
УДК 669-1:54.057:544.774.2

**ТЕМПЕРАТУРНЫЕ УСЛОВИЯ ПОЛУЧЕНИЯ
ВЗАИМНО-НЕПРЕРЫВНОЙ СТРУКТУРЫ НАНО-ПОРИСТОГО ЖЕЛЕЗА
ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ ДЕАЛЛОИНГЕ ФЕРРОМАРГАНЦА
В РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЯХ**

© 2022 г. Д. А. Рожнецв^а, *, Н. К. Ткачев^а

^аИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: d.a.rozhentsev@mail.ru

Поступила в редакцию 05.05.2022 г.

После доработки 27.05.2022 г.

Принята к публикации 15.06.2022 г.

Нанопористые металлы, получаемые посредством деаллоинга в перколяционном режиме, имеют строение сети связок — лигаментов, с размерами пор, которые могут варьироваться от нескольких нм до нескольких мкм. Нанопористое железо и некоторые ферросплавы, содержащие марганец, могут стать чрезвычайно перспективными материалами в качестве био-деградируемых (bio-degradable) имплантов для восстановления костной ткани после переломов и других повреждений. Расплавленные соли, как электролиты, способны обеспечить ускорение перколяционного деаллоинга за счет повышенных температур, а также больших плотностей тока, достижимых в этом случае. Проведен электрохимический деаллоинг ферромарганца различного состава (Mn 30, 50, 70 ат. %) в расплавленных смесях хлоридов щелочных металлов. Сложное сочетание температурных и электрохимических процессов при перколяционном режиме приводит не только к образованию взаимно-непрерывных структур, но и структур дендритного типа. Прослежена эволюция структуры синтезированного нано- и ультрапористого железа в зависимости от температуры от дендритоподобной и ориентированной вдоль линии тока морфологии при 300°C к типичной взаимно-непрерывной (bi-continuous) нанопористой структуре с размерами пор порядка 100 нм при 400°C. Отмечена существенная активизация эффектов коагуляции, укрупнение лигаментов (coarse-graining) и утрата ориентированности вдоль линии поля. Однако при этих условиях образуется достаточно однородная по размерам взаимно-непрерывная структура (≈ 100 нм). Дальнейшее увеличение температуры приводит к пористому материалу с 3D иерархией пор и лигаментов при (500°C), которая отличается распределением пор разного размера от 100 до 1000 нм. Сделано наблюдение об образовании пористой структуры укрупненного, микронного масштаба при 600°C с лигаментами причудливой формы, напоминающей корень имбиря. Разделение процесса деаллоинга при 500°C и простого отжига при 600°C на две независимые стадии приводит к похожему результату, но возникающая структура обладает меньшей связностью металлических частиц.

Ключевые слова: селективное анодное растворение, деаллоинг, ферросплав, хлоридный расплав, отжиг, нанопористое железо

DOI: 10.31857/S0235010622050061

ВВЕДЕНИЕ

Селективное анодное растворение сплавов — перспективный способ получения металлов с высокоразвитой поверхностью, востребованных современными технологиями в биохимии и медицине, катализе, электрохимической энергетике и т.д. Нанопо-

ристые металлы, получаемые посредством деаллоинга в перколяционном режиме, имеют строение сети связей — лигаментов, с размерами пор, которые могут варьироваться от нескольких нм до нескольких мкм. Отношение поверхности к объему в нанопористых металлах чрезвычайно велико и возникающая при этом взаимно-непрерывная (bi-continuous) структура пор и лигаментов обеспечивает транспортные пути для контроля над состоянием поверхности под действием электрического или химического потенциала. Они могут быть изготовлены таким образом, что перед деаллоингом будущим изделиям можно придать нужную макроскопическую форму стандартными методами металлургии или металлообработки: литьем, прокатом и т.д. [1–18].

Отметим, что нано-пористое железо и некоторые ферросплавы, содержащие марганец, могут стать чрезвычайно перспективными материалами в качестве био-деградируемых (bio-degradable) имплантов для восстановления костной ткани после переломов и других повреждений. Малые концентрации ионов железа, которые возникают в крови при постепенной деградации и вымывании материала импланта (порядка одного года), безвредны для человеческого организма, а показатели твердости нанопористых металлов при образовании взаимно-непрерывных структур вполне приемлемы для механических нагрузок на имплант [19, 20].

К настоящему времени известны лишь несколько работ, посвященные получению подобной структуры нанопористого железа посредством электрохимического деаллоинга в водных растворах, который подразумевает также и отдельные стадии отжига [21].

Между тем, расплавленные соли, как электролиты, способны обеспечить ускорение перколяционного деаллоинга и за счет повышенных температур, и за счет больших плотностей тока, достижимых в этом случае за счет большей плотности заряда.

