

УДК 621.763:544.147

*В. А. КОВТУН<sup>1</sup>, В. Н. ПАСОВЕЦ<sup>1</sup>, В. А. ЛОДНЯ<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>*Университет гражданской защиты МЧС Беларуси, Минск, Беларусь*

<sup>2</sup>*Белорусский государственный университет транспорта, Гомель, Беларусь*

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ВЕЛИЧИНЫ ЭНЕРГИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК**

Рассматривается влияние пространственного расположения углеродного наноструктурного наполнителя на величину энергии агломерации. Установлено, что значения энергии взаимодействия при параллельном расположении углеродных нанотрубок значительно выше по сравнению со случаем скрещивающегося их расположения, и объясняется значительной протяженностью взаимодействия. Увеличение расстояния между взаимодействующими УНТ значительно снижает энергию взаимодействия.

**Ключевые слова:** углеродные нанотрубки, металлическая матрица, композиционные материалы, энергия взаимодействия, агломерация.

Порошковые металломатричные композиционные материалы имеют более низкие коэффициенты трения и теплового расширения, улучшенные показатели износостойкости по сравнению с чистыми металлами [1]. Однако прочностные характеристики таких композитов имеют более низкие значения, чем металлов или сплавов [2]. Большое количество исследований свойств металломатричных композитов, проведенных в течение последних лет, показали перспективность их применения в автомобильной, авиакосмической и приборостроительной отраслях машиностроения.

В качестве матриц порошковых композиционных материалов используются как металлы, так и сплавы. Одним из распространенных металлов, который используется в качестве матрицы порошковых композиционных материалов, является медь. Данный металл обладает пластичностью и высокими электропроводящими и теплотехническими характеристиками, устойчивостью как к атмосферной, так и к водной коррозии. Однако повсеместное использование меди в качестве конструкционного материала ограничено из-за высокой плотности. При этом в ряде случаев применение меди в качестве матрицы композиционного материала является обоснованным [3, 4].

В качестве наполнителей порошковых металломатричных композитов традиционно применяются волокна, нитевидные кристаллы и твердые дисперсные частицы [5]. В последние годы наметилась тенденция по уменьшению геометрических размеров дисперсных наполнителей металломатричных композиционных материалов. В настоящее время наблюдается значительный интерес к композитам, наполненным наноразмерными частицами: углеродными нанотрубками (УНТ), луковичными наноструктурами углерода, фуллеренами. При этом УНТ, обладающие высокими прочностными и триботехническими харак-

теристиками, являются наиболее изученным и перспективным наполнителем металломатричных композиционных материалов [6, 7]. Размеры и форма УНТ значительно варьируются в зависимости от методов их синтеза (рисунок 1).

В многочисленных публикациях, например [8–12], показано, что введение УНТ в металлическую матрицу позволяет значительно улучшить механические, триботехнические и теплопроводящие свойства композиционных материалов на основе металлической матрицы. Также известно, что отдельные УНТ под действием сил Ван-дер-Ваальса склонны к объединению в агломераты. Склонность УНТ к агломерированию затрудняет формирование однородной структуры металломатричных композитов [13]. На рисунке 2 показан типичный пример нахождения УНТ в агломерированном состоянии в порошковой металлической матрице.

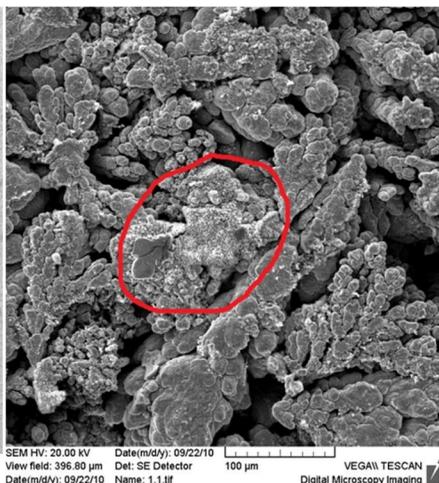
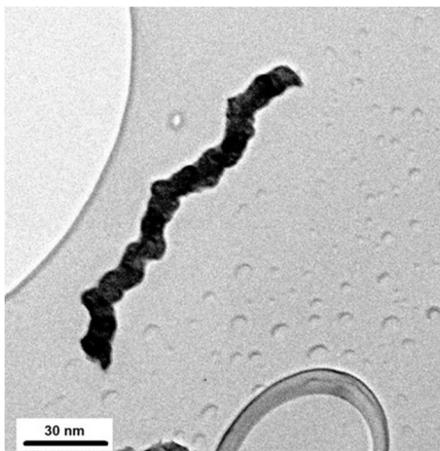


