

ФУНКЦИОНАЛЬНО-ГРАДИЕНТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ: ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ (обзор)

© К. А. Андрианова, Л. М. Амирова

Казанский национальный исследовательский технический университет
им. А. Н. Туполева — КАИ,
420111, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 10
E-mail: KAAndrianova@kai.ru

Поступила в Редакцию 21 сентября 2023 г.

После доработки 7 июня 2024 г.

Принята к публикации 23 июля 2024 г.

В обзоре обсуждается современное состояние исследований функционально-градиентных материалов. Приведена классификация функционально-градиентных материалов по составу компонентов, по направлению и уровню изменения градиента, по форме частиц наполнителя, по степени непрерывности состава или структуры. Выбор метода получения функционально-градиентного материала зависит от природы материала, исходного агрегатного состояния компонентов, величины градиента (в объеме или тонких пленках). Функционально-градиентные полимерные материалы могут быть получены последовательным отверждением полимерных смесей и взаимопроникающих сеток, диффузией мономера в недоотвержденную полимерную матрицу либо расслоением смесей ограниченно-совместимых олигомеров или полимеров. Рассмотрены функционально-градиентные композиционные материалы, в которых градиент состава формируется за счет распределения наполнителя, в основном дисперсного, что позволяет добиться сочетания характеристик жесткости и ударной прочности. Отдельное внимание уделено аддитивным технологиям, преимуществом которых перед другими методами является возможность формирования изделия по заранее заданной компьютерной модели и управления составом материала по траектории любой формы. Ограничением применения аддитивных методов для создания градиентных материалов являются ограниченные возможности компьютерных программ и отсутствие методических рекомендаций по совместимости используемых материалов. Рассмотрены методы исследования градиентных материалов, применяемые для изучения и визуализации распределения состава образцов. Показана необходимость введения дополнительных этапов пробоподготовки в методики изучения физико-химических свойств градиентных материалов по сравнению со стандартными методиками. Методики также должны быть адаптированы с учетом градиентного изменения свойств по объему материала. Рассмотрены особенности применения таких материалов, как градиентные пены, покрытия, клеи, оптические материалы, композиты, показаны их преимущества перед материалами постоянного состава и структуры. Отмечена перспективность использования градиентных материалов в конструкциях для аккумуляции энергии, в которых использование градиента позволяет улучшить электрохимические характеристики аккумуляторов, а также решить задачи снижения механических напряжений, стабилизации структуры, увеличения срока службы.

Ключевые слова: функционально-градиентный материал; функционально-градиентный композит; функционально-градиентное покрытие; гибридный композит; градиентные пеноматериалы; градиентное полимерное покрытие; градиентные взаимопроникающие сетки; градиентные гидрогели; градиентные твердотельные батареи

DOI: 10.31857/S0044461824020014; EDN: EKSQHD

Введение

Для создания сложных материалов, свойства которых на поверхности и в объеме должны различаться, используют технологии послойного ламинирования, нанесения покрытий, т. е. формирования материала из разных фаз. Такие технологии позволяют получить материалы с меняющимися в направлении от поверхности в глубину объема свойствами. Серьезным недостатком таких технологий является то, в конечном материале присутствуют явно выраженные фазы, на границе раздела которых могут возникать дополнительные термические, механические напряжения, происходить скачкообразное изменение оптических свойств и т. д.

Устранение указанных недостатков возможно при переходе к градиентным материалам. Функционально-градиентные материалы — это материалы, в объеме которых свойства изменяются в одном или нескольких направлениях за счет изменения состава или структуры [1–4]. Достоинством данных материалов является возможность сочетать взаимоисключающие свойства (например, жесткость и ударную вязкость, высокую и низкую теплопроводность, низкое светотражение и высокое светопоглощение, адгезионные и антиадгезионные свойства) в одном материале в отсутствие четкой границы раздела между его разнородными частями.

Хотя первые исследования, связанные с изучением свойств градиентных материалов, начались в 70-х годах XX столетия [5, 6], широко использоваться такие материалы начали лишь в последние годы. Анализ публикационной активности, выполненный по базе данных Scopus с использованием ключевых

слов *functionally graded materials*, показывает, что ежегодное число публикаций, в том числе монографий и обзорных статей, постоянно растет (рис. 1). Большой интерес к развитию этой области материаловедения из-за возможности создавать материалы с заранее заданными свойствами проявляют высокотехнологичные отрасли промышленности (аэрокосмическая и ядерная промышленность, биоинженерия) [7, 8].

Основополагающими задачами в технологиях материаловедения градиентных материалов являются предварительное математическое моделирование свойств и структуры (в том числе их объемного распределения), а также разработка конкретных методик и технологий, позволяющих реализовать задуманную структуру.

Цель работы — классификация функционально-градиентных материалов по различным признакам, выявление наиболее перспективных технологий получения материалов с градиентом состава и анализ новых направлений их применения.

Обзор отечественной и зарубежной литературы за последние 50 лет проводили по ключевым словам *functionally graded materials (composites, coatings)* с использованием баз данных Scopus и Web of Science.

Природные градиентные материалы

Градиент структуры является одним из примеров приспособления живых организмов к внешним условиям. Многие живые организмы включают твердую (биоминеральную) и мягкую (биополимерную) фазы. При этом некоторые органы и ткани живых существ, такие как раковины моллюсков, рыба чешуя, костная и зубная ткань, по свойствам могут превосходить искусственные материалы, схожие по химическому составу [9], что, в частности, может быть обусловлено их градиентной структурой и составом [10–13]. Так, например, рост колец древесных стволов характеризуется постепенным уменьшением пористости от ранней древесины к поздней. Более пористая сердцевина способствует снижению теплопроводности материала, а плотные верхние слои повышают его прочность и защитные свойства. Еще одним примером может служить распределение волокон, которые создают упрочняющий эффект, в стеблях растений. В бамбуковом стебле объемная доля сосудистых пучков целлюлозы увеличивается, а размер пучков уменьшается от внутренней поверхности стебля к внешней. За счет подобного распределения структурных элементов эффективный модуль упругости непрерывно изменяется в радиальном направлении,

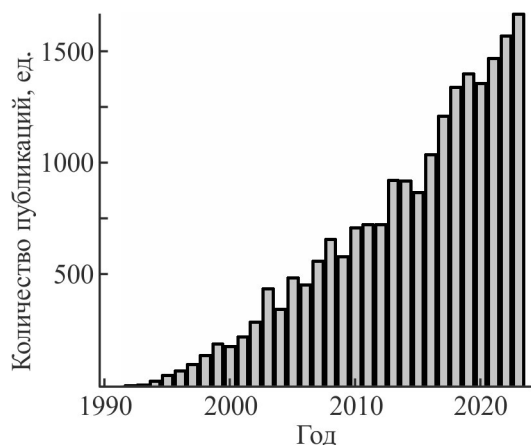


Рис. 1. Количество публикаций по функционально-градиентным материалам в период 1990–2023 гг. (по результатам поиска в Scopus).

обеспечивая оптимальное сочетание прочности и жесткости бамбукового стебля [14].

Градиент слоистой структуры, образующийся в природной керамике, способствует ее высокой прочности. Примером является спикула губки, структура которой состоит из центрального ядра из гидратированного диоксида кремния, окруженного чередующимися слоями диоксида кремния и белкового материала [15]. Толщина концентрических слоев диоксида кремния уменьшается от сердцевины к периферии. Благодаря наличию более толстых внутренних минеральных слоев общая механическая жесткость спикулы повышается. Если в результате механического воздействия в спикULE возникнет трещина, то она распространится по наружным промежуточным органическим слоям и не сможет проникнуть глубоко.

Еще одним примером градиента в биологических объектах является структура костной ткани, характеризующаяся переходом от плотной жесткой внешней структуры кортикальной кости к легкой и пористой губчатой кости во внутренней части.

Изменение формы многих биологических органов обусловлено анизотропными напряжениями градиентных структур, возникающими в ответ на внешние раздражители. Например, движение человека осуществляется за счет направленного сокращения скелетных мышц, состоящих из мышечных волокон разного типа, расположенных продольно. При создании в хирургии и ортопедии активных протезов (в первую очередь элементов конечностей) большое внимание уделяется конструкционным мягким приводам, выполненным на основе полимерных материалов, имитирующих градиентную структуру живых существ [16–18]. Благодаря плавному изменению молекулярной структуры, химического состава и макроскопических физических свойств мягкие приводы с градиентной структурой характеризуются гибкостью и простотой управления, быстрым процессом

срабатывание/восстановление и высокой износостойкостью при частых деформациях.

Таким образом, на примере биологических материалов можно показать, что образование градиента структуры позволяет обеспечить высокие конструкционные и функциональные свойства, сочетать высокую прочность и устойчивость к переменным нагрузкам.

Классификация функционально-градиентных материалов

Классифицировать функционально-градиентные материалы достаточно сложно из-за сочетания широкого спектра различных по природе компонентов, используемых для их получения, а также разнообразия получаемых градиентных структур. К параметрам, которые можно варьировать в градиентных материалах, относятся природа компонентов и их количественный состав, форма и размер частиц наполнителей, угол армирования, диаметр, ориентация волокон в градиентных композитах, размер и количество пор в градиентных пеноматериалах, форма ячеек в градиентных материалах, особенности свойств которых обусловлены иерархической ячеистой структурой [19–28] (рис. 2).

Градиентные материалы могут быть получены на основе материалов одной природы (металлы, керамика, полимеры), в которых природа связей в процессе совмещения компонентов не изменяется. В функционально-градиентных материалах, состоящих из разных по природе компонентов (металл–керамика, металл–полимер и др.), при переходе от одного компонента к другому характер связи между компонентами может изменяться, например, кроме химических связей (атомных, ковалентных, ионных) могут возникать связи иной природы (ван-дер-ваальсовы, физическая сорбция).

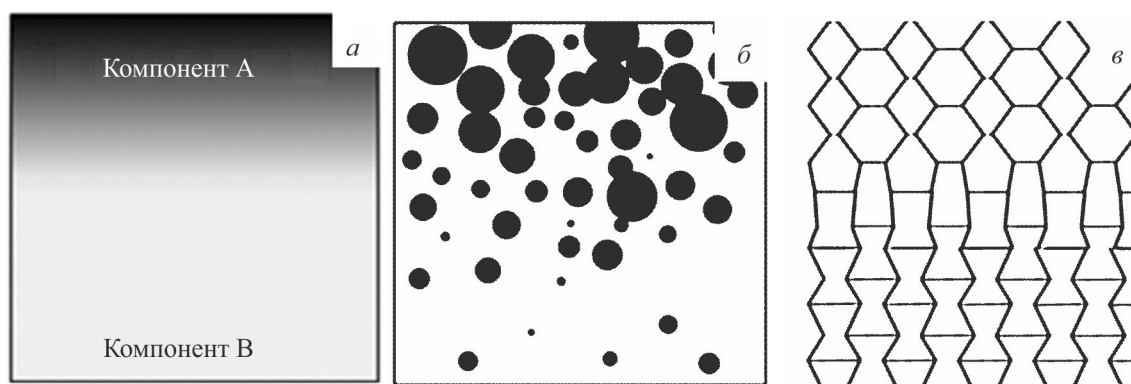


Рис. 2. Градиент объемной доли компонентов (а), содержания наполнителя в матрице (б), формы ячеек (в).

Предлагается множество видов классификаций функционально-градиентных материалов на основе их физических, структурных и технологических характеристик [29, 30] (см. схему). Классификацию можно проводить по природе компонентов и их комбинации: керамические [31–33], металлические [34], металлокерамические [35], полимерные [36–38], металлополимерные, полимерно-керамические функционально-градиентные материалы и др. Отдельно можно выделить наполненные градиентные материалы (градиентные композиционные материалы) [39–42].

В зависимости от характера изменения параметра (состава или структуры) функционально-градиентные материалы могут быть разделены на непрерывно-градиентные и ступенчато-градиентные. В непрерывных градиентных материалах состав и свойства изменяются плавно. Такие материалы могут быть получены с использованием технологий центробежного осаждения, гравитационного осаждения, электрофоретического осаждения, шликерного литья и т. д. [43–45]. Дискретные (ступенчато-градиентные) материалы характеризуются многослойной структурой с поверхностью раздела между дискретными слоями, при этом состав и свойства материала одинаковы в пределах каждого слоя [46]. К технологическим процессам, позволяющим получить дискретный градиент, относятся послойное нанесение покрытий, процессы ламинирования листов, погружение в суспензию [47].

