

**ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ**  
**CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF INORGANIC MATERIALS**

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-5-439-449>



УДК 666.3.015.4

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

**Влияние активирующих добавок на процесс холодного спекания высокоэнтропийной керамики  $(\text{MnFeCoNiCu})_3\text{O}_4$**

**А.В. Смирнов<sup>1,✉</sup>, Ю.Д. Ивакин<sup>1,2</sup>, М.В. Корнюшин<sup>1</sup>, А.А. Холодкова<sup>1,2</sup>,  
А.А. Васин<sup>1</sup>, С. Аюдинян<sup>3</sup>, А.В. Киракосян<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Инжиниринговый центр мобильных решений, МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, 119454 Россия

<sup>2</sup>Химический факультет, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, 119234 Россия

<sup>3</sup>Институт химической физики им. А.Б. Налбандяна, Ереван, 0014 Армения

✉ Автор для переписки, e-mail: smirnov\_av@mirea.ru

**Аннотация**

**Цели.** Получение экспериментальных данных о влиянии вида активирующей добавки на процесс холодного спекания высокоэнтропийной керамики состава  $(\text{MnFeCoNiCu})_3\text{O}_4$ . В качестве активирующих добавок были использованы: ацетат аммония ( $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ), уксусная кислота ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), аммоний хлористый ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), калий фтористый 2-х водный ( $\text{KF}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), литий фтористый ( $\text{LiF}$ ), натрий фтористый ( $\text{NaF}$ ), гидроксид натрия ( $\text{NaOH}$ ).

**Методы.** Синтез исходного порошка методом низкотемпературного самораспространяющегося синтеза; исследование гранулометрического состава порошка методом лазерной дифракции; анализ формы частиц и микроструктуры скомпактированных образцов методом сканирующей электронной микроскопии; анализ фазового состава методом рентгенофазового анализа; консолидация образцов высокоэнтропийной керамики методом холодного спекания; плотность исходного порошка и относительная плотность образцов керамики холодного спекания определялись методом Архимеда.

**Результаты.** Образцы с относительной плотностью свыше 0.70 получены с применением дистиллированной воды,  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  и  $\text{NaOH}$  в процессе холодного спекания при температуре 300 °С, времени выдержки 30 мин и давлении прессования 315 МПа.

**Выводы.** Впервые экспериментально показано влияние вида активирующей добавки на относительную плотность образцов высокоэнтропийной керамики  $(\text{MnFeCoNiCu})_3\text{O}_4$ , полученных с помощью процесса холодного спекания. Микроструктуры образцов имеют выраженные отличия: 20 мас. % дистиллированной воды не приводит к росту зерен, наблюдается только их уплотнение до 0.71 относительной плотности; при добавлении 0.1 мас. %  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  и  $\text{NaOH}$  наблюдается рост среднего размера зерен при достижении близких показателей относительной плотности (0.70 и 0.71 соответственно). Рентгенодифракционный анализ показал, что процесс холодного спекания порошка  $(\text{MnFeCoNiCu})_3\text{O}_4$  не приводит к изменению фазового состава исходного порошка, что свидетельствует о сохранении высокоэнтропийной структуры.

**Ключевые слова:** высокоэнтропийная керамика, оксидная керамика, процесс холодного спекания, спекание, фазовый состав

*Для цитирования:* Смирнов А.В., Ивакин Ю.Д., Корнюшин М.В., Холодкова А.А., Васин А.А., Аюдинян С., Киракосян А.В. Влияние активирующих добавок на процесс холодного спекания высокоэнтропийной керамики  $(\text{MnFeCoNiCu})_3\text{O}_4$ . *Тонкие химические технологии*. 2022;17(5):439–449. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-5-439-449>

## RESEARCH ARTICLE

# Effect of activating additives on the cold sintering process of $(\text{MnFeCoNiCu})_3\text{O}_4$ high-entropy ceramics

Andrey V. Smirnov<sup>1,✉</sup>, Yuri D. Ivakin<sup>1,2</sup>, Maxim V. Korniyushin<sup>1</sup>, Anastasia A. Kholodkova<sup>1,2</sup>, Alexander A. Vasin<sup>1</sup>, Sofia Ayudinyan<sup>3</sup>, Hasmik V. Kirakosyan<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Mobile Solutions Engineering Center, MIREA – Russian Technological University, Moscow, 119454 Russia

<sup>2</sup>Faculty of Chemistry, M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

<sup>3</sup>A.B. Nalbandyan Institute of Chemical Physics, National Academy of Sciences, Yerevan, 0014 Armenia

✉Corresponding author, e-mail: smirnov\_av@mirea.ru

### Abstract

**Objectives.** To obtain experimental data on the effect of activating additive type on the cold sintering process of  $(\text{MnFeCoNiCu})_3\text{O}_4$  high-entropy ceramic. The following substances were used as activating additives: ammonium acetate ( $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ), acetic acid ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), ammonium chloride ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), potassium fluoride dihydrate ( $\text{KF}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), lithium fluoride ( $\text{LiF}$ ), sodium fluoride ( $\text{NaF}$ ), and sodium hydroxide ( $\text{NaOH}$ ).

**Methods.** Synthesis of the initial powder by low-temperature self-propagating method; investigation of the powder particles size distribution by laser diffraction method; analysis of the particle shape and compacted sample microstructure by scanning electron microscopy; investigation of the phase composition by X-ray phase analysis; high-entropy ceramic sample consolidation by cold sintering process. The density of the initial powder and the relative density of cold sintered samples were determined by the Archimedes method.

**Results.** Samples with a relative density of over 0.70 were obtained using distilled water,  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  and  $\text{NaOH}$  during cold sintering at 300 °C, with a holding time of 30 min and pressure 315 MPa.

**Conclusions.** For the first time, the effect of the type of activating additive on the relative density of high-entropy ceramics  $(\text{MnFeCoNiCu})_3\text{O}_4$  samples obtained by cold sintering process has been experimentally demonstrated. The samples microstructures have pronounced differences: 20 wt % distilled water does not lead to grain growth, with only their compaction to 0.71 relative density observed; however, the addition of 0.1 wt %  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  and  $\text{NaOH}$  increases the average grain size when reaching similar relative densities (0.70 and 0.71, respectively). X-ray diffraction analysis showed that the cold sintering process does not lead to a change in the phase composition of the initial  $(\text{MnFeCoNiCu})_3\text{O}_4$  powder, confirming the preservation of the high-entropy structure.

