龟壳角质层的微结构特征及拉伸力学性能

杨爽¹, 彭志龙^{1,2*}, 姚寅^{1,2}, 陈少华^{1,2,3*}

1. 北京理工大学先进结构技术研究院, 北京 100081;

2. 北京理工大学轻量化多功能复合材料与结构北京市重点实验室, 北京 100081;

3. 北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室, 北京 100081

*联系人, 彭志龙, E-mail: pengzhilong@bit.edu.cn; 陈少华, E-mail: chenshaohua72@hotmail.com

收稿日期: 2020-04-22; 接受日期: 2020-06-02; 网络出版日期: 2020-07-29

国家自然科学基金(编号: 11672302, 11532013, 11872114)资助项目

摘要 龟壳是由角质层和骨质层构筑而成的复合层状结构材料, 具有轻质、高比强度、高韧性的优异力学性能。本文以龟壳角质层为研究对象, 实验研究了角质层的多尺度微结构特征及其拉伸力学性能, 主要表征了角质层的基本构元特征、界面构筑方式及角质层拉伸力学性能的影响因素。结果表明, 龟壳角质层主要由微米尺度的蛋白质薄片无规则堆叠构筑, 叠层厚度方向存在蛋白质桥连, 面内方向由粗糙表面的薄片互相搭接; 角质层具有明显的拉伸各向异性力学性能, 且含水量对角质层的宏观材料特性、拉伸强度和断裂韧性具有一定的影响; 薄片的拉伸断裂伴随薄片的层间拔出是角质层最终拉伸断裂的微观损伤模式。简单的有限元模型初步分析了层状结构材料的微观破坏方式, 与实验结果定性一致。本文结果在进一步系统分析龟壳结构材料的多尺度力学性能及多尺度物理关联, 进而提出轻质、高强韧复合结构材料的仿生优化设计方法等方面, 具有一定的理论意义。

关键词 龟壳角质层, 微结构, 界面构筑, 层状结构, 拉伸力学性能

PACS: 87.85.jf, 87.85.jc, 46.70.-p

1 引言

近年来, 航空航天、国防装备、能源交通等多个重要领域的发展对材料与结构的强度和韧性提出更高的要求。传统金属、陶瓷、聚合物等材料体系的强度和韧性难以兼顾, 传统承载结构件通常选用高强材料, 但会遇到韧性较差的问题; 选用韧性较好的材料, 则会遇到强度不够的事实。通过增大厚度以满足结构强度的要求, 则会使得结构笨重, 浪费材料, 更影响机动性,

并消耗更多能源。即使是已经大量实际应用的复合材料体系, 其强度、韧性及轻量化仍是目前关注的关键科学问题。轻量化、高比强度、高断裂韧性等多功能一体化新型结构材料的设计与制备, 已经成为当前科技界共同追求的目标, 亦符合我国重大工业装备及关键核心技术发展的迫切需求^[1-3]。

师法自然, 自古以来自然界就是人类科技创新的源泉。乌龟作为地球上现存最古老物种之一, 长时间的进化和演化赋予了龟壳优异的力学性能。龟壳材料

引用格式: 杨爽, 彭志龙, 姚寅, 等. 龟壳角质层的微结构特征及拉伸力学性能. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2020, 50: 090012

Yang S, Peng Z L, Yao Y, et al. The microstructure and tensile property of the cuticle of turtle shells (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2020, 50: 090012, doi: 10.1360/SSPMA-2020-0141

由角质层及骨质层构筑而成,可抵御捕食者抓咬、高空坠落、摩擦与碰撞等行为,具有比骨骼、贝壳等天然生物材料更好的比强度和断裂韧性,是一种典型的轻质/高强韧一体化,材料/结构一体化的复合结构材料.对龟壳材料的多尺度微结构构筑方式及多尺度力学性能开展系统的研究,不仅能为轻量化、高强韧、材料结构一体化的新型防护结构材料设计和制备提供新思想,而且符合《中国制造2025》关于新材料领域发展的行动纲领.

