

砌浆层状复合材料珍珠层的应变率效应

杨会伟¹, 路国运^{*2}

(1. 太原理工大学 结构冲击与材料强度重点实验室, 太原 030024; 2. 太原理工大学 建筑与土木工程学院, 太原 030024)

摘 要: 为了分析具有砌浆结构的层状复合材料的应变率效应, 以珍珠层为研究对象, 采用纳米压入法测试珍珠层力学性能, 利用连续刚度测量法得到不同加载速率下材料的硬度值和弹性模量。利用扫描电子显微镜观察珍珠层不同方向的砌浆微结构形貌, 并结合微观结构对比分析不同压入深度和不同应变率两种工况下, 珍珠层表层与横断面方向的力学性能。结果表明: 在相同加载条件下, 珍珠层表层方向的弹性模量小于其横断面方向的弹性模量, 而表层方向硬度值则大于横断面方向的硬度值; 当应变率恒定时, 珍珠层弹性模量与硬度随压入深度增加而增加, 当压入深度达到 750 nm 后, 弹性模量不再随压入深度变化而变化; 当压入深度恒定时, 硬度值、弹性模量和弹性回复率均随着应变率的增加而变大。

关键词: 珍珠层; 砌浆结构; 层状复合材料; 应变率; 纳米压入

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2017)12-2756-06

Effect of strain rate on nacre with brick-and-mortar microstructure

YANG Huiwei¹, LU Guoyun^{*2}

(1. Shanxi Key Lab. of Material Strength & Structure Impact, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 2. College of Architecture and Civil Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: In order to study the strain rate sensitivity of laminate composites with brick-and-mortar microstructure, the mechanical properties of nacre were tested by nanoindentation test system. Continuous stiffness measurement (CSM) technique was adopted to obtain hardness and elastic modulus values under different strain rates. Scanning electron microscope (SEM) was used to observe the microstructure of nacre in different directions. The effects of indentation depths and strain rates on the mechanical properties of nacre both in the surface and the cross-section were investigated. Results show that, under the same loading condition, elastic modulus in the surface is lower than that in the cross-section, but hardness is higher, and under constant strain rate, elastic modulus and hardness of nacre are increased with the increase of indentation, and when indentation reaches 750 nm, the elastic modulus stays unchanged with indentation increasing, while when indentation is a constant, the hardness, elastic modulus and elastic recovery increase with the increase of strain rate.

Keywords: nacre; brick-and-mortar microstructure; laminate composites; strain rate; nanoindentation

随着世界科技力量的不断提升, 各行各业对材料结构和功能方面的要求也越来越高, 尤其是在某些极端环境下, 诸如超高温、超低温、超高压、超高速撞击等, 要求材料具有特殊的性能。单一材料已远远不能满足特殊条件下的需求。而生物体为适应环境, 经受亿万年演变和进化而形成的天然生

物材料, 如牙齿、贝壳、蚕丝等, 其结构和功能近乎完美, 远远超乎人类想象^[1-3]。

众多天然生物材料中, 贝壳珍珠层具有高硬度和高强度的同时, 还具有高韧性。珍珠层中文石板片碳酸钙约占 95%, 有机质约占 5%, 其韧性是文石片的 3 000 多倍, 这种超常的力学性能归因于珍

收稿日期: 2016-12-05; 录用日期: 2017-01-20; 网络出版时间: 2017-03-02 11:10
网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20170302.1110.006.html>
基金项目: 国家自然科学基金(11372209); 机械结构强度与振动国家重点实验室开放课题(SV2014-KF-05)
通讯作者: 路国运, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为冲击动力学 E-mail: luguoyun@tyut.edu.cn

引用格式: 杨会伟, 路国运. 砌浆层状复合材料珍珠层的应变率效应[J]. 复合材料学报, 2017, 34(12): 2756-2761.
YANG Huiwei, LU Guoyun. Effect of strain rate on nacre with brick-and-mortar microstructure[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2017, 34(12): 2756-2761 (in Chinese).