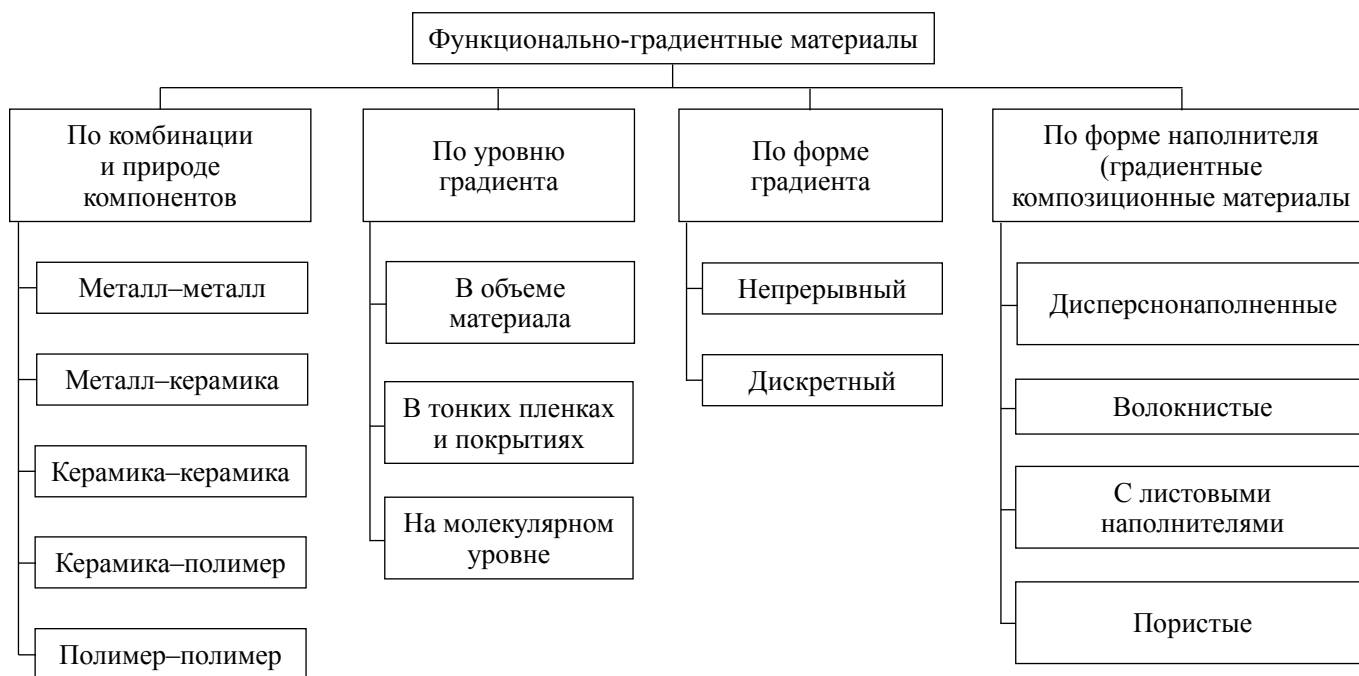
Достижение градиента возможно как за счет изменения состава связующего, так и за счет сочетания различных по природе армирующих наполнителей, их количества и типа переплетения [48–50]. Примером реализации градиентных структур, выполненных из волокнисто-наполненных композиционных материалов, являются функционально-градиентные материалы, изготовленные из трубчатых плетеных композитов с изменяющимися углами плетения преформы [51].

Технологии получения функционально-градиентных материалов

Методы получения функционально-градиентных материалов сложно классифицировать, поскольку технология изготовления во многом зависит от природы компонентов, их дисперсности или непрерывности, геометрических размеров изделий и т. д. [52–56].

В зависимости от технологии производства можно получать градиент либо в объемном материале (например, методами порошковой металлургии, центробежного литья и т. д.), либо в тонких пленках и покрытиях (например, методами физического или химического осаждения из газовой фазы) [57, 58]. Некоторые технологии позволяют изготавливать материалы с градиентом состава на молекулярном уровне, например, получать градиентные сополи-

Классификация функционально-градиентных материалов



меры с использованием технологии Ленгмюра–Блоджетт [59].

Процесс изготовления объемных функционально-градиентных материалов можно разделить на два основных этапа, которые могут осуществляться последовательно или параллельно друг другу: формирование градиента состава (или структуры) и консолидация слоев компонентов в объемный монолитный материал без нарушения достигнутой градиентности. Например, в процессе получения металлокерамических функционально-градиентных материалов стадия спекания или затвердевания материала следует за стадией формирования градиента состава, тогда как в процессе получения термореактивных полимерных функционально-градиентных материалов отверждение полимерной матрицы может осуществляться во время формирования градиента состава. Формирование градиента состава (или структуры) материала проводят в три этапа: выбор и подготовка компонентов, их гомогенизация и разделение. Процесс разделения гомогенной структуры может осуществляться под действием внешнего поля — электрического [60], магнитного [61] или гравитационного [62].

По способу формирования градиента состава можно выделить технологии, в которых благодаря использованию слоев с разным содержанием компонентов возможно получение материала с послойным изменением состава и свойств. К этим способам можно отнести спекание, осаждение из газовой фазы и аддитивное производство. Другие способы получения градиентных материалов основываются на формировании градиента состава за счет процессов тепло- или массопереноса.

При создании функционально-градиентных материалов составляющие компоненты могут быть смешаны в твердом, жидком или газообразном состоянии, и соответственно существует классификация технологий изготовления градиентных материалов по агрегатному состоянию исходных фаз.

Метод осаждения из газовой фазы заключается в получении конечных продуктов путем конденсации физическими или химическими способами из исходных компонентов, находящихся в газообразном состоянии. К таким методам относятся: химическое осаждение, физическое осаждение, термическое напыление, химическая фильтрация из газовой фазы. Преимуществом данных методов является возможность получения очень тонких пленок с четко регулируемым градиентом состава, в том числе с улучшенными механическими свойствами и износостойкостью [63, 64], а также возможность исполь-

зования широкого спектра исходных соединений, используемых для осаждения. Одним из основных методов, на которых основаны технологии производства тонких градиентных покрытий, является метод термического напыления [65].

К жидкофазным технологиям относятся методы центрифугирования расплава, экструзионные методы и методы литья.

Метод центрифугирования расплава основан на формировании градиента при перемещении дисперсных частиц разной плотности в поле действия центробежных сил. Такой способ был применен, например, для получения градиентного материала на основе алюминия и дисперсных керамических частиц [66]. Метод может быть использован для получения непрерывного градиента состава в радиальном направлении. Однако с его использованием невозможно получить одинаковое распределение наполнителя по объему в изделии, имеющем, например, форму не цилиндра вращения, а эллиптического цилиндра.

Непрерывное производство наполненных функционально-градиентных материалов возможно посредством экструзии на традиционных установках для переработки полимерных материалов. Технологическая линия может быть выполнена двумя экструдерами, блоком распределения градиента и блоками смешения [67, 68]. Формирование градиента состава вдоль заготовки осуществляется в экструзионных методах путем дозировки компонентов, поперечный градиент состава формируется путем подачи материала из нескольких экструдеров. Так, например, методом экструзии получен функционально-градиентный композит на основе полиэфирэфиркетона с добавлением коротких стекло- и углеволокон, который имеет хорошие механические, трибологические и термические свойства [69].

При изготовлении функционально-градиентных металлических материалов традиционно применяют литейную технологию [66]. В случае термопластов с этой целью используют многокомпонентное литье, когда градиент состава образуется путем последовательного впрыска расплавов различных по составу полимеров на разных стадиях процесса [55].

Порошковая технология до сих пор используется для получения металлических и керамических функционально-градиентных материалов, тогда как работ по получению полимерных градиентных материалов с применением такой технологии не удалось обнаружить. Технологический процесс состоит из следующих этапов: подготовка порошковых компонентов, укладка порошков в соответствии с заранее разработанным шаблоном пространственного рас-

пределения состава и последующее спекание для достижения полной консолидации компонентов [70]. Градиентные материалы, изготовленные с использованием порошковой технологии, практически всегда содержат конечное количество пор, возникающих вследствие наличия естественных пустот между частицами порошка даже при плотнейшей упаковке, что ухудшает тепловые, механические, физические, износостойкие, магнитные и коррозионные свойства [71]. Преимуществом метода напыления является возможность точно контролировать создаваемый градиент состава и свойств, регулируя состав и расход напыляемого порошка [72]. Изделия сложной формы могут быть изготовлены с использованием технологии селективного лазерного спекания в одном непрерывном технологическом цикле. В работе [73] по данной технологии пространственное изменение механических свойств достигается путем спекания порошков нейлона-11 с различными объемными долями наночастиц кремния.

Метод послойного ламинирования (листовой ламинации) позволяет формировать деталь из тонких листов материала путем термической или ультразвуковой сварки [74] или с использованием клеев [75, 76]. В качестве листовых материалов могут использоваться композиты или полимеры. Например, в работе [77] металлический функционально-градиентный материал был изготовлен путем ультразвуковой консолидации листов фольги.

Дополнительные возможности достижения плавного изменения состава материалов в различных направлениях дают аддитивные технологии, с использованием которых можно изготавливать изделия сложных геометрических форм с пространственно-изменяющимся распределением фаз. Градиент состава в таких изделиях можно заранее спроектировать для получения необходимого распределения механических и функциональных свойств [59, 78–85], а затем реализовать получение посредством разных видов 3D-печати: выдавливание материала, разбрызгивание материала, струйные технологии, разбрызгивание связующего, соединение листовых материалов, фотополимеризация в ванне, расплавление материала в заранее сформированном слое, прямой подвод энергии непосредственно в место построения [56, 79].

Достоинством аддитивных технологий при производстве функционально-градиентных материалов на полимерной основе является возможность использования широкого круга полимеров и наполнителей. В то же время аддитивные технологии создания функционально-градиентных материалов имеют ряд ограничений, препятствующих массовому производ-

ству. Хотя основным отличием аддитивных технологий от других методов является возможность формирования изделия по заранее заданной компьютерной модели и управления составом материала в каждой точке, возможности программного обеспечения для моделирования конструкции градиента весьма ограничены [86]. Например, Autodesk Monolith успешно использовалась для моделирования варьирования некоторых свойств градиентных материалов (например, цвета, прозрачности и жесткости), но оказалась малоэффективной для создания более сложных моделей, описывающих распределение свойств в градиентных материалах; моделирование ряда технологических процессов можно проводить в конечно-элементном коде, например, с использованием программы ABAQUS [87].

Методы получения градиентных полимерных материалов. Обсуждавшиеся выше методы в равной мере пригодны для получения градиентных материалов из металлов, керамик и полимеров. Ниже рассмотрен ряд методов, которые пригодны только для использования полимеров в качестве компонентов градиентных материалов.

Одним из способов получения градиентных полимерных материалов является последовательное отверждение полимерных смесей и взаимопроникающих сеток, которое состоит в том, что предварительно сформированный полимер (первый компонент) выдерживают в мономере, полимеризующемся в дальнейшем с образованием второго компонента. Набухание прерывают, не доводя до равновесия, затем проводят полимеризацию. В результате получают двухкомпонентную систему, в которой вследствие низкой скорости процессов набухания и диффузии в сетке-матрице концентрация второго полимера в матричном полимере изменяется в направлении, перпендикулярном к поверхности. Первые работы по получению и исследованию градиентных взаимопроникающих сеток были связаны с разработкой материалов для медицинских приложений [88–90]. Было продемонстрировано, что способные набухать термопластичные эластомеры поли(эфируретана) могут быть использованы при получении взаимопроникающих полимерных сеток с полиакриламидом, образующим гидрогель. Полученные взаимопроникающие полимерные сетки обладают свойствами термопластичного эластомера и гидрогеля и могут быть использованы, например, для изготовления биомедицинских имплантатов.

Градиентные взаимопроникающие сетки были получены набуханием полиуретановой сетки-матрицы в смеси бутилметакрилата и диметакрилаттриэтилен-

гликоля с инициатором фотополимеризации изобутиловым эфиром бензоина с последующей выдержкой набухшего образца в герметичном блоке для достижения равновесного распределения диффундирующих частиц и фотополимеризацией компонентов реакционной смеси [91]. Градиентные взаимопроникающие сетки формировали набуханием полиуретановой сетки-матрицы в течение определенного времени в реакционной смеси, являющейся исходным компонентом второй сетки, и проводили фотополимеризацию реагентов без достижения равновесного распределения диффузанта.

Другим методом получения градиентных полимерных материалов является диффузия мономера в недоотвержденную полимерную матрицу с последующей полимеризацией. В работе [92] градиентные полимерные материалы такого типа были получены путем диффузии акрилонитрила в полистирол, а также путем диффузии метилакрилата в полиметилметакрилат.

Технология фотополимеризации дает возможность синтезировать градиентные полимерные материалы из системы мономеров и наполнителей путем последовательного нанесения слоев разного состава [93] и (или) за счет снижения интенсивности УФ-излучения по толщине образца [94].

Градиентные полимерные материалы, разработанные в Институте элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, характеризуются плавным изменением модуля упругости в пределах одного образца, что достигается формированием полимерных сеток из объемистых узлов, соединенных короткими и гибкими полимерными цепочками [95–98]. Сетчатые градиентные полимерные материалы синтезировали полициклотримеризацией бифункционального мономера (диизоцианата) и олигомера с концевыми изоцианатными группами. В результате этой реакции были получены сетки с изоциануратными циклами, образованными взаимодействием трех изоцианатных групп.

Получение градиентных полимерных покрытий возможно за счет самопроизвольного расслаивания пленкообразователя, что достигается использованием растворов полимеров в смеси растворителя и осадителя с различной летучестью [99].

