

贝壳珍珠层结构仿生复合材料研究

黄玉松 郑 威 辛培训 王 玲 李 宁 汪得功

(中国兵器工业集团第五三研究所, 济南 250031)

摘要 将薄层抗弹陶瓷材料与树脂基复合材料通过仿生结构设计制备了软、硬相交替叠合的多层增韧贝壳珍珠层结构仿生复合材料。研究表明,该仿生复合材料不仅具有无机材料的高硬度、高刚度,还具备普通抗弹陶瓷材料所不具备的高断裂韧性特点。在形成有效防护的前提下,与普通抗弹陶瓷材料受到弹道冲击时发生“粉碎”性解体破坏相比,贝壳珍珠层结构仿生复合材料的弹道损伤显著降低。

关键词 贝壳 珍珠层 结构 仿生 抗弹

天然的生物材料如竹、木、骨骼、贝壳等,虽然组成简单,但是通过复杂结构的精细组合而具有非常好的综合性能。近年来人们从天然生物研究中得到启示,在材料设计中引入了仿生结构设计理念,通过“简单组成、复杂结构”的精细组合来实现材料的高韧性、抗破坏及使用可靠性等特性^[1-2]。

陶瓷复合抗弹材料一般由抗弹陶瓷材料、抗弹复合材料及其它抗弹防护材料构成。目前使用的抗弹陶瓷材料为典型脆性材料,受到弹道冲击时会发生“粉碎”性解体破坏。

贝壳珍珠层中文石(碳酸钙)的质量分数高达99%,其余的主要是以蛋白质为主的有机质,由于结构巧妙,其强度与高级陶瓷相当,且没有陶瓷的脆性^[3-4]。因此,将薄层抗弹陶瓷材料与其它韧性材料通过仿生结构设计制成多层增韧的贝壳珍珠层结构仿生复合材料,有望为抗弹陶瓷材料的强韧化、降低陶瓷复合抗弹材料的损伤提供一种崭新的研究和设计思路。目前尚未见有关贝壳仿生材料弹道性能的文献报道。笔者以原生贝壳珍珠层的微观结构为切入点,采用扫描电子显微镜(SEM)研究了原生贝壳珍珠层的微观结构,据此将薄层抗弹陶瓷材料与树脂基复合材料通过仿生结构设计制备了贝壳珍珠层结构仿生复合材料,并进行了弹道试验。

1 实验部分

1.1 主要原材料

鲍鱼壳、扇贝壳:山东莱州湾产,市售;

氧化铝陶瓷薄片:50 mm × 50 mm × 0.5 mm,氧化铝质量分数大于等于95%,市售;

氧化铝陶瓷块:125 mm × 125 mm × 5 mm,氧化铝质量分数大于等于99%,市售;

铝酸酯偶联剂:HD-10,青岛市海大化工有限公司;

平纹玻纤布:面密度 150 g/m²,市售;

环氧树脂(EP):E-51,蓝星新材料无锡树脂厂;

EP用固化剂:594,市售;

(乙烯/丙烯)共聚物(E/P)薄膜:厚度0.10~0.12 mm,齐鲁石化研究院;

共聚酰胺薄膜:厚度0.10~0.12 mm,深圳市冠德工业器材有限公司;

聚乙烯(PE)薄膜:厚度0.10~0.12 mm,济南塑料三厂;

氯化聚乙烯(PE-C)薄膜:厚度0.10~0.12 mm,芜湖化工厂;

高硬度钢板:厚度5 mm,山东钢铁研究院;

聚酯薄膜:市售。

1.2 主要仪器、设备

扫描电子显微镜:QUANTA200型,荷兰FEI公司;

平板硫化机:YX-25A型,上海伟力机械厂;

真空烘箱:ZKH-II型,大连仪器厂;

标准弹道枪:口径7.62 mm,南京理工大学;

光幕靶:XGK-91-I型,东北工业学院;

测时仪:HG202A型,沈阳理工大学;

CNC划片切割机:EC-400型,沈阳科晶设备制造有限公司;

