

文章编号: 1000 - 3851(2007)06 - 0095 - 05

类骨纳米结构生物材料的细观力学分析

左树春, 魏悦广*

(中国科学院力学研究所, 非线性力学国家重点实验室, 北京 100080)

摘要: 根据贝壳、骨骼等生物材料在纳米尺度的微结构特征, 采用剪滞模型, 分别推导了蛋白质材料为线弹性和弹塑性时类骨材料的等效模量和总体应力应变曲线。通过与有限元以及 Gao 等人的拉剪链模型结果比较, 分析了线性剪滞模型和拉剪链模型在研究类骨材料等效模量时的有效性。结果显示, 剪滞模型与二维有限元结果符合较好, 拉剪链模型在长细比较大时与有限元结果偏离较大。进一步将弹塑性剪滞模型预测的应力-应变曲线与实验测量结果进行了比较, 两者符合较好。从模拟结果中可以看出, 在刚度发生明显降低之前, 已经有部分蛋白质进入塑性变形, 从而反映了生物材料的能耗与增韧特征。

关键词: 细观力学模型; 贝壳; 骨骼; 剪滞分析

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A

Micromechanical analysis for bone-like nanostructural biomaterials

ZUO Shuchun, WEI Yueguang*

(The State Key Laboratory of Nonlinear Mechanics, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract: Shear lag analysis was applied to bone-like nanostructural biomaterials such as nacre and bone with unique structure in nano scale. The models for protein with both linear and elastic-plastic deformations were developed. Compared with the results of finite element method (FEM) and the tension shear chain model of Gao, the linear shear lag model fits better with FEM while the tension shear chain model predicts a larger effective modulus when the aspect ratio is large. The elastic-plastic shear lag model fits well with the experimental results, and the plastic deformation takes place before the modulus of the materials decreases obviously, which provides those materials the ability to dissipate energy and enhance the toughness.

Keywords: micromechanical model; nacre; bone; shear lag analysis

骨骼、贝壳等生物材料具有非常优异的力学性质。贝壳由 95 vol % 的矿物质(主要是霏石、文石)和 5 vol % 左右的有机物(蛋白质, 多糖等)组成, 其刚度与矿物质同一量级, 而断裂韧性却高达单纯矿物质的 3000 倍^[1-2]。骨骼由 55 vol % ~ 60 vol % 的蛋白质(主要为 I 型胶原蛋白)和 40 vol % ~ 45 vol % 羟磷酸钙晶体组成, 其刚度比羟磷酸钙晶体只低一个量级, 强度是单纯蛋白质和矿物质的 3 ~ 5 倍, 断裂韧性也远高于单纯的羟磷酸钙晶体^[3]。目前制造的高含量陶瓷复合材料远未达到这一水平^[4]。众多的研究将此类生物材料(也称为类骨生物材料)的优异力学性质归因于纳米尺度的独

特结构, 提出许多增强和增韧机制。但这些工作大多研究某一方面机制的贡献, 很难与宏观性质及试验相联系。Gao 和 Ji^[5]提出了拉剪链模型(Tension shear chain model)联系微观结构和宏观性质, 通过与有限元和复合材料分析中广泛应用的 Mori Tanaka 方法的比较, 指出对于这种独特结构的生物材料拉剪链模型的结果更加准确^[3]。但在此模型的推导中, 蛋白质中的剪应力被认为均匀分布。这里采用剪滞模型, 放弃剪应力均匀分布的假设。另外, 非弹性变形对该类材料的力学性质, 特别是韧性有重要的影响。人们一直试图建立生物材料微观结构与宏观非弹性变形之间的联系。Wang 等从纳米突

收稿日期: 2007 - 02 - 02; 收修改稿日期: 2007 - 05 - 21

基金项目: 国家自然科学基金项目(10428207; 10432050)

通讯作者: 魏悦广, 研究员, 研究方向为材料的微/纳米尺度力学 E-mail: ywei@nm.imech.ac.cn

起的摩擦角度出发研究了贝壳的非弹性变形行为^[6]，但在这一工作中没有考虑到无机组分的作用，不能预测非弹性变形后的缓慢的硬化过程，而实际上，Menig 的剪切实验证明，矿物质的界面在屈服点以后有一个接近线性的硬化阶段^[7]。Kotha 的工作考虑了理想弹塑性的情况^[8]。既然应变硬化是类骨生物材料具有大尺度的非弹性变形的必要条件^[6]，而且实验中也观察到了应变硬化，那么就有必要考虑有机组分的弹塑性硬化性质。本文中采用基于材料线性硬化弹塑性的剪滞模型预测生物材料(贝壳)的力学行为。

