

文章编号: 1001-4888(2022)04-0465-10

水牛角角鞘的各向异性研究^{*}

赵锦红¹, 徐明举¹, 谢红兰², 黄俊宇¹

(1. 西南交通大学 材料科学与工程学院, 四川成都 610031; 2. 中国科学院上海应用物理研究所, 上海 201204)

摘要: 水牛角角鞘是一种具有优异力学性能的生物材料, 本文主要研究其力学性能和变形损伤机理的各向异性。首先, 通过同步辐射断层扫描技术和扫描电镜分别获得了角鞘在初始状态下的三维结构和 3 个不同方向(纵向、横向和径向)的微观形貌, 发现角鞘由波浪状片层沿径向堆叠而成, 大量沿纵向生长的长条形孔隙随机镶嵌其中。随后利用自制的微型材料试验机开展了角鞘沿 3 个方向的准静态压缩实验, 并通过准原位扫描电镜表征技术观测试样的变形损伤过程。宏观应力-应变曲线表明, 角鞘表现出明显的各向异性: 纵向具有最高的屈服强度, 而径向表现出最大的塑性硬化率。准原位扫描电镜图像揭示了不同方向的裂纹成核和扩展模式存在明显差异。纵向上, 片层屈曲诱导初始孔隙沿横向扩张, 并沿层间界面相互贯通形成宏观裂纹; 横向上, 波浪状片层在压缩载荷下会发生显著的弯曲变形, 层间易发生滑移开裂; 径向上, 层间相互挤压将初始孔隙压实, 此后试样内出现沿 45° 方向的“X”形剪切带。变形机制的差异本质上来源于角鞘特殊的微观结构——波浪状片层和单向排布的长条形孔隙, 最终导致了宏观力学性能的各向异性。上述结果不仅解释了牛角优异力学性能的物理基础, 而且对仿生材料设计具有参考意义。

关键词: 生物材料; 力学性能; 各向异性; 变形损伤

中图分类号: TB333 **文献标识码:** A **DOI:** 10.7520/1001-4888-21-104

0 引言

仿生制造是现代材料科学领域的研究热点之一^[1,2]。天然生物材料因其独特的多尺度结构和优异的力学性能给予人们诸多启示, 为人造材料的设计提供了素材和借鉴^[3,4]。例如, 牛科动物的犄角在相互争斗过程中经常遭受强压缩载荷乃至碰撞载荷, 却很少折断, 表现出高强度、高韧性和抗冲击的特性^[5]。研究牛角的微细观结构及其损伤破坏机理, 可以加深我们对牛角角鞘生物原型的认识, 对新型仿生材料和结构的设计具有重要意义^[6,7]。

目前关于牛科动物犄角的微结构表征已有广泛报道。例如, Lee 等^[8]利用扫描电镜(Scanning electron microscope, SEM)观测了大角羚羊犄角的微观结构, 发现羊角具有复杂的多尺度结构: 其主体由 4~8 μm 的波浪状薄层沿径向堆叠而成, 薄层由 7 nm 左右的丝状角蛋白晶体和非晶基体组成, 直径为 60~200 μm 的椭圆状细管均匀分布在薄层之间。Li 等^[9,10]对家牛角角鞘的拉伸断面进行 SEM 表征, 发现家牛角角鞘由波浪状薄层有序堆叠而成, 而薄层内含有大量扁平化的角蛋白细胞, 细胞表面可见迷宫形沟回。针对犀牛角的研究表明^[11,12], 犀牛角与普通牛羊角的宏微观结构有所不同, 在犀牛角中, 蛋白质基体中穿插了直径为 300~500 μm 的角状细管, 管壁由角质细胞围绕细管组成; 此外, 犀牛角

^{*} 收稿日期: 2021-04-28; 修回日期: 2021-07-01

基金项目: 国家自然科学基金(No. 11802252)资助

通信作者: 黄俊宇(1989—), 男, 博士, 副研究员。主要研究领域: 材料的冲击响应与 X 射线成像。Email: jyhuang@pims.ac.cn

中的细管为实心,而大角羊犄角中细管为空心。综合来看,目前关于犄角角鞘的研究主要集中在羊角,关于水牛角的研究相对较少,同时有关牛角角鞘内部三维结构的表征研究还少见报道。

已有的文献表明,角鞘与牙齿、骨骼、毛发等生物材料有所区别,其矿化成分不足 1%^[13]。从组分的角度来看,角蛋白材料本身的力学性能并没有特别突出,但犄角表现出与其他生物材料不同的优异力学性能,其优良的强度和韧性可能来源于复杂的多尺度结构,如波浪状片层和管状孔洞结构,因此,研究犄角的结构与性能关系、探索其变形损伤机理具有重要的学术和工程价值。Huang 等^[14]通过对大角羊犄角沿 3 个不同方向进行动静态压缩,发现角鞘的压缩性能具有强烈的各向异性(尤其是动态加载下);SEM 回收分析表明薄层分离和层间屈曲是纵向应变软化和失效的主要原因,而细管崩塌增加了犄角在径向的韧性和抗冲击性能。Tombolato 等^[15]开展了大角羊犄角的三点弯和单轴压缩实验,结果显示,犄角的弯曲和压缩性能与加载方向有密切关系,例如纵向的弹性模量和弯曲强度要明显高于横向(径向未报道);径向的屈服强度最低,但断裂韧性最高。通过回收样品的 SEM 表征,Tombolato 等^[15]还发现了薄层屈曲开裂和孔洞坍塌等损伤机制。总体而言,现有研究主要集中在犄角的变形损伤模式,且微细变形机理主要来源于 SEM 断口分析,对局部损伤成核和演化过程及其与宏观力学性能(如屈服、应变硬化等)的关联性还未有深入认识,究其原因还是缺乏原位或准原位实验观测数据。此外,部分文献只研究了 2 个加载方向^[16,17]。准原位 SEM 成像是深入研究非均质材料微观变形机理的常用手段^[18-20],SEM 相比光学成像而言,具有景深长、分辨率高等优点,与微型加载装置相结合可以获取材料在不同应变状态下的微结构演化特征,目前有关水牛角角鞘的准原位 SEM 研究还未见报道。

