

УДК 539.421

DOI: 10.17223/00213411/63/11/44

*А.Н. ПОНОМАРЕВ¹, М.С. БАРАБАШКО², А.Е. РЕЗВАНОВА¹, Е.П. ЕВТУШЕНКО¹***ВЛИЯНИЕ ПОРИСТОСТИ НА ВЕЛИЧИНУ КОЭФФИЦИЕНТА
ТРЕЩИНОСТОЙКОСТИ K_c БИОКОМПОЗИТА ГИДРОКСИАПАТИТ –
МНОГОСТЕННЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ ***

Выполнен анализ влияния пористости композита гидроксиапатит – многостенные углеродные нанотрубки (ГА–МУНТ) на величину коэффициента трещиностойкости K_c . Установлено, что на результирующие значения коэффициента трещиностойкости K_c влияют два конкурирующих фактора. С одной стороны, более прочные, чем окружающая матрица гидроксиапатита (ГА), добавки многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) позволяют увеличить значения K_c за счет возможного отклонения траектории развития трещины от планарной геометрии, что приводит к уменьшению движущей силы распространения трещины. С другой стороны, увеличение содержания добавок МУНТ приводит к уменьшению пористости композита. Выполнено численное компьютерное моделирование формирования трещин в ГА различной пористости. Показано, что уменьшение пористости, обусловленное активацией процесса спекания за счет введения добавок МУНТ, приводит к уменьшению коэффициента трещиностойкости K_c керамики. Установлено, что добавки МУНТ в содержании менее 0.5 мас. % не вызывают существенного роста трещиностойкости K_c за счет конкуренции этих двух механизмов.

Ключевые слова: пористость, композит, гидроксиапатит, многостенные углеродные нанотрубки, трещиностойкость.

Введение

Для реконструкции костных тканей и заполнения костных дефектов широко используются фосфаты кальция, такие, как гидроксиапатит (ГА), а также металлические сплавы на основе титана, покрытые фосфатами кальция [1–9]. Это обусловлено структурной и химической схожестью ГА с минеральной составляющей человеческой костной ткани, высокой биологической активностью, osteoconductive и биосовместимостью [10, 11]. Для улучшения механических свойств ГА, в частности коэффициента трещиностойкости, в ряде работ использованы добавки многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) [12–16].

Интерес к использованию МУНТ в качестве упрочняющих добавок обусловлен тем, что МУНТ обладают структурным подобием с органическим компонентом кости. Согласно данным работы [17], диаметр коллагеновых фибрилл в кости составляет порядка 50 нм. Упрочнение композитных материалов возможно как за счет высоких механических свойств МУНТ [18], так и за счет их тепловых свойств [19, 20], поскольку тепловые процессы во время синтеза могут существенно влиять на результирующую плотность и соответственно прочность полученного композитного материала. Более прочные, чем окружающая матрица, добавки позволяют увеличить значения K_c за счет возможного отклонения траектории развития трещины от планарной геометрии, что приводит к уменьшению движущей силы распространения трещины [21]. В работе [22] было показано, что введение добавок МУНТ способствует увеличению теплопроводности композитного материала. Это приводит к активации процесса спекания и уменьшению температурных градиентов в образце в процессе нагрева-охлаждения и способствует получению более плотной керамики. В работе [23] с увеличением концентрации нанотрубок до 0.5 мас. % наблюдалось увеличение плотности композита ГА–МУНТ. В этой же работе определено, что добавки МУНТ приводят к увеличению компрессионной прочности и микротвердости композита по Виккерсу.

В ряде работ было установлено, что при разном содержании добавок МУНТ результирующие данные трещиностойкости биокерамики на основе ГА существенно отличаются. В работе [14] трещиностойкость керамики ГА увеличена на 56 % при содержании МУНТ 4 мас. %. В [15] при аналогичном массовом содержании МУНТ достигнуто увеличение трещиностойкости на 92 %. В работе [16] определено увеличение трещиностойкости композита ГА–МУНТ на 30 % при добавлении 2.5 мас. % МУНТ. Таким образом, важно проанализировать причины упрочнения, поскольку механизм этого упрочнения остается не до конца ясным. Упрочнение композитного мате-

* Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, проект III.23.2.5.

