

文章编号:1004-7220(2011)05-0420-06

胫骨生物复合材料多级微纳米结构的韧性机理

陈斌^{1a,b}, 张智凌^{1a}, 尹大刚^{1a}, 袁权^{1a}, 范镜泓^{1a,2}

(1. 重庆大学 a. 资源及环境科学学院工程力学系, b. 煤矿灾害动力学与控制国家重点实验室, 重庆 400044;

2. School of Engineering, Alfred University, NY 14802, USA)

摘要: **目的** 研究胫骨生物复合材料多级优良微纳米结构的韧性机理。**方法** 利用扫描电镜观察胫骨成骨的多级微纳米结构。通过多级微纳米结构模型分析揭示胫骨的韧性机理。**结果** 胫骨是一种由羟基磷灰石和胶原蛋白组成的、具有多级微纳米结构的生物复合材料。在不同尺度下的微纳米结构模型分析表明胫骨多层微纳米结构增加了胫骨的断裂能,而羟基磷灰石纤维片的交叉微结构以及羟基磷灰石纳米纤维片的长细形状尺寸增加了纤维片的拔出能。**结论** 胫骨多级优良微纳米结构赋予胫骨高的断裂韧性,可用于仿生复合材料设计。

关键词: 胫骨; 生物复合材料; 多级微纳米结构; 韧性; 模型分析; 断裂能**中图分类号:** R 3 **文献标志码:** A

Toughness mechanism of hierarchical micro-nanostructures from shankbone biocomposite

CHEN Bin^{1a,b}, ZHANG Zhi-ling^{1a}, YIN Da-gang^{1a}, YUAN Quan^{1a}, FAN Jing-hong^{1a,2}

(1. a. Department of Engineering Mechanics, College of Resource and Environment Science, b. State key Laboratory of Coal Mine Disaster Dynamics and Control, Chongqing University, Chongqing 400044, China; 2.

School of Engineering, Alfred University, NY 14802, USA)

Abstract: Objective To investigate the toughness mechanism of the hierarchical and eximious micro-nanostructures from shankbone biocomposite. **Methods** The hierarchical micro-nanostructures of a mature shankbone were observed with a scanning electronic microscope and then to explore the toughness mechanism of this shankbone by the analyses on the models with hierarchical micro-nanostructures. **Results** The shankbone was made from a kind of biocomposite with hierarchical micro-nanostructures, consisting of hydroxyapatite and collagen protein matters. The micro-nanostructural model analyses at different scales indicated that the multilayer microstructure of the bone increased its fracture energy and the crossed microstructure of the hydroxyapatite fiber sheets as well as its long and thin shape size enhanced the maximum pullout energy of the fiber sheets. **Conclusions** The hierarchical and eximious micro-nanostructures in the bone endow the shankbone with high fracture toughness, and can be applied to the design of biomimetic composites.

Key words: Shankbone; Biocomposite; Hierarchical micro-nanostructures; Toughness; Model analysis; Fracture energy

动物用来承受载荷的骨、齿,软体动物的壳以及节肢动物的外甲壳等都具有相当优良的力学性质。自然生物复合材料优良力学性质及特殊功能可能远

远超过具有类似成分及构成的人造复合材料^[1-3],其原因是自然生物复合材料被自然界从分子到纳米、微米各个尺度上优化,形成了在形状、尺寸及分布等

收稿日期:2011-09-01; 修回日期:2011-09-20

基金项目:国家自然科学基金资助项目(10872221,50921063)。

通讯作者:陈斌,教授,博士研究生导师,E-mail:bchen@cqu.edu.cn。

各方面高度优化的多尺度(多级)微纳米结构^[1-5], 深入研究生物复合材料的力学及物理性质与其多尺度(多级)微纳米结构之间的关系,对于开发高性能仿生复合材料具有重要意义。