拉力试验机:Sintech-2/DL型,美国MTS公司。

1.3 试样制备

(1) 原生贝壳材料处理

将鲍鱼壳或扇贝壳用自来水洗净,在其中部截取尺寸为10 mm × 20 mm的薄片,用去离子水洗净,

置于 105℃ 烘箱中干燥 3 h 后, 自然冷却至 30℃ 以下, 放入密封袋中, 备用。

配制 2% 的盐酸溶液, 将上述贝壳片小心掰断, 向其断面上滴 1 滴 2% 的盐酸溶液, 静置至贝壳断面不再有气泡逸出时, 将贝壳断面浸入去离子水, 小心涮洗数次后, 置于 105℃ 烘箱中干燥 3 h 后, 自然冷却至 30℃ 以下, 放入密封袋中, 备用。

(2) 贝壳珍珠层结构仿生复合材料的制备

将氧化铝陶瓷薄片用 0.5% 的铝酸酯偶联剂酒精溶液浸泡 1 h, 取出, 室温晾至表面干燥后置于 60℃ 烘箱中烘 1 h, 自然冷却至 30℃ 以下, 放入密封袋中, 备用。

将平纹玻纤布、E/P 薄膜、共聚酰胺薄膜、PE 薄膜、PE-C 薄膜均裁切成预定尺寸, 备用。

将 EP 及其固化剂与丙酮按配方配制胶液, 将裁切好的平纹玻纤布制成 EP/玻纤布预浸料, 放入密封袋中, 备用。

将处理过的氧化铝陶瓷薄片、裁切好的平纹玻纤布分别与共聚酰胺薄膜、E/P 薄膜、PE 薄膜和 PE-C 薄膜按(陶瓷/薄膜/平纹玻纤布/薄膜/陶瓷)结构铺层, 然后用平板硫化机热压成型制得 4 种热塑性树脂基贝壳珍珠层结构仿生复合材料。

将处理过的氧化铝陶瓷薄片与 EP 玻纤布预浸料按[陶瓷/(EP/玻纤布预浸料)/陶瓷]的结构铺层, 用平板硫化机热压成型制得热固性树脂基贝壳珍珠层结构仿生复合材料。

用 CNC 划片切割机切割制备贝壳珍珠层结构仿生复合材料试样及普通抗弹陶瓷块试样。

1.4 性能测试及表征

贝壳试样断面经真空镀金后, 用 SEM 观察断口形貌并拍照。

弯曲强度按 GB/T 6569 - 1986 测试;

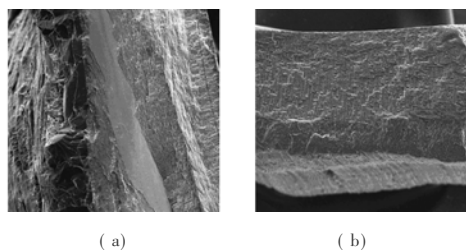
断裂韧性按 GB/T 4161 - 1984 测试, 采用单边切口梁三点弯曲法测试, 跨距 20 mm, 压头下压速率 0.05 mm/min;

抗弹性能按 GJB 59.18 - 1988 测试, 用钢制夹具将抗弹复合材料与 5 mm 厚的高硬度钢板叠合固定在靶框上, 用口径 7.62 mm 的标准弹道枪进行弹道试验, 法线角 0°, 射距 8 m, 着靶速度约为 820 m/s。

2 结果与讨论

2.1 原生贝壳珍珠层的微观结构研究

图 1 为原生贝壳断口的 SEM 照片。由图 1 可以看出, 两种贝壳具有较为相似的微观结构, 大致可



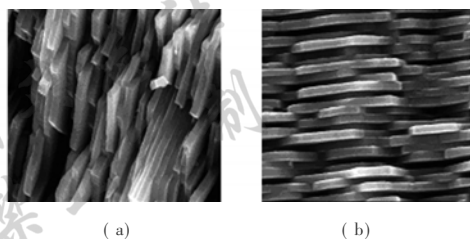
(a) (b)

a—鲍鱼壳; b—扇贝壳

图 1 原生贝壳断口的 SEM 照片

分为 3 层。其中外层为角质层, 厚度较薄; 中层为棱柱层, 由柱状方解石紧密排列组成; 内层为珍珠层, 由文石板片构成, 板片在二维方向上排列成微层, 进而形成珍珠层。

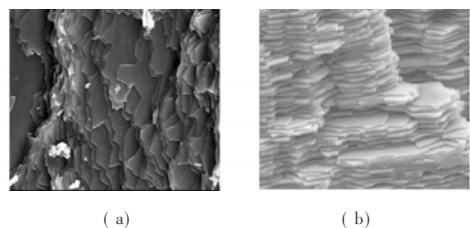
图 2 为原生贝壳断面珍珠层部分的 SEM 照片。图 3 是原生贝壳断面珍珠层部分的斜向 SEM 照片。



