



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)

"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

**ΝΑΝΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΚΑΙ ΝΑΝΟΤΡΙΒΟΛΟΓΙΚΕΣ
ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΛΕΠΤΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ ΟΞΕΙΔΙΟΥ
ΤΟΥ ΠΥΡΙΤΙΟΥ ΣΕ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΕΣ
MEMBRANES**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΑΜΑΛΙΑΣ Κ. ΣΚΑΡΜΟΥΤΣΟΥ
Διπλωματούχου Χημικού Μηχανικού Ε.Μ.Π.

ΕΠΙΒΛΕΨΗ:

Κ.Α. ΧΑΡΙΤΙΔΗΣ

Αναπλ. Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Φεβρουάριος 2011



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)

"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

**ΝΑΝΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΚΑΙ ΝΑΝΟΤΡΙΒΟΛΟΓΙΚΕΣ
ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΛΕΠΤΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ ΟΞΕΙΔΙΟΥ
ΤΟΥ ΠΥΡΙΤΙΟΥ ΣΕ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΕΣ
ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΑΜΑΛΙΑΣ Κ. ΣΚΑΡΜΟΥΤΣΟΥ
Διπλωματούχου Χημικού Μηχανικού Ε.Μ.Π.

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Κ.Α. ΧΑΡΙΤΙΔΗΣ, Αναπληρωτής Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Δ. ΜΑΝΩΛΑΚΟΣ, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Χ. ΠΑΝΑΓΟΠΟΥΛΟΣ, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Φεβρουάριος 2011

Στη Σοφία... για την έρευνα....

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία με τίτλο «Νανομηχανικές και νανοτριβολογικές ιδιότητες λεπτών υμενίων οξειδίου του πυριτίου σε πολυμερικές μεμβράνες» εκπονήθηκε στη Σχολή Χημικών (Ε.Μ.Π.) στο Εργαστήριο «Επιστήμης και Τεχνικής Υλικών», Τομέας ΙΙΙ.

Με την εργασία αυτή κατάφερα να βάλω ένα ακόμα λιθαράκι στη γνώση και στην εμπειρία. Με βοήθησε να στοχεύσω πιο ψηλά και να δοκιμάσω τον εαυτό μου.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα Αναπληρωτή Καθηγητή Κ.Α. Χαριτίδη για την εμπιστοσύνη, την επιστημονική καθοδήγηση και στήριξη στο πλαίσιο εκπόνησης της παρούσας εργασίας και για το χρόνο καλλιέργειας μου στον τομέα της έρευνας.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Dr Klaus Noller, Head of Department Materials Development, Fraunhofer Institute Process Engineering and Packaging, Freising, για την παροχή των δειγμάτων SiO_x/PET.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου για την παιδεία που μου παρείχαν, τους κόπους τους και τις θυσίες τους για να πραγματοποιήσω τα όνειρα και τους στόχους μου. Καθώς επίσης και τους κρυφούς πρωταγωνιστές που με έμαθαν να εμπιστεύομαι τον εαυτό μου και με στήριζαν δυναμικά.

Ευχαριστώ....

Αμαλία

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα εργασία αναφέρεται στις νανομηχανικές και νανοτριβολογικές ιδιότητες υμενίων SiO_x (με $x \sim 1.8$) πάχους 50 nm, που εναποτίθενται με εξάχνωση μέσω δέσμης ηλεκτρονίων (Electron Beam Evaporation) πάνω σε μεμβράνες πολύ(αιθυλενο τερεφθαλικού) (PET). Το PET επιδεικνύει εξαιρετικό συνδυασμό ιδιοτήτων, που είναι υψηλής σημασίας για τις εφαρμογές της συσκευασίας, όπως εύκολη κατεργασιμότητα, καλές μηχανικές ιδιότητες, σχετικά χαμηλή διαπερατότητα από οξυγόνο και διοξείδιο του άνθρακα (ιδιότητες φραγμού) και καλή χημική σύνδεση με αντιβακτηριδιακές επικαλύψεις. Όμως, οι επιφανειακές ιδιότητες του PET δεν ανταποκρίνονται στις απαιτήσεις αντοχής σε εγχάραξη, διαβρεχτικότητα, βιοσυμβατότητας, διάχυσης αερίων ή τριβής. Η εναπόθεση SiO_x μέσω πλάσματος πάνω σε υπόστρωμα PET δύναται να βελτιώσει τις επιφανειακές ιδιότητες. Σε συνδυασμό με το χαμηλό κόστος και την εύχρηστη τεχνική εναπόθεσης μέσω πλάσματος, το σύστημα SiO_x /PET φαίνεται χρήσιμο εργαλείο στη βιομηχανία της συσκευασίας.

Οι εξεταζόμενες μεμβράνες PET (πάχους 12 μm) παράχθηκαν σε ημιβιομηχανική κλίμακα και υπέστησαν κατεργασία διαξονικού τανυσμού και θερμικής ανόπτησης. Ένας ημιβιομηχανικός θάλαμος κενού με σύστημα κύλισης (roll-to-roll) χρησιμοποιήθηκε για την εναπόθεση του SiO_x υμενίου πάχους 50 nm. Η σκληρότητα (H) και το μέτρο ελαστικότητας (E) της μεμβράνης PET και της επικάλυψης μετρήθηκαν μέσω πειραμάτων νανοδιείσδυσης.

Οι τιμές H και E για το τανυσμένο PET αυξάνονται στην επιφάνεια/ περιοχή κοντά στην επιφάνεια, λόγω του αυξημένου προσανατολισμού των μορίων στην επιφανειακή στοιβάδα που επιτυγχάνεται με το μηχανικό τανυσμό και θερμική ανόπτηση της μεμβράνης. Για μεγαλύτερη βάθος διείσδυσης, οι τιμές H και E μειώνονται φθάνοντας τις τιμές H και E για το υλικό όγκου PET. Οι υψηλότερες τιμές H και E της επικάλυψης SiO_x που μετρήθηκαν για το σύστημα SiO_x /PET, υποδηλώνουν ότι το υμένιο SiO_x είναι αποτελεσματικό ως προστατευτικό υλικό επικαλύψεων. Με περαιτέρω ανάλυση των δεδομένων νανοδιείσδυσης εξήχθησαν χρήσιμες πληροφορίες για τη μετάβαση από την ελαστική στην πλαστική παραμόρφωση του συστήματος SiO_x /PET. Επίσης, πραγματοποιήθηκε εξαγωγή καμπυλών που προσομοιάζουν τις καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης από τις καμπύλες νανοσκληρομέτρησης, ώστε να κατανοηθεί η συμπεριφορά του υμενίου SiO_x . Τέλος, από τις δοκιμές εγχάραξης εκτιμήθηκαν οι νανοτριβολογικές ιδιότητες του συστήματος SiO_x /PET, μετρήθηκε ο συντελεστής τριβής και μελετήθηκε η μορφολογία των ιχνών εγχάραξης σε διαφορετικά επιβαλλόμενα κάθετα φορτία και ταχύτητες ολίσθησης. Η συνεκτική αντοχή του συστήματος SiO_x /PET προσδιορίστηκε ότι ενισχύεται συγκριτικά με το μη επικαλυμμένο PET, επομένως, η δύναμη τριβής που απαιτείται για να υπερνικηθεί η συνάφεια του συστήματος αυξάνει.

ABSTRACT

The present work reports on the nanomechanical and nanotribological properties of 50 nm thick SiO_x films (with $x \sim 1.8$) deposited by Electron Beam Evaporation onto poly(ethylene terephthalate) (PET) membranes. PET demonstrates an excellent combination of properties, which are of high importance for packaging applications, such as easy processing, good mechanical properties, reasonably low permeability to oxygen and carbon dioxide gases (barrier properties) and good chemical coupling with antibacterial coatings. However, PET surface properties do not meet the demands regarding scratch-resistance, wettability, biocompatibility, gas transmission, or friction. Plasma deposition of SiO_x onto PET can improve its surface properties. This, in combination with the flexibility and the relatively low cost of the plasma process, makes it very interesting as a tool for the packaging industry.

The examined PET membranes (thickness $\sim 12 \mu\text{m}$) were industrially supplied, treated using biaxial stretching that is usually applied in industrial scale. An industrial roll-to-roll vacuum deposition coater was used to produce SiO_x films of 50 nm thick. Hardness (H) and reduced elastic modulus (E) of the PET membrane and the coating were assessed by means of nanoindentation.

Both H and E of drawn PET films are increased in the surface/near surface region, due to higher orientation of molecules in the surface layer that is obtained with mechanical stretching and annealing of the membrane. For higher contact depths, the H and E values tend to decrease approaching the bulk PET H and E values. Higher H & E values of SiO_x coating, measured for SiO_x/PET system, imply that SiO_x film is effective as protective coating material. Further analysis of nanoindentation data provided useful information for the elastic to plastic transition of SiO_x/PET system and it was possible to extract nanoindentation stress-strain curves in order to comprehend SiO_x thin film behavior. Finally, scratch tests were performed in order to assess the nanotribological properties of the system SiO_x/PET , measure coefficient of friction and study the morphology of scratches at different normal loads and tip velocities. The cohesive strength of the SiO_x/PET system is enhanced comparing to that of uncoated PET, and as a result, the friction force needed to overcome the adhesion of the system increases.

Περιεχόμενα

	Σελ
Κεφάλαιο 1. Εισαγωγή και Ορισμός του Προβλήματος	1
1.1 Εισαγωγή	1
1.2 Συσκευασία τροφίμων	2
1.2.1 Παράγοντες του περιβάλλοντος που επιδρούν στην υποβάθμιση της ποιότητας του τροφίμου κατά την αποθήκευση	3
1.2.2 Τύποι και υλικά συσκευασίας τροφίμων	5
Κεφάλαιο 2. Βασικές Αρχές Υλικών Συσκευασίας	7
2.1 Υλικά Υψηλού Φραγμού	7
2.2 Διαπερατότητα και ιδιότητες φράγματος των υμενίων συσκευασίας	9
2.2.1 Ρόφηση	10
2.2.2 Διάχυση	10
2.2.3 Διαπότιση σε πολυμερικά υμένια	11
2.2.4 Διαπότιση μέσω φραγμάτων ανόργανων στοιβάδων/επικαλύψεων	12
2.2.5 Ιδιότητες των φύλλων συσκευασίας	13
2.3 Πολυμερικά υλικά υψηλού φραγμού	13
2.4 Ανόργανα Λεπτά Υμένια Υψηλού φραγμού	14
2.3.1 Επικαλύψεις οξειδίου του πυριτίου (SiO_x)	15
2.3.2 Επικαλύψεις οξειδίων του αλουμινίου (AlO_x)	16
2.4 Φαινόμενο Συνάφειας	17
2.4.1 Μηχανισμοί συνάφειας	17
Βιβλιογραφία	20
Κεφάλαιο 3. Φυσική και διεργασίες επιφανειών	23
3.1 Λεπτά υμένια	23
3.2 Διαδικασία εναπόθεσης λεπτών υμενίων	25
3.3 Συνθήκες Κενού	29
3.4 Τεχνικές ανάπτυξης υμενίων	30
3.4.1 Εξάχνωση με δέσμη ηλεκτρονίων (<i>Electron Beam Evaporation-EBE</i>)	33
3.4.2 Λεπτά υμένια οξειδίου του πυριτίου (SiO_2)	34
3.4.3 Εφαρμογές λεπτών υμενίων (PET , SiO_x/PET)	35
3.5 Συσκευασία με εύκαμπτα πολυστρωματικά υλικά	37
Βιβλιογραφία	40
Κεφάλαιο 4. Ιδιότητες υλικών (τερεφθαλικού πολυαιθυλενίου (PET) και SiO_x/PET)	41
4.1 Poly(ethylene)terephthalate (PET)	41
4.2 Μονοαξονικός και διαξονικός τανυσμός φύλλων PET	43
4.2.1 Μηχανικές ιδιότητες μονοαξονικά και διαξονικά τανυσμένων PET	44
4.2.2 Τριβολογικές ιδιότητες μονοαξονικά και διαξονικά τανυσμένων PET	45

4.3 Λειτουργικές ιδιότητες PET	46
4.4 Υβριδικά υλικά	49
4.4.1 <i>SiO_x/PET</i>	49
4.4.2 <i>Αστοχία υμενίων</i>	53
Βιβλιογραφία	54
Κεφάλαιο 5. Νανοσκληρομέτρηση	
56	
<hr/>	
5.1 Εισαγωγικά	56
5.2 Ανάπτυξη των σύγχρονων τεχνικών σκληρομέτρησης	56
5.3 Θεωρητική Ανάλυση των Μετρήσεων Νανοσκληρομέτρησης	58
5.3.1 Μέθοδος Oliver – Pharr για εγχαράκτες αξονικής συμμετρίας	58
5.3.1.1 <i>Πλήρως ελαστική θεώρηση</i>	58
5.3.1.2 <i>Ελαστοπλαστική θεώρηση</i>	61
5.3.2 Μέθοδος Oliver – Pharr για εγχαράκτες μη αξονικής συμμετρίας	63
5.3.3 Βελτιώσεις – Διορθώσεις της Μεθόδου Oliver - Pharr	64
5.3.4 Βελτιώσεις – Διορθώσεις της Τεχνικής Νανοσκληρομέτρησης	67
5.3.5 Μελέτη/ Χαρακτηρισμός της Πλαστικότητας	68
Βιβλιογραφία	70
Κεφάλαιο 6. Νανोटριβολογία	
72	
<hr/>	
6.1 Τριβή	72
6.1.1 <i>Τριβή των κεραμικών</i>	73
6.1.2 <i>Τριβή στα πολυμερή</i>	76
6.2 Νανोटριβολογία	79
6.2.1 <i>Επίδραση της καμπυλότητας της ακίδας και της σχετικής υγρασίας στις ελκτικές δυνάμεις και στην τριβή</i>	81
6.2.2 <i>Εξάρτηση της μετρούμενης κλίμακας στην τριβή</i>	83
6.2.3 <i>Εγχάραξη πολυμερών</i>	84
Βιβλιογραφία	87
Κεφάλαιο 7. Πειραματικό Μέρος	
89	
<hr/>	
7.1 Διάταξη εργαστηριακής κλίμακας εναπόθεσης με δέσμη ηλεκτρονίων (electron beam coater) στο Fraunhofer IVV	89
7.2 Πειραματική Διάταξη	91
7.3 Πειραματική Διαδικασία	94
Βιβλιογραφία	97

Κεφάλαιο 8. Ανάλυση Πειραματικών Δεδομένων	98
8.1 Δεδομένα Νανοδιείσδυσης – Νανοσκληρομέτρησης	98
8.1.1 <i>Νανομηχανικές ιδιότητες φύλλων PET</i>	98
8.1.2 <i>Νανομηχανικές ιδιότητες SiO_x (50 nm)/PET (12 μm)</i>	100
8.1.3 <i>Μελέτη φθοράς</i>	108
8.2 Καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης από δεδομένα νανοδιείσδυσης	115
8.3 Δεδομένα Νανοεγχάραξης	120
Βιβλιογραφία	127
 Κεφάλαιο 9 Συμπεράσματα	 130
 Βιογραφικό Σημείωμα	 134

Κεφάλαιο 1 Εισαγωγή και Ορισμός του Προβλήματος

1.1 Εισαγωγή

Ο ρόλος της συσκευασίας είναι να προστατεύει τα συσκευαζόμενα αγαθά από τις περιβαλλοντικές συνθήκες και να αποτρέπει την απώλεια των συστατικών των συσκευαζόμενων τροφίμων. Κατά κύριο λόγο επηρεάζονται από τη διείδυση του οξυγόνου και των υδρατμών, λόγω της σημαντικής επίδρασης στη μείωση της ποιότητας των συσκευασμένων τροφίμων. Το οξυγόνο που βρίσκεται σε συγκέντρωση 21% στην ατμόσφαιρα, επιδρά στα τρόφιμα με πολλούς τρόπους:

- αλλάζει το χρώμα και τη γεύση των τροφίμων
- μειώνει τη θρεπτική αξία
- και ενισχύει την ανάπτυξη καταστρεπτικών μικροοργανισμών στα προϊόντα.

Η διείδυση των υδρατμών υποβοηθά την ανάπτυξη των καταστρεπτικών μικροοργανισμών, από την άλλη η απώλεια νερού μέσω της συσκευασίας προκαλεί μείωση του όγκου και του βάρους καθώς και μεταβολή της γεύσης των συσκευασμένων οινοπνευματωδών ποτών.

Τα συμβατικά υλικά συσκευασίας που προστατεύουν τα προϊόντα από αυτούς τους παράγοντες είναι το χαρτί, το μέταλλο και το γυαλί, τα οποία έχουν χρησιμοποιηθεί στη βιομηχανία της συσκευασίας πολλούς αιώνες. Το μέταλλο και το γυαλί έχουν εξαιρετικές προστατευτικές ιδιότητες, παρόλα αυτά έχουν πολύ μεγάλο βάρος και κόστος. Τώρα στη βιομηχανία συσκευασίας κυρίως χρησιμοποιούνται πολυμερικά υλικά. Τα πολυμερικά υλικά είναι εύκαμπτα, ελαφριά και για την παραγωγή της συσκευασίας χρησιμοποιείται λιγότερο υλικό. Τα πολυμερικά υλικά είναι επίσης συχνά διαπερατά και κατάλληλα λόγω κόστους. Μειονέκτημα των πολυμερικών υλικών είναι οι χαμηλές προστατευτικές ιδιότητες ενάντια στα αέρια και τους υδρατμούς. Παρόλα αυτά οι προστατευτικές ιδιότητες (ιδιότητες φράγματος) βελτιώνονται με χρήση ανόργανων στοιβάδων/επικαλύψεων ως εμπόδια. Επικαλύψεις ανόργανων υλικών σε πολυμερικά υποστρώματα βελτιώνουν το φράγμα κατά των αερίων και τους ατμούς όπως το οξυγόνο, τα σταγονίδια του νερού ή διάφορα οργανικά συστατικά, επομένως προστατεύονται τα αγαθά κατά της περιβαλλοντικής επίδρασης.

Η ιστορία της τεχνολογίας των επικαλύψεων ξεκίνησε το 19^ο αιώνα. Το 1852 ο W.R. Grove ιοντοβόλησε από την ακίδα ενός σύρματος, το οποίο βρισκόταν κοντά σε πολύ καλά λειασμένη επιφάνεια αργύρου σε πίεση ~0.5 Torr (67 Pa). Δεν πραγματοποίησε μελέτες για τις ιδιότητες των εναποτιθέμενων υμενίων, καθώς ενδιαφερόταν περισσότερο για την επίδραση της αντίστροφης τάσης στην εκφόρτωση. Το 1854 ο M. Faraday επίσης ανέφερε εναπόθεση υμενίου με ιοντοβολή μέσα σε σωλήνα εκφόρτωσης αίγλης. Επομένως, εναπόθεση με ιοντοβολή ήταν η πρώτη διαθέσιμη τεχνολογική μέθοδος επικάλυψης σε κενό, αλλά όχι ευρέως χρησιμοποιούμενη μέχρι την ανερχόμενη σύνθεση συσκευών για ημιαγωγούς. Οι εφαρμογές της ιοντοβολής αυξήθηκαν ραγδαίως μετά την ανακάλυψη διάφορων υψηλού ρυθμού διατάξεων ιοντοβολής με εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο στις αρχές του 1970. Η θερμική εξάτμιση ήταν φανερά η πηγή ατμών πριν καν μελετηθεί εκτενώς. Η ανάπτυξή της σταμάτησε λόγω των υψηλών φορτίων θερμής ακτινοβολίας και την έλλειψη κατάλληλων υλικών και τεχνικών για τους θαλάμους

κενού, που θα άντεχαν στις αναπτυσσόμενες θερμοκρασίες. Η θερμική εξάτμιση ξεκίνησε να αναπτύσσεται μετά την έρευνα που διεξήγαγε ο John Strong, για την αλουμινοποίηση αστρονομικών καθρεπτών στα μέσα του 1930, με εξάτμιση μέσω δέσμης ηλεκτρονίων. Αυτή η έρευνα επέτρεψε την εναπόθεση πυρίμαχων υλικών, όπως οξειδία του πυριτίου και οξειδία του αλουμινίου. Σήμερα, η τεχνική εξάτμισης μέσω δέσμης ηλεκτρονίων είναι ευρέως χρησιμοποιούμενη στην παρασκευή υμενίων για φράγμα στη διαπερατότητα στις συσκευασίες [1].

Η εφαρμογή της επικάλυψης ως φράγμα, με χρήση διαπερατών ανόργανων στοιβάδων, όπως οξειδία του πυριτίου και οξειδία του αλουμινίου πρέπει να ανιχνεύεται και να ελέγχεται καλύτερα κατά τη διαδικασία, ώστε να διασφαλίζεται η λειτουργικότητα της επικάλυψης. Έλεγχος δειγμάτων από την τρέχουσα παραγωγική διαδικασία μπορεί να γίνει με τυχαία επιλογή από την παραγωγή, είτε κατά την παραγωγή μέσω μετρήσεων εκπομπής. Παρόλα αυτά ολοκληρωτική παρακολούθηση ή έλεγχος των διαπερατών οξειδίων του πυριτίου ή αλουμινίου σε πολυμερικά επιστρώματα δεν είναι ακόμα διαθέσιμη.

1.2 Συσσκευασία τροφίμων

Η συσκευασία επιτελεί κυρίως δυο βασικές λειτουργίες στο τρόφιμο: την προστασία του τροφίμου σε προκαθορισμένο βαθμό για τον αναμενόμενο χρόνο ζωής και τη διαφήμιση αυτού στο σημείο πώλησης. Η συσκευασία εξυπηρετεί στη διακίνηση και αποθήκευση των τροφίμων μέσω τοποθέτησης της επιθυμητής ποσότητας σε ένα περιέκτη (άμεση συσκευασία) και της συγκέντρωσης των περισσότερων μονάδων περιεκτών σε ένα σύνολο (εξωτερική συσκευασία), ώστε να διευκολύνεται και να είναι περισσότερο ασφαλής η μεταφορά και η αποθήκευσή τους. Για παράδειγμα τα υγρά τρόφιμα συσκευάζονται σε φιάλες, οι οποίες στη συνέχεια τοποθετούνται σε κιβώτια που μπορούν εύκολα να συγκεντρωθούν σε παλέτες και να διακινηθούν ή στοιβαχθούν σε αποθήκες.

Η συσκευασία μπορεί επίσης να λειτουργήσει ως βοηθητικό μέσο μιας διεργασίας. Για παράδειγμα τα μεταλλικά δοχεία που χρησιμοποιούνται σε θερμικές κατεργασίες τροφίμων εξασφαλίζουν όχι μόνο την προστασία τους, αλλά, με τη σταθερότητα των διαστάσεων τους διατηρούν το περιεχόμενο τρόφιμο σε ορισμένο σχήμα και θέση και επιτρέπουν τον υπολογισμό της διεύθυνσης θερμότητας. Τέλος, ο περιέκτης πρέπει να παρέχει ευκολία χρήσης στον καταναλωτή. Συχνά ο περιέκτης χρησιμοποιείται ως σκεύος από το οποίο καταναλώνουμε το τρόφιμο, π.χ. φιάλες ή μεταλλικά κουτιά αναψυκτικών. Ο σωστός σχεδιασμός της συσκευασίας διευκολύνει τους χειρισμούς του καταναλωτή και τον προστατεύει από πιθανούς τραυματισμούς.

Το κόστος των ίδιων των υλικών συσκευασίας, της μεταφοράς του στη μονάδα συσκευασίας των τροφίμων, των μηχανισμών συσκευασίας κ.λ.π. αυξάνει την τελική τιμή του τροφίμου που φθάνει στον καταναλωτή. Επιπλέον, δεν πρέπει να παραβλέπεται το κόστος που επιβαρύνει το κοινωνικό σύνολο: κόστος συγκέντρωσης των απορριμμάτων (χρησιμοποιημένων υλικών συσκευασίας), κόστος διαχείρισης των απορριμμάτων και πρόληψης της οικολογικής διαταραχής. Παρόλα αυτά η συσκευασία, αν χρησιμοποιηθεί σωστά, μπορεί να επιφέρει οικονομικό όφελος επειδή μειώνει τις απώλειες και τις φθορές των τροφίμων, παρεμποδίζει τη μόλυνση, διευκολύνει τη μεταφορά και

μειώνει το εργατικό κόστος. Παράλληλα, προστατεύει το τρόφιμο μέχρι την κατανάλωση του, μειώνει τον όγκο των απορριμμάτων που δημιουργούν τα ίδια τα ακατάλληλα για κατανάλωση τρόφιμα.

1.2.1 Παράγοντες του περιβάλλοντος που επιδρούν στην υποβάθμιση της ποιότητας του τροφίμου κατά την αποθήκευση

Για να εξετασθεί ο ρόλος της συσκευασίας στην προστασία του τροφίμου πρέπει αρχικά να εξετασθούν οι παράγοντες που μπορούν να επιφέρουν υποβάθμιση της ποιότητας του τροφίμου. Η ποιότητα του τροφίμου που φθάνει στον καταναλωτή εξαρτάται από την κατάσταση της πρώτης ύλης, τη μέθοδο και τις συνθήκες επεξεργασίας και τις συνθήκες αποθήκευσης. Κατά την αποθήκευση η ποιότητα του τροφίμου υποβαθμίζεται, εκτός ορισμένων εξαιρέσεων όπως η ωρίμανση του κρασιού και της μύρας. Ο ρυθμός και η έκταση αυτής της υποβάθμισης εξαρτάται από τις συνθήκες του περιβάλλοντος στο οποίο βρίσκεται το τρόφιμο. Το εσωτερικό περιβάλλον στο οποίο βρίσκεται το τρόφιμο μπορεί να διατηρηθεί σε συνθήκες πιο ευνοϊκές για τη διατήρησή του, από ότι το εξωτερικό περιβάλλον, χρησιμοποιώντας μια κατάλληλη προστατευτική φραγή που την αποτελεί το ίδιο το υλικό συσκευασίας.

Οι κύριοι παράγοντες που επιδρούν στην ποιότητα του τροφίμου και μπορούν να ελεγχθούν με τη συσκευασία είναι η μηχανική καταπόνηση, το φως, το οξυγόνο και τα άλλα αέρια του περιβάλλοντος, οι υδρατμοί, οι μικροοργανισμοί και διάφορες ουσίες από το περιβάλλον που μπορεί να το μολύνουν. Παράλληλα, η συσκευασία μπορεί να επηρεάσει τη μεταφορά θερμότητας από και προς το τρόφιμο.

Μηχανική καταπόνηση

Η μηχανική καταπόνηση προκαλεί μηχανικές φθορές στα τρόφιμα, οι οποίες τα καθιστούν πιο ευάλωτα στην προσβολή από μικροοργανισμούς. Η ικανότητα του υλικού συσκευασίας να προστατεύσει το τρόφιμο εξαρτάται από τις μηχανικές αντοχές αυτού (αντοχή σε κρούση, συμπίεση, διάτμηση κ.λ.π.). Επίσης οι μηχανικές αντοχές καθορίζουν τη διατήρηση της ακεραιότητας της συσκευασίας απέναντι σε μηχανικές καταπονήσεις, που είναι απαραίτητη για να μη προσβληθεί το τρόφιμο από εξωτερικούς παράγοντες. Εκτός από τις αντοχές που αναφέρθηκαν, άλλες, όπως η αντοχή σε εφελκυσμό, είναι επίσης σημαντικές στην κατασκευή των δοχείων συσκευασίας.

Οξυγόνο και άλλα αέρια

Το οξυγόνο συμμετέχει σε ορισμένες αντιδράσεις που υποβαθμίζουν την ποιότητα των τροφίμων, όπως η οξείδωση των λιπαρών, οξειδώσεις βιταμινών, οξειδώσεις χρωστικών κ.λ.π.. Ο ρυθμός αυτών των δράσεων εξαρτάται από τη συγκέντρωση του οξυγόνου στο τρόφιμο, η οποία με τη σειρά της εξαρτάται από τη μερική πίεση του οξυγόνου στον αέρα που περιβάλλει το τρόφιμο. Άλλη δράση στην οποία συμμετέχει το οξυγόνο είναι η αναπνοή φρούτων και λαχανικών. Η επιβράδυνση της αναπνοής είναι επιθυμητή για την παράταση του χρόνου ζωής των προϊόντων και μπορεί να επιτευχθεί με μείωση της συγκέντρωσης του οξυγόνου. Πολύ χαμηλή συγκέντρωση όμως οδηγεί σε αναερόβια αναπνοή και γρήγορη αλλοίωση. Η χρήση υλικών συσκευασίας με διαφορετική διαπερατότητα σε οξυγόνο βοηθά στον έλεγχο των δράσεων που αναφέρθηκαν.

Εκτός του οξυγόνου μπορεί να ενδιαφέρει η διαπερατότητα της συσκευασίας σε διοξείδιο του άνθρακα και άζωτο, ιδιαίτερα στις συσκευασίες φρέσκων φρούτων και λαχανικών και στις συσκευασίες σε τροποποιημένη ατμόσφαιρα.

Σε τρόφιμα πλούσια σε πτητικά αρωματικά συστατικά απαιτείται συσκευασία μη περατή από αυτά ώστε να διατηρηθεί το άρωμα του προϊόντος. Επίσης, η συσκευασία πρέπει να προστατεύει το τρόφιμο από την πρόσληψη οσμών από το περιβάλλον.

Υδρατμοί

Το νερό είναι υπεύθυνο για αρκετές ανεπιθύμητες δράσεις στα τρόφιμα. Η πρόσληψη υγρασία μπορεί να επιφέρει ανεπιθύμητες μεταβολές της υφής (απώλεια τραγανότητας) και η απώλεια υγρασίας οδηγεί σε απώλεια βάρους, κρυσταλλώσεις, μεταβολές στην υφή και την εμφάνιση. Η υγρασία του τροφίμου εξαρτάται από την υγρασία του περιβάλλοντος αέρα, επομένως η διατήρηση σταθερής υγρασίας σε συσκευασμένο τρόφιμο προϋποθέτει τη χαμηλή διαπερατότητα από υδρατμούς του υλικού συσκευασίας.

Σε ορισμένα προϊόντα, όπως στα φρέσκα φρούτα και λαχανικά που αναπνέουν, είναι επιθυμητή η απομάκρυνση των παραγόμενων υδρατμών από το περιβάλλον της συσκευασίας, ώστε να μην υπάρχει τοπική συμπύκνωση τους. Σε αυτές τις περιπτώσεις απαιτούνται υλικά συσκευασίας διαπερατά από τους υδρατμούς.

Φως

Το φως καταλύει και επιταχύνει διάφορες ανεπιθύμητες αντιδράσεις στα τρόφιμα. Για παράδειγμα την οξειδωση των λιπαρών που οδηγεί σε οξειδωτικό ταγγισμό, την οξειδωση του γάλακτος προς σχηματισμό δύσοσμων μερκαπτανών, τις αντιδράσεις αλλίωσης διαφόρων χρωστικών ουσιών, τις αντιδράσεις ορισμένων βιταμινών (βιταμίνη C) που οδηγούν σε απώλεια της αξίας τους κ.λ.π..

Η καταλυτική επίδραση του φωτός είναι γενικά εντονότερη όσο χαμηλότερο το μήκος κύματος της ακτινοβολίας, δηλαδή στην περιοχή του υπεριώδους και στα χαμηλότερα μήκη κύματος του ορατού φάσματος. Οι επί μέρους αντιδράσεις υποβάθμισης των τροφίμων, παρόλα αυτά, μπορεί να εμφανίζουν βέλτιστο σε ορισμένο μήκος κύματος. Ειδικά η παρουσία φωτοευαίσθητοποιητών, όπως β-καροτενίου, βιταμίνης A ή υπεροξειδίων, μπορεί να αυξήσει σημαντικά το φάσμα της δραστηρής ακτινοβολίας. Επίσης, κατεργασία του τροφίμου μπορεί να επηρεάσει την ευαισθησία σε διάφορα μήκη κύματος, π.χ. κρέας συντηρημένο σε νιτρώδη χάνει το φυσικό του χρώμα γρήγορα με έκθεση σε ορατό ή υπεριώδες φως, ενώ το νωπό κρέας μόνο στο υπεριώδες.

Εκτός του μήκους κύματος η ένταση της ακτινοβολίας και η διάρκεια της έκθεσης είναι σημαντικές. Η διεύθυνση της ακτινοβολίας στο τρόφιμο εξαρτάται από το ίδιο το τρόφιμο και ακολουθεί τον εκθετικό νόμο του Beer-Lambert:

$$I_x = I_o e^{-kx} \quad \text{Εξίσωση 1.1}$$

όπου I_x η ένταση του φωτός σε βάθος x του τροφίμου,
 I_0 η ένταση του φωτός στην επιφάνεια του τροφίμου και
 k χαρακτηριστική σταθερά απορρόφησης του τροφίμου σε ορισμένο μήκος κύματος (m^{-1}).

Μεγαλύτερη διείσδυση παρουσιάζει η ακτινοβολία μεγαλύτερου μήκους κύματος. Στα στερεά τρόφιμα η μικρή διείσδυση της ακτινοβολίας τα προστατεύει σε μεγαλύτερο βαθμό από τις ανεπιθύμητες φωτοκαταλυόμενες αντιδράσεις. Αντίθετα, στα υγρά τρόφιμα, ακόμη και αν η διείσδυση είναι μικρή, η διάχυση των αντιδρώντων συστατικών προς την επιφάνεια και των σχηματιζόμενων από τη φωτοκατάλυση ελεύθερων ριζών προς το εσωτερικό οδηγεί σε σημαντική υποβάθμιση. Η διαπερατότητα του υλικού συσκευασίας από το φως καθορίζει την ένταση του φωτός στην επιφάνεια του τροφίμου και επομένως, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον έλεγχο των φωτοκαλυόμενων δράσεων.

Μόλυνση με μικροοργανισμούς ή με διάφορες ουσίες από το περιβάλλον

Η ποιότητα των τροφίμων υποβαθμίζεται σε όλες τις περιπτώσεις αν αυτά μολυνθούν από εξωτερικούς παράγοντες. Ιδιαίτερα η προσβολή από μικροοργανισμούς μπορεί να προκαλέσει γρήγορη αλλοίωση ή ανάπτυξη παθογόνων μικροοργανισμών στο τρόφιμο. Η συσκευασία, εφόσον απομονώνει το τρόφιμο από το περιβάλλον μπορεί να το προστατεύσει από τη μόλυνση. Η απαίτηση προστασίας εξαρτάται από το προϊόν. Στα προϊόντα που έχουν υποστεί κάποια κατεργασία με στόχο την καταστροφή των μικροοργανισμών απαιτείται απόλυτη προστασία από επιμόλυνση.

Η συσκευασία μπορεί επίσης να προστατεύσει τα τρόφιμα από τα έντομα ή και από τα τρωκτικά. Αυτή η προστασία επιτυγχάνεται απόλυτα μόνο με τα μεταλλικά και τα γυάλινα δοχεία.

1.2.2 Τύποι και υλικά συσκευασίας τροφίμων

Η προστασία που προσφέρεται στο τρόφιμο από τη συσκευασία εξαρτάται από τη φύση του υλικού συσκευασίας και από τον τύπο κατασκευής του περιέκτη. Οι συσκευασίες τροφίμων διακρίνονται σε δυο βασικές κατηγορίες ανάλογα με την εξυπηρέτηση της πώλησης και διακίνησης του τροφίμου:

- ✓ Συσκευασίες λιανικής πώλησης που έρχονται απευθείας σε επαφή με το τρόφιμο, αναγράφουν στοιχεία που προσδιορίζουν και διαφημίζουν το περιεχόμενο και προστατεύουν το τρόφιμο στα σημεία λιανικής πώλησης και στην αποθήκευση στο σπίτι.
- ✓ Συσκευασίες που χρησιμοποιούνται για τη μεταφορά και τη διανομή των τροφίμων και οι οποίες μπορεί να έρχονται σε άμεση επαφή με το τρόφιμο, περιέχοντας μεγάλες ποσότητες τροφίμου χύμα, π.χ. σάκοι, βαρέλια κ.λ.π. ή να περιέχουν μονάδες συσκευασμένων τροφίμων π.χ. κιβώτια.

Από την άποψη προστασίας του τροφίμου ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι συσκευασίες της πρώτης κατηγορίας και εκείνες από τη δεύτερη που έρχονται σε άμεση επαφή με το τρόφιμο. Εκτός της απαίτησης προστασίας αυτές οι συσκευασίες πρέπει να είναι αδρανείς και να μη μολύνουν το τρόφιμο. Η συσκευασία μπορεί να είναι προσχηματισμένη (π.χ. γυάλινα και μεταλλικά δοχεία) ή να σχηματίζονται στη γραμμική συσκευασία πριν από το γέμισμα (π.χ. χαρτονένια κουτιά, πλαστικά

σακίδια). Μια άλλη ταξινόμηση των συσκευασιών αφορά στον τύπο του περιέκτη και συγκεκριμένα το εάν έχει ορισμένο σχήμα και την ικανότητα του να αλλάζει σχήμα όταν πιεστεί με τα χέρια:

- ✓ Δύσκαμπτες (rigid) και ημίσκληρες (semi-rigid) συσκευασίες που έχουν ορισμένο σχήμα. Από αυτές οι ημίσκληρες μπορούν να παραμορφωθούν όταν πιεστούν με τα χέρια (χαρτονένια κουτιά, ορισμένα πλαστικά δοχεία ενώ οι δύσκαμπτες διατηρούν το σχήμα τους (γυάλινα και μεταλλικά δοχεία).
- ✓ Εύκαμπτες (flexible) που δεν έχουν ορισμένο σχήμα και κατασκευάζονται από φύλλο εύκαμπτου υλικού.

Και στις δυο κατηγορίες μπορεί να χρησιμοποιηθούν διάφορα υλικά όσον αφορά στη φύση του υλικού. Οι κυριότεροι τύποι υλικών συσκευασίας είναι:

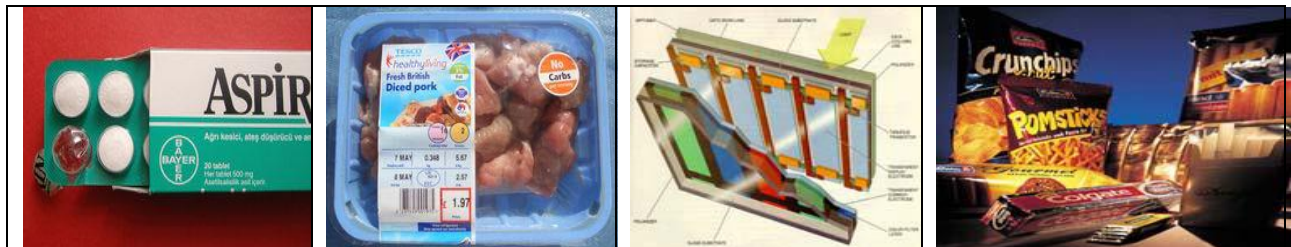
- Χαρτί για εύκαμπτη συσκευασία
- Χαρτόνι για δύσκαμπτους περιέκτες
- Μεταλλικά δοχεία
- Μεταλλικά φύλλα για εύκαμπτη συσκευασία
- Γυάλινα δοχεία
- Πλαστικές μεμβράνες
- Πλαστικοί περιέκτες δύσκαμπτοι
- Ξύλινοι περιέκτες
- Πολυστρωματικά υλικά (laminates).

Στόχος αυτής της εργασίας είναι ο προσδιορισμός των μηχανικών ιδιοτήτων στη νανοκλίμακα, των διαπερατών επικαλύψεων σε πολυμερικά υποστρώματα και οι νανοτριβολογικές ιδιότητες των παραγόμενων συστημάτων με χρήση καινοτόμου τεχνολογικά διάταξης.

Κεφάλαιο 2: Βασικές Αρχές Υλικών Συσκευασίας

2.1 Υλικά Υψηλού Φραγμού

Υλικό υψηλού φραγμού είναι κάθε υλικό που έχει την ιδιότητα να εμποδίζει την είσοδο κάποιου άλλου υλικού (αέρια, υγρασία, ιόντα, αρώματα κ.ά.) σε ένα χώρο. Μερικά χαρακτηριστικά παραδείγματα χρήσης των υμενίων αυτών συναντώνται στα υλικά συσκευασίας έως τα πιο εξελιγμένα ηλεκτρονικά συστήματα. Τα σακουλάκια που χρησιμοποιούνται για να συσκευαστούν τα τρόφιμα (πατατάκια, κρέατα, σάντουιτς), τα φάρμακα κ.ά. είναι όλα από υλικά φραγής ενάντια στην είσοδο διαφόρων αερίων. Για να γίνει πιο κατανοητή η διαφορά που υπάρχει με τη χρήση αυτών των υλικών αρκεί να σκεφτούμε ένα παράδειγμα: ένα λαστιχένιο μπαλόνι γεμισμένο με ήλιο αντέχει μόνο για μερικές ώρες στον αέρα σε αντίθεση με ένα άλλο το οποίο έχει φτιαχτεί με υλικά υψηλού φραγμού. Τα υμένια υψηλού φραγμού που χρησιμοποιούνται συχνότερα σήμερα (ειδικά στον τομέα των τροφίμων) είναι υλικά φραγής της εισόδου του οξυγόνου (oxygen barrier films) και τα πιο διαδεδομένα είναι το EVOH (ethylene vinyl alcohol) και οι νάιλον ρητίνες. Το πεδίο εφαρμογής των υμενίων υψηλού φραγμού είναι πολύ ευρύ και περιλαμβάνει τους τομείς των τροφίμων, των φαρμακευτικών και ιατρικών συσκευασμάτων, των προστατευτικών υμενίων (π.χ. προστασία από την διάβρωση), της ηλεκτρονικής (π.χ. OLEDs) κ.ά..



Σχήμα 2.1. Μερικές εφαρμογές των υμενίων υψηλού φραγμού

Τα μονοστρωματικά φιλμ (single layer films) είναι γενικά αρκετά διαπερατά από τα περισσότερα αέρια. Τα υμένια υψηλού φραγμού είναι συνήθως πολυστρωματικά φιλμ (multi-layer films) τα οποία έχουν σχεδιαστεί έτσι ώστε να είναι αδιαπέραστα από τα αέρια. Σχεδόν όλα τα υμένια υψηλού φραγμού φτιάχνονται από πολλαπλές στρώσεις. Στην περίπτωση των τροφίμων, το εξωτερικό στρώμα είναι ένα σκληρό (συνήθως διαφανές) πλαστικό με ένα σχετικά υψηλό σημείο τήξης, συχνά φτιαγμένο από πολυεστέρα (Mylar) ή πολυπροπυλένιο. Το ενδιάμεσο στρώμα είναι το υλικό φραγής (σωματίδια μετάλλων, συνήθως αλουμίνιο ή κεραμικών). Το εσωτερικό στρώμα είναι σχεδόν πάντα χαμηλής πυκνότητας πολυαιθυλένιο, το οποίο μαλακώνει σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες. Μερικές φορές οι εσωτερικές στρώσεις χρησιμοποιούνται για να αυξήσουν τις ιδιότητες φραγμού του υμενίου και να «κολλήσουν» τα στρώματα μεταξύ τους. Οι πολυεστέρες, το πολυπροπυλένιο και το πολυαιθυλένιο δεν έχουν καλές ιδιότητες φραγμού. Ωστόσο υπάρχουν πολλές διαφοροποιήσεις στην κατασκευή των υμενίων που εξαρτώνται άμεσα από την εφαρμογή για την οποία θα χρησιμοποιηθούν.

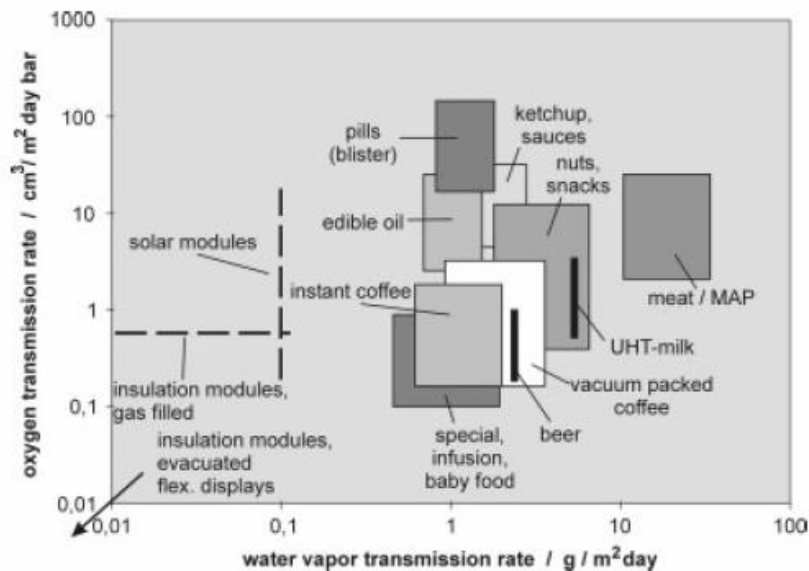
Για την επιλογή του καταλληλότερου υμενίου για μια συγκεκριμένη εφαρμογή πρέπει να λαμβάνονται υπόψη τα εξής:

- Το κόστος των χρησιμοποιούμενων υλικών
- Τι είδους περιβάλλον απαιτείται; Πολλά υμένια ελέγχουν την υγρασία αλλά όχι και τη συγκέντρωση του οξυγόνου.
- Πόσο χρονικό διάστημα θα πρέπει να διατηρηθεί αυτό το περιβάλλον; Δεν υπάρχει κανένας λόγος να χρησιμοποιηθεί το καλύτερο σύστημα υμενίων αν δεν απαιτείται να διατηρηθεί το περιβάλλον για μεγάλο χρονικό διάστημα.

- Πώς θα διατηρηθεί αυτό το περιβάλλον; Πολλές φορές ένα ενεργό σύστημα είναι προτιμότερο από ένα που βασίζεται σε προσροφητικά.
- Απαιτείται οπτική επαφή των εσώκλειστων αντικειμένων;

Όπως είδαμε και προηγουμένως, με την έλευση των οργανικών ηλεκτρονικών με τη μορφή λεπτών υμενίων, η κατασκευή εύκαμπτων ηλεκτρονικών διατάξεων έγινε δυνατή (OLEDs, OPVs). Το μεγαλύτερο πρόβλημα αυτών των διατάξεων, που είναι και το σημαντικότερο εμπόδιο για την εμπορική τους εκμετάλλευση είναι η ευαισθησία που επιδεικνύουν στις ατμοσφαιρικές συνθήκες. Η οργανική στιβάδα ηλεκτροφωταύγειας και τα μέταλλα που χρησιμοποιούνται ως ηλεκτρόδια, καταστρέφονται από το οξυγόνο και την υγρασία. Η ενθυλάκωση αυτών των συσκευών με υλικά υψηλού φραγμού είναι απαραίτητη για την επιβίωση τους, που χωρίς αυτά θα ήταν αδύνατη πέρα των λίγων ωρών [1].

Στην τεχνολογία των τροφίμων, των φαρμάκων και γενικά των εφαρμογών όπου η χρήση υμενίων υψηλού φραγμού είναι απαραίτητη, οι απαιτήσεις για το ρυθμό διαπερατότητας σε οξυγόνο (Oxygen Transmission Rate, OTR) και τον ρυθμό διαπερατότητας σε υδρατμούς (Water Vapor Transmission Rate, WVTR) κυμαίνονται μεταξύ των τιμών 0.1-100 $\text{cm}^3/\text{m}^2\cdot\text{day}$ και $\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{day}$, αντίστοιχα (Σχ.2.2). Για τις σύγχρονες οπτοηλεκτρονικές διατάξεις ωστόσο, απαιτούνται OTR και WVTR κάτω από $10^{-6} \text{ cm}^3/\text{m}^2\cdot\text{day}$ και $\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{day}$ αντίστοιχα. Αυτό σημαίνει ότι πρέπει να μειωθεί η διαπερατότητα των υμενίων σε οξυγόνο και υδρατμούς πάνω από 4 έως 7 τάξεις μεγέθους. Αυτό είναι πολύ δύσκολο να επιτευχθεί.



Σχ. 2.2. Απαιτήσεις σε WVTR και OTR ανάλογα με την τεχνολογική εφαρμογή

Πολυστρωματικά υμένα φραγμού

Οι απαιτήσεις της σύγχρονης τεχνολογίας (OLEDs, OPVs, κ.ά.), σε υμένα φραγμού είναι πολύ υψηλές. Τα μονοστρωματικά υμένα δεν αρκούν για την επίτευξη των υψηλών αυτών στόχων και για τον λόγο αυτό η έρευνα οδηγήθηκε στα πολυστρωματικά υβριδικά υμένα (ανόργανο/οργανικό). Πρόκειται για πολλές στρώσεις, ανόργανων υμενίων με πολύ καλές ιδιότητες φραγμού (πχ. SiO_x , Al_2O_3 κ.ά.) και οργανικών ή υβριδικών υμενίων τα οποία παρεμβάλλονται ανάμεσα τους. Ο κυριότερος ρόλος των οργανικών ή υβριδικών υμενίων που εναποθέτονται πάνω στα ανόργανα, είναι η κάλυψη-«γέμισμα» των ατελειών των ανόργανων υμενίων, πράγμα που οδηγεί σε διδαλώδη μονοπάτια διάχυσης μέσα στην όλη δομή τα οποία μονοπάτια πρέπει να διανύσει το εκάστοτε μόριο αερίου προκειμένου να διαπεράσει το όλο σύστημα. Επιπλέον, τα ανόργανα υμένα γίνονται πιο εύκαμπτα και λιγότερο ευαίσθητα από ότι όταν είναι μονοστρωματικά.

Ο ρυθμός διαπερατότητας των ατμοσφαιρικών ορίων και των υδρατμών μέσω των πολυστρωματικών αυτών δομών εξαρτάται από πολλές παραμέτρους:

- την διασπορά των ατελειών στο ανόργανο υμένιο
- την μέση απόσταση μεταξύ δύο γειτονικών ατελειών κατά μήκος του οργανικού ή υβριδικού ενδιάμεσου υμενίου
- το πάχος του οργανικού ή υβριδικού ενδιάμεσου υμενίου
- τον ρυθμό διαπερατότητας του συστατικού στο οργανικό ή υβριδικό ενδιάμεσο υμένιο.

Έχει δειχτεί ότι οι πολυστρωματικές δομές προκαλούν μείωση των ατελειών που επιφέρει το υπόστρωμα, λόγω επιπεδοποίησης του.

Γενικότερα, για τις πολυστρωματικές δομές ισχύουν τα εξής:

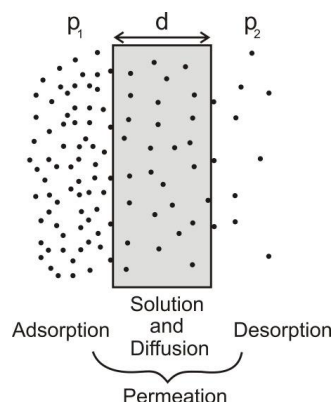
- Η διείσδυση αερίων και υδρατμών μέσω των πολυστρωματικών δομών ρυθμίζεται εξολοκλήρου από το μέγεθος και την χωρική πυκνότητα των ατελειών
- Το μακρύ μονοπάτι διάχυσης, που προκαλεί το πολυμερικό υμένιο, είναι το κύριο αίτιο της αύξησης του χρόνου μετάβασης και των πολύ καλών ιδιοτήτων φραγμού
- Η αποτελεσματικότητα των δομών οφείλεται στην αύξηση του χρόνου μετάβασης και όχι στα αποτελέσματα διάχυσης ισορροπίας
- Ελαττώνοντας την διαχυτότητα D και την διαλυτότητα S , του ενδιάμεσου πολυμερικού υμενίου βελτιώνονται οι ιδιότητες φραγμού
- Σύμφωνα με διάφορα μοντέλα, η διαπερατότητα μπορεί να μειωθεί μειώνοντας και το πάχος του ενδιάμεσου πολυμερικού υμενίου.

2.2 Διαπερατότητα και ιδιότητες φράγματος των υμενίων συσκευασίας

Υλικά συσκευασίας εξυπηρετούν διαφορετικές απαιτήσεις στη λειτουργικότητα και συμπεριλαμβάνουν επίσης την προστασία των προϊόντων για το διάστημα ζωής κατά την αποθήκευση. Ειδικότερα, ένα αποτελεσματικό φράγμα απαιτείται κατά τη διείσδυση αερίων και ατμών.

Στο Σχ.2.3 παρουσιάζεται η διαπερατότητα μικρών μορίων μέσω των υλικών συσκευασίας. Η διαπερατότητα είναι η διείσδυση των μορίων από ένα μέσο με μεγάλη συγκέντρωση σε σχέση με ένα μέσο/περιβάλλον με μικρότερη συγκέντρωση από τα διεισδυόμενα μόρια. Η διαδικασία μεταφοράς των μορίων μπορεί να χωριστεί στα εξής τέσσερα φυσικά βήματα [2]:

- Προσρόφηση μικρών μορίων στην επιφάνεια του υλικού συσκευασίας
- Διάλυση στο υλικό συσκευασίας
- Διάχυση μέσω του υλικού συσκευασίας κατά την κατεύθυνση της κλίσης της συγκέντρωσης
- Αποβολή απορριφθέντων μορίων στην άλλη μεριά συσκευασίας.



Σχήμα 2.3. Σχηματική αναπαράσταση της διαπερατότητας μέσω πολυμερούς [2].

Πρακτικά ως κατεύθυνση της διαπερατότητας λαμβάνεται υπόψη η κίνηση των μορίων από το εξωτερικό περιβάλλον προς το περιβάλλον που προστατεύεται από το υλικό συσκευασίας [2,3].

2.2.1. Ρόφηση

Η ρόφηση αποτελείται από δυο φυσικές διεργασίες: την προσρόφηση των μικρών μορίων στην επιφάνεια του υλικού και τη διάλυση τους μέσα στο υλικό συσκευασίας. Η απλούστερη περίπτωση διάλυσης είναι η ιδανική συμπεριφορά διάλυσης, όπου τα ροφημένα μόρια είναι τυχαία διασκορπισμένα μέσα στο πολυμερές, ώστε να ισχύει ο νόμος του Henry:

$$c = S \cdot p \quad \text{Εξίσωση 2.1}$$

όπου c : η σταθμισμένη συγκέντρωση των ροφημένων μικρών μορίων μέσα στο πολυμερές
 S : η σταθερά διαλυτότητας και p είναι η πίεση του περιβάλλοντος.

Αυτή η συμπεριφορά μπορεί να θεωρηθεί όταν τα ροφούμενα μόρια δεν αλληλεπιδρούν με το πολυμερές και η θερμοκρασία του πολυμερούς είναι μεγαλύτερη από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g) αυτού. Αυτές οι συνθήκες εκπληρώνονται στις περισσότερες περιπτώσεις αερίων/πολυμερούς [2,4].

Η εξάρτηση της διαλυτότητας από τη θερμοκρασία μπορεί να παρασταθεί από μια σχέση της μορφής Arrhenius, αλλά σε μικρό εύρος θερμοκρασιών [5]:

$$S = S_o \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_s}{RT}\right) \quad \text{Εξίσωση 2.2}$$

όπου S_o : ο προεκθετικός παράγοντας

ΔH_s : η ενθαλπία διάλυσης των μορίων και μπορεί να εκφραστεί ως άθροισμα της μοριακής ενθαλπίας συμπύκνωσης, ΔH_{cond} , και της μερικής μοριακής ενθαλπίας ανάμειξης, ΔH_{mix} :

$$\Delta H_s = \Delta H_{cond} + \Delta H_{mix} \quad \text{Εξίσωση 2.3}$$

Στην περίπτωση του συστήματος αερίου/πολυμερούς, η ενθαλπία συμπύκνωσης είναι πολύ μικρή πάνω από τη T_g , επομένως, η ενθαλπία διάλυσης καθορίζεται από την ενθαλπία μίξης. Αυτό σημαίνει ότι η διαλυτότητα δεν αλλάζει σημαντικά με τη θερμοκρασία, καθώς και η ΔH_{mix} είναι πολύ μικρή για τα περισσότερα αέρια. Για τους ατμούς (π.χ. SO_2 , NH_3), που συμπυκνώνονται στην επιφάνεια του πολυμερούς η ενθαλπία διάλυσης είναι αρνητική, λόγω της μεγάλης ΔH_{cond} . Αυτό σημαίνει ότι η διαλυτότητα μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας [5].

2.2.2 Διάχυση

Η διάχυση μπορεί να περιγραφεί ως η μεταφορά μικρών μορίων μέσω της πολυμερικής μήτρας. Διάχυση μέσω πολυμερούς συμβαίνει με μικρά μόρια που διαπερνούν τους κενούς χώρους και τα κενά που δημιουργούνται ανάμεσα στα μόρια πολυμερούς. Η διάχυση επομένως εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το μέγεθος των μορίων και το μέγεθος των κενών. Το μέγεθος των κενών στο πολυμερές εξαρτάται σημαντικά από τη φυσική κατάσταση του πολυμερούς. Η διάχυση καθορίζεται από τους νόμους του Fick. Ο πρώτος νόμος του Fick είναι ο βασικός νόμος της διάχυσης. Ορίζει ότι η ροή στη x κατεύθυνση (F_x) είναι ανάλογη της κλίσης της συγκέντρωσης [6-8]:

$$F_x = -D \cdot \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad \text{Εξίσωση 2.4}$$

Η ροή είναι το σύνολο της διαχεόμενης ουσίας ανά μονάδα επιφάνειας ανά μονάδα χρόνου και D είναι ο συντελεστής διάχυσης. Ο πρώτος νόμος μπορεί να εφαρμοστεί απευθείας για τη διάχυση, δηλαδή αυτό σημαίνει ότι η συγκέντρωση δεν εξαρτάται από το χρόνο.

Ο δεύτερος νόμος του Fick για τη διάχυση περιγράφει τη μη σταθερή κατάσταση, επομένως η ροή (η κλίση της συγκέντρωσης) μεταβάλλεται με το χρόνο:

$$\frac{\partial F_x}{\partial x} = -D \cdot \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right) \quad \text{Εξίσωση 2.5}$$

Όταν συμβαίνει διάχυση σε ένα σύστημα στο οποίο ο διεισδυτής αλληλεπιδρά με το πολυμερές, η ολική ροή δεν οφείλεται μόνο λόγω της καθαρής ροής, αλλά είναι μια σύνθετη ροή και από άλλα συστατικά [6].

Η εξάρτηση της θερμοκρασίας με το συντελεστή της διάχυσης ακολουθεί τον τύπο του Arrhenius:

$$D = D_o \cdot \exp\left(\frac{E_d}{RT}\right) \quad \text{Εξίσωση 2.6}$$

όπου D_o είναι ο προεκθετικός παράγοντας, T η θερμοκρασία, R η σταθερά των αερίων ($R = 8.324 \text{ J/K*mol}$) και E_d είναι η τυπική ενέργεια ενεργοποίησης. Η τυπική ενέργεια ενεργοποίησης είναι η ενέργεια, η οποία απαιτείται για τη δημιουργία κενών στο πολυμερές και για τη μετάβαση του μορίου από ένα κενό σε ένα άλλο. Η ενέργεια ενεργοποίησης είναι πάντα θετική, επομένως ο συντελεστής διάχυσης αυξάνει συνεχώς με αύξηση της θερμοκρασίας [9,10].

2.2.3 Διαπότιση σε πολυμερικά υμένια

Ο μηχανισμός διαπότισης των αερίων, των υδρατμών και των ουσιών μέσω των πολυμερών εξαρτάται από δυο κριτήρια:

- πόσα μόρια μπορούν να διαλυθούν στο πολυμερές, π.χ. ο συντελεστής διαλυτότητας S της διεισδυόμενης ουσίας
- πόσο γρήγορα μπορούν να κινηθούν τα μόρια μέσα στο πολυμερές, π.χ. ο συντελεστής διάχυσης D .

Η διαπότιση (permeation) P δίνεται από [3,10-12,14]:

$$P = D \cdot S \quad \text{Εξίσωση 2.7}$$

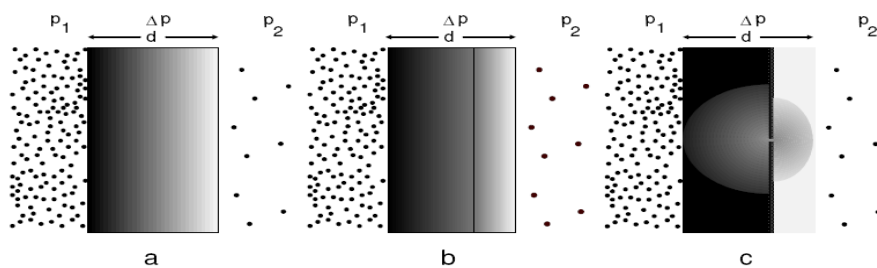
Πειραματικά η διαπερατότητα (permeability) Q καθορίζεται:

$$Q = \frac{P}{d} \quad \text{Εξίσωση 2.8}$$

όπου d είναι το μετρούμενο πάχος του υμενίου [11,12]. Η διαπερατότητα για τα αέρια έχει μονάδες $\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{bar}$, ενώ για άλλες ουσίες, όπως οι υδρατμοί σε $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$, υπολογίζοντας και την κλίση της υγρασίας.

2.2.4 Διαπότιση μέσω φραγμάτων ανόργανων στοιβάδων/επικαλύψεων

Η εισχώρηση μέσω ανόργανων στοιβάδων που εναποτίθενται σε θάλαμο κενού, όπως οξείδιο του αλουμινίου AlO_x ή οξείδιο του πυριτίου SiO_x , αρχικά συμβαίνει μέσω των μικροσκοπικών ατελειών της ανόργανης στοιβάδας, όπως παρουσιάζεται στο Σχ.2.4 [10,12-15]. Οι ατέλειες στην ανόργανη στοιβάδα δημιουργούνται από ανομοιογένειες κατά τη διαδικασία εξάτμισης και από σωματίδια ή από μολυντές που υπάρχουν στην επιφάνεια του πολυμερούς, όπως σκόνη ή άλλα σωματίδια (antiblocking particles), τα οποία εναποτίθενται στην επιφάνεια του πολυμερούς, για να αποφεύγεται η προσκόλληση του πολυμερικού υμενίου στη διάταξη τανυσμού. Μείωση των ατελειών στην επικάλυψη μπορεί να επέλθει με μείωση της ποσότητας antiblocking σωματιδίων (ειδικά για πολυμερικά υμένα για εναπόθεση σε θάλαμο κενού) και με καθαρισμό της επιφάνειας από τη σκόνη πριν την εναπόθεση της ανόργανης στοιβάδας. Αλλά είναι πρακτικά αδύνατο να παραχθούν ανόργανες στοιβάδες/επικαλύψεις χωρίς καθόλου ατέλειες.



Σχήμα 2.4. Μηχανισμοί διαπότισης μέσα από (α) ομογενές πολυμερές, (β) διαχωριστική επιφάνεια η οποία αποτελείται από δυο ομογενή πολυμερή και (γ) μια τριπλή διαχωριστική επιφάνεια που περιλαμβάνει μια ανόργανη στοιβάδα φραγμού [12].

Οι ιδιότητες φράγματος των ανόργανων διαπερατών στοιβάδων μεταβάλλονται ως συνάρτηση του πάχους τους. Όταν το πάχος της στοιβάδας είναι πολύ μικρό, τέτοιο ώστε να μην καλύπτει τελείως την επιφάνεια του υποστρώματος, αέρια ή υδρατμοί μπορούν να διαπεράσουν μέσω του υλικού συσκευασίας και οι ιδιότητες φράγματος ελαττώνονται. Το κατάλληλο εύρος για το πάχος της στοιβάδας πρέπει να είναι ανάμεσα σε αυτό που αντιστοιχεί για να καλύψει ολοκληρωτικά την επιφάνεια του υποστρώματος και μέχρι το πάχος που δεν παρατηρείται ψαθυρότητα της επικάλυψης [10,13-19].

Η δεύτερη παράμετρος η οποία επηρεάζει σημαντικά τις ιδιότητες φράγματος της ανόργανης στοιβάδας, είναι η χημική σύνθεση μαζί με τη δομή της στοιβάδας. Ειδικά η ποσότητα του οξυγόνου στη στοιβάδα μπορεί να είναι σημαντική για τις ιδιότητες φράγματος για τις στοιβάδες οξειδίου του πυριτίου, διότι υψηλή ποσότητα οξυγόνου μπορεί να προκαλέσει κενά στη δομή της στοιβάδας, επομένως η συντιθέμενη επικάλυψη δεν είναι αρκετά πυκνή για να εμποδίσει τη διείσδυση αερίων και υδρατμών [16-18].

Για την περίπτωση των φύλλων πολυμερούς χωρίς ανόργανη επικάλυψη, η εισχώρηση ουσιών είναι αντιστρόφως ανάλογη του πάχους του πολυμερούς. Αν μια ανόργανη επικάλυψη εναποτίθεται σε

επιφάνεια πολυμερούς, οι μηχανισμοί διείσδυσης μεταβάλλονται καθώς ελέγχονται οι ατέλειες. Αν το πάχος του πολυμερούς φθάσει σε μια συγκεκριμένη τιμή, περαιτέρω αύξηση στο πάχος δεν επηρεάζει τη διάδοση των διεισδύομένων ουσιών μέσω του συστήματος ανόργανη στοιβάδα/πολυμερές. Αυτό το πάχος καλείται κρίσιμο πάχος υποστρώματος και εξαρτάται από τη διάμετρο των ατελειών, αλλά στις περισσότερες περιπτώσεις δεν υπερβαίνει το 1 μm [3,20,21].

2.2.5 Ιδιότητες των φύλλων συσκευασίας

Τα φύλλα συσκευασίας χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία συσκευασίας τροφίμων για να συσκευάζονται αγαθά και να προστατεύονται από το οξυγόνο και τους υδρατμούς του περιβάλλοντος, τα οποία όταν διεισδύουν μειώνουν την ποιότητα των τροφών και καταλήγουν στην καταστροφή των προϊόντων. Τα προστατευτικά φύλλα συσκευασίας παρατείνουν σημαντικά το χρόνο ζωής των συσκευασμένων τροφίμων.

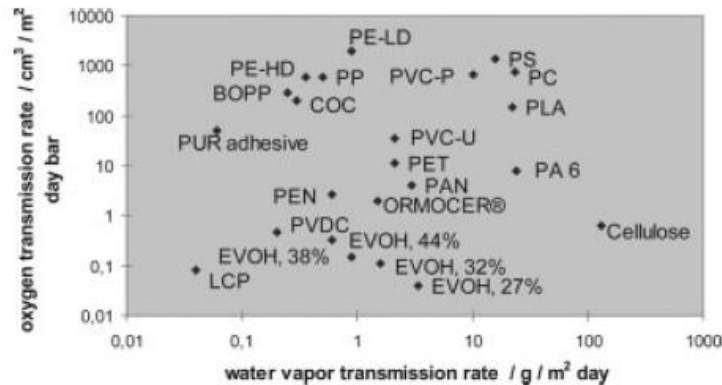
Τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα φύλλα στη βιομηχανία συσκευασίας είναι τα: τερεφθαλικό πολυαιθυλένιο (PET), πολυπροπυλένιο (PP), πολυαιθυλένιο (PE), ναφθαλικό πολυαιθυλένιο (PEN), πολυβινυλικό χλωρίδιο (PVDC), πολυαμίδιο (PA) και πολυστυρένιο (PS). Αυτά τα φύλλα έχουν διαφορετικά χαρακτηριστικά διαπερατότητας για το οξυγόνο και τους υδρατμούς. Θεωρείται ότι οι μη-πολικές πολυολεφίνες παρουσιάζουν εξαιρετικές ιδιότητες φραγμού έναντι των υδρατμών σε αντίθεση με το PET, το οποίο παρουσιάζει μεγαλύτερη πολικότητα σε σχέση με τις πολυολεφίνες, άρα καθίσταται καλό φράγμα για το οξυγόνο αλλά όχι για τους υδρατμούς [21-23]. Επιπλέον βελτίωση των ιδιοτήτων παρεμπόδισης/φράγματος για τα πολυμερικά φύλλα γίνεται μέσω επικαλύψεων ανόργανων στοιβάδων, με διαφανείς στοιβάδες οξειδίου του αλουμινίου (AlO_x) ή οξειδίου του πυριτίου (SiO_x).

2.3 Πολυμερικά υλικά υψηλού φραγμού

Ο όρος πολυμερές, κατά τον ορισμό της IUPAC, αναφέρεται σε κάθε ουσία, που τα μόρια της χαρακτηρίζονται από την επανάληψη ενός ή περισσότερων ειδών ατόμων ή ομάδων ατόμων, που αποκαλούνται δομικές μονάδες (constitutional units), ενωμένων μεταξύ τους με ομοιοπολικό δεσμό, σε ένα ικανοποιητικό αριθμό, ώστε η ουσία να παρουσιάζει ένα σύνολο ιδιοτήτων που δε μεταβάλλεται πρακτικά με την προσθήκη ή την αφαίρεση μιας ή περισσότερων τέτοιων δομικών μονάδων. Ένα παράδειγμα πολυμερούς είναι το γνωστό για τις πολλές του εφαρμογές, πολυβινυλοχλωρίδιο $[-\text{CH}_2-\text{CHCl}-]_n$. Ο συνολικός αριθμός n των επαναλαμβανόμενων μονάδων ενός μακρομορίου (μονομερών), καλείται βαθμός πολυμερισμού του μακρομορίου (degree of polymerization) και καθορίζει το μοριακό του βάρος. Τα πολυμερή ανάλογα με τον αριθμό των ειδών των μονομερών μονάδων που περιέχουν, διακρίνονται σε ομοπολυμερή (homopolymers) όταν έχουν ένα είδος μονομερούς ομάδας και σε συμπολυμερή (copolymers) όταν έχουν περισσότερα είδη [24].

