

העתיד כבר כאן - שימוש בנו טכנולוגיות זננו חומרים
בבקרת קורוזיה ובשימושים אחרים

The future is already here - the use of nano technologies
and nano materials in corrosion control and other uses

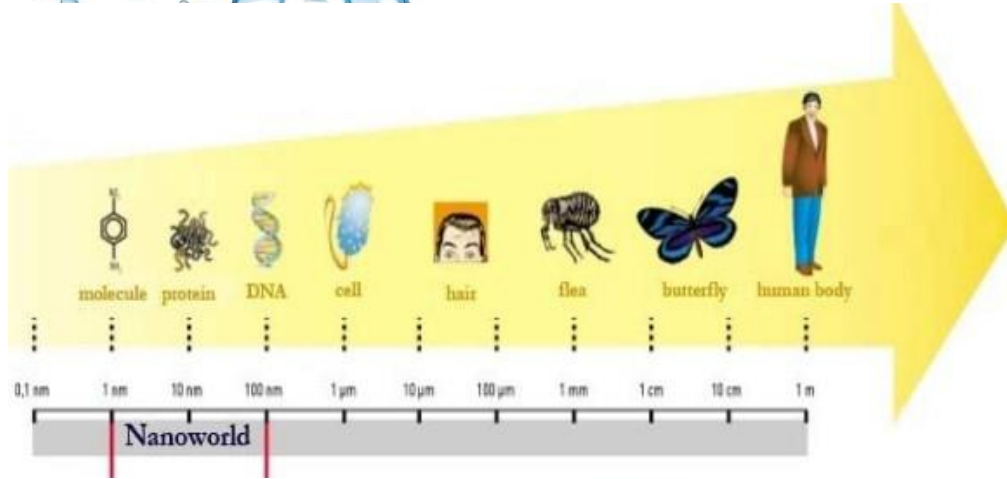
The 14th Corrosion Conference
הרצאה לכנס הקורוזיה ה-14

Gregory Neizvestny – Head of Corrosion and Materials Engineering
Department / Mekorot – Israeli National Water Co.

גרגורי ניזביצני – מנהל מח' הנדסת קורוזיה וחומרים/חב' מקורות



ננו-חומרים וננוטכנולוגיות - הגדרה



מילה – Nano באה מיוונית ופירושה "קטן מאוד".
 $1 \text{ nanometer} = 1.0 \times 10^{-9} \text{ meters}$

מה זה ננוטכנולוגיה?

ננוטכנולוגיה (Nanotechnology) מוגדרת כיכולת לייצר ולהשתמש בחומרים, התקנים ומערכות בעלות אלמנטים מבניים בממדים 1-100 ננומטר. היא משתלבת בחיינו יום יומית כגון טלפונים ניידים, מחשבים, מכשירים רפואיים, טקסטיל וכו'.

ננוטכנולוגיה מאפשרת לפתח חומרים קיימים עם תכונות משופרות או חומרים חדשים.

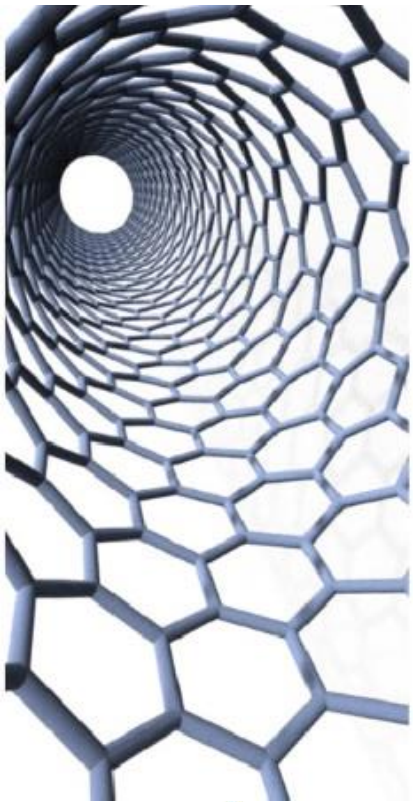
המדע Nanoscience קובע מכלול של תכונות ומאפיינים של ננו-חומרים, כולל שיטות ותהליכי הייצור ומו"פ (כגון מחקרים בעזרת מיקרוסקופים מיוחדים בהגדלות גבוהות מאוד).