珠层独特的纳米级砌浆微结构(Brick and Mortar)^[4-6]。这种硬质的碳酸钙与软质的有机质组装的砌浆微结构,不仅具有有机质浆体的多级联通结构,而且还保持了碳酸钙砌体强度。左树春和魏悦广^[7]根据贝壳、骨骼等生物材料的微结构特征,采用剪滞模型推导了该类仿生材料的等效模量和总体应力-应变曲线。各国学者也利用陶瓷和树脂等材料,从微纳米尺度仿照珍珠层微结构制备出了多种砌浆层状复合材料^[8-10],在各个方面均有较好的表现。例如 Zhang 等^[11]模仿珍珠层结构,在石英片表面制备了(PTPG-DA)/SiO₂纳米复合薄膜,表现出了较好的减摩性能。珍珠层的性能研究对仿珍珠层砌浆结构层状复合材料的设计与制备以及性能优化具有重要指导意义。

Currey^[12]最早对珍珠层进行了拉伸、压缩、剪切以及弯曲实验,之后 Jackson 等^[13]对干燥和湿润的珍珠层进行了更系统的实验研究。由于一般的贝壳较小,不易加工,采用纳米压入方法研究其力学性能更方便。Merkel 等^[14]通过纳米压入方法比较了钙质与磷质贝壳珍珠层的硬度与模量。Sun 和 Tong^[15]通过纳米压入实验测得珍珠层的断裂韧性约 6.79 MPa·m^{1/2}。Huang 和 Li^[16]分析了温度对珍珠层纳米力学的影响。Stempfle 等^[17]利用纳米压痕技术研究了珍珠层的纳米力学性能,并利用原子力显微技术研究了珍珠层内部各组分的力学性能。Wang 等^[18]通过纳米压入实验并结合扫描电镜技术研究了珍珠层的断裂机制,分析了珍珠层微结构对断裂性能的影响。梁艳等^[19]采用纳米压入仪测试了不同生长期贝壳内层文石的表面硬度,结果表明随着贝壳的长大,贝壳文石板片厚度增大,各项力学性能指标也随之提高。

由于珍珠层具有砌浆层状微结构,其微结构尺寸对纳米压入实验结果的影响尚未可知;此外对珍珠层的静态力学性能研究较多,而其对应变率的敏感性研究较少。因此本文在前人研究基础上,通过纳米压入实验探究珍珠层的应变率效应,同时进行不同压入深度测试,结合扫描电镜结果分析珍珠层微结构对测量结果的影响。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

以三角帆蚌为研究对象,将贝壳切割成 Φ8 mm 的圆形试件,对其表面进行研磨并经过磨削去除最

外层的角质层和棱柱层,只保留珍珠层,再对所有表面进行抛光,得到平均厚度 1.5 mm 的试件。采用环氧树脂对珍珠层试件封装、打磨、由粗到细抛光,用于纳米压入试验,以测试珍珠层力学性能。

1.2 实验方法

利用日本 JSM-7100F 型场发射扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)对珍珠层内表层与横断面的微观形貌进行显微观测。为增加珍珠层表面的导电性,实验采用日本 JEC-3000FC 型高真空自动镀膜仪对珍珠层的表面进行喷金处理。

采用 Nano-IndenterG200 测试系统(美国 Agilent 公司)进行纳米压入实验,其载荷分辨率与位移分辨率分别为 50 μN 和 0.01 nm。实验使用 Berkovich 三棱锥金刚石压头。为研究珍珠层的应变率敏感性,选用连续刚度测试模块,即恒加载速率/载荷控制方式,在不同压入深度和应变率工况下对珍珠层表层和横断面进行测试:(1)控制压入深度:应变速率设为 0.05 s⁻¹,最大压入深度分别为 100、500、750、1 000、1 500 nm;(2)控制应变速率:应变速率分别设为 0.01、0.03、0.05、0.1、0.2 s⁻¹,最大压入深度为 1 000 nm。实验均在室温下进行,材料泊松比设置为 0.32。

压入测试分为加载、保载和卸载三个阶段。当达到最大压入深度 h_{max} 时,保载 10 s 以释放蠕变变形,卸载阶段为消除温度变化影响,卸载至峰值载荷 P_{max} 的 0.1 倍时,保载 60 s,然后卸载到零。

