Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Самарский государственный технический университет»

На правах рукописи

Андриянов Дмитрий Игоревич

# САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ ПОРИСТЫХ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ ТИТАНА СИСТЕМ Ті-С, Ті-В, Ті-В-С

Специальность 01.04.17. - "Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества"

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель: д.т.н., А.Р. Самборук

### ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1. ОСНОВНЫЕ ВИДЫ, СВОЙСТВА, МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ	
И ПРИМЕНЕНИЕ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ	11
1.1 Пористые материалы, получаемые методами порошковой	
металлургии	12
1.1.1 Фильтрующие пористые материалы	12
1.1.2 Капиллярно-пористые материалы	23
1.1.3 Носители катализаторов	26
1.1.4 Пористые материалы медицинского назначения	33
1.2 СВС пористых изделий	55
1.2.1 Вакуумная технология СВС – спекания	58
1.2.2 Невакуумная технология СВС – спекания	62
1.2.3 СВС с применением газифицирующихся добавок	69
1.2.4 Формирование пористой структуры при	
нестационарных режимах горения	74
1.3 Выводы по главе 1	79
2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	81
2.1 Характеристика используемых исходных материалов	81
2.2 Методика проведения процесса синтеза	85
2.3 Исследование структуры и свойств полученных материалов	94
2.4 Выводы по главе 2	98
3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗПРОЦЕССА СВС	100
3.1 Методика термодинамического анализа	100
3.2 Расчет адиабатических температур и состава продуктов	
горения шихт Ті+хС	101
3.3 Расчет адиабатических температур и состава продуктов	
горения шихт (Ті+В)+х%Ті	103
3.4 Расчет адиабатических температур и состава продуктов	
горения гранулированных шихт (Ti+B)+x%Ti+5%НЦ	105

3.5 Расчет адиабатических температур и состава продуктов	
горения гранулированных шихт(Ті+хС)+2,5%НЦ	107
3.6 Расчет адиабатических температур и состава продуктов	
горения шихт (Ті+В)+(Ті+0,5С)+х%Ті	111
3.7 Выводы по главе 3	114
4. СВС ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ	
ИСПОЛЬЗОВАНИИ ГРАНУЛИРОВАННЫХ ШИХТ	
СИСТЕМ Ті-С И Ті-В	115
4.1 Гранулирование шихты как способ регулирования	
пористости в процессе СВС	115
4.2 Исследование закономерностей и продуктов синтеза из	
гранулированной шихты системы Ті-С	117
4.3 Исследование закономерностей и продуктов синтеза из	
гранулированной шихты системы Ті-В	127
4.4 Выводы по главе 4	142
5. СВС ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ	
НЕГРАНУЛИРОВАННЫХ ШИХТ СИСТЕМЫ Ті-В-С	144
5.1 Исследование закономерностей синтеза и свойств	
пористых биосовместимых материалов системы Ті-В-С	144
5.2 Исследование влияния направления фронта горения	153
5.3 Исследование влияния дисперсности титана	157
5.4 Исследование влияния «химической печи»	159
5.5 Исследование влияния газовой атмосферы при синтезе	165
5.6 Исследование биосовместимости и цитотоксичности	
полученных материалов	170
5.7 Выводы по Главе 5	172
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	174
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ	177

#### введение

В настоящее время пористые материалы имеют широкое применение практически во всех сферах деятельности человека (машиностроении, химической, нефтяной. пищевой металлургической, авиационной. И других отраслях промышленности) в качестве фильтрующих и конструкционных материалов [1-5]. Особой областью применения таких материалов является медицина и, прежде всего, такие направления как травматология, стоматология и ортопедия, где пористые материалы играют важную роль И используются В качестве важнейших функциональных элементов, а также в качестве пористых покрытий на имплантаты и носителей клеточного материала [6-9].

Основным способом производства пористых проницаемых изделий является спекание порошковых композиций в высокотемпературных печах, как правило, в глубоком вакууме. Данная технология достаточно сложна, многостадийна, характеризуются значительными энергетическими и материальными затратами, реализуется на дорогостоящем оборудовании в специальных лабораториях, что приводит к высокой стоимости получаемого пористого материала.

Альтернативой и большими возможностями обладает значительно более технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза простая (СВС), в основе которой лежит реакция экзотермического взаимодействия двух или нескольких химических элементов, соединений, протекающие в режиме направленного горения [11-14]. СВС дает возможность для получения целого ряда продуктов с комплексом уникальных эксплуатационных свойств. При этом СВС как метод получения пористых материалов соединяет в себе малую энергоемкость, возможность динамического варьирования структурных и иных свойств безотходность. Эти предпосылки получаемых продуктов И позволяют использовать экономичную и простую технологию для получения пористых керамических и металлокерамических изделий, в том числе и биосовместимых.

При изготовлении проницаемых пористых материалов, как правило, необходимо решить две противоречивые задачи: обеспечить высокую пористость и достичь удовлетворительной прочности. Получаемые методом СВС пористые

керамические материалы, как правило, достаточно хрупки, не обладают высокой прочностью и используются в основном в качестве фильтров и носителей катализаторов. Получение пористых материалов с повышенной прочностью представляет большой интерес, особенно в случае их применения в качестве имплантатов. Перспективным материалом в этом направлении является пористая металлокерамика на основе титана, применение которой непрерывно расширяется благодаря уникальному сочетанию в ней свойств металла и керамики. Подобно металлу она не хрупка, а наличие тугоплавких соединений (например TiC, TiB) обеспечивает высокие прочностные характеристики, способность работать при высоких температурах и устойчивость к воздействию агрессивных сред. Эти тугоплавкие соединения на основе титана можно получать методом CBC в результате экзотермического взаимодействия титана с углеродом и (или) бором.

Титан, благодаря своим высоким физико-механическим и биологическим свойствам, имеет широкое применение в технологии CBC в качестве компонента исходной шихты для получения пористых изделий самого разного назначения, в том числе и медицинского.

Однако задача по получению пористых металлокерамических материалов с повышенной прочностью методом СВС до конца не решена. Актуальность данной работы обусловлено решением этой задачи.

Актуальность работы подтверждается ее поддержка Инновационноинвестиционным фондом Самарской области. В рамках областного конкурса «Опытный образец» совестно с Самарским государственным медицинским университетом (СамГМУ) была проведена НИОКТР на тему «Разработка и создание опытных образцов стоматологических имплантатов из борида титана» (договор на предоставление гранта 31/10/362-00 от «22» декабря 2010 г.), а также в рамках областного конкурса «Идея» по предоставлению грантов на выполнение научно-исследовательских, опытно-конструкторских и технологических работ совместно с СамГМУ был проведены исследования по проекту «Разработка пористого функционально-градиентного медицинского материала из соединений титана с рёбрами жёсткости» (договор № 713/11 от «19» декабря 2011 г.).

**Целью работы** является получение пористых металлокерамических материалов повышенной прочности разного назначения, в том числе и биосовместимых, на основе тугоплавких соединений титана систем Ti-C, Ti-B, Ti-B-C методом самораспространяющего высокотемпературного синтеза (CBC).

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие задачи:

1. Термодинамические расчеты горения исследуемых систем (определение адиабатических температур горения и составов конечных продуктов реакции).

2. Отработка режимов сжигания и исследование основных закономерностей процесса горения (температура, скорость и пределы горения) пористых материалов на основе тугоплавких соединений титана систем Ti-C, Ti-B, Ti-B-C из гранулированных и негранулированных шихт.

3. Исследование влияния технологических параметров (размер гранул, давление прессования, дисперсность и количество титана в исходной шихте) на характеристики пористости и прочности синтезированных пористых материалов, полученных из гранулированных шихт систем Ti-C и Ti-B.

4. Исследование влияния технологических параметров (давление прессования, дисперсность и количество титана в исходной шихте, направление фронта горения, газовая атмосфера при синтезе, "химическая печь") на характеристики пористости и прочности синтезированных пористых материалов, полученных из негранулированных шихт системы Ti-B-C.

5. Разработка способа получения пористых материалов на основе тугоплавких соединений титана систем Ti-C, Ti-B, Ti-B-C методом CBC.

6. Исследование микроструктуры, химического и фазового составов синтезированных пористых образцов.

7. Исследование биологической совместимости полученных материалов.

Материал диссертации изложен в 5 главах.

В первой главе приведен обзор научной литературы, посвященный основным видам пористых материалов, свойствам, методам их получения и применения.

Рассмотрены методы порошковой металлургии для получения пористых материалов.

Рассмотрено применение самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (CBC) и показана перспективность его использования для синтеза пористых материалов повышенной прочности, в том числе биосовместимых.

Во второй главе обоснован выбор исходных компонентов, представлены методики проведения исследований.

В третьей главе выполнены термодинамические расчеты горения исследуемых реакций. Рассчитаны адиабатические температуры горения исходных шихт и состав конечных продуктов синтеза.

В четвертой главе представлены результаты исследований закономерностей и продуктов синтеза пористой металлокерамики на основе соединений титана систем Ti-C и Ti-B методом самораспространяющего высокотемпературного синтеза с использованием гранулированной исходной шихты. Представлены результаты исследований влияния размера гранул, гранулирования, удельного давления прессования, дисперсности и количества титана в исходной шихте на температуру, скорость и пределы горения, структурообразование, химический и фазовый составы, пористость и прочностные характеристики получаемых пористых материалов. Также, приведены результаты исследований пористых карбида и моноборида титана с избытком титана из обычной негранулированной шихты. На основании проведенных исследований был разработан способ получения пористых многослойных проницаемых материалов методом CBC.

В пятой главе представлены результаты исследований закономерностей и продуктов синтеза пористой металлокерамики системы Ti-B-C, полученной методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Представлены результаты исследований влияния дисперсности и количества титана в исходной шихте, удельного давления прессования, направление фронта горения, атмосферы, "химической печи" на температуру, скорость и пределы горения, структурообразование, химический и фазовый составы, пористость и прочностные характеристики получаемых пористых материалов. Приведены

результаты исследований на биологическую совместимость и цитотоксичность полученных материалов.

В заключении сделаны общие выводы по выполненной работе.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Установлены закономерности горения систем Ti-B, Ti-C и Ti-B-C с избытком титана по отношению к стехиометрии из негранулированных и гранулированных шихт, определены температуры, скорости и пределы горения.

2. Показано, что синтезированные образцы имеют пористую структуру, состоящую из твердой матрицы и порового пространства. Поровое пространство представляет собой непрерывный каркас с открытыми порами, имеющими размер в интервале 50 - 400 мкм. Поры имеют неопределенную форму с шероховатой губчатой При поверхностью. этом прочность на сжатие пористых синтезированных образцов может достигать более 100 МПа при общей пористости около 50 %.

3. Установлено, что скорость и температура горения гранулированной шихты выше, чем у негранулированной. Гранулирование позволило увеличить пористость и размер пор при незначительном снижении прочности. Образцы металлокерамики, синтезированные из гранулированной шихты, отличаются более развитой поровой структурой, при этом возможно регулирование конечной пористости образца за счет варьирования размера гранул и удельного давления прессования, что позволяет получать материалы с заданным размером пор и пористостью.

4. Экспериментально доказана биологическая совместимость полученных опытных образцов пористой СВС-металлокерамики к культурам мезинхимальных мультипотентных стволовых клеток.

Достоверность научных результатов работы обусловлена использованием современных аттестованных методов и методик, в том числе термопарных методов с применением аналого-цифрового преобразователя при экспериментальном исследовании процессов горения, а также применением современного программного обеспечения при выполнении аналитических

расчетов и методов рентгенофазового и электронно-микроскопического анализов при исследовании продуктов синтеза и сопоставлением полученных данных с результатами научных исследований других источников.

Практическая значимость и реализация результатов работы заключается в следующем:

1. Разработан способ получения пористых многослойных проницаемых материалов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из гранулированных шихт.

2. Полученный с использованием процесса СВС пористый металлокерамический материал на основе тугоплавких соединений титана является биосовместимым и перспективным для применения имплантатов в стоматологии, ортопедии, травматологии.

3. Совместными работами с Самарским государственным медицинским университетом (СамГМУ) показана перспектива применения полученных материалов в качестве клеточных носителей в челюстно-лицевой хирургии.

4. На производственных площадях Инженерного центра CBC на учебноопытной базе «Петра-Дубрава» Самарского государственного технического университета организован участок по изготовлению пористых биосовместимых материалов методом CBC для заготовок имплантатов.

Апробация работы: Основные результаты работы докладывались и обсуждались на следующих симпозиумах и конференциях: Всероссийской научно-технической конференции «Высокие технологии в машиностроении», Самара, СамГТУ, 17-20 ноября 2010 г., IV-й Международной научной заочной конференции «Актуальные вопросы современной техники и технологии» - Липецк, 23 апреля 2011г.,Всероссийской научно-инновационной молодежной конференции «Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент», Тамбов, 31 октября – 2 ноября 2011 г., Всероссийской научно-технической конференции «Высокие технологии в машиностроении», Самара, СамГТУ, 25-28 октябрь 2011 г., Всероссийской научно-технической конференции «Высокие технологии», самара, СамГТУ, 25-28 октябрь 2011 г., Всероссийской научно-технической конференции в машиностроении», Самара, СамГТУ, 25-28 октябрь 2011 г., Всероссийской научно-технической конференции «Высокие технологии», в машиностроении», самара, СамГТУ, 25-28 октябрь 2011 г., Всероссийской научно-технической конференции в машиностроении», самара, СамГТУ, 25-28 октябрь 2011 г., Всероссийской научно-технической конференции в машиностроении», самара, самГТУ, 25-28 октябрь 2011 г., Всероссийской научно-технической конференции в машиностроении», самара, самГТУ, 25-28 октябрь 2011 г., Всероссийской научно-технической конференции в машиностроении», самара, самГТУ, 25-28 октябрь 2011 г., Всероссийской научно-технической конференции в машиностроении», самара, самГТУ, 25-28 октябрь 2011 г., всероссийской научно-технической конференции в машиностроении», самара, самГТУ, 25-28 октябрь 2011 г., всероссийской научно-технической конференции в машиностроении», самара, самГТУ, 25-28 октябрь 2011 г., всероссийской научно-технической конференции в машиностроении»,

Самара, СамГТУ, 24-26 октябрь 2012 г., XVIII Международной конференции "Физика прочности и пластичности материалов", Самара, СамГТУ, 2-4 июля 2012 г., XII Международном симпозиуме по Самораспространяющемуся Высокотемпературному Синтезу Памяти профессора Александра Мержанова «СВС 2013», Остров Саус-Падре, штат Техас, США, 21-24 октября 2013 г., ХІ-ой Международной научно-практической конференции «Современные инструментальные системы, информационные технологии и инновации», Курск, 19-21 марта 2014 г.

Публикации: Результаты исследований автора диссертации опубликованы в 14 работах, 4 статей из которых в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК РФ, одна статья в журнале из базы Scopus, а также получен патент на изобретение №2518809.

### Основные положения, выносимые на защиту:

1. Основные закономерности процесса горения гранулированных и негранулированных шихт при избытке титана систем Ті-С, Ті-В, Ті-В-С: структура, химический и фазовый составы, температура, скорость и пределы горения.

2. Закономерности влияния технологических параметров (размера гранул, гранулирования, давления прессования, дисперсности и количества титана в шихте, направление фронта горения, атмосферы, подогрева "химической печи") на характеристики пористости и прочности синтезированных пористых материалов.

3. Способ получения пористых металлокерамических материалов на основе тугоплавких соединений титана систем Ti-C, Ti-B, Ti-B-C методом CBC..

4. Результаты исследований биосовместимости синтезированных пористых материалов.

Структура и объём работы. Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, выводов и списка использованных источников. Диссертация изложена на 194 странице, содержит 74 рисунка, 50 таблиц и список использованной литературы, включающего165 наименований.

## 1 ОСНОВНЫЕ ВИДЫ, СВОЙСТВА, МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

Пористые материалы (ПМ) имеют широкое применение в машиностроении, энергетике, медицине и других важных для человека областях.

В зависимости от назначения к пористым материалам предъявляются особые требования. Все пористые материалы по применению можно разделить на четыре группы:

1.Фильтрующие (фильтры);

2. Капиллярно-пористые (тепловые трубы);

3. Носители катализаторов;

4. Медицинского назначения (заменители костной ткани, носители клеточного материала).

Пористые материалы можно разделить на металлические и неметаллические, получаемые как методом порошковой металлургии, так и методом CBC.

Материалы на основе металла имеют ряд преимуществ, которые позволяют расширить область их применения. К преимуществам можно отнести широкий диапазон пористости и проницаемости при достаточно высокой прочности, нечувствительность к ударным нагрузкам, термо- и коррозионно-стойки и имеют хорошую теплопроводность. Из металлов и их соединений получают пористые порошковые материалы (ППМ), пористые сетчатые материалы (ПСМ), пористые волокнистые материалы (ПВМ), высокопористые ячеистые материалы (ВПЯМ), комбинированные пористые проницаемые материалы (КППМ) и другие материалы [1,15]. Прочные металлические пористые материалы получают методами порошковой металлургии, как правило, спеканием порошковых композиций в высокотемпературных печах в глубоком вакууме. Пористые керамические материалы, получаемые, как правило, методом CBC характеризуются высокой пористостью и низкой механической прочностью из-за их хрупкости.

Наиболее интересным материалом является пористая металлокерамика, благодаря уникальному сочетанию в ней физико-механических свойств металла и керамики. Металлокерамика обладает широким диапазоном пористости и

проницаемости, достаточно высокой прочностью, высокой теплопроводностью, термо- и коррозионностойкостью.

Пористые металлокерамические материалы получают как методами порошковой металлургии, так и методами СВС.

Методы порошковой металлургии имеют ряд недостатков связанных со значительными энергетическими затратами, многостадийностью и длительностью технологических процессов.

СВС дает возможность для получения целого ряда продуктов разного назначения с комплексом уникальных эксплуатационных свойств, в том числе пористые металлокерамические материалы. СВС соединяет в себе малую энергоемкость, возможность динамического варьирования структурных и иных свойств получаемых продуктов и безотходность.

## 1.1 Пористые материалы, получаемые методами порошковой металлургии 1.1.1 Фильтрующие пористые материалы

Наиболее широкое применение пористые материалы находят в качестве фильтров различного назначения. Они служат для фильтрования воды, различных масел, смазок, растворителей, жидких и газообразных топлив, жидких газов в криогенной технике, продуктов брожения, в химической промышленности, ядерной энергетике и т.п.

Все свойства пористых фильтровальных материалов условно можно поделить на две группы: структурные (пористость, размер пор, форма пор, коэффициент проницаемости) и каркасные (свойства проводимости: теплопроводность, электропроводность; механические свойства: твердость, предел упругости, физико-механические свойства [16].

Основными параметрами, характеризующими фильтры, являются проницаемость по воздуху или жидкости, тонкость фильтрования и прочность.

Проницаемость (производительность) фильтров определяется количеством протекающего через фильтр газа или жидкости, подаваемых под определенным давлением. Проницаемость фильтра определяют в устройстве, где через

испытываемый фильтр продавливают под определенным давлением газ, который вытесняет из мерного цилиндра жидкость.

Проницаемость, тонкость фильтрования зависят от пористости, формы и размеров частиц порошка, из которого изготовлен фильтр, а также его толщины. Минимальная толщина порошковых фильтров должна составлять 3 мм, поскольку при меньших ее значениях они не достаточно прочны, а при большой толщине ухудшается проницаемость. Тонкость фильтрования зависит от пористости, которая при прочих равных условиях определяется размером частиц [17].

В зависимости от области применения фильтры изготовляются из различных материалов [18-19].

Но наиболее предпочтительными являются металлокерамических фильтры. По сравнению с существующими фильтрами на органической (войлок, бумага, ткани, полимеры) и неорганической (асбест, стекло) основах металлокерамические фильтры имеют ряд преимуществ, которые позволяют расширить область их применения. К преимуществам металлокерамических фильтров следует отнести прежде всего широкий диапазон пористости и проницаемости, достаточно высокую прочность, нечувствительность к ударным нагрузкам. Металлокерамические фильтры весьма термо- и коррозионно-стойки, имеют хорошую теплопроводность [20].

Металлокерамические фильтры получают спеканием или прессованием металлических порошков и неорганических соединений. Для изготовления пористых материалов фильтрового назначения применяются сферические и несферические порошки металлов и сплавов и металлические волокна. Порошки сферической co формой частиц изготавливают методом распыления расплавленного металла, их применение обеспечивает наиболее высокие показатели по проницаемости пористых перегородок. Применение несферических порошков с развитой поверхностью обеспечивает более высокую тонкость очистки и более высокую механическую прочность тела фильтров. Существенное влияние на свойства пористых материалов оказывает гранулометрический состав применяемых порошков. Поэтому исходные порошки подвергают разделению на

фракции на ситах (отделяются частицы размером от 800 до 40 мкм), и сепараторах (отделяются частицы размером менее 40 мкм), отбирая порошок с таким размером частиц, который обеспечит заданную проницаемость материала [17].

Для получения изделий из металлокерамических фильтрующих материалов, имеющих необходимую форму и размеры, обычно применяют один из следующих способов: свободное спекание металлического порошка, статическое, гидростатическое мундштучное прессование, порошка ИЛИ прокатка c последующим спеканием.

При необходимости получения материалов с повышенной пористостью в порошки вводят разрыхлители (порообразователи): парафин, карбонат аммония, хлорид меди (II), хлорид натрия, раствор поливинилового спирта и др.. Испаряясь или разлагаясь при спекании, они образуют дополнительную сквозную пористость. Выбор типа разрыхлителя зависит от температуры его испарения или разложения [17].

Свободным спеканием графитовых порошка, засыпанного В или керамических формах, получают обычно изделия небольших размеров. Формование методом свободной засыпки порошков со сферической формой частиц позволяет получить пористость 45-50 %.

Для получения более крупных фильтрующих элементов применяют статическое прессование в прессформах. В них можно получить изделия разнообразной конфигурации.

Гидростатическое прессование позволяет получать заготовки с более равномерным распределением пористости. Пористость заготовок составляет 30-35 %. Равномерное распределение пористости достигается при центробежновибрационном методе формования, при котором создается равномерный поток частиц порошка при заполнении формы и применяется вибрация, которая способствует равномерной укладке частиц. Пористость заготовок составляет 30-40 %. Для изготовления пористых материалов с большим отношением длины к поперечному сечению перспективными являются методы прокатки и мундштучного прессования.

При прокатке в зависимости от размера исходных частиц и толщины получаемой заготовки пористость ее достигает 20-45 %, а при введении порообразователей - 60 - 70 % и более. Преимуществом прокатки является также то, что пористые материалы можно изготовлять многослойными. При этом слои могут состоять из различных материалов, иметь различную пористость. Многослойные и сложной конфигурации материалы можно получить методом шликерного литья. При последовательной центробежной отливке шликеров различных составов в металлическую пористую форму образуется многослойная заготовка, которую затем сушат и подвергают спеканию.

Для получения пористых изделий применяют также метод мундштучного прессования. Порошки смешивают с пластификаторами и затем выдавливают через мундштук необходимого диаметра. Заготовку подвергают сушке и спеканию. Метод обеспечивает равномерную по длине заготовки пористость и позволяет получать на поверхности изделий слой с более тонкой пористостью, чем в сердцевине. Это обусловлено тем, что в процессе мундштучного прессования за счет неравномерного распределения усилия выдавливания по поперечному сечению заготовки поверхностные слои уплотняются больше, чем сердцевинные. Это обеспечивает высокую степень очистки газовых сред (до 24 мкм) без глубинного засорения фильтра, что позволяет подвергать его эффективной и многократной регенерации. Метод мундштучного прессования применим для изготовления уплотнительных материалов.

Окончательные свойства пористых материалов устанавливаются при спекании, основная задача которого - увеличение прочности изделия при сохранении соответствующей пористости. Металлический материал спекают при температуре ниже температуры плавления хотя бы одного из компонентов с целью обеспечения определённого комплекса механических и физико-химических свойств. Спекание проводят в среде защитного газа или в вакууме, в печах непрерывного или периодического действия [17].

Изделия спекают в защитной восстановительной среде или в вакууме в течение 1-2 ч при температуре 860-1250 °C. Вид среды и температура спекания

определяются составом спекаемого материала и требованиями, предъявляемыми к свойствам готового изделия. Температура спекания пористых изделий из некоторых материалов приведена в таблице 1.1.

Таблица 1.1 - Температуры спекания пористых материалов

Материал	Температура спекания, °С	Среда
Бронза	850-860	Водород
Восстановленный титан	800-1100	Вакуум
Нержавеющие стали, хром,		
хромоникелевые сплавы, железо	1200	Водород,
		вакуум

Металлокерамические фильтры наиболее широко применяются для тонкой фильтрации жидкостей и выделения из суспензий мелкодисперсных примесей, а также в энергетических ядерных реакторах. Для ядерных реакторов используют элементы из хромированной стали, для других целей - из бронзы. Аналогичные фильтры из нержавеющей стали применяются в производстве урана [21].

В таблице 1.2 приведены свойства некоторых фильтрующих элементов из металлокерамики.

Таблица 1.2 - Характеристика фильтрующих элементов из пористой металлокерамики

Показатели	Оловянистая бронза	Хромоникелевая сталь
	состава	состава (в%) Cr-18, Ni-10,
	(в %) Cu-90, Sn-10	Mo-2, Si-2, Fe-68
Структура	Сферическая	Несферическая
Пористость, %	32-45	46-53
Диаметр пор, мкм	1-200	1-100

Продолжение табл. 1.2

Прочность при сжатии,	34-69	29-54
МПа		

Пористые порошковые материалы из бронз нашли широкое применение в качестве фильтрационных перегородок [22,23].

Таблица 1.3 - Фильтрующие свойства пористых порошковых материалов из порошка бронзы марки БрАФ10-1

Размер	Пористость,	Максимальный	Число
частиц, мм	%	размер пор, мкм	Рейнольдса
0,6-0,8	41,0	240	40,2
0,5-0,63	40,5	200	35,0
0,4-0,5	39,0	185	38,0
0,315-0,4	38,5	140	40,6
0,25-0,315	37,0	95	33,8
0,2-0,25	35,5	75	37,7
0,16-0,2	33,5	65	34,6
0,125-0,16	32,0	52	31,3
0,080-0,125	30,5	31	22,1
0,01-0,08	28,5	18	15,3

Из порошка бронзы изготавливают и масляные фильтры для автомобилей. В химической промышленности при очистке агрессивных сред используют фильтры, изготовленные из порошков нержавеющей стали, титана.

Свойства фильтров, изготовленных из порошков железа со сферической формой частиц приведены в таблице 1.4. Свойства этих фильтров изменяются в зависимости от размера исходных частиц порошков и давления прессования. Так, увеличение размера частиц приводит к некоторому уменьшению пористости при значительном росте размера пор. Повышается также коэффициент проницаемости и снижается предел прочности на сжатие. Увеличение давления прессования

приводит к упрочнению фильтров, но при этом уменьшаются размер пор и коэффициент проницаемости.

Размер фракции, мкм	Давление прессования, МПа	Пористость, %	Размер пор, мкм	Предел прочности на сжатие, МПа
0,1-0,2	98	44	56	73,5
	196	37	47	157
	294	35	36	221
	392	33	33	250
0,2-0,3	98	43	90	64
	196	36	69	142
	294	32	56	196
	392	31	54	231
0,3-0,4	98	42	101	49
	196	35	78	128
	294	30	63	181
	392	29	58	216

Таблица 1.4 - Зависимость свойств фильтров, изготовленных из порошков железа, от размеров частиц порошка и давления прессования

Для увеличения проницаемости и прочности проницаемых материалов применяют порошки с частицами остроугольной или дендритной формы. Поскольку плотность упаковки частиц таких порошков значительно ниже, чем сферических, то максимальная пористость изделий увеличивается (до 70 %). При необходимости увеличения пористости в порошки вводят порообразующие элементы, которые, разлагаясь при спекании, обусловливают появление соответствующих полостей. Для фильтрования жидкого магния и хлорида титана (IV) применяют фильтры из порошка титана с несферической формой частиц.

Наиболее эффективным порообразователем при изготовлении фильтров из порошков титана с частицами несферической формы является карбонат аммония в виде порошка с крупностью частиц 0,1 мм, поскольку продукты его разложения не взаимодействуют с порошком титана.

Для тонкой очистки при большой производительности фильтров применяют двухслойные фильтры из порошков титана с частицами несферической формы. Такие материалы изготовляют послойным прессованием.

Для получения фильтров из порошков с частицами несферической формы в виде длинных труб применяют мундштучное прессование. Полученные по такой технологии трубчатые фильтры имеют пористость 35 - 40 % и выдерживают давление газов 6 МПа.

При изготовлении фильтров из волокон, которые трудно получить физикохимическими методами, используют волокна, получаемые экструзией из пластифицированных смесей. Например, при изготовлении высокопористых проницаемых материалов из карбида титана получают волокна экструзией из пластифицированной смеси, формуют заготовку и спекают при температуре 2300 °C. При спекании происходит усадка волокон и заготовки в целом. Проницаемость таких материалов при одинаковой пористости тем выше, чем больше дисперсность порошка, из которого готовят пластифицированную смесь.

Для изготовления волокнистых фильтров с направленной пористой структурой используют ткани из металлических волокон с одинаковым размером ячеек. Такую ткань складывают в несколько слоев, уплотняют и подвергают спеканию или диффузионной сварке. Полученные таким образом заготовки подвергаются механической обработке, резке, штамповке, вальцовке для получения фильтров требуемой конфигурации и толщины. Пористость изготовленных фильтров достигает 50 % при размере пор 1-300 мкм.

Металлические фильтры хорошо зарекомендовали себя как газо- и воздухораспределители в различных аппаратах, например в пневмотранспортных устройствах. Фильтровальные плиты применяются при реакциях, проходящих с перемешиванием и насыщением жидкостей газами. Металлические фильтры

обеспечивают безаварийное функционирование электрогидравлических приводных узлов, непрерывно удаляя продукты износа, возникающие при трении деталей и старении масла гидросистем.

Высокопористые металлические фильтры применяются в самолетостроении и космической технике. В местах наиболее вероятного обледенения самолета ставят волокнистые фильтры с решетчатой структурой. Металлические фильтры используются для разделения несмешивающихся жидкостей с различным поверхностным натяжением [20].

Перспективным классом материалов нашедшим широкое применение в различных областях промышленности являются разработанные в Научном центре порошкового материаловедения, Пермский национальный исследовательский политехнический университет (г. Пермь). Высокопористые ячеистые материалы (ВПЯМ) имеющие высокую пористость (от 78 до 97 %) и проницаемость, развитую регулируемую поверхность, малый объем, прочность при сжатии 0,4 - 0,8 МПа [24].

Высокопористые ячеистые материалы получают различными способами [24]. Наиболее часто их изготавливают пропиткой пенополиуретана исходным шликером с последующим выжиганием полимерной матрицы.

В Научном центре порошкового материаловедения (г. Пермь) для получения высокопористых структур используются шликерный, химический, гальванический способы и их комбинации, проводятся исследования по получению этих структур другими способами (из волокон, вспениванием).

Суть газофазного, шликерного, химического и гальванического способов получения металлических ВПЯМ заключается в нанесении на поверхность ППУ металлического слоя и в последующей термической обработке.

При изготовлении ВПЯМ литьем ППУ заполняют термостойкой порошковой смесью, путем нагрева удаляют органические компоненты и канальные поры заполняют расплавом металла. Далее формовочную смесь удаляют.

Газофазный метод заключается в восстановлении на поверхности ППУ карбонилов металлов.

При шликерном (суспензионном) способе ППУ пропитывается суспензией металлического порошка, далее избыток суспензии удаляют, а полученную заготовку сушат, термообрабатывают и спекают. Объемная усадка при спекании ограничивает возможности метода и позволяет получать ВПЯМ с габаритами до 300х300х50 мм. Преимущество данного метода в том, что он дает возможность получать широкую гамму ВПЯМ на основе металлов и сплавов строго заданного состава [25].

Химический способ включает в себя подготовку поверхности ППУ; осаждение металла путем его восстановления из раствора соли; удаление полимерной подложки нагреванием; спекание [26]. Способ позволяет увеличить габаритные размеры получаемых изделий. При получении ВПЯМ на основе Си, Ni, Co их размеры могут быть до 1000х1000х100 мм.

Экспериментальные и теоретические исследования показали, что гальваническим способом целесообразно получать ВПЯМ толщиной не более 8 - 10 диаметров ячеек ППУ [26].

Разработан способ суспензионно-электрохимического формования (СЭФ) ВПЯМ. На ППУ наносят суспензию смеси металлических порошков, термообрабатывают, создают проводящей слой, электрохимически наносят недостающую часть металла, нагревают и спекают [25]. Способ используется при изготовлении крупногабаритных пластин.

В зависимости от способа получения, вида металла, особенностей технологических режимов ВПЯМ имеют различия в микроструктуре матрицы и перемычек. На рисунке 1.1 представлена микроструктура ВПЯМ на основе никеля, полученного гальваническим методом [27].



Рисунок 1.1 - Микроструктура ВПЯМ на основе никеля

Одним из первых применений произведенных в России ВПЯМ на основе никеля был изготовленный в РИТЦ ПМ (НЦ ПМ) фильтр для очистки воздуха, поступающего в отсек полезного груза космического корабля "Буран" [28]. Пластины из высокопористого ячеистого материала пористостью 97 %, средним размером ячеек 2,8-3,2 мм, габаритными размерами 200х200х5 и 280х280х5 мм эффективно применяются в малогабаритных установках для очистки и стерилизации воздуха. Разработан технический ряд фильтрационных установок влагомаслоотделителей [29]. Для увеличения ресурса работы установок введена предварительная очистка, которую выполняют однослойные фильтроэлементы из ВПЯМ.

Однослойный фильтроэлемент представляет собой пластину из ВПЯМ со следующими характеристиками: пористость открытия - 0,97; средний размер ячеек - 0,8-1,2 мм; прочность при сжатии - 0,4 МПа; проницаемость по ГОСТ 25283-82; матричный материал - медно-никелевый сплав; габаритные размеры - 120x120x20 мм.

Двухслойный фильтроэлемент представляет собой пластину размерами 120x120x20 мм, состоянию из опорного слоя из ВПЯМ и собственно фильтрующего слоя. Фильтрующей слой, припеченный к опорному, имеет

следующее характеристики: пористость - 0,55 - 0,60; средний размер пор - 50 - 100 мкм; толщена - 1,0 - 1,5 мм.

