

生物材料和超硬陶瓷材料的显微压痕对比分析研究

段婷婷 汪得功 王吉辉* 郭 雁 郑 威 黄玉松 李 宁 王 玲 辛培训

(中国兵器工业集团第五三研究所, 济南 250031)

摘 要 生物材料尤其是贝壳材料因其密度小, 具有层状复合结构而备受关注。通过测试鲍鱼壳和文蛤壳的维氏显微硬度和断裂韧性, 并与超硬陶瓷材料进行对比分析。研究结果表明, 鲍鱼壳和文蛤壳的表面平均硬度分别为 295HV、384HV, 截面的最高硬度分别为 427.4HV、397.4HV, 比硬度分别为 164.4、146.1, 硬度和比硬度虽然比超硬陶瓷低, 但与氧化铝陶瓷的比硬度相差不大, 处于同一数量级; 鲍鱼壳和文蛤壳的断裂韧性分别为 $21.1\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 、 $17.3\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, 都比氧化铝陶瓷、氮化硼陶瓷和碳化硼陶瓷的断裂韧性高。鲍鱼壳和文蛤壳虽厚度很薄, 但具有优良的防护性能, 为制备仿生抗弹复合材料提供了借鉴。

关键词 鲍鱼壳, 文蛤壳, 显微硬度, 超硬陶瓷材料, 应用

Comparative analysis on micro-indentation of biomaterial and superhard ceramic material

Duan Tingting Wang Degong Wang Jihui Guo Yan ZhengWei HuangYusong
Li Ning Wang Ling Xin Peixun

(Institute 53, China North Industries Group Corporation, Jinan 250031)

Abstract Biomaterials, especially shell materials, have attracted much attention because of their low density and layered composite structures. Microhardness and fracture toughness of abalone shell and clam shell were tested and compared with superhard ceramic materials. The results showed that the average surface hardness of abalone shell and clam shell were 295HV and 384HV, respectively. The highest hardness of the section were 427.4HV and 397.4HV. The specific hardness were 164.4 and 146.1. Although the hardness and specific hardness were lower than that of ceramics, the specific hardness was not much different from alumina ceramics, and was of the same order of magnitude. The fracture toughness of abalone shell and clam shell were $21.1\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ and $17.3\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, respectively, they were higher than alumina ceramics, boron nitride ceramics and boron carbide ceramics. Although the thickness of abalone shell and clam shell was very thin, it had excellent protective performance. They could provide a reference for the preparation of bionic anti-ballistic composite materials.

Key words abalone shell, clam shell, microhardness, ultra-hard ceramic material, application

对生物材料以及贝壳等生物材料仿生的研究自 21 世纪以来方兴未艾, 采用贝壳微观结构的组成, 仿生珍珠层结构制备抗弹复合材料, 在军工方面已取得优异的成绩^[1-3]。贝壳的密度小, 厚度极薄, 且具有层状复合结构, 性能比较优异。贝壳的珍珠层具有断裂功大, 约是作为其基本成分的碳酸钙非片状晶体的断裂功的 3000 倍以上^[4-6], 但对其显微硬度测试比较少, 一般是表征其弯曲、拉伸等性能^[7-8]。陶瓷材料因具有硬度高、质量轻等特点, 是优良的防弹材料之一。超硬陶瓷广泛用于防弹衣、车辆和飞

机等武器装备的防护装甲^[9], 用于防弹陶瓷的超硬陶瓷主要有碳化硼(B_4C)、碳化硅(SiC)、氮化硼(BN)和氧化铝(Al_2O_3)陶瓷等。硬度是评价陶瓷材料力学性能最常用的指标^[10-11], 但这些陶瓷硬度一般均较高, 采用洛氏硬度仪测量时, 容易损伤仪器, 而生物材料因表面厚度不均匀也不能采用洛氏硬度仪进行测试, 因此采用维氏显微硬度仪对生物材料的硬度进行测量, 并将生物材料的维氏比硬度与超硬陶瓷材料进行对比, 进一步指明生物材料的应用方向, 为制备仿生抗弹复合材料提供理论数据。

基金项目: 国防基础科研计划项目(JCKY2016208B012)

作者简介: 段婷婷(1990-), 女, 硕士, 主要从事复合材料研究。

联系人: 王吉辉, 男, 博士后, 副研究员, 主要从事复合材料研究。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

研磨液(KSA03 和 KJ-1000)、抛光液(KP-2), 东莞金研精密研磨机械制造有限公司; 乙烯基树脂(SW905-2), 上海上纬新材料科技股份有限公司; 固化剂(KP100), 晋伟化学工业有限公司; 固化剂(M-50), 阿克苏诺贝尔过氧化物有限公司; 促进剂(环烷酸钴, 工业品), 淄博淄川鲁峰精细化工厂; 文蛤壳(长 50mm, 宽 25mm, 厚 2mm)、鲍鱼壳(长 80mm, 宽 25mm, 厚 1mm), 山东烟台海鲜市场; 正六边形氧化铝陶瓷(厚 8mm, 边长 36mm), 河南济源兄弟材料有限公司; 正六边形氮化硼陶瓷(厚 8mm, 边长 36mm), 辽宁伊飞科技有限公司; 正六边形碳化硅陶瓷(厚 8mm, 边长 36mm), 福州奇岳陶瓷微粉有限公司。