本文自主研发了微型材料试验机,可以精确获取小试样的应力-应变曲线。本文的研究框架如下:首先,利用 SEM 和同步辐射断层扫描成像(Computed tomograph, CT)技术表征水牛角角鞘的微细观结构;其次,利用微型材料试验机对角鞘沿 3 个不同方向进行准静态压缩,获取其应力-应变曲线并量化力学参数;最后,将水牛角角鞘试样压缩到不同的应变阶段并开展 SEM 表征,进而获取角鞘沿不同方向的表面形貌特征随加载的演化情况。本文系统研究了水牛角角鞘的力学性能和变形损伤模式的各向异性,初步解释了角鞘优异力学性能对应的物质结构基础。

1 实验材料及方法

1.1 实验材料

取样位置与含水量^[14,16]会显著影响生物材料的力学性能。实验所选取的角鞘是西南地区的黑水牛角鞘,属于洞角类^[21]。实验材料选用牛角最常受载的区域即牛角顶部,经干燥处理,含水量接近 0。图 1 为角鞘示意图,水牛角外形弯曲,横截面积从上到下逐渐增大。如图 1 所示,牛角的生长方向定义为纵向,垂直指向角鞘截面中心的方向定义为径向,在截面内与径向垂直的方向为横向。试样大小取为 3.5mm×3.5mm×3.5mm,对压缩后的圆柱试样取芯(直径 1.5mm、高度 1.5mm)并进行 CT 表征。

1.2 准原位 SEM 表征

原位或准原位 SEM 表征技术已广泛应用于研究生物材料^[22-24]、复合材料^[20]以及金属材料^[18]的变形损伤过程。本文研发了一套微型材料试验机(如图 2 所示),可以精确获取小试样(特征尺寸 5mm 左右)的应力-应变曲线。微型材料试验机由三部分组成,分别是加载框架、控制系统、测量和采集系统。加载框架主要包含步进电机、高精度丝杆和高强度压头等部件,控制系统包含 USB 运动控制卡、驱动器、软件等部件;测量和采集系统由力传感器、位移传感器和软件组成。力和位移的测量精度可达 5N 和 5 μ m,最大载荷为 2kN。将微型材料试验机与 SEM 表征相结合建立了准原位 SEM 表征技术,以探究准静态压缩下角鞘材料在不同加载时刻的微结构演化过程。准原位 SEM 表征实验流程如下:首先,将试样的观察面打磨抛光并用超声仪清洗干净,使试样表面纹理特征清晰可见;然后,利用镀膜仪在试样观察面上镀金;最后,对试样初始形貌进行初始表征,并对试样进行压缩加载(应变率 10⁻³ s⁻¹),分别在工程应变为 6%、10%、20%、30%、40%时卸载并进行 SEM 表征,压缩和 SEM 扫描交替进行。成像区域选在观察面中心位置附近,并通过特定的纹理特征持续追踪成像区在变形后试样上的位置。

