

Твердое пламя и лазер: синтез объемной керамики

И.В.Шишковский, М.В.Кузнецов, Ю.Г.Морозов

Историческая справка

Керамика известна еще со времен неолита. Сейчас без керамических изделий даже трудно представить нашу повседневную жизнь и многие производства. Изобретались новые технологии, возникали материалы, получаемые спеканием металлических и керамических порошков. Появились пенокерамика, огнеупоры, различные виды технической керамики, керметы (керамико-металлические материалы) и, наконец, в эру высоких технологий — «умная» керамика. Начало ей положило крупное научное открытие, сделанное в 1967 г. А.Г.Мержановым, И.П.Боровинской и В.М.Шкиро, сотрудниками филиала Института химической физики АН СССР.

Открытие было зарегистрировано как «явление волновой локализации твердофазных автотормозящихся реакций». Проще говоря, был открыт процесс, названный твердым пламенем. В этом процессе исходные реагенты, взаимодействуя между собой, выделяют так много тепла, что образуется фронт горения. Он распространяется по системе и превращает твердые реагенты в твердые продукты — тугоплавкие вещества. Иными словами, протекает самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС). Так было положено начало исследованиям целых классов реакций

© Шишковский И.В., Кузнецов М.В., Морозов Ю.Г., 2009



Игорь Владимирович Шишковский, доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории технологических лазеров Самарского филиала Физического института им.П.Н.Левбедева РАН. Область исследований — взаимодействие концентрированных потоков энергии с материалами, лазерные технологии, технологии лазерного синтеза объемных изделий.



Максим Валерьевич Кузнецов, доктор химических наук, заведующий лабораторией Института структурной макрокинетик и проблем материаловедения РАН. Занимается исследованием процессов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), свойств сложных оксидных материалов, влияния электрических и магнитных полей на процессы и продукты горения.



Юрий Георгиевич Морозов, доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник того же института. Область научных интересов — электрические и магнитные явления в самораспространяющемся высокотемпературном синтезе, влияние электрических и магнитных полей на процессы и продукты горения, ферромагнетизм, высокотемпературная сверхпроводимость.

взаимодействия химических элементов в режиме горения в соответствии с механизмом твердого пламени. В результате этого синтезируются ценные тугоплавкие соединения: карбиды, бориды, нитриды и т.д.

В таких соединениях нуждалась техника, но их производство было несовершенным — энергоемким и с малым выходом продукта. СВС же, протекающий с большой скоростью, обеспечивает высокую

производительность. А требуемая для синтеза высокая температура достигается не за счет потребления энергии, а за счет тепла, выделяемого в результате химической реакции.

Авторы открытия вместе с несколькими коллегами уже в 1970-х годах начали получать разнообразные продукты горения, вовлекли в процессы СВС более дешевые реагенты и продолжали теоретические разработки твердопламенного синтеза. Технологии СВС были внедрены на Украине и в Армении в производство шлифовальных паст из карбида титана. В середине 1980-х годов были созданы Межотраслевой научно-технический комплекс (МНТК) «Термосинтез» и 15 производственных центров. Твердое пламя приобрело промышленный статус: стали получать керамические порошки и изоляторы, азотированные ферросплавы, режущие пластины и другую продукцию. В 1992 г. промышленность выпустила около 2000 т СВС-продуктов, планировалось перестроить производство на СВС-технологии, где это возможно и целесообразно. Но финансирование МНТК прекратилось...

Тем временем СВС признали в других странах, правда, не сразу. Через 10 с лишним лет после открытия начались работы в этой области в США. Это произошло под влиянием публикации Дж.Крайдера «Самораспространяющийся высокотемпературный синтез — советский метод получения керамических материалов» (J.F.Crider. Self-Propagating High Temperature Synthesis — A Soviet Method for Producing Ceramic Materials). В США следили за развитием советских работ по СВС, однако какое-то время считали этот метод только экзотикой, красивым процессом, но практического значения не видели. Лишь после создания в СССР производства на базе СВС-технологий к твердопламенному синтезу стали относиться всерьез.

В начале 1980-х годов к изучению СВС приступили в Японии. Сейчас эта страна — одна из передовых в развитии СВС. А вообще исследованиями в этой области занимаются 49 стран мира, быстрее всех развивается она в Китае.

Азбука СВС

Этот метод очень сложен, в волне горения протекает множество физических, физико-химических и химических процессов [1]. Совместно они и обеспечивают выделение того количества тепла, которое необходимо для синтеза целевого продукта.

Реагентами могут быть такие вещества (в виде мелкодисперсных порошков или пленок*), при

* Реагентами СВС бывают также жидкости и газы, а системы, в которых протекает СВС, могут быть гибридными, например, состоять из порошка и жидкости, порошка и газа, газовой взвеси и др.

