

- Hotze E. M., Phenrat T., & Lowry G. V. (2010). Nanoparticle Aggregation: Challenges to Understanding Transport and Reactivity in the Environment. *J. Environmental Quality*, 39, 1909–1924.
- Dolmatov V. Yu. On the mechanism of detonation nanodiamond synthesis (2008). *J. Superhard Materials*, Vol. 30, 4, 233–240.
- Merzhanov A. G. (1995). History and Recent Developments in SHS, *Ceramics International Vol. 21*, 371–379
- Stobinski B., Lesiak A., Malolepszy M. Et al. (2014). Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods. *J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 195, 145–154.
- Ferrari A. C., Meyer J. C., Scardaci V. et al. (2006). Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers, *Physical review letters*, 97, 187401-1–187401-4.
- Nel A., Xia T., Madler L., & Li N. (2006). Toxic Potential of Materials at the Nanolevel, *Science*, 311, 622–627.

УДК 620.22-419:621.921.34:661.657.5

**В. Г. Полторацкий**, канд. техн. наук<sup>1</sup>; **А. А. Бочечка**, д-р техн. наук<sup>1</sup>;  
**О. В. Лещенко**<sup>1</sup>; **В. И. Лавриненко**, д-р техн. наук<sup>1</sup>;  
**Р. Вайшнорас**, д-р ф.-м. наук<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины  
04074, Киев, ул. Автозаводская, 2, e-mail: vg.poltoratsky@gmail.com; olesh@ism.kiev.ua

<sup>2</sup>Lithuanian University of Educational Sciences Lithuania, LT08106, Vilnius, Studentu st., 39,  
e-mail: vaisnorasr@yahoo.com

## **СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И УГЛЕРОДНЫХ НИТЕВИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ**

Исследованы физико-химические и технологические свойства углеродных нанотрубок (УНТ) и углеродных нитевидных кристаллов (УНК). Определены следующие характеристики: насыпная плотность, насыпной объём, относительная плотность, относительный объём, пористость, удельная поверхность, сыпучесть, угол откоса, адсорбционная способность. Приведены результаты испытаний шлифовального инструмента из материалов с УНТ и УНК.

**Ключевые слова:** углеродные нанотрубки, углеродные нитевидные кристаллы, физико-химические свойства, технологические свойства дисперсных материалов, насыпная плотность, насыпной объём, сыпучесть, пористость, удельная поверхность, адсорбционная способность.

### **Введение**

Развитие современных технологий, связанных с получением и использованием углеродных наноматериалов, приводит к кардинальным изменениям во многих направлениях науки и техники, особенно материаловедения, например, к созданию как композиционных

порошковых материалов инструментального назначения [1–3], так и объёмных высокопористых структур для накопления водорода [4–6].

Сверхмалые размеры, необычная структура и, как следствие, уникальные физико-механические, химические и электронные свойства углеродных нанотрубок (УНТ) и углеродных нитевидных кристаллов (УНК) открывают перед ними широкие возможности внедрения в реальное производство.

Углеродные нанотрубки, как и нитевидные кристаллы, являются материалом с рекордно высокими значениями модуля Юнга ( $\approx 1$  ТПа), что обусловлено совершенством структуры и сильной химической связью между атомами углерода, составляющими нанотрубку или нанокристалл. Высокие прочностные свойства УНТ/УНК представляют значительный интерес с точки зрения новых материалов и объектов, обладающих высокими механическими свойствами. Существуют технологии получения сверхпрочных волокон, пряжи и тканей из углеродных нанотрубок, нанокристаллов и нановолокон (УНВ). Такие изделия по своим механическим характеристикам находятся вне конкуренции среди подобных материалов [7, 8].

В настоящее время усилия многих исследователей направлены на получение сверхтвёрдых композитных материалов, в состав которых введены УНТ/УНК. При этом проблемой является создание сопряжения поверхности основного материала и УНТ/УНК так, чтобы на стыке раздела создавалась химическая связь между сопрягаемыми атомами [7]. Такие материалы, сочетающие твёрдость алмаза и кубического нитрида бора (сBN) с хорошей электропроводностью, высокой прочностью и упругостью УНТ/УНК, являются уникальными для решения многих проблем материаловедения, в частности инструментального [9, 10].

УНТ/УНК и УНВ являются необычайно прочными структурами. Модуль упругости бездефектных УНТ на порядок превышает модуль упругости высоколегированных сталей. Для УНВ высокие значения модуля упругости наблюдаются в том случае, когда гексагональная сетка графита направлена вдоль продольной оси нановолокна. Известно, что упругая деформация макроскопических твёрдых тел не превышает 0,01...0,1 %. Упругая деформация УНТ достигает 10–15 %. Необычайно высокие механические свойства позволяют создавать композиционные материалы на основе сверхтвёрдых материалов (алмаз, кубический нитрид бора). Так, например, введение УНТ/УНК в композит приводит к повышению рассеяния тепловой энергии при циклических переменных нагрузках.

УНТ/УНК могут также использоваться для упрочнения металлов, сплавов и усиления жаропрочности металлов, имеющих хорошую теплопроводность (Cu, Ni). УНТ/УНК выдерживают воздействие высоких температур (до 1500 К), что делает их весьма перспективными материалами-компонентами для создания жаропрочных композитов и металлических связок шлифовального инструмента [7, 11–14].

Цель данной работы – исследование физико-химических и технологических свойств углеродных нанотрубок и углеродных нитевидных кристаллов для их применения в инструментальном материаловедении и в технологических процессах аккумулирования водорода.

#### **Материалы, оборудование, методы исследования**

Были определены следующие технологические и физико-химические характеристики углеродных нанотрубок (УНТ) производства NanoGroup Co. (Czech Republic), полученных методом газофазного каталитического осаждения углеводородов на NiO/MgO катализаторе

(каталитический CVD-пиролиз) (рис. 1) [15–17], и углеродных нитевидных кристаллов (УНК) (рис. 2) [18, 19], образовавшихся методом физико-химического синтеза на Mo катализаторе в реакторе установки физико-химического синтеза (ИСМ НАНУ) (рис. 3): насыпная плотность при свободной засыпке и с уплотнением, насыпной объём, относительная плотность, относительный объём, пористость, сыпучесть, угол откоса; удельная поверхность.

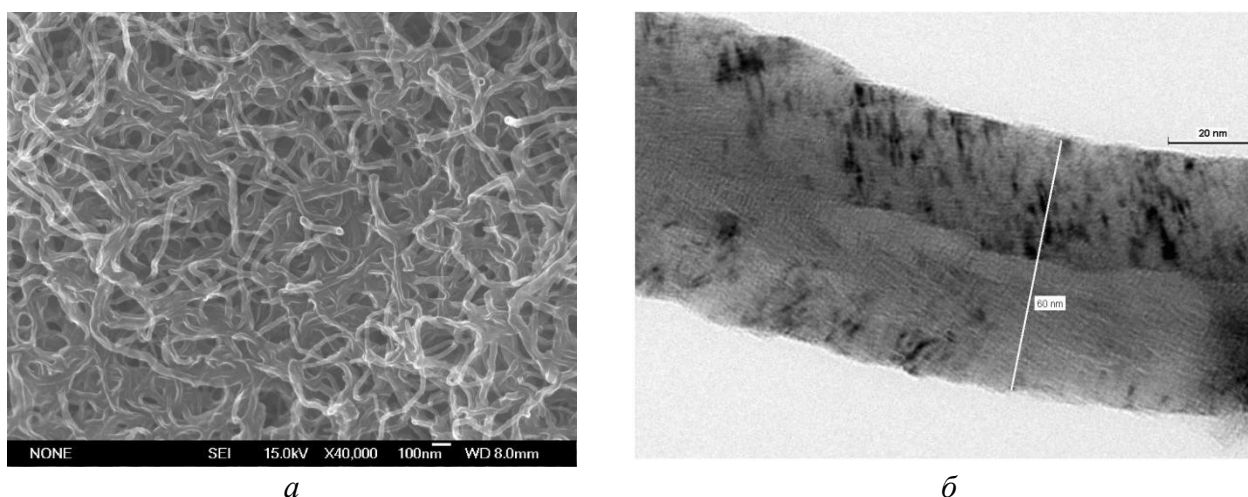


Рис. 1. УНТ ( $\varnothing$  20–80 нм,  $l > 2 \mu\text{m}$  [15, 16]) производства NanoGroup Co. (Czech Republic), полученные методом газофазного каталитического осаждения углеводородов на NiO/MgO катализаторе (каталитический CVD-пиролиз): а – общий вид УНТ, б – отдельная УНТ

