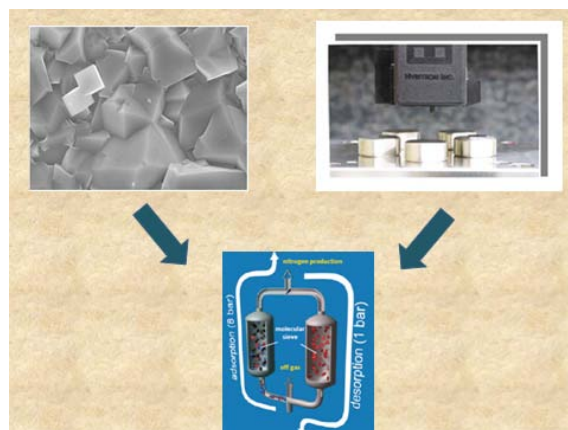


ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ  
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ  
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)  
ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ



# ΜΕΤΡΗΣΗ ΝΑΝΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ ΦΩΓΙΑΣΙΤΗ ΜΕ ΤΗΝ ΤΕΧΝΙΚΗ ΤΗΣ ΝΑΝΟΔΙΕΙΣΔΥΣΗΣ



ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ  
**ΜΑΡΙΑ ΚΥΡΙΤΣΗ**  
Χημικός Μηχανικός ΕΜΠ

Επίβλεψη: **Κ.Α. Χαριτίδης**  
Αναπλ. Καθηγητής ΕΜΠ

ΑΘΗΝΑ, Ιούλιος 2011

**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ  
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ  
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)  
ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ**



# **ΜΕΤΡΗΣΗ ΝΑΝΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ ΦΩΓΙΑΣΙΤΗ ΜΕ ΤΗΝ ΤΕΧΝΙΚΗ ΤΗΣ ΝΑΝΟΔΙΕΙΣΔΥΣΗΣ**

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ  
ΜΑΡΙΑ ΚΥΡΙΤΣΗ  
Χημικός Μηχανικός ΕΜΠ**

**ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:**

Κ.Α. Χαριτίδης, Αναπλ. Καθηγητής ΕΜΠ

Ε. Χριστοφόρου, Αναπλ. Καθηγητής ΕΜΠ

Ε. Παυλάτου, Επίκ. Καθηγήτρια ΕΜΠ

ΑΘΗΝΑ, Ιούλιος 2011



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**  
**ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

**Μαρία Α. Κυρίτση**

**Επίβλεψη:**  
**Αναπληρωτής Καθηγητής Κωνσταντίνος Α. Χαριτίδης.**

Αθήνα,  
Ιούλιος 2011

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία εκπονήθηκε στην Εργαστηριακή Μονάδα Νανομηχανικής & Νανοτεχνολογίας του Τομέα Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π Η εκπόνησή της δε θα ήταν δυνατή χωρίς την συνεργασία και την υποστήριξη της ερευνητικής ομάδας της μονάδας.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον Κ.Α. Χαριτίδη, Αναπληρωτή Καθηγητή της Σχολής Χημικών Μηχανικών για την ανάθεση της παρούσας εργασίας και την συνεχή επίβλεψη και στήριξή του.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον υποψήφιο διδάκτορα Ηλία Κούμουλο για την πολύτιμη υποστήριξη και συνεργασία καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της εργασίας αυτής καθώς επίσης και για την συμβολή του στην καλύτερη διεκπεραίωση της.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τον Δημήτρη Δραγατογιάννη για την πολύτιμη βοήθεια του και τις εύστοχες παρατηρήσεις του καθώς και την υπόλοιπη ομάδα της μονάδας, Αμαλία Σκαρμούτσου και Βάσια Τσικουρκιτούδη με τους οποίους συνυπήρξα και συνεργάστηκα στο εργαστήριο και ήταν πρόθυμοι να με βοηθήσουν όποτε τους χρειάστηκα. Θερμές ευχαριστίες εκφράζονται προς τον Β. Νικολάκη, Ερευνητή Α΄ (Ερευνητικό Ινστιτούτο Χημικής Μηχανικής και Χημικών Διεργασιών Υψηλής Θερμοκρασίας), και την ερευνητική του ομάδα.

Τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ στη μητέρα μου για την υπομονή της, την αγάπη της όλα αυτά τα χρόνια και για την κάθε στιγμή που βρισκόταν στο πλευρό μου, δίνοντας μου δύναμη, έμπνευση και στηρίζοντας τα όνειρά μου. Θα της είμαι πάντα ευγνώμων για όλα όσα μου έχει προσφέρει και συνεχίζει να μου προσφέρει.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το αντικείμενο της μεταπτυχιακής εργασίας αφορά στη μελέτη μηχανικών ιδιοτήτων μεμβρανών ζεόλιθου, συγκεκριμένα του φωγιασίτη (NaY), με την τεχνική της νανοδιείσδυσης. Η ανάγκη για μεγαλύτερη πρόοδο στην σύνθεση μεμβρανών έχει αποτελέσει κίνητρο και για την μελέτη των μηχανισμών πυρήνωσης και ανάπτυξης των ζεόλιθων. Η μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων θα οδηγήσει σε εκτίμηση της αντοχής και της αξιοπιστίας των ζεολιθικών δομών (νανοσκληρότητα και μέτρο ελαστικότητας) και θα συνδεθεί με τα δομικά τους χαρακτηριστικά.

Οι ζεόλιθοι είναι υλικά τα οποία συνδυάζουν χαμηλή διηλεκτρική σταθερά με υψηλή μηχανική αντοχή λόγω του κρυσταλλικού πλέγματος. Υπάρχει επίσης πληθώρα κρυσταλλικών δομών με πόρους διαμέτρου συγκρίσιμης με τα μεγέθη πολλών αερίων. Τα χαρακτηριστικά αυτά σε συνδυασμό με την δυνατότητα ρύθμισης της εκλεκτικής ρόφησης των διαφόρων αερίων κάνουν τους ζεόλιθους υλικά από τα οποία θα μπορούσαν να κατασκευαστούν πολυκρυσταλλικές μεμβράνες για το διαχωρισμό αέριων μιγμάτων.

Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία μελετήθηκε μεμβράνη φωγιασίτη η οποία συντέθηκε πάνω σε πορώδη υπόστρωμα  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> με επίπεδη γεωμετρία (δισκίο διαμέτρου 14mm, πάχους 2mm, μέσο μέγεθος πόρων 150-200nm και πορώδες 0,4) με την μέθοδο seeded growth. Πριν την κρυστάλλωση της μεμβράνης τοποθετούνται κατάλληλα κρύσταλλοι φωγιασίτη (NaY- Aldrich) στην επιφάνεια του υποστρώματος με την τεχνική dip-casting. Η σύνθεση της μεμβράνης έγινε στους 85 °C χρησιμοποιώντας γέλη με σύσταση 4.17Na<sub>2</sub>O / 1.0Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / 5TEA (τριαιθανολαμίνη) / 1.87SiO<sub>2</sub> / 460H<sub>2</sub>O. Η διάρκεια της σύνθεσης ήταν 120 ώρες.

Η ταυτοποίηση δομής των κρυστάλλων έγινε με XRD (Bruker D-8 ADVANCE diffractometer εξοπλισμένο με LynxEye ανιχνευτή θέσης και μια CuK $\alpha$  πηγή ακτίνων X (40 kV, 40 mA)) και παρατηρήθηκε ότι ευνοήθηκε και η ανάπτυξη κρυστάλλων ζεόλιθου A (LTA). Η μορφολογία και το μέγεθος των κρυστάλλων προσδιορίστηκαν με SEM (LEO-SUPRA 35VP Field Emission Scanning Electron Microscope).

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν δύο σειρές μετρήσεων με την τεχνική της νανοδιείσδυσης. Κατά την **πρώτη σειρά μετρήσεων** πραγματοποιήθηκε φόρτιση μέχρι ένα μέγιστο φορτίο και στην συνέχεια αποφόρτιση. Από τις πειραματικές μετρήσεις μελετήθηκαν η χρονική εξέλιξη του εφαρμοζόμενου φορτίου, η συμπεριφορά του υλικού στο εφαρμοζόμενο φορτίο (καμπύλες φόρτισης-αποφόρτισης), οι νανομηχανικές ιδιότητες καθώς και το φαινόμενο Indentation Size Effect (ISE). Επίσης πραγματοποιήθηκε ανάλυση των λόγων H/E<sub>r</sub> και H<sup>3</sup>/E<sub>r</sub><sup>2</sup>

και πλαστικότητας και στην συνέχεια μελετήθηκαν οι μηχανισμοί αποδόμησης (pile-up και sink-in) κατά τη διάρκεια της νανοδιείσδυσης. Οι τιμές που υπολογίστηκαν από τα πειραματικά δεδομένα συμφωνούν με αντίστοιχες από μελέτες της βιβλιογραφίας.

Στη **δεύτερη σειρά μετρήσεων**, πραγματοποιήθηκε μελέτη ερπυσμού (φόρτιση για 5 s, διατήρηση σταθερού φορτίου για 35 s και αποφόρτιση για 5 s). Από τις πειραματικές μετρήσεις που προέκυψαν μελετήθηκαν η χρονική εξέλιξη του εφαρμοζόμενου φορτίου, η συμπεριφορά του υλικού στο εφαρμοζόμενο φορτίο (καμπύλες φόρτισης-αποφόρτισης), οι νανομηχανικές ιδιότητες καθώς και το φαινόμενο ISE. Επίσης πραγματοποιήθηκε ανάλυση των λόγων  $H/E_r$  και  $H^3/E_r^2$  και στην συνέχεια οι μηχανισμοί αποδόμησης (pile-up και sink-in). Σ' αυτή την σειρά μετρήσεων μελετήθηκε και η χρονική εξέλιξη της μετατόπισης της ακίδας και τέλος έγινε μαθηματική προσέγγιση σε κάθε μία από τις καμπύλες αυτές. Οι τιμές που υπολογίστηκαν από τα πειραματικά δεδομένα συμφωνούν με αντίστοιχες από μελέτες της βιβλιογραφίας.

Τέλος, έγινε σύγκριση των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από τη νανοδιείσδυση με και χωρίς ερπυσμό. Η σύγκριση έδειξε ότι ο ερπυσμός δεν είναι παράγοντας που επηρεάζει τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις δύο σειρές πειραμάτων - μετρήσεων.

## ABSTRACT

The subject of this master thesis is the study of mechanical properties of zeolite films, specifically faujasite membranes (NaY), by using Nanoindentation. The demand for further progress at the field of membrane composition is a motivation for extensive study at the mechanisms of calcination and growth of zeolites. The study of mechanical properties will lead to an assessment of zeolite structures strength (nanohardness and modulus) according to zeolite structural characteristics.

Zeolites are materials that combine low dielectric constant with high mechanical strength owing to their crystallic structure. There are several crystallic structures with pore diameters equal to the size of many gas molecules. As zeolites combine the aforementioned features as well as the possibility of adjusting the selective sorption of various gases; they can be raw materials for constructing polycrystalline membranes, which are used to separate gas mixtures.

In this work, faujasite membranes were synthesized on the polished surface of homemade porous  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> disks (diameter: 14mm; thickness: 2mm; mean pore size: 150-200nm and porosity: ~0.4) using the seeded growth method. Prior to hydrothermal treatment, NaY (Aldrich) crystals were deposited on the support using a dip-casting technique. The seeded supports were dried in the air and then they were placed in polypropylene bottles. The membranes were synthesized at 85°C using a gel with molar composition of 4.17Na<sub>2</sub>O / 1.0Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / 5TEA (triethanolamine) / 1.87SiO<sub>2</sub> / 460H<sub>2</sub>O. The duration of the synthesis was 120 hrs. After hydrothermal growth, the membranes were thoroughly washed several times with hot distilled water and were then calcined in air at 420°C (heating rate 2°C.min<sup>-1</sup>) for 6 hours.

Powder X-ray diffraction (XRD) patterns were obtained using a Bruker D-8 ADVANCE diffractometer equipped with a LynxEye position sensitive detector and a CuK $\alpha$  X-ray source (40 kV, 40 mA). Most of the reflections shown correspond to those of zeolite FAU. However there are few reflections that correspond to those of zeolite LTA. The relative intensities of the peaks of the two zeolites indicate that the film is comprised primarily by FAU type crystals.

Scanning Electron Microscopy (SEM) images of the top views of the films were acquired using a LEO-SUPRA 35VP Field Emission Scanning Electron Microscope operated at 20kV in the variable pressure mode. The SEM images show the morphology and the size of crystals.

Then two series of measurements were carried out using Nanoindentation. The first Nanoindentation test consists of two parts: i) loading to the maximum force and ii) unloading.

During to this experiment, measurements were taken for: the time effect of the applied load to the zeolite, the material behavior (load-unload curves), the nanomechanical properties, Indentation Size Effect (ISE), the ratios  $H/E_r$ ,  $H^3/E_r^2$ , and sink-in/pile-up. The results were studied and it has been concluded that they are in accordance with the ones from previous researches that were found through various bibliography sources.

The second Nanoindentation test consists of three parts: i) loading to the maximum force ii) creep at maximum force and iii) unloading (5s linear load, 35s hold, and 5s linear unload). During to this experiment, measurements were taken for: the time effect of the applied load to the zeolite, the material behavior (load-unload curves), the nanomechanical properties, Indentation Size Effect (ISE), the ratios  $H/E_r$ ,  $H^3/E_r^2$ , and sink-in/pile-up. Moreover, the depth of the intender in relation with the time was studied, resulting to several depth-time curves; to each of them a mathematical adjustment was made. The results were studied and it has been concluded that they are in accordance with the ones from previous researches that were found through various bibliography sources.

Finally, we compared the results that obtained from the two above experiments, without creep (1st experiment) and with creep (2nd experiment). This comparison shows that the creep is not a factor that affects the results obtained by the two experiments that were performed.



# ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

<b>ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ .....</b>	<b>ix</b>
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΖΕΟΛΙΘΟΙ.....</b>	<b>12</b>
<b>1.1 ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ.....</b>	<b>12</b>
<b>1.2 ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗ ΔΟΜΗ .....</b>	<b>14</b>
<b>1.3 ΒΑΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΖΕΟΛΙΘΩΝ .....</b>	<b>17</b>
<b>1.4 ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΤΩΝ ΖΕΟΛΙΘΩΝ .....</b>	<b>20</b>
1.4.1 ΦΥΣΙΚΟΙ ΖΕΟΛΙΘΟΙ.....	20
1.4.2 ΣΥΝΘΕΤΙΚΟΙ ΖΕΟΛΙΘΟΙ .....	22
<b>1.5 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΩΝ ΖΕΟΛΙΘΩΝ .....</b>	<b>24</b>
<b>1.6 ΟΙ ΖΕΟΛΙΘΟΙ ΚΑΙ ΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ.....</b>	<b>25</b>
<b>1.7 ΜΟΡΙΑΚΑ ΚΟΣΚΙΝΑ ΖΕΟΛΙΘΩΝ .....</b>	<b>26</b>
1.7.1. ΔΟΜΗ ΜΟΡΙΑΚΟΥ ΚΟΣΚΙΝΟΥ .....	26
1.7.2 ΧΡΗΣΕΙΣ ΜΟΡΙΑΚΩΝ ΚΟΣΚΙΝΩΝ .....	27
<b>1.8 ΖΕΟΛΙΘΙΚΕΣ ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ .....</b>	<b>28</b>
1.8.1 ΜΕΘΟΔΟΙ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ .....	29
1.8.2 ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗΝ ΣΥΝΘΕΣΗ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ .....	31
1.8.3 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ .....	34

<b>1.9 ΦΩΓΙΑΣΙΤΗΣ</b> .....	<b>35</b>
<b>1.10 Ο ΖΕΟΛΙΘΟΣ ZSM-5</b> .....	<b>37</b>
<b>1.11 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</b> .....	<b>40</b>
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Η ΤΕΧΝΙΚΗ ΤΗΣ ΝΑΝΟΔΙΕΙΣΔΥΣΗΣ</b> .....	<b>43</b>
<b>2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ</b> .....	<b>43</b>
<b>2.2 ΑΙΧΜΗΡΕΣ ΚΑΙ ΣΦΑΙΡΙΚΕΣ ΑΚΙΔΕΣ</b> .....	<b>47</b>
<b>2.3 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΩΝ ΜΕΤΑΤΟΠΙΣΕΩΝ</b> .....	<b>51</b>
<b>2.4 ΟΡΙΑ ΠΑΡΑΜΟΡΦΩΣΗΣ</b> .....	<b>52</b>
<b>2.5 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΟΣ ΣΤΗ ΝΑΝΟΔΙΕΙΣΔΥΣΗ</b>	<b>52</b>
<b>2.6 INDENTATION SIZE EFFECT (ISE)</b> .....	<b>53</b>
<b>2.7 PILE-UP, SINK-IN</b> .....	<b>53</b>
<b>2.8 ΕΡΠΥΣΜΟΣ</b> .....	<b>54</b>
<b>2.9 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</b> .....	<b>56</b>
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</b> .....	<b>57</b>
<b>3.1 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΟΣ</b> .....	<b>57</b>
<b>3.2 ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ ΦΩΓΙΑΣΙΤΗ</b> .....	<b>58</b>
<b>3.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ ΝΑΝΟΔΙΕΙΣΔΥΣΗΣ</b> .....	<b>62</b>
<b>3.4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ</b> .....	<b>64</b>
3.4.1 ΚΑΜΠΥΛΕΣ ΦΟΡΤΙΟΥ - ΧΡΟΝΟΥ .....	64
3.4.2 ΚΑΜΠΥΛΕΣ ΦΟΡΤΙΣΗΣ – ΑΠΟΦΟΡΤΙΣΗΣ .....	65

3.4.3 NANΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ .....	67
3.4.4 ΑΝΑΛΥΣΗ ΛΟΓΩΝ $H/E_r$ , $H^3/E_r^2$ ΚΑΙ ΠΛΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ .....	69
3.4.5 ΑΝΑΛΥΣΗ PILE-UP, SINK-IN .....	74
3.4.6 ΜΕΛΕΤΗ ΕΡΠΥΣΜΟΥ .....	76
3.4.6.1 ΚΑΜΠΥΛΕΣ ΦΟΡΤΙΟΥ -ΧΡΟΝΟΥ .....	76
3.4.6.2 ΚΑΜΠΥΛΕΣ ΦΟΡΤΙΣΗΣ – ΑΠΟΦΟΡΤΙΣΗΣ .....	76
3.4.6.3 NANΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ .....	78
3.4.6.4 ΑΝΑΛΥΣΗ ΛΟΓΩΝ $H/E_r$ ΚΑΙ $H^3/E_r^2$ .....	80
3.4.6.5 ΑΝΑΛΥΣΗ PILE-UP, SINK-IN .....	83
3.4.6.6 ΧΡΟΝΙΚΗ ΕΞΕΛΙΞΗ ΜΕΤΑΤΟΠΙΣΗΣ ΑΚΙΔΑΣ .....	85
<b>3.5 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΕΚΘΕΤΩΝ ΤΑΣΕΩΝ.....</b>	<b>97</b>
<b>3.6 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΜΕ ΚΑΙ ΧΩΡΙΣ ΕΡΠΥΣΜΟ .....</b>	<b>101</b>
<b>3.6 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....</b>	<b>107</b>
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....</b>	<b>108</b>
<b>ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ .....</b>	<b>111</b>

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΖΕΟΛΙΘΟΙ

## 1.1 ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ

Οι ζεόλιθοι ανακαλύφθηκαν το 1756 από το Σουηδό ορυκτολόγο Freiherr Axel Frederick Cronstedt. Πρόκειται για μια μεγάλη ομάδα λευκών (σπάνια κίτρινων ή ερυθρών) κρυσταλλικών, ένυδρων υδροξύλιο- αργίλιο- τεκτοπυριτικών ορυκτών των αλκαλίων και αλκαλικών γαιών που σχηματίζουν απεριόριστες τρισδιάστατες κρυσταλλικές δομές. Το όνομά τους προέρχεται από τις ελληνικές λέξεις «ζέω» και «λίθος», εξαιτίας του «αφρίσματος» που παρατηρείται λόγω της αποβολής νερού, όταν υποβάλλονται σε θέρμανση [1-4].

Αρχικά, οι ζεόλιθοι αναγνωρίζονταν ως δευτερεύοντα, αλλά πάντοτε παρόντα, συστατικά σε μικρές κοιλότητες βράχων και σε κοιλότητες βασαλτικών πετρωμάτων και άλλων βασαλτικών σχηματισμών. Προς το τέλος της δεκαετίας του '50, αναγνωρίστηκαν ως το κύριο συστατικό πολυάριθμων ηφαιστειακών πετρωμάτων που είχαν εναποτεθεί σε αρχαίες αλατο ύδες λίμνες των δυτικών Η. Π. Α και σε θαλάσσια κοιτάσματα της Ιταλίας και της Ιαπωνίας. Από τότε, έχουν αναφερθεί περισσότερα από 2000 διαφορετικά κοιτάσματα ζεολιθικών αλάτων σε ανάλογα ιζηματογενή πετρώματα, σε περισσότερες από 40 χώρες [2]. Σήμερα, είναι γνωστό ότι οι ζεόλιθοι αποτελούν συνηθισμένα συστατικά στα κενά και στις κοιλότητες των βασαλτών και άλλων τύπων πετρωμάτων, όπου σχηματίστηκαν από υδροθερμική εξαλλοίωση διάφορων αργιλοπυριτικών ορυκτών, όπως αστρίων και αστριοειδών. Επίσης, είναι τα αφθονότερα και πιο διαδεδομένα αυθιγενή πυριτικά ορυκτά στα ιζηματογενή πετρώματα, στα οποία σχηματίστηκαν από την εξαλλοίωση ηφαιστειακών υλικών κατά την επίδραση υδατικών διαλυμάτων [3].

Οι υψηλές συγκεντρώσεις των ζεόλιθων σε ορισμένες ιζηματογενείς περιοχές, η υψηλή καθαρότητα των ιζηματογενών ζεολιθικών κοιτασμάτων και η ανεύρεσή τους σε μικρό βάθος, έχουν προκαλέσει αξιοσημείωτο εμπορικό ενδιαφέρον για την αξιοποίησή τους διεθνώς. Επιπρόσθετα, οι μοναδικές φυσικοχημικές ιδιότητες τους οδήγησαν στην ανάπτυξη εφαρμογών σε πολλά πεδία της βιομηχανικής, της γεωργικής και της κτηνοτροφικής τεχνολογίας [2-3].

Η μη ανεύρεση εκμεταλλεύσιμων αποθεμάτων φυσικών ζεόλιθων μέχρι τα μέσα του περασμένου αιώνα, ανάγκασε πολλούς επιστήμονες να καταφύγουν στην τεχνητή παρασκευή τους [3]. Έτσι, την περίοδο 1945-1960 καταβλήθηκαν οι μεγαλύτερες προσπάθειες για τη σύνθεση κρυσταλλικών ζεόλιθων, παρόλο που οι πρώτες προσπάθειες σύνθεσης αναφέρονται

από το 1862 [5]. Η ανακάλυψη ζεολιθοφόρων αποθέσεων άρχισε από τη δεκαετία του '50 κυρίως σε ηφαιστειοκλαστικά ιζήματα, όπου σε μερικές περιπτώσεις οι ζεόλιθοι αποτελούν το 95% του πετρώματος.

Μέχρι σήμερα έχουν αναγνωριστεί περίπου 50 είδη φυσικών ζεόλιθων και περισσότερα από 100 είδη έχουν παρασκευαστεί συνθετικά. Οι συνθετικοί ζεόλιθοι μπορούν να παρασκευαστούν κατά τρόπο που να εξυπηρετούν τις ανάγκες της βιομηχανίας, ενώ οι φυσικοί ζεόλιθοι έχουν σταθερές ιδιότητες και χρησιμοποιούνται λόγω χαμηλού κόστους ή υπεροχής τους σε σχέση με τους συνθετικούς [5]. Από τους φυσικούς ζεόλιθους, οι πιο διαδεδομένοι και με τη μεγαλύτερη οικονομική σημασία είναι ο κλινοπτιλόλιθος, το ανάλκιμο, ο χαβαζίτης, ο εριονίτης, ο ευλανδίτης, ο λωμονίτης, ο μορδενίτης, ο νατρόλιθος και ο φιλλιψίτης [3, 5-6]. Σε μεγαλύτερες ποσότητες απαντώνται το ανάλκιμο και ο κλινοπτιλόλιθος [5]. Οι περισσότερο χρήσιμοι για εφαρμογές στη γεωργία είναι ο κλινοπτιλόλιθος, ο χαβαζίτης, ο εριονίτης, ο μορδενίτης και ο φιλλιψίτης, με σημαντικότερο τον κλινοπτιλόλιθο [6].

Η εμπορική χρήση των φυσικών ζεόλιθων αυξήθηκε ραγδαία την τελευταία δεκαετία κυρίως λόγω των εφαρμογών τους στη γεωργία [7]. Πριν από 25 χρόνια η ετήσια ποσότητα ζεόλιθων που εξορύσσονταν ανερχόταν σε 300.000 τόνους παγκοσμίως [2]. Το 1997 η παραγωγή ανήλθε σε 3,6 εκ. τόνους, και αφορούσε κυρίως κλινοπτιλόλιθο και χαβαζίτη, από τους οποίους τα 2/3 εξορύχτηκαν μόνο στην Κίνα [7].

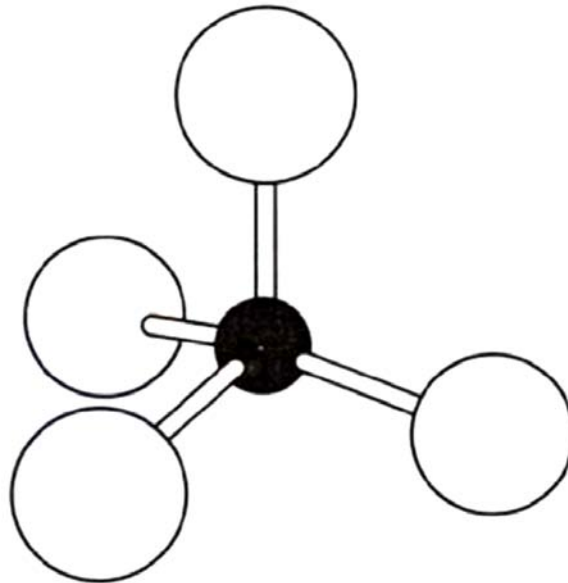
Κοιτάσματα πλούσια σε ζεόλιθους υπάρχουν και στην Ελλάδα, τόσο στις ηπειρωτικές όσο και στις νησιωτικές περιοχές. Οι μεγαλύτερες εναποθέσεις βρέθηκαν σε πολλές περιοχές της Θράκης και στο νησί Πολίεγος στο Αιγαίο Πέλαγος. Μεγαλύτερη σημασία έχουν εκείνες της Ανατολικής Θράκης, και κυρίως των Μεταξάδων και του Πενταλόφου. Πολυάριθμα κοιτάσματα υπάρχουν και σε πολλά νησιά του νοτιοανατολικού Αιγαίου και του Ιονίου Πελάγους. Τα περισσότερα από αυτά είναι της Τριταίας εποχής και σχηματίστηκαν από τη μεταμόρφωση πυροκλαστικών πετρωμάτων κυρίως σε ανοιχτά υδρολογικά συστήματα και σε χαμηλής αλατότητας ή υποθαλάσσιο περιβάλλον, είτε από την ταυτόχρονη δράση μετεωρικού και θαλασσίου νερού, είτε από την κυκλοφορία υδροθερμικών νερών που αναμιγνύονται με θαλασσινό νερό. Στις εναποθέσεις της Θράκης και του Ιονίου Πελάγους συναντώνται κλινοπτιλόλιθος ή/και ευλανδίτης, ενώ του Αιγαίου ο κλινοπτιλόλιθος ή μορδενίτης [8].

## 1.2 ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗ ΔΟΜΗ

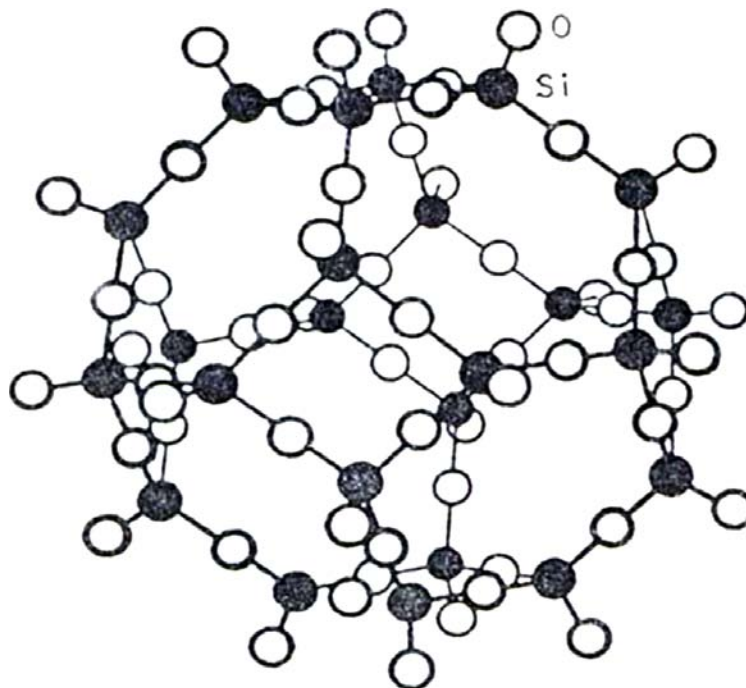
Οι ζεόλιθοι σχηματίζουν ένυδρους κρυστάλλους που αποτελούνται από πολυάριθμα τρισδιάστατα πλαίσια τετραέδρων αργιλίου-πυριτίου-οξυγόνου συνδεδεμένα μεταξύ τους. Κάθε είδος ζεόλιθου έχει τη δική του κρυσταλλική δομή η οποία απεικονίζεται ως τετράεδρα πυριτικών ( $\text{SiO}_4^{4-}$ ) και αργλικών ( $\text{AlO}_4^{5-}$ ) ιόντων που ενώνονται μεταξύ τους σε απλά γεωμετρικά σχήματα [5]. Τα τετράεδρα αυτά, τα οποία καλούνται πρωτογενείς δομικές μονάδες, ενώνονται και σχηματίζουν τις δευτερογενείς δομικές μονάδες που αποτελούνται από τετραμελείς, εξαμελείς και άλλους δακτυλίους καθώς και άλλους περισσότερο πολύπλοκους σχηματισμούς. Από την ένωση των δευτερογενών μονάδων, διαμορφώνονται οι τελικές ανοιχτές μικροπορώδεις κρυσταλλικές δομές των ζεόλιθων [9].

Στην εικόνα 1 παρουσιάζεται ένα τέτοιο ζεολιθικό τετράεδρο, όπου είναι προφανής η σχέση των ιόντων οξυγόνου (λευκές σφαίρες) με τα ιόντα αργιλίου και πυριτίου (μαύρες σφαίρες) [5], και στην εικόνα 2 ο τρόπος με τον οποίο συνδέονται στο χώρο τα τετράεδρα μεταξύ τους [1-2]. Είναι φανερό ότι κάθε άτομο οξυγόνου στο σχηματιζόμενο κρυσταλλικό πλέγμα είναι κοινό για δυο γειτονικά τετράεδρα με αποτέλεσμα η αναλογία ατόμων οξυγόνου / πυριτίου + αργιλίου να είναι 2 / 1 [1-2, 5]. Μέχρι σήμερα δεν είναι γνωστό κανένα είδος φυσικό ζεόλιθου που να περιέχει περισσότερο άτομα Al από άτομα Si και συνεπώς η μοριακή αναλογία  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$  είναι πάντοτε μεγαλύτερη ή ίση με 2 / 1 [1-2].

Το κρυσταλλικό πλέγμα που σχηματίζεται με τον τρόπο αυτό είναι φορτισμένο αρνητικά και η ηλεκτρική ουδετερότητα επιτυγχάνεται με τα λεγόμενα κατιόντα ανταλλαγής που συγκρατούνται χαλαρά στις εσωτερικές κοιλότητες του πλέγματος και περιβάλλονται από νερό [1-2, 5]. Τα κατιόντα ανταλλαγής είναι μονοσθενή και δισθενή μεταλλικά ιόντα και κυρίως ιόντα  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  και  $\text{Mg}^{2+}$  [1-2].



**Εικόνα 1:** Σχέση μεταξύ ιόντων πυριτίου ή αργιλίου (μαύρη σφαίρα) και ιόντων οξυγόνου σε ένα τυπικό ζεολιθικό τετράεδρο.



**Εικόνα 2:** Απεικόνιση πολυέδρου που προκύπτει από την συνένωση των τετραέδρων  $(\text{SiO}_4)^{4-}$  και  $(\text{AlO}_4)^{5-}$  της ηλεκτρικής ουδετερότητας (2). Πρακτικά, στις θέσεις ανταλλαγής.

Τα ελεύθερα αυτά κατιόντα, κάτω από ορισμένες συνθήκες, μπορούν να ανταλλάσσονται με κατιόντα του περιβάλλοντος, χωρίς να αλλοιώνεται ουσιαστικά η κρυσταλλική δομή [6] με μόνο περιορισμό τη διατήρηση της ηλεκτρικής ουδετερότητας [2].

Πρακτικά, στις θέσεις ανταλλαγής των φυσικών ζεόλιθων σπάνια απαντώνται τρισθενή και τετρασθενή κατιόντα [2].

Η αργιλοπυριτικών δομή των ζεόλιθων είναι αξιοσημείωτα ανοικτή και περιέχει αγωγούς (κανάλια) και αλληλένδετους κενούς χώρους που πληρούνται μερικώς με κατιόντα και νερό. Οι ενδοκρυσταλλικοί κενοί χώροι αποτελούν το 20-50% του ολικού όγκου των κρυστάλλων για τους περισσότερους ζεόλιθους. Για τους φυσικούς, όπως ο κλινοπτιλόλιθος, ο μορδενίτης και ο φερριερίτης, πλησιάζει το 20%, για το χαβαζίτη και τον εριονίτη το 30% και για τους συνθετικούς, όπως οι ζεόλιθοι A, X και Y, το 50%. Οι διάμετροι των ανοιγμάτων ή λιμένων εισόδου, όπως ονομάζονται, που οδηγούν στους χώρους αυτούς κυμαίνονται από 3 έως 10 Å [10].

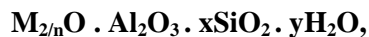
Αγωγοί διαμέτρου μέχρι 8 Å οδηγούν μέσα σε μεγάλες τρισδιάστατες κοιλότητες, όπου είναι δυνατό να προσροφηθούν μεγαλομοριακές ενώσεις [1- 3]. Το σύστημα αγωγών και κοιλοτήτων είναι διαφορετικό σε κάθε ζεολιθική δομή, όπως και τα ανοίγματα των λιμένων εισόδου, επιτρέποντας έτσι σε μεγάλη ποικιλία υλικών να δεσμεύονται σ' αυτά και να δρουν έτσι ως «μοριακά κόσκινα» [3].

Η εσωτερική δομή των κρυστάλλων είναι εξαιρετικά υδρόφιλη [10]. Μόρια νερού απαντώνται χαλαρά συνδεδεμένα στα μεγάλα κενά διαστήματα των πόρων της δομής τόσο των φυσικών όσο και των συνθετικών ζεόλιθων και περιβάλλουν τα κατιόντα ανταλλαγής [2]. Η ποσότητα του απορροφημένου νερού αποτελεί το 10-20% του αφυδατωμένου μέλους. Το νερό αυτό αποβάλλεται σταδιακά με θέρμανση μέχρι περίπου τη θερμοκρασία των 350°C και επαναπροσλαμβάνεται με βαθμιαία μείωση της θερμοκρασίας [3]. Για την πλήρη αφαίρεση του νερού τυπικά απαιτούνται θερμοκρασίες κοντά στους 300°C για τους περισσότερους συνθετικούς ζεόλιθους, ενώ για τους φυσικούς, όπως ο μορδενίτης και ο κλινοπτιλόλιθος, είναι απαραίτητες θερμοκρασίες τουλάχιστον 400°C [10]. Σε κάθε δεδομένη θερμοκρασία, το νερό που περιέχουν οι ζεόλιθοι εξαρτάται από την υγρασία της ατμόσφαιρας που εκτίθεται ο ζεόλιθος [2].

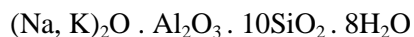
Μετά την απομάκρυνση της υγρασίας από το κρυσταλλικό πλέγμα των ζεόλιθων, τα κατιόντα ανταλλαγής επιστρέφουν στις εσωτερικές επιφάνειες των αγωγών και των κοιλοτήτων, κοντά στις φορτισμένες θέσεις των τετραέδρων [2]. Με βάση το γεγονός ότι οι θέσεις όπου πραγματοποιούνται η προσρόφηση, οι καταλυτικές αντιδράσεις και οι αντιδράσεις ιοντοανταλλαγής, τόσο στους φυσικούς όσο και στους συνθετικούς ζεόλιθους, βρίσκονται στο εσωτερικό της κρυσταλλικής τους δομής, είναι απαραίτητη η αφυδάτωση, ή η «ενεργοποίηση» όπως ονομάζεται στη βιομηχανία, των ζεόλιθων πριν τη χρησιμοποίησή τους [10].



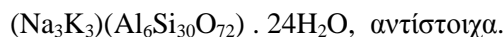
Ο γενικός χημικός τύπος των ζεόλιθων είναι:



όπου **M** είναι το άλκαλι ή η αλκαλική γαία, **n** το σθένος κατιόντος, **x** ένας αριθμός από 2 μέχρι 10 και **y** ένας αριθμός από 3 μέχρι 7. Ο χημικός και ο κρυσταλλικός τύπος του κλινοπιπλόλιθου, του πιο γνωστού από τους φυσικούς ζεόλιθους, είναι:



και



Τα ιόντα στην πρώτη παρένθεση του κρυσταλλικού τύπου είναι τα λεγόμενα κατιόντα ανταλλαγής ενώ αυτά στη δεύτερη χαρακτηρίζονται δομικά γιατί, μαζί με τα οξυγόνα, σχηματίζουν τα τετραεδρικά πλαίσια της κρυσταλλικής δομής [2].

### 1.3 ΒΑΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΖΕΟΛΙΘΩΝ

Οι ζεόλιθοι έχουν χαρακτηριστικές φυσικές και χημικές ιδιότητες, που αξιοποιούνται ευρύτατα στη βιομηχανία, τη γεωργία και την κτηνοτροφία. Οι κυριότερες από αυτές είναι η προσροφητική ικανότητα και η σχετική με αυτή χρήση τους ως «μοριακά κόσκινα», η ιδιότητα της ανταλλαγής ιόντων (ιοντοανταλλακτική ικανότητα) και η ιδιότητα να αποβάλλουν και να επαναπροσλαμβάνουν νερό, η οποία στην πραγματικότητα είναι ένας ειδικός τύπος προσρόφησης [2]. Οι ιδιότητες αυτές είναι αποτέλεσμα της συγκεκριμένης κρυσταλλικής δομής και της σύνθεσης σε κατιόντα κάθε είδους ζεόλιθου [5].

Οι κρυσταλλικοί ζεόλιθοι είναι μοναδικά προσροφητικά υλικά. Οι μεγάλες τους κεντρικές κοιλότητες και τα κανάλια εισόδου, πληρούνται με μόρια νερού, που σχηματίζουν υδάτινες σφαίρες γύρω από τα κατιόντα ανταλλαγής. Εάν το νερό απομακρυνθεί, νέα μόρια νερού και πολωμένα και ακόρεστα υποστρώματα με εγκάρσια διάμετρο αρκετά μικρή ώστε να εισέλθουν από τα κανάλια εισόδου, προσροφούνται άμεσα στους αφυδατωμένους αγωγούς και τις εσωτερικές κοιλότητες. Αντίθετα, μόρια που είναι αρκετά μεγάλα αποκλείονται, δίνοντας έτσι στους ζεόλιθους την ικανότητα να δρουν ως «μοριακά κόσκινα» [1-2, 5, 9].

Η προσροφητική ικανότητα των ζεόλιθων παρουσιάζει μεγάλη παραλλακτικότητα γιατί επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες, σημαντικότεροι από τους οποίους είναι η

αναλογία Si/Al, το είδος, η συγκέντρωση και η θέση των κατιόντων της δομής καθώς και διάφορα άλλα χαρακτηριστικά της, όπως ο αριθμός και το μέγεθος των πόρων, ο αριθμός και το σχήμα των κοιλοτήτων, η γεωμετρία των καναλιών και η ενέργεια προσρόφησης του κάθε ζεόλιθου [10]. Οι ιζηματογενείς ζεόλιθοι, όπως ο κλινοπιλόλιθος, έχουν υψηλή χαρακτηριστική ενέργεια προσρόφησης, γεγονός που τους επιτρέπει να προσροφούν αποτελεσματικά τα υποστρώματα σε χαμηλή συγκέντρωση [9]. Ιδιαίτερη σημασία έχουν και τα χαρακτηριστικά των ίδιων των ζεολιθικών σωματιδίων, όπως το μέγεθος των κρυστάλλων και ο βαθμός της κρυσταλλικής συσσωμάτωσης [10].

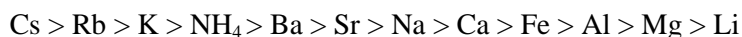
Μια δεύτερη βασική ιδιότητα των ζεόλιθων είναι η ικανότητά τους να ανταλλάσσουν κατιόντα του κρυσταλλικού τους πλέγματος με ιόντα του περιβάλλοντος. Τα κατιόντα ανταλλαγής των ζεόλιθων που συγκρατούνται με χαλαρούς δεσμούς στην τετραεδρική τους δομή, μπορούν να απομακρυνθούν ή να ανταλλάγουν εύκολα, μετά από έκπλυση, με κάποιο διάλυμα που περιέχει σε υψηλή συγκέντρωση ένα άλλο ιόν [5]. Η διαδικασία αυτή, δεν είναι μόνο ένα επιφανειακό φαινόμενο αλλά επιτελείται στο εσωτερικό των ζεολιθικών σωματιδίων. Η ιδιότητά τους αυτή καλείται ΙοντοΑνταλλακτική Ικανότητα – IAI (Cation Exchange Capacity – CEC) και εκφράζει τον αριθμό των κατιόντων που είναι διαθέσιμα για ανταλλαγή ανά μονάδα μάζας ή όγκου ζεόλιθου [11]. Οι κρυσταλλικοί ζεόλιθοι είναι από τους καλύτερους ιοντοανταλλακτές και έχουν ιοντοανταλλακτική ικανότητα 200-300 mEq.100g<sup>-1</sup>, περίπου διπλάσια από αυτή του μπεντονίτη.

