

Roman Pampuch¹

Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

FUNKCJONALNE MATERIAŁY CERAMICZNE (ARTYKUŁ ZAMAWIANY)

Zaawansowane materiały dzieli się na materiały konstrukcyjne i funkcjonalne. W przypadku tych pierwszych rozwój charakteryzował się wzrostem złożoności fazowej - od litych jednofazowych materiałów poprzez materiały o zmodyfikowanej warstwie wierzchniej do kompozytów zbrojonych włóknami, laminatów i materiałów z gradientem składu. Wzrost złożoności fazowej występował także w dziedzinie materiałów funkcjonalnych, których burzliwy rozwój wiąże się ze wzrostem znaczenia elektronicznych i fotonicznych technik informacyjnych i telekomunikacji w życiu codziennym. Niemniej, dominantą rozwoju była tu daleko idąca miniaturyzacja oraz naśladowanie natury. Rozwój nowych materiałów funkcjonalnych jest nie do pomyślenia bez rozwoju nowych metod otrzymywania materiałów. Występuje przy tym sprzężenie zwrotne: nowe materiały umożliwiają rozwój tych technik, a nowe metody wytwarzania nowych materiałów wykorzystują szeroko te nowe techniki. Na tym szerokim tle w publikacji omówiono bliżej następujące rodzaje nowych materiałów: materiały biomimetyczne, materiały/układy inteligentne, nanomateriały jednowymiarowe (1D), kwazi-kryształy fotoniczne oraz materiały dla mikrofluidyki.

Słowa kluczowe: materiały biomimetyczne, materiały inteligentne, nanomateriały, materiały do mikrofluidyki

CERAMIC FUNCTIONAL MATERIALS

Advanced materials are conventionally divided into constructional and functional ones. Development in the first group of materials has been characterised by increase of phase complexity, from single-phase materials through surface-modified materials to fibre re-inforced composites, laminates and functional gradient materials. Along with similar developments in the field of functional materials, the requirements of information and telecommunication technologies have brought about that miniaturisation has been the main feature in this field. Development of new functional materials is unthinkable without new fabrication methods. A feedback occurs here, new functional materials enable a development of new technologies while most new fabrication methods had been made feasible by an utilisation of new technologies. On this broad background the following advanced ceramic functional materials are discussed: biomimetic materials, active smart systems, 1D nanomaterials, photonic crystals and materials for microfluidics.

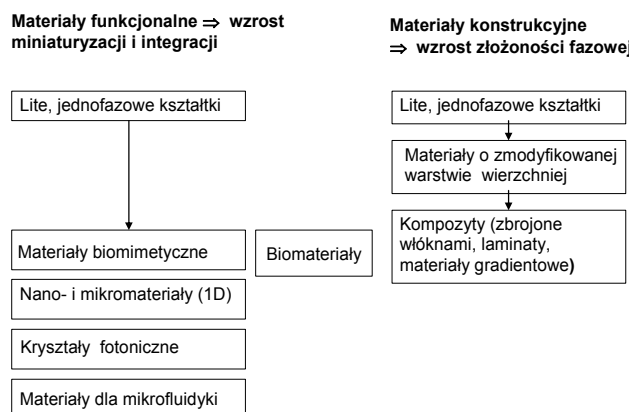
Key words: biomimetic materials, smart materials, 1D nanomaterials, materials for microfluidics

WSTĘP

Lawinowy rozwój nowych technik w ostatnim ćwierćwieczu to także wynik wprowadzania do nich nowych materiałów. Występuje przy tym sprzężenie zwrotne z nowymi technikami - głównie elektroniką i fotoniką. Nowe materiały umożliwiają rozwój tych technik, a w ich wytwarzaniu przeważają metody wykorzystujące nowe techniki. Wprawdzie rozwój materiałów i technik ich wytwarzania opiera się na znanych od lat prawach fizyki i chemii, niemniej osiąga się tu właściwości trudne lub niemożliwe do uzyskania w przypadku materiałów klasycznych. Jest to możliwe zarówno dzięki często małym wymiarom, jak i specyficznym kształtom nowych materiałów oraz integracji elementów materiałowych spełniających różne funkcje.