תחומי שימוש בנו-חומרים

- ❖ ננו-חומרים עם תכונות מיוחדות – חוזק משופר, עמידות משופרת מפני קורוזיה, צפיפות נמוכה (קלה) יותר, עמידות משופרת מפני שחיקה, עמידות משופרת מפני התעייפות (עומסים מחזוריים), בעלי יכולת תיקון עצמית (Self Healing), בעלי יכולת לניקוי עצמי (Self Cleaning), מניעת ספיגת המים (Superhydrophobic) וכו'.
- ❖ ננו-אלקטרוניקה, אלקטרואופטיקה, ומגנטיות.
- ❖ טיפול ודיאגנוסטיקה רפואית, כגון חיישנים ביולוגים לגילוי מחלות ואיזורים ביולוגיים
- ❖ תהליכים ננו-מטריים הקשורים לאיכות הסביבה.
- ❖ תעשיית החלל.
- ❖ יישומים לתעבורה בטוחה ובמחיר נמוך.
- ❖ ביטחון לאומי (זיהוי חומרי נפץ לדוגמה)

בישראל קיימים מחקרים במסגרת תוכנית מגנט"ט (המדען הראשי – משרד הכלכלה) שחלקם קשורים לפיתוח בתחום **Nano-water**.
<http://www.nanoisrael.org/>



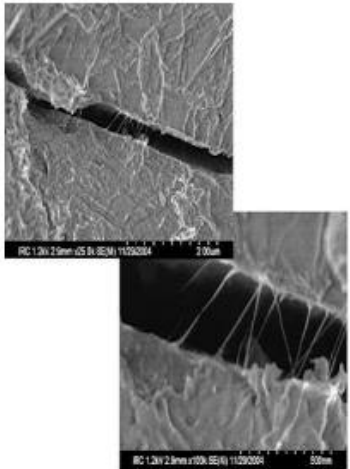
דוגמאות לשימוש פוטנציאלי בתעשיית מים

נתייחס ל-3 קבוצות: חומרי מבנה, ציפויים וננו-סנסורים.

חומרי מבנה לצנרת: פלדה

UNS S46910 Sandvik Nanoflex – פלב"מ pH אוסטניטי בעלת שתי תכונות מרכזיות משופרות: מודול אלסטיות (יאנג) וחוזק המתיחה. כמו כן, בעלת עמידות טובה מפני קורוזיה בגלל נוכחות של ננו-חלקיקים קשים מאוד המפוזרים בתוך המטריצה של הפלדה. קישור:

MMFX (ChromX)/MMFX2 - פלדה בעלת תכונות מכניות משופרות $\sigma_{yp}=100-120$ ksi לעומת פלדה רגילה (Low Carbon Steel) $\sigma_{yp}=40-100$ ksi. עקב נוכחות ננו-חלקיקים בתוכה, בעלת עמידות משמעותית טובה יותר מפני קורוזיה כך שהיא יכולה להיות חלופה טובה לפלב"מים (נירוסטה) אך במחיר זול יותר. שימוש נפוץ – ברזל זיון ביציקות בטון. קישור:



הגדרה: ננו-ציפויים (nanocomposite coatings) זהו חומרים המורכבים משני פאזות לפחות שבלתי ניתנים להפרדה. החומר חייב להכיל פאזה (ננו-חלקיקים) בעלת ממד ננומטרי אחד לפחות בתוך הפאזה העיקרית האחרת הנקראת מטריצה שבו החלקיקים האלה מפוזרים.

סוג: ניתן לסווג את ננו-ציפויים לפי סוג המטריצה ולפי סוג הננו-חלקיקים:

סוג הננו-חלקיקים	סוג המטריצה
אי-אורגנית	אורגנית
אורגנית	אורגנית
אורגנית	אי-אורגנית
אי-אורגנית	אי-אורגנית

סוגים גנריים עיקריים של מטריצה

סוג המטריצה

Epoxy, polyurethane, Chitosan, polyethylene glycol (PEG), polyvinylidene fluoride (PVDF), Polyaniline (PANi), Polypyrrole (Ppy), polystyrene, polyamic acid and polyimide, rubber-modified polybenzoxazine (PBZ), polymers containing reactive trimethoxysilyl (TMOS), pullulan, fluoroacrylic polymer, ethylene tetrafluoroethylene (ETFE), polyacrylate, poly(N-vinyl carbazole), polycarbonate, fluorinated polysiloxane, polyester, polyacrylic, polyvinyl alcohol (PVA), polydimethylsiloxane, polyamide and UV-curable polymers

אורגנית

Metal or alloy matrix (Ni-P, Co, Ni, Cu, Diamond like Carbon, Si₃N₄)

