



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)
"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

**ΜΕΛΕΤΗ ΔΙΑΧΥΣΗΣ ΟΞΥΓΟΝΟΥ ΣΕ
ΜΟΝΟΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟ ΠΥΡΙΤΙΚΟ
ΥΤΤΡΙΟ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΓΕΩΡΓΙΟΥ Α. ΑΝΤΩΝΑΡΟΠΟΥΛΟΥ
Διπλωματούχου Χημικού Ε.Κ.Π.Α.

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Αργυρούσης Χρήστος, Επίκουρος Καθηγητής Ε.Μ.Π., Επιβλέπων
Τσετσέκου Αθηνά, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.
Κορδάτος Κωνσταντίνος, Επίκουρος Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Ιούλιος 2013

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία εκπονήθηκε για το Εργαστήριο Τεχνολογίας Ανόργανων Υλικών του τμήματος Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου στο πολυτεχνείο του Clausthal (Technische Universität Clausthal) στην Γερμανία, στα πλαίσια υποτροφίας Erasmus, μέσα σε διάστημα 6 μηνών, από τον Σεπτέμβριο του 2012 μέχρι τον Φεβρουάριο του 2013. Αφορμή στάθηκε η ανάγκη που έχει προκύψει από τις σύγχρονες τεχνολογικές τάσεις για ανάπτυξη υλικών που θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως προστατευτικά μέσα από την οξείδωση σε υψηλές θερμοκρασίες. Ένα τέτοιο υλικό, που θεωρείται από τα πλέον υποσχόμενα σε αυτόν τον τομέα, είναι το πυριτικό ύτριο (YSi). Δική μας επιδίωξη ήταν η μελέτη των ατομικών φαινομένων της διάχυσης του οξυγόνου μέσα από το κρυσταλλικό πλέγμα αυτού, διαδικασία που εν γένει οδηγεί στο πρόβλημα της οξείδωσης και τελικώς της αστοχίας των τεχνολογικών υλικών.

Τα πειράματα διάχυσης πραγματοποιήθηκαν στο Ινστιτούτο Μεταλλουργίας (Institut für Metallurgie) του TU-Clausthal στο Clausthal-Zellerfeld, ενώ οι μετρήσεις των δοκιμίων με την μέθοδο της φασματοσκοπίας μάζας δευτερογενών ιόντων (SIMS) έγιναν στο ερευνητικό ινστιτούτο Energie-Forschungszentrum Niedersachsen (EFZN) στην πόλη Goslar και στο εργαστήριο μελέτης συμπυκνωμένης ύλης (GE-MaC) στο Université de Versailles-Saint Quentin, στην Γαλλία.

Περίληψη

Τα σύνθετα υλικά C/C-SiC χρησιμοποιούνται ήδη από το 1970 σαν μέσα θερμικής προστασίας για τα διαστημικά οχήματα, αλλά έχουν εφαρμογή και οπουδήποτε αλλού απαιτούνται υψηλές μηχανικές αντοχές και χαμηλή θερμική αγωγιμότητα. Η μικρή τους αντίσταση απέναντι στην οξείδωση σε υψηλές θερμοκρασίες δημιούργησε την ανάγκη για την ανάπτυξη υλικών επικαλύψεων τα οποία θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως φραγμοί οξυγόνου. Το πυριτικό ύτριο (YSi) έχει προταθεί ως ένα από τα καλύτερα υλικά γι' αυτόν τον σκοπό. Για να διερευνηθεί κατά πόσον το YSi αποτελεί πράγματι αποτελεσματικό φραγμό, πρέπει να μελετηθούν οι κινητικές παράμετροι της διάχυσης του οξυγόνου μέσα σε αυτό το υλικό.

Στην παρούσα εργασία διενεργήθηκαν πειράματα διάχυσης με $^{18}\text{O}_2$ ως ιχνηθέτη, σε ένα εύρος θερμοκρασιών μεταξύ 1000 και 1300 °C. Η μέθοδος της φασματομετρίας μαζών δευτερογενών ιόντων ήταν αυτή που χρησιμοποιήθηκε για να προσδιορισθούν οι συντελεστές διάχυσης D^* και οι συντελεστές της επιφανειακής ανταλλαγής του οξυγόνου k^* σε μη ντοπαρισμένα, αλλά και ντοπαρισμένα με 0.3% Pr (πρασεοδύμιο) δοκίμια μονοκρυσταλλικού YSi. Εκτός των άλλων, υπολογίστηκαν και οι ενέργειες ενεργοποίησης $E_a(D^*)$ και $E_a(k^*)$. Διαπιστώθηκε ότι η κυρίαρχη κινητική παράμετρος είναι η διάχυση του οξυγόνου μέσα στον όγκο του υλικού, αφού η αντίδραση επιφανειακής ανταλλαγής λαμβάνει χώρα ταχύτατα. Οι συντελεστές διάχυσης που υπολογίστηκαν είναι χαμηλοί, αλλά παραμένουν μερικές τάξεις μεγέθους υψηλότεροι από τους αντίστοιχους σε μονοκρυσταλλικό μολίτη. Επομένως το πυριτικό ύτριο μπορεί μεν να χρησιμοποιηθεί ως προστατευτικό μέσο, δεν είναι δε τόσο αποτελεσματικό όσο ο μολίτης. Δεν βρέθηκαν στοιχεία που να δείχνουν ότι το ντοπαρισμα επηρεάζει σε κάποιον βαθμό την διάχυση του οξυγόνου, υπήρξαν όμως ενδείξεις ότι πρόκειται για μια ανισοτροπική διαδικασία, όπως είχε προταθεί σε προηγούμενες θεωρητικές μελέτες. Τα αποτελέσματα της συγκεκριμένης εργασίας έρχονται να συμπληρώσουν προηγούμενες ερευνητικές εργασίες που αφορούσαν το YSi και τον μολίτη και διερευνούσαν τη δυνατότητα χρήσης αυτών σαν μέσα προστασίας από την οξείδωση.

Abstract

C/C-SiC composites have been used since 1970 as thermal barriers on space shuttles and also in other areas where good mechanical properties and low thermal conductivity are needed. Low resistance against oxidation at high temperatures of these materials created the need to develop coatings that could be used as oxygen protective layers. Yttrium silicate (YSi) has been proposed as an excellent candidate for this purpose. In order to investigate whether YSi is a sufficient barrier against oxygen, the kinetic parameters of oxygen diffusion in this material should be determined.

In the presented study, $^{18}\text{O}_2$ tracer diffusion experiments have been conducted in the range between 1000 and 1300 °C. Secondary ion mass spectrometry (SIMS) was used to determine tracer diffusivities D^* and oxygen incorporation rates k^* in undoped and in 0.3% praseodymium doped yttrium silicate. Activation enthalpies $E_a(D^*)$ and $E_a(k^*)$ were also determined. It has been proved that the determinant transport parameter for the oxygen tracer diffusion in yttrium silicate is oxygen diffusivity in the bulk. This has been proved to be low, but still higher than in mullite single crystals. Yttrium silicate can be used effectively as an oxygen diffusion barrier, but is not as effective as mullite. No evidence has been found that doping by praseodymium affects by any means the kinetic parameters. There is an indication of anisotropic diffusion behavior, as suggested in previous works, based on first-principles calculations. The results of this work are supplementary to previous works on yttrium silicate and mullite.

1	Περιεχόμενα	
2	Πίνακας εικόνων	6
3	Εισαγωγή	11
4	Θεωρητικό μέρος	13
4.1	Σύνθετα υλικά άνθρακα – άνθρακα (C/C)	13
4.2	Σύνθετα υλικά C/C-SiC.....	14
4.2.1	Χρήσεις σύνθετων υλικών C/C-SiC	15
	15
4.2.2	Επικαλύψεις σύνθετων υλικών C/C-SiC	24
4.3	Συστήματα επικαλύψεων για την προστασία από την οξείδωση.....	25
4.3.1	Γενικές αρχές	25
4.3.2	Πολυστρωματικές επικαλύψεις	26
4.3.3	Μουλίτης.....	31
4.3.4	Πυριτικό ύτριο (Yttrium Silicate - YSi).....	34
4.4	Διάχυση	38
4.4.1	Διάχυση σταθερής κατάστασης	38
4.4.2	Διάχυση μη σταθερής κατάστασης.....	40
4.4.3	Παράγοντες που επηρεάζουν την διάχυση	41
4.4.4	Αυτοδιάχυση	42
4.5	Μηχανισμοί διάχυσης	42
4.6	Ατέλειες των στερεών	46
4.6.1	Σημειακές ατέλειες	46
4.6.2	Ατέλειες διαφόρων ειδών.....	48
5	Πειραματικό μέρος	50
5.1	Η μέθοδος της δημιουργίας προφίλ βάθους ισοτοπικής ανταλλαγής - Isotope Exchange Depth Profiling method (IEDP)	50
5.2	Προετοιμασία δειγμάτων	53

5.3	Οργανολογία	54
5.4	Περιγραφή διάταξης διάχυσης	55
5.5	Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας	59
5.5.1	Πειράματα διάχυσης	59
5.5.2	Προετοιμασία SIMS - Επιχρύσωση δοκιμίων	65
5.5.3	Η μέθοδος της φασματοσκοπίας μαζών δευτερογενών ιόντων (Secondary Ion Mass Spectroscopy – SIMS)	67
5.5.4	Μέτρηση βάθους κρατήρων με προφιλόμετρο	98
5.6	Παρουσίαση και επεξεργασία αποτελεσμάτων.....	102
5.7	Σχολιασμός αποτελεσμάτων - συμπεράσματα.....	107
6	Βιβλιογραφία	112
7	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	116
7.1	Παράρτημα Α: Προφίλ βάθους από την μέτρηση SIMS στο ινστιτούτο Energie – Forschungszentrum Niedersachsen (EFZN).....	116
7.2	Παράρτημα Β: Πίνακας μετατροπής τιμών τάσης [V] σε θερμοκρασία [°C] για το θερμοστοιχείο τύπου Β που χρησιμοποιήθηκε στην διάταξη διάχυσης.....	117

2 Πίνακας εικόνων

Εικόνα 1: Μονοκρυσταλλικά σωματίδια SiC (whiskers) για ενίσχυση σύνθετων υλικών κεραμικής μήτρας [Εικόνα SEM της εταιρίας Silar®]	12
Εικόνα 2: Θραύσμα σύνθετου υλικού SiC/SiC (κεραμική μήτρα SiC με ενίσχυση από ίνες SiC, κατασκευασμένο με τη διαδικασία CVI (Chemical Vapour Infiltration) [Εικόνα SEM της MT-Aerospace AG, Augsburg, Germany].....	12
Εικόνα 3: Διαστημικά λεωφορεία της NASA: A) Λίγο πριν την εκτόξευση, B) Το διαστημικό λεωφορείο Discovery κατά την διάρκεια αποστολής στο διάστημα [Εικόνες της NASA].....	15
Εικόνα 4: Σεπτέμβριος 2009, θερμική εικόνα του “Discovery” κατά την είσοδό του στην ατμόσφαιρα, επιστρέφοντας από την αποστολή STS-128 [Εικόνα της NASA].....	16
Εικόνα 5: Σχεδιάγραμμα κατανομής των διαφόρων μέσων θερμικής προστασίας πάνω στο σκάφος [Materials Science and Engineering Department at the University of Washington]	18
Εικόνα 6: Διαστημικό λεωφορείο κατά την προσγείωση, φαίνονται εμφανώς τα διαφορετικά υλικά που χρησιμοποιούνται ως μέσα θερμικής προστασίας [Εικόνα της NASA]	18
Εικόνα 7: A) Ο τρόπος με τον οποίο τα πάνελ τοποθετούνται το ένα δίπλα στο άλλο στο εμπρόσθιο τμήμα του φτερού. Φαίνεται επίσης ο μηχανισμός συγκράτησής τους στο εσωτερικό και η μόνωση στους αρμούς ανάμεσα στα διαδοχικά πάνελ. B) Διατομή του εμπρόσθιου τμήματος του φτερού, όπου διακρίνονται τα διαφορετικά υλικά που χρησιμοποιούνται στο εσωτερικό (κυρίως ατσάλι και κράματα αλουμινίου), αλλά και τα μονωτικά πλακίδια χαμηλότερων αντοχών που καλύπτουν την υπόλοιπη πτέρυγα.	19
Εικόνα 8: A) Με κόκκινο χρώμα φαίνεται το τμήμα του σκελετού της πτέρυγας του Columbia που εκτέθηκε σε ιδιαίτερα υψηλές θερμοκρασίες λόγω τρύπας σε ένα κεραμικό πάνελ και οδήγησε σε κατάρρευση ολόκληρη την πτέρυγα. B) Στις έρευνες που έγιναν μετά το ατύχημα πραγματοποιήθηκε πείραμα που προσομοίωσε τις συνθήκες	

απογείωσης και απέδειξε ότι το αποκολληθέν κομμάτι αφρού ήταν ικανό να δημιουργήσει στο κεραμικό πάνελ την τρύπα που φαίνεται στην εικόνα. [Εικόνα της επιτροπής διερεύνησης του ατυχήματος του Columbia].....	20
Εικόνα 9: Φρένα Carbon επιβατικού αεροσκάφους	21
Εικόνα 10: Ένα νέας γενιάς 737-900 μακράς εμβέλειας πραγματοποιεί δοκιμή ακύρωσης απογείωσης για να πιστοποιήσει ότι τα φρένα carbon μπορούν να σταματήσουν με ασφάλεια ένα αεροσκάφος πλήρους φορτίου σε αντίστοιχη περίπτωση [φωτογραφία της Boeing].....	21
Εικόνα 11: Κεραμικό δισκόφρενο αυτοκινήτου: το τμήμα από C/C-SiC (Friction layer) στερεώνεται πάνω σε μεταλλικό σκελετό (Disk body) που παρέχει τα απαραίτητα κανάλια για την ψύξη του δίσκου (Cooling vane) [Εικόνα της SGL Group - The Carbon Company].....	22
Εικόνα 12: Κεραμικό φρένο από τον προαιρετικό εξοπλισμό του Audi R8 [Εικόνα της Audi]	22
Εικόνα 13: Κεραμικός συμπλέκτης της Porsche PCCB (αριστερά) σε σύγκριση με έναν συμβατικής τεχνολογίας (δεξιά) [11]	23
Εικόνα 14: Το πολυστρωματικό σύστημα προστασίας που αναπτύχθηκε από τον Goujard και τους συνεργάτες του [19].	30
Εικόνα 15: Το πολυστρωματικό σύστημα προστασίας που αναπτύχθηκε από τους Franc και Macret [20]......	30
Εικόνα 16: Το πολυστρωματικό σύστημα προστασίας που αναπτύχθηκε από τον Bentson και τους συνεργάτες του [21].	30
Εικόνα 17: Το πολυστρωματικό σύστημα προστασίας που αναπτύχθηκε από τον Dietrich και τους συνεργάτες του [22].	30
Εικόνα 18: Το πολυστρωματικό σύστημα προστασίας που αναπτύχθηκε από τον Barrett και τους συνεργάτες του [18]......	30
Εικόνα 19: Το πολυστρωματικό σύστημα προστασίας που προτάθηκε από τους Strife και Sheehan [23].....	30
Εικόνα 20: Ορυκτός μούλιτης από την περιοχή της Σαρδηνίας, στην Ιταλία.....	31
Εικόνα 21: Μούλιτης της εταιρίας Zhengzhou QiPeng Co. Ltd.	32

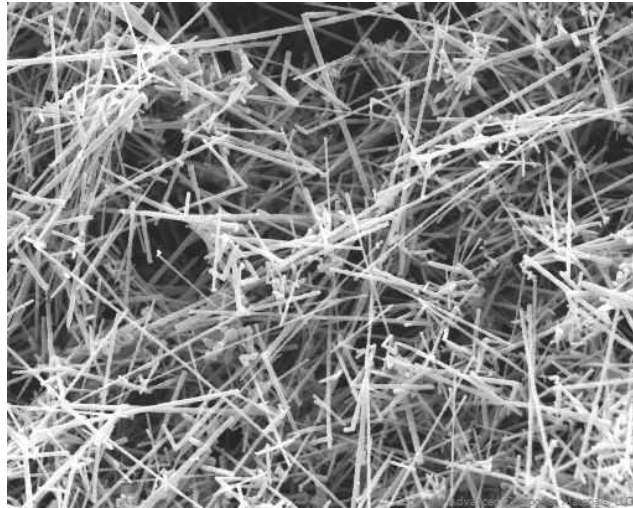
Εικόνα 22: Κρυσταλλική δομή μουλίτη. Η δομή του μουλίτη προκύπτει πιο εύκολα από το μοντέλο της δομής σιλιμανίτη [24].....	32
Εικόνα 23: Προστατευτικό πάνελ από το ρύγχος διαστημικού λεωφορείου, από σύνθετο υλικό C/C – SiC επικαλυμμένο με μουλίτη (οπίσθια όψη)	33
Εικόνα 24: Μικροδομή ενός συνθέτου C/C – SiC επικαλυμμένου με μουλίτη μέσω της τεχνικής πλάσματος υπό κενό. Είναι εμφανές το ενδιάμεσο στρώμα SiC μεταξύ του υποστρώματος και του στρώματος μουλίτη.[25]	34
Εικόνα 25: Μοναδιαία κυψελίδα του Y_2SiO_5	35
Εικόνα 26: Αρχιτεκτονική ενός συστήματος επικάλυψης βασισμένου σε Yttrium Silicate.....	36
Εικόνα 27: Συμπεριφορά απέναντι στην οξείδωση επικαλυμμένου με πυριτικό ύτριο C/Si από τα πειράματα του Webster [42].....	37
Εικόνα 28: Η βαθμίδα συγκέντρωσης ως κινητήριος δύναμη της διάχυσης.....	39
Εικόνα 29: Δείγματα Y_2SiO_5 , δεν υπάρχει άλλος τρόπος να διακριθούν τα ντοπαρισμένα από τα μη ντοπαρισμένα, γι' αυτό στα μη ντοπαρισμένα λειάνθηκε ελαφρώς η μία γωνία.....	53
Εικόνα 30: Διάταξη πειραμάτων διάχυσης, Ινστιτούτο Μεταλλουργίας, Πολυτεχνείο Clausthal - Γερμανία.....	55
Εικόνα 31: Σφιγκτήρας για ενώσεις τύπου KF (αριστερά) και το αντίστοιχο δακτυλίδι στεγανοποίησης (δεξιά).....	56
Εικόνα 32: Λεπτομέρεια της πειραματικής διάταξης διάχυσης	56
Εικόνα 33: Ο αισθητήρας πίεσης, συνδεδεμένος με ένωση KF πάνω στον οπίσθιο σταυρό.....	57
Εικόνα 34: Ο κεραμικός σωλήνας μέσα στον φούρνο κατά τη διάρκεια πειράματος. Ο φούρνος έχει την δυνατότητα κύλισης πάνω σε ειδικά διαμορφωμένες ράγες.	57
Εικόνα 35: Αριστερά: χάλκινοι δακτύλιοι που χρησιμοποιούνται ως μόνωση σε ενώσεις τύπου CF. Δεξιά: βίδες και παξιμάδια που χρησιμοποιούνται για την σύσφιξη των δακτυλίων τύπου CF και	

δαχτυλίδι από ανοξείδωτο χάλυβα και Viton® για την στεγανοποίηση των ενώσεων KF.....	59
Εικόνα 36: Ανόπτηση στους 1100°C – 72h, παρακολούθηση πίεσης ¹⁸ O ₂ στον θάλαμο.....	62
Εικόνα 37: Α) Η φιάλη φύλαξης του ιχνηθέτη (¹⁸ O ₂) και Β) το δοχείο όπου φυλάσσεται στο εργαστήριο το απαραίτητο υγρό άζωτο.....	63
Εικόνα 38: Επιχρυσωμένα και μη επιχρυσωμένα δοκίμια (μονοκρύσταλλοι YSi). Μάλιστα στα επιχρυσωμένα της φωτογραφίας έχει γίνει μέτρηση με SIMS και διακρίνονται οι κρατήσεις.....	65
Εικόνα 39: Συσκευή sputtering της Agar Sputter. Είναι εμφανές το στρώμα χρυσού που έχει δημιουργηθεί από το πλάσμα στα διάφανα τοιχώματα του θαλάμου.....	66
Εικόνα 40: Αναπαράσταση της διαδικασίας ιοντοβολής δευτερογενών ηλεκτρονίων (Secondary Ion Sputtering), με χρήση ενός «όπλου» ιόντων (Ion Gun). Η διαδικασία αυτή αποτελεί την αρχή πάνω στην οποία βασίζεται η μέθοδος SIMS.....	67
Εικόνα 41: Αναπαράσταση των βασικών στοιχείων που περιλαμβάνει μία διάταξη φασματομετρίας SIMS.....	70
Εικόνα 42: Σχηματική αναπαράσταση ενός δυναμικού οργάνου SIMS..	71
Εικόνα 43: Φασματόμετρο SIMS Cameca IMS-7f.....	72
Εικόνα 44: Φασματόμετρο SIMS Cameca της σειράς IMS-f, εγκατεστημένο σε εργαστήριο.....	72
Εικόνα 45: Σχηματική αναπαράσταση ενός Duoplasmatron.....	76
Εικόνα 46: Σχηματική αναπαράσταση μίας διάταξης παραγωγής ιόντων καισίου (Cs).....	77
Εικόνα 47: Σχηματική αναπαράσταση της στήλης πρωτογενών ιόντων (Primary Ion Column).....	78
Εικόνα 48: Διάταξη εξαγωγής δευτερογενών ιόντων (Secondary Ion Extraction).....	79
Εικόνα 49: Διάταξη μεταφοράς δευτερογενών ιόντων (Secondary Ion Transfer).....	81
Εικόνα 50: Τυπικός αναλυτής ενέργειας ιόντων (Ion Energy Analyzer).....	82

Εικόνα 51: Σχηματική αναπαράσταση ενός αναλυτή μάζας (<i>Mass Analyzer</i>).....	84
Εικόνα 52: Πολλαπλασιαστής ηλεκτρονίων (<i>Electron Multiplier</i>).	86
Εικόνα 53: Κύπελλο <i>Faraday</i>	88
Εικόνα 54: Πλάκα μικροδιαύλων η οποία χρησιμοποιείται για την ανίχνευση δευτερογενών ιόντων.	89
Εικόνα 55: Σχηματική αναπαράσταση ενός <i>RAE</i>	90
Εικόνα 56: Ανιχνευτής <i>Hall</i>	94
Εικόνα 57: Αρχή λειτουργίας του <i>NMR</i> . Από αριστερά προς τα δεξιά: (α) Οι μαγνήτες προσανατολίζουν τους πυρήνες. Τα πηνία δε δέχονται την επίδραση κάποιου μαγνητικού πεδίου. (β) Ένα σήμα υψηλής συχνότητας στρέφει τους πυρήνες. (γ) Οι πυρήνες χαλαρώνουν, εκπέμποντας σήμα υψηλής συχνότητας πίσω στα πηνία.	95
Εικόνα 58: Φασματοόμετρο <i>SIMS</i> στο ινστιτούτο <i>EFZN, Goslar, Γερμανία</i>	97
Εικόνα 59: Προφιλόμετρο της εταιρίας <i>Tencor</i> στο ινστιτούτο Μεταλλουργίας του Πολυτεχνείου του <i>Clausthal</i> και ο ηλεκτρονικός υπολογιστής με τον οποίο γίνεται ο χειρισμός του.	98
Εικόνα 60: Χαρακτηριστικές φωτογραφίες των δειγμάτων όπου φαίνονται οι κρατήρες που αποτυπώνονται στην επιφάνειά τους από την δέσμη ιόντων Cs^+ της <i>SIMS</i> . Τα υπόλοιπα σημάδια που διακρίνονται είναι μικροφθορές του επιφανειακού στρώματος χρυσού που προκλήθηκαν κατά την εισαγωγή και εξαγωγή των δειγμάτων στον δειγματοφορέα και κατά τον χειρισμό τους γενικά.....	99
Εικόνα 61: Ο δειγματοφορέας του προφιλόμετρου με το δείγμα τοποθετημένο στην κατάλληλη θέση.....	100
Εικόνα 62: Η οθόνη χειρισμού του προφιλόμετρου όπου αποτυπώνεται χαρακτηριστικό στιγμιότυπο με την ακίδα του οργάνου έτοιμη να σαρώσει τον κρατήρα όπως φαίνονται από την μικροκάμερα.....	100
Εικόνα 63: Τυπική μέτρηση βάθους κρατήρα με προφιλόμετρο ακίδας, που ελήφθη στο Ινστιτούτο Μεταλλουργίας, στο Πολυτεχνείο του <i>Clausthal</i>	101

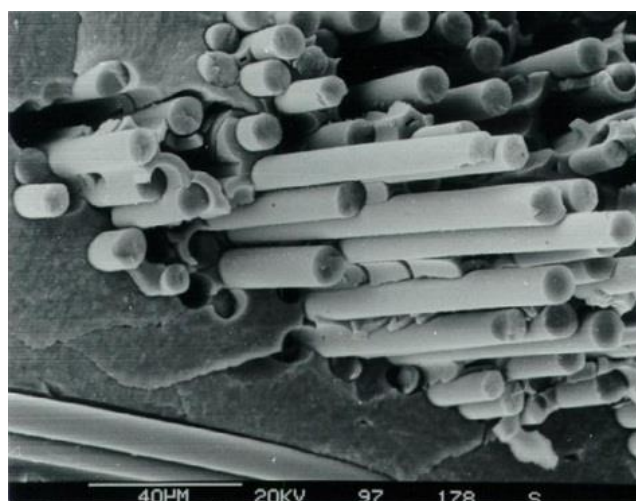
3 Εισαγωγή

Τα κεραμικά υλικά εδώ και αρκετά χρόνια έχουν διευρύνει αρκετά το πεδίο χρήσεων και εφαρμογών τους, χάρη στις ιδιότητές τους, όπως για παράδειγμα η ιδιαίτερα καλή αντοχή τους σε υψηλές θερμοκρασίες, όπου άλλα υλικά δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν, οι μονωτικές τους ιδιότητες και η αντίσταση στην παραμόρφωση και την τριβή. Η εξέλιξη λοιπόν της τεχνολογίας και η απαίτηση για ανάπτυξη υλικών που να καλύπτουν τις σύγχρονες τεχνολογικές απαιτήσεις οδήγησε στην εξέλιξη σύγχρονων κεραμικών με εξαιρετικές ιδιότητες. Έτσι, πλέον γίνεται ο διαχωρισμός των κεραμικών υλικών σε δύο γενικές κατηγορίες, στα παραδοσιακά κεραμικά και στα προηγμένα κεραμικά, που είναι αυτά με τις πλέον σύγχρονες και απαιτητικές εφαρμογές. Υπάρχει όμως ένα σημαντικό μειονέκτημα που περιορίζει την χρήση τους και αυτό είναι η ευθραυστότητά τους. Ακριβώς όμως επειδή οι υπόλοιπες ιδιότητές τους τα κάνουν εξαιρετικά ελκυστικά για εφαρμογές σε περιβάλλοντα υψηλών θερμοκρασιών και καταπονήσεων, όπου τα υπόλοιπα υλικά δεν μπορούν να ανταπεξέλθουν ικανοποιητικά (τα προηγμένα κεραμικά είναι ίσως τα πλέον ανθεκτικά υλικά σε περιβάλλοντα υψηλών θερμοκρασιών που έχουν αναπτυχθεί έως σήμερα), η έρευνα στράφηκε στην ανάπτυξη κεραμικών υλικών περισσότερο δύσθραυστων, που να μπορούν να δεχτούν μηχανικές καταπονήσεις πριν αστοχήσουν. Επειδή δε η θραύση των κεραμικών ακολουθεί τον μηχανισμό της λεγόμενης διάδοσης ρωγμής, ο στόχος είναι η ανάπτυξη κεραμικών που να αντέχουν μεγαλύτερες τάσεις μέχρι την έναρξη ρωγμής, ή που ακόμα και όταν εμφανιστεί η ρωγή να έχουν την δυνατότητα να αντιστέκονται στη διάδοσή της έως ότου επέλθει η τελική κατάρρευση του υλικού [1]. Μια νέα κατηγορία σύνθετων υλικών έκανε την εμφάνισή της σαν αποτέλεσμα αυτής της προσπάθειας, τα σύνθετα υλικά κεραμικής μήτρας. Αυτά αποτελούνται από κεραμικές ίνες ενσωματωμένες σε μία κεραμική μήτρα. Ως μήτρα και υλικό ενίσχυσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν οποιαδήποτε κεραμικά υλικά, σημειώνοντας εδώ ότι οι ίνες άνθρακα μπορούν και αυτές να θεωρηθούν κεραμικά υλικά. Αρχικά για να ενισχυθεί η δυσθραυστότητα αυτών των υλικών ακολουθήθηκε η μέθοδος της διασποράς μονοκρυσταλλικών σωματιδίων μέσα στην κεραμική μήτρα, των λεγόμενων whiskers.



Εικόνα 1: Μονοκρυσταλλικά σωματίδια SiC (whiskers) για ενίσχυση σύνθετων υλικών κεραμικής μήτρας [Εικόνα SEM της εταιρίας Silar®]

Αυτή η μέθοδος όμως δεν έδωσε ιδιαίτερα αποτελέσματα όσον αφορά στην αντίσταση στη διάδοση ρωγμής, τουλάχιστον όσον αφορά στις πιο απαιτητικές από τις εφαρμογές των υλικών αυτών. Σε λιγότερο απαιτητικές εφαρμογές, όπως για παράδειγμα σε κοπτικά εργαλεία καθημερινής χρήσης κλπ τα whiskers εξακολουθούν να χρησιμοποιούνται ως μέσο ενίσχυσης και αρκετά αποτελεσματικά μάλιστα. Η ανάπτυξη όμως σύνθετων υλικών κεραμικής μήτρας με ενίσχυση από μεγάλου μήκους πεπλεγμένες ίνες, βελτίωσε δραστικά την αντοχή στη θραύση.



Εικόνα 2: Θραύσμα σύνθετου υλικού SiC/SiC (κεραμική μήτρα SiC με ενίσχυση από ίνες SiC, κατασκευασμένο με τη διαδικασία CVI (Chemical Vapour Infiltration) [Εικόνα SEM της MT-Aerospace AG, Augsburg, Germany]

Οι πιο κοινά χρησιμοποιούμενες ίνες για αυτόν τον σκοπό, είναι κατασκευασμένες από άνθρακα, καρβίδιο του πυριτίου, αλούμινα, και μολύβδη. Αν λάβουμε υπόψη τις εξαιρετικές μηχανικές αντοχές των ινών άνθρακα και τις προηγμένες εφαρμογές που αυτές έχουν βρει σε πολυμερικά σύνθετα υλικά σε διάφορους τομείς, εύκολα καταλαβαίνει κανείς, πως τα σύνθετα υλικά κεραμικής μήτρας με ενίσχυση από ίνες άνθρακα, έχουν τραβήξει το ενδιαφέρον και θεωρούνται από τα πλέον κατάλληλα για κατασκευή εξαρτημάτων που υφίστανται υψηλές μηχανικές καταπονήσεις.

Ακριβώς όμως επειδή αυτά τα υλικά βρίσκουν εφαρμογή σε περιβάλλοντα συχνά οξειδωτικά, όπου επικρατούν υψηλές θερμοκρασίες, γεννήθηκε η ανάγκη για την ανάπτυξη μεθόδων για την προστασία τους από την οξείδωση. Οι έρευνες που έχουν γίνει, έδειξαν ότι καλά αποτελέσματα στην αντιοξειδωτική προστασία των ενισχυμένων με ίνες άνθρακα σύνθετων υλικών κεραμικής μήτρας, μπορεί να δώσει η επικάλυψη αυτών με λεπτό επιφανειακό στρώμα κεραμικού, το οποίο μπορεί να προστατεύσει την μήτρα και το ενισχυτικό υλικό από την προσβολή τους από το οξυγόνο [2, 3].

4 Θεωρητικό μέρος

4.1 Σύνθετα υλικά άνθρακα – άνθρακα (C/C)

Τα σύνθετα υλικά C/C είναι σύνθετα υλικά κεραμικής μήτρας άνθρακα με ενίσχυση ινών άνθρακα. Το ενδιαφέρον για αυτά και πιο συγκεκριμένα για εφαρμογές υψηλών θερμοκρασιών, συνεχώς αυξάνει, λόγω της αντοχής της κεραμικής μήτρας απέναντι στην οξείδωση, του μεγάλου εύρους ιδιοτήτων των ινών άνθρακα και της συνεχόμενης μείωσης της τιμής των ινών άνθρακα, που κάνει αυτά τα σύνθετα υλικά όλο και πιο προσιτά [4].

Σε αδρανή ατμόσφαιρα ή κενό, τα υλικά αυτά διατηρούν τις μηχανικές τους ιδιότητες ακόμα και σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες. Αυτό όμως που περιορίζει την χρήση τους είναι η ευαισθησία τους σε οξειδωτικά περιβάλλοντα, που οφείλεται στην προσβολή των ενισχυτικών ινών από το οξειδωτικό μέσο, το οξυγόνο της ατμόσφαιρας δηλαδή. Σύνθετα υλικά C/C οξειδώνονται σε θερμοκρασίες πάνω από 400 °C [4].

Αυτό το φαινόμενο μπορεί να αποφευχθεί, εάν εφαρμοστεί πάνω στο υλικό επιφανειακό προστατευτικό στρώμα [3].

4.2 Σύνθετα υλικά C/C-SiC

Τα σύνθετα υλικά άνθρακα - άνθρακα υφίστανται κατεργασία κατά την οποία το καρβίδιο του πυριτίου εισχωρεί μέσα στην κεραμική μήτρα και σχηματίζει μία νέα φάση SiC/C. Έχουν αναπτυχθεί διάφορες τεχνικές για την κατασκευή σύνθετων C/C με την προσθήκη SiC, μεταξύ αυτών η διείσδυση κεραμικού διαλύματος, η μετατροπή από οργανοπυριτικό πολυμερές ακολουθούμενη από διείσδυση και πυρόλυση, η χημική διείσδυση αερίου (CVI). Λεπτομέρειες για τις μεθόδους παρασκευής δεν θα δοθούν, μιας και αυτό θα ξέφευγε από τους σκοπούς της παρούσας εργασίας, που απαιτεί μία συνοπτική μόνο παρουσίαση των σύνθετων κεραμικών υλικών C/C-SiC για να γίνει κατανοητή η σημασία της αποτελεσματικής προστασίας αυτών από την οξείδωση. Εξάλλου γίνεται εκτενής ή τουλάχιστον λεπτομερέστερη αναφορά των μεθόδων στην σχετική βιβλιογραφία [4-6]. Αυτό που αξίζει να σημειωθεί είναι ότι η πιο αποτελεσματική μέχρι στιγμής από τις διαθέσιμες μεθόδους, είναι η διείσδυση υγρού πυριτίου κι αυτό γιατί πρόκειται για μία ταχεία και οικονομική μέθοδο (συγκριτικά με τις υπόλοιπες), που δίνει καλά αποτελέσματα [6]. Σε αυτή τη διαδικασία ένα πρόδρομο πορώδες σύνθετο υλικό C/C, εμβαπτίζεται σε υγρό SiC και έτσι η αντοχή του στην οξείδωση βελτιώνεται σημαντικά εξαιτίας του σχηματισμού της φάσης SiC/C [4]. Τα σύνθετα C/C-SiC που προκύπτουν έχουν χαμηλό συντελεστή θερμικής διαστολής, υψηλή θερμική αγωγιμότητα και εξαιρετική συμπεριφορά όταν υποβάλλονται σε θερμικά σοκ, ενώ το καρβίδιο του πυριτίου προσδίδει και την απαραίτητη αντοχή στην τριβή [7]. Όπως έχει διαπιστωθεί μάλιστα σε προηγούμενες μελέτες, οι τριβολογικές ιδιότητες του σύνθετου C/C-SiC, είναι ανώτερες από αυτές του ακατέργαστου C/C [7]. Ο συμβολισμός των υλικών αυτών (C/C-SiC) υποδηλώνει ότι πρόκειται για σύνθετα (κεραμικά) υλικά άνθρακα με ενίσχυση από ίνες άνθρακα, που έχουν προκύψει από διείσδυση (infiltration όπως αναφέρεται στην ξενόγλωσση βιβλιογραφία) υγρού πυριτίου.

Αν και οι ιδιότητες των σύνθετων C/C-SiC είναι σαφώς βελτιωμένες έναντι των C/C, αυτά εξακολουθούν να παρουσιάζουν υψηλή ευαισθησία στην οξείδωση και να είναι ακατάλληλα για τις εφαρμογές για τις οποίες προορίζονται. Μόλις η θερμοκρα-

σία φτάσει και ξεπεράσει τους 400 °C, οι ενισχυτικές ίνες άνθρακα αντιδρούν με το οξυγόνο και καίγονται ταχύτατα. Αυτό έχει οδηγήσει τις τελευταίες δεκαετίες σε ένα έντονο ενδιαφέρον για την ανάπτυξη επιφανειακών προστατευτικών επικαλύψεων που να μπορούν να εμποδίσουν την εισχώρηση οξυγόνου στον κύριο όγκο του υλικού.

4.2.1 Χρήσεις σύνθετων υλικών C/C-SiC

4.2.1.1 Αεροδιαστημική Τεχνολογία - Πώς γεννήθηκε η ανάγκη προστασίας από την οξείδωση

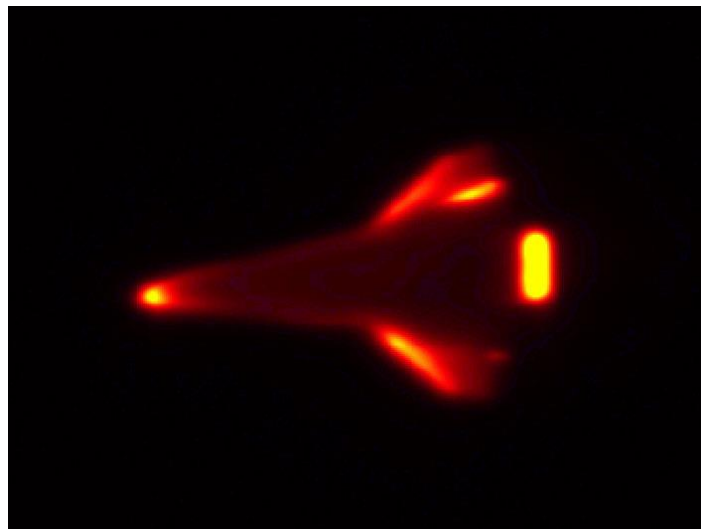
Τα ενισχυμένα κεραμικά σύνθετα άνθρακα, λόγω των πολύ καλών μηχανικών τους ιδιοτήτων, της μικρής θερμικής τους αγωγιμότητας και του χαμηλότερου βάρους τους από αντίστοιχα συμβατικά υλικά, θεωρήθηκαν κατάλληλα για χρήση στα προηγμένα συστήματα θερμικής προστασίας (Thermal Protection Systems - TPS) των διαστημικών λεωφορείων (space shuttle orbiter). Αυτά τα διαστημικά οχήματα ήταν σχεδιασμένα για να φέρουν εις πέρας πολλές αποστολές στην διάρκεια της ζωής τους και συνεπώς έπρεπε να αντέχουν σε όλες τις πιθανές καταπονήσεις κατά τη διάρκεια ενός ταξιδιού, αλλά και να μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν.



Εικόνα 3: Διαστημικά λεωφορεία της NASA: Α) Λίγο πριν την εκτόξευση, Β) Το διαστημικό λεωφορείο Discovery κατά την διάρκεια αποστολής στο διάστημα [εικόνες της NASA]

Η υπηρεσία διαστήματος των Ηνωμένων Πολιτειών της Αμερικής κατασκεύασε συνολικά 6 τέτοια διαστημικά οχήματα για την εκτέλεση αποστολών και ένα ακόμα που

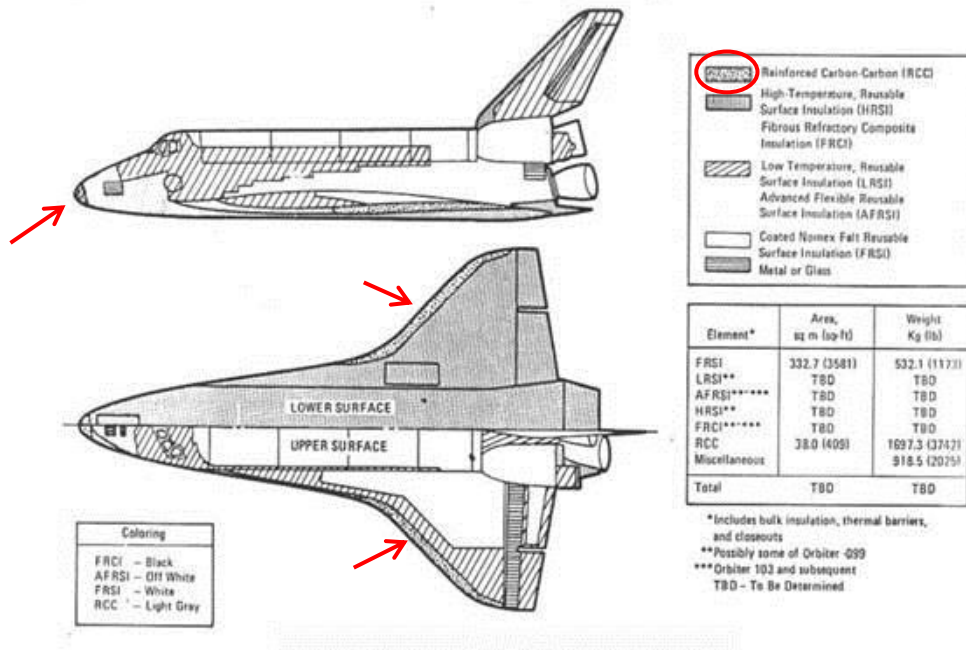
εκτέλεσε μόνο δοκιμαστικές πτήσεις εντός της γήινης ατμόσφαιρας. Όταν αυτά τα αεροσκάφη εισέρχονται από το κενό του διαστήματος στην γήινη ατμόσφαιρα, έχουν να αντιμετωπίσουν μια σημαντική πρόκληση. Ενώ έχουν αποκτήσει ιδιαίτερα υψηλή ταχύτητα στο διάστημα, που φτάνει μέχρι και τα 20Mach, εισέρχονται στην ατμόσφαιρα όπου η ύπαρξη αερίων και διαφόρων σωματιδίων δημιουργεί τριβή, η οποία προκαλεί μία δραματική αύξηση της θερμοκρασίας στο εξωτερικό περίβλημα του σκάφους, μέχρι και 1600 °C - 1700 °C.



Εικόνα 4: Σεπτέμβριος 2009, θερμική εικόνα του "Discovery" κατά την είσοδό του στην ατμόσφαιρα, επιστρέφοντας από την αποστολή STS-128 [Εικόνα της NASA]

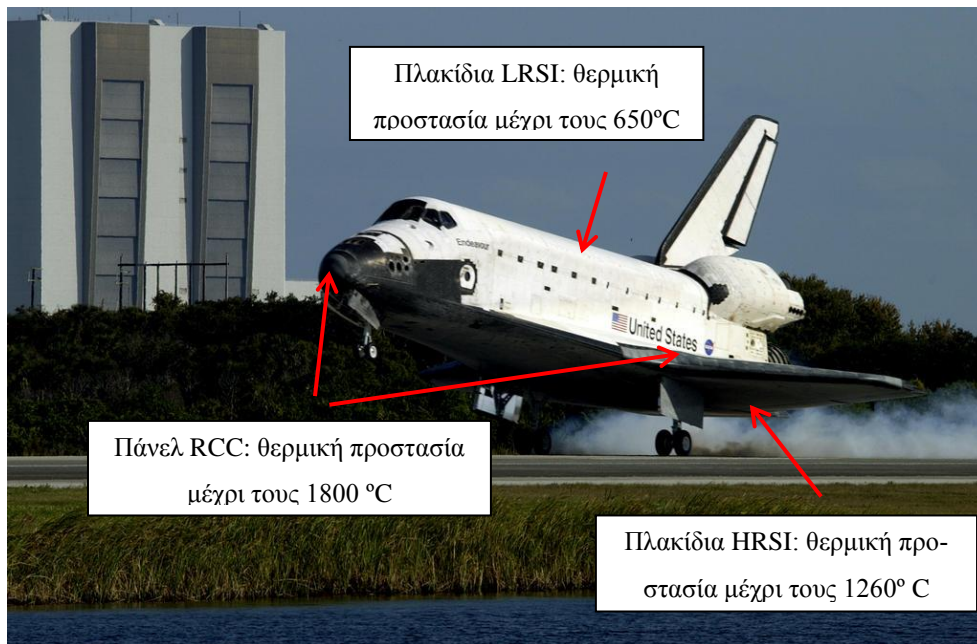
Γι' αυτό είναι απαραίτητη η επένδυση των τμημάτων του σκάφους που δέχονται τα θερμικά φορτία με προστατευτικά πάνελ. Η πρώτη προσπάθεια να κατασκευαστούν τέτοια πάνελ από σύνθετα κεραμικά άνθρακα - άνθρακα, έγινε την δεκαετία του 1970. Στην Εικόνα 4 φαίνεται ότι τα τμήματα του σκάφους που αναπτύσσουν τις μεγαλύτερες θερμοκρασίες, είναι το ρύγχος του και το εμπρόσθιο τμήμα των φτερών. Αυτά είναι και τα τμήματα του σκάφους που προστατεύονται από πάνελ άνθρακα - άνθρακα. Το πρώτο σύστημα προστασίας που χρησιμοποιήθηκε ήταν σύνθετο υλικό C/C επικαλυμμένο με SiC. Μέχρι και σήμερα τα υλικά που χρησιμοποιούνται είναι C/C - SiC ή C/SiC. Στην αεροδιαστημική τεχνολογία είναι γνωστά ως RCC (Reinforced Carbon - Carbon). Η δυνατότητα αυτών των υλικών να ανταπεξέρχονται σε πραγματικές συνθήκες επανόδου στην γήινη ατμόσφαιρα, έχει επίσης αποδειχθεί σε αποστολές που εκτέλεσαν οι ρωσικές κάψουλες FOTON και στο πείραμα CETEX ως μέρος της αποστολής EXPRESS [8, 9]. Το συγκεκριμένο πείραμα ήταν μέρος της συ-

νεργασίας Γερμανίας και Ιαπωνίας για την εκτίμηση διαφόρων πιθανών υλικών προστασίας. Το CETEX ήταν ένα από τα πλακίδια που χρησιμοποιήθηκαν για να επικαλύψουν την κάψουλα που θα εκτελούσε μια δοκιμαστική αποστολή εισόδου μετά από πτήση 5 ημερών στο διάστημα και ήταν κατασκευασμένο στο γερμανικό κέντρο αεροδιαστημικής (DLR) από C/C – SiC. Τα αποτελέσματα ήταν πολύ ικανοποιητικά και ήταν μάλιστα η πρώτη φορά στην Ευρώπη που μια τέτοια δομή δοκιμάστηκε επιτυχώς υπό πραγματικές συνθήκες. Τα συγκεκριμένα υλικά παρέχουν λοιπόν εξαιρετική θερμική προστασία στα διαστημικά σκάφη, όμως η οξειδωση που κάνει την εμφάνισή της πάνω από τους 400 °C και η επακόλουθη απώλεια υλικού, καθιστά πρακτικά αδύνατη την επαναχρησιμοποίηση του σκάφους αν δεν αντικατασταθούν τα προστατευτικά πάνελ. Έτσι γεννήθηκε η ανάγκη ανάπτυξης συστημάτων επικαλύψεων για να προστατευτούν τα κεραμικά αυτά πάνελ. Σήμερα, οι επικαλύψεις που χρησιμοποιούνται, αποτελούνται από αρκετά διαφορετικά στρώματα, καθένα από τα οποία είναι σχεδιασμένο να εκτελεί μια διαφορετική λειτουργία, όπως περιγράφεται στο αντίστοιχο υποκεφάλαιο (4.3.2). Οι τεχνικές που χρησιμοποιούνται για τις σύγχρονες επικαλύψεις πρέπει εκτός των άλλων να δίνουν την δυνατότητα επικάλυψης σε μεγάλα δομικά στοιχεία του αεροσκάφους με πολύπλοκες δομές, αλλά και να δίνουν τη δυνατότητα σχετικά εύκολης τοπικής επισκευής σε περίπτωση επιφανειακών φθορών μετά την πτήση. Εκτός των ενισχυμένων υλικών άνθρακα – άνθρακα, χρησιμοποιούνται άλλοι δύο τύποι υλικών θερμικής προστασίας. Ο ένας είναι η χαμηλής πυκνότητας πυριτία, υλικό γνωστό ως LRSI (Low-temperature Reusable Surface Insulation) και μπορεί να αντέξει σε θερμοκρασίες μέχρι 650 °C. Τα προστατευτικά πλακίδια που αποτελούνται από αυτό το υλικό είναι λευκού χρώματος και καλύπτουν το επάνω μέρος του σκάφους, στο οποίο αναπτύσσονται οι μικρότερες θερμοκρασίες λόγω της γωνίας με την οποία τα διαστημικά λεωφορεία εισέρχονται στην ατμόσφαιρα. Το τρίτο υλικό είναι και πάλι ένα σύνθετο πυριτίας και είναι μαύρου χρώματος. Είναι γνωστό ως HRSI (High-temperature Reusable Surface Insulation) και καλύπτει το κάτω μέρος του σκάφους. Αντέχει σε υψηλότερες θερμοκρασίες από το LRSI, αλλά όχι τόσο όσο το C/C – SiC, αφού φτάνουν στα όρια της αντοχής τους στους 1260 °C.

