

Нанотехнология: насколько мал наномир в кабельной промышленности

Хасан ЧИЗМИК (Hasan CIZMIC)

Нанотехнология. Эта передовая технология предлагает потенциально долговременные перспективы для мира вообще и для кабельной промышленности в частности, поскольку области ее применения расширяются.

Нанотехнология (НТ) рассматривается в настоящее время как один из путей улучшения характеристик кабельной продукции и снижения затрат на ее производство за счет облегчения технологического процесса изготовления кабелей и обеспечения возможности создания продукции более привлекательной для потребителей.

В данной статье рассматриваются перспективы использования НТ в таких областях, как фторполимеры, углеродные нанотрубки и наноглины в качестве наноуплотнителей, обеспечивающих сопротивление горению, а также металлический порошок в полупроводящих слоях, сверхпроводимость и нанокерамика.

Рассматривается процесс производства специальных кабелей (СК). Они обладают способностью информировать пользователя о собственных электрических дефектах, могут восстанавливаться после электрических повреждений или оставаться чистыми, имея специфическое покрытие. Большие перспективы снижения издержек производства любого вида кабельной продукции вдохновляют, но при этом возникает и ряд проблем. Наноматериалы должны быть безвредными и совершенно безопасными для окружающей среды.

Нано везде

Многие материалы обладают фундаментально отличными от известных физическими свойствами, что проявляется только при размерах, лежащих на шкале нанометров (менее 100 нм). К таким свойствам относятся: электрическая проводимость, теплопроводность, модуль Юнга, свободная поверхностная энергия, механическая прочность и т. д. Эти свойства могут быть использованы при создании «умных» кабелей, которые способны реагировать на изменения окружающей среды в отличие от «немых» кабелей. Причина, по которой НТ становится все более популярной, это то, что уже сейчас широко распространены средства, которые позволяют «видеть» и измерять частицы материи и манипулировать ими. Атомный силовой микроскоп (AFM) прекрасно подходит для изучения нанокompозитных материалов в отличие от обычных электронных и оптических микроскопов. Более того, AFM позволяет осуществлять прямые 3-мерные измерения на поверхности и дифференцирует типы материалов на поверхностном уровне.

Следует отметить, что многие технические устройства и методы, которые привели нас к нанозре, являются скорее совершенствованием существующих научных достиже-

ний, нежели результатом создания технологических исследований именно для разработки НТ. Типичные примеры — это такие продукты, как Kevlar™ или Teflon™. Оба эти материала прошли путь от идеи до рынка, а когда они появились, лишь немногие признали их как достижения НТ (она называлась тогда «химия полимеров»), несмотря на то, что в технологическом процессе использовались наноразмерные материалы.

Исторически так сложилось, что полимеры характеризовались исключительно свойствами, относящимися ко всему объему, — такими как жесткость, ударная динамическая нагрузка и упругость, эластичность и особенно электрические свойства. Поскольку объемные полимеры были в основном гомогенными, определение характеристик внутренней структуры не было важной задачей. Зато сейчас это очень актуально.

В таблице перечислены новые материалы, которые имеют заданные свойства, что открывает путь для создания широкого диапазона новых специальных кабелей. Фактически нанокompозитные материалы обладают существенно улучшенными физическими свойствами при малых добавках нанопримесей.

Сделать предстоит еще очень многое. 2005-й запомнится как год, когда наука смог-

Таблица. Краткая информация о наноматериалах, которые имеют определенный потенциал для производства специальных кабелей

