# ****Введение****

Большое количество людей страдает различными костными заболеваниями, сопровождаемыми повреждениями костных тканей. По данным отчёта Росстата, за 2018-ый год у граждан зарегистрировано более 19 млн. болезней костно-мышечной системы и соединительной ткани. С каждым годом число заболеваний костно-мышечной системы повышается, что может быть связано со старением населения. Также по данным Росстата за 2018-ый год у около 3 млн. человек были зарегистрированы переломы черепа, лицевых костей, позвоночника, костей туловища, костей верхних конечностей, костей нижних конечностей, других и неуточненных областей тела [1]. Всё это приводит к необходимости хирургического вмешательства с последующим внедрением имплантатов для реконструкции костных тканей и замещения костных дефектов.

По данным статьи [2], в которой был проведен анализ статистических данных, на рынке биоматериалов наблюдается рост инвестиций, что указывает на актуальность проблемы создания биоматериалов с подходящими механическими и структурными свойствами. Если в 2016 году мировой рынок биоматериалов имел стоимость около 71 млрд. долл. США, то по прогнозам на 2021 он составит уже 149.17 млрд. долл. США, что вдвое больше. Таким образом, в настоящее время острой проблемой является сокращение заболеваний, связанных с повреждениями костных тканей. Для решения этой проблемы разрабатываются новые материалы для замены костной ткани.

В данной работе исследуется керамический материал, состоящий из гидроксиапатита(ГА) и многостенных углеродных нанотрубок(МУНТ).

Композит из ГА и УНТ должен быть максимально схожим по своим механическим свойствам с костью человека. Чтобы добиться максимальной схожести необходимо создавать большое количество образцов с разным соотношением ГА и УНТ для дальнейшего исследования механических свойств, а это довольно долгий и трудоёмкий процесс, включающий в себя множество аспектов. Удобнее смоделировать образец в компьютерной среде для последующего решения задач механики деформирования твёрдого тела.

Для решения задач прикладной физики широко используется метод конечных элементов (МКЭ), являющийся численным методом решения большого количества уравнений. Расчёт МКЭ выполняется за счёт разделения реального объекта на большое количество (тысячи или сотни тысяч), конечных элементов, таких как кубы и тетраэдры [4].

В настоящее время МКЭ является компьютеризированным способом прогнозирования реакции продукта на реальные нагрузки. Данный метод используется в программном продукте COMSOL Multiphysics, предоставляющий набор программных инструментов моделирования и расчёта МКЭ для инженерных расчётов и анализа [5].

Таким образом целью выпускной квалификационной работы является получение модели структуры керамического биокомпозитного материала ГА-УНТ. Для достижения цели работы были поставлены следующие задачи:

* написание литературного обзора на статьи, относящиеся к затрагиваемым в работе темам;
* изучение МКЭ;
* моделирование с помощью МКЭ образцов, состоящих только из ГА, с учётом внутренней структуры, и композита ГА-УНТ с разным содержанием УНТ;
* моделирование в программной среде испытаний образца на твердость.

# Понятие кости и её структура

Кость представляет собой композиционный материал, имеющий иерархическую структуру, состоящий из 10% воды, 20% органического материала и 70% минерального вещества[6].

Органическая компонента кости состоит, в основном, из коллагена (высокомолекулярное соединение, волокнистый белок, обладающий высокой эластичностью). Неорганический минеральный компонент представляет собой кальций-дефицитный карбонатзамещенный апатит, содержащий ионы кальция и фосфата, сходные по структуре и составу с гидроксиапатитом (Ca10(PO4)6(OH)2) [10]. Иерархическая структура человеческой кости представлена на рисунке 2.1 [7, 8,9].



