

珍珠母的微结构与力学行为研究进展*

许艺 周俊兵 宋凡 †

中国科学院力学研究所, 非线性力学国家重点实验室 (LNM), 北京 100190

摘要 珍珠母 (nacre 或 mother-of-pearl) 是软体动物贝壳内层的主要结构材料, 具有优异的力学性能, 已成为当前先进工程材料仿生设计和制备的研究热点。该生物材料具有完善的分级微结构, 使其强度与韧性远高于组成这种材料的纯文石相。本文从珍珠母的微结构、实验研究以及力学模型 3 个方面对珍珠母的研究现状进行了概述, 并指出目前研究中一些仍待解决的关键问题。

关键词 珍珠母, 微结构, 性能测试, 力学行为, 贝壳

1 引言

贝壳软体动物主要有 7 类^[1,2]: 沟腹纲 (aplacophora)、多板纲 (polyplacophora)、单板纲 (monoplacophora)、拙足纲 (scaphopoda)、双壳纲 (bivalvia)、腹足纲 (gastropoda) 和头足纲 (cephalopoda)。在这 7 类中, 双壳纲和腹足纲最为常见, 也是目前研究较为深入和全面的。其中, 涉及到它们贝壳的宏观微观结构、力学性质和矿化机制等的相关研究则更为普遍^[2]。

到目前为止, 已发现的软体动物种类有 50 000 多种, 在已经研究过的上百种贝壳中, 仅发现了 7 种微结构形式: 两种珍珠母结构——柱状珍珠母 (columnar nacre) 和片状珍珠母 (sheet nacre), 棱柱结构 (prismatic), 交叉叠片结构 (crossed lamellar), 复杂交叉叠片结构 (complex crossed lamellar), 簇叶结构 (foliated) 和匀质结构 (homogeneous)^[3~8], 如图 1 所示。它们可在软体动物贝壳中同时出现, 也可单独出现。其中, 珍珠母结构的力学性能最佳^[5,9]。珍珠母由天然矿物晶片 (CaCO_3 形成的文石晶片) 和有机基质两部分组成, 虽然二者均为低强度材料, 但它们在珍珠母中形成高度有序的分级结构, 即由文石晶片与有机层组成的初级结构和晶片与有机层界面上及有机层中的次级微结构, 使珍珠母呈现出人工合成材料难以比拟的优异力学性能。已有研究表明, 珍珠母的断裂功大

约为文石晶片的 3000 倍^[4,10], 断裂强度比纯文石相增大了数十倍^[11~15]。因此, 贝壳珍珠母的分级结构及其所诱导的材料力学性能, 对合成高性能工程材料的仿生设计和制备具有重要的指导意义, 目前已受到力学、材料科学和生物学等学科的广泛关注^[16~25]。

在过去的近 30 年里, 对贝壳珍珠母的研究主要集中在以下几个领域^[11,26,27]: (1) 微结构的研究, 包括矿物相的晶体结构, 有机基质层的组分及其结构, 文石晶片与有机基质层间界面的次级微结构与结合的关系等; (2) 力学性能的实验研究, 包括对珍珠母的模量、刚度、强度和韧性等的测试; (3) 微观结构和力学性能的关联研究, 包括在不同应力状态下各相的耦合及各相单独结构的响应、尺度、叠成及结构效应, 增强增韧机制等。此外, 还包括对珍珠母结构力学响应的模拟等; (4) 生物矿物化和贝壳形状形成的研究, 包括有机基质层中活性物质的确认, 有机大分子的聚集机制, 晶核形成和生长机制, 结构的等级分布及贝壳的生长机制等; (5) 珍珠母结构的生物复制, 包括对有机基质层中每个大分子集团的分离、提纯、合成及结构确认, 对大分子的克隆、复制和自组装研究, 在生物矿物化和形态学机理上利用这些大分子进行新材料的设计等。

以下, 本文对上述前 3 个方面的研究状况进行评述。

收稿日期: 2007-10-16, 修回日期: 2008-02-22

* 国家自然科学基金 (10672164, 10732050), 中科院知识创新工程 (KJCX2-YW-M04) 资助项目

† E-mail: songf@lnm.imech.ac.cn

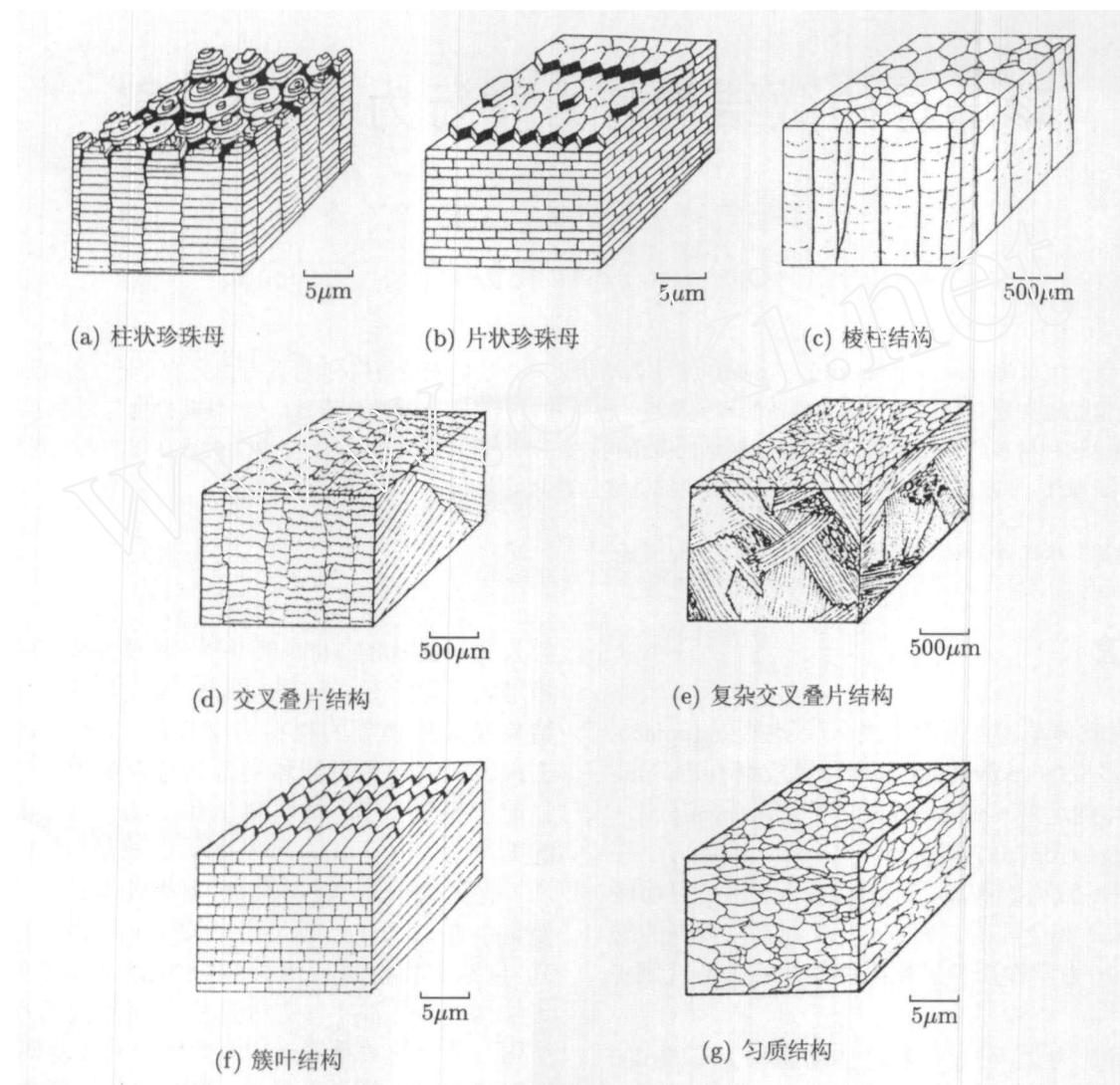


图 1 贝壳的 7 种微结构

2 微结构

贝壳珍珠母以其所具有的“砖 - 泥”(brick-mortar)式微结构而闻名, Currey^[4,5]、Jackson^[10]、Sarikaya^[11~15] 和 Barthelat^[28~32] 等很多学者对其进行了较为详细的研究。珍珠母结构是由文石晶片所组成的硬层和有机基质形成的软层成层相间排列而成, 二者的体积分数分别约占 95% 和 5%, 如图 2(a), 2(b) 所示。对于不同种类贝壳的珍珠母, 晶片厚度为 $0.3 \sim 1.5 \mu\text{m}$ 不等; 对于同种贝壳的珍珠母, 晶片厚度则是基本相同的^[4]。晶片的形状呈小平板状, 大多为六边形, 如图 2(c) 所示, 板面与贝壳壳面平行, 板面径长约为 $5 \sim 8 \mu\text{m}$ ^[6]。各晶片相互堆砌镶嵌、成层排列, 相邻层间的晶片边界线互相错开, 形成一个相互重叠的中心区域 (core) 和一个搭接区域 (overlap)^[28], 如图 2(d) 所示。根

据晶片的不同排列方式, 珍珠母又可分为柱状和片状两种^[4,5]。柱状珍珠母的结构中文石晶片排列较为有序, 每相邻两层的文石晶片端部的错开距离基本保持一致, 故从侧面(横截面)看上去各层晶片边界连接成柱状; 片状珍珠母的结构中晶片的排列则显得无序一些。

有机基质层是很薄的软界面层, 由蛋白质和多糖组成, 厚度约为 25 nm ^[6]。根据以往的研究^[3,10,33,34], 发现珍珠母有机基质层中的蛋白质与通常的高分子聚合物不同, 具有模块化结构和牺牲键两个特点。其中, 模块化结构指构成贝壳珍珠母层的蛋白质 (Lustrin A) 具有许多富含半胱氨酸 (Cysteine) 和脯氨酸 (Proline) 的集团, 这些集团都是高度模块化的, 首先由原子形成小集团, 再由小集团形成大分子, 如图 3(a) 所示。另一个特点是牺牲键的存在, 在蛋白质分子链之间存

在一些化学键，使得分子之间互相联系形成多链网状结构。图3(b), 3(c)分别给出了珍珠母有机基质层中黏性韧带的扫描电镜(scanning electron microscope, SEM)和透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM)图，该韧带中的蛋白质即具有前述两种结构特点。图中显示的是文石片层在垂直其片层方向受拉后的情形，其中文石片层厚约400 nm，片层间的距离约为600 nm，即

层间有机基质(有机基质层厚约30 nm)比原来伸长了许多倍，这与其微结构特征是紧密相关的。此外，Meyers等^[27]用乙二胺四乙酸(ethylene diamine tetraacetic acid, EDTA)除去珍珠层的矿物质，用原子力显微镜 atomic force microscopy, AFM)对有机基质的结构进行了观察，如图4所示。且测量了其弹性模量，并在此基础上进一步说明有机基质具有刚度低、伸长量大的特点。

