a gazdaságosság szempontjait is.



**Sika Hungária Kft.**

1117 Budapest, Prielle Kornélia u. 6.  
Tel.: (+361)3712020 Fax: (+361)3712022  
E-mail: info@hu.sika.com, [www.sika.hu](http://www.sika.hu)



**Innovation & Consistency** | since 1910

## TARTALOM

- 66** Különböző szemcseméretű porokból előállított  $\text{Al}_2\text{O}_3$  kerámiák szinterelése  
Sergey N. KULKOV ■ Mihail V. GRIGORIEV
- 69** Egyesületi és szakhírek
- 70** A repedéstágasság változása vasbeton elemek betonfedésén belül  
*BOROSNYÓI Adorján ■ SNÓBLI Iván*
- 74** Egyesületi és szakhírek
- 75** Titán- és titán-karbid diszperziókkal erősített alumínium-oxid alapú társított anyagok  
*Enrique ROCHA-RANGEL ■ David HERNÁNDEZ-SILVA ■ Eduardo TERRÉS-ROJAS ■ Enrique MARTÍNEZ-FRANCO ■ Sebastián DIAZ-DE LA TORRE*
- 78** BAU 2011
- 79** Az őrlési folyamat energia-optimalizálása üzemi körülmények között  
NAGY Lajos
- 84** Stószolt, nano-hibahelyes film permittivitásáról  
Levan S. CHKHARTISHVILI
- 92** Beszámoló a fib 2010. évi kongresszusáról  
SZABÓ K. Zsombor
- 93** Egyesületi és szakhírek

## CONTENT

- 66** Sintering of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ceramics based on different sizes powders  
Sergey N. KULKOV ■ Mihail V. GRIGORIEV
- 69** Society and professional news
- 70** Crack width variation within the concrete cover of reinforced concrete members  
*Adorján BOROSNYÓI ■ Iván SNÓBLI*
- 74** Society and professional news
- 75** Alumina-based composites strengthened with titanium and titanium carbide dispersions  
*Enrique ROCHA-RANGEL ■ David HERNÁNDEZ-SILVA ■ Eduardo TERRÉS-ROJAS ■ Enrique MARTÍNEZ-FRANCO ■ Sebastián DIAZ-DE LA TORRE*
- 78** BAU 2011
- 79** Energy optimization of the grinding process in operating conditions  
Lajos NAGY
- 84** On permittivity of a stacking nano-faulty film  
Levan S. CHKHARTISHVILI
- 92** Report of the International fib Congress 2010  
Zsombor SZABÓ K.
- 93** Society and professional news

**A finomkerámia-, üveg-, cement-, mész-, beton-, téglá- és cserép-, kő- és kavics-, tűzállóanyag-, szigetelőanyag-iparágak szakmai lapja**

### SZERKESZTŐBIZOTTSSÁG - EDITORIAL BOARD

Dr. GÖMZE A. László - elnök/president  
TÓTH-ASZTALOS Réka - főszerkesztő/editor-in-chief  
Prof. dr. TALABÉR József - örökös tiszteletbeli elnök/  
senior president  
WOJNÁROVITSNÉ dr. HRAPKA Ilona - örökös  
tiszteletbeli felelős szerkesztő/senior editor-in-chief

### ROVATVEZETŐK - COLUMNISTS

Anyagtudomány - Materials science -  
Prof. Dr. SZÉPVÖLGYI János  
Anyagtechnológia - Materials technology - Dr. KOVÁCS Kristóf  
Környezetvédelem - Environmental protection -  
Prof. Dr. CSÓKE Barnabás  
Energiagazdálkodás • Energetics - Prof. Dr. SZÜCS István  
Építőanyagipar • Building materials industry -  
Prof. Dr. TAMÁS Ferenc

### TAGOK - MEMBERS

Prof. Dr. Parvin ALIZADEH, APAGYI Zsolt,  
Prof. Dr. BALÁZS György, Dr. BOKSAY Zoltán,  
Prof. Dr. David HUI, Prof. Dr. GÁLÓS Miklós,  
Prof. Dr. Kozo ISHIZAKI, Dr. JÓZSA Zsuzsanna,  
Prof. Dr. KAUSAY Tibor, KÁRPÁTI László,  
Prof. Dr. Sergey N. KULKOV, MATTYASOVSKY  
ZSOLNAY Eszter, Prof. Dr. OPOCZYK Ludmilla,  
Dr. PÁLVÖLGYI Tamás, Dr. RÁCZ Attila,  
Dr. RÉVAY Miklós, Prof. Dr. Tomasz SADOWSKI,  
SCHLEIFFER Ervin

### TANÁCSADÓ TESTÜLET - ADVISORY BOARD

Dr. BERÉNYI Ferenc, FINTA Ferenc, KATÓ Aladár,  
KISS Róbert, KOVÁCS József, Dr. MÍZSER János,  
SÁPI Lajos, SOÓS Tibor, SZARKÁNDI János

A folyóiratot referálja: Cambridge Scientific Abstracts,  
ProQuest.  
A szakmai rovatokban lektorált cikkek jelennek meg.

Kiadja a Szilikátipari Tudományos Egyesület  
Székhely: 1027 Budapest, Fő u. 68.  
Postacím: 1034 Budapest, Bécsi út 122-124.  
Telefon és fax: +36-1/201-9360  
E-mail: info@szte.org.hu

Felelős kiadó: Dr. SZÉPVÖLGYI János SZTE ELNÖK

Egy szám ára: 1000 Ft  
A lap az SZTE tagok számára ingyenes.

A 2010. évi megjelenést támogatja:  
„Az Építés Fejlődéséért” alapítvány

Nyomdal munkák: Sz & Sz Kft.

Tördeiő szerkesztő: NÉMETH Hajnalika

Belföldi terjesztés: SZTE

Külföldi terjesztés: BATTHYANY KULTUR-PRESS Kft.

### HIRDETÉSI ÁRÁK 2010:

B2 borító színes	139 000 Ft + ÁFA
B3 borító színes	128 000 Ft + ÁFA
B4 borító színes	150 000 Ft + ÁFA
1/1 oldal színes	105 000 Ft + ÁFA
1/1 oldal fekete-fehér	58 000 Ft + ÁFA
1/2 oldal fekete-fehér	29 000 Ft + ÁFA

Az elofizetési és hirdetési megrendelő letölthető az SZTE honlapjáról.

A lap teljes tartalma olvasható a [www.szte.org.hu](http://www.szte.org.hu) honlapon.

HU ISSN 00 13-970x INDEX: 2 52 50 ■ 62 (2010) 65-96

### A SZILIKÁTIPARI TUDOMÁNYOS EGYESÜLET

#### TÁMOGATÓ TAGVÁLLALATAI

3B Hungária Kft. ■ Air Liquide Kft. ■ Altek Kft. ■ Anzo Kft.  
Baranya Tégla Kft. ■ Basalt Középkő Kóbányák Kft.  
Berényi Téglaipari Kft. ■ Betonopus Bt. ■ Buda Tégla Zrt.  
Cemkut Kft. ■ Colas-Északkő Kft.  
Complexlab Kft. ■ Deco-Mat Kft.  
Duna-Dráva Cement Kft. ■ G&B Elastomer Trade Kft.  
Gamma-Kerámia Kft. ■ GE Hungary Kft. ■ Geoteam Kft.  
Hunext Kft. ■ Imerys Magyarország Tűzállóanyaggyártó Kft.  
Interkerám Kft. ■ Keramikum Kft. ■ KK Kavics Beton Kft.  
KÖKA Kő- és Kavicsbányászati Kft. ■ Kötés Kft.  
KTI Nonprofit Kft. ■ Kvarc-Asvány Kft.  
Lambda Systeme Kft. ■ Libál Lajos ■ Licht-Tech Kft.  
Magyar Tégla Szövetség ■ Mályi Tégla Kft.  
Messer Hungarogáz Kft. ■ MFL Hungária Kft.  
Mineralholding Co. Ltd.  
MTA KK Anyag- és Környezetkémiai Intézet  
Nagykanizsa Téglaipari Kft. ■ OMYA Hungária Kft.  
Pannon-Perlit Kft. ■ Perlit-92 Kft.  
Saint-Gobain Construction Products Hungary Kft.  
Szema-Máko Kft. ■ SZIKKTI Labor Kft.  
Tégla- és Cserépipari Szolgáltató Kft. ■ Wienerberger Zrt.  
WITEG Kóporc Kft. ■ Xella Magyarország Kft.  
Zalakerámia Zrt. ■ Zsolnay Porcelánmanufaktúra Zrt.

# Sintering of $\text{Al}_2\text{O}_3$ ceramics based on different sizes powders

**SERGEY N. KULKOV** • Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS

**MIHAEL V. GRIGORIEV** • Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS

Received: 25.06.2010. • Érkezett: 2010.06.25. <http://dx.doi.org/10.14382/epitoanyag-jbcm.2010.13>

It have been studied the structure, phase composition and the specific surface of alumina-based powder systems produced by the method of thermal decomposition of hydroxide aluminum and the plasma-spray pyrolysis method. It was shown that in the plasmochemical powder there is a sharp transition to the  $\alpha$ -form in a narrow temperature interval ( $1150$ – $1200$  °C) while for another powder this transition is occurred in wide temperature interval ( $600$ – $1200$  °C). Thus, transformation in plasma-spray powders has an “explosive-like” character. This transition is accompanied by destruction foam-like agglomerates and an increase in the specific surface, which during sintering leads to recrystallization and activation of diffusion processes and high properties.

## 1. Introduction

It is well known that ceramics is a wide used material for production various engine parts possesses high strength, hardness, wear resistance [1, 2], a wide range of thermal and electrophysical properties, chemical and corrosion resistance [3]. However, the presence of pores in the ceramics structure results in a significant decrease of its mechanical strength. One of the ways of increasing the strength of structural ceramic materials is to use nanosized powders with a particle size of several tens of nanometers [4].

The above nanosize powders can be produced using the technique of salt denitration in high-frequency plasma [5, 6]. However, there are not enough data on the properties, morphology and the structure of such powders, in particular alumina, relative to the powder (coarsely crystalline, as a rule), produced by conventional methods [7], although these data are critical at sintering such systems. This is due to the fact that the surface morphology, the fine crystalline structure parameters, the specific surface area and the phase composition of the powder system depend both on the crystallite size, the shape of the particles and the degree of their agglomeration. Therefore, sintering may have various features.

The present work is aimed at studying the features of the phase composition, the specific surface area and the surface morphology of the alumina powder synthesized in the plasmochemical reactor with respect to conventional alumina and sintered ceramics with various contents of the plasmochemical  $\text{Al}_2\text{O}_3$  powder.

## 2. Materials and experimental procedure

Two types of alumina powders have been investigated: alumina produced using the conventional method of thermal decomposition of aluminium hydroxide and the plasma spray pyrolysis of salt water solutions of aluminium (PSP) produced using thermal decomposition of these solutions in high-frequency plasma.

The powders were annealed at the temperatures of  $600$ ,  $800$ ,  $1100$  and  $1200$  °C for one hour. The X-ray studies were carried out using a DRON-UM1 diffractometer with filtered

**Prof. Sergey N. KULKOV**

is head of Department of Ceramics in the Institute of Strength Physics and Materials Science of the Russian Academy of Science since 1989. He has got scientific degrees „Candidate of Physics and Mathematical Sciences” at Tomsk State University in 1981; and „Doctor of Physics and Mathematical Sciences” in 1990.

Since 1992 he's working as professor both in Tomsk State University and in Tomsk Polytechnic University. He has a wide range experiments in research of structural ceramic composites and in development of new material composition and technology of high-tech products. His research works are represented in 5 books, more than 150 articles, 18 patents and many International Symposiums and Conferences. In 1997 he had a Soros Professor grant. At present he is head of chair „Theory of Strength and Mechanic of Solids”, member of „The American Ceramic Society” of „The APMI-International” and the DYMAT Society (France). His scientific activities are the following: ceramic matrix composites

with transformation toughening, transformations and mechanical properties, shockwave treatment of ceramic powders, superplasticity of CMC, ceramic and ceramic reinforced metal fiber with high porosity for medical applications.

**Mihail V. GRIGORIEV**

has finished the Polytechnical Institute of the Siberian Federal University in 2007. At present time he is the post-graduate student of Institute of Strength Physics and Materials Science of Siberian Branch of the Russian Academy of Science under guidance Prof. Kulkov. Theme of his PhD. work is „Features of deformation and fracture of porous alumina ceramics based on nanopowders”.

$\text{CuK}_\alpha$  radiation. The phases were identified by comparison of the X-ray patterns with the ASTM table. The average crystallite size was calculated from widening on small angle peaks [8]. Specific surface area was measured using the BET method on the “Sorbi” unit, with an error of no more than 3%. The SEM studies of powders were taken using the Philips-505 scanning electron microscope.

The mixtures were prepared within the concentration interval from the conventional  $\text{Al}_2\text{O}_3$  to the PSP powder. The powders were mixed in a ball-mill unit for 24 hours, before moulding a 5 wt% polyvinyl alcohol was added into the mixture. A sintering process was carried out at  $1200$ ,  $1300$ ,  $1400$ ,  $1500$  and  $1650$  °C for one hour. Density was measured using the method of hydrostatic weighting, with the residual porosity derived from the density values. Shrinkage was calculated from geometric changes of the samples before and after sintering. An “Instron-1185” unit was used to determine the ultimate compressive strength.

## 3. Results and discussion

### Powders

Phase analysis of the initial powders was indicated the presence of rhombic ( $\alpha$ ), cubic ( $\gamma$ ), FCC ( $\gamma'$ ), hexagonal ( $\epsilon$ ) and tetragonal phases. Annealing of powders at various temperatures leads to a change in the phase content: at an annealing temperature of  $1200$  °C all metastable phases transform into the rhombic modification.

In Fig. 1. it has been plotted the dependences of the  $\alpha$ -phase intensity and the total intensity of the metastable phases vs. the annealing temperature. As one can see, the powders produced

by the conventional method (Fig. 1a) are characterized by a smooth transition to the  $\alpha$ -form starting at 600 °C, while in those obtained by the PSP method (Fig. 1b) the volume of the metastable phases lasts up to much higher temperatures and then, in the narrow temperature range of  $\approx$  1150–1200 °C a sharp transition to the rhombic lattice occurs, i.e. the transition has an “explosive-like” character.

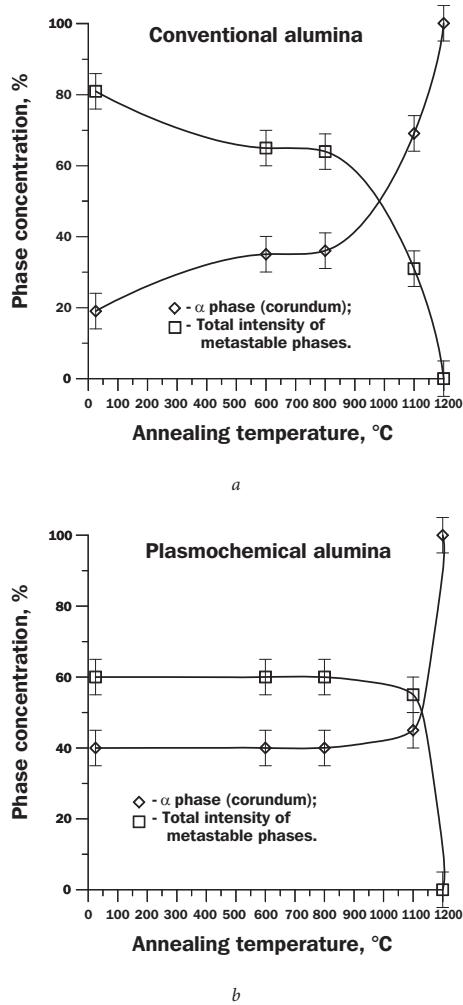


Fig. 1. Changing of phase content in powders vs. annealing temperature  
1. ábra A porok fázisösszetételének változása a hőkezelési hőmérséklet függvényében

Calculation of the average crystallite sizes in the powders at various annealing temperatures showed that in the initial alumina powder the average crystallite size was  $23 \pm 5$  nm, whereas in the PSP powder the average crystallite size was  $18 \pm 5$  nm, i.e. the average crystallite size in both types of powders does not depend on the method of production and is about 20 nm. Annealing of powders at a temperature of 600 °C results in a slight decrease in the average crystallite size values, while at annealing temperatures of 800, 1100 and 1200 °C a slight increase in the crystallite size is observed in both powder systems. At an annealing temperature of 1200 °C the average crystallite size was  $30 \pm 8$  nm for both systems.

The specific surface areas of powders are shown in Fig. 2. In the initial powders conventional and the PSP  $\text{Al}_2\text{O}_3$  the specific surface area is  $75 \text{ m}^2/\text{g}$  and  $60 \text{ m}^2/\text{g}$ , respectively and as one can see from the plots (Fig. 2.), in the first case, a smooth decrease in the specific surface area is observed, whereas the

for PSP powder is characterized firstly by an increase in the specific surface area at 600–800 °C with the following decrease. Annealing of powders at 110 °C results in a sharp decrease of the specific surface area for both systems,  $25.5 \text{ m}^2/\text{g}$  and  $27 \text{ m}^2/\text{g}$ , correspondingly, and at 1200 °C the specific surface area was about  $1 \text{ m}^2/\text{g}$  for both systems.

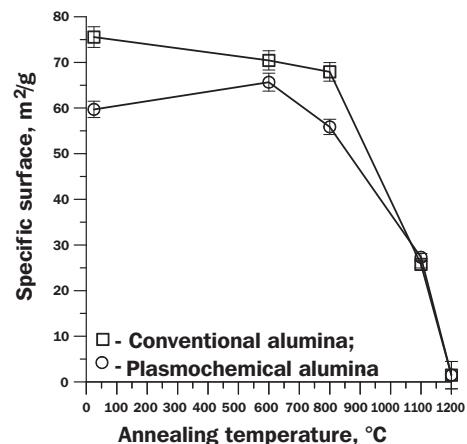


Fig. 2. Specific surface of powders vs. annealing temperature  
2. ábra A porok fajlagos felületének változása a hőkezelési hőmérséklet függvényében

Using these data on specific surface area we are calculated the average diameter of the alumina particles assuming the spherical particle shape, these values were  $20 \pm 3$  nm and  $26 \pm 3$  nm for conventional and PSP correspondingly. Annealing at the temperatures of 600 and 800 °C practically has no effect on the average particle diameter, but annealing at 1200 °C leads to an increase in the size practically 60 times as compared to the initial state. This means that the powders are sintered into dense polycrystal agglomerates thus decreasing the specific surface area of the powders.

These results are confirmed by the scanning electron microscopy, which showed that the initial alumina powder obtained by conventional methods is represented by various porous agglomerates with a size of 30 to 100  $\mu\text{m}$  consisting of dense particles with regular faces. There are also individual dense particles of 5 to 30  $\mu\text{m}$  with a distinctly developed surface relief. The initial alumina PSP powder consists of foam-shaped agglomerates with a very smooth surface whose size varies from tens of nanometers to tens of micrometers. Individual particles are not observed. Fragments both hollow and filled can be seen, with the wall thickness of the hollow fragments being no more than 10 nm. Annealing of alumina at 1100 °C contributes to the destruction of the agglomerates along the interior grain boundaries. Individual particles are destroyed and distinct layer-like structure can be observed. In the PSP powder all the material after annealing at a temperature of 1100 °C is in the aggregated state, with a particle size from 1 to 50  $\mu\text{m}$ . There are also sintered agglomerates consisting of dense filled spherical elements with a size about 200  $\mu\text{m}$ .

### Sintered ceramics

The studies of the density of sintered ceramics depending on the ratio between the conventional and PSP powders in the mixture are shown on Fig. 3. One can see that after sintering at 1200–1400 °C its density practically does not change and is

$1.5 \pm 0.2 \text{ g/cm}^3$ , its increase after sintering at  $1500^\circ\text{C}$  and after sintering at  $1600^\circ\text{C}$  the densities of the samples are equal up to  $3.2 \text{ g/cm}^3$  for samples containing 90% PSP powder. Thus, the concentration dependence of the density looks like a curve with a maximum whose position varies with changing of sintering temperature.

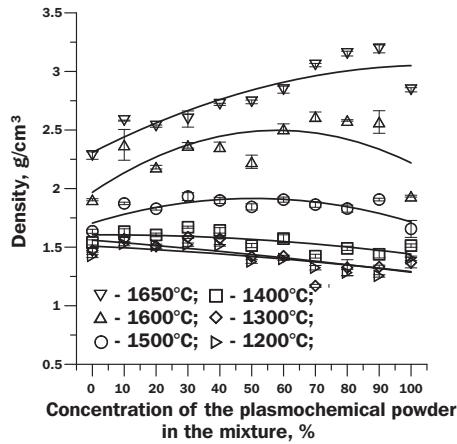


Fig. 3. Density vs. concentration of the PSP powder in the mixture at various sintering temperatures

3. ábra A plazmatermikus por sűrűség-koncentráció összefüggése különböző szintereleső hőmérsékleteken

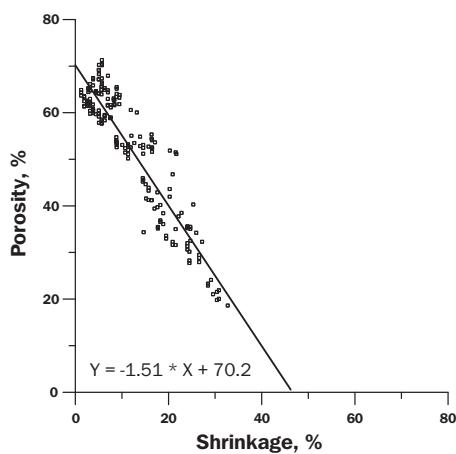


Fig. 4. Porosity vs. shrinkage in ceramics based on alumina  
4. ábra Az  $\text{Al}_2\text{O}_3$  kerámiák porozitás – zsugorodás görbéi

The dependences of the porosity vs. shrinkage are shown on Fig. 4 for studied ceramics. As one can see this plot is linear and suggests a possibility of creating both shrinkage-free ceramics and ceramic with almost theoretical density.

The dependences of the synthesized ceramics density vs. the initial densities are shown in Fig. 5. After sintering at  $1200$  and  $1300^\circ\text{C}$  densification of compacts does not practically occur and all dependences are linear. All lines changes its slopes from the positive to the negative and extrapolation of the straight lines in Fig. 5 (dashed lines) shows them to cross at an initial density value about  $2 \text{ g/cm}^3$ . Thus, we can suppose that if the method of cold pressing is used to achieve the pressing density of  $2 \text{ g/cm}^3$ , then after sintering its density will not change, which suggests a possibility of creating such ceramics free from shrinkage. This is likely to be due to the fact that during

pressing, as a result of a high pressure, agglomerates and particles in the powder are destroyed and deform losing the excess free energy and reducing the surface of the substance-pore interface. Consequently, during the sintering process the diffusion transport of a substance will be hindered owing to the low vacancy concentration gradient on the grain surfaces.

