



论文

珍珠母堆垛微结构的力学性能和热稳定性

孙晋美^①, 郭万林^{②*}^① 青岛理工大学琴岛学院机电系, 青岛 266106;^② 南京航空航天大学纳米科学研究所, 南京 210016

* 联系人, E-mail: nsiguo@nuaa.edu.cn

收稿日期: 2009-12-09; 接受日期: 2010-02-05

国家重点基础研究发展计划(编号: 2007CB936204)、教育部创新团队(编号: 705021, IRT0534)、国家自然科学基金(批准号: 10732040)和江苏省自然科学基金(编号: BK2008042)资助项目

摘要 一直以来, 软体动物贝壳内的珍珠母因为其由文石片和片间有机基质薄层堆垛而成的微结构及其卓越的力学行为而广受关注, 但对贝壳珍珠母的多级结构, 尤其是其中的两级有机基质结构的力学功能研究甚少. 本文通过机械载荷和温度载荷组合来研究皱纹盘鲍(*Haliotis Discus Hannai*)贝壳内的珍珠母的结构和力学特性关联. 发现文石片层间的有机基质的热解有效降低了珍珠母堆垛微结构的强度和韧性, 并在 250℃ 时使珍珠母的层叠堆垛结构完全崩溃, 此时有机基质的热解量约为 1.7 wt%, 仅为有机基质总量的 40%. 而力学性能试验比较发现, 珍珠母堆垛微结构的热稳定远低于其基本组成单元——文石片纳米复合结构. 另外, 尽管有机基质薄层的黏着作用对珍珠母的力学性能具有积极意义, 但珍珠母微结构本身的逐层交错堆垛设计机制是影响其刚度的决定性因素.

关键词 珍珠母, 堆垛微结构, 有机基质, 力学性能, 热稳定性

PACS: 81.07.-b, 81.07.Pr, 81.70.-q, 81.70.Bt

贝壳内的珍珠母是大自然通过自下而上自组方法合成的典型的生物矿化材料之一^[1~3], 通常是由文石片和有机基质薄层以不同方式层叠堆垛而成的微结构^[4~6], 其中较有代表性的是鲍鱼珍珠母的柱状结构、珠母贝珍珠母的层状结构以及海螺珍珠母的复合交叉层状结构. 单个的文石片又是由文石颗粒以及环绕其间的片内有机基质网构成的纳米复合结构^[7]. 对珍珠母的增强、增韧机制的研究一直是人们关注的重点, 到今天已取得了一系列的进展: 首先是微结构的不同堆垛方式及由其引发的裂纹偏转^[8~10], 使珍珠母在受到外载时表现出良好的稳定性, 例如珠母贝 *Pinctada Margaritifera* 的层状珍珠母沿 *c*-轴方向(即是

珍珠母的生长方向, 也是外载最常见的方向)的断裂功高达 1.65 kJ/m² 左右, 而沿垂直于 *c*-轴方向的断裂功则仅为 0.8 kJ/m² 左右. 其次是文石片层间有机基质薄层及其含水量的影响, Smith 等人^[11]实现了对有机基质薄层的重复伸展, 从而证实珍珠母变形时有机基质起到黏滞阻尼作用, 而 Jackson 等人^[9]则发现存放在蒸馏水中 3 周时间的湿珍珠母的断裂功为 1.24 kJ/m² 左右, 而存放在大气环境中的干样品的断裂功仅为 0.35 kJ/m² 左右. 进而人们提出了片层滑移增韧机制^[7,12,13]. 再者, 由上下相邻文石片的分界面内的次级微结构产生的剪滞(Shear Lag)作用也是一类重要的增韧机制, 其中包括矿物桥、微波纹形起伏、文

石表面的粗糙突起以及自锁结构等^[14~18,5]. 近来, 对珍珠母内单个文石片的塑性增韧机制的研究开始受到人们的关注^[19,20].

尽管人们已从多角度探讨了珍珠母力学行为的内在机制, 但尚有很多问题有待于更深入的研究. 有机基质是增强、增韧珍珠母微结构的重要因素之一, 但是一直以来人们的认识仅停留在观察到有机基质的黏着性, 以及通过含水量变化对珍珠母的力学性能的影响来间接地探讨有机基质薄层的作用. 对贝壳珍珠母的多级结构的研究缺少有效的手段, 尤其是其中的两级有机基质结构对其力学性能的影响尚不清楚. 本文通过机械载荷和温度载荷的组合作用来研究贝壳珍珠母的结构和力学特性关联. 将加热这种实验手段与材料的热重分析相结合, 揭示文石层间和文石纳米复合材料内部的有机基质含量、结构稳定性, 再结合不同温度下的力学实验揭示不同尺度有机蛋白对贝壳珍珠母结构的强度贡献.

1 试验材料和方法

1.1 试验材料

本文选用皱纹盘鲍(*Haliotis Discus Hannai*)贝壳内的珍珠母, 来自中国北部沿海渔场. 使用金刚石切割机切下样品, 磨削去除最外层的角质层以及棱柱层. 首先对珍珠母试样的所有面进行研磨, 再对垂直 c -轴方向的上、下加载面进行抛光, 最后用 0.5% 氢氧化钠(NaOH)溶液和蒸馏水先后超声清洗试样后将其自然风干, 这时的样品称为新鲜试样. 将新鲜试样放入加热恒温箱中(温度波动 $\pm 1^\circ\text{C}$), 以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度从室温升温到某个设定温度, 再保温 12 h 后获得热处理试样. 三点弯曲试样的最终长度(L)、宽度(b)和厚度(d)分别在 14, 2.4 和 0.5 mm 左右, 加热温度分别为 110, 150, 200, 210, 220, 230, 240, 245, 250 和 300°C . 纳米压痕试样加热温度则分别为 110, 150, 200, 240, 250, 300, 350, 400, 450 和 500°C .