Ανάλογο φαινόμενο με αυτό του «μοριακού κόσκινου» παρατηρείται στους ζεόλιθους και στην περίπτωση των ιόντων. Έτσι, ιόντα με μικρό σχετικά μέγεθος εισέρχονται στις εσωτερικές κοιλότητες της δομής των ζεόλιθων, ενώ τα μεγαλύτερα αποκλείονται [1-2, 5].

Η ιοντοανταλλακτική ικανότητα εξαρτάται κυρίως από την αναλογία αργιλίου/πυριτίου στο κρυσταλλικό πλέγμα. Όσο αυξάνεται η αναλογία αυτή, τόσο μεγαλύτερη είναι η έλλειψη φορτίων και συνεπώς τόσο μεγαλύτερος ο αριθμός των αλκαλίων και των αλκαλικών γαιών που απαιτούνται για την ηλεκτρική ουδετερότητα. Άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν την ιοντοανταλλακτική ικανότητα των ζεόλιθων είναι η συγκέντρωση των συγκεκριμένων κατιόντων στο διάλυμα, τα χαρακτηριστικά του ίδιου του κατιόντος (μέγεθος, σθένος) η θερμοκρασία, και τα χαρακτηριστικά της δομής του ίδιου του ζεόλιθου [5].

Μια άλλη ιδιότητα των ζεόλιθων σχετική με την ιοντοανταλλαγή, είναι και η εκλεκτικότητα σε ό,τι αφορά τα κατιόντα. Οι ζεόλιθοι προτιμούν ή είναι περισσότερο εκλεκτικοί σε συγκεκριμένα κατιόντα, ανάλογα με το μέγεθος, τη φόρτιση του κατιόντος, την ειδική κρυσταλλική δομή του ζεόλιθου και την κατανομή των θέσεων ανταλλαγής στον ίδιο το

ζεόλιθο [11]. Αυτό συμβαίνει γιατί οι υδάτινες σφαίρες των κατιόντων με υψηλή ένταση πεδίου, εμποδίζουν τη στενή προσέγγισή τους στις φορτισμένες θέσεις της δομής ενώ, αντίθετα, κατιόντα με χαμηλή ένταση πεδίου συγκρατούνται ισχυρότερα και ανταλλάσσονται εκλεκτικά από τους ζεόλιθους σε σχέση με άλλα [1-2]. Έχει αποδειχθεί ότι ο κλινοπτιλόλιθος παρουσιάζει μεγαλύτερη εκλεκτικότητα για τα κατιόντα μεγάλου μεγέθους:



Όπως έχει ήδη αναφερθεί, οι ζεόλιθοι μπορούν να αποβάλλουν με θέρμανση την ποσότητα του νερού που περιέχουν και να την επαναπροσλαμβάνουν με τη μείωση της θερμοκρασίας. Με βάση τη συμπεριφορά τους κατά την αφυδάτωση, ταξινομούνται σε δυο κατηγορίες: Η πρώτη, περιλαμβάνει αυτούς που δεν παρουσιάζουν μεγάλες αλλαγές της κρυσταλλικής τους δομής κατά την αφυδάτωση εκτός από τη συνεχή απώλεια βάρους λόγω της απώλειας νερού ως αποτέλεσμα της αύξησης της θερμοκρασίας. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν φυσικοί ζεόλιθοι, όπως ο κλινοπτιλόλιθος, ο μορδενίτης, ο εριονίτης και ο χαβαζίτης, και συνθετικοί, όπως οι ζεόλιθοι A και X, που είναι σταθεροί έως τη θερμοκρασία των 700 ή 800 °C. Η δεύτερη κατηγορία περιλαμβάνει τους ζεόλιθους που υφίστανται μεγάλες αλλαγές της δομής κατά την αφυδάτωση, και δεν εμφανίζουν ομαλή απώλεια βάρους. Οι ζεόλιθοι αυτοί εκδηλώνουν αντιστρεπτή απώλεια νερού σε χαμηλές θερμοκρασίες, αλλά σε υψηλότερες, χάνουν το ζεολιθικό τους χαρακτήρα [5].

Τέλος, για τις εφαρμογές των ζεόλιθων, εκτός από τις παραπάνω βασικές τους ιδιότητες, ιδιαίτερη σημασία έχει η σταθερότητά τους σε όξινο pH. Οι φυσικοί ζεόλιθοι εμφανίζουν υψηλή σταθερότητα στην επίδραση των οξέων. Περισσότερο σταθεροί είναι ο μορδενίτης, ο φερριερίτης και ο κλινοπτιλόλιθος, που είναι σταθεροί σε τιμή pH 2, ενώ ο εριονίτης, ο χαβαζίτης και το ανάλκιμο είναι λιγότερο σταθεροί [9]. Η ανθεκτικότητα αυτή εξαρτάται από την αναλογία Si/Al του κρυστάλλου και μάλιστα όσο μεγαλύτερη είναι τόσο σταθερότερος είναι ο ζεόλιθος. Ο μορδενίτης, ο φερριερίτης και ο κλινοπτιλόλιθος, έχουν αναλογία Si/Al περίπου 5-6 [10].

## 1.4 ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΤΩΝ ΖΕΟΛΙΘΩΝ

### 1.4.1 ΦΥΣΙΚΟΙ ΖΕΟΛΙΘΟΙ

Οι φυσικοί ζεόλιθοι απαντώνται σαν δευτερογενή ορυκτά σε κοιλότητες βασικών πυριγενών πετρωμάτων, συνήθως ηφαιστειών. Στην Ελλάδα συναντιούνται μέσα στα ηφαιστειακά στρώματα της Σαντορίνης, της Θράκης, της Μυτιλήνης και αλλού. Ο πρώτος ζεόλιθος ανακαλύφθηκε από τον Cronstedt το 1756, ο οποίος διαπίστωσε ότι ορισμένα ορυκτά θερμαινόμενα παρήγαγαν φυσαλίδες λόγω της απομάκρυνσης νερού. Τα συγκεκριμένα ορυκτά ανήκαν στην οικογένεια του ζεόλιθου στίλβιτη. Στη φύση, οι ζεόλιθοι σχηματίζονται εκεί όπου το εντός των πόρων νερό, του ηφαιστειακού βράχου συγκεκριμένης χημικής σύστασης, αντιδρά με στερεό υλικό. Τα πιο κοινά αντιδρώντα υλικά είναι η ηφαιστειακή ύαλος, η πορώδης κρυσταλλική ύαλος, ο μοντμοριλλονίτης, τα παγιόκλαστα, οι άστριοι, ο νεφελίνης και ο χαλαζίας [12]. Οι φυσικοί ζεόλιθοι είναι μια ομάδα αργιλοπυριτικών αλάτων με σημαντικές ικανότητες ανταλλαγής κατιόντων, υψηλή προσρόφηση και ιδιότητες ενυδάτωσης-αφυδάτωσης. Περίπου πενήντα διαφορετικά είδη αυτής της ορυκτής ομάδας έχουν προσδιοριστεί, αλλά μόνο οκτώ ζεολιθικά ορυκτά αποτελούν το σημαντικότερο μέρος των ηφαιστειακών-ιζηματοδών αποθεμάτων τα οποία είναι τα ακόλουθα: analcime, chabazite, clinoptilolite-heulandite, erionite, ferrierite, laumontite, mordenite και phillipsite. Η δομή σε κάθε ένα από αυτά τα ορυκτά είναι διαφορετική, αλλά όλα έχουν μεγάλα ανοικτά κανάλια στην κρυσταλλική τους δομή, τα οποία παρέχουν ένα μεγάλο κενό διάστημα για την προσρόφηση και την ανταλλαγή των κατιόντων. Η εσωτερική επιφάνεια αυτών των καναλιών μπορεί να φθάσει τουλάχιστον σε αρκετά τετραγωνικά μέτρα ανά γραμμάριο ζεόλιθου, κάνοντας έτσι τους ζεόλιθους εξαιρετικά αποτελεσματικούς ιονικούς εναλλάκτες. Άλλες χρήσιμες χημικές και φυσικές ιδιότητες είναι:

- Υψηλός κενός όγκος (μέχρι 50%),
- Χαμηλή πυκνότητα ( $2,1 - 2,2 \text{ gcm}^{-3}$ ),
- Άριστες ιδιότητες μοριακών κοσκίνων,
- Υψηλή ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων:  $150 - 250 \text{ cmolkg}^{-1}$
- Επιλεκτικότητα κατιόντων, συγκεκριμένα για κατιόντα όπως το αμμώνιο, το κάλιο, το καίσιο, κ.λπ. [13].

Ο σχηματισμός ενός ζεόλιθου εξαρτάται από το φυσικοχημικό περιβάλλον στο οποίο τελείται η αντίδραση. Η πίεση και η θερμοκρασία του περιβάλλοντος σχηματισμού του

ζεόλιθου επηρεάζει ιδιαίτερα το είδος του. Οι λιγότερο ένυδροι και με μεγαλύτερη πυκνότητα ζεόλιθοι, όπως το ανάλκυμο και ο λομοντίτης, είναι περισσότερο σταθεροί σε υψηλότερες θερμοκρασίες και πιέσεις σε σχέση με τους περισσότερο ένυδρους και με μικρότερη πυκνότητα ζεόλιθους, όπως οι χαμπαζίτης και στίλβίτης. Καθώς αυξάνεται το βάθος του εδάφους στο οποίο σχηματίζεται ο φυσικός ζεόλιθος, αυξάνεται η πίεση με αποτέλεσμα οι λιγότερο πυκνοί ζεόλιθοι να καθίστανται ασταθείς και να τείνουν να μετασχηματιστούν σε ζεόλιθους αυξημένης πυκνότητας, οι οποίοι με τη σειρά τους τείνουν να μετασχηματιστούν σε άνυδρα αργιλοπυριτικά ορυκτά όπως είναι οι άστριοι. Το είδος του ζεόλιθου επηρεάζεται επίσης από την δραστικότητα του πυριτίου. Η παρουσία ιόντων υδροξυλίου μειώνει τη συγκέντρωση ή την δραστικότητα του πυριτίου, διότι δρουν ως καταλύτες στην κρυσταλλοποίηση του χαλαζία από το άμορφο πυρίτιο, με αποτέλεσμα τη μείωση της διαθεσιμότητας του πυριτίου. Ο λόγος Si/Al σε ένα ζεόλιθο εξαρτάται από το pH. Με αύξηση του pH, ο λόγος Si/Al μειώνεται.

Τα περισσότερα από τα κοιτάσματα φυσικών ζεόλιθων, ανάλογα με το φυσικό και το γεωλογικό περιβάλλον σχηματισμού τους, ταξινομούνται σε έναν από τους ακόλουθους τύπους [12, 14-16]:

- Αλκαλοαλατούχων λιμνών
- Αλκαλοαλατούχων εδαφών και χερσαίων επιφανειών
- Θαλάσσιων ιζημάτων
- Διηθούμενου νερού σε ένα ανοικτό υδρολογικό σύστημα
- Υδροθερμικής εξαλλοιώσεως
- Υπογείου διαγενέσεως και μεταμορφισμού.

Αποθέματα ζεόλιθων έχουν ανακαλυφθεί σε πάνω από 50 χώρες και τα περισσότερα από αυτά είναι σε ηφαιστειακές περιοχές ή κοντά. Οι περισσότεροι γεωλόγοι συμφωνούν ότι πολλά αποθέματα δεν έχουν ανακαλυφθεί ακόμα, ειδικά στις λιγότερο μελετημένες ηφαιστειακές περιοχές του κόσμου. Γεωλογικές έρευνες στην Αιθιοπία έχουν δείξει ότι υπάρχουν αρκετά αποθέματα (εκατομμύρια τόνοι) σχετικά καθαρών φυσικών ζεόλιθων στην κοιλάδα Rift της Ανατολικής Αφρικής. Άλλα αποθέματα ζεόλιθων υπάρχουν στην Κένυα και την Τανζανία [13].

Οι φυσικοί ζεόλιθοι έχουν μια σειρά προβλημάτων σε σχέση με τους συνθετικούς, λόγω των περιορισμών στη διαθεσιμότητα, τις μεγάλες παραλλαγές στην ορυκτολογική σύνθεση, το μέγεθος των κρυστάλλων, την καθαρότητα, το πορώδες, και τη διάμετρο πόρων. Παρά την υψηλή παγκόσμια κατανάλωση, περίπου 4,5 εκατομμύρια τόνων το χρόνο (2,5

εκατομμύρια τόνοι από την Κίνα), οι φυσικοί ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται σε διάφορες εφαρμογές χαμηλής τεχνολογίας και περιορισμένης αγοραστικής αξίας [17].

Στην Ελλάδα είναι διάσπαρτα πετρώματα φυσικών ζεολιθών. Επιστήμονες του Τμήματος Γεωλογίας της Σχολής Θετικών Επιστημών του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης (Α. Φιλιππίδης και Α. Κασώλης – Φουρναράκης) μελέτησαν τις επιδράσεις των ζεόλιθων εξονυχιστικά και επισήμαναν ότι τα πετρώματα αυτά είναι κατάλληλα υλικά για τη βελτίωση της ποιότητας του πόσιμου νερού και για τον καθαρισμό των αστικών-βιομηχανικών-ραδιενεργών αποβλήτων, λόγω της ορυκτολογικής σύστασής τους, αλλά και των φυσικοχημικών ιδιοτήτων τους. Αναφέρθηκε επίσης ότι η ρίψη των πετρωμάτων αυτών σε λίμνες και λοιπά κλειστά υδάτινα συστήματα θα μπορούσε να εμπλουτίσει σε οξυγόνο το νερό, μειώνοντας την ανάπτυξη φυτοπλαγκτόν και φυκιών και βελτιώνοντας έτσι τη διαβίωση των ψαριών κι άλλων οργανισμών στα υδάτινα οικοσυστήματα. Την αξία των Ελληνικών φυσικών ζεόλιθων, όμως, απέδειξαν κι άλλες έρευνες. Μάλιστα παρατηρήθηκε πως τα συγκεκριμένα πετρώματα μπορούν να απομακρύνουν μέταλλα και ραδιονουκλίδια σε ποσοστό 20% - 90% από το νερό.

Επίσης, βρέθηκε πως οι ζεόλιθοι απομακρύνουν το 30% - 53% των οργανικών ουσιών που εμπεριέχονται στο νερό, με αποτέλεσμα τη μείωση της οξύτητάς του. Παράλληλα, οι επιστήμονες Τσιτσισβίλι, Μίνγκ και Μάμπτον απέδειξαν ότι οι Ελληνικοί φυσικοί ζεόλιθοι συμβάλουν μέχρι και 50% στην εξοικονόμηση του ύδατος άρδευσης στις αγροτικές καλλιέργειες. Σήμερα η Ελλάδα "κρύβει" στο υπέδαφος τα εξής είδη ζεόλιθων: Κλινοπιλόλιθο σε ποσοστό 23% - 79% και Μοντερνίτη σε ποσοστό 23% - 79%. Στο υπέδαφος της χώρας υπάρχουν επίσης αργιλικά ορυκτά σε ποσοστά από 39% έως και 91%, καθώς και πετρώματα χαλαζία και οπάλιου των οποίων τα ποσοστά στην Ελληνική γη κυμαίνονται μεταξύ 9% - 61% [18].

## 1.4.2 ΣΥΝΘΕΤΙΚΟΙ ΖΕΟΛΙΘΟΙ

Η σύνθεση του Μοντερνίτη το 1948 από τον Barrer σηματοδότησε την εποχή των συνθετικών ζεόλιθων. Οι ζεόλιθοι δεν είχαν βρει οποιαδήποτε σημαντική εμπορική χρήση έως ότου ανακαλύφθηκαν και αναπτύχθηκαν οι συνθετικοί ζεόλιθοι.

Από το 1949 μέχρι τα τέλη της δεκαετίας του 50, εμπορικά σημαντικοί ζεόλιθοι τύπου A, X, και Y ανακαλύφθηκαν από τους Milton και Breck στο Tonawanda, στη Νέα Υόρκη και στο τμήμα Linde της εταιρίας Carbide στις Ηνωμένες Πολιτείες. Αυτοί οι ζεόλιθοι συντέθηκαν από εύκολα διαθέσιμες πρώτες ύλες σε πολύ πιο ήπιες συνθήκες από αυτές που

χρησιμοποιούνταν νωρίτερα. Πολλοί από τους νέους συνθετικούς ζεόλιθους είχαν μεγαλύτερο μέγεθος πόρων από τους περισσότερο γνωστούς φυσικούς ζεόλιθους, με αποτέλεσμα να επιτρέπουν εφαρμογές που περιλαμβάνουν μεγαλύτερα μόρια.

Το 1953, ο ζεόλιθος τύπου A έγινε ο πρώτος συνθετικός ζεόλιθος που εισήλθε στο εμπόριο ως προσροφητικό μέσο για την αφαίρεση οξυγόνου από το αργό στις εγκαταστάσεις της Union Carbide. Ακολούθησε μία σειρά καινούργιων συνθετικών ζεόλιθων που χρησιμοποιήθηκαν εμπορικά ως προσροφητικά μέσα και καταλύτες στις μετατροπές υδρογονανθράκων. Η μορφολογία των ζεόλιθων που επιτρέπει την εισαγωγή μικρών μορίων μέσα στους πόρους ενώ αποκλείει την είσοδο μεγαλύτερων, τους καθιστά χρήσιμους ως μοριακά κόσκινα. Τα μοριακά κόσκινα χρησιμεύουν στον καθαρισμό πετρελαίου, στις πετροχημικές και χημικές βιομηχανικές διαδικασίες ως εκλεκτικοί καταλύτες, προσροφητικά και ιονικοί εναλλάκτες.

Πολλοί ζεόλιθοι μπορούν να συντεθούν με περιεκτικότητα σε  $\text{SiO}_2$  υψηλότερη ή χαμηλότερη σε σχέση με τους φυσικούς ζεόλιθους, για τον ίδιο τύπο πλαισίου. Ζεόλιθοι με υψηλή περιεκτικότητα σε  $\text{SiO}_2$  έχουν γενικά μεγαλύτερη υδροθερμική σταθερότητα, ισχυρή όξινη καταλυτική δραστηριότητα και μεγάλη υδροφοβικότητα ως προσροφητικά μέσα.

Αντιθέτως, ζεόλιθοι με χαμηλή περιεκτικότητα σε  $\text{SiO}_2$  έχουν μεγάλη ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων και υψηλή προσρόφηση για πολικά μόρια. Ο έλεγχος της διαδικασίας σύνθεσης βελτιστοποιεί τους ζεόλιθους για τις διάφορες εφαρμογές.

Πολλοί συνθετικοί ζεόλιθοι εμφανίζουν κρυσταλλικές δομές που μέχρι σήμερα δεν έχουν βρεθεί μεταξύ φυσικών ζεόλιθων. Ο φυσικός ζεόλιθος φωγιασίτης έχει παρόμοια δομή με τον συνθετικό ζεόλιθο τύπου Y, αλλά απαντάται σπάνια στη φύση.

Όταν η φυσική και η συνθετική μορφή του ίδιου ζεόλιθου είναι εξίσου διαθέσιμες σε εμπορική ποσότητα, η μεταβλητή καθαρότητα φάσης του φυσικού ζεόλιθου και οι μη επιθυμητές προσμίξεις του, οι οποίες είναι δαπανηρές να αφαιρεθούν, μπορεί να καταστήσουν το συνθετικό ζεόλιθο ελκυστικότερο για συγκεκριμένες εφαρμογές. Αντιθέτως, όπου η ομοιομορφία και η καθαρότητα δεν παίζουν σημαντικό ρόλο, το χαμηλό κόστος του φυσικού ζεόλιθου μπορεί να ευνοήσει τη χρήση του. Ως εκ τούτου, οι φυσικοί και συνθετικοί ζεόλιθοι ανταγωνίζονται σπάνια για τις ίδιες εφαρμογές [19].

## 1.5 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΩΝ ΖΕΟΛΙΘΩΝ

Οι ζεόλιθοι βρίσκουν εφαρμογές σε πολλά πεδία των κατασκευών, της βιομηχανίας, της γεωργίας, της κτηνοτροφίας, της προστασίας του περιβάλλοντος και της ιατρικής. Μετά τον προσδιορισμό και την κατανόηση, ως ένα βαθμό, των ιδιοτήτων των υλικών αυτών, και ιδιαίτερα τα τελευταία χρόνια με την πρόοδο των ερευνών στον τομέα των εφαρμογών τους, οι ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται όλο και περισσότερο στην καθημερινή μας ζωή.

Στις κατασκευές, οι ζεόλιθοι χρησιμοποιούνταν από πολύ παλιά ως δομικοί λίθοι [3, 5, 8-9, 20]. Σήμερα, χρησιμοποιούνται επίσης στην παραγωγή τσιμέντων ως υποκαταστάτες του περλίτη και της κίσηρης [3, 5, 20], στην κατασκευή ελαφρών τούβλων μεγάλης φυσικοχημικής αντοχής και στην κατασκευή συμπιεσμένων σανίδων. Τα υλικά αυτά πλεονεκτούν λόγω της μεγάλης τους αντοχής στην τριβή και την απόξεση [3].

Στη βιομηχανία πετρελαιοειδών, έχουν χρησιμοποιηθεί ως καταλύτες για τον εμπλουτισμό του πετρελαίου [5, 9, 20] και ως απορρυπαντικά για τον καθαρισμό πετροχημικών αγωγών [5, 7], ενώ στη βιομηχανία απορρυπαντικών αντικαθιστούν τις φωσφορικές ενώσεις [3, 21]. Επίσης χρησιμοποιούνται ως υλικά πλήρωσης στην παραγωγή χαρτιού [3, 5, 9], ελαστικών και πολυμερών [9], για το διαχωρισμό αερίων ενώσεων [5, 9, 20], για τον εμπλουτισμό του φυσικού αερίου [5] και ως αποξηραντικά, απορροφητικά και στεγανά υλικά [3, 21].

Στον τομέα της προστασίας του περιβάλλοντος βρίσκουν εφαρμογή ως υλικά καθαρισμού λυμάτων και υγρών αποβλήτων [3, 5, 7, 9, 20-22], στην εξυγίανση του πόσιμου νερού για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων και της αμμωνίας [9, 20-21, 23], στην απομάκρυνση και την επεξεργασία ραδιενεργών αποβλήτων [3, 5, 7, 9, 20-21, 24], στον εμπλουτισμό του αέρα και του νερού με οξυγόνο [3, 5, 9, 20-21] και στην εκμετάλλευση της ηλιακής ακτινοβολίας για την εξοικονόμηση ενέργειας [3, 5, 9].

Στη γεωργία χρησιμοποιούνται ως βελτιωτικά των εδαφών και υποστρώματα [3, 5, 9, 20-21, 25], ως προσθετικά λιπασμάτων για την αργή απελευθέρωση των συστατικών τους στο έδαφος [3, 5, 7, 9, 20-21, 25] και για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από το έδαφος [5, 9].

Στην κτηνοτροφία, πέρα από τη χρήση τους ως πρόσθετης ύλης ζωοτροφών, βρίσκουν εφαρμογή στη διαχείριση των κτηνοτροφικών αποβλήτων [1, 5, 9, 20-21, 26-29], στη βελτίωση των συνθηκών διαβίωσης των ζώων στους θαλάμους εκτροφής [1, 26, 30-32], στην



παρασκευή συμπékτων, ως συγκολλητικοί παράγοντες [5, 33] και συντηρητικά [5], και στα κατοικίδια ως άμμος υγιεινής [3, 5, 7-8, 20-21].

Στον τομέα των ιχθυοκαλλιεργειών οι ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση της αμμωνίας από τις δεξαμενές εκτροφής των ψαριών [1, 8, 34-38], την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων [39-40], τη μεταφορά των ψαριών [1, 5, 20], την αύξηση του οξυγόνου στα αεριζόμενα νερά των ιχθυοκαλλιεργειών [1] και την απομάκρυνση της αμμωνίας από τα ενυδρεία [5, 20, 41].

Οι ζεόλιθοι τα τελευταία χρόνια έχουν βρει αρκετές εφαρμογές και στον τομέα της ιατρικής. Έχουν χρησιμοποιηθεί ως ρυθμιστικοί παράγοντες για τη μείωση της οξύτητας του στομαχικού περιεχομένου και για τη θεραπεία του έλκους του στομάχου [20, 42], με τη μορφή σκόνης, για την επιτάχυνση της επούλωσης των τραυμάτων [20, 43], στην παρασκευή αντιδιαρροϊκών θεραπευτικών σκευασμάτων [44], σκευασμάτων για τη μείωση των επιπέδων χοληστερόλης στον ανθρώπινο οργανισμό [45] και ως μέσα για τη βραδεία απελευθέρωση φαρμακευτικών ουσιών [46]. Χρησιμοποιείται επίσης, ως υλικό για την απομάκρυνση των ιόντων αμμωνίου στις συσκευές αιμοκάθαρσης [20-21], ως φίλτρο στα αναισθητικά μηχανήματα [47] και στις μονάδες διαχωρισμού αερίων για την προμήθεια των ασθενών στα νοσοκομεία με αέρα εμπλουτισμένο σε οξυγόνο [5]. Στην οδοντιατρική, αξιοποιείται στην παραγωγή εμφρακτικών υλικών [48-49] και ως στιλβωτικό υλικό στις οδοντόπαστες [21, 50].

## 1.6 ΟΙ ΖΕΟΛΙΘΟΙ ΚΑΙ ΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

Οι ζεόλιθοι συμβάλλουν σε ένα καθαρότερο, ασφαλέστερο περιβάλλον με πολλούς τρόπους. Στα απορρυπαντικά σκόνης, οι ζεόλιθοι αντικατέστησαν τα επιβλαβή φωσφορικά άλατα. Σαν στερεά οξέα, οι ζεόλιθοι μειώνουν την ανάγκη για τα διαβρωτικά υγρά οξέα. Ως οξειδοαναγωγικοί καταλύτες, μπορούν να αφαιρέσουν τους ατμοσφαιρικούς ρύπους, όπως τα αέρια μηχανών και τα CFCs που προκαλούν την μείωση του όζοντος. Χρησιμοποιούνται στο χωρισμό των επιβλαβών οργανικών ουσιών από το ύδωρ, και στην αφαίρεση των ιόντων βαριών μετάλλων, συμπεριλαμβανομένων εκείνων που παράγονται από την πυρηνική διάσπαση, από το νερό.

## 1.7 ΜΟΡΙΑΚΑ ΚΟΣΚΙΝΑ ΖΕΟΛΙΘΩΝ

Ένα "μοριακό κόσκινο" είναι ένα υλικό με εκλεκτικές ιδιότητες προσρόφησης, ικανό να διαχωρίσει τα συστατικά ενός μίγματος βάσει της διαφοράς στο μοριακό μέγεθος και το σχήμα. Ο όρος μοριακά κόσκινα δόθηκε από το McBain το 1932 και περιλαμβάνει τους αργίλους, τα πορώδη γυαλιά, τους μικροπορώδεις ξυλάνθρακες, τους ενεργούς άνθρακες, κ.λ.π. Από το 1982 διάφορες νέες οικογένειες μοριακών κόσκινων βασισμένων σε  $\text{AlPO}_4$  έχουν ανακαλυφθεί. Αυτά τα αλουμινοφωσφορικά, αλουμινοπυριτιο-φωσφορικά, μεταλλοαλουμινοφωσφορικά και μεταλλοαλουμινοπυριτιο-φωσφορικά συμβολίζονται ως  $\text{AlPO}_4\text{-n}$ ,  $\text{SAPO-n}$ ,  $\text{MeAPO-n}$  και  $\text{MeAPSO-n}$ , αντίστοιχα, όπου το n είναι ένας ακέραιος αριθμός που δείχνει τον τύπο δομών. Σε περισσότερα από είκοσι μοριακά  $\text{AlPO}_4$  που παρασκευάζονται μέχρι τώρα, ορισμένα έχουν τις δομές γνωστών ζεολιθών ενώ αλλά εμφανίζουν νέες δομές. Όταν το Si ενσωματώνεται στο πλαίσιο  $\text{AlPO}_4\text{-n}$ , το προϊόν είναι γνωστό ως SAPO. Τα MeAPO ή MeAPSO κόσκινα διαμορφώνονται από την ενσωμάτωση ενός ατόμου μετάλλου (Me) σε ένα πλαίσιο  $\text{AlPO}_4\text{-n}$  ή SAPO. Αυτά τα άτομα μετάλλων περιλαμβάνουν το Li, Be, Mg, Co, Fe, Mn, Zn, B, Ga, Fe, Ge, Ti και As. Τα περισσότερα αντικατασταθέντα  $\text{AlPO}_4\text{-n}$  έχουν την ίδια δομή με το  $\text{AlPO}_4\text{-n}$ , αλλά διαφορετικές νέες δομές βρέθηκαν μόνο στα υλικά SAPO, MeAPO και MeAPSO. Τα πλαίσια τους φέρουν ένα ηλεκτρικό φορτίο, παρέχοντας ενδεχομένως μια περαιτέρω αλλαγή της καταλυτικής τους συμπεριφοράς [51].

### 1.7.1. ΔΟΜΗ ΜΟΡΙΑΚΟΥ ΚΟΣΚΙΝΟΥ

Το πλαίσιο ενός μοριακού κόσκινου είναι βασισμένο σε ένα εκτενές τρισδιάστατο δίκτυο στο οποίο οι πολύεδρες επιφάνειες, συνήθως τετραεδρικές, συνδέονται με άτομα οξυγόνου. Το κρυσταλλικό πλαίσιο περιέχει κλωβούς και κανάλια ιδιαίτερου μεγέθους με διάμετρο 3-30 Å. Η αρχική μονάδα οικοδόμησης ενός μοριακού κόσκινου είναι η μεμονωμένη τετραεδρική μονάδα. Η τοπολογία όλων των γνωστών τύπων πλαισίου μοριακών κόσκινων μπορεί να περιγραφεί από την άποψη ενός πεπερασμένου αριθμού συγκεκριμένων συνδυασμών τετραέδρων αποκαλούμενων "δευτεροβάθμιων μονάδων οικοδόμησης" (SBU). Ένα μοριακό πλαίσιο κόσκινων αποτελείται από μόνο ένα τύπο SBU.

Η δομή και οι ιδιότητες του μοριακού κόσκινου εξαρτώνται ιδιαίτερα από:

- το φυσικό και χημικό χαρακτήρα των αντιδραστηρίων που χρησιμοποιούνται στην προετοιμασία του μίγματος αντίδρασης,
- τον τύπο κατιόντων ή οργανικού προτύπου,
- και τις συνθήκες (θερμοκρασία, πίεση και διάρκεια) της υδροθερμικής επεξεργασίας.

Τα μοριακά κόσκινα είναι εκλεκτικά, μεγάλης χωρητικότητας προσροφητικά λόγω της μεγάλης ειδικής επιφάνειας που εμφανίζουν και τις ισχυρές αλληλεπιδράσεις με τις προσροφημένες ουσίες. Τα μόρια διαφορετικού μεγέθους έχουν γενικά διαφορετικές ιδιότητες διάχυσης στο ίδιο μοριακό κόσκινο. Τα διαφορετικής πολικότητας μόρια έχουν μια διαφορετική αλληλεπίδραση στο πλαίσιο των μοριακών κόσκινων, και μπορούν έτσι να διαχωριστούν από ένα συγκεκριμένο μοριακό κόσκινο. Αυτό είναι μια από τις σημαντικότερες χρήσεις των ζεόλιθων. Ένα παράδειγμα είναι ο διαχωρισμός του  $N_2$  και του  $O_2$  στον αέρα με ζεόλιθο A, λόγω της διαφορετικής πολικότητας των δύο μορίων. Η ποσότητα προσροφημένου αερίου ή υγρού εξαρτάται από την πίεση, τη θερμοκρασία, τη φύση της προσροφημένης ουσίας και το είδος του μοριακού κόσκινου. Οι παραλλαγές στη χημική σύνθεση του κόσκινου έχουν επιπτώσεις επίσης στην προσρόφηση. Τα προσροφημένα μόρια μπορούν να αφαιρεθούν με τη θέρμανση ή / και την εκκένωση. Τα μεγέθη των δαχτυλιδιών του μοριακού κόσκινου μπορούν να καθοριστούν από την προσρόφηση μορίων διαφορετικού μεγέθους. Το νερό και το άζωτο είναι δύο από τα μικρότερα μόρια που μπορούν εύκολα να διαπεράσουν σχεδόν ολόκληρες τις δομές. Αυτά τα δύο μόρια χρησιμοποιούνται για να καθορίσουν τη διαύγεια των μοριακών κόσκινων με τη σύγκριση του όγκου προσρόφησης με αυτόν ενός τυποποιημένου δείγματος [51].

### 1.7.2 ΧΡΗΣΕΙΣ ΜΟΡΙΑΚΩΝ ΚΟΣΚΙΝΩΝ

Τα μοριακά κόσκινα έχουν βρει διαδεδομένες βιομηχανικές εφαρμογές ως:

- Ιδιαίτερα εκλεκτικά προσροφητικά,
- Ιονικοί εναλλάκτες και
- Καταλύτες εξαιρετικά υψηλής δραστηριότητας και επιλεκτικότητας σε ένα ευρύ φάσμα αντιδράσεων.

Αυτές οι εφαρμογές περιλαμβάνουν:

- Ξήρανση ψυκτικών ουσιών,
- Αφαίρεση ατμοσφαιρικών ρύπων όπως το διοξείδιο του θείου,
- Διαχωρισμό των συστατικών του αέρα,

- Διαχωρισμό και την αποκατάσταση των κανονικών υδρογονανθράκων παραφίνης,
- Ανάκτηση ραδιενεργών ιόντων από απόβλητα και
- Κατάλυση των αντιδράσεων υδρογονανθράκων [51].

## 1.8 ΖΕΟΛΙΘΙΚΕΣ ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ

Το ενδιαφέρον για την ανάπτυξη ζεολιθικών μεμβρανών προέκυψε γιατί η μέχρι τότε χρήση των ζεόλιθων σε μη συνεχείς διεργασίες διαχωρισμού απαιτούσε τη χρήση μεγάλου αριθμού πληρωμένων κλινών από ζεόλιθους, τη συχνή αναγέννησή τους καθώς και την κυκλική εναλλαγή παραμέτρων λειτουργίας όπως είναι η πίεση και η θερμοκρασία προκειμένου να επιτευχθούν οι διαχωρισμοί. Η χρήση ζεολιθικών μεμβρανών στις παραπάνω διεργασίες διαχωρισμού θα μπορούσε να μειώσει σημαντικά το λειτουργικό κόστος και τις ενεργειακές απαιτήσεις των διεργασιών αυτών επειδή οι μεμβράνες μπορούν να λειτουργήσουν συνεχώς, τόσο σε υψηλές πιέσεις, όσο και σε υψηλές θερμοκρασίες. Από το μεγάλο αριθμό συνθετικών ζεολιθικών δομών που έχουν αναπτυχθεί περίπου δεκαπέντε έχουν αναπτυχθεί υπό τη μορφή μεμβρανών.

Οι ζεολιθικές μεμβράνες MFI είναι εκείνες οι οποίες έχουν μελετηθεί περισσότερο επειδή μπορούν να δεχτούν μόρια με βιομηχανικό ενδιαφέρον, έχουν υψηλή θερμική και χημική σταθερότητα, παρασκευάζονται εύκολα και γρήγορα ενώ μπορεί να τροποποιηθεί κατάλληλα η χημική σύστασή τους. Οι πρώτες ζεολιθικές μεμβράνες που παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο δεν αποτελούσαν μόνο από κρυστάλλους ζεόλιθων, ήταν σύνθετες μεμβράνες και προέκυπταν από τη διασπορά μικρών ποσοστών ζεολιθικών κρυστάλλων σε πολυμερικά υμένα. Οι συγκεκριμένες μεμβράνες συνδυάζαν τις ιδιότητες των πολυμερών με τις ιδιότητες των ζεόλιθων και είχαν μελετηθεί στο διαχωρισμό μιγμάτων αερίων και μιγμάτων ατμών. Η χαμηλή όμως θερμική και χημική σταθερότητα των πολυμερικών υλικών, έστρεψε το ερευνητικό ενδιαφέρον γύρω από την ανάπτυξη ζεολιθικών μεμβρανών υποστηριγμένων στην επιφάνεια πιο σταθερών υποστρωμάτων [52].

Οι υποστηριγμένες ζεολιθικές μεμβράνες αναπτύσσονται στην επιφάνεια πορώδων κυρίως υποστρωμάτων, των οποίων η γεωμετρία, η χημική σύσταση, οι ιδιότητες της δομής τους (μέγεθος πόρων και πορώδες) καθώς και η αρχική επεξεργασία τους μπορεί να επηρεάσουν τα χαρακτηριστικά των μεμβρανών. Τα πορώδη υποστρώματα τα οποία έχουν μελετηθεί περισσότερο προέρχονται από  $\alpha$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiC}$ , μουλίτη ή ατσάλι.

Μικρός αριθμός ερευνητικών ομάδων έχει χρησιμοποιήσει επίσης υποστρώματα από άνθρακα ή και γυαλί [53].

Κατά την επιλογή ενός υποστρώματος οι βασικές παράμετροι οι οποίες θα πρέπει πάντα να εκτιμώνται είναι η θερμική και χημική σταθερότητα σε αιωρήματα σύνθεσης των μεμβρανών καθώς και οι διαφορές μεταξύ των συντελεστών θερμικής διαστολής-συστολής του υποστρώματος και της ζεολιθικής μεμβράνης. Επιπρόσθετα, η τραχύτητα της επιφάνειας των υποστρωμάτων είναι σημαντική παράμετρος η οποία μπορεί να επηρεάσει την ποιότητα των μεμβρανών κατά τη διάρκεια του σχηματισμού τους. Οι περισσότερες ζεολιθικές μεμβράνες σύμφωνα με τη βιβλιογραφία έχουν αναπτυχθεί στην επιφάνεια επίπεδων (δισκία) ή κυλινδρικών υποστρωμάτων. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον σήμερα έχει η ανάπτυξη ζεολιθικών μεμβρανών σε υποστρώματα που έχουν μεγάλη επιφάνεια και γεωμετρία και που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε βιομηχανικές εφαρμογές, όπως τα τριχοειδή και τα κυψελωτά υποστρώματα [52].

### 1.8.1 ΜΕΘΟΔΟΙ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ

Η σύνθεση μεμβρανών στην επιφάνεια πορωδών υποστρωμάτων συνήθως πραγματοποιείται με τις ακόλουθες τρεις διαφορετικές μεθόδους [53]:

- Επιτόπια κρυστάλλωση (*in-situ crystallization*)
- Κρυσταλλική ανάπτυξη σε φύτρα (*seeded growth*) [54-55]
- Μετατροπή πηκτής (*gel conversion*) [56-58]

Η επιτόπια κρυστάλλωση (*in-situ crystallization*) των μεμβρανών πραγματοποιείται κατευθείαν στην επιφάνεια ενός υποστρώματος το οποίο βρίσκεται σε επαφή με ένα αιώρημα σύνθεσης. Το αιώρημα αυτό για να οδηγήσει στην κρυστάλλωση ζεόλιθων θα πρέπει να περιέχει κατάλληλες συγκεντρώσεις από πηγή πυριτίας ( $\text{SiO}_2$ ) και αργιλίου, πρόδρομες οργανικές ενώσεις, βάσεις και νερό. Η ανάμιξη των παραπάνω συστατικών οδηγεί στη δημιουργία ενός αιωρήματος συνήθως μη διαυγούς, το οποίο εάν θερμανθεί σε αυτόκλειστο δοχείο για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα και σε θερμοκρασία μέχρι  $220^\circ\text{C}$  οδηγεί στην ανάπτυξη ζεολιθικών κρυστάλλων. Κατά τη διάρκεια της σύνθεσης δημιουργούνται αρχικά πυρήνες στην επιφάνεια του υποστρώματος οι οποίοι στη συνέχεια αναπτύσσονται περαιτέρω και οδηγούν στο σχηματισμό ενός πολυκρυσταλλικού υμενίου. Το βασικά μειονεκτήματα της

συγκεκριμένης μεθόδου είναι ο μεγάλος χρόνος επώασης όπως και το φαινόμενο της αυθόρμητης καθίζησης δηλαδή ο σχηματισμός κρυστάλλων στο αιώρημα σύνθεσης και η εναπόθεσή τους στο υπόστρωμα.

Η μέθοδος της ανάπτυξης των φύτρων (*seeded growth*) βασίζεται στην κρυσταλλική ανάπτυξη ενός στρώματος νανοκρυστάλλων το οποίο έχει προηγουμένως εναποτεθεί στην επιφάνεια του υποστρώματος. Το βασικό πλεονέκτημα της συγκεκριμένης μεθόδου σε σχέση με τις προηγούμενες είναι ότι μηδενίζεται ο χρόνος επώασης λόγω της αρχικής ύπαρξης του στρώματος κρυστάλλων στην επιφάνεια των υποστρωμάτων. Το μέγεθος κρυστάλλων κυμαίνεται συνήθως μεταξύ 0.1 και 1 μm. Οι κρύσταλλοι αυτοί αναπτύσσονται με μια ξεχωριστή διαδικασία και χρησιμοποιούνται υπό τη μορφή αιωρήματος. Το μέγεθος, η ομοιογένεια, η συγκέντρωση και η διασπορά των κρυσταλλικών αυτών φύτρων είναι σημαντικές παράμετροι οι οποίες μπορούν να επηρεάσουν τόσο τη διείδυση των κρυσταλλιτών στο εσωτερικό των υποστρωμάτων όσο και την τελική ποιότητα των μεμβρανών. Επίσης εμπορικά διαθέσιμοι ζεολιθικοί κρύσταλλοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως φύτρα είτε χωρίς καμία επεξεργασία είτε διασπώντας τους σε μικρότερους κρυστάλλους με λειοτρίβιση. Η ομοιόμορφη εναπόθεση κρυστάλλων στην επιφάνεια των υποστρωμάτων αποτελεί ιδιαίτερα κρίσιμη διαδικασία για την περαιτέρω κρυστάλλωση ποιοτικών ζεολιθικών μεμβρανών χωρίς ατέλειες. Η τεχνική που συνήθως ακολουθείται βασίζεται στην επαφή του υποστρώματος για σύντομο χρονικό διάστημα με αιώρημα κρυστάλλων το pH του οποίου έχει κατάλληλα ρυθμιστεί. Η διαδικασία της εναπόθεσης των κρυσταλλιτών μπορεί να πραγματοποιηθεί επίσης είτε υπό κενό είτε ακολουθώντας τη μέθοδο της ηλεκτροφορητικής εναπόθεσης με χρήση υδατικών ή μη μέσων.