Οι πολυμερικές μεμβράνες είναι τα συνηθέστερα χρησιμοποιούμενα υλικά υψηλού φραγμού και αυτό κυρίως λόγω των απαιτήσεων για ελαφρά και λειτουργικά προϊόντα αλλά και της υπάρχουσας νομοθεσίας. Όπως παρατηρούμε από το Σχ.2.5 οι περισσότερες πολυμερικές μεμβράνες έχουν OTR και WVTR στα όρια μεταξύ 0.1 και 100 $\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ και $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ αντίστοιχα, πράγμα που τις καθιστά ικανές να χρησιμοποιηθούν σε αντίστοιχες εφαρμογές. Ωστόσο οι τιμές αυτές είναι πολύ υψηλές, πράγμα που

εμποδίζει την χρήση τους στην σύγχρονη τεχνολογία (OLEDs, OPVs κ.ά.). Για το λόγο αυτό γίνεται προσπάθεια δημιουργίας υλικών και νανοδομών προς αυτήν την κατεύθυνση [25].

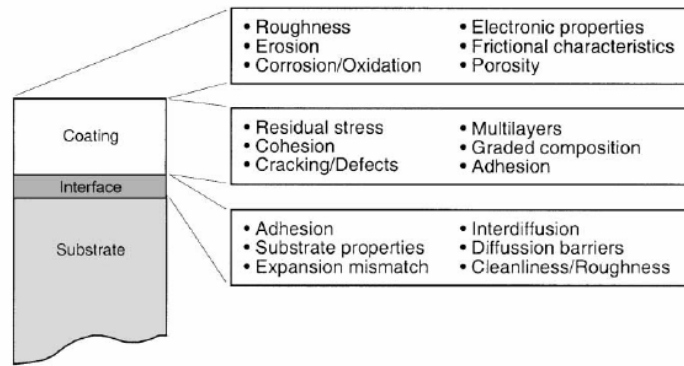


Σχήμα 2.5. Ρυθμοί διαπερατότητας οξυγόνου και νερού μέσω ορισμένων πολυμερικών μεμβρανών.

2.4 Ανόργανα Λεπτά Υμένια Υψηλού φραγμού

Ένας αποτελεσματικός τρόπος δημιουργίας συστημάτων υψηλού φραγμού είναι η επικάλυψη πολυμερικών μεμβρανών με ανόργανα λεπτά υμένια. Ένα υμένιο ενός πυκνού οξειδίου είναι σχεδόν 100% αδιαπέραστο από τις διάφορες ουσίες σε αντίθεση με ένα οργανικό υλικό φραγμού. Παρόλα αυτά τέλεια υμένια (χωρίς καθόλου ατέλειες) και με 100% κάλυψη της επιφάνειας δεν είναι δυνατόν να αναπτυχθούν με τις υπάρχουσες τεχνικές ανάπτυξης, τουλάχιστον σε εφαρμογές μεγάλης κλίμακας. Αυτό οδηγεί σε ένα ρυθμό διαπερατότητας του φιλμ επικάλυψης που καθορίζεται από τις ατέλειες στην πυκνότητα και το μέγεθος του φιλμ και από τις ιδιότητες φραγμού των πρώτων nm του υποστρώματος. Υμένια πάνω σε υποστρώματα με υψηλή διαπερατότητα (low barrier) έχουν επίσης υψηλή διαπερατότητα και το αντίστροφο. Τα πιο οικονομικά υμένια υψηλού φραγμού είναι τα ανόργανα φιλμ (αλουμίνιο, οξείδια), ακόμα καλύτερα και από τις πολυολεφίνες (PP, PE). Η πρώτη εμπορική επικάλυψη που εμφανίστηκε στην αγορά ήταν το οξείδιο του πυριτίου SiO_x ($1 < x < 2$) που εναποτέθηκε σε φύλλα τερεφθαλικού πολυαιθυλενίου (PET). Επακολούθως, οξείδια του αλουμινίου όπως επίσης οξείδια του κασσίτερου και μαγνησίου και μίξεις αυτών των συστατικών έχουν ελεγχθεί για τις ιδιότητες φραγμού. Όμως, οι πιο ευρέως διαθέσιμες επικαλύψεις στην αγορά μέχρι τώρα είναι τα οξείδια του πυριτίου και αλουμινίου [26,27].

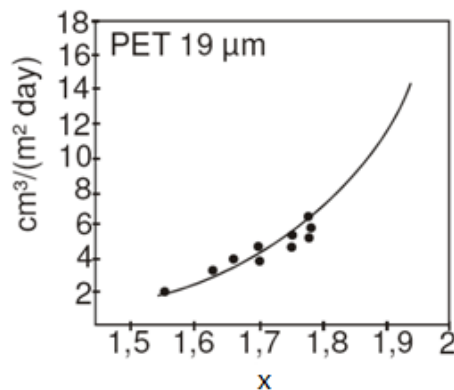
Το βασικό τους πλεονέκτημα είναι η χαμηλή κατανάλωση υλικού και συνεπώς και η χαμηλή παραγωγή ρύπων σε συνδυασμό με την μεγάλη αποτελεσματικότητά τους. Βασικό τους μειονέκτημα είναι ότι λόγω του μικρού τους πάχους μπορούν να καταστραφούν εύκολα και χρειάζεται ιδιαίτερη προσοχή κατά την ανάπτυξη τους.



Σχήμα 2.6. Παράγοντες που επιδρούν στην ποιότητα του υμενίου.

2.3.1 Επικαλύψεις οξειδίου του πυριτίου (SiO_x)

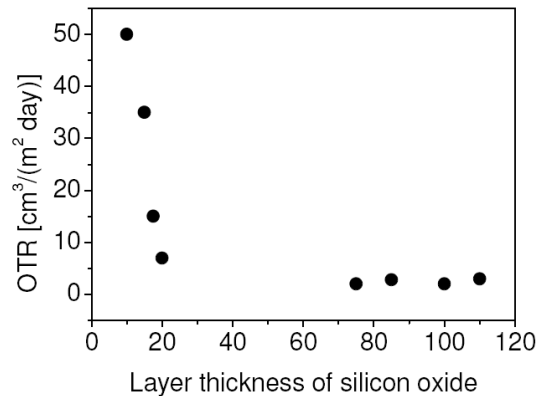
Υλικά όπως το μονοξείδιο του πυριτίου (SiO) και το διοξείδιο του πυριτίου (SiO_2) εξατμίζονται εύκολα με χρήση δέσμης ηλεκτρονίων. Στοιβάδες οξειδίων του πυριτίου (SiO_x) παρουσιάζουν εξαιρετικές ιδιότητες φράγματος όταν το x παίρνει τιμές μέχρι το 1.8 [26,28-30]. Πιστεύεται ότι στη δομή του διοξειδίου του πυριτίου οι αποστάσεις πλέγματος είναι αρκετά μεγάλες, άρα τα μόρια των αερίων μπορούν να διαχυθούν μέσω αυτών [26]. Αντίθετα, όταν το $x < 2$, οι δεσμοί που συγκρατούν τα πυρίτια στο πλέγμα στενεύουν, οπότε μειώνεται η διάχυση των αερίων [26]. Όμως, οι στοιβάδες με $x \sim 1$ έχουν ένα κιτρινωπό τόνο, οπότε καθίστανται μη προτιμητέα η χρήση τους στη συσκευασία τροφίμων. Επομένως, οι εμπορικά διαθέσιμες επικαλύψεις παρασκευάζονται με μοριακό λόγο x περίπου 1.8, ώστε να παρέχονται οι απαραίτητες ιδιότητες φράγματος και πλήρη διαφάνεια στο εύρος της ακτινοβολίας VIS.



Σχήμα 2.7. Ρυθμός διαπερατότητας οξυγόνου (μετρημένος στους 23°C και 75% σχετική υγρασία) συναρτήσει του συντελεστή περιεκτικότητας x των επικαλύψεων SiO_x πάνω σε PET [31].

Όπως έχει αναφερθεί το πάχος των επικαλύψεων επηρεάζει τις ιδιότητες φράγματος. Στο Σχ.2.8 παρατηρείται ότι μια λεπτή επικάλυψη, η οποία δεν καλύπτει τελείως την τραχύτητα του υποστρώματος, δεν εγγυάται επαρκείς ιδιότητες φραγμού. Μια πολύ παχιά επικάλυψη από την άλλη

σπάει εύκολα. Ρωγμές και φλούδες υλικού γενικά παρατηρούνται σε επικαλύψεις που ξεπερνούν το πάχος των 150nm [26,30].



Σχήμα 2.8. Ρυθμός διαπερατότητας οξυγόνου (μετρημένος στους 23°C και 75% σχετική υγρασία) συναρτήσει του πάχους των επικαλύψεων SiO_x πάνω σε PET [30].

2.3.2 Επικαλύψεις οξειδίων του αλουμινίου (AlO_x)

Η παραγωγή των επικαλύψεων οξειδίων του αλουμινίου έχει διεξαχθεί με πολλές διαφορετικές μεθόδους. Ιδιαίτερα, για τις εφαρμογές της συσκευασίας τροφίμων έχει χρησιμοποιηθεί η ενεργή εξάτμιση από μεταλλικό αλουμίνιο, λόγω του μεγάλου ρυθμού εναπόθεσης. Το αλουμίνιο ζεσταίνεται και εξατμίζεται από ένα ανθεκτικό στη θερμότητα σύστημα ή από μια δέσμη ηλεκτρονίων. Το οξυγόνο προστίθεται στους ατμούς με ειδικούς σωλήνες εισαγωγής στο σύστημα. Το μείγμα ατμών Al και οξυγόνου ενεργοποιείται σε μια ζώνη πλάσματος, ώστε μια στοιβάδα οξειδίου του αλουμινίου να εναποτίθεται στο φύλλο πολυμερικού υποστρώματος, μέσω μιας ενεργής διεργασίας. Μέσω μιας δέσμης ηλεκτρονίων είναι δυνατόν να εξατμισθεί οξείδιο του αλουμινίου εκτός από καθαρό αλουμίνιο. Όμως, αυτή η τεχνική δεν προτιμάται στη βιομηχανία, λόγω του αυξημένου κόστους και επειδή τα υμένα οξειδίων που θερμικά εναποτίθενται από στόχους οξειδίων του αλουμινίου δεν έχουν ιδιαίτερα καλή ποιότητα [32].

Όπως αναφέρθηκε και για την περίπτωση των επικαλύψεων οξειδίων του πυριτίου, οι καλές ιδιότητες φράγματος για τις επικαλύψεις οξειδίου του αλουμινίου εξαρτώνται από τη στοιχειομετρία, τη δομή της στοιβάδας και το πάχος της εναποτιθέμενης επικάλυψης. Οι ιδιότητες φραγμού για τις επικαλύψεις οξειδίων του αλουμινίου εξαρτώνται από το πάχος τους, με τέτοιο τρόπο ώστε για πολύ λεπτές επικαλύψεις δεν πραγματοποιείται ικανοποιητική παρεμπόδιση ενάντια στους ατμούς και τα αέρια. Φράγμα στην επικάλυψη παρατηρείται από πάχος μεγαλύτερο των 15nm, ενώ ικανοποιητική παρεμπόδιση για επικαλύψεις πάχους 15-80nm [33-35].

2.4 Φαινόμενο Συνάφειας

Συνάφεια είναι η διατομική ή διαμοριακή αλληλεπίδραση των διεπιφανειών δυο επιφανειών [36]. Αποτελεί ένα διεπιστημονικό θέμα που περιλαμβάνει τη χημεία της επιφάνειας, τη φυσική, τη ρεολογία, τη χημεία και τη φυσική των πολυμερών, την ανάλυση τάσεων και θραύσης. Η περιγραφή του μηχανισμού συνοχής με απλούς όρους είναι σχετικά δύσκολη, λόγω της πολυπλοκότητας του θέματος [37]. Ο απώτερος στόχος είναι ο προσδιορισμός ενός μόνο μηχανισμού που εξηγεί το φαινόμενο συνοχής [38-45]. Οι μηχανισμοί συνάφειας είναι γνωστό ότι εξαρτώνται από τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας των υλικών όπως έχει δειχθεί από την αρχική ανάπτυξη τόσο της αεροναυπηγικής όσο και της αυτοκινητοβιομηχανίας. Από τότε και ιδιαίτερα τα τελευταία 30 χρόνια, η κατανόηση των μηχανισμών συνάφειας έχει βελτιωθεί σημαντικά, καθώς και οι δυο βιομηχανίες έχουν προσφέρει αρκετά με φθηνές εναλλακτικές λύσεις για τα μέταλλα και τα μεταλλικά εξαρτήματα. Αυτή η πορεία είναι η κύρια επιρροή για την κατανόηση της συνάφειας των πολυμερών ώστε να βρεθεί λύση ως προς τον τρόπο που οι διεπιφάνειες έρχονται σε επαφή (συνάφεια) [46-51].

Οι βιομηχανίες αυτοκινήτων και αεροναυπηγικής έχουν μελετήσει τη συνάφεια και τους μηχανισμούς που σχετίζονται με αυτή περισσότερο από 50 χρόνια. Τον τελευταίο καιρό, το ενδιαφέρον για τον τομέα της συνάφειας έχει στραφεί στα πολυμερή και τις εποξικές ρητίνες, λόγω των πλεονεκτικών ιδιοτήτων που παρουσιάζουν τα υλικά όγκου και η επιφάνεια, το χαμηλό κόστος και τις μηχανικές ιδιότητες [52-58]. Η συνάφεια μεταξύ της επιφάνειας του πολυμερούς και της στοιβάδας χρώματος για παράδειγμα, ελέγχεται από χημικές ομάδες πάνω ή κοντά στη διεπιφάνεια [59]. Γενικά, στην αυτοκινητοβιομηχανία έχουν χρησιμοποιηθεί αρκετές μέθοδοι για την αύξηση της συνάφειας των πολυμερικών επιφανειών [59-70]. Βέβαια και άλλες βιομηχανίες όπως η κατασκευαστική [58,71,72], η μηχανική [73-76] και η βιοϊατρική [77-81] έχουν μελετήσει εκτενώς τη συνάφεια των πολυμερών.

2.4.1 Μηχανισμοί συνάφειας

Οι κύριοι μηχανισμοί συνάφειας που έχουν μελετηθεί εκτενώς στη βιβλιογραφία είναι η μηχανική σύνδεση (mechanical coupling), η μοριακή σύνδεση (molecular bonding) και η θερμοδυναμική συνάφεια. Υπάρχουν όμως και άλλοι μηχανισμοί, οι οποίοι παρουσιάζονται συνοπτικά στη συνέχεια.

✓ Μηχανική σύνδεση

Η μηχανική σύνδεση ή σύμπλεξη αποτελεί ένα μηχανισμό συνάφειας που στηρίζεται στη σύνδεση των επιφανειών διαφορετικών υποστρωμάτων [38,82]. Αυτός ο μηχανισμός συνάφειας που μοιάζει με τον τρόπο σύνδεσης κόλλας και ξύλου, κατά την οποία η κόλλα κλειδώνει μέσα στις τραχείες ανωμαλίες της επιφάνειας του ξύλου [83]. Η μηχανική συνάφεια στηρίζεται στη σημαντικότητα της σύμπλεξης για να εξηγηθεί η επιφανειακή συνάφεια. Από την άλλη όμως θεωρείται ότι η αύξηση της τραχύτητας της επιφάνειας απλά αυξάνει την επιφάνεια επαφής, αυξάνοντας τις αλληλεπιδράσεις μοριακής σύνδεσης [84,85]. Γενικά, υπάρχουν αρκετές διαφωνίες για το συγκεκριμένο μηχανισμό αλλά οι ερευνητές έχουν καταλήξει στα παρακάτω κύρια σημεία:

- Για τη συνάφεια των επιφανειών οι πολικές αλληλεπιδράσεις παίζουν σημαντικό ρόλο, αλλά η βελτιστοποίηση επιτυγχάνεται με την τραχύτητα της επιφάνειας, δηλαδή με τη μηχανική σύμπλεξη.

- Η συνάφεια μεταξύ των επιφανειών επηρεάζεται από τις δυνάμεις van der Waals επιπρόσθετα με τη μηχανική σύνδεση, αλλά έχει παρατηρηθεί ότι αυτές οι δυνάμεις δεν είναι αρκετές για να δημιουργηθεί μια ισχυρή διεπιφανειακή σύνδεση που παρατηρείται μεταξύ των πολυμερών [41].
- Μια άλλη άποψη δηλώνει ότι η αύξηση της σύνδεσης συνάφειας οφείλεται κυρίως στη χημική σύνδεση και όχι στη μηχανική «καταστροφή» [84,85].
- Τέλος, οι καθαρές επιφάνειες είναι γνωστό ότι παρέχουν ισχυρούς δεσμούς συνάφειας, καθότι υπολείμματα, όπως λάδια και γράσα μπορεί να σχηματίσουν ασθενείς οριακές στοιβάδες, προκαλώντας ασθενή συνάφεια [86].

✓ *Μοριακή σύνδεση*

Είναι ο πιο ευρέως αποδεχόμενος μηχανισμός για να εξηγηθεί η συνάφεια μεταξύ δυο επιφανειών που έρχονται σε επαφή. Περιέχει της διαμοριακές δυνάμεις μεταξύ συνδετικού και υποστρώματος, όπως αλληλεπιδράσεις διπόλου-διπόλου, δυνάμεις van der Waals και χημικές αλληλεπιδράσεις (ιοντικοί, ομοιοπολικοί και μεταλλικοί δεσμοί). Αυτός ο μηχανισμός περιγράφει την αντοχή των δεσμών συνάφειας μέσω διεπιφανειακών δυνάμεων και μέσω της ύπαρξης πολικών ομάδων [87]. Οι μηχανισμοί μοριακής σύνδεσης απαιτούν μια στενή επαφή μεταξύ των δυο υποστρωμάτων. Παρόλα αυτά, η στενή επαφή είναι συχνά ανεπαρκής για καλή συνάφεια στη διεπιφάνεια λόγω της ύπαρξης ελαττωμάτων, ρωγμών και φυσαλίδων αέρα [38].

Ο μηχανισμός μοριακής σύνδεσης δεν έχει πλήρως κατανοηθεί, αρκετές θεωρίες όμως έχουν προταθεί για να τον εξηγήσουν. Έχει προταθεί ότι ο μηχανισμός συνάφειας δυο πολυμερών οφείλεται σε μια αντίδραση αφαίρεσης υδρογόνου [88]. Αυτό συμβαίνει όταν ο διαχωρισμός μεταξύ δυο πολυμερικών υποστρωμάτων γίνεται αμελητέα, επιτρέποντας τη δημιουργία ριζών από το ένα υπόστρωμα α κατευθυνθούν προς το άλλο και να δημιουργηθούν περισσότερες ρίζες [88]. Για τη συνάφεια όμως στερεών υποστρωμάτων και οργανικών επικαλύψεων έχει προταθεί ότι καθώς ο αριθμός των χημικών δεσμών αυξάνεται στη ζώνη επαφής, η αντοχή συνάφειας παρουσιάζει μια μέγιστη τιμή [84]. Όταν ο αριθμός των χημικών δεσμών αυξάνεται πέρα από αυτή την τιμή, η συγκέντρωση των μηχανικών τάσεων στη διεπιφάνεια οδηγεί σε μείωση της αντοχής συνάφειας, διότι αυξάνεται σημαντικά το μέγεθος του φαινομένου της διεπιφάνειας.

Η αντοχή συνάφειας έχει δειχθεί ότι εξαρτάται από το πάχος της στοιβάδας συνάφειας για τις σύνθετες διεπιφάνειες [89]. Η αντοχή του δεσμού της διεπιφάνειας αυξάνεται καθώς το πάχος της στοιβάδας συνάφειας μειώνεται, καθώς δηλαδή, η τάση είναι ικανή να διαχυθεί μέσα από τη διεπιφάνεια με μεγαλύτερη ευκολία [90]. Βέβαια για τα πολυμερή έχει δειχθεί ότι η συνάφεια εξαρτάται από το μοριακό βάρος, τη δομή κρυσταλλικότητας στη διεπιφάνεια, τις συνθήκες ανόπτησης και τη μοριακή δομή του πολυμερούς [91].

✓ *Θερμοδυναμικός μηχανισμός συνάφειας*

Πλήθος ερευνητών πιστεύει ότι το μοντέλο θερμοδυναμικής προσρόφησης της συνάφειας παρουσιάζει πιο σημαντική συνεισφορά από τους άλλους μηχανισμούς [37,43,47,49,86,92-95]. Το πλεονέκτημα του θερμοδυναμικού μηχανισμού είναι ότι δεν απαιτείται μοριακή αλληλεπίδραση για καλή συνοχή, μόνο

μια διεργασία ισορροπίας στη διεπιφάνεια [96]. Σε ουδέτερο περιβάλλον, όπως ο αέρας, η θερμοδυναμική των πολυμερών θα προσπαθήσει να μειώσει την ελεύθερη ενέργεια της επιφάνειας, προσανατολίζοντας την επιφάνεια στη μη-πολική περιοχή του πολυμερούς [37].

✓ Άλλοι μηχανισμοί συνάφειας

Ο μηχανισμός ηλεκτρικής συνάφειας στηρίζεται στη συνένωση των δυο υλικών στη διεπιφάνεια, στην οποία παρουσιάζουν δυο διαφορετικές ηλεκτρονιακές δομές, τέτοιες ώστε να υπάρχει κοινή συνεισφορά ηλεκτρονίων [38]. Ο μηχανισμός ρεολογίας της συνάφειας έχει μελετηθεί εκτενώς, δίνοντας έμφαση στη συνάφεια πολυμερών συστημάτων. Αυτή η θεωρία απαιτεί η συνάφεια να λαμβάνει χώρα παράλληλη διείσδυση κατά μήκος της διεπιφάνειας. Θέρμανση των πολυμερών πάνε από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, οδηγεί σε αύξηση της κινητικότητας των αλυσίδων, επιτρέποντας τη δημιουργία ενός ισχυρού δεσμού συνάφειας. Η θεωρία των ασθενών οριακών στοιβάδων είναι σημαντική, καθώς αρχικά πιστευόταν ότι η διεπιφάνεια μεταξύ στοιβάδας συνάφειας και υποστρώματος δε θα αποτυχεί, αλλά η αστοχία οφείλεται στη δημιουργία ασθενούς οριακής στοιβάδας. Αυτή η θεωρία όμως έχει ανατραπεί καθώς τα περισσότερα συνδετικά (κόλλες, μονώσεις κλπ) είναι κυρίως πολυμερικά υλικά, των οποίων η διεπιφάνεια περιέχει διασταυρώσεις πλέγματος. Αποτέλεσμα είναι να απαιτούνται μεγαλύτερες δυνάμεις για την καταστροφή της διεπιφάνειας [38,96].

Παρόλα αυτά, πρέπει να σημειωθεί ότι σημαντική παράμετρος στη συνάφεια των υμενίων και του υποστρώματος εναπόθεσης τους είναι η καθαρότητα της επιφάνειας [89]. Οργανικά υπολείμματα μπορεί να μειώσουν την παρούσα συνάφεια ενός συστήματος [47].

Βιβλιογραφία

- [1] G. Nisato, Philips Research 2003.
- [2] V. Kellö, A. Tkáč, Fyzikálna chémia. Alfa Bratislava, 1969.
- [3] V. Stannett, The transport of gases in synthetic polymeric membranes – an historic perspective. J. Membrane Sci. 3 (1978) 97–115.
- [4] E. Hala, A. Reiser, Fysikální Chémie 1. Nakladatelství Československé Akademie Věd Praha, 1971.
- [5] J. Comyn, Polymer Permeability. Chapman and Hall London, 1994.
- [6] M. Hanika, Zur permeation durch aluminiumbedampfte Polypropylen- und Polyethylenterephthalatfolien, Dissertation, Fakultät für Maschinenwesen. Lehrstuhl für Feststoff- und Grenzflächenverfahrenstechnik, TU München, 2003.
- [7] M.H. Cohen, D. Turnbull, Molecular transport in liquids and gases. J. Chem. Phys. 31:5 (1959) S. 4155–4165.
- [8] S. Niemelä, J. Leppänen, F. Sundholm, Structural effects on free volume distribution in glassy polysulfones: molecular modelling of gas permeability, Polymer 37:18 (1996) 1-12.
- [9] R.M. Barrer, Diffusion in and through solids. University Press Cambridge, 1941.
- [10] A.P. Roberts, B.M. Henry, A.P. Sutton, C.R.M. Grovenor, G.A.D. Briggs, T. Miyamoto, M. Kano, Y. Tsukahara, M. Yanaka, Gas permeation in siliconoxide/ polymer (SiOx/PET) barrier films: role of the oxide lattice, nano-defects and macro-defects. J. Membr. Sci. 208 (2002) 75–88.
- [11] M. Hanika, H.-C. Langowski, W. Peukert, Simulation and Verification of Defect- Dominated Permeation Mechanisms in Multiple Structures of Inorganic and Polymeric Barrier Layers. 46th Ann. Techn. Conf. Proc. (2001) 592–599.
- [12] K. Noller, K. Vasko, Flexible polymer barrier films for the encapsulation of solar cells, Photovoltaic conference Paris, 2004.
- [13] B.M. Henry, A.G. Erlat, C.R.M. Grovenor, C.-S. Deng, G.A.D. Briggs, T. Miyamoto, N. Noguchi, T. Nijima, Y. Tsukahara, Growth and Characterization of Transparent Metal Oxide and Oxynitride Gas Barrier Films on Polymer Substrates. 44th Ann. Techn. Conf. Proc. (2001) 448–454.
- [14] A. Grüniger, Ph.R. Rohr, Influence of defects in SiOx thin films on their barrier properties. Thin Solid Films 459 (2004) 308.
- [15] A.P. Roberts, B.M. Henry, A.P. Sutton, C.R.M. Grovenor, G.A.D. Briggs, T. Miyamoto, A. Kano, Y. Tsukahara, M. Yanaka, Gas permeation in siliconoxide/ polymer (SiOx/PET) barrier films: role of the oxide lattice, nano-defects and macro-defects. J. Membr. Sci. 208 (2002) 75–88.
- [16] M. Benmalek, H.M. Dunlop, Inorganic coatings on polymers. Surface and Coatings Technology 76 – 77 (1995) 821–826.
- [17] G. Czeremuskin, M. Latreche, M.R. Wertheimer, A.S. Sobrinho da Silva, Detection and characterisation of defects in transparent barrier coatings. Plasmas Polym. 6 (2001) 107–111.
- [18] J.T. Felts, Thickness Effects on Thin Film Gas Barriers: Silicon based coatings. 34th Ann. Techn. Conf. Proc. (1991) 99–104.
- [19] R.W. Phillips, T. Markantes, C. LeGallee, Evaporated Dielectric Colorless Films on PET and oPP Exhibiting High Barriers Toward Moisture and Oxygen: 36th Ann. Tech. Conf. Proc. (1993) 293–301.
- [20] M. Hanika, H.-C. Langowski, U. Moosheimer, Layer defects and the synergic effect between inorganic and organic barrier layers. 45th Ann. Tech. Conf. Proc. (2002) 519–524.
- [21] M. Hanika, Zur permeation durch aluminiumbedampfte Polypropylen- und Polyethylenterephthalatfolien, Dissertation. Fakultät für Maschinenwesen, Lehrstuhl für Feststoff- und Grenzflächenverfahrenstechnik, TU München, 2003.
- [22] H.-C. Langowski, Profiforum Neue Oberflächen für Kunststoffe Regensburg, 2003.
- [23] H.-C. Langowski, Flexible Materialien mit ultrahohen Barriereigenschaften. Vakuum in Forschung und Praxis 14 (2002) 297–302.
- [24] Καραγιαννίδης Γ., Σιδερίδου Ε. “ Χημεία πολυμερών ” Θεσσαλονίκη 2002.
- [25] M. Hanika, H. C. Langowski, U. Moosheimer, W. Peukert, Chem. Eng. Technol. 26 (2003) 5.
- [26] M. Benmalek, H.M. Dunlop, Inorganic coatings on polymers. Surface and Coatings Technology 76–77 (1995) 821–826.
- [27] N. Schiller, H. Morgner, N. Neumann, M. Krug, S. Straach, Oxide Coating on Plastic Film. 41st Ann. Tech. Conf. Proc. (1998) 370–373.
- [28] G.I. Deak, S.C. Jackson, Mylar Polyester Films with Inorganic Glass Coatings. 36th Annual Technical Conference Proceedings (1993) 318–323.
- [29] M. Yanaka, B.M. Henry, A.P. Roberts, C.R.M. Grovenor, G.A.D. Briggs, A.P. Sutton, T. Miyamoto, Y. Tsukahara, N. Takeda, R.J. Chater, How cracks in SiOx-coated polyester films affect gas permeation. Thin solid films 397 (2001) 176–185.
- [30] J.T. Felts, Thickness Effects on Thin Film Gas Barriers: Silicon-Based Coatings. 34th Ann. Tech. Conf. Proc. (1991) 99–104.

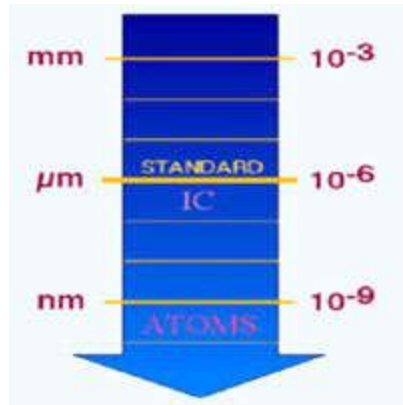
- [31] P.V. Bulkin, P.L. Stewart, B.M. Laquet, Electron cyclotron resonance plasma enhanced chemical vapour deposition and optical properties of SiO_x thin films. *J. of Non-Cryst. Solids* 226 (1998) 58–66.
- [32] S. Schiller, M. Neumann, H. Morgner, N. Schiller, N.: Reactive Aluminum Oxide Coating of Plastic Films - Possibilities and Limitations for High Deposition Rates. 38th Annual Technical Conference (1995) 18–26.
- [33] N. Schiller, J. Reschke, K. Goedicke, M. Neumann, Deposition of Alumina Layers on Plastic Films Using Conventional Boat Evaporators. 39th Annual Technical Conference (1996) 404–412.
- [34] B.M. Henry, A.G. Erlat, C.R.M. Grovenor, G.A.D. Briggs, Y. Tsukahara, T. Nijima, Microstructural and Gas Barrier Properties of Transparent Aluminium Oxide and Indium Tin Oxide Films. 43rd Annual Technical Conference Proceedings (2000) 373–378.
- [35] S. Schiller, M. Neumann, H. Morgner, N. Schiller, Plasma-Activated High-Rate Deposition of Oxides on Plastic Films. 37th Annual Technical Conference Proceedings (1994) 203–210.
- [36] C. Poisson, V. Hervais, M.F. Lacrampe, P. Krawczak, *Jour. Appl. Polymer Sci.* 101:1 (2006) 118–27.
- [37] R.-Y. Qin, H.P. Schreiber, *Colloids and Surfaces* 156 (1999) 85–93.
- [38] A.J. Kinloch. *Journal of Material Science* 15 (1980) 2141–66.
- [39] R. Yosomiya, K. Morimoto, A. Nakajima, Y. Ikada, T. Suzuki, Adhesion and bonding in composites. 1st ed. New York: Marcel Dekker Inc., 1989.
- [40] B. Beholz, C.L. Aronson, A. Zand, *Polymer* 46 (2005) 4604–13.
- [41] H.R. Brown, *Materials Forum* 24 (2000) 49–58.
- [42] T. Lippert, J.T. Dickinson, *Chem Rev* 103:2 (2003) 453–86.
- [43] C.Jv. Oss, M.K. Chaudhury, R.J Good, *Advances in Colloid and Interface Science* 28 (1987) 35–64.
- [44] M.N. Sathyanarayana, M. Yaseen, *Progress in Organic Coatings* 26:2–4 (1995) 275–313.
- [45] B. Pukanszky, E. Fekete E. Adhesion and surface modification. Mineral fillers in thermoplastics I, pp. 109–153, 1999.
- [46] J.L. Been, N.M. Bikales, J.J. Bickerman, R.F. Blomquist, E. Moks, G.P. Kovach, et al. Adhesion and bonding. 1st ed. John Wiley & Sons Inc. 1971.
- [47] M.Cvd Leeden, G. Frens, *Advanced Engineering Materials* 4:5 (2002) 280–9.
- [48] J.C. Roberts, *The Chemistry of Paper*. 1st ed. Cambridge, U.K: The Royal Society of Chemistry, 1996.
- [49] N. Amouroux, L. Leger, *The Journal of Adhesion* 82:9 (2006) 919.
- [50] C.-T. Lo, F.C. Laabs, N. Balaji, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 42:14 (2004) 2667–79.
- [51] J. Raghavan, R.P. Wool, *Journal of Applied Polymer Science* 71:5 (1999) 775–85.
- [52] J.P. Sargent, *International Journal of Adhesion and Adhesives* 25:3 (2005) 247–56.
- [53] J.G. Swadener, K.M. Liechti, A. Lozanne, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 47:2 (1999) 223–58.
- [54] D.G. Dixon, W. Unger, M. Naylor, P. Dublineau, C.C.Figgures, *International Journal of Adhesion and Adhesives* 18:2 (1998) 125–30.
- [55] J.H. Clint, *Current Opinion in Colloids and Interface Science* 6:1 (2001) 28–33.
- [56] G. Grundmeier, M. Stratmann, *Annual Review of Materials Research* 35:1 (2005) 571–615.
- [57] W. Brockmann, R. Huther, *International Journal of Adhesion and Adhesives* 16:2 (1996) 81.
- [58] A.R. Hutchinson, S. Iglaue, *International Journal of Adhesion and Adhesives* 26:7 (2006) 555.
- [59] A.P. Pijpers, R.J. Meier, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 121 (2001) 299–313.
- [60] E. Tomasetti, D. Daoust, R. Legras, P. Bertrand, P.G. Rouxhet, *Journal of Adhesion Science and Technology* V15:13 (2001) 1589.
- [61] A. Nihlstrand, *International Congress on Adhesion Science and Technology*. p. 285–305, 1995.
- [62] E. Occhiello, M. Morra, G. Morini, F. Garbassi, P. Humphrey, *Journal of Applied Polymer Science* 42:2 (1991) 551–9.
- [63] M. Noeske, J. Degenhardt, S. Strudthoff, U. Lommatzsch, *International Journal of Adhesion and Adhesives* 24:2 (2004) 171.
- [64] H. Nowack, C. Muhlhan, *Surface and Coatings Technology* 98:1–3 (1998) 1107.
- [65] D. Hegemann, H. Brunner, C. Oehr, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 208 (2003) 281.
- [66] A. Nihlstrand, T. Hjertberg, K. Johansson, *Polymer* 38:14 (1997) 3581.
- [67] T.L. Wong, C.M.F. Barry, S.A. Orroth, *Journal of Vinyl and Additive Technology* 5:4 (1999) 235–40.
- [68] H.R. Morris, B. Munroe, R.A. Ryntz, P.J. Treado, *Langmuir* 14 (1998) 2426–34.
- [69] H. Tang, D.C. Martin, *Journal of Material Science* 37 (2002) 4783–91.
- [70] C.R. Kumar, K.E. George, S. Thomas, *Journal of Applied Polymer Science* 61 (1996) 2383–96.

- [71] R. Mahlberg, H.E.M. Niemi, F. Denes, R.M. Rowell, *International Journal of Adhesion and Adhesives* 18:4 (1998) 283–97.
- [72] R.M. Paroli, K.K.Y. Liu, T.R. Simmons, *Thermoplastic polyolefin roofing membranes. Construction Technology Update* 30 (1999).
- [73] T.H. Epps, D.M. DeLongchamp, M.J. Fasolka, D.A. Fischer, E.L. Jablonski, *Langmuir* 23:6 (2007) 3355–62.
- [74] W. Hu, H.R. Brown, J.T. Koberstein, R. Bhatia, J.-P. Lingelser, Y. Gallot, *Comptes Rendus Chimie* 9:1 (2006) 45.
- [75] C. Wan, S.H. Patel, M. Xanthos, *Polymer Engineering and Science* 43:6 (2003) 1276–88.
- [76] J. Zhang, P. Cole, U. Nagpal, C. Macosko, T. Lodge, *The Journal of Adhesion* 82:9 (2006) 887.
- [77] W. Alexander, G. Eric, *Biomedical Microdevices* V4:1 (2002) 33.
- [78] M. Lampin, R. Warocquier-Clérout, C. Legris, M. Degrange, M.F. Sigot-Luizard, *Journal of Biomedical Materials Research* 36:1 (1997) 99–108.
- [79] K.L. Ohashi, R.H. Dauskardt, *Journal of Biomedical Materials Research* 51:2 (2000) 172–83.
- [80] Q. Zhao, Y. Liu, E.W. Abel, *Journal of Colloid and Interface Science* 280:1 (2004) 174–83.
- [81] J.M. Schakenraad, H.J. Busscher, C.R. Wildevuur, J. Arends, *Cell Biophysics* 13:1 (1988) 75–91.
- [82] F. Georges, *Polymer Engineering & Science* 35:12 (1995) 957–67.
- [83] W.C. Wake, *Adhesion and the formulation of adhesives*. 2nd ed. Essex: Applied Science Publishers Ltd. 1982.
- [84] V.E. Basin, *Progress in Organic Coatings* 12:3 (1984) 213–50.
- [85] P.V. Vasconcelos, F.J. Lino, R.J.L. Neto, P. Henrique, Contribution of the phase–matrix interface to the behaviour of aluminium filled epoxies. *Materials Science Forum* 455–456 (2004) 635.
- [86] J. Comyn, *Adhesive bonding*. Cambridge:Woodhead Publishing Limited 2005.
- [87] L.H. Sharpe, *The Interfacial Interactions in Polymeric Composites* 230 (1993) 1–20.
- [88] R. Bailey, J.E. Castle, *Journal of Materials Science* V12:10 (1977) 2049.
- [89] F. Awaja, M. Gilbert, G. Kelly, B. Fox, P.J. Pigram, *Adhesion of polymers, Progress in Polymer Science* 34 (2009) 948–968.
- [90] S.S. Voyutskii, *Autohesion and adhesion of high polymers*. Interscience Publishers, 1963.
- [91] C. Laurens, C. Creton, L. Leger, *Macromolecules* 37:18 (2004) 6814–22.
- [92] D. Burnett, F. Thielmann, R. Ryntz, *Journal of Coatings Technology and Research* 4:2 (2007) 211.
- [93] R.P.W. Ilsoon Lee, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 40:20 (2002) 2343–2353.
- [94] M.-N. Bellon-Fontaine, N. Mozes, H.C. van der Mei, J. Sjollem, O. Cerf, P.G. Rouxhet, et al. *Cell Biophysics* 17:1 (1990) 93–106.
- [95] Okamoto Takahiro, Yasuda Yushiro, Ochi Mitsukazu. *Journal of Applied Polymer Science* 80:11 (2001) 1920–30.
- [96] Y. Lipatov, *Polymer Reinforcement*. ChemTec Publishing, 1995.

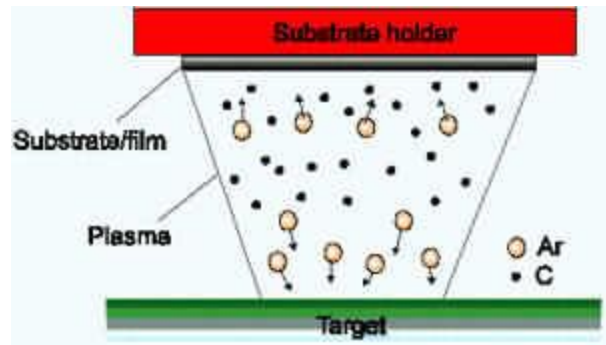
Κεφάλαιο 3. Φυσική και διεργασίες επιφανειών

3.1 Λεπτά υμένια

Η ανάγκη για νέα, προηγμένα υλικά και συστήματα με νέες ιδιότητες και συμπεριφορά, οδήγησε στην τεχνολογία των λεπτών υμενίων (Thin Film Technology). Ως βάση της τεχνολογίας αυτής θεωρείται η διαδικασία και οι μηχανισμοί της εναπόθεσης των ατόμων ή μορίων από την αέρια φάση στην επιφάνεια ενός στερεού υλικού (Σχ. 3.1&2).



Σχήμα 3.1. Η πορεία στρέψης του επιστημονικού ενδιαφέροντος προς τις ολοένα και πιο μικρές κλίμακες της ύλης.



Σχήμα 3.2 Εναπόθεση λεπτού υμενίου πάνω σε επίπεδο υπόστρωμα.

Λεπτό υμένιο ονομάζουμε τη μικροδομή που δημιουργείται από τα ατομικά στρώματα ενός υλικού-εναποθέτη πάνω στην επιφάνεια ενός στερεού (bulk) υλικού και που η μια διάστασή του είναι τάξεις μεγέθους μικρότερη από τις άλλες δύο. Τα λεπτά υμένια, με πάχη που κυμαίνονται από λίγα nm έως και μερικά μm, έχουν ιδιότητες που είναι σημαντικά διαφορετικές από αυτές των στερεών υλικών και των επιφανειών. Οι διαφοροποιήσεις αυτές είναι ιδιαίτερα σημαντικές όταν τα πάχη τους είναι πολύ μικρά ή στα πρώτα στάδια ανάπτυξής τους. Αυτές οι διαφορές οφείλονται κυρίως στη μικροδομική συγκρότηση και συσσωμάτωση που λαμβάνει χώρα κατά τη διάρκεια του μετασχηματισμού των ελευθέρων ατόμων μιας αέριας φάσης απευθείας σε στερεά φάση. Στις περισσότερες τεχνικές εναπόθεσης, τα λεπτά υμένια εναποτίθενται στην επιφάνεια ενός υλικού σε θερμοκρασίες πολύ μικρότερες από το μισό της θερμοκρασίας τήξης του αντίστοιχου bulk υλικού ενώ ανάπτυξη λαμβάνει χώρα κάτω από συνθήκες πολύ μακριά από τη θερμοδυναμική ισορροπία. Αυτές ακριβώς οι συνθήκες είναι υπεύθυνες για το σχηματισμό διαφόρων μετασταθών φάσεων, άμορφων και νανοδομικών υλικών (nanostructured materials). Η ανάπτυξη μονοστρωματικών ή πολυστρωματικών δομών λεπτών υμενίων, θα προσδώσει στο συνολικό σύστημα τις επιθυμητές ιδιότητες (φυσικές, χημικές, βιολογική δράση) που απαιτούνται για την συγκεκριμένη χρήση του αλλά και νέες εξαιρετικές ιδιότητες που θα επεκτείνουν το πεδίο εφαρμογών του και τη διάρκεια ζωής του.

Η τεχνολογία των λεπτών υμενίων έχει γίνει το μέσο και το κατάλληλο εργαλείο για τη παραγωγή νέων προηγμένων υλικών και συστημάτων που παρουσιάζουν νέες, άγνωστες μέχρι σήμερα ιδιότητες και συμπεριφορά, αλλά και σε πολλές περιπτώσεις δίνουν τη δυνατότητα να αναδειχθούν και να

παρατηρηθούν νέα φαινόμενα. Αυτές οι νέες ιδιότητες και χαρακτηριστικά με τη σειρά τους, καθιστούν τα λεπτά υμένια ιδανικά για ένα πλήθος επιστημονικών και τεχνολογικών εφαρμογών. Μερικοί από τους τομείς που βρίσκουν εφαρμογές τα λεπτά υμένια είναι οι εξής (Σχ.3.3):

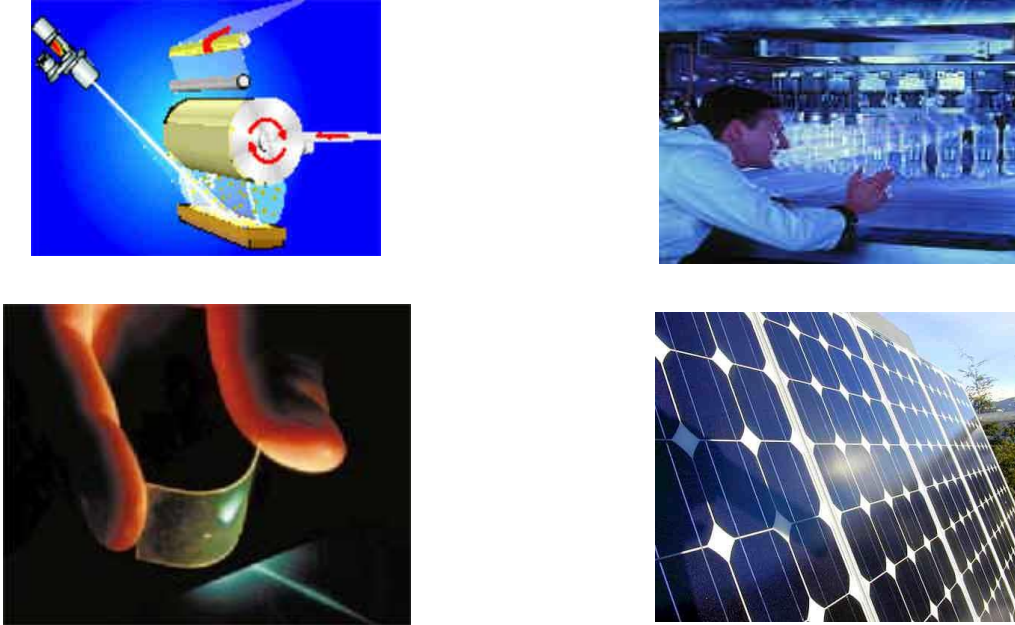
- ✓ Μικροηλεκτρονική
- ✓ Ηλεκτρονικοί Υπολογιστές
- ✓ Τηλεπικοινωνίες
- ✓ Αισθητήρες (sensors)
- ✓ Βιοϋλικά (βιοσυμβατές, αντι-μικροβιακές επικαλύψεις)
- ✓ Οπτοηλεκτρονική
- ✓ Οπτική (ανακλαστικές, αντι-ανακλαστικές επικαλύψεις, απορροφητικές επικαλύψεις, κτλ)
- ✓ Επιφανειακή κατεργασία-προστασία υλικών (surface engineering-materials protection)
- ✓ Χημικώς ενεργά υλικά (καταλυτικές επικαλύψεις, corrosion resistant coatings, κτλ.).



Σχήμα 3.3. Μερικές από τις εφαρμογές της τεχνολογίας των λεπτών υμενίων στη μικροηλεκτρονική και στους ηλεκτρονικούς υπολογιστές (πάνω αριστερά), στην επιφανειακή κατεργασία για τη προστασία υλικών και συστημάτων (κάτω αριστερά), στα βιοϋλικά (μέση) και στην οπτική (δεξιά).

Επίσης η τεχνολογία των λεπτών υμενίων χρησιμοποιείται εκτενώς και σε εφαρμογές μεγάλης κλίμακας (Σχ.3.4), όπως π.χ.:

- Συσσκευασία τροφίμων
- Κατασκευή εύκαμπτων ηλεκτρονικών διατάξεων (επίπεδες οθόνες απεικόνισης, φωτοβολταϊκά στοιχεία)
- Υαλοπίνακες κτιρίων
- Διακοσμητική.



Σχήμα 3.4. Μερικές από τις πιο σύγχρονες εφαρμογές μεγάλης κλίμακας της τεχνολογίας των λεπτών υμενίων.(Επάνω) Επικάλυψη πολυμερικών μεμβρανών για την βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων φραγμού, (Κάτω) Εύκαμπτες ηλεκτρονικές διατάξεις (flexible flat displays, flexible photovoltaics).

3.2 Διαδικασία εναπόθεσης λεπτών υμενίων

Η διαδικασία και οι μηχανισμοί της εναπόθεσης των ατόμων ή μορίων από την αέρια φάση στην επιφάνεια ενός στερεού υλικού αποτελεί τη βάση της επιστήμης και της τεχνολογίας των λεπτών υμενίων (thin films). Λεπτό υμένιο ονομάζεται η μικροδομή που δημιουργείται από τα ατομικά στρώματα του εναποθέτη πάνω στην επιφάνεια ενός στερεού (bulk) υλικού και που η μια διάσταση του είναι τάξεις μεγέθους μικρότερη από τις άλλες δύο. Τα λεπτά υμένια έχουν ιδιότητες που είναι ενγένη διαφορετικές από αυτές των στερεών υλικών και των επιφανειών. Από αυτή την άποψη τα λεπτά υμένια δεν είναι ούτε δισδιάστατες ούτε τρισδιάστατες δομές αλλά κάτι το ενδιάμεσο. Τα πάχη των λεπτών υμενίων κυμαίνονται από μερικά \AA έως μερικά μm (Πίνακας 1). Τα λεπτά υμένια παίζουν σήμερα ένα πολύ σημαντικό ρόλο σε ένα μεγάλο και ποικίλο φάσμα πεδίων και τεχνολογιών όπως η μικροηλεκτρονική, η οπτική, η επιφανειακή κατεργασία και προστασία, κ.λ.π. [1].

Πίνακας 3.1. Σχέση των στερεών δομών με τις διαστάσεις τους

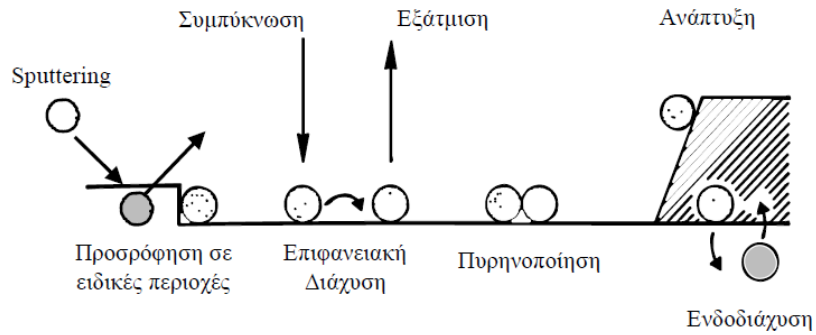
Στερεά υλικά (bulk materials)	$> 10 \mu\text{m}$
Παχιά υμένια (thick films)	$100 \text{ nm} - 10 \mu\text{m}$
Λεπτά υμένια (thin films)	$10 \text{ nm} - 100 \text{ nm}$
Πολύ λεπτά υμένια (ultra thin films)	$< 10 \text{ nm}$
Επιφάνειες	$< 1 \text{ nm}$

Ο κύριος λόγος της ευρύτατης εφαρμογής και χρήσης τους είναι ότι εμφανίζουν μοναδικές ιδιότητες, ενγένη διαφορετικές από αυτές των στερεών υλικών, αποτέλεσμα της ατομικής διαδικασίας ανάπτυξης. Αυτή η διαδικασία ανάπτυξης περιλαμβάνει τρία κύρια στάδια:

1. Παραγωγή των κατάλληλων ατομικών, μοριακών ή ιοντικών ειδών
2. Μεταφορά των ειδών αυτών στο υπόστρωμα με τη βοήθεια κάποιου μέσου
3. Συμπύκνωση στο υπόστρωμα είτε άμεσα είτε μέσω μιας χημικής ή/και ηλεκτροχημικής αντίδρασης, με αποτέλεσμα το σχηματισμό ενός στερεού επιστρώματος.

Ο σχηματισμός ενός υμενίου λαμβάνει χώρα μέσω μιας πολυσύνθετης διαδικασίας, η οποία μπορεί να περιγραφεί γενικά ως εξής (Σχ. 3.5):

1. Τα ατομικά είδη προσκρούοντας στο υπόστρωμα χάνουν την κάθετη προς το υπόστρωμα συνιστώσα της ταχύτητάς τους (με την προϋπόθεση ότι η ενέργεια πρόσκρουσης δεν είναι πολύ μεγάλη) και προσροφώνται φυσικά στην επιφάνεια του υποστρώματος.
2. Τα προσροφημένα είδη αρχικά δεν είναι σε θερμική ισορροπία με το υπόστρωμα και κινούνται πάνω στην επιφάνειά του. Στη διάρκεια αυτής της διαδικασίας αλληλεπιδρούν σχηματίζοντας μεγαλύτερα συσσωματώματα.
3. Τα συσσωματώματα ή πυρήνες είναι θερμοδυναμικά ασταθή και τείνουν να εκροφηθούν με τον χρόνο. Εάν οι παράμετροι της εναπόθεσης είναι τέτοιες ώστε ένα συσσωμάτωμα προλάβει να συγκρουσθεί με κάποιο άλλο προσροφημένο είδος πριν εκροφηθεί αρχίζει να μεγαλώνει σε μέγεθος. Όταν φθάσει κάποιο κρίσιμο μέγεθος είναι πλέον θερμοδυναμικά σταθερό έχοντας υπερβεί το φράγμα πυρηνοποίησης. Αυτό το στάδιο που περιλαμβάνει το σχηματισμό σταθερών, χημειοροφημένων πυρήνων κρίσιμου μεγέθους καλείται στάδιο πυρηνοποίησης.
4. Οι κρίσιμοι πυρήνες αυξάνουν σε μέγεθος και αριθμό έως ότου επιτευχθεί μια πυκνότητα πυρήνων που χαρακτηρίζεται ως πυκνότητα κόρου, η οποία, όπως επίσης και το μέσο μέγεθος των πυρήνων, είναι συνάρτηση ενός αριθμού παραμέτρων, όπως της ενέργειας πρόσκρουσης των ειδών, του ρυθμού πρόσκρουσης, των ενεργειών ενεργοποίησης της προσρόφησης, εκρόφησης, θερμικής διάχυσης, τη θερμοκρασία, την τοπογραφία και τη χημική φύση του υποστρώματος. Ένας πυρήνας μπορεί να αναπτυχθεί τόσο παράλληλα στο υπόστρωμα με θερμική διάχυση των προσροφημένων ειδών, όσο και κάθετα στο υπόστρωμα με άμεση επιστοίβαση των ειδών που προσκρούουν σε αυτό. Γενικά, πάντως, σε αυτό το στάδιο ο ρυθμός της παράλληλης ανάπτυξης είναι πολύ μεγαλύτερος από αυτόν της κάθετης. Οι αναπτυσσόμενοι πυρήνες καλούνται νησίδες (islands).
5. Το επόμενο στάδιο στη διαδικασία σχηματισμού ενός υμενίου είναι το στάδιο της συσσωμάτωσης, όπου οι μικρές νησίδες αρχίζουν να συσσωματώνονται σε μια προσπάθεια μείωσης της επιφανειακής ενέργειας. Η τάση σχηματισμού μεγαλύτερων νησίδων ενθαρρύνεται με την αύξηση της επιφανειακής ευκινησίας των προσροφημένων ειδών (π.χ. με αύξηση της θερμοκρασίας υποστρώματος. Σε μερικές περιπτώσεις ένας νέος πυρήνας μπορεί να σχηματισθεί σε περιοχές που μένουν ακάλυπτες λόγω της συσσωμάτωσης.
6. Οι μεγαλύτερες νησίδες συνεχίζουν να αναπτύσσονται αφήνοντας κανάλια και οπές ακάλυπτου υποστρώματος. Η δομή των υμενίων σε αυτό το στάδιο μεταβάλλεται από ασυνεχής σε τύπου πορώδους δικτύου. Ένα συνεχές υμένιο σχηματίζεται με πλήρωση των καναλιών και οπών.

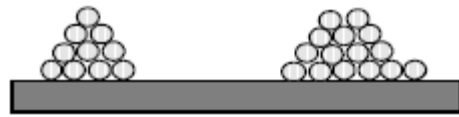


Σχήμα 3.5. Οι βασικοί ατομικοί μηχανισμοί που λαμβάνουν χώρα κατά την εναπόθεση ενός υμενίου από την αέρια φάση.

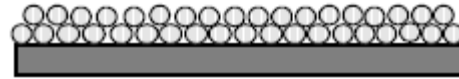
Κατά την εναπόθεση υμενίων στις επιφάνειες των στερεών λαμβάνουν χώρα μια σειρά από ατομικές διεργασίες: εκτίναξη ατόμων (sputtering), συμπύκνωση, εξάχνωση, πυρηνοποίηση, ανάπτυξη, επιφανειακή διάχυση, ενδοδιάχυση. Επιπλέον, η ανάπτυξη των υμενίων είναι μια διαδικασία μακριά από τη θερμοδυναμική ισορροπία και η περιγραφή της δεν μπορεί να γίνει με βάση μακροσκοπικά κριτήρια και θερμοδυναμικούς υπολογισμούς, αλλά απαιτεί τη μελέτη ατομικών μηχανισμών υπό μορφή διαφορετικών εξισώσεων. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί μόνο με υπολογιστικές μεθόδους όπως Monte Carlo και μοριακή δυναμική.

Η ανάπτυξη των υμενίων μπορεί να γίνει με τρεις διαφορετικούς τρόπους [2,3]:

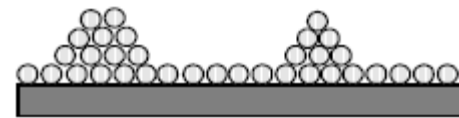
- Ανάπτυξη σε νησίδες (ανάπτυξη τύπου Volmer – Weber): Σε αυτήν την περίπτωση τα εναποτιθέμενα άτομα αλληλεπιδρούν εντονότερα μεταξύ τους από ότι με τα επιφανειακά άτομα του υποστρώματος με αποτέλεσμα να δημιουργούνται νησίδες ατόμων του εναποθέτη, οι οποίες μεγαλώνουν μέχρι να συνενωθούν.
- Ανάπτυξη σε στρώματα (ανάπτυξη τύπου Franck –Van der Merwe): Σε αυτήν την περίπτωση τα εναποτιθέμενα άτομα αλληλεπιδρούν εντονότερα με τα επιφανειακά άτομα του υποστρώματος από ότι μεταξύ τους, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται ομοιογενή στρώματα του εναποθέτη πάνω στο υπόστρωμα.
- Ανάπτυξη τύπου Stranski-Krastanov: Σε αυτήν την μικτή περίπτωση, τα εναποτιθέμενα άτομα αρχικά αλληλεπιδρούν εντονότερα με τα επιφανειακά άτομα του υποστρώματος από ότι μεταξύ τους, με αποτέλεσμα να δημιουργείται ένα ομοιογενές ατομικό στρώμα του εναποθέτη και στη συνέχεια δημιουργούνται νησίδες.



(α) Ανάπτυξη σε νησίδες



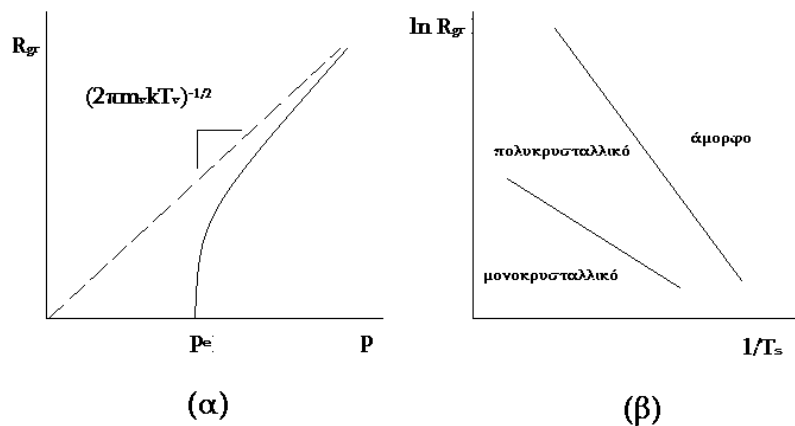
(β) Ανάπτυξη σε στρώματα



(γ) Ανάπτυξη τύπου Stranski-Krastanov

Σχήμα 3.6. Οι τρεις τύποι ανάπτυξης λεπτών υμενίων.

Ο τύπος και ο μηχανισμός ανάπτυξης που θα ακολουθηθεί εξαρτάται από το υλικό του εναποθέτη και το υποστρώματος αλλά και από τις συνθήκες εναπόθεσης και κυρίως την θερμοκρασία του υποστρώματος και το βαθμό υπερκορεσμό του ατμού. Ο τελευταίος σχετίζεται άμεσα με μια παράμετρο που χρησιμοποιείται συχνά στη μελέτη ανάπτυξης υμενίων, τη ροή ανάπτυξης (*growth flux*, R_{gr}), η οποία ορίζεται ο ρυθμός ροής υλικού κατά μάζα ή όγκο στην επιφάνεια του υποστρώματος. Η σχέση του με το βαθμό υπερκορεσμού απεικονίζεται στο Σχήμα 3.7α [3,4].



Σχήμα 3.7. (α) Εξάρτηση της ροής ανάπτυξης R_{gr} από την πίεση ατμών p (p_e η πίεση κορεσμού, m_v η ατομική μάζα του ατμού, T_v η θερμοκρασία του ατμού, k η σταθερά Boltzman) και (β) επίδραση της ροής ανάπτυξης και της θερμοκρασίας του υποστρώματος T_s στη μικροδομή του υμενίου [4].

3.3 Συνθήκες Κενού

Κενός (vacuum) ονομάζεται ο χώρος στον οποίο η πίεση είναι μικρότερη της ατμοσφαιρικής και διακρίνεται σε τέσσερις τύπους (Πίνακας 3.3). Για την επίτευξη κενού, δηλαδή την άντληση όλων των υπαρχόντων αερίων από έναν αεροστεγή θάλαμο, χρησιμοποιούνται διάφορων ειδών αντλίες που έχουν την ικανότητα να συλλέγουν οποιοδήποτε μόριο αερίου εισέλθει σε αυτές και λειτουργούν με σταθερή ταχύτητα άντλησης μέχρι την απαιτούμενη πίεση. Οι κυριότεροι τύποι αντλιών είναι οι αντλίες μεταφοράς αερίων (gas transfer pumps), που αποδίδουν τα συλληφθέντα άτομα σε ένα ή περισσότερα στάδια συμπίεσης σε υψηλότερη πίεση και οι αντλίες σύλληψης (capture pumps), που κατακρατούν τα άτομα στα εσωτερικά τους με ρόφηση, συμπύκνωση κ.α.. Ωστόσο, η επίτευξη κενού σε έναν θάλαμο εναπόθεσης καθυστερείται συχνά λόγω της αργής απελευθέρωσης πρόσθετων αερίων και ατμών από τις εσωτερικές επιφάνειες του θαλάμου και όλων των υπολοίπων στοιχείων. Το γεγονός αυτό έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση διαφόρων φαινομένων, όπως εξάτμιση, εκρόφηση, διάχυση και διείσδυση, που λαμβάνουν χώρα στα τοιχώματα του θαλάμου και μαζί με τυχόν αέρια που εκπέμπονται από τις αντλίες, καθορίζουν τα εναπομείναντα αέρια στο σύστημα.

Πίνακας 3.3. Κατηγορίες Κενού

Τύπος Κενού	Πίεση (mbar)
Χαμηλό (low)	1013 – λίγα bar
Μέσο (medium)	λίγα mbar – 10^{-3}
Υψηλό (high)	10^{-3} - 10^{-7}
Υπερυψηλό (ultra-high)	$<10^{-7}$

Αν τελικά μια επιφάνεια θεωρηθεί καθαρή ή όχι εξαρτάται από τη διακριτική ικανότητα της διαγνωστικής μεθόδου που χρησιμοποιείται για τον έλεγχο της καθώς και από τη εφαρμογή στην οποία θα χρησιμοποιηθεί. Ωστόσο, η έκθεση μιας ατομικώς καθαρής επιφάνειας στην ατμόσφαιρα έχει σαν αποτέλεσμα την προσκόλληση σε αυτήν ατόμων του περιβάλλοντος, οπότε η επιφάνεια χαρακτηρίζεται ως μη καθαρή. Αυτό μπορεί να οδηγήσει στην οξειδωση ή και διάβρωση της επιφάνειας, με συνέπεια την καταστροφή της. Για τους λόγους αυτούς, η προετοιμασία, η διατήρηση και η μελέτη των επιφανειών που είναι καθαρές σε ατομικό επίπεδο γίνεται σε περιβάλλον υπερυψηλού κενού (UHV). Οι καθαρές επιφάνειες που εκτίθενται στην ατμόσφαιρα καλύπτονται σχεδόν αμέσως με μόρια που προσροφώνται στους υπάρχοντες ελεύθερους δεσμούς συγγένειας. Πράγματι, αποδεικνύεται ότι ο χρόνος που απαιτείται για την κάλυψη μιας καθαρής επιφάνειας από ένα μονόστρωμα (monolayer) ατόμων του αερίου που προσροφώνται δίνεται από τη σχέση :

$$t = \frac{10^{-6}}{SP} \quad (s) \quad \text{Εξίσωση 3.1}$$

όπου S ο συντελεστής προσκόλλησης και P η πίεση του αερίου.

Για $S=1$ και $P=10^{-6}$ Torr, δηλαδή για συνθήκες υψηλού κενού (High Vacuum - HV), στην επιφάνεια ενός υλικού σχηματίζεται ένα monolayer στη διάρκεια ενός δευτερολέπτου, $t=1s$. Αντίθετα, για συνθήκες υπερυψηλού κενού (Ultra High Vacuum - UHV), δηλαδή για $S=1$ και $P=10^{-10}$ Torr, το πολύ ένα monolayer αναπτύσσεται στην επιφάνεια ενός υλικού μέσα σε χρόνο μιας ώρας, $t=1h$. Τέτοιες χαμηλές πιέσεις παρατηρούνται σε ειδικούς θαλάμους από τους οποίους αντλείται όλος ο περιεχόμενος ατμοσφαιρικός αέρας με τη βοήθεια ειδικών αντλιών και ελέγχονται οι συνθήκες στο εσωτερικό τους για την ανάπτυξη επιφανειών και λεπτών υμενίων.

3.4 Τεχνικές ανάπτυξης υμενίων

Οι πιο σημαντικές κατηγορίες τεχνικών που χρησιμοποιούνται σήμερα για την παραγωγή και ανάπτυξη λεπτών υμενίων μπορούν να διακριθούν στις ακόλουθες: Φυσική Εναπόθεση Ατμών (PVD), Χημική Εναπόθεση Ατμών (CVD), Θερμικό Σπρέι (Thermal Spraying). Οι δύο πρώτες αποτελούν τις πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες μέθοδοι για τη μεταφορά υλικού σε ατομική μορφή από μία ή περισσότερες πηγές στην επιφάνεια ενός υποστρώματος. Ο όρος εναπόθεση ατμών αναφέρεται σε κάθε διεργασία κατά την οποία μεταφέρεται μάζα από ένα αέριο σε ένα στερεό. Η εναπόθεση διεξάγεται συνήθως σε θάλαμο κενού προκειμένου να ελέγχεται η σύσταση του ατμού. Εάν ο ατμός δημιουργείται με φυσικές μεθόδους, χωρίς χημική αντίδραση, η διεργασία κατηγοριοποιείται ως PVD, ενώ εάν το υλικό που εναποτίθεται είναι προϊόν μιας χημικής αντίδρασης, πρόκειται για μέθοδο CVD. Πλειάδα διαφορετικών τεχνικών έχει αναπτυχθεί σε κάθε κατηγορία μεθόδων από αυτές προκειμένου να συνδυαστούν πλεονεκτήματα και να επιτευχθούν οι επιθυμητές ιδιότητες του σχηματιζόμενου υμενίου. Στον Πίνακα 2 που ακολουθεί καταγράφονται οι κυριότερες τεχνικές ανάπτυξης λεπτών υμενίων [4].

Στη CVD, όπως και στη PVD μέθοδο, ο υπερκορεσμός των ατμών, άρα και η ροή ανάπτυξης, επιδρά στον ρυθμό πυρηνοποίησης του υμενίου, ενώ η θερμοκρασία του υποστρώματος επηρεάζει το ρυθμό ανάπτυξης. Χαμηλός βαθμός υπερκορεσμού και υψηλή θερμοκρασία υποστρώματος προωθεί την ανάπτυξη σε στρώματα, άρα δημιουργούνται μονοκρυσταλλικά υμένια. Υψηλός βαθμός υπερκορεσμού και χαμηλή θερμοκρασία υποστρώματος προωθούν την ανάπτυξη τύπου Volmer – Weber, άρα δημιουργούνται πολυκρυσταλλικά υμένια [3,4].

Στην εξάχνωση σε κενό (Vacuum Evaporation) ατμοί προερχόμενοι από θερμαινόμενο στερεό συμπυκνώνονται στην επιφάνεια ψυχρού υποστρώματος σε χαμηλή πίεση παρέχοντας ένα ικανοποιητικό ρυθμό εναπόθεσης. Ο τελευταίος ορίζεται ως ο αριθμός των ατόμων που φτάνουν στην επιφάνεια του υποστρώματος ανά μονάδα επιφάνειας και χρόνου. Η θέρμανση του προς εξάχνωση υλικού γίνεται μέσω ηλεκτρικής αντίστασης, ηλεκτρικού τόξου, ή με έκθεση σε ακτινοβολία, δέσμη ιόντων ή ηλεκτρονίων. Το κύριο πλεονέκτημα της μεθόδου είναι οι μεγάλοι ρυθμοί εναπόθεσης καθώς και η σχετικά απλή διάταξη η οποία απαιτείται. Μειονέκτημα αποτελεί η αδυναμία ελέγχου της στοιχειομετρίας, καθώς επίσης και η παρατηρούμενη μειωμένη πρόσφυση του υμενίου. Η τεχνική λειτουργεί ικανοποιητικά για εναποθέσεις απλών μετάλλων. Η ιοντική επιμετάλλωση μοιάζει με θερμική εξάχνωση, με τη διαφορά ότι μέρος των παραγόμενων σωματιδίων ιονίζεται προτού προσκρούσει στο υπόστρωμα [4,5].

