

Мордкович В.З., доктор химических наук

МАТЕРИАЛ ДЛЯ ОРБИТАЛЬНОГО ЛИФТА

Сверхпрочное и при этом тонкое до невидимости волокно — предмет давних мечтаний инженеров. Множество чудес можно совершить при помощи этого материала, вплоть до постройки фантастического орбитального лифта. Такой подъемник, перевозящий людей с поверхности Земли на орбитальные станции, впервые предложил ленинградский инженер Ю.Н. Арцутанов («Комсомольская правда», 1960, 31 июля). В 1960-е годы исследователи думали, что основой сверхпрочного волокна станут длинные бездефектные монокристаллы алмаза (алмазные усы), и мечтали именно о них. Знаменитый фантаст Артур Кларк даже посвятил идее орбитального лифта на алмазном волокне последний свой роман «Фонтаны рая» (1978). Но про алмазное волокно постепенно забыли, столкнувшись со скучными проблемами дороговизны и технических трудностями. Однако всемирный бум интереса к новой форме углерода — углеродным нанотрубкам — возродил и мечты о сверхпрочном материале, только на этот раз не из алмаза, а из углеродных волокон, основанных на нанотрубках. Во всяком случае, новый, широко разрекламированный в 2003 году NASA проект орбитального лифта рассчитан именно на такие волокна.

Ученые NASA утверждают, что в ближайшие 50 лет проект станет реальностью, они даже рассчитали время путешествия на орбиту (около 24 часов) и стоимость билета на «лифт» (около 5 долларов). Углеродные нановолокна в последние годы действительно начинают переходить из лабораторий в промышленную практику.

Новый материал — это, говоря по-простому, пряжа из сверхтонких мономолекулярных углеродных волокон, диаметром меньше 0,1 мкм каждое (отсюда приставка «нано», указывающая на типичный диаметр в несколько десятков нанометров). Такой материал имеет необыкновенно высокий модуль упругости и предел прочности на разрыв: если его сделать толщиной с человеческий волос (50 мкм), то он выдерживает груз массой 2 кг (в то время как стальная проволока той же толщины — только 200 г.) Другие важнейшие свойства углеродных нановолокон — это высокая электропроводность, высочайшая коррозионная стойкость, постоянство механических свойств при самых разных температурах (от криогенных до 1000°C и выше) и покрасная совместимость с живыми тканями.

Углеродные нановолокна — это ближайшие родственники обычных микронных углеродных волокон, которые и сами появились относительно недавно. Несмотря на

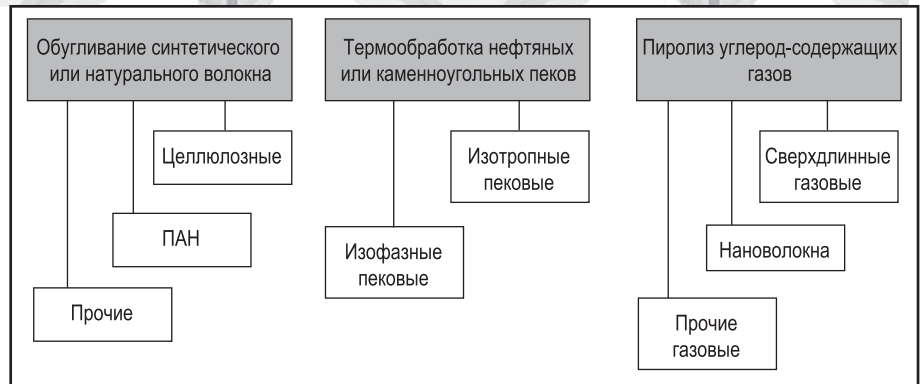


Рис. 1. Виды углеродных волокон по происхождению

это, углеволокно уже широко используют в промышленности и выпускают объемом свыше десяти тысяч тонн в год. Его так активно совершенствуют, что некоторые его свойства, в частности прочность, улучшились по меньшей мере вдвое за последние десять лет. Однако нановолокна, о которых у нас пойдет речь, уже сегодня обгоняют по всем параметрам обычные углеродные и к тому же имеют значительные резервы роста.

