

多尺度类贝壳珍珠质层状与梯度 结构仿生陶瓷-树脂复合材料

高科丰^{1,2}, 何昕昕^{1,2}, 刘增乾^{1,2}, 张哲峰^{1,2}

(1. 中国科学院 金属研究所, 沈阳 110016; 2. 中国科学技术大学 材料科学与工程学院, 沈阳 110016)

摘 要: 陶瓷材料的本征脆性及对结构缺陷的高度敏感, 严重制约了其在结构承载、抗冲击以及复杂服役环境中的广泛应用。以贝壳为代表的天然生物陶瓷材料在长期演变中形成了复杂而精巧的多尺度结构, 兼具高强度和韧性, 可为人造陶瓷材料设计提供重要启示。本研究利用坯体累积叠轧技术结合逐层构筑工艺, 制备得到具有多尺度类贝壳珍珠质层状与梯度结构的仿生陶瓷-树脂复合材料。该材料在微观尺度上呈现出类似天然贝壳的“砖-泥”结构, 在介观尺度上则表现为陶瓷相含量沿厚度方向呈周期性交替或梯度变化, 从而构建出多尺度层状与梯度仿生结构。本研究系统评估了仿生材料的力学性能, 并与组成相一致的均质结构进行对比, 揭示了仿生结构、力学性能及损伤机制之间的内在联系。结果显示, 多尺度层状与梯度结构仿生材料沿厚度方向呈现出高达数倍的硬度和弹性模量差异。特别是具有“软-硬-软”梯度结构的仿生材料表现出更优的强度-韧性协同效应, 其强度、断裂功、断裂与冲击韧性均显著高于相同陶瓷含量的均匀材料, 这主要归因于该结构能够有效拓宽应力分布范围, 减轻局部应力集中, 并促进机械能的广泛耗散。本研究有望为高强韧仿生陶瓷-树脂复合材料的结构优化设计提供理论依据与方法参考。

关 键 词: 陶瓷-树脂复合材料; 仿生设计; 多尺度结构; 梯度; 力学性能

中图分类号: TB332 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2025)05-0573-10

Bioinspired Nacre-like Ceramic-polymer Composites with Multiscale Layered and Gradient Structures

GAO Kefeng^{1,2}, HE Xinxin^{1,2}, LIU Zengqian^{1,2}, ZHANG Zhefeng^{1,2}

(1. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China; 2. School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Shenyang 110016, China)

Abstract: Due to their intrinsic brittleness and high sensitivity to structural flaws, ceramics face a fundamental limitation in applications that require mechanical load-bearing capacity, impact resistance, and reliable performance under complex service conditions. Natural ceramic-based materials, such as nacre, have evolved intricate multiscale structures through long-term evolutionary processes, effectively integrating high strength and fracture toughness, offering valuable inspiration for the design of synthetic ceramics. This study utilized an accumulative rolling technique

收稿日期: 2025-08-19; 收到修改稿日期: 2025-10-21; 网络出版日期: 2025-10-31

基金项目: 国家重点研发计划(2020YFA0710404); 国家自然科学基金(52173269, 52471152)

National Key R&D Program of China (2020YFA0710404); National Natural Science Foundation of China (52173269, 52471152)

作者简介: 高科丰(1997-), 男, 博士研究生. E-mail: kfgao22b@imr.ac.cn

GAO Kefeng (1997-), male, PhD candidate. E-mail: kfgao22b@imr.ac.cn

通信作者: 刘增乾, 研究员. E-mail: zengqianliu@imr.ac.cn

LIU Zengqian, professor. E-mail: zengqianliu@imr.ac.cn

combined with a layer-by-layer assembly process to fabricate bioinspired ceramic-polymer composites featuring nacre-like layered and gradient structures at the multiscale. The composites exhibit a characteristic nacre-like “brick-and-mortar” architecture at the microscale, as well as periodic or gradient variations in ceramic content at the mesoscale, collectively forming bioinspired multiscale layered and gradient structures. The mechanical properties of the bioinspired composites were systematically investigated and compared with uniform composites with equivalent ceramic content. The relationships between the bioinspired structures, mechanical properties, and damage characteristics were elucidated. The results demonstrate that the bioinspired composites exhibit variations of up to several times in local hardness and elastic modulus along the thickness direction. In particular, the gradient composite with a “soft-hard-soft” configuration achieves superior strength-toughness synergy, demonstrating significantly higher strength, work of fracture, and fracture and impact toughness compared to the uniform materials with the same ceramic content. This enhancement is primarily attributed to the ability of this architecture to broaden stress distribution, reduce local stress concentrations, and facilitate extensive dissipation of mechanical energy. This study provides a useful reference and guidance for the structural design of strong and tough bioinspired ceramic-polymer composites.

Key words: ceramic-polymer composite; bioinspired design; multiscale structure; gradient; mechanical property

陶瓷材料因其高硬度、高强度以及优异的耐磨、耐腐蚀和耐高温性能,广泛应用于航空航天、能源和国防等领域。然而,陶瓷材料的本征脆性及对结构缺陷的高度敏感性限制了其服役可靠性和应用范围。因此,提升陶瓷材料的断裂韧性已成为材料科学与工程领域亟待解决的关键问题之一。相比于人造陶瓷材料,天然生物陶瓷材料在长期进化过程中形成了复杂精巧的微观结构,能够有效协同高强度与高韧性,展现出优异的力学性能和良好的损伤容限^[1-2]。贝壳是高强韧天然生物陶瓷材料的典型代表。以红鲍壳的珍珠质层为例^[3-4],文石片($\phi 10\ \mu\text{m} \times 0.5\ \mu\text{m}$)在有机质基体中以层状形式交错堆叠并定向排列,片层表面分布大量纳米凸起,相邻层通过纳米尺度的矿物桥相互连接,构建出软硬交替的“砖-泥”微观层状结构^[4-5]。这种结构能够激发裂纹沿片层界面偏转、矿物桥断裂耗能以及有机质塑性变形等多重增韧机制^[5-8],使珍珠质层的断裂韧性较其单一组分提升近三个数量级^[8],为设计高性能人造陶瓷材料提供了重要启示。通过模仿天然贝壳的结构进行仿生设计,将坚硬的陶瓷相与柔韧的树脂相以软硬交替的层状结构形式复合,已被证实可有效提升陶瓷材料的韧性^[9-11]。围绕类贝壳珍珠质结构仿生陶瓷-树脂复合材料的设计、制备及其性能优化已开展了大量探索,并取得了显著的增韧效果^[12-15]。

除软硬交替的层状结构外,天然贝壳通常还表现出从宏观到分子层面的多尺度结构特征,即在不同尺度上均呈现出特定的结构形式^[3, 16]。例如,红鲍壳珍珠质中,文石片和有机质以微观“砖-泥”结