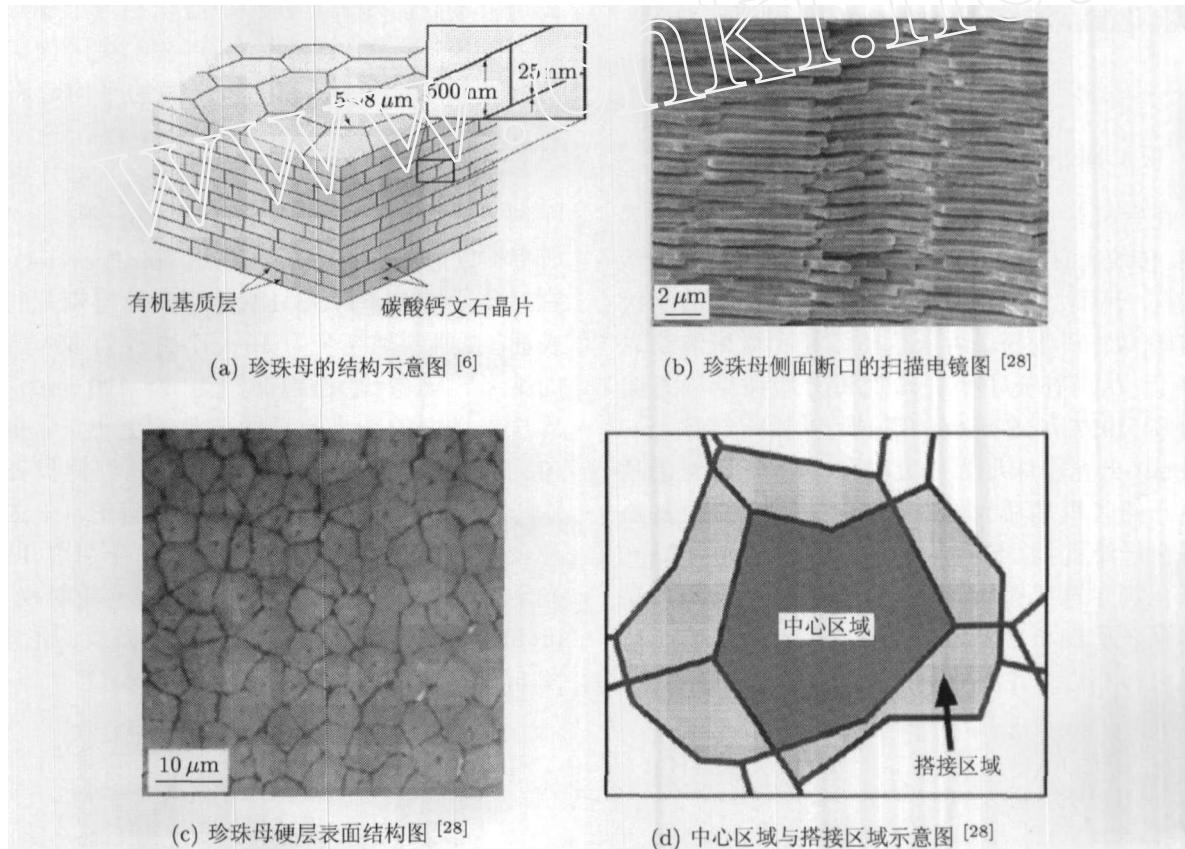


图2 珍珠母的结构图

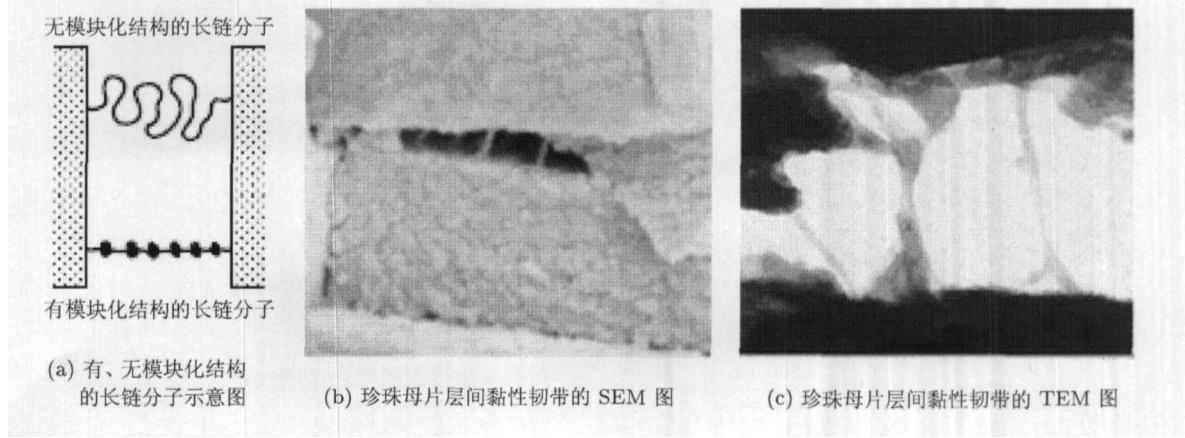


图3 有机基质层中的微观结构^[34]

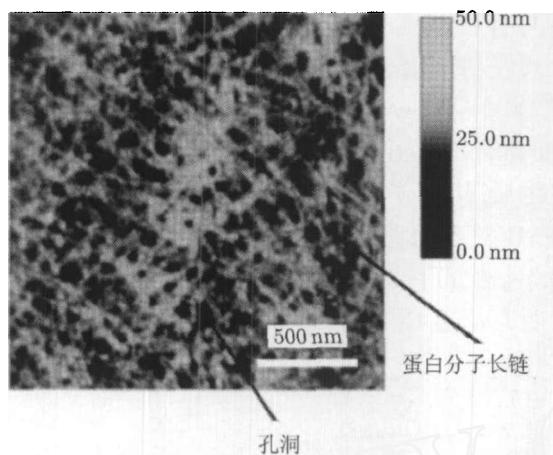
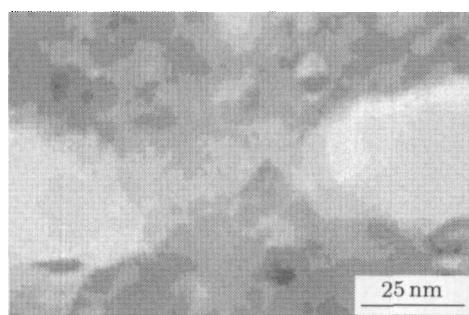


图4 除去矿物质后有机基质的 AFM 图^[27]

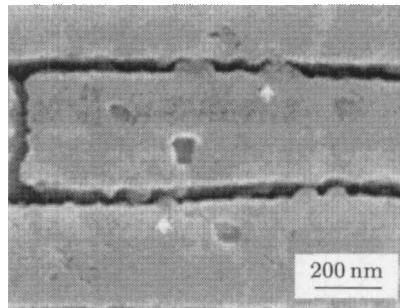
在有机基质层内或文石晶片与有机基质的界面中,传统上认为仅存在有机基质,并无其它次级微结构。然而,近年来,却发现了许多矿物的次级微结构,如:矿物桥、纳米粗糙微粒和微米波纹表面等等,从而补充了贝壳珍珠母分级微结构方面的内容。1997年Schaffer等^[33]以加州红鲍(red abalone)贝壳珍珠母为研究对象,用AFM对沿片层撕开的有机基质表面进行观察,发现有机基质中存在纤维孔洞(fibrous pore),直径为5~50nm,这些孔洞穿透了有机基质层。他们推测文石片层之间存在矿物桥,这些矿物桥将上下相邻的文石片层直接相连,并进而提出珍珠母是通过矿物桥

连续生长,而不是传统上认为的钙粒子外延沉积生长。然而,他们却没能给出矿物桥存在的事实和证明。之后,Song等^[9,35~39]以新西兰的爱立琪鲍鱼(Haliotis iris)贝壳珍珠母为研究对象,用TEM首次直接观察到了矿物桥,证明了矿物桥的存在,如图5(a)所示。并进一步指出矿物桥在有机基质中基本呈平面高斯分布^[38],其面平均密度约为 $105/\mu\text{m}^2$,相邻矿物桥之间的平均距离约为80nm。在每个文石晶片上存在一个面积相当于晶片面积 $1/9$ 的中央区(central region),在中央区内矿物桥的分布相对集中,其相邻桥之间的平均距离约为50nm。

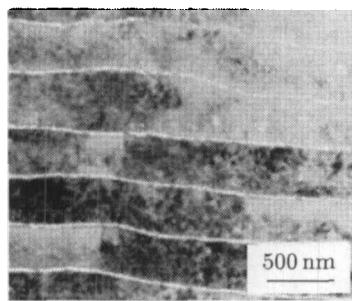
2001年Wang等^[40,41]发现文石晶片表面存在纳米尺度的粗糙微粒,如图5(b)所示。Wang等^[40]以加州红鲍和珍珠牡蛎(pearl oyster)为研究对象,用AFM和SEM观察了沿片层撕开的试样表面,观察到了高度为10nm、直径为30~100nm的纳米粗糙微粒,微粒间距为60~120nm。其中,珍珠牡蛎中的纳米粗糙微粒尺寸更小、分布更均匀。最近,Barthelat等^[28]发现加州红鲍贝壳的珍珠母硬层表面轮廓并不是保持平直的,在文石晶片表面存在微米尺度的波动。他们分别用TEM、光学显微镜(optical microscopy)、激光轮廓仪(laser profilometry)和AFM观察了微米波纹的形态,如图5(c)~5(f)所示。



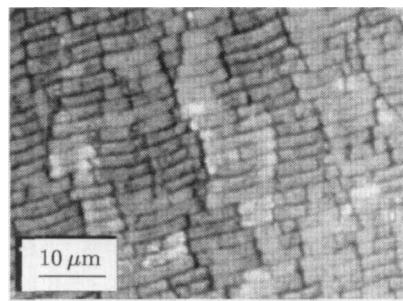
(a) 矿物桥^[38]



(b) 纳米粗糙微粒^[39]

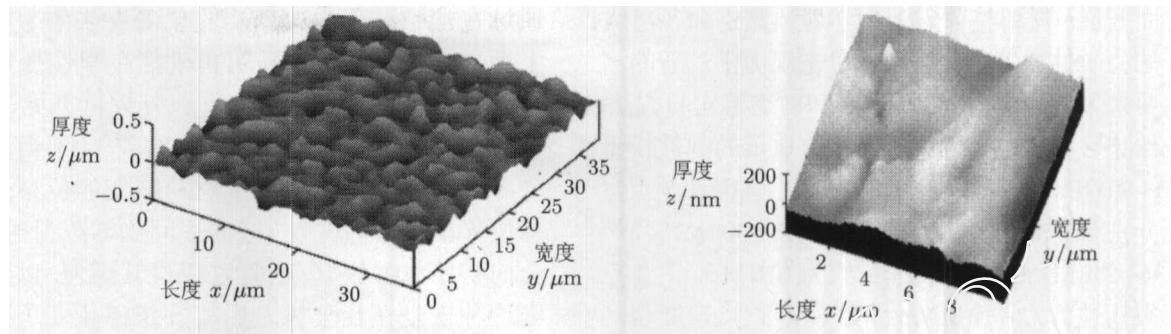


(c) TEM 显示的微米波纹图^[28]



(d) 光学显微镜显示的微米波纹图^[28]

图5 有机基质层间界面中的次级微结构

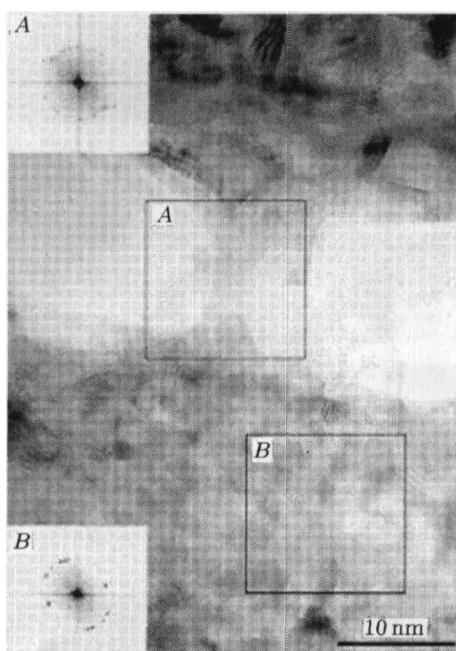


(e) 激光轮廓仪显示的微米波纹形态图 [28]

(f) AFM 显示的微米波纹图 [28]

图 5 有机基质层界面中的次级微结构(续)

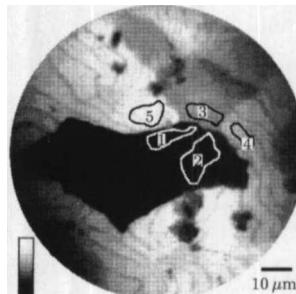
2005 年 Rousseau 等^[42]为理解珍珠母的多尺度排序和有机基质层在其结构中的作用, 分别用 AFM 和 TEM 观察并研究了马氏大珍珠母 (*pinctada maxima nacre*) 的微结构。进一步确认了片层里的纳米结构、文石片层的薄片交叠特征和有机基质框架的连续性特征, 并通过高分辨率透射电子显微镜 (high-resolution transmission electron microscope, HRTEM) 观察到在有机基质层中的有机桥结构, 如图 6 所示。其中两幅插图是图中所标 A、B 方形区的傅立叶 (Fourier) 分析图, 该分析图显示这两个区域均为高度结晶的有机基质, 而不是 CaCO_3 正交晶格, 即 A 区显示的是有机桥的结构形态。

图 6 有机基质层中的有机桥结构^[42]

2007 年 Metzler 等^[43]以红鲍贝壳珍珠母为

研究对象, 用 X - 光电子激发显微镜 (X-ray photo-electron emission spectromicroscopy, X-PEEM) 和同步光谱显微镜 (synchrotron spectromicroscopy) 来获取珍珠母片层的晶体取向信息, 发现相邻的单个文石板片所呈图像是不同的, 如图 7 所示。图中相邻板片 1~5 呈现出高度二色性差异, 这是因为不同板片具有不同的与发散极化向量相关的晶体取向而造成的。此外, 还用 X- 射线吸收近边结构分光镜 (X-ray absorption near-edge structure spectroscopy) 分析了单个板片的结构光谱, 并与模拟的文石晶片光谱进行了比较。由此得到的 X 光衍射数据与前面同步光谱显微镜所得结果符合得很好, 并且所得数据均支持珍珠母的文石晶片在有机基质层随机分布成核的生长模型。

已有的研究表明, 珍珠母的微结构是其优异力学性能的来源。对珍珠母微结构的充分认识, 是全面深入地研究其力学性能的基础, 也是新材料仿生设计的源泉。然而, 珍珠母中是否还存在其它形式的微结构? 目前还没有定论。

图 7 用 X-PEEM 观察到的单个文石板片图像^[43]