אי-אורגנית

סוגים גנריים עיקריים של ננו-חלקיקים

סוג ננו-חלקיקים

Carbides, nitrides, borides, oxides, metallic particles, clay, CNT and nanodiamond

אי-אורגניים

Polytetrafluoroethylene (PTFE), Polyethylene Oxide (PEO), Polyaniline (PANi) or nanocellulose and cellulose nanocrystal

אורגניים

דוגמאות לשיפור תכונות הנדסיות שונות בציפויים אורגניים

מטריצה אורגנית, חלקיקים אי-אורגניים

- תכונות ההתנגדות מפני קורוזיה והתנגדות החשמלית של הציפוי - שימוש בננו-חלקיקים על בסיס Fe_2O_3 או חרסית אלומינוסיליקטית ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) במטריצה אפוקסית משפר משמעותית את התכונות האלה.
- עמידות מפני בלאי/שחיקה (Wear Rate) וחלקות החומר (מקדם חלקות) – ע"י שימוש בננו-חלקיקים קרמיים (סוג הכי נפוץ של ננו-חלקיקים) על בסיס SiO_2 (כ- 2%) במטריצה אפוקסית קיים שיפור ניכר בתכונות לעיל.
- אטימות הציפוי ועמידות בפני קורוזיה/שחיקה - שימוש בננו-חלקיקים חרסיתיים (nanoclay) במטריצה פוליאסתר משפר אטימות הציפוי ומשפר משמעותית עמידות בפני קורוזיה ביחס לפוליאסתר טהור (ללא תוספים). כמו כן, גם עמידות מפני בלאי/שחיקה (Wear Rate).
- שיפור תכונות מכניות - שימוש $nano-TiO_2$ במטריצה אפוקסית מעלה את חוזק לנגיפה (Impact Strength); שימוש ב- $nano-SiO_2$ משפר משמעותית מודול יאנג (מודול אלסטיות) – עד פי 20 ביחס לאפוקסי טהור וגם קושיות.
- שיפור תכונות תרמיות – שימוש $nano-TiO_2$ במטריצה אפוקסית מעלה את T_g בהפרש של טווחים בין $60-170^\circ C$
- שיפור תכונות ההרטבה (Wetting) – שיפור ניכר בתכונות עבור Superhydrophobic Coatings כגון מניעת הדבקות של ביואורגניזמים במי ים.

במקרים רבים דווח שהוספת חלקיקים אי-אורגניים למטריצה אורגנית גורמת בשיפור ניכר בקיימות (Durability) של הציפוי.

דוגמאות לשימוש פוטנציאלי בתעשיית מים (ציפוי פנים בצנרת פלדה)