近年来,龟壳的优异力学性能吸引了国内外学者广泛的研究兴趣. Achrai和Wagner^[4], Balani等人^[5]利用扫描电子显微镜发现龟壳复合结构材料主要由两部分构成:上层为较薄的角质层,下层为类三明治结构的骨质层,角质层和骨质层通过胶原蛋白界面连接. Rhee等人^[6]利用微CT扫描断层技术对龟壳骨质层进行了系统观察,发现龟壳骨质层的内外层为密质骨,中间为松质骨,并对各层的化学成分进行了分析. Balani等人^[5]将龟壳骨质层进一步细化成若干层,测量每一层的杨氏模量,发现骨质层杨氏模量沿厚度方向呈梯度变化的特征. Krauss等人^[7]对龟壳骨质层的接缝组织进行了精细研究,发现接缝组织由相互交错的密质骨齿和填充其间的有机物组成,在低应力作用下,缝结构产生明显变形,使龟壳表现出较强的韧性;当应力超过一定临界值时,缝结构不再变形,龟壳表现出较高的强度. Zhang等人^[8]研究了龟壳背甲接缝组织的微观结构,发现背甲内表面覆盖纤维增强有机薄膜,有助于增强龟壳整体拉伸断裂韧性. Damiens等人^[9]对龟壳进行了准静态压缩实验,发现龟壳骨质层材料的应力-应变曲线有一段较长的平台区,使得龟壳具有良好的吸能减震特性. Achrai等人^[10,11]对龟壳背甲进行了三点弯曲实验和疲劳载荷实验,发现肋骨的强度和弯曲模量与角质层相当,接缝组织的刚度和强度远低于肋骨,但韧性更好,肋骨与接缝组织的协同作用使得龟壳呈现优良的抗疲劳性能. Magwene和Socha^[12]对龟壳背甲开展了轴向压缩和三点弯曲实验,测量了背甲杨氏模量、压缩强度、弯曲强度、极限弯曲应变、断裂功等系列力学参数,发现背甲在压缩载荷作用下能够承受更大的变形,而在弯曲载荷作用下背甲更容易在凹沟处发生破坏. Damiens等人^[9]采用线弹性和多孔材料本构关系,分别描述龟壳密质骨和松质骨的力学特性,建立三明治板有限元模型,预测压缩载荷下骨质层的

力学行为. Rivera和Stayton^[13]基于龟壳几何形貌数据,建立有限元仿真模型,发现龟壳拱形形状有助于实现力学强度和水动力学特性的协调. Shelef和Bar-On^[14]建立了包含龟壳角质层和骨质层的分层有限元模型,通过纳米压痕实验得到各层材料的力学参数,计算了压痕载荷作用下龟壳内部的应力分布. Chen等人^[15]利用CT扫描和数字重构技术,建立有限元模型并分析了拉伸载荷作用下龟壳接缝组织的应力分布. An和Wagner^[16]数值模拟了龟壳骨质层三明治结构的力学性能,发现外层硬度较大的密质骨主要抵抗外界载荷和变形,中间的松质骨有效吸收外界能量,此夹层结构赋予了龟壳优异的抗冲击性能. Alibardi等人^[17,18]通过比较乌龟和刺鳖壳的组分,指出角质层的软硬程度与其不同种类角蛋白的含量密切相关. Chen等人^[19]系统研究了龟壳角质层的组分构成,发现角质层的基本结构单元主要是由有机物组成的微薄片,大量薄片紧凑堆叠成层状结构,且力学性能表现出明显的各向异性. Shelef和Bar-On^[14]基于实验观察的龟壳由角质层和骨质层构成的分层结构,数值模拟了角质层对龟壳整体力学性能的影响,发现在集中载荷下最外层较软角质层的存在能有效降低骨质层的应力集中,大大提高了龟壳的承载能力. Achrai等人^[20]比较了龟壳在有角质层时低速冲击载荷下的力学性能,发现角质层的存在能使龟壳的冲击韧性提高三倍.

以上研究可以看出,目前主要关注的是龟壳整体材料的宏观力学性质及骨质层的微结构构成和力学性能.虽然已有实验及数值研究发现,角质层对龟壳宏观力学性能具有重要的作用^[14,20],但现有对龟壳角质层的研究,主要从生物学角度探明了角质层的化学组成^[17,18],或实验观察到角质层主要由蛋白质组成的微薄片堆叠而成^[4,19].对龟壳角质层的微结构缺乏精细表征,尤其对角质层微薄片的界面构筑方式仍不清楚.现有对龟壳角质层拉伸力学行为的研究,仅随机选取了两个方向开展拉伸力学实验^[19],对角质层拉伸作用下的微观断裂机制仍未知.

