

PRIMJENA NANOMATERIJALA U TEHNICI

prof.dr.sc. Tomislav Filetin
Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zavod za materijale
Ivana Lučića 5, 10000 Zagreb
Tel. 01 6168320; Fax. 01 6157126; E-mail: tomislav.filetin@fsb.hr

SAŽETAK

Sažeto su navedene sadašnje i potencijalne primjene nanotehnologije. Opisane su mogućnosti sol-gel procesa, posebno za formiranje tankih slojeva od organsko-anorganskih hibrida. S nekoliko primjera ilustrirane su sadašnje tehničke primjene hibridnih slojeva. Navedena su svojstva aerogelova. Opisana su osnovna svojstva nekih nanostrukturiranih materijala punog volumena - keramike, intermetalnih spojeva i metalnih materijala. Primjerima su ilustrirane mogućnosti primjene tih materijala za konstrukcijske dijelove, alate, spremnike vodika gorivih ćelija, membrane, magnete, zaslone, senzore, implantate, u optici i za dijelove automobila. Ukazano je na razvoj biomimetičkih materijala.

Ključne riječi: sol-gel proces, organsko-anorganski slojevi, nanostrukturirani materijali, primjena nanotehnologija

1. UVOD

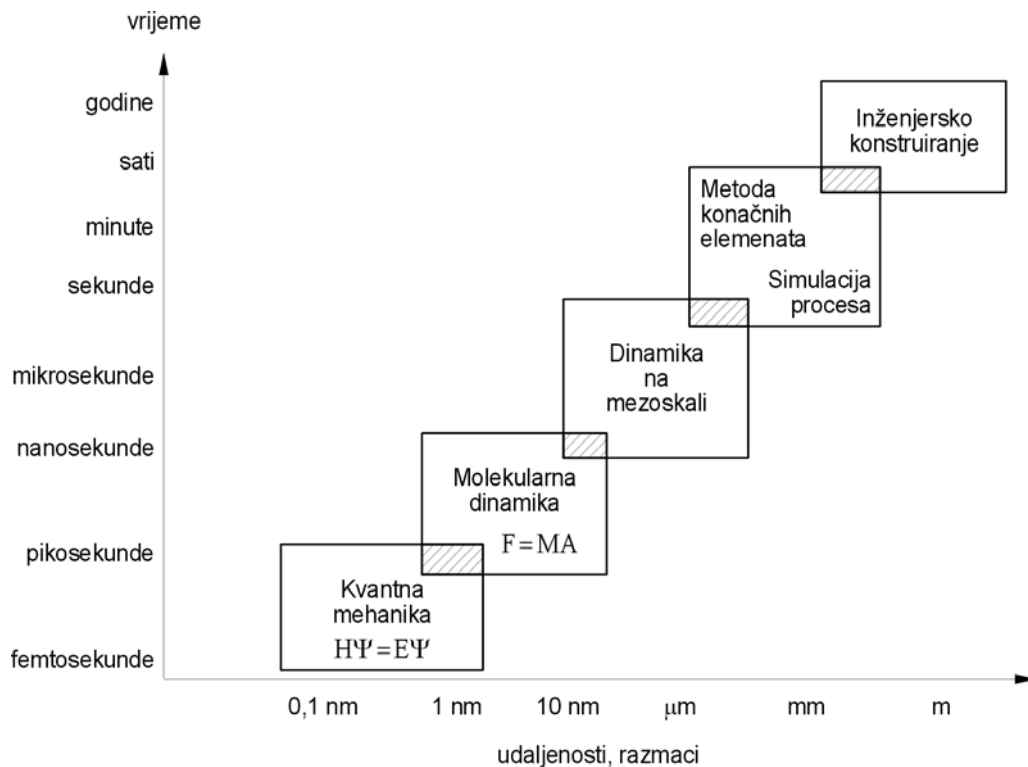
Pojam "nanostrukturirani" (ili "nanofazni") materijali odnosi se na one materijale čije su dimenzije faza (čestica praška, zrna strukture ili proizvedenih slojeva) reda veličine od nekoliko do stotinjak nanometara.

Rimljani su prije više od 2000 godina otkrili da se dodavanjem staklu vrlo malih količina zlata, bilo u metalnom obliku ili u obliku metalnih soli, postiže tamno crvena boja, ukoliko se staklo na odgovarajući način toplinski obradi. Nakon otapanja i ohlađivanja na sobnu temperaturu, zlato daje blijedo žuto boju stakla, ali nakon popuštanja boja prelazi u tamno crvenu. Slični se efekti mogu postići pomoću bakra ili selena. Do ove pojave dolazi zbog stvaranja čestica metalnih kristala nanoveičine u staklu tijekom popuštanja. Ove su čestice toliko sitne da ne mogu raspršiti vidljivu svjetlost te tako staklo ostaje prozirno. S druge strane, te čestice snažno absorbiraju svjetlost malih valnih duljina, stvarajući na taj način efekt boje. Očito je da fizikalno objašnjenje ove pojave nije bilo poznato prvim majstorima stakla, ali je jedan jasan primjer kako namjerno nanofazno strukturiranje materijala može ostvariti nova svojstva materijala.

Nanočestice i nanoprahovi koji se mogu proizvesti u obliku suspenzija (koloida), sol-gelova i aerogelova otvaraju mogućnosti razvoja niza novih proizvoda. Sitne čestice imaju mnogo veću aktivnu površinu u odnosu na njihov obujam ili masu, što povisuje kemijsku aktivnost i povećava topivost u vodi.

Jedna od osnovnih značajki sadašnjih istraživanja materijala jesu i pokušaji **matematičkog modeliranja** pojava na atomskoj i molekularnoj razini i povezivanje strukture i željenih svojstava. Prema [3] već su ostvareni prvi proizvodi integracijom modeliranja prema teoriji "end-to-end" (od kvantne mehanike do simulacije sklopova i sustava). Na osnovi takvog pristupa usmjeravali bi se tokovi eksperimenata: od sinteze molekula do preradbe molekula u materijale jediničnih ćelija nano- i mezo-veličine ili do proizvodnje sklopova i uređaja. Kako prikazuje slika 1., ovo nastojanje uključuje razvoj statističkih metoda za predviđanje strukture materijala nano- i mezo-veličine i rada uređaja na temelju prvih principa kvantne mehanike. Teorijski radovi J. L. Brédas, B. Robinson, O. Prezhdo, G. Bertsch i dr. [3] već su pridonijeli proizvodnji molekula s rekordnom hiperpolarizabilnošću i dvofotonskim absorpcijskim koeficijentima, kao i materijala s optimiranom elektro-optičkom aktivnošću. Statističkim metodama moguće je predvidjeti rast kristala.

Međudjelovanje elektromagnetskog zračenja optičkih valnih duljina i jediničnih ćelija materijala s fotonskim šupljinama se danas proračunava korištenjem teorijskih pristupa konačnih elemenata. Ispravnost ovih pristupa dolazi u pitanje kada se dimenzija periodičnosti materijala (npr. indeks refrakcijskih varijacija) približi veličini koraka konačnih elemenata. Osim toga, takvi proračuni se tek trebaju primijeniti u ugradnji aktivnih materijala (kao što su nelinearni optički materijali drugog i trećeg reda) u strukture s fotonskim šupljinama.



Slika 1. Prikaz "end to end" pristupa modeliranju pri razvoju novih materijala i sklopova /3/

Znanja iz kemije, fizike, biologije i inženjerstva povezivanjem i sinergijom ostvaruju bitne pomake u stvaranju novih nanotehničkih proizvoda. Tako npr. prema prognozama Frankfurtske banke DG, prihodi kemijskih koncerna u Njemačkoj trebali bi se u narednih osam godina povećati s 54 milijarde na oko 220 milijardi Eura zahvaljujući razvoju i primjeni novih nanotehničkih procesa i proizvoda.

