

仿生材料的研究现状

Research Status of Biomimetic Materials

清华大学 王立铎 孙文珍 梁彤翔 王英华 李恒德

Wang Liduo Sun Wenzhen Liang Tongxiang Wang Yinghua Li Hengde

(Tsinghua University)

[摘要] 简要地介绍了贝壳珍珠层天然生物材料的结构特征，进而综述了仿生材料的研究现状。

关键词：生物 结构 仿生材料

[Abstract] The characteristic of the structure of shell nacre and some kinds of natural biomaterial are briefly introduced, and the research and recent developments of biomimetic materials are reviewed.

Keywords: biology structure biomimetic materials

1 前言

近几年来，材料科学和生物技术的交叉领域的研究越来越受到重视，而其中的三大研究分枝天然生物材料、生物医用材料、仿生材料倍受人们注目。天然生物材料经过亿万年的进化，形成了特殊的结构，具有优异的性能。天然生物材料几乎都是复合材料，不同材质、不同结构、不同功能的复合使得天然生物材料的特性远远超过单一常规材料。因此，材料科学工作者试图揭示天然生物材料的结构特征和形成机制，从而应用于现代材料的设计与制备。90年代起，美国、英国、日本等许多国家和我国的一些单位相继投入专门力量进行仿生材料的研究^[1,2]。

目前，人们最感兴趣的天然生物材料的几种结构有：动植物的层片状，竹子的纤维螺旋状，人骨的哑铃状，植物的树根状，动物的毛皮状等，本文就上述天然生物材料的结构特征及其相应的仿生材料的研究现状加以综述。

2 天然生物材料的层状结构特征及其仿生材料的研制

2.1 电鱼的发电器官与伏打电池

天然生物材料的层状结构最早是被功能材料伏打电池所利用的^[3]。科学家们很早就对电鱼的放电现象进行了研究，其结果是惊人的。例如电鳗体长2.5m，放电电压高达600V，放电时能将水中与其相近的人和马击昏。目前已知的电鱼约有500种，它们所以能放电，

是由于体内有一种特殊的发电器官。

电鱼放电的基本单元是电板，电板的厚度约为7~40μm，每一电板就是一个肌肉细胞转化成的电化学细胞。电板一侧的膜是光滑的，接受神经支配，另一侧的膜有乳头状突起，没有神经支配。当安静状态时，电板两表面的电位是相等的，当放电时这种电变化只发生在电板有神经支配的一面（如图1），表现为电位变负，而另一面的电位不变，从而形成电位差。每种电鱼的发电器官都含有多层电板，例如电鳗每个柱状体就有1000层电板以串联的方式排列，发电器官内有2000个这样的柱状体以并联的方式排列。虽然每个电板放电值仅有150mV，但获得总电压很高并产生强大的电流。

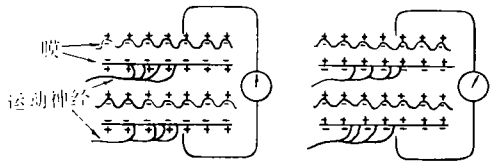


图1 电板放电原理图

左图：电板处于安静状态 右图：电板放电

从电鱼的发电器官的结构可以看出，它就是串联起来的多层电板组成的电池。伏打采用一组铜板和一组锌板，中间用浸有盐水的呢绒相隔开，由于不同的金属与电介质相接触而产生电位差，由此制出了世界上第一个直流电池，称为伏打电池。伏打最先设计出的电板堆恰好与电鱼的发电器官构造相似，所以伏打把他发明的伏打电池也称为人造电器官。

2. 2 贝壳珍珠层与层状陶瓷复合材料

2. 1. 1 贝壳珍珠层的结构特征

人们发现贝壳珍珠层虽然其组成的近 95% 是普通陶瓷碳酸钙, 但珍珠层的综合力学性能极佳, 特别是断裂韧性, 比单相碳酸钙陶瓷高 2~3 个数量级。贝壳珍珠层的这种特性是由其结构决定的。

软体动物贝壳的结构分为三层, 最外层是角质层, 内表层是珍珠层, 中间是棱柱层。珍珠层组成相的 95% 是文石晶体 (正交结构碳酸钙), 其余是有机基质和少量的水。因此它是一种天然陶瓷基复合材料。研究表明, 其中的文石晶体呈多边形, 它们交叉叠层, 堆砌成非常整齐有序的结构, 片层之间是有机基质。图 2 是其结构示意图。这种独特的结构侧面与砖墙形貌极为相似, 而层面则与多晶体的金相组织接近。表 1 给出了珍珠层的基本组成结构参数。