3 实验研究

对贝壳珍珠母力学性能的实验研究主要从两

个方面开展：材料整体宏观力学性质测定和各组成成分的力学性质测定。对珍珠母宏观力学性质的测定主要是采用拉伸、压缩、弯曲和剪切等实验方法。所获结果较为分散，例如：贝壳珍珠母的弹性模量为 60~90 GPa^[2,10,28]，拉伸强度、抗压强度和 3 点弯曲强度分别为 35~280 MPa^[2,4,10,28]，100~600 MPa^[8,28] 和 194~248 MPa^[28]，断裂模量约为 270 MPa^[5]，3 点弯曲断裂韧性为 2~16 MNm^{-3/2}^[2,10]，3 点弯曲断裂功为 150~1650 Jm⁻²^[4,10]。这些结果的差异，取决于珍珠母试样的种类、加载的方向和试样水分的含量等因素。对于拉伸实验，由于贝壳珍珠母材料本身尺寸和性质的限制，不能给出很准确的宏观性质，大多数文献中采用压缩和弯曲的方法来测定其力学性质，但弯曲实验虽容易开展，却由于珍珠母材料拉压不对称而使定量分析困难，很难得到准确的应力-应变关系；相对来说，剪切实验会涉及到更多的微观结构，所得结果比较可信。此外，对珍珠母组成成分力学性能的测定多采用纳米压痕、原子力显微镜等方法，这些研究能给出单个文石晶片及有机层中有机物的一些性能及其结构。目前，为满足工程材料微结构仿生设计的需求，研究重点开始转向测量各类微结构对珍珠母力学性能的贡献。以下分别就具有代表性的相关实验及其主要结果进行介绍。

3.1 拉伸实验

珍珠母作为天然生物陶瓷材料，由拉应力产生的裂纹往往是材料破坏的主要因素。陶瓷仅有很有限的塑性性能，它对初始缺陷十分敏感，这些初始缺陷往往是裂纹开始产生的地方，并最终导致材料的破坏。因此，许多研究人员对珍珠母进行了大量的性能拉伸测试，主要是载荷方向与片层平行的拉伸实验，如：Currey^[4,5] 具有开创性的研究以及随后 Jackson^[10] 等的工作；另外，Smith 等^[34] 对有机基质层中有机基质单分子的拉伸实验等工作也具有十分重要的意义。

1977 年，Currey^[4] 以珠母贝黑蝶贝 (*pinctada margaritifera*) 的珍珠母为实验材料，通过机械加工将其制成沙漏形试样进行了拉伸测试。测得拉伸强度为 35~110 MPa，最大应变为 0.018。Currey 认为所测“载荷-变形”曲线的形状才是重要的，故只给出了该曲线的形状，未给出具体数值，且用示波器追踪了不同时刻的曲线形状。如图 8(a) 所示，实线与虚线为两个不同时刻所测得的曲线，两条曲线形状相同。由该图可知珍珠母在初始阶段呈线弹性，之后会产生塑性变形。此外，Currey 还

通过在加载过程中改变实验仪器夹头的方向进行了循环加卸载实验，每次卸载都在塑性变形开始后，且每次卸载完后会停留一分钟再开始下次加载，所得结果如图 8(b) 所示，发现：(1) 当曲线回到零载荷时会产生类似于材料蠕变的位移；(2) 有些位移呈现出滞弹性（即曲线回到零载荷时，位移会向初始位移恢复，恢复过程极其缓慢，以致看上去这种恢复在几分钟之后就好像停止了。图 8(b) 所给的是预留恢复时间仅为 1 min 的情形，故每次卸载后的位移还未完全恢复到加载前的初始位移）；(3) 每次塑性变形增加后材料的弹性模量会减小。最后，还观察了材料在受拉过程中表现出的光学现象。通过这些实验，得出如下结论：与天然碳酸钙相比，有着主要相同组分的珍珠母的强度要高出许多；在加载过程中，珍珠母材料呈现轻微的黏弹性，会产生塑性变形；在发生塑性变形时，材料呈现显著的光学变化。

在 Currey 的研究基础之上，1988 年 Jackson 等^[10] 考虑了水分含量对贝壳珍珠母材料性能的影响，进一步对其进行了拉伸测试。Jackson 等选用采自不同地方的珠母贝 (*pinctada*) 珍珠母制成哑铃状试件，只采用白色珍珠母试件，分别在干态和湿态（在水中浸泡 3 周以上）下进行了拉伸实验。得到的拉伸强度比 Currey 的实验结果要高，测得干态下材料的拉伸强度约为 170 MPa，湿态下约为 140 MPa，说明含水量的增加使其拉伸强度有所减小。以该结果为基础，Jackson 对片层拉断模型和片层拔出模型进行了对比，发现后者与实际情况更相符，由此证明珍珠母的断裂过程为文石晶片的拔出过程而不是断裂过程。

2001 年，Wang 等^[40,41] 结合在珍珠母中新观察到的次级微结构——文石晶片表面的纳米粗糙颗粒，对加州红鲍（湿态，从采集到实验前浸泡在 4°C 的海水中，实验期间浸泡在自来水中）进行拉伸测试，得到其拉伸强度约为 110 MPa，最大应变为 0.01。在实验中材料表现出非弹性行为，产生周期性的“膨胀带”（dilatation band）。这些“膨胀带”包含文石晶片周边的分离区（separation），如图 9(a) 所示，图中所示截圆形区中用阴影标出的矩形带部分即为“膨胀带”区域。当材料受拉时，这些分离区张开。这种响应是由相邻片层中晶片发生滑移、晶片表面纳米粗糙颗粒阻止该滑移的耦合效应引起的。该膨胀带的出现，会导致其内部受到横向压缩，外部受到拉伸，如图 9(b) 所示。当纳

米粗糙微粒随着文石晶片滑移时,横向压缩的压力随着粗糙微粒的滑动而增加,要使材料的应变增加,必须增加其轴向力,从而产生应变硬化效应。

由此说明纳米粗糙微粒是珍珠母材料产生应变硬化效应的关键因素^[41],对珍珠母的韧性增强具有一定贡献。

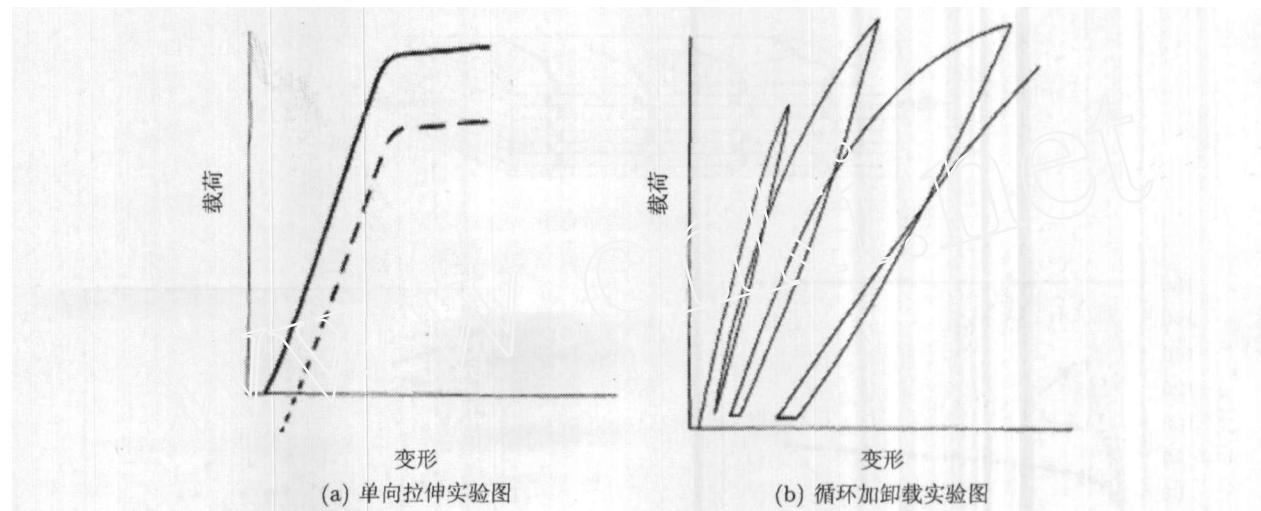


图8 拉伸实验图^[4]

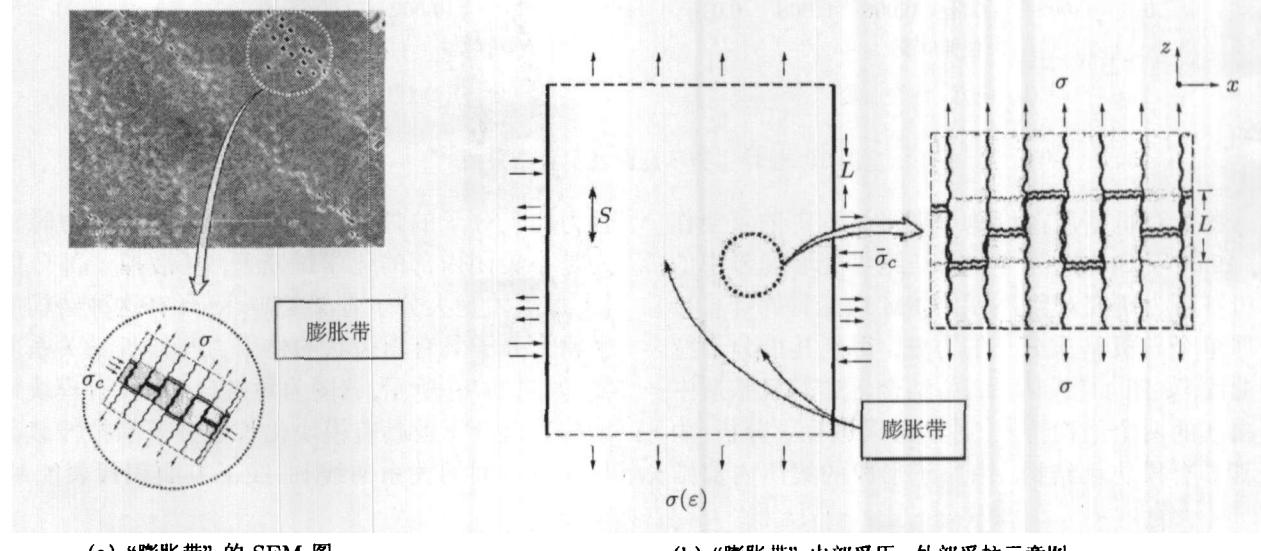


图9 实验时观察到的“膨胀带”及相关效应示意图^[41]

2007年,Barthelat等^[28]结合其用不同实验技术观察到的珍珠母中另一种次级微结构——文石晶片表面的微米波纹,对贝壳珍珠母的拉伸性能作了进一步的研究。该结构与上述纳米粗糙微粒是同种物质,尺度比后者大一些。Barthelat等采用控制应变微量增长的加载方式分别对干湿态两种试样(哑铃状)进行了拉伸实验。实验结果显示:材料在干态下基本保持线弹性,弹性模量约为90GPa,拉伸极限应力约为100MPa;在湿态下经过弹性区段后会有一个很长的塑性段,弹性模

量约70GPa,屈服应力约为70MPa,平均极限应变可达到0.01,如图10所示。珍珠母干湿态在实验过程中的现象也不相同:材料在干态下发生脆断,有机基质层的界面在很小的应变下就已发生破坏,不能承受较大变形;在湿态下,有机基质层显得非常柔软,类似于橡胶材料的性状,能承受较大变形,且在大位移下与矿物层间仍能保持相联。从而进一步说明了含水量对珍珠母力学性能的影响。此外,他们还发现,在湿态下实验中会出现晶片拔出现象,这进一步证明了Jackson之前提出的

片层拔出模型的正确性。在变形中，硬层端部先产生张开位移，之后该位移随着层片的滑移逐渐增大，且在滑移过程中出现横向膨胀的现象。整个材

料的变形主要来源于在搭接区矿物层间的层片滑移。分析表明：微米波纹在变形中也具有应变硬化效应。

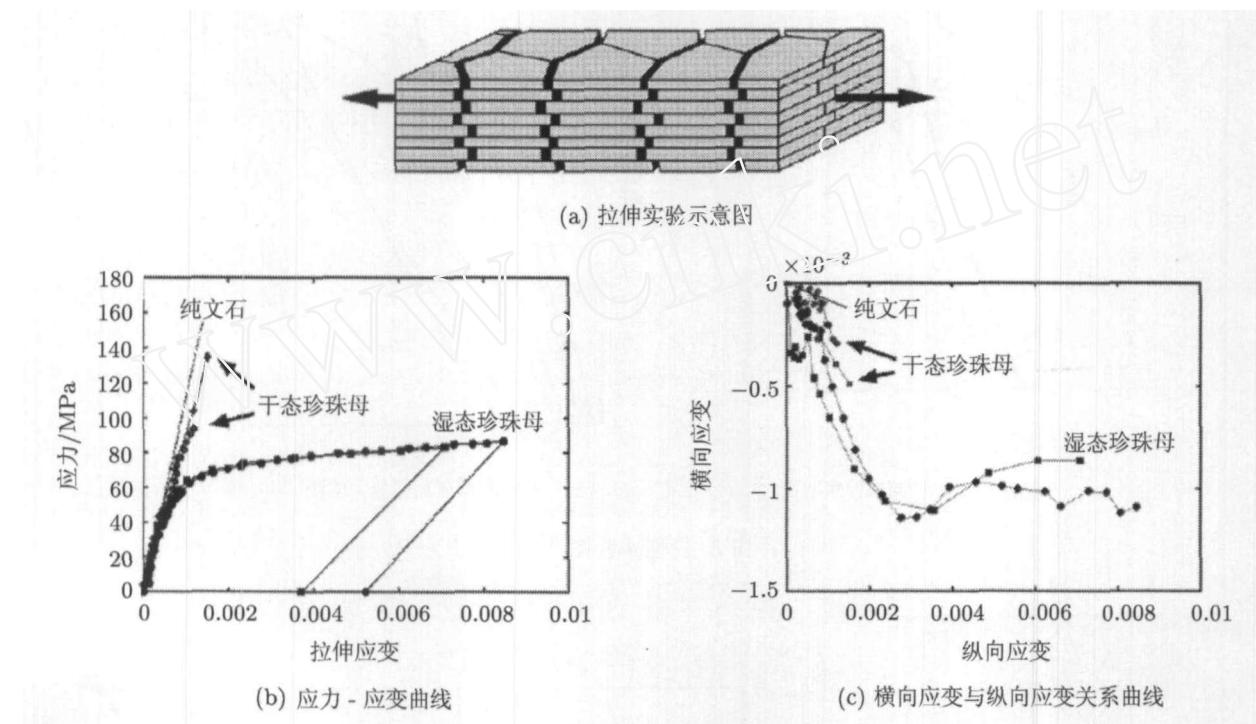


图 10 拉伸实验示意图及实验结果图^[28]