Сложное сочетание температурных и электрохимических процессов при перколяционном режиме приводит не только к образованию взаимно-непрерывных структур, а также структур дендритного типа. Можно отметить тесно связанную область исследований по спеканию зерен порошкообразных материалов, противоположные процессы типа pinch-off (“отщипывание”) при температурном отжиге пористых тел и т.д. [22].

Очевидно, что число параметров, от которых зависит топология получающегося наноматериала в случае электрохимического деаллоинга довольно велико: 1) температура процесса; 2) химический и фазовый состав исходного твердого сплава; 3) способ его приготовления (закалка из расплава или медленное охлаждение, термодиффузионные покрытия); 3) габаритная плотность тока при гальваностатическом режиме; 4) разность потенциалов при потенциостатическом режиме деаллоинга; 5) состав электролита. Кроме того, и сочетание электрохимических и физико-химических условий синтеза содержит большое количество комбинаций, которые приводят к той или иной морфологии нано-материала.

Данная работа ставит главной целью показать, что взаимно-непрерывная структура пор и лигаментов в нанопористом железе с характерным размером менее 100 нм возникает при деаллоинге ниже характерной области начала рекристаллизации железа (примерно 450°C).

В работе [23] сообщалось об электрохимическом синтезе ультрапористого железа из ферромарганца, полученного путем быстрой закалки из расплава 1500°C в расплавленных смесях хлоридов натрия и калия при температурах от 700°C. В следующей нашей статье [24] были представлены результаты наблюдений за изменениями структуры нанопористого железа при потенциостатическом деаллоинге ферромарганца эквивалентного состава в более низкоплавком эвтектическом расплаве хлорида лития и калия. В предлагаемой работе будут представлены результаты исследований электрохимического деаллоинга ферромарганца с содержанием железа 30; 50; 70 ат. % в области температур 300–600°C.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления образцов Fe–Mn с различным содержанием марганца были использованы навески карбонильного железа (не менее 97% металлического железа) и электролитического марганца (не менее 99.8% металлического марганца). Подготовленную смесь взвешивали и сплавляли в печи Таммана при $T = 1420^{\circ}\text{C}$ в потоке аргона в алундовом тигле, чтобы уменьшить содержание кислорода в сплаве и минимизировать испарение марганца. После гомогенизации расплава в течение 30 минут, производили отбор расплавленного металла в кварцевые трубки диаметром 5 мм, полученные стрезжи охлаждали на воздухе. Затем, стержни подвергали механической резке на образцы длиной 25 мм и диаметром 4 мм. После этого определяли химическое содержание элементов в полученных образцах методом энергодисперсионного рентгеновского анализа.

Перед экспериментами образцы шлифовали на наждачной бумаге разной зернистости до появления зеркального отражения. После шлифовки образцы приваривали к токоподводу из нержавеющей стали.

Подготовка исходных хлоридов щелочных металлов

В качестве солей-растворителей использовали эвтектические смеси хлоридов щелочных металлов – LiCl–KCl–CsCl, LiCl–KCl, NaCl–KCl–CsCl. Солевые смеси получали из индивидуальных хлоридов щелочных металлов марки “х. ч.”.

Исходные смеси хлоридов щелочных металлов готовили следующим образом: индивидуальные хлориды щелочных металлов сушили под вакуумом в специальных кварцевых ячейках при температуре 573 К в течение 3 ч. После вакуумной сушки соль расплавляли, для этого температуру поднимали выше температуры плавления индивидуальной соли на 50–100 К. Расплавы сливали в чистые тигли из углерода. Соли хранили в сухом инертном боксе в атмосфере азота. Для приготовления эвтектических смесей брали навески индивидуальных хлоридов щелочных металлов, очищенных и переплавленных вышеупомянутым образом. Навески помещали в кварцевую ячейку и сплавляли при нагреве выше температуры плавления на 50–100 К. После проведения данных процедур расплав сливали в чистые углеродные тигли. Полученную эвтектическую смесь хранили в сухом инертном боксе в атмосфере азота.

Электрохимическая ячейка и проведение эксперимента

Электрохимические эксперименты проводили в силитовой печи сопротивления, в трехэлектродной ячейке, состоящей из круглодонной кварцевой колбы, в атмосфере аргона, дополнительно очищенном от влаги. Особое внимание было уделено выбору материалов, устойчивых в агрессивной среде расплавленных солей при высоких температурах. В электрохимической ячейке использовали кварцевую круглодонную колбу в качестве контейнера для расплавленной соли, молибденовый электрод в виде проволоки диаметром 4 мм в качестве катода, платиновую проволоку диаметром 1 мм в качестве электрода сравнения. Анодом в данной ячейке являлся образец из предварительно подготовленного сплава Fe–Mn, приваренный к токоподводу из нержавеющей стали диаметром 2 мм. Схема электрохимической ячейки приведена на рис. 1.

