

УДК 621.762:621.83

В. К. Медюх, І. В. Кудь, І. В. Уварова, Р. М. Медюх

**ОДЕРЖАННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ
ТУГОПЛАВКИХ СПОЛУК ХРОМУ З ПІДВИЩЕНИМИ
ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИМИ ТА ЕКСПЛУАТАЦІЙНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ**

I. ЕЛЕКТРОФОРЕТИЧНІ ПОКРИТТЯ НА ОСНОВІ CrSi₂ І Cr₃C₂

МЕДЮХ Роман Максимович – Інститут проблем матеріалознавства НАН України (ІПМ НАНУ), 03142 м. Київ, вул. Кржижановського 3, р. т. 424-20-55, м. т. 067-508-59-82, e-mail: romanmed@i.ua; **МЕДЮХ Віра Костянтинівна** – ІПМ НАНУ, р. т. 424-20-55, м.т. 067-508-59-87, e-mail: vira.mediukh@gmail.com; **УВАРОВА Ірина Володимирівна** – ІПМ НАНУ, р.т. 424-25-81, м.т. 067-916-97-42, e-mail: uvarovair@ukr.net; **КУДЬ Ірина Володимирівна** – ІПМ НАНУ, р.т. 424-15-01, м.т. 067-935-64-66, e-mail: eli123@ukr.net.

Досліджено процес електрофоретичного осадження покриттів на основі тугоплавких сполук хрому, отриманих методами високотемпературного та низькотемпературного синтезу попередньо механоактивованих реакційних сумішей. Вивчено вплив параметрів технологічного процесу та дисперсності порошків на продуктивність осадження, структуру та морфологію отриманих покриттів. Показано доцільність проведення зміцнюючої термообробки електрофоретичних осадів.

***Ключові слова:** електрофорез, композиційні гетерогенні покриття, механосинтез, мікро- та нанодисперсні порошки, морфологія поверхні.*

ВСТУП

Невід’ємною частиною розвитку сучасної техніки є використання нових матеріалів, що мають високий рівень фізико-механічних та експлуатаційних властивостей при роботі в умовах інтенсивного зносу та дії корозійно-агресивних середовищ в діапазоні підвищених температур. Як головні складові високотемпературних зносостійких та корозійностійких композиційних матеріалів широке використання знаходять тугоплавкі сполуки, серед яких першість належить хрому та його сполукам, які мають поряд з високою твердістю (90-91 HRA), близькою до твердості WC-Co твердих сплавів, значно вищий рівень корозійної і особливо високотемпературної стійкості. Найчастіше такі матеріали використовують як композиційні покриття для захисту корпусів літальних апаратів, в енергоустановках для захисту камер згоряння, в хімічній та інших споріднених галузях промисловості. Використання покриттів дає можливість поєднати властивості двох і більше матеріалів (підкладки та покриття) і отримати композити з покращеними характеристиками, котрі не можуть бути одержані при використанні одного матеріалу [1, 2, 3]. Окрім того, часто немає необхідності виготовляти всю деталь із твердих сплавів, а достатньо захистити, зміцнити і надати певні властивості тільки поверхні виробу.

Беручи до уваги зазвичай різну фізичну та хімічну природу матеріалів основи та покриттів із тугоплавких сполук, для релаксації термічних напруг, які пов’язані, в першу чергу, з великою різницею коефіцієнтів термічного розширення, захисне покриття повинно мати шарувату композицію із наперед заданим розподілом компонентів, структурою та властивостями у

відповідності до його призначення. Саме це і буде визначати метод нанесення покриття та його подальшу термообробку для надання йому оптимальних характеристик [4].

Одним із перспективних методів створення багатофункціональних гетерогенних покриттів на основі тугоплавких сполук є гальванофоретичний спосіб. Його переваги полягають у можливості створення твердих, зносо-, корозійно- та жаростійких покриттів на деталях складної конфігурації, в тому числі і на внутрішніх поверхнях [5]. Одним із етапів цього методу є електрофоретичне осадження тугоплавких сполук на попередньо нанесений електролітичний поверхневий шар композиційного покриття [6]. Цей метод відрізняється своєю простотою, високою продуктивністю, короткочасністю процесу (1-60сек) при кімнатній температурі, низькими витратами матеріалу, можливістю доволі чітко регулювати товщину покриття.

Електрофорез – це рух твердих дисперсних частинок відносно рідини в електричному полі постійного струму під дією електрокінетичних сил до одного із електродів, де вони осідають у вигляді рівномірного покриття. Причиною цього руху є існування на поверхні частинок електричного заряду, що утворюється завдяки адсорбції певних іонів, що спеціально вводяться у суспензію, утворюючи на частинках подвійний електричний шар. Отримання якісних електрофоретичних осадів можливе тільки зі стійких суспензій з достатньо високим електрокінетичним потенціалом частинок, що пов'язано з вибором дисперсійного середовища, стабілізаторів, електролітів-зарядників та ін. факторів, тому методики приготування суспензій різних дисперсних матеріалів зазвичай індивідуальні.