1 模型建立

1.1 线弹性剪滞模型

贝壳微观结构如图 1(a) 所示。在纳米到微米的尺度上，贝壳可以看成是由近似成六角形的矿物质小板及其间的蛋白质砌成的所谓“砖块和泥巴”(Brick and Mortar) 的结构^[9-10]。骨骼和牙齿在纳米尺度也有类似的结构。当类骨材料在受到平行于矿物质小板的作用力时，可以简化为如图 1 中所示的准二维模型进行分析。取代表性体元中一个微元 dx 段进行受力分析(图 1(b))。图中考虑上图和下图 x 方向受力平衡，只画出了 x 方向受力平衡有贡献的应力，由于对称关系，上图顶面和下图底面剪切力为零。可以得到平衡方程：

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{2} \frac{dp_1(x)}{dx} + \tau_1(x) &= 0 \\ \frac{1}{2} \frac{dp_2(x)}{dx} - \tau_1(x) &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

其中： $p_2(x)$ 和 $p_1(x)$ 分别是上下 2 个矿物质小板中的拉力，这里假定矿物板中的正应力沿矿物板厚度方向不变； $\tau_1(x)$ 是矿物板之间蛋白质的剪应力。矿物质和蛋白质分别采用如下力与变形关系：

$$p_i = E_i h \frac{du_i}{dx} \quad i = 1, 2 \quad (2a)$$

$$\tau_1(x) = G_p \left[u_2(x) - u_1(x) \right] \quad (2b)$$

其中： u_i 为矿物小板 i 的位移； E_i 为矿物质的杨氏模量； G_p 为蛋白质的剪切模量； h 为矿物小板的厚度； d 为蛋白质层的厚度(图 1(b))。在代表体元左端 A 取边界条件： $u_1|_{x=0} = 0, p_1|_{x=0} = P_{max}, p_2|_{x=0} = 0$ ；在代表体元右端 B 取边界条件： $p_2|_{x=L} = P_{max}$ 。其中， L 为矿物质小板的长度，

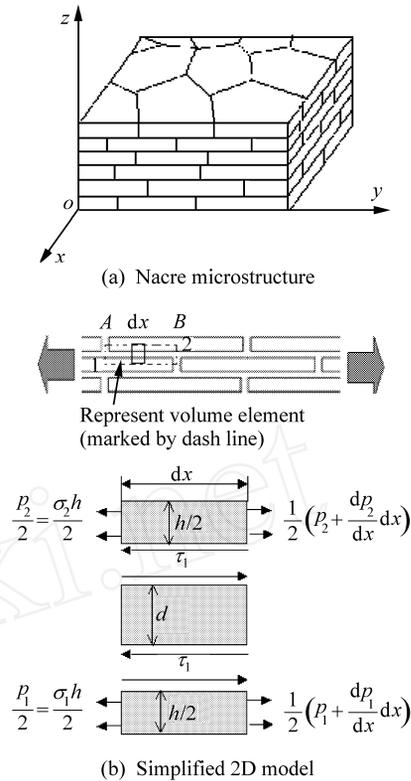


图 1 贝壳微观结构和简化的 2D 模型示意图
Fig. 1 Schematic of nacre microstructure and the simplified 2D model

P_{max} 为代表性体元中最大拉力。

由上述定解问题可以得到：

$$p_2 = P_{max} \left(\frac{2}{3} + Ce + De^{-} \right) \quad (3)$$

$$\tau_1 = \frac{P_{max}}{2h} (Ce - De^{-}) \quad (4)$$

其中： $C = \frac{e^{-2} + 2}{3(e^{-1} - 1)}$ ； $D = \frac{e^{-2} + 2}{3(e^{-1} - 1)}$ ；