Созданные фильтроэлементы эффективно отделяют воду, масла, механические загрязнения из потоков воздуха и других сжатых газов. Фильтроэлементы применяются в металлургической, машиностроительной, строительной и других отраслях народного хозяйства, где требуется очистка компрессорного воздуха [25].

### 1.1.2 Капилярно-пористые материалы

Вторая группа высокопористых материалов применяется для снятия тепловых нагрузок с высокотемпературных узлов и деталей.

Основным методом снятия тепловой нагрузки является применение тепловых труб, работа которых основана на использовании капиллярного давления, возникающего на границе раздела жидкость - газ.

Назначение и определяющий признак капиллярно-пористых материалов транспорт жидкости под действием капиллярных сил. В качестве капиллярнопористых материалов в настоящее время используются канавки, сетчатые, волоконные, высокопористые ячеистые и порошковые материалы. Применение капиллярно-пористых порошковых материалов (КППМ) особенно перспективно благодаря развитой поверхности порового пространства, хорошему сочетанию теплофизических и гидравлических свойств, возможности их регулирования в широких пределах, относительной простоте изготовления, высокой технологичности и низкой стоимости, недефицитности исходных материалов, возможности автоматизации производства. В отделении пористых материалов Института порошковой металлургии проводятся комплексные исследования, направленные на выявление взаимосвязи основных свойств КППМ, разработку теоретических и практических основ построения наиболее рациональных технологических процессов изготовления КППМ с требуемым уровнем свойств и их промышленное освоение.

Весьма перспективны разработанные в Институте КППМ с неоднородной ПО объему поровой структурой, обладающие повышенной транспортной способностью. Традиционным способом увеличения потока жидкости через КППМ является увеличение его толщины. Однако при этом, помимо роста массогабаритных характеристик изделия, возрастают и перепады температуры в Поэтому способом нем. предпочтительным повышения транспортной способности КППМ является усложнение поровой структуры, обеспечивающее сочетание высоких свойств капиллярности и проницаемости. Очевидно, что указанное сочетание возможно при наличии в КППМ пор с широким диапазоном размеров. Мелкие поры в таком материале создают высокое капиллярное давление, а крупные обеспечивают достаточную проницаемость. Материалы с переменными вдоль направления течения жидкости размерами пор находят применение в качестве капиллярных структур тепловых труб, в том числе для работы В противодействия массовых условиях сил, гидравлических предохранительных затворов, устройств для переливания жидкостей и др.

в Институте порошковой металлургии разработаны конструкция и технология изготовления мини-TT с артериальной порошковой капиллярной структурой. Наружный диаметр TT может составлять несколько миллиметров. Основным отличием представленной конструкции мини-TT является наличие в капиллярной структуре тонкой (диаметром менее 1 мм) артерии, по которой конденсат под действием давления пара возвращается к зоне испарения. Для предотвращения образования в артерии паровых пузырей артерия не проходит через зону испарения, а заканчивается за несколько миллиметров перед ней.

На рисунке 1.2 - фотографии теплообменных устройств на основе капиллярно-пористых порошковых материалов (КППМ), освоенных в Институте порошковой металлургии (ИПМ).



Рисунок 1.2 - Теплообменные устройства на основе КППМ: а миниатюрные TT; б - теплоотводы для охлаждения силовых полупроводниковых приборов; в - теплоотводы для охлаждения компонентов высокопроизводительных ЭВМ на основе изогнутых мини-TT; г - испарители КТТ с перевернутым мениском; д - КТТ с неперевернутым мениском на основе медного испарителя с КС из медного порошка

В настоящее время наиболее перспективными в системах охлаждения и термоконтроля космических аппаратов являются тепловые трубы (TT) с капиллярной структурой (КС) в виде аксиальных канавок прямоугольной, трапециевидной или омегообразной формы, которые изготавливают методом экструзии как единое целое совместно с корпусом из алюминиевого сплава АД-31 по российскому стандарту (ГОСТ 4784-74) или сплавов 6060, 6061, 6063 по американскому стандарту (AMS 4116) [31]. Для увеличения теплопередачи такой TT необходимо увеличить поверхность испарения, например, путем изменения геометрии профиля - уменьшения глубины канавок и увеличения их количества. Однако возможности этого метода в настоящее время практически исчерпаны.

Дальнейшее усовершенствование TT с аксиальными канавками возможно за счет нанесения на поверхность канавок КС в виде тонкого слоя. Эксперименты, проведенные в [32] показали, что процесс теплообмена в испарителе ТТ с канавками и пористым покрытием существенно интенсивнее по сравнению с аналогичным процессом в TT с канавками без пористого покрытия. Авторы [33-35] для получения КС предложили использовать оксид алюминия, который химически пассивен при контакте с большинством теплоносителей, таких как, например, аммиак, вода, пропилен, ацетон, а также спирты, включая этанол, метанол и т.п. В перечисленных выше публикациях впервые проанализированы и обобщенны исследований структурных, теплофизических, результаты капиллярно-транспортных и прочностных свойств КС на основе оксида алюминия.

Для формирования КС использовали порошки оксида алюминия со средним размером частиц 5 мкм и 0,5 мкм, спеченные на воздухе. Коэффициент проницаемости спеченного материала составил  $(0,3-0,7)^{x}10^{13}$  м<sup>2</sup>, коэффициент теплопроводности 1,2-2,1 Вт/мхК, размер пор, определенный методом ртутной порометрии, 4-6 мкм, пористость 60-65%. Механическая прочность спеченного материала при сжатии в зависимости от пористости в диапазоне пористости КС 55-75 % для спеченных образцов диаметром 12 мм и высотой 12 мм составила 9...24 МПа для порошка со средним размером частиц 5 мкм. [30].

### 1.1.3 Носители катализаторов

Третья группа высокопористых материалов - это носители катализаторов. В камерах сгорания газотурбинных двигателей применяют пористые материалы, содержащие катализаторы, - оксид циркония (IV), оксид кальция с добавками никеля, платины и титана. При получении конвертированного газа применяют пористый шамот, в порах которого содержится никель, оказывающий каталитическое действие на процесс разложения природного газа.

Высокопористые тугоплавкие металлы используются в качестве катодов электронных ламп. Широко применяется пористый вольфрамовый каркас с запрессованной в него таблеткой карбоната бария или стронция, которые при нагреве восстанавливаются, и образующиеся металлы покрывают тонкой активной пленкой пористый вольфрам. Рабочая температура таких катодов выше, чем оксидных, что повышает мощность электронных устройств. Активные металлы в виде карбонатов могут вводиться также пропиткой пористого каркаса или добавлением в шихту перед прессованием [17].

Одними из перспективных по совокупности характеристик материалами являются высокопористые ячеистые материалы (ВПЯМ).

Высокопористые ячеистые материалы (ВПЯМ) обладают уникальной структурой (рисунок 1.3) и свойствами: малая плотность при высокой прочности, термическая стойкость, высокая коррозионная И предельно низкое гидравлическое сопротивление, что делает их перспективными материалами в современной промышленности, в том числе в различных каталитических процессах [36]. Катализатором может являться как материал самого ВПЯМ или, что чаще всего бывает, катализатор наносят на его поверхность. Разработан ВПЯМ на основе никеля с добавлением 5 % хрома для каталитического процесса конверсии метана. Предел прочности при сжатии ВПЯМ нихрома составляет от 2,4 до 10 МПа при относительной плотности от 5 до 10 %. В качестве блочного носителя катализаторов второго типа обычно используют разработанные жаростойкие ВПЯМ суспензионно-электрохимического формования. По сравнению с гранулированными носителями прочность и каталитическая активность ВПЯМ увеличены в десятки раз, газовая проницаемость - в 3-5 раз. Ресурс эксплуатации катализаторов на основе ВПЯМ соответствует ресурсу лучших отечественных и зарубежных аналогов [25].



Рисунок 1.3 - Структура высокопористого ячеистого металла.

В процессе изготовления катализаторов на поверхность ВПЯМ наносится оксид алюминия, который является носителем активного компонента – платиновых металлов.

Методы порошковой металлургии позволяют получать пористые материалы с высокими значениями механической прочности, теплопроводности, проницаемости для жидкостей и газов. Однако, минимальный размер частиц порошков, используемых при получении проницаемых материалов не позволяет методами порошковой металлургии получать материалы с высокой удельной поверхностью и эффективным размером пор в нанометровом диапазоне адсорбенты и носители для катализаторов.

В Институте катализа СО РАН (г. Новосибирск) и БИТУ (г. Минск) в течение последнего десятилетия проводятся научные исследования процесса получения, формирования структуры и свойств пористых низкотемпературных материалов состава A1(OH)<sub>3</sub>/A1, A1<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/A1, A1(OH)<sub>3</sub> и A1<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученных из промышленного дисперсного алюминия методом гидротермального синтеза (ГТС) или гидратационного твердения. В основе ГТС лежат процессы растворения дисперсного алюминия при температуре 150-250°С или до 100 °С в

течении 0,5-6,5 ч и кристаллизации из раствора новой пористой системы, представляющей агломерат наночастиц гидроксида алюминия - байерита.

Метод ГТС основан на совмещении методов коллоидной химии и порошковой металлургии, а получаемые пористые материалы по своим структурным свойствам занимают промежуточное положение между известными гранулированными керамическими материалами, получаемыми коллоиднохимическими методами, и пористыми проницаемыми материалами с развитой системой транспортных пор, получаемыми методами порошковой металлургии. Так предел прочности при сжатии составляет до 30 МПа, пористость 40 - 44%, размер транспортных пор - 1-20 мкм, коэффициент проницаемости -  $(0,4...10)x10^{13}$ , м<sup>2</sup>, средний эффективный размер нанопор - 4,5 нм, сорбционный объем пор - 0,2 см<sup>3</sup>/г, удельная поверхность - до 150 м<sup>2</sup>/г, коэффициент теплопроводности -0,8 ВтДмхК).

В таблице 1.5 [37] приведены структурные свойства материалов, полученных методом ГТС из дисперсного алюминия промышленных марок: АСД-1 (ТУ-48-5-226-87) и АСД-4 (ТУ-48-5-1-77), ПАП-2 (ГОСТ 5494-95)

Таблица 1.5 - Структурные свойства пористых материалов, полученных ГТС из дисперсного алюминия различных марок

Марка дисперсного алюминия	Средний размер частиц порошка, мкм	Пористость , %	Коэффициент проницаемости, Kx10 <sup>13</sup> ,м <sup>2</sup>	Максимальный размер пор, мкм	Средний размер пор, мкм
АСД-1	25,5	42	3,5	12,5	6,5
АСД-4	3,5	42	0,43	4,5	~1
ПАП-2	-	42	21,4	65,6	21,9

В таблице 1.6 приведены характеристики пористой структуры ПМ, получаемых методами порошковой металлургии [38-41]. Как следует из таблицы,

гидравлические характеристики ПМ можно изменять в достаточно широких пределах в зависимости от гранулометрического состава, формы частиц порошка и пористости материала. Коэффициент проницаемости ПНК из пигментной пудры не уступает значениям коэффициента проницаемости ПМ из порошков титана, меди или коррозинно-стойкой стали с сопоставимым размером частиц. Данные свойства определяются преимущественно макропорами субмикронного размера (таблица 2).

IJ Марка d пор. макс., d пор. сред.,  $Kx10^{13}, M^2$ Π σсж, МПа порошка мкм мкм БрОФ-10-0.3 350 95 60 30-50 0,3 135 32 65 1 0,3 40.6 53 39 20-40 ПМС 0,3 14 26 19 0.4 160 60 44

31

105

7.5

22

75

4

40-70

14,5

18

ПТЭ

ΠА

0,4

0,3

0,3

15

200

2,6

Таблица	1.6	-	Свойства	пористых	материалов,	получаемых	методами
порошковой ме	талл	yp	ГИИ				

Авторы [42] в своем обзоре методов получения катализаторов показали перспективность применения разработанных материалов в гетерогенном катализе. Для получения блочного катализатора нового типа в [43, 44] предложено дисперсный алюминий смешивать с активным компонентом - порошкообразным ZrFe, загружать смесь в форму и подвергать ГТС или гидратационному твердению и соответствующем давлении водяного пара.

В [42] приведен пример перспективности разработанного макропористого материала в гетерогенном катализе. Мелкие гранулы промышленного катализатора GIAP-16, приготовленные по технологии «гидравлических цементов» имеют более высокую производительность в реакции реформинга

метана, чем катализатор на основе пористого AI<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AI кермета, содержащего инкапсулированный порошкообразный активный компонент - LaNiO<sub>x</sub>. По мнению авторов, это является следствием более равномерного распределения активного компонента в гранулах GIAP-16. Однако, в случае более крупных гранул катализатора GIAP-16, катализатор на основе пористого AI<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AI кермета имел более высокую производительность из-за наличия ультрамакропор размером в десятки мкм, которые не присутствуют в катализаторе, полученном по технологии «гидравлических цементов».

Текстура пористого носителя также играет важную роль ЛЛЯ высокотемпературных катализаторов, приготовленных на основе пористого AI<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AI кермета, подвергнутого высокотемпературной термообработке и алюминия, поскольку окислению остаточного макропористая структура сохраняется в сформированном корунде. По сравнению с промышленным катализатором NIAP-18, производительность по реформингу метана катализатора, приготовленного пропиткой полученного пористого корундового материала, выше.

Инкапсуляция различных типов порошкообразных активных компонентов в пористой матрице AI<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AI или пропитка матрицы растворами солей позволяет получать сложные оксидные системы, которые можно использовать в каталитических процессах с высокой избирательностью [42]. В некоторых сложных смесях, содержащих  $CeO_2$  и NiCr, катализатор имеет более низкую температуру зажигания реакции. Несмотря на то, что варьирование условий и типа алюминиевых порошков позволяет изменять в широких пределах свойства нанопористой оксидной компоненты в керметах AI<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AI, существенные ограничения в их использовании вносят экономические и технологические проблемы. В частности, для использования керметов в качестве носителей для катализаторов важнейшим является вопрос стоимости И безопасности использования. С этой точки зрения, порошки типа АСД-1 или близкий к нему по размеру частиц ПА-4 являются более перспективными. Недостатком этих порошков является низкая активность в ГТО, и как следствие, малая удельная

поверхность и влагоемкость. Последние факторы являются чрезвычайно важными при приготовлении катализаторов методом пропитки. Для развития этих параметров были синтезированы носители путем смешения алюминиевых порошков с порошком продукта термохимической активации гиббсита - продукт ТХА. Продукт ТХА представляет собой аморфный оксид алюминия, полученный в импульсном режиме дегидратации гиббсита и характеризующийся высокой химической активностью и способностью к регидратации в среде паров воды [45].



Рисунок 1.4 - Сотовый блочный носитель для катализатора  $CeO_2/AI_2O_3$  методом ГТС.



Рисунок 1.5 - Общий вид гранулированных носителей, использованных для приготовления катализаторов дегидрирования легких углеводородов

При синтезе керметов продукт ТХА является исходным веществом для дополнительно образующегося нанопористого оксида алюминия в макропорах кермета. Катализаторы получали методом пропитки по влагоемкости соответствующих прокаленных керметов в виде гранул сечением 3х3 мм и длиной 3-5 мм [46]. В данном разделе представлены результаты исследования текстурных свойств носителей и каталитические свойства получаемых из их основе алюмохромовых катализаторов реакции дегидрирования изобутана (рисунок 1.5).

### 1.1.4 Пористые материалы медицинского назначения

Особой областью применения пористых материалов является медицина и прежде всего, такие направления как травматология, стоматология и ортопедия, где пористые материалы играют важную роль и используются в качестве важнейших функциональных элементов для эндопротезирования крупных суставов, замены дефектов костных тканей, а также в качестве пористых покрытий на имплантаты и носителей клеточного материала [6-9]. К пористым медицинским материалам предъявляются жесткие требования к структурным и механическим характеристикам. Пористая структура у материалов, используемых

в медицине, имеет важное значение и необходима для интеграции костной ткани в имплантат. образования надежного механического зацепления И беспрепятственной циркуляции биологических жидкостей организма, что обеспечивает лучшую и более быструю приживляемость имплантата по сравнению с монолитными имплантатами [6-8]. Свойства порового пространства определяются совокупностью таких характеристик, как пористость, размер и форма пор. большое значение имеют прочностные, физические, также химические эксплуатационные характеристики пористых изделий. И Оптимальной для интеграции костной ткани в имплантат, считается открытая пористость с размерами пор 100-300 мкм [10]. При этом прочность материала должна соответствовать прочности человеческой кости.

Кость весьма неоднородна по микроструктуре и механическим свойствам. Механические свойства определяются пористостью (5-95%), ориентацией волокон коллагена и степенью минерализации [47].

В таблице 1.7 приведены данные по прочности и модулю нормальной упругости кортикальных и трабекулярных костей, зубной эмали и дентина.

Свойство	Кортикальная	Губчатая	Дентин	Эмаль
	кость	кость		
Компрессионная	100 - 230	2 - 12	295	384
прочность (МПа)				
Прочность при изгибе,	50 - 150	10 - 20	52	10
растяжении (МПа)				
Модуль Юнга (при	7 - 30	0,05 - 0,5	18,2	82,4
растяжении) (ГПа)				

Таблица 1.7 - Механические свойства твердых тканей

Для ортопедов и травматологов наиболее важными свойствами кости являются прочность и жесткость. Эти характеристики могут быть поняты для кости изучением его поведения при нагрузке, сжатии или растяжении, определении ударной вязкости, твердости, предела текучести и ряда других параметров. В реальной жизни провести прямые измерения достаточно сложно. К результатам разных авторов, полученным на изолированных костях, следует относиться с определенными поправками, т.к. при этом нарушается структурноанатомическая целостность и физиологические свойства ткани [48].

Некоторые механические характеристики различных костей представлены в таблице 1.8 [48].

Ткань	Направление	Модуль	Прочность на	
	нагрузки	упругости,	сжатие, (МПа)	
		(ГПа)		
Большеберцовая	Продольное	18,1	159	
кость				
Малоберцовая кость	Продольное	18,6	129	
Лучевая кость	Продольное	18,6	114	
Локтевая кость	Продольное	18	117	
Шейные позвонки	Продольное	0,23	10	
Поясничные	Продольное	0,16	5	
позвонки				
Губчатая кость	Продольное	0,09	1,9	
Кости черепа	Радиальное	-	97	

Таблица 1.8 - Механические характеристики различных костей

Существуют многочисленные попытки определения требований, предъявляемых к имплантационным материалам. Естественно, что современное применение имплантатов настолько широко и различно, что трудно составить единый список требований, предъявляемых к материалам. Требования, предъявляемые к имплантационным материалам можно разделить на три группы:

1.Совместимость материала и среды, в которой он должен

функционировать.

2. Механические и физические свойства, необходимые для выполнения определенных функций.

3. Относительная простота производства.

Эти требования должны предъявляться к любому техническому компоненту, но часто значимость одного из требований, противоположно другому. Все же при подборе биомедицинских материалов наиболее важным является биологическая совместимость. Если это требование соблюдено, тогда можно исследовать механические и физические свойства. Наконец, следует принять во внимание технологию производства, а также проблемы, связанные с постановкой компонентов для материалов, однако не в ущерб первым двум требованиям.

Биологическая совместимость включает не только влияние биологической среды на материал, но и воздействие материала на окружающие ткани. Материал не должен: а) вызывать нежелательные клинически выявляющиеся изменения в органах и тканях организма; б) подвергаться значительным механическим, физическим пли химическим изменениям за время имплантации, чтобы функционирование имплантата было успешным; в)подвергаться коррозии или разрушаться, чтобы продукты износа при внедрении в окружающие ткани не вызывали местных или общих изменений или постоянных нежелательных воздействий.

В медицине роль металлов и сплавов в качестве имплантируемых материалов имеет основополагающее значение. Невозможно выделить сегодня область медицины, в которой металлические имплантаты не использовались бы в качестве важнейших функциональных элементов. Многочисленные искусственные эндопротезы суставов (коленные, локтевые, тазобедренные), фиксирующие элементы костных тканей (шурупы, гвозди, пластины, стяжки), дилататоры, стенты и клипируюшие металлические конструкции в сосудистой хирургии, элементы крепления кератопротезов в офтальмологии - вот неполный перечень медицинских металлических изделий. Спектр имплантатов из металлов и сплавов включает сегодня уже не сотни, а тысячи различных модификаций
конструкций, число которых постоянно растет. Активное развитие имплантологии с использованием металлических материалов определяется постоянным стремлением к улучшению физико-механических свойств металлов и сплавов и приблизить характеристики имплантируемых конструкций к свойствам тканей организма [49].

## Поверхностно - пористые материалы

В конце XX века для производства имплантатов стали использоваться методы порошковой металлургии, в первую очередь для нанесения биоактивных и пористых покрытий из порошков металлов и керамики на ортопедические и дентальные имплантаты [10, 50-59].

Успехи бесцементного эндопротезирования в 70-е годы связаны с массовым применением пористых структур на поверхности имплантата – напыленных или припеченных слоев порошка, волокон, сетки и т.п. Что экспериментально подтверждается врастанием – ingrowths в них костных тканей (системы Judet, Harris, Galante, Autophor 900S и др.) [30].

В 60-е годы пионеры применения пористых структур в ортопедии – Galante и Harris, а также другие авторы - исследовали различные пористые материалы – кобальт-хром-молибденовые сплавы, полиэтилен, керамику, коррозионно - стойкую сталь, титан. Образцы имплантатов исследовали как целиком пористые, так и в виде напыленных плазменных металлических покрытий. В результате исследований была установлена недостаточная стойкость в биологических средах коррозионно - стойкой стали типа 316L в пористом состоянии. Ускоренной деструкции подвергается в организме и пористый полиэтилен. По этим причинам в настоящее время в имплантационной технике используется только 2 группы пористых металлов – кобальт - хром - молибденовые сплавы и сплавы титана.

В настоящее время самым известным дентальным поверхностно-пористым имплантатом является имплантат Endopore фирмы Sybron Implant Solutions (рисунок 1.6). Endopore изготавливается из титанового сплава, имеет форму усеченного конуса и пористую поверхность. Пористая поверхность получается путем спекания титановых сфер между собой и основным каркасом имплантата.

Врастание костных тканей в поры имплантата идет непрерывно, что приводит к образованию в конечном итоге трехмерной решетки, заполняющей полностью или частично объем порового пространства. У разных авторов имеются различные мнения по вопросу, какой же размер пор имплантата является оптимальным [60].



Рисунок 1.6 – Дентальные имплантаты конструкции Endopore

В Саратовском государственном техническом университете созданы технологии по электроплазменному напылению биопокрытий на титановые дентальные имплантаты.

В работе [10] проводились исследования на лабораторных животных, направленные на определение прочности сцепления цилиндрических имплантатов с пористым покрытием из порошка титана разного размера с прилежащими костными тканями. При этом исследовалось и влияние времени пребывания имплантата в организме животного.

На рисунке 1.7 представлена зависимость прочности на срез титановых пористых имплантатов от размеров пор и срока имплантации.



Рисунок 1.7 - Зависимость прочности сцепления с костной тканью титановых имплантатов от среднего размера пор и срока имплантации [30]

Из рисунка 1.7 видно, что уже через 2-3 месяца прочность на срез достигает максимума в 17-18 МПа, причем в диапазоне размеров пор 100-300 мкм [10]. При больших порах прочность сцепления кости имплантата уменьшается, что связано, по-видимому, с некоторым снижением суммарной площади сечений костных балок, выходящих из устья пор.

Аналогичные исследования под руководством чл.-корр. НАНБ, д.м.н., проф. А.В. Руцкого были проведены в 1995-1996 годах на кафедре ортопедии и БелМАПО травматологии с использованием пористых имплантатов ИЗ несферического порошка титана, изготовленных в ИПМ БГ НПК ПМ НАНБ. На рисунке 1.8 представлена зависимость прочности сцепления указанных имплантатов от среднего размера их пор. Каждый имплантат находился в бедренной кости собак 3 месяца.



Рисунок 1.8 - Зависимость прочности на срез от среднего размера пор титановых имплантатов

Как видно из рисунка 1.8, максимум прочности сцепления почти в 2 раза больше, чем в работе [10] и достиг 26-27 МПа. Объяснение этому факту оказалось довольно простым: в работе [10] исследовались имплантаты из идеально сферического распыленного порошка. Гистологические исследования титановых пористых имплантатов, проведенные как в БелМАПО, так и специалистами швейцарской фирмы SulzerMedica, позволили установить эффект влияния состояния поверхности пор на процесс врастания – ingrows в них костных тканей. В случае идеально гладких сферических частиц костные ткани заполняют поровое пространство, удерживаясь в нем преимущественно за счет переплетения и заклинивания в гофрированных порах. Костные ткани образуют тесную связь с металлической поверхностью только в случае губчатых частиц с шероховатой и микропористой поверхностью. При этом стоит отметить наличие заметной пленки оксида титана на поверхности частиц восстановленного порошка [30].

На рисунке 1.9 представлены фотографии образцов пористых имплантатов из сферических и губчатых порошков титана, проведших 3 месяца в лабораторных животных.



Рисунок 1.9 - Остеоинтеграция пористых имплантатов из сферических (а) и губчатых порошков титана. Стрелками показано отслоение костных тканей от сферической частицы порошка титана.

Из фотографий хорошо видно, что если к поверхности губчатой частицы костные ткани плотно прирастают, то от гладкой поверхности сферической частицы легко отстают. Стрелками показаны отслоения костных тканей от сферической частицы порошка титана. Несмотря на различие в типах остеоинтеграции, имплантаты с пористым покрытием из сферического порошка титана продолжают находить применение.

На рисунке 1.10 приведена фотография шлифа микроструктуры такого имплантата с костными тканями. На рисунке 1.11 приведена фотография ножки и чашки эндопротеза тазобедренного сустава, выпускаемого фирмой Zimmer (США), а на рисунке 1.12 – дентальные имплантаты, созданные в БГ НПК ПМ НАНБ.



Рисунок 1.10 - Врастание костных тканей в пористое покрытие имплантата из сферического порошка титана (по данным фирмы Bio-VacInc., США)



Рисунок 1.11 - Ножка и чашка эндопротеза тазобедренного сустава, выпускаемого фирмой Zimmer (США)



Рисунок 1.12 -Дентальные имплантаты, созданные в БГ НПК ПМ НАНБ

В работах [61, 62] описана традиционная технология порошковой металлургии (прессование, спекание, горячее изостатическое прессование, штамповка порошковых заготовок) для производства имплантатов. В работе [61]

приведены примеры получения имплантатов позвонков из порошков титана и тантала. Поверхность титановых имплантатов – гладкая, сами имплантаты - плотные; а поверхность танталовых – шероховатая, имплантаты – пористые [61]. Внешний вид имплантатов приведен на рисунке 1.13.



Рисунок 1.13 - Имплантаты позвонков, полученные методами порошковой металлургии:

слева – пористый танталовый (изготовитель фирма «SofamorDanek», США); справа - титановый беспористый (изготовитель - фирма «Allendale», США)

Авторами работы [63] предложена комбинированная конструкция внутрикостной пластинки. Пористый элемент получен из порошка титана серии ТПП по технологии холодного двустороннего прессования, компактная часть конструкции изготовлена из сплава ВТ1-0. Комбинированную структуру спекали в вакууме. Исследования показали, что вокруг имплантата не только образуется костная ткань, но и активно проникает вглубь него, создавая тем самым биологическую фиксацию имплантата.

Одним из популярных способов получения пористого покрытия является газотермическое (плазменное или газопламенное высокоскоростное) напыление порошков титана, титановых сплавов на поверхность имплантата [64]. Процесс ведется, как правило, в защитной атмосфере либо в динамическом вакууме.

Для модификации поверхности имплантатов путем нанесения пористых слоев также используется плазменно-искровое спекание, которое отечественные авторы более правильно называют электроимпульсное [65], поскольку процесс ведется при приложении небольшого давления и кратковременного  $(10^{-7}-10^{-4} \text{ c})$  импульса тока высокой плотности  $(10^{5}-10^{6} \text{ кA/m}^{2})$ . В качестве материала использовали сферический порошок технически чистого титана или титанового сплава Ti-6Al-4V. Режимы процесса спекания образцов диаметром 5 мм и толщиной 10 мм приведены в таблице 1.9.

Таблица 1.9 – Условия спекания порошков титана и титановых сплавов методом плазменно-искрового спекания

	Ti	Ti-6Al-4V
Температура спекания	600 <sup>0</sup> C	700 <sup>0</sup> C
Время спекания	3 мин	3 мин
Давление спекания	30 МПа	30 МПа
Плотность тока	1000 A	1000 A
Напряжение	2-3 B	2-3 B
Вакуум	3-4 Па	3-4 Па

Авторы работы [66] для получения дентальных имплантатов использовали метод однократного спекания порошка титана. Ими было показано, что, несмотря на применение различных температурных режимов, прочность таких имплантатов мала, поэтому был предложен метод двухкратного спекания (данные приведены в таблице 1.10), который позволил повысить прочностные характеристики пористых образцов более чем в 2 раза без заметного уменьшения пористости и усадки.

В работе [67] описаны ортопедические, дентальные и кардиологические имплантаты с пористым поверхностным слоем, полученным традиционной технологией порошковой металлургии припеканием к компактной основе

сферических порошков кобальт-хром-молибденовых сплавов, титановых сплавов, сплавов Pt - Ir.

Режим	Конечная	Второе спе	Предел	
спекания	пористость,	Температура, <sup>0</sup> С	Конечная	прочности,
	%		пористость,	МПа
			%	
1	58	1100	57	73
2	56	1200	52	126
3	56	1300	51	168
4	58	1350	47	184
5	57	1400	51	183

Таблица 1.10 – Режимы спекания, конечная пористость и предел прочности при сжатии образцов пористого титана

Применение ультратонких порошков металлов, керамики или композиционных материалов в сочетании с различными видами глубокой пластической деформации позволяет получать высокопрочные имплантаты [68].

Одна из главных проблем, касающаяся применения металлических имплантатов в ортопедической хирургии – несоответствие модуля упругости имплантата и кости. Модуль Юнга металлических материалов в 10-20 раз выше, чем у костной ткани, что замедляет реконструкцию и заживление костной ткани. Одним из способов смягчить проблему является снижение модуля упругости имплантата. Для решения проблемы авторы предлагают использовать титановый сплав с содержанием азота, который при пористости 29% имеет модуль упругости сходный с модулем упругости кости [69].

Авторы работы [70] исследовали влияние различного содержания Nb, Ta и Zr в имплантатах из титанового сплава Ti-Nb-Ta-Zr, полученных методом порошковой металлургии на модуль упругости. Сплав Ti-30Nb-10Ta-5Zr имеет более низкий модуль упругости по сравнению с Ti-Nb-Ta-Zr.

Авторы работы [71] описывают порошковые материалы, пригодные для производства компонентов медицинских имплантатов, в том числе методом МІМ.

В работе [67] показано, что использование пористых покрытий из различных материалов позволяет надежно фиксировать имплантат в тканях за счет увеличения площади соприкосновения с костными и мягкими тканями. Детали имплантатов, полученные припеканием пористых покрытий имеют в пять и более раз большую площадь поверхности, чем при механической обработке или литье. Такие имплантаты имеют структуру, подобную кости, что позволяет обеспечить прорастание костной ткани в имплантат.

Технология SLS (selective lasers intering) разработанная специалистами ИТА НАНБ (г. Витебск) совместно со специалистами ИПМ НАНБ применяется в последнее время все более широко для получения индивидуальных имплантатов, обладающих достаточной механической прочностью, биосовместимостью и замещающих значительные фрагменты костей черепа, челюсти, таза и т.п. На рисунке 1.14 представлен внешний вид и микроструктура полученных методом SLS из губчатого порошка титана экспериментальных образцов дентальных имплантатов.





Рисунок 1.14 - Внешний вид и микроструктура полученных ИПМ и ИТА НАНБ экспериментальных образцов дентальных имплантатов из губчатого порошка титана методом SLS

Технология лазерного синтеза объемных изделий позволяет вести скоростное изготовление из порошковых материалов точных биосовместимых пористых медицинских имплантатов [72].

В работе [73] технология селективного лазерного спекания применяется для производства бедренных протезов и протезов суставов паль

Источники [72, 74, 75] описывают имплантаты из никель-титанового сплава, полученные технологией HIP. В последнее время большое внимание стало уделяться так называемой «никелевой проблеме» – возрастанию с 1965 по 1995 г. чувствительности к никелю от 9 до 25% женщин и от 1 до 10% мужчин. Помимо аллергии известно и канцерогенное влияние никеля. Директивой Европейского союза 94/27/ЕС (1994 г.) в сплавах, используемых в производстве имплантатов, концентрация никеля не должна превышать 0,05%. Данное жесткое требование основано на вполне достоверной статистике целого спектра заболеваний, вызванных применением имплантатов и зубных протезов из стали 316L.

Пористые покрытия на металлических имплантатах получают преимущественно электрофизическими методами или термическим припеканием порошка.

Среди электрофизических методов основными являются магнитноимпульсное прессование, электроимпульсное спекание и плазменное нанесение покрытий [58].

Метод магнитно-импульсного прессования использует силовое воздействие на порошок через электропроводящий элемент. Оболочка сжимает и уплотняет порошок до требуемой плотности. Благодаря адиабатическим условиям процесса импульсное прессование характеризуется импульсным нагревом сжимаемого порошка, что улучшает его прессуемость.

Однако при получении высокопористых покрытий с пористостью 30 - 40% температура адиабатического нагрева не превышает 300 - 400 °C. Поэтому адгезия частиц низкая и прочность покрытия невысокая. Недостатком метода являются низкая производительность процесса и необходимость применения энергоёмкого и дорогостоящего оборудования. В целом метод магнитно-

импульсного прессования не имеет существенных преимуществ перед обычным гидростатическим прессованием, оборудование которого значительно проще.

Более качественное покрытие из металлических порошков получают электроразрядным или электроимпульсным спеканием. Электроразрядное припекание предусматривает электронагрев металлического порошка, помещенного между деталью и электродом, с одновременным формованием порошка в слой и спеканием его с поверхностью детали.

Электроразрядное нанесение покрытий характеризуется низкой энергоемкостью, высокой производительностью, минимальной зоной термического влияния из-за малой длительности импульса нагрева и отсутствием защитной атмосферы. Покрытия, получаемые данным методом, имеют высокий уровень физико-механических свойств. Однако остается трудноразрешимой проблема размещения частиц на поверхности изделия при подготовке к спеканию, особенно на криволинейной поверхности с малым радиусом кривизны.