Ο όρος *sputtering* αναφέρεται στην απομάκρυνση επιφανειακών ατόμων από μια επιφάνεια κατά το βομβαρδισμό της με ενεργητικά σωματίδια. Στις τεχνική εναπόθεσης *dc- sputtering*, ιόντα αργού, που

δημιουργούνται από εκκένωση αίγλης (glow discharge) επιταχύνονται από ένα εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο και κατευθύνονται προς τον αρνητικά φορτισμένο (άνοδος) στόχο του πρόδρομου υλικού. Ως αποτέλεσμα των κρούσεων, υλικό του στόχου εκτινάσσεται και εναποτίθεται στο υπόστρωμα. Στα dc-συστήματα οι στόχοι αποτελούνται από μεταλλικά υλικά, αφού η εκκένωση αίγλης δημιουργείται μεταξύ ηλεκτρικών ηλεκτροδίων. Προκειμένου να γίνει εναπόθεση μονωτικού υλικού, θα πρέπει να εφαρμοστεί στο στόχο μια RF τάση (*RF sputtering*). Στο reactive sputtering εισάγεται στο θάλαμο εισάγεται στο θάλαμο ένα χημικώς ενεργό αέριο (π.χ. άζωτο) οπότε μπορούν να εναποτεθούν στο υπόστρωμα σύνθετα υμένα. Στην τεχνική *magnetron sputtering* ισχυρά μαγνητικά πεδία από μόνιμους μαγνήτες περιορίζουν χωρικά το πλάσμα και επιτυγχάνεται αύξηση της ομοιομορφίας του παραγόμενου υμενίου [2,4,5]. Η τεχνική παλμικής εναπόθεσης με laser θα περιγραφεί αναλυτικότερα στη συνέχεια.

Οι τεχνικές εξάχνωσης διαφοροποιούνται σε πολλά χαρακτηριστικά τους από τις sputtering τεχνικές. Η εξάχνωση είναι μια θερμική διεργασία στην οποία τα άτομα φτάνουν στην επιφάνεια του υποστρώματος με χαμηλή κινητική ενέργεια. Αντίθετα, στις τεχνικές sputtering ο βομβαρδισμός της επιφάνειας στόχου από ιόντα αργού έχει ως αποτέλεσμα τα εκτινασσόμενα άτομα να έχουν υψηλή κινητική ενέργεια. Έτσι, στην εναπόθεση με sputtering η επιφανειακή διάχυση είναι μεγάλη, όπως επίσης και η δημιουργία ατελειών. Όσον αφορά την πίεση του θαλάμου εναπόθεσης, στις τεχνικές εναπόθεσης είναι απαραίτητο το υψηλό κενό (10^{-10} - 10^{-6} torr), γιατί το μήκος ελεύθερης διαδρομής των εξαχνούμενων σωματιδίων είναι μικρό. Αντίθετα, η τεχνική sputtering μπορεί να πραγματοποιείται σε θαλάμους με μέσο κενό, της τάξεως των mTorr. Από την άλλη, αυτό μπορεί να οδηγήσει στον εγκλωβισμό ατόμων του αερίου που χρησιμοποιείται για τον βομβαρδισμό. Έτσι, τα υμένα τεχνικών sputtering περιέχουν μεγάλη συγκέντρωση ακαθαρσιών και εκτίθενται σε μόλυνση από τα ιόντα βομβαρδισμού. Τέλος, υλικά με υψηλά σημεία τήξης, όπως κεραμικά και πυρίμαχα μέταλλα, τα οποία είναι πολύ δύσκολο να εναποτεθούν με τεχνικές εξάχνωσης, εναποτίθενται επιτυχώς με τεχνικές sputtering [2,4,5].

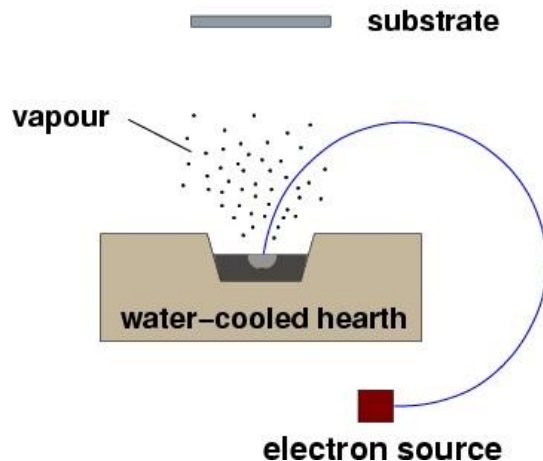
Ο συνδυασμός αυτών των δύο παραγόντων καθορίζει το βαθμό επιταξίας, το μέγεθος και το σχήμα των κόκκων. Οι τεχνικές CVD παρέχουν σημαντικά πλεονεκτήματα όπως είναι ο μεγάλος ρυθμός εναπόθεσης, η εξαιρετική πρόσφυση, η δυνατότητα ελέγχου της στοιχειομετρίας ή/και της κρυσταλλικής δομής των επιστρώσεων. Υπάρχουν, όμως, σημαντικοί περιορισμοί λόγω της χρήσης πρόδρομων υλικών και υψηλών θερμοκρασιών για την ανάπτυξη των υμενίων, που επιδρούν δυσμενώς στις εφαρμογές των τεχνικών αυτών. Συγκεκριμένα, ο περιορισμένος αριθμός πρόδρομων ουσιών και οι απαιτούμενες υψηλές θερμοκρασίες προκαλούν αλλαγή στις μηχανικές ιδιότητες πολλές φορές δε και θερμική καταστροφή στα μεταλλικά, κυρίως, υποστρώματα [5].

Πίνακας 3.2. Κατηγορίες τεχνικών ανάπτυξης λεπτών υμενίων [4,5].

Στις CVD μεθόδους το εναποτιθέμενο υλικό είναι προϊόν χημικής αντίδρασης, ενώ στις PVD κατά κανόνα όχι.	CVD	PVD		
	Low Pressure CVD Plasma Enhanced CVD Laser CVD Metal-Organic CVD	Εξάχνωση (Evaporation) Sputtering Παλμική Εναπόθεση με Laser (Pulsed Laser Deposition - PLD)	Στο PVD εξάχνωσης, θερμική ενέργεια παρέχεται στην πηγή από την οποία εξατμίζεται υλικό, ενώ στο sputtering, ιόντα που επιταχύνονται από ηλεκτρικό πεδίο βομβαρδίζουν το στόχο προκαλώντας εκπομπή σωματιδίων.	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Μοριακή Επιταξία (MBE) ➤ Ιοντική Επιμετάλλωση ➤ dc – Sputtering ➤ RF – Sputtering ➤ Magneto Sputtering ➤ Reactive dc ή RF Sputtering

3.4.1 Εξάχνωση με δέσμη ηλεκτρονίων (*Electron Beam Evaporation-EBE*)

Οι σημαντικότερες μέθοδοι εναποθέσεως λεπτών υμενίων με εξάχνωση του υλικού του στόχου περιλαμβάνουν την εξάχνωση με χρήση ηλεκτρικών αντιστάσεων και την εξάχνωση με δέσμη ηλεκτρονίων. Τα μειονεκτήματα της εξάχνωσης με χρήση ηλεκτρικών αντιστάσεων περιλαμβάνουν πιθανή μόλυνση του λεπτού υμενίου από εξαχνωμένο υλικό της χοάνης δεδομένου ότι αυτό δεν είναι το ίδιο με τον στόχο και επίσης από το υλικό της αντίστασης. Εξαιτίας των παραπάνω, η μέθοδος εξάχνωση με ηλεκτρικές αντιστάσεις περιορίζεται σε σχετικά χαμηλά επίπεδα ισχύς με αποτέλεσμα να καθίσταται δύσκολη η εναπόθεση υμενίων μεγάλου ποσοστού καθαρότητας ή η εξάχνωση υλικών υψηλού σημείου τήξεως. Η θέρμανση με δέσμη ηλεκτρονίων ελαττώνει αυτές τις δυσκολίες και έχει γίνει η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος για την ανάπτυξη υψηλής καθαρότητας λεπτών υμενίων. Έχει την ίδια αρχή με την θερμική εξάχνωση με αντιστάσεις με τη διαφορά ότι η θέρμανση δε γίνεται σύμφωνα με το φαινόμενο Joule αλλά με μεταφορά κινητικής ενέργειας από μια δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας που προσκρούει στην επιφάνεια του εξαχνούμενου υλικού που βρίσκεται τοποθετημένο σε μία υδρόψυκτη χοάνη. Με αυτό τον τρόπο καθίσταται δυνατή η εξάχνωση όλων των υλικών με σχεδόν όλους τους ρυθμούς εναπόθεσης, από πολύ χαμηλούς έως και πολύ υψηλούς. Ο προς εξάχνωση στόχος απλά τοποθετείται στο σημείο πρόσπτωσης των ηλεκτρονίων (Σχ. 3.8).



Σχήμα 3.8. Σχηματική απεικόνιση εναπόθεσης ατμών.

Στην διαδικασία εναπόθεσης ατμών το υλικό-πηγή θερμαίνεται και ατμοποιείται από την υγρή φάση (στα περισσότερα μέταλλα, κράματα και κάποια οξείδια) ή εξαχνώνεται κατευθείαν από την στερεά φάση (κάποια μέταλλα, οξείδια). Η ταχύτητα της εναπόθεσης περιορίζεται σημαντικά στην πράξη: κατά τη διάρκεια εναποθέσεων με πολύ αργό ρυθμό (χαμηλές θερμοκρασίες ατμοποίησης) οι ατμοί αντιδρούν με τα υπόλοιπα αέρια σχηματίζοντας μια επικάλυψη η οποία περιέχει πολλές ακαθαρσίες. Αυτό αντιμετωπίζεται με εφαρμογή πολύ υψηλού κενού (στην πράξη η πίεση εναπόθεσης είναι μικρότερη από 0.1 Pa).

Τα προς εναπόθεση σωματίδια έχουν συγκεκριμένη κινητικότητα όταν πλησιάζουν το υπόστρωμα. Έτσι διαχέονται στην επιφάνεια του υποστρώματος μέχρι την τελική τους θέση. Η ανάπτυξη της διαδικασίας της επικάλυψης εξαρτάται από τις αλληλοεπιδράσεις μεταξύ των ατόμων του υποστρώματος και των

ατόμων του προς επικάλυψη υλικού. Στην περίπτωση που οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ατόμων του υποστρώματος και των αερίων είναι υψηλή δημιουργείται η πρώτη στρώση και από πάνω της η δεύτερη κ.ο.κ.

Στην πιο κοινή έκδοση λειτουργίας του κανονίου ηλεκτρονίων τα ηλεκτρόνια εκπέμπονται μέσω θερμιονικής εκπομπής από θερμαινόμενο νήμα βολφραμίου (W), το οποίο δεν 'βλέπει' απ' ευθείας ούτε το υπόστρωμα, στο οποίο θέλουμε να γίνει η εναπόθεση, ούτε τον προς εξάχνωση στόχο. Με αυτόν τον τρόπο αποτρέπεται η τυχόν μόλυνση του εναποτιθέμενου λεπτού υμενίου από την θερμαινόμενη πηγή ηλεκτρονίων. Στη συνέχεια εφαρμόζεται αρνητικό δυναμικό στο νήμα περίπου 7kV ενώ γειώνεται η άνοδος. Αυτό γίνεται για την επιτάχυνση των ηλεκτρονίων. Επιπρόσθετα ένα εγκάρσιο μαγνητικό πεδίο εφαρμόζεται, το οποίο έχει ως στόχο να εκτρέψει τη δέσμη των ηλεκτρονίων, η οποία σχηματίζει κυκλικό τόξο και να την εστιάσει στο στόχο.

Πρέπει να σημειωθεί ότι ο ρυθμός εξάχνωσης του υλικού αυξάνεται εκθετικά με την εφαρμοζόμενη ισχύ μέχρι μια κρίσιμη τιμή όπου πλέον οι ατμοί του εξαχνούμενου υλικού είναι τόσο πυκνοί που απορροφούν τη δέσμη των ηλεκτρονίων διακόπτοντας την εξάχνωση επιπλέον υλικού. Ο ρυθμός εναπόθεσης εξαρτάται τόσο από τα χαρακτηριστικά της δέσμης των ηλεκτρονίων, π.χ. διάμετρος όσο και από τα το υλικό, π.χ. σημείο τήξεως. Επίσης μεγάλο ρόλο παίζει και η μορφή του προς εξάχνωση υλικού, καθώς αν αυτό βρίσκεται σε μορφή μικρών κομματιών ή σκόνης, διευκολύνεται η εξάχνωση αλλά ταυτόχρονα παρέχεται μεγάλη ενεργός επιφάνεια με αποτέλεσμα να προσροφάτε μεγάλο ποσοστό προσμίξεων.

Υπάρχουν ορισμένοι γενικοί κανόνες που πρέπει να ακολουθούνται όταν χρησιμοποιείται η εξάχνωση με δέσμη ηλεκτρονίων:

- 1) Η μορφή του εξαχνούμενου υλικού να έχει τη μεγαλύτερη δυνατή ενεργή επιφάνεια χωρίς όμως να είναι και σκόνη.
- 2) Ο λόγος του όγκου προς την επιφάνεια της χοάνης να είναι ο μεγαλύτερος δυνατός.
- 3) Οι μαγνήτες σάρωσης να ρυθμίζονται κατάλληλα ώστε να επιτευχθεί η μεγαλύτερη δυνατή σάρωση της επιφάνειας.

3.4.2 Λεπτά υμένια οξειδίου του πυριτίου (SiO_2)

Το μονοξείδιο του πυριτίου (SiO) σχηματίζεται με αναγωγή σε υψηλές θερμοκρασίες του διοξειδίου του πυριτίου SiO_2 . Το SiO_2 που αλλιώς ονομάζεται και σίλικά ή πυριτία είναι αρκετά διαδεδομένο στην άμμο και τα ορυκτά του χαλαζία. Είναι στερεό με υψηλό σημείο τήξης και το κάθε άτομο πυριτίου ενώνεται με ισχυρούς ομοιοπολικούς δεσμούς με τέσσερα άτομα οξυγόνου σε τετραεδρική διάταξη. Η μεγάλη ισχύς του δεσμού Si-O και η δυνατότητα που έχει το πυρίτιο να σχηματίζει ενώσεις με ομοιοπολικότητα 6 είναι οι παράγοντες που επηρεάζουν σημαντικά τη χημική συμπεριφορά του. Η μεγάλη σταθερότητα του δεσμού Si-O φαίνεται από το ότι όλες οι ενώσεις του πυριτίου μετατρέπονται σε αντίστοιχες που περιέχουν αυτό τον δεσμό. Το SiO_2 σχηματίζει μια δομή τριών διαστάσεων με συνέπεια να έχει υψηλό σημείο τήξης. Απαντάται σε τουλάχιστον 12 διαφορετικές μορφές με πιο σημαντικές αυτές του χαλαζία, του τριδυμίτη και του χριστοβαλίτη. Σε όλες αυτές τις μορφές κάθε άτομο Si περιβάλλεται τετραεδρικά από τέσσερα άτομα οξυγόνου. Η διαφορά σε αυτές τις δομές

οφείλεται στον τρόπο ταξινόμησης των τετραεδρικών μονάδων SiO₄. Στις συνήθεις συνθήκες ευνοείται θερμοδυναμικά η μορφή του χαλαζία. Το SiO₂ βρίσκεται επίσης και σε άμορφο τύπο. Το SiO₂ μετατρέπεται κατά την τήξη του σε πλαστική μάζα που με την ψύξη δίνει τον άμορφο τύπο. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση γυαλιού και αποτελείται από μια παραμορφωμένη διάταξη πολυμερών αλυσίδων. Το SiO₂ σε οποιαδήποτε μορφή δεν είναι δραστικό. Είναι όξινο οξείδιο και δεν αντιδρά με οξέα, αντιδρά όμως με το HF και δίνει το SiF₄ [6,7].

Πίνακας 3.4. Ιδιότητες δύο μορφών του διοξειδίου του πυριτίου.

Material	Quartz	Fused silica
Density (g/cm ³)	2.65	2.2
Thermal conductivity (Wm ⁻¹ K)	1.3	1.4
Thermal expansion coeff. (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	12.3	0.4
Tensile strength (MPa)	55	110
Compressive strength (MPa)	2070	690-1380
Poisson's ratio	0.17	0.165
Fracture toughness (MPa)	-	0.79
Melting point (°C)	1830	1830
Modulus of elasticity (GPa)	70	73
Thermal shock resistance	Excellent	Excellent
Permittivity (ε') *	3.8-5.4	3.8
Tan (δ x 10 ⁴) *	3	
Loss factor (ε'') *	0.0015	
Dielectric field strength (kV/mm) *	15.0-25.0	15.0-40.0
Resistivity (Ωm) *	10 ¹² -10 ¹⁶	>10 ¹⁸

*Dielectric properties at 1MHz 25°C

3.4.3 Εφαρμογές λεπτών υμενίων (PET, SiO_x/PET)

Διαφανή κεραμικά λεπτά υμένια που εναποτίθενται σε υποστρώματα polyethylene terephthalate (PET), χρησιμοποιούνται με αυξανόμενο ρυθμό ως διαφανή ηλεκτρόδια σε ηλεκτρονικές συσκευές, ή ως συστήματα με καλές ιδιότητες φραγμού για συσκευασίες τροφίμων και ιατροφαρμακευτικών αντικειμένων και διατάξεων. Μείγματα οξειδίου του πυριτίου (Silicon Oxide, SiO_x) καθώς και μείγματα οξειδίου του αλουμινίου (Aluminum Oxide, AlO_x), είναι τα δημοφιλέστερα υλικά για τις εφαρμογές που αφορούν υλικά με καλές ιδιότητες φραγμού και πολλοί ερευνητές εργάζονται για την ανάπτυξη αυτών των υμενίων με βέλτιστες ιδιότητες. Ποικίλες μέθοδοι έχουν χρησιμοποιηθεί για την εναπόθεση των συγκεκριμένων υμενίων πάνω σε πολυμερικά υποστρώματα:

✓ Μέθοδος Sol-gel

Η διαδικασία sol-gel είναι μια υγρή-χημική τεχνική (chemical solution deposition) για τη δημιουργία υλικών ξεκινώντας από ένα χημικό διάλυμα το οποίο αντιδρά και παράγει κολλοειδή. Τα κολλοειδή είναι συστήματα τα οποία αποτελούνται από μια στερεή φάση (με μέγεθος που κυμαίνεται από 1 nm έως 1 μm) που είναι διαλυμένη σε ένα διαλύτη. Τα στερεά αυτά "κομμάτια" (sol), στη συνέχεια οργανώνονται ώστε να σχηματίσουν ένα ανόργανο δίκτυο, το οποίο περιέχει μια υγρή φάση (gel). Κατόπιν, η διαδικασία ξήρανσης που λαμβάνει χώρα, χρησιμεύει στην απομάκρυνση της υγρής φάσης

από το gel σχηματίζοντας έτσι ένα πορώδες υλικό. Μια επιπλέον διαδικασία πύρωσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί στη συνέχεια για να ενισχυθούν οι μηχανικές ιδιότητες του υλικού.

✓ **Εναπόθεση με φυσικούς ατμούς (Physical vapor deposition). Εξάχνωση με δέσμη ηλεκτρονίων (Electron beam evaporation)**

Η εξάχνωση με δέσμη ηλεκτρονίων επιτυγχάνεται οδηγώντας μια δέσμη ηλεκτρονίων, που παράγεται από διάπυρο νήμα βολφραμίου, στο στόχο. Ο στόχος βρίσκεται στην επιφάνεια μιας υδρόψυκτης θήκης από επινικελωμένο χαλκό. Η κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων μετατρέπεται σε θερμική μετά την πρόσκρουση στην επιφάνεια του στόχου. Έτσι δημιουργείται τοπικά σε μια επιφάνεια διαμέτρου 1–2 mm μια μικρή λίμνη αναβράζοντος υλικού που εξατμίζεται. Οι ατμοί συμπυκνώνονται στο υπόστρωμα και σχηματίζεται το λεπτό υμένιο. Τα περισσότερα μέταλλα μπορούν να εξατμιστούν με τον τρόπο αυτό, ενώ σημαντικό πλεονέκτημα της τεχνικής αυτής είναι η επιτυχής εξάτμιση ακόμα και πολύ δύσστηκτων μετάλλων όπως το βολφράμιο. Στα μειονεκτήματα της μεθόδου είναι ο σχετικά μικρός κώνος εκπομπής και η έντονη εξάρτηση του ρυθμού εξάτμισης από το ρεύμα της δέσμης ηλεκτρονίων.

✓ **Εναπόθεση με χημικούς ατμούς υποβοηθούμενους με πλάσμα (Plasma enhanced chemical vapor deposition)**

Η χημική απόθεση ατμών είναι η μέθοδος εκείνη κατά την οποία οι ατμοί από ένα υλικό υψηλής χημικής δραστηριότητας αντιδρούν με άλλα αέρια που εισάγονται στο θάλαμο ανάπτυξης υμενίων, σχηματίζοντας έτσι μόρια μιας ένωσης που επικάθονται στο υπόστρωμα και δημιουργούν σιγά – σιγά ένα λεπτό υμένιο. Διαφέρει έτσι από τη μέθοδο PVD όπου το υλικό του στόχου μεταφέρεται είτε μέσω ατμών είτε μέσω εξοστρακισμένων μορίων (sputtering) κατευθείαν στο υπόστρωμα. Επειδή οι CVD μέθοδοι δεν χρειάζονται απαραίτητα κενό ή μεγάλη ηλεκτρική ισχύ, είναι προγενέστερες των μεθόδων PVD. Μέθοδοι CVD υψηλών θερμοκρασιών παράγουν λεπτά υμένια στην τεχνολογία των ηλεκτρονικών, επιστρώσεις σε κοπτικά εργαλεία, ακόμα και σε εξαρτήματα των μηχανών των ρουκετών / πυραύλων και των πυρηνικών αντιδραστήρων. Ανάμεσα στις αιτίες που βοήθησαν στην ανάπτυξη των μεθόδων CVD είναι η ικανότητα παραγωγής μεγάλης ποικιλίας από υμένια και επιστρώσεις μετάλλων, ημιαγωγών καθώς και ανόργανων και οργανικών ενώσεων τόσο σε κρυσταλλική όσο και σε υαλώδη μορφή. Επίσης η δυνατότητα ελέγχου και μεταβολής της στοιχειομετρίας των υμενίων κατά βούληση. Άλλα πλεονεκτήματα περιλαμβάνουν το μικρό κόστος αγοράς και λειτουργίας των διατάξεων, η δυνατότητα τόσο αυτοματοποιημένου όσο και μη αυτοματοποιημένου χειρισμού, καθώς και η συμβατότητα με άλλες διαδικασίες παραγωγής στη βιομηχανία.

✓ **Roll-to-roll εναπόθεση**

Στη διαδικασία της συσκευασίας χρησιμοποιείται η τεχνική roll-to-roll για εναπόθεση ανόργανων υλικών σε πολυμερικά υποστρώματα (π.χ. PET) [8] για τη δημιουργία ιδιοτήτων υψηλού φραγμού σε οξυγόνο και υγρασία [9,10]. Λόγω της διαφορετικής φύσης των κεραμικών οξειδίων και των πολυμερικών υποστρωμάτων, οι επικαλύψεις σε πλαστικά υλικά είναι πιο ευαίσθητες όσον αφορά την

πρόσφυσή τους στο υπόστρωμα, τις επιβαλλόμενες τάσεις, τους σχισμούς (cracks) και τη χημική αντοχή τους.

3.5 Συσσκευασία με εύκαμπτα πολυστρωματικά υλικά

Ο σκοπός της συσκευασίας είναι να προστατεύσει τα συσκευαζόμενα αγαθά από την επίδραση του περιβάλλοντος και να αποτρέψει την απώλεια συστατικών από το προϊόν. Στην πρώτη περίπτωση η εισχώρηση του οξυγόνου και της υγρασίας έχει τη μεγαλύτερη επίδραση λόγω της σημαντικής υποβάθμισης του συσκευασμένου προϊόντος. Το οξυγόνο, το οποίο βρίσκεται σε συγκέντρωση 21% στον ατμοσφαιρικό αέρα, επιδρά στα είδη διατροφής με ποικίλους τρόπους: μεταβάλλει το χρώμα και την γεύση, υποβαθμίζει τα θρεπτικά συστατικά και ενεργοποιεί την ανάπτυξη μικροοργανισμών. Η υγρασία συντελεί στην ανάπτυξη μικροοργανισμών ενώ η αφαίρεσή της έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του βάρους και της γεύσης. Τα συμβατικά (συνήθη) υλικά συσκευασίας που έχουν ως σκοπό να προστατέψουν τα αγαθά από επιδράσεις είναι το χαρτί, το μέταλλο και το γυαλί. Το μέταλλο και το γυαλί έχουν εξαιρετικές ιδιότητες φραγμού, όμως έχουν μεγάλο βάρος και η τιμή τους είναι υψηλή. Τα πολυμερή είναι επεξεργάσιμα και ελαφρύτερα, ενώ για την παραγωγή του υλικού συσκευασίας χρησιμοποιείται λιγότερη πρώτη ύλη. Τα πολυμερή είναι επίσης διάφανα και χαμηλά σε κόστος. Το πιο σύνηθες μειονέκτημα των πολυμερικών υλικών είναι η υψηλή τους διαπερατότητα σε αέρια και ατμούς που βελτιώνεται χρησιμοποιώντας ανόργανα λεπτά υμένια. Οι επικαλύψεις των πολυμερικών υποστρωμάτων με ανόργανα υλικά (λεπτά υμένια) βελτιώνει τις ιδιότητες φραγμού σε αέρια και ατμούς όπως οξυγόνο, υγρασία ή διαφορετικά οργανικά συστατικά και έτσι προστατεύει τα αγαθά από περιβαλλοντικές επιδράσεις. Το πιο κοινώς χρησιμοποιούμενο υλικό για την δημιουργία επικαλύψεων είναι το αργίλιο (Al) ενώ λιγότερα συχνά χρησιμοποιείται διαφανές οξείδιο του πυριτίου και οξείδιο του αργιλίου.

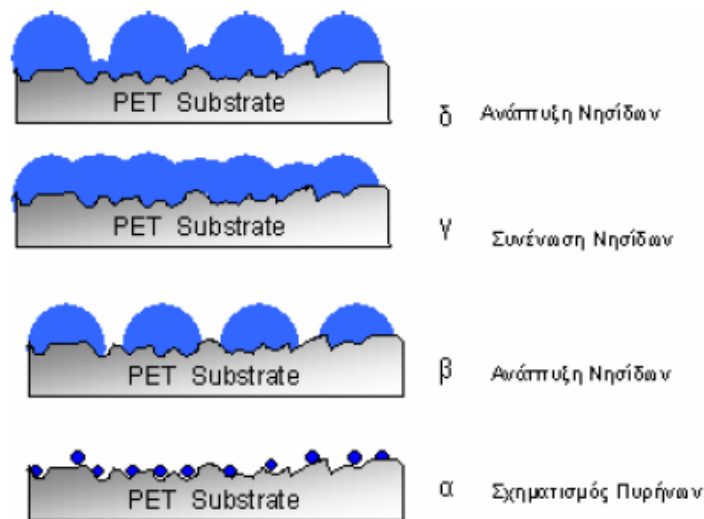
Τα μονοστρωματικά υμένια είναι γενικά αρκετά διαπερατά στα περισσότερα αέρια. Υμένια με καλές ιδιότητες φραγμού είναι συνήθως πολυστρωματικά υμένια τα οποία έχουν σχεδιαστεί έτσι ώστε να είναι αδιαπέραστα στα διάφορα αέρια. Τα σακουλάκια που χρησιμοποιούνται για την συσκευασία τροφίμων για παράδειγμα είναι συνήθως φτιαγμένα από τέτοια υμένια. Σχεδόν όλα τα υμένια με καλές ιδιότητες φραγμού είναι φτιαγμένα από πολλά στρώματα υλικών. Το εξωτερικό πάνω στρώμα είναι συνήθως ένα ισχυρό (διαφανές) πλαστικό με ένα σχετικά υψηλό σημείο τήξης. Το εσωτερικό κάτω στρώμα είναι σχεδόν πάντα ένα χαμηλής πυκνότητας πολυαιθυλένιο, το οποίο γίνεται μαλακότερο σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες. Ενδιάμεσα στρώματα χρησιμοποιούνται μερικές φορές για να αυξήσουν τις ιδιότητες φραγμού του υμενίου, ενώ κολλώδη υλικά μπορεί να χρησιμοποιηθούν για να συγκολλήσουν τα στρώματα μεταξύ τους. Οι πολυεστέρες, τα πολυπροπυλένια και τα πολυαιθυλένια από μόνα τους δεν παρουσιάζουν καλές ιδιότητες φραγμού. Το μεγαλύτερο τμήμα μιας τομής ενός πολυστρωματικού υμενίου με καλές ιδιότητες φραγμού καταλαμβάνεται από το εσωτερικό κάτω στρώμα του (πολυαιθυλένιο). Το εξωτερικό πάνω στρώμα είναι συνήθως εξαιρετικά λεπτό. Τα λεπτά μεταλλικά υμένια (συνήθως αλουμινίου) είναι γενικά τα πιο αποτελεσματικά υλικά όσον αφορά τις ιδιότητες φραγμού που παρουσιάζουν. Επίσης καλές ιδιότητες φραγμού παρουσιάζουν τα διαφανή κεραμικά υμένια (E_{scal}), τα υμένια νάυλον και τα διαφανή πλαστικά υμένια με καλές ιδιότητες φραγμού

που χρησιμοποιούνται κυρίως στην βιομηχανία τροφίμων. Κάθε συγκεκριμένο υλικό φραγμού ή σχηματισμός τους έχει τις δικές του μοναδικές ιδιότητες φραγμού.

Συσκευασία με εύκαμπτα πολυστρωματικά υλικά είναι κάθε συνδυασμός μεταλλικών, πλαστικών ή υποστρωμάτων κυτταρίνης τα οποία ποικίλουν στο πάχος από 0.0001in. έως περίπου 0.005in. Το συνολικό πάχος πρέπει να είναι <0.01in. Η παρασκευή των συσκευασιών από εύκαμπτα πολυστρωματικά υλικά είναι γνωστή ως converting. Οι παραγωγοί παρασκευασμένων αγαθών προμηθεύονται συνήθως τα συστήματα υλικών με καλές ιδιότητες φραγμού, κατευθείαν σε μορφή ρολού.

Το Polyethylene terephthalate (PET) χρησιμοποιήθηκε αρχικά ως μηχανικό πολυμερές και σχετικά πρόσφατα χρησιμοποιήθηκε ως υλικό συσκευασίας. Σε περίπου 20 χρόνια έγινε το ευρύτερα χρησιμοποιούμενο στη βιομηχανία υλικό για συσκευασίες ανθρακούχων ποτών λόγω του μικρού του βάρους, της διαύγειας, της αντοχής του και των καλών του χαρακτηριστικών όσον αφορά την συγκράτηση των αερίων. Μετά από χρόνια ερευνών, μορφές που αντέχουν σε υψηλότερες θερμοκρασίες εμφανίστηκαν, βασιζόμενες σε ένα νέο πολυμερές, το polyethylene naphthalate (PEN), το οποίο χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με το PET. Αυτό προσφέρει ενισχυμένη αντοχή, και καλύτερες ιδιότητες φραγμού στο UV και στα αέρια, ενώ επιπρόσθετα είναι hot-fillable σε θερμοκρασίες από 85 έως και πάνω από 100°C [11].

Μία από τις μεγαλύτερες και περισσότερο υποσχόμενες εφαρμογές των μεμβρανών PET είναι η κατασκευή FED, σημαντικός παράγοντας όμως για την εφαρμογή αυτή είναι η αύξηση των ιδιοτήτων φραγμού των μεμβρανών κατά τρεις τάξεις μεγέθους. Για την επίτευξη αυτού του στόχου κρίνεται απαραίτητη η ανάπτυξη στην επιφάνεια του υμενίων φραγμού.

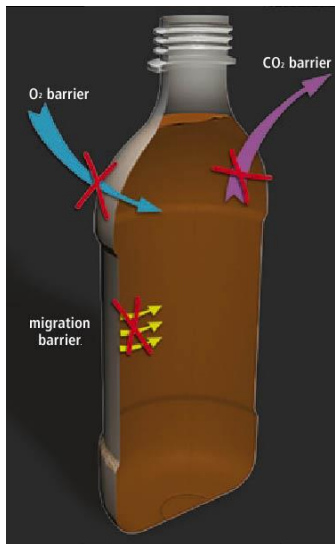


Σχήμα 3.9. Σχηματική παράσταση του μηχανισμού ανάπτυξης SiO_x σε PET.

Η διαπερατότητα στις ανόργανες εναποθέσεις (υμένια), όπως οξείδιο του αλουμινίου AlO_x ή οξείδιο του πυριτίου SiO_x, εξαρτάται από τις ατέλειες στη δομή τους που δημιουργούνται από ανομοιογένειες της διαδικασίας εναπόθεσης και από την ύπαρξη σωματιδίων στην επιφάνεια του πολυμερούς όπως

σκόνη ή πρόσθετα (όπως συστατικά που εισάγονται στα πολυμερή κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας για να μην προσκολλώνται στις διατάξεις roll-to-roll). Υπάρχει δυνατότητα να μειωθεί το ποσοστό των ατελειών μειώνοντας τη συγκέντρωση αυτών των προσθέτων και απομακρύνοντας από την επιφάνεια τη σκόνη πριν την εναπόθεση (πρακτικά είναι αδύνατο να παραχθεί ανόργανη επικάλυψη σε πολυμερικό φιλμ χωρίς ατέλειες). Οι ιδιότητες διαπερατότητας της ανόργανης επικάλυψης ποικίλουν ανάλογα με το πάχος τους. Όταν το πάχος είναι πολύ μικρό, τόσο ώστε να μην καλύπτει εξολοκλήρου την επιφάνεια του υποστρώματος, τα αέρια και οι ατμοί μπορούν να διαπεράσουν την επικάλυψη οπότε και οι ιδιότητες φραγμού υποβαθμίζονται. Το ιδανικό πάχος του φιλμ είναι τέτοιο ώστε να καλύπτει όλη την επιφάνεια του υποστρώματος αλλά να μην υπερβαίνει ένα κρίσιμο πάχος, πέρα από το οποίο η επικάλυψη γίνεται ψαθυρή.

Μια άλλη παράμετρος, η οποία επηρεάζει σημαντικά τις ιδιότητες φραγμού είναι η χημική σύνθεση και δομή της επικάλυψης. Συγκεκριμένα το ποσοστό του οξυγόνου στο υμένιο της εναπόθεσης είναι κρίσιμο για τη διαπερατότητα στην περίπτωση του οξειδίου, καθώς υψηλά ποσοστά οξυγόνου οδηγούν σε μεγάλα κενά στη δομή και η πυκνότητα είναι αρκετά χαμηλή για να εμποδίσει τη διαπερατότητα από αέρια και ατμούς (Σχ. 3.10).



Σχήμα 3.10. Εσωτερική επικάλυψη συσκευασίας με λεπτό υμένιο.

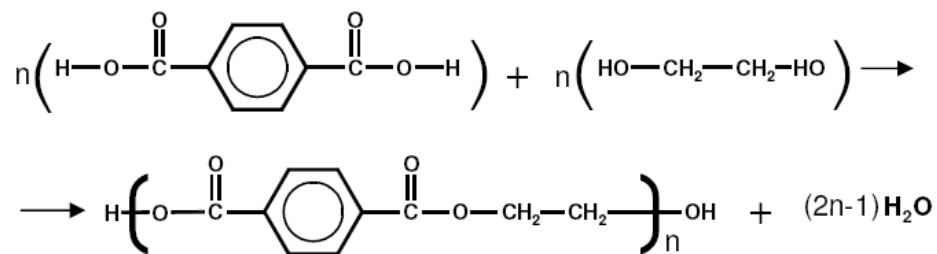
Βιβλιογραφία

- [1] Π. Πουλόπουλος, Σημειώσεις στο μάθημα Επιστήμη Επιφανειών – Λεπτά Υμένια, Τμήμα Επιστήμης των Υλικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα (2004).
- [2] Κ. Χαριτίδης, *Κατεργασίες Υλικών με Δέσμες Υψηλής Ενέργειας*, Δ.Π.Μ.Σ. Επιστήμη και Τεχνολογία των Υλικών, ΕΜΠ, Αθήνα, 2007, σσ.20-51.
- [3] B. Lewis and J.C Anderson, *Nucleation and Growth of Thin Films*, Academic Press, London, 1978, pp.1-15.
- [4] L.B. Freund and S. Suresh, *Thin Film Materials: Stress, Defect Formation and Surface Evolution*, Cambridge University Press, UK, 2003, pp.1-83.
- [5] Φ. Ρούμπανη – Καλαντζοπούλου και Μ. Κομπίτσας, *Εφαρμογές των Laser στη Χημεία*, Τμήμα Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, 2005, σσ.71-83.
- [6] G. E. Jellison, Jr. F. A. Modine, *Appl. Phys. Lett.* 69:3 (1996) 371-373.
- [7] Λογοθετίδης Σ. Δ., 'Φυσική των επιφανειών (Μέρος Ι)', Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Τμήμα Φυσικής, Τομέας Φυσικής Στερεάς Κατάστασης, Θεσσαλονίκη, 2004.
- [8] J. Fahlteich, et al., *Thin Solid Films* (2009), doi:10.1016/j.tsf.2008.11.089, Permeation barrier properties of thin oxide films on flexible polymer substrates.
- [9] L.C. Olsen, S.N. Kundu, C.C. Bonham and M. Gross, *Photovoltaics Specialists Conference*, January 3–7, 2005, Conference Record of the Thirty-First IEEE (2005), p. 327.
- [10] G. Dennler, C. Lungenschmied, H. Neugebauer, H.S. Sariciftci, M. La treche, G. Czeremuszkin and M.R. Wertheimer, *Thin Solid Films* 511 (2006) 349.
- [11] A. Adamantiadi, A. Badeka, M.G. Kontominas, Determination of permeation parameters of experimental PET films coated with SiO_x to ethyl acetate, oxygen and water vapour, *Proceedings of Food Addit Contam.* 2001 Nov, 18: 10046-54.

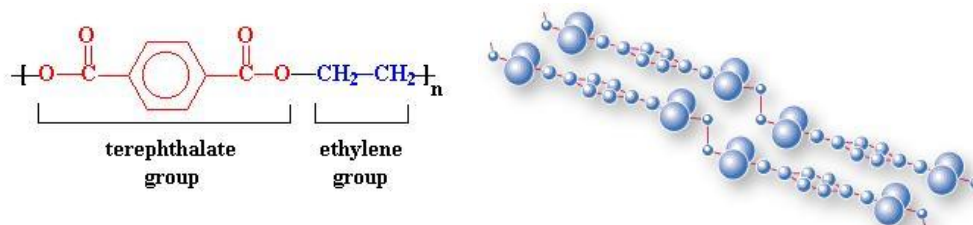
Κεφάλαιο 4. Ιδιότητες υλικών (τερεφθαλικού πολυαιθυλενίου (PET) και SiO_x/PET)

4.1 Poly(ethylene)terephthalate (PET)

Το PET (Σχ. 2.9) είναι ένα θερμοπλαστικός πολυεστέρας που παρασκευάζεται με πολυσυμπύκνωση της αιθυλενογλυκόλης με τερεφθαλικό οξύ ή με τερεφθαλικό διμεθυλεστέρα με καταλύτη τριοξείδιο του αντιμονίου (Sb₂O₃) με παραπροϊόν μεθανόλη. Το μέσο μοριακό του βάρος κυμαίνεται μεταξύ 15000 και 20000 [1]. Ανακαλύφθηκε στα τέλη της δεκαετίας του 1920 από τους J. R. Whinfield και J. T. Dickson και τέθηκε υπό εμπορική εκμετάλλευση για πρώτη φορά στην δεκαετία του 1930 από τις εταιρείες Du Pont ως Dacron και ICI με τα υμένα Terylene [2]. Το PET αρχικά αναπτύχθηκε από μια Βρετανική εταιρεία, Calico Printers, το 1941 για χρήση σε συνθετικές ίνες. Η δεύτερη κυριότερη εφαρμογή του PET ήταν τα υμένα. Η DuPont πρώτη εισήγαγε τα πολυεστερικά υμένα Mylar(O) στις αρχές του 1950.



Σχήμα 4.1. Πολυσυμπύκνωση του τερεφθαλικού οξέος και του 1,2 αιθυλενοδιόλης καταλήγοντας στο σχηματισμό του τερεφθαλικού πολυαιθυλενίου (PET) [3].



Σχήμα 4.2. Η επαναλαμβανόμενη μονάδα του PET.

Το PET είναι ένα ημικρυσταλλικό πολυμερές και η μοριακή δομή του περιγράφεται από το μοντέλο ινών μυκηλίου όπου απαντάται ως ατελές διφασικό σύστημα αλληλοσυνδεόμενων κρυσταλλικών και άμορφων περιοχών. Οι κρυσταλλικές περιοχές στις οποίες οι μακρομοριακές αλυσίδες είναι ευθυγραμμισμένες κατανέμονται στο στερεό του πολυμερούς ανάλογα με τις τάσεις και την θερμοκρασία κατά την διαδικασία παρασκευής τους. Η κρυσταλλικότητα επηρεάζει και την πυκνότητα των πολυμερικών μεμβρανών PET όπου για 0% κρυσταλλικότητα είναι $d=1.333 \text{ g/cm}^3$, και για 100% είναι $d=1.455 \text{ g/cm}^3$ [4].

Οι φυσικές ιδιότητες του PET είναι στενά συνδεδεμένες με την κρυσταλλικότητα, η οποία κυμαίνεται συνήθως μεταξύ 30 και 40%. Η διαπερατότητα του ατομικού οξυγόνου και του νερού στο PET είναι

μεγαλύτερη από ότι στις πολυολεφίνες αλλά χαμηλότερη από ότι στα πολυκαρβονικά, πολυαμίδια και πολυακετάλες. Το PET εμφανίζει πολύ καλή χημική αντοχή σε οξέα, αλκάλια και οργανικούς διαλύτες και είναι αδιάλυτο στους περισσότερους διαλύτες εκτός από μερικά πολυαλογονομένα οξικά οξέα και φαινόλες.

Πίνακας 4.1. Ιδιότητες PET.

Chemical Resistance	
Acids – concentrated	Good-Poor
Acids – dilute	Good
Alcohols	Good
Alkalis	Poor
Aromatic hydrocarbons	Good-Fair
Greases and Oils	Good
Halogenated Hydrocarbons	Good-Poor
Halogens	Fair-Poor
Ketones	Good-Fair

Physical Properties	
Density (g cm ⁻³)	1.3-1.4
Flammability	HB
Limiting oxygen index (%)	21
Radiation resistance	Good
Refractive index	1.58-1.64
Resistance to Ultra-violet	Fair?
Water absorption – equilibrium (%)	<0.7
Water absorption – over 24 hours (%)	0.1

Electrical Properties	
Dielectric constant @1MHz	3.0
Dielectric strength (kV mm ⁻¹)	17
Dissipation factor @ 1kHz	0.002
Surface resistivity (Ohm/sq)	10 ¹³
Volume resistivity (Ohmcm)	>10 ¹⁴

Mechanical Properties	
Coefficient of friction	0.2-0.4
Hardness – Rockwell	M94-101
Izod impact strength (J m ⁻¹)	13-35
Poisson's ratio	0.37-0.44(oriented)
Tensile modulus (GPa)	2-4
Tensile strength (MPa)	80, for biax film 190-260

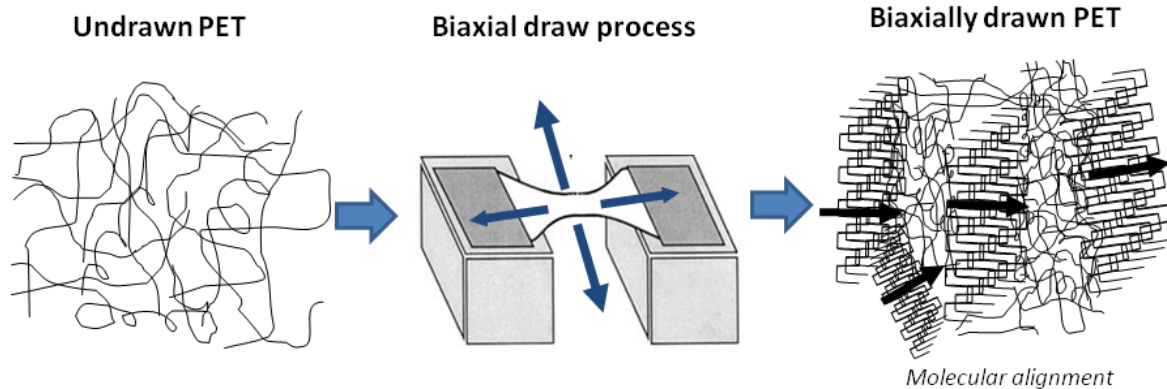
Permeability (25°C)	
Carbon Dioxide	0.2
Hydrogen	0.4
Nitrogen	0.004
Oxygen	0.03

Το PET λόγω της οπτικής ανισοτροπίας του χρησιμοποιείται για την κατασκευή οπτικών πόλωσης υψηλής απόδοσης και με σχετικά ευρεία διαφανή φασματική περιοχή. Η κρυστάλλωση του θεωρείται ως μια από τις πιο πρακτικές και απλές προσεγγίσεις για την βελτίωση των οπτικών ιδιοτήτων του και της ικανότητας του για αποκλεισμό αερίων. Συνήθως εφαρμόζεται μονοαξονική ή διαξονική εκτατική τάση για την επιμήκυνση των πολυμερικών μεμβρανών και ελάττωση του πάχους τους οδηγώντας σε ένα προτιμητέο προσανατολισμό των μακρομορίων στην περιοχή της επιφάνειας (machine direction, MD). Ωστόσο αυτά τα πρωτόκολλα δεν είναι πλήρως καθορισμένα όσον αφορά το λαμβανόμενο βαθμό διευθέτησης και το πάχος του σχηματιζόμενου προσανατολισμένου επιφανειακού στρώματος, που ονομάζεται κρυσταλλικό στρώμα [5].

Το PET βρίσκει εφαρμογές σε διάφορους τομείς όπως είναι τα φωτογραφικά υλικά, ηλεκτρικά, μέσα μαγνητικής εγγραφής, υλικά συσκευασίας και μερικές άλλες. Μια πολλά υποσχόμενη εφαρμογή είναι στην κατασκευή εύκαμπτων ηλεκτρονικών διατάξεων ως υποστρώματα. Σημαντικός παράγοντας για την εφαρμογή αυτή είναι η αύξηση των ιδιοτήτων φραγμού των μεμβρανών PET που θα σημαίνει και την αύξηση του χρόνου ζωής των διατάξεων αυτών [6-8].

4.2 Μονοαξονικός και διαξονικός τανυσμός φύλλων PET

Στις αρχές του 1970, οι I.M. Ward (U.K.), R.S. Porter (U.S.A.) και M. Takayanagi (Japan) εξέλιξαν μια πρωτοποριακή μέθοδο για τη μορφοποίηση των πολυμερών, σε στερεή φάση, σε θερμοκρασία μικρότερη από το σημείο τήξης τους [9]. Κάτω από αυτές τις συνθήκες κατά τη διεργασία της κύλισης ή του τανυσμού, δημιουργείται μοριακός προσανατολισμός κατά τη διεύθυνση του τανυσμού. Στο Σχ. 4.3 παρουσιάζεται ο σχηματικά ο μοριακός προσανατολισμός των αλυσίδων του πολυμερούς για ένα φύλλο PET, το οποίο υπόκειται σε διαξονικό προσανατολισμό.



Σχήμα 4.3. Σχηματική παρουσίαση του μοριακού προσανατολισμού των αλυσίδων του πολυμερούς για ένα φύλλο PET, το οποίο υπόκειται σε διαξονικό προσανατολισμό.

Ο βαθμός που πραγματοποιείται η παραπάνω διεργασία (χρόνος και τάση επιβολής τανυσμού) χαρακτηρίζεται από το λόγο τανυσμού. Ο λόγος τανυσμού ορίζεται ως η επιφάνεια διατομής του αρχικού δείγματος (πριν τον τανυσμό) προς αυτή του τανυσμένου δείγματος [9]. Ο τανυσμός προκαλεί τον προσανατολισμό των πολυμερικών αλυσίδων, ο οποίος παρατηρείται σε μεγαλύτερο βαθμό σε μια επιφανειακή περιοχή του φύλλου. Σε αυτή τη στοιβάδα μπορεί να θεωρηθεί ότι αυξάνει η «κρυσταλλικότητα» του φύλλου. Όπως παρατήρησαν και οι Charitidis et al. [10] η στοιβάδα αυξημένης «κρυσταλλικότητας» μεταβάλλεται ανάλογα με την έκταση του τανυσμού. Η «κρυσταλλικότητα» σε ένα μονοαξονικά τανυσμένο φύλλο υπολογίστηκε σε ~33%, ενώ για ένα διαξονικά τανυσμένο ~45-50% [11]. Η τελική «κρυσταλλικότητα» στο διαξονικά τανυσμένο PET υπολογίζεται μεγαλύτερη, λόγω του προσανατολισμού που προκαλείται κατά το δεύτερο τανυσμό στην αντίθετη διεύθυνση και της επακόλουθης θέρμανσης [12].

Για μονοαξονικό τανυσμό, η μοριακή ευθυγράμμιση που συμβαίνει προσδίδει υλικό ανθεκτικό στην παραμόρφωση κατά τη διεύθυνση τανυσμού (αξονικά) και μειωμένη αντοχή στην κάθετη διεύθυνση του τανυσμού. Αυτό συμβαίνει διότι οι ομοιοπολικοί δεσμοί που βρίσκονται κυρίως στην αξονική διεύθυνση, ευθύνονται για την αυξημένη αντοχή σε αυτή τη διεύθυνση, ενώ οι ασθενείς δυνάμεις van der Waals, κυριαρχούν στην κάθετη διεύθυνση τανυσμού. Επομένως, η αντοχή στην παραμόρφωση κατά την κάθετη διεύθυνση τανυσμού είναι μειωμένη όσο αυξάνει ο λόγος τανυσμού [13-17]. Αντίθετα, στη διεύθυνση τανυσμού, με αύξηση του λόγου τανυσμού, παρατηρείται αύξηση της αντοχής σε επιπλέον παραμόρφωση, διότι οι προσανατολισμός των αλυσίδων πολυμερούς και η «κρυσταλλικότητα» του φύλλου είναι μεγαλύτερη [11].

4.2.1 Μηχανικές ιδιότητες μονοαξονικά και διαξονικά τανυσμένων PET

Μονοαξονικά ή διαξονικά τανυσμένα φύλλα PET παρουσιάζουν τυπική ιξωδοελαστική/ιξωδοπλαστική συμπεριφορά κατά τη νανοσκληρομέτρηση. Όμως το μέγιστο βάθος διείσδυσης στο μέγιστο επιβαλλόμενο φορτίο είναι μεγαλύτερο για μονοαξονικά τανυσμένο υλικό, δηλαδή το υλικό είναι πιο μαλακό και παρατηρείται μικρότερο μέτρο ελαστικότητας και μικρότερη επιδεκτικότητα στον ερπυσμό (συνεχίζεται η ανελαστική παραμόρφωση κάτω από σταθερά επιβαλλόμενο φορτίο), όπως έχουν αναφέρει οι Beake et al. [12,18]. Από τη στιγμή που το μονοαξονικά τανυσμένο υλικό παρουσιάζει μικρότερη αντοχή στην πλαστική παραμόρφωση και είναι πιο ελαστικό, η παραμόρφωση προχωράει πιο εύκολα στο υλικό. Ο σχηματισμός ευθυγραμμισμένων περιοχών υποδηλώνει ότι το όριο για την πλαστική παραμόρφωση υπερβαίνεται σε μικρά με μεσαία επιβαλλόμενα φορτία. Αντίθετα, τα διαξονικά φύλλα, τα οποία είναι σκληρότερα, εμφανίζουν μεγαλύτερο όριο για την πλαστική παραμόρφωση. Στον Πίνακα 4.2 που ακολουθεί καταγράφονται οι μετρούμενες τιμές σκληρότητας, μέτρου ελαστικότητας και ερπυσμού κατά το σταθερό επιβαλλόμενο φορτίο για μονοαξονικά και διαξονικά τανυσμένο φύλλο PET για μέγιστο επιβαλλόμενο φορτίο 4000 μN , ρυθμό φόρτισης 0.06 $\mu\text{N/s}$ και χρόνο παραμονής στο μέγιστο φορτίο 60 s [12]. Συμπεραίνεται, ότι όσο αυξάνεται η «κρυσταλλική» φάση των φύλλων, μειώνεται η τραχύτητα της επιφάνειας και αυξάνεται η σκληρότητα και το μέτρο ελαστικότητας της επιφάνειας αλλά και του υλικού όγκου [19].

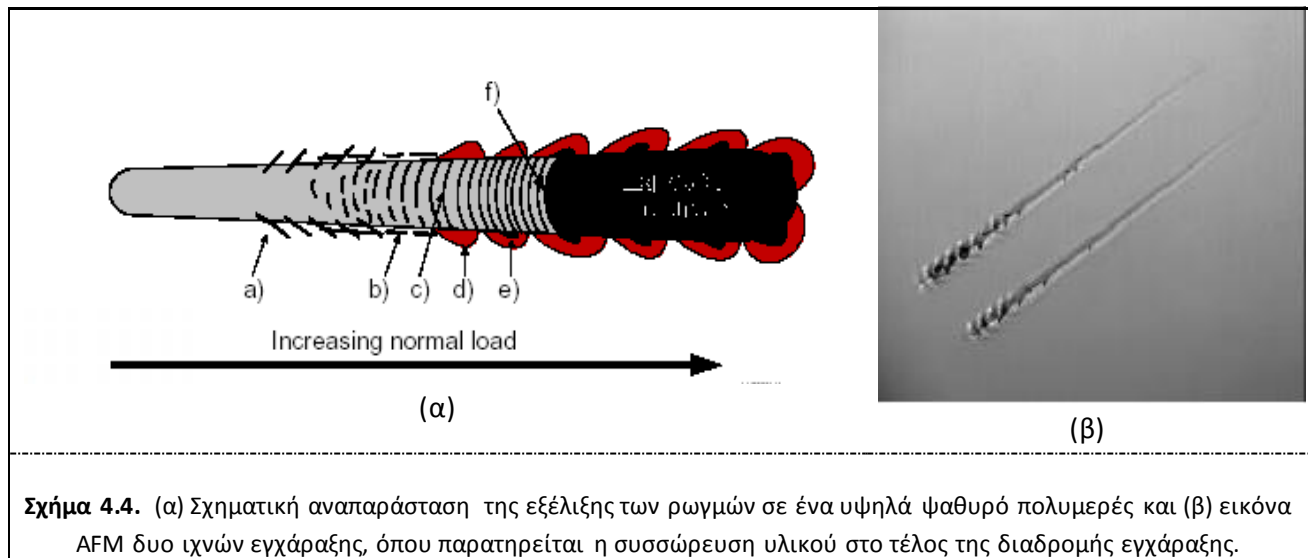
Πίνακας 4.2. Μηχανικές ιδιότητες που προσδιορίστηκαν από πειράματα νανοδιείσδυσης [12].

Material	Hardness (GPa)	Reduced Modulus (GPa)	Creep during hold (nm)
Uniaxial PET	0.144	2.591	79.1
Biaxial PET	0.264	3.417	36.6

Γενικά πιστεύεται ότι η πλαστική παραμόρφωση που συμβαίνει στα τανυσμένα φύλλα PET οφείλεται κυρίως στην παραμόρφωση των άμορφων περιοχών αυτών [20]. Οι Baltá Calleja et al. [20,21] έδειξαν πειραματικά ότι η μικροσκληρότητα ενός «κρυσταλλικού» πολυμερούς είναι ευθέως ανάλογη με τα κλάσματα όγκου της παρούσας «κρυσταλλικής» και της άμορφης περιοχής. Είναι προφανές ότι παρόμοια συμπεριφορά παρατηρείται κατά τη φθορά νανοεγχάραξης. Το διαξονικά τανυσμένο φύλλο, που είναι πιο «κρυσταλλικό», παρουσιάζει 1) μικρότερα κλάσμα όγκου της άμορφης περιοχής οι οποίες παραμορφώνονται πιο εύκολα και 2) πιο περιορισμένη κίνηση των όμορφων περιοχών σε σχέση με τις άμορφες περιοχές του μονοαξονικά τανυσμένου PET [12]. Το διαξονικά τανυσμένο PET πιστεύεται ότι παρουσιάζει πιο ψαθυρή συμπεριφορά σε σύγκριση με τις λιγότερο «κρυσταλλικές» περιοχές του φύλλου, διότι υψηλό μέτρο ελαστικότητας συνδέεται με χαμηλή ανθεκτικότητα [22] στα πειράματα τάσης-παραμόρφωσης.

4.2.2 Τριβολογικές ιδιότητες μονοαξονικά και διαξονικά τανυσμένων PET

Το μονοαξονικά τανυσμένο PET παρουσιάζει ελαττωμένες μηχανικές ιδιότητες σε σχέση με το διαξονικά. Επίσης, το μονοαξονικά τανυσμένο παρουσιάζει μεγαλύτερο συντελεστή τριβής από το διαξονικά τανυσμένο, λόγω του μικρότερου ποσοστιαίου προσανατολισμού και «κρυσταλλικότητας» [23]. Στα πολυμερή κατά τη δοκιμή εγχάραξης παρατηρείται ένα χαρακτηριστικός μηχανισμός ολίσθησης, που ονομάζεται κολλοειδή ολίσθηση (stick-slip). Η κολλοειδή ολίσθηση είναι πιο έντονη όσο μεγαλύτερο είναι το επιβαλλόμενο κάθετο φορτίο εγχάραξης και το βάθος εγχάραξης, διότι η αντίσταση του υλικού στην κίνηση είναι μεγαλύτερη για το υλικό όγκου. Παρόλα αυτά, η κολλοειδή ολίσθηση εξαρτάται από την «κρυσταλλική» φύση του υλικού, τη διεπιφανειακή τριβή μεταξύ του υλικού και της επιφάνειας της ακίδας και την ακαμψία της προβόλου στήριξης της ακίδας [24]. Η κρυσταλλικότητα καθορίζει τη διαδικασία της ενέργειας διαχωρισμού στη ζώνη παραμόρφωσης. Ψαθυρή (όπως παρουσιάζεται στα ημι-κρυσταλλικά πολυμερή) και ελαστομερική (υψηλή αντοχή σε τάνυση που παρουσιάζουν τα λάστιχα) συμπεριφορά αυξάνουν τη δύναμη εγχάραξης κατά το φαινόμενο της κολλοειδούς ολίσθησης, λόγω του μεγάλου όγκου του υλικού που παραμορφώνεται. Αντίθετα, για υψηλά ψαθυρή συμπεριφορά (που παρουσιάζουν τα άμορφα πολυμερή), η αστοχία του υλικού λαμβάνει χώρα σε περιοχές όπου παρατηρείται εκκίνηση και διάδοση ρωγμής στη μικροκλίμακα για μικρές δυνάμεις εγχάραξης. Για αυτά τα πολυμερή η κολλοειδής ολίσθηση είναι μειωμένη λόγω της πιο αποτελεσματικής διαδικασίας απομάκρυνσης του υλικού [24]. Είναι πιθανό όμως να παρατηρηθεί και σε αυτά τα πολυμερή κολλοειδής ολίσθηση αν το μήκος της ρωγμής που θα προκληθεί είναι μεγαλύτερο πριν επέλθει αστοχία του υλικού. Επομένως, κατά τη διάρκεια κάθε φαινομένου κολλοειδούς ολίσθησης οι ρωγμές θα μεγαλώνουν μέχρι να μετακινηθεί ένας μεγάλος σωρός από κομμάτια φθοράς, όπως φαίνεται στο Σχ. 4.4.



Σχήμα 4.4. (α) Σχηματική αναπαράσταση της εξέλιξης των ρωγμών σε ένα υψηλά ψαθυρό πολυμερές και (β) εικόνα AFM δυο ιχνών εγχάραξης, όπου παρατηρείται η συσσώρευση υλικού στο τέλος της διαδρομής εγχάραξης.

Η υψηλή διεπιφανειακή τριβή που παρατηρείται μεταξύ ακίδας και επιφάνειας δείγματος προκαλεί τη διείδυση της ακίδας πιο βαθιά στο υλικό και επομένως, ο όγκος του υλικού που παραμορφώνεται μεγαλώνει οδηγώντας στην εμφάνιση του φαινομένου της κολλοειδούς ολίσθησης. Άρα, η μείωση του συντελεστή τριβής οδηγεί σε μείωση του φαινομένου κολλοειδούς ολίσθησης. Η παρουσία χαμηλής τριβής πολυμερικών μορίων (π.χ. ενώσεις φθορίου) οδηγούν σε μείωση του βάθους εγχάραξης και της

εμφάνισης του φαινομένου της κολλοειδούς ολίσθησης, καθώς ο χαμηλός συντελεστής τριβής θα προκαλέσει την κίνηση της ακίδας σε σχετικά μικρότερα βάθη [24].

Εκτός από τη βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων με τον τανυσμό των πολυμερικών φύλλων παρατηρείται ανισοτροπική επίδραση στη θερμική αγωγιμότητα. Κατά μήκος της διεύθυνσης τανυσμού η θερμότητα άγεται πιο εύκολα από ότι σε όλη την επιφάνεια [15,25-27].

4.3 Λειτουργικές ιδιότητες PET

Το PET είναι το πιο κατάλληλο υλικό για επικαλύψεις κύλισης σε θαλάμους υψηλού κενού. Δεν προκαλεί προβλήματα στα εξαρτήματα και στη διαδικασία και χρησιμοποιείται για υψηλής αξίας προϊόντα, π.χ. στη συσκευασία. Η ραγδαία ανάπτυξη του PET στη συσκευασία ξεκίνησε στις αρχές του 1970, με την τεχνική ανάπτυξη του τανυσμού μέσω έμφυσης πιεσμένων δοχείων PET [3,28,29].

Τα υμένα PET παράγονται με ανόπτηση εξωθημένων από συμπίεση (quenching extruded) υμενίων στην άμορφη φάση και μετά με τανυσμό του φύλλου και στις δυο κατευθύνσεις στους 80-100°C. Μέσω δυο σταδίων τανυσμού στη διάταξη επιτυγχάνεται 10-14% κρυσταλλικότητα, η οποία αυξάνεται στο 20-25% με κάθετο προσανατολισμό. Για να σταθεροποιηθούν τα διαξονικά προσανατολισμένα φύλλα, ανόπτονται κάτω από εφελκυσμό στους 180-210°C. Αυτές οι κατεργασίες οδηγούν σε βελτίωση της κρυσταλλικότητας των φύλλων PET μέχρι 40-42% και μειώνεται η τάση για συρρίκνωση λόγω θέρμανσης [30].

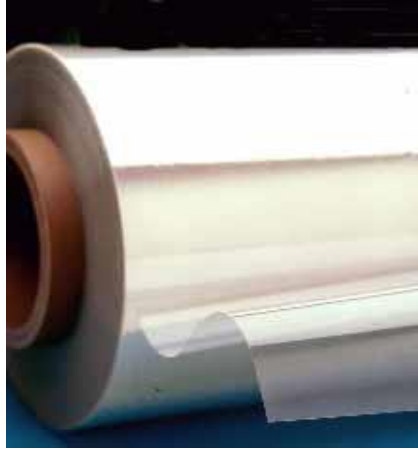
Τα υποστρώματα PET Παρέχουν καλή συνάφεια με τα εναποτιθέμενα ανόργανα υλικά λόγω της ικανοποιητικά υψηλής επιφανειακής ενέργειας εξαιτίας των λειτουργικών εστερικών ομάδων. Μια επιφανειακή τροποποίηση με πλάσμα ή με προκατεργασία με επιβολή τάσης κορόνας δεν απαιτείται για να αυξηθεί η επιφανειακή ενέργεια κατά τη διαδικασία της εναπόθεσης. Το μη-κατεργασμένο PET αναπτύσσει Si-C ακι Si-O-C δεσμούς στις περιοχές των αρωματικών δακτυλίων καθώς επίσης και στις καρβοξυλικές ομάδες με το SiO_x [31]. Στη βιομηχανική παραγωγή, πέρα από την αυξημένη επιφανειακή ενέργεια, εκτελείται προκατεργασία για επιπλέον επιφανειακή βελτίωση.

Οι μεμβράνες του PET ταξινομούνται ως μηχανικές μεμβράνες εξαιτίας των εξαιρετικών θερμικών, μηχανικών, οπτικών και ηλεκτρικών ιδιοτήτων. Οι πολυεστερικές μεμβράνες από άποψη κόστους και επιδόσεων βρίσκονται μεταξύ των χαμηλότερου κόστους εμπορικών μεμβρανών, όπως το πολυαιθυλένιο και πολυπροπυλένιο και των υψηλότερου κόστους ειδικών μεμβρανών όπως τα πολυαμίδια. Ο συνδυασμός αυτών των ιδιοτήτων και το μικρό σχετικά κόστος παρασκευής των πολυεστερικών μεμβρανών είχε ως συνέπεια τη ραγδαία αύξηση του όγκου παραγωγής τους και των εφαρμογών τους [32]. Υπάρχουν περισσότεροι από 50 εξειδικευμένοι τομείς εφαρμογών για τις μεμβράνες PET. Κάθε μια από αυτές τις εφαρμογές απαιτεί ένα διαφορετικό συνδυασμό ηλεκτρικών, μηχανικών, οπτικών και επιφανειακών. Η συσκευασία τροφίμων, νωπών προϊόντων, ειδών ζαχαροπλαστικής, κατεψυγμένων ειδών, ξηρών καρπών βασίζονται στην ιδιότητα των πλαστικών να παρουσιάζουν χαμηλή διαπερατότητα υδρατμών, οξυγόνου και διοξειδίου του άνθρακα. Συσκευασία με πλαστικά φιλμ εφαρμόζεται ακόμη σε είδη υφαντουργίας και ιματισμού, στην επικάλυψη

χαρτοκιβωτίων, στην παραγωγή επικολητικών ταινιών, στον τομέα των ηλεκτρονικών κ.λ.π. Ανάλογα με την εφαρμογή υπάρχουν διαθέσιμες οι ακόλουθες ειδικές μορφές:

✓ Εκτατό φιλμ (stretch film)

Έχει την ιδιότητα να μπορεί να τεντωθεί γύρω από ένα αντικείμενο και να αγκιστρώνεται σταθερά γύρω από αυτό χωρίς να χαλαρώνει με την πάροδο του χρόνου (Σχ. 4.5).



Σχήμα 4.5. Εκτατό φιλμ PET.

✓ Θερμοσυρρικνούμενο φιλμ (shrink film)

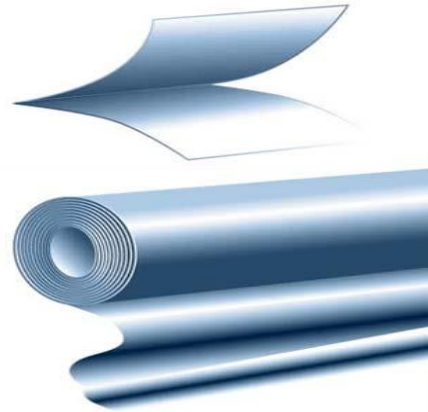
Παράγονται από θερμοπλαστικά υλικά τα οποία σε κάποια φάση της παραγωγής τους έχουν υποστεί έκταση σε θερμοκρασία λίγο πάνω από το σημείο μαλθακώσεως (softening point) του πλαστικού. Με τον τρόπο αυτό τα μόρια προσανατολίζονται προς μια κατεύθυνση και με την ψύξη του φιλμ «παγώνουν» σε αυτή την κατεύθυνση. Όταν το φιλμ επαναθερμανθεί τα μακρομόρια αποκτούν κινητικότητα και έχουν την τάση να επανέλθουν στην αρχική κατάσταση. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη συρρίκνωση του φιλμ (Σχ. 4.6).

✓ Σύνθετα φιλμ (laminated films)

Οι σύγχρονες απαιτήσεις σχεδιασμού προϊόντων οδηγούν πολλές φορές στη χρησιμοποίηση συστημάτων υλικών για την ικανοποίηση μιας ορισμένης συμπεριφοράς. Έτσι η τεχνολογία πολυμερών κατασκευάζει συχνά προϊόντα που απαρτίζονται από επάλληλα στρώματα πολυμερών ή και άλλων υλικών (χαρτί, αλουμινόφυλλο) ώστε να εξασφαλίζεται ο επιθυμητός συνδυασμός ιδιοτήτων (Σχ. 4.7).



Σχήμα 4.6. Εφαρμογή του θερμοσυρρικνούμενου φιλμ PET.



Σχήμα 4.7. Μορφή σύνθετου φιλμ PET.



Σχήμα 4.8. Βιομηχανική εγκατάσταση roll-to roll εναπόθεσης SiO_x σε φύλλα PET.

4.4 Υβριδικά υλικά

Τα τυπικά πλεονεκτήματα των οργανικών πολυμερών είναι η ευκαμψία, η χαμηλή πυκνότητα, η ανθεκτικότητα και η ευπλασία. Τα κεραμικά υλικά έχουν τέλειες μηχανικές και οπτικές ιδιότητες, όπως επιφανειακή σκληρότητα, αντοχή, διαφάνεια και υψηλό δείκτη διάθλασης. Εάν αυτά τα υλικά συνδυαστούν αποτελεσματικά θα δημιουργηθούν τα υψηλής απόδοσης και λειτουργικότητας οργανικά-ανόργανα υβριδικά υλικά.

4.4.1 SiO_x/PET

Το μονοξείδιο και διοξείδιο του πυριτίου (SiO και SiO_2) αποτελούν εξαιρετικά υλικά για εξάχνωση με δέσμη ηλεκτρονίων (Electron Beam Evaporation-EBE). Το μονοξείδιο του πυριτίου (SiO) σχηματίζεται με αναγωγή σε υψηλές θερμοκρασίες του διοξειδίου του πυριτίου SiO_2 , αλλά αμφισβητείται η ύπαρξη του στην συνήθη θερμοκρασία. Το SiO_2 που αλλιώς ονομάζεται και σίλικα ή πυριτία είναι αρκετά διαδεδομένο στην άμμο και τα ορυκτά του χαλαζία. Είναι στερεό με υψηλό σημείο τήξης και το κάθε άτομο πυριτίου ενώνεται με ισχυρούς ομοιοπολικούς δεσμούς με τέσσερα άτομα οξυγόνου σε τετραεδρική διάταξη. Ο δεσμός $Si-O$ ισχυροποιείται επειδή υπάρχει $d\pi$ - rp δεσμικότητα.