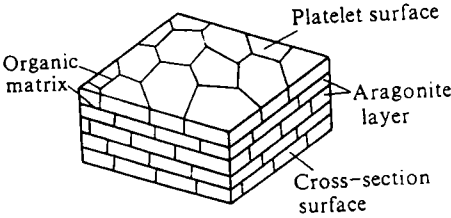


图 2 贝壳珍珠层结构示意图

表 1 珍珠层的组成与结构参数

	无机相	有机基质
成分	CaCO ₃ (霏石), ~95vol%	蛋白质与多糖, ~5vol%
形状	多角片型	薄层
尺寸	厚 0.5μm, 直径 2.8μm	厚约 30nm
排列	片状	霏石片层间

2. 1. 2 仿珍珠层陶瓷增韧复合材料的研究

研究结果表明, 珍珠层文石晶体与有机基质交替叠层排列方式是造成裂纹偏转产生韧化的关键所在。有机基质层强度相对较弱, 因而易于诱导裂纹在其中发生偏转, 从而阻止裂纹的穿透扩展。因此, 珍珠层的结构又可抽象为软硬相交替的多层增韧结构。根据这一结论, 人们开展了仿珍珠层陶瓷增韧复合材料的研究^[4~6]。

表 2 列出了部分文献的陶瓷增韧仿生材料的研究成果, 从表 2 可以看出, 前 5 项仿生材料的软相是由 Al、石墨、碳纤维来承担的, 其结果都使断裂韧性值有了一定的提高。后面的 1 项仿生材料的软相而是由有机高分子材料来承担的, 他们是基于生物材料的有机相在提高材料韧性方面作用明显这一结论而进行仿生设计的。金属软相能够在一定程度上钝化裂纹尖端, 但不能有效地阻止裂纹的穿透扩展。石墨层能够造成裂纹在界面处发生偏转, 这种弱化界面的方法其止裂能力是有限的。纤维、高分子材料等软相其止裂能力优越, 有待进一步开发。

目前仿生材料的制备有的是软硬相交替叠层热压烧结, 还有的是陶瓷叠层再浸入低熔点的金属液中固化成型。这些成型方法叠层的尺度都在微米以上, 而实际的珍珠层是纳米级的微组装机结构, 正是这种特定的结构, 才使得珍珠层具有优异的综合性能。清华大学刘长洪等在纳米级微组装机层状材料方面进行了探索, 他们利用多功能离子束辅助沉积装置, 进行了碳化钛金属叠层微组装机。他们固定 TiC 膜的厚度在 8.7nm, 对不同金属层厚度对韧性的影响和不同金属层对 TiC 增韧效果进行了研究, 结果表明, 金属层厚度有一最佳值, 面心立方的 Al 和 Cu 对 TiC 的增韧效果明显, 叠层微组装机使材料的硬度和韧性等综合性能得到提高。

表 2 仿珍珠层陶瓷增韧复合材料的研究成果

No.	陶瓷	软相	制备方法	性能比较 (叠层与整体)
1	B ₄ C	Al	B ₄ C/Al 叠层	断裂韧性提高 30% ^[4]
2	SiC	石墨	SiC 石墨叠层热压成型	断裂功提高 100 倍 ^[1]
3	SiC	Al	SiC/Al 叠层热压成型	断裂韧性提高 2~5 倍 ^[5]
4	Al ₂ O ₃	C 纤维	Al ₂ O ₃ /C 纤维叠层热压烧结	断裂韧性提高 1.5~2 倍 ^[6]
5	Si ₃ N ₄	C 纤维	Si ₃ N ₄ /C 纤维叠层热压烧结	断裂韧性提高 30~50% ^[6]
6	Al ₂ O ₃	芳纶纤维增强树脂	Al ₂ O ₃ /树脂热压成型	断裂功提高 80 倍

3 天然生物材料几种非层状结构特征及其仿生材料的研制

3. 1 竹子的外密内疏和竹纤维的结构特征及其仿生

设计

天然竹材是典型的长纤维增强复合材料, 其增强体一维管束的分布不均匀, 外层致密, 体内逐步变疏。竹干的力学性能如拉伸弯曲、压缩强度和模量, 沿径向的

分布一般是在外层高,内层低。这种结构与竹子主要受风雪等引起的弯曲载荷相对应。竹材的结构符合以最少的材料和结构发挥最大效能的原理。将竹干进行拓扑变换,提出了仿竹优化梁模型,其中纤维以中线面为对称分布。这一模型以碳纤维/环氧树脂进行了验证,结果表明复合材料的强度提高了81%^[7]。

生物体中纤维的层次结构别具特色,如竹纤维包含多层厚薄相间的层,每层中的微纤维以不同的升角分布,相邻层间升角逐渐变化,避免了几何和物理方面的突变,层间结合大为改善。据此提出仿生纤维双螺旋模型,实验表明其压缩变形要比普通纤维高3倍以上。

