

一类生物材料界面的强韧化分析*

宋 凡 白以龙

(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 通过对珍珠母中有机基质界面的显微观察, 证实了在有机基质界面中矿物桥的存在。由此确定珍珠母的微结构不是传统上认为的“砖墙”式结构, 而应是“砖-桥-灰浆”式结构。对珍珠母的力学实验及其分析表明, 矿物桥对珍珠母有机基质界面的强度和韧性有重要影响。通过与仿生结构的 SiC/BN 层状材料的实验比较和分析, 结果表明在这两种材料中裂纹传播的方式以及材料的韧性机制均是由材料微结构所确定, 并发现正是由于其微结构间存在的这种细微差异导致了在材料宏观力学性能上的差异, 由此证明矿物桥对珍珠母的宏观力学性能起着重要的作用, 同时也为材料的仿生设计提供了一种概念性的指导。

关键词 有机基质界面 矿物桥 珍珠母 微结构 断裂韧性

天然贝壳中的珍珠母是一种以有机基质为基体、由文石晶片形成增强相的两相层状复合材料。尽管珍珠母是由原始的、低强度的天然陶瓷和有机基质组成, 但由于有生命系统参与合成, 其特殊的组装方式、界面配合以及由此产生的优异的材料力学性能, 特别是对研制仿生材料的指导性, 近年来其微结构及其力学特征的研究受到了极大的关注^[1-3]。已有的研究表明, 决定珍珠母具有高强韧性力学性能的关键因素是其特有的微结构。然而, 对珍珠母微结构本身的研究也还远不完善^[4-7]。珍珠母微结构的传统模型被认为是“砖墙”式结构(BM), 其中“砖”是由文石晶片构成, “砖墙”中的“灰浆”是由以蛋白质和多糖组成的有机基质组成。最近, 一些研究小组提出^[7,8], 在珍珠母层间的有机基质中存在大量的矿物桥, 这些矿物桥引导了珍珠母的生长。然而, 除 Schaffer 等^[8]给出了一个关于矿物桥存在的间接证明外, 到目前为止, 尚未获得矿物桥存在的直接证据。

另一方面, 虽然为搞清楚珍珠母所具有的优异力学性能的产生机制(例如, 珍珠母的断裂功大约是作为它基本成分的纯碳酸钙晶体的 3000 倍^[4,9]), 用于指导人工合成材料的仿生设计^[1,2], 已对珍珠母的微结构与其力学性能进行了大量研究, 但是, 到目前为止远未达到令人满意的效果。例如, Smith 等^[6]认为有机基质在珍珠母的抗断裂阻力中扮演着关键角色; Currey^[9], Vincent^[10]以及 Jackson 等^[4,11]通过对珍珠母的大量力学实验研究指出, 控制珍珠母力学性能的决定性因素是其特有的微结构。然而, 上述研究都是基于珍珠母的微结构为“砖墙”式结构, 并非珍珠母的真实结构。另外, 从现有的仿珍珠母结构(“砖墙”式结构)的人工合成材

2001-01-16 收稿, 2001-05-22 收修改稿

* 中国科学院“九五”重大项目(批准号: KJ951-1-201)和国家自然科学基金资助项目(批准号: 19891180, 10072067)

料的测试结果来看,其力学性能远未达到能与珍珠母相比拟的效果^[3,12]. 因此研究珍珠母的微结构以及对其力学行为的影响,为材料的优化和仿生设计提供指导是十分必要的.

本文通过对珍珠母中有机基质界面的显微观察,获得了矿物桥的直接图像,从而证实了矿物桥的存在. 由此也确定了珍珠母的微结构不是传统上认为的“砖墙”式结构,而应是“砖-桥-灰浆”式结构(BBM). 通过对珍珠母的实验和理论分析,发现矿物桥不仅对珍珠母中裂纹传播方式有重要影响,即它决定了裂纹在有机基质界面中的传播距离和方向,而且有效地提高了珍珠母的强度和韧性. 与人工合成 SiC/BN 层状材料断裂形貌特征的对比和分析证明,矿物桥结构在层状复合材料的断裂韧性机制中起着重要作用. 并由此说明微结构在材料力学性能中的重要性,同时,也为人工合成材料的仿生设计提供了一种概念性的指导.