构形式构筑厚度为 0.1~0.3 mm 的介观层,而相邻介观层间以厚度约 20 μm 的富有机质层分隔,形成具有多尺度特征的层状结构^[3]。该多尺度结构能够通过不同尺度的结构优化,促进强度与韧性的跨尺度协同增效,进而赋予材料整体优异的强韧性能^[17-18]。此外,天然生物陶瓷材料普遍还具有梯度结构,表现为矿物含量^[19]、结构单元尺寸^[20]与取向等参数随空间位置逐渐变化^[21],形成显著的非均质特征。该梯度结构不仅有助于整合不同区域的性能优势,还能缓解界面处的应力集中,从而提高材料的整体损伤容限^[22-24]。因此,在类贝壳软硬交替层状结构的基础上,进一步通过仿生设计引入仿生多尺度和梯度结构,有望为人造陶瓷材料的高效增韧提供新的机会与途径^[25-27]。然而,当前类贝壳仿生材料的研究仍存在两方面不足:(1)现有研究多集中于有限的空间尺度和相对均质的微观结构,对多尺度与梯度结构的探索仍显不足;(2)仿生材料的力学性能与其多尺度和梯度结构特征之间的关系尚不清晰,亟需开展系统研究。

本研究采用团队前期开发的陶瓷坯体累积叠轧技术结合逐层构筑工艺^[28],构建出具有多尺度类贝壳珍珠质层状与梯度结构的仿生陶瓷-树脂复合材料。该材料不仅在微观尺度上具有类似贝壳珍珠质的软硬交替“砖-泥”结构,而且在介观尺度上表现出层状与梯度结构特征。本研究系统考察了仿生材料的力学性能,并将其与组成相同的均质结构进行比较,探究了仿生结构与力学性能及损伤机制之间的关系。相关工作有望为高性能仿生陶瓷-树脂复合材料的结构优化设计提供参考依据与指导。

1 实验方法

1.1 陶瓷浆料制备

将等效直径为 7~11 μm 、厚度约为 0.5 μm 的片状氧化铝($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 德国默克公司)与直径约为 50 nm 的摩尔分数 3%氧化钇稳定氧化锆(3Y-TZP, 焦作众成新材料有限责任公司)混合, 其中 3Y-TZP 约占陶瓷粉体摩尔总量的 12%。然后, 将等效直径约为 18 μm 、厚度小于 8 μm 的鳞片状石墨(45 μm (325 目), 吉仓纳米科技有限公司)加入混合陶瓷粉体中, 石墨片的体积分数设为 0%、15%、30%、45%和 60%。将混合固体粉末分散在去离子水中制备稀浆料, 固体粉末与去离子水的质量比为 1:6, 以降低浆料黏度, 促进粉末充分分散。接着, 在浆料中添加占固体粉末总质量 4.5%的羟丙基甲基纤维素(HPMC, 上海迈瑞尔化学技术有限公司)和 1%的铵基聚甲基丙烯酸盐阴离子分散剂(Darvan CN, 迈瑞尔生化科技有限公司), 并不断搅拌。所得五种浆料分别置于塑料容器中, 并利用滚筒式球磨机以 10 r/min 的速度球磨 48 h, 以确保充分混合。之后, 将球磨好的浆料置于 50 $^{\circ}\text{C}$ 加热台上持续搅拌, 防止粉末因重力而沉降或偏聚。随着水分逐渐蒸发, 浆料黏度逐步升高, 最终经反复揉练形成类似面团状的混合物。

本研究选用 3Y-TZP 作为添加相, 其具有优异的强韧性能, 且在烧结过程中不与氧化铝反应。同时, 3Y-TZP 烧结温度略低于氧化铝, 可在较低温度下实现氧化铝的片间连接。选用石墨片作为占位剂, 其凭借天然片状结构在轧制剪切作用下易于沿轧制

方向择优取向排列, 进而构筑仿生层状结构。石墨在空气中约 600 $^{\circ}\text{C}$ 开始氧化, 1000 $^{\circ}\text{C}$ 基本去除, 气体产物 CO/CO_2 可直接挥发, 不引入杂质, 也不干扰陶瓷的烧结过程。此外, 石墨来源广泛且成本低廉, 不会显著增加复合材料的制备成本。

1.2 陶瓷骨架构筑

采用双辊轧机分别对上述 5 种不同石墨片含量的“面团”进行重复的累积叠轧操作, 使氧化铝片与石墨片沿轧制方向择优定向排列。如图 1(a)所示, 对“面团”进行不少于 30 个循环的“轧制-折叠-再轧制”处理, 得到厚度约为 0.25 mm 的薄坯体。如图 1(b)所示, 将轧制形成的薄坯体切割成尺寸为 30 mm $\times$ 30 mm 的正方形片。根据石墨片体积含量分别以 0-60%-0-60%...和 15%-45%-15%-45%...的形式依次交替堆叠 10 层, 得到两种多级类珍珠质层状结构的坯体, 分别命名为 L1 和 L2。此外, 按照 0-15%-30%-45%-60%-60%-45%-30%-15%-0 以及 60%-45%-30%-15%-0-0-15%-30%-45%-60%顺序堆叠, 形成两种梯度类珍珠质结构的坯体, 分别命名为 G1 和 G2, 如图 1(c)所示。将 30%石墨片含量的薄坯体堆叠 10 层, 制得具有均匀类珍珠质结构的对比样。然后沿垂直于堆叠薄坯体的方向施加 8 MPa 的压力并保压 2 h, 得到 5 种生坯。生坯在 50 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥箱中干燥 24 h, 然后采用箱式电阻炉在 600 $^{\circ}\text{C}$ 空气中煅烧 3 h 以去除石墨片, 最后在 1400 $^{\circ}\text{C}$ 马弗炉中烧结 2 h, 得到具有开放多孔结构的陶瓷骨架。骨架中相邻氧化铝陶瓷片层之间形成连接, 但未完全烧结致密, 添加的 3Y-TZP 纳米颗粒在氧化铝片层表面形成纳米尺

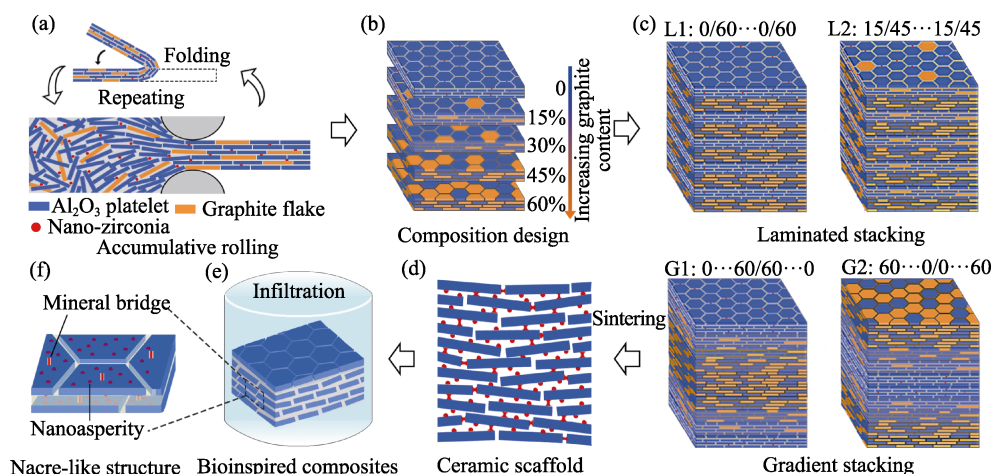


图1 仿生陶瓷-树脂复合材料的制备过程示意图和微观“砖-泥”结构的形成机制

Fig. 1 Schematic illustration of the fabrication procedure of the bioinspired nacre-like ceramic-polymer composites and the formation mechanism of the brick-and-mortar structure

