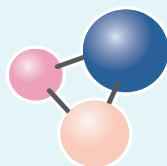


ISSN 1997-308X
eISSN 2412-8767

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ



ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ
И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ

POWDER METALLURGY
AND FUNCTIONAL COATINGS

2024

Том 18 № 6
Vol. No.

powder.misis.ru

ISSN 1997-308X
eISSN 2412-8767

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ

Научно-технический журнал

Основан в 2007 г.

Выходит 6 раз в год

2024

Том 18 № 6
Vol. 18 No. 6

POWDER METALLURGY AND FUNCTIONAL COATINGS

Scientific and Technical Journal

Founded in 2007

Six issues per year

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ

ISSN 1997-308X
eISSN 2412-8767



Учредитель:

ФГАОУ ВО Национальный исследовательский
технологический университет «МИСИС»
Адрес: 119049, Москва, Ленинский пр-т, 4, стр. 1
<https://www.misis.ru>

Главный редактор

Евгений Александрович Левашов

д.т.н., академик РАН, профессор, НИТУ МИСИС, г. Москва

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
ОСНОВАН В 2007 Г.
ВЫХОДИТ 6 РАЗ В ГОД

<http://powder.misis.ru>

Журнал включен в Перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ
для публикации результатов диссертаций на соискание ученых степеней.

Журнал включен в базы данных: Scopus, Russian Science Citation Index (RSCI), Ulrich's Periodicals Directory, РИНЦ, БД/РЖ ВИНТИ.

Редакционная коллегия

М. И. Алымов – д.т.н., чл.-корр. РАН, проф., ИСМАН, г. Черноголовка
А. П. Амосов – д.ф.-м.н., проф., СамГТУ, г. Самара
Г. А. Баглюк – д.т.н., акад. НАНУ, проф., ИПМ НАН Украины, г. Киев
И. В. Блинков – д.т.н., проф., НИТУ МИСИС, г. Москва
П. А. Витязь – д.т.н., акад. НАНБ, проф., НАН Беларуси, г. Минск
В. Ю. Дорофеев – д.т.н., проф., ЮРГПУ (НПИ), г. Новочеркасск
А. А. Зайцев – к.т.н., доц., НИТУ МИСИС, г. Москва
А. Ф. Ильющенко – д.т.н., акад. НАН Беларуси, проф.,
ГНПО ПМ НАН Беларуси, г. Минск
Д. Ю. Ковалев – д.ф.-м.н., ИСМАН, г. Черноголовка
Ю. Р. Колобов – д.ф.-м.н., проф., ФИЦ ПХФ и МХ РАН, г. Черноголовка
В. С. Комлев – д.т.н., чл.-корр. РАН, проф., ИМЕТ РАН, г. Москва
Ю. М. Королев – д.т.н., проф., НТА «Порошковая металлургия»,
г. Москва
В. П. Кузнецов – д.т.н., проф., УрФУ, г. Екатеринбург
С. В. Кузьмин – д.т.н., чл.-корр. РАН, проф., ВолгГТУ, г. Волгоград
Ю. В. Левинский – д.т.н., проф., ИСМАН, г. Черноголовка
А. Е. Лигачев – д.ф.-м.н., проф., ИОФ РАН, г. Москва
А. А. Лозован – д.т.н., проф., МАИ (НИУ), г. Москва
В. Ю. Лопатин – к.т.н., доц., НИТУ МИСИС, г. Москва
В. И. Лысак – д.т.н., акад. РАН, проф., ВолгГТУ, г. Волгоград
А. В. Макаров – д.т.н., чл.-корр. РАН, ИФМ УрО РАН, УрФУ,
г. Екатеринбург
С. А. Оглезнева – д.т.н., проф., ПНИПУ, г. Пермь
И. Б. Пантелеев – д.т.н., проф., СПбГТИ (ТУ), г. Санкт-Петербург
М. И. Петрижик – д.т.н., проф., НИТУ МИСИС, г. Москва
Ю. С. Погужев – к.т.н., доц., НИТУ МИСИС, г. Москва
В. В. Поляков – д.ф.-м.н., проф., АлтГУ, г. Барнаул
А. А. Попович – д.т.н., чл.-корр. РАН, проф., СПбГПУ,
г. Санкт-Петербург

С. Е. Порозова – д.т.н., проф., ПНИПУ, г. Пермь
А. А. Ремпель – д.ф.-м.н., акад. РАН, проф., ИМЕТ УрО РАН,
г. Екатеринбург
А. Н. Тимофеев – д.т.н., АО «Композит», г. Королев
М. В. Чукин – д.т.н., проф., МГТУ, г. Магнитогорск
С. Д. Шляпин – д.т.н., проф., МАИ (НИУ), г. Москва
Д. В. Штанский – д.ф.-м.н., проф., НИТУ МИСИС, г. Москва
H. Danning – Dr. Sci., Prof., Vienna University of Technology,
Vienna, Austria
B. Derin – Dr. Sci. (Phil.), Assoc. Prof., Istanbul Technical University,
Maslak, Istanbul, Turkey
Yu. Estrin – Dr. Sci. (Nat.), Prof., Monash University, Clayton, Australia
I. Konyashin – Dr. Sci. (Econ.), Prof., Element Six GmbH, Burghaun,
Germany
S. A. Kulinich – PhD (Chem.), Associate Prof., Tokai University, Hiratsuka,
Kanagawa, Japan
L. L. Mishnaevsky – Dr. Habil. (Eng.), Technical University of Denmark,
Roskilde, Denmark
A. S. Mukasyan – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., University of Notre Dame,
Notre Dame, USA
R. Orrù – Dr. Sci. (Eng.), Prof., University of Cagliari, Cagliari, Italy
F. Peizhong – Dr. Sci., Prof., China University of Mining and Technology,
Xuzhou, P.R. China
C. Pengwan – Dr. Sci., Prof., Beijing Institute of Technology,
Beijing, P.R. China
F. Rustichelli – Dr. Sci. (Phys.), Prof., University of Marches, Ancona, Italy
Zheng YongTing – Dr. Sci., Prof., Harbin Institute of Technology, Harbin,
P.R. China
F. Zhengyi – Dr. Sci., Prof., Wuhan University of Technology, Wuhan,
P.R. China

Редакция журнала

Адрес: 119049, Москва,
Ленинский пр-т, 4, стр. 1. НИТУ МИСИС

Тел.: +7 (495) 638-45-35. Эл. почта: izv.vuz@misis.ru

Свидетельство о регистрации № ФС77-27955 от 12.04.2007 г.
Перерегистрация 25.09.2020 г. ПИ № ФС77-79230



© НИТУ МИСИС, Москва, 2024



Статьи доступны под лицензией Creative Commons
Attribution Non-Commercial No Derivatives

Ведущий редактор: О.В. Соснина
Выпускающий редактор: А.А. Кудинова
Дизайн и верстка: В.В. Расенец

Подписано в печать 21.12.2024. Формат 60×90 1/8
Бум. офсетная № 1. Печать цифровая. Усл. печ. л. 11,0
Заказ 21241. Цена свободная
Отпечатано в типографии Издательского Дома МИСИС
119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4, стр. 1
Тел./факс: +7 (499) 236-76-17

POWDER METALLURGY AND FUNCTIONAL COATINGS

SCIENTIFIC AND TECHNICAL JOURNAL
FOUNDED IN 2007
SIX ISSUES PER YEAR

<http://powder.misis.ru>

ISSN 1997-308X
eISSN 2412-8767



Founder: National University of Science
and Technology "MISIS"

Address: 1 Bld, 4 Leninskiy Pros., Moscow 119049, Russian Federation

<http://www.misis.ru>

Editor-in-Chief

Evgeny A. Levashov

Prof., Dr. Sci. (Eng.), Acad. of the RANS, NUST MISIS, Moscow, Russian Federation

Journal is included into the List of peer-reviewed scientific publications recommended by the Highest Attestation Commission
of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation for publishing the results of doctoral and candidate dissertations.
Abstracting/Indexing: Scopus, Russian Science Citation Index (RSCI), Ulrich's Periodicals Directory, VINITI Database (Abstract Journal).

Editorial Board

M. I. Alymov – Dr. Sci. (Eng.), Corresponding Member of the RAS, Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Sciences of the RAS, Chernogolovka, Russia
A. P. Amosov – Prof., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Samara State Technical University, Samara, Russia
G. A. Bagliuk – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Acad. of the NASU, IPMS NASU, Kiev, Ukraine
I. V. Blinkov – Prof., Dr. Sci. (Eng.), NUST MISIS, Moscow, Russia
M. V. Chukin – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, Russia
H. Danning – Prof., Dr. Sci., Vienna University of Technology, Vienna, Austria
B. Derin – Assoc. Prof., Dr. Sci. (Phil.), Istanbul Technical University, Maslak, Istanbul, Turkey
V. Yu. Dorofeyev – Prof., Dr. Sci. (Eng.), South-Russian State Polytechnical University (NPI), Novocherkassk, Russia
Yu. Estrin – Prof., Dr. Sci. (Nat.), Monash University, Clayton, Australia
A. Ph. Ilyushchanka – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Acad. of the NAS of Belarus, State Research and Production Powder Metallurgy Association, Minsk, Belarus
Yu. R. Kolobov – Prof., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry of the RAS, Chernogolovka, Russia
V. S. Komlev – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Corresponding Member of the RAS, Institute of Metallurgy of the RAS, Moscow, Russia
I. Konyashin – Prof., Dr. Sci. (Econ.), Element Six GmbH, Burghaun, Germany
Yu. M. Korolyov – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Scientific and Technical Association "Powder Metallurgy", Moscow, Russia
D. Yu. Kovalev – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Sciences of the RAS, Chernogolovka, Russia
S. A. Kulinich – Assoc. Prof., PhD (Chem.), Tokai University, Hiratsuka, Kanagawa, Japan
S. V. Kuzmin – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Corresponding Member of the RAS, Volgograd State Technical University, Volgograd, Russia
V. P. Kuznetsov – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia
Yu. V. Levinsky – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Sciences of the RAS, Chernogolovka, Russia
A. E. Ligachyov – Prof., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prokhorov General Physics Institute of the RAS, Moscow, Russia
V. Yu. Lopatin – Cand. Sci., NUST MISIS, Moscow, Russia
A. A. Lozovan – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Moscow Aviation Institute (NRU), Moscow, Russia

V. I. Lysak – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Acad. of the RAS, Volgograd State Technical University, Volgograd, Russia
A. V. Makarov – Dr. Sci. (Eng.), Corresponding Member of the RAS, M.N. Mikheev Institute of Metal Physics of the Ural Branch of the RAS, Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia
L. L. Mishnaevsky – Dr. Habil. (Eng.), Technical University of Denmark, Roskilde, Denmark
A. S. Mukasyan – Prof., Dr. Sci. (Phys.-Math.), University of Notre Dame, Notre Dame, USA
S. A. Ogлезneva – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Perm National Research Polytechnical University, Perm, Russia
R. Orrù – Prof., Dr. Sci. (Eng.), University of Cagliari, Cagliari, Italy
I. B. Panteleev – Prof., Dr. Sci. (Eng.), St. Petersburg State Technological Institute (Technical University), St. Petersburg, Russia
F. Peizhong – Prof., Dr. Sci., China University of Mining and Technology, Xuzhou, P.R. China
C. Pengwan – Prof., Dr. Sci., Beijing Institute of Technology, Beijing, P.R. China
M. I. Petrzhik – Dr. Sci. (Eng.), NUST MISIS, Moscow, Russia
Yu. S. Pogozhev – Assoc. Prof., Cand. Sci. (Eng.), NUST MISIS, Moscow, Russia
V. V. Polyakov – Prof., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Altai State University, Barnaul, Russia
A. A. Popovich – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Corresp. Member of the RANS, St. Petersburg State Polytechnical University (National Research University), St. Petersburg, Russia
S. E. Porozova – Dr. Sci. (Eng.), Perm National Research Polytechnical University, Perm, Russia
A. A. Rempel – Prof., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Acad. of the RAS, Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the RAS, Ekaterinburg, Russia
F. Rustichelli – Prof., Dr. Sci. (Phys.), University of Marches, Ancona, Italy
S. D. Shlyapin – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Moscow Aviation Institute (NRU), Moscow, Russia
D. V. Shtansky – Prof., Dr. Sci. (Phys.-Math.), NUST MISIS, Moscow, Russia
A. N. Timofeev – Dr. Sci. (Eng.), JSC "Komposite", Korolev, Russia
P. A. Vityaz' – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Acad. of the NAS of Belarus, Minsk, Belarus
A. A. Zaitsev – Assoc. Prof., Cand. Sci. (Eng.), NUST MISIS, Moscow, Russia
Zheng YongTing – Prof., Dr. Sci., Harbin Institute of Technology, Harbin, P.R. China
F. Zhengyi – Prof., Dr. Sci., Wuhan University of Technology, Wuhan, P.R. China

Editorial Staff

Address: NUST MISIS,
1 Bld, 4 Leninskiy Pros., Moscow 119049, Russian Federation

Phone: +7 (495) 638-45-35. E-mail: izv.vuz@misis.ru

Certificate of registration No. FS77-27955 (12.04.2007)

Re-registration PI No. FS77-79230 (25.09.2020)



PM & FC © NUST MISIS, Moscow, 2024



Articles are available under Creative Commons
Attribution Non-Commercial No Derivatives

Leading Editor: O.V. Sosnina
Executive Editor: A.A. Kudinova
Layout Designer: V.V. Rasenets

Signed print 21.12.2024. Format 60×90 1/8
Offset paper No. 1. Digital printing. Quires 11.0

Order 21241. Free price

Printed in the printing house of the MISIS Publish House
1 Bld, 4 Leninskiy Pros., Moscow 119049, Russian Federation
Phone/fax: +7 (499) 236-76-17

Содержание



Contents

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез

- Бобожанов А.Р., Рогачев А.С.**
Самораспространяющийся высокотемпературный синтез высокоэнтропийных материалов: Обзор 5
- Джусупкалиева Р.И., Быстрова И.М., Помогайло С.И., Борщ В.Н.**
Синтез в процессе низкотемпературного горения на основе природной опоки Co–Mn-катализаторов глубокого окисления CO и пропана 17
- Амосов А.П., Титова Ю.В., Уварова И.А., Белова Г.С.**
Азидный самораспространяющийся высокотемпературный синтез высокодисперсной порошковой композиции AlN–SiC с применением политетрафторэтилена 28
- Титова Ю.В., Якубова А.Ф., Белова Г.С.**
Самораспространяющийся высокотемпературный синтез высокодисперсной композиции Si₃N₄–TiC с использованием азиды натрия и различных источников углерода 44

Пористые материалы и биоматериалы

- Шустов В.С., Зеленский В.А., Алымов М.И., Анкудинов А.Б., Устюхин А.С.**
Влияние дисперсности порообразователя на структуру и проницаемость высокопористого материала из нанопорошка никеля 56
- Сударчикова М.А., Насакина Е.О., Давыдова Г.А., Валиуллин Л.Р., Морозова Я.А., Котцов С.Ю., Прокофьев П.А., Конушкин С.В., Сергиенко К.В., Севостьянов М.А., Колмаков А.Г.**
Влияние состава и шероховатости поверхности титановых сплавов на жизнедеятельность мезенхимальных стволовых клеток 65

Материалы и покрытия, получаемые методами аддитивных технологий

- Зайцев А.И., Сотов А.В., Абдрахманова А.Э., Попович А.А.**
Аддитивное производство полимер-керамических материалов методом послойного наплавления материала (FDM-технология): Обзор 77

Self-Propagating High-Temperature Synthesis

- Bobozhanov A.R., Rogachev A.S.**
Self-propagating high-temperature synthesis of high-entropy materials: A review 5
- Jussupkaliyeva R.I., Bystrova I.M., Pomogailo S.I., Borshch V.N.**
Synthesis of Co–Mn catalysts for deep oxidation of CO and propane based on natural opoka by low-temperature combustion 17
- Amosov A.P., Titova Yu.V., Uvarova I.A., Belova G.S.**
Azide self-propagating high-temperature synthesis of a highly dispersed AlN–SiC powder composition using polytetrafluoroethylene 28
- Titova Yu.V., Yakubova A.F., Belova G.S.**
Self-propagating high-temperature synthesis of highly dispersed Si₃N₄–TiC composition using sodium azide and various carbon sources 44

Porous Materials and Biomaterials

- Shustov V.S., Zelensky V.A., Alymov M.I., Ankudinov A.B., Ustyukhin A.S.**
The influence of porogen dispersion on the structure and permeability of highly porous material from nickel nanopowder 56
- Sudarchikova M.A., Nasakina E.O., Davydova G.A., Valiullin L.R., Morozova Ya.A., Kottsov S.Yu., Prokofiev P.A., Konushkin S.V., Sergienko K.V., Sevostyanov M.A., Kolmakov A.G.**
Influence of composition and surface roughness of titanium alloys on vital activity of mesenchymal stem cells 65

Materials and Coatings Fabricated Using the Additive Manufacturing Technologies

- Zaytsev A.I., Sotov A.V., Abdrahmanova A.E., Popovich A.A.**
Additive manufacturing of polymer-ceramic materials using fused deposition modeling (FDM) technology: A review 77

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез
Self-Propagating High-Temperature Synthesis

УДК 621.762

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-6-5-16>

Обзорная статья

Review article

Самораспространяющийся
высокотемпературный синтез
высокоэнтропийных материалов: ОбзорА. Р. Бобожанов[✉], А. С. РогачевИнститут структурной макрокинетики и проблем материаловедения
им. А.Г. Мержанова Российской академии наук
Россия, 142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Акад. Осипьяна, 8[✉ bobozhanov.anis@mail.ru](mailto:bobozhanov.anis@mail.ru)

Аннотация. Высокоэнтропийные сплавы и соединения, первые исследования которых были опубликованы в 2004 г., представляют новый класс материалов, перспективных для использования во многих технологиях и производствах. В настоящее время они включают в себя металлические сплавы на основе разупорядоченных твердых растворов, керамические материалы на основе многокомпонентных оксидов, боридов, карбидов, силицидов, нитридов и их комбинаций, а также керамико-металлические композиты. Среди методов получения высокоэнтропийных материалов, таких как кристаллизация многокомпонентных расплавов, механическое сплавление в шаровых мельницах и др., особое место занимает самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС). В обзоре представлено современное состояние исследований и разработок высокотемпературных материалов, получаемых с использованием метода СВС. Показано, что синтез металлических высокоэнтропийных сплавов методом СВС возможен только при использовании термически сопряженных реакций. Это реализуется в процессах металлотермического типа, а также в синтезе керамико-металлических композитов из элементов. Осуществление СВС тугоплавких высокоэнтропийных карбидов, нитридов, боридов и других соединений возможно и по классической схеме синтеза из элементов. При этом эффективным оказывается сочетание СВС с предварительным механическим сплавлением металлических компонентов. Для консолидации порошковых продуктов СВС чаще всего используется электронное плазменное спекание. Рассмотрен также метод синтеза горением растворов для получения высокоэнтропийной керамики на основе оксидов. Показано, что технология СВС в сочетании с механическим активированием, механосплавлением, электронным плазменным спеканием и горячим прессованием позволяет решать многие практические задачи получения разнообразных керамических, керамико-металлических и металлических материалов на основе высокоэнтропийных фаз.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), высокоэнтропийные сплавы (ВЭС), высокоэнтропийные соединения, порошковая металлургия, карбиды, нитриды, оксиды, бориды

Благодарности: Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект № 20-13-00277П.

Для цитирования: Бобожанов А.Р., Рогачев А.С. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез высокоэнтропийных материалов: Обзор. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2024;18(6):5–16.
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-6-5-16>

Self-propagating high-temperature synthesis
of high-entropy materials: A reviewA. R. Bobozhanov[✉], A. S. RogachevMerzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science of the Russian Academy of Sciences
8 Academician Osip'yan Str., Chernogolovka, Moscow Region 142432, Russia[✉ bobozhanov.anis@mail.ru](mailto:bobozhanov.anis@mail.ru)

Abstract. High-entropy alloys (HEAs) and compounds, first studied in 2004, represent a new class of materials with promising applications across various technologies and industries. Currently, they include metallic alloys based on disordered solid solutions, ceramic materials

based on multicomponent oxides, borides, carbides, silicides, nitrides, and their combinations, as well as ceramic-metal composites. Among the methods for producing high-entropy materials, such as the crystallization of multicomponent melts, mechanical alloying in ball mills, and others, self-propagating high-temperature synthesis (SHS) holds a special place. This review presents the current state of research and development on high-temperature materials produced using the SHS method. It has been shown that the synthesis of metallic high-entropy alloys via SHS is only possible when thermally coupled reactions are employed. This is realized in metal-thermic processes and in the synthesis of ceramic-metal composites from elements. The SHS of refractory high-entropy carbides, nitrides, borides, and other compounds can also be performed following the classical element-based synthesis approach. At the same time, the combination of SHS with pre-mechanical alloying of metallic components proves to be effective. For the consolidation of SHS-produced powder products, spark plasma sintering is most commonly used. Additionally, the method of solution combustion synthesis for producing high-entropy ceramics based on oxides is discussed. It has been demonstrated that SHS technology, combined with mechanical activation, mechanical alloying, electric spark plasma sintering, and hot pressing, allows for solving many practical problems in the production of a variety of ceramic, ceramic-metal, and metallic materials based on high-entropy phases.

Keywords: self-propagating high-temperature synthesis (SHS), high-entropy alloys (HEAs), high-entropy compounds, powder metallurgy, carbides, nitrides, oxides, borides

Acknowledgements: This work was carried out with the support of the Russian Science Foundation, Project № 20-13-00277П.

For citation: Bobozhanov A.R., Rogachev A.S. Self-propagating high-temperature synthesis of high-entropy materials: A review. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2024;18(6):5–16. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-6-5-16>

Введение

Новый класс материалов, известных под названием «высокоэнтропийных», включает в себя металлические сплавы на основе разупорядоченных твердых растворов, керамические материалы на основе многокомпонентных оксидов, боридов, карбидов, силицидов, нитридов и их комбинаций, а также керамико-металлические композиты. История их создания насчитывает 2 десятилетия – срок, очень маленький для металлургии. Первые публикации по высокоэнтропийным сплавам (ВЭС) появились в 2004 г. [1; 2]. Эти сплавы представляли собой однофазные твердые растворы 5 и более металлов, взятых в одинаковых или сопоставимых концентрациях. Это отличает ВЭС от традиционных сплавов, в которых основой служит 1 металл (максимум 2), а остальные компоненты вводятся в сплав в небольших концентрациях. Смешение 5 и более различных типов атомов в кристаллической структуре разупорядоченных твердых растворов приводит к тому, что конфигурационная энтропия смешения оказывается достаточно высокой, чтобы стабилизировать твердый раствор.

Как известно из термодинамики, стабильное состояние системы соответствует минимальному значению свободной энергии Гиббса:

$$G = H - TS, \quad (1)$$

где H – энтальпия, S – энтропия (будем учитывать только энтропию смешения), T – абсолютная температура, К. Таким образом, стабильность фазы при температуре T обеспечивается при условии, что любое изменение структуры данной фазы приводит к возрастанию свободной энергии Гиббса:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S > 0. \quad (2)$$

Например, распад разупорядоченного твердого раствора с образованием упорядоченных интерметаллических фаз (соединений) может быть термодинамически выгоден благодаря уменьшению энтальпии ($\Delta H < 0$), но при этом снизится и энтропия смешения вследствие образования более упорядоченных фаз ($\Delta S < 0$), поэтому второй член в формуле (2) будет положительным ($-T\Delta S > 0$). Фаза будет стабильной только в том случае, если увеличение свободной энергии вследствие образования упорядоченных фаз будет больше, чем ее снижение вследствие уменьшения энтальпии. Условие стабильности фазы из (2) может быть записано как

$$|\Delta S| > \left| \frac{\Delta H}{T} \right|. \quad (3)$$

Здесь сравниваются модули ΔS и ΔH , так как в нашем примере обе эти величины имеют отрицательные значения. Таким образом, для стабилизации фазы требуется достаточно большое значение энтропии смешения. В соответствии с формулой Больцмана энтропию смешения N типов атомов (компонентов сплава) в равных пропорциях можно приближенно представить как

$$\Delta S = R \ln N, \quad (4)$$

где R – универсальная газовая постоянная. Чем больше компонентов в эквимолярном сплаве, тем выше энтропия смешения.

Так, для 5 и более компонентов

$$\Delta S \geq 1,61R = 13,4 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}. \quad (5)$$

Это и есть условие высокой энтропии, давшее название новым сплавам [2; 3]. Следует отметить,

что стабилизирующая роль энтропии в образовании многокомпонентных твердых растворов еще не совсем ясна, поэтому наряду с наиболее распространенным названием «высокоэнтропийные сплавы» для данного класса материалов в научной литературе используются и другие, например: сложные концентрированные сплавы (*complex concentrated alloys*), сплавы многих основных компонентов (*multi-principal element alloys – MPEAs*) и пр. Стремительное развитие ВЭС нашло отражение в тысячах публикаций, результаты которых анализируются в ряде обзоров [4–11] и монографий [12–14].

Через 10–15 лет после первых публикаций по ВЭС начали появляться работы по высокоэнтропийной керамике (ВЭК). Вначале это были многокомпонентные оксиды [15], затем карбиды и нитриды [16–18], бориды [19; 20] и другие соединения. Общим признаком этих материалов является присутствие 5 и более видов атомов в узлах кристаллической структуры, при этом более мелкие атомы неметаллов располагаются в пространстве между металлическими атомами (в междоузлиях). Таким образом, ВЭК можно рассматривать как твердый раствор нескольких бинарных соединений. Например, карбиды TiC, ZrC, HfC, NbC и TaC могут растворяться друг в друге с образованием высокоэнтропийного карбида TaNbHfTiZrC₅.

Высокая интенсивность исследований и разработок в области ВЭС и ВЭК объясняется тем, что эти материалы обладают выдающимися свойствами, включая высокие механическую прочность и ударную вязкость как при низких (вплоть до криогенных), так и при высоких температурах, износостойкость, жаростойкость и коррозионную стойкость, а также необычные электрические и магнитные характеристики. Для получения ВЭС и ВЭК весьма перспективными являются методы порошковой металлургии, прежде всего механическое сплавление и самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС). К настоящему времени еще нет специализированного обзора применения СВС для синтеза ВЭС и ВЭК. Поэтому задача нашей работы состояла в оценке современного состояния исследований в области СВС различных высокоэнтропийных материалов – ВЭС, ВЭК и их композиций.

1. СВС высокоэнтропийных металлических сплавов

1.1. Термически сопряженные реакции

Для осуществления процесса СВС необходимо, чтобы в ходе реакции выделялось количество тепла, достаточное для поддержания распространения волны горения. Это означает большое отрицательное

значение ΔH . Например, в реакции $\text{Ni} + \text{Al} = \text{NiAl}$ оно равно -118 кДж/моль, а в реакции $\text{Ti} + \text{C} = \text{TiC}$ составляет -209 кДж/моль. Видно, что это противоречит условию (3) формирования стабильного упорядоченного твердого раствора. В работе [21] был предложен следующий полуэмпирический критерий образования ВЭС:

$$\Omega = \frac{T_m \Delta S}{\Delta H} \geq 1,1, \quad (6)$$

где T_m – температура плавления сплава.

Отсюда следует ограничение на теплоту СВС-реакции:

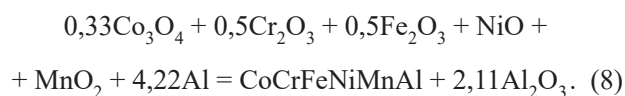
$$G = |\Delta H| \leq 0,91 T_m \Delta S \approx 20 \div 30 \text{ кДж/моль}. \quad (7)$$

Эта величина на порядок меньше теплоты реакций СВС. Таким образом, прямой СВС из элементов металлических ВЭС по реакции типа $A + B + C + D + E = ABCDE$ оказывается невозможен по двум причинам. Во-первых, теплота смешения металлов, например в сплаве Кантора CoCrFeNiMn, недостаточна для самораспространяющейся реакции. Во-вторых, если даже удастся найти 5 металлов, которые при смешении выделяют достаточно много тепла, твердый раствор не образуется вследствие ограничения (7), и вместо него сформируются несколько интерметаллических фаз.

Решить эту проблему можно путем использования предложенного А.Г. Мержановым [22] метода сопряженных реакций СВС, когда в процессе СВС участвуют две реакции – слабоэкзотермическая и сильноэкзотермическая, причем тепло, выделившееся в первой из них, обеспечивает дополнительный подогрев для второй. Такие реакции А.Г. Мержанов назвал «термически сопряженными». Данная схема хорошо подходит для синтеза ВЭС, так как слабоэкзотермический процесс формирования твердого раствора металлов становится возможным благодаря дополнительному теплу от другой реакции СВС, в которой формируется какое-либо соединение (оксид алюминия, карбид титана и др.). В настоящее время можно выделить два подхода к термически сопряженному синтезу металлических ВЭС, которые можно назвать «металлотермическим» и «керметным». Далее рассмотрены оба этих подхода.

1.2. Металлотермический синтез ВЭС

Первые результаты по алюминотермическому синтезу ВЭС состава CoCrFeNiMnAl_x ($x = 0,2 \div 2,0$) были получены в 2016 г. [23]. Например, для синтеза эквивалентного ВЭС химическое уравнение сопряженных реакций можно записать как



Сильноэзотермической реакцией здесь является окисление алюминия, который восстанавливает все оксиды с образованием расплавленного Al_2O_3 . Выделившегося при этом тепла достаточно для расплавления всех восстановленных металлов, которые смешиваются с формированием 6-компонентного металлического расплава. Суммарное тепловыделение этого процесса составляет 480 кДж на 1 моль продукта, а температура горения превышает 2500 °С, что больше температур плавления всех компонентов и продуктов. Так как металлический и оксидный расплавы не смешиваются и имеют разный удельный вес, происходит их расслоение под действием силы тяжести. Для ускорения расслоения применяются центробежные машины, в которых сила тяжести искусственно повышается в сотни раз. В результате металлический расплав скапливается в нижней части тигля, а более легкий расплав оксида алюминия – в верхней. После остывания образуются два отдельных кристаллических продукта – слиток ВЭС и твердый оксид алюминия.

Таким же способом были получены ВЭС CuAlZrTiLi_x и CuAlZrTi(LiCr)_x , обладающие субмикронной микроструктурой и низким удельным весом [24]. Синтезированные металлургическим методом ВЭС типа сплава Кантора CoCrFeNiMn могут применяться для лазерной сварки [25; 26] и сварки трением с перемешиванием [27]. Добавление в исходную порошковую термитную смесь углерода позволило получить сплавы Кантора, дисперсно-упрочненные включениями карбидов типа Me_{23}C_6 [28].

С помощью металлургического процесса, но без использования центробежного сепаратора, были получены ВЭС: $\text{Co}_x\text{CrFeNiAl}$ [29], $\text{CoCrFeNiAl}_x\text{Mo}_y$ [30] и $\text{CoCrFeNiAl}_x\text{Cu}_y$ [31]. Горение осуществлялось в порошковой реакционной смеси оксидов и алюминия насыпной плотности, помещенной в медный тигель. При этом разделение металлического расплава и шлака происходило под действием естественной силы тяжести. Таким образом, была показана экономическая эффективность этого способа получения ВЭС.

Одним их перспективных применений металлургически синтезированных ВЭС является производство порошков с частицами сферической формы для аддитивных технологий. Синтезированные методом СВС слитки дробятся и размалываются в планетарных мельницах, затем полученные узкие фракции порошка подвергаются сфероидизации в электродуговом плазмотроне. Таким способом получены жаропрочные сплавы $\text{NiAl-Cr-Co} + 15\% \text{Mo}$ со средним

размером частиц 14,8 мкм [32]. Морфология полученного порошка представлена на рис. 1. На поверхности частиц наблюдаются отдельные включения оксида алюминия (рис. 1, б).

Четырехкомпонентный (среднеэнтропийный) сплав AlTiVCr был недавно получен также с помощью металлургической без центробежного воздействия в стальных тиглях [33]. Разделение металлического расплава и шлака происходило, по-видимому, под действием капиллярных сил, а затем застывшие включения сплава и оксида разделялись механически.

Наконец, следует упомянуть работу по металлургическому синтезу ВЭС состава AlCoCrFeNi в графитовых тиглях в центробежной машине [34]. Примененный ее авторами метод, хотя и заявлен как «новый», практически повторяет технологию, описанную в работе [23] годом ранее. Кроме того, центробежная СВС-металлургия известна более 30 лет [35], а металлургия – вообще более 120 лет [36].

В заключение можно отметить, что синтез ВЭС путем металлургической в настоящее время наиболее развит по сравнению с другими методами получения металлических ВЭС с использованием СВС-процессов.

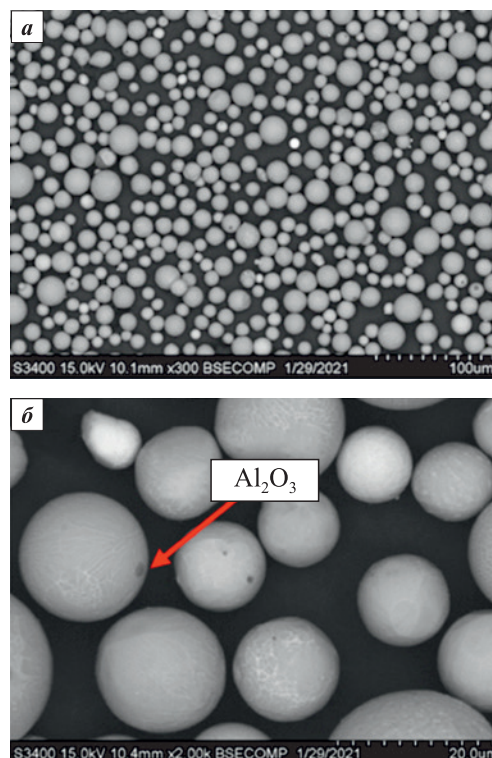
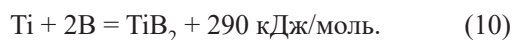


Рис. 1. Порошок жаропрочного сплава $\text{NiAl-Cr-Co} + 15\% \text{Mo}$, полученный методом металлургического СВС с последующей плазменной сфероидизацией [32]

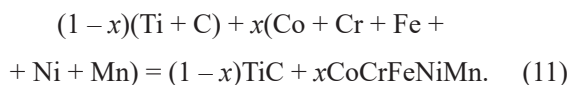
Fig. 1. Powder of heat-resistant $\text{NiAl-Cr-Co} + 15\% \text{Mo}$ alloy obtained by metallurgical SHS followed by plasma spheroidization [32]

1.3. СВС высокоэнтروпийных керметов

Получение керамико-металлических композитов методом СВС также основано на изложенном выше принципе термически сопряженных реакций СВС. Сильноэкзотермической реакцией здесь является, как правило, синтез из элементов. Используются реакции переходных металлов с углеродом или бором, например:

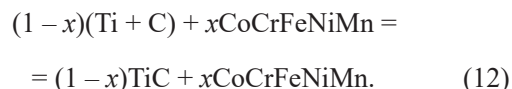


Допустимая теплота образования металлического ВЭС, как показано выше, намного меньше теплоты этих химических реакций, поэтому компоненты ВЭС, добавленные в экзотермическую смесь, действуют как инертные разбавители. Схема СВС-реакции может выглядеть следующим образом:



Тепла, выделившегося при реакции титана с углеродом (9), достаточно для подъема температуры выше точек плавления всех металлов. Расплавы Co,

Cr, Fe, Ni и Mn сливаются и после охлаждения кристаллизуются как ВЭС. Можно добавлять в реакционную смесь не отдельные металлы, а порошок уже готового ВЭС, полученного заранее другим способом (например, механическим сплавлением):



Добавление к высокоэкзотермическому составу ВЭС как в виде смеси металлических порошков, так и готового сплава приводит к снижению температуры горения. На рис. 2 приведены результаты термодинамических расчетов адиабатической температуры горения и экспериментальных измерений скорости горения составов типа (12) в зависимости от содержания ВЭС [37]. Они показывают, что горение таких смесей возможно при содержании ВЭС до 40–50 мас. % при условии, что температура горения будет выше температур плавления металлов.

В результате реакции СВС образуется твердый каркас из зерен карбида титана, пропитанный многокомпонентным металлическим расплавом. В отличие от металлотермического процесса, разделения керамической и металлической фаз не происходит, поэтому после остывания формируется керамико-металлический композит (кермет), состоящий из

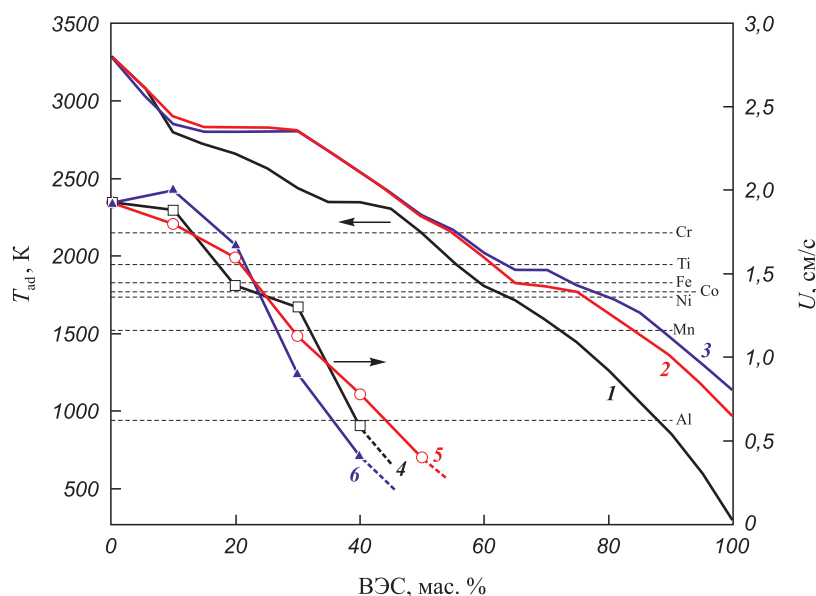


Рис. 2. Адиабатические температуры горения (термодинамический расчет) и скорости горения (эксперимент) смесей $\text{Ti} + \text{C} + \text{ВЭС}$ в зависимости от состава и массового содержания ВЭС:

CoCrFeNiMn (1, 4); CoCrFeNiTi (2, 5); CoCrFeNiAl (3, 6) [37]

Штриховыми линиями показаны температуры плавления металлов

Fig. 2. Adiabatic combustion temperatures (thermodynamic calculation) and combustion rates (experiment) of $\text{Ti} + \text{C} + \text{HEA}$ mixtures, depending on the composition and mass content of HEA:

CoCrFeNiMn (1, 4); CoCrFeNiTi (2, 5); CoCrFeNiAl (3, 6) [37]

Dashed lines indicate the melting temperatures of the metals

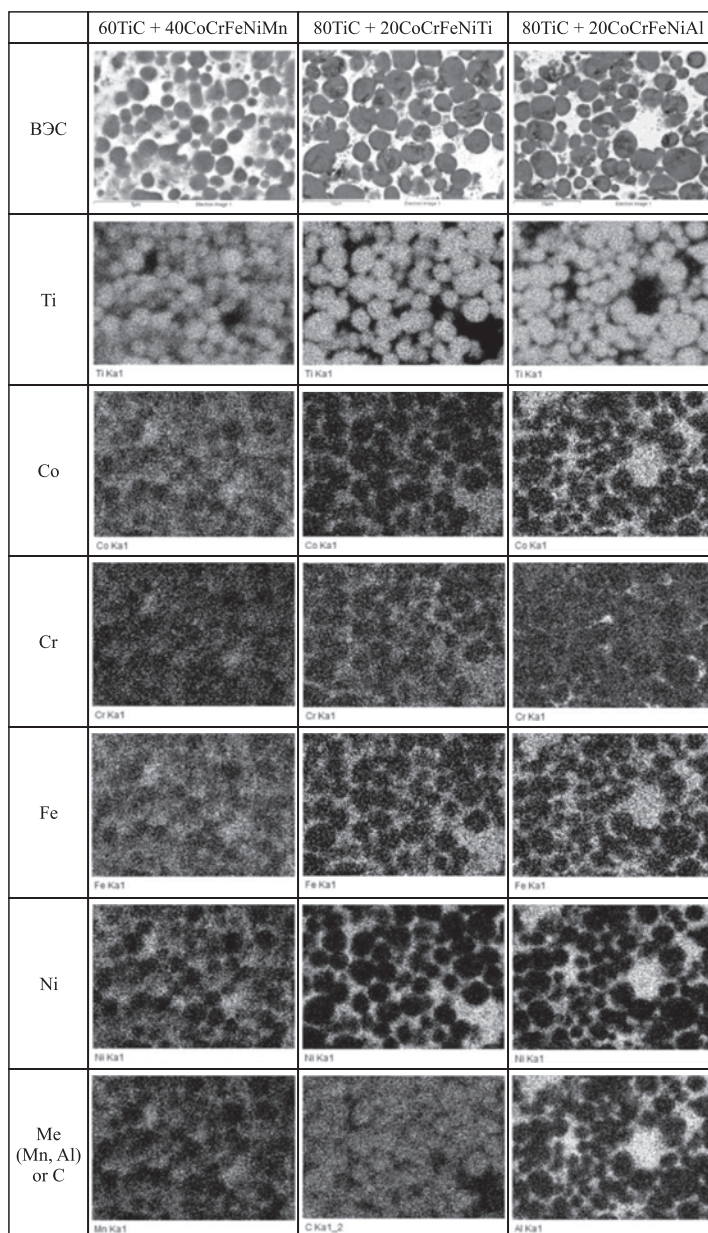


Рис. 3. Микроструктура и распределение элементов в некоторых СВС-керметах с высокоэнтропийными связками [37]

Fig. 3. Microstructure and elemental distribution in some SHS cermets with high-entropy binders [37]

зерен TiC и высокоэнтропийной металлической связки. Пример микроструктуры и распределения элементов в таком кермете представлен на рис. 3. Некоторые особенности формирования структуры таких материалов изучались в работе [38].

Для консолидации керамико-металлических композитов с многокомпонентной связкой из сплава Кантора был применен метод горячего СВС-прессования, при котором заготовка непосредственно после прохождения по ней волны горения подвергается квазиизостатическому сжатию в заполненной песком пресс-форме [39]. Этот способ, известный как технология СТИМ (синтетических твердых инструментальных материалов), был ранее отработан на

керметах с более простыми составами связок, таких как TiC–Ni, TiC–Ni–Mo, TiC–Ni–Cr [35; 36; 40; 41].

Диапазон керамико-металлических материалов со связками из ВЭС включает также:

- WC–CoCrFeNiMn [42],
- Ti(C,N)–CoCrFeNiAl [43; 44],
- TiB₂–CoCrFeNiTiAl [45; 46],
- TiB₂–CoCrFeNiAl [47],
- TiB₂–TiC–CoCrFeNiTiAl [48] и др.

Авторами [49] предложено рассматривать такие материалы как новый класс керметов. Однако в работах [42–48] использовались готовые керамические порошки карбидов, боридов и карбонитридов, поэтому реакции СВС не происходили. Материал фор-

мировался в процессах электроискрового плазменного спекания или горячего прессования, в которых нагрев осуществляется не вследствие химической реакции, а за счет пропускания электрического тока через пресс-форму или через саму порошковую заготовку. Работ, в которых такие материалы получались бы без внешнего нагрева, а только за счет тепла химической СВС-реакции, пока немного. Но термодинамические расчеты и первые экспериментальные результаты показывают, что такие процессы вполне возможны, поэтому следует ожидать расширения исследований в области высокоэнтروпийных СВС-керметов в ближайшем будущем.

Недавно появились работы по новому виду высокоэнтропийных керметов. Высокоэнтропийной фазой в них является многокомпонентная керамика, а связка состоит из обычного металла или сплава. Такие материалы рассмотрены в следующем разделе.

2. СВС высокоэнтропийных керамических фаз

Кристаллическая структура высокоэнтропийных керамических фаз состоит из двух подрешеток: катионной и анионной. В узлах катионной подрешетки находятся катионы металлов нескольких типов (не менее 5), причем расположены они в этих узлах случайным образом. Это обеспечивает данным соединениям высокую энтропию смешения, которая должна стабилизировать ВЭК, препятствовать ее распаду на более простые фазы. В узлах анионной подрешетки находятся атомы одного типа – кислород, бор, углерод или азот. В зависимости от типа анионов эти материалы характеризуются как высокоэнтропийные оксиды, бориды, карбиды, нитриды. В принципе возможно сочетание нескольких анионов в анионной подрешетке, например карбонитриды, оксикарбонитриды и т.п., но реализация таких ВЭК пока остается делом будущего. Можно рассматривать ВЭК как твердый раствор соответствующих простых соединений.

Растворение бинарных соединений друг в друге в условиях внешнего нагрева было использовано для получения первых ВЭК. Таким методом были получены высокоэнтропийные дибориды [50]:

- $(\text{Hf}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}\text{Ta}_{0,2}\text{Mo}_{0,2}\text{Ti}_{0,2})\text{B}_2$,
- $(\text{Hf}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}\text{Ta}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{Ti}_{0,2})\text{B}_2$,
- $(\text{Hf}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{Mo}_{0,2}\text{Ti}_{0,2})\text{B}_2$,
- $(\text{Hf}_{0,2}\text{Mo}_{0,2}\text{Ta}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{Ti}_{0,2})\text{B}_2$,
- $(\text{Mo}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}\text{Ta}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{Ti}_{0,2})\text{B}_2$,
- $(\text{Hf}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}\text{Ta}_{0,2}\text{Cr}_{0,2}\text{Ti}_{0,2})\text{B}_2$.

Для этого смесь простых диборидов (TiB_2 , ZrB_2 и др.) обрабатывалась 6 ч в вибрационной (shaker) шаровой мельнице Spex 8000D (SPEX SamplePrep LLC, США), а затем подвергалась электроискровому плаз-

менному спеканию (ЭПС) в течение 5 мин при температуре 2000 °С и давлении 30 МПа. В результате образовались многокомпонентные гексагональные фазы, некоторые из которых обладают ультравысокой температурой плавления. Похожим способом из смеси простых карбидов был получен высокоэнтропийный карбид $(\text{V}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{Ta}_{0,2}\text{Mo}_{0,2}\text{W}_{0,2})\text{C}$, при этом время обработки в мельнице составляло 2 ч, а ЭПС осуществлялось при температуре 2200 °С и давлении 30 МПа в течение 10 мин [51]. Такой подход неприменим для синтеза в режиме СВС. Как мы уже отмечали выше, СВС многокомпонентной керамики из смеси готовых простых соединений невозможен вследствие недостаточной теплоты реакции (исключения составляют некоторые комбинации оксидов). Поэтому для получения ВЭК в режиме горения или теплового взрыва необходимо использовать смеси металлических и неметаллических реагентов, которые взаимодействуют с большим тепловыделением.

Экзотермическая реакция СВС может протекать в смесях металлов с углеродом или бором при механической обработке в высокоэнергетических шаровых планетарных мельницах и при ЭПС. Таким образом были получены карбиды $(\text{HfTaTiNbZr})\text{C}$, $(\text{HfTaTiNbMo})\text{C}$ и $(\text{TiZrHfTaNb})\text{C}$ [52–54]. Если химическая реакция, приводящая к образованию новых фаз, происходит в результате нагрева при ЭПС, такой процесс называют «реакционным ЭПС» [55]. В принципе его можно рассматривать как разновидность СВС-процесса, однако данных о температурных режимах внутри пресс-форм пока недостаточно для выводов о наличии реакционного саморазогрева или формировании самораспространяющихся волн горения в процессах механического сплавления и электроискрового плазменного спекания.

Непосредственно методом СВС были получены высокоэнтропийные карбиды TaZrHfNbTiC_5 [56–59], TaTiNbVWC_5 , TaNbVMoWC_5 [58] и при этом выявлены две особенности.

1. Прямой синтез из смеси элементарных порошков металлов и углерода зачастую приводит к формированию многофазной смеси карбидов. Это объясняется, по-видимому, тем, что в зоне горения каждый металл реагирует с углеродом по отдельности. Например, титан плавится при сравнительно низкой температуре (1670 °С) и успевает образовать частицы TiC до того, как расплавится тантал (3017 °С) и вступает в реакцию с оставшимся углеродом. После того, как частицы простых карбидов сформировались, добиться их растворения друг в друге весьма сложно. Поэтому был предложен 3-стадийный процесс:

– смесь металлических порошков подвергают обработке в планетарных мельницах до образования порошка высокоэнтропийного твердого раствора металлов;

– к раствору добавляют углерод (сажу) и проводят дополнительную обработку в планетарной мельнице;
– полученную реакционную смесь используют для СВС карбидов.

2. Некоторые из особо тугоплавких компонентов ВЭК (Mo, W, V) при реакции с углеродом выделяют мало тепла, поэтому СВС целесообразно проводить в режиме теплового взрыва, используя дополнительный подогрев образцов до температуры самовоспламенения.

С помощью предварительного механического активирования смесей металлов в планетарной мельнице в среде аргона и последующего СВС в среде азота в работе [60] был получен высокоэнтропийный нитрид $(\text{Hf}_{0,25}\text{Ti}_{0,25}\text{Cr}_{0,25}(\text{FeV})_{0,25})\text{N}$, а авторами [61]

комбинацией металлотермического синтеза и СВС из элементов получен ВЭК $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{NbTaMoW})\text{C}$.

Наконец, нельзя не отметить новую тенденцию добавлять к ВЭК металлическое связующее [62; 63]. Пока такие материалы, относящиеся к классу спеченных твердых сплавов, получены традиционными методами порошковой металлургии, но использование СВС (например, по технологии СТИМ) представляется весьма перспективным в этой области.

3. Синтез высокоэнтропийных фаз методом горения растворов

Синтез горением растворов (СГР) (Solution Combustion Synthesis – SCS) является одной из разно-

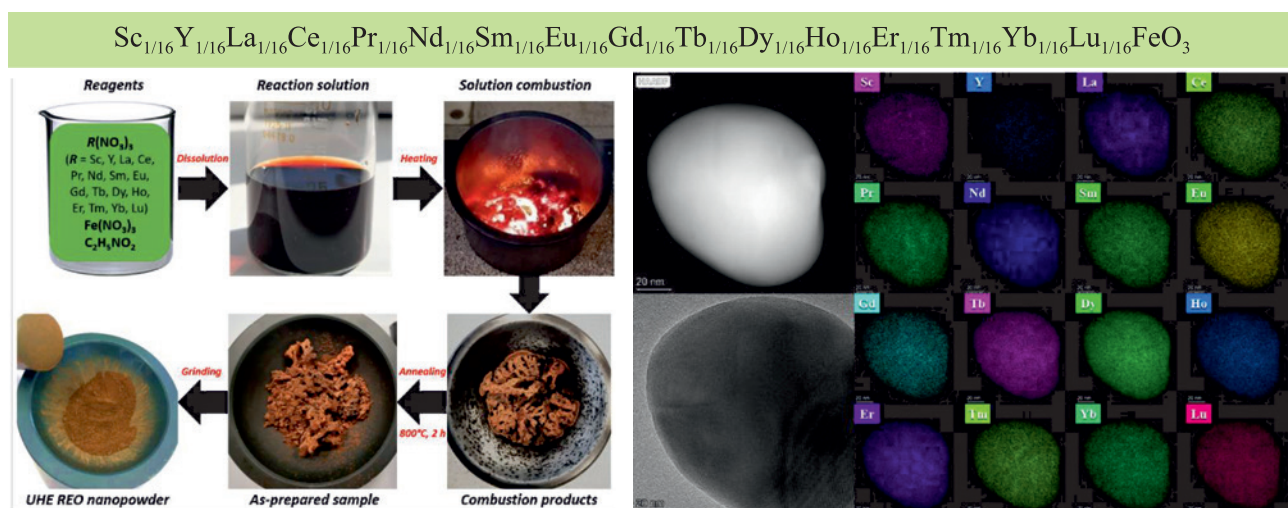


Рис. 4. Схема процесса синтеза горением растворов и распределение элементов в наночастице продукта [66]

Fig. 4. Scheme of the solution combustion synthesis process and distribution of elements in the product nanoparticle [66]



Рис. 5. Схема возможных маршрутов получения высокоэнтропийных материалов с использованием СВС

Fig. 5. Scheme of possible pathways for obtaining high-entropy materials using SHS

видностей СВС и позволяет получать нанопорошки оксидов и других веществ, в том числе многокомпонентные [64]. Он состоит в следующем. Нитраты металлов растворяют в воде вместе с каким-либо органическим соединением (глицин, мочеви́на, лимонная кислота и др.). Раствор нагревают до сравнительно невысокой температуры 120–140 °С, в результате чего вода испаряется, а образовавшийся гель воспламеняется. Продукт горения представляет собой рыхлый порошок, состоящий из частиц размером 10–100 нм. Так как все компоненты перемешиваются в растворе на молекулярном уровне, в наночастицах продукта они тоже равномерно распределены. Это позволяет получить и объединить в твердых растворах и однофазных соединениях очень много элементов. Таким методом были получены, например, оксид $(\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{O}$ [65] и «рекордный» по числу компонентов феррит [66], обладающие ценными магнитными свойствами. Схема СГР и рентгеновские карты, показывающие однородное распределение многих элементов в наночастицах продукта, представлены на рис. 4.

