

复合材料的仿生研究¹⁾

周本濂

(中国科学院金属研究所,中国科学院国际材料物理中心,沈阳 110015)

摘要 自然界生物材料经过亿万年的进化,造就了多种优异结构和综合性能以及结构与性能的匹配特征。我们从材料角度研究它们的规律,进行仿生设计,将会有助于解决复合材料中存在的问题。本文在分析天然生物材料复合特性及当前人工复合材料存在问题的基础上,系统地介绍了仿生设计进展情况和已取得的结果。

关键词 仿生探索,复合材料,生物材料,分形树,方法论

Abstract Composite materials employ both matrix and reinforcement properties to provide high performance, but they are difficult to design. Biomaterials in nature are composites that provide inspiring examples of completeness and efficiency. Biomimetic analyses, design and testing are a new direction in the study of composite materials. Several examples are presented to show how biomimetic methods can significantly improve material properties.

Key words biomimetic design, composites, biomaterial, fractal-tree, methodology

1 引言

复合材料由基体和增强体(或功能)体组成,具有增强体(或功能体)和基体的共同优良性能,往往不仅表现为结构材料而且同时是功能材料。换言之,体现出“杂化优势”。经过几个阶段的发展,今日所谓先进复合材料的研究动向是为了满足多功能的需求和提高性能/价格比。

自从本世纪70年代初期以来,先进复合材料一直处于材料科学技术的前沿^[1],并将大量应用于未来的不同领域。可以预言,在本世纪末和下世纪初先进复合材料将作为最重要的材料之一来发展。由于结构多样和工艺复杂,复合材料的结构设计在实践上十分困难。人们知道,自然界的生物材料具有复合结构,经过亿万年的自然选择与进化,形成了大量天然合理的复合结构。所有这些均可作为我们寻求仿生设

计和验证试验新途径时的参考。

仿生设计的实质是在寻求复合材料设计的优化途径时不仅求其结构上的形似,而且求其实质上的神似。在这方面已经取得一些进展,而且一系列有关物理、力学和技术问题已经找到了答案。本文将对此加以评述。

2 当前复合材料研究中的一些疑难问题^[2]

基于不同观点通常可将复合材料划分为不同类型,如金属基、陶瓷基和高分子基复合材料,或分为连续纤维、非连续纤维、晶须、颗粒和晶片增强复合材料,当前在结构型复合材料研究中的一些疑难问题可归结为如下几个方面:

2.1 连续纤维的脆性和界面设计的困难

1) 国家自然科学基金重大项目。
1994年10月10日收到初稿,1994年12月26日收到修改稿。

绝大多数增强用高强和高模连续纤维均为脆性，特别是陶瓷纤维如碳质，SiC， Si_3N_4 和 Al_2O_3 更是如此。其断裂韧性 K_{Ic} 在 $2-5 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ 之间^[3]。

2.2 短纤维易从基体拔出导致增强失效

短纤维增强复合材料的成型性和可加工性是这类材料的优点，但其性能往往因短纤维的脱粘和拔出效应而降低^[4]。

2.3 晶须长径比不易选择

一大类高强和高刚度的单晶陶瓷晶须已经发展成功^[5]，但其长径比的选择并非易事，过大的长径比将导致在基体中产生大于临界尺寸的裂纹，而过小则使其对基体的增强效应降低。

2.4 寻求陶瓷基复合材料增韧方法时遇到的困难^[6]

陶瓷因其具备一系列优良性能而在人类发展史上起过非常重要的作用，但其最大的弱点就是脆性。由于结构和工艺复杂，使得寻求陶瓷基复合材料增韧途径时困难重重。

2.5 如何找到复合材料内部损伤的愈合方法

复合材料特别是金属基复合材料的高强度和高刚度将使其成为未来重要的结构材料，但因增强用连续纤维的延伸率低，常使复合材料在载荷下产生内部损伤^[1,7]，而这些损伤的愈合方法不易找到。