Nanotehnologije pružaju mnogobrojne mogućnosti razvoja materijala poboljšanih svojstava za primjene u elektronici, optoelektronici, strojarstvu, kemijskom inženjerstvu, mikrobiološkim i biomedicinskim područjima (tablica 1). Nanostrukturirani materijali se ponašaju bitno različito od današnjih mikrostrukturiranih. Tako npr. mnogo sitnija zrna u strukturi rezultiraju većom gustoćom, nekoliko puta višim vrijednostima mehaničkih svojstava (čvrstoće, tvrdoće, duktilnosti i sl.) kao i neočekivanim kombinacijama drugih svojstava. Tako metali mogu postati poluvodiči ili mijenjati izvornu boju, keramika postati savitljiva ili prozirna kao staklo itd.

U ovom pregledu navode se i kratko opisuju samo neki odabrani primjeri nanoslojeva i nanostrukturiranih materijala punog volumena, koji se već nalaze u praksi ili takvi za koje se predviđa značajan potencijal za buduće tehničke primjene.

Tablica 1: Tehnološki utjecaj: sadašnje stanje i potencijali nanotehnologije /1/

Tehnologije/materijali/ proizvodi	Potencijalna rješenja	Sadašnja rješenja
Disperzije i slojevi	- nosači i predajnici lijekova/genska terapija - multifunkcionalni nanoslojevi	- toplinske barijere - optičke (UV i vidljive) barijere - pojačivači slike - Ink-jet materijali - slojevi otporni na abraziju - slojevi za zapisivanje (pohranu) informacija
Materijali i proizvodi velike specifične površine	- molekularni senzori - veliki ugljikovodici ili bakterijski filteri - spremnici energije - Graetzel solarne ćelije	- molekularna sita - nosači lijekova - katalizatori - apsorpcijski /desorpcijski materijali
Materijali punog volumena (konsolidirani materijali)	- superplastično oblikovljive keramike - ultračvrsti i žilavi materijali - magnetna hladila - polimerni kompoziti s nanopunilima - duktilni cementi	- meki magnetni materijali - visokotvrđi i žilavi WC/Co alatni materijali - nanokompozitni cementi
Nanouređaji	GMR (Giant Magnetoresistance) glava za čitanje diskova računala	- terabit memorija i mikroprocesori - oblikovanje i sekvencioniranje (sizing&sequencing) jedne DNA molekule - biomedicinski senzori - novi laseri - nanocjevčice za visokosvjetle ekrane
Ostale biološke primjene	biokatalizatori	- bioelektronika - biopotaknute proteze - jednomolekularni osjetljivi biosenzori - dizajn molekula

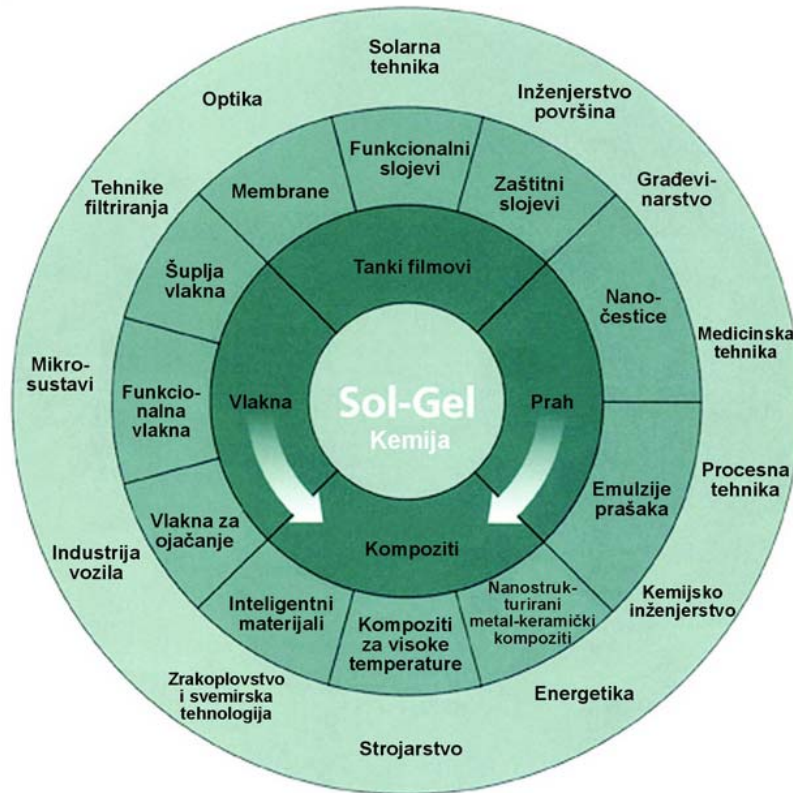
2. NANOSLOJEVI, ČESTICE I DISPERZIJE

U odnosu prema drugim postupcima, u razvoju je danas vrlo raširen sol-gel proces koji omogućuje stvaranje organsko-anorganskih hibrida u obliku prahova, vlakana, membrana, slojeva, kompozitnih struktura i drugih oblika materijala za raznolika područja daljnje primjene (slika 2).

Iako prvotno otkriven krajem 19. stoljeća i znatno istraživani ranih tridesetih godina 20. stoljeća, novi interes za ovim postupkom počinje sedamdesetih godina prošlog stoljeća kada su formirani monolitni anorganski gelovi na niskim temperaturama i pretvoreni u staklo bez visokotemperaturnih postupaka taljenja.

Tijekom ovog postupka mogu se proizvesti homogeni anorganski metalni oksidi poželjnih svojstava tvrdoće, optičke prozirnosti, kemijske otpornosti, željene poroznosti i toplinske otpornosti.

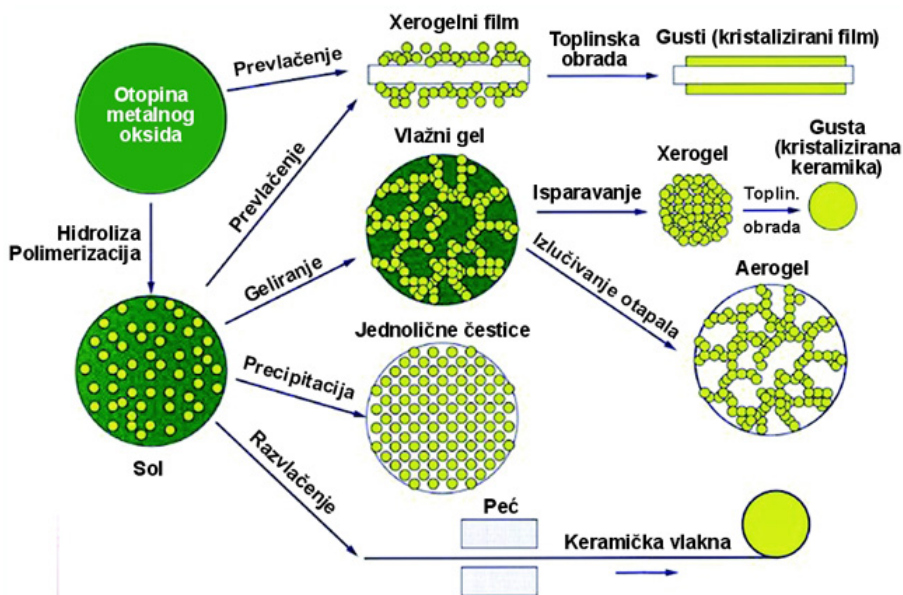
Sol-gel postupak uključuje nastajanje anorganskih mreža iz koloidne otopine (sol) preko geliranja sola do formiranja mreže u kontinuiranoj tekućoj fazi (gel). Koloidna otopina predstavlja otopinu koja sadrži vrlo sitne čestice, promjera od 1 nm do 1 μ m, koje su jednoliko suspendirane u tekućini. Gel je koloidna suspenzija tekućine u krutini, pri čemu nastaje želatinasti materijal krući od sola. Prekursor, tj. polazni materijal za sintezu tog koloida sastoji se od atoma metala okruženih različitim reaktivnim ligandima (atomi vezani na centralni atom). Metalni alkoksidi (organski spojevi koji se koriste kao jake baze, a dobivaju se u reakcijama metala s alkoholom ili fenolom, gdje se na atom kisika veže metal), su najpopularniji jer reagiraju brzo s vodom.



