



УДК 62-405.8

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-2-61-70>

Научная статья

Research article



Преобразование стереолитографических прототипов в металлические или керамические модели замещением полимера порошковым титаном

М. А. Марков , С. А. Чербыло, Е. В. Ипполитов, С. В. Камаев,
М. М. Новиков, В. В. Внук

Федеральное государственное бюджетное учреждение
«Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»
Россия, 123182, г. Москва, пл. Академика Курчатова, 1

 Lc250@mail.ru

Аннотация. В работе экспериментально подтверждена возможность расширения области использования стереолитографических прототипов. Предложены два способа изготовления пластиковых прототипов, позволяющие впоследствии заместить полимерный материал моделей на металл или керамику. Первый из рассмотренных способов предполагает дополнительные действия конструктора, проектирующего прототип на стадии моделирования, второй – заключается во внесении изменений в технологические процессы подготовки модели и изготовления прототипа на стереолитографической установке. Замещение материала происходит в две стадии. Первая – это холодное заполнение полостей в прототипе порошковым материалом или его смесью с водой. В качестве тестового материала был выбран порошок титана, хотя предлагаемая технология подразумевает возможность использования широкого спектра порошковых материалов – как металлических, так и керамических. Вторая стадия – последующий отжиг. При этом происходят удаление полимера и спекание металлического порошка с сохранением исходной формы и размеров прототипа. Термическая обработка полученных прототипов проводилась как в атмосфере аргона, так и при свободном доступе атмосферного воздуха. Использование различных газовых сред может приводить к протеканию химических преобразований в составе материала, заполняющего прототип. Проведенные эксперименты позволяют сделать вывод о перспективности дальнейшего технологического развития представленных подходов. Также не исключается возможность соединения двух рассмотренных способов в один для достижения оптимального конечного результата. Полученные данные могут способствовать расширению области использования стереолитографических установок – наиболее точных, распространенных и доступных машин на данный момент из широкого типа аддитивных аналогов.

Ключевые слова: аддитивные технологии, титановый порошок, 3D-модель, спекание

Благодарности: Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ «Курчатовский институт».

Для цитирования: Марков М.А., Чербыло С.А., Ипполитов Е.В., Камаев С.В., Новиков М.М., Внук В.В. Преобразование стереолитографических прототипов в металлические или керамические модели замещением полимера порошковым титаном. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2024;18(2):61–70.
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-2-61-70>

Transforming stereolithographic prototypes into metal or ceramic models by polymer substitution with titanium powder

M. A. Markov[✉], S. A. Cherebylo, E. V. Ippolitov, S. V. Kamaev,
M. M. Novikov, V. V. Vnuk

National Research Centre “Kurchatov Institute”
1 Kurchatov Sqr., Moscow 123182, Russia

✉ Lc250@mail.ru

Abstract. The presented paper experimentally demonstrates the potential expansion of stereolithographic prototype utilization. Two methods for manufacturing plastic prototypes are proposed, enabling the subsequent substitution of the polymer material with either metal or ceramics. The first method involves additional actions by the prototype designer during the modeling stage. The second method necessitates alterations in the technological processes of model preparation and prototype manufacturing using a stereolithography apparatus. Material substitution occurs in two stages. Initially, cavities in the prototype are filled with powder material or a mixture of powder and water. Although titanium powder was chosen as the test material, the proposed technology permits the utilization of a broad spectrum of powder materials, encompassing both metallic and ceramic options. The subsequent stage involves heat treatment, where the polymer is eliminated, and the metal powder is sintered while retaining the original shape and dimensions of the prototype. Heat treatment of the acquired prototypes was conducted in both argon and atmospheric air environments. The utilization of different gas media might induce chemical transformations in the material filling the prototype. The experiments lead to the conclusion that the proposed approaches show promise and merit further development. Additionally, we contemplate amalgamating the two methods in the future to attain an optimized final outcome. The data we have gathered could significantly contribute to broadening the scope of stereolithography applications, given that this technology presently represents one of the most precise, widespread, and accessible additive manufacturing methods.

Keywords: additive technologies, titanium powder, 3D part, sintering

Acknowledgements: The study was conducted within the framework of the state assignment NRC “Kurchatov Institute”.

For citation: Markov M.A., Cherebylo S.A., Ippolitov E.V., Kamaev S.V., Novikov M.M., Vnuk V.V. Transforming stereolithographic prototypes into metal or ceramic models by polymer substitution with titanium powder. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2024;18(2):61–70. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-2-61-70>

Введение

Аддитивное изготовление моделей из различных материалов в настоящий момент широко используется во многих областях человеческой деятельности. Список таких технологий и материалов достаточно широк и регулярно пополняется новыми позициями [1–8]. Лазерная стереолитография, работающая с фотоотверждаемыми полимерами, – это одна из самых распространенных аддитивных технологий с широким выбором материалов и большим диапазоном цен на установки – от дорогих промышленных до дешевых бытовых устройств. Такие установки сохраняют первенство по точности изготавливаемых объектов.

Полимерные прототипы в дальнейшем могут быть преобразованы в детали из керамики или металла. Для этого используются такие методы, например, как формовка или литье по выжигаемым моделям. Но это также подразумевает наличие специального оборудования и соответствующего персонала.