Рисунок 1 – Углеродная нанотрубка (УНТ)

Рисунок 2 – Агломерат УНТ

На сегодняшний день трудности формирования порошковых металломатричных композиционных материалов связаны с получением равномерного распределения УНТ в металлической матрице. Необходимо отметить, что распределение УНТ в матрице является ключевым моментом в управлении структурообразованием формируемых порошковых композитов с высокими эксплуатационными свойствами [14].

Существующие проблемы формирования композиционных материалов данного класса требует применения технологических приемов предварительной обработки, позволяющих реализовать уникальные свойства наноразмерного наполнителя [15]. При этом даже небольшое количество хорошо диспергированных УНТ может значительно улучшить свойства композиционных материалов [16].

Для разрушения агломератов УНТ, а также их распределения в металлической матрице целесообразно применять энергетические методы, например, механоактивацию [17]. Процесс распределения наноразмерного наполнителя в металлической матрице можно интерпретировать как подвод механической энергии к исходным компонентам порошковой системы для разделения микроразмерных агломератов. При этом противодействующим фактором, затрудняющим разделение наноразмерных компонентов, является энергия связи, которая удерживает наночастицы агломератов вместе.

Принимая во внимание вышеизложенное, можно установить критерии эффективного разделения агломератов в процессе смешивания нано- и микроразмерных исходных компонентов композиционных материалов. Во-первых, подводимая энергия должна превышать энергию связи агломератов УНТ, что позволит разрушить агломерированные микроразмерные частицы. Во-вторых, чтобы сохранить структуру и высокие физико-механические характеристики отдельных УНТ, количество подводимой энергии не должно превышать значение энергии, необходимое для разрушения отдельно взятой УНТ. Следовательно, оптимальный метод разделения агломератов наноразмерного наполнителя должен обеспечивать нижний предел величины подводимой энергии, достаточный для разрушения связи агломератов, и верхний предел энергии, недостаточный для разрушения отдельных УНТ.

Таким образом возникает необходимость оценки величины сил, связывающих УНТ в агломераты. Хотя форма и геометрические размеры УНТ различаются в зависимости от методов их синтеза, однако силы взаимодействия между парами нанотрубок можно оценить с использованием теоретических моделей, которые будут проиллюстрированы ниже.

Цель работы состояла в исследовании величины энергии взаимодействия углеродных нанотрубок в процессе агломерации.

**Материалы, методы исследования и модели.** В работе расчеты выполнены в отношении многослойных УНТ с наружным диаметром 20 нм и длиной 900 нм. Для примера взят образец порошкового металлматричного наноструктурированного материала с содержанием УНТ 0,07 мас. % с габаритными размерами 15×15×15 мм.

Анализ ван-дер-ваальсового взаимодействия двух УНТ выполнен с использованием постоянной Гамакера [18]. При этом энергия взаимодействия определялась путем моделирования каждой УНТ как мезомасштабного стержневого континуума [19]. В работе [20] экспериментально показано, что для ван-дер-ваальсового притяжения между наружной стенкой многостенной УНТ и металлической поверхностью в вакууме постоянная Гамакера составляет  $A_H = 60 \times 10^{-20}$  Дж. Можно предположить, что между боковыми стенками УНТ ее значение будет несколько ниже, незначительно отличаясь от представленного значения. Зная постоянную Гамакера, можно определить энергию ван-дер-ваальсового взаимодействия между парой параллельных УНТ.