Η αρχή της τελευταίας μεθόδου κρυστάλλωσης ζεόλιθων βασίζεται στο μετασχηματισμό ενός άμορφου αργιλοπυριτικού αιωρήματος το οποίο έχει αρχικά εναποτεθεί στην επιφάνεια του υποστρώματος (*gel conversion method*) και το οποίο στη συνέχεια κρυσταλλώνεται παρουσία ατμών οργανικών ενώσεων και νερού. Με τη συγκεκριμένη μέθοδο σύνθεσης αποφεύγεται το φαινόμενο της αυθόρμητης καταβύθισης και η διαδικασία σύνθεσης ελέγχεται καλύτερα. Το βασικό όμως μειονέκτημα της μεθόδου αυτής είναι ότι κατά το μετασχηματισμό του άμορφου αιωρήματος το οποίο βρίσκεται στην επιφάνεια του υποστρώματος σε ζεόλιθο, παρατηρείται έντονη συρρίκνωση του όγκου του, με αποτέλεσμα να ευνοείται ο σχηματισμός ρωγμών στις μεμβράνες.

Οι μεμβράνες που προκύπτουν από τις παραπάνω μεθόδους κρυστάλλωσης συνήθως απαιτούν περαιτέρω επεξεργασία, όπως η απομάκρυνση των οργανικών ενώσεων, που έχουν χρησιμοποιηθεί για τη σύνθεσή τους. Στις περισσότερες περιπτώσεις η απομάκρυνση των

οργανικών ενώσεων από τους πόρους των μεμβρανών πραγματοποιείται με θέρμανσή τους σε υψηλή θερμοκρασία (400- 550°C).

Η απομάκρυνση των οργανικών ενώσεων σύνθεσης από τις μεμβράνες με έψηση, ευθύνεται για τη δημιουργία ρωγμών οι οποίες επηρεάζουν την απόδοση των μεμβρανών. Για το λόγο αυτό οι παράμετροι οι οποίες λαμβάνονται σοβαρά υπόψη κατά την έψηση των μεμβρανών είναι η θερμοκρασία, ο ρυθμός ανόδου και καθόδου της θερμοκρασίας και η διάρκεια έψησης των δειγμάτων. Η δημιουργία ρωγμών στην επιφάνεια των μεμβρανών έχει αποδοθεί στην εμφάνιση τάσεων λόγω συστολής και διαστολής καθώς και στις διαφορές μεταξύ των συντελεστών θερμικής διαστολής τόσο των ζεολιθικών υμενίων όσο και των υποστρωμάτων κατά τη διάρκεια της έψησης και της ψύξης των δειγμάτων [59].

### 1.8.2 ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗΝ ΣΥΝΘΕΣΗ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ

Στο παρελθόν, η επίδραση διαφόρων παραμέτρων σύνθεσης οι οποίες σχετίζονται άμεσα με την κρυστάλλωση τόσο ζεόλιθων όσο και συνεχών υμενίων από ζεόλιθους έχει αποτελέσει το αντικείμενο μελέτης πολλών ερευνητικών ομάδων [60-62]. **Οι βασικοί παράγοντες** οι οποίοι καθορίζουν την κρυστάλλωση των ζεόλιθων είναι:

- Η σύσταση των αιωρημάτων σύνθεσης
- Η γήρανση των αιωρημάτων σύνθεσης
- Η ανάδευση των αιωρημάτων σύνθεσης
- Η θερμοκρασία
- Η χρόνος

Παρακάτω δίνονται ορισμένα γενικά στοιχεία σχετικά με το ρόλο και τη δράση των παραπάνω παραμέτρων στα αιωρήματα σύνθεσης τα οποία χρησιμοποιούνται στην κρυστάλλωση των ζεόλιθων.

### ➤ Σύσταση

Η κρυστάλλωση των ζεόλιθων λαμβάνει χώρα σε αιωρήματα τα οποία περιέχουν πηγή πυριτίας και αργιλίου, αλκαλικές πηγές (βάσεις), οργανικές ή ανόργανες ενώσεις και νερό. Ο λόγος Si / Al στα αιωρήματα σύνθεσης καθορίζει το είδος και τη σύσταση (Si / Al) των ζεόλιθων που θα κρυσταλλωθούν και κατ' επέκταση τις ιδιότητες των υλικών αυτών όπως είναι η οξύτητα, η υδροφιλικότητα και η υδροφοβικότητα καθώς και η ικανότητα αντικατάστασης των συστατικών κατιόντων τους. Εκτός από τη χρήση πηγής πυριτίας και αργιλίου στα αιωρήματα σύνθεσης, απαιτείται και η παρουσία κάποιας βάσης. Ο ρόλος της συγκέντρωσης των υδροξυλιόντων (OH<sup>-</sup>) στη κρυστάλλωση των ζεόλιθων είναι περίπλοκος. Η συγκέντρωση των OH<sup>-</sup>, δρα καταλυτικά στην κρυσταλλική ανάπτυξη και μειώνει τον απαιτούμενο χρόνο επώασης των αιωρημάτων σύνθεσης λόγω καθορισμού της μεταφοράς των συστατικών των αιωρημάτων από την άμορφη φάση στη κρυσταλλική φάση.

Στα αιωρήματα σύνθεσης είναι επίσης δυνατόν να συμμετέχουν περισσότερες από μία βάσεις για την ανάπτυξη των κρυστάλλων. Η χρήση για παράδειγμα δύο διαφορετικών βάσεων μπορεί να οδηγήσει στην ανάπτυξη διαφορετικών ζεολιθικών φάσεων ή μίγματος κρυσταλλικών φάσεων. Αυτό συμβαίνει επειδή το είδος του ζεόλιθου που θα αναπτυχθεί από ένα αργιλοπυριτικό αιώρημα σύνθεσης καθορίζεται σε μεγάλο βαθμό από το είδος των κατιόντων που περιέχονται σε αυτό.

Σε πολλές περιπτώσεις απαιτείται επίσης η παρουσία κυρίως οργανικών ενώσεων στα αιωρήματα σύνθεσης για την κρυστάλλωση των ζεόλιθων. Τα κατιόντα των συγκεκριμένων ενώσεων εξισορροπούν το φορτίο της δομής των ζεόλιθων και καθορίζουν το είδος της δομής των ζεόλιθων που θα κρυσταλλωθούν. Μέχρι στιγμής πολλές θεωρίες έχουν προταθεί αναφορικά με το ρόλο των ανόργανων ή οργανικών ενώσεων στη σύνθεση των ζεόλιθων.

Σύμφωνα με τις περισσότερες από αυτές, γύρω από ενώσεις που συμμετέχουν στα αιωρήματα σύνθεσης αρχίζει η ανάπτυξη των πόρων των ζεόλιθων. Επίσης, οι ενώσεις αυτές αλληλεπιδρούν με φυσικό και χημικό τρόπο με τα υπόλοιπα συστατικά με αποτέλεσμα να διαφοροποιούνται τα χαρακτηριστικά των αιωρημάτων (ζελατινοποίηση) ενώ οδηγούν στην ανάπτυξη κρυστάλλων με υψηλότερους λόγους Si / Al.

Το νερό που χρησιμοποιείται στα αιωρήματα σύνθεσης συμβάλλει θετικά στην ανάμιξη των συστατικών των αιωρημάτων και καθορίζει τη μεταφορά και τη διάχυση των συστατικών σε αυτά, συμμετέχοντας έτσι ενεργά τόσο στην πυρηνογένεση όσο και στην κρυσταλλική ανάπτυξη των ζεόλιθων. Παράλληλα, έχει προταθεί από πολλές ερευνητικές ομάδες, ότι το νερό αλληλεπιδρά ισχυρά με τα κατιόντα που υπάρχουν στο αιώρημα σύνθεσης



προς το σχηματισμό ενώσεων οι οποίες είναι δυνατόν να είναι πρόδρομες της κρυστάλλωσης των ζεόλιθων.

Επίσης, έχει παρατηρηθεί ότι όσο αυξάνει η αναλογία  $H_2O / Na_2O$ , μειώνεται η συγκέντρωση των άλλων συστατικών στο αιώρημα σύνθεσης με αποτέλεσμα να ευνοείται η ανάπτυξη λιγότερο σταθερών ζεολιθικών φάσεων. Η κρυστάλλωση πολλών ζεόλιθων έχει βρεθεί ότι μπορεί να πραγματοποιηθεί και από μη υδατικά αιωρήματα. Οι διαλύτες οι οποίοι έχουν μελετηθεί περισσότερο είναι η εξανόλη, η προπανόλη, η γλυκερόλη, η γλυκόλη και η πυριδίνη, των οποίων η παρουσία στα αιωρήματα σύνθεσης οδηγεί στην ανάπτυξη μικρού αριθμού ζεόλιθων (π.χ. υδροξυσοδαλίτη, καλιοφιλίτη και BaT) [60-62].

### ➤ Γήρανση και ανάδευση

Πολλές φορές μετά την ομογενοποίηση των αιωρημάτων σύνθεσης τα οποία προκύπτουν από την ανάπτυξη κατάλληλων αρχικών υλικών, απαιτείται η παραμονή τους για ορισμένο χρόνο σε θερμοκρασία μικρότερη από τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης. Η γήρανση των αιωρημάτων σύνθεσης είναι ιδιαίτερα κρίσιμη στην περίπτωση της κρυστάλλωσης συγκεκριμένων ζεολιθικών φάσεων και η απαιτούμενη διάρκεια της, είναι διαφορετική μεταξύ των αργιλοπυριτικών και των αργιλοφωσφορικών ζεόλιθων. Η κυριότερη διεργασία, που πιστεύεται ότι λαμβάνει χώρα στα αιωρήματα σύνθεσης κατά τη περίοδο γήρανσης τους είναι η μερική διάλυση ή ο πολυμερισμός της πηγής πυριτίας που περιέχεται σε αυτά και η οποία καταλύεται από το αλκαλικό περιβάλλον των αιωρημάτων.

Αυτό που έχει παρατηρηθεί είναι ότι η επιμήκυνση της περιόδου γήρανσης ενός αιωρήματος σύνθεσης οδηγεί στη δημιουργία μεγαλύτερου αριθμού πυρήνων γεγονός στο οποίο οφείλεται η κρυστάλλωση ζεόλιθων με μικρό μέγεθος και σε μικρότερους χρόνους σύνθεσης. Το αποτέλεσμα αυτό είναι απολύτως λογικό, αν αναλογιστεί κανείς ότι σε αυτή την περίπτωση, τα θρεπτικά συστατικά των αιωρημάτων καταναλώνονται για την κρυσταλλική ανάπτυξη μεγάλου αριθμού πυρήνων με αποτέλεσμα την ανάπτυξη μικρών κρυστάλλων.

Σε μικρό αριθμό μελετών, έχει εξεταστεί επίσης η επίδραση της ανάδευσης των αιωρημάτων σύνθεσης στην κρυστάλλωση των ζεόλιθων. Αυτό που έχει επικρατήσει είναι ότι κατά την ανάδευση των αιωρημάτων η κρυσταλλική ανάπτυξη ελέγχεται κυρίως (αργό στάδιο) από το ρυθμό μεταφοράς (διάχυση) των διαλυμένων θρεπτικών συστατικών τους από την υγρή φάση στην επιφάνεια των αναπτυσσόμενων πυρήνων, γύρω από την οποία η συγκέντρωση των συστατικών τους είναι μικρότερη. Ο ρυθμός διάχυσης των συστατικών επηρεάζεται θετικά

από την ταχύτητα ανάδευσης και καθορίζει τόσο το είδος όσο και το μέγεθος των σχηματιζόμενων κρυστάλλων λόγω μεταβολής του υπερκορεσμού του αιωρήματος [60-62].

### ➤ **Θερμοκρασία και χρόνος**

Οι πρώτοι συνθετικοί ζεόλιθοι που παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο αναπτύχθηκαν σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις, σε συνθήκες δηλαδή οι οποίες προσέγγιζαν τις συνθήκες ανάπτυξης των ζεόλιθων στη φύση. Στη συνέχεια όμως, η ερευνητική προσπάθεια επικεντρώθηκε γύρω από την ανάπτυξη συνθετικών ζεόλιθων σε σαφώς χαμηλότερες θερμοκρασίες και πιέσεις και σε μικρότερους χρόνους σύνθεσης.

Τόσο η θερμοκρασία, όσο και ο χρόνος επηρεάζουν από διαφορετική σκοπιά την κρυστάλλωση των ζεόλιθων. Συγκεκριμένα αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει το ρυθμό πυρηνογένεσης και της κρυσταλλικής ανάπτυξης, ενώ ελαττώνει σημαντικά το χρόνο επώασης των αιωρημάτων. Παράλληλα, η θερμοκρασία μπορεί να καθορίσει το είδος του ζεόλιθου που θα κρυσταλλωθεί. Αυτό που έχει παρατηρηθεί είναι ότι η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί στην κρυστάλλωση πιο συμπαγών δομών ζεόλιθων.

Από το μεγάλο αριθμό αναφορών στη βιβλιογραφία που σχετίζονται με τη σύνθεση ζεολιθικών κρυστάλλων και μεμβρανών είναι φανερό, ότι η αύξηση του χρόνου σύνθεσης εκτός από την αύξηση της κρυσταλλικότητας των σχηματιζόμενων ζεόλιθων οδηγεί επίσης στην κρυστάλλωση θερμοδυναμικά σταθερότερων φάσεων. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί ο μετασχηματισμός του ζεόλιθου φωγιασίτη σε ζεόλιθο P (NaP) μετά την πάροδο ορισμένου χρόνου [60-62].

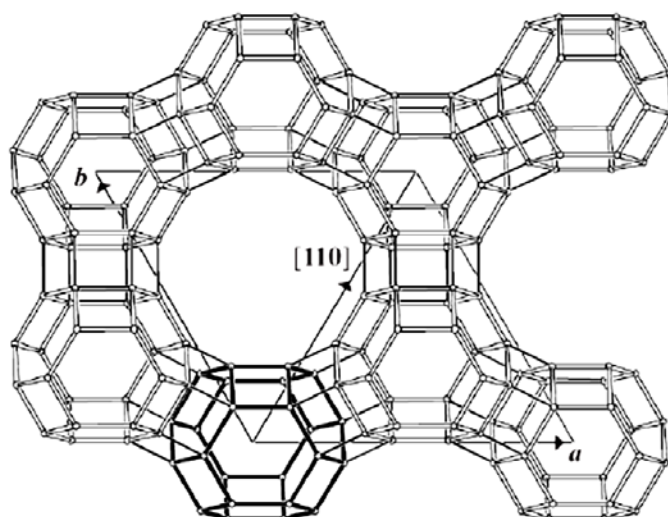
## **1.8.3 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ**

Οι ιδιαίτερες φυσικοχημικές ιδιότητες των ζεόλιθων σε συνδυασμό με τη διαχωριστική ικανότητά τους σε συνεχή βάση, τα καθιστούν ιδανικά υλικά για τη χρήση τους σε μεγάλο αριθμό βιομηχανικών εφαρμογών. Όταν οι ζεόλιθοι αναπτυχθούν υπό τη μορφή πολυκρυσταλλικών υμενίων στην επιφάνεια υποστρωμάτων τότε μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως μεμβράνες για το διαχωρισμό, αερίων, υγρών και ατμών. Παράλληλα, οι ζεόλιθοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε αντιδραστήρες, λειτουργώντας άλλοτε ως καταλύτες και άλλοτε ως μεμβράνες με σκοπό τη βελτίωση της απόδοσης σημαντικών καταλυτικών αντιδράσεων.

## 1.9 ΦΩΓΙΑΣΙΤΗΣ

Ένας από τους ζεόλιθους ο οποίος έχει χρησιμοποιηθεί σε πληθώρα εφαρμογών (κυρίως στην κατάλυση), για εξήντα και πλέον χρόνια, είναι ο φωγιασίτης (FAU). Το μέγεθος των πόρων της δομής του συγκεκριμένου ζεόλιθου είναι συγκρίσιμο με τα μεγέθη σημαντικών βιομηχανικών μορίων. Στην εικόνα 3 η δομή του φωγιασίτη προκύπτει από την ένωση κελιών σοδαλίτη μέσω των εξαγωνικών πλευρών τους με γέφυρες οξυγόνου, με αποτέλεσμα το σχηματισμό κυβοκταεδρικών δομών [63-66].

Η κρυσταλλική μοναδιαία κυψελίδα του φωγιασίτη αποτελείται από 192 τετράεδρα  $AlO_2$  και  $SiO_2$  υπό τη μορφή οκτώ κελιών σοδαλίτη. Η βασική δομική μονάδα του φωγιασίτη αποτελείται από ένα υπερκελί το οποίο καταλαμβάνει περίπου το 45% του συνολικού όγκου της μοναδιαίας κυψελίδας και περικλείει μεγάλο ελεύθερο χώρο. Το μέγεθος των πόρων του φωγιασίτη είναι  $\sim 7\text{\AA}$  και καθορίζεται από το μέγεθος των δωδεκαμελών δακτυλίων οξυγόνου της μοναδιαίας κυψελίδας του. Ο εσωτερικός χώρος των υπερκελίου είναι αρκετά μεγάλος για να εγκλωβίσει μόρια διαμέτρου  $\sim 12\text{\AA}$  ενώ κάθε μία από αυτές τις κοιλότητες ενώνεται μέσω ‘παραθύρων’ με τέσσερις άλλες. Γενικά μπορεί να ειπωθεί ότι ο φωγιασίτης είναι μια ανοικτή τρισδιάστατη κρυσταλλική δομή μέσα από την οποία μπορούν να μετακινηθούν ελεύθερα κατιόντα καθώς και μόρια νερού.

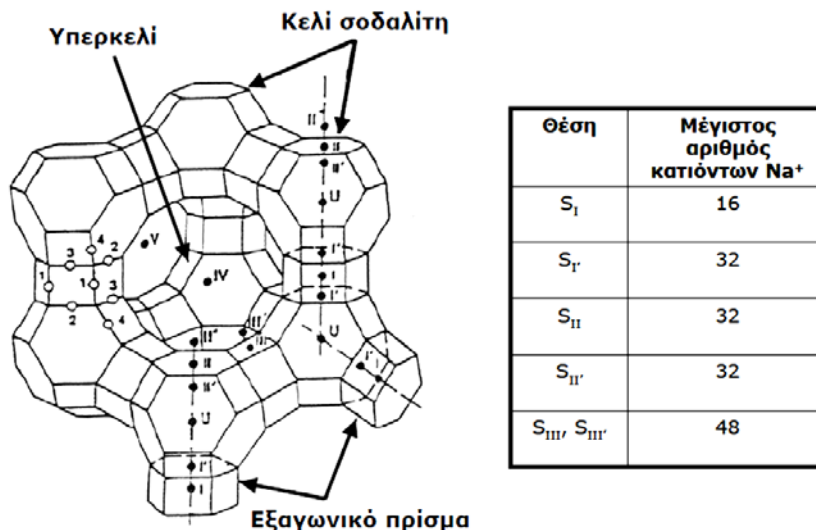


Εικόνα 3: Κρυσταλλική δομή φωγιασίτη

Ο φωγιασίτης διακρίνεται επίσης σε ζεόλιθο X και σε ζεόλιθο Y ανάλογα με τον λόγο πυριτίου προς αργιλίου στον κρύσταλλο. Όταν ο παραπάνω λόγος κυμαίνεται μεταξύ 1.0 και 1.5 ο φωγιασίτης καλείται ζεόλιθος X, ενώ όταν ο λόγος Si / Al είναι μεγαλύτερος από 1.5 ο φωγιασίτης καλείται ζεόλιθος Y. Η αντίστοιχη διαφορά μεταξύ του ζεόλιθου X και του ζεόλιθου Y, σε ότι αφορά τον αριθμό των κατιόντων που μπορούν να αντικατασταθούν από άλλα κατιόντα, είναι 10-12 για την περίπτωση του ζεόλιθου X και 6 για το ζεόλιθο Y.

Ο βασικός παράγοντας ο οποίος επηρεάζει τις ιδιότητες ρόφησης των ζεόλιθων είναι ο τύπος των κατιόντων που περιέχεται στη δομή του κάθε ζεόλιθου. Σε ότι αφορά στη δομή του φωγιασίτη, εκείνη αποτελείται από πέντε διαφορετικά κέντρα-θέσεις στα οποία κατανομονται με περίπλοκο τρόπο τα κατιόντα. Θα πρέπει να τονιστεί όμως ότι υπάρχει δυσκολία στον προσδιορισμό της ακριβούς κατανομής των κατιόντων στα διάφορα κέντρα καθώς εξαρτάται από τη φύση και τον αριθμό των κατιόντων και από την παρουσία ροφημένων μορίων νερού στον κρύσταλλο.

Συγκεκριμένα, έχει βρεθεί, ότι τα κατιόντα των θέσεων  $S_I$  βρίσκονται στο εσωτερικό των εξαγωνικών πρισμάτων τα οποία ενώνουν τα κελιά σοδαλίτη μεταξύ τους (Εικόνα 4). Τα κατιόντα των θέσεων  $S_{II}$  βρίσκονται στο υπερκελί σε συναρμογή με τρία οξυγόνα από το εξαμελές παράθυρο του κελιού σοδαλίτη. Τα κατιόντα των θέσεων  $S_I$  και  $S_{II}$  εντοπίζονται στο εσωτερικό των κελιών σοδαλίτη και απέναντι από τις θέσεις των κατιόντων  $S_I$  και  $S_{II}$  αντίστοιχα. Μια μοναδιαία κυψελίδα φωγιασίτη μπορεί να περιέχει έως 96 κατιόντα (περίπτωση όπου Si / Al = ~1). Στις θέσεις  $S_I$  μπορούν να τοποθετηθούν έως 16 κατιόντα ενώ κάθε μία από τις θέσεις  $S_I$ ,  $S_{II}$ ,  $S_{II'}$  μπορεί να περιέχει έως 32 κατιόντα. Δυο επιπλέον θέσεις κατιόντων έχουν βρεθεί-ταυτοποιηθεί στους κρυστάλλους φωγιασίτη NaX, οι θέσεις  $S_{III}$  και  $S_{III'}$  αντίστοιχα οι οποίες μπορούν να καταληφθούν το πολύ από 48 κατιόντα  $Na^+$ . Οι θέσεις  $S_{III}$  εντοπίζονται στην εσωτερική πλευρά των τετραμελών δακτυλίων ενώ οι θέσεις  $S_{III'}$  στις άκρες των αντίστοιχων δακτυλίων του δωδεκαμελούς παραθύρου της μοναδιαίας κυψελίδας του φωγιασίτη [67].



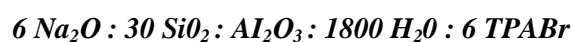
**Εικόνα 4:** Δομή της μοναδιαίας κυψελίδας του φωγιασίτη. Οι S<sub>I</sub>, S<sub>I'</sub>, S<sub>II</sub>, S<sub>II'</sub> και S<sub>III</sub> είναι οι θέσεις των κατιόντων Na<sup>+</sup> στη δομή του φωγιασίτη.

## 1.10 Ο ΖΕΟΛΙΘΟΣ ZSM-5

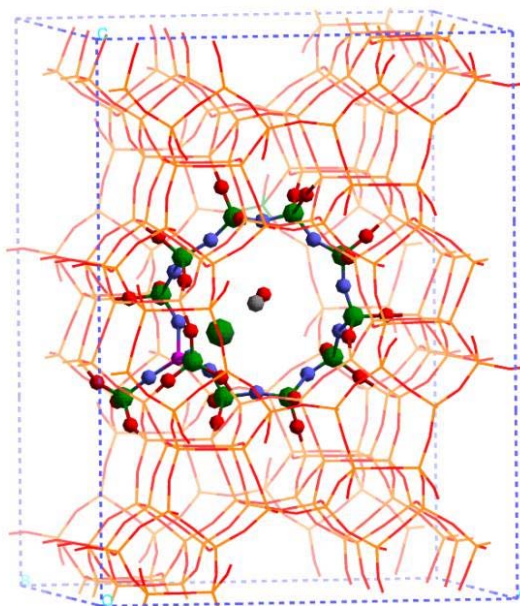
Ο ζεόλιθος ZSM-5 (Mobil Synthetic Zeolite-5) είναι ένας ζεόλιθος με υψηλή περιεκτικότητα σε πυριτία και χρησιμοποιείται ευρέως ως καταλύτης στην οργανική σύνθεση, στον καθαρισμό πετρελαίου και στις πετροχημικές βιομηχανίες. Αναπτύχθηκε αρχικά το 1972 από τους Argauer και Landolt. Η δομή του απεικονίζεται στην εικόνα 5. Ο ζεόλιθος ZSM-5 είναι ταξινομημένος στη κατηγορία των ζεόλιθων με μέσο μέγεθος πόρων. Το σύστημα καναλιών του έχει μέγεθος πόρων μεταξύ 5,5Å και 6,5Å. Οι καταλυτικές ιδιότητες του οφείλονται στην οξύτητά του ενώ τα μοναδικά συστήματα πόρων δίνουν στον καταλύτη τον εκλεκτικό του χαρακτήρα [3, 16, 42].

Η αναλογία Si/Al σε ένα ζεόλιθο παίζει πολύ σημαντικό ρόλο για τις μετέπειτα εφαρμογές του. Το μεγαλύτερο ποσοστό αργιλίου που έχει βρεθεί σε φυσικό ζεόλιθο είναι  $n_{Al} / (n_{Al} + n_{Si}) = 11,7\%$ , ενώ το μεγαλύτερο ποσοστό αργιλίου που έχει επιτευχθεί μέχρι τώρα σε συνθετικό ζεόλιθο είναι  $n_{Al} / (n_{Al} + n_{Si}) = 9,9\%$ . Οι Ramli και Bahgiji παρασκεύασαν ζεόλιθους χρησιμοποιώντας έντεκα διαφορετικές μοριακές αναλογίες πρώτων υλών. Οι χαρακτηρισμοί αυτών των ζεόλιθων έδειξαν ότι:

- Η βέλτιστη μοριακή αναλογία πρώτων υλών για τη σύνθεση ζεόλιθου τύπου ZSM-5 με κρυσταλλικότητα 100% είναι:



- Τα μίγματα με αναλογία  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 30$  έδωσαν καθαρούς ζεόλιθους με υψηλή κρυσταλλικότητα. Όταν αυτή η αναλογία ξεπερνούσε το τριάντα, στο διάγραμμα ακτίνων X, εμφανιζόταν μία ακόμα κορυφή ( $2\theta = 22,070^\circ$ ) η οποία αντιστοιχούσε στον χριστοβαλίτη της τέφρας.
- Στα μίγματα όπου η ποσότητα του TPABr μειώθηκε από αρχική αναλογία 6 moles σε 5 και 3 moles με ταυτόχρονη διατήρηση της αναλογίας των moles των άλλων αντιδραστηρίων, η κρυσταλλικότητα του ZSM-5 μειώθηκε σε ποσοστά 32,9% και 29,4%, αντίστοιχα.
- Όταν η ποσότητα του  $\text{Al}_2\text{O}_3$  στο μίγμα μειώθηκε, καθώς όλοι οι άλλοι παράγοντες έμειναν ίδιοι, τότε η ανάπτυξη των κρυστάλλων του ζεόλιθου έγινε με πολύ αργό ρυθμό. Στην περίπτωση που στο μίγμα πρώτων υλών δεν υπήρχε καθόλου οξείδιο του αργιλίου τότε σχηματίστηκε μια φάση παρόμοια με αυτήν του ζεόλιθου ZSM-5 η οποία ονομάζεται σιλικαλίτης.



**Εικόνα 5:** Δομή ζεόλιθου ZSM-5

Μεγάλη έμφαση έχει δοθεί στην βελτίωση των μεθόδων σύνθεσης του ζεόλιθου ZSM-5 για να μειωθεί το κόστος παραγωγής και να βελτιστοποιηθεί η ποιότητα του προϊόντος. Ο ζεόλιθος ZSM-5 κρυσταλλώνεται κανονικά σε θερμοκρασία υψηλότερη των  $100^\circ\text{C}$ , εντός δοχείων πίεσης και παρουσία πρότυπων οργανικών βάσεων και ιδιαίτερα παρουσία τετραπροπυλαμμωνιακών αλάτων.

Εντούτοις, έχουν αναφερθεί περιπτώσεις όπου έχει παραχθεί ζεόλιθος τύπου ZSM-5 ελλείπει οργανικής βάσης. Οι Wha Jung Kim μελέτησαν τη δυνατότητα σύνθεσης του ZSM-5 σε ατμοσφαιρική πίεση και σε θερμοκρασίες τόσο χαμηλές όσο οι 100°C.

Η κρυσταλλική μορφολογία και η κατανομή των ατόμων αργιλίου στο κρυσταλλικό πλέγμα είναι συνάρτηση των χρησιμοποιούμενων πρώτων υλών και των συγκεκριμένων επικρατούντων συνθηκών. Οι παράμετροι αυτοί είναι εξέχουσας σημασίας για την καταλυτική δραστηριότητα των ζεόλιθων τύπου ZSM-5.

Οι εμπορικοί ζεόλιθοι ZSM-5 παράγονται από εμπορικές πηγές πυριτίου. Άλλες πιθανές πηγές πυριτίου για τη σύνθεση ζεόλιθων είναι επίσης κάποια απόβλητα με υψηλή περιεκτικότητα σε πυρίτιο όπως η τέφρα φλοιού ρυζιού (RHA) και η ιπτάμενη τέφρα. Προηγούμενες μελέτες έχουν δείξει ότι με τη χρησιμοποίηση RHA έχουν παραχθεί επιτυχώς ζεόλιθοι A, Y, ZSM-5, μοντερνίτης και ζεόλιθος B. Σε όλες τις περιπτώσεις, το πυρίτιο της τέφρας φλοιού ρυζιού ήταν άμορφο και λήφθηκε είτε με την εξαγωγή του πυριτίου από το κρυσταλλικό RHA είτε με ελεγχόμενη καύση του φλοιού ρυζιού.

Οι ζεόλιθοι τύπου ZSM-5, λόγω των μοναδικών συστημάτων πόρων που διαθέτουν, έχουν άριστο εκλεκτικό χαρακτήρα και την ικανότητα καταστροφής και αφαίρεσης των επικίνδυνων οργανικών ουσιών από τα παραπροϊόντα, όπως η 2-χλωροφαινόλη, στις καταλυτικές αντιδράσεις.

Οι πετρελαϊκές εταιρίες EXXON, Mobil και Gulf, για την αύξηση του αριθμού οκτανίων της βενζίνης, χρησιμοποιούν τον ζεόλιθο ZSM-5 ως καταλύτη στην καταλυτική πυρόλυση FCC. Ζεόλιθοι τύπου Y εμπλουτισμένοι με ιόντα σπάνιων γαιών μαζί με καταλύτη, πυρολύουν συστατικά της βενζίνης που δίδουν χαμηλό αριθμό οκτανίων σε C<sub>3</sub> και C<sub>4</sub> ολεφίνες, αλλά εμφανίζεται και μείωση της παραγόμενης βενζίνης. Η αύξηση του αριθμού οκτανίων, οδήγησε στην αύξηση της συγκέντρωσης των αρωματικών ενώσεων στην βενζίνη που παράγεται από μονάδες FCC.

Επιπλέον, οι ζεόλιθοι τύπου ZSM-5 έχουν χρησιμοποιηθεί σε εμπορικά σημαντικές διαδικασίες, όπως:

- Απόσταξη αποκύρωση (distillate dewaxing),
- Σύνθεση αιθυλοβενζολίου και
- Αντίδραση αυτοοξειδοαναγωγής τολουολίου

## 1.11 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Mumpton F.A., Fishman P.H., 1977: The application of natural zeolites in animal science and aquaculture. *J. Anim. Sci.* 45: 1188-1203.
2. Mumpton F.A. 1984a: Natural zeolites. In: *Zeo-Agriculture. Use of natural zeolites in agriculture and aquaculture.* Pond W.G., Mumpton F.A. (Eds.), Boulder, Colorado: Westview Press Inc., pp 33-44.
3. Τσιραμπίδης Α.Ε.: Πετρολογία ζηματογενών πετρωμάτων (2η έκδοση). Θεσσαλονίκη, Υπηρεσία Δημοσιευμάτων Α.Π.Θ., 2002.
4. Roy A.H., Brondy R.R., Auerbach S.M., Vining W.J.: Teaching materials that matter: An interactive, multi-media module on zeolites in general chemistry. *Chem. Ed.* 5: S4130-4171, 2000.
5. Holmes D.A.: Zeolites. In: *Industrial Minerals and Rocks.* Carr D.D. (Ed.), Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Inc. Littleton, Colorado., pp 1129-1158, 1994.
6. Hawkins D.B.: Occurrence and availability of natural zeolites. In: *Zeo- Agriculture. Use of natural zeolites in agriculture and aquaculture.* Pond W.G., Mumpton F.A. (Eds.), Boulder, Colorado: Westview Press Inc., pp 69-79, 1984.
7. Armbruster T.: Clinoptilolite-heulandite: applications and basic research. In: *Studies in surface science and catalysis 135. Zeolites and mesoporous materials at the dawn of the 21st century.* Galarneau A., Di Rienzo F., Fajuala F., Viedrine J. (Eds.), Elsevier Science B.V., pp 13-27, 2001.
8. Kassoli-Fourmaraki A.: Exploitation and utilization potential of Greek natural zeolites. In: *Zeolite '02, Int. Conf. Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites Thessaloniki, Greece.* Misaelides P. (Ed.), pp 7, 2002.
9. Tsitsishvili G.V.: Perspectives of natural zeolites applications. In: *Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites.* Kallo D., Sherry H.S. (Eds), Academiai Kiado, Budapest, pp 367-393, 1988.
10. Flaningen E.M.: Adsorption properties of molecular sieve zeolites. In: *Zeo-Agriculture. Use of natural zeolites in agriculture and aquaculture.* Pond W.G., Mumpton F.A. (Eds.), Boulder, Colorado: Westview Press Inc. pp 55- 68, 1984.
11. Semmens M.J.: Cation-exchange properties of natural zeolites. In: *Zeo- Agriculture. Use of natural zeolites in agriculture and aquaculture.* Pond W.G., Mumpton F.A. (Eds.), Boulder, Colorado: Westview Press Inc., pp 45-54, 1984.
12. Καραβελάκης Ι. Αθήνα.: Παρασκευή Συνθετικών Ζεολιθών Υψηλής Πυριτίας [Σιδηροπυριτικού Τύπου] με την διαδικασία Sol-Gel, 1997.
13. [www.uoguelph.ca/~geology/rocks](http://www.uoguelph.ca/~geology/rocks)
14. [www.hy2.gr/reference.php](http://www.hy2.gr/reference.php)
15. [www.cefic.be/Templates/shwAssocDetails.asp](http://www.cefic.be/Templates/shwAssocDetails.asp)
16. Ώξενκιουν Πετροπούλου Μ.: Προχωρημένη Ανόργανη Χημεία, Εργαστηριακές Ασκήσεις, Αθήνα, 2000
17. [www.the-infoshop.com/study/ti7686\\_zeolites\\_industry.html](http://www.the-infoshop.com/study/ti7686_zeolites_industry.html)
18. Νίκος Μόσχοβος, "Τυπολόγος", 4 Μαΐου 2005
19. [www.pnas.org/cgi/content/full/96/7/347/](http://www.pnas.org/cgi/content/full/96/7/347/)
20. Mumpton F.A.: La roca magica: Uses of natural zeolites in agriculture and industry. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 96: 3463-3470, 1999.
21. Φιλίππιδης Α.Α.: Εφαρμοσμένη και περιβαλλοντική γεωχημεία. Θεσσαλονίκη, Υπηρεσία Δημοσιευμάτων Α.Π.Θ., 2002.
22. Murphy C.B., Hrycyk O., Gleason W.T.: Natural zeolites: novel uses and regeneration in wastewater treatment. In: *Natural zeolites: Occurrence, Properties, Use.* Sand L.B., Mumpton F.A. (Eds.), Elmsford, New York, Pergamon Press, pp 471-478, 1978.
23. Tsitsisvili V., Gvakharia V., Sakvarelidze N., Dolaberidze N., Alesisvili M.: Influence of zeolites on microorganisms. . In: *Zeolite '02, 6th Int. Conf. Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites Thessaloniki, Greece.* Misaelides P. (Ed.), pp 369-370, 2002.
24. Pabalan R.T.: Natural zeolites in nuclear waste management. In: *Zeolite '02, Int. Conf. Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites Thessaloniki, Greece.* Misaelides P. (Ed.), pp 8, 2002.
25. Parham W.E.: Future perspectives for natural zeolites in agriculture and aquaculture. In: *Zeo-Agriculture. Use of natural zeolites in agriculture and aquaculture.* Pond W.G., Mumpton F.A. (Eds.), Boulder, Colorado: Westview Press Inc., pp 291-293, 1984.
26. Miner J.R.: Use of natural zeolites in the treatment of animal wastes. In: *Zeo-Agriculture. Use of natural zeolites in agriculture and aquaculture.* Pond W.G., Mumpton F.A. (Eds.), Boulder, Colorado: Westview Press Inc., pp 263- 269, 1984.
27. Andrews R.D., Neumann R.M., Nyenhuis J.: Review of swine waste management options using natural zeolites. In: *4th International Conference on the Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites, Riverside Boise, Idaho,* pp 250, 1993.
28. Dwairy I.M.: Conserving toxic ammoniacal nitrogen in manure using natural zeolite tuff: a comparative study. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 60: 126-133, 1998.



29. Williams E.L., Lundy F., Varga G.A.: The effect of dietary zeolites on fecal ammonium concentrations. *J. Dairy Sci.* 85: 406 (Supplement 1), 2002
30. Amon M., Dobeic M., Sneath R.W., Phillips V.R., Misselbrool T.H., Pain B.F.: A farm-scale study on the use of clinoptilolite zeolite and de-odorase® for reducing odour and ammonia emissions from broiler houses. *Biores. Technol.* 61: 229-237, 1997.
31. Lefcourt A.M., Meisinger J.J.: Effect of adding alum or zeolite to dairy slurry on ammonia volatilization and chemical composition. *J. Dairy Sci.* 84: 1814-1821, 2001.
32. Σαουλίδης Κ., Αλεξόπουλος Κ., Παπαϊωάννου Δ.Σ., Κρήτας Σ.Κ., Κυριάκης Σ.Κ.: Μελέτη της επίδρασης στη συγκέντρωση της αέριας αμμωνίας στους θαλάμους των χοιροστασιών από την ενσωμάτωση στην τροφή των χοίρων του φυσικού ζεόλιθου (κλινοπτιλόλιθου). *Π.Ε.Κ.Ε.* 52: 292-298, 2001.
33. Angulo E., Brufau J., Esteve-Garcia E.: Effect of sepiolite on pellet durability in feeds differing in fat and fibre content. *Anim. Feed Sci. Technol.* 53: 233-241, 1995.
34. Klieve J.R., Semmens M.J.: An evaluation of pretreated natural zeolites for ammonium removal. *Water Res.* 14: 161-168, 1980.
35. Piper R.C., Smith C.E.: Use of clinoptilolite for ammonia removal in fish culture systems. In: *Zeo-Agriculture. Use of natural zeolites in agriculture and aquaculture.* Pond W.G., Mumpton F.A. (Eds.), Boulder, Colorado: Westview Press Inc. pp 229-234, 1984.
36. Horsch C.M., Holway J.E.: Use of clinoptilolite in salmon rearing. In: *Zeo-Agriculture. Use of natural zeolites in agriculture and aquaculture.* Pond W.G., Mumpton F.A. (Eds.), Boulder, Colorado: Westview Press Inc., pp 235- 244, 1984.
37. Collela C., Aiello R., Nastro A.: Evaluation of phillipsite tuff for the removal of ammonia from aquacultural waste waters. In: *Zeo-Agriculture. Use of natural zeolites in agriculture and aquaculture.* Pond W.G., Mumpton F.A. (Eds.), Boulder, Colorado: Westview Press Inc. pp 245-250, 1984.
38. Ciambelli P., Corbo P., Lumare F., Porcelli C.: Ammonium ion exchange with phillipsite tuff in relation to aquacultural systems. In: *Zeo-Agriculture. Use of natural zeolites in agriculture and aquaculture.* Pond W.G., Mumpton F.A. (Eds.), Boulder, Colorado: Westview Press Inc., pp 251-258, 1984.
39. Jain S.K., Raizada A.K., Shrivastava S., Jain K.: Protective action of zeolite on lead toxicity in fresh water fish. *Fresenius Environ. Bull.* 5: 466- 468, 1996.
40. Jain S.K.: Protective role of zeolite on short and long term lead toxicity in the teleost fish *Heteropneustes fossilis*. *Chemosphere* 39: 247-251, 1999.
41. Konstantinov A.S., Pelipenko M.Y.: Use of zeolite to remove toxic substances from nitrogen metabolism of fishes. *J. Ichthyol.* 23: 159-161, 1983.
42. Linares C.F., Sanches S., Goldwasser M.R., Urbina de Navaro C.: A carnitine-type zeolite as possible anti-acid drug. In: *Zeolite '02, Int. Conf. Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites* Thessaloniki, Greece. Misaelides P. (Ed.), pp 208, 2002
43. Alam H.B., Chen Z., Jaskille A., Querol R.I.L.C., Koustova E., Inocencio R., Conran R., Seufert A., Ariaban N., Toruno K., Rhee P.: Application of zeolite hemostatic agent achieves 100% survival in a lethal model of complex groin injury in swine. *J. Trauma* 56: 974-983, 2004
44. Rodrigues-Fuentes, G., M.A., Barrios, A., Irainoz, I., Perdomo and B., Cedré,: Enterex: Anti-diarrheic drug based on purified natural clinoptilolite. *Zeolites* 19: 441-448, 1997.
45. Simon-Carballo R., Rodrigues-Fuentes G., Urbina C., Fleitas A.: Study of the reaction of a Ca-clinoptilolite and human bile. In: *Studies in surface science and catalysis 135. Zeolites and mesoporous materials at the dawn of the 21st century.* Galarneau A., Di Rienzo F., Fajuala F., Vedin J. (Eds.), Elsevier Science B.V., pp 170, 2001.
46. Dyer A., Morgan S., Wells P., Williams C.: The use of zeolites as slow release anthelmintic carriers. *J. Helminthology* 74: 137-141, 2000.
47. Perhag L., Reinstrup P., Thomasson R., Werner O.: The reflector: a new method for saving anaesthetic vapours. *Br. J. Anaesth.* 85: 482-486, 2000.
48. Matsuura T., Abe Y., Sato Y., Okamoto K., Ueshige M., Akagawa Y.: Prolonged antimicrobial effect of tissue conditioners containing silver-zeolite. *J. Dentistry* 25: 373-377, 1997.
49. Kawahara K., Tsuruda K., Morishita M., Uchida M.: Antibacterial effect of silver-zeolite on oral bacteria under anaerobic conditions. *Dental Materials* 16: 452-455, 2000.
50. Kato K., Naoshiro N., Yoshihiro S., Mitsue S., Masahumi K., Masao O.: Zeolite as polishing agent for dentifrice. II. Abrasive action and active fluoride ion in zeolite containing fluoride. *Iyokizikai Kenkyushu Hokoku* 4: 115-128, 1970.
51. Van Bekkum H., Flanigen E.M. and Jansen J.C. (editors), *Studies in interface science and catalysis vol 58: Introduction to zeolite science and practice*, Elsevier, 1991.
52. Hennepe H., Boswerger W.B.F., Bargeman D., Mulder M.H.V., Smolders C.A., *J. Membr. Sci.*, 89 (1994) 185. *T. Bein, Chem. Mat.*, 8 (1996) 1636.
53. Julbe A., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Vol.157 (2005) 135.
54. Lovallo M.C., Tsapatsis M., *AIChE J.*, 42 (1996) 3020.
55. M.C. Lovallo, A. Gouzinis, M. Tsapatsis, *AIChE J.*, 44 (1998) 1903.
56. Xu W.Y., Dong J.X., Li J.P., Li J.Q., Wu F., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1990) 755.
57. Matsukata M., Ogura M., Osaki T., Rao P., Nomura M., Kikuchi E., *Top. Catal.*, 9 (1999) 77.
58. Dong J.H., Payzant E.A., Hu M.Z.C., Depaoli D.W., Lin Y.S., *J. Mater. Sci.*, 38 (2003) 979.