взаимодействии которых выделяется много тепла, а при высокой температуре горения образуются твердые продукты. К числу подобных реагентов относятся химические элементы, индивидуальные соединения, многофазные структуры. Наиболее популярны следующие реагенты: H_2 , B, Al, C, N_2 , O_2 , Mg, Ti, Nb, Mo, Si, Ni, Fe, B_2O_3 , TiO_2 , Cr_2O_3 , MoO_3 , Fe_2O_3 , NiO и др. Используются также минеральное сырье и промышленные отходы.

Сильноэзотермичная реакция возбуждается (например, электроискровым разрядом) на поверхности выбранной системы реагентов, скажем, смеси тонкодисперсных порошков химических элементов. За счет передачи тепла от одного слоя порошка к другому зона реакции (волна горения) перемещается по смеси до тех пор, пока вся система не превратится в твердый конечный продукт.

Чтобы понять механизм твердопламенного синтеза, отыскать способы управления им, определить оптимальные условия и возможность использования на практике, исследовались и сам процесс, и его продукты. Иными словами, проводилась экспериментальная диагностика СВС, причем не процесса вообще, а именно конкретной системы или класса похожих систем.

За время, прошедшее с открытия СВС, очень многие его характеристики уже изучены, определены величины, которым чаще всего следуют в экспериментах или на производстве. Это — мощность зажигания ($10\text{--}200\text{ кал/см}^2\text{с}$), его задержка ($0.2\text{--}1.2\text{ с}$) и температура ($800\text{--}1200\text{ К}$), температура горения ($400\text{--}3800\text{ К}$) и его скорость ($0.01\text{--}20\text{ см/с}$), скорость, с которой нагревается вещество в волне ($10^3\text{--}10^5\text{ град/с}$). Судя по характеристикам, СВС вполне можно отнести к экстремальным химическим процессам.

Среди процессов, в которых используется СВС, наиболее распространены реакции:

— синтез из элементов ($Ti + C = TiC$; $Ni + Al = NiAl$; $3Si + 2N_2 = Si_3N_4$; $Zr + H_2 = ZrH_2$),

— окислительно-восстановительные (например, $B_2O_3 + 3Mg + N_2 = 2BN + 3MgO$),

— окисления металлов в сложных окислительных средах ($Nb + Li_2O_2 + 1/2Nb_2O_5 = 2LiNbO_3$; $8Fe + SrO + 2Fe_2O_3 + 6O_2 = SrFe_{12}O_{19}$) и др.

Известны также реакции синтеза из соединений по типу $PbO + WO_3 = PbWO_4$.

Образующиеся при СВС продукты разнообразны. Это порошки разной дисперсности, конгломераты частиц, пеноматериалы, пленки, волокна, кристаллы и др. В перемешанных системах образуются однородные продукты, а в гибридных (пористое тело — газ) — неоднородные, многослойные. Метод СВС позволяет получать индивидуальные неорганические вещества: бескислородные тугоплавкие соединения, оксиды, интерметаллиды, халькогениды, фосфиды, гидриды и др.; восстановленные элементы (бор, титан, молибден и др.); гетерогенные материалы (керамику, метал-

ло- и минералокерамику, композиты). Можно получать и органические соединения, например пиперазин манолат, хингидрон, ферроцерон и даже полимеры.

Мы привели чрезвычайно краткое, поверхностное описание СВС, на самом деле это, как говорят, процесс наукоемкий. Чтобы понять его, необходимы знания термодинамики, кинетики химических реакций, материаловедения и многих, многих других областей.

Продолжение и модификация

Роковой для МНТК 1992-й год, к счастью, не стал таковым для Института структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, созданного в период существования «Термосинтеза». Продолжаются работы в той области, которая казалась только экзотической, а теперь превратилась в отдельную область научно-технического прогресса. Исследования ведутся также в Самарском филиале Физического института им. П.Н. Лебедева РАН. В обширной среде специалистов СВС никто не относится к этим процессам равнодушно. По словам одного из бывших противников твердопламенного синтеза, «...от СВС можно ожидать всего. Если не знаешь, как решить задачу, попробуй это сделать методом СВС».

Фундаментальные идеи, послужившие основой для СВС, заложены еще в трудах Д.А. Франк-Каменецкого, Н.Н. Семенова, Я.Б. Зельдовича и других выдающихся ученых. Ныне метод развивается как самостоятельное научно-техническое направление в науке о горении, которое со временем стало называться структурной макрокинетикой.

В настоящее время уже стала понятной роль внешних энергетических и временных условий для осуществления самораспространяющихся реакций горения. Выяснены также особенности их протекания в зависимости от свойств горящей системы. Сегодня главная задача структурной макрокинетики — изучить процессы высокотемпературной самоорганизации, которые обеспечили бы не только синтез требуемых материалов, но и формирование их структуры и свойств.

Это очень заманчивое для практических целей направление, но в нем немало весьма непростых проблем. Связаны они в основном с тем, что процессы СВС многостадийны и слабоуправляемы. Кроме того, возникают трудности с получением нужной формы конечного продукта. Она может существенно отличаться от изначально запланированной, и тогда продукты синтеза потребуют дополнительной (иногда дорогостоящей) механической обработки.

