

天然生物与仿生梯度材料研究 取得新进展



天然生物与仿生梯度材料研究取得新进展

自然界中的生物体在长期的自然选择与进化过程中，其组成材料的组织结构与性能得到了持续优化与提高，从而利用简单的矿物与有机质等原材料很好地满足了复杂的力学与功能需求，使得生物体达到了对其生存环境的最佳适应。大自然是人类的良师。天然生物材料的优异特性能够为人造材料的优化设计、特别是高性能仿生材料的发展提供有益的启示。其中，功能梯度设计是生物材料普遍采用的基本性能优化策略之一。揭示自然界中的梯度设计准则与相应的性能优化机理对于指导高性能仿生梯度材料设计并促进其应用具有重要意义。

近期，沈阳材料科学国家（联合）实验室材料疲劳与断裂研究部张哲峰课题组的刘增乾博士与加州大学伯克利分校的Robert O. Ritchie教授及加州大学圣地亚哥分校的Marc A. Meyers教授合作，揭示了生物组织与材料中广泛存在的梯度结构取向特征，并提炼出了一种提高材料接触损伤抗力的仿生设计新思路，即通过控制微观组织结构取向获得梯度变化的力学性能，实现局域刚度、强度与韧性的优化分布与相互匹配，从而提高整体的力学性能，如图1所示。通过力学分析与数值模拟，他们建立了结构取向与各力学性能之间的定量关系，阐明了材料损伤抗力提高的机理，并指出了相应仿生梯度结构的设计方法。

在此基础上，他们进一步总结了自然界中常见的基本功能梯度材料设计形式与原则，并以典型的生物材料为例，按照组成与成分、组织结构（包括结构单元的排列方式、空间分布、尺度和取向）、界面以及不同类型梯度在多级结构尺度的结合与匹配的思路对生物材料中的梯度进行了具体表述与分析，归纳了梯度设计在材料性能优化中所起的作用和相应机制，如图2所示。同时，他们总结了近年来仿生梯度材料设计与应用方面取得的最新进展，特别是对3D打印等新型材料制备技术在仿生梯度材料领域的应用进行了讨论，

并指出了未来天然生物与仿生梯度材料研究亟待解决的关键科学问题以及面临的挑战。

该研究得到金属所“引进优秀学者”和美国空军科学研究办公室Multidisciplinary University Research Initiative项目资助。相关成果于近期发表于Acta Biomaterialia 44 (2016) 31–40和Progress in Materials Science (doi: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.04.013>)。