Решение данной задачи аналогично решению, которое описывает энергию взаимодействия Ван-дер-Ваальса между двумя параллельными мезоскопическими цилиндрами длиной  $l$ , диаметром  $d$ , разделенными зазором  $H$  (рисунок 3, а) [21]:

$$E_{\parallel} \approx \frac{A_H}{24} l d_{\text{УНТ}}^2 H^{-\frac{3}{2}} \text{ при } H \geq H_c,$$

где  $l$  – длина УНТ, нм;  $d_{\text{УНТ}}$  – диаметр УНТ, нм;  $H$  – расстояние между взаимодействующими УНТ, нм;  $H_c$  – расстояние между графеновыми слоями многостенной УНТ,  $H_c = 0,34$  нм.

Энергию, связанную с взаимодействием двух пересекающихся УНТ, можно определить, рассматривая два перпендикулярно скрещенных стержня диаметра  $d_{\text{УНТ}}$ , расположенных на расстоянии  $H$  (рисунок 3, б) [21]:

$$E_{+} \approx \frac{A_H}{12} \cdot \frac{d_{\text{УНТ}}}{H} \text{ при } H < d_{\text{УНТ}}.$$

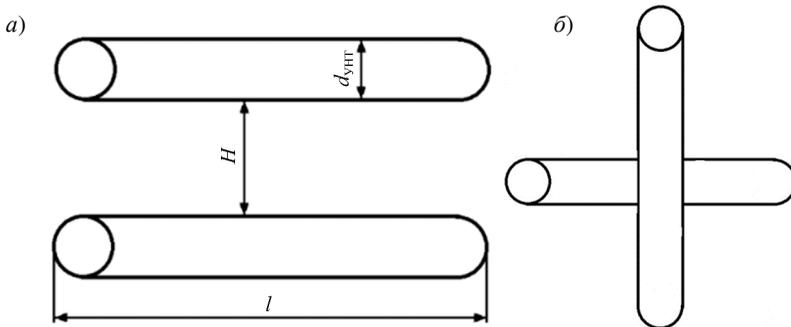


Рисунок 3 – Пространственное расположение УНТ при взаимодействии: параллельное (а) и скрещенное (б)

Для оценки количества энергии, необходимого для разрушения агломератов, а также более глубокого понимания процессов структурообразования необходимо провести ряд расчетов. Рассмотрим образец композиционного материала «медь – УНТ», представляющего собой куб с ребром 15 мм. Его объем

$$V_{\text{обр}} = abh,$$

где  $a, b, h$  – соответственно длина, ширина и высота образца, м.

Плотность заготовки с учетом пористости находим по формуле

$$\rho_{\text{обр}} = \rho_{\text{Cu}} f_{\text{Cu}} + \rho_{\text{УНТ}} f_{\text{УНТ}} + \rho_{\text{пор}} f_{\text{пор}},$$

где  $f_{\text{Cu}}, f_{\text{УНТ}}, f_{\text{пор}}$  – объемное содержание меди, УНТ, пор соответственно, %;  $\rho_{\text{Cu}}, \rho_{\text{УНТ}}, \rho_{\text{пор}}$  – плотность меди, УНТ и пор, соответственно, кг/м<sup>3</sup>.

Исходя из найденной плотности находим массу образца

$$m_{\text{обр}} = \rho_{\text{обр}} V_{\text{обр}}.$$

Используя массу образца, определяем массу углеродного наноструктурного наполнителя

$$m_{\text{УНТ}} = m_{\text{обр}} \gamma / 100,$$

где  $\gamma$  – массовое содержание УНТ в композиционном материале, %.

С учетом плотности УНТ находим объем УНТ в образце

$$V_{\text{УНТ}} = m_{\text{УНТ}} / \rho_{\text{УНТ}}.$$

Также находим объем одной УНТ

$$V_{1\text{УНТ}} = \frac{\pi d_{\text{УНТ}}^2 l}{4},$$

где  $d_{\text{УНТ}}$ ,  $l$  – диаметр и длина УНТ соответственно, м.