哺乳动物的骨是一种代表性的自然生物复合材料,经过若干世纪的选择进化,具有了高的强度、刚度及断裂韧性,为动物躯体的支撑和运动的完成发挥了不可缺少的重要作用。骨主要由骨盐、有机物质及少量水所组成^[1-2]。骨盐的主要成份为磷酸钙和碳酸钙,其主要形式为羟基磷灰石晶体,另有少量无定形的磷酸钙混合物^[3-5]。羟基磷灰石晶体的最小单位可以用分子式 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_2$ 来表达,其结晶的长度约为 5 ~ 10 nm,并随骨龄的增加而增大^[6-7]。骨盐的大量存在是骨具有高强度和高刚度的主要缘由^[3-5]。骨中的有机物质主要为各种胶原蛋白,另有少量氨基多糖和糖蛋白质^[6-7]。骨胶原主要为 I 型胶原,其一般成份及分子结构与皮肤及肌腱等的胶原类似,骨胶原蛋白的存在以及他与骨盐的结合形式是骨具有高断裂韧性的主要缘由^[8-9]。近年来,人们对骨已经进行了理论和实验等多方面的研究。Yamashita 等^[9]在对长骨的研究中发现,为增加骨的强韧性,有贯穿纤维在骨微单元(layer)与层之间桥联;按照这一精细结构特征,他们在制备多层复合材料时加入晶须,并通过磁场使晶须位于恰当的方向,在材料的层间形成桥联,使复合材料层面的 I 型断裂韧性大幅度提高。Katayama 等^[10]根据松质骨的微结构特点建立了蜂窝结构形式的仿生固-液复合材料模型,并用此模型预测和分析了其压应力扩散的优化机制。Budyn 等^[11]提出一个多尺度方法来模拟拉伸状态下,人的皮质骨中的多重裂纹扩展。并通过建立材料本构方程和进行有限元模型分析得到骨的断裂强度、宏观力学响应以及在微观尺度下的应力应变场。强调了骨的微结构特征对其失效及断裂破坏的影响。Armelle 等^[12]使用电子计算机 X 射线断层扫描技术考察了人的皮质骨微结构特征,考察结果与超声波和扫描电镜的考察结果进行了比较。孔隙率的测试结果可被用来预测老年病人的骨断裂。朱乐等^[13]研究了羚牛新鲜股骨密质骨的静态拉伸与压缩性能,得到了羚牛股骨密质骨在单向拉伸与压缩下的应力应变关系和基本力学参数;他们的扫描电镜观察表明羚牛股骨密质

骨在微观结构上是由丛状骨和哈佛氏系统组成,其中哈佛氏系统沿径向的分布比较平均。马信龙等^[14]应用有限元方法研究了不同加载强度和偏轴角对股骨头松质骨空间分布情况和力学性能变化的影响,得出股骨头松质骨小梁空间分布与力学适应性密切相关的结论。这些研究成果都表明,对自然生物复合材料骨的研究以及在此基础上的仿生设计,能够在较大程度上改善人造复合材料的性质及开发新型高性能复合材料并应用于工程及医学的各个领域。本研究利用扫描电镜观察了胫骨成骨的微纳米结构特征,根据观察到的胫骨多级微纳米结构特征,通过模型分析,探讨了胫骨的高断裂韧性与其多级优良微纳米结构的关系。

1 实验材料和方法

动物骨的微纳米结构随骨的种类不同而不同,也随骨龄的变化而变化^[7-8]。本研究采用的是家猪的胫骨成骨,因此,本实验观察到的胫骨成骨微纳米结构特征并不一定代表所有骨的微纳米结构特征。采用以下步骤制备骨的扫描电镜试样:(1)从新鲜胫骨上除去肉组织,并以 95% 的酒精清洗其表面,然后用外力使其沿不同方向自然断裂,制成大小约 5 mm 的扫描电镜试样。(2)将得到的试样进行 1 h 的脱水处理,然后用 KYKY-203 离子溅射仪在其表面喷涂上一层约为 10 nm 厚的金钼涂层。(3)将制备好的试样放入 Amary-KYKY-1000B 扫描电镜内,保持电压为 18 kV,在放大倍数为 20 ~ 12 000 倍范围内对试样的断裂表面进行扫描电镜观察。