1.2 试验方法

使用万能材料试验机(Instron 4466, UK)进行三点弯曲试验, 选用 500 N 载荷单元. 加载速度是 $0.5\text{ mm}/\text{min}$, 跨度 L_0 是 10 mm. 每组至少 5 个试样. 加载沿着 c -轴方向, 如图 1 箭头所示. 使用 MTS 的纳米压痕仪(SA2, USA)进行纳米压痕实验, 载荷分辨率为 1

nN, 采用 DCM-CSM (Dynamic Contact Module-Continuous Stiffness Measurements)连续刚度组件. 采用位移控制模式, 速度为 $10\text{ nm}/\text{s}$. 泊松比设为 0.25, 热漂移小于 $0.15\text{ nm}/\text{s}$. 对样品抛光处理后的表面进行加载, 方向沿着 c -轴. 实验环境温度约为 20°C , 相对湿度约为 60%. 每个样品至少测 5 个压痕点, 压痕间距 $10\text{ }\mu\text{m}$. 选用纳米压痕硬度仪中最常用的 Berkovich 压头. 利用高分辨场发射扫描电子显微镜(LEO1530VP, 德国)观察断口. 试样成像前先喷金, 金颗粒大小约 10 nm . 工作距离是 $3\sim 10\text{ mm}$, 加速电压是 $5\sim 15\text{ kV}$. 使用 Diamond 热重/差热分析仪(Perkin-Elmer, USA)分析贝壳珍珠母的热解过程. 以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 从室温开始加热, 氮气环境, 参比物是氧化铝. 热重试样则是用玛瑙研钵充分研磨后, 经过 200 目标准筛过滤而成.

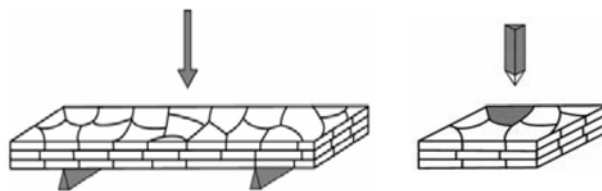


图 1 三点弯曲和纳米压痕实验示意图

2 试验结果和讨论

2.1 珍珠母堆垛微结构以其热重分析

本文选用的珍珠母是由平均大小 $8\text{ }\mu\text{m}$ 左右, 平均厚度 450 nm 左右的不规则文石片与有机基质薄层逐层堆垛而成的微结构(图 2). 热重/差热分析实验用于估计珍珠母内主要成分的分解温度与重量百分比(wt%), 如图 3 所示. 珍珠母的热分解过程分为三个阶段: 第 1 阶段在 110°C 以前, 主要是珍珠母内水份的分解; 第 2 阶段在 $110\sim 500^\circ\text{C}$ 之间, 主要是有机基质的热解, 其重量百分比约为 $4.25\text{ wt}\%$ (见图 3 内插图); 第 3 阶段是在 $> 570^\circ\text{C}$ 时, 由于碳酸钙的热解而大量释放 CO_2 ^[21~23]. 差热曲线中有两个显著的吸热峰, 分别出现在 337°C 和 437°C 左右. 其中第二个峰相对较窄, 是加热过程中文石向方解石同素异形转变时的吸热所致^[24,25]. 而对于第一个较宽的吸热峰, 我们认为是珍珠母内有机基质的大量热分解所致.

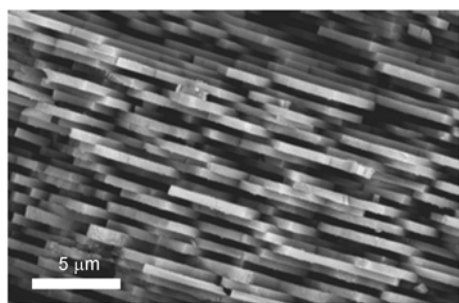


图2 珍珠母层叠堆垛结构的电子显微镜照片

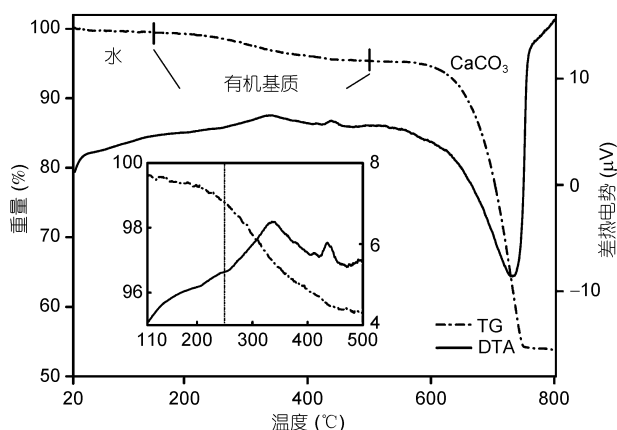


图3 珍珠母的热重分析曲线

2.2 珍珠母堆垛微结构的三点弯曲结果

图4(a)给出新鲜珍珠母试样的三点弯曲载荷-位移曲线。尽管这组数据可以定性描述出珍珠母微结构的力学行为,但是同组内各个试样的实验数据间仍存在较大的离散性,其他各组试样的数据亦是如此。这主要归因于各试样间的尺寸差异以及结构上

的些微差别所致^[26]。所以考虑到试样的宽度(b)和厚度尺寸(d)的差异,将载荷-位移曲线转化为弯曲应力-应变(σ - ε)关系(见图4(b))。计算公式如下:

弯曲应力:

$$\sigma = \frac{M}{W}, \quad (1)$$

$$\text{其中 } M = \frac{FL_0}{4}, \quad W = \frac{bd^2}{6}.$$

弯曲应变:

$$\varepsilon = \frac{6dx}{L_0^2}, \quad (2)$$

其中 x 是位移量。于是同一组内各试样的曲线表现出很好的一致性,可见该试验结果是可靠的。故以下热处理后各组试样的弯曲试验结果也只给出 σ - ε 曲线,用于对比分析新鲜的和热处理后的珍珠母堆垛微结构的力学行为(见图5)。发现随着温度的升高,珍珠母微结构的弯曲应力与应变均呈现出逐渐降低的趋势。

对比新鲜珍珠母和110℃干燥热处理后珍珠母的加载应力-应变曲线,我们发现新鲜珍珠母的曲线中有明显的非线性段,而110℃的曲线中则没有。并且在两者的最大弯曲应力平均值基本相同的情况下,110℃试样的最大应变平均值呈现大幅降低,由新鲜珍珠母的1.0%左右降至干燥珍珠母的0.7%左右。这表明珍珠母的韧性明显降低,显然与珍珠母内水份的流失有关。多组热分析实验都已表明,尽管珍珠母内水分子的吸附作用很强^[24,27],但是其主要的解吸附过程还是出现在较低温度的加热初期阶段^[19,28,29]。因此试样在110℃下长达12 h的干燥热处理足以确保珍珠母内自由水分子的流失,甚至能部分地脱去吸附