59. Gualtieri M.L., Anderson C., Jareman F., Hedlund J., Gualtieri A.F., Leoni M., Meneghini C., *J. Membr. Sci.*, 290 (2007) 95.
60. Barrer R.M., *Hydrothermal chemistry of zeolites*, Academic Press, London, 1982
61. Szostak R., *Molecular sieves: Principles of synthesis and identification*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1989.
62. Breck D.W., *Zeolite molecular sieves*, Wiley, New York, 1974.- J. Yu, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Vol.168 (2005) 39.
63. Szostak R., *Handbook of molecular sieves*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1992.
64. Szostak R., *Molecular sieves: Principles of synthesis and identification*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1989.
65. Ruthven D.M., *Principles of adsorption and adsorption processes*, Wiley, New York, 1984.
66. Barrer R.M., *Hydrothermal chemistry of zeolites*, Academic Press, London, 1982.
67. Jaramillo E., Auerbach S.M., *J. Phys. Chem. B*, 103 (1999) 9589.

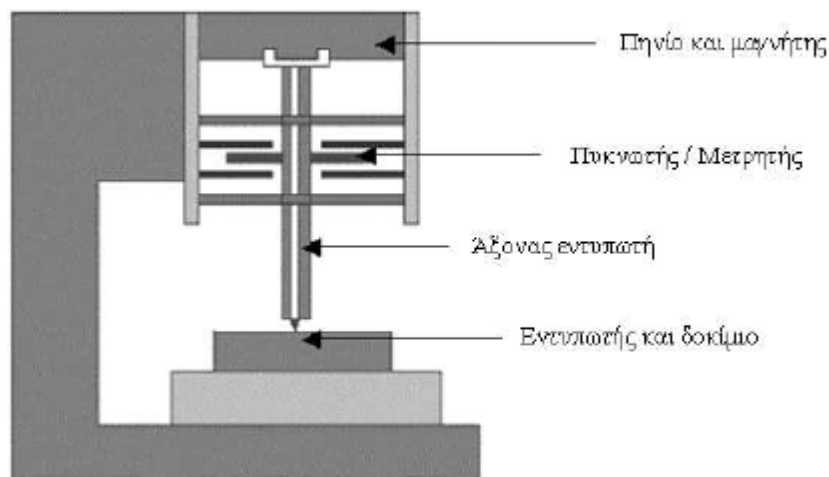
## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Η ΤΕΧΝΙΚΗ ΤΗΣ ΝΑΝΟΔΙΕΙΣΔΥΣΗΣ

### 2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Σε ένα συμβατικό μικροσκληρομέτρησης (micro indentation), το ελάχιστο βάθος διείσδυσης φτάνει περίπου τα 200 nm. Για ακόμα μικρότερα βάθη, χρησιμοποιείται η τεχνική της νανοδιείσδυσης. Υπάρχουν αρκετές **διαφορές** ανάμεσα στις δύο τεχνικές, μια από τις οποίες είναι το γεγονός ότι η τάξη μεγέθους του εφαρμοζόμενου φορτίου για την νανοδιείσδυση εκτείνεται από μερικά nN ως ~ 20μN περίπου. Για ένα συμβατικό πείραμα σκληρομέτρησης η τάξη μεγέθους του φορτίου μπορεί να φτάσει μέχρι μερικά N [1]. Επίσης κατά την διαδικασία της νανοδιείσδυσης πραγματοποιείται συνεχής καταγραφή φορτίου-μετατόπισης, ενώ κατά την μικροσκληρομέτρηση παίρνουμε μόνο την τελική μετατόπιση.

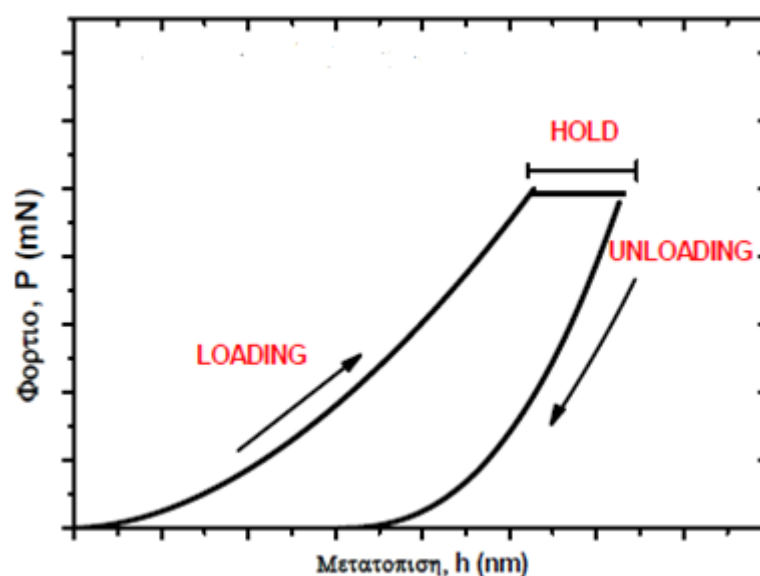
Με την τεχνική της νανοδιείσδυσης χαρακτηρίζονται οι μηχανικές ιδιότητες των υλικών, υπολογίζοντας την σκληρότητα ενός υλικού (αντίσταση που προβάλλει σε φορτία που τείνουν να το παραμορφώσουν), καθώς και το μέτρο της ελαστικότητας το οποίο χαρακτηρίζει την ιδιότητα του υλικού να παραμορφώνεται ελαστικά όταν πάνω του ασκείται φορτίο.

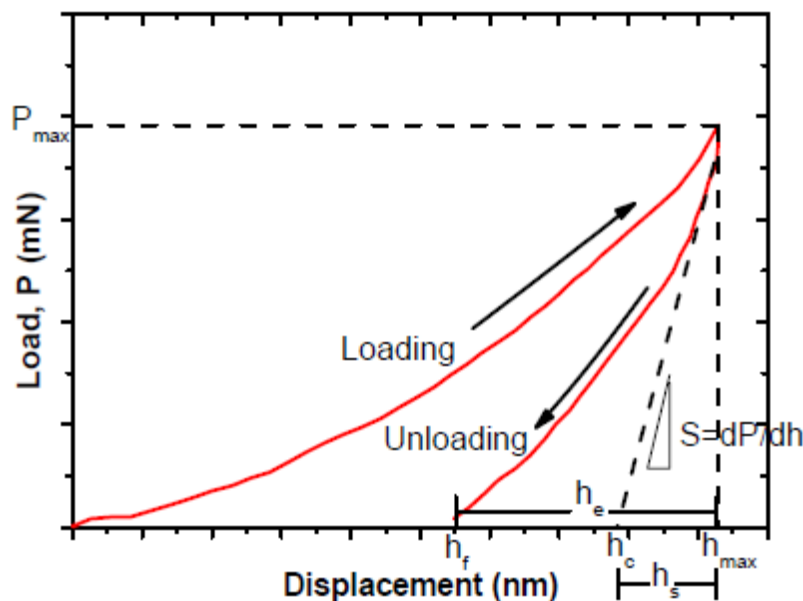
Η νανοδιείσδυση βασίζεται στην ίδια ιδέα με εκείνη της συμβατικής σκληρομέτρησης, με τη διαφορά ότι χρησιμοποιούνται ακίδες με ακτίνα καμπυλότητας του άκρου της (R) λίγων δεκάδων νανομέτρων, των οποίων το αποτύπωμα είναι αδύνατο να καταγραφεί από οπτικό μικροσκόπιο, και το κυριότερο καταγράφεται συνεχώς, εκτός από το φορτίο (P) που ασκεί, και η κάθετη προς το επίπεδο του δείγματος μετατόπιση (h) της ακίδας, η οποία μπορεί να είναι λίγες δεκάδες νανόμετρα,. Οι ακίδες των εντυπωτών κατασκευάζονται από πολύ σκληρά υλικά, όπως το διαμάντι, καρβίδια του βολφραμίου και ζαφείρι, και η γεωμετρία τους διαφέρει ανάλογα με το προς μελέτη υλικό.



**Εικόνα 6:** Σχηματική απεικόνιση διάταξης νανοδιείσδυσης

Κατά την διαδικασία της νανοδιείσδυσης η ακίδα με γνωστές μηχανικές ιδιότητες (για διαμάντι:  $H \sim 100\text{GPa}$ ,  $E \sim 1100\text{GPa}$ ) διεισδύει στο δείγμα μέσω ελεγχόμενου φορτίου ή μετατόπισης και καταγράφεται η εφαρμοζόμενη δύναμη σε συνάρτηση με την μετατόπιση δίνοντας διαγράμματα φορτίου-μετατόπισης. Το ελεγχόμενο φορτίο αυξάνεται καθώς η ακίδα διεισδύει στο δείγμα μέχρι να φτάσει σε μία καθορισμένη από τον χρήστη μέγιστη τιμή φορτίου ή βάθους διείσδυσης. Σε αυτό το σημείο το φορτίο μπορεί να διατηρηθεί σταθερό για κάποιο χρονικό διάστημα πριν ακολουθήσει η αποφόρτιση για να αποφευχθούν φαινόμενα όπως το thermal drift.





Εικόνα 7: Καμπύλες φορτίου-μετατόπισης [2]

Όπως φαίνεται, το διάγραμμα φορτίου–μετατόπισης αποτελείται από δύο κλάδους, αυτόν της φόρτισης (loading), όπου η παραμόρφωση του δοκιμίου είναι ελαστοπλαστική, δηλαδή αρχικά η παραμόρφωση του δοκιμίου είναι ελαστική, στην συνέχεια γίνεται ελαστοπλαστική και τελικά πλαστική, και σε αυτόν της αποφόρτισης (unloading), όπου η παραμόρφωση ξεκινάει ως πλαστική, γίνεται ελαστοπλαστική και μετά ελαστική. Για τον προσδιορισμό των μηχανικών ιδιοτήτων του δοκιμίου προς μελέτη απαιτείται η ερμηνεία και επεξεργασία των δεδομένων που περιέχονται σε ένα τέτοιο διάγραμμα σύμφωνα με μια συγκεκριμένη μεθοδολογία.

Σύμφωνα με το μοντέλο των Oliver-Pharr το οποίο βασίζεται στην ανάλυση κατά Sneddon της επαφής δύο σωμάτων κατά την ελαστική επαφή με ακίδα διαφόρων γεωμετρικών σχημάτων (επίπεδο, σφαίρα, κώνος, παραβολοειδές εκ περιστροφής) η αρχική αποφόρτιση ακολουθεί εκθετικό νόμο (Εξ. 1) [2]:

$$P = c(h - h_f)^n \quad (\text{Εξ. 1})$$

Όπου  $P$  είναι το φορτίο,  $h$  είναι η ελαστική μετατόπιση και  $c$ ,  $n$  είναι σταθερές, εκ των οποίων η πρώτη εξαρτάται από το υλικό και η δεύτερη από τη γεωμετρία της ακίδας και το  $h_f$  είναι το τελικό βάθος (f:final). Με τον τρόπο αυτό υπολογίζεται η μετατόπιση (βάθος) επαφής  $h_c$  (c:contact) στο μέγιστο φορτίο  $P_{\max}$  και στην συνέχεια η επιφάνεια επαφής ακίδας –

δείγματος ακόμα και στην περίπτωση που αυτή μεταβάλλεται κατά την αποφόρτιση. Το  $h_c$  υπολογίζεται με χρήση της ανάλυσης του Sneddon και ισούται με [3]:

$$h_c = h_{\max} - h_s \quad (\text{Εξ. 2})$$

Η ελαστική μετατόπιση  $h_s$  της περιφέρειας του δείγματος, δηλαδή της περιοχής του υλικού που δεν είναι σε άμεση επαφή με την ακίδα της ακίδας, προκύπτει από τη σχετική θεώρηση του Sneddon. Έτσι έχουμε:

$$\left. \begin{aligned} h_s &= \frac{\pi-2}{\pi} (h_{\max} - h_f) \\ \varepsilon &= 2 \frac{\pi-2}{\pi} \\ h_{\max} - h_f &= \frac{2P}{S} \end{aligned} \right\} \Rightarrow h_c = h_{\max} - \varepsilon \frac{P_{\max}}{S} \quad (\text{Εξ. 3})$$

όπου  $\varepsilon$  συντελεστής εξαρτώμενος από την γεωμετρία της ακίδας (1 για επίπεδο ακίδας, 0,72 για κωνικό, 0,75 για σφαιρικό και 0,75 για Berkovich) και  $S$  η ακαμψία (Stiffness), η οποία δίνεται από την σχέση:

$$S = \frac{dP}{dh} \quad (\text{Εξ. 4})$$

Η σχέση που συνδέει την ακαμψία  $S$  με το αναγόμενο μέτρο ελαστικότητας  $E_r$ , ανεξαρτήτως της γεωμετρίας της ακίδας, είναι η ακόλουθη:

$$S = \left(\frac{2}{\sqrt{\pi}}\right) \sqrt{A} E_r \quad (\text{Εξ. 5})$$

όπου  $A$  η επιφάνεια επαφής της ακίδας με το δείγμα. Για την ακίδα Berkovich ισχύει:

$$A(h_c) = 24,5h_c^2 + 2054,8h_c - 28330h_c^{1/2} + 91185h_c^{1/4} + 54840h_c^{1/8} - 102080h_c^{1/16} \quad (\text{Εξ. 6})$$

όπου ο πρώτος όρος περιγράφει μια τέλεια ακίδα Berkovich, ενώ οι υπόλοιποι όροι προκύπτουν από την από κλίση από την γεωμετρία της ιδανικής ακίδας Berkovich λόγω της άμβλυνσης της ακτίνας καμπυλότητας του άκρου της ακίδας [4].

Η επιφάνεια επαφής περιγράφεται από συνάρτηση  $A(h_c)$  και εξαρτάται από τη γεωμετρία της ακίδας. Επομένως η γνώση του  $h_c$  παρέχει την δυνατότητα προσδιορισμού του

$E_r$  και στην συνέχεια του μέτρου ελαστικότητας του δείγματος, ενώ η ακίδα θεωρείται άκαμπτη:

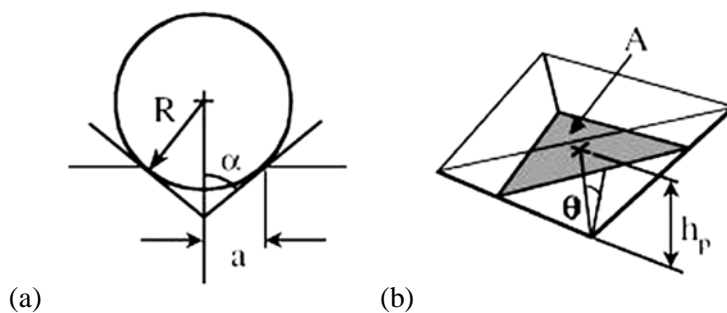
$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu_{sa}^2}{E_{sa}} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \quad (\text{Εξ. 7})$$

όπου οι δείκτες  $s_a$ ,  $i$  του Poisson ratio ( $\nu$ ) και του μέτρου ελαστικότητας ( $E$ ) αναφέρονται στο δείγμα (sample) και την ακίδα (indenter) αντίστοιχα. Η σκληρότητα  $H$  των δειγμάτων στην οιονεί στατική νανοδιείσδυση μετράται μόνο στο μέγιστο εφαρμοζόμενο φορτίο και δίνεται από την σχέση:

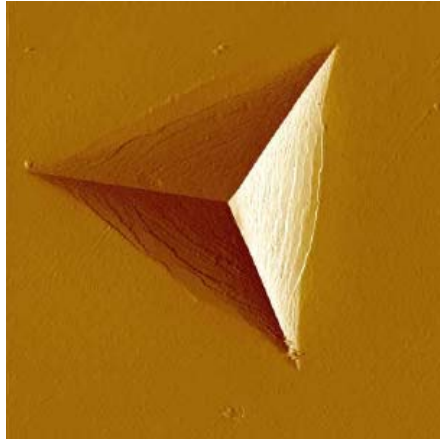
$$H = \frac{P_{\max}}{A} \quad (\text{Εξ. 8})$$

## 2.2 ΑΙΧΜΗΡΕΣ ΚΑΙ ΣΦΑΙΡΙΚΕΣ ΑΚΙΔΕΣ

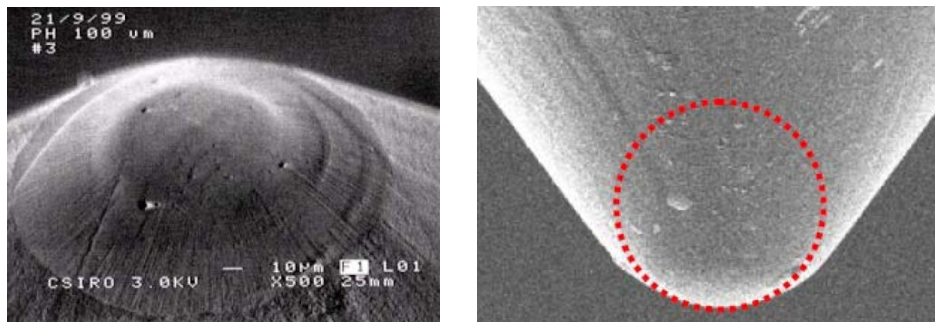
Οι ακίδες ανάλογα με την γεωμετρία τους διακρίνονται σε αιχμηρές (π.χ. Berkovich, Vickers, Knoop κτλ.) και σφαιρικές. Συγκεκριμένα στην παρακάτω εικόνα φαίνονται οι γεωμετρίες για ακίδα Berkovich και σφαιροκωνική [5].



**Εικόνα 9:** Γεωμετρικές παράμετροι για ακίδα (a) Berkovich και (b) conospherical



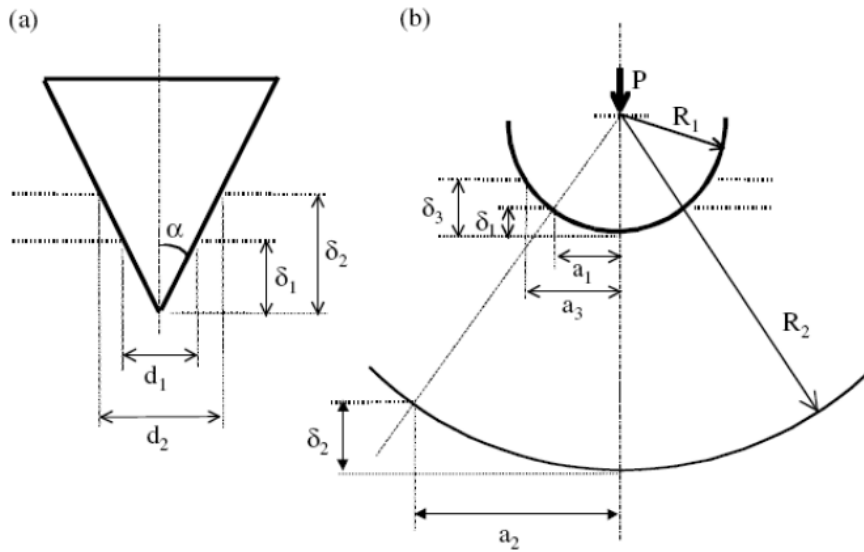
**Εικόνα 10:** Το αποτύπωμα μιας ακίδας Berkovich



**Εικόνα 11:** Conospherical ακίδα.

Σε μια αιχμηρή ακίδα, ο λόγος της ακτίνας της επιφάνειας επαφής προς το βάθος διείσδυσης (ή αντίστοιχα ο λόγος της διαμέτρου της επιφάνειας επαφής προς το βάθος διείσδυσης  $d_1/d_1 \approx d_2/d_2$ ), παραμένει σταθερός με την αύξηση του εφαρμοζόμενου φορτίου. Αυτές οι ακίδες έχουν την ιδιότητα της «Γεωμετρικής ομοιότητας». Έτσι η τιμή της σκληρότητας καθίσταται ανεξάρτητη από το εφαρμοζόμενο φορτίο. Στις σφαιρικές ακίδες η ακτίνα της επιφάνειας επαφής αυξάνει ταχύτερα σε σχέση με το βάθος διείσδυσης, καθώς το φορτίο αυξάνει ( $a_1/d_1 \neq a_2/d_2$ ), οπότε και η τιμή της σκληρότητας μεταβάλλεται ανάλογα με το εφαρμοζόμενο φορτίο [6].





**Εικόνα 12:** Γεωμετρική ομοιότητα για (α) αιχμηρή (πυραμιδική ή κωνική) ακίδα (β) σφαιρική ακίδα

Η πλαστική παραμόρφωση στην περίπτωση της αιχμηρής ακίδας αρχίζει, σε θεωρητική πάντα βάση, την στιγμή της επαφής της ακίδας με το δείγμα. Με αυτό τον τρόπο, μπορεί να μετρηθεί η σκληρότητα για τα λεπτά υμένια, πριν η ακίδα φτάσει στην διεπιφάνεια ή το υπόστρωμα.

Οι σφαιρικές ακίδες στην ιδανική περίπτωση, παραμορφώνουν ελαστικά το δείγμα όταν έρχονται σε επαφή με αυτό, ενώ στη συνέχεια με την αύξηση του εφαρμοζόμενου φορτίου λαμβάνει χώρα η ομαλή μετάβαση από ελαστική σε ελαστική-πλαστική παραμόρφωση, και στην συνέχεια ακολουθεί η τέλεια πλαστική περιοχή παραμόρφωσης. Η ιδιότητα αυτή χρησιμεύει ιδιαίτερα στην μελέτη μαλακών δειγμάτων. Οι σχέσεις που συνδέουν το φορτίο με την μετατόπιση για αιχμηρή ακίδα και σφαιρική ακίδα αντίστοιχα είναι οι εξής:

$$P = \frac{2}{\pi(1-\nu^2) \tan \varphi} E h^2 \quad (\text{Εξ. 9})$$

$$P = \frac{4\sqrt{R}}{3(1-\nu^2)} E h^{3/2} \quad (\text{Εξ. 10})$$

Οι αντίστοιχες σχέσεις για τις επιφάνειες επαφής για αιχμηρή και σφαιρική ακίδα είναι:

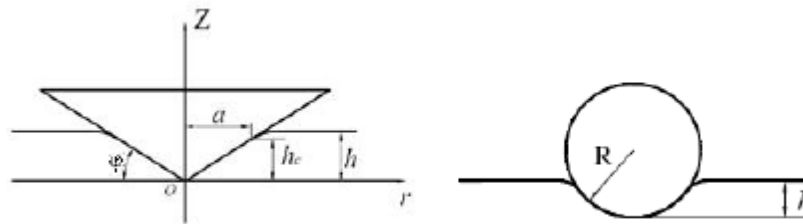
$$A = 3\sqrt{3}h_p^2 \tan \theta \quad (\text{Εξ. 11})$$

$$A = 2\pi R h_p \quad (\text{Εξ. 12})$$

Επομένως για τις αντίστοιχες σκληρότητες θα ισχύει:

$$H = \frac{P}{A} = \text{σταθ.} \quad (\text{Εξ. 13})$$

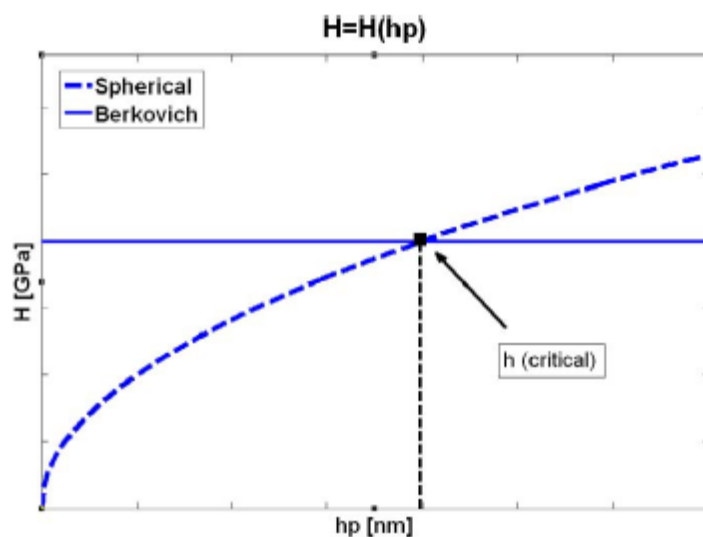
$$H = \text{σταθ.} \cdot h_p^{1/2} \quad (\text{Εξ. 14})$$



**Εικόνα 13:** Γεωμετρικά χαρακτηριστικά για (a) αιχμηρή (πυραμιδική ή κωνική) και (b) σφαιρική ακίδα

Η μορφή της γραφικής παράστασης  $H=H(h_p)$  για σφαιρική ακίδα, δεν έχει άνω όριο κι αυτό μπορεί να αποδειχθεί διερευνώντας τα ακρότατα της συνάρτησης, μέσω της παραγώγου:

$$\frac{dH}{dh} = \frac{d(\text{σταθ.} \cdot h_p^{1/2})}{dh} = \frac{1}{2h^{1/2}} \Rightarrow \frac{dH}{dh} \neq 0 \Rightarrow \text{Δεν παρουσιάζει μέγιστο} \quad (\text{Εξ. 15})$$



**Εικόνα 14:** Διάγραμμα που δείχνει την μεταβολή στην τιμή της σκληρότητας που υπολογίζεται με βάση τις πειραματικές μετρήσεις αιχμηρής και σφαιρικής ακίδα

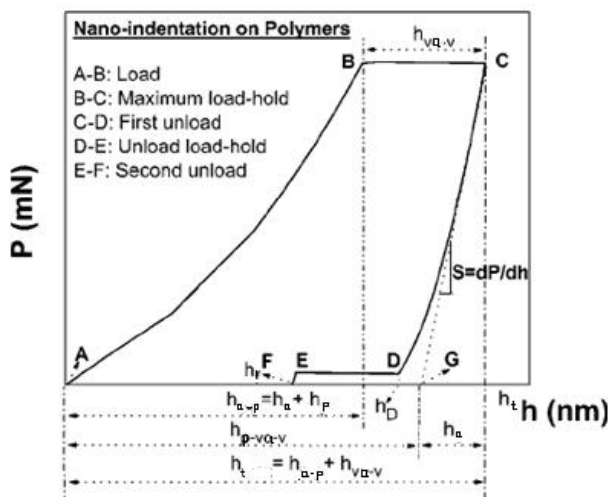
Εξισώνοντας τις σχέσεις που δίνουν την σκληρότητα για αιχμηρή και σφαιρική ακίδα, είναι δυνατόν να προσδιοριστεί θεωρητικά η τιμή της μετατόπισης  $h$  (critical) στην οποία θεωρείται ότι ξεκινάει η περιοχή της τέλει πλαστικής ζώνης παραμόρφωσης για σφαιρική ακίδα.

$$h_{\text{critical}} = \frac{R}{3} \cos^2 \varphi \cos^2 \theta \quad (\text{Εξ. 16})$$

Οι παράμετροι  $R$ , και  $\varphi$  και  $\theta$  εξαρτώνται από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της σφαιρικής και αιχμηρής ακίδας αντίστοιχα [6].

## 2.3 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΩΝ ΜΕΤΑΤΟΠΙΣΕΩΝ

Στην εικόνα 15 φαίνεται η τυπική καμπύλη που χαρακτηρίζει μια διαδικασία νανοσκληρομέτρησης που περιλαμβάνει ερπυσμό: Φόρτιση-ερπυσμός- αποφόρτιση- 2ος ερπυσμός- 2η αποφόρτιση. Το σημείο A αποτελεί την αρχή του κλάδου φόρτισης, εκεί όπου η συνολική μετατόπιση είναι:  $h=0$ . Στο σημείο B, στο δείγμα ασκείται πλέον η μέγιστη τιμή φορτίου και η συνολική μετατόπιση είναι ίση με το άθροισμα ελαστικής και πλαστικής παραμόρφωσης (εφόσον υπάρχει):  $h=h_{a-p}$  (έναρξη ερπυσμού). Η συνολική μετατόπιση στο σημείο C είναι το άθροισμα της ελαστικής, πλαστικής, ιξωδοελαστικής και ιξώδους μετατόπισης ( $h=h_t$ ) (τέλος ερπυσμού). Στο σημείο D τελειώνει ο 1ος κλάδος αποφόρτισης. Αυτό το σημείο θα χρησιμοποιηθεί για τον καθορισμό της μετατόπισης  $h_a$  και τον υπολογισμό της Ακαμψίας  $S$  ( $h_D$ ). Στο σημείο E τελειώνει ο 2ος κλάδος ερπυσμού. Το σημείο F βρίσκεται στο τέλος του 2ου κλάδου αποφόρτισης και δίνει την εναπομένουσα μετατόπιση  $h_r$  [7].



**Εικόνα 15:** Διάγραμμα που δείχνει την διαδικασία νανοσκληρομέτρησης: Φόρτιση-ερπυσμός-αποφόρτιση- 2ος ερπυσμός- 2η αποφόρτιση

## 2.4 ΟΡΙΑ ΠΑΡΑΜΟΡΦΩΣΗΣ

Κατά την διάρκεια της φόρτισης, το δείγμα αρχικά παραμορφώνεται ελαστικά, ενώ μετά από ένα κρίσιμο φορτίο ή αντίστοιχα μια κρίσιμη τιμή μετατόπισης, το δείγμα περνάει στην ζώνη της ελαστοπλαστικής παραμόρφωσης. Οι τιμές του κρίσιμου φορτίου και της κρίσιμης μετατόπισης εξαρτώνται από την καμπυλότητα της ακίδας. Έτσι για ακίδες με μικρή ακτίνα καμπυλότητας (αιχμηρές), η ζώνη παραμόρφωσης είναι τόσο περιορισμένη, ώστε μπορεί να θεωρηθεί ελαστοπλαστική παραμόρφωση από την στιγμή της επαφής με το δείγμα. Για μια σφαιρική ακίδα (μεγάλη ακτίνα καμπυλότητας) η μετάβαση αυτή λαμβάνει χώρα σε υψηλότερες τιμές φορτίου και μετατόπισης. Αυτό συμβαίνει μόλις ξεπεραστεί το όριο διαρροής  $Y$  του υλικού. Η ελαστοπλαστική ζώνη αποτελεί μια ζώνη μετάβασης μεταξύ της τέλει ελαστικής και της τέλει πλαστικής συμπεριφοράς. Όταν η μέση πίεση που ασκείται στο δείγμα φτάσει για πρώτη φορά στην μέγιστη τιμή της, τότε έχουμε τέλεια πλαστικότητα και μπορούμε να μετρήσουμε την σκληρότητα του υλικού. Τα όρια των διαφορετικών αυτών ζωνών, μεταβάλλονται ελάχιστα με τον ρυθμό παραμόρφωσης και την τριβή ανάμεσα στην ακίδα και το δείγμα [8].

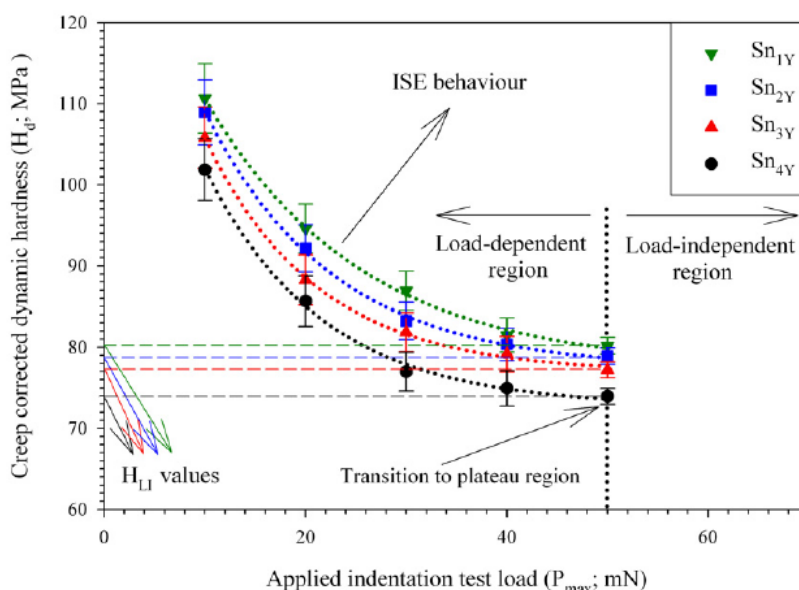
## 2.5 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΟΣ ΣΤΗ ΝΑΝΟΔΙΕΙΣΔΥΣΗ

Ο ακριβής προσδιορισμός των μηχανικών ιδιοτήτων των λεπτών υμενίων με πείραμα νανοδιείσδυσης αποτελεί μία αρκετά δύσκολη υπόθεση, εξαιτίας κυρίως της επίδρασης του

υποστρώματος, πάνω στο οποίο έχει αναπτυχθεί το λεπτό υμένιο. Πρακτικός κανόνας αναφέρει ότι διείσδυση της ακίδας σε βάθος μεγαλύτερο από το 10% του πάχους του λεπτού υμενίου προσδιορίζει τις μηχανικές ιδιότητες του συστήματος λεπτό υμένιο /υπόστρωμα και όχι μόνο του λεπτού υμενίου που είναι και το ζητούμενο [9].

## 2.6 INDENTATION SIZE EFFECT (ISE)

Αναμένεται τα πειράματα νανοδιείσδυσης ομογενών και ισότροπων υλικών να παρουσιάζουν ίδιες τιμές σκληρότητας και ελαστικότητας αλλά παρατηρείται ότι για διάφορους λόγους οι τιμές αυτές διαφέρουν ανάλογα με το βάθος διείσδυσης. Πολλά υλικά εμφανίζουν indentation size effect κατά το οποίο η σκληρότητα μειώνεται καθώς το βάθος διείσδυσης ή το φορτίο αυξάνεται (εικόνα 16). Το ISE παρατηρείται πολλές φορές λόγω της ύπαρξης λεπτών υμενίων οξειδίων με διαφορετικές μηχανικές ιδιότητες. Επίσης η τριβή μεταξύ της ακίδας και του δείγματος αλλά και η γεωμετρία της ακίδας ειδικά σε πολύ μικρά βάθη προκαλούν συχνά ISE [10-11].



Εικόνα 16: Διάγραμμα στο οποίο απεικονίζεται το φαινόμενο ISE

## 2.7 PILE-UP, SINK-IN

Η επιφάνεια επαφής επηρεάζεται από τον σχηματισμό pile-up και sink-in κατά την διάρκεια της διαδικασίας διείσδυσης. Για τον ακριβή υπολογισμό της επιφάνειας επαφής θα

πρέπει να ληφθούν υπόψη και τα pile-up, sink-in. Ο ερπυσμός κατά την διάρκεια της νανοσκληρομέτρησης επιδρά στο pile-up, και οδηγεί σε λανθασμένες μετρήσεις των ιδιοτήτων των υλικών. Ο Fisher-Cripps (2002) παρατήρησε αυτή την συμπεριφορά στο αλουμίνιο, όπου η τιμή του μέτρου ελαστικότητας ήταν πολύ μικρότερη από την αναμενόμενη [12]. Το 2005 οι Rag et al. παρατήρησαν ότι το ίδιο υλικό μπορεί να παρουσιάσει και sink-in και pile-up κατά την διάρκεια της διείσδυσης [13]. Για μεγάλο χρόνο ερπυσμού, ο μηχανισμός αποδόμησης ενδέχεται να εναλλάσσεται μεταξύ pile-up και sink-in (αρχικά ελαστικά με sink-in σε πλαστικά με plastic pile-up). Το 2008 οι Mandal et al. έδειξαν ότι ο χρόνος αναμονής ερπυσμού δεν επηρεάζει το pile-up/sink-in του κράματος αλουμινίου [14].

Επίσης σκληρά υλικά με υψηλό λόγο  $H/E_r$  εμφανίζουν sink-in, ενώ πιο μαλακά υλικά με χαμηλότερο λόγο εμφανίζουν pile-up. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία, όταν ο λόγος  $h_c/h$  τείνει στην μονάδα τότε ο μηχανισμός αποδόμησης διακατέχεται κυρίως από το φαινόμενο pile-up, ενώ όταν τείνει στο μηδέν το υλικό παρουσιάζει πιο ελαστική παραμόρφωση και στον μηχανισμό αποδόμησης κυριαρχεί το sink-in [15-16].

## 2.8 ΕΡΠΥΣΜΟΣ

Ερπυσμός είναι το φαινόμενο κατά το οποίο παρατηρείται συνεχής αύξηση των παραμορφώσεων συναρτήσει του χρόνου υπό την επίδραση σταθερής τάσεως, υπό σταθερή θερμοκρασία.

Η μέθοδος της νανοδιείσδυσης με ερπυσμό παρέχει πληροφορίες για περιορισμένη περιοχή και είναι μέθοδος που χρησιμοποιείται πολύ στη μελέτη λεπτών υμενίων. Τα πολύ καλά ελεγχόμενα εφαρμοζόμενα φορτία μπορούν να παρέχουν πληροφορίες για υλικά με πολύ χαμηλά ποσοστά ερπυσμού. Παρέχει επίσης κρίσιμες πληροφορίες για υλικά που έχουν μετρηθεί με την παραδοσιακή μέθοδο σε κλίμακα μάκρο και σε περιπτώσεις που οι ιδιότητες ερπυσμού πρέπει να αξιολογηθούν σε τοπικό επίπεδο. Μονοαξονικά τεστ ερπυσμού μπορούν να γίνουν σε μια προκαθορισμένη ποσότητα υλικού με μονοαξονική κατανομή τάσεων, κάτι που δεν μπορεί να γίνει στην νανοσκληρομέτρηση με ερπυσμό. Γενικά υπάρχουν πολλά μειοεκρήματα που συνδέονται με τις μαθηματικές αρχές και την φυσική ερμηνεία της νανοδιείσδυσης με ερπυσμό. Το φαινόμενο του ερπυσμού μπορεί να παρατηρηθεί σε όλα σχεδόν τα μεταλλικά υλικά, ακόμα και σε θερμοκρασία η οποία είναι πολύ χαμηλότερη από την μισή της θερμοκρασίας τήξης του μετάλλου, πάνω από την οποία αναμένεται οι διαδικασίες διάχυσης να είναι σημαντικές [17]. Είναι επίσης γνωστό ότι οι μηχανικές ιδιότητες που εξάγονται από μία κλασική δοκιμή εφελκυσμού σε θερμοκρασία δωματίου είναι χρονικά

ανεξάρτητες. Δοκιμές νανοδιείσδυσης έχουν αρκετά σημαντικά πλεονεκτήματα έναντι των συμβατικών δοκιμών σε εφελκυσμό, ιδιαίτερα για την παραμόρφωση ερπυσμού [18]. Στην νανοδιείσδυση ο ερπυσμός ξεχωρίζει από εκείνων των συμβατών δοκιμών στο ότι ο όγκος που συμμετέχει επεκτείνεται κατά την διάρκεια του ερπυσμού. Στην περίπτωση μιας συμβατικής δοκιμής το υλικό που συμμετέχει είναι περιορισμένο στο μήκος του μετρητή του δείγματος. Οι μεταβλητές τάσης που υπολογίζονται με την νανοδιείσδυση δεν είναι ίσες με εκείνες που υπολογίζονται από τις συμβατικές δοκιμές. Οι μηχανισμοί παραμόρφωσης είναι διαφορετικοί στο ότι η κίνηση εξάρθρωσης (dislocation motion) και/ή ατομική διάχυση είναι οι κύριοι μηχανισμοί παραμόρφωσης για κρυσταλλικά υλικά [19], ενώ το διατμητικό banding είναι ο μηχανισμός παραμόρφωσης στα υαλώδη μεταλλικά κράματα [20].

Ο ερπυσμός κατά την νανοδιείσδυση αποτελείται από δύο στάδια, το transient (primary creep) και το steady state (secondary creep) [21]. Ύστερα από μια γρήγορη, μείωση της μετατόπισης, ο ρυθμός παραμόρφωσης μειώνεται γρήγορα (transient creep stage), και σταδιακά προσεγγίζει μια σταθερή τιμή καθώς μπαίνει στο δεύτερο στάδιο. Οι μεταβλητές τάσεων στο δεύτερο στάδιο μπορούν να υπολογιστούν από συνεχείς δοκιμές διείσδυσης [22-26]. Σε ένα πείραμα νανοδιείσδυσης με ερπυσμό, η ακίδα εισχωρεί στην επιφάνεια με έναν συγκεκριμένο ρυθμό μέχρι μια καθορισμένη τιμή φορτίου ή μετατόπισης και στην συνέχεια, ενώ το φορτίο παραμένει σταθερό η ακίδα συνεχίζει να εισχωρεί στην επιφάνεια και το υλικό κάτω από την ακίδα συνεχίζει να παραμορφώνεται στον χρόνο. Μέσα στο δείγμα λαμβάνει χώρα ερπυσμός κατά την διάρκεια του χρόνου αναμονής και εκδηλώνεται σαν αλλαγή του βάθους διείσδυσης ενώ το φορτίο παραμένει σταθερό. Θεωρείται ότι στο υλικό κάτω από την ακίδα δημιουργείται ένα χημικό δυναμικό που οδηγεί σε θερμικά ενεργοποιημένη διάχυση ατόμων που μετακινούνται από κάτω από την ακίδα προς την επιφάνεια και κατά μήκος της διεπιφάνειας μεταξύ της ακίδας και του δείγματος, ακόμα και υπό ελαστική επαφή [27-28].