Nie sposób omówić w krótkim artykule całości zagadnienia bardziej szczegółowo. Dlatego ograniczono się tu do materiałów rozwijanych przez inżynierię materiałową, która kładzie nacisk na powtarzalność właściwości i ekonomię oraz na praktyczne możliwości wytwarzania, w tym szczególnie do materiałów nieorganiczno-niemetalicznych (ceramicznych), które leżą w

bliższym kręgu zainteresowań Autora. Niemniej, różnorodność postaci omawianych tu materiałów oraz spełnianych przez nie funkcji sprawia, że ilustrują one dobrze dominujące kierunki rozwojowe w dziedzinie nowych materiałów w ostatnich kilkudziesięciu latach (rys. 1).



Rys. 1. Linie rozwoju materiałów

Fig. 1. Road map of materials development

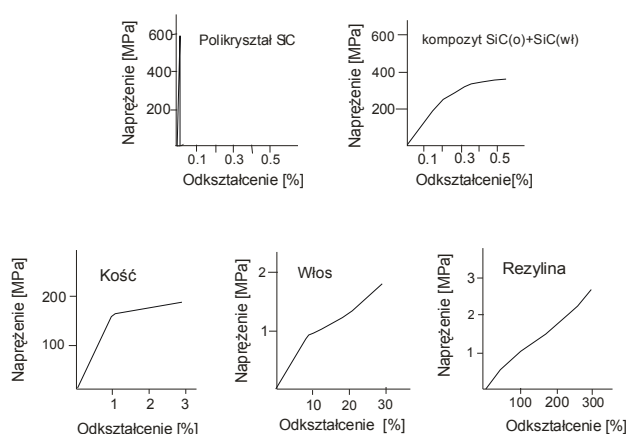
¹ prof. dr hab.

Już występujące tam nazwy nowych materiałów, takie jak „materiały biomimetyczne”, „materiały i układy inteligentne” wskazują, że w tych, ale również i w wielu innych przypadkach najczęstszym modelem dla kształtowania materiałów i układów materiałowych jest natura.

NOWE MATERIAŁY

Materiały biomimetyczne

Współczesne kompozyty zbrojone włóknami i laminaty można w istocie traktować jako materiały, które naśladują układy organiczne spełniające funkcje mechaniczne. Tak np. mięsień składa się z sieci włókien, zaś kość zbita składa się z naprzemiennych warstw: hydroksyapatytu i miękkiej tkanki organicznej, a kość gąbczasta ma budowę włóknistą. Niemniej, jest to tylko jeden aspekt budowy układów organicznych, której główną cechą jest hierarchiczność elementów różnej wielkości. I tak np. ścięgno tworzy spleciona sieć włókien, które składają się ze splecionych wiązek cieńszych włókienek, te zaś ze splecionych liniowych makrocząsteczek. Dopiero to jest przyczyną wyjątkowych właściwości mechanicznych układów organicznych, w szczególności giętkości połączonej z wytrzymałością (rys. 2). Jak wynika z rysunku, kompozyty włókniste nie osiągają tych właściwości, m.in. wskutek tego, że budowę hierarchiczną można utworzyć w nich tylko w niepełnym stopniu [1].



Rys. 2. Krzywe napężenie-odkształcenie dla materiałów syntetycznych i naturalnych

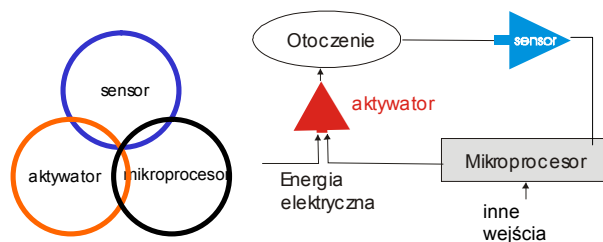
Fig. 2. Stress-strain curves for synthetic and natural materials