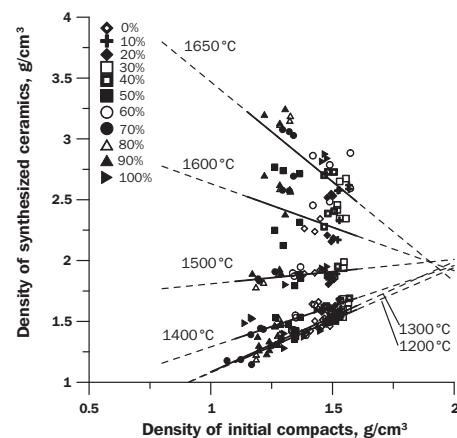


Fig. 5. Dependences of the sintered ceramics density vs. green body density with various concentration of the PSP powder in the mixture

5. ábra A szinterelt testek sűrűségének változása a nyers sűrűség függvényében különböző mennyiségi plazmatermikus port tartalmazó elegyeknél

Compression testing for sintered ceramics showed (Fig. 6) that after sintering at temperatures below  $1500^\circ\text{C}$  the samples were very brittle, and their compressive strength, practically, did not depend on the PSP content in the system and lay within the range of 5 to 50 MPa. Sintering at  $1600$  and  $1650^\circ\text{C}$  resulted in a considerable increase in the compressive strength. After sintering at  $1650^\circ\text{C}$  in the case when the plazmochemical powder prevailed in the compacts, compressive strength increased significantly and the maximum (500 MPa) was achieved in the samples containing 80 wt.% PSP powder.

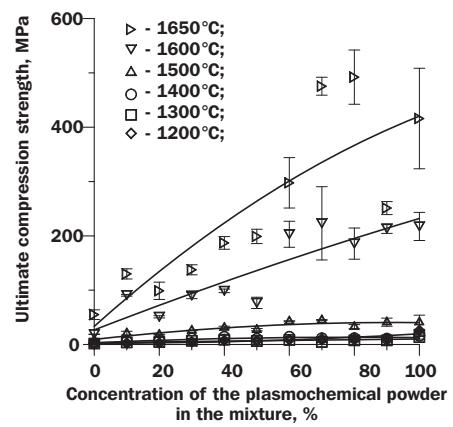


Fig. 6. Ultimate compression strength vs. concentration of the PSP powder in the mixture at various temperatures of sintering

6. ábra A végő nyomósílásgág alakulása a plazmatermikus por koncentrációjának függvényében különböző hőmérsékleteken szinterelt porelegyeknél

So, substitution of the conventional alumina for the PSP  $\text{Al}_2\text{O}_3$  powder leads to increasing the density and strength of corundum ceramics. Apparently, it may be related to the fact that over the range of sintering temperatures from  $1200$  to

1400 °C in the powder compacts from the plasmochemical powder an “explosive” phase transition to the stable  $\alpha$ -form takes place. This “explosive-like” transition is accompanied by the destruction of the foam-like agglomerates and an increase in the specific surface area, which during sintering results in recrystallization and an increase in the substance-pore interface surface. Thus, as new grain boundaries appear during the sintering process activation of diffusion mass transfer occurs due to an increase in the gradient of vacancy concentrations on the additionally formed grain surfaces, i.e. there is activation of the processes which take place during sintering [9].

The composition of 80 wt.% plasmochemical  $\text{Al}_2\text{O}_3$  powder – 20 wt.% alumina allows to produce corundum ceramics with the best properties after sintering. It is likely to be related to the fact that under similar conditions of cold pressing alumina particles, uniformly distributed in the volume of the compact from the PSP powder and ensure a high initial compact density.

#### 4. Conclusions

In the plasma-spray  $\text{Al}_2\text{O}_3$  powder the transition from the nonequilibrium state to the stable one has an “explosive-like” character and lies within a narrow temperature range (1150–1200 °C). During sintering the “explosive” transition in the plasmochemical  $\text{Al}_2\text{O}_3$  powder results in the activation of the diffusion processes of mass transfer as well as sintering.

Linear dependence of porosity on shrinkage has been found for corundum materials with various morphology of the initial particles at various sintering temperatures, which suggests a possibility of creating both shrinkage-free ceramics and that with a density close to theoretical.

The dependences of the final densities of alumina ceramics vs. initial densities are linear and cross at the one point  $\approx 0.5\rho/\rho_{\text{theor}}$  for various sintering temperatures, which imply a possibility of producing shrinkage-free ceramics.

#### 5. Acknowledgments

This work was supported by grants ##5446, P2115, P254, P400 of Russian agency of educations and were carried out by using of equipments of REC-016, TSU.

#### References

- [1] Kulkov S. – Savchenko N.: *Wear behaviour of zirconia-based ceramics under high-speed dry sliding on steel*. Epitoanyag, 2008, No. 3, pp. 62–64.
- [2] Kocserha I. – Gomze L.: *Friction properties of clay compounds*. Applied Clay Science, V. 48, Issue 3, 2010, pp. 425–430.
- [3] Suzdalev I. P. – Suzdalev P. I.: *Nanostructure discreteness and critical dimensions of nanoclusters*. Achievements in Chemistry, 2006, V. 75, No. 8, pp. 715–752.
- [4] Andrievskii R. A. – Glezer A. M.: *Dimension effects in nanocrystalline materials. II. Mechanical and physical Properties*. Physics of Metals and Metal Science, 2000, V. 89, pp. 91–112.
- [5] *Microstructure development of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 13 wt.%  $\text{TiO}_2$  plasma sprayed coating derived from nanocrystalline powders*. / Goberman, D. – Sohn, Y. H. – Shaw, L. et al. Acta Material., 2002, V. 50, pp. 1141–1151.
- [6] Troitskii, V. N.: *Production of ultrafine powders in high-frequency plasma // High-Frequency Plasma Generators: physics, engineering, application*. / Batenin, V. M. – Klimovskii, I. I. – Lysov, G. V. et al., M.: Energatomizdat., 1988, pp. 175–221.
- [7] Budnikov, P. P.: *New ceramics*. – M.: Literature publishing house on building, 1969. pp. 124–187.
- [8] Shabanova, N. A. – Popov V. V. – Sarkisov P. D.: *Chemistry and technology of nanodispersive oxides*. Textbook., M.: IKC “Akademkniga”, 2007, pp. 82–96.
- [9] Anciferov, V. N. – Bobrov, G.V.: *Powder metallurgy*. – M.: Metallurgy, 1987. pp. 250–170.

#### Különböző szemcseméretű porokból előállított $\text{Al}_2\text{O}_3$ kerámiák szinterelése

Alumínium-hidroxid termikus bontásával, illetve plazaszórásos pirolízisével készített  $\text{Al}_2\text{O}_3$  porrend-szerék szerkezetét, fázisviszonyait és fajlagos felületet vizsgáltuk. Azt találtuk, hogy hőkezeléskor a plazmatermikus por már viszonylag szűk (1150–1200 °C) hőmérséklet-tartományban átalakul  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -dá, míg a másik pornál ez az átalakulás sokkal szélesebb (600–1200 °C) tartományban megy végbe. A plazmatermikus porból tehát „robbanásszerűen” alakul ki  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . A fázisátmenet során szétesnek a habszerű agglomerációk, növekszik a fajlagos felület, és ez a szinterelés során átkristályosodáshoz, a diffúziós folyamatok felgyorsulásához, ezáltal a tulajdonságok javulásához vezet.

Ref.: <http://dx.doi.org/10.14382/epitoanyag-jbcm.2010.13>

Kulkov, S. N. – Grigoriev, M. V.: *Sintering of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ceramics based on different sizes powders*. Építőanyag, 62. évf. 3. szám (2010), 66–69. p.

## ELKÖLTÖZTÜNK!

A Szilikátipari Tudományos Egyesület irodája  
2010. szeptembertől új helyre költözött.

**Új címünk: 1034 Budapest, Bécsi út 122-124.  
(A SZIKKI-nél)**

További elérhetőségeink nem változtak:

Telefon: +36-1/201-9360 ■ Fax: +36-1/201-9360 ■ Mobil: +36-20/431-0138

E-mail: [info@szte.org.hu](mailto:info@szte.org.hu) ■ Internet: [www.szte.org.hu](http://www.szte.org.hu)

Az Egyesület munkarendje is változatlanul a következő:

Irodánk hétfőtől csütörtökig 8–13 óráig tart nyitva.

Nyitvatartási időn kívül üzenetrögzítőn tudjuk fogadni telephónhívásaiat.



# Crack width variation within the concrete cover of reinforced concrete members

**ADORJÁN BOROSNYÓI** • BME Dept. of Construction Materials and Engineering Geology  
▪ adorjan.borosnyoi@gmail.com

**IVÁN SNÓBLI** • BME Dept. of Construction Materials and Engineering Geology

Received: 31.07.2010. • Érkezett: 2010.07.31. <http://dx.doi.org/10.14382/epitoanyag-jbcm.2010.14>

Crack width in reinforced concrete structures is usually considered to be constant within the concrete cover by design codes. This simplification can lead to inaccurate or uneconomical design and it is completely misleading for a possible crack repair design. Aim of present experimental studies is to investigate the application possibilities of PU injection resins for active cracks in dynamically loaded structural concrete members. Present paper summarizes the results of the preliminary studies carried out with epoxy injection resin for a detailed survey of the variation of crack widths within the concrete cover of reinforced concrete tensile members. The paper highlights the significance of different concrete covers on the variation both of internal and surface crack widths, confirms several findings of previous studies including the influence of the so-called Goto cracks, and appreciates the recently developed proposal of the **fib** Model Code 2010 concerning the variation of the crack width along the concrete cover in the form of a power function.

Keywords: crack width, crack pattern, concrete cover, resin injection

## 1. Introduction

Cracking of concrete structures due to bending or tension has usually great significance on structural behaviour. Structural cracks can influence both serviceability and durability of structural members. From the serviceability point of view, the reduction of stiffness and increase of deformations, the possible water leakage through the cracks and the aesthetical concerns can be mentioned. From the durability point of view, the possible attack of steel corrosion and the reduced service life of structures can be in focus. Several papers discussed the impact of crack width on the corrosion of steel embedded in concrete [1, 2, 3, 4, 5, 6]. Results are controversial, however, it was clearly demonstrated that the corrosion tendency and rate of corrosion of steel embedded in concrete are independent from the surface crack widths and can be considerably accelerated in the presence of chloride ions. The pattern and width of the cracks inside the concrete cover is frequently different from that observed on the surface of the member, nevertheless, structural cracks usually follow the stress trajectories developed by loading [7, 8, 9, 10, 11]. Structural cracking of reinforced concrete can be avoided only with full prestressing.

The repair methods are different during the repair of unexpected or excessive cracking of concrete according to the targeted objective of the repair that can be the restoration of strength or stiffness, the improvement of the functional performance (e.g. watertightness), the improvement of appearance or the improvement of durability. Methods cover resin injection, routing and sealing technique, grouting, drypacking, gravity filling, impregnation and overlays or surface coatings. Repair methods also depend on the expected behaviour of the cracks (i.e. stabilized or active cracks).

## Dr. Adorján BOROSNYÓI

Civil engineer (MSc), PhD, Associate Professor at BME Dept. of Construction Materials and Engineering Geology. Main fields of interest: cracking and deflection of reinforced concrete, application of non-metallic (FRP) reinforcements for concrete structures, bond in concrete, non-destructive testing of concrete. Member of the **fib** Task Group 4.1 „Serviceability Models“ and Chairman of the SZTE Concrete Division.

## Iván SNÓBLI

Civil engineer (BSc) student at BME Dept. of Construction Materials and Engineering Geology. Main fields of interest: cracking of reinforced concrete, injection of cracks in concrete, use of polymer resins in concrete construction.

## 2. Significance and objectives of present studies

Technical literature and practical repair experiences demonstrated that force transmitting injection of concrete by epoxy resins is possible through cracks having widths higher than 0.05 mm [12]. On the other hand, dynamically loaded structural members could not be sealed with epoxy resins as they are rather brittle polymers. Elastomeric or PU resins are available for the permanent sealing of active cracks. The dynamic crack movements can be absorbed by the flexibility of these resins. Secure sealing needs the resin to be available in adequate thickness, therefore, the dynamic crack bridging action of the resins is supposed to be violated for small crack widths like that of 0.05 mm.

Present experimental studies targeted the laboratory testing of low viscosity PU injection resins within cracks of the widths of 0.05 to 0.50 mm. Main focus of the studies is the dynamic crack bridging action and sealing capacity of resins within cracks of small crack widths. Present paper summarizes the results of the preliminary studies on mapping of internal crack widths within the concrete cover of reinforced concrete tensile elements.

## 3. Previous studies

It is indicated in the technical literature that the surface crack width of structural elements can be considerably higher than the crack width available at the level of the steel reinforcement. Results demonstrated that surface crack widths may be two to ten times the crack width close to the steel reinforcement [2, 7, 8, 10, 11]. It was also found that despite cracks are originated at the surface of the steel reinforcement they are often confined to almost zero width at the very vicinity of the steel reinforcement. Fig. 1. gives experimental result of Beeby (1978) indicating considerable differences between surface

crack width and crack width close to the steel reinforcement [2]. Husain and Ferguson (1968) found that the crack width at the level of the steel reinforcement is independent from the thickness of the concrete cover but the surface crack widths were found to be proportional with the thickness of the concrete cover [8]. Results of Broms (1965) confirmed these findings and it was also demonstrated that the surface crack width is almost linearly proportional with the tensile stress in the steel reinforcement but the influence eliminates near to the reinforcement [7]. Similar conclusions were found by Tammo and Thelandersson (2006) [11].

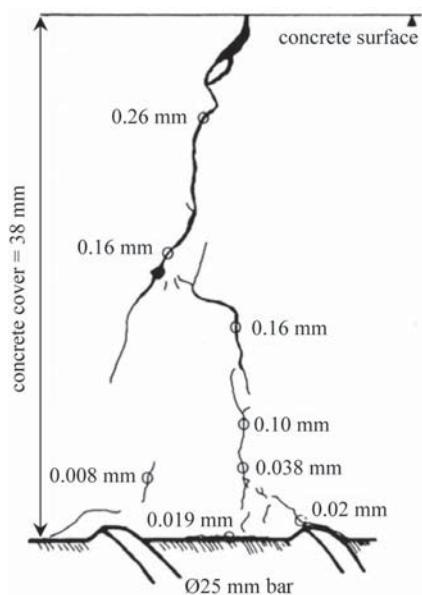


Fig. 1. Variation of crack width within a concrete cover of 38 mm [2]  
1. ábra Repedéstágasság változása 38 mm-es betonfedésben belül [2]

#### 4. Testing method

Reinforced concrete tie elements of  $120 \times 120$  mm cross section and 900 mm length were prepared for present experimental studies with one single Ø20 mm deformed steel reinforcing bar placed either concentrically or eccentrically. Concrete covers were 20, 40, 60, 80 mm for the eccentric specimens and 50 mm for the concentric specimens. Self compacting concrete of  $f_{cm} = 82.6$  N/mm<sup>2</sup> average standard cube compressive strength was used. Specimens were loaded monotonically, deformation controlled (at a loading rate of 0.5 mm/min) with a 600 kN capacity universal testing machine (Instron 1197) up to a stabilized cracking condition with maximum surface crack width of at least 0.30 mm. Typical test arrangement is given in Fig. 2. Load-deformation responses were recorded digitally with a HBM Spider8 multi-channel electronic PC measurement unit and a portable computer with HBM Catman professional measurement software. Loading never exceeded the maximum load of 150 kN to avoid yielding of the steel reinforcement. The applied actual maximum load was maintained for 12 to 18 hours during which the structural cracks were injected and the resin was allowed to set. Main focus of present studies was on the structural cracks that reach the concrete surface to be injected, therefore, the injection was carried out from the surface of the members through plastic injecting packers. As

being a preliminary study for the upcoming PU injection tests, the detailed mapping of the internal crack width variation within the concrete cover was targeted during the tests. Therefore, high strength, brittle epoxy resin was selected for the injection. Cracks were sealed at the concrete surface before injection by a rapid set epoxy resin (MC-Quicksolid') and the injection was carried out by a very low viscosity (95 mPa·s), high strength (85 N/mm<sup>2</sup>) injection epoxy resin (MC-DUR 1264 KF'). The cracks were maintained in their original, loaded position and the axial load was released only after the resin was allowed to set. Surface crack pattern and surface crack widths were recorded and then the specimens were cut open by a high speed diamond saw to make the crack widths visible throughout the concrete cover. Crack widths were recorded by a hand microscope (magnification of 0.01 mm) at every 2 mm along each crack. Typical detail is shown in Fig. 3. In this way, eight cut surfaces were available for each crack. Concrete compressive strength and Young's modulus tests were also carried out on the same day of the injection to complete the tests.

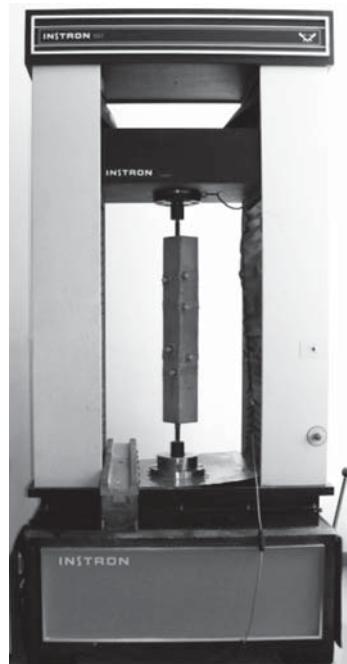


Fig. 2. Typical test arrangement  
2. ábra Jellegzetes vizsgálati elrendezés

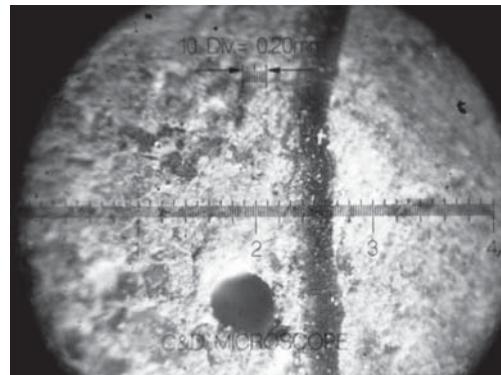


Fig. 3. Typical detail of crack width reading  
3. ábra Repedéstágasság leolvasás jellegzetes részlete

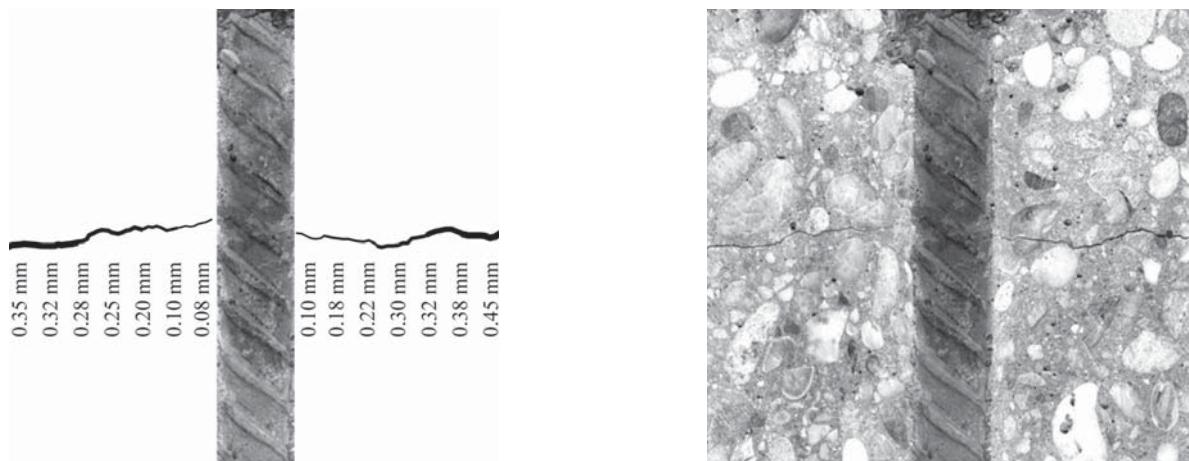


Fig. 4. Variation of crack width for specimen with concentric steel reinforcement (concrete cover of 50 mm)  
4. ábra. Repedéstágasság változása központosan elhelyezett acélbetét mellett (50 mm betonfedés)

## 5. Results and discussion

Surface crack widths were recorded both under loading and following the release of the axial load – after the injection resin was allowed to set. It was realized that the surface crack widths did not change by the unloading procedure, therefore, the injection was found to be effective and the cracks can be supposed to be maintained in their original, as loaded position. The cut open specimens demonstrated that the injection material was able to penetrate as deep as the level of the steel reinforcement, filling all the cracks even with the smallest crack widths of 0.01 to 0.02 mm. The resin filled cracks were visible and all the crack widths could be read accurately. One representative result for a specimen with concentric position of the steel reinforcement (concrete cover of 50 mm) is indicated in Fig. 4.

Readings of crack widths along the concrete cover corresponding to a specimen with eccentric position of the steel reinforcement (concrete covers of 20, 40, 60, 80 mm) are indicated in Fig. 5. It can be realized that the variation of the crack width is non-uniform and nonlinear along the concrete cover. Results also indicate that the different concrete covers

result in different local stiffnesses of the tensile member. Higher stiffness parts apparently collect the deformations and higher crack widths are resulted. If one compares the observed crack widths at a distance of e.g. 20 mm from the steel reinforcement 0.11 mm, 0.15 mm, 0.20 mm and 0.32 mm could be found corresponding to the concrete covers of 20 mm, 40 mm, 60 mm and 80 mm, respectively. On the other hand, the crack width at the level of the steel reinforcement is found to be independent from the actual concrete cover that is in accordance with the results introduced in the technical literature.

A further remarkable phenomenon can be also seen in Fig. 5: the tendency of the change of the crack width is considerably different in the close vicinity of the steel reinforcement (i.e. within a distance of 10 to 15 mm) than in the outer parts of the concrete cover. The apparent limits of these areas are indicated with arrows in the diagrams and seem not to be depending on the actual concrete cover. These observations confirm the presence of secondary micro-cracks (i.e. Goto cracks) at the surface of the steel reinforcement (schematically shown in Fig. 6, after Goto, 1971 [9]). The secondary micro-cracks represent a smeared deformation field in the close vicinity of the steel reinforcement and influence the crack width of the macroscopic

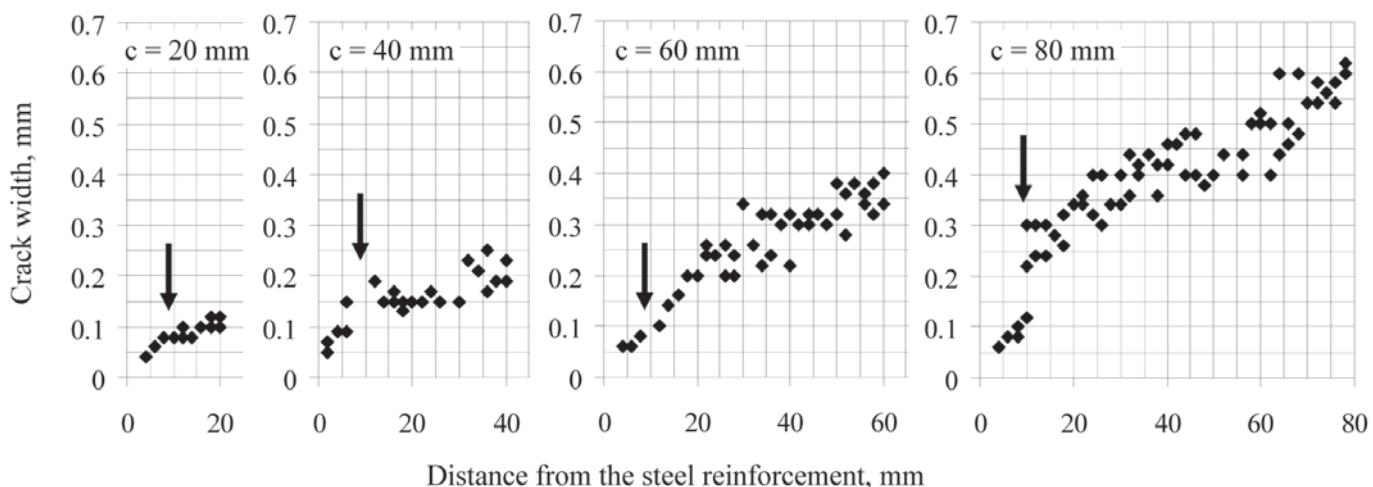


Fig. 5. Variation of crack width for specimens with eccentric steel reinforcement (concrete covers of 20, 40, 60, 80 mm)  
5. ábra. Repedéstágasság változása különlegesen elhelyezett acélbetét mellett (20, 40, 60, 80 mm betonfedés)

structural cracks. Outside this region the deformation of the concrete cover governs the variations of the crack widths.