**Keywords:** high-entropy ceramics, oxide ceramics, cold sintering process, sintering, phase composition

**For citation:** Smirnov A.V., Ivakin Yu.D., Korniyushin M.V., Kholodkova A.A., Vasin A.A., Ayudinyan S., Kirakosyan H.V. Effect of activating additives on the cold sintering process of  $(\text{MnFeCoNiCu})_3\text{O}_4$  high-entropy ceramics. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2022;17(5):439–449 (Russ., Eng.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-5-439-449>

## ВВЕДЕНИЕ

Высокоэнтропийные материалы были впервые описаны в 2004 г. в качестве инновационных металлических неупорядоченных многокомпонентных сплавов с перспективными приложениями [1]. Количество сочетаний компонентов композиции, которое можно охватить с помощью данного подхода, практически безгранично, и до сих пор исследовано очень ограниченное количество вариантов. Тем не менее, ранее было показано, что несколько высокоэнтропийных сплавов обладают исключительными механическими и эксплуатационными свойствами, превосходящими свойства обычных сплавов [2]. Позже, в 2015 г. была продемонстрирована стабилизация энтропии в смеси оксидов и были получены первые образцы так называемой высокоэнтропийной керамики. Было показано, что высокоэнтропийные керамические системы обладают перспективными свойствами для широкого спектра применений: теплозащитные покрытия, термоэлектрики, катализаторы, аккумуляторы и износостойкие покрытия [3]. В последние годы было исследовано несколько высокоэнтропийных оксидных систем, таких как ферритмагнитные  $(\text{CoCrFeMnNi})_3\text{O}_4$  [4, 5] и ферромагнитные  $(\text{CoCrFeMnZn})_3\text{O}_4$  и  $(\text{CoCrFeNiZn})_3\text{O}_4$  [6]; перовскиты с редкоземельными элементами  $(\text{La}(\text{CoCrFeMnNi})\text{O}_3)$ , проявляющие сложное магнитное состояние с преобладанием антиферромагнитных взаимодействий [7]. Было обнаружено, что высокоэнтропийный оксидный керамический материал со структурой типа каменной соли  $(\text{MgCoNiCuZn})\text{O}$  демонстрирует дальнедействующий магнитный

порядок, несмотря на структурный беспорядок случайно распределенных магнитных ионов. Предполагается, что аналогичные магнитные свойства могут быть реализованы в высокоэнтропийных оксидных керамических материалах с различными типами кристаллической решетки и различными составами элементов, в частности, в системе  $(\text{MnFeCoNiCu})_3\text{O}_4$  [8].

Одной из основных проблем в исследованиях свойств вышеописанных перспективных высокоэнтропийных оксидных керамических материалов является сохранение высокоэнтропийной структуры исходных порошковых материалов в процессе их спекания. Высокие температуры спекания (обычно более 1000 °С) приводят к нарушению высокоэнтропийной структуры в результате фазовых превращений, испарения, химических реакций и разложения высокоэнтропийных фаз [3]. Для стабильного получения образцов высокоэнтропийной керамики необходимо использовать способы консолидации при температурах, не превышающих температуры синтеза исходных высокоэнтропийных керамических порошков, которые находятся в диапазоне 350–750 °С [3, 9].

В настоящее время разработан и активно исследуется новый способ спекания керамики с использованием жидкой фазы, давления прессования и температур ниже 550 °С. Инновационный метод получил название процесс холодного спекания (англ. Cold Sintering Process, CSP) [10, 11]. Установлено, что, благодаря участию в процессе жидкой фазы чаще всего воды или водных растворов кислот и щелочей, температуры спекания оксидных керамических материалов значительно понижаются, вплоть до диапазона

200–400 °С и ниже, а в некоторых случаях и до комнатной температуры [12]. Кроме того, некоторые материалы, например, ZnO, удается уплотнить до более чем 90% от их теоретической плотности за время менее 15 мин при температуре ниже 300 °С [13]. Схема процесса холодного спекания представлена на рис. 1.

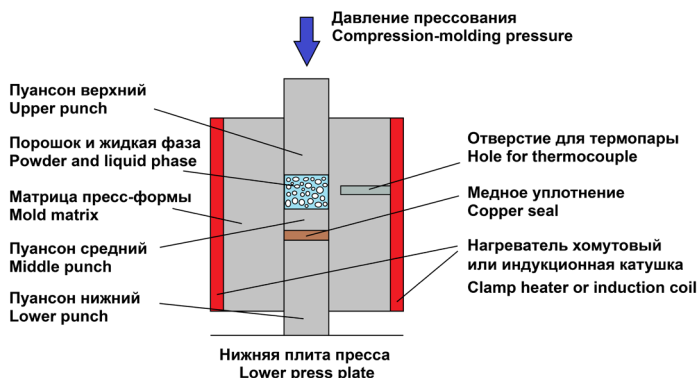


Рис. 1. Схема реализации процесса холодного спекания.  
Fig. 1. Scheme of the cold sintering process.

Основными параметрами процесса холодного спекания являются: усилие прессования, температура в пресс-форме, время выдержки под действием заданного давления и температуры, вид и концентрация активирующей добавки, концентрация жидкой фазы, свойства керамического порошкового материала (его растворимость, размер частиц и гранулометрический состав (рис. 2)) [14]. Данные параметры подбираются для каждого конкретного материала экспериментально. Механизм, или механизмы процесса холодного спекания находятся в стадии изучения. В настоящее время в литературе предложены три механизма переноса массы в процессе холодного спекания: растворение – осаждение [11]; перенос массы за счет поверхностной диффузии в слое с повышенным содержанием дефектов, образовавшихся вследствие диссоциативной адсорбции воды оксидными частицами [13]; перенос массы за счет

поверхностного растекания и коалесценции частиц благодаря появлению твердофазной подвижности структуры оксидов вследствие обмена молекулами воды между средой и формами воды, связанными в структуре оксидных частиц [15].