Заключение

Технология СВС в сочетании с механическим активированием, механосплавлением, электроискровым плазменным спеканием и горячим прессованием позволяет решать многие практические задачи получения разнообразных керамических, керами́ко-металлических и металлических материалов на основе высокоэнтروпийных фаз. Возможные технологические маршруты получения таких материалов проиллюстрированы схемой на рис. 5. Представляется весьма вероятным быстрое развитие этого научно-технического направления в ближайшие годы.

Список литературы / References

1. Cantor B., Chang I.T.H., Knight P., Vincent A.J.B. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. *Materials Science and Engineering: A*. 2004;375-377: 213–218. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.257>
2. Yeh J.-W., Chen S.-K., Lin S.J., Gan J.-Y., Chin T.-S., Shun T.-T., Tsau C.-H., Chang S.-Y. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel design concepts and outcomes. *Advanced Engineering Materials*. 2004;6(5):299–303. <https://doi.org/10.1002/adem.200300567>
3. Yeh J.-W. Recent progress in high-entropy alloys. *Annales De Chimie – Science des Matériaux*. 2006;31(6):633–648. <https://doi.org/10.3166/ACSM.31.633-648>
4. Zhang Y., Zuo T.T., Tang Z., Gao M.C., Dahmen K.A., Liaw P.K., Lu Z.P. Microstructures and properties of high-entropy alloys. *Progress in Materials Science*. 2014;61: 1–93. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.10.001>
5. Cantor B. Multicomponent and high entropy alloys. *Entropy*. 2014;16(9):4749–4768. <https://doi.org/10.3390/e16094749>
6. Alaneme K.K., Bodunrin M.O., Oke S.R. Processing, alloy composition and phase transition effect on the mechanical and corrosion properties of high entropy alloys: a review. *Journal of Materials Research and Technology*. 2016;5(4):384–393. <http://doi.org/10.1016/j.jmrt.2016.03.004>
7. Miracle D.B., Senkov O.N. A critical review of high entropy alloys and related concepts. *Acta Materialia*. 2017;122: 448–511. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.08.081>
8. Zhang W., Liaw P.K., Zhang Y. Science and technology in high-entropy alloys. *Science China Materials*. 2018;61(1): 2–22. <https://doi.org/10.1007/s40843-017-9195-8>
9. Rogachev A.S. Structure, stability, and properties of high-entropy alloys. *Physics Metals and Metallography*. 2020;121(8):733–764. <https://doi.org/10.1134/S0031918X20080098>
10. Cantor B. Multicomponent high-entropy Cantor alloys. *Progress in Materials Science*. 2021;120:1–36. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100754>
11. Bridges D., Fieser D., Santiago J.J., Hu A. Novel frontiers in high-entropy alloys. *Metals*. 2023;13(7):1193. <https://doi.org/10.3390/met13071193>
12. Murty B.S., Yeh J.W., Ranganathan S., Bhattacharjee P.P. High-entropy alloys. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier, 2019. 374 p. <https://doi.org/10.1016/C2017-0-03317-7>
13. Zhang Y. High-entropy materials. A brief introduction. Singapore: Springer Nature, 2019. 159 p. <https://doi.org/10.1007/978-981-13-8526-1>
14. Jamieson B., Liaw P.K. (Ed.). High-entropy materials: Theory, experiments, and applications. Switzerland AG: Springer Nature, 2021, 774 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-77641-1>
15. Rost C.M., Sachet E., Borman T., Moballeggh A., Dickey E.C., Hou D., Jones J.L., Curtarolo S., Jon-Paul M. Entropy-stabilized oxides. *Nature Communications*. 2015; 6(1):8485. <https://doi.org/10.1038/ncomms9485>
16. Dusza J., Švec P., Girmán V., Sedláč R., Castle E.G., Csanádi T., Kovalčíková A., Reece M.J. Microstructure of (Hf–Ta–Zr–Nb)C high-entropy carbide at micro and nano/atomic level. *Journal of the European Ceramic Society*. 2018; 38(12):4303–4307. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.05.006>
17. Castle E., Csanádi T., Grasso S., Dusza J., Reece M. Processing and properties of high-entropy ultra-high temperature carbides. *Scientific Reports*. 2018;8609(8):1–12. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-26827-1>
18. Yang Y., Ma L., Gan G.-Y., Wang W., Tang B.-Y. Investigation of thermodynamic properties of high entropy (TaNbHfTiZr)C and (TaNbHfTiZr)N. *Journal of Alloys and Compounds*. 2019;788:1076–1083. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.164526>
19. Gu J., Zou J., Sun S.-K., Wang H., Yu S.-Y., Zhang J., Wang W., Fu Z. Dense and pure high-entropy metal diboride ceramics sintered from self-synthesized powders via boro/carbothermal reduction approach. *Science China Materials*. 2019; 62(12):1898–1909. <https://doi.org/10.1007/s40843-019-9469-4>

20. Tallarita G., Licheri R., Garroni S., Orrù R., Cao G. Novel processing route for the fabrication of bulk high-entropy metal diborides. *Scripta Materialia*. 2019;158:100–104. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.08.039>
21. Yang X., Zhang Y. Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys. *Materials Chemistry and Physics*. 2012;132:233–238. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.11.021>
22. Мержанов А.Г. Термически сопряженные процессы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. *Доклады Академии наук*. 2010;433(5):1–4.
 Merzhanov A.G. Thermally coupled processes of self-propagating high-temperature synthesis. *Doklady Akademii nauk*. 2010;433(5):1–4. (In Russ.).
23. Санин В.Н., Юхвид В.И., Икорников Д.М., Андреев Д.Е., Сачкова Н.Д., Алымов М.И. СВС-металлургия литых высокоэнтропийных сплавов на основе переходных металлов. *Доклады Академии наук*. 2016;470(4):421–426. <https://doi.org/10.7868/S0869565216280124>
 Sanin V.N., Yuxhvid V.I., Ikornikov D.M., Andreev D.E., Sachkova N.V. SHS metallurgy of high-entropy transition metal alloys. *Doklady Physical Chemistry* 2016;470: 145–149. <https://doi.org/10.1134/S001250161610002X>
24. Sanin V.N., Ikornikov D.M., Andreev D.E., Sachkova N.V., Yuxhvid V.I. Synthesis of cast high entropy alloys with a low specific gravity by centrifugal metallurgical SHS-methods. *Advanced Materials & Technologies*. 2017;(3):24–33. <https://doi.org/10.17277/amt.2017.03.pp.024-033>
25. Kashaev N., Ventzke V., Stepanov N., Shaysultanov D., Sanin V., Zharebtsov S. Laser beam welding of a CoCrFeNiMn-type high entropy alloy produced by self-propagating high-temperature synthesis. *Intermetallics*. 2018;96:63–71. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2018.02.014>
26. Kashaev N., Ventzke V., Petrov N., Horstmann M., Zharebtsov S., Shaysultanov D., Sanin V., Stepanov N. Fatigue behaviour of a laser beam welded CoCrFeNiMn-type high entropy alloy. *Materials Science and Engineering: A*. 2019;766:138358. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.138358>
27. Shaysultanov D., Stepanov N., Malopheyev S., Vysotskiy I.V., Sanin V.V., Mironov S., Kaibyshev R., Salishchev G., Zharebtsov S. Friction stir welding of a carbon-doped CoCrFeNiMn high-entropy alloy. *Materials Characterization*. 2018;145:353–361. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2018.08.063>
28. Klimova M., Shaysultanov D., Chernichenko R.S., Sanin V.N., Stepanov N., Zharebtsov S., Belyakov A.N. Recrystallized microstructures and mechanical properties of a C-containing CoCrFeNiMn-type high-entropy alloy. *Materials Science and Engineering: A*. 2019;740:201–210. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.09.113>
29. Kaya F., Yetiş M., Selimoğlu G. İ., Derin B. Influence of Co content on microstructure and hardness of $\text{AlCo}_x\text{CrFeNi}$ ($0 \leq x \leq 1$) high-entropy alloys produced by self-propagating high-temperature synthesis. *Engineering Science and Technology, an International Journal*. 2022;27:101003. <https://doi.org/10.1016/j.jestech.2021.05.007>
30. Kaya F., Dizdar K.C., Aliakbarlu S., Selimoğlu G. İ., Derin B. Self-propagating high-temperature synthesis of $\text{Al}_x\text{CoCrFeNiMo}_y$ high-entropy alloys: Thermochemical modelling, microstructural evaluation and high temperature oxidation behaviour. *Materials Chemistry and Physics*. 2024;318:129304. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2024.129304>
31. Kaya F., Erşan A.A., Çayır E., Kirim T., Duygulu Ö., Selimoğlu G. İ., Derin B. Cost-effective synthesis and thermomechanical processing of $\text{Al}_x\text{CoCrFeNiCu}_y$ ($x+y = 0.5, 1$) high-entropy alloys. *Materials Chemistry and Physics*. 2024;311:128554. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.128554>
32. Sanin V.V., Kaplansky Yu.Yu., Aheiev M.I., Levashov E.A., Petrzlik M.I., Bychkova M.Ya., Samokhin A.V., Fadeev A.A., Sanin V.N., Heat-resistant alloys NiAl–Cr–Co–X ($X = \text{La, Mo, Zr, Ta, Re}$) and fabrication of powders for additive manufacturing. *Materials*. 2021;14:3144. <https://doi.org/10.3390/ma14123144>
33. Dastjerdi Z., Sharifitabar M., Afarani M. S. Preparation of a hard AlTiVCr compositionally complex alloy by self-propagating high-temperature synthesis. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2024;122:106694. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2024.106694>
34. Li R.X., Liaw P.K., Zhang Y., Synthesis of $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ high-entropy alloys by high-gravity combustion from oxides. *Materials Science and Engineering: A*. 2017; 707:668–673. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.09.101>
35. Borovinskaya I.P., Gromov A.A., Levashov E.A., Maksimov Yu.M., Mukasyan A.S., Rogachev A.S. (eds.). Concise encyclopedia of SHS. Elsevier, 2017. 438 p. <https://doi.org/10.1016/C2015-0-00439-7>
36. Rogachev A.S., Mukasyan A.S. Combustion for material synthesis. 1st ed. CRC Press Taylor & Francis Group, 2014. 424 p. <https://doi.org/10.1201/b17842>
37. Rogachev A.S., Vadchenko S.G., Kochetov N.A., Kovalev D.Yu., Kovalev I.D., Shchukin A.S., Gryadunov A.N., Baras F., Politano O. Combustion synthesis of TiC-based ceramic-metal composites with high entropy alloy binder. *Journal of the European Ceramic Society*. 2020;40(7):2527–2532. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramicsos.2019.11.059>
38. Вадченко С.Г., Вергунова Ю.С., Рогачев А.С., Ковалев И.Д., Мухина Н.И. Формирование продуктов при воспламенении, горении и плавлении смесей высокоэнтропийного сплава FeNiCoCrCu с титаном и углеродом. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2023;17(1):28–38. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-1-28-38>
 Vadchenko S.G., Vergunova Yu.S., Rogachev A.S., Kovalev I.D., Mukhina N.I. Formation of products upon ignition, combustion and melting of mixtures of high-entropy alloy FeNiCoCrCu with titanium and carbon. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2023;17(1):28–38. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-1-28-38>
39. Rogachev A.S., Gryadunov A.N., Kochetov N.A., Shchukin A.S., Baras F., Politano O. High-entropy-alloy binder for TiC-based cemented carbide by SHS method. *International Journal of Self-Propagating High-Tempera-*

- ture Synthesis. 2019;28:196–198.
<https://doi.org/10.3103/S1061386219030117>
40. Merzhanov A.G. Self-propagating high-temperature synthesis: Twenty years of research and findings. In: *Combustion and plasma synthesis of high-temperature materials*. Munir Z., Holt J.B. (Eds.). New York: VCH, 1990. P. 1–53.
41. Levashov E.A., Mukasyan A.S., Rogachev A.S., Shtansky D.V. Self-propagating high-temperature synthesis of advanced materials and coatings. *International Materials Reviews*. 2017;62(4):203–239.
<https://doi.org/10.1080/09506608.2016.1243291>
42. Velo I.L., Gotor F.J., Alcalá M.D., Real C., Cordoba J.M. Fabrication and characterization of WC-HEA cemented carbide based on the CoCrFeNiMn high entropy alloy. *Journal of Alloys and Compounds*. 2018;746:1–8.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.02.292>
43. Zhu G., Liu Y., Ye J. Fabrication and properties of Ti(C,N)-based cermets with multi-component AlCoCrFeNi high-entropy alloys binder. *Materials Letters*. 2013;113:80–82.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2013.08.087>
44. Zhu G., Liu Y., Ye J. Early high-temperature oxidation behavior of Ti(C,N)-based cermets with multi-component AlCoCrFeNi high-entropy alloy binder. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2014;44:35–41.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jrmhm.2014.01.005>
45. Ji W., Zhang J., Wang W., Wang H., Zhang F., Wang Y., Fu Z. Fabrication and properties of TiB₂-based cermets by spark plasma sintering with CoCrFeNiTiAl high-entropy alloy as sintering aid. *Journal of the European Ceramic Society*. 2015;35(3):879–886.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.10.024>
46. Fu Z., Koc R. Ultrafine TiB₂-TiNiFeCrCoAl high-entropy alloy composite with enhanced mechanical properties. *Materials Science and Engineering: A*. 2017;702:184–188.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2017.07.008>
47. Zhang S., Sun Y., Ke B., Li Y., Ji W., Wang W., Fu Z., Preparation and characterization of TiB₂-(supra-nano-dual-phase) high-entropy alloy cermet by spark plasma sintering. *Metals*. 2018;58(8):1–10.
<https://doi.org/10.3390/met8010058>
48. Fu Z., Koc R. TiNiFeCrCoAl high-entropy alloys as novel metallic binders for TiB₂-TiC based composites. *Materials Science and Engineering A*. 2018;735:302–309.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.08.058>
49. De la Odra A.G., Avilés M.A., Torres Y., Chicardi E., Gotor F.J. A new family of cermets: Chemically complex but microstructurally simple. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2017;63:17–25.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jrmhm.2016.04.011>
50. Gild J., Zhang Y., Harrington T., Jiang S., Hu T., Quinn M.C., Mellor W.M., Zhou N., Vecchio K., Luo J. High-entropy metal diborides: A new class of high-entropy materials and a new type of ultrahigh temperature ceramics. *Scientific Reports*. 2016;6(1):37946.
<https://doi.org/10.1038/srep37946>
51. Harrington T.J., Gild J., Sarker P., Toher C., Rost C.M., Dippo O.F., McElfresh C., Kaufmann K., Marin E., Borowski L., Hopkins P.E., Luo J., Curtarolo S., Brenner D.W., Vecchio K.S. Phase stability and mechanical properties of novel high entropy transition metal carbides. *Acta Materialia*. 2019;166:271–280.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.12.054>
52. Moskovskikh D.O., Vorotilo S., Sedegov A.S., Kuskov K.V., Bardasova K.V., Kiryukhantsev-Korneev P.V., Zhukovskiy M., Mukasyan A.S. High-entropy (HfTaTiNbZr)C and (HfTaTiNbMo)C carbides fabricated through reactive high-energy ball milling and spark plasma sintering. *Ceramics International*. 2020;46:19008–19014.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.04.230>
53. Sedegov A.S., Bobojanov A.R., Vorotilo S., Kuskov K.V., Moskovskikh D.O. Synthesis, structure and properties of high entropy materials. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2021;1014(1):1–4.
<https://doi.org/10.1088/1757-899X/1014/1/012049>
54. Kovalev D.Yu., Kochetov N.A., Chuev I.I. Fabrication of high-entropy carbide (TiZrHfTaNb)C by high-energy ball milling. *Ceramics International*. 2021;47(23):32626–32633.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.08.158>
55. Mukasyan A.S., Rogachev A.S., Moskovskikh D.O., Yermekova Zh.S. Reactive spark plasma sintering of exothermic systems: A Critical review. *Ceramic International*. 2022;48(3):2988–2998.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.10.207>
56. Кочетов Н.А., Ковалев И.Д. Синтез и исследование термической стабильности многокомпонентного карбида (TaZrHfNbTi)C₅. *Неорганические материалы*. 2021;57(1):10–15.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X20120106>
- Kochetov N.A., Kovalev I.D. Synthesis and investigation of thermal stability of multicomponent carbide (TaZrHfNbTi)C₅. *Inorganic Materials*. 2021;57(1):8–13.
<http://dx.doi.org/10.1134/S0020168520120109>
57. Вадченко С.Г., Седегов А.С., Ковалев И.Д. Тепловой взрыв в смесях (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta) с углеродом. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2023;17(3):14–21.
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-3-14-21>
- Vadchenko S.G., Sedegov A.S., Kovalev I.D. Thermal explosions in (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta) carbon mixtures. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2023;17(3):14–21.
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-3-14-21>
58. Vergunova Yu.S., Vadchenko S.G., Kovalev I.D., Kovalev D.Yu., Rogachev A.S., Alymov M.I. Self-propagating high-temperature synthesis of high-entropy carbides in the gasless thermal explosion mode. *Doklady Physical Chemistry*. 2024;513(1):131–134.
<https://doi.org/10.1134/S001250162360033X>
59. Vadchenko S.G., Kovalev I.D., Mukhina N.I., Sedegov A.S., Rogachev A.S. Thermal Explosion in Ti + Zr + Hf + Nb + Ta + 5C system: effect of mechanical activation. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. 2022;31(4):207–213.
<https://doi.org/10.3103/S1061386222040136>
60. Evseev N., Matveev A., Belchicov I., Zhukov I. Self-propagating high-temperature synthesis of high-entropy ceramic composition (Hf_{0.25}Ti_{0.25}Cr_{0.25}(FeV)_{0.25})N. *Materials Letters*. 2023;346:134562.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2023.134562>

61. Liu D., Zhang H., You X., Jia J., Meng J. Low temperature synthesized high entropy carbide composites: A potential high temperature anti-wear material. *Ceramics International*. 2024;50(1):2111–2121.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.10.320>
62. Potschke J., Vornberger A., Gestrich T., Berger L.-M., Michaelis A., Influence of different binder metals in high entropy carbide based hardmetals. *Powder metallurgy*. 2022;65(5):373–381.
<https://doi.org/10.1080/00325899.2022.2076311>
63. Luo Si-Chun, Guo Wei-Ming, Lin Hua-Tay. High-entropy carbide-based ceramic cutting tools. *Journal American Ceramic Society*. 2023;106(2):933–940.
<https://doi.org/10.1111/jace.18852>
64. Patil K.C., Hedge M.S., Rattan T., Aruna S.T. Chemistry of nanocrystalline oxide materials: Combustion synthesis, properties and applications. New Jersey: World Scientific, 2008. 345 p. <https://doi.org/10.1142/9789812793157>
65. Aiqin Mao, Hou-Zheng Xiang, Zhan-Guo Zhang, Koji Kuramoto, Haiyun Yu, Songlin Ran. Solution combustion synthesis and magnetic property of rock-salt ($\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{O}$) high-entropy oxide nanocrystalline powder. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2019;484:245–252.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.04.023>
66. Bui L.M., Cam S.T., Buryanenko I.V., Semenov V.G., Nazarov D.V., Kazin P.E., Nevedomskiy V.N., Gerasimov E.Y., Popkov V.I. An ultra-high-entropy rare earth orthoferrite (UHE REO): solution combustion synthesis, structural features and ferrimagnetic behavior. *Dalton Transactions*. 2023;15:1–3.
<https://doi.org/10.1039/D2DT04103K>

Сведения об авторах



Information about the Authors

Анис Рахмонович Бобожанов – мл. науч. сотрудник, аспирант лаборатории динамики микрогетерогенных процессов, Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова Российской академии наук (ИСМАН)

 **ORCID:** 0009-0008-7021-7156

 **E-mail:** bobozhanov.anis@mail.ru

Александр Сергеевич Рогачев – д.ф.-м.н., проф., гл. науч. сотрудник лаборатории динамики микрогетерогенных процессов, ИСМАН

 **ORCID:** 0000-0003-1554-0803

 **E-mail:** rogachev@ism.ac.ru

Anis R. Bobozhanov – Junior Researcher, Postgraduate Student of the Laboratory of Dynamics of Microheterogeneous Processes, Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Problems of Materials Science of the Russian Academy of Sciences (ISMAN)

 **ORCID:** 0009-0008-7021-7156

 **E-mail:** bobozhanov.anis@mail.ru

Alexander S. Rogachev – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Chief Researcher of the Laboratory of Dynamics of Microheterogeneous Processes, ISMAN

 **ORCID:** 0000-0003-1554-0803

 **E-mail:** rogachev@ism.ac.ru

Вклад авторов



Contribution of the Authors

А. Р. Бобожанов – поиск и анализ литературных источников по теме, написание текста статьи.

А. С. Рогачев – определение цели и концепции работы, анализ источников, написание и корректировка текста статьи.

A. R. Bobozhanov – search for references on the topic of the review, their analysis, writing.

A. S. Rogachev – task and concept of the work, analysis of literature sources, writing, editing.

Статья поступила 30.08.2024 г.
Доработана 11.09.2024 г.
Принята к публикации 16.09.2024 г.

Received 30.08.2024
Revised 11.09.2024
Accepted 16.09.2024



УДК 66.09: 66.094.3.097: 66.097.5

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-6-17-27>

Научная статья

Research article



Синтез в процессе низкотемпературного горения на основе природной опоки Co–Mn-катализаторов глубокого окисления СО и пропана

Р. И. Джусупкалиева¹, И. М. Быстрова²,С. И. Помогайло², В. Н. Борщ²¹ Запдно-Казахстанский аграрно-технический университет им. Жангир Хана
Республика Казахстан, 090009, г. Уральск, ул. Жангир Хана, 51² Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения
им. А.Г. Мержанова Российской академии наук
Россия, 142432, Московская обл, г. Черноголовка, ул. Акад. Осипьяна, 8✉ pomogsvetlana@mail.ru

Аннотация. Природная опока Таскалинского месторождения Республики Казахстан использована как носитель Co–Mn-катализаторов глубокого окисления СО и углеводородов. После предварительной подготовки ее образцов путем промывки водой (опока I), прокалки при температуре 500 °С (опока II), обработки HCl (опока III) или обработки HCl и прокалки при 500 °С (опока IV) на них в процессе низкотемпературного горения смеси нитратов металлов и мочевины была нанесена активная фаза (АФ) состава 5 мас. % Со + 5 мас. % Мп в пересчете на металлы. Образцы носителя и катализатора исследовались методами РФА и SEM/EDS, измерена удельная поверхность по БЭТ. Показано, что основными фазами в составе носителей и катализаторов являются различные модификации SiO₂, а также Na-, Са- и Mg-алюмосиликаты. Компоненты АФ вследствие их низкого содержания в виде оксигидроксида кобальта и манганита калия были обнаружены только на двух образцах катализаторов. Согласно данным SEM/EDS в ходе обработки опоки и после нанесения АФ исходные наноразмерные сотовые структуры на поверхности практически полностью разрушаются. Имеет место неравномерность элементного состава на поверхности разных гранул как носителя, так и катализатора, связанная, по-видимому, с неоднородностью природной структуры опоки. Установлено, что по мере усложнения обработки опоки ее удельная поверхность монотонно возрастает в 3 раза – с 21,0 до 64,1 м²/г. С другой стороны, удельная поверхность катализаторов на основе этих образцов опоки изменяется нерегулярно. Испытания полученных катализаторов в процессе глубокого окисления СО и пропана в интервале температур от 150 до 540 °С выявили их достаточно высокую активность, причем наилучшие характеристики показал катализатор на основе промытой водой опоки без последующей обработки. На этом образце 100 %-ная конверсия СО была получена уже при T = 500 °С, а конверсия пропана при 540 °С достигла 97 %. Таким образом, природная опока с минимальной обработкой может служить эффективным носителем катализаторов глубокого окисления СО и углеводородов.

Ключевые слова: опока, носитель, низкотемпературное горение, Co–Mn-катализаторы, оксид углерода, пропан, глубокое окисление

Благодарности: Работа выполнена в рамках Госзадания ИСМАН и при финансовой поддержке АО Центр международных программ «Болашақ» Республики Казахстан.

Для цитирования: Джусупкалиева Р.И., Быстрова И.М., Помогайло С.И., Борщ В.Н. Синтез в процессе низкотемпературного горения на основе природной опоки Co–Mn-катализаторов глубокого окисления СО и пропана. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2024;18(6):17–27. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-6-17-27>

Synthesis of Co–Mn catalysts for deep oxidation of CO and propane based on natural opoka by low-temperature combustion

R. I. Jussupkaliyeva¹, I. M. Bystrova²,
S. I. Pomogailo², V. N. Borshch²

¹ Zhangir Khan West Kazakhstan Agrarian Technical University

51 Zhangir Khan Str., Uralsk 090009, Republic of Kazakhstan

² Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science of the Russian Academy of Sciences

8 Academician Osip'yan Str., Chernogolovka, Moscow Region 142432, Russia

✉ pomogsvetlana@mail.ru

Abstract. Natural opoka from the Taskalin deposit in the Republic of Kazakhstan was used as a support for Co–Mn catalysts in the deep oxidation of CO and hydrocarbons. After preliminary preparation of the opoka samples by water washing (opoka I), calcination at 500 °C (opoka II), HCl treatment (opoka III), or combined HCl treatment and calcination at 500 °C (opoka IV), an active phase (AP) consisting of 5 wt. % Co + 5 wt. % Mn (based on metals) was applied via low-temperature combustion of a metal nitrates and urea mixture. The support and catalyst samples were analyzed using XRD and SEM/EDS, and their specific surface area was measured by the BET method. The primary phases identified in the support and catalyst compositions were various modifications of SiO₂, as well as Na-, Ca-, and Mg-aluminosilicates. Due to their low content, AP components in the form of cobalt oxyhydroxide and potassium manganite were detected only on two of the catalyst samples. According to SEM/EDS data, the original nanoscale honeycomb structures on the opoka surface were almost completely destroyed during opoka processing and after AP application. Elemental composition showed notable variability across different granules of both the support and the catalyst, likely due to the natural structural heterogeneity of opoka. It was established that as the complexity of opoka treatment increased, its specific surface area tripled, from 21.0 to 64.1 m²/g. In contrast, the specific surface area of catalysts based on these opoka samples varied irregularly. Testing of the resulting catalysts in the deep oxidation of CO and propane over a temperature range of 150–540 °C revealed substantial activity, with the best performance observed in the catalyst based on water-washed opoka without further treatment. This sample achieved 100 % CO conversion at $T = 500$ °C and 97 % propane conversion at 540 °C. Thus, natural opoka with minimal processing can serve as an effective support for deep oxidation catalysts for CO and hydrocarbons.

Keywords: opoka, support, low-temperature combustion, Co–Mn catalysts, carbon monoxide, propane, deep oxidation

Acknowledgements: The work was carried out within the framework of the State Assignment of ISMAN and with the financial support of JSC Center for International Programs “Bolashak” of the Republic of Kazakhstan.

For citation: Jussupkaliyeva R.I., Bystrova I.M., Pomogailo S.I., Borshch V.N. Synthesis of Co–Mn catalysts for deep oxidation of CO and propane based on natural opoka by low-temperature combustion. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2024;18(6):17–27. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-6-17-27>

Введение

Нанесенные катализаторы представляют собой наиболее широко распространенный класс гетерогенных катализаторов. Очень часто в качестве носителей активных фаз (АФ) используются простые и сложные оксиды элементов главных подгрупп середины Периодической системы, такие как γ -Al₂O₃, SiO₂ (обычно в гидратированной форме – силикагеля), аморфные и кристаллические алюмосиликаты и их комплексы с оксидами переходных металлов и редких земель. Как правило, применяются синтетические материалы с фиксированным набором физико-химических свойств. Тем не менее до сих пор значительный интерес для использования в качестве носителей вызывают природные высокопористые материалы, которые отличаются дешевизной и экологичностью.

Задача обычно состоит в приведении их к некоторой стандартной форме, поскольку даже в пределах одного месторождения наблюдается заметный разброс их состава и свойств.

В литературе известно использование таких природных минералов, как бентонитовые глины (в частности, монтмориллонит), представляющие собой гидроксिलированные нанослоистые алюмосиликаты, в качестве кислотно-основных катализаторов [1], носителей катализаторов [2; 3] и фотокатализаторов [4; 5]. Особый интерес представляет их дегидратированная модификация – многослойные алюмосиликатные нанотрубки, известные как природный минерал галлузит [6; 7]. Также достаточно популярна в литературе как носитель катализаторов различных процессов высокопористая кремнеземная порода – диатомит [8; 9]. По составу и свойствам к диатомиту

близко примыкает опока – микропористая и высококремнеземная осадочная горная порода, содержащая до 92–98 мас. % $^1\text{SiO}_2$. В качестве тепло- и звукоизоляционного материала она широко применяется в строительстве, а благодаря высоким адсорбционным, фильтрационным и ионно-обменным свойствам, опоку применяют в качестве адсорбента и наполнителя фильтров [10–14]. Однако сведения о ее использовании как носителя АФ в катализе в литературе отсутствуют.

Процессы глубокого каталитического окисления лежат в основе очистки техногенных газовых выбросов и сохраняют высокую актуальность с экологической точки зрения уже длительное время. Кроме того, они находят применение в беспламенных генераторах тепла и каталитических горелках, в топливных элементах, системах контроля состава газовой среды на пожаро- и взрывоопасных производствах и др. Согласно литературным данным разработка катализаторов для этих процессов продолжается с высокой интенсивностью. Как известно, наиболее активными в таких реакциях являются катализаторы с АФ, содержащие благородные металлы, как в окислении СО [15; 16], так и в глубоком окислении углеводородов [17–19].

Тем не менее кроме высокой стоимости их существенным недостатком является низкая устойчивость к каталитическим ядам (см, например, [20]). Поэтому значительное место в мировой литературе занимают разработки и исследования новых каталитических систем на основе неблагородных переходных элементов и редких земель, особенно в наноформе. Среди самых высокоактивных элементов в составе этих систем наиболее часто рассматриваются Со и Мп как в нанесенном виде на различных носителях (сиалоне [21], уже упомянутом диатомите [8], $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [22], модифицированном оксидом алюминия силикагеле [23], вспененном силикалите-1 [24], наноструктурированном CeO_2 [25] и др.), так и в монолитной сложнооксидной форме [26–29].

Одним из перспективных способов получения нанесенных катализаторов является метод низкотемпературного горения, или самораспространяющийся поверхностный термосинтез [22; 23; 30; 31]. Его суть заключается в пропитке носителя смесью растворов окислителей (чаще всего нитратов активных металлов) и восстановителя или горючего (водорастворимого органического соединения), сушке и нагреве образца до начала инициирования реакции горения. Преимуществами этой технологии перед традиционными методами пропитки являются малые затраты энергии, короткое время реакции, возможность образования высокодисперсных (в том числе наноразмерных) оксидных и/или металлических активных фаз на

поверхности пор носителя и отсутствие вредных газовых выбросов (как правило, только CO_2 , азота и паров воды). Низкая температура горения (в нашей практике $\leq 360^\circ\text{C}$) способствует образованию минимальных количеств продуктов взаимодействия АФ с носителем и предотвращает спекание частиц образующейся АФ.

Ранее по этой методике нами были получены Со-, Мп- и Ni-содержащие катализаторы на основе различных носителей [7; 22; 23], которые продемонстрировали высокую активность в процессе глубокого окисления пропана и СО.

Цель настоящей работы – синтез в режиме низкотемпературного горения и исследование физико-химических и каталитических свойств новых образцов катализаторов 5 % Со – 5 % Мп с АФ, нанесенной на предварительно обработанную опоку Таскалинского месторождения Республики Казахстан [32] (далее – 5Со5Мп/опока I–IV). Катализаторы были испытаны в процессе глубокого окисления пропана и СО.

Перед нанесением АФ образцы природной опоки были подвергнуты ряду процедур предварительной обработки. Общей для всех них являлась процедура промывки для удаления примесей водорастворимых солей и легко отмывающихся глинистых примесей. Цель прокалики при температуре 500°C состояла в отжиге на воздухе органических примесей, а также дегидратации оставшихся глинистых примесей. Обработка раствором HCl осуществлялась для отмывки примесей оксидов, сложных оксидов и карбонатов с участием переходных металлов, прежде всего железа, а также карбонатов щелочно-земельных металлов. Эти процедуры были распределены по нескольким образцам, чтобы выявить влияние каждой из них.

Методика исследования

Перед использованием все образцы опоки были размолоты с выделением фракции 0,1–0,3 мм, предварительно промыты несколько раз дистиллированной водой и высушены в сушильном шкафу при 90°C . Первая часть (опока I) была выделена без последующей обработки, вторая (опока II) дополнительно прокалена при температуре 500°C , третья (опока III) промыта 10 %-ным раствором HCl и затем снова дистиллированной водой, а четвертая (опока IV) также промыта 10 %-ным раствором HCl , затем дистиллированной водой, после чего прокалена при 500°C .

Подготовленные носители массой по 5 г пропитывали смесью растворов нитратов металлов ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) и мочевины, соотношение концентраций которых рассчитывали на получение чистых металлов. Образец высушивали при 90°C и помещали в трубчатый кварцевый реактор с плоским дном, закрытый сверху системой

¹ Здесь и далее имеются в виду мас. %, если не указаны другие.

пылеулавливания и продуваемый аргоном. Включали подогреватель дна реактора, мощность которого не меняли в течение всего процесса. Температуру контролировали термопарой, помещенной в слой образца по центру реактора. После прохождения реакции и остывания образец в реакторе в среде аргона подвергали стабилизации 5 %-ным раствором H_2O_2 для предохранения от самовоспламенения на воздухе возможных высокодисперсных металлических фаз в составе активной фазы, промывали дистиллированной водой, а затем высушивали при 90 °С. Из полученного катализатора удаляли фракцию <0,1 мм. Более подробно схема установки и процедура синтеза были описаны ранее [22; 23].

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на дифрактометре ДРОН-3М (Россия), излучение FeK_{α} .

Морфологию и элементный состав поверхности катализаторов исследовали на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе сверхвысокого разрешения Zeiss Ultra plus на базе Ultra 55 («Carl Zeiss», Германия) с системой микроанализа INCA Energy 350 XT фирмы «Oxford Instruments». Удельную поверхность измеряли путем физической адсорбции азота по БЭТ на установке, созданной по схеме и методике ГОСТ 23401-90.

Полученные образцы испытывали на каталитической установке с проточным кварцевым реактором с неподвижным слоем катализатора (1 см³ фракции 0,1–0,3 мм). Анализ исходной газовой смеси и продуктов реакции глубокого окисления прово-

дили с помощью 5-компонентного газоанализатора Автотест 02.03П нулевого класса точности («Мета», Россия). Исходная газовая смесь имела следующий состав, об. %: пропан – 0,15, CO – 0,6, O₂ – 1,6, азот – до 100 %. Объемная скорость подачи газа составляла 120 000 ч⁻¹. Эксперименты проводили в температурном диапазоне от 150 до 540 °С с интервалом в 50 °С. Конверсии CO и пропана в процессе глубокого окисления рассчитывали по формуле

$$X_{R,T} = \frac{C_{R,0} - C_{R,T}}{C_{R,0}} 100 \%,$$

где $C_{R,0}$ и $C_{R,T}$ – концентрации реагента (CO или пропана) в исходной газовой смеси и на выходе из реактора при температуре T соответственно, об. %.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены термограммы процесса синтеза катализаторов на подготовленных по вышеописанной процедуре образцах опоки. Зафиксированы температуры самовоспламенения (T_s) в начале прохождения волны горения и максимальные температуры (T_{max}) в волне горения. Как можно видеть, значения T_s для образцов на опоках I и II практически совпадают, но T_{max} на опоке II заметно выше. Максимальные температуры самовоспламенения (192 °С) и горения (322 °С) зафиксированы при синтезе на образце III. На опоках I–III заметны вторичные пики максимумов с более низкой

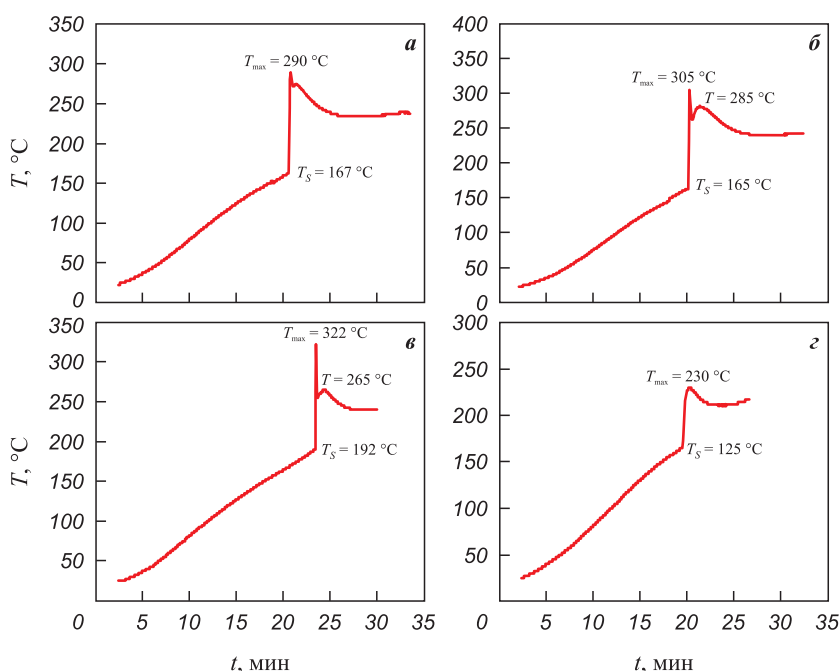


Рис. 1. Термограммы процесса синтеза катализаторов 5Co5Mn/опока I (а), II (б), III (в), IV (г)

Fig. 1. Thermograms of the synthesis process for catalysts 5Co5Mn/opoka I (a), II (б), III (в), and IV (г)

температурой, соответствующие, по-видимому, прохождению волны догорания. Такое явление наблюдалось нами ранее при синтезе катализатора с близкой АФ на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [22]. Синтез на опоке *IV* протекал в низкоинтенсивном режиме с минимальными значениями T_S и $T_{\max}$.

Дифрактограммы подготовленных носителей и катализаторов на их основе приведены на рис. 2 и 3. Можно отметить, что образцы опоки *I* и *II* содержат примесные сложнооксидные железоманганные фазы, которые исчезают после обработки раствором HCl (см. рис. 2). Основными фазами являются SiO_2 в различных модификациях, а также Na-, Ca- и Mg-алюмосиликаты, причем заметна большая доля аморфных фаз.

Как можно судить по рис. 3, Co- и Mn-содержащие АФ проявились только на двух образцах катализаторов – на основе опок *I* и *III*, причем отдельно: на образце *I* – предположительно оксигидроксид 3-валентного Co, а на опоке *III* – калиевый манганит. По-видимому, это происходит из-за низкого, на пределе чувствительности РФА, содержания компонентов АФ. Алумосиликатные фазы сохранились только

на образцах на основе опок *I* и *II*, а на образцах с носителями *III* и *IV* увеличилось количество модификаций кремнеземных фаз.

Морфология и элементный состав поверхности носителей *II* и *IV*, а также катализатора на основе опоки *II* были исследованы методом SEM/EDS. Результаты представлены на рис. 4–6.

Можно отметить, что характерной особенностью поверхности гранул носителей как до (рис. 4), так и после (рис. 5) кислотной отмытки является наличие наноразмерных сотовых структур со стенками толщиной ≤ 50 нм, хорошо заметных на рис. 4. После обработки HCl и прокалки стенки сот заметно оплывают и утолщаются (рис. 5), однако только нанесение АФ практически полностью приводит к разрушению этих образований (рис. 6). Сохраняются лишь отдельные элементы сотовых структур. Обращает на себя внимание, что по мере усложнения процедуры обработки образцов (опока *I* → опока *II* → опока *III* → опока *IV*, а затем нанесение АФ) морфология поверхности гранул носителей и катализаторов приобретает все более «обломочный», бесформенный характер.

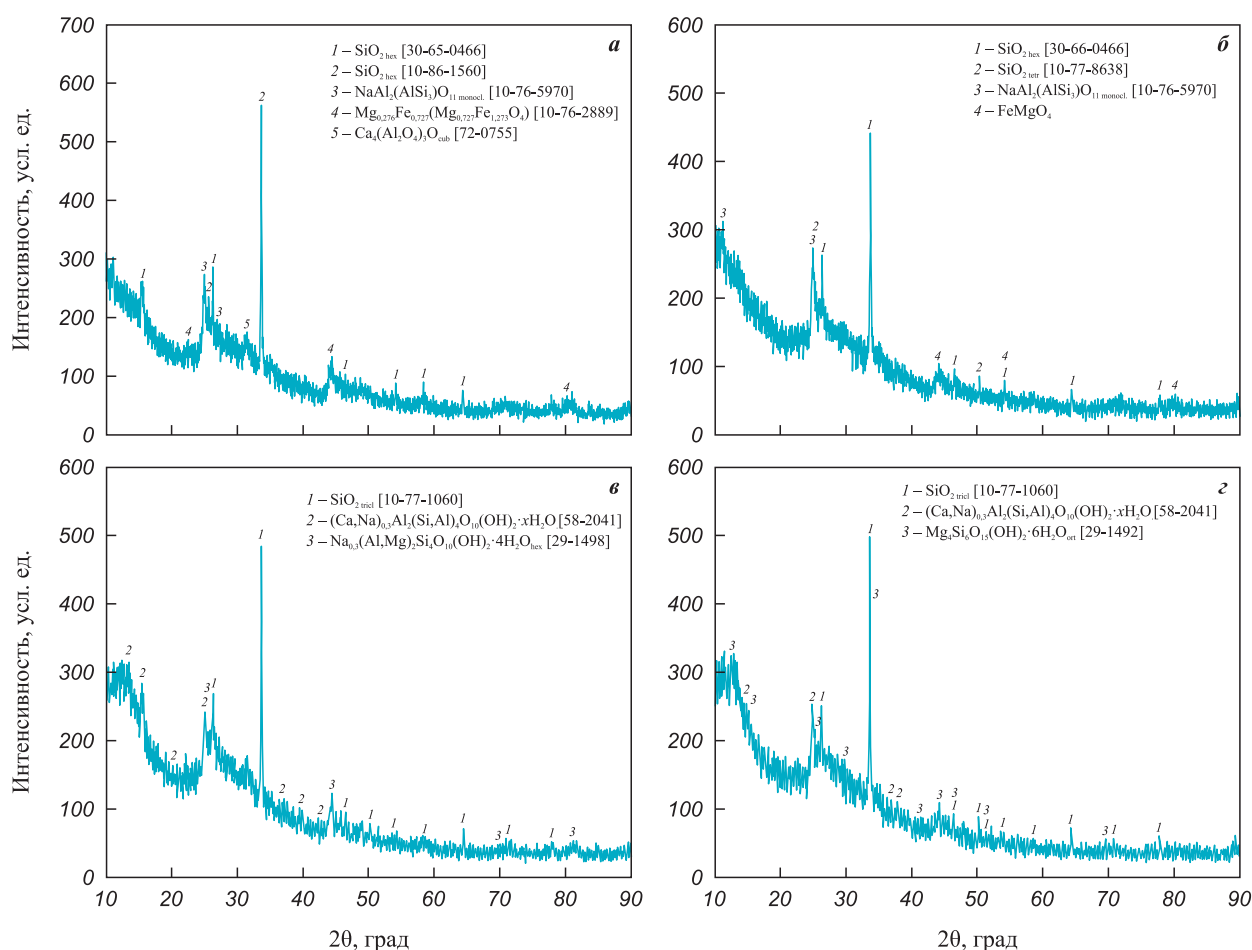


Рис. 2. Рентгенограммы образцов носителя опок *I* (а), *II* (б), *III* (е), *IV* (з)

Fig. 2. XRD patterns of support samples opoka *I* (a), *II* (b), *III* (e), and *IV* (z)

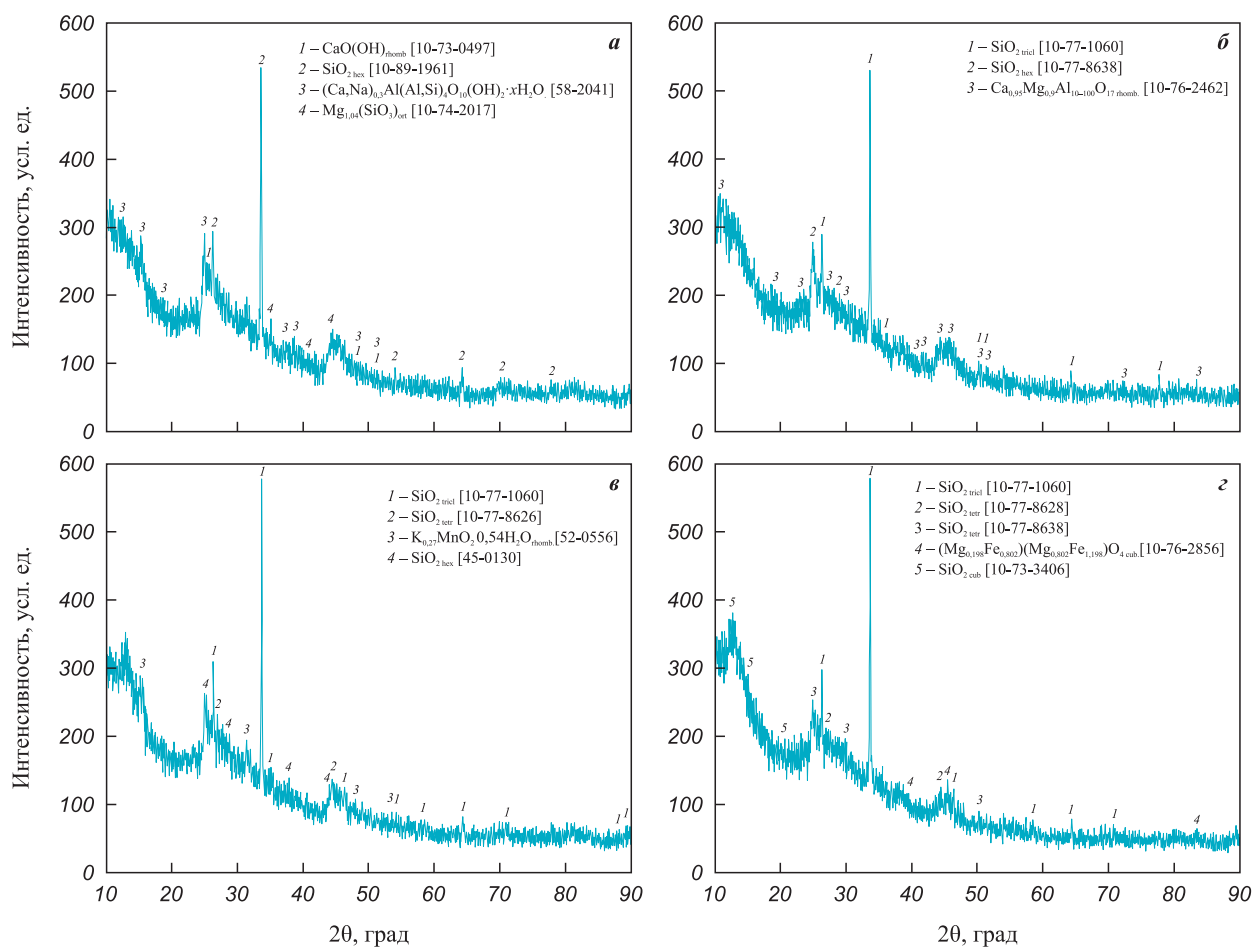
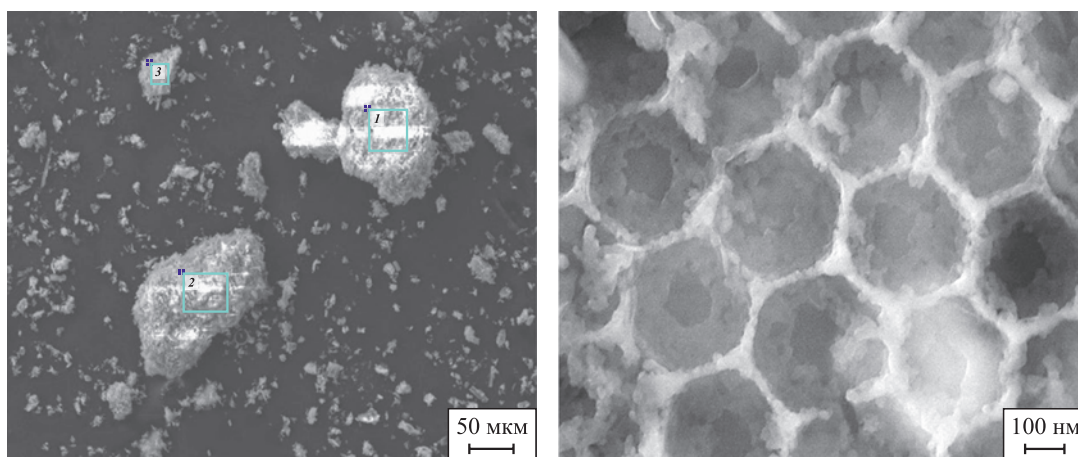


Рис. 3. Результаты РФА образцов катализаторов 5Co5Mn/опока I (а), II (б), III (в), IV (г)

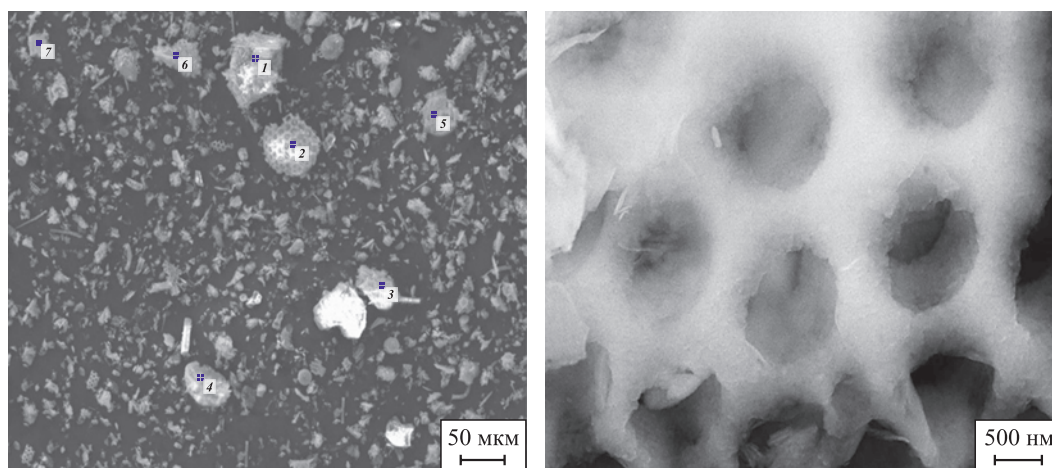
Fig. 3. XRD patterns of catalysts 5Co5Mn/opoka I (a), II (б), III (в), and IV (г)



Область	Содержание, мас. %							
	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe
1	58,18	0,14	0,83	8,68	28,18	1,29	0,42	2,30
2	57,39	0,10	0,82	8,50	28,71	1,59	0,14	2,77
3	65,16	0	0,66	6,31	25,61	0,88	0,08	1,32
Среднее	60,24	0,08	0,77	7,83	27,50	1,25	0,21	2,13

Рис. 4. Морфология поверхности образца опоки II (СЭМ) и элементный состав в отмеченных областях

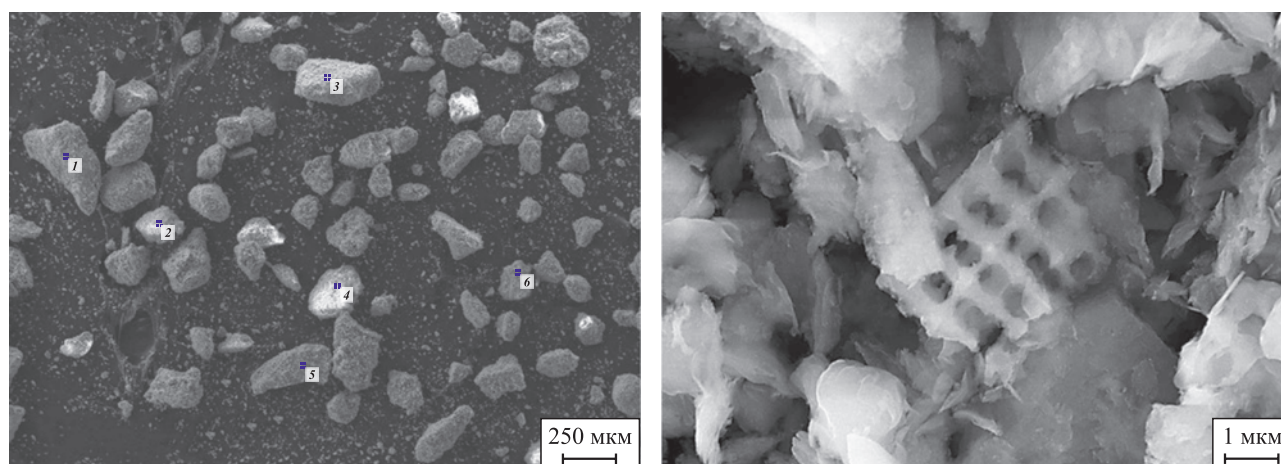
Fig. 4. Surface morphology of opoka II sample (SEM) and elemental composition at marked points



Точки	Содержание, мас. %						
	O	Mg	Al	Si	K	Ti	Fe
1	62,65	0,29	3,04	10,58	0,15	22,59	0,70
2	57,52	0,42	4,58	35,79	0,69	0,21	0,78
3	65,74	0,12	5,19	22,04	1,78	0,75	4,41
4	70,59	0,25	2,87	25,39	0,46	0,06	0,40
5	76,34	0,18	2,98	19,91	0,28	0,03	0,28
6	64,15	0,61	9,21	23,07	1,05	0,32	1,59
7	61,48	0,06	0,90	37,29	0,11	0	0,16
Среднее	65,50	0,28	4,11	24,87	0,64	3,42	1,19

Рис. 5. Морфология поверхности образца опоки IV (СЭМ) и элементный состав в отмеченных точках

Fig. 5. Surface morphology of opoka IV sample (SEM) and elemental composition at marked points



Точки	Содержание, мас. %								
	O	Mg	Al	Si	K	Ti	Mn	Fe	Co
1	64,39	0,50	4,56	26,05	0,34	0,07	1,50	0,84	1,73
2	38,39	0,99	0,35	35,77	1,86	0,57	5,55	3,39	5,12
3	14,66	0	21,22	3,54	0,19	0	17,19	21,98	21,23
4	5,05	0,83	3,66	47,53	1,61	3,20	16,08	5,90	16,15
5	36,58	0,74	7,40	30,93	1,63	0,17	9,03	4,46	9,05
6	55,00	0,89	7,40	24,52	0,79	0,23	4,38	1,63	5,14
Среднее	35,68	0,66	7,43	28,06	1,12	0,71	8,96	6,35	9,68

Рис. 6. Морфология поверхности образца катализатора 5Co5Mn/опока II (СЭМ) и элементный состав в отмеченных точках

Fig. 6. Surface morphology of the 5Co5Mn/opoka II catalyst sample (SEM) and elemental composition at marked points

Данные элементного микроанализа показывают заметный разброс содержания элементов на отдельных гранулах как носителей, так и катализатора. Это относится не только к примесным, но и к структурообразующим элементам (Si, Al). Возможно, это связано со структурной неоднородностью природных минералов, уже отмеченной выше. На некоторых образцах заметно содержание титана, который не проявляется в РФА по причине, скорее всего, низкой концентрации, даже в виде каких-то соединений. Но, с другой стороны, магний, содержание которого на поверхности составляет доли процента, уверенно детектируется в форме магниевого силиката на дифрактограммах, особенно образца опоки IV (см. рис. 2, г). Нанесение АФ на образец опоки II привело к заметному уменьшению содержания кислорода на его поверхности (сравни данные таблиц на рис. 4 и б), и это с учетом стабилизации поверхности раствором пероксида водорода после синтеза. Можно предположить, что какая-то доля слабосвязанного кислорода на поверхности носителя прореагировала в процессе горения при нанесении АФ. Отмечаются также значительные колебания концентраций Co и Mn на поверхности гранул катализатора как по абсолютной величине, так и по соотношению их величин. Здесь также имеет место, по-видимому, отмеченная выше неоднородность структуры, прежде всего количества открытых пор, куда вследствие капиллярного эффекта попадает раствор прекурсоров АФ перед синтезом.