Плазменное нанесение покрытий заключается в напылении расплавленных с помощью плазмы частиц какого-либо материала на подложку. Основным недостатком метода плазменного напыления является то, что расплавленные частицы падают на относительно холодную поверхность подложки и вызывают межфазные термических напряжений, которые приводят к появлению внутренних напряжений и уменьшению прочности сдвига в межфазной границе. С увеличением толщины покрытия в нём нарастает величина внутренних напряжений, и когда толщина превышает 1 мм, у большинства покрытий возникает опасность отслаивания.

При нанесении пористых покрытий наиболее широкое применение в последние годы получил метод термического припекания порошка.

Припекание - метод нанесения покрытий из металлических порошков путем соединения их частиц между собой и с металлической поверхностью детали нагреванием без расплавления. Процесс припекания осуществляют в инертной или восстановительной атмосфере. При припекании порошки не

доводятся до плавления, и поэтому они сохраняют свои свойства, заложенные при их изготовлении.

В зависимости от способа нагрева порошка и изделия припекание подразделяется на печное и индукционное.

Технология нанесения покрытий с применением печного нагрева состоит из двух стадий: формирования слоя на поверхности изделия и спекания детали со слоем на ее поверхности в печи. Печной нагрев обеспечивает точную выдержку температуры в течение длительного времени и позволяет применять защитные атмосферы при спекании.

Индукционное припекание является более технологичным процессом вследствие ускоренного протекания диффузионных процессов при нагреве током высокой частоты и значительного уменьшения времени выдержки для обеспечения припекания. Как правило, процесс не требует применения защитновосстановительных сред или вакуума.

Для многокомпонентных систем различают твёрдофазное и жидкофазное спекание.

Твердофазное спекание сопровождается возникновением и развитием связей между частицами, образованием и ростом контактов (шеек), закрытием пористости, укрупнением и сфероидизацией пор, уплотнением сквозной заготовки за счет усадки. В процессе спекания происходит массоперенос вещества через газовую фазу по механизму поверхностной и объемной диффузии, а также вязкого течения. Жидкофазное спекание протекает в присутствии жидкой фазы легкоплавкого компонента, которая хорошо смачивает твердую фазу, улучшает сцепление между частицами, облегчает перемещение частиц друг относительно друга, увеличивает скорость диффузии компонентов. Температура спекания титановых порошков в зависимости от требуемой пористости составляет 1250-1450 °C [76]. Основными недостатками печного и индукционного припекания являются большие затраты электроэнергии и дорогостоящее оборудование.

Высокотемпературным спеканием порошка из гладких сферических частиц и припеканием его к подложке получают поверхностно - пористые имплантаты. Толщина покрытий находится в пределах 0,1 - 1 мм, пористость составляет 35 - 40%. Спекание осуществляют при температуре 1200 <sup>о</sup>С в течение 2 - 5 часов.

Проведенный анализ литературных данных позволили сделать следующие выводы. В конце XX века для производства имплантатов стали использоваться методы порошковой металлургии, в первую очередь для нанесения пористых и биоактивных покрытий.

Полученные поверхностно-пористые имплантаты, состояшие ИЗ монолитного металлического основания и пористого покрытия обладают высокой механической прочностью монолитных имплантатов И остеоинтеграцией пористых имплантатов. Полученные проницаемо - пористые имплантаты по сравнению с монолитными имплантатами обеспечивают надежную фиксацию с тканями организма за счет врастания и роста тканей в порах имплантата. Однако только в случае губчатых частиц с шероховатой и микропористой поверхностью костные ткани образуют тесную связь с металлической поверхностью.

#### Проницаемые пористые материалы

Пористые проницаемые конструкции широко применяются для имплантации в самых разных областях медицины (травматологии, хирургии, ортопедии, стоматологии). Для изготовления конструкций применяются различные материалы - пористые титан, тантал, сплавы на основе титана, ниобий, Co-Cr-Mo, керамика и другие [1].

#### Пористые волоконные материалы

Пористые волоконные материалы получают в результате сложного многоступенчатого технологического процесса, включающего получение волокон, их формование и спекание.

Основу материалов - металлические волокна - получают механическими и физико-химическими способами, а также из расплавов [1]. Эти материалы обладают высокой проницаемостью и пористостью и поэтому нашли применение для различных медицинских целей [77]. В пористых волоконных материалах

медицинского назначения в качестве волокон в основном используют титан, а также тантал, ниобий и сплавы на основе кобальт-хрома.

Волоконная металлическая структура спекается, и открытая пористость такова, что кость и ткань, в которые протезный элемент может быть внедрен, врастает внутрь волоконной металлической структуры.

#### Пористые сетчатые материалы

Пористые сетчатые материалы производят на основе трикотажных (вязаных) (рисунок 1.15а) и тканых сеток (рисунок 1.15б). Трикотажные сетки из проволоки изготавливают вязанием, а тканые - переплетением на металлоткацких станках. Для изготовления тканых сеток применяют, как правило, термически обработанную проволоку из низкоуглеродистой стали общего назначения, высоколегированной коррозионно-стойкой и жаростойкой сталей, никеля, фосфористой бронзы и других сплавов.

Для изготовления вязанных сеток не требуется высокая пластичность проволоки, поэтому они могут быть изготовлены из высокопрочной проволоки вольфрама, нихрома, молибдена, коррозионно-стойкой, углеродистой стали и других сплавов [78, 79].



a)

б)

Рисунок 1.15 – Трикотажные (вязанные) сетки (а) и тканевые сетки (б) Пористые сетчатые материалы обладают высокой пористостью, проницаемостью и однородностью структуры. Прочностные и пластические

свойства пористых сетчатых материалов зависят от свойств исходных волокон, вида сеток, а также от технологических параметров формирования пористости.

Тканые сетчатые материалы, изготовленные предпочтительно из проволоки титана, используются в последние годы для изготовления элементов протезов и как материал для костной пластики.

Эффективными материалами для использования в медицине являются сетчатые конструкции из сплавов на основе никелида титана. Сосудистый стент из тонкой никелид титановой проволоки, сплетенной в виде трубы, используемый для различных применений, например для усиления кровеносных сосудов. Стент вводится через канюлю в необходимое место кровеносного сосуда. После нагрева выше температуры превращения, стент возвращается к исходной цилиндрической форме, укрепляет стенки кровеносного сосуда. Широкий спектр сетчатых конструкций из никелида титана используется сегодня (рисунок 1.16 и 1.17) в урологии, гинекологии, сосудистой хирургии и т.д.



Рисунок 1.16 – Сетчатые конструкции из никелида титана



Рисунок 1.17 - Эластичные никелид-титановые тканевые и сетчатые имплантаты для хирургии (толщина ткани и сетки – 40)60 мкм)

#### Пористые порошковые материалы

Наиболее применение широкое В медицине получили пористые порошковые материалы. Пористые порошковые материалы прочны, устойчивы к коррозии, могут работать в широком диапазоне температур, легко подвергаются механической обработке И сварке, обладают высокой тепло-И электропроводностью [77, 80].

Довольно широкое применение в медицине получили многослойные пористые покрытия имплантатов, сформированные из металлических частиц [77].

Методом порошковой металлургии получают высокопористые ячеистые материалы (ВПЯМ) с пористостью 0,8-0,98 и проницаемой сетчато-ячеистой структурой. Для получения ВПЯМ используют различные металлы - железо, медь, никель, сталь, нихром, серебро, вольфрам, молибден, и др. Характерной особенностью ВПЯМ является канальная пористость - сеть мелких каналов, расположенная внутри перегородок крупных каналов. Сложная пространственная структура ВПЯМ при пористости 80-98% имеет сравнительно высокую прочность [80].

Для замещения крупных дефектов кости может использоваться естественный ячеистый материал – коралл, также могут использоваться ячеистые керамические материалы на основе оксида алюминия и оксида циркония. Рядом

авторов [81, 82] предложено использовать для изготовления имплантатов высокопористый ячеистый материал с различными типами структур, полученный методами порошковой металлургии, так как этот материал в отличие от компактного титана имеет структуру, подобную структуре кости, например, рисунок 1.18 [81].



Рисунок 1.18 - Структура титанового ячеистого материала, полученная методом СЭМ

В работе [82] показано, что с использованием классических приемов порошковой металлургии можно из порошка одного и того же материала (титана) получать различные пористые структуры материалов для имплантатов.

В работе [83] приведены параметры пористой структуры ячеистых материалов и возможные области их применения, в том числе и для имплантатов.

Специалистами фирмы Zimmer для этих целей была разработана технология производства ячеистых имплантатов из тантала, которая позволяет создать металлическую структуру аналогичную спонгиозной костной ткани [84]. Данный материал не только по своей структуре, но и по физико-механическим свойствам близок костным тканям, что открывает перед ним определенные перспективы.

Авторы работы [85] также описывают имплантаты, имеющие структуру, сходную со структурой кости – трабекулярную. Микроструктура имплантата

состоит из ячеистого стеклообразного углерода, покрытого посредством напыления в вакууме танталом (99% - тантал и 1% - углерод). Полученные имплантаты имеют пористость 80,9%, размер пор 527±27 мкм, средняя толщина балок 122±6 мкм.

Существующие методы порошковой металлургии получения пористых материалов характеризуются значительными энергетическими и материальными затратами, а также малой производительностью. Альтернативой и большими возможностями обладает значительно более простая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (CBC).

## 1.2 СВС ПОРИСТЫХ ИЗДЕЛИЙ

Сущность СВС метода заключается в способности порошкообразных элементов и веществ, а также жидкостей и газов в определенных сочетаниях воспламеняться при локальном нагреве при дальнейшем распространении волны горения по всему объему реагирующей системы. В результате химического взаимодействия образуются новые вещества определенной химической формулы.

СВС позволяет осуществить безотходный одностадийный химический синтез неорганических соединений (карбидов, боридов, нитридов, силицидов, оксидов, фосфидов, оксидов и др.) с высокой степенью превращения, имеющих широкую область применения и являющиеся перспективными как в технических (фильтры, носители катализаторов, горелки) так и медицинских сферах (имплантаты, носители клеточного материала) [49, 86-88]. Традиционные печные методы получения веществ указанных как правило энергоемки, малопроизводительны и не всегда обеспечивают высокую степень превращения. Основными преимуществами метода СВС являются (открыт А.Г. Мержановым, И.П. Боровинской и В.М. Шкиро в1967 г.): незначительные внешние энергетические затраты, быстрота процесса (реакции протекают за считанные секунды), простота оборудования, высокая производительность, чистота продуктов и безотходность процесса [89, 90].

По сравнению с аналогичными материалами, полученными традиционными методами, СВС - материалы отличаются более высокой механической прочностью. Прочность пористых СВС-материалов обычно в 1,5-3,0 раза выше, чем у спеченных материалов при той же пористости. Объясняется это тем, что высокие температуры СВС-процессов и низкое содержание примесей на границах зерен (из-за самоочистки) приводят к образованию сильных связей между зернами, к их "сварке" с образованием каркаса [86].

По сравнению с традиционными методами печного спекания процессы CBC происходят значительно быстрее [91].

Продукт горения представляет собой готовое изделие с пористостью обычно 5-50%. Но в специальных условиях может быть достигнута как очень малая, практически нулевая пористость, так и наоборот – очень большая, до 96% [86].

следующие уровни структурообразования конечных СВС Выделяют продуктов – первичный, происходящий в предпламенной и реакционных зонах в виде комплекса взаимосвязанных быстропротекающих процессов: плавление, спекание, капиллярное растекание, растворение и пр. На этом этапе формируются структура каркаса и структура порового пространства [92]. На втором этапе структурообразования происходит относительно медленное диффузионное перераспределение компонентов и изменение состава фаз. Продолжительность второго этапа определяет скорость охлаждения продукта. Данные процессы определяют физические свойства скелета пористого материала и не влияют на структуру пористости. Продукты СВС, в зависимости от организации процесса, видоизменяются практически безпористых литых ОТ материалов, ДО высокопористых материалов и порошкообразных продуктов.

## Технология пористых изделий

Конечная пористость П<sub>к</sub> материала, полученного в результате CBC, связана с начальной пористостью П<sub>0</sub> шихты следующим образом:

$$\Pi_{\mathrm{K}} = \Pi_0 + (1 - \Pi_0) \cdot \Delta + \delta,$$

где  $\Delta = \frac{V_{R} - V_{P}}{V_{R}} = 1 - \frac{V_{P}}{V_{R}} = 1 - \frac{\rho_{R}}{\rho_{P}}$  - относительное изменение объема конденсированной фазы вследствие химической реакции CBC,

V<sub>P</sub> и  $\rho_P$  – молярный объем и плотность продуктов,

V<sub>R</sub> и ρ<sub>R</sub> – молярный объем и плотность реагентов;

 $\delta = \frac{V_{K} - V_{0}}{V_{0}} = \frac{V_{K}}{V_{0}} - 1 = \frac{\rho_{0}}{\rho_{K}} - 1$ -относительное изменение объема пористого тела

после синтеза: увеличение вследствие разрыхляющего действия примесных газов и термического расширения или, наоборот, уменьшение вследствие спекания и усадки; V<sub>K</sub> ир<sub>K</sub> – конечный объем и плотность пористого изделия (образца), V<sub>0</sub> и р<sub>0</sub> – начальный объем и плотность шихтовой заготовки (образца).

Величина Δ находится теоретически по значениям молярных объемов и плотностей.

Реакции СВС имеют отрицательный объемный эффект, связанный с тем, что молярный объем продуктов СВС  $V_P$  обычно меньше молярного объема реагентов  $V_R$ . Из-за этого величина  $\Delta$  положительна и пористость продуктов СВС выше пористости исходного порошкового образца не только тогда, когда размеры образца увеличиваются после реализации СВС ( $V_K > V_0$ ), но и тогда, когда образец сохраняет свою форму и размеры ( $V_K = V_0$ ). Вследствие этого пористые СВСматериалы могут иметь очень высокую конечную пористость, на 15-20% об. выше, чем в материалах того же состава, полученных обычными методами порошковой металлургии, что является преимуществом технологии СВСспекания, так как при обычном спекании этот эффект не наблюдается.

Величина  $\delta$  находится экспериментально по изменению объема пористого образца от начального значения V<sub>0</sub> (до синтеза) до конечного V<sub>K</sub> (после синтеза). Чаще всего при CBC-спекании реализуется случай  $\delta = 0$ , так как шихтовая заготовка формуется в виде конечного изделия заданной формы и размеров и горение проводится так, чтобы сохранить эти размеры и форму. Тогда получается, что V<sub>K</sub> = V<sub>0</sub> и  $\delta = 0$ . Следует подчеркнуть, что в этом случае требование  $\delta = 0 -$ это и технологическая задача, так как если  $\delta > 0$ , то метрические размеры образца синтеза увеличиваются, и поэтому трудно извлекать образец из формы, где проводился синтез, а при  $\delta < 0$  уменьшается пористость образца, что нежелательно. Однако в случае синтеза высокопористых материалов с использованием газифицирующихся добавок, когда конечный объем образца

может быть намного больше начального (V<sub>K</sub>>>V<sub>0</sub>), величина δ будет отрицательной [86].

## 1.2.1 Вакуумная технология СВС – спекания

Пористые CBC-материалы являются широко распространенной CBCпродукцией для использования в качестве фильтров.

Первые опыты, проведенные в ИСМАН по получению пористых изделий заданной формы (цилиндров, трубок, дисков, параллелепипедов и т.д.) из тугоплавких соединений (TiC, TiB<sub>2</sub>, MoSi<sub>2</sub>, MoB, TaC), показали, что технология CBC-спекания должна быть вакуумной. Сформованная шихтовая заготовка должна сначала подвергаться термовакуумной обработке, а затем сжигаться в вакууме. Поэтому основными технологическими параметрами здесь являются: состав и пористость (плотность) исходной шихты, температура и длительность вакуумного отжига, величина вакуума, температура поджига. Эти параметры выбираются из следующих условий. Интенсивность примесного газовыделения в волне горения должна быть настолько малой, чтобы образцы не разрушались во время горения и при этом достаточной, для формирования под действием выделяющихся газов открытых пор. Для каждой конкретной CBC-системы эти параметры подбираются экспериментально (таблица 1.11) [86].

Параметры	Система					
	Ti+C	Ti+2B	Mo+B	Mo+2Si	Ta+C	
Taxmanamina aminina °C	700-	650-	200 750	200 600	650 000	
температура отжита, С	900	700	200-750	200-000	030-900	
Время отжига, мин	10-20	15	10	5-30	10	
Исходный вакуум, Па	1,3-10 <sup>-3</sup>	$1,3-10^{-3}$	$1,3-10^{-3}$	$10^{-2} - 10^{-3}$	$10^{-2} - 10^{-3}$	
Разбавление продуктом, %	0-40	>40	—	—	_	
Taxmanatina Hamilto °C	100-	200-	Равна температуре отжига			
температура поджита, С	900	300				

Таблица 1.11 - Параметры термовакуумной обработки и СВС-спекания

Термовакуумная обработка и сжигание шихтовой заготовки проводятся в термовакуумной камере. Уровень исходного вакуума  $P_0$  слабо влияет на величину открытый пористости предельные значения которой (99,5-99,7%) достигаются уже при значениях вакуума ~13 Па. Величина исходного вакуума оказывает существенное влияние на количество примесей в синтезированном продукте и величину предельного напряжения разрушения образцов. При максимальных значениях температуры и длительности отжига и максимальном вакууме содержание примесного кислорода с уровня ~1 мас. % в исходной шихте удается снизить на 1-2 порядка для систем (Mo+2Si) и (Mo+B) и в 2-5 раз для систем (Ti+C) и (Ti+2B). Таким образом, при CBC-спекании происходит эффективная самоочистка от кислорода.

В ИСМАН (Черниголовка) разработана вакуумная технология CBCспекания градиентных капиллярно-пористых керамических материалов на основе тугоплавких неорганических соединений (карбидов, нитридов, оксидов) для фильтрации жидкостей и газов.

В работе [90] представлены результаты исследований возможности прямого СВС-синтеза капиллярно-пористых материалов для фильтрации жидкостей и газов. Комбинирование шихт из порошков различного гранулометрического состава позволяет получать пористые изделия со слоистой (анизотропной) структурой.

Для обеспечения максимальной открытой, сквозной пористости (соответственно, минимальной закрытой пористости) синтез пористого материала производился в режиме объемного теплового взрыва.

Полученный материал обладает анизотропной пористой структурой, которая, по мнению авторов, сформирована при истечении остаточного примесного газа по пути наименьшего сопротивления. При объемном горении примесные газы выделяются из шихты и фильтруются через разогретую шихту, расширяясь и раздвигая реагирующую жидкостную массу, образуя таким образом пористую структуру. Газы находят наименьшее сопротивление, двигаясь перпендикулярно к фильтрующей поверхности образца, образуя поры, которые

выстраиваются в цепочки сквозной пористости с малым коэффициентом извилистости.

Большие перспективы для очистки питьевых и промышленных вод имеет разработанный в ИСМАН СВС-фильтр на основе карбида титана с градиентной структурой.

Исследования показали, что величина пор в синтезированных образцах из TiC зависит от размера частиц углерода в шихте Ti+C. В исследованиях использовался порошок титана марки ПTC с размером частиц 10-15 мкм. Углерод использовался в виде графита разной дисперсности.

Для тонкодисперсного порошка графита с размером частиц 10-15 мкм величина пор полученных образцов составила 0,1-0,8 мкм, т.е. был получен материал, пригодный как селективный слой фильтров. В случае крупнодисперсного графита с размером частиц 220-250 мкм размер пор был 15,4-16,7 мкм, т.е. на 1-2 порядка больше, что позволяло использовать такой материал в качестве подложки.

В соответствии с этими результатами для получения фильтров из TiC с анизотропной структурой (градиентной пористостью) в графитовой пресс-форме вначале наносится тонкодисперсный слой шихты из Ti = 10-15 мкм и C = 10-15 мкм, а затем на этот слой наносится крупнодисперсный слой из Ti = 10-15 мкм и C = 220-250 мкм.

СВС-фильтров, полученных по данной технологии обладают пористостью свыше 60 % [86, 90].

На основе полученных керамических фильтров были изготовлены бытовые устройства различной формы и размеров:

- в виде дисков диаметром до 200 мм, толщиной до 10 мм в пластмассовой оправе (для установки на водопроводные трубы);

-в виде труб или стаканов диаметром 10-40 мм и длиной до 400 мм.

Аналогичные высокие результаты получены для CBC-фильтров с градиентной пористостью на основе сиалонов и оксидов.

СВС-фильтры перспективны не только для очистки воды, но и для фильтрации топлив, масел, лаков, красок, коррозионно-активных и выхлопных газов [1]. Структура СВС-фильтра изображена на рисунке1.19, а фотографии фильтровальных элементов и установок - на рисунке 1.20.



Рисунок 1.19 - Структура фильтра, изготовленного в режиме СВС



Рисунок 1.20 - Опытное производство в ИСМАН: фильтрующие элементы и устройства.

В НИТУ «МИСиС» (Москва) отработана технология получения пористых проницаемых пластин при совмещении СВС с вакуумной прокаткой. Пластины имеют размеры от 2 до 10 мм толщиной, 50-80 мм шириной и до 200 мм длиной. Пористость пластин составляет от 50 до 70%, причем открытая пористость – до 95%. Размер пор может быть от 5 до 900 мкм. Пластины изготавливаются из пористых материалов на основе алюминидов титана и никеля, карбидов титана и хрома, борида титана. Они могут использоваться для высококачественной очистки питьевой воды [86].

## 1.2.2 Невакуумная технология СВС – спекания

В Алтайском ГТУ (Барнаул) разработана невакуумная технология СВСкрупногабаритных СВС-фильтров на основе интерметаллидных спекания соединений (Ni<sub>3</sub>Al; TiAl; TiNiAlCr; ZrAl) и металлокерамики. В последнем случае в качестве основных компонентов используются промышленные порошковые недефицитные В отходы И оксиды качестве основных материалов С незначительным добавлением стандартных металлических порошков. Основным компонентом является окалина горячей ковки легированной стали Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, используется также оксид хрома (IV)  $CrO_2$  (отход производства магнитной ленты) и оксид хрома (III) Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (отход производства синтетического каучука) [78].

Так, в порошковых системах Ni-Al и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al/Mg, CrO<sub>2</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al/Mg с добавлением в качестве газифицирующей добавки гидрида титана синтезированы изделия трубчатой формы. Полученные материалы обладают прочностью на осевое сжатие 15  $\div$  25 Мпа при общей пористости 56  $\div$  61% и размере пор в диапазоне 10  $\div$  300 мкм [93,94].

Длина фильтров полученных по данной технологии в виде трубы может достигать 2 метров, диаметр - 300 мм, а толщина стенок – 7 мм (возможен синтез фильтров и другой формы). Размер пор составляет 3-1000 мкм, открытая пористость – от 20 до 70%. СВС-процесс осуществляется в относительно простом оборудовании: не в специально оборудованных реакторах, а в обычной оснастке при свободно засыпанной или виброуплотненной шихте без использования

прессового оборудования, что практически снимает ограничения по размерам изделий.

Например, при синтезе изделий на основе интерметаллидов Ni<sub>3</sub>Al и NiAl в качестве исходных компонентов используются порошки никеля (77%), алюминия (18%) и добавок (5%). Эти порошки дозируются по весу и смешиваются. Смесь загружается в форму и уплотняется. Отформованная шихтовая заготовка нагревается до определенной температуры и поджигается. Синтезированное пористое изделие выпрессовывается из формы и подвергается механической обработке для доведения до требуемых размеров.

Горение алюминотермитной системы  $Fe_3O_4$  - Al приводит к жидкофазному разделению продуктов горения и образованию литых продуктов Fe и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Введение оксида алюминия Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в состав алюминотермитной шихты уменьшает температуру ее горения и позволяет получать неразделенный пористый продукт, состоящий из оксидной матрицы с включениями частиц железа. Добавление порошков хрома и никеля в исходную смесь увеличивает однородность структуры пористого материала, его механическую прочность и стойкость к окислению. К увеличению механической прочности приводит также использование в составе исходной смеси порошков ферросилиция  $\Phi$ C - 70, содержащего 70-75% мас. кремния или оксида кремния SiO<sub>2</sub>.

Практически для всех видов пористой CBC-металлокерамики разработаны способы регулирования пористости и размеров пор. В зависимости от вида материала размер пор может изменяться в пределах 15-500 мкм, а общая пористость – в пределах 20-70%.

Созданные материалы могут быть использованы в качестве: фильтроэлементов в установках механической очистки жидкостей и газов, аэраторов в системах очистных сооружений, элементов пористого охлаждения, диспергаторов потоков, элементов капиллярного транспорта, пламегасителей [78].

В ОАО "Новосибирский завод химконцентратов" создано промышленное производство пористых изделий из алюминидов никеля по технологии СВС с применением в качестве исходных компонентов порошков никеля, алюминия и

добавок. В качестве добавок используются порошки разных металлов и неметаллов, а также их сплавы и соединения. Учитывая высокую стоимость реагентов, особенно порошка никеля, экономические целесообразным является изделий. которые трудно выпуск тех заменить другими, например. эксплуатируемых условиях повышенных температур В И окислительной атмосферы, при фильтрации легковыгораемых примесей, а также изделий сложной формы. К перечисленным изделиям, которые представлены на рисунке 21, можно отнести пористые крышки 3 для тиглей, фрагменты пористой реторты 1 и огнепреградителя 2, катализаторную насадку 8, газораспределительные диски 5. Фильтрующие элементы трубчатые 4 и типа "стакан с дном и отбортованными краями" 6, 7 используются при фильтрации горячих органических жидкостей – в основном масел, смазочно-охлаждающих жидкостей и растворов от различных примесей. Все изделия могут быть использованы как при повышенных температурах до 900°С, так и нормальных условиях. Трубчатые фильтрующие элементы выпускаются со следующими параметрами: наружный диаметр 39,8±0,2 мм; длина от 60 до 300 мм; толщина стенки 3,0; 4,0; 5,0; 7,0 мм; открытая пористость от 50 до 70%. Размер пор регулируется от 20 до 150 мкм. Пропускная способность по воздуху 350-370 см<sup>3</sup>/см<sup>2</sup>·мин при перепаде давления 0,7 кПа и температуре 25°С. [86].



Рисунок 1.21 - Пористые изделия, изготавливаемые методом CBC в Новосибирске

В ИСМАН разработана технология производства методом CBC-спекания керамических пористых плит состава TiB<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и VB<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, предназначенных для фильтрации газов, в том числе агрессивных, в различных технологических процессах.

Такие плиты с габаритами 300×200×15 мм или любыми другими предназначены для фильтрации газов в установках турбоабразивной обработки деталей. Пористость плит составляет не менее 58%, размер пор – не более 0,8 мм.

Состав исходных компонентов, % масс.:

-для плит на основе TiB<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:

ТіО<sub>2</sub>–24,6; В<sub>2</sub>О<sub>3</sub>–38,6; Аl марки ПА–1–36,8;

-для плит на основе VB<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:

V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-20,5; B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-16,0; Al марки ACД-1-22,3; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-41,2.

Компоненты взвешиваются в соответствии с указанным составом и смешиваются в течение 3-х часов в барабанах шаровых мельниц. Затем шихта смешивается вручную со связующим при соотношении: на 1 кг шихты – 0,4 л связующего. В качестве связующего для состава на основе TiO<sub>2</sub> используется спирт этиловый, а для состава на основе V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> возможна замена спирта на бензин. Форма разборная футеруется графитом металлическая И заполняется формовочной смесью в количестве 5 кг с помощью совка. Форма с формовочной смесью помещается в сушильный шкаф и сушится: 4 часа при комнатной температуре, 3 часа при 100 °C, 3 часа при 200°C, 3 часа при 300°C. После сушки сформованная смесь – заготовка пористой плиты – освобождается от формы и помещается на графитовую подложку, которая, в свою очередь, помещается в металлический ящик с песком, установленный в вытяжном шкафу. К заготовке подводится инициирующая спираль из нихромовой проволоки и производится инициирование горения. Горение длится 5-7 минут без видимых языков пламени и напоминает тление. Синтезированные плиты охлаждаются в течение 4-5 часов под вытяжным зонтом, проверяются на соответствие линейных размеров и отсутствие дефектов и укладываются вертикально в деревянные ящики.

При отработке технологии получения пористых плит в целях достижения больших значений пористости, помимо применяемых в больших количествах жидких связок были использованы также специальные добавки (нитраты, карбонаты, хлориды), которые при сушке или горении разлагались с выделением большого количества газообразных продуктов. Таким путем удалось получить изделия пористостью до 85% со значительной механической прочностью (см. таблицу 1.12).

Шихта	Темпера	Cuanaati	Характеристики продукта			
	тура горения, °С	скорость горения, см/с	общая пористост ь, %	прочность на сжатие, МПа		
TiO <sub>2</sub> +B2O3+Al*	1880	3,3	50	90,0		
$TiO_2+B_2O_3+Al$	1860	1,8	82	6,7		
$TiO_2+B_2O_3+ZrO_2+Al^*$	1960	6,8	45	68,2		
TiO <sub>2</sub> +B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +ZrO <sub>2</sub> +Al	1920	2,0	65	38,0		
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Al	1650	0,12	70	10,0		
$V_2O_5+B_2O_3+ZrO_2+Al$	1880	0,18	75	11,0		
$V_2O_5+B_2O_3+ZrO_2+Al$	1800	0,18	60	15,0		
$Cr_2O_3+B_2O_3+ZrO_2+Al$	1850	0,17	55	24,0		

Таблица 1.12 - Шихты и продукты СВС при получении пористых плит

\* Образцы предварительно прессовались

\*\* С газифицирующимися добавками

Одним из направлений деятельности Отдела структурной макрокинетики ТНЦ СО РАН является разработка пористых СВС-материалов, нашедших обширный спектр применений: фильтры для очистки газов и жидкостей, каталитические системы, конвертеры газовых горелок и пр.

В Томском НЦ СО РАН разработана невакуумная СВС-технология изготовления керамических и металлокерамических фильтров в виде крупногабаритных труб, пластин и деталей сложных форм (рисунок 1.22), [95,96].

Металлокерамика Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ti-Fe-Si-C, изготовленная с использованием минеральных концентратов кварца и ильменита, показывает высокую

эффективность в системах фильтрационной очистки воды. Материал имеет анизотропную структуру порового пространства.



Рисунок 1.22 – Пористые СВС-изделия, произведённые в Отделе структурной макрокинетики ТНЦ СО РАН.

Пористые материала полученный FeTiO<sub>3</sub>-Al-Si-C системы ИЗ характеризуются пористой структурой в виде системы взаимосвязанных дискообразных щелевых пор, ориентированных в направлении, нормальном общему направлению распространению горения. Как показали исследования [97], поры образуются в результате локального плавления системы зонах В распространения хаотичных спиновых реакционных очагов.

Изучены системы Ni-Al-ГД, Co-Al-ГД, FeO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al-ГД и получены пористые материалы с каплевидной структурой [88].В работе [89] на примере систем Ti-B-Cu, Ni-Al показано, что при достаточно малой линейной скорости горения (менее 10 ÷ 20 мм/с) формируется пористый продукт, где пористость и состав периодически изменяются в направлении горения.

Томские СВС-фильтры предназначены для очистки воды, масла, органических растворителей, газовзвесей, для применения в качестве форсунок газовых горелок и носителей для катализаторов [86].

Пористые СВС-изделия из никельсодержащих металлооксидных композиций показывают хорошую эффективность в качестве каталитических конвертеров [92].

Наиболее яркий представитель пористых проницаемых материалов полученных методом СВС используемых в медицине является никелид титана. Пористые сплавы на основе никелида титана, получаемые методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), нашли применение благодаря своим хорошим функциональным свойствам, а также простоте и высокой производительности метода получения. Несмотря на значительные отличия физикомеханических свойств от свойств литых сплавов с памятью формы, пористым сплавам на основе никелида титана также свойственно проявлять эффекты памяти формы и сверхэластичности, хотя и в меньшей степени, но кроме этого они обладают важным свойством - проницаемостью. Таким образом, пористый никелид титана имеет черты как сплавов с памятью формы, широко применяемых в технике и медицине, так и пористых проницаемых металлических материалов, нашедших широчайшее применение в технике. Никелид титана полученный методом СВС (Рисунок 1.23) редко подвергаются дальнейшей термомеханической обработке, которая применяется обычно для улучшения структурных и прочностных свойств отливок и изделий из литых сплавов полученные методами порошковой металлургии. В процессе интенсивных пластических деформаций, закалок и отжигов литые сплавы многократно меняют свои свойства, приближаясь к заданным, в то время как структура и свойства пористого никелида титана, приобретенные им в процессе СВС, являются практически окончательными и чаще наследуются готовыми изделиями. Никелид титана полученный методом СВС может использоваться в качестве инкубатора-носителя клеточных культур, что позволяет на новом уровне решить задачи восстановления функций внутренних органов (печени, поджелудочной железы, костного мозга и т.д.) (рисунок 1.24) [49].



Рисунок 1.23 - Общий вид пористого никелида титана, полученного методом СВС



Рисунок 1.24 - Никелид - титановые инкубаторы-носители клеточных культур

# 1.2.3 СВС с применением газофицирующих добавок

С целью получения высокопористых продуктов в реакционную шихту вводят добавки, разлагающиеся в волне СВС с выделением газообразных продуктов.

В ИСМАН изучены закономерности СВС керамической и металлокерамической пены, которые могут стать основой новой технологии высокопористых материалов, связанной с большим увеличением первоначального объема синтезируемого образца.

В волне горения можно выделить два основных процесса, непосредственно приводящих к увеличению объема образца: плавление легкоплавкого реагента и разложение газифицирующейся добавки. Показано, что для СВС пеноматериала необходимо выполнить следующие условия: а) образование в конечном продукте необходимого количества жидкой фазы; б) выделение примесного; в) высокая скорость горения. Этим условиям удовлетворяют СВС-системы, в которых в качестве легкоплавких реагентов используются порошки металлов Ti, Ni, Mo, Al и др., а в качестве газифицирующейся добавки – бура Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·H<sub>2</sub>O. В частности, для CBC-системы Ti+xC → TiCx содержание жидкой фазы в продукте горения составляет 40-80% об. в зависимости от величины х, а для системы Ni+Al+Ti+xC $\rightarrow$ NiAl+TiC<sub>x</sub> содержание расплава составляет 70-90% об. В таких системах горение цилиндрических образцов может сопровождаться увеличением l<sub>0</sub>,диаметра длины d<sub>0</sub> и объема V<sub>0</sub> образца, которое характеризуется соответственно величинами  $\Delta l/l_0$ ,  $\Delta d/d_0$  и  $\epsilon = \Delta V/V_0$ . Конечная пористость синтезированного образца будет складываться из открытой и закрытой пористости: П<sub>К</sub> = П<sub>откр</sub>+П<sub>закр</sub>. Такие характеристики для некоторых CBC-систем представлены в таблице 1.13.