鉴于有机基质在珍珠母变形过程中的重要作用，1999 年 Smith 等^[34]以红鲍贝壳珍珠母中的有机基质为研究对象，采用 AFM 微悬臂探针直接拉伸单个有机基质分子的方法，得到其单分子拉伸曲线，如图 11(a) 所示。并结合上述有机基质中蛋白质的两个结构特点，对该结果进行了分析。由于其具有模块化结构，由原子形成的集团内部结

合力比大分子的骨架结构结合力弱，在受力时首先是小集团内部的化学键断开，耗散掉一部分能量，最后才是大分子骨架的破坏，具有这种结构的生物大分子具有锯齿状的作用力与伸长量关系曲线，如图 11(b) 所示，该图为短链分子、具有模块化结构长链分子及无模块化结构长链分子的拉伸载荷与伸长量间的关系曲线，曲线下方面积代表能量

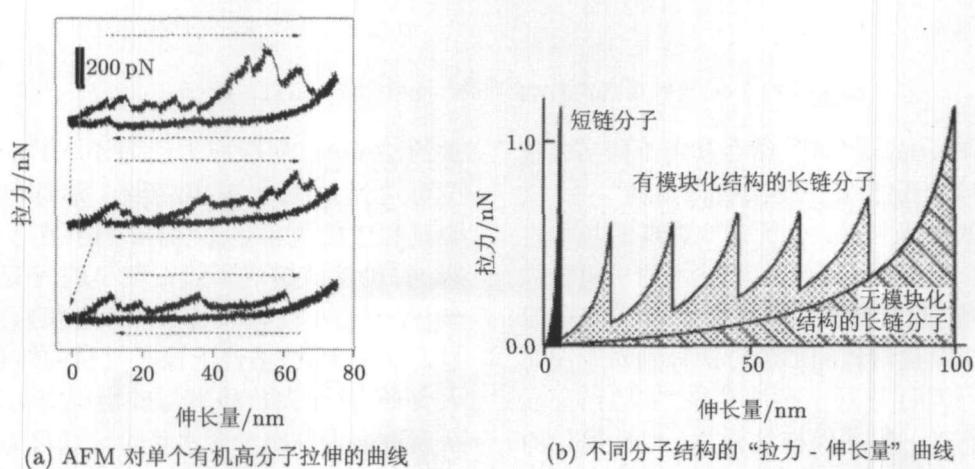


图 11 有机基质层中单分子的拉伸实验^[34]

耗散量。由于其具有牺牲键的特点，在受到力的作用时这些键都会断裂，耗散能量，力变小时这些键又会恢复。这两个特点表现在力学性质上即为材料在变形过程中能够耗散更多的能量。以此为基础，Smith 等提出了有机基质层生物高分子链的“多结模型”，即有机高分子链缠绕成多个结，在受拉过程中，各结依次展开伸直，直到最后全部伸直后拉断。该模型很好地解释了所测的锯齿状拉伸曲线的实验结果。

3.2 剪切实验

由上述对珍珠母材料拉伸实验的描述可知，

珍珠母拉伸过程主要对应着有机基质的剪切变形。为了测定珍珠母有机相和陶瓷相界面的剪切性能，研究材料的剪切变形特点，并进一步弄清各微观结构在珍珠母材料承受不同载荷情况下对其性能的影响，研究者们对其进行了剪切实验。

2000年，Menig 等^[8]将鲍鱼贝壳珍珠母制成边长为5 mm 的立方体试样，设计了专门的剪切加载设备并用该设备对珍珠母进行了测试，如图12 所示。测得珍珠母平均剪切强度为 29 ± 7.1 MPa，最大剪切应变为 0.45。其剪切曲线显示出两个阶段：第1阶段为线弹性阶段；第2阶段为线性硬化阶段，曲线呈现出稳步增长的强化趋势。

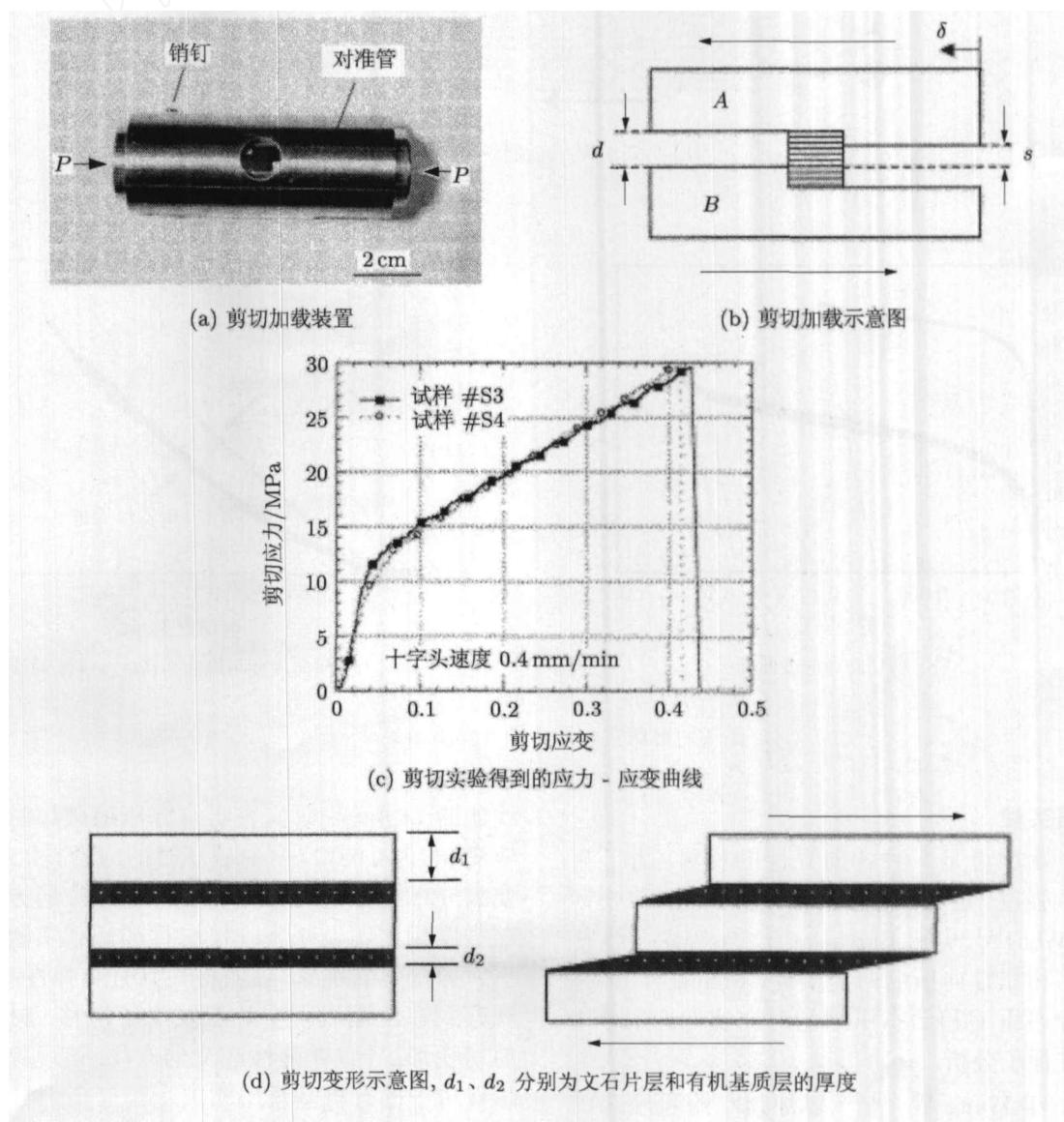


图 12 剪切实验示意图^[8]

2003 年 Gao 等^[44,45]指出, 在变形中, 矿物层是线弹性的, 塑性变形则由界面层的剪切引起。考虑到这点, 2007 年 Barthelat 等^[28]为了更直接地对界面层的剪切现象进行观察, 在 Menig^[8]的实验基础上, 选取更小的珍珠母试件(边长为 1 mm 的立方体试件)进行了纯剪实验。试件在沿着片层方向受剪, 实验结果显示, 材料在干态下抗剪模量约为 14 GPa, 剪切强度为 70 MPa; 在湿态下, 抗剪模量约为 10 GPa, 剪切强度为 40 MPa, 如图 13 所示。虽然干态下材料的抗剪模量与剪切强度均比湿态下高, 但两种状态下材料都可呈现显著的剪切变形(湿态

下材料极限剪切应变为 0.15, 干态下也可达到 0.1), 这表明两种情况下材料均可发生层片滑移, 且在此滑移过程中, 材料会出现明显的横向膨胀现象^[6]。Barthelat 指出, 这种横向膨胀现象是因层片表面的两种微结构——纳米粗糙颗粒和微米波纹表面所导致的。在层片滑移阶段硬层文石晶片的应变基本不再变化, 材料的应变增大主要由滑移完成, 故不再发生横向收缩; 而片层表面存在纳米粗糙颗粒和微米波纹微结构, 故层片在滑移过程中产生互相攀爬, 产生横向膨胀的现象。由此说明贝壳珍珠母的次级微结构对其性能会产生重要影响。

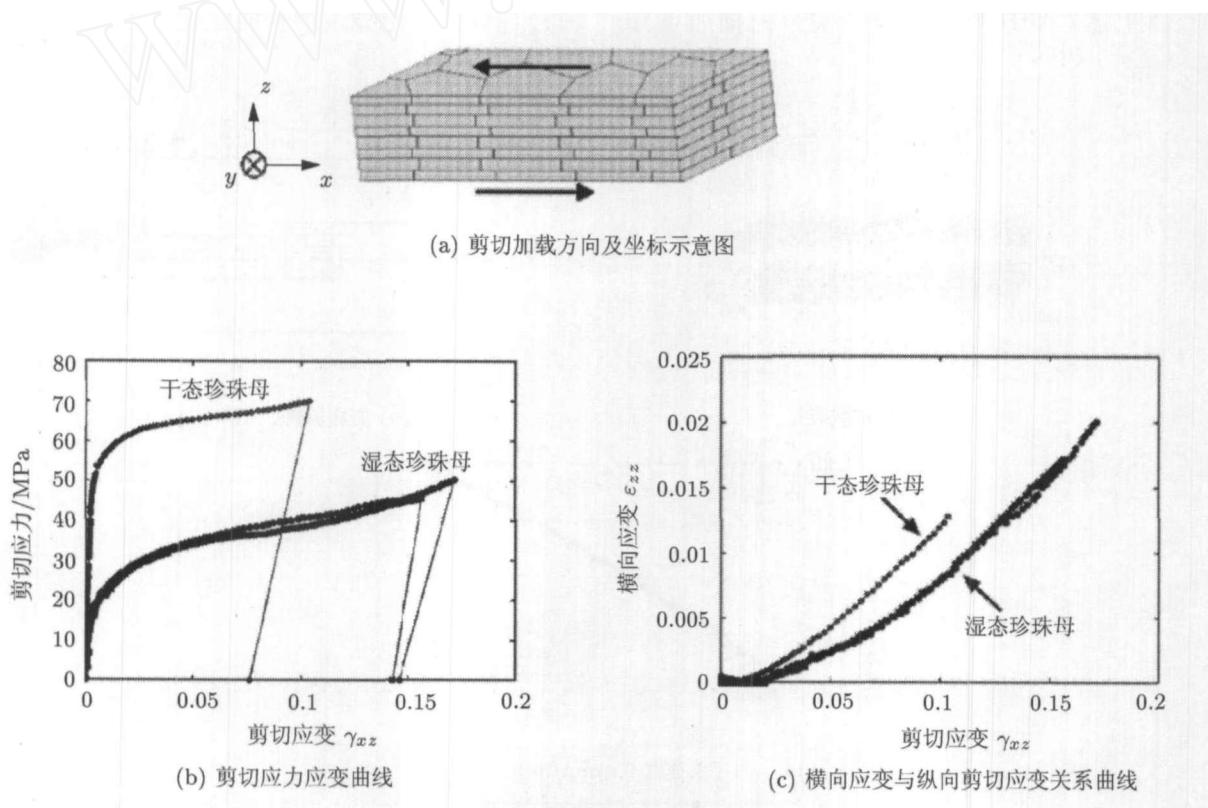


图 13 剪切实验示意图及实验结果^[28]

