



矿物桥与珍珠母结构力学性能¹⁾

宋凡 白以龙

(中国科学院力学研究所, LNM, 北京 100080)

摘要 本文通过对珍珠母材料的力学实验研究, 定性地分析了矿物桥对珍珠母结构弹性模量以及与材料韧性相关的某些力学行为影响, 由此说明在珍珠母材料所表现出来的宏观力学性能中矿物桥所起的重要作用.

关键词 矿物桥, 珍珠母结构, 文石晶片, 有机基质

1 引言

软体动物的贝壳是一种由生命系统参与合成的天然生物矿化材料, 尽管它是由原始的、低强度的天然陶瓷和动物胶质组成, 但由于其特殊的组装方式和由此产生的良好的材料强韧性, 特别是其微结构生长过程对研制仿生材料的指导性, 已受到了材料科学和力学等学科的广泛关注. 已有的实验证明^[1,2], 贝壳材料的强度和断裂韧性等力学性能比具有相同化学成份的现有的人工合成材料高出三个数量级, 并且进一步的分析证明, 这些优异的力学性能均是由贝壳材料所特有的微结构所确定的.

到目前为止, 在对自然界各种贝壳材料的研究中发现^[3,4], 贝壳材料中至少存在 7 种微结构形式, 最为常见的微结构形式有珍珠母结构 (Nacre)、棱柱结构 (Prismatic) 以及交叉叠片结构 (Crossed Lamellar) 三类, 它们可在贝壳中同时出现, 也可单独出现, 其中以珍珠母结构的力学性能最佳^[1].

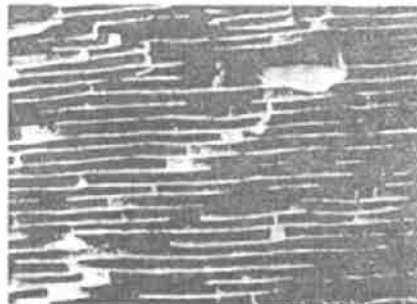
由于贝壳生长过程的复杂性, 现在珍珠母结构的矿化过程仍为生物等相关学科中的一个研究热点, 特别是在珍珠母结构的有机基质中, 发现和证实矿物桥的存在及对珍珠母矿化过程的作用更是近期研究结果^[5], 在以往对珍珠母结构的力学性能研究中, 尚未有考虑矿物桥对其结构和整体性能影响的相关研究报告. 由于考虑矿物桥存在时, 珍珠母结构的力学性能若继续采用现有文献^[1,2]中的将珍珠母简单地处理成层状增强复合材料的模型, 将有失材料结构的真实性. 为此, 本文将在珍珠母材料力学实验的基础上关于矿物桥在珍珠母结构中对其力学性能的影响作一初步的分析, 并说明矿物桥在研究珍珠母结构力学性能中的重要性.

2 珍珠母结构特征和矿物桥作用

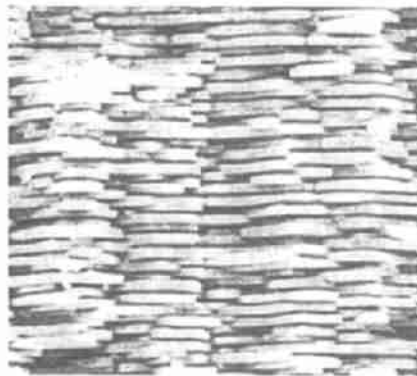
珍珠母材料是一种以蛋白质和多糖组成的有机基质为基体、由文石晶片形成增强相的两相复合材料, 有机基质与文石的体积分数大约分别占 5% 和 95%. 随着有机基质中的水分含量的不同, 其力学性能将发生变化, 在普通温度下, 饱和状态时珍珠母的水含量大约为其重量的 0.2%^[2].

2.1 珍珠母的微结构形貌

珍珠母材料的微结构形貌如图 1 所示, 珍珠母是由一些小平板状结构的多角文石晶片单元 (大多为六角形) 平行累积而成, 每片晶片的最大线长度约为 $5\mu\text{m}$, 这些小平板板面平行于贝壳壳面, 就像建筑物墙壁的砖块一样相互堆砌镶嵌、交错层叠, 形成整个



(a) 珍珠母材料微结构形貌, X 4000



(b) 珍珠母材料断口微结构形貌, X 4000

图 1

1) 中国科学院“九五”重大项目 (KJ951-1-201) 和中国科学院力学研究所九八年度所长择优基金项目资助.

本文于 1999-08-06 收到.