$= 2 \sqrt{\frac{G_p h}{E_f d}}$ ；长细比 $= \frac{1}{h}$ ； $= \frac{x}{L}$ 。有效弹性模量

可以表达为

$$\frac{1}{E} = \frac{2(\tau + p)}{L P_{max} (h + d)} = \frac{2(h + d) \left[\int_0^L \tau_1(x) dx + \tau_1(0) d \right]}{L P_{max}} \quad (5)$$

其中： τ 为矿物小板变形对代表性体元总体变形量的贡献； p 为蛋白质剪切变形对整体变形量的贡献； τ 、 p 分别是代表性体元内的平均应力应变。将式(3)、(4)代入式(5)即得到有效弹性模量的表达式

$$\frac{1}{E} = \frac{4}{E_f \tanh\left(\frac{L}{4}\right)} + \frac{1}{E_f} \quad (6)$$

其中, $h/(h+d)$, 表示矿物质的体积百分含量。

1.2 线性硬化弹塑性剪滞模型

贝壳、骨骼等生物材料的非弹性变形对韧性影响至关重要。从材料的微观结构出发, 建立模型来联系微观结构性质与宏观力学行为, 对人们认识这类材料非弹性变形过程有很大帮助。Kotha 首次用改进剪滞模型研究了贝壳材料的弹性和弹塑性变形^[8]。在他所提出的模型中, 蛋白质被当作理想弹塑性材料。Menig 等人的试验显示贝壳材料的剪切行为表现近似线性硬化的规律^[7]。本文中采用线性硬化的蛋白质本构关系预测此类材料的力学行为。

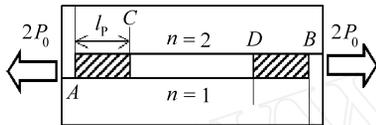


图2 非弹性变形的代表体元

Fig.2 Represent ative volume element of inelastic deformation

取图 1(b) 中的代表性体元(如图 2 所示)。由弹性分析知, 体元两端蛋白质具有最大应力和应变。因此, 屈服总是从两端开始, 对称地向体元中心扩展。在载荷 $2P_0$ 作用下, 非弹性区域扩展的距离为 l_p (下标 P 表示与非弹性即塑性变形相关的量)。此问题的平衡方程及矿物质本构方程与前面弹性分析相同。不同的是蛋白质的本构关系以及边界条件。蛋白质的本构取为

$$\begin{cases} G_p & < \gamma \\ \gamma + G_p \left(-\frac{\gamma}{G_p} \right) & \gamma \end{cases} \quad (7)$$

这里, G_p 表示蛋白质硬化阶段的剪切模量; γ 为蛋白质的剪切屈服应力; $\gamma = \frac{u_p(x) - u_1(x)}{d}$ 。

对于弹性区边界条件为(图 2)

C 点: $p_2(l_p) = 2P$, $p_1(l_p) = 2P_0 - 2P$

D 点: $p_1(L/2 - l_p) = 2P$

对于塑性区边界条件为

A 点: $p_1(0) = 2P_0$

C 点: $p_2(l_p) = 2P$, $p_1(l_p) = 2P_0 - 2P$

由上述定解问题可以得到

$$A_2 = \frac{P_0}{E_f}, A_3 = \frac{(P_0 - 2P) \left[e^{\left(\frac{L}{2} - l_p\right)} + e^{-\left(\frac{L}{2} - l_p\right)} \right]}{E_f \left[e^{\left(\frac{L}{2} - l_p\right)} - e^{-\left(\frac{L}{2} - l_p\right)} \right]}$$

$$A_4 = \frac{(P_0 - 2P) \left[e^{\left(\frac{L}{2} - l_p\right)} + e^{-\left(\frac{L}{2} - l_p\right)} \right]}{E_f \left[e^{\left(\frac{L}{2} - l_p\right)} - e^{-\left(\frac{L}{2} - l_p\right)} \right]}$$

$$A_2 = \frac{P_0}{E_f}, A_3 = \frac{P_0(1 - e^{-P}) - 2P}{E_f (e^P - e^{-P})}$$

$$A_4 = \frac{P_0(1 - e^P) - 2P}{E_f (e^P - e^{-P})}$$

其中: $\lambda_p = \frac{l_p}{h}$; $\beta = 2 \sqrt{\frac{G_p h}{E_f d}}$; $2P$ 表示矿物小板 2 塑性区和弹性区的界面上的合力, 是中间变量。在塑性区和弹性区的界面上有 $\lambda(\lambda_p) = \gamma$,