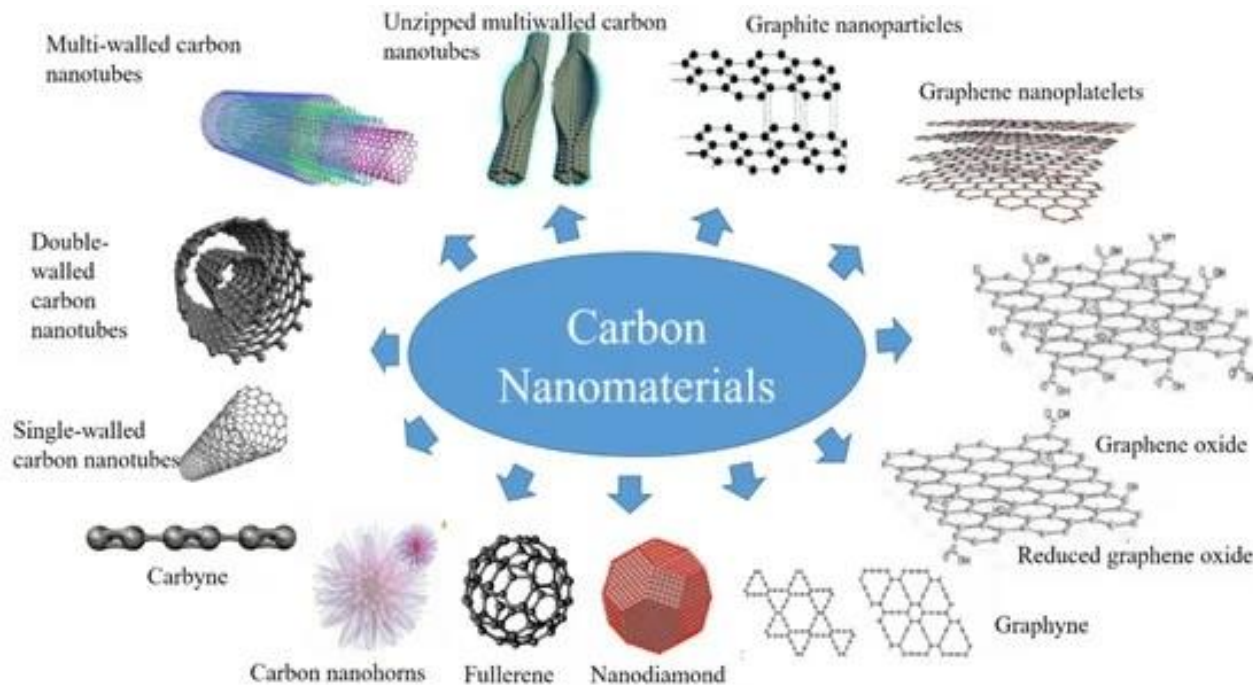


ציפוי פנים על בסיס מלט צמנטי

שימוש בננוטכנולוגיות יכול לשנות ולשפר משמעותית את תכונות הבטון כגון: קיימות, משקל מרחבי, תכונות מכניות, יציבות נפחית וכו'.

דוגמאות:

- הוספת ננו-חלקיקים של סיליקה (Silica) מגדילה קיימות הבטון ומשפרת עמידותו מפני המלחים, במיוחד בטמפרטורות נמוכות.
- הכנסת CNT (Carbon Nanotubes) יכולה לשפר תכונות מכניות כולל חוזק לחיצה וחוזק כפיפה.



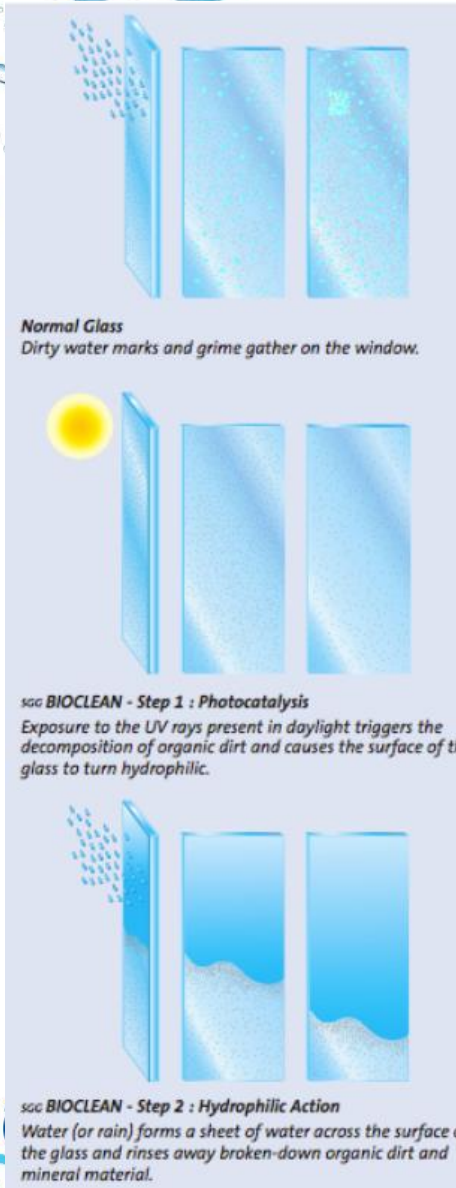
זכוכית בעלי יכולת לניקוי עצמי - Self-Cleaning Glass

ידוע גם במושגים הבאים:

SGG bioclean glass, Pilkington Activ glass, PPG SunClean glass, clearshield glass, photocatalytic self cleaning glass with nanotechnology coating.

TiO₂ משמש כננו-ציפוי הידרופילי ע"ג הזכוכית. השכבה עמידה מאוד להשפעות סביבתיות. שילוב של שתי תכונות בו זמנית: תכונה הידרופילית של הננו-ציפוי החשוף למי גשם ותכונה פוטו-קטליטית (קרינת UV), מקנה לזכוכית יכולת לניקוי עצמי.

זה מקטין באופן משמעותי את הצורך לניקוי חלונות, כגון בגורדי השחקים.



דוגמאות לשימוש פוטנציאלי בתעשיית מים - ציפויים

Summary of materials and applications for nanocomposite coatings.