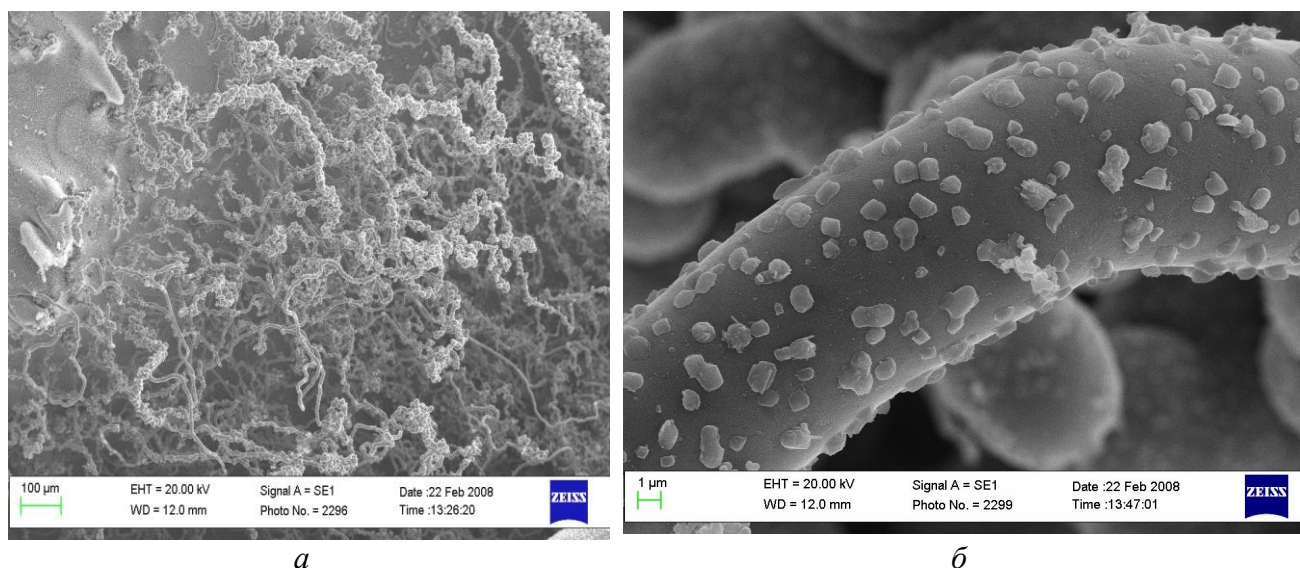


Рис. 2. УНК ( $\varnothing$  400–500 нм,  $l = 10\text{--}30 \mu\text{m}$  [19]), образовавшиеся методом физико-химического синтеза на Mo катализаторе в реакторе установки физико-химического синтеза (ИСМ НАН Украины): а – общий вид УНТ, б – отдельная УНТ

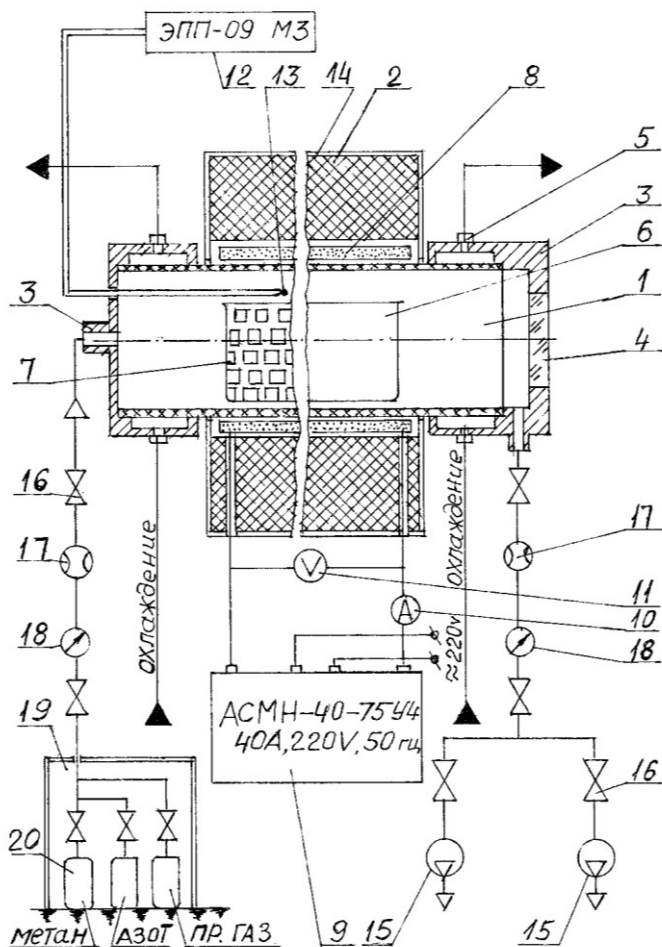


Рис. 3. Схема установки физико-химического синтеза для получения углеродных нитевидных кристаллов: 1 – реактор, 2 – изоляционный материал кожуха, 3 – охлаждающие фланцы, 4 – смотровое окно из жаропрочного стекла, 5 – подвод и отвод охлаждения реактора, 6 – камера для получения УНК, 7 – затравочный катализатор (Mo), 8 – силовые нагреватели, 9 – автотрансформатор, 10 – амперметр, 11 – вольтметр, 12 – прибор для измерения температуры в реакторе, 13 – термопара (Pt-Rh), 14 – кожух нагревателя, 15 – вакуумные насосы, 16 – вентили, 17 – приборы для измерения вакуума и давления в реакторе, 18 – приборы для измерения расхода газа, 19 – короб для баллонов, 20 – баллоны с газом

Также были изучены термодесорбционные свойства и измерен электрокинетический потенциал УНТ и УНК. Съёмка термодесорбционных спектров происходила с помощью масс-спектрометра МИ 1201 в интервале температур 20–600°C со скоростью нагрева 30 град./мин. при вакууме 10–6 Па [20]. Электрокинетический потенциал измерялся методом электрофореза с помощью прибора *Zeta Potential Analyzer* производства *Micromeritics Instrument Corp.* (США) [21].

### Насыпная плотность

Насыпная плотность,  $\gamma_n$ , – масса единицы объёма в рыхло-насыпном состоянии – одна из важнейших технологических и качественных характеристик мелкозернистых дисперсных материалов. Насыпная плотность дисперсного материала зависит от размеров частиц, формы и типа укладки частиц, между которыми имеются незаполненные пустоты. Если частицы дисперсного материала имеют развитую поверхность, а их форма далека от идеальной (сферической), то пористость такого дисперсного материала, по сравнению с однородным, значительно снижена, и, следовательно, насыпная плотность материала при прочих равных условиях будет больше.