Эксперименты проводили при температурах от 300 до 700°C в атмосфере аргона. Источник тока: Biologic-SP50. Сперва в кварцевую круглодонную колбу загружали примерно 30 г предварительно подготовленной и измельченной смеси хлоридов. Расплавление смеси проводили под вакуумом. После расплавления и гомогенизации смеси в течение 30 минут, в расплав погружали электроды и заполняли электрохимическую ячейку очищенным и высушенным аргоном.

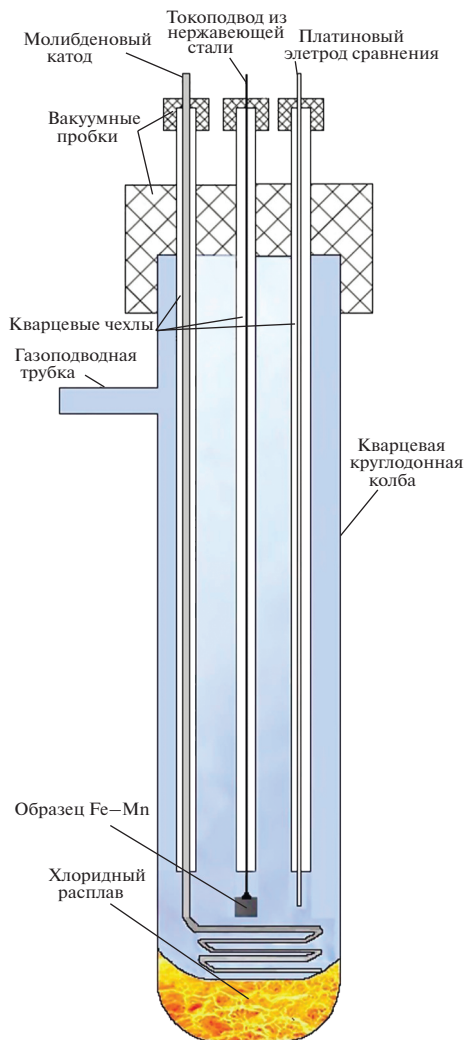


Рис. 1. Схема экспериментальной ячейки.

После проведения экспериментов и охлаждения ячейки до комнатной температуры полученные образцы аккуратно отрезались алмазным диском от токоподвода и промывались в ультразвуковой ванне в дистиллированной воде (6 мин), а затем в ацетоне (3 мин).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлены СЭМ изображения образцов Fe–Mn после селективного анодного растворения в эвтектике LiCl–KCl–CsCl при 300°C. Видно, что при такой температуре полученная структура имеет дендритно-подобную морфологию. Важно отметить, что при такой температуре процесс рекристаллизации еще не запущен и эффекты коагуляции и спекания проявляются слабо. Поры образуются вдоль линии тока

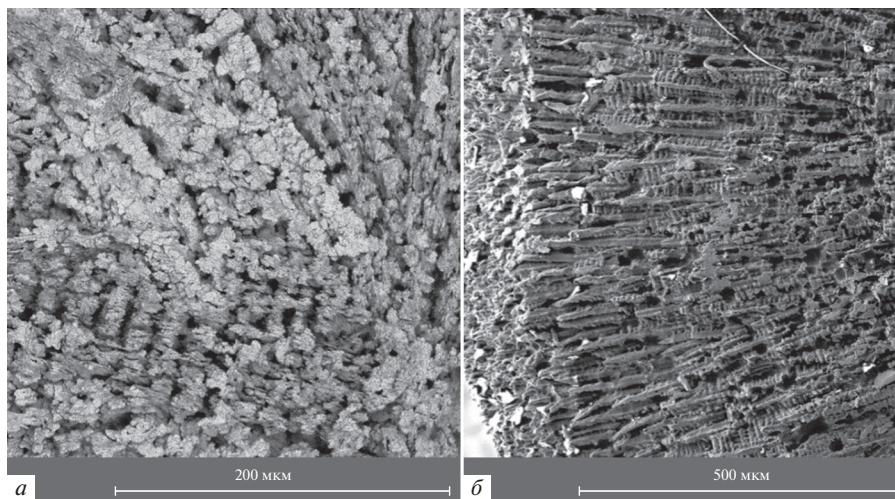


Рис. 2. (а) Образец Fe–Mn (50–50 ат. %) после деаллоинга в LiCl–KCl–CsCl при 300°C в потенциостатическом режиме (0.15 В) в течение 1 часа; (б) образец Fe–Mn (30–70 ат. %) после деаллоинга в LiCl–KCl–CsCl при 300°C в гальваностатическом режиме (30 мА/см²) в течение 1 часа.