(a) (b)

a—鲍鱼壳; b—扇贝壳

图 2 原生贝壳断面珍珠层部分的 SEM 照片



(a) (b)

a—鲍鱼壳; b—扇贝壳

图 3 原生贝壳断面珍珠层部分的斜向 SEM 照片

由图 2 可清楚地看出, 珍珠层是由一些平板状文石片层平行累积而成, 这些文石板片的板面平行于贝壳壳面, 就像建筑墙壁的砖块一样相互堆砌镶嵌, 成层排列, 形成整个珍珠层, 文石板片的叠合规整有序程度极高。结合图 3 可知, 贝壳珍珠层文石板片结构单元为厚度约 0.5 μm、边长约 5 μm 的准多边形板片。其片层的厚度基本均匀一致。

图 4 是经酸刻蚀过的原生贝壳断面珍珠层部分的 SEM 照片。由图 4 可以看出, 经酸刻蚀后, 珍珠层叠合的文石板片被部分去除, 剩余部分为极薄的有机质层, 失去了文石板片的支撑和定位, 这些薄的有机质层出现自然收缩和蜷曲。

综上所述, 珍珠层的结构特点可以概括为: ①非均质复杂结构; ②引入韧性弱界面层, 韧性层本身具

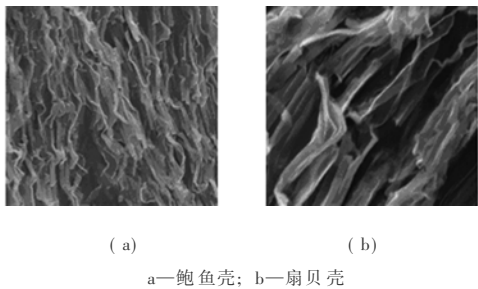


图 4 经酸刻蚀过的原生贝壳断面珍珠层的 SEM 照片
有缓冲吸能作用,并使裂纹首先在韧性弱界面层中生长延长,消耗断裂能^[5]。同时韧性层还限制约束板片拔出,滑移吸能。因此,贝壳珍珠层的结构可以抽象成硬相材料与软相材料交替叠合的多层增韧结构模型。

2.2 贝壳珍珠层结构仿生复合材料的结构设计

根据由贝壳珍珠层的结构抽象建立的软、硬相材料交替叠合的多层增韧结构模型,设计了贝壳珍珠层结构仿生复合材料,其结构见图 5。

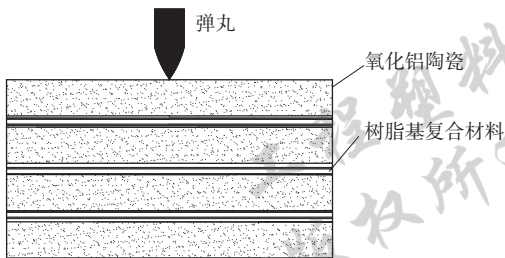


图 5 贝壳珍珠层结构仿生复合材料结构示意图

该结构材料的强度主要由硬相层的强度决定,其韧性主要是由软相层对裂纹的偏折决定。软相层及其界面性能对复合材料性能的影响极大,因为过强的粘接强度无法体现层的特点,不能通过脱层、摩擦对断裂能进行吸收。但过弱的粘接强度会使层状复合结构的各向异性增大,不能抵抗剪切应力而易遭破坏,也影响裂纹偏转。故选用氧化铝陶瓷薄片作为硬相层,以钝化、破碎、磨蚀侵入弹丸,选用树脂基复合材料作为软相层,以诱导裂纹偏转,兼具吸能止裂作用。同时,由于氧化铝陶瓷层和树脂基复合材料层的弹性模量、线胀系数不同,进而导致层间及表面产生应力。受到外力作用时,能最大限度地吸收应变能,并且使裂纹沿界面产生反复偏转、拐折,以此达到提高表面性能和整体韧性的目的。根据 Hertzian 断裂锥理论^[6],该结构中树脂基复合材料起到较好的强制固定陶瓷、限制陶瓷逃逸的作用,从而有效增强形成断裂锥的陶瓷材料对弹丸的破碎磨蚀,最大限度地发挥陶瓷断裂锥的作用,同时可使形