Рисунок 2.1 – Иерархическая структура человеческой кости[6]

Систематизированные данные о механических свойствах человеческой кости представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Механические свойства человеческих костных тканей.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Вид кости | Свойство | Значение |
| Кортикальная кость | Предел прочности | 124 – 174 МПа [8] |
| Прочность на сжатие | 170 – 193 МПа [8] |
| Прочность на изгиб | 160 МПа [8] |
| Прочность на сдвиг | 54 МПа [8] |
| Модуль Юнга | 17.0 – 18.9 МПа [8] |
| Эмаль | Предел прочности | 7 ± 2 ГПа [13] |
| Прочность на сжатие | 70 – 350 МПа [8] |
| Прочность на изгиб | 0,85 ± 0,20 ГПа [13] |
| Прочность на сдвиг | 64 – 93 МПа [8] |
| Модуль Юнга | 95 ± 15 ГПа [13] |
| Дентин | Предел прочности | 1 ± 0,1 ГПа [13] |
| Прочность на сжатие | 160 – 170 МПа [8] |
| Прочность на изгиб | 0,48 ± 0,16 ГПа [13] |
| Прочность на сдвиг | 69 – 147 МПа [8] |
| Модуль Юнга | 19 ± 2 ГПа [13] |
| Соединение  дентиноэмали | Прочность на изгиб | 0,78 ± 0,20 ГПа [13] |

Таким образом, из анализа представленных литературных данных, можно сделать вывод, что различные костные ткани человека весьма неоднородны по микроструктуре, а их механические свойства, в частности, прочность, могут меняться в широком диапазоне значений. Большие отличия свойств обусловлены также тем, что костный аппарат человека, как и другие системы организма, подвержен старению, вследствие чего, кости пожилого человека приобретают повышенную хрупкость, а также испытывают другие изменения [8].

# Гидроксиапатит

Наиболее перспективным и приоритетным путем создания новых биоматериалов для костных имплантатов видится использование ортофосфатов кальция, таких как гидроксиапатит. Эти материалы являются схожими по химическому и фазовому составу с костной тканью. Он является основной минеральной составляющей костей (около 50% от общей массы кости) и зубов (96% в эмали) [8]. Из анализа литературных данных следует, что, учитывая все вышеперечисленные факторы, наиболее перспективным материалом для применения в ортопедии является гидроксиапатит (ГА) Ca10(PO4)6(OH)2 [8,15,16] из-за его превосходной биосовместимости, остеопроводимости и биоактивности [17,18,19,20]. Успешное применение ГА также обусловлено его способностью индуцировать регенерацию кости и рост костей на поверхности тканевых имплантатов без промежуточного слоя волокнистой ткани [9].

Но основными недостатками имплантата из ГА или покрытий ГА являются их плохая вязкость разрушения и износостойкость [23,24,25].

В таблице 2 представлено сравнение образцов керамики из ГА с человеческой костной тканью.

Таблица 2 – Сравнение механических свойств керамики из ГА и костной ткани.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Свойство | ГА | Костная ткань |
| Трещиностойкость | 0.5 – 1.4 МПа [8] | 2 – 12 МПа [8] |
| Модуль Юнга | 80 – 116 ГПа [8] | 17 – 18.9 ГПа [8] (кортикальная кость) |
| Твёрдость | 0.8 ± 0.073 ГПа [17] (900°C) | 7 ± 2 ГПа [13] (эмаль) |
| 5.89 ± 0.28 ГПа [17] (1200°C) |

На рисунке 3.1 представлена зависимость твердости по Виккерсу от температуры спекания. Снижение твердости, наблюдаемое для образцов гранул из высушенных порошков кальция фосфата, спеченных выше 900°С (т. е. От 1000 до 1400°С), связано с ростом зерна [17].

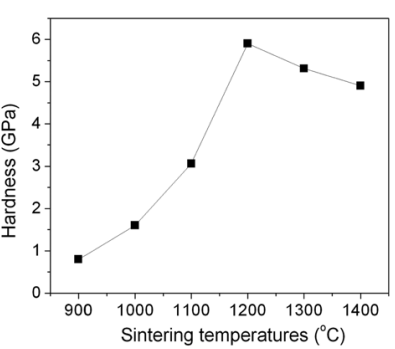


Рисунок 3.1 - Зависимость твердости по Виккерсу от температуры спекания[17].

