

ВИКОРИСТАННЯ ТЕХНОЛОГІЇ 3D ДРУКУ (СJP) ДЛЯ СТВОРЕННЯ КОМПОЗИТНИХ ТРЬОХМІРНИХ ВИРОБІВ НА ОСНОВІ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОСТРУКТУР

Ол.Д. Золотаренко^{1,2}, Ан.Д. Золотаренко^{1,2}, Н.А. Швачко^{1,3},
Н.Є. Аханова^{4,5}, М. Уалханова⁵, Д.В. Щур^{1,6}, М. Т. Габдуллін⁴,
Ю.І. Жирко⁶, Т.В. Мироненко², О.Д. Золотаренко², О.П. Рудакова^{1,2},
М.В. Чимбай^{1,2}, О.А. Каменецька², О.О. Гаврилюк¹

¹ Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164 Україна, e-mail: o.d.zolotareno@gmail.com .

² Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, вул. Кржижанівського 3, Київ, 03142 Україна, e-mail: a.d.zolotareno@gmail.com .

³ Київський національний університет будівництва і архітектури, проспект Повітрофлотський, 31, Київ, 03037, Україна.

⁴ Казахстансько-Британський технічний університет (КБТУ) вул. Толе бі 59, Алмати, 050040 Казахстан.

⁵ Національна нанотехнологічна лабораторія відкритого типу, Казахський національний університет ім. Аль-Фарабі, пр. Аль-Фарабі, 71, Алмати, 050040 Казахстан.

⁶ Інститут прикладної фізики НАН України, 40000, м. Суми, вул. Петропавлівська, 58.

Показані умови синтезу вуглецевих нанотрубок (ВНТ), що отримані піролітичним методом та відпрацьован метод їх використання у 3D принтері технології СJP. Описаний процес підготовки продуктів синтезу для їх використання у 3D принтерах технологіях СJP, FDM, SLA, SLS. У дослідній роботі перераховані переваги композитного матеріалу (ВНТ - Al_2O_3) перед вихідним керамічним матеріалом.

Також було розглянуто методу створення композитних 3D виробів із витратних механічних сумішей (ВНТ/ Al_2O_3), де розглянуто технологію їх приготування. Виміряна міцність на вигин кераміки, створеної методом 3D друку та армованої вуглецевими нанотрубками. Досліджено стійкість до механічного руйнування композитів, отриманих при використанні спіралеподібних і прямих ВНТ, та показано, що частини виробу спіралеподібних ВНТ при руйнуванні не розсипаються, а залишаються об'єднаними навіть під навантаженням.

Отримані композитні матеріали (БВНТ - Al_2O_3) порівнювались у вигляді таблиці з характеристик міцності різноманітної кераміки. Встановлені показники міцності для композиту на основі Al_2O_3 наповненого багатостінними вуглецевими нанотрубками (БВНТ) після його 3D-друку та спікання, із вмістом ВНТ 0, 20, 30, 50 % об. А також проведено порівняння показників міцності для композитних 3D-виробів, армованих спіральними або прямими ВНТ, де вміст ВНТ досягав від 0 до 50 % об.

Усі отримані матеріали (ВНТ, Al_2O_3 та композит на їх основі) були досліджені методом електронної мікроскопії.

Ключові слова: 3D друк, технологія СJP, 3D виріб, нанокompозитні матеріали, механічна суміш, вуглецеві нановолокна, вуглецеві нанотрубки, Al_2O_3 , кераміка, глина, піроліз.

Вступ

Більшість сучасних композитів є продуктами об'єднання двох і більше передових матеріалів, де один матеріал грає роль несучої матриці, а інший є її наповнювачем. Для керамічних композитів дуже часто використовують наповнювачі у вигляді сипучого порошку, де головну роль відіграє *вид* або *стан* наповнювача. *Вид* наповнювача у композиті характеризує його зовнішні характеристики такі як його дисперсність, що може мати мікро- або нанорозмір. Розглядаючи питання *стану* наповнювача то це більше стосується його хімічного складу, наприклад, при розгляді наповнювача у вигляді металу потрібно враховувати тип системи наповнювача (однокомпонентна [1-2] або багатокомпонентна ситема [3-6]). Існують багато робіт по теоретичному [7-9] та практичному [10-17] вивченню систем, де важливу роль відіграє процеси підготовки [18-23] та обробки [24-27] матеріалів. Все це дуже важливо так як дозволяє прогнозувати фізико-хімічних властивостей готового композиту.

Якщо розглядати композит на основі глини, то кераміка буде відігравати роль несучої матриці, яку можна наповнювати мікро- та нанодисперсними порошками наповнювача. Наповнювачами для керамічної матриці можуть використовуватись: солі, вуглецевих наноструктур (фуллерени [28-31], фуллерити [32], графени [33-34], вуглецеві нанотрубки [35-36], ендофуллерени [37]), діоксид кремнія (SiO_2), метали [1-2] та їх сплави [3-27]. Використання широкого спектру вуглецевих наноструктур (ВНС) [28-37] обумовлено широким спектром методів їх синтезу [38-46], що дозволяє створювати сучасні композити на їх основі [47-50]. На основі подібних матеріалів зроблено багато наукових проривів в галузі сорбентів [51-59], біологічних наук [60-65] але особливу увагу приділяють вивченню матеріалів в галузі енергетики: виготовлення сучасних сонячних панелей [66-68], паливних елементів [69-72], створення матеріалів для компактного зберігання водню у робочому тілі, де використовуються не тільки метали і їх сплави [73-90], ай вуглецеві наноматеріали [91-95].

Розвиток у створенні сучасних композитів дозволяє виготовляти витратні матеріали для технологій 3D друку [96-99], що пришвидшує науковий розвиток матеріалів. Ось чому створення нових композитів завжди має високу актуальність.

Дослідження перших композитних матеріалів, створених на основі кераміки, армованої вуглецевими нановолокнами (ВНВ) та ВНТ, було розпочато науковим колективом під керівництвом Y-T. Jang [100] приблизно у 2004 році. З того часу було опубліковано велику кількість наукових праць у галузі нанотехнології, проте досі серед висновків дослідників існують певні розбіжності. Наприклад, багато вчених вважають, що одностінна вуглецева нанотрубка (ОВНТ) – це згорнутий у циліндр (трубу) одношаровий графеновий лист. Інші вважають, що ВНТ – це витягнутий у трубу фуллерен. І та, й інша думка є правильною, і таких спірних моментів у цій галузі знань дуже багато.

На сьогоднішній день ми можемо говорити лише про невелику кількість контрольованих синтезів конкретних видів нанотрубок. Однак після багаторічних досліджень було встановлено, що метод піролізу є найбільш економічно вигідним для синтезу нанотрубок і дозволяє контролювати їх тип та якість в залежності від конструкції реактора, часу синтезу, температури, каталітичних властивостей, способу введення енергії, складу газової суміші та джерела вуглеводнів (рис. 1). Вертикальні піролітичні печі забезпечують ширший спектр можливостей для впливу на процес синтезу нанотрубок, оскільки дозволяють змінювати кількість каталітичних речовин і використовувати рідкі каталітичні компоненти та рідкі вуглеводні як вихідні реагенти. Піролізний метод також дозволяє легко змінювати режими синтезу нанотрубок, використовувати газові середовища різного хімічного складу та досягати високого відсотка вмісту вуглецевих нанотрубок різного хімічного складу, структури та морфології у продуктах синтезу.

Як відомо, додавання ОВНТ та багатостінних вуглецевих нанотрубок (БВНТ) у будь-яку матрицю при певних пропорціях може збільшити міцність вихідного матеріалу у 2-3 рази. БВНТ - це як мінімум дві і більше ВНТ, розташовані одна в одній на кшталт циліндра в циліндрі. А матеріали, які складаються з кількох компонентів, називаються композитами в нашому випадку це БВНТ – кераміка, БВНТ – полімер. Вихідним матеріалом для 3D друку за технологією СJP може бути будь-який композит на основі оксидів, карбідів, нітридів, боридів та ін., наповнених ВНС (ВНТ, волокна, графени, пакети графенів та ін.).

У цій роботі будуть створені композити для 3D друку, де в якості несучої матриці використовуватиметься оксид металу (Al_2O_3), наповнений БВНТ різного типу (спіральні та прямі). Вивчення властивостей композитів, що містять ВНС, на сьогоднішній день має високу актуальність у всьому світі. Адже у наш час основним завданням усіх дослідників є створення нових матеріалів з покращеними фізико-хімічними характеристиками при аналогічній чи меншій масі. Зі свого боку, технологія 3D друку дає можливість використовувати такі нові композити, що дозволить економити витратний матеріал та енергію у процесі виготовлення 3D виробу. Ця обставина, у свою чергу, робить такі виробництва не лише сучасними, а й економічно вигідними.

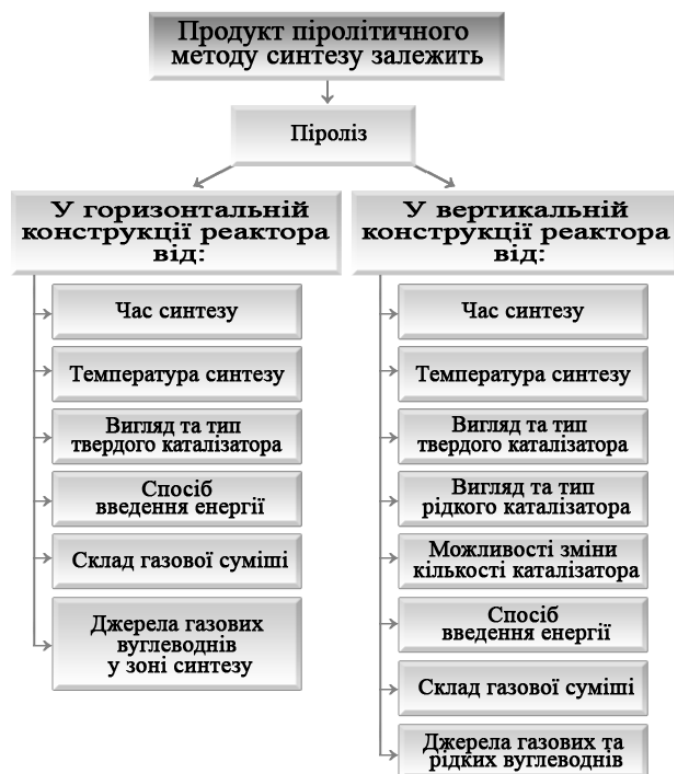


Рис. 1 Умови синтезу продуктів піролітичним методом

Головною метою проведених досліджень в науково-дослідній роботі було створення наукових засад, щодо впровадження вуглецевих наноструктур у 3D друк технології СJP, а також визначення впливу типу багатостінних вуглецевих нанотрубок (спіральні та прямі) у композитах (БВНТ – кераміка) на властивості 3D виробів.

Обладнання та синтезу вуглецевих наноструктур

У попередніх роботах [101] було вивчено синтез ВНТ з використанням різних режимів, у тому числі для створення спіральних та прямих БВНТ було застосовано метод каталітичного піролізу на спеціально розроблених установках з вертикальними та

горизонтальними реакторами (рис. 2). Це устаткування дозволяє змінювати кут нахилу реактора, що дозволяє використовувати як газові суміші, а й рідкі розчини у процесі синтезу.

В запропонованій науково-дослідній роботі також використовувалось дане обладнання та продукти її синтезу.



Рис. 2 На рисунках зображена піролітична установка з реактором в двох положеннях: горизонтальному (а) и вертикальному (б) [101]

Синтез ВНТ, які використовувались у даній роботі, ретельно був розглянутий у нашій роботі [101], а також були вивчені та проаналізовані продукти піролітичного синтезу.

В роботі описано, як у реакторі вертикального типу проводили синтез спіральних багатостінних вуглецевих нанотрубок (СБВНТ), використовуючи ацетилен та пару толуолу як джерело вуглецю. Процес проводили в кварцовому реакторі на нікель-мідних (Ni-Cu) каталізаторах в потоці азоту (N) при температурах 800-1500 К, що дозволило синтезувати вуглецеві нанотрубки і волокна з обох джерел вуглецю. Спіралеподібні нановолокна діаметром 15-60 нм (рис. 3б) з кроком витка 100 нм і середнім діаметром спіралі 70 нм мають різну конфігурацію, можуть переходити в прямі, переплітатися або утворювати у-подібні форми. Раманівська спектроскопія підтверджує наявність у продукті багат шарового вуглецевого трубчастого формування, тобто БВНТ. Термічний аналіз продуктів піролізу ацетилену на Ni-Cu каталізаторі за температури синтезу 1500 К показує, що ВНС окислюються в широкому діапазоні.

Також в роботі описано, як відбувався піролітичний синтез прямих і злегка вигнутих БВНТ, які отримані у горизонтальному реакторі, діаметром від 5 нм до 60 нм (рис. 3а), що підтвердила електронна мікроскопія та Раманівська спектроскопія. Результати термоаналізу БВНТ свідчив про високий рівень однорідності продуктів синтезу (табл. 1).