Понятно, следовательно, насколько важен поиск путей и средств для управления процессами СВС. Одной из наиболее привлекательных идей

в настоящее время признано совмещение СВС с каким-либо другим энергетическим воздействием — ультразвуком, лазерным облучением, пропусканием электронного пучка и т.д. С помощью подобных приемов можно эффективнее управлять скоростью, температурой и полнотой протекающих процессов, а также составом, структурой и свойствами продуктов. К факторам энергетического воздействия относятся, в частности, внешние электромагнитные поля. Они не только вносят дополнительный тепловой вклад, но и при определенных частотах могут вызвать ряд резонансных явлений в системе «порошковая смесь + конечный продукт синтеза». Как источник внешнего электромагнитного поля чрезвычайно перспективным представляется лазерное излучение. Это один из способов вызвать резонансное состояние, притом способ точечного действия, легко управляемый и мало энергоемкий [2].

Не менее актуален для современного материаловедения синтез «умных»* (по-англ. «smart») материалов и создание из них изделий. Цели синтеза — достичь высоких прочности, твердости, термического и/или электрического сопротивления, фильтрующих свойств, биологической, химической и/или каталитической активности и т.д. Такие материалы можно использовать в деталях машин автомобильной, аэрокосмической, химической, фармацевтической промышленности, в военной технике и ядерной индустрии. Иными словами, применяют их везде, где требуется повышенная износ- и коррозионная стойкость, где необходимо целенаправленно распределять напряжения, структурировать или управлять тепловыми и (или) гидродинамическими потоками.

Принцип конструирования «умных» материалов включает выбор каких-либо характеристик, присущих отдельным фазам (металлу, керамике, стекловолокну, полимеру или просто пространству пор), и оптимальное распределение их свойств.

Создание «умных» материалов и изделий начинается с проектирования, т.е. расчета непрерывного распределения фаз, компонентов, свойств, чтобы обеспечить желаемые функции (термические, электромагнитные, биохимические) будущего устройства. Способствует достижению этих целей интенсивно развивающаяся в настоящее время технология **быстрого прототипирования (Rapid Prototyping)** [3]. По данным предварительных расчетов средствами автоматического проектирования (САПР) сначала строится компьютерная трехмерная модель изготавливаемого объекта. В соответствии с ней с помощью специальной программы формируют поперечные сечения, послойно располагают их в процессе синтеза и комбинируют слои из конкретного материала.

* Такие материалы иногда называют еще функционально градиентными, поскольку их свойства меняются от одной поверхности материала к другой.

Для этого существуют разные методики. Таким образом, строится не только общий вид трехмерного изделия, но и моделируется структура с градиентным распределением выбранных свойств. После того как компьютер «изготовил» слоистое изделие, его модель воспроизводится в натуральную величину. Изделие буквально выращивают: слои порошка поочередно располагают один над другим и «склеивают» между собой, пока не получится нужный образец.

Технология быстрого прототипирования позволяет резко ускорить и удешевить внедрение новой техники на всех этапах — от конструирования и проектирования изделия до создания его первоначального макета в натуральную величину. Фантасты прошлого предполагали, что в дальних походах и межзвездных одиссеях человечеству нет необходимости брать с собой все современные машины и орудия труда, их можно создать на месте. Не исключено, что эти прогнозы осуществляются благодаря успехам технологии СВС.

В настоящее время известно несколько десятков методик и готовых коммерческих установок быстрого прототипирования. Одни из них экзотичны (например, метод послойного замораживания воды для выращивания трехмерных изделий из льда), другие уже коммерчески успешны. Это лазерная стереолитография на основе жидких олигомеров, **селективное** (т.е. локально избирательное) **лазерное спекание/плавление** (СЛС/П) порошковых композиций, так называемая трехмерная печать, склеивание раскроенного листового материала. Нас привлекает лазерное спекание, потому что, в отличие от других методик, с его помощью можно формировать функциональные изделия, а не только их прототипы (макеты и модели).

Мы впервые совместили технологические процессы СВС и лазерного спекания в 1999 г. [2]. Реакцию СВС проводили точно в пятне лазерного луча при его движении по поверхности порошковой композиции. Это были композиции на основе та-