СВС-система	Конечный	Параметры			Пористость, %		
CDC-Cherema	продукт	$\Delta d/d_0$	$\Delta l/l_0$	3	Π	Поткр	П <sub>закр</sub>
Ti+0,6C	TiC <sub>0,6</sub>	0	6	6	95	90	5
2Ti+C+2B	$TiC+TiB_2$	0	6	6	95	90	5
Ti+C+Ni+Mo	TiC+NiMo	0	4	4	85	80	5

Таблица 1.13 - Характеристики керамической и металлокерамической пены

При горении системы Ti+xC диаметр образца практически не изменяется, а длина увеличивается в 3-5 раз. Это связано с дискообразной формой образующихся пор. Наибольшее удлинение образца наблюдается в условиях невесомости (микрогравитации), где конечный объем увеличивается в 10 раз, а пористость достигает 90-96%. Длина сгоревшего образца зависит от содержания в шихте газифицирующего агента. Наибольшее удлинение ∆l/l = 6 достигается при содержании буры в количестве 6% мас. При большем содержании образец разрушается из-за выделения большого количества газа. Аналогичные результаты получаются при горении системы Ti–C–B.

При горении системы Ni-Al-Ti-C доля жидкой фазы в продукте горения увеличивается до 80% об. при этом поры принимают форму, близкую к сферической. Средний диаметр пор – 0,5-0,6 мм. В ходе горения образец расширяется как в осевом, так и в радиальном направлениях. Длина увеличивается в 3-4 раза, а диаметр – на 40-50%. В отличие от рассмотренных высокопористых керамических  $(TiC_x)$ И  $TiC-TiB_2$ ), выше материалов металлокерамические высокопористые материалы NiAl-TiC содержат в основном закрытые поры, поэтому и могут называться пеноматериалами. При массовом соотношении NiAl и TiC 4:1 объем конечного продукта увеличивается до  $\varepsilon = 5$ , а плотность уменьшается до  $\rho_{\rm K} = 580{\text{-}}600 \,{\rm kr/m}^3$ . Общая пористость достигает 90%, причем 80% составляет закрытая пористость, и только 10% – открытая. Низкая пористость и высокое содержание замкнутых пор придают металлокерамической пене свойство плавучести – образец не тонет в воде. Объем конечного продукта зависит от содержания в шихте газифицирующейся добавки. Наибольшее увеличение объема  $\varepsilon = 5$  достигается при содержании буры в количестве 1% мас. Проведение СВС в условиях невесомости увеличивает пористость и однородность пеноматериалов.

Для получения пеноматериалов методом CBC необходимо присутствие в волне горения расплавленного вещества [98]. В процессе синтеза пеноматериалов формируется губчатая, ячеистая структура с очень крупными порами и тонкими перегородками между ними в которых могут присутствовать мелкие поры.

Пеноматериал характеризуется наличием открытых пор если жидкая фаза в волне горения будет находиться долгое время и газовая фаза успеет покинуть зону структурообразования [99]. В работе [100] получены пеноматериалы в

системе Ti-Si с использованием в качестве газообразующих добавок гидрида титана (TiH<sub>2</sub>) и галогенсодержащего органического полимера (HCOP) [100].

В работе [101] исследовалась система MoSi<sub>2</sub>-Al с использование в качестве газообразующего реагента политетрафтороэтилена (PTFE).

Получение пеноматериалов в режиме CBC возможно и без применения газообразующих добавок. Так, в работе [102] получена пена из нитрида бора при горении гидразинборана (BH<sub>3</sub>N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>). При этом за счет выделения большого количества газов (N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>) в синтезированных образцах наблюдалось значительное увеличение объёма по сравнению с объёмом исходного образца. В работе [103] пеноматериалы в системе CuO-Al получали при добавке в шихту углерода. Помимо газообразующих компонентов в волне горения вспенивающий эффект могут давать примесные вещества, обычно присутствующие в большом количестве в порошках технической чистоты [104].

Использование метода шликерного вспенивания нашло применение для синтеза CBC-огнеупорных смесей и жаростойких лёгких CBC-бетонов. Реакция газовыделения протекает с выделением водорода и большого количества тепла, что приводит к быстрому вскипанию шликера [105]. Получаемый пористый брикет обладает пористостью от 30 до 85%. Данным способом получен широкий ассортимент огнеупоров [106] и легковесов из алюмосиликатного сырья.

Метод шликерного вспенивания дает возможность направленного регулирования пористости заготовок в широком диапазоне.

Первые оксидные CBC-огнеупоры были созданы в ИСМАН на основе использования чистых реактивов: хроматов щелочноземельных металлов (MgCrO<sub>4</sub>, CaCrO<sub>4</sub>, BaCrO<sub>4</sub>), металлов-восстановителей (Al, Mg) и огнеупорных оксидов (MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, ZrO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и т.п.).

Горение на воздухе отформованных смесей в песчаных или графитовых формах позволило получить огнеупорные кирпичи пористостью 30-40% и огнеупорностью до 1900°С. Введение технологических связок (воды, спирта, растворов полимеров и неорганических солей) в аналогичные смеси дало возможность получить подвижную массу для формования изделий сложной
формы и нанесения защитных огнеупорных покрытий. При этом также снизилась пористость огнеупоров и улучшились физико-механические свойства изделий и покрытий (см. таблицу 1.14).

Система	Общая пористость, %	Прочность на сжатие, МПа	Прочность сцепления покрытия, МПа	Огнеупор- ность, °С
MgCrO <sub>4</sub> +Al+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14	28,5	3,5	1900
MgCrO <sub>4</sub> +Mg+MgO	16	31,5	3,5	2000
CaCrO <sub>4</sub> +Al+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18	31,0	3,3	1900
CaCrO <sub>4</sub> +Al+CaO	15	30,5	3,5	1900
CaCrO <sub>4</sub> +Mg+MgO	20	30,0	3,2	1950
BaCrO <sub>4</sub> +Al+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20	18,5	2,8	1800

Таблица 1.14 - Огнеупорные СВС-материалы

Для удешевления продукции и расширения сырьевой базы в ИСМАН были начаты, а в Казахстане развиты исследования по применению минерального сырья (руд и промышленных отходов) вместо чистых реактивов в технологии СВС-огнеупоров. В Институте проблем горения Казахского национального университета им. Аль-Фараби была разработана целая серия огнеупорных СВСматериалов марки "Фурнон" различного назначения [107]. Первые образцы огнеупора "Фурнон-1" были созданы на основе природной хромитовой руды и показали довольно высокие прочностные свойства, превосходящие свойства штатных высокоогнеупорных материалов (таблица 1.15).

В области высоких температур 1400-1800°С, имеющих место в промышленных печах, этот огнеупор в 2 раза превосходит периклазовый и хромитопериклазовый кирпичи по прочности на сжатие. Применение такого огнеупора перспективно в качестве огнеупорного бетона (набивной массы), хотя по стоимости он почти в 2 раза превосходит штатные огнеупоры. В дальнейшем

на хромитовой, доломитовой и магнезитовой основах были разработаны остальные огнеупорные материалы семейства "Фурнон", работающие в качестве набивной массы, кладочного раствора, бетона обмазки, кирпича легковесного и показавшие положительные результаты при внедрении на промышленных предприятиях [86].

Таблица 1.15- Характеристики СВС-огнеупора "Фурнон-1" в сравнении со штатными огнеупорами

		Кирпич				
Характеристики	Фурнон-1	периклазовый	Хромитоперик- лазовый			
Огнеупорность, °С	1850	2000	2000			
Прочность на сжатие, МПа	80-100	50-60	25-56			
Теплопроводность, Вт/м·К	1,1	3,6	2,3			
Коэффициент термического расширения, 1/К	0,9·10 <sup>-6</sup>	1,2.10-6	1,0·10 <sup>-6</sup>			
Плотность, кг/м <sup>3</sup> Пористость, %	2700 40	3100 15-16	3000 20-23			

## 1.2.4 Формирование пористой структуры при нестационарных режимах горения

В стационарных режимах все точки волны горения движутся в одном направлении с постоянной во времени и пространстве скоростью. Фронту горения

предшествует прогретый слой (предпламенная зона), а за ним следует зона реакции. В стационарных условиях обе зоны движутся с одинаковой скоростью.

При определенных условиях зоны начинают распространяться с разной скоростью. В этих случаях говорят о потере устойчивости стационарного режима горения и возникновении неустойчивых режимов распространения волны горения [106]. Неустойчивость стационарного горения в разных системах она протекает по-разному.

Важную роль в исследовании этих явлений сыграли работы, в которых были предсказаны тепловые автоколебания фронта горения [108], дано экспериментальное подтверждение существования автоколебательных режимов горения и открыты спиновые волны [109], обнаружено многоочаговое (хаотическое) распространение пламени [110], впервые математически показана возможность хаотизации в распространении твердопламенного горения (ТПГ) [111].

Выделяют три типа неустойчивого ТПГ: автоколебания фронта горения, спиновые волны и хаотическое распространение очагов горения (хаос).

*Автоколебательные волны*. Поверхность фронта сохраняет свой «стационарный вид». Скорость горения одинакова для всех точек фронта.

*Спиновые волны*. Реакция локализуется в очаге, который движется в тангенциальном и продольном направлениях вокруг образца по винтовой траектории.

В работе [112] обнаружена новая разновидность спиновых волн: спиралевидная волна (рисунок 1.25). Различают спиралевидные и винтообразные спиновые волны.



Рисунок 1.25- Спиралевидная спиновая новая волна (след на сгоревшем образце)

*Хаотические волны.* При таком режиме горения образуется множество очагов горения, которые движутся в равных направлениях, с разной скоростью.

## Автоколебательный режим

Переход от стационарных режимов к автоколебательным наблюдался в экспериментах неоднократно [113-116]. В работе [113] исследованы характеристики автоколебательных режимов горения смесей Me-B (3Nb + 2B, Mo + B, Ta + 2B, Hf + 2B). На рисунке 1.26 приведены зависимости средней скорости  $(\bar{U})$  и частоты (v) горения от величины концентрации разбавителя  $\sigma$  (диборида гафния) при горении смеси Hf + 2B.



Рисунок 1.26 - Зависимость средней скорости ( $\bar{U}$ ) и частоты (v) автоколебательного горения от степени разбавления конечным продуктом ( $\sigma$ ) в системе Hf + 2B + $\sigma$  Hf B<sub>2</sub>

В работе [117] при горении смеси Та + С показано, что по мере удаления от предела потери устойчивости структура пульсации изменяется.

#### Спиновый режим

Режим спинового горения, наблюдался для ТПГ-систем разного рода, включая гибридные [109, 114, 118-122], термитные [112, 123, 124] и безгазовые [125, 126]. Данное явление наиболее часто возникает при горении гибридных систем Me-N<sub>2</sub> (например, Ti-N<sub>2</sub>, Hf-N<sub>2</sub> и Zr-N<sub>2</sub>) в режиме поверхностного горения. В этом случае толщина очага оказывается значительно меньше его диаметра, и можно говорить о двухмерном спине, в то время как для безгазовых систем (Ni-Al, Ti-B-Fe) очаг распространяется по всему объему образца, т.е. явление существенно трехмерно.



Рисунок 1.27 - Динамика фазообразования при спиновом режиме горения в системе «титан-азот»

В работе [119] впервые показано, что данное явление обусловлено наличием двух последовательных реакций, распространяющихся во взаимно перпендикулярных направлениях и протекающих с заметно различными скоростями (рисунок 1.27).

#### Хаотические волны

Еще более сложной для исследования являются хаотические режимы горения. В работе [6] приведена информация о хаотическом распространении реакции в смеси Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Al + AI<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рисунок 1.28).



Рисунок 1.28 - Хаос при безгазовом горении системы Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Al + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: (а)колебание координаты фронта относительно среднего значения; (б) амплитудно-частотный спектр

Получение металлокерамических пористых изделий в режиме волнового СВС привлекательно как в связи с очевидными энергоресурсосберегающими эффектами, в сравнении с традиционными технологиями печного спекания, так и благодаря возможностям достижения уникальных характеристик фазового состава и структуры, морфологии пор, каталитической активности и других важных функциональных параметров, требуемых в практике [127].

Тепловой режим горения оказывает существенное влияние на поровую структуру материалов. На рисунке 1.29 представлены структуры пористости, полученные при различных нестационарных режимах. При реализации сцинтилляционного продукт CBC характеризуется режима капельными 1.29*a*). При структурами С крупными элементами скелета (рисунок режиме горения структура синтезированного многоочаговом продукта характеризуется щелевидными дисковыми порами (рисунок 1.29 б). Продукты синтеза, полученные в спиновом режиме горения, отличаются периодической пористой структурой (рисунок 1.29 в).



Рисунок 1.29 - Металлографические снимки пористой металлокеримики СВС с различными типами морфологии: а - периодическая градиентная структура (система TiB<sub>2</sub>-Cu); б - структура с щелевыми порами (система Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Ti, Fe, Si, C); в - капельная структура (система Ni-AI)

Полученные в режиме спинового горения продукты CBC характеризуются периодической структурой в виде чередующихся слоев, имеющих различную поровую структуру. Анизотропия структур пористости обуславливает анизотропию функциональных свойств материала.

## 1.4 Выводы по Главе 1

1. Выполнен обзор и проведен анализ основных видов пористых материалов, методов их получения и применения.

2. Металлические пористые материалы получают в основном методами порошковой металлургии, как правило, спеканием порошковых композиций в высокотемпературных печах в глубоком вакууме. Данная технология может обеспечивать высокую прочность получаемых пористых изделий, однако достаточно сложна, характеризуется многостадийностью и значительными энергетическими затратами и может быть реализована только на дорогостоящем специальном оборудовании.

3. Подробно рассмотрено применение самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) и показана перспективность его использования для синтеза прочных проницаемых пористых материалов. Метод СВС отличается от методов порошковой металлургии простотой технологии,

малой энергоемкостью, безотходностью и широкими возможностями варьирования технологических параметров, что позволяет получать пористые проницаемые материалы с заданными физико-химическими свойствами.

4. При изготовлении проницаемых пористых материалов, как правило, необходимо решать две противоречивые задачи: обеспечение высокой пористости и достижение удовлетворительной прочности. Перспективным материалов в этом является пористая металлокерамика, направлении применение которой непрерывно расширяется благодаря уникальному сочетанию физикомеханических свойств металла и керамики. Металлокерамика обладает широким диапазоном пористости и проницаемости, высокой прочностью и может быть получена методом СВС.

5. Установлено, что основными материалами, используемыми в медицине являются титан и сплавы на его основе. В технологии СВС титан также находит широкое применение в качестве компонента исходной шихты для получения пористых изделий самого разного назначения, в том числе и медицинского.

6. В зависимости от назначения к пористым материалам предъявляются особые требования. К пористым материалам медицинского назначения предъявляются особые требования к структурным И механическим характеристикам. Оптимальной для интеграции костной ткани в имплантат, считается открытая пористость с размерами пор 100-300 мкм. При этом прочность материала должна соответствовать прочности человеческой кости.

## 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве основы для разработки нового биосовместимого пористого материала использовали титан, широко применяемый для изготовления имплантатов. Как экзотермические биосовместимые добавки использовали углерод и бор. Таким образом, исследованию подвергалась системы Ti-C,Ti-B и Ti-B-C.

### 2.1 Характеристика используемых исходных материалов

В данном подразделе, рассматриваются основные физико-химические характеристики исходных материалов, влияющие на закономерности протекания реакций при синтезе целевых продуктов [128-130].

В качестве исходных материалов использовались порошки титана, бора и сажи, выпускаемые промышленностью Российской Федерации и странами СНГ. Наименования и марки использовавшихся исходных компонентов представлены в таблице 2.1.

Исходный	Тип,	Нормативный документ	Дисперсность,
материал	марка		МКМ
	порошка		
Титан (Ті)	ПТМ-2	ТУ 14-22-57-92	0-100
Титан (Ті)	ПТС-2	ТУ 14-22-57-92	0-280
Титан (Ті)	ТΠП-7	ТУ 1791-449-005795388-2010	150-300
Бор (В)	Аморфный	ТУ 2112-001-49534204-2003	Не более
	Марка А		20,0
Углерод			200
технический (С)	П 804-Т	ТУ 38-1154-88	

Таблица 2.1 – Характеристики исходных порошков

На рисунке 2.1 представлены фотографии морфологии используемых в работе порошков титана при увеличении х70 крат.



в)Рисунок 2.1 - Морфология порошков титана марок:а) ТПП-7; б) ПТС-2; в) ПТМ-2

Титан (*Ti*) - химический элемент с порядковым номером 22, атомный вес 47,88, легкий серебристо-белый металл. Плотность 4,51 г/см<sup>3</sup>,  $t_{nn}$ =1668 °C,  $t_{\kappa un}$ =3260 °C.

В работе использовались порошки титана марок ПТМ-2, ПТС-2 и ТПП-7:

1) ПТМ-2 выпускается по ТУ 14-22-57-92. Представляет собой порошок черного цвета. Размер частиц менее 45 мкм – 85 %.

2) ПТС-2 выпускается по ТУ 14-22-57-92. Представляет собой порошок черного цвета. Размер частиц менее 45 мкм – 74 %.

3) ТПП выпускается по ТУ 1791-449-005795388-99 представляет собой серебристо-серый порошок. Размер частиц менее 300 мкм.

В таблице 2.2 приведены химические составы используемых в работе порошков титана.

Марки		Примеси, масс. %, не более						
	Ti	Ν	С	Н	Fe+Ni	Si		
ПТМ-2	основа	0,08	0,05	0,35	0,40	0,10		
ПТС-2	основа	0,20	0,05	0,35	0,40	1,00		
ТΠП-7	основа	0,5			1,1			

Таблица 2.2 – Марки и химический состав

В таблице 2.3 приведен гранулометрический состав используемых порошков титана.

Таблица 2.3 – Размер частиц

Марки	Гранулометрический состав, масс. %, по фракциям, мкм						
	+280	+100	+45(40)	-45(40)			
ПТМ	0,0	≤2,0	≥15(25)	Баланс			
ПТС	≤ 1,0	Не опр.	≥ 25 (35)	Баланс			

Углерод (*C*) - с порядковым номером 6 и атомной массой природной смеси изотопов 12,0107 г/моль. Температура плавления 3550 °С.

Существует множество аллотропных модификаций углерода. Технический углерод - высокодисперсный аморфный углеродный продукт, производимый в промышленных масштабах. Частицы технического углерода представляют собой черные глобулы, состоящие из деградированных графитовых структур.

Поверхность частиц обладает шероховатостью, за счёт наползающих друг на друга слоёв. В данной работе использовался технический углерод марки П 804-Т по ТУ 38-1154-88.

**Бор (В)** - химический элемент 3-ой группы главной подгруппы 2-го периода периодической системы Менделеева, порядковый номер 5, атомная масса природной смеси изотопов 10,811 г/моль.

Имеет более 10 аллотропных модификаций. Аморфный бор представляет собой коричневый порошок, образующийся как продукт многих химических реакций.

Бор аморфный выпускается по ТУ 2112-001-49534204-2003 в виде порошка трех марок (А, Б и В), качество которых представлено в таблице 2.4.

Наименование	Норма для марки			
показателя	Α	Б	В	
1. Массовая доля бора (В) общего, %,	94,0	90,0	85,0	
не менее				
2. Массовая доля бора (B)	92,5	88,5	He	
элементарного, %, не менее			нормируется	
3. Массовая доля кремния (Si), %, не	0,3	Не норм	ируется	
более				
4. Массовая доля железа (Fe), %, не	0,7	Не	0,3	
более		нормируется		

Таблица 2.4 – Химический состав порошков бора

**Нитроцеллюлоза** (нитрат целлюлозы) - групповое название химических соединений, азотнокислых сложных эфиров целлюлозы с общей формулой

 $[C_6H_7O_2(OH)_{3-x}(ONO_2)_x]_n$ , где x - степень замещения (этерификации), a n - степень полимеризации.

Универсальным растворителем для всех видов нитроцеллюлозы является ацетон. В воде и неполярных растворителях (бензол, четырёххлористый углерод) нитроцеллюлоза не растворяется.

## 2.2 Методика эксперимента

В данном подразделе, рассматриваются технологические режимы подготовки исходных порошкообразных компонентов (рисунок 2.2) и получения пористых СВС образцов (рисунок 2.3). Представлены рецептуры шихт и методики проведения синтеза.

Исходные компоненты подвергали предварительной сушке в вакуумсушильных шкафах при температуре 90-95 <sup>о</sup>С в течение 4 часов.

Дозирование исходных порошков производили на лабораторных электронных весах марки ВК-300.



Рисунок 2.2 – Схема приготовления шихты для синтеза



Рисунок 2.3- Схема получения пористых СВС образцов

Экспериментальные составы экзотермических шихт с заданным расчетным содержанием титана, углерода и бора приготавливали в шаровых мельницах объемом 1 л., при соотношении масс шаров и шихты 3:1. Время смешивания 4 часа. Формование заготовок осуществлялось односторонним прессованием в цилиндрической матрице. Образец для синтеза представляла собой цилиндр 23 мм и высотой 10-15 мм. Инициирование реакции горения диаметром В осуществлялось электрической спиралью. качестве запальной смеси использовались использовалась шихта стехиометрического состава Ti+C и магниевый термит. Синтез проводился в оболочке из песка на воздухе, в вакууме и инертной среде аргона. Синтезу подвергались образцы как из обычной, так и

гранулированной шихты. Был проведен синтез с использованием «химической печи».

#### Экспериментальные составы шихт:

## Система Ті-С:

Ti+xC, где x – молярное содержание углерода в шихте.

Ті+хС+НЦ, где х – молярное содержание углерода в шихте.

## Система Ті-В:

(Ti+B) + x%Ti, где x – избыточное процентное содержание титана в шихте.

(Ti+B) + x%Ti+HЦ, где x – избыточное процентное содержание титана в шихте.

### Система Ті-В-С:

(Ti+B) + (Ti+0,5C) + xTi, где x – избыточное процентное содержание титана в шихте.

## Шихта (Ті+В) + хТі

Исследованию подвергалась шихта (Ti+B) + xTi, где, х – избыточное процентное содержание титана в шихте. При проведении эксперимента использовались порошки следующих марок: титан ПТМ-2 и ПТС-2; бор аморфный коричневый. Исходных компоненты подвергали предварительной сушке при температуре 90-95 °C в течение 4 часов в вакуум-сушильных шкафах. Стехиометрическую смесь борида титана готовили в шаровой мельнице объемом 1 л., при соотношении масс шаров и шихты 3:1. Время смешивания 4 часа. Экспериментальные составы экзотермических шихт с заданным расчетным содержанием моноборида титана и избытка титана приготавливали вручную в фарфоровой ступке. Сжиганию подвергали отпрессованные заготовки. Формование пористых заготовок осуществлялось односторонним прессованием в цилиндрической матрице при удельном давлении Р<sub>уд</sub> = 55 МПа. Реакция синтеза проводилась в оболочке из песка на воздухе. Инициирование реакции осуществлялось электрической спиралью.

Рецептура шихты состояла из двух частей:

1) Стехиометрическая смесь порошка титана марки ПТМ-2 и коричневого бора в расчете на образование моноборида титана.

2) Варьируемый избыток порошка титана марки ПТС-2 в количестве 10, 20, 30, 40%.

## Гранулированная шихта Ті+ хС +НЦ

Пористость материала во многом определяется пористостью исходной шихты заготовки. Для обеспечения высокой пористости изделия было решено использовать гранулирование шихты (рисунок 2.4).

Исследованию подвергалась шихта Ti + xC + HЦ, где, x – молярное содержание углерода в шихте. При проведении эксперимента использовались порошки следующих марок: титан ТПП -7 и ПТМ-2, углерод технический (сажа) П804Т.

Приготовление рецептур экспериментальных гранулированных шихт состояло из двух этапов:

1) Приготовление шихты Ті + хС.

2) Гранулирование экспериментальных составов исходных шихт с заданным расчетным содержанием титана и технического углерода.

## Гранулированная шихта (Ti+B) + xTi

Исследованию подвергалась гранулированная шихта TiB + xTi.При проведении эксперимента использовались порошки следующих марок: титан ПТМ-2; бор аморфный коричневый. Исходные компоненты подвергали предварительной сушке в вакуум-сушильных шкафах. Стехиометрическую смесь моноборида титана готовили в шаровой мельнице. Экспериментальные составы экзотермических шихт с заданным расчетным содержанием моноборида титана и избытка титана приготавливали вручную в фарфоровой ступке.

Для гранулирования шихты использовался 10-15% раствор нитрата целлюлозы (C<sub>24</sub>H<sub>29</sub>O<sub>42</sub>N<sub>11</sub>) в ацетоне. Гранулы изготавливались методом продавливания смеси через сетку. Для приготовления гранул использовались сетки с размером ячеек 1,5 и 3 мм.

После экструзии сырые гранулы просушивались при комнатной температуре на воздухе в течение 24 часов, а затем в печи при температуре 50 °C в течение 60 минут для удаления остатков ацетона.

При сушке гранулированной исходной шихты ацетон улетучивается и поэтому в расчетах и анализе реакций не рассматривался. Сжиганию подвергали отпрессованные заготовки из гранулированной шихты. Синтез проводился в оболочке из песка на воздухе.



Рисунок 2.4 – Схема получения пористых СВС образцов

из гранулированной шихты

Приготовление рецептур экспериментальных гранулированных шихт состояло из трех этапов:

1) Приготовление стехиометрической смеси порошка титана марки ПТМ-2 и коричневого бора в расчете на образование моноборида титана.

2) Приготовление экзотермической шихты из стехиометрической смеси моноборида титана и варьируемым избытком порошка титана марки ПТМ-2 в количестве 10, 20, 30, 40, 50, 60%.

3) Гранулирование экспериментальных составов исходных шихт с заданным расчетным содержанием моноборида титана и избытка титана.

Формование заготовок осуществлялось односторонним прессованием в цилиндрической матрице d = 23 мм при удельном давлении прессования  $P_{yg} = 20$ , 35 и 55 МПа. Реакция синтеза проводилась в оболочке из песка. Инициирование реакции осуществлялось электрической спиралью.

## Шихта (Ti+B) + (Ti+0,5C) + xTi

Исследованию подвергалась тройная система Ті-В-С.При проведении эксперимента использовались порошки следующих марок: титан ПТМ-2; бор аморфный коричневый; углерод технический (сажа) П804Т. Рецептура шихты состояла из следующих частей:

Часть №1: Стехиометрическая смесь порошка титана марки ПТМ-2 и коричневого бора, состава (Ti + B) в расчете на образование моноборида титана:

#### $Ti + B \rightarrow TiB.$

Часть №2: Нестехиометрическая смесь порошка титана марки ПТМ-2 и технического углерода П804Т в расчете на образование TiC<sub>0,5</sub>, представляющего собой нижнюю границу области гомогенности системы Ti-C [189]:

$$Ti + 0.5C \rightarrow TiC_{0.5}$$
.

Часть №3: Избыток порошка титана марки ПТМ.

Таким образом, рецептура шихты состояла из стехиометрической смеси состава (Ti + B) и нестехиометрической смеси состава( Ti + 0,5C), взятых в соотношении 50 : 50 и добавки варьируемого избытка титана в количестве 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35% от общей массы шихты.

Экспериментальные составы шихт для сжигания имели следующий вид: (Ti+B) + (Ti+0,5C) + xTi, где х – избыток титана.

Исходные компоненты подвергали предварительной сушке в вакуумсушильных шкафах. Порошковые смеси шихт Ті + В и Ті + 0,5С готовились отдельно в шаровых мельницах объемом 1 л., при соотношении масс шаров и 3:1. Время смешивания 4 часа. Экспериментальные шихты составы экзотермических шихт (Ti+B) + (Ti+0,5C) + xTi с заданным расчетным содержанием смесей №1, №2 и №3 приготавливали вручную в фарфоровой ступке. Сжиганию подвергали отпрессованные заготовки. Формование заготовок осуществлялось односторонним прессованием в цилиндрической матрице при давлении прессовании Р = 55, 80, 90, 100, 110, 120, 130, 140 МПа. Заготовка представляла собой цилиндр диаметром 23 мм и высотой 10-15 мм. . Инициирование реакции горения осуществлялось электрической спиралью. Синтез проводился в оболочке из песка на воздухе. (рисунок 2.5).



Рисунок 2.5 – СВС реактор открытого типа:

- 1 электрическая спираль;
  - 2 запальная смесь;

3 – образец;

- 4 песчаная засыпка;
  - 5 термопары.

Для повышения реакционной способности шихты (Ti+B)+(Ti+0,5C)+x%Ti с более высоким содержанием титана (при x > 30) с целью повышения эксплуатационных характеристик получаемого при синтезе материала была использована «химическая печь» (рисунок 2.6). В качестве «химической печи» использовалась шихта стехиометрического состава Ti+C. Соотношение шихта : химическая печь = 1:0,5.

При проведении эксперимента использовались порошки следующих марок: титан ПТМ-2; бор аморфный коричневый; углерод технический (сажа) П804Т. Рецептура шихты состояла из следующих частей:

Часть №1: Стехиометрическая смесь порошка титана марки ПТМ-2 и коричневого бора, состава (Ti + B) в расчете на образование моноборида титана:

#### $Ti + B \rightarrow TiB.$

Часть №2: Нестехиометрическая смесь порошка титана марки ПТМ-2 и технического углерода П804Т в расчете на образование TiC<sub>0,5</sub>, представляющего собой нижнюю границу области гомогенности системы Ti-C [189]:

$$Ti + 0,5C \rightarrow TiC_{0,5}$$
.

Часть №3: Избыток порошка титана марки ПТМ.

Таким образом, рецептура шихты состояла из стехиометрической смеси состава (Ti + B) и нестехиометрической смеси состава( Ti + 0,5C), взятых в соотношении 50 : 50 и добавки варьируемого избытка титана в количестве 30, 35, 40, 45, 50, 55% от общей массы шихты.

Экспериментальные составы шихт для сжигания имели следующий вид:

(Ti+B) + (Ti+0,5C) + xTi, где x – избыток титана.

Исходные компоненты подвергали предварительной сушке в вакуумсушильных шкафах. Порошковые смеси шихт Ті + В и Ті + 0,5С готовились отдельно в шаровых мельницах объемом 1 л., при соотношении масс шаров и шихты 3:1. Время смешивания 4 часа. Экспериментальные составы экзотермических шихт (Ті+В) + (Ті+0,5С) + хТі с заданным расчетным содержанием смесей №1, №2 и №3 приготавливали вручную в фарфоровой ступке. Сжиганию подвергали отпрессованные заготовки. Формование заготовок

осуществлялось односторонним прессованием в цилиндрической матрице при давлении прессовании P = 55, 110, 120, 130, 150, 215, 325 МПа. Заготовка представляла собой цилиндр диаметром 23 мм и высотой 10-15 мм. Инициирование реакции горения осуществлялось электрической спиралью. Синтез проводился в оболочке из песка на воздухе. Инициирование реакции горения осуществлялось.

Было исследовано влияние атмосферы при синтезе. Исследованию подвергались образцы из шихты состава (Ti+B) + (Ti+0,5C) + 30%Ti. Синтез проводился в вакууме и инертной среде аргона (рисунок 2.7).



Рисунок 2.6 – СВС реактор открытого типа:

- 1 электрическая спираль;
  - 2 запальная смесь;
  - 3 «химическая печь»;

4 – образец;

5 – песчаная засыпка.



Рисунок 2.7 – СВС реактор закрытого типа:

1 – электрическая спираль;

2 – запальная смесь;

3 – образец.

## 2.3 Исследование структуры и свойств полученных материалов *Расчет адиабатических температур горения*

Термодинамический анализ дает возможность оценить максимальную температуру горения, а также тенденцию изменения состава продуктов горения при изменении состава исходной шихты. Поэтому перед проведением экспериментальных исследований систем предварительно проводили термодинамический расчет.

Расчет адиабатических температур проводили с использование программы "THERMO", разработанной в Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН (ИСМАН).

## Измерение температуры и скорости горения

Максимальную температуру горения определяли вольфрам-рениевыми термопарами. Термопары сваривались из вольфрам-рениевой проволоки ВР-5 и ВР-20 диаметром 100 мкм. Термопару перед экспериментом вводили в образец с исходным составом. При сжигании прессованных образцов термопара помещалась в полученный при высверлении посередине образца канал до соприкосновения спая термопары с образцом. Глубина погружения термопары в образец соответствовала радиусу образца. Концы термопары за поверхностью образца изолировались с помощью керамической "соломки" из оксида алюминия.

Электрический сигнал от термопары регистрировался с помощью аналогоцифрового преобразователя ΑЦΠ ЦАП ZET 210. Тарировка термопар осуществлялась по реперному веществу, в качестве которого использовалась порошков никеля и алюминия в соотношении моль смесь на моль с относительной плотностью 0,7, с температурой горения 1470 °C. Погрешность измерения не превышала 4-6 %.

Для определения скорости распространения фронта горения по образцу использовали базисный метод основанный на измерении времени прохождения волны горения при известном расстоянии по вертикали между датчиками. В качестве датчиков использовались вольфрам-рениевые термопары BP5-BP20. Принцип работы заключается в том, что в момент, когда фронт волны горения проходит мимо первой термопары запускался счётчик времени. Прекращение счёта времени реализуется при достижении фронтом горения второй термопары. Для определения средней скорости горения служит следующая простая формула:

 $U = h / \tau$ ,

где h – расстояние между термопарами, (мм); т – время, (с).

#### Определение прочности

В качестве основного параметра, характеризующего прочность синтезируемого материала, был выбран предел прочности на сжатие σ<sub>сж</sub>, который применяется для оценки механических свойств металлических и керамических материалов.

Испытания проводились на универсальной испытательной машине INSTRON 5988.