3 生物材料的优良复合特性

生物材料的优良特性为复合材料设计展示了光辉的前景。

几乎地球上的所有生物材料都属于复合材料。其中一些具有高强度和高模量，即使由陶瓷材料组成其断裂韧性亦不低。与其他材料相比，生物材料的最显著特点是具有自我调节功能，也就是说，作为有生命的器官，生物材料能够一定程度地调节自身的物理和力学性质，以适应周围环境。再者，一些生物材料具有自适应和自愈合能力^[8]。我们工作的目的就是把生物材料看作复合材料，研究其结构和功能特点，并用以设计和制造先进复合材料。

3.1 生物材料的复合特性

大多数复合材料的优良性能由其组分的复合来保证。生存下来的生物结构大都符合环境要求，并成功地达到了优化的水平。组成单元的层次结构在植物界和动物界均甚普遍。植物的细胞和动物骨骼均可视作生物材料的增强“纤维”，木材的宏观结构是由树皮、边材和芯材组成的复合材料，而其微观结构由许多具有不同功能的细胞构成。木材和竹材的主要化学成份与一些先进的复合材料相同。在有关的因素中，纤维的体积分数，纤维壁厚以及微纤丝在纤维中的取向角和这种生物材料的刚度和强度甚为密切。

3.2 功能适应性

无论是从形态学的观点还是从力学的观点来看，生物材料都是十分复杂的，这种复杂性是长期自然选择的结果，是由功能适应性所决定的。Roux 指出，一个器官对其功能的适应性只能由实践进化而来，而自然进化的趋向是用最少的材料来承担最大的外力^[9]。作为动物承载系统的主要部分，骨骼将承担任何外来载荷。即使骨的外形不规则且内部组织分布不均，但骨可将高密和高强的物质置于高应力区。

由于树木具有负的向地性，通常生长挺直，一旦树木倾斜，偏离了正常位置，便会在高应力区产生应力木，使树干重新恢复正常位置^[10]，这无疑说明树木具有某种反馈功能和自我调节的能力。

3.3 生物材料的创伤愈合

生物有机体的显著特点之一是具有再生机能。受到损伤破坏以后机体能自行修补创伤。骨折后断裂处的血管破裂^[10]，血液由血管的撕裂处流出，形成以裂口为中心的血肿，继而成为血凝块，称为破裂凝块，初步将裂口连接。接着形成由新生骨组织组成的骨痂于裂口区内和周围。裂口附近的骨内膜和骨外膜开始增生和加厚，成骨细胞大量生长而制造出新的骨组织，称为骨痂，然后中间骨痂和内外骨痂合并，在成骨细胞和破骨细胞的共同作用下将原始骨痂逐渐改造成正常骨。

3.4 生物材料复合结构分析的一些实例

在材料研究中可以找到很多仿生模拟的实例,例如早期飞机的结构就是模仿鸟类和昆虫。红外探测器研究受到响尾蛇的启发,声纳的出现则是受到海豚本能的启示。一种特殊类型的超高强人造蜘蛛丝已在美国通过仿生和基因工程研究出来。现代复合材料的仿生研究可在“日本复合材料学会志”上找到,其中发表了一系列题为“仿生设计”的论文^[1]如:“木材结构的一些神秘特点”,“贝类及其韧带”,“生物体的硬组织”,“皮肤结构的工程应用”等。

从这些以及其他日文论文中可以看出,所有的作者都只是分析了生物材料的复合结构和性能,真正的仿生设计尚未付诸实践,而这正是我们研究的主要目的,并且已经进行了一些工作^[1,2,7,12,15,16]。

4 复合材料的仿生设计与试验示例

4.1 仿竹复合材料的优化设计^[1,12]

在寻找模仿生物材料优化结构的复合材料结构设计新方法方面,已经进行了一些尝试。天然竹材被看作一种复合材料,研究其微观和微观结构及其力学性能颇有意义。

4.1.1 竹材的结构与力学性能

竹干的截面图可在任何一本植物学书中找到^[13],增强体——维管束的分布是不均匀的,外层(所谓竹青部分或表层系统)致密,体内(中部或基体系统)逐步散开,而在内层(竹黄部分或髓环)部分变为另一种细密结构。