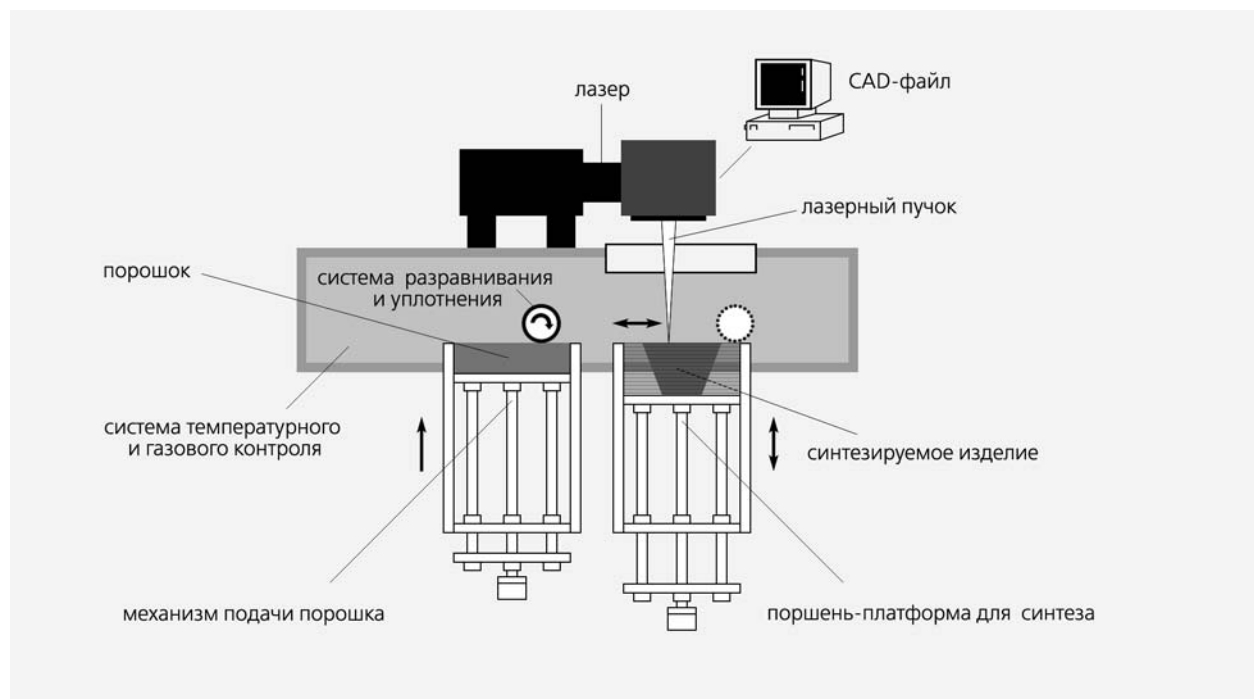


Схема проведения процесса, в котором самораспространяющийся высокотемпературный синтез объединен с селективным лазерным спеканием порошковых композиций. Порошковая смесь подается с помощью специального механизма на одну из двух цилиндрических платформ с регулируемым (с точностью до нескольких микрон) перемещением в вертикальном направлении. Необходимая для создания монослоя порция смеси переносится на другую «рабочую» платформу, где разравнивается и «утрамбовывается». Далее осуществляется послойный синтез трехмерного изделия за счет спекания лазерным излучением (источником управляет компьютер). Спекание проводится на воздухе, в атмосфере азота или аргона, при повышенной или пониженной температуре окружающей среды. Неиспользованный порошок «поддерживает» изделие в процессе его создания, но может быть употреблен вторично (т.е. технология безотходная). Если мощность лазерного источника высока, спекание переходит в переплавку, благодаря чему удается получить практически литое изделие, которое иногда полезно для некоторых практических приложений. CAD-файл — компьютерная трехмерная модель изготавливаемого объекта. Колесико над второй платформой — положение разравнивающего ролика в конце каждого цикла. Стрелка над платформами показывает направление перемещения разравнивающего ролика для этого объединенного процесса.

ких интерметаллидных систем, как Ni-Al, Ti-Al, Fe-Ti или Ni-Ti. Именно пространственно-селективное спекание с высоким разрешением и строгим дозированием энергии лазера позволило нам управлять реакцией СВС и четко выдерживать форму синтезируемого объекта.

Технологический процесс лазерного спекания сейчас не обходится без профессиональных средств автоматического проектирования. Благодаря ему удастся строить модели будущих функционально-градиентных материалов не только поатомно, но и отдельными блоками реагентов — частицами порошка, зёрнами или доменами микроструктуры. Это соответствует задачам проектирования изделий на **мезоуровне** (от 10 мкм до 10 мм). Меняя концентрацию, плотность и/или степень упаковки (связности) таких блоков, можно создавать интеллектуальные микроустройства (micro-mechanical systems / nano-mechanical systems / electro-mechanical systems, MEMS/NEMS) — имплантаты, сенсоры, фильтры, пьезодетекторы, пьезонасосы и т.д. Подобные функциональные устройства представляют собой не просто набор микро- или мезоструктурных компонентов. Каждый отдельный блок (частица, зерно, домен) связан и взаимодействует с другими, а также с окружающей средой. По сути это открытая система, разделенная на иерархические соподчиненные уровни.

Найти оптимальные и контролируемые условия для объемного синтеза (т.е. слой за слоем) — задача не из простых. Мы начали с определения наиболее подходящих режимов лазерного спекания отдельных монослоев. Прежде всего добились, чтобы ни один из них не разрушался от внешнего прикосновения (например, разравнивающим порошок роликом) и не деформировался. Затем приступили к поиску режима, который обеспечивал бы хорошую спекаемость монослоев между собой. Правда, не было гарантии того, что это качество сохранится при дальнейшем послыном синтезе целого изделия. Чрезмерно перегретая лазером смесь может «сорваться» в неконтролируемый режим горения (его называют тепловым взрывом). Очевидно, что оптимального состояния можно достигнуть лишь в том случае, если при контролируемом совмещении процессов СЛС и СВС некоторая часть исходной порошковой композиции не провзаимодействует до конца [4]. Тогда при нанесении и связывании следующего монослоя с предыдущим непрореагировавшая порошковая смесь досинтезируется и скрепит объемную структуру. Если же структурно-фазовое превращение в отдельном монослое полностью завершится, условия спекания и теплофизические свойства исходных материалов и продуктов СВС будут значительно отличаться друг от друга и подобрать оптимальный режим просто не удастся.