3.3 压缩实验

贝壳珍珠母是一种各向异性的材料, 为了测定其抗压强度, 进一步研究它的变形特征和强韧化机制, Wang^[40,41] 和 Barthelat^[28~30] 等做了包括轴向压缩和非轴向压缩两类实验。Menig 等^[8]完成了准静态压缩和动态压缩的对比实验, 并对相关结果进行了分析。

2001 年 Wang 等^[40,41]以加州红鲍和珍珠牡蛎的珍珠母为材料, 将其制成 2.5 mm 高、横截面为 1.2 mm×1.2 mm 的试样, 进行了沿片层 45° 角方向的压缩实验(也可称为剪压实验), 得到的压缩曲

线如图 14 所示。研究表明: (1) 压缩破坏时材料的应变(约为 0.08)比弯曲破坏时的应变(约为 0.006)要大; (2) 该方向的压缩强度与平行片层方向的压缩强度相比明显减小; (3) 进行加卸载实验时会产生应力松弛的现象, 表明材料具有黏弹性。他们还观察到在压缩过程中片层发生了滑移, 材料产生剪切变形, 导致非弹性应变的产生, 该现象主要与珍珠母中的有机基质层相关。

Barthelat 等^[28]也完成了类似实验。他们将红鲍贝壳珍珠母制成 2 mm 高、横截面为 1 mm×1 mm 的棱柱状试件, 用与 Wang^[40]同样的方法进行实验,

如图15(a)所示,其中 θ 为加载方向与珍珠母片层方向的夹角。所得结果表明干湿态下材料均可发生大的塑性应变,干态下的模量和强度均比湿态下的高,干态下的最大线应变(约为0.05)小于湿态下的最大线应变(约为0.07),如图15(b)所示。并将结果与纯剪实验进行了对比,如图15(c)、15(d)所示。他们发现,湿态下材料在两种实验中表现出相同的力学行为,当剪切应变超过0.1后,横向压力使界面的剪切阻力增加;干态下,片层开始滑移后,常压使整个材料的抗剪阻力增加。这说明对于湿态珍珠母,在发生大变形后,界面的剪切阻力与垂直于片层方向的压力是相互独立的,即有机基质层具有一定润滑作用^[30]。所有测试均表明,在珍珠母片

层的剪切变形中,伴有明显的横向膨胀现象,能够吸收更多的能量,使材料的韧性增强。

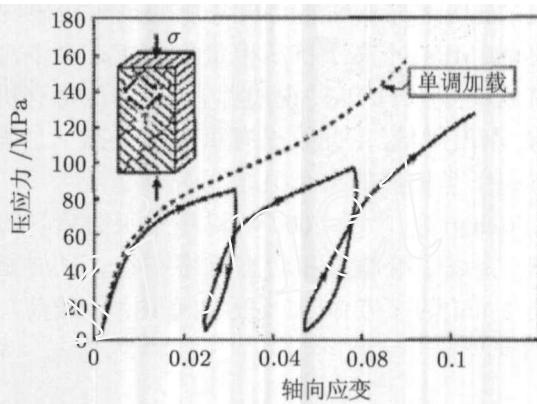
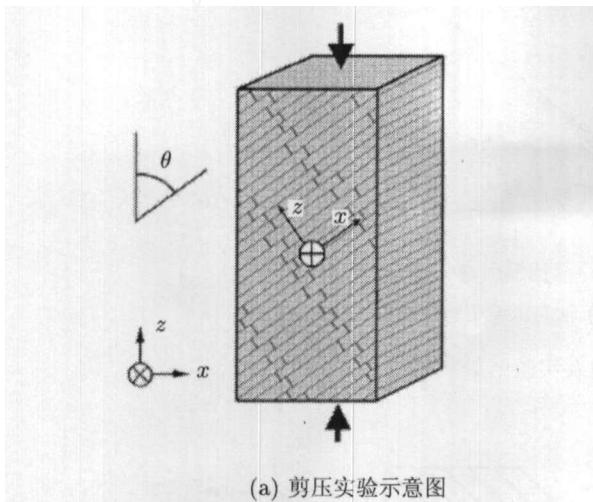
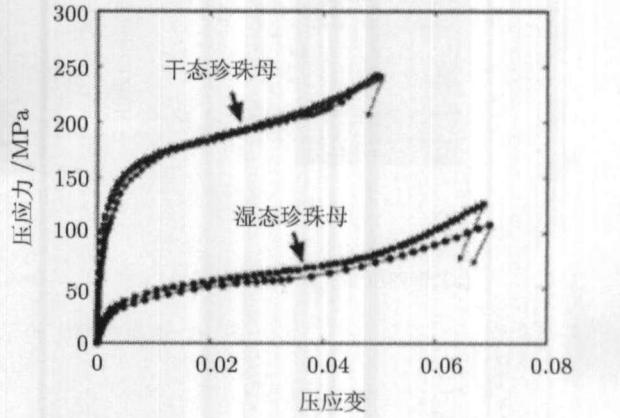


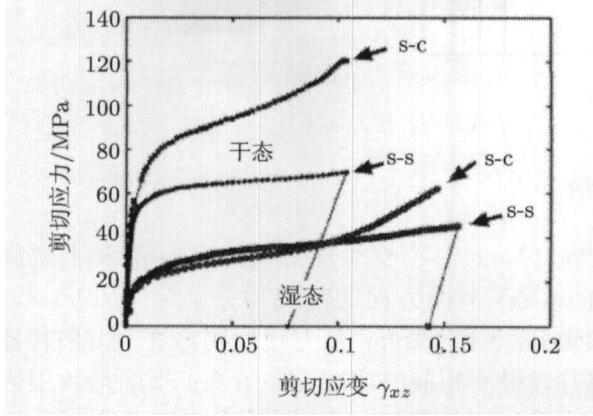
图14 非轴向压缩曲线^[40,41]



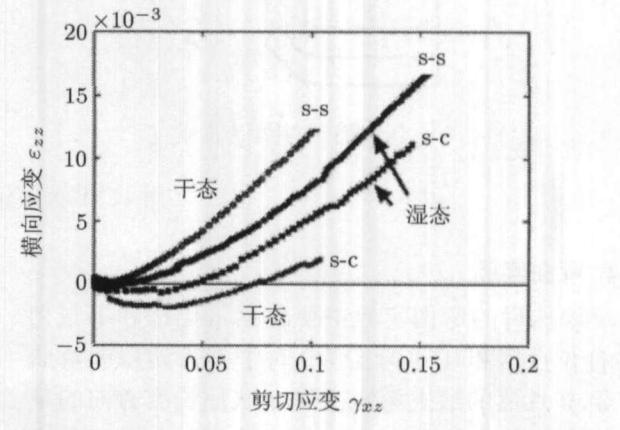
(a) 剪压实验示意图



(b) 剪压实验的剪切应力-应变曲线



(c) 剪切应力-应变曲线



(d) 横向剪切应变与纵向剪切应变关系曲线

图15 纯剪实验(S-S)与剪压实验(S-C)对比图^[28]

另外,Barthelat等^[29,30]还完成了垂直于层片表面的单轴压缩实验,材料仍为红鲍贝壳珍珠

母,试件尺寸为1mm×1mm×2mm,如图16所示。他们将压缩实验与压痕实验相结合,说明了珍珠

母呈现优异宏观力学性能, 其文石片层和有机层需具备的性能特征。并对干、湿态两种结果进行对比, 发现干态下软层有机基质的抗压极限约为 400~600 MPa, 干态下抗压模量 (29 GPa) 高于湿态下抗压模量 (21 GPa), 说明湿态时, 珍珠母有机层变软, 刚度降低, 由此给出有机基质干态下呈脆性和湿态下呈韧性的一个很好证明。

Menig 等^[8]于 2000 年以鲍鱼贝壳珍珠母为材料, 完成了准静态和动态压缩实验。试样是边长为 5 mm 的立方体, 加载方向有两种: 载荷与片

层方向垂直、载荷与片层方向平行, 如图 17 所示。得到载荷与片层方向垂直时准静态和动态实验的抗压强度分别为 540 MPa 和 735 MPa, 载荷与片层方向平行时准静态和动态实验的抗压强度分别为 235 MPa 和 548 MPa。该结果显示动态强度要比准静态时高出 50%, 动态和准静态情况下垂直于片层方向的强度均要高一些。对压缩试样的破坏面进行显微观察后发现, 裂纹首先在材料的中间层产生, 裂纹面高度扭曲, 从而构成材料增韧的一种机制。

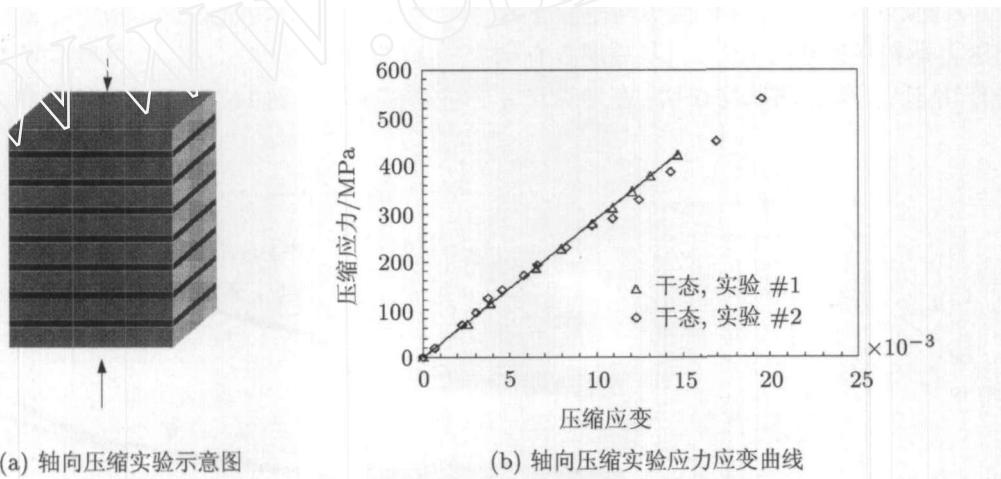


图 16 轴向压缩实验示意图及实验结果^[29,30]

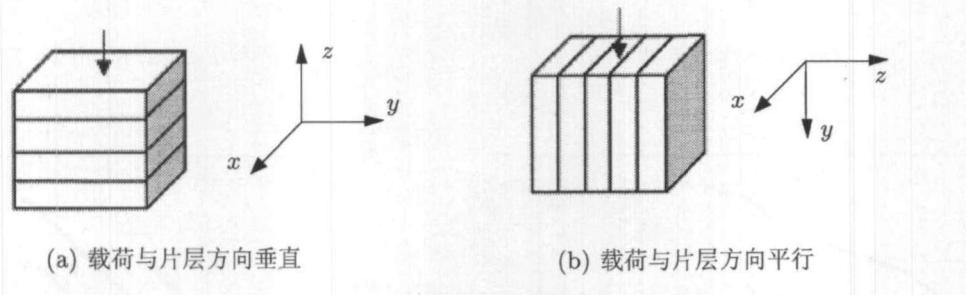


图 17 载荷加载方向示意图^[8]

3.4 弯曲实验

珍珠母的弯曲实验主要包括带切口和不带切口的 3 点弯和 4 点弯实验。对于不带切口的弯曲实验, 3 点弯的最大弯矩出现在试件长度方向的某截面上, 而 4 点弯的最大弯矩则分布在试件长度方向的某段区域上, 后者受力更为均匀一些。从带切口与否来看, 带切口的弯曲实验能更好的控制试件破坏的位置。

1977 年, Currey^[4] 以多组珠母贝为实验材料进行了带切口的 3 点弯实验, 他将试样加工成直棱柱形, 如图 18 所示, 测得试样在沿片层

方向 (Along)、横穿片层方向 (Across) 和沿层间 (Between) 3 个方向的断裂功分别为 800 J m^{-2} 、 1650 J m^{-2} 和 150 J m^{-2} 。发现裂纹沿 3 个方向传播的方式很不相同: (1) 当裂纹在 xy 平面沿片层方向传播时, 材料沿文石片层长度方向破坏; (2) 当裂纹在 xy 平面沿横穿片层方向传播时, 材料沿文石片层短轴方向破坏; (3) 当裂纹在 xz 平面时 (Between 方向), 则会在文石片层之间传播。对断面的观察表明, Across 方向的断裂面要比 Along 方向的更粗糙。对其断裂路径和材料的止裂性能的分析表明, 材料在 Across 方向显示出很好的止裂性。并

指出, 珍珠母材料之所以具有如此优良的力学性能, 最重要的原因就是其矿物片层在整个材料中精确的几何排布方式。

随后 Jackson 等^[10]通过带切口的 3 点弯实验, 测量了珠母贝珍珠母在干湿态下的杨氏模量和断裂韧性。在测量材料的杨氏模量时, Jackson 等选用了两种尺寸的试件。一种为 $5\text{ mm} \times 1.5\text{ mm} \times 40\text{ mm}$, 用于测量 Across 方向的杨氏模量; 一种为 $1.8\text{ mm} \times 0.8\text{ mm} \times 35\text{ mm}$, 用于测量 Along 方向的杨氏模量。大部分用于测试的试件长厚比为 20, 同时对一些长厚比更小的试件也作了实验, 以便对照。测试结果为: 干态下 Across 方向和 Along 方向的模量分别为 73 GPa 和 70 GPa, 湿态