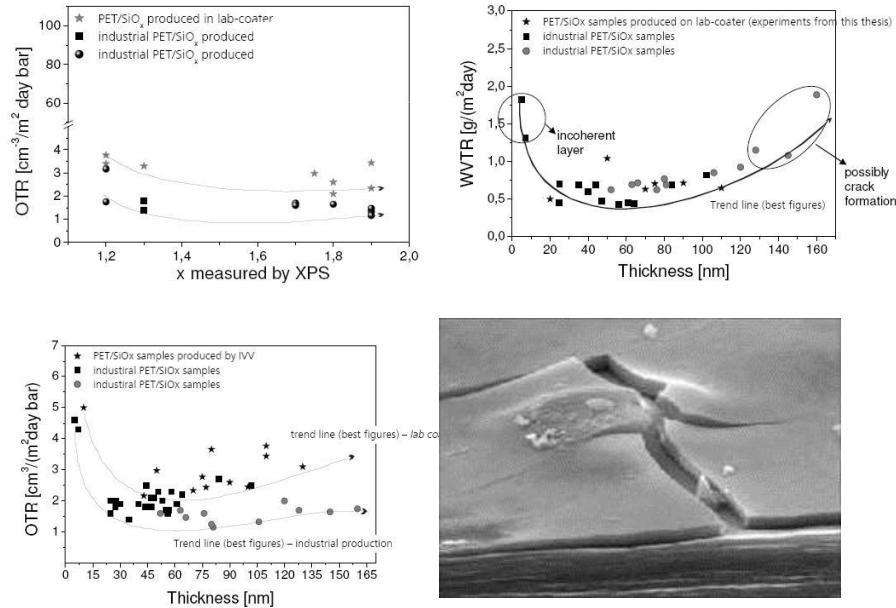
Η μεγάλη ισχύς του δεσμού $Si-O$ και η δυνατότητα που έχει το πυρίτιο να σχηματίζει ενώσεις με ομοιοπολικότητα 6 είναι οι παράγοντες που επηρεάζουν σημαντικά τη χημική συμπεριφορά του. Η μεγάλη σταθερότητα του δεσμού $Si-O$ φαίνεται από το ότι όλες οι ενώσεις του πυριτίου μετατρέπονται σε αντίστοιχες που περιέχουν αυτό το δεσμό. Το SiO_2 σχηματίζει μια απεριόριστη δομή τριών διαστάσεων με συνέπεια να έχει υψηλό σημείο τήξης. Απαντά σε τουλάχιστον 12 διαφορετικές μορφές με πιο σημαντικές αυτές του χαλαζία, του τριδυμίτη και του χριστοβαλίτη. Σε όλες αυτές τις μορφές κάθε άτομο Si περιβάλλεται τετραεδρικά από τέσσερα άτομα οξυγόνου. Η διαφορά σε αυτές τις δομές οφείλεται στον τρόπο ταξινόμησης των τετραεδρικών μονάδων SiO_4 . Στις συνήθεις συνθήκες ευνοείται θερμοδυναμικά η μορφή του χαλαζία. Το SiO_2 βρίσκεται επίσης και σε άμορφο τύπο. Το SiO_2 μετατρέπεται κατά την τήξη του σε πλαστική μάζα που με την ψύξη δίνει τον άμορφο τύπο. Αυτό έχει την εμφάνιση γυαλιού και αποτελείται από μια παραμορφωμένη διάταξη πολυμερών αλυσίδων. Το SiO_2 σε οποιαδήποτε μορφή δεν είναι δραστικό. Είναι όξινο οξείδιο και δεν αντιδρά με οξέα, αντιδρά όμως με το HF και δίνει το SiF_4 [33]. Στον Πίνακα 4.3 που ακολουθεί αναγράφονται τυπικά χαρακτηριστικά δυο μορφών του οξειδίου του πυριτίου.

Πίνακας 4.3. Ιδιότητες δύο μορφών του διοξειδίου του πυριτίου.

Material	Quartz	Fused silica
Density (g/cm ³)	2.65	2.2
Thermal conductivity (Wm ⁻¹ K)	1.3	1.4
Thermal expansion coeff. (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	12.3	0.4
Tensile strength (MPa)	55	110
Compressive strength (MPa)	2070	690-1380
Poisson's ratio	0.17	0.165
Fracture toughness (MPa)	-	0.79
Melting point (°C)	1830	1830
Modulus of elasticity (GPa)	70	73
Thermal shock resistance	Excellent	Excellent
Permittivity (ε') *	3.8-5.4	3.8
Tan (δ x 10 ⁴) *	3	
Loss factor (ε'') *	0.0015	
Dielectric field strength (kV/mm) *	15.0-25.0	15.0-40.0
Resistivity (Ωm) *	10 ¹² -10 ¹⁶	>10 ¹⁸

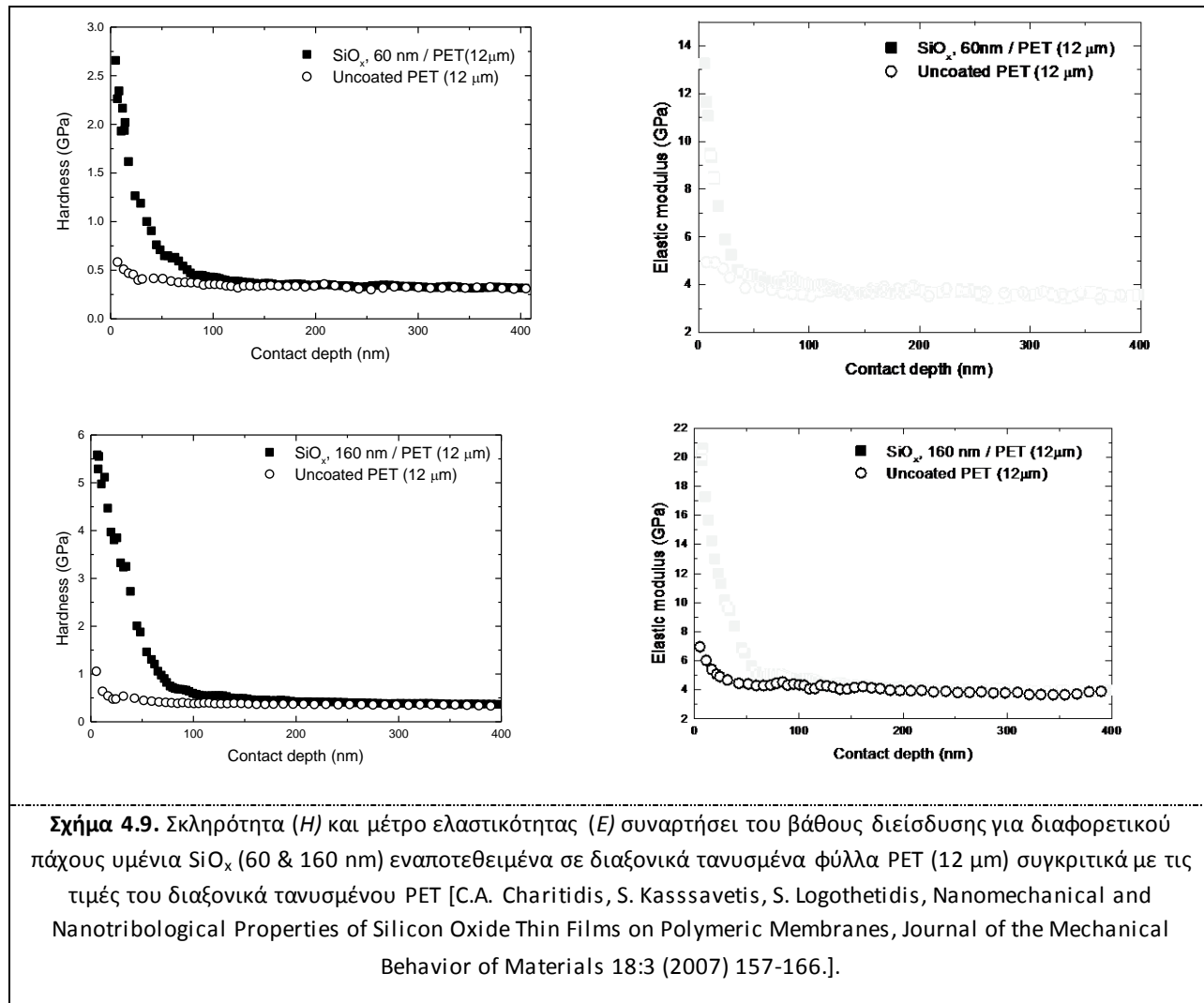
*Dielectric properties at 1MHz 25°C.

Τα λεπτά υμένα SiO_x έχουν εξαιρετικές ιδιότητες φραγμού για x~ 1,8 [31,34,35], όπως έχει ήδη αναφερθεί στο Κεφάλαιο 2. Το πλέγμα του SiO₂ περιέχει κενά στα οποία διαχέονται τα μόρια του αερίου [31]. Όταν x<2 οι δεσμοί στις θέσεις του Si παραμορφώνουν το πλέγμα, ενισχύοντας τη δομή και συνεπώς μειώνοντας τη διάχυση του αερίου [12]. Ωστόσο λεπτά υμένα με x=1 έχουν κίτρινο χρώμα με αποτέλεσμα να μην ευνοείται η χρήση τους στη συσκευασία τροφίμων. Υμένα που προορίζονται για εμπορικούς σκοπούς παράγονται με στοιχειομετρία x~1,8 ώστε να εξασφαλιστούν οι ιδιότητες φραγμού και η πλήρης διαπερατότητα στο ορατό (VIS). Το πάχος του υμενίου επηρεάζει σημαντικά τις ιδιότητες φραγμού και πρέπει να καλύπτει πλήρως την τραχύτητα του υποστρώματος ώστε να εξασφαλιστούν ικανοποιητικές ιδιότητες φραγμού. Από την άλλη ένα παχύ υμένιο μπορεί εύκολα να αστοχήσει μέσω θραύσης (σχισμή και αστοχίες παρατηρούνται για υμένα με πάχος >150 nm) [31,34] (Σχ. 4.6). Τα παχύτερα υμένα ευνοούν την αστοχία σε σχέση με τα υμένα μικρότερου πάχους για τις ίδιες τάσεις [36] λόγω της αυξημένης πιθανότητας παρουσίας ατελειών. Οι Yanaka et al. [37] κατέληξαν ότι παχύτερα υμένα SiO_x έχουν μικρότερη αντοχή εφελκυσμού και υπόκεινται σε μικρότερες συμπιεστικές τάσεις λόγω των τάσεων που προκαλούν οι σχισμοί (Σχ. 4.8).



Σχήμα 4.8. Διαπερατότητες (σε οξυγόνο - υγρασία) συναρτήσει του x και του πάχους για υμένια SiO_x , αστοχία λεπτού υμενίου SiO_x (κάτω δεξιά).

Το σύστημα SiO_x/PET ικανοποιεί τις απαιτήσεις για μηχανική αντοχή, προστασία από την υγρασία, βιοσυμβατότητα, διέλευση αερίων διατηρώντας τα χαρακτηριστικά και τις ιδιότητες του PET ως υλικό όγκου (π.χ. εύκολη κατεργασία, καλές μηχανικές ιδιότητες, ικανοποιητική διαπερατότητα σε O_2 και CO_2 —ιδιότητες φραγμού—, καλό χημικό συνδυασμό με αντιβακτηριακά υμένια). Το SiO_x σε PET βελτιώνει τις ιδιότητες φραγμού και σε συνδυασμό με την κατεργασιμότητα και το σχετικά μικρό κόστος της εξαχνωσης για την εναπόθεσή του στο PET καθίσταται ιδιαίτερα σημαντικό υλικό στη βιομηχανία συσκευασίας τροφών και ιατρικών αγαθών. Μικρού και μεγάλου πάχους υμένια παρουσιάζουν μεγάλη διαπερατότητα από το οξυγόνο και την υγρασία. Αντίστοιχα, οι μηχανικές ιδιότητες του συστήματος μεταβάλλονται ανάλογα με το πάχος του εναποτιθέμενου υμενίου SiO_x στην επιφάνεια του PET. Μικρού πάχους υμένια παρουσιάζουν μικρή βελτίωση στις μηχανικές ιδιότητες του φύλλου PET, ενώ μεγάλου πάχους υμένια παρουσιάζουν δυσθραυστότητα, άρα ψαθυρή συμπεριφορά. Στο Σχ. 4.9 που ακολουθεί παρατίθενται διαγράμματα των τιμών σκληρότητας (H) και μέτρου ελαστικότητας (E) συναρτήσει του βάθους διεύθυνσης για διαφορετικού πάχους υμένια SiO_x (60 & 160 nm) εναποτεθειμένα σε διαξονικά τανυσμένα φύλλα PET (12 μm) σε σύγκριση με τις τιμές του διαξονικά τανυσμένου PET [38].



Ένας από τους κύριους παράγοντες που επηρεάζουν τις ιδιότητες φραγμού των πολυμερών είναι η σύνδεση μεταξύ ανόργανων και οργανικών μονάδων (SiO_x και PET) και η πρόσφυση μεταξύ τους. Στόχος επομένως, είναι η ενίσχυση της συνεκτικότητας μεταξύ των υλικών. Στην εργασία αυτή η τεχνική της νανοσκληρομέτρησης επιβάλλει μηχανικά φορτία και ελέγχεται η συνολική συμπεριφορά του συστήματος SiO_x/PET (πρόσφυση του SiO_x στο PET) και η λειτουργικότητά τους. Η αστοχία (χωρικά εντοπισμένος διαχωρισμός του υμενίου SiO_x από το PET) οφείλεται σε επιβολή τάσεων (στην παρούσα εργασία οι τάσεις επιβάλλονται μέσω της διάταξης νανοσκληρομέτρησης με την επιβολή φορτίων). Επίσης, μέσω μελέτης των τριβολογικών χαρακτηριστικών μπορεί να προσδιοριστεί η αντοχή των υμενίων και η συνάφεια τους με το υπόστρωμα. Για μικρού πάχους υμένια (στη νανοκλίμακα) πραγματοποιούνται πειράματα νανοεγχείραξης για τον προσδιορισμό των οριακών φορτίων και του συντελεστή τριβής. Σημειώνεται ότι ο υπολογισμός της σταθεράς τριβής επηρεάζεται από την ποσοστιαία υγρασία της ατμόσφαιρας ή την έκθεση του μελετώμενου δείγματος στον αέρα. Γενικά για τα υμένια οξειδίου του πυριτίου (SiO_x) έχει παρατηρηθεί ότι ο συντελεστής τριβής αυξάνει όταν το υλικό εκτίθεται στον ατμοσφαιρικό αέρα ή σε μεγαλύτερα ποσοστά υγρασίας [39], όπως θα αναλυθεί περισσότερο στο Κεφάλαιο 6.

4.4.2 Αστοχία υμενίων

Από τη βιβλιογραφική ανασκόπηση φαίνεται ότι δεν υπάρχει ομοφωνία στον ορισμό της αστοχίας ενός υμενίου [40]. Αρχικά οι περισσότερες δοκιμές πραγματοποιήθηκαν σε σκληρά υλικά, επομένως η αστοχία των υμενίων όπως ορίζεται για αυτά τα υλικά δεν είναι κατάλληλη για χαμηλού μέτρου ελαστικότητας πολυμερικά φύλλα. Στην περίπτωση των σκληρών υμενίων (π.χ. άνθρακας σε μορφή διαμαντιού πάνω σε μαγνητικές κεφαλές), η αστοχία καθορίζεται ως το σημείο στο οποίο ο συντελεστής της τριβής δεν παρουσιάζει απότομη αύξηση λόγω της εγχάραξης που προκαλεί η ακίδα στο υπόστρωμα [41]. Τα πολυμερικά φύλλα παρόλα αυτά δεν παρουσιάζουν τέτοια χαρακτηριστικά αστοχίας. Κατά τη νανοεγχάραξη φύλλων PET, βρέθηκε ότι δυνάμεις μικρές όσο περίπου 2nN, μπορούν να χαράξουν την επιφάνεια [42]. Επομένως, η αστοχία στα πολυμερή μπορεί να οριστεί διαφορετικά, ως η κάθετη δύναμη που απαιτείται για να ξεκινήσει η εγχάραξη ή η κάθετη δύναμη που απαιτείται για την αποκόλληση του υμενίου.

Η εξέταση της μορφολογίας της διαδρομής εγχάραξης προσδίδει χρήσιμες πληροφορίες για τις ιδιότητες των πολυμερικών φύλλων. Επομένως, δυο μορφές αστοχίας μπορούν να προσδιοριστούν:

- ✓ Αστοχία συνοχής (ή βλάβη): οφείλεται στο ελάχιστο κάθετο φορτίο που εφαρμόζεται για να ξεκινήσει η εγχάραξη στο πολυμερές. Η αστοχία συνοχής είναι ένα μέτρο για τον προσδιορισμό των ιδιοτήτων του υλικού όγκου του φύλλου.
- ✓ Αστοχία συνάφειας: είναι το σημείο στο οποίο η διεπιφανειακή αστοχία του υμενίου με το υπόστρωμα λαμβάνει χώρα. Ορίζεται ως το σημείο θραύσης στην καμπύλη κάθετης μετατόπισης-κάθετης δύναμης, στο όριο του πάχους του υμενίου και αποτελεί ένα μέτρο ένδειξης της διεπιφανειακής δύναμης του υμενίου.

Βιβλιογραφία

- [1] L.L. Hench, E.C. Ethridge, 'Biomaterials: An interfacial approach', Academic Press, London, 1982.
- [2] http://en.wikipedia.org/wiki/Polyethylene_terephthalate
- [3] V. Chrástová, E. Borsig, Makromolekulová chémia. Edičné stredisko STU Bratislava, 1996.
- [4] <http://www.petcore.org/Content/Default.asp?PageID=6>
- [5] M. Fonrodona, J. Escarre, F. Villar, D. Soler, J.M. Asensi, J. Bertomeu, J. Andreu, Solar Energy Materials & Solar Cells 89 (2005) 37-47.
- [6] K. Wasa, S. Hayakawa 'Handbook of Sputter Deposition Technology' 1992.
- [7] T. Ishitani, R. Shimizu Phys. Lett. 46A, 487 (1974).
- [8] D. E. Harrison, N. S. Levy, J. P. Johnson, H. M. Effron, J. Appl. Phys. 39, 3742 (1968).
- [9] J.W. Ellis, J.J.C. Picot, Mechanical and Thermal Anisotropy for Uniaxially and Biaxially Drawn PET, Polymer Engineering and Science 4:7 (2000) 1619-1627.
- [10] C. Charitidis, M Gioti, S. Logothetidis, Nanomechanical and Optical Studies on Polymeric Membranes, Macromol. Symp. 205 (2004) 239-249.
- [11] P.J. Mills, Structure and Properties of Oriented Polymers (I.M.Ward ed.) second edition, Chapman and Hall, London, p. 423-446, 1997.
- [12] B.D. Beake, P.H. Shipway, G.J. Leggett, Influence of mechanical properties on the nanowear of uniaxially oriented poly(ethylene terephthalate) film, Wear 256 (2004) 118-125.
- [13] A.E. Zachariades, W. T. Mead, R.S. Porter, Chem Rev 80 (1980) 351.
- [14] A. Richardson, B. Parsons, I.M. Ward, Plastics & Rubber Proc & Applic. 6 (1986) 347.
- [15] C.L. Choy, W.H. La, F.C. Chen, Polymer 19 (1978) 155.
- [16] I.M. Ward, Plast. & Rubber Int'l. 14 (1989) 26.
- [17] N.S.J.A. Gemts, R.J. Young, P.J. Lemstra, Polymer 31 (1991) 231.
- [18] B.D. Beake, G.J. Leggett, Nanoindentation and nanoscratch testing of uniaxially and biaxially drawn poly(ethylene terephthalate), Polymer 43 (2002) 319-327.
- [19] E. Amitay-Sadovskii et al., J. Appl. Phys. 91 (2002) 375-381.
- [20] F.J. Baltá Calleja, S. Fakirov, Microhardness of Polymers, Cambridge University Press, UK, 2000.
- [21] M. Krumova, S. Fakirov, F.J. Baltá Calleja, M. Evstatiev, J. Mater. Sci. 33 (1998) 2857.
- [22] J.L. Courter, P.E.A. Kamenetsky, Micro- nad nano-indentation and scratching for evaluating the mar resistance of automotive clearcoats, European Coat. J. 200 (1996) 137.
- [23] B.D. Beake, G.J. Leggett, P.H. Shipway, Nanotribology of biaxially oriented poly(ethylene terephthalate) film, Polymer 42 (2001) 7025-7031.
- [24] S.K. Shinha, D.B.J. Lim, Effects of normal load on single-pass scratching of polymer surfaces, Wear 260 (2006) 751-765.
- [25] D.B. Mergenthaler, M. Pietralla, S. Roy, H.K. Killan, Macromolecules 25 (1992) 3500.
- [26] N. E. Mathis, Measurements of Thermal Conductivity Anisotropy in Polymer Materials, PhD thesis, Department of Chemical Engineering, University of New Brunswick. Fredericton, N.B. Canada (1996).
- [27] J. M. Jonza and R. S. Porter, Rev. Sci Instrum. 55 (1984) 1654.
- [28] The History of Polyester <http://inventors.about.com/library/inventors/blpolyester.htm>
- [29] www.dupont.com/corp/overview/history/
- [30] J.A. Brydson, Plastics materials. Iliffe Books Ltd. Oxford, 1991.
- [31] M. Benmalek, H.M. Dunlop, Inorganic coatings on polymers. Surface and Coatings Technology 76 – 77 (1995) 821–826.
- [32] Polyethylene Naphthalate (PEN) – Data Supplied by Goodfellow.
- [33] Π. Καραγιαννίδης, Ειδική Ανόργανη Χημεία, Θεσσαλονίκη 2006.
- [34] J.T. Felts: Thickness Effects on Thin Film Gas Barriers: Silicon-Based Coatings. 34th Ann. Tech. Conf. Proc. 1991, 99 – 104
- [35] G.I. Deak, S.C. Jackson, Mylar Polyester Films with Inorganic Glass Coatings. 36th Annual Technical Conference Proceedings, 1993, 318 – 323
- [36] Y. Leterrier, J. Andersons, Y. Pitton, J.-A.E. Manson, J. Polym. Sci., B. Polym. Phys. 35 (1997) 1463.
- [37] M. Yanaka, Y. Tsukahara, N. Nakaso, N. Takeda, J. Mater. Sci. 33 (1998) 2111.
- [38] C.A. Charitidis, S. Kassavetis, S. Logothetidis, Nanomechanical and Nanotribological Properties of Silicon Oxide Thin Films on Polymeric Membranes, Journal of the Mechanical Behavior of Materials 18:3 (2007) 157-166.

- [39] K. Deng, W.H. Ko, A study of static friction between silicon and silicon compounds, *J. Micromech. Microeng.* 2 (1992) 14-20.
- [40] K. Rau, R. Singh, E. Goldberg, Nanoindentation and nanoscratch measurements on silicone thin films synthesized by pulsed laser ablation deposition (PLAD), *Mat Res Innovat* 5 (2002) 151–161.
- [41] X. Li, B. Bhushan, *J. Mater. Res.* 14 (1999) 2328.
- [42] B. Bhushan, V. Koinkar, *Trib. Trans.* 38 (1995) 119.

Κεφάλαιο 5. Νανοσκληρομέτρηση

5.1 Εισαγωγικά

Οι σκληρές νανοδομημένες επικαλύψεις έχουν αυξήσει τις απαιτήσεις για τις μεθόδους μέτρησης μηχανικών ιδιοτήτων λόγω του μικρού πάχους τους και μεγάλης ακαμψίας τους. Η *νανοδιείσδυση ή νανοσκληρομέτρηση (nanoindentation)* αποτελεί μία από τις πιο διαδεδομένες τεχνικές μέτρησης των μηχανικών ιδιοτήτων λεπτών υμενίων και γενικότερα νανοδομημένων υλικών. Η τεχνική στηρίζεται στη συνεχή εφαρμογή φορτίου στο δείγμα, μέσω ενός εγχαράκτη (*indenter*), με παράλληλη καταγραφή της μετατόπισης που προκαλείται σε αυτό. Από την ανάλυση των καμπύλων φόρτισης – μετατόπισης μπορούν να προσδιοριστούν οι μηχανικές ιδιότητες, όπως η σκληρότητα, το μέτρο ελαστικότητας και η ακαμψία. Τα πλεονεκτήματα που προσφέρει η τεχνική είναι πολυάριθμα, καθώς οι καμπύλες φόρτισης – αποφόρτισης περιέχουν πλούτο πληροφοριών για τις ιδιότητες του υλικού. Ωστόσο, η αδρομερής αυτή περιγραφή μπορεί να είναι παραπλανητική όσον αφορά τις δυσκολίες, τα προβλήματα και τους περιορισμούς που θέτει η τεχνική, όπως φαίνεται στην ανάλυση που ακολουθεί [1-4].

5.2 Ανάπτυξη των σύγχρονων τεχνικών σκληρομέτρησης

Τα πειράματα διείσδυσης (*indentation*), ή αλλιώς σκληρομέτρησης, αναπτύχθηκαν πιθανότατα πρώτα από γεωλόγους. Η πρώτη τεκμηριωμένη ημι-ποσοτική δοκιμή σκληρότητας έγινε από τον Mohs το 1822, ο οποίος βασίστηκε στην ικανότητα ενός υλικού να χαράσσει ή να χαράσσεται από ένα άλλο υλικό. Αυτή η τεχνική της χάραξης (*scratch*) και οι παραλλαγές που ακολούθησαν είχαν το σοβαρό μειονέκτημα της εφαρμογής συνιστώσας δύναμης παράλληλης με την επιφάνεια, οπότε οι τριβολογικές ιδιότητες της επιφάνειας περιέπλεκαν τα αποτελέσματα των μετρήσεων [1,5].

Το 1900 ο Brinell εισήγαγε τη δοκιμή Brinell, όπου ένας πολύ σκληρός σφαιρικός εγχαράκτης (*indenter*) ωθούνταν κάθετα στην επιφάνεια του δείγματος, και το αποτύπωμα μετρούταν ώστε να αποδοθεί η σκληρότητα σε μια σχετική κλίμακα. Ο ορισμός της σκληρότητας, που χρησιμοποιείται ευρέως μέχρι και σήμερα, δόθηκε το 1908 από τον Meyer ως ο λόγος του φορτίου προς την προβαλλόμενη επιφάνεια της εγχάραξης (*projected area of indentation*). Το 1908 και το 1925 πρωτοπαρουσιάστηκαν οι δοκιμές Ludwik και Vickers που χρησιμοποιούν κωνικούς και πυραμιδικούς εγχαράκτες, αντίστοιχα [1,5].

Η σκληρότητα είναι μια φαινομενολογική ιδιότητα του υλικού, εγγενής αλλά όχι θεμελιώδης. Στο *ASM Metals Handbook, Vol. 8: Mechanical Testing* αναφέρεται χαρακτηριστικά: «Ο ορισμός της σκληρότητας ποικίλλει ανάλογα με την πείρα και την κατάρτιση του ατόμου που διεξάγει τη σκληρομέτρηση. Για τον μεταλλειολόγο, η σκληρότητα είναι η αντίσταση στην εγχάραξη (*indentation*), για τον μηχανικό σχεδιασμού είναι μέτρο της τάσης ροής (*flow stress*), για τον μηχανικό διάβρωσης η αντίσταση στη φθορά, για τον γεωλόγο η αντίσταση στην χάραξη και για τον μηχανουργό η αντίσταση στην κοπή». Έτσι, η ακριβής περιγραφή των συνθηκών εξαγωγής μιας τιμής σκληρότητας είναι απαραίτητη [6].

Οι παραδοσιακές δοκιμές σκληρότητας περιλαμβάνουν συγκεκριμένους κανόνες διεξαγωγής των μετρήσεων. Οι πιο σημαντικές από αυτές είναι η Vickers, Knoop, Brinell και Rockwell. Εκτός από την τελευταία, όλες οι υπόλοιπες ορίζουν τη σκληρότητα ως το λόγο του φορτίου F που εφαρμόστηκε προς την επιφάνεια του αποτυπώματος A . Σύμφωνα με αυτόν τον ορισμό, η σκληρότητα δεν μπορεί να μετρηθεί αν δεν υπάρξει παραμένον αποτύπωμα. Η επιφάνεια του αποτυπώματος μετράται συνήθως με

οπτική μικροσκοπία. Ενώ, η δύναμη μπορεί να μετρηθεί με καλή ακρίβεια, το σφάλμα στη μέτρηση της επιφάνειας μπορεί να είναι μη αποδεκτά υψηλό, αν η επιφάνεια είναι μικρή και τα όριά της ασαφή [1,3]. Από τις αρχές της δεκαετίας του 1980, η ανάγκη για μέτρηση των μηχανικών ιδιοτήτων λεπτών, σκληρών υμενίων αυξανόταν διαρκώς. Οι μετρήσεις αυτές πραγματοποιούνταν με μικρές δυνάμεις, και ο προσδιορισμός του εμβαδού της επιφάνειας εγχάραξης γινόταν όλο και πιο δύσκολος. Αυτός ήταν ο κύριος λόγος για την ανάπτυξη μιας νέας τεχνικής σκληρομέτρησης, που βασιζόταν στην ανίχνευση του βάθους διείδυσης (*depth sensing indentation* ή *nanoindentation* ή *instrumented indentation testing, IIT*). Σε αυτήν την τεχνική το βάθος και η δύναμη καταγράφονται ταυτόχρονα σε έναν κύκλο εγχάραξης (φόρτισης και αποφόρτισης). Η επιφάνεια που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της σκληρότητας υπολογίζεται από βάθος επαφής [1,3,5].

Ωστόσο, το πλεονέκτημα της μη άμεσης μέτρησης της επιφάνειας εγείρει νέα προβλήματα. Ο ευκολότερος τρόπος για να προσδιοριστεί η επιφάνεια είναι να υποτεθεί ότι η ακίδα του εγχαράκτη έχει ιδανικό σχήμα και να υπολογιστεί από το μέγιστο βάθος διείδυσης βάση της ιδανικής γεωμετρίας. Όμως, οι αποκλίσεις της ακίδας από την ιδανική γεωμετρία είναι σημαντικές, και γίνονται σημαντικότερες με την μείωση του βάθους διείδυσης. Επιπλέον, η υπολογιζόμενη επιφάνεια επαφής, σε αντίθεση με τον παραδοσιακό ορισμό της σκληρότητας, είναι συνάρτηση τόσο των πλαστικών όσο και των ελαστικών ιδιοτήτων του υλικού, κάτι που πρέπει να ληφθεί υπόψη στην ανάλυση των δεδομένων [1,3,5].

Από το σημείο αυτό, οι έρευνες επικεντρώθηκαν στην ανάπτυξη ή/και στη βελτίωση μεθόδων για την ανάλυση των δεδομένων που προκύπτουν από την τεχνική νανοσκληρομέτρησης. Η μέθοδος για τον προσδιορισμό της σκληρότητας, του μέτρου ελαστικότητας και της ακαμψίας, με την ευρύτερη αποδοχή, είναι αυτή που αναπτύχθηκε από τους Oliver και Pharr [7], οι οποίοι στηρίχθηκαν στις μελέτες των Doerner και Nix [8]. Η μέθοδος Oliver - Pharr έχει καθιερωθεί ως *de facto* πρότυπο από το 1992 και ενσωματώθηκε στο πρότυπο ISO 14577:2002 για τις νανοσκληρομετρήσεις.

Αν και το επίπεδο ανάπτυξής τους δεν είναι το ίδιο υψηλό με αυτό των μεθόδων προσδιορισμού της σκληρότητας και του μέτρου ελαστικότητας, έχουν προταθεί μέθοδοι που αξιοποιούν δεδομένα IIT για την εκτίμηση του ορίου διαρροής και τα χαρακτηριστικά ενδοσκληρυνσης των μετάλλων [9-11], του μέτρου απώλειας και του μέτρου αποθήκευσης των πολυμερών [12,13], και παραμέτρων ερπυσμού, όπως η ενέργεια ενεργοποίησης ερπυσμού [14-18]. Επίσης, η IIT έχει χρησιμοποιηθεί για την εκτίμηση της δυσθραυστότητας (*fracture toughness*) υλικών μέσω οπτικών μετρήσεων του μήκους ρωγμής στα άκρα αποτυπωμάτων που γίνονται με αιχμηρούς εγχαράκτες [19-21].

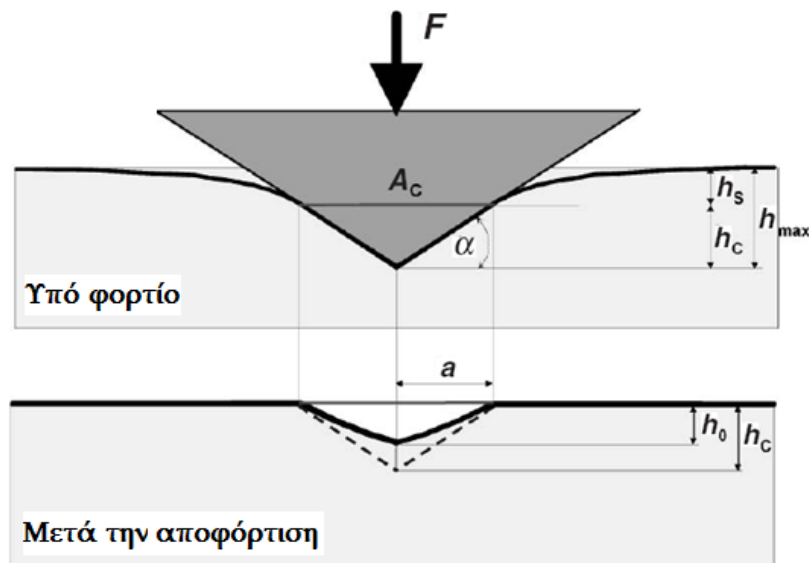
5.3 Θεωρητική Ανάλυση των Μετρήσεων Νανοσκληρομέτρησης

5.3.1 Μέθοδος Oliver – Pharr για εγχαράκτες αξονικής συμμετρίας

5.3.1.1 Πλήρως ελαστική θεώρηση

Το Σχήμα 5.1 παρουσιάζεται η εντύπωση με κωνικό ή πυραμιδικό εγχαράκτη κατά τη μέγιστη φόρτιση και μετά την αποφόρτιση. Η παραμόρφωση (deformation) στα πειράματα IIT μετράται μέσω της μετατόπισης h της επιφάνειας του δείγματος. Η μέγιστη μετατόπιση της επιφάνειας του δείγματος, h_{\max} , μπορεί να μετρηθεί μόνο συμπεριλαμβάνοντας την παραμόρφωση του εγχαράκτη. Αν θεωρήσουμε άκαμπτο εγχαράκτη (rigid indenter), η μέγιστη μετατόπιση οφείλεται στην ελαστική και την πλαστική μετατόπιση, δηλαδή [1-3]:

$$h_{\max} = h_s + h_c \quad \text{Εξίσωση 5.1}$$



Σχήμα 5.1. Εγχάραξη με κωνικό ή πυραμιδικό εγχαράκτες κατά τη μέγιστη φόρτιση φόρτιση (πάνω) και μετά την αποφόρτιση (κάτω) με βάση το μοντέλο Oliver - Pharr [1].

Προκειμένου να επανακτήσουμε τη συμβατότητα της παραδοσιακής σκληρότητας με αυτήν που θα μετρηθεί από το IIT πείραμα, αυτό που χρειάζεται να προσδιοριστεί είναι η επιφάνεια του αποτυπώματος μετά την αποφόρτιση. Οι παραδοχές που γίνονται αρχικά είναι [1]:

Παραδοχή 1: Η επιφάνεια επαφής υπό μέγιστη φόρτιση και η επιφάνεια του αποτυπώματος μετά την αποφόρτιση είναι ίσες. Σε μια πρώτη προσέγγιση, δεν υπάρχει ελαστική αποκατάσταση στο επίπεδο επαφής ($h_c = h_0$) και η διάμετρος του εγχαρασόμενου σχήματος δεν αλλάζει με την αφαίρεση του φορτίου.

Παραδοχή 2: Οι πλαστικές και ελαστικές παραμορφώσεις δεν επηρεάζουν η μία την άλλη. Το μέτρο *Young* είναι το ίδιο τόσο για τις παραμορφωμένες και μη περιοχές του υλικού. Η ελαστική παραμόρφωση πάνω από την περιοχή επαφής είναι η ίδια, ανεξαρτήτως πλαστικής παραμόρφωσης.

Παραδοχή 3: Η τραχύτητα της επιφάνειας, καθώς και φαινόμενα συσσώρευσης (pile-up effects) ή μη αναστρέψιμης (πλαστικής) βύθισης (sink-in effects) θεωρούνται αμελητέα.

Παραδοχή 4: Ο εγχαράκτης είναι άκαμπτος.

Οι παραδοχές αυτές θα εξεταστούν αναλυτικότερα αργότερα.

Αν είναι γνωστό το σχήμα της ακίδας του εγχαράκτη, τότε, με την Παραδοχή 1, η παραμένουσα επιφάνεια του αποτυπώματος μπορεί να υπολογιστεί από το βάθος επαφής κατά τη μέγιστη φόρτιση, h_c , με την προϋπόθεση ότι μπορούμε να προσδιορίσουμε την ελαστική παραμόρφωση της περιοχής πάνω από την περιοχή επαφής, h_s [3,7,8].

Το πρόβλημα, λοιπόν, ανάγεται στον προσδιορισμό της ελαστικής παραμόρφωσης. Ανατρέχοντας στη θεωρία των πλήρως ελαστικών επαφών, ο Sneddon χρησιμοποίησε τα μοντέλα των Hertz και Boussinesq για την εξαγωγή μιας γενικευμένης σχέσης του φορτίου P ως προς τη μετατόπιση h για άκαμπτο εγχαράκτη με αξονική συμμετρία που ωθείται σε ένα ελαστικό υλικό. Ο μόνος περιορισμός για το στερεό εγχαράκτη είναι να περιγράφεται ως στερεό εκ περιστροφής μιας ομαλής συνάρτησης. Βασική παραδοχή είναι ότι η περιοχή επαφής είναι αρκετά μικρή σε σχέση με τις διαστάσεις των υλικών, ώστε οι τάσεις που αναπτύσσονται στην περιοχή αυτή να μην εξαρτώνται ισχυρά από το ακριβές σχήμα των σωμάτων ή τον τρόπο που υποστηρίζονται (elastic half-spaces). Η γενικευμένη σχέση του Sneddon δίνει για κύλινδρο ακτίνας a και για κώνο γωνίας ϕ αντίστοιχα [22,23]:

$$P = \frac{4 \mu \alpha}{1 - \nu} h \quad \text{Εξίσωση 5.2}$$

$$P = \frac{4 \mu \cot \phi}{\pi (1 - \nu)} h^2 \quad \text{Εξίσωση 5.3}$$

όπου μ : το μέτρο διάτμησης (shear modulus)
 ν : ο λόγος του Poisson

Προκειμένου να προσδιοριστεί ο λόγος της ελαστικής παραμόρφωσης πάνω από την περιοχή επαφής προς τη συνολική ελαστική παραμόρφωση χρησιμοποιούνται οι αντίστοιχες αναλυτικές σχέσεις του Sneddon. Για παράδειγμα, για έναν κώνο [1,7]:

$$w(r) = \left(\frac{\pi}{2} - \frac{r}{\alpha} \right) \alpha \tan \alpha \quad \text{για } r \leq \alpha \quad \text{Εξίσωση 5.4α}$$

$$w(x) = \frac{-2h}{\pi \alpha} \left(\alpha \sin^{-1} \left(\frac{a}{\rho} \right) - r + \sqrt{r^2 - a^2} \right) \quad \text{για } r > \alpha \quad \text{Εξίσωση 5.4β}$$

όπου r : η αξονική θέση ($r = 0$ στο κέντρο της επαφής)

α : η ακτίνα επαφής

Από την εξίσωση αυτή προκύπτει:

$$\frac{h_s}{h_{\max}} = 1 - 2\pi \quad \text{Εξίσωση 5.5}$$

Συνεπώς για οποιοδήποτε στερεό εκ περιστροφής για το οποίο είναι γνωστές οι αναλυτικές σχέσεις από τη θεωρία ελαστικής επαφής και άρα ο λόγος $h_s / h_{\max,e}$ (έστω X), το βάθος επαφής μπορεί να υπολογιστεί από την παρακάτω σχέση, λαμβάνοντας υπόψη ότι $h_{\max} = h_{\max,e} + h_0$:

$$h_c = h_{\max} (1 - X) + X h_0 \quad \text{Εξίσωση 5.6}$$

Θεωρώντας ότι είναι γνωστή η συνάρτηση επαφής $A_c = f(h_c)$, η σκληρότητα δίνεται από τη σχέση:

$$H = \frac{P_{\max}}{A_c} \quad \text{Εξίσωση 5.7}$$

Η πρώτη παράγωγος dP/dh στο h_{\max} καλείται *ακαμψία της επαφής (contact stiffness, S)*. Η ακαμψία, S , μπορεί να προσδιοριστεί με προσαρμογή των δεδομένων της καμπύλης αποφόρτισης. Οι Oliver και Pharr έδειξαν ότι διαφορίζοντας τις αναλυτικές σχέσεις φορτίου–μετατόπισης του Sneddon για εγχαράκτες με σχήμα στερεού εκ περιστροφής μπορεί να προσδιοριστεί το μέτρο ελαστικότητας, εάν είναι γνωστή η επιφάνεια επαφής, μέσω της σχέσης [24]:

$$S = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{A_c} \frac{E}{(1 - \nu^2)} \quad \text{Εξίσωση 5.8}$$

Η εξαγωγή αυτής της σχέσης βασίστηκε στην Παραδοχή 4. Σε μια πραγματική μέτρηση, όμως, ο εγχαράκτης παραμορφώνεται ελαστικά. Η ενσωμάτωση της παραμόρφωσης του εγχαράκτη στο μοντέλο γίνεται με βάση τη γενική σχέση από τη θεωρία της ελαστικότητας, που δίνει το λόγο των παραμορφώσεων στην διεύθυνση εφαρμογής της δύναμης δύο σωμάτων αυθαίρετου σχήματος των οποίων η επιφάνεια επαφής είναι κάθετη στη διεύθυνση της δύναμης [1]:

$$\frac{w_i}{w_s} = \frac{(1 - \nu_i^2) E_s}{(1 - \nu_s^2) E_i} \quad \text{Εξίσωση 5.9}$$

όπου ν : ο λόγος Poisson

E : το μέτρο Young

i, s : δείκτες για τον εγχαράκτη και το δείγμα, αντίστοιχα

Με βάση αυτή τη σχέση ορίζεται το σύνθετο μέτρο ελαστικότητας E_r (reduced modulus) [3,4]:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i} + \frac{(1-\nu_s^2)}{E_s} \quad \text{Εξίσωση 5.10}$$

και η Εξ. 5.8 τροποποιείται αντίστοιχα [3-5]:

$$S = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{A_c} E_r \quad \text{Εξίσωση 5.11}$$

Οι Oliver και Pharr πρότειναν τη χρησιμοποίηση του παράγοντα ε για τον προσδιορισμό του βάθους διείσδυσης. Συγκεκριμένα, παρατήρησαν ότι για εγχαράκτες με σχέση φορτίου – μετατόπισης του τύπου $P = a h^n$, όπως κωνικοί ή κυλινδρικοί (βλ. Εξ. 5.2-3) ισχύει [7]:

$$\frac{P}{S} = \frac{P}{\left(\frac{dP}{dh}\right)} = \frac{a h^n}{a n h^{n-1}} = \frac{h}{n} \quad \text{Εξίσωση 5.12}$$

Η Εξ. ?? 12 αφορά μόνο τις ελαστικές παραμορφώσεις άρα:

$$\frac{P_{\max}}{S_{\max}} = \frac{h_{\max}}{n} \quad \text{Εξίσωση 5.13}$$

Ορίζοντας τον παράγοντα ε ως [7]:

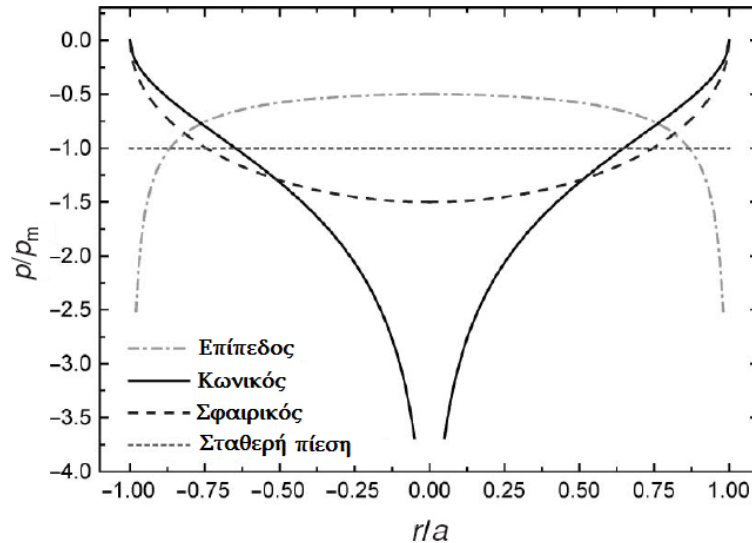
$$\varepsilon = n \left(\frac{h_s}{h_{\max}} \right) \quad \text{Εξίσωση 5.14}$$

προκύπτει η σχέση:

$$h_c = h_{\max} - \varepsilon \frac{P_{\max}}{S_{\max}} \quad \text{Εξίσωση 5.15}$$

5.3.1.2 Ελαστοπλαστική θεώρηση

Η ανάλυση που προηγήθηκε αναφέρεται σε πλήρως ελαστική παραμόρφωση. Το ερώτημα που εγείρεται τώρα είναι αν η μέθοδος μπορεί να εφαρμοστεί για ελαστοπλαστικές εγχαράξεις. Στο Σχ. 5.2 παρουσιάζεται η κατανομή της πίεσης στην περιοχή της επαφής για διάφορες γεωμετρίες εγχαράκτων.



Σχήμα 5.2. Κατανομή της πίεσης (p_m) στην περιοχή της επαφής ακτίνας a για πλήρως ελαστική επαφή [1].

Για κώνο, η πίεση στο κέντρο της επαφής γίνεται άπειρη. Άπειρη, επίσης, είναι η πίεση στα άκρα της επαφής για επίπεδο εγχαράκτη. Κανένα υλικό δεν μπορεί να αντισταθεί σε τέτοια πίεση, και προκαλείται πλαστική ροή που μειώνει την πίεση σημαντικά. Η ακριβής κατανομή της πίεσης μετά από την πλαστική παραμόρφωση δεν είναι γνωστή, αλλά μπορεί να εκτιμηθεί με μεθόδους πεπερασμένων στοιχείων (Finite Element Modeling, FEM). Ωστόσο, στοιχεία για την κατανομή της πίεσης μπορούν να εξαχθούν από ανάλυση της καμπύλης αποφόρτισης. Οι Oliver και Pharr έχουν δείξει ότι η καμπύλη αποφόρτισης για ελαστοπλαστικές εγχαράξεις μπορεί να περιγραφεί από μια συνάρτηση της μορφής [1,7,25]:

$$P = K(h - h_0)^n \quad \text{Εξίσωση 5.16}$$

Για πειράματα με εγχαράκτες γεωμετρίας Berkovich οι τιμές που βρέθηκαν για τον εκθέτη, n , ήταν μεταξύ 1.2 και 1.6, ενώ η καλύτερη τιμή για τον παράγοντα ε ήταν 0.75, που αντιστοιχεί σε n ίσο προς 1.5. Ο εκθέτης αυτός αντιστοιχεί σε σφαιρικό εγχαράκτη, αντί για πυραμιδικό ($n=2$). Ο λόγος είναι η αλλαγή της κατανομής της πίεσης λόγω της πλαστικής παραμόρφωσης. Παρότι χρησιμοποιήθηκε πυραμιδικός εγχαράκτης, η κατανομή της πίεσης προσεγγίζει αυτή ενός σφαιρικού εγχαράκτη. Η παρατήρηση αυτή έχει επιβεβαιωθεί από υπολογισμούς με FEM [26]. Συνεπώς, η ελαστοπλαστική θεώρηση απαιτεί τροποποίηση του παράγοντα ε για τον υπολογισμό του πραγματικού βάθους επαφής από την Εξ. 5.15. Το πρότυπο ISO 14577 προτείνει τιμή 0.75 για εγχαράξεις με Vickers και Berkovich, όμως αυτή είναι μια προσέγγιση και, ανάλογα με το υλικό, οι αποκλίσεις μπορεί να είναι σημαντικές [1,7]. Οι Woigard et al. πρότειναν μία συνάρτηση υπολογισμού του ε που εξαρτάται μόνο από τον εκθέτη n [27,28]:

$$\varepsilon(n) = n \left[1 - \frac{2(n-1)\Gamma\left(\frac{n}{2(n-1)}\right)}{\sqrt{\pi}\Gamma\left(\frac{1}{2(n-1)}\right)} \right] \quad \text{Εξίσωση 5.17}$$

5.3.2 Μέθοδος Oliver – Pharr για εγχαράκτες μη αξονικής συμμετρίας

Στα πειράματα νανοσκληρομέτρησης κυριαρχεί η χρήση εγχαράκτων μη αξονικής συμμετρίας. Αρχικά, χρησιμοποιούταν εκτενώς η τετραγωνική πυραμίδα Vickers, λόγω της συμβατότητάς της με τις κλασσικές μεθόδους σκληρομέτρησης (Vickers Hardness). Λόγω, όμως, του γεγονότος ότι τα 4 επίπεδα δεν συγκλίνουν σε ένα σημείο, γρήγορα επικράτησε η χρήση της τριγωνικής πυραμίδας Berkovich, λόγω της μεγαλύτερης ευκολίας κατασκευής αιχμηρής ακίδας (μικρότερης καμπυλότητας). Επιπλέον, η Berkovich έχει τον ίδιο λόγο επιφάνειας προς βάθος διείσδυσης με τη Vickers, καθιστώντας έτσι τα αποτελέσματα, στο μέτρο του δυνατού, συγκρίσιμα με αυτά της Vickers [1,3-5]. Στην παρούσα μελέτη χρησιμοποιείται Berkovich εγχαράκτης, ως εκ τούτου η ανάλυση θα επικεντρωθεί σε σχετικές μελέτες.

Η ισχύς της μεθόδου Oliver – Pharr για εγχαράκτες μη αξονικής συμμετρίας δεν έχει αποδειχθεί μαθηματικά. Ωστόσο, έχουν γίνει πολλές προσπάθειες προσαρμογής της μέσω κλασσικών μεθόδων αριθμητικής ανάλυσης και, πιο πρόσφατα, πεπερασμένων στοιχείων (FEM), για πλήρως ελαστική επαφή. Από τις πρώτες και πιο γνωστές μελέτες, ήταν αυτή του King, ο οποίος κατέληξε μέσω αριθμητικής ανάλυσης στην προσαρμογή της Εξ. 5.11 μέσω μιας σταθεράς β εξαρτώμενης από τη γεωμετρία του εγχαράκτη [29]:

$$S = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \beta \sqrt{A_c} E_r \quad \text{Εξίσωση 5.18}$$

όπου $\beta = 1.000$ για κυκλική επιφάνεια επαφής

$\beta = 1.034$ για τριγωνική επιφάνεια επαφής

$\beta = 1.012$ για τετραγωνική επιφάνεια επαφής.

Με μια παρόμοια ανάλυση, ο Bilodaev βρήκε μια προσεγγιστική λύση για πυραμιδικούς εγχαράκτες [30]. Οι Vlassak και Nix ακολουθώντας μια παρόμοια μέθοδο με αυτήν του King, αλλά με ανισοτροπική θεώρηση του δείγματος, βρήκαν ότι το μέτρο ελαστικότητας που υπολογίζεται με τριγωνικό εγχαράκτη είναι 5-6% υψηλότερο από το αντίστοιχο για εγχαράκτες με αξονική συμμετρία και μεταβάλλεται ελάχιστα με τον προσανατολισμό του εγχαράκτη στο επίπεδο εγχάραξης [31]. Οι Giannakopoulos et al. σύγκριναν τα αποτελέσματα για την ακαμψία μέσω μιας πολύ ακριβούς FEM ανάλυσης για Berkovich με αυτά της Εξ. 5.16 του King και βρήκαν ότι η απόκλιση κυμαίνεται μέχρι 5% [32]. Οι Gao και Wu απέδειξαν ότι η ακαμψία επαφής ενός στρωματικού υλικού δεν εξαρτάται ισχυρά από το σχήμα της κάθετης τομής του εγχαράκτη, εάν αυτό δεν αποκλίνει πολύ από κύκλο [33]. Ο Hendrix έχει προσδιορίσει την τιμή του β θεωρώντας σταθερό προφίλ πίεσης επαφής για τριγωνική και τετραγωνική επαφή [34].

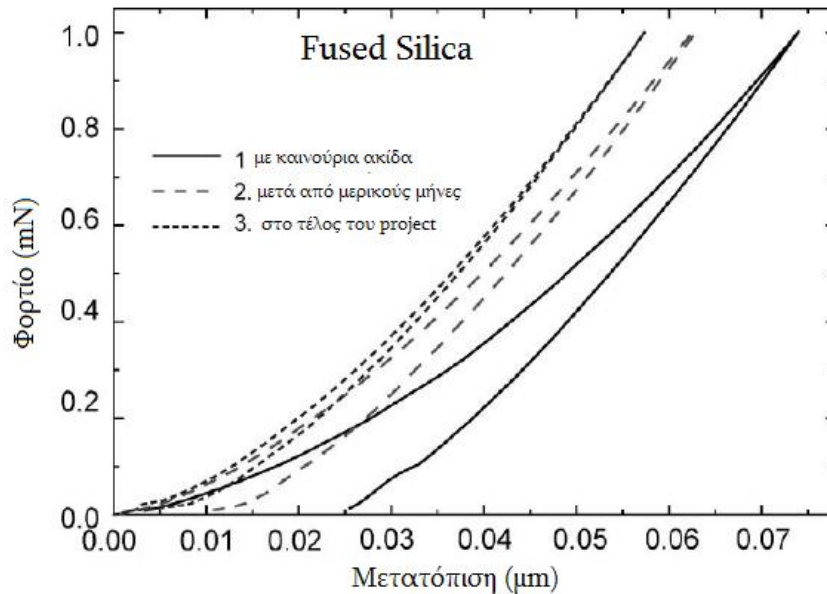
Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 5.1, η μικρότερη διόρθωση προκύπτει από τη θεώρηση σταθερής πίεσης του Hendrix. Όπως, όμως, προαναφέρθηκε, οι άπειρες πιέσεις στην ακίδα θα μειωθούν από την πλαστική παραμόρφωση, άρα αυτή είναι η πιθανότερη κατανομή της πίεσης. Για αυτό το λόγο, στο πρότυπο ISO 14577 προτείνεται να μη χρησιμοποιείται διόρθωση για Berkovich εγχαράκτες ($\beta=1$). Στην πραγματικότητα, είναι πιθανές αποκλίσεις από την τιμή 1 για υλικά υψηλής ελαστικότητας, με μικρή πλαστική ζώνη, όμως το σφάλμα που υπεισέρχεται είναι μικρότερο του 5%.

Πίνακας 5.1: Τιμές του διορθωτικού παράγοντα μη αξονικής συμμετρίας για τριγωνικό σχήμα κάθετης τομής εγχαράκτη.

Μέθοδος	Τιμή β	Εγχαράκτες	Αναφορά
Αναλυτικά, Ελαστική θεώρηση	1.034	Flat Punch (επίπεδος)	29
FEM, Ελαστοπλαστική θεώρηση	1.055	Πυραμιδικός (Berkovich)	35
FEM, Ελαστοπλαστική θεώρηση	1.136	Πυραμιδικός (Berkovich)	32
Αναλυτικά, Ελαστική θεώρηση	1.141	Πυραμιδικός	30
Αναλυτικά, Ελαστική Ανισοτροπική θεώρηση	1.058	Flat Punch (επίπεδος)	31
Σταθερή πίεση στην περιοχή επαφής	1.0226	-	34

5.3.3 Βελτιώσεις – Διορθώσεις της Μεθόδου Oliver - Pharr

1. **Υπολογισμός επιφάνειας επαφής – Επίδραση της καμπυλότητας της ακίδας:** Από την ανάλυση που προηγήθηκε για τη μέθοδο Oliver - Pharr είναι φανερή η σημασία του ακριβούς υπολογισμού της επιφάνειας επαφής προκειμένου να υπολογιστούν οι μηχανικές ιδιότητες των υλικών. Για ιδανικές συνθήκες, η επιφάνεια επαφής υπολογίζεται μέσω των γεωμετρικών σχέσεων που ισχύουν για κάθε σχήμα εγχαράκτη. Ωστόσο, κανένας εγχαράκτης δεν μπορεί να παρασκευαστεί με ιδανικά αιχμηρό άκρο. Οι πραγματικοί εγχαράκτες έχουν ακίδες με καμπυλότητα από 50 nm ως αρκετά εκατοντάδες nm. Το πρότυπο ISO 14577 θέτει τα 200 nm ως άνω όριο για μετρήσεις στη νανοκλίμακα. Ακίδες με καμπυλότητα μικρότερη από 100 nm μπορούν να κατασκευαστούν μόνο με ειδικές μεθόδους. Η καμπυλότητα της ακίδας αυξάνεται κατά τη χρήση του εγχαράκτη λόγω φθοράς (βλ. Σχ. 5.3). Δύο βασικές κατηγορίες μεθόδων υπολογισμού της συνάρτησης επιφάνειας υπάρχουν: α) άμεση μέτρηση μέσω AFM και β) έμμεσα υπολογίζοντας τη συνάρτηση $A_c = f(h_c)$ μέσω εγχαράξεων σε ιστροπικό υλικό γνωστού μέτρου ελαστικότητας. Η δεύτερη μέθοδος, και συγκεκριμένα αυτή των Oliver-Pharr, εφαρμόστηκε στην παρούσα εργασία [1,7]. Πρέπει να σημειωθεί ότι πρόσφατα προτάθηκε από τον Oliver [36], και βελτιώθηκε από τους Troyon et al. [37], μια εναλλακτική μέθοδος υπολογισμού του μέτρου ελαστικότητας που δεν απαιτεί υπολογισμό της επιφάνειας επαφής, η οποία βασίζεται στον υπολογισμό της ακαμψίας τόσο από την καμπύλη φόρτισης, όσο και από την καμπύλη αποφόρτισης (*two – slope method*).

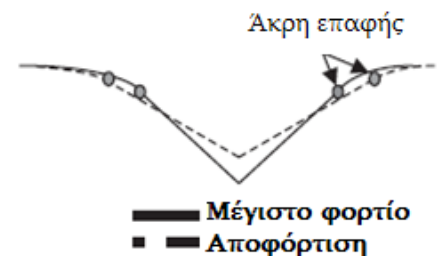


Σχήμα 5.3. Επίδραση της φθοράς (αύξηση της καμπυλότητας) της ακίδας του εγχαράκτες [1].

Η καμπυλότητα της ακίδας έχει σχετιστεί με τη μετάβαση από την πλήρως ελαστική στην ελαστοπλαστική συμπεριφορά. Όσο πιο αιχμηρή είναι η άκρη της ακίδας τόσο πιο γρήγορα (σε μικρότερα φορτία) θα εμφανιστεί η μετάβαση. Το φαινόμενο αποδίδεται στη μεγαλύτερη συγκέντρωση τάσεων, η οποία ευνοεί την έναρξη πλαστικής ροής [5,38].

2. **Ακτινική παραμόρφωση:** Στην ανάλυση που προηγήθηκε (μέθοδος Oliver – Pharr) θεωρήθηκε ότι η διάμετρος της επαφής δεν αλλάζει μετά την αποφόρτιση. Αυτή η προσέγγιση είναι αρκετά ακριβής για μαλακά υλικά. Για υλικά με μεγάλο μέτρο ελαστικότητας η ελαστική επαναφορά μπορεί να συνοδεύεται από σημαντική αλλαγή στην ακτίνα επαφής. Για εγχαράκτες με αξονική συμμετρία η ακτινική παραμόρφωση μπορεί να υπολογιστεί αναλυτικά με βάση τις σχέσεις από τη θεωρία της ελαστικότητας [1]. Επίσης, οι Bolshakov et al. έδειξαν ότι, λόγω των παραδοχών και των οριακών συνθηκών με τις οποίες εξήχθησαν οι σχέσεις του Sneddon, χρειάζεται μια διόρθωση στην Εξ. ?? .11, καθώς το σχήμα της επιφάνειας επαφής σε κάθετη τομή ως προς την επιφάνεια του δείγματος δεν είναι γραμμικό, αλλά τοξοειδές. Το φαινόμενο είναι πιο έντονο με αιχμηρούς εγχαράκτες και εξαρτάται από το λόγο Poisson του υλικού [39]. Οι Hay et al. πρότειναν έναν διορθωτικό παράγοντα γ για την Εξ. ?? .11 που είναι συνάρτηση της γωνίας κεντρικού άξονα του εγχαράκτη και του λόγου Poisson του υλικού [3,40].

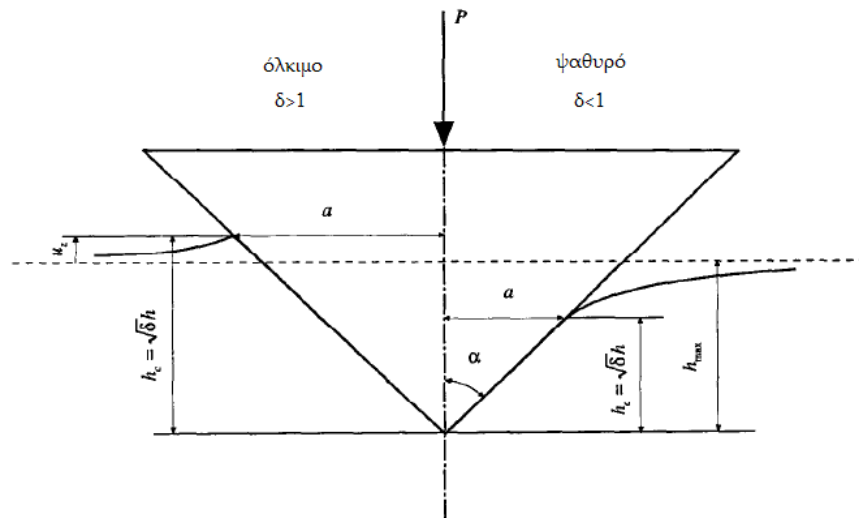
Ωστόσο, ο λόγος Poisson στις περισσότερες περιπτώσεις νανοσκληρομετρήσεων δεν είναι γνωστός εκ των προτέρων ή αν είναι, η ακρίβειά του είναι αμφίβολη. Τέλος, για να εφαρμοστεί σωστά η διόρθωση αυτή, θα πρέπει η παράμετρος γ του πρότυπου υλικού να ληφθεί υπόψη κατά τον προσδιορισμό της συνάρτησης $A_c = f(h_c)$ (area function method). Στην περίπτωση που δεν εφαρμόζεται η διόρθωση, το σφάλμα θα είναι τόσο μεγαλύτερο, όσο περισσότερο διαφέρουν οι λόγοι Poisson του



μετρούμενου δείγματος και του πρότυπου υλικού που χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της συνάρτησης επιφάνειας επαφής.

3. **Φαινόμενα Συσσώρευσης (Pile-Up Effects):** Στη μέθοδο Oliver–Pharr για τον προσδιορισμό του βάθους επαφής συνυπολογίζεται η ελαστική βύθιση της επιφάνειας γύρω από την περιοχή επαφής (sink-in), αλλά το αντίθετο φαινόμενο, δηλαδή η συσσώρευση υλικού (pile-up) δεν λαμβάνεται υπόψη. Όπως φαίνεται από το Σχ. 5.4, στην περίπτωση της συσσώρευσης υλικού, το βάθος επαφής είναι μεγαλύτερο από το μέγιστο βάθος που μετράται, οδηγώντας σε σημαντικά σφάλματα στον υπολογισμό των μηχανικών ιδιοτήτων. Οι Marx και Balke περιέγραψαν το φαινόμενο φορμαλιστικά με τον παράγοντα δ [41]:

$$h_c = \sqrt{\delta} h_{\max}, \quad \delta < 1: \text{sink-in}, \quad \delta > 1: \text{pile-up} \quad \text{Εξίσωση 5.19}$$



Σχήμα 5.4. Επίδραση των φαινομένων βύθισης και συσσώρευσης στο βάθος επαφής [41].

Το φαινόμενο της συσσώρευσης αναμένεται να είναι σημαντικό σε μαλακά, όλκιμα υλικά. Σε σκληρά, ψαθυρά υλικά η βύθιση είναι η επικρατούσα συμπεριφορά. Πρόσφατα οι Oliver και Pharr μελέτησαν την αξιοπιστία της μεθόδου τους σε σχέση με τα φαινόμενα συσσώρευσης, χρησιμοποιώντας ως κριτήριο το λόγο h_f / h_{\max} . Βρήκαν ότι η μέθοδος προβλέπει με ακρίβεια τις ιδιότητες για υλικά με $h_f / h_{\max} < 0.7$ και για υλικά που ενδοτραχύνονται κατά την εγχάραξη. Για μεγαλύτερες τιμές του λόγου τα φαινόμενα συσσώρευσης γίνονται σημαντικά και η ακρίβεια μειώνεται [42]. Ειδικά για εγχαράξεις με Berkovich, ο Larsson μέσω υπολογισμών FEM βρήκε ότι η παραμόρφωση που προκαλείται τείνει να δίνει συσσωρεύσεις στα μέσα των πλευρών και βυθίσεις στις γωνίες, οπότε αλληλοαναιρούνται συνολικά.

5.3.4 Βελτιώσεις – Διορθώσεις της Τεχνικής Νανοσκληρομέτρησης

1. **Ακαμψία οργάνου:** Για ορισμένα υλικά η ακαμψία του οργάνου μπορεί να είναι συγκρίσιμη με την ακαμψία του μετρούμενου υλικού, εισάγοντας σφάλματα στη μετρούμενη μετατόπιση. Έτσι, προκειμένου να ληφθούν αξιόπιστες μετρήσεις θα πρέπει να προσδιοριστεί η ακαμψία του οργάνου. Χρησιμοποιώντας το αντίστροφο της ακαμψίας μέγεθος (*compliance*) [2]:

$$C_t = C_f + C_s \quad \text{Εξίσωση 5.20}$$

όπου f, s, t : οι δείκτες για το όργανο, το πρότυπο δείγμα και το συνολικό αντίστροφο της ακαμψίας, αντίστοιχα.

Διάφορες μέθοδοι έχουν προταθεί για τον υπολογισμό της ακαμψίας του οργάνου. Η μέθοδος που εφαρμόστηκε στην παρούσα εργασία αναφέρεται αναλυτικά παρακάτω.

2. **Θερμική Μετατόπιση (Thermal Drift):** Είναι γνωστό ότι οι μετρήσεις μήκους επηρεάζονται από τη θερμική διαστολή του οργάνου και του δείγματος που λαμβάνει χώρα κατά τη διάρκεια της μέτρησης. Για αυτό το λόγο είναι απαραίτητη μια διόρθωση για τη θερμική μετατόπιση. Οι τυπικοί χρόνοι διάρκειας μιας μέτρησης νανοεγχάραξης (φόρτιση, αποφόρτιση, χρόνος σταθεροποίησης -holding time- στο μέγιστο φορτίο) κυμαίνονται από 30 ως 300 s. Σε αυτό το χρόνο το βάθος δε θα πρέπει να μεταβάλλεται πάνω από 1 nm εξαιτίας θερμικών φαινομένων. Αυτό σημαίνει ότι η θερμοκρασία στο χώρο κατά το χρόνο διεξαγωγής της μέτρησης δε θα πρέπει να μεταβάλλεται πάνω από 1 mK, κάτι που δεν είναι εφικτό για κανένα ανοιχτό σύστημα. Έτσι, συνήθως το όργανο υπολογίζει την μετατόπιση που οφείλεται σε θερμικά φαινόμενα κατά τη διάρκεια του πειράματος [1,4,5].
3. **Μηδενικό Σημείο (Zero Point):** Η μέτρηση της μετατόπισης ξεκινάει από το σημείο πρώτης επαφής του εγχαράκτη με το δείγμα. Ο καθορισμός αυτού του σημείου επηρεάζει όλη την καμπύλη φορτίου-μετατόπισης. Η σωστή ανίχνευση της επιφάνειας του δείγματος δεν είναι εύκολη, ειδικά στην νανοκλίμακα. Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται γενικά είναι δύο:
 - Στην πρώτη, φορτίο και βάθος καταγράφονται και το πρώτο σημείο επαφής καθορίζεται από την πρώτη αύξηση της δύναμης. Το σκαλοπάτι αυτό πρέπει να είναι αρκετά μικρό ώστε η αβεβαιότητα προσδιορισμού του σημείου μηδέν να είναι ικανοποιητικά μικρή. Σε αντίθετη περίπτωση, χρειάζεται μια κατάλληλη προεκβολή των δεδομένων.
 - Η δεύτερη μέθοδος ανιχνεύει την επιφάνεια στο σημείο που η ελάχιστη δυνατή δύναμη επαφής υπερβαίνεται και από αυτό το σημείο αρχίζει η καταγραφή. Πολλές φορές μπορεί να ανιχνεύεται η επιφάνεια πολύ νωρίς, λόγω τραχύτητας ή ταλαντώσεων, οπότε απαιτείται μετατόπιση της καμπύλης προς τα αριστερά [1,4].