Градиентные полимерные пленки также могут быть получены путем расслоения смесей термодинамически несовместимых полимеров или олигомеров, например на основе смесей ограниченно совместимых эпоксидных олигомеров и фосфорсодержащих глицидиловых эфиров [100] или эпоксидных и акриловых полимеров [101]. Градиент структуры в таких

системах образуется в результате самопроизвольного расслоения компонентов за счет разности плотностей фаз. Степень расслоения зависит также от ряда других параметров (количественного состава, вязкости, межфазного натяжения смесей и др.), регулирование которых позволяет получать материалы с необходимыми свойствами.

Методы получения градиентных полимерных композитов. Классификация технологий изготовления функционально-градиентных материалов по агрегатному состоянию фаз не учитывает методы получения, где один из компонентов может находиться в жидкой фазе, а другой — в твердой. К комбинированным методам можно отнести и методы получения композиционных материалов, в которых могут изменяться как состав связующего, так и состав твердого наполнителя.

Получать полимерные композиты с градиентным распределением дисперсного наполнителя позволяет метод центробежного литья [102]. Техника центрифугирования использовалась, например, для создания равномерного распределения углеродных волокон в матрице из эпоксидной смолы [103]. Было показано, что создаваемой градиентной структурой можно управлять, изменяя скорость вращения, содержание волокон и соотношение размеров волокон.

Для получения градиентных армированных композиционных материалов могут использоваться такие традиционные технологии получения композиционных волокнистых материалов, как инфузионные, пултрузионные и др. В работах [104, 105] градиент структуры образуется за счет изменяющегося угла плетения волокнистой преформы. Градиентный композитный стержень получали путем изготовления плетеной преформы с последующей вакуумной пропиткой и пултрузией.

Изменение свойств изделий из композитов, армированных непрерывными волокнами, может осуществляться за счет сочетания волокон различной природы или, например, изменения степени искривления волокон [106]. Попытки сочетания в композите различных по своей природе армирующих волокнистых наполнителей (стеклянных, углеродных, органических) для оптимизации нагрузки при продольном изгибе предпринимались уже давно [107], однако на данный момент практически реализована только технология получения гибридных насосных штанг [108]. Насосные штанги эксплуатируются в сложных условиях, подвергаясь воздействию различных факторов (давление, влага, агрессивные среды). В связи с этим к внешнему слою конструкции предъявляются повышенные требования по износостойкости

и химической стойкости в разных средах, а также требования по высокой ударной вязкости. При этом внутренние слои должны характеризоваться высокой упругостью. Для выполнения данных требований хорошо подходят гибридные композиты, армированные стеклянными и углеродными волокнами. Гибридные композитные штанги в основном изготавливают по схеме ядро (углеволокна)—оболочка (стекловолокна), однако при нагружении конструкции может произойти расслоение по границе раздела между двумя типами волокон. Одним из путей решения данной проблемы является создание градиентного перехода от оболочки к ядру. В работе [42] описана математическая модель распределения модуля упругости и прочности в композитной насосной штанге на основе эпоксидной матрицы, включающей однонаправленные стеклянные и углеродные волокна с несколькими вариантами создания градиента их распределения, и проведено сравнение прогнозных значений модуля упругости и прочности с полученными в данной работе экспериментально для ряда образцов градиентной штанги. Примечательно, что получено хорошее совпадение рассчитанных и экспериментальных значений модуля упругости, но пока не найдено хорошего соответствия расчетных и экспериментальных значений предела прочности при разрушении.

Другим направлением создания градиента состава в волокнистых композиционных материалах является изменение состава матрицы. К примеру, с целью получения функционально-градиентных углепластиков применяли плавное изменение концентрации модификатора в эпоксидной матрице при переходе от внешней поверхности детали к внутренней. Градиентное распределение термоэластопласта позволило эффективно повысить ударную прочность углепластика при сохранении жесткости композиционного материала [109]. Градиент матрицы по толщине армированного кварцевой тканью композиционного материала был получен путем добавления в соответствующем соотношении порошка плавного кварца в силиконовую смолу в каждом слое [110].

Плавное изменение состава связующего по сечению композита можно использовать для регулирования процесса отверждения, например создавая фронт отверждения от центральных слоев композита к наружным. Это позволяет избежать перегрева материала и его термодеструкции, что особенно актуально при получении толстостенных изделий с низкой теплопроводностью компонентов [111]. Указанное исследование является практически единичным, хотя регулирование состава и свойств материала путем управления фронтом реакции представляется весьма

перспективным для создания новых градиентных полимерных композиционных материалов конструкционного назначения с плавно изменяющимся содержанием и природой армирующего наполнителя и матрицы в различных направлениях изделия.

Методы исследования и моделирования состава и свойств

Одной из задач при проектировании функционально-градиентных материалов является оценка распределения состава и свойств в реальных материалах. Точную информацию о распределении компонентов в образце из полимерного функционально-градиентного материала может дать послойный элементный анализ. В работе [92] в градиентной взаимопроницающей сетке на основе полистирола и полиакрилонитрила сеткой-матрицей служил полистирол, а полиакрилонитрил концентрировался в поверхностном слое полистирола с определенным градиентом концентрации. Для установления характера распределения полиакрилонитрила в полистироле снимали слои материала толщиной 0.05 мм и проводили количественный химический анализ на содержание азота. В работе [112] для количественного определения концентрации компонентов по сечению градиентного образца был проведен химический анализ на содержание фосфора, так как фосфор содержался только в одном из компонентов. Если элементный состав компонентов в градиентном материале является близким, то данная методика будет малоэффективна. В этом случае информацию о характере распределения компонентов может дать метод ИК-Фурье-спектроскопии с нарушенным полным внутренним отражением [113]. В целом использование таких инструментов, как методы ИК-спектроскопии, протонного магнитного резонанса, рентгеноструктурного анализа, атомной силовой микроскопии, электронной микроскопии, электронно-зондового рентгеноспектрального анализа, в случае градиентных материалов позволяет не только определять распределение состава или структуры в них, но и оценивать совместимость полимерных материалов различной природы [114–116].

Заранее заданный по форме профиль градиента состава можно создавать, управляя процессом расслоения, например, в системе ограниченно совместимых олигомеров [117] или процессом седиментации дисперсного наполнителя в полимерной матрице [118]. Отдельной задачей является исследование пространственного распределения свойств в таких системах, что требует разработки экспериментальных и расчетных методик, как это сделано в работах [42, 117].

Анализ литературы показывает, что большинство исследователей сосредоточилось на исследовании механических, трибологических и термических характеристик функционально-градиентных материалов [119–123]. В литературе отмечалось, что при создании в полимерном материале градиента концентрации компонентов происходит улучшение его механических свойств [124]. Для объяснения этого факта предложена гипотеза, заключающаяся в том, что градиентный материал рассматривают как совокупность бесконечного множества слоев, состав и модули упругости которых монотонно изменяются при удалении от поверхности вглубь образца. При деформации образца все слои растягиваются в одинаковой степени, напряжение в каждом слое соответствует его модулю. Такое распределение напряжений способствует развитию пластической деформации, а не хрупкому разрушению и приводит к увеличению разрывных удлинений и энергии разрушения. Сложность прогнозирования поведения функционально-градиентных материалов обусловлена неоднородностью их состава, поэтому в этом случае не подходят стандартные методы моделирования и испытаний. Градиент может быть представлен как отдельный параметр, который можно оптимизировать с учетом особенностей поставленной конкретной задачи. Это приводит к ситуации, когда то или иное свойство материала полностью зависит от геометрических параметров, таких как форма изделия и профиль градиента. Таким образом, градиентный материал является сложной системой, и описание его свойств требует введения новых параметров (например, гомогенный изотропный материал характеризуется модулем упругости, а градиентный материал — усредненным модулем упругости с различной формой его распределения по сечению образца) и создания новых математических моделей описания распределения свойств и методик изучения такого распределения свойств.

Изначально функционально-градиентные материалы на основе металла и керамики были разработаны для обеспечения защиты от высоких температур в аэрокосмических конструкциях и термоядерных реакторах, поэтому интерес исследователей состоял в изучении термоупругого поведения функционально-градиентных металлокерамических материалов с целью разработки материалов, которые выдерживают перепады температур без разрушения конструкции. В результате начали проводиться исследования по моделированию термоупругих свойств конструкций из функционально-градиентных материалов. Большое количество работ посвящено моделированию механического поведения градиентных материалов в

различных условиях, например, в условиях статического изгиба и колебаний [125–128], в том числе с использованием метода конечных элементов [127], в условиях динамических нагружений, изменения температуры, термического разрушения, циклического воздействия [129–131].

Значительно меньше работ опубликовано по исследованию распределения свойств в градиентных полимерных материалах. В работе [132] был предложен теоретико-экспериментальный метод определения модуля упругости и коэффициента температурного расширения в градиентных полимерных материалах, что позволило на основе небольшой серии стандартных испытаний стержней на трехточечный поперечный изгиб, проведенных при специальной подготовке образцов (с послойным снятием материала с одной и другой стороны образца), получить распределение по сечению образца модуля упругости и коэффициента термического расширения.

Применение функционально-градиентных материалов

Градиентные пеноматериалы. Градиентные полимерные пеноматериалы (функционально-градиентные пены) — одна из новаций в технологии вспененных полимеров [133]. Подобные пены характеризуются плотной поверхностью и пористостью, возрастающей от поверхности вглубь, что приводит к улучшению их механических свойств по сравнению с пенами с однородной структурой пор. В настоящее время ведутся работы по получению вспененных материалов с градиентом плотности на основе полиэтилена [134], полистирола, полиметилметакрилата, акрилонитрилбутадиенстирола [135], полиуретана [136]. В градиентных пенах низкая плотность может сочетаться с высокой ударной вязкостью, что позволяет применять их в качестве деталей конструкций в автомобильной промышленности, для создания звуко-, вибро- и ударопоглощающих конструкций, заполнителей для сэндвич-панелей. Пены с градиентной структурой могут применяться в составе изделий, устойчивых к ударным нагрузкам [137].

Градиентные покрытия и клеи. Функционально-градиентные материалы используются в качестве покрытий [138], сочетающих хорошую адгезию к подложке с функциональными свойствами поверхности материала, такими как высокая износостойкость, коррозионная и химическая стойкость, высокие барьерные свойства, тепло- и трещиностойкость.

В работах [139–141] был предложен технологический прием, позволяющий получить градиентное

распределение наполнителя в саморасплаивающихся олигомер-олигомерных системах. Для получения градиентного распределения наполнитель предварительно смешивали с тем олигомером, который в ходе расслоения будет концентрироваться на поверхности покрытия или, наоборот, у подложки. На основе наполненных градиентных полимерных материалов разработаны антифрикционные [139], антиадгезионные [140] и теплоизоляционные покрытия [141], характеризующиеся повышенными защитными, физико-механическими и специальными свойствами. Верхние слои получаемых покрытий содержат добавки с нужными функциональными свойствами (антифрикционными, теплоизоляционными, антиадгезионными), при этом нижние слои, полученные из низковязкого олигомера, характеризуются высокой адгезией к подложке.

Широко применяемые на практике вспучивающиеся огнезащитные покрытия имеют одинаковый состав по сечению покрытия [142–145]. Это приводит к тому, что процесс вспучивания начинается практически одновременно во всем объеме покрытия. При этом возникают большие напряжения, приводящие к растрескиванию и отслаиванию покрытия от подложки и снижению эффективности огнезащиты. Кроме того, компоненты, используемые для создания вспучивающихся огнезащитных покрытий, вводимые в достаточно большом количестве, снижают адгезию покрытий при нормальных условиях эксплуатации. Для повышения устойчивости вспучивающихся огнезащитных покрытий может быть создан градиент состава и соответственно свойств покрытия. Показано, что градиентное распределение компонентов огнезащитной композиции в ограниченно-совместимых олигомерах позволяет получать покрытия, устойчивые к высоким температурам [146].

Функционально-градиентные адгезивы увеличивают прочность склеивания конструкций, снижают ее вес. Градиент состава клея позволяет снизить концентрацию сдвиговых напряжений в клеевом соединении по сравнению с однородными клеями [147–149].

Функционально-градиентные композиты. Полимерные композиты хотя и обладают большими преимуществами перед металлами, керамикой, ненаполненными полимерами, не могут удовлетворить всем предъявляемым требованиям, например, сочетать высокую жесткость с ударо- и трещиностойкостью (жесткая матрица, как правило, хрупка). Одним из способов регулирования состава и соответственно свойств является получение гибридных композиционных материалов, в которых присутствуют разные по природе наполнители [150–153]. Еще более ши-

рокие возможности регулирования свойств композиционных материалов дает создание в них градиента матрицы и армирующего наполнителя [нескольких матриц и (или) наполнителей], что позволяет заранее задавать изменение свойств материала в требуемых направлениях.

В настоящее время крайне мало информации о градиентных армированных угле- и стеклопластиках, а в работах, связанных с созданием градиентных полимерных композитов, в основном используют дисперсные наполнители нано- и микроразмерности [61–73]. Несмотря на существенный прогресс в разработке композиционных материалов, на практике применяемых в различных областях, недостаточно работ по целенаправленному созданию конструкционных волокнисто-армированных градиентных композитов [39–42]. Присущие последним такие функциональные свойства, как высокая жесткость, низкая плотность, химическая стойкость, являются хорошим стимулом для проведения работ по получению и изучению свойств градиентных композиционных материалов.