Контролируемым режимом совмещения СВС и СЛС достигается протекание экзотермической

реакции точно в пятне обработки (так называемый диффузионный режим СВС) [2, 4]. Тогда на поверхности образца это отчетливо проявляется в виде прямоугольной площадки, где только и осуществляется селективное спекание. Если оптимального режима лазерного воздействия достичь не удастся, реакция СВС идет бесконтрольно, во все стороны от зоны действия лазерного луча, и заканчивается, когда прогорит весь насыпанный порошок. Такой финал был у нас, когда мы работали с порошковой смесью двух металлов — Ni + Ti (соотношение 1:1).

Успешно совместив процессы СВС и СЛС для синтеза упомянутых интерметаллидных систем, мы продолжили работу в этом направлении. К настоящему времени мы объединили твердопламенный синтез и лазерное спекание (а в некоторых случаях и синтез трехмерных — 3D — изделий) еще в нескольких порошковых композициях:

— металлов в реакционно-активном газе (Ti + O₂; Ti + N₂; Al + N₂) для синтеза оксидов или нитридов;

— смеси оксидов металлов (TiO₂ + ZrO₂ + PbO; Al(Al₂O₃) + Zr(ZrO₂)) для синтеза пьезокерамики Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ [5] и биокерамики [6];

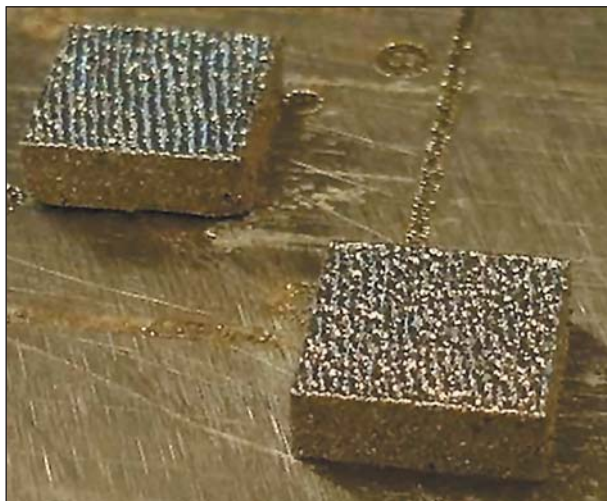
— смеси железа с оксидами металлов (например, Li₂CO₃ + Fe₂O₃ + Cr₂O₃ + Fe; BaO₂ + Fe₂O₃ + Cr₂O₃ + Fe) для синтеза ферритовых материалов, таких как Li_{0,5}Fe_{2,5-x}Cr_xO₄ и BaFe_{12-x}Cr_xO₁₉, соответственно [7].

Нам удалось получить объемные изделия и другим способом. Сначала организовали традиционный твердопламенный синтез требуемых фаз (интерметаллидных, сегнетоэлектрических, ферромагнитных, ВТСП), а потом проводили жидкофазное спекание (плавление). Такими порошковыми СВС-материалами были никелид титана, смесь готовой ЦТС*-керамики с наполнителем, высокотемпературная сверхпроводящая керамика YBa₂Cu₃O_{7-x}, гексаферрит стронция.

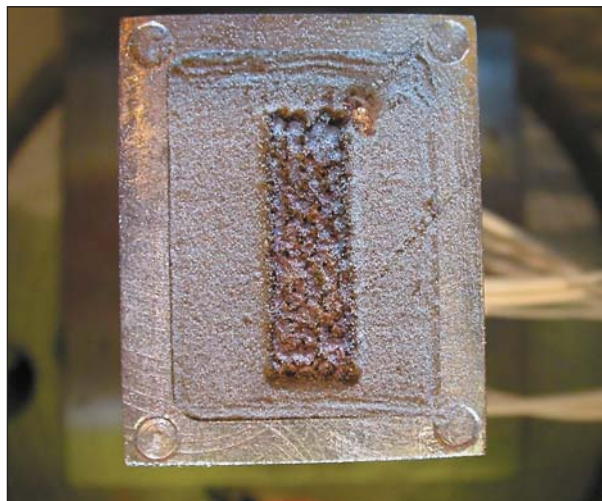
Удовлетворяемые потребности

Керамические материалы на основе твердого раствора цирконата-титаната свинца Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ традиционно изготавливаются в виде монокристаллических композитов. После формования они поляризуются и очень широко применяются в технике благодаря наличию в них сильного пьезоэлектрического эффекта. Методом совмещения твердопламенного синтеза и лазерного спекания мы получили пористую ЦТС-керамику [5]. Она чрезвычайно интересна как для гражданских, так и для военных приложений. За счет более низкой, чем у монокристаллической ЦТС-керамики, плотности (~3–4 г/см³ против ~7.9 г/см³) у пористой керамики выше коэффициент акустического согласования с окружающей

* ЦТС — это цирконат-титанат свинца.



