

三维微纳米点阵及多孔材料的 制备、表征及力学行为研究

(申请清华大学工学博士学位论文)

培养单位：航天航空学院

学 科：力学

研 究 生：张 璇

指导教师：高华健 教 授

二〇一八年四月

三维微纳米点阵及多孔材料的制备、表征及力学行为研究

张

璇

**Fabrication, Characterization and
Mechanical Behaviors of
Three-dimensional Micro-/Nanolattices
and Micro-/Nanoporous Materials**

Dissertation Submitted to

Tsinghua University

in partial fulfillment of the requirement

for the degree of

Doctor of Philosophy

in

Mechanics

by

Zhang Xuan

Dissertation Supervisor: Professor Gao Huajian

April, 2018

关于学位论文使用授权的说明

本人完全了解清华大学有关保留、使用学位论文的规定，即：

清华大学拥有在著作权法规定范围内学位论文的使用权，其中包括：（1）已获学位的研究生必须按学校规定提交学位论文，学校可以采用影印、缩印或其他复制手段保存研究生上交的学位论文；（2）为教学和科研目的，学校可以将公开的学位论文作为资料在图书馆、资料室等场所供校内师生阅读，或在校园网上供校内师生浏览部分内容；（3）根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》，向国家图书馆报送可以公开的学位论文。

本人保证遵守上述规定。

（保密的论文在解密后遵守此规定）

作者签名： _____ 导师签名： _____

日 期： _____ 日 期： _____

摘 要

三维微纳米点阵和多孔材料具有高比刚度、高比强度、良好的弹性以及高能量吸收等优异的力学性能。如何制备具有更为优异力学性能的新型三维微纳米点阵结构和多孔材料具有重要的科学意义和工程价值。本文采用新材料、优化的拓扑结构和先进制备工艺制备了两类新型微纳米点阵结构材料和一类纳米陶瓷纤维海绵材料，并利用原位电镜力学实验、理论分析和分子动力学模拟相结合的方法，研究这些结构材料的微结构、力学性能和变形机制，以及它们之间的关联。

通过双光子光刻和磁控溅射技术制备了高熵合金-聚合物纳米点阵结构。原位电镜力学测试表明：该纳米点阵结构克服了早先纳米点阵结构的强度与可恢复性之间的相互制约，兼具高比强度、高吸收能率、高能量损耗系数，且在最大压缩应变达到 50%时，卸载后能够几乎完全恢复。此外，分析了单胞尺寸和高熵合金薄膜厚度对纳米点阵结构力学性能的影响，结果表明：当薄膜厚度介于 14.2-50.0 nm 之间时，纳米点阵结构的比模量和比强度达到局部最优。这一最优结构设计与整体结构的变形机制从局部屈曲到脆性断裂的转变密切相关。

采用双光子光刻和高温热解两步法制备了 Octet 型和 Iso 型两类拉伸主导的热解碳纳米点阵结构。该纳米点阵结构中单根杆件的直径介于 261.2-678.7 nm 之间。原位和离位压缩实验表明：该点阵结构在密度为 1.0 g/cm^3 时，压缩强度可高达 1.9 GPa，以致于其比强度高达 $1900 \text{ MPa g}^{-1} \text{ cm}^3$ 。热解碳纳米点阵结构突出的力学性能与其组成材料是密切相关的。为此，进一步表征了热解碳的微结构和力学性能。基于扫描电镜观察，热解碳由尺寸为 1.0-1.5 nm 的弯曲的单层石墨烯聚集而成。原位电镜拉伸/压缩实验表明：热解碳材料具有超高的强度、高弹性极限、低密度、高比强度等。大规模分子动力学模拟结果表明：兼具面内高强度和面外大变形的初始微结构单元决定了材料具有上述优异力学性能。

通过气纺丝制备的多种陶瓷纳米纤维海绵孔隙率高达 99%，密度仅有 8-40 mg/cm^3 。其基本组成单元为平均晶粒尺寸低于 10 nm、直径为~100-200 nm 的纳米纤维。实验表明：从室温到~1300 $^{\circ}\text{C}$ ，纳米纤维海绵材料均具有良好的弹性，三种能量耗散机制包括纳米纤维塑性变形、断裂和摩擦滑移。分子动力学模拟进一步揭示了高含量的晶界能够承受较大的塑性变形，因此 TiO_2 纳晶在拉伸和压缩加载下均具有优良的变形能力，从而使得由其组成的纳米纤维海绵获得良好的弹性。

关键词： 三维纳米点阵；陶瓷纳米纤维海绵；微结构；力学性能；变形机制

Abstract

Three-dimensional micro-/nanolattices and micro-/nanoporous materials exhibit excellent mechanical properties, such as high specific stiffness, high specific strength, good resilience and high energy absorption. How to fabricate novel nanolattices and nanoporous materials with enhanced mechanical properties is of considerable scientific and technological interest. In this dissertation, two types of novel nanolattices and ceramic nanofiber sponges were first fabricated by using new constitute materials, advanced synthesis techniques and optimized topologies. A combination of in-situ mechanical testing, electron microscopy observations, theoretical analysis and atomistic simulations was then used to characterize the microstructures and mechanical properties of materials and to further reveal the relationship between mechanical properties and microstructures and the underlying deformation mechanisms.

The three-dimensional high-entropy alloy (HEA)-polymer nanolattices were fabricated by using two-photon lithography and magnetron sputtering deposition. The in-situ mechanical testing inside a scanning electron microscope (SEM) showed that these composite nanolattices exhibit a high specific strength of 0.027 MPa/kg m^3 , an ultra-high energy absorption per unit volume of 4.0 MJ/m^3 , a high energy loss coefficient of 0.5-0.6 for cyclic compression and nearly complete recovery after compression under strains exceeding 50%, thus overcoming the traditional strength-recoverability trade-off in nanolattices reported recently. Furthermore, the influences of the unit cell size and the thickness of HEA films on mechanical properties of composite nanolattices were analyzed in depth. The results showed that the composite nanolattices coated with a HEA film with the thickness in the range of 14-50 nm have the optimal specific modulus and specific strength, which is related to a transition of dominant deformation mechanism from local buckling to brittle fracture of the struts in nanolattices.

The pyrolytic carbon nanolattices of octet- and iso-truss stretching-dominated topologies were synthesized by two-photon lithography and high-temperature pyrolysis. The diameters of the individual struts in the synthesized nanolattices vary from 261.2 nm to 678.7 nm. In-situ SEM and ex-situ compressive testing revealed that these

pyrolytic carbon nanolattices have a compressive strength of up to 1.90 GPa at a density of 1.0 g/cm³. As a result, these nanolattices achieved an exceptional specific strength (i.e., ratio of strength to density) of 1.90 GPa g⁻¹ cm³, which is 2-3 orders of magnitude higher than those of nearly all micro/nanolattices reported so far and exceeds that of the glassy carbon nanolattices (which is the highest specific strength for all porous materials to date). Such high strength and specific strength of nanolattices are associated with the constitute materials. Therefore, the microstructure and mechanical properties of pyrolytic carbon were further explored. The transmission-electron-microscope observations showed that the pyrolytic carbon is consisted of curled graphene fragments 1.0-1.5 nm in size. In-situ SEM compressive and tensile experiments demonstrated that the pyrolytic carbon micropillars exhibit ultra-high strength (i.e., a tensile strength of up to ~2.5 GPa and a compressive strength approaching the theoretical limit of ~11.0 GPa), a substantial elastic limit of 20-30%, and a low density of 1.0-1.8 g/cm³, corresponding to a specific strength of 8.07 GPa/g cm³ which surpasses the property of all existing structural materials. Large-scale atomistic simulations revealed that these excellent mechanical properties are enabled by the local deformation of 1.0-1.5 nm curled graphene fragments within the pyrolytic carbon microstructure, the interactions between neighboring fragments, and the presence of strong covalent bonds between the carbon atoms.

Various ceramic nanofiber sponges fabricated by blow-spinning possess a high porosity of over 99% and an ultra-low density of 8-40 mg/cm³. The individual nanofibers have a diameter of ~100-200 nm and a mean grain size of below 10 nm. The compressive experiments showed that these sponges maintain good resilience and recoverability after compression about 10-20% strain at room temperature to ~1300 °C. These sponges also exhibit high energy absorption (for example, dissipation of up to 29.6 mJ/cm³ in energy density at 50% strain), which arises from three energy dissipation mechanisms, including plastic deformation, fracture of nanofibers, and friction between adjacent nanofibers. Unique mechanical properties of TiO₂ nanofiber sponges are associated with deformability of nanocrystalline TiO₂. Large-scale atomistic simulations further revealed that nanocrystalline TiO₂ with mean grain sizes of below 10 nm exhibits good deformability under both tension and compression, which is attributed to a fact that the grain boundaries with high volume fractions and disordered structures accommodated large plastic strains.

Key Words: three-dimensional nanolattices; ceramic nanofiber sponge; microstructure; mechanical properties; deformation mechanisms

目 录

| | |
|-----------------------------------|----|
| 第 1 章 绪论 | 1 |
| 1.1 研究背景 | 1 |
| 1.2 三维微纳米点阵材料 | 4 |
| 1.2.1 制备方法现状 | 4 |
| 1.2.2 三维微纳米点阵材料的力学性能 | 7 |
| 1.2.3 理论分析和优化设计 | 13 |
| 1.3 三维超轻多孔材料 | 15 |
| 1.3.1 超轻多孔材料的制备 | 15 |
| 1.3.2 超弹性和能量耗散 | 17 |
| 1.4 本文的主要内容 | 19 |
| 第 2 章 微纳米尺度实验和分子动力学模拟方法 | 21 |
| 2.1 微纳米尺度实验技术简介 | 21 |
| 2.1.1 材料制备方法 | 21 |
| 2.1.2 常用的材料表征手段 | 24 |
| 2.1.3 微纳米力学测试方法 | 24 |
| 2.2 经典分子动力学模拟简介 | 25 |
| 2.2.1 基本原理 | 25 |
| 2.2.2 系综 | 26 |
| 2.2.3 原子间相互作用势函数 | 26 |
| 2.2.4 应力计算及微结构描述方法 | 27 |
| 第 3 章 高熵合金-聚合物复合纳米点阵材料的力学行为 | 29 |
| 3.1 本章引言 | 29 |
| 3.2 复合纳米点阵材料的制备与表征 | 30 |
| 3.2.1 复合纳米点阵材料的制备 | 30 |
| 3.2.2 点阵材料的形貌表征 | 31 |
| 3.2.3 高熵合金薄膜的表征与压痕测试 | 32 |
| 3.2.4 复合点阵材料的密度计算 | 37 |
| 3.3 原位电镜力学测试 | 38 |
| 3.3.1 单轴压缩测试 | 38 |

| | |
|-------------------------------------|-----------|
| 3.3.2 循环加载测试..... | 42 |
| 3.4 单胞尺寸和高熵合金厚度双参数对力学性能的影响 | 45 |
| 3.4.1 可恢复性分析..... | 45 |
| 3.4.2 杨氏模量与压缩强度分析..... | 46 |
| 3.4.3 循环性能分析..... | 49 |
| 3.5 与其他微纳米点阵材料力学性能的比较 | 50 |
| 3.5.1 比强度与压缩应变关系的比较..... | 51 |
| 3.5.2 可恢复性与强度关系的比较..... | 51 |
| 3.5.3 能量吸能性与密度关系的比较..... | 52 |
| 3.6 其他复合材料和不同单胞类型纳米点阵结构的实验结果 | 53 |
| 3.6.1 氧化铝-镍-聚合物纳米点阵 | 53 |
| 3.6.2 高熵合金-聚合物弯曲主导型纳米点阵 | 56 |
| 3.7 本章小结 | 59 |
| 第 4 章 热解碳纳米点阵材料的力学行为 | 61 |
| 4.1 本章引言 | 61 |
| 4.2 热解碳纳米点阵材料制备与表征 | 62 |
| 4.2.1 热解碳纳米点阵材料的制备..... | 62 |
| 4.2.2 热解碳纳米点阵材料的微结构表征..... | 64 |
| 4.3 原位电镜力学测试与结果 | 66 |
| 4.3.1 单轴压缩实验..... | 66 |
| 4.3.2 杨氏模量及强度与相对密度的关系..... | 69 |
| 4.3.3 临界尺寸分析..... | 71 |
| 4.4 与其他材料的比较 | 71 |
| 4.4.1 杨氏模量及强度与密度关系的比较..... | 71 |
| 4.4.2 比强度的比较..... | 72 |
| 4.5 本章小结 | 73 |
| 第 5 章 热解碳微米柱的力学性能及变形机理 | 75 |
| 5.1 本章引言 | 75 |
| 5.2 热解碳微米柱的制备与表征 | 76 |
| 5.2.1 热解碳微米柱的制备..... | 76 |
| 5.2.2 热解碳微米柱的微结构表征..... | 77 |
| 5.3 力学实验测试和结果 | 81 |

| | |
|-----------------------------------------------|------------|
| 5.3.1 单轴拉伸与压缩实验结果..... | 81 |
| 5.3.2 拉伸强度的统计分布..... | 85 |
| 5.3.3 压缩强度的尺寸效应..... | 86 |
| 5.3.4 大变形及循环加载..... | 88 |
| 5.4 变形与破坏机制..... | 89 |
| 5.4.1 拉伸变形与破坏..... | 89 |
| 5.4.2 压缩变形与破坏..... | 90 |
| 5.5 与其他微纳米材料的力学性能比较..... | 91 |
| 5.5.1 强度的比较..... | 91 |
| 5.5.2 比强度的比较..... | 92 |
| 5.6 本章小结..... | 93 |
| 第 6 章 超轻陶瓷纳米纤维海绵的高温力学性能及变形机理..... | 95 |
| 6.1 本章引言..... | 95 |
| 6.2 超轻陶瓷纳米纤维海绵的制备与表征..... | 95 |
| 6.2.1 超轻陶瓷纳米纤维海绵的制备..... | 95 |
| 6.2.2 超轻陶瓷纳米纤维海绵的微结构表征..... | 97 |
| 6.3 常温力学测试与结果..... | 97 |
| 6.3.1 原位电镜测试与循环加载..... | 97 |
| 6.3.2 宏观实验与结果..... | 99 |
| 6.3.3 晶粒大小对变形的影响..... | 101 |
| 6.4 高温力学测试与结果..... | 101 |
| 6.4.1 原位电镜高温测试与循环加载..... | 102 |
| 6.4.2 非原位高温实验..... | 104 |
| 6.4.3 定性高温实验..... | 105 |
| 6.5 超轻陶瓷海绵材料的变形机制..... | 105 |
| 6.5.1 多孔结构的变形机制..... | 105 |
| 6.5.2 纳晶 TiO ₂ 陶瓷塑性变形的分子动力学模拟..... | 106 |
| 6.6 本章小结..... | 115 |
| 第 7 章 总结与展望..... | 117 |
| 7.1 本论文工作总结..... | 117 |
| 7.2 后续工作展望..... | 119 |
| 参考文献..... | 121 |

| | |
|--------------------------------------------|-----|
| 致 谢 | 134 |
| 声 明 | 135 |
| 附录 A 打印纳米点阵结构输入文件的 MATLAB 代码 | 136 |
| 附录 B 参数化生成纳米点阵结构模型的 Python 代码 | 140 |
| 附录 C TiO ₂ 陶瓷 LAMMPS 运行脚本 | 150 |
| 个人简历、在学期间发表的学术论文与研究成果 | 155 |

主要符号对照表

| | |
|-----|--------------------------------------------|
| SEM | 扫描电子显微镜 (Scanning Electron Microscope) |
| TEM | 透射电子显微镜 (Transmission Electron Microscope) |
| FIB | 聚焦离子束 (Focused Ion Beam) |
| TPL | 双光子光刻 (Two Photon Lithography) |
| HEA | 高熵合金 (High Entropy Alloy) |
| MD | 分子动力学 (Molecular Dynamics) |
| RDF | 径向分布函数 (Radial Distribution Function) |

第1章 绪论

1.1 研究背景

经过数十亿年的生物进化和演变，“物竞天择，适者生存”，大自然中组成动物、植物的生物材料具备了适应其各自生活环境的优异物化性能，如高弹性、高强度、高韧性、耐热性、抗腐蚀性等。随着材料科学的不断发展和日益进步，人们在追求新材料、高性能的道路上不断前行。从自然材料中获取灵感，通过选择合适的基体材料，在材料中引入具有微纳米特征尺寸的微结构，进而优化整体结构设计，从而获得与自然材料性能比肩甚至远远超越其性能的新材料，近年来成为了材料科学和固体力学研究领域的热点。

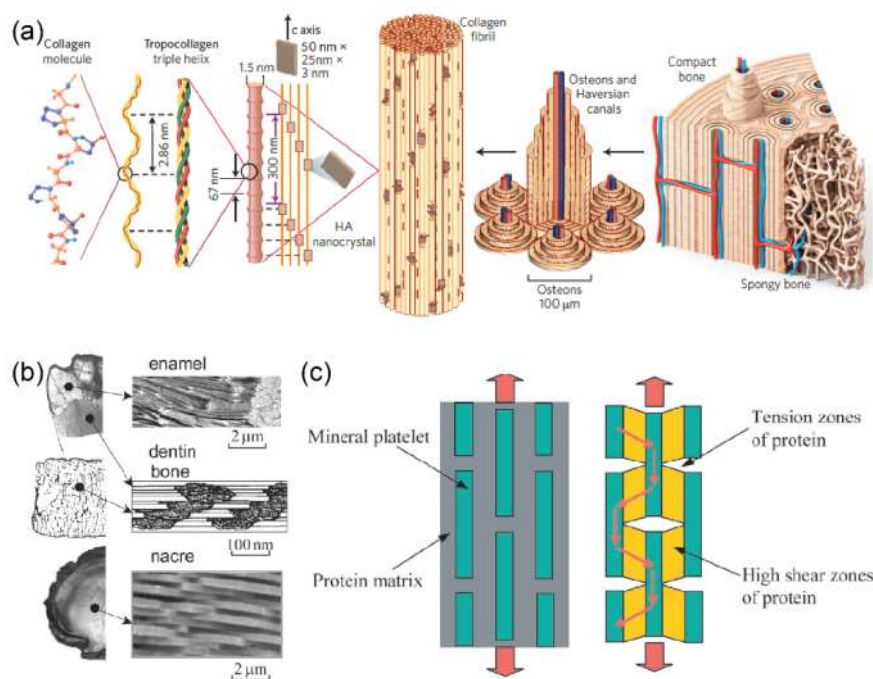


图 1.1 生物材料的 (a) 多层次结构 (如骨骼^[1]) 和 (b-c) 缺陷不敏感性^[2]。

依照 Wegst 和 Ashby 提出的分类方法,天然生物材料可以大致分为以下五类:天然多孔材料、天然弹性体材料、天然陶瓷及陶瓷基复合材料、天然聚合物与聚合物复合材料和其他材料^[3]。其中,天然多孔材料,顾名思义是指天然形成的内部存在大量孔洞的疏松状材料,如:木材、海绵、骨骼、硅藻、珊瑚、鸟喙等。这类材料经历了漫长的自然选择和演化,因而具有密度低、强度高、弹性好、抗冲击性等优点,而这些优点正是人们在设计和制备结构材料时要追求的。通过研究

发现，具有上述优点的自然材料，通常具有以下两种重要特征：（1）多层次结构（hierarchical structure）^[1]。例如很多生物材料由多层次的复杂结构组成，其不同层级的特征尺度跨越从微观的纳米量级到宏观的毫米量级，如图 1.1(a)所示；（2）缺陷不敏感性（flaw insensitivity）^[2]。研究发现，当材料的特征尺寸小于一个临界尺寸（通常在纳米至微米量级）时，材料就会表现出缺陷不敏感性，即材料破坏时的应力达到材料的极限强度，从而不依赖于缺陷的尺寸和位置。缺陷不敏感性所对应的临界尺寸与材料本身的力学性能（如材料的极限强度、表面能）以及结构的形状有关。而很多生物材料的最低一级结构上的特征尺寸恰恰与缺陷不敏感性所对应的临界尺寸相当，这也解释了为什么很多生物材料具有优越的力学性能（图 1.1(b-c)）。

然而，天然的多孔材料本身拥有经过长期自然选择而演化形成的复杂结构以及优异的力学性能，但本身基体材料选择却具有局限性。由于生物自身活性的约束，构成生物体的基本元素只能选择具有生物兼容性好的、无毒性的原子，如碳、氢、氧、氮、硅等。而大量的组成高强、高韧的金属或陶瓷材料的元素，由于所对应的原子不具有生物兼容性或有剧毒等致命缺陷，因此无法被生物自身所利用。鉴于此，从仿生角度出发，利用金属或陶瓷材料设计并制备具有卓越性能的新型多孔材料具有着广阔的发展空间和前景。

人们根据孔洞排列的规则程度，可以将目前人工制备得到的多孔材料分为两大类：微结构无序的多孔材料（例如：泡沫材料/海绵材料，foam/sponge）和微结构周期有序的多孔材料（例如：点阵材料，lattice）。不同的多孔结构具有各异的力学性能。

对于微结构无序的多孔结构，其特征胞元的胞壁大部分为受弯曲变形主导的结构，因此可以通过屈曲、弯曲等变形实现高弹性、高能量吸收等力学性能^[4]。过去人们制备泡沫材料常用的传统方法有气体气泡固化、液态固态加热气泡、粘合模压等制备手段^[4]。从 20 世纪初叶起，人类开始了一场涉及信息技术、新材料技术、空间与海洋技术、新能源技术和生物技术等多领域广泛交叉的科技革命。现代科学理论和实验技术呈爆炸式增长，推动着人们对微纳米材料的认识与研究。大量的低维材料被科学家们制备得到，如通过气相沉积、化学催化、电/气纺丝等方法合成一维纳米线、纳米带或纳米管等材料^[5, 6]；通过化学气相沉积、分子外延生长、滚压成形等方法合成二维或准二维薄膜材料^[7-9]。大量研究表明，这些低维材料由于其至少在某一维度上尺寸处于纳米量级，因此具有远远优越于其宏观本体材料的力学性能，如高强度、高延展性等。这些材料的成功合成为我们在泡沫多孔材料的基体材料选择上提供了更为广阔的空间。

对于周期有序的点阵材料，大量研究表明，单胞受拉伸主导的点阵结构通常具有高比刚度、高比强度等优点。例如，在理论和模拟方面得到广泛研究的四边形、三角形、菱形、Kagome 形等二维点阵材料，以及三维八面体（octet）、四面体（tetrahedral）和四棱锥体（pyramidal）、三维 Kagome 等点阵材料^[10-12]。近些年来，人们通过拓扑结构设计制备出了具有反常规或超常规力学性能的材料，即力学超材料（mechanical metamaterial）。这些力学超材料是一类新型的周期有序的多孔材料，它们展示了比一些天然材料或早先宏观人造多孔材料更加优异的力学性能，甚至一些天然材料不具备的力学性能，例如：超低的密度、超高的比强度、负泊松比、负有效体模量、负有效质量密度、负体积压缩性转换等^[13-18]。制备三维点阵结构常用的方法有熔模制造、冲压焊接、挤压电火花等工艺^[10, 19, 20]。受这些传统制造工艺所限，人们很难实现具有微纳米特征尺寸或精确调控其特征尺寸的点阵结构，且很难通过传统的制造手段制备得到具有复杂结构的三维点阵材料。

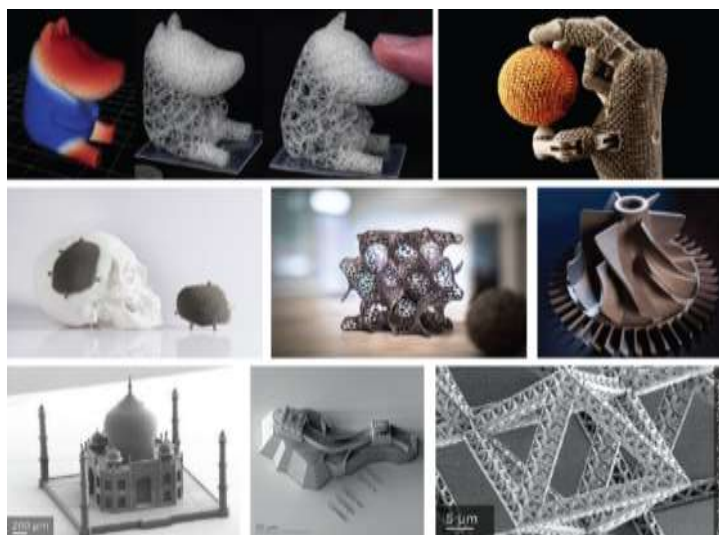


图 1.2 利用增材制造技术得到的丰富多彩的设计结构^[21-23]。

近几十年来，在经历生产力与生产效率大幅提升之后，人们已经并不满足于流水线式的工业化产品，个性化的定制产品被广泛需求，制造业开始兴起了一场新的升级革命。在 2011 年的 4 月，德国政府在汉诺威工业博览会上率先推出了“工业 4.0”战略，其目标是建立一种具有高度灵活性、个性化、数字化的生产与服务模式。随后世界各国也相继提出了类似的工业战略，如中国的“中国制造 2025”、美国的“工业互联网”、日本的“新增长战略”等。在此背景下，增材制造技术（additive manufacturing, AM）蓬勃发展。增材制造技术，又被人们俗称为“3D 打印”技术，是指通过计算机辅助设计（computer-aided design, CAD）得到数字模型文件，并在计算机的控制下，将固态粉末状或液态的原材料通过喷射、熔融、烧结、光固

化等手段制造出与事先设计好的数字模型相一致的实物。与传统的切削加工、铸锻焊、组装成型等加工手段不同，增材制造是一种“自下而上”（bottom-to-up）的制造工艺，具有灵活性、结构复杂性、精细化、一次成型、原材料浪费少等超越传统制造方法的优点，已经在航天航空、文化创意、生物科技、医疗卫生等领域有着广泛应用 **Error! Reference source not found.**。增材制造技术正在成为新一轮全球制造业创新的竞争点，同时也是我国要实现“中国制造 2025”战略目标的重要研发方向之一。从本章 1.2 小节开始将对近年来国内外关于三维微纳米点阵材料及多孔材料的研究现状进行简要综述。在 1.2 节中介绍三维微纳米点阵材料的制备方法及其研究现状，对各类方法所得到的点阵结构的力学性能进行综述，并总结其各自特点；在 1.3 节中总结近年来，三维超轻多孔材料的发展现状和研究潜力。在每一小节的结尾，依据这些研究现状的综述总结并提出目前尚未解决的科学问题，并提炼得到本论文将要解决的相关研究课题。

1.2 三维微纳米点阵材料

近些年来，随着增材制造和微纳米加工技术的不断发展，三维微纳米点阵材料的制备及其力学性能在全世界范围内得到了广泛的关注和深入的研究。在本节中，将分别对三维微纳米点阵材料目前常用的制备方法或工艺、力学性能、力学行为以及结构优化设计进行综述。

1.2.1 制备方法现状

根据制备流程的不同，目前常用的制备方法大致分为两大类：直接成形法和间接成形法。直接成形法，是指最终得到的构型的组成材料与原材料相同，通过一步制备就可以得到最终的成型结构，通过这类方法制得的构型的最小特征尺寸受限于其原材料的形态。例如，基于固态粉末（powder-based）的制备方法，如选区激光熔化技术（selective laser melting, SLM）、激光工程化净成形技术（laser engineered net shaping, LENS）、选区激光烧结技术（selective laser sintering, SLS）等^[24, 25]，将粉末状的初始材料利用激光点的超高能量融合成型，其初始材料为粉末状的材料，如金属、陶瓷颗粒等，由于这些粉末颗粒的直径为~0.3-80 μm ，使得最终成形的结构的特征尺寸受限于颗粒直径，一般高于 20 μm ^[26, 27]；基于喷墨打印技术（inkjet-based）制备得到的构型特征尺度则受限于初始材料液滴尺寸，大致为 40-60 μm ^[28, 29]；基于丝束（wire/filament-based）的制备方法，如等离子体沉积（plasma deposition, PD）、熔融沉积制造（fused deposition modelling, FDM）等，利用高温将初始材料熔化并按照一定的形状沉积，所以可选择材料要具有熔点

低、流动性好的材料，由于原丝束材料直径约为 $50\text{-}1000\ \mu\text{m}$ 之间，所以成形构型的特征尺寸大于原材料的直径^[30, 31]。

间接成形法，由于在初次模板成型后会进行再次加工，其最小特征尺寸将不再受限于原始材料的形态，而是依赖于初次成形和再次加工的工艺。基于光学原理的增材制造技术，属于一类间接成形法。由于激光的聚焦性好，可以实现特征尺寸在微纳米量级的结构制备，目前得到了广泛的关注。为了获得最小特征尺寸在纳米量级 ($<1\ \mu\text{m}$) 的微纳米点阵结构材料，目前常用的三种基于光学原理的增材制造技术包括：自传播光敏聚合物波导技术 (self-propagating photopolymer waveguide technique)、投影微立体光刻技术 (projection microstereolithography, P μ SL) 和双光子光刻激光直写技术 (two photon lithography direct laser writing, TPL DLW)。受限于光固化原理，所选择的初始材料需要具有光敏性，且成型后的结构是由聚合物组成。为了丰富基体材料的选择，人们对成形结构进行二次加工，如利用原子层沉积 (atomic layer deposition, ALD)、磁控溅射 (magnetron sputtering)、电解沉积 (electro-deposition)、高温热解 (pyrolysis) 等技术，将原始结构加工成由陶瓷、金属、热解碳等材料构成的最终样品。随着增材制造技术的快速发展，人们利用这些技术，可以快速地实现具有复杂特征和精细尺寸的微纳米结构。

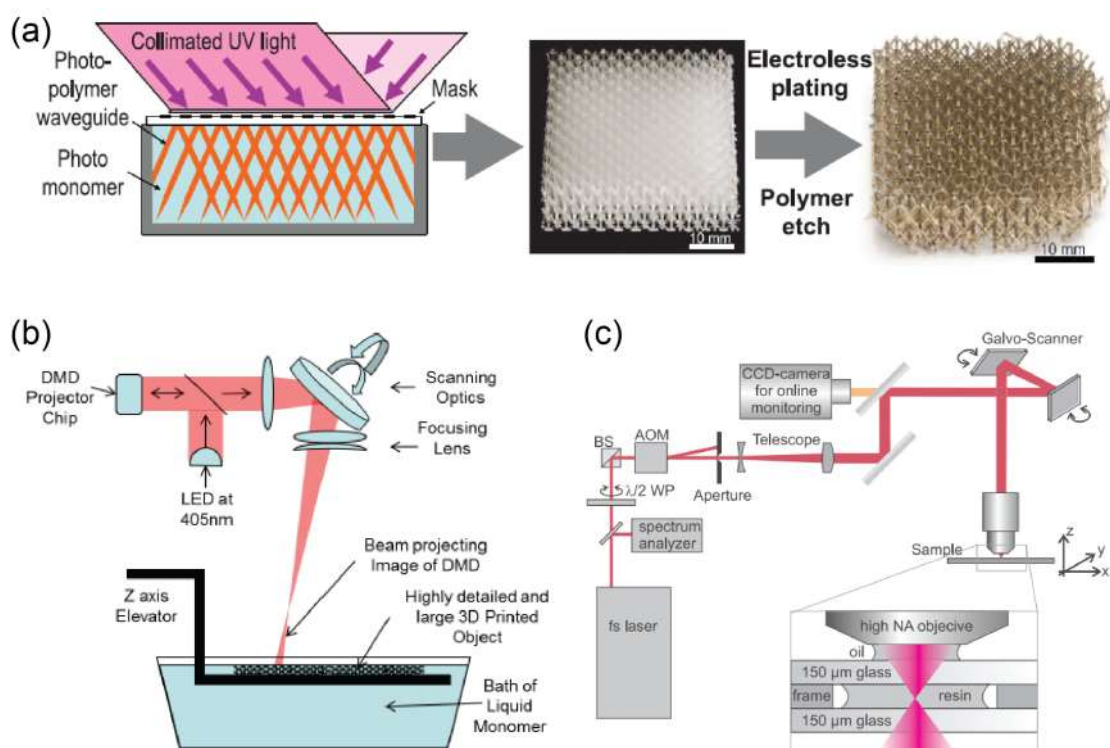


图 1.3 基于光固化原理的增材制造技术示意图。(a) 自传播光敏聚合物波导技术^[32]；(b) 投影微立体光刻技术^[33]；(c) TPL 激光直写技术^[34]。

（一）自传播光敏聚合物波导技术

Schaedler 课题组^[32, 35, 36]首先利用自传播光敏聚合物波导技术, 将一种硫醇烯液态光敏聚合物通过掩模板暴露于平行紫外光下, 如图 1.3(a)所示, 形成一种具有规则结构的三维类八面体点阵光敏树脂模板, 接着通过化学镀层 (electroless plating) 和化学腐蚀, 形成最小特征尺寸仅有 100-500 nm、整体尺寸为毫米量级的中空 Ni-P 薄壁点阵结构。