1 微结构形貌及矿物桥

本文所研究的珍珠母均取自出产于新西兰的一种鲍鱼(Paua)的干贝壳,其珍珠母是一种以有机基质为基体、由文石晶片形成增强相的两相层状复合材料,有机基质与文石晶片的体积分数分别近似为 5% 和 95%. 随着有机基质的水分含量的不同,珍珠母的力学性能将发生变化. 在普通温度下,珍珠母的水含量达到饱和状态时大约为其重量的 0.2%.

由珍珠母的 TEM 图像(图 1)可以看出:珍珠母是由一些小平板状结构的文石晶片单元平行累积而成,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、成层排列,形成整个珍珠层,每层晶片厚度约 0.37 ~ 0.4 μm ,其横截面上每片晶片的宽度约为 1.8 ~ 4.6 μm ;文石晶片之间为指导矿化的有机物,每层有机基质界面厚约 25 ~ 32 nm,珍珠母的横截面微结构形貌如图 1(a)所示,其整体微结构形貌如示意图 1(c)所示.

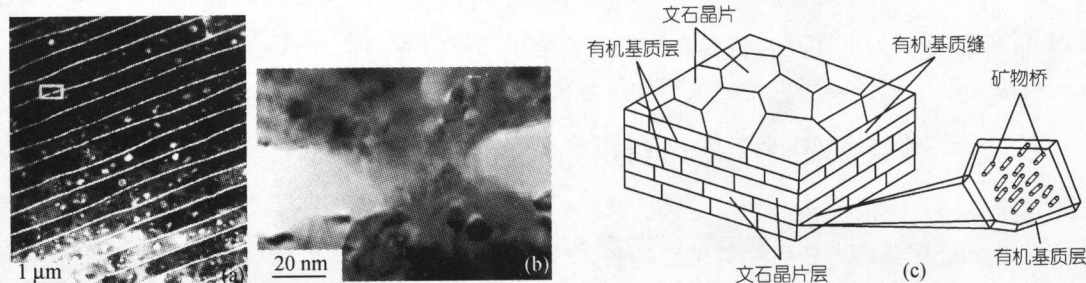


图 1 珍珠母的 TEM 图像

在有机基质界面中含有垂直于上下两层晶片的矿物桥,每条矿物桥高与有机基质层厚相同,其出现的位置在有机基质界面中是随机的. 矿物桥由平均直径约 38 ~ 50 nm 的文石柱状晶体构成,在有机基质层间的密度大约为 91 ~ 116 个/ μm^2 ,如图 1(b)所示. 由此可知,珍珠母的微结构不是传统上认为的 BM 式结构,而应是 BBM 式结构. 另外,由于在珍珠母的横截面上,大约连续 3 ~ 10 层的文石晶片的晶向保持相同^[13,14],可以推测,珍珠母应是一个相互缠绕的 BBM 结构.

2 矿物桥对强度的影响

为了便于分析珍珠母的力学性能,假设将有机基质层从两任意相邻文石晶片间抽取出来,

如图 1(c)所示. 由于珍珠母中的每一个文石晶片表面积约为 $16 \mu\text{m}^2$, 其上矿物桥的总面积近似等于 $2.7 \mu\text{m}^2$, 它相当于晶片表面积的 $1/6$, 因此, 矿物桥对珍珠母力学性能的影响是不应忽略的. 将其考虑为一个以矿物桥为纤维、有机基质为基体的纤维增强复合材料, 其中所有纤维均相互平行, 但其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, 它的弹性模量可近似写成