连续刚度测试方法(CSM),基于 Oliver-Pharr 的理论,能够获得随压入深度连续变化的硬度和弹性模量。硬度值可写作

$$H = \frac{P}{A_c} \quad (1)$$

式中: P 为载荷; A_c 为投影接触面积,对于理想 Berkovich 压头 A_c 可写作

$$A_c = 24.56h_c^2 \quad (2)$$

其中, h_c 为接触深度,可写作

$$h_c = h - \epsilon \frac{P}{S} \quad (3)$$

对 Berkovich 压头来说, $\epsilon = 0.75$; S 为接触刚度,由下式确定:

$$S = \left[\frac{1}{\frac{F_{amp}}{h_{amp}} \cos \varphi - (K_s - m\omega^2)} - \frac{1}{K_f} \right]^{-1} \quad (4)$$

式中： P_{amp} 为激振力； h_{amp} 为振幅； φ 为激振力与位移振幅的相变； K_s 为弹簧系数； $\omega = 2\pi f$ 为圆频率（ $f = 25\text{ Hz}$ ）； K_t 为结构刚度； m 为压头上端压杆质量。

珍珠层的弹性模量可写作^[20]

$$E_r = \frac{1 - \nu^2}{E} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \tag{5}$$

其中： E 和 ν 为试件的弹性模量和泊松比； E_i 和 ν_i 为金刚石压头的弹性模量和泊松比， $E_i = 1\,141\text{ GPa}$ ， $\nu_i = 0.07$ ； E_r 为折合模量，是压头和试件的组合响应。折合模量 E_r 可写作

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta} \frac{S}{\sqrt{A_c}} \tag{6}$$

其中： β 为与压头几何形状相关的常数（对于 Berkovich 压头， $\beta = 1.034$ ）。

2 结果与讨论

2.1 珍珠层微观形貌

图 1 为珍珠层形貌。由图 1(a)可知，珍珠层单层结构内部呈现不规则多边形排列，这些多边形片体被称为文石板片，主要成分为碳酸钙。碳酸钙文石板片平行于珍珠层表面以层状形式排列，形成致密有序的层状结构，而文石板片之间以极薄的有机质层（胶原蛋白）填充起粘结作用。从图中还可看出文石板片中心略有凸起。选取至少三个 $20\text{ }\mu\text{m} \times 20\text{ }\mu\text{m}$ 区域，对每个区域内的文石板片尺寸进行测量，统计文石板片的尺寸大小。其中对单个文石板片测量其长度与宽度，定义其平均值作为等效长度。测量结果表明文石板片等效长度为 $3 \sim 7\text{ }\mu\text{m}$ 。

