

贝壳珍珠层不同取向弹性模量的研究

侯东芳, 周根树, 任凤章, 郑茂盛

(西安交通大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710049)

摘要: 研究天然生物材料的组织结构特征与其性能之间的关系对于材料的仿生有重要意义。在自制的激光测试设备上用三点弯曲法对贝壳珍珠层不同取向的弹性模量进行了研究, 报道了不同取向和加载方式条件下弹性模量的变化规律。结果表明, 在平行和倾斜于生长纹路方向上弹性模量的平均值分别为 60.3 GPa 和 56.7 GPa, 而垂直于纹路方向的为 48 GPa, 呈现出各向异性。弹性模量的各向异性主要来自于珍珠层微观组织结构和贝壳生长纹结构的特点。

关键词: 贝壳珍珠层; 三点弯曲实验; 弹性模量

中图分类号: TB39, TB330 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6737(2003)02-0203-04

将材料科学与生命科学相结合对于推动材料科学的发展有重大意义。天然生物壳层经过千百万年的自然选择和进化, 具有特殊的结构和优异的力学性能, 一直是仿生研究的一个热点, 被材料学界所重视。在大部分贝类的动物壳体中都发现有贝壳珍珠层存在, 贝壳珍珠层是一种天然纳米复合材料, 以约 95%(体积)的文石晶体(CaCO_3)以多边形平板状结构单元(厚 400~600 nm)的形式成层状排列, 并被占 5%(体积)的蛋白质——多糖基体(厚 30~50 nm)包围, 形成有机无机交叉叠层、非常整齐有序的结构。而且更令人惊奇的是, 不同物种壳体中的珍珠层中文石晶体的厚度大致相同。与天然文石矿物相比, 珍珠层具有无可比拟的高强度和 high 韧性。这种独特的结构及其对应的优异性能, 给新材料的设计指出了一条新的途径^[1-5]。

珍珠层的弹性模量是其力学性能的基本参数之一, 而且也是诸如弯曲强度、断裂韧性等力学性能参数测量与评定的基础。但在研究过程中, 由于尺度因素的影响, 珍珠层弹性模量不能用大体积材料的弹性模量表征。珍珠层弹性模量的测量比大体积材料弹性模量的测量难度大得多, 试样尺度越小, 测量难度越大。而受生物体本身形态结构特点所限制, 只能得到小尺寸试样。从认识自然的角度或从更为重要的精确仿生角度来讲, 我们需要确切了解珍珠层的弹性模量。一些研究者^[6,7]已开展了测量贝壳珍珠层弹性模量的工作, 但他们未涉及与生长纹路成不同方向的弹性模量的研究。本文探讨了在自制的激光测试设备上用梁三点弯曲法测量贝壳珍珠

层不同取向的弹性模量, 并用铜条弹性模量的测量结果对设备进行了校验。

1 材料和方法

1.1 试样的制备

我们选取河蚌(*Tellinella asperrima*)为研究对象。河蚌来自长安县某人工养殖厂, 贝龄皆为 2~3 年成年壳。为了便于比较, 从 3 个个体大小相当的活体河蚌壳(A1, A2, A3)的不同部位分别以平行、垂直和倾斜于贝壳纹路取 3 组壳体, 如图 1 所示。用刀片从蚌壳内侧剥离下内层珍珠层, 用金刚石高级玻璃刀和砂纸将其制成均一厚度和宽度的试样, 几何尺寸约为 30 mm × 3 mm × 0.35 mm, 并使试样表面保持一定的光洁度, 试验前将试样在自来水中浸泡。

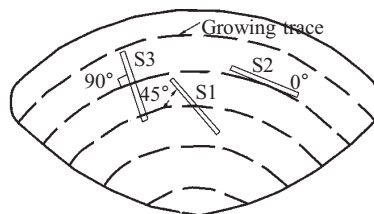


Fig.1 Models of the sampling orientation

收稿日期: 2002-08-20

基金项目: 教育部博士学科点基金项目 (98069813), 教育部优秀青年教师资助计划 (20022090)