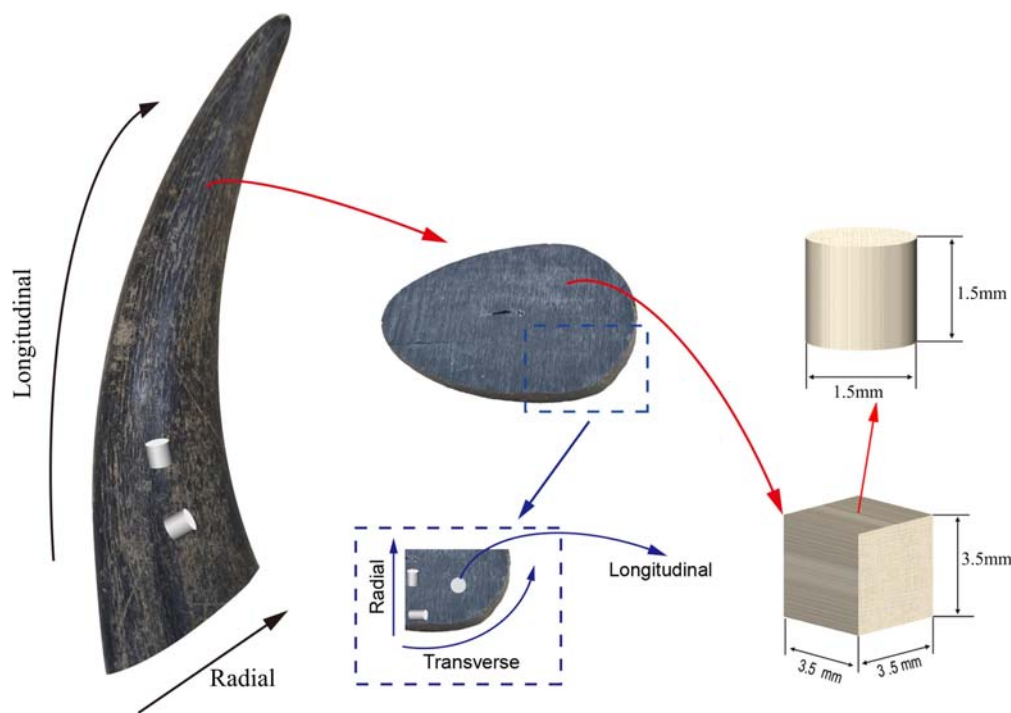


图 1 牛角角鞘外形和取样示意图

Fig. 1 Outline and sampling diagram of the horn sheath

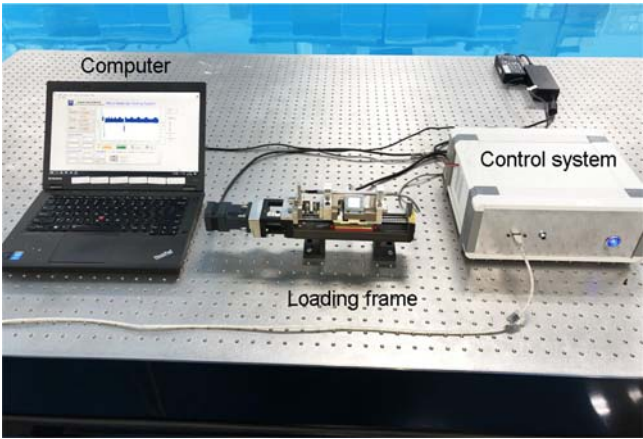


图 2 微型材料试验机实物图

Fig. 2 A photograph of the miniature material test system

1.3 同步辐射 CT

同步辐射 X 射线光源通常具有通量高、相干性好等优势,利用基于同步辐射光源的相衬 CT 技术可以获取材料的高衬度三维图像^[24-26],空间分辨率可达亚微米。本文基于上海同步辐射光源 13W 线站的 CT 装置,对角鞘试样进行了初始结构表征。实验详细参数如下:X 射线能量 14keV,试样到探测器距离 150mm;CCD 阵列尺寸 2048pixel×2048pixel,像素尺寸 0.65 μ m,CT 视场 1.3mm×1.3mm;闪烁体采用 LuAG:Ce (Lu₃Al₅O₁₂:Ce),单帧曝光时间 2s。

2 结果与讨论

2.1 初始表征

通过对牛角角鞘 3 个方向微区的 SEM 表征,发现牛角内部含有大量长条形孔隙。图 3 是角鞘沿 3 个方向观察的 SEM 图像。从纵向(图 3(a))观察,可以看到很多圆弧形裂纹顺序排列在基体中,这些裂纹很可能就是初始孔洞在机械抛磨作用下沿波浪状层间界面扩张的结果,因此,可以推测角鞘基体由

波浪状片层顺序堆叠而成,片层厚度即为圆弧形裂纹的间距 $2\sim 6\mu\text{m}$,与文献[15]的结果相近。沿径向(图 3(b))观察,基体间分布有狭长的孔洞或细管,长度分布在 $100\sim 300\mu\text{m}$,孔洞首尾相接,但没有连通。相邻的孔洞带之间间隔为 $200\sim 400\mu\text{m}$,与图 3(a)中相邻波峰的间距相当。图 3(c)是沿横向观察的角鞘 SEM 图,从图中可以看出角鞘在横向与径向上的结构类似,但横向上观测到的孔洞密度比径向上更大,孔洞长度也更长($250\sim 500\mu\text{m}$)。图 3(d)是未经抛磨的角鞘材料沿横向撕开的 SEM 断口图,图中展示了纤维束的剥离和撕裂现象,表明角鞘基体中含有大量沿纵向生长的纤维束^[8]。

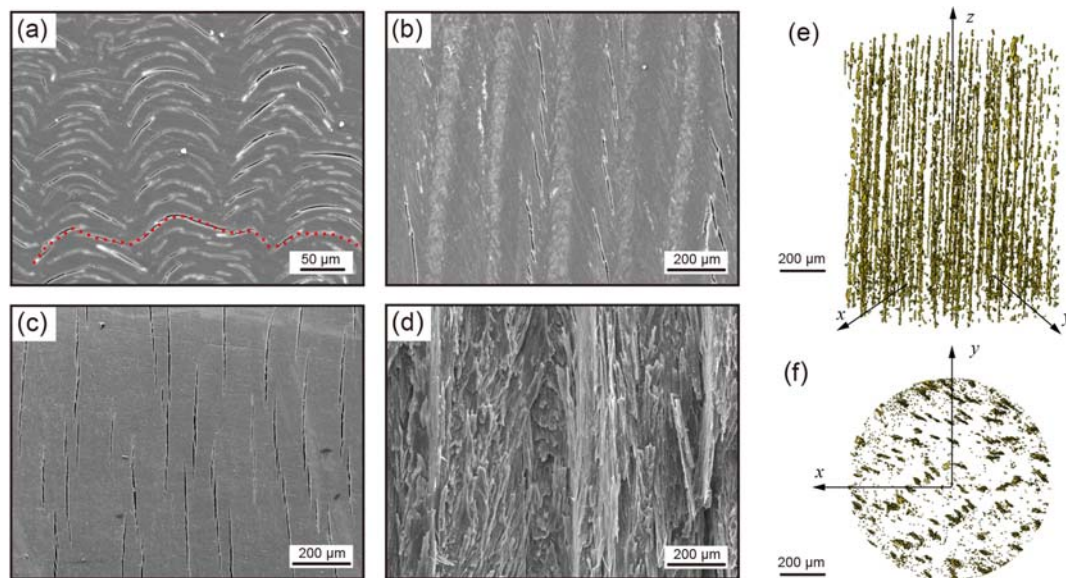


图 3 牛角角鞘的微观结构图。SEM 图像:(a)纵向;(b)径向;(c)横向;(d)横向断口。CT 图像:(e)内部孔洞三维分布(z 为纵向);(f)孔洞在 xy 平面上的投影图

Fig. 3 Microstructural images of the cattle horn sheath. SEM images: (a) the longitudinal direction; (b) the radial direction; (c) the transverse direction; (d) the transverse fractograph. CT images: (e) the 3D distribution of initial pores(z is the longitudinal direction); (f) the projection of pores on the xy section