下 Across 方向和 Along 方向的模量分别为 64 GPa 和 60 GPa。该结果表明, 在两个不同方向材料的模量没有显著区别, 试件的长厚比对材料的模量值有一定的影响, 且含水量的增加可使模量减小约 10 GPa。在测量材料的断裂韧性时, Jackson 等根据试件初始切口深度与其厚度比的不同(该比值在这里记为 t), 采用了不同的实验方法。当 $0.05 < t < 0.6$ 时, 采用不稳定裂纹的方法; 当 $0.6 < t < 0.8$ 时, 采用稳定裂纹的方法。测得材料的断裂韧性在 $2 \sim 9 \text{ MNm}^{-3/2}$ 的范围内, 不同实验方法所得结果均表明材料的断裂韧性与试件长厚比和含水量相关, 即材料韧性随着试件长厚比的减小而增大, 随着含水量的减少而降低。

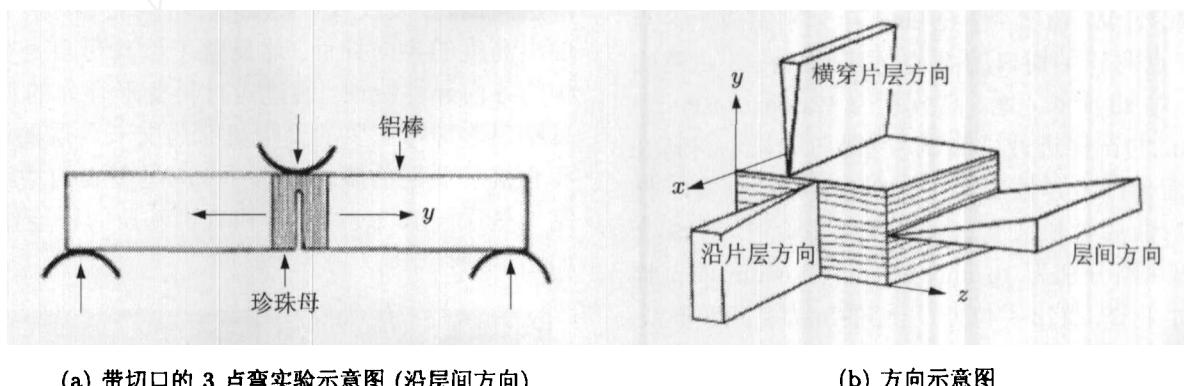


图 18 带切口的 3 点弯实验^[4]

在 Currey^[4] 和 Jackson^[10] 等的研究基础上, Sarikaya 等^[11,12]以加州红鲍与黑唇珍珠贝 (black-lipped peal oyster shells) 的珍珠母为实验材料, 通过带切口试样的 3 点弯与 4 点弯实验测得其断裂强度与断裂韧性分别为 $180 \sim 220 \text{ MPa}$ 和 $8 \sim 12 \text{ MNm}^{-3/2}$ 。该结果表明, 珍珠母的断裂韧性与断裂强度的平均值均约为纯 CaCO_3 材料的 20~30 倍, 反映出珍珠母中有机基质层的重要性。对裂纹扩展路径的研究显示, 试样破坏后会发生很大的扭曲变形。对破坏后试样的表面进行观察发现, 主要裂纹沿文石晶片周边曲折分布, 断裂面极其粗糙, 与纤维增强陶瓷材料中所见的纤维拔出机制类似。对破坏后试样微观结构的观察显示, 当主导应力平行于片层方向时文石晶片产生层间滑移, 当主导应力垂直于片层方向时片层间的有机基质会形成有机韧带。结合以往的研究结果^[4,10], Sarikaya 总结了导致珍珠母材料力学性能增强的 5 种机制: 裂纹钝化/分支、小裂纹的形成、晶片拔

出、有机基质纤维桥连及片层滑移。其中主要的增韧机制为晶片拔出机制、片层的滑移、有机韧带的形成以及有机基质纤维桥连机制。

2000 年, Menig 等^[8]以鲍鱼贝壳珍珠母为材料, 完成了 3 点弯和 4 点弯实验。在平行于片层方向和垂直于片层方向分别进行加载, 得到材料平均弯曲强度分别为 177 MPa 和 197 MPa 。并将之前得到的抗压强度与该测试得到的拉伸强度进行比较, 发现前者是后者的 1.5~3 倍。而对一般陶瓷材料而言, 抗压强度则为拉伸强度的 8~15 倍。另外他还观察到晶片滑移和裂纹偏转现象, 指出这两种机制和珍珠母微结构一起导致了破坏过程中裂纹的非局部化现象, 即大量的微小裂纹代替一条主裂纹, 使材料在破坏时需要吸收更多的能量, 从而增加了材料的韧性。

2001 年, Song 等^[38]对新西兰鲍鱼贝壳珍珠母进行了 3 点弯实验, 以此来研究矿物桥的存在对珍珠母韧性的影响。结果表明: (1) 有机基质层

在沿矿物桥方向的性能大致呈线弹性，且在裂纹扩展前变形很小；(2)所有裂纹仅在珍珠母的层间有机基质中扩展；(3)珍珠母横截面上的裂纹路径是弯曲的，呈台阶式；(4)裂纹偏转和晶片拔出的现象连续出现在断裂过程中；(5)在新鲜珍珠母中，有机基质的桥连是一个主要的增韧机制，而在干态珍珠母中，其有机基质表现出明显的脆性。结合矿物桥的几何特征与分布规律，Song 等通过力学实验和分析，研究了矿物桥对珍珠母力学行为尤其是材料强韧性的影响，并得出矿物桥的存在明显提高了珍珠母有机基质层的强度和韧性，且矿物桥可以有效阻止裂纹在有机基质层间的扩展。

此外，Wang 等^[40]在 2001 年分别完成了 3 点弯、4 点弯和带切口的 3 点弯实验。在 3 点弯实验中，对 20 个长、宽、高分别为 12 mm、2.5 mm、0.5 mm 的试样进行了测试，所得曲线显示材料在破坏前会产生弹性变形，并由所得数据计算了材料的弯曲模量和强度。在 4 点弯实验中，对 5 个长、宽、高分别为 16 mm、2.5 mm、1.6 mm 的试样进行了测试，得出了拉伸/压缩的应力 - 应变曲线，其中压缩模量为 70 GPa，受拉区域产生大的非弹性变形。在带切口的 3 点弯实验中，采用了两种试样尺寸，一种的长、宽、高分别为 12 mm、2.5 mm、2.5 mm，另一种的长、宽、高分别为 12 mm、3 mm、8 mm，后者通过在切口中放入一个锐利的楔形物进行加载。所得载荷 - 位移曲线显示材料在破坏前表现出非线性，说明材料产生了大尺度的屈服响应，该响应可由切口周围的非弹性区表现出来，如图 19 所示。观察该区域可发现两大特点：(1)该区域在切口的前端扩展，包含一个非弹性变形的膨胀区，类似于韧性变形；(2)该区域还包含一些分离的、高密集度的大变形软化区。

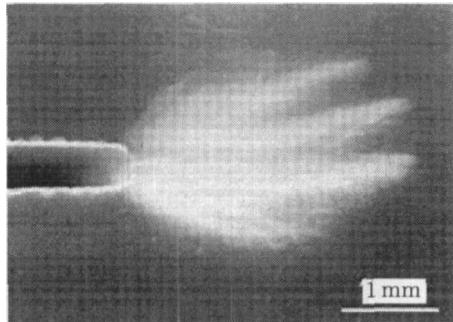
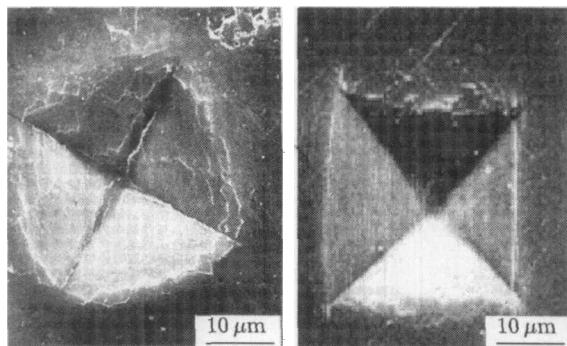


图 19 裂纹尖端的非弹性变形区^[38]

3.5 压痕实验

为确定贝壳珍珠母的硬度、弹性模量和断裂韧性等力学性能，1995 年，Wang 等^[46]以采自镇江的褶纹冠蚌 (*cristaria plicata* 一种淡水双壳类贝壳) 珍珠母为研究对象，用 SEM、TEM 和微压痕仪研究了该珍珠母的变形、断裂和增韧机制。他们将材料制成长、宽、厚分别为 8.0 mm、6.0 mm 和 0.8 mm 的试样，用微压痕仪分别在与片层方向平行的试样表面和与片层方向垂直的横截表面进行了压痕实验。如图 20 所示，实验结果表明：平行于片层方向的表面破坏时，裂面相对平滑，断裂区仅涵盖几个文石片层，裂纹线呈多边形；垂直于片层方向横截表面破坏时，裂面较粗糙，裂纹总在相邻片层间偏转，裂纹线呈阶梯状。材料的破坏特征表现出高度的各向异性，这反映了珍珠母自身微结构的各向异性特征。通过对材料变形行为的观察，总结出珍珠母主要的变形机制为文石片层的滑移和有机基质层的塑性变形，珍珠母主要的增韧机制为晶片拔出、裂纹偏转和有机基质的桥连作用，如图 21 所示。



(a) 平行于片层的表面 (b) 垂直于片层的表面

图 20 珍珠母表面微压痕区示意图^[46]

2004 年 Li 等^[47]以美国加州红鲍为材料，研究了其纳米结构和力学特征，指出文石晶片由卵石状的多边形纳米晶粒 (cobble-like polygonal nanograins) 组成。Li 等对珍珠母的不同部分进行了纳米压痕实验，用标准方法 (standard techniques) 计算材料的硬度和弹性模量，发现珍珠母底部 (最里层) 的硬度和弹性模量比其它部分稍低一些。并用微米压痕实验来研究材料在微米/纳米尺度的变形和断裂机制，观察到以下现象：(1)裂纹扩展时发生偏转，且裂纹尖端周围的文石晶片产生了塑性变形，说明文石晶片并非天然脆性而是有一定延展性的；(2)在裂纹偏转时，裂纹周围的文

石晶片被挤出,说明片层间发生了滑移,该滑移过程吸收断裂能并使裂纹附近的破坏局限于小范围内;(3)纳米粗糙颗粒在片层界面中被挤压出来,如图22所示,在滑移区晶片末端观察到分离区,这些分离区因晶片边缘界面的断裂而产生,当相邻

界面滑移时这些分离区打开,纳米粗糙颗粒则锁住相邻的文石晶片,阻止这种分离。以这些现象为基础,以这些现象为基础,Li等得出如下结论:文石晶片的变形和裂纹偏转、片层滑移、有机基质的内层粘附一起为珍珠母的断裂韧性做出贡献。

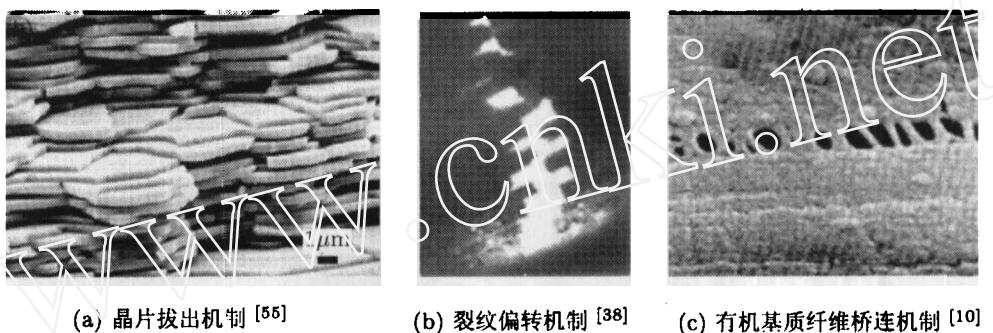


图21 3种耗能增韧机制

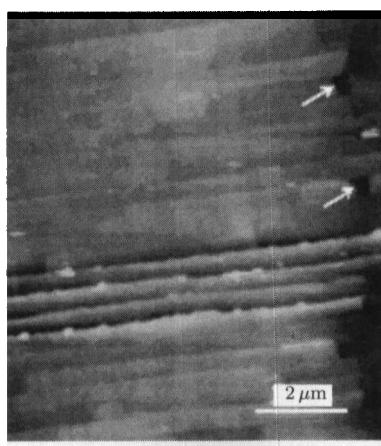


图22 滑移区和晶片末端分离区的AFM图^[47]

随后,Barthelat等^[30]指出Li等在整理相关数据时,运用标准方法计算珍珠母的硬度和弹性

模量,忽略了结构中粗糙度和界面对材料性能的影响。以红鲍贝壳为材料,Barthelat等将其制成边长为2mm的立方体试样进行了压入深度很小的纳米压痕实验。实验表明,在直接受压表面500nm之下的有机基质界面很软,故即使压入深度很小(仅有20nm),有机基质界面的存在也能影响“载荷-位移”线,即在加载部分观察到有规则间隔的软化现象,如图23(a)所示。为消除界面软化作用对实验结果的影响,Barthelat等选择了更小的加载载荷,使材料软化前就开始卸载,得到了新的“载荷-位移”曲线,如图23(b)所示,由此说明珍珠母结构中的粗糙度对其性能的影响。此外,运用Oliver-Pharr的细化方法绘制了压痕深度与材料硬度和弹性模量的关系曲线,证明二者均随压入深度的增加而呈下降趋势。