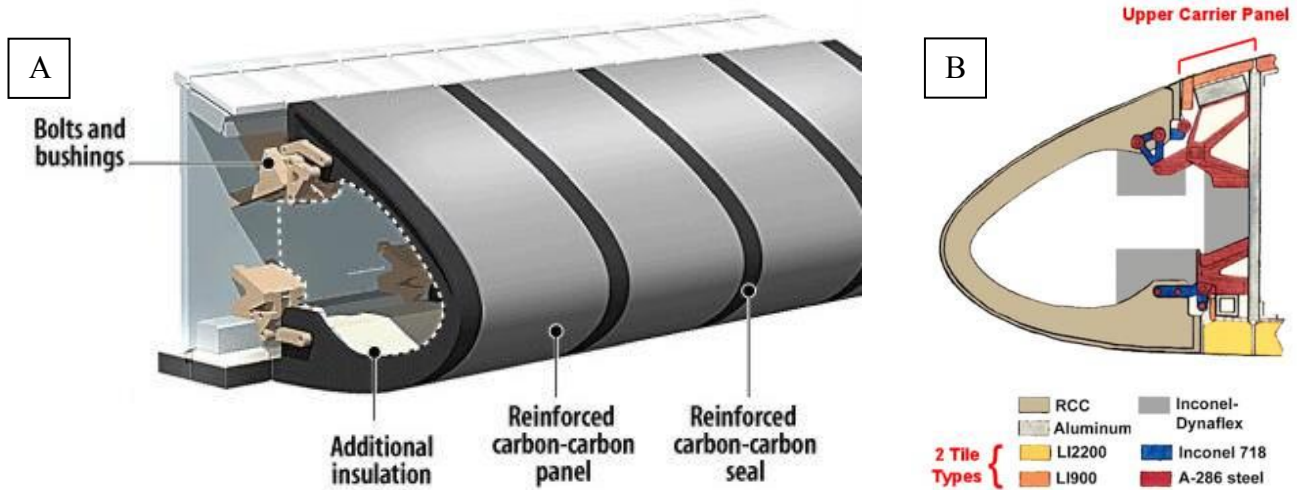


Εικόνα 5: Σχεδιάγραμμα κατανομής των διαφόρων μέσων θερμικής προστασίας πάνω στο σκάφος [Materials Science and Engineering Department at the University of Washington]

Έτσι δημιουργείται το χαρακτηριστικό ασπρόμαυρο μοτίβο των διαστημικών λεωφορείων, ενώ το μπροστινό τμήμα του ρύγχους και η κόψη των πτερύγων που αποτελούνται από RCC έχουν ένα σκούρο γκρι χρώμα. Το κάθε σκάφος καλύπτεται από περίπου 27000 κεραμικά πλακίδια.



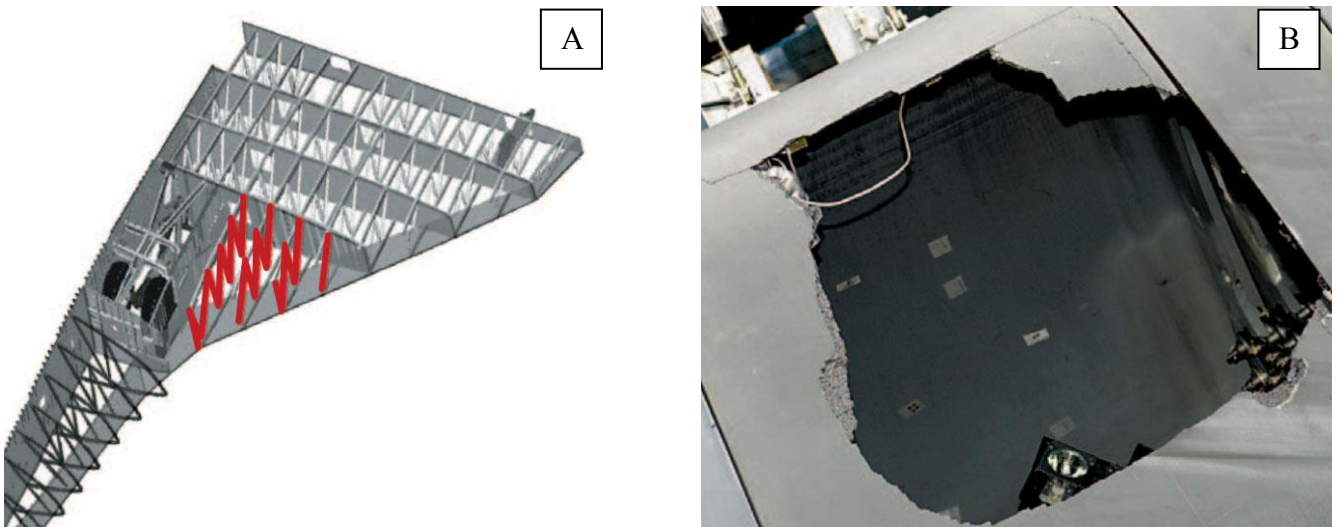
Εικόνα 6: Διαστημικό λεωφορείο κατά την προσγείωση, φαίνονται εμφανώς τα διαφορετικά υλικά που χρησιμοποιούνται ως μέσα θερμικής προστασίας [Εικόνα της NASA]



Εικόνα 7: Α) Ο τρόπος με τον οποίο τα πάνελ τοποθετούνται το ένα δίπλα στο άλλο στο εμπρόσθιο τμήμα του φτερού. Φαίνεται επίσης ο μηχανισμός συγκράτησής τους στο εσωτερικό και η μόνωση στους αρμούς ανάμεσα στα διαδοχικά πάνελ. Β) Διατομή του εμπρόσθιου τμήματος του φτερού, όπου διακρίνονται τα διαφορετικά υλικά που χρησιμοποιούνται στο εσωτερικό (κυρίως αστάλι και κράματα αλουμινίου), αλλά και τα μονωτικά πλακίδια χαμηλότερων αντοχών που καλύπτουν την υπόλοιπη πτέρυγα.

Στην Εικόνα 7 φαίνονται τα πάνελ που καλύπτουν τμήμα των φτερών του αεροσκάφους, ενώ ένα πάνελ από το τμήμα του ρύγχους είναι αυτό στην Εικόνα 23 του κεφαλαίου 4.3.3 .

Για να γίνει κατανοητή η μεγάλη σημασία των RCC, αξίζει να σημειωθεί ότι το τραγικό δυστύχημα που συνέβη όταν το διαστημικό λεωφορείο Columbia έκανε την είσοδό στην ατμόσφαιρα μετά από επιτυχημένη αποστολή την 1^η Φεβρουαρίου 2003 και που στοίχισε την ζωή των επτά μελών του πληρώματος, οφείλεται στην ζημιά που είχε προκληθεί σε ένα από αυτά τα κεραμικά πάνελ κατά την απογείωση. Ένα μικρό κομμάτι μονωτικού αφρού αποκολλήθηκε από την δεξαμενή καυσίμων και χτύπησε με τεράστια ορμή το φτερό του Columbia ανοίγοντας τρύπα σε ένα από τα πάνελ προστασίας. Αυτό δεν έγινε αντιληπτό κατά τη διάρκεια του ταξιδιού γιατί δεν επηρέαζε σε τίποτα την πτητική ικανότητα του σκάφους, αλλά κατά την επάνοδο του στην γήινη ατμόσφαιρα άφηνε θερμικά απροστάτευτο το συγκεκριμένο τμήμα της πτέρυγας. Τα καυτά αέρια μπορούσαν να εισέλθουν μέσω της τρύπας στο εσωτερικό της πτέρυγας λιώνοντας τον σκελετό της που αποτελείται κατά κύριο λόγο από αλουμίνιο και αχρηστεύοντας τα συστήματα που βρίσκονταν μέσα σε αυτή. Η κατάρρευση ολόκληρης της δομής του σκάφους ήταν πλέον ζήτημα λίγων δευτερολέπτων.



Εικόνα 8: Α) Με κόκκινο χρώμα φαίνεται το τμήμα του σκελετού της πτέρυγας του *Columbia* που εκτέθηκε σε ιδιαίτερα υψηλές θερμοκρασίες λόγω τρύπας σε ένα κεραμικό πάνελ και οδήγησε σε κατάρρευση ολόκληρη την πτέρυγα. Β) Στις έρευνες που έγιναν μετά το ατύχημα πραγματοποιήθηκε πείραμα που προσομοίωνε τις συνθήκες απογείωσης και απέδειξε ότι το αποκολληθέν κομμάτι αφρού ήταν ικανό να δημιουργήσει στο κεραμικό πάνελ την τρύπα που φαίνεται στην εικόνα. [Εικόνα της επιτροπής διερεύνησης του ατυχήματος του *Columbia*]

Είναι λοιπόν εμφανές ότι απαιτείται ένα αξιόπιστο σύστημα προστασίας από τις εξαιρετικά αντίξοες συνθήκες στις οποίες καλείται να ανταπεξέλθει ένα διαστημικό όχημα και χωρίς αυτό οι επανδρωμένες αποστολές στο διάστημα ή οι αποστολές άλλων οχημάτων που μεταφέρουν δείγματα προς ανάλυση ή άλλα πολύτιμα εξαρτήματα είναι πρακτικά αδύνατο να πραγματοποιηθούν. Για να είναι αυτό το σύστημα αξιόπιστο και να μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί με ασφάλεια, πρέπει να διασφαλιστεί ότι δεν θα υπάρξει απώλεια υλικού μέσω της οξείδωσης που είναι ο βασικός «εχθρός», ώστε το υλικό να διατηρεί στο έπακρο τις μηχανικές και θερμομονωτικές του ιδιότητες. Αυτό μπορεί να διασφαλιστεί μόνο μέσα από ένα κατάλληλο πολυστρωματικό σύστημα επικάλυψης των κεραμικών προστατευτικών πάνελ και πλακιδίων όπως θα αναλυθεί στη συνέχεια.

4.2.1.2 Άλλες εφαρμογές

Προστατευτικά πάνελ από σύνθετα άνθρακα, χρησιμοποιούνται επίσης στο ρύγχος βαλλιστικών διηπειρωτικών πυραύλων. Αυτοί οι πύραυλοι είναι στρατιωτικής χρήσης, εκτοξεύονται από την γη (ακίνητες ή κινητές πλατφόρμες), εκτελούν μία ελεύθερη υποτροχιακή διαστημική πτήση και έπειτα εισέρχονται εκ νέου στην ατμόσφαιρα για να πλήξουν τον στόχο τους.

Από τα τέλη της δεκαετίας του 1970 (το 1974 χρησιμοποιήθηκαν για πρώτη φορά) εμπορικά/ επιβατικά αεροπλάνα έχουν αρχίσει να χρησιμοποιούν φρένα άνθρακα. Αυτή είναι και η κύρια εφαρμογή, αφού οι διαστημικές εφαρμογές, όσο σημαντικές κι αν είναι, είναι περιορισμένου αριθμού.



Εικόνα 9: Φρένα Carbon επιβατικού αεροσκάφους

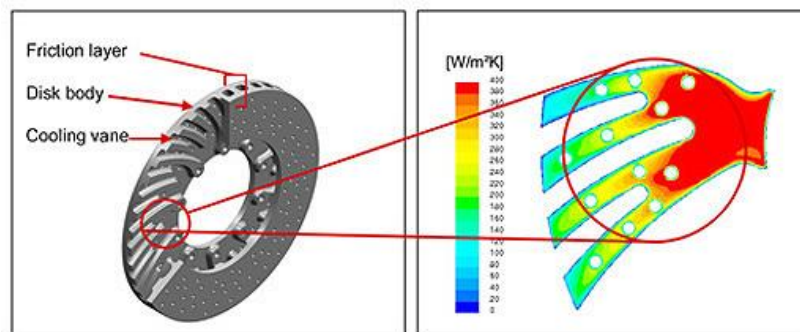
[Φωτογραφία της Boeing]



Εικόνα 10: Ένα νέας γενιάς 737-900 μακράς εμβέλειας πραγματοποιεί δοκιμή ακύρωσης απογείωσης για να πιστοποιήσει ότι τα φρένα carbon μπορούν να σταματήσουν με ασφάλεια ένα αεροσκάφος πλήρους φορτίου σε αντίστοιχη περίπτωση [φωτογραφία της Boeing]

Τα φρένα άνθρακα (carbon brakes, όπως αναφέρονται διεθνώς) έχουν σαφώς μεγαλύτερη αντοχή στις υψηλές θερμοκρασίες που αναπτύσσονται κατά το φρενάρισμα (έχουν 2.5 φορές μεγαλύτερη θερμοχωρητικότητα) συνεπώς διπλασιάζουν τον χρόνο ζωής τους και μειώνουν το βάρος κατά 40% σε σύγκριση με τα συμβατικά φρένα από ατσάλι, με όσα οφέλη αυτό συνεπάγεται σε οικονομία καυσίμου και αύξηση της απόδοσης [10].

Ταυτόχρονα με την εφαρμογή σε αεροπλάνα, είχαν ήδη αρχίσει να χρησιμοποιούνται και σε αγωνιστικά αυτοκίνητα της φόρμουλα 1. Όπως συμβαίνει και με τις περισσότερες τεχνολογίες που πρωτοεμφανίζονται σε αγωνιστικά αυτοκίνητα, ήταν ζήτημα χρόνου να περάσουν και σε εμπορικά διαθέσιμα αυτοκίνητα υψηλών επιδόσεων. Σήμερα πολλοί κατασκευαστές αυτοκινήτων επιδόσεων όπως η Bentley, η Ferrari, η Porsche, η Bugatti, η Lamborghini η Audi κ.ά. προσφέρουν στον βασικό ή επιπρόσθετο εξοπλισμό διαφόρων μοντέλων τους κεραμικά φρένα άνθρακα.

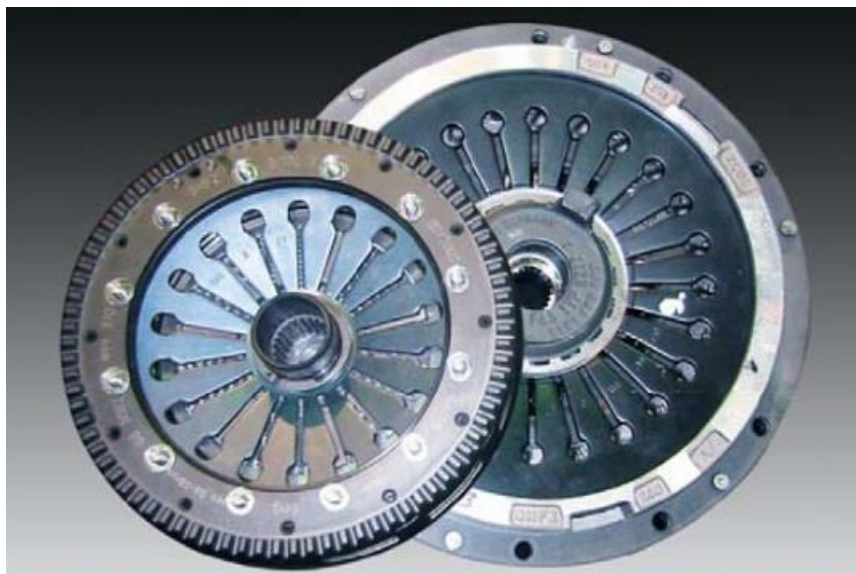


Εικόνα 11: Κεραμικό δισκόφρενο αυτοκινήτου: το τμήμα από C/C-SiC (Friction layer) στερεώνεται πάνω σε μεταλλικό σκελετό (Disk body) που παρέχει τα απαραίτητα κανάλια για την ψύξη του δίσκου (Cooling vane) [Εικόνα της SGL Group - The Carbon Company]



Εικόνα 12: Κεραμικό φρένο από τον προαιρετικό εξοπλισμό του Audi R8 [Εικόνα της Audi]

Ένα άλλο εξάρτημα του αυτοκινήτου όπου τα σύνθετα C/C-SiC βρίσκουν εφαρμογή, είναι ο δίσκος του συμπλέκτη.



Εικόνα 13: Κεραμικός συμπλέκτης της Porsche PCCC (αριστερά) σε σύγκριση με έναν συμβατικής τεχνολογίας (δεξιά) [11]

Σε αυτή την περίπτωση εκτός από την μείωση του βάρους, μπορεί να μειωθεί σημαντικά και το μέγεθος του δίσκου και συνεπώς ολόκληρου του κιβωτίου ταχυτήτων με σημαντικά οφέλη για την λειτουργία του κινητήρα και του οχήματος συνολικά.

Οι απαιτήσεις για προστασία από την οξείδωση σε αυτού του είδους τις εφαρμογές είναι σαφώς χαμηλότερες από αυτές της αεροδιαστημικής τεχνολογίας, γιατί τα εξαρτήματα αυτά των αυτοκινήτων κατά κανόνα εκτίθενται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες από αυτές που επικρατούν κατά την είσοδο ενός διαστημοπλοίου στην ατμόσφαιρα και για μικρότερα χρονικά διαστήματα.

Τα σύνθετα άνθρακα βρίσκουν επίσης εφαρμογή σε εξαρτήματα τουρμπινών όπως οι θάλαμοι καύσης και οι φτερωτές, καθώς και ως μονώσεις σε καυστήρες. Στην περίπτωση των τουρμπινών, η χρήση τέτοιων υλικών θα επέτρεπε την είσοδο ακόμα θερμότερων αερίων στη φτερωτή με συνέπεια την αύξηση της απόδοσης. Άλλα πλεονεκτήματα είναι η αύξηση της ανθεκτικότητας των κινούμενων μερών, συνεπώς η μείωση της φθοράς καθώς και η μείωση του βάρους, δηλαδή η αύξηση του λόγου ροπής προς βάρος, πράγμα ιδιαίτερα σημαντικό π.χ. αν έβρισκε εφαρμογή στα

αεροσκάφη. Γενικά στην περίπτωση της τεχνολογίας αεριοθούμενων, η τάση είναι η αύξηση των θερμοκρασιών λειτουργίας, η μείωση του βάρους και της κατανάλωσης, ή αύξηση της απόδοσης, ώστε κάποια στιγμή να γίνουν οι υπερηχητικές μεταφορές οικονομικά συμφέρουσες.

Σε όλες αυτές τις περιπτώσεις η ανάγκη για προστασία από την οξείδωση και την διάβρωση είναι μεγάλη και συχνά το οξειδωτικό δεν είναι μόνο το ατμοσφαιρικό οξυγόνο. Έρευνα για αποτελεσματικές επικαλύψεις που θα αποτρέπουν τη διάβρωση γίνεται και γι' αυτό το πεδίο εφαρμογών. Για παράδειγμα το ευρωπαϊκό πρόγραμμα «TheBarCode», που αφορά στην ανάπτυξη πολυλειτουργικών επικαλύψεων θερμικών φραγμών για παραγωγή ενέργειας υπό υψηλές θερμοκρασίες με βελτιωμένη αποδοτικότητα.

Άλλα πιθανά πεδία εφαρμογής είναι τα τραίνα υπερυψηλών ταχυτήτων καθώς και τα φρένα ασφαλείας ανελκυστήρων υψηλών ταχυτήτων. Γενικά τα σύνθετα άνθρακα – άνθρακα μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε κάθε είδους εγκατάσταση όπου απαιτείται θερμική μόνωση, όπως για παράδειγμα τα τοιχώματα πυρηνικών αντιδραστήρων.

4.2.2 Επικαλύψεις σύνθετων υλικών C/C-SiC

Ανάμεσα στα διάφορα υλικά το καρβίδιο του πυριτίου (SiC) θεωρείται η καλύτερη επιλογή για επικαλύψεις αυτού του είδους, χάρη στην υψηλή του θερμική σταθερότητα, την μεγάλη μηχανική αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες και την μικρή του πυκνότητα. Συνήθως το επίστρωμα αναπτύσσεται με την τεχνική της χημικής εναπόθεσης ατμών (CVD). Η μέθοδος αυτή απαιτεί υψηλές θερμοκρασίες κατά την κατεργασία και αυτό οδηγεί στον σχηματισμό ρωγμών στο στρώμα του καρβιδίου του πυριτίου κατά την ψύξη σε θερμοκρασία δωματίου. Όπως είναι αναμενόμενο αυτό υποβαθμίζει την αντοχή του υλικού στην οξείδωση, ειδικά στις υψηλότερες θερμοκρασίες. Γι' αυτό κρίνεται απαραίτητη η εφαρμογή ενός συστήματος επικάλυψης πολλαπλών στρωμάτων για να βελτιωθεί η αντοχή στην οξείδωση και να επιμηκυνθεί ο χρόνος ζωής του υλικού. Δοκιμές με θερμοζυγό έχουν δείξει ότι υλικό C/C-SiC χωρίς επικάλυψη καίγεται εντελώς έπειτα από παραμονή 80 λεπτών σε περιβάλλον 1500 °C, σε αντίθεση με αντίστοιχο επικαλυμμένο υλικό, όπου μετά από 170 λεπτά δεν παρατηρήθηκε καμία αλλαγή στο βάρος [12]. Η ίδια μελέτη δείχνει ότι ακόμα και έπειτα

από 5 κύκλους ψύξης – θέρμανσης, από την θερμοκρασία δωματίου στους 1400 °C υπήρξε απώλεια υλικού μόλις 1.7% που είναι σαφώς αμελητέα μπροστά στην απώλεια 46% που είχε το μη προστατευμένο υλικό. Η έστω και μικρή αυτή απώλεια υλικού, οφείλεται στην μερική οξείδωση από το οξυγόνο που κατάφερε να διεισδύσει μέσω των μικρορωγμών που δημιουργήθηκαν στο επιφανειακό στρώμα του καρβιδίου του πυριτίου, λόγω των τάσεων που προκαλεί η έστω και μικρή διαφορά στους συντελεστές θερμικής διαστολής των δύο υλικών, δηλ. του υποστρώματος και της επικάλυψης. Αυτό το φαινόμενο δε, παρατηρείται μόνο μεταξύ 600 και 1150 °C. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες οι όποιες ρωγμές έχουν σχηματιστεί κλείνουν χάρη στη θερμική διαστολή και αναστέλλουν την περαιτέρω οξείδωση.

4.3 Συστήματα επικαλύψεων για την προστασία από την οξείδωση

4.3.1 Γενικές αρχές

Για την αποτελεσματικότερη προστασία και με σκοπό να εκμεταλλευτούμε στο έπακρο τις δυνατότητες των διαφόρων πιθανών υλικών προστασίας, η έρευνα στράφηκε προς την ανάπτυξη συστημάτων επιφανειακών επικαλύψεων που αποτελούνται από διαφορετικά υλικά.

Σε κάθε περίπτωση, ο βασικός ρόλος ενός συστήματος προστασίας από την οξείδωση, είναι να απομονώσει το υλικό του υποστρώματος από το οξειδωτικό περιβάλλον. Έτσι τουλάχιστον ένα από τα συστατικά μέρη αυτού του συστήματος πρέπει να αποτελεί αποτελεσματικό φράγμα οξυγόνου, να έχει συνεπώς χαμηλή διαπερατότητα οξυγόνου. Εξίσου σημαντικό είναι να αποτρέπεται η διάχυση του άνθρακα από τον κύριο όγκο του υλικού προς το περιβάλλον. Στην πράξη βέβαια, όπως έχει αναφερθεί και πιο πάνω, εξαιτίας της διαφοράς συντελεστών θερμικής διαστολής υποστρώματος και επικάλυψης, δημιουργούνται μικρορωγμές στην επικάλυψη κατά τη διάρκεια των κύκλων ψύξης θέρμανσης του υλικού. Έτσι για να μπορεί το υλικό να προστατευτεί αποτελεσματικά για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα και να μπορεί να επαναχρησιμοποιείται, πρέπει να έχει τη δυνατότητα αυτοΐασης (self-healing) [13]. Τουλάχιστον ένα από τα εσωτερικά στρώματα πρέπει να είναι γυαλί ή να σχηματίζει γυαλί αντιδρώντας με το οξυγόνο για να μπορεί να ρεύσει και να σφραγίσει τις ρωγμές που αναπτύσσονται. Για να είναι όμως η επικάλυψη σταθερή και να ελαχιστοποιείται η δημιουργία ρωγμών πρέπει ούτως ή άλλως να εφαρμόζονται οι γενικοί κανό-

νες για τις επικαλύψεις. Συγκεκριμένα, πρέπει να εξασφαλίζεται η μηχανική και χημική σταθερότητα μεταξύ του συστήματος επικάλυψης και του υποστρώματος, αλλά και μεταξύ των διαφόρων στρωμάτων της επικάλυψης. Επίσης οι συντελεστές θερμικής διαστολής μεταξύ των στρωμάτων που βρίσκονται σε επαφή, πρέπει να είναι όσο το δυνατόν κοντινότεροι, ούτως ώστε να αποφεύγεται η ανάπτυξη τάσεων κατά τη θέρμανση και ψύξη. Η ομοιογένεια του υλικού, είναι κι αυτή σημαντική για να αποφευχθεί η μη συμμετρική προσβολή του συστήματος από το οξειδωτικό. Οι μηχανικές ιδιότητες της επικάλυψης δεν πρέπει να υποτιμώνται, ειδικά αν σκεφτεί κανείς το πεδίο εφαρμογών των υπό συζήτηση υλικών. Είναι προφανές ότι η επικάλυψη, αν και ο ρόλος της είναι προστατευτικός και όχι δομικός, είναι το πρώτο τμήμα που δέχεται καταπονήσεις. Αν σκεφτούμε για παράδειγμα την φτερωτή μιας τουρμπίνας, η επικάλυψη των περυγών είναι αυτή που δέχεται τα συνεχή «χτυπήματα» των σωματιδίων του αέρα εξαιτίας των υψηλών ταχυτήτων.

4.3.2 Πολυστρωματικές επικαλύψεις

Για να πετύχουμε αποτελεσματική προστασία ενός σύνθετου κεραμικού υλικού από την οξείδωση σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών, απαιτείται οπωσδήποτε χρήση πολυστρωματικού συστήματος. Τα διάφορα υλικά που έχουν προταθεί ως κατάλληλα για προστατευτικές επικαλύψεις αποδίδουν συνήθως σε ένα συγκεκριμένο θερμοκρασιακό φάσμα και δεν είναι έτσι σε θέση να προστατεύσουν το υπόστρωμα από τους διαφορετικούς μηχανισμούς οξείδωσης. Το κυρίαρχο πλεονέκτημα της χρήσης πολυστρωματικών συστημάτων είναι η δυνατότητα να συσχετίσουμε τις διαφορετικές και ιδιαίτερες ιδιότητες του καθενός υλικού, απαλείφοντας τα μειονεκτήματα. Το κάθε υλικό δηλαδή, δρα συμπληρωματικά ως προς το άλλο και εκμεταλλευόμαστε έτσι στο έπακρο αυτά που έχουν να μας δώσουν. Ένα πολυστρωματικό σύστημα περιλαμβάνει κατ' ελάχιστο τα εξής στρώματα:

- Φράγμα οξυγόνου
- Λειτουργικά ενεργό στρώμα
- Συνδετικό στρώμα

Φράγμα οξυγόνου

Είναι το εξωτερικό στρώμα, το οποίο αποτελεί τον κύριο φραγμό οξυγόνου, το στρώμα δηλαδή του οποίου ο βασικός ρόλος είναι να αποτρέψει την προσβολή του υλικού από το οξυγόνο. Από τη στιγμή που το συγκεκριμένο στρώμα είναι το εξωτερικό, έρχεται σε άμεση επαφή με το οξειδωτικό περιβάλλον, αλλά και με τις δυσμενείς συνθήκες που επικρατούν πιθανόν σε αυτό, όπως υψηλές θερμοκρασίες ή ακόμα χειρότερα μεταβολή θερμοκρασιών μέσα σε ένα μεγάλο εύρος και πρέπει να είναι τέτοιο, που να μπορεί να ανταπεξέλθει σε αυτές τις συνθήκες. Γι' αυτό έχουν προταθεί κατά καιρούς διάφορα κεραμικά υλικά, τα οποία είναι ανθεκτικά σε υψηλές θερμοκρασίες, έχουν μικρή τάση ατμών και συνεπώς είναι σταθερά, δεν οξειδώνονται, έχουν καλές μηχανικές αντοχές και φυσικά το βασικότερο έχουν χαμηλή διαπερατότητα οξυγόνου για να προστατεύουν το υπόστρωμα. Ο Sheehan [14] πρότεινε τα 10^{-3} mm Hg ως την μέγιστη τιμή της τάσης ατμών ενός υλικού, για να μπορεί αυτό να χρησιμοποιηθεί ως προστατευτικό επίστρωμα.

Πιν. 1 Θερμοκρασίες στις οποίες τα διάφορα οξείδια εμφανίζουν τάση ατμών 10^{-3} mmHg [15, 16]

	HfO ₂	Y ₂ O ₃	ThO ₂	ZrO ₂	BeO	Al ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	SiO ₂	MgO
Θ [°C]	2475	2250	2239	2239	2027	1905	1875	1780	1770	1695

Στον παραπάνω πίνακα δίνονται διάφορα υλικά τα οποία πληρούν τη συνθήκη του Sheehan και έχουν προταθεί ως δυνητικά κατάλληλα για προστασία από την οξείδωση, αφού όλα παρουσιάζουν μικρές τάσεις ατμών σε υψηλές θερμοκρασίες. Παρόλα αυτά, τα περισσότερα από τα υλικά του πίνακα εμφανίζουν άλλα χαρακτηριστικά, τα οποία τα κάνουν ακατάλληλα για χρήση σε προστατευτικές επικαλύψεις. Το πιο κοινό για χρήση σε τέτοιου είδους εφαρμογές είναι φυσικά το καρβίδιο του πυριτίου (SiC). Συχνά προτιμάται να χρησιμοποιούνται ως φράγματα οξυγόνου υλικά που δεν είναι οξείδια, αλλά σχηματίζουν το αντίστοιχο οξείδιο όταν εκτεθούν στο οξυγόνο σε υψηλές θερμοκρασίες. Το καρβίδιο του πυριτίου εμφανίζει αυτό το πλεονέκτημα, σχηματίζοντας το υαλώδες SiO₂, το οποίο όμως, αν και αποτελεσματικό φράγμα οξυγόνου, υστερεί σε μηχανικές αντοχές. Η χρήση όμως μη οξειδίων, εμφανίζει το σημαντικό μειονέκτημα της διαφοράς των θερμικών συντελεστών μεταξύ υποστρώματος και επικάλυψης. Αυτό το λεγόμενο “mismatch”, όπως αναφέρεται στη διεθνή βιβλιο-

γραφία, μπορεί να οδηγήσει στη δημιουργία ρωγμών ή αποκόλληση της επίστρωσης. Επίσης αυτές οι φάσεις δεν είναι σταθερές σε υψηλές θερμοκρασίες και μπορούν να εξαχνωθούν. Το SiO_2 για παράδειγμα είναι ευαίσθητο σε περιβάλλοντα που περιέχουν τηγμένα άλατα, υδρατμούς ή υδρογόνο. Αυτά μπορούν να σχηματιστούν από ακαθαρσίες στα καύσιμα των κινητήρων ή την εισαγωγή αέρα ή είναι φυσιολογικά προϊόντα καύσης (όσον αφορά στην εφαρμογή των εν λόγω επικαλύψεων στις τουρμπίνες κινητήρων jet).

Λειτουργικά ενεργό στρώμα

Ως εξωτερικά στρώματα – φραγμοί οξυγόνου χρησιμοποιούνται υλικά με χαμηλή διαπερατότητα οξυγόνου. Παρόλα αυτά ένα ποσοστό οξυγόνου είναι πιθανό να διαπεράσει τον πρωτεύοντα φραγμό και να πλήξει το υπόστρωμα. Αυτό μπορεί να οφείλεται και στις μικρορωγμές που αναπόφευκτα σχηματίζονται στο εξωτερικό στρώμα έπειτα από κάποιους κύκλους λειτουργίας του υλικού. Εκεί έρχεται να δράσει συμπληρωματικά ένα εσωτερικό στρώμα ή ένα σύστημα εσωτερικών στρωμάτων που χαρακτηρίζεται ως ενεργά λειτουργικό επειδή ακριβώς έχει την ιδιότητα κατά την λειτουργία του υλικού να σφραγίζει τις ρωγμές που έχουν δημιουργηθεί και να εμποδίζει την περαιτέρω προσβολή από το οξυγόνο. Αυτό γίνεται μέσω της χρήσης υλικών που σχηματίζουν μια υαλώδη φάση κατά την αντίδρασή τους με το οξυγόνο. Τέτοια υλικά έχουν προταθεί εδώ και πάρα πολλά χρόνια για τις υπό συζήτηση εφαρμογές. Μόλις το 1934 κατοχυρώθηκε πατέντα [17] για μια μέθοδο επικάλυψης η οποία θα προσέδιδε στα επικαλυμμένα εξαρτήματα αντίσταση στην οξειδωση. Η επικάλυψη που περιγράφεται σε αυτή την πατέντα αποτελείται από ένα εσωτερικό στρώμα SiC και ένα εξωτερικό εφυάλωμα από B_2O_3 . Επίσης αναφέρονται εξωτερικά στρώματα από P_2O_5 και SiO_2 . Γενικά πάντως τα πιο κατάλληλα για τέτοιες χρήσεις θεωρούνται τα πυριτικά και βορικά γυαλιά, με τα πυριτικά να αποδίδουν καλύτερα στις υψηλότερες και τα βορικά στις χαμηλότερες θερμοκρασίες. Όσον αφορά τον μηχανισμό δράσης, χρησιμοποιούνται είτε εξαρχής υαλώδη υλικά, είτε κεραμικά τα οποία αντιδρώντας με το οξυγόνο σχηματίζουν μία υαλώδη φάση, η οποία στις θερμοκρασίες λειτουργίας των επικαλύψεων αυτών μετατρέπεται σε μία παχύρρευστη φάση που έχει την δυνατότητα να εισχωρήσει στις μικρορωγμές του κύριου φράγματος οξυγόνου σφραγίζοντάς τες και εμποδίζοντας με αυτόν τον τρόπο την εισχώρηση

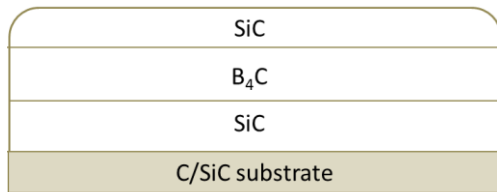
οξυγόνου. Βασική επιδίωξη με τη χρήση λειτουργικά ενεργών στρωμάτων είναι η δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης των επικαλυμμένων υλικών, χάρη στην ικανότητα αυτοΐασης αυτών.

Συνδεδεικτό στρώμα

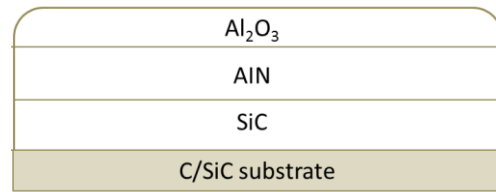
Ο βασικός ρόλος του συνδεδεικτού στρώματος είναι η εξομάλυνση της αναντιστοιχίας μεταξύ των συντελεστών θερμικής διαστολής ανάμεσα στο λειτουργικά ενεργό στρώμα και το υπόστρωμα, ούτως ώστε να αποφευχθεί η ανάπτυξη τάσεων κατά τους κύκλους θέρμανσης – ψύξης του υλικού, οι οποίες θα μπορούσαν να οδηγήσουν σε αστοχία της προστατευτικής επικάλυψης, με γνώμονα πάντα την αύξηση των ωρών λειτουργίας της επικάλυψης. Επίσης καλείται να αποτρέψει πιθανές χημικές αντιδράσεις μεταξύ του υποστρώματος και του ενεργού στρώματος, αλλά και να εμποδίσει την διάχυση άνθρακα από το εσωτερικό του υλικού προς το περιβάλλον (διάβρωση). Υλικά που έχουν χρησιμοποιηθεί ως συνδεδεικτά στρώματα είναι το καρβίδιο και το νιτρίδιο του πυριτίου (SiC , Si_3N_4). Αν και ο συντελεστής θερμικής διαστολής του νιτρίδιου του πυριτίου είναι πολύ πλησιέστερος προς αυτόν των σύνθετων υλικών με ενίσχυση ινών άνθρακα, εντούτοις και τα δύο υλικά παρουσιάζονται εξίσου αποτελεσματικά, χωρίς να επηρεάζουν την συνολική προστασία του υλικού από την οξειδωση [18]. Να σημειωθεί ότι για την περαιτέρω μείωση του συντελεστή θερμικής διαστολής του συνδεδεικτού στρώματος έχει προταθεί η τεχνική της διασποράς μέσα στο επίστρωμα σωματιδίων μικρής διαστολής, όπως η πυριτία ή το νιτρίδιο του βορίου [14].

Ένας άλλος, εξαιρετικά σπουδαίος ρόλος του συνδεδεικτού στρώματος, είναι να παρεμποδίσει την αναγωγή των οξειδίων των εξωτερικών στρωμάτων επικάλυψης από τον άνθρακα του σύνθετου υλικού, απλά εμποδίζοντας αυτά τα δύο υλικά να έρθουν σε επαφή. Αυτό είναι προφανώς ανεπιθύμητο, γιατί από την μία πλευρά η απώλεια υλικού του συνθέτου θα μείωνε τις μηχανικές ιδιότητες αυτού και από την άλλη η κατανάλωση υλικού επικάλυψης σε αυτή την οξειδοαναγωγική αντίδραση θα υποβάθμιζε την δυνατότητα αυτού για προστασία.

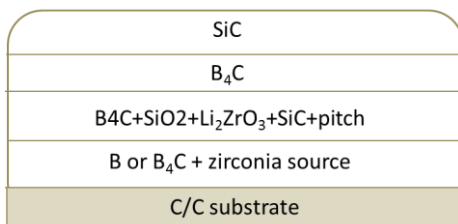
Ακολούθως δίνονται ενδεικτικά κάποια σχεδιαγράμματα συστημάτων επικάλυψων πολλαπλών στρώσεων, που προτάθηκαν από διάφορες ερευνητικές ομάδες στις δεκαετίες 1980 – 1990.



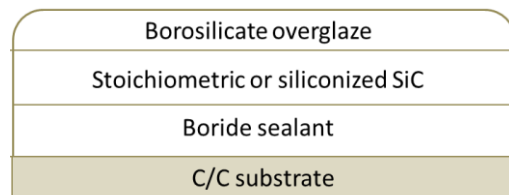
Εικόνα 14: Το πολυστρωματικό σύστημα προστασίας που αναπτύχθηκε από τον Goujard και τους συνεργάτες του [19].



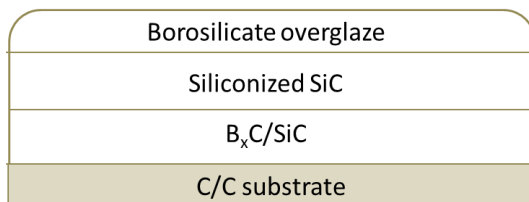
Εικόνα 15: Το πολυστρωματικό σύστημα προστασίας που αναπτύχθηκε από τους Franc και Macret [20].



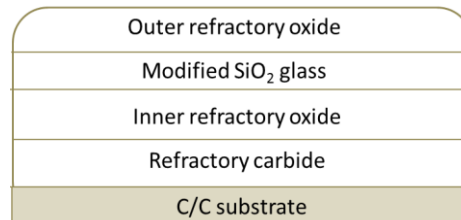
Εικόνα 16: Το πολυστρωματικό σύστημα προστασίας που αναπτύχθηκε από τον Bentson και τους συνεργάτες του [21].



Εικόνα 17: Το πολυστρωματικό σύστημα προστασίας που αναπτύχθηκε από τον Dietrich και τους συνεργάτες του [22].



Εικόνα 18: Το πολυστρωματικό σύστημα προστασίας που αναπτύχθηκε από τον Barrett και τους συνεργάτες του [18].



Εικόνα 19: Το πολυστρωματικό σύστημα προστασίας που προτάθηκε από τους Strife και Sheehan [23].

Σε όλες αυτές τις προτάσεις συστημάτων πολυστρωματικών επικαλύψεων για προστασία από την οξείδωση φαίνεται η προσπάθεια των ερευνητών και μηχανικών να συνδυάσουν τα ξεχωριστά πλεονεκτήματα των διαφόρων υλικών, εκμηδενίζοντας τα μειονεκτήματά τους, όπως περιγράφηκε λεπτομερώς νωρίτερα και αναπτύσσοντας εντέλει υλικά με επικαλύψεις αρκούντως ανθεκτικές στο χρόνο, με τη δυνατότητα

αυτοΐασης, οι οποίες όμως να μπορούν να εκτελέσουν και την πρωταρχικής σημασίας λειτουργία τους, δηλαδή αυτή της παρεμπόδισης του οξυγόνου.

4.3.3 Μουλίτης

Ο μουλίτης είναι ένα σπάνιο αργιλοπυριτικό ορυκτό που απαντάται με δύο στοιχειομετρικούς τύπους, $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ ή $2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SiO}_2$. Μπορεί να εμφανίσει ποικίλες αναλογίες Al προς Si, όσον αφορά το στερεό διάλυμα με γενικό τύπο $\text{Al}_{4+2x}\text{Si}_{2-2x}\text{O}_{10-x}$, με το x να κυμαίνεται μεταξύ 0.2 και 0.9 περίπου. Οι συνθήκες που απαιτούνται για τον σχηματισμό του (υψηλές θερμοκρασίες, αλλά χαμηλές πιέσεις) είναι αυτές που τον κάνουν τόσο σπάνιο. Για πρώτη φορά εντοπίστηκε σε ηφαιστειογενή πετρώματα στην νήσο Mull της Σκωτίας, όπου οφείλει και το όνομά του.



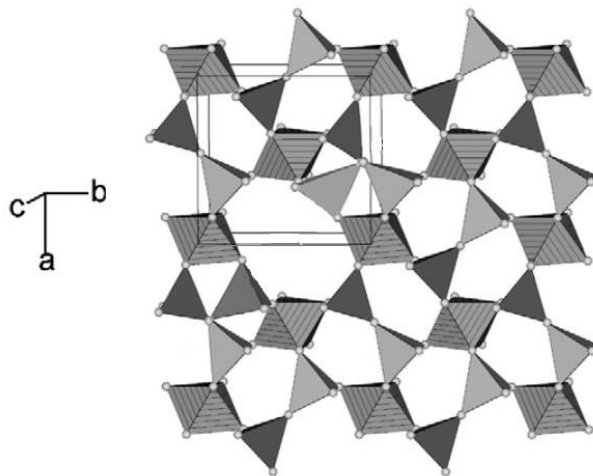
Εικόνα 20: Ορυκτός μουλίτης από την περιοχή της Σαρδηνίας, στην Ιταλία

Παρά την σπανιότητά του στη φύση, θεωρείται ιδιαίτερα σημαντικός τόσο στα παραδοσιακά όσο και στα προηγμένα κεραμικά και είναι αξιοσημείωτο ότι έχει παρατηρηθεί μία μεγάλη αύξηση στις επιστημονικές δημοσιεύσεις που αφορούν τον μουλίτη τα τελευταία χρόνια. Μπορεί να παραχθεί και συνθετικά από πρόδρομες ύλες που βρίσκονται σε αφθονία στη φύση.