Выбор добавок, активирующих холодное спекание, основан на представлениях о механизме процесса. Это могут быть добавки, повышающие растворимость оксидных частиц в водной среде благодаря изменению pH. Добавка NaOH увеличивает pH водного раствора, создавая щелочную среду. Уксусная кислота уменьшает pH раствора и способствует растворению оксидов в кислой среде. Протон кислоты при адсорбции на оксидных частицах увеличивает в них содержание гидроксильных групп (связанных форм воды в структуре оксидов) и повышает структурную подвижность [16]. Ацетат аммония или хлорид аммония, добавленные в воду, также создают кислую среду за счет гидролиза при повышении температуры. Кроме того, как показали исследования холодного спекания, ацетатный ион способен диффундировать в объем оксидных частиц и обмениваться со средой, вызывая повышение структурной подвижности [16, 17]. Добавка фторидов при гидролизе приводит к образованию HF, что может увеличить растворимость оксидов также за счет образования фторидных комплексов [18]. На данный момент, в литературе не описаны эксперименты по изучению влияния активирующих добавок на процесс холодного спекания высокоэнтропийной керамики вообще, и состава  $(\text{MnFeCoNiCu})_3\text{O}_4$  в частности.

В работе [19] впервые была экспериментально показана принципиальная возможность получения образцов высокоэнтропийной керамики состава  $(\text{MnFeCoNiCu})_3\text{O}_4$  в процессе холодного спекания с применением в качестве жидкой фазы 20 мас. % дистиллированной воды. Образцы керамики с пористостью 28–31% получены при температуре 300 °С при временах выдержки 3, 30 и 60 мин и давлении прессования 315 МПа.

Целью настоящего исследования является получение новых экспериментальных данных о влиянии вида активирующей добавки на процесс холодного спекания высокоэнтропийной керамики  $(\text{MnFeCoNiCu})_3\text{O}_4$ . Влияние вида активирующей добавки оценивалось по относительной плотности образцов. Наиболее плотные образцы были подвергнуты анализу микроструктуры и фазового состава.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве исходного материала был использован порошок высокоэнтропийного оксидного керамического материала  $(\text{MnFeCoNiCu})_3\text{O}_4$ , синтезированный методом низкотемпературного

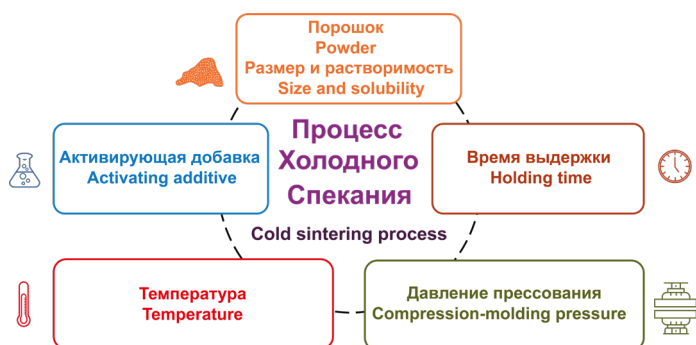


Рис. 2. Основные параметры процесса холодного спекания [14].  
Fig. 2. Main parameters of the cold sintering process [14].

самораспространяющегося синтеза (или объемного горения) в воздушной среде из эквимольной смеси нитратов металлов Mn, Fe, Co, Ni, Cu. Для приготовления смеси прекурсоров гидраты нитратов металлов ( $\text{Me}(\text{NO}_3)_n$ ) (*Sigma-Aldrich*, США) вместе с органическим топливом (лимонной кислотой) растворяли в деионизированной воде собственного изготовления для получения насыщенного раствора. Однородную смесь заливали в стакан из кварцевого стекла и нагревали на электронагревателе. После испарения воды образовывалась вязкая жидкость (золь, затем гель), которая самовоспламенялась при температуре более 200 °С (так называемое объемное горение, сопровождающееся выделением газа и дыма). Для отслеживания реакции в различных тепловых режимах использовались измерения хромель-алюмелевой термопарой (*НПП «Эталон»*, Россия), максимальная температура синтеза составляла около 450 °С. После остывания, продукт синтеза извлекался из стакана и растирался в агатовой ступке.

Процесс холодного спекания проводился в стальной пресс-форме с индукционным нагревом (рис. 3а). Пресс-форма в сборе содержала три пуансона: верхний, средний и нижний (диаметром 11 мм), между верхним и средним пуансонами располагалась смесь порошка ( $\text{MnFeCoNiCu}_3\text{O}_4$  с жидкой фазой, а между средним и нижним пуансонами размещалось медное уплотнительное кольцо (рис. 3б). Уплотнение использовалось для предотвращения выдавливания смеси через зазоры в пресс-форме во время прессования. Непосредственно перед помещением в пресс-форму, 0.4 г порошка ( $\text{MnFeCoNiCu}_3\text{O}_4$  и 0.08 мл воды (20 мас. %) смешивались в чаше при тщательном перемешивании. Термопара была зафиксирована в пресс-форме в углублении рядом с образцом. Пресс-форма с индукционным нагревателем была установлена

по оси гидравлического пресса. Усадку порошка в пресс-форме контролировали путем измерения осевого смещения нижней платформы гидравлического пресса с помощью механического индикатора перемещения часового типа (с ценой деления 10 мкм) (*ВладПромаш*, Россия), закрепленного на раме гидравлического пресса.

Использовались следующие режимы процесса холодного спекания: температуры спекания 250 и 300 °С, скорость нагрева до температуры спекания 20 мин, время выдержки 30 мин. Режимы были выбраны на основании результатов работы [19]. Во всех экспериментах количество жидкой фазы составляло 20 мас. %: дистиллированная вода или водный раствор 0.1 мас. % активирующей добавки. В качестве активирующих добавок были использованы: ацетат аммония ( $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ) (*Химпром-М*, Россия), уксусная кислота ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) (*РХЗ «НОРДИКС»*, Россия), аммоний хлористый ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) (*Химпром-М*, Россия), калий фтористый 2-х водный ( $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) (*РХЗ «НОРДИКС»*, Россия), литий фтористый ( $\text{LiF}$ ) (*Alfa Aesar*, США), натрий фтористый ( $\text{NaF}$ ) (*Alfa Aesar*, США), гидроксид натрия ( $\text{NaOH}$ ) (*Alfa Aesar*, США). Все реактивы использовались квалификации х.ч.