Для утворення покриттів електрофоретичним методом необхідно мати особливо дисперсні суспензії з розміром частинок не більше 1–5 мкм. При цьому важливо, щоб швидкість седиментації частинок в суспензії, котра спричиняється гравітаційними силами, була меншою за швидкість їх електрофоретичної рухливості. Приймаючи до уваги той факт, що такі дисперсні суспензії мають велику поверхню розділення між фазами, а тому і значний запас вільної енергії, який спричиняє їх швидке старіння та коагуляцію, то однією з найважливіших проблем стає стабілізація суспензії. Для збереження потрібної стабільності в суспензію вводять електроліти-зарядники або високомолекулярні сполуки, що сприяють збільшенню фактора стійкості [5]. Електрофоретичні покриття мають слабе зчеплення осаду з поверхнею та частинок між собою, тому потребують зміцнюючої термообробки, наприклад, припіканням або просочення гальванофоретичним способом [6].

Зміна функціональних властивостей традиційних матеріалів у наноструктурному стані (знижується температура початку плавлення, теплота випаровування, енергія іонізації, робота виходу електронів та ін.) відкривають найширші можливості в області створення найновіших матеріалів та технологій з особливими властивостями [7, 8].

У зв'язку з цим в даній роботі поставлено за мету одержання покриттів на основі сполук хрому з підвищенням їх функціональних властивостей за рахунок створення дрібнозернистої поверхневої структури. В якості сполук, що були досліджені в роботі, обрано силіциди та карбіди хрому різної дисперсності.

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ І МАТЕРІАЛИ

Враховуючи той факт, що порошок для електрофоретичних суспензій повинен мати дрібні і близькі за розміром частинки, що дозволяє їм рухатись з однаковою швидкістю у дисперсійному середовищі та запобігати явищу седиментації, в роботі, насамперед, було відпрацьовано технологію одержання порошоків оптимального розміру для забезпечення стабільності суспензії. Розмір частинок порошку визначали лазерним лічильником на приладі Zetasizer методом PCS (фотонно-кореляційної спектроскопії) у водному розчині гексаметафосфату натрію. Середнє значення розміру частинок обирали за трьома вимірами через кожні 15 хв, похибка вимірів не перевищувала 8–10 %.

Для отримання електрофоретичних покриттів в роботі використовували порошки тугоплавких сполук хрому (CrSi_2 Cr_3C_2) з різною дисперсністю:

- мікронні – з розміром частинок 1–5 мкм, одержані високо-температурним синтезом з подальшим розмелюванням;
- нанорозмірні – з розміром частинок ≤ 150 нм, одержані механосинтезом.

Дисперсні порошки промивали кілька разів дистильованою водою до постійного значення опору змивних вод. Промиті порошки висушували в сушильній шафі 2В-151 при температурі 100–110 °С при періодичному перемішуванні, потім – заливали етиловим спиртом і остаточно висушували при температурі 80–100 °С.

Електричний заряд на поверхні частинок формувався шляхом адсорбції іонів при введенні в суспензію електролітів-зарядників. В роботі випробували – 10% розчин KSCN і 0,1М розчин $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Кращі результати показав розчин нітрату алюмінію. Було досліджено залежність виходу електрофоретичних осадів від різної концентрації зарядника та підібрано його оптимальну концентрацію для кожної суспензії. В суспензію також вводили високомолекулярну сполуку – шелак, котрий підвищує стійкість суспензії та покращує зчеплення сирих осадів з основою.

Суспензію пропрацьовували на електрофоретичній установці, що складається з ємності для суспензії, магнітної мішалки ММ-5, випрямляча електричного струму УНП-1, струмопідводів та анодів. При цьому підбирали оптимальний режим нанесення покриття і за необхідності проводили коригування складу суспензії або режимів осадження покриттів.

Для зняття кількісних залежностей виходу електрофоретичних осадів від параметрів процесу та складу суспензії зразки із Ст.20 зважували (до і після нанесення покриттів) на аналітичних терезах ВАР-200г.

Питому поверхню порошоків визначали методом теплової десорбції азоту.

Товщину покриттів та морфологію вивчали на скануючому електронному мікроскопі Superprobe–733 вздовж поперечного перерізу осаду.

Термообробку сирих електрофоретичних осадів проводили в вакуумі при температурі 1000 °С протягом 1 год.

Структуру припечених покриттів вивчали на поперечному перерізі шліфів, залитих у протакрилі. Для травлення використовували травник – 15% розчин HNO_3 .

РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

З метою дослідження процесів електрофоретичного осадження тугоплавких сполук різної дисперсності на основі хрому було використано різні технологічні режими проведення реакцій твердофазної взаємодії в

системах Cr – Si і Cr – C, які, в свою чергу, регулювались процесами активації вихідних компонентів реакції. Мікронні порошки CrSi_2 та Cr_3C_2 для дослідження було отримано високотемпературним синтезом у вакуумі при температурах 1100 та 1500°C, відповідно. При цьому для рівномірного розподілу компонентів вихідні порошки хрому і кремнію піддавали змішуванню в планетарному млині типу Pulverizette–6 у сталевому барабані в середовищі етилового спирту зі швидкістю обертання барабану 100 об/хв протягом 2 год у реверсному режимі. Розмір частинок CrSi_2 не перевищував 50 мкм, в той час як Cr_3C_2 отримували у вигляді спечених зразків, що потребували додаткового подрібнення. На рис.1 приведено морфологію частинок мікронного порошку дисиліциду хрому.

У даній роботі нанорозмірний порошок дисиліциду хрому одержано двома способами: механосинтезом із суміші порошків кремнію та хрому після попереднього змішування у планетарному млині у середовищі етилового спирту протягом 2 год та наступному високоенергетичному подрібненні в тому ж млині протягом 90 хв при співвідношенні куль до маси порошку 20:1; та твердофазною взаємодією у вакуумі при температурі 900 °C і тривалості ізотермічної витримки 2 год попередньо механоактивованої шихти при співвідношення маси розмелювальних тіл до маси порошку – 10:1 протягом 90 хв.

На рис. 2 наведено морфологію одержаного порошку дисиліциду хрому, де присутні як нанорозмірні частинки, так і агломерати з них. Вимірювання розміру частинок порошку методом PCS підтвердило нанорозмірність одержаного порошку (рис. 3).

На рис. 4 та 5 надано морфологію і розподіл частинок за розмірами в порошок дисиліциду хрому, отриманого низькотемпературною твердофазною взаємодією у вакуумі при температурі 900 °C і тривалості ізотермічної витримки 2 год. Електронна мікроскопія порошку і в цьому випадку підтвердила його високу дисперсність (основна маса порошку має розміри до 100 нм, однак зустрічаються і конгломерати, розмір частинок в яких також не перевищує 40–50 нм).

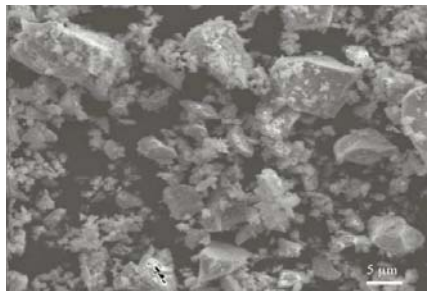


Рис. 1. Морфологія частинок мікронного порошку CrSi_2

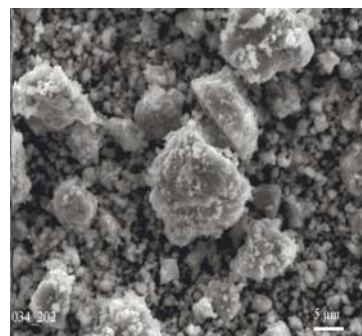
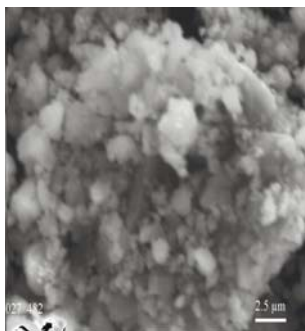