Εικόνα 21: Μουλίτης της εταιρίας Zhengzhou QiPeng Co. Ltd.

Έχει υψηλή θερμική σταθερότητα, μικρό συντελεστή θερμικής διαστολής, μεγάλη αντίσταση στη διάβρωση, καλές μηχανικές αντοχές και άλλες ιδιότητες που τον καθιστούν εξαιρετικό υλικό για πολλές εφαρμογές.



Εικόνα 22: Κρυσταλλική δομή μουλίτη. Η δομή του μουλίτη προκύπτει πιο εύκολα από το μοντέλο της δομής σιλιμανίτη [24]

Λεπτομέρειες σχετικά με την δομή και τις ιδιότητες του κρυσταλλικού μουλίτη μπορούν να αναζητηθούν στην εργασία του Schneider [25], ενώ γενικά για τον μουλίτη και τις διάφορες μορφές του, υπάρχει σχετική βιβλιογραφία [24, 26]. Αυτό που αξίζει να σημειωθεί, είναι ότι ο μουλίτης έχει χρησιμοποιηθεί κατά κόρον ως συστα-

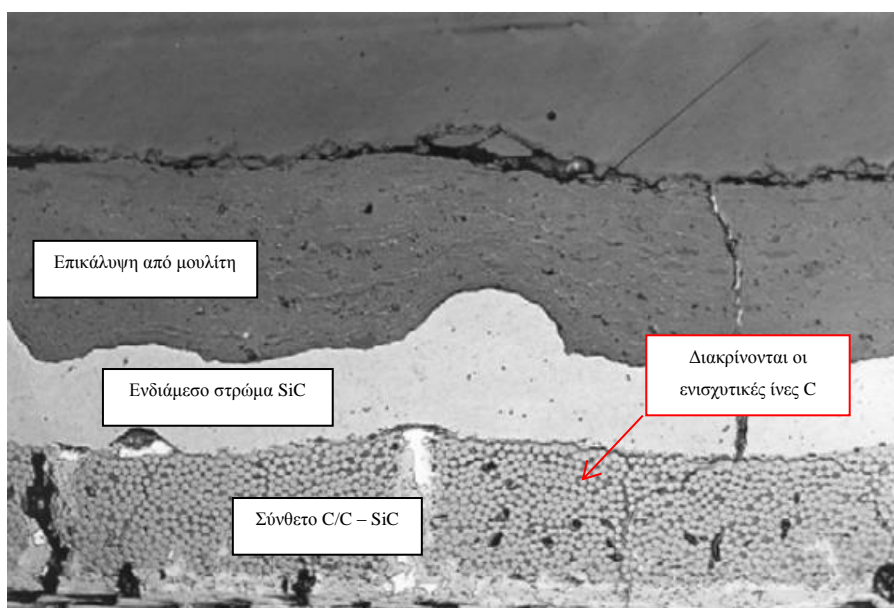
τικό σε παραδοσιακά κεραμικά όπως πορσελάνες, επιτραπέζια σκεύη, καμίνους, αλλά και σε προηγμένα, όπως για παράδειγμα υποστρώματα για καταλυτικές μετατροπές και ηλεκτρονικά κεραμικά. Ένα άλλο πεδίο εφαρμογών είναι τα σύνθετα υλικά με κεραμική μήτρα μολίτη ή και ενισχυτικές ίνες μολίτη, με σκοπό την βελτίωση της σκληρότητας των υλικών. Τέλος, η εφαρμογή που παρουσιάζει ενδιαφέρον για την συγκεκριμένη εργασία, είναι αυτή της ανάπτυξης επικαλύψεων σε διάφορα υλικά, μεταλλικά ή κεραμικά, με στόχο την αποτροπή της διάβρωσής τους, όταν αυτά εκτίθενται σε οξειδωτικά περιβάλλοντα. Χαρακτηριστικά μπορούμε να αναφέρουμε την χρήση του, σε μια από τις πιο απαιτητικές εφαρμογές του, στα πάνελ προστασίας που φέρουν τα διαστημικά λεωφορεία για να προστατευτούν κατά την επάνοδό τους στην ατμόσφαιρα.



Εικόνα 23: Προστατευτικό πάνελ από το ρύγχος διαστημικού λεωφορείου, από σύνθετο υλικό C/C – SiC επικαλυμμένο με μολίτη (οπίσθια όψη)

Από τα μέσα της δεκαετίας του 1990 και μετά, ο μολίτης κέρδισε την προσοχή ως υλικό για προστατευτικές επικαλύψεις [27-31]. Αυτό συνέβη διότι ο μολίτης ικανοποιεί όλα τα κρίσιμα κριτήρια σαν υλικό επικάλυψης συνθέτων C/C-SiC. Έχει μικρό συντελεστή θερμικής διαστολής που ταιριάζει με αυτόν του υποστρώματος (SiC) [31], ενδεικτικά αναφέρονται οι μέσες τιμές CTE στο θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ 20°C και 1000°C: για το SiC είναι $6.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ και για τον μολίτη $4.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [32]. Είναι πυρίμαχος, έχει υψηλό σημείο τήξης (1840 °C), μικρή θερμική αγωγιμότητα και ιδιαίτερα μικρό συντελεστή διάχυσης οξυγόνου [33-35] (αναλυτικότερα δεδομένα δίνονται στο πειραματικό μέρος και αντιπαραβάλλονται με τα αποτελέσμα-

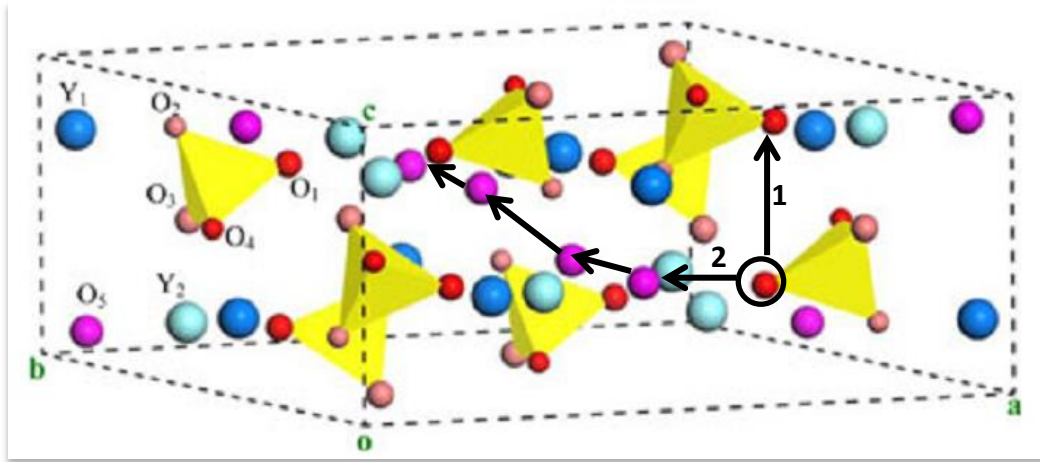
τα της παρούσας εργασίας). Επίσης έχει πολύ καλές μηχανικές αντοχές και μεγάλη χημική σταθερότητα. Ο μουλίτης χρησιμοποιείται συνήθως ως επικάλυψη σε σύνθετα υλικά C/C-SiC τα οποία έχουν ήδη επικαλυφθεί με ένα στρώμα SiC, το οποίο όπως έχει προαναφερθεί δίνει στο υλικό τη δυνατότητα αυτοϊάσης και δρα ως συνδετικό μεταξύ του σύνθετου κεραμικού και του μουλίτη. Πιο αποτελεσματική μέχρι στιγμής μέθοδος για την εναπόθεση του στρώματος μουλίτη θεωρείται ο συνδυασμός τεχνικών λύματος – πηκτής (sol - gel) και ηλεκτροφορητικής εναπόθεσης (EPD) [32, 36]. Έχει χρησιμοποιηθεί επίσης και η τεχνική της εναπόθεσης πλάσματος υπό κενό.



Εικόνα 24: Μικροδομή ενός συνθέτου C/C – SiC επικαλυμμένου με μουλίτη μέσω της τεχνικής πλάσματος υπό κενό. Είναι εμφανές το ενδιάμεσο στρώμα SiC μεταξύ του υποστρώματος και του στρώματος μουλίτη.[25]

4.3.4 Πυριτικό ύτριο (Yttrium Silicate - YSi)

Ανάμεσα στα διάφορα υλικά που έχουν προταθεί ως κατάλληλα για επικαλύψεις προστασίας από την οξείδωση, σημαντική θέση κατέχει το πυριτικό ύτριο. Ουσιαστικά πρόκειται για ένα κρυσταλλικό σύστημα $Y_2O_3 - SiO_2$, που ανάλογα με την στοιχειομετρική αναλογία των δύο αυτών ενώσεων, διακρίνεται σε Y_2SiO_5 ($Y_2O_3 - SiO_2$, orthosilicate) και $Y_2Si_2O_7$ ($Y_2O_3 - 2SiO_2$, disilicate). Είναι ένας μονοκλινής κρύσταλλος με δύο άξονες συμμετρίας που ανήκει στην ομάδα C2/c (C6 2h). Έχει 64 άτομα στην μοναδιαία κυψελίδα.

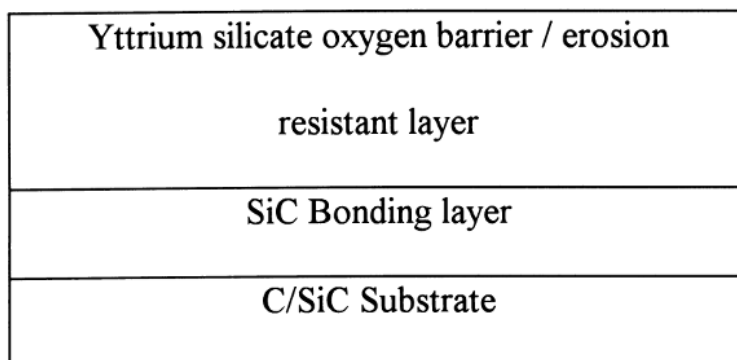


Εικόνα 25: Μοναδιαία κυψελίδα του Y_2SiO_5

Ο Liu, σε πρόσφατη εργασία του [37], αναφέρει πως η διάχυση του οξυγόνου μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα του orthosilicate γίνεται μέσω κενών θέσεων οξυγόνου τύπου O_1 (βλ. Εικόνα 25) και πως υπάρχουν δύο πιθανά μονοπάτια διάχυσης. Το ένα (1) αφορά στην ανταλλαγή του κενού ανάμεσα σε δύο γειτονικές θέσεις οξυγόνου του ίδιου τύπου. Το δεύτερο (2), που θεωρείται και πιθανότερο λόγω των μικρότερων ενεργειακών απαιτήσεων, αφορά στην μεταφορά της κενής θέσης από το O_1 σε γειτονική ενδοπλεγματική θέση οξυγόνου και ακολούθως σε διαδοχικά άλματα μεταξύ ενδοπλεγματικών θέσεων.

Από τους πρώτους που πρότειναν το συγκεκριμένο υλικό για χρήση ως υλικό επικάλυψης, ήταν ο Ogura και οι συνεργάτες του [38] το 1995. Ο λόγος ήταν ότι το YSi εκπληρώνει σε μεγάλο βαθμό τις απαιτήσεις και τις προϋποθέσεις για να χρησιμοποιηθεί ένα υλικό ως προστατευτική επικάλυψη. Συγκεκριμένα, έχει πολύ αποτελεσματική πρόσδεση με το ενδιάμεσο στρώμα SiC , κάτι που οφείλεται στους παρόμοιους συντελεστές θερμικής διαστολής των δύο υλικών και του δίνει σημαντικό πλεονέκτημα έναντι άλλων πιθανών επικαλύψεων. Άλλο ένα κρίσιμο χαρακτηριστικό, που είναι γενικά επιθυμητό, ώστε να ελαχιστοποιούνται οι αναπτυσσόμενες τάσεις σε επικαλύψεις, είναι το εξαιρετικά μικρό μέτρο Young που έχει. Το πυριτικό ύτριο είναι ανισοτροπικό και οι γραμμικοί συντελεστές θερμικής διαστολής διαφέρουν, ανάλογα με την κρυσταλλογραφική διεύθυνση. Ο Ogura δίνει την τιμή $4.8 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ [38]. Επίσης σε άλλες εργασίες δίνεται η τιμή $(8.36 \pm 0.5) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [39, 40]. Αλλού γίνεται αναφορά για ακόμα μικρότερο συντελεστή, που κυμαίνεται μεταξύ $(22 - 77) \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ [41], ανάλογα με τη σύσταση και την αναλογία $Y_2SiO_5 : Y_2Si_2O_7$. Επίσης παρουσιάζει πολύ μικρό ρυθμό εξάχνωσης και μικρή διαπερατότητα οξυγό-

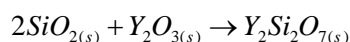
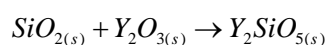
νου, που είναι και το αντικείμενο αυτής της μελέτης. Είναι πυρίμαχο και το σημείο τήξεως είναι 1980 °C για το Y_2SiO_5 και 1775 °C για το $Y_2Si_2O_7$.



Εικόνα 26: Αρχιτεκτονική ενός συστήματος επικάλυψης βασισμένου σε Yttrium Silicate.

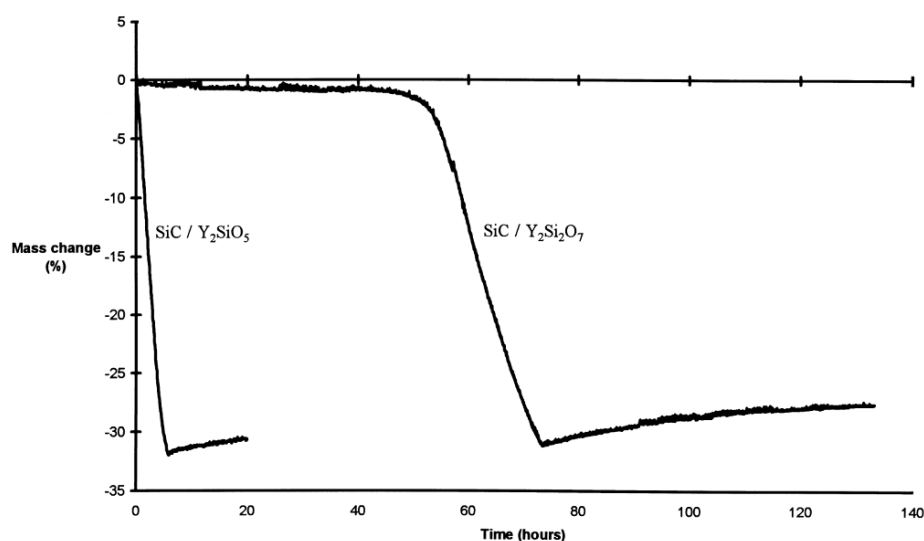
Σημαντική είναι επίσης η χημική του σταθερότητα αφού σε ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών δεν αντιδρά με το συνδετικό στρώμα SiC (Μεταξύ 0 °C και 1750 °C το Y_2SiO_5 δεν αντιδρά με το SiC [42]). Εκτενής μελέτη σχετικά με την χημική σταθερότητα ανάμεσα στο YSi και το SiC έχει γίνει από τον Kondo και δημοσιεύτηκε το 1998 [43].

Έχουν γίνει μελέτες όσον αφορά την αποτελεσματικότητα επικάλυψης που αποτελείται αποκλειστικά από πυριτικό ύτριο. Το πυριτικό ύτριο μπορεί με σχετικά απλό και αποτελεσματικό τρόπο να αναπτυχθεί πάνω στο υπόστρωμα με εναπόθεση υδατικού διαλύματος Y_2O_3/SiO_2 (με τεχνική slip casting) και ακολούθως πυροσυσσωμάτωση. Κατά την έψηση λαμβάνουν χώρα οι εξής αντιδράσεις:



οι οποίες και οδηγούν στον σχηματισμό των επιθυμητών προϊόντων. Ο Webster [42] χρησιμοποιώντας αυτήν την μέθοδο, μελέτησε τη συμπεριφορά της επικάλυψης και την αποτελεσματικότητά της. Κατέληξε στο συμπέρασμα ότι ένα σύστημα SiC/ Y_2SiO_5 παρέχει ασήμαντη προστασία, ενώ ένα σύστημα SiC/ $Y_2SiO_5+Y_2Si_2O_7$ κατάφερε να προστατέψει το σύνθετο επαρκώς για 53h κάτω από τις συνθήκες των πειραμάτων του, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 27. Τα αποτελέσματα αυτά δικαιολογούνται με την παρατήρηση ότι το Y_2SiO_5 έχει υψηλό πορώδες. Αυτό είναι επιθυ-

μητό σε ένα βαθμό, διότι είναι το χαρακτηριστικό που του δίνει χαμηλή θερμική αγωγιμότητα και το καθιστά επίσης εξαιρετικό υλικό για άλλες εφαρμογές που απαιτούν μεγάλες αντοχές και χαμηλό βάρος. Μάλιστα έχουν διεξαχθεί έρευνες σχετικά με την ανάπτυξη πορώδους Y_2SiO_5 [44]. Η ύπαρξη πόρων όμως επιτρέπει στο οξυγόνο να διαπεράσει το στρώμα της επικάλυψης και να προσβάλλει το κεραμικό υπόστρωμα του σύνθετου υλικού, οξειδώνοντάς το και οδηγώντας σε μείωση των μηχανικών του ιδιοτήτων. Στην περίπτωση όμως συνδυασμού $Y_2SiO_5/Y_2Si_2O_7$ το πορώδες είναι σημαντικά μικρότερο, δίνοντας λύση σε αυτό το πρόβλημα.



Εικόνα 27: Συμπεριφορά απέναντι στην οξείδωση επικαλυμμένου με πυριτικό ύτριο C/Si από τα πειράματα του Webster [42]

Η ύπαρξη του $Y_2Si_2O_7$ είναι επίσης επιθυμητή διότι αυτό εμφανίζει μικρότερη θερμική διαστολή και έχει επίσης το πλεονέκτημα ότι για την σύνθεσή του απαιτούνται σημαντικά ηπιότερες θερμοκρασίες [45, 46].

Τα αποτελέσματα αποδεικνύουν ότι ένα σύστημα $SiC/Y_2SiO_5+Y_2Si_2O_7$ μπορεί από μόνο του να προσφέρει αποτελεσματική προστασία, αλλά σε κάθε περίπτωση το πυριτικό ύτριο μπορεί να αποτελέσει μέρος ενός πιο πολύπλοκου πολυστρωματικού συστήματος σαν αυτά που αναφέρονται στο υποκεφάλαιο 4.3.2, βελτιώνοντας έτσι σημαντικά την αποτελεσματικότητά του. Αξίζει να σημειωθεί ότι έχουν πραγματοποιηθεί δοκιμές αντοχής πάνελ C/C-SiC επικαλυμμένων με πυριτικό ύτριο σε πραγματικές συνθήκες, πάνω σε διαστημικά οχήματα, κατά την επάνοδό τους στην ατμόσφαιρα, από το γερμανικό κέντρο αεροδιαστημικής (DLR) [47].

Άλλη μέθοδος για την ανάπτυξη επικαλύψεων είναι η σύνθεση λεπτόκοκκων κόνεων πυριτικού ύττριου μέσω της τεχνικής λύματος – πηκτής [48, 49] και η ηλεκτροφορητική τους εναπόθεση πάνω στο υπόστρωμα [50-52] ή η εναπόθεση πλάσματος (plasma spray) χρησιμοποιώντας ως υλικό εναπόθεσης σκόνες $\text{SiO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ [12, 53].

Τέλος, αξίζει να αναφερθεί, ότι ιόντα σπάνιων γαιών μπορούν να αντικαταστήσουν τα ιόντα Y^{3+} που καταλαμβάνουν δύο κρυσταλλογραφικές θέσεις της συμμετρίας C_1 . Υπάρχουν εμπορικά διαθέσιμοι κρύσταλλοι Y_2SiO_5 με διάφορα ιόντα ντοπαρίσματος, όπως Ce, Pr, Nd, Eu, Tb, Ho, Er, Tm, Tm:Ho και Cr. Αυτοί βρίσκουν εφαρμογή και στα laser. Για τις ανάγκες της συγκεκριμένης μελέτης χρησιμοποιήθηκε Y_2SiO_5 ντοπαρισμένο με Pr (πρασεοδύμιο).

4.4 Διάχυση

Διάχυση (diffusion) είναι ο μηχανισμός μεταφοράς ατόμων ή ιόντων (όμοιων ή διαφορετικών μεταξύ τους) μέσα στην μάζα ενός υλικού, λόγω θερμικής διέγερσής τους. Αποτέλεσμα είναι η ανάμιξη των ατόμων μέσω της τυχαίας θερμικής κίνησής τους. Η διάχυση είναι μία διαδικασία που συναντάται σε διάφορα συστήματα, ακόμα και στην φύση, για παράδειγμα στις βιολογικές μεμβράνες. Σε πολλές περιπτώσεις είναι μία επιθυμητή διαδικασία, όπως για παράδειγμα στην θερμική επεξεργασία μετάλλων για την βελτίωση των ιδιοτήτων τους (σκλήρυνση χάλυβα με εμπότισμό άνθρακα). Σε άλλες περιπτώσεις είναι ανεπιθύμητη, όπως για παράδειγμα όταν θέλουμε να προστατεύσουμε ένα εξάρτημα από την οξείδωση.

4.4.1 Διάχυση σταθερής κατάστασης

Η κινητήριος δύναμη της διάχυσης στην πιο απλή περίπτωση, είναι η λεγόμενη «βαθμίδα συγκέντρωσης». Αυτό σημαίνει πως αν μεταξύ δύο χώρων υπάρχει διαφορά στη συγκέντρωση κάποιου ατόμου (διαφορά χημικού δυναμικού), τότε αυτό τείνει να μετακινηθεί από τον χώρο υψηλής συγκέντρωσης στον χώρο χαμηλότερης συγκέντρωσης. Η διαδικασία εξαρτάται από την θερμική κίνηση των μορίων και συνεπώς είναι τόσο ταχύτερη όσο υψηλότερη είναι η θερμοκρασία. Η διάχυση είναι μια χρονι-

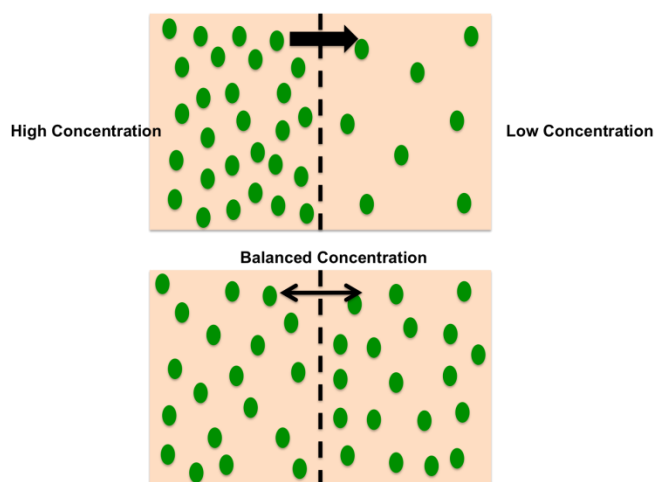
κά εξαρτώμενη διαδικασία που σημαίνει από μακροσκοπική άποψη, ότι η ποσότητα ενός στοιχείου που μεταφέρεται εντός κάποιου υλικού είναι συνάρτηση του χρόνου. Είναι χρήσιμο να γνωρίζουμε ποιος είναι ο ρυθμός μεταφοράς μάζας. Αυτός ο ρυθμός ονομάζεται *ροή διάχυσης* (J) και ορίζεται ως ο αριθμός ατόμων M που διαχέεται κάθετα μέσω μιας διατομής του στερεού με μοναδιαία επιφάνεια, στην μονάδα του χρόνου. Η μαθηματική έκφραση αυτού του ορισμού, μας δίνει την παρακάτω εξίσωση.

$$J = \frac{M}{At} \quad \text{Εξίσωση 1}$$

ή σε διαφορική μορφή

$$J = \frac{1}{A} \frac{dM}{dt} \quad \text{Εξίσωση 2}$$

όπου A το εμβαδόν της διατομής κάθετα προς την κίνηση των ατόμων και t ο χρόνος διάχυσης. Οι μονάδες του J είναι kg ή άτομα ανά τετραγωνικό μέτρο ανά δευτερόλεπτο. ($\text{kg}/\text{m}^2\text{s}$ ή $\text{άτομα}/\text{m}^2\text{s}$). Κάποιες φορές η διάχυση εκφράζεται ανά μονάδα όγκου. Αν η ροή της διάχυσης δεν μεταβάλλεται με τον χρόνο τότε λέμε ότι ισχύει η συνθήκη σταθερής κατάστασης. Αυτό συμβαίνει όταν η συγκέντρωση στους δύο χώρους διατηρείται σταθερή. Σε αντίθετη περίπτωση στο σύστημα θα επέλθει μια δυναμική ισορροπία όταν οι δύο συγκεντρώσεις εξισωθούν.



Εικόνα 28: Η βαθμίδα συγκέντρωσης ως κινητήριος δύναμη της διάχυσης

Η γραφική παράσταση της συγκέντρωσης C σε σχέση με την θέση ή την απόσταση x εντός του στερεού, ονομάζεται προφίλ της συγκέντρωσης και η κλίση σε ένα ορισμένο σημείο της καμπύλης αντιστοιχεί στην βαθμίδα συγκέντρωσης.

$$\text{βαθμίδα} = \frac{dC}{dx} \quad \text{Εξίσωση 3}$$

Στην περίπτωση διάχυσης σταθερής κατάστασης σε μία διεύθυνση, η ροή είναι ανάλογη της βαθμίδας συγκέντρωσης σύμφωνα με τον 1. νόμο του Fick

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad \text{Εξίσωση 4: 1^{ος} Νόμος Fick}$$

Η σταθερά αναλογίας D ονομάζεται συντελεστής διάχυσης και εκφράζεται σε τετραγωνικά μέτρα ανά δευτερόλεπτο. Το αρνητικό πρόσημο υποδηλώνει ότι η διεύθυνση της διάχυσης είναι προς την μείωση της βαθμίδας συγκέντρωσης. Όταν η διάχυση περιγράφεται από αυτήν την εξίσωση, τότε η κινητήριος δύναμη είναι η βαθμίδα συγκέντρωσης. Συχνά αυτός ο συντελεστής καλείται εγγενής συντελεστής διάχυσης (intrinsic diffusion coefficient)

4.4.2 Διάχυση μη σταθερής κατάστασης

Στην πράξη, οι περιπτώσεις διάχυσης είναι συνήθως μη σταθερής κατάστασης. Σε αυτές τις περιπτώσεις, η ροή διάχυσης και η βαθμίδα συγκέντρωσης σε ένα συγκεκριμένο σημείο του υλικού, μεταβάλλονται με τον χρόνο. Σε αυτήν την περίπτωση η εξίσωση του 1^{ου} νόμου του Fick δεν είναι εφαρμόσιμη και χρησιμοποιείται η παρακάτω σχέση

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad \text{Εξίσωση 5: 2^{ος} Νόμος Fick}$$

Όταν ο συντελεστής διάχυσης είναι ανεξάρτητος της σύστασης, η προηγούμενη εξίσωση απλοποιείται στην

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{Εξίσωση 6}$$

Η παραπάνω εξίσωση είναι δυνατόν να επιλυθεί, όταν καθορίζονται οι κατάλληλες οριακές συνθήκες. Λύσεις της παραπάνω εξίσωσης για διάφορες οριακές συνθήκες δίνονται από τους Crank [54] και Carslaw, Jaeger [55].

4.4.3 Παράγοντες που επηρεάζουν την διάχυση

Μία ένδειξη του ρυθμού με τον οποίο διαχέονται τα άτομα, δίνεται από το μέγεθος του συντελεστή διάχυσης. Ο συντελεστής διάχυσης εξαρτάται τόσο από το είδος των διαχεόμενων σωματιδίων, όσο και από το υλικό μέσα στο οποίο γίνεται η διάχυση. Άλλος πολύ σημαντικός παράγοντας, είναι αυτός της θερμοκρασίας. Η σχέση που δίνει την εξάρτηση του συντελεστή διάχυσης από την θερμοκρασία, είναι η εξής:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{Εξίσωση 7}$$

Όπου:

D_0 μια θερμοκρασιακά ανεξάρτητη σταθερά (m^2/s)

E_a η ενέργεια ενεργοποίησης της διάχυσης (J/mol , cal/mol ή eV)

R η παγκόσμια σταθερά των αερίων (8.314 J/molK , 1.987 cal/molK , $8.62 \times 10^{-5} \text{ eV/atomK}$)

T η απόλυτη θερμοκρασία (K)

Ως ενέργεια ενεργοποίησης ορίζεται η απαιτούμενη ενέργεια για την έναρξη διαχυτικών κινήσεων σε ένα γραμμομόριο ατόμων. Μεγαλύτερη τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης, συνεπάγεται μία μικρότερη τιμή του συντελεστή διάχυσης. Αν λογαριθμίσουμε την εξίσωση 7, προκύπτει η

$$\ln(D) = \ln(D_0) - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T}\right) \quad \text{Εξίσωση 8: Εξίσωση Arrhenius}$$

Εφ' όσον τα D_0 , R και E_a είναι σταθερά, η Εξίσωση Arrhenius έχει την μορφή εξίσωσης ευθείας. Στην πράξη, οι γραφικές παραστάσεις του $\log(D)$ ή $\ln(D)$ με το $1/T$ χρη-

σιμοποιούνται για τον υπολογισμό των D_0 και E_a από πειραματικά δεδομένα. Οι αντίστοιχες γραφικές παραστάσεις καλούνται διαγράμματα Arrhenius. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται στην παρούσα εργασία για τον προσδιορισμό της ενέργειας ενεργοποίησης, αφού πρώτα είχε υπολογιστεί από τα πειραματικά δεδομένα ο συντελεστής διάχυσης (παράγραφος 5.6).

4.4.4 Αυτοδιάχυση

Σύμφωνα με τον ορισμό της διεθνούς ένωσης καθαρής και εφαρμοσμένης χημείας (IUPAC) [56], αυτοδιάχυση καλείται η περίπτωση εκείνη της διάχυσης, όπου το χημικό δυναμικό είναι μηδέν και συνεπώς δεν υπάρχει βαθμίδα συγκέντρωσης ως κινητήριος δύναμη. Ο αντίστοιχος συντελεστής καλείται συντελεστής αυτοδιάχυσης και συμβολίζεται με D_i^* . Ο συντελεστής αυτός συνδέεται με τον συντελεστή διάχυσης με την ακόλουθη σχέση:

$$D_i^* = D_i \frac{\partial \ln c_i}{\partial \ln a_i} \quad \text{Εξίσωση 9}$$

όπου a_i είναι η ενεργότητα του σωματιδίου i στο στερεό και C_i η συγκέντρωσή του. Ο όρος της αυτοδιάχυσης συχνά θεωρείται ισοδύναμος με την διάχυση ιχνηθέτη (tracer diffusion) που αφορά στην παρακολούθηση της κίνησης ενός ισοτόπου στο υπό μελέτη υλικό, όπως έγινε και στην παρούσα μελέτη. Συχνά μάλιστα σ' αυτόν αναφερόμαστε όταν μιλάμε γενικά για συντελεστή διάχυσης.

4.5 Μηχανισμοί διάχυσης

Διάχυση σε κρυσταλλικό στερεό μπορεί να πραγματοποιηθεί:

- α) μέσω του κανονικού κρυσταλλικού πλέγματος (διάχυση πλέγματος ή όγκου)
- β) κατά μήκος των εξαρθρώσεων και των περατωτικών ορίων των κρυσταλλιτών
- γ) επί της επιφάνειας του υλικού

Αρχικά θα μελετηθεί η διάχυση όγκου. Αυτού του είδους η διάχυση ή πλεγματική διάχυση, όπως επίσης λέγεται, είναι ένα δυναμικό φαινόμενο που λαμβάνει χώρα μέσω των αταξιών του κρυστάλλου και εξελίσσεται σε ατομικό επίπεδο με τυχαία βήματα (random walk), που μπορεί να τείνουν στατιστικά σε μια συγκεκριμένη κατεύθυνση ροής, αναλόγως του δυναμικού της μεταφοράς μάζας. Η τυχαία ατομική μετανάστευση μπορεί να οδηγεί αθροιστικά σε μια μακροσκοπική μετανάστευση ατόμων προς ορισμένη κατεύθυνση. Η κίνηση ενός ατόμου μέσα σε ένα στερεό υλικό συχνά χαρακτηρίζεται ως άλμα, δηλαδή άλμα του ατόμου από την θέση στην οποία βρισκόταν σε μία άλλη νέα θέση. Υπάρχουν αρκετοί διαφορετικοί μηχανισμοί διάχυσης που διακρίνονται ανάλογα με το είδος του άλματος. Παρακάτω αναφέρονται αυτοί οι μηχανισμοί στα αγγλικά, όπως συναντώνται στην διεθνή βιβλιογραφία [57], και γίνεται μία προσπάθεια απόδοσής τους στα ελληνικά [58].

Exchange mechanism – διάχυση ανταλλαγής

Είναι ίσως ο πιο απλός μηχανισμός που περιγράφει το στοιχειώδες άλμα μεταξύ δύο γειτονικών θέσεων. Στον μηχανισμό αυτό, δύο γειτονικά άτομα ουσιαστικά ανταλλάσσουν θέσεις. Είναι μάλλον απίθανος σε πυκνά δομημένους κρυστάλλους, διότι σε αυτή την περίπτωση το κάθε άτομο περικυκλώνεται και παρεμποδίζεται από αρκετά άλλα γειτονικά άτομα. Για να λάβει χώρα η ανταλλαγή τα άτομα θα έπρεπε πρώτα να συμπίεστούν, για να μπορέσουν να αλλάξουν θέση αυτά που πραγματοποιούν το άλμα.

Ring mechanism – διάχυση με κυκλική εναλλαγή θέσης πλεγματικών ατόμων

Γίνεται μια ταυτόχρονη κυκλική εναλλαγή περισσότερων των 3 ατόμων. Κάθε άτομο μεταπηδά κατά μία θέση, έτσι ώστε η συνολική παρακολούθηση του φαινομένου να δίνει την εντύπωση μιας κυκλικής κίνησης. Αποτελεί παραλλαγή του προηγούμενου μηχανισμού, μόνο που εδώ δεν απαιτείται τόσο μεγάλη συμπίεση των ατόμων για να γίνουν τα άλματα και τόσο αυτός όσο και ο μηχανισμός της απευθείας ανταλλαγής θέσης αφορούν κυρίως τέλειους κρυστάλλους. Παρόλα αυτά είναι επίσης ένας σπάνιος μηχανισμός αφού περιγράφει μία μάλλον πολύπλοκη κίνηση για να μπορέσει να γίνει ταυτόχρονα, μιας και η διάχυση όπως αναφέρθηκε είναι μία διαδικασία που βασίζεται σε τυχαίες θερμικές κινήσεις.

Interstitial mechanism – διάχυση με μετατόπιση ατόμων παρεμβολής σε γειτονικές παραπλεγματικές θέσεις.

Αφορά άτομα προσμίξεων σε μη τέλειους κρυστάλλους και απαιτεί σαφώς χαμηλότερη ενέργεια συγκριτικά με τους προηγούμενους για να λάβει χώρα. Το άτομο-πρόσμιξη μπορεί σχετικά εύκολα να μεταπηδήσει από την μία θέση παρεμβολής στην άλλη και είναι ιδιαιτέρως εύκολος όταν τα άτομα των προσμίξεων είναι σημαντικά μικρότερου μεγέθους από αυτά που καταλαμβάνουν τις θέσεις του κρυσταλλικού πλέγματος.

Interstitialcy Mechanism - διάχυση με μετατόπιση ατόμων παρεμβολής σε πλεγματικές θέσεις, με ταυτόχρονο εκτοπισμό των πλεγματικών ατόμων σε παραπλεγματικές θέσεις

Παραλλαγή του προηγούμενου μηχανισμού που αφορά άτομα παρεμβολής παραπλήσιου μεγέθους με αυτό των ατόμων του κρυστάλλου. Σε αυτόν τον μηχανισμό το άτομο παρεμβολής εκτοπίζει ένα άτομο του κρυσταλλικού πλέγματος και καταλαμβάνει την θέση του. Αν ακολουθήσει ένα δεύτερο άλμα, το άτομο που εκτοπίστηκε μπορεί να καταλάβει ξανά πλεγματική θέση και έτσι να έχει μετακινηθεί ουσιαστικά κατά μία πλεγματική θέση μέσα στον κρύσταλλο.

Crowdion mechanism - διάχυση με μετατόπιση ατόμων παρεμβολής σε πλεγματικές θέσεις, με ταυτόχρονο εκτοπισμό πολλών πλεγματικών ατόμων

Αφορά και πάλι άτομα παρεμβολής. Εδώ όμως το άτομο παρεμβολής προκαλεί την μετατόπιση μιας ολόκληρης σειράς ατόμων, σε απόσταση μέχρι και 10 ατόμων από το σημείο της ατέλειας.

Vacancy mechanism – διάχυση με μετατόπιση δομικών ατόμων σε γειτονικές κενές δομικές θέσεις

Στη θερμική ισορροπία και σε θερμοκρασίες πάνω από το απόλυτο μηδέν, κάθε κρύσταλλος περιέχει έναν αριθμό κενών πλεγματικών θέσεων. Αυτά τα κενά παρέχουν ένα εύκολο «μονοπάτι» διάχυσης. Το στοιχειώδες άλμα σε αυτή την περίπτωση, είναι αυτό ενός ατόμου σε πλεγματική θέση που πηδά σε μία γειτονική κενή θέση, αφήνοντας ένα κενό στην θέση που αυτό βρισκόταν προηγουμένως. Γι' αυτό συχνά αναφέρεται ότι μετακινείται η κενή θέση, σε αντίθετη κατεύθυνση από αυτή του

ατόμου. Έτσι ένα άτομο μπορεί να διαχέεται μέσα σε έναν κρύσταλλο μεταπηδώντας στην κοντινότερη κάθε φορά γειτονική του κενή θέση, μια διαδικασία που απαιτεί σαφώς λιγότερη ενέργεια από αυτές που έχουν περιγραφεί μέχρι στιγμής, κάτι που την καθιστά πιο πιθανή.

Divacancy mechanism

Παρόμοιος με τον προηγούμενο μηχανισμό, αλλά πιο σπάνιος, μιας και εδώ υπάρχει ένα συνδεδεμένο ζεύγος κενών θέσεων που μετακινείται.

Relaxion mechanism – διάχυση λόγω χαλάρωσης πλεγματοκινικών ατόμων γύρω από κενή πλεγματοκινική θέση

Ένας μηχανισμός που και πάλι βασίζεται στην ύπαρξη κενής πλεγματοκινικής θέσης. Λόγω της ύπαρξης της κενής θέσης, οι δυνάμεις μεταξύ των ατόμων στο συγκεκριμένο σημείο του κρυσταλλικού πλέγματος χαλαρώνουν και δίνουν τη δυνατότητα στα άτομα γύρω από την ατέλεια να κινούνται έτσι ώστε να προσομοιάζουν κατά κάποιον τρόπο την κίνηση των ατόμων ενός ρευστού.

Dislocation Pipe, Grain Boundary and Surface Diffusion mechanisms – διάχυση κατά μήκος των εξαρθρώσεων, των περατωτικών ορίων των κρυσταλλικών και επί της επιφάνειας του υλικού

Αφορά την διάχυση, σε περιοχές όπου καταρρέει η κρυσταλλική δομή (όπως τα όρια των κόκκων κλπ). Επειδή σε αυτή την περίπτωση δεν έχουμε κρύσταλλο, δεν μπορεί να γίνει εύκολα κινητική ανάλυση. Απαιτούνται γενικά μικρότερες ενέργειες ενεργοποίησης σε σχέση με αυτές που απαιτούνται για τα άλματα εντός του κρυσταλλικού πλέγματος.

Εκτενής μελέτη για την μεταφορά μάζας στα στερεά και τους νόμους που την διέπουν γίνεται από τον Philibert στο αντίστοιχο σύγγραμμα [59]. Να σημειωθεί ότι η διάχυση είναι ένα φαινόμενο που λόγω της τυχαιότητας του άλματος, υπόκειται στους νόμους της στατιστικής και συνήθως με αυτούς μελετάται. Όταν υπάρχει κινητήριο δύναμη που μακροσκοπικά έχει ως αποτέλεσμα η μεταφορά μάζας να γίνεται προς μία συγκεκριμένη κατεύθυνση, αυτό που γίνεται ουσιαστικά σε μικροσκοπικό επίπεδο είναι ότι αυξάνει η πιθανότητα άλματος προς μία κατεύθυνση έναντι κάποιας άλλης.

Τις πιο πολλές φορές η διάχυση είναι συνδεδεμένη με την ύπαρξη ατελειών στα στερεά, καθώς αυτές παρέχουν σχετικά εύκολους δρόμους για την μεταφορά ατόμων που απαιτούν ως επί το πλείστον χαμηλότερες ενέργειες ενεργοποίησης. Έτσι κρίνεται σκόπιμη μία αναφορά στα διάφορα είδη ατελειών.

4.6 Ατέλειες των στερεών

Όπως είναι γνωστό, τέλειο στερεό δεν υπάρχει. Όλα τα υλικά περιέχουν σε μικρότερο ή μεγαλύτερο βαθμό ανωμαλίες ή ατέλειες. Η ύπαρξη ατελειών δεν έχει απαραίτητα αρνητική επίδραση, καθώς οι ιδιότητες πολλών στερεών βασίζονται και προκύπτουν από την ύπαρξη αυτών ακριβώς των ατελειών. Με τον όρο ατέλεια περιγράφουμε μία πλεγματική ανωμαλία με μέγεθος τουλάχιστον ίσο με αυτό της ατομικής διαμέτρου.

4.6.1 Σημειακές ατέλειες

Κενές θέσεις και αυτοπαρεμβολές

Η ύπαρξη κενής θέσης αποτελεί την απλούστερη από τις πιθανές ατέλειες. Δημιουργείται όταν λείπει ένα άτομο το οποίο κανονικά θα καταλάμβανε μία πλεγματική θέση. Όλα τα κρυσταλλικά στερεά περιέχουν τέτοιες κενές θέσεις. Η παρουσία κενών θέσεων αυξάνει την εντροπία του κρυστάλλου και συνεπώς σταθεροποιεί το σύστημα. Οι κενές θέσεις αυξάνουν εκθετικά με την θερμοκρασία.

Ένα άτομο αυτοπαρεμβολής συνωστίζεται μέσα σε μία διαπλεγματική θέση, δηλαδή έναν χώρο ανάμεσα σε πλεγματικές θέσεις που κανονικά δεν θα έπρεπε να είναι κατειλημμένος. Οι ατέλειες ατόμων αυτοπαρεμβολής είναι σημαντικά λιγότερες από αυτές των κενών θέσεων γιατί είναι πιο δύσκολο και λιγότερο πιθανό να σχηματιστούν.

Προσμίξεις

Τελείως καθαρό υλικό είναι επίσης αδύνατο να υπάρξει. Πάντα θα είναι παρόντα κάποια ξένα άτομα, δηλαδή άτομα που δεν ανήκουν στο κρυσταλλικό πλέγμα του υλικού και συχνά θα υπάρχουν σαν σημειακές ατέλειες. Λόγω της ύπαρξης προσμίξεων στα στερεά, συχνά μιλάμε για στερεά διαλύματα, όπου δεν είναι απίθανο να σχηματιστεί και μια νέα δεύτερη φάση. Σε ένα στερεό διάλυμα η αρχική κρυσταλλική δομή διατηρείται και τα άτομα – προσμίξεις είναι τυχαία κατανεμημένα στον όγκο του «διαλύματος». Δύο τύπους σημειακών ατελειών μπορούμε να έχουμε σε αυτές τις περιπτώσεις, είτε ατέλειες διαπλεγματικές, είτε ατέλειες υποκατάστασης, όταν τα άτομα πρόσμιξης («διαλυμένη ουσία») υποκαθιστούν άτομα του κρυσταλλικού πλέγματος. Το φαινόμενο καθορίζεται από παράγοντες όπως το ατομικό μέγεθος, η κρυσταλλική δομή, η ηλεκτραρνητικότητα και το σθένος. Για ένα κράμα το οποίο περιέχει δύο υποθετικά άτομα 1 και 2, η συγκέντρωση του ατόμου 1 εκφρασμένη ως ποσοστό επί τοις εκατό κατά βάρος, ορίζεται ως:

$$C_1 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \times 100 \quad \text{Εξίσωση 10}$$

Το ντοπάρισμα των υλικών (doping) εισάγει κατά βούληση τέτοιους είδους ατέλειες, στο επιθυμητό ποσοστό. Τα άτομα ντοπαρίσματος καταλαμβάνουν κανονικές πλεγματικές θέσεις, αντικαθιστώντας αυτά του κρυσταλλικού πλέγματος με σκοπό να τροποποιήσουν τις ιδιότητες του υλικού.

Επίσης να αναφερθεί ότι, ειδικά για ιοντικούς κρυστάλλους ισχύει η αρχή της ηλεκτρικής ουδετερότητας, η οποία ρυθμίζει την αναλογία μεταξύ κατιόντων – ανιόντων. Να αναφερθεί ακόμα ότι όταν ένα ιόν μεταπηδά από μια κανονική θέση πλέγματος σε μια θέση παρεμβολής, η σχηματιζόμενη ατέλεια ονομάζεται τύπου Frenkel όταν πρόκειται για κατιόν ή anti-Frenkel όταν πρόκειται για ανιόν. Όταν έχουμε ζεύγη κενών θέσεων τόσο κατιόντων όσο και ανιόντων κατά τρόπο που υπαγορεύεται από την αρχή της ηλεκτρικής ουδετερότητας, τότε μιλάμε για ατέλειες τύπου Schottky.

