

УДК 539.3

І.Г. Грабар, д.т.н., проф.  
Ю.О. Кубрак, асист.  
О.І. Грабар, аспір.

*Житомирський державний технологічний університет*

## МОДЕЛЮВАННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ І ТЕХНОЛОГІЇ ВИГОТОВЛЕННЯ ПЕРКОЛЯЦІЙНО-ФРАКТАЛЬНОЇ КЕРАМІКИ З ГІДРОКСИЛАПАТИТУ

*Наведені результати моделювання властивостей гідро-  
ксилапатитової перкераміки та на їх основі запропоновано  
оптимальні технології її виготовлення.*

**Вступ.** Напевне, ХХІ сторіччя ввійде в історію людства як сторіччя нових матеріалів, в тому числі і з наперед заданими властивостями. Без сумніву, велика частка буде належати кераміці. Особлива увага приділяється розробці кераміки з заданою системою мікропустот і структурною пористістю [1–2]. На особливу увагу при формуванні пористої структури заслуговує кераміка для звуко- й теплоізоляції, фільтрації рідин і газів, біоімплантантів тощо.

**Аналіз публікацій.** В [1–2] показано, що механічні та фізичні властивості пористих та перколяційних матеріалів суттєво відрізняються від таких у суцільних середовищах.

Раніше нами [3–6] показано, що в багатьох випадках такі залежності, як електропровідність, характеристики міцності та пружності перколяційно-фрактальних середовищ описуються рівняннями фізики критичних явищ.

Так, наприклад, комп'ютерне моделювання на скінченновимірних моделях у просторі  $R^2$  показало, що ймовірність появи з'єднуючого кластера (наприклад, системи пустот (пор)) на підпросторі  $L \times L$  з достовірністю  $r_{1/1} \geq 0,96$  можна прогнозувати такою залежністю [7]:

$$W = \frac{1}{1 + \exp[L(P_* - P)]}, \quad (1)$$

де  $P_* \approx 0,59$  – критична перколяція для простору  $R^2$ ;  $P$  – ймовірність заповнення даної ґратки даною компонентою.

(1) за своєю структурою аналогічна відомому розподілу Фермі–Дірака.

В [8] за допомогою аналогічного співвідношення прогнозуються характеристики міцності та пружності перколяційних середовищ.

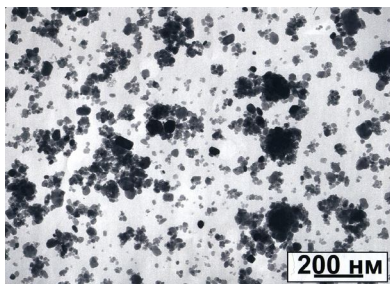
В [9] запропоновані шляхи створення пористих структур в керамічних матеріалах.

**Результати дослідження та їх обговорення.** В роботі досліджувався гідроксилапатит (hydroxylapatite – HAP), що має хімічну формулу  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ . HAP отримувався за кількома технологіями Центром ортопедії і медичного матеріалознавства ТНЦ СО РАМН (м. Томськ, Росія), поставлявся в ЖДТУ у вигляді суміші мікрочастин з середніми розмірами (27...10000 нм) (табл. 1).

Таблиця 1.

№ проби	Середній розмір часток, нм
24-А	< 10000
24-П	< 10000
28-П	< 1000
29-А	< 1000
29-П	< 1000
31 (дрібна)	57–60
31 (крупна)	59
31 (найдрібніша)	48
31 (пропущений через сито 0,078)	43
33 (дрібна)	60
33 (пропущений через сито 0,078)	28

Електронні фрактограми HAP наведені на рис. 1.



а)



б)

Рис. 1. Гідроксилапатит  $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$  з вмістом фосфату кальцію менше 0,0005 % маси сухого продукту  
а) частинки гідроксилапатиту; б) гідроксилапатит

Для виготовлення перкераміки спочатку пресувались циліндричні таблетки заданих розмірів (рис. 2) з подальшим спіканням в печі.

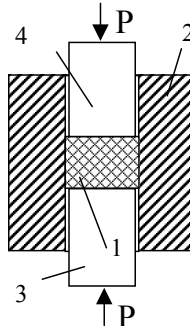


Рис. 2. Схема пресування зразків

Технологічні параметри і діапазони їх варіацій наведено в таблиці 2.