拉伸强度和密度曲线在径向是变化的^[12]。杨氏模量、弯曲强度和压缩强度曲线的变化趋势和拉伸强度类似。这些性能都是在竹干的竹青部分有最高值,然后沿着厚度方向逐渐降低。

4.1.2 竹材中维管束系统的优化特性

活竹通常所受的外力为弯曲载荷,如风、雪等。按照材料力学,此时竹干的外部将产生最大的正应力,这一点正好对应于上述强化外部的力学性能分布。建立在优化设计原理基础上

的模型推导指出,竹材的复合结构满足“最小-最大原理”。也就是说以最少的材料和结构发挥最大的效能^[12]。

4.1.3 以竹作为复合材料进行模拟的仿生优化模型的实验研究

将竹干进行拓扑变换,提出了仿竹优化梁模型,其中纤维以梁的中线面为对称分布。这一模型以碳纤维/环氧树脂进行了验证。实验结果指出,仿竹结构复合材料的平均弯曲强度比具有同量基体和纤维、但结构分布均匀的复合材料的平均强度高 81%,最高值高 103%。

同样可以预料其他基体复合材料的弯曲强度和断裂韧性也可以仿竹的形式加以改善。

4.2 竹纤维的精细结构^[2]

很多陶瓷纤维既强且刚,特别是那些用来作为复合材料增强体的纤维,其主要缺点是它们的延伸率和断裂韧性低。

人们知道竹材表层(竹青)的高强和高韧主要是由于竹纤维的优越性能所致。

竹材由维管束和薄壁细胞组成,而维管束包括筛管和韧皮纤维。实际上韧皮纤维承担了绝大部分力学载荷。竹纤维的精细结构^[14]包含多层厚薄相间的层,每层中的微纤丝以不同升角分布,与纤维的交角通常厚层为 3—10°,薄层为 30—45°。不同层间界面内升角逐渐地变化,这意味着可以避免几何的和物理的突变,因而相邻层间的结合可以大为改善。

根据以上分析,所提纤维增强复合材料增强体的一个放大的仿生模型示于图 1(a)。对于传统的纤维增强复合材料,纤维通常成束出现,示如图 1(b)。仿生模型的改进之处具体表现在三个方面:(a):空心柱;(b):纤维螺旋分布;(c):多层结构。

由解析计算可知,增加外层厚度使正向刚度有少量降低,但切向刚度大幅度增高。换言之,定量结果可以说明为什么天然植物纤维经过数百万年的进化后需要形成这种多层次的复杂结构。

具多层次陶瓷涂层的碳纤维和空心碳纤维已在中国科学院金属研究所制出,而且其他类型

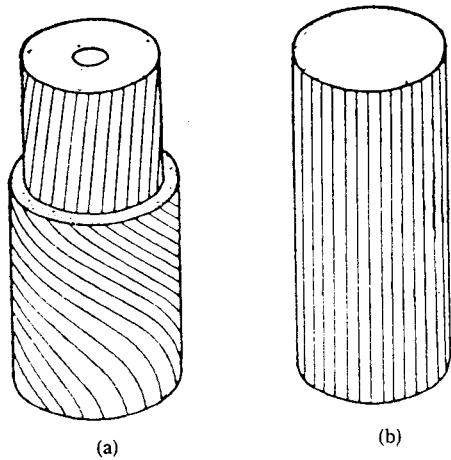


图 1 纤维增强复合材料的仿生模型和传统复合材料中一束纤维的模型

增强体的仿生设计正在研究中。

4.3 仿动物骨的哑铃型增强体^[2,15]

动物长骨的外形特点为两端粗大、中间细长,骨端圆滑过渡到中部,不会出现应力集中。长骨两端粗大,一则可以减缓压应力的冲击,有利于应力传递;二则可与肌肉相互配合,使肢体重比提高。受此启发,我们把短纤维设计成“哑铃状”,而类似的形状则统称为哑铃型,经过理论分析和模型验证,均表明这种短纤维的增强效果比平直纤维高出一倍以上,具有哑铃形状的晶须制备亦已取得初步进展。