Объемный образец никелида титана (NiTi-фаза — нитинол), синтезированный в аргоне при $T = 500^\circ\text{C}$ (в сотрудничестве с ENISE, France).



Поверхность спеченного монослоя (прямоугольник в центре) порошковой композиции Ni-Ti (1:1). Мощность лазера 14.3 Вт, скорость перемещения луча 21 мм/с.

средой. Кроме того, близки плотности живой ткани или воды и пористой ЦТС-керамики. Поэтому ее можно использовать в качестве пьезодетектора и получать больше информации при изучении таких сред, как живая ткань (в медицинской УЗИ-диагностике) и вода (в гидролокации).

Сейчас уже получены функционально градиентные изделия из готовой ЦТС-керамики с наполнителями — поливинилиденфторидом (он и сам обладает пьезосвойствами) или кварцевым песком (SiO_2). Градиент свойств изделия формируют за счет варьирования условий укладки, степени взаимного проникновения пьезо- и сегнето-

электрических фаз и параметров лазерного спекания. Благодаря расчету и компьютерному моделированию мезоструктуры сегнетоэлектрических фаз и пространства пор созданы разные интеллектуальные устройства с уникальными физическими характеристиками. Среди этих керамических устройств — пьезосенсоры, сегнетоэлектрические фильтры, детекторы излучения, микронасосы. Из числа последних — микронасос для поддержания артериального давления при патологии сердечного клапана.

Современной электротехнике требуются конструкционные материалы с особыми электричес-



Внешний вид образца титана, полученного методом СЛС на воздухе при отсутствии контроля. В центре отчетливо виден квадрат, который предназначался к обработке.



Объемное изделие, синтезированное из смеси готовой керамики на основе твердого раствора цирконата-титаната свинца. Наполнителем служит SiO_2 .



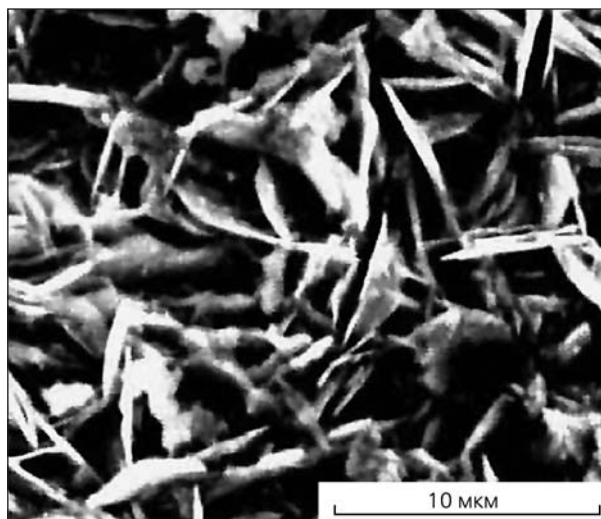
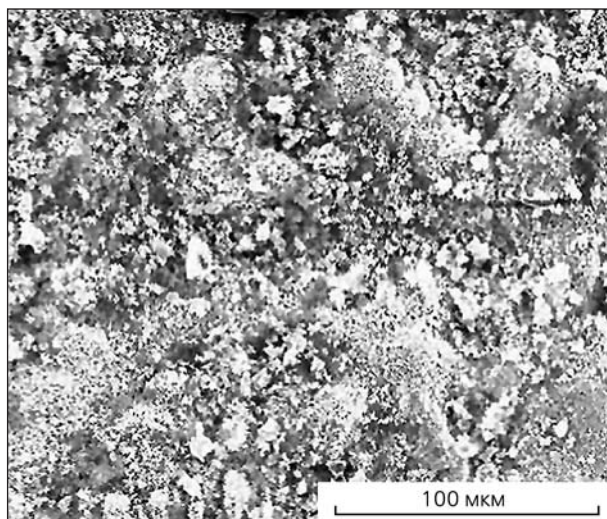
Пористое объемное изделие, спеченное из порошка гексаферрита стронция ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$).

кими, магнитными или электромагнитными свойствами, например ферриты. Традиционный технологический процесс их получения состоит из многих стадий. Сначала из оксидов или термически разложенных солей металлов готовится ферритовый порошок, затем его тщательно перемалывают, смешивают, прессуют, проводят сам процесс спекания (обжига) при высоких температурах и, наконец, формуют заготовки. Ферромагнитные материалы — ферриты — в настоящее время используются в качестве сердечников постоянных магнитов и катушек индуктивности, в СВЧ-фазовращателях, устройствах для магнитной записи информации, кредитных карточках и других электронных механизмах.