Определим количество УНТ в образце:

$$n_{\text{УНТ}} = V_{\text{УНТ}} / V_{1\text{УНТ}}.$$

Энергия ван-дер-ваальсового взаимодействия углеродного наноразмерного наполнителя в образце:

– при параллельном расположении

$$E_{\parallel} = 0,5 n_{\text{УНТ}} E_{\parallel};$$

– при скрещивающемся расположении

$$E_{\text{с}} = 0,5 n_{\text{УНТ}} E_{\text{с}}.$$

Общая энергия взаимодействия

$$E = E_{\parallel} + E_{\text{с}}.$$

**Результаты и обсуждение.** Распределение УНТ в металлической матрице определяет свойства композита в целом. Получение однородного распределения УНТ в порошковой металлической матрице является существенной проблемой. Результаты проведенных расчетов по определению энергии ван-дер-ваальсового взаимодействия УНТ, выполненные с использованием приведенных формул, представлены на рисунках 4 и 5. Так, на рисунке 4 показана зависимость энергии ван-дер-ваальсового взаимодействия при параллельном и скрещивающемся расположении двух УНТ, а на рисунке 5 – общая энергия взаимодействия с учетом того допущения, что все УНТ образца находятся в агломерированном виде и взаимодействуют между собой.

Из представленных результатов расчетов видно, что значения энергии ван-дер-ваальсового взаимодействия при параллельном расположении УНТ значительно превышают значения энергии при скрещивающемся расположении, что объясняется значительной протяженностью взаимодействия (рисунок 4). При этом энергия взаимодействия скрещенных УНТ значительно ниже энергии

взаимодействия параллельно расположенных УНТ. Так, например, на расстоянии 1 нм энергия ван-дер-ваальсового взаимодействия двух УНТ при параллельном расположении составляет  $\approx 10^{-16}$  Дж, а при скрещивающемся  $\approx 10^{-18}$  Дж.

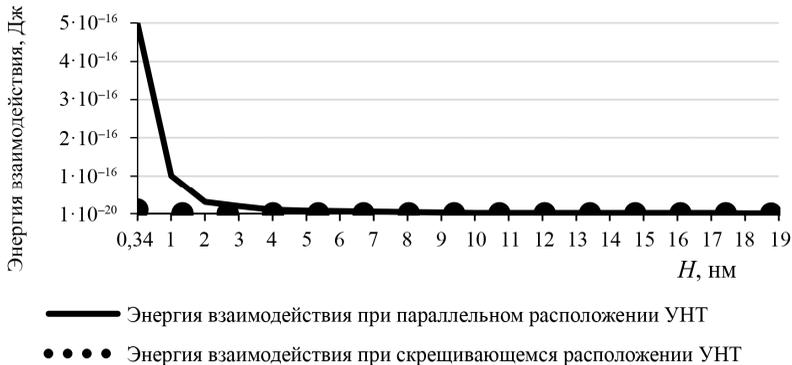


Рисунок 4 – Энергия ван-дер-ваальсового взаимодействия при параллельном и скрещивающемся расположении УНТ

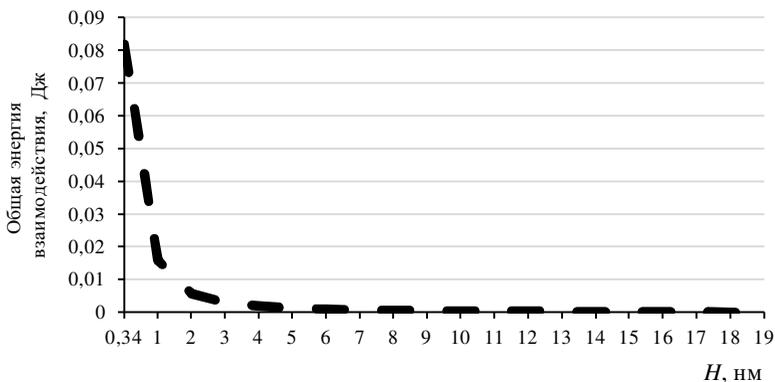


Рисунок 5 – Общая энергия ван-дер-ваальсового взаимодействия УНТ в агломерате

Необходимо отметить, что полученные расчетные значения коррелируют с литературными данными. В работе [22] представлен расчет энергии взаимодействия двух параллельно расположенных УНТ. Показано, что между двумя УНТ энергия когезионного взаимодействия составляет приблизительно  $0,095 \text{ эВ/Å}$  ( $1,36 \times 10^{-18}$  Дж).