УГЛЕРОДНЫЕ ВОЛОКНА

Чтобы понять, чем замечательны нановолокна, разберемся сначала с обычными углеродными нитями. Все углеродные волокна можно разделить на несколько типов в зависимости от того, как и из чего они сделаны (рис. 1). (Впрочем, сейчас более принято их классифицировать по механическим свойствам.)

Самый очевидный способ производства — обугливание натурального или синтетического текстильного волокна без доступа воздуха. Так можно обработать лен, хлопок и нейлон, однако в практику вошли углеродные волокна на основе вискозы и полиакрилонитрила (ПАН). ПАН-волокна — абсолютные лидеры, их доля в мировом производстве составляет 80%. Их толщина, естественно, примерно равна толщине исходного текстильного волокна (около 35 мкм), а свойства зависят в первую очередь от параметров обугливания, которое происходит в несколько этапов и завершается отжигом в вакууме или атмосфере инертного газа при 2000-3000°C.

Здесь надо сделать небольшое техническое отступление. Основные характеристики волокна — это прочность (или прочность на разрыв), жесткость волокон при растяжении (модуль продольной упругости) и максимальное удлинение, при котором нить не рвется (пределная деформация). Понятно, что на существующих материалах пока не удалось достичь нужного сочетания свойств, иначе поиски не продолжались бы.

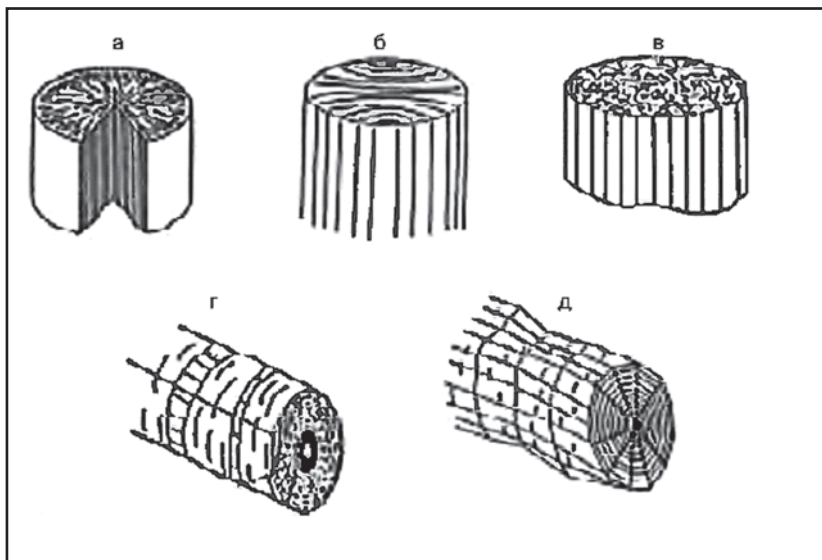


Рис. 2. Строение углеродных волокон:

а — мезофазное пековое волокно со звездчатым поперечным сечением; б — мезофазное пековое волокно со слоистым поперечным сечением; в — ПАНволокно; г — газовое волокно; д — газовое волокно после отжига при 3000°С

Углеродные волокна даже одинакового происхождения и одинаковой толщины могут иметь совершенно разные механические свойства, и здесь все зависит от строения волокна. ПАНволокно (рис. 2, 3в) имеет довольно сложное строение — состоит из множества трубчатых элементов, соединенных в трехмерную структуру. За счет взаимного перекрывания трубчатых элементов нить получается прочной, но, поскольку внутри много пор, она имеет не очень высокую жесткость.