Utworki naturalne cechuje duża giętkość i wytrzymałość, która osiąga wartości bliskie oczekiwanej na podstawie właściwości wiązań (wytrzymałości teoretycznej). Stało się to przesłanką dla wykorzystania tej budowy przez ich przetwarzanie w pseudomorfozy o zmienionym składzie fazowym. Dzięki temu przy zachowaniu korzystnej budowy poprawia się odporność produktów na agresywne środowisko, na ścieranie itp. Jednym z przykładów może być przekształcanie drewna w ko-

mórkowy węgiel krzemu - pseudomorfozę drewna. Użytkuje się to w procesie polegającym na pirolizie drewna i poddaniu pozostałości węglowej reakcji z gazowym lub ciekłym krzemem albo z lotnym niższym tlenkiem krzemu SiO [2, 3]. Przekształcaniu utworów naturalnych w ich pseudomorfozy o innym składzie fazowym przyświecają także i inne przesłanki. Mianowicie, możliwe jest tą drogą bezpośrednie otrzymanie materiałów ceramicznych o złożonych kształtach, których wytwarzanie za pomocą klasycznej technologii jest kosztowne, złożone i długotrwałe. Za przykład niech posłuży przekształcanie frustuli (skrzesmionkowanych ścianek komórek diatomitu) w ich pseudomorfozy z tlenku magnezu drogą reakcji frustuli z parami magnezu w 900°C [4].

Materiały/układy inteligentne

Terminem tym określa się materiały/układy, które naśladują dwa podstawowe sposoby zachowywania się żywych organizmów [5, 6]. Mianowicie, zdolność do uświadamiania sobie natury środowiska, w którym się znajdują i zdolność do racjonalnego zareagowania na bodźce środowiska. Innymi słowy, odgrywają rolę zarówno sensora, jak i aktywatora. Warunki te spełniają najczęściej tylko układy inteligentne, których schemat przedstawia rysunek 3. W układach tych pomiędzy sensorem a aktywatorem występuje sprzężenie zwrotne, którego tor zazwyczaj biegnie poprzez układ sterujący; w pętli sprzężenia zwrotnego wykorzystuje się aktualnie sygnały elektryczne (w przyszłości także świetlne). Tabele 1 i 2 przedstawiają przykłady, odpowiednio, sensorów i aktywatorów najczęściej stosowanych obecnie w układach inteligentnych. Dąży się przy tym do integracji sensorów i aktywatorów z mikroprocesorem. Klasyczne są tu od lat dziewięćdziesiątych układy mikroelektromechaniczne (MEMS). Są one otrzymywane drogą odpowiedniej obróbki płytek krzemu za pomocą kombinacji technik litograficznych, galwanicznych i trawienia. Przykładowy MEMS - piezorezystywny sensor na obrabionej płytce krzemowej - przedstawia rysunek 4.



Rys. 3. Aktywne układy inteligentne

Fig. 3. Active smart systems

Nowe materiały ceramiczne wchodzą coraz szerzej do użytku również w mikroprocesorach, ale - oczywiście

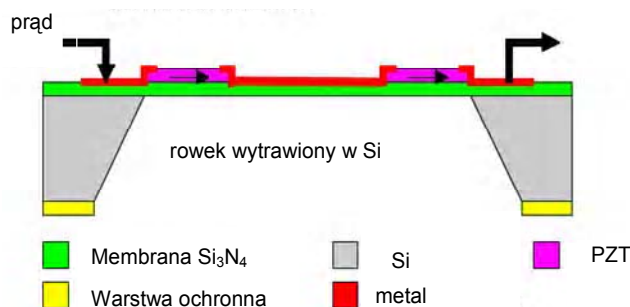
cie - nie tylko. Przykładem są m.in. cienkie warstwy ferroelektryczne dla pamięci głównych komputerów o dostępie swobodnym (RAM). Zasady działania tych warstw i uzyskiwane efekty zawiera tabela 3.

TABELA 1. Typowe sensory
TABLE 1. Typical sensors

Przetwarzane energie	Wykorzystywany efekt	Typowy materiał	Niektóre zastosowania
Mechaniczna ⇒ elektryczna	efekt piezoelektryczny prosty $\rho = f(\epsilon)$	PbZT, Si	Sensory położenia, przemieszczenia
Mechaniczna ⇒ magnetyczna	efekt magnetostrykcyjny odwrotny $B = f(e)$	Fe, Co, Ni	Sensory siły, skrętu, przemieszczenia, odkształcenia, położenia
Świetlna ⇒ elektryczna	efekt piroelektryczny $E = f(E_{nvm})$	PLZT	Noktowizory, czujniki DT
Ciepłna ⇒ elektryczna	$\rho = f(T)$	AB ₂ O ₄ , BaTiO ₃	Sensory NTCR i PTCR
Chemiczna ⇒ elektryczna	$\rho_{pow} = f(\text{reakcji powierzchni.})$	SnO ₂	Sensory składu chemicznego gazów