Также испытания проводились на гидравлическом прессе К-44-III с использованием специального приспособления для проведения испытаний на сжатие, позволяющего исключить перекосы между образцом и деформирующей плитой и уменьшить погрешность нагружения образца.

## Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ полученных образцов производился с помощью дифрактометра ARL X'trA-138 фирмы Termo Scientisic в излучении Cu-Kα. Съемка проводилась в диапазоне углов 20 30 – 110° со скоростью сканирования 2°/мин.

Дифрактометр ARL X'trA-138 фирмы TermoScientisiспозволяет измерять интенсивности дифрагированного в заданном направлении излучения с точностью до 10-х долей процента и углы дифракции с точностью до 10-х долей минуты.

## Элементный химический анализ

Анализ химического состава производился на электронном микроскопе JEOL-6390А при помощи приставки для микрорентгеноспектрального анализа JED-2300F.

## Морфология

Морфология синтезируемых пористых образцов изучалась на растровом электронном микроскопе Jeol JSM-6390A при увеличении от 100 до 10000 крат.

### Пористость

Пористость образцов рассчитывалась по фотографиям, полученным с помощью электронного микроскопа JEOLJSM-6390А. Полученные изображения образцов, обрабатывались с помощью программы ImageJ, разработанной в Национальном институте здравоохранения США для обработки и анализа медицинских и биологических изображений. Для исследования пористости синтезированный материал шлифовали на абразивном круге с целью получения плоской поверхности, а затем подогревали и заполняли поровое пространство термопластичным полимером. После остывания образцов и затвердевания полимера их подвергали повторной шлифовке. Такой подход позволяет получать электронно-микроскопические изображения с четкими границами между порами и основным материалом, требующие минимальной подготовки для дальнейшего анализа.

Съемку образцов проводили в режиме композиционного контраста на трех случайно выбранных участках поверхности образца. При необходимости полученные снимки подвергали предварительной обработке в программе GIMP: удаляли посторонние детали, сглаживали границы и т.д. Дальнейшую обработку изображений проводили с помощью программы ImageJ. На подготовленных изображениях по яркости автоматически выделялись темные поры. В результате получали бинарные изображения, по которым проводили количественный анализ пор (рисунок 2.8).

Также пористость синтезированных образцов определяли методом гидростатического взвешивания по ГОСТ 2409-95.



Рисунок 2.8 – Бинарное изображение пористого материала состава (Ti+B)+40% Ti из гранулированной шихты при давлении прессования 55 МПа. Увеличение X30.

## Биосовместимость и цитотоксичность

Тестирование проводилось на мультипотентных мезинхимальных стромальных клетках костного мозга, 2 пассажа в условиях invitro. Клеточный материал был получен из банка клеток ГУЗСО «Клинический центр клеточных технологий». Клетки культивировали в стандартных условиях в инкубаторе SANYOMCO-20AV в режиме 37 °C, при постоянной влажности и 5% CO2 в

культуральных флаконах (NUNC), площадью 175 кв. см. Тестирование проводилось в культуральных 24 луночных планшетах (NUNC) на среде aMEM(Sigma), с 10% фетальной бычьей сыворотки (HyClone), 2mML- аланинглутамине (Invitrogen).

Опыт осуществляли методами прямого контакта эксплантатов И мезинхимальных клеток. Подсчет клеток и анализ их жизнеспособности проводился на автоматизированном анализаторе Vi-CellXR. Через 2 часа планшет был осмотрен на микроскопе, с целью подтверждения адгезии клеток к поверхности пластика. Морфология оценивалась при помощи инвертированного микроскопа проходящего света с системой видеонаблюдения «CarlZEISSObserver. A1» с помощью программного комплекса AxioVision 6.3. Наличие клеток на материале и характер их роста изучались на электронном микроскопе JEOLJSM-63909А. Для подтверждения наличия клеток на материале использовали краситель ядер клеток (ДАПИ). Наличие клеток доказывали по свечению красителя на поверхности материала при флуоресцентной микроскопии. Для подтверждения жизнеспособности клеток на поверхности материалов проводился «эксплант-тест», заключающийся в перенесении материала на новую лунку с культуральной средой и отслеживании миграции клеток с материала на поверхность пластика.

Клетки с материалом фиксировали в несколько этапов. Отмывали фрагменты в PBS (фосфатно-сульфатном буфере), затем в течении 10 минут фиксировали в 2,5% растворе глютарового альдегида и с экспозицией по 5 минут в растворе пропанола нарастающей концентрации 40%, 60%, 80% и 99,5%.

#### 2.4 Выводы по главе 2

1. Определена номенклатура и обоснован выбор исходных порошковых компонентов предназначенных для получения пористого биосовместимого материала.

2. Подобраны технологические режимы подготовки исходных порошкообразных компонентов и получения пористых СВС образцов.

3. Выбраны рецептуры шихт и методики проведения синтеза для получения пористых изделий из порошка титана методом CBC с использованием высокоэкзотермических реагентов.

4. Выбраны методики для изучения структуры и свойств полученного пористого материала.

5. Выбрана методика тестирования, полученного материала, на биологическая совместимость и цитотоксичность.

## 3 ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

### 3.1 Методика термодинамического анализа

Перед постановкой практического эксперимента для оценки возможности синтеза целевого продукта в тех или иных условиях необходимо рассчитать адиабатические температуры синтеза и состав продуктов горения исходной смеси порошков.

Согласно тепловой теории Я.Б. Зельдовича и Д.А. Франк-Каменецкого [129, 130], реакция горения должна быть одновременно и температурночувствительной и сильно экзотермичной.

Термодинамический "Thermo", анализ проводился на программе разработанной Институте структурной проблем В макрокинетики И материаловедения РАН (г. Черноголовка, Московской обл.) [95]. Расчёт температуры горения проводится в предположении отсутствия теплопотерь и с учетом полного превращения реагентов в системах. Исходным при расчете служило уравнение полученное на основании закона сохранения энергии и закона Гесса:

$$\sum_{i=1}^{n} \int_{T_{\kappa}=T_{o}}^{T_{e}=Ta\partial} n_{i} \cdot C_{Pi}^{\circ_{\kappa OH}} \cdot (T) dT = Q_{p} + \sum_{i=1}^{n} \Delta H_{\phi ni}^{\kappa_{OH}}$$

где  $\sum_{i=1}^{n} \int_{T_{\kappa}=T_{0}}^{T_{2}=T_{ad}} \cdot C_{P_{i}}^{\circ \kappa \circ n} \cdot (T) dT$  - изменение энтальпии і-того конечного продукта в интервале температур  $T_{\kappa} - T_{\Gamma}$ , кДж/моль;  $Cp_{i}^{\circ \kappa \circ n}$  – теплоемкость *i*-того конечного продукта в интервале температур  $T_{\kappa} - T_{\Gamma}$ , кДж/моль×К;  $\sum_{i=1}^{n} \Delta H_{\phi ni}^{\kappa \circ n}$  – сумма теплотерь превращений і-того конечного продукта в интервале температур  $T_{\kappa} - T_{\Gamma}$ , кДж/моль;  $Q_{\rm P}$  – теплота горения при температуре  $T_{\Gamma}$ , кДж/моль.

В результате термодинамического анализа строились зависимости максимальных адиабатических температур горения и равновесных концентраций продуктов синтеза от соотношения компонентов в системе. Исходные данные для термодинамических расчетов были взяты из справочной литературы [131-133].

## 3.2Расчет адиабатических температур горения и равновесного состава продуктов горения для шихтыТі+хС

Расчет равновесных концентраций продуктов синтеза проводился по программе "*Thermo*" при условии, что давление в процессе было постоянным. В результате расчета был получен состав равновесных продуктов синтеза, адиабатическая температура горения и энтальпия в зависимость от молярного содержания углерода в исходной шихте.

Термодинамический расчет проводился для системы Ti + xC, с содержанием x – 1; 0,5 ;0,4; 0,3, где x – молярное содержание углерода в шихте.

В таблице 3.1 представлены результаты термодинамических расчетов. На рисунках 3.1 и 3.2 представлены зависимости адиабатической температуры горения и доли продуктов горения от молярного содержания углерода в шихте.

Система	Ti+C	Ti+0,5C	Ti+0,4C	Ti+0,3C
Температура системы, К	3290	2218	1943,81	1729,4
Теплоемкость (Ср) смеси	70,12	54,20	50,50	42.67
продуктов, Дж/К				
Энтропия продуктов (S),	152,61	113,58	103,60	92,83
Дж/К				
Энтальпия продуктов (I),	3,35E-	-1,32E-	2,84E-	-0.0386
кДж	0004	0004	0004	
Масса системы, кг	0,059	0,054	0,0527	0,0515
C1Ti1 , (C)	0,8273	0.5557	0,45	0,3490
C1Ti 1, (L)	0,1727	-	-	-
Ti 1, (L)	-	0,4443	0,3896	-
Ti 1, (C)	-	-	0,1557	0,6510

Таблица 3.1 - Результаты термодинамических расчетов для системы Ti + xC



Рисунок 3.1 – Зависимость адиабатической температуры горения от молярного содержания углерода в исходнойшихте в системе Ti+хC



Рисунок 3.2 – Зависимость доли продуктов горения от молярного содержания углерода в исходнойшихте в системе Ti+xC

Из графиков видно, что при уменьшениимолярного содержания углерода в исходной шихтепроисходит значительное уменьшениеадиабатической температуры горения, а также уменьшение доли образования целевой фазы (TiC (тв.)).

## 3.3 Расчет адиабатических температур горения и равновесного состава продуктов горения для шихты(Ti+B) + x%Ti

На следующем этапе, термодинамический расчет проводился для системы (Ti+B) + x%Ti, с содержанием x - 0, 10, 20, 30, 40, 50 %, где x - избыточное процентное содержание титана в шихте. В результате термодинамического расчета был получен состав равновесных продуктов синтеза, адиабатическая температура горения и энтальпия в зависимость от избыточного процентного содержания титана в исходной шихте.

В таблице 3.2 и на рисунках 3.3 и 3.4представлены результаты представлены результаты термодинамических расчетов.

Таблица 3.2 - Результаты термодинамических расчетов для системы (Ti+B) + x%Ti

Избыток титана, Ті,	0	10	20	30	40	50
%						
Температура	3348.5	3103.4	2847.2	2579.9	2299.3	2008.9
системы, К						
Теплоемкость (Ср)	57.008	55.610	54.131	52.675	51.331	50.173
смеси продуктов,						
Дж/К						
Энтропия продуктов	154.023	146.758	139.126	131.044	122.325	112.842
(S), Дж/К						
Энтальпия продуктов	-0.0239	-0.0099	-0.0022	0.0343	-0.0258	-0.0023
(I), кДж						
Масса системы, кг	0.0587	0.0576	0.0565	0.0555	0.0544	0.0533
B1Ti1,(C)	1.0000	0.9169	0.8306	0.7409	0.6477	0.5507
Ti 1, (L)	-	0.0831	0.1694	0.2591	0.3523	0.4493



Рисунок 3.3 – Зависимость адиабатической температуры горения от избыточного процентного содержания титана в исходной шихте

(Ti+B) + x%Ti



Рисунок 3.4 – Зависимость доли продуктов горения от избыточного процентного содержания титана в исходной шихте

для системы (Ті+В) + х%Ті

Из графиков видно, что при увеличенииизбыточного процентного содержания титана в исходной шихте происходит уменьшениеадиабатической температуры горения, а также уменьшение доли образования целевой фазы (TiB (тв.)).

## 3.4 Расчет адиабатических температур горения и равновесного состава продуктов горения для гранулированной шихты

## (Ti+B) + x%Ti+5%НЦ

Ha следующем этапе, термодинамический расчет проводился ЛЛЯ гранулированной шихты (**Ti+B**) + x%**Ti+5%HЦ**, с содержанием x - 10, 20, 30, 40, 50,60 %, где х – избыточное процентное содержание титана в шихте. В результате термодинамического расчета был получен состав равновесных синтеза, адиабатическая температура горения и продуктов энтальпия в зависимость от избыточного процентного содержания титана в исходной шихте. В 3.3 3.5 3.6 таблице И на рисунках И представлены результаты термодинамических расчетов.

Таблица 3.3 - Результаты термодинамических расчетов для системы (Ti+B) + x%Ti+5%HЦ

Избыток титана, Ті,	10	20	30	40	50	60
%						
Температура	3194	3170	3135	3092	3038	2974
системы, К						
Теплоемкость (Ср)	67.45	73.83	80.54	86.73	92.84	99.06
смеси продуктов,						
Дж/К						
Энтропия продуктов	199.45	212.97	226.49	239.41	252.27	265.21
(S), Дж/К						
Энтальпия	-7.694	-8.531	-9.18	-9.89	-10.61	-11.25
продуктов (I), КДж						
Масса системы, кг		0.0733	0.0798	0.0858	0.0918	0.0980
B1 Ti1 , (C)	0.872	0.799	0.735	0.684	0.639	0.599
C1 Ti1 , (C)	0.017	0.030	0.041	0.049	0.054	0.056
N1 Ti1, (C)	_	_	_	-	-	0.001

Продолжение таблицы 3.3

				1100		actiniqui 2.2
01 Ti1, (L)	0.059	0.076	0.089	0.098	0.104	0.108
Ti1,(L)	0.012	0.064	0.115	0.156	0.194	0.231
Доля	0.04	0.031	0.02	0.013	0.009	0.006
газообразных						
продуктов,						
( <b>G</b> )						



Рисунок 3.5 – Зависимость адиабатической температуры горения от избыточного процентного содержания титана в исходной шихте

(Ti+B) + x%Ti+5%НЦ



Рисунок 3.6 – Зависимость доли продуктов горения от избыточного процентного содержания титана в исходной шихте (Ti+B) + x%Ti+5%HЦ

Из графиков видно, что при увеличенииизбыточного процентного содержания титана в исходной шихте происходит уменьшениеадиабатической температуры горения, а также уменьшение доли образования целевой фазы (TiB (тв.)). Для шихты (Ti+B) + x%Ti с добавлением нитроцеллюлозы наблюдалось незначительное образование в системе моноборида титана (TiB (тв.)) порядка 4%, а также образование нецелевых газообразных продуктов горения порядка 2%.

# 3.5 Расчет адиабатических температур горения и равновесного состава продуктов горения для гранулированной шихты

## Ті + хС+2,5%НЦ

На следующем этапе, термодинамический расчет проводился для гранулированной шихты **Ti** + **xC**+**2**,**5%HЦ**, с содержанием x – 1; 0,5 ;0,4; 0,3;0,2 где x – молярное содержание углерода в шихте.

В результате термодинамического расчета был получен состав равновесных продуктов синтеза, адиабатическая температура горения и энтальпия в зависимость от молярного содержания углерода в шихте. В таблице 3.4 и на рисунках 3.7 и 3.8представлены результаты термодинамических расчетов.

Таблица 3.4 - Результаты термодинамических расчетов для системы Ti + xC+2,5%НЦ

Система	Ti+C	Ti+0,5C	Ti+0,4C	Ti+0,3C	Ti+0,2C
Температура системы, К	3230	2626	2325	2029	1905
Теплоемкость (Ср) смеси	73.16	58.69	55.34	52.74	45.95
продуктов, Дж/К					
Энтропия продуктов (S),	169.3	130.9	121.6	111.7	100.8
Дж/К					
Энтальпия продуктов (I),	-3.47	-3.30	-3.16	-3.10	-3.03
кДж					
Масса системы, кг	0.061	0.0551	0.0539	0.0526	0.0514
	2				
C1 Ti1 , (C)	0.960	0.575	0.476	0.372	0.264
N1 Ti1 , (C)	-	0.001	0.001	0.001	0.001
O1 Ti1 , (C)	-	-	-	0.032	0.057
Ti1 , (C)	-	-	-	-	0.677
O1 Ti1 , (L)	-	0.058	0.057	0.025	-
Ti1 , (L)	-	0.365	0.465	0.568	-
Доля газообразных	0.04	0.001	0.001	0.002	0.001
продуктов, (G)					


Рисунок 3.7 – Зависимость адиабатической температуры горения от молярного содержания углерода в исходнойшихте в системе Ti+xC+2,5%НЦ



Рисунок 3.8 – Зависимость доли продуктов горения от молярного содержания углерода в исходнойшихте в системе Ti+xC+2,5%НЦ

Из графиков видно, что при уменьшениимолярного содержания углерода в исходной шихтепроисходит значительное уменьшениеадиабатической температуры горения и доли образования целевой фазы (TiC (тв.)). Для шихты Ti+xC с добавлением нитроцеллюлозы наблюдалось незначительное образование в системе нитрида титана (TiN (тв.)) при x $\leq$ 0,5 порядка 0,1% и оксида титана (TiO (тв.)) при x $\leq$ 0,3 порядка 4%. Также наблюдалось незначительное образование нецелевых газообразных продуктов горения.

## 3.6 Расчет адиабатических температур горения и равновесного состава продуктов горения для шихты

#### (Ti+B) + (Ti+0,5C) + x%Ti

На следующем этапе, термодинамический расчет проводился для тройной системы состава (Ti+B) +(Ti+0,5C) +x%Ti, с содержанием x - 0, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40%, где x - избыточное процентное содержание титана. В результате термодинамического расчета был получен состав равновесных продуктов синтеза, адиабатическая температура горения и энтальпия в зависимость от избыточного процентного содержания титана в исходной шихте. В таблице 3.5 и на рисунках 3.9 и 3.10представлены результаты термодинамических расчетов.



Рисунок 3.9 – Зависимость адиабатической температуры горения от молярного содержания углерода в исходнойшихте (Ti+B) +(Ti+0,5C) +x%Ti





(Ti+B) +(Ti+0,5C) +x%Ti

Из графиков видно, что при увеличенииизбыточного процентного содержания титана в исходной шихте происходит уменьшение адиабатической температуры горения, а также уменьшение доли образования целевых фаз (TiB (тв.) и TiC (тв.)).

Избыток титана,	0	5	10	15	20	25	30	35	40
Ti, %									
Температура	2787.6	2737	2683	2627,4	2564,9	2498,3	2427	2350,1	2267,1
системы, К									
Теплоемкость	56.46	109,25	105,58	101,94	98,29	94,66	91,06	87,48	83,95
(Ср) смеси									
продуктов, Дж/К									
Энтропия	134.98	260,22	250,44	240,69	230,77	220,81	210,79	200,67	190,46
продуктов (S),									
Дж/К									
Энтальпия	-0.0042	-0,0050	-0.0026	0,1810	0,0900	0,0302	0,0024	-0,0457	-0.0857
продуктов (I),									
кДж									
Масса системы,	0.0563	0.1094	0.1061	0,1029	0.0977	0,0964	0.0932	0,0900	0.0867
КГ									
B1Ti1,(C)	0.5213	0.5099	0.4978	0,4849	0.4712	0,4566	0.4410	0,4242	0.4062
C1 Ti1, (C)	0,2660	0.2602	0,2540	0,2474	0,2404	0,2330	0,2250	0,2164	0,2072
Ti 1, (L)	0,2127	0.2299	0.2482	0,2676	0.2883	0,3104	0.3341	0,3594	0.3866

Таблица 3.5 - Результаты термодинамических расчетов для системы (Ti+B) +(Ti+0,5C) +x%Ti

#### 3.7 Выводы по главе 3

1. На основании проведенных термодинамических расчетов можно сделать вывод о том, что для всех рассмотренных систем возможна реакция процесса горения с образованием целевых соединений.

2. При увеличении содержания титана в исходной шихте происходит уменьшение адиабатической температуры горения, что может привести к невозможности проведения реакции в режиме СВС.

3. Максимальное избыточное процентное содержание титана в исходной шихте, при котором возможно осуществление реакции СВС, для каждой из рассмотренных систем должны быть установлены экспериментально.

## 4 СВС ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ГРАНУЛИРОВАННЫХ ШИХТСИСТЕМ Ті-С и Ті-В

В главе 4 представлены результаты исследований при синтезе пористой металлокерамики на основе соединений титана систем Ti-C и Ti-B методом самораспространяющего высокотемпературного синтеза с использованием гранулированной исходной шихты. Представлены результаты исследований влияния размера гранул, гранулирования, удельного давления прессования, дисперсности и количества титана в исходной шихте на закономерности горения, температуру и скорость горения, структурообразование, химический и фазовый составы, пористость и прочностные характеристики получаемых пористых материалов. Определены пределы горения исследуемых шихт. Также приведены результаты исследований пористых карбида и моноборида титана, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (CBC) из обычной (порошковой) шихты.

# 4.1 Гранулирование шихты как способ регулирования пористости в процессе СВС

Пористые материалы на основе титана нашли широкое применение в разных отраслях промышленности (фильтры, носители катализаторов и др.) и медицине (имплантаты) благодаря своим высоким физико-механическим свойствам. Использование пористого титана в различных отраслях техники обусловлено рядом его ценных свойств, главным из которых является высокая коррозионная стойкость во многих агрессивных средах, высокая удельная прочность и биологическая совместимость [4,49,86,87,132].

Свойства порового пространства определяются совокупностью таких характеристик, как пористость, форма и размер пор, также большое значение имеют прочностные, физические, химические и эксплуатационные характеристики получаемых пористых изделий.

Пористость материала во многом определяется пористостью исходной шихты заготовки. Причем необходимо не только обеспечение достаточной

пористости материала, но и возможность регулирования пористости получаемых материалов.

Для обеспечения высокой пористости синтезированного изделия был использован способ получения порошков тугоплавких соединений из гранулированной шихты. Высокая пористость при гранулировании достигается путем структурирования исходной смеси порошкообразных реагентов. В процессе синтеза растекание расплава ограничено размерами одной гранулы, так как искусственно была нарушена сплошность пористой среды. При этом капиллярные силы действуют только в пределах одной гранулы, поэтому высокая проницаемость исходной шихты сохраняется как в процессе горения, так и после окончания синтеза [133,134].

При получении тугоплавких соединений из гранулированной шихты исключаются недостатки, свойственные традиционной технологии: образование сплошного слоя расплава в процессе горения шихты и спекание конечного продукта, что отрицательно сказывается на пористости конечного продукта.

Для гранулирования шихты использовалась известная технология для получения пиротехнических составов с использованием раствора связующего на летучем растворителе. В данной работе использовался раствор нитрата целлюлозы (C<sub>24</sub>H<sub>29</sub>O<sub>42</sub>N<sub>11</sub>) в ацетоне.

При приготовлении гранул большое значение имеет концентрация раствора связующего и его процентное содержание в гранулированной шихте.

Наиболее оптимальным и технологичным оказалось применение раствора нитроцеллюлозы в ацетоне с концентрацией 12 – 18 %. В дальнейшем в данной работе для гранулирования исходной шихты использовался 15 % - ный раствор нитроцеллюлозы в ацетоне.

Экспериментально было определено оптимальное содержание связующего в исходной смеси порошкообразных компонентов, обеспечивающее технологичность проведения операции гранулирования методом протирания через сетку и достаточную прочность получаемых гранул.

Было установлено, что наиболее оптимальным и технологичным является содержание нитроцеллюлозы в количестве 3-5 %. При этом получаются гранулы достаточной прочности и сохраняющие свою форму после высыхания.

## 4.2 Исследование закономерностей и продуктов синтеза из гранулированной шихты системы Ti -C

В подразделе представлены результаты исследований данном закономерностей при синтезе пористого карбида титана, полученного методом самораспространяющегося высокотемпературного (CBC) синтеза с гранулированной использованием исходной шихты, также обычной a (негранулированной) шихты. Исследованию подвергалась шихта Ti + xC + HЦ, где, х – молярное содержание углерода в шихте.

Для гранулирования шихтыТі + xC + НЦ использовали сетку с размером ячеек 1,5 мм. Формование пористых заготовок для синтеза осуществлялось односторонним прессованием в цилиндрической матрице d=23 мм при удельном давлении прессования  $P_{yd} = 55$  МПа. Сжиганию подвергали отпрессованные заготовки из гранулированной шихты диаметром 23 и высотой 15 мм. Реакция синтеза проводилась в оболочке из песка на воздухе.

Было исследовано влияние дисперсности титана в гранулированной шихте на структурообразование и предел прочности полученных материалов. Для исследования влияния дисперсности титана на структурообразование и предел прочности получаемых образцов использовался титан марок ТПП-7 и ПТМ-2 имеющих средний размер частиц 300 мкм и 45 мкм, соответственно.

B качестве основного параметра характеризующего прочность материала был выбран предел прочности синтезируемого на сжатие σ<sub>сж</sub>..Испытанию подвергались цилиндрические образцы после синтеза, диаметром 23 и высотой 15-30 мм.

В таблицах 4.1 и 4.2 представлены результаты испытаний предела прочности при сжатии [135].

Таблица 4.1- Предел прочности при сжатии образцов, синтезированных из гранулированной шихты составаТі+хС+НЦ с использованием титана марки ПТМ-2

Шихта	Предел прочности на сжатие, <sub>осж</sub> , МПа
Ti + C	~0,1
Ti + 0,5C	1
Ti + 0,4C	1,5
Ti + 0,3C	Не инициируется

Таблица 4.2 - Предел прочности при сжатии образцов, синтезированных из гранулированной шихты составаТі+хС+НЦ с использованием титана марки ТПП-7

Шихта	Предел прочности на сжатие, σ <sub>сж</sub> , МПа
Ti + C	7,5
Ti + 0,5C	16
Ti + 0,4C	29
Ti + 0,3C	Не инициируется

Из таблиц 4.1 и 4.2 видно, что пористые образцы, полученные из гранулированных шихт с использованием титана марки ТПП-7, имеют более высокие значения предела прочности на сжатие, чем аналогичные образцы, синтезированные из шихты с титаном марки ПТМ-2. С увеличением количества титана в шихте предел прочности увеличивается. Наилучшим пределом прочности на сжатие обладает образец, полученный из гранулированной шихты Ti + 0,4C (марка титана TПП-7) и составляет  $\sigma_{cж} = 29$  МПа при удельном давлении прессования исходной заготовки  $P_{ya} = 55$  МПа. У образцов, синтезированных из гранулированных шихт состава Ti + 0,3C, наблюдалось недогорание, в случаи шихты приготовленной на титане марки ПТМ-2. В случаи шихты приготовленной на титане марки ПТМ-2.

Было исследовано влияние дисперсности титана на структурообразование синтезированных образцов. На рисунке 4.1 представлена диаграмма относительного удлинения образцов в зависимости от дисперсности частиц титана и молярного содержания углерода в системе Ті-С.



Рисунок 4.1 - Относительное удлинение гранулированных образцов системы Ti+xC в зависимости дисперсности частиц титана и молярного содержания углерода в системе.

У образцов, полученных из шихт с использование титана марки ПТМ-2, после синтеза наблюдалось увеличение по высоте в 1,5-2 раза по сравнению с исходными заготовками. Образцы отличаются высокой хрупкостью и имеют ярко выраженную слоистую структуру (рисунок 4.2а). С увеличением общего шихте масштабный эффект уменьшался. количества титана в Образцы, полученные из шихт с использованием более крупного титана марки ТПП-7, однородной пористой структурой. После образцы отличаются синтеза

представляют собой плотный пористый спек с сохранением исходных размеров (рисунок 4.2б).Изменение значения диаметра исходных образцов после синтеза, как для системы с использованием титана марки ПТМ-2, так и с титаном марки ТПП-7 не наблюдалось [136].



Рисунок 4.2 - Общий вид образцов после синтеза: а) титан марки ПТМ-2, б) титан марки ТПП-7.

Морфология полученных образцов исследовалась растровом на микроскопе Jeol JSM-6390А. На рисунке 4.3 представлены электронном фотографии микроструктуры скола пористых образцов, полученных ИЗ гранулированных шихт с использованием разных марок титана.



a)

б)



B)

г)

Рисунок 4.3 - Фотографии скола образцов, синтезированных из гранулированных шихты состава Ti+0,4C с использованием разных марок титана: а, в) ПТМ-2; б, г) ТПП-7.

С целью исследования влияния гранулирования на структурообразование синтезируемых пористых образцов был проведен синтез Ti+C из обычной (негранулированной) шихты. Образцы синтезированные из обычной шихты Ti+C с использованием титана марки ТПП-7 сохраняли исходные размеры, у образцов синтезированных из шихты Ti+C с использованием титана марки ПТМ-2

наблюдалось увеличение по высоте в 2 раза с сохранением диаметра образца [135].

Система Ті-С относится к так называемым безгазовым [137-141], тем не менее ее компоненты, особенно титан, содержат растворенные и адсорбированные газы, в первую очередь водород, который выделяется при горении. Примесный газ играет существенную роль при горении, переводя теплоперенос из режима теплопроводности в режим конвективной теплопередачи, что существенно влияет на параметры горения и конечные продукты синтеза [142].

Основными факторами, влияющими на изменение размеров образца, являются скорость горения и скорость фильтрации газов из образца [143].

при горении системы Ti-C было установлено влияние В работе [144] размера частиц титана на скорость горения. С увеличением размера частиц титана в системе Ti-C скорость горения уменьшается. Также известно, что общее количество газов, образующихся при горении сильно уменьшается при увеличении размера частиц титана. Таким образом, можно сделать вывод, что образцы, синтезированные шихт (как гранулированных, ИЗ так И негранулированных) с использованием титана марки ПТМ-2, при более высокой скорости горения и меньшей скорости фильтрации (плотность образцов выше) обладают сильной динамикой газовыделения, в результате чего происходит расслоение структуры. Образцы синтезированные из шихты с более крупными титана (ТПП-7), напротив обладая большей проницаемостью, частицами меньшим количеством газов, образующихся при горении меньшей И температурой горения отличаются однородной пористой структурой после синтеза.

В таблице 4.3 приведены сравнительные характеристики прочности и пористости образцов, синтезированных из обычной и гранулированной шихт состава Ti+C с использованием титана марки ТПП-7[135].

Таблица 4.3 - Характеристики прочности и пористости образцов, синтезированных из обычной и гранулированной шихт состава Ti+C с использованием титана марки ТПП-7

ШихтаТі+С	Предел	Пористость, %	Размер пор,
	прочности на		МКМ
	сжатие, σ <sub>сж</sub> ,		
	МПа		
Обычная	9	35	30-50
Гранулированная	7,5	57	50-400

Как видно из таблицы 4.3 гранулирование шихты состава Ti+C позволило значительно увеличить пористость и размер пор получаемого материала, при несущественном снижении предела прочности на сжатии. Морфология скола образцов синтезированных из обычной и гранулированной шихт состава Ti+C с использованием титана марки ТПП-7 представлена на рисунке 4.4.



Рисунок 4.4 - Фотографии образцов синтезированных из шихты состава Ti + xC + НЦс использованием титана марки ТПП-7: a) обычная шихта, б) гранулированная.

Как видно, из рисунка 4.4 продукты синтеза состоят из трехмерных взаимопроникающих элементов: твердой матрицы и порового пространства. Матрица имеет гладкую оплавленную поверхность, характерную для материалов, образующихся в присутствии жидкой фазы. Образцы, синтезированные из гранулированных шихт имеют более развитую поверхность порового пространства. Поры имеют вытянутую форму. Средний размер пор составляет 200 мкм, общая пористость - около 50 % при доли открытой пористости порядка 99%. Внутри пор находятся кристаллы правильной формы размером 5-15 мкм. [135].

На рисунке 4.5 представлена фотографии скола образца (общий вид) и порового пространства при увеличении x500 крат.



Рисунок 4.5 - Фотографии образцов синтезированных из гранулированной шихты состава Ti+0,4C с использованием титана марки ТПП-7: а) общий вид скола, б) поровое пространство.

Были проведены энергодисперсионный (элементный) и рентгенофазовый анализы образцов синтезированных из гранулированных шихт состава Ti+0,4C с использованием титана марок ПТМ-2 и ТПП-7. Результаты анализов приведены на рисунках 4.6,4.7 и в таблице 4.4.



Рисунок 4.6 - Рентгенограмма фазового состава продукта синтеза полученного из гранулированной шихты состава Ti+0,4C с использованием титана марки





Рисунок 4.7 - Рентгенограмма фазового состава продукта синтеза полученного из гранулированной шихты состава Ti+0,4C с использованием титана марки

#### ТΠП-7

Таблица 4.4 - Результаты энергодисперсионного и ренгенофазового анализов образцов, синтезированных из гранулированных шихт состава Ti+0,4C с использованием титана марок ПТМ-2 и ТПП-7

Марка	Фазы	Примесные элементы	
титана		Кислород, (О) , %	Азот, (N) , %
ПТМ-2	TiC, TiO	0,8 - 2,7	1,8-2,2
ТПП-7	TiC, TiN	0,15 - 0,3	2,1-2,6

Как показал элементный анализ, имеются примеси в виде оксида и азота. Результаты рентгенофазового анализа показали, что продукты синтеза в основном состоят из двух фаз: карбида титана TiC и нитрида титана TiN для образцов синтезированных и гранулированных шихт с использованием титана марки TIII-7 и карбида титана TiC и оксида титана TiO для образцов синтезированных и гранулированных шихт с использованием титана марки ПТМ-2. Общее количество примесей в образцах полученных из шихт с более крупным титаном (ТПП-7) меньше по сравнению с мелким титаном марки ПТМ-2. В таблицах 4.5 и 4.6 представлены результаты исследований влияние гранулирования, количества и дисперсности титана на температуру и скорость горения.

Таблица 4.5- Влияние количества и дисперсности титана в шихте на температуру горения

Шихта	Температура горения, <sup>0</sup> С		
	Обычная шихта	Гранулированная	
Ті(ПТМ-2) + С	2400	2600	
Ті(ТПП-7) + C	2200	2350	
Ті (ПТМ-2)+ 0,5С	1950	2300	
Ті (ТПП-7)+ 0,5С	1800	2100	

Таблица 4.6 - Влияние количества и дисперсности титана в шихте на скорость горения

Шихта	Скорость горения, <sup>0</sup> С		
	Обычная шихта	Гранулированная	
Ті (ПТМ-2)+ С	5,5	5,9	
Ті (ТПП-7)+ С	4,7	5,0	
Ті (ПТМ-2)+ 0,5С	4,0	4,4	
Ті (ТПП-7)+ 0,5С	3,4	4,1	

Как видно из таблиц 4.5 и 4.6 с увеличением количества и дисперсности титана температура и скорость горения снижается. Шихты синтезированные из обычных негранулированых шихт имеют более низкие температуры и скорости горения по сравнению с аналогичными гранулированными шихтами.