2 观察结果

(1)在较小尺度下的扫描电镜观察表明,胫骨成骨是一种由无机羟基磷灰石(硬相)与有机胶原蛋白(软相)构成的自然生物复合材料。在此复合材料中,硬相羟基磷灰石以层状形式排列,而软相有机胶原蛋白层分布其间起黏合的作用(见图 1)。观察发现,羟基磷灰石层平行于骨的表面排列,这使得硬相羟基磷灰石的方向与骨的纵向主载荷或主应力方向一致,从而使羟基磷灰石能很好地发挥其承载能力和增强作用。进一步观察发现,在胫骨多层结构中存在许多微裂纹,这些微裂纹不是垂直于羟基磷灰石层直线地扩展和贯穿各层,而是沿软相胶原

蛋白层方向不断地折拐和分叉,消耗断裂能量。

(2) 在较大尺度下的扫描电镜观察发现,每一羟基磷灰石层又是由羟基磷灰石纤维片所组成(见图2)。这些羟基磷灰石纤维片垂直于他们所在的层整齐排列。观察发现相邻羟基磷灰石层中的羟基磷灰石纤维片具有完全不同的方向,他们构成一种交叉微结构(见图2)。在此交叉微结构中,交叉角是相当的大(大约90°)。

(3) 在更大尺度下的扫描电镜观察发现羟基磷灰石纤维片又是由平行排列、长而薄的羟基磷灰石纳米纤维片所组成(见图3),羟基磷灰石纳米纤维片的厚度在纳米的尺度(大约为几十到几百纳米)。在胫骨中观察到的多级优良微纳米结构,应该是胫骨生物复合材料具有高断裂韧性的缘由。他可通过胫骨生物复合材料多级微纳米结构模型分析来说明。

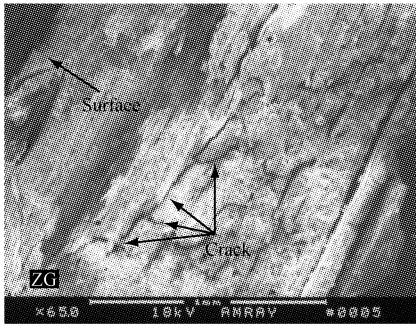


图1 平行于骨表面的羟基磷灰石层
Fig.1 Hydroxyapatite layers parallel to the surface of bone

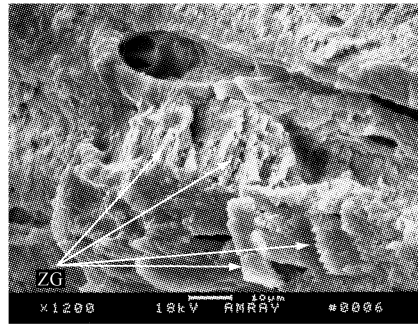


图2 羟基磷灰石纤维片的交叉微结构
Fig.2 Crossed microstructure of hydroxyapatite fiber sheets

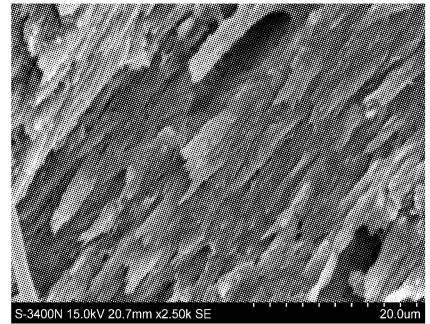


图3 平行的羟基磷灰石纳米纤维片
Fig.3 Parallel hydroxyapatite nano-fiber sheets

3 多级微纳米结构模型分析

3.1 胫骨多层微结构模型分析

在对胫骨微结构观察中,发现胫骨是由无机羟基磷灰石层(硬层)和黏接他们的有机胶原蛋白层(软层)构成的多层微结构。由于材料的断裂韧性密切相关于材料的断裂能^[15]。本节通过建立胫骨多层微结构模型,揭示胫骨多层微结构使其断裂能增加,从而使胫骨具有高断裂韧性的机理。