作者简介: 侯东芳, 1973 年生, 讲师, 硕士研究生, 电话: (029)2668614, E-mail: dfhouok@hotmail.com

1.2 弹性模量测量

试验所用测试装置由一激光位移传感器(LB-12)和电子天平加载台构成。激光位移传感器的测试分辨率为 2 μm。电子天平的载荷测量精确度为 0.1 mg。测量装置如图 2 所示。

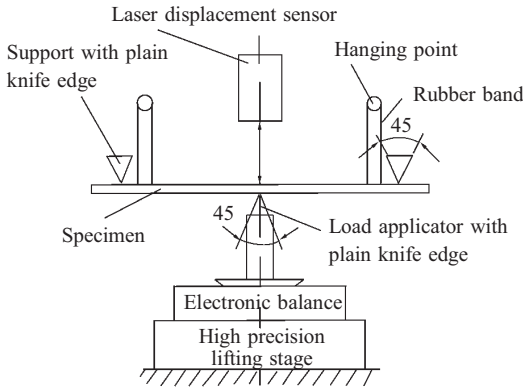


Fig.2 Schematic illustration of the experimental sets for measuring the elastic modulus of nacres

梁的加载和挠度的测量均在两支点中心位置。两支点的跨距 $L=20$ mm。实验时，先把试样用橡皮筋吊起，使其与两支点刀口完全接触且与刀口垂直。用微动升降台升降预加一微小载荷(约 1.5×10^{-2} N)后去掉橡皮筋，再用升降台升降加载。

通过实验中测量出载荷增量与梁挠度增量的关系曲线，并求出曲线斜率，再结合适当的力学理论模型，便可求得梁的弹性模量。

为减小测量误差，每个试样都经过了上下翻转和左右调头四次测量，并且为保证小挠度，测量时试样的挠度控制在大约梁厚度一半的范围内。

2 实验原理

跨距为 L 的简支矩形梁，在中心受力进行三点弯曲时，载荷增量 ΔF 与梁的抗弯刚度 S 和中心挠度增量 $\Delta \delta$ 有以下关系(小挠度下):

$$\Delta F = \frac{48S}{L^3} \Delta \delta \tag{1}$$

对于梁的宽度 b 远大于厚度 h 的单质矩形梁，梁弯曲变形时处于平面应变状态，梁抗弯刚度 S 与其截面尺寸有下列关系:

$$S = \frac{E}{1-\nu^2} \times \frac{bh^3}{12} \tag{2}$$

式中 E, ν 分别为弹性模量和泊松比。

Table 1 Elastic modulus of nacre

Sample symbol	Elastic modulus E (GPa)	Average value E (GPa)
A1	S1-A	61±7
	S1-B	59±12
	S2-A	62±5
	S2-B	60±7
	S3-A	49±7
	S3-B	48±9
A2	S1-A	52±9
	S1-B	53±10
	S2-A	62±6
	S2-B	61±5
	S3-A	45±7
	S3-B	49±5
A3	S1-A	58±7
	S1-B	57±8
	S2-A	58±9
	S2-B	59±10
	S3-A	51±4
	S3-B	48±6

S1, S2 and S3 were cut from the shell with respect to the orientations as shown in Fig.1, respectively. A and B represent the different models of loading. A is with inner surface up and B is with inner surface down

3 结果与分析

在非常小挠度条件下，实验中测出载荷增量 ΔF 与梁挠度增量 $\Delta \delta$ 的关系曲线(近似线形)，求出其曲线斜率($\Delta F/\Delta \delta$)，便可通过公式(1)求出梁的抗弯刚度 S ，再用公式(2)就可求得梁的弹性模量 E 。

为保证此测量方法的精确性，我们先对已知材料(铜条)进行了测量。铜条的弹性模量平均测量值 115 GPa 与资料中常见值 120 GPa 较接近，这说明此方法和设备是可靠的。实验的测量误差为 6%，它主要应来自于实验中挠度测量误差(所用位移传感器分辨率较低)以及加载点和挠度测量点偏离中心点引起的误差。在研究梁小挠度变形时，对位移传感器分辨率以及中心瞄准这两点的要求应很高。