Таблиця. 1. Результати термоаналізу двох типів вуглецевих нанотрубок: прямих (ПБВНТ) та спіральних багатостінних (СБВНТ) [101]

№ з/п	Матеріал	Температурний інтервал термічної взаємодії, К	DTG		DTA	
			T_{1max} , К	T_{2max} , К	T_{1max} , К	T_{2max} , К
1	Продукт піролізу ацетилену на Ni-Cu каталізаторі при 1500 К (СБВНТ).	669 ÷ 973	859	-	863	-
2	Продукт піролізу ацетилену на Ni-Cu каталізаторі при 800 К (СБВНТ).	673 ÷ 803	718	738	718	753
3	Неочищені прямі БВНТ, отримані методом піролізу при 1200 К	673 ÷ 883	859	-	858	-

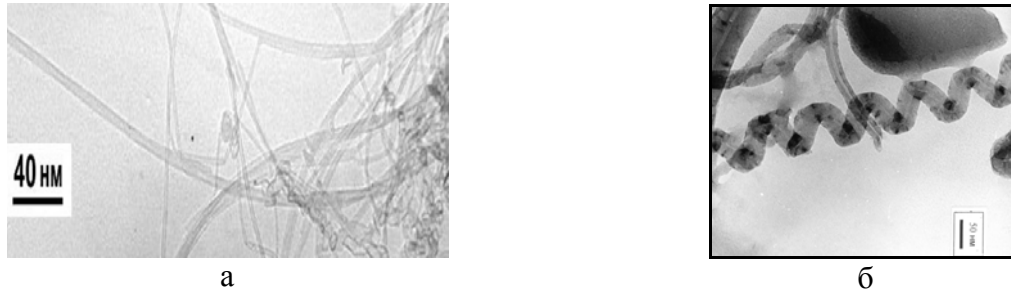


Рис. 3. Електронна просвітлювальна мікроскопія продуктів піролізного синтезу [101]: (а) - прямі багатостінні нанотрубки вуглецеві (ПБВНТ), які отримані у горизонтальному реакторі; (б) - спіральні багатостінні вуглецеві нанотрубки (СБВНТ), які отримані у вертикальному реакторі

Обробка продуктів синтезу (бвнт)

Усі конгломерати БВНТ, отримані методом піролізу (СБВНТ, ПБВНТ) проходили три етапи обробки (**видалення основної маси каталізатора; очищення ВНС; подрібнення**) перед їх використанням у створенні композиту для 3D друку.

I етап (видалення основної маси каталізатора) – це початкова стадія обробки, на якій проводять очищення конгломератів БВНТ від каталізатора, використовуючи концентровану соляну кислоту (НСІ). Як показують дослідження, після такої обробки частинки каталізатора залишаються лише всередині ВНТ.

II Етап (очищення БВНТ) – це наступний крок процесу обробки конгломератів БВНТ, на якому вони піддаються впливу ультразвукової обробки на установці «УЗДН-1 У4.2» із частотою 20 кГц протягом 1 години у різних рідких середовищах. Така операція дозволяє збільшити ступінь адгезії несучої матриці (оксиду металу) та БВНТ:

- У соляній кислоті при температурі 350 К, що сприятиме вилученню залишків каталізатору, використовуваного під час синтезу ВНТ;
- У середовищі вуглеводневих розчинників (толуол), що дозволить вивести масляну складову піролізного синтезу, а також дасть можливість розділити конгломерати БВНТ.

III Етап (подрібнення) – завершальний етап обробки, на якому проводиться основна робота з підготовки ВНТ для створення механічних сумішей, придатних для 3D друку технології СJP. Процес подрібнення ВНТ проходить у кульовому млині в інертному середовищі аргону (Аг) протягом 30 хв при швидкості обертання 100 об/хв для надання продукту необхідної однорідності. Іноді у реактори кульового млина додають реагенти для додаткової обробки вуглецевих наноструктур для 3D друку, що надалі, завдяки збільшенню ефекту гідрофільності БВНТ, дозволяє усунути внутрішні та зовнішні макродефекти 3D виробу. Гідрофільність БВНТ обумовлена приєднанням функціональних груп до їх поверхні або створенням дефектності у ВНТ, що призводить до посилення адгезії між складовими композиту (БВНТ – кераміка) та, отже, збільшення міцності готового 3D виробу. Це логічно обґрунтовано, оскільки, чим слабшою є адгезія компонентів (БВНТ-кераміка) у використовуваному для 3D друку композиті, тим вище ймовірність відокремлення БВНТ від несучої матриці (оксиду металу).

Після проходження всіх етапів обробки очищені та подрібнені ВНТ просіювали через сито для поділу по фракціях (крупна та дрібна). Важливим фактором процесу отримання ВНТ є досягнення потрібної дисперсності агломератів (≤ 50 мкм), оскільки розміри ВНТ не повинні перевищувати максимально допустимий діаметр витратного матеріалу та крок друку 3D принтера, що використовується. Тому крупну фракцію відправляли на подрібнення повторно.

Створення механічної суміші оксиду металу – бвнт ($\text{bвнт} - \text{Al}_2\text{O}_3$) для 3d принтерів технології сjp.

Після технологічної обробки мезоскопічні системи БВНТ можна використовувати для виготовлення механічних сумішей для 3D принтерів технології СJP (БВНТ – кераміка) або для створення витратних композитних матеріалів для 3D друку технології FDM, SLS (БВНТ – твердий полімер) та SLA (БВНТ – рідкий полімер).

Механічну суміш БВНТ – кераміка (Al_2O_3) віддруковували на 3D принтері дискретної технології СJP, після чого випарювали і спікали у вакуумній електропечі при температурі 2000 К.

На жаль, на сьогоднішній день ще не створено малогабаритних (лабораторних) 3D принтерів технології СJP для проведення науково-дослідних випробувань. Тому для створення 3D виробу масою 1 кг необхідно приготувати 3-5 кг механічної суміші (залежить від конкретної марки принтера). У наших дослідженнях було використано 3D принтер технології СJP марки ProJet 860 Pro з камерою друку промислового масштабу ($508 \times 381 \times 229$ мм), що дозволить швидко адаптувати розроблену технологію у виробничих масштабах. Дана модель 3D принтера робить можливим друк 3D виробів зі стінками товщиною від 1 мм та мінімальним розміром топологічного елемента 0,1 мм з механічної суміші (композитного порошку).

Програмне забезпечення (ПЗ) «Модуль 3DEdit» 3D принтера ProJet 860 Pro передбачає вибір чотирьох варіантів товщини друкованого шару: 0,089/0,1/0,1125 мм та 0,125 мм. Крім того, ПЗ передбачає можливість редагування, тиражування та керування текстурами 3D виробів.

В якості несучої матриці було обрано кераміку на основі оксиду алюмінію (Al_2O_3) з дисперсністю ≥ 3 мкм. Такий вибір пояснюється низькою собівартістю даної кераміки. Перед використанням Al_2O_3 проводили її обробку у два етапи: попередня температурна обробка (сушка та обпалювання) та диспергування (подрібнення та просіювання).

На Етапі I було реалізовано температурну обробку оксидів металу, яка дозволяє видалити надмірну вологу, збільшити ступінь сипучості матеріалу, а також позбутися органічних домішок. Ця процедура підвищує чистоту газового середовища (фази) і робить її сприятливою для спікання композиту.

Етап II полягає у диспергуванні вихідного оксиду металу, яке здійснювали у кульовому млині в інертному середовищі протягом 48 годин (по 8 годин протягом 6 днів). Маса наважки становила 125 г, а після обробки розмір часток варіювався близько $\geq 0,1$ мкм. Однак на ринку вже існують порошки оксиду алюмінію (корундова технічна кераміка), які містять понад 95 % Al_2O_3 з необхідним розміром частинок. Єдиний мінус такої кераміки – висока вартість, але й її потенціал є дуже багатообіцяючим, оскільки сама по собі (чиста) корундова кераміка без додавання БВНТ має межу міцності на вигин від 450 МПа до 650 МПа, яка залежить від дисперсності підготовленого матеріалу. Після етапу подрібнення оксиду металу просіюють для видалення сміття та домішок.

Таким чином, приготована механічна суміш мала розмір частинок оксиду алюмінію ≥ 100 нм, а розмір БВНТ складав ≤ 60 нм у діаметрі і ≥ 925 нм у довжину. Наше прагнення отримати нанорозмірну механічну суміш, особливо керамічної складової, обумовлено метою створення однорідного та максимально дисперсного матеріалу, що дозволить при спіканні композиту загоювати (затягувати) пори (порожнечі) швидше та якісніше.

Механічні суміші для 3D принтерів технології СJP готуються шляхом ретельного перемішування подрібнених БВНТ та просіяної кераміки (у нашому випадку Al_2O_3) протягом 3 годин. Ця процедура сприяє отриманню однорідної механічної суміші, де БВНТ рівномірно розподілені в об'ємі. Це головне правило для створення якісного 3D виробу з розглянутого композиту.

Методом скануючої електронної мікроскопії було досліджено як оксид алюмінію (Al_2O_3) у вихідному стані (Рис. 4), так і композит на основі даної кераміки, армованої прямими БВНТ (Рис. 5). При цьому в об'ємі механічної суміші спостерігався рівномірний розподіл БВНТ.

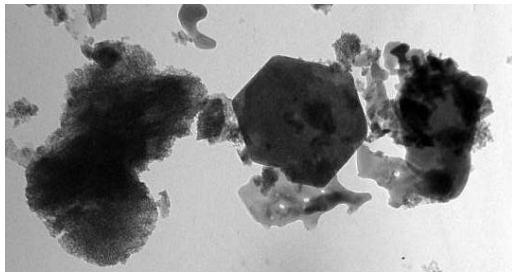


Рис. 4. Мікрофотографія вихідного порошку оксиду алюмінію (Al_2O_3)

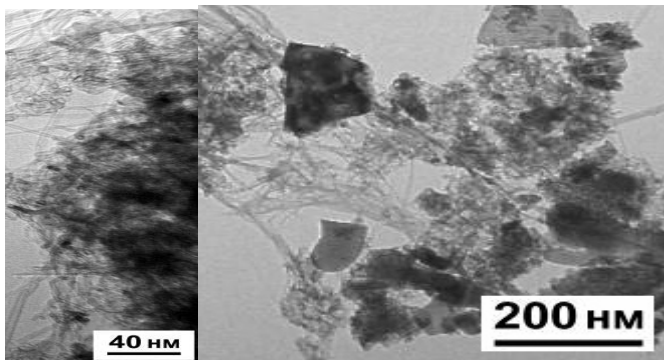


Рис. 5. Мікрофотографія композиту, в якому кераміка армована ВНТ

3d виробу (cjp) із композитних матеріалів (бвнт - al_2o_3).

Порядок дій при виготовленні 3D виробів для технології CJР із композиту (ВНС – оксид металу) можна подати у вигляді схеми (рис. 6).

Усі синтезовані БВНТ, описані вище, після обробки були використані у 3D друці (3Д друк) технології CJР.



Рис. 6. Схема стадій виготовлення 3D виробу із композиту (ВНС – кераміка)

Технологія CJР (Color Jet Printing) або 3DP (3D Printing) – це адитивна технологія інжекційного виготовлення тривимірних об'єктів методом дискретного пошарового друку, де витратні матеріали мають сипкий порошковий вигляд (кераміка, гіпс, пластик, ВНС та ін.). Кожен шар друку просочується зклеюючою речовиною.

Усі складові частини 3D принтера технології CJР (рис. 7 п.14) розташовуються у загальному корпусі (Рис. 7 п.1), управління яким здійснюється з панелі управління (рис. 7 п.13). У нашому випадку витратний матеріал (рис. 7 п.2 та п.7) для 3D друку був представлений механічною сумішшю оксиду алюмінію та багатостінних вуглецевих

нанотрубок різної конфігурації (спіральні та прямі). Порошкову субстанцію, що застосовується, поміщали в камеру витратного матеріалу (рис. 7 п.7).

3D друк здійснюється шляхом руху друкуючої голівки (рис. 7 п.15) у робочому відсіку (рис. 7 п.6) по напрямних платформи побудови (рис. 7 п.5) у камері побудови 3D виробів (рис. 7 п.16). При цьому на платформі побудови (рис. 7 п.18) створюється 3D виріб (рис. 7 п.17). У процесі 3D друку платформа побудови рухається вниз (рис. 7 п.20) по напрямній (рис. 7 п.21) уздовж глухої перегородки робочого відсіку (рис. 7 п.12). Пошарове нанесення витратного матеріалу здійснюється спеціальною щіткою для побудови (рис. 7 п.9), яка також рухається (рис. 7 п.8) вздовж робочого відсіку (рис. 7 п.6). Подача нового сипучого витратного матеріалу виконується завдяки руху платформи (рис. 7 п.10) камери зберігання (рис. 7 п.11) у бік щітки для побудови 3D виробу. В якості клеючої речовини (рис. 7 п.3) використовується вода (H_2O), що міститься в герметичному відсіку для витратних матеріалів (рис. 7 п.4). В ході тривимірного 3D друку витратний матеріал (механічна суміш) рівномірно заповнює камеру побудови, покриваючи готовий 3D виріб. Невикористаний витратний матеріал 3D друку переробляється для повторного застосування. Система 3D принтера зазвичай автоматично просіює невикористаний порошковий матеріал і поміщає його у робочу камеру. Очищення камери побудови здійснюється через спеціальні порти. Через високу дисперсність матеріалів, що використовуються для друку композитних 3D виробів, системи живлення 3D принтера розміщуються в спеціальному блоці для створення умов безпечної роботи на обладнанні (рис. 7 п.22).

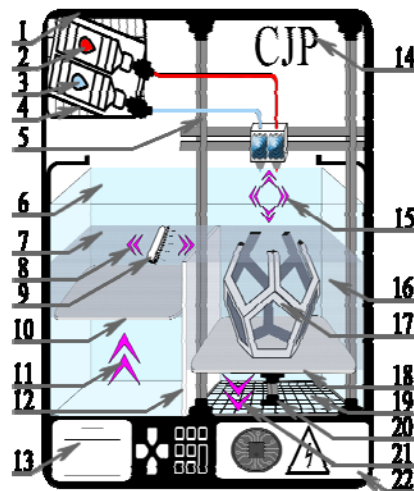


Рис. 7. Схема принципу роботи технології 3D друку СДР; 1 – корпус 3D принтера СДР; 2 – витратний матеріал; 3 – витратний матеріал в'яжучої речовини; 4 – герметичний відсік під витратний матеріал; 5 – напрямні платформи побудови та друкарської голівки; 6 – робочий відсік 3D принтера; 7 – камера з витратним матеріалом 3D принтера (кераміка з ВНС); 8 – напрямок щітки нанесення шарів; 9 – щітка нанесення шарів для побудови; 10 – платформа, що подає витратний матеріал; 11 – напрямок руху платформи; 12 – глуха перегородка робочого відсіку; 13 – панель керування 3D принтером; 14 – тип друку 3D принтеру; 15 – напрямок руху друкованої голівки 3D принтера; 16 – камера побудови 3D виробів; 17 – 3D виріб з ВНС; 18 – платформа побудови 3D виробів; 19 – порти для чищення камери побудови; 20 – направляюча платформи побудови; 21 – напрямок руху платформи; 22 – електронна частина 3D принтеру.