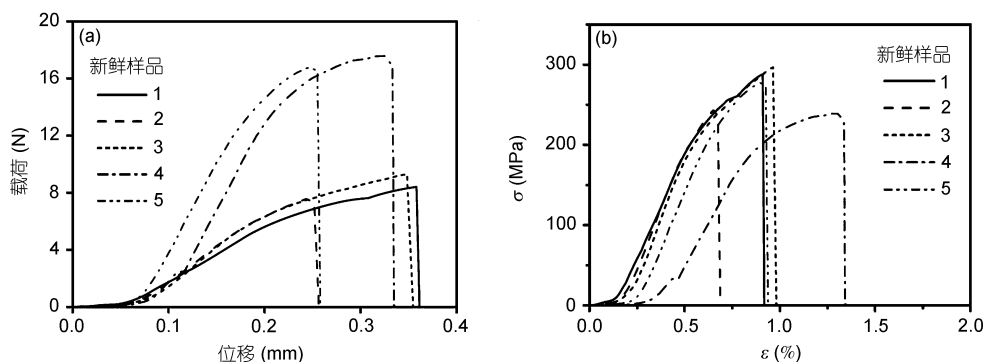


图4 新鲜珍珠母的三点弯曲试验结果

(a) 新鲜珍珠母的载荷-位移曲线; (b) 对应的应力-应变曲线

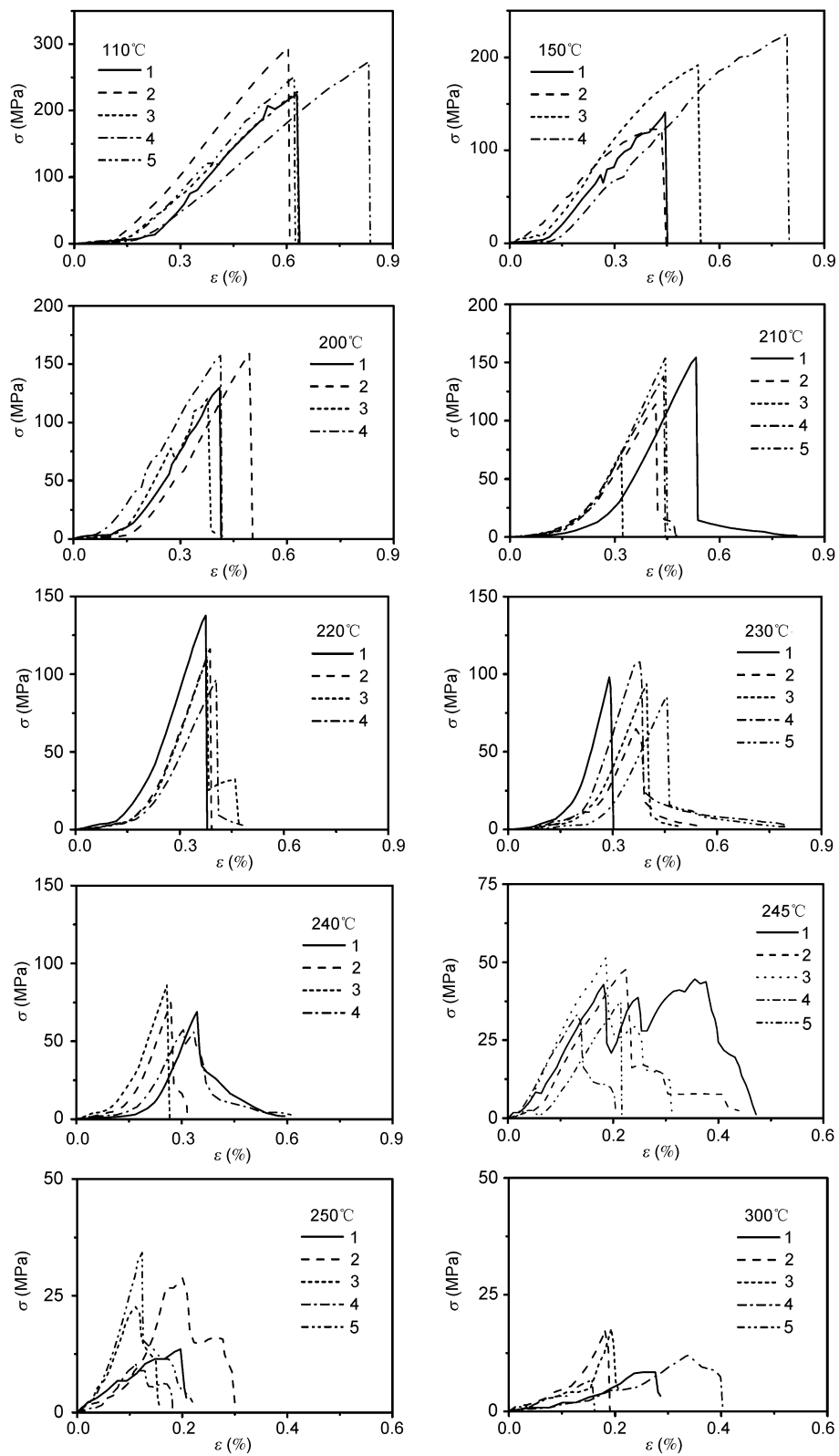


图 5 热处理后的珍珠母三点弯曲试验结果

水分子。

由图 5 还可以看出, 110℃的 1 号试样、150℃的 1 号试样和 200℃的 3 号试样的 σ - ε 曲线不同其他试样的曲线般光滑, 出现明显的跳动现象。而且它们与同组的其他试样相比, 抗弯强度都偏低。对 150℃的 1 号试样的断口进行 SEM 观察(图 6(a)), 珍珠母层叠结构中夹杂了一个与文石片同方向的生长线结构, 断定这条生长线以及贯穿其中的大裂纹是导致 σ - ε 曲线跳动的主要原因。生长线是由生物有机体生成的一种周期生长结构, 可以记录生长速度或密度以及组成等周期变化信息, 因此通常用于估计生物有机体的年龄^[30,31]。我们在贝壳的内唇部分同样观察到这种生长线结构, 它呈柱状排列的如图 6(b)所示。

2.3 珍珠母堆垛微结构的断口分析

分别沿 c -轴方向和与之垂直的 A 方向对珍珠母试样弯曲断口的堆垛微结构的进行 SEM 观察, 如图 7(a)所示。发现断口的破坏方式主要分为两类, 一是基本沿着 c -轴方向的“断裂”, 二是沿着文石片层即垂直于 c -轴方向的“劈裂”。在新鲜珍珠母和 110℃热处理后珍珠母的弯曲破坏过程中(图 7(a)), “断裂”方式是绝对主导的, “劈裂”方式只出现在局部小区域(图 8)。而在 250℃时“劈裂”成为绝对主导的破坏方式(图 7(f))。从不同温度热处理后珍珠母试样断口中可以观察到破坏方式由“断裂”向“劈裂”的转变, 从而反映出文石片层间有机基质薄层的重要黏着作用。随着温度升高即有机基质薄层的热解, 这种黏着作用逐步降低并在 250℃时完全丧失, 珍珠母的堆垛微结构也被完全破坏。

沿 c -轴方向进一步观察新鲜珍珠母的断口, 如图 8 所示。尽管此时“断裂”是主导的破坏方式, 但是

在局部仍可以观察到“劈裂”方式的存在, 即图的中间部分。不同线条标示出的文石片层的断口边沿, 呈现为锯齿形状(zigzag), 这种锯齿形断口模式可能源于鲍鱼珍珠母的典型的柱状结构^[5,7], 即相邻上下层的文石片横向交错距离基本一致, 并保持交错方向左、右重复进行。Yao 等人^[32]则发现文石片层中存在大量微米尺度的螺旋位错, 分布方式与文石片的柱状模式类似, 位错中心侧向移动并逐层传递形成一种三维锯齿形模式, 进而提出一种新的增韧机制, 受外载时这种锯齿模式以一种独特的方法将外载重新分布, 即通过螺旋位错相扣来阻碍其运动, 从而对整个珍珠母堆垛微结构起着重要的增强作用。在 250℃热处理珍珠母试样的断口的文石片层间的“劈裂”破坏处, 甚至能观察翘起的文石片层依然连成大片, 而不是分散成单个文石片, 这种现象正是片层中的螺旋位错相互咬合作用的结果。

2.4 珍珠母的力学性能

根据弯曲试验的载荷-位移曲线, 计算新鲜珍珠母堆垛微结构的弹性模量、抗弯强度和断裂功, 分别取平均值在 51 GPa, 278 MPa 和 1.4 kJ/m² 左右。计算公式如下:

$$\text{弯曲弹性模量 } E = \frac{mL_0^3}{48I}, \quad I = \frac{1}{12}bd^3, \quad \text{则}$$

$$E = \frac{mL_0^3}{4bd^3}, \quad (3)$$

其中 m 是力-位移曲线线性段的斜率。

弯曲强度是 $F = F_{\max}$ 时的弯曲应力, 即

$$\sigma_f = \frac{3F_{\max}L_0}{bd^2}, \quad (4)$$

断裂功:

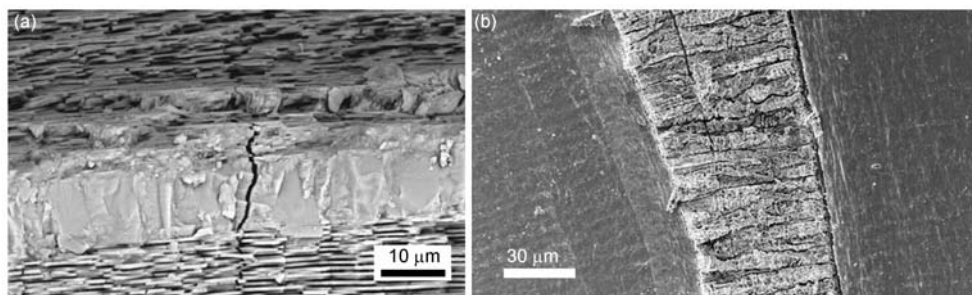


图 6 珍珠母内的生长线结构

(a) 在 150℃热处理的 1 号试样的断口处观察到生长线结构; (b) 在鲍鱼贝壳的内唇处观察到的生长线结构

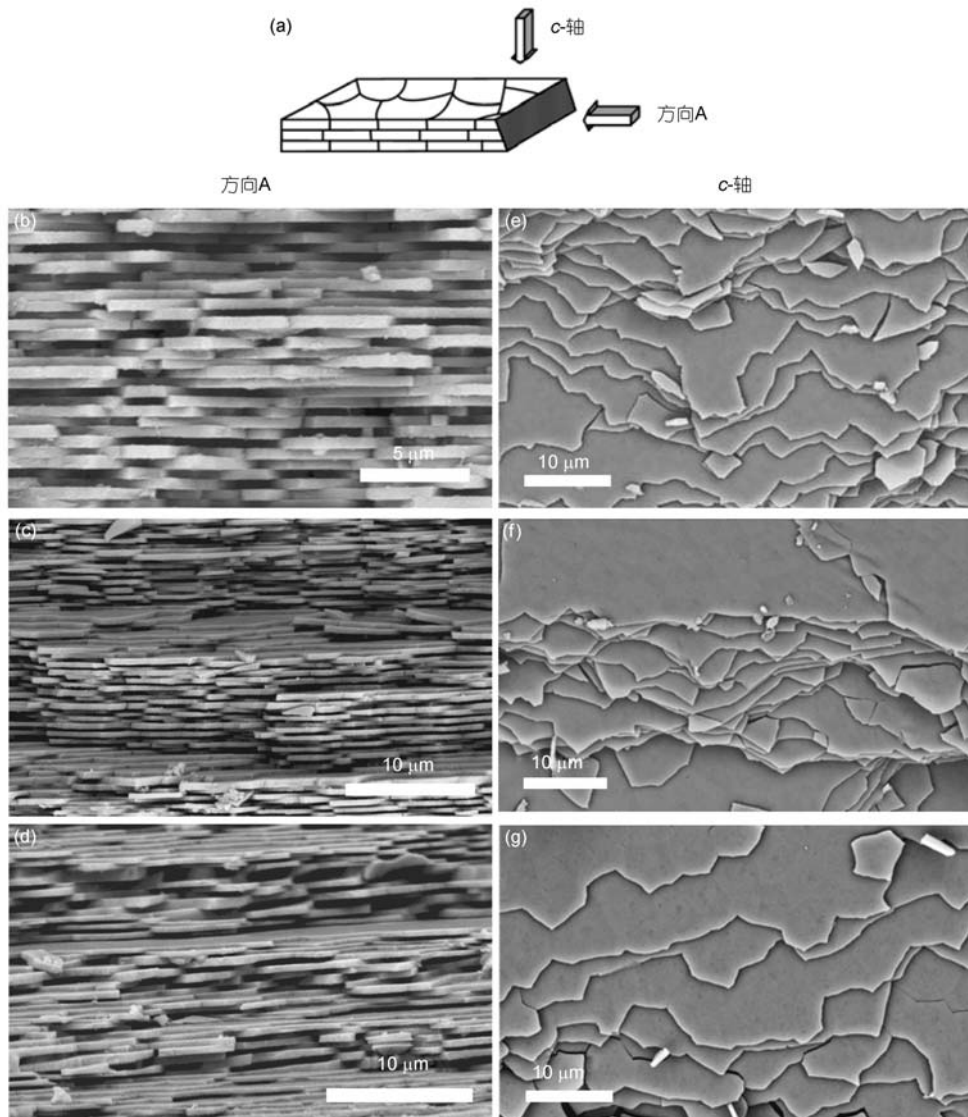


图 7 珍珠母堆垛微结构的弯曲断口的 SEM 图片

(a) 断口观察方向的示意图; (b) 新鲜珍珠母的断口; (c~g) 分别是 150, 200, 220, 240 和 250°C 热处理珍珠母的断口

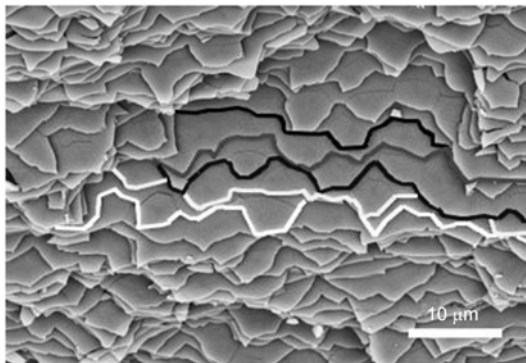


图 8 新鲜珍珠母堆垛微结构的断口的 SEM 图片

$$W = \frac{U}{A}, \quad (5)$$

其中 U 是力-位移曲线下的面积, A 是试样的横截面积.

值得注意的是, 最早 Jackson 等人^[9]提出了珍珠母的断裂功是合成陶瓷材料的 3000 倍并被相关领域的文献频繁索引, 但是文中没有给出直接或间接的证据. 我们的结果则表明珍珠母微结构的确表现出良好的韧性, 但其断裂功仅为传统合成陶瓷材料的 10 倍不到, 这与多组已报道的数据也是较为相符的^[33~35].