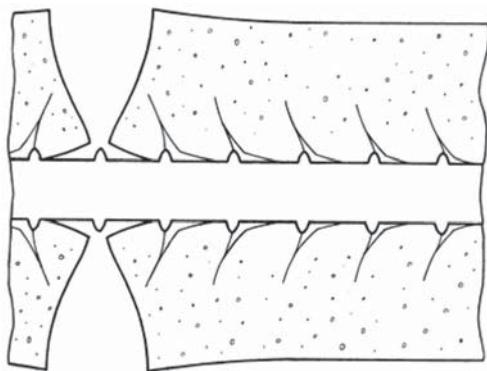


Fig. 6. Schematic representation of secondary micro-cracks (Goto cracks) at the surface of the steel reinforcement [9]  
6. ábra Acélbetét felületén kialakuló másodlagos mikro-repedések (írn. Goto-repedések) sematikus ábrázolása [9]

## 6. The role of the concrete cover

Neither design codes nor technical papers or reports give indication about the variation of crack width within the concrete cover or the increase of surface crack width due to increasing concrete cover, however, it could be an important part of serviceability limit state (SLS) design. Calculated (design) crack widths are usually determined at the level of the steel reinforcement and the crack width is assumed to be constant over the concrete cover. The Chapter 7.6 of the fib Model Code 2010 first complete draft document is the only design code available in which one can find a reference to the influence of concrete cover on crack width [13]. The Model Code 2010 proposes a generalized formula to find the crack width ( $w_d^*$ ) at any distance from the steel reinforcement as follows:

$$w_d^* = w_d + \Delta w_d$$

where:

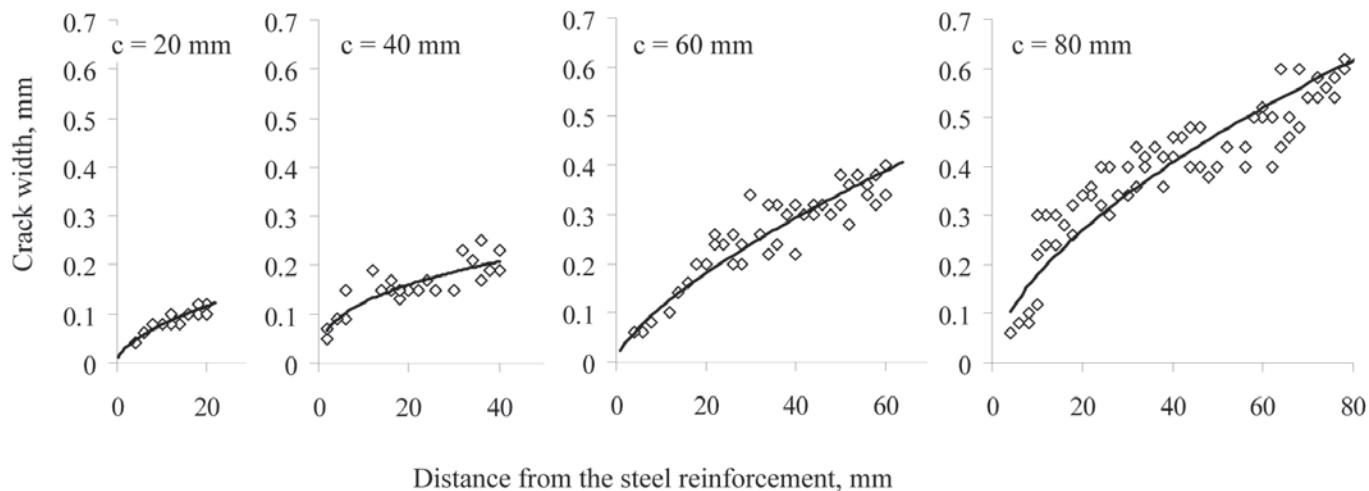


Fig. 7. Regression power function curves for the variation of crack width for specimens with eccentric steel reinforcement (concrete covers of 20, 40, 60, 80 mm)  
7. ábra Repedéstágasság betonfedésen belüli változásának ábrázolása hatványfüggvény alakjában; különösen elhelyezett acélbetét (20, 40, 60, 80 mm betonfedés)

$w_d$  denotes the design crack width calculated at the level of the steel reinforcement

$\Delta w_d$  denotes the crack width increase within the concrete cover due to shear lag that has to be calculated as a function of the concrete cover ( $c$ ). The general form of the function is  $\Delta w_d = A \times c^\beta$ , where  $A$  is a function of concrete compressive strength ( $f_{cm}$ ) and the effective reinforcement ratio ( $\rho_{s,ef}$ ) and  $\beta$  is an empirical constant  $0 < \beta < 1$

It can be seen that the Model Code 2010 does not provide a proposal that can be used directly, only the supposed relationship is given between the concrete cover and the crack width [13].

Present experimental results, however, confirm the supposed existence of a power function that could be found between the concrete cover and the variation of the crack width. Fig. 7. represents the measured data given earlier in Fig. 5 together with power function trend curves determined with regression analysis. It can be realized that the variation of the crack width along the concrete cover can be described reasonably well with power functions. Parameter analysis is not possible to be carried out for present experimental results as only one type and strength of concrete as well as one reinforcement ratio was applied. The empirical constant  $\beta$  was found to be in the range of  $\beta = 0.4$  to  $0.7$  that further ratifies the supposed relationship given in the Model Code 2010. Present experimental results indicate the need of further laboratory studies in the field.

## 7. Conclusions

Present paper summarized the results of preliminary studies on the variation of crack widths within the concrete cover of reinforced concrete tensile members. During present tests the specimens (both with concentrically and eccentrically placed steel reinforcements) were precracked and injected with low viscosity, high strength epoxy resin. Results demonstrated that the selected injection material is suitable to maintain the structural cracks in their original, loaded position after

releasing the axial load. The observed variation of crack widths confirmed the results of previous studies by several authors. It was demonstrated that the surface crack width is strongly dependent on the actual concrete cover, however, the crack width at the level of the steel reinforcement was found to be independent from the concrete cover. Test results clearly indicate the influence of secondary micro-cracks (Goto cracks) on the crack width of the macroscopic structural cracks and the possible extent of the micro-cracked zone around the steel reinforcement was also localized. Test results confirm the potential of the proposal of the **fib** Model Code 2010 for the relationship between the concrete cover and the crack width in the form of a power function. The preliminary studies resulted detailed general information about the internal crack pattern and crack width variation within the concrete cover providing an appropriate preparation for the PU injection resin studies.

## 8. Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the technical assistance of Mr. Csaba Pethő, Mr. Péter Kirinovics, Mr. Péter Kávai, Mr. József Minkovits and Mr. Márk Hatala during the specimen preparation and injection tasks. The authors express their gratitude to Mr. László Hégeley (MC Bauchemie Ltd.) for providing test materials. The authors appreciate the help of Mr. Péter Tisza, Ms. Enikő Kácsor, Mr. Daniel Aldous and Ms. Katalin Szilágyi during laboratory measurements and evaluations. The authors are obliged to Dr. Andor Windisch for the thorough proofread of the manuscript.

## References

- [1] Schiessl, P.: *Zur Frage der zulässigen Rissbreite und der erforderlichen Betondeckung im Stahlbetonbau unter besonderer Berücksichtigung der Karbonatisierung des Betons*, Deutscher Ausschuss für Stahlbeton, Heft 255, Berlin, 1976
- [2] Beeby, A. W.: *Corrosion of reinforcing steel in concrete and its relation to cracking*, The Structural Engineer, March 1978, pp. 77-81.
- [3] Rehm, G., Frey, R., Nürnberg, U.: *Versuche zur Ermittlung der Korrosionsempfindlichkeit von Bewehrungsstählen, insbesondere aber von Spannstählen bei teilweise vorgespannten Bauwerken*, Forschung Straßenbau und Straßenverkehrstechnik, Heft 309, 1989
- [4] Kellner, T., Menn, C.: *Der Einfluss von Rissen auf die Bewehrungskorrosion*, Beton- und Stahlbetonbau, Heft 2, 1993, pp. 47-51.
- [5] Otsuki, N., Miyazato, S., Diola, N. B., Suzuki, H.: *Influences of Bending Crack and Water-Cement Ratio on Chloride-Induced Corrosion of Main Reinforcing Bars and Stirrups*, ACI Materials Journal, Vol. 97, Issue 4, July 2000, pp. 454-464.
- [6] Darwin, D., Lindquist, W., Browning, J., Miller, G.: *Effect of Cracking on Chloride Content in Concrete Bridge Decks*, ACI Materials Journal, Vol. 103, Issue 6, July 2006, pp. 467-473.
- [7] Broms, B.: *Crack width and crack spacing in reinforced concrete members*, ACI Journal October 1965, pp. 1237-1256.
- [8] Husain, S. I., Ferguson, P. M.: *Flexural Crack Widths at the Bars in Reinforced Concrete Beams*. Center for Highway Research, The University of Texas at Austin, Research Report No. 102, 1F, 1968.
- [9] Goto, Y.: *Cracks formed in concrete around deformed tension bars*, ACI Journal, April 1971, pp. 244-251.
- [10] Yannopoulos, P. J.: *Variation of concrete crack widths through the concrete cover to reinforcement*. Magazine of Concrete Research, 1989, 41, No. 147, pp. 63-68.
- [11] Tammo, K., Thelandersson, S.: *Crack opening near reinforcement bars in concrete structures*. Structural Concrete, 2006, 7, No. 4, pp. 137-143.
- [12] ACI (American Concrete Institute): *Causes, Evaluation, and Repair of Cracks in Concrete Structures*, ACI 224.1R-07, 2007, 22 p.
- [13] **fib** (fédération internationale du béton): *Model Code 2010 First complete draft*, Vol. 2., **fib** Bulletin No. 56, 2010, 288. p.

## A repedéstágasság változása vasbeton elemek betonfedésén belül

Jelen cikk összefoglalta húzott vasbeton elemek terhelés alatt kuijektált repedései repedéstágasságának vizsgálatát. Az eredmények igazolták, hogy a kiválasztott injektáló anyaggal a legkisebb repedéstágasságú repedések is kitölthetők injektáló anyaggal, és a repedések a megterhelés során kialakult állapotukban tarthatók tehermentesítést követően is. Az injektáló anyaggal telített próbatesteket kővágó géppel felvágtuk, és a repedéstágasságok változását a betonfedésben fölmértük. Az eredmények rámutattak, hogy a betonelem felszínén mérhető repedéstágasság nemlineárisan függ az aktuális betonfedéstől, ugyanakkor a betonacél felületén kialakuló repedéstágasság mértéke nem függ a betonfedés mértékétől. A vizsgálatok igazolták a betonacélok körül kialakuló másodlagos mikro-repedések (ún. Goto-repedések) jelenlétéét és rámutattak e zóna kiterjedésének mértékére. Az eredmények alátámasztják a **fib** Model Code 2010 nemzetközi mintaszabvány javaslatát, amely a repedéstágasság betonfedésen belüli változását hatványfüggvény alakjában javasolja felvenni.

Kulcsszavak: repedéstágasság, repedéskép, betonfedés, műgyanta injektálás

Ref.: <http://dx.doi.org/10.14382/epitoanyag-jbcm.2010.14>

Borosnyói, A. – Snóbli, I.: *Crack width variation within the concrete cover of reinforced concrete members*. Építőanyag, 62. évf. 3. szám (2010), 70-74. p.

## VÁLTOZNAK AZ EGYESÜLETI TAGDÍJAK!

A Szilákatápi Tudományos Egyesület  
Intéző Bizottsága

2010. február 9-i ülésén az Egyesület  
tagsági díjának emeléséről határozott.

A 65/10/IB határozatot a XXXIII. Küldött-  
gyűlés 2010. május 19-én elfogadta.

Ennek értelmében a tagdíjak a következő-  
képpen változnak 2011-től:

	Tagdíj 2010-ben	Tagdíj 2011-től
Rendes tagok	3000 Ft	5000 Ft
Diák és nyugdíjas tagok	1000 Ft	2000 Ft

Megértésüket köszönjük!

Az Egyesület vezetősége

1%

## Tájékoztató közlemény

A magánszemélyek 2008. évi személyi  
jövedelemadójának 1%-ából

Egyesületünk

442 755 Ft összegben részesült.

Minden rendelkezőnek köszönjük  
a támogatást!

az SZTE vezetősége

# Alumina-based composites strengthened with titanium and titanium carbide dispersions

**ENRIQUE ROCHA-RANGEL** • Universidad Politécnica de Victoria

**DAVID HERNÁNDEZ-SILVA** • Departamento de Ingeniería Metalúrgica

**EDUARDO TERRÉS-ROJAS** • Laboratorio de Microscopía Electrónica de Ultra Alta Resolución

**ENRIQUE MARTÍNEZ-FRANCO** • CIITEC-IPN

**SEBASTIÁN DÍAZ-DE LA TORRE** • CIITEC-IPN

Received: 05.11.2009. ■ Érkezett: 2009.11.05. <http://dx.doi.org/10.14382/epitoanyag-jbcm.2010.15>

The synthesis of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -based composites having different amount of fine titanium and titanium-dispersed carbide reinforcement-particles has been explored. Two experimental steps have been set for the synthesis; namely, solid sintering of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -titanium powders which were thoroughly mixed under high energy ball-milling, pressureless-sintered and then for the second step it was induced formation of titanium carbide at 500 °C by the cementation packing process. SEM analyses of the microstructures obtained in cemented bodies were performed in order to know the effect of the activated carbon used as cementant on the microstructure of titanium for each studied composite. It was observed that a titanium carbide layer growth from the surface into the bulk and reaches different depth as the titanium content in the composites was increased. The use of reinforcing titanium significantly enhanced density level and fracture toughness of the composites.

Keywords: ceramic-matrix composites, particle-reinforcements, fracture toughness

## Introduction

$\text{Al}_2\text{O}_3$  is considered a valuable industrial material and the most widely used ceramic. It possesses good mechanical properties such as: high hardness, high compressive strength, good chemical and thermal stability [1–2]. However, its applications as a structural material have been limited by its low fracture toughness and low-fracture strength. This is because cracks easily propagate in this ceramics and therefore they might fail unpredictably in service. The incorporation of several reinforcement materials such as; ceramics, metals and intermetallics into an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  matrix forming a composite material has been proved to be an effective experimental route which improves toughness and mechanical strength of the composites matrix [3]. Thus, composites can be constituted in some cases of carbide ceramics, oxide ceramics and metals, and they can be used, for example in application at high temperatures such as in the construction of gas turbine engines in order to increase their thermal cycle efficiency [4–5]. Therein, the mechanical and physical properties of such type of composites have been studied, as well as their production processes [6–8]. In spite of this, the high temperature cementation of metal-dispersed carbide composites has not been investigated in detail and there are not sufficient reports on the high temperature cementation of thermal barrier composite-coatings [9].

The Pack Cementation process has been used for many years to develop protection coating in different materials. Here the body is essentially heat treated in a reactive environment as to chemically alter the surface region, thus forming ceramic compounds that improve corrosion and heat resistance behavior. Variables that affect the quality of coating include body composition, powder bed composition, and heat treating conditions such as temperature, time and furnace atmosphere.

## Dr. Enrique ROCHA-RANGEL

Actually is titular professor at the Politechnique University of Victoria in Tamaulipas Mexico. He has gotten his bachelor and master in Metallurgical Engineering by the IPN. His doctoral was in the field of Metallurgy and Materials in the IPN. Also he has had Research Stay and Postdoctoral Studies in The Toyohashi University of Technology, Japan and Oak Ridge National Laboratory, USA respectively. His main field of work is the study of composite materials reinforced with different metals, ceramics and polymers, from where he has written several works.

## Dr. David HERNÁNDEZ-SILVA

Actually is titular professor at the Metallurgy Engineering Department of the National Institute Politechnique (IPN) in Mexico City. He has gotten his bachelor and master in Metallurgical Engineering by the IPN. His doctoral was in the field of Metallurgy in the Max Planck Institute of Germany. His main field of work is the study and characterization of composite materials and the superplasticity of metals, from where he has written several works.

## Dr. Eduardo TERRÉS-ROJAS

Actually he has a research position in the Mexican Institute of Petroleum. He has gotten his bachelor in Physical Engineering by the UAM, his master was in the field of ceramic materials in the Materials Institute of UNAM, and his doctoral studies was in the field of nanomaterials in the IPICyT, all of these Institutions are localized in Mexico. His main field of work is the study and characterization of composite materials, from where he has written several works.

## Dr. Enrique MARTÍNEZ-FRANCO

Actually is titular professor in the Research and Innovation Technology Center of the IPN. He has gotten his bachelor and master in Metallurgical Engineering by the IPN. His doctoral was in the field of Ceramic Materials in the Hamburg Technology from Germany. His main field of work is the study and mechanical characterization of composite materials, from where he has written several works.

## Dr. Sebastián DÍAZ-DE LA TORRE

Actually is titular professor in the Research and Innovation Technology Center of the IPN. His bachelor studies were in the field of the Chemistry Engineering by the Autonomous Zacatecas University in México. He has gotten his master degree in Metallurgical Engineering by the IPN. Whereas, his doctoral studies were in the field of the Materials Processing in the Kyoto University, Japan. He had worked for more than 10 years as an invited researcher in the Technological Research Institute of Osaka, Japan. His main field of work is in the referent to production and characterization of structural materials, from where he has written several works.

Since elemental carbon may diffuse throughout an oxide matrix at high temperatures, the metallic particles dispersed in a matrix can consequently be cemented. In turn, the crystallographic volume of such metallic-oxide's dispersions will expand, thus inducing micro stresses accumulation in the surrounding matrix. As result, fissures can nucleate in the neighboring matrix upon the stresses fraction generated by the volume expansion. The later is particularly true if the magnitude of compressive stresses reaches the ultimate fracture strength. Inevitably, after multiple cracks formation, the composite undergoes catastrophic fracture. It is then important designing composites for high temperature applications, and so does their analysis behavior at high temperature-cementation. The later is the experimental aim of this work.

## Experimental procedure

Composite materials were prepared using two consecutive steps. First, titanium-dispersed oxide aluminium composites

were prepared using precursor powders of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (99.9%, 1  $\mu\text{m}$ , Sigma, USA) and Ti (99.9%, 1–2  $\mu\text{m}$ , Aldrich, USA). The amount of powder was selected as to obtain  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -based composites having 0.5, 1, 2 and 3 vol% of Ti. The powder mixture was ball-milled in a commercial high energy mill (Simoloyer) using  $\text{ZrO}_2$  media (with  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -inner coating to avoid contamination), the rotational speed of which was set to 400 rpm for 8 h. The ball-to-powder volume ratio was set to 20:1. Using milled powder mixtures, cylindrical samples of 2 cm in diameter and 0.3 cm thick were fabricated by uniaxially pressing 2 grams at 250 MPa. Cold-pressed green samples were then pressureless sintered PLS in an electric furnace using argon atmosphere. Heating rate was set to 5  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , sintering temperature was 1500  $^{\circ}\text{C}$  and holding time 1 h. After sintering, furnace was turned off and samples were left inside it for gradual cooling. Then for second step the composites were cemented in vacuum as follows. The composite powder produced as described before was placed inside a graphite-made container as it can be seen in Fig. 1. Inside the container the sintered-compact sample was totally surrounded by the cementing medium (powdered activated carbon) and then heated in vacuum up to 500  $^{\circ}\text{C}$  for 1 h. The later set arranged in order to induce carbon diffusion into the sample and to cement metallic particles that are found near the surface of the composite, before being allowed to cool down inside the furnace.

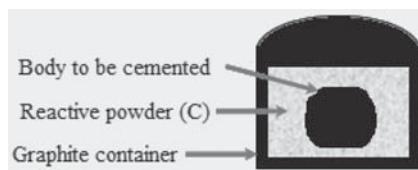


Fig. 1. Schematic configuration set for inducing cementation on the test-specimens  
1. ábra Az indukált cementálás megvalósítására szolgáló kísérleti berendezés

The specimen's characterization was conducted as follows. Density of fired specimens was determined using the Archimedes' method. Cemented samples were analyzed using scanning electron microscopy SEM (XL30 ESEM, Philips) and energy dispersive spectroscopy EDS (Noram), to observe their microstructure and chemical composition, respectively. Thickness of the carbide (cemented) layer as a function of the titanium-carbide content in each sample was also determined by using these techniques. Microhardness of the obtained specimens was evaluated using *Vickers* indentation in a microhardener (Buehler Micromet 2003), whereas their toughness was estimated following the fracture indentation method, the most widely used technique in the literature for assessing the fracture toughness directly from indent cracks utilizes the *Vickers* indenter. First proposed in the late 1970's, this technique was developed to estimate the fracture toughness of ceramic materials by measuring the lengths of cracks emanating from *Vickers* indents [10]. Evans *et al.* modeled the elastic-plastic behavior under the indent, assuming that a median/radial crack system is created due to tensile stresses that form during unloading. They derived the expression:

$$K_{IC} = 0.16 (c/a)^{-1.5} (H_a^{1/2}) \quad (1)$$

where  $K_{IC}$  is the fracture toughness,  $H$  is the hardness,  $c$  is the length of the surface trace of the half crack measured from the center of the indent and  $a$  is the length of the indentation mark.

## Results and discussion

The cross section view of prepared composite-specimens is shown in Fig. 2, as a function of the Ti content and after completing their cementation process at 500  $^{\circ}\text{C}$  for 1 h. These fractographs reveal general features of the microstructure and larger grains for the 2 and 3 vol% Ti specimens. It is evident the formation of homogeneous specimens, because the Ti particles (typically disclosed by SEM as tiny white dots), which retained their very fine sizes were well distributed in the alumina matrix (gray-dark phase). In general the resulting microstructures displayed few pores left in the matrix after sintering. In these pictures, it can also be observed that there are no Ti particles in the surface region to a depth of about 50, 83, 107 and 119  $\mu\text{m}$  for samples with (0.5), (1), (2) and (3) vol% of titanium, respectively. The local region in which Ti-particles have reacted with diffusing carbon is defined to as the cemented zone, whose thickness turns into layer depending on the gradient concentration and sintering time. A common factor in all pictures shown in Fig. 2. relates to the fact that  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -based composites do not fracture by the Ti-cementation.

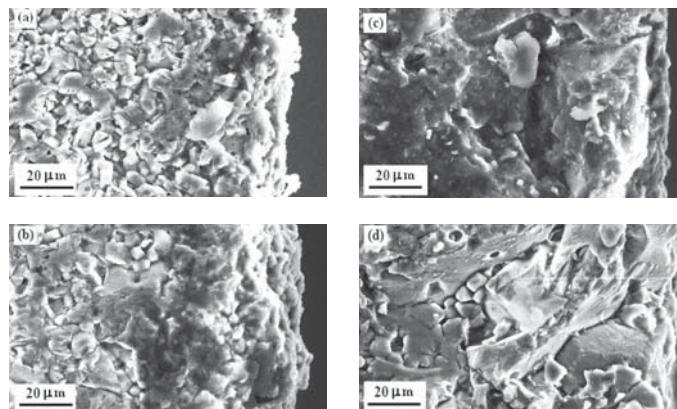


Fig. 2. Cross section view of the functional graded material's resulting microstructures. The right side of each fractograph corresponds to its outermost part or external surface.  
(a) 0.5, (b) 1, (c) 2 and (d) 3 vol% Ti  
2. ábra A funkcionális rétegszerkezetű anyag keresztszemcséi mikroszerkezete. minden egyes törési kép jobb oldala a minta legkülső felületét mutatja; a Ti-tartalom tf%-ban: (a) 0.5, (b) 1, (c) 2 és (d) 3.