进一步，我们用前述方法对 3 个贝壳的 9 个试样珍珠层进行了测试，结果列入表 1。

由表 1 可得，从内外表面加载时弹性模量相差不大，主要由于测量时试样为小挠度变形。3 个贝壳的珍珠层在平行、倾斜、垂直于天然纹路方向上弹性模量的平均值分别为 60.3 GPa、56.7 GPa、48 GPa。测量结果显示不同取向弹性模量有一定差别，具有各向异性，且从每组(A1, A2, A3)的测试结果中也可得到同样的结论，如在 A1 的试验结果中，平行、倾斜、垂直方向的弹性模量分别为 61 GPa、60 GPa、48.5 GPa，这种规律与其本身组织结构特征及外观形貌有关。贝壳珍珠层是天然纳米尺度层状复合材料(微观组织结构如图 3)，其物理性质(近似)遵循复合材料的混合法则：把物理性质不同的物质复合在一起，可以根据各组成的含量及材料的布局结构(如两种材料并联或串联)等复合结构的因素来近似评价复合材

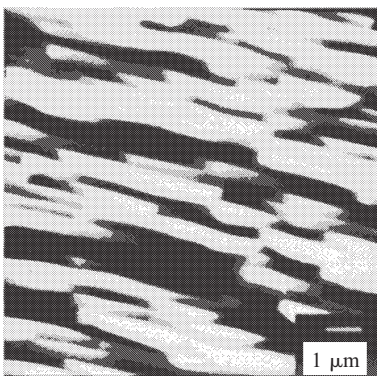


Fig.3 The laminated structure of aragonite crystals that make up nacre. This is a scanning electron micrograph of a fractured shell

料的某物理参数^[8]。

贝壳除带有生长纹路的波纹外，本身是具有有一定曲率的板壳结构，因此所制取的试样也具有整体外壳的曲率和生长纹路的波纹(如图 4)。



Fig.4 Model of nacre structure

层和无机层都为连续层，则可得到如图 5 中 A、B 的试样模型：A、B 分别表示平行和垂直于生长纹的试样。制样后，生长纹路的波纹有些就被切除，这样 A 图中有机层和无机层在上下表面一定厚度内就呈并联形式，而上下表面一定厚度内 B 则呈串联形式，因此在平行和垂直于生长纹方向的取样就分别呈现一定的并联和串联特性。纯并、串联模型如图 5 中 C、D 所示。按照复合法则可得：

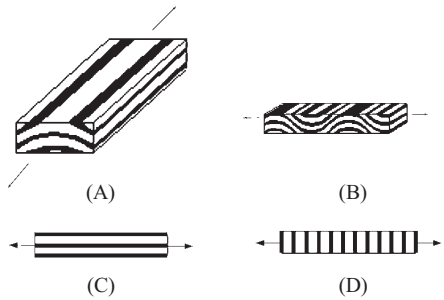


Fig.5 (A) and (B) schematically show the parallel and series models of samples, respectively. (C) and (D) are the perfectly parallel and series connection models, respectively. The black strips represent the organic lamellae while the white ones inorganic lamellae

对于纯并联情形(图 5C)有，

$$E_p = V_i E_i + V_o E_o \tag{3}$$

对于纯串联情形(图 5D)有，

$$\frac{1}{E_s} = \frac{V_i}{E_i} + \frac{V_o}{E_o} \tag{4}$$

式中 E_p 、 E_s 分别为纯并联和纯串联的弹性模量， E_i 、 V_i 分别为无机物的弹性模量和体积分数， E_o 、 V_o 分别为有机物的弹性模量和体积分数。