Материал	Процесс	Оборудование	Продукт	Достоинства
Углеродные нанотрубки, нанопровода	CVD, VAD, распыление, DP литография, экструзия	Экструдеры, смесители, блоки для производства наночастиц, АФМ-микроскоп	Микрочипы, встроенные электронные структуры, датчики, детекторы	Сверхпрочность на разрыв, огнестойкость
Наноглины	Химическое смешение, синтез, фильтрация	Экструдеры, мельницы, смесители	Широкая номенклатура специальных кабелей, провода для строительства	Механическая стабильность, задиристость, климатическая устойчивость
Нанопорошок, нанопена, металлический порошок, разбухающая пена	Золь-гель, дисперсия, образование порошка	Устройства для изготовления порошка, линии для окраски, устройства обработки частиц в сухой и влажной среде	Структуры с самоочисткой, самовосстановлением, прецизионные кабели, медицинские провода	Гладкая поверхность, возможность переработки, разрушение биоорганизмами, хороший внешний вид
Керамика, полимеры, превращающиеся в керамику, полые волокна	МОСVD, обмотка, параллельная экструзия	Устройства вытяжки, нагреватели и роллеры, облучатели, радиочастотные тестеры	ВТСП, силовые кабели, высокотемпературные кабели, обмоточные провода, кабели с малым дымовыделением, безгалогенные	Сверхпроводимость, огнестойкость, прозрачность
XLPE, PA и т. д., ПВХ, нейлон с наноуплотнителями, фторполимеры	Полимеризация, экструзия, фотосинтез, инъекция гелей и газа	Экструдеры, лентоукладчики, головки для нанесения оболочек, оплеточные устройства, камеры наполнителей	Провода с пространственной памятью, термоусадочные трубки	Повышенная жесткость, стойкость к УФ, стабильность размеров, водо- и газонепроницаемость, повышенная скользкость
Многослойные ленты, логические микросхемы, устройства памяти	Покрытие, ламинирование, вытяжка	Поперечный лентообмотчик для многослойного наложения, крутильные и гофрирующие устройства	Экранирование для обеспечения ЭМС, гибкие конструкции, разнообразные спец. кабели	Насыщенная окраска, гидрофильность, антибактериальные свойства, устойчивость к деформации
Сложные сборки на чипе, логические микросхемы, ЗУ	Синтез, анализ, контроль, измерения	Оборудование для испытаний исследований и разработок, сканирующие пробы, устройства литографии	Модели кабелей, новые продукты, микроэлектромеханические системы	Визуализация, сбор данных и фактов, новые продукты как результат исследований и разработок

Некоторые аббревиатуры

- DNA — ДНК
- CVD — технологический процесс: непрерывное осаждение из газовой фазы
- MOCVD — модифицированный процесс осаждения из газовой фазы
- VAD — аксиальное осаждение из газовой фазы
- XLPE — сшитый полиэтилен низкой плотности
- PA — полиамид
- PVC — поливинилхлорид
- AFM — атомный силовой микроскоп
- MEMS — микроэлектромеханические системы
- R & D — НИР
- PE — полиэтилен
- HTS — высокотемпературная сверхпроводимость
- DT — деформационное текстурирование
- YUBCO — сверхпроводящий материал на основе иттрия
- LSZH — материал, который выделяет мало дыма при горении, не содержит галогенов

ла продемонстрировать мета-материалы, имеющие отрицательный показатель преломления в видимом и ИК-диапазонах. Это перевернуло фундаментальные законы оптики. Кроме того, была создана нанопена — материал с такой структурой имеет самую низкую плотность среди известных твердых веществ. Нанопена имеет «постоянный» магнитный момент сразу после ее изготовления, но это состояние сохраняется лишь в течение пары часов.

Полное объяснение принципа высокотемпературной сверхпроводимости все еще остается проблемой теории. Сверхпроводники и углеродные нанотрубки не подчиняются закону Ома, в отличие от объемных материалов. Классическая теория квантовой механики недостаточна для полного объяснения этого явления. Для того чтобы полностью понять физику конденсированного вещества, спаривание электронов, вращение и вибрацию кристаллических решеток материала, ученые, занимающиеся проблемами НТ, должны переходить к новой, более сложной теоретической модели.

Вопреки, а может быть, благодаря этой ситуации промышленность проводов и кабелей проходит весьма многообещающий период времени. Кто-то может сказать: паровая машина лучше, чем лошадь, алюминиевый сплав является наиболее подходящим материалом для изготовления крыльев по сравнению с перьями, наноклей лучше, чем парафин. Существует множество материалов, используемых в производстве проводов и кабелей, которые лучше природных материалов. Но следует выяснить, как природа сделала материал лучшим в своем ряду. Прежде чем создавать базовые принципы НТ (если это когда-либо произойдет), нужно принять во внимание, что мелкодисперсное вещество гораздо более токсично, чем в своей обычной форме. Эта проблема не нова.

Специальные кабели и «интеллектуальные способности»

Существует большая группа кабелей специального назначения, которые должны выполнять требуемые функции в течение всего срока их службы (25 лет) и при этом не наносить вреда окружающей среде. Эти кабели должны соответствовать многочисленным эксплуатационным условиям и к тому же зачастую разрабатываются согласно требованиям конкретного заказчика. Постоянное улучшение рабочих характеристик СК обусловило необходимость создания новых полимерных, металлических и керамических материалов для кабельной промышленности. Большой интерес представляют свойства нанокompозитов и, в частности, их способность препятствовать горению при весьма малых количествах добавок в стандартные материалы для изготовления кабелей.