Аддитивное изготовление керамических моделей имеет несколько реализованных решений. Из них стоит выделить послойное спекание порошковой керамики, отверждение фотополимеризующейся композиции с керамическим наполнителем и локальную экструзию наполненного керамикой материала [2–6]. Стоит заметить, что все эти технологии предполагают и стадию высокотемпературной обработки для удаления полимерного связующего, глянцеования поверхности, спекания дополнительной пропитки, заполняющей поры, и т.д. Аддитивное изготовление металлических моделей в настоящее время реализовано в виде послойного спекания металлических порошков, послойного формирования модели полимеризацией наполненной композиции и локальной экструзии наполненного материала (с последующим спеканием) [4–12].

В настоящей работе рассматривается возможность расширить область применения аддитивных стереолитографических установок, работающих с фотополимерами, за счет новых возможностей преобразования прототипов в керамические или металлические детали.

Экспериментальная часть

Одним из вариантов решения задачи расширения области применения стереолитографических установок, по нашему мнению, было изготовление полимерных стереолитографических моделей со свободным объемом. Для таких моделей допускаются последующее холодное заполнение керамическим или металлическим порошком, а также стадия высокотемпературной обработки, чтобы удалить полимерную образующую модели (обжиг) и провести спекание металла или керамики (далее будет использован термин «спекание», не выделяя отдельно процесс выгорания полимера).

При спекании возможен синтез керамического соединения из вещества, которым предполагается заполнить тело модели [13; 14]. Стадия спекания по данной технологии аналогична методу с использованием наполненных смол.

Мы рассмотрели два простых способа получения моделей, пригодных для последующего заполнения другим материалом. Это изготовление тонкостенной обратной заполняемой модели – матрицы, и бесконтурной модели с высокой степенью свободного объема, равномерно распределенного по ее телу.

Получение обратной модели, или матрицы, проиллюстрировано на рис. 1. Под разработанную модель формируется матрица методом отступа от рабочей поверхности модели на заданную толщину, а также предусматривается отверстие для заполнения порошком и крышка, его закрывающая.

Этот вариант частично аналогичен спеканию в невыгораемой форме [15], но в нашем случае форма сгораемая, а ее сложность ограничивается только возможностями конструктора. В качестве альтернативы матричным моделям нами предложено использовать

оригинальные бесконтурные прототипы. Обычная стереолитографическая модель при изготовлении предполагает рисование контуров (внешних и внутренних) и штрихование пространства между ними. На горизонтальных внешних поверхностях выполняется более плотная наружная штриховка.

Бесконтурная технология подразумевает изготовление модели с некоторыми изменениями в традиционной стереолитографии, а именно:

- отмена контуров;
- отмена более плотной штриховки наружных поверхностей;
- использование на каждом слое штриховки только по одной из координат (X или Y), чередуя направление штриховки через слои;
- увеличение шага штриховки.

Прореженная штриховка выполняет роль внутренней каркасной структуры, заполненной исходной жидкой смолой в ходе изготовления. По завершении процесса жидкая смола вытекает из внутреннего пространства модели самостоятельно либо выдувается сжатым воздухом.

На рис. 2 представлены традиционный и опробованный нами бесконтурный способы стереолитографического изготовления модели цилиндра.

Полученная по такой технологии модель представляет собой открытую со всех сторон ячеистую полимерную конструкцию с равномерно распределенным внутри свободным объемом. Было экспериментально установлено, что при варьировании технологических параметров, таких как толщина слоя (h) и шаг штриховки (H_s), в диапазонах $h = 100 \div 200$ мкм и $H_s = 0,5 \div 0,9$ мм доля свободного объема в такой модели может колебаться от 30 до 80 %. Аналогичная внутренняя полая структура, заполняющая модель, может быть смоделирована конструктором или

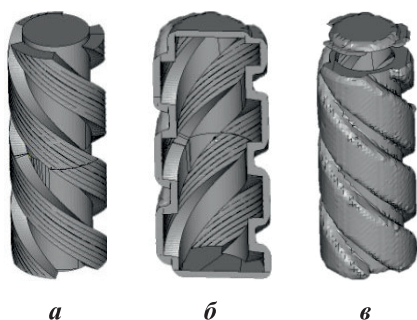


Рис. 1. Построение матрицы модели для заполнения ее порошком спекаемого материала
а – исходная модель, *б* – пустотелая матрица (в разрезе),
в – модель матрицы с отделенной крышкой

Fig. 1. Stages of part matrix construction for powder filling with sintered material

a – initial model, *b* – hollow matrix (sectional view),
c – model displaying the matrix with a separated closing lid

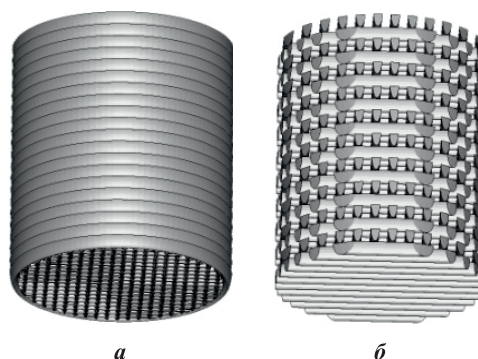


Рис. 2. Вид моделей, полученных по традиционной стереолитографической технологии (контур + штриховка X – Y) (*а*) и бесконтурно, с чередующейся через слой штриховкой X и Y (*б*)

Fig. 2. The models fabricated via conventional (contour + X – Y hatching) (*a*) contourless (alternating X and Y hatching layer by layer) (*b*) stereolithography techniques

дизайнером, но в таком случае сложность модели скажется на размерах файла, увеличивая его на несколько порядков. Такой размер модели может затруднить или даже сделать невозможной дальнейшую обработку программами, подготавливающими ее к выращиванию. Бесконтурные модели достигают того же эффекта простой корректировкой технологии выращивания детали.