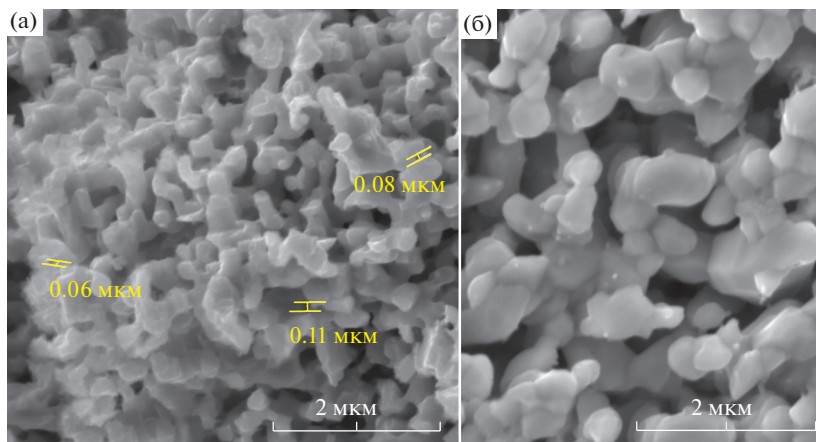


Рис. 3. Образец (а) Fe–Mn (50–50 ат. %), (б) Fe–Mn (30–70 ат. %) после деаллоинга в LiCl–KCl при 400°C в потенциостатическом режиме (–0.05 В) в течение 40 мин.

и имеют примерный размер порядка нескольких мкм. Остаточный марганец на поверхности не более 2 ат. %.

На рис. 3 СЭМ изображение образцов после электрохимического селективного анодного растворения образцов Fe–Mn в эвтектике LiCl–KCl при 400°C. При этой температуре уже активизируются эффекты коагуляции и coarse-graining (увеличение “зернистости”) при этом образуется взаимно-непрерывная структура с размерами пор порядка 100 нм. Если представить эволюцию дендритоподобной структуры, показанной на рис. 2, то нетрудно увидеть, что помимо спекания и соединения отдельных

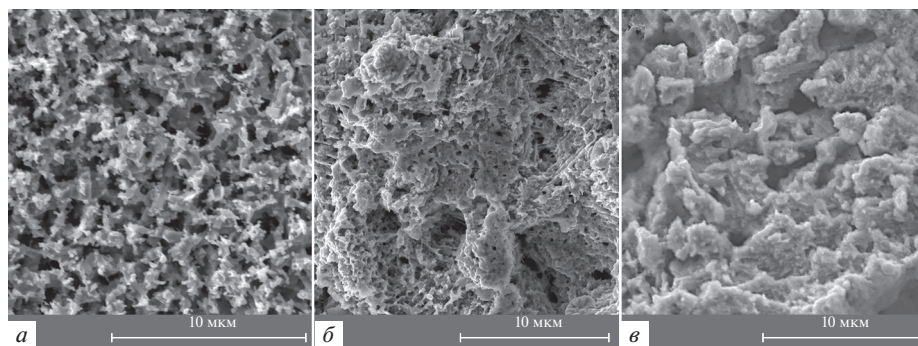


Рис. 4. (а) Образец Fe–Mn (50–50 ат. %) после деаллоинга в LiCl–KCl при 500°C в потенциостатическом режиме (0 В) в течение 60 мин; (б) образец Fe–Mn (50–50 ат. %) после деаллоинга в NaCl–KCl–CsCl при 500°C в потенциостатическом режиме (0.05 В), продолжительность процесса 120 мин; (в) образец Fe–Mn (70–30 ат. %) после деаллоинга в NaCl–KCl–CsCl при 500°C в потенциостатическом режиме (0.1 В), продолжительность процесса 60 мин.

ветвей дендрита включаются и процессы типа pinch-off (“отщипывание”). В результате на меньших разрешениях СЭМ характерной ориентации дендритов вдоль линии тока уже нет. Остаточный марганец на поверхности не превышает 3 ат. %.

На рис. 4 представлены СЭМ изображения образцов Fe–Mn после селективного анодного растворения при 500°C. Несмотря на использование разных составов Fe–Mn, а также разных электролитов (LiCl–KCl и NaCl–KCl–CsCl) можно заметить, что процесс рекристаллизации железа активизировался и значительно повлиял на пористую структуру, активно прослеживаются эффекты pinch-off (“отщипывания”) и coarse-graining (“спекания”), лигаменты разрываются и укрупняются, образуя 3D-пористые структуры с размерами пор от нанометрового масштаба до нескольких мкм. Подчеркнем, что если в предыдущем случае пористый материал был достаточно однороден со средним размером пор порядка 100 нм, то в этом случае помимо пор порядка 100 нм появились и поры микронного масштаба. Таким образом, возникла сложная 3D-иерархия пор во всем слое, подвергнутому селективному анодному растворению. Остаточный марганец не превышал 3%.