Рис. 2. Морфологія частинок порошку CrSi_2 в продуктах механосинтезу

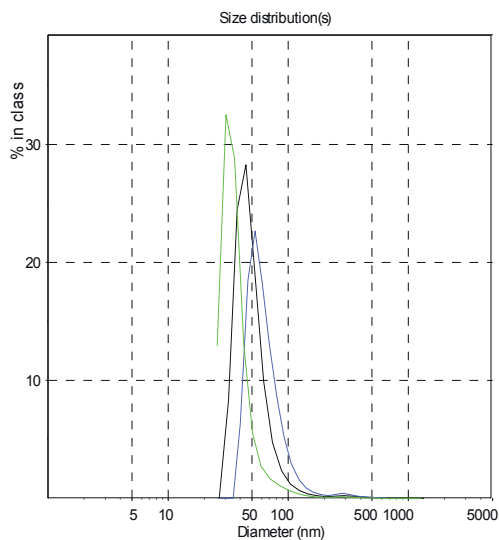


Рис. 3. Розподіл частинок за розмірами в продуктах механосинтезу CrSi_2

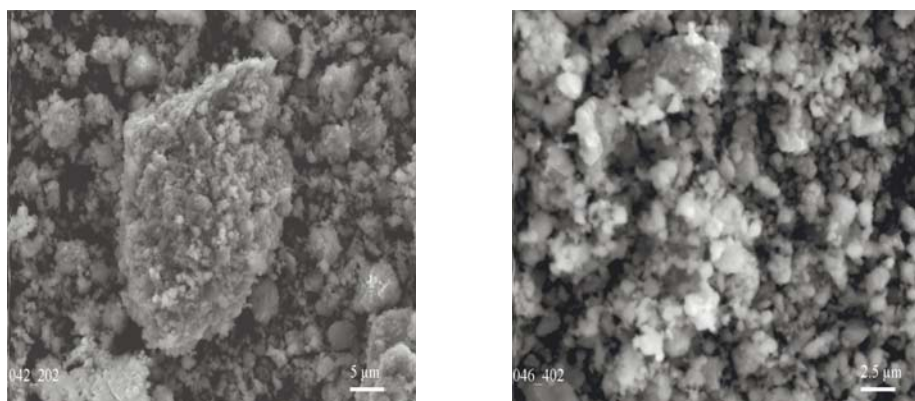


Рис. 4. Морфологія частинок порошку CrSi_2 в продуктах низькотемпературного синтезу

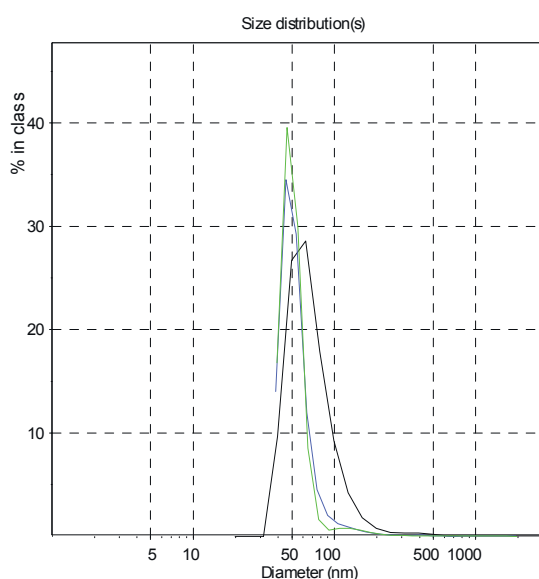
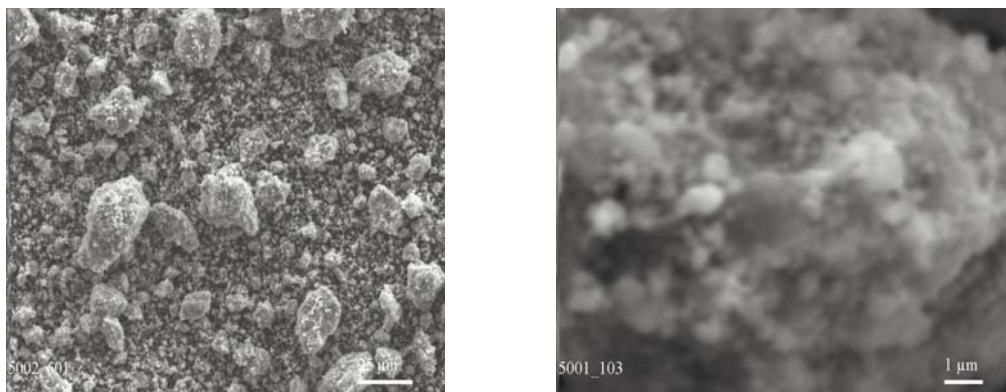


Рис. 5. Розподіл частинок CrSi_2 за розмірами в продуктах низькотемпературного синтезу

Другу систему, а саме нанодисперсний карбід хрому, отримували також механосинтезом із суміші порошоків хрому та вуглецю попереднім змішуванням у планетарному млині у середовищі етилового спирту протягом 2 год та наступному високоенергетичному подрібненні в тому ж млині протягом 90 хв при співвідношенні куль до маси порошку 20:1. На рис. 6 та 7 приведено морфологію і розподіл частинок за розмірами в порошку карбіду хрому. При цьому середній розмір частинок в ньому не перевищував 150 нм.