(a) Schematic of the accumulative rolling process; (b) Thin sheets with varying graphite flake contents produced via rolling; (c) Stacking configurations of thin sheets for the fabrication of bioinspired multiscale layered and gradient composites; (d) Microstructure of the porous ceramic scaffold; (e) Infiltration of the scaffold with liquid monomers; (f) Nanoscale structure of the resulting bioinspired composites

度的凸起,并在相邻氧化铝片层之间形成连接桥,如图 1(d)所示。

1.3 液态树脂浸渗

将甲醇与去离子水按 9:1 的质量比混合,随后添加适量冰乙酸(国药集团化学试剂有限公司),调节溶液至 pH 4。接着,加入 25%(质量分数)的 3-(异丁烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷偶联剂(g-MPS, 上海驰叶有限公司)并搅拌 2 h,以确保混合均匀,得到表面改性溶液。将干燥的陶瓷骨架浸入上述溶液中,静置 24 h 进行表面改性,从而提高陶瓷骨架与树脂界面的润湿性和结合强度。改性后的陶瓷骨架在 40 °C 环境中干燥至少 24 h,然后利用液态甲基丙烯酸甲酯(MMA, 上海麦克林生化科技有限公司)单体对其进行浸渗处理,具体步骤如下。在 MMA 中加入 0.5%(质量分数)的偶氮二异丁腈引发剂(AIBN, 迈瑞尔生化科技有限公司),在约-0.1 MPa 的负压条件下,将陶瓷骨架浸入 MMA 中并保持 2 h,以促进树脂渗透至多孔结构内部。随后添加足量树脂单体,使骨架完全浸没,并保持 24 h,以实现完全浸渗。然后将材料置于室温和自然光照下,使树脂在引发剂作用下缓慢固化,避免发生爆聚和引入气孔等缺陷。最后,将固化后的复合材料在 90 °C 下热处理 2 h,以促使树脂单体完全聚合,得到仿生陶瓷-树脂复合材料,如图 1(e)所示。仿生材料中,氧化铝片与树脂相交替排列,形成类似天然贝壳珍珠质层的微观层状“砖-泥”结构,其中氧化铝片作为“砖块”,树脂作为“泥”。此外,3Y-TZP 形成的纳米凸起和矿物桥也与贝壳珍珠质中文石片层表面的纳米结构相似,如图 1(f)所示。

1.4 微观结构表征

使用阿基米德排水法测定烧结得到的陶瓷骨架的孔隙率 P :

$$P = 1 - \frac{m_0 \rho_m}{(m_2 - m_1) \rho_r} \quad (1)$$

式中, m_0 为陶瓷骨架在空气中的质量, m_1 为骨架浸泡 24 h 后悬挂在甲醇中的质量, m_2 为骨架刚从甲醇中取出并挥发掉表面多余甲醇后的质量, ρ_m 为甲醇的密度(0.79 g/cm³), ρ_r 为陶瓷相的密度(基于 α -Al₂O₃ 和 3Y-TZP 的体积分数,根据混合规则确定为 4.11 g/cm³)。

使用 Sigma 500 型场发射扫描电子显微镜(SEM, 德国 Zeiss 公司)在 20 kV 加速电压下表征仿生材料抛光处理后的微观结构及复合材料力学测试后的断口形貌。观察前对样品进行喷金处理,以减

轻样品表面电荷累积效应。使用 Xradia Versa XRM-500 型三维 X 射线显微镜(德国 Zeiss 公司)在 80 kV 加速电压下,对仿生材料的三维形貌进行 X 射线三维成像(XRT)扫描重建。样品为直径约 0.65 mm 的柱状体,沿垂直于厚度方向加工制备。三维图像的像素尺寸约为 1.37 μ m。采用 Avizo Fire 7.1 软件(法国 Visualization Sciences Group 公司)对图像进行处理和分析。

1.5 力学性能测试

1.5.1 纳米压痕

在位移控制模式下,采用配有三角金刚石 Berkovich 压头的 Agilent G200 型纳米压痕仪,对抛光后的样品厚度截面进行测试。最大压入深度设定为 2 μ m,加载速率为 10 nm/s,保载时间为 10 s,沿厚度方向的相邻压痕间距设定为 50 μ m。

1.5.2 三点弯曲试验

使用 Instron E1000 型力学试验机测试树脂浸渗前的多孔陶瓷骨架和浸渗后得到的仿生复合材料的弯曲性能,加载位移速率为 0.1 mm/min,长方体样品的厚度和宽度均为 2.2 mm,跨距为 20 mm,沿垂直于片层方向施加载荷,即垂直于轧制方向。每组样品不少于 3 个。采用双尾 Student's t 检验分析力学性能差异的显著性,当 $p < 0.05$ 时认为存在显著性差异,并用符号*在图中表示。

1.5.3 断裂韧性测试

通过单边缺口弯曲(SENB)实验,利用 JEOL JSM-6510 型扫描电子显微镜(JEOL, 日本)原位测试仿生复合材料的断裂韧性。基于 ASTM E1820-13 标准^[29],样品的厚度为 2.2 mm,宽度为 4.4 mm,跨距为 16 mm,加载位移速率为 5 μ m/min。在样品宽度方向以及靠近树脂侧的中心位置使用金刚石线切割机切割出深度约 2.2 mm 的缺口,缺口垂直于片层的排列方向。随后,使用手术刀对缺口尖端进行锐化处理,确保缺口尖端位于复合材料表面。原位测试之前需对样品进行喷金处理,在测试过程中,通过 SEM 实时监测裂纹的扩展过程。复合材料抵抗裂纹萌生的平面应变断裂韧性 K_{IC} 可通过如下公式计算得到:

$$K_{IC} = \frac{FS}{BW^{3/2}} f\left(\frac{a}{W}\right) \quad (2)$$

式中, F 为载荷, S 为跨距, B 为样品的厚度, W 为样品的宽度, a 为加工缺口的深度, $f\left(\frac{a}{W}\right)$ 为与裂纹长度和样品宽度有关的无量纲函数(式(3))。

$$f\left(\frac{a}{W}\right) = \frac{3\left(\frac{a}{W}\right)^{1/2} \left[1.99 - \frac{a}{W} \left(1 - \frac{a}{W} \right) \left(2.15 - 3.93 \frac{a}{W} + 2.7 \left(\frac{a}{W} \right)^2 \right) \right]}{2 \left(1 + 2 \frac{a}{W} \right) \left(1 - \frac{a}{W} \right)^{3/2}} \quad (3)$$

1.5.4 冲击韧性测量

使用截面为 2.2 mm×2.2 mm、加载跨距为 22 mm 的立方体样品, 通过 HIT50P 型摆锤冲击试验机(德国 Zwick 公司)测试冲击韧性, 冲击能量为 2 J。冲击测试中载荷的施加方向与三点弯曲试验相同, 均垂直于片层结构方向。