针对以上问题,本文首先对龟壳角质层微观结构进行了精细的实验观察,系统表征了微薄片沿角质层厚度方向的层间构筑方式及面内方向的层内构筑方式.进一步对比了干湿条件下,龟壳角质层不同方向的拉伸力学性能,实验和数值分析了龟壳角质层的多尺度微结构破坏方式及其对材料强度和断裂韧性的影

响. 本文结果对轻质、高强韧新型防护结构材料的设计具有重要理论指导意义.

2 实验样品制备及测试仪器

本文实验用龟壳背甲的角质层取自自然死亡的成年红耳龟背甲(长约20 cm, 宽约15 cm), 如图1所示. 图1显示龟壳背甲表面覆盖了38片不同形状的角质层(盾)^[21], 并且不同部位的角质层以乌龟脊柱为中心呈左右对称排列. 每片角质层可以通过刀片从龟壳背甲表面剥离. 本文实验观察的角质层为图1(a)所示的肋盾, 两个方向的最大尺寸分别约为3.5和3 cm, 如图1(b)和(c)所示. 为了便于观察, 角质层用去离子水冲洗3 min, 然后用酒精擦拭5次清洗角质层表面污渍.

利用扫描电子显微镜(SEM, Zeiss Supra-55, 德国)对龟壳角质层微观结构进行系统观察. 角质层不同方向的力学性能采用标准材料试验机(Instron 2367, 美国)进行测量.

3 结果与分析

3.1 龟壳角质层的微观结构

已有实验表明龟壳角质层由许多微薄片堆叠组成^[4,19], 为了表征微薄片层间界面构筑方式, 我们首先对龟壳角质层的微观结构进行了观察. 由于刚从龟壳背甲上取下的新鲜角质层柔韧性较好, 不易折断, 为了便于观测角质层的断面结构, 首先将取下的角质层放在高温炉(60°C)环境下加热6 h以烘干其中的水分, 此时角质层较易断裂, 用于观察角质层横截面结构. 图2(a)和(b)是角质层表面SEM图像, 从中可以看出龟壳角质层由许多微薄片组成, 但由于角质层表面直接与外界环境接触, 每个微薄片的几何形貌并不清晰. 为

了详细表征微薄片构型, 首先将角质层包埋在树脂中, 待树脂冷却成型后, 采用超微切片机(Leica EM UC7, 德国)将角质层在中间厚度处沿面内方向切开, 图2(c)为切面处角质层SEM图, 可以清晰看到组成角质层的每个微薄片为近似圆形. 结合角质层横断面图像(图2(d)), 可以发现龟壳角质层由众多微薄片紧密堆叠而成, 每个微薄片直径约为40 μm , 厚度为1–2 μm , 角质层整体厚度为300–500 μm , 该结果与已有实验观察结果一致^[19]. 已有实验通过对龟壳角质层成分分析, 得到角质层主要由 α -蛋白和 β -蛋白组成^[18,22,23]. 众多蛋白质薄片构成的角质层紧密覆盖在龟壳最外层, 为乌龟的防护性能提供第一道保护屏障, 尤其对内部骨质层具有重要的保护作用.

目前研究虽然发现了龟壳角质层由众多蛋白质微薄片堆叠组成^[4,19], 但微薄片如何通过界面构筑形成角质层仍未知. 本文对不同微薄片沿角质层厚度和面内方向的界面构筑形式进行了精细的实验观察和测量. 图3给出了不同放大倍数下角质层横截面SEM图像, 可以清晰地看到, 不同微薄片层间通过界面填充物连接. Chen等人^[19]通过对龟壳角质层沿厚度方向的化学成分分析发现, 角质层沿厚度方向的成分并未有显著不同. 可以推断, 薄片层间填充物同样为蛋白质材料. 图3显示, 该蛋白质填充物并非均匀填满层间界面, 而呈现多孔状态, 在微薄片层间的不同位置形成了离散蛋白质桥, 连接上下微薄片, 蛋白质桥的高度约为500 nm. 对比贝壳珍珠母的微观结构, 其构元间同样存在界面桥连^[24]. 然而, 贝壳珍珠母层主要由矿物质组成的微片构成, 微片层间均匀填充了蛋白质, 形成了典型软硬相间的“砖-泥结构”^[25], 矿物桥则离散分布于层间蛋白质填充物中. 而龟壳角质层的微薄片和层间桥连结构均由蛋白质组成.