Характеризация исходного порошка по гранулометрическому составу проводилась с помощью лазерного анализатора размеров частиц LS 13 320 MW (*Beckman Coulter*, США). Для деагломерации исходного порошка проба перед измерением гранулометрического состава помещалась в стеклянную пробирку с водой и подвергалась воздействию ультразвука (УЗ) в ультразвуковой ванне с мощностью 60 Вт. Плотность исходного порошка и относительная плотность образцов керамики холодного спекания определялись методом Архимеда. Морфология исходного порошка и микроструктура образцов



(а)



(б)

Рис. 3. (а) Стальная пресс-форма с индукционным нагревателем в сборе на гидравлическом прессе; (б) детали пресс-формы.

Fig. 3. (a) Steel mold with induction heater on hydraulic press; (b) mold parts.

керамики исследовались методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью электронного микроскопа JSM-6390 LA (JEО, Токио, Япония). Средний размер зерен образцов керамики холодного спекания определялся при анализе СЭМ изображений сколов образцов. Измерялся диаметр частиц с хорошо выраженным контуром. В итоге, результаты измерений содержат как размер отдельных частиц, так и их плотных агрегатов. Фазовый анализ синтезированного порошка и измельченных образцов керамики холодного спекания выполняли на рентгеновском дифрактометре XRD-6000 (Shimadzu, Киото, Япония) с  $\text{CuK}\alpha$  излучением в диапазоне  $10^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$  и с шагом  $2\theta = 0.02^\circ$ . Дифрактограммы образцов сопоставлялись с данными базы PDF-2 [20].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Микрофотография исходного порошка  $(\text{MnFeCoNiCu})_3\text{O}_4$  после синтеза представлена на рис. 4. Порошок представляет из себя крупные частицы пористых агломератов, что является характерным для порошков, полученных методом низкотемпературного самораспространяющегося синтеза (объемного горения). Анализ гранулометрического состава (табл. 1) подтвердил наличие преимущественно

крупных агломератов с модальным диаметром  $d_M = 45.9$  мкм. После УЗ обработки средний размер частиц уменьшился примерно вдвое, то есть использование УЗ привело к разрушению значительного количества крупных агломератов и агрегатов. Пикнометрическая плотность порошка, измеренная по методу Архимеда, составила  $5.14$  г/см<sup>3</sup>.

В результате серии экспериментов по холодному спеканию порошка  $(\text{MnFeCoNiCu})_3\text{O}_4$  установлено, что относительной плотности образцов  $\geq 0.70$  удается достичь только при использовании дистиллированной воды, либо водных растворов  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  и  $\text{NaOH}$  (табл. 2). При давлении прессования 315 МПа, времени выдержки 30 мин, длительности нагрева 20 мин и концентрации добавки 0.1 мас. % наибольшая относительная плотность образцов стабильно достигалась при температуре 300 °С. Образцы обладали достаточной транспортной прочностью для извлечения из пресс-формы, измерения относительной плотности методом Архимеда и последующих измерений электрических и магнитных свойств (результаты исследований физических свойств образцов высокоэнтропийной керамики будут представлены в отдельной публикации). Возможно, увеличение концентрации эффективных активирующих добавок ( $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  и  $\text{NaOH}$ ) позволит снизить температуру процесса при сохранении значений относительной

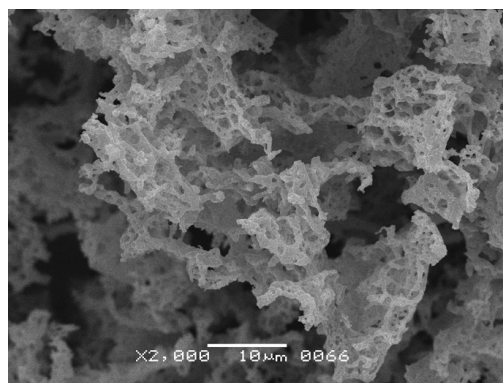
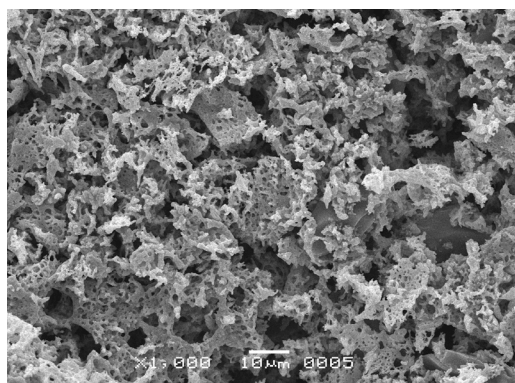


Рис. 4. СЭМ изображение порошка  $(\text{MnFeCoNiCu})_3\text{O}_4$ .  
Fig. 4. SEM image of the  $(\text{MnFeCoNiCu})_3\text{O}_4$  powder.

Таблица 1. Результаты измерения гранулометрического состава порошка  $(\text{MnFeCoNiCu})_3\text{O}_4$   
Table 1. Results of the granulometric composition measurement for  $(\text{MnFeCoNiCu})_3\text{O}_4$  powder

№	Условия Conditions	$d_M$ , мкм $d_M$ , $\mu\text{m}$	$d_{10}$ , мкм $d_{10}$ , $\mu\text{m}$	$d_{50}$ , мкм $d_{50}$ , $\mu\text{m}$	$d_{90}$ , мкм $d_{90}$ , $\mu\text{m}$	$S_{уд}^*$ , $\text{cm}^2/\text{cm}^3$ $S_{sp}^*$ , $\text{cm}^2/\text{cm}^3$
1	Без УЗ Without ultrasonic treatment	45.9	8.9	32.0	73.8	3466
2	После УЗ After ultrasonic treatment	20.4	6.0	18.1	36.4	5145

\*  $S_{уд}$  – удельная площадь поверхности.  
\*  $S_{sp}$  is the specific surface area.

**Таблица 2.** Влияние активирующих добавок на относительную плотность образцов холодного спекания  
**Table 2.** Effect of activating additives on the relative density of cold-sintered samples

Активирующая добавка Activating additive	Температура, °С Temperature, °C	Режимы холодного спекания* Cold sintering modes*	Относительная плотность Relative density
H <sub>2</sub> O	250	P = 315 МПа t = 30 мин  P = 315 МПа t = 30 min	0.69
	300		0.71
CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub>	250		0.68
	300		0.70
CH <sub>3</sub> COOH	250		0.65
	300		0.67
NH <sub>4</sub> Cl	250		0.64
	300		0.65
KF·2H <sub>2</sub>	250		0.54
	300		0.55
LiF	250		0.60
	300		0.59
NaF	250		0.63
	300		0.64
NaOH	250		0.70
	300		0.71

\* P – давление прессования, t – время выдержки.