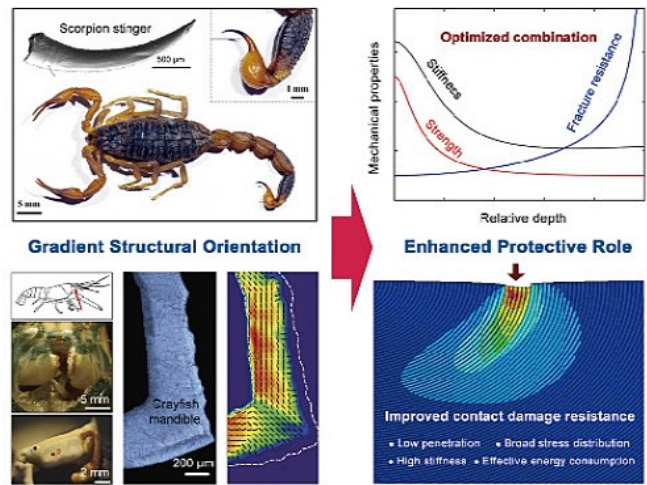


图1. 天然生物材料通过梯度结构取向实现局域力学性能优化分布与匹配，从而提高了材料的接触损伤抗力

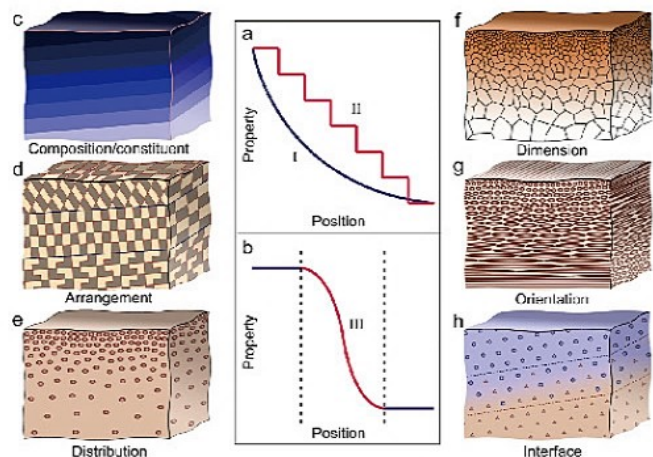


图2. 功能梯度材料中局域性能与位置的关系以及天然生物材料中的基本功能梯度设计形式与原则

双相材料弹性模量的精确预测研究取得重要进展

双相复合材料因其优异的综合性能匹配（如力学性能、物理性能和电学性能）而得到广泛应用。因此，基于组元相的性能来预测双相材料的性能对材料设计开发及优化具有重要意义。在各项性能的预测中，关于弹性性能（如弹性模量、剪切模量和泊松比）的预测研究最为广泛。然而，这些前期研究只是在不同程度上给出双相材料混合模量的上下限，并不能给出其精确值。

最近，沈阳材料科学国家（联合）实验室材料疲劳与断裂研究部张哲峰课题组的张振军博士基于传统的并联与串联模型及微积分思想，推导出了如下含离散型第二相双相材料弹性（剪切）模量的统一表达式，实现了混合弹性（剪切）模量的精确预测：

$$E_{mix} = E_1 \frac{E_2(f_2 + \beta f_1) + E_1(f_1 - \beta f_1)}{E_2 \beta f_1 + E_1(1 - \beta f_1)}, \left[\frac{1}{\beta} = 1 + \frac{C(B-b)}{B(C-c)} + \frac{C(A-a)}{A(C-c)} \right] \quad (1)$$

其中， E_1 、 f_1 及 E_2 、 f_2 分别为基体和第二相的弹性模量和体积分数，而 A 、 B 、 C 与 a 、 b 、 c 为等效单元中基体与第二相的各边长，如图1a所示。参数 β 可反映不同的第二相尺寸、形状与分布，其取值范围为0~1。 $\beta=0$ 为并联； $\beta=1$ 为串联； $\beta=1/2$ 为二维正方形内嵌联接； $\beta=1/3$ 为三维立方型内嵌联接，对应于第二相等轴且均匀分布的情况。混合剪切模量的推导过程和最终表达式与弹性模量一致。对于弹性各向同性材料，泊松比可根据弹性与剪切模量计算得到。

有限元模拟结果（图1b-1d）及前期大量实验数据（图2）均证实了该模型的准确性。从图2可以看出，相比于以往的各种计算方法所给出的弹性常数上下限（图2中各虚线），该模型准确预测了不同体积分数第二相的混合弹性模量、剪切模量及泊松比（图2中红实线）。

一方面，该模型首次将微积分思想应用于混合模量计算中，不但得到了传统模型不能得到的混合模量的精确值，而且给出了含不同尺寸、形状与分布离散型第二相的双相材料混合模量的统

一表达式，具有重要理论意义。另一方面，该模型所需要参数简单易得（只需平均等效单元体的各轴长），计算公式简便，因而也具有极高的实际应用价值。此外，鉴于导电问题与模量问题的相似性，若将上式模量 E 换为电导率 S ，该模型同样也适用于预测双相材料的混合电导率。

该研究结果发表在4月17日出版的Physical Review B上。

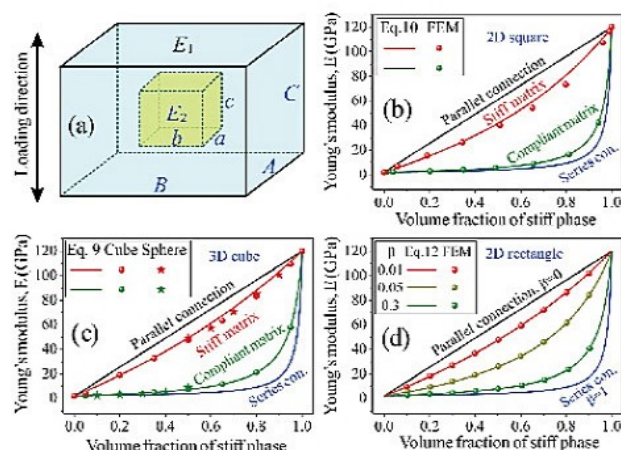


图1 双相材料等效单元体示意(a)及有限元模拟验证(b-d)：(b)和(c)分别为二维正方形与三维立方型（包括球形第二相）内嵌联接验证结果，(d)为 β 取不同值的验证结果