Для проведения тестовых экспериментов по замещению материала прототипа был выбран порошок титана с размером частиц 15–45 мкм. Титан является одним из самых востребованных металлов и в технике, и в медицине. Кроме того, титан, как и ранее использованный нами кремний, может выступать как промежуточный материал, который при соответствующих условиях способен образовывать керамические соединения (нитрид, оксид и карбид) с широким спектром конструкционных свойств [17–19].

Заполнение матричных моделей проводилось сухим способом засыпкой через открытую грань с последующим приклеиванием закрывающей крышки с использованием исходной смолы и УФ-ламп.

Для заполнения бесконтурных моделей готовилась водная суспензия с титановым порошком. Заполнение свободного объема моделей проводилось в вакуумной камере МК-mini («МК-Technology», Германия). Экспериментально нами было установлено, что наилучшие результаты достигаются при объемной доле наполнителя в суспензии примерно $50 \pm 5 \%$.

После заполнения все образцы подвергались термической обработке. Спекание и матричных, и бесконтурных моделей проводилось в одинаковых условиях. Для этого использовалась печь СУОЛ-0.25.1/12-И1 (Россия). Температура спекания варьировалась от 900 до 1200 °С. Процесс проводился как при продувке газами (аргон, азот), так и при доступе атмосферного воздуха. Время спекания составляло не более 10 мин.

Экспериментальные результаты

На рис. 3 приведены фотографии тестовых бесконтурных моделей на различных стадиях технологического процесса.

Полученная в результате спекания модель хорошо сохранила начальную форму и габариты, имела цвет исходного Ti-порошка и обладала достаточными механической прочностью и электрической проводимостью. Используемая печь удобна для обеспечения продувки газами (в нашем случае – Ar и N₂) и не позволяет достигать температур выше 1200 °С. На поверхности моделей, полученных при Ar-продувке, присутствовало небольшое количество слабоспеченного порошка металла – рыхлый слой толщиной до 100 мкм. Спекание при меньших температурах (1000 и 1100 °С) также позволило получить целые детали, но с худшим качеством поверхности. Поскольку температура плавления титана составляет 1670 °С, то можно предположить, что повышение температуры процесса будет способствовать более высокому качеству конечной модели.

Как уже было отмечено, полученные образцы имели тот же цвет, что и исходный металлический порошок. В процессе спекания Ti-полимерной модели в аргонной среде титан может реагировать с полимером исходного прототипа. В этих условиях возможно образование стехиометрического карбида титана TiC, который, как и Ti, проводит электрический ток, и ряда нестехиометрических карбидов Ti_xC_y [19; 20]. Согласно литературным данным при высоких температурах титан активно вступает в реакцию с атмосферными газами – азотом и кислородом, образуя соответственно нитрид и оксид титана. Причем с кислородом могут взаимодействовать не только металлический титан, но и его соединения, такие как карбид и нитрид [18–22].

При проведении спекания бесконтурных моделей в атмосфере азота были получены образцы, также сохраняющие исходную форму и габариты



Рис. 3. Тестовые бесконтурные образцы

a – стереолитографическая бесконтурная модель; *б* – та же модель, заполненная титановодяной суспензией;
в – модель после 10 мин спекания при $t = 1200$ °С с продувкой аргоном

Fig. 3. Contourless samples

a – stereolithographic contourless model; *б* – the same model filled with titanium-water suspension;
в – the model after a 10 min sintering at 1200 °C under argon purging

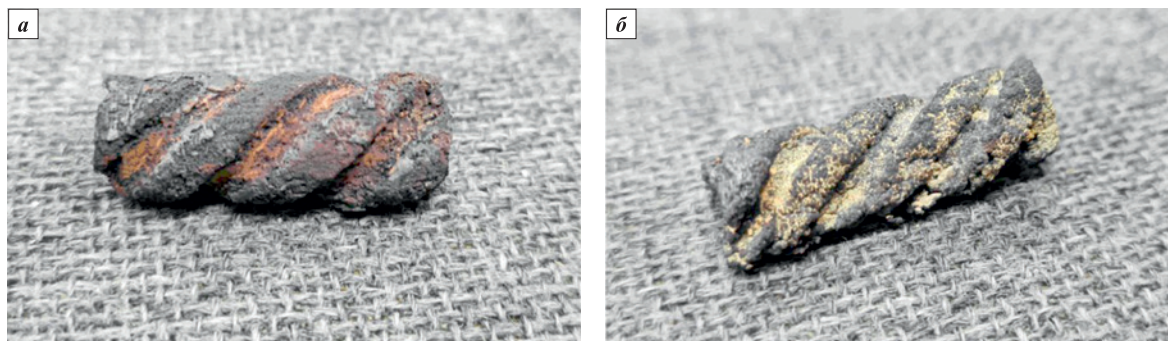


Рис. 4. Тестовые бесконтурные образцы после проведения спекания при $t = 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ с продувкой азотом (а) и в атмосферном воздухе (б)

Fig. 4. Counterless samples following heat treatment at $t = 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ under nitrogen purging (a) and in atmospheric air (b)

аналогично экспериментам в аргоновой среде. Они обладали электрической проводимостью, хотя для установления этого факта иногда приходилось зачищать поверхность образца. И нитрид, и карбид титана являются проводниками металлического типа (если речь идет о стехиометрических соединениях TiN или TiC), в то время как оксид TiO_2 – диэлектриком [23–25].