由式(3)和(4)可得纯并联、纯串联情况下的弹性模量和体积分数的关系曲线，如图 6 所示。

由图 6 可得，成份含量一定时，纯并联情形的 E_p 总是大于纯串联情形的 E_s 。因此就不难理解我们实验所测到的平行于生长纹方向的弹性模量大于

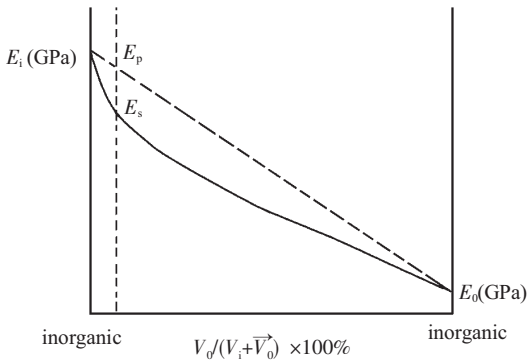


Fig.6 Curves of modulus vs organic volume fraction for parallel and series connection models
 ---- parallel ——— series

垂直于生长纹方向弹性模量的结果。此外，由于贝壳本身的结构特点，试样 S1 的中心位置与生长纹成一定角度，但其余部分与生长纹的角度越来越小，更趋于平行生长纹，因此 S1 与 S2 的弹性模量比较接近。

4 结 论

用自制的激光测试装置及三点弯曲法测量的铜条的弹性模量与真实值极为接近，测量误差也较小，这说明此方法和设备切实可靠。从内外表面加载测得弹性模量几乎一致。贝壳珍珠层在平行、倾斜于天然纹路方向的弹性模量平均值分别为 60.3 GPa 和 56.7 GPa，垂直于纹路方向的弹性模量较低(48 GPa)，这种弹性模量的各向异性主要来

自于贝壳生长纹结构及其珍珠层的组织特征。因大多贝类壳体存在各异的生长纹，而其珍珠层具有大体相似结构，因此它们的弹性模量各向异性是普遍现象。

参考文献:

- [1] Zhou BL. Bio-inspired study of structural materials[J]. *Materials Science and Engineering C*, 2000,11:13~18.
- [2] Ahmad Z, Mark JE. Biomimetic materials: recent developments in organic-inorganic hybrids[J]. *Materials Science and Engineering*, 1998,6:183~196.
- [3] 李恒德, 冯庆玲, 崔福斋, 等. 贝壳珍珠层及仿生制备研究[J]. *清华大学学报(自然科学版)*, 2001,41:41~47.
- [4] Addadi L, Weiner S. A pavement of pearl[J]. *Nature*, 1997, 389:912~915.
- [5] Yang XF. A self-constraint strengthening mechanism and its application to seashells [J]. *Journal of Materials Research*, 1995,10:1485~1490.
- [6] Wang RZ, Suo Z, Evans AG, et al. Deformation mechanisms in nacre[J]. *Journal of Materials Research*, 2001,16:2485~2493.
- [7] Evans AG, Suo Z, Wang RZ, et al. Model for the robust mechanical behavior of nacre [J]. *Journal of Materials Research*, 2001,16:2475~2484.
- [8] 吴人洁. 复合材料[M]. 天津: 天津大学出版社, 2000. 145~147.

MEASUREMENT OF ELASTIC MODULUS OF NACRE BY THREE-POINT BEND TEST

HOU Dong-fang, ZHOU Gen-shu, REN Feng-zhang, ZHENG Mao-sheng

(School of Material science & Engineering, Xi'an Jiaotong University, Shanxi Xi'an 710049, China)

Abstract: Elastic modulus test of nacre is significant to understanding the behavior of nacre and the biomimetic designing of materials. Elastic modulus of nacre in different orientation with respect to its growing trace direction was determined by using three-point bending tests, which is self-designed and equipped with laser displacement detector. The moduli of nacles in parallel and oblique directions with respect to the growing trace are 60.3 GPa and 56.7 GPa, while in perpendicular direction the elastic modulus is 48 GPa. The laminated microstructure of nacre and unique growing trace on the shell of mollusk contribute to the anisotropic modulus of elasticity.

Key Words: Nacre; Three-point bend test; Elastic modulus