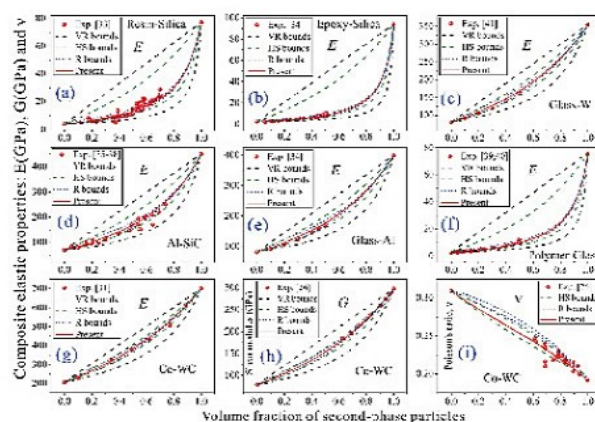


图2 各种双相材料的混合弹性模量(a-g)、剪切模量(h)与泊松比(i)的实验结果与几种理论预测对照，其中红点为实验结果，红线为公式(1)预测，虚线为几种前期理论预测

关注**腐蚀**危害，建设宜居环境

——纪念第九个“世界腐蚀日”

太空中悄悄发生的破坏

浩瀚的宇宙中存在着无数的奥秘，它无时无刻不在吸引着人类去探索、发现。过去由于技术的原因，人们对宇宙的认识比较肤浅。近几十年以来，随着航天事业的迅猛发展，人类开始向“认识太空”这一领域发起了冲锋。浩瀚飘渺又充满了神秘的太空究竟是什么样的呢？

为了揭开其神秘面纱，世界各国相继借助于各种航天器访问太空，并建立了可供多名宇航员长期工作和生活的空间站。广袤无垠的宇宙是不

是最理想的世外桃源呢？很遗憾，太空的真实环境是非常不友好的：高真空、强辐射、超低温、有大量高速运转的陨石及空间碎片……

复杂的太空环境不但对航天器的光机电系统提出了严峻的考验，而且对航天器的“外衣”也提出了严酷的要求。长期在太空环境中运行的航天器会不会发生腐蚀呢？有人认为太空是高真空环境、没有水存在，航天器不会发生腐蚀。然而，事实并非如此。

环境导致材料失效

众所周知，宇航员出舱行走都要穿着厚厚的宇航服，主要是为了避免强辐射的太空环境对人体的严重危害。太空不仅有宇宙大爆炸时留下的辐射，各种天体也向外辐射电磁波，许多天体还向外辐射高能粒子，形成宇宙射线，这些强辐射对航天器的伤害十分严重。

其中，短波太阳辐射会导致氧分子分解，产生高活性原子氧，原子氧具有极强的氧化性，可与空间飞行器的表面材料反应，尤其与聚合物材料反应更剧烈，原子氧所形成的高热能离子流足以使航天器材料中的许多化学键破裂，这会导致卫星、空间站等在轨航天器的保护层逐渐氧化变薄失效。NASA（美国国家航空航天局）等科研机构所开展的飞行实验、长期暴露实验和有限期选择性暴露实验进一步证实了原子氧是导致材料发生性能变化的主要原因。

太阳紫外线辐射是导致材料失效的另一重要因素。由于太空中缺少大气层对紫外线的阻挡，使航天器完全暴露在极强的紫外线辐射之下，紫

外线是导致高分子材料产生老化的主要原因。紫外线虽然仅占太阳光的5%左右，但是能量却很大。高分子聚合物制品吸收紫外线后，能引发聚合物自我氧化、降解，破坏聚合物的化学键，使其断裂、交联，进而导致高分子聚合物制品颜色等外观发生改变和物理力学性能发生恶变、使用寿命缩短。

