

На правах рукописи

Буякова Светлана Петровна

**ПОЛУЧЕНИЕ, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И МЕХАНИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА ПОРИСТОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ
ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ**

05.17.11 – Технология керамических, силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой
степени кандидата технических наук

Томск 2000

Работа выполнена в Томском политехническом университете и Институте
физики прочности и материаловедения СО РАН

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
профессор С.Н.Кульков

Официальные оппоненты: доктор физ.-мат. наук, профессор В.В. Лопатин
кандидат химических наук, доцент Т.А. Хабас

Ведущая организация: Сибирский химический комбинат

Защита состоится 26 декабря 2000 года в 15 часов на заседании
диссертационного совета К 063.80.11 по защите диссертации на соискание
ученой степени кандидата технических наук при Томском политехническом
университете по адресу: г. Томск, пр. Ленина, 30, корп. 2, ауд. 117.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке
Томского политехнического университета.

Автореферат разослан 24 ноября 2000 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Петровская Т.С.

Актуальность работы.

Керамика на основе частично стабилизированного диоксида циркония перспективный материал для изготовления пористых конструкций, испытывающих в процессе эксплуатации значительное механическое воздействие (носители катализаторов, искусственные эндопротезы костной ткани и т.д.). Высокие прочность и вязкость разрушения, обеспеченные трансформационным упрочнением в ZrO_2 , позволяют получать материал с развитой поровой структурой без катастрофической потери механической прочности, а химическая инертность диоксида циркония позволяет эксплуатацию в химически активных средах, включая биологическую среду организма.

Эффективное использование керамики при создании пористых конструкций, возможно после детального изучения влияния пористости на механические свойства материала. Совокупность представлений о свойствах пористой керамики $ZrO_2(Y_2O_3)$ может быть получена в результате экспериментальных исследований, направленных на изучение морфологии элементов структуры, связи пористости с формирующейся микроструктурой, механизмов макродеформирования, влияния объёма и характера пористости на прочность и деформационную способность материала.

Способность частично стабилизированного диоксида циркония к трансформационному упрочнению в процессе деформирования определяются рядом факторов, в том числе и характеристиками микроструктуры. В связи с этим помимо представлений о пространственной конфигурации элементов микроструктуры, не менее важное значение имеют исследования, направленные на изучение параметров тонкой кристаллической структуры и их корреляции с объёмом порового пространства. На сегодняшний день нет однозначного ответа о трансформационном упрочнении в керамике с развитой поровой структурой.

Практический интерес представляют исследования, направленные на изучение возможных путей повышения прочности и деформационной способности пористой керамики. В данном случае наиболее перспективным представляется армирование пористой керамической матрицы волокнами пластичных металлов. Необходимо учесть, что при наличии в керамике раз-

витой поровой структуры площадь контакта матрицы с упрочнителем значительно сокращается, а, соответственно, изменяется и напряжённое состояние композитов. На сегодняшний день нет однозначных данных о механическом поведении композиционных материалов такого рода. Нет однозначности и в вопросах, касающихся связи объёма порового пространства, объёмной доли армирующих компонентов с прочностью композитов, что очень важно для прогнозирования эксплуатационных характеристик армированной пористой керамики. Все это и определило актуальность проведения данных исследований. Работа выполнена в рамках приоритетного направления "Компьютерное конструирование новых материалов" Государственной научно-технической программы России "Новые материалы", проектов Федеральной целевой программы «Государственная поддержка интеграции высшего образования и фундаментальной науки на 1997-2000 годы».

Цель работы

На основе исследований деформационного поведения и механических свойств разработать основы технологического процесса формирования пористой структуры заданного морфологического строения в керамике из плазмомохимического порошка $ZrO_2(Y_2O_3)$, основы технологии получения композиционных материалов с пористой керамической матрицей, армированной волокнами пластичных металлов.

В соответствии с целью поставлены следующие конкретные задачи исследования:

- Исследовать микроструктуру и фазовый состав керамики $ZrO_2(Y_2O_3)$ с разным уровнем и характером пористости. Проанализировать связь параметров тонкой кристаллической структуры с объёмом порового пространства.
- Провести анализ особенностей деформационного поведения пористой керамики при активной деформации сжатием, изучить влияние трансформационного упрочнения на механические свойства и их изменение при изменении объёма порового пространства.
- Исследовать особенности микроструктуры и фазового состава пористой керамики $ZrO_2(Y_2O_3)$, связанные с армированием волокнами металлов Cu,

NiTi, NiCr. Установить механизмы образования переходной зоны между матрицей и упрочнителем в композиционном материале ZrO_2 -NiTi.