Рис. 6. Мікрофотографії Cr_3C_2 в продуктах механосинтезу

З метою відпрацювання методики нанесення електрофоретичних покриттів з порошків тугоплавких сполук хрому були вибрані дисперсні порошки CrSi_2 і Cr_3C_2 з розміром частинок 1–5 мкм, оскільки саме така розмірність порошку є оптимальною для забезпечення достатньої електрофоретичної рухливості частинок і водночас не є критичною для переважаючого впливу седиментації в суспензії. Це дозволило провести необхідні дослідження для підбору якісного і кількісного складу електрофоретичної суспензії для кожної сполуки хрому окремо і потім екстраполювати отримані результати для приготування суспензій нанодисперсних порошків цих же сполук. Оскільки передбачалось, що нанорозмірність може викликати певні труднощі в методиці приготування суспензії (агломерація частинок, релаксаційне гальмування при порушенні іонних оболонок при русі в електричному полі, енергетичний і морфологічний стан поверхні частинки і т. п.), то було цікаво в даній роботі провести порівняльні дослідження технології для мікронних і нанорозмірних порошків CrSi_2 і Cr_3C_2 .

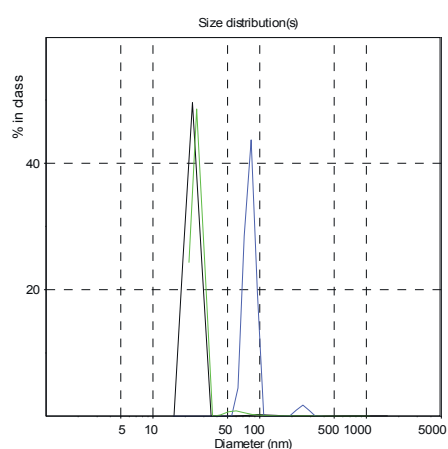
Приготування дисперсних електрофоретичних суспензій CrSi_2 і Cr_3C_2 проводили за стандартною методикою, хоча склад кожної суспензії відпрацьовували індивідуально і коригували кількісні характеристики виходу електрофоретичного осаду в залежності від параметрів процесу.

Оптимальний хімічний склад суспензій представлено в табл. 1.

Таблиця 1

Оптимальний хімічний склад суспензій для дисперсних порошків Cr_3C_2 і CrSi_2

Склад суспензії/ для порошку	Cr_3C_2	CrSi_2
порошок, г	60	40
пропіловий спирт, мл	100	100
шелак, г	1	1
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, мл	0,4	1,2

Рис. 7. Розподіл частинок Cr_3C_2 за розмірами в продуктах механосинтезу

Оптимальний режим нанесення покриттів визначали шляхом зняття залежностей виходу електрофоретичних осадів від напруженості електричного поля, тривалості процесу, а також шляхом візуальної оцінки якості отриманого покриття.

Для зняття кількісних залежностей виходу електрофоретичних осадів від параметрів процесу та складу суспензії зразки із Ст. 20 розміром 30x10x2 мм зважували на аналітичних терезах до і після нанесення покриттів. Залежності виходу електрофоретичних осадів Cr_3C_2 і $CrSi_2$ від напруженості електричного поля і тривалості процесу показано на рис. 8 та 9.

З ходу кривих на рис. 8 і 9 видно, що зі збільшенням напруженості електричного поля і тривалості процесу вихід осаду збільшується – спочатку більш стрімко, потім уповільнюється і виходить на певне постійне значення. Вихід осаду $CrSi_2$ (рис. 9) кількісно у 5 разів нижчий, ніж для Cr_3C_2 .

Електрофоретичні суспензії нанорозмірних порошоків Cr_3C_2 і $CrSi_2$ готували за методикою, описаною вище. Для запобігання агломерації частинок порошок в дисперсне середовище вводили дискретними порціями, інтенсивно перемішуючи вручну, а потім – на апараті для струшування рідин.

Хімічний склад наносуспензій представлено в таблиці 2.

Залежності виходу осадів нанодисперсних порошоків Cr_3C_2 , $CrSi_2$ показано на рис. 10 та 11.

Хід кривих на рис. 10 та 11 подібний до залежностей на рис. 8 і 9, в області низьких значень E і τ він має тенденцію до зростання. Однак, при $\tau > 20$ с і $E > 150$ В/см вихід електрофоретичних наносадів зменшується, що пов'язано із сповзанням покриттів з основи. Для пояснення цієї відмінності було цікаво вивчити і порівняти морфологію сирих осадів дисперсних мікро- і нанопорошків Cr_3C_2 і $CrSi_2$.