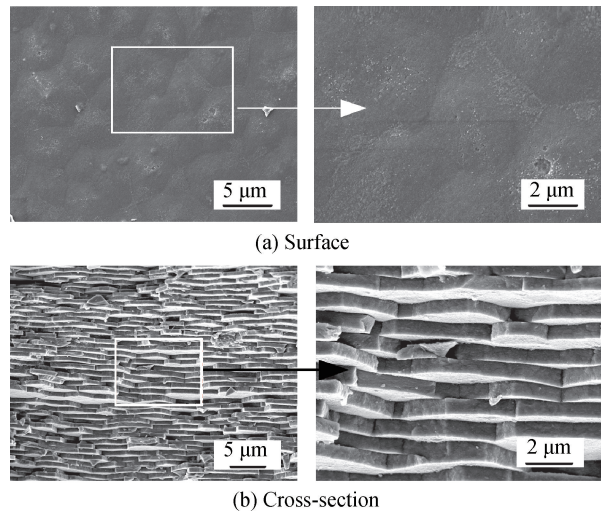


图 1 珍珠层显微形貌

Fig. 1 Micro morphology of nacre

从图 1(b)可以看出，宏观上表面似乎很平整的横断面，其微结构却呈现层状微结构。珍珠层断层表面层次不齐，文石板片的棱角比较明显，同时文石的侧面光滑平整且与表面垂直，部分文石侧面粗糙且倾斜一定角度。侧面光滑且垂直的文石表明文石间界面分离，侧面粗糙且倾斜表明文石发生了断裂。以上现象说明在珍珠层受压过程中，断层一般出现在文石板片间隙，但也有部分文石板片由于其尺寸小等原因自身发生了断裂。同样选取至少三个 $20\text{ }\mu\text{m} \times 20\text{ }\mu\text{m}$ 区域，对区域内文石板片的宽度、厚度以及有机质层的厚度进行测量。结果表明：文石板片长度为 $3 \sim 7\text{ }\mu\text{m}$ ，这与层内测量一致；文石板片厚度为 $500 \sim 700\text{ nm}$ ；有机质层 $20 \sim 30\text{ nm}$ 。

2.2 珍珠层纳米力学性能

图 2 为不同压入深度下珍珠层表层弹性模量与硬度值。可以看出，随着最大压入深度的增加，弹性模量与硬度值呈现增加的趋势，并在最大压深达到 750 nm 之后趋于稳定，最终弹性模量稳定在约 78 GPa ，而硬度稳定在约 4.8 GPa 。在对珍珠层的微观结构进行分析时亦可以看出文石板片厚度与有机质层的厚度之和大于 500 nm 且小于 750 nm ，因此在压入深度大于 750 nm 时测试所得结果可以代表珍珠层的整体性能，这一结论与纳米压入不同压深条件下的实验结论相一致。因此在研究其应变率敏感性时，本文选取最大压入深度为 $1\,000\text{ nm}$ 。此外，由于贝壳种类以及生存环境的不同，其弹性模量差异较大，但不同学者的研究成果^[12-18]表明干珍珠层弹性模量介于 $60 \sim 90\text{ GPa}$ ，可见本文实验结果处于合理范围内。

图 3 为不同加载应变率下试件表层与横断面的载荷-位移曲线。由图 3(a)可以看出，当在珍珠层

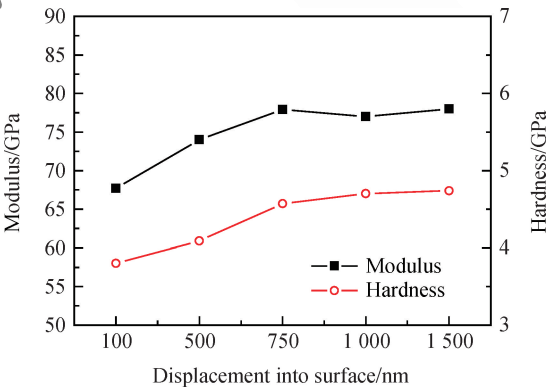


图 2 不同加载深度下贝壳珍珠层的弹性模量与硬度值

Fig. 2 Average modulus and hardness values of nacre in different loading depth

表层加载时,随着应变率的增加,达到相同位移所需要的载荷逐渐增加,表现出了明显的应变率效应。当在珍珠层横截面方向加载时(图 3(b)),随着应变率的增加,加载曲线变化不明显,卸载曲线基本平行,说明材料横截面对应变率相对不敏感。图中放大部分为保载阶段,由此可以看出随应变率的增加,材料的蠕变位移增加。这是由于在高应变率下,加载后会累积更多的黏性变形,进而转变成保载阶段较大的蠕变变形。这里的黏性变形主要是由于珍珠层内部的有机质造成的^[21]。对比图 3(a)和图3(b)可以明显看出,珍珠层的两个方向对抗载荷表现出不一样的性能,说明珍珠层具有各向异性。

图 4(a)为不同加载速率工况下试样表层的平均硬度值和弹性模量以及对应的标准偏差,硬度和弹性模量平均值均取压入深度 400~900 nm 对应的数值求均值,以避免压入尺寸效应对硬度和弹性模量测量值的影响。图 4 表明,表层方向硬度随着应变率的增加呈现逐渐增加的趋势。表层方向的弹性模量变化趋势与硬度一致,也随应变率增加而