- Установить закономерности в изменении прочностных и деформационных свойств пористой керамики в зависимости от объёмного содержания волокон. Исследовать влияние волокон пластичных металлов, армирующих пористую матрицу $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$, на характер деформирования керамики.
- На основе проведенных исследований разработать технологические рекомендации получения пористых керамик.

Научная новизна работы.

Впервые в рамках одной работы изучены структура, механические свойства, деформационное поведение керамики на основе $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ в широком интервале изменения объема порового пространства и армированных пористых композиционных материалов, что связано с особенностью в деформационном поведении керамики, обусловленной наличием пористости, а именно проявление неустойчивости упругой деформации локальных объёмов материала со значительной макродеформацией керамики без её разрушения.

Установлена корреляция между размером областей когерентного рассеяния рентгеновских лучей (ОКР) и объёмом порового пространства, в которой проявляется влияние двух факторов: диффузионный рост кристаллитов, обуславливающий увеличение размеров ОКР, и наличие сжимающих напряжений, инициируемых тетрагонально-моноклинным превращением, дробящих кристаллиты, и приводящих к уменьшению ОКР при увеличении объёма порового пространства.

Впервые получены экспериментальные данные о тетрагонально-моноклинном превращении в керамике на основе $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ с разным объёмом порового пространства, свидетельствующие о реализации трансформационного упрочнения в пористом материале.

Установленное оптимальное соотношение между пористостью в композиционных материалах и объёмным содержанием металлического волокна, позволяет получать высокую прочность при значительной деформации материала.

Показано, что в армированных металлическими волокнами пористых керамических композитах в результате обменно-реакционного взаимодействия между керамикой и металлом происходит образование переходной зоны нового фазового состава, влияющей на механические свойства.

Практическая ценность работы.

Полученные в работе результаты позволили сформулировать рекомендации о технологических режимах получения керамики на основе $ZrO_2(Y_2O_3)$ с необходимым объёмом порового пространства и морфологией пор, технологические режимы получения пористых композиционных материалов с керамической матрицей, армированной волокнами пластичных металлов. Изученные закономерности изменения механических свойств керамики от пористости позволяют направленно контролировать соотношение между объёмом порового пространства, морфологией поровой структуры и эксплуатационными свойствами материала, что существенно расширяет возможности её практического применения.

Апробация работы. Основные результаты диссертации доложены на Межрегиональной конференции с международным участием "Ультрадисперсные порошки, материалы и наноструктуры" (Красноярск, 17 -19 декабря 1996), "4 научно-технической конференции Сибирского химического комбината" (Северск, 28-31 мая 1996г.), научно-технической конференции "Материалы Сибири" (Барнаул, 6-9 сентября 1998г.), научно-технической конференции "Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов" (Обнинск, 15-18 сентября 1998г.), Proceeding of the international conference "Superelastic shape memory materials and implants in medicine" (Tomsk, Russia 25-26, June 1998), 5 Всероссийской научно-технической конференции молодёжи "Механика летательных аппаратов и современные материалы" (Томск, 25-27 ноября 1998г.), 5 Всероссийской конференции "Физикохимия ультрадисперсных систем" (Екатеринбург, 9-13 сентября 2000 г.), объединённой научной сессии СО РАН и СО РАМН "Новые медицинские технологии" (Новосибирск, 22-23 июня 2000г.)

Положения, выносимые на защиту:

1. Критический уровень пористости, при котором наблюдается переход в системе "материал - пора" от изолированных пор к сообщающейся поровой структуре отражается в корреляции между параметрами тонкой кристаллической структуры и объёмом порового пространства.
2. Механизм макродеформации пористой керамики $ZrO_2(Y_2O_3)$ наряду с чисто упругим деформированием и накоплением микроповреждений включает проявление неустойчивости упругой деформации локальных объёмов материала. При этом неустойчивость упругой деформации проявляется выше некоторого предельного значения, соответствующего перколяционному переходу в системе материал - пора, при котором кардинально изменяются параметры тонкой кристаллической структуры.
3. Оптимальное содержание пластичных металлических волокон в пористой керамической матрице составляющее 15 об.% обеспечивает материалу максимальную прочность и деформационную способность.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 11 работ, включая патент РФ.