Неправильная форма частиц, наличие сил трения и ряд других факторов увеличивают фактический объём свободного пространства, а наличие частиц различного размера и формы уменьшает этот объём, так как между крупными частицами размещаются мелкие.

Для определения насыпной плотности углеродных нанотрубок и углеродных нитевидных кристаллов использовались волюмометры двух типов: при свободной засыпке (рис. 4) и с уплотнением (рис. 5).

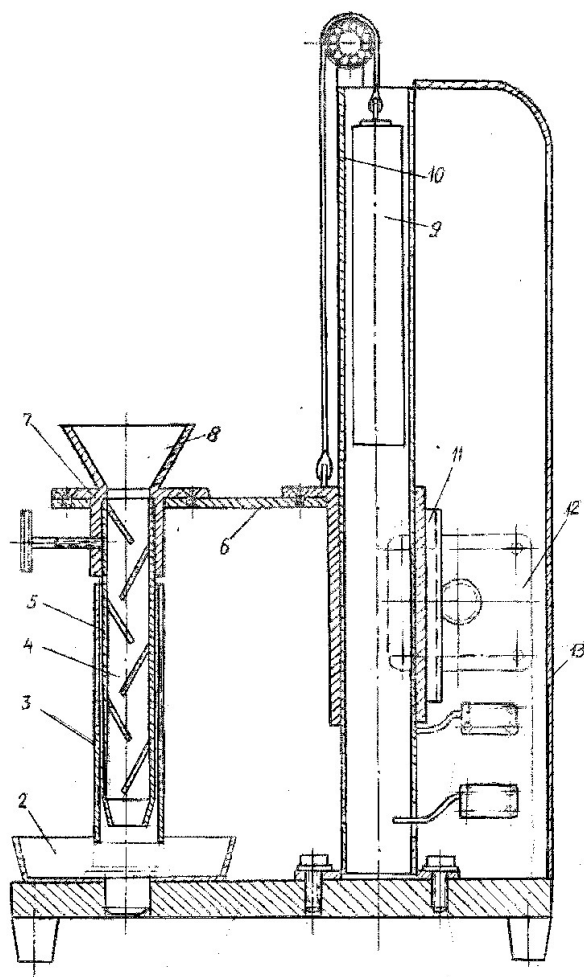


Рис. 4. Схема прибора конструкции ИСМ для определения насыпной плотности дисперсных материалов при свободной засыпке: 1 – подставка, 2 – чашка, 3 – мерный цилиндр, 4 – наклонные перегородки трубки, 5 – трубка, 6 – плита, 7 – втулка, 8 – воронка, 9 – груз, 10 – стойка, 11 – зубчато-реечная передача, 12 – электродвигатель РД-9, 13 – микропереключатели

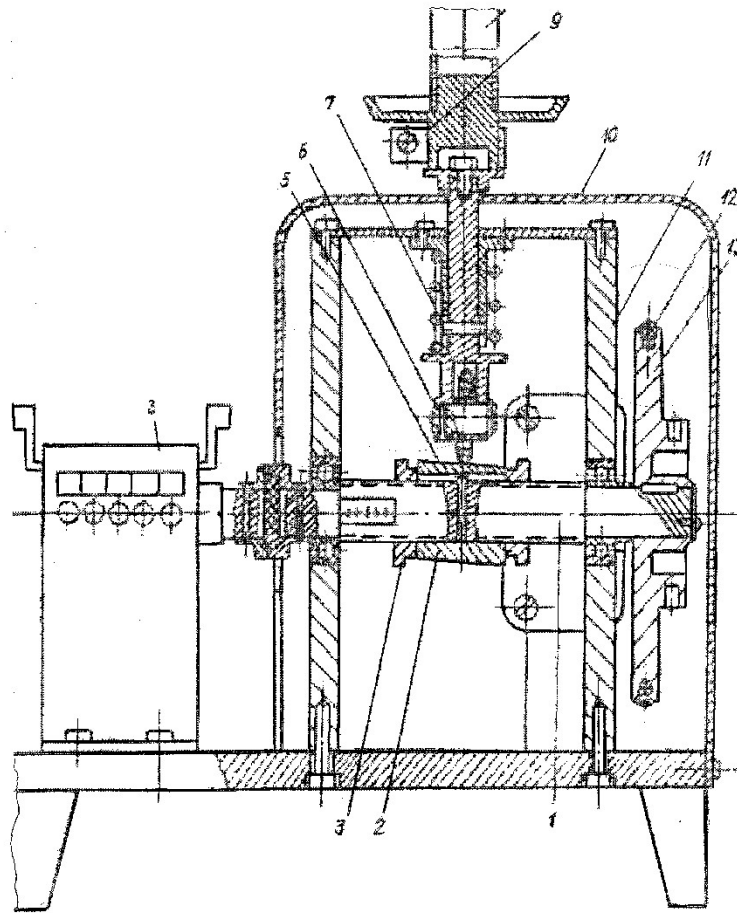


Рис. 5. Схема прибора конструкции ИСМ для определения насыпной плотности дисперсных материалов с уплотнением: 1 – вал, 2 – эксцентрик, 3 – гайки, 4 – счетчик числа оборотов, 5 – штифт, 6 – ролик, 7 – подпружиненный шток, 8 – мерный цилиндр, 9 – клеммы, 10 – кожух, 11 – стойки, 12 – ремень, 13 – шкив

Насыпная плотность дисперсного материала определяется по формуле:

$$\gamma_n = m / V, \quad (1)$$

где  $m$  – масса навески, г;  $V$  – объём, занимаемый навеской,  $\text{см}^3$ .

Насыпную плотность дисперсного материала при свободной засыпке можно определить двумя способами:

1) Емкость определенного объёма и массы полностью заполняем материалом, избыток осторожно сдвигаем шпателем, после чего определяем массу заполненной ёмкости (с навеской) и определяем массу дисперсного материала;

2) Навеска материала определенной массы, сыпаясь по наклонным перегородкам, засыпается в мерный цилиндр (рис. 4). По шкале, нанесенной на цилиндр, определяется объём. При этом мерный цилиндр взвешивается и устанавливается в подставку прибора. После включения тумблера трубка возвращается в исходное (нижнее) положение. Затем

материал полностью засыпается в воронку, и тумблер переключается в верхнее положение. Трубка поднимается, и материал, ссыпаясь по ее наклонным перегородкам, поступает в мерный цилиндр до его заполнения. Такой способ засыпки материала обеспечивает равномерную скорость его движения и отсутствие заметного уплотнения. После полного выдвижения трубки мерный цилиндр извлекается, поверхность материала в нем разравнивается, после чего цилиндр, заполненный материалом, взвешивается с точностью до 0,01 г.

Насыпная плотность дисперсного материала с уплотнением определяется следующим образом: при снятом кожухе переборской ремня выбираем необходимую скорость вращения вала, с помощью регулировки гаек устанавливаем ход штока, затем кожух крепим к станине (рис. 5). При нажатии на правый рычаг счетчика с помощью кнопок устанавливается число циклов работы прибора, после чего нажатием левого рычага показания счетчика сбрасываются. В предварительно взвешенный мерный цилиндр засыпается навеска материала необходимой массы. Цилиндр устанавливают на подставку, затем прибор включают. В ходе процесса материал добавляют до заполнения цилиндра. Испытания проводятся при скорости вращения вала с эксцентриком 1000 об./мин. в течение 250 циклов встряхивания. Привод автоматически отключается после отработки обусловленного количества циклов встряхивания. Цилиндр извлекается из клеммы и взвешивается с точностью до 0,01 г.