5.3.5 Μελέτη/ Χαρακτηρισμός της Πλαστικότητας

Οι Milman et al. πρότειναν ως μέγεθος χαρακτηρισμού της πλαστικότητας με βάση τις δοκιμές σκληρομέτρησης την αδιάστατη παράμετρο που ορίζεται ως [43]:

$$\delta_H = \frac{\varepsilon_p}{\varepsilon} = 1 - \frac{\varepsilon_e}{\varepsilon} \quad \text{Εξίσωση 5.21}$$

όπου ε_p , ε_e , ε : η μέση πλαστική, ελαστική και ολική παραμόρφωση στην περιοχή επαφής κατά τη διεύθυνση φόρτισης.

Η ελαστική παραμόρφωση στην περιοχή επαφής εγχαράκτη-δείγματος προσδιορίζεται από τη σχέση:

$$\varepsilon_e = -\frac{H}{E} (1 - \nu_s - 2\nu_s^2) \quad \text{Εξίσωση 5.22}$$

ενώ η ολική παραμόρφωση για πυραμιδικό εγχαράκτη με γωνία κεντρικού άξονα γ :

$$\varepsilon_t = -\ln \sin \gamma \quad \text{Εξίσωση 5.23}$$

Από τις Εξ. 5.21-23 προκύπτει ότι:

$$\delta_H = 1 - \frac{H}{E_s \cdot \varepsilon_t} (1 - \nu_s - 2\nu_s^2) \quad \text{Εξίσωση 5.24}$$

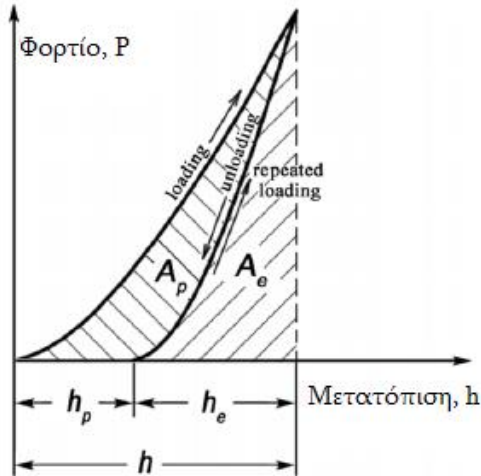
Η Εξ. 5.24 δίνει για Berkovich:

$$\delta_H = 1 - 10.2(1 - \nu_s - 2\nu_s^2) \frac{H}{E_s} \quad \text{Εξίσωση 5.25}$$

Ένα άλλο χαρακτηριστικό πλαστικότητας σχετίζεται με το έργο που δαπανάται για την πλαστική παραμόρφωση σε σχέση με το συνολικό έργο που δαπανάται σε έναν κύκλο φόρτισης – αποφόρτισης (βλ. Σχ. 5.5):

$$\delta_A = \frac{A_p}{A_t} = 1 - \frac{A_e}{A_t} \quad \text{Εξίσωση 5.26}$$

Η Εξ. 5.26 υποθέτει ότι η ενέργεια καταναλώνεται μόνο για την παραμόρφωση του δείγματος, ενώ στην πραγματικότητα παραμορφώνεται και ο εγχαράκτης.



Σχήμα 5.5. Υπολογισμός του έργου ελαστικής και πλαστικής παραμόρφωσης [44].

Αντίστοιχα ορίζεται:

$$\delta_h = \frac{h_p}{h_{\max}} = 1 - \frac{h_{\max,e}}{h_{\max}} \quad \text{Εξίσωση 5.27}$$

Προκειμένου να συγκρίνουμε τα δ_A και δ_h , θεωρούμε την περιγραφή των καμπύλων φόρτισης και αποφόρτισης αντίστοιχα:

$$P = K_1 h^n \quad \text{Εξίσωση 5.28}$$

$$P = K_2 (h - h_p)^m \quad \text{Εξίσωση 5.29}$$

Το συνολικό έργο παραμόρφωσης κατά τη διείδυση του εγχαράκτη στο υλικό θα είναι:

$$A_t = \int_0^{h_{\max}} K_1 h^n dh = \frac{K_1 h_{\max}^{n+1}}{n+1} = \frac{P_{\max} h_{\max}}{n+1} \quad \text{Εξίσωση 5.30}$$

ενώ το έργο ελαστικής παραμόρφωσης:

$$A_e = \int_0^{h_{\max} - h_p} K_2 (h - h_p)^m d(h - h_p) = \frac{K_2 (h_{\max} - h_p)^{m+1}}{m+1} = \frac{P_{\max} h_{\max,e}}{m+1} \quad \text{Εξίσωση 5.31}$$

Συνεπώς, από τις Εξ. 5.26, 29, 30, 31 έχουμε:

$$\delta_A = 1 - \frac{1+n}{1+n} \frac{h_{\max,e}}{h_{\max}} \quad \text{Εξίσωση 5.32}$$

Άρα όταν $n \rightarrow m$, τότε $\delta_A \rightarrow \delta_h$. Ο Milman έδειξε, επίσης, ότι $\delta_A \rightarrow \delta_h$ όταν $\delta_h \geq 0.5$.

Βιβλιογραφία

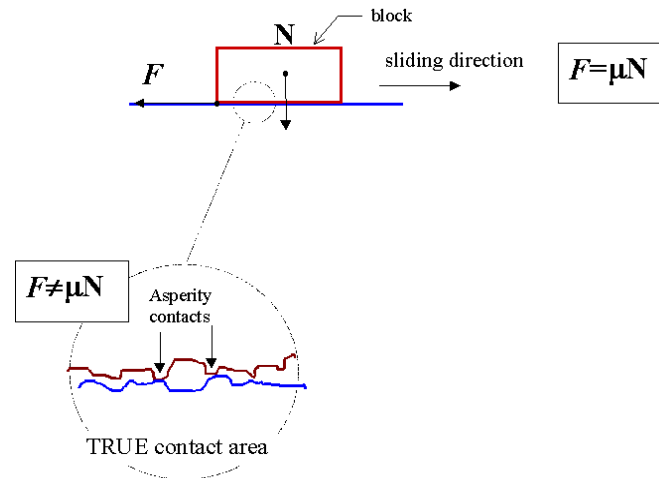
- [1] T. Chudoba, *Measurement of Hardness and Young's Modulus by Nanoindentation*, in *Book Nanostructured Coatings*, Albano Cavaleiro and Jeff Th. M. De Hosson (Editors), Springer, New York, 2006, pp.216-260.
- [2] Κ.Α. Χαριτίδης, *Νανοδομές και Νανοϋλικά: Σύνθεση, Ιδιότητες και Εφαρμογές*, Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα, 2007, σσ.107-142.
- [3] B. Bhushan (Ed.), *Nanotribology and Nanomechanics: An Introduction*, Springer, Berlin, 2005.
- [4] J.L. Hay and G.M. Pharr, *Instrumented Indentation Testing*, in *Metals Handbook*, Vol. 8: *Mechanical Testing and Evaluation*,
- [5] B. Poon, *A Critical Appraisal of Nanoindentation with Application to Elastic-Plastic and Soft Materials*, PhD Thesis, California Institute of Technology, California, 2009.
- [6] *Metals Handbook*, Vol. 8: *Mechanical Testing and Evaluation*, ASM International, 2000.
- [7] W. C. Oliver and G. M. Pharr, *An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments*, *Journal of Materials Research*, Vol.7, 1992, pp.1564–1583.
- [8] M. F. Doerner and W. D. Nix, *A method for interpreting the data from depth sensing indentation instruments*, *Journal of Materials Research*, Vol.1, 1986, pp. 601–609.
- [9] J.S. Field and M.V. Swain, *A Simple Predictive Model for Spherical Indentation*, *Journal of Materials Research*, Vol. 8, No. 2, 1993, pp. 297–306.
- [10] J.S. Field and M.V. Swain, *Determining the Mechanical Properties of Small Volumes of Material from Submicron Spherical Indentations*, *Journal of Materials Research*, Vol. 10, No. 1, 1995, pp. 101–112.
- [11] M.V. Swain, *Mechanical Property Characterization of Small Volumes of Brittle Materials with Spherical Tipped Indenters*, *Materials Science and Engineering A*, Vol. 253, 1998, pp. 160–166.
- [12] J.-L. Loubet, B.N. Lucas, and W.C. Oliver, *Some Measurements of Viscoelastic Properties with the Help of Nanoindentation*, NIST Special Publication 896: International Workshop on Instrumented Indentation, 1995, pp. 31–34.
- [13] B.N. Lucas, C.T. Rosenmayer, and W.C. Oliver, *Mechanical Characterization of Sub-Micro Polytetrafluoroethylene (PTFE) Thin Films*, in *Thin Films—Stresses and Mechanical Properties VII*, *MRS Symposium Proc.*, Vol. 505, Materials Research Society, 1998, pp. 97–102.
- [14] M.J. Mayo and W.D. Nix, *A Microindentation Study of Superplasticity in Pb, Sn, and Sn-38wt%Pb*, *Acta Metallurgica*, Vol. 36, No. 8, 1988, pp. 2183–2192.
- [15] M.J. Mayo, R.W. Siegel, A. Narayanasamy, and W.D. Nix, *Mechanical Properties of Nanophase TiO₂ as Determined by Nanoindentation*, *Journal of Materials Research*, Vol. 5, No. 5, 1990, pp. 1073–1082.
- [16] V. Raman and R. Berriche, *An Investigation of Creep Processes in Tin and Aluminum Using Depth-Sensing Indentation Technique*, *Journal of Materials Research*, Vol. 7, No. 3, 1992, pp. 627–638.
- [17] W.H. Poisl, W.C. Oliver, and B.D. Fabes, *The Relation between Indentation and Uniaxial Creep in Amorphous Selenium*, *Journal of Materials Research*, Vol. 10, No. 8, 1995, pp. 2024–2032.
- [18] B.N. Lucas and W.C. Oliver, *Indentation Power-Law Creep of High-Purity Indium*, *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 30, 1999, pp. 601–610.
- [19] B. R. Lawn, A.G. Evans, and D.B. Marshall, *Elastic/Plastic Indentation Damage in Ceramics: The Median/ Radial Crack System*, *Journal of American Ceramic Society*, Vol.64, No 9-10, pp. 574-581.
- [20] P. Ostohic and R. McPherson, *A Review of indentation Fracture Theory: its Development, Principles and Limitations*, *International Journal of Fracture*, Vol.33, 1987, pp.297-312.
- [21] G.R. Anstis et al., *A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: I, Direct Crack Measurements and II: Strength Method*, *Journal of American Ceramic Society*, Vol.64, No 9, 1981, pp. 533-543.
- [22] I.N. Sneddon, *The Relation between Load and Penetration in the Axisymmetric Boussinesq Problem for a Punch of Arbitrary Profile*, *International Journal of Engineering Science*, Vol.3, 1965, pp. 47-57.
- [23] K.L. Johnson, *Contact Mechanics*, Cambridge University Press, Cambridge, 1985, pp. 11-104.
- [24] G. M. Pharr, W. C. Oliver, and F. R. Brotzen, *On the generality of the relationship between contact stiffness, contact area, and elastic modulus during indentation*, *Journal of Materials Research*, Vol.7, 1992, pp. 613–618.
- [25] A. Bolshakov, W.C. Oliver and G.M. Pharr, *An explanation for the shape of nanoindentation unloading curves based on finite element simulation*, Fall meeting of the Materials Research Society (MRS), Boston, MA (United States), 28 Nov - 9 Dec 1.
- [26] A. K. Bhattacharya and W. D. Nix, *Finite element analysis of cone indentation*, *International Journal of Solids Structure*, Vol.27, 1991, pp. 1047–1058.
- [27] J. Woïrgard, J.-C. Dargentou, *An alternative method for penetration depth determination in nanoindentation measurements*, *Journal of Materials Research*, Vol.12, 1996, pp.2455-2458.
- [28] M. Martin, M. Troyon, *Fundamental relations used in nanoindentation: Critical examination based on experimental measurements*, *Journal of Materials Research*, Vol.17, 2002, p.2227.
- [29] R. B. King, *Elastic analysis of some punch problems for a layered medium*, *International Journal of Solids Structure*, Vol.23, No 12, 1987, pp.1657–1664.
- [30] G. G. Bilodeau, *Regular pyramid punch problem*, *Journal of Applied Mechanics*, Vol.59, 1992, pp. 519–523.

- [31] J.J. Vlassak and W.D. Nix, *Measuring the Elastic Properties of Anisotropic Materials by Means of Indentation Experiments*, Journal of the Mechanics and Physics of Solids, Vol.42, 1994, p. 1223.
- [32] A.E. Giannakopoulos, P.L. Larsson, E. Soderlund, et al., *Analysis of Berkovich Indentation*, International Journal of Solids Structure, Vol.33, 1996, pp.221-248.
- [33] H. Gao and T.W. Wu, *A note on the elastic contact stiffness of a layered medium*, Journal of Materials Research, Vol.8, 1993, pp. 3229–3233.
- [34] M. T. Hendrix, *The use of shape correction factors for elastic indentation measurements*, Journal of Materials Research, Vol.10, 1995, pp. 255–258.
- [35] J.H. Strader et al., *An experimental evaluation of the constant relating the contact stiffness to the contact area in nanoindentation*, Philosophical Magazine, Vol.86, No.33, pp.5285-5298.
- [36] W.C. Oliver, *Alternative Technique for Analyzing Instrumented Indentation Data*, Journal of Materials Research, Vol.16, 2001, p.3202.
- [37] J. Gong, H. Miao and Z. Peng, *Analysis of the nanoindentation data measured with a Berkovich indenter for brittle materials: effect of the residual contact stress*, Acta Materialia, Vol.52, 2004, pp.785-793.
- [38] T.Y. Tsui, W.C. Oliver and G.M. Pharr, *Indenter geometry effects on the measurements of mechanical properties by nanoindentation with sharp indenters*, Materials Research Society (MRS) Symposium Proceedings, San Francisco, CA (United States), 1997, p.147.
- [39] A. Bolshakov, W.C. Oliver and G.M. Pharr, *Inaccuracies in Sneddon's solution for elastic indentation by a rigid cone and their implications for nanoindentation data analysis*, Spring meeting of the Materials Research Society (MRS), San Francisco, CA (United States), 8-12 Apr 1996.
- [40] J.C. Hay and G.M. Pharr, *Critical issues in measuring the mechanical properties of hard films on soft substrates by nanoindentation techniques*, Fall meeting of the Materials Research Society, Boston, MA (United States), 1-5 Dec 1997.
- [41] V. Marx and H. Balke, *A Critical Investigation of the Unloading Behavior of Sharp Indentation*, Acta Metallurgica, Vol.45, No.9, 1997, pp.3791-3800.
- [42] A. Bolshakov, W.C. Oliver and G.M. Pharr, *Finite element studies of the influence of pile-up on the analysis of nanoindentation data*, Spring meeting of the Materials Research Society (MRS), San Francisco, CA (United States), 8-12 Apr 1996.
- [43] Y.V. Milman, B.A. Galanov and S.I. Chugunova, *Plasticity Characteristic Obtained Through Hardness Measurement*, Acta Metallurgica et Materialia, Vol.41, No.9, 1993, pp. 2523-2532.
- [44] Y.V. Milman, *Plasticity Characteristic Obtained by Indentation*, Journal of Physics D: Applied Physics, Vol.41, 2008, p.074013.

Κεφάλαιο 6. Νανοτριβολογία

6.1 Τριβή

Τριβή καλείται η **αντίσταση** στην κίνηση κατά το σύριμο ή την κύλιση που προβάλλει μια επιφάνεια όταν ένα στερεό σώμα κινείται παράλληλα πάνω σε άλλο, με το οποίο βρίσκεται σε επαφή. Η **δύναμη τριβής** είναι η παράλληλη δύναμη αντίστασης, η οποία ενεργεί σε διεύθυνση αντίθετη από τη διεύθυνση κίνησης, όπως φαίνεται και στο Σχ.6.1.



Σχήμα 6.1. Σχηματική παρουσίαση της δύναμης τριβής καθώς εφαρμόζεται δύναμη κύλισης σε ένα σώμα σε επαφή με μια επιφάνεια.

Για την τριβή ισχύουν οι θεωρίες του Amantons οι οποίες αναφέρουν ότι:

- Η δύναμη της τριβής είναι ανάλογη του φορτίου N
- Είναι ανεξάρτητη της επιφάνειας επαφής.

Η τριβή δεν είναι ιδιότητα του υλικού αλλά είναι ανταπόκριση του συστήματος. Εξαρτάται δηλαδή από:

- ✓ τη σχετική κίνηση (ταχύτητα)
- ✓ την καθαρότητα της επιφάνειας
- ✓ την τραχύτητα της επιφάνειας και
- ✓ τα χαρακτηριστικά του υλικού.

Ο συντελεστής τριβής δίνεται από τη σχέση:

$$\mu = \frac{F}{N} \quad \text{Εξίσωση 6.1}$$

όπου F είναι η δύναμη της τριβής και N το φορτίο. Ο συντελεστής της τριβής ενός υλικού εξαρτάται από:

- ✓ Διεπιφάνεια των υλικών που έρχονται σε επαφή κατά την τριβολογική μελέτη
- ✓ Την επεξεργασία της επιφάνειας του προς μελέτη υλικού
- ✓ Συνθήκες λειτουργίας.

6.1.1 Τριβή των κεραμικών

Δεδομένα για την τριβή και τη φθορά των κεραμικών σε συνθήκες περιβάλλοντος ή σε ακραίες συνθήκες έχουν μελετηθεί από τις αρχές του 1980 [1-5]. Τα κεραμικά κατέχουν υψηλή μηχανική αντοχή, η οποία δεν μειώνεται εύκολα και δεν οξειδώνονται εύκολα σε αυξημένες θερμοκρασίες, ενώ παράλληλα παρουσιάζουν ανθεκτικότητα έναντι διαβρωτικού περιβάλλοντος. Για τους λόγους αυτούς οι κεραμικές δομές χρησιμοποιούνται κυρίως σε ακραίες περιβαλλοντικές εφαρμογές, όπως υψηλά φορτία, αυξημένες ταχύτητες, υψηλές θερμοκρασίες και διαβρωτικά περιβάλλοντα. Η μηχανική συμπεριφορά των κεραμικών διαφέρει από αυτή των μετάλλων και κραμάτων, λόγω της διαφορετικής φύσης των διατομικών δυνάμεων με ισοσθενείς ή ιοντικούς δεσμούς στα κεραμικά, σε σύγκριση με τα μεταλλικό δεσμό των μετάλλων και κραμάτων. Τα κεραμικά υλικά με όποιον και από τους δυο δεσμούς και αν συνδέονται, παρουσιάζουν μόνο μερική πλαστική ροή σε θερμοκρασία δωματίου και πολύ λιγότερη ολκιμότητα συγκριτικά με τα μέταλλα. Παρόλο, που οι δυνάμεις συνοχής, ισοσθενής ή ιοντικής ή van der Waals φύσης, είναι παρούσες μεταξύ κεραμικών υλικών που βρίσκονται σε επαφή, η μικρή πραγματική επιφάνεια επαφής καταλήγει σε σχετικά χαμηλές τιμές του συντελεστή τριβής σε σχέση με τους μεταλλικούς δεσμούς που κινούνται στον αέρα με την παρουσία οξειδίων χωρίς να βρίσκονται σε επαφή. Κάτω από καθαρό περιβάλλον, οι συντελεστές τριβής των κεραμικών ζευγών δε πλησιάζουν τις πολύ υψηλές τιμές που παρατηρούνται σε καθαρά μέταλλα, ιδιαίτερα σε θαλάμους υπερυψηλού κενού ή σε απουσία οξυγόνου.

Στον Πίνακα 6.1 που ακολουθεί αναγράφονται τυπικές τιμές του συντελεστή της τριβής μετάλλων και κραμάτων χωρίς λίπανση που σύρονται σε όμοιο υλικό.

Πίνακας 6.1. Τυπικές τιμές συντελεστών τριβής μετάλλων και κραμάτων χωρίς λίπανση που σύρονται σε όμοιο υλικό [6].

Υλικό	Σταθερά της Τριβής (μ)	Υλικό	Σταθερά της Τριβής (μ)
Au, Pt	1 - 1.5	Ni	0.7 – 0.9
Ag	0.8 – 1.2	Sn	0.8 – 1
In, Pb, Sn	0.8 - 2	Ti	0.5 – 0.6
Al	0.8 – 1.2	W	0.7 – 0.9
Co	0.5 - 0.6	Zn	0.5 - 0.6
Cr	0.5 - 0.6	Zr	0.7 – 0.8
Cu	0.8 – 1.2	Gray Cast Iron	0.8 – 1
Fe	0.8 – 1.5	Ατσάλι	0.7 – 0.9
Mg	0.5 – 0.6	Κράματα Co	0.3 – 0.5
Mo	0.5 – 0.6	Κράματα Ni	0.6 – 0.9

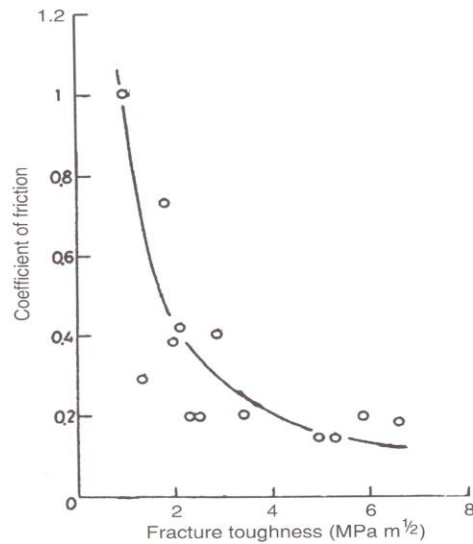
Αντίστοιχα στον Πίνακα 6.2 που ακολουθεί αναγράφονται τυπικές τιμές του συντελεστή της τριβής κεραμικών χωρίς λίπανση που σύρονται σε όμοιο υλικό σε περιβάλλον δωματίου.

Πίνακας 6.2. Τυπικές τιμές συντελεστών τριβής κεραμικών χωρίς λίπανση που σύρονται σε όμοιο υλικό σε περιβάλλον δωματίου [6].

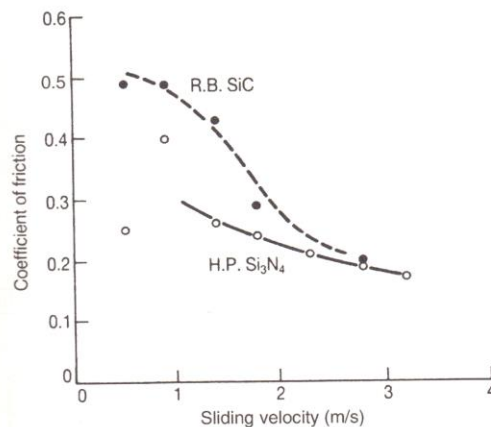
Υλικό	Σταθερά της Τριβής (μ)
Al_2O_3	0.3 – 0.6
BN	0.25 – 0.5
Cr_2O_3	0.25 – 0.5
SiC	0.3 – 0.7
Si_3N_4	0.25 – 0.5
TiC	0.3 – 0.7
WC	0.3 – 0.7
TiN	0.25 – 0.5
Διαμάντι	0.1 – 0.2

Η αντοχή στη θραύση των κεραμικών είναι μια σημαντική ιδιότητα που επηρεάζει την τριβή αυτών [7,8]. Στο Σχ.6.2 παρουσιάζεται ο συντελεστής τριβής ως συνάρτηση της δυσθραυστότητας των SiC, Si_3N_4 , Al_2O_3 και ZrO_2 δίσκων, που παράγονται κάτω από διαφορετικές συνθήκες θερμής πίεσης, όταν αυτά έρχονται σε επαφή με αιχμηρή ακίδα διαμαντιού. Παρατηρείται ότι ο συντελεστής τριβής μειώνεται με αύξηση της αντοχής σε θραύση. Κάτω από ορισμένες συνθήκες εκτεταμένη ψαθυρή θραύση μπορεί να συμβεί στη ζώνη επαφής, συχνά ενδόκοκκα σε πολυκρυσταλλικά κεραμικά, αλλά κάτω από ακραίες συνθήκες περικρυσταλλικά. Η εμφάνιση θραύσης οδηγεί σε αύξηση της τριβής, καθώς παρέχει έναν επιπλέον μηχανισμό από τη σκέδαση της ενέργειας από την επαφή κατά την κύλιση [9]. Γενικά θραύση στα κεραμικά υλικά μπορεί να συμβεί λόγω της γεωμετρίας της ακίδας και είναι πιο έντονη για αιχμηρές ακίδες σε σχέση με επίπεδες. Επίσης, παρατηρείται ότι για μικρά επιβαλλόμενα φορτία η πλαστική παραμόρφωση (εγχάραξη) ξεκινάει χωρίς σημάδια θραύσης και οι τιμές του συντελεστή τριβής είναι σχετικά χαμηλές. Με την αύξηση του επιβαλλόμενου φορτίου παρατηρείται ψαθυρή θραύση γύρω από το σημείο κύλισης του εγχάρακτη, οδηγώντας σε αύξηση του συντελεστή τριβής.

Οι επιδράσεις του επιβαλλόμενου φορτίου, ταχύτητας κύλισης, της θερμοκρασίας και της διάρκειας του πειράματος στην τριβή για τα κεραμικά μπορεί συνήθως να ερμηνευθεί σε όρους μεταβολών στην επιφάνεια, λόγω δημιουργίας τριβοχημικών υμενίων και στο βαθμό της θραύσης στην περιοχή επαφής. Το φορτίο και η ταχύτητα ολίσθησης επηρεάζουν το ρυθμό σκέδασης της τριβικής ενέργειας και επομένως τη θερμοκρασία της διεπιφάνειας. Στο Σχ.6.3 παρουσιάζεται η επίδραση της ταχύτητας ολίσθησης νιτριδίου του πυριτίου και καρβιδίου του πυριτίου που κινούνται σε όμοια υλικά,



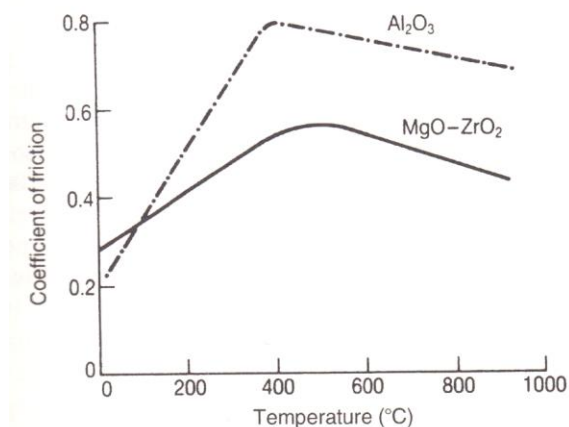
Σχήμα 6.2. Συντελεστής τριβής συναρτήσει της δυσθραυστότητας των SiC, Si₃N₄, Al₂O₃ και ZrO₂ δίσκων, που παράγονται κάτω από διαφορετικές συνθήκες θερμής πίεσης, όταν αυτά έρχονται σε επαφή με αιχμηρή ακίδα διαμαντιού (ακτίνα καμπυλότητας 5μm) [7].



Σχήμα 6.3. Συντελεστής τριβής συναρτήσει της ταχύτητας ολίσθησης για δείγματα καρβιδίου του πυριτίου και νιτρίδιου του πυριτίου που ολισθαίνουν αντίστοιχα σε όμοια υλικό σε ατμοσφαιρικό αέρα [21].

αντίστοιχα. Παρόμοια συμπεριφορά έχει αναφερθεί για την αλουμίνη και τη ζιρκονία. Μείωση της τριβής με την ταχύτητα ολίσθησης συνδέεται με αύξηση της θερμοκρασίας της διεπιφάνειας, η οποία επιταχύνει την παραγωγή τριβοχημικών υμενίων στις επιφάνειες ολίσθησης. Η μεταβολή του συντελεστή τριβής συναρτήσει της θερμοκρασίας για ζιρκονία και αλουμίνη, που ολισθαίνουν μόνες τους στον αέρα, παρουσιάζεται στο Σχ.6.4 [10]. Η αρχική αύξηση στο συντελεστή τριβής συναρτήσει της θερμοκρασίας χαρακτηρίζεται ως αποβολή του προσροφημένου νερού από τη διεπιφάνεια. Το περιβάλλον γενικά, κατέχει σημαντικό ρόλο στην τριβή και τη φθορά των κεραμικών. Τέλος, παρουσιάζονται οι μηχανισμοί τριβής για το διαμάντι και το νιτρίδιο του τιτανίου, που χρησιμοποιούνται ευρέως σε τριβολογικές εφαρμογές. Αυτά τα υλικά κατέχουν υψηλή τριβή καθώς κινείται ενάντια στον εαυτό του σε θάλαμο κενού. Ο συντελεστής τριβής για το διαμάντι στον αέρα είναι 0.05-0.1 και για το νιτρίδιο του τιτανίου 0.1-0.2. Ο συντελεστής τριβής για το διαμάντι δεν αλλάζει

ως συνάρτηση της σχετικής υγρασίας και της λίπανσης [11-13]. Για το νιτρίδιο του τιτανίου έχει αναφερθεί σχετική επιφανειακή οξείδωση, η οποία ευθύνεται για τη χαμηλή τριβή στον αέρα, αλλά για το διαμάντι η επιφανειακή τροποποίηση είναι πιο πιθανό να ευθύνεται σε προσρόφηση ενός αέριου τύπου, παρά στο σχηματισμό προϊόντων αντίδρασης [14]. Το διαμάντι έχει ελεύθερους δεσμούς άνθρακα στην επιφάνεια, οι οποίοι το καθιστούν κατάλληλο προς αντίδραση. Το υδρογόνο προσροφάται στην επιφάνεια του διαμαντιού, το οποίο προσροφημένο υδρογόνο από το περιβάλλον σχηματίζει μια στοιβάδα υδρογονανθράκων, η οποία μειώνει την τριβή [15]. Επιπρόσθετα, η υψηλή θερμική αγωγιμότητα (η υψηλότερη από κάθε υλικό) σκεδάζει την τριβική ενέργεια και θεωρείται ότι προσδίδει χαμηλή τριβή και φθορά.



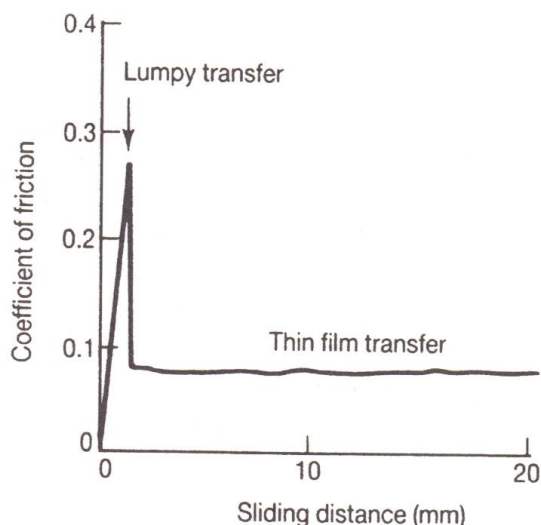
Σχήμα 6.4. Συντελεστής τριβής συναρτήσει της θερμοκρασίας για μερικώς σταθεροποιημένη ζιρκονία με μαγνησία και αλουμίνα που ολισθαίνουν σε όμοια υλικά σε ατμοσφαιρικό αέρα [22].

6.1.2 Τριβή στα πολυμερή

Στα πολυμερή περιλαμβάνονται τα πλαστικά και τα ελαστομερή. Ο συντελεστής τριβής για επιλεγμένα που χρησιμοποιούνται για τριβολογικές εφαρμογές, που κινούνται ενάντια στον εαυτό τους ή μέταλλα ή κεραμικά κυμαίνεται από 0.15 έως 0.6, εκτός από το πολύ τεταφλουροεθυλένιο (PTFE) που κατέχει πολύ χαμηλό συντελεστή τριβής περίπου 0.05, ο οποίος είναι συγκρίσιμος με αυτό των συμβατικών στερεών λιπαντικών [4,16-20]. Τα πολυμερή γενικά κατέχουν χαμηλή τριβή συγκριτικά με τα μέταλλα και τα κεραμικά, αλλά μέτρια αντοχή στη φθορά. Τα πολυμερή γενικά είναι πιο ανεκτικά συγκριτικά με τα μέταλλα και τα κεραμικά, κατέχοντας τιμές μέτρου ελαστικότητας στο 1/10 ή/και λιγότερο από αυτά. Όμως η αντοχή τους είναι πολύ μικρότερη. Συχνά χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές ολίσθησης έναντι συζυγών σκληρών επιφανειών. Στα πιο κοινά χρησιμοποιούμενα πλαστικά περιλαμβάνονται το acetal, το πολυαμίδιο (Nylon), υψηλής περιεκτικότητας πολυαιθυλένιο (HDPE), πολυϊμίδιο, σουλφίδιο του πολυφαινυλενίου (PSS) και PTFE. Ένα πλήθος ελαστομερών χρησιμοποιούνται επίσης σε τριβικές ή/και στεγανωτικές εφαρμογές σε φορτία και ταχύτητες χαμηλότερες από αυτές των πλαστικών. Τα πιο κοινώς χρησιμοποιούμενα είναι το φυσικό και συνθετικό καουτσούκ, λάστιχα βουταδιένιο-ακρυλονιτριλίου (Buna-N ή nitrile), λάστιχα στυρένιο-βουταδιενίου (SBR) και λάστιχα σιλικόνης. Αυτά τα πολυμερή ανήκουν στην κατηγορία των αυτο-λιπαινόμενων στερεών. Τα πολυμερή ρέουν εύκολα σε μέτριες πιέσεις και θερμοκρασίες. Τα πολυμερή, σε σύγκριση με τα μέταλλα και τα κεραμικά,

παρουσιάζουν μειωμένη δυσκαμψία και αντοχή. Παρόλα αυτά, τα σύνθετα πολυμερή χρησιμοποιούνται για να προσδίδεται ισορροπία της μηχανικής αντοχής και της χαμηλής τριβής και φθοράς. Τα πληρωτικά υλικά μπορεί να είναι υγρά ή στερεά σε μορφή κόνεων ή ινών. Τα πιο κοινώς χρησιμοποιούμενα πληρωτικά υλικά είναι το PTFE, άνθρακας, γραφίτης και γυαλί.

Αρκετά πολυμερή που ολισθαίνουν ενάντια σε συζυγείς σκληρές επιφάνειες (π.χ. μέταλλα) καταλήγουν στο σχηματισμό μεταφορικού/μεταβατικού υμενίου από πλαστικό πάνω στη συζυγή επιφάνεια. Ο σχηματισμός και η συμπεριφορά των μεταβατικών υμενίων είναι σημαντικοί παράγοντες για την τριβή και τη φθορά αυτών των πλαστικών [18,19]. Μόλις σχηματιστεί το μεταβατικό υμένιο, συμβαίνει επακόλουθη αλληλεπίδραση μεταξύ του πλαστικού και του παρόμοιου υλικού, ανεξαρτήτως του υποστρώματος. Με περαιτέρω ολίσθηση, το πλαστικό μπορεί να συνεχίσει να φθείρεται, προσθέτοντας υλικό στο μεταβατικό υμένιο, καθώς η δύναμη συνοχής στη διεπιφάνεια είναι συχνά πιο ισχυρή από αυτή μέσα στο υλικό όγκου του πολυμερούς. Το μεταβατικό υμένιο φθείρεται επίσης μέσω των σωματιδίων φθοράς που παράγονται και φτάνει ένα σταθερό πάχος σε μια επιφάνεια, με χαμηλή τριβή και φθορά. Στο Σχ.6.5 παρουσιάζεται ο συντελεστής τριβής για υψηλής περιεκτικότητας πολυαιθυλένιο που ολισθαίνει σε επιφάνεια γυαλιού. Ο συντελεστής τριβής για την αρχική ολίσθηση σε καθαρό, σκληρό υπόστρωμα δεν είναι ιδιαίτερα χαμηλός και το μεταβατικό υμένιο έχει πάχος της τάξης των μικρομέτρων. Καθώς η ολίσθηση προχωράει ο συντελεστής τριβής μειώνεται σε πολύ χαμηλή τιμή, το μεταβατικό υμένιο γίνεται πολύ πιο λεπτό και αποτελείται από μοριακές αλυσίδες που είναι ισχυρά προσανατολισμένες παράλληλα στη διεύθυνση της ολίσθησης.

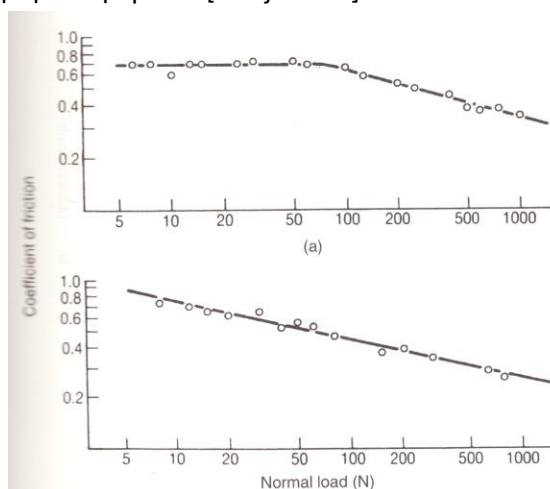


Σχήμα 6.5. Συντελεστής τριβής συναρτήσει της ταχύτητας ολίσθησης για υψηλής πυκνότητας πολυαιθυλένιο (HDPE) που ολισθαίνει σε γυαλί [23].

Στα πολυμερή η παραμόρφωση είναι αρχικά ελαστική. Λόγω αυτού η τριβή στα πολυμερή διαφέρει από τα μέταλλα και τα κεραμικά. Το κριτήριο του Tabor [24,25], δηλαδή ο λόγος μηχανικών ιδιοτήτων E/H μαζί με την επιφανειακή τραχύτητα καθορίζει την έκταση της πλαστικότητας στο σημείο επαφής. Για τα μέταλλα και τα κεραμικά ο λόγος E/H λαμβάνει τυπικές τιμές 100 ή μεγαλύτερες, ενώ για τα πολυμερή είναι της τάξης του 1/10 από αυτό των μετάλλων ή των κεραμικών, άρα η επαφή είναι κύριο λόγο ελαστική εκτός από πολύ τραχείες επιφάνειες.

Πηγές της τριβής είναι κυρίως η συνάφεια, η παραμόρφωση και η ελαστική υστέρηση. Στα πολυμερή η υπεύθυνη συνάφεια προέρχεται από τις ασθενείς δυνάμεις συνοχής όπως van der Waals και δεσμούς υδρογόνου, οι οποίες είναι επίσης υπεύθυνες για τη συνοχή μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων στο υλικό όγκου.

Σύμφωνα με την ανάλυση της συνάφειας, η επιφανειακή τραχύτητα και το κανονικοποιημένο φορτίο επηρεάζουν το συντελεστή τριβής [4,17,19]. Για λείες επιφάνειες, ο συντελεστής τριβής μειώνει με το φορτίο. Η επίδραση του κανονικοποιημένου φορτίου και της επιφανειακής τραχύτητας στην τριβή φαίνονται στο Σχ.6.6, στο οποίο παρουσιάζονται οι τιμές του συντελεστή τριβής για λείο και τραχύ PMMA που ολισθαίνει σε όμοιο υλικό, σε συνάρτηση με το φορτίο. Για το λείο PMMA ο συντελεστής τριβής μειώνει με το φορτίο, ενώ για την περίπτωση της τραχείας επιφάνειας του PMMA, ο συντελεστής τριβής παραμένει σταθερός για μικρά φορτία και μειώνεται με αύξηση του φορτίου. Για τα πολυμερή κάτω από εφαρμοζόμενο φορτίο, παρατηρείται μεγάλη γενικά παραμόρφωση της τραχύτητας, οδηγώντας σε μια μεγάλη περιοχή επαφής της τραχύτητας, η οποία οδηγεί σε μείωση του συντελεστή τριβής με αύξηση του φορτίου [Steijn 1967].



Σχήμα 6.6. Συντελεστής τριβής συναρτήσεως του κάθετα επιβαλλόμενου φορτίου για δυο κυλίνδρους PMMA που ολισθαίνουν με επιφανειακή τραχύτητα που προκλήθηκε μέσω (α) τόννου και (β) ομαλής λείανσης [27].

Τα πολυμερή ανήκουν στην κατηγορία των ιξωδοελαστικών υλικών, επομένως η ταχύτητα ολίσθησης (χρόνος φόρτισης) έχει σημαντική επίδραση στην τριβή [17,26,28]. Για τα ιξωδοελαστικά υλικά η παραμόρφωση λόγω αύξησης της θερμοκρασίας ισοδυναμεί με μείωση της ταχύτητας ολίσθησης και αντίστροφα. Αυτή η ισοδυναμία του χρόνου και των επιδράσεων της θερμοκρασίας μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να ερμηνεύσει την τριβική συμπεριφορά συγκεκριμένων πολυμερικών υλικών.

Τα πολυμερή ρέουν εύκολα σε μέτριες πιέσεις και θερμοκρασίες. Επομένως, τα πολυμερή και τα σύνθετα πολυμερή χρησιμοποιούνται σε σχετικά χαμηλά φορτία, ταχύτητα και θερμοκρασίες, χαμηλότερες από αυτές για την περίπτωση των μετάλλων και κεραμικών. Τα πολυμερή γενικά παρουσιάζουν χαμηλή θερμική αγωγιμότητα, επομένως εμφανίζουν υψηλές διεπιφανειακές θερμοκρασίες. Οι διεπιφανειακές θερμοκρασίες που παράγονται κατά την ολίσθηση είναι συνάρτηση της κανονικοποιημένης πίεσης επί της ταχύτητας ολίσθησης ($P \cdot V$) < επομένως, τα πολυμερή και τα στερεά λιπαντικά κατατάσσονται σύμφωνα με ένα όριο του γινομένου $P \cdot V$. Πέρα από αυτό το όριο, τα

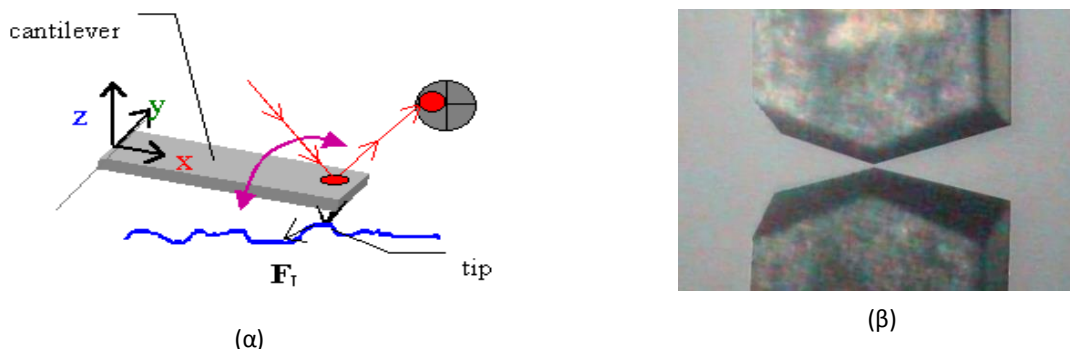
πολυμερή ξεκινούν τα τήκονται στη διεπιφάνεια ακόμα και σε συνήθεις θερμοκρασίες και ο ρυθμός φθοράς αυξάνει ραγδαία.

6.2 Νανοτριβολογία

Το πεδίο που επιτρέπει την πληροφόρηση και μελέτη των φαινομένων που συμβαίνουν στην *ατομική κλίμακα* και των *βασικών ιδιοτήτων των επιφανειών* που βρίσκονται σε κίνηση καλείται μοριακή τριβολογία ή **νανοτριβολογία**. Μέσω της νανοτριβολογίας επιτυγχάνεται η μελέτη των διεπιφανειακών φαινομένων σε μικρο/νανοδομές (MEMS, NEMS) και σε άλλες βιομηχανικές εφαρμογές. Επομένως, προσδιορίζονται με μεγάλη ακρίβεια οι επιφανειακές αλληλεπιδράσεις των υλικών και συστημάτων. Πέρα όμως από τα μικρο-συστήματα και νανο-διατάξεις δύνανται να μελετηθούν και μακροδομές προσφέροντας σημαντικές πληροφορίες για τα διεπιφανειακά φαινόμενα, ώστε να γεφυρωθεί το χάσμα μεταξύ επιστήμης και μηχανικής.

Συγκρίνοντας τις τεχνικές της μακροτριβολογίας με τη μικρο/νανοτριβολογία διαπιστώνεται ότι στη μακροτριβολογία, λόγω των μεγάλων φορτίων, η φθορά που προκαλείται στο προς μελέτη υλικό είναι αναπόφευκτη και προτιμάται κυρίως για τη μελέτη υλικών όγκου. Αντίθετα, με τη μικρο/νανοτριβολογική μελέτη των υλικών, λόγω των μικρών επιβαλλόμενων φορτίων (μg ή mg ή μN) και μικρής μάζας του υλικού επαφής (ακίδας, μg) με το προς μελέτη υλικό, δεν παρατηρείται φθορά στο υλικό, καθώς αλληλεπιδρούν μερικές μόνο ατομικές στοιβάδες, άρα μελετώνται κυρίως τα χαρακτηριστικά και οι ιδιότητες της επιφάνειας.

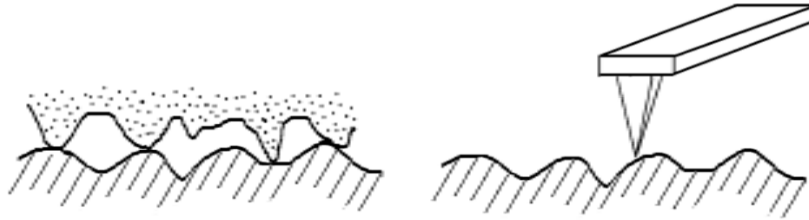
Τα εξαρτήματα που χρησιμοποιούνται στις μικρο/νανοδομές είναι πολύ ελαφριά και λειτουργούν κάτω από μικρά φορτία. Επομένως, η τριβή και η φθορά (στη νανοκλίμακα) κάτω από μικρά φορτία εξαρτώνται σημαντικά από τις αλληλεπιδράσεις της επιφάνειας (μερικές ατομικές στοιβάδες). Όπως φαίνεται στο Σχ. 6.7α η ακίδα επαφής έχει πολύ μικρή επιφάνεια με το προς μελέτη υλικό. Στο Σχ.6.7β φαίνεται σε μεγέθυνση μια ακίδα γεωμετρίας Berkovich με ακτίνα καμπυλότητας $\sim 120\text{nm}$.



Σχήμα 6.7. (α) Παρουσίαση ενός AFM και η ακίδα που έρχεται σε επαφή με την επιφάνεια του προς μελέτη υλικού και (β) ακίδα γεωμετρίας Berkovich με ακτίνα καμπυλότητας $\sim 120\text{nm}$.

Τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζει η νανοτριβολογία σχετίζονται με τον ακριβή ορισμό της τριβής στην ατομική κλίμακα διότι:

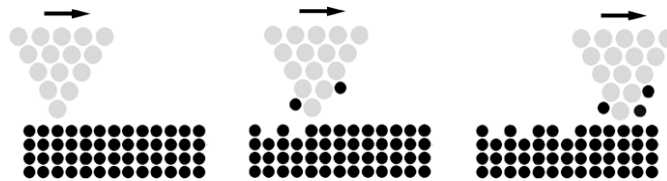
1. Ορίζεται με μεγαλύτερη ακρίβεια η μικρή επιφάνεια επαφής ακίδας και δείγματος σε σχέση με τα συμβατικά τριβολογικά πειράματα (Σχ.6.8)
2. Πραγματοποιείται πιο εύκολα σύγκριση με τα αποτελέσματα των ατομικών προσομοιώσεων, που στηρίζονται στη γεωμετρία των ατόμων.



Σχήμα 6.8. Συγκριτική αναπαράσταση της επιφάνειας επαφής σε τριβολογικό πείραμα και σε πείραμα νανοτριβολογίας.

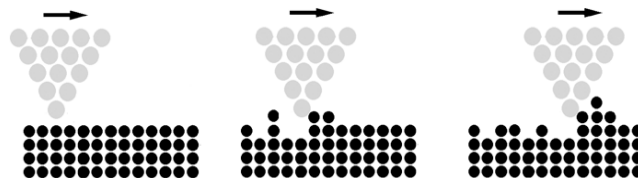
Κατά τα πειράματα νανοτριβολογίας όμως παρατηρείται φθορά σε ατομική κλίμακα στην επιφάνεια του προς μελέτη υλικού. Η φθορά κατά την οποία οι μηχανισμοί κίνησης αποκολλούν άτομα (ιοντικά ζευγάρια) από τις αρχικές τους θέσεις καλείται ρυθμός ατομικής φθοράς. Η ατομική φθορά χωρίζεται σε δυο κατηγορίες:

1. **Φθορά Συνάφειας** (adhesive wear), η οποία αναφέρεται στις περιπτώσεις κατά τις οποίες οι κάθετες δυνάμεις (van der Waals) είναι κυρίαρχες και τα άτομα μεταφέρονται από τη μια επιφάνεια στην άλλη (Σχ. 6.9).

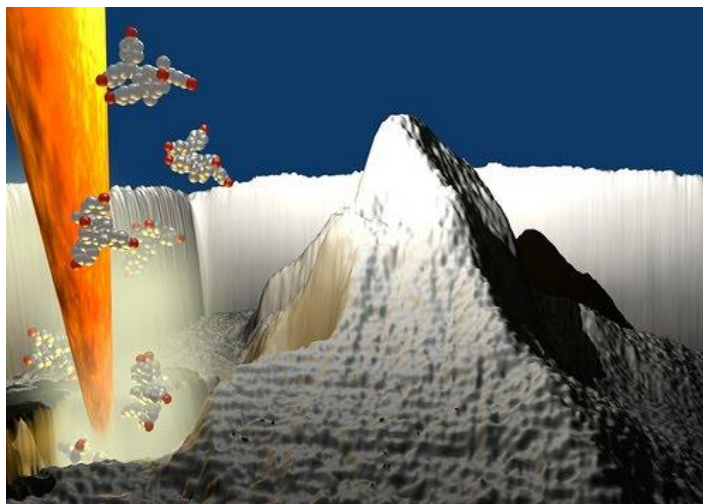


Σχήμα 6.9. Σχηματική αναπαράσταση της φθοράς συνάφειας κατά την οποία μεταφέρονται άτομα από το υλικό στην επιφάνεια της ακίδας.

2. **Φθορά Τριβής** (abrasive wear), η οποία αναφέρεται στις περιπτώσεις κατά τις οποίες οι διατμητικές δυνάμεις είναι κυρίαρχες, οδηγώντας στη μετακίνηση των ατόμων σε διπλανές θέσεις από την αρχική τους (Σχ. 6.10), δηλαδή δεν παρατηρείται μεταπήδηση των ατόμων από τη μια επιφάνεια στην άλλη.



Σχήμα 6.10. Σχηματική αναπαράσταση της φθοράς τριβής κατά την οποία μεταφέρονται άτομα του υλικού σε διπλανές θέσεις.



Σχήμα 6.11. Τρισδιάστατη παρουσίαση της φθοράς τριβής. Μέσω του φαινομένου επιτυγχάνεται η κατεργασία της επιφάνειας (nanopatterning).

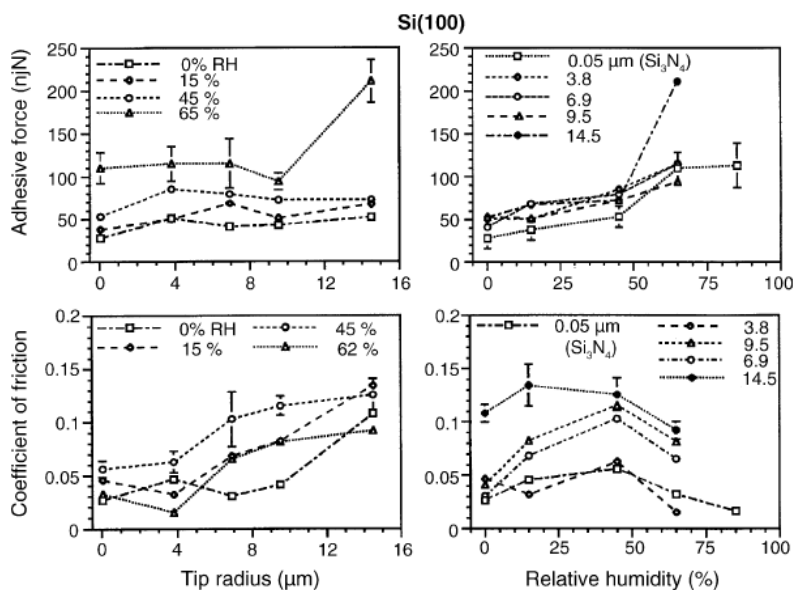
Στόχος της νανοτριβολογίας είναι η μελέτη συστημάτων (λεπτών υμενίων, επικαλύψεων, λιπαντικών πάνω σε υποστρώματα), των οποίων οι **δυνάμεις τριβής και συνάφειας** είναι μειωμένες.

6.2.1 Επίδραση της καμπυλότητας της ακίδας και της σχετικής υγρασίας στις ελκτικές δυνάμεις και στην τριβή

Η ακτίνα καμπυλότητας και η σχετική υγρασία επηρεάζουν τη συνάφεια, τις ελκτικές δυνάμεις και την τριβή για ξηρές ή/και επιφάνειες που έχουν λιπανθεί [29,30]. Στο Σχ.6.11 παρουσιάζεται η διαφοροποίηση των ελκτικών δυνάμεων που μετρήθηκαν για δείγμα Si(100) ως συνάρτηση της καμπυλότητας της ακίδας και του διαφορετικού ποσοστού σχετικής υγρασία [31]. Γενικά μια ακίδα καμπυλότητας 50 nm επιδεικνύει μικρότερες ελκτικές δυνάμεις σε υγρασία περιβάλλοντος σε σύγκριση με άλλες ακίδες μεγαλύτερης καμπυλότητας. Επομένως, για τις μικρο-ακίδες δεν υπάρχει έντονη διαφοροποίηση στις ελκτικές δυνάμεις συναρτήσει της καμπυλότητας τους μέχρι την υγρασία περιβάλλοντος. Οι ελκτικές δυνάμεις αυξάνονται καθώς η σχετική υγρασία αυξάνεται για όλες τις ακίδες [29].

Οι ελκτικές δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ της ακίδας και του δείγματος είναι κυρίως δυνάμεις van der Waals ή/και δημιουργία γεφυρών σύνδεση [6,32]. Η σχετική ένταση των δυνάμεων των δυο παραπάνω μορφών εξαρτάται από διάφορους παράγοντες συμπεριλαμβανομένου της απόστασης της ακίδας και της επιφάνειας του δείγματος, της σχετικής τραχύτητας, της υδροφοβικότητας τους και της σχετικής υγρασίας [33]. Για τις περισσότερο τραχείες επιφάνειες, η συνεισφορά των γεφυρών σύνδεσης κυριαρχεί από τα κανονικά μέχρι τα υψηλά ποσοστά υγρασίας, διότι ευνοείται η τριχοειδής συμπύκνωση των υδρατμών του περιβάλλοντος. Αν είναι παρόν αρκετό υγρό ώστε να σχηματισθούν γέφυρες, τότε η δύναμη που αναπτύσσεται μεγαλώνει όσο μεγαλώνει η καμπυλότητα της ακίδας (ανάλογα με την καμπυλότητα της ακίδας για μια σφαιρική ακίδα). Επιπλέον, αύξηση στην καμπυλότητα της ακίδας έχει αποτέλεσμα να υπάρχει μεγαλύτερη επιφάνεια επαφής, καταλήγοντας σε μεγαλύτερες τιμές των δυνάμεων van der Waals. Παρόλα αυτά, αν ληφθούν υπόψη οι νανοπεριοχές

στην ακίδα και στο δείγμα, τότε ο αριθμός των επαφών και των κοντινών σημείων επαφής, που δημιουργούν γέφυρες, αυξάνεται, καθώς αυξάνει η σχετική υγρασία καταλήγοντας σε υψηλές δυνάμεις γέφυρας. Από τα δεδομένα φαίνεται ότι η καμπυλότητα της ακίδας έχει μικρή επίδραση στις ελκτικές δυνάμεις σε χαμηλά ποσοστά υγρασίας, αλλά αυξάνονται με την καμπυλότητα της ακίδας και τη σχετική υγρασία για όλες τις ακίδες [31]. Αυτή η παρατήρηση οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το πάχος του υμενίου του υγρού που σχηματίζεται στην επιφάνεια του δείγματος σε χαμηλές υγρασίες, δεν είναι αρκετό για τη δημιουργία συνεχόμενων γεφυρών, ώστε να επιδράσουν στις ελκτικές δυνάμεις για την περίπτωση όλων των ακίδων.



Σχήμα 6.11. Ελκτικές δυνάμεις και συντελεστής τριβής συναρτήσει της καμπυλότητας της ακίδας και διαφορετικά ποσοστά σχετικής υγρασίας σε δείγμα Si(100) [29].

Στο Σχ.6.11 παρουσιάζεται επίσης η διαφοροποίηση του συντελεστή τριβής (coefficient of friction) συναρτήσει της καμπυλότητας της ακίδας για δεδομένη υγρασία και συναρτήσει της υγρασίας για δεδομένη καμπυλότητα ακίδας, που μετρήθηκε στο δείγμα Si(100). Παρατηρείται ότι για 0% σχετική υγρασία, ο συντελεστής τριβής είναι σχεδόν ίδιος για όλες τις καμπυλότητες ακίδας εκτός από την μεγάλη καμπυλότητα, που παρατηρείται μεγαλύτερος σε τιμή. Για όλες τις άλλες μελετώμενες σχετικές υγρασίες παρατηρείται ότι ο συντελεστής τριβής αυξάνει με την αύξηση της καμπυλότητας της ακίδας. Αύξηση στην τριβή με την καμπυλότητα της ακίδας σε χαμηλά με μέτρια ποσοστά υγρασίας, συμβαίνει λόγω της αυξημένης επιφάνειας επαφής (υψηλότερες δυνάμεις van der Waals) και των υψηλότερων τιμών διατμητικών δυνάμεων που απαιτούνται για τη μεγαλύτερη επιφάνεια επαφής. Σε υψηλότερα ποσοστά υγρασίας, αντίστοιχα με τα δεδομένα των ελκτικών δυνάμεων, παρατηρείται αύξηση του συντελεστή τριβής με την καμπυλότητα της ακίδας, λόγω της επιφάνειας επαφής και του φαινομένου γεφυρών. Σημειώνεται ότι με τα συστήματα AFM και SPM είναι δυνατόν η μέτρηση του συνδυαστικού φαινομένου της συνεισφοράς των δυνάμεων van der Waals και των δυνάμεων γέφυρας συναρτήσει της τριβής ή των ελκτικών δυνάμεων, παρόλα αυτά, είναι δύσκολος ο υπολογισμός της ξεχωριστής συνεισφοράς τους.

Από το Σχ.6.11 φαίνεται ότι ο συντελεστής τριβής αυξάνει με τη σχετική υγρασία με τη σχετική υγρασία περιβάλλοντος, πέρα από την οποία αρχίζει να μειώνεται. Η αρχική αύξηση του συντελεστή τριβής με την υγρασία, συμβαίνει λόγω της αύξησης του πάχους νερού στην επιφάνεια του δείγματος με την αύξηση της υγρασίας, η οποία δημιουργεί μεγαλύτερο αριθμό νανοπεριοχών σύνδεσης και οδηγεί σε μεγαλύτερη τριβή (μεγαλύτερες διατμητικές δυνάμεις). Παρόμοια μορφή αναμένεται και για μικρο-ακίδες για σχετική υγρασία μεγαλύτερη από 65%. Αυτή η συμπεριφορά οφείλεται στο γεγονός ότι σε υψηλότερα ποσοστά σχετικής υγρασίας, το προσροφημένο υμένιο νερού στην επιφάνεια χρησιμεύει ως λιπαντικό μεταξύ των δυο επιφανειών [31]. Επομένως, η διεπιφάνεια σε υψηλότερη υγρασία αλλάζει, καταλήγοντας σε μικρότερες διατμητικές τάσεις, άρα, σε μικρότερες δυνάμεις τριβής και συντελεστή τριβής.

6.2.2 Εξάρτηση της μετρούμενης κλίμακας στην τριβή

Οι τιμές του συντελεστή τριβής που υπολογίζονται στη νανοκλίμακα είναι γενικά μικρότερες από αυτές που υπολογίζονται στη μικρο- και μακρο-κλίμακα. Στον Πίνακα 6.3 παρατίθενται τιμές του συντελεστή τριβής στη νανοκλίμακα και στη μακροκλίμακα για διαφορετικά υλικά [34]. Οι διαφορές που παρατηρούνται οφείλονται σε τέσσερις διαφοροποιήσεις στις συνθήκες λειτουργία:

1. Οι τάσεις επαφής σε συνθήκες μέτρησης με AFM, παρόλο τη μικρή καμπυλότητα της ακίδας, γενικά δεν υπερβαίνουν τη σκληρότητα του δείγματος, οπότε περιορίζεται η πλαστική παραμόρφωση. Οι μέσες τάσεις επαφής στη μακροκλίμακα είναι γενικά μικρότερες από αυτές του AFM, όμως, ένας μεγάλος αριθμός περιοχών έρχονται σε επαφή, οι οποίες επιδέχονται μερική πλαστική παραμόρφωση.
2. Η σκληρότητα διείδυσης που μετράται για μικρές επιφάνειες επαφής και μικρά φορτία στις μελέτες της μικροκλίμακας, είναι μεγαλύτερη από τη μακροκλίμακα [35-37]. Έλλειψη πλαστικής παραμόρφωσης και οι βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες που μελετώνται μειώνουν το βαθμό φθοράς και τριβής που προσδιορίζεται.
3. Η μικρή επιφάνεια επαφής μειώνει τον αριθμό των εγκλωβισμένων στη διεπιφάνεια δείγματος ακίδας και επομένως μειώνεται η συσσώρευση ξένων σωματιδίων προσδίδοντας μεγαλύτερες τιμές στη δύναμη τριβής [35].
4. Ο συντελεστής τριβής αυξάνει με αύξηση της καμπυλότητας της ακίδας.

Σημειώνεται γενικά ότι σε υψηλότερα φορτία (με τάσεις επαφής που ξεπερνούν τη σκληρότητα του μαλακότερου υλικού), όπως αναμένεται, ο συντελεστής τριβής για μετρήσεις στη μικροκλίμακα αυξάνει έναντι των συγκριτικών τιμών που λαμβάνονται από τα δεδομένα της μακροκλίμακας. Επίσης, παρατηρείται αυξημένη καταστροφή της επιφάνειας. Σε υψηλά φορτία, η συσσωμάτωση υλικού στην ακίδα κατά την εγχάραξη συμβάλλει σημαντικά στη δύναμη τριβής. Βάσει αυτών των αποτελεσμάτων ο κανόνας του Amonton για την τριβή, ο οποίος δηλώνει ότι ο συντελεστής τριβής είναι ανεξάρτητος της εμφανούς επιφάνειας και του κάθετου φορτίου, δεν ισχύει για τις μετρήσεις στη μικροκλίμακα. Αυτά τα ευρήματα επίσης δηλώνουν ότι οι μικρο-διατάξεις που ολισθαίνουν κάτω από πολύ μικρά φορτία πρέπει να παρουσιάζουν πολύ μικρή τριβή και μηδενική σχεδόν φθορά [35].

Πίνακας 6.3: Δεδομένα επιφανειακής τραχύτητας και συντελεστή τριβής στη νανο- και μακρο-κλίμακα για διάφορα δείγματα στην ατμόσφαιρα [34].

Υλικό	Τραχύτητα (nm)	Συντελεστής τριβής στη νανοκλίμακα για ακίδα Si_3N_4^a	Συντελεστής τριβής στη μακροκλίμακα για ακίδα Si_3N_4^b
Graphite (HOPG)	0.09	0.006	0.1
Φυσικό διαμάντι	2.3	0.05	0.2
Si(100)	0.14	0.07	0.4

^a Καμπυλότητα ακίδας: 50nm, εύρος επιβαλλόμενου φορτίου: 10-100nN (0.027-5.3GPa) και ταχύτητα σάρωσης 0.5nm/s για επιφάνεια σάρωσης 1nm x 1nm.

^b Σφαίρα καμπυλότητας: 3mm, κάθετο φορτίο: 1N (0.074-1.0GPa) και μέση ταχύτητα ολίσθησης 0.8mm/s.

6.2.3 Εγχάραξη πολυμερών

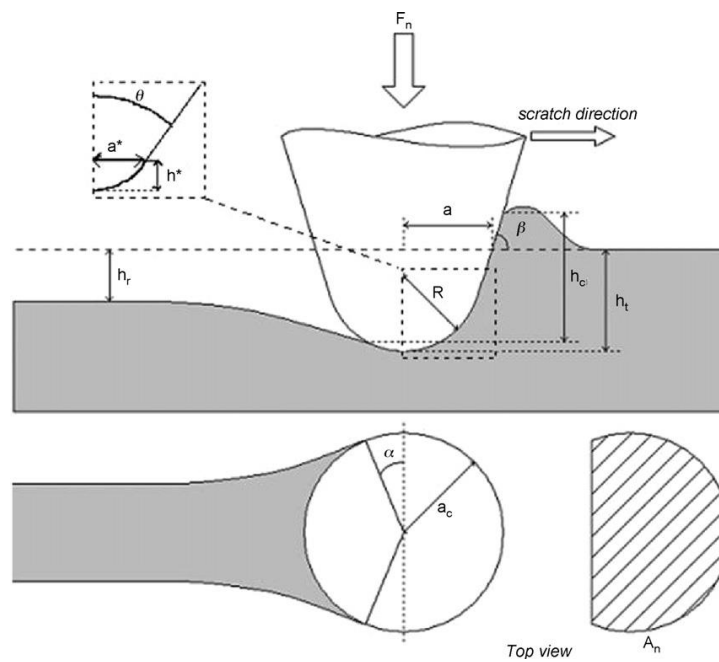
Τα πολυμερή λόγω των ιξωδοελαστικών και ιξωπλαστικών ιδιοτήτων τους είναι σχεδόν δύσκολο να εκτιμηθεί και να ποσοτικοποιηθεί η αντοχή τους σε εγχάραξη, διότι η συμπεριφορά τους εξαρτάται ισχυρά από τις συνθήκες φόρτισης (γεωμετρία επαφής, μέγιστο επιβαλλόμενο φορτίο, ρυθμός φόρτισης, ταχύτητα ολίσθησης, επιφανειακή τραχύτητα). Αυτή η εξάρτηση, κατά τη διάρκεια ενός πειράματος εγχάραξης, οδηγεί σε διαφορετικές συνθήκες παραμόρφωσης του εξεταζόμενου υλικού γύρω από την ακίδα [38]. Συνήθως παρατηρούνται φαινόμενα όπως ανασήκωμα (pile-up) ή βύθιση (sink-in) και ιξωδοελαστική επαναφορά στην περιοχή επαφής. Επομένως, σε διαφορετικές συνθήκες επαφής μεταξύ της ακίδας και της προς εξέταση επιφάνειας, παρατηρείται από πλήρως ελαστική, ελαστοπλαστική σε πλήρως πλαστική συμπεριφορά, όπως περιέγραψαν οι Gauthier et al. [39,40].

Μέχρι σήμερα δεν υπάρχει μια γενικά αναγνωρισμένη μέθοδο για την ποσοτικοποίηση της αντοχής σε εγχάραξη ή της φθοράς της επιφάνειας των πολυμερών. Υπάρχουν δυο βασικά εμπόδια για την ανάπτυξη και τη χρήση βασικών τεχνικών μέτρησης για τον καθορισμό της αντοχής σε φθορά. Η συσχέτιση μεταξύ των γνωρισμάτων της εμφάνισης και της επιφανειακής παραμόρφωσης ή ζημιάς, που συνδέονται με την εγχάραξη, είναι ελάχιστα κατανοητά [41]. Από την άλλη μεριά, ένα αναλυτικό μοντέλο απαιτείται για να προβλέψει τη γεωμετρία επαφής μεταξύ της ακίδας και της επιφάνειας, έτσι ώστε να εκτιμηθούν οι σχετικές παράμετροι από τις μηχανικές δοκιμές που διεξάγονται με συστήματα απεικόνισης, που συμπεριλαμβάνουν επίσης τεχνικές νανοδιείσδυσης και νανοεγχάραξης. Μέσω αυτού του μοντέλου θεωρητικά περιγράφεται πως η επιφάνεια ενός υλικού κυλάει/ρέει γύρω από την ακίδα διείσδυσης, λαμβάνοντας υπόψη την κανονική γεωμετρία επαφής, η οποία καθορίζεται από το κανονικό βάθος επαφής, h_c , και την αντίστοιχη καμπυλότητα επαφής α_c . Οι Gauthier et al. [42] μελέτησαν μερικές άμορφες πολυμερικές επιφάνειες και βρήκαν ότι υπάρχει άμεση σχέση μεταξύ της μηχανικής συμπεριφοράς και του υλικού κάτω από την ακίδα και συγκεκριμένοι παράμετροι χρησιμοποιούνται για να περιγράψουν τη γεωμετρία επαφής, όπως τη γωνία επαφής πίσω ή το φαινόμενο pile-up στο μπροστινό μέρος της επαφής.