4.6.2 Ατέλειες διαφόρων ειδών

Διαταραχές – Γραμμικές ατέλειες

Διαταραχή είναι μία γραμμική ή μονοδιάστατη ατέλεια γύρω από την οποία μερικά από τα άτομα του κρυστάλλου δεν είναι ευθυγραμμισμένα όπως θα έπρεπε. Για παράδειγμα σε κάποια σημεία του κρυστάλλου μπορεί να παρεμβάλλεται ένα ολόκληρο ημιεπίπεδο ατόμων, δημιουργώντας γύρω του μια διαταραχή ακμής ή γραμμική διαταραχή. Τα γειτονικά κάθετα επίπεδα κυρτώνουν γύρω από το πρόσθετο ημιεπίπεδο δημιουργώντας μια ελαφρά καμπύλωση.

Ένας άλλος τύπος διαταραχής είναι η ελικοειδής, η οποία παράγεται λόγω διατμητικών τάσεων, ως αποτέλεσμα ολίσθησης κατά μία πλεγματική θέση μεταξύ δύο επιπέδων. Συνήθως οι διαταραχές παρουσιάζουν συστατικά και των δύο προηγούμενων τύπων, οδηγώντας τελικά σε μικτές διαταραχές.

Διεπιφανειακές ατέλειες

Αφορούν σε όρια τα οποία διαχωρίζουν περιοχές του υλικού με διαφορετικές κρυσταλλικές δομές ή κρυσταλλογραφικούς προσανατολισμούς. Αυτές περιλαμβάνουν και τις εξωτερικές επιφάνειες, τα όρια κόκκων και τα όρια των φάσεων καθώς και τις διδυμίες.

Ως εξωτερικές επιφάνειες χαρακτηρίζουμε τα προφανή όρια του υλικού στα οποία σταματά η κρυσταλλική δομή και το ίδιο το υλικό. Τα επιφανειακά άτομα βρίσκονται σε υψηλότερο ενεργειακό επίπεδο από τα εσωτερικά λόγω ελλιπών δεσμών. Αυτό δημιουργεί την λεγόμενη επιφανειακή ενέργεια.

Τα διαχωριστικά όρια των κόκκων σε πολυκρυσταλλικά υλικά, είναι αυτά στα οποία συναντώνται δύο περιοχές του υλικού (κρυσταλλίτες) με διαφορετικό κρυσταλλικό προσανατολισμό. Στην περιοχή μετάβασης από τον έναν προσανατολισμό στον άλλον υπάρχει προφανώς μία ατομική δυσαρμονία. Κάτι αντίστοιχο συμβαίνει και στα όρια διαφορετικών φάσεων.

Οι διδυμίες αποτελούν ξεχωριστή περίπτωση ατέλειας διαχωριστικών ορίων. Κατά μήκος του λεγόμενου επιπέδου διδυμίας υπάρχει μία ειδική κατοπτρική συμμετρία, δηλαδή τα άτομα της μιας πλευράς του ορίου εντοπίζονται σε κατοπτρικές θέ-

σεις στην άλλη πλευρά του ορίου. Προκύπτουν από ατομικές μετατοπίσεις από εφαρμογή μηχανικών διατμητικών τάσεων, καθώς επίσης και κατά τις θερμικές κατεργασίες ανόπτησης.

Στις πιθανές διεπιφανειακές ατέλειες περιλαμβάνονται επίσης τα σφάλματα επιστοίβασης που συναντώνται σε μέταλλα με κυβική εδροκεντρωμένη δομή και προκύπτουν όταν υφίσταται μία διακοπή στην ακολουθία επιστοίβασης ABCABCABC... των επιπέδων μέγιστης πυκνότητας. Μία ξεχωριστή περίπτωση είναι τα τοιχία διακριτών σιδηρομαγνητικών πεδίων στα σιδηρομαγνητικά υλικά.

Εκτός όλων των προαναφερθέντων ατελειών, υπάρχουν πολύ μεγαλύτερες ατέλειες όγκου οι οποίες συχνά είναι και παρατηρήσιμες μακροσκοπικά, όπως οι πόροι, οι ρωγμές και τα ξένα εγκλείσματα.

Τα άτομα των στερεών υλικών δονούνται με μεγάλη συχνότητα γύρω από την πλεγματική τους θέση. Όλα τα άτομα σε μία δεδομένη χρονική στιγμή, δεν δονούνται με την ίδια συχνότητα και το ίδιο εύρος, αλλά παρουσιάζουν μία κατανομή ενεργειών που εξαρτάται από την θερμοκρασία. Οι δονήσεις αυτές μπορούν επίσης να θεωρηθούν ατέλειες.

5 Πειραματικό μέρος

5.1 Η μέθοδος της δημιουργίας προφίλ βάθους ισοτοπικής ανταλλαγής - Isotope Exchange Depth Profiling method (IEDP)

Συχνά απαιτείται ο προσδιορισμός των κινητικών παραμέτρων μεταφοράς μάζας σε στερεά υλικά που χρησιμοποιούνται για παράδειγμα σε κελιά καυσίμου, σε αισθητήρες, στον διαχωρισμό οξυγόνου αλλά και ως φραγμοί οξυγόνου, όπως στην περίπτωση μας. Έχουν προταθεί διάφορες τεχνικές για τον πειραματικό προσδιορισμό αυτών των παραμέτρων, αλλά μόνο η τεχνική IEDP συνδεδεμένη με αυτήν της SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) μπορούν να δώσουν μια απευθείας μέτρηση αυτών των μεγεθών. Η μεθοδολογία είναι αρκετά απλή ως προς τη σύλληψη και αποτελεί τον πιο συνηθισμένο τρόπο προσδιορισμού της διείσδυσης του οξυγόνου σε στερεά υλικά, η εκτέλεση όμως των πειραμάτων παρουσιάζει δυσκολίες και είναι αρκετά απαιτητική διαδικασία. Η τεχνική μπορεί να μας δώσει τον συντελεστή διάχυσης (tracer diffusion coefficient D^*) και τον συντελεστή επιφανειακής ανταλλαγής (surface exchange coefficient k^*). Το φαινόμενο που λαμβάνει χώρα είναι ουσιαστικά η αντικατάσταση των ατόμων ^{16}O στο κρυσταλλικό πλέγμα του υπό μελέτη οξειδίου, με άτομα ^{18}O του ιχνηθέτη. Επειδή το ^{18}O είναι ένα ισότοπο σπάνιο στην φύση (0.20%), μπορεί να διακριθεί από το ^{16}O (φυσική αναλογία 99.76%) που επικρατεί και να μας δώσει πληροφορίες για το πώς μπορεί να διαχυθεί γενικά ένα άτομο οξυγόνο μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα που μας ενδιαφέρει. Επίσης υπάρχει εμπορικά διαθέσιμο σε αρκετά υψηλή καθαρότητα. Υπάρχει και ένα ακόμη σπανιότερο ισότοπο, που δεν χρησιμοποιείται, το ^{17}O με φυσική αναλογία 0.04%. Έπειτα ακολουθεί η μέτρηση με την μέθοδο SIMS, όπου η δέσμη ιόντων του οργάνου σαρώνει ένα τμήμα της επιφάνειας του δοκιμίου και σταδιακά το διαβρώνει σχηματίζοντας έναν κρατήρα τετραγωνικού σχήματος με διαστάσεις αρκετά μεγαλύτερες από την διάμετρο της δέσμης.

Αρχικά, η ισοτοπική ανταλλαγή προτάθηκε από τον Muzykantov και τους συνεργάτες του τις δεκαετίες 1960 - 1970 για την μελέτη της κινητικής και των μηχανισμών ανταλλαγής οξυγόνου στην επιφάνεια καταλυτικών οξειδίων [60-63]. Αργότερα, την δεκαετία του 1980, η μέθοδος IEDP αναπτύχθηκε από των Steele [64] και πιο

πρόσφατα από τον Kilner [65-67]. Αυτοί χρησιμοποίησαν την ανταλλαγή μεταξύ των ισοτόπων $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ για να μελετήσουν την διάχυση του οξυγόνου σε στερεά οξειδία που παρουσιάζουν υψηλή ιονική ή μικτή αγωγιμότητα. Αφού ανέλυσαν το προφίλ βάθους του ^{18}O με τη βοήθεια της μεθόδου SIMS, υπολόγισαν τον συντελεστή διάχυσης και επιφανειακής ανταλλαγής για το οξυγόνο.

Η τεχνική αφορά στην ανόπτηση του δείγματος σε ατμόσφαιρα $^{18}\text{O}_2$ για ένα συγκεκριμένο χρονικό διάστημα και έπειτα στην δημιουργία του προφίλ βάθους με την κατάλληλη τεχνική. Η εξίσωση που περιγράφει την διάχυση του οξυγόνου και δίνει τη συγκέντρωση σε σχέση με το βάθος είναι αυτή που δίνεται σε επόμενο κεφάλαιο όπου περιγράφονται και οι αντίστοιχοι υπολογισμοί (Εξίσωση 17). Η SIMS μας δίνει ένα προφίλ βάθους, δηλαδή ένα διάγραμμα με σημεία που αντιστοιχούν στην στοιχειακή ισοτοπική αναλογία του ^{18}O ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}+^{18}\text{O}$) σε συνάρτηση με το βάθος. Οι καμπύλες αυτές συνήθως είναι φθίνουσες, αφού όσο βαθύτερα μπαίνουμε μέσα στο υλικό, τόσο λιγότερο ^{18}O συναντάμε, μέχρι να σταθεροποιηθούν σε ένα πλατό που φυσιολογικά αντιστοιχεί στην φυσική στοιχειακή αναλογία του ^{18}O (0.2% ή 0.002). Προκειμένου να καθορίσουμε τα k^* και D^* , τα πειραματικά δεδομένα (πειραματικά σημεία της καμπύλης) προσαρμόζονται στην Εξίσωση 17 χρησιμοποιώντας μια μη γραμμική μέθοδο ελαχίστων τετραγώνων.

Η προετοιμασία των δειγμάτων είναι ένα κρίσιμο στάδιο για να διασφαλιστεί ότι τα πειραματικά δεδομένα είναι ακριβή, μέσα στα πλαίσια φυσικά του σφάλματος της συγκεκριμένης τεχνικής. Πρέπει να διασφαλιστεί ότι τα δείγματα έχουν πυκνή δομή και δεν υφίσταται πορώδες το οποίο θα έδινε μία εύκολη δίοδο για την διάχυση του οξυγόνου με εσφαλμένα συμπεράσματα (ψευδώς αυξημένη συγκέντρωση ιχνηθέτη μέσα στον όγκο του υλικού). Επίσης η επιφάνεια των δοκιμίων πρέπει να έχει λειανθεί πολύ καλά λαμβάνοντας τα απαραίτητα μέτρα για να μην «μολυνθεί» το υλικό. Τέτοια προφίλ διάχυσης οξυγόνου μπορούν να ληφθούν από διαφορετικούς τύπους δοκιμίων, αλλά συνήθως χρησιμοποιούνται πολυκρυσταλλικά δοκίμια. Μπορεί επίσης να γίνουν πειράματα διάχυσης σε λεπτά υμένα, αλλά και σε μονοκρυστάλλους, όπως απέδειξαν με τα πειράματά τους διάφοροι ερευνητές [68-71]. Μονοκρυσταλλικά ήταν τα δοκίμια που χρησιμοποιήθηκαν και στην παρούσα εργασία. Η χρήση μονοκρυσταλλικών δοκιμίων διευκολύνει την εξαγωγή συμπερασμάτων σχετικά την ανισοτροπική διάχυση στα διάφορα υλικά. Το μέγεθος του δείγματος παίζει και αυτό τον δικό του ρόλο και επιλέγεται ανάλογα με το αναμενόμενο βάθος διεύθυνσης

οξυγόνου στο υπό μελέτη υλικό. Υπάρχουν και άλλα κριτήρια που πρέπει να ικανοποιούνται για μια επιτυχημένη ανάλυση μέσω IEDP – SIMS και μια πλήρης αναφορά όλων των σχετικών λεπτομερειών για την εκτέλεση ενός επιτυχημένου πειράματος γίνεται από τους De Souza και Chater [72], ενώ όσον αφορά την εξαγωγή των κινητικών παραμέτρων από τα πειραματικά δεδομένα, πληροφορίες μπορούν να αναζητηθούν από τους De Souza και Martin [73]. Από τα βασικότερα είναι η ανόπτηση των δοκιμίων σε ατμόσφαιρα καθαρού $^{16}\text{O}_2$ πριν την ισοτοπική ανταλλαγή, ώστε να εξασφαλιστεί η θερμοδυναμική ισορροπία του δείγματος στις ίδιες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης με αυτές του πειράματος διάχυσης που θα ακολουθήσει. Έτσι ο συντελεστής διάχυσης που θα υπολογιστεί στο τέλος, θα είναι ο πραγματικός συντελεστής διάχυσης του ιχνηθέτη.

Για υλικά που εμφανίζουν αγωγιμότητα, μπορούμε πριν το πείραμα προσεγγιστικά να υπολογίσουμε το βάθος διείσδυσης από την εξίσωση Nernst

$$D = \frac{kT\sigma}{Nq^2} \quad \text{Εξίσωση 11}$$

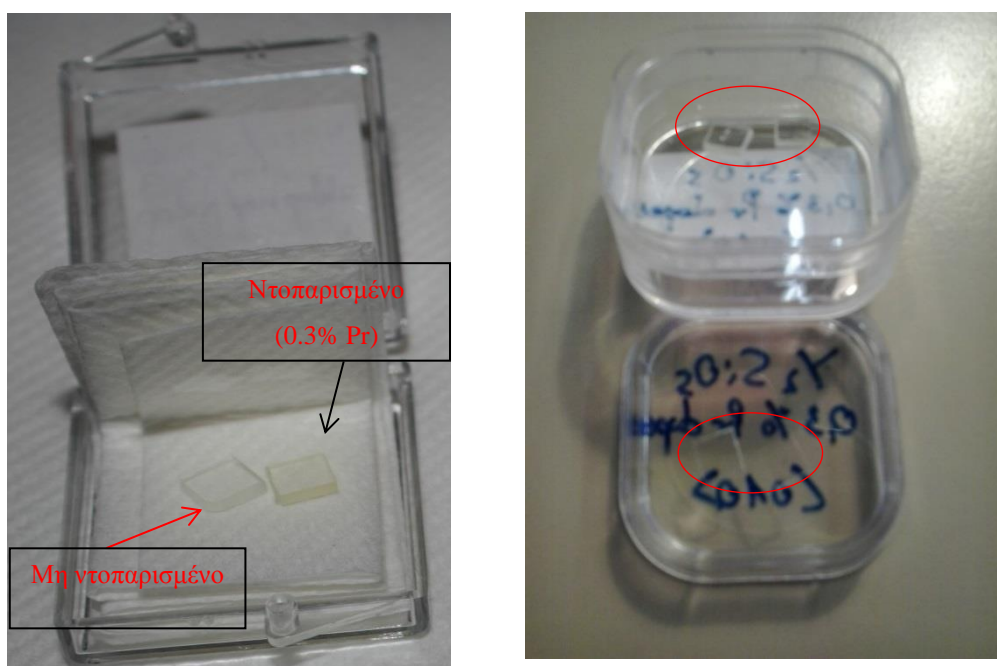
όπου D ο συντελεστής διάχυσης, k η σταθερά Boltzmann, T η θερμοκρασία, σ η αγωγιμότητα, q το φορτίο και N τα ανιόντα στην μονάδα του όγκου.

Αυτό είναι χρήσιμο, διότι για βάθη διείσδυσης μέχρι 10 μm χρησιμοποιείται η τεχνική του προφίλ βάθους που ήδη περιγράφηκε, ενώ για μεγαλύτερα βάθη (συνήθως >50 μm) χρησιμοποιείται μία παρόμοια τεχνική, η λεγόμενη line scan (γραμμικής σάρωσης). Το βάθος του κρατήρα δηλαδή (που προκύπτει από το βάθος διείσδυσης), αποτελεί έναν από τους κύριους περιορισμούς της τεχνικής. Τυπικά βάθη κρατήρων 1 – 10 μm μπορούν να επιτευχθούν με ιοντοβολή λίγων ωρών και είναι συνηθισμένα για υλικά με μικρούς συντελεστές διάχυσης. Στην περίπτωση του YSi λόγου χάρη και υπό τις πειραματικές συνθήκες που επιλέξαμε, προέκυψαν βάθη 1 – 6 μm . Το βάθος διείσδυσης και συνεπώς το απαιτούμενο βάθος κρατήρα μπορεί να ρυθμιστεί με ρύθμιση του χρόνου και της θερμοκρασίας ανόπτησης.

Μία επισκόπηση της τεχνικής με αναφορές σε όλες τις σχετικές μελέτες που έχουν διεξαχθεί, γίνεται από τον Kilner σε πρόσφατη εργασία του [74].

5.2 Προετοιμασία δειγμάτων

Για την παρούσα ερευνητική εργασία χρησιμοποιήσαμε 8 μονοκρυσταλλικά δείγματα Y_2SiO_5 , με κρυσταλλογραφική κατεύθυνση $\langle 0\ 1\ 0 \rangle$, εκ των οποίων τα 4 περιείχαν ως ιόν ντοπαρίσματος πρασεοδύμιο (Pr) σε ποσοστό 0.3%. Τα δείγματα είχαν διαστάσεις (5 x 5 x 0.5) mm. Τα προμηθευτήκαμε έτοιμα από την εταιρία Torplent Photonics στην Αυστραλία.



Εικόνα 29: Δείγματα Y_2SiO_5 , δεν υπάρχει άλλος τρόπος να διακριθούν τα ντοπαρισμένα από τα μη ντοπαρισμένα, γι' αυτό στα μη ντοπαρισμένα λειάνθηκε ελαφρώς η μία γωνία

Μετά από την σχετική κατεργασία ούτως ώστε να μπορούν να διακριθούν τα ντοπαρισμένα από τα μη ντοπαρισμένα δείγματα, εκπλύθηκαν όλα με ισοπροπανόλη και μπήκαν σε λουτρό υπερήχων για περίπου 3 min, για να είναι απαλλαγμένα από ρύπους και ξένα σωματίδια πριν την έναρξη της πειραματικής διαδικασίας.

Όλα τα δείγματα εξισορροπήθηκαν στους 1350°C για 48h. Έγινε δηλαδή ανόπτηση σε ατμόσφαιρα ^{16}O , σε θερμοκρασία υψηλότερη από αυτές που εφαρμόστηκαν κατά τα πειράματα διάχυσης (Πιν. 2) για να μειωθούν οι αναπτυσσόμενες τάσεις και

να κλείσουν πιθανά άλλα μονοπάτια διάχυσης που έχουν προκύψει από την κατεργασία των δοκιμίων, ώστε να εξασφαλιστεί ότι η διάχυση του ιχνηθέτη (^{18}O) γίνεται αποκλειστικά μέσω του κρυσταλλικού πλέγματος του υλικού. Η πίεση διατηρήθηκε στα 200mbar, όπως και στα πειράματα που θα ακολουθούσαν. Όλη αυτή η διαδικασία εξισορροπεί θερμοδυναμικά τα δοκίμια και εξασφαλίζει αξιόπιστα αποτελέσματα στον υπολογισμό του συντελεστή διάχυσης.

5.3 Οργανολογία

ΔΙΑΤΑΞΗ ΔΙΑΧΥΣΗΣ

Φούρνος

Netzsch Gerätebau, type 6.225.3-34
limit temp. 1600°C, working temp.
1550°C
supply voltage: 0 – 125V

Μονάδα ελέγχου φούρνου

Netzsch Gerätebau Controller 410 +
Programmer 410

Βολτόμετρο

Prema 5000DMM digital multimeter

Θερμοστοιχείο

PtRh18, Platinum Rhodium 30/6

Αισθητήρες πίεσης

mks 910 DualTrans™ Transducer
Controller mks PDR 900-1

Αντλία περιστροφική

ALCATEL 2012 Vacuum pump

Αντλία τουρμπομοριακή

PFEIFFER VACUUM
Mod. TPH 055 + TCP 05 Controller

SIMS

Cameca IMS 7f N

ΕΠΙΧΡΥΣΩΣΗ

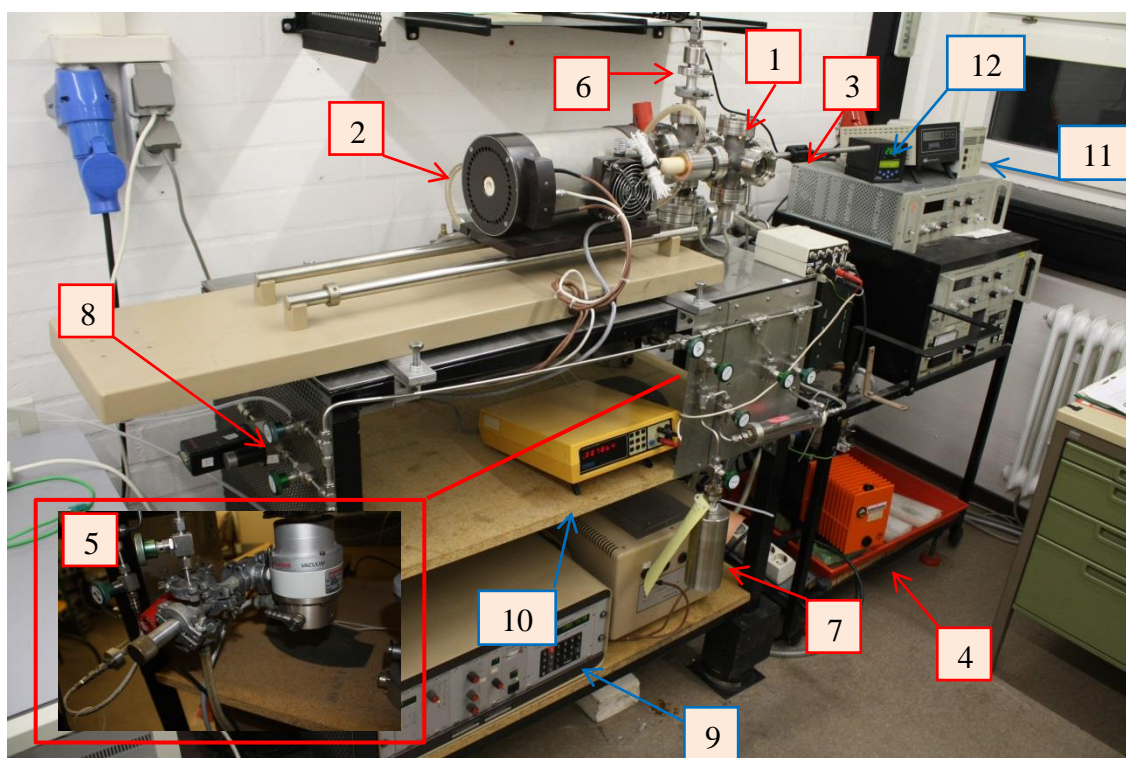
AGAR SPUTTER COATER
MODEL 108

ΠΡΟΦΙΛΟΜΕΤΡΟ

KLA TENCOR
ALPHA STEP 500 Surface Profilometer

5.4 Περιγραφή διάταξης διάχυσης

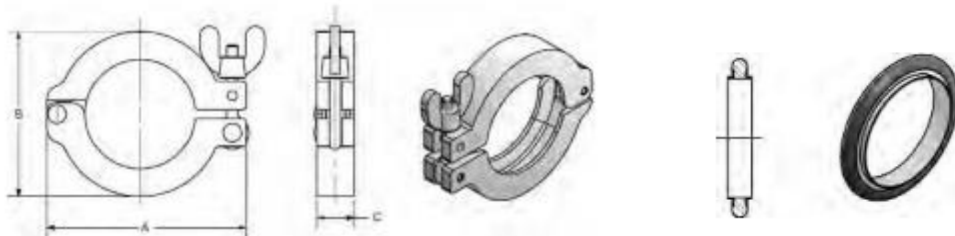
Για τον έλεγχο της ατμόσφαιρας κατά την διάρκεια των πειραμάτων διάχυσης, χρησιμοποιείται μία διάταξη κενού, η οποία φαίνεται στην Εικόνα 30.



Εικόνα 30: Διάταξη πειραμάτων διάχυσης, Ινστιτούτο Μεταλλουργίας, Πολυτεχνείο Clausthal - Γερμανία.

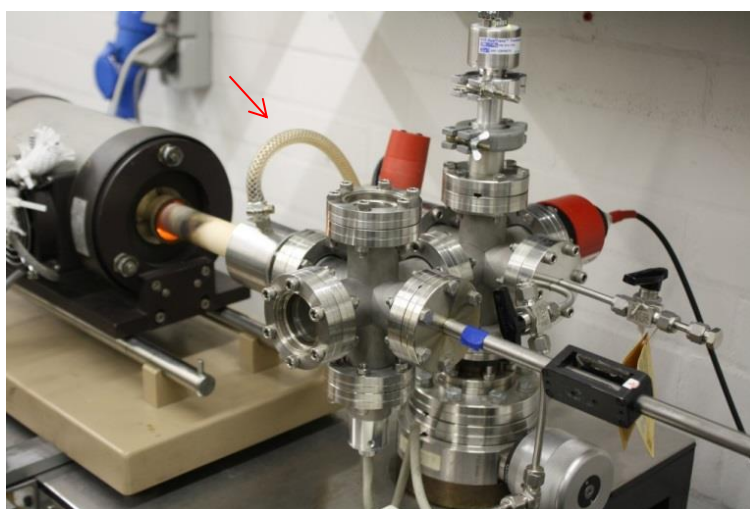
Ο θάλαμος κενού είναι κατασκευασμένος από μία σειρά σταυρούς συνδεδεμένους με ενώσεις τύπου KF και CF. Αυτή η φιλοσοφία σχεδιασμού μας δίνει την δυνατότητα να συνδέουμε στην διάταξη τα διάφορα απαραίτητα για τα πειράματα όργανα και εξαρτήματα. Οι ενώσεις CF, αποτελούμενες από χάλκινους δακτυλίους, βίδες και παξιμάδια που συγκρατούν μεταξύ τους τα εξαρτήματα που συνδέουν, χρησιμοποιούνται σε τμήματα της διάταξης που καλούνται να διαχειριστούν μεγαλύτερες τάσεις, ενώ οι ενώσεις KF γίνονται μέσω κατάλληλης φλάντζας και μεταλλικού σφιγκτήρα και προτιμώνται σε τμήματα όπου ο κίνδυνος απώλειας πίεσης είναι μικρότερος και

συνήθως για να συνδέσουν στη διάταξη τους αισθητήρες των διαφόρων οργάνων μέτρησης, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 33.



Εικόνα 31: Σφιγκτήρας για ενώσεις τύπου KF (αριστερά) και το αντίστοιχο δαχτυλίδι στεγανοποίησης (δεξιά)

Στην αριστερή πλευρά του εμπρόσθιου σταυρού (εξάρτημα 1 στην Εικόνα 30) είναι στερεωμένος κεραμικός σωλήνας από αλούμινα, μέσα στον οποίο τοποθετούνται τα δείγματα. Ο σωλήνας αυτός έχει τη δυνατότητα να μπαίνει μέσα στον φούρνο (2), ούτως ώστε τα δείγματα να θερμαίνονται στην επιθυμητή θερμοκρασία. Το σημείο ένωσης του κεραμικού σωλήνα με το μεταλλικό εξάρτημα το οποίο με την σειρά του συνδέεται στον σταυρό, ψύχεται με νερό βρύσης για να αποφευχθεί ο κίνδυνος αποκόλλησης του σωλήνα λόγω των υψηλών θερμοκρασιών που αναπτύσσονται. Ο σωλήνας ψύξης διακρίνεται στην Εικόνα 32.

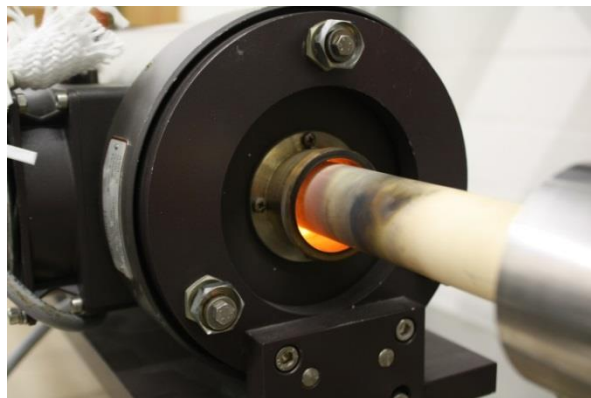


Εικόνα 32: Λεπτομέρεια της πειραματικής διάταξης διάχυσης



Εικόνα 33: Ο αισθητήρας πίεσης, συνδεδεμένος με ένωση KF πάνω στον οπίσθιο σταυρό

Η ένωση αυτή γίνεται με ειδική κόλλα, η οποία δεν θα άντεχε όμως τόσο υψηλές θερμοκρασίες αν δεν λαμβάνονταν μέτρα ψύξης και η κατασκευή θα κατέρρεε.



Εικόνα 34: Ο κεραμικός σωλήνας μέσα στον φούρνο κατά τη διάρκεια πειράματος. Ο φούρνος έχει την δυνατότητα κύλισης πάνω σε ειδικά διαμορφωμένες ράγες.

Τα δείγματα έχουμε την δυνατότητα να τα μετακινούμε με την βοήθεια ενός βραχίονα (manipulator) (3), ο οποίος εξέρχεται από την δεξιά πλευρά του σταυρού. Πρόκειται ουσιαστικά για δύο ομόκεντρους σωλήνες, ο ένας μέσα στον άλλο, όπου μετακινώντας έναν μαγνήτη στερεωμένο στον εξωτερικό σωλήνα, έχουμε την δυνατότητα να χειριζόμαστε τον εσωτερικό, στην άκρη του οποίου είναι τοποθετημένα τα δείγματα, σε κατάλληλο κεραμικό δειγματοφορέα. Με τον manipulator και τη δυνα-

τότητα του φούρνου να κινείται πάνω σε ράγες μπορούμε να ρυθμίζουμε την θέση των δειγμάτων, έτσι ώστε αυτά να βρίσκονται στην ζώνη του φούρνου με την μεγαλύτερη θερμοκρασία (hot zone). Από το κάτω άκρο του σταυρού εξέρχονται τα καλώδια που είναι συνδεδεμένα με το θερμοστοιχείο το οποίο παρακολουθεί την θερμοκρασία μέσα στον κεραμικό σωλήνα, στον χώρο του δειγματοφορέα. Ο εμπρόσθιος σταυρός έχει στο πίσω μέρος του ενωμένο έναν άλλο σταυρό, ο οποίος ενώνεται από κάτω με την περιστροφική (4) και την τουρμπομοριακή (5) αντλία και από πάνω με τον αισθητήρα πίεσης (6). Υπάρχουν ακόμα κατάλληλα συνδεδεμένες βαλβίδες (8), οι οποίες ελέγχουν την ροή του οξυγόνου (^{16}O) που παρέχεται από φιάλη εκτός του εργαστηρίου και απομονώνουν την μικρή φιάλη που περιέχει τον ιχνηθέτη (^{18}O) (7).

Στην Εικόνα 30 φαίνονται εκτός των άλλων, η μονάδα ελέγχου του φούρνου (9), το βολτόμετρο το οποίο παίρνει τιμές από το θερμοστοιχείο (10), η μονάδα ελέγχου της τουρμπομοριακής αντλίας (11) και το καταγραφικό της πίεσης εντός του θαλάμου που είναι συνδεδεμένο με τον αισθητήρα (6).

Αναλυτικές πληροφορίες σχετικά με τον σχεδιασμό και την κατασκευή μιας διάταξης αυτού του είδους, για την μελέτη φαινομένων διάχυσης, μπορούν να αναζητηθούν στην σχετική διπλωματική εργασία του Αθ. Παπαγεωργίου που εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Ανοργάνων Υλικών [75].

5.5 Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας

5.5.1 Πειράματα διάχυσης

Μία ιδιαίτερος σημαντική διαδικασία πριν από την εκτέλεση του κάθε πειράματος, είναι ο έλεγχος της στεγανότητας της διάταξης και αυτό διότι για να τοποθετηθούν τα δείγματα μέσα στον δειγματοφορέα είναι αναγκαίο να απομακρυνθεί ο κεραμικός σωλήνας από τον σταυρό τύπου CF στον οποίο είναι στερεωμένος και έπειτα να επανατοποθετηθεί.



Εικόνα 35: Αριστερά: χάλκινοι δακτύλιοι που χρησιμοποιούνται ως μόνωση σε ενώσεις τύπου CF. Δεξιά: βίδες και παξιμάδια που χρησιμοποιούνται για την σύσφιξη των δακτυλίων τύπου CF και δαχτυλίδι από ανοξείδωτο χάλυβα και Viton® για την στεγανοποίηση των ενώσεων KF.

Για να γίνει αυτό, τίθεται σε λειτουργία η περιστροφική αντλία και έπειτα ξεκινά η συναρμολόγηση της ένωσης CF. Ως μόνωση μέσα στον σύνδεσμο CF υπάρχει χάλκινος δακτύλιος, ο οποίος πρέπει να είναι σε καλή κατάσταση και λαμβάνεται μέριμνα έτσι ώστε να μην έρχεται σε επαφή με γυμνά χέρια κατά την διαδικασία της συναρμολόγησης, όσο αυτό είναι δυνατό.

Όσο βιδώνεται η ένωση, παρακολουθούμε ταυτόχρονα την ένδειξη του αισθητήρα πίεσης στην ψηφιακή οθόνη, η οποία μας βοηθά να γίνει όσο το δυνατόν πιο ομοιόμορφα η σύσφιξη, ώστε να μην τραυματίσουμε τον χάλκινο δακτύλιο και να μην προκληθεί ζημιά στις βίδες. Απότομες αυξομειώσεις στην τιμή της πίεσης (του κενού δηλαδή που επικρατεί μέσα στην διάταξη) αποτελούν ένδειξη μη ομοιόμορφης σύσφιξης. Η περιστροφική αντλία μπορεί να παραγάγει κενό της τάξεως 10^{-3} bar. Έπειτα αναλαμβάνει η τουρμπομοριακή να το κατεβάσει ακόμα χαμηλότερα. Αν μέσα σε διάστημα λίγων λεπτών από την έναρξη της διαδικασίας επιτύχουμε κενό της τά-

ξης του 10^{-5} bar το οποίο και διατηρείται σε αυτό το επίπεδο, τότε αυτό είναι μία ασφαλής ένδειξη ότι η διάταξη είναι στεγανή.

Ο θάλαμος κενού στην διάταξη που χρησιμοποιήθηκε είχε όγκο περίπου 1000 mL. Αυτό σημαίνει ότι υπό ατμοσφαιρική πίεση, δηλαδή περίπου 1000 mbar, ο θάλαμος χωρά 1000 mL. Σχετικά εύκολα λοιπόν μπορούμε να θεωρήσουμε ότι όσα mbar πίεση έχουμε με βάση την ένδειξη του αισθητήρα, τόσος είναι χονδρικά και ο όγκος του αερίου σε mL που βρίσκεται μέσα στον θάλαμο, πράγμα που διευκολύνει τους υπολογισμούς κατά τη διάρκεια εκτέλεσης των πειραμάτων.

Τα δοκίμια μπαίνουν στον δειγματοφορέα ανά δύο, ένα ντοπαρισμένο και ένα μη ντοπαρισμένο για σύγκριση. Συνολικά δηλαδή έχουμε 4 ζεύγη δοκιμίων και στο κάθε ένα θα γίνει ανόπτηση σε μία διαφορετική θερμοκρασία. Η πίεση του οξυγόνου μέσα στον θάλαμο ρυθμίζεται περίπου στα 200mbar, όσο είναι δηλαδή και η μερική πίεση του οξυγόνου στην ατμόσφαιρα. Όσο χαμηλότερη είναι η θερμοκρασία, τόσο περισσότερος χρόνος απαιτείται για την παραμονή των δοκιμίων. Κάθε ζεύγος δοκιμίων εξισορροπείται πριν από το εκάστοτε πείραμα διάχυσης σε θερμοκρασία ίση με αυτή του πειράματος και για χρόνο τουλάχιστον ίσο ή και μεγαλύτερο με αυτόν του πειράματος, όπως φαίνεται και στον πίνακα Πιν. 2.

Πιν. 2 Πειραματικές συνθήκες

Annealing temperature Θ [°C]	Annealing time [h]	Equilibration time [h]
1000	120	120
1100	72	120
1200	24	48
1300	12	48

Η εξισορρόπηση ουσιαστικά είναι ανόπτηση σε ατμόσφαιρα $^{16}\text{O}_2$ που γίνεται για να διαχυθεί το ^{16}O σε όλο τον όγκο του υλικού και να επέλθει μια θερμοδυναμική ισορροπία στις συνθήκες του πειράματος πριν την διάχυση του ιχνηθέτη που θα ακολουθήσει ($^{18}\text{O}_2$) ώστε να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα κατά την μέτρηση του προφίλ βάθους από τον λόγο του ^{18}O προς το σύνολο του οξυγόνου.

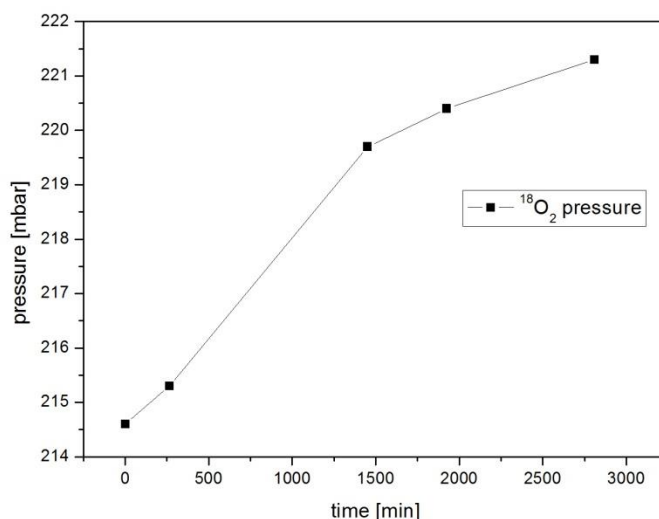
Αφού ολοκληρωθεί η διαδικασία στεγανοποίησης και ελέγχου της διάταξης, όπως αυτή περιγράφηκε παραπάνω, ανοίγεται προσεκτικά η βαλβίδα που ελέγχει την

ροή ^{16}O με επαναλαμβανόμενες απότομες κινήσεις, ούτως ώστε να εισαχθεί στον θάλαμο κενού η επιθυμητή ποσότητα αερίου (περί τα 200 mbar). Όταν θερμάνουμε τον κεραμικό σωλήνα αυξάνει συνολικά η θερμοκρασία μέσα στον θάλαμο και συνεπώς αυξάνει και η πίεση του αερίου. Αυτό δεν δημιουργεί κάποιο πρόβλημα, καθώς δεν απαιτείται ιδιαίτερα μεγάλη ακρίβεια, επειδή η διάχυση δεν εξαρτάται γραμμικά από την πίεση του ιχνηθέτη. Μέσω του ελεγκτή του φούρνου, δίνεται εντολή στον φούρνο να πιάσει την επιθυμητή θερμοκρασία με το κατάλληλο πρόγραμμα. Για τα συγκεκριμένα πειράματα το βήμα ρυθμίζεται στους 10K/min. Μία τακτική που εξυπηρετεί, είναι να ρυθμίζεται ο φούρνος σε θερμοκρασία μεγαλύτερη κατά 50°C από την επιθυμητή. Αυτό συμβαίνει διότι λόγω απωλειών η θερμότητα που θα φτάνει στον χώρο που βρίσκονται τα δοκίμια, θα είναι σαφώς μειωμένη. Έτσι, απ' την στιγμή που στη συγκεκριμένη διάταξη δεν υπάρχει η δυνατότητα αυτόματης ρύθμισης της θερμοκρασίας του φούρνου με βάση την πραγματική θερμοκρασία στον δειγματοφορέα, η θερμοκρασία των δοκιμίων θα ήταν πάντα χαμηλότερη από την επιθυμητή. Ρυθμίζοντάς την λίγο ψηλότερα, έχουμε την ευχέρεια να πετύχουμε την ακριβή θερμοκρασία με μικρές ρυθμίσεις της θέσης του φούρνου και του δειγματοφορέα από τον αντίστοιχο βραχίονα. Η στιγμή της ακριβούς ρύθμισης της θερμοκρασίας θεωρείται ως έναρξη του πειράματος.

Για την μέτρηση της θερμοκρασίας χρησιμοποιείται θερμοστοιχείο τύπου B (Platinum-Rhodium). Η τάση που αυτό δίνει διαβάζεται από το βολτόμετρο και με τον κατάλληλο πίνακα μετατροπής (Παράρτημα Β) μεταφράζεται σε θερμοκρασία, σε °C.

Όταν παρέλθει ο χρόνος εξισορρόπησης που έχει επιλεγεί, αντλείται το οξυγόνο ($^{16}\text{O}_2$) από τον θάλαμο και όταν επιτευχθεί κενό, εισάγεται ο ιχνηθέτης ($^{18}\text{O}_2$) με ανάλογο χειρισμό της αντίστοιχης βαλβίδας, μέσω της οποίας συνδέεται στην διάταξη η φιάλη του $^{18}\text{O}_2$. Με την είσοδο του αερίου, το οποίο βρίσκεται σε θερμοκρασία δωματίου, ο χώρος των δειγμάτων ψύχεται ελαφρώς και αυτό αποτυπώνεται άμεσα στην οθόνη του βολτομέτρου. Αυτό είναι φυσιολογικό και η θερμοκρασία σύντομα επανέρχεται. Αν παρόλα αυτά απαιτείται, γίνεται ρύθμιση με τον τρόπο που περιγράφηκε. Ο χρόνος έναρξης του πειράματος διάχυσης, είναι η χρονική στιγμή κατά την οποία το $^{18}\text{O}_2$ εισέρχεται στον θάλαμο. Οι τιμές της πίεσης και της θερμοκρασίας παρακολουθούνται και καταγράφονται ανά τακτά χρονικά διαστήματα όσο το πείραμα είναι υπό εξέλιξη, έτσι ώστε να διασφαλιστεί ότι όλα κυλούν ομαλά. Στο ακόλουθο

διάγραμμα φαίνεται χαρακτηριστικά η αυξητική τάση της πίεσης κατά την εξέλιξη του 3. πειράματος. Ξεκινά περίπου από τα 214 mbar και αυξάνει συνεχώς ακόμα και μετά από περίπου 48 ώρες, όπου και τείνει να σταθεροποιηθεί στα 221 mbar περίπου

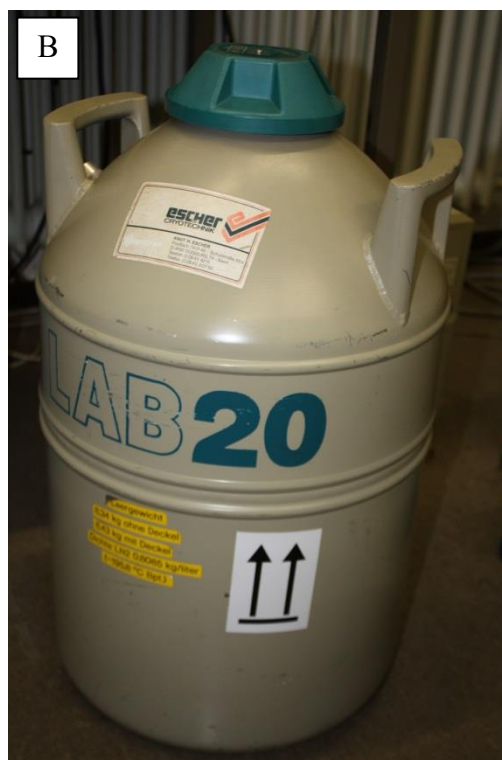


Εικόνα 36: Ανόπτηση στους 1100°C – 72h, παρακολούθηση πίεσης $^{18}\text{O}_2$ στον θάλαμο.

Μετά από 48h είναι μάλλον απίθανο να μην έχει σταθεροποιηθεί η θερμοκρασία στον θάλαμο και η αυξητική αυτή τάση που κρίνεται αμελητέα (< 10 mbar) δεν αποκλείεται να οφείλεται και σε «ολίσθηση» του οργάνου μέτρησης (αισθητήρας mks).

Το πιο απαιτητικό κομμάτι ίσως της όλης διαδικασίας, είναι η στιγμή του τερματισμού του πειράματος. Το $^{18}\text{O}_2$, λόγω της σπανιότητάς του στη φύση, είναι σχετικά ακριβό και συνεπώς δεν απορρίπτεται μετά τον τερματισμό του πειράματος, αλλά συλλέγεται και πάλι στην ειδική φιάλη. Αυτό γίνεται με την βοήθεια υγρού άζωτου. Το οξυγόνο έχει σημείο ζέσεως -182.95 °C. Το δε άζωτο έχει σημείο ζέσεως -195.79 °C. Αυτό σημαίνει ότι με υγρό άζωτο μπορούμε να ψύξουμε το οξυγόνο σε θερμοκρασία χαμηλότερη από το σημείο ζέσεώς του και συνεπώς να το υγροποιήσουμε. Έτσι περίπου 15 λεπτά πριν την λήξη του πειράματος, βυθίζουμε την φιάλη συλλογής του $^{18}\text{O}_2$ σε δοχείο Dewar το οποίο γεμίζουμε με υγρό άζωτο. Φροντίζουμε να συμπληρώνουμε το άζωτο που εξατμίζεται και να διατηρούμε την φιάλη οξυγόνου βυθισμένη μέχρι λίγο χαμηλότερα από την ένωση CF με την οποία συνδέεται με την

υπόλοιπη διάταξη. Η φιάλη ψύχεται σιγά σιγά και το αέριο που έχει απομείνει μέσα σε αυτήν υγροποιείται. Όταν ο βρασμός του αζώτου σταματήσει μέσα στο δοχείο Dewar, αυτό σημαίνει ότι η θερμοκρασία έχει πέσει τουλάχιστον στους $-195.79\text{ }^{\circ}\text{C}$ και είμαστε σίγουροι ότι το οξυγόνο έχει υγροποιηθεί. Συνεπώς απ' την στιγμή που η μεγαλύτερη ποσότητα του αερίου μέσα στην φιάλη έχει υγροποιηθεί, έχουμε χαμηλή, έως μηδενική πίεση μέσα σε αυτήν. Όταν ανοίξουμε τις βαλβίδες με τις οποίες απομονώνουμε το υπόλοιπο σύστημα, το οξυγόνο που βρίσκεται στον θάλαμο διάχυσης υπό πίεση 200 mbar ή και μεγαλύτερη, αυθόρμητα θα κινηθεί προς τον χώρο χαμηλότερης πίεσης (δηλαδή την φιάλη) όπου θα ψυχθεί και θα υγροποιηθεί. Έτσι συλλέγεται πρακτικά όλη η ποσότητα του ιχνηθέτη. Όταν βεβαιωθούμε γι' αυτό από την ένδειξη της πίεσης, η οποία σχεδόν μηδενίζεται, κλείνουμε και πάλι τις βαλβίδες, αποσύρουμε το δοχείο Dewar και αφήνουμε το $^{18}\text{O}_2$ να επανέλθει σε θερμοκρασία δωματίου έως ότου επαναχρησιμοποιηθεί.