Измерение насыпной плотности УНТ – при свободной засыпке,  $\gamma_{н.св.}$ , и с уплотнением,  $\gamma_{н.уп.}$ , – проводилось с применением двух мерных цилиндров разного объема: 0,69 см<sup>3</sup> (Ø 0,5 см,  $h = 3,5$  см) и 8,85 см<sup>3</sup> (Ø 2,35 см,  $h = 2,04$  см).

Масса навески УНТ при свободной засыпке в цилиндре объема 0,69 см<sup>3</sup>,  $m_{1св.}$ , составила 0,16 г. Масса навески УНТ с уплотнением в цилиндре такого же объема (0,69 см<sup>3</sup>),  $m_{1уп.}$ , – 0,20 г.

Масса навески УНТ – при свободной засыпке,  $m_{2св.}$ , и с уплотнением,  $m_{2уп.}$ , – в цилиндре объема 8,80 см<sup>3</sup> составила, соответственно, 2,10 г и 2,50 г.

Определяем по формуле (1) насыпную плотность УНТ при свободной засыпке материала в мерные цилиндры:

$$\gamma_{1н.св.} = m_{1св.} / V_1 = 0,16 / 0,69 = 0,23,$$

$$\gamma_{2н.св.} = m_{2св.} / V_2 = 2,10 / 8,85 = 0,24.$$

Соответственно, насыпная плотность УНТ с уплотнением:

$$\gamma_{1уп.} = m_{1уп.} / V_1 = 0,20 / 0,69 = 0,29,$$

$$\gamma_{2уп.} = m_{2уп.} / V_2 = 2,50 / 8,85 = 0,28.$$

Было проведено по 5 экспериментов для определения насыпной плотности УНТ – при свободной засыпке и с уплотнением – с применением двух мерных цилиндров. По результатам 5 определений вычислялось среднее значение насыпной плотности УНТ, принятое в качестве основного результата (табл. 1).

Таблица 1. Среднее значение насыпной плотности УНТ – при свободной засыпке и с уплотнением – по результатам 5 измерений с использованием двух мерных цилиндров

Объём цилиндра волюмометра, $V, \text{см}^3$	Вид засыпки	Насыпная плотность УНТ, $\gamma, \text{г/см}^3$					Среднее значение
		Эксперимент					
		1	2	3	4	5	
$V_1 = 0,69$	свободная	0,23	0,22	0,24	0,23	0,24	0,23
	с уплотн.	0,29	0,28	0,30	0,29	0,31	0,29
$V_2 = 8,85$	свободная	0,24	0,23	0,23	0,23	0,24	0,23
	с уплотн.	0,28	0,29	0,30	0,29	0,30	0,29

Из данных табл. 1 следует, что средние значения насыпной плотности хорошо совпадают, поэтому принимаем:

$$\gamma_{\text{сред.св.}} = 0,23 ,$$

$$\gamma_{\text{сред.уп.}} = 0,29 .$$

### Пористость

Одной из структурно-физических характеристик дисперсных углеродных материалов является пористость,  $\varepsilon, \%$ . В зависимости от пористости и массы образца материала (УНТ/УНК) протекание разреженного газа сквозь образец происходит с разной скоростью (разное сопротивление потоку). Численно пористость равна отношению суммарного объёма пор к общему объёму, занимаемого материалом, – в процентах.

Пористость УНТ определяется по формуле:

$$\varepsilon = \left(1 - \frac{\gamma_n}{\rho_T}\right) \cdot 100\% , \quad (2)$$

где  $\rho_T$  – плотность твердого сплошного тела (например, стенок УНТ), которую мы принимаем равной  $2,2 \text{ г/см}^3$  [16].

Пористость УНТ при свободной засыпке и с уплотнением:

$$\varepsilon_{\text{св.}} = \left(1 - \frac{0,23}{2,2}\right) \cdot 100\% = 89,54 ,$$

$$\varepsilon_{\text{уп.}} = \left(1 - \frac{0,29}{2,2}\right) \cdot 100\% = 86,82 .$$

### Насыпной объём

Насыпной объём,  $V_n, \text{см}^3$  – величина, обратная насыпной плотности, – определяется по формуле:

$$V_n = \frac{1}{\gamma_n} , \quad (3)$$

т. е., подставляя значения насыпной плотности УНТ, получаем:

$$V_{н.св.} = 1 / 0,23 = 4,35,$$

$$V_{н.уп.} = 1 / 0,29 = 3,45.$$

### Относительный объём

Относительный объём,  $\beta$ , отн. ед., – число, показатель того, во сколько раз насыпной объём ( $V_n$ ) дисперсного материала больше удельного объёма материала кристаллического твердого сплошного тела ( $V_k$ ). Определяется по формуле:

$$\beta = \frac{V_n}{V_k} = \frac{\rho}{\gamma}, \quad (4)$$

т. е., подставляя значения, получаем:

$$\beta_{св.} = 2,2 / 0,23 = 9,57,$$

$$\beta_{уп.} = 2,2 / 0,29 = 7,59.$$

### Относительная плотность

Относительная плотность  $\tau$ , %, характеризуется долей объёма УНТ, занимаемого в объёме насыпного материала:

$$\tau = \frac{1}{\beta} \cdot 100\%, \quad (5)$$

т. е., подставляя значения, получаем:

$$\tau_{св.} = 10,45\%; \tau_{уп.} = 13,18\%.$$

Все вышеуказанные измерения и вычисления, проведенные для определения параметров УНТ, были выполнены и для определения параметров УНК.

Полученные результаты определения насыпной плотности и насыпного объёма, относительной плотности и относительного объёма при свободной засыпке и с уплотнением, пористости, а также известные значения плотности и удельной поверхности УНТ и УНК [17–19] представлены в табл. 2.

Таблица 2. Технологические и физико-химические характеристики углеродных нанотрубок (УНТ) и углеродных нитевидных кристаллов (УНК)

Дисперс. материал	Насыпная плотность, $\gamma_n$ , г/см <sup>3</sup>		Насыпной объём, $V_n$ , см <sup>3</sup>		Относит. плотность, $\tau$ , %		Относит. объём, $\beta$ , отн.ед.		Пористость, $\varepsilon$ , %		Плотность, $\rho$ , г/см <sup>3</sup>	Уд. пов., $S_{уд.}$ , м <sup>2</sup> /г
	св. зсп., $\gamma_{н.св.}$	упл. зсп., $\gamma_{н.уп.}$	св. зсп., $V_{н.св.}$	упл. зсп., $V_{н.уп.}$	св. зсп., $\tau_{св.}$	упл. зсп., $\tau_{уп.}$	св. зсп., $\beta_{св.}$	упл. зсп., $\beta_{уп.}$	св. зсп., $\varepsilon_{св.}$	упл. зсп., $\varepsilon_{уп.}$		
УНТ	0,23	0,29	4,35	3,45	10,45	13,18	9,57	7,59	89,54	86,82	2,20	158,50
УНК	0,21	0,27	4,76	3,70	9,55	12,26	10,47	8,15	90,50	88,00	2,20	47,55

Примечание: св. зсп. – свободная засыпка,  
упл. зсп. – засыпка с уплотнением

Сыпучесть дисперсного материала характеризуется коэффициентом сыпучести ( $K_c$ ) и углом откоса ( $\alpha^\circ$ ).