胫骨多层微结构模型如图4所示,包含若干无机羟基磷灰石硬层和有机胶原蛋白软层。由实验可知,由于在此多层微结构中有有机软层的存在,胫骨沿垂直于其表面断裂时,裂纹除了在无机硬层上沿垂直于硬层表面方向扩展外,还将在有机软层中扩展。因此可设在此多层结构中将形成如图4所示的裂纹扩展路径。设此多层微结构模型包含有 m 个无机硬层,他们有相同的厚度 h_1 ,而模型的厚度为 H_1 。由于无机硬层的厚度远大于有机软层的厚度,可近似认为 H_1 即为无机硬层的总厚度。即有

$$H_1 = mh_1 \quad (1)$$

设裂纹在有机软层中扩展的平均长度为 L ,可得在

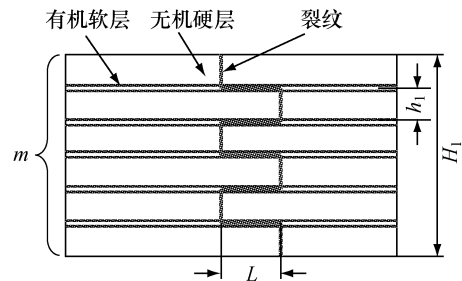


图4 胫骨多层微结构模型
Fig.4 Multilayer microstructural model of the shankbone

此多层微结构中,裂纹扩展到完全贯穿结构所需的能量(断裂能)为

$$W_{\text{multilayer}} = W_0^h H_1 t + 2W_0^s (m - 1) Lt \quad (2)$$

式中: t 为裂纹的宽度。 W_0^h 和 W_0^s 分别为在无机硬层和有机软层中扩展单位面积裂纹所需的能量。但若为单层结构($m = 1$),由式(2)可得单层结构贯穿断裂所需能量为

$$W_{\text{monolayer}} = W_0^h H_1 t \quad (3)$$

进而得到裂纹在多层和单层结构中扩展到贯穿整个结构所需的能量之差为

$$\Delta W = 2W_0^s (m - 1) Lt \quad (4)$$

从式(4)可以看出:多层结构裂纹扩展到贯穿破坏,比单层结构多消耗断裂能为 ΔW ,且此断裂能随多层结构的层数 m 的增加而增加。这就是为什么在高韧性自然生物复合材料骨中采用层状微结构,并且其层数是相当的多。这种多层微结构使胫骨具有高的断裂韧性。

3.2 羟基磷灰石纤维片交叉微结构模型分析

当纤维增强复合材料断裂时,作为增强相的纤维有被拔出的趋势。因此,复合材料的断裂韧性是紧密相关于其增强相纤维的最大拔出能。即纤维的最大拔出能越大,复合材料的断裂韧性也就越大。因此可以通过分析胫骨生物复合材料羟基磷灰石纤维片的最大拔出能来研究胫骨的断裂韧性。

在对胫骨微结构的观察中也发现羟基磷灰石层由羟基磷灰石纤维片组成,且相邻羟基磷灰石层中的羟基磷灰石纤维片构成一种交叉微结构。这种羟基磷灰石纤维片交叉微结构应该有利于增加其纤维片的最大拔出能,从而使胫骨具有高的断裂韧性。本节通过建立胫骨羟基磷灰石纤维片交叉微结构模型,探讨胫骨与其羟基磷灰石纤维片交叉微结构有关的韧性机理。

首先,研究一片羟基磷灰石纤维的最大拔出能,假设此羟基磷灰石纤维片被垂直地埋设在其胶原蛋白基体中,此纤维片的宽度、厚度和长度分别为 b 、 h 和 l ,而羟基磷灰石纤维片与基体之间的界面剪应力 τ 是相关于纤维片的轴向位置 x 。当羟基磷灰石纤维片端部作用一个沿其轴向的拔出力(见图5),一段长度为 dx 的羟基磷灰石纤维片的拔出力可写为