牛角角鞘的真实三维结构非常复杂^[8],通过二维表面图像很难完全推测出内部三维形貌,而且由于加工抛磨过程可能引入表面破坏,更加阻碍了对内部三维结构的认知。图 3(e)展示了通过 CT 获取的牛角内部初始孔洞的三维分布情况^[26],孔洞呈长管状,并沿纵向首尾相连排列成线,彼此断开、并未连通。“孔洞线”随机分散在蛋白质基体中,经图像处理可得角鞘孔隙率在 1% 左右。图 3(f)是三维孔洞在横切面(XY 截面)上的投影图,图中表明孔洞截面形状为椭圆,并相互独立,没有观察到如图 3(a)中所示的波浪状细长孔洞或裂纹,可能的原因是沿纵向拍摄的二维 SEM 图中显示的角鞘表面特征已经被加工抛磨改变了,但 CT 图像表明,加工抛磨带来的损伤层厚度小于 $100\mu\text{m}$ 。

2.2 准静态压缩实验结果

为深入了解牛角角鞘在准静态压缩下的力学响应和损伤破坏模式,本文开展了角鞘沿 3 个方向的单轴压缩实验,应变率选为 0.001s^{-1} 。图 4 展示了角鞘沿 3 个方向的工程应力-应变曲线和应变-硬化率曲线。每条曲线都来源于 3 次实验结果的平均,误差棒代表了 3 次结果的标准差。曲线表明,准静态压缩下,角鞘纵向具有最高的屈服强度($78\text{MPa}\pm 1.8\text{MPa}$, 2 个数值分别代表均值和标准差,以下同),而横向和径向的屈服强度($68\text{MPa}\pm 3.6\text{MPa}$ 和 $70\text{MPa}\pm 2.3\text{MPa}$)相近。角鞘的弹性模量(定性上)依次是纵向>横向>径向,但屈服应变则趋势相反。在屈服阶段以后,随着应变增加,3 个方向的应变硬化率都会快速下降,但纵向的下降速度远大于其他 2 个方向,表现为相同应变下,径向的应变硬化率最大,而纵向的最小。在 5%~10% 应变区间内,纵向出现零和负的硬化率,分别对应应力平台和应变软化阶段。当应变超过 25% 以后,3 个方向的应变硬化率由下降转为上升趋势,且 3 条曲线趋于一致。综上所述,牛角的力学性能表现出强烈的各向异性,纵向具有最高的弹性模量和屈服强度,而径向则具有

最大的硬化模量(意味着更高的抵抗变形的能力),但3个方向均具有很高的断裂应变或韧性,这与文献[14]有关大角羊犄角的研究结果相似。值得一提的是,牛角角鞘的力学性能与水牛自身的攻击防御能力一一对应^[5],例如纵向的高强度有益于水牛通过戳刺攻击天敌,而各个方向的高韧性则保证角鞘在撞击过程中吸收大量能量而不易折断。

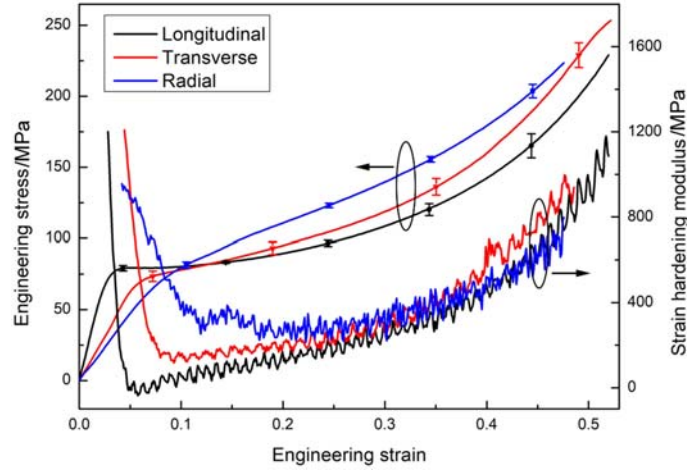


图4 角鞘沿3个方向的工程应力-应变曲线和应变-硬化率曲线

Fig. 4 Engineering stress-strain, and strain hardening curves of the horn sheath along the three directions

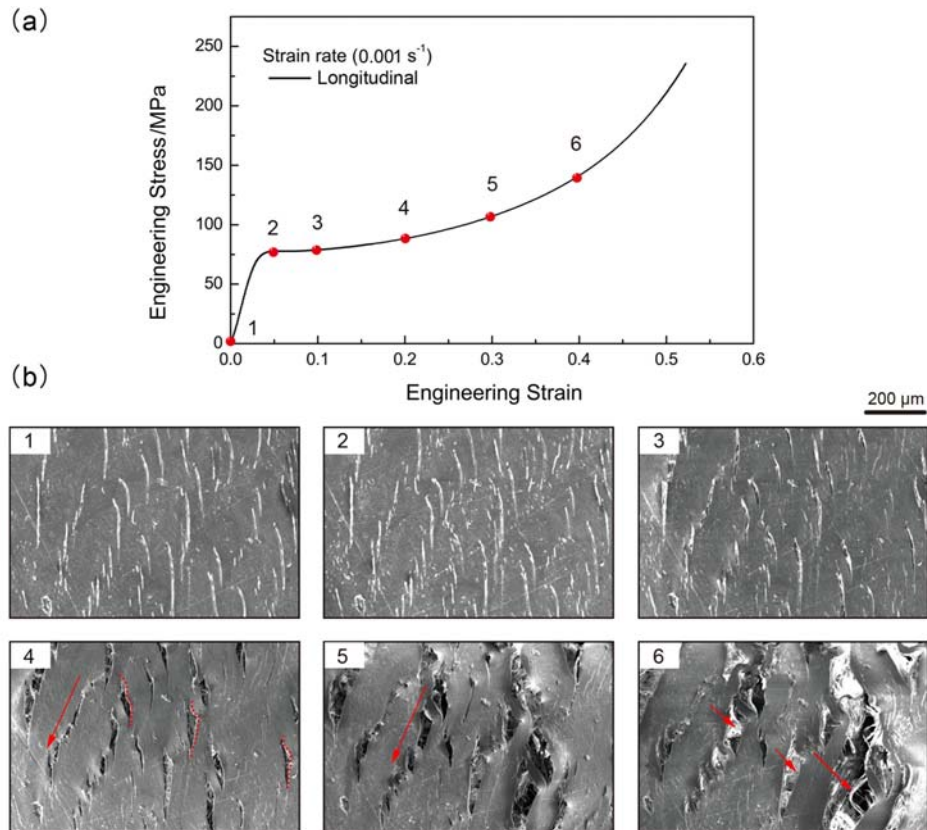


图5 角鞘沿纵向压缩时的(a)应力-应变曲线和(b)样品形貌演化过程图(黑色箭头指示压缩方向)