4.4 分形树结构型纤维的拔出^[16]

提出了一个关于分形树结构型纤维从基体中拔出情况的近似理论,以研究其定量过程。这一模型来自模仿土壤中的树根和草根。正像人们为加固河岸和堤坝而栽树种草一样。在实验研究人造分形树结构型纤维时观测到纤维拔出的力和能量随分叉角变大而增高。这一理论用于指导实验是成功的,由其可以推知以这种类型的纤维增强的复合材料比平直纤维增强复合材料的强度和断裂韧性均高,而文献指出,平直纤维增强复合材料的强度和断裂韧性不可能同时提高^[17,18]。因此本项研究对于指导纤维的设计十分重要。

4.4.1 分形树结构模型

分形树模型由 Mandelbrot 提出^[16],具有

无限自相似性。自相似性表示对一固定尺寸膨胀或收缩后的新系统将和原系统具有相同的结构。每一部分可以由相似比从总体得到

$$\alpha(M) = 1/M^{1/D}, \quad (1)$$

或

$$D = \log(M)/\log(1/\alpha), \quad (2)$$

这里 M 表示生成子数目, α 表示相似比,而 D 表示分形维数,在分形树结构中分叉级数是无穷的,但在分叉纤维模型中无此必要,取一级或两级分叉纤维模型更为实际。

4.4.2 纤维的拔出力和拔出能

归一化载荷 P 定义为

$$P = (P_{max})_0/(P_{max})_{\phi=0}. \quad (3)$$

当 $\Phi = 0$ 时,对周长为 S_1 ,嵌入长度为 L 和切变强度 τ_s 的平直纤维来说,最大纤维拔出力假设为 P_{max0} ,并等于 $S_1 L \tau_s$,则平直纤维以一定角度 Φ 自基体拔出时的拔出力为 $P_{max0} \exp(f\Phi)$,而 f 为缓冲摩擦系数。因此,一级分叉纤维最大拔出力 P_{max1} 可表示为

$$P_{max1} = S_1 L \tau_s / 2 + S_2 L \tau_s \exp(f\Phi), \quad (4)$$

即

$$P_{max1}/P_{max0} = 0.5 + S_2 \exp(f\Phi)/S_1, \quad (5)$$

其中 S_1 和 S_2 分别为纤维主干和分支的周长。

两级分叉纤维的拔出模型如图 2 所示。其相应表达式为

$$\begin{aligned} P_{max2}/P_{max0} &= 0.33 + 0.48 \exp(f\Phi) \\ &\quad + 0.59 \exp(2f\Phi). \end{aligned} \quad (6)$$

一级分叉纤维的拔出能可由下式算出:

$$W_{p01}/W_{p00} = 0.75 + 0.5 S_2 \exp(f\Phi)/S_1,$$

而两级分叉纤维拔出能比值为

$$\begin{aligned} W_{p02}/W_{p00} &= 0.56 + 0.48 \exp(f\Phi) \\ &\quad + 0.19 \exp(2f\Phi). \end{aligned} \quad (8)$$

4.4.3 实验研究

本研究所使用的钢单丝直径为 0.28mm。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子中,最后将环氧树脂倒入模中并抹平自由表面。对一级分叉纤维,分叉角为 $2\Phi = 30^\circ, 60^\circ, 90^\circ$ 和 120° ,两级分叉纤维 $2\Phi = 30^\circ, 60^\circ$ 和 90° 。同时也准备了无分叉试样。对每一 2Φ