维氏显微硬度计(ZHV 2.0 型), 烟台华银试验仪器有限公司; 精密平面研磨抛光机(KD15BX 型), 东莞金研精密研磨机械制造有限公司; 切割机(WLT-2 型), 浙江瓦利特工具有限公司。

1.2 样品的制备

采用切割机(WLT-2 型, 浙江瓦利特工具有限公司)将鲍鱼壳和文蛤壳切割成尺寸为 15mm×5mm, 厚度分别为其原始厚度的样品, 取平整表面, 便于进行硬度测试。测试截面的硬度时, 将样品镶嵌在乙烯基树脂中, 对样品进行固定。称取 20g 乙烯基树脂, 加入固化剂和促进剂, 搅拌均匀后倒入模具中, 待树脂将要固化时, 将样品插入其中, 固定好位置, 完全固化后修整备用。

采用精密平面研磨抛光机(KD15BX 型, 东莞金研精密研磨机械制造有限公司)对正六边形厚 8mm, 边长 36mm 的氧化铝、碳化硼和氮化硼陶瓷的一面进行研磨抛光, 研磨抛光具体步骤为, 先采用铁盘进行粗磨约 35min, 再采用铜盘进行细磨, 约 60min, 最后采用抛光盘进行抛光, 约 30min, 研磨和抛光过程中要一直滴加研磨液和抛光液。

1.3 样品的测试

将抛光后的陶瓷和切割的各贝壳材料放入维氏显微硬度计(ZHV 2.0 型, 烟台华银试验仪器有限公司)的载物台上, 使用 40 倍的物镜, 调节高度以供物镜能观察到材料表面, 选择表面比较光滑平整的区域, 将试验力分别调至 300g、500g 和 1000g 进行硬度测量, 保载时间为 25s, 各贝壳材料整体分为五个部位, 经过实验分析, 在试验力为 500g 和 1000g

条件下, 贝壳表面已被压碎, 数值可供参考价值不大, 因此选取测试力均为 300g, 每一部位测试 6 个点取平均值, 压头压入贝壳外表面, 比较不同部位贝壳表面的硬度大小, 对比分析统计其硬度值及分布情况, 并将样品的压痕进行截图并分析。

2 结果与讨论

2.1 鲍鱼壳的硬度分析

鲍鱼壳不同部位的硬度分布图见图 1。从图可以看出, 鲍鱼壳背部的硬度最高, 为 354.85HV, 其次为中顶部, 头部、腹部和尾部的硬度基本上没太大的差异, 鲍鱼壳表面的硬度平均值为 295HV。

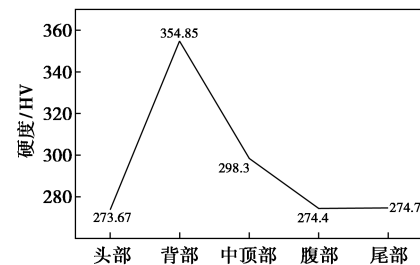


图1 鲍鱼壳不同部位的硬度分布图

在 300g 压力条件下, 鲍鱼壳背部截面的硬度和断裂韧性值见表 1。从表 1 可知, 在 300g 压力条件下, 鲍鱼壳背部截面的硬度都较高, 最高达到 427.4HV, 虽然各个样品的硬度值存在差异, 这是因为截面不平整, 在维氏显微硬度计的压头触碰断面打压时, 样品容易移动, 导致误差, 但总体结果显示, 鲍鱼壳背部截面的硬度高于外表面的硬度, 其断裂韧性在 $18.5 \sim 21.1 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 范围, 最高达到 $21.1 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, 其高的断裂韧性与其独特的有机-无机层状复合结构有密切的关系。

表1 鲍鱼壳背部截面的硬度和断裂韧性值^①

样品	硬度值/HV	断裂韧性/($\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$)
1	427.4	21.1
2	410.8	20.5
3	297.3	18.5
4	322.6	19.6

注: ①均为平均值。

鲍鱼壳背部内表面的硬度与截面的硬度相差不大。鲍鱼壳背部内表面为珍珠层, 根据文献显示^[7], 珍珠层的硬度较高, 但本研究所测鲍鱼壳背部截面的硬度略高于珍珠层。鲍鱼壳背部的压痕图见图 2。从图 2(a)可以看出, 鲍鱼壳背部截面的压痕图

比较清晰,没有裂纹。从图 2(b)可以看出,鲍鱼壳背部内表面压痕较深,产生很多的裂纹,压痕周围已碎,其结构被破坏,虽内表面硬度值与截面硬度值相差不多,但鲍鱼壳背部的截面性能比内表面性能好。