对于弹性区:

$$\lambda(\lambda_p) = \gamma = -\frac{2G_p}{d} (A_3 e^{\lambda_p} + A_4 e^{-\lambda_p}),$$

对于塑性区:

$$\lambda(\lambda_p) = \gamma = \left(1 - \frac{G_p}{G_p} \right) \gamma - \frac{2G_p}{d} (A_3 e^{\lambda_p} + A_4 e^{-\lambda_p}),$$

可以得到 P_0 与 λ_p 的关系

$$P_0 = \frac{\gamma E_f d}{4G_p} (e^{\lambda_p} - e^{-\lambda_p}) + \frac{\gamma E_f d \left[e^{\left(\frac{L}{2} - l_p\right)} - e^{-\left(\frac{L}{2} - l_p\right)} \right] (e^{\lambda_p} + e^{-\lambda_p})}{4G_p \left[2 + e^{\left(\frac{L}{2} - l_p\right)} + e^{-\left(\frac{L}{2} - l_p\right)} \right]} \quad (8)$$

代表性体元受到的平均应力

$$\bar{\sigma} = \frac{P_0}{h+d} \quad (9)$$

平均应变贡献来自两部分

$$\bar{\epsilon} = \epsilon_p + \epsilon_f \quad (10)$$

蛋白质剪切变形的贡献

$$\epsilon_p = \frac{2(0)d}{L} = \frac{-4(A_3 + A_4)}{L}$$

矿物质拉伸变形的贡献

$$\epsilon_f = \left[2 \int_0^{L/2} \frac{p_1(x)}{E_f h} dx \right] / L = \frac{\left\{ 4A_2 \lambda_p + 2A_2 \left[\frac{L}{2} - 2\lambda_p \right] + 2A_3 \left[e^{\left(\frac{L}{2} - \lambda_p\right)} - e^{-\lambda_p} \right] + 2A_4 \left[e^{-\left(\frac{L}{2} - \lambda_p\right)} - e^{-\lambda_p} \right] \right\}}{L}$$

由此, 平均应力 $\bar{\sigma}(l_p)$ 、应变 $\bar{\epsilon}(l_p)$ 都可以表达为中间变量 l_p 的函数。数值计算的结果表明在取值范围 $l_p \left[0, \frac{L}{4} \right]$ 内, 两者都是 l_p 的单值函数, 也就是应力应变有确定的一一对应关系。

1.3 有限元模型

为了验证模型的正确性, 还进行了有限元模型的分析。计算模型与剪滞分析模型代表性体元相

同，上下边界用耦合自由度的方法保证其变形过程中为直线。固定左界(图 1 中 A)，右界采用位移加载(图 1 中 B)。采用 Ansys plane 183 单元，分别计算了长细比为 10、20、40、80、160、240 六种情况。矿物质含量为 $\phi = 0.95$ ，与贝壳中矿物质含量相同。

2 结果和讨论

Ji 和 Gao 比较了拉剪链模型和 Mori Tanaka 方法对类骨材料等效弹性模量的预测^[3]，指出对于类骨生物材料拉剪链模型给出的结果远好于 Mori Tanaka 方法。线弹性剪滞模型，拉剪链模型和二维有限元结果所得到的等效弹性模量随长细比的变化见图 3。从图 3 中可以看到，线弹性剪滞模型在整个计算区域上都与有限元结果符合较好，而拉剪链模型只在长细比较小时才与有限元结果符合较好。在长细比较小时，剪滞模型接近拉剪链模型，都给出较小的预测值(相对有限元结果)。这是由于模型中都未考虑矿物质小板端部蛋白质的拉伸对有效弹性模量的贡献。为了揭示拉剪链模型在长细比较大时偏离有限元结果的原因，比较了拉伸过程中，有限元计算与模型所预测的应力分布见图 4。

从图 4(a)中可以看到，在大长细比情况下，蛋白质中剪应力并不是均匀分布。线性剪滞模型给出的结果与有限元十分接近，而拉剪链模型所做的均匀假设与有限元结果差别较大。同时可以看到矿物质中的拉伸应力分布也偏离线性分布(图 4(b))。这就是在大长细比情况下，导致拉剪链模型失效的