Основною вимогою до витратного матеріалу (у нашому випадку – механічної суміші БВНТ - оксид металу) для 3D друку технології СДР є дисперсність порошку, яка не

повинна перевищувати 50 мкм (0,05 мм). Така умова пояснюється тим, що на сьогоднішній день товщина друкованого шару 3D принтера становить не більше 100 мкм (0,089 – 0,102 мм), але загалом цей параметр залежить від моделі принтера. При розробці 3D принтеру технології СJP товщину друкованого шару закладають, як три діаметри частинок витратного матеріалу.

Процес 3D друку здійснюється при температурі 300 – 315 К. Таким чином, невисока вартість витратних матеріалів у сукупності з робочою температурою, близькою до кімнатної, вигідно відрізняє технологію друку СJP від решти в плані економічності та рентабельності. Однак, надрукований 3D виріб не є кінцевим продуктом і потребує післяформувальної обробки для надання матеріалу потрібних фізико-хімічних та механічних властивостей.

Післяформувальна обробка 3D виробу з композиту БВНТ-кераміка проводиться перед його спіканням і полягає в усуненні поверхневих дефектів (тріщин, западин) та ефекту гігроскопічності. Післяформувальну обробку, призначену для усунення з поверхні відокремлених частинок, що створюють ефект концентраційної неоднорідності, проводили шляхом змочування поверхні 3D виробу соляним розчином (NaCl). Після цього проводили спікання (відпалювання) 3D виробу у високотемпературній вакуумній електропечі (рис. 8) в умовах поступового нагрівання до 2050 К з подальшою витримкою при максимальній температурі протягом 2 годин.



Рис. 8. Фото композитного 3D зразка з оксиду металу, армованого БВНТ (технологія СJP)

Спікання керамік та композитів на їх основі (БВНТ – кераміка) в першу чергу застосовується для процесу заліковування (затягування) пор та дефектів. Крім того, цей процес дозволяє врахувати усадку матеріалу при рекристалізації (зростання зерна). Головною метою технологічного процесу спікання 3D виробу є створення матеріалів з мінімальною пористістю та зернистістю.

Високотемпературна вакуумна електропеч призначена для спікання кераміки та композитів на її основі у вакуумі, що забезпечує захист ВНТ від процесу окиснення, тобто не дозволяє ВНС взаємодіяти з молекулами кисню (O_2). Окислення ВНТ відбувається за температури ~ 1000 К (Табл. 1). Також слід враховувати те, що за тиску 10^{-5} мм рт. ст. ВНТ починають випаровуватися, а при температурі 2318 К оксид алюмінію (Al_2O_3) починає плавитися. Тому необхідно обмежувати дані параметри. Цей процес реалізується використанням високотемпературної вакуумної електропечі.

Таким чином, для спікання 3D виробу з композиту (БВНТ – кераміка) було підібрано наступні умови: розріджене середовище – 10^{-3} мм рт. ст.; максимальна температура спікання – від 2000 К до 2100 К.

Під час спікання проходить процес ущільнення 3D виробу з усадкою композиту (БВНТ - кераміка), що приводить до залежності прямо пропорційного збільшення щільності зі зменшенням пористості. У процесі спікання 3D виріб змінює свою пористість від ~ 70 % до ідеальних $\sim 0,1$ %. При цьому сили поверхневого натягу, становитимуть як і при спіканні будь-якої кераміки (<10 мкм).

Результати аналізу характеристик міцності різної кераміки в порівнянні з композитом БВНТ - Al_2O_3 (1:1) після його 3D друку наведені в Табл. 2. Також були отримані значення міцності для композиту (БВНТ – Al_2O_3) з різним вмістом БВНТ (0 – 50 % об.) після 3D друку. Результати проведеного дослідження (Табл. 3) показали прямо пропорційне збільшення міцності на вигин від кількості БВНТ у зразку композиту після його 3D друку (рис. 9).

При додаванні БВНТ в керамічну матрицю (Al_2O_3) міцність 3D виробу зростає більш ніж у 2 рази (Табл. 2) за рахунок жорсткої фіксації зовнішніх оболонок БВНТ у кераміці. Це означає, що при армуванні 3D виробу БВНТ беруть на себе основне трибологічне навантаження керамічного композиту. Як показали дослідження (Табл. 4), тип багатостінних вуглецевих нанотрубок (спіральні або прямі), доданих у керамічну матрицю, впливає на механічну міцність матеріалу дуже незначно (в межах 1%). Незважаючи на цей факт, композити на основі прямих БВНТ все ж таки мають невелику перевагу при випробуваннях міцності на вигин після 3D друку і спікання.

В результаті проведених експериментів було відзначено зростання міцності на механічне руйнування композиту (БВНТ - Al_2O_3) при використанні спіралеподібних БВНТ порівняно з прямими БВНТ. Це означає, що надрукований 3D зразок після загартування композит, наповнений СБВНТ, при руйнуванні не розвалюється, на відміну від композиту (ПБВНТ - Al_2O_3), який містить прямі багатостінні вуглецеві нанотрубки. Можливо, це обумовлено будовою БВНТ, яка є системою вкладених одна в одну циліндрів ВНТ. При розломі зовнішніх циліндрів (оболонок) прямих БВНТ внутрішні ВНТ можуть бути вилучені шляхом висування відносно одна одної. У той же час, у СБВНТ подібний ефект відсутній через спіральну структуру.

Межа міцності композитів (БВНТ – кераміка) завжди залежатиме від міцності найслабшого елемента структури матеріалу. У свою чергу, міцність кожної складової композиту залежить від наявності пор, дефектів і навіть тріщин. Збільшення дисперсності вихідних реагентів компонента та його армування гідрофільними БВНТ дозволяє усунути проблеми макроструктур та частково – мікроструктур, а головне – мінімізувати вплив перерахованих вище елементів на показники міцності 3D виробу.

Таблиця 2. Літературні дані характеристик міцності різноманітної кераміки у порівнянні з отриманим композитом (БВНТ - Al_2O_3).

	Межа міцності при вигині, МПа	Тріщино-стійкість, МПа·м ^{0,5}	Твердість за Віккерсом, ГПа	Щільність, г/см ³	Модуль Юнга, ГПа	Літературне посилання
Діоксид цирконію стабілізований оксидом ітрію ($ZrO_2(Y_2O_3)$)	750 - 1050	8,0 - 10,0	12,0 – 13,0	6,00 - 6,05	200-210	[102]
Композит БВНТ - Al_2O_3 (1:1)	620	7,0	19,0	—	—	—
Карбід кремнію (SiC)	350 - 450	3,0 – 4,0	23,0 - 28,0	3,12 - 3,17	390-420	[103]
Оксид алюмінію (Al_2O_3)	300 - 350	3,0 - 3,5	19,0 – 21,0	3,80 - 3,90	370-380	[103-104]
Шпінель ($MgAl_2O_4$)	250 - 350	2,0	20,0	3,57 - 3,72	230	[104-105]

Таблиця 3. Показники міцності для композиту БВНТ – Al₂O₃ після його 3D друку та спікання.

Вміст БВНТ в Al ₂ O ₃ , %об.	Міцність на вигин, МПа	Пористість, %	Мікротвердість, ГПа	Тріщиностійкість, МПа·м ^{0,5}
0	410	7,0	20,0	9,0
20	420	3,0	18,0	5,0
30	450	5,0	18,0	5,5
50	620	~1,0	19,0	7,0

Таблиця 4. Порівняння показників міцності для композитів, армованих спіральними або прямими БВНТ.

Вміст БВНТ в Al ₂ O ₃ , %об.	Міцність на вигин композиту із прямими БВНТ, МПа	Міцність на вигин композиту з спіральними БВНТ, МПа
0	410	410
20	420	415
30	450	445
50	620	610

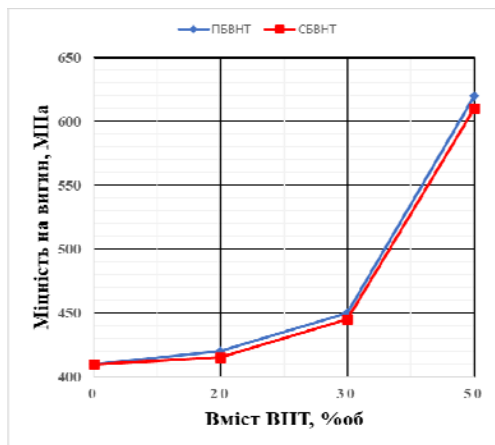


Рис. 9. Порівняння залежність величини міцності на вигин від кількості ВНТ у зразку композиту після 3D друку та спікання при використанні спіральних або прямих БВНТ

Отримані результати не є межею міцносних характеристик композиту БВНТ - Al₂O₃, оскільки велику роль грає ще безліч факторів, які можуть призводити до зниження ступеня пористості, поліпшення міжзеренних контактів. До таких факторів можна віднести: час витримки при спіканні 3D виробу з композиту на кожній стадії; часу витримки 3D виробу з композиту за максимально допустимої температури; швидкість нагрівання при спіканні 3D виробу; адгезія компонентів композиту; гідрофільність БВНТ; метод обробки БВНТ; технологія виготовлення механічних сумішей для 3D друку; відсотковий вміст ВНТ у композиті. І це ще без урахування різновидів високотемпературних печей, здатних проводити спікання у різних фізико-хімічних умовах. Крім того, кінцеві продукти 3D друку можуть бути піддані післяформувальним обробкам, як до, так і після спікання, що впливає на модуль міцності 3D виробу. Зокрема, обробка продукту 3D друку в розчині солі сприяє збільшенню міцності виробу, а спеціальні закріплювачі Z-Bond і Z-Max зроблять модуль міцності ще вище. Ці факти свідчать про необхідність розвивати даний напрямок досліджень.

Запропоновану технологію створення 3D виробів з композиту (ВНС – кераміка) можна застосовувати до будь-якої іншої кераміки та до будь-яких ВНС, що дозволить вже сьогодні створювати нові матеріали з новими фізико-хімічними характеристиками.

Композитний матеріал (БВНТ - Al_2O_3) має ряд переваг перед вихідним матеріалом. До них відносяться:

- Підвищена у 2 рази міцність за такої ж маси зразка;
- Низька щільність композиту за рахунок відсутності процесу пресування 3D виробу перед спіканням;
- Збільшення хімічної стійкості;
- Поліпшені трибологічні характеристики (механічне навантаження, тріщиностійкість, стійкість до стирання, ковзання та корозії);
- Підвищена стійкість до теплового та кінетичного удару;
- Можливість контролювати пористість матеріалу за рахунок моделювання у технології 3D друку;
- Висока точність геометрії готового виробу за рахунок технології 3D друку СJP.

Композитні матеріали (БВНТ - кераміка) можна використовувати в різних галузях, таких як авіакосмонавтика (теплообмінники, датчики, газотурбінні двигуни, тріщиностійкі та вогнетривкі елементи), автомобілебудування (підшипники, деталі двигунів внутрішнього згоряння та інші елементи), хімічні виробництва, конденсатори, транзистори, фільтри, сонячні батареї, тверді електроліти, екрани дисплеїв та електроди, екологічна, інструментальна (фрези, різці тощо), медична (імпланти суглобів та стоматологія) та в інших виробництвах.

Висновки

Основні результати в області 3D друку:

- Створена схема технологічних стадій виготовлення 3D виробу із композиту (ВНС – кераміка);
- Розглянуто основні стадії попередньої обробки продуктів синтезу (БВНТ) для створення мезоскопічного порошку та його використання на 3D принтерах технології СJP, FDM, SLA, SLS;
- Встановлено умови друку механічною сумішшю БВНТ – Al_2O_3 для 3D принтера технології СJP;
- Розроблено та описано повний цикл створення та спікання 3D виробу, армованого спіральними та прямими ВНТ;
- Розглянуто процес створення механічних сумішей (БВНТ – оксид металу) для 3D принтерів технології СJP;
- Розглянуто процес створення 3D виробу (СJP) із композитних матеріалів (БВНТ - Al_2O_3);
- Встановлено, що для використання синтезованих БВНТ у технології 3D друку СJP необхідно проводити їх попередню обробку, яка включає процедури очищення та подрібнення їх коаглюмератів для забезпечення однорідності продукту. Дослідження показали, що такі БВНТ вже можна використовувати в технології 3D друку СJP або для створення нових композитів технології 3D друку FDM, SLA;
- Встановлено, що важливим фактором процесу створення 3D виробу є отримання БВНТ потрібних геометричних розмірів (≤ 50 мкм), оскільки розмір ВНТ не повинен перевищувати максимально допустимого діаметра витратного матеріалу і бути меншим за крок друку використовується 3D принтера;
- Встановлено, що головне правило для створення якісного 3D виробу в технології СJP з композиту, армованого БВНТ, – це створення якісної однорідної механічної суміші, приготованої шляхом ретельного перемішування подрібнених БВНТ конгломератів та обробленого оксиду металу – несучої керамічної матриці, де БВНТ у суміші розподілені рівномірно. У механічній суміші розмір

оксида алюмінію становить ≥ 100 нм ($\geq 0,1$ мкм), а БВНТ мають діаметр до ≤ 60 нм та довжину ≥ 925 нм;

- Встановлено, що після друку з композиту (БВНТ – кераміка) 3D виріб перед спіканням має бути підданий післяформувальній обробці для усунення дефектів поверхні (тріщини, западини та ефект гігроскопічності). Зокрема, така обробка полягає у змочуванні поверхні 3D виробу соляним розчином (NaCl);

- Встановлено, що після спікання 3D виріб з композиту (БВНТ – кераміка) також можна піддавати післяформувальній обробці, що може збільшити міцність 3D виробу, а також дозволить підвищити інші фізико-хімічні характеристики 3D продукту.