Коэффициент сыпучести и угол откоса углеродных нанотрубок и углеродных нанокристаллов были определены в соответствии с методикой, изложенной в источнике [22]:

$$K_{c \text{ УНТ}} = 2,12, \alpha_{\text{УНТ}} = 69^\circ,$$

$$K_{c \text{ УНК}} = 1,98, \alpha_{\text{УНК}} = 62^\circ.$$

На рис. 6 показаны термодесорбционные спектры паров воды ( $\text{H}_2\text{O}$ ), монооксида углерода ( $\text{CO}$ ) и атомарного кислорода ( $\text{O}$ ), полученные на углеродных нанотрубках.

Из данных рис. 6 следует, что на углеродных нитях в большом количестве физически адсорбируются пары воды. Максимум десорбции соответствует  $75^\circ\text{C}$ . Химически связанной воды на поверхности нанотрубок значительно меньше. Термодесорбция монооксида углерода достигает максимума также при  $75^\circ\text{C}$ . Затем наблюдается постепенное усиление процесса десорбции  $\text{CO}$ . Атомарного кислорода на нанотрубках десорбируется также незначительное количество. Сопоставление термодесорбционных кривых, полученных на углеродных нитях и нанотрубках, показало, что их поверхности активно адсорбируют пары воды. При этом для

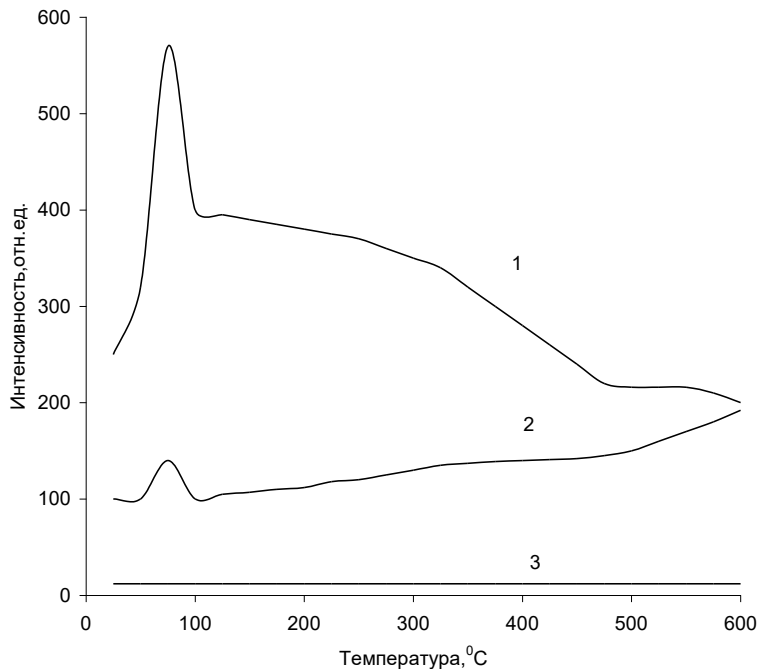


Рис. 6. Термодесорбционные спектры поверхности УНТ: 1 – паров  $\text{H}_2\text{O}$ ; 2 –  $\text{CO}$ ; 3 –  $\text{O}$ -

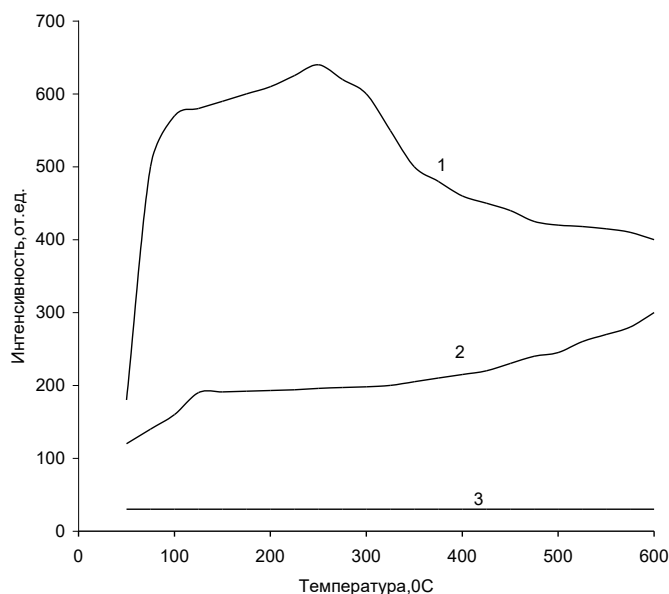


Рис. 7. Термодесорбционные спектры поверхности УНК: 1 – паров  $\text{H}_2\text{O}$ ; 2 –  $\text{CO}$ ; 3 –  $\text{O}$ -

нанотрубок преимущественно наблюдается физическая адсорбция паров воды, а для

углеродных нитей – соизмеримые процессы десорбции физически и химически связанной воды. Процессы десорбции монооксида углерода похожи. Хотя для нанотрубок при более низких температурах характерно максимум десорбции физически связанного монооксида углерода.

На рис. 7 показаны термодесорбционные спектры паров воды, моно-оксида углерода и атомарного кислорода, полученные на углеродных нитях.

Из данных рис. 7 следует, что на углеродных нитях в большом количестве адсорбируются пары воды, имеющие физические и химические поверхностные связи. Так, до температуры 150 °С десорбируется физически адсорбированная вода. При более высоких температурах происходит десорбция химически связанной воды. При температуре 350 °С скорость десорбции химически связанной воды заметно падает. Количество атомарного кислорода, десорбируемого с поверхности углеродных нитей, невысоко. При процессе термодесорбции монооксида углерода максимум наблюдается при температуре 125 °С, а затем происходит равномерное повышение интенсивности процесса его десорбции.

На рис. 8 показаны катодные потенциодинамические кривые электровыделения водорода на углеродных нитях и углеродных нанотрубках.

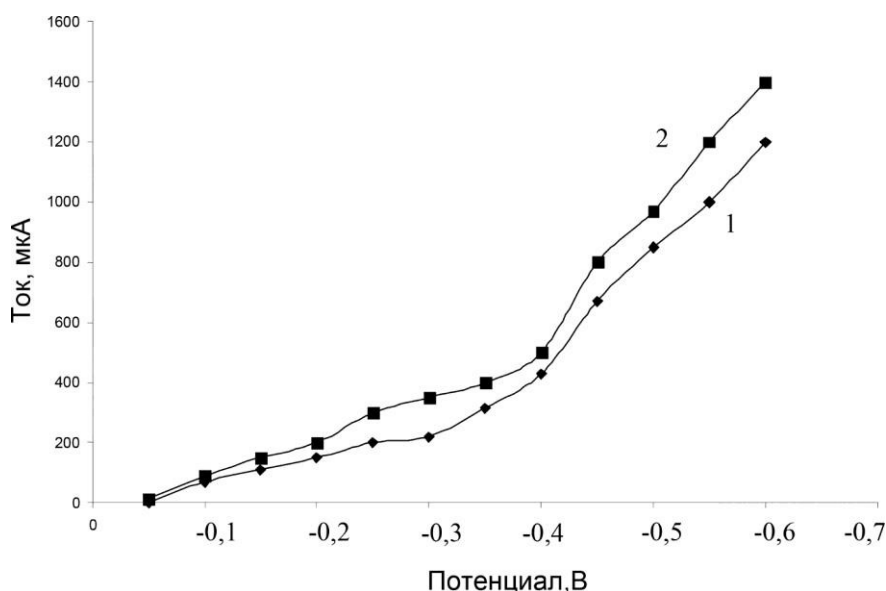


Рис. 8. Катодные потенциодинамические кривые электровыделения водорода, полученные на УНК (1) и УНТ (2)

Из данных рис. 8 следует, что на углеродных нитях и нанотрубках фиксируются высокие токи электровыделения водорода. Таким образом, установлено, что на углеродных нитях и нанотрубках наблюдаются высокие показатели электровыделения водорода, что позволяет использовать эти материалы для аккумуляции водорода.