Matrix	Nanofillers	Application
<i>Organic/inorganic nanocomposite coatings</i>		
Epoxy resin	Oxides, clay	Anticorrosion
Polyester	Clay	Anticorrosion Aniwear
Perfluoroacrylic polymer	ZnO	Superoleophobic
Fluoropolymer	CNT, graphene	Superhydrophobic
Pullulan	Clay	High oxygen barrier
PAni	Clay	Anticorrosion
Fluorinated polysiloxane	TiO ₂	Superhydrophobic self-cleaning
Ethylene tetrafluoroethylene	PANI/CNT	Self-cleaning, antiwear, anticorrosion
Polydimethylsiloxane	SiO ₂	Superhydrophobic
Polydimethylsiloxane	Al ₂ O ₃ /Clay	Superhydrophobic
Polymers with reactive trimethoxysilyl groups	SiO ₂	Superhydrophilic
Polyacrylate	SiO ₂	Superhydrophobic and oleophobic
Epoxy resin	ZnO/PANi	Antifouling and antibacterial
Polycarbonate	CNT	Infrared sensor
Poly(3-hydroxy-2,3-dimethylacrylic acid)	TiO ₂	Color filters for liquid crystal displays
Polyvinyl alcohol	ZnO	Biosensor
Polyvinylidene Fluoride	Au	dielectric
Hexafluoroacetylacetonate precursor	Pt	Ion- and electron-conducting
Monomers (N-isopropylacrylamide and/or dodecyl methacrylate)	SiO ₂	Environmentally responsive coatings
<i>Organic/organic nanocomposite coatings</i>		
PANi	Nanocellulose	Electrochromic
<i>Inorganic/inorganic nanocomposite coatings</i>		
Ni-P	Al ₂ O ₃	Anticorrosion Ani-wear
Co	CeO ₂	Anticorrosion
Ni	TiO ₂	Anticorrosion
Ni, Cu	TiN, ZrN, ZrN, CrN	Superhard
Diamond-like carbon	TiC	Superhard
Diamond-like carbon	TiCrCN	Superhard
Si ₃ N ₄	TiN	Superhard
<i>Inorganic/organic nanocomposite coatings</i>		
Ni-P	PTFE	Anticorrosion Ani-wear
Ni-P	PTFE	Antibiofouling



דוגמאות לשימוש פוטנציאלי בתעשיית מים - ננו-סנסורים



ננו-סנסורים

קיימים סוגי ננו-סנסורים הבאים: אופטי, ביולוגי, כימי ופיזי.

Optical Nanosensors	Biological Nanosensors	Chemical Nanosensors	Physical Nanosensors
<ul style="list-style-type: none">• Proximity Nanosensors• Ambient Light Nanosensors	<ul style="list-style-type: none">• Antibody /Antigen Intraction• DNA Intraction• Enzyme Intraction	<ul style="list-style-type: none">• Chemical Composition• Molecular Concentration	<ul style="list-style-type: none">• Pressure• Force• Mass• Displacement

דוגמאות:

- בעולם המים טרם פותח סנסור מבצעי לזיהוי בעיות קורוזיה או תופעות חריגות אחרות המצביעות על הידרדרות מצב הצנרת (Condition Assessment)
- נמצא פטנט לתחום של ננו-סנסורים לתעשיית מים (צנרת). הקישור:

<H:\Summary\Mifratim\KaveiZaneret\Smart Pipe\Nanosensors\Nanosensor Patent Pipeline.pdf>

<https://www.datatecnics.com/>

ננו-טכנולוגיות - סיכום והמלצות

1. תחום ננוטכנולוגיות וננו-חומרים הוא תחום רחב מאוד עם אפשרויות רבות. יש לציין שהתחום הזה חדש יחסית אך טמון בו פוטנציאל גדול.
2. חשוב לבצע סקר ספרות רחב של פתרונות קיימים לתעשיית מים, כולל בדיקת פטנטים ובחינת היתכנות של מערכות שיימצאו.
3. במקביל מומלץ לשתף פעולה עם גופי מחקר, ו/או עם סטארט-אפים לפיתוח משותף של מערכות מתקדמות. התחומים המומלצים הם ננו-ציפויים ו-ננו-סנסורים.
4. יש לגבש קונצפציה לשילוב בין מערכות אבחון קונבנציונליות (מאקרו) לבין ננוטכנולוגיות לבחינת מצב הצינור (Condition Assessment) באמצעות סנסורים.



סוף