（二）投影微立体光刻技术

Zheng 课题组^[37]采用投影微立体光刻技术, 将事先利用计算机设计好的并事先进行分层处理的三维立体点阵模型通过数字化掩模板和光路系统投射到对紫外线敏感的 1,6-己二醇丙烯酸酯或聚乙二醇丙烯酸光敏树脂液态槽表面, 被光线照射到的地方会发生固化, 数字化掩模板依据三维模型所在位置不同而不断变化, 这种逐层累积 (layer-by-layer) 的制备方法理论上可以得到任意复杂程度的结构 (图 1.3(b))。将得到的聚合物点阵结构作为模板, 接着通过化学镀膜或原子层沉积等手段将 100 nm-2 μm 厚的 Ni-P 或 40-210 nm 厚的 Al_2O_3 等保形覆盖于聚合物结构表面, 采用热分解的方法将内部聚合物去除, 最终得到具有中空特征的多种点阵材料, 如 Octet、Tetraikadecahedron 等, 其整体尺寸为~1-10 mm。随后 Zheng 课题组^[33]对上述方法进行了改良, 通过将一套可寻址的空间光学调制器加入到光学扫描系统中, 得到了一种名为大面积投影微立体光刻技术 (large area P μ SL, LAP μ SL), 该技术可以高效地实现同时具有最小尺寸分辨率高 (<5 μm) 和规模化尺寸 (~5 cm) 的点阵材料。

（三）双光子光刻激光直写技术

Greer 课题组^[38-48]和 Bauer 课题组^[49-51]利用 TPL 激光直写技术 (图 1.3(c)), 将计算机设计好的三维结构通过激光直写固化液态光刻胶, 再通过显影和清洗得到由聚合物组成的点阵结构骨架。TPL 技术具有分辨率高的优点, 采用该技术获得的三维结构的最小特征尺寸可以达到~200 nm。光刻胶分为正胶和负胶两种, 正负胶的区别在于激光照射过的负胶在显影和清洗后会保留下来, 而正胶则恰恰相反。随后, 负胶形成的点阵结构分别通过原子层沉积镀上~5 nm-200 nm 的 Al_2O_3 ^[40, 41, 44, 46, 49, 51]、TiN^[38]等薄膜、溅射工艺镀上 Au^[39, 42]、 $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{40}$ ^[43]和 ZrNiAl^[47]MGs 等薄膜, 随后通过等离子刻蚀法 (plasma etching) 将聚合物骨架去除, 或通过真空高温热解法 (pyrolysis) 直接将负胶聚合物转化为无定形碳^[50], 最终转化为有中空特征的薄壁点阵结构或无定形碳材料实杆点阵结构; 而正胶形成的模板则通过电镀工艺填充金属铜^[45]等材料形成金属实杆点阵结构。在本论文的第 3 章和第 4 章将采用 TPL 激光直写技术制备微纳米点阵结构。

1.2.2 三维微纳米点阵材料的力学性能

研究表明，当材料的特征尺寸处于纳米量级时，由于表面效应和尺寸效应，纳米材料会表现出优于宏观材料的力学性能。微纳米点阵材料由于其最小特征尺寸在纳米量级，因此这些点阵结构也会表现出非常优异的力学性能，如超越宏观点阵结构的比刚度和比强度。由于纳米材料在一定程度上能够抑制裂纹生成和扩展，使得其组成的点阵材料具有良好的延展性和优异的可恢复性。

(一) 高刚度和高强度

Zheng 等^[37]利用投影微立体光刻技术、化学镀膜和热分解等工艺流程，制备得到具有超轻、高刚度的 Octet 型氧化铝和 NiP 中空微米点阵材料，如图 1.4(a-d)所示。制备得到的点阵结构密度为 $0.001\text{-}0.1\text{ g/cm}^3$ ，模量为 $1\text{-}100\text{ MPa}$ ，结构模量随密度呈线性规律增加，与理论预测一致。在相同密度范围内，比石墨烯超弹体^[52]和碳纳米管泡沫材料^[53]的模量高 3-5 个数量级，且位于复合材料和金属材料在模量-密度 Ashby 图中区域的反向延长线上（图 1.4(e)）。

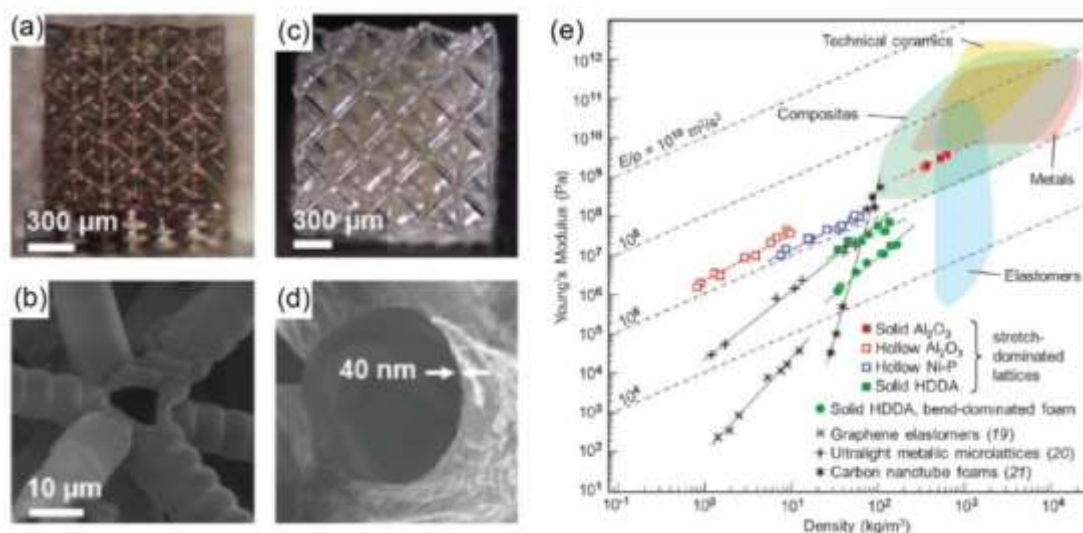


图 1.4 (a-b) NiP 中空微米点阵图像和节点处细节图^[32]; (c-d) 氧化铝中空微米点阵图像和直杆横截面的薄壁 SEM 图像^[32]; (e) 模量-密度 Ashby 图^[32]。

Greer 等^[41]通过 TPL、ALD 和等离子刻蚀等过程后得到了横截面为椭圆形、具有中空特征的薄壁氧化铝 Octet 型纳米点阵结构。壁厚与半径比 (t/a) 和长细比 (a/L) 是两个重要的形状特征参数。如图 1.5 所示，当 t/a 大于 0.03 时，氧化铝陶瓷点阵在弹性变形后会瞬间发生脆性断裂，这是由于储存在结构中的弹性能随着应变的增加瞬间释放导致的，这与陶瓷材料对缺陷敏感的脆性变形机制相吻合，此时结构的最大压缩强度可以达到 $10\text{-}30\text{ MPa}$ ；随着薄壁厚度减小，当 t/a 小于 0.02 时，氧化铝点阵在变形过程中会转变为以薄壁起皱和局部屈曲为主导机制的延展

变形，整体应变可以达到 50%，脆性断裂得到抑制。一方面由于 t/a 较小时，薄壁具有更大的柔性，易于发生弹性屈曲，另一方面当薄壁厚度在 5-10 nm 时，氧化铝陶瓷会趋于缺陷不敏感，材料不会发生瞬间的裂纹扩展。此时结构的最大压缩强度为 1-5 MPa。当 t/a 介于 0.02~0.03 时，脆性断裂和局部屈曲两种机制相互竞争，从而在应力-应变曲线中观察到不同程度的应变突跳，可以通过公式(1-1)和(1-2)预测两个形状参数的临界值：

$$\left(\frac{t}{a}\right)_{\text{crit}} = \frac{\sigma_{fs}}{E} \sqrt{3(1-\nu^2)} \quad (1-1)$$

$$\left(\frac{a}{L}\right)_{\text{crit}} = \frac{3}{\pi} \sqrt{\frac{2\sigma_{fs}}{5E}} \quad (1-2)$$

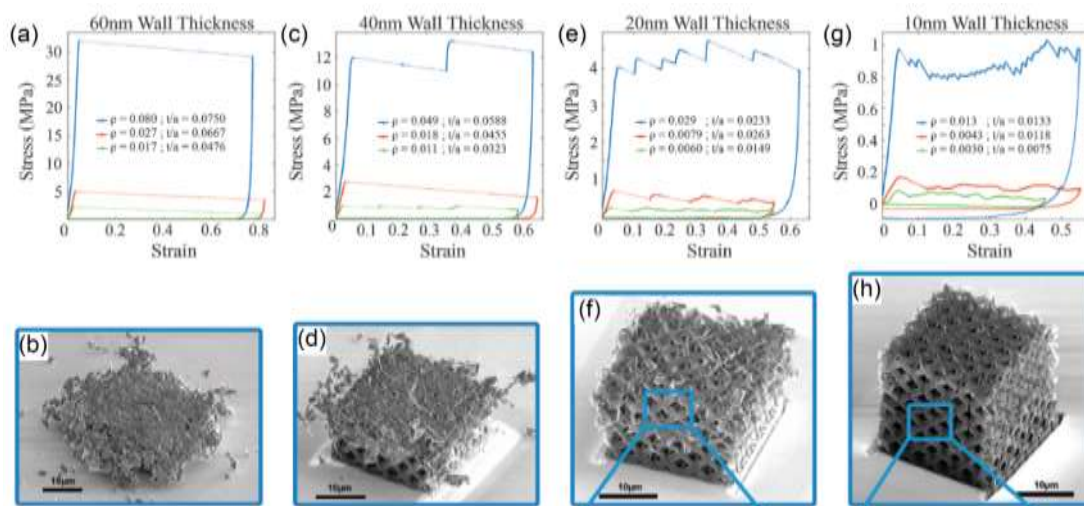


图 1.5 氧化铝壁厚分别为 (a) 60 nm、(b) 40 nm、(c) 20 nm 和 (d) 10 nm， t/a 范围在 0.001~0.08 不同点阵结构应力-应变曲线和变形后结构 SEM 图像^[41]。对于保留了内部光刻胶的氧化铝-聚合物复合纳米点阵材料，Bauer 等^[49, 51]研究了不同点阵结构类型（立方体型、六方体型、四面体型等）拉伸与压缩强度随氧化铝镀膜厚度的变化规律。图 1.6 **Error! Reference source not found.** (a) 结果表明，随着膜厚从 0 nm 增加到 100 nm 时，结构的压缩强度从 3 MPa 增加至 55 MPa，拉伸强度从 5 MPa 增加至 15 MPa。对于比强度（强度与密度之比）而言，随着膜厚增加，比压缩强度呈上升趋势，最高达 140 MPa/g cm⁻³，但比拉伸强度在膜厚为 30 nm 后，逐渐收敛为定值，最大仅有 40 MPa/g cm⁻³。在变形过程中，脆性压缩破坏发生在弹性变形之后，最大应变不足 9%；拉伸破坏模式同样为脆性断裂，断裂发生在多个杆件的交叉点处，断口相对平整，且垂直于拉伸方向（图 1.6 **Error! Reference**

source not found.(b))。

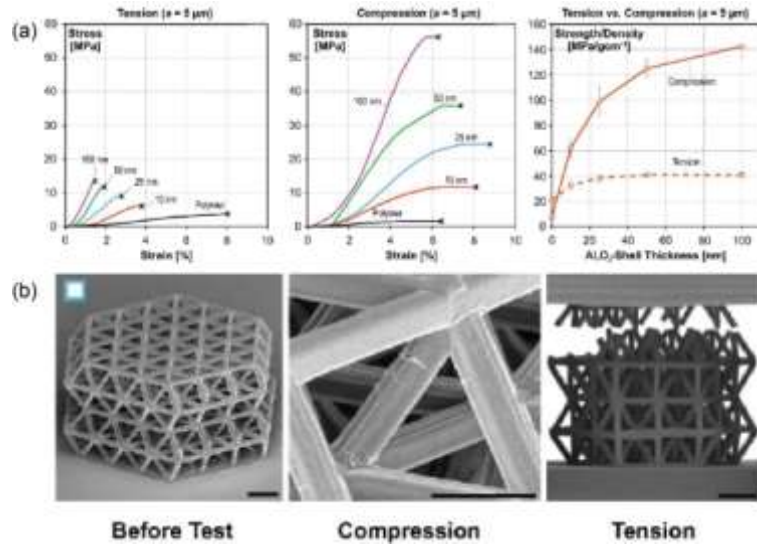


图 1.6 (a) 氧化铝-聚合物复合纳米点阵材料不同膜厚拉伸、压缩应力-应变曲线及比强度随厚度变化曲线^[51]；(b) 变形前后的点阵材料 SEM 图像^[51]。

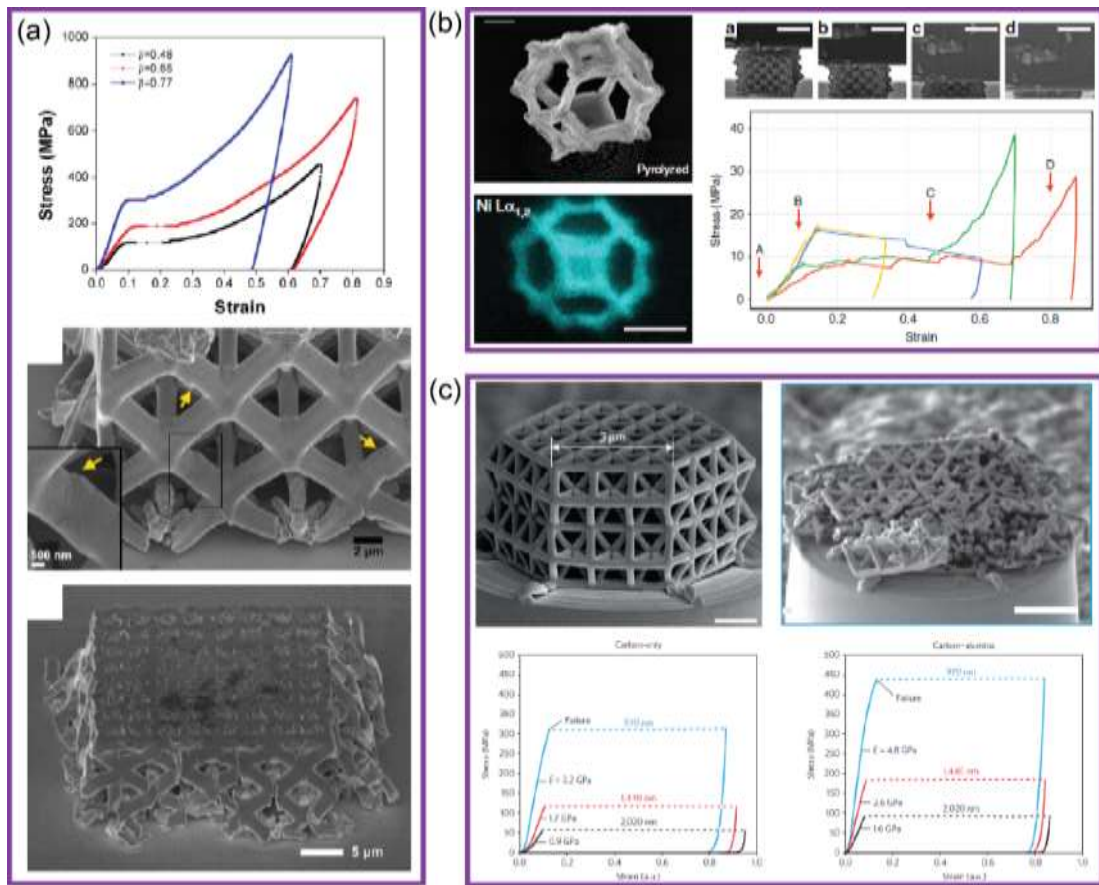


图 1.7 (a) 铜纳米点阵结构的应力-应变曲线及变形细节 SEM 图像^[45]；(b) 热解镍纳米点

阵结构的应力-应变曲线及变形过程^[48]；(c) 无定形碳纳米点阵结构的应力-应变曲线及变形前后结构的 SEM 图像^[50]。

采用正光刻胶或高温热解等工艺手段，可以获得以金属铜^[45]、金属镍^[48]、无定形碳^[50]等单一材料为基体材料的实心点阵结构。如图 1.7(a)所示，金属铜 Octet 型点阵结构^[45]单杆直径为~1 μm ，当相对密度为 0.77 时，最大压缩强度为~340 MPa，变形过程以剪切滑移和节点处断裂为主导变形机制。通过在光敏聚合物中加入带有 Ni 离子基团的有机物并利用氩气氛围的高温热解法去除非金属元素，得到了 Octet 型镍基纳米点阵结构^[48]，其最小特征尺寸仅有不到 100 nm，压缩强度为 10-18 MPa。由于高温烧结后的杆件呈疏松孔状，变形主要由杆件的脆性断裂为主导（图 1.7(b)）。利用高温热解法制备得到的正四面体无定形碳纳米点阵结构^[50]最小特征尺寸仅为 215 nm，最高强度可以达到 300 MPa；在结构外表面沉积氧化铝薄膜后，强度提高至~450 MPa（图 1.7(c)）。与其他脆性点阵结构变形类似，在经历弹性变形、应力达到最大值后，整体结构瞬间崩塌，残余结构显示，结构主要发生断裂的位置仍为杆件交接的节点处。

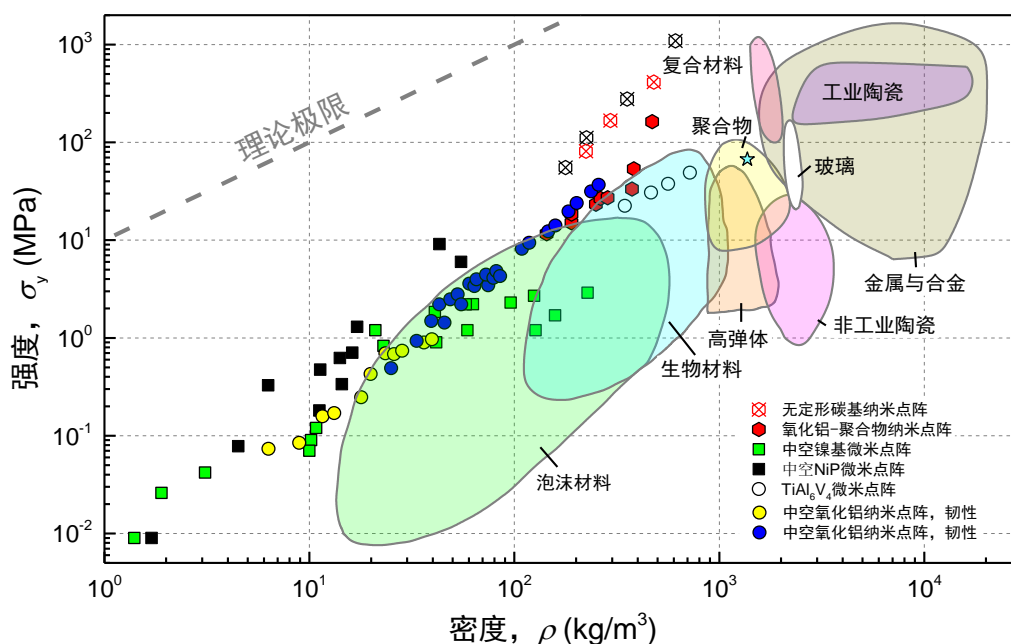


图 1.8 多种微纳米点阵结构材料的强度与密度 Ashby 统计图^[32, 37, 41, 49, 50]。

上述文献综述结果表明，(1) 通过选择具有高刚度和高强度的材料如陶瓷、无定形碳等作为点阵结构的基体材料，(2) 减小结构的特征尺寸至微纳米量级以便充分利用金属材料的尺寸效应、脆性材料的缺陷不敏感性等，(3) 选择具有高刚度和高强度的拉伸主导型点阵结构等设计思路，均可以实现提高微纳米点阵材

料的刚度、强度等力学性能的目的。通过 Ashby 图统计发现（图 1.8），虽然目前已经得到了相较传统多孔材料和宏观点阵结构具有更高强度的微纳米点阵，但是与理论极限值之间仍然存在差距，因此在本论文的第 4 章中，将通过选择优化结构和减小特征尺寸等研究思路，获得具有更接近于理论强度的纳米点阵材料。

（二）大变形及可恢复性

传统多孔材料的变形特征受基体材料力学性能约束，如陶瓷多孔材料为脆性^[54, 55]、金属多孔材料为塑性^[56, 57]等。通过杆件中空化、多级结构设计等方式，可以得到具有大变形和良好可恢复性的微纳米点阵材料。

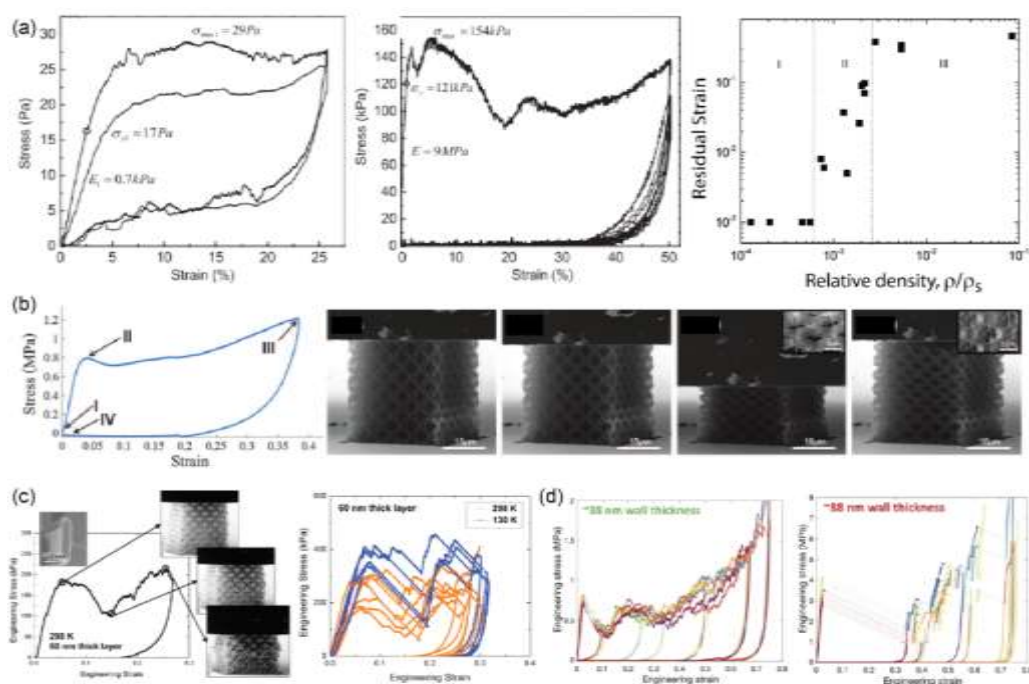


图 1.9 (a) NiP 基中空微米点阵壁厚为 120 nm 和 1400 nm 时的应力-应变曲线，及卸载后残余应变随相对密度变化^[32, 35]；(b) 氧化铝中空纳米点阵应力-应变曲线及变形过程^[41]；(c) $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{40}$ 纳米点阵在 298 K 和 130 K 温度下的应力-应变曲线及变形过程^[43]；(d) Zr-Ni-Al 纳米点阵壁厚分别为 38 nm 和 88 nm 时的应力-应变曲线^[47]。

Schaedler 等^[32]利用自传播光敏聚合物波导技术、化学镀膜法制备了壁厚为 120-1400 nm 的 NiP 中空微米点阵。当壁厚为 120 nm 时，结构在经历 25% 压缩应变后完全恢复，但最大强度仅有 29 Pa；壁厚增加到 1400 nm 时，结构在经历 50% 的压缩应变后仅恢复了 10% 的应变，最大强度为 154 kPa。结构的残余应变与相对密度的变化统计表明，中空壁厚的减小使得结构具有更为优越的变形能力和可恢复性^[35, 36]，但会大大削弱结构强度（图 1.9(a)）。Greer 等人制备得到多类中空薄壁纳米点阵材料，如氧化铝^[41]、 $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{40}$ ^[43]、Zr-Ni-Al^[47, 58]等，当氧化铝薄壁厚度小

于 10 nm 时, 结构在 50% 压缩应变下几乎完全恢复, 但强度不到 1 MPa (图 1.9(b)); $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{40}$ 壁厚为 60 nm 时, 在最大压缩应变为 ~30% 时仅可恢复 ~5% 应变, 压缩强度为 200-300 kPa; 且随着环境温度降低至 130 K, 压缩强度提高 50-100%, 但结构发生脆性破坏 (图 1.9(c))。对于 Zr-Ni-Al 金属玻璃八面体型点阵, 壁厚小于 40 nm 时, 10% 的压缩应变可完全恢复, 最大强度为 750 kPa (图 1.9(d)); 随着壁厚增加, 结构变形机制由塑性密实化转变为沿单胞节点处断裂。

通过模仿生物材料的多级结构, Greer 等^[44]和 Zheng 等^[33]设计并制备得到了具有二至三级分形结构的氧化铝中空点阵材料和 NiP 中空点阵材料。分形氧化铝中空点阵结构的压缩强度为 10-100 kPa, 可以实现 50% 压缩应变的完全恢复, 且刚度和强度随密度呈线性变化的特征, 接近拉伸主导型结构的理论预测 (图 1.10(a))。此外, 对比实验表明, 相同条件下非中空结构表现为脆性, 薄壁中空结构会显著提高结构的可恢复性。Zheng 等人制备的二级分形 NiP 中空点阵结构, 在拉伸过程中, 随着多级结构从高级到低级逐级伸展, 可以实现 10-25% 拉伸应变, 但最大强度仅有 0.5 MPa, 拉伸断口同样集中在节点附近 (图 1.10(b))。

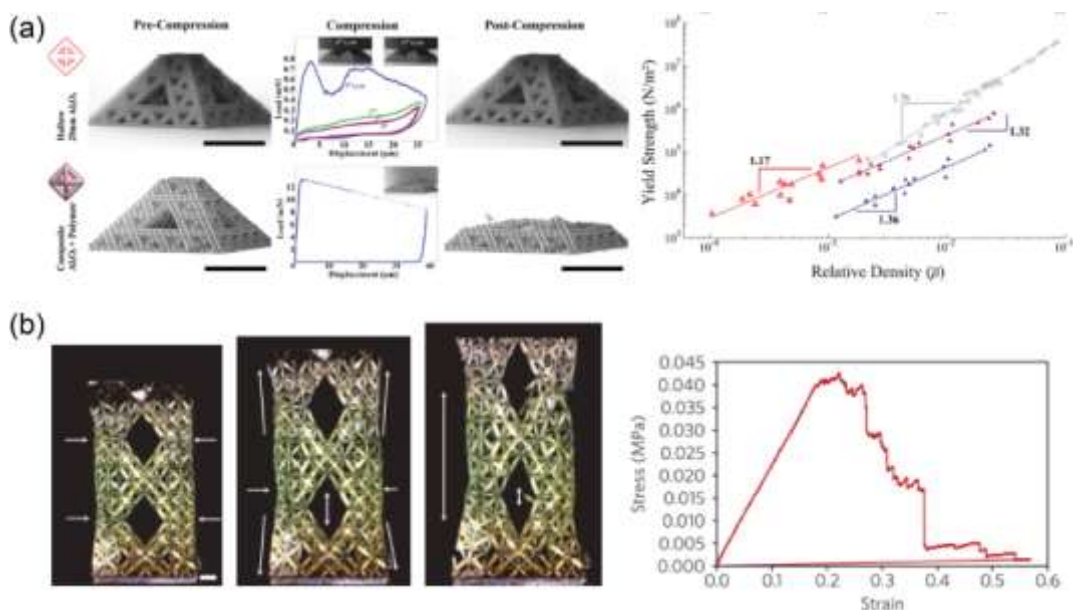


图 1.10 (a) 三级分形 20 nm 氧化铝中空和 20 nm 氧化铝-聚合物复合八面体点阵结构最大应变量为 50% 的力-位移曲线, 以及强度随相对密度的对数坐标曲线^[44]; (b) 二级分形 60 nm NiP 中空点阵结构拉伸变形过程和应力-应变曲线, 弹性变形可达 20%^[33]。

这里按如下表达式定义材料的可恢复性 r :

$$r = \frac{\varepsilon_r}{\varepsilon_t} \quad (1-3)$$

其中 ε_t 和 ε_r 分别为施加的总应变和卸载后材料可恢复的应变。对于一个给定的应变，如果点阵材料在较小应变时就发生了脆性断裂破坏，根据上述的定义，认为其可恢复性 r 接近于0。

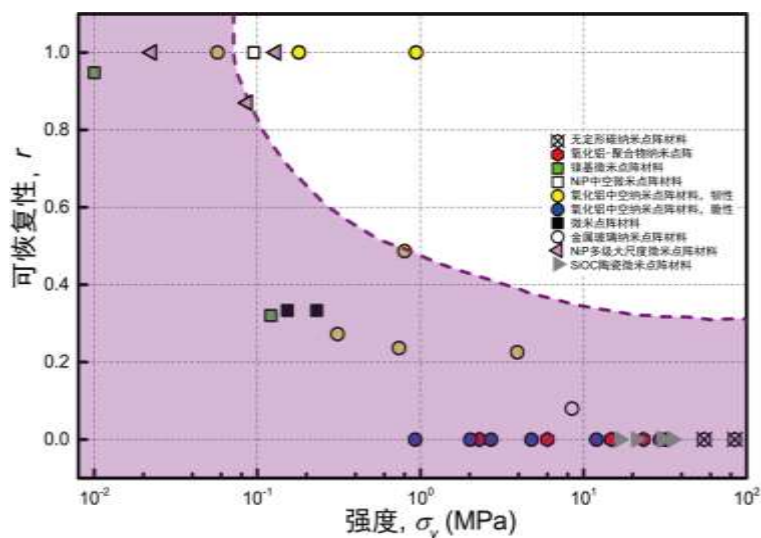


图 1.11 近年来，文献报道中的微纳米点阵结构材料强度与可恢复性的相互关系^[32, 33, 37, 41, 43, 49, 50, 59]

图 1.11 **Error! Reference source not found.**统计了文献报道中的微纳米点阵结构可恢复性-强度的关系，结果表明，可恢复性较大的点阵结构强度一般较低，而强度较高的结构一般表现为脆性断裂。这说明了良好的可恢复性与高强度是互相排斥的，无法同时实现。因此在本论文的第 3 章将制备一种由高熵合金-聚合物复合材料组成的点阵结构，该点阵结构同时具有较高的强度和良好的回弹性，从而克服了强度-可恢复性的相互制约。

1.2.3 理论分析和优化设计

选择不同的基体材料、点阵单胞结构、引入不同缺陷类型均会影响结构的力学性能，通过理论建模、模拟分析和结构优化设计等方式，可以对结构的力学性能进行预测，同时通过理论指导实验，实现结构最优解。对于多孔材料的力学性能，Voigt 极限表明理论预测的最大杨氏模量和强度与结构的相对密度呈正比例关系，即 $E = E_s \bar{\rho}$ 和 $\sigma_y = \sigma_{ys} \bar{\rho}$ ，其中 E_s 和 σ_{ys} 分别是基体材料的杨氏模量和屈服强度^[62]。对于各向同性材料，其杨氏模量最大值受限于 Hashin-Shtrikman 极限^[63]，对于以杆件为基本单元的点阵结构，其杨氏模量的极限为 Gurtner-Durand 极限^[60]。Gurtner 等人首先提出一类由两种不同直径的杆件，通过连接 Kelvin 单胞的中心组成的三维点阵结构（图 1.12 **Error! Reference source not found.**(a)）可以达到杨氏

模量的最优解^[60]；随后 Messner^[64]通过参数化的拓扑优化算法证明了该单胞结构具有最大刚度值。相较于以直杆为基本单元的点阵结构，以薄板为基本单元的多孔结构由于薄板承力更加均匀、相邻薄板间力传递效率更高，Berger 等人^[61]研究表明“Octet+Cubic”型闭口周期性多孔材料可以同时达到杨氏模量和剪切模量的 Hashin-Shtrikman 极限（图 1.12 **Error! Reference source not found.**(b-c)），同时该结构可以实现高的压缩应变和能量吸收能。