Объём и структура диссертационной работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка цитируемой литературы, включающего 170 наименований. Работа изложена на 181 страницах машинописного текста, имеет 59 рисунков и 1 таблицу.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении отмечается актуальность темы, научная новизна полученных результатов, практическая ценность работы и сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе приведён обзор литературы, касающейся технологии получения керамических материалов, в том числе и пористых. Освещены вопросы об особенностях деформирования керамики, в частности на основе диоксида циркония. Особое внимание уделено вопросам влияния пористости на механические свойства и деформационное поведение керамики. Отмечены достоинства и существующие недостатки в современных представлениях о

связи прочности материалов с объёмом порового пространства. Рассмотрены вопросы, касающиеся формирования механических свойств композиционных материалов, механизмов образования переходной зоны между матрицей и упрочнителем.

Во второй главе сформулирована постановка задачи. Обоснован выбор материалов и методик исследований. Описаны методы получения керамики с разным объёмом порового пространства и геометрией пор, технологические режимы получения пористых композиционных материалов с керамической матрицей, армированной металлическим волокном.

В работе изучены структура, фазовый состав, механические свойства и деформационное поведение пористой керамики на основе плазмохимического порошка частично стабилизированного оксида циркония $ZrO_2(Y_2O_3)$ и пористых композиционных материалов с керамической матрицей $ZrO_2(Y_2O_3)$, армированной волокнами пластичных металлов Cu, NiTi, NiCr.

Необходимый объём порового пространства и геометрия пор обеспечивались двумя способами. Первый заключался в изменении технологических параметров спекания - температуры и времени. Спекание образцов керамики осуществлялось в вакууме при температуре 1300°C, 1500°C и 1600°C, время высокотемпературной выдержки составляло 1, 3 и 5 часов. Конечная пористость керамики, полученной таким образом, составляла от 10 до 60%.

Второй способ получения необходимого объёма порового пространства и конфигурации пор заключался в использовании легко выгорающих поробразующих добавок - частиц канифоли и парафина, а также сетчато-ячеистой матрицы, моделирующей пористую структуру (пенополиуретан). Конечная пористость такого материала определялась количеством вводимого поробразователя и составляла от 20 до 70%.

Композиты ZrO_2 - Cu, ZrO_2 - NiTi, ZrO_2 - NiCr получены методом прессования в графитовой прессформе с индукционным нагревом. Прессование образцов осуществлялось при удельном давлении 2т/мм² в течение 30 мин. при температуре 950 и 1050°C. Объёмная доля металлического волокна в керамической матрице составляла 10, 15 и 20%.

Изучение структуры и фазового состава образцов пористой керамики и композиционных материалов осуществлялось методами оптической, растровой электронной микроскопии, рентгеноструктурного и микрорентгеноспектрального анализов. Изучение механических свойств и особенностей деформационного поведения пористой керамики осуществлялось при испытании на сжатие, композиционных материалов при испытании на трёхточечный изгиб.

В третьей главе проведён анализ микроструктуры и фазового состава керамики на основе $ZrO_2(Y_2O_3)$ с разной пористостью. В керамике с пористостью, полученной изменением времени и температуры спекания имеется унимодальное распределение пор по размерам (рис. 1). В данном случае геометрия пор определялась конфигурацией и размером частиц исходного порошка. С увеличением объема порового пространства происходит качественное изменение морфологии поровой структуры. В керамике с пористостью менее 30% поры имеют неправильную форму и преимущественно изолированы. При пористости от 30 до 50% поровая структура материала представлена как изолированными порами, так и сообщающимися поровыми кластерами. Поровая структура высокопористой керамики (пористость более 50%) представляет собой систему почти непрерывных сообщающихся пор. Фактически, поровая структура, в данном случае, близка к структуре прессованного материала.

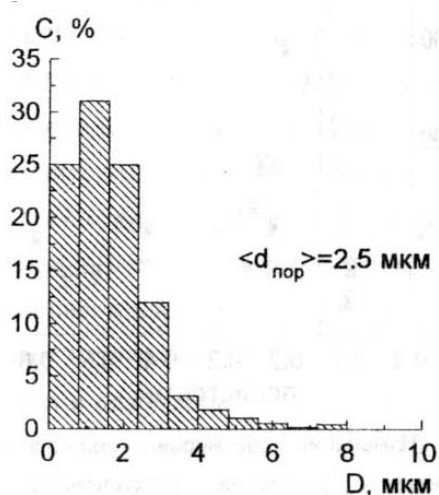


Рис. 1 Распределение пор по размерам характерное для керамики $ZrO_2(Y_2O_3)$ с пористостью, обеспеченной изменением времени и температуры спекания.