## 2.9 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Fischer-Cripps A.C.: “Nanoindentation, Mechanical Engineering Series.” Springer, New York (2002)
2. Oliver W.C., Pethica J.B., U.S. Patent No 4848141, July 1989.
3. Sneddon I.N., *Int. J. Eng. Sci.* 3 (1965) 47.
4. Kulkarni A.V., Bhushan B., *Mater. Let.* 29 (1996) 221-227.
5. Moseson A. J.: “Spherical Nanoindentation: Insights & Improvements, Including Stress-Strain Curves & Effective Zero Point Determination” Thesis, Drexel University, 2007.
6. Fischer-Cripps A. C.: “Introduction to Contact Mechanics” © 2000 Springer- Verlag New York, Inc.
7. Yang S., Zhang Y.W., Zeng K.: “Analysis of nanoindentation creep for polymeric materials”, *Journal of Applied Materials*, Vol. 95, No. 7, April 2004.
8. Mesarovich S., Fleck N.: “Spherical indentation of elastic-plastic solids”. *Proc.R. Soc. Lond. A* (1999).
9. Oliver W.C., Pharr G.M., *Mater J.. Res.*, 7 (1992) 1564.
10. Vasarla Nagendra Sekhar (B.Tech, NIT, India), “Nanomechanical characterization of BD 9low-k thin films and Cu/BD multilayered satcks”, National University of Singapore, 2006.
11. Sahin O., Uzun O., Kolemeh U. and Ucar N., “Dynamic hardness and reduced modulus determination on the (001) face of  $\beta$ -Sn single crystals by a depth sensing indentation technique”, 2007
12. Fischer-Cripps, A.C.: “Nanoindentation”, Springer-Verlag, New York, 2002.
13. Rar A., Sohn S., Oliver W.C., Goldsby D.L., Tullis T.E., Pharr G.M.: “On the measurement of creep by nanoindentation with continuous stiffness techniques”, MRS, Boston, MA, USA, 2005.
14. Mandal, S., Kose, S., Frank, A., Elmustafa, A.A.: “A numerical study on pile-up in nanoindentation creep”. *Int. J. Surf. Sci. Eng.*, 2, 41-51, 2008.
15. Hill, R., Storakers, B., Zdunek, A.B.: “A theoretical study of the Brinell hardness test”, *Proceed. Royal Soc. Lond., Series A (Mathem. Phys. Sci.)*, 423, 301–330, 1989.
16. Hertz, H., *Miscellaneous Papers by H. Hertz*, Macmillan, 1896.
17. Chen J, *Bull SJ. Surf Coat Technol* 2009;203:1609.
18. Goodall R, Clyne TW. *Acta Mater* 2006;5489.
19. Lapin J. *J Intermet* 2006;14:115.
20. Schuh CA, Nieh TG. *Acta Mater* 2003;51:87.
21. Chien-Chao H., Mao-Kuo W., Sanboh L., *Plast. Int. J.* Doi:10.1016/j.ijplas.2010.11.005.
22. Mayo M.J., Nix W.D., *Acta Metall. Pb.* 36 (1988) 2183-2192.
23. Lucas B.N., Oliver W.C., *Metall. Mater. Trans. A* 30 (1999) 601-610.
24. Li W.B., Warren R., *Acta Metall.* 41 (1993) 3065-3069.
25. Li H., Ngan A.H.W., *J. Mater. Res.* 19 (2004) 513-522.
26. Cao Z.Q., Zhang X., *Scr. Mater.* 56 (2007) 249-252.
27. Pelletier H., Krier J., Cornet A., Mille P., *J. Th. Sol. Fil.* 379 (2000) 147–155.
28. Mandal S., Kose S., Frank A., Elmustafa A.A., *Int. J. Surf. Sci. Eng.* 2 (2008) 41-51.



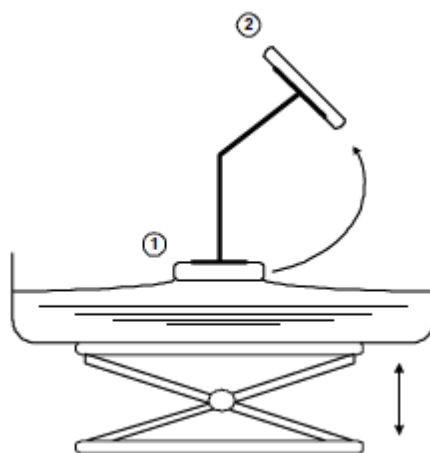
## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 3.1 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΟΣ

Το επίπεδο υπόστρωμα προέκυψε με μονοαξονική συμπίεση σκόνης  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  με χρήση υδραυλικής πρέσας. Η σκόνη  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  πριν τη συμπίεσή της λειοτριβείται αρκετά καλά σε μικρότερα σωματίδια προκειμένου να διασπαστούν τα μεγαλύτερα σωματίδια τα οποία μπορούν να επηρεάσουν την τελική ποιότητα του υποστρώματος και κατ' επέκταση την ποιότητα της σχηματιζόμενης μεμβράνης.

Προκειμένου να βελτιωθούν οι μηχανικές του ιδιότητες, το σχηματιζόμενο δισκίο στη συνέχεια υπόκειται στη διεργασία της πυροσυσσώματωσης (*sintering*). Η έψηση του υποστρώματος γίνεται στους  $1100^\circ\text{C}$  για 30 ώρες και το δισκίο που προκύπτει έχει διάμετρο  $\sim 14$  mm, πάχος  $\sim 2$  mm πορώδες 0,4 και διάμετρο πόρων περίπου 150-200nm. Πριν την ανάπτυξη της μεμβράνης στην επιφάνεια του υποστρώματος και ο ι δυο πλευρές του γυαλίζονταν με τη χρήση γυαλόχαρτων ή σμυριδόπανων διαφορετικών τραχυτήτων.

Πριν την κρυστάλλωση της μεμβράνης τοποθετούνται κατάλληλα κρύσταλλοι φωγιασίτη (NaY-Aldrich) στην επιφάνεια του υποστρώματος. Το υπόστρωμα στερεοποιείται αρχικά σε κατάλληλο δειγματοφορέα ο οποίος τοποθετείται έτσι ώστε η επίπεδη επιφάνειά του να είναι προς τα κάτω.



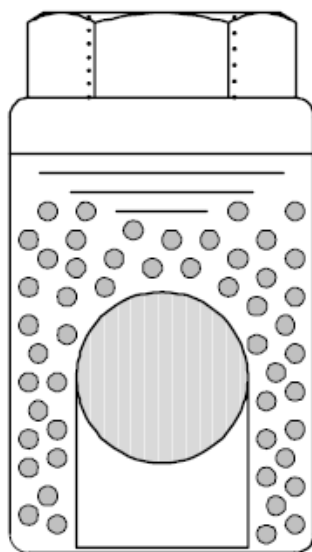
Εικόνα 17: Σχηματική αναπαράσταση της μεθόδου αναπόθεσης κρυστάλλων NaY στην επιφάνεια του υποστρώματος

Το αιώρημα των κρυστάλλων τοποθετείται κάτω από το επίπεδο υπόστρωμα πάνω σε ανυψωτήρα (Εικόνα 17). Σιγά-σιγά ανυψώνεται έως ότου εξαιτίας τριχοειδών δυνάμεων να δημιουργηθεί μηνίσκος μεταξύ αιωρήματος-υποστρώματος (θέση 1) και παραμένει σε αυτή τη θέση για ~10 sec. Στη συνέχεια το υπόστρωμα απομακρύνεται εφαπτομενικά και τοποθετείται στη θέση 2 της εικόνας 17 έως ότου εξατμιστεί ο διαλύτης. Η παραπάνω διαδικασία επαναλαμβάνεται για άλλες 3-4 φορές και το υδατικό αιώρημα κρυστάλλων NaY που χρησιμοποιήθηκε είναι συγκέντρωσης 10 g / L [1-3].

### 3.2 ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ ΦΩΓΙΑΣΙΤΗ

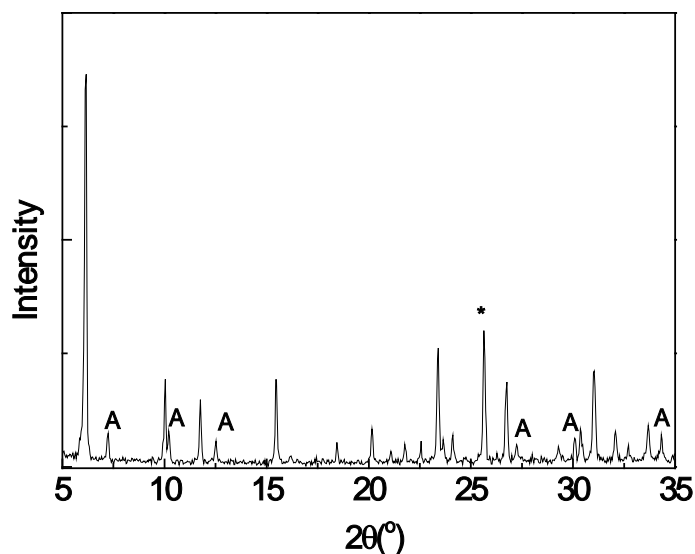
Το τροποποιημένο υπόστρωμα στη συνέχεια τοποθετείται στο εσωτερικό δοχείου-μπουκαλιού από πολυπροπυλένιο (PP Nalgene, Aldrich) που έφερε βιδωτό καπάκι και στο οποίο πραγματοποιήθηκε η σύνθεση των μεμβρανών. Το υπόστρωμα τοποθετείται στα δοχεία σύνθεσης πάνω σε βάσεις από τεφλόν (Teflon) με την τροποποιημένη επιφάνειά του με κρυστάλλους φωγιασίτη να είναι στραμμένη υπό γωνία ~20° προς τα κάτω (Εικόνα 18).

Το δισκίο τοποθετήθηκε σε δοχείο σύνθεσης όγκου 30ml. Στη συνέχεια αφού το δοχείο πληρωθεί με αιώρημα / πηκτή κατάλληλης σύστασης, σφραγίζεται και τοποθετείται σε φούρνο ο οποίος έχει ήδη προθερμανθεί σε κατάλληλη θερμοκρασία. Με το πέρας της σύνθεσης η μεμβράνη πλένεται καλά αρκετές φορές με ζεστό, τριπλά απεσταγμένο νερό και αφού στεγνώσει σε θερμοκρασία  $\Theta = 85^{\circ}\text{C}$  για 24 ώρες, ψήνεται στους  $420^{\circ}\text{C}$  για 6 ώρες [1-3].



Εικόνα 18: Μέθοδος τοποθέτησης του υποστρώματος στο δοχείο σύνθεσης

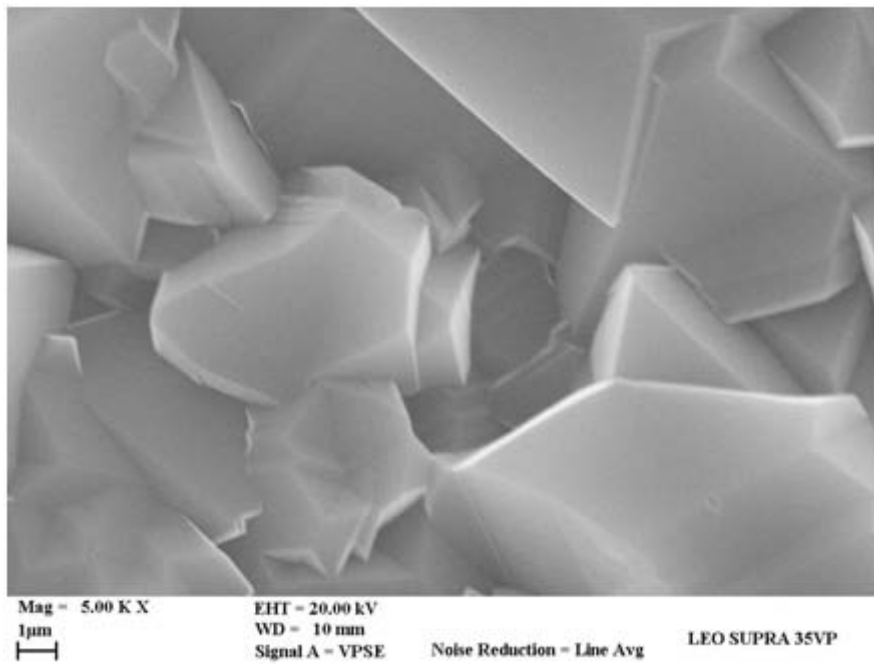
Η μεμβράνη συντέθηκε σε 85°C με τη χρήση γέλης με σύσταση 4.17Na<sub>2</sub>O / 1.0Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / 5TEA (τριαιθανολαμίνη) / 1.87SiO<sub>2</sub> / 460H<sub>2</sub>O. Η διάρκεια της σύνθεσης ήταν 120 ώρες. Επίσης ευνοείται η παράλληλη ανάπτυξη τόσο κρυστάλλων φωγιασίτη όσο και κρυστάλλων ζεόλιθου A (LTA). Η ταυτοποίηση δομής των κρυστάλλων έγινε από την ανάλυση με XRD (Bruker D-8 ADVANCE diffractometer εξοπλισμένο με LynxEye ανιχνευτή θέσης και μια CuKα πηγή ακτίνων X (40 kV, 40 mA)) που πραγματοποιήθηκε.



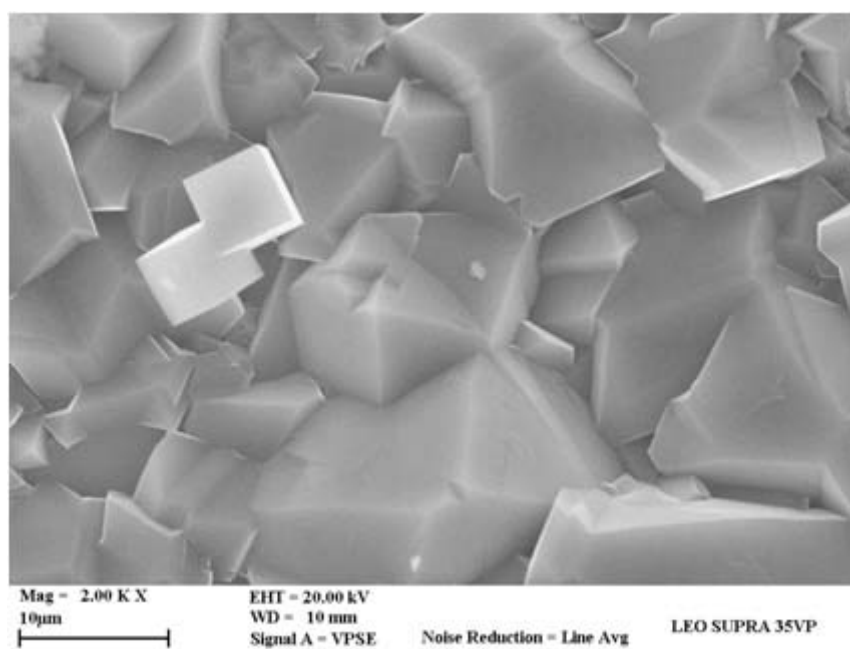
**Σχήμα 1:** Ακτινοδιάγραμμα της μεμβράνης που συντέθηκε στο εργαστήριο

Οι κορυφές που αντιστοιχούν στον LTA είναι σημειωμένες με A ενώ οι υπόλοιπες αντιστοιχούν στον φωγιασίτη. Επίσης η κορυφή στα ~ 25.66° που είναι σημειωμένη με αστερίσκο αντιστοιχεί στην αλούμινα.

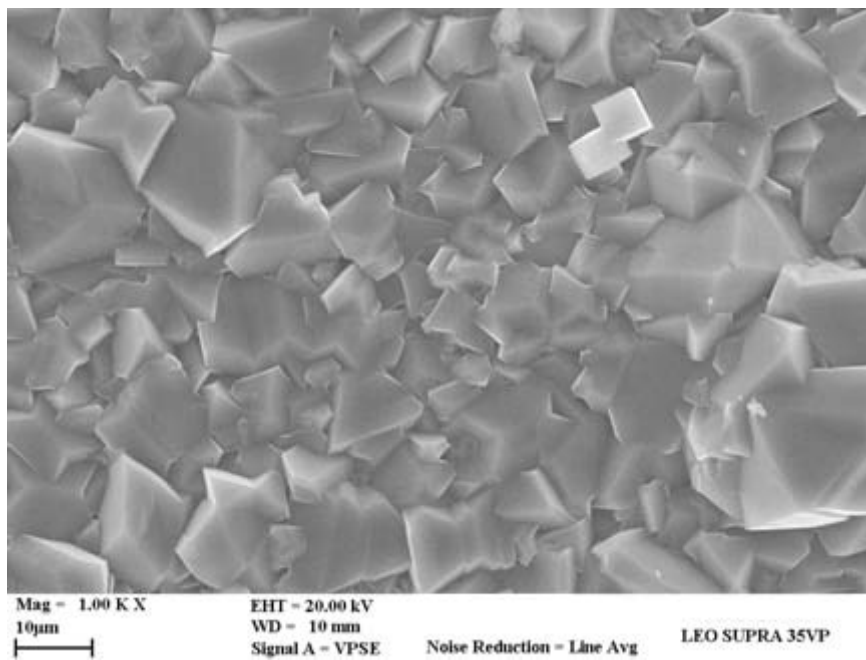
Ακολουθούν εικόνες SEM (LEO-SUPRA 35VP Field Emission Scanning Electron Microscope που λειτουργούσε στα 20kV) με τις οποίες προσδιορίζεται η μορφολογία και το μέγεθος των κρυστάλλων.



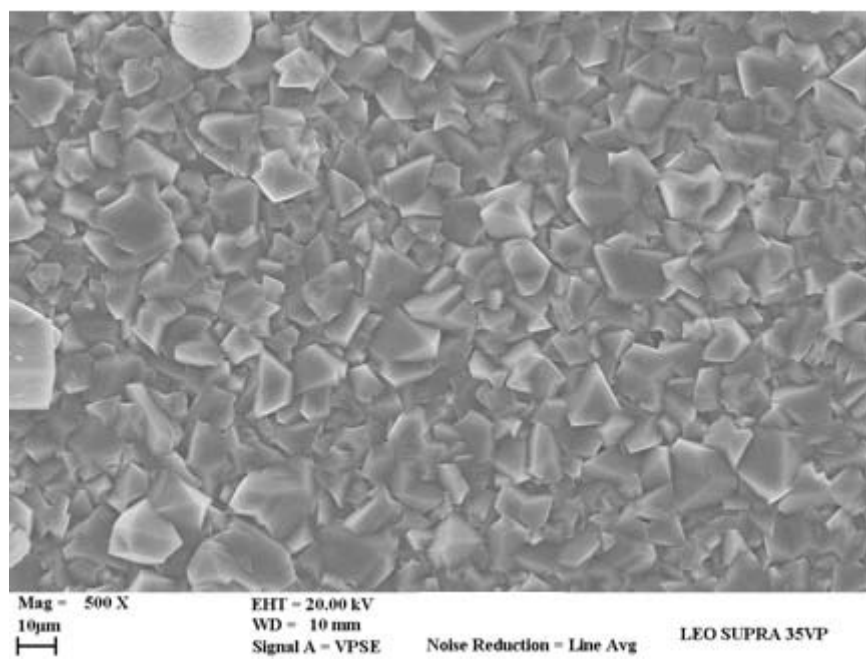
**Εικόνα 19:** Εικόνα SEM της επιφάνειας της μεμβράνης που αναπτύχθηκε πάνω σε υπόστρωμα  $\text{Al}_2\text{O}_3$



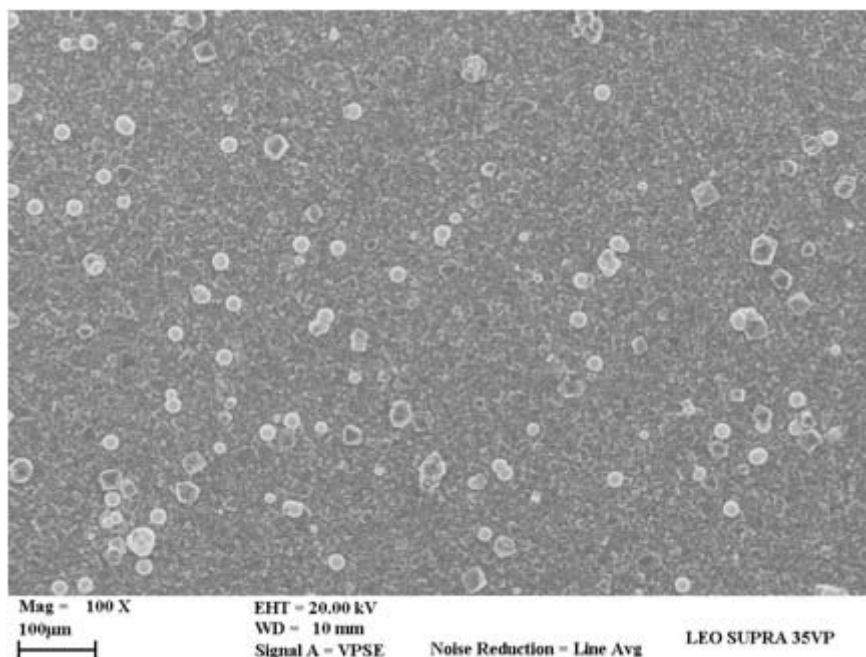
**Εικόνα 20:** Εικόνα SEM της επιφάνειας της μεμβράνης που αναπτύχθηκε πάνω σε υπόστρωμα  $\text{Al}_2\text{O}_3$



**Εικόνα 215:** Εικόνα SEM της επιφάνειας της μεμβράνης που αναπτύχθηκε πάνω σε υπόστρωμα  $\text{Al}_2\text{O}_3$



**Εικόνα 62:** Εικόνα SEM της επιφάνειας της μεμβράνης που αναπτύχθηκε πάνω σε υπόστρωμα  $\text{Al}_2\text{O}_3$



**Εικόνα 73:** Εικόνα SEM της επιφάνειας της μεμβράνης που αναπτύχθηκε πάνω σε υπόστρωμα  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Επίσης παρατηρείται ότι έχει σχηματιστεί μια συνεχής πολυκρυσταλλική μεμβράνη χωρίς ορατές ρωγμές πάνω στην επιφάνεια του  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Στις εικόνες χαμηλής μεγέθυνσης μπορούν να παρατηρηθούν ευρείας κατανομής καταβυθίσεις κρυστάλλων που δημιουργήθηκαν κατά την σύνθεση της γέλης.

### 3.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ ΝΑΝΟΔΙΕΙΣΔΥΣΗΣ

Τα πειράματα νανοδιείσδυσης πραγματοποιήθηκαν με τη διάταξη Hysitron (εικόνα 24) με ακίδα γεωμετρίας Berkovich. Η συγκεκριμένη διάταξη παρουσιάζει υψηλή διακριτική ικανότητα στην μετατόπιση της ακίδας (0.04nm) και το μέγιστο βάθος διείσδυσης είναι 5µm, και στο εφαρμοζόμενο φορτίο (1nN) με μέγιστη τιμή φορτίου 10mN.



**Εικόνα 24:** Διάταξη Hysitron και δειγματοφορέας.

Το δείγμα τοποθετήθηκε σε ειδική θέση στην τράπεζα της οποίας η κίνηση ελέγχεται από τον υπολογιστή. Μετακινώντας το δειγματοφορέα φέρεται η στήλη, στην οποία στηρίζεται η ακίδα, επάνω από το δείγμα. Με χρήση της μικροσκοπίας σάρωσης ακίδας εποπτεύθηκε η επιφάνεια του υλικού και επιλέχθηκε η θέση που πραγματοποιήθηκε η διείσδυση.

Η κίνηση της ακίδας ελέγχεται από πηνίο, το οποίο ενεργοποιείται μέσω μεταβλητής πηγής ρεύματος. Όταν η ακίδα εγχάραξης έρθει πάνω από την προεπιλεγμένη περιοχή του δείγματος, τότε εφαρμόζεται φορτίο στην ακίδα, το οποίο μεταβάλλεται σύμφωνα με το ρεύμα φόρτισης του πηνίου, ακολουθώντας τις προεπιλεγμένες συνθήκες εκτέλεσης του πειράματος. Το βάθος διείσδυσης της ακίδας εγχάραξης προσδιορίζεται από χωρητικό αισθητήρα μετατόπισης, η έξοδος του οποίου συνδέεται με DC αισθητήρα μετατόπισης, ο οποίος ψηφιοποιεί το DC σήμα μετατόπισης, και το οδηγεί σε ψηφιακό βολτόμετρο συνδεδεμένο με τον υπολογιστή [4].

Το φορτίο που εφαρμόζεται στην ακίδα εγχάραξης καταγράφεται από DC ανιχνευτή ρεύματος, ο οποίος «διαβάζει» το DC ρεύμα φόρτισης στο πηνίο. Το DC ρεύμα φόρτισης ψηφιοποιείται από ανιχνευτή συνδεδεμένο με ψηφιακό βολτόμετρο, το οποίο με την σειρά του συνδέεται σε είσοδο του υπολογιστή. Τα δεδομένα που αναφέρθηκαν παραπάνω, μετρήσεις και συνθήκες πειράματος, εισέρχονται στο υπολογιστή και στην συσκευή mass storage. Τα στοιχεία αυτά είναι αξιοποιούνται στον προσδιορισμό των μηχανικών ιδιοτήτων.

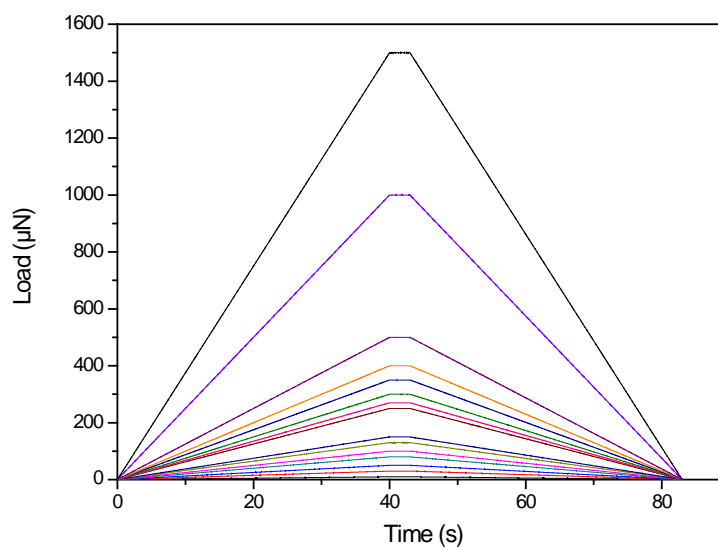
Η ακίδα είναι μία στήλη τοποθετημένη στο σώμα της διάταξης. Η ακίδα είναι διαμάντι με γεωμετρία Berkovich (πυραμίδα τριών επιπέδων) με χαρακτηριστικά [4]:

- $S/h = 7.5315$
- Γωνία Κεντρικού Άξονα:  $65,3^\circ$
- Ισοδύναμη Κωνική Γωνία:  $70,32^\circ$
- Ακτίνα Επαφής: 120 nm

## 3.4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

### 3.4.1 ΚΑΜΠΥΛΕΣ ΦΟΡΤΙΟΥ - ΧΡΟΝΟΥ

Κατά την πρώτη σειρά μετρήσεων γίνεται φόρτιση μέχρι ένα μέγιστο φορτίο και στη συνέχεια αποφόρτιση. Το μέγιστο φορτίο είναι διαφορετικό σε κάθε μέτρηση (10, 30, 50, 80, 100, 130, 150, 250, 270, 300, 350, 400, 500, 1000, 1500  $\mu\text{N}$ ). Ακολουθεί διάγραμμα φορτίου σε συνάρτηση με τον χρόνο στο οποίο φαίνεται η χρονική εξέλιξη του εφαρμοζόμενου φορτίου.

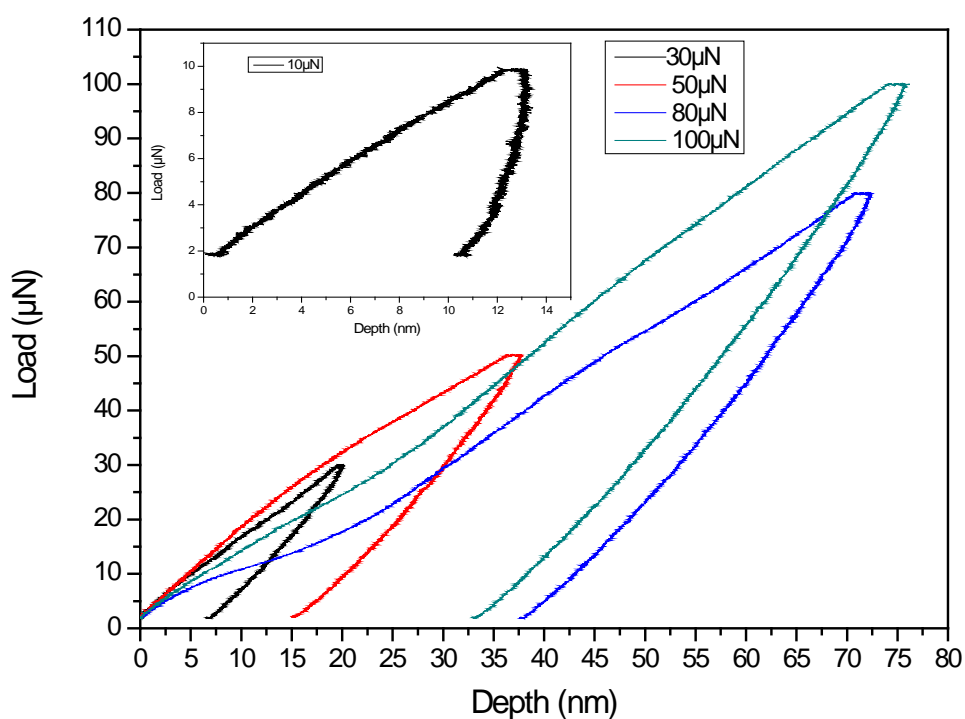


**Σχήμα 2:** Χρονική εξέλιξη εφαρμοζόμενου φορτίου

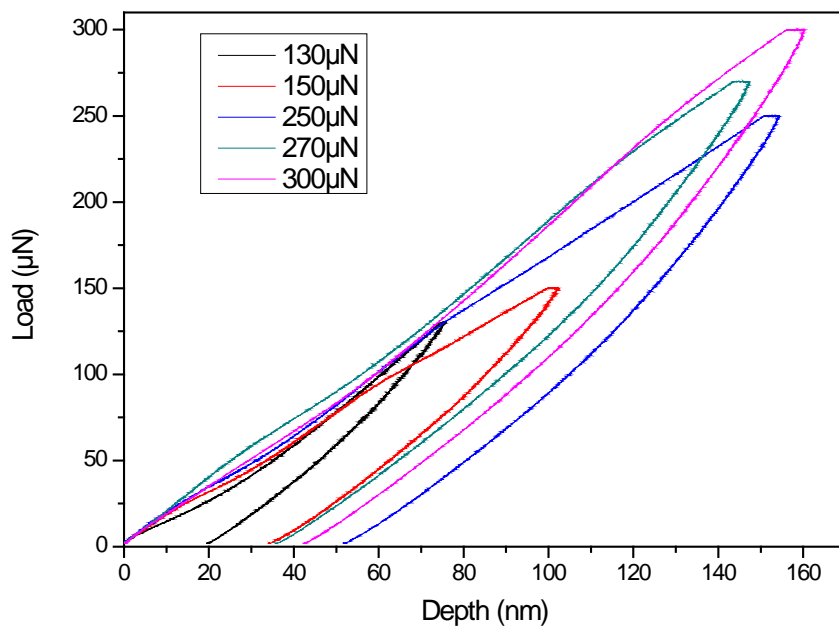


### 3.4.2 ΚΑΜΠΥΛΕΣ ΦΟΡΤΙΣΗΣ – ΑΠΟΦΟΡΤΙΣΗΣ

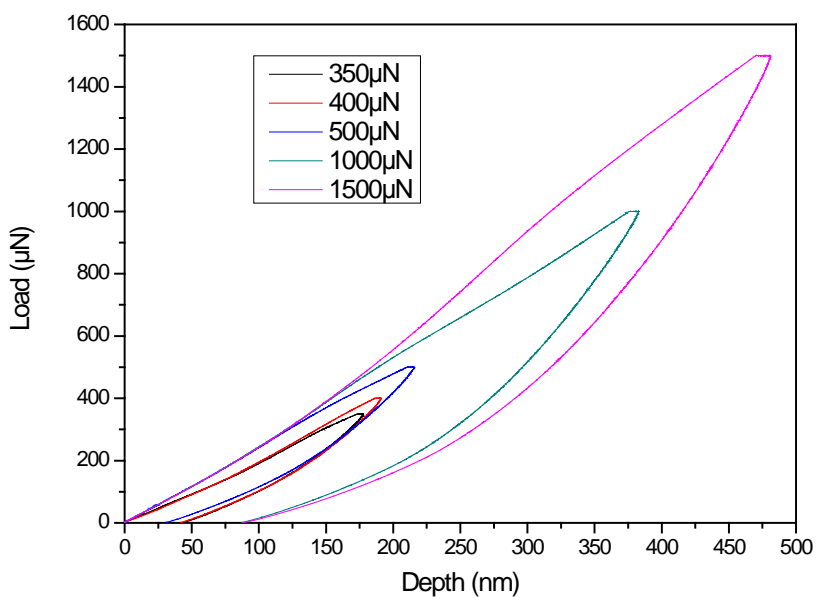
Στα σχήματα 3, 4 και 5 παρουσιάζονται τυπικές καμπύλες φορτίου – βάθους διείδυσης (καμπύλες φόρτισης - αποφόρτισης) για διαφορετικά μέγιστα φορτία οι οποίες μας δείχνουν πως συμπεριφέρεται το υλικό μας κατά την εφαρμογή φορτίου. Παρατηρούμε ότι οι καμπύλες φόρτισης δεν ταυτίζονται με τις καμπύλες αποφόρτισης επομένως το υλικό μας δεν συμπεριφέρεται ελαστικά. Θα ακολουθήσει ανάλυση πλαστικής παραμόρφωσης στη συνέχεια.



Σχήμα 3: Καμπύλες φόρτισης - αποφόρτισης για μέγιστα φορτία 10-100 μN



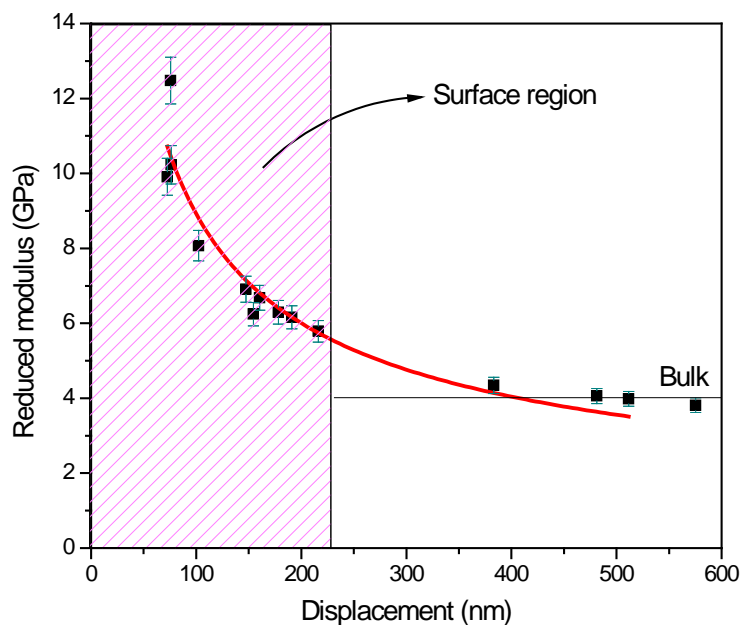
**Σχήμα 4:** Καμπύλες φόρτισης - αποφόρτισης για μέγιστα φορτία 130-300  $\mu\text{N}$



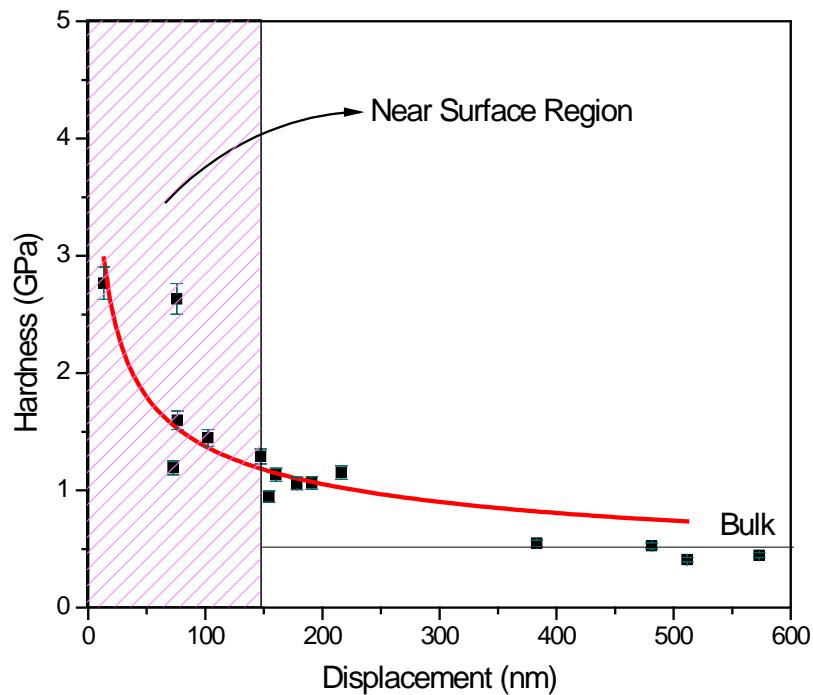
**Σχήμα 5:** Καμπύλες φόρτισης - αποφόρτισης για μέγιστα φορτία 350-1500  $\mu\text{N}$

### 3.4.3 NANOMΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Στα σχήματα 6 και 7 παρουσιάζονται η σκληρότητα και το μέτρο ελαστικότητας σε συνάρτηση με το βάθος διείσδυσης. Όσο το βάθος διείσδυσης αυξάνεται παρατηρείται μείωση των τιμών μέτρου ελαστικότητας και σκληρότητας. Επομένως το υλικό παρουσιάζει διαφορετικές νανομηχανικές ιδιότητες στην επιφάνεια του και σε μεγαλύτερα βάθη. Η μείωση που παρατηρείται σε μικρά βάθη διείσδυσης πιθανόν να οφείλεται στο φαινόμενο ISE καθώς επίσης και στην πιθανή ύπαρξη  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (κατά την διάρκεια σύνθεσης της μεμβράνης μέρος του υποστρώματος μπορεί να διαλυθεί και να βρεθεί στην επιφάνεια των μεμβρανών). Παρατηρείται ότι στην επιφάνεια το μέτρο ελαστικότητας και η σκληρότητα έχουν τιμές γύρω στα 12,5GPa και 2,75GPa αντίστοιχα ενώ σε μεγαλύτερα βάθη σταθεροποιούνται περίπου στα 4,5 GPa και στο 1 GPa αντίστοιχα. Οι Salvador Eslava et al δημοσίευσαν την μελέτη του για υμένα σιλικαλίτη-1 και υπολόγισαν την σκληρότητα  $0,43(\pm 0,06)$  GPa και το μέτρο ελαστικότητας  $6,3(\pm 1,4)$  GPa [5].

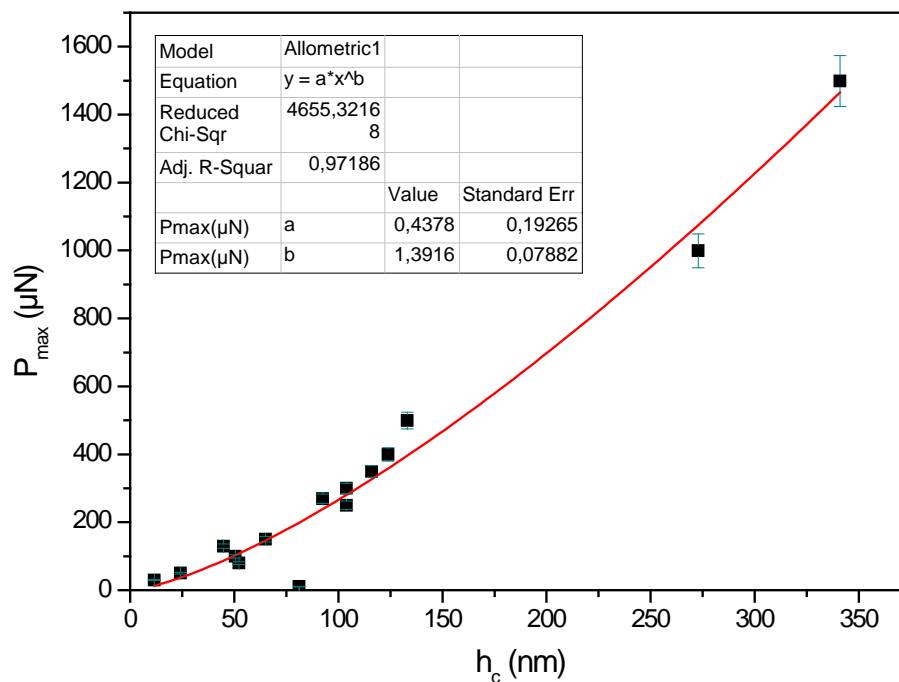


**Σχήμα 6:** Καμπύλη μέτρου ελαστικότητας συναρτήσει του βάθους διείσδυσης όπου με κόκκινη γραμμή επισημαίνεται η τάση



**Σχήμα 7:** Καμπύλη σκληρότητας συναρτήσει του βάθους διείσδυσης όπου με κόκκινη γραμμή επισημαίνεται η τάση

Στη συνέχεια εφαρμόστηκε η εμπειρική εξίσωση που περιγράφει το ISE στο νόμο του Meyer και η οποία είναι:  $P_{\max} = Ch_c^n$ , όπου  $C$  και  $n$  είναι σταθερές που προκύπτουν κατευθείαν από την μαθηματική προσομοίωση της πειραματικής καμπύλης. Ειδικότερα ο δείκτης  $n$  αναφέρεται πολλές φορές ως δείκτης Meyer και θεωρείται μέτρο του ISE και για  $n=2$  δεν παρατηρείται το φαινόμενο ISE [6].