Удельная поверхность ($S_{уд}$) некоторых образцов носителей и катализаторов на их основе, определенная методом БЭТ, представлена ниже, m^2/g :

Опока I	21,0
Опока II	42,0
Опока IV	64,1
5Co5Mn/опока I	40,6
5Co5Mn/опока II	29,5
5Co5Mn/опока IV	62,8

Заметна характерная особенность обработки носителей: по мере ее усложнения удельная поверхность образцов растет, по-видимому, в результате вскрытия все большего количества мелких пор. Но нанесение АФ по-разному проявляется в ее величине. Как можно видеть, катализатор на основе опоки I имеет вдвое более высокое значение $S_{уд}$, чем у исходного носителя. С другой стороны, у катализатора на основе опоки II эта зависимость обратная, а у образца 5Co5Mn/опока IV изменений практически не произошло. Речь может идти о различной дисперсности АФ, получаемой в процессе синтеза, на различной по морфологии и, отчасти, по элементному составу поверхности разных образцов носителей.

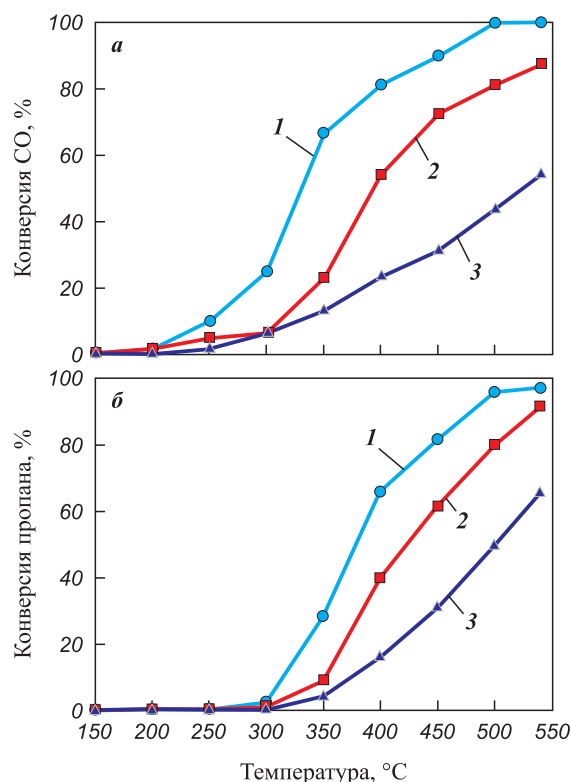


Рис. 7. Зависимости конверсий CO (а) и пропана (б) от температуры на исследуемых образцах катализаторов 1 – 5Co5Mn/опока I, 2 – 5Co5Mn/опока II, 3 – 5Co5Mn/опока IV

Fig. 7. Temperature dependences of CO (a) and propane (б) conversions on catalyst samples 1 – 5Co5Mn/опока I, 2 – 5Co5Mn/опока II, 3 – 5Co5Mn/опока IV

Ряд катализаторов на основе обработанной опоки был испытан в процессе глубокого окисления пропана и CO. Результаты представлены на рис. 7. Как следует из его данных, полученные на основе опоки катализаторы продемонстрировали достаточно высокую активность как в реакции окисления CO, так и в процессе глубокого окисления пропана. В первом случае 100 %-ная конверсия CO получена при 500 °C на катализаторе 5Co5Mn/опока I (рис. 7, а), и его активность выше во всем интервале температур, во втором – на этом же катализаторе конверсия пропана достигает 97 % при 540 °C (рис. 7, б). Наименьшей активностью в рассматриваемых процессах обладает образец на основе опоки IV, несмотря на наибольшую в данном ряду величину его удельной поверхности. Следует отметить, что на образцах 5Co5Mn/опока II и 5Co5Mn/опока IV конверсия пропана в высокотемпературной области (≥ 500 °C) превышала конверсию CO.

Закключение

Впервые методом низкотемпературного горения смесей нитратов Co и Mn с мочевиной получены

катализаторы с CoMn–АФ (5 % + 5 % в расчете на металлы) на основе различным образом обработанной опоки. По результатам РФА было выявлено, что из образцов опоки после кислотной обработки с последующим прокаливанием удаляются примесные сложнородные железомagneйные фазы, а основными являются фазы кремнезема в различных модификациях, а также Na-, Са- и Mg-алюмосиликаты, причем заметна большая доля аморфных фаз.

Исследование методом SEM/EDS морфологии и элементного состава поверхности носителей и катализатора показало деградацию первоначальных наноразмерных сотовых структур по мере усложнения процесса обработки опоки, усиливающуюся при нанесении АФ. Имеет место заметный разброс содержания элементов в отдельных гранулах как носителей, так и катализатора, связанный, по-видимому, со структурной неоднородностью этого природного минерала.

Удельная поверхность образцов носителей возрастает по мере усложнения их обработки, но у катализаторов она изменяется немонотонно. Испытание нескольких катализаторов показало, что ряд активности в процессе глубокого окисления как СО, так и пропана выглядит следующим образом: 5Co5Mn/опока I > 5Co5Mn/опока II > 5Co5Mn/опока IV, причем конверсия СО достигала 100 % при 500 °С, а пропана – 97 % при 540 °С на образце 5Co5Mn/опока I. Наименьшей активностью в рассматриваемых процессах обладал образец на основе опоки IV, несмотря на наибольшую среди исследуемых катализаторов величину удельной поверхности (62,8 м²/г).

Таким образом, природная опока с минимальной обработкой может являться эффективным носителем для катализаторов глубокого окисления углеводородов и СО.

Список литературы / References

1. Gandhi D., Bandyopadhyay R., Soni B. Naturally occurring bentonite clay: Structural augmentation, characterization and application as catalyst. *Materials Today: Proceedings*. 2022;57(1):194–201. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.02.346>
2. Borah D., Nath H., Saikia H. Modification of bentonite clay & its applications: A review. *Reviews in Inorganic Chemistry*. 2022;42(3):265–282. <https://doi.org/10.1515/revic-2021-0030>
3. Vaculíková L., Valovičová V., Plevová E., Napruszewska B.D., Duraczyńska D., Karcz R., Serwicka E.M. Synthesis, characterization and catalytic activity of cryptomelane/montmorillonite composites. *Applied Clay Science*. 2021;202(1):105977. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2021.105977>
4. Zhou D., Jiang D., Jing H., Yin C., Li C. Natural aluminosilicate nanoclay mineral for photocatalytic applications: Influence of the surface properties in photocatalysis. *Applied Clay Science*. 2024;249(1):107240. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2023.107240>
5. Feng J., Hu X., Yue P.L. Novel bentonite clay-based Fe-nanocomposite as a heterogeneous catalyst for photo-Fenton discoloration and mineralization of orange II. *Environmental Science & Technology*. 2004;38(1):269–275. <https://doi.org/10.1021/es034515c>
6. Massaro M., Noto R., Riel S. Halloysite nanotubes: Smart nanomaterials in catalysis. *Catalysts*. 2022;12(2):149. <https://doi.org/10.3390/catal12020149>
7. Борщ В.Н., Быстрова И.М., Пугачева Е.В., Смирнова Е.М., Ставицкая А.В., Винокуров В.А. Синтез в режиме низкотемпературного горения катализаторов на основе галлузита для глубокого окисления углеводородов, СО и метанирования СО₂. *Кинетика и катализ*. 2022;63(6):845–857. <https://doi.org/10.31857/S0453881122060028>
Borshch V.N., Bystrova I.M., Pugacheva E.V., Smirnova E.M., Stavitskaya A.V., Vinokurov V.A. Low-temperature combustion synthesis of halloysite-based catalysts for the deep oxidation of hydrocarbons and carbon monoxide and the methanation of carbon dioxide. *Kinetics and Catalysis*. 2022;63(6):775–786. <https://doi.org/10.1134/S0023158422060027>
8. Liu Q., Li M., Wang S., Lv S., Han F., Xi Y., Cao Z., Ouyang J. Ultrathin 3D CoMn nanoflowers coupled diatomite for highly efficient catalytic oxidation of CO and propane. *Chemical Engineering Journal*. 2023;477:147102. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.147102>
9. Liang L., Miao C., Ke X., Peng Y., Chen G., Ouyang J. A superior strategy for CO₂ methanation under atmospheric pressure: Organic acid-assisted Co nanoparticles assembly on diatomite. *Fuel*. 2023;351:128931. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.128931>
10. Малькова В.Н. Способ получения сорбента для очистки твердых поверхностей и воды от нефти и жидких нефтепродуктов: Патент 2642799. (РФ). 2018.
11. Smol M., Włóka D. Use of natural sorbents in the processes of removing biogenic compounds from the aquatic environment. *Sustainability*. 2022;14:6432. <https://doi.org/10.3390/su14116432>
12. Котляр В.Д., Братский Д.И., Устинов А.В. Вещественный состав и дообжиговые керамические свойства глинистых опок. *Инженерный вестник Дона*. 2010;4:47–59. <http://www.ivdon.ru/magazine/archive/n4y2010/249>
Kotlyar V.D., Bratskiy D.I., Ustinov A.V. Material composition and pre-firing ceramic properties of clay flasks. *Inzhenernyi vestnik Dona*. 2010;4:47–59. (In Russ.). <http://www.ivdon.ru/magazine/archive/n4y2010/249>
13. Makarov D.V., Manakova N.K., Suvorova O.V. Production of rock-based foam-glass materials. *Glass and Ceramics*. 2023;79(9):411–417. <https://doi.org/10.1007/s10717-023-00522-8>
14. Kurmangazhy G., Tazhibayeva S., Musabekov K., Sydykbayeva S., Zhakipbaev B. Magnetite-gaize composite sta-

- bilized with polyacrylic acid. *Chemical Bulletin of Kazakh National University*. 2020;98(3):12–17.
<https://doi.org/10.15328/cb1160>
15. Schilling C., Ziemba M., Hess C., Ganduglia-Pirovano M.V. Identification of single-atom active sites in CO oxidation over oxide-supported Au catalysts. *Journal of Catalysis*. 2020;383:264–272.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.01.022>
 16. Fan J., Hu S., Li C., Wang Y., Chen G. Effect of loading method on catalytic performance of Pt/CeO₂ system for CO oxidation. *Molecular Catalysis*. 2024;558:114013.
<https://doi.org/10.1016/j.mcat.2024.114013>
 17. Auvray X., Lindholm A., Milh M., Olsson L. The addition of alkali and alkaline earth metals to Pd/Al₂O₃ to promote methane combustion. Effect of Pd and Ca loading. *Catalysis Today*. 2018;299:212–218.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.05.066>
 18. Zhang W-X., Zhao X., Xu L-Y., Xia S., Zhou Y-F., Chen C-L., He H-H., Luo M-F., Chen J. Unveiling the crucial active sites responsible for CO, n-heptane, and toluene oxidation over Pt/ZrO₂ catalyst. *Molecular Catalysis*. 2024;558:114015.
<https://doi.org/10.1016/j.mcat.2024.114015>
 19. Shikina N.V., Yashnik S.A., Gavrilova A.A., Nikolaeva O.A., Dovlitova L.S., Ishchenko A.V., Ismagilov Z.R. Effect of the conditions of solution combustion synthesis on the properties of monolithic Pt–MnO_x catalysts for deep oxidation of hydrocarbons. *Kinetics and Catalysis*. 2020;61(5):809–823.
<https://doi.org/10.1134/S0023158420050110>
 20. Montenegro N.D., Epling W.S. Effects of SO₂ poisoning and regeneration on spinel containing CH₄ oxidation catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2023;336:122894. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2023.122894>
 21. Борщ В.Н., Жук С.Я., Вакин Н.А., Смирнов К.Л., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Силаны как новый класс носителей катализаторов окисления. *Доклады Академии наук*. 2008;420(4):496–499.
 Borshch V.N., Zhuk S.Ya., Vakin N.A., Smirnov K.L., Borovinskaya I.P., Merzhanov A.G. Silanes as a new class of supports for oxidation catalysts. *Doklady Physical Chemistry*. 2008;420(2):121–124.
<https://doi.org/10.1016/10.1134/S0012501608060018>
 22. Borshch V.N., Dement'eva I.M., Khomenko N.Yu. Supported polymetallic catalysts by self-propagating surface synthesis. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. 2019;28(1):45–49.
<https://doi.org/10.3103/S1061386219010059>
 23. Borshch V.N., Bystrova I.M., Boyarchenko, O.D., Khomenko N.Yu., Belousova O.V. Low-temperature combustion synthesis and characterization of Co-containing catalysts based on modified silica gel. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. 2023;32(2):126–138.
<https://doi.org/10.3103/S1061386223020024>
 24. Guan Y., Shen H., Guo X., Mao B., Yang Z., Zhou Y., Liang H., Fan X., Jiao Y., Zhang J. Structured hierarchical Mn–Co mixed oxides supported on silicalite-1 foam catalyst for catalytic combustion. *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 2020;28:2319–2327.
<https://doi.org/10.1016/j.cjche.2020.06.019>
 25. Liu Z., Li J., Wang R. CeO₂ nanorods supported M–Co bimetallic oxides (M = Fe, Ni, Cu) for catalytic CO and C₃H₈ oxidation. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2020;560:91–102.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.10.046>
 26. Zhang X., Ye J., Yuan J., Cai T., Xiao B., Liu Z., Zhao K., Yang L., He D. Excellent low-temperature catalytic performance of nanosheet Co–Mn oxides for total benzene oxidation. *Applied Catalysis A: General*. 2018;566:104–112.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.05.039>
 27. Feng C., Chen C., Xiong G., Yang D., Wang Z., Pan Y., Fei Z., Lu Y., Liu Y., Zhang R., Li X. Cr-doping regulates Mn₃O₄ spinel structure for efficient total oxidation of propane: Structural effects and reaction mechanism determination. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2023;328:122528.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2023.122528>
 28. Shen K., Wang C.-Y., Rai R.K., Stach E.A., Vohs J.M., Gorte R.J. Synthesis of thin-film CuMn₂O₄ for low-temperature CO oxidation. *Applied Catalysis A: General*. 2024;682:119823.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2024.119823>
 29. González-Cobos J., Mylonoyannis B., Chai G., Zhang W., Tian C., Kaddouri A., Gil S. Low-temperature gas-phase toluene catalytic combustion over modified CoCr₂O₄ spinel catalysts: Effect of Co/Cr content and calcination temperature. *Applied Catalysis A: General*. 2023;657:119162.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2023.119162>
 30. Завьялова У.Ф., Третьяков В.Ф., Бурдейная Т.Н., Лунин В.В., Шитова Н.Б., Рыжова Н.Д., Шмаков А.Н., Низовский А.И., Цырульников П.Г. Самораспространяющийся синтез нанесенных оксидных катализаторов окисления СО и углеводородов. *Кинетика и катализ*. 2005;46(5):795–800.
 Zav'yalova U.F., Tret'yakov V.F., Burdeinaya T.N., Lunin V.V., Shitova N.B., Ryzhova N.D., Shmakov A.N., Nizovskii A.I., Tsyryul'nikov P.G. Self-propagating synthesis of supported oxide catalysts for deep oxidation of CO and hydrocarbons. *Kinetics and Catalysis*. 2005;46(5):752–757.
<https://doi.org/10.1007/s10975-005-0132-6>
 31. Kotolevich Y.S., Mamontov G.V., Vodyankina O.V., Petrova N.I., Smirnova N.S., Tsyryul'nikov P.G., Trenikhin M.V., Nizovskii A.I., Kalinkin A.V., Smirnov M.Y., Goncharov V.B. Catalytic Pd–Ag nanoparticles immobilized on fiber glass by surface self-propagating thermal synthesis. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. 2017;26(4):234–239.
<https://doi.org/10.3103/S1061386217040045>
 32. Смирнов П.В., Жакипбаев Б.Е., Староселец Д.А., Дерягина О.И., Баталин Г.А., Гареев Б.И., Вергунов А.В.. Диатомиты и опоки месторождений Западного Казахстана: литология, структурно-текстурные параметры, потенциал использования. *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. 2023;334(7):187–201.
<https://doi.org/10.18799/24131830/2023/7/4046>

Smirnov P.V., Zhakipbayev B.E., Staroselets D.A., Deryagina O.I., Batalin G.A., Gareev B.I., Vergunov A.V. Diatomites and opoka from Western Kazakhstan deposits: lithogeochemistry, structural and textural parameters, po-

tential of use. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta. Inzhiniring georesurov*. 2023;334(7)187–201. (In Russ.).
<https://doi.org/10.18799/24131830/2023/7/4046>

Сведения об авторах



Роза Ибраимовна Джусупкалиева – магистр технических наук, ст. преподаватель Индустриально-технологического института Западно-Казахстанского аграрно-технического университета им. Жангир хана

ORCID: 0000-0001-8916-0008

E-mail: rozaid2@mail.ru

Инна Михайловна Быстрова – мл. науч. сотрудник лаборатории каталитических процессов Института структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук (ИСМАН)

ORCID: 0000-0003-3739-7390

E-mail: inna2019@ism.ac.ru

Светлана Ибрагимовна Помогайло – к.х.н., ст. науч. сотрудник лаборатории каталитических процессов ИСМАН

ORCID: 0000-0001-8200-0706

E-mail: pomogsvetlana@mail.ru

Вячеслав Николаевич Борщ – к.х.н., вед. науч. сотрудник лаборатории каталитических процессов ИСМАН

ORCID: 0000-0001-5827-4942

E-mail: borsch@ism.ac.ru

Information about the Authors

Roza I. Jussupkaliyeva – Master Sci. (Tech.), Senior Lecturer at Zhangir Khan West Kazakhstan Agrarian Technical University

ORCID: 0000-0001-8916-0008

E-mail: rozaid2@mail.ru

Inna M. Bystrova – Junior Researcher, Laboratory of Catalytic Processes, Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science, Russian Academy of Sciences (ISMAN)

ORCID: 0000-0003-3739-7390

E-mail: inna2019@ism.ac.ru

Svetlana I. Pomogailo – Cand. Sci. (Chem.), Senior Research Scientist, Laboratory of Catalytic Processes, ISMAN

ORCID: 0000-0001-8200-0706

E-mail: pomogsvetlana@mail.ru

Vyacheslav N. Borshch – Cand. Sci. (Chem.), Leading Researcher, Laboratory of Catalytic Processes, ISMAN

ORCID: 0000-0001-5827-4942

E-mail: borsch@ism.ac.ru

Вклад авторов



Р. И. Джусупкалиева – определение целей и задач исследования, сбор данных для исследования, проведение экспериментов, анализ полученных первичных данных, обработка результатов.

И. М. Быстрова – проведение экспериментов, анализ полученных первичных данных, участие в обсуждении результатов.

С. И. Помогайло – участие в обсуждении результатов.

В. Н. Борщ – формирование основной концепции, руководство исследованием, организация работ, обсуждение результатов исследования.

R. I. Jussupkaliyeva – defining the research goals and objectives, data collection, conducting experiments, analyzing the obtained data, and processing results.

I.M. Bystrova – conducting experiments, analyzing the obtained data, and participating in the discussion of results.

S.I. Pomogailo – participation in the discussion of results.

V.N. Borshch – developing the main concept, research supervision, organizing the work, and discussing the research results.

Все авторы в равной степени участвовали в написании рукописи, и несут ответственность при обнаружении плагиата, самоплагиата или других неэтических проблем.

All authors contributed equally to writing the manuscript and share responsibility for identifying any instances of plagiarism, self-plagiarism, or other ethical issues.

Статья поступила 13.08.2024 г.
Доработана 23.08.2024 г.
Принята к публикации 28.08.2024 г.

Received 13.08.2024
Revised 23.08.2024
Accepted 28.08.2024



Самораспространяющийся высокотемпературный синтез
Self-Propagating High-Temperature Synthesis



УДК 544.452 + 621.762.2 + 666.3

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-6-28-43>

Научная статья

Research article



Азидный самораспространяющийся высокотемпературный синтез высокодисперсной порошковой композиции AlN–SiC с применением политетрафторэтилена

А. П. Амосов[✉], Ю. В. Титова, И. А. Уварова, Г. С. Белова

Самарский государственный технический университет
Россия, 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244

✉ egundor@yandex.ru

Аннотация. Композиционная керамика из нитрида алюминия с карбидом кремния (AlN–SiC) является перспективной для применения как в металлургии и машиностроении в качестве огнеупорного и конструкционного материала с повышенными свойствами, так и в электронике и фотонике в качестве нового материала для создания соответствующих разнообразных высокоэффективных устройств. Для изготовления из нее изделий с наилучшими свойствами необходимо использовать композиции (смеси) высокодисперсных порошков AlN и SiC с размером частиц менее 1 мкм. Настоящая работа посвящена усовершенствованию простого энергосберегающего метода азидного самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) композиций таких порошков из смесей порошка азиды натрия (NaN_3) и элементных порошков алюминия, кремния и углерода за счет применения активирующей и карбидизирующей добавки порошкового политетрафторэтилена (ПТФЭ). При сжигании этих смесей в насыпном или прессованном виде в реакторе с давлением газообразного азота 3 МПа оценивались температура и давление, а также выход твердых продуктов горения. С применением сканирующей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа определялись микроструктура и фазовый состав продуктов горения. Применение добавки ПТФЭ позволило устранить в большинстве случаев недостатки традиционного подхода азидного СВС с использованием галоидных солей $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, AlF_3 и NH_4F . При сохранении высокой дисперсности синтезированных композиций порошков AlN–SiC их фазовый состав, особенно в случае прессованных шихт, стал значительно ближе к задаваемому теоретическому составу, также существенно выросло содержание фазы SiC, исчезли нежелательные побочные фазы нитрида кремния и водонерастворимой соли криолита Na_3AlF_6 .

Ключевые слова: нитрид алюминия, карбид кремния, композиции порошков, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, азид натрия, политетрафторэтилен, продукты горения, состав, структура

Благодарности: Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда в рамках гранта № 23-29-00680.

Для цитирования: Амосов А.П., Титова Ю.В., Уварова И.А., Белова Г.С. Азидный самораспространяющийся высокотемпературный синтез высокодисперсной порошковой композиции AlN–SiC с применением политетрафторэтилена. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2024;18(6):28–43. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-6-28-43>

Azide self-propagating high-temperature synthesis of a highly dispersed AlN–SiC powder composition using polytetrafluoroethylene

A. P. Amosov[✉], Yu. V. Titova, I. A. Uvarova, G. S. Belova

Samara State Technical University
244 Molodogvardeyskaya Str., Samara 443100, Russia

✉ egundor@yandex.ru

Abstract. Composite ceramics from aluminum nitride with silicon carbide (AlN–SiC) is promising for applications in both metallurgy and mechanical engineering as a refractory and structural material with enhanced properties, as well as in electronics and photonics as an advanced material for creating various high-performance devices. To fabricate products with optimal properties, compositions (mixtures) of highly dispersed AlN and SiC powders with particle sizes of less than 1 μm must be used. This study is dedicated to improving a simple, energy-efficient method of azide self-propagating high-temperature synthesis (SHS) for such powder compositions, using mixtures of sodium azide (NaN_3) powder and elemental powders of aluminum, silicon, and carbon with the addition of polytetrafluoroethylene (PTFE) powder as an activating and carbidizing additive. During the combustion of these mixtures in a bulk or pressed form in a reactor under 3 MPa of nitrogen gas pressure, the temperature, pressure, and yield of solid combustion products were evaluated. Scanning electron microscopy and X-ray phase analysis were employed to determine the microstructure and phase composition of the combustion products. The addition of PTFE helped to eliminate, in most cases, the drawbacks of the traditional azide SHS approach using halide salts such as $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, AlF_3 , and NH_4F . While maintaining the high dispersity of the synthesized AlN–SiC powder compositions, their phase composition, particularly in pressed charges, became significantly closer to the targeted theoretical composition, with a substantial increase in SiC phase content and the elimination of undesirable by-products such as silicon nitride and the water-insoluble cryolite salt Na_3AlF_6 .

Keywords: aluminum nitride, silicon carbide, powder compositions, self-propagating high-temperature synthesis, sodium azide, polytetrafluoroethylene, combustion products, composition, structure

Acknowledgements: The work was supported by the Russian Science Foundation under grant No. 23-29-00680.

For citation: Amosov A.P., Titova Yu.V., Uvarova I.A., Belova G.S. Azide self-propagating high-temperature synthesis of a highly dispersed AlN–SiC powder composition using polytetrafluoroethylene. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2024; 18(6):28–43. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-6-28-43>

Введение

Нитрид алюминия (AlN) является одним из лучших материалов в технической керамике [1]. Он обладает превосходным набором физических, электрических и химических свойств: малой плотностью, высокими значениями температуры плавления (разложения), теплопроводности, электрического сопротивления, твердости, прочности, износостойкости и жаропрочности, а также стойкостью к тепловому удару, действию кислот и расплавов металлов и стабильностью при высоких температурах в различных газовых средах. Благодаря этим характеристикам нитрид алюминия сравнительно давно нашел применение в различных отраслях промышленности, в первую очередь для работы в области высоких температур. Он широко используется в качестве огнеупорного материала футеровок ванн, электролизеров и резервуаров в металлургии и химическом машиностроении, а также для изготовления соломки для защиты металлических термопар и производства тиглей. Керамика из AlN является одним из самых распространенных электроизоляционных

материалов. Нитрид алюминия также нашел применение в качестве конструкционного материала для изготовления деталей, работающих в агрессивных средах, и режущего инструмента [2]. Интенсивные исследования по улучшению его физико-механических характеристик проводятся до сих пор [3].

Однако в настоящее время из-за уникальности физических свойств AlN наблюдается революционный рост его применения в электронике и фотонике [4; 5]. В электронике это обусловлено обеспечением отличного теплоотвода от электронных устройств благодаря уникально высокой теплопроводности при наличии высокого электрического сопротивления и коэффициента теплового расширения (КТР) нитрида алюминия, близкого к КТР кремния. Здесь при выпуске электронных компонентов переходят на использование нитрида алюминия практически во всех областях, где раньше традиционно применялся высокотоксичный оксид бериллия [4]. В фотонике это обусловлено широкой запрещенной зоной нитрида алюминия, широким окном прозрачности, охватывающим диапазон от ультрафиолетового до среднего инфракрасного излучения, и

значительным нелинейно-оптическим эффектом 2-го порядка. Кроме того, AlN также обладает пьезоэлектрическими и пирозлектрическими эффектами, которые позволяют использовать его в оптико-механических устройствах и пирозлектрических фотоприемниках соответственно [5]. Однако и в этих областях, и в случае его применения в качестве конструкционного материала при высоких температурах использование нитрида алюминия ограничено его хрупкостью, т. е. сравнительно малыми вязкостью разрушения и термостойкостью [6].

В связи с этим большое внимание привлекает разработка композиционной керамики нитрида алюминия с карбидом кремния (SiC), который наряду с хорошими теплопроводностью и жаростойкостью обладает значительно лучшими механическими характеристиками (твердостью, вязкостью разрушения, термостойкостью, сопротивлением ползучести) [7; 8]. Карбид кремния привлекателен также тем, что он имеет кристаллическую структуру, подобную нитриду алюминия, и может образовывать с ним однофазный гомогенный твердый раствор, обуславливая улучшение прочности на изгиб и вязкости разрушения, т.е. уменьшение хрупкости [9; 10]. Кроме того, в двухфазном состоянии спеченных, пространственно разделенных порошкообразных компонентов AlN и SiC композиты AlN–SiC обладают значительно лучшими вязкостью и термостойкостью [8; 11]. Регулируя размер зерен AlN и SiC, можно получать материал AlN–SiC с высокой теплопроводностью [12]. При этом следует отметить, что уменьшение размера зерна является еще одним важным направлением улучшения практически всех характеристик керамики AlN и керамического композита AlN–SiC в целом [13; 14].

Композиционная керамика AlN–SiC оказалась перспективной для применения не только в металлургии и машиностроении в качестве огнеупорного и конструкционного материала с повышенными свойствами, но и, как было отмечено выше, в электронике и фотонике для создания соответствующих разнообразных высокоэффективных устройств [4; 5; 15].

Известны традиционные энергоемкие способы получения керамики AlN–SiC: спекание без давления керамических порошков SiC и AlN или их горячее прессование и инъекционное формование, которые требуют температуру на уровне 2000 °C и длительное время выдержки до нескольких часов [16–19]. К более современным и менее энергоемким методам относятся электроискровое плазменное спекание, микроволновый нагрев, аддитивные технологии 3D-печати, но для их реализации необходимо дорогостоящее оборудование [20–22].

И в тех, и других методах в качестве исходного материала необходимо использовать композицию

(смесь) порошков AlN и SiC, причем для обеспечения наилучших свойств полученной керамики AlN–SiC они должны быть как можно мельче: высокодисперсными (субмикронными) с размером частиц $d < 1$ мкм или даже наноразмерными с $d < 100$ нм (0,1 мкм) [13; 23]. При изготовлении смесей порошков AlN и SiC используются два подхода: *ex-situ* и *in-situ*. Первый из них – самый простой и распространенный подход к изготовлению композитной керамики, который заключается в смешивании готовых порошков AlN и SiC, их уплотнении и спекании. Однако в случае высокодисперсных порошков, особенно нанопорошков, возникают две проблемы: высокая стоимость и то, что их практически невозможно механически равномерно перемешать из-за высокой склонности наночастиц образовывать достаточно прочные агломераты, которые очень трудно разрушить при смешивании. Процессы *in-situ* для изготовления композитной керамики заключаются в химическом синтезе частиц порошковых компонентов AlN и SiC в объеме композита из смеси исходных, гораздо более дешевых реагентов при хорошем перемешивании синтезированных частиц, поэтому эти технологии являются более предпочтительными для получения смесей высокодисперсных и наноразмерных порошков AlN и SiC [13; 23].

Хорошо известные традиционные *in-situ* методы получения смесей порошковых компонентов AlN и SiC или их твердого раствора (печной метод, плазмохимический синтез, карботермический синтез, осаждение из газовой фазы и т. д.) характеризуются высоким энергопотреблением, сложным оборудованием и не всегда позволяют получить наноразмерные порошки и нанопорошковые композиции [10; 13; 14; 16; 24–26].

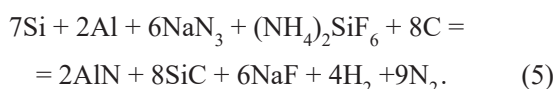
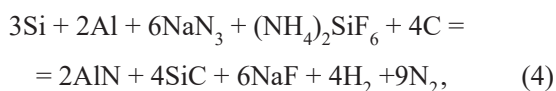
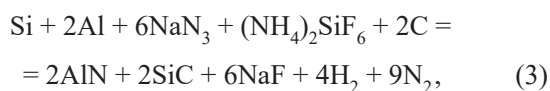
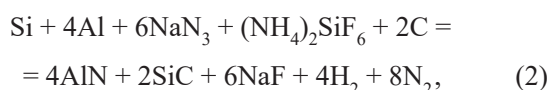
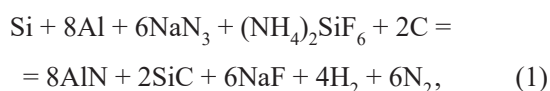
Выгодно отличается от перечисленных технологий самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), который называют также «синтезом горением» [16; 27–29]. *In-situ* метод СВС намного экономичнее, так как синтез композита AlN–SiC происходит за счет собственного тепловыделения при горении с использованием очень простого оборудования и из дешевых исходных реагентов, чаще всего порошков Al, Si, C (сажи), Si_3N_4 и газообразного N_2 . Поэтому его развитию уделяется большое внимание, исследуются различные варианты сжигания смесей различных порошков для получения композиции AlN–SiC [27; 30–33]. Результаты этих исследований анализируются в обзоре [34], где показано, что во всех случаях синтезированная керамика AlN–SiC представляет собой порошки с частицами микронных размеров.

Для получения композиции высокодисперсных ($d < 1$ мкм) порошков AlN–SiC авторами настоящей статьи было исследовано применение такой раз-

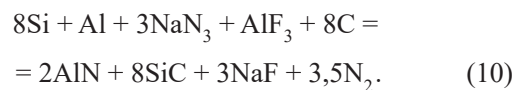
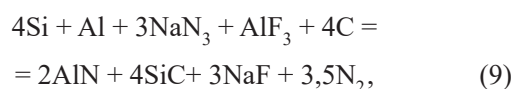
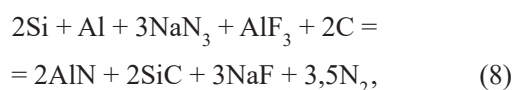
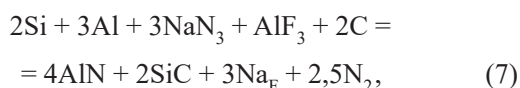
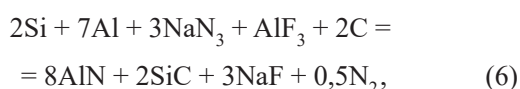
новидности синтеза, как азидный CBC, в котором в качестве азотирующего реагента используется порошок азиды натрия (NaN_3), а также наряду с элементарными реагентами применяются различные активирующие галоидные соли, что приводит к относительно низким температурам горения, образованию большого количества промежуточных парогазовых продуктов реакции, а также конечных побочных продуктов из конденсированных и газообразных фаз, разделяющих частицы целевых порошков и не позволяющих им сливаться в более крупные частицы [34–37]. Обобщение результатов этих исследований выглядит следующим образом.

Исследовался азидный CBC композиций порошков AlN-SiC для синтеза 5 мольных соотношений целевых фаз нитрида алюминия и карбида кремния $\text{AlN:SiC} = 4:1, 2:1, 1:1, 1:2$ и $1:4$ в соответствии со следующими стехиометрическими уравнениями с использованием галоидных солей $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, AlF_3 и NH_4F [37].

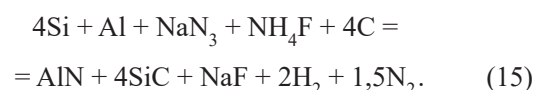
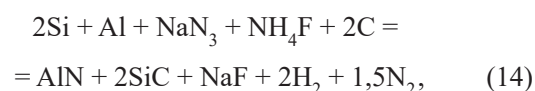
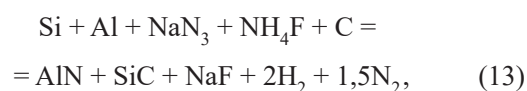
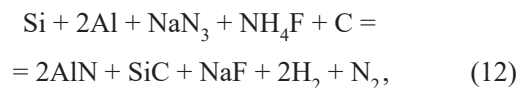
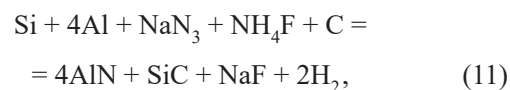
Система $x\text{Si-yAl-NaN}_3-(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6-(x+1)\text{C}$



Система $x\text{Si-yAl-NaN}_3-\text{AlF}_3-x\text{C}$



Система $x\text{Si-yAl-NaN}_3-\text{NH}_4\text{F-xC}$



Смеси исходных реагентов (шихты) уравнений (1)–(15) сжигались в насыпном виде с относительной плотностью 0,4 в кальковом стаканчике диаметром 30 мм и высотой 45 мм в реакторе азидного CBC объемом 4,5 л с давлением газообразного азота в нем 4 МПа. Охлажденный продукт горения извлекался из реактора, разрушался до сыпучего порошкообразного состояния в фарфоровой ступке и отмывался водой от побочного продукта – фторида натрия (NaF). В большинстве случаев продукт горения представлял собой высокодисперсный порошок сложного состава в виде субмикронных частиц равноосной формы размером 100 нм – 1 мкм и волокон диаметром 50–500 нм, длиной до 5 мкм с тенденцией увеличения доли более мелких частиц при повышении содержания SiC в композиции AlN-SiC . На рис. 1 он показан для системы с галоидной солью NH_4F , в работе [34] – для системы с $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$. Результаты сопоставления фазового состава промытых твердых продуктов горения шихт (1)–(15), найденного экспериментально, с теоретическим составом целевых фаз, ожидаемым в соответствии со стехиометрическими уравнениями (1)–(15), представлены в табл. 1. Как видно, экспериментальный фазовый состав продуктов азидного CBC существенно отличается от ожидаемого теоретического состава композиций порошков AlN-SiC . Во-первых, содержание целевых фаз AlN и SiC меньше теоретического, особенно фазы SiC , количество которой в среднем в 2 раза меньше теоретического. Во-вторых, в значительных количествах присутствует нежелательная побочная фаза нитрида кремния α - и β -модификаций (до 22,1

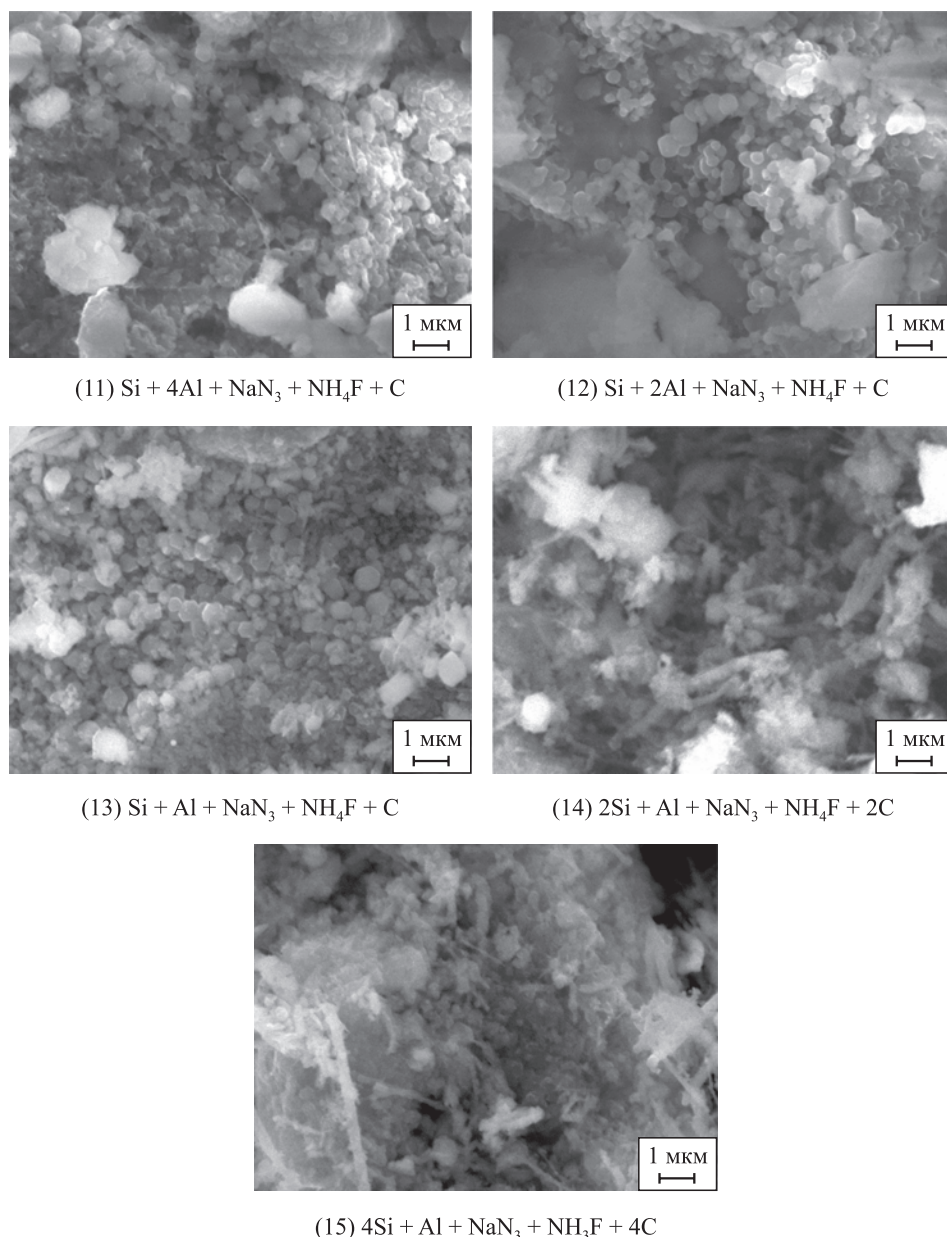


Рис. 1. Микроструктура продуктов горения шихт с NH_4F в соответствии с уравнениями (11)–(15)

Fig. 1. SEM images of combustion products of charges with NH_4F according to equations (11)–(15)

и 15,2 мас. % соответственно). В-третьих, заметно содержание (от 4,1 до 9,8 мас. %) также нежелательной водонерастворимой примеси соли криолита Na_3AlF_6 .

В связи с этим целью настоящей работы было стремление приблизить экспериментальный состав целевой композиции высокодисперсных порошков AlN и SiC к теоретическому в соответствии со стехиометрическими уравнениями азидного СВС за счет изменения состава исходных реагентов и условий проведения процесса азидного СВС. В первую очередь необходимо существенно увеличить содержание карбидной фазы SiC в продукте азидного СВС. Известно несколько подходов [38] для стимулирова-

ния образования SiC при горении смеси порошков кремния и сажи по слабозэкзотермической реакции



- предварительный подогрев шихты;
- наложение электрического поля;
- механическая активация шихты;
- проведение горения в среде газообразного азота или воздуха;
- химическая активация с использованием порошковых каталитических добавок.

Большинство из них может приводить к получению субмикронных и даже наноразмерных порош-

Таблица 1. Теоретический и экспериментальный фазовые составы промытых твердых продуктов азидного СВС

Table 1. Theoretical and experimental phase composition of washed solid products of azide SHS

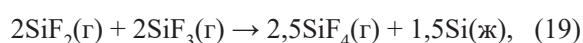
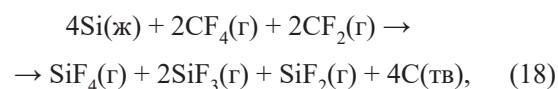
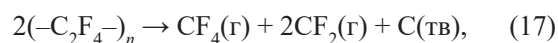
Уравнение реакции	AlN:SiC (моль)	Содержание, мас. %						
		Теория		Эксперимент				
		AlN	SiC	AlN	SiC	α -Si ₃ N ₄	β -Si ₃ N ₄	Na ₃ AlF ₆
$x\text{Si}-y\text{Al}-\text{NaN}_3-(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6-(x+1)\text{C}$								
(1)	4:1	80,4	19,6	69,3	8,5	8,0	7,0	7,2
(2)	2:1	67,2	32,8	54,6	10,3	13,2	12,1	9,8
(3)	1:1	50,6	49,4	38,0	19,2	22,1	13,2	7,5
(4)	1:2	33,8	66,2	29,9	28,0	21,4	14,0	6,7
(5)	1:4	20,4	79,6	18,5	42,1	19,6	15,2	4,6
$x\text{Si}-y\text{Al}-\text{NaN}_3-\text{AlF}_3-x\text{C}$								
(6)	4:1	80,4	19,6	73,6	8,2	5,7	8,4	4,1
(7)	2:1	67,2	32,8	58,0	17,9	11,2	7,4	5,5
(8)	1:1	50,6	49,4	47,0	24,6	13,0	9,1	6,3
(9)	1:2	33,8	66,2	23,9	34,8	19,7	15,0	6,6
(10)	1:4	20,4	79,6	13,5	47,2	21,4	12,6	5,3
$x\text{Si}-y\text{Al}-\text{NaN}_3-\text{NH}_4\text{F}-x\text{C}$								
(11)	4:1	80,4	19,6	72,5	7,9	8,2	7,1	4,3
(12)	2:1	67,2	32,8	64,0	12,9	9,6	8,5	5,0
(13)	1:1	50,6	49,4	39,0	25,0	18,1	11,9	6,0
(14)	1:2	33,8	66,2	25,4	33,5	21,2	13,6	6,3
(15)	1:4	20,4	79,6	14,4	46,2	21,9	12,3	5,2

ков SiC в режиме горения. В настоящей работе был выбран самый простой подход – с применением наиболее эффективной каталитической добавки порошкового политетрафторэтилена (ПТФЭ) [39; 40].

В первой работе на эту тему были исследованы химический механизм превращения и режимы горения в системе кремний–углерод–ПТФЭ в зависимости от соотношения исходных компонентов, давления инертной среды, температуры источника зажигания, диаметра образцов [39]. Затем горение этой системы было изучено в атмосфере газообразного азота при его различном давлении для СВС композиционных керамических порошков Si₃N₄–SiC [41]. Было установлено, что без ПТФЭ синтезированные композиты Si₃N₄–SiC содержали от 5 до 60 мас. % SiC, а применение активирующей добавки в количестве 5–15 мас. % позволило довести содержание SiC до 100 %. В работе [42] было показано, что частичная замена углерода на ПТФЭ приводит к полному протеканию реакции карбидизации $\text{Si} + 0,9\text{C} + 0,05\text{C}_2\text{F}_4 = \text{SiC} + 0,1\text{F}_2$ в атмосфере азота при давлении 3 МПа и образованию частиц SiC со средним размером частиц около 200 нм. В работе [43] было продемонстрировано, что ПТФЭ можно использовать не только в качестве активирующей добавки, но и как карбидизирующий реагент при полной замене

технического углерода при горении насыпной смеси Si + ПТФЭ в газообразном аргоне при давлении 0,5 МПа и синтезе карбида кремния в виде волокон диаметром 100–500 нм и равноосных частиц размером 0,5–3,0 мкм, объединенных в агломераты. Однако выход по синтезу SiC оказался очень мал: только около 10 % от общей массы шихты прореагировало с образованием ватоподобного SiC, остальной продукт представлял собой черный порошок из углерода и кремния [43].

Реакции образования карбида кремния с участием политетрафторэтилена $(-\text{C}_2\text{F}_4-)_n$ можно записать следующим образом [43; 44]:



Первая стадия (17) представляет собой экзотермическое разложение ПТФЭ в зоне прогрева на газообразные фториды и твердые частицы углерода,

промежуточные (18) и (19) отражают взаимодействия газообразных фторидов друг с другом и с частицами расплавленного кремния, а завершающая (20) показывает взаимодействие частиц кремния и углерода (как исходного в виде сажи, так и полученного при разложении ПТФЭ) с образованием целевого карбида кремния. Реализация всех стадий приводит к формированию высокодисперсного SiC, а выполнение только первой из них – к образованию газообразных фторидов и частиц сажи [43]. Горение с участием ПТФЭ происходит с высокой скоростью и интенсивным газовыделением, что может приводить к разбросу компонентов шихты, когда частицы кремния и углерода не смогут вступить в реакцию друг с другом, которая маловероятна в объеме газа [43]. В связи с этим шихта, содержащая ПТФЭ, должна быть не в насыпном, а в прессованном состоянии в виде брикета диаметром 30 мм и более, а также могла сжигаться под избыточным давлением газа в СВС-реакторе, чтобы подавлять уход продуктов разложения ПТФЭ из зоны реакции [39; 42–44].

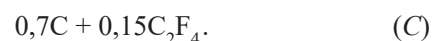
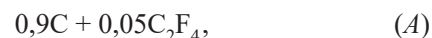
В настоящей работе результаты этих исследований были использованы для увеличения содержания фазы SiC в составе целевой композиции высокодисперсных порошков AlN–SiC при ее получении методом азидного СВС с применением ПТФЭ с целью приближения экспериментального состава целевой композиции высокодисперсных порошков AlN и SiC к теоретическому в соответствии со стехиометрическими уравнениями азидного СВС.

Методика исследований

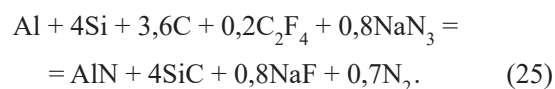
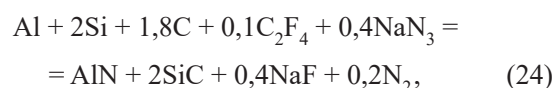
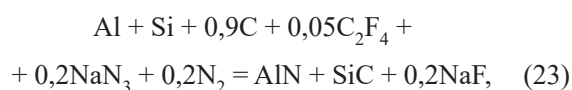
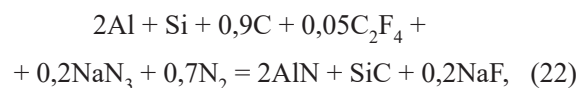
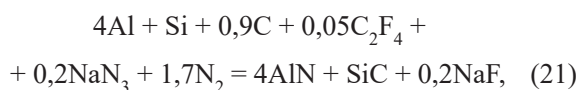
При исследовании процессов получения композиций AlN–SiC методом азидного СВС с применением ПТФЭ использовали следующие исходные компоненты шихт (здесь и далее мас. %):

- порошок кремния марки Кр00 (содержание основного вещества $\geq 99,9\%$, средний размер частиц $d = 40$ мкм);
- порошок алюминия марки ПА-4 ($\geq 98,0\%$, $d = 100$ мкм);
- порошок азид натрия классификации Ч ($\geq 98,71\%$, $d = 100$ мкм);
- политетрафторэтилен марки ПН-40 ($\geq 99,0\%$, $d = 40$ мкм);
- технический углерод (сажа) марки П701 ($\geq 88,0\%$, $d = 70$ нм в виде агломератов до 1 мкм).