增加。

图 4(b)为不同加载速率工况下试样横断面的平均硬度值和弹性模量以及对应的标准偏差。可以看出,横断面方向硬度随压入应变率的增加而增加,但是变化不明显。弹性模量的变化趋势同硬度一致,随应变率增加而增大。

由图 4 可以看出,横断面方向弹性模量高于表层方向,而表层方向硬度大于横断面方向。此外,随着应变率的增加,珍珠层表层方向的硬度值总增幅约 23.5%,弹性模量总增幅约 9.9%,而横断面方向的硬度值总增幅约 8.3%,弹性模量的总增幅约 4.5%。可见,与珍珠层横断面方向相比,其表层方向性能对应变率更敏感。

图 5(a)为表层方向压入试验五种应变率对应的接触刚度-位移曲线,将 0.03、0.05、0.1、0.2 s⁻¹对应的数据依次向右平移 400、800、1 200、1 600 nm 用以区分,实线为线性拟合结果。接触刚度随位移增大呈线性增加,且应变率分别为 0.01、0.03、0.05、0.1、0.2 s⁻¹条件下刚度-位移曲线线性拟合的斜率分别为 307.20619、327.63163、330.02787、331.54449、328.70875,即斜率随应变

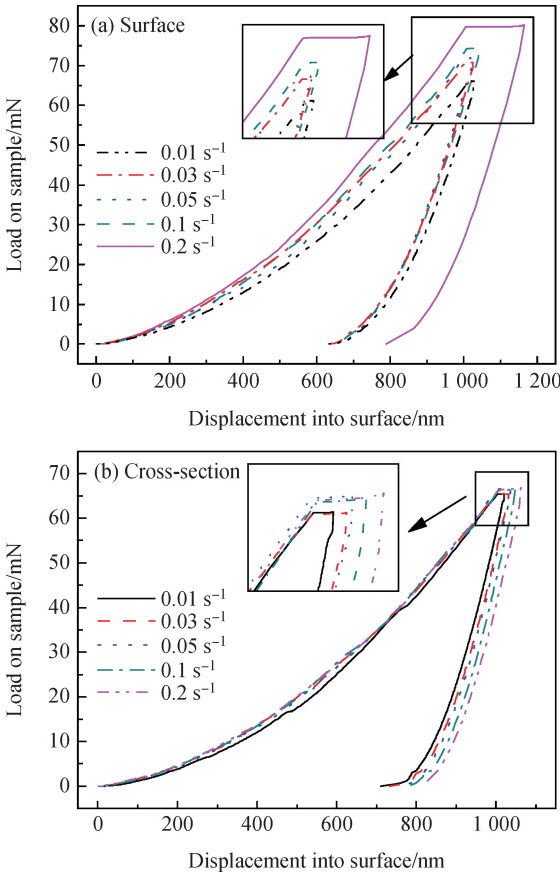


图 3 不同加载应变率下珍珠层试件的载荷-位移曲线
Fig. 3 Load-depth curves of nacre sample at various strain rates

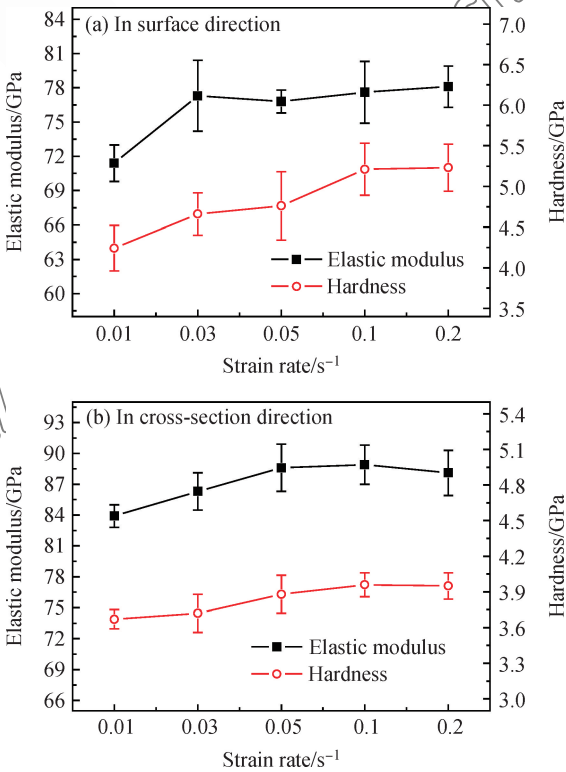


图 4 表层方向和横断面方向珍珠层弹性模量和硬度
随应变率变化曲线
Fig. 4 Modulus and hardness values of nacre at various strain rates in surface direction and cross-section direction