由图2(c)可知, 组成角质层的微薄片在面内方向

图1 (网络版彩图) (a) 龟壳背甲及单片角质层; (b), (c) 角质层尺寸

Figure 1 (Color online) (a) The carapace of turtle shell and a piece of cuticle; (b), (c) the size of a piece of cuticle.

形成了不同的搭接. 为了更清晰地表征微薄片在角质层面内方向的构筑方式, 我们首先采用超细砂纸对角质层横截面进行打磨抛光, 抛光后的角质层横截面 SEM 图像如图 4 所示. 由图 4 可以看出, 每个微薄片中间较厚, 边缘处较薄. 不同薄片沿角质层面内方向形成交错搭接排列, 并且在不同位置搭接长度不同. 通过图 4 所示的放大图像可知, 在没有蛋白质桥连结构的搭接位置处, 薄片表面非常粗糙, 形成层间界面的机械咬合结构, 该结构应能有效地提高界面的剪切强度.

通过上述精细的实验分析可以发现, 龟壳角质层主要由微米尺度的蛋白质薄片交错堆叠而成, 薄片层间存在离散的蛋白质桥连, 面内搭接界面处存在粗糙表面的咬合连接. 此类微结构的构筑方式对角质层材

料的强度和韧性必然具有重要的影响.

3.2 龟壳角质层的拉伸力学性能

为了系统研究龟壳角质层的拉伸力学性能, 选取如图 5 所示的 4 个不同方向, 将角质层制备成尺寸为长 20 mm, 宽 6 mm, 厚度约为 0.3 mm 的试样, 分别进行准静态条件下拉伸试验. 已有对龟壳角质层力学性能的研究仅随机选取了两个垂直方向进行测量^[19]. 图 6(a) 和 (b) 分别表示新鲜(含水)角质层和烘干后角质层的应力-应变关系曲线, 每条曲线均为三次同方向测试的平均值. 由图 6 可知, 角质层的拉伸力学性能无论在含水还是干燥条件下, 均表现出较强的方向依赖性, 不同方向的拉伸力学性能显著不同. 图 5 所示的 (1) 方向拉伸强度和断裂应变均最大, 表现出较高的断裂强度和断裂韧性, 而垂直于 (1) 方向的角质层的拉伸强度最低, 即方向 (3). 其余两个方向角质层的强度介于两者之间. 龟壳角质层最大拉伸强度约为 120 MPa, 与骨质层的拉伸强度相当^[10]. 含水角质层在拉伸载荷作用下, 初始阶段的应力与应变关系表现为线弹性性质; 随着应变的进一步增大, 应力增长变缓, 呈现出非线性变化,

图 2 (网络版彩图) 龟壳角质层微观结构. (a) 单片角质层; (b) 角质层表面 SEM 图像; (c) 角质层沿中间厚度切面 SEM 图像; (d) 角质层横截面 SEM 图像

Figure 2 (Color online) Microstructure of cuticle of turtle shells. (a) A single cuticle; (b) SEM image of cuticle surface; (c) SEM image of the surface of a middle layer of cuticle; (d) SEM image of the cross-section of cuticle.

图 3 (网络版彩图) (a) 角质层微薄片沿厚度方向的层间界面通过离散蛋白质桥连接; (b), (c) 方框区域的局部放大图

Figure 3 (Color online) (a) The upper and lower platelets are connected by discrete micro protein bridges; (b), (c) magnified image of the area indicated by the rectangular box.

图 4 (网络版彩图) (a) 微薄片在角质层面内方向形成不同长度的搭接界面; (b) 方框区域的局部放大图

Figure 4 (Color online) (a) Neighboring micro-platelets overlap each other with a certain length in the in-plane direction; (b) magnified image of the area indicated by the rectangular box.