В работе [153] предложили новый класс многослойных функционально-градиентных композитов, армированных графеновыми пластинками, в которых массовая доля графена изменяется послойно по направлению толщины. Сообщается о возможности использования данных материалов для изготовления легких и прочных инженерных конструкций [154].

Функционально-градиентные материалы, армированные углеродными нанотрубками, имеют потенциально широкое применение, например, в качестве сорбентов для газов, механических приводов, носителей катализаторов, зондов, нанотруб, нанореакторов [155].

Впервые термин «функционально-градиентный материал» был использован в начале 1980-х годов в Японии, где такие материалы были предложены для увеличения адгезии и минимизации термических напряжений в металлокерамических композитах, разработанных для многоразовых ракетных двигателей [156]. Функционально-градиентные материалы в данной области перспективны для использования в системах тепловой защиты, для окислительно- и коррозионностойких барьерных покрытий, выдерживающих большие температурные перепады. В экстремальных условиях эксплуатации градиентных металл-керамических материалов керамика обеспечивает хорошую термическую и коррозионную стойкость и защищает металл от коррозии и окисления, в то время как металлическая часть обеспечивает высокие механические характеристики, высокую вязкость

разрушения и свариваемость, снижая возможность катастрофического разрушения. Также функционально-градиентные материалы могут применяться для компенсации разницы термического расширения соединяемых материалов. Так, например, при соединении керамики и металла через промежуточный градиентный слой с изменяющимся коэффициентом линейного термического расширения напряжения не концентрируются на границе раздела, а распределяются в промежуточном слое, предотвращая растрескивание детали.

В медицине перспективным направлением исследований является разработка пористых материалов для имплантатов с градиентом пористости, имитирующим структуру костной ткани [157, 158]. Для более длительного пребывания имплантата в физиологических условиях материал и структура имплантата должны обладать определенными физическими, механическими и биосовместимыми свойствами. Функционально-градиентные материалы для ортопедических протезов позволяют наиболее точно воспроизводить свойства исходной костной ткани, минимизировать внутренние напряжения и в то же время уменьшить напряжение сдвига между имплантатом и окружающей тканью, что значительно продлевает срок службы имплантата [159].

Возможности аддитивного производства в данной области позволяют проектировать и изготавливать функционально-градиентные структуры с меньшей плотностью в центре с постепенным ее увеличением к поверхности, с дизайном пористых градиентных каркасов, основанным на имитации костной ткани. В работе [160] методом 3D-печати из поликапролактона и гидроксиапатита были получены различные градиентные пористые структуры и установлено, что чем больше градиент пористости, тем лучше биологические свойства материалов (повышаются пролиферация и жизнеспособность контактирующих с материалом клеток), однако при этом снижается модуль упругости.

Традиционно в качестве оптических материалов в приборостроении используются прозрачные среды с постоянным распределением показателя преломления по сечению. Изменение направления луча в таких материалах происходит, как правило, за счет преломления (или отражения) на границе раздела со средой (воздухом, водой и т. п.) или другим материалом. В последние годы широкое применение находят граданы — оптические элементы с заданным пространственным распределением показателя преломления по сечению [161, 162]. Такие материалы успешно применяются в оптоэлектронике и волновой оптике

в качестве светофокусирующих элементов (согласующих устройств, делителей пучков света, «плоских линз») и волокон [163]. Использование материалов с распределением показателя преломления вдоль оптической оси линзы либо по ее радиусу позволяет значительно улучшить качество получаемого изображения, сократить количество элементов оптической схемы и соответственно снизить поглощение света системой. Применение граданов позволяет создавать оптические системы с большим углом зрения, характеризующиеся компактностью, прочностью и механической простотой.

Одним из интенсивно развивающихся разделов оптики является волоконная оптика. В данном направлении интерес представляют волокна с градиентным распределением показателя преломления по сечению (сельфоки). В центре такого волокна показатель преломления максимален, на внешней поверхности — минимален. Между ними показатель преломления изменяется по параболическому закону. Получение градиентных полимерных волокон возможно методом центрифугирования [164] или по схеме полимеризация–диффузия сомономеров через гомополимер–сополимеризация [165].

Материалы строительных конструкций в процессе эксплуатации подвергаются воздействию разных факторов: агрессивных сред, перепадов температур. В связи с этим к защитным покрытиям для строительных конструкций также предъявляются особые требования. Различные защитные полимерные покрытия с градиентом состава и свойств для строительного назначения (теплоизоляционные защитные покрытия и грунтовки-преобразователи ржавчины) представлены в статье [166]. Покрытия получали на основе фенол-новолачных и фосфорсодержащих эпоксидных олигомеров, в качестве наполнителей использовали стеклянные микросферы. В работе [167] показана возможность получения функционально-градиентных материалов на основе эпоксидных смол, применяемых в качестве защитных покрытий по бетонным и железобетонным конструкциям, подвергающихся интенсивному УФ-излучению. Авторы работы формируют такое распределение свойств по сечению образца, при котором наружный слой будет защищать полимер от окислительной деструкции, а внутренние слои — обладать повышенными прочностными и адгезионными характеристиками.

В строительстве принцип создания градиентной структуры используется, например, при получении функционально-градиентных бетонов. Показано, что послойное изменение состава геополимера позволяет повысить прочность и снизить трещиностойкость

бетонных конструкций, а постепенный переход от твердого внешнего слоя к пористому ядру приводит к высокой удельной прочности бетона [168].

Одним из новых направлений в области функционально-градиентных материалов являются градиентные материалы для энергетики (датчики, сенсоры, диэлектрические пленки для конденсаторов), в которых создание градиента состава, структуры и соответственно свойств является не только желательным, но и необходимым [169, 170]. Ярким примером служат конденсаторы, в которых создание градиентного переходного слоя в многослойной структуре позволяет одновременно достичь высокой плотности энергии разряда и повысить энергоэффективность [171, 172]. Градиентное распределение проводящих наночастиц (например, наночастиц графита, углеродных нанотрубок) существенно увеличивает диэлектрическую проницаемость без увеличения диэлектрических потерь, что позволяет избежать пробоя и разрушения конденсатора при высокой энергии разряда [173].

Другим примером служат высокоомощные аккумуляторы, в которых процессом переноса заряда можно управлять с помощью градиентной микроструктуры катода, анода и твердого электролита. Использование в батареях однородных по структуре электродов приводит к неоднородному использованию активного материала и градиентам перенапряжения и концентрации активного элемента, что отрицательно сказывается как на сохранении емкости при высоких скоростях заряда–разряда, так и на сроке службы батареи. По сравнению с обычными однородными электродами гетерогенная структура электрода со специальным градиентом распределения материала повышает скорость реакции восстановления кислорода и долгосрочные циклические характеристики батареи [174].

Производительность твердотельных батарей определяется микроструктурой катода, анода и твердотельного электролита. Градиентная их конструкция, включая градиент пористости и градиент состава, позволяет рационально управлять транспортом ионов и электронов внутри батареи и повышать эффективность работы батареи [175]. В натриевых батареях градиентная конструкция электродов позволяет также решать проблему их недолговечности, снизив возникающие внутренние механические напряжения, повысив стабильность структуры и снизив вероятность образования дендритов [176]. При этом идея градиента может реализовываться сразу в нескольких направлениях: градиентная структура пор, градиент электронной проводимости за счет градиентного распределения компонентов материала анода, а

также двойной градиент, т. е. сочетание градиентной структуры пор и градиентного распределения компонентов материала. Например, объединение градиента интеркаляционной емкости лития и градиента проводимости в литий-металлических батареях позволяет улучшить кинетику реакции за счет синергического регулирования динамики перемещения как ионов, так и электронов [177]. Плохой межфазный контакт между электролитом и электродами ограничивает практическое применение твердотельных батарей, поэтому стратегия градиентных электролитов открывает новый путь для достижения улучшенного межфазного контакта в высокопроизводительных твердотельных батареях. Градиентный состав электролита достигается путем использования асимметричного полимера, при этом каждый полимерный слой направлен на улучшение совместимости катода или анода с твердотельным электролитом [178].

Идея градиента успешно реализуется при разработке гибких суперконденсаторов, имеющих более высокую емкость и плотность энергии по сравнению с обычными конденсаторами [179]. Градиентная конфигурация твердого полимерного электролита способствует высокой ионной проводимости на границах раздела электрод–электролит, а также повышению механической прочности суперконденсатора [180].

Заключение

Увеличивающееся в последние годы количество публикаций, посвященных функционально-градиентным материалам, говорит о растущем интересе исследователей к данной теме. Функционально-градиентные материалы разнообразны и могут классифицироваться по следующим признакам: природе и объемной доле компонентов, форме, размеру и ориентации наполнителей, природе материала, форме градиента, способу получения материала и др.

Среди различных типов функционально-градиентных материалов наиболее перспективными представляются материалы с непрерывным градиентом по составу, поскольку благодаря этому создаются наиболее благоприятные условия достижения непрерывности изменения свойств по сечению. Из-за отсутствия выраженных границ между слоями с разными свойствами минимизирована вероятность межслойного разрушения материала.

При подборе метода получения градиентных материалов следует учитывать наличие двух основных технологических этапов, заключающихся в формировании градиента и его фиксации, которые могут протекать одновременно или последовательно. Выбор

метода получения будет определяться свойствами и природой компонентов материала. В полимерных градиентных материалах градиент состава может формироваться за счет процессов диффузии компонентов, расслоения олигомерных смесей или путем направленного формирования молекулярной структуры в процессе синтеза.

Наряду с традиционными технологическими процессами изготовления функционально-градиентных материалов большие перспективы имеют аддитивные методы, позволяющие создавать сложные градиентные структуры с высокой точностью. Интересным и пока малоизученным направлением является получение градиентных армированных композиционных материалов, в которых градиент состава может формироваться за счет плавного изменения состава матрицы, природы армирующего материала, степени наполнения или схемы армирования. Преимуществами аддитивных технологий при производстве функционально-градиентных материалов на полимерной основе являются использование широкого круга полимеров и наполнителей, а также возможность компьютерного моделирования градиента.

Отдельной задачей является исследование распределения состава и свойств функционально-градиентных материалов. Исследование распределения состава и структуры в градиентных материалах может проводиться рутинными физическими методами, однако требует специальных приемов подготовки и обработки образцов, например послойного снятия частей материала для анализа. Аналогичный подход используется для определения физико-механических и иных свойств градиентных материалов. Прогнозирование свойств функционально-градиентных материалов осложнено неоднородностью их состава, потому требуется создание новых математических моделей описания распределения свойств и методик изучения такого распределения свойств.

При изготовлении изделий из композитов, армированных различными по своей природе волокнистыми наполнителями, именно формирование градиента матрицы может приводить к необходимому распределению свойств между внешним слоем конструкции (износостойкость, химическая стойкость в разных средах, высокая ударная вязкость) и внутренними слоями, обладающими максимально возможным модулем упругости.

Важной областью применения функционально-градиентных материалов является энергетика: могут быть достигнуты высокая плотность энергии разряда и энергоэффективность конденсаторов, высокая скорость и долгосрочные циклические харак-

теристики аккумуляторных батарей, высокая ионная проводимость на границах раздела электрод–электролит и механическая прочность суперконденсаторов.

Финансирование работы

Обзор выполнен за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00133
<https://rscf.ru/project/23-23-00133/>

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Андреанова Кристина Александровна, к.т.н., доцент

ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-9011-6856>

Амирова Лилия Миниахмедовна, д.х.н., проф.