риала может быть достигнуто за счет увеличения концентрации МУНТ, изменения плотности композита, достижения более однородного распределения МУНТ в композитной керамике.

Цель данной работы – проанализировать влияние пористости на значение коэффициента трещиностойкости композитной керамики ГА с разным массовым содержанием добавок МУНТ при одинаковой технологии синтеза композита ГА–МУНТ и различной плотности, что достигнуто за счет влияния тепловых свойств МУНТ на активацию процесса спекания.

1. Эксперимент и обсуждение

Измерения трещиностойкости K_c керамических образцов были выполнены в ЦКП «НАНО-ТЕХ» ИФПМ СО РАН методом индентирования с помощью микротвердомера Affri DM8 с алмазным четырехгранным наконечником Виккерса при нагрузке 4.9 Н. Далее на поверхности образцов измеряли диагонали полученных отпечатков $d = 2a$ и длины радиальных трещин c , распространяющихся из вершин отпечатков, с помощью калиброванной измерительной системы микроскопа Axiovert 220 MAT. Характерный вид керамической поверхности композита ГА–МУНТ с добавлением 0.1 мас. % МУНТ после вдавливания индентора и создания трещины представлен на рис. 1. Для каждой серии образцов было проведено десять индентирований. Усредненные экспериментальные значения полудиагонали отпечатка индентора a , длины трещины c , рассчитанные средние значения твердости по Виккерсу H и полученные из эксперимента средние значения трещиностойкости K_c для каждой серии приведены ниже в таблице.

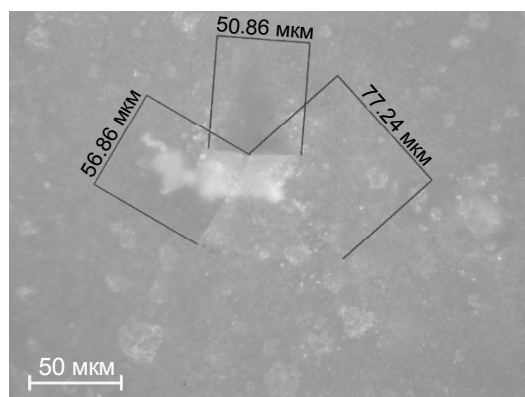


Рис. 1. Светлопольное изображение поверхности композита ГА–МУНТ с добавлением 0.1 мас. % МУНТ, полученное на оптическом микроскопе Axiovert 220 MAT после вдавливания индентора. Линиями показаны размеры диагонали отпечатка индентора и длины двух трещин, образованных в результате вдавливания индентора

Расчет экспериментальных значений коэффициента трещиностойкости K_c выполнен по формулам

$$K_c = 0.071 H a^{\frac{1}{2}} \left(\frac{E}{H} \right)^{\frac{2}{5}} \left(\frac{c}{a} \right)^{-\frac{3}{2}} \left(\frac{c}{a} \geq 2.5 \right); \quad (1)$$

$$K_c = 0.018 H a^{\frac{1}{2}} \left(\frac{E}{H} \right) \left(\frac{c}{a} \right)^{-\frac{1}{2}} \left(\frac{H}{E} \right)^{-\frac{2}{5}} \left(\frac{c}{a} \leq 2.5 \right), \quad (2)$$

где E – модуль Юнга, ГПа; H – твердость по Виккерсу материала, ГПа; c – длина радиальной трещины, начинающаяся от угла отпечатка индентора (пирамиды); a – полудиагональ отпечатка индентора [24].

Для проведения измерений трещиностойкости K_c были использованы образцы ГА–МУНТ, синтезированные в работе [23]. Порошок ГА был получен методом реакции между карбонатом кальция и водным раствором ортофосфорной кислоты. Предварительное кальцинирование полученного кальций-фосфатного осадка выполнено при 900 °С в течение 1 ч. Кальцинированный порошок ГА механически смешивали с МУНТ. Спекание прессовок выполнялось при температуре

1100 °С в атмосфере аргона. Первая серия образцов не содержала МУНТ, вторая серия содержала 0.1 мас. % МУНТ, а третья – 0.5 мас. % МУНТ [23].