- Встановлено прямо пропорційну залежність збільшення міцності на вигин від вмісту БВНТ у 3D виробі з композиту (БВНТ – оксид металу) після його 3D друку та спікання;

- Проведено порівняний аналіз міцності 3D виробів із композитів на основі прямих багатостінних вуглецевих нанотрубок (ПБВНТ) та спіральних багатостінних вуглецевих нанотрубок (СБВНТ);

- Встановлено факт, що композити на основі прямих БВНТ мають більшу міцність, ніж композити на основі СБВНТ;

- Встановлено зростання міцності на механічне руйнування композиту (БВНТ – Al_2O_3) під час використання спіралеподібних БВНТ порівняно з прямими БВНТ, тобто композит при руйнуванні не розвалюється. Це означає, що надрукований і спечений 3D зразок з композиту, наповненого СБВНТ, при своєму руйнуванні не руйнується, на відміну від композиту (ПБВНТ - Al_2O_3), який містить прямі багатостінні вуглецеві нанотрубки. Ми вважаємо, що це відбувається завдяки особливостям будови СБВНТ, де при руйнуванні цілісності спіральних нанотрубок не має місце відділення внутрішніх ВНТ (методом витягування) від фіксованих керамікою ВНТ, які слугують зовнішньою оболонкою.

Запропоновану технологію створення 3D виробів із композиту, що містить БВНТ, можна застосовувати до будь-якої іншої кераміки (БВНТ - оксид металу), що дозволить вже сьогодні створювати нові матеріали з новими фізико-хімічними характеристиками.

Такі матеріали у вигляді 2D- та 3D-виробів знайдуть застосування в авіаційній та космічній техніці, хімічному машинобудуванні, ріжучих інструментах, електро- та радіотехніці, а також у створенні індивідуального бронезахисту тощо. Це зумовлено підвищенням стійкості матеріалу до трибологічних навантажень, теплових та механічних ударів.

Використовуючи дискретний 3D друк технологію СДР для створення керамічних бронелистів, можна модифікувати зовнішню геометрію листа (незвичайна форма), що буде задаватися одразу при їх промисловому безперервному виробництві. Модифікація таких листів незвичайною геометрією збільшить рівень рикошету виробу.

Враховуючи велику економічність у витраті матеріалу та енергії адитивною технологією СДР з невисокою ціною, а також завдяки дешевому методу синтезу БВНТ (піроліз) та недорогій роботі 3D принтера СДР за кімнатних температур (~ 25 °C) робить виробництво такого композитного 3D продукту економічним, континуальним та рентабельним, що дозволяє легко виводити даний технологічний процес на промисловий рівень.

Література

1. *Ilyin A.P., Mostovshchikov A.V., Root L.O., Zmanovskiy S.V., Ismailov D.V., Ruzieva G.U.* Effect of beta-radiation exposure on the parameters of aluminum micropowders activity //

- Bulletin of the Tomsk Polytechnic University, Geo Assets Engineering. – 2019. – V. 330, No 8. – P. 87–93.
2. *Karachevtseva L., Kartel M., Kladko V., Gudymenko O., Bo W., Bratu, V., Lytvynenko O., Onyshchenko V., Stronska O.* Functionalization of 2D macroporous silicon under the high-pressure oxidation // *Applied Surface Science*. – 2018. – V.434. – P. 142–147.
 3. *Brodnikovska I., Brychevskya M., Brodnikovskiy Y., Brodnikovskiy D., Vasylyev O., Smirnova A.* Joint impedance spectroscopy and fractography data analysis of ceria doped scandia stabilized zirconia solid electrolyte modified by powder types and sintering temperature // *French-Ukrainian Journal of Chemistry*. – 2018. – V. 6, No 1. – P. 128–141.
 4. *Baglyuk G.A., Poznyak L.A.* The sintering of powder metallurgy high-speed steel with activating additions // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. – 2002. – V. 41, No 7-8. – P. 366–368.
 5. *Brodnikovskiy D.N., Golovash A.V., Tkachenko S.V., Okun I.Yu., Kuz'menko N.N., Firstov S.A.* Influence of rigid particles of silicide on character of deformation of alloys on the base of a titanium at the high temperatures // *Metallofizika i noveishie tekhnologii* . – 2006. – 28, P. 165–174
 6. *Baglyuk G.A., Poznyak L.A.* Sintered wear-resistant iron-based materials. I. Materials fabricated by sintering and impregnation // *Poroshkovaya Metallurgiya* 2001. – V. (1-2). – P. 44–53.
 7. *Semchuk O.Y., Biliuk A.A., Havryliuk O.O.* The Kinetic Theory of the Width of Surface Plasmon Resonance Line in Metal Nanoparticles // *Springer Proceedings in Physics*. – 2021. – V. 264. – P. 3–10.
 8. *Brodnikovskii D.N., Lugovoi N.I., Brodnikovskii N.P., Slyunyaev V.N., Kulak L.D., Vasil'ev A.D., Firstov S.A.* Powder metallurgy production of Ti–5.4 wt.% Si alloy. I. Simulating the formation of powder particles by centrifugal atomization // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. – 2013. – 52. – P. 409–416.
 9. *Biliuk A.A., Semchuk O.Y., Havryliuk O.O.* Kinetic theory of absorption of ultrashort laser pulses by ensembles of metallic nanoparticles under conditions of surface plasmon resonance // *Himia, Fizika ta Tehnologija Poverhni*. – 2022. – V. 13, No 2. – P. 556–559.
 10. *Baglyuk G.A., Napara-Volgina S.G., Vol'Fman V.I., Mamonova A.A., Pyatachuk S.G.* Thermal synthesis of Fe-B 4C powder master alloys // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. – 2009. – V. 48, No 7-8. – P. 381–383.
 11. *Gun'ko V.M., Turov V.V., Pakhlov E.M., Matkovskiy A.K., Krupska T.V., Kartel M.T., Charmas B.* Blends of amorphous/crystalline nanoalumina and hydrophobic amorphous nanosilica // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2018. – V. 500. – P. 351–358.
 12. *Brodnikovska I., Khomenkova L., Korsunska N., Polishchuk Yu., Brychevskiy M., Brodnikovskiy Ye., Brodnikovskiy D., Polishko I., Vasylyev O.* The investigation of 10Sc1CeSZ structure transformation and ionic conductivity // *Materials Today: Proceedings*. – 2022. – V.50, No 1.– P. 487–491.
 13. *Biliuk A.A., Semchuk O.Y., Havryliuk O.O.* Width of the surface plasmon resonance line in spherical metal nanoparticles // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*. – 2020. – V. 23, No 3. – P. 308–315.
 14. *Baglyuk G.A., Terekhov V.N., Ternovoi, Y.F.* Structure and properties of powder austenitic die steels // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. – 2006. – V.45, No 7-8. – P. 317-320.
 15. *Brodnikovska I., Korsunska N., Khomenkova L., Polishchuk Yu., Lavoryk S, Brychevskiy M., Brodnikovskiy Y., Vasylyev O.* Grains, grain boundaries and total ionic conductivity of

- 10Sc1CeSZ and 8YSZ solid electrolytes affected by crystalline structure and dopant content // *Materials Today: Proceedings.* – 2019. – V. 6, No 2. – P. 79–85.
16. *Nastasienko N., Palianytsia B., Kartel M., Larsson M., Kulik T.* Thermal transformation of caffeic acid on the nanoceria surface studied by temperature programmed desorption mass-spectrometry, thermogravimetric analysis and ft-ir spectroscopy // *Colloids and Interfaces.* – 2019. – V.3, No 1. – P. 34.
 17. *Tolochyn O.I., Baglyuk G.A., Tolochyna O.V., Evyeh Y.I., Podrezov Y.M., Molchanovska H.M.* Structure and Physicomechanical Properties of the Fe₃Al Intermetallic Compound Obtained by Impact Hot Compaction // *Materials Science.* – 2021. – V. 56, No 4. – P. 499–508.
 18. *Baglyuk G.A., Ivasyshyn O.M., Stasyuk O.O., Savvakyn D.G.* Sintered metals and alloys: The effect of charge component composition on the structure and properties of titanium matrix sintered composites with high-modulus compounds // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics.* – 2017. – V. 56, No 1-2. – P. 59–68.
 19. *Brodnikovskii D.N., Lugovoi N.I., Brodnikovskii N.P., Slyunyaev V.N., Kuz'menko N.N., Vasil'ev A.D., Firstov S.A.* Powder metallurgy production of Ti–5.4 wt.% Si Alloy. II. Structure and Strength of the Sintered Material // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics.* – 2014. – V. 52. – P. 539–544.
 20. *Abdullin K.A., Gabdullin M.T., Gritsenko L.V., Ismailov D.V., Kalkozova Z.K., Kumekov S.E., Mukash Z.O., Sazonov A.Y., Terukov E.I.* Electrical, optical, and photoluminescence properties of ZnO films subjected to thermal annealing and treatment in hydrogen plasma // *Semiconductors.* – 2016. – V. 50, No 8. – P. 1010–1014.
 21. *Baglyuk G.A., Sosnovskii L.A., Volfman V.I.* Effect of carbon content on the properties of sintered steels doped with manganese and copper // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics.* – 2011. – V. 50, No 3-4. – P. 189–193.
 22. *Matvienko Y., Rud A., Polishchuk S., Zagorodniy Y., Rud N., Trachevski V.* Effect of graphite additives on solid-state reactions in eutectic Al–Cu powder mixtures during high-energy ball milling // *Applied Nanoscience.* – 2020. – V. 10, No 8. – P. 2803–2811.
 23. *Baglyuk G.A., Tolochin A.I., Tolochina A.V., Yakovenko R.V., Gripachevskii A.N., Golovkova M.E.* Effect of Process Conditions on the Structure and Properties of the Hot-Forged Fe₃Al Intermetallic Alloy // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics.* – 2016. – V. 55, No 5-6. – P. 297–305.
 24. *Havryliuk O.O., Semchuk O.Y.* Formation of periodic structures on the solid surface under laser irradiation // *Ukrainian Journal of Physics.* – 2017. – V.62, No 1. – P. 20–32.
 25. *Khomenko E.V., Baglyuk G.A., Minakova R.V.* Effect of deformation processing on the properties of Cu-50% Cr composite // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics.* – 2009. – V. 48, No 3-4. – P. 211–215.
 26. *Mostovshchikov A.V., Ilyin A.P., Zabrodina I.K., Root L.O., Ismailov D.V.* Measuring the changes in copper nanopowder conductivity during heating as a method for diagnosing its thermal stability // *Key Engineering Materials.* – 2018. – V. 769. – P. 146–151.
 27. *Sizonenko O.N., Baglyuk G.A., Taftai E.I., Zaichenko A.D., Lipyany E.V., Torpakov A.S., Zhdanov A.A., Pristash N.S.* Dispersion and carburization of titanium powders by electric discharge // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics.* – 2013. – V.52, No 5-6. – P. 247–253.
 28. *Zaginaichenko S.Y., Lysenko E.A., Golovchenko T.N., Javadov N.F.* The forming peculiarities of C₆₀ molecule // *NATO Science for Peace and Security Series C: Environmental Security.* – 2008. – PartF2. – P. 53–65.

29. *Золотаренко Ол.Д., Рудакова О.П., Аханова Н.Е., Золотаренко Ан.Д., Щур Д.В., Матисіна З.А., Габдуллин М.Т., Уалханова М., Гаврилюк Н.А., Золотаренко О.Д., Чимбай М.В., Загорулько І.В.* Порівняльний аналіз продуктів синтезу фуллеренів і вуглецевих наноструктур при використанні графіту марки ЕГСП та МПГ-7 // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2022. – Т. 20, № 3. – С. 725–744.
30. *Gun'ko V.M., Turov V.V., Zarko V.I., Prykhod'Ko G.P., Krupska T.V., Golovan A.P., Skubiszewska-Zięba J., Charmas B., Kartel M.T.* Unusual interfacial phenomena at a surface of fullerite and carbon nanotubes // *Chemical Physics*. – 2015. – V. 459. – P. 172–185.
31. *Nishchenko M.M., Likhtorovich S.P., Dubovoy A.G., Rashevskaya T.A.* Positron annihilation in C₆₀ fullerites and fullerene-like nanovoids // *Carbon*. – 2003. – V. 41, No 7. – P. 1381–1385.
32. *Lad'yanov V.I., Nikonova R.M., Larionova N.S., Aksenova V.V., Mukhgalin V.V., Rud' A.D.* Deformation-induced changes in the structure of fullerites C_{60/70} during their mechanical activation // *Physics of the Solid State*. – 2013. – V. 55, No 6. – P. 1319–1324.
33. *Kartel M.T., Voitko K.V., Grebelna Y.V., Zhuravskiy S.V., Ivanenko K.O., Kulyk T.V., Makhno S.M., Sementsov Y.I.* Changes in the structure and properties of graphene oxide surfaces during reduction and modification // *Himia, Fizika ta Tehnologia Poverhni*. – 2022. – V.13, No 2. – P. 179–189.
34. *Rud A.D., Kiryan I.M.* Quantitative analysis of the local atomic structure in disordered carbon // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2014. – V. 386. – P. 1–7.
35. *Sementsov Yu.I., Cherniuk O.A., Zhuravskiy S.V., Bo W., Voitko K.V., Bakalinska O.M., Kartel M.T.* Synthesis and catalytic properties of nitrogen-containing carbon nanotubes // *Himia, Fizika ta Tehnologia Poverhni*. – 2021. – V.12, No 2. – P. 135–143.
36. *Barany S., Kartel' N., Meszaros R.* Electrokinetic potential of multilayer carbon nanotubes in aqueous solutions of electrolytes and surfactants // *Colloid Journal*. – 2014. – V. 76, No 5. – P. 509–513.
37. *Matysina Z.A., Zolotareno Ol.D., Rudakova O.P., Akhanova N.Y., Pomytkin A.P., Zolotareno An.D., Shchur D.V., Gabdullin M.T., Ualkhanova M., Gavrylyuk N.A., Zolotareno A. D., Chymbai M.V., Zagorulko I.V.* Iron in Endometallofullerenes // *Prog. Phys. Met.* – 2022. – V. 23, No 3. – P. 510–527.
38. *Schur D.V., Dubovoy A.G., Zaginaichenko S.Yu., Adejev V.M., Kotko A.V., Bogolepov V.A., Savenko A.F., Zolotareno A.D., Firstov S.A., Skorokhod V.V.* Synthesis of carbon nanostructures in gaseous and liquid medium // *NATO Security through Science Series A: Chemistry and Biology*. – 2007. – P. 199–212.
39. *Zaginaichenko S.Y., Matysina Z.A.* The peculiarities of carbon interaction with catalysts during the synthesis of carbon nanomaterials // *Carbon*. – 2003. – V. 41, No 7. – P. 1349–1355.
40. *Boguslavskii L.Z., Rud' A.D., Kir'yan I.M., Nazarova N.S., Vinnichenko D.V.* Properties of carbon nanomaterials produced from gaseous raw materials using high-frequency electrodischarge processing // *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. – 2015. – V. 51, No 2. – P. 105–110.
41. *Matysina Z.A., Zolotareno Ol.D., Ualkhanova M., Rudakova O.P., Akhanova N. Y., Zolotareno An. D., Shchur D. V., Gabdullin M. T., Gavrylyuk N. A., Zolotareno O. D., Chymbai M. V., Zagorulko I. V.* Electric Arc Methods to Synthesize Carbon Nanostructures // *Prog. Phys. Met.* – 2022. – V.23, No 3. – P. 528–559.