ORCID: https://www.elibrary.ru/author_profile.asp?id=117195

Список литературы

- [1] Functionally graded materials. Design, processing and applications / Eds Y. Miyamoto, W. A. Kaysser, B. H. Rabin, A. Kawasaki, René G. Ford. New York: Springer Sci., Business Media, 1999. P. 29–62.
- [2] Mahamood R. M., Akinlabi E. T. Functionally Graded Materials. Springer Int. Publ. AG, 2017. P. 4–10.
- [3] Functionally Graded Materials (FGMs). Fabrication, Properties, Applications, and Advancements / Eds P. M. Pandey, S. Rathee, M. Srivastava, P. K. Jain. CRC Press, 2022. P. 1–12.
- [4] Boggarapu V., Gujjala R., Ojha S., Acharya S., Venkateswara Babu P., Chowdary S., Kumar Gara D. State of the art in functionally graded materials // Compos. Struct. 2021. V. 262. ID 113596.
<https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2021.113596>
- [5] Shen M., Bever M. B. Gradients in polymeric materials // J. Mater. Sci. 1972. V. 7. P. 741–746.
<https://doi.org/10.1007/BF00549902>
- [6] Bever M. B., Duwez P. E. Gradients in composite materials // Mater. Sci. Eng. 1972. V. 10. P. 1–8.
[https://doi.org/10.1016/0025-5416\(72\)90059-6](https://doi.org/10.1016/0025-5416(72)90059-6)
- [7] Kumar P., Sharma S. K., Singh R. K. R. Recent trends and future outlooks in manufacturing methods and applications of FGM: A comprehensive review // Mater. Manuf. Processes. 2023. V. 38. N 9. P. 1033–1067.
<https://doi.org/10.1080/10426914.2022.2075892>
- [8] Parihar R. S., Setti S. G., Sahu R. K. Recent advances in the manufacturing processes of functionally graded

- materials: A review // *Sci. Eng. Compos. Mater.* 2018. V. 25. N 2. P. 309–336.
<https://doi.org/10.1515/secm-2015-0395>
- [9] Meyers M. A., Chen Po-Yu, A. Lin Yu-Min, Seki Y. Biological materials: Structure and mechanical properties // *Prog. Mater. Sci.* 2008. V.53. N 1. P. 1–206. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2007.05.002>
- [10] Pragma A., Ghosh T. K. Soft functionally gradient materials and structures — natural and manmade: A review // *Adv. Mater.* 2023. ID. 2300912. <https://doi.org/10.1002/adma.202300912>
- [11] Liu Z., Meyers M. A., Zhang Z., Ritchie R. O. Functional gradients and heterogeneities in biological materials: Design principles, functions, and bioinspired applications // *Prog. Mater. Sci.* 2017. V. 88. P. 467–498. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.04.013>
- [12] Dong X., Zhao H., Li J., Tian Y., Zeng H., Ramos M. A., Xu Q. Progress in bioinspired dry and wet gradient materials from design principles to engineering applications // *iScience.* 2020. V. 23. N 11. ID 101749. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2020.101749>
- [13] Pompe W., Worch H., Epple M., Friess W., Gelinsky M., Greil P., Hempel U., Scharnweber D., Schulte K. Functionally graded materials for biomedical applications // *Mater. Sci. Eng. A.* 2003. V. 362. P. 40–60. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(03\)00580-X](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(03)00580-X)
- [14] Silva E. C. N., Walters M. C., Paulino G. H. Modeling bamboo as a functionally graded material: Lessons for the analysis of affordable materials // *J. Mater. Sci.* 2006. V. 41. P. 6991–7004. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0232-3>
- [15] Miserez A., Weaver J. C., Thurner P. J., Aizenberg J., Dauphin Y., Fratzl P., Morse D. E., Zok F. W. Effects of laminate architecture on fracture resistance of sponge biosilica: Lessons from Nature // *Adv. Funct. Mater.* 2008. V. 18. N 8. P. 1241–1248. <https://doi.org/10.1002/adfm.200701135>
- [16] Kim H. N., Jiao A., Hwang N. S., Kim M. S., Kim D. H., Suh K. Y. Nanotopography-guided tissue engineering and regenerative medicine // *Adv. Drug Deliv. Rev.* 2013. V. 65. N 4. P. 536–558. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2012.07.014>
- [17] Liu H., Liu R., Chen K., Liu Y., Zhao Y., Cui X., Tian Y. Bioinspired gradient structured soft actuators: From fabrication to application // *Chem. Eng. J.* 2023. V. 461. ID 141966. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.141966>
- [18] Ren L., Li B., Song Z., Liu Q., Ren L., Zhou X. 3D printing of structural gradient soft actuators by variation of bioinspired architectures // *J. Mater. Sci.* 2019. V. 54. N 8. P. 6542–6551. <https://doi.org/10.1007/s10853-019-03344-8>
- [19] Xu Y., Tang L., Nok-Iangthong C., Wagner M., Baumann G., Feist F., Jiang Q. Functionally gradient macroporous polymers: Emulsion templating offers control over density, pore morphology, and composition // *ACS Appl. Polym. Mater.* 2024. V. 6. N 9. P. 5150–5162. <https://doi.org/10.1021/acsapm.4c00261>
- [20] Chen D., Gao K., Yang J., Zhang L. Functionally graded porous structures: Analyses, performances, and applications — a review // *Thin-Walled Structures.* 2023. V. 191. ID 111046. <https://doi.org/10.1016/j.tws.2023.111046>
- [21] Zhang H. T., Zhang T., Zhang X. Perspective and prospects for ordered functional materials // *Adv. Sci.* 2023. V. 10. N 13. ID 2300193. <https://doi.org/10.1002/adv.202300193>
- [22] Alkunte S., Fidan I., Naikwadi V., Gudavasov S., Ali M. A., Mahmudov M., Cheepu M. Advancements and challenges in additively manufactured functionally graded materials: A comprehensive review // *J. Manuf. Mater. Process.* 2024. V. 8. N 1. ID 23. <https://doi.org/10.3390/jmmp8010023>
- [23] Teacher M., Velu R. Additive manufacturing of functionally graded materials: A comprehensive review // *Int. J. Precision Eng. Manuf.* 2024. V. 25. N 1. P. 165–197. <https://doi.org/10.1007/s12541-023-00864-x>
- [24] Patel Y., Karsh P. K. A review on fabrication and application of functionally graded material // *AIP Conf. Proc. AIP Publ.*, 2024. V. 3107. ID 110013. <https://doi.org/10.1063/5.0212271>
- [25] Kumar R., Agrawal A. Emerging functionally graded materials for bio-implant applications — design and manufacturing // *Additive manufacturing of bio-implants biomedical materials for multi-functional applications* / Eds A. Mahajan, S. Devgan, R. Zitoun. Springer, Singapore, 2024. P. 137–146. https://doi.org/10.1007/978-981-99-6972-2_9
- [26] Lang E., Milne Z., Adamczyk J., Barrick E., Delaney R., Firdosy S., Hattar K. Functionally graded magnetic materials: A perspective to advance charged particle optics through compositional engineering // *Mater. Res. Lett.* 2024. V. 12. N 5. P. 336–345. <https://doi.org/10.1080/21663831.2024.2329236>
- [27] Caliskan U., Sevim C., Demirbas M. D. Tensile behavior of functionally graded sandwich PLA-ABS produced via fused filament fabrication process // *Mech. Adv. Mater. Struct.* 2024. V. 31. N 1. P. 261–270. <http://dx.doi.org/10.1080/15376494.2023.2244943>
- [28] Nguyen-Van V., Peng C., Liu J., Tran P., Nguyen-Xuan H. Performance evaluations of functionally graded porous structures // *Machine Learning Aided Analysis Design and Additive Manufacturing of Functionally Graded Porous Composite Structures.* Woodhead Publ., 2024. P. 315–346.
- [29] Neubrand A. Functionally graded materials: *Encyclopedia of Materials: Science and Technology.* Elsevier, Oxford, 2001. P. 3407–3413.
- [30] El-Galy I. M., Saleh B. I., Ahmed M. H. Functionally graded materials classifications and development

- trends from industrial point of view // *SN Appl. Sci.* 2019. V. 1. ID 1378.
<https://doi.org/10.1007/s42452-019-1413-4>
- [31] Качаев А. А., Ваганова М. Л., Гращенков Д. В., Лебедева Ю. Е. Керамические функционально-градиентные материалы (обзор) // *Перспектив. материалы.* 2016. № 9. С. 51–58.
<https://www.elibrary.ru/wmgjklf>
- [32] Качаев А. А., Лебедева Ю. Е., Осин И. В., Ваганова М. Л. Функционально-градиентный керамический материал, полученный методом искрового плазменного спекания (SPS) // *ЖПХ.* 2017. Т. 90. № 7. С. 907–911. <https://www.elibrary.ru/zgoypk> [Kachaev A. A., Lebedeva Y. E., Osin I. V., Vaganova M. L. Functionally graded ceramic material prepared by spark plasma sintering (SPS) // *Russ. J. Appl. Chem.* 2017. V. 90. N 7. P. 1117–1121. <https://doi.org/10.1134/S107042721707014X>].
- [33] Petit C., Montanaro L., Palmero P. Functionally graded ceramics for biomedical application: Concept, manufacturing, and properties // *Int. J. Appl. Ceram. Tech.* 2018. V. 15. N 4. P. 820–840.
<https://doi.org/10.1111/ijac.12878>
- [34] Sobczak J. J., Drenchev L. Metallic functionally graded materials: A specific class of advanced composites // *J. Mater. Sci. Technol.* 2013. V. 29. N 4. P. 297–316.
<https://doi.org/10.1016/j.jmst.2013.02.006>
- [35] Chmielewski M., Pietrzak K. Metal-ceramic functionally graded materials — manufacturing, characterization, application // *Bull. Polish Acad. Sci. Technical Sci.* 2016. V. 64. N 1. P. 151–160.
<http://dx.doi.org/10.1515%2Fbtpasts-2016-0017>
- [36] Almasi D., Sadeghi M., Lau W. J., Roozbahani F., Iqbal N. Functionally graded polymeric materials: A brief review of current fabrication methods and introduction of a novel fabrication method // *Mater. Sci. Eng. C.* 2016. V. 64. P. 102–107.
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.03.053>
- [37] Аскадский А. А., Голенева Л. М., Афанасьев Е. С., Петунова М. Д. Градиентные полимерные материалы // *Обзор. журн. по химии.* 2012. Т. 2. № 2. С. 105–152. <https://www.elibrary.ru/owfcin> [Askadskii A. A., Goleneva L. M., Afanas'ev E. S., Petunova M. D. Gradient polymeric materials // *Rev. J. Chem.* 2012. V. 2. N 2. P. 105–152. <https://doi.org/10.1134/S207997801202001X>].
- [38] Singh S., Dwivedi U. K., Shukla S. C. Recent advances in polymer based functionally graded Composites // *Mater. Today: Proc.* 2021. V. 47. P. 3001–3005.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.05.324>
- [39] Alhazmi W., Jazaa Y., Althahban S., Mousa S., Abu-Sinna A., Abd-Elhady A., Atta M. Mechanical and tribological behavior of functionally graded unidirectional glass fiber-reinforced epoxy composites // *Polymers.* 2022. V. 14. N 10. ID 2057.
<https://doi.org/10.3390/polym14102057>
- [40] Atta M., Abu-Sinna A., Mousa S., Sallam H. E. M., Abd-Elhady A. A. Flexural behavior of functionally graded polymeric composite beams // *J. Ind. Textiles.* 2022. V. 51. N 3_Suppl. P. 4268S–4289S.
<https://doi.org/10.1177/15280837211000365>
- [41] Selmy A. I., Abd El-baky M. A., Ghazy M. R., Kamel M. Flexural fatigue performance of glass fiber/epoxy step-wise functionally and non-functionally graded composites of different structures // *Int. Polym. Process.* 2017. V. 32. N 3. P. 298–307.
<http://dx.doi.org/10.3139/217.3297>
- [42] Sidorov I. N., Andrianova K. A., Gaifutdinov A. M., Usmonov R. S., Amirova L. M. Modeling and experimental investigations of mechanical properties of hybrid composite rods with gradient composition // *Mater. Today Commun.* 2024. V. 39. ID 108738.
<https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2024.108738>
- [43] Karakoç H., Çinici H., Kumar M. S., Yılmaz T., Ovalı İ., Yang C. H., Arjunan A. Influence of gradation in the reinforcement particles on the interfacial microstructure and mechanical properties of functionally graded composites // *Mater. Today Commun.* 2024. V. 38. ID 107601.
<https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.107601>
- [44] Madhusudan S., Mudunuri R., Bhargavi R., Kumar V. A. Experimental studies on polyester-titanium functionally graded materials // *J. Phys.: Conf. Ser. IOP Publ.*, 2024. V. 2765. N 1. ID 012013.
<http://dx.doi.org/10.1088/1742-6596/2765/1/012013>
- [45] Oudah A. A., Hassan M. A., Almuramady N. Materials manufacturing processes: Feature and trends // *AIP Conf. Proc. AIP Publ.*, 2023. V. 2787. N 1.
<https://doi.org/10.1063/5.0148032>
- [46] Parida S. P., Jena P. C. An overview: Different manufacturing techniques used for fabricating functionally graded material // *Mater. Today: Proc.* 2019. V. 18. P. 2942–2951.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.07.164>
- [47] Ostolaza M., Arrizubieta J. I., Lamikiz A., Plaza S., Ortega N. Latest developments to manufacture metal matrix composites and functionally graded materials through AM: A state-of-the-art review // *Materials.* 2023. V. 16. N 4. ID 1746.
<https://doi.org/10.3390/ma16041746>
- [48] Stabik J., Dybowska A. Epoxy-copper composites with gradation of filler content // *Composites. Part B: Engineering.* 2017. V. 127. P. 36–43.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.06.025>
- [49] Stabik J., Chomiak M. Graded epoxy-hard coal composites: Analysis of filler particle distribution in the epoxy matrix // *J. Compos. Mater.* 2016. V. 50. N 26. P. 3663–3677. <https://doi.org/10.1177/0021998315623>
- [50] Ahankari S. S., Kar K. K. Functionally graded composites: Processing and applications // *Composite Materials: Processing, Applications, Characterizations*