Fig. 5 Stress-strain curve (a) and sample morphology evolution images (b) of the horn sheath under compression along the longitudinal direction (the arrow indicates compression direction)

2.3 准原位 SEM 表征结果

图5(a)、(b)分别展示了角鞘沿纵向压缩的工程应力-应变曲线以及在不同应变下的SEM照片,黑色箭头所指为加载方向,观察方向沿角鞘横向。图5(b)中6张图片分别与图5(a)中6个应变点(1~6)

一一对应, SEM 观察区位于试样侧面中心区域, 以下同。应力-应变曲线表明, 牛角沿纵向压缩的变形过程可大致分为 3 个阶段: 线弹性段(时刻 1~2), 应力平台段(时刻 2~4)以及硬化段(时刻 5 及以后)。从图 5(b)可以看出, 牛角在线弹性阶段主要是基体的整体弹性压缩, 内部孔洞和片层结构基本保持不变。而发生屈服以后, 随着外加应力的不断增长, 初始孔洞在垂直加载方向发生明显扩张, 主要归因于孔洞附近片层的局部失稳屈曲^[14, 15] (如时刻 4 图中虚线所示)。此外, 部分孔洞沿加载方向出现桥接(如时刻 4 图中箭头所示), 但大部分孔洞则独立生长。在时刻 2~4, 宏观应力增长缓慢, 这是因为微观上以孔洞扩张和层间开裂为主的局部破坏使得牛角内部应力被释放。随着加载持续至硬化段, 试样内孔洞持续扩张, 但所形成的微裂纹仍然都是独立发展, 并未出现贯穿整个样品的宏观裂纹, 而且裂纹内部有丝状纤维连接(如时刻 6 图中箭头所示), 片层之间没有完全分离, 使得试样能够持续承载。由于相邻片层的相互作用(如挤压和摩擦)以及片层内部纤维剥离等提供了额外的耗能机制, 角鞘在宏观上表现出一定的硬化效果。

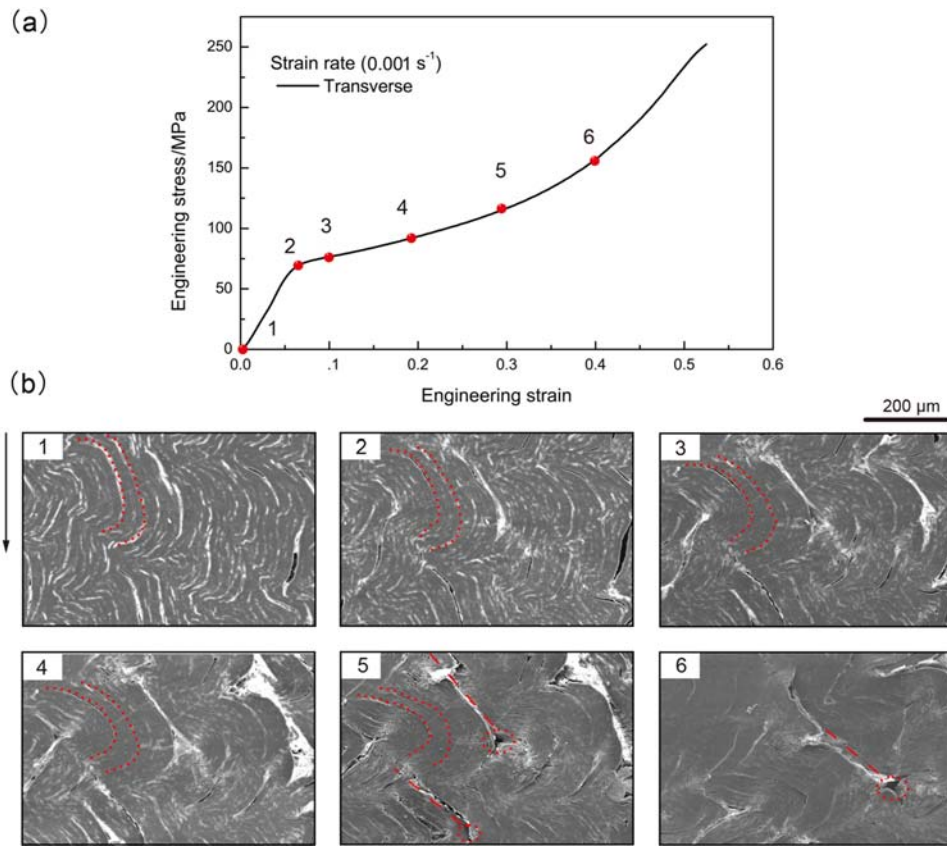


图 6 角鞘沿横向压缩时的(a)应力-应变曲线和(b)样品形貌演化过程图(黑色箭头指示压缩方向)
Fig. 6 Stress-strain curve (a) and sample morphology evolution images (b) of the horn sheath under compression along the transverse direction (the arrow indicates compression direction)