成断裂锥的冲击波快速衰减,使材料单次破坏局限到更小的面积内,减少抗弹材料的二次防护薄弱点,提升贝壳珍珠层结构仿生复合材料的全方位防护能力。

2.3 贝壳珍珠层结构仿生复合材料基体树脂的优选

树脂基体在不同用途的复合材料中所起的作用是不同的,对于承力结构复合材料而言,基体的作用是粘接纤维、传递并分散载荷,因而要求基体具有高模量,其断裂应变应略大于纤维的断裂应变;作为胶粘剂用的基体,其作用是将被粘物粘牢,希望剥离强度高,因而要求基体的韧性好,断裂伸长率大;作为防弹复合材料,其基体的作用介于上述两者之间,要求基体具备中等模量,较好的粘接力和较大的断裂伸长率。同时由于抗弹材料承受的是一种高速撞击力,因此要求基体要有与纤维、抗弹陶瓷相适应的动态力学响应^[7]。

将 5 种树脂基体制得的贝壳珍珠层结构仿生复合材料与 5 mm 高硬度钢板组合成靶板,进行弹道试验,以其防护效果对复合材料所用基体树脂进行优选,弹道试验结果见表 1。

表 1 5 种树脂基体制得的贝壳珍珠层结构仿生复合材料弹道试验结果

基体树脂	基板损伤
共聚酰胺	基板 I 级损伤, ±0.9 mm
PE	基板穿透
PE-C	基板穿透
EP	基板穿透
E/P	基板 III 级损伤, ±2.3 mm

注:“±”代表弹道侵入装甲钢基板的垂直穿深(下同),表中垂直穿深数据为 3 次试验的均值,下同。

由表 1 可以看出,共聚酰胺树脂和 E/P 能够形成有效防护,尤其是共聚酰胺树脂的防护效果最好。这是因为共聚酰胺树脂的应变率敏感性高,变形吸收冲击能量多;另外其阻尼效果好,内耗(损耗角)大,与玻纤织物、陶瓷层的粘接界面匹配协调,止裂作用强。

2.4 贝壳珍珠层结构仿生复合材料的抗弹防护性能

将制得的共聚酰胺树脂基贝壳珍珠层结构仿生复合材料、普通抗弹陶瓷材料分别与 5 mm 厚的高硬度钢板组合成靶板,进行弹道试验。图 6、图 7 示出两种材料的单发弹损伤情况。表 2 是两种材料的相关参数和弹道试验结果。

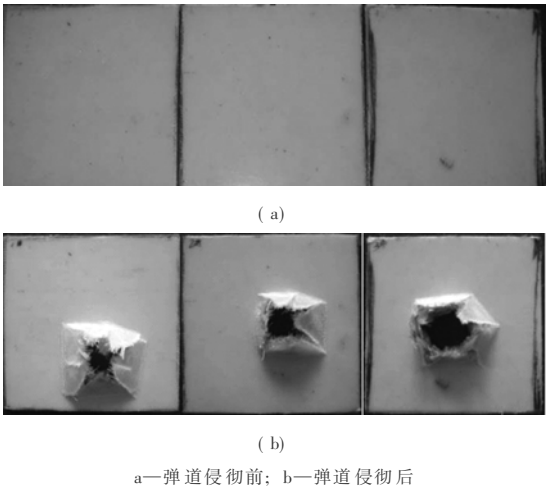


图 6 贝壳珍珠层结构仿生复合材料单发弹损伤情况

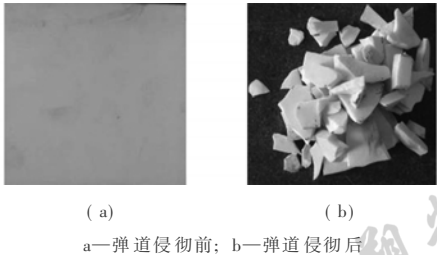


图 7 普通抗弹陶瓷本体材料单发弹损伤情况

表 2 贝壳珍珠层结构仿生复合材料和普通抗弹陶瓷材料的相关参数和弹道试验结果

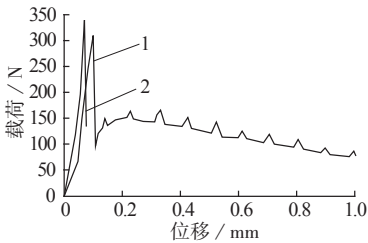
靶板材料	面密度 / kg · m ⁻²	等钢厚 / mmHRA	面内尺寸 / mm × mm	靶试结果
仿生抗弹 复合材料	14. 14	1. 8	120 × 120	基板 I 级损伤, ± 0. 9 mm
普通抗弹 陶瓷材料	21. 31	2. 7	125 × 125	基板 I 级损伤, ± 1. 1 mm