В работах [13, 21] для скрещивающихся УНТ диаметром 10 нм, расположенных на расстоянии 0,34 нм, представлены расчетные значения энергии взаимодействия равные 10 эВ ( $1,6 \times 10^{-18}$  Дж) и 15 эВ ( $2,4 \times 10^{-18}$  Дж). Эти значения, рассчитанные на основе поверхностного интеграла графеновых слоев, несколько ниже, но сопоставимы с теми величинами, которые были получены в данной

работе. Величина ван-дер-ваальсовой энергии, связывающей УНТ в агломераты, представленная в работе [23], составляет  $\sim 500$  эВ/мкм ( $8 \times 10^{-17}$  Дж).

**Выводы.** В данной работе показано влияние пространственного расположения углеродного наноструктурного наполнителя на величину энергии агломерации. Результаты исследований показали, что при параллельном расположении УНТ значения энергии ван-дер-ваальсового взаимодействия оказываются значительно большими, чем в случае скрещивающегося расположения, что объясняется значительной протяженностью взаимодействия. Увеличение расстояния между взаимодействующими УНТ значительно снижает энергию взаимодействия.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1 Review of machining metal matrix composites / C. J. Nicholls [et al.] // *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. – 2017. – Vol. 90. – P. 2429–2441.

2 **Bajakke, P. A.** Particulate metal matrix composites and their fabrication via friction stir processing – a review / P. A. Bajakke, V. R. Malik, A. S. Deshpande // *Materials and Manufacturing Processes*. – 2019. – Vol. 34, is. 8. – P. 833–881.

3 **Alaneme, K. K.** Mechanical properties, wear and corrosion behavior of copper matrix composites reinforced with steel machining chips / K. K. Alaneme, B. U. Odoni // *Engineering Science and Technology*. – 2016. – Vol. 19, is. 3. – P. 1593–1599.

4 Corrosion, electrical and mechanical performance of copper matrix composites produced by mechanical alloying and consolidation / A. Molina [et al.] // *International Journal of Electrochemical Science*. – 2015. – Vol. 10, is. 2. – P. 1728–1741.

5 **Rosso, M.** Ceramic and metal matrix composites: Routes and properties / M. Rosso // *Journal of Materials Processing Technology*. – 2006. – Vol. 175, is. 1–3. – P. 364–375.

6 **Pasovets, V. N.** Thermal properties of composite materials based on the powder systems "copper – CNTs" / V. N. Pasovets, V. A. Kovtun, M. Mihovski // *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*. – 2019. – Vol. 92, no. 5. – P. 1267–1275.

7 Numerical stress state evaluation of powder nanofilled metal-polymer composite materials at electrocontact sintering / V. Kovtun [et al.] // *Journal of Theoretical and Applied Mechanics*. – 2019. – Vol. 49, no. 4. – P. 343–359.

8 **Kovtun, V.** Investigation of structure and physico-mechanical properties of composite materials based on copper – carbon nanoparticles powder systems / V. Kovtun, V. Pasovets, T. Pieczonka // *Archives of metallurgy and materials*. – 2015. – Vol. 60, is. 1. – C. 51–55.

9 **Yoo, S. J.** A combination of ball milling and high-ratio differential speed rolling for synthesizing carbon nanotube/copper composites / S. J. Yoo, S. H. Han, W. J. Kim // *Carbon*. – 2013. – Vol. 61. – P. 487–500.

10 Cu matrix composites reinforced with aligned carbon nanotubes: mechanical, electrical and thermal properties / S. Zhao [et al.] // *Materials Science and Engineering: A*. – 2016. – Vol. 675. – P. 82–91.