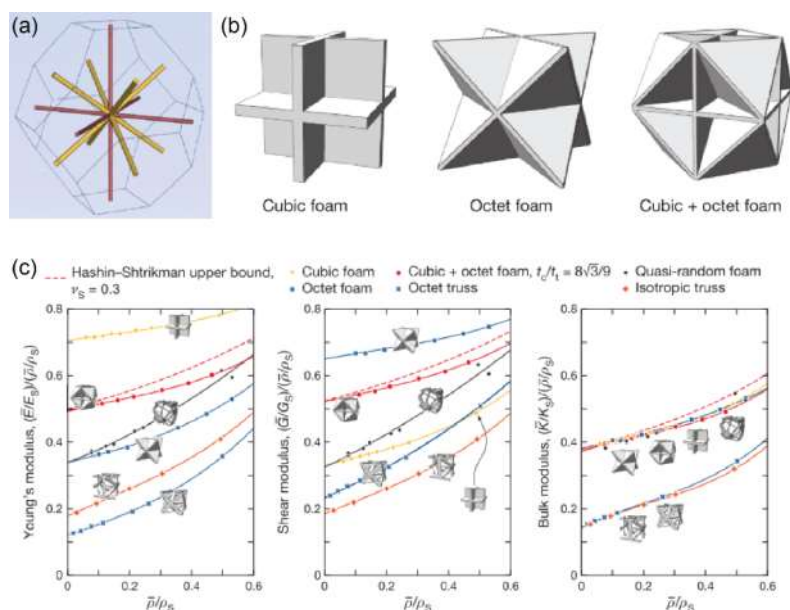


图 1.12 (a) 连接 Kelvin 单胞的中心组成的三维单胞，又称为 Iso-truss^[60]；(b) Cubic, Octet 和 Octet+Cubic 型单胞示意图^[61]；(c) 各类直杆型和薄版型点阵结构的力学性能模拟结果与 Hashin-Shtrikman 极限的对比^[61]。受制备条件所限，目前得到的许多三维微纳米点阵材料由中空直杆构成。Meza 等人^[46]通过实验和有限元模拟研究了 Octet、Cuboctahedron、3D Kagome 和 Tetrakaidecahedron 四种具有不同变形主导机制的点阵结构在中空和实体条件下，刚度和强度随相对密度的变化规律，同时分析了缺陷对结构力学性能的影响。研究表明，点阵材料模量和强度不仅与拓扑结构类型相关，也与其他形状尺寸参数相关，如薄壁厚度、长细比等。在相对密度较大时，由于此时节点区域占比较大，模量和强度并不受拓扑结构类型影响，只与相对密度有关；相对密度较小时，材料力学性能并不随相对密度单调变化，而与 t/L 和 R/L 等形状参数息息相关（图 1.13 **Error! Reference source not found.**(a-b)）。此外，当结构存在不承力的缺陷杆件时，模量和强度随相对密度关系为 $E \propto \bar{\rho}^{3.1-4.3}$ 和 $\sigma_y \propto \bar{\rho}^{3.0-3.8}$ ，力学性能下降显著；不同地，当节点处的杆件出现偏心缺陷时，对模量几乎无影响，但会出现最大 22% 的强度下降。

Wu 和 Park 等人^[65]结合 MD 模拟和理论建模研究了纳米单晶铜 Octet 型点阵结

结构的力学性能。研究表明，纳米单晶铜点阵结构强度要高于介观尺度的铜 Octet 型点阵^[45]强度，在相对密度大于 20%后，纳米单晶铜材料的点阵结构强度高于块体铜材料的强度，这是由于单晶铜基体材料“愈小愈强”的尺寸效应导致的，减小结构的特征尺度会显著提高结构的力学性能（图 1.13 **Error! Reference source not found.**(c)），并且研究发现直杆特征尺寸在 6 nm 时，材料的表面对力学性能几乎没有影响。此外，在经典的 Octet 点阵模型中引入节点体积和弯曲变形修正，能更好地预测结构的模量和强度。

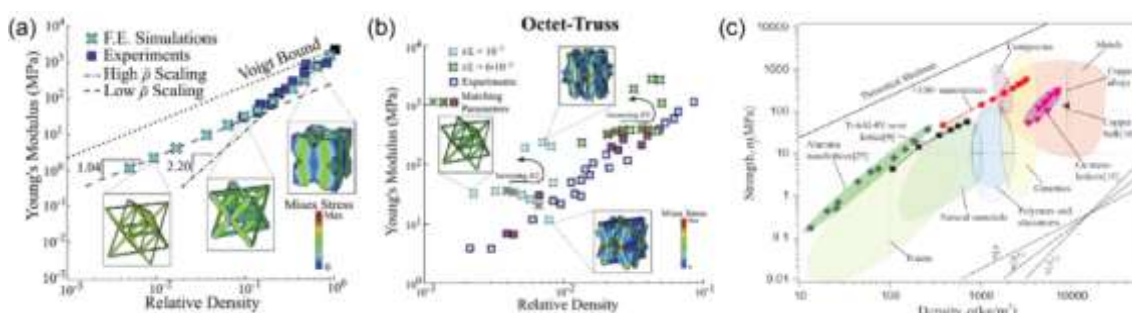


图 1.13 (a) 实心 and (b) 空心 Octet 型点阵结构杨氏模量随相对密度变化图，表明结构的杨氏模量不仅与相对密度有关，也受 t/L 和 R/L 等形状参数控制^[46]；(c) MD 模拟的单晶铜纳米点阵强度随密度变化 Ashby 图^[65]。

上述研究结果表明，点阵材料的力学性能不仅与相对密度有关，且受结构形状参数控制，因此本论文在第 3 章将深入分析直杆长度和薄膜壁厚等形状参数对力学性能的影响。此外，通过理论优化和模拟验证得到了力学性能最优解，且发现减小结构的特征尺寸将显著提高材料的力学性能，因此在本论文的第 4 章将通过实验方法研究具有纳米特征尺寸拓扑优化后得到结构的力学性能，并在第 5 章深入研究构成该点阵结构基体材料的拉压性能及尺寸效应。

1.3 三维超轻多孔材料

近些年来，研究者通过多种制备手段得到了大量以微纳米材料为基本单元的超轻多孔材料/气凝胶，如石墨烯、碳纳米管、纳米线等。这些超轻的多孔材料具有极高的孔隙率和比表面积，具有超弹性和高能量吸收等优越的力学性能，同时在催化、隔热、吸能等方面具有良好性能，是一类极具潜力的多孔材料。在这一部分中，分别对目前实验制备方法和这些超轻多孔材料的超弹性和吸能性进行综述。

1.3.1 超轻多孔材料的制备

超轻材料是指密度小于 1 g/cm^3 的材料。超轻多孔材料通常包括海绵材料 (sponge)、泡沫材料 (foam) 或气凝胶 (aerogel) 等。近年来, 随着微纳米制备技术的不断发展, 研究者试图将碳纳米管、石墨烯、聚合物纳米纤维/纳米线等多种一维或二维微纳米材料搭建成宏观三维结构, 从而实现对这些小尺度材料的应用。

直径小于 $1 \mu\text{m}$ 的纳米线、碳纳米纤维、碳纳米管等一维材料具有众多独特的力、化、电、热等优异性能^[66-69]。如图 1.14 所示, Ding 等^[70]将聚合物和 SiO_2 纳米线经过溶液混合、冷冻干燥、结点固化, 形成孔洞尺寸约为 $1-10 \mu\text{m}$ 的随模具形状任意变化的超弹性聚合物纤维气凝胶, 在此基础上高温热解, 形成纳米碳纤维气凝胶, 得到的气凝胶密度介于 $0.5-10 \text{ mg/cm}^3$ 之间; Huang 等^[71]利用介孔 SiO_2 为模板, 经 $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ 化学气相沉积用多层碳纳米管保形包裹模板, SiO_2 模板经刻蚀后得到最终的碳纳米管多孔泡沫, 密度为 $10-200 \text{ mg/cm}^3$; Wu 等^[72, 73]通过将溶于二氯苯的二茂铁前驱体经过 $860 \text{ }^\circ\text{C}$ 高温化学沉积 (CVD) 形成碳纳米管三维网络海绵材料, 密度约为 $5-30 \text{ mg/cm}^3$ 。

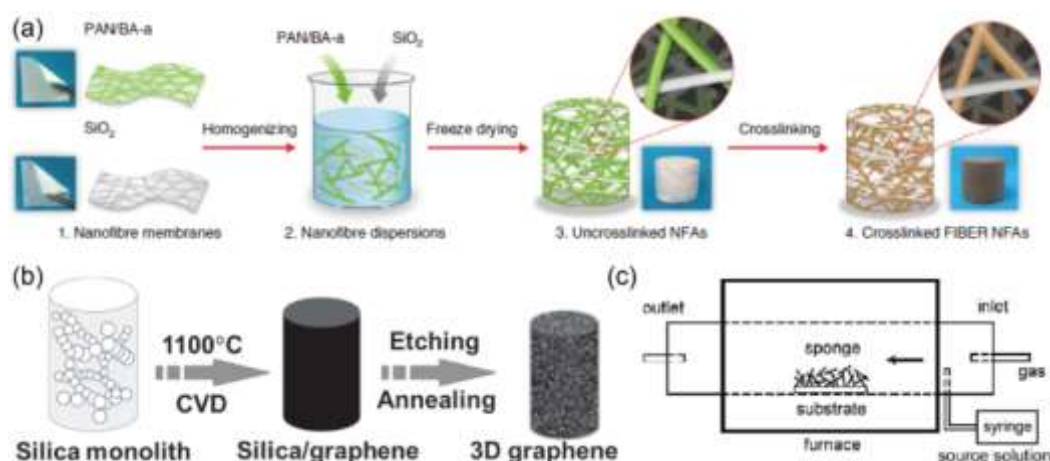


图 1.14 (a) 纳米线冷冻干燥法^[70] (b) CVD 模板法^[71] (c) 高温沉积法^[73]制备一维材料多孔泡沫的流程示意图。石墨烯作为一种典型的二维材料, 具有高刚度、高强度和高比表面积等优异的力学特性^[78]。如图 1.15Error! Reference source not found.所示, 利用泡核沸腾法^[74]Lee 等将均匀分散有石墨烯片的溶液在不同基底表面进行形核生长, 形成准三维类泡沫状的石墨烯网络结构; Chen 等^[75]通过发酵法将密实堆积的氧化石墨烯在高温下蓬松还原, 形成开孔方向有一定取向的多孔泡沫; Li^[52]和 Liu^[79]等采用冷冻干燥/超临界 CO_2 干燥技术形成竖向开孔密度分别为 $0.5-6.6 \text{ mg/cm}^3$ 和 $23-96 \text{ mg/cm}^3$ 的开孔石墨烯泡沫; Barg^[76]和 Saiz^[80]等通过模板湿法将氧化石墨烯既看做乳化剂又看做基本单元均匀分散在水溶液中, 快速冷冻后在无氧环境下高温蒸发并还原, 形成开孔均匀密度为 $1-100 \text{ mg/cm}^3$ 以石墨烯为基

本单元的泡沫材料；通过一步水热法 Shi 等^[81]将分散了石墨烯的水溶液在高温下静置，冷却后自组装成由石墨烯和液态两相材料构成的多孔水凝胶，水分含量高达 97%以上；Qiu 等^[77]在一步水热法基础上采用冷冻模板技术将水凝胶中液相去除形成石墨烯气凝胶；Stein 等^[82]采用类似方法得到聚合物前驱体气凝胶，经高温碳化得到石墨烯基气凝胶。

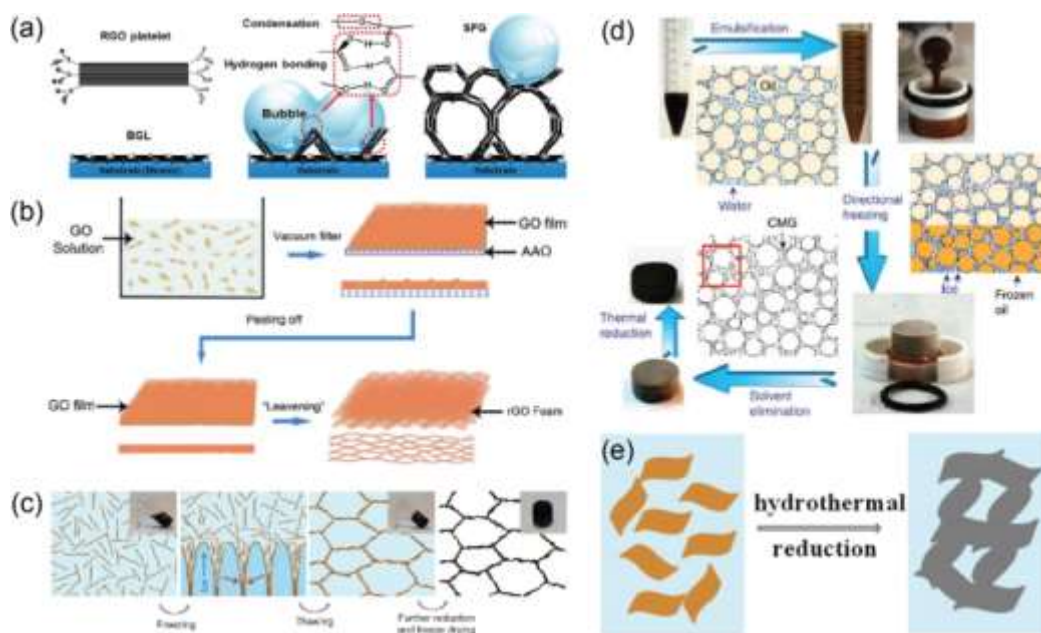


图 1.15 (a) 泡核沸腾法^[74] (b) 发酵法^[75] (c) 冷冻干燥法^[52] (d) 模板乳化湿法^[76] (e) 一步水热法^[77]制备二维材料多孔泡沫的流程示意图。

1.3.2 超弹性和能量耗散

上节中综述了利用纳米线、碳纳米管、石墨烯等一/二维纳米材料搭建成三维宏观体的制备方法。在本节将对这些多孔材料的超弹性、能量耗散等性能进行总结。下文中出现的能量耗散系数定义为完整加卸载过程耗散掉的能量与加载过程使结构变形所做功之比，能量耗散系数反映了材料变形的迟滞回性和能量吸收能力。如图 1.16 **Error! Reference source not found.**所示，Ding 等^[70]制备的聚合物/碳基纳米线气凝胶随着压缩应变增大，结构内部的微米孔洞、纳米孔洞依次缩小，可以实现 20% 的弹性应变多周加载，能量耗散系数为~0.38。CVD 法沉积形成的碳纳米管海绵材料^[72, 73]可以实现较大的弯曲、扭转、压缩变形，卸载后恢复原状，定量实验表明最大弹性压缩应变为 20-40%，变形能力随密度增大而降低。碳纳米管多孔泡沫^[71]在密度为 6.6 mg/cm^3 时弹性应变为 60%；随着密度增加至 153.5 mg/cm^3 ，最大压缩强度为~5 MPa。Islam 等^[83]利用高温热解在单层碳纳米管气凝胶

表面包裹多层石墨烯，通过加强碳管交叉节点处的支撑保护，在最大压缩应变为 80% 时实现完全弹性恢复，且 6% 应变下实现 10^6 次高周循环加载无明显变形破坏。采用冷冻干燥技术形成竖向开孔石墨烯泡沫^[52]在大于 80% 的压缩应变下完全恢复，能量耗散系数随着循环次数增加收敛至 0.65。利用乳化法得到的各向同性的石墨烯多孔材料^[76, 80]在压缩应变为 50% 时可以实现 80-90% 的高度恢复，变形后材料的细节图表明石墨烯发生了断裂破坏，能量耗散系数收敛至 0.5。经高温碳化得到的超轻石墨烯气凝胶^[77]密度仅有 $3.0-5.4 \text{ mg/cm}^3$ ，整体压缩至原始高度 10% 后释放，结构恢复为原状，能量耗散系数为 0.62。

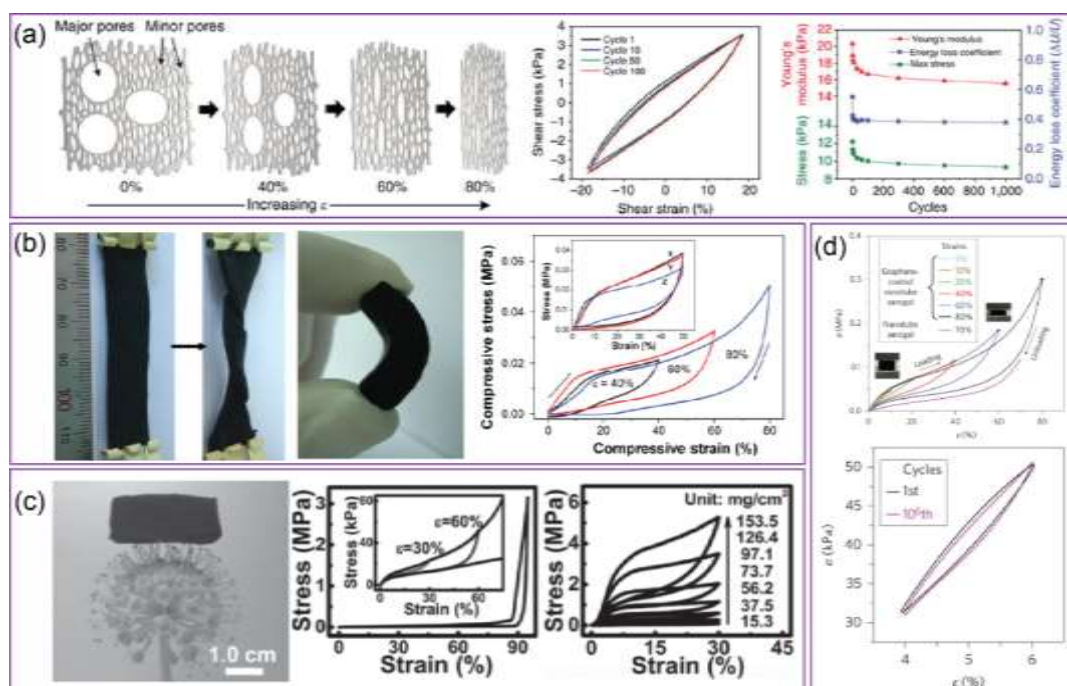


图 1.16 (a) 碳基纳米线气凝胶微结构演化过程、压缩应力-应变曲线和力学参数随循环次数变化曲线^[70]；(b) 碳纳米管海绵的扭转和弯曲变形、压缩应力-应变曲线^[72]；(c) 超轻碳纳米管多孔泡沫图像和应力-应变曲线随密度增加演化曲线^[71]；(d) 石墨烯-碳纳米管气凝胶循环加载应力-应变曲线^[83]。

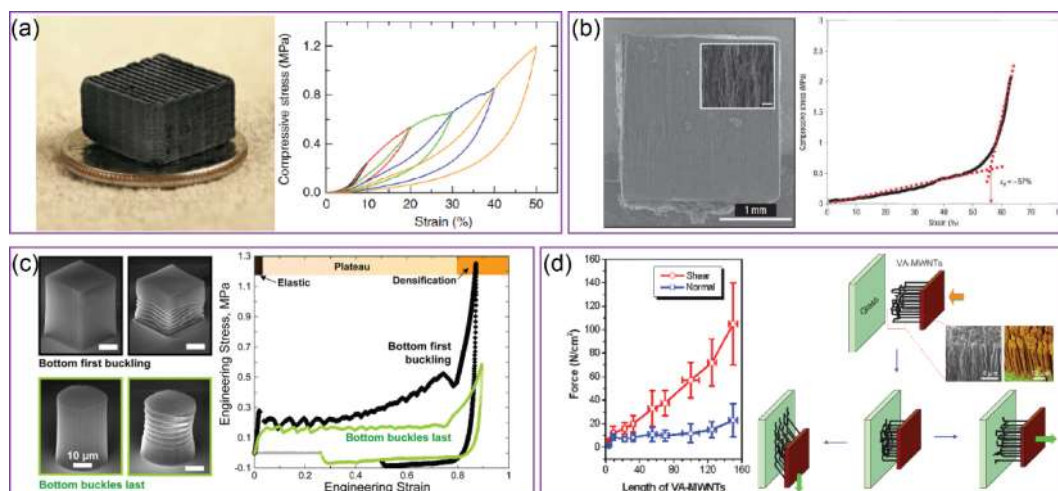


图 1.17 (a) 石墨烯点阵结构图像和压缩应力-应变曲线^[84]; (b-c) 纳米管阵列变形 SEM 图像和压缩应力-应变曲线^[85, 86]; (d) 纳米管阵列的剪切粘附力随纳米管长度变化曲线及机理示意图^[87]。

按照一定手段将碳纳米管和石墨烯整体堆垛成规则三维形状，可以同时实现超弹性、高强度等多种优异的力学性能（图 1.17）。Worsley 等^[84]将均匀分布有石墨烯片的悬浮液作为墨水，利用 3D 打印技术结合后处理过程得到规则形状的石墨烯点阵或蜂窝结构，密度为 $15\text{-}150\text{ mg/cm}^3$ 。单轴压缩实验表明，压缩应变在 50% 时仍然能实现结构的弹性恢复，最大压缩强度为 1.2 MPa。将碳纳米管簇沿轴向方向整齐排列形成三维纳米管阵列，Ajayan^[85]和 Greer^[86]等的研究表明在 15% 压缩应变下纳米管阵列弹性恢复，变形过程以纳米管的屈曲、弯折为主导，密实化发生在 $\sim 60\%$ 应变后；此外，Wang 等^[87]研究发现碳纳米管阵列具有类似壁虎触角的极高的剪切粘附力。

综上所述，众多研究者已经通过丰富多样的制备手段获得了具有超弹性和良好能量耗散的新型多孔材料。但是，组成这些多孔材料的基体材料如碳纳米管、石墨烯、聚合物等不具有高温稳定性，因而限制了这些材料在高温极端条件下的应用。因此，在本论文第 6 章将对一种以陶瓷纳米纤维为基体材料的海绵多孔材料的制备及高温条件下的力学性能进行研究，并通过分子动力学模拟进一步研究纳米纤维微结构对力学性能和力学行为的影响。

1.4 本文的主要内容

结合上述文献综述和针对研究现状提炼出的科学问题，本文中采用实验、理论分析和分子动力学模拟相结合的方法开展以下课题的研究。首先，制备得到了两类不同的纳米点阵材料，测试并分析其力学性能和变形机制，包括一类克服了

强度-可恢复性约束的复合材料纳米点阵材料和一类具有超高强度的碳基纳米点阵材料；其次，对碳基纳米点阵结构的基体材料热解碳的微结构、力学性能及其关系进行了深入的分析；最后，对一种超强、耐高温的高弹性陶瓷纳米纤维多孔材料的力学行为开展实验研究，并通过分子动力学模拟方法分析其纳晶微结构对力学性能的影响。本论文第 2 章至第 6 章主要内容如下：

第 2 章简要介绍本课题研究中使用的实验手段和模拟方法，包括主要的实验制备方法、材料表征和力学测试手段；以及经典分子动力学模拟方法的基本原理、势函数和微结构分析手段。

第 3 章利用 TPL 和磁控溅射技术制备得到了一类高熵合金-聚合物纳米点阵结构，通过原位 SEM 压缩实验研究了其力学性能和变形机制。研究表明，由高熵合金和聚合物两种材料构成的 Octet 型纳米点阵结构克服了近年来报道的多种三维微纳米点阵材料具有的强度-可恢复性的相互制约。同时，将制备的纳米点阵结构的力学性能（如比强度、单位体积吸收能、能量损耗系数、可恢复性），与近年来报道的多种三维微纳米点阵结构进行对比。此外，研究了单胞尺寸和薄膜厚度双形状参数对力学行为和主导变形机制的影响，从而获得了该结构的比模量和比强度的局部最优解。

第 4 章基于结构的拓扑优化设计和缺陷不敏感性，制备了 Octet 型和 Iso 型两类拉伸主导的碳基纳米点阵结构。研究表明碳基纳米点阵结构具有密度低、强度高、比强度高优异性能。同时，从特征尺寸的角度分析了碳基纳米点阵结构具有高强度的原因，并分析了制备引入的结构缺陷对结构力学性能的影响。

第 5 章中研究了热解碳材料的微结构与其力学行为的相互关系。结果表明，热解碳由尺寸为 1.0-1.5 nm 的弯曲单层石墨烯聚集而成，理论预测密度仅为 1.0-1.8 g/cm³，其中 sp² 型杂化碳含量大于 96.5%。原位 SEM 力学实验研究了热解碳微米柱的拉伸和压缩变形过程，结果表明该材料兼具高弹性、大变形、高强度和高比强度等优异的力学性能，其拉伸强度符合统计规律，压缩强度具有尺寸效应，规律符合压缩劈裂尺寸效应模型，小尺度下压缩强度与劈裂模型预测的极限强度吻合。结合微结构特征分析，结果表明热解碳材料的初始微结构单元决定了材料具有上述优异力学性能。

第 6 章通过气纺丝技术制备得到的多种耐高温的陶瓷纳米纤维海绵材料具有高孔隙率、超低密度等特点，由具有纳晶微结构的单根纳米纤维聚集而成。通过常温和高温的压缩循环实验研究了从室温至~1300 ℃ 高温下陶瓷纳米纤维海绵材料的弹性、单位体积吸收能和能量耗散系数等力学性能，并结合原位 SEM 实验分析其主要的能量耗散机制。此外，通过分子动力学模拟研究了纳米纤维在单轴拉

伸、单轴压缩和弯曲下的变形行为，从而揭示了 TiO_2 陶瓷纳米晶粒对变形机制的关键作用。

第 7 章对全文进行总结，并对未来可能开展的研究工作进行展望。

第2章 微纳米尺度实验和分子动力学模拟方法

2.1 微纳米尺度实验技术简介

随着科学理论和技术的不断发展，目前人们已经通过大量的微纳米实验技术手段实现了具有微纳米特征尺寸材料的制备、微结构的表征和微纳米灵敏度的力学测试。

2.1.1 材料制备方法

(一) 双光子光刻 (TPL)

TPL 技术作为一种激光直写手段，目前已经适用于大量的光敏丙烯酸酯和树脂材料中，最小分辨率可以达到 100 nm ^[88]，在光子晶体、微机械器件等领域^[89-91]应用前景潜力巨大。

如图 2.1 所示，存在两类双光子吸收类型：顺序吸收和同时吸收。顺序吸收过程中，被激发物再吸收一个光子后能量处于一个真实存在的能态，随后再次吸收一个光子；而对于同时吸收的过程中，存在一个虚拟的中间能态，只有第二个光子能够在该虚拟能态的时限中到达，才能实现双光子的吸收^[92]。其中 TPL 技术是基于双光子的同时吸收，最早在 1931 年被 M. G. Mayer 的理论所预测^[93]，直到 30 多年后由 W. Kaiser 在实验中得到验证^[94]。为了实现同时吸收双光子，需要采用高能激光，只有飞秒激光可以实现如此高的能量，如蓝宝石近红外激光脉冲时间只有几十飞秒，波长为 $780\text{-}820\text{ nm}$ ，适用于大量的光敏聚合物。

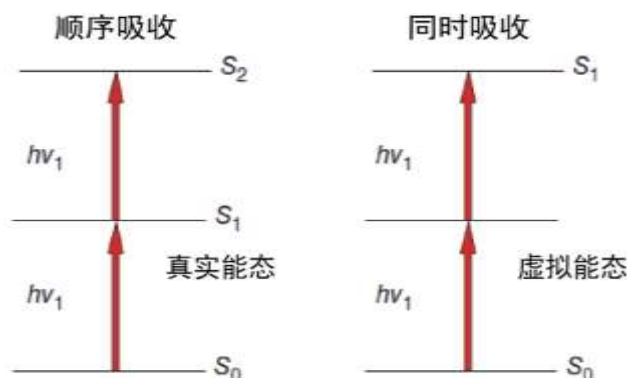


图 2.1 两种双光子吸收类型：顺序吸收和同时吸收^[95]。

光致聚合 (photopolymerization) 作用是一种光诱导的化学反应，可以将液态

或胶质单体聚合为固体聚合物。该反应需要选择合适的光敏引发物，来激发链式反应，具体过程可以分为激发、扩展、终止^[96,97]三步（图 2.2）：

激发：通过光子吸收将自由基引发物转变为激发态；

扩展：被激发的引发物与单体分子进行加成反应形成带有激发尾端的化合物，该过程不断重复，形成带有激发尾端长链聚合物；

终止：通过化合反应或歧化反应，将两个长链聚合物的两个激发尾端联接。

最终，通过上述三步形成长链聚合物。

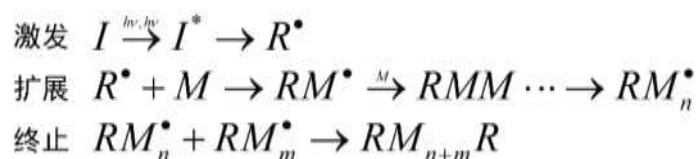


图 2.2 光致聚合的链式反应步骤：激发、扩展和终止^[95]。

一套典型的 TPL 实验装置示意图如图 2.3 所示，激光通过光路聚焦在基底表面，通过逐层累积的方式移动激光，固化特定位置的光敏材料，得到三维样品。通过 Abbe 衍射极限公式^[98]可以预测仪器的最小分辨率：

$$\text{Diffraction Limit} = \frac{0.5\lambda}{N.A.} \quad (2-1)$$

其中 λ 为激光波长， $N.A.$ 为光镜的数值孔径。

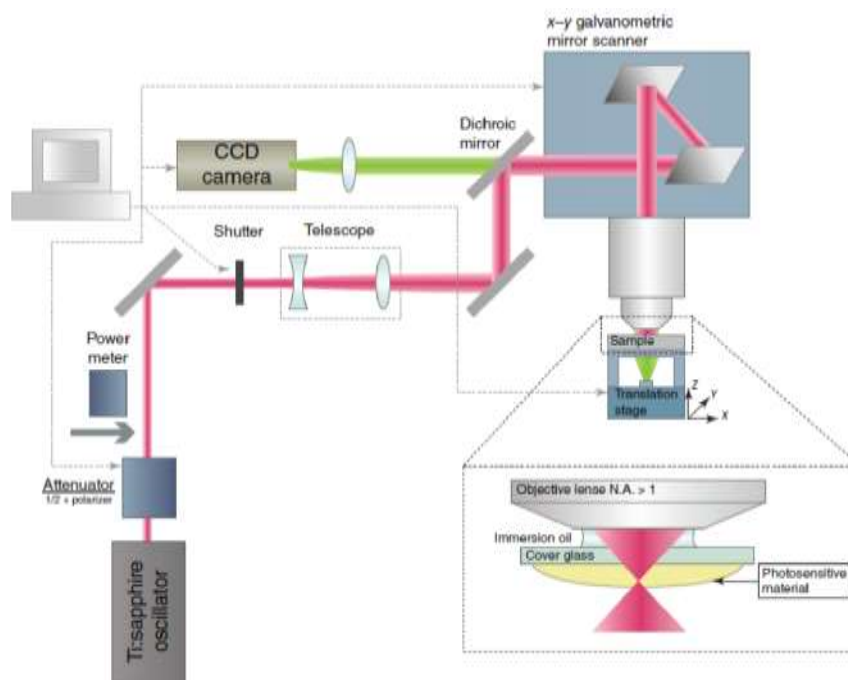


图 2.3 一套典型的 TPL 实验装置示意图^[95]。

（二）磁控溅射（magnetron sputtering）

磁控溅射是一种制备薄膜的物理气相沉积法。如图 2.4 所示，通过电场作用，电子与腔体内的氩气反应产生高能氩离子和新的电子，氩离子轰击靶材表面使靶材发生溅射，被轰击出的靶材原子沉积在基底上形成薄膜。新产生的二次电子则在电场和磁场的共同作用下束缚在靶材表面的等离子体区，并不断电离形成氩离子来轰击靶材^[99]，从而实现薄膜的快速生长。

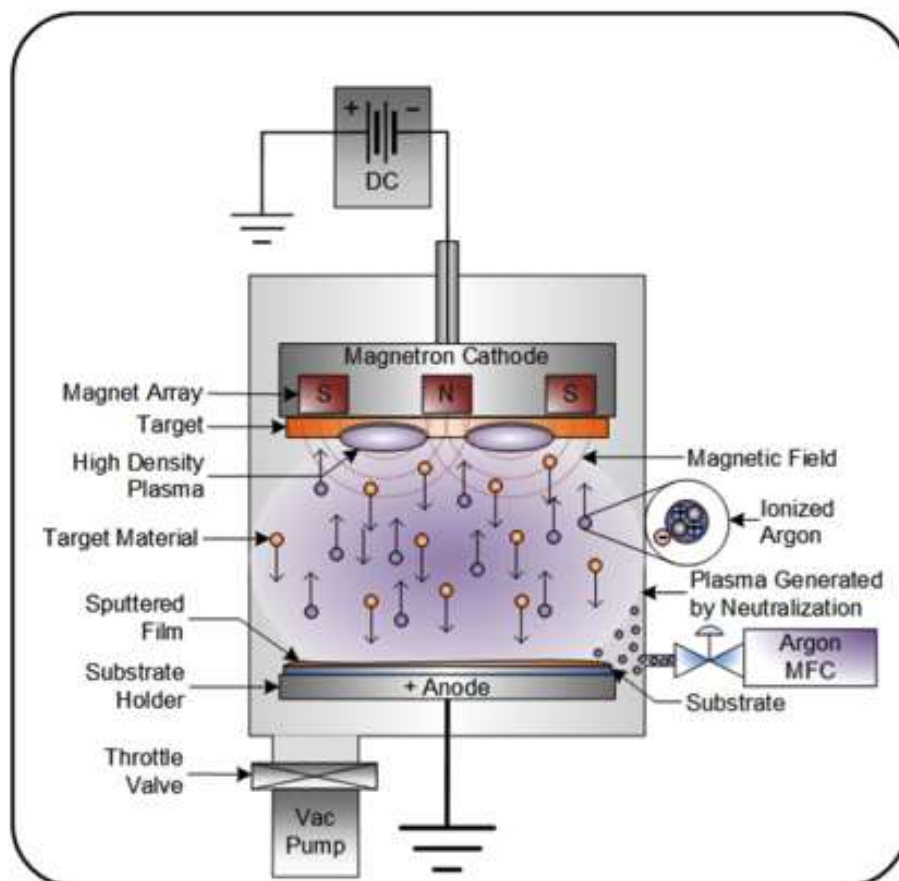


图 2.4 磁控溅射技术原理图^[100]