При проведении спекания в атмосфере азота образцы приобрели рыже-бурый цвет, характерный для нитрида титана TiN (рис. 4, а). Однако при прекращении азотной продувки до полного остывания образцов на их поверхности образовался слой белого или желтого цвета, что характерно для оксида титана TiO_2 . На рис. 4, б представлен образец, полученный при термообработке в атмосферном воздухе. Оба образца (рис. 4, а, б) имели несколько оплавленную поверхность, что особенно заметно при сравнении с образцом на рис. 3, в. Согласно справочным данным [26] энтальпия образования диоксида титана $\Delta H_f^{\circ} = -944 \div -938\text{ кДж/моль}$ (для разных модификаций), а нитрида $\Delta H_f^{\circ} = -323\text{ кДж/моль}$. Сама структура

образцов в процессе спекания после удаления полимера была пористой, с разветвленной поверхностью. За счет протекания химической реакции температура на их поверхности повышалась, что и приводило к появлению локальных зон плавления материала.

Спекание матричных моделей проводилось аналогично вышеописанной процедуре для бесконтурных прототипов. На рис. 5 представлены этапы подготовки образца и результат спекания с продувкой аргоном.

На поверхности спеченной модели, особенно на выступающих частях, сформировался слой вещества оранжевого цвета. Похожая картина наблюдалась и на бесконтурных моделях с азотной продувкой, но там это происходило в местах заглублений. Полученные таким образом модели, как видно из рис. 5, в, точнее передают форму исходной модели. Механически это также крепкие детали, и оранжевый слой с поверхности может быть удален обработкой абразивными материалами или инструментом. После такой обработки деталь приобретает серый цвет, схожий с цветом титанового порошка.

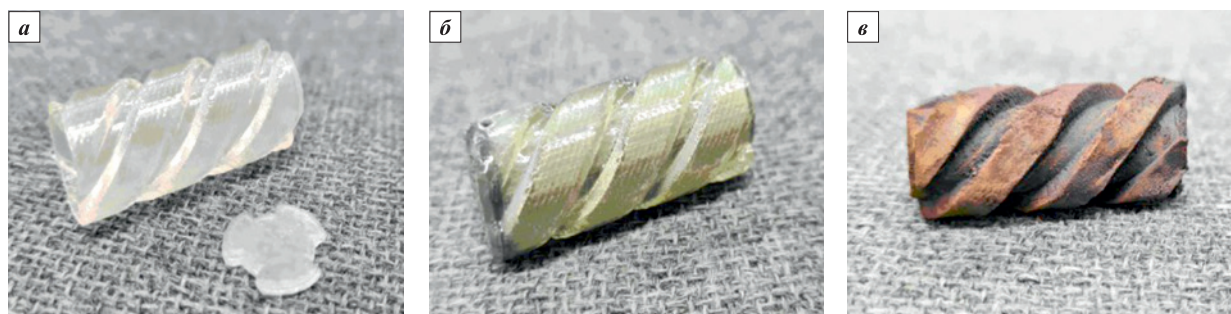


Рис. 5. Тестовые матричные объекты

а – стереолитографическая модель матрицы объекта с крышкой; б – заклеенная матрица, заполненная титановым порошком; в – образец после 10 мин спекания при $t = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ с продувкой аргоном

Fig. 5. Matrix samples

а – stereolithographic part depicting a component matrix with a lid; б – sealed matrix filled with titanium powder; в – the sample after a 10 min sintering at $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ under argon purging

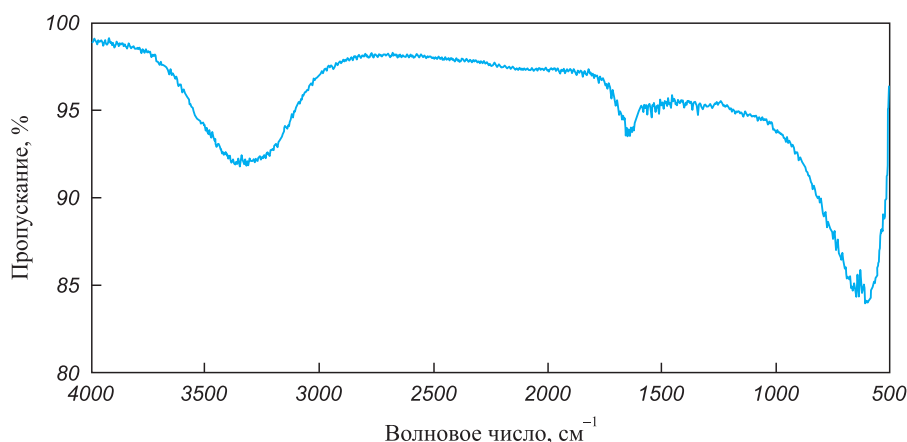


Рис. 6. FTIR спектр вещества с внешних выступающих частей поверхности матричного образца после 10 мин спекания при $t = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ с продувкой аргоном

Fig. 6. FTIR spectrum analysis of substance from outer protruding parts of sintered matrix sample following 10 min sintering at $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ under argon purging

Спектроскопическое исследование (ИК-Фурье, FTIR) слоя вещества, снятого с поверхности матричных моделей, показало (рис. 6), что ближе всего этот результат к спектру нестехиометрического карбида Ti_3C_2 . Линии, характерные для связей Ti–N, в полученном спектре отсутствуют [19; 27–34].