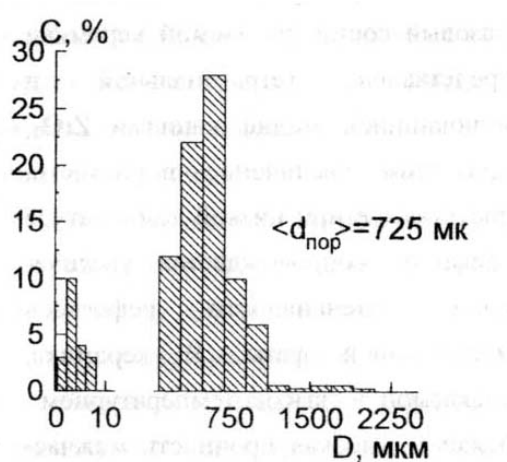


Рис. 2 Распределение пор по размерам характерное для керамики $ZrO_2(Y_2O_3)$ с пористостью, обеспеченной порообразователем.

Средний размер пор в керамике такого рода в зависимости от объёма

порового пространства составил от 2 до 4 мкм. Разница в среднем размере пор обусловлена с одной стороны, процессом поровой консолидации при более высокой температуре спекания, с другой - изменением характера пористости от изолированных пор до связанной поровой структуры.

В керамике, полученной методом выгорающих добавок, имелось бимодальное распределение пор по размерам (рис.2). Основным максимум в распределении формирует пористость, получаемая при выгорании порообразователя, геометрия таких пор определяется размером и формой частиц порообразователя. Второй максимум формируют поры размером менее 10 мкм, геометрия которых определяется конфигурацией и размером частиц исходного порошка. Их доля в общем объеме порового пространства не превышала 15%. При этом средний размер пор в керамике, получаемой с использованием порообразующих компонентов, в зависимости от размера частиц порообразователя может на несколько порядков превышать средний размер зерна керамики.

Как показали результаты рентгеноструктурного анализа, фазовый состав изучаемой керамики представлен тетрагональной и моноклинной модификациями ZrO_2 , при этом увеличение пористости, достигаемое при низкой температуре спекания, сопровождается увеличением интенсивности рефлексов моноклинной фазы. В керамике, спекаемой в высокотемпературном пористость режиме, высокая прочность межчастичных контактов реальный сдерживающий фактор самопроизвольного тетрагонально-моноклинного превращения,

в то время как в высокопористой керамике, спекаемой в низкотемпературном режиме, низкая прочность межчастичных контактов и большая доля свободного

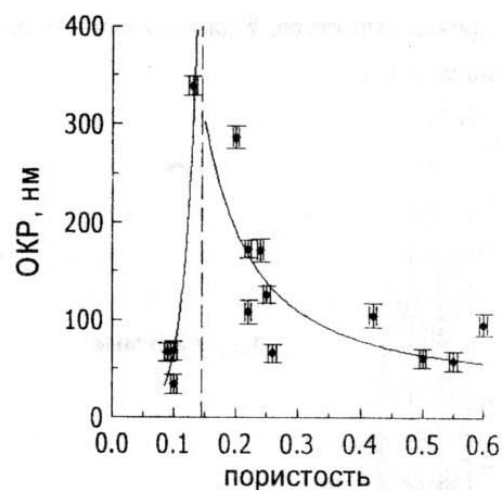


Рис.3 Изменение размеров областей когерентного рассеяния рентгеновских лучей с увеличением пористости в керамике $ZrO_2(Y_2O_3)$.

объёма благоприятные условия для диффузионного роста зерна и самопроизвольного тетрагонально-моноклинного превращения.

Измерение размеров областей когерентного рассеяния рентгеновских лучей в керамике с унимодальным распределением пор по размерам показало, что ОКР растут как с увеличением температуры, так и времени спекания по законам, определяющимся диффузионными процессами. При этом обнаружена немонотонная корреляция между размером ОКР и пористостью - первоначальный рост размеров ОКР сменяется существенным их уменьшением. Это связано с одной стороны с диффузионным ростом кристаллитов в правой части кривой и появлением сжимающих напряжений вследствие тетрагонально-моноклинного превращения, "дробящих" кристаллиты, что приводит к уменьшению ОКР. О наличии сжимающих контактных напряжений свидетельствует уменьшение межплоскостного расстояния $d_{(111)}$ тетрагональной фазы диоксида циркония с увеличением пористости, величина которых согласно оценке в предположении упругой деформации составляет около 200 МПа.