- / Ed. K.K. Kar. Springer Berlin, Heidelberg, 2017. P. 119–168.
http://dx.doi.org/10.1007/978-3-662-49514-8_4
- [51] *Boss J. N., Ganesh V. K.* Fabrication and properties of graded composite rods for biomedical applications // *Compos. Struct.* 2006. V. 74. N 3. P. 289–293.
<https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2005.04.030>
- [52] *Naebe M., Shirvanimoghaddam K.* Functionally graded materials: A review of fabrication and properties // *Appl. Mater. Today*. 2016. V. 5. P. 223–245.
<https://doi.org/10.1016/j.apmt.2016.10.001>
- [53] *Saleh B., Jiang J., Fathi R., Al-hababi T., Xu Q., Wang L., Wang D., Song A. Ma.* 30 Years of functionally graded materials: An overview of manufacturing methods, applications and future challenges // *Composites. Part B: Engineering*. 2020. ID 108376.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.108376>
- [54] *Pasha A., Rajaprakash B. M.* Functionally graded materials (FGM) fabrication and its potential challenges and applications // *Mater. Today: Proc.* 2022. V. 52. P. 413–418.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.09.077>
- [55] *Минько Д. В., Белявин К. Е., Шелег В. К.* Теория и практика получения функционально-градиентных материалов импульсными электрофизическими методами. Минск: БНТУ, 2020. С. 25–121.
- [56] *Рудской А. И., Попович А. А.* Функционально-градиентные материалы и аддитивные технологии их получения: монография. СПб: Политех-Пресс, 2021. С. 15–40.
- [57] *Zhang J., Wang L., Zhao K., Qi C., Shi B., Zhang Y., Zhan X.* Thermal analysis and microstructure evolution of TiC/Ti₆Al₄V functionally graded material by direct energy deposition // *Mater. Sci. Eng. A*. 2024. V. 893. ID 146136. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2024.146136>
- [58] *Grammes T., Mishra A. K., Battalov K., Purwitasari A., Emmerich T., Aktaa J.* Mechanical properties and quality of plasma sprayed, functionally graded tungsten/steel coatings after process upscaling // *Mater. Chem. Phys.* 2024. V.311. ID 128530.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.128530>
- [59] *Замышляева О. Г., Ионычев Б. Н., Фролова А. И., Батенькин М. А., Симонова М. А., Копылова Н. А., Зайцев С. Д., Семчиков Ю. Д.* Контролируемый синтез и свойства на различных межфазных границах сополимеров метакриловой кислоты с метилакрилатом // *ЖПХ*. 2019. Т. 92. № 6. С. 745–757. <https://doi.org/10.1134/S0044461819060070> [*Zamyshlyayeva O. G., Ionychev B. N., Frolova A. I., Kopylova N. A., Zaitsev S. D., Semchikov Y. D., Baten'kin M. A., Simonova M. A.* Controlled synthesis of methacrylic acid-methyl acrylate copolymers and their properties at various interfaces // *Russ. J. Appl. Chem.* 2019. V. 92. N 6. P. 775–786.
<https://doi.org/10.1134/S1070427219060077>].
- [60] *Song C., Xu Z., Liu X., Liang G., Li J.* In situ multi-layer functionally graded materials by electromagnetic separation method // *Mater. Sci. Eng. A*. 2005. V. 393. N 1–2. P. 164–169.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2004.10.006>
- [61] *Solodov A. N., Balkaev D. A., Shayimova J. R., Vakhitov I. R., Gataullina R. M., Sukhov A. V., Amirov R. R.* Tribological properties of an epoxy polymer containing a magnetically oriented graphene oxide/iron oxide nanoparticle composite // *Diamond Relat. Mater.* 2023. ID 110211.
<https://doi.org/10.1016/j.diamond.2023.110211>
- [62] *Amirova L. M., Andrianova K. A., Amirova L. R.* Processing method, properties and application of functionally graded polymer materials based on the mixtures of poorly compatible epoxy resins // *Polym. Polym. Compos.* 2021. V. 29. N 9_Suppl. P. S611–S621. <https://doi.org/10.1177/09673911211014763>
- [63] *Shakib S. E., Babakhani A., Torbati M. K.* Nanomechanical assessment of tribological behavior of TiN/TiCN multi-layer hard coatings deposited by Physical vapor deposition // *J. Mater. Res. Tech.* 2023. V. 25. P. 1344–1354.
<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.05.243>
- [64] *Abegunde O. O., Akinlabi E. T., Oladijo O. P., Akinlabi S., Ude A. U.* Overview of thin film deposition techniques // *AIMS Mater. Sci.* 2019. V. 6. N 2. P. 174–199. <https://doi.org/10.3934/matricsci.2019.2.174>
- [65] *Guduri B., Batra R. C.* Adaptive control of the atmospheric plasma spray process for functionally graded thermal barrier coatings // *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2022. V. 2022. ID 6852494.
<https://doi.org/10.1155/2022/6852494>
- [66] *Sam M., Radhika N., Saleh B.* Influence of boride, oxide, and carbide ceramics as secondary reinforcement in T6-A333 functionally graded hybrid composites // *Ceram. Int.* 2022. V. 48. N 19. P. 28528–28547. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.06.167>
- [67] *Zhu Y. B., Ning N. Y., Sun Y., Zhang Q., Fu Q.* A new technique for preparing a filled type of polymeric gradient material // *Macromol. Mater. Eng.* 2006. V. 291. N 11. P. 1388–1396.
<https://doi.org/10.1002/mame.200600249>
- [68] *Hoffmann C., Rudloff J., Lang M., Hochrein T., Kretschmer K., Heidemeyer P., Bastian M.* New extrusion process for manufacturing radial functionally graded polymer materials // *AIP Conf. Proc. AIP Publ.*, 2016. V. 1779. N 1. ID 030001.
<https://doi.org/10.1063/1.4965471>
- [69] *Wang P., Zou B., Ding S., Zhuang Y., Liu J., Li L.* Functionally graded polyetheretherketone-based composites additively manufactured by material extrusion using a transition interface design method // *Composites. Part A: Appl. Sci. Manufacturing*. 2022. V. 158. ID 106977.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2022.106977>

- [70] Nemat-Alla M., Ata M. H., Bayoumi M. R., Khair-Eldeen W. Powder metallurgical fabrication and microstructural investigations of aluminum/steel functionally graded material // *Mater. Sci. Appl.* 2011. V. 2. N 12. P. 1708–1718. <http://dx.doi.org/10.4236/msa.2011.212228>
- [71] Habeeb A. M., Salih N. A. Fabrication and mechanical characterization of functionally graded NiTi/HA alloys // *J. Compos. Adv. Mater. / Revue des Composites et des Matériaux Avancés*. 2024. V. 34. N 1. P. 77–86. <https://doi.org/10.18280/rcma.340110>
- [72] Du L., Bi S., Hu Y., Wang R., Zhu J., Zhang M., Niu Z. A universal spray printing strategy to prepare gradient hybrid architectures // *Carbon Energy*. 2022. V. 4. N 4. P. 517–526. <https://doi.org/10.1002/cey2.181>
- [73] Chung H., Das S. Functionally graded Nylon-11/silica nanocomposites produced by selective laser sintering // *Mater. Sci. Eng. A*. 2008. V. 487. N 1–2. P. 251–257. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.10.082>
- [74] Zhang W., Wang J., Zhu X., Lu X., Ling X. A functionally graded material from stainless steel 304 to Fe–40Al fabricated by dual wire arc additive manufacturing // *J. Mater. Res. Technol.* 2024. V. 28. P. 3566–3572. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.12.268>
- [75] Zhang Y., Wang J. Fabrication of functionally graded porous polymer structures using thermal bonding lamination techniques // *Procedia Manuf.* 2017. V. 10. P. 866–875. <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2017.07.073>
- [76] Tagimalek H., Mahmoodi M. Experimental evaluation of T-peel strength on functionally graded Al5083 and HDPE tri-laminated composites fabricated by colding-assisted friction stir additive manufacturing // *J. Adv. Joining Processes*. 2024. V. 9. ID 100174. <https://doi.org/10.1016/j.jajp.2023.100174>
- [77] Kumar S. Development of functionally graded materials by ultrasonic consolidation // *CIRP J. Manuf. Sci. Tech.* 2010. V. 3. N 1. P. 85–87. <https://doi.org/10.1016/j.cirpj.2010.07.006>
- [78] Zhang C., Chen F., Huang Z., Jia M., Chen G., Ye Y., Lavernia E. J. Additive manufacturing of functionally graded materials: A review // *Mater. Sci. Eng. A*. 2019. V. 764. ID 138209. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.138209>
- [79] Loh G. H., Pei E., Harrison D., Monzón M. D. An overview of functionally graded additive manufacturing // *Addit. Manuf.* 2018. V. 23. P. 34–44. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.06.023>
- [80] Li Y., Feng Z., Hao L., Huang L., Xin C., Wang Y., Peijs T. A review on functionally graded materials and structures via additive manufacturing: From multi-scale design to versatile functional properties // *Adv. Mater. Tech.* 2020. V. 5. N 6. ID 1900981. <https://doi.org/10.1002/admt.201900981>
- [81] Leoni F., Dal Fabbro P., Rosso S., Grigolato L., Meneghello R., Concheri G., Savio G. Functionally graded additive manufacturing: Bridging the gap between design and material extrusion // *Appl. Sci.* 2023. V. 13. N 3. ID 1467. <https://doi.org/10.3390/app13031467>
- [82] Ituarte I. F., Boddeti N., Hassani V., Dunn M. L., Rosen D. W. Design and additive manufacture of functionally graded structures based on digital materials // *Addit. Manuf.* 2019. V. 30. ID 100839. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.100839>
- [83] Zhang X., Wang J., Liu T. 3D printing of polycaprolactone-based composites with diversely tunable mechanical gradients via multi-material fused deposition modeling // *Compos. Commun.* 2021. V. 23. ID 100600. <https://doi.org/10.1016/j.coco.2020.100600>
- [84] Wang J., Mubarak S., Dhamodharan D., Divakaran N., Wu L., Zhang X. Fabrication of thermoplastic functionally gradient composite parts with anisotropic thermal conductive properties based on multicomponent fused deposition modeling 3D printing // *Compos. Commun.* 2020. V. 19. P. 142–146. <https://doi.org/10.1016/j.coco.2020.03.012>
- [85] Ren L., Song Z., Liu H., Han Q., Zhao C., Derby B., Ren L. 3D printing of materials with spatially non-linearly varying properties // *Mater. Des.* 2018. V. 156. P. 470–479. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.07.012>
- [86] Nohut S., Schwentenwein M. Vat photopolymerization additive manufacturing of functionally graded materials: A review // *J. Manuf. Mater. Process.* 2022. V. 6. N 1. ID 17. <https://doi.org/10.3390/jmmp6010017>
- [87] Kieback B., Neubrand A., Riedel H. Processing techniques for functionally graded materials // *Mater. Sci. Eng. A*. 2003. V. 362. N 1–2. P. 81–106. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(03\)00578-1](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(03)00578-1)
- [88] Dror M., Elzabee M. Z., Berry G. C. Gradient interpenetrating polymer networks. I. Poly(ether urethane) and polyacrylamide IPN // *J. Appl. Polym. Sci.* 1981. V. 26. N 6. P. 1741–1757. <https://doi.org/10.1002/app.1981.070260601>
- [89] Elzabee M. Z., Dror M., Berry G. C. Gradient interpenetrating polymer networks. I. Polyacrylamide gradients in poly(ether urethane) // *J. Appl. Polym. Sci.* 1983. V. 28. N 7. P. 2151–2166. <https://doi.org/10.1002/app.1983.070280703>
- [90] Shen M., Bever M. B. Gradients in polymeric materials // *J. Mater. Sci.* 1972. V. 7. P. 741–746.
- [91] Сергеева Л. М., Горбач Л. А. Градиентные взаимопроницающие полимерные сетки: получение и свойства // *Успехи химии*. 1996. Т. 65. № 4. С. 367–376. <https://doi.org/10.1070/RC1996v065n04ABEH000215>