Таким образом, из анализа литературных данных следует, что ГА является привлекательным материалом для замены и реконструкции костей благодаря химическому составу, максимально схожему с костью человека.

Однако керамика из ГА не соответствует в своих механических(твёрдость, прочность и трещиностойкость) свойствах костной ткани человека. Механические свойства ГА могут быть улучшены за счёт усиления некоторыми вторичными материалами, например, углеродными нанотрубками (УНТ), имеющие высокую прочность[38].

# Углеродные нанотрубки и их свойства

УНТ состоят из свернутого листка графена с полусферическими, полуфуллеренными концевыми крышками. Однослойные нанотрубки (ОУНТ) имеют только один графеновый лист, тогда как многослойные нанотрубки (МУНТ) состоят из множества листов графена, свернутых внутри друг друга и расположенных концентрически (чем схожи с коллагеновыми фибриллами натуральной костной ткани) с межслоевым расстоянием 0,34 нм. ОУНТ обычно имеют диаметры 0,7-2 нм, а МУНТ имеют диаметры 2-100 нм или более. Их длина варьируется от нескольких микрометров до нескольких миллиметров.

Квазиодномерная структура, показанная на рисунке 4.1 и 4.2 (отношение длины к диаметру 103—106) позволяет рассматривать углеродные нанотрубки, как очень перспективный материал для упрочнения различного рода композитов [28,29,30]. Однако механические свойства УНТ сильно различаются в зависимости от способа производства, используемого для выращивания нанотрубок, количества дефектов и того, являются ли нанотрубки ОСНТ или МУНТ. Также очень трудно точно измерить механические свойства УНТ из-за их небольших размеров.



Рисунок 4.1 - Схематическое изображение ОУНТ



Рисунок 4.2 – Схематическое изображение МУНТ

Обзор свойств УНТ произведён в таблице 3, эта оценка согласуется с экспериментом атомно-силовой микроскопии, проведенном на образцах УНТ, полученных методом электродугового разряда УНТ [32,33].

Таблица 3 – Свойства УНТ.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Свойство | Вид УНТ | Расчётное значение | Экспериментальное значение |
| Прочность на разрыв | ОУНТ | 77 – 101 ГПа [38] | 13 – 52 ГПа [38] |
| МУНТ | 71 – 171 ГПа [38] | 11 – 63 ГПа [38] |
| Модуль Юнга | ОУНТ | 1 ТПа [38] | 0.32 – 1.47 ТПа [38] |
| МУНТ | 0.72 – 1.96 ТПа [38] | 0.4 – 4.51 ТПа [38] |

Таким образом, из анализа литературных данных следует, что УНТ, за счёт своих механических свойств, являются привлекательными для улучшения механических свойств ГА, путем добавления их как вторичного материала.

# Композит ГА – УНТ

Чтобы справиться с проблемой слабых механических свойств ГА для нагрузочных устройств, в ряде исследований использовали ГА в сочетании с другими материалами, такими как полиэтилен, диоксид циркония, легированный иттрием, [39] и Bioglass s (Novabone Products, Alachua, FL) [40]. Однако для достижения желаемых свойств требуется значительное количество армирующих фаз, и поскольку эти фазы являются либо биоинертными, значительно менее биологически активными, чем ГА, либо биологически рассасывающимися, способность композита формировать устойчивый интерфейс с костью является плохой по сравнению с ГА [9]. Идеальный армирующий материал обеспечивал бы механическую целостность композита при низких нагрузках, не уменьшая его биологическую активность.