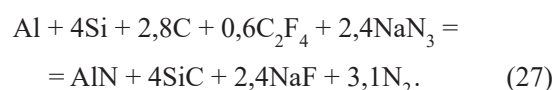
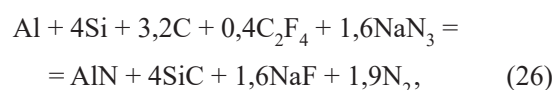
ПТФЭ применяли в качестве активирующей карбидизирующей добавки к техническому углероду, частично его заменяя. В соответствии с результатами работ [39; 41; 42] для карбидизации кремния использовали карбидизирующую смесь технического углерода с ПТФЭ различного состава, эквивалентную 1 моль карбидизирующего углерода:



Эти смеси соответствуют концентрации от 5 до 15 % ПТФЭ, необходимой для получения чистого SiC по реакции (16) и его повышенного содержания в композитах с нитридом кремния [41]. Азид натрия (NaN_3) добавляли в шихту в количестве, необходимом для нейтрализации фтора, выделяющегося при полном разложении ПТФЭ, и его увязывания в водорастворимое соединение NaF, легко удаляемое из продукта азидного СВС водной промывкой. В итоге стехиометрические уравнения азидного СВС композиций порошков AlN–SiC для 5 мольных соотношений целевых фаз AlN:SiC = 4:1, 2:1, 1:1, 1:2 и 1:4 с применением карбидизирующей смеси (A) с ПТФЭ при сжигании в газообразном азоте будут иметь следующий вид:



Для получения композиции AlN–SiC с максимальным содержанием фазы карбида кремния (AlN:SiC = 1:4) использовали также карбидизирующие смеси (B) и (C) с увеличенным содержанием ПТФЭ:



Смеси исходных реагентов (шихты) уравнений (21)–(27) с массой в среднем 22 г сжигали в реакторе азидного СВС объемом 4,5 л с давлением газообраз-

ного азота 3 МПа как в насыпном виде в кальковом стаканчике диаметром 30 мм и высотой 45 мм, так и в виде прессованных под давлением 7 МПа брикетов диаметром 30 мм, высотой в среднем 22 мм. Горение инициировалось электрической вольфрамовой спиралью. Максимальное давление газа, возникающее в реакторе во время горения, фиксировали по манометру. Максимальную температуру горения измеряли вольфрам-рениевой термопарой диаметром 200 мкм, вставленной в шихту. Охлажденный продукт горения извлекали из реактора, разрушали до сыпучего порошкообразного состояния в фарфоровой ступке и отмывали водой от побочного продукта – фторида натрия (NaF).

Фазовый состав синтезированных продуктов определяли на порошковом рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA фирмы «Thermo Fisher Scientific» (Швейцария), оснащенный рентгеновской трубкой с медным анодом. Расшифровку дифрактограмм и количественную оценку фазового состава методом Ритвельда выполняли в программе HighScore Plus с использованием базы кристаллографических данных COD-2024. Исследование морфологии и размера частиц синтезированных композиций проводили на сканирующем электронном микроскопе JSM-6390A фирмы «Jeol» (Япония).

Результаты и их обсуждение

Результаты экспериментального определения параметров азидного СВС композиций порошков AlN–SiC по уравнениям (21)–(25) представлены в табл. 2. Как следует из ее данных, горение насыпных смесей происходит более интенсивно, чем

прессованных, с высокими максимальными температурами и скачками давления, сопровождаемыми большим разбросом реагентов и продуктов реакции СВС. Чем больше доля алюминия в шихте, тем выше параметры горения (температура и давление), но при максимальном его количестве потеря массы продукта за счет разброса компенсируется приростом массы из-за большего поглощения газообразного азота при образовании нитрида алюминия. Потеря массы является самой высокой при синтезе композиций AlN–SiC с примерно равными молярными долями, особенно в случае насыпных смесей. Но она снижается с увеличением доли SiC в продукте горения вместе с уменьшением параметров горения.

Спектры рентгенофазового анализа (РФА) промытых водой твердых продуктов горения насыпных и прессованных смесей представлены на рис. 2 и 3 соответственно.

Из данных рис. 2 видно, что спектры РФА промытых продуктов горения насыпных шихт для синтеза композитов AlN–SiC с повышенным и равным молярным содержанием фазы AlN, т. е. AlN:SiC = 4:1, 2:1 и 1:1, содержат сильные рефлексы только целевых фаз AlN и SiC, а также слабые рефлексы примеси свободного кремния. У продуктов горения с повышенным содержанием фазы SiC, т. е. AlN:SiC = 1:2 и 1:4, наряду с рефлексами AlN, SiC и Si появляются явные пики нежелательной побочной фазы Si₃N₄, особенно заметные в случае с максимальным содержанием целевой фазы SiC. РФА продуктов горения прессованных шихт показывает содержание только целевых фаз AlN и SiC для четырех соотношений AlN:SiC = 4:1, 2:1, 1:1 и 1:2 (с примесью Si для AlN:SiC = 2:1) и появление дополнительной

Таблица 2. Параметры горения исходных порошковых смесей реакций (21)–(25)

Table 2. Combustion parameters of initial powder mixtures for reactions (21)–(25)

Уравнение реакции	Исходная смесь порошков	Максимальная температура горения, К	Максимальное давление, МПа	Выход твердых продуктов, г	Потеря массы, %
Насыпные исходные смеси порошков					
(21)	$4\text{Al} + \text{Si} + 0,9\text{C} + 0,05\text{C}_2\text{F}_4 + 0,2\text{NaN}_3$	3270	4,38	26,18	0,38
(22)	$2\text{Al} + \text{Si} + 0,9\text{C} + 0,05\text{C}_2\text{F}_4 + 0,2\text{NaN}_3$	3270	4,20	25,07	0,23
(23)	$\text{Al} + \text{Si} + 0,9\text{C} + 0,05\text{C}_2\text{F}_4 + 0,2\text{NaN}_3$	2870	4,14	17,76	26,27
(24)	$\text{Al} + 2\text{Si} + 1,8\text{C} + 0,1\text{C}_2\text{F}_4 + 0,4\text{NaN}_3$	2790	4,19	14,26	38,90
(25)	$\text{Al} + 4\text{Si} + 3,6\text{C} + 0,2\text{C}_2\text{F}_4 + 0,8\text{NaN}_3$	2620	4,09	15,99	26,68
Прессованные смеси					
(21)	$4\text{Al} + \text{Si} + 0,9\text{C} + 0,05\text{C}_2\text{F}_4 + 0,2\text{NaN}_3$	3180	3,89	26,25	0,11
(22)	$2\text{Al} + \text{Si} + 0,9\text{C} + 0,05\text{C}_2\text{F}_4 + 0,2\text{NaN}_3$	3120	3,61	25,10	0,11
(23)	$\text{Al} + \text{Si} + 0,9\text{C} + 0,05\text{C}_2\text{F}_4 + 0,2\text{NaN}_3$	2720	3,51	11,41	26,27
(24)	$\text{Al} + 2\text{Si} + 1,8\text{C} + 0,1\text{C}_2\text{F}_4 + 0,4\text{NaN}_3$	2690	3,81	20,61	11,69
(25)	$\text{Al} + 4\text{Si} + 3,6\text{C} + 0,2\text{C}_2\text{F}_4 + 0,8\text{NaN}_3$	2550	3,71	20,80	4,60

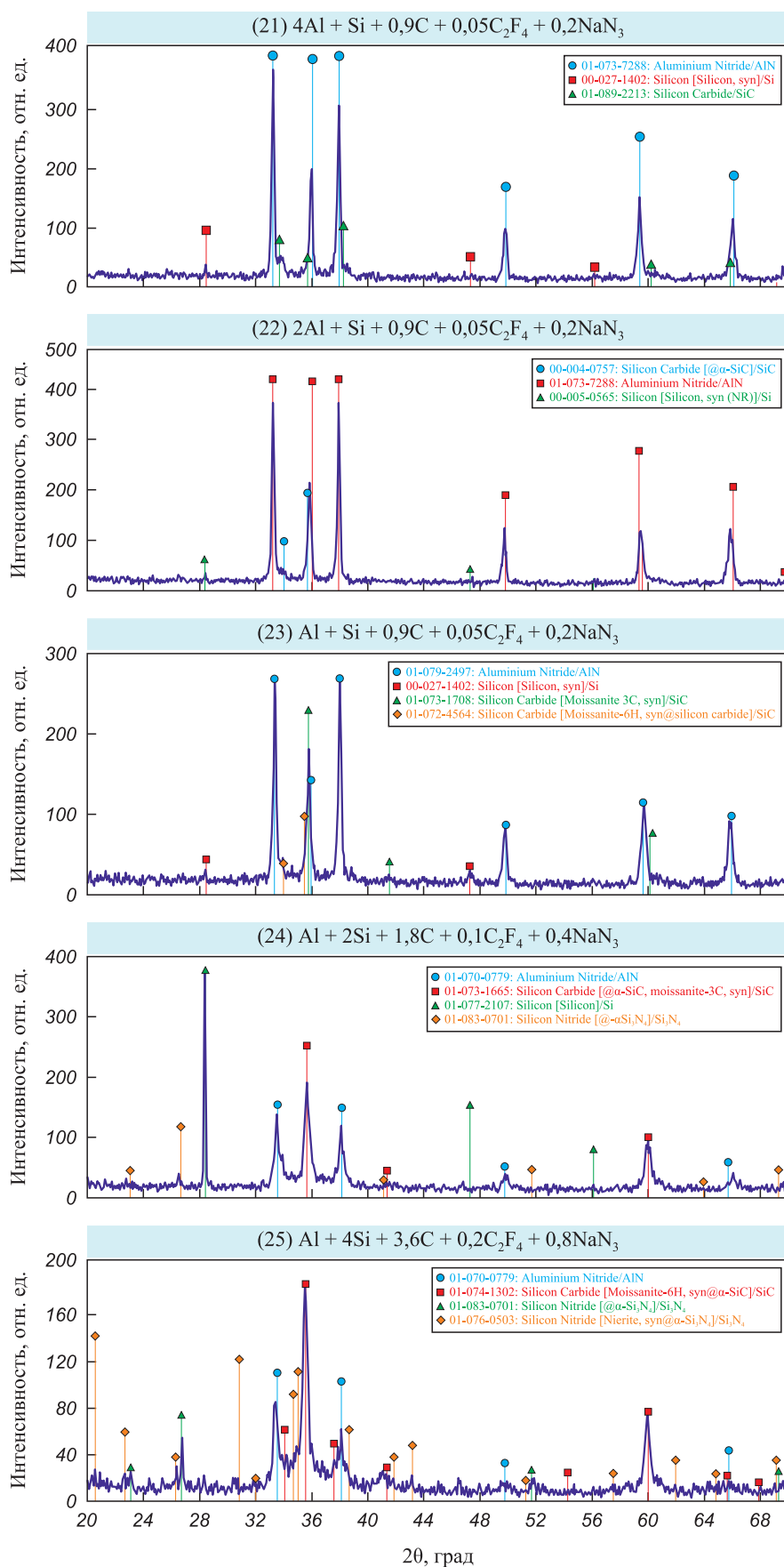


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы продуктов горения насыпных шихт (21)–(25)

Fig. 2. XRD patterns of combustion products from bulk charges (21)–(25)

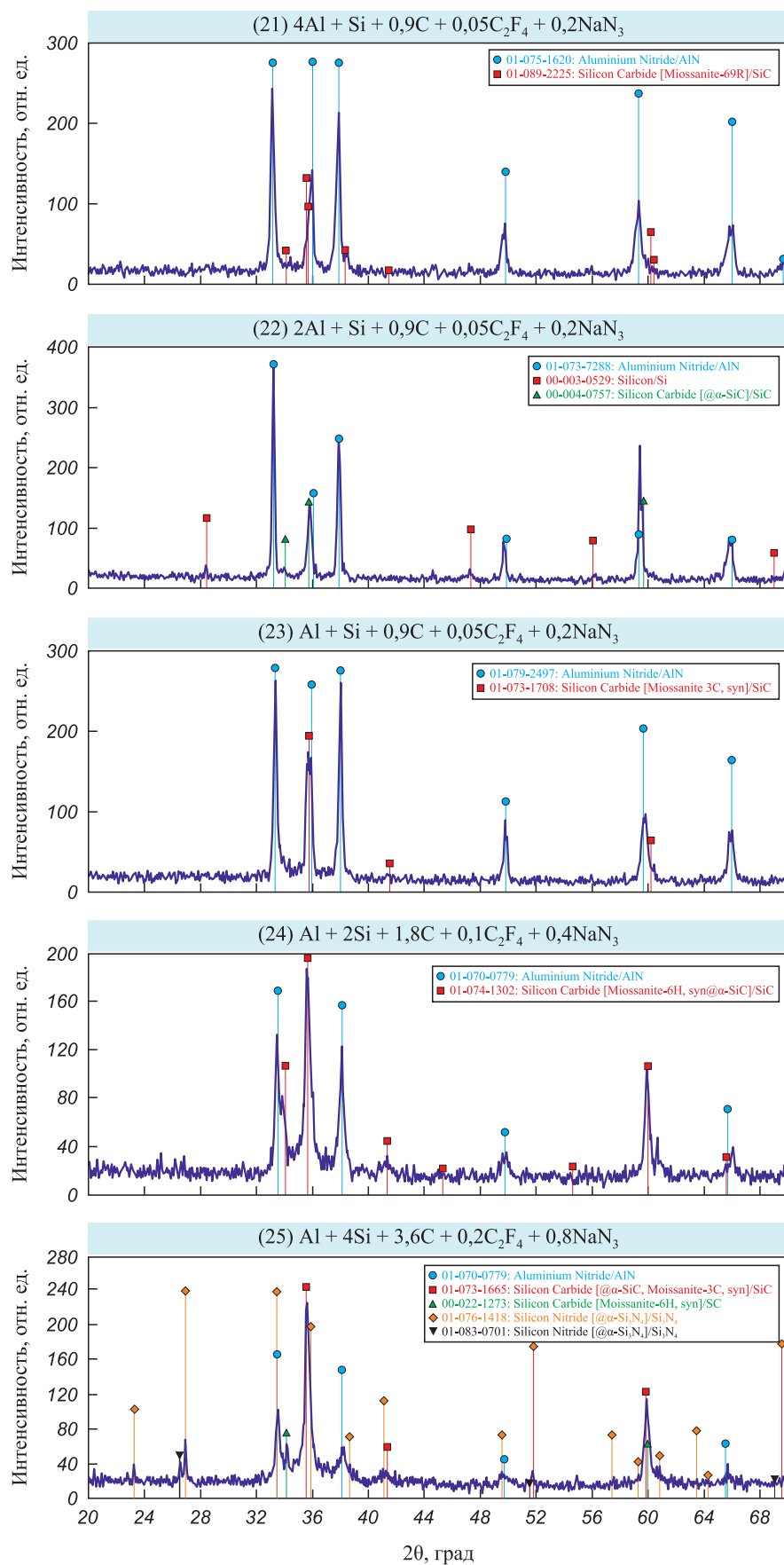


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы продуктов горения прессованных шихт (21)–(25)

Fig. 3. XRD patterns of combustion products from pressed charges (21)–(25)

нежелательной побочной фазы Si_3N_4 в одном случае $\text{AlN}:\text{SiC} = 1:4$ при максимальном содержании SiC (рис. 3).

В табл. 3 представлены результаты количественной обработки приведенных спектров РФА, показывающие количественное содержание фаз в промытых продуктах горения шихт (21)–(25) с карбидизирующей смесью (А) и минимальным содержанием ПТФЭ, а также уравнений (26) и (27) для получения композиции $\text{AlN}-\text{SiC}$ с максимальным содержанием фазы карбида кремния ($\text{AlN}:\text{SiC} = 1:4$) с использованием смесей (В) и (С) с увеличенным содержанием ПТФЭ. Эти экспериментальные данные приведены в сопоставлении с теоретическими результатами по содержанию целевых фаз AlN и SiC в продуктах реакций согласно стехиометрическим уравнениям (21)–(27).

Из табл. 3 видно, что по сравнению с продуктами азидного СВС без применения ПТФЭ, представленными в табл. 1, в случае уравнений (21)–(25) для первой карбидизирующей смеси (А) с минимальным содержанием ПТФЭ ($0,9 + 0,05\text{C}_2\text{F}_4$):

- полностью исчезает из продуктов сгорания насыпных и прессованных шихт нежелательная, нерастворимая в воде примесь криолитовой соли Na_3AlF_6 , что является большим достижением;
- содержание нежелательной побочной фазы Si_3N_4 полностью исчезает или резко снижается до 15 %

(при соотношениях $\text{AlN}:\text{SiC} = 1:2$ и $1:4$ в насыпной шихте и $\text{AlN}:\text{SiC} = 1:4$ в прессованной);

– содержание примесей свободного кремния и углерода снижается или даже отсутствует, особенно для прессованной шихты, где обнаружено 2 % свободного кремния, только при соотношении $\text{AlN}:\text{SiC} = 2:1$;

– экспериментальное содержание целевых фаз AlN и SiC для большинства их соотношений близко к их теоретическому содержанию, особенно для прессованных шихт, за исключением соотношений $\text{AlN}:\text{SiC} = 1:2$ и $1:4$ для насыпной шихты и $\text{AlN}:\text{SiC} = 1:4$ для прессованной.

В то же время увеличение количества ПТФЭ в карбидизирующих смесях (В) и (С) с одновременным повышением доли азиды натрия NaN_3 для нейтрализации фтора в случае уравнений (26) и (27) приводит к появлению в продуктах горения насыпных и прессованных шихт примеси нежелательной соли криолита Na_3AlF_6 (от 4 до 8 %), значительно увеличивает содержание нежелательной побочной фазы Si_3N_4 и, соответственно, значительно снижает долю целевых фаз AlN и SiC по сравнению с их теоретическим содержанием.

Микроструктуры промытых порошковых продуктов горения насыпных и прессованных шихт в соответствии со стехиометрическими уравнениями реакций (21)–(25) представлены на рис. 4 и 5.

Таблица 3. Теоретический и экспериментальный фазовые составы промытых твердых продуктов азидного СВС согласно уравнениям (21)–(27) для насыпных и прессованных шихт

Table 3. Theoretical and experimental phase composition of water-washed solid products of azide SHS according to equations (21)–(27) for bulk and pressed charges

Уравнение реакции	AlN:SiC (моль)	Содержание, мас. %							
		Теория		Эксперимент					
		AlN	SiC	AlN	SiC	Si ₃ N ₄	Si	C	Na ₃ AlF ₆
Насыпные шихты									
(21)	4:1	80,4	19,6	81,0	15,0	–	4,0	–	–
(22)	2:1	67,2	32,8	62,0	36,0	–	2,0	–	–
(23)	1:1	50,6	49,4	47,5	51,5	–	1,0	–	–
(24)	1:2	33,8	66,2	20,0	65,0	15,0	–	–	–
(25)	1:4	20,4	79,6	33,7	49,5	15,9	–	0,9	–
(26)	1:4	20,4	79,6	6,1	46,4	36,5	3,0	4,0	4,0
(27)	1:4	20,4	79,6	11,1	42,4	34,4	4,0	–	8,1
Прессованные шихты									
(21)	4:1	80,4	19,6	80,0	20,0	–	–	–	–
(22)	2:1	67,2	32,8	66,0	32,0	–	2,0	–	–
(23)	1:1	50,6	49,4	51,0	49,0	–	–	–	–
(24)	1:2	33,8	66,2	38,0	62,0	–	–	–	–
(25)	1:4	20,4	79,6	18,0	67,0	15,0	–	–	–
(26)	1:4	20,4	79,6	19,0	46,4	27,6	3,0	4,0	7,0
(27)	1:4	20,4	79,6	17,0	42,4	31,6	4,0	–	5,0

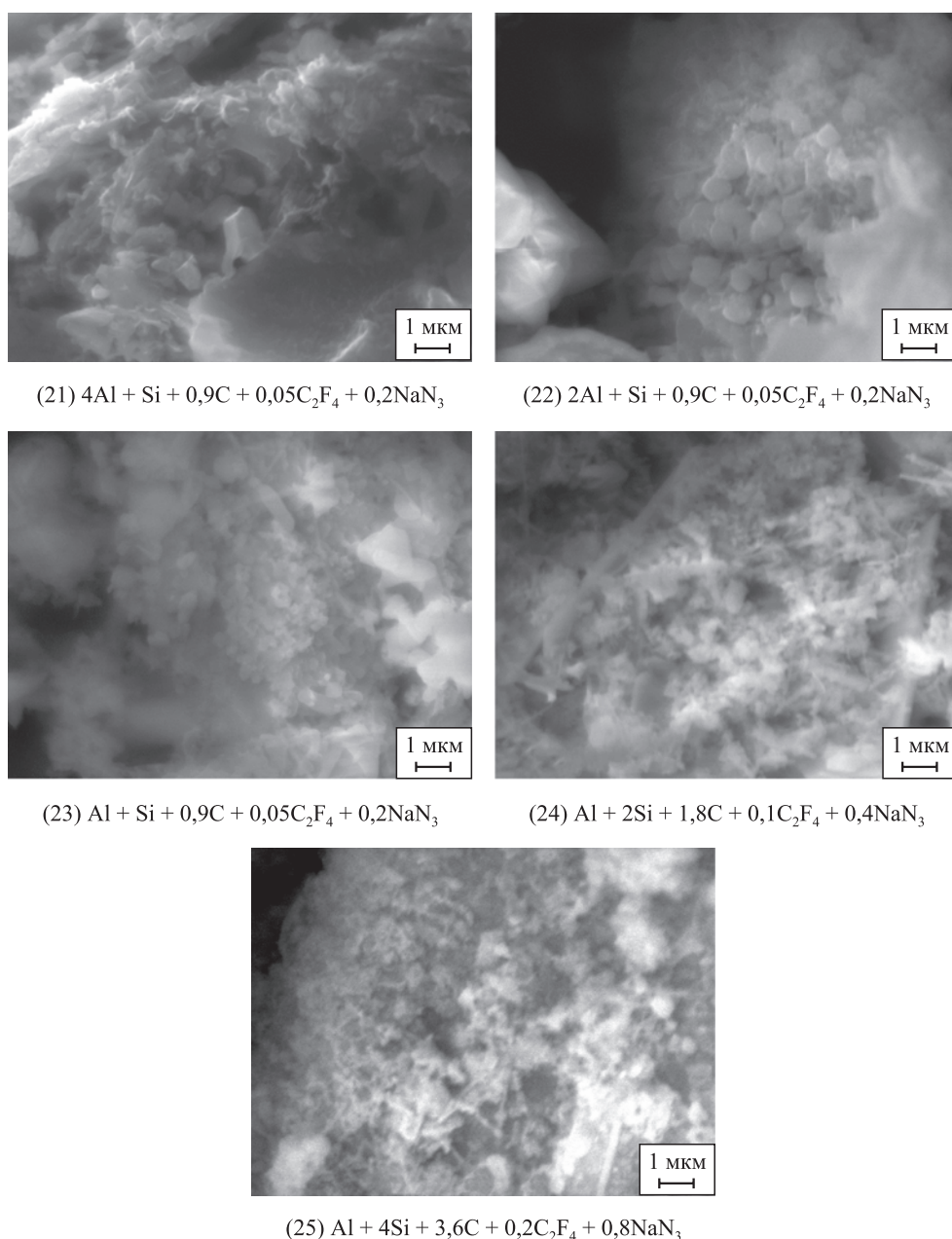


Рис. 4. Микроструктура продуктов горения насыпных шихт (21)–(25)

Fig. 4. SEM images of combustion products from bulk charges (21)–(25)

Из представленных данных видна тенденция уменьшения размера частиц продуктов горения при увеличении доли SiC в порошковых композициях AlN–SiC, что соответствует тенденции снижения максимальной температуры горения шихт при повышении доли SiC в продукте (см. табл. 2). Порошки наиболее крупные при соотношении AlN:SiC = 4:1 – до 5 мкм для насыпной шихты и до 2 мкм для прессованной. В остальных композициях с меньшим содержанием AlN синтезированные порошки относятся к высокодисперсным, состоят из субмикронных равноосных частиц размером 100 нм – 1 мкм и нановолокон диаметром 50–500 нм, длиной до 5 мкм. С увеличением

количества SiC в продукте возрастает доля наиболее мелких равноосных частиц размером 100–300 нм. Композиции AlN:SiC = 1:4 с максимальным содержанием карбида кремния представляют собой агломераты из этих мелких частиц.

Нановолокна практически не наблюдаются в композициях с большим содержанием AlN в продуктах горения насыпных и прессованных шихт и с высокой долей SiC в продуктах горения прессованных шихт. Нановолокон больше всего в композициях с равным содержанием фаз AlN и SiC в продуктах горения обоих видов шихт и с большим содержанием SiC в продуктах горения насыпных шихт.

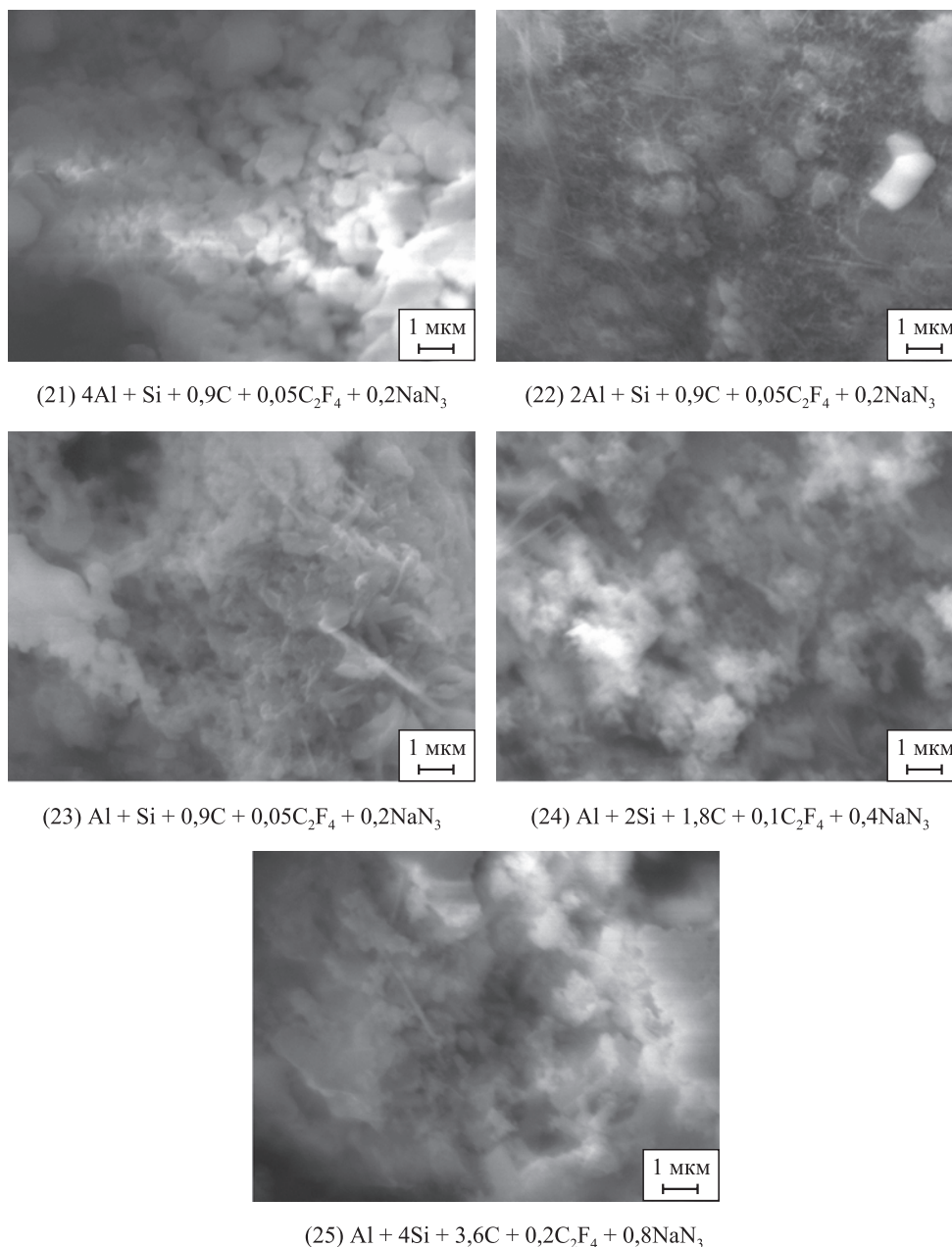


Рис. 5. Микроструктура продуктов горения прессованных шихт (21)–(25)

Fig. 5. SEM images of combustion products from pressed charges (21)–(25)

Заключение

Таким образом, на основе полученных в настоящей работе результатов можно сделать заключение о том, что применение политетрафторэтилена (ПТФЭ) в азидной технологии СВС оказывает весьма положительное влияние на получение керамических порошков AlN-SiC . Если традиционный подход азидного СВС с использованием азиды натрия (NaN_3) в качестве азотирующего реагента и активирующих добавок галогенидных солей $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, AlF_3 и NH_4F позволил получить из смеси элементарных порошков алюминия, кремния и углерода высокодисперсные

композиции порошков AlN-SiC с размером частиц менее 1 мкм, что было достоинством применения указанной технологии, то фазовый состав этих композиций имел существенные недостатки. Он должен был совпадать с различными заданными теоретическими соотношениями целевых фаз нитрида алюминия и карбида кремния в соответствии с исходными стехиометрическими уравнениями. Однако содержания экспериментально полученных целевых фаз AlN и SiC были существенно меньше теоретических значений, особенно фазы SiC , количество которой в среднем было в 2 раза меньше теоретического. Также в значительных количествах присутствовали

нежелательные побочные фазы нитрида кремния и водонерастворимой соли криолита Na_3AlF_6 .

Применение активирующей и карбидизирующей добавки ПТФЭ с частичной заменой углерода в составе карбидизирующей смеси $0,9\text{C} + 0,05\text{C}_2\text{F}_4$ в азидном СВС позволило устранить в большинстве случаев при различных соотношениях целевых фаз AlN и SiC недостатки традиционного подхода.

При сохранении высокой дисперсности синтезированных композиций порошков AlN–SiC их фазовый состав, особенно при использовании пресованных шихт, стал значительно ближе к задаваемому теоретическому составу, также существенно выросло содержание фазы SiC, исчезли нежелательные побочные фазы нитрида кремния и водонерастворимой соли криолита Na_3AlF_6 . И только в случае композиций AlN–SiC с самым большим относительным содержанием фазы SiC не удалось полностью избавиться от образования побочной фазы нитрида кремния.

Список литературы / References

1. Косолапова Т.Я., Андреева Т.В., Бартницкая Т.Б., Гнесин Г.Г., Макаренко Г.Н., Осипова И.И., Прилуцкий Э.В. Неметаллические тугоплавкие соединения. М.: Металлургия, 1985. 224 с.
2. Yaguchi H., Ozaki K., Somekawa M. Improvement of cutting tool life by AlN deposition on the tool. *The Iron and Steel Institute of Japan International*. 2004;44(3):598–602. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.44.598>
3. Wang Z., Zou J., Cai S., Zou Y., Ling L., Liang H., Weimin W., Lv X., Fu Z. Aluminum nitride-based ceramics with excellent thermal shock resistances. *Journal of the American Ceramic Society*. 2024;107(8):5352–5363. <https://doi.org/10.1111/jace.19829>
4. Непочатов Ю., Земницкая А., Муль П. Разработка керамики на основе нитрида алюминия для изделий электронной техники. *Современная электроника*. 2011;(9):14–16.
Nepochatov Yu., Zemnitskaya A., Mul' P. Development of ceramics based on aluminum nitride for electronic products. *Sovremennaya elektronika*. 2011;(9):14–16. (In Russ.).
5. Li N., Ho C.P., Zhu S., Fu Y.H., Zhu Y., Lee L.Y.T. Aluminium nitride integrated photonics: A review. *Nanophotonics*. 2021;10(9):2347–2387. <https://doi.org/10.1515/nanoph-2021-0130>
6. Unni C.K., Gordon D.E. Mechanical properties of monolithic AlN and SiC_w/AlN composites. *Journal of Materials Science*. 1995;30(5):1173–1179. <https://doi.org/10.1007/BF00356116>
7. Besisa D.H.A., Ewais E.M.M., Ahmed Ya.M.Z., Elhossiny F.I., Fend T., Kuznetsov D.V. Investigation of microstructure and mechanical strength of SiC/AlN composites processed under different sintering atmospheres. *Journal of Alloys and Compounds*. 2018;756:175–181. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2018.05.020>
8. Besisa D.H.A., Ewais E.M.M., Ahmed Ya.M.Z., Elhossiny F.I., Fend T., Kuznetsov D.V. Thermal shock resistance of pressureless sintered SiC/AlN ceramic composites. *Materials Research Express*. 2018;5(1):015506. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aaa2c2>
9. Zangvil A., Ruh R. Phase relationship in the silicon carbide-aluminum nitride system. *Journal of the American Ceramic Society*. 1988;71(10):884–890. <https://doi.org/10.1111/J.1151-2916.1988.TB07541.X>
10. Han J., Li Y., Chenhong M., Zheng Q., Zhang X. Formation mechanism of AlN–SiC solid solution with multiple morphologies in Al–Si–SiC composites under flowing nitrogen at 1300 °C. *Journal of the European Ceramic Society*. 2022;42(14):6356–6363. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.07.011>
11. Miura M., Yogo T., Hirano S.-I. Phase separation and toughening of SiC–AlN solid-solution ceramics. *Journal of Materials Science*. 1993;28(14):3859–3865. <https://doi.org/10.1007/BF00353191>
12. Lee R.-R., Wei W.-C. Chapter 39 – Fabrication, microstructure, and properties of SiC–AlN ceramic alloys. In: *A Collection of Papers Presented at the 14th Annual Conference on Composites and Advanced Ceramic Materials: Ceramic Engineering and Science Proceedings*. 1990. P. 1094–1121. <https://doi.org/10.1002/9780470313008.ch39>
13. Palmero P. Structural ceramic nanocomposites: A review of properties and powders' synthesis methods. *Nanomaterials*. 2015;5(2):656–696. <https://doi.org/10.3390/nano5020656>
14. Li G., Li B., Ren B., Chen H., Zhu B., Chen J. Synthesis of aluminum nitride using sodium aluminate as aluminum source. *Processes*. 2023;11(4):1034. <https://doi.org/10.3390/pr11041034>
15. Gao P., Jia Ch.-Ch., Cao W.-B., Wang C.-C., Liang D., Xu G.-L. Dielectric properties of spark plasma sintered AlN/SiC composite ceramics. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*. 2014;21(6):589–594. <https://doi.org/10.1007/s12613-014-0946-1>
16. Елагин А.А., Бекетов А.Р., Баранов М.В., Шишкин Р.А. Нитрид алюминия. Методы получения (обзор). *Новые огнеупоры*. 2012;(11):57–67.
Elagin A.A., Beketov A.R., Baranov M.V., Shishkin R.A. Aluminum nitride. Preparation methods (Review). *Refractories and Industrial Ceramics*. 2013;53(6):395–403. <https://doi.org/10.1007/s11148-013-9534-6>
17. Teusel I., Rüssel C. Pressureless sintering of aluminium nitride/silicon carbide ceramics. *Journal of Materials Science Letters*. 1992;11(4):205–207. <https://doi.org/10.1007/bf00741422>
18. Ruh R., Zangvil A. Composition and properties of hot-pressed SiC–AlN solid solution. *Journal of the American Ceramic Society*. 1982;65(5):260–265. <https://doi.org/10.1111/J.1151-2916.1982.tb10429.x>
19. Du X.L., Qin M.L., Sun Y., Yuan Z.H., Yang B.H., Qu X.H. Structure and thermal conductivity of powder injection molded AlN ceramic. *Advanced Powder Technology*. 2010;21(4):431–434. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2010.01.001>

20. Kobayashi R., Oh-Ishi K., Tu R., Goto T. Sintering behavior, microstructure, and thermal conductivity of dense AlN ceramics processed by spark plasma sintering with Y_2O_3 -CaO-B additives. *Ceramics International*. 2015;41(1B):1897–1901.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.09.040>
21. Xu G.F., Olorunfolami T., Wilson O.C., Lloyd I.K., Carmel Y. Microwave sintering of high-density, high thermal conductivity AlN. *Journal of Materials Research*. 2002;17(11):2837–2845.
<https://doi.org/10.1557/JMR.2002.0412>
22. Tang Y., Xue Z., Zhou G., Hu S. Fabrication of high thermal conductivity aluminum nitride ceramics via digital light processing 3D printing. *Materials*. 2024;17(9):2010.
<https://doi.org/10.3390/ma17092010>
23. Basu B., Balani K. Advanced structural ceramics. Hoboken. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2011. 502 p.
24. Camargo P.H.C., Satyanarayana K.G., Wypych F. Nanocomposites: Synthesis, structure, properties and new application opportunities. *Materials Research*. 2009;12(1):1–39.
<https://doi.org/10.1590/S1516-14392009000100002>
25. Rane V., Kanny K., Abitha V.K., Thomas S. Chapter 5 – Methods for synthesis of nanoparticles and fabrication of nanocomposites. In: *Synthesis of inorganic nanomaterials: Advances and key technologies. A volume in micro and nano technologies*. (Eds. S.M. Bhagyaraj, O.S. Oluwafemi, N. Kalarikkal, S. Thomas). Woodhead Publishing, 2018. P. 121–139.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101975-7.00005-1>
26. Wu X., Deng C., Di J., Ding J., Zhu H., Yu C. Fabrication of novel AlN–SiC–C refractories by nitrogen gas-pressure sintering of Al_4SiC_4 . *Journal of the European Ceramic Society*. 2022;42(8):3634–3643.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.02.058>
27. Chen K., Jin H., Zhou H., Ferreira J. Combustion synthesis of AlN–SiC solid solution particles. *Journal of The European Ceramic Society*. 2000;20(14–15):2601–2606.
[https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(00\)00119-9](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(00)00119-9)
28. Рогачев А.С., Мукасян А.С. Горение для синтеза материалов. М.: Физматлит, 2012. 400 с.
 Rogachev A.S., Mukasyan A.S. Combustion for material synthesis. New York: CRC Press, 2014. 424 p.
<https://doi.org/10.1201/b17842>
29. Levashov E.A., Mukasyan A.S., Rogachev A.S., Shtansky D.V. Self-propagating high-temperature synthesis of advanced materials and coatings. *International Materials Reviews*. 2016;62(4):1–37.
<https://doi.org/10.1080/09506608.2016.1243291>
30. Xue H., Munir Z.A. The synthesis of composites and solid solutions of α -SiC AlN by field-activated combustion. *Scripta Materialia*. 1996;35(8):979–982.
[https://doi.org/10.1016/1359-6462\(96\)00246-1](https://doi.org/10.1016/1359-6462(96)00246-1)
31. Abbasi Z., Shariat M.H., Javadpour S. Microwave-assisted combustion synthesis of AlN–SiC composites using a solid source of nitrogen. *Powder Technology*. 2013;249:181–185.
<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2013.08.012>
32. Borovinskaya I.P., Akopdzhanian T.G., Chemagina E.A., Sachkova N.V. Solid solution $(AlN)_x(SiC)_{1-x}$ ($x = 0.7$) by SHS under high pressure of nitrogen gas. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. 2018;27(1):33–36.
<https://doi.org/10.3103/S1061386218010028>
33. Juang R.-C., Chen C.-C., Kuo J.-C., Huang T.-Y., Li Y.-Y. Combustion synthesis of hexagonal AlN–SiC solid solution under low nitrogen pressure. *Journal of Alloys and Compounds*. 2009;480(2):928–933.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.02.102>
34. Амосов А.П., Титова Ю.В., Белова Г.С., Майдан Д.А., Минеханова А.Ф. СВС высокодисперсных порошковых композиций нитридов с карбидом кремния. Обзор. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2022;16(4):34–57.
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2022-4-34-57>
 Amosov A.P., Titova Yu.V., Belova G.S., Maidan D.A., Minekhanova A.F. SHS of highly dispersed powder compositions of nitrides with silicon carbide. Review. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2022;16(4):34–57.
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2022-4-34-57>
35. Titova Yu.V., Amosov A.P., Maidan D.A., Belova G.S., Minekhanova A.F. Physical and chemical features of combustion synthesis of nanopowder composition AlN–SiC using sodium azide. *AIP Conference Proceedings*. 2020;2304(1):020008.
<https://doi.org/10.1063/5.0034318>
36. Amosov A., Smetanin K., Titova Yu., Maidan D. Preparation of ceramic nitride-carbide composition AlN–SiC by SHS method using halide salt and sodium azide. In: *Proceedings of 7th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE-2020)* (Tomsk, Russia, September 14–25, 2020). IEEE Xplore. 2020:1110–1114.
<https://doi.org/10.1109/EFRE47760.2020.9241986>
37. Белова Г.С. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез керамических нитридно-карбидных высокодисперсных порошковых композиций Si_3N_4 –SiC, AlN–SiC и TiN–SiC с применением азидов натрия и галоидных солей: дис. ...канд. техн. наук. Самара: СамГТУ, 2022. 209 с.
38. Mukasyan A.S. Combustion synthesis of silicon carbide. In: *Properties and applications of silicon carbide*. (Ed. R. Gerhardt). Rijeka, Croatia: InTech, 2011. P. 361–388.
39. Нерсисян Г.А., Никогосов В.Н., Харатян С.Л., Мержанов А.Г. Химический механизм превращения и режимы горения в системе кремний–углерод–фторопласт. *Физика горения и взрыва*. 1991;27(6):77–81.
 Nersisyan G.A., Nikogosov V.N., Kharatyan S.L., Merzhanov A.G. Chemical transformation mechanism and combustion regimes in the system silicon-carbon-fluoroplastic. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*. 1991;27(6):720–724.
<https://doi.org/10.1007/BF00814517>
40. Kharatyan S.L., Nersisyan H.H. Chemically activated SHS in synthesis of refractory carbide powders. *Key Engineering Materials*. 2002;217:83–92.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.217.83>
41. Хачатрян Г.Л., Арутюнян А.Б., Харатян С.Л. Активированное горение смеси кремний–углерод в азоте и СВС композиционных керамических порошков

$\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ и карбида кремния. *Физика горения и взрыва*. 2006;42(5):56–62.

Khachatryan G.L., Arutyunyan A.B., Kharatyan S.L. Activated combustion of a silicon–carbon mixture in nitrogen and SHS of Si_3N_4 –SiC composite ceramic powders and silicon carbide. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*. 2006;42(5):543–548.

<https://doi.org/10.1007/S10573-006-0086-7>

42. Amirkhanyan N., Kirakosyan H., Zakaryan M., Zurnachyan A., Rodriguez M.A., Abovyan L., Aydinyan S. Sintering of silicon carbide obtained by combustion synthesis. *Ceramics International*. 2023;49(15):26129–26134.

<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.04.233>

43. Закозжевский В.В., Лорян В.Э., Акопджанян Т.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез нановолокон карбида кремния. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2020;(2):14–20.

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2020-2-14-20>

Zakorzhevsky V.V., Loryan V.E., Akopdzhanian T.G. Self-propagating high-temperature synthesis of silicon carbide nanofibers. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2020;61(6):675–679.

<https://doi.org/10.3103/S106782122006022X>

44. Воротыло С., Левашов Е.А., Потанин А.Ю., Логинов П.А., Швындина Н.В. Особенности синтеза керамических композитов, дискретно армированных углеродными волокнами и формирующимися в волне горения in situ волокнами карбида кремния. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2020;(1):41–54.

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2020-41-54>

Vorotilo S., Levashov E.A., Potanin A.Yu., Loginov P.A., Shvyndina N.V. Features of synthesizing ceramic composites discretely reinforced by carbon fibers and SiC nanowires formed in situ in the combustion wave. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2020;61(5):559–570.

<https://doi.org/10.3103/S1067821220050168>

Сведения об авторах



Александр Петрович Амосов – д.ф.-м.н., профессор, зав. кафедрой «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы» (МПМН), Самарский государственный технический университет (СамГТУ)

ORCID: 0000-0003-1994-5672

E-mail: egundor@yandex.ru

Юлия Владимировна Титова – к.т.н., доцент кафедры МПМН, СамГТУ

ORCID: 0000-0001-6292-280X

E-mail: titova600@mail.ru

Ирина Александровна Уварова – мл. науч. сотрудник научно-исследовательского сектора кафедры МПМН, СамГТУ

ORCID: 0000-0003-3023-3289

E-mail: mrsimple2@mail.ru

Галина Сергеевна Белова – к.т.н., доцент кафедры МПМН, СамГТУ

ORCID: 0000-0002-6430-9408

E-mail: galya.belova.94@mail.ru

Information about the Authors

Aleksandr P. Amosov – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor, Head of the Department of Metallurgy, Powder Metallurgy, Nanomaterials (MPMN), Samara State Technical University (SamSTU)

ORCID: 0000-0003-1994-5672

E-mail: egundor@yandex.ru

Yuliya V. Titova – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor of the Department of MPMN, SamSTU

ORCID: 0000-0001-6292-280X

E-mail: titova600@mail.ru

Irina A. Uvarova – Junior Researcher of the Research Sector of the Department of MPMN, SamSTU

ORCID: 0000-0003-3023-3289

E-mail: mr.simple2@mail.ru

Galina S. Belova – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor of the Department of MPMN, SamSTU

ORCID: 0000-0002-6430-9408

E-mail: galya.belova.94@mail.ru

Вклад авторов



А. П. Амосов – определение цели работы, обобщение полученных результатов, написание и редактирование текста статьи.

Ю. В. Титова – постановка задачи исследований, планирование экспериментов, анализ и обсуждение результатов, участие в написании статьи.

И. А. Уварова – проведение экспериментов, подготовка и оформление результатов экспериментов, участие в анализе и обсуждении результатов, участие в написании статьи.

Г. С. Белова – участие в проведении экспериментов, участие в анализе и обсуждении результатов.

Contribution of the Authors

A. P. Amosov – defined the purpose of the work, summarized the obtained results, wrote and edited the manuscript.

Yu. V. Titova – formulated the research objectives, planned the experiments, analyzed and discussed the results, contributed to writing the article.

I. A. Uvarova – conducted experiments, prepared and organized the experimental results, contributed to the analysis and discussion, and helped write the article.

G. S. Belova – contributed to conducting experiments, analyzing, and discussing the results.

Статья поступила 16.10.2024 г.
Доработана 25.10.2024 г.
Принята к публикации 11.11.2024 г.

Received 16.10.2024
Revised 25.10.2024
Accepted 11.11.2024



УДК 544.452 + 621.762.2 + 666.3

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-6-44-55>

Научная статья

Research article



Самораспространяющийся высокотемпературный синтез высокодисперсной композиции Si_3N_4 –TiC с использованием азида натрия и различных источников углерода

Ю. В. Титова , А. Ф. Якубова, Г. С. Белова

Самарский государственный технический университет
Россия, 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244

 titova600@mail.ru

Аннотация. Исследованы основные свойства композиции Si_3N_4 –TiC, которые показывают перспективы использования нитридно-карбидных композиционных материалов в различных отраслях промышленности. Применен *in-situ* процесс получения композиционной керамики путем проведения химического синтеза нитридных и карбидных наночастиц в объеме композита, так как известно, что полученные заранее очень мелкие частицы различных фаз не могут быть равномерно распределены в объеме композита путем механического смешивания порошков (*ex-situ* процесс). Представлены результаты развития технологии получения композиции Si_3N_4 –TiC методом азидного СВС при сжигании смесей порошков Ti, C, NaN_3 с активирующей и карбидизирующей добавкой политетрафторэтилена $(\text{C}_2\text{F}_4)_n$ (ПТФЭ). Результаты термодинамических расчетов этих реакций показали, что адиабатические температуры достаточно высоки для реализации самоподдерживающегося режима горения. Представлены экспериментальные исследования микроструктуры и фазового состава продуктов горения. Синтезированные композиции состоят из высокодисперсных частиц равноосной формы, представляющих собой смесь наноразмерных (менее 100 нм) и субмикронных (от 100 до 500 нм) частиц карбида и нитрида титана, а также волокон нитрида кремния диаметром от 50–200 нм и длиной до 5 мкм. Применение ПТФЭ с частичной заменой углерода в составе смесей в азидном СВС позволило устранить в большинстве случаев недостатки традиционного подхода для различных соотношений целевых фаз Si_3N_4 и TiC и синтезировать высокодисперсные порошковые композиции Si_3N_4 –TiC с фазовым составом, значительно более близким к рассчитанному теоретическому составу. Таким образом, рассмотренное применение метода азидного СВС позволило получить высокодисперсные композиции керамических порошков Si_3N_4 –TiC и Si_3N_4 –TiN–TiC.

Ключевые слова: нитрид кремния, карбид титана, композиционная керамика, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, азид натрия, политетрафторэтилен, галоидные соли, горение, состав

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках проекта № 23-29-00680.

Для цитирования: Титова Ю.В., Якубова А.Ф., Белова Г.С. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез высокодисперсной композиции Si_3N_4 –TiC с использованием азида натрия и различных источников углерода. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2024;18(6):44–55. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-6-44-55>

Self-propagating high-temperature synthesis of highly dispersed Si_3N_4 –TiC composition using sodium azide and various carbon sources

Yu. V. Titova , A. F. Yakubova, G. S. Belova

Samara State Technical University
244 Molodogvardeyskaya Str., Samara 443100, Russia

 titova600@mail.ru

Abstract. The main properties of the highly dispersed Si_3N_4 –TiC composition are presented, demonstrating the potential for using nitride-carbide composite materials across various industries. An *in-situ* process was employed to synthesize composite ceramics by chemically producing nitride and carbide nanoparticles directly within the composite volume. The study details the development of the technology for synthesizing the highly dispersed Si_3N_4 –TiC composition using the azide SHS method during the combustion of mixtures of Ti, C, and sodium azide (NaN_3) powders with polytetrafluoroethylene (PTFE, $(\text{C}_2\text{F}_4)_n$) serving as an activating and carbiding additive. Thermodynamic calculations of these reactions showed that the adiabatic temperatures were sufficiently high to sustain a self-propagating combustion mode. Experimental investigations into the microstructure and phase composition of the combustion products are also presented. The synthesized compositions consist of highly dispersed equiaxed particles, which include a mixture of nanosized (less than 100 nm) and submicron (100–500 nm) particles of titanium carbide and nitride, as well as silicon nitride fibers with diameters of 50–200 nm and lengths of up to 5 μm . The use of PTFE as a partial replacement for carbon in the mixture during azide SHS eliminated, in most cases, the limitations of traditional approaches for achieving various ratios of target phases of Si_3N_4 and TiC. This enabled the synthesis of highly dispersed Si_3N_4 –TiC powder compositions with a phase composition closely aligned with theoretical calculations. Thus, the application of the azide SHS method proved effective for obtaining highly dispersed ceramic powder compositions, including Si_3N_4 –TiC and Si_3N_4 –TiN–TiC.

Keywords: silicon nitride, titanium carbide, composite ceramics, self-propagating high-temperature synthesis, sodium azide, polytetrafluoroethylene, halide salts, combustion, composition

Acknowledgements: This work was carried out with financial support from the Russian Science Foundation under Project No. 23-29-00680.

