

Orientation characteristics and mechanical properties of biocomposite mollusk shells

Martyna Strąg

Streszczenie

Naturalne biokompozyty cieszą się obecnie coraz większym zainteresowaniem ze względu na ich zdolność tworzenia struktur o wyjątkowej hierarchicznej organizacji, która jest zoptymalizowanym dziełem procesu ewolucji. Jedną z najintensywniej badanych grup biokompozytów, które wykazują zadziwiające właściwości, są muszle mięczaków. Muszle są uporządkowanymi, złożonymi strukturami składającymi się w ~95% z twardej, mineralnej części w postaci węglanu wapnia, która jest zanurzona w miękkiej części organicznej stanowiącej osnowę. Ich konstrukcja jest nie tylko lekka, ale również cechuje się wysoką wytrzymałością na ściskanie, twardością oraz odpornością na kruche pękanie. Z tego powodu muszle są obiecującymi kandydatami na biomimetyczne wytwarzanie syntetycznych materiałów kompozytowych na bazie ceramiki. Dotychczasowe badania prowadzone na muszlach skupiały się głównie na masie perłowej i strukturze skrzyżowanych płytek, pomijając warstwę pryzmatyczną tworzoną przez kalcyt. Stąd też głównym celem

niniejszej rozprawy doktorskiej jest wieloskalowa charakterystyka mikrostruktury i orientacji prowadzona wspólnie z badaniami właściwości mechanicznych pryzmatycznej warstwy tworzonej przez kalcyt. Do badań wybrano muszle następujących gatunków małż: *Pinna nobilis*, *Pinna nobilis* „freak” (wykazujący nietypową morfologię, która jest wynikiem odbudowy po uszkodzeniu) oraz *Pinctada margaritifera*.

Muszle były poddane szczegółowej analizie mikrostrukturalnej przy użyciu skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) oraz dyfrakcji elektronów wstecznie rozproszonych (EBSD), która dodatkowo umożliwiła określenie orientacji, poziomu jednorodności, a także uprzywilejowanych dezorientacji pomiędzy sąsiadującymi pryzmami. Z wykorzystaniem transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM) prowadzone były obserwacje wybranych obszarów pryzm jak również potwierdzono występującą odmianę polimorficzną węgla wapnia. Następnie obserwacje mikrostruktury odniesiono do właściwości mechanicznych, które obejmowały badania mikro- i nanoindentacji oraz próbę ściskania. Badania prowadzone były w dwóch kierunkach: kiedy obciążenie było przyłożone do poziomego i poprzecznego przekroju pryzm. Uzupełnieniem badań mechanicznych była analiza in-situ indentacji wykonana przy użyciu tomografii komputerowej z użyciem promieniowania rentgenowskiego (XCT), która to umożliwiła obserwację reakcji kilku sąsiednich pryzm na przyłożone zewnętrzne obciążenie.

Obserwacje ujawniły hierarchiczną strukturę muszli, w której warstwa pryzmatyczna składa się z naprzemiennie ułożonych kolumn kalcytu i membran organicznych. Pryzmyposzczególnych gatunków wykazują różną morfologię od prostych wielokątów, przypominających plaster miodu, które są zorientowane w kierunku powierzchni muszli

(obserwowane u *P. nobilis* i *P. margaritifera*), po nieregularne, wydłużone wielokąty, odchylające się od osi *c* o około 45° (obserwowane u *P. nobilis* „freak”). Dodatkowo we wnętrzu pryzm należących do *P. margaritifera* dostrzeżono organiczne membrany dzielące pryzmy na podstruktury. Udowodniono, że warstwy te nie są przypadkowo zorientowane, ale w taki sposób aby tworzyć silne wiązania.

Mikrostruktura i orientacja pryzm znajduje odzwierciedlenie w uzyskanych wynikach badań właściwości mechanicznych. Warstwy pryzmatyczne pochodzące od *P. nobilis* oraz *P. margaritifera*, wykazują znacznie wyższą wytrzymałość, gdy obciążenie przyłożone jest do poziomego przekroju pryzm w porównaniu do obciążania poprzecznego przekroju pryzm. Co więcej, w pierwszym przypadku widoczne było typowe kruche zachowanie, a w drugim typowe dla kompozytów ceramicznych. Odmienne zachowanie zaobserwowano dla *P. nobilis* „freak”, gdzie niezależnie od kierunku badań uzyskiwana wartość wytrzymałości była stosunkowo niska (nawet pięciokrotnie niższa niż dla muszli *P. nobilis* i *P. margaritifera*) co było wynikiem odchylenia pryzm od kierunku osi *c*. Badania in-situ indentacji pozwoliły zaobserwować tendencję pęknięć do propagowania wzdłuż pryzm. Pęknięcia postępowały, aż do części organicznej, gdzie były hamowane. W sytuacji, gdy pryzma nie była ograniczona częścią organiczną, następowało katastrofalne zniszczenie materiału.