TABELA 2. Typowe aktywatory
TABLE 2. Typical actuators

Przetwarzane energie	Wykorzystywany efekt	Typowy materiał	Niektóre zastosowania
Elektryczna ⇒ mechaniczna	Efekt piezoelektryczny odwrotny $\epsilon = f(E)$	PZT	Aktywatory położenia, wtryskiwacze atramentu i in.
Magnetyczna ⇒ mechaniczna	Magnetostrykcja $\epsilon = f(H)$	Fe, Co, Ni, Tb _x Dy _{1-x} Fe _y , Ni ₂ MnGa	Amortyzatory drgań, wtryskiwacze paliwa
Elektryczna ⇒ świetlna	Liniowy efekt elektrooptyczny $n = f(E)$	LiNbO ₃	Modulatory elektrooptyczne
Elektryczna ⇒ ciepłna	$E = Uit$; $\rho = f(T)$	SiC, Si ₃ N ₄ , AB ₂ O ₄ , BaTiO ₃	Grzejniki, aktywatory NTCR i PTCR
Elektryczna ⇒ chemiczna	$O^{2-} \Rightarrow 1/2O_2(g) + 2e^-$	Ogniwa stężeniowe oparte na Zr _{1-x} Y _x O ₂	Pompy tlenowe

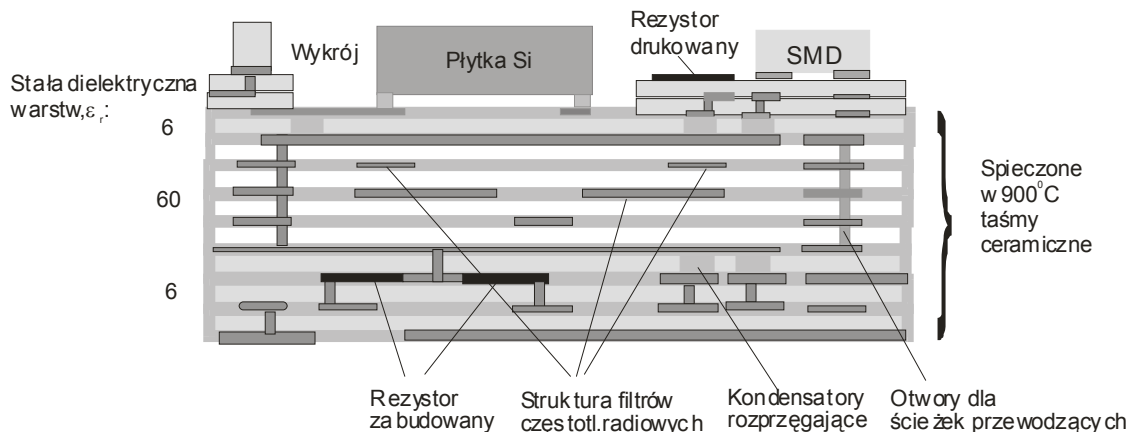


Rys. 4. Przykładowy MEMS - sensor piezorezystywny
Fig. 4. An example of MEMS - the piezoresistive sensor

Bardzo istotne w kontekście telekomunikacji z wykorzystaniem telefonów komórkowych okazały się moduły dla zakresu częstotliwości radiowych i mikrofalowych (rys. 5). Są one wytwarzane z wielowarstwowej obudowy ceramicznej, w której rozmieszczony jest szereg elementów pasywnych (rezystory, kondensatory, cewki indukcyjne i in [7]). Otrzymuje się je drogą współspiekania w niskiej (dla ceramiki) temperaturze, w tak zwanym procesie LTCC.