For citation: Titova Yu.V., Yakubova A.F., Belova G.S. Self-propagating high-temperature synthesis of highly dispersed Si_3N_4 –TiC composition using sodium azide and various carbon sources. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2024;18(6):44–55. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-6-44-55>

Введение

Керамика из нитрида кремния обладает превосходными механическими и термическими свойствами, которые делают ее идеальным материалом для высокотемпературного применения, такого как аэрокосмические конструкционные детали и турбинные двигатели [1]. Ее микроструктура после спекания похожа на микроструктуру композитов, армированных нитевидными кристаллами β - Si_3N_4 , которые действуют как усиливающие элементы [2–4]. Достаточная вязкость разрушения, высокая твердость и хорошая износостойкость являются важными характеристиками для передовой керамики, которая находит применение в режущих инструментах и автомобильных компонентах, таких как кулачковые ролики и шарикоподшипники дизельных двигателей [5–7]. В последнее время керамика из нитрида кремния привлекает интерес многих ученых из-за ее высоких механических свойств, износо- и коррозионной стойкости [8–12]. Важнейшим показателем для ее высокотемпературного применения является стойкость к тепловому удару. Но в настоящее время

большинство исследований характеристик нанокompозитов из нитрида кремния касаются оптимизации вязкости разрушения и прочности на изгиб. Для того чтобы расширить сферы применения керамики из нитрида кремния, необходимо улучшить ударопрочность, а также высокотемпературную ползучесть [13].

Было приложено много усилий для улучшения механических свойств Si_3N_4 путем управления микроструктурой или создания различных типов композитов. Волокна β - Si_3N_4 во время процесса уплотнения значительно увеличивают вязкость разрушения, поскольку трещина взаимодействует с этими крупными зернами [14].

Хорошо известно, что прочность на разрыв является одним из важнейших факторов для повышения термостойкости керамики [15; 16]. Включение частиц второй фазы в керамическую матрицу может привести к улучшению механических свойств керамики. Также было показано, что добавление вторичной фазы может улучшить сопротивление возникновению и распространению трещин различными способами [17–20]. Так, добавление частиц TiC в матрицу нитрида кремния увеличивает механиче-

ские показатели и поведение при термическом ударе и усталости. Оптимальное содержание TiC составляет 10 мас. % [13]. Другие исследователи [21–23] также сообщали о влиянии частиц TiC на матрицу Si_3N_4 .

К тому же нитрид кремния чрезвычайно тверд и неэлектропроводен, а обработка с использованием обычных алмазных инструментов является неудобной и дорогой процедурой, которая значительно увеличивает конечную стоимость керамических деталей. Поэтому были разработаны новые электропроводящие композиты на основе нитрида кремния для более дешевой электроэрозионной обработки путем добавления определенного количества электропроводящих частиц TiC, TiN или TiCN в керамическую матрицу [24; 25]. Например, композит $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{TiN}$ с критическим содержанием TiN можно обрабатывать с помощью недорогой электроискровой обработки [26].

Нанокompозит $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--TiC}$ с высокими механическими свойствами был получен методом горячего прессования путем добавления 10 мас. % наноразмерных частиц Si_3N_4 и 15 мас. % TiC в субмикронную матрицу Si_3N_4 с Al_2O_3 и Y_2O_3 в качестве активирующих добавок для спекания. Слоистые композиты обладают высокими прочностью, вязкостью разрушения и износостойкостью благодаря наличию в слое сжимающих поверхностных напряжений. Был изготовлен керамический нанокompозит $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--TiC}$ с использованием микроматрицы Si_3N_4 с наночастицами Si_3N_4 и TiC. Режущий инструмент из такой керамики показал лучшую износостойкость, чем из силалона. Его износ в основном происходит в виде истирания и адгезии, тогда как в ходе износа керамического режущего инструмента из силалона преобладают истирание, адгезия, термическое растрескивание и отслаивание [27; 28].

Добавление вторичных фаз, а именно производство композитов с керамической матрицей, дает много заметных преимуществ, например таких, как лучшая вязкость разрушения по сравнению с неармированной керамикой [29; 30]. Более того, недавние исследования показали, что образование фаз *in-situ* дает дополнительные возможности по сравнению с композитами, которые изготавливаются традиционными способами *ex-situ*. Среди основных преимуществ методов изготовления *in-situ* можно назвать улучшенные механические характеристики, возможность получения уникальной микроструктуры, простоту процесса и дешевое исходное сырье [27].

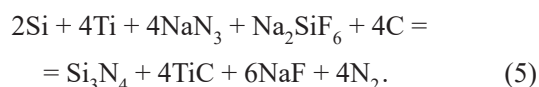
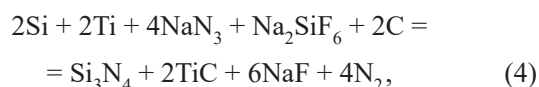
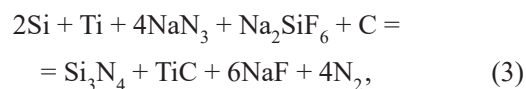
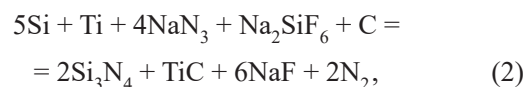
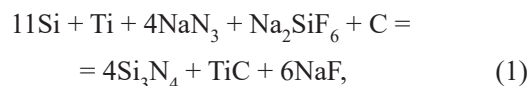
Одной из перспективных *in-situ* технологий является процесс самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) самых разных тугоплавких соединений, в том числе нитридов и карбидов, который реализуется за счет собственного выделения

тепла сгорания в простом малогабаритном оборудовании и занимает мало времени [30].

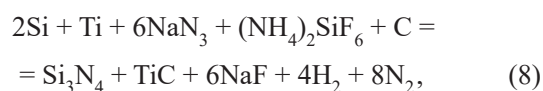
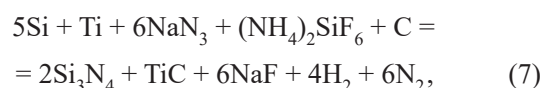
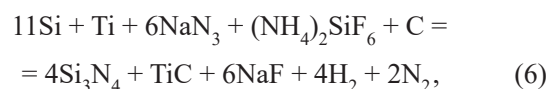
Для получения композиции высокодисперсных ($d < 1$ мкм) порошков $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--TiC}$ авторами настоящей статьи было исследовано применение такой разновидности СВС, как азидный синтез, в котором в качестве азотирующего реагента используется порошок азид натрия (NaN_3), а также наряду с элементными реагентами применяются различные активирующие галогидные соли. Это приводит к относительно низким температурам горения, образованию большого количества промежуточных парогазовых продуктов реакции, а также конечных побочных продуктов из конденсированных и газообразных продуктов, разделяющих частицы целевых порошков и не позволяющих им сливаться в более крупные частицы [31; 32]. Обобщение результатов этих исследований выглядит следующим образом.

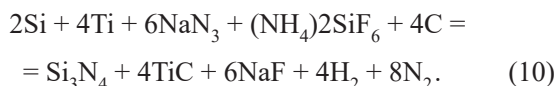
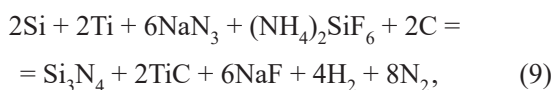
Исследовался азидный СВС керамической композиции $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--TiC}$ с различным соотношением нитридной и карбидной фаз $\text{Si}_3\text{N}_4\text{:TiC} = 4\text{:}1, 2\text{:}1, 1\text{:}1, 1\text{:}2$ и $1\text{:}4$ в соответствии со следующими стехиометрическими уравнениями с использованием галогидных солей Na_2SiF_6 и $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ [33; 34].

Система $\text{Si--Ti--NaN}_3\text{--Na}_2\text{SiF}_6\text{--C}$



Система $\text{Si--Ti--NaN}_3\text{--}(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6\text{--C}$





В этих стехиометрических реакциях состав продуктов реакций выражен в молях, если перейти к мас. %, то получатся следующие соотношения для ожидаемого теоретического состава целевых композиций Si_3N_4 –TiC после удаления водорастворимой побочной соли NaF из конденсированных продуктов реакций:

$$(1), (6) \quad 4\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{TiC} = 90,4 \% \text{Si}_3\text{N}_4 + 9,6 \% \text{TiC},$$

$$(2), (7) \quad 2\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{TiC} = 82,4 \% \text{Si}_3\text{N}_4 + 17,6 \% \text{TiC},$$

$$(3), (8) \quad \text{Si}_3\text{N}_4 + \text{TiC} = 70,1 \% \text{Si}_3\text{N}_4 + 29,9 \% \text{TiC},$$

$$(4), (9) \quad \text{Si}_3\text{N}_4 + 2\text{TiC} = 53,9 \% \text{Si}_3\text{N}_4 + 46,1 \% \text{TiC},$$

$$(5), (10) \quad \text{Si}_3\text{N}_4 + 4\text{TiC} = 36,9 \% \text{Si}_3\text{N}_4 + 63,1 \% \text{TiC}.$$

Результаты исследования фазового состава промытых твердых продуктов горения по реакциям (1)–(10), найденного экспериментально, представлены в табл. 1. В большинстве случаев они представляют собой высокодисперсный порошок сложного состава в виде субмикронных частиц равноосной формы размером 100 нм – 1 мкм (рис. 1).

Из данных табл. 1 видно, что экспериментальный фазовый состав продуктов азидного CBC существенно отличается от ожидаемого теоретического состава композиций порошков Si_3N_4 –TiC:

содержание целевой карбидной фазы TiC значительно меньше его теоретического значения (от 2,7 до 19,9 %), количество Si_3N_4 превышено, а также присутствует нежелательная побочная фаза нитрида титана (от 1,9 до 19,2 %). Эти результаты объясняются тем, что очень мелкие легкие частицы технического углерода могут удаляться частично или полностью из горящего высокопористого насыпного шихтового образца газами, выделяющимися при разложении азидов натрия и галоидных солей, и не участвовать в образовании карбида титана. В результате образуются нитрид кремния в большем количестве и нитрид титана за счет избыточного содержания азота (так как сжигание в атмосфере азота обязательно для получения *in-situ* нитридов в составе композиций методами CBC), а карбид титана формируется в меньшем количестве, чем должно быть по исходным стехиометрическим уравнениям реакций и результатам термодинамических расчетов. Кроме того, синтезированные композиции могут содержать примесь непрореагировавшего свободного кремния (до 1,9 %) или углерода (до 1,5 %).

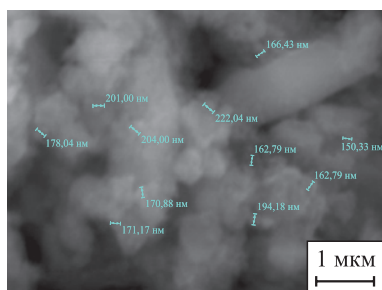
Для устранения указанных недостатков можно использовать несколько направлений проведения дальнейших исследований по применению процесса CBC для получения высокодисперсных композиций Si_3N_4 –TiC. Наиболее простым из них является использование политетрафторэтилена $(\text{C}_2\text{F}_4)_n$ (ПТФЭ) в качестве активирующей и углеродсодержащей добавки в шихту, способствующей образованию TiC, что было успешно продемонстрировано в работах [35; 36].

В связи с этим целью настоящего исследования было за счет изменения состава исходных реагентов с полной и частичной заменой углерода на ПТФЭ и условий проведения процесса азидного CBC обеспечить максимальную сходимость теоретического

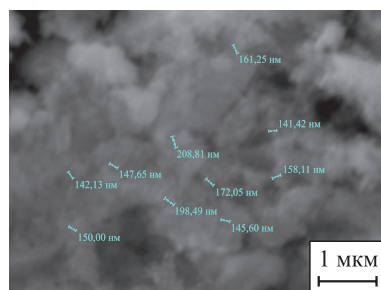
Таблица 1. Экспериментальный фазовый состав промытых твердых продуктов азидного CBC

Table 1. Experimental phase composition of washed solid products from azide SHS

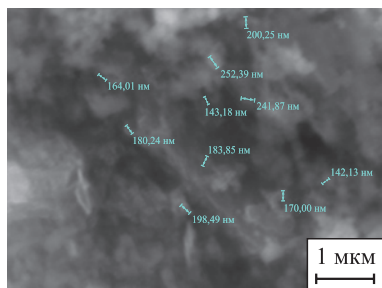
Уравнение	Si ₃ N ₄ :TiC (моль)	Содержание, мас. %					
		α-Si ₃ N ₄	β-Si ₃ N ₄	TiN	TiC	C	Si
Система Si–Ti–NaN ₃ –Na ₂ SiF ₆ –C							
(1)	4:1	51,2	34,8	7,9	6,1	–	–
(2)	2:1	43,2	29,8	18,9	8,1	–	–
(3)	1:1	55,7	29,2	1,9	11,3	–	1,9
(4)	1:2	51,6	29,3	2,3	15,3	1,5	–
(5)	1:4	48,6	27,6	4,0	19,9	0,8	–
(6)	4:1	65,5	25,0	5,0	2,7	–	1,8
(7)	2:1	60,8	24,0	5,1	9,3	–	0,7
(8)	1:1	48,6	27,6	19,2	4,7	–	–
(9)	1:2	43,2	29,8	18,9	8,1	–	–
(10)	1:4	43,0	21,1	16,1	8,9	–	–



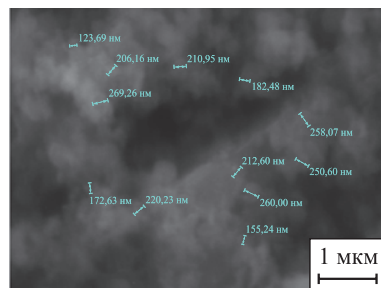
(1) $11\text{Si} + \text{Ti} + 4\text{NaN}_3 + \text{Na}_2\text{SiF}_6 + \text{C}$



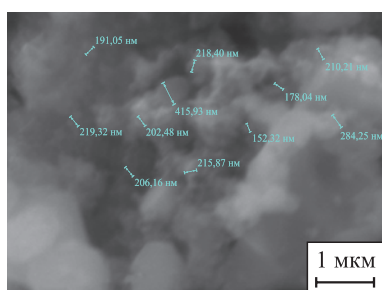
(2) $5\text{Si} + \text{Ti} + 4\text{NaN}_3 + \text{Na}_2\text{SiF}_6 + \text{C}$



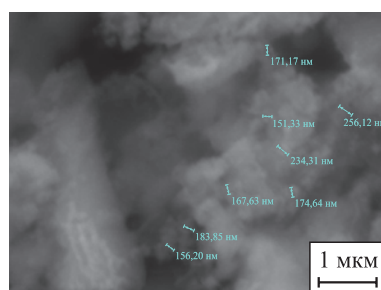
(3) $2\text{Si} + \text{Ti} + 4\text{NaN}_3 + \text{Na}_2\text{SiF}_6 + \text{C}$



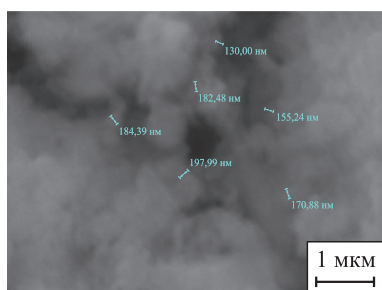
(4) $2\text{Si} + 2\text{Ti} + 4\text{NaN}_3 + \text{Na}_2\text{SiF}_6 + 2\text{C}$



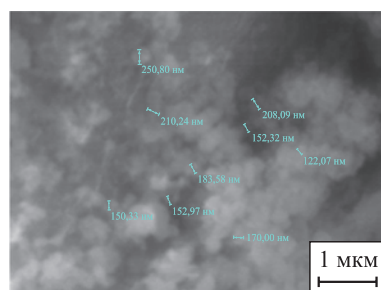
(5) $2\text{Si} + 4\text{Ti} + 4\text{NaN}_3 + \text{Na}_2\text{SiF}_6 + 4\text{C}$



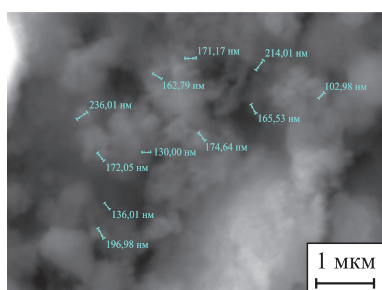
(6) $11\text{Si} + \text{Ti} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + \text{C}$



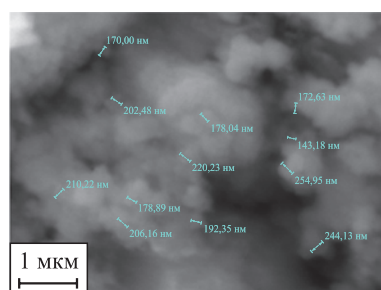
(7) $5\text{Si} + \text{Ti} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + \text{C}$



(8) $2\text{Si} + \text{Ti} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + \text{C}$



(9) $2\text{Si} + 2\text{Ti} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 2\text{C}$



(10) $2\text{Si} + 4\text{Ti} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 4\text{C}$

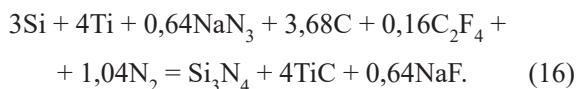
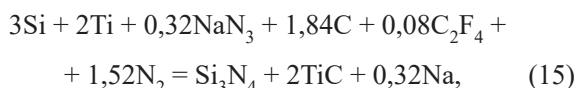
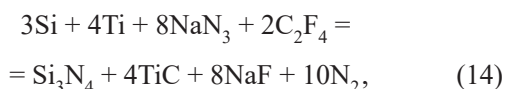
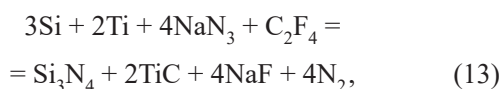
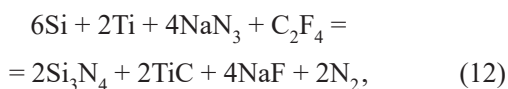
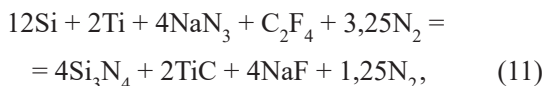
Рис. 1. Микроструктура продуктов горения шихт в соответствии с уравнениями (1)–(10)

Fig. 1. Microstructure of combustion products from charges according to equations (1)–(10)

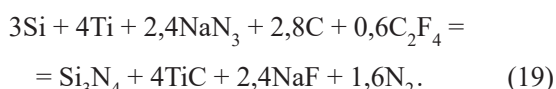
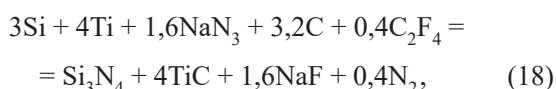
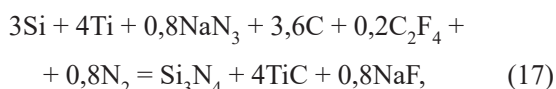
и экспериментального составов порошковой композиции $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--TiC}$.

Методика исследований

Для синтеза целевой композиции $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--TiC}$ с мольным соотношением фаз от 2:1 до 1:4 были использованы уравнения химических реакций с полной (11)–(14) и частичной (15), (16) заменой углерода на политетрафторэтилен:



Для получения композиции $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--TiC}$ с максимальным содержанием фазы карбида титана ($\text{Si}_3\text{N}_4\text{:TiC} = 1\text{:}4$) применены также карбидизирующие смеси с увеличенным содержанием ПТФЭ:



Для прогнозирования возможности протекания реакций в режиме горения на основе определения тепловых эффектов (энтальпий), адиабатических температур и составов продуктов синтеза проводились соответствующие термодинамические расчеты с помощью компьютерной программы Thermo [37].

При экспериментальном исследовании в качестве исходного сырья использовались:

– порошок кремния марки Кр0 (содержание основного вещества $\geq 98,8$ мас. %, средний размер частиц $d = 5$ мкм);

– порошок титана марки ПТОМ-1 (98,0 мас. %, $d = 30$ мкм);

– порошок азиды натрия классификации Ч ($\geq 98,71$ мас. %, $d = 100$ мкм);

– сажа марки П701 ($\geq 99,7$ мас. %, $d = 70$ нм в виде агломератов до 1 мкм);

– ПТФЭ марки ПН-40 ($\geq 99,0$ %, $d = 40$ мкм).

Сжигание смеси исходных реагентов (шихты) с насыпной относительной плотностью 0,4 в кальковом стаканчике диаметром 30 мм и высотой 45 мм проводилось в лабораторном реакторе СВС-Аз объемом 4,5 л с двумя термопарами при давлении азота 4 МПа. С помощью термопар измерялись температуры горения и рассчитывалась скорость горения. Изменение давления в реакторе в ходе процесса горения определялось манометром.

Полученный продукт синтеза взвешивали и сравнивали с теоретическим выходом по реакциям (11)–(19). Продукт горения отмывали водой от водорастворимых примесей, при этом оценивали кислотно-щелочной баланс (рН) промывной воды, который свидетельствовал о наличии свободного натрия в продукте горения и полноте прохождения химической реакции. Фазовый состав синтезированных продуктов горения определяли на автоматизированном рентгеновском дифрактометре марки ARL X'trA («Thermo Scientific», Швейцария). Использовали CuK_α -излучение с непрерывным сканированием в интервале углов $2\theta = 20\div 80^\circ$ со скоростью $2^\circ/\text{мин}$. Полученные спектры обрабатывали с помощью пакета прикладных программ WinXRD. Топографию поверхности и морфологию частиц порошка исследовали на растровом электронном микроскопе JSM-6390А фирмы «Jeol» (Япония) с приставкой Jeol JED-2200.

Результаты исследований и их обсуждение

Результаты термодинамических расчетов реакций (11)–(19) по программе Thermo приведены в табл. 2–4.

Из представленных данных видно, что все реакции обладают высокими адиабатическими температурами, достаточными для реализации процесса СВС в режиме горения. Продукты реакций содержат все фазы в соответствии с правыми частями уравнений (11)–(19), в том числе целевые фазы нитрида кремния (Si_3N_4) и карбида титана (TiC), а также водорастворимой побочной соли NaF и, дополнительно, небольшие примеси свободного кремния (Si) и титана (Ti).

На рис. 2 представлены результаты микроструктурного анализа продуктов горения исходных смесей

Таблица 2. Результаты термодинамического анализа реакций (11)–(14)

Table 2. Thermodynamic analysis results for reactions (11)–(14)

Уравнение реакции	$T_{ад}, K$	Состав продуктов горения, моль								ΔH , кДж
		F(r)	Na(r)	Si(r)	N ₂ (r)	NaF(r)	NaF(ж)	TiC(тв)	Si ₃ N ₄ (тв)	
(11)	3033	0,0314	0,0314	2,0400	2,6100	3,9686	–	2,0000	3,3200	–5271
(12)	2984	0,0253	0,0253	1,0602	2,7068	3,9747	–	2,0000	1,6466	–3695
(13)	2893	0,0196	0,0196	0,3998	4,2666	3,9804	–	2,0000	0,8667	–2908
(14)	2810	0,0284	0,0284	0,3246	10,2164	7,3922	0,5794	4,0000	0,8918	–5027

Таблица 3. Результаты термодинамического анализа реакций (15), (16)

Table 3. Thermodynamic analysis results for reactions (15), (16)

Уравнение реакции	$T_{ад}, K$	Состав продуктов горения, моль								ΔH , кДж
		F(r)	Na(r)	N ₂ (r)	Si(r)	Ti(r)	NaF(r)	TiC(тв)	Si ₃ N ₄ (тв)	
(15)	3702	0,0117	0,0117	0,0074	0,0056	0,0002	0,3083	1,9998	0,9981	–1342
(16)	3380	0,0108	0,0108	0,0025	0,0019	0,0023	0,6292	3,9999	0,9994	–1896

Таблица 4. Результаты термодинамического анализа реакций (17)–(19)

Table 4. Results of thermodynamic analysis of reactions (17)–(19)

Уравнение реакции	$T_{ад}, K$	Состав продуктов горения, моль								ΔH , кДж
		F(r)	Na(r)	N ₂ (r)	Si(r)	NaF(r)	TiC(ж)	TiC(тв)	Si ₃ N ₄ (тв)	
(17)	3426	0,0199	0,0199	–	0,6002	0,7801	3,9999	–	0,7999	–1964
(18)	2271	0,0114	0,0114	0,8959	0,7438	1,5886	–	4,0000	0,7521	–2304
(19)	2937	0,0157	0,0157	2,0485	0,6728	2,3843	–	4,0000	0,7757	–2645

порошков (шихт) (11)–(19) после водной промывки от побочной соли NaF.

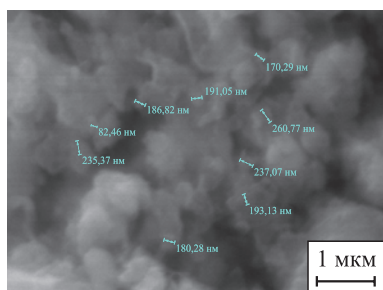
Как видно на рис. 2, продукты горения (шихт) (11)–(19) состоят из высокодисперсных частиц равноосной формы, представляющих собой смесь наноразмерных (менее 100 нм) и субмикронных (от 100 до 500 нм) частиц карбида и нитрида титана, а также волокон нитрида кремния диаметром 50–200 нм и длиной до 5 мкм.

Результаты рентгенофазового анализа продуктов промытых продуктов горения систем с максимальным содержанием фазы карбида титана (Si₃N₄:TiC=1:4) приведены на рис. 3.

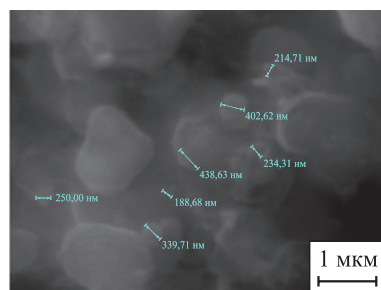
В табл. 5 представлены результаты количественной обработки приведенных спектров РФА, показывающие содержание фаз в промытых продуктах горения шихт с максимальной долей карбида титана (Si₃N₄:TiC = 1:4) при полной замене сажи на ПТФЭ (14), с карбидизирующей смесью с минимальным содержанием ПТФЭ (16), а также уравнений (17)–(19) для получения композиции Si₃N₄–TiC. Эти экспериментальные данные приведены в сопоставлении с теоретическими результатами по содержанию целевых фаз Si₃N₄ и TiC в продуктах реакций согласно стехиометрическим уравнениям (11)–(19).

Из данных табл. 5 видно, что применение ПТФЭ в качестве источника углерода для получения нитридно-карбидных композиций в технологии азидного самораспространяющегося высокотемпературного синтеза является перспективным направлением исследований. Сравнение экспериментальных составов продуктов горения шихт (11)–(14) с теоретическими позволяет сделать вывод о том, что полностью заменять сажу на ПТФЭ нецелесообразно, хотя содержание карбидной фазы увеличивается по сравнению продуктами азидного СВС без применения ПТФЭ. Количество карбида титана в продуктах горения шихты (5): 2Si + 4Ti + 4NaN₃ + Na₂SiF₆ + 4C с максимальным содержанием TiC (Si₃N₄:TiC = 1:4), составляет 19,9 мас. %. При полной замене сажи на ПТФЭ (шихта (14): 3Si + 4Ti + 8NaN₃ + 2C₂F₄) содержание карбидной фазы возрастает до 31,0 мас. %. Но частичная замена сажи и ее использование с ПТФЭ в качестве источника углерода, позволили повысить содержание TiC до 52,3 мас. % при горении шихты (16): 3Si + 4Ti + 0,64NaN₃ + 3,68C + 0,16C₂F₄ + 1,04N₂.

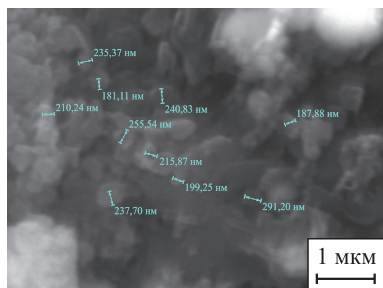
Однако наилучшие результаты получены при применении карбидизирующих смесей с повышенной долей ПТФЭ согласно уравнениям (17)–(19), содер-



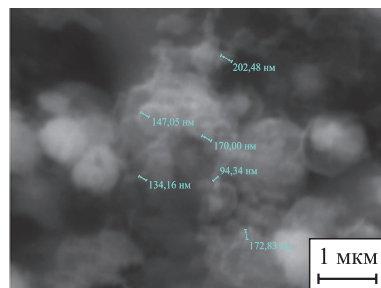
(11) $12\text{Si} + 2\text{Ti} + 4\text{NaN}_3 + \text{C}_2\text{F}_4 + 3,25\text{N}_2$



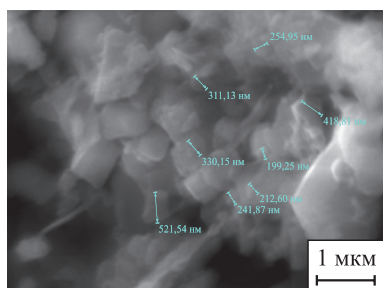
(12) $6\text{Si} + 2\text{Ti} + 4\text{NaN}_3 + \text{C}_2\text{F}_4$



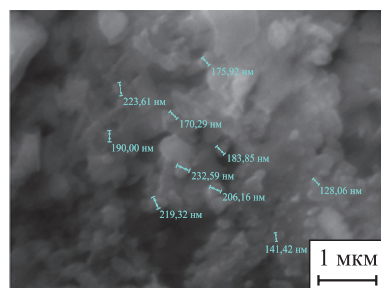
(13) $3\text{Si} + 2\text{Ti} + 4\text{NaN}_3 + \text{C}_2\text{F}_4$



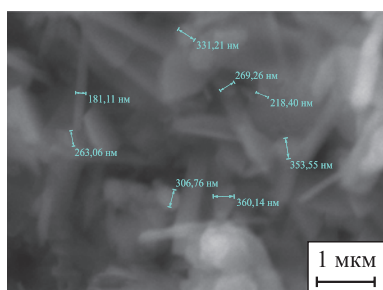
(14) $3\text{Si} + 4\text{Ti} + 8\text{NaN}_3 + 2\text{C}_2\text{F}_4$



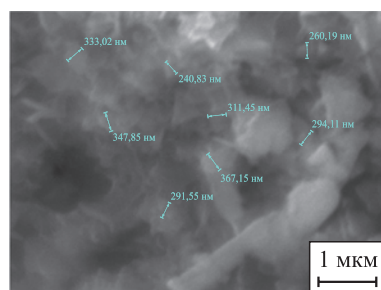
(15) $3\text{Si} + 2\text{Ti} + 0,32\text{NaN}_3 + 1,84\text{C} + 0,08\text{C}_2\text{F}_4 + 1,52\text{N}_2$



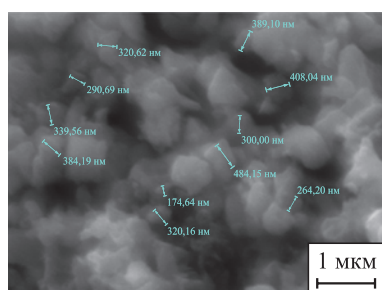
(16) $3\text{Si} + 4\text{Ti} + 0,64\text{NaN}_3 + 3,68\text{C} + 0,16\text{C}_2\text{F}_4 + 1,04\text{N}_2$



(17) $3\text{Si} + 4\text{Ti} + 0,8\text{NaN}_3 + 3,6\text{C} + 0,2\text{C}_2\text{F}_4 + 0,8\text{N}_2$



(18) $3\text{Si} + 4\text{Ti} + 1,6\text{NaN}_3 + 3,2\text{C} + 0,4\text{C}_2\text{F}_4$



(19) $3\text{Si} + 4\text{Ti} + 2,4\text{NaN}_3 + 2,8\text{C} + 0,6\text{C}_2\text{F}_4$

Рис. 2. Микроструктура продуктов горения шихт в соответствии с уравнениями (11)–(19)

Fig. 2. Microstructure of combustion products from charges according to equations (11)–(19)

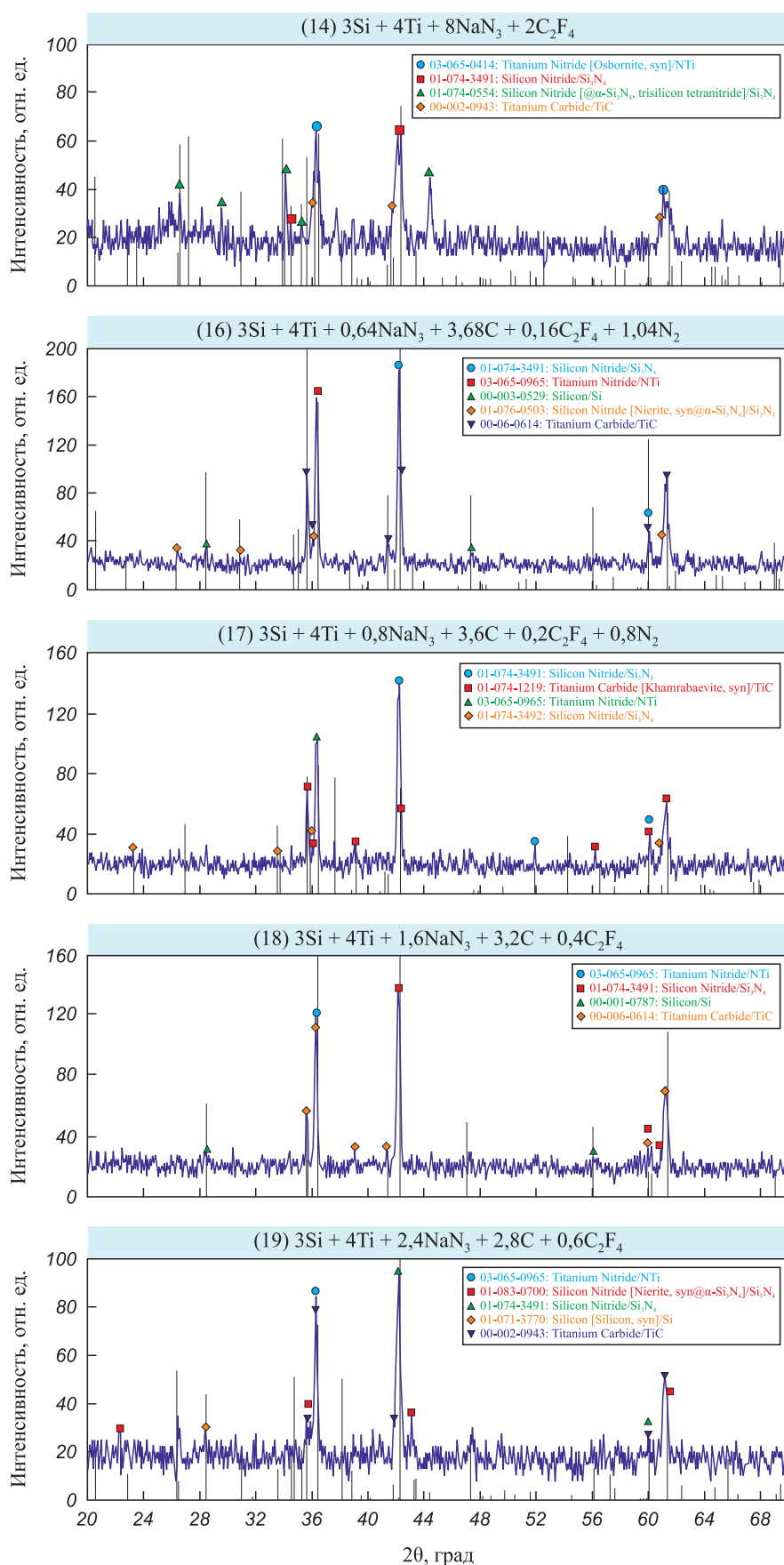


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы продуктов горения шихт (14), (16)–(19)

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of combustion products from charges (14), (16)–(19)

Таблица 5. Теоретический и экспериментальный фазовые составы промытых продуктов азидного СВС согласно уравнениям (11)–(19)

Table 5. Theoretical and experimental phase compositions of washed products from azide SHS according to equations (11)–(19)

Уравнение реакции	Si ₃ N ₄ :TiC (моль)	Содержание, мас. %						
		Теория		Эксперимент				
		Si ₃ N ₄	TiC	α-Si ₃ N ₄	β-Si ₃ N ₄	TiC	TiN	Si
(11)	2:1	82,4	17,6	62,0	17,0	12,0	9,0	–
(12)	1:1	70,1	29,9	52,0	20,0	23,0	5,0	–
(13)	1:2	53,9	46,1	53,0	14,0	27,0	6,0	–
(14)	1:4	36,9	63,1	42,0	7,0	31,0	10,0	–
(15)	1:2	53,9	46,1	26,6	14,1	44,1	5,2	–
(16)	1:4	36,9	63,1	27,8	10,0	52,3	9,9	–
(17)	1:4	36,9	63,1	29,7	7,7	58,6	2,0	2,0
(18)	1:4	36,9	63,1	28,0	9,0	59,0	4,0	–
(19)	1:4	36,9	63,1	28,7	3,0	61,7	3,6	3,0

жание TiC в экспериментальных продуктах которых варьируется от 58,6 до 61,7 мас. %. Также можно отметить уменьшение содержания побочной фазы нитрида титана при использовании ПТФЭ, так как для карбидизирующих смесей (17)–(19) содержание TiN составило всего 2,0–4,0 мас. %.

Закключение

Представленные результаты показывают, что применение технологии СВС может внести важный вклад в развитие методов получения высокодисперсной нитридно-карбидной композиции Si₃N₄–TiC. Процесс СВС привлекателен своей простотой и экономичностью, является одним из перспективных *in-situ* химических методов прямого синтеза керамических порошков внутри нужной композиции из смеси исходных дешевых реагентов.

Традиционный азидный СВС с использованием NaN₃ и газифицирующихся галоидных солей фторидов Na₂SiF₆, (NH₄)₂SiF₆ имеет такие отличительные особенности, как сравнительно низкие температуры горения, образование большого количества промежуточных паро- и газообразных продуктов реакций, а также конечных побочных конденсированных и газообразных продуктов, разделяющих частицы целевых порошков, что позволило синтезировать высокодисперсную (<1 мкм) порошковую композицию Si₃N₄–TiC, причем Si₃N₄ с большой долей α-модификации при горении всех исследуемых смесей.

Однако во всех рассмотренных случаях применения традиционного азидного СВС количество синтезируемой в экспериментах фазы TiC оказалось значительно ниже ожидаемого. При этом во всех

синтезированных композициях содержится фаза TiN, причем в смесях без добавления ПТФЭ ее количество превышает содержание карбида титана. Кроме того, синтезированные композиции могут содержать примесь непрореагировавшего свободного кремния (до 3,0 мас. %).

Таким образом, применение активирующей и карбидизирующей добавки ПТФЭ с частичной заменой углерода в составе смесей (15)–(19) в азидном СВС позволило устранить в большинстве случаев недостатки традиционного подхода для различных соотношений целевых фаз Si₃N₄ и TiC и синтезировать высокодисперсные порошковые композиции Si₃N₄–TiC с фазовым составом, значительно более близким к рассчитанному теоретическому составу.

Список литературы / References

1. Schioler L.J. Heat engine ceramics. *American Ceramic Society Bulletin*. 1985;64(2):268–294.
2. Ding S., Zeng Y.P., Jiang D. Oxidation bonding in porous silicon nitride ceramics with high strength and low dielectric constant. *Materials Letters*. 2007;6(11-12):2277–2280. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.08.067>
3. Huang Zh., Chen F., Su R., Wang Zh., Li J., Shen Q., Zhang L. Electronic and optical properties of Y-doped Si₃N₄ by density functional theory. *Journal of Alloys and Compounds*. 2015;637(15):376–381. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.02.213>
4. Kim S., Park B.G. Tuning tunnel barrier in Si₃N₄-based resistive memory embedding SiO₂ for low-power and high-density cross-point array applications. *Journal of Alloys and Compounds*. 2016;663:256–261. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.12.107>
5. Qi G., Zhang C., Hu H. High strength three-dimensional silica fiber reinforced silicon nitride-based composites via poly hydridomethylsilazane pyrolysis. *Ceramics Interna-*

- tional*. 2007;33(5):891–894.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2006.01.018>
6. Barta J., Manela M., Fischer R. Si_3N_4 and $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ for high performance randomes. *Materials Science and Engineering*. 1985;71:265–272.
[https://doi.org/10.1016/0025-5416\(85\)90236-8](https://doi.org/10.1016/0025-5416(85)90236-8)
7. Riley F.L. Silicon nitride and related materials. *Journal of the American Ceramic Society*. 2000;83(2):245–265.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01182.x>
8. Niihara K. New design concept of structural ceramic–ceramic nanocomposites. *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 1991;99(10):974–982.
<https://doi.org/10.2109/jcersj.99.974>
9. Hirai H., Hondo K. Shock-compacted Si_3N_4 nano-crystalline ceramic. *Journal of the American Ceramic Society*. 1994;77(2):487–492.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1994.tb07018.x>
10. Vaben R., Stover D. Processing and properties of nano-phase nonoxide ceramics. *Materials Science and Engineering: A*. 2001;301(1):59–68.
[https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(00\)01389-7](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)01389-7)
11. Steritzke M. Review: Structural ceramic nanocomposites. *Journal of the European Ceramic Society*. 1997;17(9):1061–1082.
[https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(96\)00222-1](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(96)00222-1)
12. Gasch M.J., Wan J., Mukherjee A.K. Preparation of a $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ nanocomposite by high-pressure sintering of polymer precursor derived powders. *Scripta Materialia*. 2001;45(9):1063–1068.
[https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(01\)01140-X](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(01)01140-X)
13. Tian Ch., Liu N., Lu M. Thermal shock and thermal fatigue behavior of Si_3N_4 –TiC nano-composites. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*. 2008;26(5):478–484.
<https://doi.org/10.1016/j.jrmhm.2007.11.004>
14. Ziegler G. Thermal properties and thermal shock resistance of silicon nitride. In: *Progress in nitrogen ceramics*. F.L. Riley Ed. Boston: Martinus Nihoff Publ., 1983. P. 565–588. <https://doi.org/10.1007/978-94-009-6851-6>
15. Hirotsaki N., Okamoto Y., Akimune Y., Mitomo M. Sintering of Y_2O_3 – Al_2O_3 doped β - Si_3N_4 powder and mechanical properties of sintered materials. *Journal of the American Ceramic Society*. 1978;61(3-4):114–118.
<https://doi.org/10.2109/JCERSJ.102.790>
16. Clarke D.R., Thomas G. Microstructure of Y_2O_3 fluxed hot-pressed silicon nitride. *Acta Metallurgica et Materialia*. 1995;43(3):923–930.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1978.tb09251.x>
17. Hirano T., Niihara K. Thermal shock resistance of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ nanocomposites fabricated from amorphous Si–C–N precursor powders. *Materials Letters*. 1996;26(6):285–289.
[https://doi.org/10.1016/0167-577X\(96\)80001-2](https://doi.org/10.1016/0167-577X(96)80001-2)
18. Pettersson P., Johnsson M. Thermal shock properties of alumina reinforced with Ti(C,N) whiskers. *Journal of the European Ceramic Society*. 2003;23(2):309–313.
[https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(02\)00177-2](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(02)00177-2)
19. Ebrabimi M.E., Chevalier J., Fantozzi G. Slow crack growth behavior of alumina ceramics. *Journal of Materials Research*. 2000;15(1):142–147.
<https://doi.org/10.1557/JMR.2000.0024>
20. Hirata T., Katsunori A., Yamamoto H. Sintering behavior of Cr_2O_3 – Al_2O_3 ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*. 2000;20(2):195–199.
[https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(99\)00161-2](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(99)00161-2)
21. Szafran M., Bobryk E., Kukla D., Olszyna A. Si_3N_4 – Al_2O_3 –TiC– Y_2O_3 composites intended for the edges of cutting tools. *Ceramics International*. 2000;26(6):579–582.
[https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(99\)00098-X](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(99)00098-X)
22. Ling B., Ge Ch., Shen W., Mao X., Zhang K. Densification, microstructure, and fracture behavior of Si_3N_4 –TiC composites by spark plasma sintering. *Rare Metals*. 2008;27(3):315–319.
[https://doi.org/10.1016/S1001-0521\(08\)60136-9](https://doi.org/10.1016/S1001-0521(08)60136-9)
23. Buljan S.T., Zilberstein G. Effect of impurities on microstructure and mechanical properties of Si_3N_4 –TiC composites. In: *Tailoring Multiphase and Composite Ceramics*. US. Springer, 1986. P. 305–316.
https://doi.org/10.1007/978-1-4613-2233-7_23
24. Martin C., Cales B., Vivier P., Mathieu P. Electrical discharge machinable ceramic composites. *Materials Science and Engineering: A*. 1989;109:351–356.
[https://doi.org/10.1016/0921-5093\(89\)90614-X](https://doi.org/10.1016/0921-5093(89)90614-X)
25. Gogotsi G. Particulate silicon nitride-based composites. *Journal of Materials Science*. 1994;29(10):2541–2556.
<https://doi.org/10.1007/BF00356803>
26. Wang C.M. Microstructure development of Si_3N_4 –TiN composite prepared by in situ compositing. *Journal of Materials Science*. 1995;30(12):3222–3230.
<https://doi.org/10.1007/BF01209241>
27. Singh V., Bansal A., Jindal M., Sharma P., Singla A.K. Slurry erosion resistance, morphology, and machine learning modeling of plasma-sprayed Si_3N_4 + TiC + VC and CrNi based ceramic coatings. *Ceramics International*. 2024;50(16):27961–27973.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.05.092>
28. Ye Ch., Yue X., Ru H., Long H., Gong X. Effect of addition of micron-sized TiC particles on mechanical properties of Si_3N_4 matrix composites. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017;709:165–171.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.03.124>
29. Xing Y., Deng J., Feng X., Yu Sh. Effect of laser surface texturing on $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiC}$ ceramic sliding against steel under dry friction. *Materials and Design*. 2013;52:234–245.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.05.077>
30. Han J.-C., Chen G.-Q., Du Sh.-Y., Wood J.V. Synthesis of Si_3N_4 –TiN–SiC composites by combustion reaction under high nitrogen pressures. *Journal of the European Ceramic Society*. 2000;20(7):927–932.
[https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(99\)00230-7](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(99)00230-7)
31. Bichurov G.V. Halides in SHS azide technology of nitrides obtaining. In: *Nitride Ceramics: Combustion synthesis, properties, and applications*. Weinheim: Wiley, 2015. P. 229–263.
<https://doi.org/10.1002/9783527684533.ch8>
32. Амосов А.П., Титова Ю.В., Белова Г.С., Майдан Д.А., Минеханова А.Ф. СВС высокодисперсных порошковых композиций нитридов с карбидом кремния: Обзор. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2022;16(4):34–57.
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2022-4-34-57>

- Amosov A.P., Titova Yu.V., Belova G.S., Maidan D.A., Minekhanova A.F. SHS of highly dispersed powder compositions of nitrides with silicon carbide. Review. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2022;16(4):34–57. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2022-4-34-57>
33. Titova Yu.V., Belova G.S., Yakubova A.F. Application of combustion of Ti–Si–NaN₃–Na₂SiF₆–C powder mixture for the synthesis of highly dispersed Si₃N₄–TiC ceramic composition. In: *Proceeding of the International Conference on Physics and Chemistry of Combustion and Processes in Extreme Environments* (Samara, Russia, 2–6 July 2024). Samara: Publishing OOO “Insoma-Press”. 2024. P. 60.
34. Titova Y.V., Belova G.S., Yakubova A.F. Self-propagating high-temperature synthesis of Si₃N₄–TiC composition using sodium azide. In: *Proceeding of 9th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects* (EFRE-2024). Tomsk: Academizdat, 2024. P. 583.
35. Нерсисян Г.А., Никогосов В.Н., Харатян С.Л. Тепловые режимы распространения волны карбидизации в системе титан – галогенсодержащий полимер. *Физика горения и взрыва*. 1992;28(3):46–49.
- Nersisyan G.A., Nikogosov V.N., Kharatyan S.L. Thermal regimes for carbidizing wave propagation in the system titanium-halogen-containing polymer. *Combustion Explosion and Shock Waves*. 1992;28(3):251–254. <https://doi.org/10.1007/BF00749638>
36. Kharatyan S.L., Nersisyan H.H. Chemically activated SHS in synthesis of refractory carbide powders. *Key Engineering Materials*. 2002;217:83–92. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.217.83>
37. Рогачев А.С., Мукасян А.С. Горение для синтеза материалов. М.: Физматлит, 2012. 400 с.
- Rogachev A.S., Mukasyan A.S. Combustion for material synthesis. New York: CRC Press., 2014. 422 p.

Сведения об авторах



Information about the Authors

Юлия Владимировна Титова – к.т.н., доцент кафедры «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы» (МПМН), Самарский государственный технический университет (СамГТУ)

ORCID: 0000-0001-6292-280X

E-mail: titova600@mail.ru

Алсу Фаридовна Якубова – аспирант кафедры МПМН, СамГТУ

ORCID: 0000-0002-6081-8264

E-mail: minekhanovaaf@mail.ru

Галина Сергеевна Белова – к.т.н., доцент кафедры МПМН, СамГТУ

ORCID: 0000-0002-6430-9408

E-mail: galya.belova.94@mail.ru

Yuliya V. Titova – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor at the Department of Metallurgy, Powder Metallurgy, Nanomaterials (MPMN), Samara State Technical University (SamSTU)

ORCID: 0000-0001-6292-280X

E-mail: titova600@mail.ru

Alsu F. Yakubova – Postgraduate Student, Department of MPMN, SamSTU

ORCID: 0000-0002-6081-8264

E-mail: minekhanovaaf@mail.ru

Galina S. Belova – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor at the Department of MPMN, SamSTU

ORCID: 0000-0002-6430-9408

E-mail: galya.belova.94@mail.ru

Вклад авторов



Contribution of the Authors

Ю. В. Титова – определение цели работы, обобщение полученных результатов, написание и редактирование текста статьи.

А. Ф. Якубова – проведение экспериментов, подготовка и оформление результатов экспериментов, участие в анализе и обсуждении результатов, участие в написании статьи.

Г. С. Белова – постановка задачи исследований, планирование экспериментов, анализ и обсуждение результатов, участие в написании статьи.

Yu. V. Titova – defined the study's objective, summarized the results, and contributed to writing and editing the manuscript.

A. F. Yakubova – conducted the experiments, prepared and presented the experimental results, participated in the analysis and discussion, and contributed to the writing of the article.

G. S. Belova – formulated the research objectives, planned the experiments, analyzed and discussed the results, and contributed to the writing of the article.

Статья поступила 18.10.2024 г.

Доработана 26.10.2024 г.

Принята к публикации 30.10.2024 г.

Received 18.10.2024

Revised 26.10.2024

Accepted 30.10.2024



УДК 539.217

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-6-56-64>

Научная статья

Research article



Влияние дисперсности порообразователя на структуру и проницаемость высокопористого материала из нанопорошка никеля

В. С. Шустов , В. А. Зеленский, М. И. Алымов,
А. Б. Анкудинов, А. С. Устюхин

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук
Россия, 119334, г. Москва, Ленинский пр-т, 49

 vshscience@mail.ru

Аннотация. В работе исследованы структура, пористость и проницаемость высокопористых материалов на основе нанопорошков никеля, полученных с использованием карбоната аммония в качестве порообразователя. Процесс изготовления образцов включает три технологические операции: приготовление исходных смесей нанопорошка металла с порообразователем, прессование заготовок и их спекание. Средний размер частиц порошка никеля составлял менее 100 нм. Для исследований выбраны порошки карбоната аммония с частицами размером 40–63, 100–160, 200–250 и 315–400 мкм, полученные методом ситового просева. Объемная доля порообразователя в исходных смесях с нанопорошком никеля составляла 60, 80, 85 и 88 %, давление прессования – 300 МПа. Стадии спекания нанопорошка никеля предшествовала стадия удаления карбоната аммония из прессовки путем ее нагревания в потоке аргона до температуры 100 °С со скоростью, не превышающей 1 °С/мин. Для нанопорошка никеля установлены рациональные значения температуры и времени спекания – 550 °С, 120 мин. Исследование направлено на установление влияния размера частиц порообразователя, их распределения по размеру и его объемной доли на пористость и проницаемость материала. Полученные результаты показали, что увеличение размера частиц порообразователя и его объемной доли приводит к повышению пористости и проницаемости материала. Максимальное значение достигнутой проницаемости составило $8,4 \cdot 10^{-12}$ м² у образца с пористостью 88,5 %, полученного с применением порообразователя с размером частиц 315–400 мкм. При использовании порошков порообразователя с частицами сразу двух размерных диапазонов: 40–50 и 315–400 мкм (либо 100–125 и 315–400 мкм), проницаемость ограничивается значениями, полученными на образцах с применением порошка только одной из указанных фракций. При этом проницаемость меняется нелинейно в зависимости от соотношения каждой составляющей фракции.

Ключевые слова: проницаемость, пористый материал, нанопорошок, никель, карбонат аммония

Благодарности: Работа выполнена в рамках госзадания № 075-00320-24-00.