Εικόνα 37: A) Η φιάλη φύλαξης του ιχνηθέτη ($^{18}\text{O}_2$) και B) το δοχείο όπου φυλάσσεται στο εργαστήριο το απαραίτητο υγρό άζωτο

Ένα άλλο σημείο που θέλει προσοχή, είναι ότι λίγα λεπτά πριν την διακοπή του πειράματος, πρέπει να σύρουμε προς τα πίσω τον φούρνο, ώστε ο κεραμικός σωλήνας να βγει εκτός της θερμής περιοχής και να αρχίζει να ψύχεται. Αυτό γίνεται για να «παγώσουμε» το προφίλ διάχυσης, να αποτρέψουμε δηλαδή το οξυγόνο που έχει διαχυθεί μέσα στον όγκο του δοκιμίου να επαναδιαχυθεί προς την επιφάνεια λόγω μεταβολής της πίεσης, όταν αντλήσουμε το αέριο οξυγόνο που βρίσκεται μέσα στον θάλαμο, πράγμα που θα οδηγούσε σε εσφαλμένα αποτελέσματα για την διάχυση.

Η διαδικασία αυτή επαναλήφθηκε για καθένα από τα 4 ζευγάρια δοκιμίων. Πρώτα γινόταν η ανόπτηση σε ατμόσφαιρα $^{16}\text{O}_2$ και έπειτα συνεχίζαμε άμεσα με το πείραμα διάχυσης, αντλώντας το $^{16}\text{O}_2$ και βάζοντας στον θάλαμο τον ιχνηθέτη.

5.5.2 Προετοιμασία SIMS - Επιχρύσωση δοκιμίων

Πριν γίνει το προφίλ βάθους των δειγμάτων με την μέθοδο της SIMS, απαιτείται η εφαρμογή ενός λεπτού υμενίου χρυσού πάνω στην επιφάνεια των δοκιμίων, η οποία θα μετρηθεί. Αυτό είναι απαραίτητο, ώστε να καλυφθεί το δείγμα με ένα αγώγιμο στρώμα και να αποφευχθούν προβλήματα στην μέτρηση από τα φορτία που θα συσσωρεύονταν στην επιφάνεια του δείγματος από την πρόσπτωση της δέσμης ιόντων, εξαιτίας των μονωτικών ιδιοτήτων του YSi.



Εικόνα 38: Επιχρυσωμένα και μη επιχρυσωμένα δοκίμια (μονοκρύσταλλοι YSi). Μάλιστα στα επιχρυσωμένα της φωτογραφίας έχει γίνει μέτρηση με SIMS και διακρίνονται οι κρατήρες.

Η επιχρυσωση γίνεται με τεχνική sputtering, σε ατμόσφαιρα αργού. Η διαδικασία διαρκεί 75 sec, με στόχο να δημιουργηθεί ένα επίστρωμα 30 nm. Καλό είναι τα δείγματα να επιχρυσώνονται λίγο πριν γίνει η μέτρηση SIMS, διότι το επίστρωμα είναι εξαιρετικά λεπτό και με την πάροδο του χρόνου μπορεί να έχουμε απώλεια υλικού. Αν παρόλα αυτά κάποια δείγματα μείνουν επιχρυσωμένα για μεγαλύτερο διάστημα, μπορούμε να επικαλύψουμε με ένα επιπλέον, λεπτότερο στρώμα χρυσού πριν την μέτρηση.

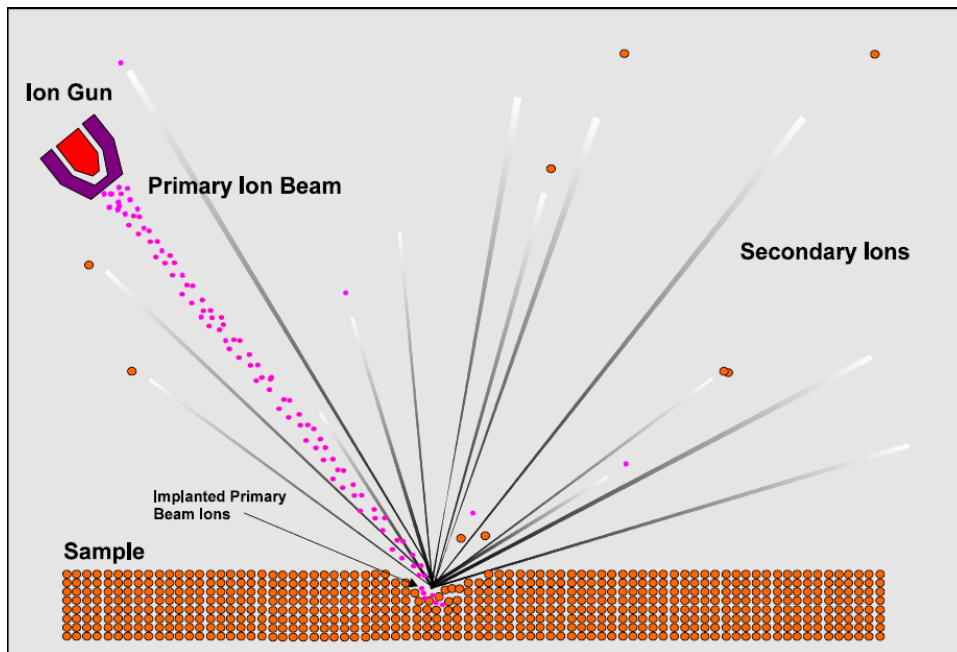


Εικόνα 39: Συσκευή sputtering της Agar Sputter. Είναι εμφανές το στρώμα χρυσού που έχει δημιουργηθεί από το πλάσμα στα διάφανα τοιχώματα του θαλάμου.

5.5.3 Η μέθοδος της φασματοσκοπίας μαζών δευτερογενών ιόντων (Secondary Ion Mass Spectroscopy – SIMS)

5.5.3.1 Εισαγωγικά στοιχεία και βασικά χαρακτηριστικά της μεθόδου

Η μέθοδος SIMS (*Secondary Ion Mass Spectrometry*), η οποία αποδίδεται στα ελληνικά ως *Φασματομετρία Μαζών Δευτερογενών Ιόντων*, χρησιμοποιείται στην Επιστήμη και Τεχνολογία των Υλικών και των Επιφανειών, με σκοπό την ανάλυση της σύστασης στερεών επιφανειών και λεπτών υμενίων. Πρόκειται για μία διαδικασία φασματομετρίας η οποία βασίζεται στον βομβαρδισμό της επιφάνειας ενός δείγματος με μία πρωτογενή δέσμη βαρέων σωματιδίων / ιόντων (*Primary Ion Beam*) και εν συνεχεία στην εκπομπή φορτισμένων σωματιδίων, υπό την μορφή *δευτερογενών ιόντων*, από την επιφάνεια του δείγματος. Η διαδικασία βομβαρδισμού της επιφάνειας συναντάται στη βιβλιογραφία με τον όρο *Sputtering* και παρουσιάζεται στην Εικόνα 40. Παρατηρούμε σε αυτό το σχήμα ότι κάποια από τα ιόντα της πρωτογενούς δέσμης δεν εξέρχονται από την επιφάνεια μετά την πρόσκρουσή τους, αλλά εμφυτεύονται σε αυτή.



Εικόνα 40: Αναπαράσταση της διαδικασίας ιοντοβολής δευτερογενών ηλεκτρονίων (*Secondary Ion Sputtering*), με χρήση ενός «όπλου» ιόντων (*Ion Gun*). Η διαδικασία αυτή αποτελεί την αρχή πάνω στην οποία βασίζεται η μέθοδος SIMS.

Στα πλαίσια της τεχνικής SIMS, σκοπεύουμε να συλλέξουμε και να αναλύσουμε αυτά τα δευτερογενή ιόντα. Η μέτρησή τους γίνεται με χρήση ενός φασματομέτρου μάζας (*Mass Spectrometer*), προκειμένου να καθορίσουμε τη στοιχειακή, ισοτοπική ή μοριακή σύσταση της επιφάνειας. Η μέθοδος SIMS θεωρείται η πιο ευαίσθητη τεχνική ανάλυσης επιφανειών, λόγω της δυνατότητάς της να ανιχνεύσει χημικά στοιχεία ακόμα και στο εύρος περιεκτικότητας *parts per billion* (ppb), δηλαδή *τιμημάτων ανά δισεκατομμύριο*.

5.5.3.2 Ιστορική αναδρομή

Το 1910, ο Βρετανός φυσικός J. J. Thomson παρατήρησε την εκπομπή κατιόντων και ουδέτερων ατόμων από μία στερεή επιφάνεια η οποία βομβαρδίστηκε με ιόντα. Τα πρώτα πρωτότυπα πειράματα στη μέθοδο SIMS έλαβαν χώρα το 1949 από τους Herzog και Viehböck στη Βιέννη (Αυστρία), χάρη στη βελτιωμένη τεχνολογία αντλιών υπό κενό κατά τη δεκαετία του 1940.

Στις αρχές της δεκαετίας του 1960, κατασκευάστηκαν και αναπτύχθηκαν δύο ανεξάρτητα όργανα SIMS. Το ένα κατασκευάστηκε από τους Liebel και Herzog, στα πλαίσια ενός project του οποίου χορηγός ήταν η NASA, και το οποίο συνέβαλλε στην επιχείρηση GCA Corp (Μασαχουσέτη, ΗΠΑ), με σκοπό την ανάλυση σεληνιακών πετρωμάτων. Το άλλο κατασκευάστηκε από το Γάλλο R. Castaing, στα πλαίσια της διδακτορικής διατριβής του G. Slodzian στο πανεπιστήμιο *Université Paris-Sud* στην περιοχή Orsay του Παρισιού. Αυτά τα πρώτα όργανα SIMS βασίζονταν σε ένα μαγνητικό φασματομέτρο μάζας τομέα/πεδίου με διπλή εστίαση, και χρησιμοποίησαν το αέριο *αργό* (Ar) για τις πρωτογενείς δέσμες ιόντων.

Κατά τη δεκαετία του 1970, οι Wittmack και Magee ανέπτυξαν όργανα SIMS εξοπλισμένα με τετραπολικούς (*quadrupole*) αναλυτές μάζας. Κατά την ίδια περίοδο, ο Benninghoven εισήγαγε τη μέθοδο της στατικής φασματομετρίας SIMS, όπου η πυκνότητα ρεύματος των πρωτογενών ιόντων ήταν τόσο μικρή, ώστε να χρησιμοποιείται για την ανάλυση ενός πολύ μικρού ποσοστού της επιφάνειας, τυπικά του πρώτου στρώματος της επιφάνειας. Όργανα αυτού του τύπου χρησιμοποιούν παλμικές πηγές πρωτογενών ιόντων και φασματομέτρα μάζας *χρόνου πτήσης* (Time of Flight / ToF) και αναπτύχθηκαν από τους Benninghoven, Niehus και Steffens στο Πανεπιστήμιο του Münster (Γερμανία), καθώς επίσης και από τον Charles Evans και τους συνεργά-

τες του. Πρόσφατες έρευνες εστιάζουν σε καινοτόμες πηγές της πρωτογενούς δέσμης (π.χ. C_{60}), όπως επίσης και ιονισμένα σύμπλοκα χρυσού (Au) και βισμούθιου (Bi).

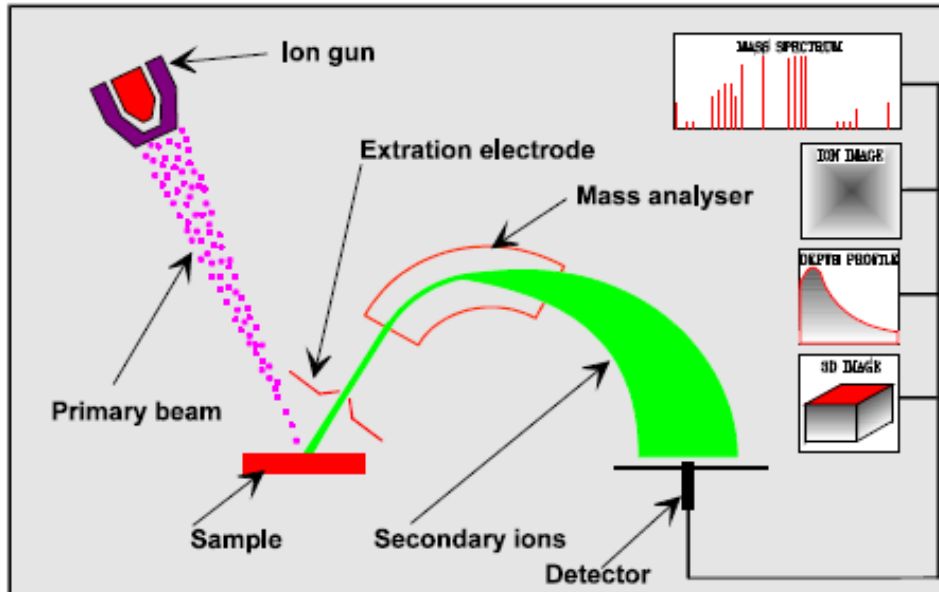
5.5.3.3 Παρουσίαση των στοιχείων που περιλαμβάνει μία διάταξη φασματομετρίας SIMS

Με βάση τα όσα έχουν αναφερθεί σχετικά με τα στοιχειώδη χαρακτηριστικά της μεθόδου SIMS, μία τυπικά χρησιμοποιούμενη για τη μέθοδο διάταξη φασματομετρίας SIMS περιλαμβάνει τα παρακάτω στοιχεία:

- Μία πηγή πρωτογενούς δέσμης ιόντων (όπως για παράδειγμα O_2^+ , O^- , Cs^+ , Ar^+ , Ga^+) ή ουδέτερων ατόμων, η οποία θα χρησιμοποιηθεί για το βομβαρδισμό του στόχου. Μία τέτοια πηγή είναι συνήθως ένα «όπλο» ιόντων (Ion Gun).
- Μία στήλη πρωτογενών ιόντων (Primary Ion Column), η οποία χρησιμοποιείται για την επιτάχυνση των πρωτογενών ιόντων που έχουν παραχθεί από το «όπλο» ιόντων, καθώς επίσης και για την εστίαση της δέσμης αυτών των ιόντων στο δοκίμιο. Σε κάποιες συσκευές, υπάρχει η δυνατότητα διαχωρισμού των διαφορετικών ειδών από πρωτογενή ιόντα με χρήση φίλτρου Wien, καθώς επίσης και η δυνατότητα πάλμωσης / *pulsing* της δέσμης).
- Ένα δείγμα ή υλικό-στόχος που πρέπει να είναι στερεό και σταθερό υπό συνθήκες κενού.
- Μία διάταξη συλλογής δευτερογενών ιόντων που έχουν εκπεμφθεί από την επιφάνεια, όπως π.χ. ένας ιοντικός φακός.
- Ένας θάλαμος υψηλού κενού, μέσα στον οποίο βρίσκεται τόσο το δείγμα όσο και ο φακός εξαγωγής των δευτερογενών ηλεκτρονίων.
- Ένας αναλυτής μάζας που χρησιμοποιείται για την απομόνωση του ιόντος που μας ενδιαφέρει (π.χ. τετραπολικός / *quadrupole*, μαγνητικού τομέα / *magnetic sector*, μαγνητικού τομέα διπλής εστίασης / *double focusing magnetic sector* ή χρόνου πτήσης / *ToF*). Ο αναλυτής μάζας διαχωρίζει τα ιόντα ανάλογα με το λόγο μάζας προς φορτίο που παρουσιάζουν.
- Ένα σύστημα ανίχνευσης ιόντων που χρησιμοποιείται για την καταγραφή του σήματος των δευτερογενών ιόντων (φωτογραφική πλάκα, κύπελλο Faraday,

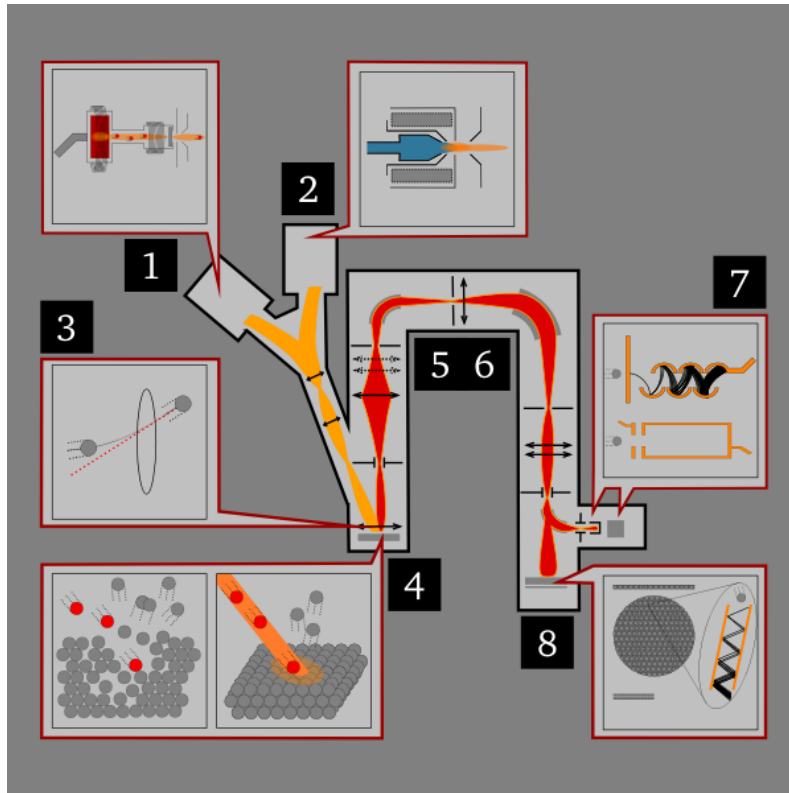
πολλαπλασιαστής ηλεκτρονίων ή μία κάμερα CCD / *Charge-Coupled Device*, μαζί με την αντίστοιχη πλάκα αποτύπωσης της εικόνας).

Μία τυπική διάταξη SIMS παρουσιάζεται σχηματικά στην Εικόνα 41:



Εικόνα 41: Αναπαράσταση των βασικών στοιχείων που περιλαμβάνει μία διάταξη φασματομετρίας SIMS.

Στην Εικόνα 42 παρουσιάζεται μία εναλλακτική περίπτωση ενός φασματομέτρου που χρησιμοποιείται για τη μέθοδο της *δυναμικής* φασματομετρίας SIMS. Τα ιόντα υψηλής ενέργειας παράγονται με χρήση ενός όπλου ιόντων (1 ή 2) και εστιάζονται στο δείγμα-στόχο (3), στο οποίο ιονίζονται ορισμένα άτομα και αποκολλώνται από την επιφάνεια. Στη συνέχεια, αυτά τα δευτερογενή ιόντα συλλέγονται από ιοντικούς φακούς (5) και φιλτράρονται ανάλογα με την ατομική μάζα (6), ενώ στη συνέχεια προβάλλονται σε έναν ηλεκτρονικό πολλαπλασιαστή (7, άνω τμήμα), ένα κύπελλο Faraday (7, κάτω τμήμα) ή μία οθόνη CCD (8).

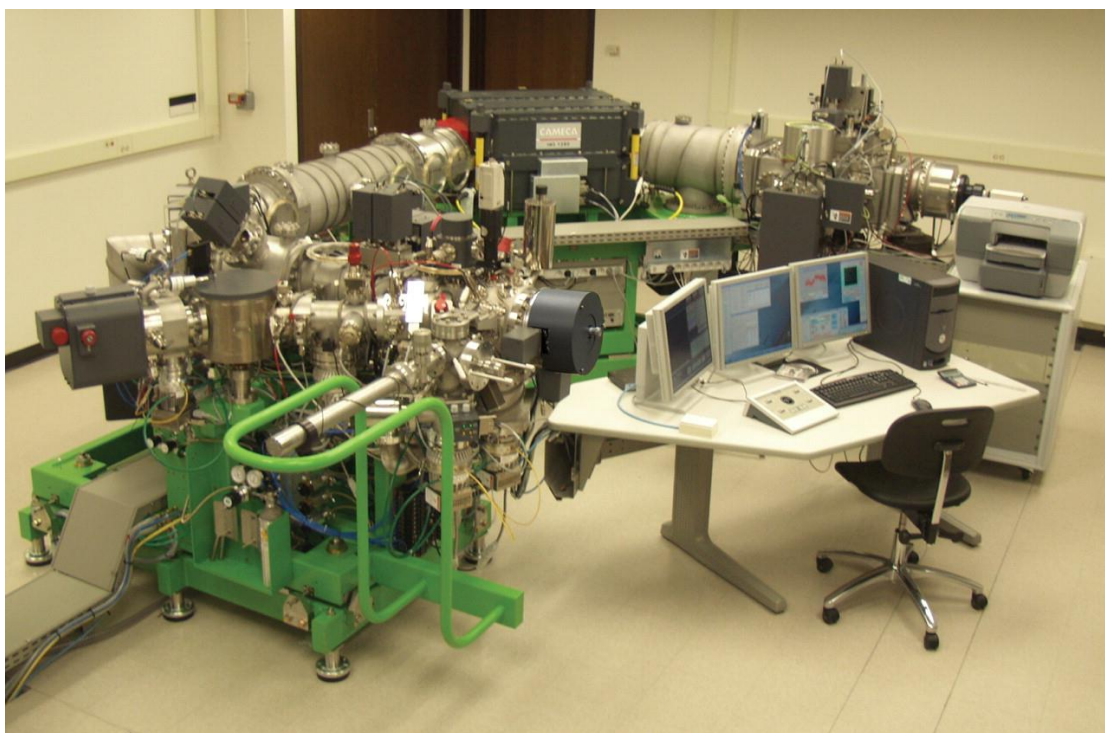


Εικόνα 42: Σχηματική αναπαράσταση ενός δυναμικού οργάνου SIMS.

Κατά την τελευταία δεκαετία, η εξέλιξη των διατάξεων φασματομετρίας SIMS είχε ως αποτέλεσμα την παραγωγή περισσότερο εξελιγμένων φασματομέτρων SIMS για πιο εξειδικευμένες εφαρμογές. Παράδειγμα αποτελούν τα όργανα SIMS της εταιρείας Cameca, τα οποία παρουσιάζονται στην Εικόνα 43 και την Εικόνα 44.



Εικόνα 43: Φασματόμετρο SIMS Cameca IMS-7f.



Εικόνα 44: Φασματόμετρο SIMS Cameca της σειράς IMS-f, εγκατεστημένο σε εργαστήριο.

5.5.3.4 Τρόποι λειτουργίας της SIMS

Υπάρχουν οι εξής διαφορετικοί τρόποι λειτουργίας της SIMS:

Στατική SIMS (SSIMS). Χρησιμοποιείται για την στοιχειακή ανάλυση της επιφάνειας με βάθος πληροφορίας της τάξης του ενός ατομικού επιπέδου. Κάθε ιόν που προσπίπτει στην επιφάνεια καταστρέφει μια περιοχή με διάμετρο 5-10 nm, ενώ η χρονική διάρκεια της αλληλεπίδρασης του ιόντος με το πλέγμα είναι της τάξης των 10^{-12} sec. Προκειμένου να διατηρηθεί ο επιφανειακός χαρακτήρας της στατικής SIMS, η δόση της προσπίπτουσας δέσμης ιόντων πρέπει να είναι μικρή, και μάλιστα μικρότερη των 10^{12} ιόντων/cm². Η σάρωση της δέσμης επιτρέπει τον χαρακτηρισμό επιφάνειας διαμέτρου 0,5-1 μm.

Δυναμική SIMS (DSIMS). Χρησιμοποιείται για *depth profiling* (κατάστρωση προφίλ βάθους) της χημικής σύστασης του δείγματος. Χρησιμοποιούνται δέσμες ιόντων με πυκνότητα ρεύματος μεγαλύτερη από ότι στη SSIMS, οι οποίες προκαλούν sputtering από την επιφάνεια.

Απεικονιστική SIMS. Χρησιμοποιείται για στοιχειακή ανάλυση με υψηλή χωρική διακριτική ικανότητα.

Επιπλέον πληροφορίες σχετικές με τη μέθοδο SIMS

Η μέθοδος SIMS έχει ελάχιστο βάθος πληροφορίας 10 Å και εγκάρσια χωρική διακριτική ικανότητα 1000 Å. Έχει συνήθως ευαισθησία της τάξης των ppm ενώ προσδιορίζει τον λόγο μάζας προς φορτίο θραυσμάτων μορίων που προκύπτουν από το sputtering. Λόγω του βομβαρδισμού μονωτικών δειγμάτων με θετικά φορτισμένα ιόντα, προκαλείται ανάπτυξη ηλεκτρικού φορτίου, η οποία με τη σειρά της προκαλεί απώλεια φασματικών πληροφοριών και αστάθειες στο φάσμα. Η μέθοδος SIMS δεν μπορεί να δώσει πληροφορίες για τους υπάρχοντες δεσμούς, λόγω του καταστροφικού χαρακτήρα του sputtering. Επίσης, έχει φτωχή διακριτική ικανότητα σε βάθος κατανομής, λόγω ανάμιξης των ατόμων που προκαλούνται από το sputtering. Η χημική σύσταση της επιφάνειας αλλοιώνεται λόγω μερικής εμφύτευσης των ιόντων στο υπό μελέτη δείγμα. Όταν η ενέργεια της προσπίπτουσας δέσμης είναι χαμηλή (περίπου μεταξύ 200 και 300 eV), η διακριτική ικανότητα κατά το depth profiling είναι της τάξης των nm. Όταν η ενέργεια αυξηθεί σημαντικά (20-30 keV), η πληροφορία συλ-

λέγεται από βάθος 10-20 μm , με μεγάλη ταχύτητα ($\mu\text{m}/\text{min}$), ενώ επίσης βελτιώνονται τα όρια της ανίχνευσης καθώς και η ποιότητα της απεικόνισης (χωρική διακριτική ικανότητα καλύτερη των 50nm).

5.5.3.5 Απαιτούμενο κενό για την πραγματοποίηση μιας μέτρησης σε SIMS

Η μέθοδος SIMS απαιτεί υψηλό κενό, με πιέσεις μικρότερες των 10^{-4} Pa (10^{-6} mbar ή Torr). Κάτι τέτοιο απαιτείται, προκειμένου να σιγουρευτούμε ότι τα δευτερογενή ιόντα δε συγκρούονται με αέρια περιβάλλοντος, πηγαίνοντας προς τον ανιχνευτή. Με άλλα λόγια, η μέση ελεύθερη διαδρομή των μορίων του αερίου μέσα στον ανιχνευτή θα πρέπει να είναι μεγάλη σε σχέση με το μέγεθος του οργάνου. Επίσης, η ύπαρξη κενού εμποδίζει την μόλυνση της επιφάνειας, μέσω της προσρόφησης σωματιδίων από αέρια περιβάλλοντος κατά την διάρκεια της μέτρησης.

Για την βέλτιστη λειτουργία και τις βέλτιστες συνθήκες ανάλυσης δεδομένων και αποτελεσμάτων, με χρήση της μεθόδου SIMS, θα πρέπει το φασματόμετρο που χρησιμοποιείται να βρίσκεται κάτω από *υπερ-υψηλό κενό* (Ultra High Vacuum, UHV). Το κενό αυτό δημιουργείται και διατηρείται χάρη σε μία ποικιλία από αντλίες: περιστροφική (rotary), Turbo-μοριακή (turbo-molecular), εξαύλωσης Ti (Ti-sublimation) και αντλία ιόντων (ion pump). Ο βαθμός απαιτούμενου κενού είναι ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες για όλα τα αναλυτικά όργανα μέτρησης και όχι μόνο για τα φασματόμετρα SIMS. Για αυτό το λόγο, απαιτεί πολύ μεγάλη προσοχή, σε συνδυασμό με την προετοιμασία και τη συντήρηση του δείγματος.

Το κενό σε ένα θάλαμο ανάλυσης μπορεί να φτάσει μέχρι και τα 5×10^{-10} Torr, μία τιμή που είναι ισοδύναμη με 10^{10} μόρια/λίτρο όταν η μοριακή πυκνότητα του αέρα είναι 2.7×10^{22} μόρια/l. Κάτω από αυτές τις συνθήκες κενού, η πιθανότητα πρόσκρουσης ενός δευτερογενούς ιόντος σε ένα μόριο αερίου, μέσα στο φασματόμετρο SIMS, είναι περίπου μηδενική.

5.5.3.6 Πηγές πρωτογενών ιόντων

Στη μέθοδο SIMS χρησιμοποιούνται τρεις βασικοί τύποι ιοντικών όπλων:

Στον πρώτο τύπο, παράγονται δέσμες με τη χρήση Duoplasmatron ή με ιονισμό ηλεκτρονίων. Παραδείγματα τέτοιων δεσμών είναι τα ιόντα αδρανών αερίων (π.χ. Ar^+ , Xe^+), οξυγόνο (O, O_2^+), ή ακόμα και ιονισμένα μόρια όπως SF_5^+ (το οποίο παράγεται από το SF_6) ή C_{60}^+ . Αυτός ο τύπος όπλων ιόντων είναι εύκολος στη χρήση του και παράγει ιοντικές δέσμες που να μεν χαρακτηρίζονται από πρόχειρη εστίαση, αλλά παρουσιάζουν υψηλό ρεύμα.

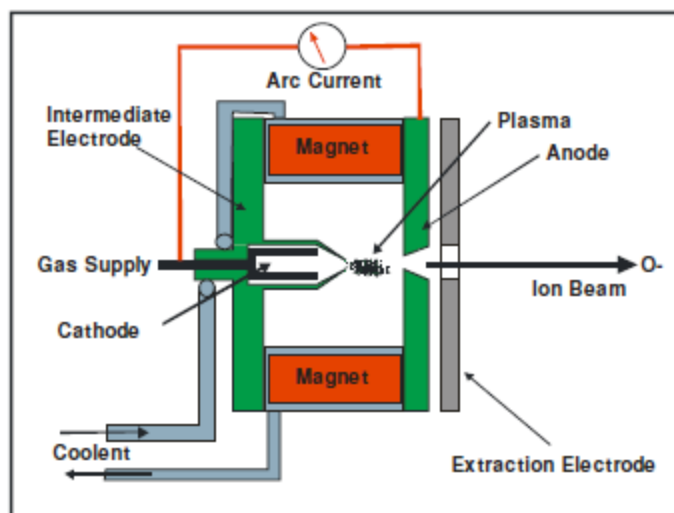
Στο δεύτερο τύπο, ο οποίος καλείται *πηγή ιονισμού επιφάνειας* (surface ionization source), παράγονται πρωτογενή ιόντα καισίου, Cs^+ . Όπως θα δούμε στη συνέχεια, τα άτομα Cs εξαχνώνονται μέσω ενός πώματος ή μίας πλάκας από ψευδάργυρο (Zn), ενώ ιοντίζονται κατά τη διάρκεια της εξαχνωσης. Ανάλογα με το σχεδιασμό του όπλου ιόντων, μπορούμε να πετύχουμε λεπτομερή εστίαση ή υψηλή τιμή ρεύματος.

Ο τρίτος τύπος, η *πηγή υγρών μεταλλικών ιόντων* (Liquid Metal Ion Gun – LMIG), λειτουργεί με χρήση μετάλλων ή μεταλλικών κραμάτων, τα οποία βρίσκονται στην υγρή φάση σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος ή λίγο υψηλότερες αυτών του περιβάλλοντος. Το υγρό μέταλλο καλύπτει ένα πώμα από Zn και εκπέμπει ιόντα κάτω από την επίδραση ενός έντονου ηλεκτρικού πεδίου. Παρά το γεγονός ότι μία πηγή από γάλλιο (Ga) μπορεί να λειτουργήσει με στοιχειακό Ga, πρόσφατα ανεπτυγμένες πηγές για χρυσό (Au), ίνδιο (In) και βισμούθιο (Bi) χρησιμοποιούν κράματα που ελαττώνουν τα σημεία τήξης τους. Η πηγή LMIG παρέχει μία ιοντική δέσμη με πολύ λεπτομερή εστίαση (μικρότερη των 50 nm) και μέτρια ένταση, ενώ επίσης έχει τη δυνατότητα γένεσης ιοντικών δεσμών με μικρές διάρκειες παλμών. Για τους παραπάνω λόγους, χρησιμοποιείται συνήθως σε συσκευές στατικής φασματομετρίας SIMS.

Τα σύγχρονα όργανα SIMS είναι εξοπλισμένα με ένα Duoplasmatron, μία πηγή ιόντων καισίου (Cs) ή μία πηγή ιόντων γαλλίου (Ga). Υπάρχουν βέβαια και όργανα SIMS, όπως τα IMS-4F και IMS-1270 (Πανεπιστήμιο του Εδιμβούργου / Σκωτία), τα οποία περιλαμβάνουν τόσο ένα Duoplasmatron όσο και μία πηγή ιόντων Cs.

Duoplasmatron: Το *Duoplasmatron* μπορεί να λειτουργήσει με σχεδόν οποιοδήποτε αέριο, όπως είναι ο ατμοσφαιρικός αέρας. Συνήθως χρησιμοποιείται οξυγόνο, επειδή

ενισχύει την απόδοση ηλεκτροθετικών στοιχείων όπως είναι το αργίλιο (Al), το πυρίτιο (Si) και οι τα στοιχεία σπάνιων γαιών (Rare Earth Elements, REE). Το Duoplasmatron μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εξαγωγή ιόντων O^- , O_2^- ή O_2^+ , ανάλογα με την ηλεκτρική πολικότητα που επιλέγεται από το χειριστή. Στην αρνητική / ανιοντική κατάσταση λειτουργίας (negative mode), το O^- είναι το είδος ιόντων που παρουσιάζει το μεγαλύτερο πλήθος ιόντων, κάτι που ισχύει για το O^{+2} στη θετική / κατιοντική κατάσταση λειτουργίας (positive mode). Στην περίπτωση ανάλυσης μονωτικών δειγμάτων, το O^- πλεονεκτεί στο γεγονός ότι εμποδίζει την εμφάνιση ηλεκτρικού φορτίου στην επιφάνεια του δείγματος.

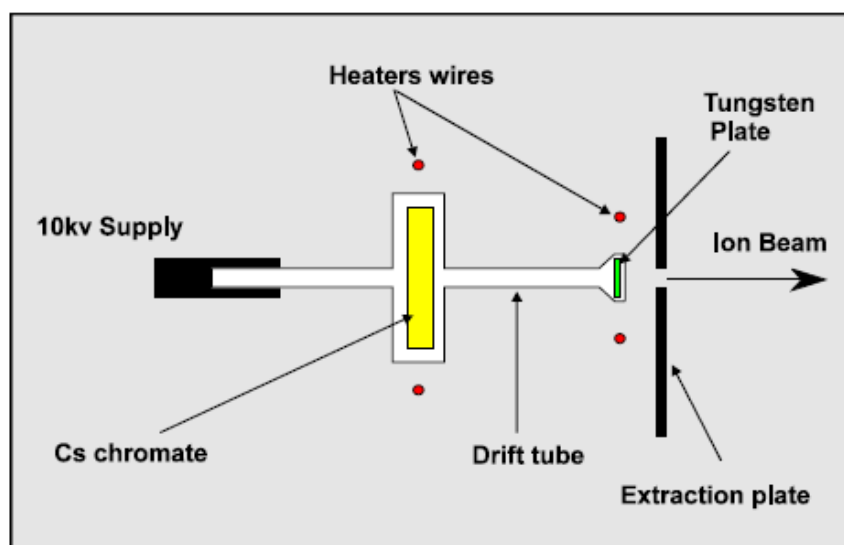


Εικόνα 45: Σχηματική αναπαράσταση ενός Duoplasmatron.

Πηγή ιόντων Cs: Οι δέσμες ιόντων Cs χρησιμοποιούνται για να ενισχύσουν την απόδοση ηλεκτραρνητικών στοιχείων όπως είναι ο άνθρακας (C), το οξυγόνο (O) και το θείο (S), μέσα στο υλικό-στόχο. Το όπλο ιόντων Cs μπορεί να λειτουργήσει μόνο στη θετική (κατιοντική) κατάσταση λειτουργίας. Σε γενικές γραμμές, οι δέσμες Cs είναι μικρότερες από αυτές που παράγονται με χρήση του Duoplasmatron, ενώ μπορούν να πετύχουν πιο αποτελεσματική εφαρμογή sputtering στο υλικό, λόγω της υψηλότερης μάζας τους. Παρόλα αυτά, το όπλο ιόντων Cs χαρακτηρίζεται από υψηλό κόστος λειτουργίας και χρησιμοποιείται μόνο για την ανάλυση ρουτίνας σε ισότοπα οξυγόνου, θείου ή άνθρακα. Όταν γίνεται ανάλυση σε μονωτικά υλικά, απαιτείται η

χρήση κάποιας μεθόδου εξουδετέρωσης της ανάπτυξης θετικού ηλεκτρικού φορτίου, η οποία λαμβάνει χώρα λόγω της δέσμης κατιόντων Cs^+ .

Στο παρακάτω Σχήμα 5 εμφανίζεται μία διάταξη παραγωγής ιόντων Cs, τύπου *Cameca IMS-Series*. Σε αυτή τη διάταξη, τα ιόντα παράγονται μέσω μιας διαδικασίας ιονισμού της επιφάνειας. Ο ατμός Cs παράγεται μέσω της θέρμανσης μιας στερεής ένωσης καισίου (π.χ. χρωμιούχο / Cs-chromate ή ανθρακούχο / Cs-carbonate). Ο ατμός Cs ταξιδεύει διαμέσου του σωλήνα ολίσθησης (drift tube) και χτυπά πάνω σε μία πλάκα από ψευδάργυρο / Zn (tungsten plate), όπου ιοντίζεται θερμικά. Κάθε άτομο ή μόριο που προέρχεται από το απόθεμα (reservoir) αναγκάζεται να αναπηδήσει ανάμεσα στην πλάκα Zn και στο άκρο ιονισμού (ionizer tip). Το αποτέλεσμα αυτής της διαδικασίας είναι ο ιονισμός των περισσότερων ατόμων και η διαφυγή τους μέσω της μικρής οπής που βρίσκεται ανάμεσα σε δύο πλάκες εξαγωγής (Extraction Plate), στο δεξί τμήμα του Σχήματος.

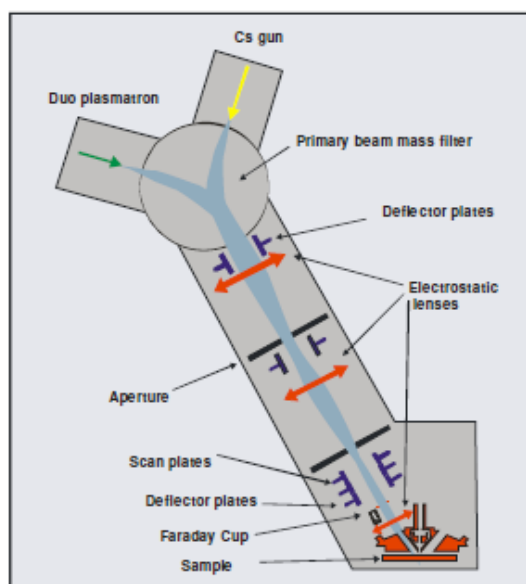


Εικόνα 46: Σχηματική αναπαράσταση μίας διάταξης παραγωγής ιόντων καισίου (Cs).

Η επιλογή του είδους ιόντων και όπλων ιόντων εξαρτάται από το απαιτούμενο ρεύμα (παλμικό ή συνεχές), τις απαιτούμενες διαστάσεις της δέσμης και του δείγματος που πρόκειται να αναλυθεί. Τα πρωτογενή ιόντα οξυγόνου χρησιμοποιούνται συχνά για την ανίχνευση ηλεκτροθετικών στοιχείων λόγω της αύξησης στην πιθανότητα γένεσης δευτερευόντων κατιόντων, ενώ τα πρωτογενή ιόντα Cs χρησιμοποιούνται συχνά κατά την ανίχνευση ηλεκτροθετικών στοιχείων. Για την ανάπτυξη μικρής διάρκειας

παλμικών δεσμών στη στατική μέθοδο SIMS, χρησιμοποιούνται μόνο πηγές LMIG (Liquid Metal Ion Gun – ιοντικό όπλο υγρού μετάλλου), οι οποίες όμως συχνά συνδυάζονται είτε με ένα όπλο ιόντων οξυγόνου ή ιόντων καισίου, για εξάντληση του δείγματος.

Στήλη πρωτογενών ιόντων (Primary Ion Column): Η στήλη πρωτογενών ιόντων εμφανίζεται στην Εικόνα 47 και χρησιμοποιείται για τη μεταβίβαση των πρωτογενών ιόντων από την ιοντική πηγή (στην οποία έχουν παραχθεί) προς το δείγμα.



Εικόνα 47: Σχηματική αναπαράσταση της στήλης πρωτογενών ιόντων (Primary Ion Column).

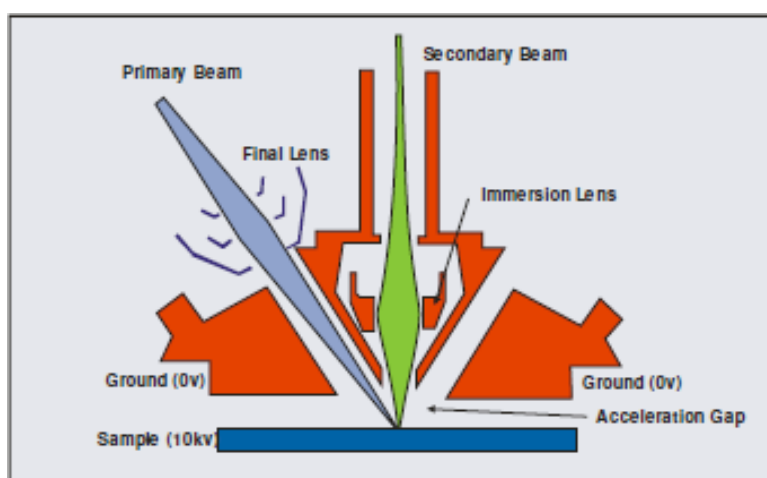
Μία τυπική στήλη πρωτογενών ιόντων αποτελείται από ένα φίλτρο μάζας (mass filter), στενά ανοίγματα (apertures), φακούς (lenses) και πλάκες εκτροπής (deflection plates). Σκοπός τους είναι το φιλτράρισμα της πρωτογενούς δέσμης, η εστίασή της, η πρόσδοση σχήματος και θέσης σε αυτή αλλά και η τοποθέτησή της σε πλέγμα (raster). Το φίλτρο μάζας της πρωτογενούς δέσμης εξαλείφει όλες τις ατέλειες που εμφανίζονται είτε μέσα στην πηγή ιόντων είτε στην αέρια μορφή των ιόντων. Στην περίπτωση του Duo-plasmatron, το φίλτρο εξαλείφει τα ιόντα υδροξυλίου (OH), αζώτου (N), σιδήρου (Fe) και νικελίου (Ni). Χωρίς την ύπαρξη του φίλτρου μάζας, τα παραπάνω ιόντα (καθώς επίσης και άλλα είδη ιόντων) θα εμφυτεύονταν στην επιφάνεια.

νεια του δείγματος, αυξάνοντας το όριο ανίχνευσής τους. Με τη χρήση του φίλτρου μάζας, μόνο τα ιόντα οξυγόνου επιτρέπεται να βομβαρδίζουν το δείγμα.

Οι ηλεκτροστατικοί φακοί και τα ανοίγματα ελέγχουν την ένταση και το σχήμα της πρωτογενούς δέσμης. Διάφορα μεγέθη ανοιγμάτων είναι διαθέσιμα και επιλέγονται ανάλογα με το απαιτούμενο μέγεθος της δέσμης. Η θέση τους μπορεί να ρυθμιστεί κατά τέτοιον τρόπο ώστε η πρωτογενής δέσμη να περνά μέσα από το κέντρο του ηλεκτροστατικού φακού. Οι εκτοπιστές (deflectors) είτε καθοδηγούν τη δέσμη μέσα από το κέντρο των φακών, προσδίδουν σχήμα και θέση στη δέσμη ή την τοποθετούν σε πλέγμα υπό συνθήκες υψηλής συχνότητας, παράγοντας με αυτό τον τρόπο μία ομοιόμορφη πυκνότητα δέσμης κατά μήκος και πλάτος μιας μεγάλης επιφάνειας. Στην περίπτωση του φασματόμετρου Cameca IMS-4f, η δέσμη duoplasmatron διέρχεται μέσα από τρεις ή τέσσερις φακούς, καθώς επίσης και πέντε ομάδες από πλάκες εκτοπισμού.

5.5.3.7 Εξαγωγή δευτερογενών ιόντων

Τα δευτερογενή ιόντα δημιουργούνται στην επιφάνεια του δείγματος, εξαιτίας του βομβαρδισμού με την πρωτογενή δέσμη. Αυτά τα δευτερογενή ιόντα απομακρύνονται αμέσως με χρήση ενός φακού εξαγωγής (extraction lens) ή φακού βύθισης (immersion lens). Σε ένα σύστημα Cameca, το δείγμα διατηρείται σε υψηλή διαφορά δυναμικού ($\pm 4500V$ ή $\pm 10000V$), ενώ το πρώτο μέλος του φακού εξαγωγής βρίσκεται σε δυναμικό γείωσης (ground potential, $0V$).



Εικόνα 48: Διάταξη εξαγωγής δευτερογενών ιόντων (Secondary Ion Extraction).

Ανάλογα με την πολικότητα του δείγματος, μπορούν να εξαχθούν δευτερεύοντα κατιόντα ή ανιόντα. Η πολικότητα των δευτερευόντων ιόντων επιλέγεται από το χρήστη και είναι ανεξάρτητη της πολικότητας της πρωτογενούς δέσμης.