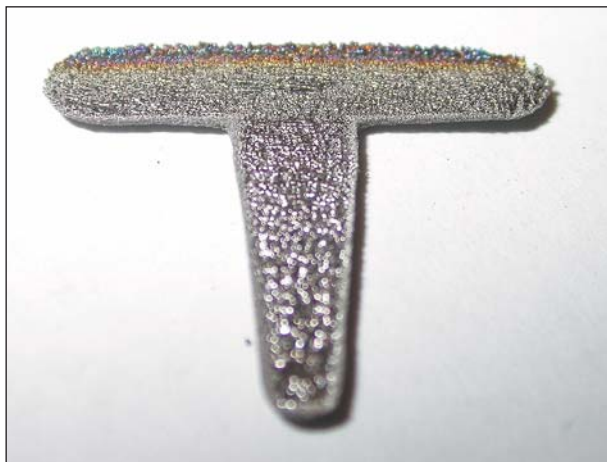
Получить магнитомягкие ферриты, например гексаферриты бария и стронция с заранее задан-

ными свойствами, тоже непросто. Основные трудности связаны с природой этих материалов, поскольку они представляют собой фазы переменного состава. Многие свойства таких ферритов определяются не только соотношением основных компонентов, но и термодинамическими параметрами синтеза, важнейшие из которых — температура и давление кислорода в газовой фазе. Кроме того, некоторые физические характеристики ферритов зависят от условий формирования структуры при спекании и от ее изменений в присутствии микропримесей или в ходе дополнительной термообработки. Например, добавка катионов хрома заметно улучшает магнитные свойства гексаферритных фаз. Увеличение температуры спекания и скорости охлаждения, обеспечиваемые лазерным воздействием, а также восстановительная атмосфера повышают содержание катионов Fe^{2+} в феррите и приводят к снижению его удельного электрического сопротивления.

Мы исследовали условия спекания при получении объемных изделий из порошковых смесей оксидов бария или стронция с добавкой железа и хрома. В результате были определены те параметры лазерного воздействия при совмещении СЛС и СВС, которые приводят к образованию требуемых фаз. Появилась возможность изучать влияние дополнительного отжига на синтез гексаферритов [7]. Мы определили фазовый состав синтезированных продуктов и объемные магнитные характеристики — они оказались вполне удовлетворительными. Оказалось, что приложение внешнего магнитного поля приводит к значительному упорядочению микроструктуры синтезируемых ферритовых фаз, а значит, позволяет эффективнее управлять их магнитными свойствами.



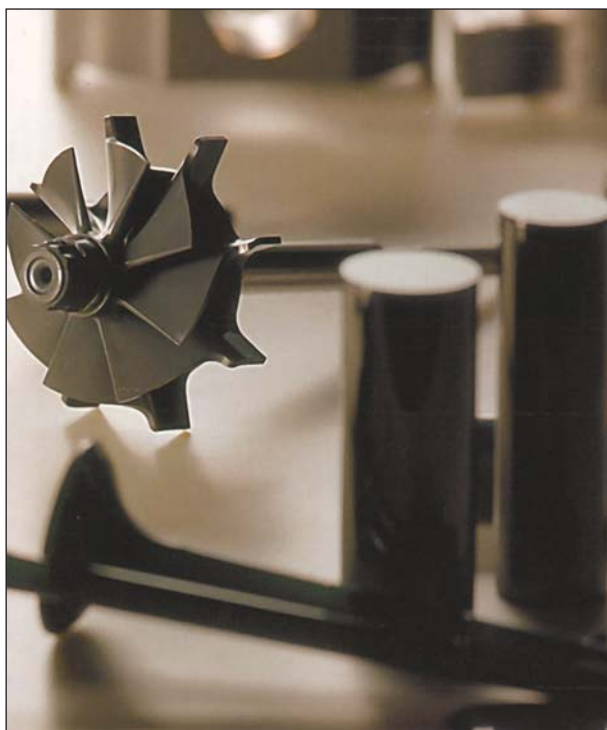
Микроструктура гексаферрита бария при совмещении СВС и СЛС (слева) и упорядоченная микроструктура такого же гексаферрита при проведении комбинированного процесса СВС-СЛС во внешнем магнитном поле. Упорядочение происходит за счет выстраивания магнитных частиц порошка исходной шихты вдоль силовых линий поля.



Образцы функциональных объемных изделий из никелида титана: штифт для протезирования зуба (слева) и коренной зуб.

Пористые материалы на основе высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) могут быть почти идеальными ограничителями токов короткого замыкания. Помещенные в жидкий азот, проникающий по порам, они способны выдерживать критические токи, превосходящие таковые для литых ВТСП. Для твердопламенного синтеза в системах ВТСП необходимы одновременно и горючее, и окислитель. Именно реакция окисления металла обеспечивает необходимое для СВС выделение тепла. Кислород, выполняющий роль окисли-

теля, может поступать из двух источников: внутривещного (конденсированного легко разлагающегося нитрата, пероксида, перхлората и т.п.) и внешнего (кислорода воздуха или баллонного кислорода). Мы нашли режимы лазерного спекания для послойного синтеза и таких объемных образцов. Во время спекания каждый слой обрабатывали дважды, а платформу-основание, на поверхности которой и осуществлялся синтез, опускали через один цикл спекания монослоя. Мы убедились, что если исходная смесь содержит, на-



Примеры использования современной керамики трудно перечислить. Здесь приведены только некоторые узлы автомобильных двигателей и искусственная кость.