Για την ποσοτικοποίηση της αντοχής σε εγχάραξη παράμετροι όπως η σκληρότητα εγχάραξης, η παράλληλη σκληρότητα, η δυναμική σκληρότητα ή η ενέργεια που αποθηκεύεται στην αυλάκωση, λαμβάνονται υπόψη από αρκετούς ερευνητές [43-46]. Οι παραπάνω παράμετροι είναι γνωστό ότι

χαρακτηρίζουν την ιξωδοπλαστική συμπεριφορά των πολυμερών. Στην πραγματικότητα όμως, δεν υπάρχει μια απλή μέθοδος για να προσδιοριστούν οι τιμές τους διότι οι περισσότερες διατάξεις μέτρησης της συμπεριφοράς των υλικών δεν λαμβάνουν υπόψη τους την πραγματική παραμόρφωση. Γενικά, η επιφάνεια επαφής μεταξύ της υπό μελέτη επιφάνειας και της ακίδας εκτιμάται από την απεικόνιση του αποτυπώματος της αυλάκωσης. Αυτή η έμμεση εκτίμηση περιλαμβάνει σφάλματα στον υπολογισμό των δεδομένων όπως στη μέση πίεση επαφής, p_m , το ρυθμό παραμόρφωσης, ϵ , ή τη μέση παραμόρφωση $\langle \epsilon \rangle$. Επιπλέον, η επαφή θεωρείται κυρίως πλήρως πλαστική και το επιβαλλόμενο φορτίο ότι δρα κυρίως στο μπροστινό μέρος της ακίδας. Αυτές οι εκτιμήσεις γενικά είναι αποδεχτές για μεταλλικές επιφάνειες ή/και υπόστρωμα PMMA για υψηλά κάθετα φορτία, για συγκεκριμένες θερμοκρασίες ή συγκεκριμένη ταχύτητα ολίσθησης κατά την εγχάραξη [38]. Παρόλα αυτά, σε πολλές περιπτώσεις, όπως τα λεπτά πολυμερικά φύλλα, μέσω αυτής της ανάλυσης η επιφάνεια επαφής A_n υποεκτιμάται, καταλήγοντας σε υπερεκτίμηση της πίεσης επαφής p_m και του ρυθμού παραμόρφωσης ϵ [39,40].

Γενικά οι δοκιμές νανοεγχάραξης χρησιμοποιούνται με επιτυχία για τον προσδιορισμό των κύριων παραμέτρων της αντίστασης σε φθορά των επιφανειών των υλικών. Οι δοκιμές εγχάραξης φαίνονται χρήσιμες για το χαρακτηρισμό των πολυμερικών υλικών κάτω από έναν αριθμό συνθηκών επαφής. Λαμβάνονται διαφορετικά αποτελέσματα όταν μεταβάλλεται η γεωμετρία της ακίδας, η ταχύτητα ολίσθησης, η θερμοκρασία και το κάθετο επιβαλλόμενο φορτίο [47]. Η χρήση διαφορετικής γεωμετρίας ακίδα είναι συνήθως απαραίτητη για να χαρακτηριστεί καλύτερα η έναρξη του φαινομένου θραύσης για ένα υλικό [38]. Η χρήση διαφορετικής καμπυλότητας ακίδα επιτρέπει για συγκεκριμένο βάθος διείσδυσης να τροποποιείται η γωνία επίθεσης β (attack angle), όπως φαίνεται και στο Σχ.6.12, η οποία συνδέεται με την εκτίμηση ($\alpha \ll R$) του λόγου α/R (με α την καμπυλότητα επαφής).



Σχήμα 6.12. Σχηματική αναπαράσταση της παραμόρφωσης ενός πολυμερούς κατά τη διάρκεια ενός πειράματος εγχάραξης [38].

Σε όλα τα πειράματα, ανεξάρτητα από τη φύση τους (σταθερό ή αυξανόμενο κάθετο φορτίο, με σταθερή ταχύτητα της ακίδας καθώς διεισδύει) μπορεί να περιγραφεί από τρία διαδοχικά βήματα στο ίδιο σημείο [47]:

1. Η κατατομή της επιφάνειας αρχικά καθορίζεται από μια δοκιμή εγχάραξης σε ένα σταθερό πολύ μικρό κάθετο φορτίο, η τραχύτητα και η κλίση της επιφάνειας λαμβάνονται υπόψη για τον υπολογισμό του βάθους διείσδυσης (prescan).
2. Πραγματοποιείται η δοκιμή εγχάραξης.
3. Η εναπομένουσα κατατομή της αυλάκωσης καθορίζεται από μια εγχάραξη με σταθερό και μικρό επιβαλλόμενο φορτίο (postscan).

Το κάθετο επιβαλλόμενο φορτίο κατά τα στάδια του prescan και postscan είναι πολύ μικρά, ώστε να αποφευχθεί οποιαδήποτε πλαστική παραμόρφωση, ιδιαίτερα στην περίπτωση μαλακών επιφανειών όπως των πολυμερών. Το βάθος διείσδυσης της ακίδας κατά τη δοκιμή καθορίζεται συγκρίνοντας την αρχική κατατομή (prescan) με την κάθετη θέση της ακίδας κατά τη δοκιμή εγχάραξης. Συγκρίνοντας με άλλες διατάξεις νανοεγχάραξης, δεν παρέχεται επιπλέον πληροφορία σε αυτά τα στάδια όπου το επιβαλλόμενο φορτίο είναι μικρό, παρά μόνο για τη διαδρομή εγχάραξης. Κατά το postscan επιτρέπεται ο προσδιορισμός της εναπομένουσας αυλάκωσης κατά την εγχάραξη, η μέτρηση του βάθους της εγχάραξης, το πλάτος και το ύψος του pile-up [47] σε συγκεκριμένη θέση της ακίδας κατά το πείραμα της εγχάραξης. Όμως, για πολυμερικές επιφάνειες που επιδεικνύουν μεγάλη ελαστική και μετά ιξωδοελαστική επαναφορά κατά τη φάση της αποφόρτισης, η μέτρηση της κάθετης τομής με την ίδια ακίδα που χρησιμοποιείται για την εγχάραξη, δίνει λάθος δεδομένα και εσφαλμένη πληροφορία για την πραγματική γεωμετρία επαφής.

Βιβλιογραφία

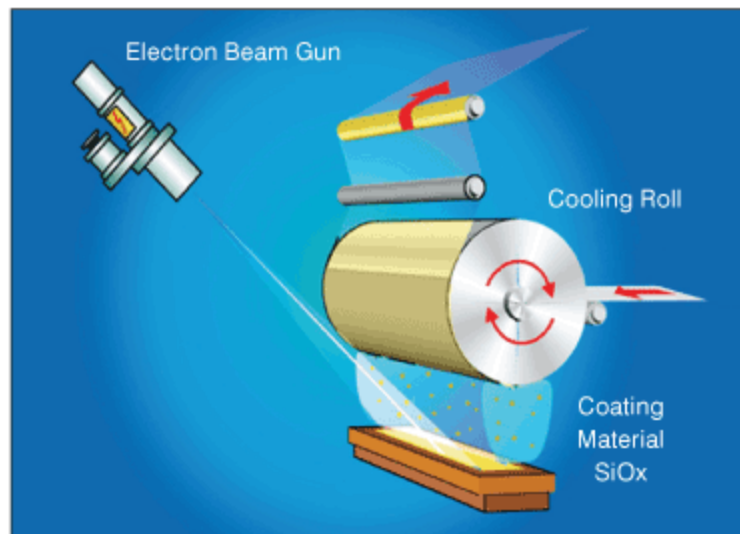
- [1] B. Bhushan, L.B. Shibley, Silicon Nitride Rolling Bearings for Extreme Operating Conditions, *ASLE Trans* 35 (1982) 628-639.
- [2] Anonymous, *Tribology of Ceramics*, Special Publications SP-23 and SP-24, STLE, Park Ridge, Illinois 1987.
- [3] S. Chandrasekar, B. Bhushan, Friction and Wear of Ceramics for Magnetic Recording Applications-Part I: A Review, *ASME J. Trib.* 112 (1990) 1-16.
- [4] B. Bhushan, B.K. Gupta, *Handbook of Tribology-Materials, Coatings and Surface Treatments*, McGraw-Hill, New York (1991); Reprinted with corrections, Krieger, Malabar, FL (1997).
- [5] S. Jahanmir (ed.) *Friction and Wear of Ceramics*, Marcel Dekker, New York 1994.
- [6] B. Bhushan, *Principles and Application of Tribology*, John Wiley & Sons, Canada 1999.
- [7] h. Ishigaki, I Kawaguchi, M. Iwasa, Y. Toibana, Friction and Wear of Hot Pressed Silicon Nitrides and Other Ceramics, In *Wear of Materials* (K.C. Ludema, ed.), pp.13-21, ASME, New York 1985.
- [8] T.A. Stolarski, *Tribology in Machine Design*, Heinemann Newnes, Oxford, UK 1990.
- [9] I.M. Hutchings, *Tribology: Friction and Wear of Engineering Materials*, CRC Press, Boca Raton, Florida 1972.
- [10] J.M. Cox, M.G. Gee, Hot Friction Testing of Ceramics, *Wear* 203-204 (1997) 404-417.
- [11] D. Tabor, Adhesion and Friction, In *Properties of Diamond* (J.E. Field, ed.), pp.325-348, Academic, New York, 1979.
- [12] M. Seal, The friction of Diamond, *Philos. Mag. A* 43 (1981) 587-594.
- [13] B. Samuels, J. Wilks, The Friction of Diamond Sliding on Diamond, *J. Mater. Sci.* 23 (1988) 2846-2864.
- [14] F.P. Bowden, J.E. Young, Friction of Clean Metals and the Influence of Adsorbed Films, *Proc. Roy. Soc. Lond. A* 208 (1951) 311-325.
- [15] S.V. Pepper, Effect of Electronic Structure of Diamond Surfaces on the Strength of Diamond-Metal Interface, *J. Vac. Sci. Technol.* 20 (1982) 643-647.
- [16] J.K. Lancaster, Friction and Wear, In *Polymer Science* (A.D. Jenkins, ed.), Vol.2, pp. 959-1046, North-Holland, Amsterdam, 1972.
- [17] E. Santner, H. Czichos, *Tribology of Polymers*, *Tribol. Int.* 22 (1989) 104-109.
- [18] B. Bhushan, F. Dashnaw, Material Study for Advanced Stern-Tube Bearings and Face Seals, *ASME J. Eng. Mat. and Tech.* 97 (1981) 258-287.
- [19] B. Bhushan, D.F. Wilcock, Frictional Behavior of Polymeric Compositions in Dry Sliding, *Proc. Seventh Leeds-Lyon Symp. in Tribology* (D. Dowson, C.M. Taylor, M. Godet, D. Berthe, ed.) pp. 103-113, IPC Business Press, Guildford, UK, 1981.
- [20] B. Bhushan, L.W. Winn, Material Study for Advanced Stern-Tube Lip Seals, *ASLE Trans.* 24 (1981) 398-409.
- [21] D.C. Crammer, Friction and Wear Properties of Monolithic Silicon-Based Ceramics, *J. Mater. Sci.* 20 (1985) 2029-2037.
- [22] R.H. Hannink, J. Murray, H Scott, Friction and Wear of Partially Stabilized Zirconia: Basic Science and Practical Applications, *Wear* 100 (1984) 355-366.
- [23] C.M. Pooley, D. Tabor, Friction and Molecular Structure: The Behavior of Some Thermoplastics, *Proc. Roy. Soc. Lond. A* 329 (1972) 251-274.
- [24] D. Tabor, The Hardness of Solids, *Proc. Int. Phys., F. Phys. in Technology* 1 (1970) 145-179.
- [25] D. Tabor, Indentation Hardness and its Measurement: Some Cautionary Comments, *Microindentation Techniques in Materials Science and Engineering* (P.J. Blau, B.R. Lawn, eds) pp. 129-159, ASTM, Philadelphia, 1986.
- [26] K.C. Ludema, D. Tabor, The Friction and Viscoelastic Properties of Polymeric Solids, *Wear* 9 (1966) 329-348.
- [27] J.F. Archard, Elastic Deformation and The Laws of Friction, *Proc. Roy. Soc. Lond. A* 243 (1957) 190-205.
- [28] B. Bhushan, *Tribology and Mechanics of Magnetic Storage Devices*, 2nd edition, Springer-Verlag, New York, 1996.
- [29] B. Bhushan, S. Sundararajan, Micro/nanoscale friction and wear mechanisms of thin films using atomic force and friction force microscopy, *Acta Mater.* 46 (1998) 3793-3804.
- [30] B. Bhushan, C. Dandavate, Thin-film friction and adhesion studies using atomic force microscopy, *J. Appl. Phys.* 87 (2000) 1201-1210.
- [31] B. Bhushan, Nanotribology and nanomechanics, *Wear* 259 (2005) 1507-1531.
- [32] B. Bhushan, *Introduction to Tribology*, Wiley, New York, 2002.
- [33] T. Stifter, O. Marti, B. Bhushan, Theoretical investigation of the distance dependence of capillary and van der Waals forces in scanning probe microscopy, *Phys. Rev. B* 62 (2000) 13667-13673.
- [34] J. Ruan, B. Bhushan, Atomic-scale friction measurements using friction force microscopy. Part I. General principles and new measurement techniques, *ASME J. Tribol.* 116 (1994) 378-388.

- [35] B. Bhushan, J.N. Israelachvili, U. Landman, Nanotribology: friction, wear and lubrication at the atomic-scale, *Nature* 374 (1995) 607–616.
- [36] B. Bhushan, V.N. Koinkar, Nanoindentation hardness measurements using atomic force microscopy, *Appl. Phys. Lett.* 64 (1994) 1653–1655.
- [37] B. Bhushan, A.V. Kulkarni, W. Bonin, J.T. Wyrobek, Nano/picoindentation measurement using a capacitance transducer system in atomic force microscopy, *Philos. Mag.* 74 (1996) 1117–1128.
- [38] H. Pelletier, C. Mendibide, A. Riche, Mechanical characterization of polymeric films using depth-sensing instrument: Correlation between viscoelastic-plastic properties and scratch resistance, *Progress in Organic Coatings* 62 (2008) 162–178.
- [39] C. Gauthier, R. Schirrer, *J. Mater. Sci.* 35 (9) (2000) 2121–2130.
- [40] C. Gauthier, S. Lafaye, R. Schirrer, *Tribol. Int.* 34 (2001) 469–479.
- [41] L. Lin, G.S. Blackman, R.R. Matheson, *Prog. Org. Coat.* 40 (2000) 85–91.
- [42] C. Gauthier, A.L. Duriez, Ch. Fond, R. Schirrer, *Tribol. Int.* 39 (2006) 88–98.
- [43] M. Wong, G.T. Lim, A. Moyse, J.N. Reddy, H.-J. Sue, *Wear* 256 (2004) 1214–1227.
- [44] L. Odini, PhD thesis, Ecole Centrale de Lyon, 1999.
- [45] P. Bertrand-Lamotte, PhD thesis, Ecole Centrale de Lyon, 2001.
- [46] J.A. Williams, *Tribol. Int.* 29 (1996) 675–694.
- [47] V. Jardret, P. Morel, *Prog. Org. Coat.* 48 (2003) 322–331.

Κεφάλαιο 7. Πειραματικό Μέρος

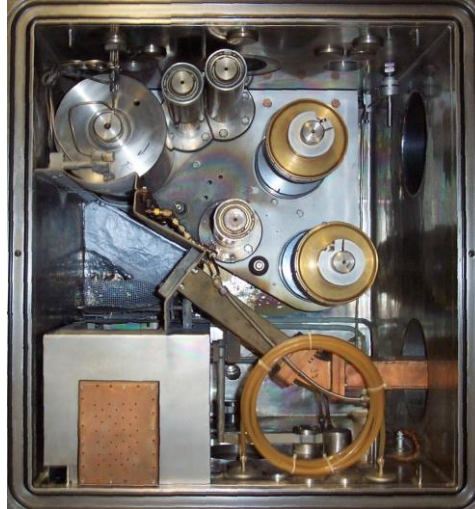
7.1 Διάταξη εργαστηριακής κλίμακας εναπόθεσης με δέσμη ηλεκτρονίων (electron beam coater) στο Fraunhofer IVV

Η διάταξη εναπόθεσης ηλεκτρονίων A260E/B1 εγκαταστάθηκε ως εργαστηριακή συσκευή επικαλύψεων και δύναται να πραγματοποιήσει εναπόθεση ατμών στοιβάδων μετάλλου, ημιαγωγού ή/και οξειδίου μετάλλου, στη μια επιφάνεια του δείγματος, μέσω της διεργασίας κύλισης (roll-to-roll process). Στο Σχ. 7.1 παρουσιάζεται ο τρόπος με τον οποίο το κανόνι δέσμης ηλεκτρονίων εναποθέτει υλικό στην επιφάνεια του κυλιόμενου φύλλου PET που περνάει από τη διάταξη.



Σχήμα 7.1. Σχηματική αναπαράσταση της εναπόθεσης υλικού στην επιφάνεια κυλιόμενου φύλλου.

Η διάταξη εναπόθεσης εργαστηριακής κλίμακας (Leybold optics GmbH, A260 E/B1) που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των υμενίων έχει τη δυνατότητα εναπόθεσης με ατμούς μετάλλων, ημιαγωγών και οξειδίων μετάλλων με τεχνική roll-to roll. Ο θάλαμος κενού είναι διαστάσεων 550X350mm. Η διάταξη είναι εξοπλισμένη με γεννήτρια μικροκυμάτων για την προεργασία με πλάσμα των δειγμάτων. Η μέγιστη ισχύς της γεννήτριας μικροκυμάτων είναι 2,7 kW. Για την προεργασία των δειγμάτων με πλάσμα μπορούν να χρησιμοποιηθούν διάφορα αέρια π.χ. O_2 , N_2 , NH_3 ή CO_2 , τα οποία ελέγχονται με ελεγκτές ροής με MKS PR 3000. Στο Σχ. 7.2 παρουσιάζεται το εσωτερικό του συστήματος εναπόθεσης. Το σύστημα αποτελείται από διάφορα μέρη που βοηθούν στην κύλιση (roll-to-roll process) των φύλλων PET, πάχους 12 μm , και την ταυτόχρονη εναπόθεση στοιβάδων SiO_x , με $x = 1.8$, ώστε να παρασκευαστεί υμένιο με τελικό πάχος 50 nm.



Σχήμα 7.2. Εσωτερικό του συστήματος κύλισης και εναπόθεσης υμενίων μέσω δέσμης ηλεκτρονίων. Το σύστημα εναπόθεσης βασίζεται σε εξαχνωτή δέσμης ηλεκτρονίων (electron beam evaporator) ειδικά σχεδιασμένο για την εξαχνωση μετάλλων και οξειδίων των μετάλλων. Ο εξαχνωτής ψύχεται με νερό. Ο ρυθμός εναπόθεσης καταγράφεται με Inficon αισθητήρα (η λειτουργία του βασίζεται σε ταλαντωτή κρυστάλλων). Τα τεχνικά χαρακτηριστικά του κανονιού δέσμης ηλεκτρονίων παρουσιάζεται στον Πίνακα 7.1 που ακολουθεί.

Πίνακας 7.1. Τεχνικά χαρακτηριστικά κανονιού δέσμης ηλεκτρονίων (e-beam gun) [1].

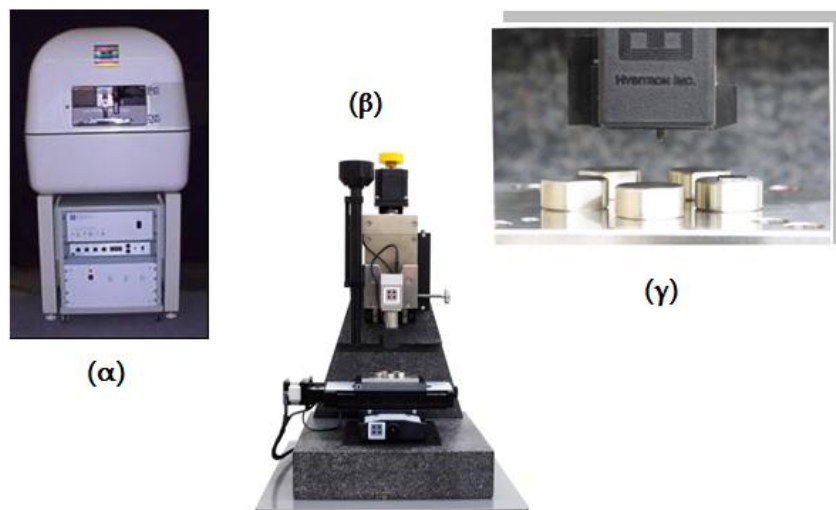
Ενέργεια δέσμης στα 10kV ενέργεια επιτάχυνσης	14 kW
Φορτίο καθόδου	7.5 V
Ένταση ρεύματος (max)	40 A
Κύρια αντανάκλαση με μόνιμο μαγνήτη	270°
Θάλαμος κενού	$< 8 * 10^{-4}$ eV

Η ταχύτητα άντλησης της τουρμπομοριακής αντλίας κενού του συστήματος (Turbovac 1000) είναι περίπου 1000 l/s (N_2). Η πίεση είναι 1.10^{-6} mbar ($>1.10^{-4}$ Pa) για 40 ώρες άντλησης. Η τυπική πίεση κατά την εναπόθεση είναι 1.10^{-4} mbar (1.10^{-2} Pa). Στο σύστημα έχουν τοποθετηθεί 6 κύλινδροι διαφορετικών διαμέτρων η κίνηση των οποίων ελέγχεται μέσω κινητήρα. Ο κύλινδρος εναπόθεσης ψύχεται με νερό στους -15 °C. Η εξωτερική διάμετρος του κυλίνδρου που τοποθετείται το PET για εναπόθεση είναι 280 mm ενώ το μήκος του εναποτιθέμενου φιλμ μπορεί να φτάσει τα 1000 m. [2].

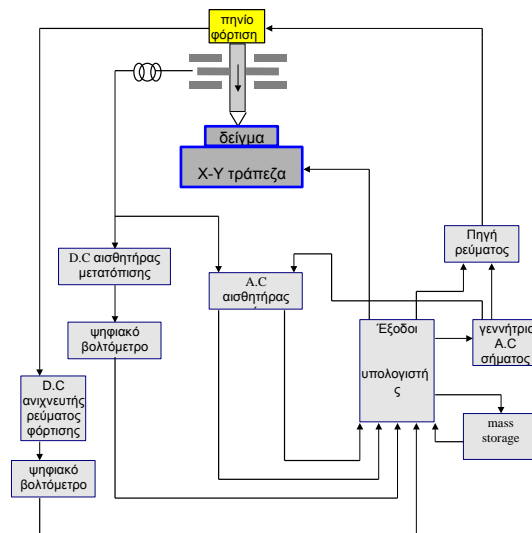
7.2 Πειραματική Διάταξη

Η διάταξη TriboLab® της Hysitron αποτελεί ένα σύγχρονο όργανο εκτέλεσης πειραμάτων διείδυσης και εγχάραξης. Βασικά χαρακτηριστικά του είναι η υψηλή διακριτική του ικανότητα στη μετατόπιση της ακίδας του εγχαράκτη (0.04 nm), ενώ το μέγιστο βάθος διείδυσης είναι 3 μm, και στο εφαρμοζόμενο φορτίο (1 nN) με μέγιστη τιμή φορτίου 10 mN.

Τα δείγματα τοποθετούνται σε ειδικές θέσεις (Σχ. 7.2) πάνω στην X-Y τράπεζα, η κίνηση της οποίας ελέγχεται από υπολογιστή. Μετακινώντας το δειγματοφορέα φέρεται η στήλη, στην οποία στηρίζεται ο εγχαράκτης, επάνω από το δείγμα. Εποπτεύεται η επιφάνεια του υλικού με μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Probe Microscopy – SPM, scan size 10-20 μm, scan rate 1-2 Hz) και επιλέγουμε τις θέσεις στις οποίες θα πραγματοποιηθεί η εγχάραξη.



Σχήμα 7.2. Διάταξη νανοσκληρομέτρησης (α) εξωτερικά, (β)εσωτερικά και (γ) ο δειγματοφορέας της διάταξης.

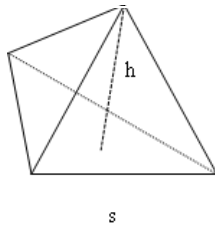


Σχήμα 7.3. Διάγραμμα του συστήματος εγχάραξης.

Η κίνηση του εγχαράκτη 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 διείδυσης 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.

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 αξιοποιούνται στον προσδιορισμό των μηχανικών ιδιοτήτων.

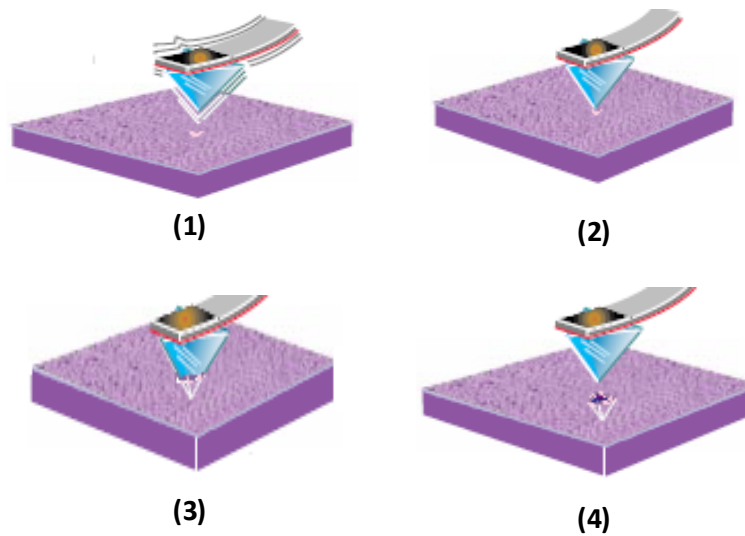
Ο εγχαράκτης είναι μία στήλη τοποθετημένη στο σώμα της διάταξης. Η ακίδα εγχάραξης βρίσκεται στο κάτω ελεύθερο άκρο του εγχαράκτη. Η ακίδα είναι ένα διαμάντι με γεωμετρία Berkovich (πυραμίδα τριών επιπέδων). Τα γεωμετρικά της χαρακτηριστικά είναι τα ακόλουθα:



- $S / h = 7.5315$
- Προβαλλόμενη Επιφάνεια $A: A = f(h)$
- Γωνία Κεντρικού Άξονα 65.3°
- Ισοδύναμη Κωνική Γωνία 70.32°
- Ακτίνα Επαφής N/A
- Καμπυλότητα: $\sim 120 \text{ nm}$

Σχήμα 7.4. Χαρακτηριστικά του χρησιμοποιούμενου εγχαράκτη γεωμετρίας Berkovich.

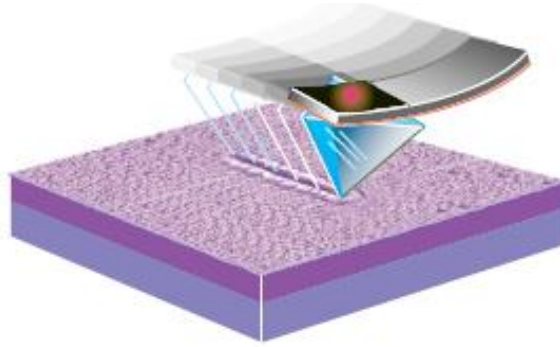
Πρέπει να αναφερθεί ότι στη στήλη του εγχαράκτη είναι δυνατή η τοποθέτηση ακίδας διαφορετικής γεωμετρίας από εκείνη της Berkovich, όπως Vickers, cube corner, σφαιρική κ.ά., ανάλογα με το είδος του προς μέτρηση υλικού. Επίσης, το όργανο υπολογίζει την μετατόπιση που οφείλεται σε θερμικά φαινόμενα κατά τη διάρκεια του πειράματος. Στο Σχ. 7.5 που ακολουθεί παρουσιάζονται τα βήματα που πραγματοποιούνται κατά τη νανοσκληρομέτρηση.



Σχήμα 7.5. Σχηματική παρουσίαση των βημάτων που εκτελούνται κατά το πείραμα της νανοσκληρομέτρησης.

Παράλληλα, με τη διάταξη TriboLab® δύναται να πραγματοποιηθούν πειράματα νανοεγχάραξης (nanoscratch test). Η νανοεγχάραξη είναι ένα ευπροσάρμοστο εργαλείο για την ανάλυση των ιδιοτήτων λεπτών υμενίων και υλικών όγκου. Με την νανοεγχάραξη παρέχεται η δυνατότητα μελέτης των μηχανισμών παραμόρφωσης και θραύσης, οι οποίοι δεν είναι δυνατόν να παρατηρηθούν με τις κλασικές τεχνικές διείδυσης. Η νανοεγχάραξη πραγματοποιείται με εφαρμογή κάθετου φορτίου (normal load - L_N) με ελεγχόμενο τρόπο, καθώς μετράται η δύναμη που απαιτείται για να κινηθεί η ακίδα πλάγια στο δείγμα. Με επιλογή κατάλληλου κάθετου φορτίου και πρότυπης πλάγιας μετατόπισης (scratch path), διαφορετικού τύπου πειράματα μπορούν να πραγματοποιηθούν. Το μέγιστο μήκος της πλάγιας διαδρομής της ακίδας για τη συγκεκριμένη διάταξη είναι 70 μm . Η φθορά που προκαλείται από αυτού του είδους τα πειράματα παρατηρείται μέσω του ενσωματωμένου SPM συστήματος της διάταξης.

Αρκετά πειράματα μπορούν να πραγματοποιηθούν με τη χρήση της νανοεγχάραξης, αλλά απαιτείται η δημιουργία κατάλληλων συναρτήσεων φορτίου. Με το λειτουργικό λογισμικό μπορεί να προσδιοριστεί το εφαρμοζόμενο φορτίο και η πλάγια μετατόπιση κατά μήκος της επιφάνειας του δείγματος. Με ένα πέρασμα εγχάραξης, με καθορισμένο το κάθετο φορτίο, μπορεί να προσδιοριστεί το κρίσιμο φορτίο, η συνάφεια του υμενίου με το υπόστρωμα κ.ά.. Εναλλακτικά, με το λογισμικό μπορούν να παραχθούν επαναλαμβανόμενα περάσματα εγχάραξης πάνω από την επιφάνεια του δείγματος με καθορισμένο το κάθετο φορτίο, ώστε να προσομοιαστούν με πειράματα φθοράς. Τα δεδομένα νανοεγχάραξης, σε συνδυασμό με την επιτόπου απεικόνιση, παρέχουν ένα πλούτο πληροφοριών που αφορούν τη συμπεριφορά των προς μελέτη υλικών, κάτω από ταυτόχρονες κάθετες και πλάγιες τάσεις. Στο Σχ. 7.6 που ακολουθεί παρουσιάζεται η κάθετη και πλάγια κίνηση της ακίδας πάνω στην επιφάνεια του προς εξέταση δείγματος.



Σχήμα 7.6. Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διαδικασίας της νανοεγχάραξης.

7.3 Πειραματική Διαδικασία

Νανοσκληρομέτρηση

Για τον προσδιορισμό των νανομηχανικών ιδιοτήτων των δειγμάτων πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις σε διάφορα εφαρμοζόμενα φορτία. Ο ρυθμός κάθε κύκλου φόρτισης ορίστηκε στο 1 $\mu\text{N/s}$. Στο μέγιστο φορτίο ρυθμίστηκε η διατήρηση σε αυτό στα 5 s, ώστε να υπάρχει χρόνος για να επιστρέψει πλήρως το πολυμερές (PET) σε πλήρη επαφή με την ακίδα. Η συνάρτηση επιφάνειας επαφής $A_C = f(h_C)$ της ακίδας εγχάραξης, καθώς και η ακαμψία του οργάνου, προσδιορίστηκε πριν την έναρξη κάθε σειράς μετρήσεων μέσω της διαδικασίας βαθμονόμησης που περιλαμβάνεται στο λογισμικό της διάταξης.

Η διαδικασία βαθμονόμησης πραγματοποιείται σε ισότροπο υλικό με γνωστές ιδιότητες (fused silica). Πιο συγκεκριμένα, λαμβάνονται διάφορες μετρήσεις (180 διεισδύσεις σε 60 διαφορετικές θέσεις του υλικού) [3,4]. Αφού στα μεγαλύτερα βάθη η επίδραση της καμπυλότητας της ακίδας είναι αμελητέα, η επιφάνεια επαφής μπορεί να προσδιοριστεί με αρκετή ακρίβεια από τη σχέση $A_C = 24,5h_C^2$. Θεωρώντας ισότροπο το υλικό ο προσδιορισμός της ακαμψίας του οργάνου μπορεί να γίνει μέσω της σχέσης:

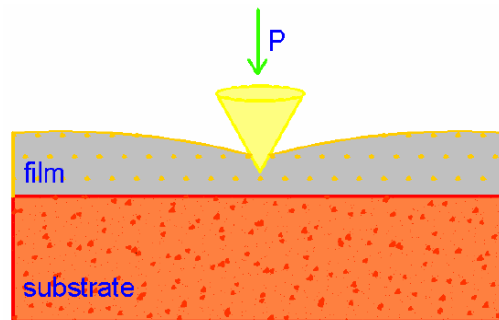
$$C - C_f = \frac{\sqrt{\pi}}{2E_r} \frac{1}{\sqrt{A}} \quad \text{Εξίσωση 7.1}$$

Η καμπύλη $C - C_f$ ως προς $A^{-1/2}$ θα πρέπει να τέμνει τους άξονες στην αρχή τους. Έτσι, η τιμή της ακαμψίας προσδιορίζεται από την απαίτηση η ευθεία αυτή να περνάει από το σημείο (0,0).

Γνωρίζοντας την τιμή του C_f υπολογίζεται, στη συνέχεια, η επιφάνεια επαφής για κάθε διείσδυση του εγχάρακτη στο πρότυπο ισότροπο δείγμα από την Εξ. 7.2. Ο προσδιορισμός της συνάρτησης της επιφάνειας επαφής πραγματοποιείται μέσω προσαρμογής των πειραματικών τιμών της επιφάνειας A και του βάθους διείσδυσης h_C που μετράει η διάταξη. Η εξίσωση προσαρμογής είναι η παρακάτω:

$$A(h_C) = 24,5h_C^2 + C_1h_C + C_2h_C^{1/2} + C_3h_C^{1/4} + \dots + C_8h_C^{1/128} \quad \text{Εξίσωση 7.2}$$

Ο πρώτος όρος περιγράφει την τέλεια γεωμετρία της Berkovich και οι υπόλοιποι την απόκλιση της χρησιμοποιούμενης ακίδας από την τέλεια γεωμετρία εξαιτίας της κυρτότητας που παρουσιάζει η ακμή της.



Σχήμα 7.8. Σχηματική απεικόνιση του πειράματος νανοσκληρομέτρησης λεπτού υμενίου πάνω σε υπόστρωμα.

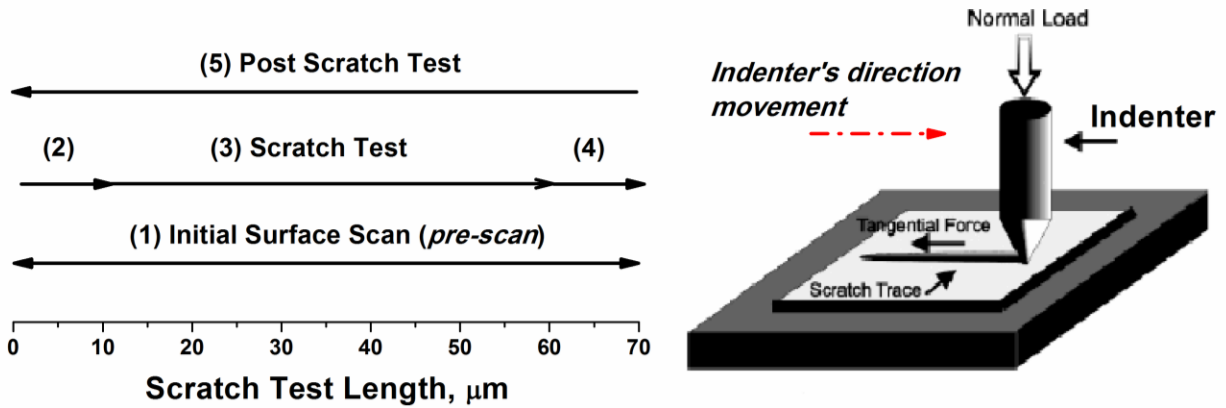
Νανοεγχάραξη

Η νανοεγχάραξη αποτελεί ένα χρήσιμο εργαλείο για την ανάλυση τόσο των λεπτών υμενίων όσο και των υλικών όγκου (bulk). Η νανοεγχάραξη παρέχει τις δυνατότητες μελέτης των τρόπων παραμόρφωσης και θραύσης, που δεν είναι εύκολο να προσδιοριστούν με τις τυπικές τεχνικές διεύθυνσης. Κατά τη νανοεγχάραξη επιβάλλεται ένα κάθετο φορτίο με ελεγχόμενο τρόπο, ενώ παράλληλα μετρίεται η απαιτούμενη δύναμη κίνησης της ακίδας πλάγια κατά μήκος του δείγματος. Με επιλογή του κατάλληλου εφαρμοζόμενου κάθετου φορτίου και πλάγιας μετατόπισης (μήκος μονοπατιού-scratch path), διαφορετικού τύπου δοκιμές μπορούν να εφαρμοστούν. Η παραμόρφωση που πραγματοποιείται στο δείγμα από την πειραματική δοκιμή μπορεί να παρατηρηθεί με οπτικό μικροσκόπιο ή με χρήση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (Scanning Probe Microscopy-SPM), η οποία δίνει αποτελέσματα απευθείας μετά τη δοκιμή και έχει ανάλυση στη νανοκλίμακα. Η νανοεγχάραξη μπορεί να χρησιμοποιηθεί για πληθώρα δοκιμών, επομένως απαιτείται η χρήση ενός πολυλειτουργικού λογισμικού που θα δίνει τη δυνατότητα παραγωγής διαφορετικών πειραματικών δοκιμών ανάλογα με το εφαρμοζόμενο φορτίο. Με το εφαρμοζόμενο λογισμικό μπορεί να προσδιοριστεί η κάθετη δύναμη και η πλάγια μετατόπιση κατά μήκος της επιφάνειας του δείγματος. Μια εγχάραξη με καθορισμένο το κάθετο φορτίο είναι χρήσιμη για να προσδιοριστούν διάφορα χαρακτηριστικά ή φαινόμενα όπως, το κρίσιμο φορτίο, η συνάφεια του υμενίου με το υπόστρωμα και η μελέτη αποκόλλησης-καταστροφής του.

Διαφορετικά, το λογισμικό μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να παραχθούν πειραματικές δοκιμές κατά τις οποίες πραγματοποιούνται επαναλαμβανόμενες εγχάραξεις στην επιφάνεια του δείγματος με καθορισμένο κάθετο φορτίο, επομένως δύναται να αναπαραστήσει μια δοκιμή φθοράς. Τα δεδομένα της νανοεγχάραξης, σε συνδυασμό με *in situ* απεικόνιση, παρέχει πλήθος πληροφορίας που αφορούν στην αντίδραση του υλικού όταν υπόκειται ταυτόχρονα σε κάθετη και πλάγια τάση.

Κατά την πειραματική διαδικασία της νανοεγχάραξης περιλαμβάνονται τρεις κύριες διεργασίες. Αρχικά, λαμβάνει χώρα μια πρώτη σάρωση της επιφάνειας με ένα μικρό εφαρμοζόμενο φορτίο (1 μN). Στη συνέχεια, η ακίδα διεισδύει και χαράσσει την επιφάνεια κάτω από ένα συγκεκριμένο φορτίο ώστε να γίνει η εγχάραξη. Τα κάθετα φορτία που εφαρμόστηκαν κατά τη συγκεκριμένη πειραματική διαδικασία ήταν: 35, 50, και 150 μN ενώ η ταχύτητα της πλάγιας κίνησης της ακίδας ορίστηκε στις: 0.05, 0.2, 1 και 2 μm/s.

Το μήκος της διαδρομής εγχάραξης που μελετήθηκαν ήταν 10 μm . Τέλος, πραγματοποιείται σάρωση της επιφάνειας μετά την εγχάραξη (post-scan) κάτω από ένα μικρό φορτίο όπως και στην αρχική σάρωση, ώστε να προσδιοριστεί η ελαστική επαναφορά ή παραμόρφωση του προς μελέτη δείγματος. Στο Σχ. 7.9 παρουσιάζονται σχηματικά τα στάδια πραγματοποίησης ενός πειράματος νανοεγχάραξης.



Σχήμα 7.9. Σχηματικό διάγραμμα των διαφορετικών σταδίων που λαμβάνουν χώρα για μια τυπική δοκιμή εγχάραξης.

Βιβλιογραφία

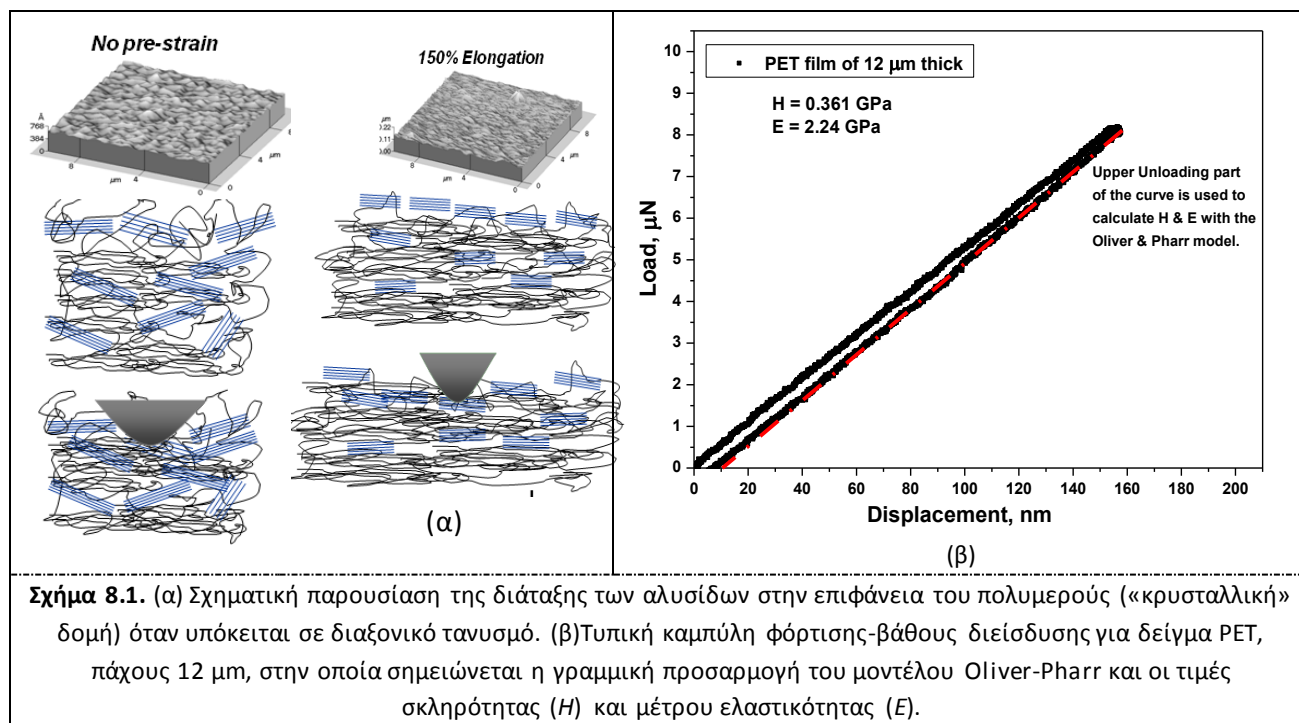
- [1] Datenblatt von Leybold Optics: “LAB Family”
- [2] L. Bermannová, (2006). On line control of transparent inorganic layers deposited on polymeric substrate by phase modulated spectroscopic ellipsometry, PhD Thesis, Technische Universität München].
- [3] C.A. Charitidis, Nanomechanical and nanotribological properties of carbon-based thin films: A review, *Refract. Met. Har. Mater.* 28:1 (2010) 51-70.
- [4] A.N. Chamos, C.A. Charitidis, A. Skarmoutsou, Sp.G. Pantelakis, *Fatigue Fract Engng Mater Struct* 33:4 (2010) 252–265.

Κεφάλαιο 8. Ανάλυση Πειραματικών Δεδομένων

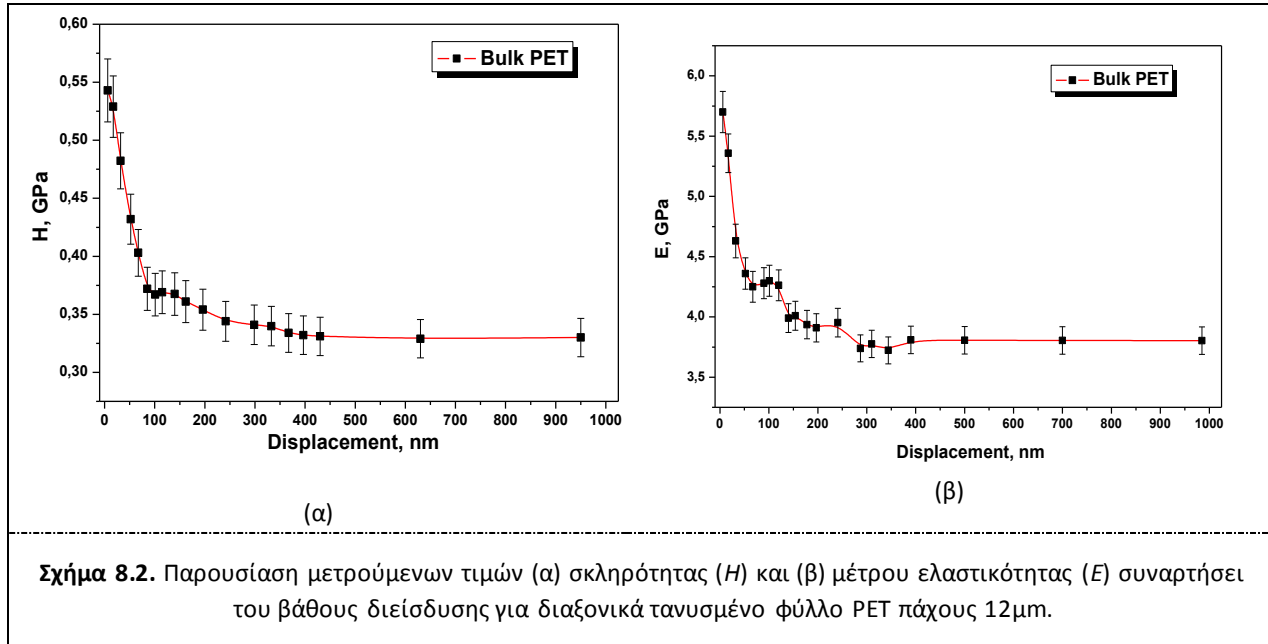
8.1 Δεδομένα Νανοδιείσδυσης – Νανοσκληρομέτρησης

8.1.1 Νανομηχανικές ιδιότητες φύλλων PET

Τα δείγματα PET που μελετήθηκαν (πάχος 12 μm) είχαν υποστεί διαξονικό τανυσμό. Ο διαξονικός τανυσμός έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία μιας «κρυσταλλικής» δομής στο φύλλο PET, δηλαδή παρατηρείται προσανατολισμός των αλυσίδων του πολυμερούς, η οποία είναι πιο έντονη για μια επιφανειακή περιοχή (στοιβάδα). Όπως έχει αναφερθεί στο Κεφάλαιο 4, ο τανυσμός των πολυμερικών φύλλων PET οδηγεί σε αύξηση των μηχανικών ιδιοτήτων που μετρώνται στην επιφάνεια των φύλλων αλλά και στο υλικό όγκου. Στο Σχ. 8.1α παρουσιάζεται ο προσανατολισμός των αλυσίδων πολυμερούς στην επιφάνεια του PET («κρυσταλλική» δομή) ύστερα από διαξονικό τανυσμό. Κατά την πειραματική διαδικασία πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις νανοσκληρομέτρησης κατά τις οποίες λαμβάνονται καμπύλες φόρτισης-αποφόρτισης, δηλαδή καμπύλες φορτίου συναρτήσει με το βάθος διείσδυσης. Από τις καμπύλες, όπως έχει ήδη αναλυθεί στο Κεφ. 5, και μέσω του μοντέλου Oliver-Pharr [1] λαμβάνονται δεδομένα σκληρότητας (H), μέτρου ελαστικότητας (E) και ακαμψίας της επιφάνειας (S), από το άνω τμήμα της καμπύλης αποφόρτισης. Σε αυτό το τμήμα μπορεί να πραγματοποιηθεί γραμμική προσαρμογή των δεδομένων διότι ισχύει η ελαστική επαναφορά των υλικών. Από την παρατήρηση των καμπύλων φορτίου – βάθους διείσδυσης μπορούν να εξαχθούν ποιοτικά συμπεράσματα για τη μηχανική συμπεριφορά των υπό μελέτη δειγμάτων. Αρχικά, μελετώνται φύλλα PET με πάχος 12 μm , στα οποία παρατηρήθηκε ότι το υλικό παρουσιάζει ελαστική συμπεριφορά, δηλαδή οι καμπύλες φόρτισης και αποφόρτισης ταυτίζονται σχεδόν απόλυτα για κάθε επιβαλλόμενη δύναμη (Σχ. 8.1β).

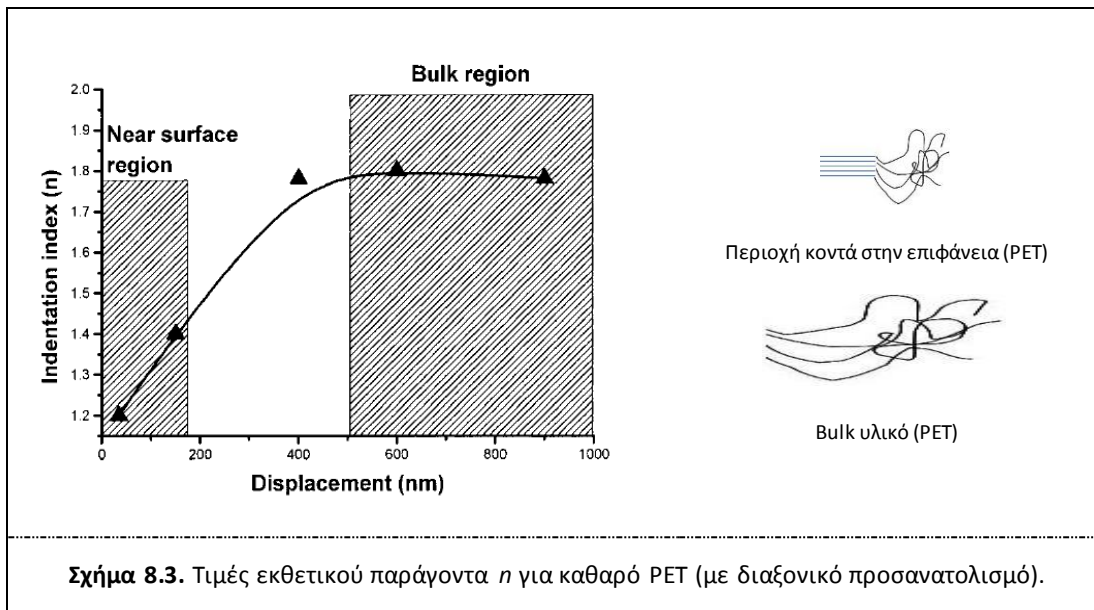


Πειράματα νανοσκληρομέτρησης πραγματοποιήθηκαν στο δείγμα PET μέχρι βάθους 1000 nm (1 μ m) για διάφορα επιβαλλόμενα φορτία. Σε κάθε φορτίο πραγματοποιήθηκαν από 10 επαναλήψεις για να εξαχθεί ο μέσος όρος των τιμών H και E . Τα εξαγόμενα αποτελέσματα H και E συναρτήσει του βάθους διείσδυσης παρουσιάζονται στο Σχ. 8.2. Στο Σχ. 8.2 παρατηρείται ότι στην επιφάνεια του δείγματος οι τιμές H και E είναι αυξημένες 0.54 GPa και 5.7 GPa, αντίστοιχα. Καθώς η ακίδα μέτρησης διεισδύει στο δείγμα οι μετρούμενες τιμές H και E μειώνονται και στη συνέχεια σταθεροποιούνται στα 0.33 GPa και 3.5 GPa, αντίστοιχα. Οι μετρούμενες τιμές συμφωνούν με αυτές που αναφέρονται στη βιβλιογραφία [2-6].



Η εφαρμογή της τεχνικής της νανοσκληρομέτρησης σε πολυμερικά υλικά έχει ορισμένες δυσκολίες. Γενικά, οι τιμές του μέτρου ελαστικότητας (Elastic modulus- E) τείνουν να αυξάνονται όσο το βάθος διείσδυσης μειώνεται. Για πολλά υλικά το E της επιφάνειας είναι μεγαλύτερο από το αντίστοιχο του υλικού όγκου. Στην περίπτωση των πολυμερών η μεταβολή στο E μπορεί να οφείλεται σε διαφορές στη μικροδομή, «κρυσταλλική» μορφολογία, ανισοτροπία, μοριακό βάρος, πυκνότητα σταυροδεσμών/ μέσου διασταύρωσης κ.λ.π.. Συμπερασματικά, η σύγκριση των μέτρων ελαστικότητας των πολυμερών πρέπει να αφορά δείγματα με παρόμοια χημική δομή, μοριακό βάρος και διαδικασία παρασκευής. Από το Σχ. 8.2 α&β προσδιορίζεται ότι σε μικρά βάθη διείσδυσης (μέχρι 50nm) που οι τιμές H και E είναι αυξημένες ισχύουν διαφορετικά χαρακτηριστικά στη μηχανική συμπεριφορά του υλικού. Στην επιφάνεια του υλικού πιστεύεται ότι υπάρχει μια μοριακή στοιβάδα του πολυμερούς που παρουσιάζει διαφορετική μοριακή κινητικότητα από το υλικό όγκου, δηλαδή, η μοριακή στοιβάδα της επιφάνειας έχει διαφορετική μοριακή δομή από αυτή του υλικού όγκου, μεγαλύτερη πυκνότητα διασταυρώσεων πλέγματος από τις πιο μεγάλης βάθους στοιβάδες και επομένως περιορισμένη επιφανειακή μοριακή κινητικότητα [7]. Εν κατακλείδι, η μέθοδος της νανοδιείσδυσης μπορεί να βοηθήσει στη διάκριση μεταξύ της συμπεριφοράς της επιφάνειας και του υλικού όγκου.

Οι Charitidis et al. [2] πραγματοποίησαν πειράματα νανοσκληρομέτρησης σε μεμβράνες PET (χωρίς επικάλυψη SiO_x). Οι τιμές της σκληρότητας και του μέτρου ελαστικότητας βρέθηκαν αυξημένες στην επιφάνεια / επιφανειακή περιοχή (1.5 και 8.5 GPa αντίστοιχα), ενώ για μεγαλύτερα βάθη διείδυσης η σκληρότητα και το μέτρο ελαστικότητας αντιπροσωπεύουν τις τιμές για PET όγκου (0.4 και 3.5 GPa, αντίστοιχα). Μια διαφορετική προσέγγιση είναι με προσαρμογή του εκθετικού νόμου στην καμπύλη φόρτισης ($n \sim 1.2 - 1.80$, για επιφάνεια και υλικό όγκου, αντίστοιχα). Αυτή η διαφορά στον εκθετικό παράγοντα μπορεί να οφείλεται σε ιξωδοελαστικά φαινόμενα (τα ιξωδοελαστικά φαινόμενα εξαρτώνται άμεσα από το ρυθμό φόρτισης) ή διαφορές στο προφίλ της κρυσταλλικότητας ανάλογα με το βάθος διείδυσης (η επιφάνεια παρουσιάζει υψηλά ποσοστά κρυσταλλικότητας σε σχέση με το υπόλοιπο bulk καθαρό υλικό λόγω διαξονικού τανυσμού, Σχ. 8.3). Παρόμοια αποτελέσματα για τον εκθετικό παράγοντα n προσδιορίστηκαν και από τους Ion et al. [8], όπου δείχθηκε ότι για την επιφάνεια οι τιμές του n είναι μικρότερες ενώ έχουν την τάση να αυξάνονται για τανυσμένα φύλλα PET. Έχει προταθεί ότι τα τανυζόμενα φύλλα PET στην επιφάνεια τους είναι πιο «κρυσταλλικά» (μεγαλύτερη διάταξη και προσανατολισμό των πολυμερικών αλυσίδων) από ότι το υλικό όγκου [9], λόγω του επιβαλλόμενου προσανατολισμού και της θερμοκρασίας ανόπτησης.

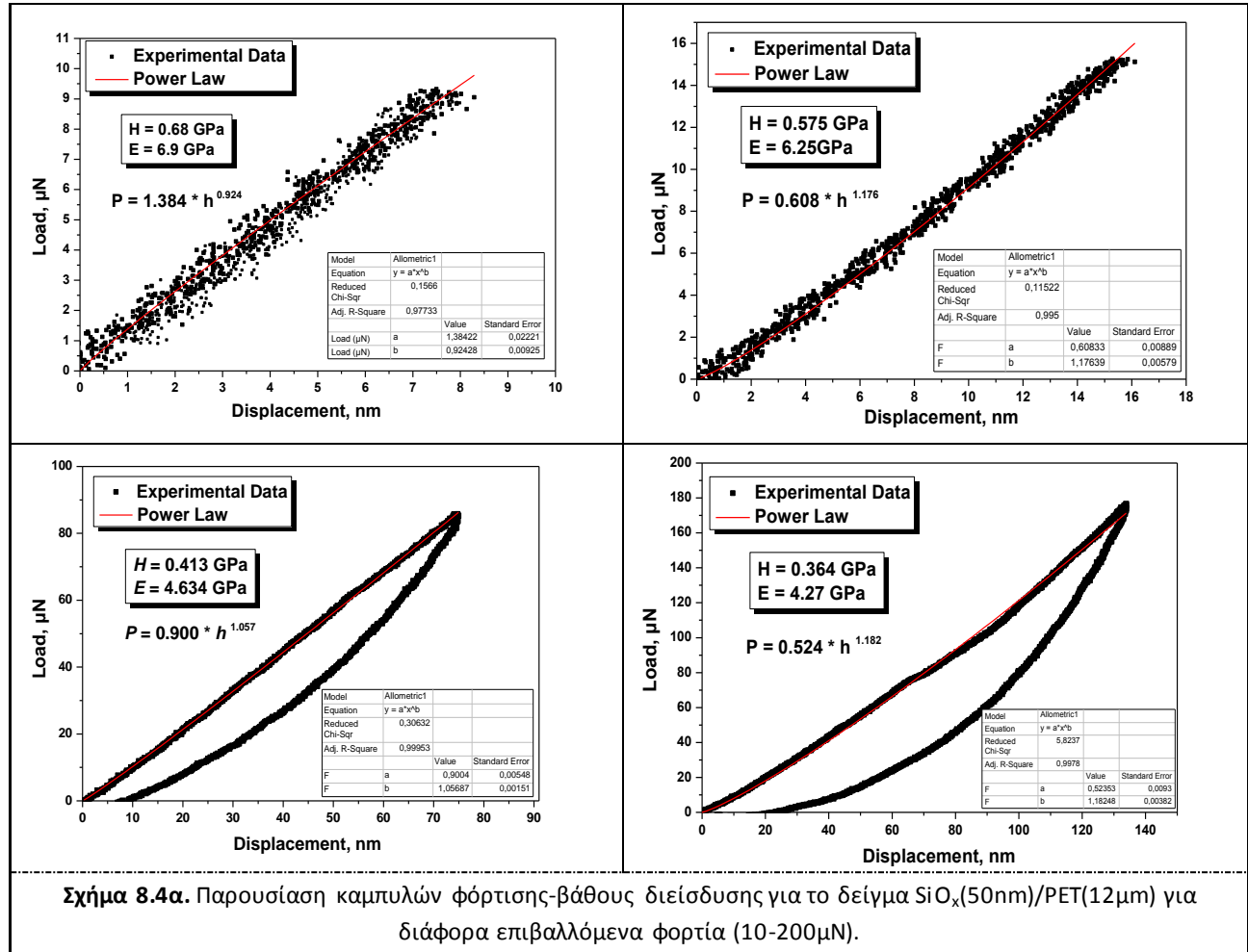


8.1.2 Νανομηχανικές ιδιότητες SiO_x (50 nm)/PET (12 μm)

Μετά τη μελέτη νανοσκληρομέτρησης σε δείγματα PET, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις σε δείγματα φύλλων PET πάχους 12 μm στα οποία είχε εναποτεθεί SiO_x συνολικού πάχους 50nm. Στο σύστημα SiO_x (50nm)/PET πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις σε διάφορα επιβαλλόμενα φορτία μέχρι βάθους 1000nm. Στα Σχ.8.4α&β παρουσιάζονται τυπικές καμπύλες φόρτισης-βάθους διείδυσης που λήφθηκαν από την πειραματική διαδικασία σχεδόν για όλα τα επιβαλλόμενα φορτία.

Στο Σχ.8.4α παρουσιάζονται οι καμπύλες φόρτισης-αποφόρτισης για επιβαλλόμενα φορτία 10-200 μN , στα οποία παρατηρείται ότι το σύστημα SiO_x (50nm)/PET συμπεριφέρεται ελαστικά μέχρι βάθους διείδυσης $\sim 20\text{nm}$, ενώ με αύξηση του επιβαλλόμενου φορτίου παρουσιάζει ελαστοπλαστική

συμπεριφορά. Όσο το φορτίο αυξάνει το δείγμα παραμορφώνεται πλαστικά. Παράλληλα, από τις καμπύλες παρατηρείται ότι καθώς αυξάνει το επιβαλλόμενο φορτίο, η κλίση της καμπύλης φόρτισης αλλάζει. Μεγάλη διαφορά στην κλίση των καμπυλών παρατηρείται ιδιαίτερα στα μεγαλύτερα εφαρμοζόμενα φορτία που παρουσιάζονται στο Σχ.8.4β.



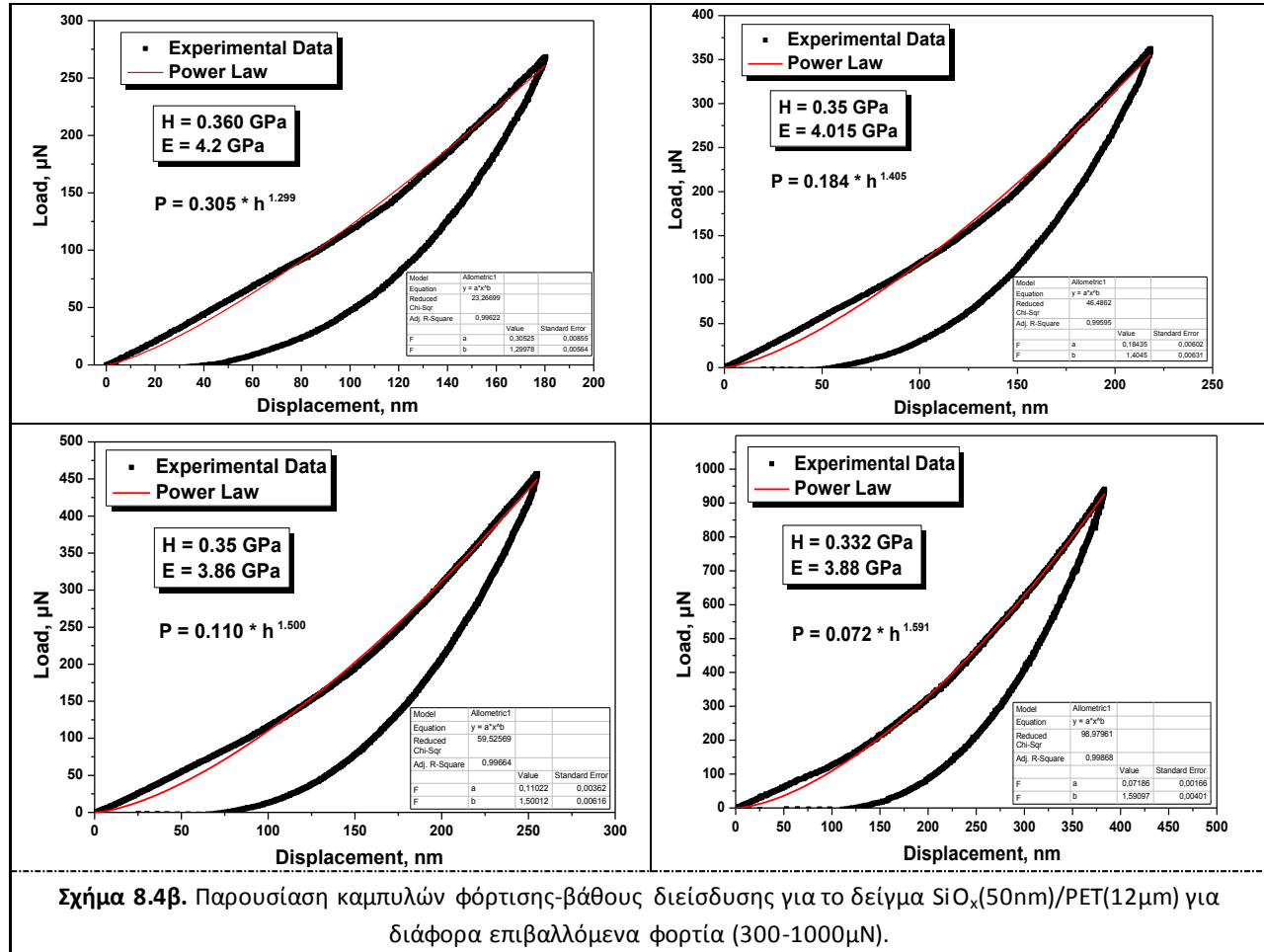
Για κάθε καμπύλη φόρτισης πραγματοποιήθηκε προσαρμογή στη γενική σχέση μεταξύ επιβαλλόμενου φορτίου (P) και βάθους διείσδυσης (h) της ακίδας. Η εξίσωση που περιγράφει αυτή τη σχέση ακολουθεί τον εκθετικό νόμο και είναι της μορφής [10]:

$$P = a h^n \quad \text{Εξίσωση 8.1}$$

όπου η σταθερά a εμπεριέχει γεωμετρικούς παράγοντες, το μέτρο ελαστικότητας του υλικού και της ακίδας και το λόγο του Poisson του δείγματος και της ακίδας, ενώ το n είναι ο εκθετικός παράγοντας που συνδέεται με τη γεωμετρία της ακίδας και τη συμπεριφορά του υλικού. Η φυσική σημασία του εκθέτη n είναι αντίστροφη με αυτή του εκθέτη m (Εξ. 7.16), καθώς αποτελεί ένα μέτρο της αντίστασης του υλικού σε παραμόρφωση. Με εφαρμογή της εξίσωσης στα πειραματικά δεδομένα μόνο για την καμπύλη της φόρτισης για κάθε επιβαλλόμενο φορτίο προσδιορίζονται οι σταθερές a και n .

Στο Σχ. 8.5 παρουσιάζεται η σχέση που έχει ο εκθετικός παράγοντας n , συναρτήσει του βάθους διείδυσης και το επιβαλλόμενο φορτίο. Για το σύστημα SiO_x/PET παρατηρούνται οι εξής περιοχές:

1. Η επιφανειακή περιοχή (~50 nm, πάχος υμενίου SiO_x) όπου $n \sim 0,96$,
2. Η περιοχή κοντά στην επιφάνεια (~450 nm), όπου ο n αυξάνεται από 1,04 σε 1,60. Για βάθη μεγαλύτερα των 450 nm, ο n είναι σχεδόν σταθερός ($n=1.60$) (Σχ. 8.5).



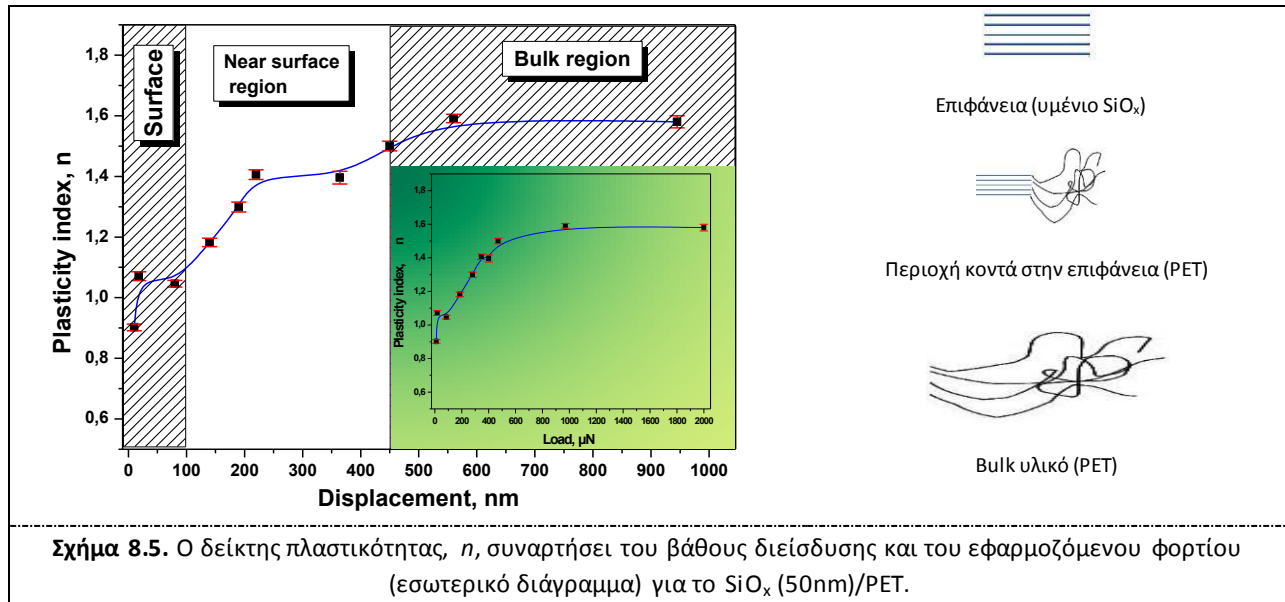
Σχήμα 8.4β. Παρουσίαση καμπυλών φόρτισης-βάθους διείδυσης για το δείγμα SiO_x(50nm)/PET(12μm) για διάφορα επιβαλλόμενα φορτία (300-1000μN).