УНТ с их малыми размерами, высоким соотношением сторон (длина до диаметра) и высокой прочностью и жесткостью обладают отличным потенциалом для этого достижения [9]. Улучшение вязкости разрушения, износостойкости и биоактивности ГА, усиленным УНТ, вызывает научные интересы для возможных клинических применений [23]. УНТ обладает модулем Юнга в диапазоне 0.4 – 4.51 ТПа [38] и прочностью на разрыв 11 – 63 ГПа [38]. Несколько исследований по усилению композитов УНТ из металла / керамики / полимерной матрицы успешно продемонстрировали свою способность улучшать структурные свойства, например, прочность, модуль упругости, вязкость разрушения, износостойкость и т. д. [41].

Группой ученых Института физики прочности и материаловеденья СО РАН г.Томска была получена композитная керамика на основе ГА с добавлением МУНТ[42,43]. В результате исследований получена информация о том, что с увеличением концентрации нанотрубок плотность и механические свойства композитов значительно повышаются. Улучшение механических характеристик композитной керамики ГА–УНТ с увеличением концентрации нанотрубок, по-видимому, связано с тем, что присутствие нанотрубок в межзерновом пространстве апатитовой матрицы уменьшает распространение трещин.

Концентрация МУНТ варьировалась от 0 до 0,5 мас. %. Было установлено, что наличие добавок МУНТ приводит к увеличению коэффициента вязкости разрушения композитной керамики. В то же время, в случае слабого смешивания компонентов композиционного материала, использование концентраций МУНТ до 0,5 мас. % не приводит к достаточному улучшению коэффициента вязкости разрушения биокерамики.

В таблице 4 представлено сравнение образцов композита ГА–УНТ с человеческой костной тканью.

Таблица 4 – Сравнение механических свойств композита ГА–УНТ и костной ткани.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Свойство | ГА–УНТ | Костная ткань |
| Прочность на сжатие | 100-230 МПа [42] | 170 – 193 МПа [8] (кортикальная кость)  70 – 350 МПа [8] (эмаль) |
| Модуль Юнга | ~ 100 ГПа [42] | 95 ± 15 ГПа [13] (эмаль) |
| Твёрдость | 4-5 ГПа [42] | 7 ± 2 ГПа [13] (эмаль) |

Из анализа литературных данных следует, что полученный композит схож по механическим свойствам с костной тканью человека. Из исследований понятно, что малое количество МУНТ в композите резко влияет на механические свойства МУНТ, для подбора идеальных пропорций необходимо исследование большего количества образцов с разным содержанием МУНТ.

# Методы моделирования сплошной среды

Материал медицинского назначения должен обладать достаточной прочностью, близкой к прочности костной ткани; высоким сопротивлением усталости при воздействии статических и динамических нагрузок, особенно в коррозионно-активной среде организма, а также удовлетворительной вязкостью разрушения. Для создания такого материала эффективнее сначала построить модель материала и провести испытания механических свойств.

Сравнительная характеристика методов моделирование, выбор наилучшего – метод конечных элементов.