1.6 有限元模拟

使用商用有限元软件 Abaqus(法国 Dassault Systemes 公司)建立两种二维平面应变模型, 分别对应均匀材料(154.3 μm×31.7 μm)和 G2 梯度材料(154.3 μm×32.5 μm), 模拟三点弯曲测试过程的加载跨距为 148.3 μm。在 SENB 模拟中, 为更好地再现实验条件, 在模型的一端添加 3 μm 厚度的保护层, 并在该区域内引入一个深度为 3 μm、尖端半径为 12.5 μm 的预制缺口。均匀材料模型由 10 层陶瓷含量一致的均质层组成; G2 梯度材料模型则由 5 种不同陶瓷含量的层按“软-硬-软”的顺序依次排布(共 10 层), 形成沿厚度方向对称分布的梯度结构。各层间为理想的紧密结合状态, 确保界面处的变形连续。层内陶瓷片沿其长轴方向定向排列。各组成相的参数如下: 陶瓷片的长度为 10 μm, 厚度为 0.5 μm, 密度为 3.94 g/cm³, 弹性模量为 300 GPa, 抗拉强度为 1000 MPa, 泊松比为 0.25; 树脂相的密度为 1.19 g/cm³, 弹性模量为 3 GPa, 抗拉强度为 100 MPa, 泊松比为 0.35。鉴于陶瓷片在加载过程中几乎不发生塑性变形, 因而在模拟中将其简化为线弹性材料; 树脂相则模拟为弹塑性材料, 设定其应力-应变关系为理想弹塑性, 屈服应变平台设置为 0.03。

2 结果与讨论

图 2(a)展示了制备得到的不同结构类型的仿生陶瓷-树脂复合材料在厚度截面上的二维与三维微观形貌。由图可见, 对于多尺度层状结构仿生材料(L1 和 L2), 陶瓷相的含量在厚度截面上呈现明显的周期性交替变化。在梯度结构仿生材料中, G1 的陶瓷相含量沿厚度方向先减小后增加, G2 则呈相反的变化趋势, 均表现出陶瓷相含量沿厚度方向的梯度

分布。对于不同仿生材料, 具有相同陶瓷相含量的介观层厚度约为 0.22 mm, 构成仿生材料的一级层状结构。如图 2(b)所示, 在具有不同陶瓷相含量的介观层中, 长度约 10 μm、厚度约 0.5 μm 的 Al₂O₃ 片在树脂基体中沿其长轴方向(即沿轧制方向)呈择优定向排列, 形成具有“砖-泥”结构特征的二级结构。具有不同陶瓷相含量的相邻介观层之间连续紧密连接, 陶瓷相在烧结过程中实现有效融合, 而填充其中的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)树脂相在三维空间内保持连续并贯穿各层, 确保层间界面结合良好(图 2(c))。如图 2(d, e)所示, 用丙酮腐蚀去除表面的树脂相后, 可清晰地观察到相邻 Al₂O₃ 片之间以纳米尺度的矿物桥连接, 而且 Al₂O₃ 片表面存在大量的纳米凸起。这是由添加的 3Y-TZP 纳米颗粒在 Al₂O₃ 片表面及片间烧结形成, 从而构筑出仿生材料的三级纳米结构。由此可见, 制备的仿生复合材料在多级尺度上具有与天然贝壳珍珠质相似的结构特征。值得注意的是, 不同仿生材料(L1、L2、G1、G2)与对比样(均匀材料)的密度(~2.2 g/cm³)和陶瓷相体积分数(~35%)基本一致, 因此可以排除组成的影响, 这一比较主要体现了结构的作用。

图 3 展示了四种仿生材料的纳米压痕硬度 H 和模量 E 沿厚度方向的变化规律。如图 3(a, b)所示, L1 和 L2 两种多尺度层状结构仿生材料的硬度 H 和模量 E 均在厚度方向上呈现周期性交替变化, 变化周期对应于两个介观层的厚度(~0.44 mm)。其中, L1 的硬度变化范围为 0.22~1.60 GPa(相差约 6.3 倍), 模量为 3.50~60.50 GPa(相差约 16.3 倍), 其变化幅度明显大于 L2(硬度 0.41~1.56 GPa, 相差约 2.8 倍; 模量 20.75~58.98 GPa, 相差约 1.8 倍)。如图 3(c, d)所示, G1 和 G2 梯度结构仿生材料的硬度和模量沿厚度方向均呈连续的梯度变化。其中, G1 的硬度和模量先降低后升高, 表现出“硬-软-硬”的梯度特征; 而 G2 则表现相反, 其硬度和模量先升高后降低, 呈现出“软-硬-软”的梯度特征。

图 4(a)展示了在三点弯曲条件下, L1、L2、G1、G2 以及均匀材料的典型载荷-位移曲线。五种材料在断裂前均未出现明显的塑性变形。其中, G1 的曲线斜率最大, 说明其刚度最高; 而 G2 在断裂时的位移最大。图 4(b, c)分别呈现了几种材料的表观弯曲强度和断裂功, 其中断裂功是通过断裂时载荷-位移曲线下方的总面积除以样品横截面积计算得出。比较同类型结构, L2 的弯曲强度和断裂功均高于 L1, 且两者均低于均匀材料; 而 G1 和 G2 的弯

曲强度相近, 约为 200 MPa, 均明显高于均匀材料 (约 170 MPa) 和层状结构材料 (L1 和 L2)。由于五种复合材料的陶瓷体积分数均约为 35%, G1 和 G2 材料更高的弯曲强度突显了其多尺度梯度仿生结构优异的强化效率。值得注意的是, G2 的断裂功约为

G1 的 1.7 倍以及均匀材料的 1.5 倍, 说明“软-硬-软”的仿生梯度结构有利于提高材料在断裂过程中消耗的机械能。

四种仿生结构的多孔骨架在断裂前承受的最大载荷均高于均匀结构, 其中 G1 骨架最大承受载荷最

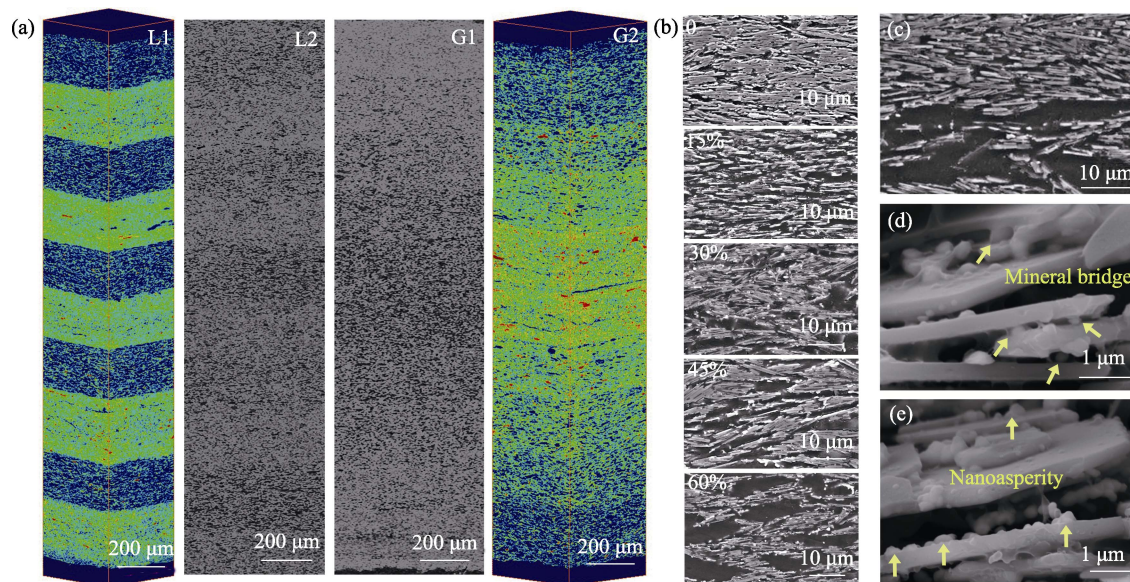


图 2 仿生陶瓷-树脂复合材料在厚度截面上的微观结构

Fig. 2 Microstructures on the through-thickness cross section of bioinspired nacre-like ceramic-polymer composites