\* P is the compression-molding pressure; t is the holding time.

плотности свыше 0.70. В условиях данного эксперимента увеличение температуры процесса холодного спекания невозможно по причине сильной адгезии образца к пуансонам при температуре 350 °С [19].

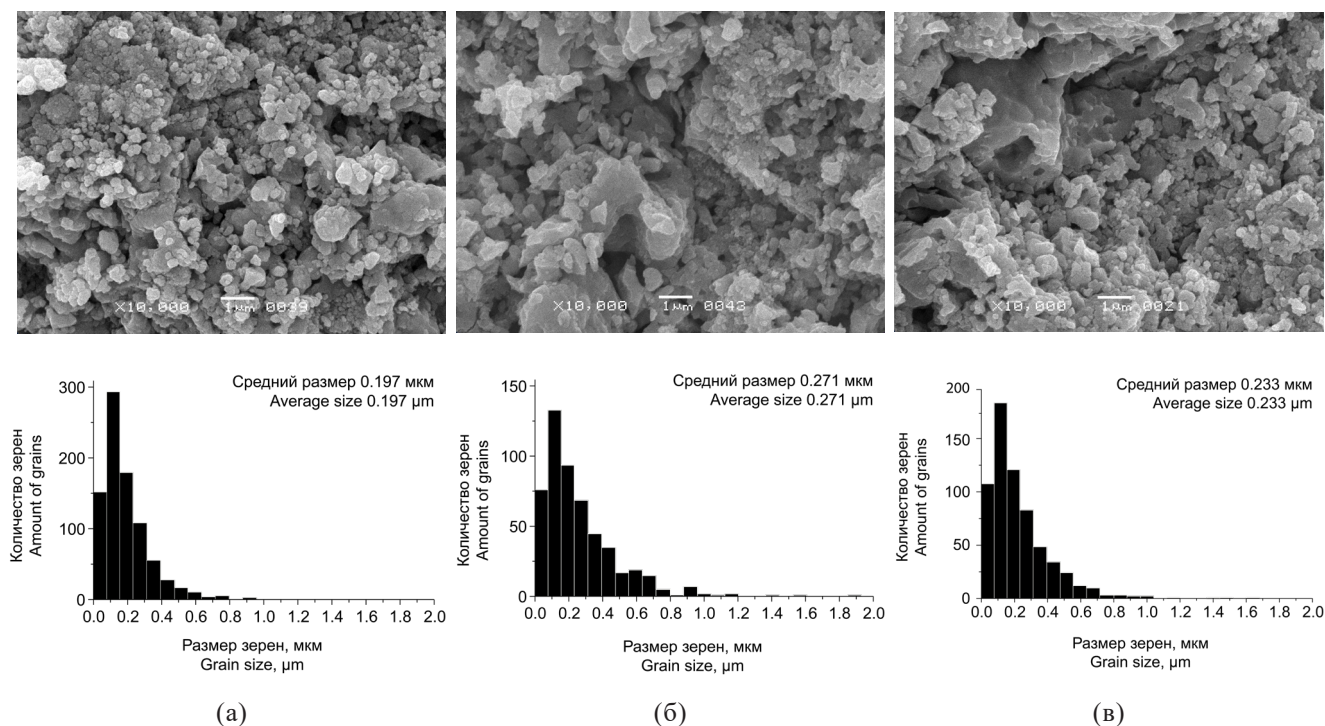
Наиболее плотные образцы холодного спекания (рис. 5), полученные с применением воды и водных растворов CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> и NaOH были исследованы методами СЭМ и рентгенодифракционного анализа. Анализ микроструктур образцов (рис. 6), полученных при разных составах жидкой фазы и идентичных режимах холодного спекания, свидетельствует о заметном эффекте активирующих добавок CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> и NaOH. При использовании дистиллированной воды наблюдается изменение морфологии исходных частиц порошка, образование зерен, их уплотнение и незначительный рост размеров (рис. 6а). Можно заключить, что наличие 20 мас. % дистиллированной воды и механического давления 315 МПа достаточно для инициации процесса холодного спекания порошка состава (MnFeCoNiCu)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> при температуре 300 °С в течение 30 мин. При добавлении 0.1 мас. % CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> (рис. 6б) и NaOH (рис. 6в) наблюдается выраженный рост зерен при достижении близких показателей относительной плотности (0.70 и 0.71 соответственно). Процесс холодного спекания



**Рис. 5.** Образец керамики холодного спекания из порошка (MnFeCoNiCu)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, относительная плотность 0.71 (температура 300 °С, 0.1 мас. % NaOH).

**Fig. 5.** Cold-sintered ceramic sample from (MnFeCoNiCu)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> powder, relative density 0.71 (temperature 300 °С, 0.1 wt % of NaOH).

протекает более интенсивно в водной среде, содержащей CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> и NaOH. Это значит, что данные активирующие добавки, в случае с порошком состава (MnFeCoNiCu)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, инициируют растворение поверхности частиц порошка и/или увеличивают количество дефектов в поверхностном слое частиц порошкового материала и, как следствие, увеличивают твердофазную подвижность его



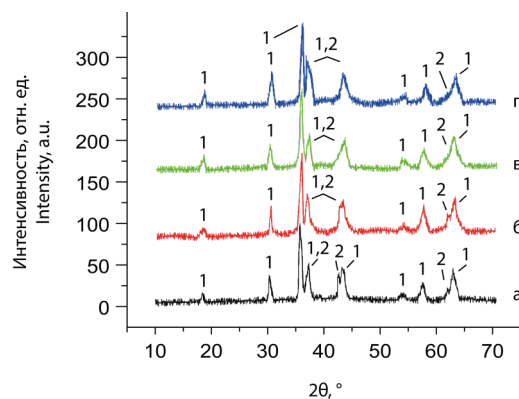
**Рис. 6.** Микроструктура образцов и гистограммы распределения по размерам частиц

керамики  $(\text{MnFeCoNiCu})_3\text{O}_4$  холодного спекания, полученных при разных составах жидкой фазы: (а)  $\text{H}_2\text{O}$ ; (б) 0.1 мас. %  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ; (в) 0.1 мас. %  $\text{NaOH}$ . Температура  $300^\circ\text{C}$ , давление прессования 315 МПа, выдержка 30 мин.