Slika 2. Mogućnosti primjene sol-gel postupka /7/

Najčešće korišteni metalni alkoksidi su alkoksisilani, kao što su tetrametoksisilan i tetraetoksisilan. Ipak alkoksidi aluminija, titana i bora također se često koriste u sol-gel postupcima, često pomiješani s tetraetoksisilanom. Osim metalnih alkoksida kao prekursori se koriste i anorganske soli ili soli organskih kiselina. Osim prekursora inicijalna otopina sastoji se od otapala i ponekad različitih aditiva.

Za opisivanje sol-gel postupka na funkcionalnoj razini važne su tri reakcije: hidroliza, kondenzacija alkohola i kondenzacija vode (slika 3) /20/. Do geliranja sustava dolazi reakcijama hidrolize i kondenzacije alkoksida prekursora, uz kiselinu ili bazu kao katalizator.



Slika 3. Shema sol-gel postupka /20/

U reakcijama hidrolize, dodatkom vode, zamjenjuje se alkoksidna skupina (OR) s hidroksilnom skupinom (OH). Kondenzacija uključuje Si-OH skupinu proizvodeći vezu Si-O-Si, uz nusprodukt vodu, gdje je Si metal koji sudjeluje u reakciji. Ipak, čimbenici kao što su pH vrijednost, molarni omjer H₂O/Si i katalizatori mogu prisiliti završetak hidrolize prije nego počinje kondenzacija. Kako broj Si-O-Si veza raste, individualne molekule ugrađuju se u zajednički nagomilani sol (koloidna otopina). Polimerizacijom se dalje čestice sola međusobno formiraju u mrežu i nastaje gel. Gelnu fazu u sol-gel postupku se opisuje kao trodimenzionalni kruti kostur okružen tekućom fazom, gdje su tekuća i kruta faza kontinuirane i koloidnih (nanometarskih) dimenzija. Nakon faze geliranja slijedi sušenje kod kojeg uhvaćena hlapiva (voda, alkohol, itd.), pod utjecajem visoke temperature izlaze iz gela (nastaje tzv. xerogel) i mreža se skuplja kod idućih kondenzacija.

Svojstva pojedinih anorganskih mreža povezana su s mnogim čimbenicima koji utječu na brzinu reakcija hidrolize i kondenzacije, kao što su pH vrijednost, temperatura i vrijeme reakcije koncentracija reagensa, vrsta i koncentracija katalizatora, temperatura i vrijeme starenja, te sušenje. Postupak osigurava mnoge mogućnosti za industrijsku primjenu kao jedna od metoda za formiranje prevlaka na različitim materijalima podloge. Ovaj postupak prilagođen pripremi tankih oksidnih prevlaka ima mnoge prednosti:

- visoka čistoća prekursora,
- visoka homogenost prevlake,
- niska temperatura postupka,
- nije potrebna uporaba vakuuma,
- niska cijena,
- visoka fleksibilnost i laka izvodljivost,
- dobivanje jednolike debljine prevlaka,
- mogućnost prevlačenja velikih površina,
- dobivanje vrlo glatke prevlake.

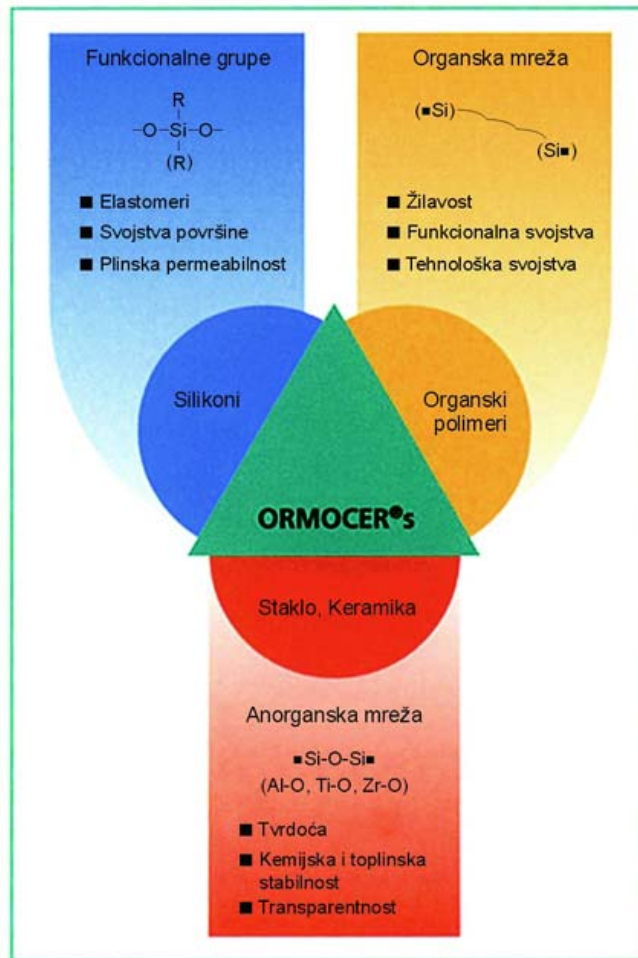
Postoji nekoliko tehnika prevlačenja sol-gel postupkom:

- uranjanje (*dip coating*)
- naštrcavanje (*spray coating*)
- izlijevanje (*flow coating*)
- rotiranje (*spin coating*)
- kapilarno prevlačenje (*capillary coating*)
- valjanje (*roll coating*)
- tiskanje (*printing coating*)
- kemijsko prevlačenje (*chemical coating*)

Sol-gel postupci tehnikom valjanja, tiskanja i kemijskog prevlačenja imaju specifičnu primjenu u industriji stakla.

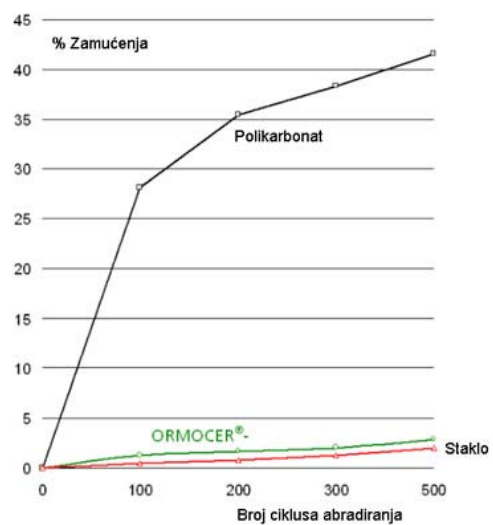
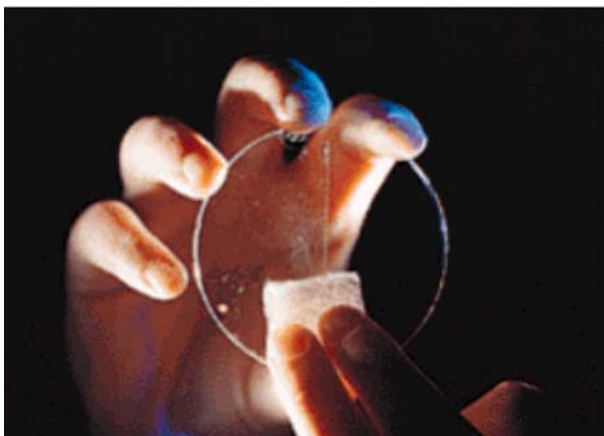
U primjenama je ORMOCER® /7/ jedan od najraširenijih organsko-anorganskih hibrida. Slika 4. prikazuje i moguće funkcionalne skupine ORMOCER® za postizavanje različitih kombinacija svojstava.