(a) Through-thickness 3D XRT images (L1, G2) and SEM images (L2, G1) of bioinspired composites; (b) Representative SEM images of mesoscale layers with varying ceramic contents; (c) SEM images of the interface between layers with different ceramic contents; (d, e) Magnified SEM images of mineral bridges (d) and nanoasperities (e) on the ceramic platelets

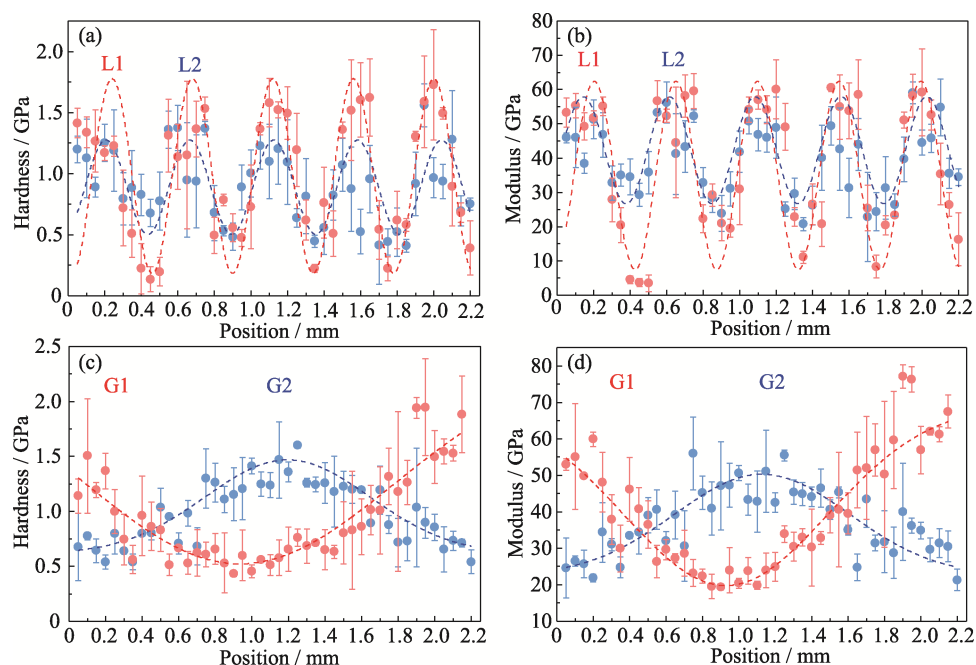


图 3 仿生陶瓷-树脂复合材料的纳米压痕硬度 H 和模量 E 沿厚度方向的变化

Fig. 3 Variations in local mechanical properties of nanoindentation hardness H and modulus E across the thickness direction of bioinspired nacre-like ceramic-polymer composites

(a, b) Local variations in nanoindentation hardness (a) and modulus (b) in the L1 and L2 composites; (c, d) Local variations of nanoindentation hardness (c) and modulus (d) in the G1 and G2 composites. Colorful figures are available on website

高, 而陶瓷骨架承受的最大载荷均显著低于树脂填充后的仿生材料, 且骨架的力学性能变化趋势与复合材料不一致, 表明陶瓷片层之间的界面性质(树脂相与空气)对材料的整体力学性能具有重要影响。图 4(d, e)展示了均匀材料与 G2 梯度材料的典型弯曲断口形貌。对于均匀材料, 其高度方向裂纹主要沿 Al_2O_3 片间的树脂相扩展, 并伴随树脂相的撕裂以及 Al_2O_3 片从树脂相中拔出。与之相比, G2 材料的微观断裂特征沿高度方向随陶瓷含量的梯度分布呈现连续变化: 在陶瓷含量较低的外缘, 主要发生树脂相的断裂, 并伴有少量 Al_2O_3 片的拔出; 当裂纹向陶瓷含量较高区域扩展时, 裂纹更倾向于沿 Al_2O_3 片层间的树脂相扩展, 并伴有大量 Al_2O_3 片从树脂中拔出; 当裂纹进一步扩展至陶瓷含量最高的中心部位时, 由于 Al_2O_3 片间结合力增强且树脂相减少, 裂纹更倾向于直接穿过 Al_2O_3 片, 导致片层断裂。此外, 尽管

3Y-TZP 连接桥发生断裂, 但未从 Al_2O_3 片上脱落, 纳米凸起仍保持附着, 表明 3Y-TZP 与 Al_2O_3 片之间存在一定结合力, 这有助于提高片间树脂界面层的强度。

图 4(f)显示了仿生陶瓷-树脂复合材料在 SENB 条件下的典型载荷-位移曲线。与均匀材料相比, 几种仿生材料在达到峰值载荷之后, 虽然载荷瞬时显著下降, 但并未发生瞬间断裂, 而是依然能够继续承载, 表明多尺度层状与梯度仿生结构能够有效抑制裂纹的快速扩展, 降低材料发生灾难性断裂的风险。图 4(g)为测量得到的平面应变断裂韧性 K_{IC} 。几种仿生材料的 K_{IC} 接近, 且与均匀材料相比无显著差异, 说明多尺度层状与梯度仿生结构对裂纹的萌生或初始扩展行为未产生显著影响。图 4(h)比较了五种材料的冲击韧性 α_k 。同种结构类型相比时, L2 与 L1 之间无明显差异; 而在梯度结构中, G2 的冲击韧