珍珠母的微结构，每层晶片厚度约 $0.5\mu\text{m}$ ，文石晶片之间为指导矿化的有机物，每层有机物厚约 $0.2\mu\text{m}$ 。在有机物层中含有垂直于上下两层晶片的、引导晶片层生长的矿物桥。矿物桥由平均直径约 $43\text{nm} \sim 49\text{nm}$ 的文石晶须构成，每个矿物桥与有机层层厚相同，在有机层间的密度大约为 $97\text{个}/\mu\text{m}^2$ ，每个矿物桥在文石晶片间的有机物中出现的位置是随机的，如图 2 所示。



图 2 有机物层中的矿物桥，X 7500

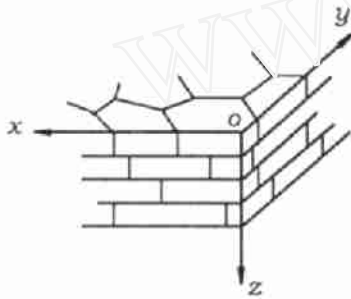


图 3 珍珠母材料的微结构示意图

矿物桥的形成是珍珠母材料生长并获得其特殊微结构的需要，其生成过程和主要机能目前已得到证实^[5]。矿物桥在珍珠母的生长过程中，保证了在每一晶片上沉积生长的晶片在晶向上的一致性起到重要作用。在考虑到矿物桥存在时，因为在珍珠母中的每一个文石晶片表面积约为 $28\mu\text{m}^2$ ，其上矿物桥的总面积约为 $4.5\mu\text{m}^2$ ，相当于晶片表面积的 $1/6$ ，因此矿物桥对珍珠母整体力学性能的影响是不可忽略的。特别是，在珍珠母材料的断裂过程中，由于矿物桥的存在和其出现位置的随机性，导致了裂纹扩展的偏转，决定了偏转方向，使材料获得增韧效果。

2.2 矿物桥对珍珠母力学性能的影响

珍珠母可视为横观各向同性片状增强复合材料，如图 3 所示，在 $x-y$ 面为各向同性的。珍珠母这种微结构的高度有序性和各向异性直接导致其宏观力学行为的各向异性。

2.2.1 矿物桥对有机基层弹性模量的影响

珍珠母材料的弹性模量是由其组分材料——文石晶片和有机基质的相关物理性质和结构特征确定的。在已有的研究中^[5]，因未考虑矿物桥的存在和作用，只将珍珠母结构中的有机层当作各向同性的第二相材料处理。本小节分析将指出，矿物桥的存在将在有机层的弹性模量中起到重要作用。

对于珍珠母结构中任意两相邻文石晶片间的有机层，如图 4 所示，可将其考虑为一个以矿物桥为纤维的纤维增强复合材料，其中所有纤维均平行于 z 轴，但纤维位置的分布是随机的。由复合材料力学，因有机层为横观各向同性材料，它的弹性模量可写成

$$E_z = V_f E_f + V_0 E_0$$

$$\frac{1}{E_z} = \frac{1}{E_y} = \frac{V_f}{E_f} + \frac{V_0}{E_0}$$

这里 E_x 、 E_y 、 E_z 分别为有机层材料沿 x 、 y 、 z 三方向的弹性模量， E_f 、 E_0 、 V_f 、 V_0 分别表示矿物桥和有机基质的弹性模量和在有机层中的体积分数。

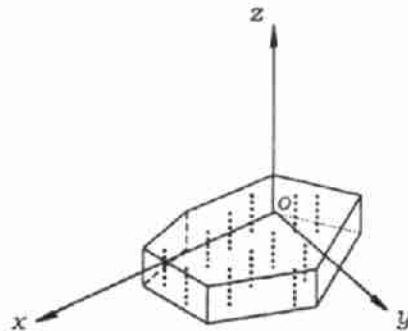


图 4 有机层示意图

--- 表示矿物桥

由上述公式可以看出，若不考虑矿物桥的存在，即 $V_f = 0$ ， $V_0 = 1$ ，则 $E_x = E_y = E_z = E_0$ ，有机层为各向同性材料；若考虑矿物桥的存在，则有 $V_f = 1/6$ ， $V_0 = 5/6$ ，矿物桥为文石晶须， $E_f = 100\text{GPa}$ ，有机基质的弹性模量可近似取为 $E_0 = 4\text{GPa}$ ^[5]，于是

$$\frac{E_z}{E_0} = V_f \frac{E_f}{E_0} + V_0 = 5$$

$$\frac{E_x}{E_0} = \frac{E_y}{E_0} = \frac{1}{V_0 + V_f \frac{E_0}{E_f}} = 1.19$$