Для того чтобы получить взаимно-непрерывную пористую структуру образец, изображенный на рис. 4в был дополнительно подвергнут термодиффузионному отжигу при температуре 600°C в атмосфере аргона в течение 15 мин. Ожидаемо, что термодиффузионные процессы привели к сглаживанию и уменьшению поверхности 3D-иерархической структуры, которая эволюционировала к значительно более однородному распределению пор и лигаментов по размеру. Следует отметить, что сама форма лигаментов стала более причудливой, то есть имеет наплавления и отдельные выступающие элементы. Полученная в результате отжига структура (рис. 5) опять близка по морфологии к взаимно-непрерывному распределению пор и лигаментов, только с укрупненными размерами порядка 1 мкм.

На рис. 6 СЭМ изображения Fe–Mn после селективного анодного растворения при 600°C. Хорошо видно, что при повышении температуры вновь образовалась взаимно-непрерывная структура пор и лигаментов, при этом размер пор примерно 1–3 мкм. Важно отметить, что в этом случае форма лигаментов стала весьма причудливой и напоминает корень имбиря. Сопоставляя с предыдущим образцом и с экспериментом по дополнительному отжигу (рис. 4 и 5), хорошо просматривается эффект одновре-

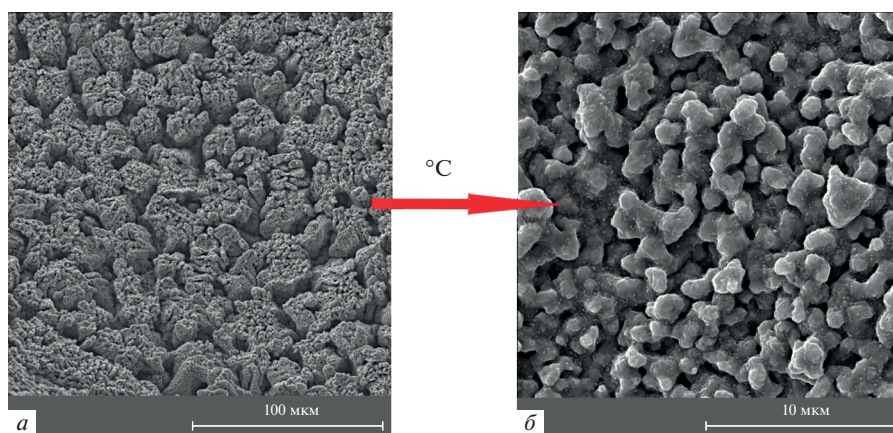


Рис. 5. Fe–Mn после термодиффузионного отжига.

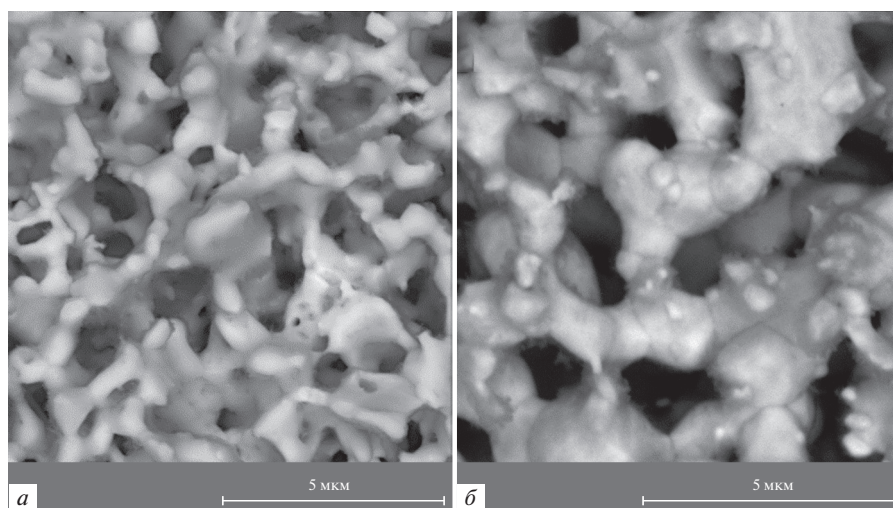


Рис. 6. (а) Образец Fe–Mn (70–30 ат. %) после деаллоинга в NaCl–KCl–CsCl при 600°C в потенциостатическом режиме (0.1 В) в течение 60 мин; (б) образец Fe–Mn (50–50 ат. %) после деаллоинга в LiCl–KCl при 600°C в потенциостатическом режиме (0.015 В), продолжительность процесса 60 мин.