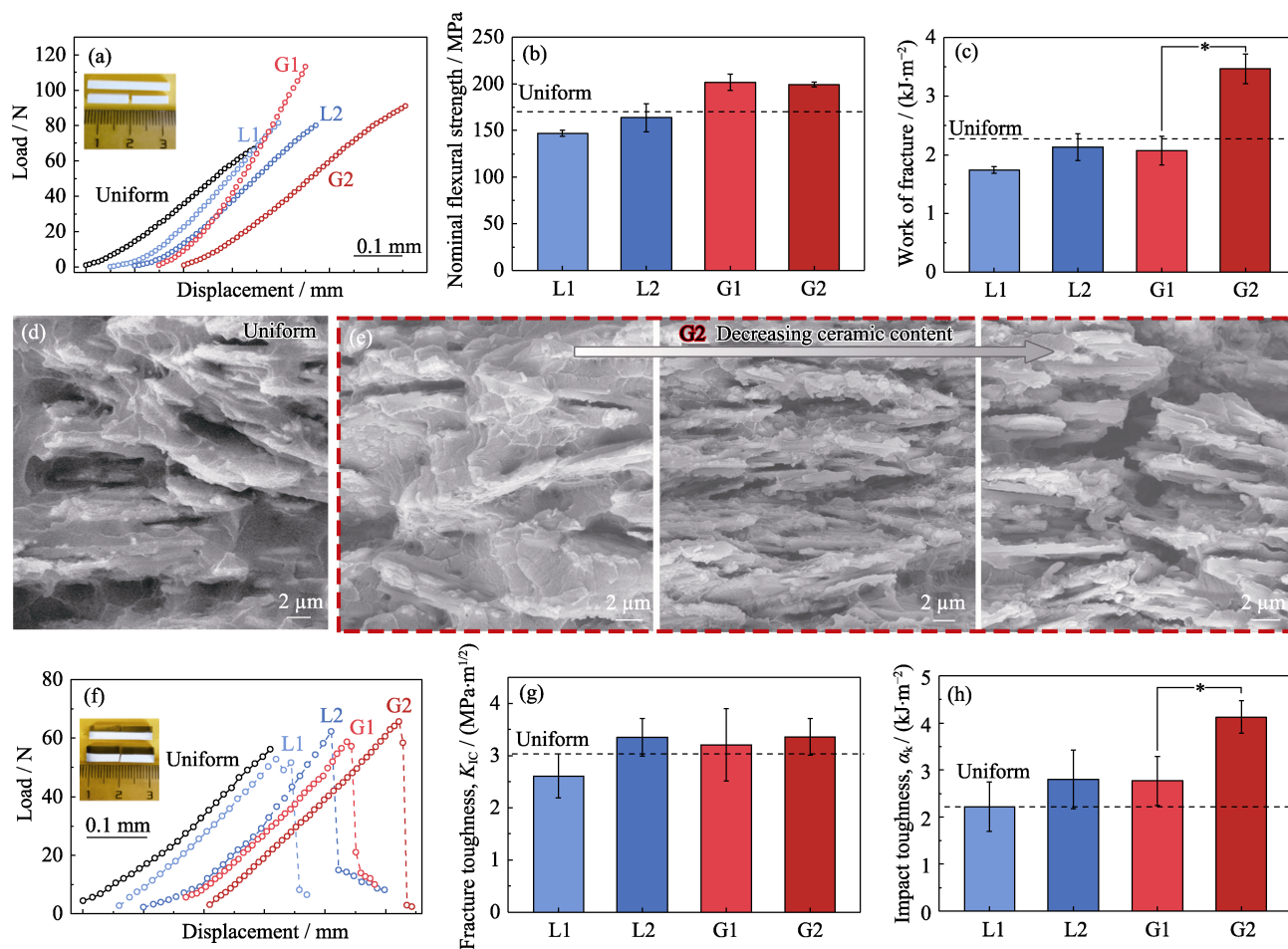


图4 仿生陶瓷-树脂复合材料的力学性能及其与均匀材料的比较

Fig. 4 Mechanical properties of bioinspired ceramic-polymer composites compared with uniform composite

(a) Representative load-displacement curves of composites in three-point bending tests; (b, c) Corresponding nominal flexural strength (b) and work of fracture (c) of composites; (d, e) Representative fracture morphologies of uniform (d) and G2 (e) composites after flexural testing; (f) Representative load-displacement curves of composites in SENB tests; (g, h) Plain-strain fracture toughness for crack initiation K_{IC} (g) and impact toughness α_k (h) of composites

性(4.1 kJ/m^2)约为 G1(2.8 kJ/m^2)的 1.5 倍, 差异显著。整体比较时, G2 的冲击韧性最高, 明显优于均匀材料。这表明“软-硬-软”的梯度结构有助于提高材料的冲击韧性, 从而提升材料在冲击载荷条件下的损伤容限。

值得注意的是, 当石墨片体积分数达到 60%时, 复合材料中 Al_2O_3 片出现不均匀分布(图 2(b)), 这可能导致陶瓷含量较低的富树脂区域优先发生局部损伤, 从而降低整体力学性能, 这或许是多级层状结构 L1 材料力学性能相对较低的原因。相比之下, 梯度结构材料中微观不均匀性对其力学性能的影响并不显著。

图 5(a, b)显示了多尺度仿生梯度材料 G2 和均匀材料(两者陶瓷含量相同)在三点弯曲条件下发生断裂前的范式等效应力和应变沿厚度截面的分布。模拟结果表明, 与均匀材料的应力和应变主要集中在上下两侧不同, G2 梯度材料的应力与应变在整个厚度截面中分布更加广泛而均匀, 并延伸至接近中性面区域, 且在不同厚度位置的分布范围更广。同时, 中性面附近的低应力区域明显减小, 而更广泛发生的应变有助于消耗外界施加的机械能。这种分布特征表明“软-硬-软”的梯度结构在加载过程中有助于减轻应力集中, 促进机械能的有效耗散, 从而

提升整体结构的损伤容限。图 5(c, d)展示了两种材料在模拟 SENB 条件下缺口尖端形成裂纹前的等效应力和应变分布。由图可见, 在预制缺口条件下, G2 梯度材料仍表现出比均匀材料更大范围且更均匀的应力与应变分布, 这有助于减轻缺口尖端应力与应变的局部集中。

图 6(a)对比了本研究制备的仿生材料与已有文献报道的 PMMA 基陶瓷-树脂复合材料(包括陶瓷颗粒或纤维增强 PMMA 以及 PMMA 浸渗陶瓷骨架)的弯曲强度^[5, 9, 12-15, 22, 25, 30-33]。陶瓷-树脂复合材料的弯曲强度与增强相的类型、排布方式及其在基体中的空间分布密切相关。本研究选用非等轴的 Al_2O_3 片作为增强相, 通过累积叠轧工艺使其沿长轴方向有序排列, 且陶瓷片通过纳米桥相互连接。该结构使仿生材料的强度明显高于根据混合定律预测的陶瓷-树脂两相强度的简单加和, 尤其是多尺度仿生梯度材料 G1 和 G2 的强度显著高于其他相同陶瓷含量的材料, 表明多尺度仿生梯度结构比简单复合材料具有更高的强化效率。虽然仿生材料的强度低于一些陶瓷体积分数更高(通常超过 70%)的复合材料体系, 但考虑到其陶瓷含量(约 35%)较低, 多尺度仿生结构在强化效率方面仍表现出一定优势。该类复合材料的力学性能低于传统陶瓷材料, 主要是由于树脂基