- [Sergeeva L. M., Gorbach L. A. Gradient interpenetrating polymer networks: Formation and properties // *Russ. Chem. Rev.* 1996. V. 65. N 4. P. 345–354. <https://doi.org/10.1070/RC1996v065n04ABEH000215>].
- [92] Akovali G., Biliyar K., Shen M. Gradient polymers by diffusion polymerization // *J. Appl. Polym. Sci.* 1976. V. 20. N 9. P. 2419–2427. <https://doi.org/10.1002/app.1976.070200911>
- [93] Zou X., Zhao Y., Zhu Y., Liu R. Filling aggregation-induced extinction mechanism in near-infrared photopolymerization for gradient and highly filled bulk materials // *Macromolecules.* 2022. V. 55. N 6. P. 2075–2084. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.1c02576>
- [94] Desilles N., Lecamp L., Lebaudy P., Bunel C. Gradient structure materials from homogeneous system induced by UV photopolymerization // *Polymer.* 2003. V. 44. N 20. P. 6159–6167. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(03\)00664-5](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(03)00664-5)
- [95] Аскадский А. А., Лучкина Л. В., Бычко К. А., Голенева Л. М., Константинов К. В. Синтез, структура и свойства градиентных полимерных материалов, полученных на основе олигомерного полипропиленгликоля и 2,4-толуилendiизоцианата // *Высокомолекуляр. соединения. Сер. А.* 2004. Т. 46. № 4. С. 569–573. <https://www.elibrary.ru/oqoivv>
- [Askadskii A. A., Luchkina L. V., Bychko K. A., Goleneva L. M., Konstantinov K. V. Synthesis, structure, and properties of polymeric materials based on oligomeric poly(propylene glycol) and 2,4-tolylene diisocyanate // *Polym. Sci. Ser. A.* 2004. V. 46. N 4. P. 322–325. <https://www.elibrary.ru/likphx>].
- [96] Аскадский А. А., Лучкина Л. В., Бычко К. А., Голенева Л. М., Константинов К. В. Структура сеток и свойства градиентных полимерных материалов // *Высокомолекуляр. соединения. Сер. А.* 2005. Т. 47. № 5. С. 763–770. <https://www.elibrary.ru/hsagot>
- [Askadskii A. A., Luchkina L. V., Bychko K. A., Goleneva L. M., Konstantinov K. V. Structure of networks and properties of gradient-modulus polymeric materials // *Polym. Sci. Ser. A.* 2005. V. 47. N 5. P. 449–455. <https://www.elibrary.ru/lizlln>].
- [97] Шишкинская В. А., Кеймах М. Д., Кравченко Т. П., Аскадский А. А. Свойства градиентных композиционных материалов // *Успехи химии и хим. технологии.* 2020. Т. 34. № 7 (230). С. 123–125. <https://www.elibrary.ru/xkqobc>
- [98] Петунова М. Д., Аскадский А. А., Голенева Л. М., Никифорова Г. Г., Вассерман Л. А., Коврига О. В., Марков В. А. Релаксационные свойства градиентных полимерных материалов на основе сетчатых полиуретанизоциануратов, полученных модифицированным способом // *Высокомолекуляр. соединения. Сер. А.* 2011. Т. 53. № 10. С. 1807–1816. <https://www.elibrary.ru/ojhfvx>
- [Petunova M. D., Askadskii A. A., Goleneva L. M., Nikiforova G. G., Kovriga O. V., Markov V. A., Vasserman L. A. Relaxation properties of gradient polymer materials based on network poly(urethane-isocyanurates) produced via a modified method // *Polym. Sci. Ser. A.* 2011. V. 53. N 10. P. 984–992. <https://doi.org/10.1134/S0965545X11100105>].
- [99] Верхоланцев В. В., Ермакова Л. Н., Крылова В. В. Неравновесное расслоение смеси олигоэпоксида и полисилоксана при испарении общего растворителя // *Лакокрасоч. материалы.* 1987. № 1. С. 12–14.
- [100] Amirova L. M., Andrianova K. A. Gradient polymeric materials based on poorly compatible epoxy oligomers // *J. Appl. Polym. Sci.* 2006. V. 102. N 1. P. 96–103. <https://doi.org/10.1002/app.23099>
- [101] Куликов Д. А., Индейкин Е. А., Куликова О. А. Влияние природы акрилового полимера на структуру покрытия с градиентным распределением компонентов // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2008. Т. 51. № 4. С. 83–84. <https://www.elibrary.ru/ijgtrp>
- [102] Hashmi S. A. R., Dwivedi U. K. Estimation of concentration of particles in polymerizing fluid during centrifugal casting of functionally graded polymer composites // *J. Polym. Res.* 2007. V. 14. P. 75–81. <https://doi.org/10.1007/s10965-006-9083-5>
- [103] Tsotra P., Friedrich K. Electrical and mechanical properties of functionally graded epoxy-resin/carbon fibre composites // *Composites. Part A: Appl. Sci. Manufacturing.* 2003. V. 34. N 1. P. 75–82. [https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(02\)00181-1](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(02)00181-1)
- [104] Huang Z. M., Wang Q., Ramakrishna S. Tensile behaviour of functionally graded braided carbon fibre/epoxy composite material // *Polym. Polym. Compos.* 2002. V. 10. N 4. P. 307–314. <https://doi.org/10.1177/096739110201000406>
- [105] Singh A., Reynolds N., Keating E. M., Barnett A. E., Barbour S. K., Hughes D. J. Three-point flexural performance of tailor-braided thermoplastic composite beam structures // *Compos. Struct.* 2021. V. 260. ID 113521. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2020.113521>
- [106] Romanò J., Garavaglia L., Lazzari F., Volontè F., Briatico Vangosa F., Pittaccio S. Synergies of material and geometrical non-linearities allow for the tuning of damping properties of functionally graded composite materials // *J. Mater. Sci.* 2023. V. 58. P. 9486–9501. <https://doi.org/10.1007/s10853-023-08612-2>
- [107] Birman V. Stability of functionally graded hybrid composite plates // *Compos. Eng.* 1995. V. 5. N 7. P. 913–921. [https://doi.org/10.1016/0961-9526\(95\)00036-M](https://doi.org/10.1016/0961-9526(95)00036-M)

- [108] Guo R., Xian G., Li C., Huang X., Xin M. Effect of fiber hybridization types on the mechanical properties of carbon/glass fiber reinforced polymer composite rod // *Mechanics Advanced Mater. Structures*. 2022. V. 29. N 27. P. 6288–6300. <https://doi.org/10.1080/15376494.2021.1974620>
- [109] Андреанова К. А., Халиков А. А., Беззаметнов О. Н., Амирова Л. М. Функционально-градиентный углепластик на основе эпоксидной матрицы, модифицированной термоэластопластом // *Вопр. материаловедения*. 2023. № 3 (115). С. 170–177. <https://doi.org/10.22349/1994-6716-2023-115-3-170-177>
- [110] Kumar S., Reddy K. M., Kumar A., Devi G. R. Development and characterization of polymer-ceramic continuous fiber reinforced functionally graded composites for aerospace application // *Aerospace Sci. Technol.* 2013. V. 26. N 1. P. 185–191. <https://doi.org/10.1016/j.ast.2012.04.002>
- [111] Protsenko A. E., Telesh V. V. Inhibition and catalysis as a method to improve the mechanical properties of a fiberglass-reinforced plastic // *Mech. Compos. Mater.* 2015. V. 51. P. 555–560. <https://doi.org/10.1007/s11029-015-9526-3>
- [112] Амирова Л. М., Андреанова К. А. Градиентные полимерные материалы на основе эпоксидных олигомеров. I. Исследование распределения состава по сечению // *Материаловедение*. 2007. № 9. С. 19–25. <https://www.elibrary.ru/iitnrx>
- [113] Амирова Л. М., Андреанова К. А., Бухараев А. А., Фомин В. П. Формирование полимерных пленок с градиентом состава и свойств по сечению на основе ограниченно совместимых эпоксидолигомеров // *ЖПХ*. 2002. Т. 75. № 9. С. 1505–1508. <https://www.elibrary.ru/zbxitq> [Amirova L. M., Andrianova K. A., Bukharaev A. A., Fomin V. P. Preparation of polymeric films with a gradient of composition and properties across the thickness from limitedly compatible epoxy oligomers // *Russ. J. Appl. Chem.* 2002. V. 75. N 9. P. 1473–1476. <https://doi.org/10.1023/A:1022245432707>]
- [114] Абдрахманова Л. А., Фахрутдинова В. Х., Хозин В. Г. Диффузионная модификация полиметилметакрилата олигоэфиракрилатами // *ЖПХ*. 2003. Т. 76. № 11. С. 1883–1885. <https://www.elibrary.ru/paysyx> [Abdrakhmanova L. A., Fakhrutdinova V. Kh., Khozin V. G. Diffusion modification of polymethyl methacrylate with oligoglycol acrylates // *Russ. J. Appl. Chem.* 2003. V. 76. N 11. P. 1832–1834. <https://doi.org/10.1023/B:RJAC.0000018694.53039.50>]
- [115] Чалых А. Е., Герасимов В. К., Никулова У. В., Ежова А. А., Грицкова И. А. Структура латексных частиц полистирола по данным электронной микроскопии // *Изв. АН. Сер. хим.* 2019. № 9. С. 1735–1740. <https://www.elibrary.ru/bknhgv>
- [Chalykh A. E., Gerasimov V. K., Nikulova U. V., Ezhova A. A., Gritskova I. A. Structure of polystyrene latex particles determined by electron microscopy // *Russ. Chem. Bull.* 2019. V. 68. N 9. P. 1735–1740. <https://doi.org/10.1007/s11172-019-2618-9>]
- [116] Чалых А. Е., Никулова У. В., Герасимов В. К., Хасбиуллин Р. Р. Фазовая структура блок- и градиентных сополимеров бутилакрилата и стирола // *Высокомолекуляр. соединения. Сер. А*. 2020. Т. 62. № 2. С. 89–97. <https://www.elibrary.ru/jlrly> [Chalykh A. E., Nikulova U. V., Gerasimov V. K., Khasbiullin R. R. Phase structure of block and gradient copolymers of butyl acrylate and styrene // *Polym. Sci. Ser. A*. 2020. V. 62. N 2. P. 85–93. <https://doi.org/10.1134/S0965545X20010010>]
- [117] Андреанова К. А., Рыбаков В. В., Амирова Л. М., Сидоров И. Н. Изучение процесса расслоения ограниченно совместимых олигомеров при получении градиентных полимерных покрытий // *Материаловедение*. 2011. № 5. С. 12–17. <https://www.elibrary.ru/ntcjbpb>
- [118] Smoleń J., Olesik P., Jala J., Myalska-Głowacka H., Godzierz M., Koziol M. Application of mathematical and experimental approach in description of sedimentation of powder fillers in epoxy resin // *Materials*. 2021. V. 14. N 24. ID 7520. <https://doi.org/10.3390/ma14247520>
- [119] Majzoobi G. H., Rahmani K., Mohammadi M., Bakhtiari H., Das R. Tribological behaviour of Ti/HA and Ti/SiO₂ functionally graded materials fabricated at different strain rates // *Biotribology*. 2023. V. 35. ID 100233. <https://doi.org/10.1016/j.biotri.2022.100233>
- [120] Boggarapu V., Sreekanth P. S. R., Peddakondigalla V. B. Microstructure, mechanical and tribological properties of Al/Cu functionally graded material fabricated through powder metallurgy // *J. Eng. Res.* 2023. ID 100119. <https://doi.org/10.1016/j.jer.2023.100119>
- [121] Tayyebi M., Alizadeh M. Thermal and wear properties of Al/Cu functionally graded metal matrix composite produced by severe plastic deformation method // *J. Manuf. Process.* 2023. V. 85. P. 515–526. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2022.11.059>
- [122] Boggarapu V., Rama Sreekanth P. S., Peddakondigalla V. B., Parvathaneni P. P., Ojha S., Gujjala J., Gujjala R. Experimental study on tribological behavior of aluminum-copper functionally graded material // *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials: Design and Applications*. 2023. V. 237. N 7. P. 1592–1601. <https://doi.org/10.1177/14644207221150095>
- [123] Prudhvidhar K., Vamshi K., Rohith Kumar B., Manjunath Y. M., Ojha S., Raja Narendar Reddy K., Gujjala R. A review on fabrication, mechanical and tribological behaviour of polymer functional