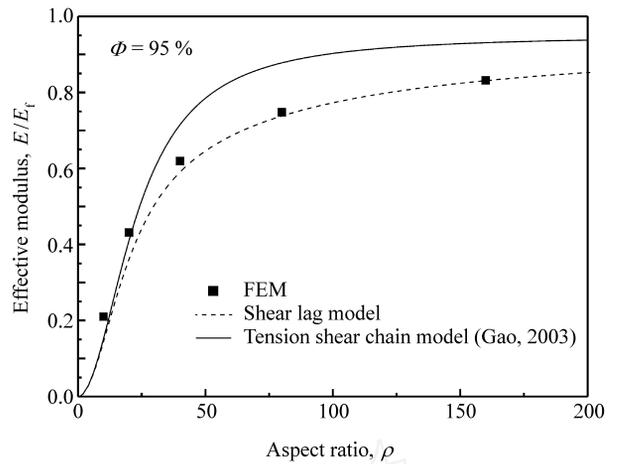


图 3 类骨材料有效模量随长细比的变化

Fig.3 Effective modulus vs aspect ratio

主要原因。由此可以看出，对于贝壳、骨骼这类具有特殊结构的生物材料，剪滞模型能够更好地预测其力学性质。

贝壳、骨骼等生物材料在变形中表现出弹塑性变形的性质。对于这一现象，弹性剪滞模型无法描述，需要用到考虑弹塑性的剪滞模型。图 5 为利用弹塑性剪滞模型对珍珠牡蛎(Pearl oyster)宏观应力应变的预测结果，并与实验结果进行了比较，其微观结构参数来自文献[6, 7, 9](表 1)。可以看出二者在弹性段符合得较好，塑性阶段有所差异。这是由于真实的贝壳结构并非理想结构，其屈服点低于理论值。从模型中可以发现，在箭头所指的位置，端部的蛋白质已经进入塑性变形阶段，但是材料的切线模量没有明显的变化，直到全部蛋白质进入塑性，切线模量才有剧烈的变化。这种作用使生

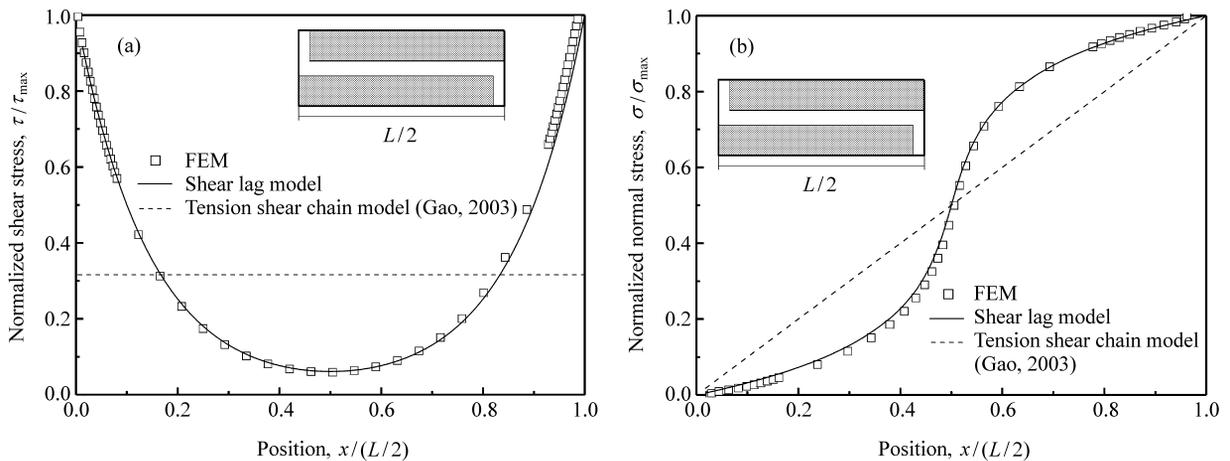


图 4 蛋白质中的剪应力和矿物质中的正应力沿矿物小板长度方向分布 ($\rho = 80$)

Fig.4 Distribution of shear stress in protein and normal stress in platelet along the platelet ($\rho = 80$)