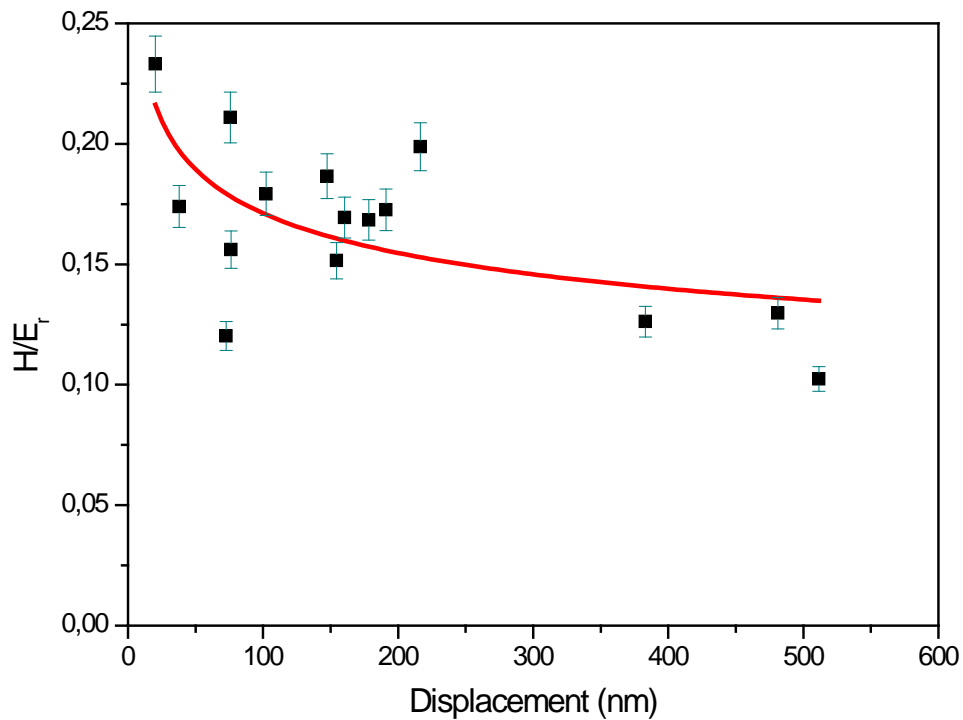


**Σχήμα 8:** Καμπύλη μέγιστου εφαρμοζόμενου φορτίου σε συνάρτηση με το βάθος επαφής

Από τα πειραματικά δεδομένα και ύστερα από την μαθηματική προσέγγιση προκύπτει ότι  $C=0,4378$  και  $n=1,3916$ . Παρατηρείται ότι ο δείκτης Meyer είναι μικρότερος από 2, επομένως επιβεβαιώνεται η ύπαρξη του φαινομένου ISE κι έτσι εξηγείται η μείωση των τιμών της σκληρότητας και του μέτρου ελαστικότητας καθώς αυξάνεται το βάθος διείδυσης.

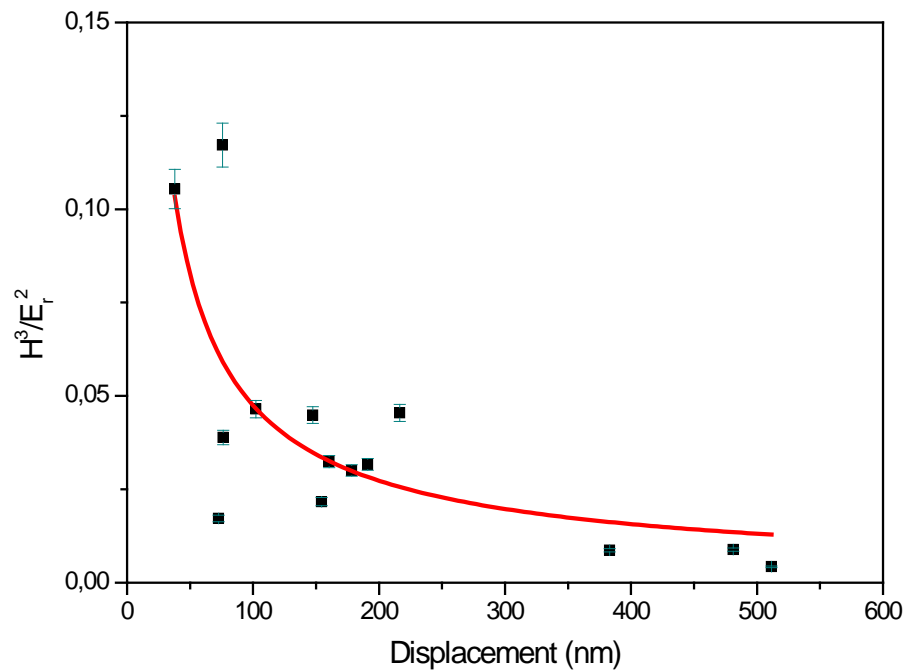
### 3.4.4 ΑΝΑΛΥΣΗ ΛΟΓΩΝ $H/E_r$ , $H^3/E_r^2$ ΚΑΙ ΠΛΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ

Από την σκληρότητα και το μέτρο ελαστικότητας υπολογίστηκαν οι λόγοι  $H/E_r$  και  $H^3/E_r^2$ . Ο λόγος  $H/E_r$  είναι δείκτης πλαστικότητας και είναι μία μέτρηση η οποία καθορίζει το όριο της ελαστικής συμπεριφοράς στην επιφάνεια επαφής. Είναι πολύ σημαντικός στην τριβολογία σαν χαρακτηριστικό των υλικών φθοράς. Υψηλός δείκτης πλαστικότητας δείχνει μεγάλη αντοχή στην φθορά των επιστρώσεων, λεπτών υμενίων κ.λ.π. [7]. Στα σχήματα 9 και 10 φαίνονται οι καμπύλες  $H/E_r$  και  $H^3/E_r^2$  σε συνάρτηση με το βάθος διείδυσης.



**Σχήμα 9:** Καμπύλη  $H/E_r$  σε συνάρτηση με το βάθος διείσδυσης

Παρατηρείται ότι οι λόγοι  $H/E_r$  μειώνονται καθώς αυξάνεται το βάθος διείσδυσης και περίπου μετά τα 400nm σταθεροποιούνται περίπου στο 0,13. Επομένως συμπεραίνεται ότι στην επιφάνεια του υμενίου έχουμε μεγαλύτερη αντοχή στην φθορά από ότι σε μεγαλύτερα βάθη. Η τιμή συμφωνεί επίσης και με τους Libor Brabec et al που μελέτησαν σιλικαλίτη-1 και υπολόγισαν τον λόγο  $H/E_r$  ίσο με 0,10 [7]. Επίσης οι Lin et al. βρήκαν τον ίδιο λόγο για τον φερριερίτη ίσο πάλι με 0,10 [8].



**Σχήμα 10:** Καμπύλη  $H^3/E_r^2$  σε συνάρτηση με το βάθος διείσδυσης

Στο ίδιο συμπέρασμα καταλήγουμε και από το διάγραμμα  $H^3/E_r^2$  σε συνάρτηση με το βάθος διείσδυσης. Και εδώ οι τιμές του λόγου  $H^3/E_r^2$  είναι υψηλές στην περιοχή κοντά στην επιφάνεια του υμενίου, ενώ σταθεροποιούνται μετά τα 380nm γύρω στο 0,01.

Ακολουθεί πίνακας αριθμητικών αποτελεσμάτων:

**Πίνακας 1:** Συγκεντρωτικά αποτελέσματα για μηχανικές ιδιότητες

$F_{max}$ ( $\mu N$ )	$E_r$ (GPa)	$H$ (GPa)	$H/E_r$	$H^3/E_r^2$ (GPa)
10	1,15	0,064	0,06	0,00
30	39,15	9,13	0,23	0,50
50	20,03	3,48	0,17	0,11
80	9,91	1,19	0,12	0,02
100	10,23	1,60	0,13	0,04
130	12,47	2,63	0,21	0,12

150	8,07	1,45	0,18	0,05
250	6,24	0,95	0,15	0,02
270	6,91	1,29	0,19	0,04
300	6,68	1,13	0,17	0,03
350	6,29	1,06	0,17	0,03
400	6,16	1,06	0,17	0,03
500	5,79	1,15	0,20	0,06
1000	4,34	0,55	0,13	0,01
1500	4,06	0,53	0,13	0,01

Στην συνέχεια υπολογίστηκε η % πλαστικότητα του υλικού ολοκληρώνοντας την περιοχή φόρτισης – αποφόρτισης των καμπυλών φορτίου σε συνάρτηση με το βάθος διείσδυσης. Ο τύπος που χρησιμοποιήθηκε είναι ο εξής:

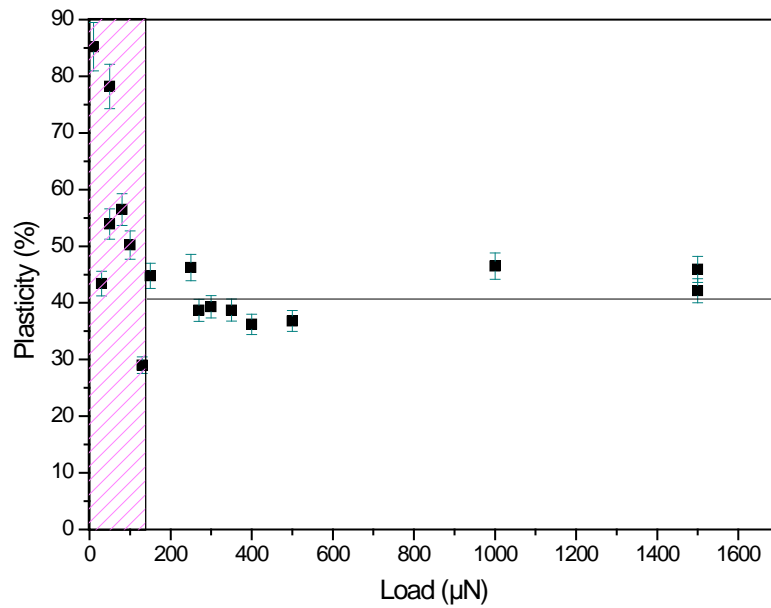
$$\% \text{Πλαστικότητα} = \frac{E_{\text{between}}}{E_{\text{tot}}} \cdot 100\% \quad (\text{Εξ. 17})$$

όπου:

$E_{\text{tot}}$ : το ολοκληρωμένο εμβαδόν για 100% πλαστική συμπεριφορά του υλικού στο επιβαλλόμενο φορτίο και

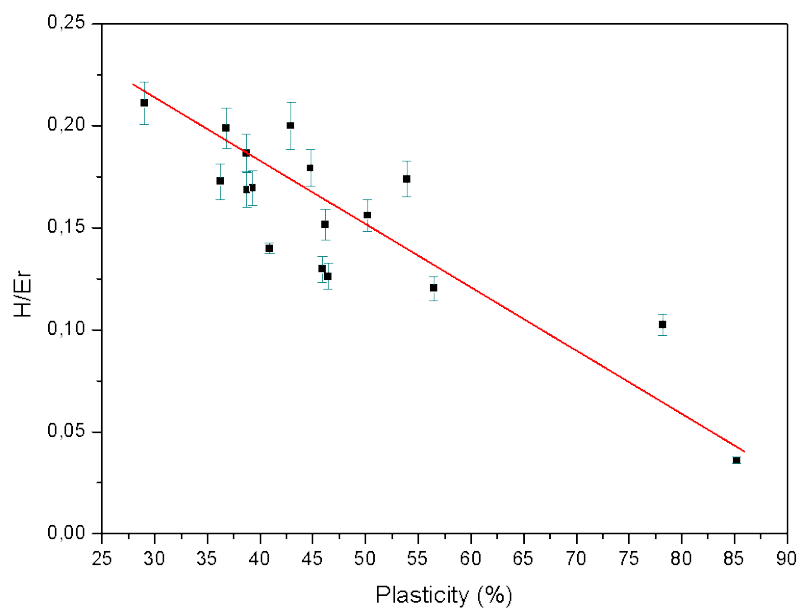
$E_{\text{between}}$ : το ολοκληρωμένο εμβαδόν μεταξύ καμπύλης φόρτισης και αποφόρτισης.





**Σχήμα 11:** Καμπύλη % πλαστικότητας σε συνάρτηση με το επιβαλλόμενο φορτίο

Από την % πλαστικότητα σε συνάρτηση με το επιβαλλόμενο φορτίο προκύπτει ότι για φορτία μικρότερα από περίπου 130μN οι τιμές μειώνονται καθώς αυξάνεται το φορτίο μέχρι να σταθεροποιηθούν γύρω στο 40% για φορτία μεγαλύτερα των 200μN.

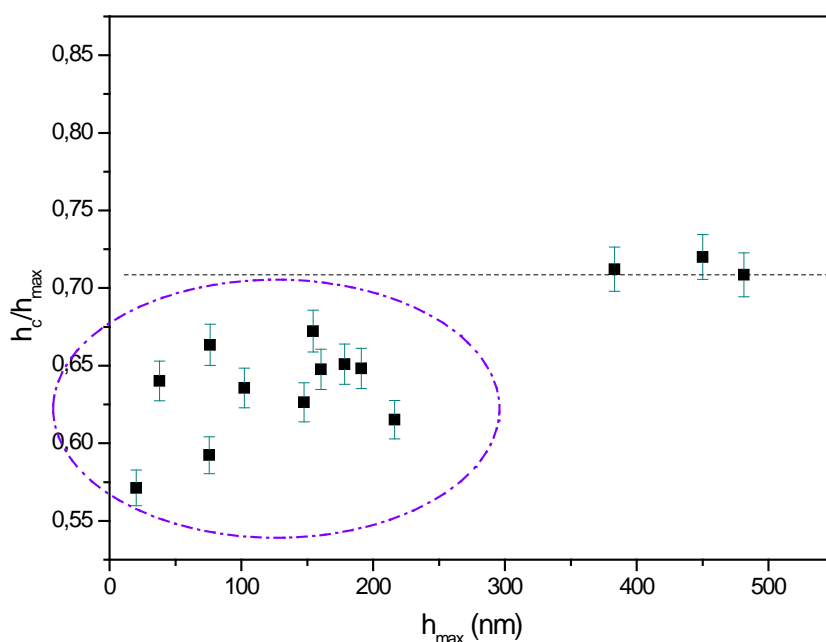


**Σχήμα 12:** Καμπύλη  $H/E_r$  σε συνάρτηση με την % πλαστικότητα

Από το παραπάνω σχήμα προκύπτει ότι για μια δεδομένη ακίδα η σχέση μεταξύ του λόγου  $H/E_r$  και της % πλαστικότητας είναι κατά προσέγγιση γραμμική, επομένως ο λόγος  $H/E_r$  μπορεί να υπολογιστεί από την μέτρηση του  $E_{\text{between}}$  και  $E_{\text{tot}}$  που μπορούν να υπολογιστούν από την ολοκλήρωση των καμπυλών φόρτισης – αποφόρτισης.

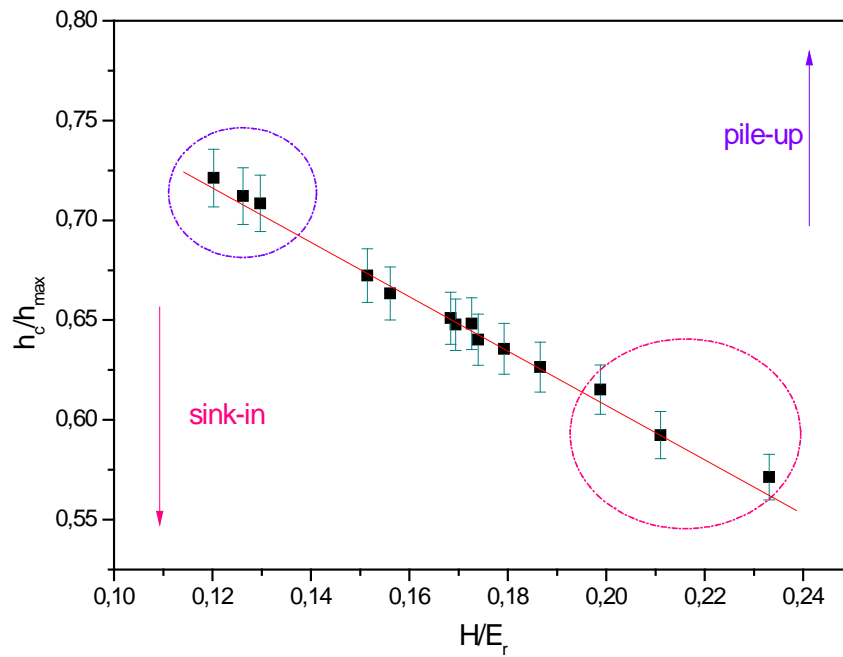
### 3.4.5 ΑΝΑΛΥΣΗ PILE-UP, SINK-IN

Ακολουθούν τα διαγράμματα  $h_c/h_{\text{max}}$  σε συνάρτηση με το  $h_{\text{max}}$  και τον λόγο  $H/E_r$ . Από το πρώτο σχήμα προκύπτει ότι για μικρά βάθη διείδυσης οι τιμές του λόγου  $h_c/h_{\text{max}}$  απομακρύνονται από την μονάδα επομένως στον μηχανισμό αποδόμησης κυριαρχεί το sink-in ειδικά σε βάθη μικρότερα των 200nm [9-10].



**Σχήμα 13:** Γραφική παράσταση του λόγου  $h_c/h_{\text{max}}$  σε συνάρτηση με το μέγιστο βάθος διείδυσης

Στο ίδιο συμπέρασμα καταλήγουμε και από το σχήμα των λόγων  $h_c/h_{\text{max}}$  και  $H/E_r$  αφού οι τιμές του  $h_c/h_{\text{max}}$  απομακρύνονται από την μονάδα για μικρά βάθη διείδυσης (ο λόγος  $h_c/h_{\text{max}}$  μειώνεται καθώς αυξάνεται ο λόγος  $H/E_r$ ).



**Σχήμα 14:** Γραφική παράσταση του λόγου  $h_c/h_{max}$  σε συνάρτηση με τον λόγο  $H/E_r$

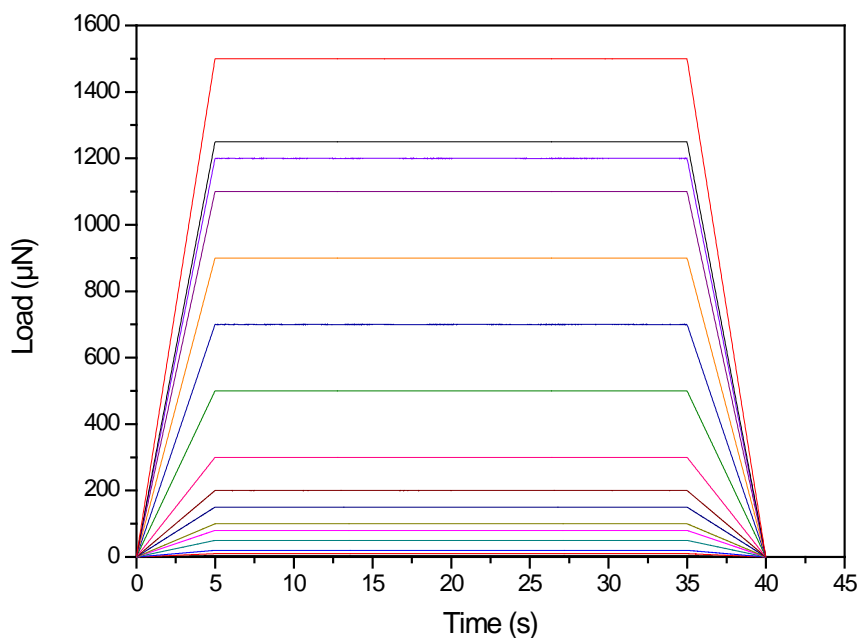
Η σχέση των δύο λόγων  $h_c/h_{max}$  και  $H/E_r$  όπως φαίνεται από το διάγραμμα είναι γραμμική. Οι τιμές που παίρνει ο λόγος  $h_c/h_{max}$  κοντά στην επιφάνεια είναι γύρω στα 0,57 και μπορούμε να πούμε ότι ο μηχανισμός αποδόμησης που κυριαρχεί είναι το sink-in ενώ σε μεγαλύτερα βάθη φτάνει στα 0,73 και κυριαρχεί το pile-up.

### 3.4.6 ΜΕΛΕΤΗ ΕΡΠΥΣΜΟΥ

#### 3.4.6.1 ΚΑΜΠΥΛΕΣ ΦΟΡΤΙΟΥ -ΧΡΟΝΟΥ

Κατά την δεύτερη σειρά μετρήσεων πραγματοποιήθηκε φόρτιση για 5 s, διατήρηση σταθερού φορτίου για 35 s και αποφόρτιση για 5 s. Η μέγιστη τιμή του φορτίου ήταν διαφορετική σε κάθε μέτρηση (5, 10, 20, 50, 80, 100, 150, 200, 300, 500, 700, 900, 1100, 1200, 1250, 1500  $\mu\text{N}$ ).

Παρακάτω παρουσιάζονται οι καμπύλες φορτίου – χρόνου στις οποίες φαίνεται η χρονική εξέλιξη του εφαρμοζόμενου φορτίου.

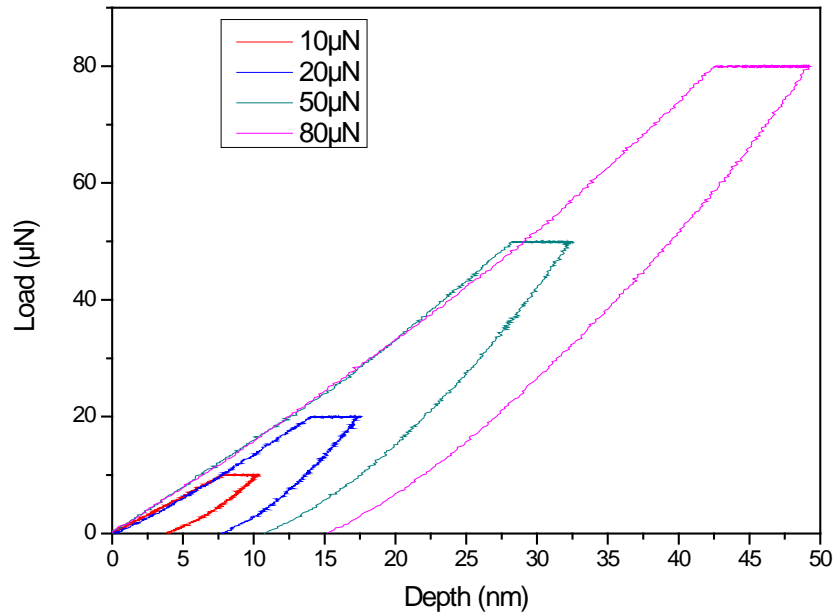


Σχήμα 15: Χρονική εξέλιξη εφαρμοζόμενου φορτίου

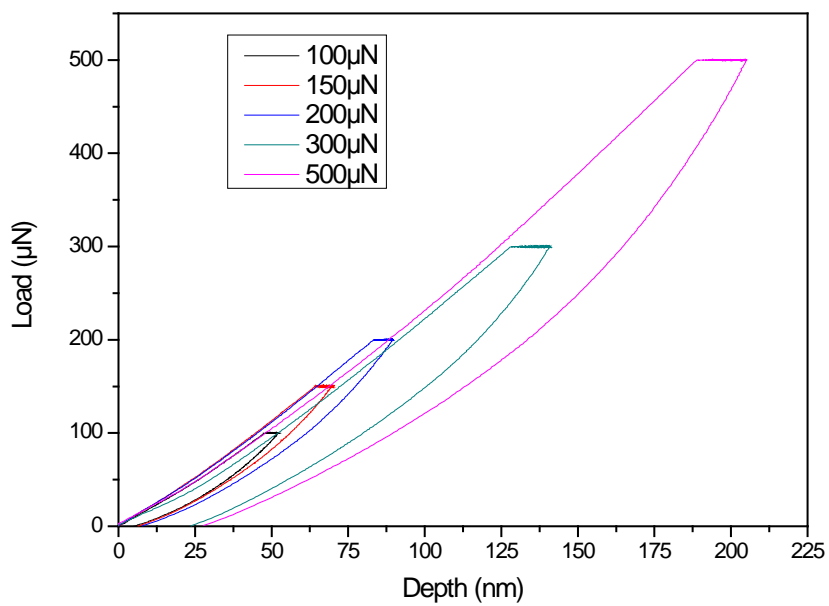
#### 3.4.6.2 ΚΑΜΠΥΛΕΣ ΦΟΡΤΙΣΗΣ – ΑΠΟΦΟΡΤΙΣΗΣ

Στα σχήματα 16, 17 και 18 παρουσιάζονται τυπικές καμπύλες φορτίου – βάθους διείδυσης (καμπύλες φόρτισης - αποφόρτισης) για διαφορετικά μέγιστα φορτία οι οποίες μας δείχνουν πως συμπεριφέρεται το υλικό μας κατά την εφαρμογή φορτίου. Παρατηρούμε ότι οι

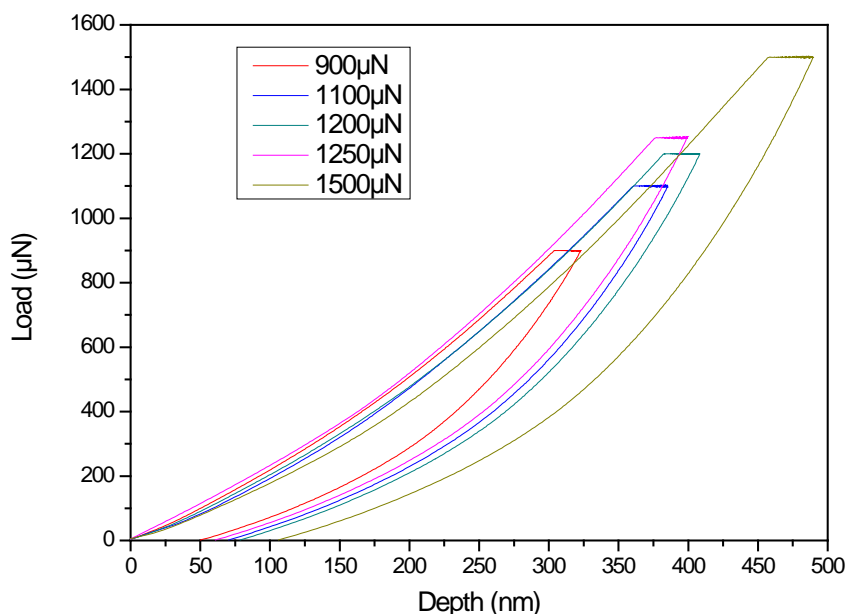
καμπύλες φόρτισης δεν ταυτίζονται με τις καμπύλες αποφόρτισης επομένως το υλικό μας δεν συμπεριφέρεται ελαστικά. Θα ακολουθήσει ανάλυση πλαστικής παραμόρφωσης στη συνέχεια.



**Σχήμα 16:** Πειραματική καμπύλη φόρτισης - αποφόρτισης για μέγιστα φορτία 10-80μN



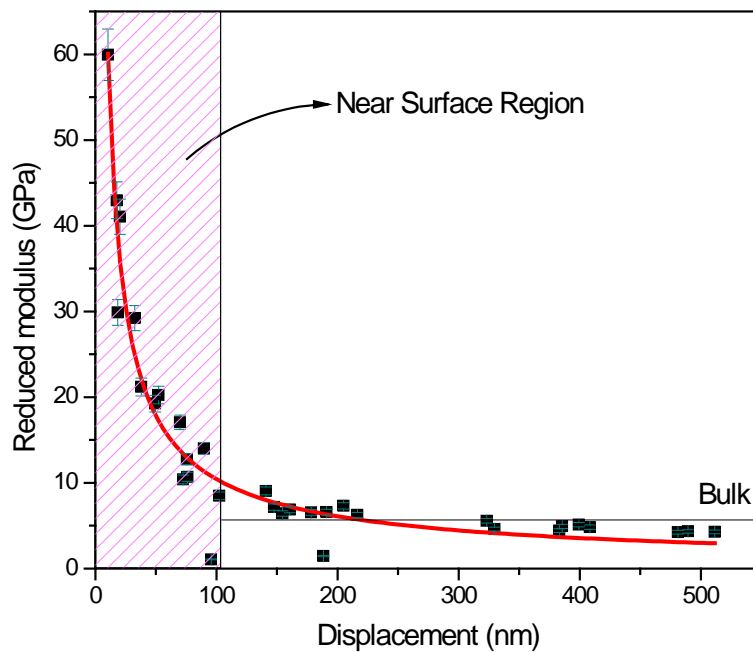
**Σχήμα 17:** Πειραματική καμπύλη φόρτισης - αποφόρτισης για μέγιστα φορτία 100-500μN



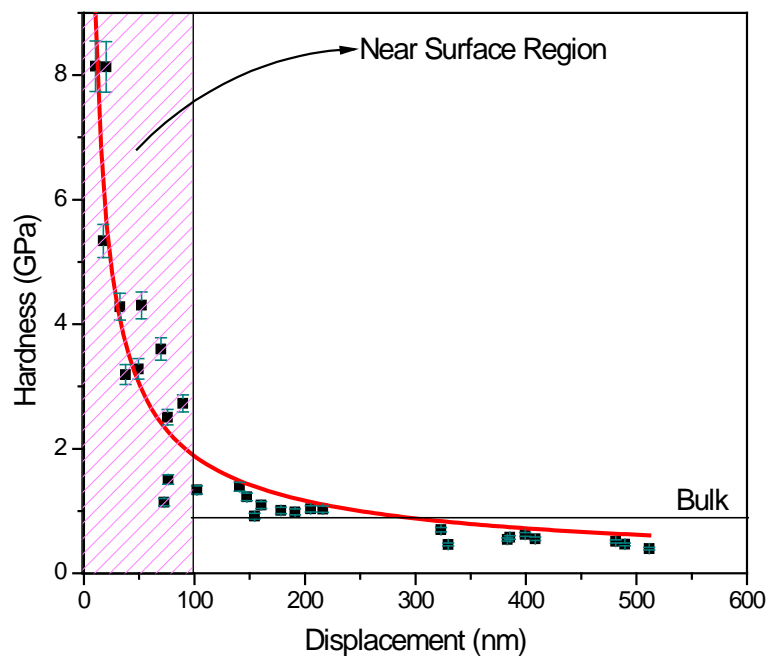
**Σχήμα 18:** Πειραματική καμπύλη φόρτισης - αποφόρτισης για μέγιστα φορτία 700-1500μN

### 3.4.6.3 NANOMΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Στα σχήματα 19 και 20 παρουσιάζονται η σκληρότητα και το μέτρο ελαστικότητας σε συνάρτηση με το βάθος διείσδυσης. Όσο το βάθος διείσδυσης αυξάνεται παρατηρείται μείωση των τιμών μέτρου ελαστικότητας και σκληρότητας. Επομένως το υλικό παρουσιάζει διαφορετικές νανομηχανικές ιδιότητες στην επιφάνεια του και σε μεγαλύτερα βάθη. Η μείωση που παρατηρείται σε μικρά βάθη διείσδυσης πιθανόν να οφείλεται στο φαινόμενο ISE καθώς επίσης και στην πιθανή ύπαρξη  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (κατά την διάρκεια σύνθεσης της μεμβράνης μέρος του υποστρώματος μπορεί να διαλυθεί και να βρεθεί στην επιφάνεια των μεμβρανών). Παρατηρείται ότι στην επιφάνεια το μέτρο ελαστικότητας και η σκληρότητα έχουν τιμές γύρω στα 60GPa και 8GPa αντίστοιχα ενώ σε μεγαλύτερα βάθη σταθεροποιούνται περίπου στα 7GPa και στο 0,8GPa αντίστοιχα. Οι Salvador Eslava et al δημοσίευσαν την μελέτη του για υμένια σιλικαλίτη-1 και υπολόγισαν την σκληρότητα  $0,43(\pm 0,06)$  GPa και το μέτρο ελαστικότητας  $6,3(\pm 1,4)$  GPa [5].

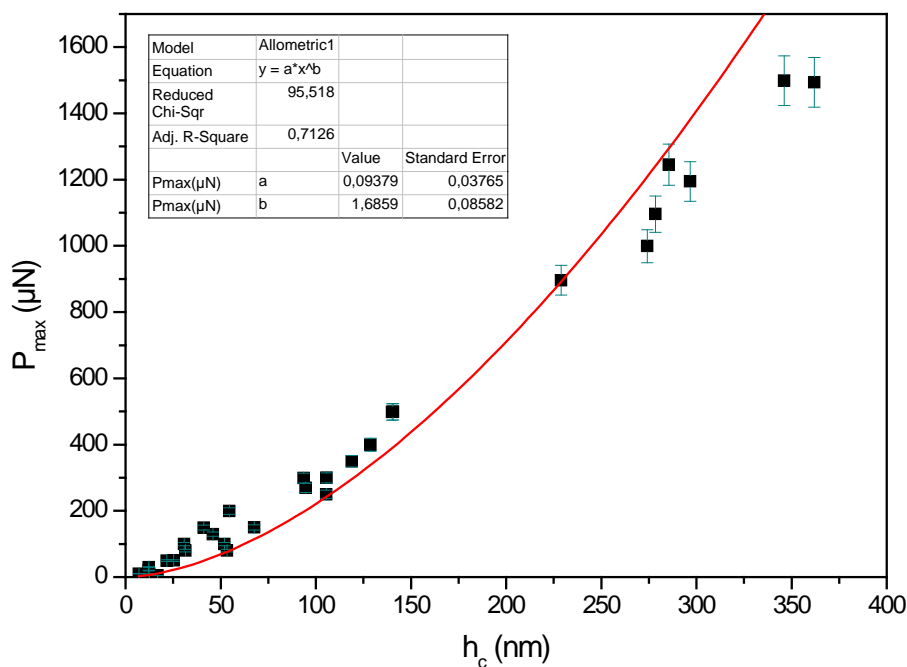


**Σχήμα 19:** Πειραματική καμπύλη μέτρου ελαστικότητας και βάθους διείσδυσης όπου με κόκκινη γραμμή επισημαίνεται η τάση



**Σχήμα 20:** Πειραματική καμπύλη σκληρότητας και βάθους διείσδυσης όπου με κόκκινη γραμμή επισημαίνεται η τάση

Στη συνέχεια εφαρμόστηκε η εμπειρική εξίσωση που περιγράφει το ISE στο νόμο του Meyer και η οποία είναι:  $P_{max} = Ch_c^n$ , όπου C και n είναι σταθερές που προκύπτουν κατευθείαν από την μαθηματική προσομοίωση της πειραματικής καμπύλης. Ειδικότερα ο δείκτης n αναφέρεται πολλές φορές ως δείκτης Meyer και θεωρείται μέτρο του ISE και για n=2 δεν παρατηρείται το φαινόμενο ISE [6].



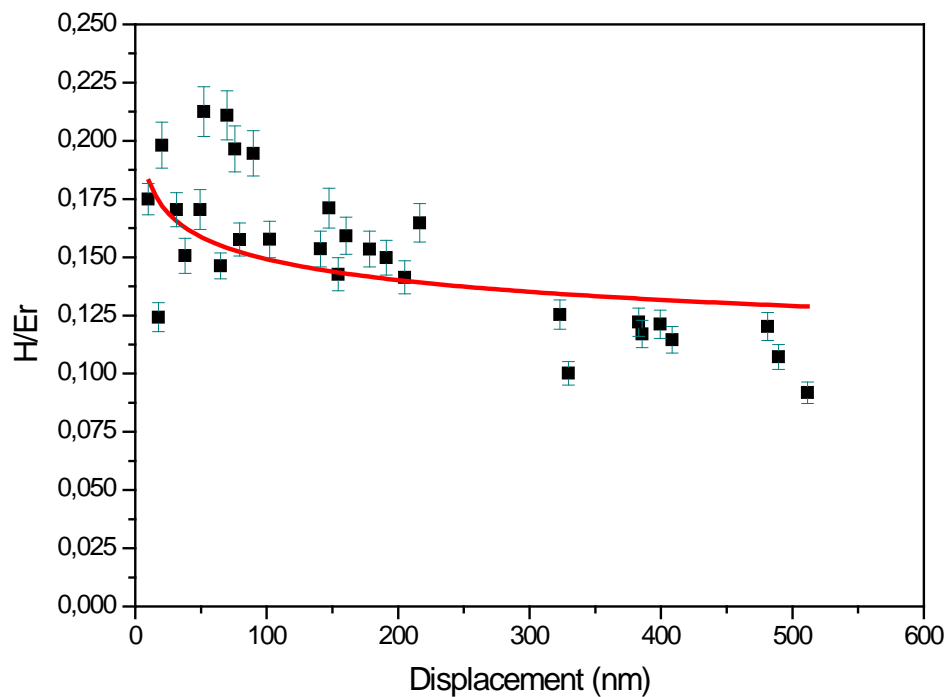
**Σχήμα 21:** Καμπύλη μέγιστου εφαρμοζόμενου φορτίου σε συνάρτηση με τον βάθος επαφής

Από τα πειραματικά δεδομένα και ύστερα από την μαθηματική προσέγγιση προκύπτει ότι  $C=0,09379$  και  $n=1,6859$ . Παρατηρείται ότι ο δείκτης Meyer είναι μικρότερος από 2, επομένως επιβεβαιώνεται η ύπαρξη του φαινομένου ISE κι έτσι εξηγείται η μείωση των τιμών της σκληρότητας και του μέτρου ελαστικότητας καθώς αυξάνεται το βάθος διείσδυσης.

#### 3.4.6.4 ΑΝΑΛΥΣΗ ΛΟΓΩΝ $H/E_r$ ΚΑΙ $H^3/E_r^2$

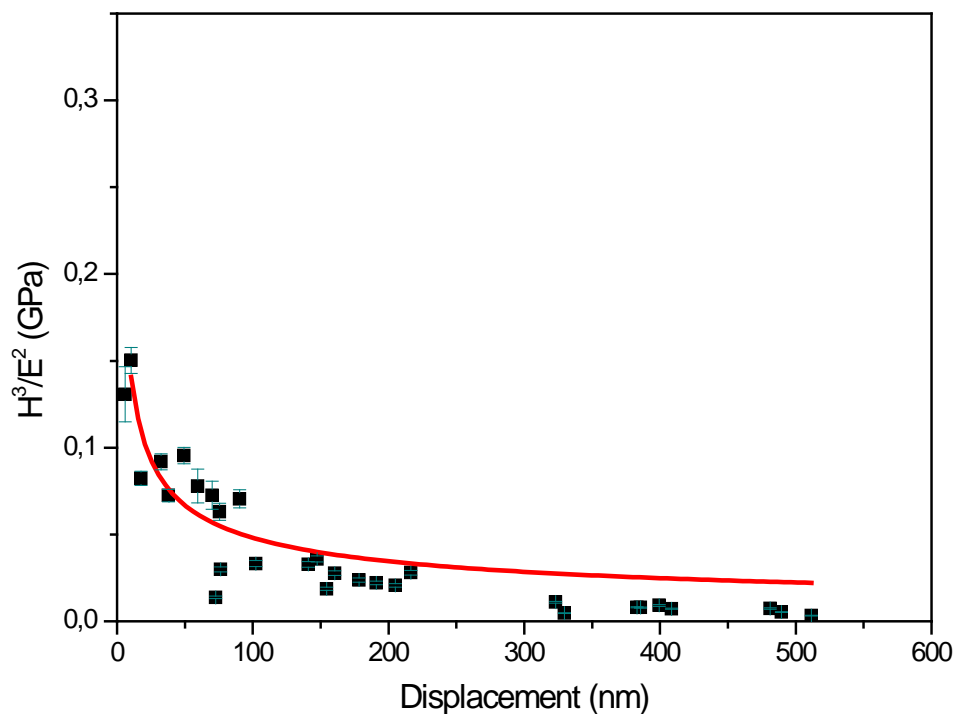
Από την σκληρότητα και το μέτρο ελαστικότητας υπολογίστηκαν οι λόγοι  $H/E_r$  και  $H^3/E_r^2$ . Ο λόγος  $H/E_r$  είναι δείκτης πλαστικότητας, όπως έχει αναφερθεί παραπάνω [7]. Στα σχήματα 22 και 23 φαίνονται οι καμπύλες  $H/E_r$  και  $H^3/E_r^2$  σε συνάρτηση με το βάθος διείσδυσης.





**Σχήμα 22:** Καμπύλη  $H/E_r$  σε συνάρτηση με το βάθος διείσδυσης

Παρατηρείται ότι οι λόγοι  $H/E_r$  μειώνονται καθώς αυξάνεται το βάθος διείσδυσης και περίπου μετά τα 330nm σταθεροποιούνται περίπου στο 0,12. Επομένως συμπεραίνεται ότι στην επιφάνεια του υμενίου έχουμε μεγαλύτερη αντοχή στην φθορά από ότι σε μεγαλύτερα βάθη. Η τιμή συμφωνεί επίσης και με τους Libor Brabec et al που μελέτησαν σιλικαλίτη-1 και υπολόγισαν τον λόγο  $H/E_r$  ίσο με 0,10 [7]. Επίσης οι Lin et al. Βρήκαν τον ίδιο λόγο για τον φερριερίτη ίσο πάλι με 0,10 [8].



**Σχήμα 23:** Καμπύλη  $H^3/E_r^2$  σε συνάρτηση με το βάθος διείσδυσης

Στο ίδιο συμπέρασμα καταλήγουμε και από το διάγραμμα  $H^3/E_r^2$  σε συνάρτηση με το βάθος διείσδυσης. Και εδώ οι τιμές του λόγου  $H^3/E_r^2$  είναι υψηλές πριν τα 100nm, ενώ σταθεροποιούνται μετά τα 320nm γύρω στο 0,01.