TABELA 3. Materiały dla gromadzenia informacji
TABLE 3. Materials for information storage

Rodzaj	Sposób działania	Efekt
Ferroelektryczne pamięci o dostępie swobodnym (FeRAM)	Komórki pamięci: nano- i mikro-kondensatory ferroelektryczne; stany „0” i „1” logiki binarnej realizowane przez zmiany kierunku samorzutnej polaryzacji; zapis: przyłożenie napięcia + lub -, odczyt: odczyt ładunków niezwiązanych na elektrodach	Skrócony czas dostępu
Pamięci FeRAM typu FET	Jedną z elektrod mikro-kondensatora tworzy ferroelektryk; struktura ta wykorzystywana jest jako bramka tranzystora polowego	Nieniszczący odczyt



Rys. 5. Moduł otrzymany metodą LTCC dla telekomunikacji w zakresie częstotliwości radiowych i mikrofalowych
Fig. 5. A LTCC module for telecommunication in the radio- and microwave-frequency range

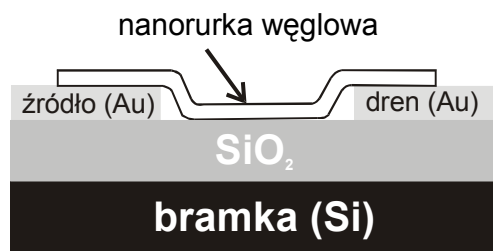
Wydłużone nano- i mikromateriały (1D)

Ważnym przełomem stało się otrzymanie i zbadanie możliwości zastosowania nanomateriałów. Początek temu kierunkowi dały nanorurki węglowe, o średnicy od 0,7 do 2 nm i długości do 20 μm , zainteresowanie którymi stało się najważniejszym efektem ubocznym badań nad fulerenami. Od tego czasu otrzymano nanorurki wielu innych substancji i rozpoznano wiele ich potencjalnych zastosowań. Można uznać, że te wydłużone utwory, określane zwyczajowo jako nanomateriały 1D, stały się najważniejszym rodzajem nanomateriałów. Z jednej strony nanorurki węglowe mają unikalne właściwości mechaniczne. W przypadku rurek jednościenne są to: wytrzymałość na rozciąganie $> 65 \text{ GPa}$, moduł Younga $\approx 1000 \text{ GPa}$ i wydłużenie przy rozciąganiu rzędu 10÷30%. Oczekuje się więc, że ich zastosowanie do zbrojenia kompozytów doprowadzi do znacznego polepszenia właściwości. Nierównie ważniejsze są jednak zastosowania nanorurek węglowych jako jednego z materiałów wykorzystywanych dla przesyłania informacji przez zlokalizowanie i ukierunkowanie w małej przestrzeni ruchu różnych nośników informacji, takich jak elektrony, fotony i cząsteczki (tab. 4).

TABELA 4. Materiały dla przesyłania informacji
TABLE 4. Materials for information transmission

Nośnik informacji	Przykładowe materiały	Sposób działania
elektrony	Nanorurki węglowe (NRW); nanorurki: Si, SiC, GaAs, InAs, ZnS, CdS, ZnO, MgO, SiO ₂	Lokalizacja elektronów i ich rozprzestrzenianie się wzdłuż osi nanorurek (nanorurki jako druty kwantowe).
światło	Kwazi-kryształy fotoniczne (materiały z optyczną przerwą energetyczną)	Lokalizacja i rozprzestrzenianie się światła wzdłuż liniowych „defektów” struktury kwazi-kryształów fotonicznych.
cząsteczki (gazu, cieczy)	Urządzenia dla mikrofluidyki (mikroreaktory, mikrosensory)	Mieszanie, rozprowadzanie, analiza oraz reakcje strumieni cząsteczek cieczy / gazów w kanałkach o średnicy $d \approx 100 \mu\text{m}$.

Rozróżnia się wielościenne i jednościenne nanorurki węglowe. O ile te pierwsze mają pod względem właściwości elektrycznych właściwości mieszane, to te ostatnie są półprzewodnikami lub przewodnikami (metalicznymi) zależnie od średnicy, a mała ich średnica sprawia, że działają jak druty kwantowe, tj. elementy lokalizujące elektrony, które mogą rozprzestrzeniać się tylko wzdłuż osi nanorurek. Wynikają stąd różne aktualne i potencjalne zastosowania nanorurek węglowych, takie jak kolorowe wyświetlacze - miniaturowe lampy elektropromieniowe monitorów panelowych czy elementy czynne oraz przewody elektroniki. Przykładem tych ostatnich może być tranzystor polowy, w którym kanał dla elektronów tworzy nanorurka węglowa (rys. 6) [8]. Z kolei, mikrorurki węglowe, o średnicy około 1 mikrometra, tworzyć mogą kanał przesyłania informacji w postaci cząsteczek w biologii molekularnej i biotechnologiach.