С учетом

полученных данных были изготовлены композиты на основе сверхтвердых материалов (алмаз + cBN) с углеродной связкой, состоящие на 95 % из УНК, обладающие уникальным сочетанием прочностных свойств и термостабильности, что при использовании этого материала в шлифовальном инструменте для шлифования твердых сплавов повышает износостойкость шлифовальных кругов на полимерной и металлополимерной связке в 1,5-3,0 раза.

При выполнении исследований в рамках научной темы ИСМ НАНУ № 0773 «Исследование физико-химического модифицирования поверхности нанопорошков углеродных материалов, входящих в состав композиционных покрытий шлифпорошков алмазов для шлифовального инструмента повышенной износостойкости» установлено, что

металлизация шлифпорошков алмаза AC6, AC20 и композиционных шлифпорошков комбинированными покрытиями Ni + УНТ, Cu–Al + УНТ приводит к повышению шероховатости поверхности зерен порошков, применение инструмента из которых повышает продуктивность обработки в 4 раза. Минимальная шероховатость зерен шлифпорошков наблюдается при металлизации порошков комбинированным покрытием Cu–Al+УНТ.

### **Выводы**

1. Были определены технологические и физико-химические характеристики углеродных нанотрубок (УНТ) производства NanoGroup Co. (Czech Republic), полученных методом газофазного каталитического осаждения углеводородов на NiO/MgO катализаторе (каталитический CVD-пиролиз), и углеродных нитевидных кристаллов (УНК), образовавшихся методом физико-химического синтеза на Mo катализаторе в реакторе установки физико-химического синтеза (ИСМ НАНУ): насыпная плотность при свободной засыпке и с уплотнением, насыпной объём, относительная плотность, относительный объём, пористость, сыпучесть, угол откоса; удельная поверхность.

2. Были изучены термодесорбционные свойства и измерен электрокинетический потенциал УНТ и УНК.

3. Сопоставлены термодесорбционные спектры, полученные на углеродных нитях и нанотрубках. Показано, что их поверхности активно адсорбируют пары воды. При этом для нанотрубок преимущественно наблюдается физическая адсорбция паров воды, а для углеродных нитей – соизмеримые процессы десорбции физически и химически связанной воды. Процессы десорбции монооксида углерода похожи. Хотя для УНТ при более низких температурах наблюдается максимум десорбции физически связанной H<sub>2</sub>O и CO.

4. Установлено, что на углеродных нитях и нанотрубках наблюдаются высокие показатели электровыделения водорода, что дает возможность использовать эти материалы для аккумулялирования водорода.

5. На основе сверхтвердых материалов (алмаз + cBN) с углеродной связкой, состоящих на 95 % из УНК, обладающих уникальным сочетанием прочностных свойств и термостабильности, были изготовлены композиты, использование которых в шлифовальном инструменте при шлифовании твердых сплавов повышает износостойкость шлифовальных кругов на полимерной и металлополимерной связке в 1,5-3,0 раза.

6. Установлено, что металлизация шлифпорошков алмаза AC6, AC20 и композиционных шлифпорошков комбинированными покрытиями Ni + УНТ, Cu–Al + УНТ приводит к повышению шероховатости поверхности зерен порошков, применение инструмента из которых повышает продуктивность обработки в 4 раза. Минимальная шероховатость зерен шлифпорошков наблюдается при металлизации порошков комбинированным покрытием Cu–Al+УНТ.

7. Показано, что технологические и физико-химические свойства УНТ и УНК позволяют использовать эти материалы в инструментальном материаловедении и в технологических процессах аккумулялирования водорода.

*Досліджено фізико-хімічні та технологічні властивості вуглецевих нанотрубок та вуглецевих ниткоподібних кристалів. Визначено такі характеристики: насипна густина, насипний об'єм, відносна густина, відносний об'єм, пористість, питома поверхня, сипкість, кут укосу;*

адсорбційна здатність. Наведено результати випробовувань шліфувального інструменту з матеріалів з УНТ та УНК.

**Ключові слова:** вуглецеві нанотрубки, вуглецеві ниткоподібні кристали, фізико-хімічні властивості, технологічні властивості дисперсних матеріалів, насипна густина, насипний об'єм, сипкість, пористість, питома поверхня, адсорбційна здатність.

**V. G. Poltoratskii, O. O. Bochechka, O. V. Leshchenko, V. I. Lavrinenko, R. Vaišnoras**  
**COMPARATIVE STUDIES OF PHYSICAL-CHEMICAL AND TECHNOLOGICAL PROPERTIES**  
**OF CARBON NANOTUBES AND CARBON FILAMENTOUS CRYSTALS**

*The physical-chemical and technological properties of carbon nanotubes (CNT) and carbon filamentous crystals (CFC) have been studied. The following characteristics are determined: bulk density, bulk volume, relative density and relative volume, porosity, specific surface, flow-ability, angle of slope; adsorption capacity. The results of testing grinding tools of materials of CNT and CFC are presented.*

**Key words:** carbon nanotubes, carbon filamentous crystals, physical-chemical properties, technological properties of dispersed material, bulk density, bulk volume, flow-ability, porosity, specific surface, adsorption capacity.

### Литература

1. Лавриненко В. И., Солод В. Ю. Инструменты из сверхтвердых материалов в технологиях абразивной и физико-химической обработки : монография. – Каменское: ДГТУ, 2016. – 529 с.
2. Poltoratskiy V. G., Lavrinenko V. I., Safonova M. N., Petasyuk G. A. A novel composite diamond-containing dispersed material of natural and synthetic diamonds powders and abrasive tools made of it // *Diamond and Related Materials*. – 2016. – 68. – P. 66–70.
3. Poltoratskiy V. Abrasive superhard composite materials based on diamond and cubic boron nitride structured by nanocarbon binder at subatmospheric pressures intended for grinding and polishing tools and pastes. // *Proceedings of the International Conference on Diamond and Carbon Materials*, July 17–18, 2017, Chicago, USA. – P. 96.
4. Елецкий А. В. Сорбционные свойства углеродных наноструктур // *Успехи физических наук*. – 2004. – 174. – № 11. – С. 1191–1231.
5. Assfour B., Leoni S., Seifert G., Baburin I. Packings of carbon nanotubes – new materials for hydrogen storage. // *Advanced Materials*. – 2011. – 23, N 10. – P. 1237–1241.
6. Sun L., Wang X., Wang Y., Zhang Q. Roles of carbon nanotubes in novel energy storage devices. // *Carbon*. – 2017. – 122. – P. 462–474.
7. Ткачев А. Г., Золотухин И. В. Аппаратура и методы синтеза твердо-тельных наноструктур. – М.: Изд-во Машиностроение-1, 2007. – 316 с.
8. Елецкий А. В. Механические свойства углеродных наноструктур и материалов на их основе // *Успехи химии*. – 2007. – 177. – № 3. – С. 233–274.
9. Полторацкий В. Г. Сверхтвердые композиционные порошки абразивного назначения на основе алмаза и кубического нитрида бора, структурированные углеродной связкой. // *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. Сб. науч. тр.* – Выпуск 20. – Киев: ИСМ им.В.Н.Бакуля, НАН Украины, 2017. – С. 227–242.
10. Полторацкий В. Г., Лещенко О. В. Сверхтвердый композиционный материал на основе алмаза и cBN. Получение, свойства, применение. – Saarbrücken: Verlag LAP LAMBERT Academic Publishing, Germany, 2017. – 90 с.