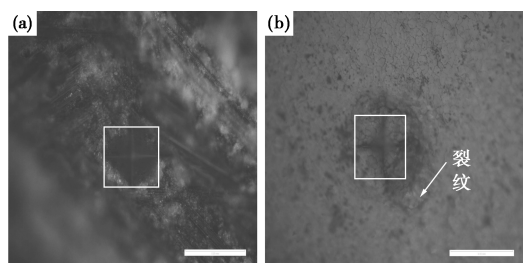


图 2 鲍鱼壳背部的压痕图
[(a)截面;(b)内表面]

2.2 文蛤壳的硬度分析

由于文蛤壳的双壳弯曲度比较大,且文蛤壳易分层,因此在制备样品时会出现不平整的区域,对测试结果产生误差。

在 300g 压力条件下,文蛤壳表面和截面的硬度和断裂韧性值见表 2。从表 2 可知,在 300g 压力条件下,文蛤壳表面的硬度平均值为 384HV,比鲍鱼壳表面的硬度高;文蛤壳截面的硬度最高达到 397.40HV,但平均硬度比鲍鱼壳截面硬度低,文蛤壳截面的断裂韧性在 $14.9 \sim 17.3 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$,比鲍鱼壳的断裂韧性小,说明文蛤壳的结构对提高材料性能的作用不及鲍鱼壳的大。

表 2 文蛤壳截面的硬度和断裂韧性值^①

样品	硬度/HV				断裂韧性/($\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$)			
表面	360.8	400.2	405.5	370.9	16.0	15.0	15.5	14.9
截面	288.8	393.1	397.4	355.2	15.0	14.9	16.9	17.3

注:①均为平均值。

文蛤壳截面的压痕图见图 3。从图可以看出,文蛤壳截面的压痕相对鲍鱼壳的压痕来说较大且比较模糊。

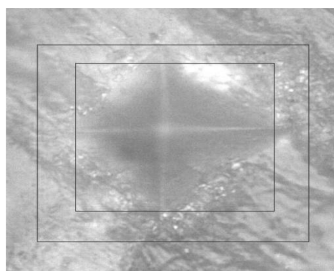


图 3 文蛤壳截面的压痕图

2.3 超硬陶瓷与贝壳材料性能对比分析

氧化铝陶瓷、氮化硼陶瓷和碳化硼陶瓷,因为硬度较高,采用洛氏硬度计测试硬度时会损伤压头,因

此将抛光的氧化铝陶瓷、氮化硼陶瓷和碳化硼陶瓷采用维氏显微硬度计进行硬度测量,在 300g 压力条件下,虽然压痕较小但很清晰。超硬陶瓷和贝壳材料的参数见表 3。从表 3 可知,氮化硼陶瓷和碳化硼陶瓷的硬度和比硬度很高,硬度分别达到 3510.5HV、3211.2HV,比硬度分别达到 1632.0、1274.0,这也是其作为抗弹防护材料的主要原因,鲍鱼壳和文蛤壳的截面最高硬度分别为 427.4HV、397.4HV,比硬度分别为 164.4、146.1,与氮化硼陶瓷和碳化硼陶瓷的比硬度相差较大,但鲍鱼壳和文蛤壳的比硬度与氧化铝陶瓷的比硬度在同一数量级,说明鲍鱼壳和文蛤壳生物材料的性能同样很优异,可以与陶瓷相媲美;同时鲍鱼壳和文蛤壳的最大断裂韧性分别为 $21.1 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 、 $17.3 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$,远远大于陶瓷的断裂韧性($3.0 \sim 3.4 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$),说明生物材料结构的优异性。从这一结果可以得出鲍鱼壳和文蛤壳等生物材料虽厚度很薄,但具有优良的防护性能,这一性能与其结构有着密不可分的关系,同时可以为制备仿生抗弹复合材料指明新的方向,通过结构仿生,达到性能的提高。

表 3 超硬陶瓷和贝壳材料的参数

样品	密度/ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	硬度/ HV	比硬度	断裂韧性/ ($\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$)
鲍鱼壳	2.60	427.4	164.4	21.1
文蛤壳	2.72	397.4	146.1	17.3
氧化铝陶瓷	3.85	1500.2	389.7	3.0
氮化硼陶瓷	2.15	3510.5	1632.0	3.4
碳化硼陶瓷	2.52	3211.2	1274.0	3.3

3 结论

鲍鱼壳和文蛤壳等贝壳生物材料虽然很薄,属于脆性材料,但由于其结构的特殊组合,使其具有优异的性能,可以有效防护其他生物的侵袭,鲍鱼壳和文蛤壳的截面最高硬度分别为 427.4HV、397.4HV,比硬度分别为 164.4、146.1,硬度和比硬度虽然比超硬陶瓷低,但与氧化铝陶瓷的比硬度相差不多,鲍鱼壳和文蛤壳的最大断裂韧性分别为 $21.1 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 、 $17.3 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$,都比氧化铝陶瓷、氮化硼陶瓷和碳化硼陶瓷的断裂韧性高,更重要的是,鲍鱼壳和文蛤壳生物材料是天然生长的,而陶瓷是经过人工制备的,因此相对来说,贝壳等生物材料性能更加优异,可以仿生贝壳等生物材料特殊的结构制备复合防护材料,其应用前景将会大大提高。

(下转第 175 页)