Значения пористости композитов П, %, были определены по значениям плотности из работы [23] с использованием формулы (3) и теоретического значения плотности чистого ГА $\rho_T = 3.167 \text{ г/см}^3$. Эти значения приведены в таблице. Из данных расчета следует, что в результате спекания при одинаковых температурных режимах и длительности синтеза композитный биокерамический материал с большим массовым содержанием МУНТ имеет меньшую пористость:

$$\gamma = \frac{\rho_T - \rho}{\rho_T}. \quad (3)$$

Анализ влияния величины пористости на распространение трещин и значения трещиностойкости K_c в ГА без добавок МУНТ был выполнен на основании результатов компьютерного моделирования конечно-разностным численным методом механики деформируемого твердого тела в двумерной постановке для случая плоской деформации. В компьютерном модельном эксперименте исследовалась длина формирующейся трещины Пальмквиста [25] в зависимости от пористости исследуемого образца при вдавливании призматической пирамиды. Композитный ГА-материал был смоделирован в виде упруго-хрупкой среды с наличием пор в виде областей с конечными геометрическими размерами и ослабленными прочностными, а также упругими характеристиками по сравнению с ГА-материалом. Модельное представление ГА при вдавливании индентора в численном эксперименте и профиль распространения трещин в ГА без добавок МУНТ при различной пористости керамики показаны на рис. 2. При этом в численном эксперименте для описания распространения трещин использована модель с накоплением повреждений [26] и система уравнений, решаемая численно, описанная в [27, 28]. По результатам моделирования получен профиль распространения областей с предельным накоплением повреждений в 2D-слое, которые представляют собой модельные трещины в ГА. В случае керамики ГА с наибольшим значением пористости ($\Pi = 27.5 \%$) наблюдается наименьшее по площади растрескивание образца с трещинами средней длины $c_{\text{mod}} = 80 \text{ мкм}$. Для ГА с пористостью аналогичной серии образцов 3 биокомпозита ГА–МУНТ ($\Pi = 8 \%$) из численного расчета следует, что распространение трещин происходит по большей площади и средняя длина трещины составляет $c_{\text{mod}} = 110 \text{ мкм}$.

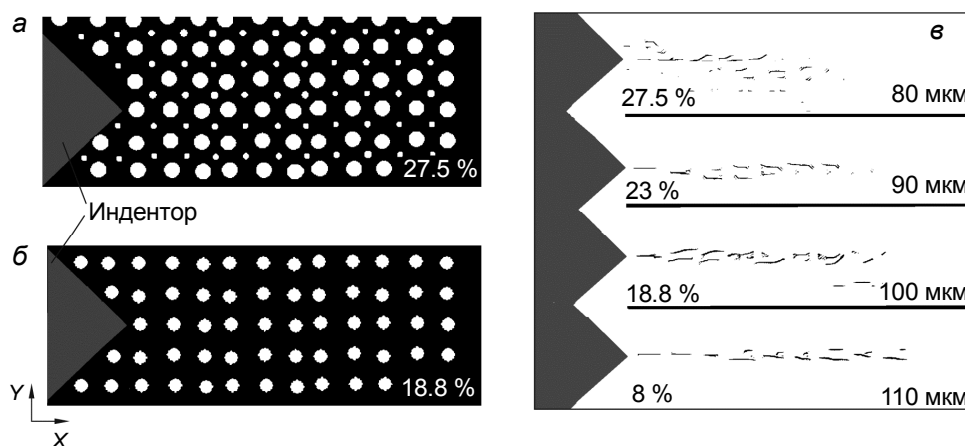


Рис. 2. Модельное представление ГА с пористостью 27.5 % (а) и 18.8 % (б) и отпечатка индентора в численном эксперименте. Профиль распространения трещин в ГА для случаев различной пористости на основании компьютерного моделирования (в). В численном моделировании рассматривается ГА без добавок МУНТ