图 6 展示了角鞘沿横向压缩的工程应力-应变曲线和 SEM 表征结果, 观察方向是纵向。曲线表明, 试样经过弹性段以后(时刻 1~2), 进入塑性变形段(时刻 2~6), 没有出现明显的应力平台, 流动应力一直随着应变增加而增大。同时, 试样内的波浪状片层被压缩而发生弯曲变形(如时刻 2~5 图中虚曲线所示), 且大部分层间孔洞会被压实(如时刻 4 所示), 局部发生轻微的层间开裂。在时刻 5, 试样内部出现多条沿 40°~50°方向的微裂纹(如虚直线所示), 且每条裂纹的一端都伴随有一个三角形孔洞(如椭圆虚线框所示)。可能的原因如下: 当片层弯曲到与样品内部剪应力最大的方向(与加载方向呈 45°)近似平行时, 片层会沿着层间界面发生剪切滑移而产生滑移开裂, 同时错开的片层在波峰位置撕裂出孔洞^[27]。当应力继续增加, 已形成的三角形孔洞会被压实, 但同时新的滑移裂纹和三角形孔洞会继续出现, 如时刻 6 图中虚直线和椭圆虚线框, 样品层间裂纹基本被全部压实, 宏观应力则快速上升。

图 7(a)、(b)分别为角鞘沿径向压缩时的应力-应变曲线和相应的 SEM 表征图,加载方向如黑色箭头所示,观察方向沿角鞘纵向。如图 7(b)所示,随着加载应力的增加,原本波浪状的薄层被逐渐压平,这与沿横向加载时的情况正好相反。在此过程中,样品内与加载方向垂直的层间裂纹或孔洞被压缩闭合(如时刻 1~3 图中方框所示),但与加载方向近似平行的层裂裂纹或孔洞则被压缩开裂(如时刻 3~4 图中椭圆框所示),这与纵向加载情况相似(图 5(b))。在时刻 4,试样中部出现 2 条沿 45° 方向的 X 形剪切带(如图中虚线所示),这种剪切带在羊角沿径向压缩时也被观察到了^[14]。随载荷继续增加,剪切带内部裂纹密度增加,发生显著的剪切破坏。此外,之前沿加载方向的裂纹继续扩张,形成较大的裂纹,如时刻 5~6 图中箭头所示。

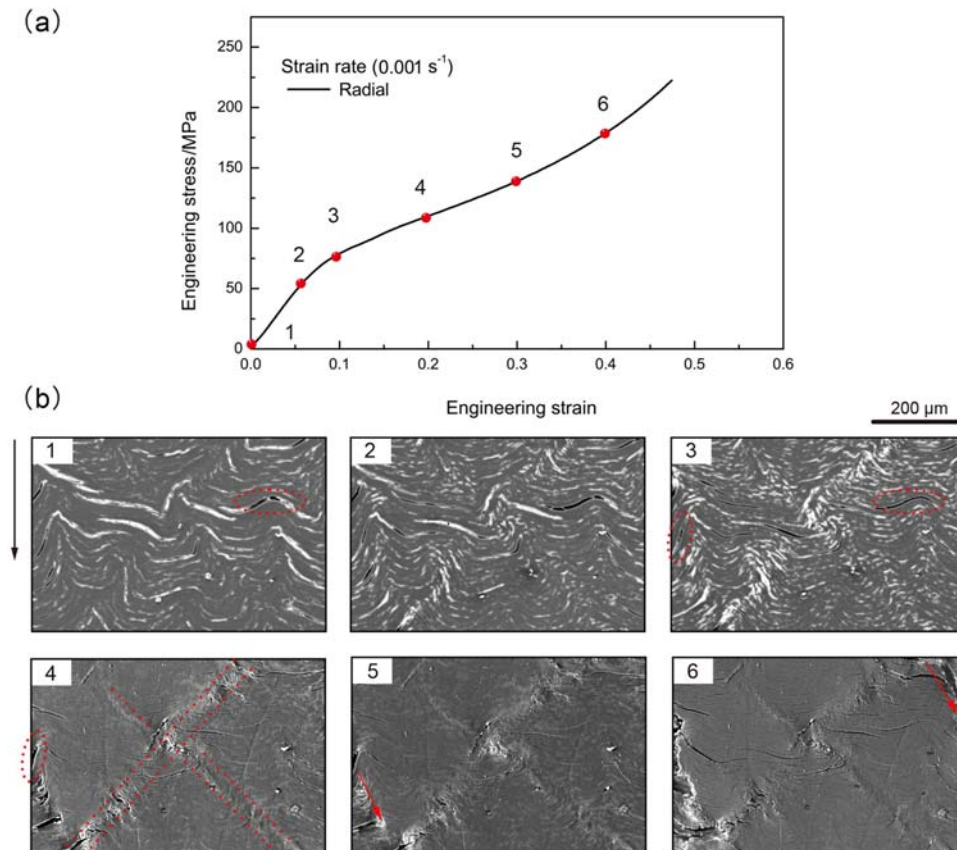


图 7 角鞘沿径向压缩时的(a)应力-应变曲线和(b)样品形貌演化过程图(黑色箭头指示压缩方向)

Fig. 7 Stress-strain curve (a) and sample morphology evolution images (b) of the horn sheath under compression along the radial direction (the black arrow indicates compression direction)

2.4 讨论

水牛角角鞘的各向异性本质上来源于其特殊的微观结构,即沿径向堆叠的波浪状片层和单向均匀排布在基体中的细管形孔洞。沿纵向加载时,由于孔洞与加载方向平行(如图 8(a)所示),孔洞附近不易形成应力集中^[28],孔洞较难被压缩坍塌,因此纵向表现出最高的弹性模量和屈服强度。而沿横向和径向加载时,初始孔洞均与加载方向平行,在长条形孔洞两端会产生显著的应力集中^[28](如图 8(b)中圆点所示),使得孔洞比沿纵向加载时更易被压实,表现为横向与径向的弹性模量和屈服强度依次降低。这与拥有单向长条形孔洞的多孔钛的单轴压缩结果一致。另外,沿纵向和横向加载时,加载方向均与片层平行,片层容易通过局部屈曲(纵向)或者相对滑移(径向)发生层间开裂;而沿径向加载时,加载方向与片层垂直,片层基本不会发生层间开裂,试样破坏主要是通过整体的剪切变形,因此表现出更高的硬化模量,从而径向在塑性段拥有最高的抵抗变形的能力。波浪状的片层结构使得裂纹横向扩展路径大大延长,增加了横向扩展阻力,而纵向未连通的孔洞以及层间桥连的纤维^[15]均阻碍了裂纹在片层间快速扩张。这也解释了角鞘内部出现大量裂纹后还能持续承载的原因,特殊的损伤发展机制也使得牛角