Fig. 3. shows a cross section SEM-view of the 2 vol% Ti specimen after sintering. EDS-microanalysis conducted both at the white particles at the edge and in the core of the sample confirmed the existence of elemental carbon, particularly being more concentrated at the specimen's edge. As long as the qualitative analysis is conducted at inner zones of the composite the carbon concentration diminished. Not evident from this picture but there is a certain surface layer displaying a slightly different color contrast with respect to the  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -bulk matrix. Such contrast, in practice exhibited similar texture to the cemented region. So that between the cemented layer and the non-cemented region, there is an intermediate zone which

consists of partially-cemented Ti particles. Therefore, moving from the outermost surface part into the bulk of material, it has been detected three specific regions, featuring: (1) fully cemented metal particles, (2) partially cemented particles and (3) metallic particles not being cemented.

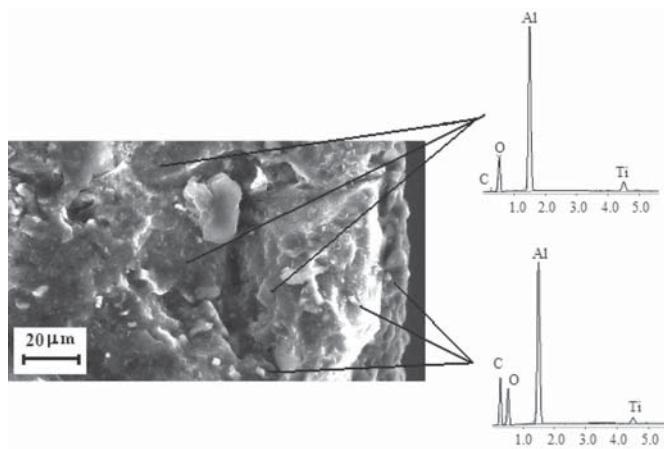


Fig. 3. EDS microanalysis conducted both at the white particles placed in the edge (near external surface) and in the core of specimen containing 2 vol% Ti

3. ábra A 2 tfs titán tartalmazó minták EDS mikroelemzésének eredményei; az elemzések a minta fehér, a legkülső felülethez közeli részén, valamint azok belsejében is elvégzétek

Fig. 4. shows depth of the cemented layer as a function of the titanium content supplied into the alumina-based composites. There is an evident increment on the layer's depth as the Ti concentration rises. This on-growing behavior is not lineal and the curve's trend suggests eventual saturation of titanium at the surface, which accounts for its composite-nature. From the same figure it is also clear the toughening effect that results on the composites derived from the formation of TiC, i.e., as long as the cement layer gets thick. To explain toughening in these composites we assume the crack-bridging effect operating, which often occurs when dispersing metals into ceramic matrix [3]. Thus, when enough external energy is conferred to the composite material, micro cracks or remaining micro pores act arresting it and avoid fracture, to some extent. The Ti ligaments present in the ceramic matrix absorb part of the fracture energy.

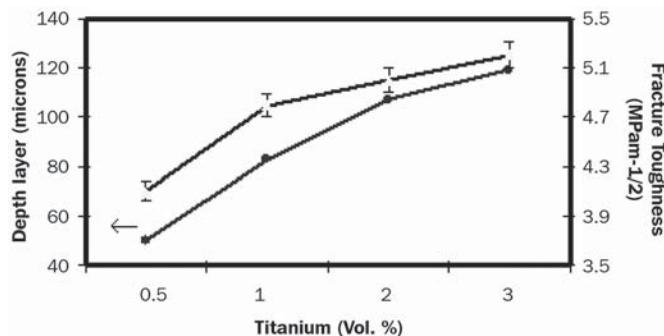


Fig. 4. Thickness of the cemented layer plotted as a function of Ti content in the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  matrix

4. ábra A cementált réteg vastagságának változása az  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mátrix Ti-tartalmának függvényében

Table 1. summarizes the relative density and some mechanical properties measured on the studied material. It can be

observed that density increased as Ti content was rose in the composites. It is worth noting that microhardness was evaluated by indenting two different zones on the specimens. First testing was carried out at the edge of the sample whereas others were practiced near to its core. Microhardness for all studied samples with Ti is larger at the edge of specimens than that observed at their core. This behaviour is due to the formation of hard TiC near to the edge of samples. The later takes place through the reaction:  $\text{Ti} + \text{C} \rightarrow \text{TiC}$ . This chemical reaction is thermodynamically favored since its free energy of formation is  $-43.2 \text{ Kcal/mol}$  [8]. The TiC formation takes place with carbon gas diffusing through the specimen's edge into the bulk. Cementation degree depends on the temperature and gas concentration. In practice, it is thus possible to fabricate  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}/\text{Ti}$  - composites.

System (vol% Ti)	Relative density (%)	Edge hardness (GPa)	Core hardness (GPa)	$K_{IC}$ (MPa·m <sup>-1/2</sup> )
0	94.95	11.97 +/- 0.5	11.94 +/- 0.5	3.2 +/- 0.2
0.5	97.64	9.76 +/- 0.3	6.80 +/- 0.3	4.1 +/- 0.2
1.0	97.75	10.01 +/- 0.4	9.13 +/- 0.3	4.8 +/- 0.1
2.0	97.93	10.34 +/- 0.4	9.69 +/- 0.4	5.0 +/- 0.1
3.0	99.76	10.17 +/- 0.5	7.09 +/- 0.3	5.2 +/- 0.1

Table 1. Relative densities and mechanical properties measured in the studied composites

1. táblázat A vizsgált kompozitok relatív sűrűségei és mechanikai tulajdonságai

The magnitude of fracture toughness  $K_{IC}$  attained in the studied materials is reported in Table 1. For all studied cases, this strength parameter is superior to that of the pure alumina which is of about  $3.2 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{-1/2}$  [3], see Table. It is concluded that the metallic particle's dispersion into a ceramic matrix, as conducted in this work may increase its toughness. Some authors have reported that the reinforcing mechanism operating here is associated to the crack bridging phenomena triggered by ductile metallic ligaments [8, 11]. The high densification level conferred to the composites is another factor that greatly influences their toughness value. Catastrophic cracking of specimens usually takes place as large voids are left in it.

## Conclusions

Strengthened  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -based composites can effectively be reinforced by inducing fine dispersions of TiC/Ti, throughout a combination of experimental techniques, such as; mechanical milling, pressureless sintering PLS (Ar-atmosphere) and cementation process (vacuum). The later provided that  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Ti and activated carbon fine precursor powders are brought together as to react upon sintering forming a functionally-graded-cemented layer. This *in-situ* synthesis method produces composites that are greatly sinterable and do exhibit enhanced toughness, as compared to monolithic- $\text{Al}_2\text{O}_3$  ceramics. This toughening improvement technique offers the possibility of a low synthesis cost, turning into an attractive synthesis route for scaling the process up to a pilot plant-level.

## Acknowledgment

The microscopy laboratory facility given by IMP and laboratories of ESIQIE is appreciated. Authors acknowledge to SNI-Conacyt Mexico.

## References

- [1] Ko, S. J. – Min, K. H. – Kim, Y. D.: *A study on the fabrication of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cu nanocomposite and its mechanical properties*. Journal of Ceramic Processing Research. (2002), pp. 192–194.
- [2] *Handbook of Chemistry and Physics*, 66<sup>th</sup> edition, CRS Press, R.C. Weast editor. 1986, D90.
- [3] Ighodaro, O. L. – Okoli, O. I.: *Fracture Toughness Enhancement for Alumina Systems: A Review*. Int. J. Appl. Ceram. Technol. (2008), pp. 313–323.
- [4] Wessel, J. K.: *The Handbook of Advanced Materials*, John Wiley & Sons, New York. 2004.
- [5] Miyamoto, Y. – Kaysser, W. A. – Rabin, B. H. – Kawasaki, A. – Ford, R. G. (eds.): *Functionally Graded Materials; Design, Processing and Applications*. Kluwer Academic, USA. 1999.
- [6] Sampath, S. – Herman, H. – Shimoda, N. – Saito, T.: *Thermal Spray Processing of FGM's*, MRS Bull. (1995), pp. 27–31.
- [7] Rabin, B.H – Shiota, I.: *Functionally Gradient Materials*, MRS Bull. (1995), pp. 14–18.
- [8] Claussen, N. – Knechtel, M. – Priellipp, H. – Rodel, J.: *A Strong Variant of Cermets*, Ber. Dtsch. Keram. Ges. (1994), pp. 301–303.
- [9] Koizumi, M. – Niino, M.: *Overview of FGM Research in Japan*, MRS Bull. (1995), pp. 19–26.
- [10] Evans, A.G. – Charles, E.A.: *Fracture Toughness Determination by Indentation*, J. Am. Ceram. Soc. (1976), pp. 371–372.
- [11] Rodel, J. – Sindel, M. – Dransmann, M. – Steinbrech, R.W. – Claussen, N.: *R-curve Behaviour in Ceramic Composites Produced by Directed Metal Oxidation*. J. Eur. Ceram. Soc. (1994), pp. 153–161.

## **Titán- és titán-karbid diszperziókkal erősített alumínium-oxid alapú társított anyagok**

Különböző mennyiségű, kis szemcseméretű titán és titán-karbid erősítőfázist tartalmazó, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> alapú társított anyagok előállítását vizsgáltuk. Az előállítás két lépésből áll: az első lépében az Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-titán porelegyet nagy energiájú golyós malomban végzett örléssel összekeverjük, majd nyomásmentesen, szilárd fázisban szintereljük. A második lépében 500 °C-on cementáljuk a mintát a titán-karbid képződés elősegítésére. A cementált próbatestek mikroszerkezetét SEM módszerrel vizsgáltuk. A vizsgálatok célja annak felderítése volt, hogy a mintába cementáló anyagnak bevitt az aktivált szén miként befolyásolja a titán mikroszerkezetét. Azt találtuk, hogy a titán-karbid réteg a felületről kiindulva növekszik, és onnan halad az anyag belseje felé, és a behatolási mélység a titán tartalommal változik. A titán, mint erősítőfázis bevitele jelentősen növelte a kompozitok sűrűségét és törfégi szívósságát.

Kulcsszavak: kerámia mátrixú kompozitok, részecske-erősítés, törfégi szívósság

Ref.: <http://dx.doi.org/10.14382/epitoanyag-jsbcm.2010.15>

Rocha-Rangel, E.–Hernández-Silva, D.–Terrés-Rojas, E.–Martínez-Franco, E. – Díaz-de la Torre, S.: *Alumina-based composites strengthened with titanium and titanium carbide dispersions*. Építőanyag, 62. évf. 3. szám (2010), 75–78. p.



# BAU 2011

## München, Új Vásárterület – 2011. január 17–22.

- Több mint 1900 kiállító, több mint 40 országból
- 180.000 m<sup>2</sup> (17 csarnok) kiállítási terület + szabadterület
- Várhatalon 210.000 látogató, kb. 150 országból
- Új nyitvatartási idő: hétfő–péntek: 9.30–18.30 óráig, szombat: 9.30–17.00 óráig

## A világ vezető vására: építészet, anyagok, rendszerek

A BAU vezető témái, melyekhez a tematikus kiállítások és fórumok történési, illetve a kiállítók által a standokon bemutatott termékek kapcsolódnak: **fennmartható építés, többgenerációs építkezés, kutatás és innováció, oktatás és továbbképzés**. A BAU kiállítási területei anyagok, termékek és téma szerint vannak felosztva. A kiállítási csarnokokban a különböztetők, fórumok, kongresszusok és szakmai napok állnak a középpontban.

## Különböztetők

*Green Envelope* – Fenntartható építés ablakokkal, homlokzatokkal és ajtókkal: ablakok, homlokzatok és ajtók segítségével megvalósított innovatív energiahatékony házak és fenntartható építési módok.

Többgenerációs építkezés – gazdaságos, rugalmas, akadálymentes: hogyan fest a gyakorlatban a többgenerációs építkezés, és milyen tervezést, termékeket és anyagokat igényel.

*Solar Decathlon Europe*: a kiállítás a rosenheimi főiskola szárházát mutatja be, amely a július madridi „Solar Decathlon Europe” versenyen második helyet ért el.

*Intelligens építkezés* – A Fraunhofer-Allianz Bau tematikus kiállítása egy „Fraunhofer-városon” keretében 16 építészeti innovációt tár a látogatók elő.

*Textilépítészet* – a kiállítás a szövet- és fóliatermékek építészetben történő használatára hívja fel a figyelmet.

## Fórumok – BAU plusz!

A kiváló szakembereket felvonultató, szabadon látogatható fórumok (*Intelligens építkezés*, „MakroArchitektura”, „Az építés jövője”)) információs gyűjtőhelyként szolgálnak a vásár látogatói részére.

## Versenyelek és díjátadások

Számos építészeti és mérnöki díj nyertesét a BAU vásáron ismerheti meg a nagyközönség (pl.: ArchiWorld Academy; Az IT-re építve – építészpálya a jövőben; Építőanyag-piaci Oscar-díj).

## Vezetett bejárások

A BAU 2011 vásáron vezetett bejárásokat szerveznek szinte valamennyi foglalkozási ág számára (építészek, kisiparosok, lakás-gazdálkodás, valamint a mester- és ipari tanulók).

## Az építészet hosszú éjszakája

A BAU vásár új fénypontrja „az építészet hosszú éjszakája” 2011. január 21-én, pénteken. A BAU látogatói a vásári nap lecsengéseként éjszakai kiránduláson vehetnek részt a müncheni építészet világában. A résztvevők különböző tűrák közül választhatnak: gyalog a müncheni belvárosban, autóbuszos ingajáráttal München külső kerületeinek leglátványosabb épületeihez, highlight-túra építészeti műemlékekkel, angol nyelvű túra a külföldi vendégeknek.

A BAU látogatói által igénybe vehető szolgáltatásokról, valamint a fenti programokról részletes információ található a [www.bau-muenchen.com](http://www.bau-muenchen.com) oldalon.

# Az őrlési folyamat energia-optimalizálása üzemi körülmények között

**NAGY Lajos** ■ OMYA Hungária Kft. ■ lajos.nagy@omya.com

Érkezett: 2010.05.14. ■ Received: 14.05.2010. <http://dx.doi.org/10.14382/epitoanyag-jbcm.2010.16>

## Energy optimization of the grinding process in operating conditions

The efficiency of grinding is most determined by the speed of grinding, which depends on the particle size of the material, grindability as determined by the cohesion forces and the micro structure of the particles, the surface characteristics (tendency to adhesion) and moisture content of the resulting fine particles, as well as the type of stress subjected to the particles in the grinding machine (impact, abrasion...) and the stress intensity depending on the design and technological features of the grinding machine (specific rate of energy input). At the Felnémet limestone processing plant of OMYA Kft. grinding is performed using grinding mills featuring built-in wind sifters; additionally, hot air is supplied to the mill for drying. Therefore, electricity and natural gas, respectively, are used for grinding the limestone and keeping the moisture content of the end-product within the specified limits. Consequently, the total energy needed for grinding is determined by grinding and drying in correlation. The measurement model for the consumption of energy entering the grinding-grinding-drying technological process is established based on a large number of experiments. Based on the design of the model and the evaluation of the measurements, a feed-forward control system can be established, which – making use of the major parameter data of the process – allows the automatic control of the volume of natural gas usage required for drying.

## 1. Bevezetés

A fejlett társadalomnak egyre több nélkülözhetetlen ásványi nyersanyagot kell kitermelnie a földkéregből. A kitermelés, mely bányászati módszerekkel történik, csak az első lépés abban a folyamatban, amely során a nyersanyagokból a létfenn-tartáshoz szükséges tárgyak, eszközök készülnek.

A nyersanyagok feldolgozása során feltűnően nagy az aprítási és őrlési előkészítést igénylő nyersanyagok aránya, amihez komoly mennyiségi energiára van szükségünk. Az aprítás az ásványfeldolgozás legenergiaigényesebb művelete. A fejlett országokban a teljes felhasznált energiának 3–5%-át aprításra fordítják. Az energiaigényesség különösen igaz az őrlésre, a finomőrlésre. Ezért igen fontos, hogy az őrlést hatékonyan valósítsuk meg. A felhasznált energia csökkentése nem csupán gazdasági kérdés, hanem nagyon komoly szerepe van a természeti környezetünk állapotának megóvásában is.

Az őrlés hatékonysságát legerőteljesebben az őrlési sebesség határozza meg, amely az anyag szemcseméretének, a kohéziós erők és szemcsék mikroszerkezete által meghatározott őrlhetőségének, a képződő finom szemcsék felületi tulajdonságainak (adhézióra hajlamának), nedvességtartalmának éppúgy függvénye, mint az őrlőgépben megvalósuló igénybevételi módnak (ütés, dörzsölés...), az őrlőgép kialakításától és technológiai jellemzőktől függő igénybevételi intenzitásnak (bevitt energia fajlagos mértékének).

Az felnémeti mészkarbantartó őrlési-osztályozási rendszere egybeépített görgős malomból és légosztályozóból, valamint szárító levegőt előállító egységből áll. Tehát villamos és földgázenergia segítségével történik a mészkarbantartó őrlése, ill. a késztermék nedvességtartalmának adott határértéken belüli tartása.

**Dr. NAGY Lajos**

bányamérnöki oklevelét 1975-ben szerezte a Miskolci Nehézipari Műszaki Egyetemen. 1975 és 1985 között a Borsodi Szénbányák Farkaslyuki Aknaüzemében dolgozott, mint üzemmérnök, majd körfelvezető, később főmérnök. 1985-től 1990-ig az Egercsei Bányáüzem üzemvezető főmérnöke volt. 1990-től az Országos Érc- és Ásványbányák Felnémeti Bányáüzeméhez került, ahol a tulajdonosváltás után az OMYA Eger Kft. üzemvezető igazgatója lett. Irányításával készült el a világszínvonalú technológiájú új felnémeti bánya és mészkarbantartó üzem beruházása. Az új technológia megépítése, és üzembe helyezése óta foglalkozik az őrlés, osztályzás száritás energia felhasználásának optimálásával, illetve egy általános használatos modell felállításával.

Az őrlés összes energia-szükségletét az őrlés és szárítás kölcsönös összefüggésben határozza meg:

- egyszerű a nedvességtartalomnak az őrlhetőség vonatkozásban van optimális értéke (a nedvesség őrlést gátolja és őrlést elősegítő anyagként egyaránt hatthat);
- másrészt az őrlésre fordított energia nagy része hővé alakul, amely részt vesz a szárításban;
- harmadrészt a hőmérséklet nemcsak szárítja a szemcséket, hanem a szemcsék őrlhetőségét is kisebb-nagyobb mértékben befolyásolhatja (gondolunk a hő hatására kitágult mikroszerkezetre, és ebből következően a diszlokációk könnyebb vándorlására, hibahelyek keletkezésére [1]).

Az üzemeltetés során korábban elvégzett kísérletek is megérősítették, hogy az őrlés-osztályzás energiaigénye, költségei az üzemparaméterek alkalmass megválasztásával jelentősen csökkenhetők.

A jelen tanulmányba foglalt kutatómunka célja az energia-optimalis üzemviszonyok meghatározása, valamint az őrlőrendszer energia-optimalis viszonyok közötti működését szolgáló üzemszabályozási módszerének elméleti és kísérleti vizsgálatokkal történő kidolgozása.

E vizsgálatokhoz szorosan kapcsolódó területeket több kutató vizsgálta. Smekal [2] az aprítás eredményeinek a felületi energiát tekintette, és ezzel vezette le az aprítás hatásfokát. Beke [3] foglalkozott Smekal állításának bírálatával, s megállapította, hogy az őrlés hatásfokát egy tört adja meg, melynek számlálója a hasznosított, nevezője pedig az összes bevezetett energia. A nem hasznosított energia hővé alakul. Bown [4] szintén foglalkozott a lassú őrlési folyamatra jellemző energia mérleg felállításával. Sekula [5–7] és munkatársai módszerrel dolgoztak ki a diszperz rendszer, valamint az őrlési folyamat energia eloszlásá-

nak kvantitatív meghatározására. Mindemellett megállapítható, hogy a jelen munka célkitűzésével és tartalmával az általam átanulmányozott szakirodalom közvetlenül nem foglalkozik.

## 2. Az elvégzett kísérleti vizsgálatok

A szisztematikus üzemi kísérletek keretében az alábbi vizsgálatokra került sor:

- az őrlési tér hőmérséklet növelésének hatása az őrlhetőségre, földgáz felhasználás csökkentésének lehetőségei (adott terhelés és őrlési finomság mellett);
- a malomterből távozó gáz hőmérsékletének hatása a porleválasztó működésére: földgáz felhasználás csökkentésének korlátai;
- a malomterhelés és fajlagos energiafelhasználás kapcsolata (adott őrlési finomság mellett);
- az őrlés-szárítás energiamérlegének kimérése ill. meghatározása, a szárításra fordított villamos energia mennyiségeinek megállapítása;
- szabályozási modell és stratégia kidolgozása.

A szisztematikus üzemi kísérleti vizsgálatok eredményei alapján az őrlés-osztályozás-szárítás technológiai egységbe bevitelt energia felhasználásának mérési modellje került kidolgozásra. A modell kialakítása, és a mérések kiértékelése alapján meghatározható volt egy előrecsatolásos irányítási rendszer, amely a folyamat legfontosabb paramétereinek ismeretében lehetővé teszi a szárításhoz feltétlenül szükséges földgázenergia nagyságának megállapítását és szabályozását.

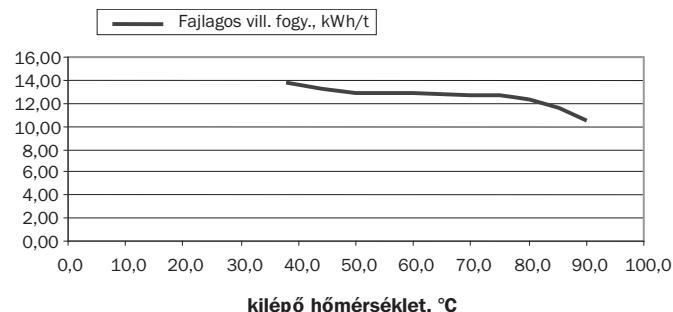
## 3. A mérési eredmények kiértékelése

### 3.1. Az őrlési tér hőmérséklete és a fajlagos energiafelhasználás

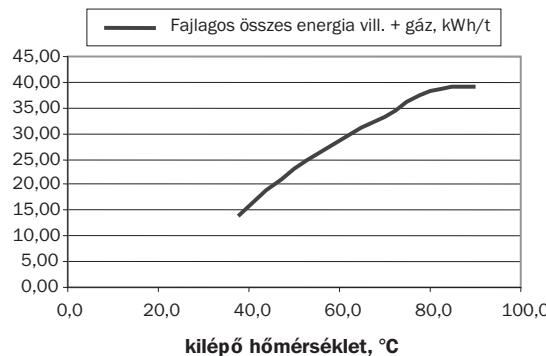
Ebben az üzemi mérési sorozatban a feldolgozott anyagáram állandó értéken tartása mellett az őrlési tér hőmérsékletét változtattuk. Az őrlési tér hőmérsékletének növekedését a malomból kilépő gáz (levegő) hőmérsékletének mérésével jellemeztem. Mértük továbbá a malommotor hatásának villamos teljesítmény-felvételét, valamint a felhasznált gáz mennyiségét. Mindezekből a fajlagos energiafelhasználások (őrlési, gázfűtési és a kettő összege) számíthatók (1. táblázat, 1. és 2. ábra).