Таблиця 2

Тиск пресування, $P$	МПа	15...500
Температура спікання, $T$	°С	400...1200
Час спікання	год.	1...3

Для прогнозування і формування необхідної системи пор нами отримана “ $P-V$ ”-діаграма (політропа пресування суміші мікрочастин) (рис. 3).

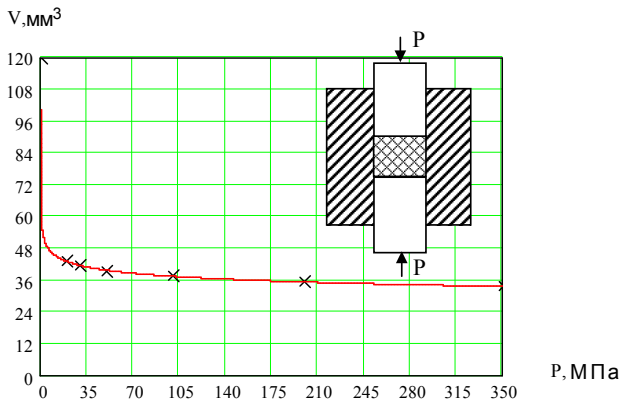


Рис. 3. Залежність об'єму гідроксилапатиту від зусилля пресування

Рівняння політропи має такий вигляд:

$$PV^{1,622} = 1,84 \times 10^{20}, \quad \gamma_{1/1} = 0,9999, \quad (2)$$

де  $P$  – тиск пресування, МПа,

В свою чергу, об'єм можна визначити як:

$$V = V_0 + V_{пор}, \tag{3}$$

де  $V$  – об'єм,  $\text{мм}^3$ ;  $V_0$  – об'єм континуума;  $V_{пор}$  – об'єм пор.

Отримана політропа дозволяє підібрати режими пресування, необхідні для формування лабіринту необхідних кластерів.

Зразки після пресування спікались при температурі 400...1200 °С протягом 1–3 годин.

Для порівняння механічних властивостей проводились випробування на стиск, зріз, згин, втому й тріщиностійкість. Нами встановлено, що найбільш універсальною та чутливою виявилась міцність на стиск  $\sigma_{стиск}$ . Схема випробувань показана на рис. 4.

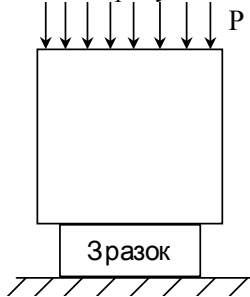


Рис. 4. Короткотривалі випробування на міцність на стиск

На рис. 5 показано, що час спікання практично не впливає на

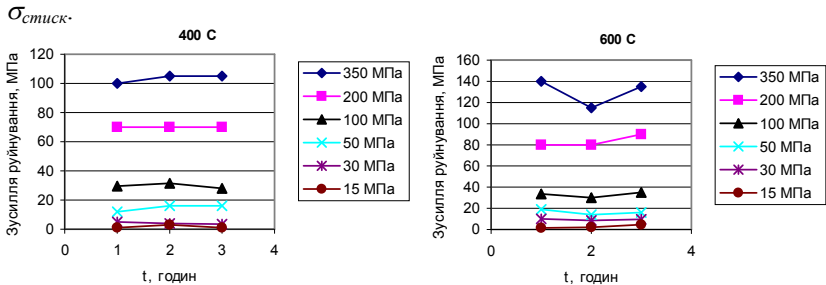


Рис. 5. Вплив часу на міцність зразків при зусиллі пресування від 15 до 350 МПа

На рис. 6 наведені залежності  $\sigma_{стиск}$  як функції від тиску пресування.