图 5 (网络版彩图) 拉伸试样 4 个不同方向的取向示意图

Figure 5 (Color online) Schematic of the tensile direction of four kinds of samples.

最终发生断裂, 如图6(a)所示. 而干燥角质层的拉伸力学性能, 应力与应变基本呈线性关系, 直至断裂, 如图6(b)所示. 比较相同方向角质层的力学性能, 含水材料的断裂强度略低于干燥角质层的断裂强度, 而含水角质层的断裂应变明显高于干燥角质层的断裂应变.

角质层拉伸力学性能的各向异性可通过角质层形成过程中蛋白质晶体的方向性生长进行解释. Wang等人^[22]详细综述了不同动物角质层, 例如, 毛发、指甲、龟壳、牛角、羽毛等角质层的微结构和力学性能, 发现各向异性是不同种类角质层的共有属性, 沿着蛋白质晶体生长方向的力学性能最优, 垂直于生长方向的力学性能最弱. 含水量对角质层力学性能的影响, 主要由于水分子和蛋白质的结合减弱了蛋白质链间的氢键作用, 进而减弱了材料的强度和刚度^[22,26].

通过对比角质层拉伸断裂后的两个相对断面形

图 6 (网络版彩色) (a) 含水角质层在不同方向的拉伸应力-应变关系; (b) 干燥角质层在不同方向的拉伸应力-应变关系
Figure 6 (Color online) The tensile stress-strain relationship of cuticle in different directions under (a) wet and (b) dry conditions.

貌, 如图7所示, 断裂破坏主要包含薄片的直接断裂及薄片的层间拔出, 两种模式共同形成了角质层的微观断裂方式. 为了更直观、更清晰地展示龟壳角质层在拉伸载荷下的混合破坏模式, 图8所示为龟壳角质层拉伸破坏的二维示意图.

为了定性认识微结构错层排列方式对材料断裂模式的影响, 我们建立了简单的平面应变有限元模型 (ABAQUS 6.11), 如图9所示. 模型的左端固定, 右端施加均匀分布的水平位移载荷 u . 在该简单的数值模型中, 并没有考虑真实角质层薄片的形状、薄片表面粗糙度及层间桥连结构. 层状结构材料的基本单元假设为长方形, 长度为 L , 厚度为 W , 类似的模型亦被用于分析骨头及贝壳类生物材料的软硬相优化组合^[25]. 不同的是, 本文模型只为定性分析错层分布结构普遍存

图 7 (网络版彩色) (a), (b) 角质层拉伸断裂后相应的断面形貌图; (c), (d) 方框区域的局部放大图
Figure 7 (Color online) (a), (b) Morphologies of the corresponding fractured surfaces of cuticle under a tensile load; (c), (d) magnified image of the area indicated by the rectangular box.

图 8 (网络版彩色) 龟壳角质层拉伸破坏模式示意图. (a) 初始状态; (b) 破坏状态
Figure 8 (Color online) Schematic of fractured mode of cuticle under a tensile load. (a) Initial state; (b) fractured state.

在的破坏方式. 通过大量微结构错层排列模型的计算分析, 最终发现错层结构的破坏模式主要依赖于片层的长细比及界面搭接长度, 而错层结构的断裂强度和断裂韧性, 不仅依赖于微结构的排列方式, 与片层材料的力学性能、连接界面性能亦密切相关, 该结论同样被本文干、湿样品拉伸作用下类似的破坏模式证明. 本文中干样品与湿样品微结构的力学性能与含水量密切相关, 含水量直接影响微结构片层的强度和韧性, 并没有影响微结构排列方式, 因此对其微观破坏模式几乎没有影响. 故本文仅给出了薄片单元材料符合理想弹塑性本构关系的案例, 屈服应力 σ_c 取值为0.1 GPa, 最大破坏应变 ε 为0.085, 杨氏模量 E 为3 GPa. 微片层间界面相互作用利用如图10所示的双线性内聚力本构关系描述. 图10(a)和(b)分别表示界面法向和切向应力与分离位移的关系曲线, T 表示界面应力大小, 上标 n 和 s 分别表示界面的法向和切向分量, σ_m 和 τ_m 分别为法向和切向界面强度, u_c 和 u_m 分别表示临界分离位移和最大分离位移. 不失一般性, 本文假设法向与切向界面强度及最大分离位移值相同($\sigma_m = \tau_m = T_m$, $u_m^n = u_m^s = 0.01$). 考虑到角质层的薄片和片层界面填充物均为蛋白质材料, 但片层间填充物表现为孔状离散结构, 包含界面桥连及粗糙表面间的咬合, 数值模型中采用了连续均匀的界面层假设, 界面强度与片层材料的屈服应力之比选为 $\alpha = T_m / \sigma_c = 0.9$.