Ο εκθετικός νόμος που χρησιμοποιείται για την προσαρμογή των καμπυλών φόρτισης-αποφόρτισης κανονικά για τα πολυμερή υλικά δίνεται την εξίσωση $P=ah^2$. Η απόκλιση από τη συμπεριφορά ($n < 2$, στα δείγματα που μελετήθηκαν) εξαρτάται από τους εξής παράγοντες [11,12]:

- i) Μεταβολή των μηχανικών ιδιοτήτων λόγω του διαξονικού προσανατολισμού των μακρομορίων.
- ii) Ιξωδοελαστικά φαινόμενα (οφείλονται κατά ένα ποσοστό στο διαφορετικό ρυθμό του επιβαλλομένου φορτίου κατά τη διείδυση) και
- iii) Μεταβολή σκληρότητας και μέτρου ελαστικότητας λόγω διαφορετικού προφίλ κρυσταλλικότητας συναρτήσει του βάθους διείδυσης.

Όπως όμως αναφέρθηκε και πιο πάνω ο εκθετικός παράγοντας n εξαρτάται από τη γεωμετρία της ακίδας. Αποκλίσεις από τη θεωρητικά υπολογιζόμενη τιμή του $n = 1.5$ για ακίδα Berkovich, δείχνουν ότι δεν είναι αμελητέα η πραγματική γεωμετρία της ακίδας Berkovich και της προσέγγισης της

παραβολοειδούς. Για τα ελαστοπλαστικά και πλαστικά υλικά από τη θεωρία παραμόρφωσης του Hertz [1], σε μικρά βάθη διείδυσης, όπου η ακίδα είναι σφαιρική, η αντίδραση των υλικών είναι ελαστική και ο εκθετικός παράγοντας n ισούται με 1.5. Για αυτά τα υλικά όπου παρατηρούνται ατέλειες και παραμόρφωση, οι οποίες αποτυπώνονται ως ασυνέχεια (pop-in) στην καμπύλη φόρτισης, ο εκθετικός παράγοντας n παρατηρείται να μειώνεται, κατά ένα παράγοντα που ισούται με το ποσοστό παραμόρφωσης [13].



Σχήμα 8.5. Ο δείκτης πλαστικότητας, n , συναρτήσει του βάθους διείδυσης και του εφαρμοζόμενου φορτίου (εσωτερικό διάγραμμα) για το SiO_x (50nm)/PET.

Στα πολυμερή όμως ο εκθετικός παράγοντας n είναι διαφορετικός από τα ελαστοπλαστικά υλικά. Επομένως, για το χαρακτηρισμό της ιξωδοελαστικής/ιξωδοπλαστικής συμπεριφοράς των πολυμερών μπορεί να χρησιμοποιηθεί ο δείκτης ιξωδοελαστικότητας n που είναι ουσιαστική παράμετρος των πολυμερών [14]. Ο δείκτης ιξωδοπλαστικότητας υπολογίζεται μέσω της θεώρησης του νόμου των Norton-Hoff, που συνδέει τη μέση πίεση επαφής και το μέσο ποσοστό παραμόρφωσης [15]. Ένα πολυμερές που έχει δείκτη n κοντά στη μονάδα θεωρείται ότι επιδεικνύει ιξώδη συμπεριφορά, ενώ για μεγαλύτερες τιμές, το υλικό δείχνει ότι σταδιακά παρουσιάζει πιο πλαστική συμπεριφορά.

Στις καμπύλες φορτίου-βάθους διείδυσης παρατηρείται ότι από ένα φορτίο και πάνω αλλάζει η κλίση της καμπύλης φόρτισης δημιουργώντας ασυνέχεια στην καμπύλη. Στο Σχ. 8.6 που ακολουθεί παρατίθενται τυπικές καμπύλες που παρατηρείται αλλαγή στην κλίση της καμπύλης φόρτισης και η προσαρμογή των τμημάτων που παρουσιάζουν διαφορετική κλίση μέσω του εκθετικού νόμου (Εξ. 8.1). Στην Πίνακα 8.1 που ακολουθεί παρουσιάζονται τα δεδομένα του εκθετικού παράγοντα n για τα επιβαλλόμενα φορτία που παρατηρείται μεταβολή στην καμπύλη φόρτισης.

Από τα δεδομένα του Πίνακα 8.1 παρατηρείται ότι για τα αρχικά βάθη διείδυσης της ακίδας μέσα στο υλικό, ο δείκτης $n \sim 1$, ενώ μετά την αλλαγή της κλίσης ο n μεγαλώνει. Αυτή η αλλαγή προσδιορίζεται για κάθε καμπύλη φορτίου-βάθους διείδυσης περίπου σε φορτίο 100 μN και μετατόπιση 90 nm. Επομένως, φαίνεται ότι η ακίδα έχει διεισδύσει στη δομή του PET και αυτό συμπεριφέρεται πλαστικά. Η διαφοροποίηση στο βάθος διείδυσης και στο φορτίο που παρατηρείται η αλλαγή στην κλίση της

καμπύλης οφείλεται κυρίως στο χρόνο ολοκλήρωσης της κάθε μέτρησης. Ο χρόνος που πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα είναι σταθερός για κάθε επιβαλλόμενο φορτίο, επομένως ο ρυθμός δεν παραμένει σταθερός. Η αλλαγή στην κλίση μπορεί να οφείλεται σε πιθανή αστοχία του υλικού σε αυτό το σημείο ή σε πιθανή διαφοροποίηση της μορφολογίας του υλικού σε αυτό το βάθος.

Πίνακας 8.1. Δεδομένα εκθετικού παράγοντα n για τα επιβαλλόμενα φορτία που παρατηρείται μεταβολή στην κλίση της καμπύλης φόρτισης.

Φορτίο (μN)	n (πριν την αλλαγή κλίσης)	n (μετά την αλλαγή κλίσης)
200	1.134±0.0018	1.299±0.006
300	1.068±0.002	1.516±0.003
400	1.047±0.002	1.516±0.003
500	1.083±0.002	1.569±0.004
1000	1.052±0.007	1.604±0.003

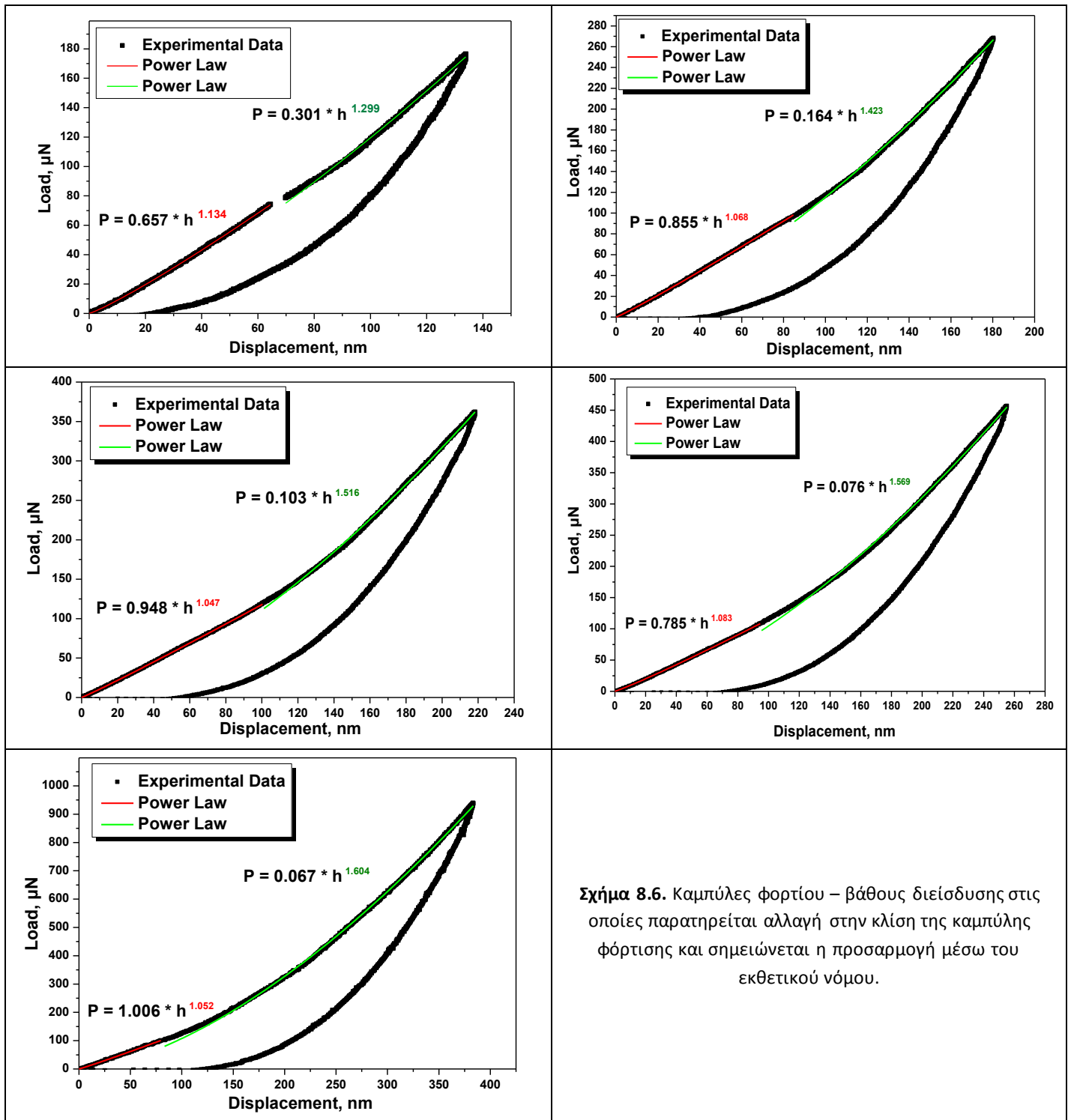
Από τις καμπύλες φορτίου βάθους διείδυσης μπορεί επίσης να υπολογιστεί η %πλαστικότητα του υλικού. Ο υπολογισμός γίνεται μέσω ολοκλήρωσης της περιοχής ανάμεσα στις καμπύλες φόρτισης και αποφόρτισης και δίνεται από τη σχέση:

$$\% Plasticity = \frac{E_{total} - E_{unloading}}{E_{total}} 100 \quad \text{Εξίσωση 8.2}$$

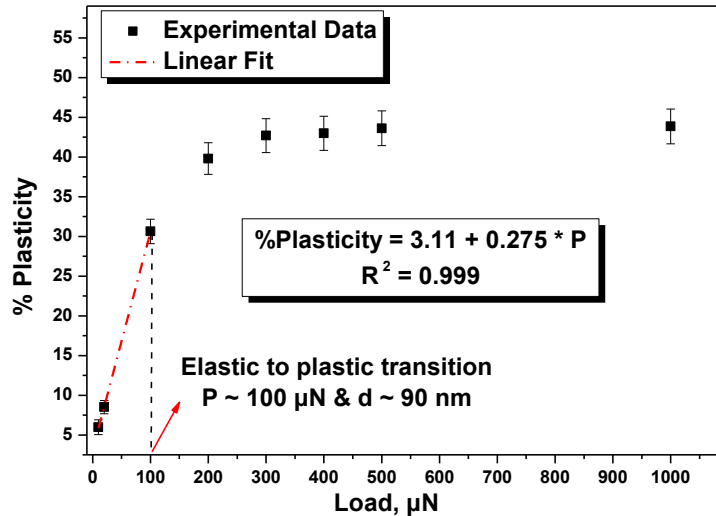
όπου E_{total} αντιστοιχεί στο ολοκληρωμένο εμβαδόν για 100% πλαστική συμπεριφορά στο επιβαλλόμενο φορτίο και $E_{unloading}$ αντιστοιχεί στο ολοκληρωμένο εμβαδό κάτω από την καμπύλη αποφόρτισης. Οι μικρές μετατοπίσεις αντιστοιχούν στην ελαστική συμπεριφορά του υλικού, ενώ οι μεγαλύτερες μετατοπίσεις της ακίδας αντιστοιχούν στη μη ελαστική συμπεριφορά του υλικού. Ο υπολογισμός της θεωρητικής διατμητικής τάσης ενός υλικού είναι σημαντικός, διότι μέσω αυτής μπορεί να βρεθεί το όριο στο οποίο δεν παρατηρείται αύξηση στην ενέργεια αποθήκευσης, καθώς το βάθος διείδυσης αυξάνει [16].

Όπως παρατηρείται στο Σχ. 8.7 για μικρές μετατοπίσεις της ακίδας, το υλικό παρουσιάζει ελαστική και ελαστοπλαστική συμπεριφορά, ενώ όσο αυξάνει το βάθος διείδυσης το υλικό συμπεριφέρεται πλαστικά. Λαμβάνοντας υπόψη την %Πλαστικότητα (Σχ. 8.7), προσδιορίζεται ότι η παραμόρφωση του υλικού μεταβαίνει από την ελαστική στην πλαστική ζώνη σε μικρά βάθη διείδυσης (μέχρι 90nm). Με γραμμική προσομοίωση των δεδομένων που αντιστοιχούν στις μικρές μετατοπίσεις, όπου το δείγμα παρουσιάζει ελαστοπλαστική συμπεριφορά, προσδιορίζεται το βάθος διείδυσης στο οποίο παρατηρείται η μετάβαση από την ελαστική συμπεριφορά στην πλαστική (Σχ. 8.7).

Κεφ. 8 Ανάλυση Πειραματικών Δεδομένων



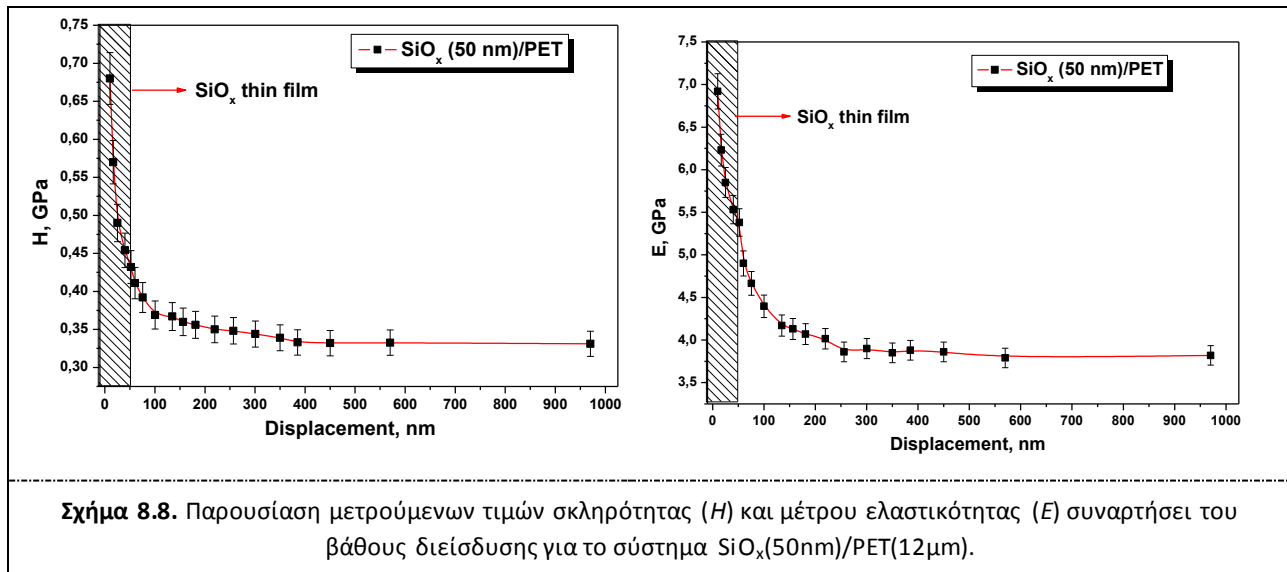
Σχήμα 8.6. Καμπύλες φορτίου – βάθους διείσδυσης στις οποίες παρατηρείται αλλαγή στην κλίση της καμπύλης φόρτισης και σημειώνεται η προσαρμογή μέσω του εκθετικού νόμου.



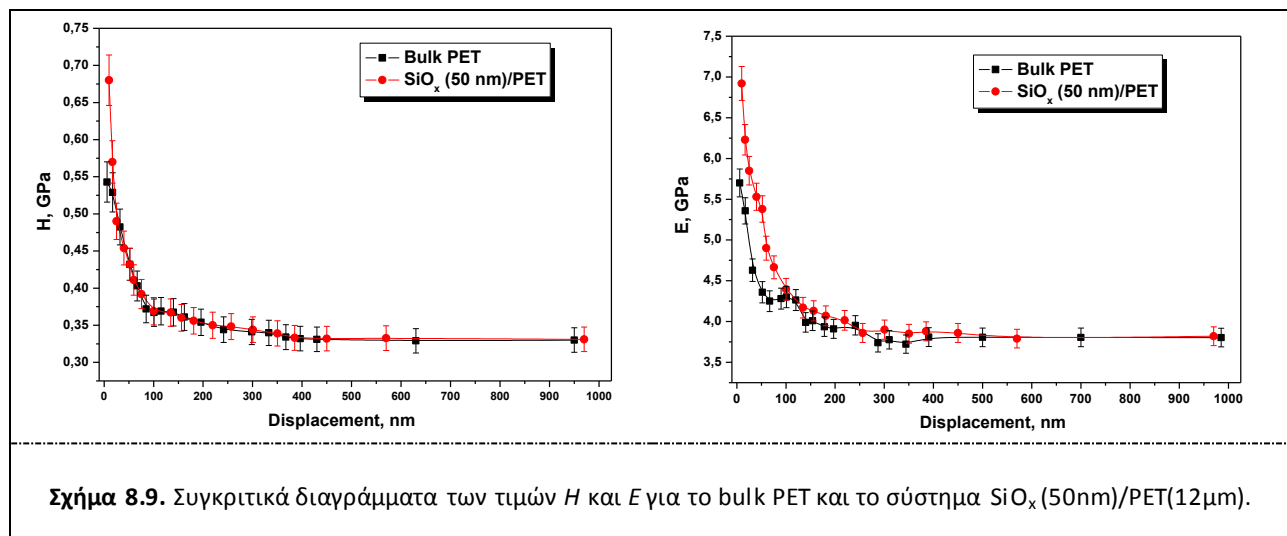
Σχήμα 8.7. Η %Πλαστικότητα συναρτήσει του επιβαλλόμενου φορτίου. Από τα δεδομένα του διαγράμματος και με γραμμική προσομοίωση προσδιορίζεται το βάθος διείσδυσης στο οποίο το υλικό μεταβαίνει από την ελαστική στην πλαστική παραμόρφωση.

Στο Σχ. 8.8 που ακολουθεί παρουσιάζονται τα δεδομένα H και E για το σύστημα $SiO_x(50 nm)/PET$, από τα οποία συμπεραίνεται ότι στην επιφάνεια των δειγμάτων οι τιμές είναι αυξημένες 0.68 GPa & 6.8 GPa, αντίστοιχα. Όσο όμως αυξάνει το βάθος διείσδυσης οι τιμές H και E μειώνονται, φτάνοντας τελικά τις τιμές που υπολογίστηκαν για το bulk PET. Πρέπει να σημειωθεί ότι υπάρχουν διφορούμενες αναφορές στη βιβλιογραφία για το μέγιστο βάθος μετατόπισης που πρέπει να διεισδύει μια ακίδα σε ένα υμένιο, ώστε να μην είναι παρατηρήσιμη η επίδραση του υποστρώματος στις μετρούμενες τιμές της H και E . Μια συντηρητική εκτίμηση αναφέρει ότι το μέγιστο βάθος μετατόπισης για τον καθορισμό των μηχανικών ιδιοτήτων ενός υμενίου πρέπει να είναι <10% του μέγιστου πάχους του υμενίου [7]. Άλλοι αναφέρουν ότι ένα ελαστομερικό υμένιο μπορεί να παραμορφώνεται σε όλο το εύρος του χωρίς να παρατηρούνται επιδράσεις από το υπόστρωμα [7].

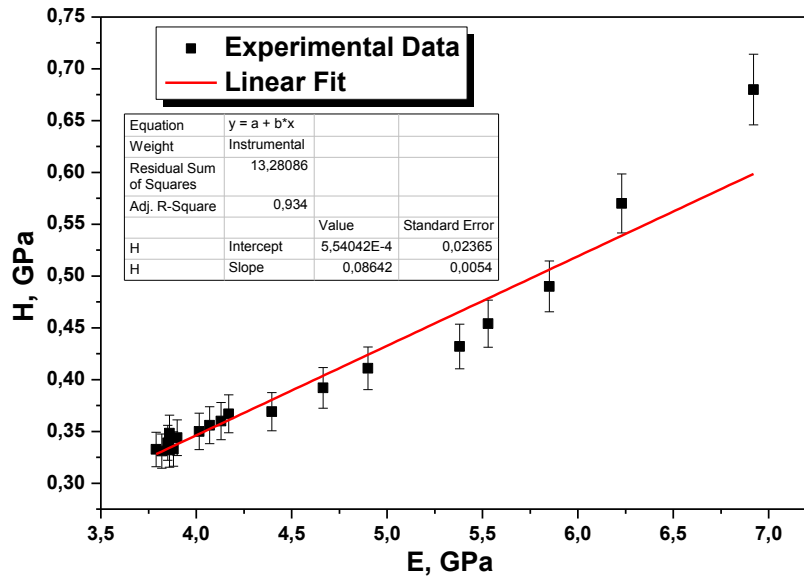
Η αύξηση της σκληρότητας στην επιφάνεια/περιοχή κοντά στην επιφάνεια είναι αποτέλεσμα της αλλαγής των μηχανικών ιδιοτήτων των εν λόγω περιοχών λόγω της παρουσίας του υμενίου SiO_x και της εμφάνισης κρυσταλλικότητας στην επιφάνεια. Ο διαξονικός προσανατολισμός (μηχανικός τανυσμός) προκαλεί ευθυγράμμιση των πολυμερικών αλυσίδων και μείωση του όγκου τους με αποτέλεσμα τα μακρομόρια κοντά στην επιφάνεια να αποκτούν τον επιθυμητό προσανατολισμό. Δεν είναι δυνατός ο πλήρης έλεγχος παρόμοιων τεχνικών για απόκτηση συγκεκριμένου ποσοστού κρυσταλλικότητας και συγκεκριμένου πάχους της «κρυσταλλικής» ζώνης.



Στο Σχ. 8.9 παρουσιάζονται συγκριτικά οι τιμές H και E του φύλλου PET (12 μm) και του συστήματος SiO_x (50 nm)/PET(12 μm), όπου φαίνεται ότι οι τιμές H και E για το SiO_x/PET είναι ελάχιστα αυξημένες στην επιφάνεια του δείγματος. Καθώς αυξάνεται το βάθος διείσδυσης, οι τιμές H και E ταυτίζονται με αυτές του bulk PET. Οι τιμές H και E του συστήματος SiO_x/PET παρουσιάζουν γραμμικότητα όπως φαίνεται και στο Σχ. 8.10.



Στο Σχ. 8.10 που ακολουθεί παρατίθενται οι τιμές της σκληρότητας συναρτήσει του μέτρου ελαστικότητας. Παρατηρείται ότι τις τιμές τις συνδέει γραμμική σχέση και η κλίση της ευθείας είναι μια ένδειξη της αντίστασης σε φθορά του υλικού. Περεταίρω ανάλυση για τη συμπεριφορά του συστήματος SiO_x (50 nm)/PET στην πλαστική παραμόρφωση θα παρουσιαστεί στο Κεφ. 8.1.3.



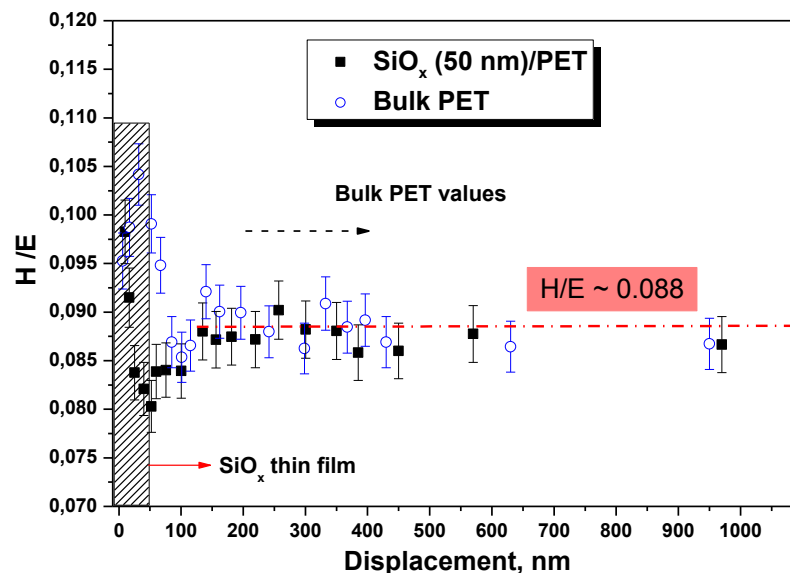
Σχήμα 8.10. Διάγραμμα δεδομένων σκληρότητας (H) συναρτήσει του μέτρου ελαστικότητας (E), στο οποίο παρατηρείται η γραμμική σχέση που τα συνδέει για το σύστημα $\text{SiO}_x(50\text{nm})/\text{PET}(12\mu\text{m})$.

8.1.3 Μελέτη φθοράς

Οι κλασικές θεωρίες για τη φθορά [17] δίνουν έμφαση στη σκληρότητα ως η κύρια ιδιότητα, η οποία καθορίζει την αντοχή στη φθορά μιας επιφάνειας. Συχνά παρατηρείται σε ένα σκληρό υλικό να παρουσιάζει και υψηλό μέτρο ελαστικότητας. Παρόλα αυτά, μερικά πολυμερικά υλικά, ιδιαίτερα τα ελαστομερή, μπορεί να παρέχουν εξαιρετική αντοχή σε φθορά, π.χ. σε συνθήκες κρούσης και διάβρωσης, ενώ κατέχουν πολύ χαμηλές τιμές μέτρου ελαστικότητας. Η συμπεριφορά σε φθορά αυτών των υλικών χαρακτηρίζεται από διευρυμένη περιοχή ελαστικής παραμόρφωσης μέχρι τη θραύση, η οποία μπορεί να περιγραφεί από το λόγο μεταξύ σκληρότητας (H) και μέτρο ελαστικότητας (E). Πριν από μερικά χρόνια, έγινε αποδεκτό από αρκετούς συγγραφείς ότι η κατηγοριοποίηση των υλικών σύμφωνα με το λόγο H/E μπορεί να παρέχει χρήσιμες πληροφορίες που συμφωνούν με τους όρους της φθοράς [18]. Καθώς αρκετοί ερευνητές έχουν επιβεβαιώσει τη σημαντικότητα για υψηλή σκληρότητα ώστε να αμβλύνεται η φθορά των υλικών [19], έχει αποδειχθεί σε μικρότερο βαθμό η αμοιβαία σχέση που συνδέει την αντίσταση σε φθορά με το μέτρο ελαστικότητας. Πράγματι, ερευνητές όπως ο Lancaster [20] και οι Sprigg και Newsome [21] έχουν βρει ότι η αντοχή σε φθορά αυξάνει ουσιαστικά με το μέτρο ελαστικότητας. Αυτές οι παρατηρήσεις δεν είναι τυχαίες, δεδομένου ότι τα υλικά που παρουσιάζουν υψηλό μέτρο ελαστικότητας είναι αυτά που παρουσιάζουν και υψηλή σκληρότητα. Παρόλο την έλλειψη στοιχείων που να δείχνουν την ανάγκη για αύξηση της ελαστικότητας (δηλαδή μείωση του μέτρου ελαστικότητας, E) ώστε να βελτιωθεί η αντίσταση στη φθορά, η λογική παραμένει ίδια, με αρκετούς ερευνητές να επιστρέφουν στο λόγο H/E ως παράμετρο κατηγοριοποίησης μετά τις μελέτες του Oberle [22-24]. Είναι επίσης ουσιώδες ότι ο λόγος μεταξύ του H και του E δείχνει τον αποκαλούμενο όρο «δείκτης πλαστικότητας», ο οποίος είναι ευρέως χρησιμοποιημένος ως μια

σημαντική για τον καθορισμό του ορίου της ελαστικής συμπεριφοράς σε μια επιφάνεια επαφής, ο οποίος είναι σημαντικός για την αποφυγή της φθοράς [22].

Όπως έχει ήδη αναφερθεί για την τριβολογία των επικαλύψεων είναι επιτακτική η ανάγκη για ανάπτυξη σκληρότερων (και άκαμπτων) επικαλύψεων (π.χ. λεπτά υμένια διαμαντιού, κυβικό νιτρίδιο του βορίου και νιτρίδιο του άνθρακα $-C_3N_4$). Παρόλα αυτά είναι αποδεκτό ότι η σκληρότητα δεν είναι η κύρια απαίτηση για την αντίσταση σε φθορά. Η ελαστικότητα και ανθεκτικότητα των επικαλύψεων, κυρίως στην φθορά λόγω τριβής, κρούσης και διάβρωσης, είναι εξίσου σημαντικοί παράγοντες. Με σεβασμό στην ελαστική συμπεριφορά, οι ιδιότητες των επικαλύψεων περιγράφονται, όχι μόνο από τη σκληρότητα, αλλά και μέσω της χρήσης του λόγου H/E (δηλαδή μια περιγραφή όσον αφορά της ελαστικής επιδεκτικότητας μέχρι τη θραύση) [18,22,23]. Επίσης, οι Ramalingam και Zheng [25,26] έχουν δώσει έμφαση στην ανάγκη να ταιριάζει το μέτρο ελαστικότητας της επικάλυψης με αυτή του μετρούμενου υποστρώματος. Στο Σχ. 8.11 που ακολουθεί παρουσιάζεται το συγκριτικό διάγραμμα του λόγου H/E για το φύλλο PET και το σύστημα $SiO_x(50\text{ nm})/PET$, στο οποίο φαίνεται ότι στην επιφάνεια (μέχρι 50 nm) το φύλλο PET παρουσιάζει αυξημένες τιμές του λόγου, που δείχνει καλή αντίσταση στη φθορά. Αντίστοιχα το $SiO_x(50\text{ nm})/PET$ για εκείνο το εύρος της επιφάνειας (0-50 nm) παρουσιάζει περίπου τις ίδιες τιμές με τις επιφανειακές του διαξονικά προσανατολισμένο φύλλο PET οι οποίες όμως φθίνουν μέχρι το σημείο της διεπιφάνειας του λεπτού υμενίου με το υπόστρωμα. Στη συνέχεια, οι τιμές του λόγου H/E και για τα δυο υλικά ταυτίζονται (τιμές του bulk PET). Επομένως, συμπεραίνεται ότι η επικάλυψη SiO_x πάχους 50 nm, δεν προσδίδει βελτίωση του πολυμερικού φύλλου PET, το οποίο έχει υποστεί διαξονικό προσανατολισμό. Με τον τανυσμό του φύλλου PET επιτυγχάνεται αύξηση της αντοχής σε φθορά που προσδιορίζεται από το λόγο H/E .



Σχήμα 8.11. Διάγραμμα του λόγου H/E (δείκτη πλαστικότητας) συναρτήσει του βάθους διεύθυνσης για το bulk PET και το σύστημα $SiO_x(50\text{nm})/PET$.

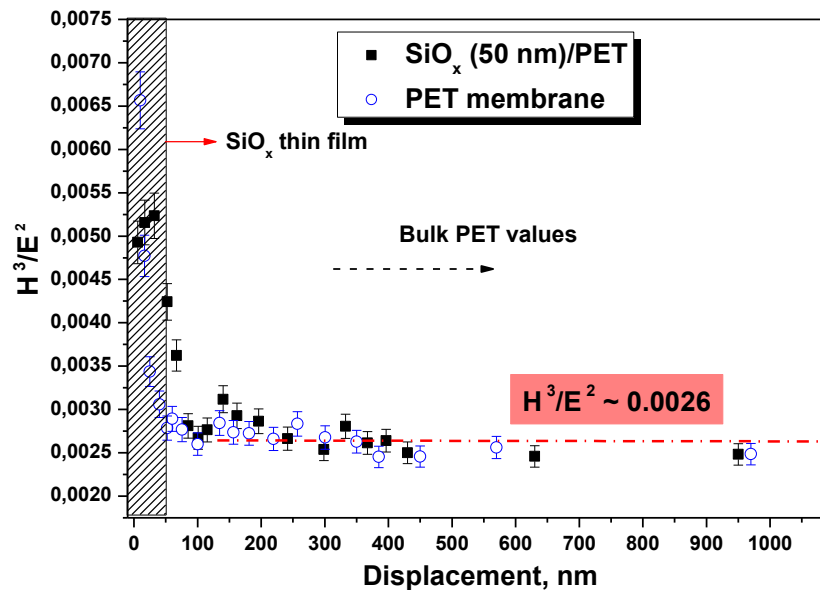
Οι μηχανικές ιδιότητες των επικαλύψεων συνήθως συνδέονται με τη δοκιμή της δύναμης συνάφειας, ώστε να καθοριστεί η σύνδεση μεταξύ των επικαλυπτόμενων διεπιφανειών [27]. Μελέτες των Tsui et

al. και Pharr [28-30], που κάνουν χρήση της τεχνικής της νανοσκληρομέτρησης για τη μελέτη της συμπεριφοράς των επικαλύψεων και των υλικών όγκου, έχουν εισάγει και άλλες σημαντικές παραμέτρους για τις ιδιότητες της επιφάνειας των υλικών, πέρα από το όριο πίεσης επαφής και τη δυσθραυστότητα, ώστε να εφαρμοστούν στην τεχνολογία της τριβολογίας. Αν η γεωμετρία της ακίδας μέτρησης είναι γνωστή η συμπεριφορά των υλικών μπορεί να περιγραφεί μέσω των όρων της μετρούμενης σκληρότητας και μέτρου ελαστικότητας. Για παράδειγμα, το όριο διαρροής (δηλαδή η αντοχή στην πλαστική παραμόρφωση) P_y της ελαστικής/πλαστικής επαφής μιας άκαμπτης σφαίρας με ένα υλικό δίνεται από τη σχέση [28]:

$$P_y = 0.78 r^2 \left(\frac{H^3}{E^2} \right) \quad \text{Εξίσωση 8.3}$$

όπου r είναι η ακτίνα καμπυλότητας της σφαίρας που εφάπτεται. Επομένως, ο λόγος H^3/E^2 είναι ένας σημαντικός δείκτης για την αντοχή της επικάλυψης στην πλαστική παραμόρφωση [31]. Η Εξ. 8.3 συνδέει την ανάλυση για τη γεωμετρία επαφής από το Johnson [32] και τις παρατηρήσεις του Tabor [33] που υποδεικνύουν ότι η σκληρότητα ενός υλικού είναι τυπικά ίσο με τρεις φορές το όριο διαρροής. Ο λόγος H^3/E^2 είναι ενδεικτικός της ελαστικότητας των υλικών, δηλαδή υψηλές (χαμηλές) τιμές του H^3/E^2 υποδηλώνουν κατά κύριο λόγο μια ελαστική (πλαστική) συμπεριφορά [34-37].

Στο Σχ. 8.12 που ακολουθεί παρουσιάζεται το συγκριτικό διάγραμμα του λόγου H^3/E^2 για το bulk PET και το σύστημα $\text{SiO}_x(50\text{nm})/\text{PET}$, στο οποίο φαίνεται ότι στην επιφάνεια (μέχρι 50 nm) το bulk PET παρουσιάζει αυξημένες τιμές του λόγου, που δείχνει ελαστική συμπεριφορά και από τα 50nm και πέρα φτάνει μια σταθερή τιμή. Αντίστοιχα, το σύστημα $\text{SiO}_x(50\text{nm})/\text{PET}$ παρουσιάζει τις ίδιες τιμές του λόγου με το bulk PET, στο σημείο όμως επαφής του υμενίου και του υποστρώματος (50nm), ο λόγος είναι αυξημένος σε σχέση με το bulk PET, δείχνοντας την καλή συνάφεια του υμενίου με το υπόστρωμα και καλή ελαστική συμπεριφορά. Στη συνέχεια, οι τιμές του λόγου H^3/E^2 και για τα δυο υλικά ταυτίζονται.

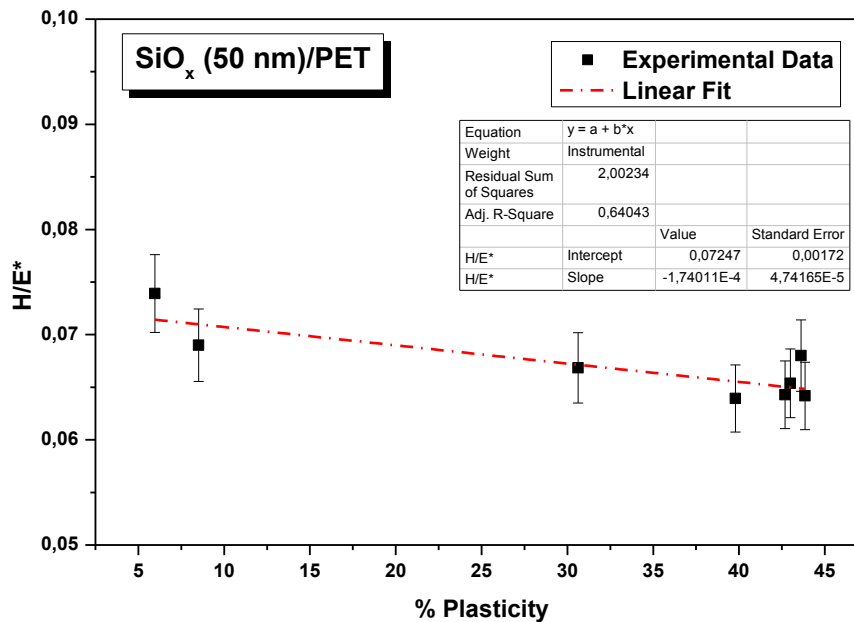


Σχήμα 8.12. Διάγραμμα του λόγου H^3/E^2 συναρτήσει του βάθους διεύθυνσης για το bulk PET και το σύστημα $\text{SiO}_x(50\text{nm})/\text{PET}$.

Τέλος, ανάλυση της συσχέτισης μεταξύ %Πλαστικότητας και του λόγου H/E^* πραγματοποιήθηκε μέσω της Εξ. 8.4 για συγκεκριμένης γωνίας ακίδας, στην περίπτωση μας:

$$\frac{H}{E^*} = \Pi_{\theta} \% Plasticity \quad \text{Εξίσωση 8.4}$$

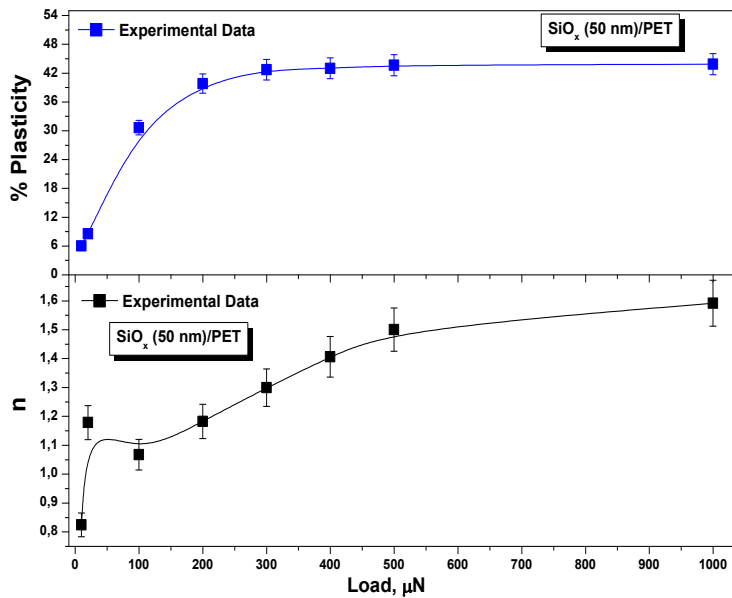
όπου $E^* = E/(1 - \nu^2)$, E είναι το μέτρο του Young, ν είναι ο λόγος του Poisson ($\nu = 0.5$) και ο δείκτης, θ , καταδεικνύει την πιθανή εξάρτηση από τη γωνία της ακίδας [38,39]. Ο λόγος H/E^* , είναι παρόμοιος με το λόγο H/E που παρουσιάστηκε πιο πάνω, είναι σημαντικού ενδιαφέροντος τόσο για την τριβολογία όσο και για τη μηχανική θραύσης. Αυτός ο λόγος πολλαπλασιασμένος με ένα γεωμετρικό παράγοντα αποτελεί μια ένδειξη του «δείκτη πλαστικότητας», ο οποίος περιγράφει τις ιδιότητες παραμόρφωσης μιας τραχείας επιφάνειας όταν έρχεται σε επαφή με μια λεία [40]. Θεωρείται ότι όταν ο δείκτης πλαστικότητας είναι πολύ μικρότερος από τη μονάδα, η παραμόρφωση είναι πιθανό να είναι αποκλειστικά ελαστική, ενώ αντίθετα όταν είναι μεγαλύτερος από τη μονάδα είναι κατά κύριο λόγο πλαστική [38,39]. Στη μηχανική θραύσης, η ποσότητα του H/E^* εμφανίζεται σε διάφορες εξισώσεις της δυσθραυστότητας [41]. Στο Σχ.8.13 παρουσιάζεται η γραμμική σχέση του δείκτη πλαστικότητας με τη %Plasticity. Η κλίση της γραμμικής σχέσης του H/E^* και %Plasticity για το σύστημα $\text{SiO}_x(50\text{nm})/\text{PET}$ εξαρτάται από τη γωνία της ακίδας, η οποία χρησιμοποιείται κατά τα πειράματα νανοσκληρομέτρησης [38,39]. Οι τιμές του λόγου H/E^* είναι μικρότερες από τη μονάδα. Η μείωση στις τιμές του λόγου είναι ~13% καθώς αυξάνεται το επιβαλλόμενο φορτίο, δηλαδή καθώς αυξάνεται η %Plasticity.



Σχήμα 8.13. Διάγραμμα του λόγου H/E^* συναρτήσεως της %Πλαστικότητας για το σύστημα $\text{SiO}_x(50\text{nm})/\text{PET}$.

Συνοψίζοντας τα αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν μέχρι στιγμής, τα οποία προσπαθούν να εξηγήσουν το δείκτη πλαστικότητας του συστήματος $\text{SiO}_x(50\text{nm})/\text{PET}$, παρατηρείται ότι αυτά χωρίζονται σε δυο κατηγορίες. Στο Σχ.8.14 παρουσιάζονται τα συγκριτικά διαγράμματα του εκθετικού παράγοντα n και της %Πλαστικότητας συναρτήσεως του επιβαλλόμενου φορτίου. Παρατηρείται λοιπόν

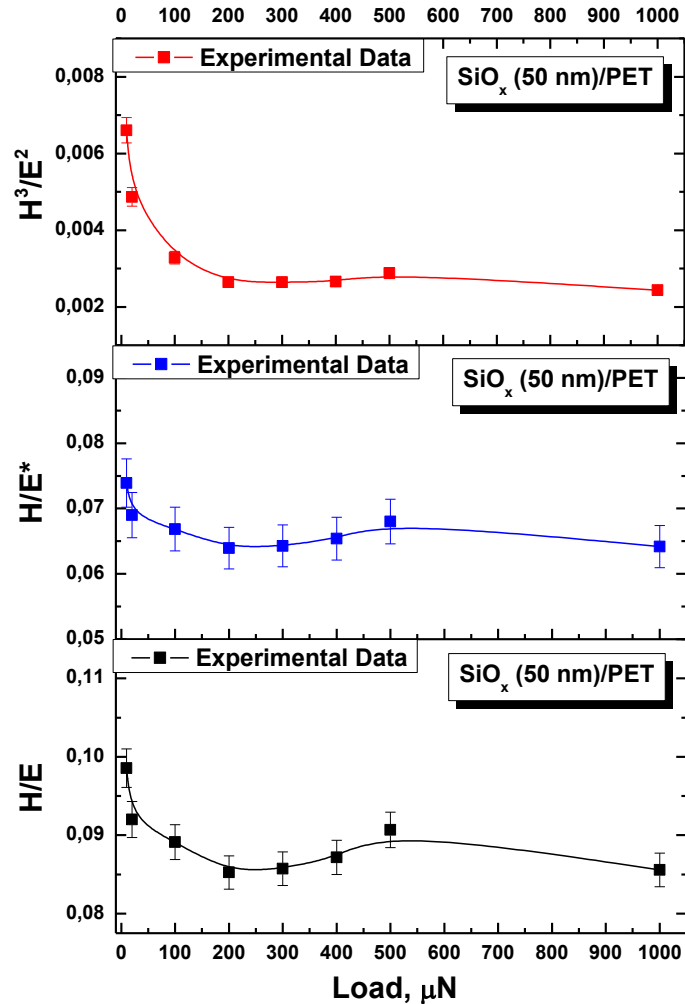
ότι για επιβαλλόμενο φορτίο περίπου 100 μN , που αντιστοιχεί σε βάθος διείσδυσης περίπου 90nm, σταματάει η απότομη αύξηση των όρων n και %Πλαστικότητα και τείνουν να φτάσουν σε μια μέγιστη τιμή. Αντίστοιχα, στο Σχ. 8.15 όπου παρουσιάζονται τα διαγράμματα H/E , H/E^* και H^3/E^2 συναρτήσει του επιβαλλόμενου φορτίου, παρατηρείται ότι για φορτίο περίπου 100 μN οι παραπάνω όροι αποκτούν σταθερές τιμές. Πρέπει να σημειωθεί ότι οι λόγοι H/E και H/E^* είναι η έκφραση του ίδιου πράγματος με μικρή διαφορά. Το E^* είναι κατά 25% μεγαλύτερος από το E και για αυτό ο λόγος H/E^* είναι μικρότερος από τον H/E αλλά ακολουθούν την ίδια πορεία στα διαγράμματα που παρατίθενται στο Σχ.8.15. Στον Πίνακα 8.2 που ακολουθεί έχουν καταγραφεί οι τιμές των υπολογιζόμενων όρων από τα πειραματικά δεδομένα.



Σχήμα 8.14. Διαγράμματα εκθετικού όρου n και %Πλαστικότητα συναρτήσει του επιβαλλόμενου φορτίου.

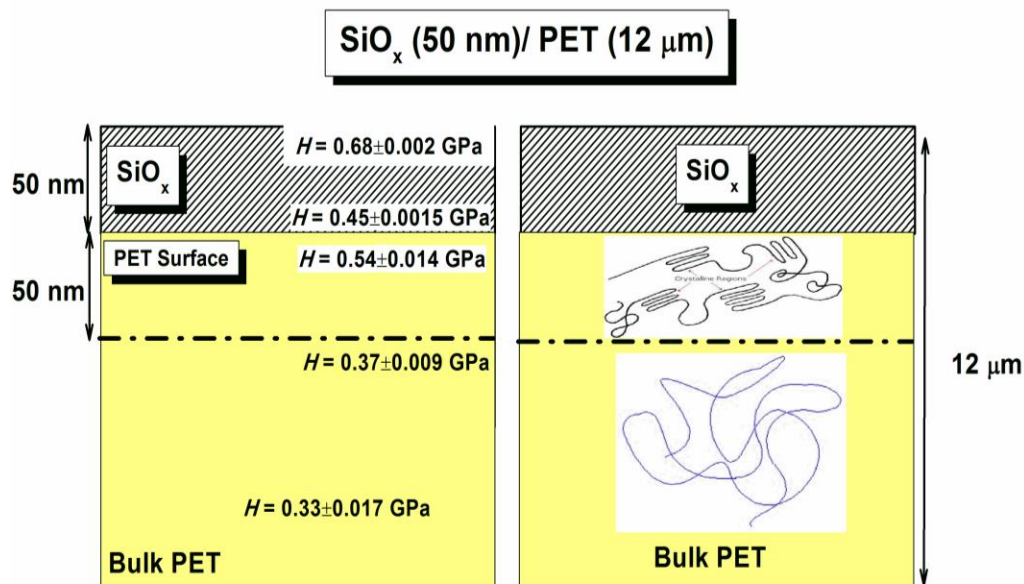
Πίνακας 8.2. Συγκεντρωτικά αποτελέσματα των «δεικτών πλαστικότητας» που υπολογίστηκαν από τα πειραματικά δεδομένα.

Load (μN)	n	% Plasticity	H/E	H/E^*	H^3/E^2
10	0.824	5.97	37,5779	0.07391	0.0066
20	1.178	8.51	80,0862	0.069	0.00487
100	1.067	30.63	3088,376	0.06684	0.00328
200	1.182	39.80	10495,8097	0.06393	0.00265
300	1.299	42.69	20621,488	0.06429	0.00264
400	1.406	42.99	32580,6501	0.06538	0.00266
500	1.5	43.62	46566,7656	0.06801	0.00288
1000	1.6	43.85	138908,063	0.06418	0.00243



Σχήμα 8.15. Διαγράμματα δεικτών πλαστικότητας (H/E , H/E^* , H^3/E^2) συναρτήσει του επιβαλλόμενου φορτίου.

Από τις παραπάνω παρατηρήσεις μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι υπάρχει μια ζώνη στο υπόστρωμα PET που έχει μεγαλύτερη διάταξη των πολυμερικών αλυσίδων [2], προσδίδοντας τις αυξημένες μηχανικές ιδιότητες της επιφάνειας του PET και την καλή συνάφεια με το υμένιο SiO_x που εναποτίθεται στην επιφάνεια. Μετά από αυτό το σημείο η ακίδα διεισδύει στην πιο ιξώδη κατάσταση του υλικού. Το συμπέρασμα εξάγεται από το γεγονός ότι όλες οι μορφές έκφρασης του δείκτη πλαστικότητας αλλά και από τις καμπύλες φόρτισης-βάθους διείσδυσης, στις οποίες παρατηρήθηκε ότι κατά κύριο λόγο η αλλαγή στην κλίση της καμπύλης φόρτισης παρουσιάζεται σε επιβαλλόμενο φορτίο 100 μN που αντιστοιχεί περίπου σε βάθος 90nm. Στο Σχ. 8.16 που ακολουθεί γίνεται σχηματική παρουσίαση της ζώνης αυξημένης διάταξης των αλυσίδων του PET λόγω του διαξονικού τανυσμού του υποστρώματος.



Σχήμα 8.16. Σχηματική αναπαράσταση των στοιβάδων που αποτελούν το σύστημα SiO_x(50nm)/PET. Το υμένιο πάχους 50 nm, η ζώνη αυξημένης διάταξης των αλυσίδων του PET λόγω του διαξονικού τανυσμού και η δομή του υλικού όγκου PET. Σε αντιστοιχία σημειώνονται και οι μετρούμενες πειραματικές τιμές της σκληρότητας.

8.2 Καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης από δεδομένα νανοδιείσδυσης

Κατά την επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων εξήχθησαν και καμπύλες που προσομοιάζουν τις γνωστές καμπύλες τάσης παραμόρφωσης για το σύστημα SiO_x (50nm)/PET [42]. Μέσω αυτής της μεθόδου δύναται να προσδιοριστούν οι πλαστικές ιδιότητες των υλικών. Οι Cao et al. [42], στηριζόμενοι σε προηγούμενες δουλειές των Tabor, Johnson, Hill, Bower, Storåkers και άλλων [33,43-46], παρουσίασαν την θεωρητική ανάλυση για την παραμόρφωση της νανοσκληρόμετρησης, λαμβάνοντας υπόψη τους ότι καθώς η ακίδα διεισδύει μέσα στο δείγμα, το σχήμα της αλλάζει. Για μικρά βάθη διείσδυσης, που προσδιορίζονται από την Εξ.8.8 που παρουσιάζεται παρακάτω, το σχήμα της ακίδας θεωρείται σφαιρικό, αλλά καθώς η ακίδα διεισδύει στο δείγμα, η γεωμετρία της ακίδας δεν είναι αμελητέα. Η τάση λόγω της διείσδυσης υπολογίζεται ως η εντοπισμένη σκληρότητα ή μέση πίεση κάτω από την ακίδα (Εξ.8.5) [42]. Υψηλές πλαστικές τιμές της σκληρότητας υπολογίζονται σε υψηλά επιβαλλόμενα φορτία, ή όταν χρησιμοποιείται πιο αιχμηρή ακίδα [42].

Το θεωρητικό υπόβαθρο για την ανάλυση της τάσης-παραμόρφωσης στηρίζεται στη μέθοδο των Oliver-Pharr [1]. Η μέση τάση, σ , που μπορεί να διατηρηθεί κάτω από το φορτίο διείσδυσης [47] δίνεται από την Εξ.8.5:

$$\sigma = \frac{P}{A} \quad \text{Εξίσωση 8.5}$$

όπου P είναι το επιβαλλόμενο φορτίο και A είναι η επιφάνεια λειτουργίας της ακίδας νανοδιείσδυσης $A = f(h_c)$, όπου h_c είναι το βάθος επαφής, το οποίο υπολογίζεται μέσω του μοντέλου του Oliver-Pharr [1]. Παρόλα αυτά, η παραμόρφωση που προκαλείται λόγω διείσδυσης είναι πιο πολύπλοκη. Όταν η ακίδα θεωρείται σφαιρική, τη ακτίνα καμπυλότητας, a , καθορίζεται από την Εξ.8.6:

$$a = \sqrt{\frac{A}{\pi}} = 0.5642 \sqrt{A} \quad \text{Εξίσωση 8.6}$$

και η παραμόρφωση, ε , από την Εξ.8.7:

$$\varepsilon_{\text{Berkovich}} = \frac{h_c}{a} \quad \text{για } h_c \leq \delta_o \quad \text{Εξίσωση 8.7}$$

όπου δ_o είναι το μέγιστο βάθος επαφής, στο οποίο το σχήμα της ακίδας θεωρείται σφαιρικό και εκτιμάται από την Εξ.8.8:

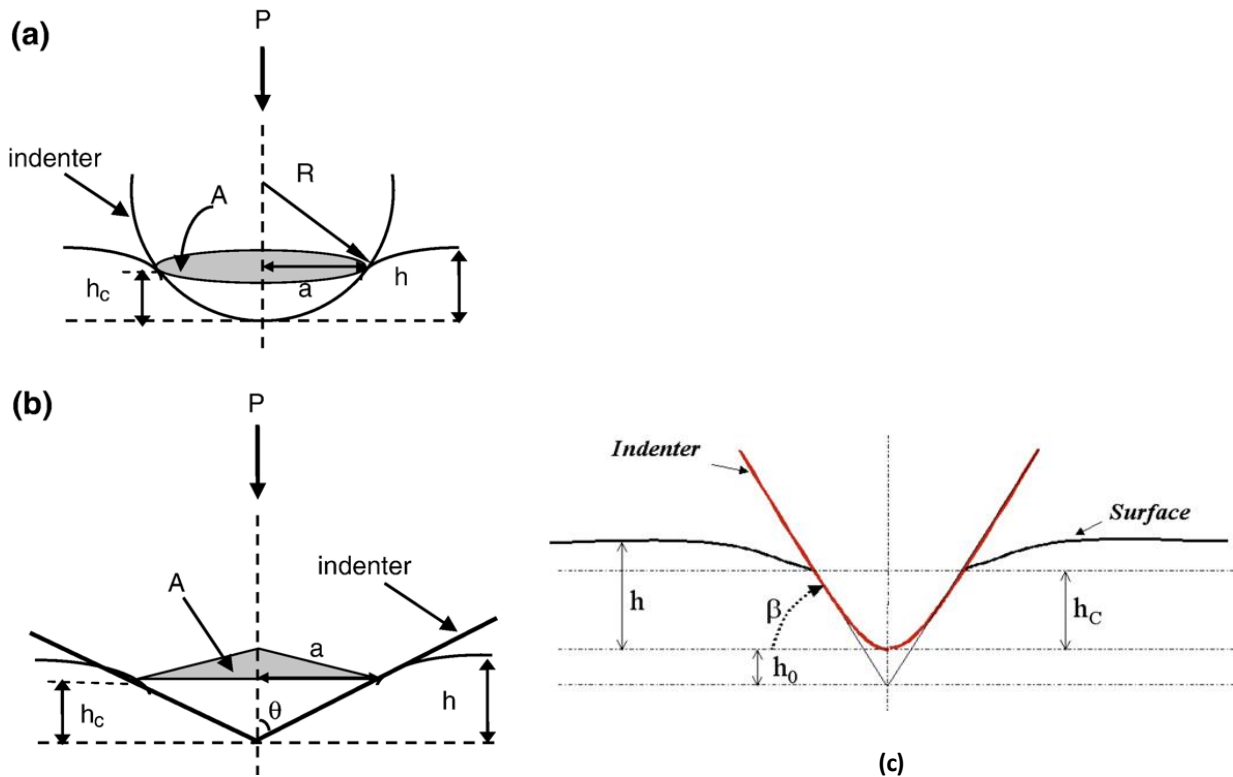
$$\delta_o = R(1 - \sin \theta) \quad \text{Εξίσωση 8.8}$$

όπου θ είναι η ημι-γωνία της ακίδας διείσδυσης και R είναι η ακτίνα καμπυλότητας της ακίδας Berkovich. Καθώς η ακίδα διεισδύει περαιτέρω στο δείγμα, η παραμόρφωση υπολογίζεται από την Εξ.8.9:

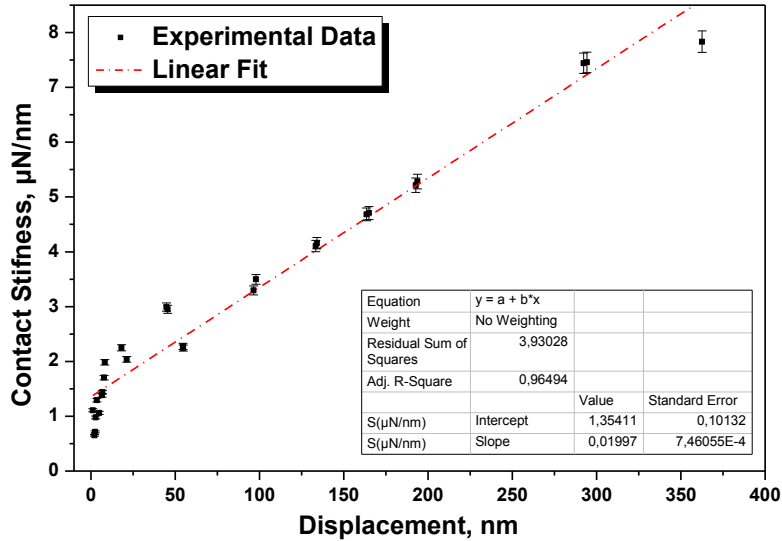
$$\frac{d\varepsilon_{\text{Berkovich}}}{dt} = \frac{1}{h_c} \frac{dh_c}{dt} \quad \text{για } h_c \geq \delta_o \quad \text{Εξίσωση 8.9}$$

Μια πλήρη καμπύλη τάσης-παραμόρφωσης που εξάγεται από τα δεδομένα νανοσκληρομέτρησης δίνεται συνδυάζοντας τις Εξ.8.6, 8.8 και 8.9 για $h_c \geq \delta_o$. Στο Σχ.8.17 που ακολουθεί παρουσιάζονται

σχηματικά τα δεδομένα για τον υπολογισμό της επιφάνειας επαφής ανάλογα με τη γεωμετρία της ακίδας μέτρησης. Όπως όμως έδειξαν και οι Oliver και Pharr [48], ένα σημαντικό πρόβλημα με το συγκεκριμένο μοντέλο είναι ότι δε λαμβάνει υπόψη τα φαινόμενα pile-up (μετακίνηση υλικού του δείγματος γύρω από την περιοχή επαφής της ακίδας μέτρησης [49,50]), αντίθετα με το μοντέλο των Loubet et al. [51]. Για την εξαγωγή των καμπυλών τάσης-παραμόρφωσης από τα δεδομένα νανοσκληρομέτρησης (καμπύλες φορτίου-βάθους διείδυσης) θα πρέπει να ισχύει γραμμική σχέση μεταξύ της ακαμψίας, S , και του βάθους διείδυσης. Στο Σχ. 8.18 παρουσιάζεται το διάγραμμα της ακαμψίας συναρτήσει του βάθους διείδυσης και η γραμμική προσαρμογή των δεδομένων. Σημειώνεται ότι το δείγμα παραμορφώνεται πλαστικά όταν η πλαστική περιοχή κάτω από την ακίδα επεκτείνει την επιφάνεια του δείγματος [52].



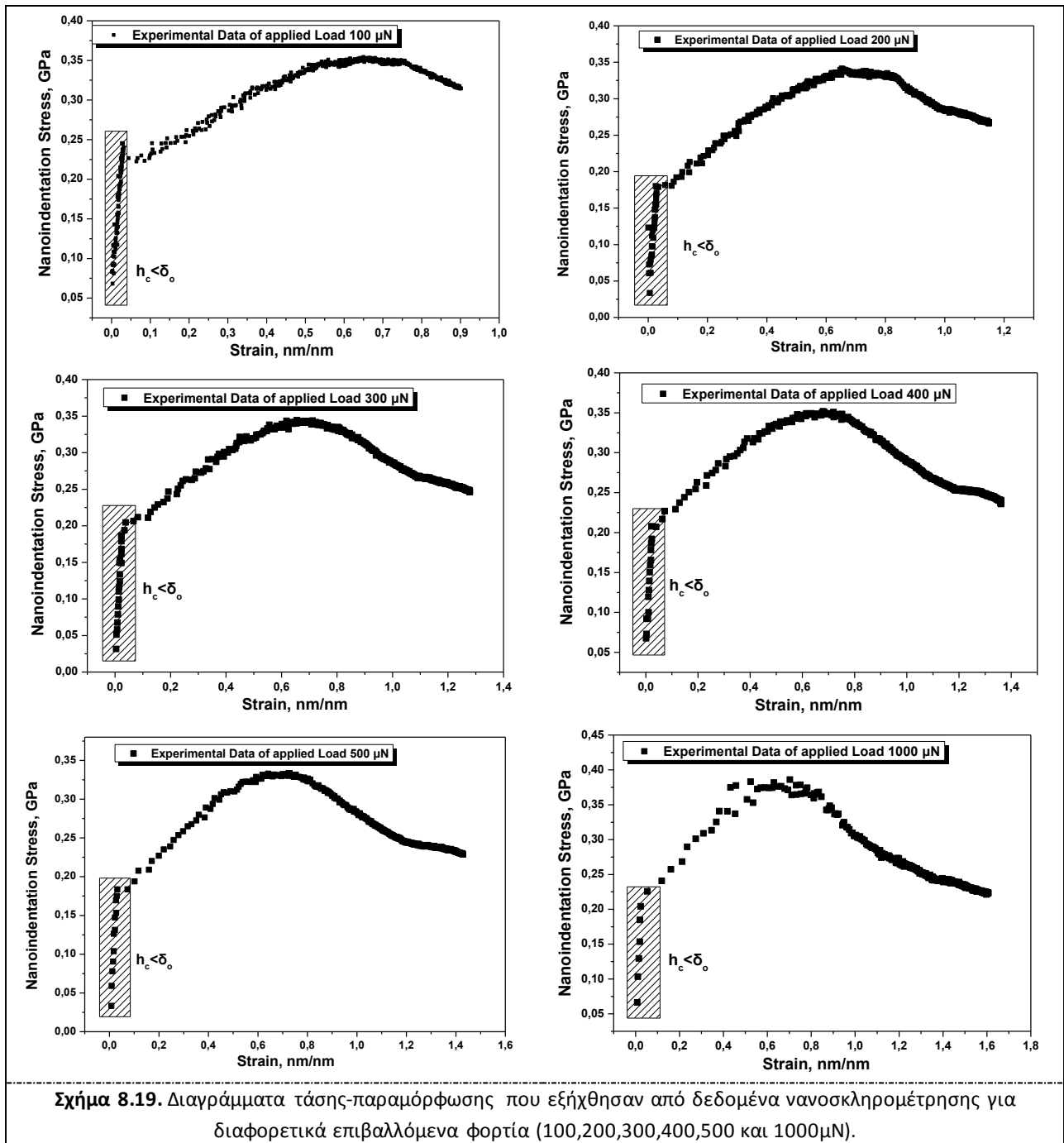
Σχήμα 8.17. Σχηματική απεικόνιση της επιφάνειας επαφής κατά τη διαδικασία της διείδυσης για (α) σφαιρικής γεωμετρίας ακίδα, (β) για αιχμηρή πυραμιδική ακίδα [42] και (c) μια λεπτομερή γεωμετρική περιγραφή της ατέλειας της κωνικής ακίδας κατά το πείραμα της νανοσκληρομέτρησης [53].

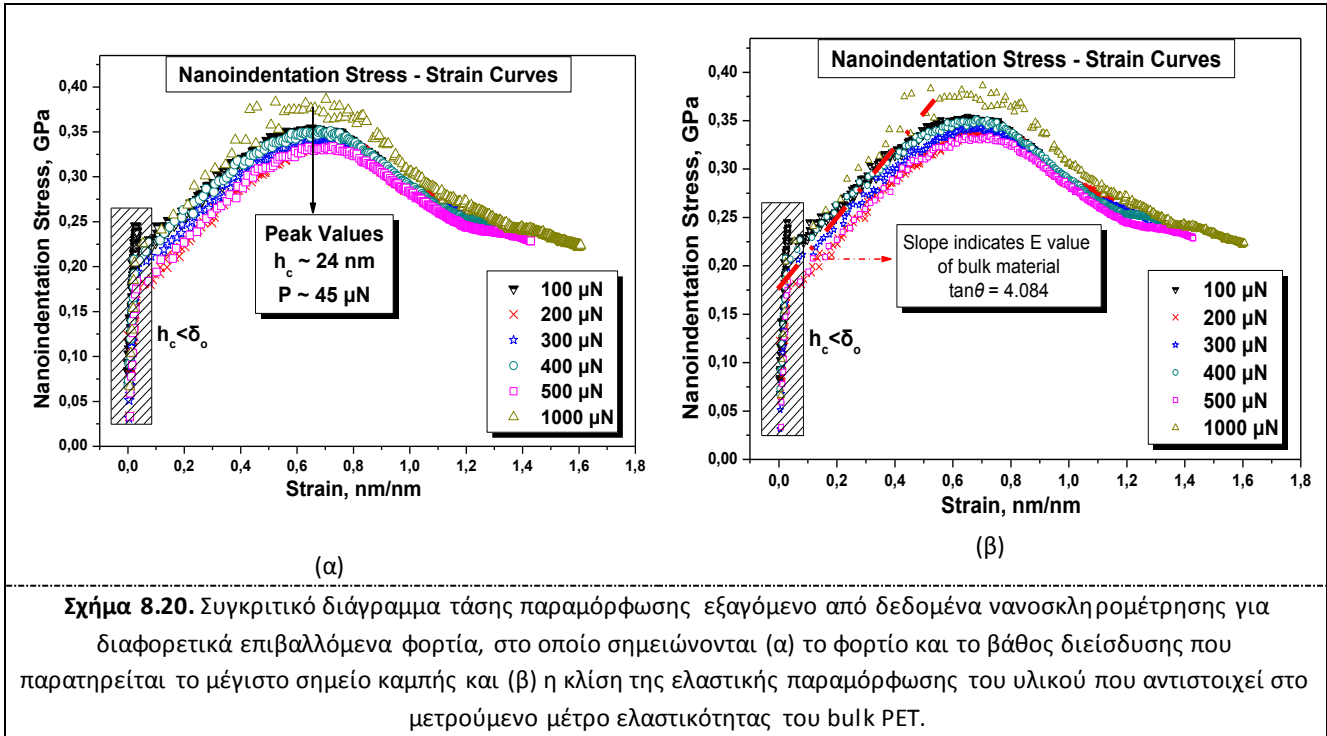


Σχήμα 8.18. Διάγραμμα δεδομένων ακαμψίας της επιφάνειας επαφής, S , συναρτήσει του βάθους διείσδυσης και η γραμμική προσαρμογή των δεδομένων.

Στο Σχ.8.19 παρουσιάζονται οι καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης που εξήχθησαν από τα δεδομένα νανοσκληρομέτρησης για το σύστημα $\text{SiO}_x(50 \text{ nm})/\text{PET}$ και για επιβαλλόμενα φορτία 100, 200, 300, 400, 500 και 1000 μN . Στα διαγράμματα του Σχ. 8.19 έχει σημειωθεί η περιοχή που αντιστοιχεί σε μικρά βάθη διείσδυσης, δηλαδή σε αυτά τα βάθη που η γεωμετρία της ακίδας θεωρείται σφαιρική ($h_c < \delta_o$). Παρατηρείται επίσης ότι η τάση νανοδιείσδυσης, σ , αυξάνει με αύξηση του h_c μέχρι ένα ορισμένο σημείο της καμπύλης για κάθε επιβαλλόμενο φορτίο. Μετά από το μέγιστο σημείο, παρατηρείται φθίνουσα πορεία της καμπύλης τάσης-παραμόρφωσης [54]. Συνήθως, έντονη φθίνουσα πορεία παρατηρείται στις καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης που εξάγονται από δεδομένα νανοσκληρομέτρησης, όταν η ακίδα μέτρησης είναι ιδιαίτερα αιχμηρή, όπως μια κωνική [42]. Η φθίνουσα πορεία της καμπύλης σε μεγαλύτερες τιμές παραμόρφωσης υποδηλώνει κατά το Drucker [55] αλλαγή στη φύση της πλαστικής ροής από ομοιογενή σε ανομοιογενή.

Το μέγιστο της καμπύλης παρατηρείται σε όλες τις καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης που εξήχθησαν από δεδομένα νανοσκληρομέτρησης σε εφαρμοζόμενο φορτίο 45 μN (και βάθος διείσδυσης 24 nm). Το μέγιστο σημείο καμψής δηλώνει ελατή θραύση, λόγω της ασταθούς ανάπτυξης του λαιμού στην καμπύλη τάσης-παραμόρφωσης [55]. Στο Σχ.8.20(α) σημειώνονται οι τιμές επιβαλλόμενου φορτίου και βάθους διείσδυσης για το μέγιστο σημείο καμψής, που παρατηρείται για όλες τις καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης. Αντίστοιχα, στο Σχ.8.20(β) παρουσιάζεται η τιμή του μέτρου ελαστικότητας που προσδιορίζεται, όπως και στις τυπικές καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης, από την κλίση του ευθύγραμμου τμήματος που δηλώνει την ελαστική παραμόρφωση του υλικού. Η κλίση παρουσιάζει απόκλιση από την μετρούμενη τιμή του μέτρου ελαστικότητας του bulk PET, λόγω των διαφορετικών χρόνων πραγματοποίησης του κάθε πειράματος, στα διαφορετικά επιβαλλόμενα φορτία.