Для цитирования: Шустов В.С., Зеленский В.А., Алымов М.И., Анкудинов А.Б., Устюхин А.С. Влияние дисперсности порообразователя на структуру и проницаемость высокопористого материала из нанопорошка никеля. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2024;18(6):56–64. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-6-56-64>

The influence of porogen dispersion on the structure and permeability of highly porous material from nickel nanopowder

V. S. Shustov[✉], V. A. Zelensky, M. I. Alymov,

A. B. Ankudinov, A. S. Ustyukhin

A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science of the Russian Academy of Sciences
49 Leninskiy Prosp., Moscow 119334, Russia

✉ vshscience@mail.ru

Abstract. The study investigates the structure, porosity, and permeability of highly porous materials based on nickel nanopowders, which were synthesized using ammonium carbonate as a porogen. The process of sample fabrication involves three technological steps: preparation of the initial mixtures of metal nanopowder with a porogen, compaction of the green samples, and subsequent sintering. The average particle size of the nickel powder was less than 100 nm. Ammonium carbonate powders with particle sizes of 40–63, 100–160, 200–250, and 315–400 μm , obtained by sieving, were selected for the experiments. The porogen's volume fraction in the initial mixtures with nickel nanopowder was 60, 80, 85, and 88 %, with a compaction pressure of 300 MPa. The stages of sintering the nickel nanopowder were preceded by the removal of ammonium carbonate from the green sample by heating it in an argon flow to 100 °C at a rate not exceeding 1 °C/min. The optimal sintering temperature and time for the nickel nanopowder were determined to be 550 °C for 120 min. The research aimed to establish the influence of the porogen's particle size, its size distribution, and volume fraction on the material's porosity and permeability. The results showed that increasing the particle size and volume fraction of the porogen leads to higher porosity and permeability of the material. The maximum permeability value achieved was $8.4 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$ from a sample with 88.5 % porosity, produced using a porogen with a particle size of 315–400 μm . When using porogen powders with two different particle size ranges: 40–50 μm and 315–400 μm (or 100–125 μm and 315–400 μm), the permeability was limited to values obtained from samples using only one of these fractions. In this case, the permeability changed nonlinearly depending on the ratio of each fraction component.

Keywords: permeability, porous material, nanopowder, nickel, ammonium carbonate

Acknowledgements: The work was completed according to state order № 075-00320-24-00.

For citation: Shustov V.S., Zelensky V.A., Alymov M.I., Ankudinov A.B., Ustyukhin A.S. The influence of porogen dispersion on the structure and permeability of highly porous material from nickel nanopowder. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2024;18(6):56–64. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-6-56-64>

Введение

Пористые материалы находят применение во многих отраслях промышленности. Пористая структура, обычно рассматриваемая в конструкционных материалах как дефект, обеспечивает уникальные свойства, которые могут быть использованы в определенных целях [1]. Высокопористые материалы могут эффективно применяться в качестве электродов [2], фильтров, отделяющих примесные частицы размером больше, чем размер пор [3–5]. Их также часто используют в качестве теплоизоляторов [6; 7]. Другое применение пористых материалов – это биорезорбируемые имплантаты [8]. Относительно высокая площадь внутренней поверхности делает высокопористые материалы очень хорошими катализаторами [9; 10].

В зависимости от конкретного применения и требуемой пористой структуры для получения таких материалов могут использоваться различные методы изготовления, например: частичное

спекание, использование временных порообразователей, прямое вспенивание и др. В первом случае порошковый материал спекается таким образом, что между частицами остаются поры [11; 12]. Это обусловлено либо слишком низкими значениями температуры и продолжительности спекания, либо малой плотностью исходной заготовки. Во втором способе добавляемые в смесь порообразователи разлагаются на летучие компоненты или же вымываются из материала в процессе его изготовления. При этом пористая структура контролируется соответствующим подбором порообразующих веществ. Для пористых материалов, изготовленных с использованием дисперсных порообразователей, форма и размер пор зависят от формы и размера частиц порообразователя, а пористость контролируется количественным содержанием последнего [13]. Данная методика позволяет получить более высокие значения пористости по сравнению с технологией частичного спекания. Подходы, применяемые для изготовления высокопористых материалов из

порошков различной природы с добавлением временных порообразователей, представляются автономными перспективными, поскольку позволяют управлять в широком диапазоне пористостью и размером пор в создаваемом материале.

Необходимо отметить, что для определенных целей недостаточно иметь просто высокопористую структуру. Так, для фильтров и катализаторов необходимо создавать пористый материал с высокой долей открытых взаимосвязанных пор. Это обеспечивает хорошую проницаемость – важное свойство для обеспечения надежной работы изделий, в которых они применяются. Проницаемость определяется как коэффициент, связывающий градиент давления со скоростью потока проходящей через образец среды. Она зависит от пористой структуры и может резко меняться при изменении распределения пор по размерам или пространственного расположения и формы поровых каналов [10; 14–17]. Следует отметить, что высокое значение пористости не всегда свидетельствует о хорошей проницаемости.

Во многих работах, авторы которых создают пористый материал и исследуют его структуру, не уделяется должного внимания этому показателю. Вместе с тем часть исследователей приводят данные по проницаемости без глубокого анализа их связи с морфологией пористого пространства. В основном при проведении исследований с акцентом на проницаемость рассматривается течение сред через пористые структуры, подчиняющиеся закону Дарси либо Форхгеймера [18–25]. Эти законы являются феноменологическими и не содержат какого-либо условия, описывающего влияние микроструктуры материала. Поэтому перед исследователями стоит актуальная задача по поиску способов точной оценки проницаемости на основе моделей, разработанных с учетом параметров микроструктуры материала и позволяющих прогнозировать степень проницаемости [26; 27]. Существующие модели не учитывают в полной мере все особенности пористых структур современных материалов, а для создания новых моделей требуется значительное количество экспериментальных данных о зависимости проницаемости от различных характеристик структуры. Вследствие этого для лучшего понимания процессов необходимо проводить экспериментальные исследования, выявляющие связь особенностей структуры пористого материала с его проницаемостью.

Цель настоящей работы состояла в установлении влияния размера частиц порообразователя и его объемной доли на пористость и проницаемость материала из нанопорошка никеля, получаемого путем прессования и спекания.

Методика исследований

В качестве исходных материалов для изготовления пористых образцов использовали нанопорошок никеля со средним размером частиц менее 100 нм, получаемый по технологии взрыва проволоки. При этом в порошке присутствовали в небольшом количестве и крупные сферические частицы размером до 3 мкм, что является особенностью и недостатком данного метода получения нанопорошков. В качестве порообразователя использовали порошки карбоната аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Для исследований влияния объемной доли и дисперсности порообразователя на структуру и проницаемость выбраны порошки карбоната аммония, размеры частиц которых составляли $d = 40 \div 63$, $100 \div 160$, $200 \div 250$ и $315 \div 400$ мкм.

Для определения влияния распределения частиц порообразователя по размеру на структуру и проницаемость дополнительно были приготовлены смеси последнего, в которых использовались частицы двух размерных диапазонов: 40–50 и 315–400 мкм, а также 100–125 и 315–400 мкм. Для простоты такие порошки порообразователя в дальнейшем будем называть «бидисперсными». В каждой смеси с шагом 25 % варьировали количество порошков обеих фракций – от 100 %-ного содержания порошка с $d = 40 \div 50$ мкм (либо $100 \div 125$ мкм) до 100 %-ного содержания порошка с $d = 315 \div 400$ мкм.

Изготовление пористых материалов из никеля состояло из трех технологических операций: приготовления исходных смесей нанопорошка никеля с порообразователем, прессования заготовок и их спекания. Объемная доля порообразователя в исходных смесях составляла 60, 80, 85 и 88 %, давление прессования – 300 МПа. Образцы получали одноосным прессованием на гидравлическом прессе Knuth (Германия) в разъемной матрице диаметром 13,6 мм. Высота прессовок до спекания составляла 10 мм. Для удаления карбоната аммония прессовки нагревали в потоке аргона до температуры 100 °С со скоростью, не превышающей 1 °С/мин. Для нанопорошка никеля установлены рациональная температура спекания 550 °С и время спекания 120 мин. Скорость нагрева до температуры спекания не превышала 2 °С/мин, что необходимо для медленного удаления продуктов разложения порообразователя. При использовании более высоких скоростей образцы имели дефекты структуры в виде микротрещин. Термическую обработку образцов проводили в трубчатой печи МТИ GSL1500X (США).

Пористость измеряли методом гидростатического взвешивания. Относительная погрешность при этом не превышала 0,6 %. Проницаемость полученных образцов пористого никеля исследовали по методике, основанной на законе Дарси. Для этого

при течении жидкости через образец фиксировали перепад давления на его торцах и расход жидкости, определяемый известным объемом жидкости, прошедшим через образец за фиксированный период времени. Исследование проводили пропусканием под давлением дистиллированной воды при комнатной температуре. Перепад давления на тестируемых образцах изменялся в пределах от 0 до 0,02 МПа, значения которого фиксировали с помощью цифрового манометра ДМ5002М (ОАО «Манотомь», Россия) с пределом допускаемой погрешности измерений $2 \cdot 10^{-5}$ МПа. Относительная погрешность измерения проницаемости не превышала 10 %.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлена микроструктура излома образцов с пористостью 79,3 и 88,5 %, спеченных в атмосфере водорода при температуре 550 °С. Объемная доля порообразователя в смеси, из которой изготовлены прессовки этих образцов, составляла 80 и 88 % соответственно. Исследование методом растровой электронной микроскопии показало, что

вследствие термического разложения порообразователя сформировалась структура пор, являющихся как бы репликой удаленного порообразователя с поправкой на некоторое изменение их формы и размера в результате прессования и спекания. Благодаря высокой активности нанопорошков спекание проводилось при относительно низкой температуре, при этом получены образцы, обладающие достаточной прочностью, необходимой для проведения дальнейшего исследования их проницаемости.

На образцах с исходным содержанием порообразователя 88 % наблюдалось большое количество тонких стенок толщиной не более 1–3 мкм с «окнами», которые сформировались в местах контакта частиц порообразователя друг с другом, а также за счет выхода продуктов его разложения. Малое количество порошка никеля, приходящегося на каркас высокопористого материала, по-видимому, определило структуру по типу «кружева» в этих стенках, характеризующуюся множеством более мелких (по сравнению с окнами) дыр или пустот. Причем чем мельче используемый порообразователь, тем более выражена такая структура.

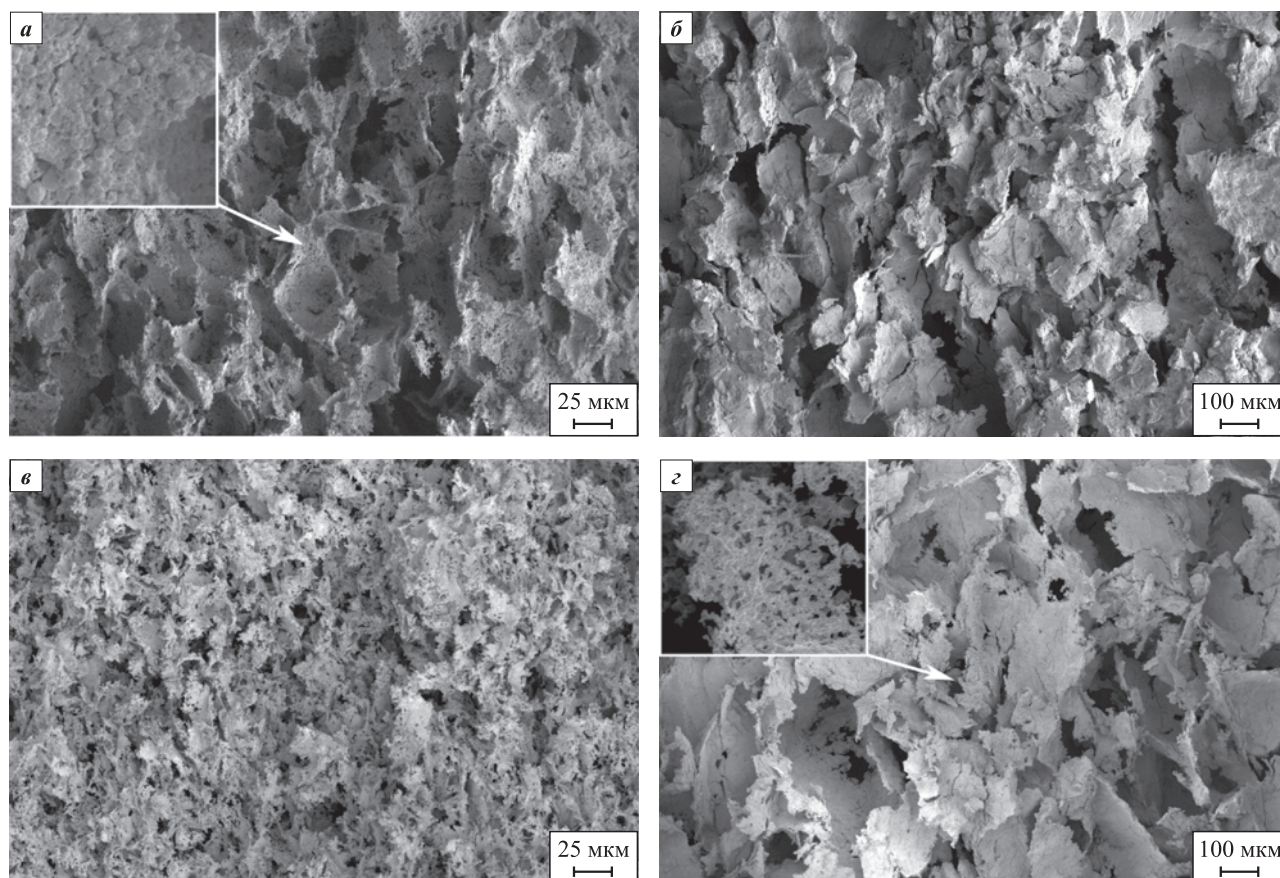


Рис. 1. РЭМ-изображения излома образцов из нанопорошка никеля, полученных с применением порообразователя объемной долей 80 % (а, б) и 88 % (в, з) и размером частиц 40–63 мкм (а, в) и 315–400 мкм (б, з)

Fig. 1. SEM images of the fracture of nickel nanopowder samples obtained using a porogen of 80 vol. % (a, б) and 88 vol. % (в, з), and particle sizes of 40–63 μm (a, в) and 315–400 μm (б, з)

Исследовано влияние объемной доли порообразователя и его дисперсности на пористость (Π) и проницаемость (K) спеченного материала. На рис. 2 представлены зависимости пористости спеченного материала от размера частиц (d) порообразователя для образцов, в которых объемная доля последнего составляла 65, 80, 85 и 88 %. Видно, что величина Π возрастает с увеличением значений d . При исполь-

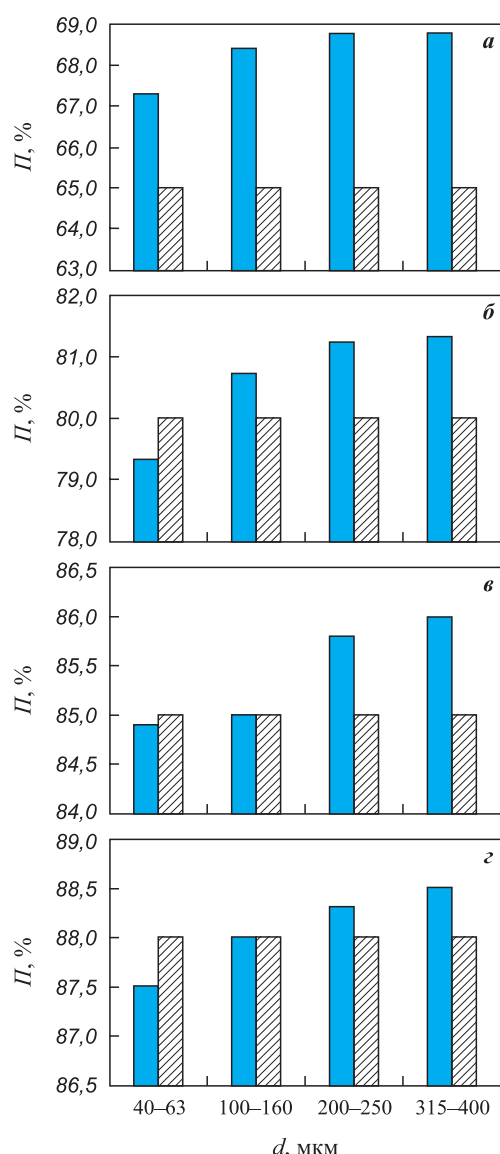


Рис. 2. Диаграммы зависимости пористости спеченного материала от размера частиц порообразователя для образцов, в которых объемная доля последнего составляла 65 (а), 80 (б), 85 (в) и 88 % (г)
Штриховкой указана объемная доля порообразователя в исходной смеси

Fig. 2. Diagrams showing the dependence of the porosity of the sintered material on the particle size of the porogen for samples with volume fractions of 65 (a), 80 (б), 85 (в), and 88 % (г)
The hatching indicates the volume fraction of the porogen in the initial mixture

зовании порообразователя с $d > 100$ мкм пористость спеченного материала равна или превышает ожидаемое значение, равное объемной доле порообразователя в исходной смеси. При $d = 40\div 63$ мкм величина Π получалась ниже ожидаемой, за исключением образцов с объемной долей порообразователя 65 %. Закрытая пористость всех материалов не превышала 1 %. Порообразователь $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ разлагается в процессе спекания при температуре менее 100 °С. Это приводит к освобождению порового пространства и образованию каналов, связывающих поры со свободной поверхностью образца. Взаимосвязанность пор в таких материалах определяет высокую долю открытой пористости и их проницаемость.

Исследована зависимость проницаемости от объемной доли порообразователя и его дисперсности (рис. 3). Установлено, что при повышении объемной доли порообразователя проницаемость возрастает. Также ее повышение достигается за счет увеличения размера частиц порообразователя при заданной его объемной доле в исходной порошковой смеси. Так, например, при содержании порообразователя 65 об. % проницаемость (K , 10^{-12}) возрастает с 0,1 до 0,4 м², при 80 об. % – с 1 до 2,9 м², при 85 об. % – с 1,8 до 4,6 м², а при 88 об. % – с 3,9 до 8,4 м².

На рис. 4 представлена зависимость проницаемости от пористости материала для образцов, полученных с применением порошка порообразователя с частицами заданного размерного диапазона.

По режимам прессования и спекания, изложенным выше, были получены образцы из смесей нанопорошка никеля и бидисперсного порообразователя. Содержание последнего было фиксированным и составляло 85 об. %. Из данных рис. 5 видно, что в образцах присутствуют поры, соответствующие

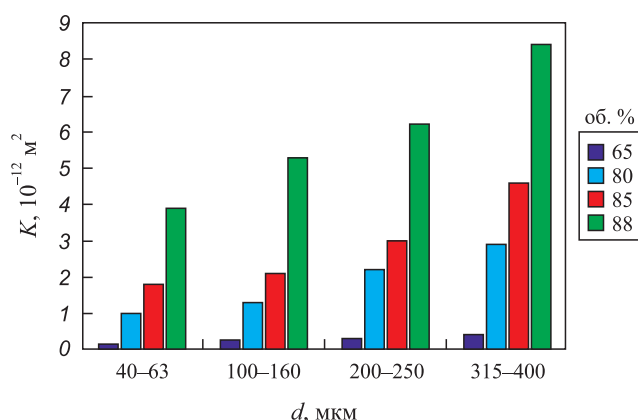


Рис. 3. Диаграмма зависимости проницаемости материала из нанопорошка никеля от объемной доли порообразователя и его дисперсности

Fig. 3. Diagram showing the dependence of the permeability of the nickel nanopowder material on the volume fraction of the porogen and its dispersion

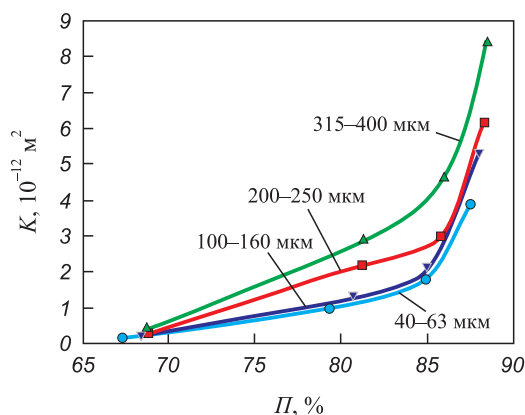


Рис. 4. График зависимости проницаемости материала от общей пористости для образцов, полученных с применением порообразователей разной дисперсности

Fig. 4. Graph showing the dependence of the material's permeability on the total porosity for samples obtained using porogens of varying dispersion

размерам частиц используемого порообразователя – крупные от частиц с $d = 315\div400$ мкм и мелкие от частиц с $d = 40\div50$ мкм либо $100\div125$ мкм

(рис. 5, а, б). Какой-либо неоднородности в распределении пор в объеме образцов не обнаружено.

Можно отметить, что в образцах, содержащих порообразователь с меньшим размером частиц ($40\div50$ мкм), наблюдалось большее количество окон на поверхности крупных пор. Эти окна сопоставимы с размером мелких частиц порообразователя и образованы, вероятнее всего, в результате их контакта с более крупными. Можно предположить, что большее количество окон обеспечит лучшую проницаемость в данной серии образцов наряду с высокой проницаемостью, получаемой за счет применения порообразователя с размером частиц $315\div400$ мкм. Однако по результатам исследования (рис. 6) установлено, что образцы, полученные из смесей с более мелкими частицами порообразователя ($40\div50$ мкм), обладают меньшей проницаемостью по сравнению с теми, где применялись порошки с $d = 100\div125$ мкм. Причем содержание крупных частиц порообразователя ($315\div400$ мкм) от 0 до 50 % не приводило к значительному изменению величины K : у образцов, полученных с применением порообразователя с $d = 40\div50$ мкм, проницаемость

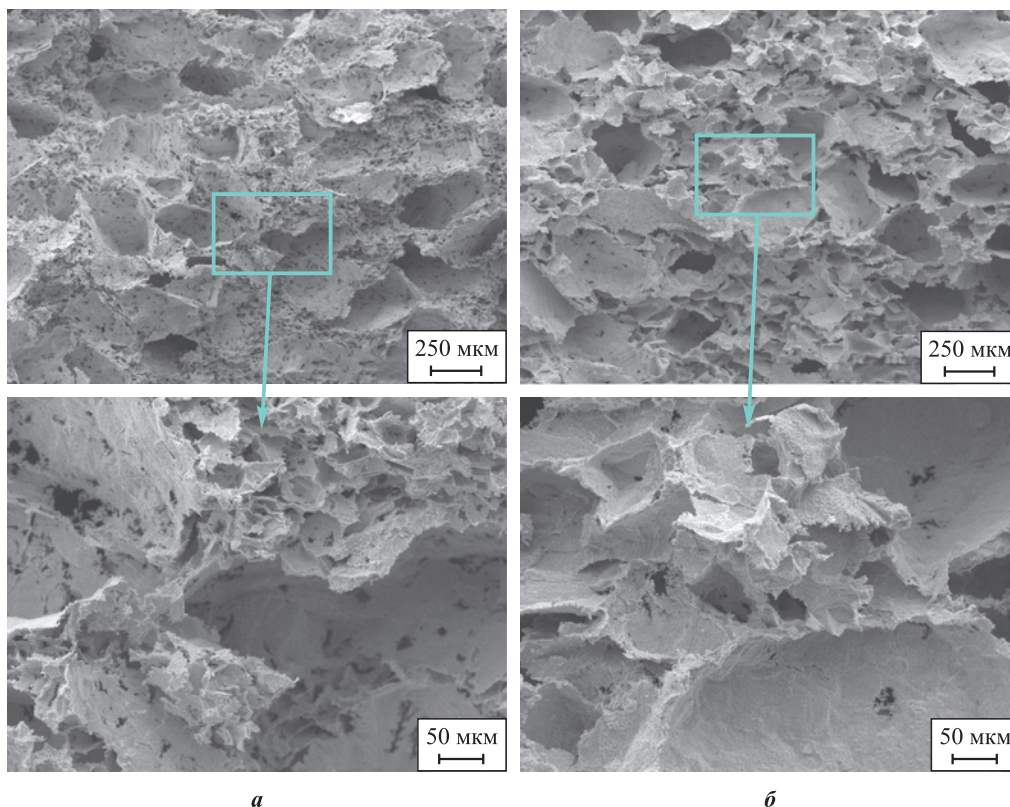


Рис. 5. РЭМ-изображения излома пористых образцов из нанопорошка никеля, полученных с применением бидисперсного порообразователя с размером частиц $40\div50$ и $315\div400$ мкм (а) и $100\div125$ и $315\div400$ мкм (б)

Объемное соотношение частиц порообразователя обоих размеров в образцах составляло 50:50

Fig. 5. SEM images of the fracture of porous nickel nanopowder samples obtained using a bidisperse porogen with particle sizes of $40\div50$ and $315\div400$ μm (а), and $100\div125$ and $315\div400$ μm (б)

The volume ratio of porogen particles of both sizes in the samples was 50:50

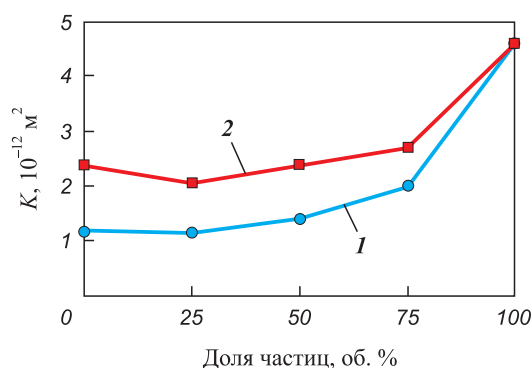


Рис. 6. Зависимость проницаемости образцов, полученных с применением бидисперсного порообразователя, от объемной доли его частиц размером 315–400 мкм в исходной смеси дисперсностью 40–50 мкм (1) и 100–125 мкм (2)

Fig. 6. Dependence of the permeability of samples obtained using a bidisperse porogen on the volume fraction of particles sized 315–400 μm in the initial mixture containing particles sized 40–50 μm (1) and 100–125 μm (2)

составляла $(1,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-12} \text{ м}^2$, а с $d = 100 \div 125 \text{ мкм}$ – $(2,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-12} \text{ м}^2$. Дальнейшее повышение доли частиц размером 315–400 мкм порообразователя привело к росту проницаемости до $4,6 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2$.

Выводы

В результате проведенных исследований структуры и проницаемости полученных пористых материалов установлено следующее.

1. Проницаемость высокопористых материалов, полученных из нанопорошков никеля с применением порообразователя, растет с увеличением его объемной доли от 60 до 88 % и размера частиц. Максимальное значение достигнутой проницаемости составило $8,4 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2$ у образца с пористостью 88,5 %.

2. Применение бидисперсного порообразователя позволяет более плавно регулировать проницаемость материалов из нанопорошка никеля. С увеличением доли крупных частиц (315–400 мкм) в порошке порообразователя проницаемость образцов возрастает. Наименьшее ее значение получено при использовании только мелкого порообразователя (например, $d = 40 \div 50 \text{ мкм}$ или $100 \div 125 \text{ мкм}$). При добавлении в него до 50 об. % крупных частиц проницаемость меняется в пределах 10 %. Заметное увеличение проницаемости до $4,6 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2$ наблюдается при 100 %-ной объемной доле частиц порообразователя размером 315–400 мкм в исходной смеси.

Список литературы / References

1. Lefebvre L., Banhart J., Dunand D.C. Porous metals and metallic foams: Current status and recent developments. *Advanced Engineering Materials*. 2008;10(9):775–787. <https://doi.org/10.1002/adem.200800241>
2. Chen H., Hu L., Chen M., Yan Y., Wu L. Nickel-cobalt layered double hydroxide nanosheets for high – performance supercapacitor electrode materials. *Advanced Functional Materials*. 2014;24(7):934–942. <https://doi.org/10.1002/adfm.201301747>
3. Maggay I.V., Chang Y., Venault A., Dizon G.V., Wu C.J. Functionalized porous filtration media for gravity-driven filtration: Reviewing a new emerging approach for oil and water emulsions separation. *Separation and Purification Technology*. 2021;259:117983. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117983>
4. Mazurkow J.M., Yüzbaşı N.S., Domagala K.W., Pfeiffer S., Kata D., Graule T. Nano-sized copper (oxide) on alumina granules for water filtration: effect of copper oxidation state on virus removal performance. *Environmental Science & Technology*. 2019;54(2):1214–1222. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b05211>
5. Hellmann A., Pitz M., Schmidt K., Haller F., Ripberger S. Characterization of an open-pored nickel foam with respect to aerosol filtration efficiency by means of measurement and simulation. *Aerosol Science and Technology*. 2015;49(1):16–23. <https://doi.org/10.1080/02786826.2014.990555>
6. Qiu L., Zou H., Tang D., Wen D., Feng Y., Zhang X. Inhomogeneity in pore size appreciably lowering thermal conductivity for porous thermal insulators. *Applied Thermal Engineering*. 2018;130:1004–1011. <https://doi.org/10.1016/J.APPLTHERMALENG.2017.11.066>
7. Jia C., Li L., Liu Y., Fang B., Ding H., Song J., Liu Y., Xiang K., Lin S., Li Z., Si W., Li B., Sheng X., Wang D., Wei X., Wu H. Highly compressible and anisotropic lamellar ceramic sponges with superior thermal insulation and acoustic absorption performances. *Nature Communications*. 2020;11(1):1–13. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-17533-6>
8. Szlązak K., Jaroszewicz J., Ostrowska B., Jaroszewicz T., Nabiałek M., Szota M., Swieszkowski W. Characterization of three-dimensional printed composite scaffolds prepared with different fabrication methods. *Archives of Metallurgy and Materials*. 2016;61(2A):645–650. <https://doi.org/10.1515/amm-2016-0110>
9. Yang C., Zhang C., Chen Z. J., Li Y., Yan W.Y., Yu H.B., Liu L. Three-dimensional hierarchical porous structures of metallic glass/copper composite catalysts by 3D printing for efficient wastewater treatments. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2021;13(6):7227–7237. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c20832>
10. Ibrahim S.H., Skibinski J., Oliver G.J., Wejrzanowski T. Microstructure effect on the permeability of the tape-cast open-porous materials. *Materials and Design*. 2019;167:1–7. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.107639>
11. Ohji T., Fukushima M. Macro-porous ceramics: processing and properties macro-porous ceramics: processing and properties. *International Materials Reviews*. 2013;57(2):115–131. <https://doi.org/10.1179/1743280411Y.0000000006>
12. Lyckfeldt O., Ferreira J.M.F. Processing of porous ceramics by ‘starch consolidation’. *Journal of the European*

- Ceramic Society*. 1998;18(2):131–140.
[https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(97\)00101-5](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(97)00101-5)
13. Li Y., Yang X., Liu D., Chen J., Zhang D., Wu Z. Permeability of the porous Al₂O₃ ceramic with bimodal pore size distribution. *Ceramics International*. 2019;45(5):5952–5957.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.12.064>
 14. Lv C., Li W., Du J., Liang J., Yang H., Zhu Y., Ma B. Experimental investigation of permeability and Darcy-Forchheimer flow transition in metal foam with high pore density. *Experimental Thermal and Fluid Science*. 2024;154:111149.
<https://doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2024.111149>
 15. Afsharpour A., Javadpour F. Liquid slip flow in a network of shale noncircular nanopores. *Fuel*. 2016;180:580–590.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.04.078>
 16. Xu X., Liu X., Wu J., Zhang C., Tian K., Yu J. Effect of preparation conditions on gas permeability parameters of porous SiC ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*. 2021;41(6):3252–3263.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.01.015>
 17. Dai Q., Wang G., Zhao X., Han Z., Lu K., Lai J., Wang S., Li D., Li Y., Wu K. Fractal model for permeability estimation in low-permeable porous media with variable pore sizes and unevenly adsorbed water layer. *Marine and Petroleum Geology*. 2021;130:105135.
<https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2021.105135>
 18. Dukhan N., Bağcı Ö., Özdemir M. Metal foam hydrodynamics: Flow regimes from pre-Darcy to turbulent. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2014;77:114–123.
<https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2014.05.017>
 19. Belyaev E.S., Khlybov A.A., Matsulevich Z.V., Titov E.Y., Getmanovsky Y.A., Belyaeva S. S., Bystrov E.O., Ryabov D.A., Kovylin R.S., Tchesnokov S.A., Bazanov A.V., Mezhevoi I.N., Baykov V.E., Yunin V.V. Micromechanics of porosity of various degrees in porous permeable Ti–V30 getter made of powder. *Vacuum*. 2023;211:111934.
<https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2023.111934>
 20. Tang H.P., Wang J., Qian M. 28-Porous titanium structures and applications. In: *Titanium Powder Metallurgy*. Ed. Ma Qian, Francis H. (Sam) Froes, Butterworth-Heinemann, 2015. P. 533–554.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800054-0.00028-9>
 21. Xie D., Dittmeyer R. Correlations of laser scanning parameters and porous structure properties of permeable materials made by laser-beam powder-bed fusion. *Additive Manufacturing*. 2021;47:102261.
<https://doi.org/10.1016/j.addma.2021.102261>
 22. Lupo M., Neveu A., Gemine T., Francqui F., Lumay G. Measuring permeability and flowability of powders at various packing fractions. *Particuology*. 2024.
<https://doi.org/10.1016/j.partic.2024.03.008>
 23. Xu Y., Zhang S., Ding W., Du H., Li M., Li Z., Chen M. Additively-manufactured gradient porous bio-scaffolds: Permeability, cytocompatibility and mechanical properties. *Composite Structures*. 2024;336:118021.
<https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2024.118021>
 24. Li C., Zhou Z. Preparation and characterization of permeability and mechanical properties of three-dimensional porous stainless steel. *RSC Advances*. 2022;12(43):28079–28087. <https://doi.org/10.1039/D2RA03893E>
 25. Sauermoser-Yri M., Veldurthi N., Wölflé C.H., Svartvatn P.J., Hoem S.O.F., Lid M.J., Bock R., Palko J.W., Torgersen J. On the porosity-dependent permeability and conductivity of triply periodic minimal surface based porous media. *Journal of Materials Research and Technology*. 2023;27:585–599.
<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.09.242>
 26. Otaru A.J., Auta M. Machine learning backpropagation network analysis of permeability, Forchheimer coefficient, and effective thermal conductivity of macroporous foam–fluid systems. *International Journal of Thermal Sciences*. 2024;201:109039.
<https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2024.109039>
 27. Song S., Rong L., Dong K., Liu X., Le-Clech P., Shen Y. Pore-scale numerical study of intrinsic permeability for fluid flow through asymmetric ceramic microfiltration membranes. *Journal of Membrane Science*. 2022;642:119920. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.119920>

Сведения об авторах



Information about the Authors

Вадим Сергеевич Шустов – к.т.н., науч. сотрудник лаборатории физикохимии поверхности и ультрадисперсных порошковых материалов, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН)

 **ORCID:** 0000-0001-6395-3747

 **E-mail:** vshscience@mail.ru

Виктор Александрович Зеленский – к.ф.-м.н., вед. науч. сотрудник лаборатории физикохимии поверхности и ультрадисперсных порошковых материалов, ИМЕТ РАН

 **ORCID:** 0000-0002-4441-9132

 **E-mail:** zelensky55@bk.ru

Михаил Иванович Алымов – д.т.н., чл.-корр. РАН, зав. лабораторией физикохимии поверхности и ультрадисперсных порошковых материалов, ИМЕТ РАН

 **ORCID:** 0000-0001-6147-5753

 **E-mail:** alymov@ism.ac.ru

Vadim S. Shustov – Cand. Sci. (Eng.), Senior Research Scientist at the Laboratory of Physical Chemistry of Surfaces and Ultrafine Powder Materials, Baykov Institute of Metallurgy and Materials Science of the Russian Academy of Sciences (IMET RAS)

 **ORCID:** 0000-0001-6395-3747

 **E-mail:** vshscience@mail.ru

Viktor A. Zelensky – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Leading Researcher at the Laboratory of Physical Chemistry of Surfaces and Ultrafine Powder Materials, IMET RAS

 **ORCID:** 0000-0002-4441-9132

 **E-mail:** zelensky55@bk.ru

Mikhail I. Alymov – Dr. Sci. (Eng.), Corresponding Member of RAS, Head of the Laboratory of Physical Chemistry of Surfaces and Ultrafine Powder Materials, IMET RAS

 **ORCID:** 0000-0001-6147-5753

 **E-mail:** alymov@ism.ac.ru

Алексей Борисович Анкудинов – ст. науч. сотрудник лаборатории физикохимии поверхности и ультрадисперсных порошковых материалов, ИМЕТ РАН

ORCID: 0009-0002-1150-8515

E-mail: a-58@bk.ru

Алексей Сергеевич Устюхин – к.т.н., мл. науч. сотрудник лаборатории физикохимии поверхности и ультрадисперсных порошковых материалов, ИМЕТ РАН

ORCID: 0000-0003-1578-4883

E-mail: fcbneo@yandex.ru

Alexey B. Ankudinov – Senior Research Scientist at the Laboratory of Physical Chemistry of Surfaces and Ultrafine Powder Materials, IMET RAS

ORCID: 0009-0002-1150-8515

E-mail: a-58@bk.ru

Alexey S. Ustyukhin – Cand. Sci. (Eng.), Junior Research Scientist at the Laboratory of Physical Chemistry of Surfaces and Ultrafine Powder Materials, IMET RAS

ORCID: 0000-0003-1578-4883

E-mail: fcbneo@yandex.ru

Вклад авторов



Contribution of the Authors

В. С. Шустов – определение цели работы, проведение экспериментов по определению проницаемости, участие в обсуждении результатов, написание текста статьи.

В. А. Зеленский – подготовка смесей и исходных образцов, участие в обсуждении результатов и редактировании статьи.

М. И. Алымов – определение цели работы, участие в обсуждении результатов.

А. Б. Анкудинов – определение пористости образцов, участие в обсуждении результатов.

А. С. Устюхин – проведение электронной микроскопии структуры образцов.

V. S. Shustov – defined the purpose of the work, conducted experiments to determine permeability, participated in the discussion of the results, and wrote the article.

V. A. Zelensky – prepared mixtures and initial samples, participated in the discussion of the results, and editing the article.

M. I. Alymov – defined the purpose of the work and participated in the discussion of the results.

A. B. Ankudinov – determined the porosity of the samples and participated in the discussion of the results.

A. S. Ustyukhin – conducted electron microscopy of the samples' structure.

Статья поступила 05.08.2024 г.
Доработана 11.09.2024 г.
Принята к публикации 13.09.2024 г.

Received 05.08.2024
Revised 11.09.2024
Accepted 13.09.2024



УДК 67.017

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-6-65-76>

Научная статья

Research article



Влияние состава и шероховатости поверхности титановых сплавов на жизнедеятельность мезенхимальных стволовых клеток

М. А. Сударчикова¹, Е. О. Насакина¹, Г. А. Давыдова², Л. Р. Валиуллин³,
Я. А. Морозова¹, С. Ю. Котцов⁴, П. А. Прокофьев¹, С. В. Конушкин¹,
К. В. Сергиенко¹, М. А. Севостьянов¹, А. Г. Колмаков¹

¹ Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова Российской академии наук
Россия, 119334, г. Москва, Ленинский пр-т, 49

² Институт теоретической и экспериментальной биофизики Российской академии наук
Россия, 142290, Московская обл., г. Пущино, ул. Институтская, 3

³ Федеральный центр токсикологической, радиационной и биологической безопасности
Россия, 420075, Республика Татарстан, г. Казань, г-к Научный, 2

⁴ Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова Российской академии наук
Россия, 119071, г. Москва, Ленинский пр-т, 31

✉ mariahsudar@yandex.ru

Аннотация. В работе исследовались сплавы на основе титана медицинского назначения: коммерческие марки ВТ1-0, ВТ6 и разрабатываемый сплав, мас. %: Ti–23Nb–5Zr. Поверхности всех образцов подвергались струйной обработке с применением 6 видов различных фракций песка, механической шлифовке и полировке методом галтовки, а также, дополнительно, электролитно-плазменной полировке (для сплава системы Ti–Nb–Zr). Исследовалось влияние метода поверхностной обработки титановых сплавов медицинского назначения и их химического состава на шероховатость, микротвердость, смачиваемость поверхности и ее взаимодействие с мезенхимальными стволовыми клетками. Микротвердость поверхности определялась по схеме «микро-Викерс» с применением алмазного индентора при различной нагрузке. Измерения шероховатости поверхности проводились с помощью контактного профилометра. Отмечено, что электролитно-плазменная полировка повышает микротвердость и шероховатость поверхности сплава по сравнению с галтовкой. Краевой угол смачивания образцов деионизированной водой измерялся при помощи специальной установки. При этом форма капли описывалась моделью эллипса по 5 точкам. Установлено, что все созданные поверхности смачиваемы, угол смачивания возрастает с понижением шероховатости поверхности, однако струйная обработка смесями с широким разбросом частиц по размеру приводит к его повышению за счет усложнения рельефа поверхности. Для изучения биологических свойств имплантатов из сплавов ВТ6, ВТ1-0 и Ti–23Nb–5Zr после указанных видов поверхностной обработки, а также их влияния на выживаемость клеток и адгезивные характеристики материалов использовался метод прямого контакта с двумя типами мезенхимальных стволовых клеток. Разрабатываемый сплав, потенциально обладающий лучшей биомеханической совместимостью, чем коммерческие, не вызвал ухудшения поверхностных характеристик и отрицательно не повлиял на жизнедеятельность клеток.

Ключевые слова: титановые сплавы, сплавы медицинского назначения, микротвердость поверхности, шероховатость поверхности, смачиваемость поверхности, мезенхимальные стволовые клетки (МСК)

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-79-10256, <https://rscf.ru/project/21-79-10256/>.

Для цитирования: Сударчикова М.А., Насакина Е.О., Давыдова Г.А., Валиуллин Л.Р., Морозова Я.А., Котцов С.Ю., Прокофьев П.А., Конушкин С.В., Сергиенко К.В., Севостьянов М.А., Колмаков А.Г. Влияние состава и шероховатости поверхности титановых сплавов на жизнедеятельность мезенхимальных стволовых клеток. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2024;18(6):65–76. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-6-65-76>

Influence of composition and surface roughness of titanium alloys on vital activity of mesenchymal stem cells

M. A. Sudarchikova¹ , E. O. Nasakina¹, G. A. Davydova², L. R. Valiullin³,
Ya. A. Morozova¹, S. Yu. Kottsov⁴, P. A. Prokofiev¹, S. V. Konushkin¹,
K. V. Sergienko¹, M. A. Sevostyanov¹, A. G. Kolmakov¹

¹ Baykov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences
49 Leninskiy Prosp., Moscow 119334, Russia

² Institute of Theoretical and Experimental Biophysics, Russian Academy of Sciences
3 Institutskaya Str., Pushchino, Moscow region 142290, Russia

³ Federal Center for Toxicological, Radiation and Biological Safety
2 Nauchny Town, Kazan, Republic of Tatarstan 420075, Russia

⁴ Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences
31 Leninskiy Prosp., Moscow 119071, Russia

 mariahsudar@yandex.ru

Abstract. The study focused on titanium-based alloys for medical applications, including commercially available grades VT1-0 and VT6, and a newly developed alloy with the composition (wt. %): Ti–23Nb–5Zr. The surfaces of all samples underwent sandblasting using six different sand fractions, mechanical grinding, polishing by tumbling, tumbling polishing, and, in the case of the Ti–Nb–Zr alloy, electrolytic plasma polishing. The effects of surface treatment methods and the chemical composition of medical-grade titanium alloys on surface roughness, microhardness, wettability, and interaction with mesenchymal stem cells (MSCs) was investigated. Surface microhardness was measured using the micro-Vickers method with a diamond indenter under varying loads, while surface roughness was determined using a contact profilometer. It was found that electrolytic plasma polishing enhanced both the microhardness and roughness of the alloy compared to tumbling polishing. Wettability was characterized by the contact angle of deionized water, measured using a specialized setup, with the droplet shape described by a 5-point ellipse model. All treated surfaces exhibited wettability; the contact angle increased as surface roughness decreased. However, sandblasting with mixtures containing a wide particle size distribution increased the contact angle due to the more complex surface relief. To evaluate the biological properties of implants made from VT6, VT1-0, and Ti–23Nb–5Zr alloys after the described surface treatments, their effects on cell viability and the adhesive characteristics of the materials were studied using a direct contact method with two types of mesenchymal stem cells. The newly developed alloy, which potentially offers superior biomechanical compatibility compared to commercial materials, demonstrated no compromise in surface characteristics or adverse effects on cell viability.

Keywords: titanium alloys, medical-grade alloys, surface microhardness, surface roughness, surface wettability, mesenchymal stem cells (MSCs)

Acknowledgements: The research was carried out at the expense of a grant from the Russian Science Foundation No. 21-79-10256, <https://rscf.ru/project/21-79-10256/>.

For citation: Sudarchikova M.A., Nasakina E.O., Davydova G.A., Valiullin L.R., Morozova Ya.A., Kottsov S.Yu., Prokofiev P.A., Konushkin S.V., Sergienko K.V., Sevostyanov M.A., Kolmakov A.G. Influence of composition and surface roughness of titanium alloys on vital activity of mesenchymal stem cells. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2024;18(6):65–76. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-6-65-76>

Введение

Для изготовления имплантатов используют биоматериалы – материалы, предназначенные для контакта со средой живого организма, обеспечивая его совместимость с медицинским изделием за счет комплекса свойств, таких как сверхупругость, низкие значения модуля Юнга, высокая коррозионная стойкость и биоинертность или адгезивность [1–3]. Как правило, это металлические сплавы (титановые, кобальтовые, нержавеющие стали), полимеры, керамика. Они, однако, обладают рядом недостат-

ков, например низкой прочностью и/или высоким модулем упругости, что в конечном итоге ведет к разрушению и окружающих тканей, и самих имплантатов [4–8]. Ограничениями при производстве титановых изделий, кроме организационных причин (например, выпуска малых партий изделий), являются сложности технологической обработки. Одной из технологических проблем титановых сплавов являются прочностные и усталостные свойства заготовок, что, однако, решается за счет разработки различных способов модифицирования структуры поверхности и подбора состава.

Низкие значения модуля Юнга и сверхупругое поведение, близкое к таковому живых тканей, демонстрируют сплавы памяти формы, особенно системы Ti–Ni [9–11]. Однако токсичные свойства никеля и вероятность коррозионного разрушения материала (повреждение изделия в среде эксплуатации) ограничивают их применимость [12–14].

В то же время современные исследования показывают, что эффекты памяти формы и сверхэластичности наблюдаются и у сплавов только из нетоксичных металлов [15–23]. Например, тантал [24] и ниобий [17; 25–27], обладая высокой коррозионной стойкостью и биосовместимостью, могут быть использованы в качестве β -стабилизаторов в титановых сплавах, способствуя уменьшению модуля упругости. Причем в работе [23] было показано, что сплав Ti–Nb–Ta имеет низкий модуль упругости и более высокую коррозионную стойкость по сравнению со сплавом Ti–6Al–4V. Цирконий обычно выступает в качестве нейтрального упрочнителя [28–31], однако, как установлено авторами [20], в β -титановых сплавах он может оказывать и β -стабилизирующее действие. Кроме того, титан и ниобий имеют близкие значения атомных радиусов (0,145–0,146 нм), тогда как у циркония он выше (0,160 нм). Следовательно, легирование титана цирконием должно способствовать увеличению межатомного расстояния в сплаве, уменьшению силы связи между атомами, а следовательно, и модуля упругости (Юнга), тогда как при легировании титана ниобием период решетки β -фазы должен по крайней мере не снижаться.

Таким образом, можно рассматривать сплавы состава Ti–Nb–Zr в качестве отличных кандидатов для использования в биомедицинских приложениях, связанных с имплантацией.

Мезенхимальные стволовые клетки (МСК) являются оптимальным объектом в качестве тест-системы для анализа биологической активности материалов, предназначенных для создания имплантатов, поскольку они обладают множественными потенциальными к дифференцировке в клеточные элементы различных тканей мезенхимного происхождения [32].

Взаимодействие любого материала с клетками определяется, в том числе, качеством его поверхности, поэтому целью данной работы было исследовать взаимодействие сплава Ti–Nb–Zr после различной поверхностной обработки с мезенхимальными стволовыми клетками в сравнении с уже применяемыми в медицине материалами.

Материалы и методы

Образцы для исследования изготовлены из следующих биомедицинских материалов на основе титана:

– коммерческий материал BT1-0 (чистый титан), ГОСТ 19807-91;

– коммерческий сплав BT6 (сплав титана с алюминием и ванадием), ГОСТ 19807-91;

– разрабатываемый сплав на основе титана состава, ат. %: Ti–23Nb–5Zr.

В качестве шихтовых материалов использовали йодидный титан, ниобий марки Nb-1 и йодидный цирконий. Плавку навесок проводили в аргонодуговой плавильной печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом. Для получения листов после выплавки слитки подвергали гомогенизирующему отжигу в вакууме, а затем теплой прокатке с применением промежуточных отжигов с последующей закалкой.

Модуль Юнга образцов листа из сплава Ti–23Nb–5Zr определяли на универсальной испытательной машине INSTRON 3382 (США) при комнатной температуре.

Взаимодействие любого материала с клетками определяется, в том числе, качеством его поверхности, поэтому было выбрано несколько вариантов ее обработки. Все образцы сплавов BT1-0, BT6 и Ti–23Nb–5Zr диаметром 20 мм и толщиной 4 мм были вырезаны на электроэрозионном станке ДК 7745 ME11 фирмы «Meatec» (Китай) из листов, перед пескоструйной обработкой предварительно отшлифованы шлифовальной бумагой зернистостью от 240 до 600 grit и обработаны галтовкой в галтовочной электромагнитной машине KT-100 («CARLO de GIORGI», Италия) с абразивом из металлических игл. Также исследовали вариант с электролитно-плазменной полировкой (ЭПП) в 5 %-ном водном растворе смеси 20 % NH_4F + 80 % KF поверхности сплава Ti–23Nb–5Zr при напряжении 300 В, температуре 85–88 °С в течение 10 мин. Пескоструйную обработку поверхности образцов проводили в камере объемом 90 л при давлении аргона высокой чистоты 12 атм купершлаком (размер фракций которого не превышал 0,63 мм) и песком (фракциями 0,63–1,0, 1,0–1,5 и 0,63–1,5 мм), а также их смесью (от 0,63 до 1,5 мм) в соотношении 1:1. Для полученных поверхностей определяли такие характеристики, как шероховатость и смачиваемость.

Оценку шероховатости поверхности проводили в соответствии с ГОСТ 25142-82 на профилометре Протон модели 130 (Россия). Перед измерением все образцы промывали в ультразвуковой ванне в специальном мыльном растворе, бидистиллированной воде и спирте и тщательно высушивали.

Микротвердость поверхности (HV) определяли по схеме «микро-Виккерс» по ГОСТ 9450-76 с помощью оснащенного оптическим микроскопом прибора 401/402-MVD («Wolpert Group», Германия) с применением алмазного индентора размером 10 мкм и нагрузки массой 25, 100, 300 и 500 г.

Смачиваемость образцов характеризовали краевым углом смачивания деионизированной водой, который измеряли при помощи установки Lonroy SDC-350 (Dongguan Lonroy Equipment Co., LTD, Китай) при угле наклона стойки 0° . На образец падала капля объемом 6 мкл, и спустя 60 с делался ее снимок на образце. При измерении краевого угла смачивания анализ формы капли проводят через некоторое время после касания ею анализируемой подложки. Это позволяет избавиться от различных динамических эффектов, приводящих к искажению формы упругой капли сразу после соударения с образцом. Обычно время ожидания перед анализом формы капли составляет 30–60 с после начала измерений [33–35]. При расчетах краевого угла смачивания форма капли описывалась моделью эллипса по 5 точкам.

Для изучения биологических свойств имплантатов из сплавов ВТ6, ВТ1-0 и Ti–23Nb–5Zr после указанных видов поверхностной обработки, а также влияния их образцов на выживаемость клеток и адгезивных характеристик материалов использовали метод прямого контакта с двумя типами МСК: культурой МСК из пульпы зуба человека (DPSC) (клон Th44) и иммортализованной культурой клеток фибробластов (зародышевые клетки соединительной ткани организма, участвующие в процессах регенерации и синтеза белков, наиболее важных для омоложения клеток дермы [36], МСК кожи [37]).