图 9 (网络版彩色)有限元模型

Figure 9 (Color online) Finite element calculation model.

图 10 (a) 界面法向内聚力本构关系; (b) 界面切向内聚力本构关系

Figure 10 (a) The relation between the interfacial track and displacement in the normal direction; (b) the relation between the interfacial track and displacement in the tangential direction.

图11给出了数值模拟的应力-应变曲线, 初始阶段应力与应变近似呈现线性关系, 当应变达到0.068附近时, 应力随应变的增大缓慢增加, 进入塑性阶段; 当应变接近0.096时, 模型发生完全断裂.

虽然数值模型中, 我们采用的材料力学特性与真实生物角质层的材料特性并非一致, 且没有完全按照角质层微结构片层的排列方式及界面连接方式进行界面布置, 仅考虑了层状结构的错层排列方式, 建立了数值计算模型, 得到的应力-应变曲线关系与图6所示的角质层拉伸实验应力-应变曲线的变化定性一致. 为了帮助理解角质层微结构排列方式对其微观破坏行为的影响, 我们给出了相应时刻数值模型内部的应力分布云图及微结构破坏形式, 如图12所示.

从图12应力云图可以看出, 当应变值达到0.068附近时, 部分片层材料内部开始发生屈服, 如图12(a)所示, 此时整体结构材料亦开始进入塑性阶段(图11), 直至应变值接近0.095, 整体结构材料应力达到最大, 此时所有基本组成单元几乎完全达到屈服, 说明层状结构分布充分发挥了微结构片层的承载能力, 如图12(b)所示. 随着应变的进一步增大, 局部片层单元的端部界面开始发生破坏(图12(c)); 随着端部界面的失效, 模型内的应力发生重新分布, 层间界面通过剪切传递载荷. 整体材料最终发生部分组成单元直接断裂及部分单元拔出的混合破坏模式, 如图12(d)和(e)所示. 当垂直界面裂纹遇到水平搭接长度较大单元时, 单元将直接断裂, 而在搭接长度较小单元处, 单元将被拔出. 经典的剪滞模型可以很容易解释该破坏方式^[19], 当上下单元搭接长度较大时, 界面剪切传递较大的法向载荷, 单元

图 11 (网络版彩图)有限元模拟拉伸应力-应变关系图

Figure 11 (Color online) The tensile stress-strain relationship achieved by the finite element simulation.

图 12 (网络版彩图) (a)–(e) 数值模拟中随应变增大拉伸破坏过程的 Von Mises 应力分布

Figure 12 (Color online) (a)–(e) Distribution of the Von Mises stress during the fracture process with increasing strain under tension in the numerical simulation.

首先达到拉伸断裂强度, 而发生直接破坏; 当搭接长度较小时, 界面仅能传递较小载荷, 很容易达到界面强度, 发生单元拔出现象。

值得注意的是, 本文仅考虑了层状结构材料在拉伸载荷下的破坏模式。当该结构材料受到压缩载荷时, 错层结构材料将发生界面脱黏和失稳屈曲, 该力学行为已得到系统的实验、理论和数值研究^[27,28]。