# Метод конечных элементов для описания механики твердого тела

# Использование среды COMSOL для моделирование

## **Список источников**

1. Здравоохранение в России. 2019: Стат.сб./Росстат. - М., З-46 2019. – 170 с.
2. Markets&markets [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://www.marketsandmarkets.com/PressReleases/global-biomaterials.asp (Дата обращения: 24.11.2021).
3. Dong C. et al. Effects of acid treatment on structure, properties and biocompatibility of carbon nanotubes //Applied Surface Science. – 2013. – Т. 264. – С. 261-268.
4. Babuška I., Banerjee U., Osborn J. E. Generalized finite element methods—main ideas, results and perspective //International Journal of Computational Methods. – 2004. – Т. 1. – №. 01. – С. 67-103.
5. COMSOL Multiphysics. Официальный сайт [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://www.comsol.ru/ (Дата обращения: 24.11.2021).
6. Shi, D. and Xuejun, W. Bioactive Ceramics: Structure, Synthesis, and Mechanical Properties. Introduction to Biomaterials. ed. by D. Shi. Tsinghua University Press, Beijing. 2006, 13–28.
7. Rho J. Y., Kuhn-Spearing L., Zioupos P. Mechanical properties and the hierarchical structure of bone //Medical engineering & physics. – 1998. – Т. 20. – №. 2. – С. 92-102.
8. Suchanek W., Yoshimura M. Processing and properties of hydroxyapatite-based biomaterials for use as hard tissue replacement implants //Journal of Materials Research. – 1998. – Т. 13. – №. 1. – С. 94-117.
9. White A. A., Best S. M., Kinloch I. A. Hydroxyapatite–carbon nanotube composites for biomedical applications: a review //International Journal of Applied Ceramic Technology. – 2007. – Т. 4. – №. 1. – С. 1-13.
10. LeGeros, R. Z. and LeGeros, J. P., Dense Hydroxyapatite. An Introduction to Bioceramics. eds. L. L. Hench and J. Wilson. World Scientific, Singapore.1993, 139–180.
11. Aoki H. Science and medical applications of hydroxyapatite //JAAS. – 1991. – Т. 1991. – С. 123-134.
12. Баринов, С.М.; Комлев, В.С. Биокерамика на основе фосфатов кальция. М.: Наука. 2005.
13. Chan Y. L., Ngan A. H. W., King N. M. Nano-scale structure and mechanical properties of the human dentine–enamel junction //Journal of the mechanical behavior of biomedical materials. – 2011. – Т. 4. – №. 5. – С. 785-795.
14. Šupová M. Substituted hydroxyapatites for biomedical applications: A review //Ceramics international. – 2015. – Т. 41. – №. 8. – С. 9203-9231.
15. Tadic D., Peters F., Epple M. Continuous synthesis of amorphous carbonated apatites //Biomaterials. – 2002. – Т. 23. – №. 12. – С. 2553-2559.
16. Kokubo T., Kim H. M., Kawashita M. Novel bioactive materials with different mechanical properties //Biomaterials. – 2003. – Т. 24. – №. 13. – С. 2161-2175.
17. Sanosh K. P. et al. Pressureless sintering of nanocrystalline hydroxyapatite at different temperatures //Metals and Materials International. – 2010. – Т. 16. – №. 4. – С. 605-611.
18. Ramesh S. et al. Sintering properties of hydroxyapatite powders prepared using different methods //Ceramics International. – 2013. – Т. 39. – №. 1. – С. 111-119.
19. Li H. et al. Fabrication and properties of carbon nanotube-reinforced hydroxyapatite composites by a double in situ synthesis process //Carbon. – 2016. – Т. 101. – С. 159-167.
20. Орловский В. П. и др. Гидроксиапатитная биокерамика //Ж. Всес. хим. об-ва им. ДИ Менделеева. – 1991. – Т. 36. – №. 10. – С. 683-690.
21. Y. Suetsugu, K. Fuji, J. Tanaka, and K. Hirota, in Proceedings of the 12th Japan-Korea Seminar on Ceramics (1995), p. 547.
22. Doremus R. H. Bioceramics //Journal of Materials Science. – 1992. – Т. 27. – №. 2. – С. 285-297.
23. Lahiri D., Ghosh S., Agarwal A. Carbon nanotube reinforced hydroxyapatite composite for orthopedic application: a review //Materials Science and Engineering: C. – 2012. – Т. 32. – №. 7. – С. 1727-1758.