Η μικροδομή των υμενίων SiO_x , λόγω του τρόπου παρασκευής τους, είναι γνωστό ότι είναι άμορφη. Γενικά στα άμορφα στερεά, οι φυσικές διεργασίες της πλαστικής παραμόρφωσης διαφέρουν σημαντικά από αυτές των κρυσταλλικών, πολυκρυσταλλικών υλικών. Σε αυτή την περίπτωση, σαφώς καθορισμένες ατέλειες, όπως εξαρθρώσεις και όρια κόκκων, παύουν να παρέχουν χρήσιμες πληροφορίες της δυναμικής της μικροδομής [56]. Στην πιο ευρέως αποδεχόμενη θεωρία για την άμορφη πλαστικότητα, οι Spaepen [57], Argon [58] και άλλοι ερευνητές πιστεύουν ότι ο βασικός μηχανισμός της παραμόρφωσης σε ένα άμορφο στερεό είναι μια τοπική, ατομικής κλίμακας αναδιάταξη του «ελεύθερου όγκου», ο οποίος καθορίζεται ως, $(V_a - V_c)$, όπου V_a και V_c είναι οι ειδικοί όγκοι των άμορφων και κρυσταλλικών φάσεων, αντίστοιχα. Σε υψηλές θερμοκρασίες και χαμηλές τάσεις, η πλαστική ροή είναι ομογενής και το υλικό παρουσιάζει Νευτωνικό ιξώδες, δηλαδή οι ρυθμοί παραμόρφωσης εξαρτώνται γραμμικά από το εφαρμοζόμενο φορτίο. Σε χαμηλές θερμοκρασίες και υψηλές τάσεις, η ροή είναι ομογενής και η πλαστική παραμόρφωση εντοπίζεται σε τοπικά σημεία (καλούνται ατέλειες ροής) με τη μορφή διατμητικών ζωνών [57,58].

8.3 Δεδομένα Νανοεγχάραξης

Όπως έχει ήδη αναφερθεί το PET παρουσιάζει έναν εξαιρετικό συνδυασμό ιδιοτήτων, που είναι σημαντικός για της εφαρμογές στη συσκευασία, όπως εύκολη κατεργασιμότητα, καλές μηχανικές ιδιότητες, χαμηλή διαπερατότητα σε οξυγόνο και CO₂ (ιδιότητες φραγμού) [59,60] και καλή χημική σύνδεση με αντιβακτηριδιακές επικαλύψεις [61]. Όμως, οι επιφανειακές ιδιότητες του PET δεν εκπληρώνουν τις απαιτήσεις ως προς την αντοχή σε εγχάραξη, διαβρεχτικότητα, βιοσυμβατότητα, διαπερατότητα αερίων ή τριβή. Οι επιφανειακές ιδιότητες του PET μπορεί να βελτιωθούν με εναπόθεση πλάσματος SiO_x [62-66]. Το παραπάνω σύστημα, σε συνδυασμό με την ευελιξία και το χαμηλό κόστος της μεθόδου πλάσματος, αποτελεί ένα ενδιαφέρον εργαλείο για τη βιομηχανία της συσκευασίας [67]. Ο στόχος της μελέτης είναι, μέσω των μετρήσεων νανοδιείσδυσης και των δοκιμών νανοεγχάραξης, που θα παρουσιαστούν παρακάτω, να διακριθούν οι διαφορές στη νανοτριβολογική συμπεριφορά και να εκτιμηθεί η συνάφεια του υμενίου SiO_x πάνω σε υπόστρωμα PET.

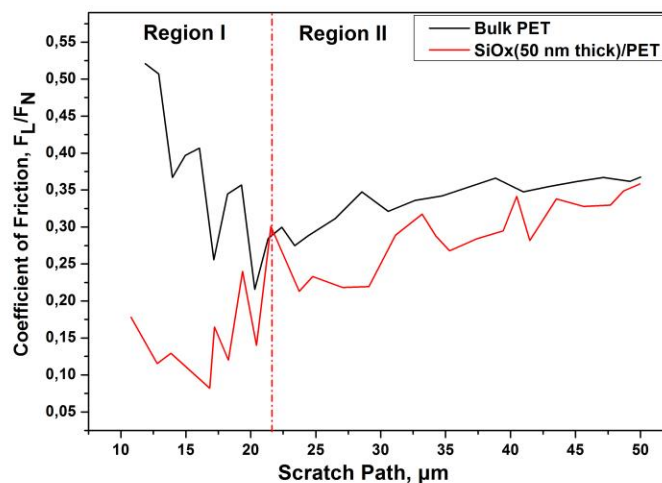
Οι μετρήσεις εγχάραξης πραγματοποιήθηκαν κάνοντας χρήση ένα δισδιάστατο φορτίου-μετατόπισης μετασχηματιστή. Αυτός ο μετασχηματιστής επιτρέπει τη μέτρηση τόσο της παράλληλης όσο και της κάθετης δύναμης. Ο συντελεστής τριβής καθορίζεται από το λόγο της παράλληλης δύναμης προς την κάθετη δύναμη. Επίσης, από τα πειράματα νανοεγχάραξης λήφθηκαν εικόνες σάρωσης της επιφάνειας των δειγμάτων για να προσδιορισθεί η μορφολογία της επιφάνειας μετά την εγχάραξη.

Πριν την πραγματοποίηση οποιασδήποτε δοκιμής εγχάραξης, η επιφάνεια προς δοκιμή σαρώνεται. Η επιφάνεια σάρωσης ήταν για όλα τα πειράματα που διεξήχθησαν 70x70 μm². Η διαδρομή εγχάραξης ήταν καθορισμένη στα 50 μm. Οι σαρώσεις πραγματοποιήθηκαν με διαφορετικούς ρυθμούς, από αργούς (0.2 Hz) μέχρι σχετικά γρήγορους (1.5 Hz). Σε όλους τους ρυθμούς που πραγματοποιήθηκε σάρωση της επιφάνειας, δεν παρατηρήθηκε μεταβολή στη μέση μετρούμενη τραχύτητα της επιφάνειας του δείγματος PET, η οποία υπολογίστηκε στα 10nm περίπου. Το φορτίο που πραγματοποιήθηκε η σάρωση, για κάθε επιβαλλόμενο ρυθμό σάρωσης, είχε ρυθμιστεί στα 2μN. Επομένως, συμπεραίνεται ότι κατά τη σάρωση της επιφάνειας του δείγματος δεν παρατηρείται μεταβολή στη μορφολογία της επιφάνειας όπως έχει παρατηρηθεί και από άλλους ερευνητές [68]. Σημειώνεται παρόλα αυτά, ότι για τις σαρώσεις που πραγματοποιήθηκαν, χρησιμοποιήθηκαν μικροί ρυθμοί σάρωσης (0.4 Hz) με μικρή πυκνότητα γραμμών ανά εικόνα (128 lines per image). Παρατηρείται ότι όσο πιο μεγάλη είναι η πυκνότητα των γραμμών σάρωσης για κάθε ρυθμό σάρωσης, τόσο πιο έντονη είναι η φαινόμενη διαταραχή στην επιφάνεια σάρωσης [68].

Επομένως, με μείωση της πυκνότητας των γραμμών ανά εικόνα σάρωσης παρατηρείται μικρότερο ύψος κορυφογραμμών που δημιουργούνται στην επιφάνεια του δείγματος κατά τη σάρωση. Αλλάζοντας τις παραμέτρους σάρωσης, παρατηρούνται μεταβολές στην επιφάνεια του δείγματος. Αυτές οι αλλαγές ευθύνονται για την αλλαγή στη μέση τραχύτητα της επιφάνειας [69,70]. Δηλαδή παρατηρείται μετατόπιση υλικού στην περιφέρεια της επιφάνειας σάρωσης [68]. Όσο πιο πολλές φορές, τέλος, σαρώνεται μια επιφάνεια παρατηρείται αύξηση στη μέση τραχύτητα της επιφάνειας, στο ύψος των κορυφογραμμών και της μεταξύ τους απόστασης [68].

Αντίθετα, για το δείγμα SiO_x (50nm)/PET παρατηρήθηκε ότι αύξηση του ρυθμού ταχύτητας σάρωσης οδηγεί σε αύξηση του φαινομένου ύψους κατά 1.5nm περίπου. Δηλαδή, για μεγαλύτερους ρυθμούς σάρωσης και μεγάλη πυκνότητα γραμμών ανά εικόνα η μετρούμενη μέση τραχύτητα ήταν αυξημένη κατά 4nm, σε αντίθεση με αυτή που υπολογίστηκε για ρυθμό 0.4 $\mu\text{m/s}$ και 128 lines per image και ήταν ίση με 2nm. Αντίστοιχη αύξηση παρατήρησαν και οι Moon et al. [71].

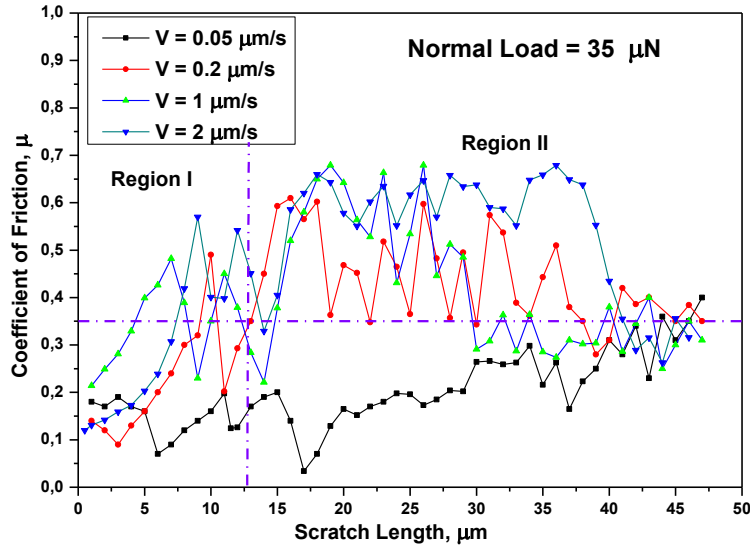
Κατά τις δοκιμές νανοεγχάραξης πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις κυρίως σε μικρά κάθετα φορτία (30, 50 και 150 μN) για διαφορετικές ταχύτητες ολίσθησης της ακίδας (0.05, 0.2, 1 και 2 $\mu\text{m/s}$). Αρχικά όμως πραγματοποιήθηκαν δοκιμές με κάθετο φορτίο 7500 μN και ταχύτητα ολίσθησης 0.2 $\mu\text{m/s}$. Η μεταβολή του συντελεστή τριβής συναρτήσει της συνολικής απόστασης εγχάραξης παρουσιάζεται στο Σχ. 8.21 για το bulk PET και για το σύστημα SiO_x (50 nm)/PET. Παρατηρείται ότι για το bulk PET, ο συντελεστής τριβής μειώνεται από μια μέγιστη τιμή ~ 0.53 σε ~ 0.25 . Στη συνέχεια, για κάθετο φορτίο μεγαλύτερο από 3000 μN παραμένει σταθερός στα ~ 0.35 . Αντίστοιχα, για το σύστημα SiO_x (50nm)/PET παρατηρείται αύξηση του συντελεστή τριβής από ~ 0.10 σε 0.25 και στη συνέχεια, τείνει να σταθεροποιηθεί στην τιμή ~ 0.35 του bulk PET. Όπως έχει σημειωθεί και στο Σχ. 8.21, υπάρχουν δυο διακριτές περιοχές κατά τη διαδρομή εγχάραξης. Η δύναμη συνοχής του SiO_x (50nm)/PET στα πρώτα μm της διαδρομής εγχάραξης ενισχύεται (Περιοχή I, Σχ. 8.21) σε σύγκριση με το μη επικαλυμμένο PET. Αποτέλεσμα αυτού, η δύναμη τριβής που απαιτείται για να υπερνικηθεί η συνάφεια του συστήματος αυξάνεται, οδηγώντας σε αύξηση του συντελεστή τριβής (Περιοχή II, Σχ. 8.21). Καθώς το κάθετο επιβαλλόμενο φορτίο αυξάνει, η ακίδα διεισδύει στην επιφάνεια του δείγματος. Επομένως, η δύναμη εγχάραξης που προκαλεί μόνιμη πλαστική παραμόρφωση (plowing friction mechanism) στη συνολική τριβή αυξάνει, λόγω της στοιβάδας του SiO_x .



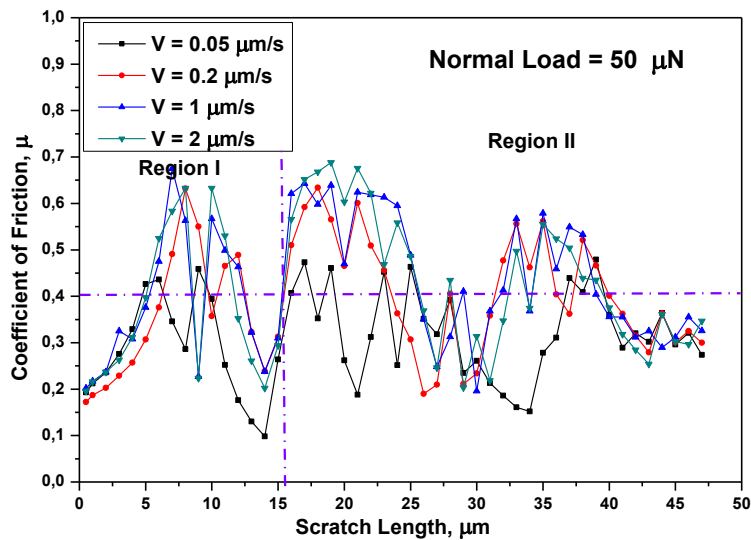
Σχήμα 8.21. Συντελεστής τριβής συναρτήσει του μήκους της διαδρομής εγχάραξης (κάθετο φορτίο 7500 μN), για το bulk PET και το σύστημα SiO_x (50nm)/PET.

Δοκιμές εγχάραξης προτιμήθηκαν να πραγματοποιηθούν σε μικρά κάθετα φορτία στο σύστημα SiO_x (50nm)/PET, για να προσδιοριστεί κατά πόσο το υμένιο SiO_x αντέχει σε επιβολή μικρών τάσεων. Ιδιαίτερα για το κάθετο φορτίο 35 μN οι δοκιμές βοηθούν για την κατανόηση της συνάφειας του SiO_x υμενίου στο υπόστρωμα PET. Οι διαφορετικές ταχύτητες κίνησης της ακίδας είχαν ως σκοπό να

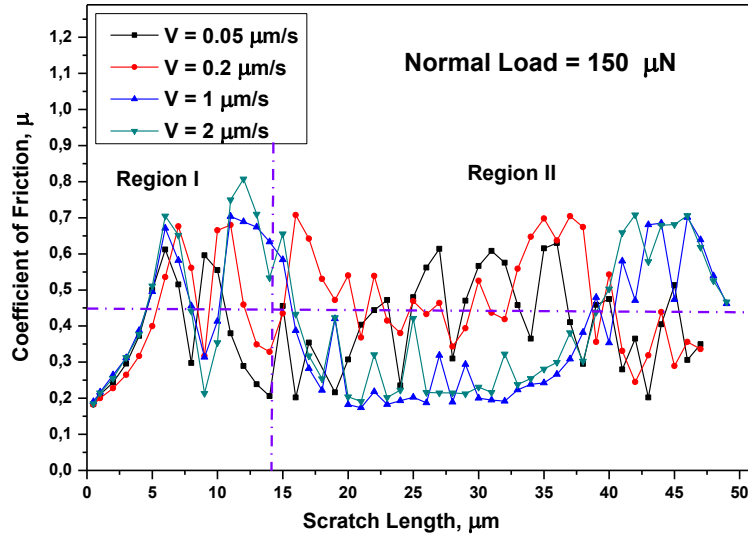
προσδιοριστούν οι μεταβολές στο συντελεστή τριβής, μ . Στο Σχ. 8.22 παρουσιάζεται ο συντελεστής τριβής συναρτήσει της απόστασης της διαδρομής εγχάραξης για κάθετο φορτίο 35 μN , στο οποίο συγκρίνονται οι διαφορετικές ταχύτητες ολίσθησης της ακίδας. Για τα κάθετα φορτία 50 και 150 μN τα διαγράμματα του συντελεστή τριβής συναρτήσει της απόστασης της διαδρομής εγχάραξης παρουσιάζονται στα Σχ. 8.23&24, αντίστοιχα.



Σχήμα 8.22. Συντελεστής τριβής συναρτήσει της απόστασης της διαδρομής εγχάραξης για κάθετο φορτίο 35 μN για κάθε μελετώμενη ταχύτητα ολίσθησης της ακίδας.



Σχήμα 8.23. Συντελεστής τριβής συναρτήσει της απόστασης της διαδρομής εγχάραξης για κάθετο φορτίο 50 μN για κάθε μελετώμενη ταχύτητα ολίσθησης της ακίδας.



Σχήμα 8.24. Συντελεστής τριβής συναρτήσει της απόστασης της διαδρομής εγχάραξης για κάθετο φορτίο 150 μN για κάθε μελετώμενη ταχύτητα ολίσθησης της ακίδας.

Από τα Σχ. 8.22,23&24 παρατηρείται ότι για μικρά κάθετα φορτία και μικρές ταχύτητες ολίσθησης της ακίδας, η επίδραση του υποστρώματος είναι μικρή, διότι σε μικρές ταχύτητες, η επίδραση της θερμότητας λόγω της τριβής είναι μειωμένη [72]. Επίσης, παρατηρείται ότι καθώς αυξάνεται η ταχύτητα ολίσθησης, αυξάνεται ο συντελεστής τριβής. Πρέπει να σημειωθεί ότι ο συντελεστής τριβής που προσδιορίζεται σε αυτά τα κάθετα φορτία είναι ελάχιστα αυξημένος, διότι κατά την εγχάραξη, η ακίδα προσπαθεί να υπερνικήσει τη δύναμη συνάφειας του συστήματος.

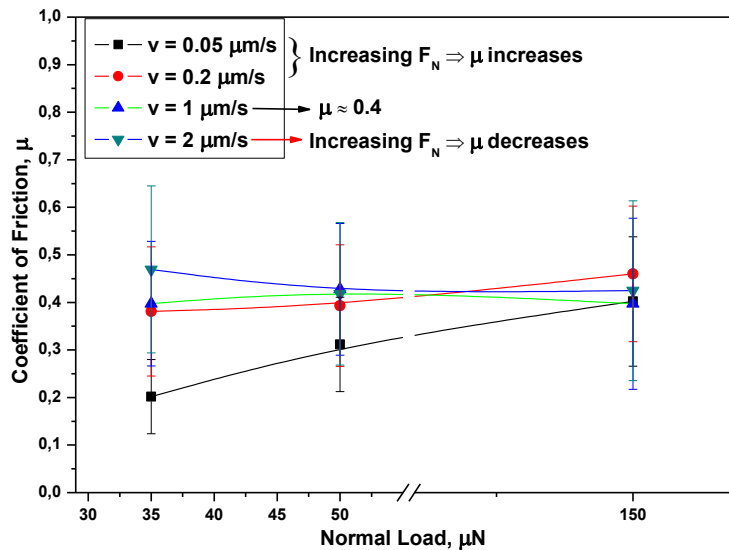
Η μεγάλη διαφοροποίηση που παρατηρείται στη μέση μετρούμενη τιμή του συντελεστή τριβής για το σύστημα SiO_x (50 nm)/PET έχει παρατηρηθεί και από άλλους ερευνητές για υμένια SiO_2 [73]. Στον Πίνακα 8.3 παρουσιάζονται οι μέσες τιμές του συντελεστή τριβής για διάφορα συστήματα που έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία. Πρέπει να σημειωθεί ότι διαφοροποιήσεις στην επιφανειακή τοπογραφία αποτελεί ένα σημαντικό παράγοντα για τις διασπαρμένες τιμές του μετρούμενου συντελεστή τριβής [74]. Η διασπορά στις τιμές του συντελεστή τριβής του PET μπορεί να αποδοθούν στη μικρότερη επιφάνεια επαφής. Η μικρή επιφάνεια επαφής μπορεί να προκαλέσει αλλαγές στην υδροδυναμική της διεπιφάνειας προκαλώντας αύξηση στην τριβή [75]. Σημαντικοί παράμετροι που πρέπει να ληφθούν υπόψη διότι θεωρείται ότι επηρεάζουν την τριβή στη διεπιφάνεια είναι:

- ✓ Οι διακυμάνσεις στη σύσταση του φύλλου PET,
- ✓ Η σύσταση του SiO_x υμενίου κατά την εναπόθεση με την τεχνική roll-to-roll,
- ✓ Η παραγωγική διεργασία κατά τον προσανατολισμό του φύλλου PET.

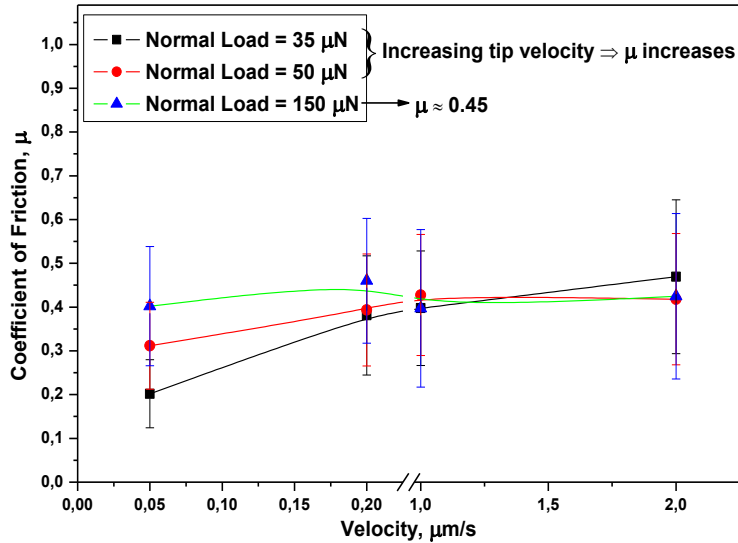
Πίνακας 8.3. Μέσες τιμές του συντελεστή τριβής για διάφορα συστήματα.

Υλικό	Συντελεστής τριβής, μ	Αναφορά
<i>SiO₂ επικαλύψεις με μεταβαλλόμενο πάχος(800nm-1.5μm) μετρούμενες σε εύρος κάθετων φορτίων</i>	0.09 - 0.38	[76]
<i>SiO_x επικάλυψη (160 nm πάχος) μετρούμενη σε κάθετα φορτία 0-3000 μN</i>	0.1 – 0.3	[77]
<i>PET</i>	0.22 - 0.31	[75,77]

Στο Σχ. 8.25 παρουσιάζεται ο συντελεστής τριβής συναρτήσει του κάθετου φορτίου για κάθε μελετώμενη ταχύτητα, όπου παρατηρείται ότι για μικρές ταχύτητες ολίσθησης, όσο αυξάνει το κάθετο φορτίο, η μέση τιμή του συντελεστή τριβής αυξάνει. Για ταχύτητα 1 $\mu\text{m/s}$ παρατηρείται ότι ο συντελεστής τριβής παραμένει σταθερός ~ 0.4 για κάθε κάθετο φορτίο. Αντίθετα, για ταχύτητα 2 $\mu\text{m/s}$ παρατηρείται ότι με αύξηση του κάθετου φορτίου η μέση τιμή του συντελεστή τριβής μειώνεται ελάχιστα φθάνοντας σε αυτή του 0.4, που αντιστοιχεί στο συντελεστή τριβής για το PET. Στο Σχ. 8.26 παρουσιάζεται ο συντελεστής τριβής συναρτήσει της ταχύτητας ολίσθησης της ακίδας για κάθε επιβαλλόμενο κάθετο φορτίο, όπου παρατηρείται ότι για κάθετο φορτίο 35 μN η μέση τιμή του συντελεστή τριβής αυξάνει με αύξηση της ταχύτητας από ~ 0.2 σε 0.4. Για κάθετο φορτίο 50 μN αυξάνει από ~ 0.3 σε ~ 0.4 , ενώ για κάθετο φορτίο 150 μN ο συντελεστής τριβής παραμένει σταθερός ~ 0.4 .



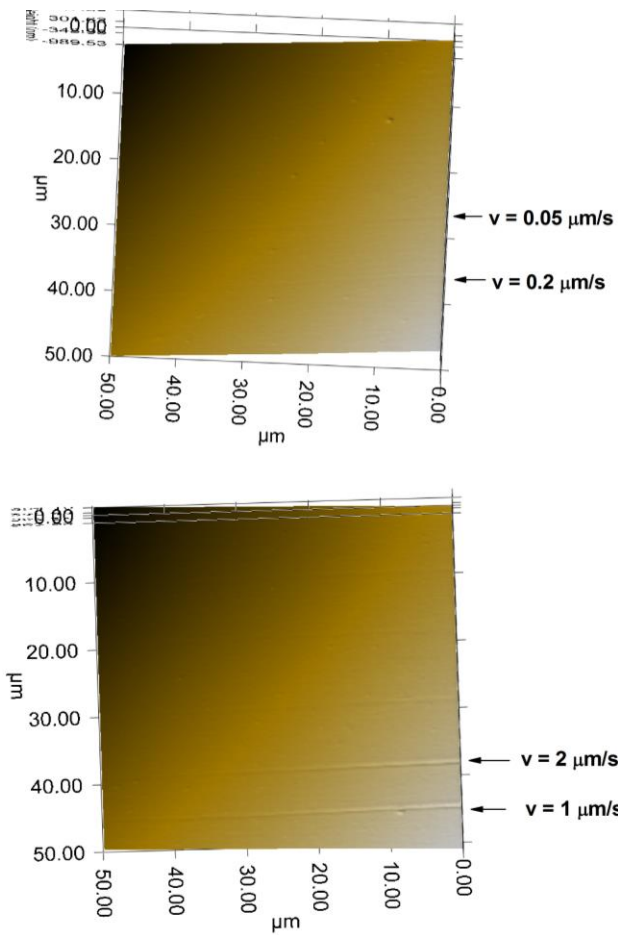
Σχήμα 8.25. Συντελεστής τριβής συναρτήσει του κάθετου φορτίου για κάθε μελετώμενη ταχύτητα.



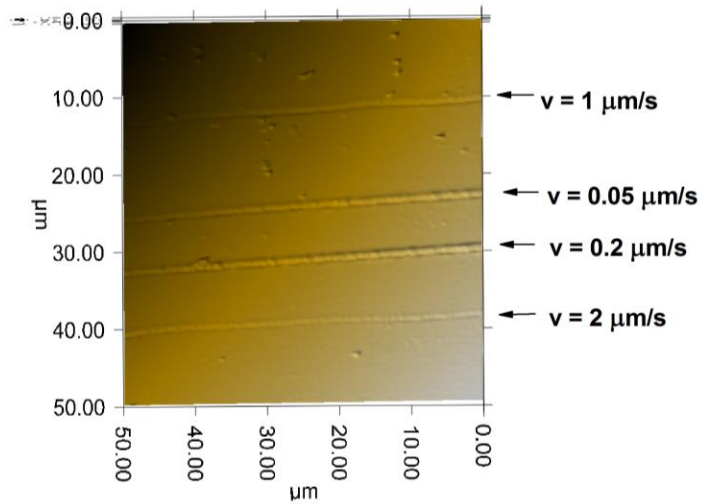
Σχήμα 8.26. Συντελεστής τριβής συναρτήσει της ταχύτητας ολίσθησης της ακίδας για κάθε επιβαλλόμενο κάθετο φορτίο.

Μετά από κάθε δοκιμή εγχάραξης η επιφάνεια του δείγματος σαρώνεται και λαμβάνονται εικόνες SPM, στις οποίες παρατηρείται η διαδρομή εγχάραξης και προσδιορίζεται η φθορά του συστήματος $\text{SiO}_x(50 \text{ nm})/\text{PET}$. Για κάθετο φορτίο 35 μN δεν παρατηρήθηκε διαδρομή εγχάραξης για καμία επιβαλλόμενη ταχύτητα. Για κάθετα φορτία 50 και 150 μN παρατηρήθηκε παραμόρφωση της επιφάνειας. Στο Σχ. 8.27 παρουσιάζονται οι εικόνες SPM που λήφθηκαν για κάθετο φορτίο 50 μN για τις μελετώμενες ταχύτητες, όπου παρατηρείται ότι για μεγαλύτερες ταχύτητες το ίχνος της διαδρομής ολίσθησης είναι εντονότερο σε σχέση με τις μικρότερες ταχύτητες, δηλαδή το πλάτος και το βάθος της διαδρομής είναι μεγαλύτερο.

Στο Σχ. 8.28 παρουσιάζεται η εικόνα SPM της επιφάνειας του δείγματος στην οποία πραγματοποιήθηκαν εγχαράξεις με κάθετο φορτίο 150 μN για τις τέσσερις ταχύτητες ολίσθησης, στην οποία παρατηρείται ότι για μικρές ταχύτητες η παραμόρφωση της επιφάνειας είναι εντονότερη από ότι για μεγαλύτερες. Με αύξηση του επιβαλλόμενου κάθετου φορτίου παρατηρείται η stick-slip συμπεριφορά του PET, η οποία είναι χαρακτηριστική για τα περισσότερα πολυμερή [77,78]. Με αύξηση του κάθετου φορτίου η ένταση της δύναμης ταλάντευσης κατά την εγχάραξη αυξάνει με διακυμάνσεις στη συχνότητα της κολλώδους ροής (stick-slip) κατά τη διαδρομή εγχάραξης. Το φαινόμενο της stick-slip κίνησης, που παρατηρείται στα πολυμερή, έχει ως αποτέλεσμα μεγάλες διακυμάνσεις κατά την επιστροφή του υλικού τόσο στο βάθος εγχάραξης αλλά και στο πλάτος, κατά μήκος της διαδρομής εγχάραξης.



Σχήμα 8.27. Εικόνες SPM της επιφάνειας του δείγματος όπου παρουσιάζονται οι διαδρομές εγχάραξης για κάθετο φορτίο 50 μN για τις διάφορες ταχύτητες ολίσθησης.



Σχήμα 8.28. Εικόνα SPM της επιφάνειας του δείγματος όπου παρουσιάζονται οι διαδρομές εγχάραξης για κάθετο φορτίο 150 μN για τις διάφορες ταχύτητες ολίσθησης.

Βιβλιογραφία

- [1] W.C. Oliver and G.M. Pharr, *J. Mater. Res.* 7 (1992) 1564.
- [2] C. Charitidis, M.Gioti, S. Logothetidis, *Nanomechanical and Optical Studies on Polymeric Membranes*, *Macromol. Symp.* 205 (2004) 239-249.
- [3] A. Flores, F.J. Balta Calleja, *Phil. Mag. A* 78 (1998) 1283.
- [4] B.D. Beake, G.J. Leggett, *Nanoindentation and nanoscratch testing of uniaxially and biaxially drawn poly(ethylene terephthalate)*, *Polymer* 43 (2002) 319-327.
- [5] B.D. Beake, P.H. Shipway, G.J. Leggett, *Influence of mechanical properties on the nanowear of uniaxially oriented poly(ethylene terephthalate) film*, *Wear* 256 (2004) 118-125.
- [6] W. Yuguang, Z. Tonghe, Z. Yawen, Z. Gu, Z. Huixing, Z. Xiaoji, *Surf. and Coat. Technol.* 148:2 (2001) 221-225.
- [7] K. Rau, R. Singh, E. Goldberg, *Nanoindentation and nanoscratch measurements on silicone thin films synthesized by pulsed laser ablation deposition (PLAD)*, *Mat. Res. Innovat.* 5:151 (2002) 151-161.
- [8] R.H. Ion, H.M. Pollock, C. Roques-Carmes, *J. Mater. Sci.* 25 (1990) 1444.
- [9] N.W. Hayes, G. Beamson, D.T. Clark, D.S.-L. Law, R. Raval, *Surf. Interf. Anal.* 24 (1996) 723.
- [10] Q. Ma and D.R. Clarke, *J. Mater. Res.* 10 4 (1995) 853.
- [11] S.V. Hainsworth, H.W. Chandler, T.F. Page, *Analysis of nanoindentation load-displacement loading curves*, *J. Mater. Res.* 11 (1996) 1987-1995.
- [12] J. Malzender, G. de With, J.M.J. den Toonder, *The P-h² relationship in indentation*, *J. Mater. Res.* 75 (2000) 1209-1212.
- [13] J.S. Field and M.V. Swain, *J. Mater. Res.* 8 (1993) 297.
- [14] L. Odini, PhD thesis, Ecole Centrale de Lyon, 1999., P. Bertrand-Lambotte, PhD thesis, Ecole Centrale de Lyon, 2001.
- [15] H. Pelletier, C. Mendibide, A. Riche, *Mechanical characterization of polymeric films using depth-sensing instrument: Correlation between viscoelastic-plastic properties and scratch resistance*, *Progress in Organic Coatings* 62 (2008) 162–178.
- [16] U.F. Kocks, C.N. Tome, H.R. Weng, *Texture and anisotropy*, Cambridge University Press, 1998.
- [17] J.F. Archard, *Contact and rubbing of flat surfaces*, *J. Appl. Phys.* 24 (1953) 981.
- [18] T.L. Oberle, *Properties influencing wear of metals*, *J. Metals* 3 (1951) 438.
- [19] R.C.D. Richardson, *The wear of metals by relatively soft abrasives*, *Wear* 11 (1968) 245.
- [20] J.K. Lancaster, *The relationship between the wear of carbon brush materials and their elastic moduli*, *Br. J. Appl. Phys.* 14 (1963) 497.
- [21] R.T. Spurr, T.P. Newcombe, *The friction and wear of various materials sliding against unlubricated surfaces of different types and degrees of roughness*, in: *Proceedings of the Conference on Lubrication and Wear Institution of Mechanical Engineers*, London, UK, 1957, *Inst. Mech. Eng.* (1957) 269.
- [22] J. Halling, *Surface films in tribology*, *Tribologia* 1 (2) (1982) 15.
- [23] A. Matthews, *The value of deposition processes for industrial tools*, in: *Proceedings of the 1st Conference on Materials Engineering*, The University of Leeds, UK, July 1984, *Institution of Metallurgists*, 1984 p. 175, ISBN: 0-901-46224-1.
- [24] C. Rebholz, A. Leyland, J.M. Schneider, A.A. Voevodin, A. Matthews, *Structure, hardness and mechanical properties of magnetron-sputtered titanium–aluminium boride films*, *Surf. Coat. Technol.* 120-121 (1999) 412.
- [25] S. Ramalingam, L.-S. Zheng, *Film-substrate interface stresses and their role in the tribological performance of surface coatings*, *Tribol. Int.* 28 (1995) 145.,
- [26] S. Ramalingam, L.-S. Zheng, *Multi-layer and composite structures for advanced coatings*, *Surf. Coat. Technol.* 81 (1996) 52.
- [27] E. Lungscheider, T. Weber, M. Knepper, *National Thermal Spray Conference*. 24-27 Oct, 1998, Cincinnati, Ohio, USA.
- [28] T.Y. Tsui, G.M. Pharr, W.C. Oliver, C.S. Bhatia, R.L. White, S. Anders, A. Anders and I.G. Brown, *Nanoindentation and nanoscratching of hard carbon coatings for magnetic disks*, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 383 (1995). 447.
- [29] T.Y. Tsui and G.M. Pharr, *Substrate effects on nanoindentation mechanical property measurement of soft films on hard substrates*, *J. Mater. Res.* 14:1 (1999) 292.
- [30] G.M. Pharr, *Measurement of mechanical properties by ultra-low load indentation*, *Mater. Sci. Eng. A* 253:1-2 (1998) 151.
- [31] A. Leyland, A. Matthews, *On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behavior*, *Wear* 246 (2000) 1–11.

- [32] K.L Johnson., Contact Mechanics, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1985, ISBN: 0-521-34796-3.
- [33] D. Tabor, The Hardness of Metals, Oxford University Press, London, UK, 1951, ISBN: 0-521-29183-6.
- [34] O. Durand-Drouhin, M. Benlahsen, M. Clin, K. Zella ma, Appl Phys 91:10 (2002) 867.
- [35] C. Charitidis, S. Logothetidis, P. Douka, Diamond Relat Mater 8:2–5 (1999) 558–62.
- [36] E. Le Bourhis, Vacuum 82:12 (2008) 1353–9.
- [37] C.A. Charitidis, Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials 28 (2010) 51–70.
- [38] Y.-T. Cheng, C.-M. Cheng, What is indentation hardness?, Surface and Coating Technology 133-134 (2000) 417-424.
- [39] Y.-T. Cheng, and C.-M. Cheng, Relationships between hardness, elastic modulus, and the work of indentation, Appl. Phys. Lett. 73:5 (1998) 614-616.
- [40] J.A. Williams, Engineering Tribology, Oxford University, Oxford, 1994.
- [41] I.J. McColm, Ceramic Hardness, Plenum, New York, 1990.
- [42] Z. Cao, X. Zhang, Nanoindentation stress-strain curves for plasma-enhanced chemical vapour deposited silicon oxide thin films, *Thin Solid Films* 516 (2008) 1941-1951.
- [43] K.L. Johnson, *J. Mech. Phys. Solids* 18 (1970) 115.
- [44] R. Hill, *Proc. R. Soc. Lond.*, A 436 (1992) 617.
- [45] A.F. Bower, N.A. Fleck, A. Needleman, N. Ogbonna, *Proc. R. Soc. Lond.*, A 441 (1993) 97.
- [46] B. Storåkers, P.L. Larsson, *J. Mech. Phys. Solids* 42 (1994) 307.
- [47] F. Kocks, C.N. Tome, H.R. Weng, Texture and anisotropy, Cambridge University Press 1998.
- [48] W.C. Oliver, G. Pharr, Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: advances in understanding and refinements to methodology. *J. Mat. Res.* 19 (2004) 3–20.
- [49] K.W. McElhany, J.J. Vlassak, W.D. Nix, Determination of indenter tip geometry and indentation contact area for depth-sensing indentation experiments. *J. Mater. Res.* 13 (1998) 1300–1306.
- [50] A.N. Chamos, C.A. Charitidis, A. Skarmoutsou, Sp.G. Pantelakis, *Fatigue Fract Engng Mater Struct* 33:4 (2010) 252–265.
- [51] J.-L. Loubet, M. Bauer, A. Tonck, S. Bec, B. Gauthier-Manuel, B., Nanoindentation with a surface force apparatus. Mechanical Properties and Deformation of Materials having a Ultra-fine Microstructures. Kluwer Academic Publishers (1993) 429–447.
- [52] E. Martínez, J. Romero, A. Lousa, J. Esteve, *Appl. Phys. A* 77 (2003) 419.
- [53] G. Kermouche J.L. Loubet, J.M. Bergheau, Extraction of stress–strain curves of elastic–viscoplastic solids using conical/pyramidal indentation testing with application to polymers, *Mechanics of Materials* 40 (2008) 271–283.
- [54] T.H. Courtney, Mechanical Behavior of Materials, 2nd ed. McGraw Hill Press, Boston, 2000.
- [55] D.C. Drucker, Proc. 1st US Natl. Congress Appl. Mech (Chicago, 1951), A.S.M.E. Press, New York, 1952, p. 487.
- [56] M.L. Falk, J.S. Langer, L. Pechenik, Phys. Rev., E Stat. Phys. Plasmas Fluids Relat. Interdiscip. Topics 70 (2004) 011507.
- [57] F. Spaepen, *Acta Metall.* 25 (1977) 407.
- [58] A.S. Argon, *Acta Metall.* 27 (1979) 47.
- [59] M. Yanaka, B.M. Henry, A.P. Roberts, C.R.M. Grovenor, G.A.D. Briggs, A.P. Sutton, T. Miyamoto, Y. Tsukahara, N. Takeda, R.J. Chater, *Thin Solid Films* 397:1-2 (2001) 176-185.
- [60] A.E. Tonelli, *Polymer* 43 (2002) 637-642.
- [61] J. Thome, A. Hollander, W. Jaeger, I. Trick, C. Oehr, *Surf. Coat. Technol.* 174-175 (2003) 584-587.
- [62] H. Chatham, *Surf. Coat. Technol.* 78 (1996) 1-9.
- [63] N. Inagaki, S. Tasaka, H. Hiramatsu, *J. Appl. Polym. Sci.* 71:12 (1999) 2091-2100.
- [64] N. Inagaki, S. Tasaka, M. Makino, *J. Appl. Polym. Sci.* 64:6 (1997) 1031-1039.
- [65] A.G. Erlat, B.-C. Wang, R.J. Spontak, *J. Mater. Res.* 15 (2000) 704-717.
- [66] M. Ouyang, P.P. Klemchuk, J.T. Koberstein, *Polym. Degrad. Stability* 70 (2000) 217.
- [67] P. Seserko, Paper FilmFoil Conference, February 1999, 1999, p. 62.
- [68] B.D. Beake, G.J. Leggett, P.H. Shipway, Nanotribology of biaxially oriented poly(ethylene terephthalate) film, *Polymer* 42 (2001) 7025-7031.
- [69] B.D. Beake, G.F. Meyers, B.M. DeKoven, J.T. Seeitz, *Langmuir*, 8 (1992) 2330.
- [70] D.D. Woodland, W.N. Unertl, *Wear*, 203-204 (1997) 685.
- [71] W.C. Moon, T. Yoshinobu, H. Iwasaki, Nanotribology of Si oxide layers on Si by a tomic force microscopy, *Ultramicroscopy* 86 (2001) 49-53.

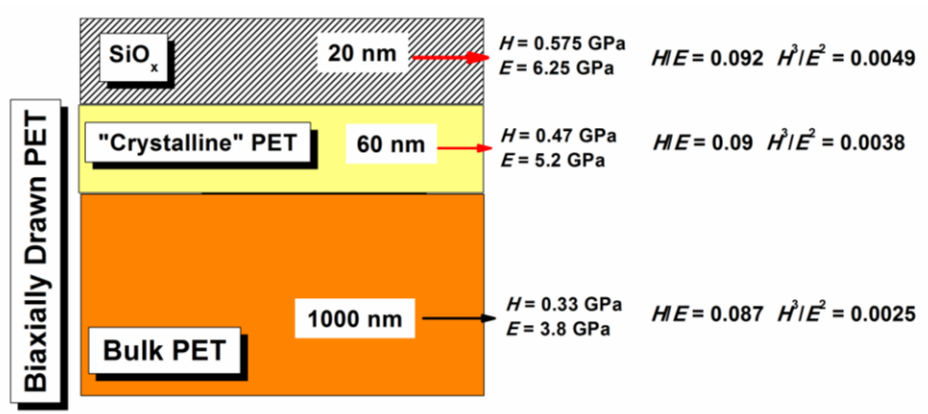
- [72] B. Bhushan, *Wear* 259 (2005) 1507-1531.
- [73] K. Komvopoulos, Surface engineering and microtribology for microelectromechanical systems, *Wear*, 200 (1996) 305-327.
- [74] N.R. Tas, C. Gui, and M. Elwenspoek, Static Friction in Elastic Adhesive MEMS Contacts, Models and Experiment, IEEE Thirteenth Annual International Conference on Micro Electro Mechanical Systems, Miyazaki, Japan, 2000, pp. 193-198. B. Bhushan, P.P. Ambekar, *Wear* 255 (2003) 1323-1333.
- [75] K. Noguchi, H. Fujita, M. Suzuki, The measurement of friction on micromechatronic elements, Proc. IEEE Workshop on MEMS, Nara, Japan, Jan. 30 - Feb. 2 1991, pp. 148-153.
- [76] C. Charitidis, S. Kassavetis, S. Logothetidis, *Journal of Mechanical Behavior of Materials* 18:3 (2007) 157-165.
- [77] S.K. Sinha, D.B.J. Lim, *Wear* 260 (2006) 751-765.
- [78] B.J. Briscoe, S.K. Sinha, *Wear of polymers*, Proc. Inst. Mech. Eng. Part J: J. Eng. Tribol. 216 (2002) 401-413.

Κεφάλαιο 9 Συμπεράσματα

- ✓ Το **διαξονικά τανυσμένο φύλλο PET** παρουσιάζει στην επιφάνεια του προσανατολισμό των πολυμερικών αλυσίδων. Ο προσανατολισμός αυτός προσδίδει «κρυσταλλικότητα» σε μια επιφανειακή ζώνη ~40 nm. Από τις μετρήσεις νανοδιείσδυσης προσδιορίστηκε ότι το δείγμα παρουσιάζει ελαστική συμπεριφορά. Στην επιφάνεια του διαξονικά προσανατολισμένου PET οι τιμές H και E είναι 0.54 GPa και 5.7 GPa, αντίστοιχα, η οποίες είναι ελάχιστα αυξημένες από αυτές που προσδιορίζονται για το μη τανυσμένο PET. Για το υλικό όγκου οι μετρούμενες τιμές H και E σταθεροποιούνται στα 0.33 GPa και 3.5 GPa, αντίστοιχα.
- ✓ Με προσαρμογή του εκθετικού νόμου στην καμπύλη φόρτισης για το PET προσδιορίστηκε ο εκθετικός παράγοντας n να κυμαίνεται από 1.2 - 1.80, για επιφάνεια και υλικό όγκου, αντίστοιχα. Η διαφορά στον εκθετικό παράγοντα μπορεί να οφείλεται σε ιξωδοελαστικά φαινόμενα (τα ιξωδοελαστικά φαινόμενα εξαρτώνται άμεσα από το ρυθμό φόρτισης) ή διαφορές στο προφίλ της «κρυσταλλικότητας» ανάλογα με το βάθος διείσδυσης.
- ✓ Το σύστημα **SiO_x(50 nm)/PET** συμπεριφέρεται ελαστικά μέχρι βάθος διείσδυσης ~20nm, ενώ με αύξηση του επιβαλλόμενου φορτίου (μεγαλύτερο βάθος διείσδυσης) παρουσιάζει ελαστοπλαστική συμπεριφορά.
- ✓ Από τις καμπύλες φορτίου-βάθους διείσδυσης παρατηρείται ότι καθώς αυξάνει το επιβαλλόμενο φορτίο, η κλίση της καμπύλης φόρτισης αλλάζει. Για το σύστημα SiO_x/PET ύστερα από την προσαρμογή του εκθετικού νόμου παρατηρήθηκαν οι εξής περιοχές: 1) η επιφανειακή περιοχή (~50 nm, πάχος υμενίου SiO_x) όπου $n \sim 0,96$ και 2) η περιοχή κοντά στην επιφάνεια (~450 nm), όπου ο n αυξάνεται από 1,04 σε 1,60. Για βάθη μεγαλύτερα των 450 nm, ο n είναι σχεδόν σταθερός ($n=1.60$).
- ✓ Για το σύστημα SiO_x/PET παρατηρήθηκε ότι έως φορτίο 100μN, η κλίση της καμπύλης φόρτισης ήταν $n \sim 1$, ενώ για μεγαλύτερα φορτία παρατηρήθηκε μεταβολή στο n ($n \sim 1.8$). Αυτή η αλλαγή προσδιορίστηκε για κάθε καμπύλη φορτίου-βάθους διείσδυσης, για φορτίο 100 μN (διείσδυση 90 nm), και αντιστοιχεί στην πλαστική παραμόρφωση του PET.
- ✓ Υπολογίζοντας την **%Πλαστικότητα** που προκαλείται λόγω των διεισδύσεων, προσδιορίστηκε ότι για μικρές μετατοπίσεις της ακίδας, το υλικό παρουσιάζει ελαστική και ελαστοπλαστική συμπεριφορά, ενώ όσο αυξάνει το βάθος διείσδυσης το υλικό συμπεριφέρεται πλαστικά. Η ελαστική-πλαστική μετάβαση του υλικού παρατηρείται σε μικρά βάθη διείσδυσης (90nm).
- ✓ Για το σύστημα SiO_x(50nm)/PET, οι τιμές H και E που υπολογίστηκαν για την επιφάνεια είναι 0.68 GPa & 6.8 GPa, αντίστοιχα. Όσο αυξάνει το βάθος διείσδυσης οι τιμές H και E μειώνονται, φτάνοντας τελικά τις τιμές που αντιστοιχούν στο bulk PET.
- ✓ Η αύξηση της σκληρότητας στην επιφάνεια / περιοχή κοντά στην επιφάνεια είναι αποτέλεσμα της αλλαγής των μηχανικών ιδιοτήτων των εν λόγω περιοχών λόγω της

παρουσίας του υμενίου SiO_x και της εμφάνισης 'κρυσταλλικότητας' στην επιφάνεια του PET.

- ✓ **Συγκρίνοντας** τις τιμές του λόγου H/E για το φύλλο PET (12 μm) και το σύστημα $\text{SiO}_x(50 \text{ nm})/\text{PET}$, παρατηρήθηκε ότι στην επιφάνεια (μέχρι 50 nm) το PET παρουσιάζει αυξημένες τιμές του λόγου (0.09), που δείχνει καλή αντίσταση στη φθορά, το οποίο οφείλεται στην αύξηση της «κρυσταλλικότητας» λόγω του διαξονικού προσανατολισμού. Αντίστοιχα το $\text{SiO}_x(50 \text{ nm})/\text{PET}$ για εκείνο το εύρος της επιφάνειας (0-50 nm) παρουσιάζει περίπου τις ίδιες τιμές με το «κρυσταλλικό» PET (0.092). Επομένως, συμπεραίνεται ότι η επικάλυψη SiO_x πάχους 50 nm, δεν προσδίδει βελτίωση του πολυμερικού φύλλου PET, το οποίο έχει υποστεί διαξονικό προσανατολισμό. Με τον τανυσμό του φύλλου PET επιτυγχάνεται αύξηση της αντοχής σε φθορά που προσδιορίζεται από το λόγο H/E (Σχ. 9.1).
- ✓ **Συγκρίνοντας** τις τιμές του λόγου H^3/E^2 για το φύλλο PET (12 μm) και το σύστημα $\text{SiO}_x(50 \text{ nm})/\text{PET}$, παρατηρήθηκε ότι στην επιφάνεια (μέχρι 50 nm) το φύλλο PET παρουσιάζει τιμή του λόγου (0.0038), που δείχνει ελαστική συμπεριφορά, μικρότερη από το σύστημα $\text{SiO}_x(50 \text{ nm})/\text{PET}$ (0.0049) για το ίδιο βάθος διείδυσης, και από τα 50nm και πέρα φτάνει μια σταθερή τιμή. Η αυξημένη τιμή του λόγου για το σύστημα $\text{SiO}_x(50\text{nm})/\text{PET}$ δείχνει την καλή συνάφεια του υμενίου με το υπόστρωμα και καλή ελαστική συμπεριφορά (Σχ. 9.1).



Σχήμα 9.1. Σχηματική παρουσίαση του συστήματος $\text{SiO}_x(50 \text{ nm})/\text{PET}$ και του διαξονικά προσανατολισμένου PET όπου αναγράφονται οι τιμές των λόγων H/E και H^3/E^2 .

- ✓ Ο λόγος H/E^* (δείκτης πλαστικότητας) συνδέεται γραμμικά με την %Πλαστικότητα. Η κλίση της γραμμικής σχέσης του H/E^* και %Plasticity για το σύστημα $\text{SiO}_x(50\text{nm})/\text{PET}$ εξαρτάται από τη γωνία της ακίδας που χρησιμοποιήθηκε κατά τα πειράματα νανοσκληρομέτρησης.
- ✓ Σύγκριση των παραπάνω όρων (εκθετικός παράγοντας n , %Πλαστικότητα, H/E , H/E^* και H^3/E^2) συναρτήσεως του επιβαλλόμενου φορτίου οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι η σταθεροποίηση των τιμών τους παρατηρήθηκε στο ίδιο επιβαλλόμενο φορτίο (100 μN), που αντιστοιχεί σε βάθος διείδυσης 90nm. Επομένως, συμπεραίνεται ότι υπάρχει μια ζώνη στο υπόστρωμα PET που έχει μεγαλύτερη διάταξη των πολυμερικών αλυσίδων,

προσδίδοντας τις αυξημένες μηχανικές ιδιότητες της επιφάνειας του PET και την καλή συνάφεια με το υμένιο SiO_x που εναποτίθεται στην επιφάνεια.

- ✓ Από τις καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης που εξήχθησαν από τα δεδομένα νανοδιείσδυσης παρατηρήθηκε ότι η τάση νανοδιείσδυσης, σ , αυξάνει με αύξηση του h_c μέχρι ένα ορισμένο σημείο της καμπύλης για κάθε επιβαλλόμενο φορτίο. Μετά από το μέγιστο σημείο, παρατηρείται φθίνουσα πορεία της καμπύλης τάσης-παραμόρφωσης. Στη συνέχεια η καμπύλη φθίνει όπου και υποδηλώνεται αλλαγή στη φύση της πλαστικής ροής από ομοιογενή σε ανομοιογενή.
- ✓ Το μέγιστο της καμπύλης παρατηρείται σε όλες τις καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης που εξήχθησαν από δεδομένα νανοσκληρομέτρησης σε εφαρμοζόμενο φορτίο 45μN (και βάθος διείσδυσης 24nm). Το μέγιστο σημείο καμπής δηλώνει ελατή θραύση, λόγω της ασταθούς ανάπτυξης του λαϊμού στην καμπύλη τάσης-παραμόρφωσης.
- ✓ Το ευθύγραμμο τμήμα της καμπύλης τάσης-παραμόρφωσης που εξάγεται από τα δεδομένα νανοσκληρομέτρησης με γραμμική προσαρμογή έδειξε ότι η κλίση της ευθείας αντιστοιχεί στη μετρούμενη τιμή του μέτρου ελαστικότητας, E . Η μικρή απόκλιση από τη μετρούμενη τιμή του μέτρου ελαστικότητας του bulk PET οφείλεται στο διαφορετικό χρόνο πραγματοποίησης του κάθε πειράματος, στα διαφορετικά επιβαλλόμενα φορτία.
- ✓ **Πειράματα νανοεγχάραξης:** Με αύξηση του κάθετου επιβαλλόμενου φορτίου κατά τα πειράματα νανοεγχάραξης παρατηρήθηκε ότι ο συντελεστής τριβής για το σύστημα SiO_x/PET αυξάνει, φθάνοντας τις τιμές του bulk PET (~ 0.45). Με την αύξηση του φορτίου εγχάραξης, παρατηρήθηκε απότομη αύξηση του συντελεστή τριβής (από ~ 0.2 σε 0.8), για όλα τα επιβαλλόμενα κάθετα φορτία, ενώ στο τέλος της διαδρομής εγχάραξης ο συντελεστής τριβής σταθεροποιείται στην τιμή ~ 0.4 . Η απότομη αύξηση αντιστοιχεί στο φορτίο μετάβασης (κρίσιμο φορτίο). Το φορτίο μετάβασης είναι ένα μέτρο της αντοχής σε εγχάραξη και είναι συνέπεια της εμφάνισης του φαινομένου της παραμόρφωσης του υποστρώματος. Αποτέλεσμα είναι η ενίσχυση της συνεκτικής αντοχής του συστήματος SiO_x/PET σε σχέση με το μη επικαλυμμένο PET.
- ✓ Για μικρά κάθετα φορτία (35 μN), όπου κυρίως μελετώνται οι τριβολογικές ιδιότητες και η διεπιφανειακή συνάφεια του SiO_x , παρατηρήθηκε ότι ο συντελεστής τριβής αυξάνει με αύξηση της ταχύτητας κίνησης της ακίδας ως προς το δείγμα. Με περαιτέρω αύξηση του κάθετου φορτίου (50 & 150 μN), παρατηρήθηκε για το σύστημα SiO_x/PET ότι παρουσιάζει καλές ιδιότητες συνάφειας και ο συντελεστής τριβής παραμένει σχεδόν σταθερός (~ 0.4) για κάθε εξεταζόμενη ταχύτητα ολίσθησης της ακίδας. Για μικρά κάθετα φορτία (35 μN) δεν παρατηρήθηκε εναπομένουσα διαδρομή (ίχνος) εγχάραξης στην περιοχή που πραγματοποιήθηκαν δοκιμές εγχάραξης. Αύξηση του φορτίου οδήγησε σε πιο έντονες διαδρομές στις επιφάνειες σάρωσης (μεγαλύτερο βάθος και πλάτος εγχάραξης). Επίσης, παρατηρήθηκε η κολλώδης ροή όσο μεγάλωνε το κάθετο φορτίο, λόγω της επίδρασης του υποστρώματος.

ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

ΑΜΑΛΙΑΣ ΣΚΑΡΜΟΥΤΣΟΥ του Κωνσταντίνου

Χημικός Μηχανικός, Ε.Μ.Π.

ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

ΑΜΑΛΙΑΣ ΣΚΑΡΜΟΥΤΣΟΥ του Κωνσταντίνου

MSc Χημικός Μηχανικός, Ε.Μ.Π.

ΠΡΟΣΩΠΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Έτος & τόπος Γέννησης: 10/06/1985, Αθήνα

Διπλωματούχος: Χημικός Μηχανικός, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο (Μάρτιος 2009)

Μεταπτυχιακός Τίτλος Σπουδών: Επιστήμης και Τεχνολογίας των Υλικών (Μάρτιος 2011)

Υ.Δ. Σχολής Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

Διεύθυνση: Παλμύρας 37, Γλυφάδα, 16561 ΑΘΗΝΑ

Τηλέφωνο: Οικία 210 9622358

Κινητό 69 77 265634

e-mail: amaliaskarm@gmail.com

ΞΕΝΕΣ ΓΛΩΣΣΕΣ

- Αγγλικά επιπέδου Proficiency (University of Michigan)
- Γαλλικά (επιπέδου Delf)

ΧΡΗΣΗ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ

Επαρκής γνώση για WinXP και Ms Office

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΑ

- **Ερευνητικό έργο AEROMAG Project** 'Aeronautical Application of Wrought Magnesium' (Project no. AST-CT-2005-513152), supported by the European Union.
Ρόλος: Μελέτη αντοχής, θραύσης και μηχανικών ιδιοτήτων κραμάτων Mg στη νανοκλίμακα, σε συνεργασία με το Πανεπιστήμιο Πατρών.
- **Ερευνητικό έργο MATRANS** 'Micro and Nanocrystalline Functionally Graded Materials for Transport Applications' (Project no. 63/1757) supported by the European Union.
Ρόλος: Σύνθεση και μελέτη αντοχής, θραύσης και μηχανικών ιδιοτήτων καινοτόμων μεταλλικών-κεραμικών διαβαθμισμένων λειτουργικών υλικών.
- **Ανάπτυξη και διερεύνηση ιδιοτήτων νανοδομών για βιοεφαρμογές (133)**
ΥΔ: ΣΚΑΡΜΟΥΤΣΟΥ ΑΜΑΛΙΑ, ΗΡΑΚΛΕΙΤΟΣ ΙΙ: ΕΝΙΣΧΥΣΗ ΤΟΥ ΑΝΘΡΩΠΙΝΟΥ ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΜΕΣΩ ΤΗΣ ΥΛΟΠΟΙΗΣΗΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΕΡΕΥΝΑΣ, Προϋπολογισμός Έργου: 45.000,00€.

ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

ΑΜΑΛΙΑΣ ΣΚΑΡΜΟΥΤΣΟΥ του Κωνσταντίνου

MSc Χημικός Μηχανικός, Ε.Μ.Π.

ΣΕΜΙΝΑΡΙΑ - ΣΥΝΕΔΡΙΑ

- Ημερίδα με θέμα: «**Τεχνολογία: Καταλυτικός Παράγοντας Στη Στρατηγική Των Επιχειρήσεων**», που πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια του Επιστημονικού Πολυσυνεδρίου Festival Φοίτησης, που διεξήχθη το Σάββατο 22 και την Κυριακή 23 Νοεμβρίου 2003 στο ξενοδοχείο Athens Holiday Inn.
- Ημερίδα με θέμα: «**Αξιοποίηση Αποβλήτων Προς Όφελος Του Ανθρώπου**», που πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια του Επιστημονικού Πολυσυνεδρίου Festival Φοίτησης, που διεξήχθη το Σάββατο 22 και την Κυριακή 23 Νοεμβρίου 2003 στο ξενοδοχείο Athens Holiday Inn.
- Ημερίδα με θέμα: « **Τεχνολογίες Διαχείρισης Στερεών Αποβλήτων**», που συνδιοργανώθηκε από τον Πανελλήνιο Σύλλογο Χημικών Μηχανικών και το Επιστημονικό και Επιμορφωτικό Κέντρο Χημικών Μηχανικών Α.Ε. με την ευγενική υποστήριξη του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου στην Αίθουσα Τελετών Ε.Μ.Π, στην Πολυτεχνειούπολη Ζωγράφου, στις 14 Οκτωβρίου 2004.
- 5^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Χημικών Μηχανικών το οποίο έλαβε χώρα στον συνεδριακό χώρο "Ιωάννης Βελλίδης" στις εγκαταστάσεις της Διεθνούς Εκθέσεως Θεσσαλονίκης, στις 26 – 28 Μαΐου 2005.
- 6^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Χημικών Μηχανικών το οποίο πραγματοποιήθηκε στο συνεδριακό κέντρο στο Καστρί, Αθήνα στις 29 – 30 Μαΐου 2007.
- 23^ο Συνέδριο Φυσικής και Στερεάς Κατάστασης στο ερευνητικό κέντρο Δημόκριτος, Αθήνα, στις 23 – 26 Σεπτεμβρίου 2007.
- 1st International Conference of Engineering Against Fracture, held at University of Patras – Greece, from May 28th – May 30th 2008.
- 7^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Χημικής Μηχανικής το οποίο πραγματοποιήθηκε στο συνεδριακό χώρο της Πανεπιστημιούπολης του Ρίου, Πάτρα στις 3– 5 Ιουνίου 2009.
- 6th International Conference on Nanosciences & Nanotechnologies, Physics Department, AUPh, 13-15 July 2009.
- 25th Panhellenic Conference on Solid State Physics and Material Science, Physics Department, AUPh, 20-23 September 2009.
- 26th Panhellenic Conference on Solid State Physics and Material Science, Physics & Materials Science Engineers Departments, University of Ioannina, 26-29 September 2010.
- 8^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Χημικής Μηχανικής το οποίο πραγματοποιήθηκε στο συνεδριακό χώρο 'Ιωάννης Βελλίδης" στις εγκαταστάσεις της Διεθνούς Εκθέσεως Θεσσαλονίκης, στις 26 – 30 Μαΐου 2011.
-

ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ

Σε περιοδικά με κριτές:

- **An investigation on the high stress sensitivity of fatigue life of rolled AZ31 magnesium alloy under constant amplitude fatigue loading**, A.N. Chamos, C.A. Charitidis, A. Skarmoutsou and Sp.G. Pantelakis, Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures -FFEMS, 33, 252–265 (2010).
- **Nanomechanical properties of thick porous silicon layers grown on p- and p+-type bulk crystalline Si**, C.A. Charitidis, A. Skarmoutsou, A.G. Nassiopoulou, A. Dragoneas, Materials Science and Engineering A 528, 29-30, 8715-8722 (2011).

Σε πρακτικά συνεδρίων:

ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

ΑΜΑΛΙΑΣ ΣΚΑΡΜΟΥΤΣΟΥ του Κωνσταντίνου

MSc Χημικός Μηχανικός, Ε.Μ.Π.

- **Synthesis and Characterization of γ -Fe₂O₃ for Biomedical Applications**, G. Basina, A. Skarmoutsou, N. Boukos, D. Niarchos, D. Petridis, C.A. Charitidis, V. Tzitzios. Πρακτικά 23^{ου} Συνεδρίου Φυσικής και Στερεάς Κατάστασης (2007).
- **Νανομηχανικές & δομικές ιδιότητες λεπτών υμενίων νιτριδίων που αναπτύχθηκαν με την τεχνική παλμικού laser (ΑΦΙΣΑ)**, Κ.Α. Χαριτίδης, A. Σκαρμούτσου, Λ.Ε. Κουτσόκερας, Π. Πατσάλας. Πρακτικά του 7^{ου} Πανελληνίου Συνεδρίου Χημικής Μηχανικής (2009).
- **Διερεύνηση της κόπωσης σε υψηλές τάσεις κραμάτων Mg (AZ31) με τεχνικές νανοεγχάραξης (ΠΡΟΦΟΡΙΚΗ)**, A. Σκαρμούτσου, Α. Χάμος, Β. Παντελεάκου, Σπ. Παντελάκης, Κ.Α. Χαριτίδης. Πρακτικά του 7^{ου} Πανελληνίου Συνεδρίου Χημικής Μηχανικής (2009).
- **Σύνθεση, Ανισοτροπική ανάπτυξη και Έλεγχος μεγέθους νανοσωματιδίων γ -Fe₂O₃ για βιοϊατρικές εφαρμογές (ΠΡΟΦΟΡΙΚΗ)**, A. Σκαρμούτσου, Β.Κ. Τζιτζιός, Γ.Μπασινά, Κ.Α. Χαριτίδης, Δ.Νιάρχος. Πρακτικά του 7^{ου} Πανελληνίου Συνεδρίου Χημικής Μηχανικής (2009).
- **Ανάπτυξη Σύνθετων Επικαλύψεων Νανο – Υδροξυαπατίτη (HA)/Βιοπολυμερών & Μελέτη των Νανομηχανικών Ιδιοτήτων τους (ΑΦΙΣΑ)**, Δ. Μπρασινίκα, A. Σκαρμούτσου, Α. Τσετσέκου Κ.Α. Χαριτίδης. Πρακτικά του 7^{ου} Πανελληνίου Συνεδρίου Χημικής Μηχανικής (2009).
- **Nanomechanical Properties of Hydroxyapatite (HA) with DAB Dendrimers (poly- propylene imine) Coatings onto Titanium Surfaces (ORAL)**, C.A. Charitidis, A. Skarmoutsou, A. Tsetsekou, D. Tsiourvas, Proceedings of 25th Panhellenic Conference on Solid State Physics and Material Science (2009).
- **Nanoindentation Studies and High Stress Sensitivity of Fatigue Life of Rolled AZ31 Magnesium Alloy (POSTER)**, C.A. Charitidis, A. Skarmoutsou, A.N. Chamos, Sp.G. Pantelakis, Proceedings of 26th Panhellenic Conference on Solid State Physics and Material Science (2009).
- **Nanomechanical and Structural Properties of Deposited Binary Nitrides Thin Films grown by Pulsed Laser Deposition**, C.A. Charitidis, A. Skarmoutsou, L.E. Koutsokeras, Ch.E. Lekka, P. Zotali, P. Patsalas, Proceedings of 25th Panhellenic Conference on Solid State Physics and Material Science (2009).
- **SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF AMPHIPHILIC γ -Fe₂O₃ NANOPARTICLES FOR BIOAPPLICATIONS**, A. Skarmoutsou, C.A. Charitidis, V.K. Tzitzios, D. Niarchos, Proceedings of 6th International Conference on Nanosciences & Nanotechnologies (2009).
- **AN INVESTIGATION OF NANOMECHANICAL PROPERTIES OF ROLLED AZ31 MAGNESIUM ALLOY WITH THE USE OF NANOINDENTATION**, C.A. Charitidis, A. Skarmoutsou, Sp. G. Pantelakis, Proceedings of 6th International Conference on Nanosciences & Nanotechnologies (2009).
- **NANOTECHNOLOGY FOR REVERSE ENGINEERING OF BIOLOGICAL PATHWAYS**, Amalia Skarmoutsou, Leonidas G. Bleris and Costas A. Charitidis, Proceedings of 6th International Conference on Instrumental Methods of Analysis (2009).
- **Softening of Nanostructured Transition Metal Nitrides**, L.E. Koutsokeras, A. Skarmoutsou, Th. Goutziotis, Ch.E. Lekka, C. Charitidis, P. Patsalas, Published in proceedings of: European Material Research Society 2010 Spring Meeting, June 8-10, 2010, Strasbourg, France.
- **Mechanical Characteristics of Plasma-induced Nano-Roughness and Nano-Texture on PMMA and other Polymers**, A. Kumar, D. Kontziampasis, A. Tserepi, E. Gogolides, A. Skarmoutsou, C.A. Charitidis, Proceedings of 7th International Conference on Nanosciences & Nanotechnologies, 11-14 of July, 2010.
- **Nanomechanical and nanotribological properties of SiO_x thin films on PET membranes**, A. Skarmoutsou, N. Chronopoulou, C.A. Charitidis, Proceedings of 6th Conference on Modification, Degradation and Stabilization of Polymers, 5-9 of September, 2010.
- **Nanomechanical properties of thick porous Si membranes on p- and p⁺-type Si (POSTER)**, C.A. Charitidis, A. Skarmoutsou, A.G. Nassiopoulou, A. Dragoneas, Proceedings of 26th Panhellenic Conference on Solid State Physics and Material Science (2010).
- **Nanomechanical properties of monocrystalline silicon (ORAL)**, C.A. Charitidis, A. Skarmoutsou, Proceedings of

ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

ΑΜΑΛΙΑΣ ΣΚΑΡΜΟΥΤΣΟΥ ΤΟΥ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΥ

MSc Χημικός Μηχανικός, Ε.Μ.Π.

26th Panhellenic Conference on Solid State Physics and Material Science (2010).

- **Nanoindentation stress-strain curves of SiO_x thin films on PET membranes (POSTER)**, A. Skarmoutsou, D. Dragatogiannis, C.A. Charitidis, *Proceedings of 8th Panhellenic Scientific Chemical Engineering Congress (2011)*.
- **Nanomechanical properties of thick porous Si membranes on p- and p+-type Si (POSTER)**, A. Mimianni, A. Skarmoutsou, A.G. Nassiopoulou, C.A. Charitidis, *Proceedings of 8th Panhellenic Scientific Chemical Engineering Congress (2011)*.
- **Nanomechanical properties of oxygen-plasma etched PMMA coated with Fluorocarbon (POSTER)**, T. Ntalachani, A. Skarmoutsou, C.A. Charitidis, E. Gogolides *Proceedings of 8th Panhellenic Scientific Chemical Engineering Congress (2011)*.