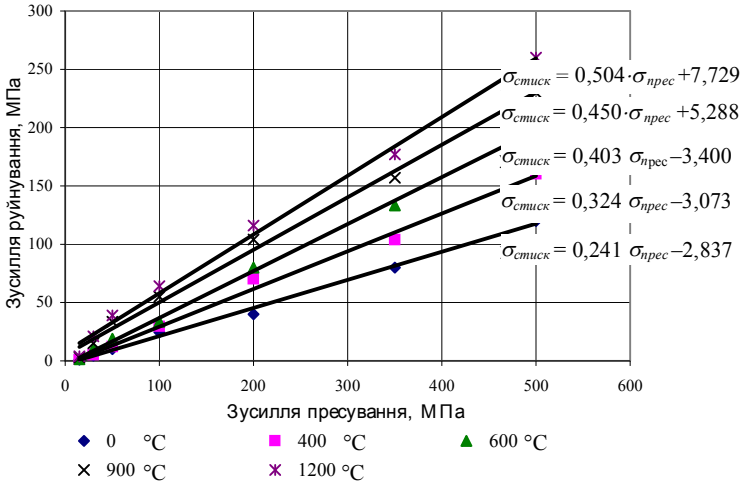


Рис. 6. Залежність зусилля руйнування від зусилля пресування при різних температурах спікання

Як витікає з рис. 6, графіки  $\sigma_{стиск}$  ( $\sigma_{прес}$ ) при сталій температурі спікання добре описуються лінійними залежностями:

$$\sigma_{стиск} = a + b \cdot \sigma_{прес} \tag{4}$$

з коефіцієнтом кореляції не гірше 0,97...0,99.

Із рис. 6 також витікає, що в діапазоні температур спікання [20...1200 °C] родина (4) утворює квазіпучок прямих, причому центр пучка з високою достовірністю наближається до початку координат.

Узагальнення проведених випробувань дозволило запропонувати єдину залежність  $\sigma_{стиск}$  від технологічних параметрів –  $\sigma_{прес}$  і  $t_{спік}$ :

$$\sigma_{стиск} = (0,0002 \cdot t_{спік} + 0,245) \sigma_{прес}, r_{1/1} = 0,94. \tag{5}$$

Кореляційна залежність (5) разом з рівняннями (2)–(4) дозволяє задати множину технологічних режимів  $\{P_{прес}; T_{спік}\}$ , що задовольняють заданій пористості ( $V_{пор}$ ) і заданій характеристиці міцності на стиск ( $\sigma_{стиск}$ ).

На рис. 7 наведена залежність  $\sigma_{стиск}$  заданих циліндричних зразків заданого діаметра, як функція висоти зразків (явище масштабного ефекту), звідки витікає, що

$$\sigma_{стиск} = 368,7 - 83,67 h, r_{1/1} = 0,95. \tag{6}$$

Отже збільшення висоти за лінійним законом зменшує  $\sigma_{стиск}$ , причому при  $h \approx d = 4,5$  мм  $\sigma_{стиск} \Rightarrow 0$ , що може свідчити про механізм руйнування по площадках максимальних дотичних напруг.

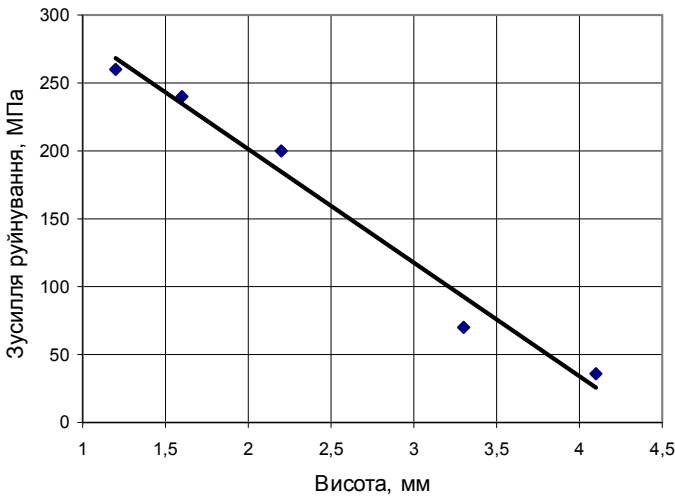


Рис. 7. Вплив масштабного фактора (висоти зразків  $H$ ) на міцність при стискуванні

### Висновки:

1. За експериментальними даними отримана політропа пресування  $PV^{1,622} = 1,84 \times 10^{20}$ , що дозволяє розрахувати необхідну пористість кераміки як функцію зусилля пресування  $P$ .