Для исследования на выживаемость клеток образцы были простерилизованы 70 %-ным этанолом и помещены в лунки 24-луночного планшета. Клетки DPSC на 5-м пассаже высевали в лунки планшета в концентрации 30 тыс. кл./см² в среде DMEM/F12, содержащей 10 % FBS с добавлением 100 Ед/мл пенициллина/стрептомицина, и культивировали в течение 24 ч при температуре 37 °С в увлажненной атмосфере 5 %-ного CO₂. После окончания культивирования проводили оценку морфологии клеток на поверхности культурального пластика в прямом контакте с образцами.

В качестве отрицательного контроля в лунки вносили среду DMEM/F12. По окончании культивирования проводили оценку морфологии клеток на поверхности исследуемых материалов и определяли их жизнеспособность методом флуоресцентного окрашивания клеток реагентами SYTO 9, йодидом пропидия (PI) и Hoechst 33342. Флуоресцентный краситель SYTO 9 в режиме исследования ($\lambda_{\text{возб}} = 450 \div 490$ нм, $\lambda_{\text{эмис}} = 515 \div 565$ нм) окрашивает в зеленый цвет ДНК и РНК живых и мертвых клеток. Интеркалирующий реагент йодид пропидия при $\lambda_{\text{возб}} = 546$ нм, $\lambda_{\text{эмис}} = 575 \div 640$ нм окрашивает в красный цвет ядра погибших клеток. Флуоресцентный краситель Hoechst 33342 при $\lambda_{\text{возб}} = 343$ нм, $\lambda_{\text{эмис}} = 483$ нм окрашивает в синий цвет ДНК живых и мертвых клеток.

Влияние исследуемых материалов на клетки фибробластов изучали методом их культивирования в присутствии образцов. По истечении 24 ч с помощью инвертированного микроскопа оценивали клеточный слой по следующим параметрам: площади покрытия поверхности, форме клеток, количестве клеточных агрегатов и плавающих клеток. Подсчет клеток осуществляли в камере Горяева. Количество живых и мертвых клеток оценивали методом окраски трипановым синим реагентом (0,1 %-ный раствор) [38]. Влияние исследуемых Ti-образцов на культурально-морфологические свойства клеток определяли с учетом следующих показателей:

- коэффициента жизнеспособности – отношения живых клеток к общему их количеству, %;
- индекса пролиферации – отношения числа выросших клеток к числу засеянных [39];
- процента гибели клеток – отношения количества мертвых клеток, оставшихся после экспозиции с соединением, к общему числу клеток после экспозиции с соединением, %.

Статистическую обработку полученных данных осуществляли методом вариационной статистики с применением критерия достоверности по Стьюденту.

Выделение DPSC происходит следующим образом: после вскрытия коронки пульпу извлекали, промывали раствором Хенкса, измельчали, а затем инкубировали в 0,1 %-ном растворе коллагеназы I типа в течение 30 мин при $t = 37$ °С. Полученную клеточную суспензию осаждали в центрифуге с 1000 об/мин в течение 5 мин. Осадок ресуспендировали в ростовой среде DMEM/F12 с добавлением 10 % эмбриональной телячьей сыворотки (ЭТС), 100 Ед./мл пенициллина, 100 Ед./мл стрептомицина и 2 мМ глютамина и помещали в культуральные флаконы. Через 3 дня не прикрепленные к пластику клетки удаляли, а фракцию адгезивных клеток культивировали до образования 80–90 %-ного конфлюэнтного монослоя, после чего клетки помещали в суспензию с использованием смеси 0,25 %-ного раствора трипсина с раствором Версена (1:1) и рассеивали в соотношении 1:3. Пассирование клеток *in-vitro* осуществляли по стандартной методике в культуральных флаконах в CO₂-инкубаторе (37 °С, 5 % CO₂, 80 % влажности) со сменой ростовой среды каждые 3 дня.

Результаты и их обсуждение

Модуль Юнга поверхности сплава Ti–23Nb–5Zr в исходном состоянии составлял $E = 56 \pm 5$ ГПа, что значительно меньше, чем у коммерческих сплавов ВТ1-0 и ВТ6 ($E > 90$ ГПа) [40; 41], и близок к значениям E кости (до 30 ГПа) [42].

Было получено 6 видов образцов каждого сплава, отличающихся между собой способом струйной

обработки и наличием электролитно-плазменной полировки. Результаты измерений шероховатости (R_a) и микротвердости (HV) полученных образцов приведены в табл. 1 и 2, а микрофотографии полированных образцов (галтовка и ЭПП) – на рис. 1 (высокая неоднородность их поверхности после пескоструйной обработки не позволила получить достоверные результаты из-за скольжения индентора). Значения R_a у образцов после галтовки были ниже, чем после ЭПП. Это может объясняться тем, что в первом случае происходит своеобразное «выглаживание» рельефа поверхности, а во втором – может

иметь место преимущественное травление некоторых структурных составляющих и зон ликвационной неоднородности. Корреляция между шероховатостью и микротвердостью образцов отсутствует.

В то же время электролитно-плазменная обработка способствует повышению твердости поверхностного слоя (см. табл. 1 и 2), что, по-видимому, связано с тем, что она вызывает структурные изменения в поверхностном слое металлических материалов, и это оказывает влияние на механические свойства [43]. Причем с уменьшением нагрузки микротвердость возрастает, так как больший вклад в ее значение начи-

Таблица 1. Результаты исследования шероховатости, микротвердости по Виккерсу при нагрузке 500 г и смачиваемости в зависимости от обработки материалов

Table 1. Results of roughness and Vickers microhardness at 500 g load, and wettability depending on material surface treatment

Материал	№ обр.	Обработка поверхности	R_a , мкм	Микротвердость, HV	Угол смачивания, град
BT1-0	1	Купершлак	$1,90 \pm 0,10$	–	46 ± 2
	2	Песок (1,0–1,5 мм)	$5,40 \pm 0,20$	–	31 ± 2
	3	Песок (<1,0 мм)	$3,10 \pm 0,20$	–	43 ± 2
	4	Песок исходный	$5,10 \pm 0,20$	–	49 ± 2
	5	Купершлак + песок исходный	$4,30 \pm 0,20$	–	53 ± 2
	6	Галтовка	$0,46 \pm 0,04$	245 ± 28	72 ± 2
BT6	1	Купершлак	$2,50 \pm 0,20$	–	41 ± 2
	2	Песок (1,0–1,5 мм)	$5,70 \pm 0,20$	–	35 ± 2
	3	Песок (<1,0 мм)	$3,30 \pm 0,20$	–	43 ± 2
	4	Песок исходный	$5,10 \pm 0,20$	–	48 ± 2
	5	Купершлак + песок исходный	$4,20 \pm 0,20$	–	54 ± 2
	6	Галтовка	$0,27 \pm 0,02$	219 ± 19	73 ± 2
Ti–23Nb–5Zr	1	Купершлак	$2,60 \pm 0,20$	–	43 ± 2
	2	Песок (1,0–1,5 мм)	$5,50 \pm 0,20$	–	32 ± 2
	3	Песок (<1,0 мм)	$3,70 \pm 0,30$	–	44 ± 2
	4	Песок исходный	$5,10 \pm 0,20$	–	49 ± 2
	5	Купершлак + песок исходный	$4,10 \pm 0,30$	–	55 ± 2
	6	Галтовка	$0,17 \pm 0,01$	269 ± 15	74 ± 2
	7	Электролитно-плазменная полировка	$0,75 \pm 0,06$	297 ± 17	57 ± 2

Таблица 2. Результаты исследования микротвердости полированных образцов в зависимости от нагрузки

Table 2. Results of studies of microhardness of polished samples depending on the load

№ обр.	Материал	Обработка	Микротвердость, HV, при нагрузке		
			25 г	100 г	300 г
6	Ti–23Nb–5Zr	Галтовка	306 ± 61	271 ± 45	276 ± 21
7	Ti–23Nb–5Zr	ЭПП	363 ± 42	313 ± 35	301 ± 13
6	BT1-0	Галтовка	313 ± 64	269 ± 32	238 ± 31
6	BT6	Галтовка	358 ± 158	282 ± 74	232 ± 26

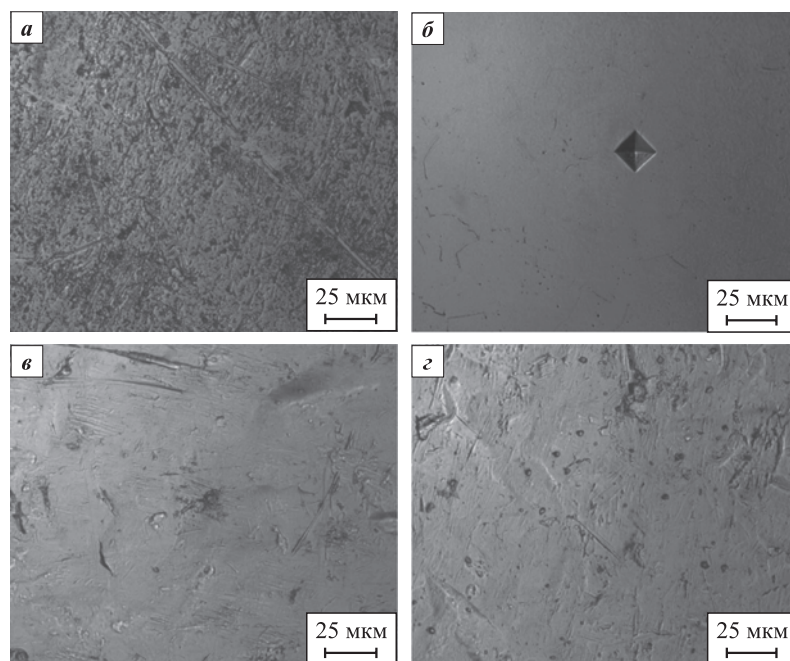


Рис. 1. Микрофотографии образцов с гладкой поверхностью

а – Ti–23Nb–5Zr после галтовки, б – Ti–23Nb–5Zr после ЭПП, в – VT1-0, з – VT6

Fig. 1. Microphotographs of samples with smooth surfaces

а – Ti–23Nb–5Zr after tumbling, б – Ti–23Nb–5Zr after EPP, в – VT1-0, з – VT6

нает вносить не основной объем материала, а сама поверхность (табл. 2). Зависимости шероховатости и микротвердости образцов не отмечено.

Влияние обработки на шероховатость согласуется с результатами исследования краевого угла смачивания поверхности (см. табл. 1, рис. 2). Наблюдается

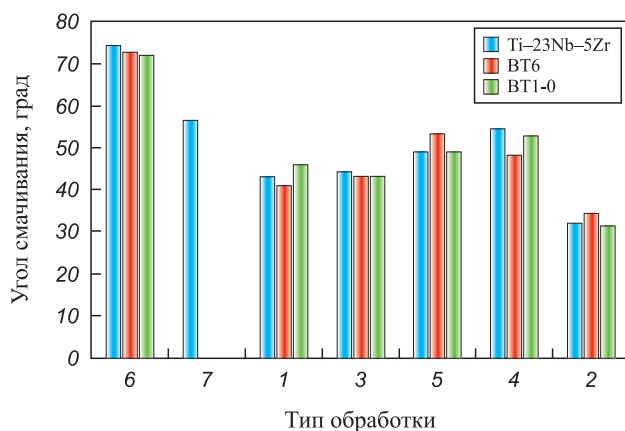


Рис. 2. Зависимость смачиваемости от обработки поверхности (см. табл. 1)

1 – купершлак, 2 – песок (1,0–1,5 мм),
3 – песок (<1,0 мм), 4 – песок исходный (0,63–1,5 мм),
5 – купершлак + песок исходный, 6 – галтовка, 7 – ЭПП

Fig. 2. Dependence of wettability on surface treatment (see Table 1)

1 – cooper slag, 2 – sand (1.0–1.5 mm),
4 – original sand (0.63–1.5 mm), 5 – cooper slag + original sand,
6 – tumbling, 7 – EPP

типичная для твердых смачиваемых жидкостью материалов закономерность, что угол смачивания тем выше (смачиваемость хуже), чем ниже шероховатость поверхности [44]. Минимальная смачиваемость поверхности наблюдается после галтовки. Однако зависимость проходит через экстремум для всех материалов после обработки смесью купершлака и исходного (не поделенного на фракции) песка. Предположительно это связано с широким разбросом размеров частиц, действовавших на поверхность, в результате чего среди крупных каверн, по которым оценивали шероховатость, расположено много мелких, что локально повышает угол смачиваемости. По этой же причине чуть менее, но так же выбивается из прямой закономерности угол смачиваемости в случае применения образцов, обработанных исходным песком: разброс размеров частиц меньше. Все 3 сплава показали близкие характеристики поверхности после каждой обработки.

На рис. 3 представлен внешний вид клеток DPSC в месте контакта с исследуемыми материалами через сутки после посева. Видно, что все они не оказывают ингибирующего действия на клетки и биосовместимы¹. Различий в зависимости от состава и обработки не наблюдалось.

Характерные микрофотографии на первые сутки культивирования для образцов после струйной обра-

¹ Исследование вытяжек из данных материалов представляется нецелесообразным.

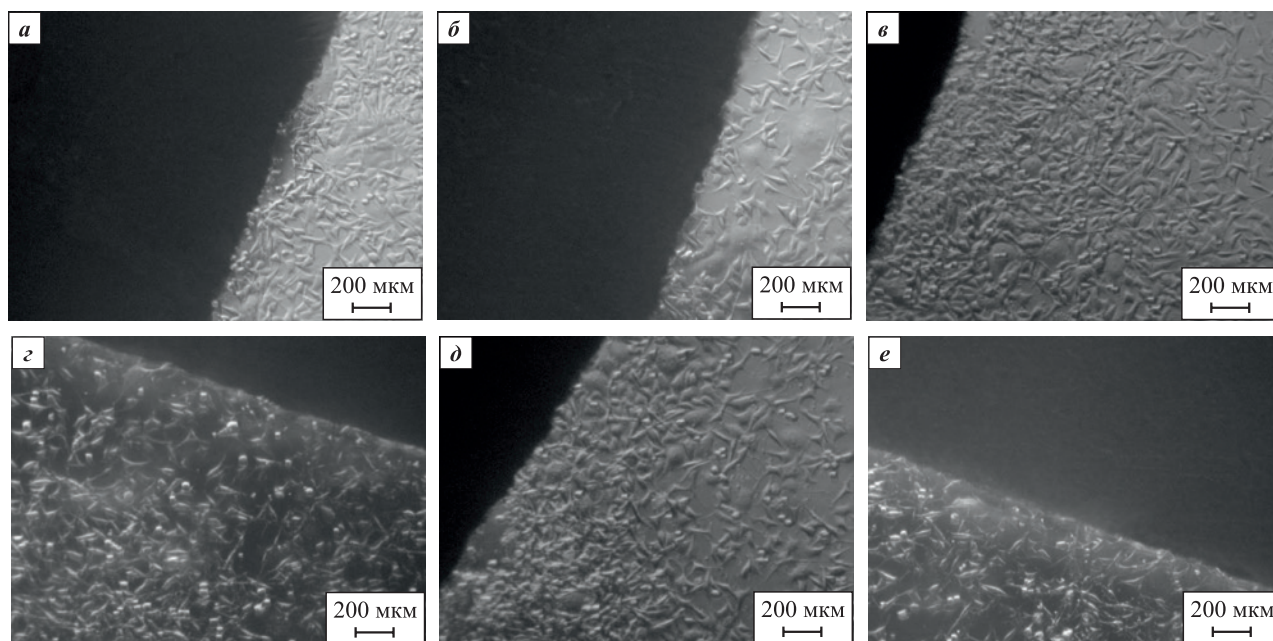


Рис. 3. Внешний вид клеток DPSC в месте контакта с исследуемыми материалами через 24 ч после посева
a–в: Ti–23Nb–5Zr после ЭПП (*a*), обработки песком – исходным (не разделенным на фракции) (*б*) и зернистостью 1,0–1,5 мм (*в*);
з и е: VT1-0 после галтовки (*з*) и обработки песком зернистостью до 1,0 мм (*е*);
д – VT6 после обработки песком (1,0–1,5 мм)

Fig. 3. Appearance of DPSC cells at the contact area with tested materials 24 h after seeding
a–в: Ti–23Nb–5Zr after EPP (*a*), treatment with original sand (non-fractionated) (*б*), and sand with a grain size of 1.0–1.5 mm (*в*);
з and e: VT1-0 after tumbling (*з*) and treatment with sand (<1.0 mm) (*е*);
д – VT6 after treatment with sand (1.0–1.5 mm)

Таблица 3. Цитотоксические свойства сплавов в зависимости от обработки поверхности

Table 3. Cytotoxic properties of alloys depending on surface treatment

Материал	№ обр.	Обработка поверхности	Пролиферативная активность, %	Жизне-способность, %	Индекс цитотоксичности IC_{50}
VT1-0	1	Купершлак	80	83	$0,90 \pm 0,04$
	2	Песок (1,0–1,5 мм)	82	84	$0,90 \pm 0,02$
	3	Песок (<1,0 мм)	82	82	$0,90 \pm 0,04$
	4	Песок исходный	49	74	$0,80 \pm 0,03$
	5	Купершлак + песок исходный	82	85	$0,90 \pm 0,03$
	6	Галтовка	83	86	$0,90 \pm 0,02$
VT6	1	Купершлак	60	80	$0,90 \pm 0,04$
	2	Песок (1,0–1,5 мм)	65	74	$0,80 \pm 0,03$
	3	Песок (<1,0 мм)	51	62	$0,70 \pm 0,01$
	4	Песок исходный	81	85	$0,90 \pm 0,02$
	5	Купершлак + песок исходный	79	80	$0,90 \pm 0,03$
	6	Галтовка	68	72	$0,60 \pm 0,02$
Ti–23Nb–5Zr	1	Купершлак	79	80	$0,90 \pm 0,02$
	2	Песок (1,0–1,5 мм)	49	56	$0,50 \pm 0,01$
	3	Песок (<1,0 мм)	81	76	$0,90 \pm 0,04$
	4	Песок исходный	75	80	$0,80 \pm 0,03$
	5	Купершлак + песок исходный	53	67	$0,60 \pm 0,01$
	6	Галтовка	80	76	$0,80 \pm 0,03$

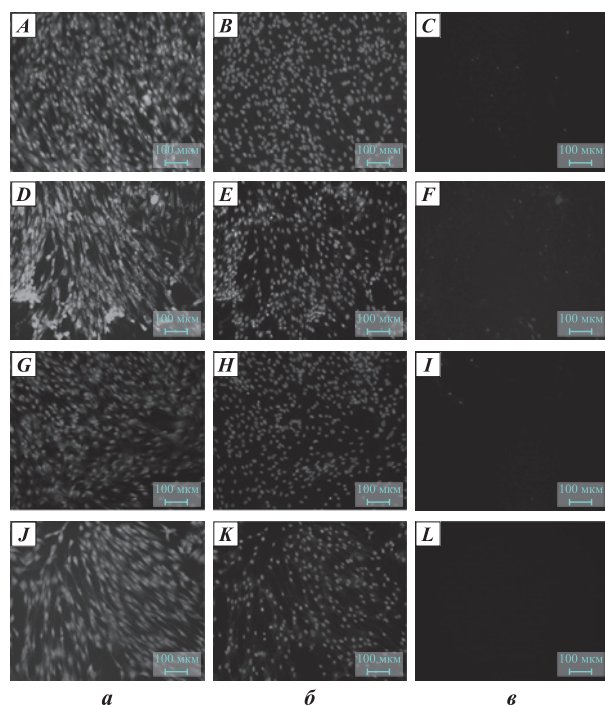


Рис. 4. Внешний вид клеток DPSC при инкубации на поверхности образцов титановых сплавов: TiNbZr (A–C), VT1-0 (D–F), VT6 (G–I) и контрольного (J–L), после струйной обработки купершлаком через 24 ч после посева

a – окраска SYTO 9, б – Hoechst 33342, в – PI

Fig. 4. Appearance of DPSC cells incubated on the surface of titanium alloy samples: TiNbZr (A–C), VT1-0 (D–F), VT6 (G–I), and control (J–L), after sandblasting with cooper slag 24 h post-seeding

a – Staining with SYTO 9, б – staining with Hoechst 33342, в – staining with PI

ботки купершлаком и песком (1,0–1,5 мм) приведены на рис. 4 и 5 соответственно. На поверхности образцов наблюдалось большое количество «распластанных» клеток, распределенных достаточно равномерно, нежизнеспособных из них мало. Таким образом, все виды образцов оказались адгезивны для клеток.

В табл. 3 сведены культурально-морфологические свойства клеток фибробластов, контактировавших со сплавами, в зависимости от пескоструйной обработки. Все материалы обладают низкой цитотоксичностью, что указывает на возможность их использования в медицинской практике. Выделить зависимость цитотоксических свойств сплавов от состава и метода обработки материала не удалось.

Закключение

Исследовано влияние 6 видов пескоструйной обработки и ЭПП на качество поверхности и взаимодействие с мезенхимальными стволовыми клетками двух коммерческих сплавов на основе титана, применяемых в медицине: VT1-0 (чистый титан) и VT6

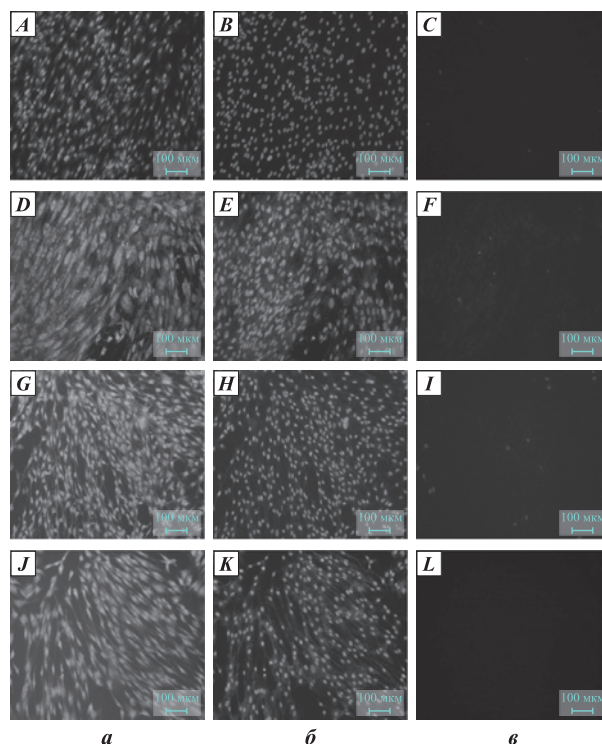


Рис. 5. Внешний вид клеток DPSC при инкубации на поверхности образцов титановых сплавов: TiNbZr (A–C), VT1-0 (D–F), VT6 (G–I) и контрольного (J–L), после струйной обработки крупным песком (1,0–1,5 мм) через 24 ч после посева

a – окраска SYTO 9, б – Hoechst 33342, в – PI

Fig. 5. Appearance of DPSC cells incubated on the surface of titanium alloy samples: Ti–Nb–Zr (A–C), VT1-0 (D–F), VT6 (G–I), and control (J–L), after sandblasting with coarse sand (1.0–1.5 mm) 24 h post-seeding

a – Staining with SYTO 9, б – staining with Hoechst 33342, в – staining with PI

(сплав титана с алюминием и ванадием), а также разрабатываемого сплава системы Ti–Nb–Zr.

Обнаружено, что ЭПП повышает микротвердость, но ухудшает шероховатость поверхности сплава по сравнению с галтовкой.

Все обработанные поверхности смачиваемы, и угол смачивания возрастает с понижением их шероховатости. Однако пескоструйная обработка смесями с широким разбросом частиц по размеру приводит к повышению угла смачивания, предположительно за счет усложнения рельефа поверхности. Наибольший угол смачивания у всех исследуемых сплавов наблюдался для поверхности после галтовки, имеющей самый «развитый» рельеф.

Все три материала обладают низкой цитотоксичностью, высокими пролиферативной активностью и жизнеспособностью. На поверхности образцов наблюдалось большое количество достаточно равномерно распределенных жизнеспособных клеток. Однозначной зависимости параметров цитотоксич-

ности от состава и варианта обработки материала не выявлено.

Разрабатываемый сплав Ti–23Nb–5Zr, потенциально обладающий лучшей биомеханической совместимостью, чем использованные коммерческие, не показал ухудшения поверхностных характеристик и отрицательного влияния на жизнедеятельность клеток.

Список литературы / References

1. Park J.B., Lakes R.S. Metallic implant materials. *Biomaterials*. 2007;5:99–137.
https://doi.org/10.1007/978-0-387-37880-0_5
2. Amirtharaj Mosas K.K., Chandrasekar A.R., Dasan A., Pakseresht A., Galusek D. Recent advancements in materials and coatings for biomedical implants. *Gels*. 2022;8(5):323. <https://doi.org/10.3390/gels8050323>
3. Pandey A., Awasthi A., Saxena K.K. Metallic implants with properties and latest production techniques: A review. *Advances in Materials and Processing Technologies*. 2020;6(2):405–440.
<https://doi.org/10.1080/2374068X.2020.1731236>
4. Biesiekierski A., Wang J., Gepreel M. A.-H., Wen C. A new look at biomedical Ti-based shape memory alloys. *Acta Bio-Materialia*. 2012;8(5):1661–1669.
<https://doi.org/10.1016/j.actbio.2012.01.018>
5. Zhao X., Zhang J., Song X., Guo W. Investigation on mechanical properties of laser welded joints for Ti–6Al–4V titanium alloy. *Materials Science and Technology*. 2013;29(12):1405–1413.
<https://doi.org/10.1179/1743284713Y.000000003>
6. Nune K.C., Misra R., Gai X., Li S.J., Hao Y.L. Surface nanotopography-induced favorable modulation of bioactivity and osteoconductive potential of anodized 3D printed Ti–6Al–4V alloy mesh structure. *Journal of Biomaterials Applications*. 2018;32(8):1032–1048.
<https://doi.org/10.1177/0885328217748860>
7. Navarro M., Michiardi A., Castaño O., Planell J.A. Biomaterials in orthopaedics. *Journal of the Royal Society Interface*. 2008;5(27):1137–1158.
<https://doi.org/10.1098/rsif.2008.0151>
8. Renganathan G., Tanneru N., Madurai S. L. Orthopedical and biomedical applications of titanium and zirconium metals. *Fundamental Biomaterials: Metals*. 2018:211–241.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102205-4.00010-6>
9. Alferi D., Fojt J., Kristianova E., Edwards D.W., Lasch H.-U. Influence of the manufacturing process on the corrosion and mechanical behavior of Esophageal stents. *Metals*. 2023;13(9):1542.
<https://doi.org/10.3390/met13091542>
10. Elsisy M., Chun Y. Materials properties and manufacturing processes of nitinol endovascular devices. In: *Bartolo, P.J., Bidanda, B. (eds) Bio-materials and prototyping applications in medicine*. Springer, Cham. 2021. P. 59–79.
https://doi.org/10.1007/978-3-030-35876-1_4
11. Stoeckel D., Bonsignore C., Duda S. A survey of stent designs. *Minimally Invasive Therapy & Allied Technologies*. 2002;11(4):137–147.
<https://doi.org/10.1080/136457002760273340>
12. Nasakina E.O., Sudarchikova M.A., Sergienko K.V., Konushkin S.V., Sevost'yanov M.A. Ion release and surface characterization of nanostructured nitinol during long-term testing. *Nanomaterials*. 2019;9(11):1569.
<https://doi.org/10.3390/nano9111569>
13. Zhang Y., Zhang Z.W., Xie Y.M., Wang S.S., Qiu Q.H., Zhou Y.L., Zeng G.H. Toxicity of nickel ions and comprehensive analysis of nickel ion-associated gene expression profiles in THP-1 cells. *Molecular Medicine Reports*. 2015;12(3):3273–3278.
<https://doi.org/10.3892/mmr.2015.3878>
14. Lü X., Bao X., Huang Y., Qu Y., Lu H., Lu Z. Mechanisms of cytotoxicity of nickel ions based on gene expression profiles. *Biomaterials*. 2009;30(2):141–148.
<https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2008.09.011>
15. Chen L.Y., Cui Y.W., Zhang L.C. Recent development in beta titanium alloys for biomedical applications. *Metals*. 2020;10(9):1139.
<https://doi.org/10.3390/met10091139>
16. Dobromyslov A.V., Elkin V.A. Martensitic transformation and metastable β -phase in binary titanium alloys with d-metals of 4–6 periods. *Scripta Materialia*. 2001;44(6):905–910.
[https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(00\)00694-1](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(00)00694-1)
17. Kim H.Y., Hashimoto S., Kim J.I., Inamura T., Hosoda H., Miyazaki S. Effect of Ta addition on shape memory behavior of Ti–22Nb alloy. *Materials Science and Engineering: A*. 2006;417(1–2):120–128.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.10.065>
18. Weinmann M., Schnitter C., Stenzel M., Markhoff J., Schulze C., Bader R. Development of bio-compatible refractory Ti/Nb(Ta) alloys for application in patient-specific orthopaedic implants. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2018;75:126–136.
<https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2018.03.018>
19. Miyazaki S., Kim H. Y., Hosoda H. Development and characterization of Ni-free Ti-base shape memory and superelastic alloys. *Materials Science and Engineering: A*. 2006;438–440:18–24.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.02.054>
20. Guehennec L. Surface treatments of titanium dental implants for rapid osseointegration. *Dental Materials*. 2007;23(7):844–854.
<https://doi.org/10.4012/dmj.2012-015>
21. Dubinskiy S.M., Prokoshkin S.D., Brailovski V., Inaekyan K.E., Korotitskiy A.V., Filonov M.R., Petrzhik M.I. Structure formation during thermomechanical processing of Ti-Nb-(Zr, Ta) alloys and the manifestation of the shape-memory effect. *The Physics of Metals and Metallography*. 2011;112(5):503–516.
<https://doi.org/10.1134/S0031918X11050206>
22. Liu J., Chang L., Liu H., Li Y., Yang H., Ruan J. Microstructure, mechanical behavior and biocompatibility of powder metallurgy Nb–Ti–Ta alloys as biomedical material. *Materials Science and Engineering: C*. 2017;71:512–519.
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.10.043>
23. Hussein A.H., Gepreel M.A.H., Gouda M.K., Hefnawy A.M., Kandil S.H. Biocompatibility of new Ti–Nb–Ta base al-

- loys. *Materials Science and Engineering: C*. 2016;61: 574–578. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.12.071>
24. Zhou Y.L., Niinomi M., Akahori T. Effects of Ta content on Young's modulus and tensile properties of binary Ti–Ta alloys for biomedical applications. *Materials Science and Engineering: A*. 2004;371(1-2):283–290. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.12.011>
25. Cheng X., Liu S., Chen C., Chen W., Liu M., Li R., Zhang X., Zhou K. Microstructure and mechanical properties of additive manufactured porous Ti–33Nb–4Sn scaffolds for orthopaedic applications. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. 2019;30:1–12. <https://doi.org/10.1007/s10856-019-6292-0>
26. Li Y.H., Shang X.Y. Recent progress in porous TiNb-based alloys for biomedical implant applications. *Materials Science and Technology*. 2020;36(4):385–392. <https://doi.org/10.1080/02670836.2020.1724415>
27. Zhao D., Chang K., Ebel T., Qian M., Willumeit R., Yan M., Pyczak F. Microstructure and mechanical behavior of metal injection molded Ti–Nb binary alloys as biomedical material. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. 2013;28:171–182. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2013.08.013>
28. Munir K., Lin J., Wright P. F., Ozan S., Li Y., Wen C. Mechanical, corrosion, nanotribological, and biocompatibility properties of equal channel angular pressed Ti–28Nb–35.4 Zr alloys for biomedical applications. *Acta Biomaterialia*. 2022;149:387–398. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2022.07.005>
29. Li S., Choi M., Nam T. Effect of thermo-mechanical treatment on microstructural evolution and mechanical properties of a superelastic Ti–Zr-based shape memory alloy. *Materials Science and Engineering: A*. 2020;789:139664. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.139664>
30. Hussein M. A., Kumar M., Drew R., Al-Aqeeli N. Electrochemical corrosion and in vitro bioactivity of nano-grained biomedical Ti–20Nb–13Zr alloy in a simulated body fluid. *Materials*. 2017;11(1):26. <https://doi.org/10.3390/ma11010026>
31. Kim J. I., Kim H. Y., Inamura T., Hosoda H., Miyazaki S. Shape memory characteristics of Ti–22Nb–(2–8) Zr (at.%) biomedical alloys. *Materials Science and Engineering: A*. 2005;403(1-2):334–339. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.05.050>
32. Лыков А.П. Мезенхимные стволовые клетки: свойства и клиническое применение. *Сибирский научный медицинский журнал*. 2023;43(2):40–53. <https://doi.org/10.18699/SSMJ20230204>
Lykov A.P. Mesenchymal stem cells: properties and clinical application. *Sibirskiy nauchnyi meditsinskiy zhurnal*. 2023;43(2):40–53. (In Russ.). <https://doi.org/10.18699/SSMJ20230204>
33. Lanning B.R. Method for predicting wettability and interfacial bond strengths at metal/ceramic interfaces. *Mines Theses & Dissertations*. Ann Arbor: ProQuest LLC, 1990. 180 p.
34. Hebbbar R.S., Isloor A.M., Ismail A.F. Chapter 12 – Contact angle measurements. In: *Membrane characterization*. Massachusetts: Elsevier Inc., 2019. P. 219–255. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63776-5.00012-7>
35. Decker E.L., Frank B., Suo Y., Garoff S. Physics of contact angle measurement. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 1999;156(1-3): 177–189. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(99\)00069-2](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(99)00069-2)
36. Шурыгина И.А., Шурыгин М.Г., Аюшинова Н.И., Каня О.В. Фибробласты и их роль в развитии соединительной ткани. *Байкальский медицинский журнал*. 2012;110(3):8–12.
Shurygina I.A., Shurygin M.G., Ayushinova N.I., Kanya O.V. Fibroblasts and their role in the development of connective tissue. *Baykal'skiy meditsinskiy zhurnal*. 2012;110(3):8–12. (In Russ.).
37. Павлова С.В., Сергеевичев Д.С., Чепелева Е.В., Козырева В.С., Малахова А.А., Захарова И.С., Закиан С.М. Сравнение мезенхимальных стромальных клеток костного мозга и региональных стволовых клеток сердца и фибробластов кожи человека. *Патология кровообращения и кардиохирургия*. 2015;19(S4-2):12–19.
Pavlova S.V., Sergeyevichev D.S., Chepeleva Ye.V., Kozyreva V.S., Malakhova A.A., Zakharova I.S., Zakian S.M. Comparison of mesenchymal stromal cells of the bone marrow and regional stem cells of the heart and human skin fibroblasts. *Patologiya krovoobrashcheniya i kardiokhirurgiya*. 2015;19(S4-2):12–19. (In Russ.).
38. Nabatov A.A., Raginov I.S. The DC-SIGN-CD56 interaction inhibits the anti-dendritic cell cytotoxicity of CD56 expressing cells. *Infectious Agents and Cancer*. 2015(10):1–11. <https://doi.org/10.1186/s13027-015-0043-8>
39. Дьяконов Л.П., Акиншина Г.Т., Билько Н.М., Гальнбек Т.В. Животная клетка в культуре. Изд. 2-е доп. М.: Компания Спутник, 2009. 652 с.
40. Лутфуллин Р.Я., Трофимова Е.А. Нормальный модуль упругости титанового сплава ВТ6С и его чувствительность к изменению структуры. *Письма о материалах*. 2017;7(1):12–16. <https://doi.org/10.22226/2410-3535-2017-1-12-16>
Lutfullin R.Ya., Trofimova Ye.A. Young's modulus of titanium alloy VT6S and its structural sensitivity. *Letters on Materials*. 2017;7(1):12–16. (In Russ.). <https://doi.org/10.22226/2410-3535-2017-1-12-16>
41. ГОСТ Р 8.982-2019. Титановые сплавы марки ВТ. Скорость звука, относительное температурное расширение, плотность и модуль Юнга в диапазоне температур от 20 °С до 800 °С. М.: Стандартинформ, 2019. 20 с.
42. Wu D., Isaksson P., Ferguson S.J., Persson C. Young's modulus of trabecular bone at the tissue level: A review. *Acta Biomaterialia*. 2018;78:1–12. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2018.08.001>
43. Терентьев В.Ф., Слизов А.К., Смыслов А.М., Тамидаров Д.Р., Просвирнин Д.В., Пенкин А.Г., Шириев Л.П., Сиротинкин В.П. Влияние электролитно-плазменной полировки на механические свойства аустенитно-мартенситной трип-стали ВНС9-Ш. *Деформация и разрушение материалов*. 2020;2:21–28.
Terent'yev V.F., Slizov A.K., Smyslov A.M., Tamidarov D.R., Prosvirnin D.V., Penkin A.G., Shiryayev L.P., Sirotinkin V.P. Effect of electrolytic-plasma polishing on the mechanical properties of austenitic–martensitic

VNS9-Sh TRIP steel. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2020;2020(10):1199–1206.
<https://doi.org/10.1134/S0036029520100286>

44. Гродский А.С., Киенская К.И., Гаврилова Н.Н., Назаров В.В. Основные понятия и уравнения коллоидной химии. М.: ПХТУ им. Д.И. Менделеева, 2013. 40 с.

Сведения об авторах



Information about the Authors

Мария Андреевна Сударчикова – мл. науч. сотрудник лаборатории прочности и пластичности металлических и композиционных материалов и наноматериалов, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН)

 **ORCID:** 0000-0001-9708-3284

 **E-mail:** mariahsudar@yandex.ru

Елена Олеговна Насакина – к.т.н., ст. науч. сотрудник лаборатории прочности и пластичности металлических и композиционных материалов и наноматериалов, ИМЕТ РАН

 **ORCID:** 0000-0002-0783-1558

 **E-mail:** nacakina@mail.ru

Галина Анатольевна Давыдова – к.ф.-м.н., вед. науч. сотрудник лаборатории роста клеток и тканей, Институт теоретической и экспериментальной биофизики Российской академии наук (ИТЭБ РАН)

 **ORCID:** 0000-0003-4215-7084

 **E-mail:** davidova_g@mail.ru

Ленар Рашитович Валиуллин – к.б.н., заведующий лабораторией пробиотических препаратов и ферментов, Федеральный центр токсикологической, радиационной и биологической безопасности

 **ORCID:** 0000-0002-8277-3941

 **E-mail:** mariahsudar@yandex.ru

Ярослава Анатольевна Морозова – инженер-исследователь лаборатории прочности и пластичности металлических и композиционных материалов и наноматериалов, ИМЕТ РАН

 **ORCID:** 0000-0003-3526-5474

 **E-mail:** yasya12987@gmail.com

Сергей Юрьевич Котцов – мл. науч. сотрудник лаборатории синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья, Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова Российской академии наук

 **ORCID:** 0000-0001-8263-889X

 **E-mail:** mariahsudar@yandex.ru

Павел Александрович Прокофьев – к.т.н., мл. науч. сотрудник лаборатории физикохимии тугоплавких и редких металлов и сплавов, ИМЕТ РАН

 **ORCID:** 0000-0003-0477-0822

 **E-mail:** nacakina@mail.ru

Сергей Викторович Кошушкин – к.т.н., науч. сотрудник лаборатории прочности и пластичности металлических и композиционных материалов и наноматериалов, ИМЕТ РАН

 **ORCID:** 0000-0002-4363-3604

 **E-mail:** venev.55@mail.ru

Константин Владимирович Сергиенко – мл. науч. сотрудник лаборатории прочности и пластичности металлических и композиционных материалов и наноматериалов, ИМЕТ РАН

 **ORCID:** 0000-0003-4018-4599

 **E-mail:** shulf@yandex.ru

Михаил Анатольевич Севостьянов – к.т.н., вед. науч. сотрудник лаборатории прочности и пластичности металлических и композиционных материалов и наноматериалов, ИМЕТ РАН

 **ORCID:** 0000-0003-2652-8711

 **E-mail:** cmakp@mail.ru

Maria A. Sudarchikova – Junior Research Scientist, Laboratory of Strength and Plasticity of Metal and Composite Materials and Nanomaterials, A.A. Baykov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences (IMET RAS)

 **ORCID:** 0000-0001-9708-3284

 **E-mail:** mariahsudar@yandex.ru

Elena O. Nasakina – Cand. Sci. (Eng.), Senior Research Scientist, Laboratory of Strength and Plasticity of Metal and Composite Materials and Nanomaterials, IMET RAS

 **ORCID:** 0000-0002-0783-1558

 **E-mail:** nacakina@mail.ru

Galina A. Davydova – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Leading Research Scientist, Laboratory of Cell and Tissue Growth, Institute of Theoretical and Experimental Biophysics, Russian Academy of Sciences (ITEB RAS)

 **ORCID:** 0000-0003-4215-7084

 **E-mail:** davidova_g@mail.ru

Lenar R. Valiullin – Cand. Sci. (Biolog.), Head of the Laboratory of Probiotic Preparations and Enzymes, Federal Center for Toxicological, Radiation, and Biological Safety

 **ORCID:** 0000-0002-8277-3941

 **E-mail:** mariahsudar@yandex.ru

Yaroslava A. Morozova – Research Engineer, Laboratory of Strength and Plasticity of Metal and Composite Materials and Nanomaterials, IMET RAS

 **ORCID:** 0000-0003-3526-5474

 **E-mail:** yasya12987@gmail.com

Sergey Yu. Kottsov – Junior Research Scientist, Laboratory of Synthesis of Functional Materials and Processing of Mineral Raw Materials, N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences

 **ORCID:** 0000-0001-8263-889X

 **E-mail:** mariahsudar@yandex.ru

Pavel A. Prokofiev – Cand. Sci. (Eng.), Junior Research Scientist, Laboratory of Physicochemistry of Refractory and Rare Metals and Alloys, IMET RAS

 **ORCID:** 0000-0003-0477-0822

 **E-mail:** nacakina@mail.ru

Sergey V. Konushkin – Cand. Sci. (Eng.), Research Scientist of the Laboratory of Strength and Plasticity of metal and composite materials and Nanomaterials, IMET RAS

 **ORCID:** 0000-0002-4363-3604

 **E-mail:** venev.55@mail.ru

Konstantin V. Sergienko – Junior Research Scientist, Laboratory of Strength and Plasticity of Metal and Composite Materials and Nanomaterials, IMET RAS

 **ORCID:** 0000-0003-4018-4599

 **E-mail:** shulf@yandex.ru

Mikhail A. Sevostyanov – Cand. Sci. (Eng.), Leading Research Scientist, Laboratory of Strength and Plasticity of Metal and Composite Materials and Nanomaterials, IMET RAS

 **ORCID:** 0000-0003-2652-8711

 **E-mail:** cmakp@mail.ru

Алексей Георгиевич Колмаков – д.т.н., чл.-корр. РАН, зав. лабораторией прочности и пластичности металлических и композиционных материалов и наноматериалов, ИМЕТ РАН

ORCID: 0000-0002-4907-951X

E-mail: imetranlab10@mail.ru

Alexey G. Kolmakov – Dr. Sci. (Eng.), Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences, Head of the Laboratory of Strength and Plasticity of Metal and Composite Materials and Nanomaterials, IMET RAS

ORCID: 0000-0002-4907-951X

E-mail: imetranlab10@mail.ru

Вклад авторов



Contribution of the Authors

М. А. Сударчикова – измерения шероховатости поверхности, обсуждение результатов, подготовка документации.

Е. О. Насакина – привлечение финансирования проекта, определение цели работы, обработка результатов исследований.

Г. А. Давыдова – проведение исследований на культурах МСК из пульпы зуба человека (DPSC) (клон Th44), обсуждение результатов.

Л. Р. Валиуллин – проведение исследований на immortalized культурах клеток фибробластов, МСК кожи, обсуждение результатов.

Я. А. Морозова – обзор литературы, оформление статьи.

С. Ю. Котцов – исследование краевого угла смачивания поверхностей, обсуждение результатов.

П. А. Прокофьев – подготовка образцов к исследованиям, обсуждение результатов.

С. В. Конушкин – выплавка, прокатка и термическая обработка сплавов.

К. В. Сергиенко – подготовка листов и резка образцов на электроэрозионном станке.

М. А. Севостьянов – выбор методики исследований и подбор оборудования.

А. Г. Колмаков – обсуждение результатов.

M. A. Sudarchikova – conducted surface roughness measurements, contributed to result discussions, and prepared documentation.

E. O. Nasakina – secured project financing, defined the study objectives, and processed research results.

G. A. Davydova – conducting research on mesenchymal stem cell cultures derived from human tooth pulp (DPSC) (clone Th44) and participated in result discussions.

L. R. Valiullin – conducting research on immortalized fibroblast cell cultures and skin mesenchymal stem cells, and contributed to result discussions.

Ya. A. Morozova – performed a literature review and prepared the article layout.

S. Yu. Kottsov – studied the contact angle of wettability of surfaces and participated in result discussions.

P. A. Prokofiev – prepared samples for research and contributed to result discussions.

S. V. Konushkin – performed smelting, rolling, and heat treatment of the alloys.

K. V. Sergienko – prepared sheets and cut samples using an electric discharge machine.

M. A. Sevostyanov – selected research methodologies and equipment.

A. G. Kolmakov – participated in result discussions.

Статья поступила 29.05.2024 г.
Доработана 04.09.2024 г.
Принята к публикации 12.09.2024 г.

Received 29.05.2024
Revised 04.09.2024
Accepted 12.09.2024



УДК 621.763

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-6-77-88>

Обзорная статья

Review article



Аддитивное производство полимер-керамических материалов методом послойного наплавления материала (FDM-технология): Обзор

А. И. Зайцев[✉], А. В. Сотов, А. Э. Абдрахманова, А. А. ПоповичСанкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого
Россия, 195251, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 29[✉ zajtsev_ai2@spbstu.ru](mailto:zajtsev_ai2@spbstu.ru)

Аннотация. Технологии аддитивного производства, также известные как 3D-печать, находятся в фазе активного развития и набирают широкую популярность, заменяя и дополняя при этом традиционные способы производства. Особое внимание уделяется получению изделий из металлических, керамических, полимерных и композиционных материалов. Среди 7 общепринятых методов аддитивного производства отдельно выделяют экструзию материала (*material extrusion* – MEX), которая включает в себя технологию послойного наплавления материала (FDM). Повышенное внимание к ней объясняется доступностью оборудования и возможностью использования широкого спектра исходных материалов (от ставших классическими полимеров PLA, PETG и др. до композиционных материалов, в том числе метало- и керамонаполненных нитей). Цель настоящей работы заключалась в систематизации и обобщении существующих знаний о процессе изготовления полимер-керамических изделий с использованием керамонаполненных филаментов. Представлен анализ основных этапов производства, выбора исходных материалов, получения филамента и процесса 3D-печати. Рассмотрены области исследований и потенциальные сферы применения.

Ключевые слова: аддитивное производство, 3D-печать, FDM-технология, полимер-керамические материалы, наполненный филамент

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Санкт-Петербургского научного фонда, договор № 23-РБ-0939.

Для цитирования: Зайцев А.И., Сотов А.В., Абдрахманова А.Э., Попович А.А. Аддитивное производство полимер-керамических материалов методом послойного наплавления материала (FDM-технология): Обзор. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2024;18(6):77–88. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-6-77-88>

Additive manufacturing of polymer-ceramic materials using fused deposition modeling (FDM) technology: A review

A. I. Zaytsev[✉], A. V. Sotov, A. E. Abdrahmanova, A. A. PopovichPeter the Great St.Petersburg Polytechnic University
29 Polytechnicheskaya Str., St.Petersburg 195251, Russia[✉ zajtsev_ai2@spbstu.ru](mailto:zajtsev_ai2@spbstu.ru)

Abstract. Additive manufacturing technologies, also known as 3D printing, are currently undergoing rapid development and gaining wide popularity, complementing and, in some cases, replacing traditional manufacturing methods. Particular attention is being paid to the fabrication of products from metallic, ceramic, polymeric, and composite materials. Among the seven commonly recognized methods of additive manufacturing, material extrusion stands out, which includes the Fused Deposition Modeling (FDM) technology. The heightened interest in FDM is due to the accessibility of equipment and the wide range of starting materials available, ranging from classic polymers such as PLA and PETG to composite materials, including metal- and ceramic-filled filaments. The objective of this

study was to systematize and summarize the existing knowledge on the fabrication process of polymer-ceramic products using ceramic-filled filaments. The paper provides an analysis of the main stages of production, including material selection, filament fabrication, and the 3D printing process. Areas of research and potential applications are also examined.

Keywords: additive manufacturing, 3D-printing, FDM technology, polymer-ceramic materials, filled filament

Acknowledgements: This research was supported by a grant from the St. Petersburg Science Foundation, Agreement No 23-RB-0939.

For citation: Zaytsev A.I., Sotov A.V., Abdrahmanova A.E., Popovich A.A. Additive manufacturing of polymer-ceramic materials using fused deposition modeling (FDM) technology: A review. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2024;18(6):77–88.
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-6-77-88>

Введение

В последние десятилетия наблюдается интенсивный рост в области разработки новых материалов и методов производства. Это способствует активному развитию технологий аддитивного производства (АП), или 3D-печати, которые относятся к передовым процессам изготовления, способным частично заменить или оптимизировать традиционные производственные процессы [1–4]. Их преимуществом является уменьшение количества отходов материала при производстве путем выращивания изделий различной геометрии по слоям. Принцип построения слоя за слоем позволяет создавать сложнопрофильные изделия в рамках одной технологической операции. Благодаря технологиям АП ученые и инженеры создают уникальные разработки с использованием современных материалов и передовых технологических решений [5–9]. Одним из них является внедрение процессов АП с возможностью получения изделий из полимер-керамических материалов [10], интерес к которым обусловлен достоинствами полимеров, гибкостью производства, а также уникальными преимуществами керамики, такими как высокие прочность, твердость, электрические свойства и др.

В настоящем обзоре подробно рассмотрен процесс получения полимер-керамических композитов (ПКК) с использованием FDM-технологии – послойного наплавления материала (рис. 1). Представлено крат-

кое описание метода 3D-печати полимер-керамическими материалами. Проведен анализ процесса получения керамонаполненного филамента, описаны особенности последующей FDM-печати, отражены тенденции развития в области исследования и производства изделий из ПКК методом 3D-печати и сделаны выводы о состоянии области FDM-печати полимер-керамических материалов на сегодняшний день.

Технологии 3D-печати полимер-керамическими материалами

Изготовление полимер-керамических изделий находится на стадии развития благодаря прогрессу в области разработки и внедрения новых материалов, конструкций и составных частей функциональных изделий. К традиционным способам производства относится хорошо известный процесс литья под давлением [11–13]. Среди методов АП для получения ПКК существуют такие технологии, как FDM, SLA (стереолитография) [14–17] и др. [18; 19].

Метод FDM-печати известен с конца XX в., когда компания «Stratasys» (США) запатентовала процесс 3D-печати под названием «моделирование методом послойного наплавления» [20; 21]. Его суть заключается в последовательном наплавлении слоев разогретого до вязкотекучего состояния филамента, который

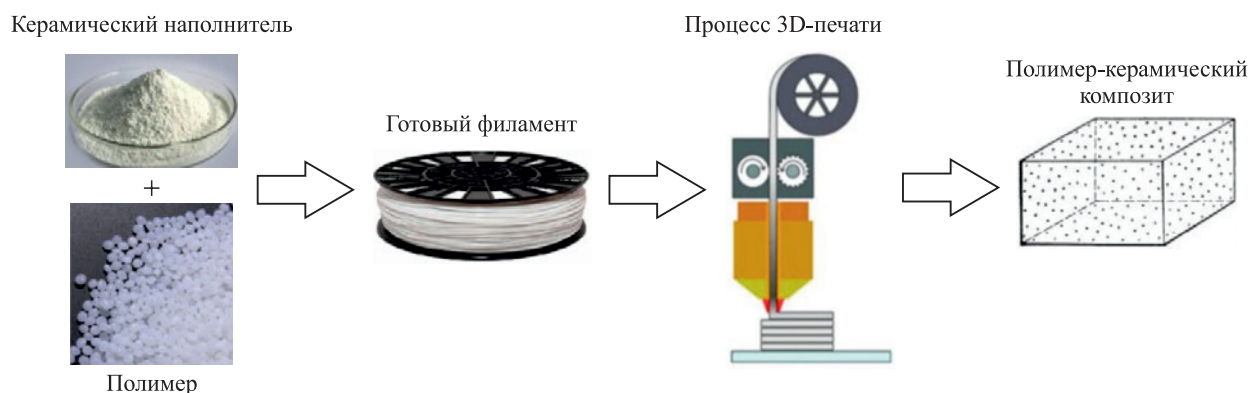


Рис. 1. Основные стадии производства керамонаполненного филамента: от выбора сырья до конечного изделия

Fig. 1. Key stages in ceramic-filled filament production, from raw material selection to final product

последовательно подается через сопло [22]. На сегодняшний день существует достаточно большое количество коммерчески доступных машин, базирующихся на данной технологии. Зачастую подобные установки для 3D-печати представлены в виде настольных систем, для которых характерно выращивание изделия по слоям в плоскости платформы построения. Подобные установки для FDM-печати подразделяются на 2 типа подачи материала в зависимости от расположения подающих устройств:

- директ-экструдер, когда подающий устройством закреплен на печатающей головке;

- боуден-экструдер, при котором подающий устройством закреплен на корпусе принтера и материал подается по специальному каналу до печатающей головки [23–25].