**Fig. 6.** Microstructure and particle size distribution histogram of cold-sintered  $(\text{MnFeCoNiCu})_3\text{O}_4$  ceramic samples obtained at different compositions of the liquid phase: (a)  $\text{H}_2\text{O}$ ; (b) 0.1 wt %  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ; (c) 0.1 wt %  $\text{NaOH}$ . Temperature  $300^\circ\text{C}$ , compression-molding pressure 315 MPa, dwell 30 min.

кристаллической структуры. Для детального изучения влияния  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  и  $\text{NaOH}$  на микроструктуру и свойства высокоэнтропийной керамики холодного спекания состава  $(\text{MnFeCoNiCu})_3\text{O}_4$  запланированы дальнейшие исследования распределения зерен по размерам с помощью анализа СЭМ изображений, характеристика электрических и магнитных свойств образцов в зависимости от концентрации активирующей добавки и режимов процесса.

На рис. 7 представлены результаты рентгенодифракционного анализа фазового состава исходного порошка (рис. 7а) и образцов холодного спекания (рис. 7б–7г). Все дифрактограммы имеют идентичные паттерны рефлексов, соответствующие фазе со структурой шпинели и дополнительные рефлексы, свидетельствующие о присутствии второй фазы со структурой каменной соли. Присутствие двух фаз отличает высокоэнтропийную оксидную керамику  $(\text{MnFeCoNiCu})_3\text{O}_4$ , исследованную в данной работе, от описанного в статье [21] материала схожего химического состава, но имеющего только одну фазу со структурой шпинели. Данный факт представляет значительный интерес, так как свойства высокоэнтропийной керамики  $(\text{MnFeCoNiCu})_3\text{O}_4$  с одной и двумя фазами могут иметь значительные отличия. В целом, можно констатировать, что процесс холодного спекания порошка



**Рис. 7.** Рентгенограммы:

- (а) исходный порошок  $(\text{MnFeCoNiCu})_3\text{O}_4$ ;
- (б) образец холодного спекания, 0.1 мас. %  $\text{NaOH}$ ;
- (в) образец холодного спекания, 0.1 мас. %  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ;
- (г) образец холодного спекания,  $\text{H}_2\text{O}$ .

Цифрами отмечены фазы типов: 1 – шпинель; 2 – каменная соль. Температура  $300^\circ\text{C}$ , давление прессования 315 МПа, выдержка 30 мин.

**Fig. 7.** XRD patterns of:

- (a) initial powder  $(\text{MnFeCoNiCu})_3\text{O}_4$ ;
- (b) cold-sintered sample, 0.1 wt % of  $\text{NaOH}$ ;
- (c) cold-sintered sample, 0.1 wt % of  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ;
- (d) cold-sintered sample,  $\text{H}_2\text{O}$ .

Phase types indicated: 1—spinel; 2—rock salt. Temperature  $300^\circ\text{C}$ , compression-molding pressure 315 MPa, dwell 30 min.



$(\text{MnFeCoNiCu})_3\text{O}_4$  при температуре 300 °С и с использованием водной среды с добавками 0.1 мас. %  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  и NaOH не приводит к изменению фазового состава исходного порошка, что свидетельствует о сохранении высокоэнтропийной структуры.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые экспериментально показано влияние вида активирующей добавки на относительную плотность образцов высокоэнтропийной керамики  $(\text{MnFeCoNiCu})_3\text{O}_4$ , полученных с помощью процесса холодного спекания. Образцы керамики с относительной плотностью 0.70–0.71 получены при использовании в качестве жидкой среды 20 мас. % дистиллированной воды или водного раствора 0.1 мас. %  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  или NaOH. Образцы высокоэнтропийного керамического материала были получены при температуре 300 °С, времени выдержки 30 мин и давлении прессования 315 МПа. Микроструктуры образцов имеют выраженные отличия: 20 мас. % дистиллированной воды не приводит к выраженному росту зерен, наблюдается только их уплотнение до 0.71 относительной плотности; при добавлении 0.1 мас. %  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  и NaOH наблюдается заметный рост зерен при достижении близких показателей относительной плотности (0.70 и 0.71 соответственно). Для детального изучения этого эффекта запланированы дальнейшие исследования распределения зерен по размерам и физическим свойствам образцов в зависимости от концентрации активирующей добавки и режимов процесса. Рентгенодифракционный анализ показал, что процесс холодного спекания порошка  $(\text{MnFeCoNiCu})_3\text{O}_4$  при температуре 300 °С и с использованием водной среды с добавками 0.1 мас. %  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  и NaOH не приводит к изменению фазового состава исходного порошка, что свидетельствует о сохранении высокоэнтропийной структуры.

## Благодарности

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, Соглашение № 075-15-2021-974 от 28 сентября 2021 г.; прикладные исследования проведены по теме «Разработка технологических приемов снижения температуры спекания высокоэнтропийных керамических материалов на основе оксидов переходных металлов». Работа проводилась с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Объединенный учебно-научный центр коллективного пользования» МИРЭА – Российского технологического университета и Центра коллективного пользования «Наукоемкие технологии машиностроения» Московского Политеха.

Также работа была поддержана Комитетом по науке Министерства образования, науки, культуры и спорта Республики Армения в рамках исследовательского проекта № 20TTWS-2F040.

## Acknowledgments

The study was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation, Agreement No. 075-15-2021-974 of September 28, 2021. The applied research was conducted on the topic of “Development of technological methods for reducing the sintering temperature of high-entropy ceramic materials based on transition metal oxides.” The work was carried out with the use of equipment of the Joint Educational and Scientific Center for Collective Use at the MIREA – Russian Technological University and the Center for Collective Use “High-Tech Technologies of Mechanical Engineering” at the Moscow Polytechnic University.

Also, the work was supported by the Science Committee of the Ministry of Education, Science, Culture and Sports of the Republic of Armenia, the research project No. 20TTWS-2F040.