Moguće primjene organsko-anorganskih hibridnih slojeva, primjerima prikazane na slikama 5. do 9., proizlaze iz sljedećih postizivih svojstava: **otpornosti na abraziju i grebanje, korozijske postojanosti i kemijske stabilnosti, antirefleksnih svojstava, hidrofilnih i hidrofobnih funkcija, antibakterijskog, antistatičkog i antiadhezijskog djelovanja, dekorativnosti** i dr.

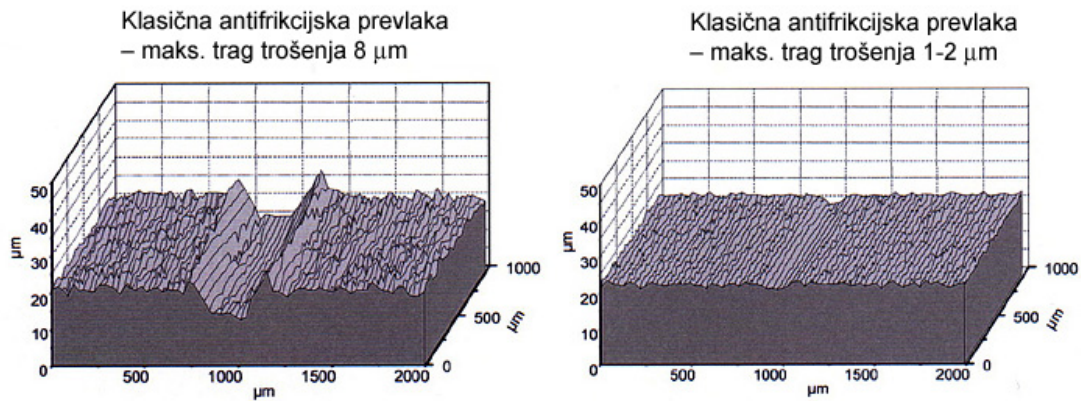


Slika 4. Sastavnice organsko-anorganskog hibrida ORMOCER®-a i njihova svojstva /7/

Jedna od najstarijih i najraširenijih primjena sol-gel procesa je nanošenje antirefleksnih slojeva na stakla naočala i druge optičke primjene.



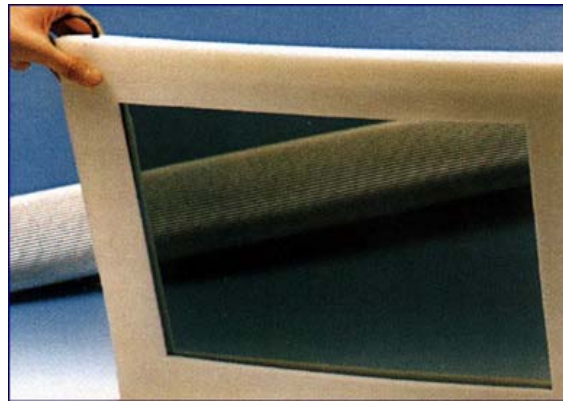
Slika 5. Zamućenje PC sa i bez ORMOCER® prevlake nakon mehaničkog trljanja /7/



Slika 6. Trag trošenja nakon 10.000 ciklusa ispitivanja na tribometru "kugla po disku" (kugla od čelika 100Cr6, promjera 4 mm, sila 5 N, brzina 0,1 m/s) na klasičnoj prevlaci (lijevo) i na NANOMER® anorgansko-organskom nanokompozitnom antifrikcijskom sloju (desno) /6/



Slika 7. Fotokromni efekt na papiru NANOMER® slojem /6/



Slika 8. Elektrokromni efekt na staklu s NANOMER® slojem /6/

Najveći komercijalni učinci primjene organsko-anorganskih hibridnih sol-gel slojeva očekuju se u automobilskoj industriji, u sanitarnoj tehnici te u kućanstvu za radne plohe - kao zaštite od grebanja, prljanja prljavštine i vode. Smatra se da su takvi slojevi 10 do 100 puta otporniji na grebanje od čistog laka.



Slika 9. Primjena anorgansko organskih hibrida za zaštitu sanitarnih elemenata od prljanja prljavštine i vode

Creavis istraživački tim unutar Degusse /8/ razvija **SAM polimere** (Sustainable Active Microbiocidal), a Fraunhoferov Institut für Silicatforschung /7/ i organsko-anorganske hibride s dodacima antibakterijskih tvari koji sprječavaju rast bakterija, gljivica i algi. Takvi polimeri su neotrovni za ljude i životinje a antimikrobijski učinak razvija se tek polimerizacijom. Potencijalne primjene su za zaštitu oplata brodova od prljanja algi, za prevlačenje laboratorijskih i kućanskih radnih ploha, katetera, cijevi i drugih medicinskih uređaja, ili u obliku disperznih dodataka lakovima za drvo.

Od nedavno prevlake ZrO_2 , SiO_2 , TiO_2 i CeO_2-TiO_2 primjenjuju se za sprečavanje kemijske korozije i visokotemperaturne plinske oksidacije. Među tim prevlakama ZrO_2 je posebno djelotvorna.

Što se tiče tribološke primjene u uvjetima intenzivnog trošenja, postupak je još uvijek u razvojnoj fazi, ali izgleda da ima značajan potencijal, ne samo u proizvodnji prevlaka kontrolirane poroznosti, nego i za proizvodnju čestica kontrolirane veličine, koje kasnije mogu biti korištene u postupku naštrcavanja plazmom ili HVOF (High Velocity Oxy Fuel) postupkom.

3. AEROGELOVI

Aerogelovi su visokoporozni materijali s ekstremno malom gustoćom, koja se normalno kreće između 30 i 300 kg/m^3 . U laboratoriju se mogu dobiti vrijednosti čak i do nekoliko kg/m^3 (za usporedbu: zrak ima $1,2 \text{ kg/m}^3$). Dok je veličina šupljina kod standardnih poroznih materijala kao što su spužve ili pjene za izoliranje u mikrometrima ili milimetrima, aerogelovi iz šupljih prostora su u nanometrima. Radi se zapravo o nanostrukturnim materijalima koji se mogu sastojati u 99 % od zračnih kanala, što rezultira velikom unutarnjom površinom koja može kod kvadra od jednog grama težine, obuhvatiti više od 1000 m^2 .

Klasični postupci izrade za aerogelove, poznati od prije 60-tak godina, a proizlaze iz sol-gel procesa. U tako nastaloj gel mreži uskladištena je još tekućina koja ekstrahira u nadkritičnom stanju, pri visokom tlaku i temperaturi. Pri tome struktura gela ostaje ista.

Proces nastanka aerogela trajao je dugo i bio je jako kompleksan da bi se proizvela velika količina. Veliki problem je bio na kakav način se ophoditi s korištenom tekućinom koja pokazuje eksplozivna svojstva (npr. metanol). U međuvremenu su se razvile vrlo sigurne varijante postupaka, koje omogućuju veliku proizvodnju tih materijala. Pored najraširenijih aerogelova na osnovi silicij-oksida, danas se rabe drugi bazni materijali kao što su aluminij-oksid, titan-oksid ili miješani oksid. Prije nekoliko godina je uspjela proizvodnja organskih aerogelova koji su u usporedbi s keramičkim gelovima manje porozni i imaju poboljšanu karakteristiku zadržavanja topline. Osim toga pirolitičkim postupcima se mogu oblikovati u ugljične aerogele koji provode električnu struju. Njihov razvoj još je u relativno ranoj fazi.