Первая система подачи предпочтительнее при использовании с гибкими, хрупкими и композиционными материалами, поскольку в ходе процесса уменьшается риск засорения сопла и деформации полимера в канале подачи.

В качестве исходных материалов в FDM-технологии применяются специальные полимерные нити (филаменты) различных диаметров в зависимости от параметров оборудования. На сегодняшний день существует большое количество производителей, которые предлагают как классические полимеры для 3D-печати, так и современные материалы с улучшенным составом, которые обладают повышенными механическими характеристиками, улучшенной износостойкостью, эффектом памяти формы, более высокой рабочей температурой. Также продолжаются работы по улучшению существующих термопластичных филаментов для FDM-печати и разработке новых улучшенных составов на базе различных типов материалов [26–28].

Особенности получения керамонаполненного филамента

Получение филамента является одним из ключевых этапов при изготовлении изделий из ПКК. Этот процесс считается определяющим при прогнозировании свойств будущих изделий и непосредственно влияет на весь цикл производства – от стадии 3D-печати до получения конечного продукта.

На первоначальной стадии осуществляется выбор материала матрицы и функционального наполнителя в соответствии с требуемыми характеристиками конечного изделия. Полимерной основой в большинстве случаев служат распространенные в FDM-печати термопластичные материалы, такие как полимолочная кислота (PLA) [29; 30], акрилонитрилбутадиенстирол (ABS) [31; 32] и другие реже встречающиеся составы: полиэтилентерефталат гликоль (PETG) [33; 34], полиамид-12 (PA 12) [35; 36].

В роли керамических наполнителей часто применяют техническую керамику, такую как оксиды алюминия (Al_2O_3), кремния (SiO_2), циркония (ZrO_2) и титана (TiO_2), а также карбид кремния (SiC) и др. [12; 37]. Эти материалы получили широкое распространение благодаря уникальным физико-механическим, электрическим и тепловым свойствам. Помимо перечисленных добавок также используют порошки пьезокерамики – титанаты бария ($BaTiO_3$) и стронция ($BaSrTiO_3$), которые позволяют улучшить электрические характеристики. На стадии подбора материалов помимо состава добавок определяется фракция керамического порошка, от которой будут зависеть как свойства ПКК, так и качество 3D-печати. В табл. 1 представлены различные комбинации материалов керамонаполненных филаментов (коммерчески доступных и полученных в рамках исследовательских работ).

После выбора необходимого состава сырья следуют подготовка ПКК и производство филамента. К основным этапам данного процесса относятся получение композитной смеси и изготовление керамонаполненного филамента для 3D-печати. Подготовительные и промежуточные шаги зачастую включают в себя удаление влаги из исходных составов. Кроме того, для обеспечения сцепления керамических частиц с полимером и лучшего диспергирования используют различные добавки, такие как ацетон, стеариновая кислота и др. (см. табл. 1).

Описанный процесс получения керамонаполненного филамента подробно представлен в исследовательских работах многих научных коллективов. Например, авторы [40] из греческого Института нанонауки и нанотехнологий (Institute of Nanoscience and Nanotechnology, N.C.S.R. Demokritos) получали композитную нить из гранул PLA («Gorinchem», Нидерланды), которые использовались в качестве матрицы, а также порошка SiC (размер зерен 8,3 мкм) («Struers», Дания). Гранулы полимерного материала были предварительно просушены, а затем перемешаны с керамическим порошком. Для обеспечения адгезии между гранулами и керамическими частицами был добавлен ацетон. Далее следовала сушка подготовленной смеси ($t = 100\text{ }^{\circ}C$, $\tau = 24\text{ ч}$). Полученное сырье пропускалось через одношнековый экструдер («Felfil Evo», Италия) при $t = 185\div 195\text{ }^{\circ}C$. В результате было получено 5 типов композитов диаметром 1,75 мм с различным содержанием SiC (от 1 до 3 мас. %).

Аналогичная комбинация материалов была выбрана командой ученых из Технологического института Стивенса (Department of Mechanical Engineering, Stevens Institute of Technology, Нью-Джерси, США) [39]. Однако в качестве исходного сырья вместо полимерных гранул были использо-

Таблица 1. Результаты анализа процесса получения керамонаполненного филамента

Table 1. Results of analyzing the process of producing ceramic-filled filament

Полимер	Керамика	Краткое описание технологии экструзии филамента	Лит. ист.
PLA	ZrO ₂	Материал от компании «Zetamix» (Франция)	[38]
	SiC	<i>Исходные материалы:</i> порошки PLA (размер 74 мкм) и SiC (15 мкм). Порошки просушивали при $t = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 4 ч, затем перемешивали во вращающемся стакане со скоростью 64 об/мин с добавлением стальных шаров для лучшего диспергирования. Для производства филамента использовали одношнековый экструдер. Температура расплава – $180\text{ }^{\circ}\text{C}$, скорость вращения шнека – 35 об/мин. Получены различные филаменты с различным содержанием SiC: 10, 20, 30 и 40 мас. %. Проведено сравнение с чистым PLA и PLA с добавлением графита (C) или смеси SiC + C	[39]
		<i>Исходные материалы:</i> гранулы PLA и порошок SiC (8,3 мкм). Гранулы PLA просушивали при $t = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 24 ч и перемешивали при $t = 75\text{ }^{\circ}\text{C}$ с добавлением ацетона. Полученную смесь подвергали сушке при $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 24 ч. Филамент получали в одношнековом экструдере. Температура экструзии $185\text{--}195\text{ }^{\circ}\text{C}$, скорость экструзии – 50 см/мин. Получены пять типов композитов с различным содержанием SiC: 1,0, 1,5, 2,0, 2,5 и 3,0 мас. %	[40]
	Si ₃ N ₄	Керамонаполненный филамент изготовлен из PLA/Si ₃ N ₄ в массовом соотношении 95/5 с применением двухшнекового экструдера	[12]
ABS	BaSrTiO ₃	<i>Исходные материалы:</i> гранулы ABS и керамический порошок BaSrTiO ₃ . Гранулы ABS растворяли в ацетоне с массовым соотношением 1/1,5. Полученную смесь замешивали с керамическим порошком, заливали в формы и сушили при комнатной температуре в течение 48 ч. Полученные композиты гранулировали и сушили при $t = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 48 ч. Получение филамента осуществляли с помощью экструдера при $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ и 60 об/мин. Максимальная массовая доля керамического порошка составила 50,27 %	[41]
	BaTiO ₃	<i>Исходные материалы:</i> гранулы ABS и керамический порошок BaTiO ₃ (3 мкм). Гранулы ABS замешивали с частицами BaTiO ₃ в объемных соотношениях 10, 20, 30, 35, 40, 45 и 50 % с добавлением 1,1 мас. % стериновой кислоты в качестве поверхностно-активного вещества. Полученное сырье сушили в течение 24 ч при $t = 130\text{ }^{\circ}\text{C}$. Филамент получали с помощью одношнекового экструдера Noztek Pro (Англия) при температуре в диапазоне от 185 до $210\text{ }^{\circ}\text{C}$	[42]
		<i>Исходные материалы:</i> гранулы ABS и микрочастицы BaTiO ₃ (<3 мкм). Гранулы ABS растворяли в ацетоне, затем добавляли титанат бария. Полученную суспензию оставляли в специальных формах для испарения ацетона. Затвердевшие листы композита измельчали и просушивали при $t = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$. Получение филамента осуществляли с помощью одношнекового экструдера Noztek Pro при $t = 190\text{--}210\text{ }^{\circ}\text{C}$	[43]
		<i>Исходные материалы:</i> гранулы ABS и микрочастицы BaTiO ₃ . В качестве поверхностно-активного вещества и пластификатора использовали октилгаллат и дибутилфталат. Получение филамента основано на опыте предыдущей работы Castles F. и др. [43]	[44]
PETG	TiO ₂	Керамонаполненный филамент подготовлен в сотрудничестве с компанией «Prusa Polymers» (Чехия). <i>Исходные материалы:</i> гранулы PETG и частицы TiO ₂ (50–300 мкм). Гранулы PETG смешивали с керамическими частицами и расплавляли для последующей гомогенизации. С помощью шнекового экструдера были получены композитные филаменты с различным массовым содержанием TiO ₂ – 10 и 20 %	[45]
PA12	ZrO ₂ Al ₂ O ₃	<i>Исходные материалы:</i> гранулы PA12, порошки Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ . Проводили двухэтапную модификацию поверхности керамических порошков: травление и химическое воздействие. Предварительно материалы подвергали сушке: PA12 при $t = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 10 ч, а порошки керамики при $150\text{ }^{\circ}\text{C}$. Для компаундирования использовали двухшнековый экструдер, для получения филамента – одношнековый («Dr. Collin GmbH», Германия)	[46]
PMMA	ZrO ₂	<i>Исходные материалы:</i> PMMA и наночастицы ZrO ₂ (20–80 нм). Предварительно материалы подвергали сушке при $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 2 ч. Получение филамента осуществляли с помощью одношнекового экструдера («Haake Rheomix 252p», Thermo Fisher Scientific, США)	[47]

ваны порошки PLA (74 мкм) и SiC (15 мкм). Перед дальнейшей обработкой материалы были предварительно просушены при $t = 70^\circ\text{C}$ в течение 4 ч. Перемешивание осуществлялось во вращающемся стакане с использованием шаров из хромовой стали. Получение филамента проводилось на одношнековом экструдере. Для дальнейшего изучения дисперсии SiC в PLA были проанализированы образцы филамента, содержащие 50 мас. % SiC. На основе анализа изображения (рис. 2) сделан вывод о достаточном диспергировании частиц SiC в матрице PLA, поскольку исходный порошок SiC имел размер частиц 15 мкм, а согласно изображению сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) установлено значительное уменьшение фракции керамического порошка до 5 мкм в ходе перемешивания.

Похожий способ изготовления нити применялся в исследовании [45], где ученые из Чешского технического университета Праги (Department of Electrotechnology, Faculty of Electrical Engineering, Czech Technical University in Prague) в качестве исходного сырья использовали гранулы PETG и порошок TiO_2 (50–300 мкм). Для производства образцов были получены филаменты с различным содержанием TiO_2 . В двух случаях PETG был наполнен диоксидом титана (10 и 20 мас. %) для увеличения диэлектрической проницаемости, в то время как третий филамент представлял собой чистый PETG (рис. 3).

Особенности процесса могут заключаться в способах приготовления композитной смеси в зависимости от исходных компонентов. Так, в работе [41] описан отличный от предыдущих исследований метод получения полимер-керамического состава. Ученые из Великобритании смешивали гранулы ABS с ацетоном,

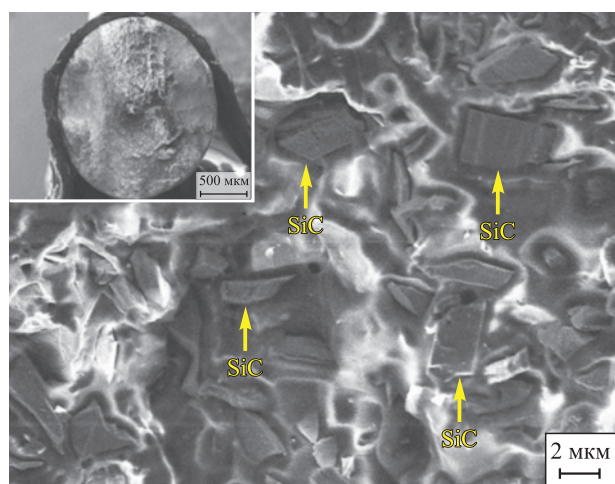


Рис. 2. СЭМ-изображение поперечного сечения керамического филамента на основе PLA с содержанием SiC 50 мас. % [39]

Fig. 2. SEM image of the cross-section of PLA-based ceramic filament containing 50 wt. % SiC [39]

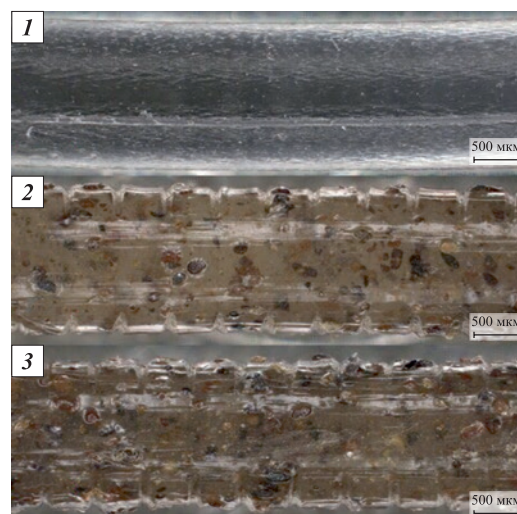


Рис. 3. Изображения филаментов, полученные с помощью микроскопа [45]

1 – чистый PETG; 2 – PETG + 10 мас. % TiO_2 ;
3 – PETG + 20 мас. % TiO_2

Fig. 3. Microscope images of filaments produced [45]

1 – pure PETG; 2 – PETG + 10 wt. % TiO_2 ;
3 – PETG + 20 wt. % TiO_2

растворяя тем самым полимер для получения вязкой смеси. К полученному раствору добавляли пьезокерамический порошок BaSrTiO_3 (размер частиц менее 0,5 мкм) и смешивали в течение 10 мин. Полученные композитные смеси заливали в специальные формы, в которых осуществлялось полное застывание в течение 48 ч. После этого композиты подвергали механическому гранулированию, дополнительной сушке и экструзии для получения филамента.

Таким образом, представленный в данном разделе анализ отражает сущность процесса получения керамонаполненного филамента с использованием различных технологических особенностей и материалов. Описанный подход применим для работы с различными комбинациями полимерных и керамических составов, что делает его наиболее универсальным и распространенным.

Особенности процесса 3D-печати

Процесс 3D-печати керамонаполненными филаментами сопровождается рядом технологических особенностей, которые связаны как со спецификой оборудования, так и со сложностью использования наполненных, а в особенности высоконаполненных, полимеров. Частицы, которые содержатся в составе филамента, делают его более хрупким и подверженным образованию засора сопла и обрывов во время печати [48; 49]. Решение этой и других проблем, связанных с 3D-печатью ПКК, возможно при ведении процесса в оптимальных условиях, к которым

Таблица 2. Основные параметры FDM-печати керамонаполненными филаментами

Table 2. Key parameters of FDM printing with ceramic filaments

Материал	Содержание керамики, мас. %	Температура печати, °C	Скорость печати, мм/с	Диаметр сопла, мм	Высота слоя, мм	Лит. источник
PLA/ZrO ₂	86	190	40	0,60	0,20	[38]
ABS/BaSrTiO ₃	50	250	40	0,55	0,10	[41]
PETG/TiO ₂	10 и 20	250	–	0,40	0,15	[45]
PLA/Si ₃ N ₄	5, 10 и 15	200	40	0,40	0,15	[12]
PLA/SiC	1–3	200–210	50	1,00	–	[40]
ABS/керамика («Premix Oy»)	–	260	10–20	0,50	0,30	[54]

относят температуру и скорость печати, высоту слоя, коэффициент подачи и др. [50–53] (табл. 2).

В работе [54] приводятся результаты исследований основных режимов процесса FDM-печати, таких как скорость печати, ширина трека, высота слоя, структура заполнения (рис. 4). Изучено влияние данных характеристик на диэлектрические свойства и качество получаемых изделий. Установлено, что скорость печати оказывает значительное влияние на межслойную адгезию, сцепление материала с платформой построения. На основе представленных на рис. 4, а снимков можно сделать вывод о значитель-

ном влиянии скорости печати на качество поверхности и образование пор, что напрямую определяет конечные свойства получаемых изделий. Диапазон скоростей 10–20 мм/с показал наилучшее качество печати без видимых дефектов.

С использованием указанных параметров были подготовлены образцы для измерения диэлектрических характеристик. Результаты показали значительное снижение диэлектрической проницаемости ($\epsilon_r = 7,38$) по сравнению с образцом, который был получен методом литья под давлением ($\epsilon_r = 10$). Для выявления причины сильного расхождения было про-

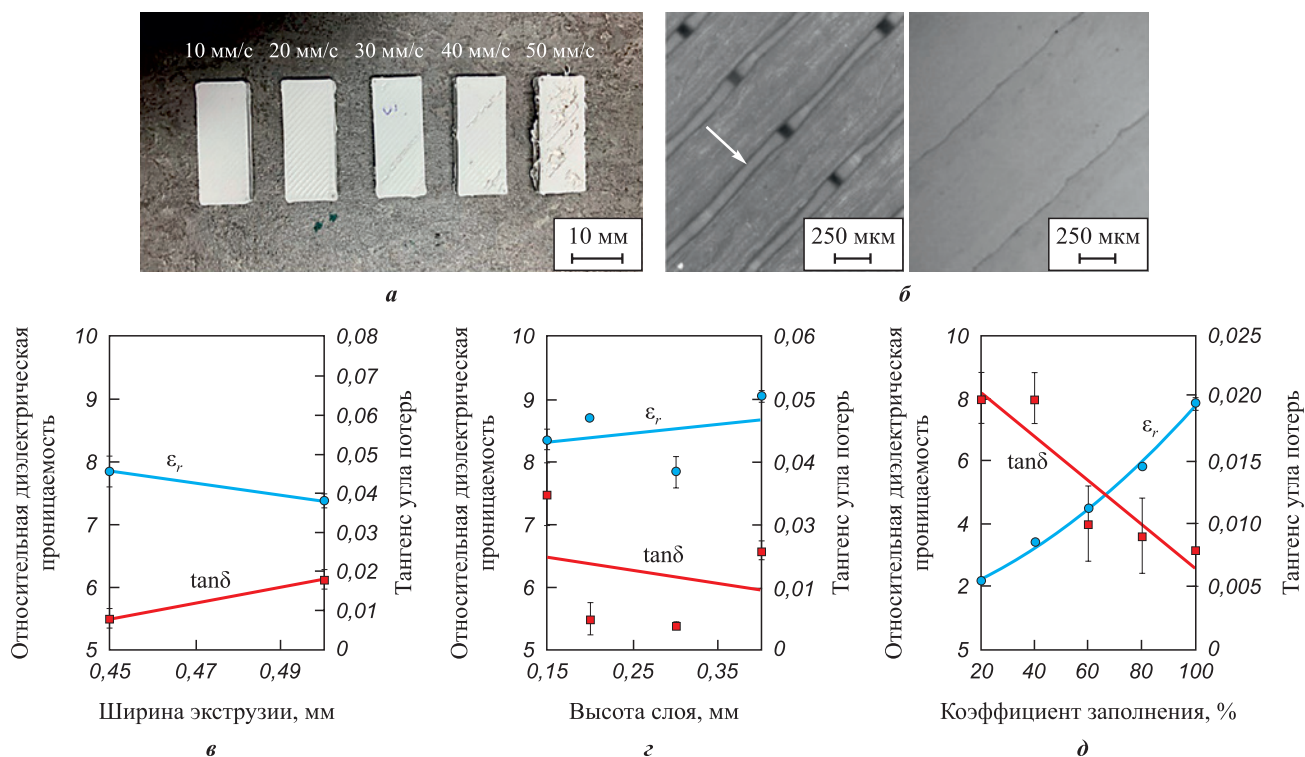


Рис. 4. Результаты исследования влияния параметров печати на качество образцов и диэлектрические свойства [54]

а – влияние скорости печати на качество образцов; б и в – влияние ширины экструзии на расстояние между треками и диэлектрические свойства; г и д – влияние высоты слоя и коэффициента заполнения на диэлектрические свойства

Fig. 4. Research results on the influence of printing parameters on sample quality and dielectric properties [54]

а – influence of printing speed on sample quality; б and в – influence of extrusion width on track spacing and dielectric properties; г and д – layer height and material infill on dielectric properties

ведено исследование поверхности образцов с помощью оптического микроскопа, в ходе которого обнаружены воздушные зазоры между треками. Решение заключалось в уменьшении ширины экструзии с 0,5 до 0,45 мм (рис. 4, в), что поспособствовало увеличению относительной диэлектрической проницаемости и уменьшению тангенса угла потерь ($\tan\delta$). В свою очередь, исследование влияния высоты слоя на диэлектрические характеристики показало (рис. 4, г), что с увеличением высоты слоя возрастают диэлектрические свойства. Также установлено, что изменение коэффициента заполнения материала позволяет эффективно контролировать диэлектрические свойства 3D-печатных структур (рис. 4, д).

Многие исследования выполняются с использованием коммерчески доступных настольных FDM-принтеров. Например, в работе [45] изготовление образцов из полимера PETG, наполненного частицами TiO_2 (10 и 20 мас. %), выполнялось на 3D-принтере I3 MK3S («PRUSA Research», Чехия), который оснащен директ-экструдером. Для изготовления образцов применялось сопло диаметром 0,4 мм, что позволило осуществлять печать с толщиной слоя 0,15 мм при 100 %-ном коэффициенте заполнения для получения высокой плотности и уменьшения количества пор. Оборудование той же компании было выбрано в исследовании [38] для изготовления образцов из различных материалов, в том числе из PLA с 50 %-ным содержанием частиц ZrO_2 , а также полиолефина с различным содержанием TiO_2 . В этом случае было использовано сопло диаметром 0,6 мм, а высота слоя составляла 0,2 мм.

Анализ опубликованных исследований показал, что сопла с большим диаметром используются чаще. Это связано с особенностью печати наполненными полимерами и их способностью к постепенному засорению сопла. Наиболее распространенные в FDM-печати латунные сопла подвержены быстрому износу под воздействием керамических частиц. Исходя из этого, исследователи чаще выбирают износостойкие сопла. Кроме того, диаметр сопла влияет на равномерность подачи материала, как следствие, его увеличение уменьшает риски возникновения дефектов (поры, трещины), которые могут быть вызваны неоднородностью материала.

Применение

Работы в области изготовления изделий из полимер-керамических филаментов можно разделить на 3 направления:

- исследование и улучшение диэлектрических свойств;
- изучение влияния керамических наполнителей на механические свойства;

– получение керамических изделий из высоконаполненных полимер-керамических филаментов.

Значительная часть научных работ в области разработки и исследования ПКК, полученного на FDM-принтере, посвящена изучению диэлектрических свойств. Это связано с простотой изготовления, широким спектром применения напечатанных изделий, а также развитием сферы 3D-печатной электроники. Известно, что полимеры, полученные методом 3D-печати, используются в качестве изоляторов [55]. Добавление проводящих углеродных волокон или металлических частиц, напротив, дает возможность создавать функциональные изделия, проводящие электрический ток [56; 57], в то время как введение в полимерную основу керамического порошка улучшает его диэлектрические свойства. Так, учеными проведены исследования влияния TiO_2 , ZrO_2 , BaSrTiO_3 и др. на диэлектрические свойства полимер-керамических образцов для дальнейшего использования в конденсаторах, диэлектрических антеннах и других применениях, которые используют диэлектрические компоненты.

Как упоминалось ранее [45], ученые из Чехии исследовали ПКК с использованием полимера PETG и керамического порошка TiO_2 . В работе описаны испытания цилиндрических образцов с различными диаметрами (19,1 и 9,5 мм) и толщиной (2,8 и 3,0 мм) для определения диэлектрических свойств ПКК. Лучшие результаты показал образец с 20 мас. % TiO_2 . Диэлектрическая проницаемость при этом увеличилась на 50 % по сравнению с чистым PETG, а ее максимальное значение составило 4,4. Установлено отсутствие влияния температуры и частоты на диэлектрическую проницаемость и диэлектрические потери.

Кроме изучения диэлектрических свойств напечатанных образцов проводятся исследования по оценке возможности использования 3D-печатных полимер-керамических диэлектриков в составе электронного и радиотехнического оборудования. Команда ученых из Великобритании провела работу по изучению свойств ПКК [41]. Материал на основе ABS и порошка BaSrTiO_3 с массовым соотношением 50/50 показал максимальное значение относительной диэлектрической проницаемости $\epsilon_r = 6,05$. В рамках исследования создан прототип патч-антенны (рис. 5), для которого была напечатана полимер-керамическая диэлектрическая линза полусферической формы. Ее использование увеличило коэффициент усиления на 3,86 дБ, практически не повлияв на эффективность антенны.

Помимо исследований диэлектрических свойств полимер-керамических композитов на основе PLA ведутся работы по изучению влияния керамических добавок на механическую прочность материала.

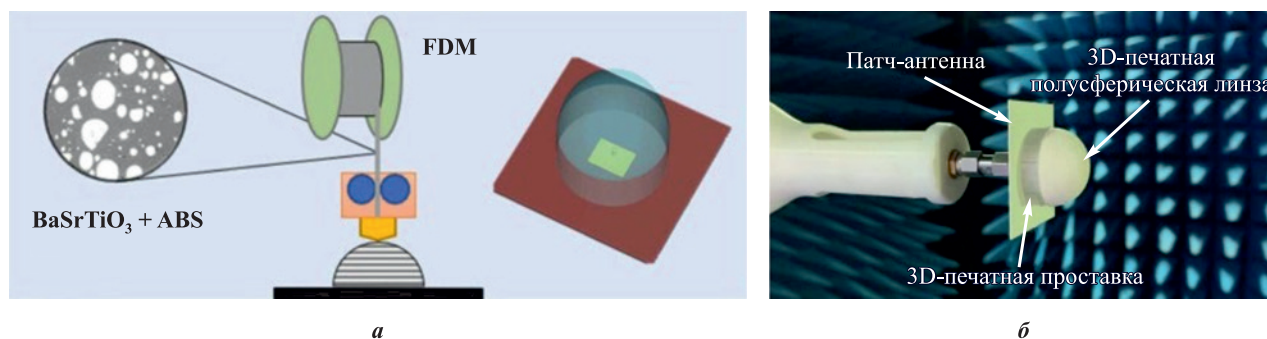


Рис. 5. Прототип патч-антенны

a – схема получения полимер-керамической диэлектрической линзы; *b* – внешний вид готовой антенны [41]

Fig. 5. Prototype of the patch antenna

a – process diagram for producing epy polymer-ceramic dielectric lens; *b* – appearance of the finished antenna [41]

В работе [12] приводятся результаты механических испытаний образцов на основе PLA, армированного порошком Si_3N_4 . Учеными проведено сравнение образцов, полученных методом литья под давлением, и образцов, напечатанных на FDM-принтере. В первом случае были получены 3 серии образцов с различным массовым соотношением полимер/керамика (85/15, 90/10, 95/05). По результатам их механических испытаний для дальнейших исследований было выбрано соотношение 95/05. Эти образцы обладали адгезией и меньшим количеством дефектов и, как следствие, более высокими значениями прочности. Далее с использованием выбранного соотношения сравнивались механические характеристики образцов, полученных вышеуказанными методами. На основе результатов сделан вывод о снижении прочности напечатанных образцов на 12,0, 15,5 и 13,5 % при испытаниях на растяжение, изгиб и ударную вязкость соответственно.

Одним из малоизученных, но перспективных направлений работы с ПКК является исследование влияния керамических частиц на проявление эффекта памяти формы (ЭПФ). Известно, что многие полимеры для FDM-печати обладают способностью проявлять ЭПФ, который, как правило, стимулируется путем температурного воздействия [58–61]. В работе [39] рассмотрено влияние добавки SiC в полимерную основу PLA на характеристики восстановления формы. Результаты показали, что время восстановления может зависеть от теплопроводности материала. Испытания проводились на экструдированных нитях (рис. 6) и напечатанных образцах. Выявлено, что композиты с наполнителем из SiC восстанавливаются быстрее, чем материал из чистого PLA.

Таким образом, получение полимер-керамических композитов по технологии FDM-печати является развивающимся направлением и обладает рядом трудностей и ограничений. Основные методы реше-

ния таких проблем, как склонность к возникновению дефектов (поры, трещины), заключаются в комплексной работе, а именно в получении подходящего состава при производстве филамента и правильном подборе параметров печати.

Однако на сегодняшний день изучены не все вопросы касательно обеспечения однородности получаемого материала и возникновения дефектов в процессе печати. Такие аспекты, как влияние термообработки и механических напряжений, возникающих во время печати, на качество и конечные свойства

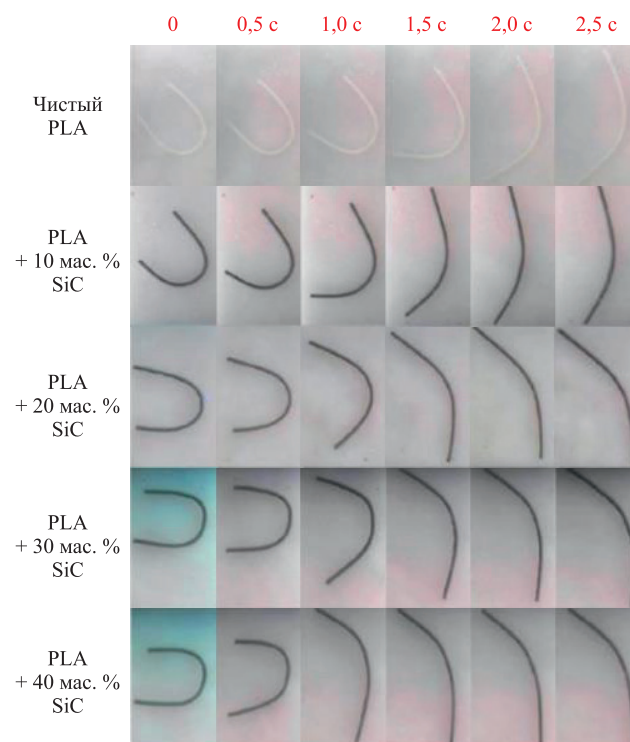


Рис. 6. Изображения, полученные для керамонаполненных филаментов, показывающие восстановление формы [39]

Fig. 6. Images of ceramic-filled filaments showing shape recovery [39]

изделий, остаются недостаточно изученными и требуют дальнейших исследований. Подобные вопросы создают научный интерес для дальнейшего изучения ПКК и возможности внедрения в работу будущих изделий.

Заключение

Представлен подробный анализ получения полимер-керамических композитов методом FDM-печати. Рассмотрены основные технологические этапы – от выбора сырья до изготовления конечных изделий. Проведен анализ научных публикаций, выделены наиболее распространенные керамические добавки: SiC, ZrO₂, BaTiO₃ и др. Использование таких наполнителей улучшает показатели диэлектрической проницаемости, механической прочности и оказывает влияние на время активации эффекта памяти формы. Это позволяет использовать керамические филаменты для создания диэлектрических компонентов электронных и радиотехнических систем, сенсоров, конструкционных элементов и изделий с ЭПФ.

Проведенный обзор служит основой для дальнейших исследований в области разработки и изучения 3D-печатных ПКК. Планируется получение 3D-печатных объемных изделий из ПКК с повышенной диэлектрической проницаемостью.

Список литературы / References

1. Bhatia A., Sehgal A.K. Additive manufacturing materials, methods and applications: A review. *Materials Today: Proceedings*. 2023;81:1060–1067. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.04.379>
2. Pereira T., Kennedy J.V., Potgieter J. A comparison of traditional manufacturing vs additive manufacturing, the best method for the job. *Procedia Manufacturing*. 2019; 30:11–18. <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2019.02.003>
3. Attaran M. The rise of 3-D printing: The advantages of additive manufacturing over traditional manufacturing. *Business Horizons*. 2017;60(5):677–688. <https://doi.org/10.1016/j.bushor.2017.05.011>
4. Kanishka K., Acherjee B. Revolutionizing manufacturing: A comprehensive overview of additive manufacturing processes, materials, developments, and challenges. *Journal of Manufacturing Processes*. 2023;107:574–619. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2023.10.024>
5. Hajare D.M., Gajbhiye T.S. Additive manufacturing (3D printing): Recent progress on advancement of materials and challenges. *Materials Today: Proceedings*. 2022;58: 736–743. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.02.391>
6. Hasanov S., Alkunte S., Rajeshirke M., Gupta A., Huseynov O., Fidan I., Alifui-Segbaya F., Rennie A. Review on additive manufacturing of multi-material parts: progress and challenges. *Journal of Manufacturing and Materials Processing*. 2022;6(1):4. <https://doi.org/10.3390/jmmp6010004>
7. Mehrpouya M., Dehghanghadikolaei A., Fotovvati B., Vosooghnia A., Emamian S.S., Gisario A. The potential of additive manufacturing in the smart factory industrial 4.0: A review. *Applied Sciences*. 2019;9(18):3865. <https://doi.org/10.3390/app9183865>
8. Martinelli A., Mina A., Moggi M. The enabling technologies of industry 4.0: examining the seeds of the fourth industrial revolution. *Industrial and Corporate Change*. 2021;30(1):161–188. <https://doi.org/10.1093/icc/dtaa060>
9. Сотов А.В., Зайцев А.И., Абдрахманова А.Э., Попович А.А. Аддитивное производство непрерывно армированных полимерных композитов с использованием промышленных роботов: Обзор. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2024;18(1):20–30. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-1-20-30>
Sotov A.V., Zaytsev A.I., Abdrahmanova A.E., Popovich A.A. Additive manufacturing of continuous fibre reinforced polymer composites using industrial robots: A review. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2024;18(1):20–30. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-1-20-30>
10. Kumar R., Singh R., Hashmi M.S. J. Polymer-ceramic composites: A state of art review and future applications. *Advances in Materials and Processing Technologies*. 2022;8(1):895–908. <https://doi.org/10.1080/2374068X.2020.1835013>
11. Czepiel M., Bańkosz M., Sobczak-Kupiec A. Advanced injection molding methods. *Materials*. 2023;16(17):5802. <https://doi.org/10.3390/ma16175802>
12. John L.K., Ramu M., Singamneni S., Binudas N. Strength evaluation of polymer ceramic composites: a comparative study between injection molding and fused filament fabrication techniques. *Progress in Additive Manufacturing*. 2024;1–9. <https://doi.org/10.1007/s40964-024-00626-9>
13. Fu H., Xu H., Liu Y., Yang Z., Kormakov S., Wu D., Sun J. Overview of injection molding technology for processing polymers and their composites. *ES Materials & Manufacturing*. 2020;8(20):3–23. <http://dx.doi.org/10.30919/esmm5f713>
14. Li W.D., Wang C., Yin H.Y., Deng J.B., Mu H.B., Zhang G.J., Chen Y., Song F.L., Chen Y.L. Additive manufacturing of polymer-matrix composite dielectric materials using stereolithography technique. In: *International Conference on Electrical Materials and Power Equipment (ICEMPE)*. IEEE. 2021. P. 1–4. <https://doi.org/10.1109/ICEMPE51623.2021.9509221>
15. Colella R., Chietera F. P., Montagna F., Greco A., Catarinucci L. Customizing 3D-printing for electromagnetics to design enhanced RFID antennas. *IEEE Journal of Radio Frequency Identification*. 2020;4(4):452–460. <https://doi.org/10.1109/JRFID.2020.3001043>
16. Colella R., Chietera F.P., Catarinucci L. Analysis of FDM and DLP 3D-printing technologies to prototype electromagnetic devices for RFID applications. *Sensors*. 2021; 21(3):897. <https://doi.org/10.3390/s21030897>
17. Edhere E.S. 3D-printing of dielectric antennas through digital light processing. Master's thesis. North Carolina Agricultural and Technical State University, 2022.

18. Chueh Y.H., Zhang X., Wei C., Sun Z., Li L. Additive manufacturing of polymer-metal/ceramic functionally graded composite components via multiple material laser powder bed fusion. *Journal of Manufacturing Science and Engineering*. 2020;142(5):051003. <https://doi.org/10.1115/1.4046594>
19. Chaudhary R.P., Parameswaran C., Idrees M., Rasaki A.S., Liu C., Chen Z., Colombo P. Additive manufacturing of polymer-derived ceramics: Materials, technologies, properties and potential applications. *Progress in Materials Science*. 2022;128:100969. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2022.100969>
20. Lalegani Dezaki M., Mohd Ariffin M.K.A., Hatami S. An overview of fused deposition modelling (FDM): Research, development and process optimization. *Rapid Prototyping Journal*. 2021;27(3):562–582. <https://doi.org/10.1108/RPJ-08-2019-0230>
21. Gibson I., Rosen D.W., Stucker B., Khorasani M., Rosen D., Stucker B., Khorasani M. Additive manufacturing technologies. Cham, Switzerland: Springer, 2021. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-56127-7>
22. ГОСТ Р 59100-2020 Пластмассы. Филаменты для аддитивных технологий. Общие технические требования. М.: Стандартинформ, 2020.
23. Patel A., Taufik M. Extrusion-based technology in additive manufacturing: a comprehensive review. *Arabian Journal for Science and Engineering*. 2024;49(2):1309–1342. <https://doi.org/10.1007/s13369-022-07539-1>
24. Moetazedian A., Budisuharto A.S., Silberschmidt V.V., Gleadall A. CONVEX (CONTinuously Varied EXtrusion): a new scale of design for additive manufacturing. *Additive Manufacturing*. 2021;37:101576. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101576>
25. Azhar M.A.M., Sukindar N.A., Ani M.H., Anuar H.B., Kamaruddin S.B., Shaharuddin S.I.S., Mustafa M.Y., Adesta E.Y.T., Arief R.K., Sulaiman M.H. Review on fused deposition modelling extruder types with their specialities in filament extrusion process. In: *Advances in Manufacturing and Materials Engineering: ICAMME 2022* (5th Intern. Conf. on Mechanical Engineering, Kuala Lumpur, Malaysia 9–10 August). Singapore: Springer, 2023. P. 407–413. https://doi.org/10.1007/978-981-19-9509-5_54
26. Krajangsawadi N., Blok L.G., Hamerton I., Longana M.L., Woods B.K.S., Ivanov D.S. Fused deposition modelling of fibre reinforced polymer composites: A parametric review. *Journal of Composites Science*. 2021;5(1):29. <https://doi.org/10.3390/jcs5010029>
27. Kantaros A., Soulis E., Petrescu F.I.T., Ganetsos T. Advanced composite materials utilized in FDM/FFF 3D printing manufacturing processes: The case of filled filaments. *Materials*. 2023;16(18):6210. <https://doi.org/10.3390/ma16186210>
28. Wickramasinghe S., Do T., Tran P. FDM-based 3D printing of polymer and associated composite: A review on mechanical properties, defects and treatments. *Polymers*. 2020;12(7):1529. <https://doi.org/10.3390/polym12071529>
29. Yang L., Li S., Li Y., Yang M., Yuan Q. Experimental investigations for optimizing the extrusion parameters on FDM PLA printed parts. *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2019;28:169–182. <https://doi.org/10.1007/s11665-018-3784-x>
30. Valerga A.P., Batista M., Salguero J., Girot F. Influence of PLA filament conditions on characteristics of FDM parts. *Materials*. 2018;11(8):1322. <http://dx.doi.org/10.3390/ma11081322>
31. Samykano M., Selvamani S.K., Kadirgama K., Ngui W.K., Kanagaraj G., Sudhakar K. Mechanical property of FDM printed ABS: Influence of printing parameters. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2019;102:2779–2796. <https://doi.org/10.1007/s00170-019-03313-0>
32. Rodríguez-Panes A., Claver J., Camacho A.M. The influence of manufacturing parameters on the mechanical behaviour of PLA and ABS pieces manufactured by FDM: A comparative analysis. *Materials*. 2018;11(8):1333. <http://dx.doi.org/10.3390/ma11081333>
33. Özen A., Auhl D., Völlmecke C., Kiendl J., Abali B.E. Optimization of manufacturing parameters and tensile specimen geometry for fused deposition modeling (FDM) 3D-printed PETG. *Materials*. 2021;14(10):2556. <http://dx.doi.org/10.3390/ma14102556>
34. Sehhat M.H., Mahdianikhotbesara A., Yadegari F. Impact of temperature and material variation on mechanical properties of parts fabricated with fused deposition modeling (FDM) additive manufacturing. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2022;120(7):4791–4801. <https://doi.org/10.1007/s00170-022-09043-0>
35. Rahim T.T., Abdullah A.M., Akil H.M., Mohamad D., Rajion Z.A. The improvement of mechanical and thermal properties of polyamide 12 3D printed parts by fused deposition modelling. *Express Polymer Letters*. 2017;11(12):963–982. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2017.92>
36. Jafferson J.M., Chatterjee D. A review on polymeric materials in additive manufacturing. *Materials Today: Proceedings*. 2021;46:1349–1365. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.02.485>
37. Romero G.F., Maldonado S.R., Arciniaga L.F., Gonzales D.A., Villalobos E.B., Potter B.G., Muralidharan K., Loy D.A., Szivek J.A., Margolis D.S. Polymer-ceramic composites for fused deposition modeling of biomimetic bone scaffolds. *Results in Engineering*. 2024;102407. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2024.102407>
38. Sofokleous P., Paz E., Herraiz-Martínez F.J. Design and Manufacturing of Dielectric Resonators via 3D Printing of Composite Polymer/Ceramic Filaments. *Polymers*. 2024;16(18):2589. <https://doi.org/10.3390/polym16182589>
39. Liu W., Wu N., Pochiraju K. Shape recovery characteristics of SiC/C/PLA composite filaments and 3D printed parts. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2018;108:1–11. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2018.02.017>
40. Skorda S., Bardakas A., Segkos A., Chouchoumi N., Hourdakakis E., Vekinis G., Tsamis C. Influence of SiC doping on the mechanical, electrical, and optical properties of 3D-printed PLA. *Journal of Composites Science*. 2024;8(3):79. <https://doi.org/10.3390/jcs8030079>

41. Goulas A., McGhee J.R., Whittaker T., Ossai D., Mistry E., Whittow W., Vaidhyanathan B., Reaney I.M., Vardaxoglou J.C., Engström, D. S. Synthesis and dielectric characterisation of a low loss BaSrTiO₃/ABS ceramic/polymer composite for fused filament fabrication additive manufacturing. *Additive Manufacturing*. 2022;55:102844. <http://dx.doi.org/10.1016/j.addma.2022.102844>
42. Khatri B., Lappe K., Habedank M., Mueller T., Megnin C., Hanemann T. Fused deposition modeling of ABS-Barium Titanate composites: A simple route towards tailored dielectric devices. *Polymers*. 2018;10(6):666. <https://doi.org/10.3390/polym10060666>
43. Castles F., Isakov D., Lui A., Lei Q., Dancer C.E., Wang Y., Janurudin J.M., Speller S.C., Grovenor C.R.M., Grant P.S. Microwave dielectric characterisation of 3D-printed BaTiO₃/ABS polymer composites. *Scientific Reports*. 2016;6(1):1–8. <http://dx.doi.org/10.1038/srep22714>
44. Wu Y., Isakov D., Grant P.S. Fabrication of composite filaments with high dielectric permittivity for fused deposition 3D printing. *Materials*. 2017;10(10):1218. <https://doi.org/10.3390/ma10101218>
45. Veselý P., Froš D., Hudec T., Sedláček J., Ctibor P., Dušek K. Dielectric spectroscopy of PETG/TiO₂ composite intended for 3D printing. *Virtual and Physical Prototyping*. 2023;18(1):e2170253. <https://doi.org/10.1080/17452759.2023.2170253>
46. Nakonieczny D.S., Kern F., Dufner L., Antonowicz M., Matus K. Alumina and zirconia-reinforced polyamide PA-12 composites for biomedical additive manufacturing. *Materials*. 2021;14(20):6201. <https://doi.org/10.3390/ma14206201>
47. Linh N.T.D., Huy K.D., Dung N.T.K., Luong N.X., Hoang T., Tham D.Q. Fabrication and characterization of PMMA/ZrO₂ nanocomposite 3D printing filaments. *Vietnam Journal of Chemistry*. 2023;61(4):461–469. <https://doi.org/10.1002/vjch.202200185>
48. Kuznetsova E., Pristinskiy Y.O., Bentseva E., Pinarogote N.S., Smirnov A. Rheological behavior and 3D printing of highly filled alumina-polyamide filaments during fused deposition modeling. *High Temperature Material Processes: An International Quarterly of High-Technology Plasma Processes*. 2024;28(3):9–24. <https://doi.org/10.1615/HighTempMatProc.2023051057>
49. Angelopoulos P.M., Samouhos M., Taxiarchou M. Functional fillers in composite filaments for fused filament fabrication: A review. *Materials Today: Proceedings*. 2021;37:4031–4043. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.07.069>
50. Solomon I.J., Sevvell P., Gunasekaran J. A review on the various processing parameters in FDM. *Materials Today: Proceedings*. 2021;37:509–514. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.05.484>
51. Dey A., Yodo N. A Systematic Survey of FDM process parameter optimization and their influence on part characteristics. *Journal of Manufacturing and Materials Processing*. 2019;3(3):64. <https://doi.org/10.3390/jmmp3030064>
52. Portoacă A.I., Ripeanu R.G., Diniță A., Tănase M. Optimization of 3D printing parameters for enhanced surface quality and wear resistance. *Polymers*. 2023;15(16):3419. <https://doi.org/10.3390/polym15163419>
53. Syrlybayev D., Zharylkassyn B., Seisekulova A., Akhmetov M., Perveen A., Talamona D. Optimisation of strength properties of FDM printed parts: A critical review. *Polymers*. 2021;13(10):1587. <https://doi.org/10.3390/polym13101587>
54. Goulas A., Zhang S., Cadman D.A., Järveläinen J., Mylläri V., Whittow W.G., Vardaxoglou J.C., Engström D.S. The impact of 3D printing process parameters on the dielectric properties of high permittivity composites. *Designs*. 2019;3(4):50. <https://doi.org/10.3390/designs3040050v>
55. Zhang Y., Li W., Wang C., Xue H., Yuan A., Li D., Zhang G. 3D printed polycarbonate support insulator for quick repair: Insulation and mechanical performance. In: *International Conference on High Voltage Engineering and Applications (ICHVE)*. IEEE. 2022. P. 1–5. <https://doi.org/10.1109/ICHVE53725.2022.9961392>
56. Nabipour M., Akhoundi B., Bagheri Saed A. Manufacturing of polymer/metal composites by fused deposition modeling process with polyethylene. *Journal of Applied Polymer Science*. 2020;137(21):48717. <https://doi.org/10.1002/app.48717>
57. Galos J., Hu Y., Ravindran A.R., Ladani R.B., Mouritz A.P. Electrical properties of 3D printed continuous carbon fibre composites made using the FDM process. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2021;151:106661. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2021.106661>
58. Valvez S., Reis P.N.B., Susmel L., Berto F. Fused filament fabrication-4D-printed shape memory polymers: A review. *Polymers*. 2021;13(5):701. <https://doi.org/10.3390/polym13050701>
59. Ehrmann G., Ehrmann A. 3D printing of shape memory polymers. *Journal of Applied Polymer Science*. 2021;138(34):50847. <https://doi.org/10.1002/app.50847>
60. Barletta M., Gisario A., Mehrpouya M. 4D printing of shape memory polylactic acid (PLA) components: Investigating the role of the operational parameters in fused deposition modelling (FDM). *Journal of Manufacturing Processes*. 2021;61:473–480. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2020.11.036>
61. Kong D., Guo A., Wu H., Li X., Wu J., Hu Y., Qu P., Wang S., Guo S. Four-dimensional printing of polymer-derived ceramics with high-resolution, reconfigurability, and shape memory effects. *Additive Manufacturing*. 2024;83:104050. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2024.104050>

Сведения об авторах



Александр Ильич Зайцев – инженер российско-китайской научно-исследовательской лаборатории «Функциональные материалы», Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого (СПбПУ)

ORCID: 0000-0002-3138-8365

E-mail: zajtsev_ai2@spbstu.ru

Антон Владимирович Сотов – к.т.н., вед. науч. сотрудник лаборатории «Дизайн материалов и аддитивного производства», СПбПУ

ORCID: 0000-0002-7303-5912

E-mail: sotov_av@spbstu.ru

Анна Эдуардовна Абдрахманова – инженер лаборатории «Дизайн материалов и аддитивного производства», СПбПУ

ORCID: 0009-0003-4494-7300

E-mail: abdrahm_ae@spbstu.ru

Анатолий Анатольевич Попович – д.т.н., профессор Научно-образовательного центра «Конструкционные и функциональные материалы», СПбПУ

ORCID: 0000-0002-5974-6654

E-mail: director@immet.spbstu.ru

Information about the Authors

Alexander I. Zaytsev – Engineer at the Russian-Chinese Research Laboratory “Functional materials”, Peter the Great St.Petersburg Polytechnic University (SPbPU)

ORCID: 0000-0002-3138-8365

E-mail: zajtsev_ai2@spbstu.ru

Anton V. Sotov – Cand. Sci. (Eng.), Leading Researcher of the Laboratory “Material Design and Additive Manufacturing”, SPbPU

ORCID: 0000-0002-7303-5912

E-mail: sotov_av@spbstu.ru

Anna E. Abdrahmanova – Engineer of the Laboratory “Material Design and Additive Manufacturing”, SPbPU

ORCID: 0009-0003-4494-7300

E-mail: abdrahm_ae@spbstu.ru

Anatoliy A. Popovich – Dr. Sci. (Eng.), Professor, Scientific and Educational Center “Structural and Functional Materials”, SPbPU

ORCID: 0000-0002-5974-6654

E-mail: director@immet.spbstu.ru

Вклад авторов



А. И. Зайцев – поиск и анализ литературы, подготовка текста статьи.

А. В. Сотов – формирование основной концепции, поиск и анализ литературы, формулировка выводов.

А. Э. Абдрахманова – корректировка текста, формулировка выводов.

А. А. Попович – научное руководство, формализация задачи, формирование основной концепции.

Contribution of the Authors

A. I. Zaytsev – literature search and analysis, writing the manuscript.

A. V. Sotov – development of the main concept, literature search and analysis, conclusion formulation.

A. E. Abdrahmanova – manuscript revision, conclusion formulation.

A. A. Popovich – scientific supervision, problem formalization, development of the main concept.

Статья поступила 05.08.2024 г.

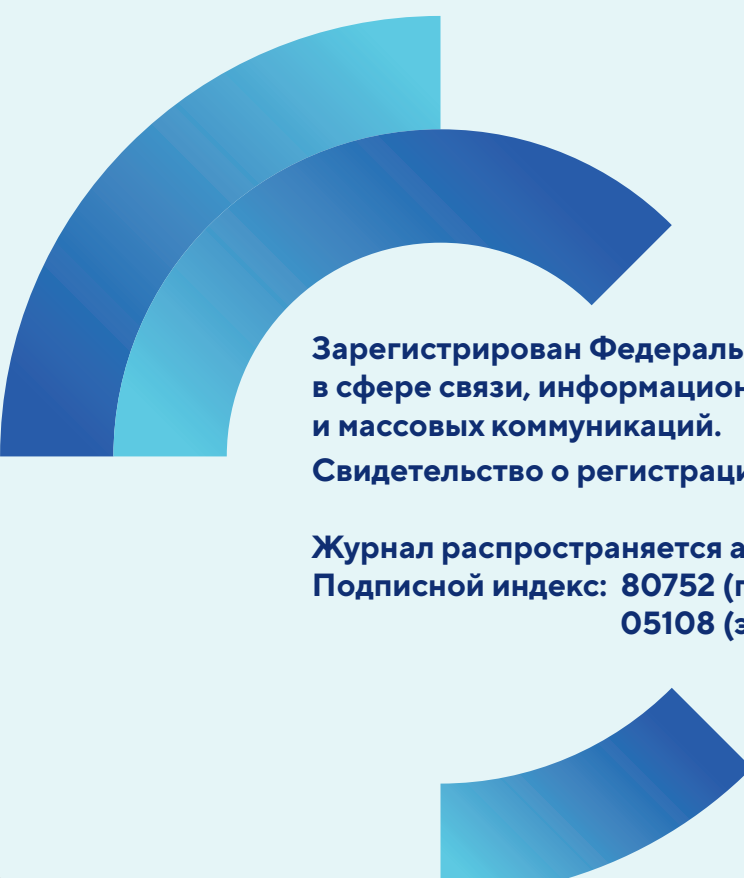
Доработана 11.09.2024 г.

Принята к публикации 13.09.2024 г.

Received 05.08.2024

Revised 11.09.2024

Accepted 13.09.2024



**Зарегистрирован Федеральной службой по надзору
в сфере связи, информационных технологий
и массовых коммуникаций.**

Свидетельство о регистрации ПИ № ФС77-79230

**Журнал распространяется агентством «Урал-Пресс»
Подписной индекс: 80752 (печатная версия)
05108 (электронная версия)**