## Вклад авторов

**А.В. Смирнов** – концептуализация исследования и написание рукописи;

**Ю.Д. Ивакин** – концептуализация исследования, выбор активирующих добавок, анализ микроструктур, редактирование рукописи;

**М.В. Корнюшин** – выполнение экспериментов, структурирование первичных данных;

**А.А. Холодкова** – анализ рентгеновских дифрактограмм, редактирование рукописи;

**А.А. Васин** – редактирование рукописи и подготовка рисунков;

**С. Айдинян** – синтез исходного порошка и редактирование рукописи;

**А.В. Киракосян** – синтез исходного порошка и редактирование рукописи.

## Authors' contributions

**A.V. Smirnov** – research conceptualization and writing the text of the article;

**Yu.D. Ivakin** – research conceptualization, selection of activating additives, microstructure analysis, and editing the text of the article;

**M.V. Korniyushin** – conducting research and data curation;

**A.A. Kholodkova** – analysis of X-ray diffractograms and editing the text of the article;

**A.A. Vasin** – visualization and editing the text of the article;

**S. Aydinyan** – initial powder synthesis and editing the text of the article;

**A.V. Kirakosyan** – initial powder synthesis and editing the text of the article.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflict of interest.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Yeh J.-W., Chen S.-K., Lin S.-J., Gan J.-Y., Chin T.-S., Shun T.-T., *et al.* Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes. *Adv. Eng. Mater.* 2004;6(5):299–303. <https://doi.org/10.1002/adem.200300567>
2. George E.P., Raabe D., Ritchie R.O. High-entropy alloys. *Nat. Rev. Mater.* 2019;4(8):515–34. <https://doi.org/10.1038/s41578-019-0121-4>
3. Oses C., Toher C., Curtarolo S. High-entropy ceramics. *Nat. Rev. Mater.* 2020;5(4):295–309. <https://doi.org/10.1038/s41578-019-0170-8>
4. Dąbrowa J., Stygar M., Miśka A., Knapik A., Mroczka K., Tejchman W., *et al.* Synthesis and microstructure of the (Co,Cr,Fe,Mn,Ni)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> high entropy oxide characterized by spinel structure. *Mater. Lett.* 2018;216:32–6. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.12.148>
5. Mao A., Quan F., Xiang H.-Z., Zhang Z.-G., Kuramoto K., Xia A.-L. Facile synthesis and ferrimagnetic property of spinel (CoCrFeMnNi)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> high-entropy oxide nanocrystalline powder. *J. Mol. Struct.* 2019;1194:11–18. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.05.073>
6. Mao A., Xiang H.-Z., Zhang Z.-G., Kuramoto K., Zhang H., Jia Y. A new class of spinel high-entropy oxides with controllable magnetic properties. *J. Magn. Magn. Mater.* 2020;497:165884. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165884>
7. Witte R., Sarkar A., Kruk R., Eggert B., Brand R.A., Wende H., *et al.* High-entropy oxides: An emerging prospect for magnetic rare-earth transition metal perovskites. *Phys. Rev. Mater.* 2019;3(3):034406. <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.3.034406>
8. Jimenez-Segura M.P., Takayama T., Bérardan D., Hoser A., Reehuis M., Takagi H., *et al.* Long-range magnetic ordering in rocksalt-type high-entropy oxides. *Appl. Phys. Lett.* 2019;114(12):122401. <https://doi.org/10.1063/1.5091787>
9. Dai S., Li M., Wang X., Zhu H., Zhao Y., Wu Z. Fabrication and magnetic property of novel (Co,Zn,Fe,Mn,Ni)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> high-entropy spinel oxide. *J. Magn. Magn. Mater.* 2021;536:168123. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2021.168123>
10. Bordia R.K., Kang S.L., Olevsky E.A. Current understanding and future research directions at the onset of the next century of sintering science and technology. *J. Am. Ceram. Soc.* 2017;100(6):2314–2352. <https://doi.org/10.1111/jace.14919>
11. Guo J., Floyd R., Lowum S., Maria J.-P., Herisson de Beauvoir T., Seo J.-H., Randall C.A. Cold Sintering: Progress, Challenges, and Future Opportunities. *Annu. Rev. Mater. Res.* 2019;49(1):275–295. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070218-010041>
12. Maria J.-P., Kang X., Floyd R.D., Dickey E.C., Guo H., Guo J., *et al.* Cold sintering: Current status and prospects. *J. Mater. Res.* 2017;32(17):3205–3218. <https://doi.org/10.1557/jmr.2017.262>
13. Gonzalez-Julian J., Neuhaus K., Bernemann M., Pereira da Silva J., Laptev A., Bram M., *et al.* Unveiling the mechanisms of cold sintering of ZnO at 250 °C by varying applied stress and characterizing grain boundaries by Kelvin Probe Force Microscopy. *Acta Mater.* 2018;144(1):116–128. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.10.055>
14. Galotta A., Sglavo V.M. The cold sintering process: A review on processing features, densification mechanisms and perspectives. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2021;41(16):1–17. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.09.024>
15. Ivakin Y., Smirnov A., Kholodkova A., Vasin A., Kormilitsin M., Korniyushin M., *et al.* Comparative Study of Cold Sintering Process and Autoclave Thermo-Vapor Treatment on a ZnO Sample. *Crystals.* 2021;11(1):71. <https://doi.org/10.3390/cryst11010071>
16. Ivakin Yu.D., Smirnov A.V., Kormilitsin M.N., Kholodkova A.A., Vasin A.A., Korniyushin M.V., Tarasovskii V.P., Rybal'chenko V.V. Effect of Mechanical Pressure on the Recrystallization of Zinc Oxide in a Water Fluid Medium under Cold Sintering. *Russ. J. Phys. Chem. B.* 2021;15(8):1228–1250. <https://doi.org/10.1134/S1990793121080054>
17. Ivakin Y.D., Smirnov A.V., Kurmysheva A.Yu., Kharlanov A.N., Solis Pinargote N.W., Smirnov A., *et al.* The Role of the Activator Additives Introduction Method in the Cold Sintering Process of ZnO Ceramics: CSP/SPS Approach. *Materials.* 2021;14(21):6680. <https://doi.org/10.3390/ma14216680>
18. Nakajima T., Žemva B., Tressaud A. *Advanced Inorganic Fluorides: Synthesis, Characterization and Applications.* Elsevier; 2000. 701 p. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-72002-3.X5000-5>
19. Smirnov A.V., *et al.* The Cold Sintering Process of High-Entropy Ceramics (MnFeCoNiCu)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. *Int. J. Mech. Eng.* 2021;6(3):1–6.
20. Gates-Rector S., Blanton T. The Powder Diffraction File: A Quality Materials Characterization Database. *Powder Diffr.* 2019;34(4):352–360. <https://doi.org/10.1017/S0885715619000812>
21. Wang D., Liu Z., Du S., Zhang Y., Li H., Xiao Z., *et al.* Low-temperature synthesis of small-sized high-entropy oxides for water oxidation. *J. Mater. Chem. A.* 2019;7(42):24211–24216. <https://doi.org/10.1039/C9TA08740K>