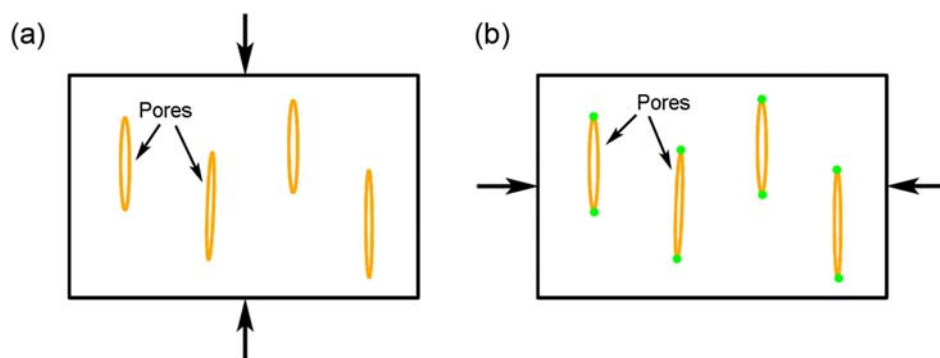


图 8 加载方向与角鞘内部孔洞朝向的关系:(a)沿纵向加载;

(b)沿径向和横向加载(黑色箭头指示压缩方向)

Fig. 8 Relationship between the loading direction and the internal pore orientation for the horn sheath;

(a) loading the longitudinal direction; (b) loading along the radial and

transverse directions (the arrows indicate compression direction)

在各个方向均表现出良好的断裂韧性。

3 结论

本文自主研发了微型材料试验机,利用准原位 SEM 表征技术系统研究了水牛角角鞘沿 3 个方向(纵向、横向和径向)的力学性能和变形损伤模式及其与角鞘微结构的关联性,得到如下结论:

(1) 水牛角角鞘的基体由波浪状薄层沿径向堆叠而成,片层内含有大量纤维束,细长条形孔洞均匀分布在片层之间,且沿纵向伸长,这与其他牛科动物犄角角鞘的微结构相似。但水牛角角鞘的孔洞直径更小(约 $10\mu\text{m}$),孔洞呈椭圆柱形,首尾相连但并未贯通。

(2) 牛角角鞘具有优异的力学性能,且具有显著的各向异性,纵向具有最高的弹性模量和屈服强度(纵向>横向>径向),而径向则具有最高的应变硬化率(径向>横向>纵向),3 个方向均表现出良好的抗断裂能力。

(3) 牛角角鞘在不同方向的变形损伤模式也具有差异性,主要取决于波浪状薄层和长条形孔洞对外部载荷的响应。纵向上主要以裂纹沿层间扩展为主,径向上层间相互挤压会形成 X 形剪切带,而横向上试样主要通过薄层的弯曲来抵抗变形,在表面形成 45° 裂纹。

参考文献:

- [1] 樊健美. 甲虫鞘翅结构仿生复合材料研究进展[J]. 材料开发与应用, 2013, 28(4):114—116 (FANG Jianmei. Research progress on bionic composites of beetle Coleoptera[J]. Development and Application of Materials, 2013, 28(4):114—116 (in Chinese))
- [2] Meyers M A, Chen P Y, Lin A Y M, et al. Biological materials: structure and mechanical properties[J]. Progress in Materials Science, 2008, 53(1):1—206.
- [3] McKittrick J, Chen P Y, Tombolato L, et al. Energy absorbent natural materials and bioinspired design strategies: a review[J]. Materials Science and Engineering: C, 2010, 30(3):331—342.
- [4] Bragulla H H, Homberger D G. Structure and functions of keratin proteins in simple, stratified, keratinized and cornified epithelia[J]. Journal of Anatomy, 2009, 214(4):516—559.
- [5] 于用军. 基于牛角结构的缓冲吸能保险杠仿生设计及仿真分析[D]. 长春: 吉林大学, 2015 (YU Yongjun. Bionic design and simulation analysis of energy-absorbing bumpers based on horn strucre[D]. Changchun: Jilin University, 2015 (in Chinese))
- [6] 刘奎. 生物复合材料的断裂行为研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2015 (LIU Kui. Fracture analysis of biological composite materials[D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2015 (in Chinese))
- [7] Johnson K L, Trim M W, Horstemeyer M F, et al. Geometric effects on stress wave propagation[J]. Journal of Biomechanical Engineering, 2014, 136(2):021023.