Другой важный вид волокон — пековые, делают из каменноугольных или нефтяных пеков — остатков вакуумной перегонки каменноугольной смолы или нефтяного гудрона. Технология в этом случае такая: сначала из густой пековой массы через фильеру вытягивают нити, потом обрабатывают их по схеме, напоминающей термообработку ПАНволокна. Типичный диаметр пекового волокна, как и у ПАНволокна, несколько микрон. Свойства этих волокон зависят не от режима обработки, а от свойств сырья: в зависимости от пека получают либо изотропные волокна, либо анизотропные (мезофазные) волокна. В последнем случае (рис. 2а, б, 3а, б) нить — это прямые графитовые ленты или чешуйки, расположенные вдоль оси волокна. На срезе видно, что эти чешуйки образуют различные укладки: звездчатые, слоистые и беспорядочные. Благодаря такому строению пековое волокно имеет большой модуль упругости (большую жесткость при растяжении), но зато оно не очень прочное, поскольку эта важная характеристика целиком зависит от длины чешуек.

Наконец, третий важный вид волокон — газовые волокна, которые первыми вошли в мировую практику, но потом быстро уступили место конкурентам. Газовые волокна получают разложением углеродсодержащих

газов (метана, этилена, ацетилена, монооксида углерода и т. д.) на металлическом (чаще всего железном) катализаторе при температуре 500-1500°С. О том, как это возможно, — чуть ниже. Выращенные таким образом нити, как правило, тоже отжигают в вакууме или атмосфере инертного газа при 2000-3000°С. Свойства этих волокон зависят от параметров выращивания и отжига. Газовые волокна, в отличие от пековых и ПАНволокна, пока не удается сделать длинными — получается нить от нескольких микрон до нескольких десятков сантиметров. Естественно, из них невозможно сделать текстильное (непрерывное) волокно, а можно только прерывистое (штапельное), поэтому и область их применения ограничена. И это несмотря на их огромное преимущество: диаметр нити может быть сколь угодно малым, поскольку он определяется не толщиной исходного материала, как у других, а теоретически минимальным диаметром углеродной трубки, равным толщине одной молекулы (0,7 нм).

Газовые волокна (рис. 2 и 3г) состоят из множества вложенных друг в друга трубок и имеют, соответственно, пустую сердцевину. После отжига малоупорядоченные углеродные слои кристаллизуются в графитовые чешуйки размером несколько микрон и превращаются таким образом из трубчатых элементов в многогранные (рис. 2 и 3д). Такое строение могло бы обеспечить нужное сочетание свойств: высокую жесткость с высокой прочностью, но только в том случае, если бы было хорошее сцепление между концентрическими трубками. А на самом деле это сцепление слабое, поэтому типичный разрыв газового волокна похож на меч, выходящий из ножен (рис. 4). В результате у газовых волокон очень большой разброс свойств и, соответственно, низкая надежность.

Нановолокна, о которых речь пойдет дальше и которые стали очередным «прорывом» и «качественным скачком» — это, собственно, газовые волокна диаметром меньше 0,1 мкм. При таких размерах свойства, особенно прочность, качественно меняются (рис. 5).