由图 6、图 7、表 2 可以看出,普通抗弹陶瓷材料受到单发弹冲击时即发生“粉碎”性解体破坏;而同样弹道条件下,在面密度更低、面内尺寸略小于普通抗弹陶瓷材料情况下,贝壳珍珠层结构仿生复合材料仍然能够形成有效防护,防护能力大幅度提升,而且损伤大大降低,仅形成了尺寸一定的弹孔,弹孔以外的材料仅有少量微裂纹,仍保持了结构的完整性。

2.5 贝壳珍珠层结构仿生复合材料的力学性能

目前多用断裂韧性、断裂功和裁荷-位移曲线来表征材料的韧性。断裂功可由载荷-位移曲线下面的面积计算^[8]。图 8 为贝壳珍珠层结构仿生抗弹材料及普通抗弹陶瓷材料的载荷-位移曲线。表 3 是贝壳珍珠层结构仿生复合材料及普通抗弹陶瓷材料的力学性能。

由图 8 可知,普通单相氧化铝抗弹陶瓷材料表现为明显的脆性断裂特征,而贝壳珍珠层结构仿生



1—仿生抗弹复合材料; 2—普通抗弹陶瓷材料

图 8 两种抗弹材料的载荷-位移曲线

表 3 仿生抗弹复合材料及普通抗弹陶瓷材料的力学性能

项目	仿生抗弹复合材料	普通抗弹陶瓷材料
弯曲强度 /MPa	258	310
断裂功 /mJ	7 056	580
断裂韧性 /MPa · m ^{1/2}	7. 8	3. 6

抗弹复合材料却呈现出明显的非脆性断裂行为。对于贝壳珍珠层结构仿生抗弹复合材料,随着载荷的增加,裂纹首先在氧化铝薄片陶瓷层内生成而后扩展导致表层氧化铝硬相层断裂,在载荷-位移曲线上表现为载荷的突然下降。裂纹扩展到树脂/氧化铝界面处受阻,由于界面结合良好,此时并不发生明显脱层,在随后的变形过程中,纤维树脂层承受的载荷增加,并通过结合良好的界面对表层氧化铝层未开裂部分继续传递载荷,从而导致第一层复合材料层断裂及氧化铝陶瓷层第二次及更多次数的断裂,当第二层氧化铝所受应力超过其断裂应力时,裂缝在第二层中扩展,如此重复多次,出现一些锯齿形波动,直至材料最终断裂。

贝壳珍珠层结构仿生复合材料的这种断裂特性一方面大大增加了断裂界面,另一方面也使得材料在完全破坏失效之前具有可以经受较大变形的能力,两种因素的综合作用,使断裂功提高约 12 倍,断裂韧性提高约 2.2 倍,从而达到增韧效果,这是单相氧化铝陶瓷块望尘莫及的。贝壳珍珠层结构仿生复合材料的形变曲线在一定程度上具有非线性断裂特性或假“塑性”特征,这说明贝壳珍珠层结构仿生复合材料与传统的单相氧化铝陶瓷块有本质上的差别,从而可能从根本上改变陶瓷的脆性破坏特征,进而降低其弹道损伤。

3 结论

(1) 原生贝壳珍珠层是由厚度约 0.5 μm、边长约 50 μm 的准多边形板片状文石成层排列、平行累积而成,其片间为有机质薄层。

(2) 用薄层氧化铝抗弹陶瓷材料与树脂基复合材料通过仿生结构设计制备了软、硬相交替叠合的

多层增韧的贝壳珍珠层结构仿生复合材料,以共聚酰胺树脂基仿生复合材料的防护效果最好。

(3) 贝壳珍珠层结构仿生复合材料具备普通抗弹陶瓷材料所不具备的高断裂韧性特点,断裂功提高约 12 倍,在断裂破坏前可吸收更多的能量。

(4) 与普通抗弹陶瓷材料受到弹道冲击时发生“粉碎”性解体破坏相比,在同样弹道条件下,面密度更低、面内尺寸略小于普通抗弹陶瓷材料的贝壳珍珠层结构仿生复合材料仍然能够形成有效防护,防护能力大幅度提升,弹道损伤仅为尺寸一定的弹孔,结构仍然保持完整,是一种新型抗弹复合材料。

参考文献

[1] 胡巧玲,李晓东,沈家骥.仿生结构材料的研究进展[J].材料

研究学报,2003(4):337-338.