11 An electroless plating and planetary ball milling process for mechanical properties enhancement of bulk CNTs/Cu composites / J. L. Song [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – Vol. 720, is. 7. – P. 54–62.

12 Novel synthesizing and characterization of copper matrix composites reinforced with carbon nanotubes / H. Wang [et al.] // *Materials Science and Engineering: A*. – 2017. – Vol. 696. – P. 80–89.

13 **Zhbanov, A. I.** Van der Waals interaction between two crossed carbon nanotubes / A. I. Zhbanov, E. G. Pogorelov, Y. C. Chang // *ACS Nano*. – 2010. – Vol. 4, no. 10. – P. 5937–5945.

14 **Пасовец, В. Н.** Получение, свойства и безопасность композитов на основе порошковых металлов и наноструктур углерода / В. Н. Пасовец, В. А. Ковтун, Ю. М. Плескачевский. – Гомель : БелГУТ, 2011. – 200 с.

15 **Ковтун, В. А.** Металлоуглеродные композиционные порошковые материалы для ответственных узлов машин и механизмов / В. А. Ковтун, В. Н. Пасовец, Ю. М. Плескачевский. – Гомель : БелГУТ, 2013. – 283 с.

16 Порошковые нанокомпозиты триботехнического назначения: монография / В. Н. Пасовец [и др.]. – Минск : КИИ, 2016. – 295 с.

17 **Пасовец, В. Н.** Технологические особенности введения наноразмерных компонентов в порошковые композиты на основе меди / В. Н. Пасовец, В. А. Ковтун // *Вестник Гомельского государственного технического университета имени П. О. Сухого*. – 2020. – № 1. – С. 47–55.

18 **Hamaker, H. C.** The London van der Waals attraction between spherical particles / H. C. Hamaker // *Physica*. – 1937. – Vol. 4, no. 10. – P. 1058–1072.

19 **Israelachvili, J. N.** Intermolecular and Surface Forces / J. N. Israelachvili. – London : Academic Press, 1992. – 704 p.

20 **Bhushan, B.** Applied scanning probe methods VIII: Scanning Probe Microscopy Techniques / B. Bhushan, H. Fuchs, M. Tomitori. – Berlin : Springer-Verlag, 2008. – 519 p.

21 **Huang, Y. Y.** Dispersion of Carbon Nanotubes: Mixing, Sonication, Stabilization, and Composite Properties / Y. Y. Huang, E. M. Terentjev // *Polymers*. – 2012. – Vol. 4, no. 1. – P. 275–295.

22 **Girifalco, L. A.** Carbon nanotubes, buckyballs, ropes, and a universal graphitic potential / L. A. Girifalco, M. Hodak, R. S. Lee // *Physical review. B, Condensed matter*. – 2000. – Vol. 62, no. 19. – P. 13104–13110.

23 **Pavlenko, E.** Probing interaction and dispersion of carbon nanotubes in metal and polymer matrices / E. Pavlenko; Paul Sabatier University. – Toulouse, 2014. – 148 p.

V. A. KOVTUN<sup>1</sup>, V. N. PASOVETS<sup>1</sup>, V. A. LODNYA<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*University of Civil Protection of the Ministry for Emergency Situations of the Republic of Belarus, Minsk, Belarus*

<sup>2</sup>*Belarusian State University of Transport, Gomel, Belarus*

## INVESTIGATION OF THE CARBON NANOTUBES INTERACTION ENERGY VALUE

The influence of the spatial arrangement of carbon nanotubes on the value of the agglomeration energy value is shown in this paper. It is obtained that the interaction energy value for a parallel arrangement of carbon nanotubes significantly exceeds the energy value for their crossed arrangement, that is explained by the considerable length of the interaction. The interaction energy significantly decreases with an increase in the distance between interacting carbon nanotubes.

**Keywords:** carbon nanotubes, metal matrix, composite materials, interaction energy, agglomeration.

Получено 14.10.2021