$$\frac{E_c}{E_o} = V_b \frac{E_b}{E_o} + V_o = 5, \quad (1)$$

$$\frac{E_c^*}{E_o} = \frac{1}{V_o + V_b \frac{E_o}{E_b}} = 1.2, \quad (2)$$

这里 E_c 和 E_c^* 分别表示上述复合材料沿矿物桥方向和垂直于矿物桥方向的弹性模量, $E_o = 4 \text{ GPa}$ 和 $E_b = 100 \text{ GPa}$ 分别为有机基质和矿物桥的弹性模量^[4], $V_b = 1/6$, $V_o = 5/6$ 分别表示矿物桥和有机基质在该复合材料中的体积分数. 因此, 对有机基质层来说, 矿物桥对沿层面方向的弹性模量影响较小, 但在沿矿物桥方向上, 比不考虑矿物桥存在时的情况其弹性模量增加了 5 倍. 由上述公式还可以看出, 若不考虑矿物桥的存在, 即 $V_b = 0$, $V_o = 1$, 则 $E_c = E_c^* = E_o$, 有机基质层为各向同性材料, 即变为传统的珍珠母模型^[4,9].

根据对实验过程和结果的观察及分析, 在珍珠母的变形和破坏过程中, 有机基质层沿矿物桥方向的应变很小, 可近似为弹性变形. 由复合材料的强度理论, 其强度应由有机基质控制, 即

$$\sigma_c = \sigma_o \left(V_b \frac{E_b}{E_o} + V_o \right) = 5\sigma_o, \quad (3)$$

其中 σ_c 和 σ_o 分别为上述复合材料和有机基质沿矿物桥方向的强度. 方程(3)表明矿物桥使有机基质层在沿矿物桥方向上其强度增加了 4 倍.

3 矿物桥对裂纹阻力和断裂韧性的影响

3.1 裂纹阻力

珍珠母最优异的力学性能就是它的高韧性. 在对珍珠母的裂纹扩展试验及裂纹形貌分析中发现: (i) 在裂纹沿有机基质界面开始扩展前, 有机基质沿矿物桥方向的应变很小并可以近似为弹性的; (ii) 珍珠母中的文石晶片和有机基质界面在力学性能上存在着良好配制, 使得在绝大多数情况下, 裂纹只是在有机基质层中扩展并在层间发生频繁偏转, 如图 2 所示.

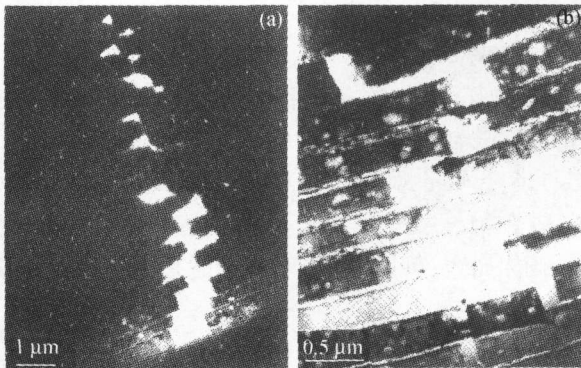


图 2 珍珠母的裂纹扩展及裂纹形貌

考虑裂纹在上述纤维增强复合材料(如图 1(c)所示)中传播时的断裂阻力, 我们有

$$R = 2\gamma_o V_o + 2\gamma_b V_b + 2\gamma_o \pi D t \rho, \quad (4)$$

其中 γ_o 为有机基质与文石晶片间的平均表面能, γ_b 是有机基质中所存在的矿物桥被拉断时的表面能, 即文石的表面能; $D = 46 \text{ nm}$ 为矿物桥的平均直径; $t = 29 \text{ nm}$ 为矿物桥的平均高度; $\rho = 100 \mu\text{m}^{-2}$ 为每个晶片上矿物桥的近似平均密度. 注意到体积分数的定义以及 $V_o = 1 - V_b$ 和 $t = 29 \text{ nm} = 29D/46$, 并忽略矿物桥被拉断时的表面能的贡献, 即 $2\gamma_b V_b$ 项, 裂纹阻力表达式 (4) 变为

$$R \approx 2\gamma_o(1 + 1.5V_b) = R_o(1 + 1.5V_b). \quad (5)$$

方程 (5) 中, $R_o = 2\gamma_o$ 代表了有机基质层中无矿物桥时的表面能. 由于 $V_b = 1/6$, 则 $R = 1.25R_o$, 即有机基质层中有矿物桥与无矿物桥时平均裂纹阻力是 1.25 倍.