**Об авторах:**

**Смирнов Андрей Владимирович**, к.т.н., заведующий отделением технологий перспективных материалов Инжинирингового центра мобильных решений, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119454, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 78). E-mail: smirnov\_av@mirea.ru. ResearcherID J-2763-2017, Scopus Author ID 56970389000, SPIN-код РИНЦ 2919-9250, <https://orcid.org/0000-0002-4415-5747>

**Ивакин Юрий Дмитриевич**, к.х.н., старший научный сотрудник кафедры физической химии, Химический факультет, ФГБОУ ВО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова» (119234, Россия, Москва, ул. Колмогорова, 1, стр. 3). E-mail: yu.ivakin@mail.ru. ResearcherID N-9483-2013, Scopus Author ID 6603058433, SPIN-код РИНЦ 7337-4173, <https://orcid.org/0000-0002-8416-3071>

**Корнюшин Максим Витальевич**, инженер лаборатории керамических и композиционных материалов Инжинирингового центра мобильных решений, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119454, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 78). E-mail: kornyushin@mirea.ru. Scopus Author ID 57219230569, SPIN-код РИНЦ 7995-3408, <https://orcid.org/0000-0001-6104-7716>

**Холодкова Анастасия Андреевна**, к.х.н., младший научный сотрудник кафедры физической химии, Химический факультет, ФГБОУ ВО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова» (119234, Россия, Москва, ул. Колмогорова, 1, стр. 3). E-mail: anakholo@gmail.com. ResearcherID M-2169-2016, Scopus Author ID 56530861400, SPIN-код РИНЦ 7256-7784, <https://orcid.org/0000-0002-9627-2355>

**Васин Александр Александрович**, к.т.н., ведущий научный сотрудник лаборатории керамических и композиционных материалов Инжинирингового центра мобильных решений, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119454, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 78). E-mail: alexandrvasin123@gmail.com. Researcher ID K-3214-2015, Scopus Author ID 57211840246, SPIN-код РИНЦ 3864-9132, <https://orcid.org/0000-0002-9501-2316>

**София Айдинян**, к.х.н., старший научный сотрудник, Институт химической физики им. А.Б. Налбандяна (0014, Армения, Ереван, ул. П. Севака, д. 5/2). E-mail: sofyaaydinyan25@gmail.com. Scopus Author ID 24479551800, <https://orcid.org/0000-0001-6530-6308>

**Асмик В. Киракосян**, к.х.н., младший научный сотрудник, Институт химической физики им. А.Б. Налбандяна (0014, Армения, Ереван, ул. П. Севака, д. 5/2). E-mail: hasmik-kirakosyan@list.ru. Scopus Author ID 56925595700, <https://orcid.org/0000-0003-1103-7952>

#### **About the authors:**

**Andrey V. Smirnov**, Cand. Sci. (Eng.), Head of the Department of Advanced Materials Technologies of the Mobile Solutions Engineering Center, MIREA – Russian Technological University (78, Vernadskogo pr., Moscow, 119454, Russia). E-mail: smirnov\_av@mirea.ru. ResearcherID J-2763-2017, Scopus Author ID 56970389000, RSCI SPIN-code 2919-9250, <https://orcid.org/0000-0002-4415-5747>

**Yuri D. Ivakin**, Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher, Department of Physical Chemistry, Faculty of Chemistry, Lomonosov Moscow State University (1-3, Kolmogorova ul., Moscow, 119234, Russia). E-mail: yu.ivakin@mail.ru. ResearcherID N-9483-2013, Scopus Author ID 6603058433, RSCI SPIN-code 7337-4173, <https://orcid.org/0000-0002-8416-3071>

**Maxim V. Korniyushin**, Engineer, Laboratory of Ceramic and Composite Materials of the Mobile Solutions Engineering Center, MIREA – Russian Technological University (78, Vernadskogo pr., Moscow, 119454, Russia). E-mail: kornyushin@mirea.ru. Scopus Author ID 57219230569, RSCI SPIN-code 7995-3408, <https://orcid.org/0000-0001-6104-7716>

**Anastasia A. Kholodkova**, Cand. Sci. (Chem.), Junior Researcher, Department of Physical Chemistry, Faculty of Chemistry, Lomonosov Moscow State University (1-3, Kolmogorova ul., Moscow, 119234, Russia). E-mail: anakholo@gmail.com. ResearcherID M-2169-2016, Scopus Author ID 56530861400, RSCI SPIN-code 7256-7784, <https://orcid.org/0000-0002-9627-2355>

**Alexander A. Vasin**, Cand. Sci. (Eng.), Leading Researcher, Laboratory of Ceramic and Composite Materials of the Engineering Center for Mobile Solutions, MIREA – Russian Technological University (78, Vernadskogo pr., Moscow, 119454, Russia). E-mail: alexandrvasin123@gmail.com. ResearcherID K-3214-2015, Scopus Author ID 57211840246, RSCI SPIN-code 3864-9132, <https://orcid.org/0000-0002-9501-2316>

**Sofia Aydinyan**, Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher, A.B. Nalbandyan Institute of Chemical Physics (5/2, P. Sevak ul., Yerevan, 0014, Armenia). E-mail: sofyaaydinyan25@gmail.com. Scopus Author ID 24479551800, <https://orcid.org/0000-0001-6530-6308>

**Hasmik V. Kirakosyan**, Cand. Sci. (Chem.), Junior Researcher, A.B. Nalbandyan Institute of Chemical Physics (5/2, P. Sevak ul., Yerevan, 0014, Armenia). E-mail: hasmik-kirakosyan@list.ru. Scopus Author ID 56925595700, <https://orcid.org/0000-0003-1103-7952>

*Поступила: 19.04.2022; получена после доработки: 08.07.2022; принята к опубликованию: 16.09.2022.  
The article was submitted: April 19, 2022; approved after reviewing: July 08, 2022; accepted for publication: September 16, 2022.*