3.2 动物骨骼哑铃状结构特征及其仿生设计

动物长骨外形为中间细长两端粗大,并圆滑过渡到中部,避免了应力集中,有利于应力的减缓,与肌肉相互配合使肢体持重比提高,受此启发把短纤维设计成哑铃状,经理论计算,可得到端球与纤维直径的最佳比值^[2]。实验表明,这种结构的复合材料强度提高了1.4倍。

3.3 树根纤维状结构特征及其仿生设计

土壤中的树根和草根可以防止山坡水土流失,加固堤坝。人们对树和草根的结构进行了研究,提出了分形树纤维模型。理论证明,这种结构可同时提高材料的强度和韧性。

文献[2]进行了仿根状结构复合材料的研制。首先用焊锡将钢单丝按预先设计的结构焊接而得到人造纤维,将纤维以预定的分叉角固定在模中,最后将环氧树脂倒入模中。有二级分叉纤维和无分叉纤维试样。结果表明具有分叉结构的纤维拔出力和拔出能随分叉角的增加而增加,且大于无分叉纤维试样。纤维对断裂功的贡献为纤维拔出能的平均值,于是纤维的拔出能越大,纤维对复合材料断裂韧性的贡献越大。因此分形树结构的纤维可以提高复合材料的断裂韧性。

3.4 动物的毛皮状结构特征及其仿生设计

动物的毛皮结构是由毛发和表皮组成,毛发和表皮没有明显的过滤层,经冷热变化也不会产生分离,而较硬的毛发层以不会影响皮肉的灵活运动。动物的毛皮结构是保护动物机体抵抗自然界风雨侵蚀和防止辐射的功能保护层。

文献[8]利用制备束丝纤维增强铝复合材料工艺基础成功地制备了碳化硅束丝纤维和铝复合的仿动物毛皮结构体。在这一复合体中碳化硅纤维不仅在铝基体中起到增强剂的作用,而且伸出铝表面形成了一层完整的纤维毛状覆盖层。由于SiC纤维层和铝板表层无横向界面,所以不会因冷热循环造成界面分离破坏。SiC束丝

纤维有着良好的抗高温氧化能力。形成毛皮结构后,其纤维覆盖层有良好的隔热性能。

3.5 大脑皮质的褶皱与小型高密度封装器件

人脑只有1.4kg左右重,但它包含了人体内约100亿个神经细胞的90%。特别引人注目的是各个神经细胞的连接极为复杂,据称一个神经与其周围的约27万个神经原有通信联系。如此复杂的连接即便利用目前电子技术中先进的大规模集成电路也是无论如何做不到的,再一个特点是它的功耗甚少。这些特性是由大脑的结构决定。

在大脑的皮质有许多褶皱,这是一种用较少体积增加表面积的办法,从而承担大量信息的传递。大脑皮质的这种结构正好适宜于高密度封装。人们用叠层等方法增加界面面积,在三维空间进行布线,从而大大提高了封装密度。

目前,仿生材料的研究无论结构材料方面还是在功能材料方面都取得了一定的成果,但由于工程实施的复杂性,许多内容还处在摸索阶段。从材料学的角度认识天然生物材料的结构和性能,进而抽象出更多的材料模型,这方面的工作还有待进一步的深入。而仿生材料的制备方法则是摆在我们面前的一个关键性课题。

参考文献

1. Clegg W J, Kendall K. Nature, 347 (1990): 455
2. 周本濂,师昌绪. 复合材料进展 (1994): 23
3. 马祖礼. 生物与仿生. 天津科技出版社 (1984): 35
4. Saridaya M, Gunnison K E. MRS Symp Proc, 180 (1990): 109
5. 张永俐等. 材料科学与工程, 12 (1994) 4: 22
6. 杨辉,葛曼珍. 94'C-MRS 研讨会论文集 (1994): 1352
7. Li S. H., et al. J Mater Sci Technology, 10 (1994) 1: 34
8. 卓钺等. 复合材料进展, 1994: 495

(上接第12页)

参考文献

1. HB/Z112-86, 材料疲劳试验统计分析方法. 航空工业部. 1986
2. 高镇同,付惠民. 疲劳/断裂可靠性曲线. 航空工业出版社, 1983
3. 中国航空材料手册编辑委员会. 中国航空材料手册. 中国标准出版社, 1988. 9
4. 北京航空材料研究所. 航空金属材料疲劳性能手册. 1981
5. 许俊杰等. 汉字 FoxBASE+ 原理及应用. 北京科学技术出版社, 1990