$$df_0 = 2(b+h)\tau(x)dx \quad (5)$$

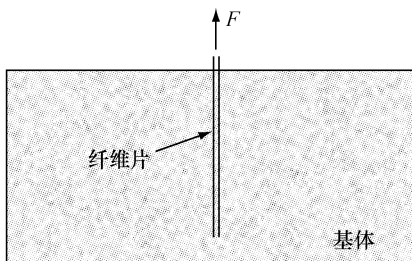


图5 垂直纤维片拔出模型
Fig.5 Pullout model of a vertical fiber sheet

相应的拔出能为

$$dw_0 = 2(b+h)\tau(x)xdx \quad (6)$$

进而从基体中拔出整个纤维片需要的拔出能为

$$W_0 = 2(b+h)\int_0^l \tau(x)xdx \quad (7)$$

设羟基磷灰石纤维片与基体的界面剪应力 τ 随拔出力的增加而增加,当他达到界面剪切强度 τ_s 时,羟基磷灰石纤维片的拔出力达到最大值,此时对应的最大拔出能为

$$(W_0)_{\max} = (b+h)l^2\tau_s \quad (8)$$

但若羟基磷灰石纤维片是被倾斜地埋设在其基体中,一个与此纤维片轴向方向成夹角 ϕ 的拔出力使其拔出时(见图6),一段长度为 dx 的羟基磷灰石纤维片的拔出力可表示为^[16]

$$df_\phi = 2(b+h)\exp(\phi \cdot f)\tau(x)dx \quad (9)$$

式中, f 为羟基磷灰石纤维片和基体之间的摩擦系数。

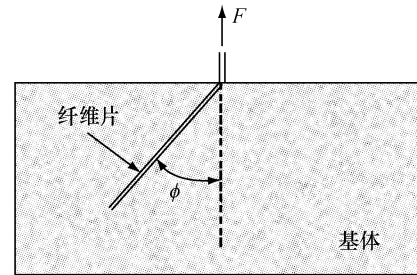


图6 倾斜纤维片拔出模型
Fig.6 Pullout model of a inclined fiber sheet

同样,设羟基磷灰石纤维片和基体之间的界面剪应力随拔出力的增加而增加,当其达到界面剪切强度 τ_s 时,羟基磷灰石纤维片的拔出力达到其最大值,从而得到从基体中拔出整个羟基磷灰石纤维片所需要的最大拔出能为

$$(W_\phi)_{\max} = (b+h)l^2\tau_s\exp(\phi \cdot f) \quad (10)$$

根据羟基磷灰石纤维片交叉微结构的主要结构特征,建立交叉微结构模型如图7所示。设该模型由两个羟基磷灰石纤维层所组成,每层包含1片代表性羟基磷灰石纤维片,且他们具有相同宽度 b 、厚度 h 和长度 l 。并设在两个纤维层中的代表性纤维片之间的交叉角为 φ ,而拔出力与纤维片轴向的夹角均为 ϕ ($\phi = \varphi/2$)。则在此模型中羟基磷灰石纤维片的最大拔出能为

$$(W_{\text{cro}})_{\max} = 2(b+h)l^2\tau_s\exp(\varphi \cdot f/2) \quad (11)$$

当交叉角为 0° 时(非交叉微结构),羟基磷灰石纤维

片的最大拔出能为

$$(W_{ncro})_{max} = 2(b + h)l^2\tau_s \quad (12)$$

定义一个反映因交叉角增加,羟基磷灰石纤维片最大拔出能也增加的物理量-最大拔出能增加比: $R = (W_{cro})_{max} / (W_{ncro})_{max}$, 可得:

$$R = e^{\varphi/2} \quad (13)$$

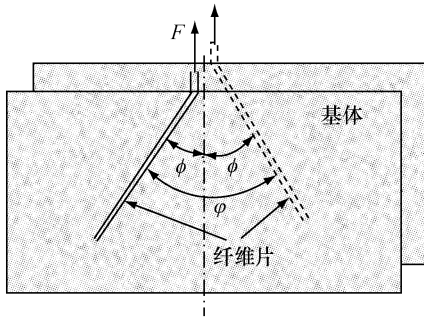


图7 纤维片交叉微结构模型
Fig.7 Model of crossed microstructure of fiber sheets

图8显示了最大拔出能增加比 R 与交叉角 φ 之间的关系。由图8可以看出交叉微结构的最大拔出能大于非交叉微结构的最大拔出能。并且随交叉角的增加,最大拔出能增加比 R 也增加。即交叉角越大,交叉微结构纤维片的最大拔出能较非交叉微结构最大拔出能增加越多。这就是为什么在胫骨中的羟基磷灰石纤维片采用交叉微结构,并且取相当大的交叉角(大约 90°)。具有大交叉角的羟基磷灰石纤维片使纤维片具有大的拔出能,这使得胫骨生物复合材料具有高的断裂韧性。