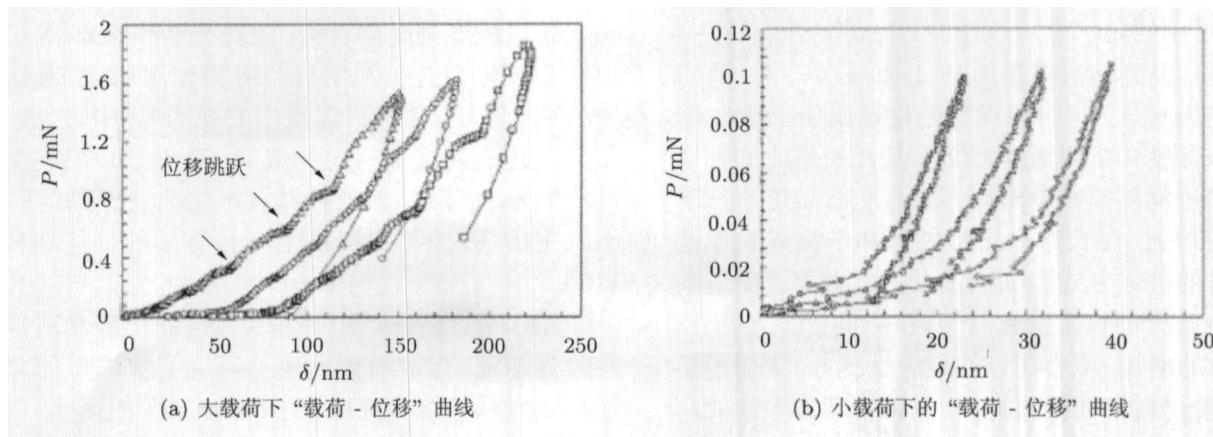


图23 纳米压痕实验的“载荷-位移”曲线^[30]

2005 年, Bruet 等^[48]以大马蹄螺的珍珠母为材料, 分别对从新鲜螺上切割下来的珍珠母试样和在海水中浸泡过的珍珠母试样进行了纳米压痕实验, 加载方向与片层方向垂直。结果显示: 后者由于水分含量多, 即使在某一给定的压力下, 压痕深度也会增加(如最大压力为 $1000\mu\text{N}$, 压痕深度从 68 nm 增至 74 nm); 且卸载时残余位移也会增加(如, 最大压力为 $1000\mu\text{N}$, 残余位移从 23 nm 增至 27 nm)。并通过分析纳米压痕得到的曲线指出材料的塑性变形和纳米粗糙颗粒受载过程中的变形对整个材料性能会产生影响。2006 年, Bruet 等又用纳米压痕仪和间隙模原子力学显微镜(tapping mode atomic force microscopy, TMAFM)研究了单晶文石各向异性的纳米尺度弹塑性行为^[49], 进一步确定了珍珠母结构中的小尺度效应、各向异性及加载中的塑性变形对材料韧性的增强作用。他们首先用玻氏压头(berkovich probe)和圆锥形压头(conospherical probe)对单晶文石进行了压痕实验, 测得其模量为 $85\sim108\text{ GPa}$, 硬度为 $4.4\sim8.6\text{ GPa}$ 。卸载后残余压痕的 TMAFM 图显示了中心压痕和压痕周围的堆积区的形态, 且没有观察到微裂纹的产生, 表明单晶文石产生了塑性变形, 这与前述 Li 的结果^[47]一致。

4 力学模型

珍珠母微结构与其力学性能的关联是高性能工程材料微结构仿生设计的研究关键。为研究这种关联, 到目前为止, 已建立了相当多的理论模型^[50~54] 和计算模型^[55~60]。但相关研究仍处于初步阶段, 垂待系统和深入。这里, 主要介绍剪滞模型(shear lag model)、多结模型、有限元模型和离散格点模型。

最早提到剪滞模型的是 Jackson 等^[10], 他们以实验为基础, 利用该模型定性地说明了珍珠母的拉伸强度和断裂韧性与文石晶片长厚比的密切关系, 即: 材料的断裂破坏方式与文石晶片的长厚比密切相关, 在长厚比足够大即高于临界长厚比时材料的破坏方式为文石晶片直接拉断, 反之则是界面层有机基质发生剪切破坏。同时他还指出, 含水量的增加, 使珍珠母的延展性变好, 增加了塑性功, 使材料韧性得到提高, 从而对其力学性能产生一定影响。随后, Kotha 等^[53]也于 2001 年利用此模型模拟了珍珠母的拉伸行为。他们在分析

中假定文石片层末端与有机基质层无连接, 整个材料为理想弹塑性, 且当有机基质的剪切应变达到某一极限而导致有机基质层破坏时, 珍珠母破坏。所得结果与实验观察的结果吻合得较好, 说明珍珠母的高韧性与有机基质层的高度剪切变形相关。

对剪滞模型解释得较为详细的是 Ji 与 Gao 的工作^[45]。他们指出珍珠母中的文石晶片有很大的纵横比, 且比有机基质软层硬得多, 故可假定片层末端附近有机基质中的拉伸区不受力, 力的传递主要通过片层间有机基质的高度剪切区来完成。在一定的拉力下, 文石片层承受绝大部分的拉力, 有机基质层则通过剪切使力在片层间传递, 如图 24 所示。该模型又被其称为“拉剪链模型”(tension-shear chain model), 设沿晶片长度方向的应力呈线性分布, 则晶片中最大拉伸应力和平均应力分别为

$$\sigma_m = \rho \tau_p$$

$$\bar{\sigma}_m = \rho \tau_p / 2$$

其中 $\rho = L/h$ 是晶片的长厚比, L 是长度, h 是厚度, τ_p 是有机基质层的剪切应力。该模型揭示材料的强度主要由矿物晶片的拉伸强度决定, 且有机基质的黏弹性使材料的韧性得到加强。

Bruet 等^[52]以 Smith 等^[34]提出的有机基质高分子多结模型为基础, 利用有限变形结构模型, 模拟含有丰富蛋白质的有机基质层, 并考虑了有机基质中蛋白分子的展开行为, 研究了珍珠母的力学性能。拉伸变形的数值分析显示, 由于有机基质中蛋白分子展开行为的存在, 材料的宏观应力/应变行为表现出非线性特征, 即线弹性区域后出现“屈服”现象; 随着宏观应变的进一步增加, 材料表现出应变硬化的性能。通过分析, Bruet 等指出应变硬化是有机基质层的剪切作用所致, 且这种“多结展开”使材料表现出宏观的“软化机制”, 减小了传递到文石片层的载荷, 避免了片层发生过早的断裂, 从而保证材料在产生大变形的同时不发生破坏, 为材料提供了一种有效的耗能增韧机制。

2001 年, Evans 等^[40]以其拉伸实验和剪压实验为基础, 建立有限元模型研究了珍珠母的非弹性变形对其结构鲁棒性(robustness)的影响。该模型主要以两个设计原理为基础: (1) 材料达到弹性极限时, 片层界面的剪切阻力足够低, 从而保证

“膨胀带”形成的同时材料不发生脆性断裂; (2) 大尺度的非弹性变形与应变增强效应相关。以该模型计算的拉伸强度与实验十分吻合。结合观察到的次级微结构^[38]和实验中的现象, 得出以下结论: (1) 有机相具有薄片形态, 其板状尺寸、长厚比、布局排列均最大化了材料的非弹性变形; (2) 晶片表面的纳米尺度粗糙微粒的振幅和波长具有应变

增强效应, 可使应变大到某一范围, 在该范围内材料产生多处“膨胀带”而不发生断裂; (3) 聚合物中间层具有足够的黏合能力和横向延伸性, 故薄片可在横向拉伸应变集中的“膨胀带”间的区域内保持连接; (4) 聚合物中间层在晶片滑移中起到一定的润滑作用。

2005年Katti等^[26,55]用三维有限元模型模拟

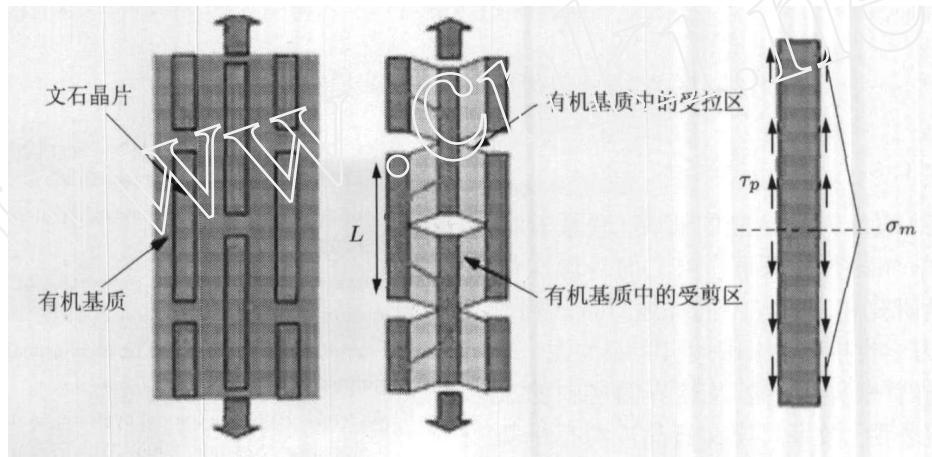


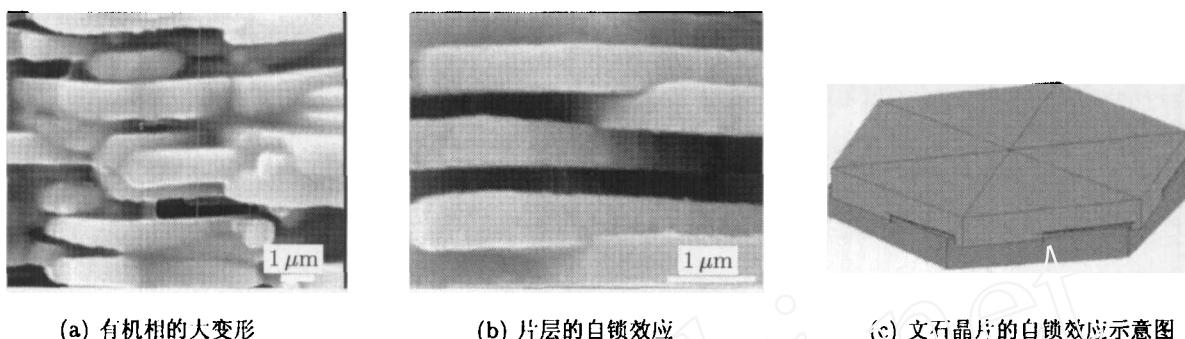
图 24 剪滞传递模型^[45]

了珍珠母力学行为, 定量阐明了矿物桥、粗糙微粒等微结构在力学响应中起到的特殊作用, 指出使珍珠母具有高强度和高韧性的主要因素为: (1) 文石晶片和有机基质本身的材料性能, 尤其是有机相的独特性能, 如图 25(a) 所示; (2) 微尺度结构, 即文石晶片的尺寸和形状等; (3) 文石晶片的界面自锁效应, 如图 25(b), 25(c) 所示; (4) 有机/无机界面性能的影响。

2007年, Barthelat 等^[28]以观察到的珍珠母微结构为基础, 并考虑与界面材料和纳米尺度特性紧密相连的结构因素, 建立三维空间有限元来模拟珍珠母的力学响应。该模拟显示出即使在界面没有纳米尺度的增强机制, 晶片表面的微米波纹也会产生应变增强效应, 从而增加材料的塑性变形并抑制裂纹导致的材料破坏。为了更好的理解珍珠母的增强机制, Tang 等^[57]进一步建立了一种模拟文石片层间界面中有机质行为的界面计算模型。在此模型中, Tang 等用蠕虫链状(worm-like-chain, WLC)模型描述珍珠母中单链聚合物的行为, 并考虑了Arruda 和 Boyce 发展的8链单元模型(eight-chain cell model)^[58]以此来获得连续的界面构型描述。该模型建立在有限变形框架之上, 有限单元模拟以等效体积单元(representative

volume element, RVE)为基础来完成, 在解离散控制方程的时候用到了全隐时程积分法(fully implicit time-integration), 在RVE模拟中考虑了前述Barthelat 等^[28]通过实验观察到的片层错位排列和表面微米波纹的因素。模拟结果表明此模型可将拉伸响应与应变速率的相关性和加载、卸载、循环加载中的滞后回线均表现出来。并通过参数分析, 研究了片层攀爬中聚合物的构成响应及其与界面增强的关系, 结果表明珍珠母界面中的聚合物控制着材料的硬化率, 对材料性能具有重要影响。