Podsumowując, rezultaty niniejszej pracy potwierdziły, że poprzez silną anizotropię oraz hierarchiczną strukturę warstwa pryzmatyczna jest w stanie zapewnić skuteczną ochronę przed uszkodzeniami. Najlepszą kombinacją wyżej wymienionych cech obserwuje się dla *P.*

margaritifera. Ponadto wykazano, że układ mineralno-organiczny ma zdolność zatrzymywania propagacji pęknięć. Uważa się, że uzyskane wyniki mogą stanowić wprowadzenie do wytwarzania materiałów syntetycznych o wysokich właściwościach mechanicznych i funkcjonalnych, a nawet samoleczących.

Abstract

Natural biocomposites are extensively studied due to their ability to generate structures with exceptional hierarchical organization which was optimized during long lasting evolution. One of the most intensively explored group of biocomposites which exhibit excellent properties constitute mollusk shells. Shells are well-ordered, complex materials composed of ~95% of a hard, mineral part in the form of calcium carbonate, which is embedded in ~5% of soft organics acting as a matrix. Their construction is not only light but also it is characterized by high compressive strength, hardness and fracture toughness what

makes shells promising candidates for biomimetic creation of synthetic, ceramic-based composites. Hitherto studies were mainly focused on nacre and crossed-lamellar structures, whereas the prismatic calcitic layer did not attract widespread interest. Thus, the main aim of this dissertation was the in-depth, multiscale microstructural and orientation characterization performed together with studies of the mechanical behavior of calcitic prismatic layer collected from bivalves shells. As the investigated materials the following species of bivalves for which these data has not been published so far were selected: *Pinna nobilis*, *Pinna nobilis* "freak" (with abnormal morphology obtained as a result of rebuild after damage), and *Pinctada margaritifera*.

The collected samples were next subjected to detailed microstructural characterization with the use of scanning electron microscope (SEM) and electron backscattered diffraction (EBSD). The latter provided data describing the orientation, level of prisms homogeneity as well as privileged misorientations between neighboring prisms. The use of transmission electron microscope (TEM) allowed to investigate of the selected areas of prisms as well as confirm the type of calcium carbonate variant. Afterwards, microstructure observations were related to the mechanical properties obtained on the basis of the micro- and nanoindentation and compression strength tests performed in two directions: when the load was applied in horizontal and vertical prisms cross-sections. As a complement of the mechanical studies, the in-situ indentation tests with the use of nano X-ray computed tomography (nano-XCT) were performed. These studies allowed to observe the behavior of few neighboring prisms only which were subjected to external load.

The observations revealed the hierarchical arrangement of the shells

where the prismatic layer of all considered cases is composed of alternately arranged calcitic columns and organic membranes. The prisms are characterized by various morphology from simple, honeycomb-like polygons, which are oriented perpendicular to shell surface detected in *P. nobilis* and *P. margaritifera*, to irregular, elongated polygons observed for *P. nobilis* "freak" which additionally deviate from the c-axis about $\sim 45^\circ$. The observations also showed that the prisms of *P. margaritifera* are divided by interprismatic membranes leading to the formation of sub-domains. It was proved that these layers are not randomly oriented but in such a way to form strong bondings.

The microstructure and orientation of prisms are reflected in the obtained mechanical properties. The prismatic layers secreted by *P. nobilis* and *P. margaritifera* exhibit significantly higher strength when the load was applied on horizontal cross-section in comparison to the case where the load was applied on vertical cross-section. Additionally, in the first case, the typical brittle behavior was observed, while in the second the serrated stress-strain curves, typical for ceramic composites were registered. The exceptional behavior was observed for *P. nobilis* "freak" case which in both loading directions exhibited significantly lower strength values (even 5 times lower in comparison to *P. nobilis* and *P. margaritifera*) what is connected with prisms deviation from c-axis. The in-situ indentation studies revealed that cracks tend to propagate along prisms until they reach organics where they are stopped. If the calcite prisms are not limited by organics the catastrophic failure of the material appears.

In conclusion, the results obtained within this dissertation confirmed that the high anisotropic behavior together with the hierarchical arrangement of the prismatic calcitic layer is able to provide effective protection

against damages. The best combination of the aforementioned phenomena is observed for *P. margaritifera* which has additional organics in prisms interior. Moreover, it outlined that the mineral-organics system has the ability to stop crack propagation. It is believed that the obtained results may provide a valuable introduction to manufacturing synthetic materials with high mechanical, functional as well as self-healing properties.

[Recenzja - Prof. K. Konopka](#)

[Recenzja - Prof. R. Peçherski](#)