[2] 王立铎,孙文珍,梁彤翔.仿生材料的研究现状[J].材料工程,1996(2):3-5.

[3] 李秀华,袁启明,杨正方.贝壳结构及陶瓷的仿生研究[J].硅酸盐通报,2003(2):53-54.

[4] 赵建民,麦康森,张文兵,等.贝壳珍珠层及其仿生应用[J].高技术通讯,2003(11):94

[5] 贾贤.天然生物材料及其仿生工程材料[M].北京:化学工业出版社,2007:9-12.

[6] 张自强.装甲防护技术基础[M].北京:兵器工业出版社,2000:159-160.

[7] 刘国权.防弹用纤维复合材料最佳树脂含量研究[J].玻璃钢/复合材料,2000(2):13-15.

[8] Ogorkiewicz R M. The advance of the armor [J]. Technology of International Defense, 1994(9):78.

STUDY ON CONCH NACRE STRUCTURE BIO-INSPIRED COMPOSITES

Huang Yusong, Zheng Wei, Xin Peixun, Wang Ling, Li Ning, Wang Degong

(CNGC Institute 53, Jinan 250031, China)

ABSTRACT The multilayer toughening conch nacre structure bio-inspired ballistic resistant composites which consisted of thin layer ceramic and resin matrix composites were prepared. The bio-inspired ballistic resistant composites had flexible layers and rigid layers at random, and alternate congruence structure as the nacre. The results showed the bio-inspired composite not only had high rigidity as inorganic material, but also had higher fracture toughness than the synthesized ceramic. In contrast with the smash of the common armor ceramic when encountered ballistic impact, the damnification of the nacre structure bio-inspired ballistic resistant composites was mitigated evidently while shielded the impact effectively.

KEYWORDS conch, nacre, structure, bio-inspired, ballistic resistant

优惠销售 2000 ~2008 年中国工程塑料加工应用技术研讨会《论文集》及论文集光盘

中国工程塑料工业协会加工应用专委会为了配合 2000 ~2008 年先后召开的中国工程塑料加工应用技术研讨会共编辑、出版了 9 本《论文集》。其内容涉及工程塑料及通用塑料的合成与改性、加工、应用、测试、模具、设备新技术,以及文献综述、评论等,尤其突出了我国工程塑料行业发展规划、热点分析,应对 REACH、RoHS 的对策等行业规则、政策。现尚有部分《论文集》以及应广大读者要求加工制作的论文集光盘,以优惠价格(含邮费)销售,欢迎订阅。

1. 《论文集》,优惠价 240 元/套,单册价格如下:

《2008 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》,论文 100 篇,正文 351 页,50 元/册;

《2007 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》,论文 100 篇,正文 343 页,45 元/册;

《2006 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》,论文 100 篇,正文 346 页,含中国工程塑料工业“十一五”发展规划,40 元/册;

《2005 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》,论文 100 篇,正文 338 页,35 元/册;

《2004 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》,论文 100 篇,正文 337 页,30 元/册;

《2003 年塑料助剂和塑料加工应用技术研讨会论文

集》,论文 105 篇,正文 373 页,25 元/册;

《2002 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》,论文 100 篇,正文 351 页,20 元/册;

《2001 年中国工程塑料加工及模具技术研讨会论文集》,论文 80 篇,正文 270 页,20 元/册;

《2000 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》,论文 100 篇,正文 339 页,20 元/册。

2. 论文集光盘,优惠价为 160 元/盘。

本光盘除收录上述 9 本《论文集》的全部内容外,还包括约 1800 人次的会议代表通讯录。

凡需购买《论文集》或论文集光盘的读者,请尽快办理邮购手续。汇款时请注明“论文集”或“论文集光盘”。

邮局汇款

收款单位:山东济南市 108 信箱杂志社 邮编:250031

电话:(0531) 85878057 85878223 85878278

传真:(0531) 85947355 85878224

银行汇款

户名:中国兵器工业集团第五三研究所

开户银行:济南市工商银行经十一路支行

帐号:1602001229014425546

网上订购 <http://www.epa1973.com>