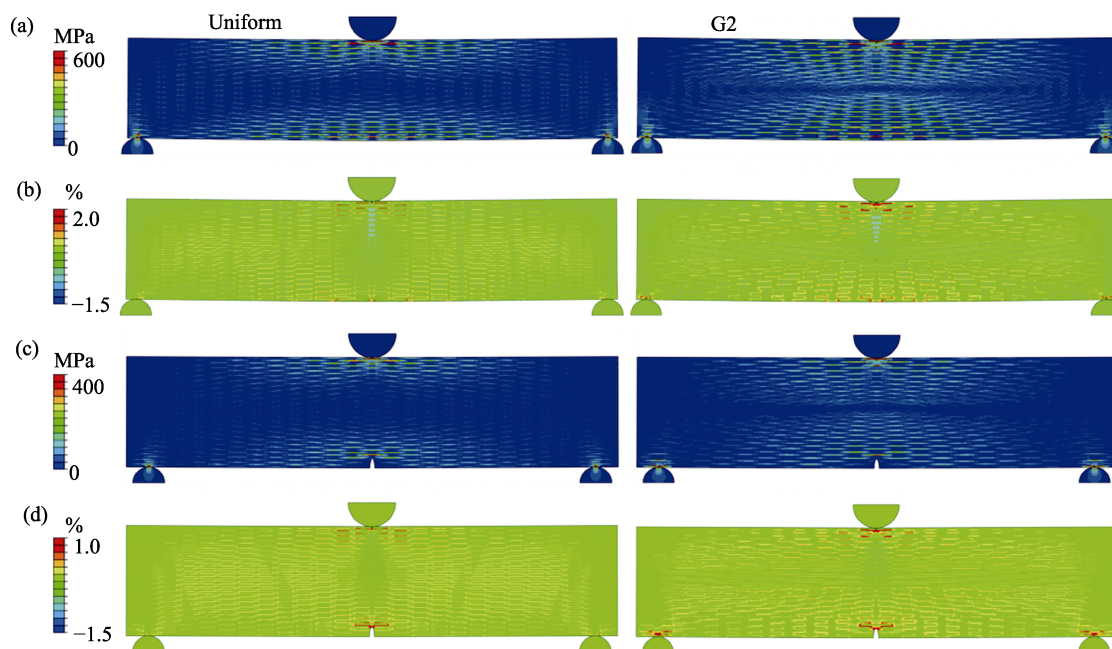


图 5 G2 梯度材料在无缺口和存在单边缺口的三点弯曲条件下的范式等效应力与应变分布的有限元模拟结果及其与均匀材料的比较

Fig. 5 Finite element modelling simulation results of the von Mises stress and strain distributions in bioinspired G2 composite compared with uniform composite

(a, b) Distributions of von Mises stress (a) and strain (b) in the bioinspired G2 and uniform composites under three-point bending;
(c, d) Distributions of von Mises stress (c) and strain (d) in the bioinspired G2 and uniform composites under single-edge notched bending

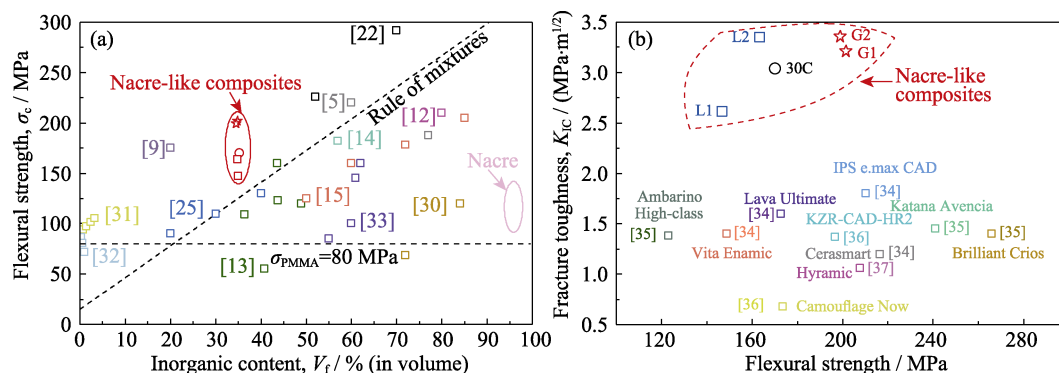


图6 仿生材料与其他陶瓷-树脂复合材料的性能比较

Fig. 6 Comparison of mechanical properties between bioinspired composites and other ceramic-polymer composites

(a) Variation of flexural strength as a function of the content of inorganic phase in PMMA-based ceramic-polymer composites; (b) Comparison of flexural strength and fracture toughness K_{IC} between current bioinspired composites and other ceramic-polymer composites for dental restoration

体的模量和强度较低, 在外加载荷作用下往往易先行损伤破坏。但是, 与传统陶瓷不同的是, 仿生材料在裂纹扩展过程中表现出裂纹偏折、分叉、桥连等多种增韧机制, 显著提高了裂纹扩展阻力, 有助于避免灾难性断裂。图 6(b)比较了仿生材料与目前临床使用的陶瓷-树脂复合义齿材料的断裂韧性和弯曲强度^[34-37]。临床使用的陶瓷-树脂复合义齿材料主要通过陶瓷颗粒与树脂直接混合或者树脂浸渗多孔陶瓷骨架制备, 通常缺乏特定的微观结构设计, 其断裂韧性普遍低于 $2.5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。而本研究通过引入类贝壳珍珠质的多尺度层状与梯度结构, 显著提升了材料的损伤容限, 使其在满足 ISO 标准规定的单体义齿强度要求(100 MPa)的同时, 表现出更高的断裂韧性。一方面, 相较于目前临床使用的氧化锆陶瓷, 复合材料的弹性模量和硬度更接近天然牙齿, 有助于减轻过硬修复体对颌牙的损伤; 另一方面, 其多尺度仿生结构所提供的裂纹偏折等能量耗散机制, 有助于提高材料在长期服役过程中的可靠性。此外, 本研究采用的累积叠轧工艺操作简单, 适合制备大块材料, 并且仿生材料具有良好的加工性能, 因而在口腔修复领域显现出一定的应用优势。

3 结论

本研究以天然贝壳珍珠质为原型, 采用陶瓷坯体累积叠轧技术结合逐层构筑工艺, 制备了具有多尺度层状与梯度结构的仿生陶瓷-树脂复合材料。通过系统的结构与力学性能表征, 得到以下主要结论。

(1)制备的仿生复合材料在多级尺度上复刻了贝壳珍珠质的结构特征。 Al_2O_3 片沿轧制方向择优定向排列, 相邻片层间通过矿物桥连接, 片层表面含有纳米凸起, 形成类似贝壳珍珠质的“砖-泥”结构。不同

陶瓷含量的介观层之间紧密结合, 陶瓷相与树脂相均在三维空间内连续贯通, 陶瓷相含量沿厚度方向呈周期性交替或梯度变化, 形成多尺度层状与梯度仿生结构。

(2)具有“软-硬-软”梯度结构的 G2 仿生材料表现出最优的综合力学性能, 其强度、断裂功以及断裂和冲击韧性均显著高于相同陶瓷含量的均匀材料。“软-硬-软”梯度结构能够实现更广泛且更均匀的应力与应变分布, 有助于缓解应力与应变局域化集中程度, 促进机械能的消耗, 从而提升材料在静态与冲击载荷条件下的损伤容限。

(3)本研究采用的累积叠轧工艺操作简单, 适用于大块材料的制备。制得的仿生复合材料在满足单体义齿强度要求的同时, 表现出良好的断裂韧性和加工性能, 在口腔修复领域展现出一定的性能优势。本研究有望为高强韧仿生陶瓷-树脂复合材料的结构优化设计提供参考和指导。

参考文献:

- [1] WILMERS J, BARGMANN S. Nature's design solutions in dental enamel: uniting high strength and extreme damage resistance. *Acta Biomaterialia*, 2020, **107**: 1.
- [2] WANG R, GUPTA H S. Deformation and fracture mechanisms of bone and nacre. *Annual Review of Materials Research*, 2011, **41**(1): 41.
- [3] MEYERS M A, CHEN P Y, LOPEZ M I, *et al.* Biological materials: a materials science approach. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2011, **4**(5): 626.
- [4] JI B, GAO H. Mechanical properties of nanostructure of biological materials. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2004, **52**(9): 1963.
- [5] LE FERRAND H, BOUVILLE F, NIEBEL T P, *et al.* Magnetically assisted slip casting of bioinspired heterogeneous composites. *Nature Materials*, 2015, **14**(11): 1172.
- [6] BARTHELAT F, YIN Z, BUEHLER M J. Structure and mechanics

- of interfaces in biological materials. *Nature Reviews Materials*, 2016, **1**(4): 16007.
- [7] DASTJERDI A K, RABIEI R, BARTHELAT F. The weak interfaces within tough natural composites: experiments on three types of nacre. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2013, **19**: 50.
- [8] BARTHELAT F, TANG H, ZAVATTIERI P D, *et al.* On the mechanics of mother of pearl: a key feature in the material hierarchical structure. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2007, **55**(2): 306.
- [9] TAN G, ZHANG J, ZHENG L, *et al.* Nature-inspired nacre-like composites combining human tooth-matching elasticity and hardness with exceptional damage tolerance. *Advanced Materials*, 2019, **31**(52): 1904603.
- [10] LIU Y Y, XIE X, LIU Z Q, *et al.* Metal matrix composites reinforced by MAX phase ceramics: fabrication, properties and bioinspired designs. *Journal of Inorganic Materials*, 2024, **39**(2): 145.
- [11] ZHANG H, MA Y, WANG Y, *et al.* Rational design of soft-hard interfaces through bioinspired engineering. *Small*, 2023, **19**(1): 2204498.
- [12] MUNCH E, LAUNEY M E, ALSEM D H, *et al.* Tough, bio-inspired hybrid materials. *Science*, 2008, **322**(5907): 1516.
- [13] ZHANG N, TONG Y, XIE X, *et al.* Bioinspired ceramic-polymer composites with hierarchical nacre-mimetic structure via accumulative rolling technique. *Ceramics International*, 2023, **49**(21): 33851.
- [14] NIEBEL T P, BOUVILLE F, KOKKINIS D, *et al.* Role of the polymer phase in the mechanics of nacre-like composites. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2016, **96**: 133.
- [15] WAN H, LEUNG N, ALGHARAIBEH S, *et al.* Cost-effective fabrication of bio-inspired nacre-like composite materials with high strength and toughness. *Composites Part B: Engineering*, 2020, **202**: 108414.
- [16] LOPEZ M I, MARTINEZ P E M, MEYERS M A. Organic interlamellar layers, mesolayers and mineral nanobridges: contribution to strength in abalone (*Haliotis rufescence*) nacre. *Acta Biomaterialia*, 2014, **10**(5): 2056.
- [17] LIU Y Y, LIU Z Q, LIU Z Y, *et al.* Nature inspires new high-performance metal composites. *Interdisciplinary Materials*, 2025, **4**(3): 502.
- [18] NEPAL D, KANG S, ADSTEDT K M, *et al.* Hierarchically structured bioinspired nanocomposites. *Nature Materials*, 2023, **22**(1): 18.
- [19] WEAVER J C, WANG Q, MISEREZ A, *et al.* Analysis of an ultra hard magnetic biomineral in chiton radular teeth. *Materials Today*, 2010, **13**(1): 42.
- [20] RAABE D, SACHS C, ROMANO P. The crustacean exoskeleton as an example of a structurally and mechanically graded biological nanocomposite material. *Acta Materialia*, 2005, **53**(15): 4281.
- [21] MISEREZ A, SCHNEBERK T, SUN C, *et al.* The transition from stiff to compliant materials in squid beaks. *Science*, 2008, **319**(5871): 1816.
- [22] ZHANG Z B, GAO H L, WEN S M, *et al.* Scalable manufacturing of mechanical robust bioinspired ceramic-resin composites with locally tunable heterogeneous structures. *Advanced Materials*, 2023, **35**(14): 2209510.
- [23] PRAGYA A, GHOSH T K. Soft functionally gradient materials and structures-natural and manmade: a review. *Advanced Materials*, 2023, **35**(49): 2300912.
- [24] KOKKINIS D, BOUVILLE F, STUDART A R. 3D printing of materials with tunable failure via bioinspired mechanical gradients. *Advanced Materials*, 2018, **30**(19): 1705808.
- [25] WEN S M, CHEN S M, GAO W, *et al.* Biomimetic gradient bouligand structure enhances impact resistance of ceramic-polymer composites. *Advanced Materials*, 2023, **35**(21): 2211175.
- [26] WU Z, PAN H, HUANG P, *et al.* Biomimetic mechanical robust cement-resin composites with machine learning-assisted gradient hierarchical structures. *Advanced Materials*, 2024, **36**(35): 2405183.
- [27] ZHANG N, LIU Z Q, YU Q T, *et al.* On the damage tolerance of bioinspired gradient composites with nacre-like architecture. *Advanced Functional Materials*, 2025, **35**(14): 2421057.
- [28] ZHANG N, LIU Z Q, DU Y B, *et al.* Facile processing of oriented macro-porous ceramics with high strength and low thermal conductivity. *Journal of the European Ceramic Society*, 2022, **42**(15): 7196.
- [29] Committee E08 on Fatigue and Fracture. Standard Test Method for Measurement of Fracture Toughness: ASTM E1820-13. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2013.
- [30] BAI H, WALSH F, GLUDOVATZ B, *et al.* Bioinspired hydroxyapatite/poly(methyl methacrylate) composite with a nacre-mimetic architecture by a bidirectional freezing method. *Advanced Materials*, 2016, **28**(1): 50.
- [31] ALHOTAN A, YATES J, ZIDAN S, *et al.* Flexural strength and hardness of filler-reinforced PMMA targeted for denture base application. *Materials*, 2021, **14**(10): 2659.
- [32] YERLIYURT K, TASDELEN T B, EGRI O, *et al.* Flexural properties of heat-polymerized PMMA denture base resins reinforced with fibers with different characteristics. *Polymers*, 2023, **15**(15): 3211.
- [33] MAGRINI T, MOSER S, FELLNER M, *et al.* Transparent nacre-like composites toughened through mineral bridges. *Advanced Functional Materials*, 2020, **30**(27): 2002149.
- [34] GOIJAT A, ABOUELLEIL H, COLON P, *et al.* Mechanical properties and internal fit of 4 CAD-CAM block materials. *The Journal of Prosthetic Dentistry*, 2018, **119**(3): 384.
- [35] HAMPE R, THEELKE B, LUMKEMANN N, *et al.* Fracture toughness analysis of ceramic and resin composite CAD/CAM material. *Operative Dentistry*, 2019, **44**(4): E190.
- [36] LUCSANSZKY I J R, RUSE N D. Fracture toughness, flexural strength, and flexural modulus of new CAD/CAM resin composite blocks. *Journal of Prosthodontics*, 2020, **29**(1): 34.
- [37] 刘丽杨, 郭佳杰, 杜亚鑫, 等. 3 种可切削树脂陶瓷复合材料机械性能比较. *上海口腔医学*, 2019, **28**(1): 25.