11. Композити на основі мікропорошків КНБ, структурованих вуг-лецевою зв'язкою, як функціональні елементи в структурі робочого шару алмазно-абразивного інструменту. 1. Шліфпорошки з композитів як абразивні елементи / В. І. Лаврінченко, Б. В. Ситник, В. Г. Полторацький и др. // Сверхтвёрдые материалы. – 2014. – № 3. – С. 65–72.
12. Композити на основі мікропорошків КНБ, структуровані вуг-лецевою зв'язкою, як функціональні елементи в структурі робочого шару алмазно-абразивного інструменту. Повідомлення 2. Композити як опорні елементи. / В. І. Лаврінченко, Б. В. Ситник, В. Г. Полторацький и др. // Сверхтвёрдые материалы. – 2014. – № 5. – С. 53–60.
13. Лавриненко В. И., Полторацкий В. Г., Солод В. Ю. Новый абразивный инструментальный материал для полирования и шлифования инструментальных сталей. // Оборудование и инструмент для профессионалов (серия – металлообработка). Международный информационный технический журнал. – 2017. – № 2 (194). – С. 32–36.
14. Физико-химические свойства синтетических алмазов, металлизированных композиционными покрытиями. / Е. А. Пащенко, В. И. Лавриненко, В. Н. Ткач и др. // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. Сб. науч. тр. – Выпуск 19. – Киев: ИСМ им. В. Н. Бакуля, НАН Украины, 2016. – С. 261–266.
15. Padalko V. Carbon nanomaterials in Czech Republic: production, characteristics, application. Proceedings of EuroNanoForum 2009 – Nanotechnology for Sustainable Economy – European and International Forum on Nanotechnology, 2 – 5 June, 2009, Prague, Czech Republic. – P – 099.
16. Нанопорошки многостенных углеродных нано-трубок марок МУНТ-А, МУНТ-В, МУНТ-С. / Г. П. Богатырева, Г. А. Базалий, Г. Д. Ильницкая и др. // Породоразрушающий и металло-обрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. Сб. науч. тр. – Выпуск 15. – Киев: ИСМ им.В.Н.Бакуля, НАН Украи-ны, 2012. – С. 398–404.
17. Влияние окислительной обработки на физико-химические свойства многослой-ных углеродных нанотрубок. / Г. П. Богатырева, А. Д. Шевченко, В. Е. Дюк и др. // Породоразрушающий и металлообрабатыва-ющий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. Сб. науч. тр. – Выпуск 15. – Киев: ИСМ им. В. Н. Бакуля, НАН Украины, 2012. – С. 404–410.
18. Новиков Н. В., Никитин Ю. И., Полторацкий В. Г., Гордеев С. К. Нитевидные углеродные кристаллы. // Сверхтвёрдые материалы. – 1995. – № 2. – С. 40–45.
19. Полторацкий В.Г. Создание абразивных сверхтвердых композицион-ных материалов на основе алмаза и кубического нитрида бора, структурированных углеродной связкой при давлениях ниже атмосферного дисс. ... канд. техн. наук: 05.02.01 – Материаловедение. – К., 2014. – 189 с.
20. Каталитические свойства Pd, Pd-Ag, Ag, нанесенных на алмазные субмикророшки. / Г. П. Богатырева, Е. В. щенко, М. А. Маринич и др. // Сверхтвердые материалы. – 2000. – № 2. – С. 72–76.
21. М 28.5-277:2008. Метод определения электрокинетического потен-циала нанопорошков СТМ. / Богатырева Г.П., Маринич М.А., Базалий Г.А. – К.: Изд-во ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2008. – 10 с.

22. Никитин Ю. И., Уман С. М., Коберниченко Л. В., Мартынова Л. М. Порошки и пасты из синтетических алмазов. – К.: Наук. думка, 1992. – 284 с.

Поступила 12.06.18

### References

1. Lavrinenko, V. I., & Solod, V. Yu. (2016). *Instrumenty iz sverhtviordyh materialov v tehnologiiiah abrazivnoi fiziko-himicheskoi obrabotki [Instruments of superhard materials in technologies of abrasive physical-chemical treatment]*. Kamenskoe: DGTU [in Russian].
2. Poltoratskiy, V. G., Lavrinenko, V. I., Safonova, M. N., & Petasyuk, G. A. (2016). A novel composite diamond-containing dispersed material of natural and synthetic diamonds powders and abrasive tools made of it. *Diamond and Related Materials*, 68, 66–70.
3. Poltoratskiy, V. (2017). Abrasive superhard composite materials based on diamond and cubic boron nitride structured by nanocarbon binder at subatmospheric pressures intended for grinding and polishing tools and pastes. *Proceedings from Diamond and Carbon Materials '17: International Conference (July 17–18, 2017)* (p. 96). Chicago, USA.
4. Eletsii, A.V. (2004). Sorbtionnye svoystva ugleodnykh nanostruktur [Sorption properties of carbon nanostructures]. *Uspekhi fizicheskikh nauk – Physics-Uspekhi (Advances in Physical Sciences)*, Vol. 174, 11, 1191–1231 [in Russian].
5. Assfour, B., Leoni, S., Seifert, G., & Baburin, I. (2011). Packings of carbon nanotubes – new materials for hydrogen storage. *Advanced Materials*, Vol. 23, 10, 1237–1241.
6. Sun L., Wang X., Wang Y., Zhang Q. (2017). Roles of carbon nanotubes in novel energy storage devices. *Carbon*, 122, 462–474.
7. Tkachiov, A. G., & Zolotuhin, I. V. (2007). *Apparatura i metody sinteza tverdotelnykh nanostruktur [Equipment and methods of synthesis of solid-state nanostructures]*. Moscow: Publishing company Mechanical engineering - 1 [in Russian].
8. Eletsii, A. V. (2007). Mehanicheskie svoystva ugleodnykh nanostruktur i materialov na ih osnove [Mechanical properties of carbon nanostructures and materials based on it]. *Uspekhi Khimii (Russian Chemical Reviews)*, Vol. 177, 3, 233–274 [in Russian].
9. Poltoratskiy, V. G. (2017). Sverhtviordye kompozitsionnye poroshki abrazivnogo naznachenii na osnove almaza i kubicheskogo nitrida bora, strukturirovannye ugleodnoi sviazkoi [Superhard composite powders of abrasive purpose based on diamond and cubic boron nitride, structured by carbon binder]. *Porodorazrushaiushchii i metalloobrabatyvaiushchii instrument – tehnika i tehnologiya ego izgotovleniia i primeneniia – Rock-destroying and metal-working tools – engineering and technology of its production and application*, 20, 227–242 [in Russian].
10. Poltoratskiy, V. G., Leshchenko, O. V. (2017). *Sverhtviordyi kompozitsionnyi material na osnove almaza i cBN. Poluchenie, svoystva, primeneniie [Superhard composite material based on diamond and cBN. Production, properties, application]*. Saarbrücken: Verlag LAP LAMBERT Academic Publishing [in Russian].
11. Lavrinenko, V. I., Sytnik, B. V., Poltoratskiy V. G., et al. (2014). Kompozyty na osnovi mikroporoshkiv KNB, strukturovanyh vugletsevoiu sviazkoiu, yak funktsionalni elementy v strukturi robochogo sharu almazno-abrazyvnogo instrumentu. 1. Shlifporoshky z kompozytiv yak abrazivni elementy. [Composites based on cBN micron powders structured by carbon binder as functional elements in the structure of the working layer of