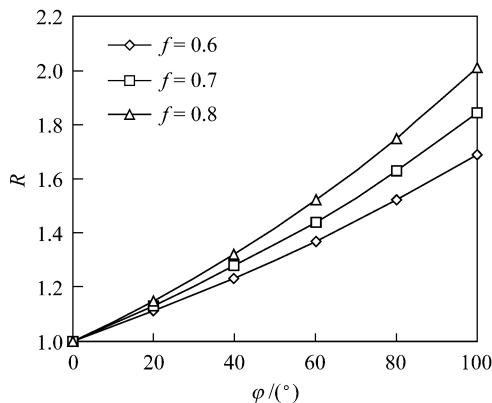


图8 最大拔出能增加比 R 与交叉角 φ 的关系
Fig.8 Increasing ratio R vs. crossed angle φ

3.3 羟基磷灰石纳米纤维片平行纳米结构模型分析

在对胫骨微纳米结构的观察中也发现羟基磷灰

石纤维片又是由羟基磷灰石纳米纤维片所组成。这些羟基磷灰石纳米纤维片具有长而细的形状并构成一种平行纳米结构。这种平行纳米结构应该也有利于增加其最大拔出能,从而使胫骨具有高的断裂韧性。本节通过建立胫骨羟基磷灰石纳米纤维片平行纳米结构模型,揭示胫骨与其羟基磷灰石纳米纤维片平行纳米结构有关的韧性机理。

根据羟基磷灰石纳米纤维片平行纳米结构的主要结构特征,建立的平行纳米结构模型如图9所示。

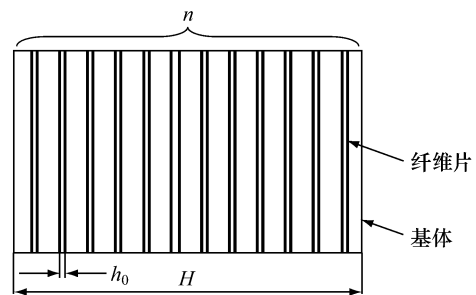


图9 纤维片平行纳米结构模型
Fig.9 Model of the parallel nanostructure of the fiber sheets

该模型显示一宽度为 H 的羟基磷灰石片包含 n 片平行的羟基磷灰石纳米纤维片。设纳米纤维片的宽度、厚度与长度分别为 b_0 、 h_0 和 l_0 。由式(8)可得在平行纳米结构中的 n 片羟基磷灰石纳米纤维片的最大拔出能为

$$(W_0)_{max} = n(b_0 + h_0)l_0^2\tau_s \quad (14)$$

由于羟基磷灰石纳米纤维片的厚度远小于其宽度,式(14)可改写为

$$(W_0)_{max} = nb_0l_0^2\tau_s \quad (15)$$

又由于羟基磷灰石纤维片的厚度远大于起黏合作用的有机胶原蛋白的厚度,由式(15)和图9可得

$$(W_0)_{max} = Hb_0l_0^2\tau_s/h_0 \quad (16)$$

式(16)反映了在平行纳米结构中羟基磷灰石纳米纤维片最大拔出能与纳米纤维片形状尺寸的关系。由此可知羟基磷灰石纳米纤维片的最大拔出能随纳米纤维片的宽度尺寸 b_0 和长度尺寸 l_0 的增加而增加,而长度尺寸 l_0 对最大拔出能有更明显的影响:最大拔出能随纳米纤维片长度尺寸 l_0 的增加按幂函数的规律增加。这就是为什么在胫骨中的羟基磷灰石纳米纤维片具有相当大的长度尺寸。由式(16)还可知,羟基磷灰石纳米纤维片的最大拔出能

随其厚度尺寸 h_0 的减小而增加。这就是为什么胫骨羟基磷灰石纳米纤维片取非常小的厚度尺寸(在纳米尺度)。羟基磷灰石纳米纤维片长而细的形状尺寸使其具有大的拔出能,这使得胫骨生物复合材料具有高的断裂韧性。