пример, сверхпроводник $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, можно подобрать режимы лазерного воздействия, которые позволят синтезировать качественные объемные изделия.

Мы экспериментально доказали (а потом запатентовали) возможность скоростного синтеза пористых функциональных медицинских имплантатов с заданными индивидуальными формами [8]. Порошковая композиция, примененная нами в твердопламенном синтезе с лазерным спеканием, содержала никель и титан; основной формирующей интерметаллидной фазой был никелид титана NiTi, называемый также нитинолом и обладающий замечательным свойством — памятью формы [9]. Чтобы повысить биосовместимость синтезированных имплантатов, исходную смесь порошков мы насыщали добавкой — гидроксипатитом [6, 10].

Послойный синтез трехмерных объемных изделий любой заданной формы (сенсоров, зажимов, биологических имплантатов) позволит создавать самостоятельно срабатывающие, фиксирующиеся и разворачивающиеся при нормальной температуре организма протезные элементы (например, конечностей и суставов). Благодаря этому ортопедия перейдет на качественно новый уровень. Пористость макроструктуры изделия, по нашему мнению, может оказаться положительным фактором [11], так как позволит обеспечить прорастание мягких тканей в имплантат, заполнение пор стерилизуемыми препаратами, будет способствовать повышению биологической совместимости и активизировать заживление.

Литература

1. Мержанов А.Г. Процессы горения и синтез материалов / Под ред. В.Т.Телепы, А.В.Хачояна. Черногловка, 1998.
2. Шишковский И.В., Макаренко А.Г., Петров А.Л. // Физика горения и взрыва. 1999. Т.35. №2. С.59—64.
3. Rapid Manufacturing: An Industrial Revolution for the Digital Age / Eds N.Hopkinson, R.J.M.Hague, P.M.Dickens. Hoboken; N.J., 2006.
4. Морозов Ю.Г., Нефедов С.А., Панин А.С. и др. // Известия АН. Сер. физическая. 2002. Т.66. №8. С.1156—1158.
5. Гуреев Д.М., Ружечко Р.В., Шишковский И.В. // Письма в ЖТФ. 2000. Т.26. Вып.6. С.84—89.
6. Шишковский И.В., Журавель Л.В., Петров А.Л., Тарасова Е.Ю. // Письма в ЖТФ. 2001. Т.27. Вып.5. С.81—86.
7. Шишковский И.В., Кузнецов М.В., Морозов Ю.Г. // Стекло и керамика. 2003. Т.60. №6. С.14—18.
8. Kuznetsov M.V., Morozov Yu.G., Parkin I.P., Shishkovsky I.V. // Journal Materials Chemistry. 2004. V.14. P.3444—3448.
9. Шишковский И.В. // Письма в ЖТФ. 2005. Т.31. №5. С.15—21.
10. Shishkovsky I., Smurov I., Morozov Y. // Applied Surface Science. 2007. V.254. №4. P.1145—1149.
11. Shishkovsky I.V., Volova L.T., Kuznetsov M.V. et al. // Journal Materials Chemistry. 2008. V.18. №12. P.1309—1317.
12. Kuznetsov M.V., Shishkovsky I.V., Morozov Y. G., Parkin I.P. // Materials and Manufacturing Processes. 2008. V.23. №6. P.571—578.
13. Shishkovsky I. // Applied Surface Science. 2009. V.255. №24. P.9902—9905.

Многими исследованиями доказано, что прочность связи между костью и имплантатом существенно повышается, если его поверхность грубая (шероховатая). Топография поверхности присоединения также должна согласоваться со структурой кости. Поскольку в человеческом теле кости различаются структурой, обеспечить прочность фиксации, надеясь только на прорастание, довольно трудно. Найденные нами подходы, таким образом, допускают новые типы фиксации протеза к поверхности кости — с учетом ее индивидуальных структурных особенностей [12, 13].

Не менее интересным представляется создание из объемной пористой керамики дозирующих интеллектуальных устройств. Если поры насытить лекарственным препаратом, при вживлении такого биоимплантата будет осуществляться дозированное растворение препарата.

* * *

Итак, в настоящее время в России формируется чрезвычайно перспективное технологическое направление, основанное на одновременном использовании энергии контролируемого лазерного излучения и самораспространяющихся реакций гетерогенного горения. Этим способом можно синтезировать сложные интерметаллические и керамические соединения, создавать изделия и интеллектуальные устройства с уникальными структурными и функциональными свойствами. Скоро, видимо, без таких устройств будет трудно представить и многие производства, и повседневную жизнь. ■