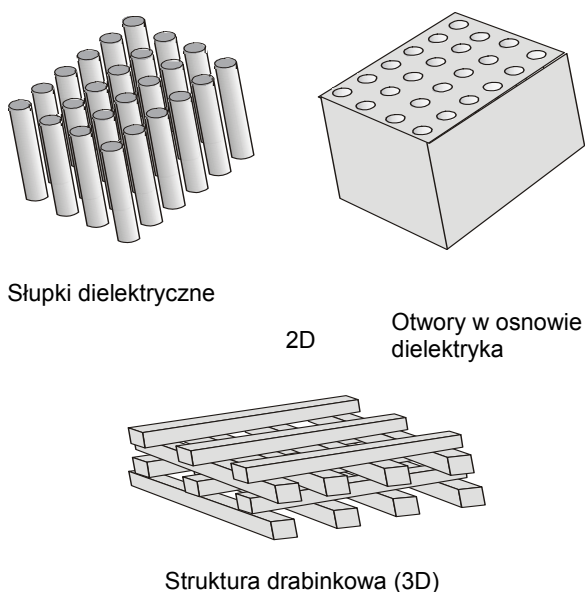


Rys. 6. Tranzystor polowy z kanałem dla elektronów tworzoną przez nanorurkę węglową

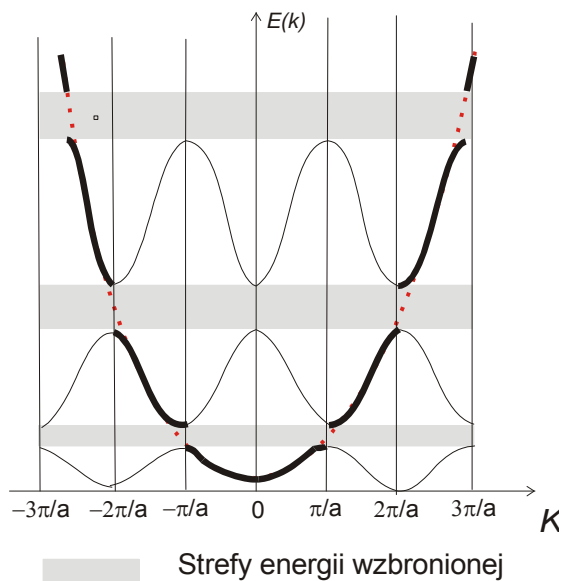
Fig. 6. Field-effect transistor with the carbon-nanotube channel

Istotne stały się też kwazi-jednowymiarowe materiały dla przesyłania informacji w postaci światła (tab. 4). Na przykład, obliczanie na wielką skalę wymaga współpracy tysięcy mikroprocesorów przechowujących wspólnie ogromne ilości danych. Pociąga to za sobą potrzebę zastosowania materiału dla wymiany informacji w bardzo szerokim paśmie i przy małych opóźnieniach czasowych. Z drugiej strony, kiedy chodzi o zminiaturyzowane mikroprocesory wykorzystujące światło, a nie elektrony jako nośniki informacji, ewentualne zastosowanie wygiętych pod dużym kątem typowych światłowodów (włókien optycznych) zwiększyłoby straty. Idealnym materiałem w tych dwu i wielu innych przypadkach są włókna optyczne wytwarzane w postaci kwazi-kryształów fotonicznych 1D. Pod nazwą kwazi-kryształów fotonicznych rozumie się materiały złożone z co najmniej dwu faz dielektrycznych, różniących się stałą dielektryczną (i współczynnikiem załamania światła), przy czym jedna z faz tworzy okresową sieć o stałej sieciowej rzędu długości fal światła (widzialnego, bliskiego ultrafioletu, bliskiego podczerwieni), a więc od $1 \cdot 10^2$ do $1 \cdot 10^3 \text{ nm}$ (rys. 7). Oddziaływania z materią dowolnego rodzaju fal elektromagnetycznych podlegają tym samym prawom i w związku z tym w kryształach fotonicznych występuje w zakresie określonych częstotliwości widma widzialnego oraz ultrafioletu i bliskiej podczerwieni przerwa energetyczna (rys. 8), tj. brak dozwolonych stanów modu poprzecznego (elektrycznego i magnetycznego), w której to postaci światło rozprzestrzenia się we włóknach. Oznacza to, że światło określonej długości fali może się rozprzestrzeniać w kwazi-kryształach fotonicznych tylko wzdłuż (celowo utworzonych) liniowych defektów takiego materiału (rys. 9) i to nawet pod kątem 90° bez strat. Wykorzystują to ostatnie generacje włókien optycznych. O ile w typowych światłowodach przesyłanie światła odbywa się przez materiał stały (np. szkło), a lokalizację światła zapewnia całkowite odbicie wewnętrzne (przy $n_{rdzenia} > n_{koszulki}$), to w ich ostatnich generacjach, „dziurawych” (holey) włóknach, koszulka jest rozciągniętym w jednym kierunku kwazi-kryształem fotonicznym 1D, a światło zlokalizowane jest