（三）高温热解（pyrolysis）

高温热解是指在特定的气氛环境下通过提高温度，实现材料的热分解过程。该过程是一种不可逆的化学反应。高温热解主要针对有机材料，通过将有机物中不太稳定的产物去除，保留富集碳元素的固体残留物，实现材料的转化。该工艺在化学工程领域应用广泛，包括生产乙烯、可再生汽油、生物炭等^[101-103]。与燃烧（combustion）或水解（hydrolysis）反应不同，在高温热解过程中，不需要引入其他反应物，如氧气或水蒸气等，反应通常在惰性环境中进行。在实验室进行高温热解反应，首先将聚合物放入气氛管式炉中，耐高温石英管抽真空至特定阈值或

充分充满特定成分的单一或混合气体（如：氢气、氮气、氦气等）。随后保持气氛状态不变，设定温度曲线，选定适合材料的升温速率、升温平台温度、保持时间等参数，进行高温热解。过程结束后，待管式炉降温至常温，将管内气氛恢复至大气压或关闭特殊气体的继续充入，取出样品。

2.1.2 常用的材料表征手段

（一）电子显微镜技术

常用的电子显微镜技术包括扫描电镜（SEM）技术和透射电镜（TEM）技术。SEM 技术通过接收加速电子束在样品表面产生的二次电子信息，对样品表面形貌成像。目前用到的场发射 SEM 最高分辨率可达 2 nm^[104]。TEM 技术与 SEM 技术不同，TEM 是利用高能电子束透过样品，通过接收透射电子的信息来成像，是一种一次成像的方式。TEM 相较 SEM 具有更高的分辨率，可以清晰看到原子结构^[105]。但是若使电子能够透过样品，所需的 TEM 样品较为苛刻，厚度需要达到几十纳米。

（二）聚焦离子束（FIB）技术

FIB 技术通过加速离子并通过光路得到聚焦性好的高能离子束，轰击样品表面特定位置，从而进行微纳米加工^[106, 107]。目前常用的 FIB 离子束为液态 Ga 离子，因其具有低熔点、低蒸气压和较强抗氧化性能。在微纳米实验中，FIB 技术常被用于微纳米尺度样品的加工和切割、TEM 样品制备、选择性蒸镀等。

（三）拉曼光谱（Raman spectra）

拉曼光谱是一种以拉曼散射效应为基本原理的研究分子结构的一种分析方法，拉曼散射最早由印度科学家 C. V. Raman 发现^[108]。Raman 在实验中观察到当光穿过材料后被材料中的分子散射后的光发生了频率变化，这是由于入射光子与分子发生了非弹性的散射，频率变化的程度与分子的振动-转动能级相关。不同的分子类型具有其独特的拉曼光谱，从而可以实现对分子结构的鉴定和定量分析。近年来，拉曼光谱已经被广泛用于表征石墨烯的结构缺陷、层厚等相关结构特性^[109, 110]。

（四）电子能量损失谱（electron energy loss spectroscopy, EELS）

EELS 技术在上世纪 40 年代由 J. Hillier 和 R. F. Baker 共同发展^[111]，在早期并未得到广泛应用。随着上世纪 90 年代电子显微技术和真空技术的不断进步，该技术才得到研究者的广泛关注。EELS 基本原理是通过将电子束照射材料表面，从而与材料粒子发生非弹性散射，电子损失的能量和偏移的转角与声子激发、带间/带内跃迁、等离子体激发、切伦科夫辐射等相关^[112]，从而可以定量分析元素类型和元素含量等。

2.1.3 微纳米力学测试方法

目前常用的微纳米尺寸力学测试分为原位实验和离位实验两类。原位实验是指将微纳米测试系统与 SEM 或 TEM 耦合，在采集材料变形数据的同时，实时观测材料的形貌改变；离位实验则是事先通过显微镜系统对被测试样品进行定位，再通过具有纳米精度的驱动电机平台进行定点力学测试。在微纳米尺度下，传感器的灵敏度是测试仪器的核心。在本论文中使用的 Hysitron PI85 原位测试系统和 Hysitron TI950 离位纳米压痕仪的传感器采用静电压驱动的三板电容式位移传感器，通过加载直流偏压在外电极板上实现左右移动。采用静电压驱动的传感器具有减少热量产生、降低热漂移等优点。

2.2 经典分子动力学模拟简介

在统计物理、计算化学、生物、材料等研究领域，计算机数值模拟已经成为一种解决多体问题的有力工具。经典分子动力学（MD）模拟方法是一类确定性的模拟方法，通过将材料体系看做是由多原子或分子组成的多体系统，采用数值计算手段模拟相关粒子的运动轨迹，从而获得材料力学性能和微结构内部演化过程的全部信息^[113]。在 1957 年，Alder 和 Wainright 第一次利用 MD 模拟计算了固液相变过程^[114]。迄今为止，分子动力学方法已经被广泛地应用于模拟固体变形、缺陷演化、流体运动、生物分子重构等。

2.2.1 基本原理

经典 MD 模拟基于两点前提假设：（1）系统内所有原子或分子运动规律均由牛顿运动方程描述；（2）服从叠加原理。首先确定系统内原子或分子的初始状态及边界条件；其次，通过求解牛顿运动方程，得到系统内原子或分子运动的演化规律；最后根据统计力学方法来确定系统中的热力学参量和及其宏观性能。在 Cartesian 坐标系下， n 个粒子的多体系统 Hamiltonian 量表示为：

$$H = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) \quad (2-2)$$

其中 \mathbf{p}_i ， m_i ， \mathbf{r}_i 分别为第 i 个粒子的动量、质量和位置。通过求解 Hamilton 正则微分方程公式(2-2)，得到多体系统内各个粒子的运动演化轨迹，即

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_i} = \frac{\mathbf{p}_i}{m} \quad (2-3)$$

$$\dot{\mathbf{p}}_i = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}_i} = -\frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_i} = \mathbf{F}_i \quad (2-4)$$

通常采用有限差分法求解上述微分方程，且好的数值算法需要满足准确性、稳定性、鲁棒性等特点，常用的算法包括 Verlet 算法、Velocity-Verlet 算法、Leap-frog 算法、Rahman 算法、Gear 算法和 Beeman 算法等^[115]。本文中的 MD 模拟计算采用 LAMMPS 软件^[116]完成。

2.2.2 系综

分子动力学模拟需要在给定的统计力学系综下进行计算，常用的三种系综有：微正则系综（NVE）、正则系综（NVT）、等温等压系综（NPT）^[117, 118]。

（一）微正则系综（NVE）

微正则系综是一种用于描述保守孤立系统的系综，描述在总能量不变的情况下系统的可能状态^[119]。在该系综中，系统内的粒子数 N 、体积 V 和总能量 E 保持不变，系统沿着恒定能量轨迹在相空间中演化。计算过程中，给定初始状态条件，通过增减能量进行调整，直至系统达到平衡。

（二）正则系综（NVT）

正则系综又称为 NVT 系综，是因为系统中的总粒子数 N 、体积 V 以及温度 T 均保持不变，且整个系统内的总动量为零。通过 Nose-Hoover 热浴法^[120]调控系统温度，使之与外界虚拟环境保持热平衡，已知温度与系统动能直接相关。

（三）等温等压系综（NPT）

等温等压系综又称为 NPT 系综，是因为系统中的粒子数 N 、压力 P 以及温度 T 均保持不变。可以采用控制 NVT 系综温度的方法来控制 NPT 系综的温度；并通过调节与系统压力 P 共轭的系统参数体积 V 来实现对体系内压力的控制^[121, 122]。

本论文的分子动力学模拟将用到正则系综（NVT）和等温等压系综（NPT）。

2.2.3 原子间相互作用势函数

系统内粒子间的相互作用可以通过势函数来描述。势函数分为经验势和半经验势，其中经验势函数通过拟合实验和第一性原理结果得到，而半经验势则通过量子力学近似得到。下面简单介绍本论文中用到的势函数。

（一）Coulombic 势

Coulombic 势是一种对势，用于描述带电粒子间相互作用，具体表达式如下：

$$U = \frac{Cq_i q_j}{\epsilon r} \quad (2-5)$$

其中 C 为常数, q_i 和 q_j 为带电粒子的带电量, ϵ 为介电常数, r 为粒子之间的距离。公式(2-5)表明, 带电粒子间同性相斥、异性相吸。

(二) Morse 势

Morse 势是一种以 P. H. Morse^[123]命名的对势, 最早是用于求解薛定谔方程来描述双原子分子的相对运动, 后来也被用于 MD 模拟金属、陶瓷等材料的势函数中^[124, 125]。系统总能量表达式为:

$$U = D_0 \left[e^{-2\alpha(r-r_0)} - 2e^{-\alpha(r-r_0)} \right] \quad (2-6)$$

当 $r = r_0$ 时, 处于最小能量状态, $U = -D_0$ 。Swamy 等人^[125]通过将 Coulombic 势引入 Morse 势中, 提出了用于描述不同相 TiO₂ 的 MS-Q 势函数, 该原子势能够描述 TiO₂ 低压相 (例如 rutile、anatase、brookite 等) 的体模量, 且 MS-Q 势在低压和高压相图中均能较好地吻合多种结构的热平衡、相平衡参数, 是一种在 MD 模拟中被广泛使用的描述 TiO₂ 材料的势函数。

2.2.4 应力计算及微结构描述方法

(一) 维里应力 (Virial stress)

MD 中采用维里应力^[126, 127]计算原子应力:

$$S_{ij} = \frac{1}{\Omega} \sum_{s \in \Omega} \left(-m^{(s)} (u_i^{(s)} - \bar{u}_i) (u_j^{(s)} - \bar{u}_j) + \frac{1}{2} \sum_{t \in \Omega} (x_i^{(t)} - x_i^{(s)}) f_j^{st} \right) \quad (2-7)$$

其中 s 和 t 代表区域内粒子, Ω 为区域体积, $m^{(s)}$ 代表原子 s 质量, $u_i^{(s)}$ 代表原子 s 的第 i 个速度分量, \bar{u}_i 代表区域内原子第 i 个分量的平均值, $x_i^{(s)}$ 代表原子 s 坐标的第 i 个分量, $f_i^{(st)}$ 代表原子 s 对原子 t 作用力的第 i 个分量。

(二) Mises 剪切应变

利用系统内粒子间相对变形位移计算粒子的 Mises 剪切应变^[128]。首先计算变形梯度张量 \mathbf{J}_i :

$$\mathbf{J}_i = \left(\sum_{j \in N_i^0} d_{ji}^{0T} d_{ji}^0 \right)^{-1} \left(\sum_{j \in N_i^0} d_{ji}^{0T} d_{ji}^0 \right) \quad (2-8)$$

其中 d_{ji}^0 和 d_{ji}^{0T} 分别为第 i 个粒子的近邻粒子 j 变形前后的相对位移。第 i 个粒子局域 Lagrangian 应变张量 $\boldsymbol{\eta}_i$ 为:

$$\boldsymbol{\eta}_i = \frac{1}{2}(\mathbf{J}_i \mathbf{J}_i^T - \mathbf{I}) \quad (2-9)$$

则第 i 个粒子的 Mises 剪切应变 η_i^{Mises} 可表示为:

$$\eta_i^{Mises} = \sqrt{\eta_{yz}^2 + \eta_{xz}^2 + \eta_{xy}^2 + \frac{(\eta_{yy} - \eta_{zz})^2 + (\eta_{xx} - \eta_{zz})^2 + (\eta_{xx} - \eta_{yy})^2}{6}} \quad (2-10)$$

第3章 高熵合金-聚合物复合纳米点阵材料的力学行为

3.1 本章引言

作为一类新型的多孔材料，三维微纳米点阵材料在力学、电学、生物等领域具有广泛用途，例如这类材料可以作为轻质结构部件、吸收和存储能量、高温隔热材料、电化学器件和组织培养骨架等^[129, 130]。在应用过程中，这些点阵材料的强度和可恢复性（根据公式(1-3)定义）是决定这类材料实用性、安全性、可依赖性和持久性的两个重要参数。点阵材料的屈服强度 σ_y 与材料的密度 ρ 之间的关系为^[4]：

$$\frac{\sigma_y}{\sigma_{ys}} \sim \left(\frac{\rho}{\rho_s} \right)^n \quad (3-1)$$

其中， σ_{ys} 和 ρ_s 分别为构成点阵结构的本体材料的屈服强度和密度。指数 n 与点阵材料的结构形状相关，通常这个值大于1。根据屈服强度与密度的关系，可以发现随着点阵材料密度的减小，其屈服强度会发生显著地降低。可恢复性反映的是材料在经历大的塑性或非弹性变形后，回复到其原始构型的能力。一般地，多孔材料的可恢复性大致与其密度呈负相关性，即材料的密度越低，其可恢复性能越强。例如，绝大多数的气凝胶的密度小于 10 kg/m^3 ，这些超轻气凝胶在被压缩至50%应变情况下，可以完全恢复到初始状态，具有优异的可恢复性^[52, 131]。上述分析表明，点阵材料的强度和可恢复性是相互排斥、相互制约的。

迄今为止，国内外一些研究组已经利用多种增材制造技术制备了具有复杂精细特征的三维微纳米点阵结构。这些微纳米点阵结构的强度与可恢复性是互斥的。Schaedler 课题组^[32]制备的单胞构型为八面体结构的中空薄壁镍合金超轻微米点阵材料的密度仅为 0.9 kg/m^3 ，在整体结构压缩超过50%的应变后仍然可以完全恢复，可恢复性为1，但是它的屈服强度仅不到10 kPa。Bauer 课题组^[50]制备的六边形蜂巢形状的玻璃碳三维纳米点阵材料密度为 600 kg/m^3 ，由于其最小特征尺寸仅为200 nm，其强度受尺寸强化效应影响可高达1.2 GPa；然而当压缩应变接近10%时，该结构会发生整体的脆性破坏，换言之，其可恢复性在总应变大于10%后皆为0。Zheng 课题组^[33]实现了大规模的具有多级分形特征的镍合金三维微米点阵结构的制备，该材料的密度为 210 kg/m^3 ，在总变形应变为20%时，可恢复性达到0.8，但是其强度仅有80 kPa。Greer 课题组^[41]制备的由中空氧化铝管构成的三维陶瓷纳米点阵结构随着密度从 6 kg/m^3 增加到 250 kg/m^3 的过程中，整体材料发生了由韧

性到脆性的转变。当密度小于 60 kg/m^3 时, 该类点阵材料可实现的最大强度为 1.0 MPa , 并且在最大应变达到 40% 时, 可恢复性接近于 1 ; 随着密度的增加, 其强度也随之增加到 $4\text{-}30 \text{ MPa}$, 然而在整体压缩应变超过 $5\text{-}10\%$ 之后, 组成该纳米点阵结构的中空管壁发生褶皱塌陷, 从而导致整体结构的脆性破坏, 其可恢复性在应变大于 10% 后为 0 [41]。

优化点阵材料性能、克服其现有的两种力学性能的相互限制对于点阵材料的工业化应用至关重要。在对材料力学性能的长期研究过程中发现, 实体材料本身的强度和断裂韧性是相互排斥的、彼此制约的 [132]。在点阵结构中观察到的强度与可恢复性的相互抑制关系正与此有关。我们认为, 目前绝大多数类型的点阵材料是由单一的本体材料构成的, 这是导致其无法克服强度与可恢复性相互制约的一个至关重要的原因。因此, 在本章中, 我们将制备一种由高熵合金 (high entropy alloy, HEA) 和聚合物组成的三维复合纳米点阵材料, 并对其结构表征、力学性能测试及分析, 同时研究单胞尺寸、高熵合金薄膜厚度对其力学性能的影响。

3.2 复合纳米点阵材料的制备与表征

这里我们制备一种单胞构型为 Octet 的 HEA-聚合物三维纳米点阵材料。该结构材料的内核骨架为光敏树脂固化形成的聚合物, 外部镀层为 HEA 薄膜。在制备过程中主要调控以下两个尺寸参数: 其一是单胞边长 a , 分别取 $8\text{、}10\text{、}13$ 和 $15 \mu\text{m}$; 其二是薄膜厚度 t , 实验制备中取 $\sim 14 \text{ nm}\text{-}126 \text{ nm}$ 。

3.2.1 复合纳米点阵材料的制备

首先, 利用 TPL 激光直写技术 (Nanoscribe, GmbH) 将 IP-L 负光刻胶在波长为 780 nm 的激光照射下按照计算机事先设计好的三维形状进行固化, 激光强度为 112.5 mW , 书写速度为 $24 \mu\text{m s}^{-1}$ 。随后利用乙酸丙二醇单甲基醚酯 (propylene glycol monomethyl ether acetate, PGMEA) 进行显影, 再利用丙酮和乙二醇将为固化部分的 IP-L 光刻胶进行清洗, 最后得到三维聚合物 Octet 点阵结构骨架。

利用磁控溅射沉积法将 HEA 薄膜保形地均匀沉积在三维聚合物骨架上。磁控溅射沉积在一个超高真空系统中进行, 同时溅射两个靶材: 其一是高纯铝靶 (纯度 99.999%), 采用射频发生器进行溅射; 其二是等原子 FeNiCoCr 四元素合金靶材, 采用直流电源溅射。腔体内基准压强小于 10^{-7} mbar , 溅射过程中纯氩气产生的压强为 $3 \times 10^{-3} \text{ mbar}$ 。施加在高纯铝靶和四合金靶上的能量密度分别为 1.1 W/cm^2 和 0.9 W/cm^2 。基底在溅射过程中以 10 min^{-1} 旋转以保证镀膜的均匀性, 薄膜生长速度约为 5 nm min^{-1} 。具体的制备流程如图 3.1 所示。

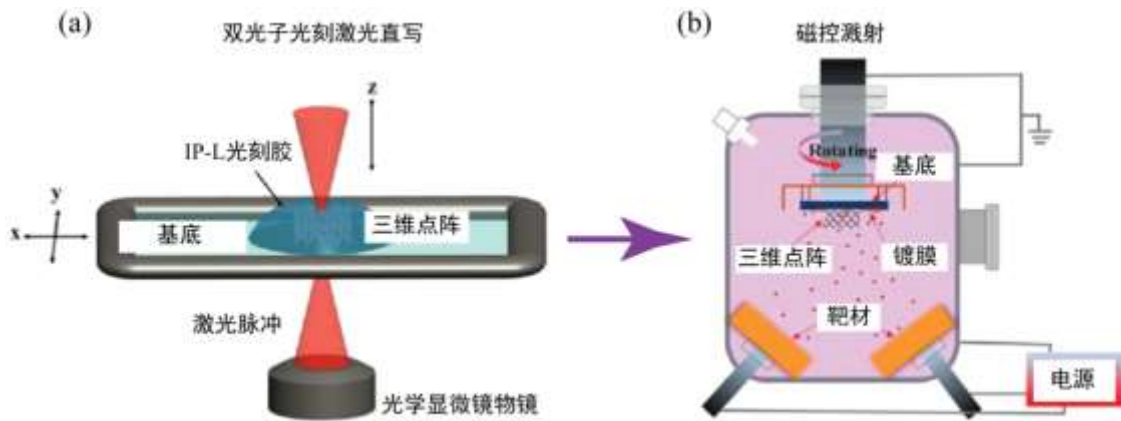


图 3.1 (a) TPL 激光直写技术示意图^[133]; (b) 磁控溅射镀膜工艺示意图^[133]。

3.2.2 点阵材料的形貌表征

如图 3.2 所示, 从具有最小特征结构的 HEA 薄膜到整体构型, 该三维 HEA-聚合物复合纳米点阵材料的尺寸从 $\sim 5\text{ nm}$ 至 $\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ 跨越了五个量级。Octet 单胞边长 a 为 8、10、13 和 15 μm (图 3.2(a))。整体构型中沿各个维度周期性排布 5 个单胞, 整体构型尺寸为 40、50、65 和 75 μm 。图 3.2(b)展示了单胞边长 a 为 15 μm , HEA 镀膜厚度 t 为 94.3 nm 的三维复合材料纳米点阵结构的 SEM 图像。组成 Octet 单胞的每根直杆的横截面为椭圆形, 其半长轴和半短轴的长度分布为 774.5 nm 和 262.4 nm。图 3.2(c-d)分别为整体结构的局域放大 SEM 图像和利用 FIB 切开结点区域后的内部剖面图。从图中可以明显看出每根直杆的椭圆形横截面以及聚合物内核与 HEA 薄膜的明显分界。我们沿着整体构型的一个顶角从上到下切至与基底相接触的部分(图 3.3(a-b))。将从上至下不同位置的节点处进行局域放大(图 3.3(c-f)), 可以看出有些聚合物部分在 FIB 切除过程中被烧蚀, 但厚度约为 90 nm 的 HEA 薄膜保留下来。这一 SEM 切面图像表明磁控溅射的 HEA 镀层几乎均匀地分布在具有三维复杂精细结构的聚合物点阵材料上。

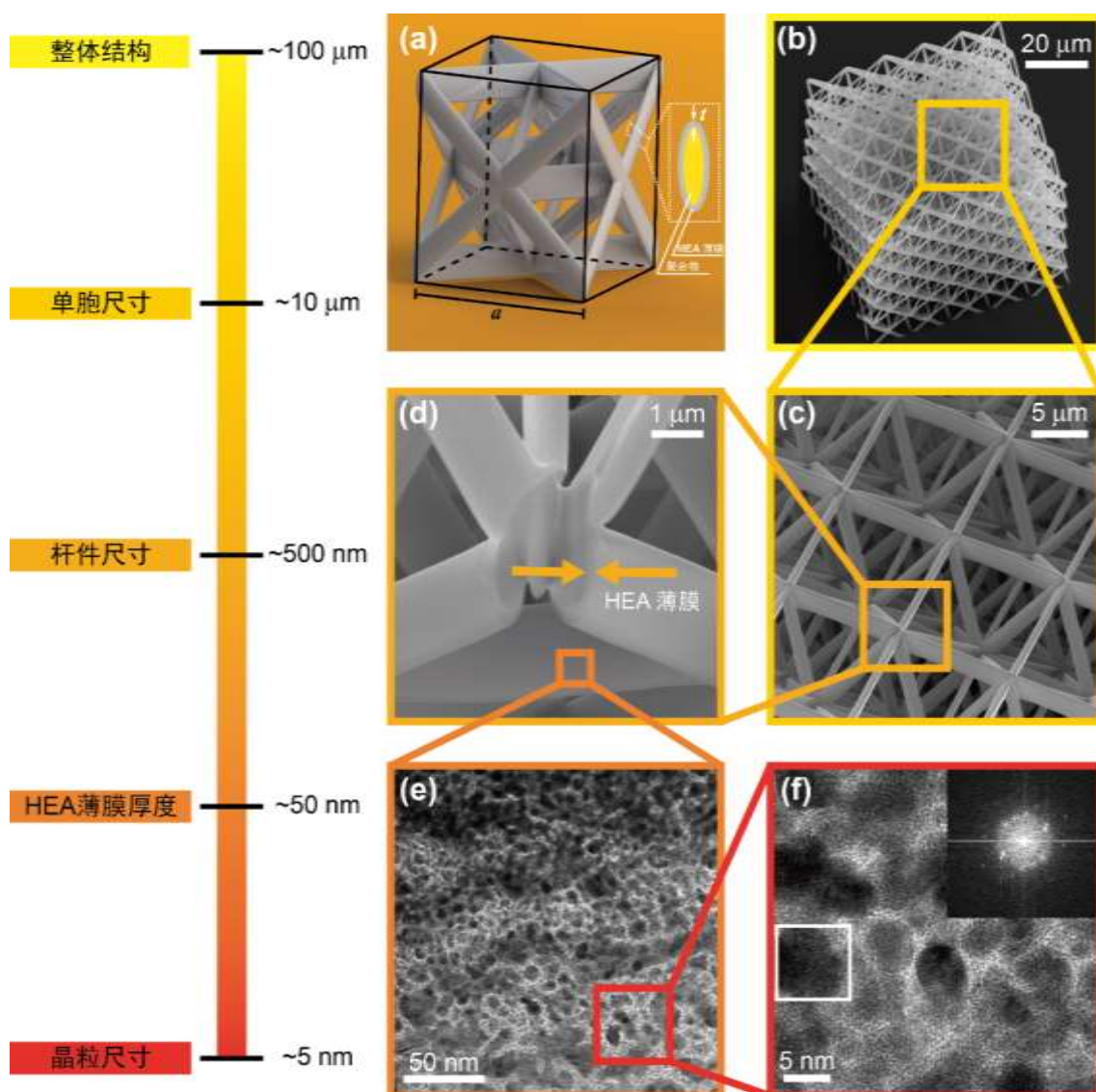


图 3.2 HEA-聚合物三维纳米点阵材料的结构表征。(a) Octet 型单胞结构示意图，单胞长度 a 和 HEA 镀膜厚度 t 如(a)所示；(b) HEA-聚合物复合点阵结构的 SEM 图像；(c) 节点放大处的 SEM 图像；(d) 在节点处进行 FIB 切割后的 SEM 图像，展示了 HEA 薄膜镀层的存在和均匀性；(e) HEA 薄膜的 TEM 图像；(f) HEA 薄膜的高分辨率 TEM 图像，右上角为白框内结构的 FFT 图像。

3.2.3 高熵合金薄膜的表征与压痕测试

与传统合金材料不同，高熵合金（HEA）通常包含五种或五种以上的主要元素，每种元素的原子比例大致为 5%~35% 之间^[134]。HEA 具有较高的构型熵，含有严重的晶格畸变，并具有鸡尾酒效应^[134]。由于上述特征，HEA 具有优异的力学性能，包括高强度、高延展性、高断裂韧性、耐磨性、耐腐蚀以及抗氧化性^[134]。我们在向三维结构溅射镀膜的同时，分别在光滑的单晶硅（silicon）和蓝宝石（sapphire）

基底上镀膜，并利用波长色散 X 射线光谱仪（wavelength dispersive X-ray spectrometer, WDS）定量确定 HEA 薄膜成分比例为 $\text{Al}_{19.5}\text{Cr}_{19.9}\text{Fe}_{15.1}\text{Co}_{23.7}\text{Ni}_{21.9}$ 。

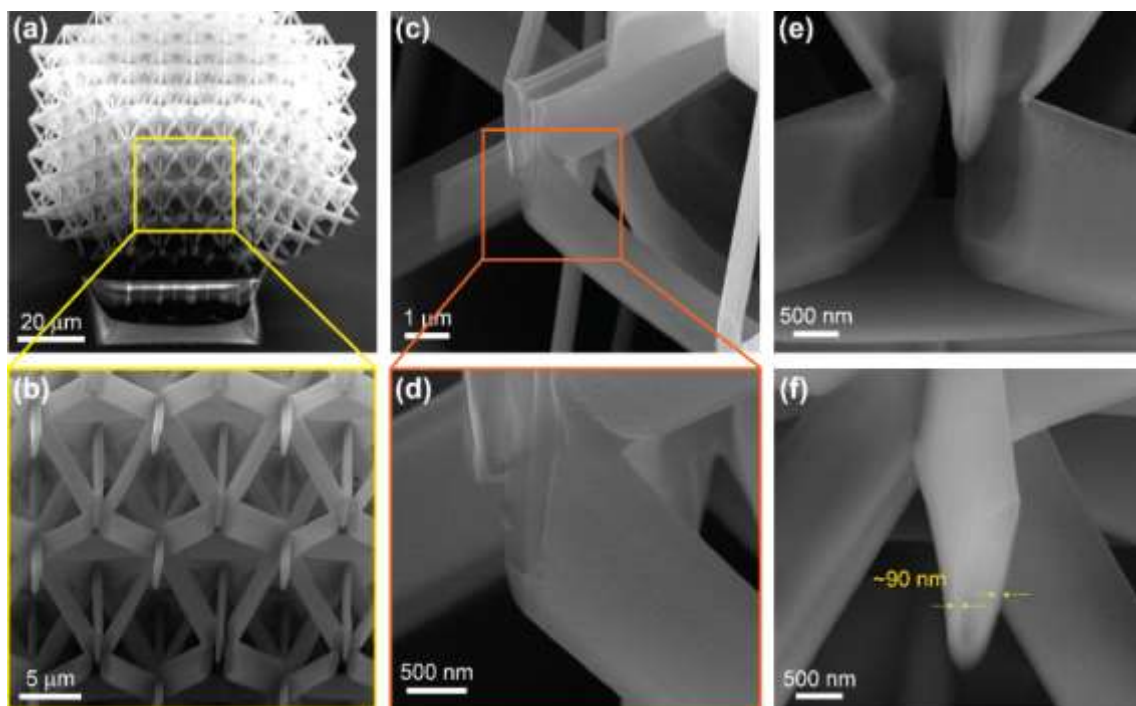


图 3.3 复合纳米点阵结构经 FIB 切割后的内部 SEM 图像。(a) FIB 切割一角后的 SEM 图像；(b) 被切割后的直杆椭圆形横截面 SEM 图像；(c)(e) 切割节点后的 SEM 图像，节点处 HEA 薄层仍镀膜完好；(d)(f) 节点处图像的放大图，膜厚在椭圆形杆件包裹均匀，膜厚约为 90 nm。

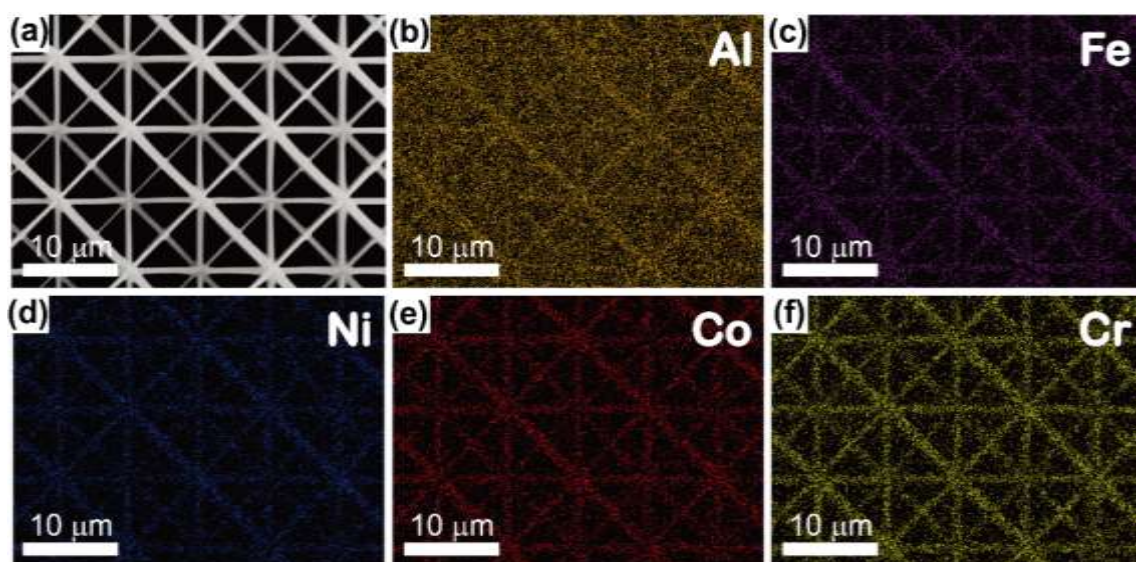


图 3.4 (a) 点阵结构部分区域的俯视 SEM 图像；(b) Al (c) Fe (d) Ni (e) Co (f) Cr 元素在(a) 位置中的 EDS 分布图。

图 3.4 Error! Reference source not found. 分别展示了三维构型的俯视 SEM 图像和该位置处五种元素的能量色散谱分布 (energy dispersive spectroscopy, EDS)。从图谱中看出五种元素在具有曲率的杆件表面分布均匀, 且在没有杆件的基底部分几乎没有分布。此外, EDS 分析了 C、O 和 Si 三种元素的分布 (图 3.5), 其中 C 和 O 元素集中分布在三维结构上, 这是由于聚合物材料主要成分元素即为 C 和 O; 而 Si 元素则几乎完全分布在非三维结构位置处, 这与基底成分相一致。