- [8] Lee S, Novitskaya E E, Reynante B, et al. Impact testing of structural biological materials[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2011, 31(4):730—739.
- [9] LI Bingwei, ZHAO Hongping, FENG Xiqiao, et al. Experimental study on the mechanical properties of the horn sheaths from cattle[J]. *Journal of Experimental Biology*, 2010, 213:479—486.
- [10] LI Bingwei, ZHAO Hongping, FENG Xiqiao. Static and dynamic mechanical properties of cattle horns[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2011, 31:179—183.
- [11] Ryder M L. Structure of rhinoceros horn[J]. *Nature*, 1962, 193(4821):1199—1201.
- [12] Hieronymus T L, Witmer L M, Ridgely R C. Structure of white rhinoceros (*Ceratotherium simum*) horn investigated by X-ray computed tomography and histology with implications for growth and external form[J]. *Journal of Morphology*, 2006, 267(10):1172—1176.
- [13] Bennet C H. The mechanical properties of biological materials[J]. *Journal of Anatomy*, 1979, 133(1):99.
- [14] Huang W, Zaheri A, Jung J Y, et al. Hierarchical structure and compressive deformation mechanisms of bighorn sheep (*Ovis canadensis*) horn[J]. *Acta biomaterialia*, 2017, 64:1—14.
- [15] Tombolato L, Novitskaya E E, Chen P Y, et al. Microstructure, elastic properties and deformation mechanisms of horn keratin[J]. *Acta Biomaterialia*, 2010, 6(2):319—330.
- [16] Zhang Q, Li C, Pan Y, et al. Microstructure and mechanical properties of horns derived from three domestic bovines[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2013, 33(8):5036—5043.
- [17] Trim M W, Horstemeyer M F, Rhee H, et al. The effects of water and microstructure on the mechanical properties of bighorn sheep (*Ovis canadensis*) horn keratin[J]. *Acta biomaterialia*, 2011, 7(3):1228—1240.
- [18] Hosseini S B, Temmel C, Karlsson B, et al. An in-situ scanning electron microscopy study of the bonding between MnS inclusions and the matrix during tensile deformation of hot-rolled steels[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2007, 38(5):982—989.
- [19] 朱浩. TiAl 金属间化合物损伤机理的研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2005 (ZHU Hao. Study on damage mechanism of TiAl intermetallic compound[D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2005 (in Chinese))
- [20] 何其健, 宋宏伟, 谢季佳, 等. 基于原位观测的泡沫金属细观与宏观压缩实验研究[J]. *实验力学*, 2007, 22(6): 617—624 (HE Qijian, SONG Hongwei, XIE Jijia, et al. Microscopic and macroscopic compression experiments of metal foams based on in-situ observations[J]. *Journal of Experimental Mechanics*, 2007, 22(6):617—624 (in Chinese))
- [21] 史勤勤. 洞角的生长与形态[J]. *化石*, 2010(4):61—65 (SHI Qinqin. Growth and morphology of cave horn [J]. *Fossil*, 2010(4):61—65 (in Chinese))
- [22] Jimenez-Palomar I, Shipov A, Shahar R, et al. Influence of SEM vacuum on bone micromechanics using in situ AFM[J]. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2012, 5(1):149—155.
- [23] 徐明举. 牛角角鞘的各向异性 and 应变率效应研究[D]. 成都: 西南交通大学, 2020 (XU MingJu. Study on anisotropy and strain rate effect of horn sheath[D]. Chengdu: Southwest Jiaotong University, 2020 (in Chinese))
- [24] 柴海伟, 李海洋, 范端, 等. 基于同步辐射原位 CT 的聚氨酯泡沫微观变形机理研究[J]. *实验力学*, 2020, 35(2):225—233 (CHAI Haiwei, LI Haiyang, FAN Duan, et al. Microdeformation mechanism of polyurethane foam based on synchrotron radiation in situ CT[J]. *Journal of Experimental Mechanics*, 2020, 35(2):225—233 (in Chinese))
- [25] 汪敏, 胡小方, 蒋锐, 等. 多孔泡沫铝压缩过程中微结构演化[J]. *实验力学*, 2005, 20(3):363—369 (WANG Min, HU Xiaofang, JIANG Rui, et al. Microstructure evolution of porous foamed aluminum in compression[J]. *Journal of Experimental Mechanics*, 2005, 20(3):363—369(in Chinese))
- [26] 徐明举, 柴海伟, 谢红兰, 等. 基于同步辐射原位 CT 的水牛角结构性能关系研究[J]. *实验力学*, 2021, 36(2): 185—194 (XU Mingju, CHAI Haiwei, XIE Honglan, et al. Investigations on the structure-property relationship of buffalo horn based on in situ synchrotron CT[J]. *Journal of Experimental Mechanics*, 2021, 36(2):185—194 (in Chinese))
- [27] Kulin R M, Chen P Y, Jiang F, et al. A study of the dynamic compressive behavior of elk antler[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2011, 31(5):1030—1041.
- [28] Hyun S K, Murakami K, Nakajima H. Anisotropic mechanical properties of porous copper fabricated by

unidirectional solidification[J]. Materials Science and Engineering: A, 2001, 299(1-2):241—248.

Study on the anisotropy of horn sheath of buffalo

ZHAO Jinhong¹, XU Mingju¹, XIE Honglan², HUANG Junyu¹

(1. Department of Materials Science and Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, Sichuan, China;

2. Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Science, Shanghai 201204, China)

Abstract: The horn sheath of buffalo is a type of biomaterial with excellent mechanical properties. The anisotropy of its mechanical properties and deformation/damage mechanisms is studied in this paper. First of all, the three-dimensional structures and the micro surface morphologies along three different directions (longitudinal, transverse and radial) of the horn sheath are obtained using synchrotron-based computed tomography and scanning electron microscopy, respectively. The horn sheath consists of wavy lamellae stacked along the radial direction, and a large number of long strip-shaped pores growing along the longitudinal direction are randomly distributed between them. Then, quasi-static compression experiments are carried out on the horn sheath along three directions by the self-made micro material testing system. The deformation and damage process of the samples are characterized via quasi-in-situ SEM. The macro stress-strain curves indicate that the horn sheath shows pronounced anisotropy, namely, the yield strength is the highest along the longitudinal direction while the maximum plastic hardening rate appears in the radial direction. The SEM images reveal obvious differences in the nucleation and growth of cracks in different directions. In the longitudinal direction, the initial pores are expanded transversely via the buckling of lamellae, and coalesced into macroscopic inter-lamellar cracks. In the transverse direction, the wavy lamellae are bent toward the radial direction under compression, which induces inter-lamellae slip and shear cracking. In the radial direction, the initial pores are compacted by mutual extrusion between layers, and X-shaped shear bands along the 45° direction appear in the compacted sample. The difference in deformation mechanisms is essentially attributed to the unique microstructures of horn sheath, i. e., wavy lamellae and long strip-shaped pores arranged in single direction, which consequently leads to the anisotropy in macroscopic mechanical properties. The results above not only clarify the physical basis of the excellent mechanical properties of the horn sheath, but are also of significance to biomimetic material design.

Keywords: Biological materials; mechanical properties; anisotropy; deformation and damage