Praktično sve mogućnosti za uporabu aerogelova baziraju se na njihovoj visoko poroznoj nanostrukтури. Ona je odgovorna za karakteristike kao što je nizak indeks loma, nizak modul elastičnosti, niska akustična impedancija i mala vodljivost topline. U pojedinim slučajevima je korisna i visoka optička transparentnost. U fizici visoke energije već se neko vrijeme primjenjuju silicij-oksidi aerogel ploče kao djelići detektora zbog svoje specifične optičke karakteristike.

Aerogel ima u budućnosti posebne izgleda kao toplinski izolator. Njegova mogućnost zadržavanja topline mnogo je bolja nego ona od ekspaniranog polistirena (stiropora) i može se još i povećati. Pošto silicij-oksidi aerogelovi teško gore i smiju se baciti (reciklirati), pogodni su kao nadomjestak za izolacijske pjene koje sadržavaju FCKW (freone) npr. za hladnjake.

Budući da propuštaju svjetlost, podobni su za pasivno korištenje sunčane energije na zidovima kuća ili kao krovni prozori u zgradama. Nisu podobni za transparentne sustave prozora zbog mliječnog-mutnog izgleda. Ova grupa materijala zanimljiva je zbog mehaničkih i akustičnih svojstava. Tako je brzina zvuka u aerogelovima znatno niža nego u zraku i može varirati ako se podeše određeni proizvodni parametri. Taj efekt se može iskoristiti kod podešavanja akustične impedancije na graničnim područjima (akustični antirefleksni slojevi).

Zbog svoje specifične velike površine i lake ugradnje katalitički aktivnih tvari, aerogelovi imaju ogroman potencijal kao nosioci katalizatora za kemijske procese. U svemirskom prometu može se koristiti kao lagani medij za spremanje goriva. Atraktivna je i mogućnost ugljičnih aerogelova kod izgradnje super kondenzatora s ekstremnom gustoćom vodljivosti.

Slaba točka aerogelova je relativno visoka osjetljivost na okolne utjecaje. Tako se moraju silicij-oksidni aerogelovi čuvati od vlage jer je njihova mreža zbog kemijske strukture takva da upija vodu. Napredak na području procesne tehnologije u budućnosti očekuje se pomoću postupaka sušenja, kod kojih nije potreban visoki tlak ili temperatura. Vidljivo je da se uz djelomično već uspješan trud i veće razumijevanje njihovih struktura, u budućnosti može očekivati šira primjena.

4. NANOSTRUKTURIRANI MATERIJALI PUNOG VOLUMENA

Dimenzije strukturnih faza i konstituenata ovih tzv. nanostrukturnih materijala leže ispod 100 nm i time se približavaju veličini pojedinih molekula ili atoma. U usporedbi s konvencionalnim materijalima, nanostrukturni materijali imaju veći udio graničnih površina, što je dovelo do sada nepoznatih mehaničkih i funkcionalnih svojstava. Tako se nanofazni materijali mogu gledati kao strukture koje se sastoje jednom polovicom od kristalne faze, a drugom polovicom od pjenaste faze po granicama zrna, u kojima se atomi mogu relativno slobodno kretati. Time se olakšava razgradnja naprezanja uslijed vanjskog mehaničkog opterećenja i sprječava širenje napuklina. Ova činjenica je od posebne važnosti za povišenje žilavosti krhkih materijala, pogotovo **keramike**. Plastične deformacije se stvarno mogu vidjeti već kod raznih nanokristalnih keramika. Plastičnost se može iskoristiti za razvoj proizvodnih postupka oblikovanja keramike, gdje ne dolaze u obzir postupci obrade odvajanjem čestica. Razmišlja se o tome da se jednog dana prešanjem, valjanjem ili ekstrudiranjem keramike proizvode i složeniji konačni oblici.

Pored toga postoje mnogobrojne daljnje mogućnosti primjene nanostrukturnih materijala i pripadajućih procesnih postupaka. Na području **metala** su već komercijalno dostupne jezgre magneta iz nanokristalnih željeznih legura. Osim toga je moguća npr. proizvodnja novih legura s legirnim elementima, koji se nisu mogli primijeniti kod klasičnih legura. Važan je razvoj na području **kompozitnih materijala** kao npr. kod tvrdih metala od nanostrukturnih volframkarbid/kobalt spojeva.

Polimerima se dodaju metalna punila za zaštitu od električnih polja, anorganske čestice i slojevi (npr. CaCO_3), fullerenske nanočestice i nanocijevčice za povišenje čvrstoće i modula elastičnosti, čestice SiO_2 za povišenje otpornosti na abrazijsko trošenje i dr.

Žilaviji i tvrdi alatni materijali

Nanokristalni materijali na osnovi W-, Ta- i Ti-karbida su tvrdi, otporniji na abrazijsko trošenje i na eroziju, pa su stoga i trajniji od postojećih grubozrnatih materijala. To omogućava sniženje troškova obrade materijala i povećanje produktivnosti. Smanjenje veličine mikroelektroničkih elemenata zahtjeva mikrogodala (promjeri $< 100 \mu\text{m}$ – veličine vlasi ljudske kose) koja se izrađuju od tih karbida.

Konstruktivska keramika i keramički kompoziti

Smanjenjem veličine zrna može se zadržati visoka tvrdoća uz zadovoljavajuću žilavost. ZrO_2 postiže superplastičnu deformabilnost. Nanokristalni SiC i Si_3N_4 primjenjuju se u automobilu za visokočvrste opruge, kuglaste ležaje, podizače ventila i to zbog vrlo dobre oblikovljivosti i obradivosti uz zadržana sva ostala izvrsna svojstva klasične keramike.

Nanokristalne keramike se mogu prešati i sinterirati pri znatno nižim temperaturama nego što je to slučaj kod klasičnih vrsta keramika.

Razvijaju se sustavi: Al_2O_3 /nano TiN (SiC ili TaC), Si_3N_4 /nano TiN /6/ s očekivanim primjenama za: ležajne košuljice, brtve, rezne alate, funkcionalne keramike (npr. elektrootporne grijače). Kod SiC s nanododacima uz korištenje koloidnih tehnika oblikovanja, injekcijsko prešanje, sinteriranje bez tlaka za sljedeće primjene: grijače, sapnice plinskih grijača, izmjenjivače topline, tribološki opterećene elemente.

Keramičke membrane za ultrafiltraciju

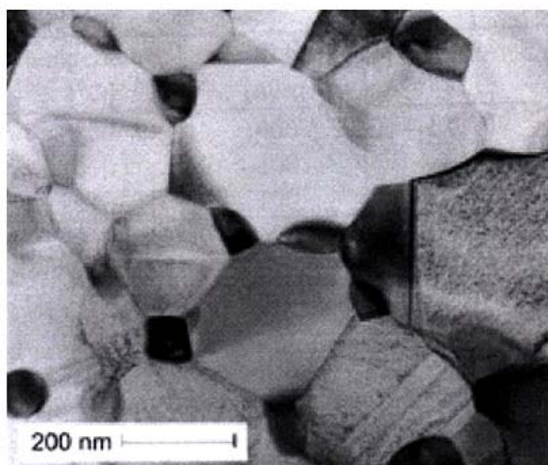
Tanke folije (1-20 μm), ciljane veličine pora i poroznosti od nanostrukturnih keramika (ZrO_2 , Al_2O_3 , Al_2O_3 -SiC, PZT), nanose se na porozne sinterirane keramičke substrate, staklo, metale i polimere /6/.

Potencijalne primjene su: membrane za ultrafiltraciju, senzori plina, katalizatori i nosači katalizatora, gusto sinterirani piezoelementi u mikroelektronici.

Superplastično oblikovljivi intermetalni spojevi

Prema /14/ ispitivan je potpuno gust (>99,9 %) materijal sastava Ti-45Al-2,4Si koji je dobiven visokoenergetskim mljevenjem praška te zatim vrućim izostatičkim prešanjem.