3.2 断裂韧性

对于实际珍珠母结构中任意两相邻文石晶片间的有机基质层, 仍将其视为上述的纤维增强复合材料. 若不考虑有机基质中存在矿物桥, 可将珍珠母中的有机层当作各向同性的第 2 相材料处理, 其断裂韧性为

$$K_{IC}^o = \sqrt{E_o R_o}. \quad (6)$$

在考虑有机基质中存在矿物桥时, 其断裂韧性为

$$K_{IC}^i = \sqrt{E_c R_c}. \quad (7)$$

将 (1) 和 (5) 式代入 (7) 式, 得到

$$K_{IC}^i = K_{IC}^o \sqrt{5(1 + 1.5V_b)} \approx 2.5K_{IC}^o. \quad (8)$$

由此可见, 矿物桥显著地提高了有机层的断裂韧性.

3.3 裂纹扩展长度

我们来讨论一个普遍关心的问题, 裂纹在有机基质界面中扩展时, 为什么在沿界面扩展一段距离后会停止而转向另一层界面^[4,9].

首先, 对珍珠母材料断口的统计分析表明, 裂纹在有机基质界面中的平均扩展距离近似等于 $1.2 \mu\text{m}$, 这个距离大约为晶片厚度的 3 倍, 远小于横截面上晶片的平均宽度, 即 $3.4 \mu\text{m}$. 这一现象暗示着正是有机基质中的矿物桥阻止了裂纹在有机基质中的扩展.

其次, 根据断裂力学理论, 我们可将材料的断裂韧性写为

$$K_{IC} = \sigma \sqrt{\pi a}, \quad (9)$$

其中 σ 为材料的强度, a 为裂纹半长度. 分别将 (3) ~ (5) 式代入 (9) 式, 得

$$\frac{a_c}{a_o} = 2.5^2 \left(\frac{\sigma_o}{\sigma_c} \right)^2 = \frac{1}{4}, \quad (10)$$

这里 a_c 和 a_o 分别是考虑矿物桥和不考虑矿物桥存在时在有机基质界面中的裂纹长度. 方程 (10) 表明, 如果有有机基质界面中没有矿物桥, 则裂纹在每一有机基质界面中的平均扩展长度将会是真实裂纹平均长度的 4 倍, 即近似为每一文石晶片厚度的 12 倍. 这一事实再一次证明了有机基质中的矿物桥有效地阻止了裂纹在有机基质界面中的扩展.

4 SiC/BN 的断裂形貌及分析

作为对上述珍珠母分析的一个比较和验证, 我们对人工合成材料 SiC/BN 在 Hitachi S-570 SEM 上进行了相关力学实验. 材料 SiC/BN 是一种仿珍珠母结构的层状复合材料, 它的基体材

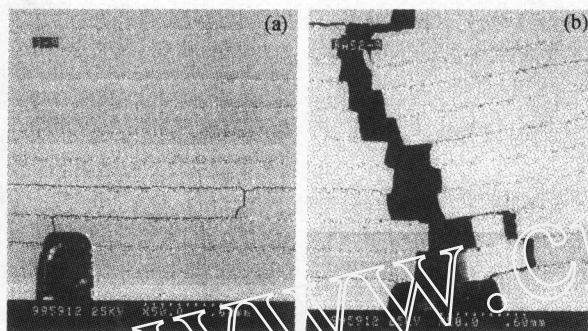


图 3 SiC/BN 的断口形貌

料 SiC 的层厚为 $200\ \mu\text{m}$, 界面 BN 的层厚为 $25\ \mu\text{m}$, 但在其界面中无类似珍珠母有机基质界面中的矿物桥结构。

当 SiC/BN 材料试样在垂直于层面断裂时, 与珍珠母的情况类似, 裂纹在大多数情况下也只是在界面中扩展并在层间发生频繁偏转, 断口极为粗糙。其断口形貌如图 3 所示。但是, 与珍珠母断口形貌相比存在明显的不同: (i) 裂纹在每一界面层中的扩展距离按结构比例远大于裂纹在珍珠母的有机基质界面中的扩展距离, 这个距离大约为 SiC 厚度的 13 倍, 这和方程 (10) 所预测结果十分接近; (ii) 由于基体材料 SiC 层与界面 BN 层间的配制远不及珍珠母, 且界面中无类似矿物桥结构, 造成了在断裂过程中有部分试样块的脱落, 如图 3(b) 所示。