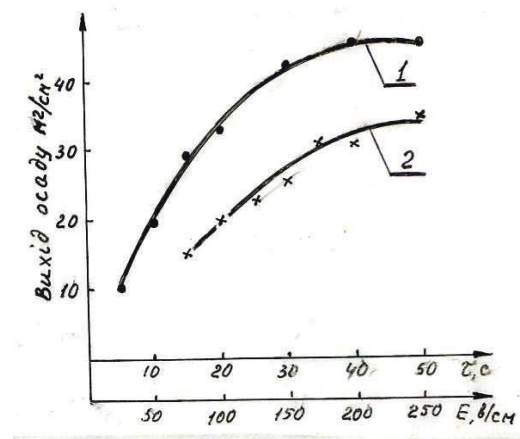


Рис. 8. Залежність виходу осаду Cr_3C_2 від напруженості електричного поля і тривалості осадження:
1- $E = \text{const}$ (150 В/см); 2- $\tau = \text{const}$ (15 с)

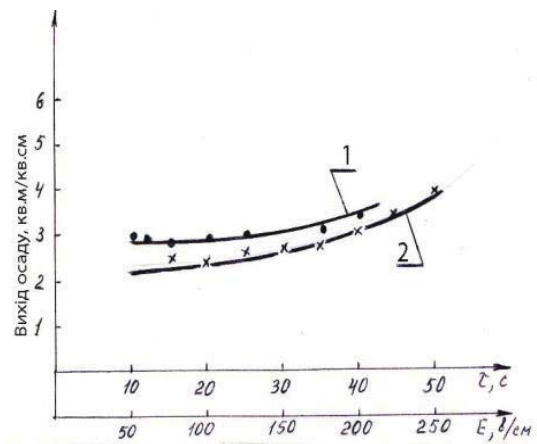


Рис. 9. Залежність виходу осаду $CrSi_2$ від напруженості електричного поля і тривалості осадження:
1 – $E = \text{const}$ (150 В/см); 2- $\tau = \text{const}$ (15 с)

Таблиця 2

Хімічний склад наносуспензій для нанодисперсних порошоків Cr_3C_2 і $CrSi_2$

Склад суспензії /для порошку	Cr_3C_2	$CrSi_2$
порошок, г	60	60
пропіловий спирт, мл	100	100
шелак, г	1	1
$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, мл	1,4	1,4

Після відпрацювання режимів нанесення покриттів, як з мікро- так і з нанопорошків, був проведений аналіз впливу дисперсності порошків силіциду та карбіду хрому на структуру покриттів. Морфологія поверхні електрофоретичних осадів різної дисперсності представлена на рис. 12 і 13. Нанорозмірні частинки Cr_3C_2 (рис. 12) у більшості мають специфічну розгалужену форму складної просторової орієнтації і з досить великим діапазоном за розмірами, спостерігається велика кількість агломератів та окремі крупні зерна, що мають огранку. Така форма частинок приводить до збільшення пористості осаду у вигляді глибоких кратерів по поверхні.

Мікродисперсні частинки CrSi_2 (рис. 13), у більшості округлої форми без чітко вираженої огранки і з невеликим діапазоном за розмірами, в структурі також спостерігаються агломерати та глибокі пори з великим діапазоном розподілу по поверхні.

В роботі були також проведені дослідження електрофоретичних осадів Cr_3C_2 і CrSi_2 після їх термообробки при $T=1100^\circ\text{C}$, $\tau=1$ год. Візуально нанодисперсні покриття мають світлий сріблястий колір, однорідні, щільні з хорошою адгезією до основи. Мікродисперсні покриття після термообробки мають темносірий матовий колір, поверхня шорстка і неоднорідна. Морфологія поверхонь покриттів після термообробки приведена на рис. 14а та 14б.

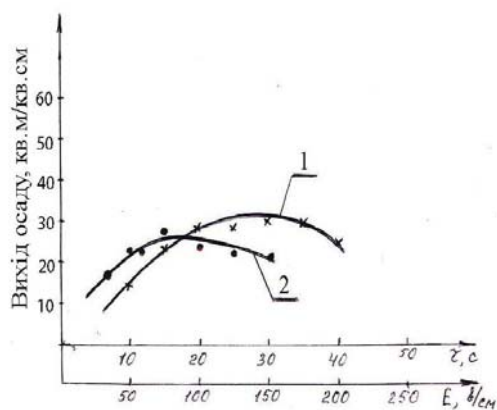


Рис. 10. Залежність виходу нанодисперсного електрофоретичного осаду Cr_3C_2 від тривалості процесу і напруженості електричного поля:
1 – $E = \text{const}$ (150 В/см); 2 – $\tau = \text{const}$ (15 с)

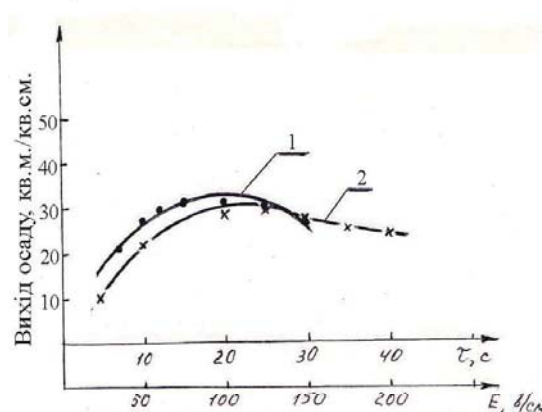


Рис. 11. Залежність виходу нанодисперсного електрофоретичного осаду CrSi_2 від тривалості процесу і напруженості електричного поля:
1 – $E = \text{const}$ (150 В/см); 2 – $\tau = \text{const}$ (15 с)