- graded material // Recent trends in product design and intelligent manufacturing systems. Lecture notes in mechanical engineering / Eds B. Deepak, M. R. Bahubalendruni, D. Parhi, B. B. Biswal. Springer, Singapore. P. 535–543.
https://doi.org/10.1007/978-981-19-4606-6_49
- [124] *Martin G. C., Enssani E., Shen M.* Mechanical behavior of gradient polymers // *J. Appl. Polym. Sci.* 1981. V. 26. N 5. P. 1465–1473.
<https://doi.org/10.1002/app.1981.070260503>
- [125] *Thai S., Nguyen V. X., Lieu Q. X.* Bending and free vibration analyses of multi-directional functionally graded plates in thermal environment: A three-dimensional isogeometric analysis approach // *Compos. Struct.* 2022. ID 115797.
<https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2022.115797>
- [126] *Shen L., Wang J., Lu D., Chen W., Yang B.* A series of elasticity solutions for flexural responses of functionally graded annular sector plates // *Eng. Struct.* 2022. V. 256. ID 114070.
<https://doi.org/10.1016/j.engstruct.2022.114070>
- [127] *Zhou L.* Similitude analysis of free vibration of functionally graded material cylinders under thermal environment // *Mech. Sys. Signal Process.* 2022. V. 170. ID 108821.
<https://doi.org/10.1016/j.ymssp.2022.108821>
- [128] *Dogan A.* Quasi-static and dynamic response of functionally graded viscoelastic plates // *Compos. Struct.* 2022. V. 280. ID 114883.
<https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2021.114883>
- [129] *Yang W., Poursaghar A., Chen Z.* Non-fourier thermal fracture analysis of a griffith interface crack in orthotropic functionally graded coating/substrate structure // *Appl. Math. Model.* 2022. V. 104. P. 548–566. <https://doi.org/10.1016/j.apm.2021.12.006>
- [130] *Iqbal M. D., Birk C., Ooi E. T., Pramod A. L. N., Natarajan S., Gravenkamp H., Song C.* Thermoelastic fracture analysis of functionally graded materials using the scaled boundary finite element method // *Eng. Fract. Mech.* 2022. V. 264. ID 108305.
<https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2022.108305>
- [131] *Gayen D.* Analysis of temperature, displacement, and in shafts made of functionally graded materials with various grading laws // *Adv. Eng. Mater.* 2022. V. 24. N 5. ID 2101328.
<https://doi.org/10.1002/adem.202101328>
- [132] *Сидоров И. Н., Андрианова К. А., Рыбаков В. В., Амирова Л. М.* Теоретико-экспериментальный метод определения модуля упругости и коэффициента температурного расширения в градиентных полимерных материалах // *Материаловедение.* 2011. № 7. С. 5–13.
<https://www.elibrary.ru/nxbacf>
- [133] *Suethao S., Shah D. U., Smitthipong W.* Recent progress in processing functionally graded polymer foams // *Materials.* 2020. V. 13. N 18. ID 4060.
<https://doi.org/10.3390/ma13184060>
- [134] *Cusson E., Akbarzadeh A. H., Therriault D., Rodrigue D.* Density graded polyethylene foams: Effect of processing conditions on mechanical properties // *Cellular Polym.* 2019. V. 38. N 1–2. P. 3–14. <https://doi.org/10.1177/0262489319839632>
- [135] *Al Jahwari F., Huang Y., Naguib H. E., Lo J.* elation of impact strength to the microstructure of functionally graded porous structures of acrylonitrile butadiene styrene (ABS) foamed by thermally activated microspheres // *Polymer.* 2016. V. 98. P. 270–281.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.06.045>
- [136] *Wang G., Liu J., Zhao J., Li S., Zhao G., Park C. B.* Structure-gradient thermoplastic polyurethane foams with enhanced resilience derived by microcellular foaming // *J. Supercritical Fluids.* 2022. V. 188. ID 105667.
<https://doi.org/10.1016/j.supflu.2022.105667>
- [137] *Tomin M., Török D., Pászthy T., Kmetty Á.* Deformation analysis in impact testing of functionally graded foams by the image processing of high-speed camera recordings // *Polym. Testing.* 2023. V. 122. ID 108014.
<https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2023.108014>
- [138] *Fathi R., Wei H., Saleh B., Radhika N., Jiang J., Ma A., Ostrikov K. K.* Past and present of functionally graded coatings: Advancements and future challenges // *Appl. Mater. Today.* 2022. V. 26. ID 101373.
<https://doi.org/10.1016/j.apmt.2022.101373>
- [139] Пат. РФ 2425080 (опубл. 2011). Способ получения антифрикционных градиентных покрытий.
- [140] Пат. РФ 2490292 (опубл. 2013). Способ получения антиадгезионных покрытий.
- [141] Пат. РФ 2424905 (опубл. 2011). Способ получения теплоизоляционного градиентного покрытия.
- [142] *Puri R. G., Khanna A. S.* Intumescent coatings: A review on recent progress // *J. Coat. Technol. Res.* 2017. V. 14. P. 1–20.
<https://doi.org/10.1007/s11998-016-9815-3>
- [143] *Zeng Y., Weinell C. E., Dam-Johansen K., Ring L., Kiil S.* Effects of coating ingredients on the thermal properties and morphological structures of hydrocarbon intumescent coating chars // *Prog. Org. Coat.* 2020. V. 143. ID 105626.
<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105626>
- [144] *Гаращенко А. Н., Берлин А. А., Кульков А. А.* Способы и средства обеспечения требуемых показателей пожаробезопасности конструкций из полимерных композитов (обзор) // *Пожаровзрывобезопасность.* 2019. Т. 28. № 2. С. 9–30. <https://www.elibrary.ru/flhrna>
- [145] *Халтуринский Н. А., Крупкин В. Г.* О механизме образования огнезащитных вспучивающихся по-

- крытий // Пожаровзрывобезопасность. 2011. Т. 20. № 10. С. 33–36.
<https://www.elibrary.ru/ohkwuv>
- [146] Пат. РФ 2425078 (опубл. 2011). Огнезащитная вспучивающаяся композиция.
- [147] *Panigrahi S. K., Nimje S. V.* Design and analysis of functionally graded adhesively bonded joints of FRP composites. CRC Press, 2022. P. 1–15.
- [148] *Dos Reis M. Q., Marques E. A. S., Carbas R. J. C., Da Silva L. F. M.* Functionally graded adherends in adhesive joints: An overview // J. Adv. Joining Process. 2020. V. 2. ID 100033.
<https://doi.org/10.1016/j.jajp.2020.100033>
- [149] *Marques E. A. S., Carbas R. J. C., Akhavan-Safar A., da Silva L. F.* Improving joint performance through graded materials and geometries // Advances Structural Adhesive Bonding. 2023. P. 1077–1104. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-91214-3.00028-4>
- [150] *Safri S. N. A., Sultan M. T. H., Jawaid M., Jayakrishna K.* Impact behavior of hybrid composites for structural applications: A review // Composites. Part B: Engineering. 2018. V. 133. P. 112–121.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.09.008>
- [151] *Li S., Cheng P., Ahzi S., Peng Y., Wang K., Chinesta F., Correia J. P. M.* Advances in hybrid fibers reinforced polymer-based composites prepared by FDM: A review on mechanical properties and prospects // Compos. Commun. 2023. V. 40. ID 101592.
<https://doi.org/10.1016/j.coco.2023.101592>
- [152] *Swolfs Y., Verpoest L., Gorbatikh L.* Recent advances in fibre-hybrid composites: Materials selection, opportunities and applications // Int. Mater. Rev. 2019. V. 64. N 4. P. 181–215.
<https://doi.org/10.1080/09506608.2018.1467365>
- [153] *Yang J., Wu H., Kitipornchai S.* Buckling and postbuckling of functionally graded multilayer graphene platelet-reinforced composite beams // Compos. Struct. 2017. V. 161. P. 111–118.
<https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2016.11.048>
- [154] *Zhao S., Zhao Z., Yang Z., Ke L., Kitipornchai S., Yang J.* Functionally graded graphene reinforced composite structures: A review // Eng. Struct. 2020. V. 210. ID 110339.
<https://doi.org/10.1016/j.engstruct.2020.110339>
- [155] *Soni S. K., Thomas B., Swain A., Roy T.* Functionally graded carbon nanotubes reinforced composite structures: An extensive review // Compos. Struct. 2022. V. 299. ID 116075.
<https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2022.116075>
- [156] *Koizumi M., Niino M.* Overview of FGM research in Japan // MRS Bull. 1995. V. 20. P. 19–24.
<https://doi.org/10.1557/S0883769400048867>
- [157] *Muthutantri A., Huang J., Edirisinghe M.* Novel preparation of graded porous structures for medical engineering // J. Royal Soc. Interface. 2008. V. 5. N 29. P. 1459–1467.
<https://doi.org/10.1098/rsif.2008.0092>
- [158] *Dubey A., Jaiswal S., Lahiri D.* Promises of functionally graded material in bone regeneration: Current trends, properties, and challenges // ACS Biomaterials Sci. Eng. 2022. V. 8. N 3. P. 1001–1027.
<https://doi.org/10.1021/acsbiomaterials.1c01416>
- [159] *Sola A., Bellucci D., Cannillo V.* Functionally graded materials for orthopedic applications — an update on design and manufacturing // Biotechnol. Adv. 2016. V. 34. N 5. P. 504–531.
<https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2015.12.013>
- [160] *Karimi M., Asadi-Eydivand M., Abolfathi N., Chehrehsaz Y., Solati-Hashjin M.* The effect of pore size and layout on mechanical and biological properties of 3D-printed bone scaffolds with gradient porosity // Polym. Compos. 2023. V. 44. N 2. P. 1343–1359. <https://doi.org/10.1002/pc.27174>
- [161] *Сперанская Т. А., Тарутин Л. И.* Оптические свойства полимеров. Л.: Химия, 1976. С. 112–113.
- [162] *Rashed A. N. Z., Satheesh Kumar S., Tabbour M. S. F., Sundararajan T. V. P., Maheswar R.* Different graded refractive index fiber profiles design for the control of losses and dispersion effects // J. Opt. Commun. 2022. V. 43. N 4. P. 555–562.
<https://doi.org/10.1515/joc-2019-0036>
- [163] *Попов Н. Н., Филонов А. С., Донцов Г. А., Ильин В. Г., Матвеев Д. С., Сагалаев Д. А.* Перспективные функциональные градиентные оптические среды для оптических модулей космических аппаратов // Изв. вузов. Геодезия и аэрофотосъемка. 2014. № 2. С. 127–133.
<https://www.elibrary.ru/smxxad>
- [164] *Liu J. H., Chen J. L., Wang H. Y., Tsai F. R.* Fabrication of a gradient refractive index (GRIN) plastic rod using the novel process of centrifugal diffusing polymerization // Macromol. Chem. Phys. 2000. V. 201. N 1. P. 126–131. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3935\(20000101\)201:1<126::AID-MACP126>3.0.CO;2-S](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3935(20000101)201:1<126::AID-MACP126>3.0.CO;2-S)
- [165] Пат. РФ 2222430 (опубл. 2004). Способ получения полимерных материалов с градиентом показателя преломления для светофокусирующих элементов.
- [166] *Андреанова К. А., Амирова Л. М.* Защитные полимерные покрытия с градиентом состава и свойств // Полимеры в строительстве: научный Интернет-журнал. 2018. № 1 (6). С. 37–49.
<https://www.elibrary.ru/jicndl>
- [167] *Селяев В. П., Низина Т. А., Лазарев А. Л., Ланкина Ю. А., Цыганов В. В.* Функционально-градиентные покрытия на основе полимерных связующих // Изв. вузов. Строительство. 2007. № 7. С. 36–40. <https://www.elibrary.ru/ibqaxl>

- [168] *Sahoo S. K., Mohapatra B. G., Patro S. K., Acharya P. K.* Performance of functionally graded concrete made of layered technique — a review // *Recent Developments in Sustainable Infrastructure (ICRDSI-2020) — Structure and construction management. Lecture notes in civil engineering / Eds B. B. Das, C. P. Gomez, B. G. Mohapatra. V. 221. Springer, Singapore.*
https://doi.org/10.1007/978-981-16-8433-3_52
- [169] *Mueller E., Drašar Č., Schilz J., & Kaysser W. A.* Functionally graded materials for sensor and energy applications // *Mater. Sci. Eng. A. 2003. V. 362. N 1–2. P. 17–39.*
[https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(03\)00581-1](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(03)00581-1)
- [170] *Mantese J. V., Alpay S. P.* Graded ferroelectrics, transcapacitors and transponders. New York: Springer, 2006. P. 67–89.
- [171] *Song H. C., Zhou J. E., Maurya D., Yan Y., Wang Y. U., Priya S.* Compositionally graded multilayer ceramic capacitors // *Sci. Rep. 2017. V. 7. N 1. ID 12353.*
<https://doi.org/10.1038/s41598-017-12402-7>
- [172] *Liu Y., Luo H., Wang F., Xiao Z., Yang C., Li X., Zhang D.* Enhanced energy density and efficiency of all-organic composites by designing a multilayer gradient structure // *J. Mater. Chem. C. 2023. N 11. P. 10985–10992.*
<https://doi.org/10.1039/D3TC01845H>
- [173] *Ruiz V. M., Sirera R., Martínez J. M., González-Benito J.* Solution blow spun graded dielectrics based on poly (vinylidene fluoride)/multi-walled carbon nanotubes nanocomposites // *Eur. Polym. J. 2020. V. 122. ID 109397.*
<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.109397>
- [174] *Gilmore P., Sundaresan V. B.* A functionally graded cathode architecture for extending the cycle-life of potassium-oxygen batteries // *Batteries & Supercaps. 2019. V. 2. N 8. P. 678–687.*
<https://doi.org/10.1002/batt.201900025>
- [175] *Wu J., Ju Z., Zhang X., Marschilok A. C., Takeuchi K. J., Wang H., Yu G.* Gradient design for high-energy and high-power batteries // *Adv. Mater. 2022. V. 34. N 29. ID 2202780.*
<https://doi.org/10.1002/adma.202202780>
- [176] *Wang Z., Ni J., Li L.* Gradient designs for efficient sodium batteries // *ACS Energy Lett. 2022. V. 7. N 11. P. 4106–4117.*
<https://doi.org/10.1002/adma.202202780>
- [177] *Liu Y., Sun C., Lu Y., Lin X., Chen M., Xie Y., Yan W.* Lamellar-structured anodes based on lithiophilic gradient enable dendrite-free lithium metal batteries with high capacity loading and fast-charging capability // *Chem. Eng. J. 2023. V. 451. ID 138570.*
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.138570>
- [178] *Deng C., Chen N., Hou C., Liu H., Zhou Z., Chen R.* Enhancing interfacial contact in solid-state batteries with a gradient composite solid electrolyte // *Small. 2021. V. 17. N 18. ID 2006578.*
<https://doi.org/10.1002/smll.202006578>
- [179] *Qin G., Liu Y., Zhang W., He W., Su X., Lv Q., Yang J.* Integrated supercapacitor with self-healing, arbitrary deformability and anti-freezing based on gradient interface structure from electrode to electrolyte // *J. Colloid Interface Sci. 2023. V. 635. P. 427–440.*
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.12.164>
- [180] *Yao L., Zheng K., Koripally N., Eedugurala N., Azoulay J. D., Zhang X., Ng T. N.* Structural pseudocapacitors with reinforced interfaces to increase multifunctional efficiency // *Sci. Adv. 2023. V. 9. N 25. ID eadh0069.*
<https://doi.org/10.1126/sciadv.adh0069>