На рис. 7 и 8 представлены матричные образцы, полученные отжигом с продувкой азотом и на воздухе. В первом случае спеченные в атмосфере азота образцы имели более окисленную поверхность, чем при продувке воздухом. Подготовленные к спеканию матричные образцы были заполнены металлическим порошком достаточно плотно, как описано выше. От окружающей среды металл отделен самой матрицей, т.е. слоем отвержденного полимера. При нагреве в первую очередь начиналось горение, или термическое разложение этого полимера, а затем протекала реакция металла с продуктами такого разложения. Как было установлено ранее, в инертной аргоновой

среде это приводило к образованию на поверхности слоя из соединений титана с углеродом. Когда в ходе выгорания слой полимера истончался и оказывался проницаемым для атмосферного воздуха или других газов, процессы образования карбида и нитрида титана начинали конкурировать друг с другом [35; 36], и далее нитрид титана, реагируя с тяжелыми продуктами терморазложения полимера, содержащими достаточное количество кислорода, превращался в оксид. Окисление нитрида титана начинается при меньших температурах, чем карбида титана. Совокупность этих экзотермических реакций на поверхности образца приводила к дополнительному разогреву и оплавлению поверхности вне зависимости от температуры термообработки (см. рис. 7).

Образцы, отжигаемые в атмосферном воздухе (рис. 8), сильно отличались по внешнему виду от образцов с азотной продувкой. Для них также характерна зависимость от температуры отжига – чем она

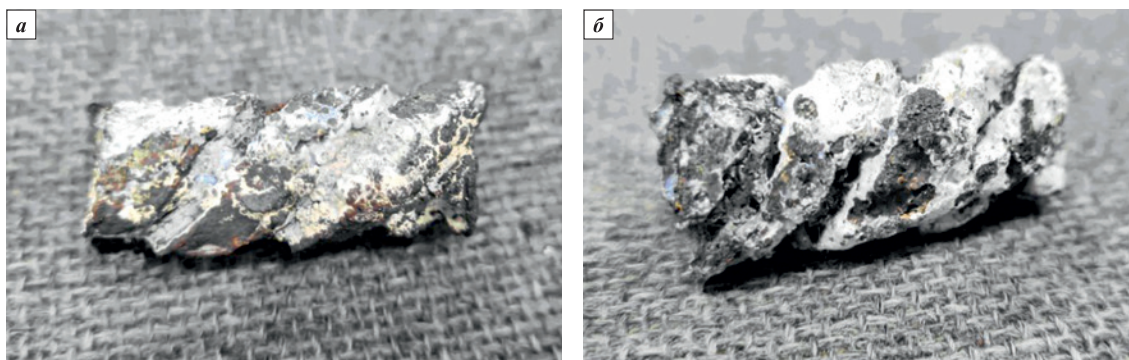


Рис. 7. Тестовые матричные образцы после спекания с продувкой азотом при $t = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ (а) и $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ (б)

Fig. 7. Matrix samples following sintering under nitrogen purging at $t = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ (a) and $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ (b)



Рис. 8. Тестовые матричные образцы после спекания на воздухе при $t = 900\text{ °C}$ (а), 1000 °C (б) и 1100 °C (в)

Fig. 8. Matrix samples following sintering in air at $t = 900\text{ °C}$ (a), 1000 °C (b) and 1100 °C (v)

ниже (в определенных пределах), тем лучше образец сохранял форму и тем чище была его поверхность. Также эти образцы, несмотря на присутствие атмосферного кислорода, характеризовались образованием незначительного количества оксида титана, и только при температуре выше 1100 °C .

Такое протекание процесса спекания, как мы полагаем, связано с тем, что при доступе атмосферного кислорода полимерная матрица не разлагалась, а сгорала, и основные продукты такого сгорания (H_2O и CO_2) не задерживались на поверхности отжигаемого образца. Более того, отток горячих газообразных продуктов горения из зоны реакции затруднял попадание туда азота и кислорода. Сгорание полимера также приводило к снижению количества карбида на поверхности титана. При температуре спекания 900 °C получались образцы с самой чистой (по сравнению с другими) поверхностью.

Обсуждение результатов

На рис. 9 представлены фотографии поперечных срезов образцов, спеченных с аргоновой продув-

кой. Бесконтурный образец по краям сохранил сетчатую структуру, обратную исходному прототипу, а в центре оказывалась область спеченного порошка, характеризующаяся несплошным точечным металлическим блеском. Матричный образец имел более темный наружный слой, но вся остальная его часть представляла собой блестящий металл.

Эти исследования доказывают возможность получения металлических 3D-моделей, имея в своем распоряжении стереолитографическую установку и не прибегая к литейным методам. Каждый из вариантов предлагаемой нами технологии имеет свои особенности, которые необходимо учесть на стадии разработки конечного технологического решения. Созданию рабочего технологического решения должна предшествовать стадия экспериментов с исследованием прочности получаемых моделей.

Моделям, изготовленным любым из рассмотренных способов, потребовалась постобработка с удалением наружного слоя материала, и это должно быть учтено на стадии компьютерного моделирования.