Προκειμένου να λάβουμε μία σταθερή τιμή ρεύματος για τη δέσμη δευτερευόντων ιόντων, η διαφορά δυναμικού ανάμεσα στο δείγμα και το φακό εξαγωγής (ή βύθισης), θα πρέπει να διατηρείται σταθερή. Με χρήση ενός μονωτικού δείγματος, κάτι τέτοιο επιτυγχάνεται εν μέρει μέσω της επικάλυψης (coating) της επιφάνειας με ένα λεπτό στρώμα (πάχος $<0.02 \mu\text{m}$) από χρυσό (Au) ή άνθρακα (C). Κάτω από αυτές τις συνθήκες λαμβάνουν χώρα μόνο μικρές μεταβολές στην τάση, ενώ οποιαδήποτε ανάπτυξη ηλεκτρικού φορτίου μπορεί να διαπεράσει την επικάλυψη Au και να οδηγηθεί στη γείωση.

5.5.3.8 Μεταφορά δευτερογενών ιόντων

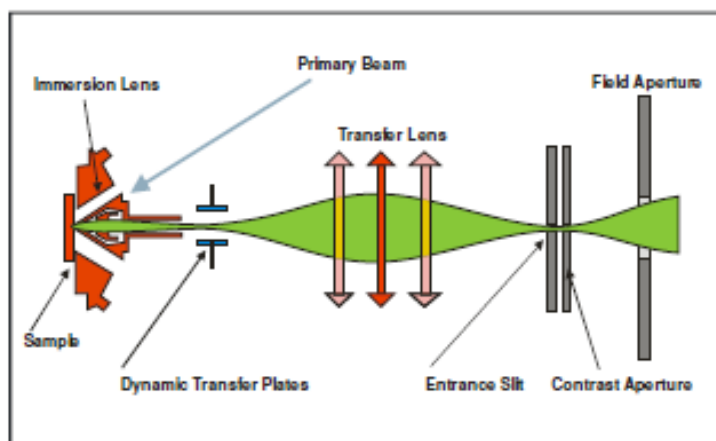
Έπειτα από την εξαγωγή των δευτερογενών ιόντων από την επιφάνεια του δείγματος, μέσω του φακού εξαγωγής ή βύθισης, μεταφέρονται μέσα στο φασματόμετρο μάζας μέσω ενός δεύτερου ηλεκτροστατικού φακού μεταφοράς. Ο ρόλος του φακού αυτού είναι η δημιουργία μιας πραγματικής μεγεθυμένης εικόνας της επιφάνειας του δείγματος στη θέση του ανοίγματος του πεδίου (field aperture), καθώς επίσης και η εστίαση της δέσμης δευτερογενών ιόντων μέσα στη σχισμή εισόδου (entrance slit) του φασματόμετρου.

Στην ίδια θέση με τη σχισμή εισόδου βρίσκεται το άνοιγμα αντίθεσης (contrast aperture). Μικρότερα τέτοια ανοίγματα αναχαιτίζουν ιόντα με χρήση στοιχείων εκτός άξονα, συντελώντας με αυτό τον τρόπο σε υψηλότερη χωρική ανάλυση, αλλά ελαττωμένες εντάσεις ιόντων.

Με ταυτόχρονη χρήση των φακών βύθισης και μεταφοράς, σχηματίζεται το ιοντικό μικροσκόπιο Cameca, το οποίο επιτρέπει την αναπαράσταση μιας εικόνας από έναν κατάλληλο ανιχνευτή, στη θέση του ανοίγματος του πεδίου. Το μικροσκόπιο Cameca περιλαμβάνει τρεις φακούς μεταφοράς, αλλά μόνο ένας φακός χρησιμοποιείται οποιαδήποτε περίοδο και επιλέγεται από το χρήστη. Κάθε φακός παράγει μία

διαφορετική μεγέθυνση της επιφάνειας του δείγματος, στη θέση του ανοίγματος του πεδίου.

Μία τυπική διάταξη μεταφοράς δευτερογενών ιόντων εμφανίζεται στην Εικόνα 49.



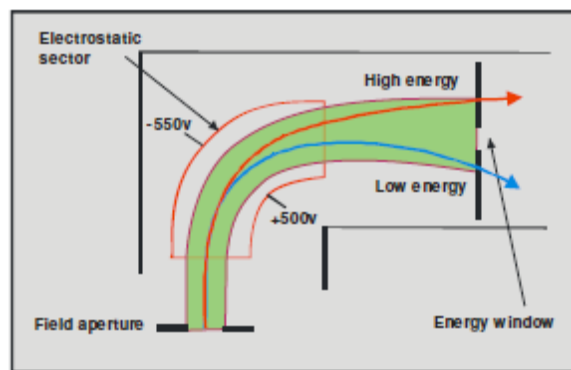
Εικόνα 49: Διάταξη μεταφοράς δευτερογενών ιόντων (*Secondary Ion Transfer*).

Όταν το πλέγμα της πρωτογενούς δέσμης είναι υψηλό, η δευτερογενής δέσμη ιόντων μπορεί, κατά καιρούς, να βρίσκεται εκτός άξονα (*off axis*). Κάτι τέτοιο έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση διαταραχών στη σχισμή εισόδου του φασματομέτρου, ενώ επίσης εμποδίζει τον καθαρό διαχωρισμό διαφορετικών μαζών. Αυτό μπορεί να διορθωθεί με χρήση των δυναμικών πλακών μεταφοράς (*dynamic transfer plates*), οι οποίες εκτρέπουν όλα τα δευτερογενή ηλεκτρόνια που σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της διαδικασίας πλεγματοποίησης, κατά τέτοιον τρόπο ώστε να ευθυγραμμίζονται με τον άξονα (κατάσταση *on axis* – εντός άξονα). Η μετάβαση σε κατάσταση *on axis* επιτρέπει τη διέλευση των παραπάνω δευτερογενών ηλεκτρονίων διαμέσου του κέντρου του φακού μεταφοράς. Παρόλα αυτά χάνεται η δυνατότητα άμεσης απεικόνισης σε κατάσταση λειτουργίας μικροσκοπίου, αλλά μπορούμε να πετύχουμε υψηλή ανάλυση μάζας για οποιοδήποτε μέγεθος πλέγματος.

5.5.3.9 Ανάλυση και Αναλυτής ενέργειας ιόντων

Τα δευτερογενή ιόντα που παράγονται κατά τη διαδικασία της ιοντοβολής (sputtering) παρουσιάζουν ένα υψηλό εύρος ενεργειών. Καθώς αυτά τα δευτερογενή ιόντα εισέρχονται στον αναλυτή ηλεκτροστατικής ενέργειας, τα ιόντα χαμηλότερης ενέργειας υφίστανται εντονότερη εκτροπή από τα ιόντα υψηλής ενέργειας. Μία σχισμή κινούμενης ενέργειας, η οποία τοποθετείται μετά από τον αναλυτή ενέργειας, μπορεί να επιλέξει ένα μικρό τμήμα από τα διεσπαρμένα δευτερογενή ιόντα, ενώ επίσης τους επιτρέπει να διέλθουν προς το μαγνητικό αναλυτή.

Ένας τυπικός αναλυτής ενέργειας ιόντων εμφανίζεται στην Εικόνα 50.



Εικόνα 50: Τυπικός αναλυτής ενέργειας ιόντων (Ion Energy Analyzer).

Οι εσωτερικές και εξωτερικές επιφάνειες ηλεκτροδίων για τον αναλυτή ενέργειας παρουσιάζουν τάσεις αντίθετης πολικότητας. Το πρόσημο της πολικότητας κάθε επιφάνειας εξαρτάται από την πολικότητα της δευτερογενούς δέσμης ιόντων.

Ως συνέπεια της διαδικασίας sputtering, εμφανίζεται μεγάλο πλήθος μοριακών ειδών σε χαμηλές ενέργειες, ενώ τα μονοατομικά είδη κυριαρχούν στο φάσμα υψηλότερων ενεργειών. Μέσω της μετακίνησης του παραθύρου ενεργειών, κατά τέτοιο τρόπο ώστε να γίνονται δεκτά μόνο τα ιόντα υψηλότερων ενεργειών, τα μοριακά και, πολλές φορές, τα ανεπιθύμητα είδη μπορούν να αποκρυφτούν. Ένα παρόμοιο αποτέλεσμα μπορεί να επιτευχθεί ελαττώνοντας το δυναμικό στο δείγμα και διατηρώντας κεντραρισμένο το παράθυρο ενεργειών.

Σε ένα φασματόμετρο, ο ηλεκτροστατικός φακός τοποθετείται ανάμεσα στον αναλυτή ενέργειας και στο μαγνητικό αναλυτή. Πρόκειται για έναν ηλεκτροστατικό φακό

που ευθυγραμμίζει τη δέσμη ιόντων, φιλτραρισμένη στο πεδίο των ενεργειών, ώστε να εισέλθει στο μαγνητικό αναλυτή.

5.5.3.10 Αναλυτής μάζας (Mass Analyzer)

Ανάλογα με τον τύπο της SIMS, υπάρχουν τρεις βασικοί αναλυτές μάζας:

- Αναλυτής πεδίου τομέα (sector field analyzer).
- Τετραπολικός αναλυτής (quadrupole analyzer).
- Αναλυτής χρόνου πτήσης (time-of-flight / ToF analyzer).

Ένα όργανο SIMS πεδίου τομέα χρησιμοποιεί ένα συνδυασμό ενός ηλεκτροστατικού και ενός μαγνητικού αναλυτή προκειμένου να διαχωρίσει τα δευτερογενή ιόντα με κριτήριο το λόγο μάζας προς φορτίο. Ένας τετραπολικός αναλυτής μάζας διαχωρίζει τις μάζες με βάση τα ηλεκτρικά πεδία συντονισμού, τα οποία επιτρέπουν μόνο τη διέλευση των μαζών που έχουν επιλεχθεί. Ο αναλυτής μάζας ToF (time of flight - χρόνου πτήσης) διαχωρίζει τα ιόντα σε μία διαδρομή ολίσθησης χωρίς την ύπαρξη κάποιου πεδίου, ανάλογα με την ταχύτητά τους. Καθώς όλα τα ιόντα περιλαμβάνουν την ίδια κινητική ενέργεια, η ταχύτητα και κατά συνέπεια ο χρόνος πτήσης, διαφέρει ανάλογα με τη μάζα. Απαιτεί την παλμική γένεση δευτερογενών ιόντων με χρήση είτε ενός παλμικού όπλου πρωτογενών ιόντων είτε μιας παλμικής διάταξης εξαγωγής δευτερογενών ιόντων. Πρόκειται για το μοναδικό τύπο αναλυτή που μπορεί να ανιχνεύσει ταυτόχρονα όλα τα δευτερογενή ιόντα που έχουν παραχθεί, και είναι ο βασικός τύπος αναλυτή για όργανα στατικής φασματομετρίας SIMS.

Κατά τη διέλευση μιας δέσμης ιόντων μέσα από ένα μαγνητικό πεδίο, στα ιόντα ασκείται μια δύναμη σε ορθές γωνίες, τόσο στην κατεύθυνση της κίνησης του ιόντος, όσο και στην κατεύθυνση του μαγνητικού πεδίου. Το μέτρο του μαγνητικού πεδίου που απαιτείται για την εκτροπή κάθε είδους από ιόντα δίνεται από τη σχέση:

$$\frac{m}{q} = \frac{B^2}{2V} \cdot r^2$$

Εξίσωση 12

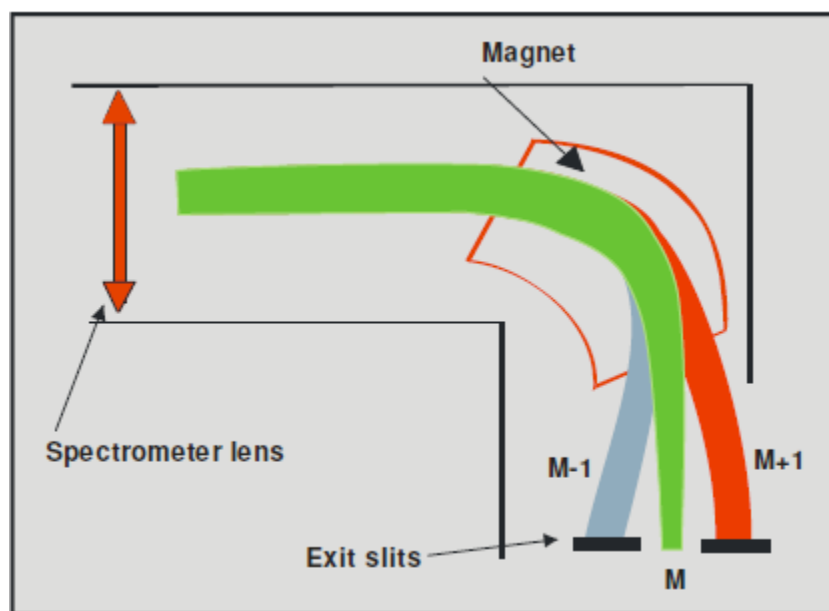
όπου:

m/q : λόγος μάζας (kg) προς φορτίο (C – Coulomb),

B : ισχύς του μαγνητικού πεδίου (Wb/m^2),

V : δυναμικό επιτάχυνσης των ιόντων (V),

r : ακτίνα καμπυλότητας του μαγνητικού πεδίου (m).



Εικόνα 51: Σχηματική αναπαράσταση ενός αναλυτή μάζας (Mass Analyzer).

Ένας μαγνητικός αναλυτής δεν μπορεί να διαχωρίσει αποτελεσματικά τα ιόντα που παρουσιάζουν ένα μεγάλο εύρος ενεργειών. Παρόλα αυτά, σε συνδυασμό με τον αναλυτή ενεργειών, οι αποκλίσεις μειώνονται και το όργανο λέγεται ότι παρουσιάζει διπλή εστίαση και μπορεί να πετύχει υψηλή ανάλυση μάζας.

5.5.3.11 Ανιχνευτές δευτερογενών ιόντων

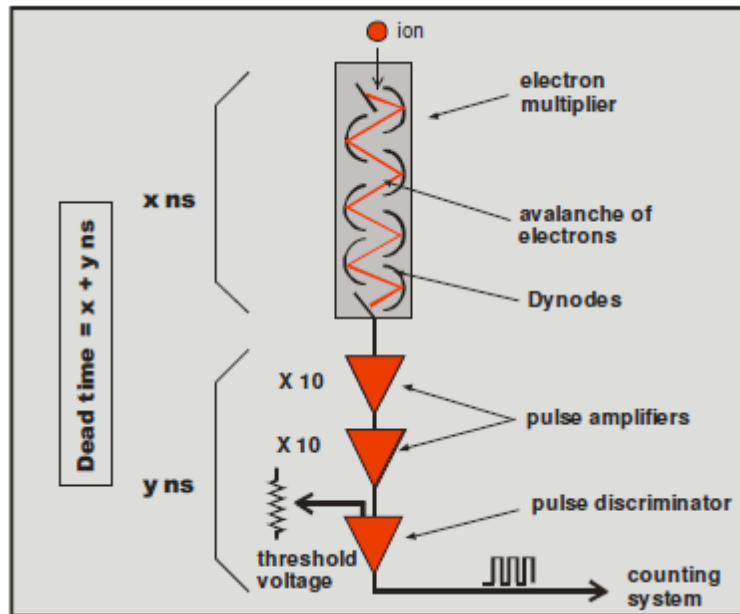
Τα περισσότερα σύγχρονα φασματόμετρα SIMS περιλαμβάνουν περισσότερους του ενός ανιχνευτές. Για παράδειγμα, το φασματόμετρο Cameca IMS-4f διαθέτει τέσσερις ανιχνευτές δευτερογενών ιόντων: έναν πολλαπλασιαστή ηλεκτρονίων

(electron multiplier), ένα κύπελλο Faraday (Faraday cup), μία πλάκα απεικόνισης (image plate) και έναν κωδικοποιητή ανόδου που παρουσιάζει αντίσταση (resistive anode encoder / RAE). Στο παραπάνω φασματόμετρο, μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο ένας ανιχνευτής κάθε φορά. Το φασματόμετρο Cameca IMS-1270 είναι εξοπλισμένο με έντεκα ανιχνευτές, μερικοί από τους οποίους μπορούν να χρησιμοποιηθούν ταυτόχρονα, προσδίδοντας με αυτό τον τρόπο υψηλότερη ακρίβεια και γρήγορη λήψη της εικόνας από τα δευτερογενή ιόντα.

A. Πολλαπλασιαστής ηλεκτρονίων (Electron Multiplier)

Ο πολλαπλασιαστής ηλεκτρονίων (απεικόνιση στην Εικόνα 52) είναι ο πιο ευαίσθητος ανιχνευτής. Εάν προστατεύεται από ιόντα, ουδέτερα σωματίδια και κοσμικές ακτίνες που έχουν εκτραπεί, τότε ο ρυθμός ανίχνευσης ιόντων στο παρασκήνιο είναι συνήθως μικρότερος από 0.01 μετρήσεις (counts) ανά δευτερόλεπτο. Παρ' όλα αυτά, ο πολλαπλασιαστής θα πρέπει επίσης να προστατεύεται από έντονες δέσμες ιόντων ($>5 \times 10^6$ μετρήσεις ανά δευτερόλεπτο), καθώς τέτοιες δέσμες μπορούν να οδηγήσουν γρήγορα στην καταστροφή του πολλαπλασιαστή.

Ένας πολλαπλασιαστής ηλεκτρονίων περιλαμβάνει μία σειρά από ηλεκτρόδια που λέγονται *δύνοδοι* (dynodes). Κάθε δύνοδος είναι γειωμένη (υπό μηδενικό δυναμικό), έτσι ώστε να ανιχνεύονται τόσο κατιόντα όσο και ανιόντα. Η τελευταία δύνοδος μπορεί να βρίσκεται υπό θετικό δυναμικό μεταξύ +1500 και +3500V, ανάλογα με την ηλικία και τον τύπο του πολλαπλασιαστή. Όταν ένα σωματίδιο (ηλεκτρόνιο, ιόν, ουδέτερο σωματίδιο κλπ.) χτυπά την πρώτη δύνοδο, *ενδέχεται* να παραγάγει λίγα (1, 2 ή 3) δευτερογενή ηλεκτρόνια. Αυτά τα δευτερογενή ηλεκτρόνια επιταχύνονται προς τη δεύτερη δύνοδο, η οποία διατηρείται σε ένα ελάχιστο υψηλότερο θετικό δυναμικό. Κατά την κρούση, περισσότερα δευτερογενή ηλεκτρόνια ανιχνεύονται και, ως επακόλουθο, εμφανίζεται μία «χιονοστιβάδα» (avalanche) από δευτερογενή ηλεκτρόνια.



Εικόνα 52: Πολλαπλασιαστής ηλεκτρονίων (Electron Multiplier).

Το είδος, η σύνθεση (Cu/Be, Al_2O_3 , Ni, Ag κλπ.) και ο αριθμός των δυνόδων, το δυναμικό επιτάχυνσης ανάμεσα στις δυνόδους, η ενέργεια κρούσης και ο τύπος του φορτισμένου σωματιδίου είναι παράγοντες που επηρεάζουν το μέτρο του παλμού που καταγράφεται στο τέλος της αλυσίδας δυνόδων. Καθώς αυξάνεται η ηλικία του πολλαπλασιαστή, ελαττώνεται η απόδοση παραγωγής δευτερογενών ηλεκτρονίων, κυρίως λόγω μόλυνσης από άνθρακα (C) στις επιφάνειες των δυνόδων. Οι δύνοδοι μπορούν να αναγεννηθούν, αλλά η αντικατάσταση του πολλαπλασιαστή είναι συνήθως μια λύση με καλύτερη σχέση κόστους – απόδοσης.

Για τη βέλτιστη δυνατή απόδοση, ο πολλαπλασιαστής ηλεκτρονίων θα πρέπει να λειτουργεί υπό αρκετά υψηλή τάση έτσι ώστε να παράγεται ένας παλμός από οποιαδήποτε άφιξη κάποιου ιόντος. Αυτός ο παλμός ενισχύεται με χρήση ενός πολλαπλασιαστή παλμών (pulse amplifier) και εφόσον βρίσκεται πάνω από ένα καθορισμένο όριο (threshold), θα περάσει στο μετρητικό κύκλωμα / σύστημα (counting circuit / system). Ο χρόνος που απαιτείται έτσι ώστε ο πολλαπλασιαστής, ο ενισχυτής και ο διαχωριστής να επεξεργαστούν έναν παλμό, είναι γνωστός με την ονομασία νεκρός χρόνος (dead time) και συμβολίζεται με τ . Όταν χρησιμοποιείται κύκλωμα ταχείας επεξεργασίας παλμών, ο νεκρός χρόνος έχει τιμή μεταξύ 15 και 20 ns και περιορίζει το μέγιστο ρυθμό μετρήσεων σε περίπου 5×10^6 μετρήσεις ανά δευτερόλεπτο, εάν πρόκειται να χρησιμοποιηθεί μικρή μόνο διόρθωση του νεκρού χρόνου. Για ρυθμό

μετρήσεων 5×10^5 μετρήσεις ανά δευτερόλεπτο και νεκρό χρόνο 25 ns, η ποσοστιαία διόρθωση είναι περίπου 1.3%. Ο πραγματικός αριθμός μετρήσεων n μπορεί να υπολογιστεί μέσω του παρατηρούμενου ρυθμού μετρήσεων, n_0 , μέσω της εξίσωσης:

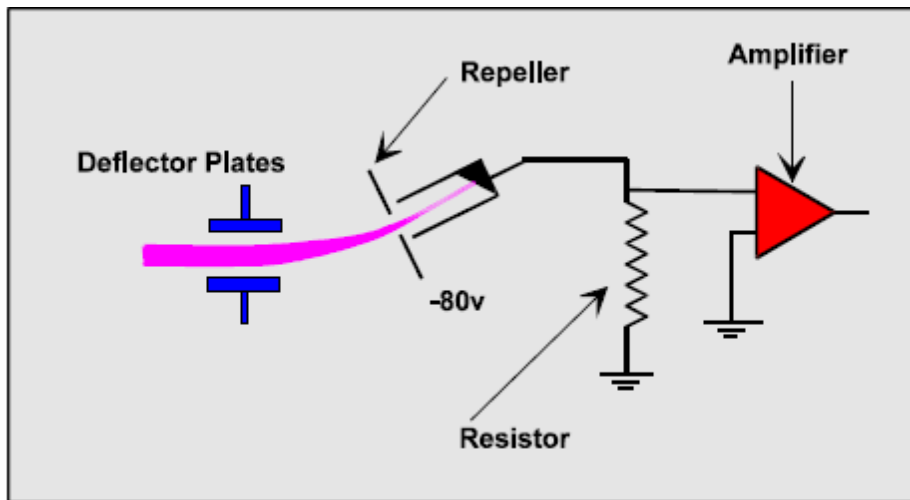
$$n = \frac{n_0}{1 - n_0 \tau} \quad \text{Εξίσωση 13}$$

Οι ανιχνευτές που πραγματοποιούν μετρήσεις παλμών ακολουθούν τη στατιστική κατανομή Poisson, η οποία απαιτεί την ανεξάρτητη άφιξη κάθε ξεχωριστού ιόντος από όλα τα υπόλοιπα ιόντα (δηλαδή ποτέ δεν πρέπει να λαμβάνει χώρα η ταυτόχρονη άφιξη δύο ή περισσότερων ιόντων). Εάν, σε ένα καθορισμένο χρονικό διάστημα, ανιχνεύονται n μετρήσεις, η τυπική απόκλιση (Standard Deviation, SD) της μέτρησης δίνεται από τη σχέση $SD = \sqrt{n}$, ενώ η σχετική τυπική απόκλιση (RSD / Relative Standard Deviation) δίνεται από τη σχέση $RSD = \frac{\sqrt{n}}{n} = \frac{1}{\sqrt{n}}$.

B. Κύπελλο Faraday (Faraday Cup)

Ένας ανιχνευτής σε μορφή κύπελλου Faraday μπορεί να ανιχνεύσει ρυθμούς μετρήσεων από 5×10^4 μετρήσεις το δευτερόλεπτο και άνω. Αντίθετα με τον πολλαπλασιαστική ηλεκτρονίων, δεν μπορεί να διακρίνει τους διαφορετικούς τύπους ιόντων και τις ενέργειές του. Είναι απλός και φθηνός αλλά παρουσιάζει μεγάλο χρόνο απόκρισης.

Ένα κύπελλο Faraday αποτελείται από ένα κοίλο αγωγίμο ηλεκτρόδιο, συνδεδεμένο με το έδαφος μέσω υψηλής αντίστασης. Τα ιόντα που προσπίπτουν στο συλλέκτη προκαλούν ροή ηλεκτρονίων από το έδαφος, διαμέσου του αντιστάτη. Η πτώση δυναμικού που προκύπτει, κατά μήκος του αντιστάτη, ενισχύεται. Μία πλάκα που διατηρείται σε αρνητικό δυναμικό περίπου -80V μπροστά από το συλλέκτη, εμποδίζει τη διαφυγή τυχόν ηλεκτρονίων που έχουν αποβληθεί, η οποία διαφυγή θα μπορούσε να προκαλέσει κάποια ανωμαλία στην καταγραφή των αποτελεσμάτων.



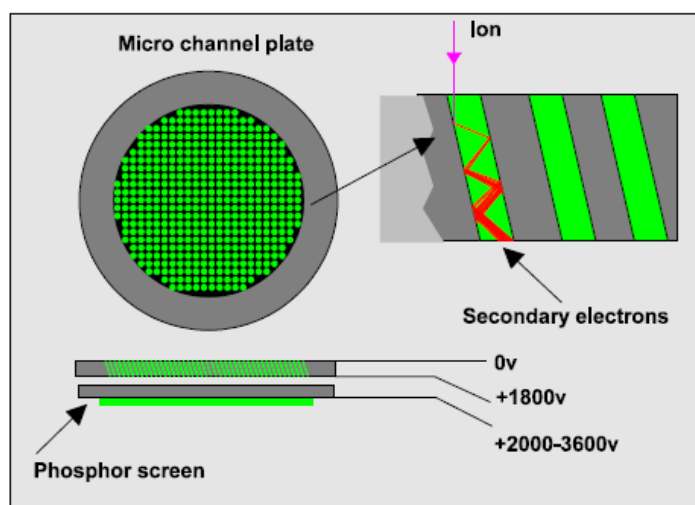
Εικόνα 53: Κύπελλο Faraday.

Κατά τα γνωστά από τη Φυσική και τη Κβαντομηχανική, το μοναδικό φορτίο σε ένα μοναδικό ιόν (υπό την έννοια του ιόντος σθένους ± 1) είναι ίσο με 1.6×10^{-19} C. Κατά συνέπεια, ένας ρυθμός μετρήσεων 10^6 μετρήσεις/δευτερόλεπτο θα μπορούσε να παραγάγει ρεύμα έντασης 1.6×10^{-13} A. Με χρήση ενός αντιστάτη $10 \text{ M}\Omega$ ($= 10^7 \Omega$) συνδεδεμένο με το έδαφος, ο ενισχυτής θα πρέπει να μπορεί να ανιχνεύσει μία πτώση στο δυναμικό της τάξης των 1.6×10^{-6} V ($= 0.0016 \text{ mV}$). Το όριο ανίχνευσης του κυπέλλου Faraday περιορίζεται από το θερμικό θόρυβο μέσα στον αντιστάτη, καθώς επίσης και την ποιότητα του ενισχυτή. Συνήθως, αυτά τα συστατικά θα εγκλειστούν μέσα σε έναν κενό, θερμικά ελεγχόμενο θάλαμο.

Γ. Πλάκες απεικόνισης (Image Plates)

Μία πλάκα απεικόνισης ιόντων περιλαμβάνει μία συστοιχία από πολύ μικρούς πολλαπλασιαστές ηλεκτρονίων από ύαλο μολύβδου / Pb (lead glass). Τυπικά, οι πολλαπλασιαστές ηλεκτρονίων ή τα κανάλια έχουν διάμετρο περίπου ίση με $10 \mu\text{m}$ και μήκος περίπου $400 \mu\text{m}$, ενώ επίσης βρίσκονται υπό γωνία 7° σε σχέση με τον άξονα που είναι κάθετος στην πρόσοψη της πλάκας. Είναι τοποθετημένοι περίπου $12 \mu\text{m}$ μακριά από κεντρικές θέσεις, ενώ μία συστοιχία μήκους 25 mm μπορεί να περιλαμβάνει έως και 2000 μικρούς πολλαπλασιαστές. Η πρόσοψη της πλάκας διατηρείται σε δυναμικό γείωσης (0V), ενώ η πίσω πλάκα μπορεί να βρίσκεται υπό θετικό δυναμικό +1000 έως +2000V.

Ένα ιόν που διέρχεται κάτω από ένα κανάλι προσκρούει πάνω στο εσωτερικό τοίχωμα του καναλιού και παράγει δευτερογενή ηλεκτρόνια. Τα κανάλια έχουν σχεδιαστεί κατά τέτοιον τρόπο ώστε αυτά τα δευτερογενή ηλεκτρόνια να προκαλέσουν ένα «χείμαρρο» (cascade) ηλεκτρονίων κατά μήκος του καναλιού. Ο παλμός ηλεκτρονίων από το πίσω μέρος του ανιχνευτή μπορεί είτε να διαβιβαστεί σε μια δεύτερη πλάκα μικροδιαύλων (micro-channel plate) για περαιτέρω ενίσχυση, ή να επιταχυνθεί με κατεύθυνση μία οθόνη φωσφόρου (phosphor screen), όπου η διαδικασία της κρούσης μπορεί να παρατηρηθεί με άμεσο τρόπο.



Εικόνα 54: Πλάκα μικροδιαύλων η οποία χρησιμοποιείται για την ανίχνευση δευτερογενών ιόντων.

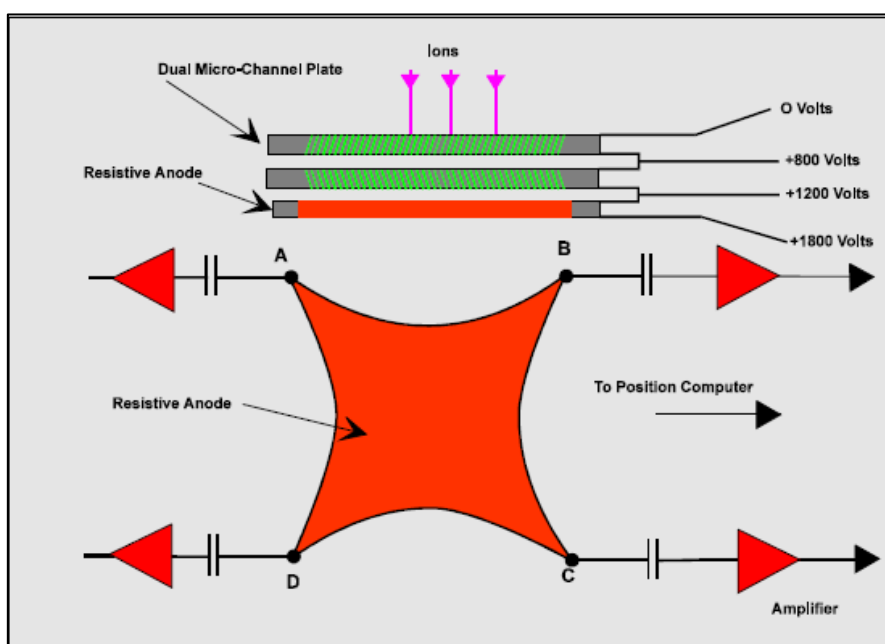
Όπως συμβαίνει με τους διακεκριμένους πολλαπλασιαστές ηλεκτρονίων υπό μορφή δυνόδων, αυτές οι πλάκες μικροδιαύλων μπορούν να είναι διακεκριμένες ανάλογα με το είδος των ιόντων. Σε αυτές, η ενίσχυση των δευτερογενών ηλεκτρονίων ελαττώνεται με το πέρασμα του χρόνου. Κάτω από ιδανικές συνθήκες λειτουργίας, ένας ρυθμός μετρήσεων περίπου 5000 ανά δευτερόλεπτο μπορεί να είναι ορατός στην οθόνη φωσφόρου.

Δ. Ανιχνευτές εικόνων RAE (Resistive Anode Encoder)

Ο κωδικοποιητής ανόδου που παρουσιάζει αντίσταση (Resistive Anode Encoder, RAE) είναι ένας ανιχνευτής ευαίσθητος στη θέση. Χρησιμοποιείται για την ψηφιακή ανίχνευση ιοντικών εικόνων. Ο ρυθμός μετρήσεων στο παρασκήνιο είναι

υψηλός, αλλά σταθερός για κάποιο χρονικό διάστημα, ενώ οι μέγιστοι ρυθμοί μετρήσεων θα πρέπει να είναι μικρότεροι των 4×10^4 μετρήσεων ανά δευτερόλεπτο. Επειδή χρησιμοποιεί μία πλάκα μικροδιαύλου για τη μετατροπή του ιόντος σε ηλεκτρόνιο, ο ανιχνευτής διαφοροποιείται ανάλογα με το είδος του σωματιδίου.

Σε έναν ανιχνευτή RAE, ένα ιόν εισέρχεται στο κανάλι στην πρώτη από τις δύο πλάκες μικροδιαύλων. Η μετατροπή του ιόντος σε ηλεκτρόνιο έχει ως αποτέλεσμα έναν παλμό ηλεκτρονίων που εξέρχονται από το πίσω μέρος της πρώτης πλάκας, προκειμένου να προκαλέσουν ένα δεύτερο «χειμάρρο» ηλεκτρονίων στα κανάλια μιας δεύτερης πλάκας. Ο παλμός ηλεκτρονίων που προκύπτει χτυπά μία πλάκα που παρουσιάζει αντίσταση, η οποία αποτελείται από ένα παχύ υμένιο (thick film) που παρουσιάζει αντίσταση, το οποίο έχει εναποτεθεί πάνω σε μία κεραμική πλάκα. Η γεωμετρία του ανιχνευτή έχει σχεδιαστεί κατά τέτοιον τρόπο ώστε να αποφεύγεται η παραμόρφωση της εικόνας. Στη συνέχεια, ο παλμός φορτίου διχοτομείται σε τέσσερα ηλεκτρόδια στις γωνίες της πλάκας.



Εικόνα 55: Σχηματική αναπαράσταση ενός RAE.

Έπειτα, οι παλμοί ενισχύονται και μεταβιβάζονται σε έναν υπολογιστή τοποθέτησης πάνω σε δισδιάστατο σύστημα αξόνων X-Y, όπου οι θέσεις X και Y υπολογίζονται από τις ακόλουθες εξισώσεις:

$$X = \frac{I_B + I_C}{I_A + I_B + I_C + I_D} \quad \text{Εξίσωση 14}$$

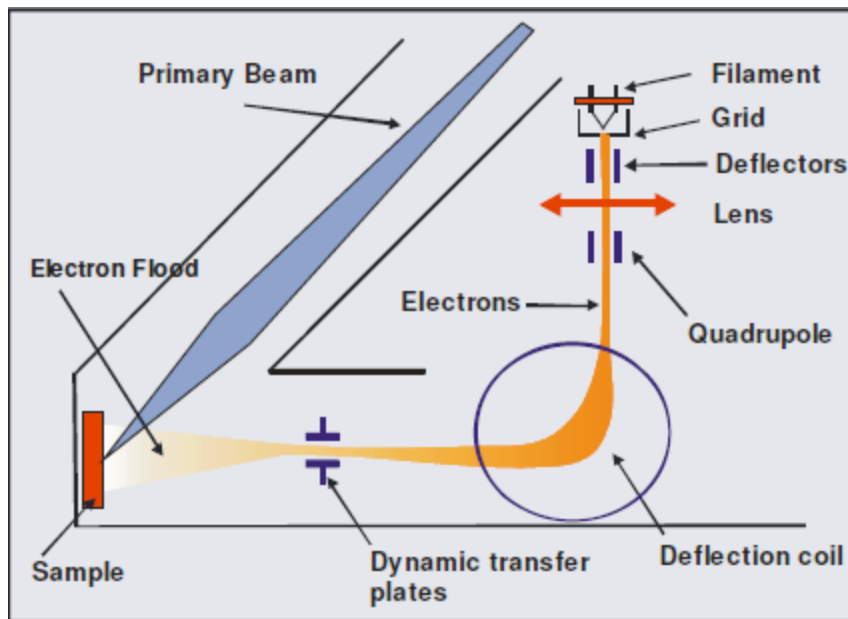
$$Y = \frac{I_A + I_B}{I_A + I_B + I_C + I_D} \quad \text{Εξίσωση 15}$$

όπου I_A έως I_D το ρεύμα (σε A) που διέρχεται από κάθε θέση A, B, C, D (βλ. Εικόνα 55).

Ο υπολογισμός της θέσης κρούσης του ηλεκτρονίου μπορεί να έχει μεγάλη διάρκεια (2-3μs), με αποτέλεσμα ο συνολικός νεκρός χρόνος να είναι ίσος με 4.3μs.

5.5.3.12 Εξουδετέρωση φορτίου με χρήση ηλεκτρονιοβόλου (Electron Gun)

Ανεξάρτητα από την πολικότητα της πρωτογενούς ή της δευτερογενούς δέσμης ιόντων, υπάρχει περίπτωση να αναπτύσσεται κάποιο φορτίο στην επιφάνεια των δοκιμίων που μονώνονται. Σε πολλές περιπτώσεις το αναπτυσσόμενο φορτίο δεν είναι πολύ μεγάλο, ενώ επίσης μπορεί να αγνοηθεί. Σε άλλες περιπτώσεις, απαιτείται μια μέθοδος εξουδετέρωσης του αναπτυσσόμενου φορτίου. Στην περίπτωση μιας θετικής πρωτογενούς δέσμης και αρνητικών δευτερογενών ιόντων, ο αριθμός των αρνητικών σωματιδίων που αποβάλλονται είναι πολύ περισσότερος από το ένα σωματίδιο, με αποτέλεσμα το δείγμα να φορτίζεται θετικά. Κάτω από αυτές τις συνθήκες, το δείγμα θα πρέπει να βομβαρδίζεται ταυτόχρονα με επιπλέον ηλεκτρόνια υψηλής ή χαμηλής ενέργειας, εάν πρόκειται να ελαττωθεί η ανάπτυξη φορτίου.



Εξίσωση 16: Σχηματική αναπαράσταση ενός τυπικού ηλεκτρονιοβόλου που χρησιμοποιείται για την εξουδετέρωση των αναπτυσσόμενων φορτίων

Τα φασματόμετρα SIMS της Cameca χρησιμοποιούν ένα ηλεκτρονιοβόλο χαμηλής ενέργειας. Ένα νήμα από Zn διατηρείται σε αρνητικό δυναμικό μεταξύ -4500 και -10000V, ανάλογα με την αναπτυσσόμενη τάση στο δείγμα (δοκίμιο). Τα ηλεκτρόνια που εκπέμπονται από το νήμα διέρχονται μέσα από εκτροπείς (deflectors), καθώς επίσης και έναν τετραπολικό φακό που χρησιμοποιείται για την πρόσδοση σχήματος και την εστίαση στη δέσμη ηλεκτρονίων. Ένα μαγνητικό πρίσμα (πηνίο εκτροπής) εκτρέπει τα ηλεκτρόνια υπό γωνία 90° προς το δείγμα. Αφότου τα ηλεκτρόνια διέλθουν μέσα από το φακό βύθισης (ή εστίασης), φτάνουν στην επιφάνεια του δείγματος (η οποία διατηρείται σε δυναμικό μεταξύ -4500 και -10000V) με μηδενική ενέργεια. Κατά συνέπεια, όταν λαμβάνει χώρα ανάλυση αρνητικών δευτερογενών ιόντων, ένα νέφος ηλεκτρονίων χαμηλής ενέργειας παράγεται ακριβώς πάνω από την επιφάνεια του δείγματος, όπου μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την αντιστάθμιση του αναπτυσσόμενου φορτίου στο δείγμα. Όταν γίνεται ανάλυση κατιόντων (θετικών ιόντων), το δείγμα διατηρείται σε θετικό δυναμικό +4500V ή +10000V, ενώ ταυτόχρονα τα ηλεκτρόνια προσπίπτουν στο δείγμα υπό τάση και ρεύμα που έχουν ρυθμιστεί κατά τέτοιο τρόπο ώστε να προκύψει ένα σταθερό σήμα.

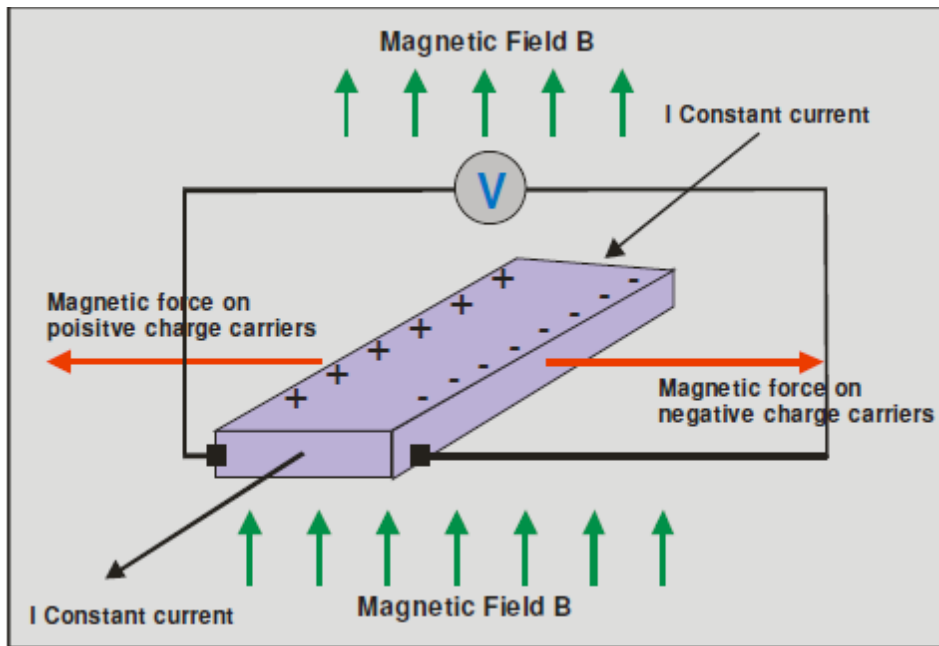
5.5.3.13 Έλεγχος του μαγνητικού πεδίου

Είναι πολύ σημαντικό να ελέγχουμε με ακρίβεια το μαγνητικό πεδίο κατά την πραγματοποίηση της τεχνικής SIMS, προκειμένου να λάβουμε ένα σταθερό σήμα δευτερογενών ιόντων στους ανιχνευτές ιόντων, για μεγάλα χρονικά διαστήματα.

Το πεδίο μπορεί να ελεγχθεί είτε από ηλεκτρονικά κυκλώματα που παρέχουν τη συνεχή ροή ρεύματος μέσα από τα πηνία του μαγνητικού πεδίου (όπως συμβαίνει στο Φίλτρο Μάζας Πρωτογενούς Δέσμης / Primary Beam Mass Filter) ή ενσωματώνοντας μία συσκευή μέτρησης στο μαγνητικό πεδίο, η οποία παρέχει υποβοηθητικές πληροφορίες σχετικές με τα ηλεκτρονικά, έτσι ώστε να πραγματοποιείται ο έλεγχος με το βέλτιστο τρόπο. Συνήθως χρησιμοποιούνται δύο διαφορετικές συσκευές ελέγχου του μαγνητικού πεδίου: ο ανιχνευτής Hall (Hall-probe) και το φασματόμετρο πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (Nuclear Magnetic Resonance spectrometer / NMR).

A. Ανιχνευτής Hall

Όταν λαμβάνει χώρα ροή ηλεκτρικού ρεύματος μέσα από έναν αγωγό σε ένα μαγνητικό πεδίο, το μαγνητικό πεδίο ασκεί δύναμη στα κινούμενα ηλεκτρόνια, τα οποία τείνει να σπρώξει στη μία πλευρά του αγωγού. Αυτή η αύξηση φορτίου παράγει μία τάση ανάμεσα στις δύο πλευρές, οι οποίες μπορούν να μετρηθούν και να χρησιμοποιηθούν για να προσδώσουν ανάδραση στα ηλεκτρονικά που ελέγχουν το μαγνητικό πεδίο. Η εμφάνιση αυτής της εγκάρσιας τάσης ονομάζεται *φαινόμενο Hall*, προς τιμήν του E. H. Hall που το ανακάλυψε το 1879. Το βασικό μειονέκτημα αυτής της μεθόδου ελέγχου του μαγνητικού πεδίου είναι η μεγάλη ευαισθησία της στις συνθήκες θερμοκρασίας περιβάλλοντος.



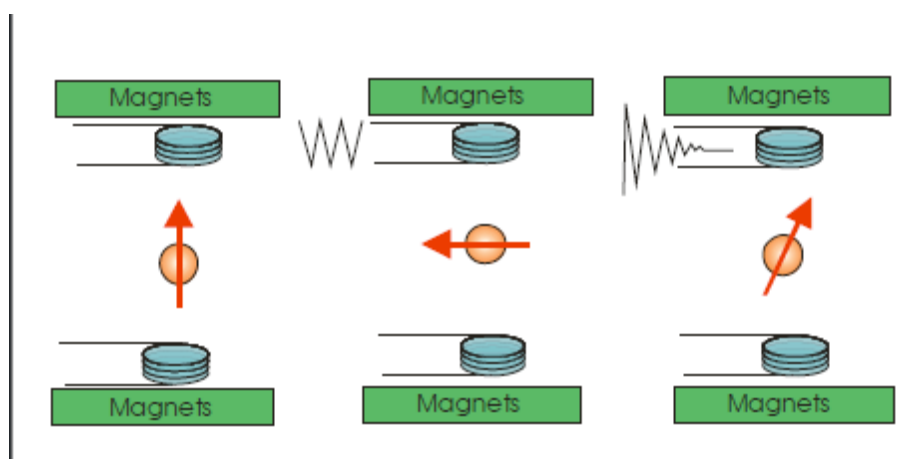
Εικόνα 56: Ανιχνευτής Hall.