4 结论

本文实验表征了龟壳角质层的微结构特征及其拉伸力学性能, 证实了龟壳角质层主要由微米尺度的蛋白质薄片紧密堆叠构成。进一步实验表征了薄片界面的构筑方式, 结果发现, 沿角质层厚度方向, 片层主要通过层间离散蛋白质桥互相连接; 在角质层面内方向, 相邻薄片通过粗糙表面的互相搭接, 形成类似咬合的搭接界面。开展了干湿条件下角质层不同方向力学性能的拉伸实验测量, 发现角质层的拉伸力学性能具有明显的各向异性, 沿蛋白质生长方向的强度和韧性最大, 而垂直于该方向的强度最低; 同一方向的角质层, 含水材料的断裂应变大于干燥材料的断裂应变, 而含水材料的断裂强度小于干燥材料的断裂强度。角质层的拉伸破坏面显示, 其断裂模式为薄片自身断裂伴随薄片的界面拔出, 该破坏模式进一步得到了数值结果的验证。

参考文献

- 1 Zeng Y, Zhao B R. Technology of Armor Protective Materials (in Chinese). Beijing: National Defense Industry Press, 2014 [曾毅, 赵宝荣. 装甲防护材料技术. 北京: 国防工业出版社, 2014]
- 2 Ye X, Wang T, Zhuang Z, et al. Tensile properties of individual multicellular Bacillus subtilis fibers. *Sci China-Phys Mech Astron*, 2019, 62: 994611
- 3 Xu Z P, Zheng Q S. Micro- and nano-mechanics in China: A brief review of recent progress and perspectives. *Sci China-Phys Mech Astron*, 2018, 61: 074601
- 4 Achrai B, Wagner H D. Micro-structure and mechanical properties of the turtle carapace as a biological composite shield. *Acta Biomater*, 2013, 9: 5890–5902
- 5 Balani K, Patel R R, Keshri A K, et al. Multi-scale hierarchy of Chelydra serpentina: Microstructure and mechanical properties of turtle shell. *J Mech Behav Biomed Mater*, 2011, 4: 1440–1451
- 6 Rhee H, Horstemeyer M F, Hwang Y, et al. A study on the structure and mechanical behavior of the Terrapene carolina carapace: A pathway to design bio-inspired synthetic composites. *Mater Sci Eng-C*, 2009, 29: 2333–2339
- 7 Krauss S, Monsonego-Ornan E, Zelzer E, et al. Mechanical function of a complex three-dimensional suture joining the Bony elements in the shell of the red-eared slider turtle. *Adv Mater*, 2009, 21: 407–412