Ακολουθεί συγκεντρωτικός πίνακας αριθμητικών αποτελεσμάτων:

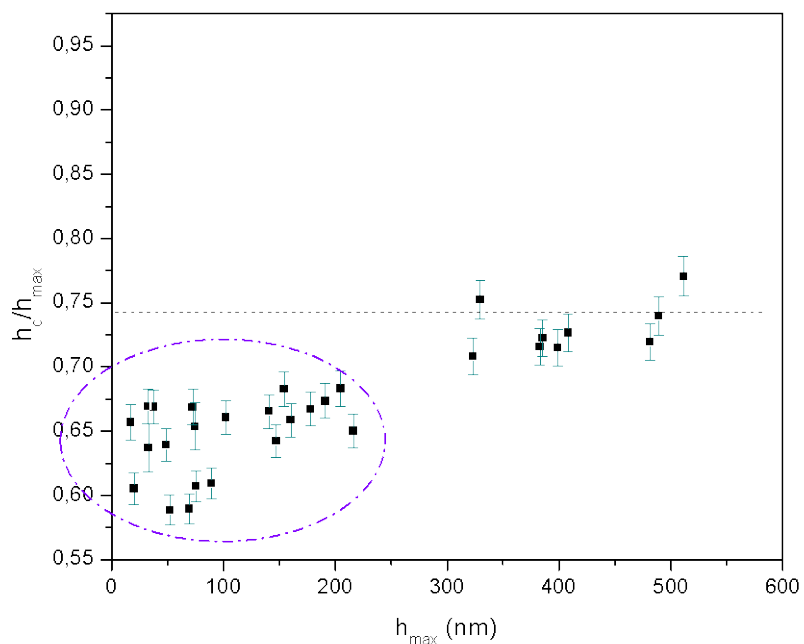
**Πίνακας 2** Συγκεντρωτικά αριθμητικά αποτελέσματα

$F_{max}$ ( $\mu N$ )	$E_r$ (GPa)	$H$ (GPa)	$H/E_r$	$H^3/E_r^2$ (GPa)
5	29,89	0,70	0,02	3,87E-04
10	59,95	8,14	0,17	0,15
20	42,97	5,34	0,12	0,08
50	29,22	4,28	0,17	0,09

80	19,25	3,28	0,17	0,10
100	20,25	4,30	0,21	0,19
150	17,07	3,60	0,21	0,16
200	14,01	2,73	0,19	0,10
300	9,05	1,39	0,15	0,03
500	7,33	1,04	0,14	0,02
700	4,61	0,46	0,10	0,00
900	5,57	0,70	0,13	0,01
1100	4,93	0,58	0,12	0,01
1200	4,83	0,55	0,11	0,01
1250	5,14	0,62	0,12	0,01
1500	4,34	0,47	0,11	0,01

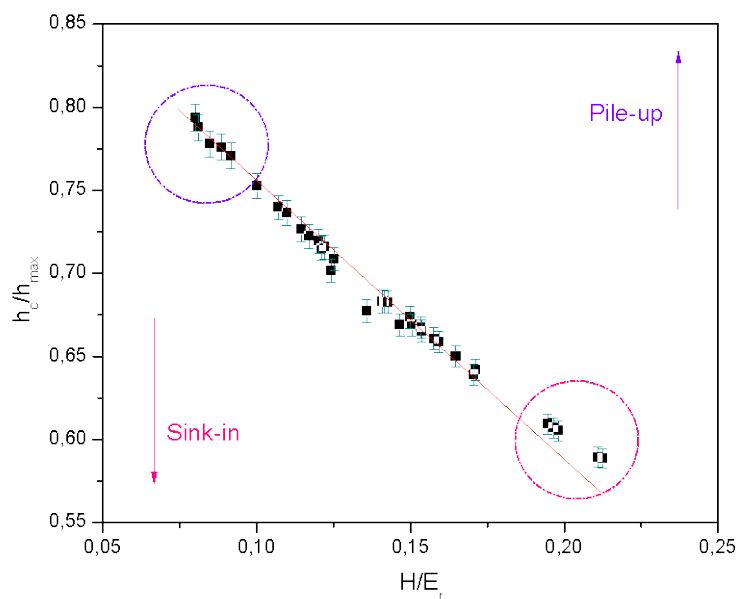
#### 3.4.6.5 ΑΝΑΛΥΣΗ PILE-UP, SINK-IN

Ακολουθούν τα διαγράμματα  $h_c/h_{max}$  σε συνάρτηση με το  $h_{max}$  και τον λόγο  $H/E_r$  αντίστοιχα. Από το πρώτο σχήμα προκύπτει ότι για μικρά βάθη διείδυσης οι τιμές του λόγου  $h_c/h_{max}$  απομακρύνονται από την μονάδα επομένως στον μηχανισμό αποδόμησης κυριαρχεί το sink-in [9-10].



**Σχήμα 24:** Καμπύλη  $h_c/h_{max}$  σε συνάρτηση με το  $h_{max}$

Στο ίδιο συμπέρασμα καταλήγουμε και από το σχήμα των λόγων  $h_c/h_{max}$  και  $H/E_r$  αφού οι τιμές του  $h_c/h_{max}$  απομακρύνονται από την μονάδα για μικρά βάθη διείδυσης(ο λόγος  $h_c/h_{max}$  μειώνεται καθώς αυξάνεται ο λόγος  $H/E_r$ ).

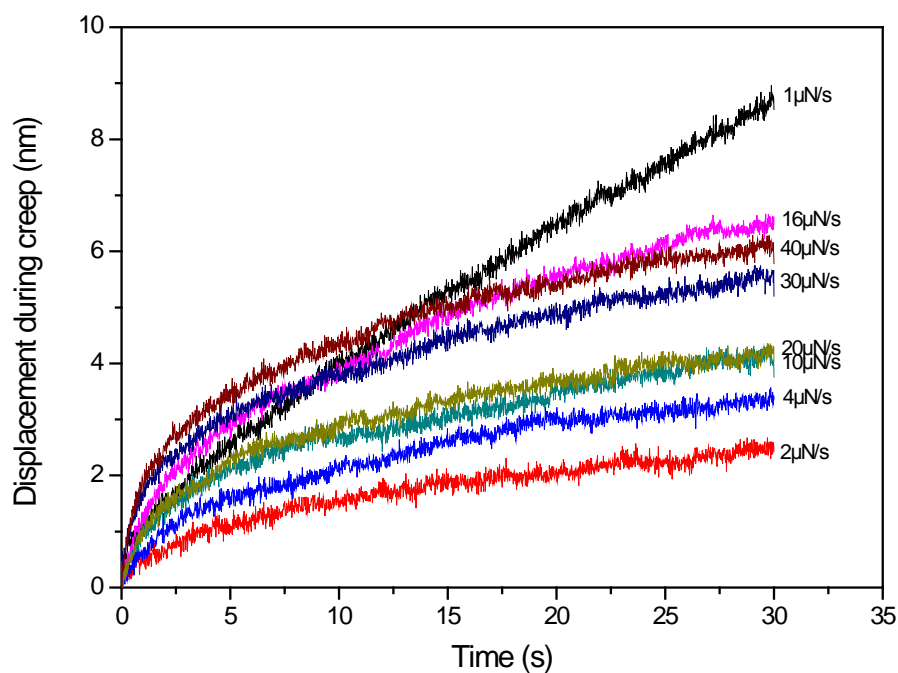


**Σχήμα 25:** Καμπύλη  $h_c/h_{max}$  σε συνάρτηση με το  $H/E_r$

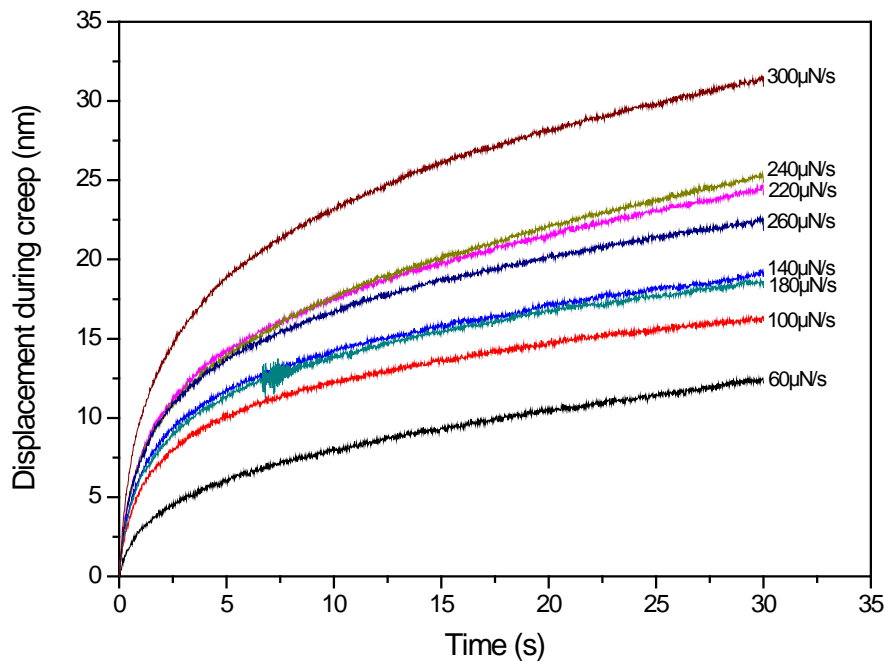
Η σχέση των δύο λόγων  $h_c/h_{max}$  και  $H/E_r$  όπως φαίνεται από το διάγραμμα είναι γραμμική. Οι τιμές που παίρνει ο λόγος  $h_c/h_{max}$  κοντά στην επιφάνεια είναι γύρω στα 0,59 και μπορούμε να πούμε ότι ο μηχανισμός αποδόμησης που κυριαρχεί είναι το sin-in ενώ σε μεγαλύτερα βάθη φτάνει στα 0,78 και κυριαρχεί το pile-up.

### 3.4.6.6 ΧΡΟΝΙΚΗ ΕΞΕΛΙΞΗ ΜΕΤΑΤΟΠΙΣΗΣ ΑΚΙΔΑΣ

Παρακάτω παρουσιάζονται τα διαγράμματα βάθους διείσδυσης τον ερπυσμό – χρόνου.



**Σχήμα 26:** Καμπύλες βάθους διείσδυσης στον ερπυσμό –χρόνου



**Σχήμα 27:** Καμπύλες βάθους διείδυσης στον ερπυσμό – χρόνου.

Από τα διαγράμματα 26 και 27 παρατηρείται ότι όσο πιο μικρός είναι ο ρυθμός φόρτισης τόσο πιο μικρό είναι το πρώτο στάδιο ερπυσμού και τόσο πιο γρήγορη η γραμμικοποίηση. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στο ότι ο ρυθμός παραμόρφωσης, κατά τον χαμηλότερο ρυθμό φόρτισης, είναι ο χαμηλότερος και ο χρόνος που χρειάζεται για να φτάσει στο μέγιστο εφαρμοζόμενο φορτίο στο οποίο θα παραμείνει είναι ο μεγαλύτερος. Επομένως παραμόρφωση ερπυσμού μπορεί να εμφανιστεί και κατά την διάρκεια του χρόνου φόρτισης και στην συνέχεια ο μετέπειτα ερπυσμός, κατά την διάρκεια του χρόνου αναμονής μειώνεται. Επίσης, η υποδομή που δημιουργείται κάτω από την ακίδα λόγω της πίεσης από την διείδυση μπορεί να είναι διαφορετική σε διαφορετικούς ρυθμούς φόρτισης και αυτή η υποδομή θα επηρεάσει σίγουρα την συμπεριφορά ερπυσμού.

Στη συνέχεια έγινε μαθηματική προσαρμογή σε κάθε καμπύλη του διαγράμματος βάθους διείδυσης – χρόνου, με βάση την εξίσωση [6, 11]:

$$h(t) = h_i + \beta(t - t_i)^{1/3} + kt \Rightarrow h(t) - h_i = \beta(t - t_i)^{1/3} + k(t - t_i) + kt_i \Rightarrow$$

$$y = \beta x^{1/3} + kx + c \quad (\text{Εξ 18})$$

που προέκυψε από την βιβλιογραφική ανασκόπηση, όπου  $h_i$ ,  $\beta$ ,  $t_i$  και  $k$  είναι σταθερές που προκύπτουν από την μαθηματική προσομοίωση. Η εξαγωγή των σχέσεων έγινε με την χρήση του matlab και την μέθοδο ελαχίστων τετραγώνων και η εξίσωση που χρησιμοποιήθηκε είναι η εξής:

$$y=C_1x^{1/3}+C_2x \quad (\text{Εξ. 19})$$

Στη συνέχεια παρουσιάζεται το πρόγραμμα matlab καθώς και τα αποτελέσματα που προέκυψαν για τις σταθερές  $C_1$  και  $C_2$  από την μαθηματική προσέγγιση.

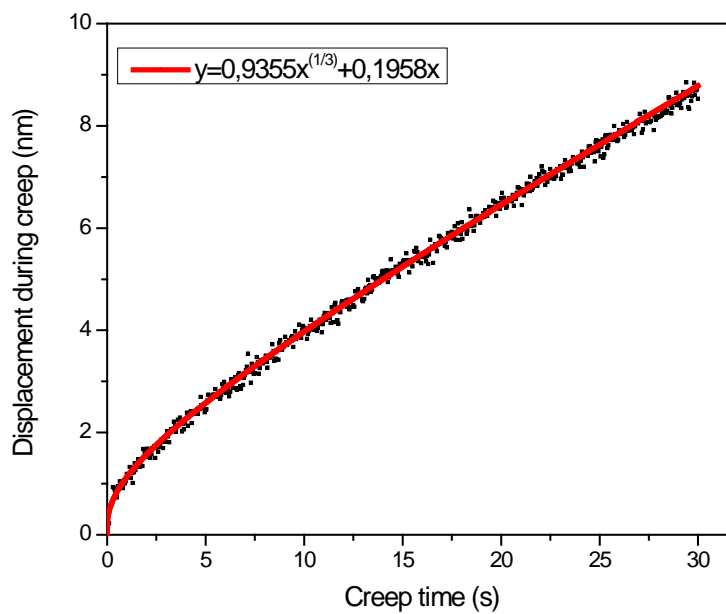
```
x=0:0,05:30;
a=zeros(2,2);
a(1,1)=(x.^(1/3))*(x.^(1/3))';
a(2,2)=(x)*(x)';
a(1,2)=(x.^(1/3))*(x)';
a(2,1)=(x.^(1/3))*(x)';
b=zeros(2,1);
b(1)=(x.^(1/3))*y;
b(2)=(x)*y;
c=a\b
```

**Πίνακας 3:** Αριθμητικά αποτελέσματα από MATLAB

$F_{\max}$ ( $\mu\text{N}$ )	$C_1$	$C_2$
5	0.9355	0.1958
10	0.6030	0.0214
20	0.8395	0.0301
50	1.1219	0.0228
80	1.4762	0.0732

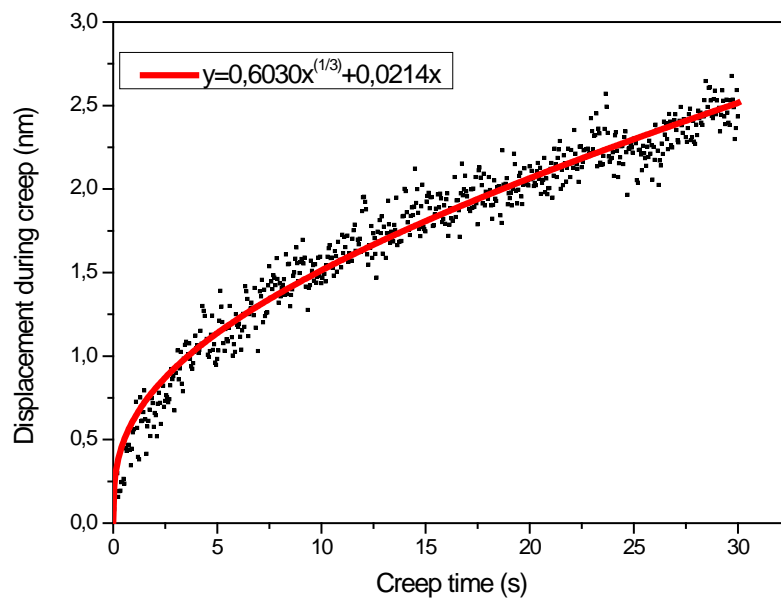
100	1.2523	0.0135
150	1.7498	0.0061
200	2.0290	-0.0030
300	3.3037	0.0746
500	6.0196	-0.0795
700	6.9782	-0.0895
900	6.7413	-0.0773
1100	8.2865	-0.0425
1200	8.0438	0.0144
1250	8.1428	-0.0938
1500	11.1617	-0.1042

Ακολουθούν τα διαγράμματα βάθους διείδυσης και χρόνου όπου με κόκκινη γραμμή επισημαίνεται η μαθηματική προσέγγιση.

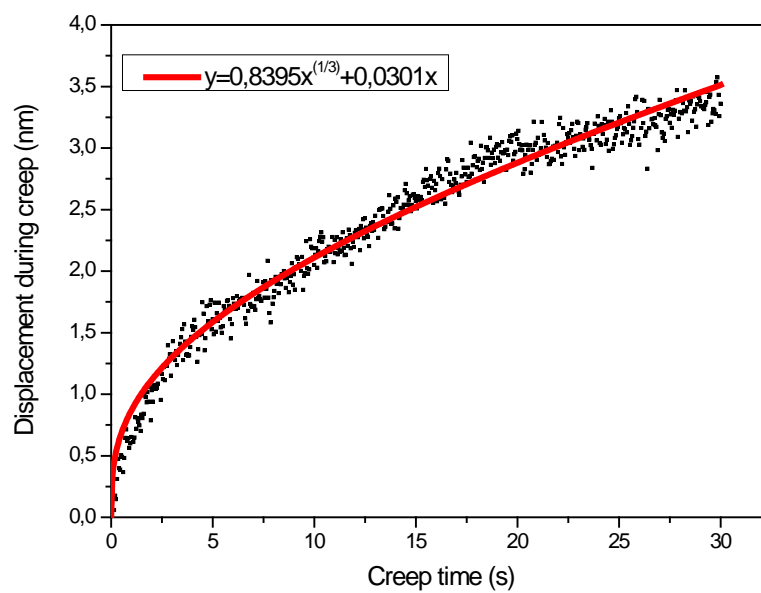


**Σχήμα 28:** Καμπύλη βάθους διείδυσης - χρόνου για μέγιστο φορτίο 5  $\mu\text{N}$  (συνεχόμενη γραμμή: γραμμή προσαρμογής)

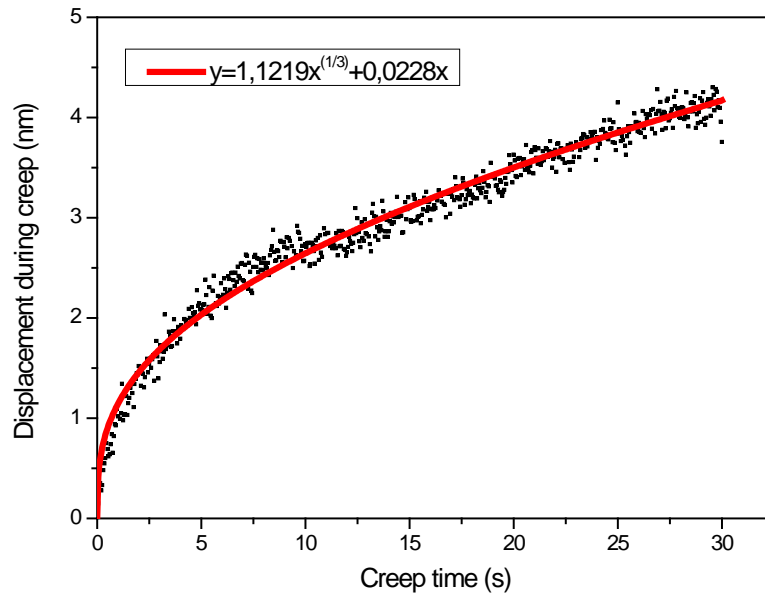




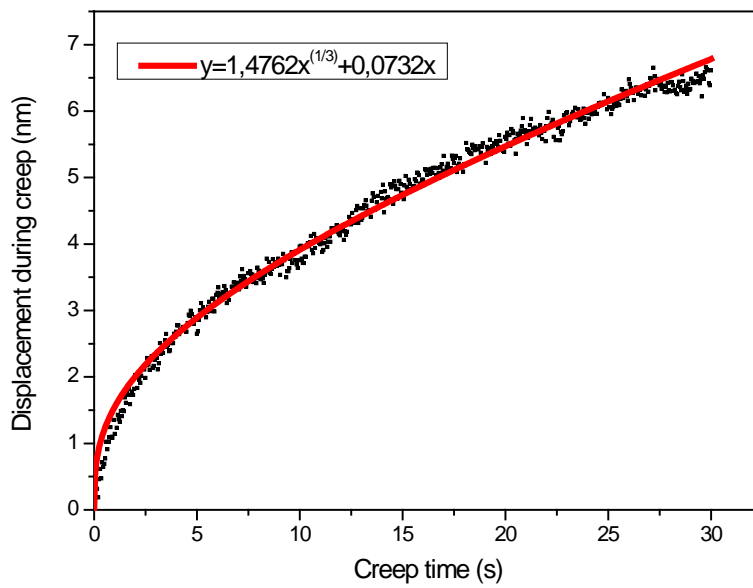
**Σχήμα 29:** Καμπύλη βάθους διείδυσης - χρόνου για μέγιστο φορτίο 10 μN (συνεχόμενη γραμμή: γραμμή προσαρμογής)



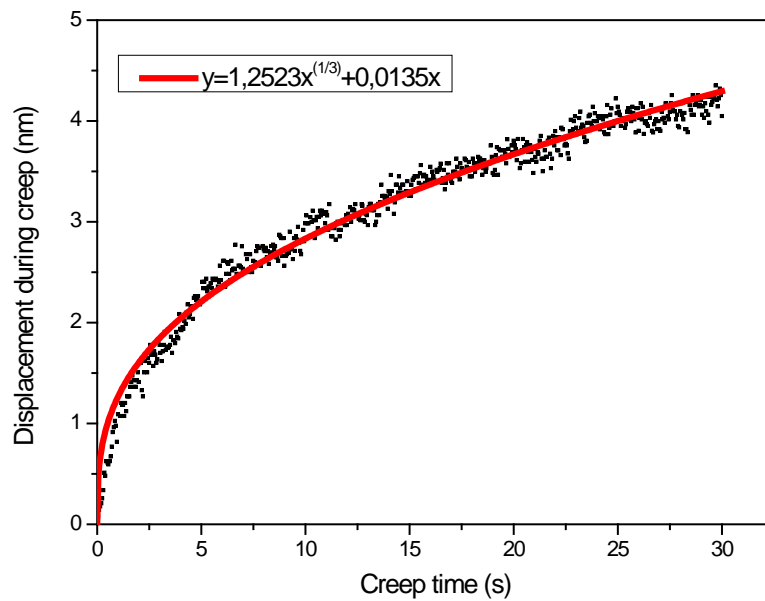
**Σχήμα 30:** Καμπύλη βάθους διείδυσης - χρόνου για μέγιστο φορτίο 20 μN (συνεχόμενη γραμμή: γραμμή προσαρμογής)



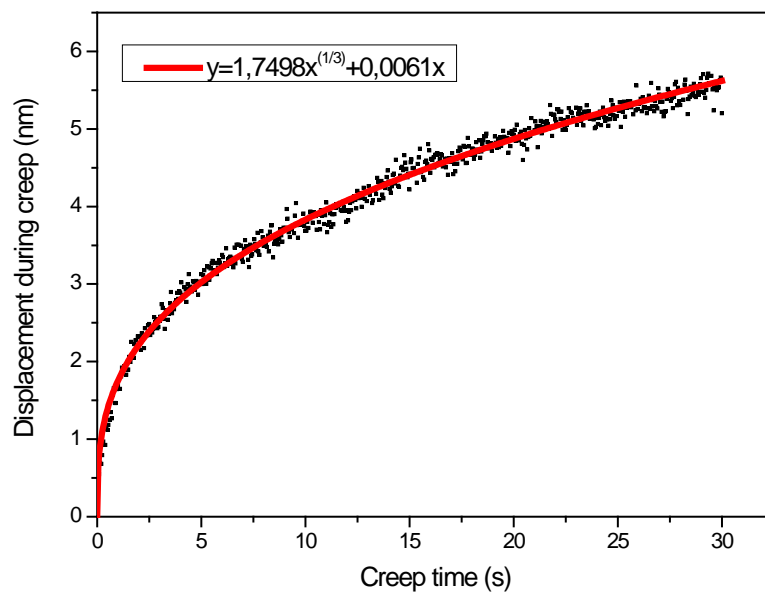
**Σχήμα 26:** Καμπύλη βάθους διείδυσης - χρόνου για μέγιστο φορτίο 50  $\mu\text{N}$  (συνεχόμενη γραμμή: γραμμή προσαρμογής)



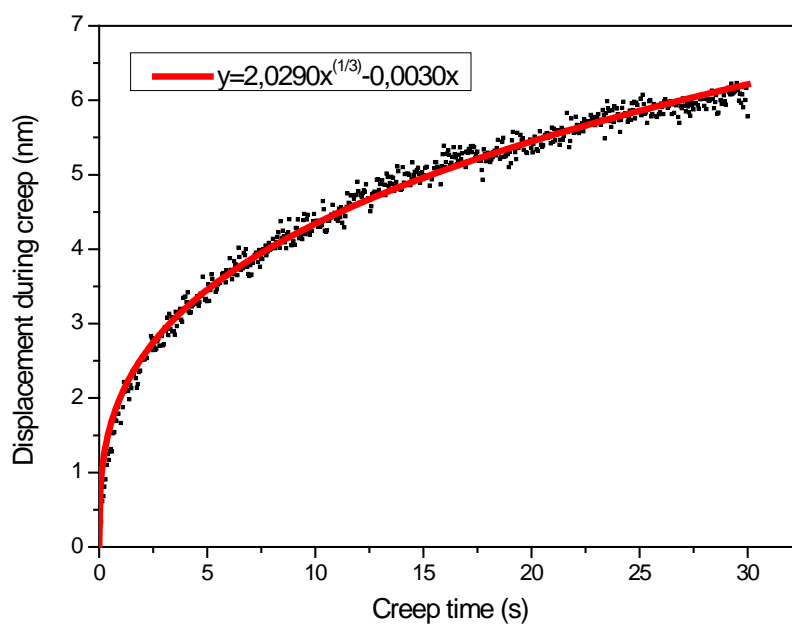
**Σχήμα 27:** Καμπύλη βάθους διείδυσης - χρόνου για μέγιστο φορτίο 80  $\mu\text{N}$  (συνεχόμενη γραμμή: γραμμή προσαρμογής)



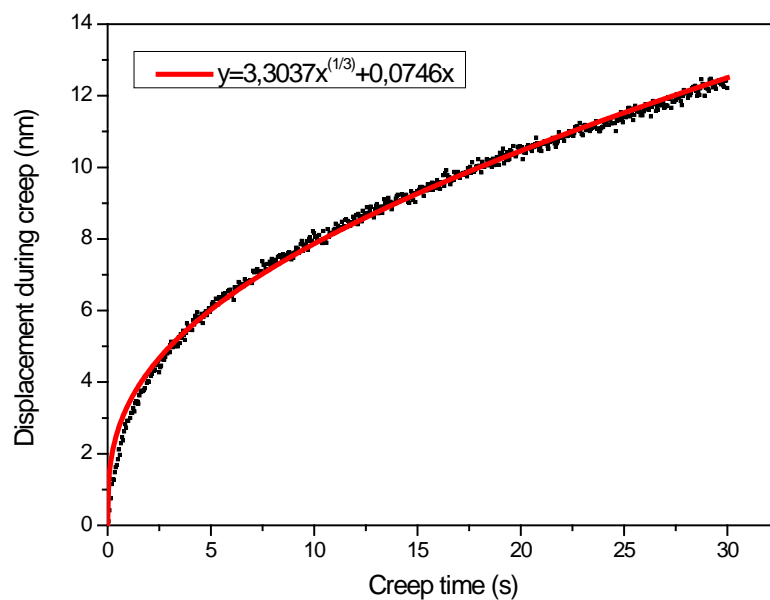
**Σχήμα 28:** Καμπύλη βάθους διείδυσης - χρόνου για μέγιστο φορτίο 100  $\mu\text{N}$  (συνεχόμενη γραμμή: γραμμή προσαρμογής)



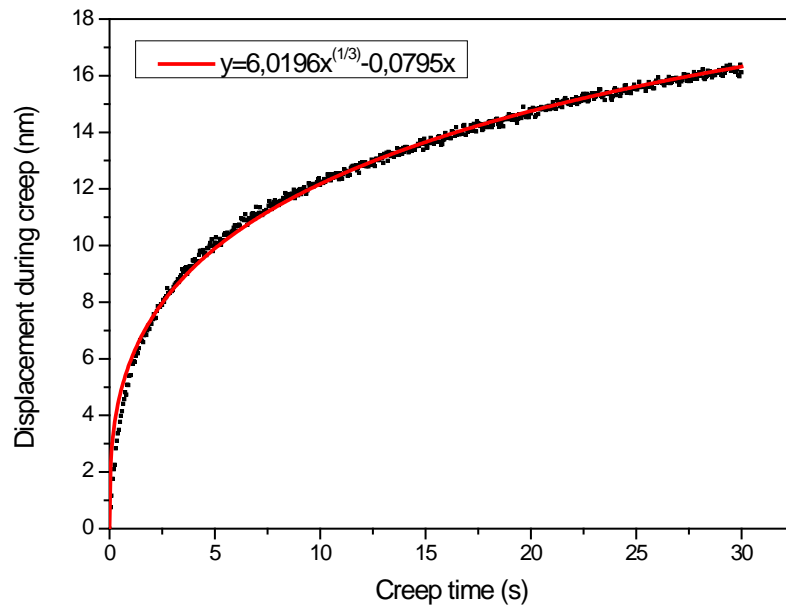
**Σχήμα 29:** Καμπύλη βάθους διείδυσης - χρόνου για μέγιστο φορτίο 150  $\mu\text{N}$  (συνεχόμενη γραμμή: γραμμή προσαρμογής)



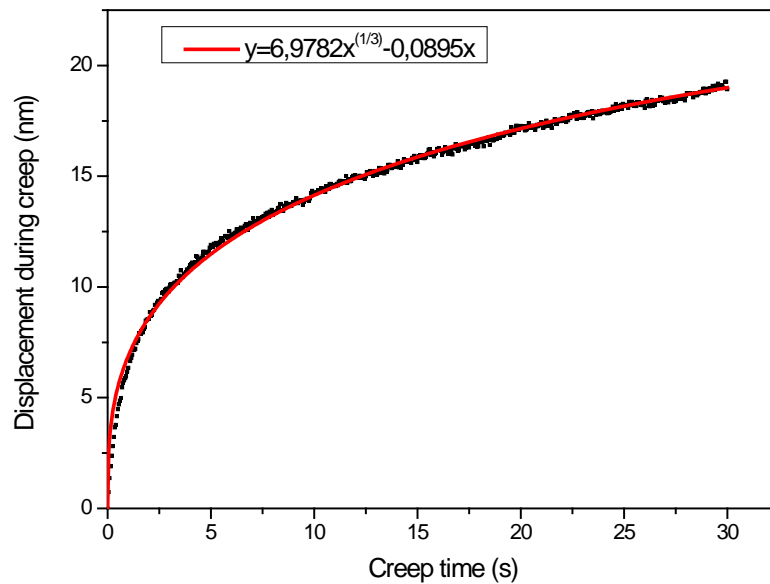
**Σχήμα 30:** Καμπύλη βάθους διείδυσης - χρόνου για μέγιστο φορτίο 200 μN (συνεχόμενη γραμμή: γραμμή προσαρμογής)



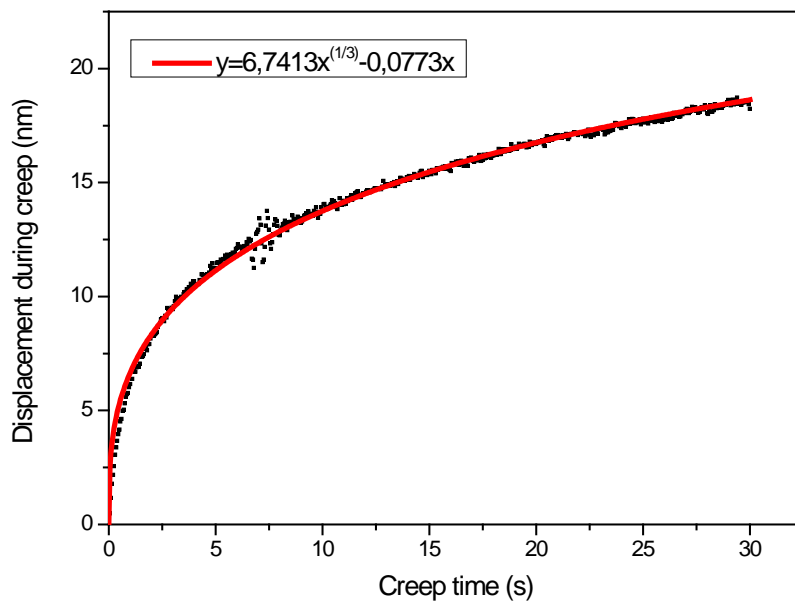
**Σχήμα 31:** Καμπύλη βάθους διείδυσης - χρόνου για μέγιστο φορτίο 300 μN (συνεχόμενη γραμμή: γραμμή προσαρμογής)



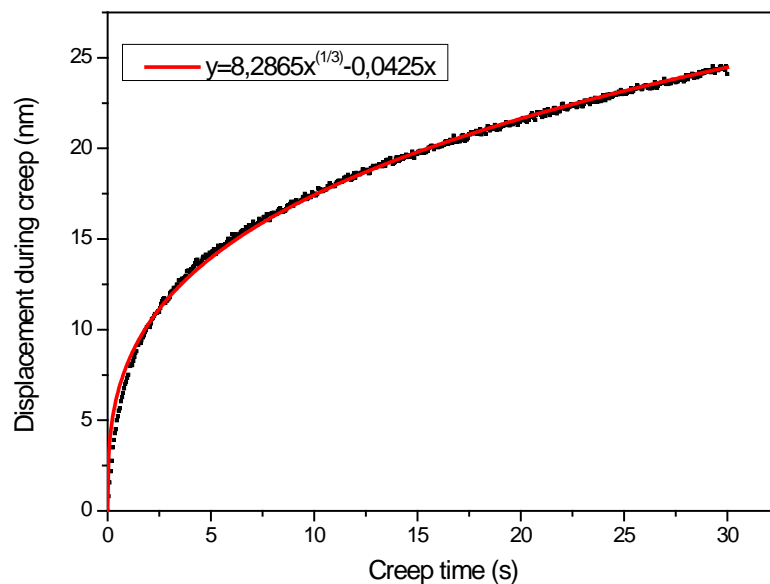
**Σχήμα 32:** Καμπύλη βάθους διείσδυσης - χρόνου για μέγιστο φορτίο 500 μN (συνεχόμενη γραμμή: γραμμή προσαρμογής)



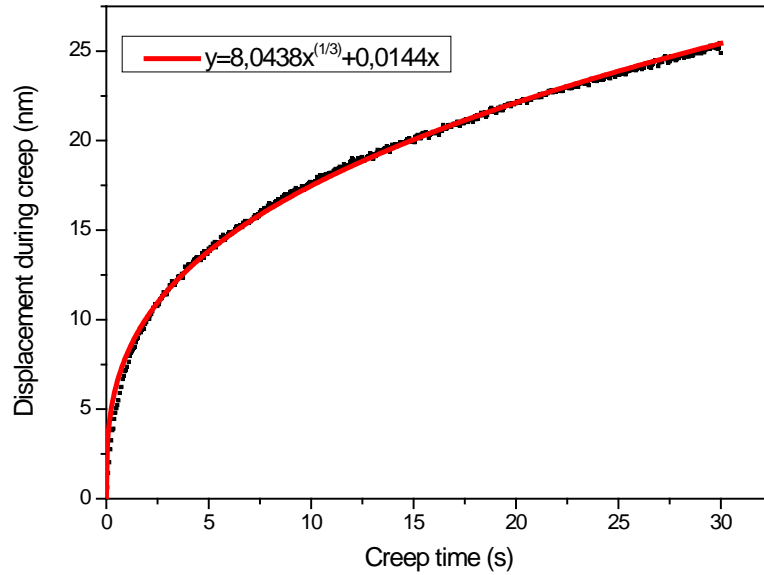
**Σχήμα 33:** Καμπύλη βάθους διείσδυσης - χρόνου για μέγιστο φορτίο 700 μN (συνεχόμενη γραμμή: γραμμή προσαρμογής)



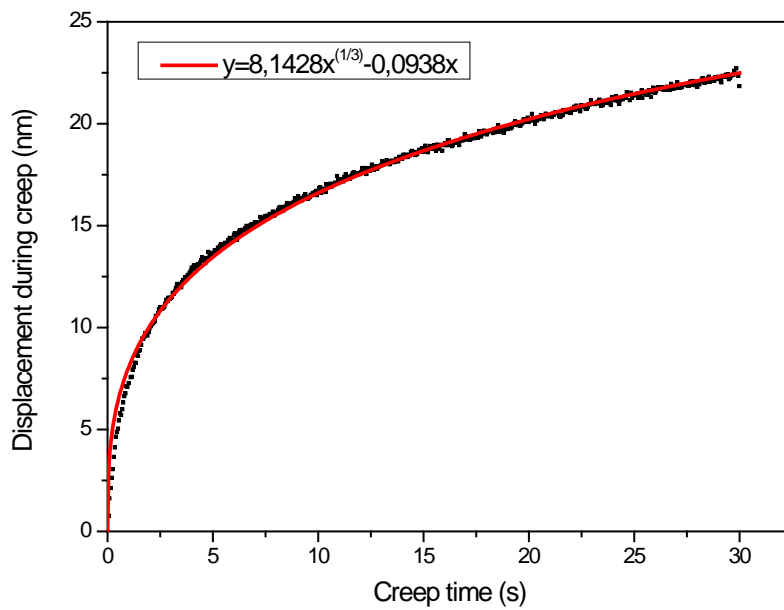
**Σχήμα 34:** Καμπύλη βάθους διείδυσης - χρόνου για μέγιστο φορτίο 900 μN (συνεχόμενη γραμμή: γραμμή προσαρμογής)



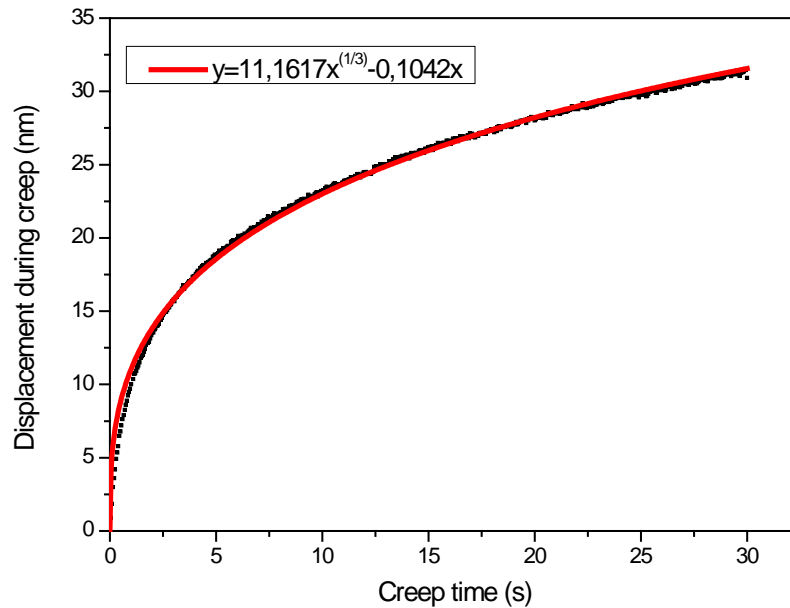
**Σχήμα 35:** Καμπύλη βάθους διείδυσης - χρόνου για μέγιστο φορτίο 1100 μN (συνεχόμενη γραμμή: γραμμή προσαρμογής)



**Σχήμα 36:** Καμπύλη βάθους διείδυσης - χρόνου για μέγιστο φορτίο 1200 μN (συνεχόμενη γραμμή: γραμμή προσαρμογής)



**Σχήμα 37:** Καμπύλη βάθους διείδυσης - χρόνου για μέγιστο φορτίο 1250 μN (συνεχόμενη γραμμή: γραμμή προσαρμογής)



**Σχήμα 38:** Καμπύλη βάθους διείσδυσης - χρόνου για μέγιστο φορτίο 1500  $\mu\text{N}$  (συνεχόμενη γραμμή: γραμμή προσαρμογής)

Από αυτές τις καμπύλες με μοντελοποίηση πεπερασμένων στοιχείων και με την χρήση του ANSYS είναι δυνατός ο υπολογισμός των μεταβλητών τάσεων σύμφωνα με τους Tong Chen et al [12].

Κάποιοι ερευνητές έχουν δείξει ότι οι καμπύλες ερπυσμού στην νανοδιείσδυση μπορούν να αναλυθούν εφαρμόζοντας την εξίσωση του steady-state creep [13]:

$$\dot{\epsilon} = A\sigma^n \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (\text{Εξ. 20})$$

Όπου  $\dot{\epsilon}$ : ο ρυθμός παραμόρφωσης,  $\sigma$ : η τάση,  $A$ : μια σταθερά,  $Q$ : η ενέργεια ενεργοποίησης,  $R$ : η παγκόσμια σταθερά και  $T$ : η απόλυτη θερμοκρασία. Ο όρος  $-\frac{Q}{RT}$  μπορεί να θεωρηθεί σταθερός οπότε η παραπάνω εξίσωση γίνεται:

$$\dot{\epsilon} = C\sigma^n \quad (\text{Εξ. 21})$$

Η τάση θα μπορούσε να αντιπροσωπεύεται από την σκληρότητα Meyer's, η οποία μπορεί να οριστεί σαν την σχέση μεταξύ του μέγιστου φορτίου και της μέγιστης προβλεπόμενης περιοχής κατά την διάρκεια της διείσδυσης:

$$H = \frac{P}{A_p} = m\sigma \quad (\text{Εξ. 22})$$



Για τέλεια ακίδα Berkovich, η επιφάνεια επαφής μπορεί να εκφραστεί ως εξής:

$$A_p = 24.56h^2 \quad (\text{Εξ. 23})$$

Όπου το h: το στιγμιαίο βάθος διείσδυσης το οποίο υπολογίζεται απευθείας από τα πειραματικά δεδομένα της νανοδιείσδυσης.

Σύμφωνα με την γεωμετρία της ακίδας Berkovich, ο ρυθμός παραμόρφωσης μπορεί να εκφραστεί ως:

$$\dot{\epsilon} = \frac{1}{h} \frac{dh}{dt} \quad (\text{Εξ. 24})$$

Συνδυάζοντας τις εξισώσεις 21, 22 και 24 οι εκθέτες τάσεων μπορούν να υπολογιστούν από την σχέση:

$$n = \frac{d(\ln \dot{\epsilon})}{d(\ln H)} \quad (\text{Εξ. 25})$$

Γενικά οι εκθέτες τάσεων συνδέουν τον ρυθμό παραμόρφωσης κάτω από την ακίδα με την μέση τάση.