Időszak	Malom terhelés	Kilépő gáz hőmérséklete	Malom hajtómotor villamos teljesítmény felvételle	Gázfogyasztás	$\Delta t$	Q	T	P	V
					h	t/h	°C	kW	m³/h
2	50	37,8	687	0					
2	50	50,0	644	56					
2	50	60,0	642	84					
2	50	70,0	630	112					
2	50	80,0	614	139					
2	50	90,0	528	153					

1. táblázat Az őrlési tér hőmérséklete és az energiafelhasználás  
Table 1. Temperature of the grinding chamber and energy consumption



1. ábra Fajlagos villamos energia fogyasztás őrléskor, változó malomtérf hőmérséklet mellett  
Fig. 1. Specific power consumption during grinding vs. milling chamber temperature



2. ábra Fajlagos összes energiafelhasználás  
Fig. 2. Specific total energy consumption

Megállapítható:

- a növekvő gázelhasználás nem jár együtt fajlagos őrlési energia csökkenéssel (1. ábra): az 50–80 °C-os kilépő levegő hőmérséklet tartományban a  $W_f$  fajlagos energia alig változik (alig csökken), a csökkenés mértéke nem fedezi a gázelhasználásból származó energia felhasználás jelentős növekedését;
- a fajlagos őrlési villamos energia stagnálása ill. csökkenése ellenére ugyanis az összes fajlagos energia, a földgáz felhasználás miatt, drasztikusan növekszik;
- a gázenergia használata (fenti mértékben) az őrlés szempontjából felesleges, indokolatlan, szerepe csak a szárításban van.

### 3.2. A gázelhasználás csökkentésének határai

A gázelhasználás nem csökkenthető korlátlanul. A porszűrő működését ugyanis a szűrőbe belépő gáz hőmérséklete alapvető módon befolyásolja. Ez a mérési sorozat a porszűrő megfelelő működését biztosító malomból kilépő gázhőmérséklet magállapítását szolgálta (2. táblázat és 3. ábra). Ez a határérték tehát ahhoz szükséges, hogy a por-levegő elegyet szétválasztó porszűrőben a porbetapadás következtében fellépő nyomás-különbség-növekedés a gyártó által megadott határértéknél kisebb legyen, s ne veszélyeztesse a technológia zavartalan működését.

Megfigyelhető, hogy 35 °C-os hőmérsékletnél éri el a nyomás-különbség a maximumát, ami esetünkben 12,0 mbar, és ez az érték a gyártó által előírt 20 mbar érték alatt marad.

Dátum / idő	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Malomra feladott anyagáram, t/h	62,0	62,0	62,0	62,0	62,0	62,0	62,0	62,0	62,0	62,0	62,0	62,0	62,0
Porszűrő nyomás, mbar	8,8	11,9	11,1	11,3	11,5	11,1	11,2	10,7	10,5	9,7	9,5	8,8	8,1
Közbenső nyomás, mbar	36,9	39,2	38,8	40,2	40,0	41,4	40,7	34,1	36,2	37,4	36,7	39,1	37,0
Hőmérséklet, °C	30,0	35,0	40,0	45,0	50,0	55,0	60,0	65,0	70,0	75,0	80,0	85,0	90,0

Dátum / idő	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Feladás	62,0	62,0	62,0	62,0	62,0	62,0	62,0	62,0	62,0	62,0
Porszűrő nyomás, mbar	11,1	11,0	11,2	11,2	11,4	10,5	8,2	10,2	10,5	10,7
Közbenső nyomás, mbar	40,5	39,6	38,5	37,8	35,1	41,7	49,0	35,0	41,1	47,0
Hőmérséklet, °C	35,0	40,0	45,0	50,0	55,0	60,0	65,0	70,0	75,0	80,0

2. táblázat Porszűrő nyomás változás a gázhőmérséklet függvényében

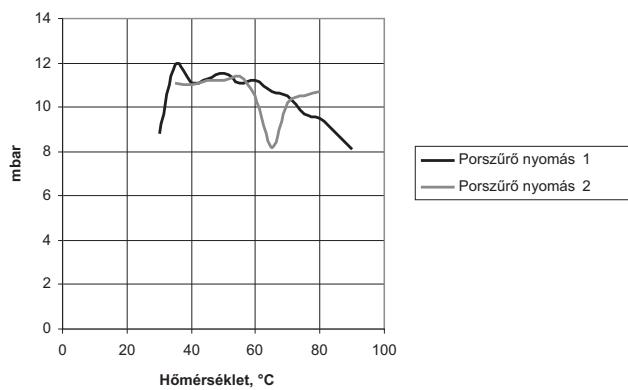
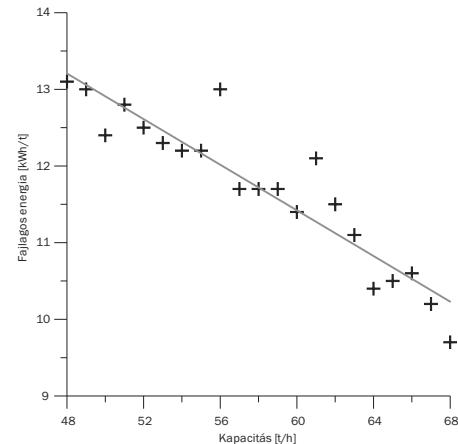
Table 2. Change in dust filter pressure vs. gas temperature

Malom-feladás tömegárama	[t/h]	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58
Fajlagos villamos energia felhasználás	[kWh/t]	13,1	13,0	12,4	12,8	12,5	12,3	12,2	12,2	13,0	11,7	11,7
Malom-feladás tömegárama	[t/h]	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	
Fajlagos villamos energia felhasználás	[kWh/t]	11,7	11,4	12,1	11,5	11,1	10,4	10,5	10,6	10,2	9,7	

3. táblázat Fajlagos villamos energiafelhasználás a malomterhelés függvényében

Table 3. Specific electric power consumption vs. mill load (capacity)

Porszűrő nyomás a hőmérséklet függvényében gázos kísérlet

3. ábra Porszűrő nyomás  
Fig. 3. Dust filter pressure

4. ábra Fajlagos villamos energiafelhasználás a malomfeladás tömegárama (kapacitás) függvényében

Fig. 4. Specific electric power consumption vs. mass flow of feed (capacity)

### 3.3. Malom-terhelés és a fajlagos energiafelhasználás

Ismert, hogy a körfolyamatos malmokra feladott anyagáram növelése egy határig a fajlagos őrlési energia csökkenésével jár, hiszen az őrlési térfelület kihasználását vonja maga után (majd az optimális terhelést követően az őrlésre visszajáró darra-anyagáram lavinaszerű növekedése mellett a malom telítődik, majd lefullad). A jelen gyűrűmalomra ez az összefüggés nem ismert, pedig ismerete a malom üzemének energia-optimális szabályozásához elengedhetetlen. A 3. táblázat és a 4. ábra az ez irányú üzemi mérés eredményeit foglalja össze (az őrlési finomság állandó értéke mellett).

A 4. ábra szerinti függvény:

$$y = -0,149x + 20,35.$$

Őrléshetőségi vizsgálatokkal megállapítottuk, hogy a kis nedvességtartalmú, tiszta mészszőkő őrléshetőségét a hőmérséklet nem befolyásolja [8].

### 3.4. Üzemi mérések a szárításra fordított villamos energia mennyiségeinek megállapítására

Kísérletek adataiból megállapítható a bevitt villamos energiából a szárításra rendelkezésre álló energia:

$$Q_{szár} = Q_{lev} + k \cdot Q_{vill.energ.}$$

k – az energia modellből meghatározott tényező, amely azt mutatja meg, hogy a bevitt villamos energia hány százaléka fordítódik szárításra.

A mért paraméterek alapján az alábbi összefüggések segítségével, matematikailag meghatározható az az energia mennyisége, amely megmutatja, hogy a pillanatnyi mérési adatok alapján mennyi energiára van szükség ahhoz, hogy a késztermék nedvesség tartalma a kívánt érték alatt maradjon. A malomtéren az őrlési folyamatok elvégzésére egyrészt villamos energiát viszünk be, másrészt az áthúzó légáramnál villamos energiára

átiszámítható hőenergiát juttatunk be, amelynek elsősorban szárítási feladata van.

1. A bevitt villamos energia: 684,95 kWh
2. Az áthúzó légárammal bevitt energia: 522,53 kWh

A rendszerbe bevitt összes energia: 1 207,48 kWh

1. Szilárd anyag hőtartalma 583,86 kWh
2. A kilépő levegő hőtartalma 364,50 kWh

A bevitt villamos energia megoszlása a mérési eredmények alapján:

1. Az őrlési és szárítási folyamat szempontjából veszteségként jelentkező tételek:

a. Hajtómű veszteség	21,74 kWh
b. Hajtómű palást hő veszteség	2,42 kWh
c. Malom palást hő veszteség	74,99 kWh

Veszteségek összesen: 99,15 kWh

2. Őrlésre fordított energia: 159,97 kWh
3. Szárításra fordított energia: 425,83 kWh

Az áthúzó légáram hőmérésélet változásából számolt, a malomterben leadott hőmennyiséggel villamos energia egyenértéke és a bevitt villamos energia szárításra fordított része áll rendelkezésünkre, mivel a késztermék szárítását biztosító energia.

A fenti adatokból

$$k = [583,86 - (522,53-364,50)] / 684,95 = 425,83 / 684,95 = 0,622$$

azaz most felírható:

$$Q_{szár} = Q_{lev} + 0,622 Q_{vill.energ.}$$

k – az energia modellből meghatározott tényező, amely azt mutatja meg, hogy a bevitt villamos energia hányad része fordítódik szárításra.

### 3.5. A szabályozás stratégiája

A fentiekben felvázolt matematikai modellhez tartozóan az őrlési folyamatban a következő paraméterek mérése, adatainak számítógépes rögzítése, és a folyamatszabályozási program számára az elérése szükséges.

1. A malom feladási anyag folyamatos hőmérésélet és nedvesség tartalom mérése.
2. A késztermék hőméréséletének és nedvességét tartalmának folyamatos mérése.
3. Az áthúzó légáram belépő és kilépő hőméréséletének, valamint mennyiségek folyamatos mérése.
4. A malom motor energia felvételének folyamatos mérése.
5. A feladott anyag, ill. késztermék tömegének a mérése.

A fenti adatokból a szárításhoz szükséges energia:

$$Q_{aszp} = Q_1 \text{ (feladott anyag hőváltozása)} + Q_2 \text{ (párologtatás feladott anyag)},$$

ahol  $Q_{aszp}$  – a pillanatnyi anyagparaméterek alapján meghatározott szárítási energiaszükséglet

$$Q_1 = c_a m_a \Delta t$$

$$Q_2 = c_v m_v \Delta t + \varphi_v m$$

$$Q_3 = c_l m_l \Delta t$$

$$Q_{szük} = c_a m_a \Delta t_a + c_v m_v \Delta t_v + \varphi_v m_v$$

$$c_a - a feladott anyag fajhője (kJ/kg°C)$$

$$m_a - a feladott anyag tömege (kg)$$

$$\Delta t_a - a belépő és kilépő anyaghőmérésélet különbsége (°C)$$

$$c_v - a víz fajhője (kJ/kg°C)$$

$$m_v - a feladott anyagban és a késztermékben lévő víz$$

$$mennyisége különbsége (kg)$$

$\Delta t_v$  – a belépő anyagban lévő víz és a kilépő anyagban lévő víz hőmérséklet különbsége (kg)

$\varphi_v$  – a víz fajlagos párolgási hője a malomtérf hőmérsékletén (kJ/kg)

1) Abban az esetben ha

$$Q_{aszp} \geq Q_{szár}$$

akkor a rendszerbe plusz energiát kell bevenni.

A plusz energia beviteli módja az áthúzó légáram belépési hőmérsékletének földgáz előzetes növelése, amely a malomtéren áthaladva elősegíti a késztermék kívánt nedvesség tartalmának a biztosítását. A külső energiatöbblet nagyság:

$$Q_{külső} = Q_{aszp} - Q_{szár}$$

2) Amennyiben

$$Q_{aszp} \leq Q_{szár}$$

akkor nem szükséges a szárításhoz külső energiaként földgázt használni, sőt a rendszerben

$$\Delta Q = Q_{szár} - Q_{aszp}$$

energiafelesleg van, amit például a malomfeladás anyagáramának  $m_t$  értékkel való növelésével köthetünk le:

$$m_t = \frac{\Delta Q}{W_{t,B}}$$

### 4. Összefoglalás

A felnémeti mészkkfeldolgozó üzemben az őrlés szélosztályozóval egybeépített görgős malmokkal történik. A malomban a szárításhoz meleg levegőt vezetnek. Tehát villamos és földgázenergia segítségével történik a mészkk szárító őrlése, a késztermék nedvességtartalmának előírt határértéken belüli tartása.

A mérések igazolták, hogy az őrlés összes energia-szükségtétel tehát az őrlés és a szárítás kölcsönös összefüggésben határozza meg, a mindenkor energiamérleg elkészíthető. Nagyszámú kísérlet eredménye alapján kerül kidolgozásra az őrlés-osztályozás-szárítás technológiai egységebe bevitt energia felhasználásának mérési modellje, valamint energia-optimális modell és szabályozási stratégia.

Az üzemben a folyamat-jellemzők mérésével, optimális modell és szabályozási stratégia alapján egy előre csatolásos irányítási rendszer vezethető be, amely a folyamat legfontosabb paramétereinek ismeretében automatikusan szabályozza a szárításhoz feltétlenül szükséges földgázenergia felhasználásának a nagyságát.

#### Felhasznált irodalom

- [1] Tarján, G.: Ásványelőkészítés II., Tankönyvkiadó, Budapest, 1969
- [2] Smekal, A.: Zeitschr. VDI. 81. 1321 (1937).
- [3] Beke B.: Építőanyag 25, 47 (1973).
- [4] Bow, R.W.: Bull. Trans. Instn. Min. Metall. Sc. C, London 75. 715, 173 (1966).
- [5] Sekula, F. – Krupa, V. – Mervea, M. – Hocmanova, I.: Bilanz der energetischen Transformation beim Drehbohren (Vortrag) Kosice 1973.
- [6] Merva, M. – Krupa, V.: VI. Symposium für Mechanoemission und Mechanochemie. Berlin. Kurzreferate Nr. 33. (1977).
- [7] Tkačová, K. – Sekula, F. – Krupa, V. – Bejda, I. – Kavečanská, V.: VI. Symp. Für Mechanoemission und Mechanochemie, Berlin, Kurzreferate Nr. 32. (1977).
- [8] Árvai G.: Diplomamunka (2008)

Ref.: <http://dx.doi.org/10.14382/epitoanyag-jbcm.2010.16>

Nagy, L.: Az őrlési folyamat energia-optimalizálása üzemi körülmények között. Építőanyag, 62. évf. 3. szám (2010), 79–82. o.



**Omya Hungária  
Mészfeldolgozó Kft.**

3300 Eger, Lesrét u. 71.



**TEVÉKENYSÉG:**  
mészfeldolgozás

**TERMÉKEINK:**  
darabos mész, útépítési kő, cukorkő, üvegipari mész, aszfaltozási mészliszt, takarmányozási mész, talajjavító

**FELHASZNÁLÁSI TERÜLET:**  
festék-, műanyag-, üvegipar, cukor-, betongyártás, mezőgazdaság, takarmányozás, útépítés

**KAPCSOLAT:**  
titkárság: (36) 531 510 • szállítás: (36) 531 524 • értékesítés: (36) 531 300  
fax: (36) 531 520

[www.omya.com](http://www.omya.com)



# On permittivity of a stacking nano-faulty film

**LEVAN S. CHKHARTISHVILI** • Faculty of Physics and Mathematics, Ilia Chavchavadze State University  
▪ chkharti2003@yahoo.com

Received: 01.12.2009. ▪ Érkezett: 2001.12.01. ▪ <http://dx.doi.org/10.14382/epitoanyag-jsbcm.2010.17>

Theoretical framework is introduced to explain high effective permittivity of a stacking nano-faulty semiconductor film. Effective permittivity dependence on the temperature is shown to be a step-like function with levels determined by the sum parts of constituent layers with relatively high resistivity in film thickness within given temperature region because they are short-circuited by the relatively low resistive layers. These levels at sufficiently low and sufficiently high temperatures coincide with material's true permittivity while at intermediate temperatures may significantly exceed its value. In chemically pure or homogeneously doped coarse-crystalline semiconducting films, the layers distinguished by resistivity can be formed due to piezoresistance effect induced by the local elastic stresses which are related with stacking nano-faults existing in film's plane.

Keywords: semiconducting film, stacking nano-fault, effective permittivity

## 1. Introduction

In general, reducing of the sizes both of integrated circuits logic devices and memory elements yields their improved performance. However, such advanced “scaling” simultaneously reduces thickness of the insulator films used for gate or capacitor dielectrics what can be compensated only by the substantially increasing in permittivity [1]. Many materials, like the simple and nitrided metallic oxides and silicates, were under the consideration as potential replacements for ultrathin (nanometric) dielectric films in gate and capacitor stack-structures. In recent years, perovskite-type and some related complex materials have attracted much attention due to their extremely high permittivity at low frequencies unchanged over the quite wide temperature ranges.

Namely, high permittivity had been found in oxides of the type  $ACu_3Ti_4O_{12}$  (and in isostructural compounds  $ACu_3Ti_3FeO_{12}$ ) [2]. The most exceptional behavior was exhibited by  $CaCu_3Ti_4O_{12}$ , which shows a permittivity at frequency of  $\sim 1$  kHz of about  $\sim 12000$  that is nearly constant from room temperature. The cubic structure of these materials is related to that of perovskite ( $CaTiO_3$ ), but  $TiO_6$  octahedra are tilted to produce a square planar environment for  $Cu^{2+}$  ion. According to the neutron powder diffraction studies, the  $CaCu_3Ti_4O_{12}$  structure down to  $\sim 35$  K remains cubic and centric. As for the compositions of the type  $A_{2/3}Cu_3Ti_4O_{12}$  (where  $A$  is the trivalent rare earth or Bi), most of them show permittivity above  $\sim 1000$ . Cubic  $CaCu_3Ti_4O_{12}$  possesses a low-frequency permittivity  $\sim 10^4$ , which is only weakly varying in the temperature range 100–400 K, but below  $\sim 100$  K, there is an abrupt  $\sim 100$ -fold reduction in the value [3]. Thermodynamic and X-ray data argue against an explanation in terms of ferroelectricity, i.e. collective ordering of local dipole moments. Both the low-frequency dielectric response as well as Raman scattering data suggest the existence of highly polarizable relaxational modes with a characteristic gap. Optical conductivity measurements on the perovskite-related oxide  $CaCu_3Ti_4O_{12}$  provide a hint of the physics underlying the observed giant dielectric effect in this material [4]. A low-frequency vibration displays anomalous behavior, implying that there is a redistribution of charge within

## Prof. Levan S. CHKHARTISHVILI

was born in 1957. He worked / works at Scientific-Industrial Association Mion, Georgian Technical University, Tavadze Institute of Metallurgy and Materials Science, Liquid Light Inc Labs, Ilia Chavchavadze State University. L.S. Chkhartishvili has got scientific degrees Candidate (1989) and Doctor (2006) of Sciences in Physics and Mathematics (specialty – Solid State Physics). He has more than a hundred scientific publications dedicated to the space and electronic structures and electron transport properties of bulk and nano-scale dielectrics and semiconductors, like the boron, boron nitride, silicon, germanium, gallium arsenide, gallium nitride etc.

the unit cell at low temperature. At infrared (THz) frequencies, the value for the permittivity was found to be  $\sim 80$  at room temperature, which is far

smaller than the value of  $\sim 10^5$  obtained at lower radio (kHz) frequencies. This discrepancy implies the presence of a strong absorption at very low frequencies due to dipole relaxation. At room temperature, the characteristic relaxation times are fast ( $\leq 500$  ns) but increase dramatically at low temperature, suggesting that the large change in permittivity may be due to a relaxor-like dynamical slowing down of dipolar fluctuations in nano-size domains. In wide region above 100–150 K, thin  $CaCu_3Ti_4O_{12}$  epitaxial films have a temperature-independent permittivity of the order of  $\sim 1500$  [5], making this material a good candidate for applications. Note that its frequency dependence at lower temperatures indicates an activated relaxation process. Impedance spectroscopy on cubic perovskite-type ceramics  $CaCu_3Ti_4O_{12}$  has demonstrated [6] that they are electrically heterogeneous and consist of semiconducting grains with insulating grain boundaries. The giant permittivity values in excess of  $\sim 10^4$  up to kHz-frequencies have been therefore attributed to an internal barrier layer capacitance instead of an intrinsic property associated with the crystal structure. It is a room temperature value, which drops to about  $\sim 100$  below  $\sim 100$  K. The large temperature-independent, low-frequency permittivity observed in  $CaCu_3Ti_4O_{12}$  single crystal is most plausibly interpreted [7] as arising from spatial inhomogeneity of its local dielectric response. Probable sources are various nano-domain boundaries endemic in such materials: twin, Ca-ordering, and antiphase boundaries. In general, the material in, and neighboring, such boundaries can be insulating or conducting. Constructed all possible internal morphologies yield dielectric behavior consistent with observations. The further experiments are needed to distinguish between them. Using transmission electron microscopy neither in  $CaCu_3Ti_4O_{12}$  single crystals, nor in polycrystalline samples, included sintered bulk and thin films, it has been observed twin domains. Nevertheless, it was found [8] very high density of dislocations, as well as regions with cation disorder, lattice displacements introduced by the planar defects, and grain boundaries with oxygen deficiency, in comparison with grain interior. Obviously, the defect-related structural disorders and inhomogeneity, serving as an internal barrier layer capacitance

in a semiconducting matrix (and supporting morphological model with percolating-conducting regions and blocking regions), might explain the very large dielectric response of the material.

Substituting Cd for Ca reduces the room temperature value of permittivity by over an order of magnitude [9]. The origin of the large permittivity may be due to an internal barrier layer capacitance effect: infrared measurements on the Ca and Cd compounds showed that low-frequency modes increase dramatically in strength at low temperatures, suggesting a change in the effective charges and increasing electronic localization that may lead to a breakdown of the effect.

Copper phthalocyanine based composites also display high permittivity, of order of several hundreds. In an attempt to determine whether they have a high permittivity intrinsically, and if so, in order to identify the circumstances under which such high permittivity could result, a systematic ab initio study was undertaken in [10]. The tendency of Cu-phthalocyanine and closely related H<sub>2</sub>-phthalocyanine monomers, and polymeric sheets as well to stack was critically assessed, and the concomitant changes in the electronic and optical properties as a function of the stacking distance were determined. Obtained results indicate that both considered monomer systems exhibit an insulator to metal transition as the stacking distance approaches the equilibrium spacing. Consistent with this behavior, the permittivity reach large values as the stacking distance approaches equilibrium spacing, while it is small for larger distances.

Dielectric relaxations of charge-ordered Ln<sub>1.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>NiO<sub>4</sub> (Ln = La and Nd) ceramics were investigated over a broad temperature range [11] (see also [12]). The high permittivity (over ~70000) with a low dielectric loss of ~0.1 was determined at high frequencies (up to 5 MHz) over a broad temperature range. There are found two dielectric relaxations in the vicinity of charge ordering temperatures. The thermal activated small polaronic hopping between two charge ordering temperatures should contribute to the giant dielectric response in the present ceramics. Compared to other giant permittivity materials, these materials have the notable advantage for high frequency applications.