因此，对有机层材料来说，矿物桥对层面 ($x-y$ 面) 的弹性模量影响较小，但在沿矿物桥方向 (z 方向) 的增韧效果是显著的。

2.2.2 矿物桥对珍珠母材料韧性的影响

珍珠母材料最优异的力学性能之一就是它的高韧性,已有的实验和研究均表明,其主要韧化机制为:裂纹偏转,纤维拔出以及有机基质桥联^[6]。在珍珠母材料断裂过程中这三种机制及相关现象是同时发生的。

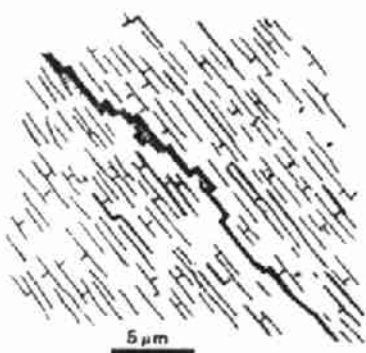
对裂纹扩展试验及裂纹形貌观察结果的分析表明,由于贝壳经历了长期的进化,造成了珍珠母材料的文石晶片和有机基质在力学性能上的良好配制,使得在绝大多数情况下,裂纹只是在有机基质层中扩展,因此,有机基质和矿物桥对裂纹扩展过程起着决定性的作用。

当珍珠母材料试样在垂直于层面(沿 z 方向)断裂时,断口极为粗糙,裂纹在有机层内发生频繁偏转,如图5(a)所示;当裂纹沿平行于珍珠母层层面断裂时(沿 $x-y$ 面),断口表面相对比较平整,裂纹在上下数层含有矿物桥的有机层中传播,如图5(b)所示,且同一层面中裂纹具有明显的多边形特征。

裂纹偏转是珍珠母材料中最常见到的一种断裂扩



(a) 珍珠母材料垂直于层面裂纹



(b) 平行于珍珠母层面裂纹

图5

展现象,尤其当裂纹垂直于文石晶片层扩展时,这种现象最为明显。如图5(a)所示,裂纹首先沿着垂直于文石晶片层间的有机层扩展进入下一层,在文石晶片面上受阻后发生偏转,穿过平行于文石晶片层间的有机层,在有机基质和矿物桥的联合作用下,再二次偏转进入与晶片垂直的另一有机层。这种频繁偏转必然导致材料韧化。主要有两个原因:首先,与直线扩展相比,裂纹的频繁偏转造成扩展途径的延长,从而吸收的断裂功增加;其次,当裂纹从一个应力状态有利的方向转向另一个原先不利但当前有利的应力状态方向扩展时,将导致扩展阻力的明显增加,从而引起外力增加,材料因此韧化。

裂纹沿着平行于文石晶片的有机层扩展时,必然受到有机层间的矿物桥的作用,其中矿物桥位置在有机层中分布的随机性以及由此引起的其强度的不均匀性对裂纹扩展的取向起着重要的影响。

假设含裂纹的珍珠母材料处于平面状态,如图6所示,裂纹尖端 O 点的应力场为 σ_x 、 σ_y 、 τ_{xy} , O 点正好处于有机层上,由实验可知裂纹不会穿过文石晶片,只能沿着有机层传播。设 σ_m 为有机基层材料沿 x 方向的平均抗拉强度, τ_m 为有机层材料的平均抗剪强度,显然, σ_m 和 τ_m 中含有矿物桥的贡献,特别是沿矿物桥方向的影响会更加显著。于是,若 $\sigma_x > \sigma_m$,裂纹将沿 y 方向按I型方式扩展,若 $\tau_{xy} > \tau_m$,裂纹按II型方式扩展;若 $\sigma_x < \sigma_m$ 和 $\tau_{xy} < \tau_m$,裂纹不扩展;若 $\sigma_x = \sigma_m$ 或 $\tau_{xy} = \tau_m$,裂纹处于扩展的临界状态。

由于矿物桥在有机层中的位置分布是随机的,因此在裂纹尖端 o 处附近的应力区域内, σ_m 和 τ_m 存在随矿物桥分布随机性的涨落,这个涨落值将决定着裂纹传播方向。例如,图6中裂尖 o 点的左边附近区域 oA 内矿物桥分布较为密集,而在 o 点右边附近区域 oB 内矿物桥分布密度相对较低,则在裂尖附近有 $\sigma_{mA} > \sigma_{mB}$,若 $\sigma_x > \sigma_{mB}$ 时,则裂纹将向右按I型传播。