2. В результаті проведених досліджень було отримано загальну модель залежності силових характеристик кераміки від технологічних параметрів (тиск пресування, температура спікання)

$$\sigma_{\text{стиск}} = (0,0002 \cdot t_{\text{спік}} + 0,245) \sigma_{\text{прес}}$$

3. Запропонована стабільна технологія масового виробництва перкераміки з оптимальним набором властивостей.

4. Виявлено вплив масштабу (зростання висоти циліндричних зразків) на зменшення  $\sigma_{\text{стиск}}$ .

5. В результаті проведених досліджень отримали подільший розвиток фундаментальні уявлення про будову перколяційно-фрактальних структур, що вплине на технології їх виготовлення.

Робота виконана за фінансової підтримки проекту NMP3-СТ-2003-504937 “Багатофункціональна перкольована наноструктурна кераміка, виготовлена із гідроксилапатита” (VI рамкова програма Європейського Союзу).

### ЛІТЕРАТУРА:

1. П.Г. Черемской, В.В. Слезов. Поры в твердом теле. – М., 1990.
2. Колосенцев С.Д., Чернов А.Г., Ворожбитова Л.Н. Методы исследования сорбционных свойств высокодисперсных пористых тел. – Л., 1989.
3. I. Grabar, Y. Kubrak. Percolation-fractal sensors for strain measuring of bioobjects. Scientific reports of 15<sup>th</sup> International Scientific Conference Mittweida 711 Nowember 2002 in Neue Entwicklungen in der Medizintechnik.
4. Грабар І.Г., Кубрак Ю.О. Вплив розмірів на критичну перколяцію та нове покоління сенсорних пристроїв на основі перколяційно-фрактальних середовищ. Інформаційна техніка та електромеханіка / Збірник праць 2-ї Міжнародної конференції. – Луганськ, 2003.
5. Ivan Grabar, Yuri Kubrak. Sensors with memory of a load on the basis of percolation-fractal systems // Scientific Reports, Journal of the University of Applied Sciences Mittweida, Innovative Produkt – und Prozessentwicklung. – Nr. 2. – 2003.
6. Грабар І., Кубрак Ю. Деформовані перколяційно-фрактальні матеріали: новий клас надчутливих датчиків. Mechanics 2004. Proceedings of the International Scientific Conference. Scientific Bulletins of Rzeszow University of Technology # 209. Mechanics 62. Rzeszow. June 2004. – P. 81–85.
7. Грабар И.Г., Громовой А.А. Конечномерные модели и определение критических показателей в двухмерной двухкомпонентной перколяции // Вісник ЖФ КПІ. – 1994. – № 15. – С. 93–98.
8. Грабар І.Г., Грабар О.І. Теоретико-ймовірнісне моделювання механічних властивостей деформованих перколяційних середовищ // Вісник ЖІТІ. – 2000. – № 15. – С. 3–7.
9. Голіней Р.Ю. та ін. Поверхня структур макропористого кременію // Вісник ЖДТУ. – № 2 (33), 2005. – С. 47–53.

ГРАБАР Іван Григорович – доктор технічних наук, професор, перший проректор, проректор з наукової роботи Житомирського державного технологічного університету.

Наукові інтереси:

- міцність конструкцій;
- нелінійні явища та моделі;
- синергетика;
- нові технології, екологія.

КУБРАК Юрій Олександрович – асистент кафедри автомобілів та механіки технічних систем Житомирського державного технологічного університету.

Наукові інтереси:

- перколяційні процеси;
- синергетика;
- нанотехнології.

ГРАБАР Ольга Іванівна – аспірант Житомирського державного технологічного університету.

Наукові інтереси:

- біотехнології;
- синергетика;
- нові технології.

Подано 22.09.2005



**УДК. 539.3**

**Моделирование свойств и технологии производства перколяционно-фрактальной керамики из гидроксилатапата. /Грабар И.Г., Кубрак Ю.А., Грабар О.И. /**

В статье приведены результаты моделирования свойств гидроксилатапатовой перкерамики и на их основе предложено оптимальные технологии ее изготовления.

**УДК. 539.3**

**Modelling of properties and produced technology of percolation-fractal hydroxyapatite ceramics. / Grabar I.G., Kubrak Y.A., Grabar O.I./**

In article results of modelling of properties of hydroxyapatite perceramics are mentioned, and on basis of its optimal technologies of its produced are offered.