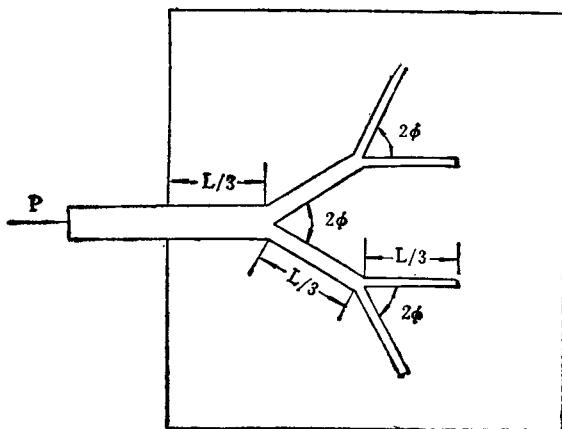


图 2 两级分叉纤维拔出模型

和无分叉试样对每一 2Φ 和分叉试样都有 8 个试样,所有纤维嵌入在基体中的长度均为 20mm。

纤维的归一化拔出能与 2Φ 的关系,及与实验数据的比较示如图 3。理论与实验结果都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。

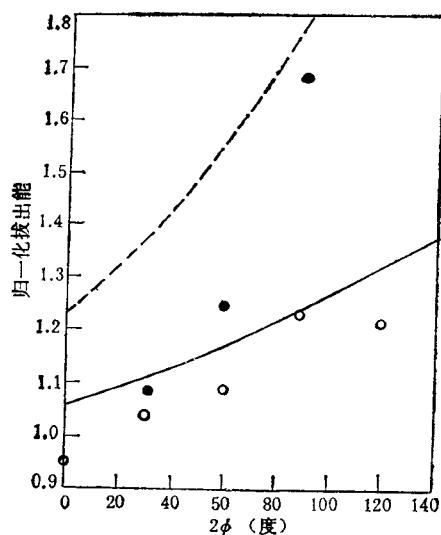


图 3 归一化拔出能(即 W_{p01}/W_{p00} 和 W_{p02}/W_{p00})随分叉角 2Φ 变化的指数拟合曲线(实线和虚线)与实验数据(○和●)对比: 实线和○为一级分叉纤维; 虚线与●为两级分叉纤维

纤维对复合材料断裂功的贡献为纤维拔出能的平均值^[4,16],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。而纤维的分叉可增加纤维的拔出力和拔出能, 因此分形树结构的纤维可以提高复合材料的断裂韧性。

对于“土壤中分叉根”仿生模型的理论和实验研究显示, 复合材料的韧性可由改变纤维结构来改善。

4.5 材料内部损伤愈合的一些尝试^[1]

当机体受到损伤时, 植物或动物体内的内分泌系统均会分泌出一定物质进行填充、愈合或者局部再生。这一过程启发我们去探寻材料内部损伤的愈合方法。按照物理学中耗散结构的特点, 愈合的本质就是一开放系和周围环境进行物质和能量交换, 并进行自组织的过程。以铝作为试样, 进行了实验^[7], 达到了预期的目的。

5 结束语

智能材料或机敏材料在世界上研究得十分活跃。这些材料必须具有某种功能适应、感知和自愈合能力, 这一点正好可由仿生探索来达到。

由以上关于复合材料仿生设计的描述可知, 所要进行的仿生是求其神似而非形似, 即对生物学规律进行仿效, 从方法论的角度看可以归纳为:

- (1) 观察现象, 接受概念和获取灵感;
- (2) 发掘规律, 提出模型并定量计算;
- (3) 进行复合结构设计, 改进材料性能和提出新的设想;
- (4) 进一步研究仿生模拟并寻求解决问题的更好办法。

应该指出, 复合材料的仿生探索可能对所有类型的复合材料都是有用的, 包括金属基、陶瓷基、高分子基和混杂型复合材料。

参 考 文 献

- [1] B. L. Zhou and C. X. Shi., In Frontiers of Materials Research/Electronic and Optical Materials, eds. M. Kong and L. Huang, Elsevier Science Publ. B. V., Amsterdam, (1991), 137.
- [2] B. L. Zhou., JOM, Feb. (1994), 57.
- [3] A. G. Evans., Paper Presented at the Introd. Workshop on Comp. Mater., Trieste, Italy, No. 1(1990).