В модельном компьютерном эксперименте рассмотрена плоскость свободной поверхности ГА (XY), не содержащего МУНТ, с размером анализируемой области $125 \times 100 \text{ мкм}$, в которую вдавливался индентор вдоль оси Z, имеющий вид пирамидки Виккерса. Для оценки развития трещины при моделировании использованы экспериментальные значения полудиагонали отпечатка индентора для случая отсутствия МУНТ (серия 1) $a = 24.6 \text{ мкм}$ в предположении, что в отсутствие добавок МУНТ размер отпечатка индентора на поверхности керамики должен быть одинаковым для всех серий образцов с разной пористостью. Поры на поверхности материала при моделирова-

нии представлены как области с пониженными по сравнению с ГА прочностными и упругими характеристиками. Деформации индентора Виккерса в эксперименте пренебрежимо малы в отличие от деформаций материала композита ГА, поскольку он обладает существенно большей твердостью. В компьютерном модельном эксперименте деформации индентора при вдавливании не учитывались. В таблице представлены показатели, полученные из эксперимента и оценочных значений $K_{c,mod}$ для ГА без добавок МУНТ, вычисленные на основании данных о развитии длины трещин из компьютерного моделирования численным методом механики деформируемого твердого тела. Значения модуля Юнга (100 ГПа) как ГА, так и ГА с добавками МУНТ взяты из работы [15] для расчетов $K_{c,exp}$ и $K_{c,mod}$. Выбор такого значения модуля Юнга для случая композита ГА–МУНТ обусловлен средним диаметром МУНТ, использованных нами в работе в качестве армирующих добавок, что обсуждается в [23].

Сравнение полученных значений коэффициента трещиностойкости $K_{c,exp}$ композита ГА с различным массовым содержанием МУНТ

Пористость П, %	Модуль Юнга, ГПа	ГА–МУНТ (эксперимент)							ГА (компьютерное моделирование численным методом)		
		Серия	Содержание МУНТ, мас. %	a_{exp} , мкм	c_{exp} , мкм	$(c/a)_{exp}$	H , ГПа	$K_{c,exp}$, МПа·м ^{1/2}	c_{mod} , мкм	a_{mod} , мкм	$K_{c,mod}$, МПа·м ^{1/2}
27.5	100	Серия 1	0	24.6	80.7	3.28	4.03	0.86	80	24.6	0.87
23		Серия 2	0.1	22.3	71.7	3.21	4.72	0.95	90	24.6	0.8
8		Серия 3	0.5	20.9	68.9	3.3	5.52	0.99	110	24.6	0.65

Примечание. Приведены значения концентрации МУНТ; средняя длина полудиагонали отпечатка индентора a_{exp} ; средние экспериментальные значения длины трещин c_{exp} ; соотношение $(c/a)_{exp}$; пористость П, %; экспериментальные значения средней твердости по Виккерсу H ; средняя длина полудиагонали отпечатка индентора a_{mod} , заданная при компьютерном моделировании; средняя длина трещин c_{mod} , полученная в модельном эксперименте.

На рис. 3 представлены зависимости от пористости экспериментальных значений K_c композитов ГА–МУНТ при различном массовом содержании добавок МУНТ (серии 1, 2 и 3) и значения K_c , построенные по данным компьютерного моделирования, для случая распространения трещин от индентора в пористом материале ГА без добавок МУНТ. Из анализа данных рис. 3 следует, что в рамках использованной технологии синтеза для экспериментальных значений K_c наблюдается слабый рост с увеличением содержания МУНТ, что, по-видимому, обусловлено конкуренцией двух факторов. С одной стороны, МУНТ в композите приводят к увеличению K_c , поскольку включения МУНТ являются более прочными, чем матрица из ГА, и вследствие этого приводят к откло-