B. Ανιχνευτής Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR).

Η θεωρητική βάση για τον Πυρηνικό Μαγνητικό Συντονισμό (NMR) προτάθηκε από τον Pauli το 1924, ο οποίος πρότεινε τις έννοιες των ιδιοτήτων ιδιοπεριστροφής (spin) και μαγνητικών ροπών σε ορισμένους ατομικούς πυρήνες. Όμως, μόλις το 1946 οι Stanford και Purcell έδειξαν ότι ορισμένοι πυρήνες απορροφούν ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, σε συχνότητες ραδιοκυμάτων (της τάξης των kHz ή MHz), όταν τοποθετούνται μέσα σε ένα ισχυρό μαγνητικό πεδίο. Η απορρόφηση και η συνακόλουθη χαλάρωση των πυρήνων στη συχνότητα ραδιοκυμάτων αποτελεί τη βάση για την επινόηση και λειτουργία του ανιχνευτή NMR.

Προκειμένου να λάβουμε υπόψη τις ιδιότητες ορισμένων πυρήνων, είναι σημαντικό να θεωρήσουμε ότι περιστρέφονται γύρω από έναν άξονα. Οι πυρήνες έχουν κάποιο φορτίο και, καθώς ο κάθε πυρήνας περιστρέφεται γύρω από τον εαυτό του (spin), προκαλεί μαγνητικό πεδίο. Από τη στιγμή που δεν υπάρχει εξωτερικό μαγνητικό πεδίο, εμφανίζεται ισορροπία ανάμεσα στις μαγνητικές κβαντικές καταστάσεις των πυρήνων. Όταν ο πυρήνας βρίσκεται μέσα σε ένα μαγνητικό πεδίο, κατευθύνεται σε κατάσταση χαμηλότερης ενέργειας. Εάν, στη συνέχεια, το δείγμα υπόκειται σε ένα επιπλέον ηλεκτρομαγνητικό σήμα ραδιοσυχνότητας, κάθε μικρός πυρηνικός μαγνήτης απορροφά ενέργεια και μεταπίπτει σε άλλη ενεργειακή κατάσταση. Η συχνότητα

του εφαρμοζόμενου σήματος που απαιτείται για την πραγματοποίηση της παραπάνω διαδικασίας εξαρτάται από την ισχύ του εξωτερικού πεδίου. Μπορεί να δειχθεί ότι ο λόγος των πυρήνων χαμηλής ενέργειας προς τους πυρήνες υψηλής ενέργειας παρουσιάζει γραμμική εξάρτηση από την ισχύ του μαγνητικού πεδίου. Κατά συνέπεια, εάν απενεργοποιήσουμε τη ραδιοσυχνότητα, το σύστημα θα επιστρέψει στην αρχική κατάσταση προσανατολισμού, εκπέμποντας μια ηλεκτρομαγνητική ραδιοσυχνότητα που μπορεί να μετρηθεί και εξαρτάται από το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο.



Εικόνα 57: Αρχή λειτουργίας του NMR. Από αριστερά προς τα δεξιά: (α) Οι μαγνήτες προσανατολίζουν τους πυρήνες. Τα πηνία δε δέχονται την επίδραση κάποιου μαγνητικού πεδίου. (β) Ένα σήμα υψηλής συχνότητας στρέφει τους πυρήνες. (γ) Οι πυρήνες χαλαρώνουν, εκπέμποντας σήμα υψηλής συχνότητας πίσω στα πηνία.

5.5.3.14 Πλεονεκτήματα της μεθόδου SIMS

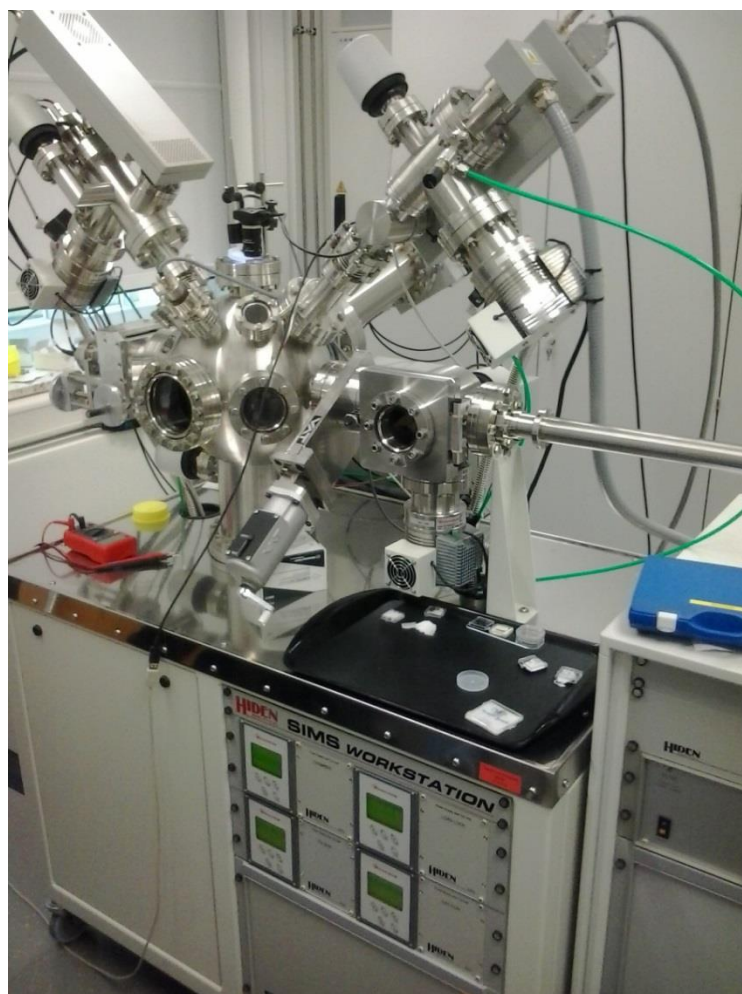
Κατά τα τελευταία 50 χρόνια, τα όργανα SIMS εξελίχθηκαν σε μερικά από τα πιο εξεζητημένα φασματομέτρα μάζας. Η μέθοδος SIMS παρέχει τα παρακάτω πλεονεκτήματα:

- Δυνατότητα ανίχνευσης χημικών στοιχείων από το υδρογόνο (H) έως το ουράνιο (U). Τα περισσότερα στοιχεία μπορούν να ανιχνευτούν σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις, έως 1ppm ή 1ppb.
- Διάκριση διαφορετικών ισοτόπων και δυνατότητα μέτρησης ισοτοπικών λόγων, συνήθως με ακρίβεια 0.5% ή 0.05%.
- Ταχεία χαρτογράφηση στοιχείων και μορίων που υπάρχουν στην επιφάνεια (< 1min για κάθε στοιχείο)
- Αντιμετώπιση φόρτισης με τη βοήθεια δεσμών ατόμων ή ηλεκτρονίων.

- Δυνατότητα χρήσης και με ευαισθητα υλικά.
- Ποσοτικά αποτελέσματα με ακρίβεια καλύτερη του 10%, ακόμα και για συστήματα σε αραιή διάλυση.
- Δυνατότητα λήψης ιοντικών απεικονίσεων σε δύο διαστάσεις. Ένα δευτερογενές ιόν απομακρύνεται από την επιφάνεια σε ένα σημείο που βρίσκεται κοντά στην κανονική τους θέση. Κάτι τέτοιο επιτρέπει την τοπική ανάλυση σε συγκεκριμένη περιοχή του δείγματος και αποτελεί το θεμέλιο λίθο της απεικόνισης ιόντων.
- Μπορούμε να λάβουμε τρισδιάστατες ιοντικές απεικονίσεις με σάρωση της πρωτογενούς δέσμης και ανίχνευση του σήματος του ιόντος (των ιόντων) καθώς αποσαθρώνεται σταδιακά το δείγμα.
- Μικρή ή μηδενική απαίτηση για προετοιμασία του δείγματος.

5.5.3.15 Μειονεκτήματα της μεθόδου SIMS

- Είναι μία *καταστροφική* μέθοδος, δηλαδή προσβάλλει το δείγμα κατά την εφαρμογή της.
- Το υλικό που βάλλεται από την επιφάνεια του δείγματος αποτελείται όχι μόνο από μονοατομικά ιόντα αλλά και από μοριακά είδη που μπορούν, σε ορισμένες θέσεις, να δεσπόζουν στο φάσμα της μάζας, κάνοντας έτσι αδύνατη την ανάλυση ορισμένων στοιχείων.
- Η διαδικασία sputtering δεν περιλαμβάνει κάποιο ποσοτικό μοντέλο που μπορεί να προβλέψει με ακρίβεια τη διαδικασία δευτερογενούς ιονισμού. Προκειμένου να λάβουμε ποσοτικές πληροφορίες, θα πρέπει να χρησιμοποιηθεί ένα κατάλληλο πρότυπο, καθώς επίσης και να εφαρμοστούν ορισμένες εμπειρικές διορθώσεις.
- Η ευαισθησία ενός στοιχείου εξαρτάται έντονα από τη σύνθεση της μήτρας και τον τύπο της πρωτογενούς δέσμης που χρησιμοποιείται. Επομένως, τα πρότυπα θα πρέπει να βρίσκονται κοντά στη σύνθεση του αγνώστου υλικού. Κάτι τέτοιο ισχύει ειδικά για την ισοτοπική ανάλυση.
- Τα δείγματα θα πρέπει να είναι συμβατά με συνθήκες υπερ-υψηλού κενού (Ultra High Vacuum, UHV), στις οποίες λαμβάνει χώρα πολλές φορές η μέθοδος SIMS.



Εικόνα 58: Φασματόμετρο SIMS στο ινστιτούτο EFZG, Goslar, Γερμανία

5.5.3.16 Cameca IMS 7f

Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε στην Γαλλία ήταν το *IMS 7f N* της εταιρίας *Cameca*. Πρόκειται για ένα φασματόμετρο μάζας δευτερογενών ιόντων με μαγνητικό τομέα διπλής εστίασης που συνδυάζει υψηλή ευαισθησία, υψηλή ανάλυση και πολύ καλά όρια ανίχνευσης στοιχείων – ιχνηθετών. Είναι ικανό να δημιουργήσει κρατήσεις με σαφώς καθορισμένα όρια και επηρεάζεται ελάχιστα από παρεμβαλλόμενα σωματίδια. Ως πηγή ιόντων χρησιμοποιεί O_2^+ και Cs^+ που επιτυγχάνουν υψηλούς ρυθμούς διάβρωσης της επιφάνειας του δείγματος. Διαθέτει ιοντικό μικροσκόπιο και χάρη στα οπτικά του συστήματα είναι σε θέση να καταγράψει μεγεθυμένες εικόνες των δειγμάτων όπως αυτές που φαίνονται στην Εικόνα 60.

Διαθέτει ηλεκτρονιοβόλο (electron gun) ούτως ώστε να εξουδετερώνει τα φορτία που σχηματίζονται σε ισχυρά μονωτικά δείγματα όπως το YSi και που θα δυσκόλευαν την μέτρηση.

Στην δική μας περίπτωση χρησιμοποιήσαμε δέσμη ιόντων καισίου (Cs^+) 25nA με ενέργεια πρόσκρουσης 15000 eV, ενώ όσον αφορά στα δευτερογενή ιόντα, επιλέχθηκε αρνητική πολικότητα και ενέργεια 5000 V. Το μέγεθος των κρατήρων ήταν $125\mu\text{m} \times 125\mu\text{m}$ και η αναλυόμενη περιοχή ήταν $33\mu\text{m}^2$. Παρά το γεγονός ότι τα δείγματα επικαλύφθηκαν με υμένιο χρυσού χρησιμοποιήθηκε επίσης και το ηλεκτρονιοβόλο για την εξουδετέρωση των φορτίων στην επιφάνεια των δειγμάτων.

5.5.4 Μέτρηση βάθους κρατήρων με προφιλόμετρο

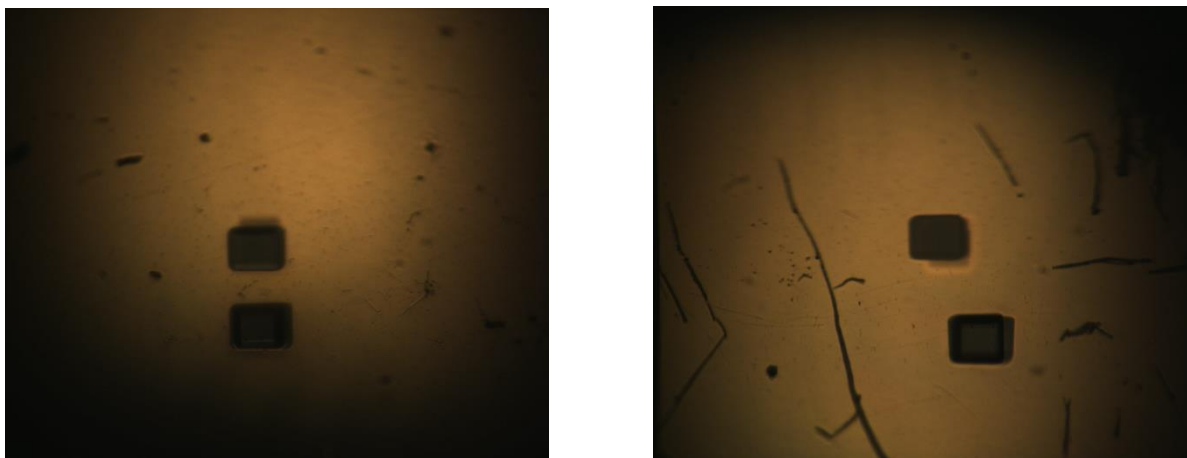
Μετά την μέθοδο SIMS, είναι απαραίτητη η μέτρηση του βάθους του κρατήρα για να δημιουργηθεί και να αποτυπωθεί το προφίλ βάθους διεΐσδυσης του ιχνηθέτη. Αυτό γίνεται με αναλογικό προφιλόμετρο ακίδας.



Εικόνα 59: Προφιλόμετρο της εταιρίας Tencor στο ινστιτούτο Μεταλλουργίας του Πολυτεχνείου του Clausthal και ο ηλεκτρονικός υπολογιστής με τον οποίο γίνεται ο χειρισμός του.

Το δείγμα τοποθετείται στον κατάλληλο δειγματοφορέα όπως φαίνεται στην Εικόνα 61 και εισάγεται στο όργανο. Το προφιλόμετρο είναι εφοδιασμένο με κάμερα η οποία μας επιτρέπει να δούμε με μεγάλη λεπτομέρεια στην επιφάνειά του. Μεταφέρουμε

την ακίδα πάνω από τον κρατήρα και επιλέγουμε την περιοχή που θέλουμε να σαρώσουμε (Εικόνα 62).

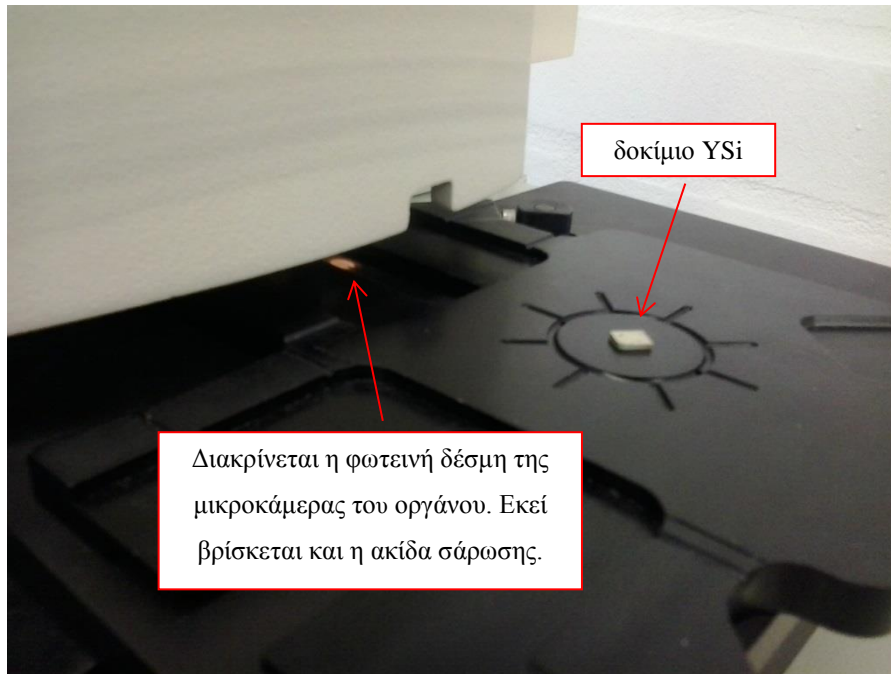


Εικόνα 60: Χαρακτηριστικές φωτογραφίες των δειγμάτων όπου φαίνονται οι κρατήρες που αποτυπώνονται στην επιφάνειά τους από την δέσμη ιόντων Cs^+ της SIMS. Τα υπόλοιπα σημάδια που διακρίνονται είναι μικροφθορές του επιφανειακού στρώματος χρυσού που προκλήθηκαν κατά την εισαγωγή και εξαγωγή των δειγμάτων στον δειγματοφορέα και κατά τον χειρισμό τους γενικά

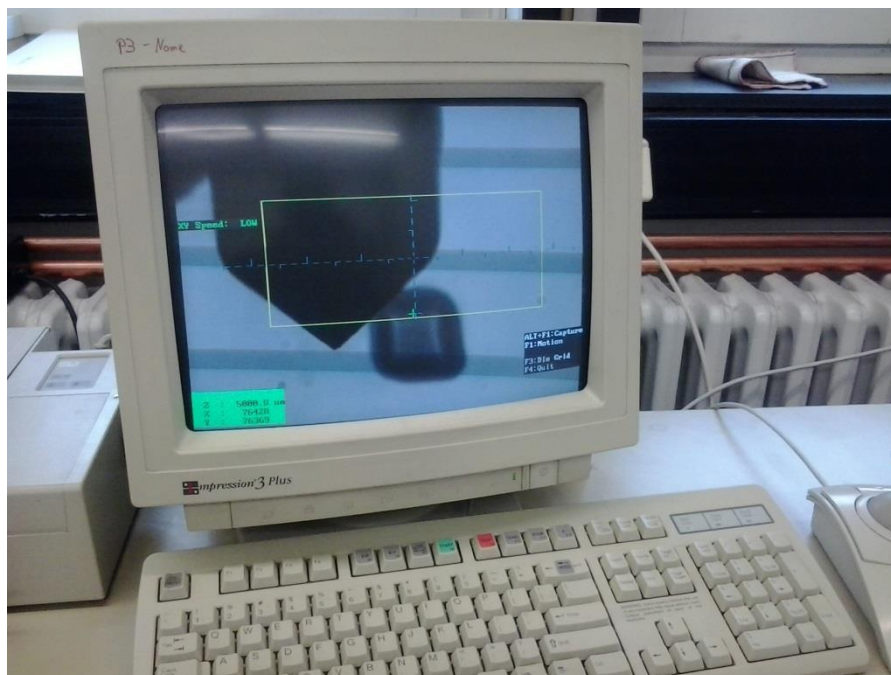
Ο χρόνος της σάρωσης καθώς και πολλές άλλες παράμετροι της μέτρησης μπορούν να επιλεγούν από το λογισμικό του οργάνου, από τις έτοιμες παραμετροποιημένες μεθόδους ή από μία νέα μέθοδο που θα οριστεί από τον χρήστη ακριβώς όπως το επιθυμεί. Μετά την μέτρηση, το προφίλ του κρατήρα εμφανίζεται στην οθόνη του υπολογιστή και εκεί μας δίνεται η δυνατότητα ρυθμίσεων, ούτως ώστε αυτό να εμφανίζεται όσο το δυνατόν καλύτερα. Αν για παράδειγμα η επιφάνεια του δείγματος ή ο ίδιος ο δειγματοφορέας παρουσιάζουν μία κλίση, τότε αντίστοιχα θα εμφανίζεται και το προφίλ του κρατήρα και αυτό μπορεί να διορθωθεί ορίζοντας μία νέα γραμμή βάσης.

Η σάρωση γίνεται κατά κανόνα στο κέντρο του κρατήρα, αν υποθέσουμε ότι αυτός είναι τετραγωνισμένος και ομοιόμορφος, ενώ συνήθως πραγματοποιούνται δύο ή περισσότερες σαρώσεις κάθετες μεταξύ τους. Μέσα από το λογισμικό του οργάνου βρίσκουμε το βάθος του κρατήρα και το τελικό αποτέλεσμα είναι συνήθως ο μέσος όρος μερικών διαδοχικών σαρώσεων. Γενικά κάποιες δοκιμαστικές σαρώσεις σε διά-

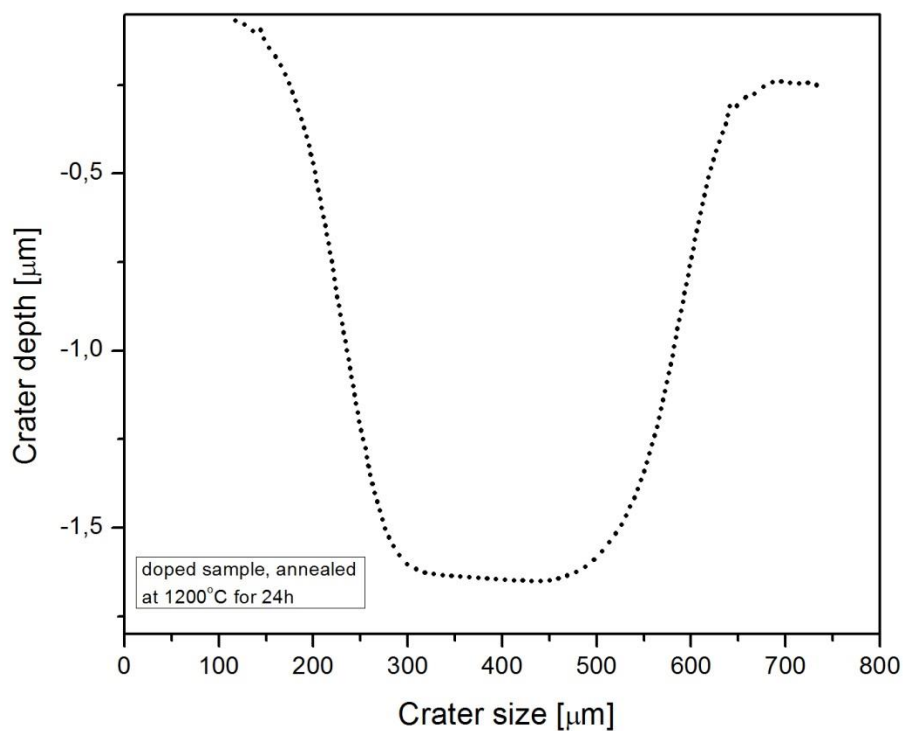
φορα σημεία του κρατήρα μπορούν να μας δείξουν πιο είναι το καταλληλότερο για να ληφθεί μέτρηση.



Εικόνα 61: Ο δειγματοφορέας του προφίλομέτρου με το δείγμα τοποθετημένο στην κατάλληλη θέση



Εικόνα 62: Η οθόνη χειρισμού του προφίλομέτρου όπου αποτυπώνεται χαρακτηριστικό στιγμιότυπο με την ακίδα του οργάνου έτοιμη να σαρώσει τον κρατήρα όπως φαίνονται από την μικροκάμερα.



Εικόνα 63: Τυπική μέτρηση βάθους κρατήρα με προφιλόμετρο ακίδας, που ελήφθη στο Ινστιτούτο Μεταλλουργίας, στο Πολυτεχνείο του Clausthal.

Ένας τυπικός κρατήρας, δίνει μετά την μέτρησή του με προφιλόμετρο, μια αποτύπωση όπως αυτή στην Εικόνα 63. Ένα σχεδόν ορθογώνιο προφίλ, με πλευρές που είναι κατά το δυνατόν κάθετες ως προς το επίπεδο, αποτελεί ένδειξη ενός καλού κρατήρα. Αυτό σημαίνει πως η δέσμη του φασματομέτρου SIMS είναι σωστά εστιασμένη και διαβρώνει την επιφάνεια του δοκιμίου ομοιόμορφα.

5.6 Παρουσίαση και επεξεργασία αποτελεσμάτων

Αν θεωρήσουμε ότι ο ρυθμός ιοντοβολής και διάβρωσης της επιφάνειας του δοκιμίου (sputtering) είναι σταθερός κατά την διάρκεια της μέτρησης SIMS, τότε τα δεδομένα για την χρονική εξέλιξη του πειράματος από την SIMS μπορούν να μετατραπούν σε δεδομένα που αφορούν το βάθος διείσδυσης της δέσμης. Αυτό μπορεί να γίνει με μία απλή μαθηματική πράξη, υπολογίζοντας πόσο βαθιά διεισδύει η δέσμη στην μονάδα του χρόνου. Στις δικές μας πειραματικές συνθήκες, τα προφίλ διάχυσης που ελήφθησαν (οι κρατήσεις που σχηματίστηκαν κατά την μέτρηση με την μέθοδο SIMS) ήταν βάθους 1 - 6 μm . Τα βάθη κρατήρων που μετρήθηκαν δίνονται στον Πιν. 3.

Πιν. 3: Βάθη κρατήρων SIMS [μm]

	Θερμοκρασία ανόπτησης [$^{\circ}\text{C}$]			
	1000	1100	1200	1300
Y_2SiO_5 doped	1,703	4,353	3,077	5,983
Y_2SiO_5 undoped	-	2,515	4,920	3,675

Μετά την λήξη του πειράματος τα δεδομένα εξάγονται ως αρχεία κειμένου. Η επεξεργασία τους γίνεται μέσω του προγράμματος “Origin 8”. Γίνεται εισαγωγή των δεδομένων στο Origin και η όποια επεξεργασία και οι αντίστοιχες μαθηματικές πράξεις γίνονται μέσω του προγράμματος. Όπως προαναφέρθηκε, ο χρόνος (s) μετατρέπεται σε βάθος διείσδυσης (cm) με τη βοήθεια των μετρήσεων από το προφιλόμετρο σχετικά με το βάθος των κρατήρων.

Οι βασικές κινητικές παράμετροι που εξάγονται από τα συγκεκριμένα πειράματα, είναι ο επιφανειακός συντελεστής ανταλλαγής k^* και ο συντελεστής διάχυσης D^* . Αυτές οι δύο παράμετροι περιγράφουν την κινητική της μεταφοράς του οξυγόνου - ιχνηθέτη στην επιφάνεια του δείγματος που είναι εκτεθειμένη στην ατμόσφαιρα (k^*) και της μεταφοράς του οξυγόνου – ιχνηθέτη μέσα στον κύριο όγκο του υλικού (D^*) [73]. Έτσι η αξιολόγηση των προφίλ βάθους που ελήφθησαν με την μέθοδο SIMS γίνονται με προσαρμογή (fitting) των δεδομένων με την Εξίσωση 17. Η συγκεκριμένη

εξίσωση έχει περαστεί ως συνάρτηση στο Origin και χρησιμοποιείται η διαδικασία non linear curve fitting του λογισμικού για να γίνει η προσαρμογή.

Εξίσωση 17

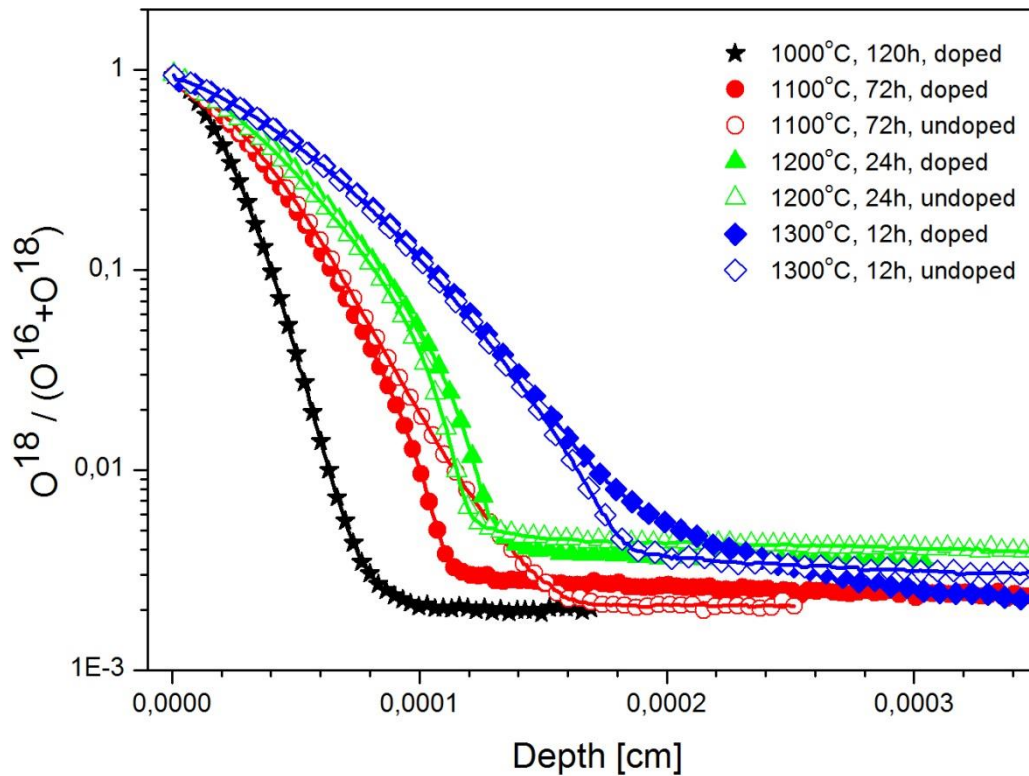
$$\frac{c(x,t) - c(t=0)}{c(t=\infty) - c(t=0)} = \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D^*t}}\right) - \exp\left(\frac{k^*x}{D^*} - \frac{k^{*2}t}{D^*}\right) \times \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D^*t}} + \frac{k^*}{D^*}\sqrt{D^*t}\right)$$

Για να γίνει η προσαρμογή των δεδομένων από το λογισμικό, πρέπει να οριστούν αρχικές συνθήκες για την εξίσωση. Αν αυτό δεν γίνει σωστά, η διαδικασία δεν θα επιστρέψει κάποιο αποτέλεσμα. Αυτή η εξίσωση δίνει τη συγκέντρωση του ιχνηθέτη μέσα στον όγκο του δοκιμίου, συναρτήσει του βάθους. Για την χρονική στιγμή $t = 0$ θεωρούμε ότι η συγκέντρωση είναι $C(C_s) = 1$, δηλαδή η σχετική αναλογία του ^{18}O στην επιφάνεια του δείγματος. Αυτό διότι κατά την έναρξη του πειράματος μέσα στον θάλαμο διάχυσης αυτό είναι το μόνο ισότοπο που υπάρχει. Παρόλα αυτά μπορούμε για μεγαλύτερη ακρίβεια, αντί του 1 να θέσουμε ως αρχική τιμή αυτή στην οποία συναντά τον άξονα των y η καμπύλη διάχυσης. Για χρόνο $t = \infty$ θέτουμε $C(C_0) = 0.002$ που είναι η φυσική ισοτοπική αναλογία του ^{18}O . Εδώ και πάλι μπορούμε να θεωρήσουμε ως τελική τιμή, αυτήν στην οποία σταθεροποιείται η καμπύλη διάχυσης για το εκάστοτε πείραμα (πλατό στο τέλος του πειράματος). Αντικαθιστούμε επίσης όπου t τον χρόνο (σε s) που διήρκησε το πείραμα διάχυσης. Αυτές οι τιμές της εξίσωσης λαμβάνονται ως σταθερές.

Έπειτα θέτουμε αρχικές τιμές για το k και D^* , με τάξεις μεγέθους παραπλήσιες με τις αναμενόμενες. Τα k και D^* είναι μεταβλητές, έτσι το πρόγραμμα θα κάνει την προσαρμογή και στο τέλος θα μας δώσει τις πραγματικές τιμές τους που προκύπτουν από τα πειραματικά δεδομένα. Όσο πιο κοντά είναι οι αρχικές τιμές που θα δώσει ο χρήστης σε αυτές που θα προκύψουν υπολογιστικά, τόσο λιγότερες επαναλήψεις θα χρειαστεί να κάνει το Origin και τόσο συντομότερα θα εξαχθούν τα αποτελέσματα. Εκτός αυτού, το τελικό αποτέλεσμα δεν επηρεάζεται με κάποιον τρόπο.

Τα πειραματικά σημεία για το προφίλ βάθους καθώς και οι καμπύλες διάχυσης που προέκυψαν με την διαδικασία που περιγράφηκε πιο πάνω, καταγράφονται στο Διάγραμμα 1.

Οι τιμές του επιφανειακού συντελεστή ανταλλαγής και του συντελεστή διάχυσης που εξήχθησαν με τους μαθηματικούς υπολογισμούς, δίνονται στον Πιν. 4.



Διάγραμμα 1: Προφίλ βάθους που δείχνουν την διείσδυση του ιχνηθέτη (^{18}O) στα δείγματα Y_2SiO_5 και εξήχθησαν έπειτα από προσαρμογή των δεδομένων της μεθόδου SIMS στην Εξίσωση 17

Σε αυτό το διάγραμμα έχουν τοποθετηθεί οι καμπύλες όλων των δειγμάτων, στα οποία έγινε ανόπτηση σε θερμοκρασίες 1000 °C, 1100 °C, 1200 °C, 1300 °C, τόσο των ντοπαρισμένων με Pr^{3+} , όσο και των μη ντοπαρισμένων. Λείπει μόνο το μη ντοπαρισμένο δοκίμιο στο οποίο έγινε ανόπτηση στους 1000 °C, το οποίο δεν μετρήθηκε λόγω τεχνικών προβλημάτων. Στο διάγραμμα, τα «γεμάτα» σημεία αφορούν στα ντοπαρισμένα δοκίμια και τα κενά στα μη ντοπαρισμένα, ούτως ώστε να διακρίνονται ευκολότερα.

Πιν. 4: Τιμές συντελεστή επιφανειακής ανταλλαγής και συντελεστή διάχυσης για το ¹⁸O.

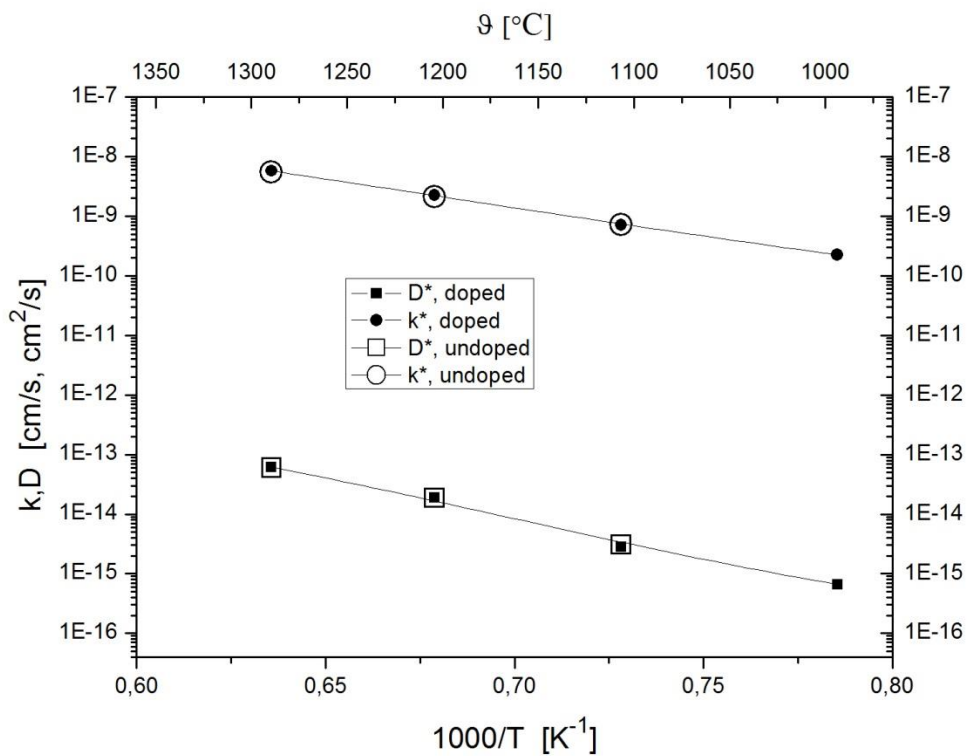
T [°C]	D* _{doped} [cm ² /s]	D* _{undoped} [cm ² /s]	k* _{doped} [cm/s]	k* _{undoped} [cm/s]
1000	(5.85 ± 0.02) x 10 ⁻¹⁶	-	(1.85 ± 0.01) x 10 ⁻¹⁰	-
1100	(2.84 ± 0.01) x 10 ⁻¹⁵	(3.09 ± 0.02) x 10 ⁻¹⁵	(7.07 ± 0.01) x 10 ⁻¹⁰	(7.13 ± 0.01) x 10 ⁻¹⁰
1200	(1.900 ± 0.004) x 10 ⁻¹⁴	(1.856 ± 0.005) x 10 ⁻¹⁴	(2.249 ± 0.003) x 10 ⁻⁹	(2.116 ± 0.004) x 10 ⁻⁹
1300	(6.09 ± 0.02) x 10 ⁻¹⁴	(6.00 ± 0.01) x 10 ⁻¹⁴	(5.75 ± 0.01) x 10 ⁻⁹	(5.442 ± 0.009) x 10 ⁻⁹

Οι τιμές του συντελεστή επιφανειακής ανταλλαγής και του συντελεστή διάχυσης, δίνονται αυτόματα από το πρόγραμμα μετά την λήξη της διαδικασίας του fitting. Με αυτές τις τιμές και με την εξίσωση Arrhenius (Εξίσωση 18) υπολογίζονται οι ενέργειες ενεργοποίησης για τους αντίστοιχους συντελεστές και σχεδιάζονται διαγράμματα Arrhenius.

Εξίσωση 18

$$D^* = D_o e^{-E_a/RT} \Leftrightarrow \ln(D^*) = \ln(D_o) - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right)$$

Υπενθυμίζεται ότι όπως έχει ήδη αναφερθεί στο τμήμα 4.4.3, το D_o είναι μια θερμοκρασιακά ανεξάρτητη σταθερά (m²/s), R είναι η παγκόσμια σταθερά των αερίων (8.314 J/molK, 1.987cal/molK, 8.62x10⁻⁵ eV/atomK), T η απόλυτη θερμοκρασία (K) και E_a είναι η ενέργεια ενεργοποίησης της διάχυσης (J/mol, cal/mol ή eV), η οποία αντιπροσωπεύει την απαιτούμενη ενέργεια για την έναρξη διαχυτικών κινήσεων σε ένα γραμμομόριο ατόμων. Μεγαλύτερη τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης, συνεπάγεται μία μικρότερη τιμή του συντελεστή διάχυσης, δηλαδή δυσκολότερη διάχυση.



Διάγραμμα 2: Διαγράμματα Arrhenius των D^* και k^* συναρτήσει του $1000/T$

Στο Διάγραμμα 2 δίνονται τα D^* και k^* συναρτήσει της αντίστροφης θερμοκρασίας. Η κλίση των ευθειών σε συνδυασμό με τα όσα έχουν ειπωθεί για την συνάρτηση Arrhenius, μας δίνει την ενέργεια ενεργοποίησης E_a . Οι ενέργειες ενεργοποίησης τόσο για την επιφανειακή ανταλλαγή, όσο και για την έναρξη διαχυτικών κινήσεων μέσα στον όγκο του Y_2SiO_5 δίνονται στον Πιν. 5.

Πιν. 5: Ενέργειες ενεργοποίησης

	Y_2SiO_5 doped	Y_2SiO_5 undoped
$E_a(k^*)$ [eV]	1.88	1.89
$E_a(D^*)$ [eV]	2.67	2.77

Τα παραπάνω δεδομένα προέκυψαν από τις μετρήσεις με την μέθοδο SIMS στο εργαστήριο GEMaC στο Université de Versailles-Saint Quentin, στην Γαλλία. Αντίστοιχα δεδομένα ελήφθησαν κατά την ανάλυση SIMS και στο Energie Forschungszentrum Niedersachsen, τα οποία επισυνάπτονται στο Παράρτημα Α. Λόγω ιδιαιτεροτήτων και τεχνικών δυσκολιών που αντιμετωπίστηκαν με το όργανο στο EFZN, τα ληφθέντα δεδομένα δεν κρίθηκαν αξιόπιστα για την εξαγωγή συμπερασμάτων και έτσι προτιμήθηκαν τα πρώτα για την μαθηματική ανάλυση. Παρόλα αυτά, αξίζει να σημειωθεί ότι μία προσπάθεια προσαρμογής των πειραματικών σημείων από την SIMS του EFZN έδωσε τιμές για τα D^* και k^* αντίστοιχης τάξης μεγέθους με αυτές του GEMaC.

5.7 Σχολιασμός αποτελεσμάτων - συμπεράσματα

Όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 1, όλα τα προφίλ φτάνουν σε μια σχετική αναλογία ^{18}O περίπου 0.002 που είναι και η φυσική ισοτοπική αναλογία του ^{18}O . Αυτό αποτελεί και την ένδειξη ότι η μέτρηση μπορεί να ολοκληρωθεί και ότι έχει ληφθεί ολόκληρο το προφίλ βάθους διείδυσης του ιχνηθέτη. Επίσης φαίνεται ότι όλες οι καμπύλες ξεκινούν περίπου στο 0.9 ή λίγο ψηλότερα, πράγμα που σημαίνει επιφανειακή συγκέντρωση ιχνηθέτη 90% και πάνω. Αυτές οι τιμές, που είναι πολύ κοντά στην συγκέντρωση του αερίου του ιχνηθέτη που χρησιμοποιήθηκε, δείχνουν έναν επαρκή ρυθμό της επιφανειακής αντίδρασης ανταλλαγής του οξυγόνου. Συνεπώς, όσον αφορά αυτό το υλικό, η κυρίαρχη κινητική παράμετρος είναι η διάχυση στο εσωτερικό

του υλικού. Αυτό φαίνεται και αριθμητικά από την σχετικά μικρή ενέργεια ενεργοποίησης της επιφανειακής αντίδρασης (Πιν. 5: $E_a(k^*)$), αλλά και από τους σαφώς μεγαλύτερους συντελεστές επιφανειακής αντίδρασης ανταλλαγής (k^*) σε σχέση με τους συντελεστές διάχυσης (D^*), κατά περίπου 5 τάξεις μεγέθους (Πιν. 4, Διάγραμμα 2).

Ανάμεσα στα ντοπαρισμένα και στα μη ντοπαρισμένα δείγματα δεν παρατηρείται κάποια μεταβολή στην διάχυση. Αυτό είναι αναμενόμενο, μιας και τα ιόντα ντοπαρίσματος έχουν το ίδιο φορτίο (+3) όπως τα ιόντα Y που υποκαθιστούν, αλλά και παραπλήσιο μέγεθος. Η ατομική ακτίνα του Y είναι 1.62 Å (Angström) και του Pr 1.65 Å. Δηλαδή αντικαθιστώντας το Y^{3+} με Pr^{3+} στο κρυσταλλικό πλέγμα δεν επηρεάζεται η διάχυση του οξυγόνου, διότι δεν αλλάζει το μέγεθος του κατιόντος και επιπλέον με το ντοπάρισμα δεν αλλάζει το είδος των κενών που υπάρχουν στο κρυσταλλικό πλέγμα του Y_2SiO_5 .

Οι ενέργειες ενεργοποίησης μεταξύ ντοπαρισμένου και αντοπαρίστου YSi για την διάχυση μέσα στον κύριο όγκο του υλικού είναι πολύ κοντινές και αυτό αποτελεί μια επιπλέον ένδειξη ότι δεν υπάρχει ουσιαστικά μεταβολή στον μηχανισμό διάχυσης που να οφείλεται στο ντοπάρισμα. Οι ενέργειες ενεργοποίησης για τον επιφανειακό συντελεστή είναι πρακτικά οι ίδιες, μιας και το ντοπάρισμα δεν επηρεάζει σε τίποτα την δυνατότητα της επιφάνειας του υλικού για ανταλλαγή οξυγόνου με την ατμόσφαιρα (βλ. Πιν. 5).

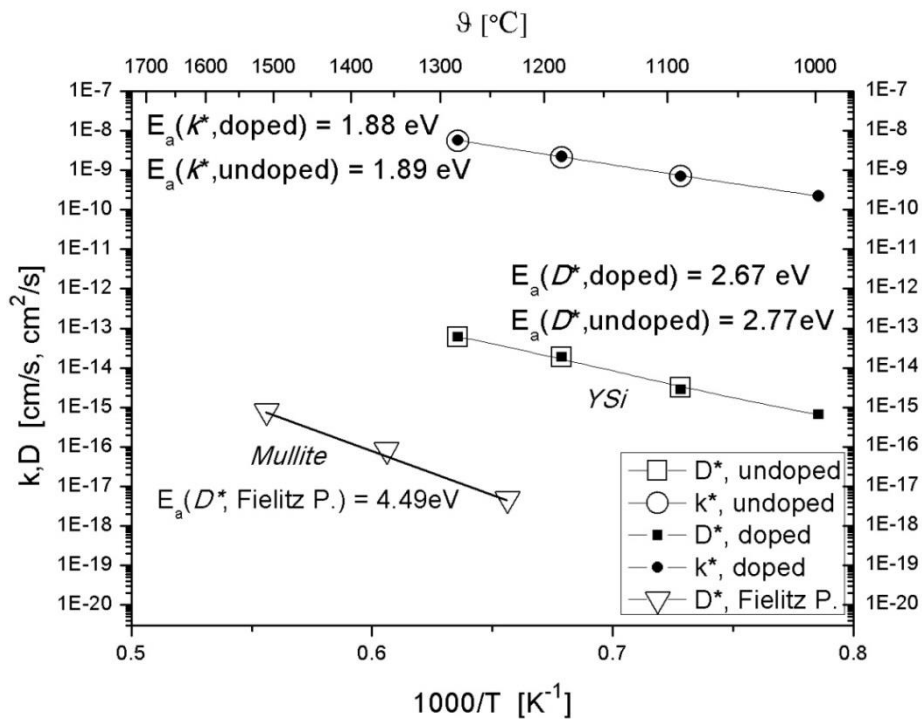
Η διάχυση όπως έχει ήδη αναφερθεί είναι μια θερμοκρασιακά εξαρτώμενη διαδικασία. Με την αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει η κινητικότητα των ατόμων και αναμένεται αύξηση του βάθους διείσδυσης. Μία τέτοια τάση διακρίνεται στο Διάγραμμα 1. Δεν πρέπει όμως να ξεχνάμε ότι η διάχυση είναι επίσης χρονικά εξαρτώμενη. Αυτό δικαιολογεί το γιατί κάποια προφίλ φτάνουν τελικά σε μεγαλύτερα βάθη, ακόμα κι αν έχουν ληφθεί σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, ο μουλίτης αποτελεί μία εξαιρετική επιλογή υλικού όσον αφορά τις επικαλύψεις προστασίας από την οξείδωση. Γι' αυτό κρίνεται σκόπιμο να γίνει μία σύγκριση των δεδομένων που προέκυψαν από αυτή την εργασία με παλαιότερα που αφορούν την διάχυση οξυγόνου σε μουλίτη. Ο Fielitz με τους συνεργάτες του σε προηγούμενη μελέτη [35] υπολόγισε έπειτα από αντίστοιχα πειράματα τους συντελεστές διάχυσης οξυγόνου σε μονοκρυστάλλους μουλίτη, σε ένα εύρος θερμοκρασιών, καταλήγοντας στα αποτελέσματα που φαίνονται στον Πιν. 6.