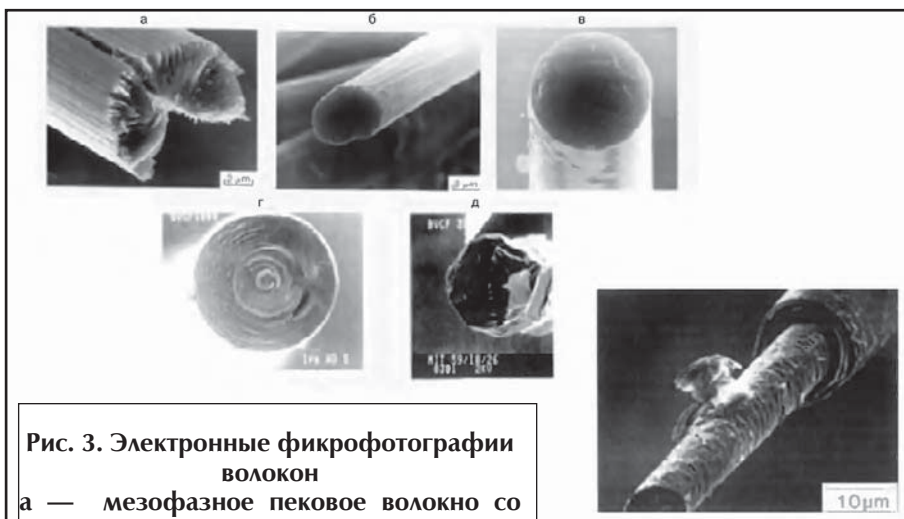


Рис. 3. Электронные микрофотографии волокон

а — мезофазное пековое волокно со звездчатым поперечным сечением; б — мезофазное пековое волокно со слоистым поперечным сечением; в — ПАНволокно; г — газовое волокно; д — газовое волокно после отжига при 3000°С

Рис. 4. Типичный разрыв газового волокна под нагрузкой

ПЕРЕХОД К НАНОРАЗМЕРАМ

Исследователи давно заметили, что уменьшение диаметра газового волокна приводит к постепенному улучшению механических свойств. Причем по мере приближения к пороговому значению 1 мкм, определяющему переход от волокна к нановолокну, эта тенденция все заметнее.

Методы получения нановолокон в общих чертах такие же, как у обычных газовых, но, безусловно, здесь есть ноу-хау, которые производители обычно не раскрывают. Однако общие схемы известны, поскольку их разрабатывали в течение последних двадцати лет в нескольких конкурирующих научных центрах. Наиболее серьезный вклад в этой области внесла лаборатория профессора Моринобу Эндо (университет Синьё, Япония). Углеродсодержащий газ (метан, этилен, ацетилен, монооксид углерода, пары бензола или этилового спирта) разлагают на катализаторе, основой которого служит железо, при температуре 500-1500°C.

Вырастить волокно из газа можно двумя способами: на подложке либо в потоке газа (рис. 6). При первом способе графитовую или керамическую подложку красят «железной краской», то есть взвесью тонкого порошка железа в органическом растворителе, а во втором случае к газу просто добавляют летучее соединение железа (например, карбонил железа, или ферроцен $Fe(C_5H_5)_2$). Еще разница в том, что на подложке удается получить более длинные волокна (до нескольких десятков сантиметров), тогда как в потоке газа — всего несколько миллиметров, но зато в потоке они образуются непрерывно.

Сам же процесс роста нити в обоих случаях одинаков. В его основе — разложение углеводородов на водород и углерод на поверхности катализатора. Частицу катализатора обволакивает углеродная пленка-зародыш, которая начинает расти в одну сторону, вытягиваясь в нанотрубку, причем направление роста, как предполагают, задается осью роста нанокристалла катализатора. Исследования показали, что, по мере того как рост в длину замедляется, начинается утолщение за счет осаждения атомов углерода на боковую поверхность волокна. Кроме того, растущее волокно захватывает частицу катализатора, и получается так, что каждое волокно заканчивается «шапочкой» из металлического микрокристалла.

Хотя схема кажется простой, однако на практике выращивание нановолокон — это сплошные тонкости и детали, поскольку процесс зависит от многих параметров. Шаг в сторону — и вместо нановолокна получается обычное микронное. Вообще этот процесс возможен, потому что рост волокна в длину и его утолщение при соблюдении нужных параметров происходят не одновременно. Сначала, при более низких температурах, волокно растет в длину и только потом утолщается. Если немного повысить температуру или если катализатор окажется чуть менее активным — волокно начинает расти в толщину и превращается в обычное микронное. Очень важны состав газа, количество паров воды в смеси и многие другие параметры, которые исследователи оптимизировали двадцать лет. Конечно, немало зависит и от катализатора, причем не только выход продукта и скорость реакции, но и толщина образовавшегося волокна. Поэтому для новых волокон и катализаторы должны иметь наноразмеры — не больше 20 нм в поперечнике.