менного деаллоинга и процессов спекания, что и приводит к образованию такой необычной морфологии. Их совместный эффект, очевидно, и заключается, с одной стороны, в большей связности структуры, а с другой – в еще более причудливой форме лигаментов. Видно, что и состав исходного сплава при такой температуре влияет на толщину лигаментов. Так, при 30% Mn лигаменты значительно тоньше, чем при 50%. На структурах, полученных при 600°C можно заметить небольшие отростки, которые, по-видимому, указывают на места, где связки разрывались (pinch-off) и за то же время не успели срастить с другими лигаментами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проведен электрохимический деаллоинг ферромарганца различного состава (Mn 30, 50, 70 ат. %) в расплавленных смесях хлоридов щелочных металлов в интервале температур от 300 до 600°C.

2. Прослежена эволюция структуры синтезированного нано- и ультрапористого железа в зависимости от температуры:

а) от дендритоподобной и ориентированной вдоль линии тока морфологии при 300°C;

б) к типичной взаимно-непрерывной нанопористой структуре с размерами пор порядка 100 нм при 400°C;

в) 3D-иерархия пор и лигаментов при 500°C, которая отличается распределением пор разного размера от 100 до 1000 нм;

г) образование взаимно-непрерывной структуры пор и лигаментов укрупненного, микронного масштаба при 600°C с лигаментами причудливой формы, напоминающей корень имбиря.

3. Интересно, что разделение процесса деаллоинга при 500°C и простого отжига при 600°C на две независимые стадии приводит к похожему результату (пункт г), но возникающая структура обладает меньшей связностью металлических частиц.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда № 22-23-20073 и поддержке РФФИ № 20-33-90224.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sieradzki K., Newman R.C. Stress-corrosion cracking // *J. Phys. Chem. Solids*. 1987. **48**. P. 1101–1113.
2. Stenner C., Shao L.-H., Mameka N., Weissmüller J. Piezoelectric gold: strong charge-load response in a metal-based hybrid nanomaterial // *Adv. Funct. Mater.* 2016. **26**. P. 5174–5181.
3. Sun S., Chen X., Badwe N., Sieradzki K. Potential-dependent dynamic fracture of nanoporous gold // *Nat. Mater.* 2015. **14**. P. 894–898.
4. McCue I., Karma A., Erlebacher J. Pattern formation during electrochemical and liquid metal dealloying // *Materials Research Society*. 2018. **43**. P. 27–34.
5. Zhang J., Li C.M. Nanoporous metals: fabrication strategies and advanced electrochemical applications in catalysis, sensing and energy systems // *Chem. Soc. Rev.* 2012. **41**. P. 7016–7031.
6. Weissmüller J., Sieradzki K. Dealloyed nanoporous materials with interface-controlled behavior // *MRS Bulletin*. 2018. **43**. P. 14–19.
7. Shi S., Markmann J., Weissmüller J. Synthesis of uniform bulk nanoporous palladium with tunable structure // *Electrochimica Acta*. 2018. **285**. P. 60–69.
8. Liu X., Wang Y., Qiang J., Wang B., Ma D., Zhang W., Dong C. Preparation and electro-catalytic activity of nanoporous palladium by dealloying rapidly-quenched Al₇₀Pd₁₇Fe₁₃ quasicrystalline alloy // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 2019. **29**. P. 785–790.
9. Kong Q., Lian L., Liu Y., Zhang J., Wang L., Feng W. Bulk hierarchical nanoporous palladium prepared by dealloying PdAl alloys and its electrochemical properties // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2015. **208**. P. 152–159.
10. Li W.-C., Balk T.J. Achieving finer pores and ligaments in nanoporous palladium–nickel thin films // *Scripta Materialia*. 2010. **62**. P. 167–169.
11. Zhang C., Sun J., Xu J., Wang X., Ji H., Zhao C., Zhang Z. Formation and microstructure of nanoporous silver by dealloying rapidly solidified Zn–Ag alloys // *Electrochimica Acta*. 2012. **63**. P. 302–311.
12. Li Z., Wang D., Li B., Lua X. The dealloying kinetics of Ag₂₅Zn₇₅ in 0.1 M H₂SO₄ // *Journal of The Electrochemical Society*. 2010. **157**. P. K223–K226.
13. Mandal M., Monn A.P., Sangal S., Mondal K. Nanoporous Ag template from partially sintered Ag–Zn compact by dezincification // *Bull. Mater. Sci.* 2014. **37**. P. 1353–1367.
14. Li Z. Q., Li B. Q., Qin Z. X., Lu X. Fabrication of porous Ag by dealloying of Ag–Zn alloys in H₂SO₄ solution // *Journal of Materials Science*. 2010. **45**. P. 6494–6497.
15. Li Z., Wang X., Lua X. Refinement of Nanoporous Silver by Adding Surfactant to the Electrolyte // *ECS Electrochemistry Letters*. 2014. **3**. № 4. P. C13–C16.
16. Li Z., Lu X., Qin Z. Formation of nanoporous silver by dealloying ag₂₂zn₇₈ alloy at low temperature in H₂SO₄ // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2013. **8**. P. 3564–3571.