42. *Yakymchuk O.M., Perepelytsina O.M., Rud A.D., Kirian I.M., Sydorenko M.V.* Impact of carbon nanomaterials on the formation of multicellular spheroids by tumor cells // *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science*. – 2014. – V. 211, No 12. – P. 2778–2784.
43. *Kartel N.T., Gerasimenko N.V., Tsyba N.N., Nikolaichuk A.D., Kovtun G.A.* Synthesis and study of carbon sorbent prepared from polyethylene terephthalate // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2001. – V. 74, No 10. – P. 1765–1767.
44. *Zolotareno Ol. D., Ualkhanova M.N., Rudakova E.P., Akhanova N.Y., Zolotareno An. D., Shchur D.V., Gabdullin M.T., Gavrylyuk N.A., Zolotareno A.D., Chymbai M.V., Zagorulko I.V., Havryliuk O.O.* Advantages and disadvantages of electric arc methods for the synthesis of carbon nanostructures // *Himia, Fizika ta Tehnologia Poverhni*. – 2022. – V. 13, No 2. – P. 209. [in Ukrainian]
45. *Oreshkin V.I., Chaikovskii S.A., Labetskaya N.A., Ivanov Y.F., Khishchenko K.V., Levashov P.R., Kuskova N.I., Rud' A.D.* Phase transformations of carbon under extreme energy action // *Technical Physics*. – 2012. – V. 57, No 2. – P. 198–202.
46. *Rud A.D., Lakhnik A.M., Mikhailova S.S., Karban O.V., Surnin D.V., Gilmudinov F.Z.* Structure of Mg-C nanocomposites produced by mechano-chemical synthesis // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2011. – V. 509, No SUPPL. 2. – P. S592–S594
47. *Ushakova L.M., Ivanenko K.I., Sigareva N.V., Terets M.I., Kartel M.T., Sementsov Yu.I.* Influence of nanofiller on the structure and properties of macromolecular compounds // *Physics and Chemistry of Solid State*. – 2022. – V. 23, No 2. – P. 394–400.
48. *Sementsov Y., Prikhod'ko G., Kartel M., Tsebrenko M., Aleksyeyeva T., Ulyanchychi N.* Carbon nanotubes filled composite materials // *NATO Science for Peace and Security Series C: Environmental Security*. – 2011. – V. 2. – P. 183–195.
49. *Harea E., Stoček R., Storozhuk L., Sementsov Y., Kartel N.* Study of tribological properties of natural rubber containing carbon nanotubes and carbon black as hybrid fillers // *Applied Nanoscience*. – 2019. – V. 9, No 5. – P. 899–906.
50. *Gun'ko V.M., Turov V.V., Protsak I., Krupskaya T.V., Pakhlov E.M., Zhang D.* Interfacial phenomena in composites with nanostructured succinic acid bound to hydrophilic and hydrophobic nanosilicas // *Colloids and Interface Science Communications*. – 2020. – V. 35. – P. 100251.
51. *Stavitskaya S.S., Mironyuk T.I., Kartel' N.T., Strelko V.V.* Sorption characteristics of "food fibers" in secondary products of processing of vegetable raw materials // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2001. – V. 74, No 4. – P. 592–595.
52. *Gun'ko V.M., Turov V.V., Krupskaya T.V., Pakhlov E.M.* Behavior of water and methane bound to hydrophilic and hydrophobic nanosilicas and their mixture // *Chemical Physics Letters*. – 2017. – V. 690. – P. 25–30.
53. *Zakutevskii O.I., Psareva T.S., Strelko V.V., Kartel' N.T.* Sorption of U(VI) from aqueous solutions with carbon sorbents // *Radiochemistry*. – 2007. – V. 49, No 1. – P. 67–71.
54. *Protsak I., Gun'ko V.M., Turov V.V., Krupskaya T.V., Pakhlov E.M., Zhang D., Dong W., Le Z.* Nanostructured polymethylsiloxane/fumed silica blends // *Materials*. – 2019. – V. 12, No 15. – P. 2409.
55. *Kartel M., Galysh V.* New composite sorbents for caesium and strontium ions sorption // *Chemistry Journal of Moldova*. – 2017. – V. 12, No 1. – P. 37–44.
56. *Gun'ko V.M., Turov V.V., Protsak I.S., Krupskaya T.V., Pakhlov E.M., Tsapko M.D.* Effects of pre-adsorbed water on methane adsorption onto blends with hydrophobic and

- hydrophilic nanosilicas // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2019. – V. 570. – P. 471–480.
57. *Galysh V., Sevastyanova O., Kartel M., Lindström M.E., Gornikov Y.* Impact of ferrocyanide salts on the thermo-oxidative degradation of lignocellulosic sorbents // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2017. – V.128, No 2. – P. 1019–1025.
 58. *Turov V.V., Gun'ko V.M., Krupskaya T.V., Borysenko M.V., Kartel M.T.* Interfacial behavior of polar and nonpolar frozen/unfrozen liquids interacting with hydrophilic and hydrophobic nanosilicas alone and in blends // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2021. – V. 588. – P. 70–83.
 59. *Gabdullin M.T., Khamitova K.K., Ismailov D.V., Sultangazina M.N., Kerimbekov D.S., Yegemova S.S., Chernoshtan A., Schur D.V.* Use of nanostructured materials for the sorption of heavy metals ions // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – 2019. – V. 511, No 1. – P. 12044.
 60. *Sementsov Yu.I., Prikhod'Ko G.P., Melezhik A.V., Aleksyeyeva T.A., Kartel M.T.* Physicochemical properties and biocompatibility of polymer/carbon nanotubes composites // *Nanomaterials and Supramolecular Structures: Physics, Chemistry, and Applications*. – 2010. – P. 347–368.
 61. *Gun'ko V.M., Lupascu T., Krupskaya T.V., Golovan A.P., Pakhlov E.M., Turov V.V.* Influence of tannin on aqueous layers at a surface of hydrophilic and hydrophobic nanosilicas // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2017. – V. 531. – P. 9–17.
 62. *Khamitova K.K., Kayupov B.A., Yegemova S.S., Gabdullin M.T., Abdullin Kh.A., Ismailov D.V., Kerimbekov D.S.* The use of fullerenes as a biologically active molecule // *International Journal of Nanotechnology*. – 2019. – V. 16, No 1-3. – P. 100–108.
 63. *Gun'ko V.M., Turov V.V., Krupskaya T.V., Tsapko M.D.* Interactions of human serum albumin with doxorubicin in different media // *Chemical Physics*. – 2017. – V. 483-484. – P. 26–34.
 64. *Gun'ko V.M., Turov V.V., Krupskaya T.V., Protsak I.S., Borysenko M.V., Pakhlov E.M.* Polymethylsiloxane alone and in composition with nanosilica under various conditions // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2019. – V. 541. – P. 213–225.
 65. *Krupskaya T.V., Turova A.A., Un'Ko V.M., Turov V.V.* Influence of highly dispersed materials on physiological activity of yeast cells // *Biopolymers and Cell*. – 2009. – V. 25, No 4. – P. 290–296.
 66. *Pylypova O., Havryliuk O., Antonin S., Evtukh A., Skryshevsky V., Ivanov I., Shmahlii S.* Influence of nanostructure geometry on light trapping in solar cells // *Applied Nanoscience*. – 2022. – V. 12, No 3. – P. 769–774.
 67. *Semchuk O.Y., Biliuk A.A., Havryliuk O.O., Biliuk A.I.* Kinetic theory of electroconductivity of metal nanoparticles in the condition of surface plasmon resonance // *Applied Surface Science Advances*. – 2021. – V. 3. – P. 100057.
 68. *Havryliuk O.O., Evtukh A.A., Pylypova O.V., Semchuk O.Y., Ivanov I.I., Zabolotnyi V.F.* Plasmonic enhancement of light to improve the parameters of solar cells // *Applied Nanoscience*. – 2020. – V. 10, No 12. – P. 4759–4766.
 69. *Tkachenko S., Brodnikovskiy D., Cizek J. Komarov P., Brodnikovskiy Ye., Tymoshenko Ya., Csaki S., Pinchuk M., Vasylyev O., Čelko L., Gadzyra M., Chraska T.* Novel Ti–Si–C composites for SOFC interconnect materials: Production optimization // *Ceramics International*. – 2022. – V. 48, No 19(A). – P. 27785–27798.

70. *Podhurska V., Brodnikovskiy D., Vasylyiv B., Gadzyra M., Tkachenko S., Čelko L., Ostash O., Brodnikovska I., Brodnikovskiy Ye., Vasylyev O.* Ti-Si-C in-situ composite as a potencial material for lightweight SOFC interconnects. Promising materials and processes in applied electrochemistry. – Kyiv : KNUITD, 2020. – P. 54-69.
71. *Brodnikovskiy Y., McDonald N., Polishko I., Brodnikovskiy D., Brodnikovska I., Brychevskiy M., Kovalenko L., Vasylyev O., Belous A., Steinberger-Wilckens R.* Properties of 10Sc1CeSZ-3.5 YSZ (33-, 40-, 50-wt.%) composite ceramics for SOFC application // *Materials Today: Proceedings.* –2019. – V. 6. – P. 26–35
72. *Polishko I., Ivanchenko S., Horda R., Brodnikovskiy Ye., Lysunenko N., Kovalenko L.* Tape casted SOFC based on Ukrainian 8YSZ powder // *Materials Today: Proceedings.* – 2019. – V. 6, No 2. –P. 237–241.
73. *Bogolepov V.A., Veziroglu A., Zaginaichenko S.Y., Savenko A.F., Meleshevich K.A.* Selection of the hydrogen-sorbing material for hydrogen accumulators // *International Journal of Hydrogen Energy.* – 2016. – V. 41, No 3. – P. 1811–1818.
74. *Shchur D.V., Zaginaichenko S.Y., Veziroglu A., Veziroglu T.N., Gavrylyuk N.A., Zolotareno A.D., Gabdullin M.T., Ramazanov T.S., Zolotareno A.D., Zolotareno A.D.* Prospects of Producing Hydrogen-Ammonia Fuel Based on Lithium Aluminum Amide // *Russian Physics Journal.* –2021. – V. 64, No 1. – P. 89–103.
75. *Matysina Z.A.* Phase transformations $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma \rightarrow \delta \rightarrow \varepsilon$ in titanium hydride tihx with increase in hydrogen concentration // *Russian Physics Journal.* – 2001. – V. 44, No 11. – P. 1237–1243.
76. *Trefilov V.I., Pishuk V.K., Zaginaichenko S.Yu., Choba A.V., Nagornaya N.R.* Solar furnaces for scientific and technological investigation // *Renewable energy.* – 1999. – V.16, No 1-4. – P. 757–760.
77. *Lyashenko A.A., Adejev V.M., Voitovich V.B., Zaginaichenko S.Yu.* Niobium as a construction material for a hydrogen energy system // *International Journal of Hydrogen Energy.* – 1995. – V.20, No 5. – P. 405–407.
78. *Lavrenko V.A., Adejev V.M., Kirjakova I.E.* Studies of the hydride formation mechanism in metals // *International Journal of Hydrogen Energy.* –1994. – V.19, No 3. – P. 265–268.
79. *Matysina Z.A., Gavrylyuk N.A., Kartel M., Veziroglu A., Veziroglu T.N., Pomytkin A.P., Schur D.V., Ramazanov T.S., Gabdullin M.T., Zolotareno A.D., Zolotareno A.D., Shvachko N.A.* Hydrogen sorption properties of new magnesium intermetallic compounds with MgSnCu₄ type structure // *International Journal of Hydrogen Energy.* – 2021. – V.46, No 50. – P. 25520–25532.
80. *Matysina Z.A., Pogorelova O.S., Zaginaichenko S.Yu.* The surface energy of crystalline CuZn and FeAl alloys // *Journal of Physics and Chemistry of Solids.* – 1995. – V.56, No 1. – P. 9–14.
81. *Rud A.D., Schmidt U., Zelinska G.M., Lakhnik A.M., Kolbasov G.Ya., Danilov M.O.* Atomic structure and hydrogen storage properties of amorphous-quasicrystalline Zr-Cu-Ni-Al melt-spun ribbons // *Journal of Non-Crystalline Solids.* – 2007. – V. 353, No 32–40. – P. 3434–3438.
82. *Matysina Z.A., Zaginaichenko S.Yu.* Hydrogen solubility in alloys under pressure // *International Journal of Hydrogen Energy.* – 1996. – V. 21, No11-12. – P. 1085.
83. *Zaginaichenko S.Yu., Matysina Z.A., Smityukh I., Pishuk V.K.* Hydrogen in lanthan-nickel storage alloys // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2002. – V. 330-332. – P. 70–75.
84. *Lytvynenko Yu.M.* Utilization the concentrated solar energy for process of deformation of sheet metal // *Renewable Energy.* – 1999. – V. 16, No 1-4. – P. 753–756.