Нановолокна имеют такое же трубчатое строение, как и микронные газовые, — разница в масштабе и в том, что со-

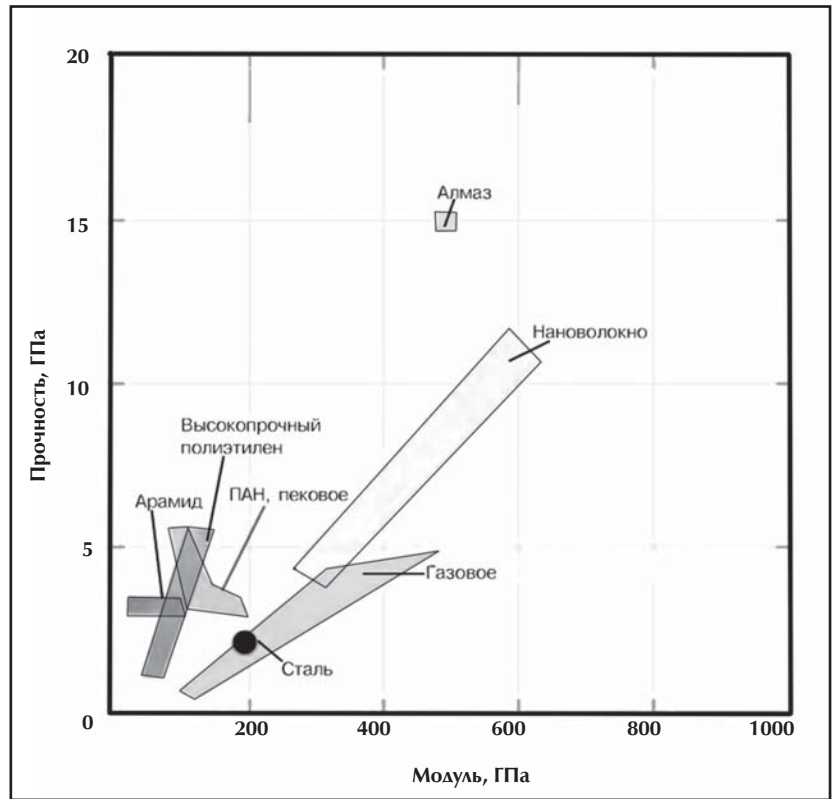


Рис. 5. Сравнение механических свойств различных волокон

ставляющие его трубки — это отдельные молекулы, а не папье-маше из графитовых чешуек. Именно это дает принципиально новые свойства.

Идеальная модель нанотрубки с рекордными параметрами могла бы выглядеть так (рис. 7): графитовый лист сворачивают, совмещая верхний и нижний края с образованием цилиндра, при этом в его стенке получается лента из углеродных шестиугольников, по спирали опоясывающая трубку. Если лист

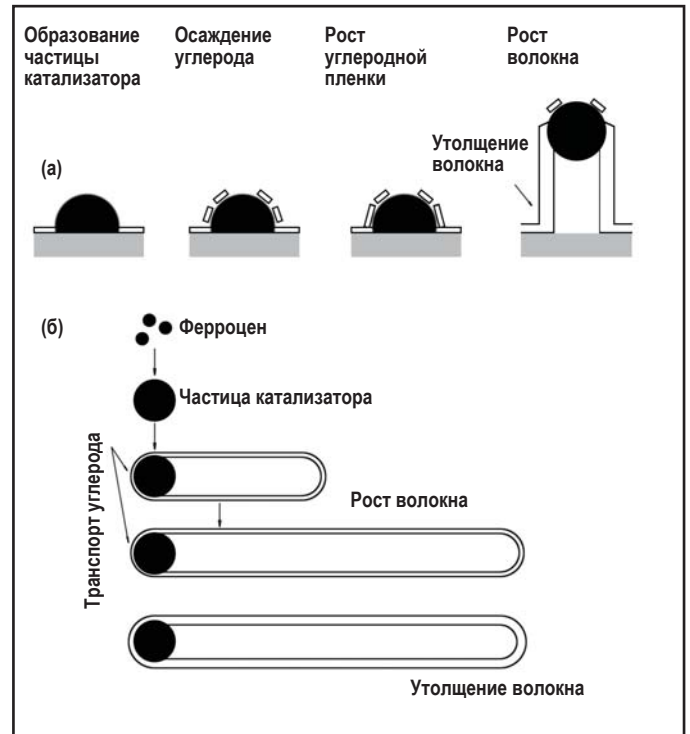


Рис. 6. Рост газовых волокон, в том числе нановолокон: а — на подложке, б — в потоке газа