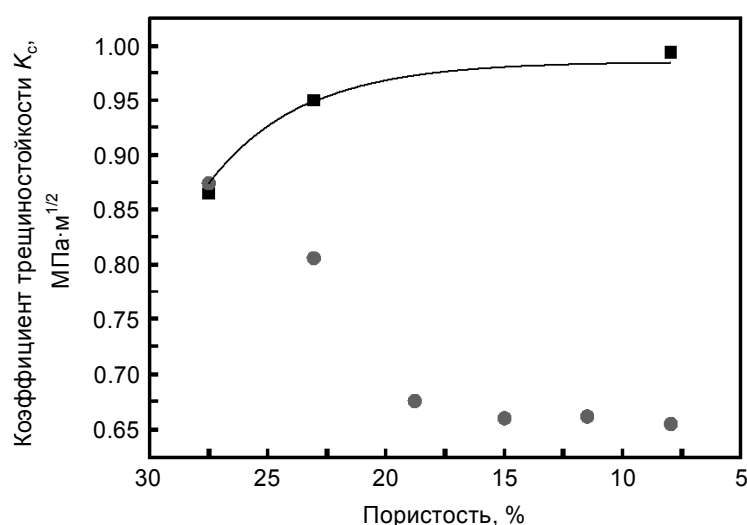


Рис. 3. Зависимость средних экспериментальных значений коэффициента трещиностойкости K_c композита ГА–МУНТ (квадраты) и средние значения из модельного расчета для ГА без добавок МУНТ (кружки) от пористости

нению траектории развития трещины от планарной геометрии и уменьшению движущей силы распространения трещины. С другой стороны, увеличение содержания МУНТ приводит к увеличению плотности композита за счет активации процесса спекания. Уменьшение пористости в результате этого имеет негативное влияние на значения K_c . Из численных расчетов для различных значений пористости ГА без добавок МУНТ следует, что уменьшение пористости приводит к уменьшению значений K_c керамики.

Заключение

Выполнен анализ влияния пористости композита гидроксиапатит – многостенные углеродные нанотрубки на величину коэффициента трещиностойкости K_c . Установлено, что на результирующие значения коэффициента трещиностойкости K_c композита ГА–МУНТ влияют два конкурирующих фактора. С одной стороны, более прочные, чем окружающая матрица ГА, добавки МУНТ позволяют увеличить значения K_c за счет возможного отклонения траектории развития трещины от планарной геометрии, что приводит к уменьшению движущей силы распространения трещины. С другой стороны, увеличение содержания добавок МУНТ приводит к уменьшению пористости композита.

При компьютерном моделировании развития трещин в пористом материале ГА при вдавлении индентора показано, что уменьшение пористости, обусловленное активацией спекания за счет введения добавок МУНТ, приводит к уменьшению коэффициента трещиностойкости K_c . Добавки МУНТ в количестве менее 0.5 мас. % не приводят к существенному изменению коэффициента трещиностойкости K_c за счет конкуренции этих двух механизмов.