85. *Matysina Z.A., Zaginaichenko S.Y.* Sorption Properties of Iron–Magnesium and Nickel–Magnesium Mg_2FeH_6 and Mg_2NiH_4 Hydrides // Russian Physics Journal. – 2016. – V. 59, No 2. – P. 177–189.
86. *Rud A.D., Schmidt U., Zelinska G.M., Lakhnik A.M., Perekos A.E., Kolbasov G.Ya., Danilov M.O.* Peculiarities of structural state and hydrogen storage properties of Ti-Zr-Ni based intermetallic compounds // Journal of Alloys and Compounds. – 2005. – V. 404-406, No SPEC. ISS. – P. 515–518.
87. *Zaginaichenko S.Y., Matysina Z.A., Teslenko L.O., Veziroglu A.* The structural vacancies in palladium hydride. Phase diagram // International Journal of Hydrogen Energy. – 2011. – V. 36, No 1. – P. 1152–1158.
88. *Zaginaichenko S.Y., Zaritskii D.A., Matysina Z.A., Veziroglu T.N., Kopylova L.I.* Theoretical study of hydrogen-sorption properties of lithium and magnesium borocarbides // International Journal of Hydrogen Energy. – 2015. – V. 40, No 24. – P. 7644–7651.
89. *Matysina Z.A., Zaginaichenko S.Y.* Hydrogen-sorption properties of magnesium and its intermetallics with Ca7Ge-Type structure // Physics of Metals and Metallography. – 2013. – V. 114, No 4. – P. 308–321.
90. *Tikhotskii S.A., Fokin I.V.* Travelttime seismic tomography with adaptive wavelet parameterization // Izvestiya. Physics of the Solid Earth. – 2011. – V. 47, No 4. – P. 327.
91. *Savenko A.F., Bogolepov V.A., Meleshevich K.A., Zaginaichenko S.Yu., Lototsky M.V., Pishuk V.K., Teslenko L.O., Skorokhod V.V.* Structural and methodical features of the installation for the investigations of hydrogen-sorption characteristics of carbon nanomaterials and their composites // NATO Security through Science Series A: Chemistry and Biology. – 2007. – P. 365–382.
92. *Zaginaichenko S., Nejat Veziroglu T.* Peculiarities of hydrogenation of pentatomic carbon molecules in the frame of fullerene molecule C_{60} // International Journal of Hydrogen Energy. – 2008. – V. 33, No 13. – P. 3330–3345.
93. *Zaginaichenko S.Yu., Veziroglu T.N., Lototsky M.V., Bogolepov V.A., Savenko A.F.* Experimental set-up for investigations of hydrogen-sorption characteristics of carbon nanomaterials // International Journal of Hydrogen Energy. – 2016. – V. 41, No 1. – P. 401–406.
94. *Lakhnik A.M., Kirian I.M., Rud A.D.* The Mg/MAX-phase composite for hydrogen storage // International Journal of Hydrogen Energy. – 2022. – V. 47, No 11. – P. 7274–7280.
95. *Schur D.V., Zaginaichenko S.Y., Savenko A.F., Bogolepov V.A., Anikina N.S., Zolotareenko A.D., Matysina Z.A., Veziroglu T.N., Skryabina N.E.* Hydrogenation of fullerite C_{60} in gaseous phase // NATO Science for Peace and Security Series C: Environmental Security. – 2011. – V. 2. – P. 87–105.
96. *Zolotareenko O.D., Rudakova E.P., Zolotareenko A.D., Akhanova N.Y., Ualkhanova M.N., Shchur D.V., Gabdullin M.T., Gavrylyuk N.A., Myronenko T.V., Zolotareenko A.D., Chymbai M.V., Zagorulko I.V., Tarasenko Yu.O., Havryliuk O.O.* Platinum-containing carbon nanostructures for the creation of electrically conductive ceramics using 3D printing of CJP technology // Himia, Fizika ta Tehnologia Poverhni. – 2022. – V. 13, No 3. – P. 259–273. [in Ukrainian]
97. *Zolotareenko O.D., Rudakova E.P., Akhanova N.Y., Zolotareenko A.D., Shchur D.V., Gabdullin M.T., Ualkhanova M., Sultangazina M., Gavrylyuk N.A., Chymbai M.V., Zolotareenko A.D., Zagorulko I.V., Tarasenko Yu.O.* Plasmochemical Synthesis of Platinum-Containing Carbon Nanostructures Suitable for CJP 3D-Printing // Metallofiz. NoveishieTekhnol. – 2022. – V. 44, No 3. – P. 343.

98. Zolotareno O.I.D., Rudakova E.P., Akhanova N.Y., Zolotareno An.D., Shchur D.V., Gabdullin M.T., Ualkhanova M., Gavrylyuk N.A., Chymbai M.V., Myronenko T.V., Zagorulko I.V., Zolotareno A.D., Havryliuk O.O. Electrically conductive composites based on TiO₂ and carbon nanostructures manufactured using 3D printing of CJP technology // *Himia, Fizika ta Tehnologija Poverhni*. – 2022. – V.13, No 4. – P. 415–424.
99. Zolotareno O.I.D., Rudakova E.P., Akhanova N.Y., Zolotareno An.D., Shchur D.V., Gabdullin M.T., Ualkhanova M., Gavrylyuk N.A., Chymbai M.V., Tarasenko Yu. O., Zagorulko I.V., Zolotareno A.D. Electric Conductive Composites Based on Metal Oxides and Carbon Nanostructures // *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.* – 2021. – V. 43, No 10. – P. 1417–1430. [in Ukrainian].
100. Jang Y-T. A simple approach in fabricating chemical sensor using laterally grown multi-walled carbon nanotubes // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2004. – V. 99, No 1. – P. 118–122.
101. Zolotareno O.I.D., Zolotareno An.D., Rudakova E. P., Akhanova N. Y., Ualkhanova M., Schur D.V., Gabdullin M.T., Myronenko T.V., Zolotareno A.D., Chymbai M.V., Zagorulko I.V., Havryliuk O.O. Features of the synthesis of straight and spiral carbon nanotubes by the pyrolytic method // *Himia, Fizika ta Tehnologija Poverhni*. – 2023. – V. 14, No 2. – P. 191–209.
102. Porozova S.E., Sirotenko L.D., Shokov V.O., Gurov A.A. Interaction of Copper Oxide with Zirconium Dioxide Stabilized with Yttrium Oxide // *Refractories and Industrial Ceramics*. – 2016. – V. 57, No 3. – P. 321–324.
103. Ando K., Kim B.-S., Chu M.-C., Saitou S., Sato S. Crack-healing behavior of Al₂O₃SiC composite ceramics and the bending strength of crack-healed body // *Key Engineering Materials*. – 2003. – V. 247. – P. 175–178.
104. Mittal D., Hostaša J., Silvestroni L., Esposito L., Mohan A., Kumar R., Sharma S.K. Tribological behaviour of transparent ceramics: A review // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2022. – V. 42, No 14. – P. 6303–6334.
105. Matysina Z.A., Zolotareno An.D., Zolotareno O.I.D., Myronenko T.V., Schur D.V., Rudakova E.P., Chymbai M.V., Zolotareno A.D., Zagorulko I.V., Havryliuk O.O. Embedded atoms in a crystalline hexagonal structure // *Himia, Fizika ta Tehnologija Poverhni*. – 2023. – V. 14, No 2. – P. 210–222.

References

1. Ilyin A.P., Mostovshchikov A.V., Root L.O., Zmanovskiy S.V., Ismailov D.V., Ruzieva G.U. Effect of beta-radiation exposure on the parameters of aluminum micropowders activity. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University, Geo Assets Engineering*. 2019. **330**(8): 87.
2. Karachevtseva L., Kartel M., Kladko V., Gudymenko O., Bo W., Bratu, V., Lytvynenko O., Onyshchenko V., Stronska O. Functionalization of 2D macroporous silicon under the high-pressure oxidation. *Applied Surface Science*. 2018. **434**: 142.
3. Brodnikovska I., Brychevskiy M., Brodnikovskiy Y., Brodnikovskiy D., Vasylyev O., Smirnova A. Joint impedance spectroscopy and fractography data analysis of ceria doped scandia stabilized zirconia solid electrolyte modified by powder types and sintering temperature. *French-Ukrainian Journal of Chemistry*. 2018. **6**(1): 128.
4. Baglyuk G.A., Poznyak L.A. The sintering of powder metallurgy high-speed steel with activating additions. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2002. **41**(7-8): 366.
5. Brodnikovskiy D.N., Golovash A.V., Tkachenko S.V., Okun I.Yu., Kuz'menko N.N., Firstov S.A. Influence of rigid particles of silicide on character of deformation of alloys on

- the base of a titanium at the high temperatures. *Metallofizika i noveishie tekhnologii*. 2006. **28**: 165.
6. Baglyuk G.A., Poznyak L.A. Sintered wear-resistant iron-based materials. I. Materials fabricated by sintering and impregnation. *Poroshkovaya Metallurgiya*. 2001. **1-2**: 44.
 7. Semchuk O.Y., Biliuk A.A., Havryliuk O.O. The Kinetic Theory of the Width of Surface Plasmon Resonance Line in Metal Nanoparticles. *Springer Proceedings in Physics*. 2021. **264**: 3.
 8. Brodnikovskii D.N., Lugovoi N.I., Brodnikovskii N.P., Slyunyaev V.N., Kulak L.D., Vasil'ev A.D., Firstov S.A. Powder metallurgy production of Ti–5.4 wt.% Si alloy. I. Simulating the formation of powder particles by centrifugal atomization. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2013. **52**: 409.
 9. Biliuk A.A., Semchuk O.Y., Havryliuk O.O. Kinetic theory of absorption of ultrashort laser pulses by ensembles of metallic nanoparticles under conditions of surface plasmon resonance. *Himia, Fizika ta Tehnologija Poverhni*. 2022. **13**(2): 556.
 10. Baglyuk G.A., Napara-Volgina S.G., Vol'fman V.I., Mamonova A.A., Pyatachuk S.G. Thermal synthesis of Fe-B 4C powder master alloys. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2009. **48**(7-8): 381.
 11. Gun'ko V.M., Turov V.V., Pakhlov E.M., Matkovsky A.K., Krupska T.V., Kartel M.T., Charmas B. Blends of amorphous/crystalline nanoalumina and hydrophobic amorphous nanosilica. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2018. **500**: 351.
 12. Brodnikovska I., Khomenkova L., Korsunska N., Polishchuk Yu., Brychevskiy M., Brodnikovskiy Ye., Brodnikovskiy D., Polishko I., Vasylyev O. The investigation of 10Sc1CeSZ structure transformation and ionic conductivity. *Materials Today: Proceedings*. 2022. **50**(1): 487.
 13. Biliuk A.A., Semchuk O.Y., Havryliuk O.O. Width of the surface plasmon resonance line in spherical metal nanoparticles. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*. 2020. **23**(3): 308.
 14. Baglyuk G.A., Terekhov V.N., Ternovoi, Y.F. Structure and properties of powder austenitic die steels. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2006. **45**(7-8): 317.
 15. Brodnikovska I., Korsunska N., Khomenkova L., Polishchuk Yu., Lavoryk S, Brychevskiy M., Brodnikovskiy Y., Vasylyev O. Grains, grain boundaries and total ionic conductivity of 10Sc1CeSZ and 8YSZ solid electrolytes affected by crystalline structure and dopant content. *Materials Today: Proceedings*. 2019. **6**(2): 79.
 16. Nastasiienko N., Palianytsia B., Kartel M., Larsson M., Kulik T. Thermal transformation of caffeic acid on the nanoceria surface studied by temperature programmed desorption mass-spectrometry, thermogravimetric analysis and ft–ir spectroscopy. *Colloids and Interfaces*. 2019. **3**(1): 34.
 17. Tolochyn O.I., Baglyuk G.A., Tolochyna O.V., Evych Y.I., Podrezov Y.M., Molchanovska H.M. Structure and Physicomechanical Properties of the Fe₃Al Intermetallic Compound Obtained by Impact Hot Compaction. *Materials Science*. 2021. **56**(4): 499.
 18. Baglyuk G.A., Ivasyshyn O.M., Stasyuk O.O., Savvakina D.G. Sintered metals and alloys: The effect of charge component composition on the structure and properties of titanium matrix sintered composites with high-modulus compounds. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2017. **56**(1-2): 59.
 19. Brodnikovskii D.N., Lugovoi N.I., Brodnikovskii N.P., Slyunyaev V.N., Kuz'menko N.N., Vasil'ev A.D., Firstov S.A. Powder metallurgy production of Ti–5.4 wt.% Si Alloy. II. Structure and Strength of the Sintered Material. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2014. **52**: – P. 539.
 20. Abdullin K.A., Gabdullin M.T., Gritsenko L.V., Ismailov D.V., Kalkozova Z.K., Kumekov S.E., Mukash Z.O., Sazonov A.Y., Terukov E.I. Electrical, optical, and photoluminescence