图 9 给出珍珠母微结构的力学性能随热处理温度变化的过程. 首先分析 110℃干燥热处理对珍珠母力学性能的影响. Jackson 等人^[9]发现湿珍珠母(含水量 2%)的模量和拉伸强度分别在 70 GPa 和 170 MPa 左右, 而干珍珠母(含水量 1%)的则分别降为 60 GPa 和 140 MPa; Neves 等人^[22]则发现含水量的降低对珍珠母的刚度的影响更为显著. 我们却发现, 与新鲜的珍珠母相比, 干燥热处理后的珍珠母的抗弯强度基本没有变化, 弹性模量却升高了大约 5 GPa. 我们认为水份流失使珍珠母的层叠堆垛微结构更为紧凑, 使得结构的刚度有所提高. 这与前人的观点是相悖的. 另外我们还发现珍珠母内的含水量对其韧性的影响的确相当显著, 干燥热处理后珍珠母微结构的断裂功降至 0.74 kJ/m² 左右, 大约仅为新鲜珍珠母的 50%.

当热处理温度升高到 250℃时, 珍珠母的弹性模量、抗弯强度和断裂功几乎都降至零, 这与以上的断

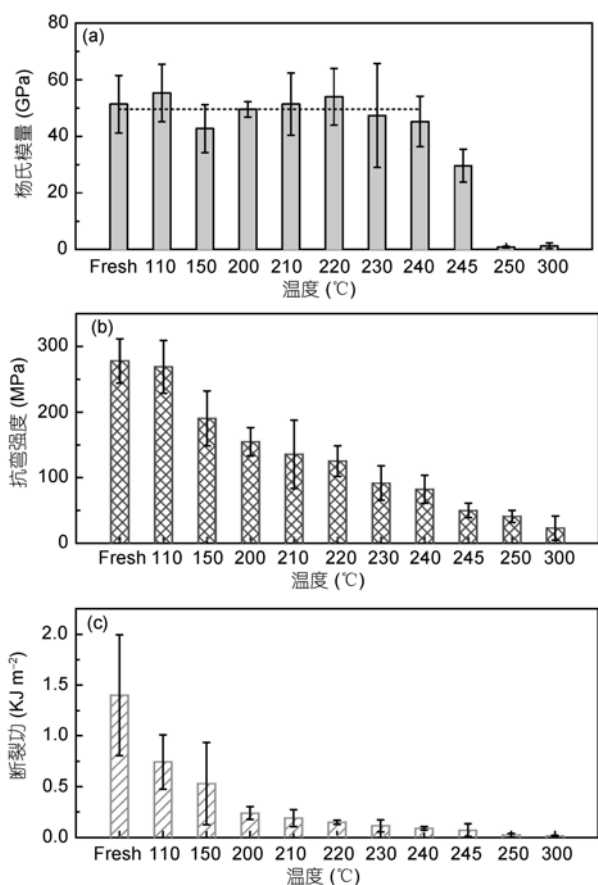


图 9 珍珠母堆垛微结构的力学性能与热处理温度的关系
(a) 弹性模量; (b) 抗弯强度; (c) 断裂功

口分析也吻合, 即该温度时片层间有机基质薄层的热解大大降低了整个堆垛微结构的力学性能. 而热重分析表明, 当 250℃时分解的有机基质仅为 0.86 wt%左右, 约占全部有机基质的 20%. 考虑到热重实验加热时间很短, 在 250℃时已经分解的有机基质可能未能及时全部挥发, 而弯曲试样的热处理时间长达 12 h. 我们再进行一次热重实验: 从室温开始升温直到 250℃, 并保持在温度达足够长的时间. 发现保温达 90 min 后, 在 250℃能分解的有机基质基本完全挥发. 此时分解的有机基质的比重也不超过约 1.72 wt%, 仅是珍珠母内的有机基质总量的 40%. 由此可见, 珍珠母内有机基质的少部分热解足以完全破坏其堆垛微结构. 另外, 珍珠母堆垛微结构的弹性模量、抗弯强度和断裂功随温度的变化过程并不尽相同: 弹性模量在加热的前期阶段始终保持在 50 GPa 左右, 当温度高于 240℃时开始出现大幅下降, 到 250℃时珍珠母微结构几乎失去全部弯曲刚度. 因此, 珍珠母层叠堆垛的微结构设计机制是影响其刚度的关键因素: 在较低温度时有机基质薄层的少量热解并没有破坏整个堆垛结构的稳定性, 当温度升至 250℃时有机基质分解的加剧才使得堆垛结构完全失去刚度而崩溃. 然而, 抗弯强度和断裂功随温度的变化过程与杨氏模量的不同, 它们是随温度升高而逐渐降低的, 到 250℃时基本失去全部强度和韧性. 因此珍珠母内的有机基质是影响其堆垛微结构的强度和韧性的主要因素.