свернуть по-другому, то получится трубка другого диаметра и другого рисунка. Исходный графитовый лист — это единая плоская молекула с сопряженными связями и, как следствие, с необыкновенно высоким модулем упругости 1000 ГПа и высокой прочностью на разрыв 20 ГПа. Но в обычных кристаллах графита отдельные листы связаны между собой крайне слабыми силами Ван-дер-Ваальса, поэтому графит — материал чрезвычайно непрочный. Свернутая же из графитового листа нанотрубка наследует механические свойства листа и одновременно получает преимущества трубчатой конструкции: бездефектная углеродная нанотрубка теоретически будет иметь модуль упругости 1800 ГПа и прочность не менее 30 ГПа. Это своего рода рекорд, поскольку превосходит даже параметры алмазных монокристаллических усов, которыми все так увлекались раньше. Чем ближе строение получившегося нановолокна к описанной идеальной модели (то есть чем меньше в нем дефектов) и чем длиннее отдельное волокно, тем ближе его параметры прочности к фантастически высоким значениям.

На практике нановолокна могут состоять из нанотрубок, имеющих от одного до ста трубчатых мономолекулярных слоев-стенок. А если нанонити растить из ацетилена и добавить чуть-чуть фосфора, то получатся спиралевидные нановолокна, похожие на пружинки (рис.8). Они такие же прочные, как и остальные, зато почти такие же эластичные, как резина. К сожалению, этот замечательный материал еще не нашел применения.

ГОЛОВОКРУЖИТЕЛЬНЫЕ ПЕРСПЕКТИВЫ

Куда же пойдет такой суперматериал? В первую очередь, куда же, куда в последние десятилетия идут обычные углеродные волокна. Проблема пока в том, что цена нановолокна (впрочем, как и ПАН-волокна высококачественной марки) составляет 15 тыс. долларов за килограмм. Возможно, цену удастся снизить до 40-50 долларов (такова сегодня цена волокна общего назначения), но все равно это существенно выше стоимости основных материалов-конкурентов (рис. 5) — высокопрочных арамидных полимерных волокон, высокопрочного полиэтилена — и несравнимо с ценами на текстильное стекловолокно. Сегодня выпуск текстильного стекловолокна достиг 1,5 млн. т / год, тогда как суммарный выпуск углеродных волокон 15 тыс. т / год, и их мировой рынок за последние двадцать лет растет в среднем на 5% в год. Поэтому о массовом производстве еще более дорогих нановолокон пока говорить не приходится, но как только снизится цена (а такая возможность есть) — безусловно, увеличится и производство.

Все же внутри уже существующего рынка углеродных волокон в ближайшем будущем нановолокна наверняка начнут частично вытеснять ПАН-волокна, и прежде всего там, где требуется высокая прочность. То есть в углепластиках и углерод-углеродных композитах для авиакосмической и спортивной индустрии, а также в строительстве.

Последняя область практически неисчерпаема: районы вечной мерзлоты, сейсмоопасные районы, а также все конструкции, где сверхвысокопрочные углеродные волокна необходимы как коррозионностойкая упрочняющая обмотка (опоры мостов, транспортных эстакад, высотных зданий и пр., ригели, балки, фермы, колонны). Казалось бы, мелочь, а такая обмотка снижает в десятки раз риск разрушения от изгибающих и сдвиговых нагрузок. В Японии даже принята программа реконструкции и укрепления всех мостов и транспортных эстакад углеродным волокном. Правда, пока — обычным.