i rozprzestrzenia się w pustym rdzeniu, który tu tworzy liniowy defekt (rys. 10).

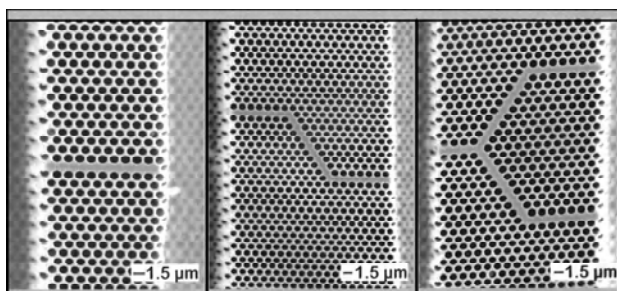


Rys. 7. Podstawowe typy kwazi-kryształów fotonicznych
Fig. 7. Basic types of photonic crystals

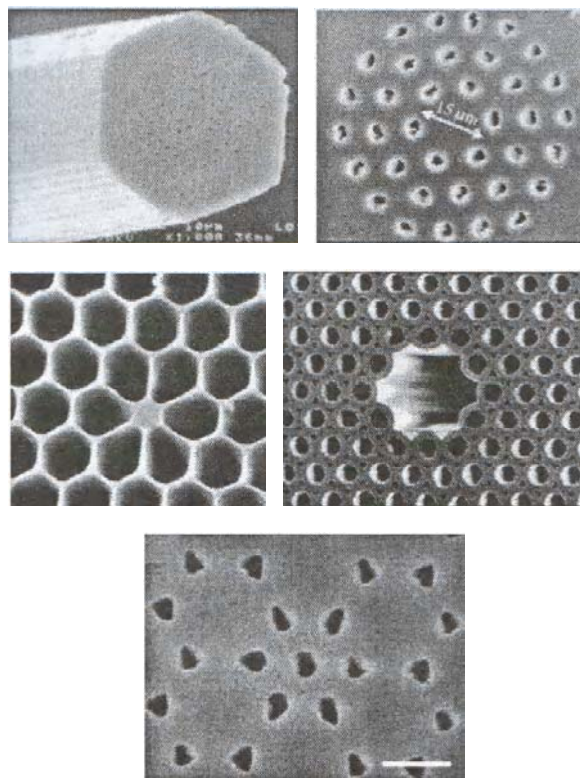


Rys. 8. Relacja dyspersji promieniowania elektromagnetycznego przy jego oddziaływaniu z materiałem stałym tworzącym sieć okresową o stałej sieciowej a

Fig. 8. Dispersion relation for electromagnetic radiation interacting with a solid forming a periodic lattice of a lattice constant a



Rys. 9. Kwazi-kryształ fotoniczny z defektami liniowymi
Fig. 9. Photonic crystal with linear defects



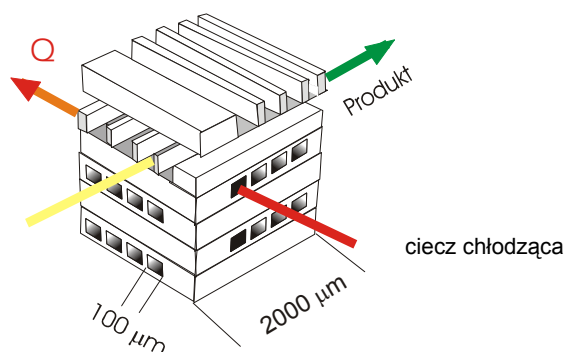
Rys. 10. Przekroje poprzeczne współczesnych włókien optycznych; w dolnej części pokazane przekroje włókien o budowie kwazi-kryształów fotonicznych 1D