太空中极端的温度环境也会加速航天器材料的失效。航天器在太空中飞行，处于真空的环境，由于没有空气传热和散热，受阳光直接照射的一面可产生高达100℃以上的高温，而太阳照射不到的另一面，温度则可低于-200℃。极端温度和大幅度冷热交变会影响材料中的应力，尤其在高温环境中进一步加速导致材料失效的化学反应进程，降低材料的安全服役寿命。

大量存在的太空垃圾也严重影响材料的安全使用。太空垃圾又称空间碎片，是围绕地球轨道的无用人造物体，小到人造卫星碎片、漆片、粉尘，大到整个飞船残骸都属于太空垃圾。全世界各国共执行了超过4000次的发射任务，产生了大量的太空垃圾。太空垃圾以宇宙速度运行，极小的太空垃圾数量较多，一旦撞击到航空器表面，

能严重改变材料的表面性能；稍大的太空垃圾会损坏航天器表面材料，形成撞击坑，这些撞击会

使航天器表面材料汽化为等离子体云团，加速材料的失效进程。

腐蚀是无法避免的

如果航天器在上述苛刻的太空环境中长期运行，腐蚀是无法避免的。例如，和平号空间站是前苏联建筑的一个轨道空间站，它是人类首个可长期居住的空间研究中心，在长达15年的在轨时间里，和平号共发生近2000处故障，70%的外体遭到腐蚀，俄罗斯政府无力承担巨额的维修费用，在2001年3月20日将其坠毁。美国哥伦比亚号和空间运输系统-107机组人员于2003年2月1日折返途中丢失。尽管哥伦比亚号事故调查部（CAIB）排除了航天器是腐蚀造成事故的可能，

但却提出了要求采取长期的腐蚀检测措施的议案。可见，航天领域的腐蚀不容忽视。

人类探索太空的脚步越来越快，越来越多涉足太阳系的其他星球，在这些星球航天器是否也会发生腐蚀呢？据介绍，科学家在火星大气上部被称为中间层的区域探测到了原子氧；发现金星表面温度高达400多度，其云层由有毒的硫化物组成等等。由此可见，太阳系其他星球的环境对航天器也是不友好的，这些因素都会加速航天器材料的腐蚀。

为航天器穿上保护衣

为了确保航天器的安全运行，世界各国材料方面的科学家对减少航天器材料腐蚀这一课题进行了积极的研究和探索。研究表明：控制航天器在太空中发生腐蚀的主要方法包括：选择和发展耐热、耐极低温、耐热震、抗疲劳、抗腐蚀的高性能材料；采用涂层和涂料技术。对于航天器外部腐蚀控制，最重要的技术是防护涂层，如电镀、化学镀、真空离子镀、阳极氧化、化学气相沉积、涂料等。通过表面处理技术形成新的表面，可有效提高结构的耐高温、隔热、抗腐蚀、抗氧化等性能。

我国众多航天器、天宫、嫦娥等等也都需要解决腐蚀防护问题，包括地面存放时不发生腐蚀，太空使用环境中要能抵抗太空原子氧腐蚀，同时要满足电磁屏蔽、冷热循环等综合性能要求。为了实现减重，航天器使用大量轻合金，镁合金是减重常用材料，但其腐蚀问题成为关键技术难题。中国科学院金属研究所在这方面做了很多工作，科研团队自主研发的镁合金化学镀技术在满足了若干航天器的使用要求，图2是在嫦娥三号上使用的采用化学镀技术处理后的镁质航天器部件。

此外，针对不同部件的耐腐蚀性要求，金属所科研人员研究的镁合金自封孔型微弧氧化技术耐蚀性比传统技术提高4~5倍，可同时满足高低温、强辐射等性能要求，已在长征系列运载火箭

的镁质贯组支架上使用，见图3。这些航天器的成功发射也证明了以上防护涂层技术的安全可靠性和先进性。

太空中针对航天器的破坏无时无刻不在，这是没有硝烟的战场。让我们行动起来，利用自己的聪明才智，在人类探索宇宙的过程中留下一串深深的足迹……

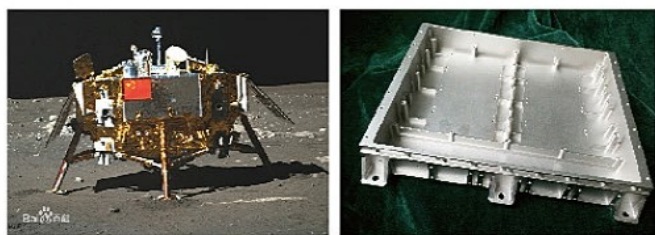


图2 嫦娥三号探测器及其化学镀后的嫦娥三用镁质航天器部件



图3 微弧氧化防护后的长征火箭用镁质贯组支架

警惕海洋桥梁的隐形“杀手”