Вообще при любом ремонте, укреплении и реставрации различных материалов и сооружений в качестве последнего слова техники можно использовать углеродное волокно. Бункеры,

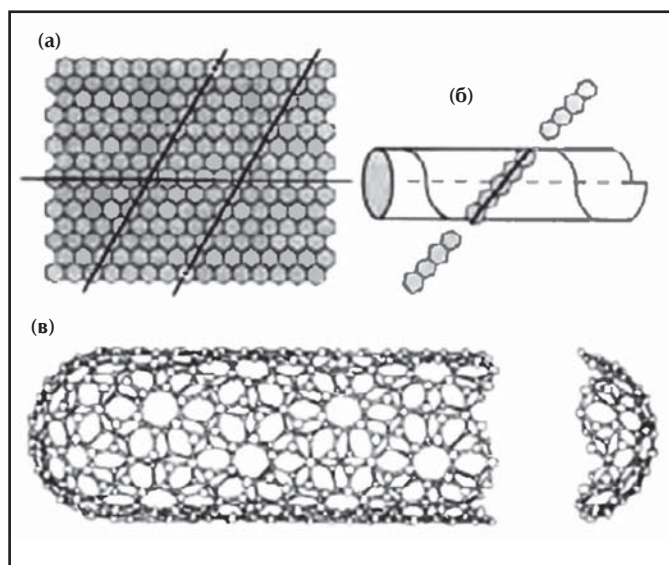


Рис. 7. Схема образования идеальной мономолекулярной углеродной трубки из графитового листа: а, б — графитовый лист сворачивается так, чтобы совместить верхний и нижний края с образованием цилиндра; в — при сворачивании происходит сдвиг и образуется лента из углеродных шестиугольников, по спирали опоясывающая трубку

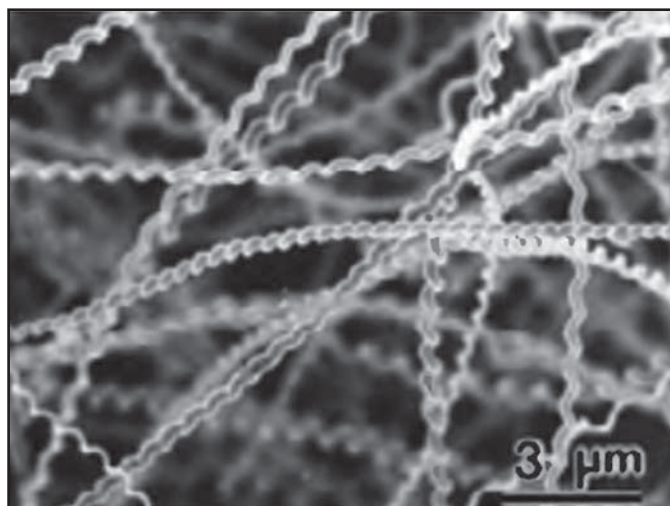


Рис. 8. Электронная микрофотография спиралевидных нановолокон, образующих «углеродную резину»

башни и градирни, нефтяные платформы, подпорные стенки, мосты, трубы, тоннели, гидравлические и портовые инженерные сооружения... В Москве и Новороссийске подобные проекты уже реализуются. Кстати, хотя сверхвысокопрочные волокна (то есть углеродные высокого класса) в основном производят в Японии, существует и российское ПАН-волокно, его делают на Челябинском электродном заводе и в Федеральном государственном научно-исследовательском институте конструкционных материалов на основе графита (НИИ графит, Москва).

Технологию нановолокон освоили пока только два производителя: японские компании «Сева Дэнко» и «Мицубиси». Производство начали в 2001 году с объема несколько сот килограммов в год, и пока оно идет на строительство в сейсмо-опасных районах, производство углерод-литиевых батарей для сотовых телефонов, стартовых конденсаторов для электроники и электропроводящей тефлон-углеродной ленты. Орбитальный лифт пока в будущем.