- properties of ZnO films subjected to thermal annealing and treatment in hydrogen plasma. *Semiconductors*. 2016. **50**(8): 1010.
21. Baglyuk G.A., Sosnovskii L.A., Volfman V.I. Effect of carbon content on the properties of sintered steels doped with manganese and copper. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2011. **50**(3-4): 189.
 22. Matvienko Y., Rud A., Polishchuk S., Zagorodniy Y., Rud N., Trachevski V. Effect of graphite additives on solid-state reactions in eutectic Al–Cu powder mixtures during high-energy ball milling. *Applied Nanoscience*. 2020. **10**(8): 2803.
 23. Baglyuk G.A., Tolochin A.I., Tolochina A.V., Yakovenko R.V., Gripachevckii A.N., Golovkova M.E. Effect of Process Conditions on the Structure and Properties of the Hot-Forged Fe₃Al Intermetallic Alloy. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2016. **55**(5-6): 297.
 24. Havryliuk O.O., Semchuk O.Y. Formation of periodic structures on the solid surface under laser irradiation. *Ukrainian Journal of Physics*. 2017. **62**(1): 20.
 25. Khomenko E.V., Baglyuk G.A., Minakova R.V. Effect of deformation processing on the properties of Cu-50% Cr composite. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2009. **48**(3-4): 211.
 26. Mostovshchikov A.V., Ilyin A.P., Zabrodina I.K., Root L.O., Ismailov D.V. Measuring the changes in copper nanopowder conductivity during heating as a method for diagnosing its thermal stability. *Key Engineering Materials*. 2018. **769**: 146.
 27. Sizonenko O.N., Baglyuk G.A., Taftai E.I., Zaichenko A.D., Lipyan E.V., Torpakov A.S., Zhdanov A.A., Pristash N.S. Dispersion and carburization of titanium powders by electric discharge. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2013. **52**(5-6): 247.
 28. Zaginaichenko S.Y., Lysenko E.A., Golovchenko T.N., Javadov N.F. The forming peculiarities of C₆₀ molecule. *NATO Science for Peace and Security Series C: Environmental Security*. 2008. **PartF2**: 53.
 29. Zolotarenko O.I.D., Rudakova O.P., Akhanova N.E., Zolotarenko An.D., Shchur D.V., Matysina Z.A., Gabdullin M.T., Ualkhanova M., Gavrilyuk N.A., Zolotarenko O.D., Chimbai M.V., Zahorulko I.V. Comparative analysis of synthesis products of fullerenes and carbon nanostructures using EGSP and MPG-7 graphite. *Nanosystems, nanomaterials, nanotechnologies*. 2022. **20**(3): 725.
 30. Gun'ko V.M., Turov V.V., Zarko V.I., Prykhod'Ko G.P., Krupska T.V., Golovan A.P., Skubiszewska-Zięba J., Charmas B., Kartel M.T. Unusual interfacial phenomena at a surface of fullerite and carbon nanotubes. *Chemical Physics*. 2015. **459**: 172.
 31. Nishchenko M.M., Likhtorovich S.P., Dubovoy A.G., Rashevskaya T.A. Positron annihilation in C₆₀ fullerites and fullerene-like nanovoids. *Carbon*. 2003. **41**(7): 1381.
 32. Lad'yanov V.I., Nikonova R.M., Larionova N.S., Aksenova V.V., Mukhgalin V.V., Rud' A.D. Deformation-induced changes in the structure of fullerites C_{60/70} during their mechanical activation. *Physics of the Solid State*. 2013. **55**(6): 1319.
 33. Kartel M.T., Voitko K.V., Grebelna Y.V., Zhuravskiy S.V., Ivanenko K.O., Kulyk T.V., Makhno S.M., Sementsov Y.I. Changes in the structure and properties of graphene oxide surfaces during reduction and modification. *Himia, Fizika ta Tehnologija Poverhni*. 2022. **13**(2): 179.
 34. Rud A.D., Kiryan I.M. Quantitative analysis of the local atomic structure in disordered carbon. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2014. **386**: 1.
 35. Sementsov Yu.I., Cherniuk O.A., Zhuravskiy S.V., Bo W., Voitko K.V., Bakalinska O.M., Kartel M.T. Synthesis and catalytic properties of nitrogen-containing carbon nanotubes. *Himia, Fizika ta Tehnologija Poverhni*. 2021. **12**(2): 135.
 36. Barany S., Kartel' N., Meszaros R. Electrokinetic potential of multilayer carbon nanotubes in aqueous solutions of electrolytes and surfactants. *Colloid Journal*. 2014. **76**(5): 509.

37. Matysina Z.A., Zolotarenko O.I.D., Rudakova O.P., Akhanova N.Y., Pomytkin A.P., Zolotarenko An.D., Shchur D.V., Gabdullin M.T., Ualkhanova M., Gavrylyuk N.A., Zolotarenko A. D., Chymbai M.V., Zagorulko I.V. Iron in Endometallofullerenes. *Prog. Phys. Met.* 2022. – V. 23, No 3. – P. 510–527.
38. Schur D.V., Dubovoy A.G., Zaginaichenko S.Yu., Adejev V.M., Kotko A.V., Bogolepov V.A., Savenko A.F., Zolotarenko A.D., Firstov S.A., Skorokhod V.V. Synthesis of carbon nanostructures in gaseous and liquid medium. *NATO Security through Science Series A: Chemistry and Biology.* 2007: 199.
39. Zaginaichenko S.Y., Matysina Z.A. The peculiarities of carbon interaction with catalysts during the synthesis of carbon nanomaterials. *Carbon.* 2003. **41**(7): 1349.
40. Boguslavskii L.Z., Rud' A.D., Kir'yan I.M., Nazarova N.S., Vinnichenko D.V. Properties of carbon nanomaterials produced from gaseous raw materials using high-frequency electrodischarge processing. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry.* 2015. **51**(2): 105.
41. Matysina Z.A., Zolotarenko O.I.D., Ualkhanova M., Rudakova O. P., Akhanova N. Y., Zolotarenko An. D., Shchur D. V., Gabdullin M. T., Gavrylyuk N. A., Zolotarenko O. D., Chymbai M. V., Zagorulko I. V. Electric Arc Methods to Synthesize Carbon Nanostructures. *Prog. Phys. Met.* 2022. **23**(3): 528.
42. Yakymchuk O.M., Perepelytsina O.M., Rud A.D., Kirian I.M., Sydorenko M.V. Impact of carbon nanomaterials on the formation of multicellular spheroids by tumor cells. *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science.* 2014. **211**(12): 2778.
43. Kartel N.T., Gerasimenko N.V., Tsyba N.N., Nikolaichuk A.D., Kovtun G.A. Synthesis and study of carbon sorbent prepared from polyethylene terephthalate. *Russian Journal of Applied Chemistry.* 2001. **74**(10): 1765.
44. Zolotarenko O.I. D., Ualkhanova M.N., Rudakova E.P., Akhanova N.Y., Zolotarenko An. D., Shchur D.V., Gabdullin M.T., Gavrylyuk N.A., Zolotarenko A.D., Chymbai M.V., Zagorulko I.V., Havryliuk O.O. Advantages and disadvantages of electric arc methods for the synthesis of carbon nanostructures. *Himia, Fizika ta Tehnologija Poverhni.* 2022. **13**(2): 209. [in Ukrainian]
45. Oreshkin V.I., Chaikovskii S.A., Labetskaya N.A., Ivanov Y.F., Khishchenko K.V., Levashov P.R., Kuskova N.I., Rud' A.D. Phase transformations of carbon under extreme energy action. *Technical Physics.* 2012. **57**(2): 198.
46. Rud A.D., Lakhnik A.M., Mikhailova S.S., Karban O.V., Surnin D.V., Gilmudinov F.Z. Structure of Mg-C nanocomposites produced by mechano-chemical synthesis. *Journal of Alloys and Compounds.* 2011. **509**(SUPPL. 2): S592.
47. Ushakova L.M., Ivanenko K.I., Sigareva N.V., Terets M.I., Kartel M.T., Sementsov Yu.I. Influence of nanofiller on the structure and properties of macromolecular compounds. *Physics and Chemistry of Solid State.* 2022. **23**(2): 394.
48. Sementsov Y., Prikhod'ko G., Kartel M., Tsebrenko M., Aleksyeyeva T., Ulyanchychi N. Carbon nanotubes filled composite materials. *NATO Science for Peace and Security Series C: Environmental Security.* 2011. **2**: 183.
49. Harea E., Stoček R., Storozhuk L., Sementsov Y., Kartel N. Study of tribological properties of natural rubber containing carbon nanotubes and carbon black as hybrid fillers. *Applied Nanoscience.* 2019. **9**(5): 899.
50. Gun'ko V.M., Turov V.V., Protsak I., Krupska T.V., Pakhlov E.M., Zhang D. Interfacial phenomena in composites with nanostructured succinic acid bound to hydrophilic and hydrophobic nanosilicas. *Colloids and Interface Science Communications.* 2020. **35**: 100251.

51. Stavitskaya S.S., Mironyuk T.I., Kartel' N.T., Strelko V.V. Sorption characteristics of "food fibers" in secondary products of processing of vegetable raw materials. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2001. **74**(4): 592.
52. Gun'ko V.M., Turov V.V., Krupskaya T.V., Pakhlov E.M. Behavior of water and methane bound to hydrophilic and hydrophobic nanosilicas and their mixture. *Chemical Physics Letters*. 2017. **690**: 25.
53. Zakutevskii O.I., Psareva T.S., Strelko V.V., Kartel' N.T. Sorption of U(VI) from aqueous solutions with carbon sorbents. *Radiochemistry*. 2007. **49**(1): 67.
54. Protsak I., Gun'ko V.M., Turov V.V., Krupskaya T.V., Pakhlov E.M., Zhang D., Dong W., Le Z. Nanostructured polymethylsiloxane/fumed silica blends. *Materials*. 2019. **12**(15): 2409.
55. Kartel M., Galysh V. New composite sorbents for caesium and strontium ions sorption. *Chemistry Journal of Moldova*. 2017. **12**(1): 37.
56. Gun'ko V.M., Turov V.V., Protsak I.S., Krupskaya T.V., Pakhlov E.M., Tsapko M.D. Effects of pre-adsorbed water on methane adsorption onto blends with hydrophobic and hydrophilic nanosilicas. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2019. **570**: 471.
57. Galysh V., Sevastyanova O., Kartel M., Lindström M.E., Gornikov Y. Impact of ferrocyanide salts on the thermo-oxidative degradation of lignocellulosic sorbents. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2017. **128**(2): 1019.
58. Turov V.V., Gun'ko V.M., Krupskaya T.V., Borysenko M.V., Kartel M.T. Interfacial behavior of polar and nonpolar frozen/unfrozen liquids interacting with hydrophilic and hydrophobic nanosilicas alone and in blends. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2021. **588**: 70.
59. Gabdullin M.T., Khamitova K.K., Ismailov D.V., Sultangazina M.N., Kerimbekov D.S., Yegemova S.S., Chernoshtan A., Schur D.V. Use of nanostructured materials for the sorption of heavy metals ions. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2019. **511**(1): 12044.
60. Sementsov Yu.I., Prikhod'Ko G.P., Melezhik A.V., Aleksyeyeva T.A., Kartel M.T. Physicochemical properties and biocompatibility of polymer/carbon nanotubes composites. *Nanomaterials and Supramolecular Structures: Physics, Chemistry, and Applications*. 2010: 347.
61. Gun'ko V.M., Lupascu T., Krupskaya T.V., Golovan A.P., Pakhlov E.M., Turov V.V. Influence of tannin on aqueous layers at a surface of hydrophilic and hydrophobic nanosilicas. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2017. **531**: 9.
62. Khamitova K.K., Kayupov B.A., Yegemova S.S., Gabdullin M.T., Abdullin Kh.A., Ismailov D.V., Kerimbekov D.S. The use of fullerenes as a biologically active molecule. *International Journal of Nanotechnology*. 2019. **16**(1-3): 100.
63. Gun'ko V.M., Turov V.V., Krupskaya T.V., Tsapko M.D. Interactions of human serum albumin with doxorubicin in different media. *Chemical Physics*. 2017. **483-484**: 26.
64. Gun'ko V.M., Turov V.V., Krupskaya T.V., Protsak I.S., Borysenko M.V., Pakhlov E.M. Polymethylsiloxane alone and in composition with nanosilica under various conditions. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2019. **541**: 213.
65. Krupskaya T.V., Turova A.A., Un'Ko V.M., Turov V.V. Influence of highly dispersed materials on physiological activity of yeast cells. *Biopolymers and Cell*. 2009. **25**(4): 290.
66. Pylypova O., Havryliuk O., Antonin S., Evtukh A., Skryshevsky V., Ivanov I., Shmahlii S. Influence of nanostructure geometry on light trapping in solar cells. *Applied Nanoscience*. 2022. **12**(3): 769.