对 HEA 薄膜利用 X 射线衍射 (Rigaku D/max 2400 diffractometer with monochromated Cu K α radiation, $k=0.1542$ nm) 进行结构分析。如图 3.6 所示, 该 HEA 薄膜为体心立方结构相 (body-centered-cubic, BCC)。

我们分别对三维纳米点阵结构具有高度曲率表面的 HEA 薄膜以及镀于平整基底上的 HEA 薄膜进行 TEM 表征 (300 kV Tecnai G² F30, FEI, Netherland)。我们利用 FIB 技术制备 TEM 样品。将与 Si 基底相连的杆件切割、减薄, TEM 进行观测的区域为橙色方框含有的区域 (图 3.7(a-b))。将该区域放大后, 选区电子衍射花样表明: 该区域的 HEA 薄膜微结构为多晶结构, 特征衍射环为 BCC 晶相结构 (图 3.7(c))。同时, 从图 3.2(e-f) 的高分辨率 TEM 图像看出该区域 HEA 微结构为纳米多晶结构, 平均晶粒尺寸约为 5 nm, 图 3.2(f) 右上角为白框区域的快速傅里叶变换 (fast Fourier transform, FFT) 图像。

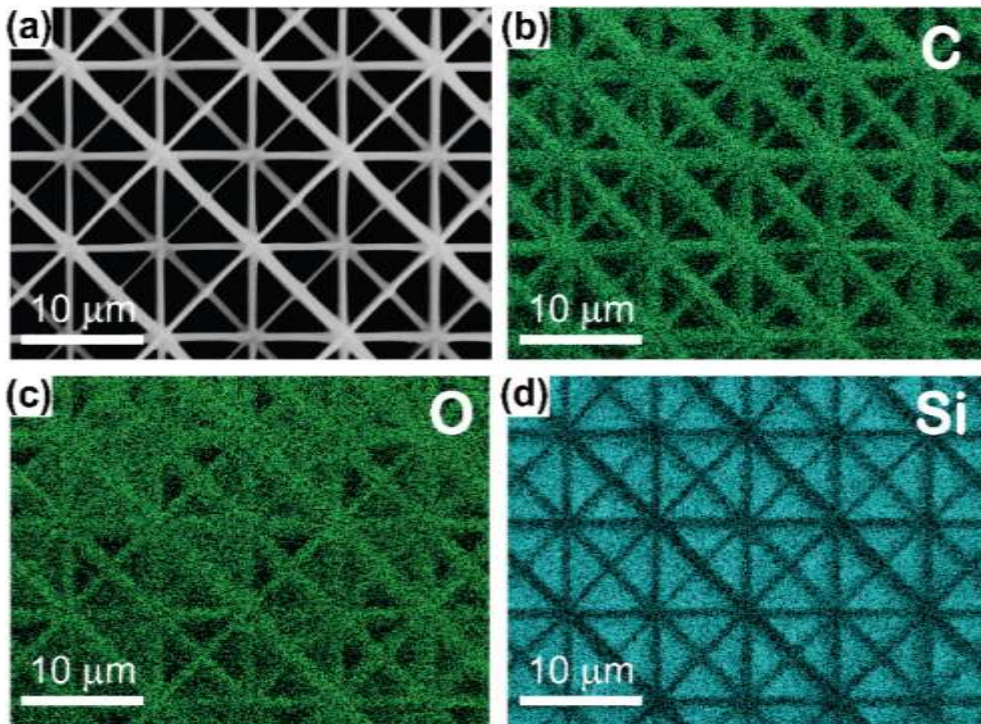


图 3.5 (a) 点阵结构部分区域的俯视 SEM 图像; (b) C (c) O (d) Si 元素在 (a) 位置中的 EDS 分布图。

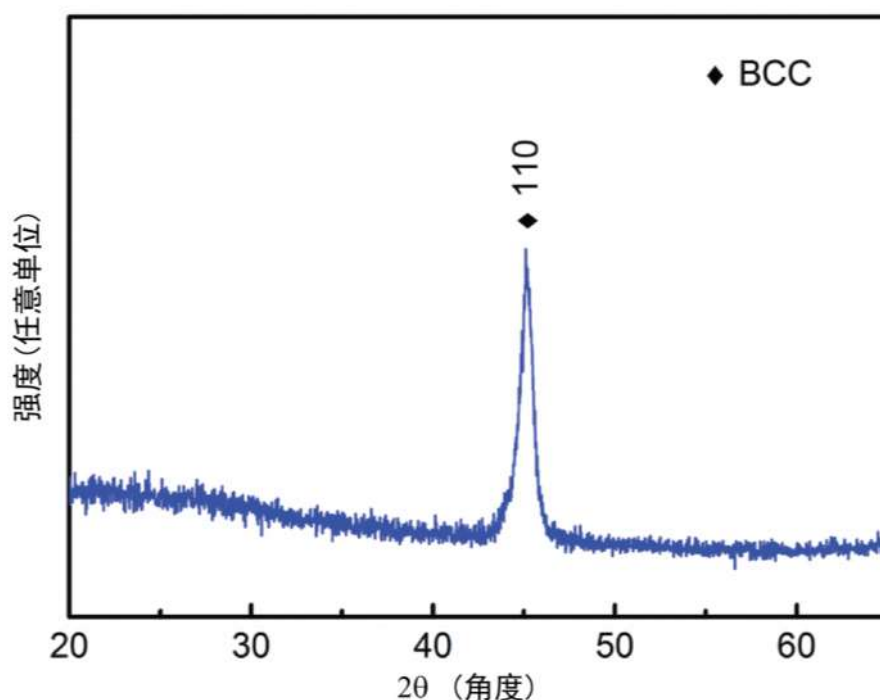


图 3.6 磁控溅射 HEA 薄膜的 XRD 衍射图谱，显示其晶体结构为 BCC 相。

此外，我们对镀在平整基底表面的四种不同厚度的 HEA 薄膜均进行 TEM 表征 (图 3.8)，左列和右列分别为不同厚度薄膜的低分辨和高分辨 TEM 图像，右下角为高分辨区域的 FFT 图像。HEA 薄膜横截面显示其微结构为柱状晶，晶粒尺寸不随厚度有明显变化。从 TEM 图像测量得到的四种 HEA 薄膜厚度分别为 14.4 nm、52.1 nm、90.8 nm 和 133.3 nm。为了更加准确测定 HEA 薄膜厚度，我们利用台阶仪 (step profiler)，多次测量平整基底表面所镀 HEA 薄膜厚度，取统计平均值得到准确的四种薄膜厚度为：14.2 nm \pm 2.4 nm、50.2 nm \pm 4.6 nm、94.3 nm \pm 6.6 nm 和 122.1 nm \pm 6.8 nm，这与通过 TEM 图像测量得到的值吻合。

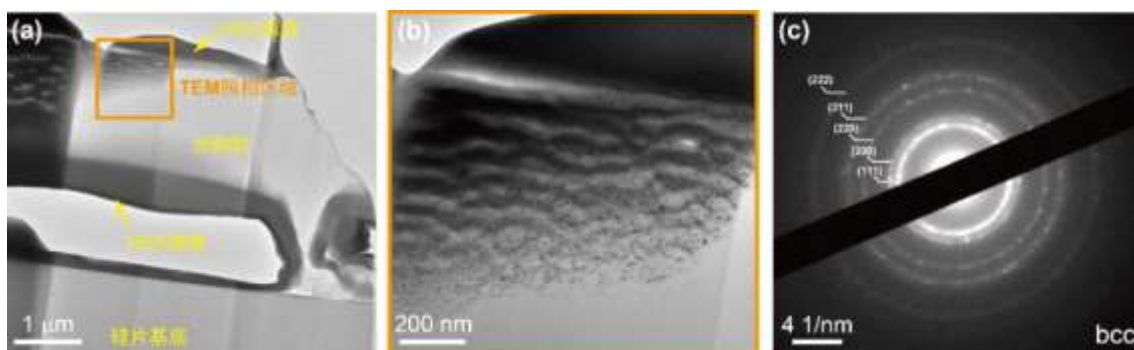


图 3.7 (a) 采用 FIB 方法制备得到的 TEM 样品图像；(b) 拍照区域的 TEM 全景图像；(c) 选区电子衍射图像 (SAED)，衍射环显示该区域为多晶微观结构。

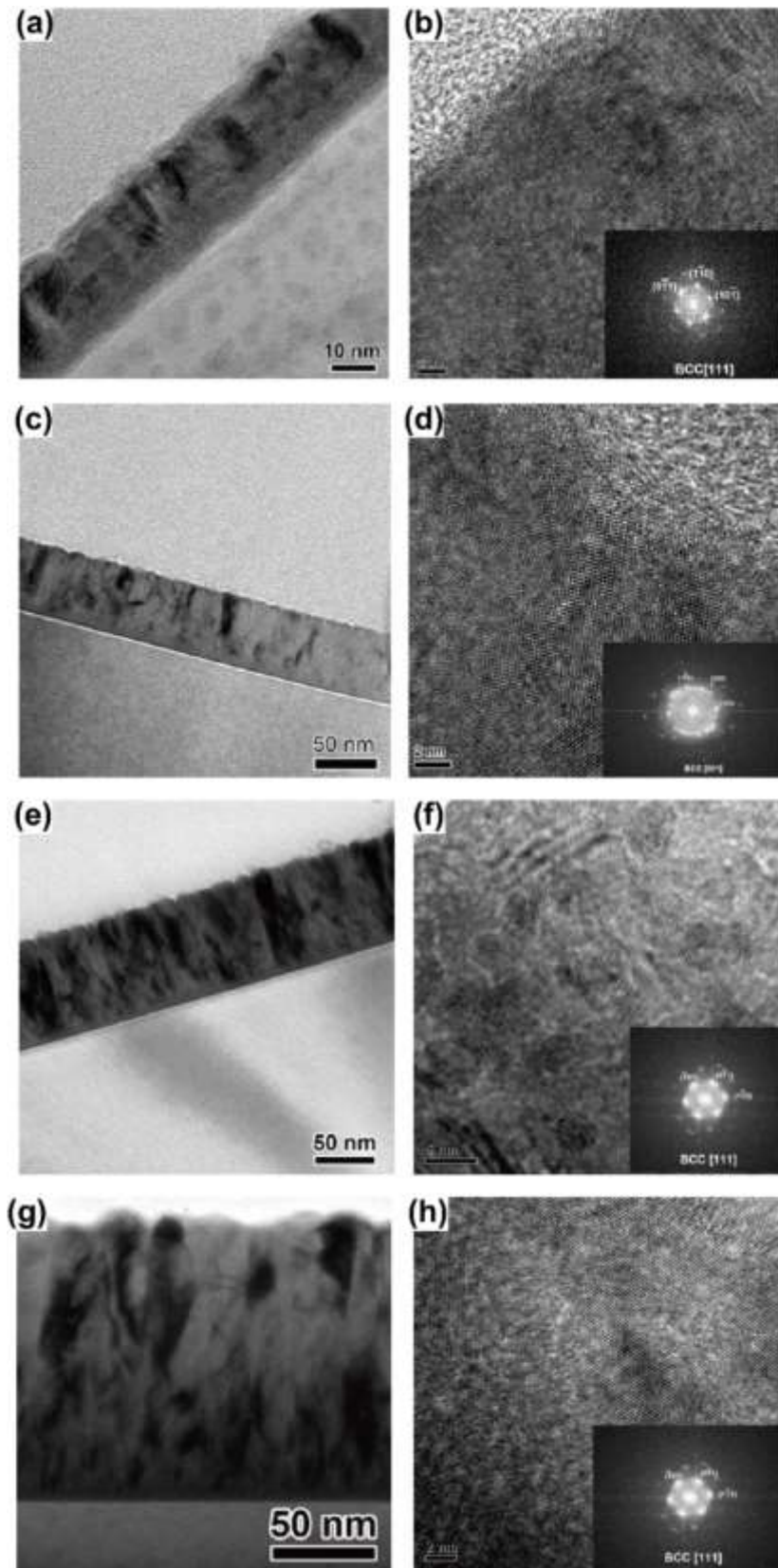


图 3.8 厚度分别为 (a-b) 14.4 nm (c-d) 52.1 nm (e-f) 90.8 nm (g-h) 133.3 nm 的 HEA 薄膜 TEM 图像, 高分辨率 TEM 图像及 FFT 图样。

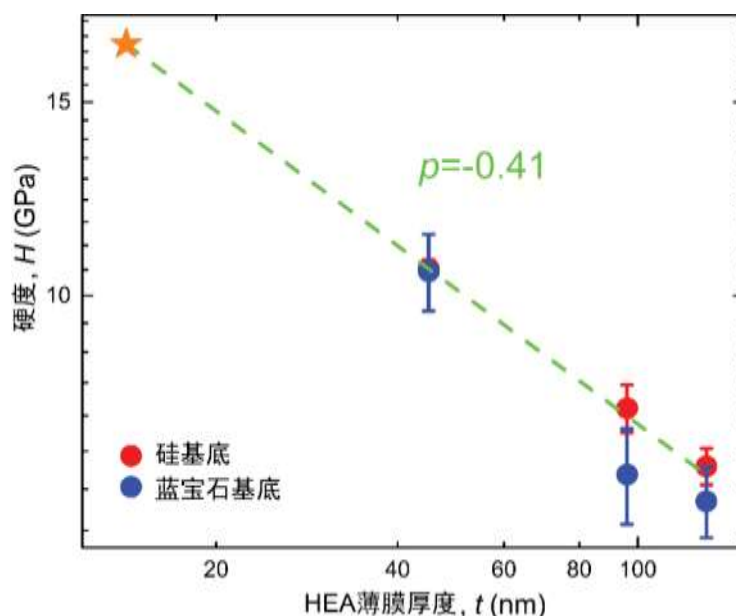
表 3.1 沉积在硅基底和蓝宝石基底不同厚度 HEA 薄膜的硬度

| HEA 薄膜厚度, t (nm) | 硬度, H (GPa) | | |
|--------------------|---------------|------|-------|
| | 50.0 | 94.3 | 126.1 |
| 硅基底 | 10.59 | 7.90 | 6.99 |
| 蓝宝石基底 | 10.53 | 6.88 | 6.50 |

不同厚度的 HEA 薄膜的模量和硬度通过纳米压痕仪 (TI 950 TriboIndenter, Hysitron) 进行测量。分别取厚度为 50.0 nm, 94.3 nm 和 126.1 nm 的镀在 Si 基底和 Sapphire 基底上的 HEA 薄膜测试, 每种薄膜测试九个点并取统计平均得到最终结果。HEA 薄膜的模量约为 180 GPa, 这与之前文献中报道的 AlCrFeCoNi 高熵合金模量 127 GPa 相当^[134]。薄膜硬度强烈依赖于厚度的变化, 硬度随厚度降低而明显增高, 不同厚度的硬度如表 3.1 所示, 薄膜硬度随厚度按照指数幂次方发生变化,

$$H \sim t^p \quad (3-2)$$

其中幂指数 p 为 -0.41 (图 3.9)。当薄膜厚度较小时, 由于基底的影响显著增加, 无法利用纳米压痕法准确得到超薄膜的硬度, 我们通过上述幂指数关系反推得到薄膜厚度为 14.2 nm 时的硬度为 16.93 GPa。

图 3.9 纳米压痕实验测得的 HEA 薄膜硬度随厚度 t 变化及其幂指数拟合曲线。

3.2.4 复合点阵材料的密度计算

依据 HEA 薄膜原子组分比例 $\text{Al}_{19.5}\text{Cr}_{19.9}\text{Fe}_{15.1}\text{Co}_{23.7}\text{Ni}_{21.9}$ 和各原子纯金属的密度值 (表 3.2), 采用混合律估算得到 HEA 薄膜的密度为 7200 kg/m^3 。液态光刻胶

IP-L 在固化之前的密度为 1170 kg/m^3 ，从每个结构 SEM 图像中测得真实长、宽、高等尺寸并与设计值相比，计算得到在光刻胶进行完成显影固化等步骤后，整体尺寸会发生约 1.40%~15.83% 的体积缩小。考虑到固化后的体积缩小，三维点阵结构的内核 IP-L 光刻胶聚合物的密度约为 1280 kg/m^3 。依据真实测量得到的尺寸参数，包括整体结构的长宽高、直杆横截面的长短轴长度、薄膜厚度等，利用三维建模软件建立同尺寸大小的三维模型，我们精确得到了三维 HEA-聚合物复合点阵结构的密度为 $87.14\text{-}865.13 \text{ kg/m}^3$ ，其相对密度（实体部分体积占整体点阵材料体积的比例）为 0.056-0.234。我们制备得到的点阵材料的密度均小于 1000 kg/m^3 ，属于轻质结构材料^[49]。

表 3.2 HEA 中五种元素的密度

| 元素 | Al | Cr | Fe | Co | Ni |
|---------------------------|------|------|------|------|------|
| 密度 (kg/m^3) | 2700 | 7200 | 7800 | 8900 | 8900 |

3.3 原位电镜力学测试

我们对制备得到的所有三维纳米点阵结构进行原位 SEM 压缩力学测试（PI 85xR, Hysitron），采用直径为 $100 \mu\text{m}$ 的圆形金刚石平压头进行压缩，压缩应变率为 10^{-3} s^{-1} 。实验得到力-位移曲线后，分别除以整体结构的横截面面积和整体高度，换算得到工程应力-应变曲线。

3.3.1 单轴压缩测试

HEA 薄膜厚度 $t=14.2 \text{ nm}$ 、单胞尺寸 $a=8\text{-}15 \mu\text{m}$ 的三维 HEA-聚合物复合纳米点阵结构样品的应力-应变曲线如图 3.10 所示。在曲线最开始的阶段出现一小部分非线性段，这是由于样品上表面与压头平面不完全平行、压头上表面粗糙等原因导致的。当样品上表面与压头平面完全接触后，曲线进入线弹性部分。随后经过屈服点，曲线进入塑性变形的平台段，当压缩应变达到~50%后进行卸载，卸载曲线几乎完全回复至原点，表明整体构型发生了几乎完全的恢复。

在加载-卸载过程中，HEA 薄膜 $t=14.2 \text{ nm}$ 、单胞尺寸分别 $a=8 \mu\text{m}$ 和 $a=15 \mu\text{m}$ 的整体点阵结构变形演化如图 3.11 所示。在应力-应变曲线上应力刚刚达到第一个峰值屈服点时，靠近底部的杆件首先发生了屈曲（图 3.11(b)）。随着压缩应变不断增大，发生屈曲的杆件继续经历后续的大变形。如图 3.11(c)(g)

所示，部分杆件发生严重扭曲，甚至与其他发生屈曲大变形的杆件相互接触。当应变从 0% 增加到~50% 的压缩变形过程中，发生屈曲大变形的杆件从整体结构的底部像波一样逐渐传递至上部，使得整体结构逐渐产生密实化。细长杆件在发生屈曲大变形过程中，仍然处于弹性变形段，使得单根杆件虽然经历了严重的旋转、扭曲变形，但材料本身并没有进入塑性变形阶段，使得在卸载完全后，整体结构可以几乎恢复至原始状态。此外，随着单胞尺寸的增大，单根杆件的长细比越大，越容易发生弹性屈曲变形，对比图 3.11 Error! Reference source not found.(c-d) 和图 3.11 Error! Reference source not found.(g-h) 也可看出，相比单胞为 $a=8\ \mu\text{m}$ 的点阵结构，单胞为 $a=15\ \mu\text{m}$ 的点阵结构中的单杆变形更为剧烈，且具有更好的可恢复性。

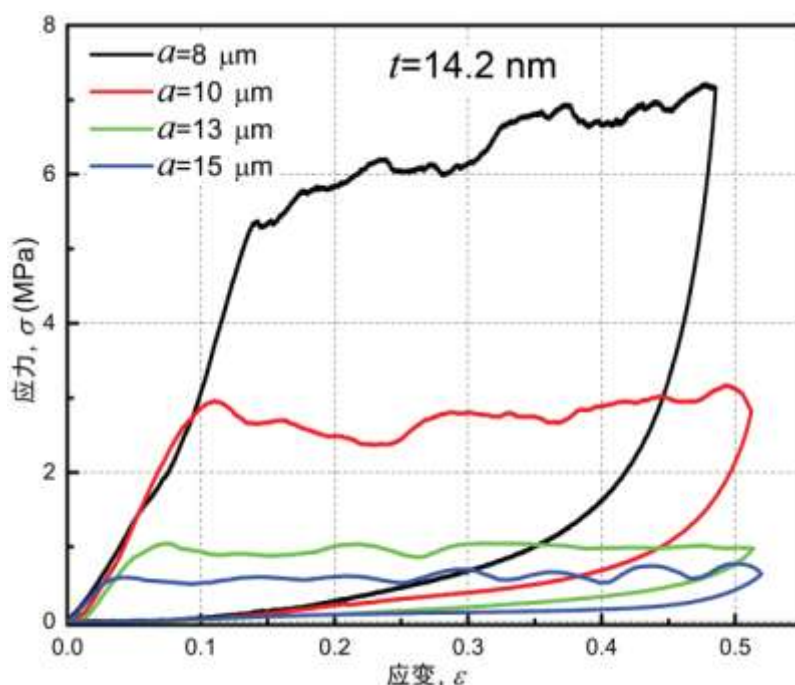


图 3.10 HEA 薄膜厚度为 14.2 nm 的纳米点阵结构应力-应变曲线。

HEA 薄膜厚度 $t=94.3\ \text{nm}$ ，单胞尺寸 $a=8-15\ \mu\text{m}$ 的三维 HEA-聚合物复合纳米点阵结构样品的应力-应变曲线如图 3.12 H 所示。图 3.13 展示了加载-卸载过程中，HEA 薄膜 $t=94.3\ \text{nm}$ 、单胞尺寸分别为 $a=8\ \mu\text{m}$ 和 $a=15\ \mu\text{m}$ 的整体点阵结构的变形演化过程。与图 3.10 所示的应力-应变曲线不同，图 3.13 中的曲线在经历线弹性段并到达第一个应力屈服点之后，会出现明显的应力下降，这是由于在结构中的部分杆件发生了断裂破坏（图 3.13(b)）。随着压缩应变不断增加，屈服段出现了明显的起伏，每一个应力下降处均对应着部分杆件的断裂破坏，而应力的平缓上升对应于整体结构的密实化及密实化过程中弯曲杆件的相互接触。在加载应变到~50%

的过程中，出现断裂破坏的杆件数量不断增加，导致纳米点阵结构发生永久破坏。我们发现，开始出现破坏的地方通常位于应力集中的节点处，这使得破坏部分局域在特定的位置，而不会导致结构整体发生难以预测的全局破坏（图 3.13(d)(h)）。
虽

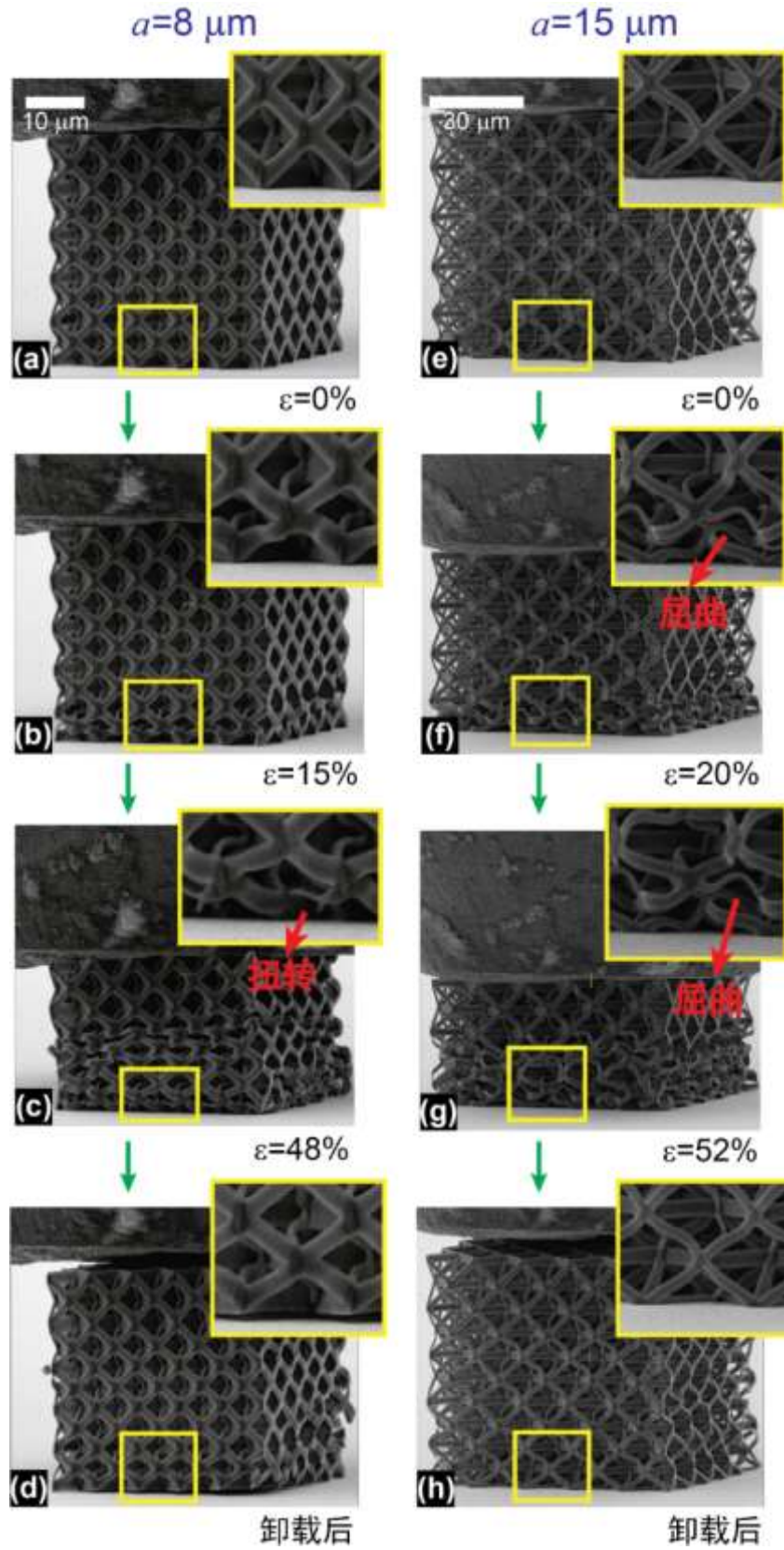


图 3.11 HEA 薄膜厚度为 $14.2\ \text{nm}$ ，单胞尺寸分别为 (a-d) $8\ \mu\text{m}$ 和 (e-h) $15\ \mu\text{m}$ 的纳米点阵结构压缩过程演变及卸载完成后的 SEM 图像。

然部分杆件发生了断裂，仍然存在部分杆件仅发生弹性屈曲变形，因此在卸载过程中，这些弯曲的杆件会回复至初始状态，使得整体结构发生部分恢复，但并未恢复至原点。

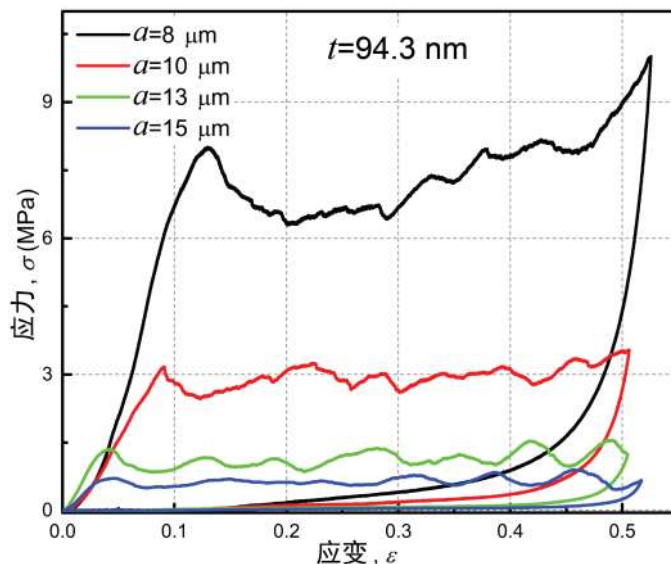


图 3.12 HEA 薄膜厚度为 94.3 nm 的纳米点阵结构应力-应变曲线。

3.3.2 循环加载测试

依据上述应力-应变曲线和点阵结构的演化过程，我们发现当 HEA 厚度 t 在 0.0~50.0 nm 之间时，三维点阵结构的变形机制以杆件的屈曲变形为主导，从而使结构的可恢复性能较好，即 r 相对较大。我们对 HEA 膜厚 $t=0.0$ 、14.2 和 50.0 nm，单胞尺寸 $a=8-15 \mu\text{m}$ 的三维点阵结构进行循环压缩力学测试，每周压缩应变的最大值保持~50%不变，每组实验测试六周循环。图 3.14(a-b)展示了 HEA 厚度 t 均为 14.2 nm、单胞尺寸 a 分别为 10 μm 和 15 μm 的点阵结构六周循环的应力-应变曲线。在第一周加载时，与之前单周加载应力-应变曲线类似，曲线在初始线弹性段后进入屈服平台段，单胞尺寸 a 为 10 μm 的第一周曲线在应变值达到~50%后，出现了由于结构整体密实化导致的硬化阶段。在随后的第二至第六周循环加载曲线中，屈服平台段消失，取而代之的是应力水平不断上升，直至最后达到与第一周加载相同的最大应力值，且从第二周加载开始，曲线的形状几乎完全相同。当单胞尺寸 a 为 15 μm 时，相较于单胞尺寸为 10 μm 的点阵结构具有更为优异的可恢复性，第二周循环开始的线性段具有更为接近于首周循环线性段的斜率，同时也具有更为接近于首周循环的能量耗散能，后续的变形过程与图 3.14(a)类似。

图 3.15 展示了单胞尺寸 $a=15 \mu\text{m}$ 、HEA 膜厚 $t=14.2 \text{ nm}$ 在每周加卸载过程后的三维点阵结构变形演化过程。在第一周加卸载后，整体结构高度回复至原始高

度

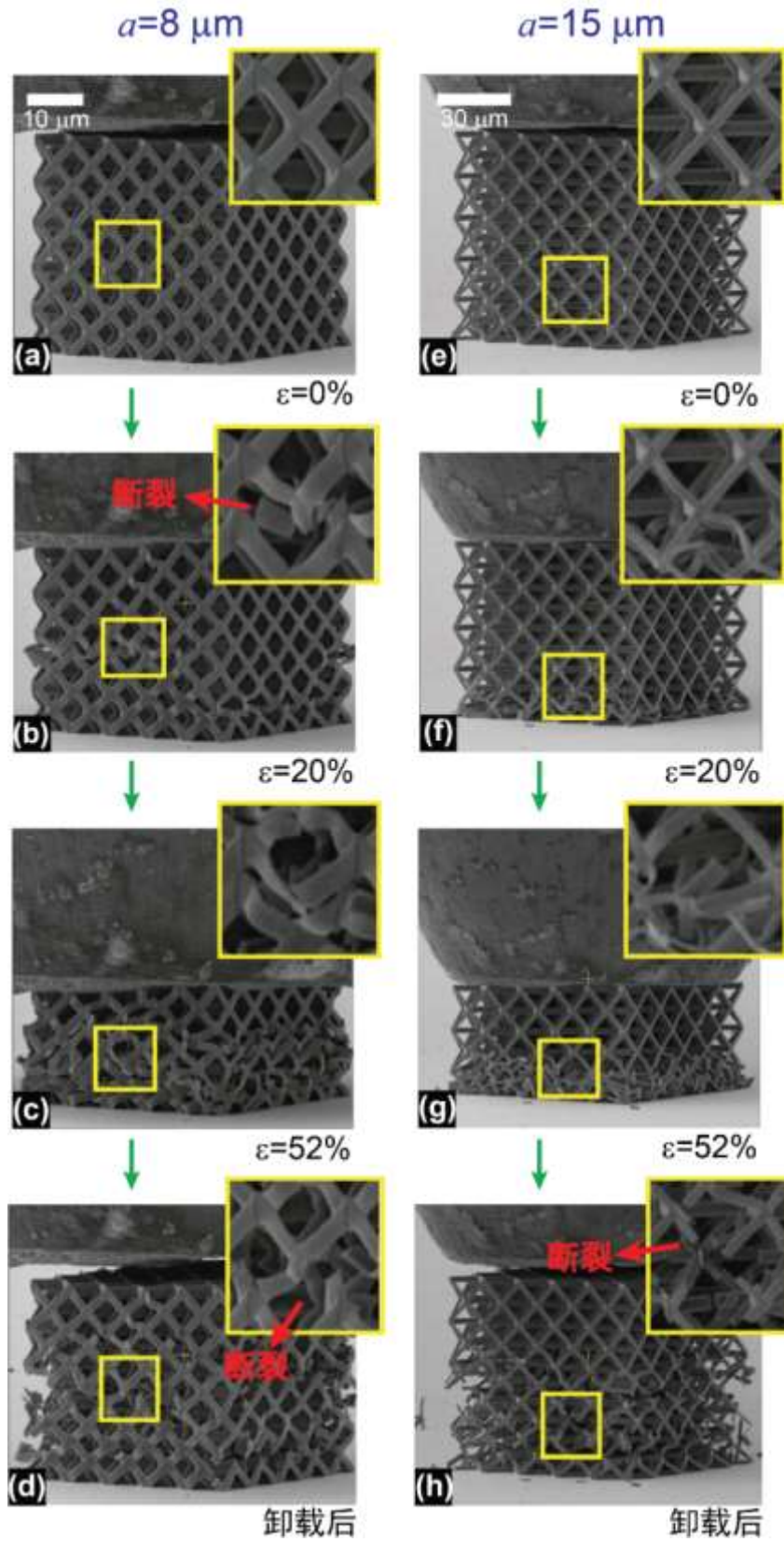


图 3.13 HEA 薄膜厚度为 94.3 nm 单胞尺寸分别为 (a-d) 8 μm 和 (e-h) 15 μm 的纳米点阵结构压缩过程演变及卸载完成后的 SEM 图像。