В качестве примера можно рассмотреть ситуацию с подачей электроэнергии в дома по медным кабелям. В программах по строительству различных «интеллектуальных зданий» в Европе, Америке и Азии есть требования обеспечить безопасность, надежность, управление энергией и информационное обеспечение по тем же самым проводам, что используются для прокладки в домах. В самом простом случае — в типовых жилых зданиях — необходимо на 30% медных проводов больше, чем 15 лет назад. (Провода и кабели для зданий в настоящее время являются самым большим рынком для меди.) Существуют заманчивые перспективы применения НТ и молекулярной электроники, и возможно, что в скором будущем новые материалы станут более дешевой заменой меди. Что произойдет раньше — замена изделий объемной меди или их использование в ряде «интеллектуальных» устройств, которые будут потреблять значительно меньше электроэнергии или вообще ее не потреблять?

В телекоммуникационном секторе медь все реже применяют при производстве кабелей для протяженных магистралей, но фактом остается то, что, независимо от степени «интеллектуальности» сетей «волокно в дом», в них медь все еще присутствует. Будут ли использоваться полые волокна, вытеснит ли оптическая вычислительная техника полностью оптоэлектронные и электрооптические преобразователи? Развитие сетей передачи, основанных на использовании MEMS, со скоростью 40 и 80 Гбит/с и дальностью обслуживания до 1000 км, показывает, что в телекоммуникациях существует предел потребностей в увеличении рабочей полосы частот. Остается только ждать, пока станет ясно — приведет ли техника распределенных вычислительных систем, которые могут быть созданы на основе НТ, к радикаль-

ному уменьшению потребности в передаче информации.

С другой стороны, волоконная оптика играет важную роль при ее использовании в качестве распределенных датчиков, особенно в электрических силовых сетях. В этом случае используется анализ сигналов, получаемых в результате обратного рамановского рассеяния, для контроля таких параметров, как температура, растягивающие нагрузки, положение, концентрация CO и т. д. Один датчик (волокно) охватывает множество индивидуальных точек измерения. Это привносит «интеллектуальность» в систему за счет небольшого увеличения стоимости, но при этом уменьшается общая стоимость технического обслуживания. Использование распределенных датчиков в настоящее время — это стандартная практика, что обеспечивает выполнение требований по электромагнитной совместимости так же, как специальные кабели обеспечивают высокую надежность систем. Нанотехнологии предлагают множество красивых решений: возможность контролировать ухудшение электрических свойств, предсказывать частичные разряды, обнаруживать «водные триинги» в изоляторах силовых установок и реализовывать свойства полного самовосстановления. Весьма важно рассматривать возможность использования полностью распределенной сенсорной техники в будущих проектах сверхпроводящих кабелей. Мониторинг трафик-контроля, как и контроля погоды, цунами и землетрясений, а также другие системы мониторинга, претерпят революционные изменения при реализации возможностей, которые дает применение нанотехнологий.

Лаборатория в одном чипе

Одно из перспективных направлений применения НТ — лаборатория в одном чипе — оказывает быстро растущее влияние на решение проблем измерений и испытаний при производстве проводов и кабелей. Принцип состоит в автоматизированном воспроизведении в наномасштабе процесса «cab-lab» (рабочий кабинет) для изготовления образца, управления потоками жидкостей, а также в осуществлении операции анализа и контроля в границах одного микрочипа.

Как много времени было потрачено в прошлом на крутильные машины, экструдеры, формователи гофра и другие громоздкие виды оборудования при проведении опытных испытаний?!

При использовании лаборатории в одном чипе существует возможность для более рационального образа действий — используя комбинаторную логику для моделирования частей или (иногда) всего производственного процесса. В свою очередь, это ведет к улучшению качества и увеличению объема производства и существенному снижению затрат.

Фторполимеры, огнестойкость и шивание

Каждый атом углерода в полимере содержит четыре электрона, которые участвуют в ковалентной связи. Если все атомы водорода в полимере заменить на фтор, то в результате получим тефлон (PTFE, poly tetra fluoroethylene — Teflon™). При нагреве свыше 340 °С материалы из семейства фторполимеров прозрачны, аморфны и не воспламеняются. К замечательным свойствам фторполимеров относятся химическая инертность, высокая стабильность при низких и высоких температурах, превосходные электрические характеристики и малое трение. Заметим, что для производства, например силовых кабелей, эти материалы нужны в больших количествах.