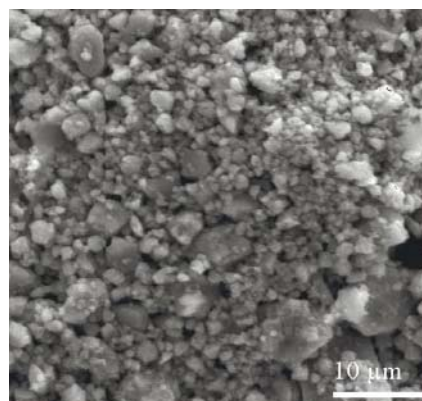
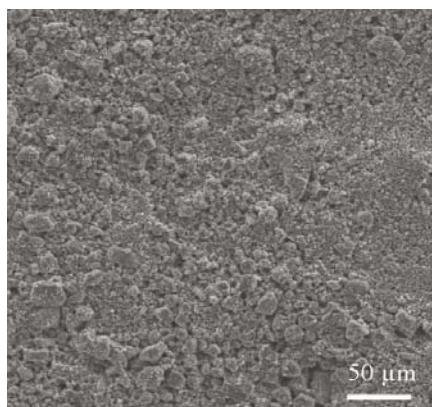


Рис. 12. Морфологія поверхні нанодисперсного електрофоретичного осаду Cr_3C_2

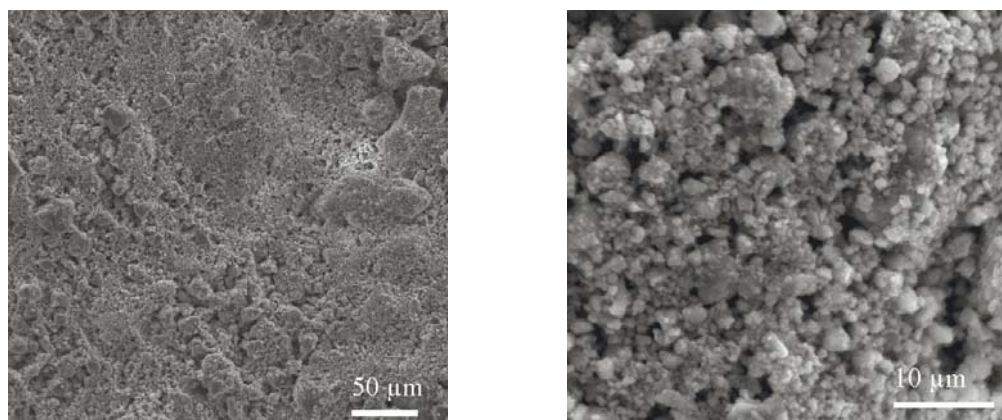
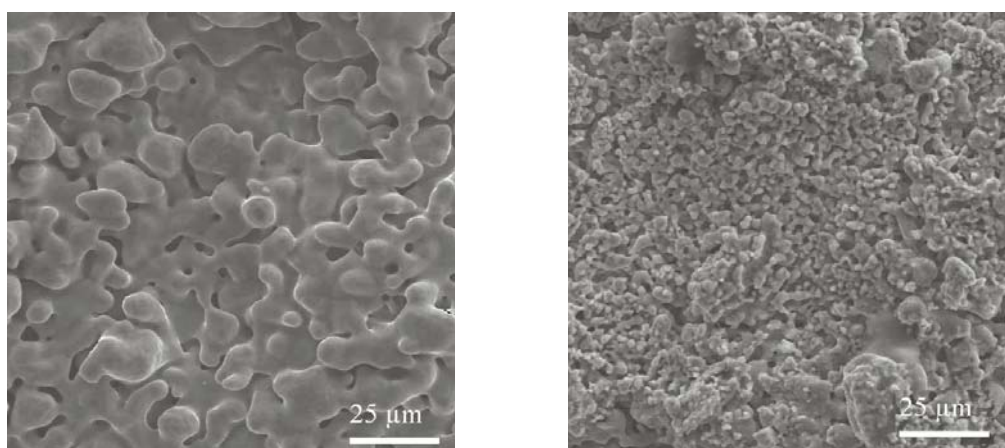


Рис. 13. Морфологія поверхні мікророзмірного електрофоретичного осаду CrSi_2



а) форетичне покриття Cr_3C_2 (x1500)

б) форетичне покриття CrSi_2 (x1500)

Рис. 14. Морфологія поверхні електрофоретичних нанорозмірних осадів після термообробки

Із порівняння морфології нанорозмірного покриття Cr_3C_2 до термообробки і після спікання при $T=1100^\circ\text{C}$ протягом 1 год (рис. 12 і 14а) видно, що спікання приводить до утворення спеченого каркасу, до агломерації дисперсних зерен, до зміни їх форми від гранеподібної до округло-овальної. Причому, пористість спеченого покриття значно менша, ніж у сирого покриття.