实验分析表明, 上述两种材料的断口形貌差异是由于其微结构的差异造成的, 除结构尺度差异外, 其中矿物桥结构的存在性是一个非常重要的因素。矿物桥结构的存在不仅可以提高界面的强度, 从而提高材料整体的强度, 而且可以阻碍裂纹在界面中的扩展和晶片的拔出, 提高材料的断裂韧性。这正是层状仿生材料 SiC/BN 不可能获得与珍珠母相比拟的力学性能的重要原因之一。

5 讨论

从以上分析可知, 珍珠母的强韧性与珍珠母有机基质界面中的微结构密切相关, 这种微结构形式对增强材料力学性能是十分重要的。在复合材料的仿生设计中, 这类界面微结构的作用不容忽视。特别是在对人工层复合材料的设计中, 更应得到充分重视。

矿物桥的形成是珍珠母生长并获得其特殊微结构的需要^[8,14]。就珍珠母的结构与性能而言, 矿物桥不仅保证了在其生长过程中每一文石晶片与其上沉积生长的另一文石晶片在晶向上的一致性^[8,15], 而且对珍珠母以至贝壳整体力学行为的影响也是十分重要的。

参 考 文 献

- 1 Szuromi P. Microstructural engineering of materials. *Science*, 1997, 277: 1183
- 2 Heuer A H, Fink D J, Laraia J L, et al. Innovative materials processing strategies: a biomimetic approach. *Science*, 1992, 255: 1098 ~ 1105
- 3 Stupp S I, Braun P V. Molecular manipulation of microstructure: biomaterials, ceramics, and semiconductors. *Science*, 1997, 277: 1242 ~ 1248
- 4 Jackson A P, Vincent J F V, Turner R M. The mechanical design of nacre. *Proc R Soc Lond B*, 1988, 234: 415 ~ 440
- 5 Wang R Z, Wen H B, Cui F Z, et al. Observations of damage morphologies in nacre during deformation and fracture. *J Mater Sci*, 1995, 30: 2299 ~ 2304
- 6 Smith B L, Schaffer T E, Viani M, et al. Molecular mechanistic origin of the toughness of natural adhesives, fibres and composites. *Nature*, 1999, 399: 761 ~ 763
- 7 Addadi L, Weiner S. A pavement of pearl. *Nature*, 1997, 389: 912 ~ 915

- 8 Schaffer T E, Ionescu-Zantti C, Fritz M, et al. Does abalone nacre form by heteroepitaxial nucleation or by growth through mineral bridges. *Chem Mater*, 1997, 9: 1731 ~ 1740
- 9 Currey J D. Mechanical properties of mother of pearl in tension. *Proc R Soc Lond B*, 1977, 196: 443 ~ 463
- 10 Vincent J F V. *Structural Biomaterials*. London: The Macmillan Press Ltd, 1982
- 11 Jackson A P, Vincent J F V, Briggs D, et al. Application of surface analytical techniques to the study fracture surface of mother-of-pearl. *J Mater Science Letters*, 1986, 5: 975 ~ 980
- 12 Clegg W J, Kendall K, Alford N M, et al. A simple way to make tough ceramics. *Nature*, 1990, 347: 455 ~ 457
- 13 宋 凡, 白以龙. 矿物桥对珍珠母结构力学性能的影响. *固体力学学报*, 2000, 21(增刊): 171 ~ 176
- 14 Watabe N. Crystal growth of calcium carbonate in the invertebrates. *Prog Crystal Growth Charact*, 1981, 4: 99 ~ 147
- 15 Feng Q L, Su X W, Cui F Z, et al. Crystallographic orientation domains of flat tablets in nacre. *Biomimetics*, 1995, 3: 159 ~ 167