古语云：“山无径迹，泽无桥梁，不相往来”，发展交通是发展经济的必要手段，而桥梁对于交通系统无论是从安全性、耐久性、经济性和适用性角度都是最合适的选择，是世界各国交通系统中最重要的组成部分。这其中，海洋桥梁的建设既可以充分促进沿海经济的发展，也是国家海洋战略安全的需要。

桥梁在海洋环境中承受着交变载荷、海浪冲刷、汽车尾气污染等多种腐蚀因素的交互作用，甚至还要承受台风雷暴等极端天气的考验，腐蚀往往在容易被人忽略的地方发生，对桥梁结构的完整性和稳定性造成损伤。这种结构完整性损伤会在飓风载荷和车辆的交变载荷下加剧，在一定的外界条件下会对桥梁产生严重破坏，甚至导致桥梁坍塌，已成为桥梁安全的隐形“杀手”。

例如美国旧金山San Mateo-Hayward跨海大桥，处于浪溅区的预制横梁因钢筋锈蚀产生破坏，使用不到20年就必须耗巨资进行修补。对于严重腐蚀的结构，目前尚无成熟的修复技术，即使投入大量资金，其结果也只是阻止加速腐蚀，但桥梁必须降级使用。

我国近20年建设了一大批结构新颖、现代化程度和科技含量高的斜拉桥、悬索桥、拱桥等特大型海洋桥梁，积累了丰富的桥梁设计和施工经验，桥梁建设水平已跻身于国际先进行列。其中，桥梁的设计寿命也从过去的30~50年增加到80~120年，这对于社会财富积累、建设节约型社会具有重要意义，同时，也保障了桥梁服役期的安全可靠。

目前，海洋大桥的设计寿命为100年甚至120年，是指通过腐蚀防护技术保护桥梁结构的条件下大桥有效使用寿命。而我国过去建设的基础设施的设计寿命大多可维持30~50年，因此100~120年寿命指标的提出，对桥梁腐蚀防护技术、腐蚀防护管理均提出了更高要求。研究桥梁防腐新技术是时代的要求，是保障桥梁耐久性的重要前提，也是紧迫任务。

海洋桥梁上使用的钢结构有钢管桩、钢箱梁和钢制拉索等主要承重结构，以及钢围堰、承台底板以及螺栓紧固件、焊接结构等附加物。

其中，钢箱梁、钢制拉索所处的腐蚀环境主要

是海洋大气区，腐蚀因素主要是汽车尾气和海水蒸汽，在这一环境中钢箱梁和钢制拉索的腐蚀形式以均匀腐蚀和点蚀为主。由于海洋大气环境非常潮湿、钢结构表面的电解质溶液充足，当异种金属结构相连时钢结构还较容易发生电偶腐蚀。

由于钢箱梁和钢制拉索处于大气环境中，防护措施一般是涂覆防护涂层，不能采用电化学防护。钢管桩需要涂覆防腐涂层，但海水以及紫外线等会严重影响涂层的耐久性，必须配合电化学保护、外包其他防护材料等方法才能获得良好的防护效果。

海洋环境下钢筋混凝土的结构腐蚀主要体现在混凝土结构性能退化和钢筋腐蚀两方面。混凝土本身腐蚀破坏机理包括混凝土碳化以及混凝土冻融循环等破坏等。由于混凝土本身性能退化以及氯离子的侵蚀，破坏了钢筋表面的保护性环境使钢筋所处环境满足腐蚀发生的条件，从而导致钢筋发生腐蚀。

因此，钢筋混凝土的防腐蚀原理主要是通过物理或化学手段，提高混凝土的防护性能，具体措施主要有使用高质量混凝土、适当提高混凝土保护层厚度、在混凝土或钢筋表面涂覆防腐涂层、向混凝土中添加缓蚀剂以及采用电化学保护等。