В четвёртой главе приведен анализ деформационного поведения и механических свойств керамики на основе $ZrO_2(Y_2O_3)$ с разной пористостью. Деформационным диаграммам (рис. 4) керамики с пористостью выше некоторого критического значения ($30 \pm 10\%$) наряду с линейными участками упругого деформирования характерно наличие нелинейных областей, а именно прогиба кривой вниз, участков резкого падения напряжения. Появление участков с резким падением напряжения на кривых нагружения связано с микроразрушениями в структуре керамики. В данном случае, инициируя процесс разрушения, пористость ограничивает развитие микротрещин, а материал в целом при этом не утрачивает способности к дальнейшему деформированию. Анализ уравнения деформирования $Y=AX^n$, описывающего кривые "напряжение - деформация" керамики с разной пористостью показал, что в случае, когда средний размер пор соизмерим со средним размером зерна существует критическое значение пористости, при котором характер дефор-

мирования пористого тела принципиально изменяется - появляется второй показатель степенной функции n со значением превышающим единицу (рис.5). Видимо, это связано с качественным изменением пористости от изолированных пор к сообщающейся поровой структуре, обнаруженным в гл. 3.

Для керамики со средним размером пор, значительно превышающим средний размер зерна $ZrO_2(Y_2O_3)$ характерен иной вид зависимости показателя степенной функции от пористости - с увеличением объема порового пространства от 20 до 70% n уменьшается по закону близкому к экспоненциальному. При этом значения n во всех случаях превышают единицу. Превышение показателем степенной функции единицы может быть связано либо с компактированием, либо с проявлением нелинейной упругости. При циклическом нагружении керамики такого рода до момента накопления микрповреждений процесс деформирования не сопровождается остаточной деформацией, что свидетельствует об отсутствии компактирования, соответственно, высокие значения n связаны с проявлением нелинейных механизмов формирования деформационного отклика на прилагаемую нагрузку без нарушения сплошности материала, например, с механизмом, связанным с задачей

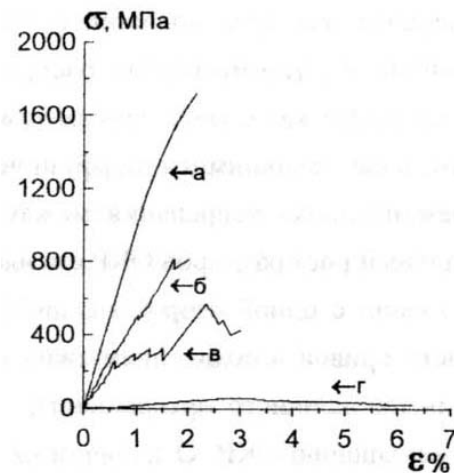


Рис. 4 Диаграммы деформирования при сжатии керамики $ZrO_2(Y_2O_3)$ со средним размером пор соизмеримым с размером зерна. Кривые нагружения характерны для керамики с пористостью: а) от 2 до 10%, б) ~ 30%, в) от 30 до 50%, г) более 50%.

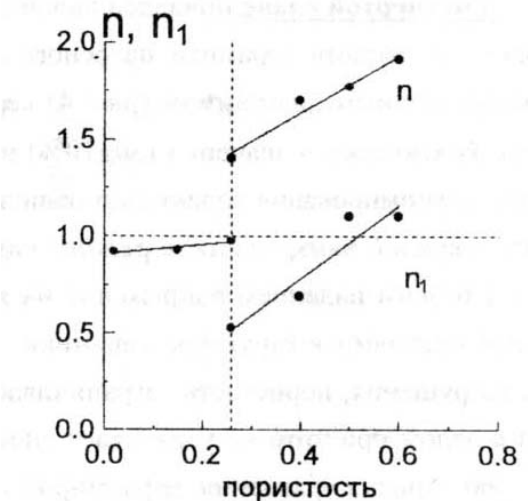


Рис. 5 Величина показателя степенной функции уравнения деформирования в зависимости от объема порового пространства для керамики $ZrO_2(Y_2O_3)$ со средним размером пор соизмеримым со средним размером зерна (n , n_1 - показатель степенной функции для разных отрезков диаграмм деформирования)

Герца о контакте двух однородных тел и механизмом, связанным с потерей

устойчивости упругой деформации стержневых или пластинчатых структур, сформированных при спекании пористого тела.

Анализ механических свойств пористой керамики $ZrO_2(Y_2O_3)$ показал, что в интервале объёма порового пространства от 10 до 70% предел прочности и модуль упругости изменяются, по закону близкому к экспоненциальному. Модуль упругости керамики уменьшается от 120 до 60 ГПа, предел прочности при сжатии в общем случае уменьшается от 800 до 60 МПа. При этом предел прочности как структурно чувствительная характеристика материала зависит не только от объёма порового пространства, но и от геометрии пор. Результаты эксперимента показали, что прочность керамики с бимодальным распределением пор по размерам выше, чем прочность керамики с унимодальным распределением пор по размерам.