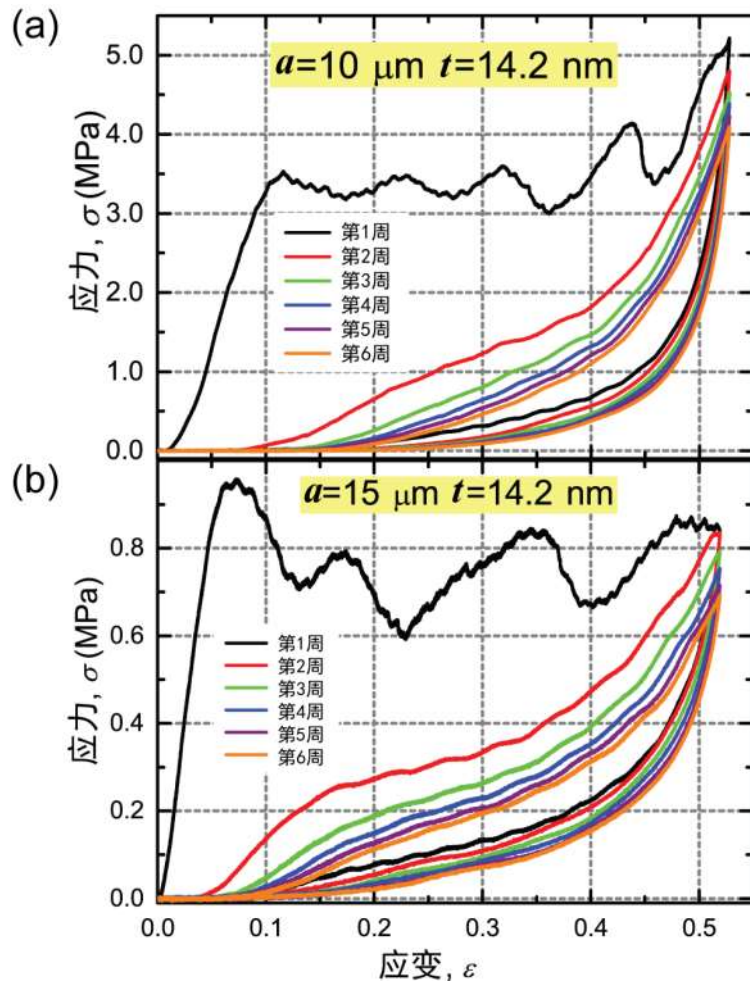


图 3.14 HEA 膜厚为 14.2 nm 单胞尺寸分别为 (a) 10 μm (b) 15 μm 的六周循环加载压缩实验应力-应变曲线。

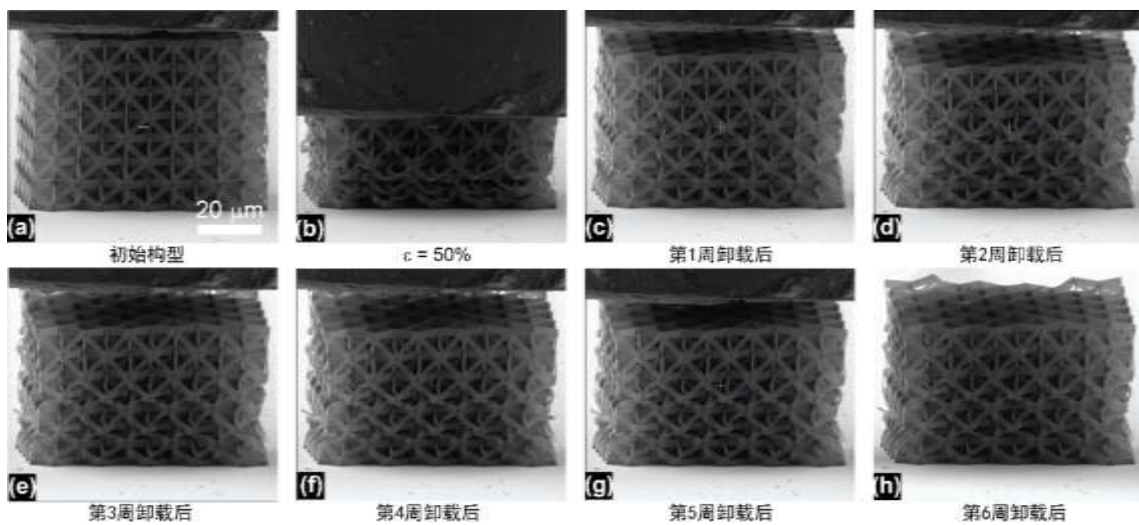


图 3.15 单胞尺寸 $15\ \mu\text{m}$ 、HEA 膜厚 $14.2\ \text{nm}$ 的纳米点阵结构循环加载变形演化 SEM 图像。

的 93%；从第二周开始，杆件开始发生离散化的局部破坏，由于局域损伤不断积累，导致整体结构逐渐产生不可逆的损坏。随着循环周次的增加，由于损伤积累导致的残余应变也不断增加。在第六周加卸载之后，三维纳米点阵结构仍然可以恢复至原始高度的 85%。值得注意的是，在整个循环加载测试中，整体结构并未发生整体的毁灭性破坏，这充分说明该 HEA-聚合物复合点阵结构对局域损伤不敏感。

3.4 单胞尺寸和高熵合金厚度双参数对力学性能的影响

3.4.1 可恢复性分析

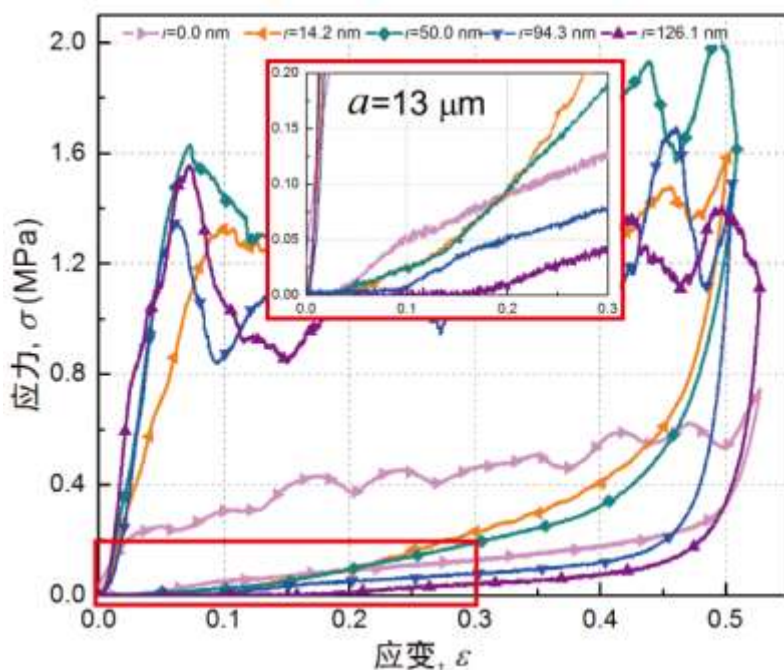


图 3.16 单胞尺寸为 $13\ \mu\text{m}$ 不同 HEA 膜厚纳米点阵结构的应力-应变曲线。

图 3.16 展示了单胞尺寸 $a=13\ \mu\text{m}$ ，HEA 厚度 $t=0.0\ \text{nm}$ 、 $14.2\ \text{nm}$ 、 $50.0\ \text{nm}$ 、 $94.3\ \text{nm}$ 和 $126.1\ \text{nm}$ 的纳米点阵结构对应的应力-应变曲线。将原点处放大，可以看出：当卸载后应力回复到零时，对应的残余应变值随 HEA 厚度 t 的增加而增加。特别是，当 HEA 厚度 t 大于 $50.0\ \text{nm}$ 后，残余应变显著增加，这也与我们在实验过程中观察到的现象一致。其原因是当 HEA 厚度 $t>50.0\ \text{nm}$ ，杆件会发生从屈曲变形到断裂破坏的转变。

图 3.17 给出了恢复应变 ε_r 随 HEA 膜厚的变化规律。对于特定单胞尺寸，恢复应变随镀膜厚度的增加而降低，且恢复应变 ε_r 在 $t=50$ nm 后发生显著的降低，意味着随着镀膜厚度的增加，发生断裂破坏的杆件数量上升，导致整体点阵结构可恢复性能下降，且 $t>50$ nm 时，由于应力集中，杆件在节点处发生破坏成为点阵结构变形的的主导机制。当保持镀膜厚度 t 不变时，随着单胞尺寸 a 的增加，点阵结构的可恢复性 r 逐渐变好，这是由于单胞尺寸较大的点阵结构中直杆的长细比较大，更倾向于发生屈曲变形，且长细比较大的杆件更为容易在弹性变形段容纳大变形，从而使得整体结构在卸载后更易恢复原状而不产生塑性变形或破坏。

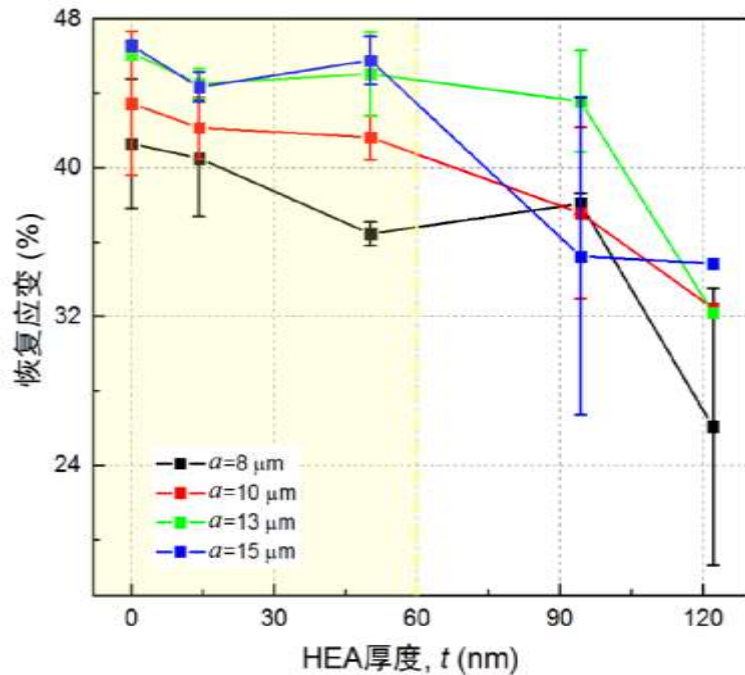


图 3.17 不同单胞尺寸的纳米点阵结构卸载后恢复应变随 HEA 厚度的变化。

3.4.2 杨氏模量与压缩强度分析

纳米点阵材料的杨氏模量 E 和屈服强度 σ_y 按照如下方式获得：取应力-应变曲线上当压头与样品上表面充分接触后的线弹性段对应的斜率为结构的杨氏模量；取应力-应变曲线上应力第一次达到峰值所对应的应力值为结构的屈服强度。图 3.18 展示了三维复合点阵结构材料的相对模量 E/E_s 和相对强度 σ_y/σ_{ys} 随相对密度 $\bar{\rho} = \rho/\rho_s$ 的变化，其中 E_s 、 σ_{ys} 和 ρ_s 分别代表 HEA-聚合物复合本体材料的杨氏模量、屈服强度和密度。随着 HEA 膜厚 t 的不同，HEA-聚合物复合本体材料的 E_s 、 σ_{ys} 和 ρ_s 随之变化，我们考虑 HEA 薄膜和聚合物占横截面面积的比例，依照材料面积混合律估算以下参数：

$$E_s = \frac{E_p l_1 l_2 + E_a [(l_1 + t)(l_2 + t) - l_1 l_2]}{(l_1 + t)(l_2 + t)} \quad (3-3)$$

$$\sigma_{ys} = \frac{\sigma_p l_1 l_2 + \sigma_a [(l_1 + t)(l_2 + t) - l_1 l_2]}{(l_1 + t)(l_2 + t)} \quad (3-4)$$

$$\rho_s = \frac{\rho_p l_1 l_2 + \rho_a [(l_1 + t)(l_2 + t) - l_1 l_2]}{(l_1 + t)(l_2 + t)} \quad (3-5)$$

其中, l_1 和 l_2 分别为椭圆形横截面的半长轴和半短轴的长度; E_p 、 σ_p 和 ρ_p 分别为聚合物的杨氏模量、屈服强度和密度; E_a 、 σ_a 和 ρ_a 分别为 HEA 本体材料的杨氏模量、屈服强度和密度。在 3.2.5 节中已经确定了 $\rho_p=1280 \text{ kg/m}^3$ 和 $\rho_a=7200 \text{ kg/m}^3$; 聚合物的杨氏模量和强度分别为 $E_p=2.1 \text{ GPa}$ 和 $\sigma_p=0.062 \text{ GPa}$ ^[44]; 之前依据纳米压痕实验得到的 HEA 杨氏模量 $E_a=180 \text{ GPa}$, 且我们的 HEA 成分比例为 $\text{Al}_{19.5}\text{Cr}_{19.9}\text{Fe}_{15.1}\text{Co}_{23.7}\text{Ni}_{21.9}$, 与之前文献中报道的 AlCrFeCoNi 高熵合金成分相同、元素比例接近, 因此我们采用该文献中测得的块体材料屈服强度作为我们计算公式中的 $\sigma_a=2.1 \text{ GPa}$ ^[134]。

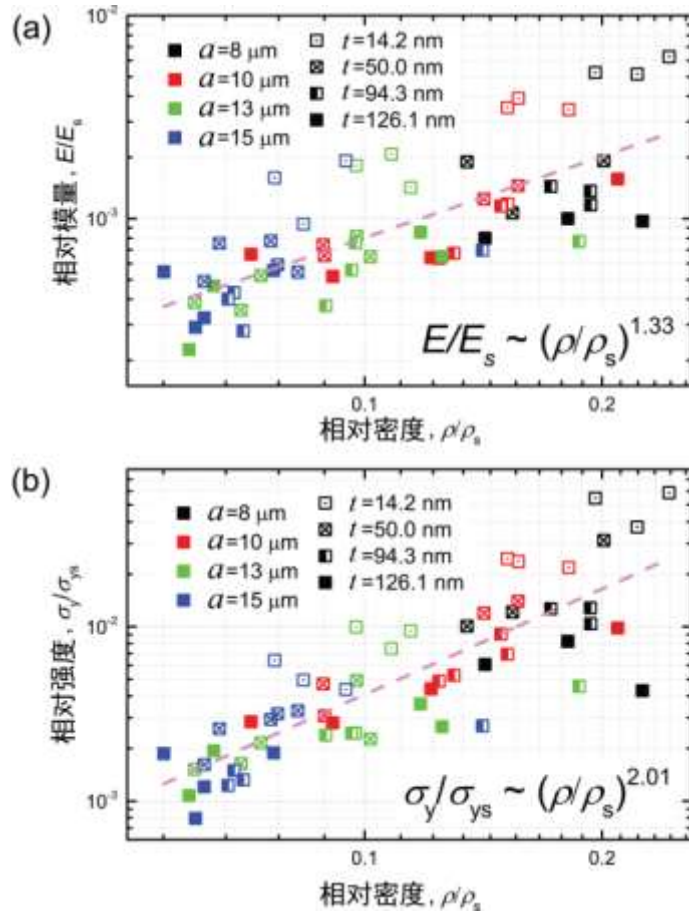


图 3.18 不同单胞尺寸、不同 HEA 厚度的纳米点阵结构的 (a) 相对模量、(b) 相对强度随相对密度的变化。

将图 3.18 中的三维 HEA-聚合物纳米点阵结构的相对模量 E/E_s 、相对强度 σ_y/σ_{ys} 随相对密度 $\bar{\rho}$ 按照幂指数关系进行拟合，得到如下表达式：

$$\frac{E}{E_s} \sim \bar{\rho}^{1.33} \quad (3-6)$$

$$\frac{\sigma_y}{\sigma_{ys}} \sim \bar{\rho}^{2.01} \quad (3-7)$$

基于多孔材料的力学理论^[10]，如果结构由均一本体材料组成，拉伸主导型结构的相对模量和相对强度均正比于相对密度，即 $E/E_s \sim \bar{\rho}$ 和 $\sigma_y/\sigma_{ys} \sim \bar{\rho}$ ；弯曲主导型结构的相对模量和相对强度随相对密度按照幂指数为 2 和 1.5 的幂率关系变化，即 $E/E_s \sim \bar{\rho}^2$ 和 $\sigma_y/\sigma_{ys} \sim \bar{\rho}^{1.5}$ 。Octet 作为一种拉伸主导型结构，我们拟合得到的幂指数 1.33 和 2.01 偏离理论值 1。Greer 课题组^[41]利用 TPL 结合 ALD 制备得到的具有椭圆横截面中空陶瓷 Octet 结构，其相对模量、相对强度随相对密度的幂率变化拟合指数分别为 1.61 和 1.76，与我们获得的幂指数较为接近；对于具有类似变形机制（即大变形局域在节点附近）的镍基微米点阵材料^[35]，其相对强度-相对密度关系的幂指数为 1.8-2.5。依据上述分析，我们拟合得到的幂指数大于理论值，可能是由于变形局域化（如杆件的屈曲和接近节点处的断裂）、椭圆形的杆件横截面、以及制备过程引入的结构缺陷等因素导致的。

图 3.19 展示了模量、比模量（模量与密度的比值）、强度、比强度（强度与密度的比值）随 HEA 膜厚 t 的变化关系。图中每一个数据点的误差来自于 3-5 个测试样品结果平均值的方差，其中较大的误差主要来源于制备过程中引入的结构缺陷，以及由于缺陷导致的部分局域变形。如图 3.19(a)所示，点阵材料的模量随 HEA 膜厚的增加而呈单调上升的趋势，且镀膜之后的点阵结构比单独聚合物构成的点阵结构模量提高了一个量级。对于点阵结构的强度，随着 HEA 厚度从 0 nm 增长为 14.2 nm 时，强度有显著的提升；随着 HEA 厚度继续增加，强度有上升趋势但逐渐平缓（图 3.19(b)）。镀膜之后的点阵结构比单独聚合物构成的点阵结构强度也同样提高了一个量级。由于 HEA 材料的屈服强度要远远高于聚合物材料的屈服强度，因此在引入 HEA 镀膜后，即 t 从 0 nm 增长到 14.2 nm 时，结构强度有显著的提升。纳米压痕实验测得 HEA 的硬度随厚度 t 的增加呈幂指数下降，而材料的硬度与强度呈正比关系，因此当 HEA 镀膜厚度增加时，其结构强度的增加趋势会逐

渐放缓直至饱和，且点阵结构的变形由杆件局域化屈曲或断裂主导，从而也导致了结构的强度不会随着 HEA 厚度的增加而升高。由于纳米尺度厚度的 HEA 薄膜具有尺寸效应，因此我们的强度远远高于其他具有相同密度的金属点阵材料强度，例如，当密度接近 690 kg/m^3 时，我们制备的 HEA-聚合物复合纳米点阵材料的强度为 8.03 MPa ，而同样密度下镍基多孔材料的强度仅为 2.57 MPa ^[135]。由于 HEA 本体材料的模量和强度要远远高于聚合物材料的模量和强度，因此当 HEA 镀膜从无到有时，纳米点阵结构的比模量和比强度显著提高。然而，随着 HEA 膜厚不断增加，由于 HEA 密度远高于聚合物密度，反而造成结构的比模量和比强度有轻微下降（图 3.19(c-d)）。如图 3.19(c-d)所示，对于特定的单胞尺寸 a ，当镀膜厚度为 $14.2\text{-}50.0 \text{ nm}$ 之间时，我们所制备的三维点阵结构的比模量和比强度达到最优。

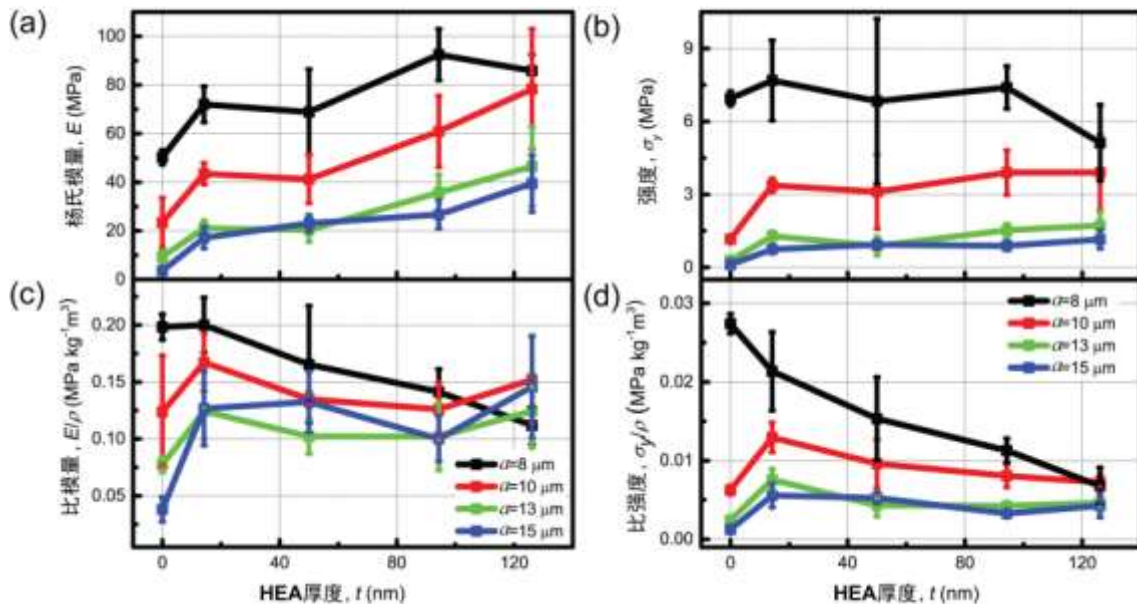


图 3.19 不同单胞尺寸纳米点阵结构的 (a) 杨氏模量、(b) 强度、(c) 比模量、(d) 比强度随 HEA 薄膜厚度变化曲线。

3.4.3 循环性能分析

图 3.20 给出了不同单胞尺寸、不同 HEA 厚度的三维点阵结构的能量耗散系数（energy loss coefficient, η ）及最大应力值（maximum stress）随循环加载周次的演化曲线。这里，能量耗散系数 η 定义为完整加卸载过程耗散掉的能量与加载过程使结构变形所做功之比，能量耗散系数 η 反映了材料变形的迟滞回性和能量吸收能力。在初始加载循环过程中，能量耗散系数 η 随加载次数增加而降低，从第三周以后收敛到一个定值。对于所有测试的样品，其能量耗散系数 η 均收敛到 $0.5\text{-}0.6$ ，而之前文献中报道的其他微纳米点阵材料的能量耗散系数最高值仅为 0.4 ^[32, 33, 35, 41]。

最大应力值随循环周次增加基本保持定值。此外，对于几乎所有的 HEA-聚合物复合点阵结构的能量耗散系数 η 和最大应力值均超越了其相同单胞尺寸的不镀膜的聚合物点阵结构对应值，由此看出，在循环加载过程中，HEA 薄膜对提高三维复合材料纳米点阵结构的强度和能量吸收能力起到了重要作用。

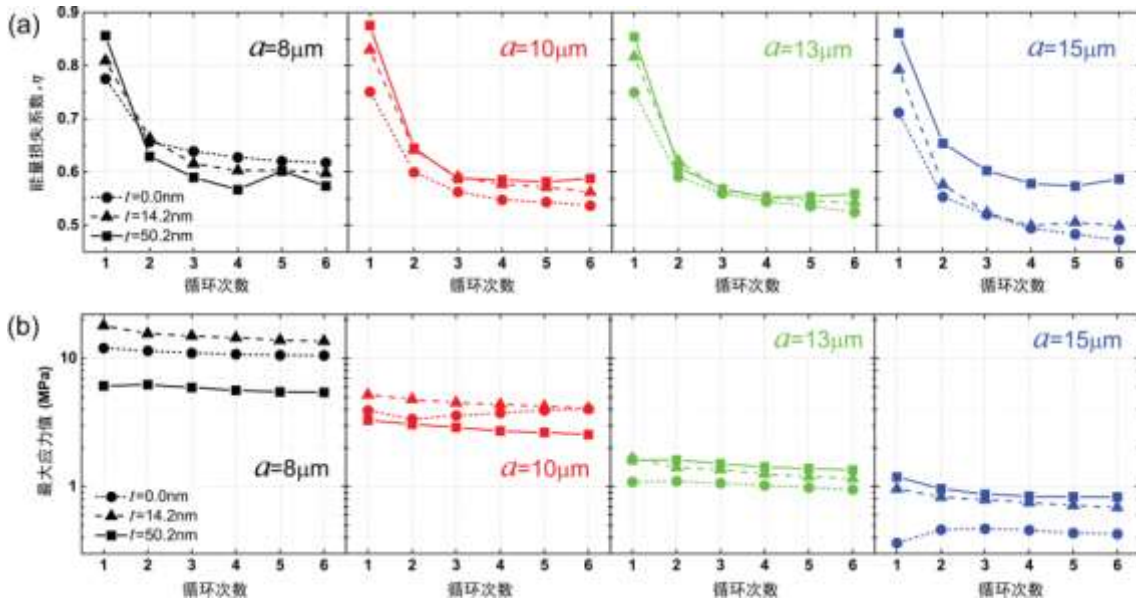


图 3.20 不同单胞尺寸、不同 HEA 厚度的纳米点阵结构的 (a) 能量耗散系数、(b) 最大应力值随循环次数的变化曲线。

3.5 与其他微纳米点阵材料力学性能的比较

近些年来，人们已经制备得到了大量的微纳米点阵材料^[32, 33, 35, 37, 40, 41, 43, 45, 47, 49, 50, 59]，其中绝大部分结构的本体材料由单一材料构成。一种由 TPL 结合 ALD 技术制备得到的 Al_2O_3 薄膜-聚合物复合材料点阵结构的最大的压缩强度高达 30 MPa，与我们制备的复合点阵材料的最大强度 10 MPa 量级相当。但是，这种点阵结构的最大压缩应变仅有 4%，一旦超过最大应变，整体结构将发生毁灭性的破坏，其原因在于 Al_2O_3 薄膜是脆性材料^[49]。该点阵结构的最小特征尺寸接近 $1\mu\text{m}$ ，是我们点阵结构最小特征尺寸 ($\sim 520\text{nm}$) 的两倍，这在很大程度上限制了杆件的屈曲变形。此外，我们制备的复合点阵结构的镀膜材料为 HEA，该合金具有高强度和良好的延展性，相比 Al_2O_3 陶瓷具有更好的塑性变形能力，这就使得我们制备的高熵合金-聚合物复合点阵材料在兼具较高强度的同时，仍然保持良好的变形能力和可恢复性，且在大应变下具有损伤不敏感性。

在本节中，通过绘制点阵材料的比强度-压缩应变关系、可恢复性-强度关系和能量吸收性-密度关系，我们将全面对比三维 HEA-聚合物复合纳米点阵材料与其

他微纳米点阵材料^[32, 33, 35, 37, 40, 41, 43, 45, 47, 49, 50, 59]的压缩力学性能。

3.5.1 比强度与压缩应变关系的比较

如图 3.21 所示, 之前的研究者们制备获得了一些具有较高比强度的点阵材料, 如氧化铝纳米点阵结构^[41]、氧化铝-聚合物复合点阵结构^[49]、孪晶铜纳米点阵结构^[45]等。这些点阵材料由于受限于本体材料的脆性, 或者由于结构本身相对密度较大较早进入密实阶段, 因此其压缩应变均小于 25%。然而我们制备的三维 HEA-聚合物点阵材料不仅能够保持较大压缩应变(超过 50%), 同时具有较高的比强度, 其原因是 HEA 和聚合物均具有良好变形能力, 且 HEA 具有高的强度。

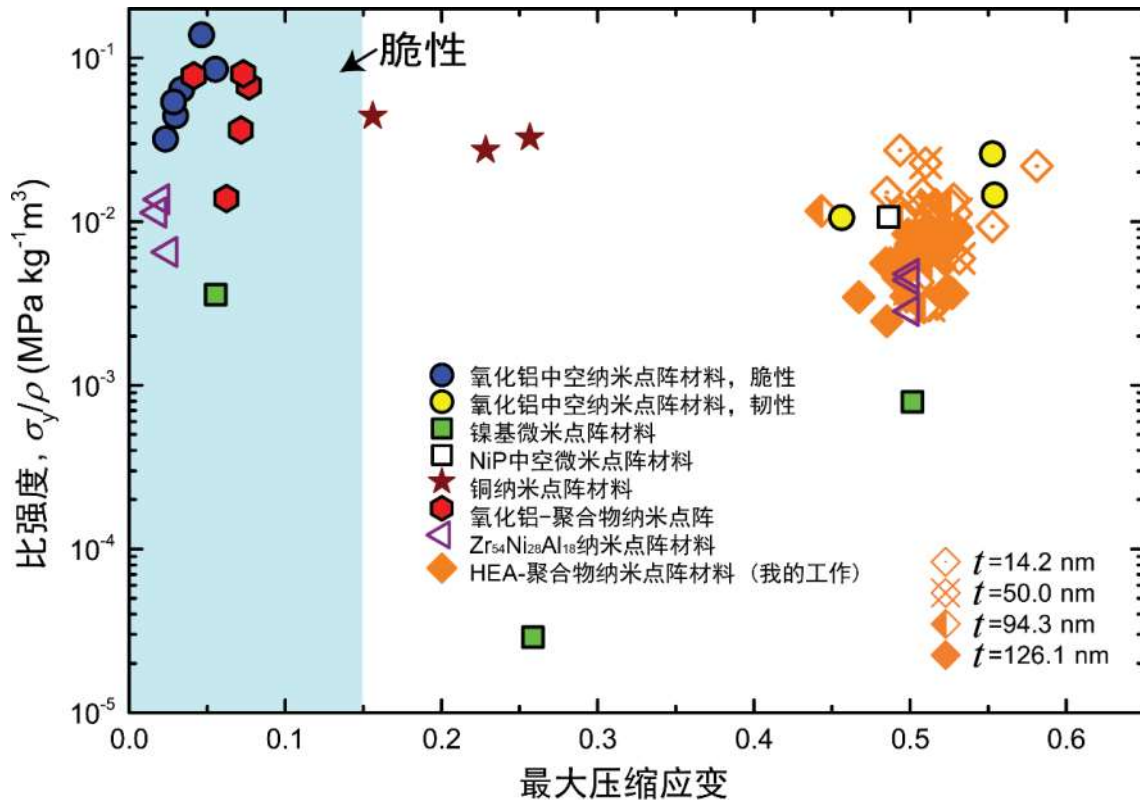


图 3.21 不同的微纳米点阵结构材料的比强度-最大压缩应变的比较, 除我的工作外, 其余数据来自文献^[32, 37, 41, 45, 47, 49]。

3.5.2 可恢复性与强度关系的比较

如图 3.22 所示, 到目前为止, 几乎所有的微纳米点阵结构的强度与可恢复性 r 是互斥的, 这是由于本体材料本身的强度-韧性互斥所导致的。然而, 我们这里采用了 HEA 和聚合物两种材料, 一方面利用质量较轻、软柔软的聚合物材料做为

Octet 结构骨架，另一方面将具有高强度、良好延展性的纳米 HEA 薄膜材料镀在聚合物骨架表面，同时提高点阵结构的杨氏模量和强度。我们将两种材料的优点进行复合，突破了强度-可恢复性的相互制约，因此我们制备得到的复合材料点阵结构的数据点处于图 3.22 中的右上角。这为未来制备兼具高强度和良好恢复性的力学超材料提供了一种新的途径。同时，我们注意到，当镀膜厚度 t 大于 14.2 nm 时，点阵结构的强度提升逐渐达到饱和，主要原因是结构的变形主要由杆件的局部屈曲和杆件在节点处断裂所主导。因此，抑制杆件的屈曲变形并提高节点处强度是进一步提供三维纳米点阵材料强度的有效途径。