进一步通过纳米压痕实验研究珍珠母内单个文石片的力学性能随温度的变化过程, 如图 10 所示. 首先, 文石片的模量和硬度随温度的升高而降低, 最终分别在 400 和 450℃时达到稳定状态, 这时文石片纳米复合结构彻底被破坏. 因此可见与由文石片层叠堆垛而成的珍珠母微结构相比, 单个文石片的热稳定性高的多. 而结合热重分析, 文石片纳米复合结构的这种彻底破坏是由片内有机基质在 400~500℃间的热解所致. 另外值得注意的是, 文石片的力学性能从 250℃开始出现部分性的下降, 但又在 250~350℃之间保持相对的稳定, 我们认为这种下降主要与文石片间的有机基质薄层, 而非片内有机基质的热解有关系. 因为正是在这一温度, 片间的有机基质薄层的热解使文石片逐层堆垛而成的珍珠母微结构完全崩溃. 所以在 250℃时, 由于被测文石片与其周围文石片之间的有机基质薄层的热解即它们之间的黏着

作用的消失,使得该文石片的力学性能测量数据有所下降。

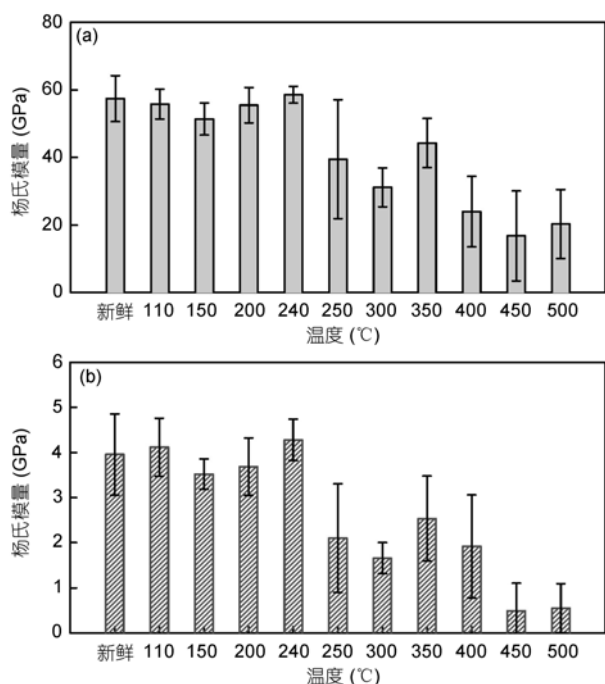


图 10 珍珠母内单个文石片的力学性能随温度的变化过程

3 结论

本文通过对不同温度热处理后的力学性能的变化规律进行试验研究,从两级有机基质的黏着作用

的“减弱”角度为切入点,借助不同温度下三点弯曲和纳米压痕实验研究了珍珠母多级结构对力学性能的影响,并系统地讨论其热-力学稳定性.总结如下:

(1) 珍珠母内水份的大量流失并未给其结构组成带来太大的影响,但是含水量的减少显著地削弱了珍珠母微结构的韧性,使其弯曲时的平均最大应变变量降低约 30%,断裂功的减少量高达 50%左右.但是含水量对珍珠母微结构的刚度和强度的影响并不显著.

(2) 在 250°C 以下,随温度增加,有机基质热解逐步提高,三点弯曲实验得到的珍珠母的抗弯强度和断裂功逐渐降低,至 240°C 时抗弯强度降至常温时的 28%,断裂功至 9%.但纳米压痕硬度(主要体现文石片层内部的有机质的黏合强度)直至 240°C 几乎未变,直至 450°C 才大幅下降.这表明文石片层间有机基质薄层在 250°C 时的分解使其丧失层间黏附作用(体现在弯曲强度的丧失),而珍珠母微片层内的有机基质基本保持原有黏合强度(体现在纳米压痕硬度几乎不变).珍珠母微片层内的有机基质直至 450°C 以上才显著分解(体现在纳米压痕硬度开始显著下降).

(3) 热重分析表明,当 250°C 时分解的有机基质仅为 0.86 wt% 左右,约占全部有机基质的 20%,即使在 250°C 保温达 90 min 后,分解的有机基质的比重也不超过约 1.72 wt%,仅是珍珠母内的有机基质总量的 40%.结合弯曲和纳米压痕实验表明,珍珠母微片层间的有机质仅占全部有机质的少量,片层内的有机基质占大部分;而且片层间有机质的热稳定性远低于片层内有机基质的.

参考文献

- Krampitz G, Graser G. Molecular mechanism of biomineralization in the formation of calcified shells. *Angew Chem*, 1988, 27: 1145—1156
- Lowenstam H A. Minerals formed by organisms. *Science*, 1981, 211: 1126—1131
- Zhang S. Fabrication of novel biomaterials through molecular self-assembly. *Nat Biotechnol*, 2003, 21: 1171—1178
- Currey J D, Taylor J D. The mechanical behaviour of some molluscan hard tissues. *J Zool*, 1974, 173: 395—406
- Wang Z R, Suo Z, Evans A G, et al. Deformation mechanisms in nacre. *J Mater Res*, 2001, 16: 2485—2493
- Kamat S, Su X, Ballarini R, et al. Structural basis for the fracture toughness of the shell of conch strombus gigas. *Nature*, 2000, 405: 1036—1040
- Li X D, Chang W C, Chao Y J, et al. Nanoscale structural and mechanical characterization of a natural nanocomposite material: The shell of red abalone. *Nano Lett*, 2004, 4: 613—617
- Currey J D. Mechanical properties of mother of pearl in tension. *Proc R Soc London B*, 1977, 196: 443—463
- Jackson A P, Vincent J F V, Turner R M. The mechanical design of nacre. *Proc R Soc London B*, 1988, 234: 415—425
- Menig R, Meyers M H, Meyers M A, et al. Quasi-static and dynamic mechanical response of *Strombus gigas* (conch) shells. *Mater Sci Eng*