A giant low-frequency in-plane permittivity, ~10<sup>6</sup>, for epitaxial thin films Ca<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> ( $x < 0.03$ ) also has been observed [13] over a broad temperature range. This phenomenon was attributed to an internal barrier-layer capacitor structure, with Schottky contacts semiconducting grains. The measured increasing in permittivity with electron- (in this case, La-) doping exceed that of conventional two-phase materials (based on (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub>, CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> or (Li,Ti)-doped NiO).

Thickness dependence of the permittivity was analyzed [14] for the case of epitaxial Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> thin ferroelectric films and it was shown that the frequency dependence of the measured capacitance is best simulated by an equivalent circuit incorporating the trap-containing capacitance of a Schottky contact (the presence of traps was evidenced by a photovoltaic effect at subgap wavelengths). The thickness dependence of the permittivity, calculated using the formula of a plane capacitor, appears to be an extrinsic effect due to the interface phenomena in the metal–ferroelectric–metal structure.

As for the intrinsic permittivity of the material, it seems to be thickness independent (it was also proven by piezoresponse force microscopy measurements) and of lower value of about 30–40, which is closer to the values estimated from Raman measurements, on the one hand, and from quantum theories of ferroelectricity, on the other hand.

Measurements of the permittivity of multiphased binary and ternary mixed alkali halides, which have found a multitude of applications in optical and electronic devices, have been reported in the temperature range from room temperature to 423 K [15]. It was found that the temperature variation in the binary mixed crystal (NaCl)<sub>0.587</sub>(KBr)<sub>0.413</sub> is drastically larger than in any other. This variation was shown to be quantitatively reproducible by means of a simple model, which does not contain any adjustable parameter and solely makes use of the properties of the end members NaCl and KBr.

It has been reported [16] the effects of grain size on high dielectric and related electrical properties of Li<sub>0.05</sub>Ti<sub>0.02</sub>Ni<sub>0.93</sub>O ceramics, which were prepared by a direct thermal decomposition method. The analysis of complex impedance indicated that these ceramics were electrically heterogeneous consisting of conducting grains and insulating grain boundaries. Obtained results revealed that the permittivity increases with the increase in grain size, which can be well described by a relaxation mode; and that the different microstructures resulted in chemical change (e.g., oxygen vacancies) inside the grains, leading to the changes in electrical properties of the ceramics.

Structure and dielectric characteristics of Ba[(Fe<sub>0.9</sub>Al<sub>0.1</sub>)<sub>0.5</sub>Ta<sub>0.5</sub>]O<sub>3</sub> solid solution were investigated too [17]. The cubic crystal structure was confirmed in the Al-substituted Ba[(Fe<sub>0.9</sub>Al<sub>0.1</sub>)<sub>0.5</sub>Ta<sub>0.5</sub>]O<sub>3</sub> ceramics. The extended giant permittivity step and the significantly reduced room-temperature dielectric loss were obtained in the Al-substituted Ba[(Fe<sub>0.9</sub>Al<sub>0.1</sub>)<sub>0.5</sub>Ta<sub>0.5</sub>]O<sub>3</sub> ceramics. These improvements of dielectric characteristics have great scientific significance for potential application of giant dielectric constant materials. Performed X-ray analysis has confirmed that the low-temperature dielectric relaxation is originated from the mixed-valent structure of Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> and the hopping of the charge carriers between them.

The crystalline structure and dielectric properties of Sm<sub>1.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>NiO<sub>4</sub> ceramics were presented in [18]. These ceramics were refined as orthorhombic phase and it was noted that the orthorhombic strain may change the state of charge ordering. The temperature-stable giant permittivity (~100000) with low dielectric loss of ~0.1 was observed at frequency up to 5 MHz over a broad range of temperature (150–500 K) and frequency (100 kHz – 5 MHz). The grain interior should be the dominative factor which contributes the giant dielectric response in these ceramics after the equivalent circuit fitting, and the thermal activated small polaronic hopping related to the charge ordering is that factor. Compared to other giant dielectric materials, the present materials have a great potential in the practical application, especially for the high frequency application.

Thus, there exists the class of film materials which quite often are characterized by the giant values of charge capacity C: they noticeably exceed so-called geometric value

$C_0 = \kappa_0 \kappa S / d$  calculated on the basis of film area  $S$  and thickness  $d$ , and material true intrinsic static permittivity  $\kappa$ . Effective permittivity  $\kappa_{eff}$  can be recalculated from the measured capacity using similar formula  $C = \kappa_0 \kappa_{eff} S / d$ . Consequently, the ratio of effective permittivity and real one  $\kappa_{eff} / \kappa = C / C_0$  is defined by the ratio of measured and geometric capacities. Let note that all above described materials are complex chemical compounds. But, effect of the giant effective permittivity for a long time is known in elemental boron. Then, it may be realized different physical mechanisms of the phenomena.

In the present work, theoretical framework able to explain high effective in-plane permittivity of a film is introduced and the issue is discussed how such effect can arise even in coarse-crystalline and chemically pure material.

Paper is organized as follows. Next Section presents a brief overview of the available studies on effective permittivity of boron. Then, the model of a film inhomogeneous by the resistivity is constructed and values of the internal stresses associated with stacking faults existing in real crystals are estimated. And finally, some concluding remarks concerning such kind high effective permittivity are made.

## 2. Effective permittivity of boron

To best our knowledge there are no recent studies of other authors devoted to the interesting phenomenon of high effective permittivity in boron samples. As for the early data, they are as following.

The capacity-measurements [19] performed at frequencies of  $10^4$  and  $5 \cdot 10^5$  Hz for elemental boron lead  $\kappa_{eff}$  value between 13 and 14, which seems to be only something overestimated in comparison with  $\kappa$  commonly characteristic for boron in ground-state  $\beta$ -rhombohedral ( $\beta$ -B) structure. Light refractive index near the absorption edge equaled to 3.3, what corresponds to the high-frequency permittivity of  $\kappa_{\infty} \approx 9.9$ . According to the  $\beta$ -B reflectance measurements [20], for waves longer than 25 and shorter than 20  $\mu\text{m}$   $\kappa = 10.0 \pm 0.5$  and  $\kappa_{\infty} = 8.4 \pm 0.4$ . This kind of dispersion displays non-equivalency of the boron atomic sites in extraordinary complex unit cell (with 105 regular atoms, what causes dipole moment removing the forbidding putted on the single-phonon optical absorption processes). Capacity of the sample measured in [21] also was agreed with its geometrical value. However, it is impossible to exclude that in this case there were contaminations capable to eliminate inhomogeneity by conductivity inherent to a material. In [22], using capacitor method (in frequency range of  $10^6 - 10^7$  Hz) and based on  $\beta$ -B optical reflection spectrum, it was found  $\kappa = 10.0 \pm 0.5$  and  $\kappa_{\infty} = 8.0 \pm 0.5$ . Note that the difference of  $\Delta\kappa = 2.0 \pm 1.0$  again exceeds measurement errors. Elliptical-metrical determination of the macro-crystalline  $\beta$ -B optical constants for wave-lengths from 1.000 up to 0.425  $\mu\text{m}$  specified [23] increase in refractive index approximately from 2.7 up to 3.2. It corresponds an interval of  $\kappa_{\infty} = 7.3 - 10.2$ . By same method and also based on measurements of the  $\beta$ -B transparency and reflectance it was revealed [24] that at reduction of the light wave-length from 1.20 to 0.35  $\mu\text{m}$  the reflectance increase from 3.00 to 3.35, what means something different region of  $\kappa_{\infty} = 9.0 - 1.2$ . Applying contactless techniques of perturbation

by the microwave resonator for  $\beta$ -B spherical sample  $\kappa$  has been measured at  $9.5 \cdot 10^9$  Hz [25]. Specified frequency is noticeably low in comparison with the value corresponding to the edge of transition from  $\kappa$  to  $\kappa_{\infty}$  (i.e. to wave-length of 25  $\mu\text{m}$ ). Nevertheless, the found value of  $\kappa = 8.0 \pm 0.5$  is less than other measured values and is more similar to  $\kappa_{\infty}$ .

In [26], the temperature-dependence of  $\kappa_{eff}$  for  $\beta$ -B macrocrystalline sample was curved based on the total conductivity measurements at the fixed frequency of  $4.7 \cdot 10^7$  Hz. At the room temperature it has been found  $\kappa_{eff} \approx 15$ . With rise in temperature, the step-growth of  $\kappa_{eff}$  was observed. It comes to an end with peak  $\kappa_{eff} \approx 30$  at  $\sim 460$  K. Comparison of this curve with results of measurements of internal friction had allowed to connect its features with existence of point defects in combination with dislocations and twins.

Charge capacity together with dielectric losses tangent were measured in temperature interval of 80 – 325 K [27] in polycrystalline boron films, microstructures of which are characterized by the defects in form of dislocations and twinned layers. The peak of losses had been found out, which with increase in frequency (in the range of  $5 \cdot 10^2 - 5 \cdot 10^3$  Hz) was displaced toward high-temperatures. Such behavior specifies a relaxation origin of a maximum. As for the capacity, its values to the left of peak are small and practically constant, but to the right of peak – rapidly increase. Further, at the frequency and temperature ranges of 1 –  $10^4$  Hz and 80 – 750 K, respectively, these two parameters have been simultaneously measured in zone-melted and film samples using the alternating current bridge [28,29]. At frequency of 50 Hz, two peaks have been found out on the dielectric losses curve. In areas of maxima, the sample capacity remained practically constant, but at higher temperatures sharply increased. Both characteristics displaced along a temperature axis with growth in frequency. At frequency of  $10^4$  Hz, it has been revealed one more relaxation peak of dielectric losses, intensity of which was correlated with concentration of carbon impurities. In higher temperature region, namely at  $\sim 570$  K, there is a non-relaxation peak. At the same point, sample capacity passes through the maximum. The location of these maxima, independent on frequency, coincides with temperature of the well-known effect of the abnormal changes in some properties of  $\beta$ -B. It is necessary to note that the variation of thickness of the zone-melted  $\beta$ -B samples did not render essential influence on dielectric loss peaks. Concerning temperature dependence of the boron films capacity, it is possible to emphasize that they are similar to the curves obtained for massive samples. However, losses in films have somewhat other character. At frequency of  $3 \cdot 10^2$  Hz, in boron films it was observed wide relaxation peak, which settles down approximately at half-height of the low-temperature maximum in massive crystals. Existence of such rich spectrum of the dielectric losses maxima should be caused by the complex interactions between point defects, dislocations, and thin twinned layers in polycrystalline  $\beta$ -B.

Step-like temperature-dependence of  $\beta$ -B capacity has been detected [30, 31] for pure single crystals too. Transitions between steps were accompanied by narrow peaks of dielectric losses. Obtained behavior has noted to be unusual for relaxation process: with increase in frequency these peaks were displaced toward low (instead of high) temperatures.

Dielectric losses in  $\beta$ -B alloyed with Cu, Ti, and V up to 5, 10 and 10 wt. %, respectively, were specially investigated in [32]. Measurements were carried out in the interval of 125–275 K. For example, in case of V-doped  $\beta$ -B at frequency of 50 Hz, there are observed high background absorption practically independent on temperature and intensive low-temperature maximum, which at increase in frequency is displaced in the region of higher temperatures. Apparently, V-impurity atoms are connected with vacancies, high concentration of which is characteristic for  $\beta$ -B lattice. On the other hand, relaxation intensity makes impression that the planar defects clusters in B-V system are equivalent to formation of the domain areas.

In [33], the values of  $\beta$ -B charge-capacity at the room temperature depending on frequency of a variable electric field and a constant biasing voltage have been measured for a pure material, macrocrystalline samples, and single crystals. Despite of significant discrepancies by structural perfection and impurity contents, obtained results for all them were practically identical. Capacities measured at low-frequencies and small bias noticeably exceeded corresponding geometrical values and rapidly decreased to this level with increase in frequency (from  $10^2$  up to  $10^5$  Hz) and/or constant bias voltage. As at room temperature  $\beta$ -B predominantly realizes a hopping mechanism of conductivity such behavior may be connected with dipole-layers at interfaces between sample and electrodes. In such case, thickness of dipole-layers depends on current carriers' hopping probability, and at increase in frequency have to decrease. But, giant effective value of the  $\beta$ -B capacity seems to be a bulk effect, not a contact one. It has been proved by test of the various electrodes, what had practically no influence on measurement results.

Voltage effect on  $\beta$ -B capacity was suggested earlier [34], in connection with an electric current switching phenomenon. It was established that in this material at relatively low-temperatures (80–250 K) switching is caused by double-injection from contacts, whereas at higher temperatures (250–400 K) current instability possesses a thermal nature. One of experimental arguments also gives  $\beta$ -B capacity–voltage characteristic: near the double-injection threshold, the sample capacity sharply decreases, while during the thermal switching remains approximately constant.

In view of quickened interest in high- $\kappa$  dielectric (semiconducting) materials, recently we have returned to the problem of effective permittivity in boron films [35–38]. The temperature-dependences of low-frequency dielectric properties of the various series of  $\beta$ -B films, including mostly pure and perfect samples, have been measured and then results have been analyzed within frames of model of the semiconductor inhomogeneous by resistivity [39]. Summarizing all data available for  $\beta$ -B dielectric properties, one can mark out following two main features: (i) polarizing dielectric losses in this material are small and, hence, its true intrinsic permittivity poorly depends on the applied electric field frequency; in any case, it is of order of 10; (ii) as a rule, the effective low-frequency permittivity of the  $\beta$ -B samples are high, noticeably exceeding the values calculated from their geometry. The conclusion has been made that high effective permittivity of real  $\beta$ -B crystalline films are caused

by the presence of planar defects leading to their nano-scale inhomogeneity. It should be emphasized a correlation between experimentally obtained abrupt change in effective permittivity around room temperature and theoretically predicted [40, 41] intrinsic structural phase transition in  $\beta$ -B, which takes place in same temperature region and changes pattern of the partially occupied (vacant) atomic sites.

Now leaving behind the problems of applicability (like the barrier height, carrier mobility, thermodynamic stability, morphology, electrode and technological processes compatibility, reliability etc) specially of boron films as a dielectric in integrated circuits' active or passive components, we will construct a general theoretical framework explaining high effective permittivity of a stacking nano-faulty semiconductor film.

### 3. Theorizing the dielectric properties of a semiconductor inhomogeneous by resistivity

There are known some theoretical studies devoted to the explanation high permittivity values obtained in various film-materials.

Based on calculations of the shadow image in far field below a thin crystal when a coherent electron source is placed at micrometer distance above the specimen, it was noted [42] that the presence of a planar fault should result in very strong oscillatory contrast (then, using a field-emission electron source in a microscope these predictions were realized in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  superconductor containing thin intercalated layers determining lattice displacements at planar faults with accuracy down to  $\sim 1$  pm). In [43], applying a symmetry-based atomic scale theory of lattice distortions it was demonstrated that elastic textures, such as twin and antiphase boundaries, can generate intricate electronic heterogeneities in material with strong electron-lattice coupling, as observed in perovskite manganites and other functional electronic materials. The related problem of computing the effective frequency-dependent conductivity of heterogeneous materials was considered in [44]. To get over the difficulties related with possible broad variations (over many orders of magnitude) of the local conductivities, it was used an efficient method, based on computing the wavelet scale and detail coefficients of the local conductivities. The method identifies the high-conductance paths in a large lattice and reduces it to one that requires far less computation of the effective AC conductivity. In [45], the concept of macroscopic conductivity of heterogeneous media was reexamined and defined with the assessment that the effective properties of randomly inhomogeneous materials are not unique, but scatter within some uncertainty limits; hence, random irregular systems may not have definite percolation thresholds.

The influence of the interface roughness on the charge capacitance between two different dielectric media was investigated [46] assuming roughness fluctuations to be self-affine. It was shown that roughness exponent characterizing short wavelength roughness fluctuations plays the dominant role with respect to the root-mean-square roughness amplitude and the lateral correlation length. Furthermore, it

was shown that any evolution of the interface roughness under conditions leading to time variant local interface slope will have significant influence on charge capacitance properties. An efficient computational method has been proposed within a first-principles framework to calculate capacitances of metal-insulator-metal structures including interfacial effects [47]. In this approach, it was employed metal-insulator models under external electric fields to calculate dielectric responses near the interface region. Macroscopically averaged potentials allow for evaluating the capacitance and local permittivity values of the corresponding capacitor. As the achievement of sufficient capacitance-voltage linearity in metal-insulator capacitors with high permittivity dielectrics is still a challenge, based on fundamental physical mechanisms, such as electrostriction, Coulomb interaction between electrodes, and nonlinear optical effects, a microscopic model, which describes the nonlinearities in capacitance-voltage characteristics of high- $\kappa$  capacitors, has been presented in [48]. The extended model, which includes stacked high- $\kappa$  dielectrics and interfacial layers, is able to predict the quadratic voltage-capacitance coefficients as functions of the permittivity.

There are constructed some models of the inhomogeneous dielectrics explaining their high permittivity values. In [49], a capacitor device was modeled consisting of a close-packed arrangement of spheres as the dielectric layer. The top electrode was deposited directly on the upper half of the top layer of spheres and bottom electrode was a flat conductor. Expressions are derived for the capacitance for multiple layers of spheres. The model predicts a decrease in capacitance as the number of sphere layers increases. A semiclassical double-well model of dielectric relaxation current in glasses has been extended [50] to nonzero temperature, complex bias histories, and strong electric fields. For a sinusoidal electric field, thermal excitation gives a contribution to the permittivity that varies having a real part that varies logarithmically with frequency and an imaginary part that varies as the inverse tangent of frequency. These analyses lead to a number of testable predictions, and should be useful for understanding the phenomenon of dielectric relaxation and its impact on electronic devices. An analytical model to interpret nano-scale capacitance microscopy measurements on thin dielectric films has been presented [51]. The model displays a logarithmic dependence on the tip-sample distance and on the film thickness-permittivity ratio and shows a good agreement with finite-element numerical simulations. Another analytical model based on an equivalent capacitance circuit for expressing a static effective permittivity of a composite dielectric with complex-shaped inclusions was suggested in [52]. The geometry of the capacitor containing a composite dielectric was discretized into partial parallel-plate capacitor elements, and the effective permittivity of the composite was obtained from the equivalent capacitance of the structure. First, an individual cell diphasic dielectric (a high-permittivity spherical inclusion enclosed in a lower permittivity parallelepiped) was considered. The capacitance of this cell was modeled as a function of an inclusion radius/volume fraction. The proposed approach is extended over a periodic three-dimensional structure comprised of multiple individual cells. The results of modeling were compared with results obtained

using different effective medium theories, series and parallel mixing rules. The equivalent capacitance model may be applied to composites containing inclusions of any geometry and size. Although the method is at static electric field, it can be generalized for prediction of frequency-dependent effective permittivity.

But, quoted models do not cover case, when film is inhomogeneous by the resistivity.

Let us, consider a semiconductor film as a dielectric with variable resistivity. According to the general theory of inhomogeneous semiconductors (see, for example, [53]), film's electric capacity  $C$  and dielectric loss tangent  $\tan\delta$  are expressed as following:

$$\frac{C_0}{C} = \sum_{i=1}^{i=n} \frac{p_i \kappa (1 + \tan^2 \delta_i)}{\kappa_i (1 + \tan^2 \delta_i)}, \quad (1)$$

$$\tan \delta = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} \frac{p_i \kappa \tan \delta_i}{\kappa_i (1 + \tan^2 \delta_i)}}{\sum_{i=1}^{i=n} \frac{p_i \kappa}{\kappa_i (1 + \tan^2 \delta_i)}}. \quad (2)$$

Here  $\kappa$  is the true intrinsic static effective permittivity of the material;  $n$  stands for the total number of layers with different resistivity across the bias electric field;  $\kappa_i$  and  $\tan\delta_i$  denote  $i$ -type layers' permittivity and dielectric loss tangent, respectively; and  $p_i$  is the sum part of the  $i$ -type layers in film thickness obeying the normalization condition

$$\sum_{i=1}^{i=n} p_i = 1. \quad (3)$$

Regardless of possible complicated frequency- and temperature-dependences,  $\kappa_i$  values should obey inequalities  $\kappa_\infty \leq \kappa_i \leq \kappa$  where  $\kappa_\infty$  is the true intrinsic high-frequency permittivity of the material.

As for the dielectric loss tangent  $\tan\delta$  in  $i$ -type layers, it is expressed by the sum of two terms corresponding to the polarization ( $\tan\delta'_i$ ) and conduction losses, respectively:

$$\tan \delta_i = \tan \delta'_i + 1/\kappa_0 \kappa \omega \rho_i \quad (4)$$

Here  $\rho_i$  is the conductivity of  $i$ -type layers and  $\omega$  is the cyclic frequency of the applied alternating bias field. On the one hand, the usual relative deviation  $\kappa_\infty$  from  $\kappa$  is slight. On the other hand, in spite of frequency and temperature dependences polarization dielectric losses have to satisfy the inequality  $\tan\delta'_i \leq (\sqrt{\kappa/\kappa_\infty} - \sqrt{\kappa_\infty/\kappa})/2$ . Consequently, polarization losses in any layer should be small and lattice vibration can influence the total dielectric losses in  $i$ -type layers (see Eq. 4) only if they are small too. But, in this case, as one can see from Eqs. 1 and 2, the parameters of  $i$ -type layers do not affect  $C$  and  $\tan\delta$  values. Aiming to consider influence of the inhomogeneous resistivity, we assume the permittivity spatial homogeneity,  $\kappa_i \approx \kappa$ , and neglect by the polarization losses,  $\tan\delta'_i \ll 1$ .

As a result we get the simplified formulas for dielectric parameters:

$$\frac{C_0}{C} \approx \sum_{i=1}^{i=n} \frac{p_i (1 + \tan^2 \delta_i)}{1 + 1/(\kappa_0 \kappa \omega \rho_i)^2}, \quad (5)$$

$$\tan \delta \approx \frac{\sum_{i=1}^n \frac{p_i}{\kappa_0 \kappa \omega \rho_i + 1/\kappa_0 \kappa \omega \rho_i}}{\sum_{i=1}^n \frac{p_i}{1 + 1/(\kappa_0 \kappa \omega \rho_i)^2}} \quad (6)$$

By fixing the bias field frequency, on the basis of obtained relations it can be considered the diversity of temperature regions with different resistivity values in layers.

If conduction losses in layers of all types are small,  $\kappa_0 \kappa \omega \rho_i \gg 1$ , the total dielectric losses in inhomogeneous semiconductor is small too,  $\tan \delta \ll 1$ , while film's capacity approximately equals to its geometric value,  $C \approx C_0$ .

In contrary, if conduction losses in layers of all types are high,  $\kappa_0 \kappa \omega \rho_i \ll 1$ , the total dielectric losses should be high as well,  $\tan \delta \gg 1$ , and film's effective capacity should exceed geometric one,  $C > C_0$ , by the factor of  $\sim 1/p$  where  $p$  is the sum part of layers with lowest conductivity.

When conduction losses in part of layers are low,  $\kappa_0 \kappa \omega \rho_i \gg 1$ , and in rest of layers are high,  $\kappa_0 \kappa \omega \rho_i \ll 1$ , the total losses should be low,  $\tan \delta \ll 1$ , while capacity again is expressed by the ratio  $C_0 / p$ . But, now  $p$  denotes the sum part of layers with relatively low (not only with lowest) dielectric losses.