24. Balani K. et al. Tribological behavior of plasma-sprayed carbon nanotube-reinforced hydroxyapatite coating in physiological solution //Acta Biomaterialia. – 2007. – Т. 3. – №. 6. – С. 944-951.
25. Chen Y. et al. Wear studies of hydroxyapatite composite coating reinforced by carbon nanotubes //Carbon. – 2007. – Т. 45. – №. 5. – С. 998-1004.
26. Lahiri, D.; Singh, V.; Keshri, A.K.; Seal, S.; Agarwal, A. Carbon nanotube toughened hydroxyapatite by spark plasma sintering: microstructural evolution and multiscale tribological properties. Carbon. 2010, 48, 3103–3120.
27. Singh A., Singh G., Chawla V. Characterization of vacuum plasma sprayed reinforced hydroxyapatite coatings on Ti–6Al–4V alloy //Transactions of the Indian Institute of Metals. – 2017. – Т. 70. – №. 10. – С. 2609-2628.
28. Li H. et al. Fabrication and properties of carbon nanotube-reinforced hydroxyapatite composites by a double in situ synthesis process //Carbon. – 2016. – Т. 101. – С. 159-167.
29. Rezvanova A. E. et al. Experimental measurements and calculation of fracture toughness coefficient of a hydroxyapatite composite with small concentrations of additives of multi-walled carbon nanotubes //AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing LLC, 2020. – Т. 2310. – №. 1.
30. Barabashko M. S. et al. Variation of Vickers microhardness and compression strength of the bioceramics based on hydroxyapatite by adding the multi-walled carbon nanotubes //Applied Nanoscience. – 2020. – Т. 10. – №. 8. – С. 2601-2608.
31. An L. B., Feng L. J., Lu C. G. Mechanical properties and applications of carbon nanotubes //Advanced Materials Research. – Trans Tech Publications Ltd, 2011. – Т. 295. – С. 1516-1521.
32. Falvo M. R. et al. Bending and buckling of carbon nanotubes under large strain //Nature. – 1997. – Т. 389. – №. 6651. – С. 582-584.
33. Wong E. W., Sheehan P. E., Lieber C. M. Nanobeam mechanics: elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes //science. – 1997. – Т. 277. – №. 5334. – С. 1971-1975.
34. Lukić B. et al. Elastic modulus of multi-walled carbon nanotubes produced by catalytic chemical vapour deposition //Applied Physics A. – 2005. – Т. 80. – №. 4. – С. 695-700.
35. Lau K. T., Hui D. Effectiveness of using carbon nanotubes as nano-reinforcements for advanced composite structures //Carbon. – 2002. – Т. 40. – №. 9. – С. 1605.
36. Ruoff R. S., Lorents D. C. Mechanical and thermal properties of carbon nanotubes //carbon. – 1995. – Т. 33. – №. 7. – С. 925-930.
37. Thostenson E. T., Ren Z., Chou T. W. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review //Composites science and technology. – 2001. – Т. 61. – №. 13. – С. 1899-1912.
38. An L. B., Feng L. J., Lu C. G. Mechanical properties and applications of carbon nanotubes //Advanced Materials Research. – Trans Tech Publications Ltd, 2011. – Т. 295. – С. 1516-1521.
39. Bonfield W. et al. Hydroxyapatite reinforced polyethylene--a mechanically compatible implant material for bone replacement //Biomaterials. – 1981. – Т. 2. – №. 3. – С. 185-186.
40. Rizwan M. et al. Bioglass-fibre reinforced hydroxyapatite composites synthesized using spark plasma sintering for bone tissue engineering //Processing and Application of Ceramics. – 2021. – Т. 15. – №. 3. – С. 270-278.
41. Agarwal A., Lahiri D., Bakshi S. R. Carbon nanotubes: reinforced metal matrix composites. – CRC press, 2018.
42. Barabashko M. S. et al. Variation of Vickers microhardness and compression strength of the bioceramics based on hydroxyapatite by adding the multi-walled carbon nanotubes //Applied Nanoscience. – 2020. – Т. 10. – №. 8. – С. 2601-2608.
43. Rezvanova A. E. et al. Experimental measurements and calculation of fracture toughness coefficient of a hydroxyapatite composite with small concentrations of additives of multi-walled carbon nanotubes //AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing LLC, 2020. – Т. 2310. – №. 1.