桥梁的腐蚀防护问题是安全和经济的问题，在耐久性要求大大提高的情况下，

提倡采用全寿命经济方法，转变思路，综合考虑而非仅考虑初期投资成本，为桥梁能更好的服役做铺垫。对目前蓬勃兴起的桥梁结构寿命预测技术，应在桥梁的设计中予以大力支持。而对海洋桥梁的腐蚀监测是维护在其服役过程安全运行的重要保障手段，是对桥梁按时进行检测和维护的前提，必须重视。海洋桥梁的腐蚀防护问题，需要设计者、建设者和管理者携手共同解决，任何一个链条脱节都无法保证桥梁的长期安全。



杭州湾跨海大桥

腐蚀与防护类成果推广

铝合金腔体表面防护和缺陷修复技术

技术简介及应用领域

本技术采用冷喷涂在铝合金腔体表面喷涂防护涂层，或对铸造铝合金缺陷进行修复，满足其使用要求。本技术提供一种等离子刻蚀腔体表面防护涂层的制备方法，该涂层能减少或阻止腐蚀性气体对腔体的腐蚀和金属离子对半导体晶片的污染，提高等离子体刻蚀晶片生产中反应室腔体材料的使用寿命，可应用于大规模集成电路等离子体刻蚀腔体表面防护。

技术特点(包含主要技术指标)

本技术利用冷喷涂低温高速的特点，一方面在铝合金表面喷涂防护涂层，解决铝合金在强腐蚀介质中的腐蚀问题，同时保持铝合金零部件的尺寸精度；另一方面也可以对具有铸造缺陷或磨损的铝合金部件进行修复，满足其使用要求。

合作方式

联合开发

联系人

项目负责人：吴杰

电话：024-23971743

邮箱：jwu@imr.ac.cn



纳米复合航空涂料

技术简介及应用领域

开发的系列飞机涂料的各项技术指标与国际先进的技术规范相当，并获得专家的评审。所生产的纳米复合航空涂料已在全国90%的航修公司获得了应用，解决了十余个机型飞机在严酷地区的防腐蚀难题。水性纳米复合航空涂料，具有优异的力学性能和良好的耐腐蚀性。可广泛应用于飞机涂料、航天器涂料。

技术特点(包含主要技术指标)

溶剂型纳米复合航空涂料的配套性能达到甚至超过国外涂层配套体系的性能指标。通过对不同机型、不同部位、不同地区进行小批量试用，溶剂型纳米复合航空涂料具有良好的环境适应性和施工性，并适合在各种型号飞机上大批量的应用。水性纳米复合航空涂料的性能达到如下指标：附着力 ≤ 2 级；耐盐雾性1000h不起泡、不生

锈；耐水性 $23 \pm 2^\circ\text{C}$ 、24h的情况下，不起泡、不脱落；干燥时间：表干： $\leq 60\text{min}$ ，实干： $\leq 8\text{h}$ 。

合作方式

联合开发、技术转让、技术入股

联系人

项目负责人：刘福春

电话：024-23915895

邮箱：fcliu@imr.ac.cn





金属所轻质高强合金部件研制团队获“长征五号运载火箭首次飞行任务突出贡献单位”荣誉称号，为科学院唯一获此荣誉单位。徐磊研究员获“长征五号运载火箭首次飞行任务突出贡献者”荣誉称号。

4月24日至27日，2017年度李薰讲座奖获得者、德国Ulm大学资深教授Harald Rose博士访问金属所。



由中科院金属研究所王隆保，中物院核物理与化学研究所罗顺忠、彭述明编著的《金属和金属氟化物中的氢》由哈尔滨工程大学出版社正式出版发行。

4月19日，澳大利亚伍伦贡大学工程与信息学院院长Christopher Cook教授和伍伦贡大学研究生院主任，机械、材料、机电与生物医疗工程学院赵越副教授到访金属所，



双方签署了合作备忘录。

4月14日，所党委组织召开“三件实事”工作进展情况通报会。



相关部门负责人结合有关政策规定和我所实际情况，对收集到的73条意见建议逐一进行了详细的解答。

4月7日下午，所党委在文化路园区学术报告厅举办了“金属所文化讲坛”第二期报告会，



沈阳炮兵学院刘孟杰教授作了题为“朝核问题”的报告。