Thus, the temperature dependence of the inhomogeneous semiconductor should be described by a step-like function with levels determined by the sum parts of layers with relatively high resistivity in given temperature region because they are short-circuited by the relatively low-resistive layers. The switch from one level to another takes place in narrow temperature interval where resistivity of a certain  $k$ -type of layers meet the condition  $\kappa_0 \kappa \omega \rho_k \sim 1$ . From general Eq. 6 one can see that within this region the dielectric loss tangent may be approximated in following way:

$$\tan \delta \approx \frac{p_k / p}{(1 + p_k / p) \kappa_0 \kappa \omega \rho_k + 1/\kappa_0 \kappa \omega \rho_k}. \quad (7)$$

Here  $p$  stands for the sum part of layers with high resistivity,  $\kappa_0 \kappa \omega \rho_i \gg 1$ . According to the obtained Eq. 7, the dielectric loss tangent considered as function of resistivity in  $k$ -type layers in general has a maximum

$$\tan \delta_{k \max} \approx \frac{p_k / p}{2 \sqrt{1 + p_k / p}} \quad (8)$$

at the temperature corresponding to the  $k$ -type layers resistivity value of

$$\rho_{k \max} \approx 1/\kappa_0 \kappa \omega \sqrt{1 + p_k / p}. \quad (9)$$

If  $p_k \gg p$ , the value of  $\rho_{\max}$  does not meet the condition  $\kappa_0 \kappa \omega \rho_k \sim 1$ . Consequently, peak falls beyond the temperature interval determined by this condition and the maximum does not reveal. But, when  $p_k \leq p$  one can find the narrow loss-peak with magnitude of  $\tan \delta_k \leq 1/2\sqrt{2}$ .

Finally, if there is only one type of layers, i.e.  $n = 1$ , we deal with homogeneous semiconductor and the film's capacity exactly equates its geometric value,  $C = C_0$ , while the temperature-curve of the dielectric loss tangent follows to that of the  $\rho_1 = \rho$  resistivity,  $\tan \delta = 1/\kappa_0 \omega \rho$ . The situation like this also should be realized even in inhomogeneously doped semiconductors at sufficiently high temperatures when all of layers switch to the intrinsic conductivity.

In general, the dielectric loss in inhomogeneous semiconductor film in dependence on the temperature should follow to that of the specimen conductivity averaged by the certain way. As it is known, semiconductors reveal the monotonous growth in their ohmic conductivity with temperature. However, inside the inhomogeneous semiconductor specimen between two adjacent layers with different ohmic conductivities it can be formed the barrier layer with non-ohmic conductivity which may in unusual way depend on the temperature.

Summarizing above discussion we can conclude that temperature characteristic of the inhomogeneous semiconductor capacity is a step-like function. The step-levels at sufficiently low and sufficiently high temperatures (location of the low-temperature region depends on the bias field frequency) coincide with specimen geometric capacity  $C_0$  while at intermediate temperatures the capacity-levels exceed this value,  $C > C_0$ . As for same characteristic for loss tangent, in general it reveals growth of the dielectric losses but at least the part of the switches between different capacity-levels should be accompanied by the loss tangent maxima.

#### 4. Planar defects in semiconductor as a source of the inhomogeneous resistivity

There are known number of different physical mechanisms of the inhomogeneous electric resistivity connected with chemical impurities and structural defects in semiconductors like the inhomogeneous doping and impurities segregation, grain boundaries in polycrystalline specimens, as well as formation of complexes of impurity atoms with radiation defects in irradiated material [54] etc, which yield unusual high values of various electro-physical parameters (see, for example, [55]). At the same time, there are strong evidences for resistivity-inhomogeneity effect even in single-crystalline and chemically pure semiconducting films, namely, boron samples. In such cases the layers with different resistivity can be formed only due to piezoresistance effect induced by the local elastic stresses which are related with twinning boundaries and/or stacking faults existing in real single crystals. In adjacent areas of the material, these planar defects create mechanical stresses causing piezoresistance effect sufficient to form inclusions of layers with noticeably increased resistivity. In addition, at borders of such layers with matrix with different (i.e., lower) resistivity can arise barrier layers also with high resistivity. Such kind of inhomogeneity of the real crystalline films by resistivity means an opportunity of electric charge accumulation not only on film's interfaces with electrodes, but also in bulk – at borders between areas with relatively low resistivity and relatively high resistivity. As a result, effective thickness of the equivalent capacitor decreases and measured value of capacity in comparison with geometrical one increases.

The fact is that the real single-crystalline structure can include the twinned nano-layers. Besides, the stacking nano-faults are capable to combine into micro-twins. In both cases the twinning boundary is a symmetry plane for the twin components. Therefore, it seems appropriate the model [56] of simple tilt boundary between the pair of disoriented

single-crystalline blocks constructed from the equidistant edge dislocations: the neighbor dislocations are located at the certain  $h$  distance. It should be emphasized that such kind of dislocation assemblies are stable and at the same time do not produce long-range stresses in crystal.

There are useful the Cartesian co-ordinates for which  $yOz$  plane coincides with tilt boundary while the component dislocations are directed along the  $Oz$  axis. Then, the local dilatation caused by the boundary stresses does not depend on  $z$  co-ordinate. However, it is a periodic function of  $y$  with periodicity of  $h$  and monotonously decreases as the distance  $|x|$  from the boundary increases. Particularly, considering isotropic medium we get the relative change in volume in form of

$$\frac{\Delta V(x,y)}{V} = -\frac{1-2\sigma}{1-\sigma} \frac{\sin\theta/2 \sin 2\pi y/h}{\cosh 2\pi x/h - \cos 2\pi y/h}. \quad (10)$$

Here  $\sigma$  is the material Poisson coefficient and  $\theta$  is the structure turning angle at the boundary. It should be noted that according to this expression the dilatation is divergence at the isolated points  $y = nh$  ( $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ ) located exactly on the  $x = 0$  boundary. This effect is related with inapplicability of the theory of elasticity at the distances comparable with inter-atomic like the dislocation core radius. But, inside the overwhelming part of stressed region the first term  $\cosh 2\pi x/h$  of the denominator in Eq. 10 significantly exceeds the second one  $\cos 2\pi x/h$ , and neglecting by latter we can obtain the approximated expression with quite physical behavior at the boundary. We extrapolate it for ultra-short  $|x|$  distances too. Now we can average out absolute value of the dilatation by  $y$  within the range of periodicity  $0 \leq y \leq h$ :

$$\left| \frac{\Delta V(x)}{V} \right| = \frac{2}{\pi} \frac{1-2\sigma}{1-\sigma} \frac{\sin\theta/2}{\cosh 2\pi x/h}. \quad (11)$$

One can see that function expressed by Eq. 11 has a wide maximum at the boundary and rapidly (nearly exponentially) decreases at large distances from the boundary. Consequently, in good approximation it can be substituted by the step-like function which equals zero at large distances and non-zero constant  $\delta \equiv \Delta V(0)/V$  within the certain finite region symmetric against boundary. The width of the dilatation constancy region

$$x_0 = h/2 \quad (12)$$

is determined by equating the areas under the graphs of exact and approximate functions.

Introducing of the constant dilatation allows find the internal pressure value  $p = K\delta$  within the stressed regions. Here  $K$  denotes the compression bulk modulus which is determined via the Young's modulus  $E$  as  $K = E/3(1-2\sigma)$ . Thus, the pressure inside the layer with width of  $h/2$  and centered at the defect's plane can be calculated as follows

$$p = \frac{2 \sin\theta/2}{3\pi} \frac{E}{1-\sigma}. \quad (13)$$

Eqs. 13 and 14 should be used for estimates of the piezoresistance effect in regions adjacent to the twinning boundaries and stacking planes in semiconductor crystals.

## 5. Concluding remarks

Summarizing obtained results it should be stated that effective permittivity of the semiconductors inhomogeneous by resistivity spatial distribution is expected to be a step-like function of temperature with levels determined by the sum parts of layers with relatively high resistivity. At the intermediate temperatures these levels may lay significantly higher than permittivity value calculated from the specimen geometric form and sizes neglecting by its inhomogeneity. The part of switches between different permittivity-levels may be accompanied by the dielectric loss tangent maxima.

In chemically pure or homogeneously doped single-crystalline semiconducting films the layers with different resistivity should be formed due to piezoresistance effect induced by the local elastic stresses connected with planar defects – nano-faults and/or micro-twins.

## References

- [1] Wallace, R.M. – Wilk, G.D.: *High- $\kappa$  dielectric materials for microelectronics*, Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, v.28, No.4, pp.231-285 (2003).
- [2] Subramanian, M.A. – Li, D. – Duan, N. – Reisner, B.A. – Sleight, A.W.: *High dielectric constant in  $ACu_3Ti_4O_{12}$  and  $ACu_3Ti_3FeO_{12}$  phases*, Journal of Solid State Chemistry, v.151, No.2, pp.323-325 (2000).
- [3] Ramirez, A.P. – Subramanian, M.A. – Gardel, M. – Blumberg, G. – Li, D. – Vogt, T. – Shapiro, S.M.: *Giant dielectric constant response in a copper-titanate*, Solid State Communications, v.115, No.5, pp.217-220 (2000).
- [4] Homes, C.C. – Vogt, T. – Shapiro, S.M. – Wakimoto, S. – Ramirez, A.P.: *Optical response of high-dielectric-constant perovskite-related oxide*, Science, v.293, No.5530, pp.673-676 (2001).
- [5] Si, W. – Cruz, E.M. – Johnson, P.D. – Barnes, P.W. – Woodward, P. – Ramirez, A.P.: *Epitaxial thin films of the giant-dielectric-constant material  $CaCu_3Ti_4O_{12}$  grown by pulsed-laser deposition*, Applied Physics Letters, v.81, No.11, pp.2056-2058 (2002).
- [6] Sinclair, D.C. – Adams, T.B. – Morison, F.D. – West, A.R.:  *$CaCu_3Ti_4O_{12}$ : One-step internal barrier layer capacitor*, Applied Physics Letters, v.80, No.12, pp.2153-2155 (2002).
- [7] Cohen, M.H. – Neaton, J.B. – He, L. – Vanderbilt, D.: *Extrinsic models for the dielectric response of  $CaCu_3Ti_4O_{12}$* , Journal of Applied Physics, v.94, No.5, pp.3299-3306 (2003).
- [8] Wu, L. – Zhu, Y. – Park, S. – Shapiro, S. – Shirane, G. – Tafto, J.: *Defect structure of the high-dielectric-constant perovskite  $CaCu_3Ti_4O_{12}$* , Physical Review B, v.71, No.014118, 7 pages (2005).
- [9] Homes, C.C. – Vogt, T. – Shapiro, S.M. – Wakimoto, S. – Subramanian, M.A. – Ramirez, A.P.: *Charge transfer in the high dielectric constant materials  $CaCu_3Ti_4O_{12}$  and  $CdCu_3Ti_4O_{12}$* , Physical Review B, v.67, No.092106, 4 pages (2003).
- [10] Shi, N. – Ramprasad, R.: *Intrinsic dielectric properties of phthalocyanine crystals: An *ab initio* investigation*, Physical Review B, v.75, No.155429, 7 pages (2007).
- [11] Liu, X.Q. – Wu, Sh.Y. – Chen, X.M. – Zhu, H.Y.: *Giant dielectric response in two-dimensional charge-ordered nickelate ceramics*, Journal of Applied Physics, v.104, No.054114, 5 pages (2009).
- [12] Liu, X.Q. – Wu, Sh.Y. – Chen, X.M. – Zhu, H.Y.: *Erratum: "Giant dielectric response in two-dimensional charge-ordered nickelate ceramics"* [J. Appl. Phys. 104, 054114 (2008)], Journal of Applied Physics, v.105, No.129902, 1 page (2009).
- [13] Cohn, J.L. – Peterca, M. – Neumeier, J.J.: *Giant dielectric permittivity of electron-doped manganite thin films,  $Ca_{1-x}La_xMnO_3$  ( $0 < x < 0.03$ )*, Journal of Applied Physics, v.97, No.034102, 4 pages (2005).
- [14] Pintilie, L. – Vrejou, I. – Hess, D. – le Rhun, G. – Alexe, M.: *Extrinsic contributions to the apparent thickness dependence of the dielectric constant in epitaxial  $Pb(Zr,Ti)O_3$  thin films*, Physical Review B, v.75, No.224113, 12 pages (2007).
- [15] Katsika-Tsigourakou, V. – Vassilikou-Dova, A.: *Estimating the temperature dependence of the dielectric constant of multiphased mixed crystals*, Journal of Applied Physics, v.104, No.026103, 3 pages (2008).

- [16] Thongbai, P. – Yamwong, T. – Maensiri, S.: *The sintering temperature effects on the electrical and dielectric properties of Li<sub>0.05</sub>Ti<sub>0.02</sub>Ni<sub>0.93</sub>O ceramics prepared by a direct thermal decomposition method*, Journal of Applied Physics, v.104, No.074109, 7 pages (2008).
- [17] Wang, Z. – Chen, X.M. – Liu, X.Q.: *Ba[(Fe<sub>0.9</sub>Al<sub>0.1</sub>)<sub>0.5</sub>Ta<sub>0.5</sub>]O<sub>3</sub> ceramics with extended giant dielectric constant step and reduced dielectric loss*, Journal of Applied Physics, v.105, No.034114, 5 pages (2009).
- [18] Liu, X.Q. – Wu, Y.J. – Chen, X.M. – Zhu, H.Y.: *Temperature-stable giant dielectric response in orthorhombic samarium strontium nickelate ceramics*, Journal of Applied Physics, v.105, No.054104, 4 pages (2009).
- [19] Moss, T.S.: *Photoconductivity in the Elements*, Butterworth, London (1952).
- [20] Spitzer, W.G. – Kaiser, W.: *Optical properties of crystalline boron*, Physical Review Letters, v.1, No.7, pp.230-232 (1958).
- [21] Neft, W. – Seiler, K.: *Semiconductor properties of boron*, Boron – Preparation, Properties, and Applications, Plenum Press, New York, pp.143-147 (1965).
- [22] Golikova, O.A. – Zhurbanov, M. – Mirlin D.L.: *Light absorption by the lattice vibrations in boron crystals*, Physics of the Solid State, v.11, No.6, pp.1655-1659 (1969).
- [23] Yarovaya, R.G. – Tsomaya, K.P. – Shklyarovskij, I.N. – Gabuniya, D.L.: *Ellipsometric determination of the β-rhombohedral boron optical constants*, Physics of the Solid State, v.16, No.11, pp.3522-3524 (1974).
- [24] Morita, N. – Yamamoto, A.: *Optical and electrical properties of boron*, Japanese Journal of Applied Physics, v.14, No.6, pp.825-831 (1975).
- [25] L onc, W.P.: *Dielectric constant of β-rhombohedral boron at 9.5 GHz*, Journal of Less-Common Metals, v.82, No.1/2, pp.149-152 (1981).
- [26] Tsagareishvili, G.V. – Darsavelidze, G.Sh. – Tavadze, F.N. – Khachapuridze, R.A.: *Investigation of permittivity and internal friction in boron*, Mechanisms of Internal Friction in Semiconductor and Metallic Materials, Nauka, Moscow, pp.24-26 (1972).
- [27] Tavadze, G.F. – Khachapuridze, R.A. – Darsavelidze, G.Sh. – Tsagareishvili, G.V. – Tavadze, F.N.: *Mechanical and electrical relaxations in boron films*, Whiskers and Thin Films – Part 2: Thin Films, VPI, Voronezh, pp.228-231 (1975).
- [28] Khachapuridze, R.A. – Darsavelidze, G.Sh. – Tsagareishvili, G.V. – Tavadze, G.F.: *Dielectric losses and electron paramagnetic resonance in boron*, Bulletin of the Georgian Academy of Sciences, v.83, No.3, pp.641-644 (1978).
- [29] Tavadze, F.N. – Khachapuridze, R.A. – Darsavelidze, G.Sh. – Tsagareishvili, G.V. – Tavadze, G.F.: *Dielectric losses in boron*, Journal of Less-Common Metals, v.67, No.1 pp.269-272 (1979).
- [30] Chkhartishvili, L.S. – Tsiskarishvili, G.P. – Tsagareishvili, O.A. – Gvelesiani, G.G. – Tsikaridze, J.N.: *Dependence of β-boron conductance on the frequency and the electric current value*, Proceedings of the 9th International Symposium on Boron, Borides, and Related Compounds, UDG, Duisburg, pp.360-361 (1987).
- [31] Chkhartishvili, L.S. – Tsagareishvili, O.A. – Khachapuridze, R.A. – Mukhraneli, T.Z.: *Dielectric properties of β-rhombohedral boron*, Proceedings of the 7th Youth National Scientific-Technological Conference, Metsniereba, Tbilisi, pp.3-6 (1987).
- [32] Mukhraneli, T.Z. – Mazmishvili, G.A.: *Dielectric losses of the doped boron*, Proceedings of the 6th Youth National Scientific-Technological Conference, Metsniereba, Tbilisi, pp.16-18 (1985).
- [33] L onc, W.P.: *Low-frequency dielectric constant of β-rhombohedral boron*, Journal of Less-Common Metals, v.47, No.1, pp.97-100 (1976).
- [34] Prudenziati, M. – Lanzi, A. – Majni, G. – Malavasi, G.: *Switching effect in β-rhombohedral boron*, Physica Status Solidi A, v.18, No.2, pp.651-659 (1973).
- [35] Tsagareishvili, O.A. – Chkhartishvili, L.S. – Gabunia, D.L. – Khachapuridze, R.A.: *Giant electrical capacitance of β-rhombohedral boron*, Proceedings of the International Conference High Mat Tech, IPMS, Kiev, p.441 (2007).
- [36] Tsagareishvili, O. – Gabunia, D. – Chkhartishvili, L.: *On anomalously high capacity of beta-rhombohedral boron*, Abstracts of the 16th International Symposium on Boron, Borides and Related Materials, TU, Matsue, p.137 (2008).
- [37] Tsagareishvili, O.A. – Chkhartishvili, L.S. – Gabunia, D.L.: *Apparent low-frequency charge capacitance of semiconducting boron*, Semiconductors, v.43, No.1, pp.14-20 (2009).
- [38] Tsagareishvili, O. – Gabunia, D. – Chkhartishvili, L.: *Anomalously high capacitance of β-rhombohedral boron induced by structural defects*, Journal of Physics: Conference Series, v.176, No.012021, 9 pages (2009).
- [39] Chkhartishvili, L.: *Dielectric properties of inhomogeneous crystalline semiconductors*, Transactions of the Georgian Technical University, No.4 (466), pp.64-69 (2007).
- [40] Widom, M. – Mihalkovič, M.: *Symmetry-broken crystal structure of elemental boron at low temperature*, Physical Review B, v.77, No.064113, 8 pages (2008).
- [41] Widom, M. – Mihalkovič, M.: *Relative stability of α and β boron*, Journal of Physics: Conference Series, v.176, No.012024, 10 pages (2009).
- [42] Wu, L. – Zhu, Y. – Tafto, J.: *Picometer accuracy in measuring lattice displacements across planar faults by interferometry in coherent electron diffraction*, Physical Review Letters, v.85, No.24, pp.5126-5129 (2000).
- [43] Ahn, K.H. – Lookman, T. – Saxena, A. – Bishop, A.R.: *Electronic properties of structural twin and antiphase boundaries in materials with strong electron-lattice couplings*, Physical Review B, v.71, No.212102, 4 pages (2005).
- [44] Sahimi, M. – Naderian, M. – Ebrahimi, F.: *Efficient numerical simulation of AC conduction in heterogeneous materials at low temperatures*, Physical Review B, v.71, No.094208, 7 pages (2005).
- [45] Chinh, P.D.: *Macroscopic uncertainty of the effective properties of random media and polycrystals*, Journal of Applied Physics, v.101, No.023525, 9 pages (2007).
- [46] Palasantzas, G.: *Influence of self-affine interface roughness on the charge capacitance between two dielectric media*, Physical Review B, v.71, No.075309, 5 pages (2005).
- [47] Lee, B. – Lee, Ch.-K. – Han, S. – Lee, J. – Hwang, Ch.S.: *First-principles calculation of capacitance including interfacial effects*, Journal of Applied Physics, v.103, No.024106, 6 pages (2008).
- [48] Wenger, Ch. – Lupina, G. – Lukosius, M. – Seifarth, O. – Müssig, H.-J. – Pasko, S. – Lohe, Ch.: *Microscopic model for the nonlinear behavior of high-κ metal-insulator-metal capacitors*, Journal of Applied Physics, v.103, No.104103, 5 pages (2008).
- [49] Topasna, G.A.: *Capacitance of spherical dielectric layers*, Journal of Applied Physics, v.100, No.024501, 5 pages (2006).
- [50] Jameson, J.R. – Harrison, W. – Griffin, P.B. – Plummer, J.D. – Nishi, Y.: *A semiclassical model of dielectric relaxation in glasses*, Journal of Applied Physics, v.100, No.124104, 20 pages (2006).
- [51] Gomila, G. – Toset, J. – Fumagalli, L.: *Nanoscale capacitance microscopy of thin dielectric films*, Journal of Applied Physics, v.104, No.024315, 8 pages (2008).
- [52] Patil, S.K. – Koledintseva, M.Y. – Schwartz, R.W. – Huebner, W.: *Prediction of effective permittivity of diphasic dielectrics using an equivalent capacitance model*, Journal of Applied Physics, v.104, No.074108, 11 pages (2008).
- [53] Oreshkin, P.T. *Physics of Semiconductors and Dielectrics*, Vysshaya shkola, Moscow (1977).
- [54] Pagava, T.A. – Chkhartishvili, L.S.: *Oscillatory dependence of electron Hall mobility on the annealing temperature for irradiated silicon*, Ukrainian Journal of Physics, v.49, No.10, pp.1006-1008 (2004).
- [55] Kuchis, E.V.: *Galvanomagnetil Effects and Methods of Their Investigation*, Radio i Svyaz', Moscow (1990).
- [56] Predvoditelev, A.A. – Tyapunina, N.A. – Zinenkova, G.M. – Bushueva, G.V.: *Physics of Defective Crystals*, Moscow University Press, Moscow (1986).

### Stószolt, nano-hibahelyes film permittivitásáról

Elméleti megfontolások alapján értelmezzük egy stószolt, nano-hibahelyes félvezető film nagy tényleges permittivitását. Kimutatjuk, hogy az effektív permittivitás a hőméréséket függvényében lépcsős függvény szerint változik. A függvény szintjeit a filmalkotó rétegek összegzési határozzák meg; e rétegek az adott hőméréséket tartományban viszonylag nagy ellenállásúak, mivel a viszonylag kis ellenállású köztírétegek rövidre zárják azokat. A szintek elég magas, a kapott permittivitások jól egyeznek az anyag tényleges permittivitásával, még közbenős hőméréséleteken jelentősen meghaladhatják azt. Kémialag tiszta, vagy homogénen adalékolt durvakristályos félvezető filmekben a különöző ellenállású rétegek piezoellenállás eredményként alakulhatnak ki, helyi elasztikus feszültségek hatására; e feszültségek a film síkjában megijelenő nano-hibahelyekkel függnek össze. Kulcsszavak: félvezető film, stószolt nano-hiba, effektív permittivitás

Ref.: <http://dx.doi.org/10.14382/epitoanyag-jbcm.2010.17>

Chkhartishvili, L. S.: *On permittivity of a stacking nano-faulty film*.

Építőanyag, 62. évf. 3. szám (2010), 84–91. p.

## BESZÁMOLÓ A ***fib*** 2010. ÉVI KONGRESSZUSÁRÓL

A 2010-es ***fib*** (Federation Internationale du Beton, Nemzetközi Betonszövetség) Kongresszusa egy igazi sikertörténet, mind magyar, mind nemzetközi viszonylatban. A kongresszust 2010. május 29. és június 2. között a washingtoni Gaylord International Szállodában tartották. A Kongresszus társszervezője a ***fib*** mellett az amerikai Feszített és Előregyártott Betonok Intézete (PCI = Prestressed Precast Concrete Institute) volt.