- A, 2001, 297: 203—211
- 11 Smith B L, Schäffer T E, Viani M, et al. Molecular mechanistic origin of the toughness of natural adhesives, fibres and composites. *Nature*, 1999, 399: 761—763
- 12 Sarikaya M. An introduction to biomimetics: A structural viewpoint. *Microsc Res Tech*, 1994, 27: 360—375
- 13 Wang R Z, Wen H B, Cui F Z, et al. Observations of damage morphologies in nacre during deformation and fracture. *J Mater Sci*, 1995, 30: 2299—2304
- 14 Song F, Bai Y L. Effects of nanostructurals on the fracture strength of the interfaces in nacre. *J Mater Res*, 2003, 18: 1741—1744
- 15 Song F, Zhou J B, Xu X H, et al. Effect of a negative Poisson ratio in the tension of ceramics. *Phys Rev Lett*, 2008, 100(24): 245502
- 16 Evans A G, Suo Z, Wang R Z, et al. Model for the robust of mechanical behavior of nacre. *J Mater Res*, 2001, 16: 2475—2484
- 17 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
- 18 Katti K S, Katti D R, Pradhan S M, et al. Platelet interlocks are the key to toughness and strength in nacre. *J Mater Res*, 2005, 20: 1097—1100
- 19 Bruet B J F, Qi H J, Boyce M C, et al. Nanoscale morphology and indentation of individual nacre tablets from the gastropod mollusc *Trochus niloticus*. *J Mater Res*, 2005, 20: 2400—2419
- 20 Li X D, Xu Z H, Wang R Z. In situ observation of nanograin rotation and deformation in nacre. *Nano Lett*, 2006, 6: 2301—2304
- 21 Zaremba C M, Morse D E, Mann S, et al. Aragonite-hydroxyapatite conversion in gastropod (abalone) nacre. *Chem Mater*, 1998, 10: 3813—3824
- 22 Neves N M, Mano G F. Structure/mechanical behaviour relationships in crossed lamellar sea shells. *Mater Sci Eng C*, 2005, 25: 113—118
- 23 Qiao L, Feng Q L, Liu Y. A novel bio-vaterite in freshwater pearls with high thermal stability and low dissolubility. *Mater Lett*, 2008, 62: 1793—1796
- 24 Wolf G, Guenther C. Thermophysical investigations of the polymorphous phases of calcium carbonate. *J Therm Anal Calorim*, 2001, 65: 687—698
- 25 Vongsavat V, Winotai P, Meejoo S. Phase transitions of natural corals monitored by ESR spectroscopy. *Nucl Instr Meth B*, 2006, 43: 167—173
- 26 Menig R, Meyers M H, Meyers M A, et al. Quasi-static and dynamic mechanical response of *Haliotis rufescens* (abalone) shells. *Acta Mater*, 2000, 48: 2383—2398
- 27 Passe-Coutrin N, N'Guyen P H, Pelmard R, et al. Water desorption and aragonite-calcite phase transition in scleractinian corals skeletons. *Thermochim Acta*, 1995, 265: 135—140
- 28 Bourrat X, Francke L, Lopez E, et al. Nacre biocrystal thermal behaviour. *Cryst Eng Comm*, 2007, 9: 1205—1208
- 29 Guo Y P, Zhou P. Conversion of nacre powders to apatite in phosphate buffer solutions at low temperatures. *Mater Chem Phys*, 2007, 106: 88—94
- 30 Su X W, Belcher A M, Zaremba C M, et al. Structural and microstructural characterization of the growth lines and prismatic microarchitecture in red abalone shell and the microstructures of abalone "flat pearls". *Chem Mater*, 2002, 14: 3106—3117
- 31 Erasmus J, Cook P A, Sweijd N. Internal shell structure and growth lines in the shell of the abalone, *Haliotis midae*. *J Shellfish Res*, 1994, 13: 493—501
- 32 Yao N, Epstein A, Akey A. Crystal growth via spiral motion in abalone shell nacre. *J Mater Res*, 2006, 21: 1939—1946
- 33 Jackson A P, Vincent J F V, Turner R M. Comparison of nacre with other ceramic composites. *J Mater Sci*, 1990, 25: 3173—3178
- 34 Tattersall H G, Tappin G. The work of fracture and its measurement in metals, ceramics and other materials. *J Mater Sci*, 1966, 1: 296—301
- 35 Wegst U G K, Ashby M F. The mechanical efficiency of natural materials. *Philos Mag*, 2004, 84: 2167—2186

Mechanical properties and thermal stability of stacked microstructure of nacre

SUN JinMei¹ & GUO WanLin^{2*}

¹ *Mechanical and Electrical Engineering Department, Qingdao Technological University Qindao College, Qingdao, 266106, China;*

² *Institute of Nanoscience, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China*

Large amount of effort has been invested in nacre of mollusc shells because of its stacked microstructure with aragonite platelets and thin organic matrix interlayers and excellent mechanical properties. However, the contribution to the mechanical properties by the interplatelet and intraplatelet organic matrixes in nacre is poorly understood. In this work, the structure-mechanical property relationship of nacre from *Haliotis discus hannai* was studied by mechanical tests coupling with thermal loads. It is found the thermal decomposition of interplatelet organic matrix effectively decreases the strength and toughness of nacre and makes its layer-stacked microstructure destroyed completely at 250°C. However, at 250°C organic matrix of about 1.7 wt% is decomposed, which is only 40% of total organic matrix. And mechanical properties tests show that the thermal stability of the stacked microstructure of nacre is much worse than its primary element—the nanocomposite structure of aragonite platelet. Besides we propose that the structural design mechanism of layer-by-layer stacked form is the determinative factor of nacre stiffness, and the adhesives effect of organic matrix interlayers is also significant.

nacre, stacked microstructure, organic matrix, mechanical properties, thermal stability

PACS: 81.07.-b, 81.07.Pr, 81.70.-q, 81.70.Bt