### 4.3 Исследование закономерностей и продуктов синтеза из гранулированной шихты системы Ti-B

В данном подразделе представлены результаты исследований закономерностей при синтезе пористого моноборида титана на титановой связке, полученного методом СВС с использованием гранулированной и обычной (негранулированой) исходных шихт. Исследовано влияние количества титана в исходной шихте, удельного давления прессования, а также размера гранул на структурообразование и прочностные характеристики получаемых пористых материалов. Определено значение пористости синтезированных материалов.

При проведении эксперимента из обычной (негранулированой) шихты были исследованы микроструктура, химический и фазовый составы, а также основные характеристики пористости и прочности синтезируемого пористого материала.

Для проведения синтеза использовались порошки следующих марок: титан ПТС и ПТМ; бор аморфный коричневый. Исследованию подвергалась шихта (Ti+B) + xTi, где, x – избыточное процентное содержание титана в шихте. Формование пористых заготовок осуществлялось односторонним прессованием в цилиндрической матрице при удельном давлении  $P_{yg} = 55$  МПа. Реакция синтеза проводилась в оболочке из песка на воздухе.

Было исследовано влияние дисперсности титана и количества титана в шихте на структурообразование и прочность получаемых пористых образцов.

В качестве основного параметра характеризующего прочность синтезируемого материала был выбран предел прочности на сжатие σ<sub>сж</sub>, который применяется для оценки механических свойств металлических и керамических материалов. Исследованию подвергались образцы из шихты состава (Ti+B) + xTi

с использованием титана марок ПТМ-2, ПТС-2 и комбинации марок ПТМ-2 и ПТС-2.

Рецептура шихты состояла из двух частей:

1) Стехиометрическая смесь порошка титана и коричневого бора в расчете на образование моноборида титана.

2) Варьируемый избыток порошка титана в количестве 10, 20, 30, 40%.

Для образцов синтезированных из шихт с использованием комбинации марок титана: 1 часть содержала титан марки ПТМ-2, 2 часть, представляющая собой варьируемый избыток титана, титан марки ПТС-2. В таблицах 4.7-4.9 и на рисунке 4.5 представлены результаты исследований.

Таблица 4.7 - Характеристики образцов, синтезированных из негранулированой шихты с использованием титана марки ПТМ-2

Шихта	Предел прочности	Высота образца	Высота образца
	на сжатие, σ <sub>сж</sub> , МПа	до синтеза, h, мм	после синтеза,
			h, мм
Ti+B	2	15	32
TiB+10%Ti	3	15	29
TiB+20%Ti	5,5	15	26
TiB+30%Ti	8	15	25
TiB+40%Ti	11	15	19
TiB+50%Ti	Не инициировались	15	15

Таблица 4.8 - Характеристики образцов, синтезированных из негранулированой шихты с использованием титана марки ПТС-2

Шихта	Предел прочности	Высота образца	Высота образца
	на сжатие, <sub>бсж</sub> , МПа	до синтеза, h, мм	после синтеза,
			h, мм
Ti+B	8	15	15
(Ti+B)+10%Ti	11	15	15
(Ti+B)++20%Ti	Сильное недогорание	15	15
(Ti+B)++30%Ti	Не инициировались	15	15
(Ti+B)++40%Ti	Не инициировались	15	15

Таблица 4.9 - Характеристики образцов, синтезированных из негранулированой шихты с использованием комбинации марок титана ПТМ-2 и ПТС-2

Шихта	Предел прочности	Высота образца	Высота образца
	на сжатие, σ <sub>сж</sub> , МПа	до синтеза, h, мм	после синтеза,
			h, мм
(Ti+B)++10%Ti	5	15	25
(Ti+B)++20%Ti	9,5	15	23
(Ti+B)++30%Ti	14	15	18
(Ti+B)++40%Ti	42	15	15
(Ti+B)++50%Ti	Не инициировались	15	15



Рисунок 4.5 - Общий вид образцов состава (Ti+B) + xTi после синтеза: а) ПТМ-2, б) ПТС-2.

Из полученных данных видно, что с увеличением содержания свободного прочности материала повышается [145]. Образцы титана, предел синтезированные из шихты с использованием марки титана ПТМ-2 отличаются ярко выраженной слоистой структурой. Наблюдалось существенное увеличение размером образцов по высоте. Использование более крупного титана марки ПТС-2 стабилизировало режим горения, что улучшило однородность структуры и повысило прочность получаемых образцов, но из-за низкой экзотермичности шихты был существенно снижены пределы горения (максимальный избыток титана составил лишь 10 %). Предел прочности на сжатие составил 11 МПа. Наибольший предел прочности на сжатие был получен при избытке титана40% с использованием комбинации марок титана ПТМ-2 и ПТС-2 и составил 42 МПа при удельном давлении прессования 55 МПа.

На рисунке 4.6представлены фотографии микроструктуры образцов (боковая стенка) полученных с использованием комбинации марок титана ПТМ-2 и ПТС-2 при разном содержании порошка титана в исходной шихте.



В

Г

Рисунок 4.6 - Микроструктура пористого(Ti+B)+x%Ti, где x a) 10%, б)20%, в) 30%, г) 40

Из рисунка 4.6 наглядно видно, что с увеличением количества свободного титана, структура образцов становится более однородной, что вызвано более устойчивым горением исходной шихты [146].

На рисунке 4.7 представлена типичная рентгенограмма фазового состава продукта синтеза.



Рисунок 4.7 - Типичная рентгенограмма фазового состава продукта синтезаTiB+40%Ti(ПТМ-2)

Результаты рентгенофазового анализа показал, что продукты синтеза в основном состоят из трех фаз: борида титана TiB, титана Ti и оксида титана TiO<sub>2</sub>.

Известно, что плотность исходной шихты существенно влияет на пористость получаемого материала. В таблице 4.10 приведена зависимость величины пористости образцов с 40% избытком титана при различных значениях удельного давления прессования (20, 35, 55 МПа) [146].

Значение удельного давления	Пористость, %
прессования, Р <sub>удел.</sub> , МПа	
20	53
35	49
55	46

Таблица 4.10- Значения пористости образца (Ті+В) + 40% Ті

Как видно из таблицы 4.10, пористость полученных образцов с увеличением удельного давления прессования уменьшается.

При проведении эксперимента влияния размера гранул и удельного давления прессования на структурообразование, пористость и предел прочности синтезированных пористых материалов полученных из гранулированных шихт использовались порошки следующих марок: титан ПТС-2 и ПТМ-2; бор аморфный коричневый. Исследованию подвергалась гранулированная шихта (Ti+B) + 40% Ti.

Для исследования влияния размера гранул на предел прочности получаемых пористых образцов использовались сетки с размером ячеек 1,5 и 3 мм. В качестве основного параметра характеризующего прочность синтезируемого материала был выбран предел прочности на сжатие  $\sigma_{cx}$ . В таблице 4.11 представлены результаты исследований [147].

Таблица 4.11 - Предел прочности образцов из гранулированной шихты (Ti+B) + 40% Ti

Удельное давление	Предел прочности , <sub>сж</sub> ,	Предел прочности , <sub>сж</sub> ,
прессования, Р, МПа.	МПа.	МПа.
	(при размере гранул	(при размере гранул
	3 мм )	1,5 мм)
20	9	20
35	9,5	27
55	10	35

Из таблицы 4.11 видно, что предел прочности образцов из гранулированной шихты напрямую зависит от размера гранул и удельного давления прессования. С уменьшением размера гранул, с 3 мм до 1,5 мм, предел прочности образцов увеличился в 2-3 раза. Также при увеличении удельного давления прессования исходной шихты предел прочности синтезированных пористых образцов увеличивается. Наибольшим пределом прочности на сжатие  $\sigma_{cx} = 35$  МПа среди исследуемых образцов обладает материал, синтезированный из гранулированной

шихты (Ti+B) + 40%Ti (размер гранул 1,5 мм) при удельном давлении прессования исходной шихты P<sub>уд</sub> = 55 МПа.

На рисунке 4.8 представлены фотографии образцов, полученных в результате синтеза гранулированной шихты (Ti+B) + 40% Ti при разном размере гранул.



Рисунок 4.8 – Образцы из гранулированной шихты (Ti+B) + 40% Ti при удельном давлении прессования 35 МПа при разном размере гранул: а - 3 мм, б - 1,5 мм.

На рисунке 4.9 представлена морфология полученных образцов.



Рисунок 4.9 - Микроструктура образцов из гранулированной шихты (Ti+B)+40% Ti при удельном давлении прессования 35 МПа, размер гранул: а - 3 мм, б - 1,5 мм.

Как видно из рисунков 4.8 и 4.9, при синтезе более крупных гранул в образцах образуется поровое пространство больших размеров, порядка 300-900 мкм. Вследствие чего полученный материал обладает низкой плотностью и низкой прочностью, соответственно. Уменьшение размера гранул позволило получить более однородные по структуре образцы, размер пор составил 50-200 мкм. Что повысило плотность и прочность получаемого пористого материала [147].

При проведении эксперимента влияния избытка титана в гранулированной шихте использовались порошки следующих марок: титан ПТМ-2 и бор аморфный коричневый.

Исследованию подвергалась шихта (Ti+B) + xTi, где x – избыточное процентное содержание титана в шихте. Гранулы готовились продавливанием смеси через сетку с размером ячеек 1,5 мм.

В качестве основного параметра, характеризующего прочность синтезируемого материала, был выбран предел прочности при сжатии  $\sigma_{cx}$ . Испытанию подвергались цилиндрические образцы после синтеза, диаметром 23 и высотой 10-15 мм. Результаты испытаний влияния избытка титана в

гранулированной шихте и удельного давления прессования на предел прочности при сжатии представлены на рисунке 4.10.



Рисунок 4.10 - Зависимость предела прочности при сжатии от процентного содержания избытка титана в гранулированной шихте (Ti+B) + xTi при разном удельного давления прессования

Как видно рисунка 4.10 с увеличением удельного давления прессования исходной шихты предел прочности увеличивается. Также, было выявлено, что в гранулированной шихте (Ti+B) + xTi с увеличением содержания избытка титана в шихте сначала идет увеличение значения предела прочности, при содержании избытка титана в шихте от 10 до 40 %, при 40% достигает своего максимального значения и при дальнейшем увеличении от 40 до 60%, наблюдается снижение значений предела прочности при сжатии. При увеличении избытка титана в шихте 60%, свыше реакция не инициировалась, синтеза вследствие сильного разбавления шихты инертным титаном и низкой экзотермичностью получаемых исходных шихт [148].

Максимальное значение предела прочности на сжатие  $\sigma_{c\pi} = 35$  МПа, среди проведенных опытов, было получено в результате синтеза гранулированной шихты состава (Ti+B) + 40% Ti при удельном давлении прессования  $P_{va} = 55$  МПа.

Снижение прочности синтезированных образцов можно объяснить сокращением количества экзотермической части исходной шихты, что приводит к уменьшению температуры горения и доли титана, подвергающегося плавлению за счет тепла реакции образования моноборида титана.

На рисунке 4.11 представлены фотографии микроструктуры пористых образцов полученных из гранулированной шихты (Ti+B)+40%Ti, при удельном давлении прессования P<sub>va</sub> =55 MПа.

Как видно из рисунка 4.11, полученный пористый материал имеют структуру, типичную для высокопористых материалов и состоит из трехмерных взаимопроникающих элементов: твердой матрицы и порового пространства. Матрица имеет гладкую оплавленную поверхность, характерную для материалов, образующихся в присутствии жидкой фазы.



a)



Рисунок 4.11 - Микроструктура образца полученного из гранулированной шихты (Ti+B)+40%Ti

Исследованию на пористость подвергали образцы, синтезированные из гранулированной шихты состава (Ti+B)+40%Ti, полученные при разном удельном давлении прессования: 20, 35 и 55 МПа. Пористость полученных образцов составила 67%, 59% и 52%, соответственно. Размер пор составляет 50 ÷ 250 мкм.

На рисунке 4.12 представлена результаты рентгенофазового анализа образца синтезированного из гранулированный шихты состава (Ti+B)+40%Ti.



Рисунок 4.12 - Рентгенограмма фазового состава продукта синтеза полученного из гранулированной шихты состава (Ti+B)+40% Ti

Результаты рентгенофазового анализа показали, что продукты синтеза состоят из четырех фаз: моноборида титана TiB, оксида титанаTiO, нитрида титана TiN и TiNO.

В таблице 4.12, приведены сравнительные характеристики прочности и пористости образцов, синтезированных из обычной и гранулированной шихт, состава (Ti+B)+40% Ti с использованием титана марок ПТМ-2 и ПТС-2.

Из таблицы 4.12 видно, что гранулирование шихты состава (Ti+B)+40%Ti позволило увеличить размер пор и общую пористость получаемых образцов при незначительном снижении предела прочности.

Таблица 4.12 - Характеристики прочности и пористости образцов,

Шихта	Предел прочности на сжатие, σ <sub>сж</sub> , МПа	Пористость, %	Размер пор, мкм
Обычная	23-42	46-53	30-100
Гранулированная	20-35	54-67	100-300

синтезированных из обычной и гранулированной шихт состава (Ti+B)+40% Ti

В таблицах 4.13 и 4.14 представлены результаты исследований влияние гранулирования и количества титана на температуру и скорость горения.

Таблица 4.13 - Влияние гранулирования и количества титана в шихте на температуру горения

Шихта	Температура горения, <sup>0</sup> С		
	Обычная шихта	Гранулированная	
Ti+B	2350	2500	
(Ti+B) + 20%Ti	2200	2350	
(Ti+B) + 40%Ti	1650	2085	

Таблица 4.14 - Влияние гранулирования и количества титана в шихте на скорость горения

Шихта	Скорость горения, <sup>0</sup> С		
	Обычная шихта	Гранулированная	
Ti+B	4,5	5,1	
(Ti+B) + 20%Ti	3,8	4,6	
(Ti+B) + 40%Ti	2,7	3,2	



б)

500µm

(35

50K

Рисунок 4.13 – Микроструктура образца (Ti+B)+40% Ti полученного из: а) обычной шихты, б) гранулированной шихты

Sam

Как видно из таблиц 4.13 и 4.14 с увеличением количества титана в шихте температура и скорость горения снижается. Образцы, синтезированные из обычных негранулированых шихт имеют более низкие температуры и скорости горения по сравнению с аналогичными гранулированными шихтами.

На рисунке 4.13 представлена микроструктура скола, при увеличении 30 крат, образцов синтезированных из шихты состава (Ti+B)+40%Ti, полученных из обычной и гранулированной шихт.

Образцы, синтезированные из гранулированной шихты отличаются более развитой поровой структурой. Гранулирование шихты (Ti+B)+40%Ti позволило получить в процессе CBC синтеза образец обладающей высокопористой микроструктурой. При этом возможно регулирование конечной пористости образца за счет варьирования размера гранул и удельного давления прессования, что позволяет получать материалы с заданной пористостью.

На основании проведенных исследований был разработан способ получения пористых многослойных проницаемых материалов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (CBC) [149].

Формование заготовки проводится послойно из гранул различных фракций при одинаковом или различных давлениях прессования, что позволяет получать в результате синтеза пористые образцы, обладающие высокой пористостью с заданным размером пор.

#### Выводы по главе 4

1. Показана перспективность использования гранулирования исходной шихты в технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза для получения пористых материалов. Было исследовано влияние гранулирования, размера гранул, удельного давления прессования, размера частиц титана и количества титана в исходной шихте на температуру и скорость горения, структурообразование, химический и фазовый составы, пористость и

прочностные характеристики получаемых пористых материалов. Определены пределы горения исследуемых шихт.

2. В результате проведенных исследований получена пористая металлокерамика на основе тугоплавкого соединения титана (карбид и борид титана) с общей пористостью более 50%. Продукты синтеза имеют пористую структуру, состоящую из твердой матрицы и порового пространства. Матрица имеет гладкую оплавленную поверхность. Поровое пространство представляет собой непрерывный каркас с открытыми порами, имеющими размер в интервале 50 - 400 мкм. Поры имеют неопределенную форму с шероховатой губчатой поверхностью.

3. Физико-механические свойства полученных материалов можно регулировать количеством свободного титана и плотностью заготовки.

4. Предел прочности при сжатии для образца синтезированного из гранулированной шихты состава Ti+0,4C с использованием титана марки TПП-7 составил  $\sigma_{cx}$ = 29 МПа, при давлении прессования P = 55 МПа.

5. Предел прочности при сжатии для образца синтезированного из гранулированной шихты состава (Ti+B)+40%Ti с использованием комбинации марок титана ПTM-2 и ПTC-2 составил  $\sigma_{cx}$ = 35 МПа, при давлении прессования P = 55 МПа.

6. Разработан способ получения пористых многослойных проницаемых материалов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, при котором формование заготовки проводится послойно из гранул различных фракций при одинаковом или различных давлениях прессования.

## 5 СВС ПОРИСТЫХ БИОСОВМЕСТИМЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ НЕГРАНУЛИРОВАННЫХ ШИХТ СИСТЕМЫ Ті-В-С

В Главе 5, представлены результаты исследований пористой металлокерамики системы Тi-B-C, полученной методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (CBC).

Представлены исследований результаты влияния дисперсности И количества титана В исходной шихте, удельного давления прессования, атмосферы, "химической печи" направление фронта горения, на структурообразование, химический и фазовый составы, температуру и скорость горения, пористость и прочностные характеристики получаемых пористых материалов. Определены пределы горения исследуемых шихт.

Приведены результаты исследований на растровом электронном микроскопе Jeol JSM-6390A, дифрактометре ARL X'TRA и универсальной испытательной машине INSTRON 5988. Приведены результаты исследований на биологическую совместимость и цитотоксичность полученных материалов.

## 5.1Исследование закономерностей синтеза и свойств пористых биосовместимых материалов системы Ti-B-C

Развитие научно-технического прогресса требует создания и применение новых керамических и композиционных материалов, обладающих заданными физико-механическими свойствами и обеспечивающих стойкость различных конструкций, оборудования и узлов к постоянно возрастающим нагрузкам и агрессивным воздействиям рабочих и окружающих сред. Пористые материалы на основе титана благодаря своим высоким физико-механическим и биологическим свойствам имеют широкое применение и являются перспективными как в технических отраслях: машиностроении, авиационной, химической, пищевой, нефтяной, металлургической отраслях (фильтры, носители катализаторов), так и медицинских областях используемые как для замещения утраченной костной ткани (имплантат), так и в качестве носителей клеточного материала [4, 22, 78-80].
Титан является биоинертным материалом и не оказывает аллергенного, канцерогенного или токсического действия. Это выгодно отличает титан от таких материалов как железо, никель, хром, кобальт, даже незначительные количества которых действуют губительно на живую ткань. Очень важным параметром для интеграции имплантата в живую ткань является его пористость. Оптимальной считается открытая пористость с размерами пор 100-300 мкм [10].

Поровое пространство имеет строение свойства сложное И его определяются совокупностью таких характеристик, как пористость, форма и размер пор, но также большое значение имеют прочностные, физические, химические и эксплуатационные характеристики пористых изделий. При получении новых пористых материалов необходимы не только высокая пористость материала и возможность регулирования размера пор, но также их достаточная прочность, обеспечивающая стойкость различных конструкций. Прочность синтезируемого материала должна соответствовать прочности человеческой кости.

Весьма перспективными в этом отношении являются пористые материалы на основе тройной системы Ti-B-C. Тройные системы дают возможность для использования большого количества комбинаций исходных реагентов и получения необходимых физико-механических свойств синтезируемого пористого материала [150].

Широкому применению титановых имплантатов препятствует их высокая цена, обусловленная необходимостью использования дорогостоящей технологии обработки. Основным способом производства изделий из пористого титана является спекание порошка титана в глубоком вакууме при высокой температуре [151]. Такая технология достаточно сложна, может реализовываться на дорогостоящем оборудовании в специальных лабораториях, что приводит к высокой стоимости получаемого материала, В основном зарубежного Альтернативой быть более производства. может значительно простая отечественная технология самораспространяющегося высокотемпературного

синтеза (CBC) материалов, разрабатываемая в Инженерном центре CBC Самарского государственного технического университета [78].

В данной главе представлен способ получения биосовместимых пористых материалов на основе титана методом CBC с использованием добавок, повышающих экзотермичность исходной шихты. Данный способ получения пористого материала заключается в том, что в порошок титана вводится реагент, обеспечивающий протекание самораспространяющейся высокоэкзотермической реакции синтеза и образование биосовместимого тугоплавкого соединения. В качестве реагентов повышающих экзотермичность исходной шихты использовали бор и углерод.

При использовании углерода ведущей выступает реакция синтеза карбида титана, а при использовании бора – борида титана. Температура горения при образовании нестехиометрического карбида титана  $\text{TiC}_{0,5}$  составляет около 2500  $^{0}$ C, а при образовании моноборида титана  $\text{TiB} - 2300^{0}$ C, что существенно превышает температуры, необходимые для спекания титана (1000-1300  $^{0}$ C) и для его плавления (1670  $^{0}$ C), что должно обеспечить прочное соединение частиц титана[153,154].

Открытая пористость продукта получается за счёт движения разогретых до высокой температуры газов, находившихся до реакции между частицами синтезируемого материала и выделяющихся из реагентов при горении [155].

Было исследовано влияние избытка титана в шихте (Ti+B) + (Ti+0,5C) + хТiна структурообразование, пористость и предел прочности полученных материалов.

Результаты испытаний влияния количества титана в шихте на предел прочности при сжатии представлены в таблице 5.1 для образцов отпрессованных при давлении P = 55 МПа [156,157].

Таблица 5.1 - Предел прочности при	сжатии образцов,	синтезированных из
шихты состава (Ti+B) + (Ti+0,5C) + xTi		

Состав шихты	Предел прочности	
	синтезированного материала σ <sub>сж</sub> ,	
	МПа	
(Ti+B) + (Ti+0,5C)	10	
(Ti+B) + (Ti+0,5C) + 5%Ti	12	
(Ti+B) + (Ti+0,5C) + 10%Ti	14	
(Ti+B) + (Ti+0,5C) + 15%Ti	17	
(Ti+B) + (Ti+0,5C) + 20%Ti	20	
(Ti+B) + (Ti+0,5C) + 25%Ti	32	
(Ti+B) + (Ti+0,5C) + 30%Ti	43	
(Ti+B) + (Ti+0,5C) + 35%Ti	Не инициируется	

Из таблицы 5.1 видно, что с увеличением избытка титана в шихте предел прочности при сжатии синтезированных пористых материалов растет. Материал из экзотермической шихты (Ti+B) + (Ti+0,5C) + 30% Ti обладает наибольшим пределом прочности при сжатии. Экспериментальные составы с более высоким содержанием титана (при x > 30) в обычном режиме либо не инициировались, либо наблюдалось существенное недогорание образцов в виду низкой экзотермичности шихты[156,157].

Из рисунка 5.1 наглядно видно влияние количества титана в шихте на процесс структурообразования полученных пористых материалов синтезированных из шихты (Ti+B) + (Ti+0,5C) + xTi.

На рисунке5.1 приведены фотографии образцов после синтеза.



Рисунок 5.1 - Фотографии синтезированных образцов из шихт состава (Ti+B) + (Ti+0,5C) + xTi, где х - избыток титана: a) 15%; б) 30%

Составы шихт с избытком титана от 5% до 20% горят в нестационарном автоколебательном режиме с разной степенью интенсивности. Полученные после синтеза образцы имеют ярко выраженную слоистую структуру, образовавшуюся в результате пульсаций волны горения [161-163]. Слои представляют собой плоские лепешки равного с образцом диаметра, а количество слоев соответствует числу пульсаций во время синтеза. У образцов из этих шихт после синтеза наблюдается небольшое увеличение по высоте порядка 10%.

Синтез шихт с избытком титана 25% и 30% протекает в стационарном режиме. Образцы отличаются более компактной и однородной структурой с сохранением исходных размеров после синтеза, что положительно сказывается на прочностных характеристиках полученных пористых материалов. На рисунке5.2 представлены фотографии микроструктуры скола (поверхностей разрушения) пористых образцов, полученных при давлении прессования P =110 МПа при разном увеличении[156,157].



Рисунок 5.2 - Микроструктура пористого образца, синтезированного из шихты состава (Ti+B) + (Ti+0,5C) + 30% Ti при увеличении: a) x35; б) x100

Микроструктура полученной композитной керамики состоит из типичных для высокопористых материалов трехмерных взаимопроникающих элементов: твердой матрицы и порового пространства. Матрица имеет гладкую оплавленную поверхность. Поры в синтезированных образцах имеют вытянутую форму в направлении перпендикулярном перемещению фронта горения. Поры в основном являются открытыми (доля закрытых пор не превышает 1% от общего объема) имеют высоту 20-100 мкм и длину 100-500 мкм [156,157].

Пористость для образцов, полученных из шихт состава (Ti+B) + (Ti+0,5C) + 30% Тi,составила порядка 51%.

Было исследовано влияние количества титана в шихте на температуру и скорость горения. Результаты исследований представлены в таблице 5.2

Таблица 5.2 - Влияние количества титана в шихте на температуру и скорость горения.

Шихта	Температура, <sup>0</sup> С	Скорость горения, мм/сек
(Ti+B) + (Ti+0,5C)	2200	4,1
(Ti+B) + (Ti+0,5C) + 5%Ti	2080	3,8
(Ti+B) + (Ti+0,5C) + 15%Ti	1900	3,5
(Ti+B) + (Ti+0,5C) + 20%Ti	1810	3,3
(Ti+B) + (Ti+0,5C) + 30%Ti	1650	3

Из таблицы 5.2 видно, что с увеличенем избыточного процентного содержания титана в исходной шихте общая зкзотермичность шихты снижается и происходит уменьшение температуры и скорости горения, соответсвенно. Средняя скорость горения шихты (Ti+B) + (Ti+0,5C) +x% Ti составляет 3,5 мм/сек. Минимальная температура горения для шихты (Ti+B) + (Ti+0,5C) +x% Ti составила 1550  $^{0}$ C при x = 30.

Также было исследовано влияние давления прессования порошковых заготовок на предел прочности синтезированных образцов при сжатии. Для испытаний был выбран состав шихты с наилучшим показателем предела прочности при сжатии среди исследуемых - (Ti+B) + (Ti+0,5C) + 30%Ti. Результаты испытаний представлены в таблице5.3[156,157].

Таблица 5.3 - Влияние давления прессования заготовок на предел прочности при сжатии образцов, синтезированных из шихты состава (Ti+B) + (Ti+0,5C) + 30%Ti

Давление прессования Р, МПа	Предел прочности <sub>осж</sub> , МПа.
55	43
80	51
90	55
100	58
110	62
120	65
130	69
140	Не инициируется

Максимальный предел прочности при сжатии образцов из шихты состава (Ti+B) + (Ti+0,5C) + 30% Ti при давлении прессования P = 130 МПа составил  $\sigma_{c\pi} = 69$  МПа.

При давлении прессования свыше 130 МПа наблюдался эффект перепрессовки и образцы не инициировались. Однако даже при давлении прессования P = 130 МПа полученный материал сохранил пористую структуру.

На рисунке 5.3 представлены фотографии микроструктуры скола пористого образца, полученного при удельном давлении прессования P = 130 МПа.



Рисунок 5.3 - Микроструктура пористого образца из шихты состава (Ti+B) + (Ti+0,5C) + 30% Ti при давлении прессования P = 130 МПа

На рисунке 5.4 представлена типичная рентгенограмма фазового состава продукта синтеза.



Рисунок 5.4 - Типичная рентгенограмма фазового состава продукта синтеза полученного из шихты состава (Ti+B) + (Ti+0,5C) + 30% Ti

Результаты рентгенофазового анализа показали, что продукты синтеза в основном состоят из четырех фаз: нитрида титана TiN, борида титана TiB, карбида титана TiC и титана Ti. Кроме этого, как показал элементный анализ, имеются примеси оксида титана, что объясняется условиями проведения синтеза. Пики оксидов титана на рентгенограмме не были выявлены из-за их малого содержания в продуктах реакции.

Таким образом, при реализуемом способе сжигания образцов (синтез проводился в оболочке из песка на воздухе) не весь избыток титана сохраняется в чистом виде, а частично вступает в реакцию с азотом и кислородом, образуя соответственно нитрид и оксид титана, что может быть причиной увеличения хрупкости полученного материала и уменьшения его прочностных характеристик. С целью уменьшения содержания примесей и снижения их влияния на характеристики синтезированных пористых материалов планируется проведение сжиганий в инертной среде аргона или в вакууме.

### 5.2 Исследование влияния направления фронта горения

Из полученных с помощью растрового электронного микроскопа фотографий видно, что поры в образцах имеют вытянутую форму. При этом направления наибольшего размера пор как правило совпадают. Поры имеют вытянутую форму перпендикулярно направлению фронта горения.

В объёме полученных пористых материалов выделяются два типа чередующихся структур: относительно плотные, характеризующиеся мелкими округлыми порами и высокопористые с более крупными вытянутыми в одном направлении порами. Плотные структуры образуют своеобразные "рёбра жёсткости", высокопористые – в основном определяют газопроницаемость материала. Наличие этих структур должно приводить к анизотропии механических свойств пористых материалов относительно оси образца.

Было исследовано влияние процентного избытка титана и направления фронта горения на структурообразование и прочность полученных образцов.

В качестве основного параметра характеризующего прочность синтезируемого материала был выбран предел прочности на сжатие σ<sub>сж</sub>, который применяется для оценки механических свойств металлических и керамических материалов.

Для исследования влияния направления распространения фронта горения во время синтеза на механические свойства пористых материалов, были изготовлены цилиндрические образцы двух видов. В первых образцах горение распространялось перпендикулярно оси образца (поджиг производился сверху). При изготовлении второго вида образцов, горение распространялось параллельно оси образца (поджиг производился сбоку).

На рисунке 5.5 схематично представлено распространение фронта горения относительно оси образца.



Рисунок 5.5 - Направление фронта горения относительно оси образца: а) перпендикулярно; б) параллельно

Результаты испытаний влияния направления распространения фронта горения на предел прочности на сжатие представлены в таблице 5.5.

Таблица 5.4 - Предел прочности на сжатие образцов из шихты (Ti+B) + (Ti+0,5C) + x%Ti

Образец	Предел прочности ,σ <sub>сж</sub> , МПа.		
	Направление фронта	Направление фронта	
	горения	горения	
	перпендикулярно оси	параллельно оси	
	образца	образца	
(Ti+B) + (Ti+0,5C)	10	12,5	
(Ti+B) + (Ti+0,5C) + 5% Ti	12	17	
(Ti+B) + (Ti+0,5C) + 15%Ti	15	19	
(Ti+B) + (Ti+0,5C) + 25%Ti	32	Не инициируется	

Из таблицы 5.3 видно, что с увеличением процентного содержания титана в шихте предел прочности на сжатие, полученных образцов, увеличивается. Так, повышение содержания избыточного титана с 5% до 25% приводит к повышению прочности более чем в 3 раза. При содержании избыточного титана 25% предел прочности на сжатие поперёк "рёбер жёсткости" (инициирование реакции производилось сверху) составил 32 МПа. Произвести инициирование реакции сбоку у образцов из шихты состава(Ti+B) + (Ti+0,5C) + 25% Ti не удалось.

Из таблицы 5.4 видно, что существенную роль на предел прочности при сжатии оказывает ориентация "ребер жесткости" относительно вектора приложенной нагрузки. Установлено, что у полученных образцов предел прочности при сжатии вдоль направления "ребер жесткости" в среднем на 30% больше, чем поперек. На рисунке 5.6 приведены фотографии образцов после синтеза.



а)
 б)
 Рисунок 5.6 - Фотографии образцов при разном направление фронта горения относительно оси образца:
 а) перпендикулярно; б) параллельно

Из рисунка 5.6 наглядно виден процесс структурообразования при изменении направления фронта горения. Формирование "ребер жесткости" происходит вдоль направления фронта горения. Все полученные образцы, за исключением образца из шихты (Ti+B) + (Ti+0,5C) + 25%Ti имеют ярко выраженную слоистую структуру. Это связано с тем, что распространение волны горения происходит в пульсирующем режиме с определенной частотой пульсаций и синтез данных составов шихт протекает в автоколебательном режиме. Количество слоев в образцах соответствует числу пульсаций при синтезе. После синтеза у образцов наблюдается небольшое увеличение размеров порядка 10%. В первом случае это небольшое увеличение по высоте, во втором по ширине.

Проведенные испытания показали, что пористые материалы, синтезированные методом CBC в автоволновом режиме обладают существенной анизотропией свойств. Выбор направления движения волны горения позволяет расширить функциональные возможности материала за счёт учёта градиента распределения мышечных нагрузок на имплантат.

### 5.3 Исследование влияния дисперсности титана

Было исследовано влияние дисперсности титана на предел прочности при сжатии, пористость и структурообразование получаемых пористых образцов. Исследованию подвергались образцы, отпрессованные при давлении прессования 55 МПа, исходные шихты которых были приготовлены с использованием разных марок титана ПТМ-2, ПТС-2 и ТПП-7. В таблице 5.5 представлены результаты исследований влияния дисперсности титана на предел прочности при сжатии.

Было замечено, что образцы из шихты с использованием титана марки ТПП-7 обладают плохим формованием. Исходные образцы для синтеза после прессования отличались повышенной рассыпчатостью и низкой прочностью.

Таблица 5.5 - Предел прочности при сжатии образцов, синтезированных из шихты состава (Ti+B) + (Ti+0,5C) + xTi

Состав шихты	Предел прочности синтезированного		
	материала σ <sub>сж</sub> , МПа		
	ПТМ	ПТС	ТПП
(Ti+B) + (Ti+0,5C)	10	14	27
(Ti+B) + (Ti+0,5C) + 5% Ti	12	18	32
(Ti+B) + (Ti+0,5C) + 10%Ti	14	23	39
(Ti+B) + (Ti+0,5C) + 15% Ti	17	35	41
(Ti+B) + (Ti+0,5C) + 20% Ti	20	Не догорает	Не догорает
(Ti+B) + (Ti+0,5C) + 25% Ti	32	Сильное не	Не
		догорание	инициируется
(Ti+B) + (Ti+0,5C) + 30%Ti	43	Не	-
		инициируется	
(Ti+B) + (Ti+0,5C) + 35%Ti	Не	-	-
	инициируется		

Из таблицы 5.5 видно, что предел прочности при сжатии исследуемых пористых образцов напрямую зависит от количества титана в исходной шихте и

его дисперсности. С увеличением количества титана в исходной шихте наблюдалось увеличение прочности у всех исследуемых образцов. Видно, что с увеличением размера частиц титана в исходной шихте предел прочности при сжатии также увеличивается. Наилучшие показатели предела прочности при сжатии показали образцы, синтезированные из шихт с использованием титана марки ТПП-7 по сравнению с аналогичными составами шихт с использованием титана марок ПТМ-2 И ПТС-2. Пределы прочности для образцов, синтезированных из шихты состава (Ti+B) + (Ti+0,5C) + 15% Ti составили 17, 35 и 41 МПа для шихт с использованием титана марок ПТМ-2, ПТС-2 и ТПП-7, соответственно. Но максимальный предел прочности при сжатии был показан у образца, синтезированного из шихты состава (Ti+B) + (Ti+0,5C) + 30%Ti с использованием титана марки ПТМ-2 и составил 43 МПа.