17. Yeh F.-H., Tai C.-C., Huang J.-F., Sun I.-W. Formation of Porous Silver by Electrochemical Alloying/dealloying in a water-insensitive zinc chloride-1-ethyl-3-methyl imidazolium chloride ionic liquid // American Chemical Society. 2006. **110**. P. 5215–5222.
18. Sieradzki K., Dimitrov N., Movrin D., McCall C., Vasiljevic N., Erlebacher J. The dealloying critical potential // J. Electrochem. Soc. 2002. **149**. P. B370–B377.
19. Wegene B., Sichler A., Milz S. Development of a novel biodegradable porous iron-based implant for bone replacement // Scientific reports. 2020.
20. Shuai C., Li S., Peng S. Biodegradable metallic bone implants // Materials chemistry. 2019. P. 1–31.
21. Heiden M., Johnson D., Stanciu L. Surface modifications through dealloying of Fe–Mn and Fe–Mn–Zn alloys developed to create tailorable, nanoporous, bioresorbable surfaces // Acta Materialia. 2016. **103**. P. 115–127.
22. Xie H., Guan H., Liu L.-Z., Jin H.-J. A critical relative density and a break-and-reconnect model for annealing-induced densification in nanoporous gold // Acta Mater. 2021. **209**. 116806.
23. Рожнецв Д.А., Тропин О.А., Ренев Д.С., Ткачев Н.К., Жучков В.И., Заякин О.В. Получение ультрапористого железа посредством электрохимического деаллоинга ферромарганца в расплавленной эквимольной смеси хлоридов натрия и калия // Расплавы. 2021. № 4. С. 1–11.
24. Rozhentsev D., Tkachev N. High-temperature electrochemical synthesis of nanoporous iron by dealloying of ferromanganese in a LiCl–KCl eutectic // Journal of the Electrochemical Society. 2021. **B168**. № 6. Art. № 061504.

TEMPERATURE CONDITIONS FOR OBTAINING A BI-CONTINUOUS STRUCTURE OF NANO-POROUS IRON DURING ELECTROCHEMICAL DEALLOYING OF FERROMANGANESE IN MOLTEN SALTS

D. A. Rozhentsev¹, N. K. Tkachev¹

¹*Institute of High Temperature Electrochemistry,
Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia*

Nano-porous metals obtained by dealloying in the percolation mode have the structure of a network of ligaments with pore sizes that can vary from several nanometers to several microns. Nano-porous iron and some ferroalloys containing manganese could be extremely promising materials as bio-degradable implants for regenerating bone tissue after fractures and other injuries. Molten salts, as electrolytes, are capable of accelerating percolation dealloying due to elevated temperatures, as well as higher current densities can be applicable in this case. Electrochemical dealloying of ferromanganese of various compositions (30, 50, 70 Mn at %) in molten mixtures of alkali metal chlorides has been carried out. A complex combination of temperature and electrochemical processes in the percolation mode, which leads not only to the formation of bi-continuous structures, but also to structures of the dendritic type. The evolution of the structure of the synthesized nano- and ultraporous iron depending on temperature from a dendrite-like and streamline-oriented morphology at 300°C to a typical bi-continuous nanoporous structure with a pore size of about 100 nm at 400°C was observed. Activation of the effects of coagulation and coarsening of ligaments and a loss of orientation along the field line were noted. However, under these conditions, a bi-continuous structure (100 nm) sufficiently uniform in size is formed. Further increasing the temperature results in another porous material with a 3D pore hierarchy at (500°C), which is distinguished by the distribution of pores of different sizes from 100 nm to 1 μm. An observation was made about the formation of a porous structure of an enlarged, micron scale at 600°C with “ginger-root-like” ligaments. Dividing the process of dealloying at 500°C and simple annealing at 600°C into two independent steps leads to a similar result, but the structure has less coherence of the metal particles.

Keywords: selective anodic dissolution, dealloying, ferroalloy, chloride melt, annealing, nanoporous iron