Аналогічні закономірності спостерігаються при спіканні нанодисперсного форетичного покриття CrSi_2 , в ньому також утворюється спечений каркас, видно агломерацію частинок і зміну їх форми (рис. 14 б). Розмір утворених агломератів значно менший у порівнянні з покриттям Cr_3C_2 , але пористість спеченого CrSi_2 залишається досить високою, у порівнянні зі спеченим Cr_3C_2 .

Отже, термообробка нанодисперсних форетичних покриттів приводить до утворення жорсткого каркасу з відкритою пористістю, що сприятиме просоченню даної системи металічною рідкою фазою при формуванні гальванофоретичних покриттів (ГФП) на основі тугоплавких сполук хрому при умові утворення гетерогенної структури на основі нанорозмірної дисперсної фази.

ВИСНОВКИ

В даній роботі відпрацьовано оптимальні технологічні параметри процесів механосинтезу та низькотемпературного синтезу попередньо механоактивованих вихідних компонентів.

Комплекс проведених досліджень процесів нанесення електрофоретичних покриттів дозволив виявити закономірності впливу дисперсності порошків на параметри осадження, структуру та морфологію отриманих осадів.

Исследовано процесс электрофоретического осаждения покрытий на основе тугоплавких соединений хрома, полученных методами высокотемпературного и низкотемпературного синтеза предварительно механоактивированных реакционных смесей. Изучено влияние параметров технологического процесса и дисперсности порошков на продуктивность осаждения, структуру и морфологию полученных покрытий. Показано целесообразность проведения упрочняющей термообработки электрофоретических осадков.

Ключевые слова: электрофорез, композиционные гетерогенные покрытия, механосинтез, микро- и нанодисперсные порошки, морфология поверхности.

The production technology of electrophoretic coatings on the base of refractory chrome compounds obtaining by the methods of high and low temperature synthesis of pre-mechanically activated reaction mixtures has been investigated. The influence of technological parameters and powder dispersion on the effectiveness of the deposition, structure and coatings morphology was examined. The reasonability of the strengthening heat-treatment of electrophoretic coatings has been shown.

Keywords: electrophoresis, composite heterogeneous coatings, mechanosynthesis, micro- and nano-disperse powders, surface morphology.

1. Sidhu T. S. Characterizations and Hot Corrosion Resistance of Cr₃C₂-NiCr Coating on Ni-Base Super alloys in an Aggressive Environment /T. S. Sidhu, S. Prakash, R. D. Agrawal //Journal of Thermal Spray Technology. – December 2006. – V. 15, N4. – P. 811–816.
2. Guilemany J. M. Comparative Study of Cr₃C₂-NiCr Coatings Obtained by HVOF and Hard Chromium Coating/ J. M. Guilemany, N. Espallargas, P. H. Suegama, A. V. Benedetti. //Corrosion Science. – 2006. – V. 48, is. 10. – P. 2998–3013
3. Хокинг М. Металлические и керамические покрытия: Получение, свойства и применение. /М. Хокинг, В. Васантасри, П. Сидки. –М.: Мир, 2000. – 518 с
4. Лилиус К.Р. Функциональные градиентные материалы: Новые материаловедческие решения / К.Р.Лилиус, М.М. Гасик //Современная электрометаллургия. – 2003. – № 1. – С.32–38.
5. Костенко В.К. Формирование композиционных гальванодиффузионных покрытий с применением ультрадисперсных порошков Мо и Мо₂С / В.К. Костенко, М.П. Савяк, И.В. Уварова и др. // Порошковая металлургия. – 1992. – №12. – С. 21 – 25.
6. Гуслиенко Ю.А. Электрофоретическое осаждение и структура тугоплавких соединений/ Ю.А.Гуслиенко и др. //Порошковая металлургия. – 1988. – № 19. – С. 38–41.
7. Uvarova I.V. From nanophased powders to composite coatings / I.V.Uvarova, T. E. Babutina, V.K. Kostenko et al. /Func. Mat. – 2001. – Vol. 8. – P. 287.
8. Palumbo J.L. Electrodeposited Nanocrystalline Coatings for Hard-Facing Applications /Palumbo, J.L.McCrea, F.Gonzalez, A.Robertson, K.Panagiotopoulos, K.Tomantschger and U. Erb //Conference Proceedings “EUROMAT 2001” – Rimini, 10–14 July 2001.