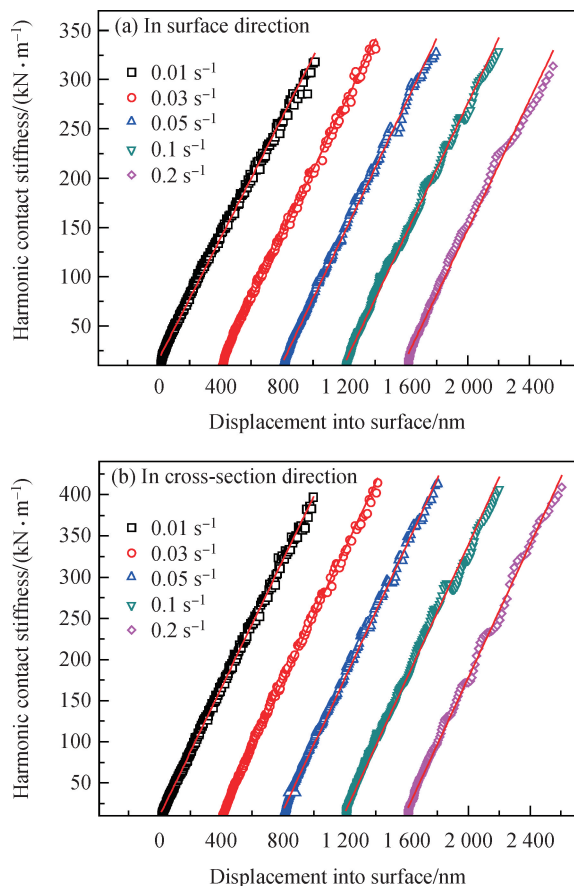


图5 表层方向和横断面方向不同应变率下珍珠层接触刚度-位移曲线

Fig. 5 Contact stiffness-depth curves of nacre at various loading strain rates in surface direction and cross-section direction

率的升高先增加然后趋于稳定。

图5(b)为横断面方向压入试验五种应变率对应的接触刚度-位移曲线,线性拟合的斜率分别为389.15322、402.6685、404.28636、406.45751、404.39047,即斜率随应变率的升高先增加然后趋于稳定。

3 结论

(1) 随着压入深度的增加,贝壳珍珠层的弹性模量和硬度呈现增大趋势;当压深大于750 nm时,弹性模量和硬度达到稳定值。

(2) 最大压入深度恒定时,贝壳珍珠层的硬度和弹性模量随应变率的增加而增大,材料两个方向均表现出应变率强化效应;但与横断面相比,表层的应变率强化效应更明显。

(3) 珍珠层表面和横断面方向的弹性模量与硬度不同,表面弹性模量小于横断面的弹性模量,而表面硬度大于横断面硬度。

参考文献:

- [1] HUANG S, PHUA S L, LIU W, et al. Nacre-like composite films based on mussel-inspired 'glue' and nanoclay[J]. RSC Advances, 2014, 4(3): 1425-1431.
- [2] LACKNER J M, WALDHAUSER W, MAJOR B, et al. Plastic deformation in nano-scale multilayer materials — A biomimetic approach based on nacre[J]. Thin Solid Films, 2013, 534: 417-425.
- [3] CHEN Q, PUGNO N M. Bio-mimetic mechanisms of natural hierarchical materials: A review[J]. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2013, 19(4): 3-33.
- [4] BARTHELAT F. Architected materials in engineering and biology: Fabrication, structure, mechanics and performance [J]. International Materials Reviews, 2016, 60(8): 413-430.
- [5] ESPINOSA H D, RIM J E, BARTHELAT F, et al. Merger of structure and material in nacre and bone—Perspectives on de novo biomimetic materials[J]. Progress in Materials Science, 2009, 54(8): 1059-1100.
- [6] BAR-ON B, WAGNER H D. Structural motifs and elastic properties of hierarchical biological tissues—A review[J]. Journal of Structural Biology, 2013, 183(2): 149-164.
- [7] 左树春, 魏悦广. 类骨纳米结构生物材料的细胞力学分析[J]. 复合材料学报, 2007, 24(6): 95-99.
ZUO Shuchun, WEI Yueguang. Micromechanical analysis for bone-like nanostructural biomaterials [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2007, 24(6): 95-99 (in Chinese).
- [8] ZLOTNIKOV I, GORMAN I, BURGHARD Z, et al. Synthesis and mechanical behavior of bioinspired ZrO₂-organic nacre-like lamellar nanocomposites[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2010, 361(1-3): 138-142.
- [9] LIU T, CHEN B, EVANS J R. Ordered assemblies of clay nano-platelets[J]. Bioinspiration & Biomimetics, 2008, 3(1): 441-446.
- [10] YEOM B, JEONG A, LEE J, et al. Enhancement of fracture toughness in organic/inorganic hybrid nanolaminates with ultrathin adhesive layers [J]. Polymer, 2016, 91(1): 187-193.
- [11] 张学鹭, 刘长利, 王建房, 等. 仿珍珠层自组装制备有机/无机纳米复合薄膜[J]. 复合材料学报, 2006, 23(4): 47-51.
ZHANG Xueao, LIU Changli, WANG Jianfang, et al. Self-assembled organic/inorganic nanocomposite thin film of mimic nacre[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2006, 23(4): 47-51 (in Chinese).
- [12] CURREY J D. Mechanical properties of mother of pearl in tension[J]. Proceedings of the Royal Society of London B:

- Biological Sciences, 1977, 196(1125): 443-463.
- [13] JACKSON A P, VINCENT J, TURNER R M. The mechanical design of nacre[J]. Proceedings of the Royal Society of London B: Biological Sciences, 1988, 234(1277): 415-440.
- [14] MERKEL C, DEUSCHLE J, GRIESSHABER E, et al. Mechanical properties of modern calcite-(*Mergerlia truncata*) and phosphate-shelled brachiopods (*Discradisca stella* and *Lingula anatina*) determined by nanoindentation[J]. Journal of Structural Biology, 2009, 168(3): 396-408.
- [15] AKYIDLDIZ W W I, WANG X. Fracture toughness properties of three different biomaterials measured by nanoindentation[J]. Journal of Bionic Engineering, 2007, 4(1): 11-17.
- [16] HUANG Z, LI X. Nanoscale structural and mechanical characterization of heat treated nacre[J]. Materials Science and Engineering: C, 2009, 29(6): 1803-1807.
- [17] STEMPFLÉ P, PANTALÉ O, ROUSSEAU M, et al. Mechanical properties of the elemental nanocomponents of nacre structure[J]. Materials Science and Engineering C, 2010, 30(5): 715-721.
- [18] WANG S, ZHU X, LI Q, et al. Damage-tolerance strategies for nacre tablets[J]. Journal of Structural Biology, 2016, 194(2): 199-204.
- [19] 梁艳, 赵杰, 吴承伟. 不同生长期贝壳的结构和力学性能[J]. 复合材料学报, 2011, 28(3): 121-126.
- LIANG Yan, ZHAO Jie, WU Chengwei. Microstructures and mechanical properties of mollusk shell in different growing periods[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2011, 28(3): 121-126 (in Chinese).
- [20] TAO J, ZHOU Z, LIU Z, et al. Sensitivity of PMMA nanoindentation measurements to strain rate[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 132(17): 1-5.
- [21] QWAMIZADEH M, ZHANG Z, ZHOU K, et al. Protein viscosity, mineral fraction and staggered architecture cooperatively enable the fastest stress wave decay in load-bearing biological materials[J]. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2016, 60(1): 339-355.