- a diamond-abrasive tools. 1. Grinding powders of composites as abrasive elements]. *Sverhtviordye materialy – Superhard materials*, 3, 65–72 [in Ukrainian].
12. Lavrinenko, V. I., Sytnik, B. V., Poltoratskiy, V. G., et al. (2014). Kompozyty na osnovi mikroporoshkiv KNB, strukturovani vugletsevoiu zviazkoiu, yak funktsionalni elementy v strukturi robochogo sharu almazno-abrazyvnogo instrumentu. Povidomlennia 2. Kompozyty yak oporni elementy. [Composites based on cBN micron powders structured by carbon binder as functional elements in the structure of the working layer of a diamond-abrasive tools. Report 2. Composites as supporting elements]. *Sverhtviordye materialy – Superhard materials*, 5, 53–60 [in Ukrainian].
  13. Lavrinenko, V. I., Poltoratskiy, V. G., & Solod, V. Yu. (2017). Novyi abrazivnyi instrumenttalnyi material dlia polirovaniia i shlifovaniia instrumenttalnyh stalei [New abrasive tool material for polishing and grinding of tool steels]. *Oborudovanie i instrument dlia professionalov (seriia – metallobrabotka). Mezhdunarodnyi informatsionnyi tehniceskii zhurnal – Equipment and tools for professionals (series – metalworking). International Information Technical Journal*, 2 (194), 32–36 [in Russian].
  14. Pashchenko, E. A., Lavrinenko, V. I., Tkach, V. N., et al. (2016). Fiziko-himicheskie svoistva sinteticheskikh almazov, metallizirovannykh kompozitsionnymi pokrytiiami [Physical-chemical properties of synthetic diamonds metallized by composite coatings]. *Porodorazrushaiushchii i metallobrabatyvaiushchii instrument – tehnika i tehnologiia ego izgotovleniia i primeneniia – Rock-destroying and metal-working tools – engineering and technology of its production and application*, 19, 261–266 [in Russian].
  15. Padalko, V. (2009). Carbon nanomaterials in Czech Republic: production, characteristics, application. Proceedings from Nanotechnology for Sustainable Economy '09: *European and International Forum on Nanotechnology (2–5 June, 2009)*. (p 099). Prague, Czech Republic.
  16. Bogatyreva, G. P., Bazalii, G. A., Ilnitskaia, G. D., et al. (2012). Nanoporoshki mnogostennykh uglerodnykh nanotrubok marok MUNT-A, MUNT-B, MUNT-C [Nanopowders of multi-walled carbon nanotubes of MUNT-A, MUNT-B, MUNT-C grades]. *Porodorazrushaiushchii i metallobrabatyvaiushchii instrument – tehnika i tehnologiia ego izgotovleniia i primeneniia – Rock-destroying and metal-working tools – engineering and technology of its production and application*, 15, 398–404 [in Russian].
  17. Bogatyreva, G.P., Shevchenko, A.D., Diiuk, et al. (2012). Vliianie okislitelnoi obrabotki na fiziko-himicheskie svoistva mnogosloinykh uglerodnykh nanotrubok [Effect of the oxidative treatment on the physical-chemical properties of multilayer carbon nanotubes]. *Porodoraz-rushaiushchii i metallobrabatyvaiushchii instrument – tehnika i tehnologiia ego izgotovleniia i primeneniia – Rock-destroying and metal-working tools – engineering and technology of its production and application*, 15, 404–410 [in Russian].
  18. Novikov, N. V., Nikitin, Yu. I., Poltoratskiy, V. G., Gordeev, S. K. (1995). Nitevidnye uglerodnye kristally [Filamentous carbon crystals]. *Sverhtviordye materialy – Superhard materials*, 2, 40–45 [in Russian].
  19. Poltoratskiy, V.G. (2014). Sozдание abrazivnykh sverhtviordykh kompozitsionnykh materialov na osnove almaza i kubicheskogo nitrída bora, strukturirovannykh uglerod-noi sviazkoi pri davleniiakh nizhe atmosfernogo. [Formation of abrasive superhard composite materials based on diamond and cubic boron nitride structured by carbon binder at sub-atmospheric pressures]. *Candidate's thesis*. Kiev [in Russian].

20. Bogatyreva, G. P., Ishchenko, E. V., Marinich, M. A. (2000). Kataliticheskie svoistva Pd, Pd-Ag, Ag, nanesennyh naalmaznye submikroporoshki [The catalytic properties of Pd, Pd-Ag, and Ag deposited on diamond submicron powders]. *Sverhtviordye materialy – Superhard materials*, 2, 72–76 [in Russian].
21. Bogatyreva, G. P., Marinich, M. A., & Bazalii, G. A. Metod opredeleniia elektrokineticheskogo potentsiala nanoporoshkov STM [Method for determining the electrokinetic potential of nano-powders of SHM]. М 28.5-277:2008. (2008). Kiev: V.Bakul ISM of NAS of Ukraine [in Russian].
22. Nikitin, Yu. I., Uman, S. M., Kobernichenko, L. V., Martynova, L. M. (1992). *Poroshki i pasty iz sinteticheskikhalmazov [Powders and pastes of synthetic diamonds]*. Kiev: Naukova dumka [in Russian].

УДК 621.921.34-419.002:544.02:622.24.05:621.922

**Н. О. Олійник**, канд. техн. наук<sup>1</sup>, **Г.А. Базалій** наук. співроб.,  
**Г. Д. Ільницька**, канд. техн. наук, **М. А. Марініч**, канд. хім. наук<sup>1</sup>,  
**О. М. Сизоненко**, д-р техн. наук<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України,  
вул. Автозаводська, 2, Київ, 04074, Україна, e-mail: oleunik\_popna@ukr.net

<sup>2</sup>Інститут імпульсних процесів і технологій НАН України,  
Богоявленський (Жовтневий) проспект, 43а, 54018, Миколаїв, Україна

### **МОДИФІКОВАНІ ПОРОШКИ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК ДЛЯ АБРАЗИВНОГО ІНСТРУМЕНТУ**

Наведено результати дослідження впливу модифікування порошку вуглецевих нанотрубок – послідовного застосування імпульсної обробки високовольтними електричними розрядами, седиментації, хімічної та електрохімічної обробок – на їхні фізико-хімічні характеристики, розподіл частинок порошку та однорідність за розмірами. Розроблено нову технологію модифікування порошку, застосування якої дає змогу отримати тонкодисперсний, однорідний за розмірами, з низьким вмістом домішок, з гідрофобною енергетично активною поверхнею порошок нової марки МУНТ-ПХО. Застосування порошку для виготовлення композиційного покриття алмазу дало змогу отримати регулярну скелетну структуру покриття з розвиненою площею його поверхні, що сприяє підвищенню зносостійкості шліфувальних кругів.

**Ключові слова:** порошки вуглецевих нанотрубок, модифікування порошку, фізико-хімічні характеристики, композиційні покриття

Підвищення зносостійкості алмазно-абразивного інструменту можливе за рахунок створення композиційних покриттів абразивного складника та підвищення алмазоутримання [1].

Висока міцність 2,0–3,5 ГПа, модуль пружності 220–700 ГПа [2], розвинута питома площа поверхні створюють перспективу застосування порошків вуглецевих нанотрубок як наповнювачів композиційних матеріалів [3].

Відомо, що модифікування порошку змінює хімічний та енергетичний стан його поверхні та впливає на фізико-хімічні характеристики порошку [4]. Для введення порошків