Нам представляется интересной идея объединения бесконтурной и матричной технологий в одну

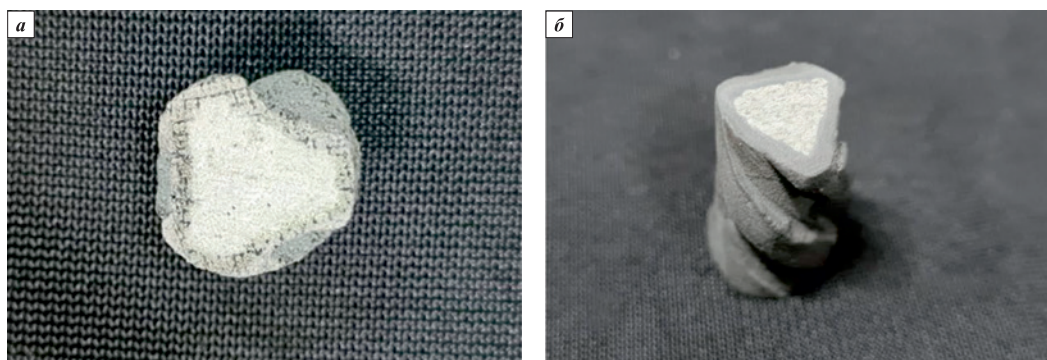


Рис. 9. Срезы образцов, спеченных при $t = 1000\text{ °C}$
а – бесконтурный образец; б – матричный образец

Fig. 9. Cross-sections of a sample sintered at $t = 1000\text{ °C}$
a – counterless sample; б – matrix sample

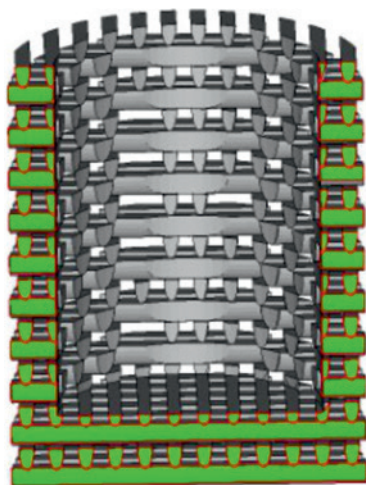


Рис. 10. Модель цилиндрической детали в разрезе, имеющая бесконтурную оболочку и внутреннюю полость для последующего заполнения металлическим порошком или суспензией

Fig. 10. Cross-section of a cylindrical sample model with contourless shell and internal cavity for metal powder or suspension filling

посредством создания бесконтурной матрицы (рис. 10). Стенку такой матрицы предполагается заполнять металловодной суспензией, а внутреннюю полость – либо сухим порошком, либо той же суспензией. Подобрав технологический режим спекания, при котором наружная пористая часть будет слабоспеченной и легко удалится, конечная модель будет представлять собой спеченный порошок без каналов от полимерных элементов, контакты которого при отжиге с внешней средой будут минимальны.

Заключение

Таким образом, проведенные нами эксперименты доказали реальную возможность преобразования стереолитографических прототипов в металлическую или металлокерамическую форму. На примере титана наглядно доказана возможность такого преобразования. Использование описанных прототипов расширяет область применения стереолитографических установок, делая их более универсальными. Предлагаемое решение не требует внесения каких-то изменений в фотополимер.

Аддитивные технологии, работающие с металлами или керамикой, как правило, предполагают использование значительно более дорогого оборудования, тогда как стереолитографические установки были и остаются одними из самых точных и доступных пользователям машин, работающих в аддитивной области.

Также стоит отметить, что предлагаемые методы позволяют получать модели с разной степенью пористости, что может быть важно не только в тех-

нических, но и в медицинских областях применения моделей.

Список литературы / References

1. Jacobs P.F. Introduction to rapid prototyping and manufacturing. rapid prototyping and manufacturing: Fundamentals of stereolithography. 1st ed. Dearborn, MI, USA: Society of Manufacturing Engineers, 1992. 434 p
2. Baumers M., Dickens P., Tuck C., Hague R. The cost of additive manufacturing: machine productivity, economies of scale and technology-push. *Technological Forecasting and Social Change*. 2016;102:193–201. <https://doi.org/10.1016/j.techfore.2015.02.015>
3. Bartolo P.J., Gaspar J. Metal filled resin for stereolithography metal part. *CIRP Annals-Manufacturing Technology*. 2008;57(1):235–238. <https://doi.org/10.1016/j.cirp.2008.03.124>
4. Colombo P., Mera G., Riedel R., Soraru G.D. Polymer-derived ceramics: 40 years of research and innovation in advanced ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*. 2010;93(7):1805–1837. <https://doi.org/10.1002/9783527631940.ch57>
5. Rice R.W. Ceramic fabrication technology. New York: CRC Press, 2003. 362 p.
6. Gonzalez-Gutierrez J., Cano S., Schuschnigg S., Kukla C., Sapkota J., Holzer C. Additive manufacturing of metallic and ceramic components by the material extrusion of highly-filled polymers: A review and future perspectives. *Materials*. 2018;11(5):840. <https://doi.org/10.3390/ma11050840>
7. Popovich A., Sufiarov V. Metal powder additive manufacturing. *New Trends in 3D Printing*. 2016;215–236. <https://doi.org/10.5772/63337>
8. DebRoy T., Wei H.L., Zuback J.S., Mukherjee T., Elmer J.W., Milewski J.O., Beese A.M., Wilson-Heid A., Zhang A.W. Additive manufacturing of metallic components – Process, structure and properties. *Progress in Material Science*. 2018;92:112–224. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.10.001>
9. Halloran J. W., Griffith M., Chu T-M. Stereolithography resin for rapid prototyping of ceramics and metals: Patent 6117612A (USA).1997.
10. Mireles J., Espalin D., Roberson D., Zinniel B., Medina F., Wicker Fused R. Fused deposition modeling of metals. In: *Proceedings of 23rd Annual International Solid Freeform Fabrication Symposium. An Additive Manufacturing Conference* (Austin Texas, 6–8 August 2012). 2012. P. 836–845.
11. Liu B., Wang Y., Lin Z., Zhang T. Creating metal parts by fused deposition modeling and sintering. *Materials Letters*. 2020;263:127252. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.127252>
12. Giberti H., Strano M., Annoni M. An innovative machine for fused deposition modeling of metals and advanced ceramics. In: *MATEC Web of Conferences (4th International Conference on Nano and Materials Science)*. 2016;43: 1–5. <https://doi.org/10.1051/mateconf/20164303003>
13. Внук В.В., Ипполитов Е.В., Камаев С.В., Марков М.А., Новиков М. М., Чербыло С. А. Исследование процес-