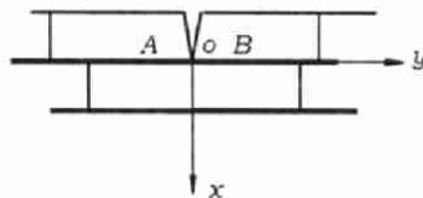


图6 裂纹尖端示意图

在珍珠母材料中,纤维拔出是指文石晶片从有机层中拔出,纤维拔出通常与裂纹偏转同时发生.裂纹穿过有机层后,由于其间有机质和矿物桥的作用,上下两层晶片仍保持紧密接触,在有机基质层间的一些矿物桥并未断开.此时,除有机相与文石层的结合力与摩擦力将阻止晶片的拔出外,要拔出每一晶片就必须“剪”断这一晶片上未断开的所有矿物桥,从而增加了扩展的阻力和材料的韧性.

有机基质桥联,是珍珠母材料所特有的.珍珠母材料发生变形与断裂时,文石晶片间的有机基质发生塑性变形并且与相邻晶片粘结良好.这是珍珠层中的一种普遍现象,表明生物大分子与文石晶片间具有较强的结合界面.但是,矿物桥在这一过程中的作用是不容忽视的.首先,它提高了相邻晶片间的滑移阻力,因此强化了“纤维拔出”初化机制的作用;另外,发生塑性变形后仍与文石晶片保持良好结合的有机基质既保护了矿物桥,反过来,它和未断的矿物桥一起阻止晶片间的相互分离,增加有机基质的桥联作用,从而降低了裂纹尖端的应力场强度因子,增加了裂纹扩展阻力并提高韧性.

从以上分析可知,珍珠母这种生物复合材料具有高韧性的主要原因可能是由于与矿物桥密切相关的裂纹偏转、纤维拔出以及有机基质桥联等多种初化机制协同作用的结果.而这些初化机制又与珍珠母的特殊组成、结构密切相关.

3 结束语

本文对珍珠母结构中的矿物桥形貌和矿物桥对珍珠母材料的宏观力学性能的影响作了初步的讨论,通过矿物桥对珍珠母弹性模量和断裂韧性方面的定性研究,阐明了矿物桥在材料力学性能中重要性,这为进一步更加全面深入地研究贝壳材料性能提供了信

息.

参 考 文 献

- 1 Currey JD. Mechanical properties of mother of pearl in tension. *Proc R Soc Lond B*, 1977, 196: 443~463
- 2 Jackson AP et al. The mechanical design of nacre. *Proc R Soc Lond B*, 1988, 234: 415~440
- 3 Addadi L, Weiner S. A pavement of pearl. *Nature*, 1997, 389: 912~915
- 4 Simkiss K, Wilber KM. Biomineralization: cell biology and mineral deposition. Academic Press, Inc, 1989
- 5 Schaffer TE et al. Does abalone nacre form by heteroepitaxial nucleation or by growth through mineral bridges? *Chem Mater*, 1997, 9: 1731~1740
- 6 Wang RZ et al. Observations of damage morphologies in nacre during deformation and fracture. *J Mater Sci*, 1995, 30: 2299~2304

MINERAL BRIDGES VERSUS THE MECHANICAL PROPERTIES OF NACRE

SONG Fan BAI Yilong

(LNM, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract Based on the experiments of nacre, Young's moduli and the directions of crack propagation of nacre are qualitatively studied. The importance of mineral bridges on the macroscopic mechanical behaviors of nacre is emphasized.

Key words nacre, mineral bridges, aragonite platelet, organic matrix

考虑刚弹耦合作用的柔性多体连续系统动力学建模¹⁾

刘才山 陈 滨

王 示

(北京大学力学与工程科学系, 北京 100871) (山东建筑工程学院土木系, 济南 250014)

摘要 基于 Hamilton 原理建立起一般柔性体连续系统的动力学建模方法, 进而以水平面内作大范围回转运动的柔性梁为例, 在 Euler-Bernoulli 梁模型的假设前

提下, 根据轴向不可伸长的柔性梁的几何约束条件, 推导出作大范围刚体运动的柔性梁连续系统的一致线性化振动微分方程. 采用假设模态法对其离散化, 导

1) 863 航天高科技项目、中国博士后基金项目、国家教委博士点基金项目资助.

1998-09-18 收到第 1 稿, 1999-04-26 收到修改稿.