A kongresszuson és a vele együtt szervezett éves Híd Konferencián közel ötszáz előadás hangzott el. A kongresszus helyet adott egy színvonalas szakmai kiállításnak is, amely lehetőséggel majdnem száz, főképpen előregyártással és feszítési technológiával foglakozó cégek részt vettek. A négyévente szervezett kongresszus lehetőséget biztosított további szakmai ülések szervezésére is. Üléseztek a ***fib*** szakmai munkacsoportjai, az úgynevezett Commission-ok és Task Group-ok. Intenzív munka folyt az új Model Code 2010 (Minta Szabvány) mihamarabbi véglegesítése érdekében is.

A konferencia rendkívül jó alkalmat jelentett a résztvevő szakemberek számára, hogy betekinthessék a Nemzetközi Betonszövetség munkáját. A több mint ezer résztvevő között számos magyar kollégá képviselte a hazai és a határon túli szakmát.

A hagyományos tisztújító ülésen került sor egy számunkra nagyon fontos szavazásra. Az addigi alelnököt **Balázs L. Györgyöt**, a Budapest Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem (BME) professzorát, az Építőanyagok és Mérnökgeológia Tanszék vezetőjét, a ***fib*** Magyar Tagozat elnökét **választották meg a *fib* Nemzetközi Betonszövetség új elnökévé a 2011–12 évekre**. Ezzel nagy megtisztelés érte az egész magyar betonos társadalmat, egy óriási lehetőség hazánk nemzetközi szakmai tekintélyének növelésére, és egyben nagy feladat az új elnök és a tevékenységét segítő munkatársak számára. Az új alelnök az angliai Gordon Clark lett.



Rüdiger Tewes (a ***fib*** főtitkára), Michael Fardis (a ***fib*** jelenlegi elnöke),  
Balázs L. György (a ***fib*** megválasztott, új elnöke),  
Gordon Clark (a ***fib*** megválasztott, új alelnöke)

A kongresszus hivatalos megnyitójára az úgynevezett Opening Ceremony Breakfast adott alkalmat, amelyen a szervezők megnyitó beszédei hangzottak el, illetve átadták a ***fib*** Kiemelkedő Szerkezetek Díjait (***fib*** Awards for Outstanding Structures). Nagy örömmükre, volt egy magyar jelölt is, a Kőröshegyi völgyhíd. Magasépítési kategóriában nyertes lett: két 2008-ban elkészült épület, a canberra-i (Ausztrália) nagyrészt látszóbeton felületű National Portrait Gallery és a fukuokai (Japán) Island Tower Sky Club, amely három karcsú toronyból áll, ezeket három különböző szinten levő, „égi kert”-nek nevezett, parkositott vasbeton lemez kapcsol össze.



Island Tower Sky Club, Fukuoka (Japán)



Gyalogos híd Brünnben (Csehország)

Mélyépítési szerkezetek kategóriában három nyertes volt: egy brünni (Csehország) gyalogos híd, egy zaragozai (Spanyolország) kosárfüles függesztett ívhíd, illetve egy ammáni (Jordánia) többtámaszú, ferdekábeles híd Y-alakú pilonokkal és S-alakú alaprajzi vonalvezetéssel.

A konferencia mottója volt: *Globalis gondolkodás lokális megvalósítás (Think Globaly Build Locally)*. Ennek szellemében tartotta meg érdekes nyitó előadását Jim Hartzfeld.

A Kongresszus lektorált előadásai a következő négy párhuzamos szekcióban zajlottak:

- Építési rendszerek (Building systems), 11 szekcióülés
- Tervezés (Engineering and design), 34 szekcióülés
- Anyagok (Materials), 18 szekcióülés
- Nagy teljesítőképességű betonok (UHPC, Ultra High Performance Concrete), 5 szekcióülés

Ezekkel egy időben rendezték a már említett PCI Híd Konferenciát (PCI Bridge Conference), 32 szekcióülés keretében.

A kongresszuson hat magyar előadás hangzott el.

- Elsőként Lenkei Péter (Pécsi Tudományegyetem) beszélt a meteorológiai szabványok egységesítéseiről, illetve ar-

ról, hogy a jövőbeli modellek hogyan tudják figyelembe venni a klímaváltozás hatásait.

- A beton tűz hatására bekövetkezett károsodásairól, illetve egy magas hőmérséklettel szembeni ellenálló beton összetételének optimalizálásról tartott előadást Balázs L. György, társszerző volt Majorosné Lublói Éva (BME, Építőanyagok és Mérnökgeológia Tanszék).
- Szabó K. Zsombor (BME, Építőanyagok és Mérnökgeológia Tanszék) előadása a felület-közeli szerkezeti megerősítések kapcsolati feszültségeiről és a kísérleti eljárások befolyásoló hatása figyelembenélénk fontosságáról szólt, társszerző Balázs L. György volt.
- Kovács Tamás (BME, Hidak és Szerkezetek Tanszék) feszített tartók károsodásának vizsgálatáról tartott előadást.
- A nemzeti beszámolók között Balázs L. György ismertette a magyar betonos szakma kiemelkedő teljesítményeit az elmúlt négy évből.

Ahogy azt már megszoktuk, a Kongresszuson részt vettek anyaországon kívül élő magyarok is. Demeter István és Nagy György Tamás a Temesvári Műszaki Egyetem kutatói közös munkáját Stoian Valeriu adta elő, előadásukban a kivágott vasbeton lemezek szénszálas szalagokkal való megerősítéséről számoltak be. Az előadásokból szerkesztett cikkek teljes terjedelemben a konferencia CD-n olvashatók.

Az előadásokon kívül társadalmi események is segítették a szakemberek közötti kapcsolatok kiépülését. Szakmai kirándulás alkalmával egy Washington közeléi előregyártó üzeme láttogattak el a résztvevők. A kongresszus díszvacsoráját a Potomák folyón rendezett sétahajózás keretében rendezték meg.

A másnapi záró ünnepségen kihirdették, hogy a következő,

2014-es **fib** Kongresszus szervezésének tisztségét India kapta meg. A legközelebbi, „Concrete engineering for excellence and efficiency” címmel megrendezésre kerülő **fib** Szimpóziumot Prágában, 2011. június 8. és 10. között tartják. A prágai szimpózium címe a világhálón: [www.fib2011prague.eu](http://www.fib2011prague.eu). minden bizonnal ez is sikeres **fib** rendezvény lesz, a szervezők jelentős magyar részvételre számítanak.

Szabó K. Zsombor



Többtámaszú, ferdekábeles híd Y-alakú pilonokkal és S-alakú alaprajzi vonalvezetéssel, Ammán (Jordánia)

## Pataky Elemér

| 1936-2010



74 éves korában, váratlanul elhungyt a Szigetelő Szakosztály korábbi elnöke és jeles tagja, Pataky Elemér.

1936. április 19-én született Hódmezővásárhelyen. A kisújszállási Állami Általános Móricz Zsigmond Gimnáziumban érettségitte 1954-ben. Az érettségi után az Építőipari és Közlekedési Műszaki Egyetemre járt, építésmérnöki oklevelét 1959-ben szerezte meg. 1962–1964 között elvégezte az Építőipari és Közlekedési Műszaki Egyetem Gazdasági Mérnöki Szakát.

Az egyetem után 1959–1963-ig a 25. sz. Állami Építőipari Vállalatnál dolgozott, mint helyettes építésvezető, majd szakipari üzemvezető. 1963-tól tizennyolc éven át dolgozott a Vegyiműveket Tervező Vállalatnál, ahol műtrágyagyárák és gyógyszergyárák tervezésével, generáltervezéssel és létesítményi főmérnöki feladatokkal, valamint szigetelési és korrozióvédelmi problémákkal is foglalkozott.

Ezután 10 évig a szövetkezeti építőiparral foglalkozott, mint az Ipari Szövetkezetek Országos Tanácsa építőipari osztályvezetője. Ez időben végezte el az Épületszigető Szakmérnöki Szakot (1987).

1991-től dolgozott az Építési Vállalkozók Országos Szövetségénél műszaki ügyvívőként, ahol igen széleskörű műszaki tevékenységen túl az oktatási kérdések, főleg az építőipari szakmunkásképzés érdekvédelmi faladatai is munkaköréhez tartoztak.

1996. végén ment nyugdíjba, szakmai tevékenységét ezután saját cégen keresztül, valamint társadalmi munkában végezte.

Több tudományos, szakmai szervezetnek volt tagja (Szilikátipari Tudományos Egyesület - Szigetelő Szakosztály; Építőipari Tudományos Egyesület – Építéskivitelezési Szakosztály; Épületszigetők, Tetőfedők és Bádogosok Magyarországi Szövetsége; Magyar Építész Kamara).

A Szilikátipari Tudományos Egyesület Szigetelő Szakosztályának titkára, később elnöke volt. Az Épületszigetők, Tetőfedők és Bádogosok Magyarországi Szövetségi oktatási felelőse volt. Az Épületenergetikai Tanácsadó Szolgálat (ÉTSZA) – Alapítványban a Kuratórium elnökeként dolgozott.

Sokat tevékenykedett az építőipari szakmunkásképzésben vizsgabizottsági elnökként, valamint szakmai versenyek szervezésében. Részt vett néhány építőipari szakma szakmai és vizsga követelményeinél kidolgozásában.

Az Építéstudományi Egyesület és az Építési Vállalkozók Országos Szakszövetsége által 1994-ben létrehozott Építőipari Mesterdíj Alapítvány kuratóriumában az Építőipari Mesterdíj és az Építőipari Nívódíj ügyeit intézte.

2002-ben az Építők Napja alkalmából Miniszteri Elismertő Oklevelet kapott. 2001-ben ÉTE Érdeméremben, 2004-ben Alpár Ignác díjban részesült. Az EMSZ (Épületszigetők, Tetőfedők és Bádogosok Magyarországi Szövetsége) örököks tiszteletbeli tagja volt.

Aranydiplomáját 2009. május 21-én vette át.

# TÁJÉKOZTató AZ ÉPÍTŐANYAG FOLYÓIRATBAN KÖZLENDŐ CIKKEK KÉZIRATÁNAK ÖSSZEÁLLÍTÁSHOZ

A beküldendő teljes kézirat a következő részekből áll: szöveges törzsrezs, irodalom, kivonatok, ábrajegyzék (ábra aláírásokkal), táblázatok (táblázat címekkel), ábrák, fotók, a szerző rövid szakmai életrajza.

A lentebb rögzített paraméterekkel készített kézirat **javasolt terjedelme 5 oldal; indokolt esetben max. 6 oldal lehet, ábrákkal együtt.**

A cikk tartalmáért és közölhetőségéért a szerző a felelős.

## A CIKK CÍME, SZERZŐJE, HIVATKOZÁS

A cikk címe legyen rövid, tárgyilagos és figyelemfelkeltő. Egysorosnál hosszabb címet lehetőleg ne használunk.

**A cím alatt a szerző neve (tudományos fokozat nélkül), munkahelye neve, a szerző e-mail címe következik.**

Ha a közlemény eredetileg előadási vagy poszteranyag volt valamelyik konferencián, rendezvényen, akkor ezt jelezni kell a szerzők adatai után.

## SZÖVEGRÉSZ, FEJEZETEK

A word dokumentum margó beállításai: fent 3 cm, lent 3 cm, bal 2,5 cm, jobb 2,5 cm. Papírméret: A4.

A szövegrész betűmérete 10 pt, normál, sorkizárással igazítva. Szimpla sorköz. Betűtípus Times New Roman.

A cikkben mindenhol az SI-rendszer mértékegyiségeit kell használni.

## IRODALMI HIVATKOZÁSOK

**A cikkek szerzői igyekezének áttekinteni a témara vonatkozó és fontos szakirodalmakat, és ezt közöljék is.** A kézirat szövegében az irodalmi hivatkozásokat szövegbeni sorszámu k beírásával kell megadni, pl. [6], a hivatkozási sorrend szerint számozott irodalomjegyzéket kell készíteni.

Meg kell adni a hivatkozott közlemény bibliográfiai adatait a következő minták szerint:

- Folyóirat esetén: Tóth, Gy. – Máté, B.: *Földtani tényezők bazaltbányák művelésénél*. Mélyépítéstudományi Szemle. XXIV. évf. 4. szám (2004), pp. 145-148.

- Könyv esetén: Vadász, E.: *Magyarország földtana*. Akadémiai Kiadó. Budapest, 1960.

Ezektől eltérő esetekben értelemszerűen kell eljárni.

## ÁBRÁK, TÁBLÁZATOK

Ábrákat minősülnek a vonalas rajzok, grafikonok, fotók is. **A szövegen legyen benne az ábrák, táblázatok hivatkozása.** Ez a szerző útmutatása arra, hogy hová kívánja az ábrát, táblázatot helyeztetni. Az ábrákat nem kérjük a szövegbe beszerkeszteni, kérjük külön-külön képfájlban stb. megadni. A táblázatok a közlés sorrendjében, a kivonat után legyenek elhelyezve, vagy külön fájlba teve. Lehetőleg minden ábrának, táblázatnak legyen címe magyar és angol nyelven. Lehetőség szerint kerüljük a terjedelmes táblázatokat.

Kérjük figyelembe venni, hogy a megjelenés színe fekete-fehér! Bizonyos színek szürke változata ugyanolyan árnyalatú, emiatt a grafikon vagy ábra nem értelmezhető.

Ábrák elektronikus jellemzői: tiff, jpg vagy eps kiterjesztés, 300 dpi felbontás fotó esetén, 600 dpi felbontás (a megjelentetés méretében) vonalas ábra esetén.

## KIVONAT, KULCSSZAVAK

A cikkhez – a nemzetközi referálás érdekében – külön **kivonatot** kell készíteni **angol nyelven** (ha ez nem oldható meg, magyar nyelven), mely tartalmazza a **cikk címét** is. A kivonat ismertesse a közlemény legfontosabb eredményeit negyed oldal – max. fél oldal terjedelemben.

A szerző adjon meg olyan kulcsszavakat magyar és angol nyelven, melyek a cikk legfontosabb elemeit jelölik.

## SZAKMAI ÉLETRAJZ

Szigorúan szakmai életrajz nagyjából 500 karakter terjedelemben (mely tartalmazza a tudományos fokozatot is).

## LEKTORÁLÁS

A cikkeket a Szerkesztő Bizottság lektorálta. Az apróbb, technikai vagy nyelvhelyességi változtatásokat a szerkesztő közvetlenül átvezeti a kéziraton. A lektor által javasolt, lényeget illető változtatásokról a főszerkesztő a szerzőt értesíti. Mivel a cikk tartalmáért nem a lektor, hanem a szerző felelős, a szerző nem kötelezhető a lektori javaslatok elfogadására.

## KORREKTÚRA

A szerzőnek a korrektúrára megküldött kefelevonatot postafordultával vissza kell juttatni.

## KAPCSOLATTARTÁS

Az elkészített cikkek és kiegészítéseire szükség van elsősorban elektronikus változatban. Az értelmezhetőség miatt előfordulhat, hogy a nyomtatott, fekete-fehér változatot is kérjük.

E-mail: femgomze@uni-miskolc.hu vagy info@szte.org.hu.

Postai cím: Szilíkátipari Tudományos Egyesület, 1034 Budapest, Bécsi út 122-124.

**Kérjük a szerzőket, hogy adják meg postai címkét, vezetékes és mobil telefonszámukat, e-mail címkét a gyors egyeztetés, elérhetőség érdekében.**

The authors can download an English Guideline from the Society's website.

## INHALT

- 66 Sinterung von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Keramik, hergestellt aus Pulvern mit verschiedenen Körnungen
- 70 Änderung der Rissweite innerhalb der Betondeckschicht von Stahlbeton-Elementen
- 75 Mit Titan- und Titancarbide-Dispersionen verstärkte, assozierte Aluminiumoxid-Materialien
- 79 Energetische Optimierung des Mahlvorganges unter Betriebsverhältnissen
- 84 Permittivität von Filmschichten mit Nano-Fehlstellen

## СОДЕРЖАНИЕ

- 66 Спекание алюминооксидной керамики из порошков различной дисперсности
- 70 Вариации ширины трещин в бетоне в зависимости от толщины бетонного покрытия
- 75 Композиционные материалы на базе оксида алюминия, усиленные дисперсным титаном и титанокарбидом
- 79 Оптимизация расхода энергии процесса тонкого помола в заводских условиях
- 84 О диэлектрической проницаемости пленки с нанодефектами упаковки

## ELŐFIZETÉS

Fizessen elő az ÉPÍTŐANYAG c. lapra!

Az előfizetés díja  
1 évre **4000 Ft.**

Előfizetési szándékát kérjük az alábbi elérhetőségek egyikén jelezze:

Szilíkátipari  
Tudományos Egyesület

Telefon/fax:  
06-1/201-9360

E-mail:  
info@szte.org.hu

Előfizetési megrendelő letölthető az Egyesület honlapjáról:  
[www.szte.org.hu](http://www.szte.org.hu)

# KÖSZÖNJÜKA SZAKKÉPZÉSI TÁMOGATÁST!

## 2009-ben támogatóink:

A Beton Viacolor Térkő Zrt.  
Adeptus Zrt.  
Bakony Kopásálló Kerámia Kft.  
Baumit Kft.  
Columbian Tiszai Koromgyártó Kft.  
Creaton Hungary Kft.  
Duna-Dráva Cement Kft.  
Geoproduct Kft.  
Guardian Orosháza Kft.  
Hajdú Tégla Kft.  
Holcim Hungária ZRt.  
KGS Diamond Hungary Kft.

Korall Csempe Kft.  
Kvarc-Ásvány Kft.  
Mályi Tégla Kft.  
Mullit Kft.  
Refmon ZRt.  
Saint-Gobain Weber Terranova Kft.  
Tondach Magyarország Zrt.  
Villas Hungária Kft.  
Villeroy & Boch Magyarország Kft.  
Wienerberger Zrt.  
SELLA Magyarország Kft.

A Miskolci Egyetem Kerámia- és Szilikátmérnöki Tanszéke összinte köszönétet fejezi ki szakképzési támogatásukért a fenti vállalatoknak!

Felhívjuk figyelmüket, hogy támogatóink részére kedvezményesen vállalunk szemcse- és anyagszerkezeti, anyagösszetéti, hevítőmikroszkópos, termoanalitikai, mikro- és makrokeménységi, valamint alakadási, szinterelási és technológiai vizsgálatokat.

Dr. Gömze A. László



Köszönjük Önöknek, hogy szakképzési adójuk egy részének átadásával 2009-ben is hozzájárultak a Miskolci Egyetem Kerámia- és Szilikátmérnöki Tanszéke laboratóriumainak fejlesztéséhez. Az Önöktől kapott szakképzési támogatás jelentős mértékben segít bennünket abban, hogy az építő- és építőanyag-ipar, valamint műszaki kerámiák számára olyan korszerű laboratóriumokat hozzunk létre Tanszékünkön, amelyek egyaránt szolgálják a színvonalaς oktatást és az ipari alkalmazott kutatást.

**ÖNÖKKEL EGYÜTT ÖNÖKNEK KÉPEZZÜK A  
SZILIKÁTTECHNOLÓGUS BSc, ILLETVE A KERÁMIA- ÉS  
SZILIKÁTMÉRNÖK MSc SZAKEMBEREKET.  
KÖSZÖNJÜK AZ EHHEZ NYÚJTOTT SEGÍTSÉGET!**

Elérhetőségeink:

Tel.: (30) 746-2714; Fax: (46) 565-103; e-mail: [femgomze@uni-miskolc.hu](mailto:femgomze@uni-miskolc.hu)



Minőségi alkatrészek és szerviz



Kopásvédelem



Tanácsadás

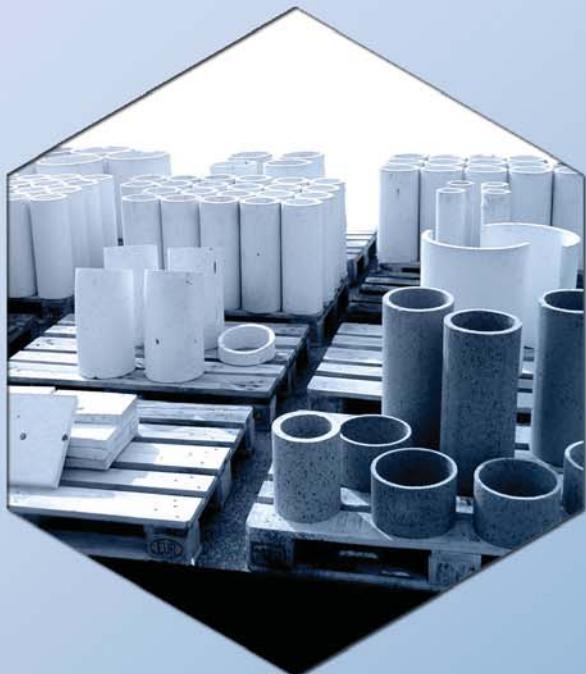


## Sandvik In Action

A Sandvik a világ vezető bányászati gépgyártójaként korszerű megoldásokat kínál a fúrási, törés- osztályozási, anyagmozgatási feladatokra. Berendezéseinkkel és magas szinten képzett szakembereinkkel állunk partnereink rendelkezésére a bányászat és az építőipar minden területén.

Az általunk forgalmazott gépekhez eredeti, minőségi alkatrész és szervízellátást biztosítunk.

Vállaljuk rész- vagy komplett üzemek tervezését, kivitelezését, műszaki tanácsadást.



# Kopásvédelmi megoldások

Cirkonkorund alapú kerámia kopásálló burkolatok magas hő- és kopásállósággal ipari berendezésekhez.

Elsősorban cementgyári, betonüzemi, erőműi alkalmazásokhoz az alábbi területeken:

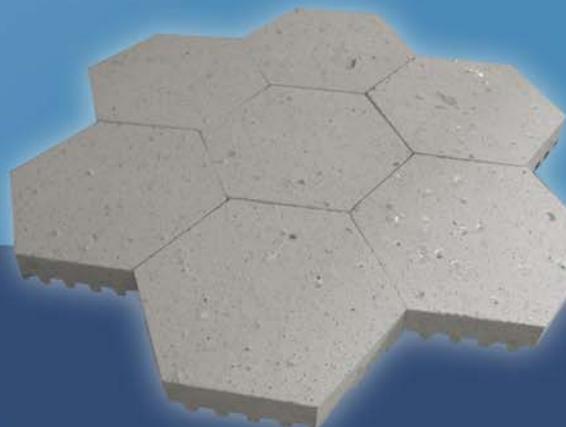
- bunkerek
- ciklonok
- surrantók
- csúszdák
- rámpák

kopásnak frekventáltan kitett helyeinek védelmére.



## Főbb műszaki jellemzők (tipikus értékek)

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	58,9 %
ZrO <sub>2</sub>	23,2 %
SiO <sub>2</sub>	12,7 %
Testsűrűség	3,1 g/cm <sup>3</sup>
Hideg nyomószilárdság	85 N/mm <sup>2</sup>
Kopás (ASTM 704 sz. szerint)	1,1 cm <sup>3</sup>
Max. alkalmazási hőmérséklet	1250 °C



REFMON Tűzállóanyag-gyártó,  
Kereskedelmi és Szolgáltató ZRt.

H-9200 Mosonmagyaróvár-Újudvar, Bereki út 1.  
Tel.: +36 /96/ 578-578 Fax: +36 /96/ 578-577  
web: [www.refmon.hu](http://www.refmon.hu) e-mail/skype: refmon@refmon.hu





Messe München  
International

## Az építés jövője



**BAU 2011**  
MÜNCHEN • január 17–22.

[www.bau-muenchen.com](http://www.bau-muenchen.com)

A világ vezető vására:  
építészet, anyagok, rendszerek

- Több mint 1.900 kiállító
- 180.000 m<sup>2</sup> kiállítási terület
- 151 országból 212.000 látogató