- са лазерной фотополимеризации композитных материалов на основе метакриловых олигомеров и порошка кремния. *Химическая физика*. 2020;39(9):88–93. <https://doi.org/10.31857/s0207401x20090137>
- Vnuk V.V., Ippolitov E.V., Kamaev S.V., Markov M.A., Novikov M.M., Cherebylo S.A. Investigation of the process of laser photopolymerization of composite materials based on methacrylic oligomers and silicon powder. *Khimicheskaya fizika*. 2020;39(9):88–93. (In Russ.). <https://doi.org/10.31857/s0207401x20090137>
14. Markov M., Vnuk V., Ippolitov E., Kamayev S., Cherebylo S. The prospects for transforming stereolithographic parts from polymer to ceramic by using powder silicium as photocurable resin filler. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2020;111:1863–1871. <https://doi.org/10.1007/s00170-020-06239-0>
 15. Кисеев В.М., Напоминающий А.С. Способ получения пористого титана: Патент RU2407817 (РФ). 2010.
 16. Евсеев А.В., Лазарянц В.Э., Марков М.А., Михлин В.С., Суровцев М.А., Ферштут Е.В. Жидкая фотополимеризующаяся композиция для лазерной стереолитографии: Патент 2395827 (РФ). 2008.
 17. Gotman I., Gutmans E.Y. Titanium nitride-based coatings on implantable medical devices. *Advanced Biomaterials and Devices in Medicine*. 2014;1:53–73.
 18. Shabalin I.L., Roach D.L. Oxidation of titanium carbide-graphite hetero-modulus ceramics with low carbon content: I. Phenomenological modeling of the ridge effect. *Journal of the European Ceramic Society*. 2008;28(16):3165–3176. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.04.035>
 19. Li Y., Zhou X., Wang J., Deng Q., Li M., Du S., Han Y-H., Lee J., Huang Q. Facile preparation of *in situ* coated $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ composites and their electromagnetic performance. *RSC Advances*. 2017;7(40):24698–24708. <https://doi.org/10.1039/C7RA03402D>
 20. Lee J.-Y., Jo W.-K. Control of methyl tertiary-butyl ether via carbon-doped photocatalysts under visible-light irradiation. *Environmental Engineering Research*. 2012;12(4):179–184. <https://doi.org/10.4491/eer.2012.17.4.179>
 21. Gray B.M., Hector A.L., Jura M., Owen J.R., Whittam J. Effect of oxidative surface treatments on charge storage at titanium nitride surface for super capacitor applications. *Journal of Materials Chemistry: A*. 2017;5(9):4550–4559. <https://doi.org/10.1039/C6TA08308K>
 22. Pambudi A.B., Kurniawati R., Iryani A., Hartanto D. Effect of calcination temperature in the synthesis of carbon doped TiO_2 without external carbon source. In: *The 3rd International Seminar on Chemistry: AIP Conference Proceedings, 2018* (Surabaya, Indonesia, 18–19 July 2018). P. 020074. <https://doi.org/10.1063/1.5082479>
 23. Ishkov A.V., Sagalakov A.M. Electric conductivity of composites containing nonstoichiometric titanium compounds. *Technical Physics Letters*. 2006;32(5):377–378. <https://doi.org/10.1134/S1063785006050038>
 24. Ghidui M., Lukatskaya M.R., Zhao M.-Q., Gogots Y.i., Barsoum M. Conductive two-dimensional titanium carbide “clay” with high volumetric capacitance. *Nature*. 2014;516(7529):78–81. <https://doi.org/10.1038/nature13970>
 25. Andrievskii R.A., Alekseev S.A., Dzodziev G.T., Dzenladze A.Z., Travushkin G.G., Turchin V.N., Chertovich A.F. Physicomechanical properties of titanium carbide with titanium nitride additions. *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 1980;19:612–615.
 26. Химическая энциклопедия. Т. 4. Москва: Большая российская энциклопедия, 1995. С. 1176–1178.
 27. Chen C., Liu F., Li S., Wang N., Popov A., Jiao M., Wei T., Li Q., Dunsch L., Yang S. Titanium/yttrium mixed metal nitride clusterfullerene $\text{TiY}_2\text{N}@\text{C}_{80}$: synthesis, isolation, and effect of the group-III metal. *Inorganic Chemistry*. 2012;51:3039–3045. <https://doi.org/10.1021/ic202354u>
 28. Wang X.B., Ding C.F., Wang L.S. Vibrational resolved photoelectron spectra of TiC_x^- ($x = 2-5$) clusters. *The Journal of Physical Chemistry: A*. 1997;101(42):7699–7701. <https://doi.org/10.1021/jp971838k>
 29. Snyder M.Q., McCool B.A., DiCarlo J., Tripp C.P., Desisto W. An infrared study of the surface chemistry of titanium nitride atomic layer deposition on silica from TiCl_4 and NH_3 . *Thin Solid Films*. 2006;514(1-2):97–102. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.03.013>
 30. Leon A., Reuquen P., Garin C., Segura R., Vargas P., Zapata P., Orihuela P. FTIR and Raman characterization of TiO_2 nanoparticles coated with polyethylene glycol as carrier for 2-methoxyestradiol. *Applied Sciences*. 2017;7(49):1–9. <https://doi.org/10.3390/app7010049>
 31. Foratirad H., Baharvandi H.R., Maragheh M.G. Chemorheological behavior of aqueous titanium carbide suspension and evaluation of the gelcasted green body properties. *Material Research*. 2017;20(1):175–182. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2016-0410>
 32. Schramke K., Qin Y., Held J.T., Mkhoyan K.A., Kortshagen U. Nonthermal plasma synthesis of titanium nitride nanocrystals with plasmon resonances at near-infrared wavelength relevant to photothermal therapy. *ACS Applied Nano Materials*. 2018;1:2869–2876. <https://doi.org/10.1021/acsanm.8b00505>
 33. Spectra base. URL: <https://spectrabase.com/spectrum/IKP1d7RLMfa> (accessed: 18.05.2023).
 34. Kaviyarasu K., Thema F.T., Manikandan E., Maaza M. TiO_2 doped graphene oxide (GO) wrinkle nanosheets by wet-chemical method. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*. 2016;7129:722.
 35. Jiao K., Zhang J., Liu Z., Kuang S., Liu Y., Liu F. Dissection investigation of Ti(C,N) behavior in blast furnace hearth during vanadium titanomagnetite smelting. *ISIJ International*. 2017;57(1):48–54. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2016-419>
 36. Wang B., Matsumaru K., Ishiyama H., Yang J., Ishizaki K., Matsushita J. Low temperature oxidation of titanium nitride under high pxygen pressure by O_2 -HIP. In: *Proc. International Conference on Hot Isostatic Pressing Kobe* (Japan, 12–14 April 2011). *Journal of Materials online*. <https://doi.org/10.2240/azojomo0308>