此外, 2005年Nukala 等^[59,60]利用离散格点模型研究了珍珠母的断裂性能。该模型以珍珠母独特的“砖-泥”结构和片层间的矿物桥结构为基础, 得出材料的刚度、拉伸强度和断裂功均与以前报道的实验结果符合得非常好^[30,31]。通过分析说明珍珠母具有较高韧性有3个主要因素: (1) 珍珠母的“砖-泥”结构中上下相邻片层间存在最有效的搭接面积区; (2) 有机基质层的剪切强度对整个材料的断裂强度有贡献; (3) 有机基质层中蛋白分子在受载过程中不断打开, 使该层展现出良好的延展性, 这点与前述Smith^[34]和Bruet^[54]等人的结果一致。

图 25 珍珠母断面的 SEM 图及晶片自锁效应示意图^[26]

5 结语

珍珠母微结构及力学性能的研究，联系着材料的多尺度力学和跨尺度关联。由上面对珍珠母的微结构、实验研究和力学模型的综述，可以看到，珍珠母卓越的力学性能主要归因于其“砖-泥”式微结构、有机基质软界面层以及软界面层中的次级微结构。研究表明：微米尺度文石晶片与有机基质近乎完美的排列和联结方式、矿物桥在文石晶片之间的直接连接、软界面层中有机基质大分子的连结及其黏弹性作用、文石晶片呈微米尺度波纹状的表面轮廓及晶片表面纳米粗糙颗粒等因素构成了珍珠母呈现的各类优异力学性能的微结构基础。

虽然对珍珠母的研究在不断地完善和深化，但总体上说，所获结论多数还只能从定性上解释珍珠母的力学性能，在定量方面的研究还有待深入。例如：有机基质本身力学特性、含水量的影响、与文石晶片的相互作用特征；有机基质界面内是否还存在尚未观察到的次级微结构？各种次级微结构对珍珠母整体力学行为的影响；各种优异材料性能的微结构机制是什么？等等，目前还不十分清楚。另外，现有实验方法测试到的一般总是珍珠母界面层中所有微结构的整体力学特征，难以测试各种微结构独自对珍珠母力学性能的贡献，因此还需找到更有效的试验测试方法来获得各种单一微结构对其力学性能的影响，这类研究在高性能工程材料的仿生结构设计中至关重要。

参考文献

- Adamkewicz S L, Haraswych M G, Blake J, et al. A molecular phylogeny of the bivalve mollusks. *Mol Biol Evol*, 1997, 14: 619~629
- Kaplan D L. Mollusc shell structures: novel design strate-
- gies for synthetic materials. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 1998, 3: 232~236
- Addadi L, Weiner S. A pavement of pearl. *Nature*, 1997, 389: 912~915
- Currey J D. Mechanical properties of mother of pearl in tension. *Proc R Soc London B*, 1977, 196 (1125): 443~463
- Currey J D, Taylor J D. The mechanical behaviour of some molluscan hard tissues. *J Zool Lond*, 1974, 173: 395~406
- Mayer G. Rigid biological systems as models for synthetic composites. *Science*, 2005, 310 (5751): 1144~1147
- Mayer G. New classes of tough composite materials — Lessons from natural rigid biological systems. *Materials Science and Engineering C*, 2006, 26: 1261~1268
- Menig R, Meyers M H, Meyers M A, et al. Quasi-static and dynamic mechanical response of *Haliothis rufescens* (abalone) shells. *Acta Materialia*, 2000, 48: 2383~2398
- 宋凡, 白以龙. 矿物桥与珍珠母结构力学性能. 力学与实践, 1999, 21: 18~21
- Jackson A P, Vincent J F V, Turner R M. The mechanical design of nacre. *Proc R Soc London B*, 1988, 234 (1277): 415~440
- Sarikaya M, Aksay I A. Biomimetics: Design and Processing of Materials. New York: Woodbury, 1995. 36~89
- Sarikaya M, Gunnison K E, Yasrebi M, et al. Seashells as a natural model to study laminated composites. In: Proc Amer Comp, Am Soc Comp, 1990-06-12~14. East Lansing Michigan. Technomic Publishing Co. Inc., Lancaster, 1990. 176~183
- Sarikaya M. Biomimetics: Materials fabrication through biology. *PNAS*, 1999, 96(25): 14183~14185
- Sarikaya M, Aksay A. Nacre of abalone shell: a natural multifunctional nanolaminated ceramic-polymer composite material. In: Results and Problems in Cell Differentiation in Biopolymers. Amsterdam: Springer and Verlag, 1992. 1~25
- Sarikaya M, Gunnison K E, Yasrebi M, et al. Mechanical property-microstructural relationships in abalone shell. In: Materials Synthesis Using Biological Processes, Proc MRS, 1990. 174: 109~116
- 黄勇, 汪长安. 高韧性复相陶瓷材料的仿生结构设计、制备与力学性能. 成都大学学报(自然科学版), 2002, 21(3): 1~7

- 17 张刚生, 谢先德. 贝壳珍珠层微结构及成因理论. 矿物岩石, 2000, 20(1): 11~16
- 18 张刚生, 谢先德, 王德强等. 我国主要育珠贝(蚌)贝壳珍珠层的扫描电子显微镜研究. 热带海洋学报, 2003, 22(1): 55~60
- 19 袁广江, 陈大明, 周洋. 陶瓷基层状复合材料力学性能发展现状. 材料导报, 2001, 15(1): 42~44
- 20 龚江宏. 陶瓷材料断裂力学. 北京: 清华大学出版社, 2001
- 21 沈观林. 复合材料力学. 北京: 清华大学出版社, 1995
- 22 Clegg W J, Kendall K, Alford N M, et al. A simple way to make tough ceramics. *Nature (London)*, 1990, 347(4): 455~457
- 23 Heuer A H, Fink D J, Laraia V J, et al. Innovative materials processing strategies: A biomimetic approach. *Science, New Series*, 1992, 255(5048): 1098~1105
- 24 Tang Z Y, Kotov N A, Magonov S, et al. Nanostructured artificial nacre. *Nature Materials*, 2003, 2: 413~418
- 25 Wang C A, Huang Y, Zan Q F, et al. Biomimetic structure design — a possible approach to change the brittleness of ceramics in nature. *Materials Science and Engineering C*, 2000, 11: 9~12
- 26 Katti K S, Katti D R. Why is nacre so tough and strong? *Materials Science and Engineering C*, 2006, 26: 1317~1324
- 27 Meyers M A, Chen P Y, Lin A Y, et al. Biological materials: Structure and mechanical properties. *Progress in Materials Science*, 2008, 53: 1~206
- 28 Barthelat F, Tang H, Zavattieri P D, et al. On the mechanics of mother-of-pearl: A key feature in the material hierarchical structure. *J Mech Phys Solids*, 2007, 55: 306~337
- 29 Barthelat F, Espinosa H D. Mechanical properties of nacre constituents: An inverse method approach in mechanical properties of bioinspired and biological materials. *Mater Res Soc Symp Proc*, 2005, 844: Y7.5.1~Y7.5.12
- 30 Barthelat F, Li C M, Comi C, et al. Mechanical properties of nacre constituents and their impact on mechanical performance. *J Mater Res*, 2006, 21 (8): 1977~1986
- 31 Barthelat F, Espinosa H D. Elastic properties of nacre aragonite tablets. In: Proceedings of the 2003 SEM Annual Conference and Exposition on Experimental and Applied Mechanics, Society for Experimental Mechanics, 2003-06-02~04. Charlotte, North Carolina, Society for Experimental Mechanics Inc., Bethel, 2003. Session 68, 187~194
- 32 Barthelat F, Espinosa H D. An experimental investigation of deformation and fracture of nacre-mother of pearl. *Society for Experimental Mechanics*, 2007, 47: 311~324
- 33 Schaffer T E, Ionescu-Zanetti C, Proksch R, et al. Does abalone nacre form by heteroepitaxial nucleation or by growth through mineral bridges? *Chem Mater*, 1997, 9(8): 1731~1740
- 34 Smith B L, Schaffer T E, Viani M, et al. Molecular mechanistic origin of the toughness of natural adhesives, fibres and composites. *Nature (London)*, 1999, 399 (6738): 761~763
- 35 Song F, Bai Y L. Mineral bridges of nacre and its effects. *Acta Mechanica Sinica*, 2001, 17(3): 251~257
- 36 Song F, Bai Y L. Effects of nanostructures on the fracture strength of the interfaces in nacre. *J Mater Res*, 2003, 18(8): 1741~1744
- 37 Song F, Zhang X H, et al. Microstructure in a biointerface. *J Mater Sci Lett*, 2002, 21(8): 639~641
- 38 Song F, Soh A K, Bai Y L. Structural and mechanical properties of the organic matrix layers of nacre. *Biomaterials*, 2003, 24: 3623~3631
- 39 宋凡, 白以龙. 一类生物材料界面的结构及其裂纹阻力. 力学与实践, 2002, 24(3): 24~26
- 40 Wang R Z, Suo Z, Evans A G, et al. Deformation mechanisms in nacre. *J Mater Res*, 2001, 16(9): 2485~2493
- 41 Evans A G, Suo Z, Wang R Z, et al. Model for the robust mechanical behavior of nacre. *J Mater Res*, 2001, 16(9): 2475~2484
- 42 Rousseau M, Lopez E, Stempfle P, et al. Multiscale structure of sheet nacre. *Biomaterials*, 2005, 26: 6254~6262
- 43 Metzler R A, Abrecht M, Olabisi R M, et al. architecture of columnar nacre, and implications for its formation mechanism. *PRL*, 2007, 98(268102): 1~4
- 44 Gao H J, Ji B H, Jager I L, et al. Materials become insensitive to flaws at nanoscale: Lessons from nature. *PNAS*, 2003, 100(10): 5597~5600
- 45 Ji B H, Gao H J. Mechanical properties of nanostructure of biological materials. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2004, 52: 1963~1990
- 46 Wang R Z, Wen H B, Cui F Z, et al. Observations of damage morphologies in nacre during deformation and fracture. 1995, 30(9): 2299~2304
- 47 Li X D, Chang W C, Chao Y J, et al. Nanoscale structural and mechanical characterization of a natural nanocomposite material: the shell of red abalone. *Nano Lett*, 2004, 4(4): 613~617
- 48 Bruet B J F, Qi H J, Boyce M C, et al. Nanoscale morphology and indentation of individual nacre tablets from the gastropod mollusc *Trochus niloticus*. *J Mater Res*, 2005, 20 (9): 2400~2419
- 49 Kearney C, Zhao Z, Bruet B J F, et al. Nanoscale anisotropic plastic deformation in single crystal aragonite. *Phys Rev Lett*, 2006, 96(255505): 1~4
- 50 Okumura K, Gennes P G. Why is nacre strong? Elastic theory and fracture mechanics for biocomposites with stratified structures. *Eur Phys J E*, 2001, 4 (1): 121~127
- 51 Okumura K. Why is nacre strong? II. Remaining mechanical weakness for cracks propagating along the sheets. *Eur Phys J E*, 2002, 7(4): 303~310
- 52 Okumura K. Enhanced energy of parallel fractures in nacre-like composite materials. *Europhys Lett*, 2003, 63(5): 701~707
- 53 Kotha S P, Li Y, Guzelso N. Micromechanical model of nacre tested in tension. *Journal of Materials Science*, 2001, 36: 2001~2007
- 54 Qi H J, Bruet B J F, Palmer J S, et al. Micromechanics and macromechanics of the tensile deformation of nacre. *Mechanics of Biological Tissue*, 2004, 20: 2400~2419

- 55 Katti D R, Katti K S. Modeling microarchitecture and mechanical behavior of nacre using 3D finite element techniques. *J Mater Sci*, 2001, 36: 1411~1417
- 56 Katti K S, Katti D R, Pradhan S M, et al. Platelet interlocks are the key to toughness and strength in nacre. *J Mater Res*, 2005, 20 (5): 1097~1100
- 57 Tang H, Barthelat F, Espinosa H D. An elasto-viscoplastic interface model for investigating the constitutive behavior of nacre. *J Mech Phys Solids*, 2007, 55: 1410~1438
- 58 Arruda E M, Boyce M C. A three-dimensional constitutive model for the large stretches, with application to polymeric glasses. *Int J Solids Struct*, 1993, 40: 389~412
- 59 Nukala P K V V, Simunovic S. Statistical physics models for nacre fracture simulation. *Physical Review*, 2005, 72(041919): 1~9
- 60 Nukala P K V V, Simunovic S. A continuous damage random thresholds model for simulating the fracture behavior of nacre. *Biomaterials*, 2005, 26: 6087~6098

RESEARCH ADVANCES OF THE MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL BEHAVIOR OF NACRE*

XU Yi ZHOU Junbing SONG Fan[†]

State Key Laboratory of Nonlinear Mechanics (LNM), Institute of Mechanics,
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

Abstract Nacre, or mother-of-pearl, a main structural material forming the inner layer of mollusc shells, displays excellent mechanical properties. It became a hot research topic recently in biomimetic design and synthesis for advanced engineering materials. The hierarchical microstructure of this biological material is so well organized that its strength and toughness are far superior to the pure ceramic that the material is made of. In this paper, we summarize relevant studies on the microstructures, mechanical properties, and mechanical modeling of nacre. Problems in the study of nacre are pointed out and discussed briefly.

Keywords nacre, microstructure, property testing, mechanical behavior, shell

* The project supported by the National Natural Science Foundations of China (10672164, 10732050) and CAS Innovation Program (KJCX2-YW-M04)

[†] E-mail: songf@lnm.imech.ac.cn