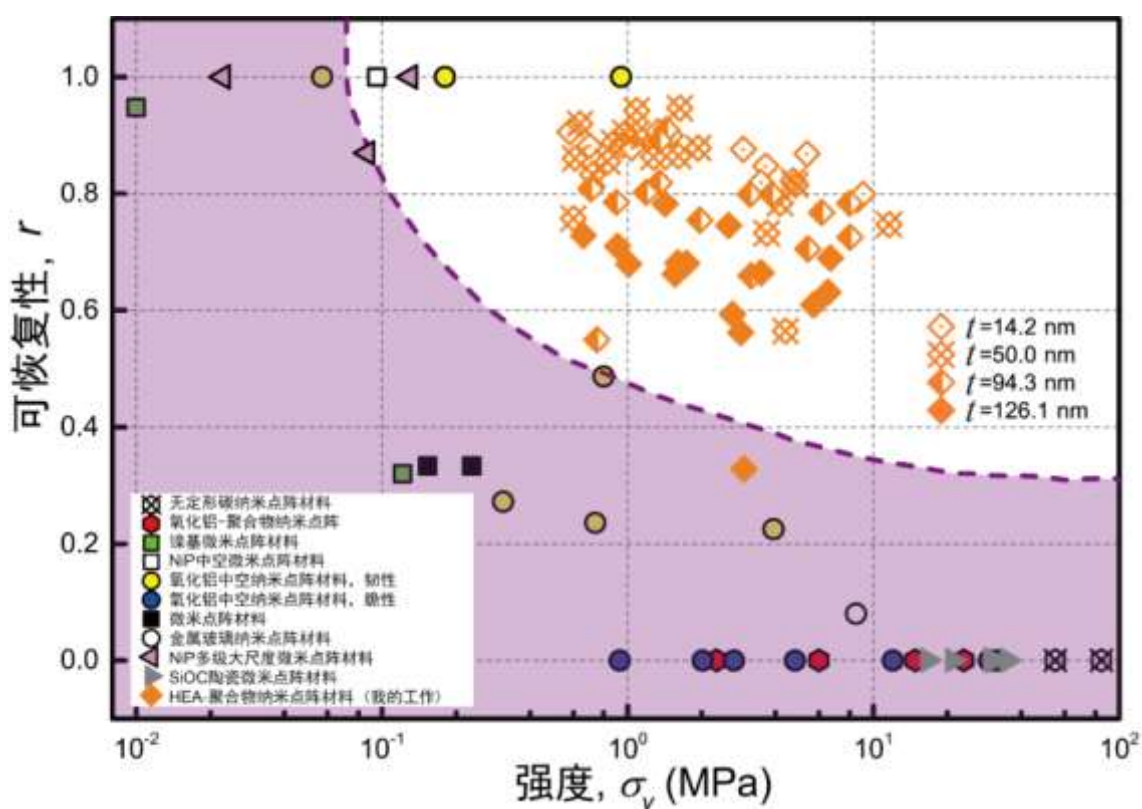


图 3.22 不同的微纳米点阵结构材料的可恢复性-强度关系的比较，除我的工作外，其余数据来自文献^[32, 33, 37, 41, 43, 49, 50, 59]。

3.5.3 能量吸能性与密度关系的比较

由于我们制备的 HEA-聚合物复合点阵材料能够承受较高的强度和较大的压缩变形，所以其单位体积能量吸收高达到 4.0 MJ/m^3 。这里单位体积能量吸收是指在加载/卸载应力-应变曲线所包裹的面积。如图 3.23 所示，在相同密度下，我们制备得到的点阵材料的单位体积能量吸收要高于生物多孔材料 1-3 个数量级；如果单位体积能量吸收随结构密度呈幂率线性关系变化，我们的点阵材料的单位体积能

量吸收要高于绝大多数的目前制备得到的微纳米点阵材料^[32, 33, 37, 41, 49, 50, 59]。

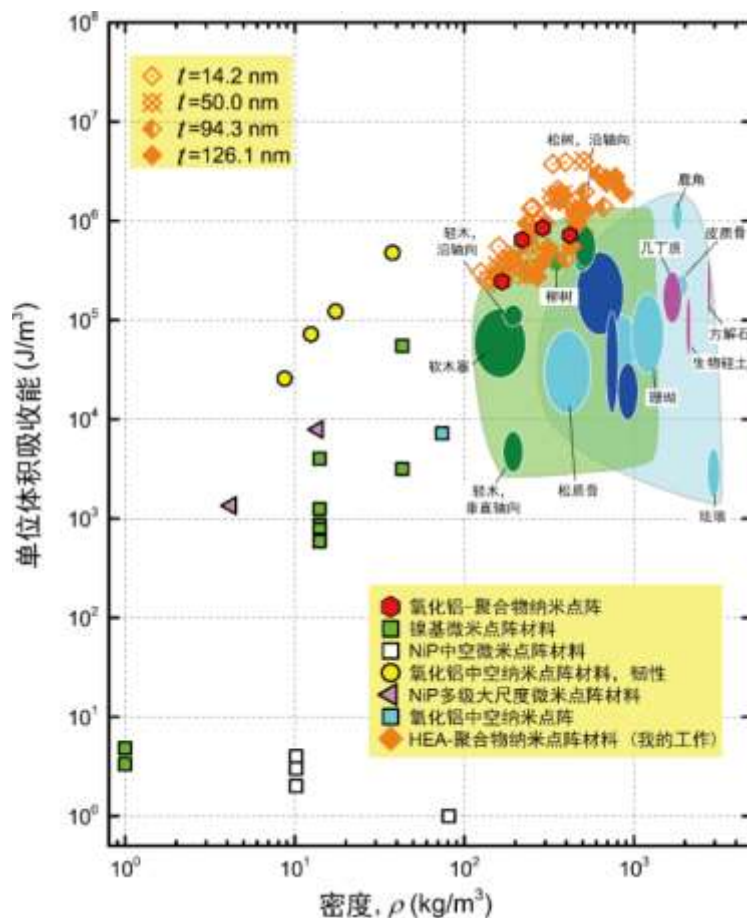


图 3.23 不同的微纳米点阵结构材料的单位体积吸收能-密度关系的比较，除我的工作外，其余数据来自文献^[32, 33, 37, 41, 49, 50, 59]。

3.6 其他复合材料和不同单胞类型纳米点阵结构的实验结果

在本节中，我们将继续研究两类以复合材料为基体材料的纳米点阵结构的力学行为，一类为氧化铝-镍-聚合物复合 Octet 型纳米点阵结构，另一类为 HEA-聚合物 Tetrakaidecahedron (Tetra) 弯曲主导型纳米点阵结构，并研究单胞尺寸和镀膜厚度这两个形状参数对力学性能的影响。通过下述研究，以期对影响纳米点阵结构延展性和可恢复性的因素有更为深入的认识。

3.6.1 氧化铝-镍-聚合物纳米点阵

Bauer^[49, 51]等通过 ALD 将氧化铝薄膜保形地镀在纳米点阵结构表面，压缩实验结果表明这类氧化铝-聚合物纳米点阵材料均表现为脆性。在此基础上，我们尝试将金属镍 (Ni) 薄膜包裹于氧化铝 (Al₂O₃) 薄膜外侧，来研究是否会提高结构

的延展性。

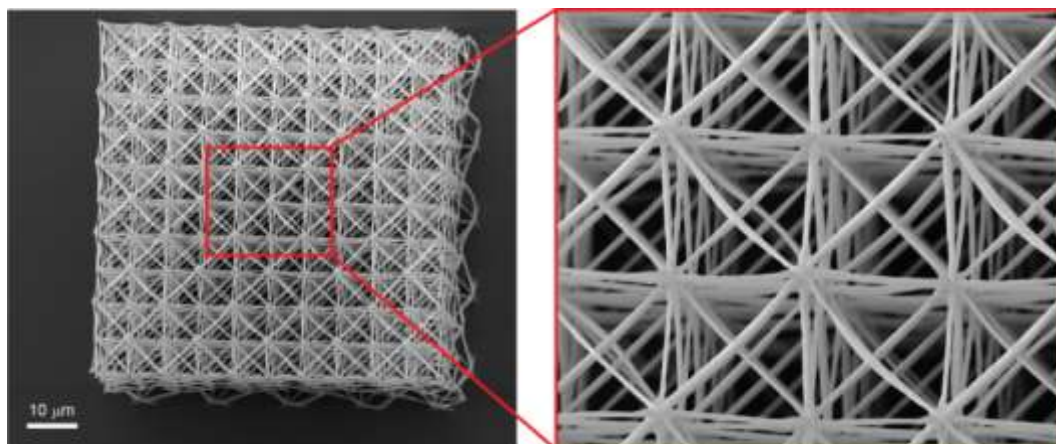


图 3.24 单胞尺寸 $a=15\ \mu\text{m}$ 的 Octet 型 5 nm Ni-5 nm Al_2O_3 -聚合物复合纳米点阵结构整体形貌和放大细节的 SEM 图像。

首先，通过 TPL 激光直写得到单胞尺寸为 $a=5-15\ \mu\text{m}$ 的 Octet 型 IP-L 光刻胶聚合物纳米点阵结构骨架；其次，通过 ALD 分别将氧化铝和氧化镍薄膜镀于聚合物表面，随后在 $450\ \text{C}$ 的氢气环境中反应 1 小时将氧化镍还原成金属镍。氧化铝-镍薄膜厚度组合分别为：5 nm Al_2O_3 -5 nm Ni，30 nm Al_2O_3 -20 nm Ni。图 3.24 展示了单胞尺寸 $a=15\ \mu\text{m}$ 的 Octet 型 5 nm Ni-5 nm Al_2O_3 -聚合物复合纳米点阵结构的 SEM 图像。从放大细节图看出，由于制备过程中的还原反应发生在 $450\ \text{C}$ 高温下，因而部分杆件内部的聚合物骨架被烧蚀，部分杆件发生了初始弯曲，且杆件变薄。

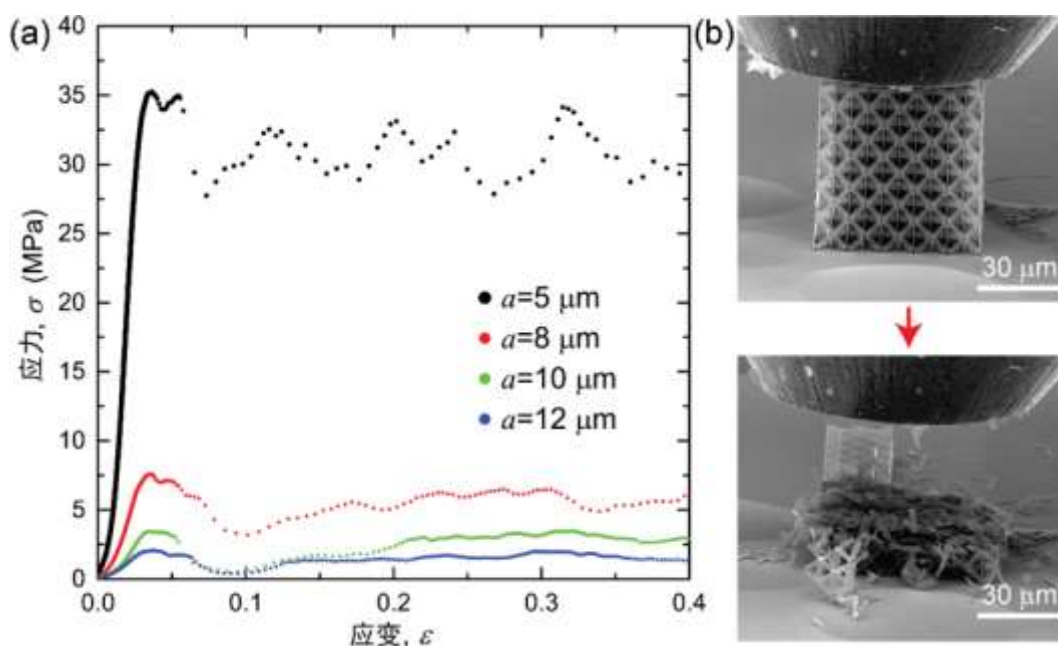


图 3.25 (a) Octet 型 20 nm Ni-30 nm Al_2O_3 -聚合物复合纳米点阵结构的单轴压缩应力-应变

曲线；(b) 单胞尺寸 $a=12\ \mu\text{m}$ 的纳米点阵结构压缩前后 SEM 图像。

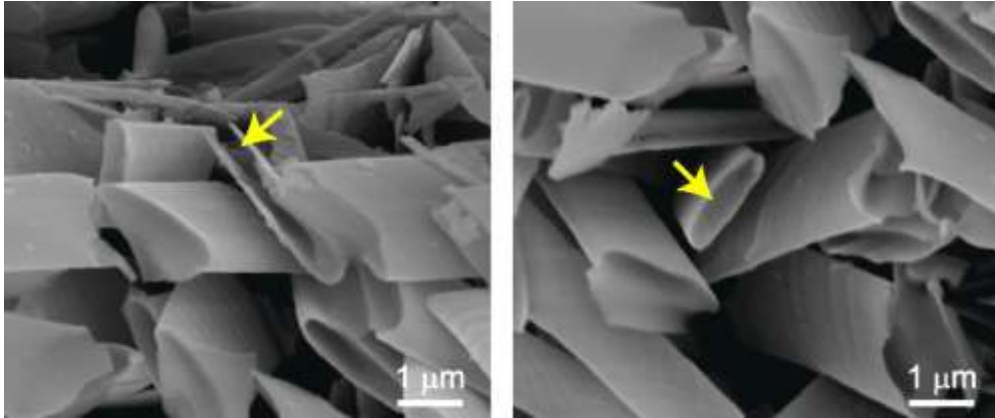


图 3.26 20 nm Ni-30 nm Al_2O_3 -聚合物复合纳米点阵结构残骸细节 SEM 图像。

图 3.25(a)展示了单胞尺寸分别为 5、8、10 和 $12\ \mu\text{m}$ 的 Octet 型 20 nm Ni-30 nm Al_2O_3 -聚合物复合纳米点阵结构的单轴压缩应力-应变曲线。曲线经历了 3-4% 的弹性应变后，整体结构发生脆性断裂（图 3.25(b)）。拟合应力-应变曲线的线弹性段，得到结构的模量依次为 132、251、512、1800 MPa，强度依次为 2.08、3.45、7.62、35.3 MPa。从结构的残骸中能明显看出薄膜材料与聚合物的分界线，以及部分聚合物被烧蚀后的中空结构（图 3.26）。

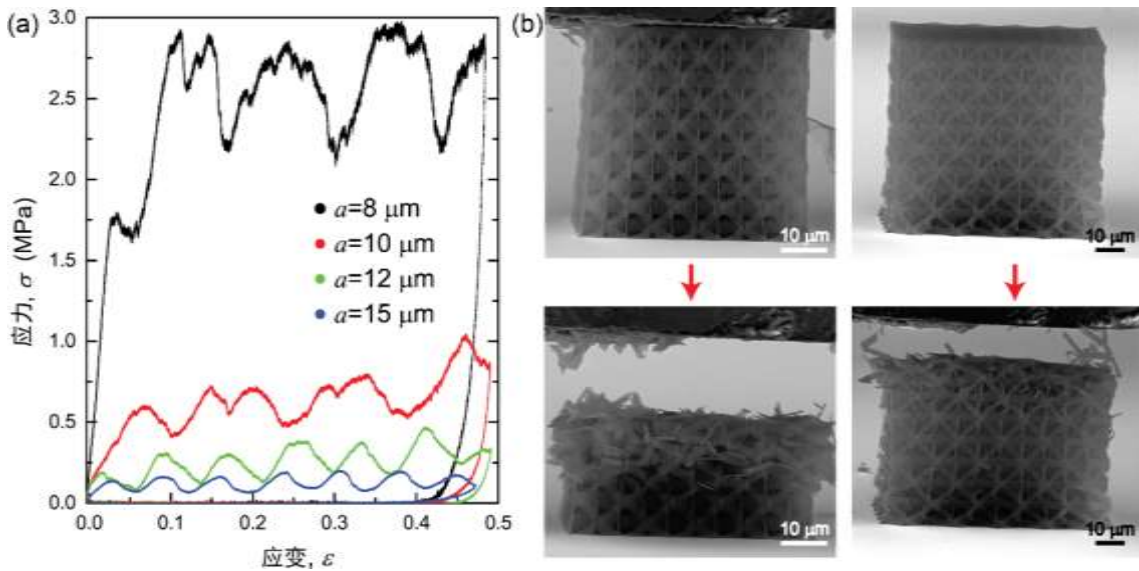


图 3.27 (a) Octet 型 5 nm Ni-5 nm Al_2O_3 -聚合物复合纳米点阵结构的单轴压缩应力-应变曲线；(b) 单胞尺寸分别为 $10\ \mu\text{m}$ 和 $15\ \mu\text{m}$ 的压缩前后纳米点阵结构 SEM 图像。

当 Ni 和 Al_2O_3 薄膜厚度均减小至 5 nm 时，纳米点阵结构的延展性增强。图 3.27(a)展示了单胞尺寸分别为 8、10、12 和 $15\ \mu\text{m}$ 的 Octet 型 5 nm Ni-5 nm Al_2O_3 -

聚合物复合纳米点阵结构的单轴压缩应力-应变曲线。曲线经历线弹性段到达第一个应力峰值后，开始出现明显且连续的应力波动，每一次应力突降对应于杆件的脆性断裂，应力突降后随着应变的增加，应力又上升至与之前同样的最大应力值，类似变形过程不断重复，但整体结构并未像之前发生毁灭式的坍塌破坏。在卸载后，结构没有明显的恢复变形。此外，从变形前后的 SEM 图像中能够看出，随着单胞尺寸的减小，结构越容易发生脆性破坏，形成的残骸破碎程度越严重（图 3.27(b)）。此时，不同单胞尺寸对应的强度依次为 0.14、0.19、0.49、1.77 MPa，相比于 20 nm Ni-30 nm Al₂O₃ 薄膜纳米点阵结构的强度明显下降。

从本节的一系列实验中看出，Ni-Al₂O₃-聚合物复合 Octet 型纳米点阵结构的强度随着镀膜厚度的增加有明显的提升，且随着薄膜厚度的减小，纳米点阵结构的延展性有一定增强。

3.6.2 高熵合金-聚合物弯曲主导型纳米点阵

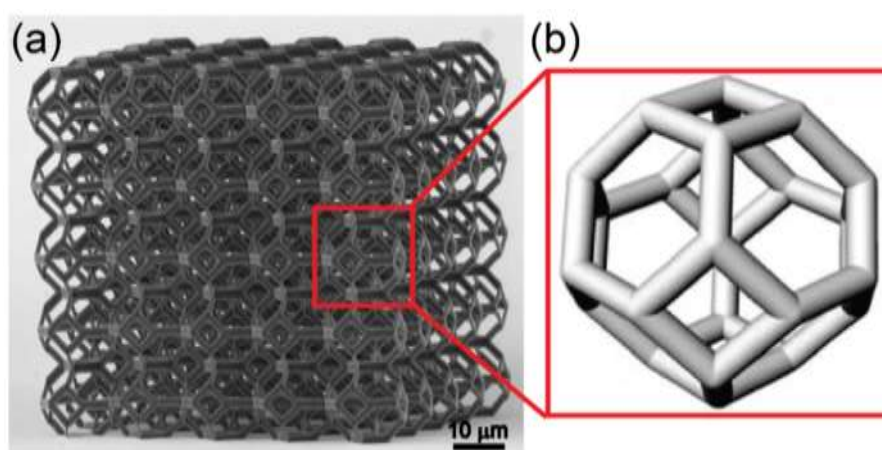


图 3.28 (a) 单胞尺寸为 15 μm ，HEA 厚度为 14.2 nm 的 Tetra 型纳米点阵结构完整形貌 SEM 图像；(b) Tetra 型单胞结构示意图^[37]。

图 3.28(a)展示了单胞尺寸为 15 μm 、HEA 厚度为 14.2 nm 的 Tetra 型纳米点阵结构的完整形貌。该点阵结构的具体制备过程与 3.2.1 节中介绍的过程相同。如图 3.28(b)所示，Tetra 型单胞为十四面体，上下、前后、左右分别为正方形，这六个正方形由八个正六边形连接而成。Tetra 型单胞是一种典型的弯曲主导型结构。与 Octet 型单胞不同，在变形过程中，Tetra 型结构中的直杆主要承受弯曲变形^[136]，且弯曲主导型结构的刚度、强度等力学性能相比拉伸主导型点阵结构较低。

图 3.29(a-b)分别展示了 HEA 厚度分别为 14.2 nm 和 122.1 nm 的 HEA-聚合物 Tetra 型纳米点阵结构的单轴压缩应力-应变曲线。当 HEA 厚度为 14.2 nm 时，单胞尺寸为 10、13、15 μm 的纳米点阵结构对应的杨氏模量分别为 10.16、8.33、4.87

MPa，强度分别为 0.79、0.43、0.29 MPa；当 HEA 厚度为 122.1 nm 时，单胞尺寸为 8、10、13 μm 的纳米点阵结构对应的杨氏模量分别为 83.68、46.79、24.78 MPa，强度分别为 4.19、1.84、1.03 MPa。相同单胞尺寸下，随着 HEA 厚度从 14.2 nm 增加到 122.1 nm 时，杨氏模量最多增加了 3.6 倍，强度最多增加了 1.4 倍。

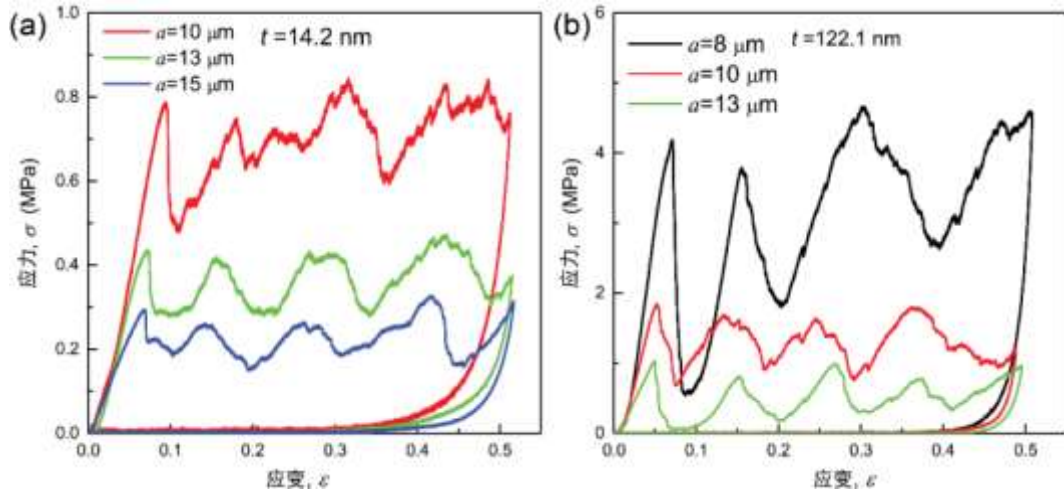


图 3.29 HEA 厚度分别为 (a) 14.2 nm 和 (b) 122.1 nm 的 Tetra 型纳米点阵结构单轴压缩应力-应变曲线。

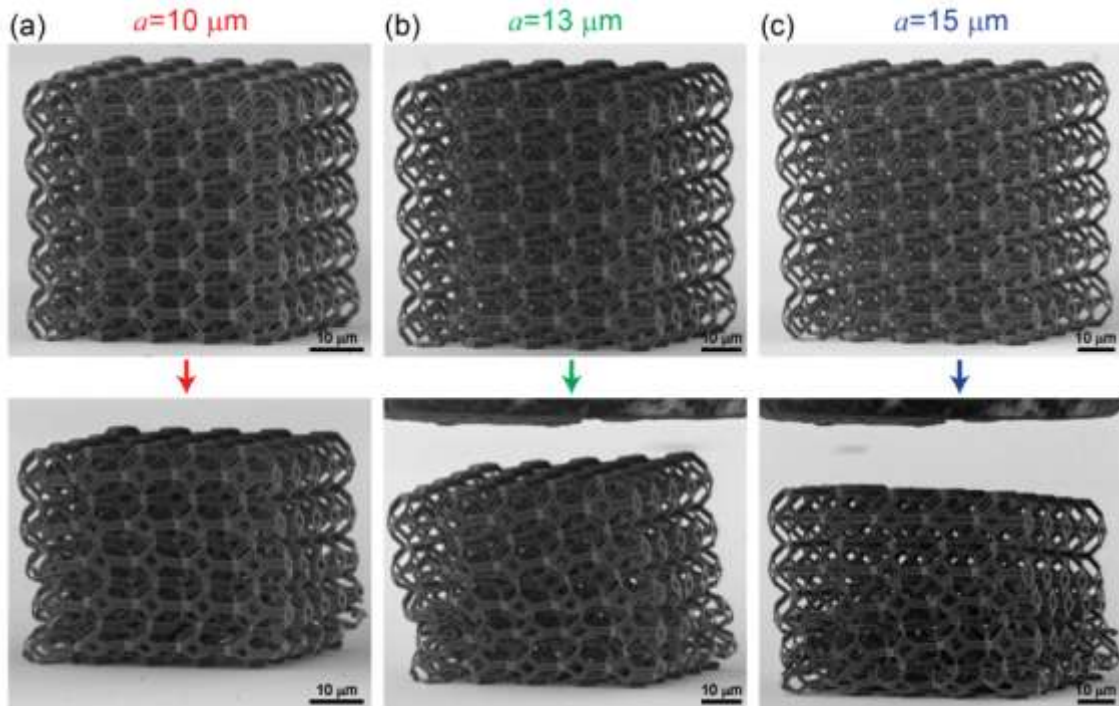


图 3.30 HEA 厚度为 14.2 nm，单胞尺寸分别为 (a) 10 μm 、(b) 13 μm 、(c) 15 μm 的 Tetra 型纳米点阵结构变形前后 SEM 图像。

应力-应变曲线首先经历线弹性段后达到第一个应力峰值，随后发生明显的应力突降。随着压缩应变的不断增大，应力逐渐上升至与第一个应力峰值相近的应力值，随后再一次发生应力突降，上述过程不断重复。此外，从应力-应变曲线中可以看出，HEA 厚度为 122.1 nm 所对应曲线的应力突降要明显大于 HEA 厚度为 14.2 nm 所对应的应力突降。从曲线卸载段可以看出，随着厚度的增加，结构的可恢复性明显减弱，这一趋势与之前 HEA-聚合物 Octet 型纳米点阵结构所表现的力学行为相一致。

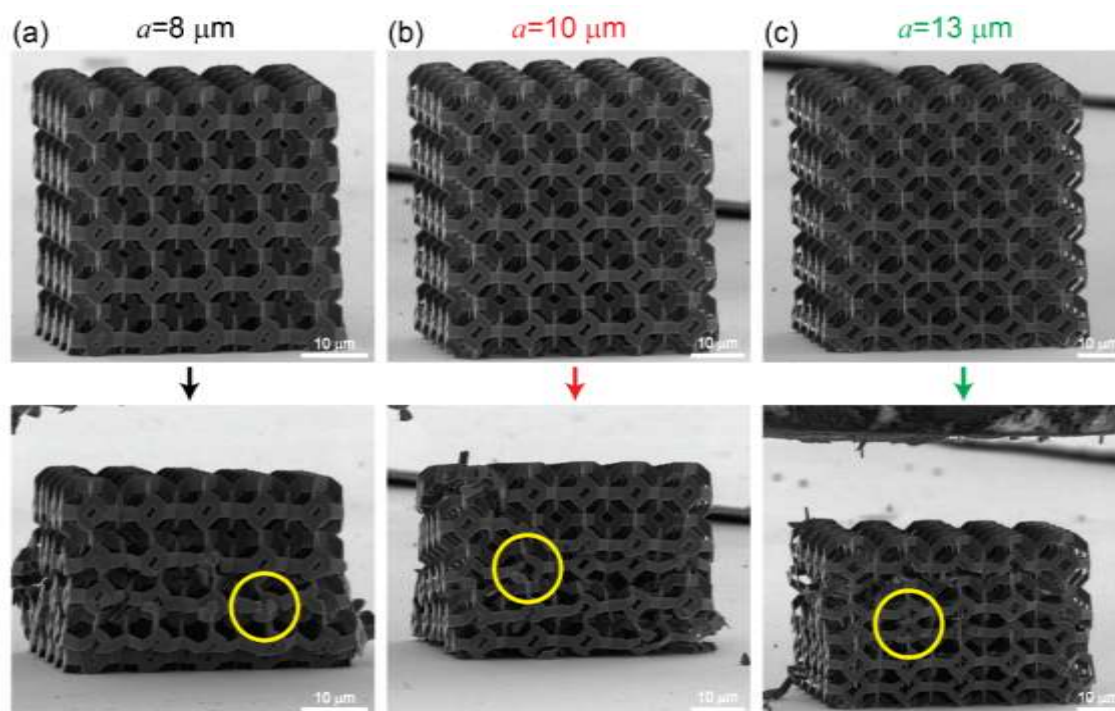


图 3.31 HEA 厚度为 122.1 nm，单胞尺寸分别为 (a) 8 μm 、(b) 10 μm 、(c) 13 μm 的 Tetra 型纳米点阵结构变形前后 SEM 图像。

图 3.30 和图 3.31 分别展示了 HEA 厚度分别为 14.2 nm 和 122.1 nm 的 Tetra 型纳米点阵结构变形前后的 SEM 图像。如图 3.30 所示，压缩过程中，Tetra 型单胞由于中部空间缺少支撑，直杆很容易发生弯曲，每一次应力突降对应于无法承受巨大弯曲变形的 Tetra 型单胞发生逐层的坍塌，但结构中并没有明显的断裂现象。此外，变形后的 SEM 图像除了逐层的坍塌外，由于 Tetra 型单胞本身是一种非刚性的结构，在受到巨大变形后，整体构型也会发生弯曲或倾斜（图 3.30(a-b)）。与图 3.30 不同，从图 3.31 中看出，当 HEA 厚度为 122.1 nm 时，每一次应力-应变曲线中的应力突降都对应于直杆的断裂（如图 3.31 中黄色圆圈中的区域），且由于直杆断裂造成的应力突降水平要明显高于由于 Tetra 单胞突然弯曲坍塌造成的应力突

降。此外，由于此时由杆件的弯曲变形转变为直杆的断裂，因而抑制了整体结构的弯曲或倾斜。

在压缩应变达到 50% 的过程中，由于 Tetra 型单胞与 Octet 型单胞明显不同，单胞内部完全中空，没有有效的承力结构，因而即使在 HEA 镀膜较薄时，直杆会发生较大弯曲，产生塑性变形，但并没有发生断裂，因此导致卸载后整体结构并没有发生明显的恢复。

从本小节的一系列实验看出，HEA-聚合物复合弯曲主导型纳米点阵结构仍然保持有较好的延展性，但是相较于拉伸主导型结构更容易发生应力突降，且可恢复性相对较差。由此看出，影响点阵结构可恢复性的因素不仅包括基体材料的选择，与点阵结构的拓扑构型也息息相关。

3.7 本章小结

本章主要制备并表征了三维 HEA-聚合物纳米点阵结构材料，并结合原位 SEM 力学压缩实验分析了该纳米点阵结构的力学性能和变形机制，主要研究成果包含以下四个方面：

（一）制备三维 HEA-聚合物复合材料纳米点阵结构

通过 TPL 激光直写技术将 IP-L 光刻胶固化得到聚合物点阵结构骨架，并通过磁控溅射工艺保形地将组分为 $\text{Al}_{19.5}\text{Cr}_{19.9}\text{Fe}_{15.1}\text{Co}_{23.7}\text{Ni}_{21.9}$ 的 HEA 纳米薄膜镀于聚合物骨架表层，最终得到密度为 $87.14\text{-}865.13\text{ kg/m}^3$ 的三维 HEA-聚合物复合材料点阵结构。

（二）纳米 HEA 薄膜的微结构及力学性能表征

采用 Al 靶和 CrFeCoNi 合金靶双靶磁控溅射镀膜工艺得到的厚度为 $\sim 14\text{-}130\text{ nm}$ 的 HEA 薄膜具有纳米多晶微结构，平均晶粒尺寸为 $\sim 5\text{ nm}$ 。薄膜生长剖面为柱状晶，晶粒内部呈体心立方（BCC）结构。通过纳米压痕实验，该 HEA 薄膜杨氏模量为 180 GPa ，硬度随薄膜厚度呈 -0.41 的幂指数规律降低。

（三）纳米点阵结构的优异力学性能

通过原位 SEM 力学单次加载和循环压缩实验，研究了纳米点阵结构的力学性能和变形行为。实验结果表明，该 HEA-聚合物 Octet 拉伸主导型纳米点阵材料同时具有高比强度、超高单位体积吸收能、高能量损耗系数，并且在最大压缩应变达 50% 时具有优异的可恢复性。HEA-聚合物纳米点阵结构克服了三维微纳米点阵材料所具有的强度-可恢复性的相互制约，这为力学超材料的结构设计提出了新的解决方案。此外，研究表明，影响点阵结构可恢复性力学性能的因素不仅包括基体材料的选择，也与点阵结构的单胞类型息息相关。随 HEA 厚度增加，纳米点阵