Обеспечение огнестойкости — наиболее сложная задача. Существенное увеличение стойкости может быть достигнуто внесением негорящих агентов в основные компаунды, что осуществляется использованием технологии шивания. Шивание — это результат воздействия на полимерное вещество, состоящее в изменении индивидуальных мономерных цепочек таким образом, чтобы эффективно сформировать одну большую молекулу. Применяемые в настоящее время полимеры закаляются, и их негорючесть обеспечивается воздействием небольших доз ионизирующего излучения. Еще в начале 1950-х годов прошлого столетия установлено, что облучение полиэтилена превращало его в сшитый, огнестойкий, неразрывный материал и это было первым шагом в развитии нанотехнологий. Шивание в трехмерную связанную молекулярную структуру улучшило свойства полимера, а главное — повысилась его точка плавления. При этой температуре полимер не течет, не дает горящих капель. Но этого еще недостаточно. Промышленность предложила целый ряд материалов нового типа. Для разработчиков кабелей важная задача — это минимизация вероятности возгорания, но, если материалы, используемые в конструкции кабеля, являются горючими, то они могут усилить горение и, в некоторых случаях, способствовать его распространению от одной зоны к другой. Для снижения горючести широко используются наполнители вроде тригидрата или гидроксида магния. В некоторых случаях были выявлены недостатки такой техники — для обеспечения стабильной высокой огнестойкости оказалось необходимым добавлять слишком много наполнителя — до 60%, а он ухудшает свойства таких материалов, как PE, PA, PVC, что приводит к потере гибкости, повышению плотности, увеличению влагопроницаемости, и даже возникают некоторые проблемы в процессе экструзии. Помимо прочего, огнестойкие системы дороги, и сопутствующее ухудшение их электрических свойств может ограничить использование таких материалов.

Для преодоления этих трудностей широко обсуждалось применение двух типов нанонаполнителей, и первыми, коммерчески использованными, оказались наноглины (модифицированные слоистые силикаты, montmorillonites) и углеродные нанотрубки. Содержание этих наполнителей — 2–7% от общего веса готового компаунда. Углеродные нанотрубки также улучшают электрическую проводимость компаундов. При этом цена наноглины низка — 5,5 фунтов стерлингов за килограмм, а стоимость углеродных нанотрубок значительно выше — около 80 фунтов стерлингов за грамм. Это обусловлено тем, что производство нанотрубок все еще находится на лабораторном уровне, но при массовом производстве цены существенно снизятся.

Наноконпоненты не привносят радикальных изменений в процесс экструзии для большинства полимеров, хотя из-за насыщения и дисперсии наночастиц внутри полимера некоторые проблемы могут возникать.

Обмоточные провода и металлические порошки

Другим примером применения нанотехнологий является производство обмоточного провода, изготовленного с использованием тонко диспергированного кремниевого порошка и химически прочно связанного в полиимидной изоляции. Кремниевый порошок состоял из сферических частиц, имевших форму гранул одного диаметра — около 100 нм. В качестве проводника использовалась медь, покрытая никелем, а гибридный слой формировался вокруг проводника с использованием золь-гелевой технологии. Как сообщалось в [4], такая технология обеспечивала улучшение качества провода — увеличение термического коэффициента до 280 °С, что превышает величину (240 °С), характерную для обычного эмалированного провода. В технологии наночастиц с использованием магнитных (вроде Fe₂O₃) или функциональных (TiO₂, CeO₂, BaTiO₂, CaCO₃) частиц применяются различные, специально модифицированные химические процессы, позволяющие избежать недостатков, присущих агломератам, переизбытка доноров и небольших изменений поверхности молекул.

В этом контексте важно отметить, что сделан ряд попыток изготовить «морально безупречный» нанопровод, к которому не пристает вода, масло или частицы пыли. При этом есть возможность увеличить срок службы обмоток и якорей для электродвигателей и электромагнитов, если использовать обжиг поверхности провода.

Металлические порошки с высокой проводимостью (Cu, Ni, Al или Au) используются в компаундах при экструзии, проводящих пастах, наполнителях и лентах при изготовлении кабелей. Эти порошки обычно получают в процессе дробления, в результате чего они состоят из слоистых частиц нерегуляр-

ной формы и разных размеров. Слои полупроводниковой изоляции для конструкций силовых кабелей применяют для заполнения пор в медном проводнике, для того чтобы обеспечить однородность электрического поля в изоляторе. Если металлические порошки используются для обеспечения требуемой проводимости, то необходимо либо увеличивать общий объем порошка, либо применять более дорогостоящий материал вроде серебра. Альтернативный путь — однородный нанопорошок с размером частиц не более 200 нм. Такой порошок используется и для получения многослойных структур, керамических конденсаторов, в электронном оборудовании и технологии нанопечати для субмикронного электрического монтажа. Проводящую нанопасту планируют применять в технологии изготовления печатных плат и для создания сверхпроводящих структур. При этом необходимо рассматривать различные тонкие механизмы для обеспечения параллельной ориентации наночастиц для улучшения барьерных свойств (то есть уменьшения степени проникновения влаги и газов).