Πιν. 6: Δεδομένα διάχυσης οξυγόνου σε μουλίτη (Fielitz et al. [35])

Annealing temperature, T (°C)	Orientation parallel to	Annealing time, t (s)	$2(Dt)^{1/2}$ (μm)	D (m^2/s)
1525	[010]	6000	0.48 ± 0.05	$(9.8 \pm 1.9) \times 10^{-18}$
1525	[001]	6000	0.44 ± 0.05	$(8.0 \pm 1.6) \times 10^{-18}$
1377	[001]	63300	0.45 ± 0.05	$(8.2 \pm 1.6) \times 10^{-19}$
1251	[010]	811200	0.40 ± 0.04	$(5.0 \pm 1.0) \times 10^{-20}$
1251	[001]	811200	0.39 ± 0.04	$(4.7 \pm 0.9) \times 10^{-20}$

Συγκρίνοντας τα δεδομένα του Fielitz με αυτά που προέκυψαν για το Y_2SiO_5 βλέπουμε ότι ο συντελεστής διάχυσης του οξυγόνου στον μουλίτη είναι κατά μερικές τάξεις μεγέθους μικρότερος απ' ότι στο πυριτικό ύττριο, ενώ αξίζει να σημειωθεί ότι ο μουλίτης εξακολουθεί να έχει μικρότερους συντελεστές διάχυσης ακόμα και σε υψηλότερες θερμοκρασίες από αυτές που επιλέξαμε για τα πειράματα διάχυσης στο πυριτικό ύττριο. Στο Διάγραμμα 3 έχουν καταγραφεί όλα τα παραπάνω δεδομένα, τόσο αυτά του μουλίτη όσο και αυτά για το Y_2SiO_5 , ώστε να καταστεί ευκολότερη η σύγκριση. Επίσης έχει υπολογιστεί και η ενέργεια ενεργοποίησης για τον μουλίτη με βάση τα δεδομένα του Fielitz, η οποία είναι σημαντικά μεγαλύτερη.



Διάγραμμα 3: Διάγραμμα Arrhenius των D^* και k^* με δεδομένα του Fielitz για σύγκριση.

Ο Liu στην πρόσφατη εργασία του [37], έπειτα από θεωρητικούς υπολογισμούς είχε προβλέψει μία ανισοτροπική συμπεριφορά όσον αφορά στην διάχυση του οξυγόνου στο Y_2SiO_5 . Επίσης σε προηγούμενη εργασία [51], ο συντελεστής διάχυσης οξυγόνου σε μονοκρυσταλλικό Y_2SiO_5 κρυσταλλογραφικής διεύθυνσης $\langle 100 \rangle$ στους $1505\text{ }^\circ\text{C}$ βρέθηκε $1.5 \times 10^{-12}\text{ cm}^2/\text{s}$. Το αποτέλεσμα αυτό δεν έρχεται σε πλήρη συμφωνία με τα δεδομένα που προέκυψαν για το μονοκρυσταλλικό Y_2SiO_5 $\langle 010 \rangle$ και αποτελεί ένδειξη που επιβεβαιώνει την πρόβλεψη του Liu για μη ισοτροπική διάχυση. Αξίζει ακόμα να αναφερθεί ότι στην εργασία του Liu είχαν υπολογιστεί θεωρητικά και οι ενέργειες ενεργοποίησης (E_a) για τα διάφορα πιθανά μονοπάτια διάχυσης μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα, ως άθροισμα των αντίστοιχων ενεργειών σχηματισμού κενής θέσης (E_o^f) και των ενεργειακών φραγμών της διάχυσης (E_o^m).

Πιν. 7: Ενέργειες ενεργοποίησης της διάχυσης για τα διαφορετικά μονοπάτια διάχυσης μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα του Y_2SiO_5 , υπολογισμένες θεωρητικά από τον Liu [37].

Diffusion path	Start V_O	E_o^f	End V_O	E_m	E_a
Path-1	V_{O1}	1.07	V_{O1}	3.93	5.00
Path-2-1	V_{O1}	1.07	V_{O5}	3.25	4.32
Path-2-2	V_{O5}	1.94	V_{O5}	2.87	4.81
Path-2-2'	V_{O5}	1.94	V_{O5}	2.63	4.57

Αυτές οι ενέργειες ενεργοποίησης είναι μεγαλύτερες από τις πειραματικά προσδιοριζόμενες, πράγμα που δεν πρέπει όμως να μας ξενίζει, γιατί οι θεωρητικές τιμές αφορούν τέλειους κρυστάλλους, ενώ στην πραγματικότητα τα δοκίμια που χρησιμοποιούμε είναι βέβαιο πως εγκλείουν σημαντικό αριθμό ατελειών, κενές θέσεις, μικρορωγμές κλπ. Δεν είναι μάλιστα σπάνιο ακόμα και σε πειραματικά αποτελέσματα που αφορούν το ίδιο υλικό, υπό τις ίδιες κατά το δυνατόν συνθήκες να υπάρχει μεγάλη διακύμανση όταν χρησιμοποιούνται διαφορετικά δοκίμια.

Συνοψίζοντας, τα αποτελέσματα αυτής της μελέτης αξιοποίησαν τα δεδομένα που προέκυψαν από μια σειρά πειραμάτων και απέδειξαν με μαθηματικό τρόπο την δυνατότητα χρήσης του Y_2SiO_5 ως φραγμού οξυγόνου, κάτι που μέχρι στιγμής δεν είχε γίνει. Ορισμένα αισιόδοξα συμπεράσματα είχαν προκύψει από κάποιες δοκιμές υπό πραγματικές συνθήκες. Αποδείχθηκε ότι η αντίδραση επιφανειακής ανταλλαγής οξυγόνου είναι μία διαδικασία που γίνεται εύκολα και το φαινόμενο που επηρεάζει την διαπερατότητα του πυριτικού ύττριου είναι η διάχυση του οξυγόνου μέσα από το κρυσταλλικό του πλέγμα. Οι συντελεστές διάχυσης οξυγόνου που προέκυψαν για το

φάσμα θερμοκρασιών στο οποίο έγιναν τα πειράματα είναι μικροί, αν και παραμένουν υψηλότεροι από τους αντίστοιχους για τον μουλίτη. Αυτό δεν αποκλείει την χρήση και των δύο υλικών συνεργειακά ούτως ώστε να εκμεταλλευτούμε στο έπακρο τις δυνατότητές τους. Σε προηγούμενες μελέτες [32, 76, 77] έχει προταθεί η χρήση επικαλύψεων πυριτικού ύττριου συμπληρωματικά προς τον μουλίτη, σε υψηλότερες θερμοκρασίες ($> 1550^{\circ}\text{C}$), διότι τα συστήματα που βασίζονται σε πυριτικό ύτριο έχουν υψηλότερο σημείο τήξης από τον μουλίτη [78]. Τα συγκεκριμένα πειραματικά δεδομένα μπορούν να βοηθήσουν στον σωστότερο σχεδιασμό συστημάτων προστατευτικών επικαλύψεων, αξιοποιώντας τις δυνατότητες του εν λόγω υλικού κατά τον καλύτερο δυνατό τρόπο. Εξαιρετικά χρήσιμο θα ήταν να ακολουθήσουν αντίστοιχα πειράματα και για το $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, ώστε να σχηματιστεί μία πληρέστερη εικόνα, αφού προηγούμενες μελέτες [79] εξετάζουν το ενδεχόμενο ταυτόχρονης ανάπτυξης Y_2SiO_5 και $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ σε ένα σύστημα επικάλυψης οξειδωτικής προστασίας. Επίσης αντίστοιχες μελέτες στο μέλλον, που θα χρησιμοποιούσαν διαφορετικά ιόντα ντοπαρίσματος (dopants), θα μπορούσαν να δώσουν μια πιο ολοκληρωμένη εικόνα σε σχέση με την δυνατότητα ελέγχου του είδους των κενών, όπως είχε προτείνει ο Liu, έτσι ώστε να διερευνηθεί κατά πόσον το ντοπάρισμα μπορεί να επηρεάσει την διάχυση.

Τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας παρουσιάστηκαν σε διεθνές συνέδριο στο Kyoto της Ιαπωνίας (*The 19th International Conference on Solid State Ionics, Kyoto, Japan, June 2-7, 2013*) κι έχουν σταλεί για δημοσίευση στο περιοδικό “Solid State Ionics”, υπό τον ίδιο τίτλο:

Argirusis, C., Antonaropoulos, G., Sourkouni, G., Jomard F., *Oxygen tracer diffusion in single crystalline yttrium silicate*. Proceedings of the 19th International Conference on Solid State Ionics, Kyoto, Japan, June 2-7, 2013.

6 Βιβλιογραφία

1. Φτίκος, Χ.Π., *Επιστήμη Και Τεχνική Των Κεραμικών*, Αθήνα: Πανεπιστημιακές εκδόσεις Ε.Μ.Π.
2. Wei, W.-C.J. and W. Tsung-Ming, *Oxidation of carbon/carbon composite coated with SiC-(SiZrSi₂)-ZrSi₂*. Carbon, 1994. 32(4): p. 605-613.
3. Yao-Can Zhu, S.O., Y. Sato, N. Iwamoto, *The improvement in oxidation resistance of CVD-SiC coated C/C composites by silicon infiltration pretreatment*. Carbon. Vol. 36. 1998: Elsevier Science.
4. Manish Patel, K.S., V V Bhanu Prasad and J Subrahmanyam, *High temperature C/C-SiC composite by liquid silicon infiltration: a literature review*. Bull. Mater. Sci., 2012. 35(1): p. 67-77.
5. Βλάχος, Δ.Ε., in *Τμ. Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών* 2006, Πολυτεχνική Σχολή Παν. Πατρών: Πάτρα.
6. Xu, Y., et al., *Microstructure and mechanical properties of three-dimensional carbon/silicon carbide composites fabricated by chemical vapor infiltration*. Carbon, 1998. 36(7-8): p. 1051-1056.
7. Krenkel, W. and F. Berndt, *C/C-SiC composites for space applications and advanced friction systems*. Materials Science and Engineering: A, 2005. 412(1-2): p. 177-181.
8. H., H., *CMC materials; from plasma channel tests to real capsule reentry*. High Temp. Chem. Prozesse, 1994. 3: p. 153-165.
9. P., H.H.a.W., *Post Mission Analysis of the Heat Shield Experiment CETEX for the EXPRESS Capsule (IAF-97-I.4.01)*. Proc. of 48th Int. Astronautical Congress, Turin, Italy, 1997. 62.
10. Windhorst, T. and G. Blount, *Carbon-carbon composites: a summary of recent developments and applications*. Materials & Design, 1997. 18(1): p. 11-15.
11. C., B., *Keramik im Carrera GT*. Christophorous mag. Vol. 306. 2004: Porsche.
12. Ullmann, T., Schmucker, M., Hald, H., Henne, R., & Schneider, H., *Plasma sprayed Yttrium Silicates for Oxidation/Erosion Protection of C/C-SiC Components*. Hot structures and Thermal Protection Systems for Space Vehicles, Proceedings of the 4th Workshop, Palermo, Italy. Edited by A. Wilson. ESA SP-521. Paris: European Space Agency, 2003: p. 147.
13. Savage, G., *Carbon-Carbon Composites*. 1st ed 1992: Chapman and Hall, London.
14. Sheehan, J.E., Carbon, 1989. 27: p. 709.
15. Chandrasekhariah, M.S., *The Characterization of High-Temperature Vapors* 1967: Wiley, New York.
16. Schick, H.L., Chem. Rev., 1960. 60: p. 331.
17. Johnson, H.V., *US Pat. (20 Feb 1934)*. 1948: p. 342.
18. D.M. Barrett, W.L.V., H.G. Maahs, C.W. Ohlhorst and R.H. Martin, Symp. High Temp. Compos. Proc. Am. Soc. Compos., 1989: p. 282.
19. S. Goujard, L.V.a.H.T., J. Material Sciences, 1994. 29(6212).
20. Macret, O.F.a.J.L., Proceedings of ESA Symposium, ESTEC, Noordwijk, 21-23 March 1990.
21. L. D. Bentson, R.J.P., M. J. Purdy and E. R. Stover, *US Pat. 5298 311*. 13 Dec. 1989.
22. Dietrich, H., mater. Eng., 1991. 34.

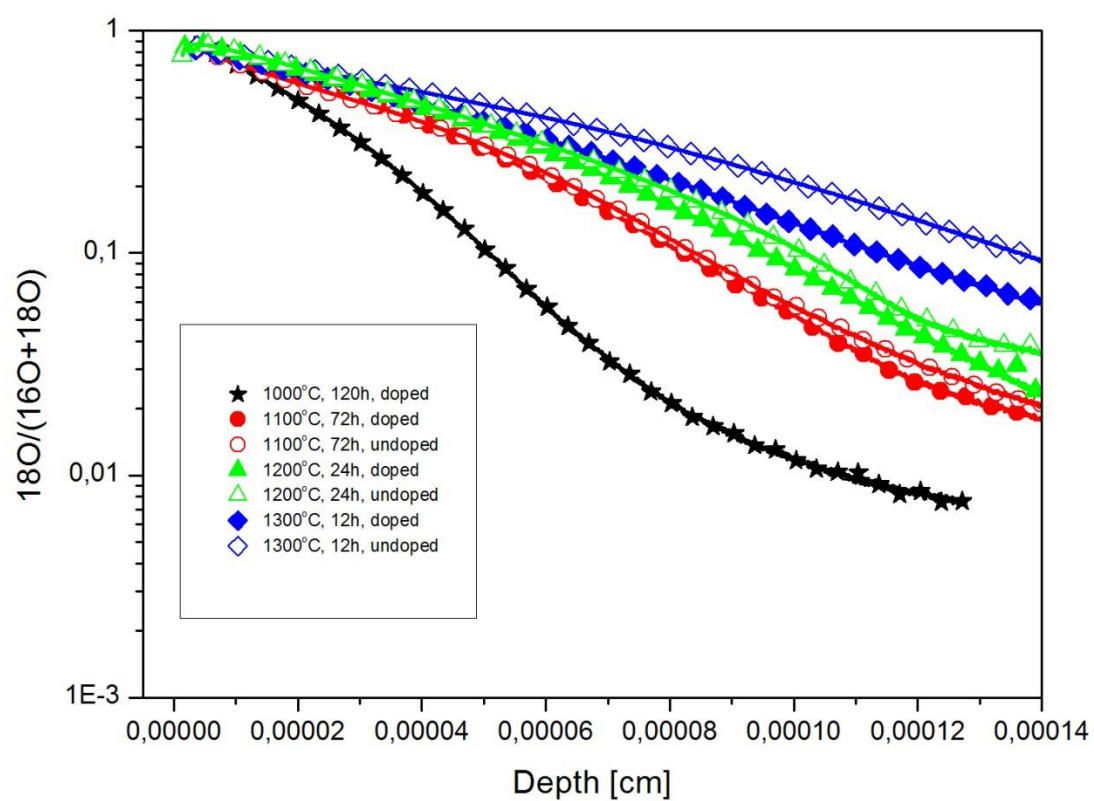
23. Sheehan, J.R.S.a.J.E., Am. Ceram. Soc. Bull., 1988. 67(369).
24. H., F.R.X.a.S., *The mullite-type family of crystal structures*. Mullite2005, Weinheim: Wiley-VCH. 1-46.
25. Schneider, H., J. Schreuer, and B. Hildmann, *Structure and properties of mullite—A review*. Journal of the European Ceramic Society, 2008. 28(2): p. 329-344.
26. Schmücker, M.a.S.H., *Mullite-type gels and glasses*. Mullite2005, Weinheim: Wiley-VCH.
27. Fritze, H., Jojic, J., Witke, T., Rüscher, C., Weber, S., Scherrer, S. et al., *Mullite based oxidation protection for SiC-C/C composites in air temperatures up to 1900K*. Eur. Ceram. Soc., 1998. 18: p. 2351-2364.
28. Schneider, H., Okada, K. and Pask, J. A. , *Mullite and Mullite Ceramics*, Chichester: John Wiley and Sons.
29. Lee, K.N., Jacobson, N. S. and Miller, R. A., *Refractory oxides on SiC ceramics*. MRS Bull., 1994. 19: p. 35-38.
30. Lee, K.N.a.M., R. A., *Oxidation behavior of mullite coated SiC and SiC/SiC composites under thermal cycling between room temperature and 1200–1400 °C* Am. Ceram. Soc. , 1996. 79: p. 620-626.
31. Schneider H., K.S., *Mullite2005*, Weinheim, Germany: Wiley VHC.
32. Damjanovic, T., et al., *Oxidation protection of C/C-SiC composites by an electrophoretically deposited mullite precursor*. Journal of the European Ceramic Society, 2005. 25(5): p. 577-587.
33. Fielitz, P., et al., *Self-diffusion of oxygen in mullite*. Journal of the European Ceramic Society, 2001. 21(14): p. 2577-2582.
34. Fielitz, P., et al., *Oxygen Grain-Boundary Diffusion in Polycrystalline Mullite Ceramics*. Journal of the American Ceramic Society, 2004. 87(12): p. 2232-2236.
35. Fielitz, P., et al., *Secondary Ion Mass Spectroscopy Study of Oxygen-18 Tracer Diffusion in 2/1-Mullite Single Crystals*. Journal of the American Ceramic Society, 2001. 84(12): p. 2845-2848.
36. Moritz, K., et al., *Development of mullite and mullite/Al₂O₃ precursor sols for electrophoretic deposition of oxidation protection coatings*. Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects, 2009. 350(1-3): p. 13-21.
37. Liu, B., Wang, J., Li, F., Wang, J., Zhou, Y. , *Mechanisms of Mono-Vacancy and Oxygen Permeability in Y₂SiO₅ Orthosilicate Studied by First-Principles Calculations*. Journal of the American Ceramic Society, 2012. 95: p. 1093–1099.
38. Ogura, Y., Kondo, M. and Morimoto, T., *Y₂SiO₅ as oxidation protection for C/C composites*. Proceedings of the Tenth Conference on Composite Materials, 1995. 4(14-18 August 1995): p. 767-774.
39. J.W. Nowok, J.P.K., R.J. Kulas, *Thermal expansion and hightemperature phase transformation of the yttrium silicate Y₂SiO₅*. Journal of materials research 2001. 16: p. 2251-2255.
40. K. Fukuda, H.M., *Anisotropic thermal expansion in yttrium silicate* Journal of materials research, 2003. 18: p. 1715-1722.
41. Sarkisov, P.D., et al., *Structure formation in production of yttrium-silicate materials by the sol-gel method*. Glass and Ceramics, 2007. 64(1-2): p. 3-6.

42. Webster, J.D., et al., *Oxidation Protection Coatings for C/SiC based on Yttrium Silicate*. Journal of the European Ceramic Society, 1998. 18(16): p. 2345-2350.
43. Kondo, M., Ogura, Y. and Morimoto, T., *Chemical Stability between Y₂SiO₅ and SiC in an Oxidation Protection System for Carbon/Carbon Composites*. Materials transactions Jim, 1998. 39(11): p. 1146-1151.
44. Hou, Z., et al., *Preparation of porous Y₂SiO₅ ceramics with relatively high compressive strength and ultra-low thermal conductivity by a TBA-based gel-casting method*. Ceramics International, 2013. 39(2): p. 969-976.
45. Fukuda, K., Matsubara, H., *Thermal expansion of δ -yttrium disilicate*. Am. Ceram. Soc., 2004. 87(1): p. 89-92.
46. Aparacio M., a.D.A., *Yttrium silicate coatings for oxidation protection of carbon-silicon carbide composites*. Am. Ceram. Soc., 2000. 83(6): p. 1351-1355.
47. Ullmann, T., Reimer, T., Hald, H., Zeiffer B., Schneider H., *Reentry Flight Testing of a C/C-siC Structure with Yttrium Silicate Oxidation Protection*. Proceeding of the 14th AIAA/AHI Space Planes and Hypersonic Systems and Technologies Conference.
48. Boyer, D. and B. Derby, *Yttrium Silicate Powders Produced by the Sol–Gel Method, Structural and Thermal Characterization*. Journal of the American Ceramic Society, 2003. 86(9): p. 1595-1597.
49. Große-Brauckmann, J., et al., *Development of a precursor sol for the electric field assisted sol–gel deposition of yttrium silicate*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2010. 358(1–3): p. 28-34.
50. Argiris, C., et al., *Synthesis and electrophoretic deposition of an yttrium silicate coating system for oxidation protection of C/C-Si-SiC composites*. Current Research in Advanced Materials and Processes, 2005. 494: p. 451-456.
51. Argiris, C., T. Damjanovic, and G. Borchardt, *Yttrium silicate coating system for oxidation protection of C/C-Si-SiC composites: Electrophoretic deposition and oxygen self-diffusion measurements*. Journal of the European Ceramic Society, 2007. 27(2-3): p. 1303-1306.
52. Schneider, O., J. Große-Brauckmann, and C. Argiris, *Impedance study of the electrophoretic deposition of yttrium silicate from a polymeric precursor sol*. Journal of the European Ceramic Society, 2010. 30(5): p. 1089-1096.
53. Huang, J.-F., et al., *Yttrium silicate oxidation protective coating for SiC coated carbon/carbon composites*. Ceramics International, 2006. 32(4): p. 417-421.
54. Crank, J., *The Mathematics of Diffusion*. 2nd ed 1980, Oxford: Clarendon Press.
55. Carslaw, H.S.a.J., J. C.. *Conduction of Heat in Solids*. 2nd ed 1986, Oxford: Clarendon Press.
56. Wilkinson, A.D.M.a.A., *IUPAC. Compendium of Chemical Terminology (The "Gold Book")*. 2nd ed 1997, Oxford: Blackwell Scientific Publications.
57. R., M.J., *Diffusion Kinetics For Atoms In Crystals* 1968, Princeton, New Jersey: D. Van Nostrand Company, INC.
58. Μπουρουσιάν, Μ., Σ., *Χημεία στερεάς κατάστασης* 2005, Αθήνα: Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Χημ. Μηχ., Εργ. Γεν. Χημείας.
59. Philibert, J., *Atom movements - Diffusion and mass transport in solids* 2006, Les Ulis, France: EDP sciences.

60. Blanchard M., L.G., Boreskov G.K., Muzykantov V.S. and Panov G.I. Bull. Soc. Chim. de France 3, 1971: p. 814.
61. V.S., B.G.K.a.M., Ann. NY Acad. Sci. 1973. 213: p. 137.
62. Muzykantov, V.S., Boreskov G.K. and Panov G.I., React. Kinet. Catal. Lett. 1, 1974. 3: p. 315.
63. Muzykantov, V.S., Popovskii V.V., Boreskov G.K. and Mikichu N.I., Kinet. Kataliz 5, 1964. 4: p. 745.
64. Tannhauser D.S., K.J.A.a.S.B.C.H., Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. , 1983. 218: p. 504.
65. Kilner J.A., S.B.C.H.a.I.L., Solid State Ionics, 1984. 12: p. 12.
66. Steele B.C.H., K.J.A., , Dennis P.F. and Tannhauser D.S., Ceramic surfaces and surface treatments, Br. Ceram. Proc., 1984. 34: p. 53.
67. J.A., K., Proceedings of the Second International Symposium on Ionic and Mixed Conducting Membranes, 1994. PV 94-12: p. 174.
68. Opila, E., Tuller, HL, Wuensch BJ, Maier J, J. Am. Cera. Soc., 1993. 76: p. 2363.
69. Bassat JM, O.P., Villesuzanne A, Marin C, Pouxhard M, Solid State Ionics, 2004. 167: p. 341.
70. Ruiz-Trejo E, S.J., Baikov YM, Kilner JA, Solid State Ionics, 1998. 113: p. 565.
71. Manning PS, S.J., DeSouza RA, Kilner JA, Solid State Ionics, 1997. 100: p. 1.
72. DE Souza R.A., C.R.J., Solid State Ionics, 2005. 176: p. 1915.
73. De Souza R.A., M.M., MRS Bull., 2009. 34: p. 907.
74. Kilner, J., A., Skinner, J.,S., Brongersma, H.,H., *The isotope exchange depth profiling (IEDP) technique using SIMS and LEIS*. J. Solid State Electrochem 2011. 15: p. 861-876.
75. Παπαγεωργίου, Α., *Σχεδιασμός, κατασκευή και έλεγχος λειτουργίας διάταξης για μελέτη φαινομένων διάχυσης σε στερεά κατάσταση*, in *Σχολή Χημικών Μηχανικών 2012*, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο: Αθήνα.
76. Damjanovic, T., Argirusis, Chr. and Borchardt, G., , *Modeling and experimental verification of the oxidation protection of C/C–Si–SiC composites with mullite*. Mater. Sci. Forum, 2005. 494: p. 457–462.
77. Damjanovic, T., et al., *Sol-gel route for electrophoretic deposition of mullite diffusion barriers on C/C–SiC composites*. Progress in Advanced Materials and Processes, 2004. 453-454: p. 343-348.
78. Fabrichnaya, O., Seifert, H. J., Weiland, R., Ludwig, T., Aldinger, F. and Navrotsky, A., *Phase equilibria and thermodynamics in the Y₂O₃–Al₂O₃–SiO₂ system*. Z. Metall., 2001. 92: p. 1083–1097.
79. Huang, J.-F., et al., *Oxidation resistant yttrium silicates coating for carbon/carbon composites prepared by a novel in-situ formation method*. Ceramics International, 2007. 33(5): p. 887-890.

7 ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

7.1 Παράρτημα Α: Προφίλ βάθους από την μέτρηση SIMS στο ινστιτούτο Energie – Forschungszentrum Niedersachsen (EFZN)



7.2 Παράρτημα Β: Πίνακας μετατροπής τιμών τάσης [V] σε θερμοκρασία [°C] για το θερμοστοιχείο τύπου Β που χρησιμοποιήθηκε στην διάταξη διάχυσης.

MAXIMUM TEMPERATURE RANGE

Thermocouple Grade
32 to 3092°F
0 to 1700°C

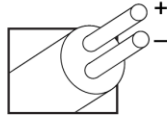
Extension Grade
32 to 212°F
0 to 100°C

LIMITS OF ERROR

(whichever is greater)
Standard: 0.5°C over 800°C
Special: NOT ESTABLISHED

COMMENTS, BARE WIRE ENVIRONMENT:
Oxidizing or Inert; Do Not Insert in Metal Tubes;
Beware of Contamination; High Temperature;
Common Use in Glass Industry

TEMPERATURE IN DEGREES °C
REFERENCE JUNCTION AT 0°C



Thermocouple Grade

NONE ESTABLISHED

Platinum-30% Rhodium
VS.
Platinum-6% Rhodium



Extension Grade

Revised Thermocouple Reference Tables

TYPE B
Reference Tables
N.I.S.T.
Monograph 175
Revised to ITS-90

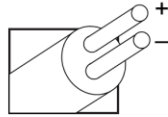
Thermoelectric Voltage in Millivolts

°C	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	°C	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	°C	
0	0.000	0.000	0.000	0.000	-0.001	-0.001	-0.001	-0.001	-0.002	-0.002	-0.002	0	600	1.792	1.798	1.804	1.810	1.816	1.822	1.828	1.834	1.840	1.846	1.852	600
10	-0.002	-0.002	-0.002	-0.002	-0.002	-0.002	-0.002	-0.002	-0.003	-0.003	-0.003	10	610	1.852	1.858	1.864	1.870	1.876	1.882	1.888	1.894	1.901	1.907	1.913	610
20	-0.003	-0.003	-0.003	-0.003	-0.003	-0.002	-0.002	-0.002	-0.002	-0.002	-0.002	20	620	1.913	1.919	1.925	1.931	1.937	1.944	1.950	1.956	1.962	1.968	1.975	620
30	-0.002	-0.002	-0.002	-0.002	-0.002	-0.001	-0.001	-0.001	-0.001	-0.001	30	630	1.975	1.981	1.987	1.993	1.999	2.006	2.012	2.018	2.025	2.031	2.037	630	
40	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	40	640	2.037	2.043	2.050	2.056	2.062	2.069	2.075	2.082	2.088	2.094	2.101	640	
50	0.002	0.003	0.003	0.003	0.004	0.004	0.004	0.005	0.005	0.006	50	650	2.101	2.107	2.113	2.120	2.126	2.133	2.139	2.146	2.152	2.158	2.165	650	
60	0.006	0.007	0.007	0.008	0.008	0.009	0.009	0.010	0.010	0.011	60	660	2.165	2.171	2.178	2.184	2.191	2.197	2.204	2.210	2.217	2.224	2.230	660	
70	0.011	0.012	0.012	0.013	0.014	0.014	0.015	0.015	0.016	0.017	70	670	2.230	2.237	2.243	2.250	2.256	2.263	2.270	2.276	2.283	2.289	2.296	670	
80	0.017	0.018	0.019	0.020	0.020	0.021	0.022	0.022	0.023	0.024	80	680	2.296	2.303	2.309	2.316	2.323	2.329	2.336	2.343	2.350	2.356	2.363	680	
90	0.025	0.026	0.026	0.027	0.028	0.029	0.030	0.031	0.031	0.032	90	690	2.363	2.370	2.376	2.383	2.390	2.397	2.403	2.410	2.417	2.424	2.431	690	
100	0.033	0.034	0.035	0.036	0.037	0.038	0.039	0.040	0.041	0.042	100	700	2.431	2.437	2.444	2.451	2.458	2.465	2.472	2.479	2.485	2.492	2.499	700	
110	0.043	0.044	0.045	0.046	0.047	0.048	0.049	0.050	0.051	0.052	110	710	2.499	2.506	2.513	2.520	2.527	2.534	2.541	2.548	2.555	2.562	2.569	710	
120	0.053	0.055	0.056	0.057	0.058	0.059	0.060	0.062	0.063	0.064	120	720	2.569	2.576	2.583	2.590	2.597	2.604	2.611	2.618	2.625	2.632	2.639	720	
130	0.065	0.066	0.068	0.069	0.070	0.072	0.073	0.074	0.075	0.077	130	730	2.639	2.646	2.653	2.660	2.667	2.674	2.681	2.688	2.696	2.703	2.710	730	
140	0.078	0.079	0.081	0.082	0.084	0.085	0.086	0.088	0.089	0.091	140	740	2.710	2.717	2.724	2.731	2.738	2.746	2.753	2.760	2.767	2.775	2.782	740	
150	0.092	0.094	0.095	0.096	0.098	0.099	0.101	0.102	0.104	0.106	150	750	2.782	2.789	2.796	2.803	2.811	2.818	2.825	2.833	2.840	2.847	2.854	750	
160	0.107	0.109	0.110	0.112	0.113	0.115	0.117	0.118	0.120	0.122	160	760	2.854	2.862	2.869	2.876	2.884	2.891	2.898	2.906	2.913	2.921	2.928	760	
170	0.123	0.125	0.127	0.128	0.130	0.132	0.134	0.135	0.137	0.139	170	770	2.928	2.935	2.943	2.950	2.958	2.965	2.973	2.980	2.987	2.995	3.002	770	
180	0.141	0.142	0.144	0.146	0.148	0.150	0.151	0.153	0.155	0.157	180	780	3.002	3.010	3.017	3.025	3.032	3.040	3.047	3.055	3.062	3.070	3.078	780	
190	0.159	0.161	0.163	0.165	0.166	0.168	0.170	0.172	0.174	0.176	190	790	3.078	3.085	3.093	3.100	3.108	3.116	3.123	3.131	3.138	3.146	3.154	790	
200	0.178	0.180	0.182	0.184	0.186	0.188	0.190	0.192	0.195	0.197	200	800	3.154	3.161	3.169	3.177	3.184	3.192	3.200	3.207	3.215	3.223	3.230	800	
210	0.199	0.201	0.203	0.205	0.207	0.209	0.212	0.214	0.216	0.218	210	810	3.230	3.238	3.246	3.254	3.261	3.269	3.277	3.285	3.292	3.300	3.308	810	
220	0.220	0.222	0.225	0.227	0.229	0.231	0.234	0.236	0.238	0.241	220	820	3.308	3.316	3.324	3.331	3.339	3.347	3.355	3.363	3.371	3.379	3.386	820	
230	0.243	0.245	0.248	0.250	0.252	0.255	0.257	0.259	0.262	0.264	230	830	3.386	3.394	3.402	3.410	3.418	3.426	3.434	3.442	3.450	3.458	3.466	830	
240	0.267	0.269	0.271	0.274	0.276	0.279	0.281	0.284	0.286	0.289	240	840	3.466	3.474	3.482	3.490	3.498	3.506	3.514	3.522	3.530	3.538	3.546	840	
250	0.291	0.294	0.296	0.299	0.301	0.304	0.307	0.309	0.312	0.314	250	850	3.546	3.554	3.562	3.570	3.578	3.586	3.594	3.602	3.610	3.618	3.626	850	
260	0.317	0.320	0.322	0.325	0.328	0.330	0.333	0.336	0.338	0.341	260	860	3.626	3.634	3.643	3.651	3.659	3.667	3.675	3.683	3.692	3.700	3.708	860	
270	0.344	0.347	0.349	0.352	0.355	0.358	0.360	0.363	0.366	0.369	270	870	3.708	3.716	3.724	3.732	3.741	3.749	3.757	3.765	3.774	3.782	3.790	870	
280	0.372	0.375	0.377	0.380	0.383	0.386	0.389	0.392	0.395	0.398	280	880	3.790	3.798	3.807	3.815	3.823	3.832	3.840	3.848	3.857	3.865	3.873	880	
290	0.401	0.404	0.407	0.410	0.413	0.416	0.419	0.422	0.425	0.428	290	890	3.873	3.882	3.890	3.898	3.907	3.915	3.923	3.932	3.940	3.949	3.957	890	
300	0.431	0.434	0.437	0.440	0.443	0.446	0.449	0.452	0.455	0.458	300	900	3.957	3.965	3.974	3.982	3.991	3.999	4.008	4.016	4.024	4.033	4.041	900	
310	0.462	0.465	0.468	0.471	0.474	0.478	0.481	0.484	0.487	0.490	310	910	4.041	4.050	4.058	4.067	4.075	4.084	4.093	4.101	4.110	4.118	4.127	910	
320	0.494	0.497	0.500	0.503	0.507	0.510	0.513	0.517	0.520	0.523	320	920	4.127	4.135	4.144	4.152	4.161	4.170	4.178	4.187	4.195	4.204	4.213	920	
330	0.527	0.530	0.533	0.537	0.540	0.544	0.547	0.550	0.554	0.557	330	930	4.213	4.221	4.230	4.239	4.247	4.256	4.265	4.273	4.282	4.291	4.299	930	
340	0.561	0.564	0.568	0.571	0.575	0.578	0.582	0.585	0.589	0.592	340	940	4.299	4.308	4.317	4.326	4.334	4.343	4.352	4.360	4.369	4.378	4.387	940	
350	0.596	0.599	0.603	0.607	0.610	0.614	0.617	0.621	0.625	0.628	350	950	4.387	4.396	4.404	4.413	4.422	4.431	4.440	4.448	4.457	4.466	4.475	950	
360	0.632	0.636	0.639	0.643	0.647	0.650	0.654	0.658	0.662	0.665	360	960	4.475	4.484	4.493	4.501	4.510	4.519	4.528	4.537	4.546	4.555	4.564	960	
370	0.669	0.673	0.677	0.680	0.684	0.688	0.692	0.696	0.700	0.703	370	970	4.564	4.573	4.582	4.591	4.599	4.608	4.617	4.626	4.635	4.644	4.653	970	
380	0.707	0.711	0.715	0.719	0.723	0.727	0.731	0.735	0.738	0.742	380	980	4.653	4.662	4.671	4.680	4.689	4.698	4.707	4.716	4.725	4.734	4.743	980	
390	0.746	0.750	0.754	0.758	0.762	0.766	0.770	0.774	0.778	0.782	390	990	4.743	4.753	4.762	4.771	4.780	4.789	4.798	4.807	4.816	4.825	4.834	990	
400	0.787	0.791	0.795	0.799	0.803	0.807	0.811	0.815	0.819	0.824	400	1000	4.834	4.843	4.853	4.862	4.871	4.880	4.889	4.898	4.908	4.917	4.926	1000	
410	0.828	0.832	0.836	0.840	0.844	0.849	0.853	0.857	0.861	0.866	410	1010	4.926	4.935	4.944	4.954	4.963	4.972	4.981	4.990	5.000	5.009	5.018	1010	
420	0.870	0.874	0.878	0.883	0.887	0.891	0.896	0.900	0.904	0.909	420	1020	5.018	5.027	5.037	5.046	5.055	5.065	5.074	5.083	5.092	5.102	5.111	1020	
430	0.913	0.917	0.922	0.926	0.930	0.934	0.939	0.944	0.948	0.953	430	1030	5.111	5.120	5.130	5.139	5.148	5.158	5.167	5.176	5.186	5.195	5.205	1030	
440	0.957	0.961	0.966	0.970	0.975	0.979	0.984	0.988	0.993	0.997	440	1040	5.205	5.214	5.223	5.233	5.242	5.252	5.261	5.270	5.280	5.289	5.299	1040	
450	1.002	1.007	1.011	1.016	1.020	1.025	1.030	1.0																	

Revised Thermocouple Reference Tables

TYPE B

Reference Tables
N.I.S.T.
Monograph 175
Revised to ITS-90



Thermocouple Grade
NONE ESTABLISHED

**Platinum-30% Rhodium
VS.
Platinum-6% Rhodium**

Extension Grade



MAXIMUM TEMPERATURE RANGE

Thermocouple Grade
32 to 3092°F
0 to 1700°C

Extension Grade
32 to 212°F
0 to 100°C

LIMITS OF ERROR
(whichever is greater)
Standard: 0.5°C over 800°C
Special: NOT ESTABLISHED

COMMENTS, BARE WIRE ENVIRONMENT:
Oxidizing or Inert; Do Not Insert in Metal Tubes;
Beware of Contamination; High Temperature;
Common Use in Glass Industry

TEMPERATURE IN DEGREES °C
REFERENCE JUNCTION AT 0°C

Thermoelectric Voltage in Millivolts

°C	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	°C	°C	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	°C
1200	6.786	6.797	6.807	6.818	6.828	6.838	6.849	6.859	6.869	6.880	6.890	1200	1550	10.679	10.691	10.703	10.714	10.726	10.738	10.749	10.761	10.773	10.784	10.796	1550
1210	6.890	6.901	6.911	6.922	6.932	6.942	6.953	6.963	6.974	6.984	6.995	1210	1560	10.796	10.808	10.819	10.831	10.843	10.854	10.866	10.877	10.889	10.901	10.913	1560
1220	6.995	7.005	7.016	7.026	7.037	7.047	7.058	7.068	7.079	7.089	7.100	1220	1570	10.913	10.924	10.936	10.948	10.959	10.971	10.983	10.994	11.006	11.018	11.029	1570
1230	7.100	7.110	7.121	7.131	7.142	7.152	7.163	7.173	7.184	7.194	7.205	1230	1580	11.029	11.041	11.053	11.064	11.076	11.088	11.099	11.111	11.123	11.134	11.146	1580
1240	7.205	7.216	7.226	7.237	7.247	7.258	7.269	7.279	7.290	7.300	7.311	1240	1590	11.146	11.158	11.169	11.181	11.193	11.205	11.216	11.228	11.240	11.251	11.263	1590
1250	7.311	7.322	7.332	7.343	7.353	7.364	7.375	7.385	7.396	7.407	7.417	1250	1600	11.263	11.275	11.286	11.298	11.310	11.321	11.333	11.345	11.357	11.368	11.380	1600
1260	7.417	7.428	7.439	7.449	7.460	7.471	7.482	7.492	7.503	7.514	7.524	1260	1610	11.380	11.392	11.403	11.415	11.427	11.438	11.450	11.462	11.474	11.485	11.497	1610
1270	7.524	7.535	7.546	7.557	7.567	7.578	7.589	7.600	7.610	7.621	7.632	1270	1620	11.497	11.509	11.520	11.532	11.544	11.555	11.567	11.579	11.591	11.602	11.614	1620
1280	7.632	7.643	7.653	7.664	7.675	7.686	7.697	7.707	7.718	7.729	7.740	1280	1630	11.614	11.626	11.637	11.649	11.661	11.673	11.684	11.696	11.708	11.719	11.731	1630
1290	7.740	7.751	7.761	7.772	7.783	7.794	7.805	7.816	7.827	7.837	7.848	1290	1640	11.731	11.743	11.754	11.766	11.778	11.790	11.801	11.813	11.825	11.836	11.848	1640
1300	7.848	7.859	7.870	7.881	7.892	7.903	7.914	7.924	7.935	7.946	7.957	1300	1650	11.848	11.860	11.871	11.883	11.895	11.907	11.918	11.930	11.942	11.953	11.965	1650
1310	7.957	7.968	7.979	7.990	8.001	8.012	8.023	8.034	8.045	8.056	8.066	1310	1660	11.965	11.977	11.988	12.000	12.012	12.024	12.035	12.047	12.059	12.070	12.082	1660
1320	8.066	8.077	8.088	8.099	8.110	8.121	8.132	8.143	8.154	8.165	8.176	1320	1670	12.082	12.094	12.105	12.117	12.129	12.141	12.152	12.164	12.176	12.187	12.199	1670
1330	8.176	8.187	8.198	8.209	8.220	8.231	8.242	8.253	8.264	8.275	8.286	1330	1680	12.199	12.211	12.222	12.234	12.246	12.257	12.269	12.281	12.292	12.304	12.316	1680
1340	8.286	8.298	8.309	8.320	8.331	8.342	8.353	8.364	8.375	8.386	8.397	1340	1690	12.316	12.327	12.339	12.351	12.363	12.374	12.386	12.398	12.409	12.421	12.433	1690
1350	8.397	8.408	8.419	8.430	8.441	8.453	8.464	8.475	8.486	8.497	8.508	1350	1700	12.433	12.444	12.456	12.468	12.479	12.491	12.503	12.514	12.526	12.538	12.549	1700
1360	8.508	8.519	8.530	8.542	8.553	8.564	8.575	8.586	8.597	8.608	8.620	1360	1710	12.549	12.561	12.572	12.584	12.596	12.607	12.619	12.631	12.642	12.654	12.666	1710
1370	8.620	8.631	8.642	8.653	8.664	8.675	8.687	8.698	8.709	8.720	8.731	1370	1720	12.666	12.677	12.689	12.701	12.712	12.724	12.736	12.747	12.759	12.770	12.782	1720
1380	8.731	8.743	8.754	8.765	8.776	8.787	8.799	8.810	8.821	8.832	8.844	1380	1730	12.782	12.794	12.805	12.817	12.829	12.840	12.852	12.863	12.875	12.887	12.898	1730
1390	8.844	8.855	8.866	8.877	8.889	8.900	8.911	8.922	8.934	8.945	8.956	1390	1740	12.898	12.910	12.921	12.933	12.945	12.956	12.968	12.980	12.991	13.003	13.014	1740
1400	8.956	8.967	8.979	8.990	9.001	9.013	9.024	9.035	9.047	9.058	9.069	1400	1750	13.014	13.026	13.037	13.049	13.061	13.072	13.084	13.095	13.107	13.119	13.130	1750
1410	9.069	9.080	9.092	9.103	9.114	9.126	9.137	9.148	9.160	9.171	9.182	1410	1760	13.130	13.142	13.153	13.165	13.176	13.188	13.200	13.211	13.223	13.234	13.246	1760
1420	9.182	9.194	9.205	9.216	9.228	9.239	9.251	9.262	9.273	9.285	9.296	1420	1770	13.246	13.257	13.269	13.280	13.292	13.304	13.315	13.327	13.338	13.350	13.361	1770
1430	9.296	9.307	9.319	9.330	9.342	9.353	9.364	9.376	9.387	9.398	9.410	1430	1780	13.361	13.373	13.384	13.396	13.407	13.419	13.430	13.442	13.453	13.465	13.476	1780
1440	9.410	9.421	9.433	9.444	9.456	9.467	9.478	9.490	9.501	9.513	9.524	1440	1790	13.476	13.488	13.499	13.511	13.522	13.534	13.545	13.557	13.568	13.580	13.591	1790
1450	9.524	9.536	9.547	9.558	9.570	9.581	9.593	9.604	9.616	9.627	9.639	1450	1800	13.591	13.603	13.614	13.626	13.637	13.649	13.660	13.672	13.683	13.694	13.706	1800
1460	9.639	9.650	9.662	9.673	9.684	9.696	9.707	9.719	9.730	9.742	9.753	1460	1810	13.706	13.717	13.729	13.740	13.752	13.763	13.775	13.786	13.797	13.809	13.820	1810
1470	9.753	9.765	9.776	9.788	9.799	9.811	9.822	9.834	9.845	9.857	9.868	1470													
1480	9.868	9.880	9.891	9.903	9.914	9.926	9.937	9.949	9.961	9.972	9.984	1480													
1490	9.984	9.995	10.007	10.018	10.030	10.041	10.053	10.064	10.076	10.088	10.099	1490													
1500	10.099	10.111	10.122	10.134	10.145	10.157	10.168	10.180	10.192	10.203	10.215	1500													
1510	10.215	10.226	10.238	10.249	10.261	10.273	10.284	10.296	10.307	10.319	10.331	1510													
1520	10.331	10.342	10.354	10.365	10.377	10.389	10.400	10.412	10.423	10.435	10.447	1520													
1530	10.447	10.458	10.470	10.482	10.493	10.505	10.516	10.528	10.540	10.551	10.563	1530													
1540	10.563	10.575	10.586	10.598	10.609	10.621	10.633	10.644	10.656	10.668	10.679	1540													
°C	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	°C	°C	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	°C