Sitnouređena homogena mikrostruktura sastoji se od ravnotežnih faza - γ -TiAl zrna promjera oko 196 nm i oko 10 % ξ - $\text{Ti}_5(\text{Si},\text{Al})_3$ sitnih (promjera oko 78 nm) raspršenih silicida duž granica zrna (slika 10).



Slika 10. TEM snimak kompaktirane mikrostrukture Ti-45Al-2,4Si /14/

Pri normalnoj temperaturi taj je materijal krhak i pokazuje visoku granicu tečenja. Međutim pri temperaturama višim od 500 °C svojstva se potpuno mijenjaju. Bitno smanjena granica tečenja, odsutnost deformacijskog očvrnuća, kao i mikrostrukturna stabilnost ukazuju na vrlo dobru toplu oblikovljivost ovog kompozita. Tako pri 800 °C iskazuje superplastično ponašanje uz postignutu istezljivost više od 175 %.

Izotermičko kovanje takvog submikrokristalnog SDS-TiAl materijala pokazuje potencijal visokoenergetskog mljevenja za dobivanje predpraška za intermetal/keramika lakše deformabilnih materijala za oko 200-300 °C nižim temperaturama (izotermičko kovanje i ekstrudiranje) od konvencionalnih γ -TiAl legura.

Predprašak za intermetal/keramika kompozite više mehaničke otpornosti

Nanokristalni praškasti materijali pokazuju prednosti kao polazni materijala (sirovina) - engl. precursor, za oblikovanje finostrukturnih homogenih kompozita - npr. keramike s disperziranim intermetalnim fazama.

Mješavine prašaka Al_2O_3 i različitih metala pripravljene su mljevenjem pomoću visoko-energetskog mlina i zatim sinterirane /19/. Takav nanostrukturirani npr. Nb-keramički kompozit sustava $\text{Nb}_{84}\text{Al}_{16}/70\% \text{Al}_2\text{O}_3$ pokazuje 3-4 puta više vrijednosti savojne čvrstoće i lomne žilavosti u odnosu na monolitnu Al_2O_3 keramiku uz zadržanu dobru otpornost na trošenje.

Potencijalne primjene ovog materijala su za kočione diskove, rezne alate, implantate (Ti-sustavi).

Ostale primjene u automobilu

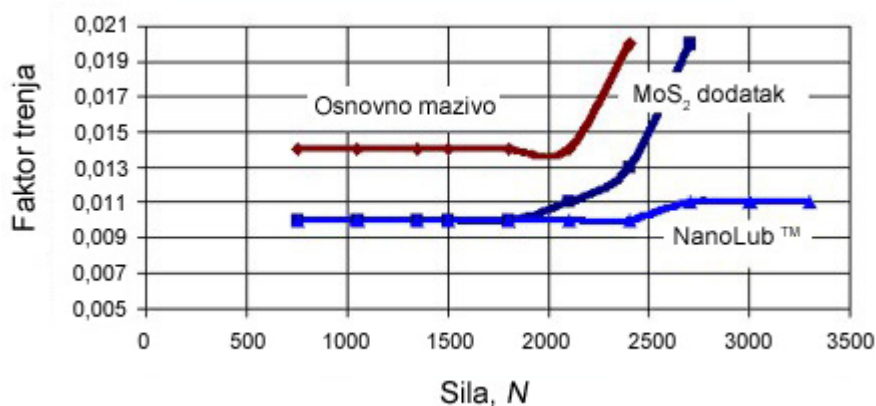
- Gume s nanopunilima (čestice SiO_2);
- Elektrokromna stakla;
- Reflektirajući nanoslojevi na krovu karoserije;
- Prevlake organsko-anorganskih hibrida na laku koje su otporne na grebanje i na koje se ne hvata prljavština;
- Keramičke prevlake na cilindrima motora;
- Mikromehanički sustavi;
- Osjetljiviji senzori od nanostrukturiranih materijala;
- Katalitičke nanočestice u gorivu - smanjuju štetne emisije kod izgaranja;
- Fulerenske nanočestice u sredstvima za podmazivanje;
- Nanorupice za ubrizgavanje goriva;
- Gorivne vodikove ćelije s nanonosačima hidrida.

Za ilustraciju su zanimljiva još dva primjera primjene nanotehničkih proizvoda u automobilu:

Elektrode svjećica od nanostrukturiranih materijala

Sadašnji automobili proizvode značajne količine neželjenih plinova i čestica zbog nepotpunog izgaranja goriva. Konvencionalna svjećica nije konstruirana za potpuno izgaranje benzina. Taj problem je uglavnom određen oštećenom elektrodom svjećice. Elektrode načinjene od nanomaterijala su čvršće, tvrde i otpornije na eroziju (trajnije) od sadašnjih te pružaju kompletnije i učinkovitije izgaranje goriva. Razvijaju se nove konstrukcije elektroda (engl. railplug) od nanostrukturiranih materijala koje generiraju mnogo jače iskre s gustoćom energije od oko 1 kJ/mm^2 .

Dodatkom nanočestica u ulja i maziva postiže se izvanredno nizak faktor trenja (slika 11.) u odnosu prema klasičnim sredstvima bez takvih dodataka.



Slika 11. Utjecaj dodanih nanočestica na faktor trenja maziva – primjer NANOLUB /16/

PRIMJERI OSTALIH PRIMJENA

Optički materijali

U primjeru stvaranja obojenih stakala, kvantna svojstva elektrona unutar sitnih čestica zlata pomiču granicu absorpcijskog spektra metala u plavo područje spektra, što staklu daje crvenu boju. Što je manja veličina kristalita, to je širi razmak između valencija i vodljivih veza, a granična absorpcijska valna duljina kraća. Takav primjer dobro istraženog materijala je poluvodički kadmijev selenid, kod kojega veličina čestica određuje graničnu absorpcijsku valnu duljinu i na taj način boju materijala. Ako su kristaliti ovog materijala približne veličine 1,5 nm, oni će biti žute boje, a ako su veličine 4 nm, crvene boje dok će još veće čestice biti crne boje. To se načelo danas koristi pri određivanju potrebne veličine čestica cinkovog i titanovog oksida, za primjene u kozmetici za zaštitu od sunčevog ultraljubičastog zračenja. Sljedeća primjena ovog načela, od koje se mnogo očekuje, je razvoj poluvodičkih lasera za tržište komunikacija optičkim vlaknima, u kojoj je mogućnost podešavanja valne duljine emisije vrlo poželjna, jer se na taj način mogu brojni kanali optičke informacije istovremeno slati jednim optičkim vlaknom. U ovom je slučaju tehnologija izrade zasnovana na izradi vrlo malih "kvantnih žica" ili "kvantnih točaka", obično u obliku nanometarskih slojeva složenih jedni na druge. Slojevi su različitih sastava galijevog arsenida u krutoj otopini aluminijske, iridijevog arsenida ili selenida. Različiti kemijski sastavi omogućavaju mijenjanje razmaka između poluvodičkih slojeva, čime se ograničava kvantno gibanje elektrona unutar sloja u jednom smjeru. Drugi slojevi materijala s različitim relativnim indeksima mogu se koristiti za ograničavanje svjetla na određena područja poluvodičkog materijala, koja sadrže kvantne točke. Značajni su tehnološki problemi proizvodnje ovih struktura i spajanja električnih kontakata na njih. Proizvodnja dvodimenzionalnih i trodimenzionalnih nizova kvantnih točaka, koje stvaraju strukturu pomoću skupa dozvoljenih i isključenih optičkih i elektroničkih stanja, također nudi nove mogućnosti aktivnih i pasivnih uređaja. Tehnologija proizvodnje optoelektroničkih uređaja temeljenih na kvantnim žicama ili kvantnim točkama je još uvijek u začecima i neće se još neko vrijeme pojaviti na tržištu.