- 8 Zhang W, Wu C, Zhang C, et al. Microstructure and mechanical property of turtle shell. [Theor Appl Mech Lett](#), 2012, 2: 014009
- 9 Damiens R, Rhee H, Hwang Y, et al. Compressive behavior of a turtle's shell: Experiment, modeling, and simulation. [J Mech Behav Biomed Mater](#), 2012, 6: 106–112
- 10 Achrai B, Bar-On B, Wagner H D. Bending mechanics of the red-eared slider turtle carapace. [J Mech Behav Biomed Mater](#), 2014, 30: 223–233
- 11 Achrai B, Daniel Wagner H. The red-eared slider turtle carapace under fatigue loading: The effect of rib-suture arrangement. [Mater Sci Eng-C](#), 2015, 53: 128–133
- 12 Magwene P M, Socha J J. Biomechanics of turtle shells: How whole shells fail in compression. [J Exp Zool](#), 2013, 319: 86–98
- 13 Rivera G, Stayton C T. Finite element modeling of shell shape in the freshwater turtle *pseudemys concinna* reveals a trade-off between mechanical strength and hydrodynamic efficiency. [J Morphol](#), 2011, 272: 1192–1203
- 14 Shelef Y, Bar-On B. Surface protection in bio-shields via a functional soft skin layer: Lessons from the turtle shell. [J Mech Behav Biomed Mater](#), 2017, 73: 68–75
- 15 Chen I H, Yang W, Meyers M A. Leatherback sea turtle shell: A tough and flexible biological design. [Acta Biomater](#), 2015, 28: 2–12
- 16 An B, Wagner H D. Protection mechanisms of the carapace of a box turtle. [J Mech Behav Biomed Mater](#), 2017, 71: 54–67
- 17 Alibardi L, Toni M. Skin structure and cornification proteins in the soft-shelled turtle *Trionyx spiniferus*. [Zoology](#), 2006, 109: 182–195
- 18 Alibardi L. Ultrastructural immunolocalization of alpha-keratins and associated beta-proteins (beta-keratins) suggests a new interpretation on the process of hard and soft cornification in turtle epidermis. [Micron](#), 2013, 52-53: 8–15
- 19 Chen M, Hu N, Zhou C, et al. The hierarchical structure and mechanical performance of a natural nanocomposite material: The turtle shell. [Colloids Surfs A-Physicochem Eng Aspects](#), 2017, 520: 97–104
- 20 Achrai B, Bar-On B, Wagner H D. Biological armors under impact-effect of keratin coating, and synthetic bio-inspired analogues. [Bioinspir Biomim](#), 2015, 10: 016009
- 21 Gu C Y. Structure and Properties of the Shell of the Tortoise *Trchemys Scripta Elegans* (in Chinese). Dissertation for Master's Degree. Jilin: Jilin University, 2009 [谷翠云. 巴西龟壳结构与性能. 硕士学位论文. 吉林: 吉林大学, 2009]
- 22 Wang B, Yang W, McKittrick J, et al. Keratin: Structure, mechanical properties, occurrence in biological organisms, and efforts at bioinspiration. [Prog Mater Sci](#), 2016, 76: 229–318
- 23 Dalla Valle L, Michieli F, Benato F, et al. Molecular characterization of alpha-keratins in comparison to associated beta-proteins in soft-shelled and hard-shelled turtles produced during the process of epidermal differentiation. [J Exp Zool Part B](#), 2013, 320: 428–441
- 24 Song F, Soh A K, Bai Y L. Structural and mechanical properties of the organic matrix layers of nacre. [Biomaterials](#), 2003, 24: 3623–3631
- 25 Barthelat F, Tang H, Zavattieri P D, et al. On the mechanics of mother-of-pearl: A key feature in the material hierarchical structure. [J Mech Phys Solids](#), 2007, 55: 306–337
- 26 Johnson K L, Trim M W, Francis D K, et al. Moisture, anisotropy, stress state, and strain rate effects on bighorn sheep horn keratin mechanical properties. [Acta Biomater](#), 2017, 48: 300–308
- 27 Kharghani N, Guedes Soares C. Experimental, numerical and analytical study of buckling of rectangular composite laminates. [Eur J Mech-A/Solids](#), 2020, 79: 103869
- 28 Wang K, Zhao L, Hong H, et al. An analytical model for evaluating the buckling, delamination propagation, and failure behaviors of delaminated composites under uniaxial compression. [Composite Struct](#), 2019, 223: 110937

The microstructure and tensile property of the cuticle of turtle shells

YANG Shuang¹, PENG ZhiLong^{1,2*}, YAO Yin^{1,2} & CHEN ShaoHua^{1,2,3*}

¹ *Institute of Advanced Structure Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;*

² *Beijing Key Laboratory of Lightweight Multi-functional Composite Materials and Structures, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;*

³ *State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China*

Turtle shell is a composite layered structural material consisting of cuticle and bone layers. It possesses superior mechanical properties, such as lightweight, high specific strength and toughness. In the present paper, the cuticle of turtle shell is experimentally studied, whose multi-scale microstructures and tensile properties are mainly focused on, including the characteristics of microstructures, constructing modes of inner interfaces and the influencing factors of the tensile properties. It is shown that the cuticle is constructed by many micro protein platelets, stacking tightly and randomly. In the thickness direction, the upper and lower platelets are connected by discrete protein bridges, while in the in-plane direction, neighboring micro platelets with rough surfaces overlap each other with a certain length. The cuticle has obvious anisotropic tensile properties. The effect of water content on the material properties of cuticle, the tensile strength and fracture toughness is significant. Under tension, it breaks through the fracture of some inner platelets and pull-out of some platelets. Simple finite element simulations are further carried out to analyze the micro-mode of fracture of such layered structural materials, the result of which is consistent with the experimental observation qualitatively. The study of this paper should be useful for further investigation of the multi-scale mechanical property and physical mechanism of turtle shells, and the design of lightweight structural materials with high strength and toughness.

cuticle of turtle shell, microstructure, interfacial constructing mode, layered structure, tensile property

PACS: 87.85.jf, 87.85.jc, 46.70.-p

doi: [10.1360/SSPMA-2020-0141](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2020-0141)