### 3.5 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΕΚΘΕΤΩΝ ΤΑΣΕΩΝ

Παραγωγίζοντας κάθε μαθηματική σχέση που προέκυψε από την μαθηματική προσομοίωση των διαγραμμάτων βάθους διείσδυσης – χρόνου ( $h=f(t)$ ) προκύπτουν οι εξής σχέσεις:

Για μέγιστο φορτίο 5  $\mu\text{N}$ :

$$y = 0,9355x^{1/3} + 0,1958x \Rightarrow \dot{y} = 0,3118x^{-2/3} + 0,1958 \quad (\text{Εξ. 26})$$

Για μέγιστο φορτίο 10  $\mu\text{N}$ :

$$y = 0,6030x^{1/3} + 0,0214x \Rightarrow \dot{y} = 0,201x^{-2/3} + 0,0214 \quad (\text{Εξ. 27})$$

Για μέγιστο φορτίο 20  $\mu\text{N}$ :

$$y = 0,8395x^{1/3} + 0,0301x \Rightarrow \dot{y} = 0,2798x^{-2/3} + 0,0301 \quad (\text{Εξ. 28})$$

Για μέγιστο φορτίο 50  $\mu\text{N}$ :

$$y = 1,1219x^{1/3} + 0,0228x \Rightarrow \dot{y} = 0,3740x^{-2/3} + 0,0228 \quad (\text{Εξ. 29})$$

Για μέγιστο φορτίο 80  $\mu\text{N}$ :

$$y = 1,4762x^{1/3} + 0,0732x \Rightarrow \dot{y} = 0,4921x^{-2/3} + 0,0732 \quad (\text{Εξ. 30})$$

Για μέγιστο φορτίο 100  $\mu\text{N}$ :

$$y = 1,2523x^{1/3} + 0,0135x \Rightarrow \dot{y} = 0,4174x^{-2/3} + 0,0135 \quad (\text{Εξ. 31})$$

Για μέγιστο φορτίο 150  $\mu\text{N}$ :

$$y = 1,7498x^{1/3} + 0,0061x \Rightarrow \dot{y} = 0,5833x^{-2/3} + 0,0061 \quad (\text{Εξ. 32})$$

Για μέγιστο φορτίο 200  $\mu\text{N}$ :

$$y = 2,0290x^{1/3} - 0,0030x \Rightarrow \dot{y} = 0,6763x^{-2/3} - 0,0030 \quad (\text{Εξ. 33})$$

Για μέγιστο φορτίο 300  $\mu\text{N}$ :

$$y = 3,3037x^{1/3} + 0,0746x \Rightarrow \dot{y} = 1,1012x^{-2/3} + 0,0746 \quad (\text{Εξ. 34})$$

Για μέγιστο φορτίο 500  $\mu\text{N}$ :

$$y = 6,0196x^{1/3} - 0,0795x \Rightarrow \dot{y} = 2,0065x^{-2/3} - 0,0795 \quad (\text{Εξ. 35})$$

Για μέγιστο φορτίο 700  $\mu\text{N}$ :

$$y = 6,9782x^{1/3} - 0,0895x \Rightarrow \dot{y} = 2,3261x^{-2/3} - 0,0895 \quad (\text{Εξ. 36})$$

Για μέγιστο φορτίο 900  $\mu\text{N}$ :

$$y = 6,7413x^{1/3} - 0,0773x \Rightarrow \dot{y} = 2,2471x^{-2/3} - 0,0773 \quad (\text{Εξ. 37})$$

Για μέγιστο φορτίο 1100  $\mu\text{N}$ :

$$y = 8,2865x^{1/3} - 0,0425x \Rightarrow \dot{y} = 2,7622x^{-2/3} - 0,0425 \quad (\text{Εξ. 38})$$

Για μέγιστο φορτίο 1200  $\mu\text{N}$ :

$$y = 8,0438x^{1/3} + 0,0144x \Rightarrow \dot{y} = 2,6813x^{-2/3} + 0,0144 \quad (\text{Εξ. 39})$$

Για μέγιστο φορτίο 1250  $\mu\text{N}$ :

$$y = 8,1428x^{1/3} - 0,0938x \Rightarrow \dot{y} = 2,7143x^{-2/3} - 0,0938 \quad (\text{Εξ. 40})$$

Για μέγιστο φορτίο 1500  $\mu\text{N}$ :

$$y = 11,1617x^{1/3} - 0,1042x \Rightarrow \dot{y} = 3,7206x^{-2/3} - 0,1042 \quad (\text{Εξ. 41})$$

Στην συνέχεια υπολογίζεται ο ρυθμός παραμόρφωσης και η τάση ενδεικτικά για κάποια από τα μέγιστα φορτία από τις σχέσεις:

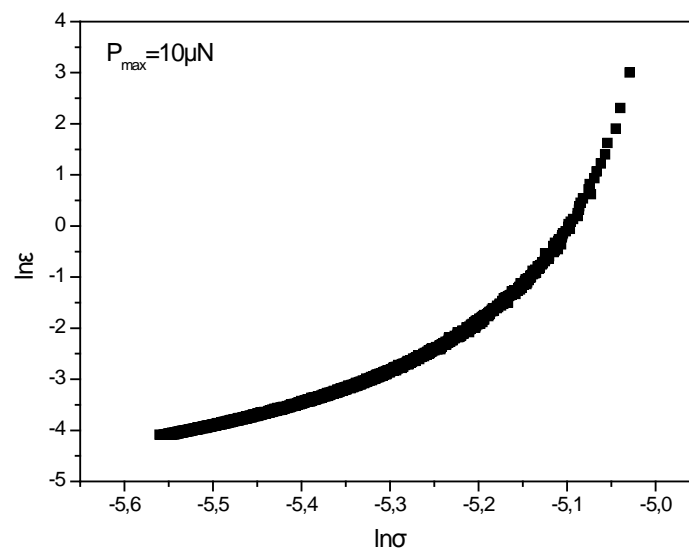
$$\dot{\epsilon} = \frac{\dot{y}}{y} \quad (\text{Εξ. 42})$$

$$\sigma = \frac{P}{A_P} = \frac{P}{24,56 h^2(t)} \quad (\text{Εξ. 43})$$

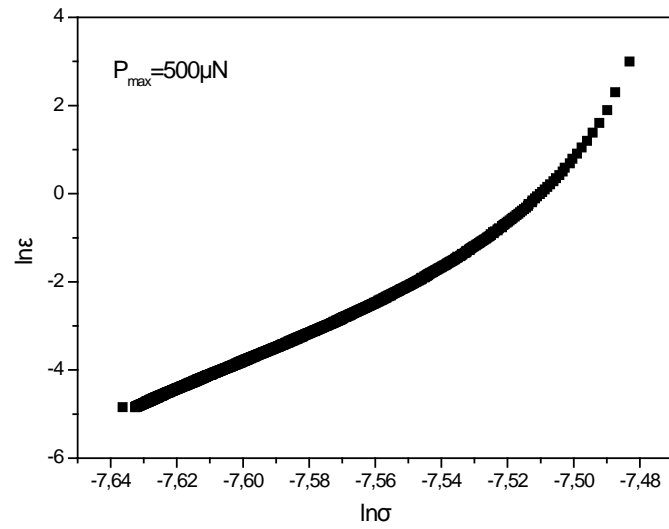
Λαμβάνονται οι αντίστοιχες καμπύλες του ρυθμού παραμόρφωσης σε συνάρτηση με την τάση και από την κλίση τους υπολογίζεται ο εκθέτης τάσης με βάση τον τύπο:

$$n = \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\sigma_1 - \sigma_2} \quad (\text{Εξ. 44})$$

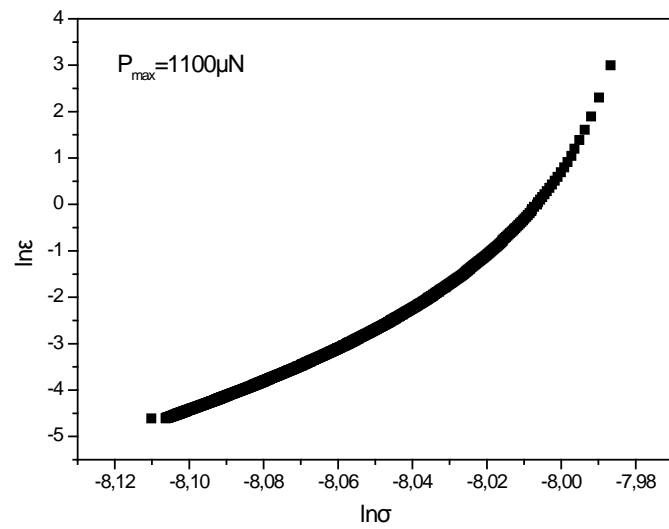
Ενδεικτικά, ακολουθούν κάποιες από αυτές τις καμπύλες και στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται μερικοί από τους εκθέτες τάσης για τα αντίστοιχα μέγιστα φορτία.



**Σχήμα 44:** Καμπύλη ρυθμού παραμόρφωσης σε συνάρτηση με την τάση για μέγιστο φορτίο 10μN.



Σχήμα 45: Καμπύλη ρυθμού παραμόρφωσης σε συνάρτηση με την τάση για μέγιστο φορτίο 500μN.

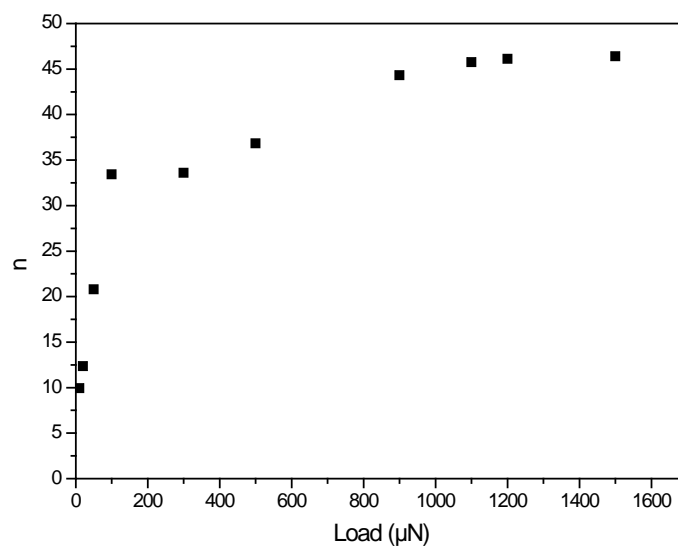


Σχήμα 46: Καμπύλη ρυθμού παραμόρφωσης σε συνάρτηση με την τάση για μέγιστο φορτίο 1100μN.

Πίνακας 4: Εκθέτες τάσης

Load ( $\mu\text{N}$ )	n
10	9,92
20	12,34
50	20,79
100	33,43
300	33,59
500	36,83
900	44,33
1100	45,76
1200	46,12
1500	46,39

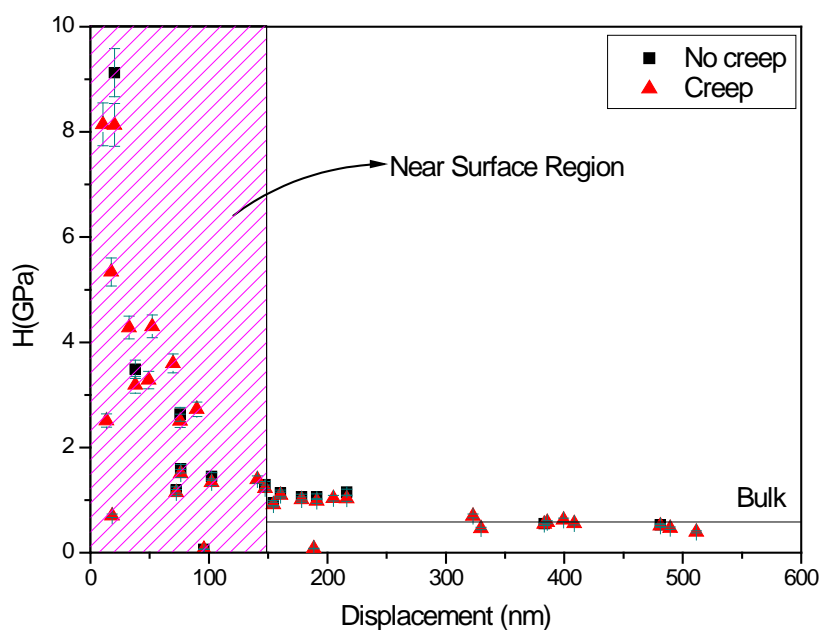
Παρακάτω παρουσιάζεται το διάγραμμα των εκθετών τάσης σε συνάρτηση με το μέγιστο εφαρμοζόμενο φορτίο.



Σχήμα 47: Καμπύλη εκθετών τάσης σε συνάρτηση με το μέγιστο εφαρμοζόμενο φορτίο

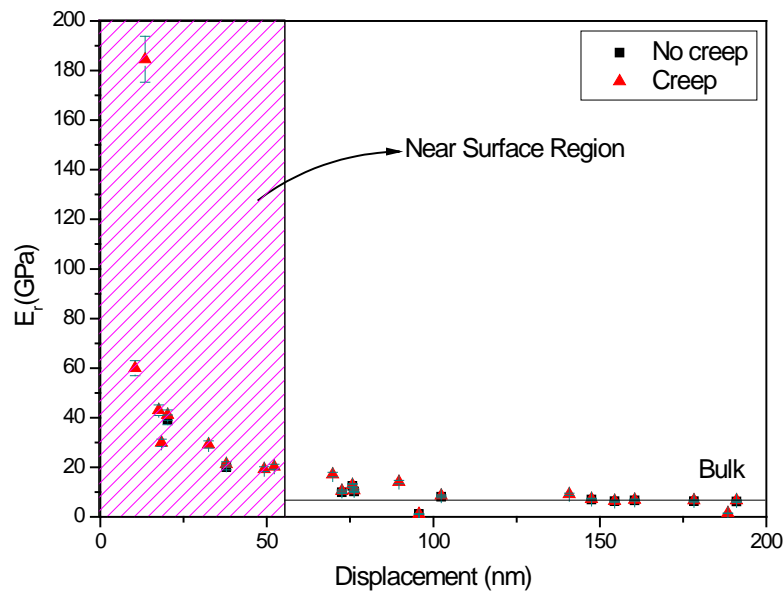
### 3.6 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΜΕ ΚΑΙ ΧΩΡΙΣ ΕΡΠΥΣΜΟ

Μελετώντας τις νανομηχανικές ιδιότητες της μεμβράνης από τα πειραματικά δεδομένα έτσι όπως αυτά προκύπτουν από τις περιπτώσεις με και χωρίς creep, στα σχήματα 48 και 49 παρουσιάζονται η σκληρότητα και το μέτρο ελαστικότητας σε συνάρτηση με το βάθος διείσδυσης και για την νανοδιείσδυση με creep και χωρίς creep. Και στις δύο περιπτώσεις η συμπεριφορά του υλικού είναι παρεμφερής. Όσο το βάθος διείσδυσης αυξάνεται παρατηρείται μείωση των τιμών μέτρου ελαστικότητας και σκληρότητας. Όπως έχει αναφερθεί και παραπάνω η μείωση που παρατηρείται σε μικρά βάθη διείσδυσης πιθανόν να οφείλεται στο φαινόμενο ISE καθώς επίσης και στην πιθανή ύπαρξη  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



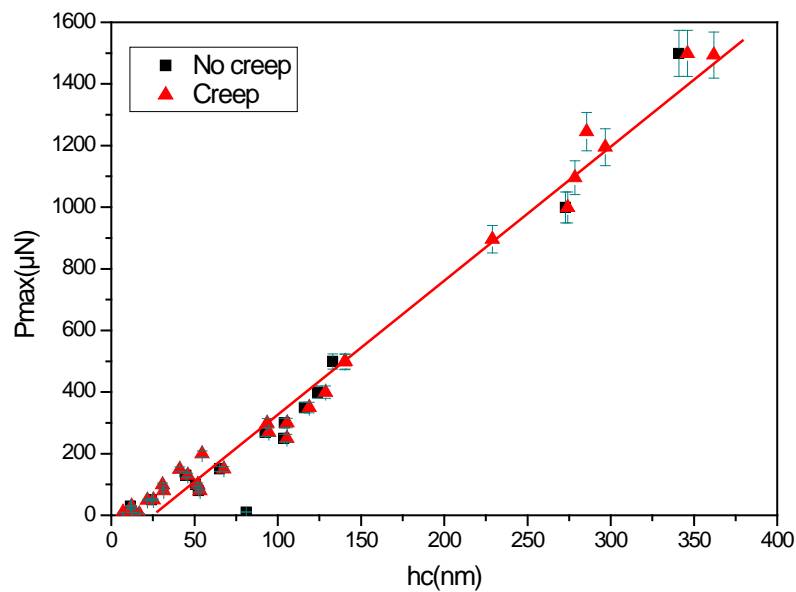
**Σχήμα 48:** Σκληρότητα σε συνάρτηση με βάθος διείσδυσης στις περιπτώσεις με και χωρίς creep

Στα πρώτα 100nm παρατηρείται μείωση της σκληρότητας και στις δύο περιπτώσεις και στην συνέχεια σταθεροποιείται γύρω στα 0,9 GPa. Επομένως παρατηρείται ότι η τιμή της σκληρότητας δεν επηρεάζεται από το αν υπάρχει χρόνος παραμονής στο μέγιστο φορτίο ή όχι.



**Σχήμα 49:** Μέτρο σκληρότητας σε συνάρτηση με το βάθος διείσδυσης στις περιπτώσεις με ή χωρίς creep.

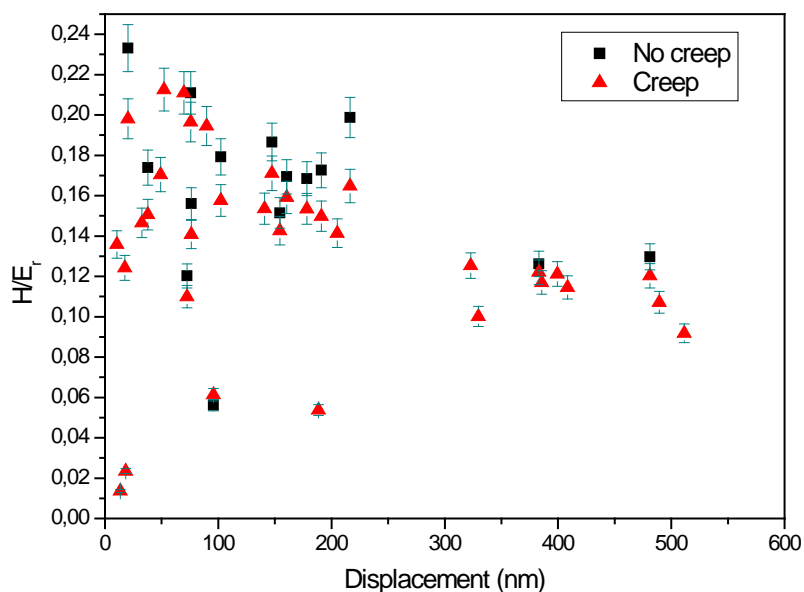
Όσον αφορά στο μέτρο ελαστικότητας κοντά στην επιφάνεια παρατηρείται μείωση των τιμών και μετά τα 100nm περίπου σταθεροποιείται στα 11GPa και στις δύο περιπτώσεις. Επομένως παρατηρείται ότι το μέτρο ελαστικότητας δεν επηρεάζεται από αν υπάρχει χρόνος παραμονής στο μέγιστο φορτίο ή όχι.



**Σχήμα 50:** Μέγιστο εφαρμοζόμενο φορτίο σε συνάρτηση με το βάθος επαφής

Από το σχήμα 50 φαίνεται ότι το φαινόμενο ISE και για τις δύο περιπτώσεις είναι παρόμοιο και δεν επηρεάζεται από το πόσο θα διατηρηθεί το εφαρμοζόμενο μέγιστο φορτίο.

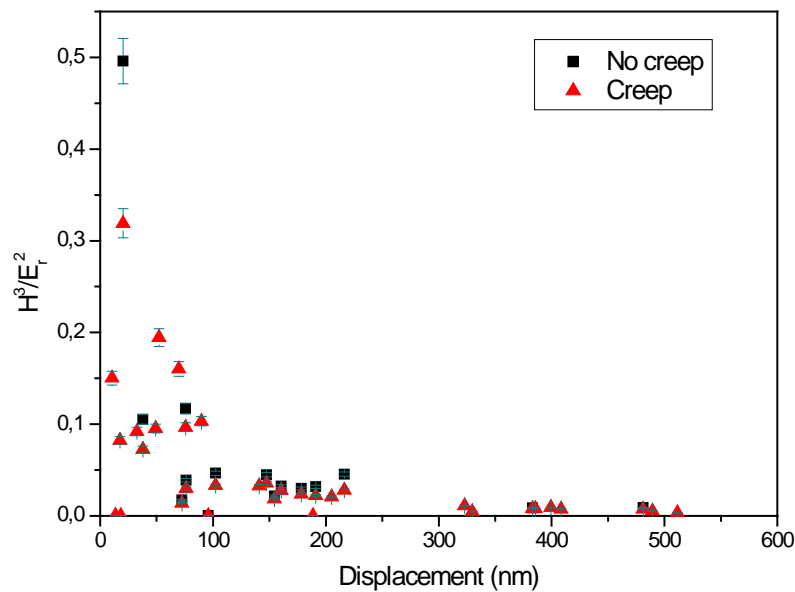
Από την σύγκριση των λόγων  $H/E_r$  και  $H^3/E_r^2$  που προέκυψαν και από τις δύο διαδικασίες παρατηρείται ότι οι δείκτες πλαστικότητας δεν επηρεάζονται επίσης από το αν η αποφόρτιση θα ακολουθήσει αμέσως την φόρτιση ή αν θα υπάρξει κάποιος χρόνος παραμονής στο μέγιστο φορτίο.



**Σχήμα 51:** Λόγος  $H/E_r$  σε συνάρτηση με το βάθος διείσδυσης

Παρατηρείται ότι οι λόγοι  $H/E_r$  και στις δύο περιπτώσεις μειώνονται καθώς αυξάνεται το βάθος διείσδυσης και περίπου μετά τα 400nm σταθεροποιούνται περίπου στο 0,13. Επομένως συμπεραίνεται ότι στην επιφάνεια του υμενίου έχουμε μεγαλύτερη αντοχή στην φθορά από ότι σε μεγαλύτερα βάθη. Παρατηρείται επίσης ότι ο λόγος  $H/E_r$  δεν επηρεάζεται από αν υπάρχει χρόνος παραμονής στο μέγιστο φορτίο ή όχι.

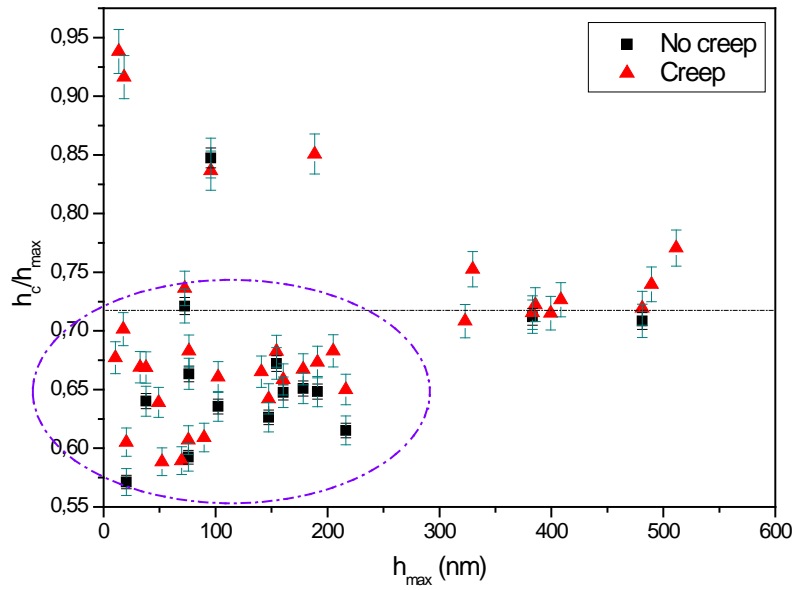




**Σχήμα 52:** Λόγος  $H^3/E_r^2$  σε συνάρτηση με το βάθος διείσδυσης

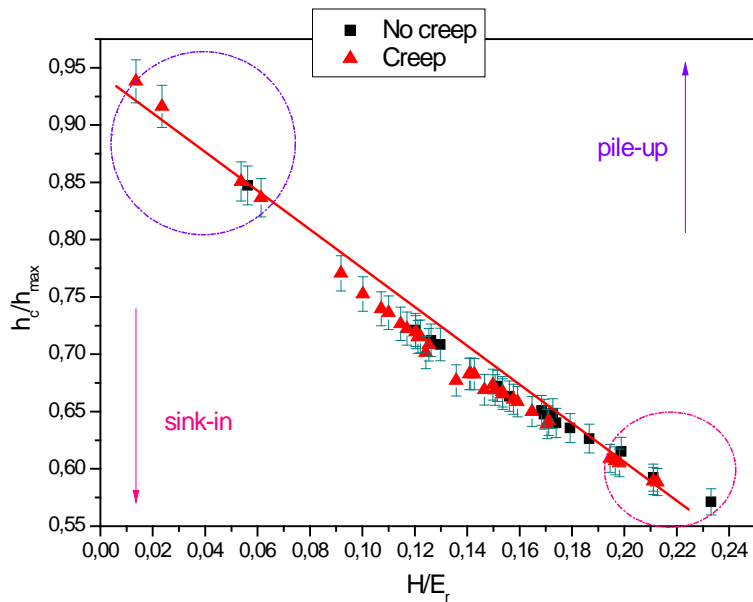
Στο ίδιο συμπέρασμα καταλήγουμε και από το διάγραμμα  $H^3/E_r^2$  σε συνάρτηση με το βάθος διείσδυσης και για τις δύο περιπτώσεις. Και εδώ οι τιμές του λόγου  $H^3/E_r^2$  είναι υψηλές στην περιοχή κοντά στην επιφάνεια του υμενίου, ενώ σταθεροποιούνται μετά τα 300nm γύρω στο 0,01. Παρατηρείται επίσης ότι ο λόγος  $H^3/E_r^2$  δεν επηρεάζεται από αν υπάρχει χρόνος παραμονής στο μέγιστο φορτίο ή όχι.

Στη συνέχεια, συγκρίνοντας τους λόγους  $h_c/h_{max}$  που προκύπτουν και από τις δυο περιπτώσεις συμπεραίνουμε ότι για μικρά βάθη διείσδυσης οι τιμές του λόγου  $h_c/h_{max}$  απομακρύνονται από την μονάδα επομένως στον μηχανισμό αποδόμησης κυριαρχεί το sink-in ειδικά σε βάθη μικρότερα των 200nm και στην συνέχεια σταθεροποιούνται περίπου στα 0,71 και στις δύο περιπτώσεις.



Σχήμα 53: Λόγος  $h_c/h_{\max}$  σε συνάρτηση με το μέγιστο βάθος

Οι τιμές που παίρνει ο λόγος  $h_c/h_{\max}$  κοντά στην επιφάνεια είναι γύρω στα 0,57 και μπορούμε να πούμε ότι ο μηχανισμός αποδόμησης που κυριαρχεί είναι το sink-in ενώ σε μεγαλύτερα βάθη φτάνει στα 0,87 και κυριαρχεί το pile-up και στις δύο περιπτώσεις.



Σχήμα 53: Λόγος  $h_c/h_{\max}$  σε συνάρτηση με τον λόγο  $H/E_r$

### 3.6 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Giannakopoulos I.G., Nikolakis V., “ Separation of propylene/propane mixtures using faujasite-type zeolite membranes”, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005), 226-230.
2. Nikolakis V., Xomeritakis G., Abibi A., Dickson M., Tsapatsis M., Vlachos D.G., “Growth of a faujasite-type zeolite membrane and its application in the separation of saturated/unsaturated hydrocarbon mixtures”, *J. Membr. Sci.* 184 (2001), 209-219.
3. Giannakopoulos I.G. “Synthesis of faujasite membranes on  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supports and investigation of their use in separation of gas mixtures”, PhD Thesis, University of Patras, 2008.
4. Χαριτίδης Κ.Α., “Ανάπτυξη και χαρακτηρισμός νανοδομών”, Αθήνα, 2007, 4-7.
5. Eslava Salvador, Kirschhock Christine E.A., Aldea Steliana, Baklanov Mikhail R., Iacopi Francesca, Maex Karen, Martens Johan A., “Characterization of spin-on zeolite films prepared from silicalite-1 nanoparticle suspensions”, 2009.
6. Sahin O., Uzun O., Kolemen U., Ucar N., “Dynamic hardness and reduced modulus determination on the (001) face of  $\beta$ -Sn single crystals by a depth sensing indentation technique”, 2007.
7. Libor Brabec , Petr Bohac , Martin Stranyanek , Radim Ctvrtlik , Milan Kocirik “Hardness and elastic modulus of silicalite-1 crystal twins”, 2006
8. Lin J., Shu X.F., Dong J.X., *Mater. Lett.* 59 (2005) 1595.
9. Hill R., Storakers B., Zdunek A.B., “A theoretical study of the Brinell hardness test”, *Proceed. Royal Soc. Lond., Series A (Mathem. Phys. Sci.)*, 423, 301–330, 1989.
10. Hertz, H., 1896. *Miscellaneous Papers by H. Hertz*, Macmillan.
11. Orhan Uzun , Necati Basman, Cemil Alkan, Ugur Kolemen, Fikret Yilmaz, “Investigation of mechanical and creep properties of polypyrrole by depth-sensing indentation”, 2010.
12. Chen Tong, Ma Yong, Niu Xiaoyan, Shu Xuefenh, Zhang Jianwen, “Characterization of creep properties of Zeolite molecular sieves using nanoindentation test”, 2009.
13. Li W.B., Henshall J.L., Hooper R.M., Easterling K.E., “Mechanisms of indentation creep” *Acta metallurgica et materialia*, 1991, 39 (12), pp. 3099-3110.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην εργασία αυτή μελετήθηκε μεμβράνη φωγιασίτη που συντέθηκε πάνω σε τροποποιημένο υπόστρωμα  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Η μεμβράνη συντέθηκε σε  $85^\circ\text{C}$  με τη χρήση γέλης με σύσταση  $4.17\text{Na}_2\text{O} / 1.0\text{Al}_2\text{O}_3 / 5\text{TEA}$  (τριαιθανολαμίνη) /  $1.87\text{SiO}_2 / 460\text{H}_2\text{O}$ . Η διάρκεια της σύνθεσης ήταν 120 ώρες. Έγινε χαρακτηρισμός της μεμβράνης με XRD και SEM. Στην συνέχεια πραγματοποιήθηκε μελέτη των νανομηχανικών ιδιοτήτων, του φαινομένου ISE, των δεικτών πλαστικότητας και των μηχανισμών αποδόμησης pile-up/sink-in. Επίσης πραγματοποιήθηκε μελέτη ερπυσμού και στην συνέχεια έγινε σύγκριση των μετρήσεων που προέκυψαν από τις διαφορετικές σειρές μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν. Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την εργασία αυτή.

- Από τις μετρήσεις περίθλασης ακτίνων X παρατηρήθηκε ότι ευνοείται η παράλληλη ανάπτυξη τόσο κρυστάλλων φωγιασίτη όσο και κρυστάλλων ζεόλιθου A (LTA) και έγινε η ταυτοποίηση δομής των κρυστάλλων.
- Από την ανάλυση με SEM προσδιορίστηκε η μορφολογία και το μέγεθος των κρυστάλλων. Επίσης παρατηρήθηκε ότι έχει σχηματιστεί μια συνεχής πολυκρυσταλλική μεμβράνη χωρίς ορατές ρωγμές πάνω στην επιφάνεια του  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Στις εικόνες χαμηλής μεγέθυνσης παρατηρήθηκαν ευρείας κατανομής καταβυθίσεις κρυστάλλων που δημιουργήθηκαν κατά την σύνθεση της γέλης.

Από την νανοδιείσδυση με και χωρίς ερπυσμό προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:

- Όσο το βάθος διείσδυσης αυξάνεται παρατηρείται μείωση των τιμών μέτρου ελαστικότητας και σκληρότητας. Επομένως το υλικό παρουσιάζει διαφορετικές νανομηχανικές ιδιότητες στην επιφάνεια του και σε μεγαλύτερα βάθη. Η μείωση που παρατηρείται σε μικρά βάθη διείσδυσης πιθανόν να οφείλεται στο φαινόμενο ISE καθώς επίσης και στην πιθανή ύπαρξη  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (κατά την διάρκεια σύνθεσης της μεμβράνης μέρος του υποστρώματος μπορεί να διαλυθεί και να βρεθεί στην επιφάνεια των μεμβρανών). Παρατηρείται επίσης ότι στην επιφάνεια το μέτρο ελαστικότητας και η σκληρότητα έχουν τιμές γύρω στα 12,5GPa και 2,75GPa αντίστοιχα ενώ σε μεγαλύτερα βάθη σταθεροποιούνται περίπου στα 4,5GPa και στο 1GPa αντίστοιχα. Από την μελέτη του ερπυσμού προκύπτει ότι στην επιφάνεια το μέτρο ελαστικότητας και η σκληρότητα έχουν τιμές γύρω στα 60GPa και 8GPa αντίστοιχα ενώ σε μεγαλύτερα βάθη σταθεροποιούνται περίπου στα 7GPa και στο 0,8GPa αντίστοιχα.

- Από τα πειραματικά δεδομένα και ύστερα από την μαθηματική προσέγγιση προκύπτει ότι  $C=0,4378$  και  $n=1,3916$  και από την μελέτη ερπυσμού ότι  $C=0,09379$  και  $n=1,6859$ . Παρατηρείται ότι ο δείκτης Meyer είναι μικρότερος από 2, επομένως επιβεβαιώνεται η ύπαρξη του φαινομένου ISE κι έτσι εξηγείται η μείωση των τιμών της σκληρότητας και του μέτρου ελαστικότητας καθώς αυξάνεται το βάθος διείσδυσης.
- Ο λόγος  $H/E_r$  μειώνεται καθώς αυξάνεται το βάθος διείσδυσης και περίπου μετά τα 400nm σταθεροποιείται  $\sim 0,13$ , ενώ στον ερπυσμό μετά τα 330nm σταθεροποιείται  $\sim 0,12$ . Επομένως συμπεραίνεται ότι στην επιφάνεια του υμενίου έχουμε μεγαλύτερη αντοχή στην φθορά από ότι σε μεγαλύτερα βάθη.
- Στο ίδιο συμπέρασμα καταλήγουμε και από το διάγραμμα  $H^3/E_r^2$  σε συνάρτηση με το βάθος διείσδυσης. Και εδώ οι τιμές του λόγου  $H^3/E_r^2$  είναι υψηλές στην περιοχή κοντά στην επιφάνεια του υμενίου, ενώ σταθεροποιούνται μετά τα 380nm  $\sim 0,01$ .
- Από την % πλαστικότητα σε συνάρτηση με το επιβαλλόμενο φορτίο προκύπτει ότι για φορτία μικρότερα από περίπου 130μN οι τιμές μειώνονται καθώς αυξάνεται το φορτίο μέχρι να σταθεροποιηθούν γύρω στο 40% για φορτία μεγαλύτερα των 200μN.
- Για την δεδομένη ακίδα η σχέση μεταξύ του λόγου  $H/E_r$  και της % πλαστικότητας είναι κατά προσέγγιση γραμμική, επομένως ο λόγος  $H/E_r$  μπορεί να υπολογιστεί από την μέτρηση του  $E_{between}$  και  $E_{tot}$  που μπορούν να υπολογιστούν από την ολοκλήρωση των καμπυλών φόρτισης – αποφόρτισης.
- Για μικρά βάθη διείσδυσης οι τιμές του λόγου  $h_c/h_{max}$  απομακρύνονται από την μονάδα επομένως στον μηχανισμό αποδόμησης κυριαρχεί το sink-in ειδικά σε βάθη μικρότερα των 200nm.
- Στο ίδιο συμπέρασμα καταλήγουμε και από το σχήμα των λόγων  $h_c/h_{max}$  και  $H/E_r$  αφού οι τιμές του  $h_c/h_{max}$  απομακρύνονται από την μονάδα για μικρά βάθη διείσδυσης (ο λόγος  $h_c/h_{max}$  μειώνεται καθώς αυξάνεται ο λόγος  $H/E_r$ ).
- Οι τιμές που παίρνει ο λόγος  $h_c/h_{max}$  κοντά στην επιφάνεια είναι γύρω στα 0,57 (0,59 από την μελέτη ερπυσμού) και μπορούμε να πούμε ότι ο μηχανισμός αποδόμησης που κυριαρχεί είναι το sink-in ενώ σε μεγαλύτερα βάθη φτάνει στα 0,73 (0,78 από την μελέτη ερπυσμού) και κυριαρχεί το pile-up.
- Παρατηρήθηκε επίσης από την μελέτη ερπυσμού ότι όσο πιο μικρός είναι ο ρυθμός φόρτισης τόσο πιο μικρό είναι το πρώτο στάδιο ερπυσμού και τόσο πιο γρήγορη η γραμμικοποίηση. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στο ότι ο ρυθμός παραμόρφωσης, κατά τον χαμηλότερο ρυθμό φόρτισης, είναι ο χαμηλότερος και ο χρόνος που χρειάζεται για να φτάσει στο μέγιστο εφαρμοζόμενο φορτίο στο οποίο θα παραμείνει είναι ο μεγαλύτερος. Επομένως παραμόρφωση ερπυσμού μπορεί να εμφανιστεί και κατά την

διάρκεια του χρόνου φόρτισης και στην συνέχεια ο μετέπειτα ερπυσμός κατά την διάρκεια του χρόνου αναμονής μειώνεται. Επίσης, η υποδομή που δημιουργείται κάτω από την ακίδα λόγω της πίεσης από την διείσδυση μπορεί να είναι διαφορετική σε διαφορετικούς ρυθμούς φόρτισης και αυτή η υποδομή θα επηρεάσει σίγουρα την συμπεριφορά ερπυσμού.

Στην συνέχεια έγινε σύγκριση των πειραματικών μετρήσεων με και χωρίς ερπυσμό. Και στις δύο περιπτώσεις η συμπεριφορά του υλικού είναι παρεμφερής. Το μέτρο ελαστικότητας, η σκληρότητα, το φαινόμενο ISE, οι δείκτες πλαστικότητας καθώς και οι μηχανισμοί αποδόμησης δεν επηρεάζονται από την ύπαρξη ερπυσμού.

## ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

### ΠΡΟΣΩΠΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

**ΕΠΩΝΥΜΟ** : ΚΥΡΙΤΣΗ  
**ΟΝΟΜΑ** : ΜΑΡΙΑ  
**ΠΑΤΡΩΝΥΜΟ** : ΑΝΔΡΕΑΣ  
**ΗΜ/ΝΙΑ ΓΕΝΝΗΣΗΣ** : 6/4/1984  
**ΔΙΕΥΘΥΝΣΗ** : ΧΡΥΣΟΣΤΟΜΟΥ ΣΜΥΡΝΗΣ 33  
**ΠΕΡΙΟΧΗ** : ΠΑΤΗΣΙΑ-ΑΘΗΝΑ, 11144  
**ΤΗΛΕΦΩΝΟ** : 2102015360, 6972488556  
**E-MAIL** : [maria.kyritsi@gmail.com](mailto:maria.kyritsi@gmail.com)  
**ΟΙΚ.ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ** : ΑΓΑΜΗ

### ΣΠΟΥΔΕΣ

2011 Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο – Διατμηματικό Πρόγραμμα  
 Μεταπτυχιακών Σπουδών “Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών”  
 2009 Δίπλωμα Χημικού Μηχανικού ΕΜΠ με βαθμό 7,32  
 2002 Απολυτήριο Λυκείου με βαθμό 17

### ΞΕΝΕΣ ΓΛΩΣΣΕΣ

- **Αγγλικά** :Επιπέδου Advanced, κάτοχος LOWER CAMBRIDGE
- **Γαλλικά** :DELF A1 & A2

### ΓΝΩΣΕΙΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΚΗΣ

- Πλήρης και Αναλυτικός Χειρισμός Η/Υ : Windows XP, Office (Word, Excel, Access, Power Point), Internet  
 Κάτοχος Certified Computer User (CCU) SYLLABUS 1.0, 2008
- Προγραμματισμός/ Υπολογιστικά πακέτα :Fortran, Mathcad, Femlab, Matlab, Origin
- Database system : Oracle

### ΣΥΝΕΔΡΙΑ-ΣΕΜΙΝΑΡΙΑ

**Synthesis, Structural & Nanomechanical Properties of Zeolite Membrane**, C.A.Charitidis, M. Kyritsi, E.P. Koumoulos, V. Nikolakis, Proceedings of XXVII Panhellenic Conference on Solid State Physics and Materials Science, Κύπρος, 2011

### ΕΠΑΓΓΕΛΜΑΤΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ

03 – 30/11/2010: **INFOASSIST**: Στο τμήμα τηλεφωνικών πωλήσεων  
 01/10/2009-30/09/2010: **ΟΤΕ – ΤΜΗΜΑ TELEMARKETING**: Στο  
 τμήμα προώθησης οικονομικών πακέτων του ΟΤΕ  
 01/09/06-31/05/08: **Φροντιστήρια Ι.Π.Α.Σ**: Γραμματειακή υποστήριξη  
 01/11/07-31/03/08: **FORUM TRAINING & CONSULTING Ltd**: Γραμματειακή  
 υποστήριξη  
 30/11-15/12/06: **Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. “ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ”**: Στο εργαστήριο  
 ΝΑΝΟΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΩΝ ΚΑΙ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ του Ινστιτούτου  
 Επιστήμης Υλικών  
 Μελέτη φωτοχημικής δραστηριότητας του TiO<sub>2</sub> καθώς και κατασκευή  
 αντιδραστήρα για την μέτρηση της

24/07-31/08/06: **PEPSICO IVI:** Στο τμήμα ποιοτικού ελέγχου

25/07-31/08/05: **PEPSICO IVI:** Στο τμήμα ποιοτικού ελέγχου

Έλεγχος παραγωγής, συσκευασίας και αποθηκών του εργοστασίου.

Έλεγχος των εμφιαλωμένων προϊόντων ως προς τα βασικά συστατικά τους, για παράδειγμα Brix, pH, οξύτητα, καφεΐνη κ.ά.

Στατιστική ανάλυση δειγμάτων (SPC).

Έλεγχος της κατεργασίας του νερού που χρησιμοποιείται στα αναψυκτικά.

Έλεγχος εφαρμογής ορθών βιομηχανικών πρακτικών (GMP'S).

Βαθμονόμηση, έλεγχος αξιοπιστίας και συντήρηση οργάνων (πεχάμετρο, τιτλοδότης, πυκνόμετρο, διαθλασίμετρο, αναλυτικοί ζυγοί, φωτόμετρα, σύστημα HPLC).