REFERENCES

1. Sieradzki K., Newman R.C. Stress-corrosion cracking // J. Phys. Chem. Solids. 1987. **48**. P. 1101–1113.

2. Stenner C., Shao L.-H., Mameka N., Weissmüller J. Piezoelectric gold: strong charge-load response in a metal-based hybrid nanomaterial // *Adv. Funct. Mater.* 2016. **26**. P. 5174–5181.
3. Sun S., Chen X., Badwe N., Sieradzki K. Potential-dependent dynamic fracture of nanoporous gold // *Nat. Mater.* 2015. **14**. P. 894–898.
4. McCue I., Karma A., Erlebacher J. Pattern formation during electrochemical and liquid metal dealloying // *Materials Research Society*. 2018. **43**. P. 27–34.
5. Zhang J., Li C.M. Nanoporous metals: fabrication strategies and advanced electrochemical applications in catalysis, sensing and energy systems // *Chem. Soc. Rev.* 2012. **41**. P. 7016–7031.
6. Weissmüller J., Sieradzki K. Dealloyed nanoporous materials with interface-controlled behavior // *MRS Bulletin*. 2018. **43**. P. 14–19.
7. Shi S., Markmann J., Weissmüller J. Synthesis of uniform bulk nanoporous palladium with tunable structure // *Electrochimica Acta*. 2018. **285**. P. 60–69.
8. Liu X., Wang Y., Qiang J., Wang B., Ma D., Zhang W., Dong C. Preparation and electro-catalytic activity of nanoporous palladium by dealloying rapidly-quenched Al70Pd17Fe13 quasicrystalline alloy // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 2019. **29**. P. 785–790.
9. Kong Q., Lian L., Liu Y., Zhang J., Wang L., Feng W. Bulk hierarchical nanoporous palladium prepared by dealloying PdAl alloys and its electrochemical properties // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2015. **208**. P. 152–159.
10. Li W.-C., Balk T.J. Achieving finer pores and ligaments in nanoporous palladium–nickel thin films // *ScriptaMaterialia*. 2010. **62**. P. 167–169.
11. Zhang C., Sun J., Xu J., Wang X., Ji H., Zhao C., Zhang Z.. Formation and microstructure of nanoporous silver by dealloying rapidly solidified Zn–Ag alloys // *Electrochimica Acta*. 2012. **63**. P. 302–311.
12. Li Z., Wang D., Li B., Lua X. The dealloying kinetics of Ag₂₅Zn₇₅ in 0.1 M H₂SO₄ // *Journal of The Electrochemical Society*. 2010. **157**. P. K223–K226.
13. Mandal M., Monn A.P., Sangal S., Mondal K. Nanoporous Ag template from partially sintered Ag–Zn compact by dezincification // *Bull. Mater.Sci.* 2014. **37**. P. 1353–1367.
14. Li Z.Q., Li B.Q., Qin Z.X., Lu X. Fabrication of porous Ag by dealloying of Ag–Zn alloys in H₂SO₄ solution // *Journal of Materials Science*. 2010. **45**. P. 6494–6497.
15. Li Z., Wang X., Lua X. Refinement of Nanoporous Silver by Adding Surfactant to the Electrolyte // *ECS Electrochemistry Letters*. 2014. **3**. № 4. P. C13–C16.
16. Li Z., Lu X., Qin Z. Formation of nanoporous silver by dealloying ag₂₂zn₇₈ alloy at low temperature in H₂SO₄ // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2013. **8**. P. 3564–3571.
17. Yeh F.-H., Tai C.-C., Huang J.-F., Sun I.-W. Formation of Porous Silver by Electrochemical Alloying/dealloying in a water-insensitive zinc chloride-1-ethyl-3-methyl imidazolium chloride ionic liquid // *American Chemical Society*. 2006. **110**. P. 5215–5222.
18. Sieradzki K., Dimitrov N., Movrin D., McCall C., Vasiljevic N. and Erlebacher J. The dealloying critical potential // *J. Electrochem. Soc.* 2002. **149**. P. B370–B377.
19. Wegene B., Sichler A., Milz S. Development of a novel biodegradable porous iron-based implant for bone replacement // *Scientific reports*. 2020.
20. Shuai C., Li S., Peng S. Biodegradable metallic bone implants // *Materials chemistry*. 2019. P. 1–31.
21. Heiden M., Johnson D., Stanciu L. Surface modifications through dealloying of Fe–Mn and Fe–Mn–Zn alloys developed to create tailorable, nanoporous, bioresorbable surfaces // *Acta Materialia*. 2016. **103**. P. 115–127.
22. Xie H., Guan H., Liu L.-Z., Jin H.-J. A critical relative density and a break-and-reconnect model for annealing-induced densification in nanoporous gold // *Acta Mater.* 2021. **209**. 116806.
23. Rozhentsev D.A., Tropin O.A., Renev D.S., Tkachev N.K., Zhuchkov V.I., Zayakin O.V. Poluchenije ul'traporistogo zheleza posredstvom elektrokhimicheskogo dealloinga ferromargantsa v rasplavlennoy ekvimol'noy smesi khloridov natriya i kaliya [Preparation of ultraporous iron by electrochemical dealloying of ferromanganese in a molten equimolar mixture of sodium and potassium chlorides] // *Rasplavy*. 2021. № 4. P. 1–11. [In Russian].
24. Rozhentsev D., Tkachev N. High-temperature electrochemical synthesis of nanoporous iron by dealloying of ferromanganese in a LiCl–KCl eutectic // *Journal of the Electrochemical Society*. 2021. **B168**. № 6. Art. № 061504.