Разработана и технология изготовления магнитных порошков с размерами частиц в несколько десятых нанометра. Когда магнитный металл (типа никеля) превращается в наноразмерный порошок, каждая частица действует как мини-магнит. Эти частицы формируют структуры типа цепных. Кроме того, теплопроводность в заданном направлении может быть улучшена ориентацией цепочкоподобных порошков в этом же направлении. Применение нанопорошков в проводящих слоях, лентах или пастах дает возможность получать намного меньшую величину сопротивления по сравнению с обычными методами.

Сверхпроводимость

Диаманитные материалы с уникальной способностью проводить электрический ток при малом или нулевом сопротивлении при температуре ниже некоторого критического значения имеют прямое отношение к достижениям в НТ. Изобретение в 1980-х годах так называемых высокотемпературных сверхпроводников на керамической основе типа YBCO открыло возможность реализовывать сверхпроводящее состояние при температуре жидкого азота (77 К) в отличие от известных материалов, в которых сверхпроводящее состояние достигалось при температуре жидкого гелия (4 К). Теперь становится реальностью применение этой технологии в распределительных силовых электрических сетях, магнитах с высокой напряженностью магнитного поля, генераторах и подвижных транспортных средствах на основе магнитной левитации.

Сверхпроводящие ленты, изготовленные по новой технологии текстурирования посредством деформации (DT), могут рабо-

тать при плотностях тока свыше 1000 А/см². Существуют три базовых компонента, которые входят в состав так называемой сверхпроводящей ленты, а именно металлическая подложка (обычно из никеля толщиной 25–50 мкм или сплава на основе никеля), на которую наносится буферный слой и затем — сверхпроводящий слой из YBCO или висмута (используется технология золь-гель или МОСVD). Множество проблем в реализации сверхпроводимости было преодолено в процессе развития нанотехнологии. Были выращены пленки требуемой длины, которые способны проводить очень высокие уровни сверхтоков. Провода могут быть изготовлены следующим образом: сверхпроводник на основе висмута помещают в серебряные трубки, которые затем нагревают и прокатывают для получения более однородной микроструктуры. Эти проводники уже используются в качестве питающих проводов в сверххолодных

сверхпроводящих магнитах, отличающихся существенно сниженной мощностью, потребляемой для их охлаждения.

Нанотехнология успешно преодолела первую и вторую стадии развития: поиск подходящих материалов и исследование их свойств. Существенный прогресс достигнут на третьей стадии — начали появляться реально работающие линии электропередачи. Интеграция высокотемпературной сверхпроводимости в реально работающие системы (критическая четвертая стадия) находится пока еще в начальной фазе. Интенсивные научно-исследовательские работы, связанные с новыми материалами и технологией ленточной nanoобработки, сейчас активно проводятся в США, Европе и Азии.

Оригинал статьи под названием "Nanotechnology: how small is the nanoworld in the cable industry" был опубликован в Wire Journal International (2007, № 3, pp. 196–199).

Дополнительная литература, издания 2007 г.

1. Handbook of NanoTechnology (Справочник по нанотехнологии). 2-е издание. Springer, 2007.
2. Suresh G. Adani. Processing and Properties of Nanocomposites (Технология и свойства нанокompозитов). New Jersey: Word Scientific, 2007.
3. Cao Ed. G., Brinker C. J. Annual Review of Nano Research (Ежегодный обзор наноисследований). New Jersey: Word Scientific, 2007.
4. Гусева Л. Нанополимеры перевернут мир // Пластикс. 2007. № 3.

Литература

1. Lide D. R. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 1994 Edition.
2. Shackelford J. F. Introduction to Materials Science for Engineers, Fourth Edition, 1996.
3. Balzani V., Venturi M., Credi A. Molecular Devices and Machines. Wiley-VCH, 2003.
4. Suzuki K. et. al. New Heat resistant Magnetic Wire: Polyimide Silica Hybrid Enamelled Wire. Hitachi Cable review, No. 20, Aug. 2001.
5. Greed R. B. et al. Microwave application of HT Superconductors. GEC Review, Vol. 14, No. 2, 1999.
6. DTI Review of UK National Program: Superconductivity. Jan. 1991.
7. Beyer G. Carbon nanotubes — a new class of flame retardants for polymers. C&W Technology, Feb. 2001.
8. Grosman J. New Generation of Nanocomposites for Thermoplastic polymers. Presentation for K2004, Dusseldorf, Oct. 2004.
9. Cizmic H. HDVC versus HDVS: It's all down to Cable Design. W&C Technology International, Jan/Feb. 2006.