67. Semchuk O.Y., Biliuk A.A., Havryliuk O.O., Biliuk A.I. Kinetic theory of electroconductivity of metal nanoparticles in the condition of surface plasmon resonance. *Applied Surface Science Advances*. 2021. **3**: 100057.
68. Havryliuk O.O., Evtukh A.A., Pylypova O.V., Semchuk O.Y., Ivanov I.I., Zabolotnyi V.F. Plasmonic enhancement of light to improve the parameters of solar cells. *Applied Nanoscience*. 2020. **10**(12): 4759.
69. Tkachenko S., Brodnikovskiy D., Cizek J. Komarov P., Brodnikovskiy Ye., Tymoshenko Ya., Csaki S., Pinchuk M., Vasylyev O., Čelko L., Gadzyra M., Chraska T. Novel Ti–Si–C composites for SOFC interconnect materials: Production optimization. *Ceramics International*. 2022. **48**(19(A)): 27785.
70. Podhurska V., Brodnikovskiy D., Vasylyv B., Gadzyra M., Tkachenko S., Čelko L., Ostash O., Brodnikovska I., Brodnikovskiy Ye., Vasylyev O. *Ti-Si-C in-situ composite as a potencial material for lightweight SOFC interconnects. Promising materials and processes in applied electrochemistry* (Kyiv: KNUTD, 2020).
71. Brodnikovskiy Y., McDonald N., Polishko I., Brodnikovskiy D., Brodnikovska I., Brychevskiy M., Kovalenko L., Vasylyev O., Belous A., Steinberger-Wilckens R. Properties of 10Sc1CeSZ-3.5 YSZ (33-, 40-, 50-wt.%) composite ceramics for SOFC application. *Materials Today: Proceedings*. 2019. **6**: 26.
72. Polishko I., Ivanchenko S., Horda R., Brodnikovskiy Ye., Lysunencko N., Kovalenko L. Tape casted SOFC based on Ukrainian 8YSZ powder. *Materials Today: Proceedings*. 2019. **6**(2): 237.
73. Bogolepov V.A., Veziroglu A., Zaginaichenko S.Y., Savenko A.F., Meleshevich K.A. Selection of the hydrogen-sorbing material for hydrogen accumulators. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2016. **41**(3): 1811.
74. Shchur D.V., Zaginaichenko S.Y., Veziroglu A., Veziroglu T.N., Gavrylyuk N.A., Zolotareno A.D., Gabdullin M.T., Ramazanov T.S., Zolotareno A.D., Zolotareno A.D. Prospects of Producing Hydrogen-Ammonia Fuel Based on Lithium Aluminum Amide. *Russian Physics Journal*. 2021. **64**(1): 89.
75. Matysina Z.A. Phase transformations $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma \rightarrow \delta \rightarrow \epsilon$ in titanium hydride tihx with increase in hydrogen concentration. *Russian Physics Journal*. 2001. **44**(11): 1237.
76. Trefilov V.I., Pishuk V.K., Zaginaichenko S.Yu., Choba A.V., Nagornaya N.R. Solar furnaces for scientific and technological investigation. *Renewable energy*. 1999. **16**(1-4): 757.
77. Lyashenko A.A., Adejev V.M., Voitovich V.B., Zaginaichenko S.Yu. Niobium as a construction material for a hydrogen energy system. *International Journal of Hydrogen Energy*. 1995. **20**(5): 405.
78. Lavrenko V.A., Adejev V.M., Kirjakova I.E. Studies of the hydride formation mechanism in metals. *International Journal of Hydrogen Energy*. 1994. **19**(3): 265.
79. Matysina Z.A., Gavrylyuk N.A., Kartel M., Veziroglu A., Veziroglu T.N., Pomytkin A.P., Schur D.V., Ramazanov T.S., Gabdullin M.T., Zolotareno A.D., Zolotareno A.D., Shvachko N.A. Hydrogen sorption properties of new magnesium intermetallic compounds with MgSnCu₄ type structure. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2021. **46**(50): 25520.
80. Matysina Z.A., Pogorelova O.S., Zaginaichenko S.Yu. The surface energy of crystalline CuZn and FeAl alloys. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1995. **56**(1): 9.
81. Rud A.D., Schmidt U., Zelinska G.M., Lakhnik A.M., Kolbasov G.Ya., Danilov M.O. Atomic structure and hydrogen storage properties of amorphous-quasicrystalline Zr-Cu-Ni-Al melt-spun ribbons. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2007. **353**(32–40): 3434.
82. Matysina Z.A., Zaginaichenko S.Yu. Hydrogen solubility in alloys under pressure. *International Journal of Hydrogen Energy*. 1996. **21**(11-12): 1085.

83. Zaginaichenko S.Yu., Matysina Z.A., Smityukh I., Pishuk V.K. Hydrogen in lanthan-nickel storage alloys. *Journal of Alloys and Compounds*. 2002. **330-332**: 70.
84. Lytvynenko Yu.M. Utilization the concentrated solar energy for process of deformation of sheet metal. *Renewable Energy*. 1999. **16**(1-4): 753.
85. Matysina Z.A., Zaginaichenko S.Y. Sorption Properties of Iron–Magnesium and Nickel–Magnesium Mg_2FeH_6 and Mg_2NiH_4 Hydrides. *Russian Physics Journal*. 2016. **59**(2): 177.
86. Rud A.D., Schmidt U., Zelinska G.M., Lakhnik A.M., Perekos A.E., Kolbasov G.Ya., Danilov M.O. Peculiarities of structural state and hydrogen storage properties of Ti-Zr-Ni based intermetallic compounds. *Journal of Alloys and Compounds*. 2005. **404-406** (SPEC. ISS): 515.
87. Zaginaichenko S.Y., Matysina Z.A., Teslenko L.O., Veziroglu A. The structural vacancies in palladium hydride. Phase diagram. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2011. **36**(1): 1152.
88. Zaginaichenko S.Y., Zaritskii D.A., Matysina Z.A., Veziroglu T.N., Kopylova L.I. Theoretical study of hydrogen-sorption properties of lithium and magnesium borocarbides. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2015. **40**(24): 7644.
89. Matysina Z.A., Zaginaichenko S.Y. Hydrogen-sorption properties of magnesium and its intermetallics with Ca7Ge-Type structure. *Physics of Metals and Metallography*. 2013. **114**(4): 308.
90. Tikhotskii S.A., Fokin I.V. Traveltime seismic tomography with adaptive wavelet parameterization. *Izvestiya. Physics of the Solid Earth*. 2011. **47**(4): 327.
91. Savenko A.F., Bogolepov V.A., Meleshevich K.A., Zaginaichenko S.Yu., Lototsky M.V., Pishuk V.K., Teslenko L.O., Skorokhod V.V. Structural and methodical features of the installation for the investigations of hydrogen-sorption characteristics of carbon nanomaterials and their composites. *NATO Security through Science Series A: Chemistry and Biology*. 2007: 365.
92. Zaginaichenko S., Nejat Veziroglu T. Peculiarities of hydrogenation of pentatomic carbon molecules in the frame of fullerene molecule C_{60} . *International Journal of Hydrogen Energy*. 2008. **33**(13): 3330.
93. Zaginaichenko S.Yu., Veziroglu T.N., Lototsky M.V., Bogolepov V.A., Savenko A.F. Experimental set-up for investigations of hydrogen-sorption characteristics of carbon nanomaterials. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2016. **41**(1): 401.
94. Lakhnik A.M., Kirian I.M., Rud A.D. The Mg/MAX-phase composite for hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2022. **47**(11): 7274.
95. Schur D.V., Zaginaichenko S.Y., Savenko A.F., Bogolepov V.A., Anikina N.S., Zolotarenko A.D., Matysina Z.A., Veziroglu T.N., Skryabina N.E. Hydrogenation of fullerite C_{60} in gaseous phase. *NATO Science for Peace and Security Series C: Environmental Security*. 2011. **2**: 87.
96. Zolotarenko O.D., Rudakova E.P., Zolotarenko A.D., Akhanova N.Y., Ualkhanova M.N., Shchur D.V., Gabdullin M.T., Gavrylyuk N.A., Myronenko T.V., Zolotarenko A.D., Chymbai M.V., Zagorulko I.V., Tarasenko Yu.O., Havryliuk O.O. Platinum-containing carbon nanostructures for the creation of electrically conductive ceramics using 3D printing of CJP technology. *Himia, Fizika ta Tehnologija Poverhni*. 2022. **13**(3): 259. [in Ukrainian]
97. Zolotarenko O.D., Rudakova E.P., Akhanova N.Y., Zolotarenko An.D., Shchur D.V., Gabdullin M.T., Ualkhanova M., Sultangazina M., Gavrylyuk N.A., Chymbai M.V., Zolotarenko A.D., Zagorulko I.V., Tarasenko Yu.O. Plasmochemical Synthesis of Platinum-Containing Carbon Nanostructures Suitable for CJP 3D-Printing. *Metallofiz. NoveishieTehkhnol*. 2022. **44**(3): 343.

98. Zolotarenko O.I.D., Rudakova E.P., Akhanova N.Y., Zolotarenko An.D., Shchur D.V., Gabdullin M.T., Ualkhanova M., Gavrylyuk N.A., Chymbai M.V., Myronenko T.V., Zagorulko I.V., Zolotarenko A.D., Havryliuk O.O. Electrically conductive composites based on TiO₂ and carbon nanostructures manufactured using 3D printing of CJP technology. *Himia, Fizika ta Tehnologija Poverhni*. 2022. **13**(4): 415.
99. Zolotarenko O.I.D., Rudakova E.P., Akhanova N.Y., Zolotarenko An.D., Shchur D.V., Gabdullin M.T., Ualkhanova M., Gavrylyuk N.A., Chymbai M.V., Tarasenko Yu.O., Zagorulko I.V., Zolotarenko A.D. Electric Conductive Composites Based on Metal Oxides and Carbon Nanostructures. *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.* 2021. **43**(10): 1417. [in Ukrainian].
100. Jang Y-T. A simple approach in fabricating chemical sensor using laterally grown multi-walled carbon nanotubes. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2004. **99**(1): 118.
101. Zolotarenko O.I.D., Zolotarenko An.D., Rudakova E.P., Akhanova N.Y., Ualkhanova M., Schur D.V., Gabdullin M.T., Myronenko T.V., Zolotarenko A.D., Chymbai M.V., Zagorulko I.V., Havryliuk O.O. Features of the synthesis of straight and spiral carbon nanotubes by the pyrolytic method. *Himia, Fizika ta Tehnologija Poverhni*. 2023. **14**(2): 191.
102. Porozova S.E., Sirotenko L.D., Shokov V.O., Gurov A.A. Interaction of Copper Oxide with Zirconium Dioxide Stabilized with Yttrium Oxide. *Refractories and Industrial Ceramics*. 2016. **57**(3): 321.
103. Ando K., Kim B.-S., Chu M.-C., Saitou S., Sato S. Crack-healing behavior of Al₂O₃SiC composite ceramics and the bending strength of crack-healed body. *Key Engineering Materials*. 2003. **247**: 175.
104. Mittal D., Hostaša J., Silvestroni L., Esposito L., Mohan A., Kumar R., Sharma S.K. Tribological behaviour of transparent ceramics: A review. *Journal of the European Ceramic Society*. 2022. **42**(14): 6303.
105. Matysina Z.A., Zolotarenko An.D., Zolotarenko O.I.D., Myronenko T.V., Schur D.V., Rudakova E.P., Chymbai M.V., Zolotarenko A.D., Zagorulko I.V., Havryliuk O.O. Embedded atoms in a crystalline hexagonal structure. *Himia, Fizika ta Tehnologija Poverhni*. 2023. **14**(2): 210.

USING 3d PRINTING (CJP) TECHNOLOGY TO CREATE COMPOSITE THREE-DIMENSIONAL PRODUCTS BASED ON CARBON NANOSTRUCTURES

O.I.D. Zolotarenko^{1,2}, An.D. Zolotarenko^{1,2}, N.A. Shvachko^{1,3}, N.Y. Akhanova^{4,5}, M. Ualkhanova⁵, D.V. Schur^{1,6}, M.T. Gabdullin⁴, Yu.I. Zhirko⁶, T.V. Myronenko², A.D. Zolotarenko², E.P. Rudakova^{1,2}, M.V. Chymbai^{1,2}, E.A. Kamenetskaya², O.O. Havryliuk¹

¹ *Chuiko Institute of Surface Chemistry, of the N.A.S. of Ukraine, 17 General Naumov Str., 03164, Kyiv, Ukraine. O.D.Zolotarenko@gmail.com .*

² *Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of N.A.S. of Ukraine, 3, Krzhizhanovskogo Str., 03142, Kyiv, Ukraine * A.D.Zolotarenko@gmail.com*

³ *Kyiv National University of Construction and Architecture, 31, Povitroflotskyi Avenue., Kyiv, 03037, Ukraine.*

⁴ *Kazakhstan-British Technical University, 59, Tole bi Str., 050000, Almaty, Kazakhstan*

⁵ *Al-Farabi Kazakh National University, Al-Farabi, 71, 050040, Almaty, Kazakhstan.*

⁶ *The Institute of Applied Physics, Nat. Acad. of Sci. of Ukraine, 58, Petropavlivska Str., Sumy 40000, Ukraine.*

The conditions for the use of carbon nanotubes (CNT) synthesized by the pyrolytic method are described and a method for their use in a CJP 3D printer is developed. Methods for preparing synthesis products for use in 3D printers of CJP, FDM, SLA, SLS technologies are described. In the research work, the fact was established and the advantages of the composite material (CNT - Al₂O₃) over the original ceramic material were listed.

Also, the technique for creating composite 3D products from consumable mechanical mixtures (CNT/Al₂O₃) was considered, where the technology for their preparation was considered. The bending strength of 3D printed ceramics reinforced with carbon nanotubes has been measured.

The resistance to mechanical fracture of composites obtained using helical and straight CNT has been studied, and it has been shown that when using helical CNT, the parts of the product do not crumble during destruction, but remain united even under load.

A small review was made in the form of a table comparing the strength characteristics of various ceramics in comparison with the resulting composite (CNT - Al₂O₃). The strength parameters of the composite CNT - Al₂O₃ after its 3D printing and sintering were determined, with the content of CNT 0, 20, 30, 50% vol. A comparative analysis of the strength indicators for composite 3D products reinforced with spiral or straight CNT was carried out, where the content of CNT reached from 0 to 50% vol.

All obtained materials (CNT, Al₂O₃ and a composite based on them) were studied by electron microscopy.

Keywords: *3D printing, CJP technology, 3D product, nanocomposite materials, mechanical mixture, carbon nanofibers, carbon nanotubes, Al₂O₃, ceramics, clay, pyrolysis.*