Помимо предела прочности и модуля упругости, важной характеристикой механического поведения керамики является предельная деформация в упругой области. С увеличением объёма порового пространства области диаграмм, соответствующие процессу накопления микроповреждений смещаются в сторону меньших относительных деформаций $\varepsilon/\varepsilon_{\max}$ и становятся более протяжёнными. Характерно, что величина относительной деформации $\varepsilon/\varepsilon_{\max}$, при которой напряжения достигают максимальных значений (т. е. $\sigma/\sigma_{\max}=1$) линейно уменьшается с ростом пористости.

Согласно данным рентгеноструктурного анализа керамики с разным объёмом порового пространства во всех случаях на рентгенограммах, полученных с поверхностей разрушения, наблюдается увеличение интегральной интенсивности рефлексов моноклинной фазы, что свидетельствует о мартенситном $t \rightarrow m$ превращении ZrO_2 в процессе нагружения. Независимо от объёма порового пространства доля превращённой моноклинной фазы практически не изменяется, из чего видно, что способность диоксида циркония к трансформационному упрочнению не зависит от пористости.

В пятой главе изучены микроструктура, фазовый состав и механические свойства пористых композиционных материалов с керамической матрицей $ZrO_2(Y_2O_3)$, армированной волокнами пластичных металлов Cu, NiCr, NiTi, а

также механизм и кинетика образования переходной зоны в композиционном материале $\text{ZrO}_2\text{-NiTi}$.

Поровая структура керамической матрицы полученных композиционных материалов в целом открытая, но при этом представлена как сообщающимися поровыми кластерами, так и изолированными порами случайной формы. Объём порового пространства возрастал пропорционально увеличению в композитах объёмной доли металлического волокна и в среднем составлял от 35 до 50%. Средний размер пор в композиционных материалах составил от 4 до 6 мкм.

Для всех композитов при малой величине прогиба менее 10 ± 5 мкм сохранялось упругое состояние матрицы и упрочнителя. Далее, в зависимости от объёмного содержания армирующего волокна (V_f), композиционные материалы при нагружении претерпевали единичное или множественное разрушение. Единичное разрушение испытывали композиционные материалы с $V_f = 10\%$. В данном случае с достижением деформации разрушения керамической матрицы происходило разрушение материала в целом, деформационные диаграммы в таком случае имеют достаточно простой вид рис.5. Композиционные материалы с объёмной долей волокна 15 и 20% в процессе нагружения испытывали множественное разрушение. После достижения

предельной деформации разрушения керамической матрицы композиты продолжали дальнейшее деформирование, связанное с фрагментацией матрицы на более мелкие части, что проявляется на диаграммах в виде участков с резким падением напряжения, и вытаскиванием волокна. С увеличением объёмной доли волокна в пористой керамической матрице от 10 до 20%

прочность изучаемых композиционных материалов линейно

возрастет в среднем от 30 до 80 МПа, при этом максимальное значение предела

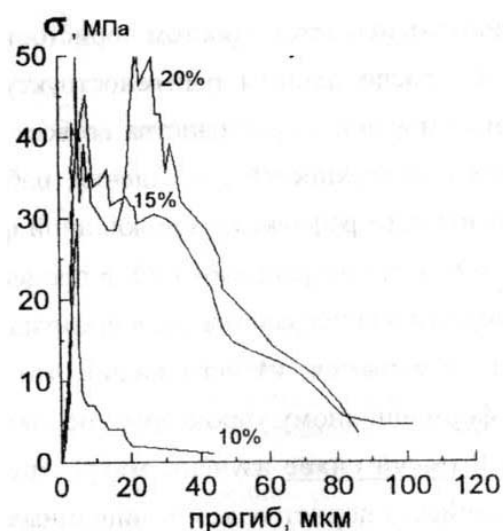


Рис.6 Деформационные диаграммы при изгибе композиционного материала $\text{ZrO}_2 - \text{Cu}$ с разным содержанием армирующего волокна.

прочности при изгибе установлено для композиционного материала ZrO_2-NiCr . Зависимость величины прогиба от объёмной доли волокна с максимумом и для всех изучаемых композитов максимальная величина прогиба наблюдалась при объёмной доле волокна равной 15%. Поскольку поровое пространство сосредоточено в керамической матрице, то увеличение объёмной доли волокна (соответственно и пористости в матрице) сопровождается уменьшением площади контактов матрица - упрочнитель, что облегчает проскальзывание волокон при меньшей степени деформирования.