4 结语

扫描电镜观察显示胫骨成骨是一种由羟基磷灰石和胶原蛋白组成的多级自然生物复合材料。羟基磷灰石和胶原蛋白平行于骨的表面排列,构成胫骨的多层微结构。观察也发现每层羟基磷灰石又是由羟基磷灰石纤维片所组成。相邻羟基磷灰石层中的羟基磷灰石纤维片具有不同的方向,构成一种羟基磷灰石纤维片的交叉微结构。进一步的观察还发现,这些羟基磷灰石纤维片又是由平行排列的、长而细的羟基磷灰石纳米纤维片所组成,这构成一种纳米纤维片的平行纳米结构。本文建立了不同尺度下的微纳米结构模型,并分析了胫骨多级微纳米结构的韧性机理。结果显示:胫骨多层微结构、纤维片交叉微结构以及纳米纤维片的平行纳米结构都对胫骨高断裂韧性做出了贡献。本研究工作作为仿生高性能复合材料设计提供了有益的指导。

参考文献:

- [1] Currey JD. The many adaptations of bone [J]. *J Biomech*, 2003, 36(10): 1487-1495.
- [2] Fratzl P, Gupta HS, Paschalis EP, *et al.* Structure and mechanical quality of the collagen-mineral nano-composite in bone [J]. *J Mater Chem*, 2004, 14: 2115-2123.
- [3] Woesz A, Rimpler M, Stampfl J, *et al.* Towards bone replacement materials from calcium phosphates via rapid prototyping and ceramic gelcasting [J]. *Mater Sci Eng C*, 2005, 25(2): 181-186.
- [4] Taylor D. Fracture and repair of bone: A multiscale problem [J]. *J Mater Sci*, 2007, 42(21): 8911-8918.
- [5] Hazenberg JG, Taylor D, Lee TC. The role of osteocytes and bone microstructure in preventing osteoporotic fractures [J]. *Osteoporos Inter*, 2007, 18(1): 1-8.
- [6] Deligianni DD, Apostolopoulos CA. Multilevel finite element modeling for the prediction of local cellular deformation in bone [J]. *Biomech Model Mechanobiol*, 2008, 7(2): 151-159.
- [7] Koester KJ, Ager JW, Ritchie RO. Aging and Fracture of human cortical bone and tooth dentin [J]. *JOM*, 2008, 60(6): 33-38.
- [8] Kim JH, Niinomi M, Akahori T, *et al.* Fatigue properties of bovine compact bones that have different microstructures [J]. *Inter J Fatigue*, 2007, 29(6): 1039-1050.
- [9] Yamashita S. Interlaminar Reinforcement of Laminated Composite by Addition of Oriented Whiskers in the Matrix [J]. *J Compos Mater*, 1992, 26(3): 1254-1263.
- [10] Katayama T, Yamamoto H, Nozato T, *et al.* Development of solid-fluid biomimetic composites load dispersion effect of controlled hydrostatic pressure [J]. *Mater Process Technol*, 2001, 119(4): 65-71.
- [11] Budyn E, Hoc T, Jonvaux J. Fracture strength assessment and aging signs detection in human cortical bone using an X-FEM multiple scale approach [J]. *Comput Mech*, 2008, 42(4): 579-591.
- [12] Armelle B, Sabline B, Christine C, *et al.* Three-dimensional characterization of cortical bone microstructure by micro-computed tomography: Validation with ultrasonic and microscopic measurements [J]. *J Orthop Sci*, 2007, 12(2): 141-148.
- [13] 朱乐,赵红平,宋延龄,等. 羚羊股骨密质骨力学性能的实验研究[J]. *清华大学学报(自然科学版)*, 2006, 46(20): 301-304.
- [14] 马信龙,付鑫,马剑雄,等. 股骨头内松质骨空间分布和力学性能变化有限元分析[J]. *医用生物力学*, 2010, 25(6): 465-470.
- [15] 伍颖. 断裂与疲劳[M]. 武汉: 中国地质大学出版社, 2008: 46-51.
- [16] Zhang J, Li VC. Effect of inclination angle on fiber rupture load in fiber reinforced cementitious composites [J]. *Composites Sci Technol*, 2002, 62(6): 775-781.