Сведения об авторах



Михаил Александрович Марков – науч. сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»

ORCID: 0000-0003-1054-2615

E-mail: Lc250@mail.ru

Светлана Александровна Чербыло – науч. сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»

ORCID: 0000-0003-0502-9681

E-mail: Svetlana.cherebylo@rambler.ru

Евгений Викторович Ипполитов – науч. сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»

ORCID: 0000-0002-0622-6727

E-mail: ippevg@yandex.ru

Сергей Валентинович Камаев – науч. сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»

ORCID: 0000-0001-7423-1264

E-mail: ksv6@rambler.ru

Михаил Михайлович Новиков – ст. науч. сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»

ORCID: 0000-0003-0626-793X

E-mail: novikov@rambler.ru

Вячеслав Владимирович Внук – мл. науч. сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»

ORCID: 0000-0003-2536-6626

E-mail: ren651@mail.ru

Information about the Authors

Mikhail A. Markov – Researcher, National Research Centre “Kurchatov Institute”

ORCID: 0000-0003-1054-2615

E-mail: Lc250@mail.ru

Svetlana A. Cherebylo – Researcher, National Research Centre “Kurchatov Institute”

ORCID: 0000-0003-0502-9681

E-mail: Svetlana.cherebylo@rambler.ru

Evgeniy V. Ippolitov – Researcher, National Research Centre “Kurchatov Institute”

ORCID: 0000-0002-0622-6727

E-mail: ippevg@yandex.ru

Sergey V. Kamaev – Researcher, National Research Centre “Kurchatov Institute”

ORCID: 0000-0001-7423-1264

E-mail: ksv6@rambler.ru

Mikhail M. Novikov – Senior Researcher, National Research Centre “Kurchatov Institute”

ORCID: 0000-0003-0626-793X

E-mail: novikov@rambler.ru

Vyacheslav V. Vnuk – Junior Researcher, National Research Centre “Kurchatov Institute”

ORCID: 0000-0003-2536-6626

E-mail: ren651@mail.ru

Вклад авторов



М. А. Марков – разработка компьютерных моделей, участие в проведении экспериментов, обсуждении результатов и написании статьи.

С. А. Чербыло – проведение экспериментов (стереолитографическая часть), участие в написании статьи.

Е. В. Ипполитов – проведение экспериментов (подготовка моделей и термическая стадия), участие в обсуждении результатов.

С. В. Камаев – участие в обсуждении результатов, написании статьи.

М. М. Новиков – проведение экспериментов (заполнение моделей порошковым наполнителем), участие в обсуждении результатов.

В. В. Внук – проведение экспериментов (термическая стадия, спектроскопия).

Contribution of the Authors

M. A. Markov – contributed to computer model development, participated in conducting experiments, discussions of results, and paper writing.

S. A. Cherebylo – conducted experiments related to the stereolithographic component, contributed to paper writing.

E. V. Ippolitov – conducted experiments involving model preparation and the heat treatment stage, participated in result discussions.

S. V. Kamaev – contributed to result discussions and paper writing.

M. M. Novikov – conducted experiments related to filling models with powder filler, participated in result discussions.

V. V. Vnuk – conducted experiments related to the heat treatment stage and spectroscopy.

Статья поступила 06.12.2022 г.
Доработана 19.07.2023 г.
Принята к публикации 21.07.2023 г.

Received 06.12.2022
Revised 19.07.2023
Accepted 21.07.2023