Согласно результатам металлографического и рентгенофазового анализов в композиционном материале ZrO_2-NiTi осуществляется обменно-реакционное взаимодействие с образованием переходной зоны, состоящей из сложных оксидов Ti_4Ni_2O и Ni_4ZrO . Наиболее интенсивный рост переходной зоны происходит в течение первых 5 часов отжига и достигает 50 мкм рис.6. Следует отметить, что размер области соединения Ti_4Ni_2O при отжиге в течение 5 часов составляет 45 мкм, а слоя Ni_4ZrO всего 5 мкм. С дальнейшим увеличением продолжительности отжига наступает диффузионное насыщение.

Средняя скорость роста реакционной зоны в исследуемом материале составила порядка $0.4 \cdot 10^{-3}$ мм/сек. Величина коэффициента диффузии свидетельствует о реализации между $NiTi$ и $ZrO_2(Y_2O_3)$ поверхностной диффузии и массопереносе по границам зёрен. О наличии зернограницной диффузии свидетельствует выделение соединения Ti_4Ni_2O по границам зёрен в свободном объёме никелида титана. Проведённые в настоящей работе исследования пористой

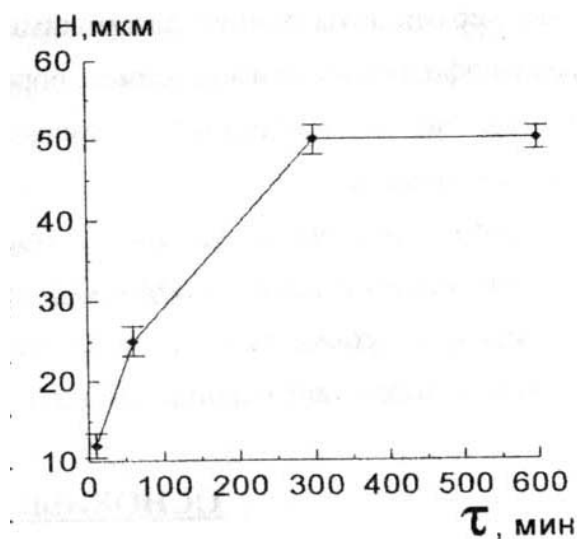


Рис.7 Изменение размера реакционной зоны в композиционном материале $ZrO_2 - NiTi$ с увеличением продолжительности диффузионного отжига.

керамики и пористых композиционных материалов позволяют дать практиче-

ские рекомендации о технологии получения и использовании материалов такого рода. Проведённые исследования морфологии поровой структуры, механических свойств, особенностей деформационного поведения керамики на основе плазмохимического диоксида циркония и композиционных материалов позволили сформулировать основные технологические принципы получения материалов с необходимым морфологическим строением поровой структуры и требуемым комплексом механических свойств.

Высокая коррозионная и химическая стойкость пористой керамики на основе плазмохимического $ZrO_2(Y_2O_3)$ позволяют использовать её для изготовления элементов конструкций, эксплуатируемых в химически активных средах (носители катализаторов, элементы фильтров). Биологическая инертность диоксида циркония исключает обменные реакции с организмом при использовании его в костной имплантологии. Исследования деформационного поведения костной ткани позволили выявить биомеханическую совместимость с керамикой на основе плазмохимического $ZrO_2(Y_2O_3)$ с развитой поровой структурой.

Разработанная в настоящей диссертационной работе технология получения керамики на основе плазмохимического диоксида циркония с требуемым морфологическим строением поровой структуры прошла апробацию на одном из заводов Сибирского химического комбината, что подтверждено актом о внедрении.

Композиционный материал с пористой керамической матрицей на основе плазмохимического $ZrO_2(Y_2O_3)$, армированной волокнами NiTi, прошёл экспертизу на совместимость с биологическим организмом, о чем имеется соответствующий акт и защищён патентом РФ.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ:

1. Используемые технологические режимы получения пористой керамики, обеспечивают пористость с унимодальным и бимодальным распределением пор по размерам и со средним размером пор, различающимся на несколько порядков. Установлено критическое значение величины пористости, равное

30%, при котором изолированная пористость переходит в связанную поровую структуру.