Nanokristalni hidridi i nanocjevčice kao spremnici vodika

Intenzivno se istražuju najpovoljniji materijali za skladištenje vodika u gorivnim ćelijama. Utvrđeno je da nanokristalni Mg-hidridi pokazuju bržu i veću absorpciju i oslobađanje vodika nego mikrokristalni (istraživanja Daimler Benz-a).

Prema drugim istraživanjima /13/ za iste namjene mogla bi se koristiti šuplja ugljična vlakna ili ugljikove nanocjevčice.

Goriva i eksplozivi

Aluminijske nanočestice su vrlo reaktivne s kisikom pa služe kao gorivo za rakete i za druge izvore energije. Specifična površina čestica iznosi oko $50 \text{ m}^2/\text{g}$.

Kod tzv. "supertermita" dolazi do reakcija nanočestica aluminijske i nano čestica MoO_3 , ili CuO ili KClO_2 , što rezultira oslobađanjem velike količine topline. Primjene su za nove generacije municije, detonatore, materijale u pirotehnici i sl.

Fosforescenti za zaslone visoke rezolucije

Rezolucija se poboljšava smanjenjem veličine "piksela", ili fosforescenta. Nanokristalni Zn-selenidi, Zn-sulfidi, Cd-sulfidi i Pb-teluridi sintetizirani sol-gel postupcima su kandidati za poboljšanje rezolucije zaslona. Predviđa se da će nanofosforescenti sniziti cijene TV zaslona visoke rezolucije i PC. U tom smjeru nastoje se razviti i jeftiniji plosnati zaslone za prijenosna računala.

Eliminacija štetnih emisija

Nanokristalni materijali imaju ekstremno velika granična područja u odnosu na njihovu veličinu zrna. Zbog toga su vrlo aktivni glede njihovih kemijskih, fizikalnih i mehaničkih svojstava. Kemijska aktivnost je osnova njihove primjene za katalizatore štetnih i otrovnih plinova (CO i NO_x) u automobilu i u termoenergetskim postrojenjima, gdje izgaraju nafta, plin ili ugljen.

Baterije visoke gustoće energije

Takve baterije ugrađuju se u niz uređaja – elektromobile, prijenosna računala, telefone, igračke, satove i sl. Trajnost konvencionalnih i obnovljivih baterija je relativno mala. Nanokristalni materijali sintetizirani sol-gel procesom su kandidati za ploče u baterijama zbog pjenaste (aerogel) strukture koja može spremi više energije nego postojeće. Nadalje, baterije na osnovi nanokristalnog nikla i metalnih hidrida zahtijevaju rjeđe punjenje i veća im je trajnost zbog velike specifične površine.

Snažni magneti

Jakost magneta mjeri se koercitivnošću i zasićenjem magnetiziranja. Te vrijednosti rastu s smanjenjem veličine zrna i specifične površine zrna. Primjer za to jesu magneti na osnovi nanokristalnih itrij-samarij-kobalt (i drugih rijetkih metala) za tiše podmornice, alternatore automobila, električne generatore, brodske motore, ultraosjetljive analitičke instrumente, uređaje za magnetsku rezonanciju u medicinskoj dijagnostici.

Visokoosjetljivi senzori

Mjereni parametri senzora su električni otpor, kemijska aktivnost, magnetska permeabilnost, toplinska vodljivost i dr. Vrijednosti ovih parametara jako ovise o mikrostrukturi (veličini zrna) materijala senzora. Promjena vanjskih uvjeta se manifestira u promjeni kemijskih, fizikalnih ili mehaničkih karakteristika senzora, što se iskorištava za detekciju različitih veličina u okolini (npr. ZrO₂ senzori za mjerenje CO u plinskoj atmosferi – katalizatori u automobilu ili u pećima za toplinsku obradu). Nanokristalni materijali su ekstremno osjetljivi na promjenu okolnih uvjeta. Takvi se senzori rabe za npr. registriranje dimova i plinova u prostorijama, detektore leda na krilima zrakoplova, u motoru automobila itd.

Dijelovi zrakoplovnih konstrukcija

Zbog zahtjeva sigurnosti i pouzdanosti, teži se da dijelovi zrakoplovnih konstrukcija budu čvršći, žilaviji i dugotrajniji. Ključno svojstvo je dinamička izdržljivost, odnosno otpornost na umor. Dinamička izdržljivost raste sa smanjenjem veličine zrna strukture materijala. Nanostrukturirani materijali pružaju mogućnost povećanja dinamičke izdržljivost za 2 do 3 puta u odnosu na klasične materijale. Također, dijelovi izrađeni od nanomaterijala su čvršći i pri povišenim i visokim temperaturama. Pogonski sustavi svemirskih letjelica (dijelovi raketa) izvrnuti su vrlo visokim radnim temperaturama pa su nanostrukturirani materijali izvrsni kandidati za takve primjene. Lopatice plinskih turbina zaštićuju se od topline i erozije nizom slojeva keramike debljine od 10 do 1000 nm.

Trajniji implantati u medicini

Sadašnji ortopedski implantati i srčani zalisci se rade uglavnom od nehrđajućih čelika i titana. Ovi se materijali relativno dobro biokompatibilni ali neporozni. Za ortopedski usadak je bitno da u njega postepeno penetrira okolno tkivo. S druge strane nanokristalna keramika ZrO₂ je tvrda, otporna na

trošenje i korozijski postojana. Nanokeramike mogu biti porozne ako se sintetiziraju sol-gel procesom u aerogel. Nanokristalni SiC je kandidat za umjetni srčani zalistak zbog male mase, visoke čvrstoće, ekstremne tvrdoće, otpornosti na trošenje, biološke i kemijske inertnosti.

Elektrokromna stakla

Prozor se sastoji od dva stakla između kojih su dva transparentna vodljiva sloja, jedan elektrokromni volfram-oksidi i cer-oksidi/titan-oksidi. Organsko-anorganski nanokompoziti kao transparentni elektrolit u sredini omogućavaju vrlo jednoliko obojenje pri uključivanju električne struje. Primjena se očekuje za automobilska stakla i velike zaslone.

Polimerni nanokompoziti za podmazivanje skija

Zanimljiva je primjena samoorganizirajućih fluoridnih polimera s anorganskim nanočesticama za podmazivanje skija - tzv. Cerax Nanowax /11/. Ovi voskovi vrlo dobro prijanjaju na klizne plohe, imaju vrlo nizak faktor trenja i otporni su na agresivne vrste snijega.

5. BIOMIMETIČKI MATERIJALI

Materijalna **bionika** je interdisciplinarno područje koje povezuje znanja iz biologije, kemije, strojarstva (konstrukcijska rješenja) i medicine.

Priroda u načelu generira cijeli niz fizikalno/kemijskih efekata, koji se nude kao uzor tehničkim sustavima, ako npr. elektroaktivnost kod riba ili luminiscencija raznih životinja i manjih biljaka.

Priroda često favorizira multifunkcionalna ili čak inteligentna rješenja koja mogu biti osnova za nove koncepte razvoja materijala. U prirodi nastaju polimerno/keramičke strukture visoke čvrstoće, krutosti, tvrdoće i žilavosti, kao npr. oklopi, rogovi, zubi, bodlje životinja, paukova mreža itd. Radi se o nanostrukturiranim biološkim strukturama bez pogrešaka.

Na osnovi proučavanja i oponašanja sastava i strukture takvih prirodnih sustava, razvijaju se procesi umjetne sinteze oksida, sulfida i drugih spojeva u vodenim ili polimernim otopinama; Cilj je dobivanje umjetnih kostiju i tkiva (npr. ljudske kože), razgradljivih vlakana za šivanje rana, različitih kompozita, membrana za dijalizu, funkcionalnih materijala (npr. nanostrukturiranog kadmijevog oksida s nelinearnim optičkim svojstvima). Biološki inicirani procesi odvijaju se pri sobnoj temperaturi i teško ih je toplinski ubrzati. Zbog toga su brzine izdvajanja (taloženja) materijala općenito jako niske.