Авторы благодарят Н.В. Ткаченко (ХНУ, Харьков, Украина) за предоставление образцов композита гидроксиапатит – многостенные углеродные нанотрубки для проведения измерений, а также А.А. Неймана (ЦКП «НАНОТЕХ» ИФПМ СО РАН) за помощь в проведении измерений и обсуждение результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Prosolov K.A., Belyavskaya O.A., Muehle U., et al. // *Front. Mater.* – 2018. – V. 5. – P. 8.
2. Chernozem R.V., Surmeneva M.A., Krause B., et al. // *Appl. Surf. Sci.* – 2017. – V. 426. – P. 25.
3. Nikitina Y.O., Petrakova N.V., Ashmarin A.A., et al. // *Inorg. Mater.* – 2019. – V. 55. – P. 1061–1067.
4. Goldberg M.A., Smirnov V.V., Teterina A.Y., et al. // *Polym. Sci. Ser. D.* – 2018. – V. 11. – P. 419–422.
5. Fadeeva I.V., Grabovenko F.I., Fomin A.S., et al. // *Dokl. Chem.* – 2019. – V. 487. – P. 203–206.
6. Prosolov K.A., Sainova A., Osite A., et al. // *KnE Engineering.* – 2018. – P. 216–223.
7. Chudinova E., Surmeneva M., Timin A.S. et al. // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces.* – 2018. – V. 176. – P. 130–139.
8. Chernozem R.V., Surmeneva M.A., Krause B., et al. // *Mater. Sci. Eng. C.* – 2018. – V. 97. – P. 420–430.
9. Komlev V.S., Bozo I.I., Deev R.V., et al. // *Biomaterials.* – 2020. – P. 85–119.
10. Легостаева Е.В., Шаркеев Ю.П., Эппле М., Примак О. // *Изв. вузов. Физика.* – 2013. – Т. 56. – № 10. – С. 23–28.
11. Баринов С.М., Комлев В.С. // *Биокерамика на основе фосфатов кальция.* – М.: Наука, 2005.
12. White A.A., Best S.M., and Kinloch I.A. // *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* – 2007. – V. 4. – P. 1–13.
13. Siddiqui H., Pickering K., and Mucalo M. // *Materials.* – 2018. – V. 11. – P. 1813.
14. Balani K., Anderson R., Laha T., et al. // *Biomaterials.* – 2007. – V. 28. – P. 618–624.
15. Lahiri D., Singh V., et al. // *Carbon.* – 2010. – V. 48. – P. 3103–3120.
16. Sarkar S.K., Youn M.H., Oh I.H., et al. // *Mater. Sci. Forum.* – 2007. – V. 534–536. – P. 893–896.
17. Sadat-Shojai M., Khorasani M.-T., Dinpanah-Khoshdargi E., et al. // *Act. Biomater.* – 2013. – V. 9. – P. 7591–7621.
18. Elumeeva K.V., Kuznetsov V.L., Ischenko A.V., et al. // *AIP Adv.* – 2013. – V. 3. – P. 112101.
19. Bagatskii M.I., Barabashko M.S., et al. // *Low Temp. Phys.* – 2012. – V. 38. – P. 523.
20. Sumarokov V.V., Jeżowski A., et al. // *Low Temp. Phys.* – 2019. – V. 45. – P. 347.
21. Жигачев А.О., Головин Ю.И., Умрихин А.В. и др. // *Керамические материалы на основе диоксида циркония / под общ. ред. Ю.И. Головина.* – М.: ТЕХНОСФЕРА, 2018.
22. Mazov I.N., Ilinykh I.A., Kuznetsov V.L., et al. // *J. All. Comp.* – 2014. – V. 586. – P. 440–442.
23. Barabashko M.S., Tkachenko M.V., Neiman A.A., et al. // *Appl. Nanosci.* – 2020. – V. 10. – P. 2601. DOI: 10.1007/s13204-019-01019-z.

24. Niihara K., Morena R., and Hasselman D.P.H. // J. Mater. Sci. Lett. – 1982. – V. 1. – P. 13–16.
25. Колесников Ю.В., Морозов Е.М. // Механика контактного разрушения. – М.: Наука, 1989. – С. 224.
26. Smolin I.Yu., Eremin M.O., Makarov P.V., et al. // AIP Conf. Proc. – 2014. – V. 1623. – P. 595–598.
27. Evtushenko E.P. // AIP Conf. Proc. – 2019. – P. 020092-1–020092-5.
28. Balokhonov R.R., Romanova V.A., Schmauder S., et al. // TAFM. – 2019. – V. 101. – P. 342–355.

Поступила в редакцию 12.02.2020.

¹ Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск, Россия

² Физико-технический институт низких температур
им. Б.И. Веркина НАН Украины, г. Харьков, Украина

Пономарев Александр Николаевич, к.ф.-м.н., зав. лабораторией ИФПМ СО РАН, e-mail: alex@ispms.tsc.ru;

Барабашко Максим Сергеевич, к.ф.-м.н., науч. сотр. ФТИНТ НАНУ, e-mail: msbarabashko@gmail.com;

Резванова Анастасия Евгеньевна, мл. науч. сотр. ИФПМ СО РАН, e-mail: nastya.rezvanova@mail.ru;

Евтушенко Евгений Павлович, гл. специалист ИФПМ СО РАН, e-mail: admin@ispms.tsc.ru.