2. Зависимость размеров областей когерентного рассеяния рентгеновских лучей от пористости имеет вид кривой с максимумом, наличие которого определяется с одной стороны диффузионным ростом кристаллитов, а с другой - сжимающими напряжениями, инициируемыми тетрагонально-моноклинным превращением
3. В процессе деформирования керамики с уровнем пористости выше критического значения, наряду с чисто упругой деформацией, наблюдается неустойчивость упругого деформирования возникших в процессе спекания стержневых и пластинчатых структур, за счёт чего достигается значительная упругая макродеформация материала. При этом кривая деформирования описывается двумя степенными зависимостями с различными показателями.
4. Изменение предела прочности и модуля упругости с ростом пористости происходит по закону близкому к экспоненциальному. С ростом объёма порового пространства в керамике наблюдается существенное увеличение предельной деформации до разрушения.
5. Способность к мартенситному тетрагонально-моноклинному превращению под действием напряжений, инициируемых в процессе нагружения, не зависит от величины пористости.
6. Оптимальное содержание металлического волокна в пористой матрице $ZrO_2(Y_2O_3)$ составляет 15 об%, с увеличением количества вводимого упрочнителя наблюдается повышение уровня пористости керамической матрицы с сокращением площади контакта матрица - волокно, что отрицательно сказывается на механических свойствах материала.
7. Большей способностью к деформированию обладает композиционный материал $ZrO_2 - Cu$, вследствие высокой пластичности меди, а большей прочностью при изгибе композиционный материал $ZrO_2 - NiTi$.
8. В результате обменно-реакционного взаимодействия между матрицей и упрочнителем в композиционном материале $ZrO_2 - NiTi$ происходит образование новых соединений Ti_4Ni_2O и Ni_4ZrO .

9. На основе проведённых исследований сформулированы основные технологические принципы получения пористых керамических композитов, защищенные патентом РФ.

Основные результаты диссертации опубликованы в работах:

1. Буякова С.П., Мельников А.Г., Кульков С.Н. Изучение переходной зоны, формирующейся в металлокерамическом биокомпозите NiTi - ZrO₂ // Перспективные материалы. - 1998. - № 4. С. 33 - 36.
2. Буякова С.П., Хан Вей, Мельников А.Г., Кульков С.Н. Механическое поведение пористого диоксида циркония при активной деформации сжатием, - Письма в ЖТФ. - Т. 25. - № 17. - с. 44-48.
3. Кульков С.Н., Мельников А.Г., Саблина Т.Ю., Савченко Н.Л., Буякова С.П., Макарова Н.Г. Вязкая конструкционная керамика: получение, свойства, применение // Сборник трудов. "Механика и машиностроение". Томск. 2000. - с. 113-120.
4. Патент № 2132202 РФ. МКИ С1, 6АL 27/00 Металлокерамический биоимплантат на основе диоксида циркония / Буякова С.П., Кульков С.Н., Мельников А.Г
5. Буякова С.П., Мельников А.Г., Кульков С.Н. Биокерамика на основе ультрадисперсного порошка ZrO₂(Y) // Тез. докл. межрегиональная конференция с международным участием "Ультрадисперсные порошки, материалы и наноструктуры." - Красноярск, 17-19 декабря 1996 г. - с. 113 - 114.
6. Буякова С.П., Мельников А.Г., Дедов Н.В., Кульков С.Н. Биокерамика на основе плазмохимического порошка диоксида циркония и никелида титана. // Сборник докладов "4^{ая} научно-техническая конференция Сибирского химического комбината". - Северск, 28-31 мая 1996г. - с.74.
7. Буякова С.П., Саблина Т.Ю., Мельников А.Г., Кульков С.Н. Пористая биосовместимая керамика на основе ультрадисперсного порошка диоксида циркония. // Тез. докл. "Материалы Сибири". - Барнаул, 6-9 сентября 1998г. - с. 78-79.
8. Буякова С.П., Саблина Т.Ю., Мельников А.Г., Кульков С.Н. Деформация и

разрушение пористой биокерамики на основе диоксида циркония // Тез. докл. "Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов". - Обнинск, 15-18 сентября 1998 г. - с. 167.

9. Buyakova S.P., Melnikov A.G., Kulkov S.N. The new implant materials based on nitinol and zirconia // Superelastic shape memory materials and implants in medicine. Proceeding of the international conference. Tomsk, Russia 25-26 June 1998.-p 16.
10. Никитин Д.С., Буякова С.П., Саблина Т.Ю., Мельников А.Г., Кульков С.Н. Влияние пористости на свойства и механизм деформации керамики на основе диоксида циркония. // Сборник докладов 5^{ой} Всероссийской научно-технической конференции молодёжи. - Томск, 25-27 ноября 1998 г. - с.115.
11. Буякова С.П., Мельников А.Г., Кульков С.Н. Структура и свойства нанокерамики на основе диоксида циркония. // Материалы 5 Всероссийской конференции "Физикохимия ультрадисперсных систем". - Екатеринбург, 9-13 октября 2000г. - с. 206-207.