Može se predvidjeti da je znanost na tragu novog koncepta razvoja novih materijala, koji polazi od pretpostavke da genetičko inženjerstvo pruža sasvim nove pristupe spoju živog i neživog.

6. STANJE NA TEHNIČKOM PODRUČJU U NAS

Najveći broj istraživača djeluje u prirodnim znanostima i to na Institutu Ruđer Bošković, na Institutu za fiziku i na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu, sve u Zagrebu, dok su projekti tehničkih znanosti po raznovrsnosti tema, broju istraživača i ostvarenoj suradnji s inozemnim skupinama znatno skromniji. Za pozdraviti je i organizirano povezivanje znanstvenika unutar tzv. hrvatske «nano-mreže».

Na tehničkom području, najveća skupina istraživača nalazi se na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije (V. Kovačević, M. Ivanković, S. Lučić-Blagojević, M. Leskovic, D. Vrsaljko), baveći se poboljšavanjem svojstava polimernih materijala (vinil acetata i poliuretana) dodatkom CaCO₃ nanopunila. Rezultati ispitivanja su ohrabrujući, jer se takvim ojačavanjem postiže viša čvrstoća i modul elastičnosti. Na istom Fakultetu usvojen je sol-gel postupak (H. Ivanković i M. Ivanković), a u suradnji s Fakultetom strojarstva i brodogradnje (V. Ivušić, K. Grilec) ispitivana je otpornost na

trošenje anorgansko-organskih prevlaka. Postupak se dalje usavršava s ciljem izrade vlastitog poluindustrijskog uređaja za nanošenje takvih slojeva.

Očigledna je slaba povezanost prirodoznanstvenika i istraživača iz tehničkih znanosti, kao i još nedovoljno fokusirani sadržaji rada. S obzirom da se u Hrvatskoj nanoznanosti i nanotehnologijama bavi tek oko 50-tak ljudi, nužno je definirati zajedničke ciljane projekte i to u uskoj suradnji s inozemnim istraživačima.

S druge strane, očekuju nas veliki naponi u praćenju i prijenosu već provjerenih rješenja iz najrazvijenijih zemalja. Budući da u skoroj budućnosti valja očekivati prodor i difuziju nanotehnologija i nanostrukturiranih materijala u Hrvatsku kroz kupnju opreme ili «know how», bitno je da inženjerske struke budu sustavno informirane o mogućnostima primjene, prednostima, nedostacima, ograničenjima i opasnostima nudađenih procesa i proizvoda.

7. ZAKLJUČAK

Za izradu nanostrukturiranih materijala danas postoji već čitav niz tehnoloških postupaka koji su ili prilagođeni ili posebno razvijeni. Kod postupka iz prahova i kompaktiranja pojavljuje se poseban problem da čestice nanoveličine imaju vrlo veliku površinsku energiju pa teže aglomeraciji i adsorpciji stranih čestica. Iz toga proizlaze ekstremni zahtjevi u pogledu kontrole postupaka i dopuštenog onečišćenja. Prahovi se proizvode iz parne, tekuće ili čvrste faze. Mogućnosti ekonomične izrade nalaze se u postupku mehaničkog legiranja visokoenergetskim postupkom mljevenja čvrstih čestica.

Značajni problemi se pojavljuju pogotovo pri kompaktiranju praha u čvrste dijelove, dovode do toga da se razmišlja o postupcima bez praha za proizvodnju nanostrukturiranih materijala. Pri tome bi se nastale nanočestice direktno taložile, npr. tzv. sol-gel postupkom ili iz plinske faze. Već postoje pozitivna iskustva kod dobivanja dvodimenzionalnih sustava slojeva.

Gotovo sva područja istraživanja nanostrukturiranih materijala provode se za sada u laboratorijskim ili predindustrijskim uvjetima, usprkos pojedinačnih napora koji su već bili blizu primjena (npr. kod organsko-anorganskih nanoslojeva).

Iz dosadašnje dinamike razvoja područja nanostrukturiranih materijala moguće je zaključiti da će se u bliskoj budućnosti sve prednosti ovih materijala moći ekonomski iskoristiti. Pri tome se misli na zamjenu današnjih materijala i poboljšanje njihovih svojstava, ali i na iskorištenje njihovih sasvim novih svojstava.

Sposobnost ostvarenja željenih svojstava po mjeri zahtjeva primjene, osnova je za daljnji razvoj nanotehnologija proizvodnje nanostrukturiranih materijala, kojima se pripisuje ključna uloga za cijelo 21. stoljeće.

Osim tehnoloških i ekonomskih dvojbi za primjenu, nezaobilazna su i ekološka i etička pitanja nanoznanosti i nanotehnologija. Tako su npr. znanstvena istraživanja i proizvodnja nanoprahova ili nanocjevčica povezana s još nepoznatim utjecajima na ljudski organizam i okoliš /18/. Također treba imati na umu i da su neke primjene u medicini ili genetici na granici intervencija u žive stanice što otvara putove za moguće manipulacije.

Zahvala

Rad je rezultat analiza trendova razvoja materijala u okviru tehnološkog projekta TP-01/120-05 - "SUMAT-Razvoj i primjena suvremenih materijala" financiranog od Ministarstva znanosti i tehnologije RH. Autor zahvaljuje MZT na financijskoj potpori projektu.

LITERATURA

- /1/ R.W. Siegel, E. Hu, M.C. Roco (Eds.): Nanostructure Science and Technology - A Worldwide Study, International Technology Research Institute, WTEC Div., Loyola College in Maryland, USA, 2000.
- /2/ T. Kretschmer, J. Kohlhoff: Werkstoffe-Trends, Sonderdruck aus der Fachzeitschrift "Werkstoffe in der Fertigung", 2001.
- /3/ L.R. Dalton: New Center for IT Research, Materialstoday, September 2002., p. 38-41.
- /4/ ...New and Advanced Materials, Emerging Technology Series, United Nations Industrial Development Organization, Vienna, 1997.
- /5/ P. Mc Keown: High Precision Manufacturing in the 21st Century-from Macro through Micro to Nanotechnology, Bilten br.1, HAZU, 2001.
- /6/ Institut für Neue Materialien, INM-Information, Saarbrücken, 2002.
- /7/ Fraunhofer Institut für Silicatforschung - Jahresbericht, Würzburg, 2001.
- /8/ VDI-Nachrichten Nr. 21. 2002.
- /9/ Materialica Magazin, Vogel Verlag, Würzburg, 2001 i 2002.
- /10/ www.nanomat.com
- /11/ www.nanogate.com
- /12/ Opportunities for Industry in the Application of Nanotechnology www.foresight.gov.uk, 2000.
- /13/ J.Y. Hwang, S.H. Lee, K. S. Sun, J.W. Kim: Synthesis and Hydrogen Storage of Nanofibers, Synthetic Metals, Vol.126, No.1, pp.81-85.
- /14/ T. Klassen, R. Bohn, G. Fanta, W. Oelerich, R. Günther, N. Eigen, E. Aust, R. Bormann, F. Gärtner, H. Kreye: Advanced Nanocrystalline Materials and Potential Applications, Euromat 2000 Conference, Rimini 2000.
- /15/ Materialstoday, brojevi 2000-2002.
- /16/ www.apnano.com
- /17/ Zbornik savjetovanja "Polimerni materijali i dodatci polimerima", Društvo za plastiku i gumu, Zagreb, 2002.
- /18/ ...Trouble in Nanoland, the Economist, 12/7/2002, Vol. 365 Issue 8302, p75, 2p
- /19/ J.L. Guichard, O. Tillement, A. Mocellin: J. Mater. Sci. (1997), 4513.
- /20/ www.chemat.com