Fig. 10. Sections of modern optical fibres; in the lower part are shown sections of fibres formed as 1D photonic crystals

Materiały dla mikrofluidyki

Gama zastosowań materiałów dla mikrofluidyki, tj. dziedziny techniki i nauki, w której operuje się objętościami płynów od μl do pl , jest bardzo szeroka, od biologii molekularnej i biotechnologii oraz medycyny poprzez analitykę, a skończywszy na mikroreaktorach (od sekwencjonowania DNA do przeprowadzania reakcji o wydajności tysięcy ton produktu rocznie). Tu zajmiemy się bliżej tylko mikroreaktorami. Są to ogólnie stosy płytek zawierających mikrokanaliki o głębokości $50 < d < 500 \mu\text{m}$ i długości $l < 2000 \mu\text{m}$, najczęściej pokryte warstwami katalizatorów (rys. 11). Płyny (ciecze i gazy) przepływają przez kanaliki z poziomu na poziom, ulegając przy tym różnym procesom: od wymiany ciepła poprzez mieszanie do reakcji. Przepływ płynu przez takie kanaliki charakteryzuje liczba Reynoldsa: $1 < Re < 100$. Przepływ jest więc w pełni laminarny (przepływ turbulentny zaczyna się przy $Re \approx 2100$). Następstwem są znikome opory dla przepływu płynów. Typowy dla tej konstrukcji wysoki stosunek powierzchni do objętości płynów: $S/V \approx 20\,000 \text{ m}^2/\text{m}^3$ zmniejsza również opory dla przepływu ciepła, co zapewnia dobrą kontrolę termiczną reakcji. Zastosowanie mikroreakto-

rów ułatwia więc i przyspiesza reakcje katalityczne między ciekłymi i gazowymi substratami. Mikroreaktory wykonane z materiałów ceramicznych pozwalają ponadto na przeprowadzanie silnie egzotermicznych reakcji w warunkach bliskich eksplozji przy krótkotrwałym kontakcie substratów reakcji - syntezę trucizn. Małe objętości płynów umożliwiają także w miarę bezpieczną syntezę trucizn. Z kolei, połączenie szeregu mikroreaktorów z dopływami reaktywnych cieczy lub gazów (których przepływ uruchamiany jest albo za pomocą pomp, np. perystaltycznych, albo elektrokinetycznie) pozwala stworzyć mikrofabryki o zdolnościach produkcyjnych rzędu tysięcy ton rocznie.



Rys. 11. Mikroreaktor ceramiczny

Fig. 11. Ceramic microreactor

LITERATURA

- [1] Pampuch R., Kompozyty ceramiczne, Kompozyty (Composites) 2002, 3, 2, 1-15.
- [2] Pampuch R., Stobierski L., Lis J., Rączka M., Solid Combustion Synthesis of SiC, Materials Res. Bull. 1987, 22, 1225-1230.
- [3] Greil P., Cromme P., Zollfrank C., Biomorphous Ceramics from Cellulose Templates, Proceed. 8th Intern. Conference on Ceramic Processing and Technology, Hamburg 2002, 9.
- [4] Sandhage K.H., Zalar F.M., Dickerson M.B., Huseman P.M., Schoenwaelder M.E.A., Chemically-Tailored 3D Nanoparticle Structures via the BaSIC Process, Proceed. 8th Intern. Conference on Ceramic Processing and Technology, Hamburg 2002, 8.
- [5] Wojciechowski S., Materiały inteligentne, Stan zagadnienia 2003 r., Inżynieria Materiałowa 2004, 25, 59-61.
- [6] Pampuch R., Stoch L., Materiały inteligentne: zaawansowane materiały ceramiczne i szkła, Inżynieria Materiałowa 2004, 25, 76-80.
- [7] Setter N., Electroceramics. Looking Ahead, Journal of the European Ceramic Society 2001, 21, 1279-1293.
- [8] Informacje firmy NEC Corporation (Japonia) oraz IBM (USA), 2003 i 2004.