- [4] M. Taya and R. J. Aisenault., Metal Matrix Composites, Pergamon, Oxford, (1989), 63.
- [5] K. Saganuma, *J. Japan Society of Comp. Mater.*, **17**-3(1991), 97.
- [6] B. L. Zhou., In Proc. Intern. Symp. Fine Ceramics, Arita, Japan, (1992), 99.
- [7] Q. Y. Zeng, S. H. Li and B. L. Zhou., In Proc. Pacific Rim Intern. Conf. Mater., Hangzhou, China, (1992), 943.
- [8] Y. C. Fung., Biomechanics, Science Press, Beijing, (1983), 246.
- [9] A. H. Westing, *Botanical Review*, **34**(1968), 51.
- [10] J. T. Gerard, Life Science, MacMillan Publishing Co., New York, (1978), 313.
- [11] *J. Japan Soc. Comp. Mater.*, **13**-6(1987), 252; **14**-1(1988), 14; **14**-2(1988), 49; **14**-3(1988), 91; **11**-3(1985), 108.
- [12] S. H. Li, Q. Y. Zeng and B. L. Zhou., Advanced Structural Materials, ed. Y. F. Han., Elsevier Sci. Publ. B. V., Amsterdam, (1991), 87.
- [13] H. J. Cao, Botany, Beijing Publ. House of Chinese Forestry, (1978), 98.
- [14] N. N. Wai, H. Nanko and K. Marakami, *Wood Sci Technol.*, **19**(1985), 211.
- [15] X. B. Tian, Master Degree Thesis of Inst. Met. Res., Acad. Sinica, (1992).
- [16] S. Y. Fu, B. L. Zhou and C. W. Lung., *Smart Mater. Struct.*, **4**(1992), 180.
- [17] J. L. Helfet and B. L. Harris., *Mater. Sci.*, **7**(1972), 494.
- [18] G. A. Cooper, ibid., **5** (1970), 645.

有机及高分子薄膜电致发光¹⁾

张志林 蒋雪茵

(上海科学技术大学材料科学系, 上海 201800)

摘要 有机薄膜电致发光, 因其具有低压直流驱动、高亮度、高效率、多色、能制成大面积等优点, 有可能制成彩色平板显示, 成为当前研究的热点。本文介绍了有机及高分子电致发光发展的历史、器件结构、发光原理和它的未来。

关键词 薄膜电致发光, 有机薄膜, 高分子薄膜, 发光

Abstract Organic and polymer thin film electroluminescence has attracted much interest because of its possible applications in large-area, full color, high luminescence displays which can be driven with low dc voltage. The basic principles of these materials and devices are reviewed and future prospects discussed.

Key words electroluminescence, organic thin film, polymer thin film, diode

“秀才不出门, 便知天下事”如果说在三十年前这还仅是梦想的话, 而在信息时代的今天, 这几乎成了现实。每天打开电视, 就会看到那五彩缤纷的世界, 巴塞罗那奥运会的辉煌, 波黑战火的纷飞, 小小银屏, 将世界尽收眼底。不仅如此, 在实验室, 在家中, 计算机成了你最好的助手, 终端显示器帮你计算帮你理财。60年代的黑白电视没有使人们满足。人们期待着彩色图象来表现多彩的世界。当彩色电视相当普及之时, 人们仍不满意: 难道不能用更简单的结构取代体积庞大的真空显象管。这样, 平板显

示在人们的需求中应运而生。多年来, 薄膜电致发光, 等离子体显示, 液晶显示作为平板显示而相互竞争。近年来, 液晶显示虽然已有独占鳌头之势, 但它是被动式光源, 视角小, 反应速度慢, 而且工艺复杂, 仍不尽人意。人们仍然期望着能有一种制造工艺简单、价格便宜的平板显示器。80年代末发展起来的有机薄膜电致发光器件, 正是低压直流驱动、易于制成大屏幕、且具有全色的器件, 在实现彩色平板显示方

1) 1994年9月29日收到初稿, 1994年11月28日收到修改稿。