物材料在几乎没有模量损失的情况下耗散一部分能量, 体现了生物材料的耗能和增韧特性。

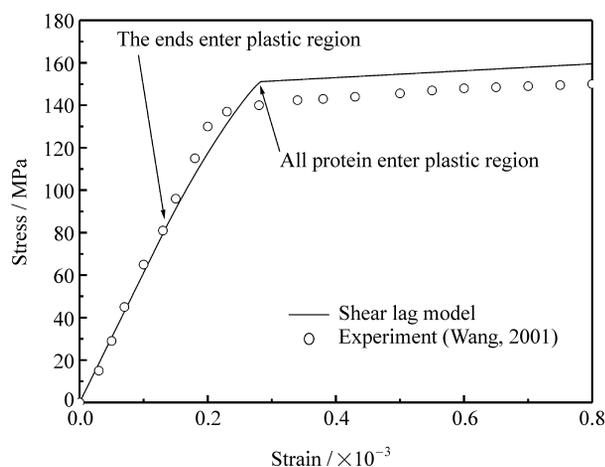


图5 贝壳材料应力 - 应变关系曲线

Fig.5 Stress - strain curve of nacre

表1 模型数据(长细比为8)

Table 1 Data for the model (aspect ratio is 8)

Young's modulus $E/$ GPa	Shear modulus $G/$ MPa	Yield stress/ MPa	Hardening modulus $G/$ MPa	Thickness/ nm
Protein -	1400	40	3	30
Mineral 100	-	-	-	500

3 结论

由于贝壳、骨骼等生物材料在纳米尺度具有“砖块泥巴”的独特结构, 剪滞分析在研究其力学性能, 特别是沿矿物板方向力学性能上有重要的作用。剪滞模型所预测的等效模量与二维有限元结果符合得较好。拉剪链模型在长细比较大时由于剪应力分布偏离定值, 所给出的有效弹性模量会偏大。长细比越大这种偏离就越明显。考虑弹塑性变形的剪滞模型所得到的应力应变曲线与实验结果符合得

较好。贝壳材料的宏观硬化特性能够用这一模型得到重现, 说明在生物材料变形过程中剪滞现象的存在。同时在模型中, 由于剪滞作用存在, 使得贝壳材料在部分材料已经进入塑性时仍然保持较好的刚度, 这使其在保持承载能力的同时耗散一定数量的能量, 体现了生物材料的耗能和增韧特征。

参考文献:

- [1] Curry J D. Mechanical properties of mother of pearl in tension [J]. Proc R Soc London B, 1977, 196: 443 - 463.
- [2] Jackson A P, Vincent J F V, Turner R M. The mechanical design of nacre [J]. Proc R Soc Lond B, 1988, 234: 415 - 440.
- [3] Ji Baohua, Gao Huajian. Mechanical properties of nanostructure of biological materials [J]. J Mech Phys Solids, 2004, 52 (9): 1963 - 1990.
- [4] Almqvist N, Thomson N H, Smith B L, Stucky G D, Morse D E, Hansma P K. Methods for fabricating and characterizing a new generation of biomimetic materials [J]. Mater Sci Eng C, 1999, 7(1): 37 - 43.
- [5] Gao Huajian, Ji Baohua. Modeling fracture in nanomaterials via a virtual internal bond method [J]. Eng Fract Mech, 2003, 70(14): 1777 - 1791.
- [6] Wang R Z, Suo Z, Evans A G, Yao N, Aksay I A. Deformation mechanisms in nacre [J]. Journal of Materials Research, 2001, 16(9): 2485 - 2493.
- [7] Menig R, Meyers M H, Meyers M A, Vecchio S K. Quasi-static and dynamic mechanical response of Strombus gigas (conch) shells [J]. Materials Science and Engineering, 2001, A297(1/2): 203 - 211.
- [8] Kotha S P, Li Y, Guzelsu N. Micromechanical model of nacre tested in tension [J]. Journal of Materials Science, 2001, 36 (8): 2001 - 2007.
- [9] Song F, Soh A K, Bai Y L. Structural and mechanical properties of the organic matrix layers of nacre [J]. Biomaterials, 2003, 24(20): 3623 - 3631.
- [10] Song F, Bai Y L. Effects of nanostructures on the fracture strength of the interfaces in nacre [J]. Journal of Materials Research, 2003, 18(8): 1741 - 1744.