Также дисперсность титана влияет на экзотермичность и пределы горения исходной шихты. С увеличением размера частиц титана экзотермичность исходной шихты падает и пределы горения сужаются, соответственно. Максимальные пределы горения для образцов, синтезированных в оболочке из песка, состава (Ti+B) + (Ti+0,5C) + xTi, ( где х - избыток титана), составляют 30% для шихт с использование титана марки ПТМ-2 и 15% для шихт с использование титана на структурообразование и характеристики пористости синтезируемых пористых образцов. Результаты исследований представлены в таблице 5.6 и на рисунке 5.7.

	Таблица	1 5.6 -	Влияние	дисперсности	и титана	на	характеристики	пористости
обра	зцов, син	гезиро	эванных и	з шихт состан	sa (Ti+B)	) + (	(Ti+0,5C) + xTi	

Марка титана	Общая	Средний размер пор,	Вид пористости
	пористость, %	МКМ	
ПТМ-2	51	100-300	Открытая
ПТС-2	59	400-500	Открытая/Закрытая
ТПП-7	68	700-800	Закрытая

Из таблицы 5.6 и рисунка 5.7 видно, что размер пор и общая пористость полученных образцов зависит от размера частиц титана. С увеличением дисперсности титана размер пор и общая пористость получаемых образцов увеличивается, соответственно. Также дисперсность титана влияет на вид пористости. Образцы, синтезированные из шихты с использованием мелкого титана марки ПТМ-2, имеют открытую пористость и отличаются проницаемой структурой. Образцы, синтезированные из шихты с использованием более крупного титана марок ПТС-2 и ТПП-7, имеют преимущественно закрытую пористость.



a)

б)

Рисунок 5.7 - Микроструктура скола образцов синтезированных из шихт состава (Ti+B) + (Ti+0,5C) + xTi с использованием титана марок: a) ПTC-2; б) ТПП-7.

# 5.4 Исследование влияния "химической печи"

Ранее было влияние избытка исследовано титана В шихте (Ti+B)+(Ti+0,5C)+х%Ti (при х=0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35%) на предел прочности при сжатии. Было установлено, что с увеличением избытка титана в шихте предел прочности при сжатии синтезированных пористых материалов растет. Материал из экзотермической шихты (Ti+B) + (Ti+0,5C) + 30% Ti обладает наибольшим пределом прочности при сжатии и составляет 43МПа и 69МПа при давлении 55МПа образцов И 130МПа, прессования исходных соответственно.

Экспериментальные составы с более высоким содержанием титана (при x > 30) в обычном режиме либо не инициировались, либо наблюдалось сильное недогорание полученных образцов.

Для повышения реакционной способности шихты (Ti+B)+(Ti+0,5C)+х%Ti с более высоким содержанием титана (при x > 30) с целью повышения эксплуатационных характеристик получаемого при синтезе материала была использована "химическая печь". В качестве химической печи использовалась шихта стехиометрического состава Ti+C. Соотношение шихта : химическая печь = 1:0,5. Результаты испытаний влияния количества титана в шихте на предел прочности при сжатии с использование химической печи представлены в таблице 5.7 для образцов отпрессованных при давлении P = 55 МПа [164].

Из таблицы 5.7 видно, что использование "химической печи" позволило расширить пределы горения и увеличить избыток титана в шихте (Ti+B) + (Ti+0,5C)+x%Ti на 20% и предел прочности на сжатие на 42%. Материал из шихты (Ti+B) + (Ti+0,5C) + 50%Ti обладает наибольшим пределом прочности при сжатии и составляет  $\sigma_{cx}$ = 61 МПа. Экспериментальные составы с более высоким содержанием титана (при x > 50) не инициировались [164].

Состав шихты	Предел прочности	
	синтезированного материала σ <sub>сж</sub> ,	
	МПа	
(Ti+B) + (Ti+0,5C) + 35% Ti	50	
(Ti+B) + (Ti+0,5C) + 40%Ti	54	
(Ti+B) + (Ti+0,5C) + 45%Ti	57	
(Ti+B) + (Ti+0,5C) + 50%Ti	61	
(Ti+B) + (Ti+0,5C) + 55%Ti	Не инициируется	

Таблица 5.7 - Влияние "химической печи" на предел горения и предел прочности при сжатии

Также было исследовано влияние давления прессования порошковых заготовок на предел прочности синтезированных образцов, полученных с использованием "химической печи". Для испытаний был выбран состав шихты (Ti+B) + (Ti+0,5C) + 45% Ti, т.к. образы из шихта с избытком титана 50% при давлении свыше P = 55МПа не инициировались. Результаты испытаний представлены в таблице 5.8 [164].

Таблица 5.8 - Влияние давления прессования заготовок на предел прочности при сжатии образцов, синтезированных из шихты состава (Ti+B) + (Ti+0,5C) + 45% Ti с использованием "химической печи"(Ti+C)

Давление прессования Р, МПа	Предел прочности <sub>осж</sub> , МПа.
55	57
110	75
120	78
130	82
150	87
215	105
325	121

Из таблицы 5.8 видно, что с увеличением давления прессования исходных заготовок, предел прочности синтезированных образцов повышается. Использование химической печи позволило проводить синтез образцов, отпрессованных при более высоких давлениях, что значительно увеличило прочностные характеристики получаемого материала. Предел прочности при сжатии образца, синтезированного с использованием химической печи составил  $\sigma_{cx}$ = 121 МПа, при давлении прессования P = 325 МПа, соответственно.

На рисунке 5.8 представлены фотографии образца синтезированного с использованием химической печи.



Рисунок 5.8 - Фотографии образцов синтезированных из шихты состава (Ti+B) + (Ti+0,5C) + 45% Ti с использованием химической печи.

На рисунке 5.9 представлены фотографии микроструктуры скола (поверхностей разрушения) пористых образцов, полученных при давлении прессования P =215 МПа при разном увеличении.



a)



б)

Рисунок 5.9 - Фотографии скола образца синтезированного из шихты состава (Ti+B) + (Ti+0,5C) + 45% Ti с использованием "химической печи" при увеличении: а) x10; б) x25.

Как видно, из рисунков 5.8-5.9, образцы, синтезированные из шихты состава (Ti+B) + (Ti+0,5C) + 45% Ti с использованием химической печи, обладают анизотропией и имеют пористую слоистую структуру. Синтезированные образцы характеризуются периодической структурой в виде чередующихся слоев, имеющих различную пористость. Наблюдается изменение поровой структуры в направлении от периферии к центру. Размер пор составляет 100-300 мкм. Имеют сферическую форму. Общая пористость синтезированного материала составляет 15-25%. Пористость полученных образцов определялась методом гидростатического взвешивания [164].

На рисунке 5.10 представлена фотография порового пространства.



Рисунок 5.10 - Фотография порового пространства образца, синтезированного из шихты состава (Ti+B) + (Ti+0,5C) + 45% Ti с использованием химической печи.

На рисунке 5.11 представлена рентгенограмма фазового состава образца, синтезированного из шихты состава (Ti+B) + (Ti+0,5C) + 45% Ti.



Рисунок 5.11- Типичная рентгенограмма фазового состава продукта синтеза

полученного из шихты состава (Ті+В) + (Ті+0,5С) + 45% Ті

Результаты рентгенофазового анализа показали, что продукты синтеза в основном состоят из четырех фаз: нитрида титана TiN, борида титана TiB, карбида титана TiC и титана Ti. Кроме этого, как показал элементный анализ, имеются примеси оксида титана, что объясняется условиями проведения синтеза. Пики оксидов титана на рентгенограмме не были выявлены из-за их малого содержания в продуктах реакции.

# 5.5 Исследование влияния газовой атмосферы при синтезе

Было исследовано влияние атмосферы при синтезе на структурообразование, химический состав и предел прочности при сжатии синтезированных пористых образцов. Исследованию подвергались образцы из шихты состава (Ti+B) + (Ti+0,5C) + x%Ti (при x = 25 и 30). Синтез проводился на воздухе, в оболочке из песка, в атмосфере аргона при давлении 5, 10, 20, 40 атм.), в вакууме при давлении  $10^{-1}$  мм рт. ст.. Исследованию подвергались образцы отпрессованные при давлении P = 55 МПа.

Результаты испытаний влияния атмосферы при синтезе на предел прочности при сжатии представлены в таблицах 5.9 и 5.10для образцов полученных из шихт составов(Ti+B) + (Ti+0,5C) + 25% Ti и (Ti+B) + (Ti+0,5C) + 30% Ti, отпрессованных при давлении P = 55 МПа[164].

Атмосфера	Предел прочности <sub>беж</sub> , МПа.
Воздух	1,5
Оболочка из песка	32
Вакуум	3
Аргон	79

Таблица 5.9 - Влияние атмосферы при синтезе на предел прочности, полученных образцов при сжатии, образцов состава (Ti+B) + (Ti+0,5C) + 25% Ti

Атмосфера	Предел прочности <sub>осж</sub> , МПа.
Воздух	3
Оболочка из песка	43
Вакуум	4
Аргон	105

Таблица 5.10 - Влияние атмосферы при синтезе на предел прочности, полученных образцов при сжатии, образцов состава (Ti+B) + (Ti+0,5C) + 30% Ti

Из таблиц 5.9 и 5.10 видно, что наибольшим пределом прочности на сжатие обладают образцы, синтезированные в инертной среде аргона и составляют 79 и 105 МПа для шихт составов(Ti+B) + (Ti+0,5C) + 25%Ti и (Ti+B) + (Ti+0,5C) + 30%Ti, соответственно. Образцы, синтезированные в песчаной засыпке на воздухе показали предел прочности на сжатие  $\sigma_{cx} = 32$  и 43 МПа для шихт составов(Ti+B) + (Ti+0,5C) + 25%Ti и (Ti+B) + (Ti+0,5C) + 30%Ti, соответственно. Образцы синтезированные в песчаной засыпке на воздухе показали предел прочности на сжатие  $\sigma_{cx} = 32$  и 43 МПа для шихт составов(Ti+B) + (Ti+0,5C) + 25%Ti и (Ti+B) + (Ti+0,5C) + 30%Ti, соответственно. Образцы синтезированные на воздухе и в вакууме отличаются низкими показателями предела прочности на сжатие и не превышают 4 МПа.

Было исследовано влияние давления аргона в ректоре на предел прочности при сжатие получаемых образцов. Результаты испытаний приведены в таблице 5.11.

Таблица 5.11 - Влияние давления аргона при синтезе на предел прочности, полученных образцов при сжатии, образцов состава (Ti+B) + (Ti+0,5C) + 25% Ti

Давление газа, Р <sub>аргона</sub> , атм.	Предел прочности <sub>осж</sub> , МПа.		
5	79		
10	81		
20	78		
40	Не инициировались		

Из таблицы 5.11 видно, что увеличение давления в реакторе при синтезе пористых образцов из шихты состава(Ti+B) + (Ti+0,5C) + 25% Ti существенно не влияет на предел прочности при сжатие получаемых образцов и составляет порядка 80 МПа. Образцы из шихты состава (Ti+B) + (Ti+0,5C) + 25% Ti при давлении аргона в реакторе выше 20 атм. не инициировались.

Образцы из шихты состава (Ti+B) + (Ti+0,5C) + 30% Ti при давлении аргона в реакторе выше 5 атм. не инициировались.

На рисунках 5.12 и 5.13 представлены фотографии образцов синтезированныхв разной атмосфере [165].



Рисунок5.12 - Общий вид образцов синтезированных из шихты состава (Ti+B) + (Ti+0,5C) + 30% Ti:

а) на воздухе; б) в оболочке из песка; в) в атмосфере аргона; г) в вакууме.

Из 5.12 5.13 рисунков процесс структурообразования И виден синтезированных образцов. У образцов, синтезированных на воздухе наблюдалось небольшое увеличение по высоте (порядка 15%) и в диаметре (порядка 5-10%). Образцы отличаются высокой хрупкостью и имеют ярко желтый и бурый цвета, что объясняется высоким содержанием примесей кислорода и азота в образцах (таблица 5.4). Образцы, синтезированные в оболочке из песка и в инертной среде аргона обладают однородной плотной пористой структурой полученной при послойном горении в стационарном режиме. Образцы синтезированные в оболочке из песка имея определенное количество примесей отличаются желто-золотистым цветом. Образцы же синтезированные в инертной среде аргона имеют более "чистый" серо-серебристый цвет. Синтез образцов из шихты состава (Ti+B) + (Ti+0,5C) + x%Ti в вакууме отличается нестационарным режимом горения в результате чего образцы, полученные в вакууме, имеют ярко выраженную слоистую неоднородную структуру.





в) г)
 Рисунок 5.13 - Морфология образцов синтезированных из шихты состава (Ti+B) + (Ti+0,5C) + 30% Ti:

а) на воздухе; б) в оболочке из песка; в) в атмосфере аргона; г) в вакууме.

Содержание примесей в полученных образцах представлены в таблице 5.12.

Из таблицы 5.12 видно, что наименьшим количеством примесей обладают образцы, синтезированные в инертной среде аргона, что положительно сказывается на характеристики синтезированных пористых материалов (образцы обладают наибольшим пределом прочности при сжатии среди исследуемых). Относительно большое количество примесей у образцов синтезированных в вакууме объясняется технологией получения пористых образцов (синтез проводился при не высоком вакууме). Образцы, синтезированные в вакууме имеют низкие показатели прочности из-за ярко выраженной анизотропной слоистой структуры.

Таблица 5.12 - Влияние атмосферы при синтезе на количество примесей в полученных образцах состава (Ti+B) + (Ti+0,5C) + 30% Ti

Атмосфера	Воздух	Оболочка из	Вакуум	Аргон
		песка		
Примеси				
Кислород, О, %, (Mass)	20,49	11,36	6,95	3,52
Азот, N, %, (Mass)	8,25	5,04	3,84	2,19
Общее количество, %,(Mass)	28,74	16,40	10,79	5,71

Таким образом, наилучшие физико-механические характеристики показали образцы, синтезированные в инертной среде аргона. Пределы прочности на сжатие этих образцов составили 79 и 105 МПа для шихт составов(Ti+B) + (Ti+0,5C) + 25% Ti и (Ti+B) + (Ti+0,5C) + 30% Ti, соответственно, что превышает пределы прочности на сжатие у аналогичных образцов синтезированных на воздухе более чем в 35 раз и образцов синтезированных в песчаной засыпки более чем в 2 раза. Образцы синтезированные в оболочке из песка не смотря на меньшие пределы прочности на сжатие, по сравнению с аналогичными образцами полученными в инертной среде аргона,  $\sigma_{cx} = 32$  МПа для шихты состава(Ti+B) +

(Ti+0,5C) + 25%Ti и  $\sigma_{c\pi} = 43$  МПа для шихты состава(Ti+B) + (Ti+0,5C) + 30%Ti являются перспективными для применения. Изоляция образцов, в виде песчаной засыпки, позволила снизить общее количество примесей почти в 2 раза и повысить предел прочности на сжатие более чем в 14 раз по сравнению с образцами синтезированными на воздухе. Проведение синтеза в вакууме положительных результатов не дал.

# 5.6 Исследования биосовместимости и цитотоксичности полученных материалов

Для исследования биосовместимости и цитотоксичности полученных материалов использовались два состава: 1) (Ti+B) + (Ti+0,5C) +30Ti и 2) (Ti+B) + (Ti+0,5C) +45% Ti.

Образцы были отмыты путем пятикратного погружения в 50 мл стерильного фосфатно-солевого буфера (Sigma), высушены, закрыты В пакеты ДЛЯ автоклавирования, простерилизованы в автоклаве при температуре 121 °C и давлении 2,1 атм. в течении 20 минут. Тестирование проводилось на мультипотентных мезинхимальных стромальных клетках костного мозга, 2 пассажа в условиях invitro. Клеточный материал был получен из банка клеток ГУЗСО «Клинический центр клеточных технологий». Клетки культивировали в стандартных условиях в инкубаторе SANYOMCO-20AV в режиме 37 °C, при постоянной влажности и 5% CO2 в культуральных флаконах (NUNC), площадью 175 кв. см. Тестирование проводилось в культуральных 24 луночных планшетах (NUNC) на среде aMEM (Sigma), с 10% фетальной бычьей сыворотки (HyClone), 2mML- аланин-глутамине (Invitrogen).

Опыт осуществляли методами прямого контакта эксплантатов и мезинхимальных клеток. Подсчет клеток и анализ их жизнеспособности проводился на автоматизированном анализаторе Vi-CellXR. Через 2 часа планшет был осмотрен на микроскопе, с целью подтверждения адгезии клеток к поверхности пластика. Морфология оценивалась при помощи инвертированного микроскопа проходящего света с системой видеонаблюдения «Carl ZEISS

Observer. A1» с помощью программного комплекса AxioVision 6.3. Наличие клеток на материале и характер их роста изучались на электронном микроскопе JEOLJSM-63909A. Для подтверждения наличия клеток на материале использовали краситель ядер клеток (ДАПИ). Наличие клеток доказывали по красителя поверхности материала флуоресцентной свечению на при микроскопии.

Для подтверждения жизнеспособности клеток на поверхности материалов проводился «эксплант-тест», заключающийся в перенесении материала на новую лунку с культуральной средой и отслеживании миграции клеток с материала на поверхность пластика.

Клетки с материалом фиксировали в несколько этапов. Отмывали фрагменты в PBS (фосфатно-сульфатном буфере), затем в течении 10 минут фиксировали в 2,5% растворе глютарового альдегида и с экспозицией по 5 минут - в растворе пропанола нарастающей концентрации 40%, 60%, 80% и 99,5%.

Установлено, что наружные просветы пор и поверхность материала полностью закрыты по всей площади. Наблюдаются клетками Клетки пролиферируют соединительнотканные элементы. апозиционно, наслаиваясь друг на друга. На рисунке 5.14 видно положение клетки на исследуемом материале.



Рисунок 5.14 - Расположение клеток в порах материала

(Ti+B) + (Ti+0,5C) +30% Ti 171 Из рисунка 5.14 видно, что прилегание клеток к титану и к кристаллам моноборида и карбида титана плотное. При этом интенсивность пророста клеток в образце с составом (Ti+B) + (Ti+0,5C) +30% Ti выше, чем в образце с составом (Ti+B) + (Ti+0,5C) +45% Ti. Это позволяет сделать вывод о несколько большей биосовместимости титана, чем моноборида титана.

Эксперимент на биосовместимость и цитотоксичность образцов металлокерамики на основе тройной системы Ti-B-C со сквозной пористостью доказал их абсолютную биосовместимость и отсутствие токсичности к культурам мезинхимальных мультипотентных стволовых клеток, показал высокую степень адгезии клеточных элементов, активную миграцию и пролиферацию клеток на поверхности разработанных материалов.

### Выводы по Главе 5

1. В результате проведенных исследований получена биосовместимая пористая металлокерамика на основе тройной системы Ti-B-C с избытком титана.

2. Определены температуры, скорости и пределы горения. Установлено, что с увеличением количества и размера частиц титана в шихте наблюдается снижение температуры горения и увеличение прочности у всех исследуемых образцов. Предел прочности при сжатии образцов, синтезированных из шихты состава (Ti+B) + (Ti+0,5C)+ 30%Ti при давлении прессования P = 130 MПa, составил  $\sigma_{cx}$  = 69 MПa при общей пористости синтезированного материала более 50%. Синтезированный пористый материал имеет непрерывный каркас с открытыми порами вытянутой формы высотой 20-100 мкм и длиной 100-500 мкм.

3. Образцы, синтезированные из шихт с избытком титана от 0 до 20% имеют ярко выраженную слоистую структуру и обладают существенной анизотропией свойств. Синтез шихт с избытком титана 25% и 30% протекает в стационарном режиме. Образцы отличаются более компактной и однородной структурой с сохранением исходных размеров после синтеза, что положительно сказывается на прочностных характеристиках полученных пористых материалов. Образцы с избытком титана 20% в обычном режиме не инициировались.

Установлено, что предел прочности при сжатии поперек направления распространения фронта горения в среднем на 30% больше, чем вдоль.

4. Использование «химической печи» позволило расширить пределы горения и увеличить избыток титана в шихте (Ti+B) + (Ti+0.5C)+x%Ti до 50 %, а также проводить сжигание порошковых образцов, отпрессованых при более высоких давлениях, что значительно увеличило прочностные характеристики получаемого материала. Предел прочности при образцов, сжатии синтезированных с использованием «химической печи» из шихты состава (Ti+B) + (Ti+0,5C) + 45% Ti при давлении прессования P = 325 МПа, составил  $\sigma_{cm} = 121$ МПа. Синтезированные с использованием "химической печи" образцы имеют периодическую структуру в виде чередующихся слоев с различной пористостью. Наблюдается изменение поровой структуры в направлении от периферии к центру. Размер пор составляет 100-300 мкм. Общая пористость синтезированного материала составляет 15-25%.

5. В ходе испытаний влияния атмосферы при синтезе на предел прочности при сжатии установлено, что наибольшим пределом прочности на сжатие обладают образцы синтезированные в инертной среде аргона и составляют 79 и 105 МПа для шихт составов(Ti+B) + (Ti+0,5C) + 25%Ti и (Ti+B) + (Ti+0,5C) + 30%Ti, соответственно, при общей пористости 50 %.

6. Экспериментально доказана биологическая совместимость синтезированных опытных образцов к культурам мезинхимальных мультипотентных стволовых клеток. Установлено, что увеличение содержания титана в полученном материале, увеличивает количество клеток на исследуемых образцах.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертации выполнен обзор и проведен анализ основных видов пористых, в том числе имплантационных материалов и методов их получения.

В зависимости от назначения к пористым материалам предъявляются свои особые свойства. При их изготовлении, как правило, необходимо решать две противоречивые сложные технологические задачи: обеспечение высокой пористости и достижение удовлетворительной прочности получаемого материала.

Подробно рассмотрено применение самораспространяющегося (CBC) и высокотемпературного синтеза показана перспективность его использования для синтеза прочных проницаемых пористых материалов на основе титана. Метод СВС отличается от методов порошковой металлургии простотой технологии, малой энергоемкостью, безотходностью и широкими возможностями варьирования технологических параметров, что позволяет получать пористые проницаемые материалы с заданными физико-химическими свойствами.

В результате проделанной теоретической и экспериментальной работы можно сделать следующие выводы.

1. Исследованы закономерности самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) для получения пористых металлокерамических материалов при горении систем Ті-В, Ті-С и Ті-В-С с избытком титана из негранулированных и гранулированных шихт. Определены температуры, скорости и пределы горения выбранных смесей, фазовый состав продуктов горения, пористость и предел прочности при сжатии синтезированных пористых образцов.

2. Показана перспективность использования гранулированной исходной шихты систем Ti-B и Ti-C для получения пористых материалов. Исследовано влияние гранулирования и размера гранул на закономерности горения, структурообразование, химический и фазовый составы, пористость и прочностные характеристики получаемых пористых материалов. Установлено, что скорость и температура горения гранулированной шихты выше, чем у

негранулированной. Скорость горения увеличилась на 0,3-0,6 мм/с, а температура горения – на 150-300 °C. Пористость синтезированных образцов и размер пор увеличился до 54-67% и 100-400 мкм, соответственно. Прочность снизилась незначительно. Предел прочности при сжатии пористого образца, гранулированной (Ti+B)+40%Tiсинтезированного ИЗ шихты состава С использованием комбинации марок титана ПТМ-2 и ПТС-2, составил  $\sigma_{cm}$  = 35 МПа при давлении прессования шихты P = 55 МПа.

3. Разработан способ получения пористых многослойных проницаемых материалов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, при котором формование заготовки проводится послойно из гранул различных фракций при одинаковом или различных давлениях прессования. Образцы металлокерамики, синтезированные из гранулированной шихты, отличаются более развитой поровой структурой, при этом возможно регулирование конечной пористости образца за счет варьирования размера гранул и удельного давления прессования, что позволяет получать материалы с заданным размером пор и пористостью.

4. Для негранулированных шихт системы Ti-B-C экспериментально определены температуры, скорости и пределы горения. Установлено, что с увеличением количества и размера частиц титана в шихте наблюдается снижение температуры горения и увеличение прочности у всех исследуемых образцов. Предел прочности при сжатии образцов, синтезированных из шихты состава (Ti+B) + (Ti+0,5C)+ 30%Ti при давлении прессования P = 130 МПа, составил <sub>осж</sub> = 69 МПа при общей пористости синтезированного материала более 50%. Синтезированный пористый материал имеет непрерывный каркас с открытыми порами вытянутой формы высотой 20-100 мкм и длиной 100-500 мкм.

5. Использование «химической печи» позволило расширить пределы горения и увеличить избыток титана в шихте (Ti+B) + (Ti+0,5C)+x%Ti до 50 %, а также проводить сжигание порошковых образцов, отпрессованых при более высоких давлениях, что значительно увеличило прочностные характеристики получаемого материала. Предел прочности при сжатии образцов, синтезированных с

использованием «химической печи» из шихты состава (Ti+B) + (Ti+0,5C) + 45% Ti при давлении прессования P = 325 МПа, составил  $\sigma_{c\pi}$  = 121 МПа. Синтезированные с использованием "химической печи" образцы имеют периодическую структуру в виде чередующихся слоев с различной пористостью. Наблюдается изменение поровой структуры в направлении от периферии к центру. Размер пор составляет 100-300 мкм. Общая пористость синтезированного материала составляет 15-25%.

6. При исследовании влияния газовой атмосферы установлено, что наибольшим пределом прочности на сжатие обладают образцы, синтезированные в инертной среде аргона. Предел прочности на сжатие составляет 79 и 105 МПа соответственно для шихт составов (Ti+B) + (Ti+0,5C) + 25%Ti и (Ti+B) + (Ti+0,5C) + 30%Ti при давлении прессования 55 МПа.

7. Методом СВС получена пористая металлокерамика на основе системы Ті-В-С с общей пористостью более 50% и прочностью на сжатие выше 100 МПа. Поровое пространство представляет собой непрерывный каркас с открытыми порами, имеющими размер в интервале 50 - 400 мкм. Поры имеют неопределенную форму с шероховатой губчатой поверхностью.

8. Экспериментально доказана биологическая совместимость полученных опытных образцов пористой CBC-металлокерамики к культурам мезинхимальных мультипотентных стволовых клеток. Совместными работами с СамГМУ показана перспектива применения полученных материалов в качестве клеточных носителей в челюстно-лицевой хирургии и разработан способ получения пористых материалов.

9. На производственных площадях Инженерного центра CBC на учебноопытной базе «Петра-Дубрава» Самарского государственного технического университета организован участок по изготовлению пористых биосовместимых материалов методом CBC для изготовления заготовок имплантатов.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Белов, С.В. Пористые проницаемые материалы: Справ, изд. [Текст] / С.В. Белов, П.А. Витязь, В.К. Шелег; Под ред. Белова С.В. - М.: Металлургия, 1987. - 335 с.

 Карнаухов, А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов [Текст] / А.П. Карнаухов. - Новосибирск: Наука, 1990. - 470 с.

3. Черемской, П.Г. Поры в твердом теле [Текст] / П.Г. Черемской, В.В. Слезов, В.И. Бетехтин. - М.: Энергоатомиздат, 1990. - 376 с.

4. Белов, С.Б. Пористые металлы в машиностроении [Текст] / С.Б. Белов. - М.: Машиностроение, 1976. - 183 с.

 Бабич, Б.Н. Металлические порошки и порошковые материалы: справочник [Текст] / Б.Н. Бабич, Е.В. Вершинина, В.А. Глебов; Под ред. Ю.В. Левинского. - М.: ЭКОМЕТ, 2005. - 520 с.

6. Бегун, П.И. Биомеханика [Текст] / П.И. Бегун, Ю.А. Шукейло. - СПб.: Политехника, 2000. - 463 с.

7. Образцов, И.Ф. Проблемы прочности в биомеханике [Текст] / И.Ф. Образцов. - М.: Высш. шк., 1988. - 311 с.

8. Карлов, А.В. Системы внешней фиксации и регуляторные механизмы оптимальной биомеханики [Текст] / А.В. Карлов, В.П. Шахов. - Томск: STT, 2001. - 480 с.

9. Карлов, А.В. Общие закономерности биотрансформации и остеоинтеграции кальциофосфатных материалов [Текст] / А.В. Карлов, В.П. Шахов, И.А. Хлусов и др // Клинические и фундаментальные аспекты ортопедии и травматологии: Сборник статей, посвященный 10-летию Центра ортопедии и медицинского материаловедения ТНЦ СО РАМН. - Томск, 2003. - С. 123 - 134.

Cook, S.D. Fatique properties of carbon- and porous-coated Ti-6Al-4V-alloy
 [Text] / S.D. Cook, F.S. Georgette, H.B. Skinner, R.J. Haddad // J. Biomed. Mater.
 Res. – 1984. – V.18. – P. 497-512.

11. Мержанов, А.Г. Процессы горения и синтез материалов [Текст] / А.Г. Мержанов. - Черноголовка: ИСМАН, 1998. - 512 с.

12. Научно-технические разработки в области СВС: Справочник под общей ред. академика А. Г. Мержанова. - Черноголовка: ИСМАН, 1999. - 196 с.

13. Мержанов, А.Г. Авторское свидетельство № 255221, 1967 [Текст] / А.Г. Мержанов, В.М. Шкиро, И.П. Боровинская // Бюлл. изоб., 1971, №10. Патент Франции № 7014363, 1972. Патент США № 3726643, 1973. Патент Англии № 1321084, 1974.

14. Мержанов, А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких неорганических соединений [Текст] / А.Г. Мержанов, И.П. Боровинская // Докл. АН СССР, 1972. - т. 204. - № 2. - С. 366 - 369.

15. Кац, С.М. Высокотемпературные теплоизоляционные материалы [Текст] / С.М. Кац. - М.: Металлургия, 1981. - 232 с.

16. Витязь, П.А. Классификация свойств пористых материалов [Текст] / П.А. Витязь, В.К. Шелег, В.М. Капцевич и др.// Порошковая металлургия. – 1998.-N12. - C. 72-77.

17. Степанчук, А.Н. Технология порошковой металлургии [Текст] / А.Н. Степанчук, И.И. Билык, П.А. Бойко. – К.: Выш. шк. Головное изд-во, 1989. – 415с.

Андриевский, Р.А. Пористые металлокерамические материалы [Текст] /
 Р.А. Андриевский. - М.: Металлургия, 1964. - 187 с.

19. Павловская, Е.И. Металлокерамические фильтры [Текст] / Е.И. Павловская, Б.Ф. Шибряев. - М.: Недра, 1967. - 164 с.

20. Порошковая металлургия. Спеченные и композиционные материалы. Под ред. В. Шатта. Пер. с нем. М.: Металлургия, 1983. – 520 с.

21. Шелег, В.К Свойства пористых порошковых материалов [Текст] / В.К. Шелег, В.М. Капцевич, А.Н. Сорокина, В.В. Савич, С.А. Беденко, В.В. Мазюк // Порошковая металлургия, 1988. - N7. - С. 74-80.

22. Юхвид, В.И. СВС-металлургия: литье и наплавка [Текст] / В.И. Юхвид // В сб.: Технология: серия - оборудование, материалы, процессы. - М., 1988. - С. 57-64.

23. Merganov, A.G. The Self-propagating high-temperature synthesis in the field of centrifugal forces [Text] / A.G. Merganov, V.I. Yukhvid // Proc. First US -

Japanese Workshop on combustion synthesis, Tokyo, Japan, 1990. – P. 1 - 22.

24. Митричев, И.И. Компьютерное моделирования газодинамической обстановки внутри каналов высокопористого ячеистого материала [Текст] / И.И. Митричев, Э.М. Кольцова, А.В. Женса // Фундаментальные исследования, № 11, Часть 2, 2012. - С. 440-446.

25. Анциферов, В.Н. Высокопористые проницаемые материалы [Текст] / В.Н. Анциферов, В.Д. Храмцов, В.А. Васин // Конструкции из композиционных материалов, 2003, №1. – С. 3-10.

26. Анциферов, В.Н. Химические и электрохимические процессы получения высокопористых ячеистых металлов и сплавов [Текст] / В.Н. Анциферов, О.П. Кощеев, В.В. Камелин, В.И. Кичигин. - М., 1999. - 305 с.

27. Анциферов, В. Н. Высокопористые проницаемые ячеистые металлы и сплавы. Области применения [Текст] / В.Н. Анциферов, В.Д. Храмцов // Перспективные материалы, 2002, № 2. - С. 23-28.

28. Беклемышев, А.М. Структурные и гидравлические свойства высокопористых ячеистых материалов на металлической основе [Текст] / А.М. Беклемышев, А. М. - г. Пермь, Перм. гос. техн. ун-т, 1997. - 237 с.

29. Анциферов В. Н., Данченко Ю. В., Тарасов А. В., Смирнов И. А. Двухслойные фильтры для установок очистки сжатого воздуха // Химическая пром-стъ. 1994. № 3. С. 21-30.

30. 50 лет порошковой металлургии Беларуси. История, достижения, перспективы: ред. Кол.: А.Ф. Ильющенко [и др.]. – Минск, 2010. – 632 с.

31. Лукс, А.Л. Исследование высокоэффективных аммиачных тепловых труб энергосберегающих систем терморегулирования крупногабаритных конструкций космического аппарата [Текст] / А.Л. Лукс, А.Г. Матвеев // Вестник Самарского государственного университета. Естественнонаучная серия. - №6(56). - 2007. - С. 401 - 418.

32. Жданок, С.А. Использование тепло- и массообменных технологий в системах терморегулирования космических аппаратов [Текст] / С.А. Жданок, Л.Л. Васильев, А.Г. Кулаков, М.И. Рабецкий // Информатика. Материалы и технологии

для космических аппаратов, 2007, № 3. - С. 34-40.

33. Хайрнасов, С.М. Экспериментальное моделирование контурной тепловой трубы [Текст] / С.М. Хайрнасов, Е.Н. Письменный, Ю.Е. Николаенко, Б.М. Рассамакин // Тепловые режимы и охлаждение радиоэлектронной аппаратуры. - 1999. - вып.1. - С. 57-61.

34. Николаенко, Ю.Е. Контурные тепловые трубы с алюминиевым испарителем для комбинированных систем охлаждения РЭА [Текст] / Ю.Е. Николаенко, Б.М. Рассамакин, С.М. Хайрнасов // Технология и конструирование в электронной аппаратуре.- 2002.- №3. - С. 22-26.

35. Теплогидравлические процессы в контурных тепловых трубах с капиллярным насосом на основе оксида алюминия: Автореф. дис. канд. техн. наук: 05.14.06 / С.М. Хайрнасов / Нац. техн. ун-т Украины "Киев. політехн. ін-т ". - К., 2003. - 20 с.

36. Анциферов, В.Н. Неразрушающий метод определения лантана и церия в высокопористых каталитических блоках [Текст] / В.Н. Анциферов, А.М. Макаров, О.А. Лямина, А.С. Карасик // "Заводская лаборатория", № 8, 1999 г. - С.25.

37. Петюшик, Е.Е. Структурные свойства пористой керамики, полученной методом гидратационного твердения дисперсного алюминия [Текст] / Е.Е. Петюшик, Н.А. Афанасьева, В.Е. Романенков // Сб. «Порошковая металлургия», №32. - С.169-173.

38. Белов, С.В. Пористые металлы в машиностроении [Текст] / С.В. Белов. - М.: Машиностроение, 1981. - 247 с.

39. Витязь, П.А. Свойства пористых порошковых материалов из алюминия [Текст]
/ П.А. Витязь, В.М. Капцевич, В.Е. Романенков, Т.А. Смирнова, А.И. Сорокина // Сб. Порошковая металлургия. - Мн: Выш. школа, 1986, вып. 10. - С. 106 - 109.

40. Витязь, П.А. Пористые порошковые материалы и изделия из них [Текст] / П.А. Витязь, В.М. Капцевич, В.К. Шелег - Мн.: Высшая школа, 1987. - 164 с.

41. Витязь, П.А. Фильтрующие материалы: свойства, области применения, технология изготовления [Текст] / П.А. Витязь, В.М. Капцевич, Р.А. Кусин - Мн.: НИИ ПМ с ОП, 1999. - 304 с.
42. Sadykov, V. Design of Some Oxide [Text] / V. Sadykov, V. Parmon, S. Tikhov // Metal Composite Supports and Catalysts, Composite Interfaces, 2009, №16. - P. 457 - 476.

43. Pavlova, S. N. Monolith composite catalysts based on ceramometals for partial oxidation ofhydrocarbons to synthesis gas [Text] / S. N. Pavlova, S. F. Tikhov, V. A. Sadykov, Yu. N. Dyatlova, O. I. Snegurenko // Stud. Surf. Sci. Catal. 151, 2004 . - P. 223 - 228.

44. Tikhov, S.F. ZrFe intermetallides for FTS: before and after encapsulation in aluminacontaining matrices [Text] / S. F. Tikhov, Yu. N. Dyatlova, A. E. Kuzmin, V. I. Kurkin, V. A. Sadykov, E. V. Slivinsky // Prep. Paper - Amer. Chem. Soc., Div. Petr. Chem. 50, 2005. – P. 188-191.

45. Золотовский, Б.П. Развитие технологии и производства сферического оксида алюминия для носителей, адсорбентов и катализаторов [Текст] / Б.П. Золотовский, Р.А. Буянов, Г.А. Бухтиярова, Г.А. Тарабан, В.И. Мурин и др.//Журн. Прикл. Химии, 1997, т.70. - С. 299.

46. Н.А. Пахомов, В.В. Молчанов, Б.П. Золотовский, В.И. Надточий, Л.А. Исупова, С.Ф. Тихов, В.А. Бала-шев, Ю.Ю. Танашев, О.А. Парахин «Разработка катализаторов дегидрирования низших С3-С4 парафинов с использованием продукта термоактивации гиббсита»///Катализ в промышленности, 2008, спецвыпуск, с.13-19.

47. Martin, R.B. Bone as a ceramic composite material [Text] / R.B. Martin //J. Mater. Sci. Forum. - 2006. – № 1. - P. 5-16

48. Хлусов, И.А. Основы биомеханики биосовместимых материалов и биологических тканей: учебное пособие [Текст] / И.А. Хлусов, В.Ф. Пичугин, М.А. Рябцева. – Томск: Издательство Томского политехнического университета, 2007. - 149 с.

49. Гюнтер, В.Э. Никелид титана. Медицинский материал нового поколения [Текст] / В.Э. Гюнтер. - Томск: Изд-во МИЦ, 2006. - 296 с.

50. Petty, W. Total joint replacement [Text] / W. Petty. – Philadelfia: W.B. Sauders Inc., 1991. – 814 p.

51. Савич, В.В. Современные материалы хирургических имплантатов и инструментов [Текст] / В.В. Савич, М.Г. Киселев, А.И. Воронович. - 2-е изд.

перераб. и доп. – Минск: ООО «ДокторДизайн», 2004. – 104 с.

52. Stephensen, P.K. The effect of hydroxyapantite coating on ingrowth of bone into cavities in an implant [Text] / P.K. Stephensen, M.A.R. Freeman, P.A. Revell and all.// J. of Arthroplasty. - 1991. - Vol. 6. -  $N_{21}$ . - P. 51 - 58.

53. Cameron, H.U. The effect of movement on the bonding of porous metal to bone [Text] / H.U. Cameron, R.M. Pillar, I. Macnab // J. Biomed. Mater. Res. - 1973. - V. 10. - P. 301 - 311.

54. Cameron, H.U. The rate of bone ingrowth into porous metal [Text] / H.U. Cameron, R.M. Pillar, I. Macnab // J. Biomed. Mater. Res. - 1976. - V.10 - P. 295 - 302.

55. Hahn, H. Preliminary evaluation of porous metal surfaced titanium for orthopedic implants [Text] / H. Hahn, W. Palich // J. Bio-med. Mater. Res. - 1970. - V.4. - P. 571 - 577.

56. Nilles, J.L.Biomechanical evaluation of bone porous material interfaces [Text] / J.L Nilles, J.R. Coletti, C. Wilson // J. Biomed. Mater. Res. - 1973. - V.7. - P. 231 - 251.

57. Cook, S.D. Hydroxyapatite-coated porous titanium for use as an orthopaedic biologic attachment system [Text] / S.D. Cook, K.A. Thomas, J.F. Kay, M. Jarcho // ClinOrthop., V. 303. - P. 230 - 237.

58. Лясникова, А.В. Стоматологические имплантаты. Исследование, разработка, производство и клиническое применение [Текст] / А.В. Лясникова, А.В. Лепилин, Н.В. Бекренев, Д.С. Дмитриенко. – Саратов: Сарат гос. техн. ун-т., 2006. – 254 с.

59. Хобкек, Д.А. Руководство по дентальной имплантологии [Текст] / Д.А. Хобкек, Р.М. Уотсон, Л. Дж.Дж. Сизн. – М.: МЕД пресс-информ, 2007. - 224 с.

60. Лясников, В.Н. Плазменное напыление в электронике и биомедицинской технике: учеб. пособие [Текст] / В.Н. Лясников, Н.В. Протасова. Саратов: Сарат. гос. техн. ун-т, 2010. - 285 с.

61. Allan, D.O. The radiographic and imaging characteristics of porous tantalum implants within the human cervical spine [Text] / D.O. Allan, Gyu Choi Won, J. Paul

Keller and all. //Spine. - 1998. - Vol. 23.- №11. - P. 1245 - 1251.

62. Михайлов, О.В. Оптимизация состава и геометрической формы имплантатов на основе компьютерного моделирования [Текст] / О.В. Михайлов, Л.Н. Ткаченко, М.Б. Штерн, В.А. // Порошковая металлургия. – 2003. - №12. - С. 10-16.

63. Сметкин, А.А. Порошковые материалы на основе титана в дентальной импланталогии [Текст] / А.А. Сметкин, А.Н. Ярмонов, С.Г. Конюхова // Новые материалы и технологии: Порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия. 5-я междунар. науч.-техн. конф., Минск, 18-19 сентября 2002 г.: Материалы докладов. – Минск: «Топник», 2002. – С. 30 - 31.

64. Калита, В.И. Структура и механические свойства трехмерных капиллярно пористых титановых покрытий [Текст] / В.И. Калита, В.А. Парамонов // Физика и химия обработки материалов. – 2002, - №6. - С. 37 - 41.

65. Теория и практика электроимпульсного спекания пористых порошковых материалов [Текст] / Белявин К.Е., Мазюк В.В., Минько Д.В., Шелег В.К. – Мн.: Ремико, 1997. – 180 с.

66. Итин, В.И. Прочностные свойства пористых проницаемых материалов на основе титана для стоматологии [Текст] / В.И. Итин, В.Э. Гюнтер, В.Н. Ходоренко, М.Л. Чобаян и др. // Порошковая металлургия. – 1997. - №9/10. - С. 29 - 33.

67. Pilliar Robert M. PM processing of surgical implants: Sintered porous surfaces for tissue-to-implant fixation// Int. J. Powder Met., 1998. – 34, №8 – P. 33 - 45.

68. Ultrafine Powders Yield High-Strength Implants// <u>www.technology.com</u> – 2002.

69. Effect of nitrogen on mechanical properties of porous titanium compacts prepared by powder sintering// <u>www.scientific.net</u>

70. Effect of alloying elements on elastic modulus of Ti-Nb-Ta-Zr system alloy for biomedical applications// <u>www.scientific.net</u>

71. John L. Johnson. Mass production of medical devices by metal injection molding// MDDI. – 2002. - №11. // <u>www.deviceslink.com</u>

72. Новая технология изготовления медицинских имплантатов из биосовместимых материалов// <u>sciteclibrary.ru</u> – 2004.

73. Laser-sintered PM passes its medical. July/August// <u>www.metal-powder.net</u> – 2002.

74. Lagoudas, C. Dimitris The effect of transformation induced plasticity on the mechanical behavior of porous SMAs [Text] / Dimitris, C. Lagoudas, Pavlin B. Entchev and Vandygriff Eric L. // Proc. SPIE Smart Structures and Materials: Active Materials: Behavior and Mechanics – 2002. - Vol. 4699. - P. 224 - 234.

75. Li, Bing-Yun A recent development in producing porous Ni-Ti shape memory alloys [Text] / Bing-Yun Li, Li-Jian Rong, Yi-Yi Li, V.E. Gjunter. // Intermetallics – 2002. № 8. – P. 881-884. //www.elsevier.com

76. Порошковая металлургия титана [Текст] / В.С. Устинов, Ю.Г. Олесов, Л.Н. Антипин, В.А. Дрозденко. – М.: Металлургия, 1973. – 248 с.

77. Quantitative Characterization and Performance of Porous Implants for Hard Tissue Applications, ASTM STP 953, J. E. Lemons, Ed., American Society for Testing and Materials. - Philadelphia, 1987.

78. Пористые сетчатые материалы [Текст] / Сидельников Ю.И., Третьяков А.Ф., Матурин Н.И. и др. - М.: Металлургия, 1983. - 63 с.

79. Францевич, И.Н., Карпинос Д.М., Рутковский А.Е. и др. - В кн.: Совместная выездная сессия отделения физико-технических проблем материаловедения, физики, математики, механики и кибернетики, физикотехнических проблем энергетики АН УССР. Тезисы докладов. - Харьков, 1971. Киев: Науковадумка, 1971. - С. 29 - 30.

80. Ходоренко, В.Н. Биосовместимые пористые проницаемые материалы [Текст] / В.Н. Ходоренко, Ю.Ф. Ясенчук, В.Э. Гюнтер // Биосовместимые материалы и имплантаты с памятью формы. – Томск, 2001. – С. 9 - 24.

81. Innovation in Biomaterials: Titanium Foams for Tissue Attachment// www.imi.cnrc-nrc.gc.ca – 2003.

82. David, C. Processing of titanium foams / C. David // Advanced engineering materials. – 2004. - 6. - №6. - P. 369 - 376.

83. J. Barhart. Service properties and exploitability// www.hmi.de

84. Trabecular metal technology// <u>www.zimmer.com</u>

85. Medlin, D.J. Metallurgical characterization of a porous tantalum biomaterial (trabecular metal) for orthopedic implant applications [Text] / D.J. Medlin, S. Charlebois, D. Swarts, R. Shetty// Advanced materials & processing. – 2003. – P. 31 - 32.

86. Амосов, А.П. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов: Учеб. пособ. [Текст] / А.П. Амосов, И.П. Боровинская, А.Г. Мержанов; Под научной редакцией В.Н. Анциферова. - М.: Машиностроение. – 1, 2007. – 567 с.

87. Пористые порошковые материалы с анизотропной структурой: методы получения [Текст] / под.ред. П.А. Витязя. Пилиневич Л.П., Мазюк В.В., Рак А.л. и др. - Минск: Тонпик, 2005. - 236 с.

88. Ильющенко, А.Ф. Возможности и перспективы использования технологий порошковой металлургии, модифицирования поверхности и нанесения защитных покрытий в изделиях медицинской техники. В сб.: 50 лет порошковой металлургии Беларуси. История, достижения, перспективы [Текст] / А.Ф. Ильющенко, В.В.Савич. - Минск: ГНПО порошковой металлургии, 2010. - С. 541 - 582.

89. Тубалов, Н.П. Структура и эксплутационные свойства пористых металлокерамических материалов на основе окалины легированных сталей [Текст] / Н.П. Тубалов, О.А. Лебедева // Известия Томского политехнического университета. - 2007. - т.311. - №2. - С.142 - 146.

90. Боровинская, И.П. Капиллярно пористые СВС-материалы для фильтрации жидкостей и газов [Текст] / И.П. Боровинская, А.Г. Мержанов, В.И. Уваров // Наука - производству, 2001. - №10 (48). - С.28-32.

91. Зозуля, В. Д. Особенности консолидации экзотермических смесей из металлических порошков, взаимодействующих в режиме горения [Текст] / В.Д. Зозуля // Порошковая металлургия. - 1997. - №7/8. - С. 21 - 27.

92. Рогачёв, А.С. Фазо- и структурообразование в СВС- процессах [Текст] / А.С. Рогачёв, В.И. Пономарёв// Сб.: Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: теория и практика. Черноголовка: Территория, 2001. - С.95 - 121.

93. Мазной, А.С. Пористая металлокерамика СВС для блочных каталитических систем [Текст] / А.С. Мазной, А.И. Кирдяшкин, В.Д. Китлер, А.В. Восмериков, Я.Е. Барбашин // Сборник трудов Всероссийской научной школы-конференции молодых ученых «Катализ: от науки к промышленности» (г. Томск, 21-24 ноября 2011 г.). Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011. - С.47 - 49.

94. Лебедева, О.А. Шихта для получения пористого проницаемого материала [Текст] / О.А. Лебедева, Г.Т. Шечков. - Патент РФ № 2154550. 2000. Бюлл. №23.

95. Кирдяшкин, А.И. Способ изготовления крупногабаритных огнеупорных труб [Текст] / А.И. Кирдяшкин, Ю.М. Максимов, А.Н. Гущин, Л.С. Баев, Р.А. Юсупов. - Патент РФ № 2318633. 2008. Бюлл. № 3.

96. Максимов, Ю.М. Универсальный пористый насадок для беспламенной газовой горелки [Текст] / Ю.М. Максимов, А.И. Кирдяшкин, А.Н. Гущин, Л.С. Баев, Ю.М. Сидоров, Д.А. Гущин Патент РФ № 2310129. 2007. Бюлл. № 31.

97. Кирдяшкин, А.И. Закономерности технологического горения порошковых систем на минеральной основе при получении пористых композиционных материалов [Текст] / А.И. Кирдяшкин, Ю.М. Максимов, Р.А. Юсупов, В.Д. Китлер // Физика горения и взрыва. - 2002. - Т.38. - №5. - С. 85 - 89.

98. Щербаков, В.А. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез металлокерамического пеноматериала [Текст] / В.А. Щербаков, А.Г. Мержанов // Доклады академии наук. - 1997. - Т.354. - №3. - С. 346 - 349.

99. Hunter, K.R. The effect of gravity on the combustion synthesis of ceramic and ceramic-metal composites [Text] / K.R. Hunter, J.J. Moore // J. Mater. Synth. Proc.
- 1994. - V.2. -№6. - P. 355 - 365.

100.Vardumyan, L.E. Combustion synthesis of TiSi-based intermetallic foams using complex foaming agents [Text] / L.E. Vardumyan, H.L. Khachatryan, A.B. Harutyunyan, S.L. Kharatyan // Journal of Alloys and Compounds. - 2008. - №454. - P. 389 - 393.

101.Hobosyan, M.A. Chemically activated combustion synthesis of MoSi2-Al cermet foams [Text] / M.A. Hobosyan, H.L. Khachatryan, A. Davidova, S.L. Kharatyan // Chemical Engineering Journal. - 2011. - №170. - P. 286 - 291.

102.Borovinskaya, I.P. Self-propagating hightemperature synthesis of high porous Boron nitride [Text] / I.P. Borovinskaya, V.A. Bunin, A.G. Merzhanov // Mendeleev Communications. - 1997. - V.7. -№2. - P. 47 - 55.

103.Рязанов, С.А. Разработка технологии производства огнеупорных изделий из алюмотермитных композиционных материалов с использованием вторичного сырья : Дис. ... канд. техн. наук : 05.23.05 : Самара, 2005. - 199 с.

104. Вершинников, В.И. О зависимости скорости безгазового режима горения от давления [Текст] / В.И. Вершинников, А.К. Филоненко // Физика горения и взрыва. - 1978. - №5. - С. 42 - 47.

105.Владимиров В.С., Мойзис С.Е., Карпухин И.А., Корсун С.Д., Долгов В.И. Пористый огнеупорный муллитовый материал и способ его получения. Патент РФ № 2182569. 2002. Бюлл. № 14.

106.Огнеупорные изделия, материалы и сырьё: Справ. Изд. [Текст] / Карклит А.К., Пориныш Н.М., Каторгин Г.М. и др. - 4-е изд. перераб. и доп. - М.: Металлургия., 1990. - 416 с.

107. Сейдаев, А.Р. Применение СВС-огнеупоров для футеровки агрегатов черной металлургии [Текст] / А.Р. Сейдаев, М.Б. Исмаилов, Г.И. Ксандопуло, А. Г. Перменев, Л. А. Бородина // Инженерно-физический журнал. - 1993. - Т.65. - №5. - С. 623 - 626.

108. Шкадинский, К.Г. Распространение пульсирующего фронта
экзотермической реакции в конденсированной фазе [Текст] / К. Г. Шкадинский, Б.
И. Хайкин, А.Г. Мержанов // ФГВ. - 1971. - №1. - С. 19 - 28.

109.Мержанов, Л.Г. Новые явления при горении конденсированных систем [Текст] / Л. Г. Мержанов, А. К.Филоненко, И.П. Боровинская // Докл. АНСССР, 1973. - Т. 208. - №4. - С. 892 - 894.

110.Струнин, Д.В. О хаотизации колебаний фронта горения конденсированных систем при наличии плавления [Текст] // Ж. вычисл. мат. и мат. физ. -1991. - Т. 31. - С. 543 - 550.

111.Margolis, S. A New route of chaos in gasless combustion // Combustion Sci. Technology. - 1993. - Vol. 88. -No. 3-4. - P. 235 - 238.

112.Мержанов, А.Г. Новая разновидность спинового горения [Текст] / А.Г. Мержанов, А.В. Дворянкин, А.Г. Струнина // Докл. АН СССР, 1982. - Т. 267. - №4. - С. 869 - 872.

113.Боровииская, И.П. Безгазовое горение смесей порошков переходных металлов с бором [Текст] / И.П. Боровииская, А.Г. Мержанов, Н.П. Новиков, А.К. Филоненко // ФГВ. - 1974. - №1. - С. 4 - 15.

114.Филоненко, А. К. Нестационарные явления при горении гетерогенных систем, образующих тугоплавкие продукты [Текст] // Процессы горения в химической технологии и металлургии. Черноголовка: Изд-во ОИХФ АН. СССР, 1975. - С. 258 - 273.

115. Найбороденко, Ю.С. Безгазовое горение смеси металлов и самораспространяющийся высокотемпературный синтез интерметаллидов [Текст]
/ Ю.С. Найбороденко, В. И. Итин, А. Г. Мержанов, И.П. Боровинская, В.П. Ушаков, В.М. Маслов // Изв. вузов. Сер. Физика. - 1973. - №6. - С. 142 - 146.

116. Shkiro, V. M. Gasless combustion in systems metal-carbon/ V.M. Shkiro // Joint Meet, of the Soviet and Italian Sections of Combustion Institute Proceedings. Pisa, November 5-9, 1990. - Napoli: Combustion Institute PubL. - 1990. - P. 42.

117. Шкиро, В. М. О структуре колебаний при горении смесей тантала с углеродом [Текст] / В. М. Шкиро, Г. А. Нерсисян // ФГВ. - 1978. - Т. 14. - №1. - С. 149 - 151.

118. Мукасьян, А.С. Влияние газифицирующихся фаз на горение титана в воздухе [Текст] / А.С. Мукасьян, В.А. Шугаев, Н.В. Кирьяков // ФГВ. - 1993. - Т.
42. - №1. - С. 9 - 13.

119. Mukasyan, A.S. Combustion modes in the titanium-nitrogen system at law nitrogen pressure [Text] / A.S. Mukasyan, S.G. Vadchenko, I.O. Khomenko // Combustion Flame. - 1997. - Vol. 111. - P. 65 - 72.

120. Филоненко, А. К. Влияние теплопотерь на условия и параметры горения титана в азоте [Текст] / А.К. Филоненко// ФГВ, 1994. Т. 30. №4. С. 42-45.

121. Филоненко, А. К. Спиновое горение титана при низком давлении [Текст] / А.К Филоненко // ФГВ. - 1991. - Т. 27. - №6. - С. 41 - 45.

122. Вадченко, С. Г. Волновые режимы горения гафния в азоте [Текст] / С.Г. Вадченко, И.А. Филимонов // ФГВ. - 1999. - Т. 352. - С. 47 - 53.

123. Ермаков, В. И. Экспериментальное исследование процесса зажигания безгазовых систем волной горения [Текст] / В. И. Ермаков, А. Г. Струнина, В.В. Барзыкин // ФГВ. - 1976. - Т. 12. - №2. - С. 211 - 217.

124. Дворянкин, А.В. Закономерности спинового горения термитов [Текст] /
А.В. Дворянкин, А. Г. Струнина, А. Г. Мержанов // ФГВ. - 1982. - Т. 18. - №2. - С.
10 - 16.

125. Максимов, Ю.М. Спиновое горение безгазовых систем [Текст] / Ю.М. Максимов, А.Т. Пак, Г.В. Лавренчук, Ю.С. Найбороденко, А.Г. Мержанов // ФГВ. - 1979. - №3. - С. 156 - 159.

126. Итин, В.И. Закономерности самораспространяющегося высокотемпературного синтеза соединений титана с элементами группы железа [Текст] /
В. И. Итин, Л. Д. Братчиков, А. Г. Мержанов, В. М. Маслов // ФГВ. - 1981. - Т. 17.
- №3. - С. 62 - 67.

127. Кирдяшкин, А.И. Функциональная пористая металлокерамика СВС: Разработка и применения [Текст] / А.И. Кирдяшкин, Ю.М. Максимов // Фундаментальные и прикладные проблемы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза: Материалы научного семинара. Томск: Изд-во ИОА СО РАН. 2009. - С. 55 - 61.

128. Самсонов, Г.В. Тугоплавкие соединения [Текст] / Г.В. Самсонов, И.М. Виницкий. - М.: Металлургия, 1978. - 558 с.

129. Свойства неорганических соединений: Справочник [Текст] / Ефимов Н.И. и др. - Л.: Химия, 1983. - 392 с.

130. Рабинович, В.А. Краткий химический справочник [Текст] / В.А. Рабинович, З.Я. Хавин. - Л.: Химия, 1978. - 392 с.

131. Гусев, А.И. Физическая химия нестехиометрических тугоплавких соединений [Текст] / А.И. Гусев. – М.: Наука, 1991. – 286 с.

132. Influence of precursor preparation on cell structure of porous Ti composite / Makoto Kobashi, NaoyukiKanetake / 16th international conference on composite materials – Kyoto, Japan, 2007.

133. Андриянов, Д.И. Получение пористого титана в режиме СВС [Текст] / Д.И. Андриянов, Е.И. Латухин, А.Р. Самборук, К.С. Сметанин // В сборнике: Материалы Всероссийской научно-технической конференции «Высокие технологии в машиностроении», Самара, СамГТУ, 17-20 ноября 2010. - С. 188 - 189.

134. Андриянов, Д.И. Гранулирование шихты как способ регулирования пористости в процессе СВС синтеза [Текст] / Д.И. Андриянов, А.Р. Самборук // В сборнике: Материалы Всероссийской научно-инновационной молодежной конференции «Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент», Тамбов, 31 октября – 2 ноября 2011. – С. 81 - 83.

135. Андриянов, Д.И. Использование гранулирования в технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза для получения пористого карбида [Текст] / Д.И. Андриянов, А.П. Амосов, Е.И., А.Р. Самборук // Вестник СамГТУ. Серия «Технические науки», №3 (43), Самара, 2014 г. - С. 73 - 81.

136. Андриянов, Д.И. СВС пористого карбида титана из грануллированной шихты [Текст] / Д.И. Андриянов, А.Р. Самборук, А.С. Куренков // Сборник научных трудов XI-ой Международной научно-практической конференции

«Современные инструментальные системы, информационные технологии и инновации», Курск, 19-21 марта 2014 года С. 100 - 104.

137. Кипарисов, С.С. Карбид титана: получение, свойства, применение [Текст] / С.С. Кипарисов, Ю.В. Левинский, А.П. Петров. - М.: Металлургия, 1987. - 216 с.

138. Щербаков, В.А. Формирование структуры пористого продукта при горении смеси титан-сажа [Текст] / В.А. Щербаков, А.Н. Сизов // Доклады Академии Наук, 1996. - Т. 348. - №1. - С. 69 - 73.

139. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза: учеб. пособие [Текст] / Е.А. Левашов, А.С. Рогачев, В.В. Курбаткина и др. – М.: Изд. Дом МИСиС, 2011. – 377 с.

140. Скобельцов, В.П. Влияние газовыделения на закономерностях горения при самораспространяющемся высокотемпературном синитезе карбида титана и бинарного карбида титана, хрома [Текст] / В.П. Скобельцов, И.А. Лазунин, И.Ю. Мурзин // Физика аэродисперсных систем. Вып. 29, 1986. - С. 38 - 43.

141. Амосов, А.П. Технология СВС с фильтрацией газов для получения керамических порошков [Текст] / А.П. Амосов, А.Г. Макаренко, А.Р. Самборук, Б.С. Сеплярский, В.П. Скобельцов, Д.В. Закамов // Вестник СамГТУ. - Серия «Технические науки». - Выпуск 5. - 1998.

142. Амосов, А.П. Гранулирование в порошковой технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [Текст] / А.П. Амосов, А.Г. Макаренко, А.Р. Самборук, Б.С. Сеплярский, А.А Самборук А.А. и др. // Известия вузов. ПМ и ФП. Москва. - 2011. - №2. - С. 30 - 37.

143. Камынина, О.К. Механизм и динамика формирования пористого продукта в волне СВС [Текст] / О.К. Камынина, А.С. Рогачев, А.Е. Сычев А.Е., Л.М. Умаров // Цветная металлургия. Известия вузов, №6, 2003. - С. 69 - 74.

144. Шкиро, В.М. Процессы горения в химической технологии и металлургии [Текст] / В.М. Шкиро, И.П. Боровинска. - Под ред. А.Г. Мержанова. Черниголовка: ОИХФ АН СССР, 1975. - 253 с.

145. Андриянов, Д.И. Синтез пористых биосовместимых материалов [Текст] / Д.И. Андриянов, А.П. Амосов, Е.И. Латухин, А.Р. Самборук // В сборнике: Тезисы докладов IVй Международной научно заочной конференции «Актуальные вопросы современной техники и технологии» - Липецк, 23 апреля 2011. - С. 112 - 113.

146. Андриянов, Д.И. Получение биосовместимых пористых материалов на основе моноборида титана методом СВС [Текст] / Д.И. Андриянов, А.П. Амосов, Е.И. Латухин, А.Р. Самборук, И.М. Байриков, А.Е. Щербовских// Вестник СамГТУ. Серия «Технические науки», № 4 (32), Самара, 2011 г.- С. 96 - 102.

147. Андриянов, Д.И. Прочность нестехиометрического моноборида титана полученного из гранулированной шихты [Текст] / Д.И. Андриянов, А.П. Амосов, Е.И. Латухин, А.Р. Самборук // В сборнике: Материалы Всероссийской научнотехнической конференции «Высокие технологии в машиностроении», Самара, СамГТУ, 25-28 окт. 2011. - С.146 - 148.

148. Андриянов, Д.И. Пористый моноборид титана на титановой связке, полученный из гранулированной шихты методом СВС [Текст] / Д.И. Андриянов, А.Р.Самборук, В.С. Ищенко // В сборнике: Материалы Всероссийской научнотехнической конференции «Высокие технологии в машиностроении», Самара, СамГТУ, 24-26 окт. 2012. - С. 90 - 92.

149. Патент № 2518809 РФ. МПК В22F3/23. Способ получения пористых материалов [Текст] / Амосов А.П., Самборук А.Р., Латухин Е.И., Андриянов Д.И., Байриков И.М., Щербовских А.Е., Кривченко К.А..; Приоритеты: Дата подачи заявки: 29.03.2012, Дата публикации заявки: 10.10.2013 Бюл. №28. Заявка 2012112034/02. Опубликовано: 10.06.2014 г. Бюл. № 16.

150. Андриянов, Д.И. Пористая композиционная керамика на основе титана, полученная методом СВС [Текст] / Д.И. Андриянов, А.П. Амосов, Е.И. Латухин, А.Р. Самборук, Д.М. Давыдов, В.С. Ищенко // В сборнике тезизов: XVIII Международной конференции "Физика прочности и пластичности материалов", Самара, СамГТУ, 2-4 июля 2012. - С. 5.

151. Витязь, П. А. Пористые порошковые материалы и изделия из них [Текст] /П.А. Витязь. - Минск : Высшая школа, 1987. - 163 с.

152. Григорян, А.С. Экспериментально-морфологическое исследование реакции костной ткани на имплантацию углеродсодержащих материалов с инициированной рентгеноконтрастностью [Текст] / А.С. Григорян, Ф.Х. Набиев, Р.В.Головин // Стоматология, 2005. - №2. - С. 4 - 9.

153. Самсонов, Г.В. Тугоплавкие соединения [Текст] / Г.В. Самсонов, И.М. Винницкий. - Справочник. – М.: Металлургия, 1976. – 560 с.

154. Ильин, А.А. Титановые сплавы. Состав, структура, свойства [Текст] / А.А. Ильин, Б.А. Колачев, И.С. Полькин . - Справочник. - М.: ВИЛС-МАТИ, 2009. - 520 с.

155. Камынина, О.К. Динамика газовыделения и формирования макроструктуры продуктов в процессе СВС: Дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.17: Черноголовка, 2004. - 127с.

156. Андриянов, Д.И. Разработка пористой композиционной СВС-керамики системы Ті-В-С [Текст] / Д.И. Андриянов, А.П. Амосов, А.Р. Самборук, Д.М.Давыдов, В.С. Ищенко // Известия ВУЗов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. - Москва, №2, 2013. - С. 44 - 48.

157. Andriyanov, D.I. Development of Porous Composite Self\_Propagating High\_Temperature Ceramics of the Ti–B–C System [Text] / D.I. Andriyanov A.P. Amosov, A.R. Samboruk, D.M. Davydov, V.S. Ishchenko// Russian Journal of Non-Ferrous Metals, 2014. - Vol. 55. - No. 5. - P. 485 - 488.

158. Щербаков, В.А. Формирование структуры пористого продукта при горении смеси титан-сажа [Текст] / В.А. Щербаков, А.Н. Сизов // Доклады Академии Наук, 1996. - Т. 348. - №1. - С. 69 - 73.

159. Камынина, О.К. Механизм и динамика формирования пористого продукта в волне СВС [Текст] / О.К. Камынина, А.С. Рогачев, А.Е. Сычев, Л.М Умаров // Цветная металлургия. Известия вузов, №6, 2003. - С. 69 - 74.

160. Чернявский К.С. Стереология в металловедении [Текст] / К.С. Чернявский. - М. : Металлургия, 1977. - 280 с.

161. Мержанов, А.Г. Твердопламенное горение [Текст] / А.Г. Мержанов, А.С. Мукасьян. – М.: ТОРУС ПРЕСС, 2007. – 336 с.

162. Филоненко, А.К. Нестационарные явления при горении гетерогенных систем, образующих тугоплавкие продукты. В сб.: Процессы горения в хим. технологии и металлургии, Черноголовка, 1975. - С. 258 - 273.

163. Kamynina, O.K Optimization of porosity in SHS-produced CoTi bone ingrowtth scaffolds [Text] / O.K. Kamynina, I. Gotman., E.Y. Gutmanas, A.E. Sytschev, S.G Vadchenko and E.N. Balikina // X International Symposium on Self-propagating High-Temperature Synthesis, Tsakhkadzor, 6-11 July, 2009, Armenia, Book of Abstracts. - pp.180 - 181.

164. Андриянов, Д.И. СВС пористой металлокерамики системы Ti-B-C с использованием химической печи [Текст] / Д.И. Андриянов, А.Р. Самборук, Д.М. Давыдов, В.С. Ищенко // Вестник СамГТУ. Серия «Технические науки», №3 (39), Самара, 2013. - С. 92 - 97.

165. Andriyanov, D.I. SHS of porous cermets from Ti-B-C preforms [Text] / A.P. Amosov, A.R. Samboruk, D.M. Davydov// Book of abstracts XII International Symposium on Self-propagating High-Temperature Synthesis In memory of Professor Alexander Merzhanov « SHS 2013», South Padre Island, Texas, USA, 21-24 October 2013.