结构的变形机制会发生转变：当 HEA 薄膜厚度小于 50 nm 时，杆件的屈曲变形为主导机制；当厚度大于 50 nm 时，杆件的断裂为主导变形机制。

（四）单胞尺寸和 HEA 薄膜厚度双参数对力学性能的影响

通过制备流程控制纳米点阵结构的双参数：单胞尺寸为 8-15 μm 、HEA 薄膜厚度为 14.2-126.1 nm。对于给定薄膜厚度，纳米点阵结构的可恢复性随单胞的增大而增加；对于特定的单胞尺寸，Octet 型纳米点阵材料的力学性能（比模量和比强度）在薄膜厚度 14.2-50.0 nm 之间达到最优。这一最优设计与结构的局域化变形机制转变相关。

第4章 热解碳纳米点阵材料的力学行为

4.1 本章引言

大量研究表明^[1, 2, 4, 137, 138], 自然界中的大量轻质多孔生物材料, 如木材、骨骼、海绵、硅藻、竹子等, 不仅能有效利用自身的结构抵抗外力加载, 而且具有良好的力学稳定性和损伤容限。人们通过研究发现, 在这些生物材料的进化演变中, 由于两种重要的结构设计原则的存在, 使得生物材料具有优越的力学性能。其一是多级结构 (hierarchy), 在很多生物材料中, 其组成包含多级结构, 特征尺度从微观的纳米量级到宏观的厘米量级跨越多重尺度^[1]。其二是小尺度下的缺陷不敏感性 (flaw insensitivity)^[2], 当材料的最小特征尺寸达到或小于一个临界值时, 材料将会对缺陷不再敏感, 换言之, 材料将不再受限于由于缺陷存在而导致的应力集中诱发的断裂破坏, 从而可以使得材料的破坏应力达到理论强度。人们利用这两条原则设计并制备了众多具有优越力学性能的人造材料^[1, 139]。

对多孔材料而言, 强度和密度是影响其力学性能和实际应用的两个重要参数。我们通常认为密度小于 1 g/cm^3 的多孔材料为超轻材料^[49]。设计并制备同时具有高强度和低密度的超轻多孔材料是人们永远不懈的追求。理论分析表明^[4], 多孔材料的强度随材料的相对密度呈幂率变化, 即 $\sigma_y \sim (\rho/\rho_s)^m$, 其中 ρ_s 是本体材料的密度, 幂指数 m 通常来说大于 1。通过优化设计结构单元的形状和减小材料的特征尺寸, 是实现高强、轻质多孔材料的两个有效途径。

近些年来, 材料加工和增材制造领域快速发展使得具有微纳米特征尺寸的三维复杂力学结构从理论走向了现实。过去几年中, 人们采用三维光刻技术结合微纳米加工工艺制备得到了大量的三维微纳米点阵材料, 这些点阵材料具有超轻、高刚度、高强度等特点^[32, 33, 35-38, 41, 44, 45, 49, 50]。例如, 通过自传播光敏聚合物波导技术制备得到的镍基中空微米点阵材料在密度为 10 mg/cm^3 结构强度接近 10 kPa ; 通过 TPL、原子层沉积和等离子刻蚀制备得到的氧化铝中空 Octet 型纳米点阵材料在密度为 $0.006\text{-}0.25 \text{ g/cm}^3$ 时强度达到了 $0.1\text{-}10 \text{ MPa}$; 三角形纳米氧化铝-聚合物复合点阵材料其密度接近 0.42 g/cm^3 时, 强度可达 30 MPa 。所有这些微纳米点阵材料都具有多级结构的特征, 它们的尺度范围跨域 3-5 个数量级。最近, Zheng 等^[33]通过大面积投影微立体光刻技术制得了特征尺寸跨越 7 个数量级的微米点阵材料。该点阵结构密度接近 0.20 g/cm^3 时, 实现了超越 20% 的拉伸应变和接近于 80 kPa 的拉伸强度。Bauer 研究组^[50]则利用 TPL 结合热解技术得到了最小尺寸仅为 200 nm

的正四面体单胞的碳基三维点阵结构，由于特征尺寸处于该材料缺陷不敏感性所对应的临界尺寸范围，因此在密度仅为 0.35 g/cm^3 时，整体结构的压缩强度接近 280 MPa 。

上述文献综述表明，大多数的三维微纳米点阵材料虽然密度均小于 1 g/cm^3 ，但实现的最大强度通常低于 30 MPa ，而比强度（强度与密度的比值）低于 $100 \text{ MPa g}^{-1} \text{ cm}^3$ 。仅有碳基纳米点阵结构的强度较高，达到 280 MPa ，比强度达到 $800 \text{ MPa g}^{-1} \text{ cm}^3$ ，是目前已知的具有最高比强度的轻质多孔材料^[50, 140]。近年来，通过 TPL 结合电沉积技术或选择激光烧结等技术制备得到了金属铜^[45]和钛合金^[141]为基体材料的微纳米点阵材料。虽然这些材料具有较高的强度，达到 $10\text{-}330 \text{ MPa}$ ，但由于金属材料密度较高，使得点阵结构也具有较高的密度 ($0.2\text{-}7.1 \text{ g/cm}^3$)，因此其比强度通常低于 $50 \text{ MPa g}^{-1} \text{ cm}^3$ 。

综上所述，通过结构优化设计实现同时具有低密度、高强度和高比强度的微纳米点阵材料，是人们进行材料结构设计的一个重要目标。在本章中，我们将利用 TPL 激光直写三维打印和高温热解技术，制备具有 Octet 和 Iso 单胞构型的碳基微纳米点阵材料，通过纳米力学实验测试其力学性能，并分析其力学行为。

4.2 热解碳纳米点阵材料制备与表征

4.2.1 热解碳纳米点阵材料的制备

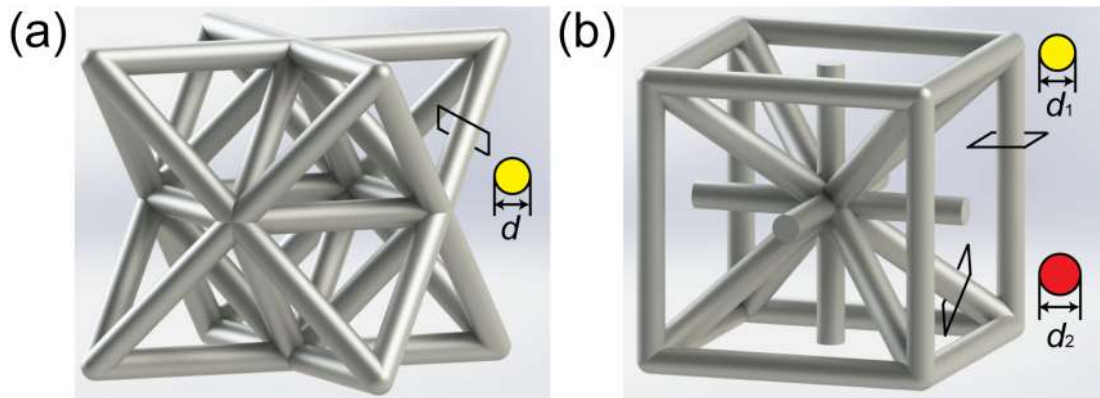


图 4.1 (a) Octet 型和 (b) Iso 型点阵结构单胞示意图。

如图 4.1 所示，为了获得较高的强度，我们这里选取了两类拉伸主导型的 Octet 和 Iso 单胞点阵结构作为研究对象。Octet 型点阵结构具有立方各向异性，研究表明，它的力学特性要优于随机多孔结构和其他传统的点阵结构，如三角形或立方形结构、正四面体结构等。Iso 型单胞具有各向同性，该几何结构是通过一般性的

拓扑优化方法得到的，因此 Iso 型单胞具有最优的结构刚度^[64]。值得注意的是，Iso 型单胞中的直杆直径并不是完全相同的，沿水平或竖直的杆件直径为 d_1 ，倾斜杆件的直径为 d_2 ， d_1 和 d_2 的定量关系为：

$$d_2 = \frac{\sqrt{3\sqrt{3}}}{2} d_1 \quad (4-1)$$

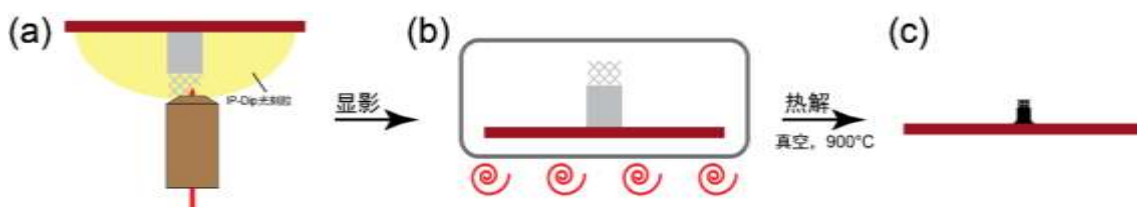


图 4.2 三维碳基纳米点阵材料制备流程：(a) 三维激光直写；(b) 显影；(c) 高温热解。

首先通过 TPL 激光直写技术 (Nanoscribe, GmbH) 制备由 IP-Dip 负胶光刻胶固化显影构成的聚合物 Octet 型和 Iso 型三维纳米点阵结构材料骨架。这里利用 Nanoscribe 的高速 Galvo 逐层叠加激光书写模式实现了单胞杆件的圆形横截面，突破了之前双光子光刻技术只能得到横截面为椭圆形杆件^[38, 41, 49, 50]的限制。随后在真空中进行高温热解。将已经置于耐高温陶瓷盒的样品放置于耐高温石英管中，将真空抽至~20 mTorr 后开始升温。高温管式炉开始以每分钟 7.5 °C 从室温升至 900 °C，升温过程持续约 2 小时，随后保持温度在 900 °C 停留 5 小时，关闭管式炉保持真空状态直至样品自然冷却至常温。图 4.2 展示了制备流程的示意图。我们这里改进了之前文献中报道的制备碳基点阵材料的高温热解方法，减少了多次升温过程中的恒温平台，并延长了在最高温度 900 °C 的保持时间，以确保实现充分的热裂解过程。

在高温热解过程中，聚合物材料被碳化，其中的氧原子、氢原子等与碳原子结合为二氧化碳、甲烷等气体被分离，聚合物的长碳链裂解、收缩，导致结构的整体尺寸会发生剧烈收缩，边长会收缩至原始尺寸的 20-25%，体积收缩为原始体积大小的 0.8-2.0%^[140]。进行高温分解前后的点阵结构 SEM 图像如图 4.3 所示。在点阵结构的底部增加了一个圆柱体底座以及连接圆柱体和点阵结构的类弹簧结构 (图 4.3(a))。这里底座和类弹簧结构的作用是分别将底座和基底、点阵结构和底座彻底解耦，使得点阵结构在热解过程中可以实现整体各向同性的收缩。如果直接将点阵结构打印在基底材料上，在高温热解后基底会约束点阵结构底部的收缩，从而造成结构在热解过程中非均匀的收缩。

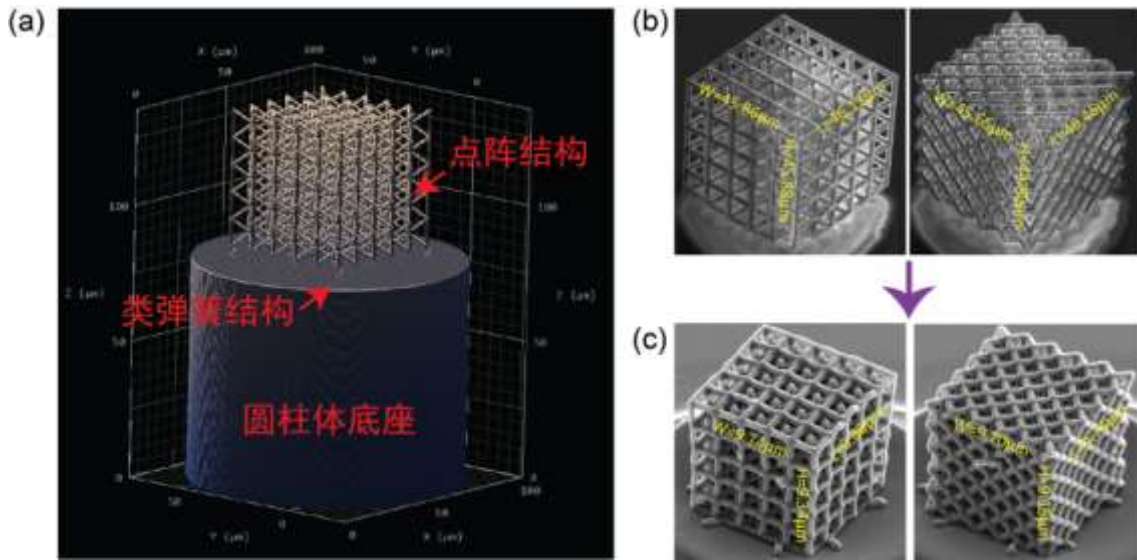


图 4.3 (a) 三维点阵结构激光直写设计模型; (b) 热解前聚合物点阵结构骨架 SEM 图像; (c) 热解后碳基点阵结构 SEM 图像。

4.2.2 热解碳纳米点阵材料的微结构表征

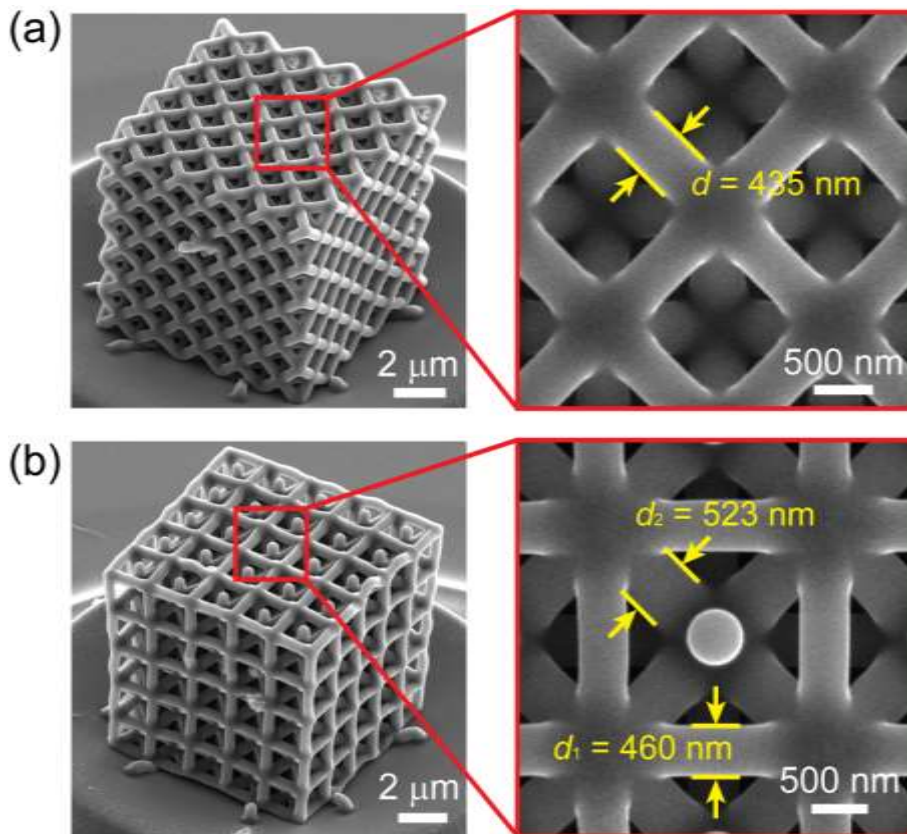


图 4.4 (a) Octet 型三维点阵结构及局部放大 SEM 图像; (b) Iso 型三维点阵结构及局部放大 SEM 图像。

图4.4(a-b)分别展示了两种典型的Octet和Iso型碳基三维纳米点阵结构的SEM图像。碳基点阵结构的单胞尺寸均为 $\sim 2\ \mu\text{m}$ 。高温热解之前，Octet型点阵结构中单个杆件的直径 d 为 $0.8\text{-}2.4\ \mu\text{m}$ ；Iso型点阵结构中杆件的直径 d_1 为 $1.4\text{-}3.0\ \mu\text{m}$ ，直径 d_2 按照公式(4-1)保持与 d_1 的定量关系。热解之后，纳米点阵结构的单杆直径介于 $261.2\text{-}678.7\ \text{nm}$ 之间，且Iso型结构中的 d_1 与 d_2 仍保持之前的定量关系，这说明了在高温热解过程中，整体结构发生了各向同性的均匀收缩。如图4.4(b)所示，直径 d_1 为 $460\ \text{nm}$ ，直径 d_2 为 $523\ \text{nm}$ ， d_2 约为 d_1 的1.14倍($\sqrt{3}\sqrt{3}/2$ 约等于1.14)，符合公式(4-1)的定量关系。由于热解之后在一维尺度上发生了约75-80%的长度收缩，所以热解后的杆件直径能够突破传统光刻方法固有尺寸的最小分辨率^[50]。

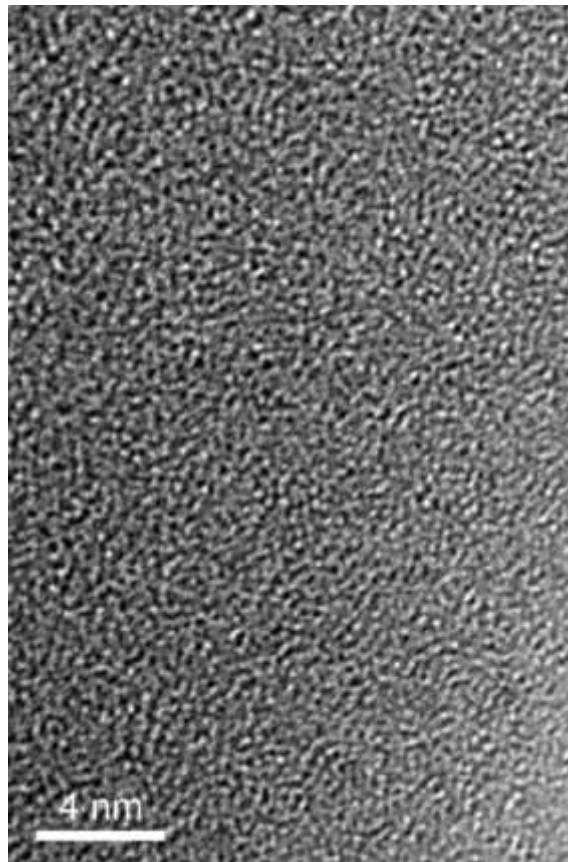


图4.5 高温热解碳材料的TEM图像

通过FIB将热解后结构中的杆件进行切割，并减薄至 $100\ \text{nm}$ 以下，达到TEM观测样品的要求。图4.5展示了热解碳材料的高分辨TEM图像。TEM图像显示热解碳材料具有无定形结构。由于在热解聚合物IP-Dip时选择的热解温度为 $900\ \text{C}$ ，低于 $2000\ \text{C}$ ，根据相关的分类标准，获得的热解碳属于I型玻璃碳材料^[142]。最近的实验和理论分析给出了热解碳材料的性能（如硬度、密度等）随热解温度的变化关系^[143]。在本论文的第5章，我们将深入研究该热解碳材料的微结构、拉压力

学性能以及微结构与密度之间的关系，这里不再赘述。我们最终分析得到该热解碳材料的密度为 $1.0\text{-}1.4\text{ g/cm}^3$ ，与 IP-Dip 聚合物密度 $1.19\text{-}1.37\text{ g/cm}^3$ 接近^[49]。在之后的分析中，热解碳的密度取值为 1.4 g/cm^3 。杨氏模量为 $20\text{-}30\text{ GPa}$ ，比聚合物的杨氏模量值 ($\sim 2.1\text{ GPa}$) 高一个数量级^[44]。杨氏模量的显著提高是由于热解过程中碳碳共价键的增加所导致的。

4.3 原位电镜力学测试与结果

我们采用原位 SEM 和离位单轴压缩实验分别对制备得到的聚合物和碳基三维纳米点阵结构进行力学测试。原位 SEM 纳米力学测试仪 (InSEM, Nanomechanics) 可以实时观测压缩过程中结构的变形演化，但是其载荷最大的量程仅为 50 mN ，无法达到碳基点阵材料的最高强度；而离位纳米压痕仪 (Nanoindenter G200 XP, Agilent/Keysight Technologies) 的载荷最大的量程为 500 mN ，可以实现对碳基点阵材料最高强度的测量。在原位 SEM 压缩过程中，压缩应变率为 10^{-3} s^{-1} ，采用的平压头直径为 $170\text{ }\mu\text{m}$ 。离位压缩实验中采用加载率为 0.2 mN s^{-1} ，采用的平压头直径为 $120\text{ }\mu\text{m}$ 。在压缩实验中，可以获得力-位移曲线，分别除以整体结构的上表面积和高度，即可得出三维点阵结构的工程应力-应变曲线。

4.3.1 单轴压缩实验

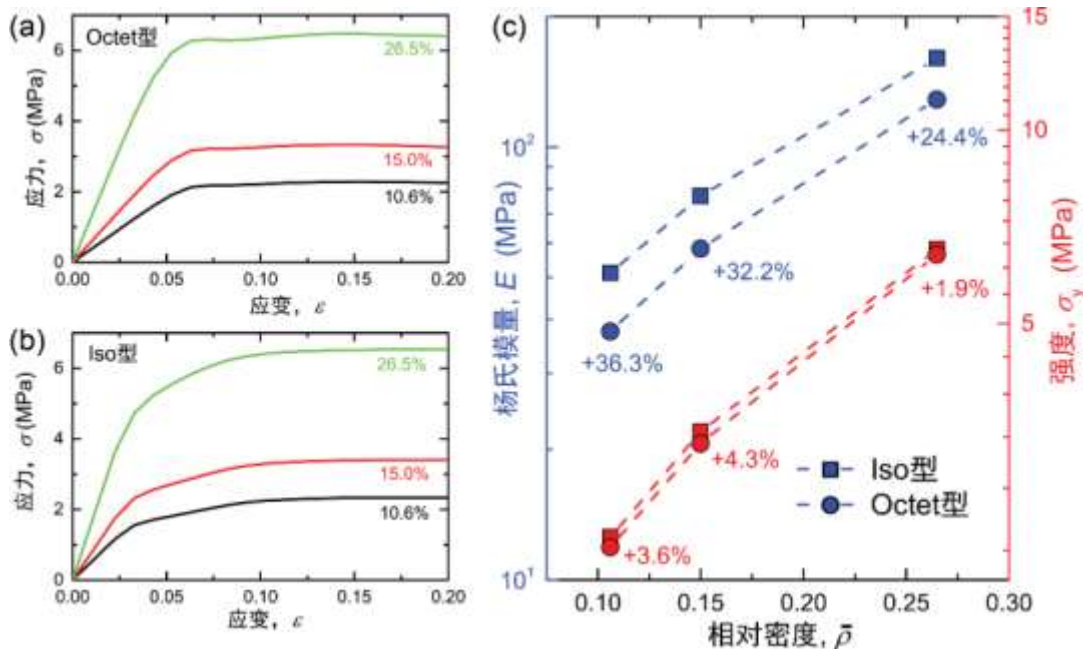


图 4.6 有限元模拟不同相对密度下 (a) Octet 型和 (b) Iso 型点阵结构单轴压缩应力-应变曲线；(c) 杨氏模量和强度随相对密度变化曲线。

在进行实验之前，首先通过有限元模拟预测 Octet 型和 Iso 型点阵结构的力学性能。模拟中采用理想弹塑性本构关系，并采用 IP-Dip 聚合物杨氏模量 $E=2.1$ GPa 和屈服强度 $\sigma_{th}=67.2$ MPa 作为材料常数。图 4.6(a-b)给出了相对密度分别为 10.6%、15.0%和 26.5%的两种点阵结构的单轴压缩应力-应变曲线。图 4.6(c)统计了点阵结构的杨氏模量和强度随相对密度的变化。从图 4.6(c)中可以看出：Iso 型点阵结构的杨氏模量相比于 Octet 型点阵结构有显著提高，并且强度也有一定的提升。

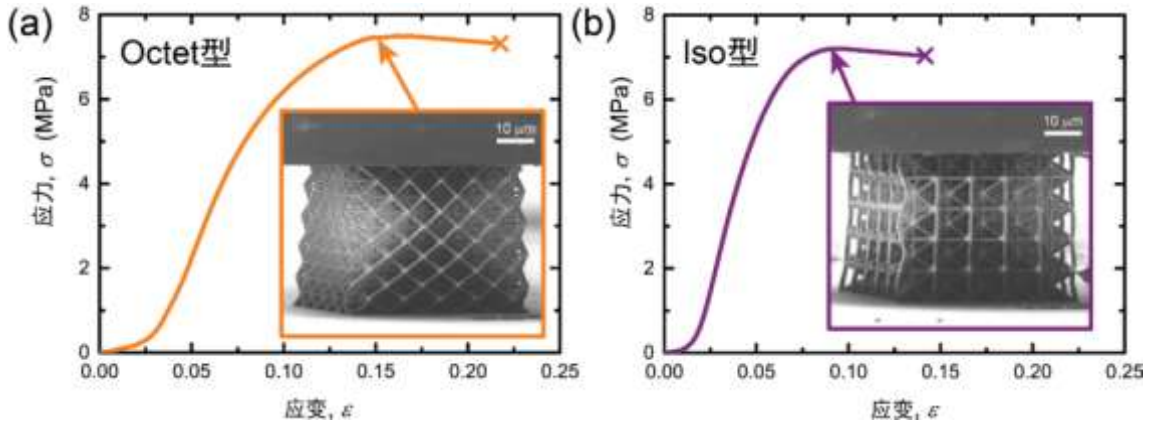


图 4.7 (a) 聚合物基 Octet 型纳米点阵单轴压缩应力-应变曲线和变形后 SEM 图像； (b) 聚合物基 Iso 型纳米点阵单轴压缩应力-应变曲线和变形后 SEM 图像。

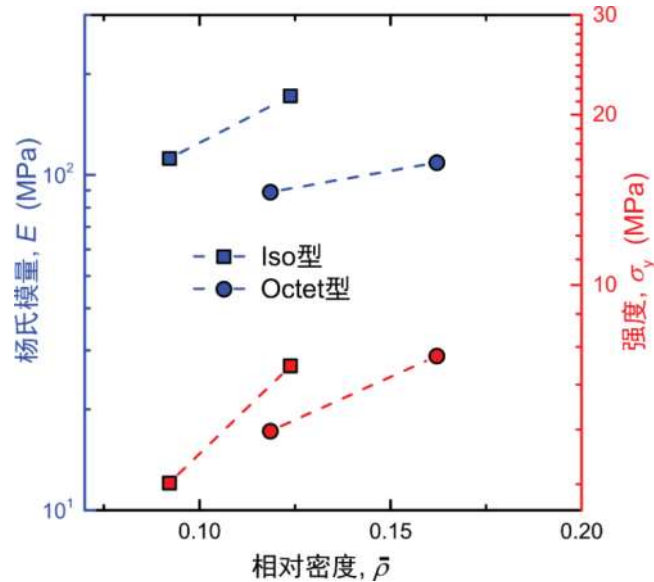


图 4.8 聚合物基三维的点阵结构杨氏模量和强度随相对密度变化曲线。

图 4.7展示了本体材料为聚合物的 Octet 型和 Iso 型纳米点阵结构的单轴压缩应力-应变曲线。曲线最初的非线性段是由于结构的上表面不平整，以及在最初时刻平压头与结构上表面不完全平行等原因所导

致的。曲线随后进入线弹性段和塑性变形平台段，曲线进入塑性段是由于点阵结构中的直杆发生了屈曲变形，如图 4.7 中的 SEM 图像所示。聚合物纳米点阵结构的杨氏模量和强度随相对密度的变化如图 4.8 所示。与我们的有限元模拟以及结构优化理论预测的结果相一致^[64]，即在相同的相对密度下，Iso 型点阵结构的模量和强度要优于 Octet 型点阵结构。

接下来，我们将对高温热解后获得的碳基纳米点阵结构的力学性能和力学行为进行研究。图 4.9 分别展示了四条典型的 Octet 型和 Iso 型热解碳纳米点阵结构的压缩应力-应变曲线。对于 Octet 型纳米点阵结构，当相对密度为 24%、38%、52% 和 62% 时，杨氏模量依次为 2.57 GPa、4.21 GPa、8.57 GPa 和 11.83 GPa，同时压缩强度依次为 0.21 GPa、0.43 GPa、0.75 GPa 和 1.17 GPa；对于 Iso 型纳米点阵结构，当相对密度为 28%、40%、60% 和 72% 时，杨氏模量依次为 2.28 GPa、5.29 GPa、8.57 GPa 和 9.67 GPa，压缩强度依次为 0.14 GPa、0.38 GPa、0.81 GPa 和 1.90 GPa。

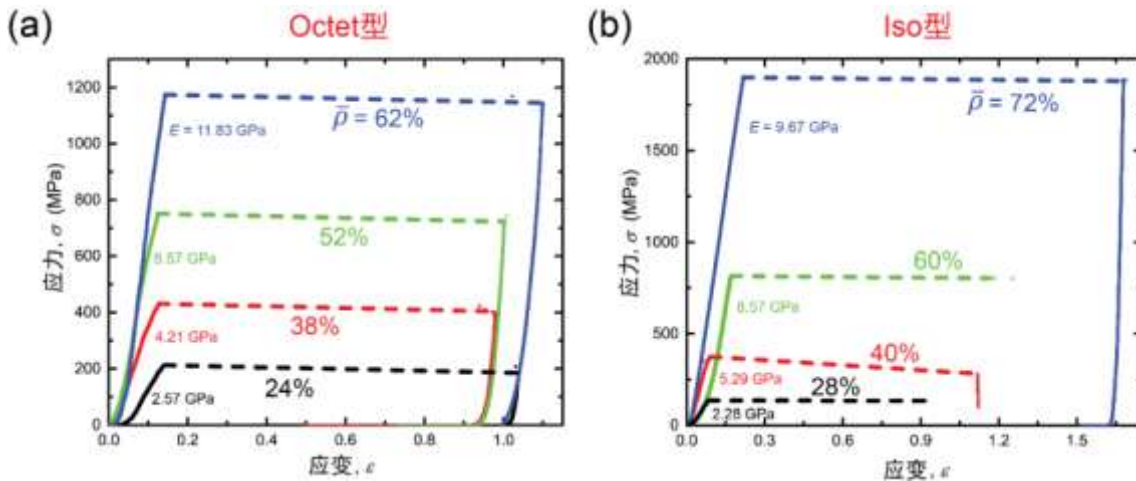


图 4.9 (a) Octet 型碳基纳米点阵结构不同相对密度下的单轴压缩应力-应变曲线；(b) Iso 型碳基纳米点阵结构不同相对密度下的单轴压缩应力-应变曲线。

应力-应变曲线初始部分的非线性段来源于热解过程中结构的剧烈收缩导致的结构缺陷，如图 4.10(a)(c)中黄色圆圈所示，直杆的弯曲、节点处的突起等，以及初始时压头与上表面不完全平行导致的接触问题。Iso 型点阵结构中的直杆相较于 Octet 型有更明显的屈曲，这是由于当点阵结构的单胞尺寸相同时，Octet 型点阵结构中的直杆长度均为 $\sqrt{2}/2$ 倍的单胞长度，而 Iso 型点阵结构中的处于水平方向和垂直方向的直杆长度为 1 倍的单胞长度。我们由欧拉屈曲公式得到，在其他条件相同的情况下，长度越长的细杆越容易发生屈曲变形，因此在热收缩过程中，Iso 型单胞更容易发生预弯曲变形。随着整体点阵结构的上表面与平压头完全贴合后，

应力-应变曲线进入线弹性段，随后所有测试的点阵结构发生粉碎式破坏。图 4.10(b)(d)展示了压缩变形后的 Octet 型和 Iso 型点阵结构残骸的 SEM 图像。注意到所有 Octet 型和 Iso 型点阵结构的平均断裂应变分别为 14.0% 和 16.7%，超越了之前文献中报道的同样为碳基纳米点阵结构的平均断裂应变 ($\sim 10\%$)^[50]。断裂应变的增加是由于两点原因造成的：其一，我们采用的点阵单胞为 Iso 型和 Octet 型，且在激光直写过程中打印的结构杆件横截面为圆形，而之前文献中采用的是横截面为椭圆形的四面体点阵单胞；其二，之前文献中高温热解过程在 900 °C 高温下只保持 1 小时，而我们延长热解时间至 5 小时，充分保证聚合物完全碳化。此外，我们的热解碳纳米点阵结构的断裂应变远大于具有中空截面的脆性氧化铝^[41]和氧化铝-聚合物^[49]纳米点阵结构的断裂应变（约 4-9%），区别在于不同的基体材料、单胞构型以及不同的横截面类型。

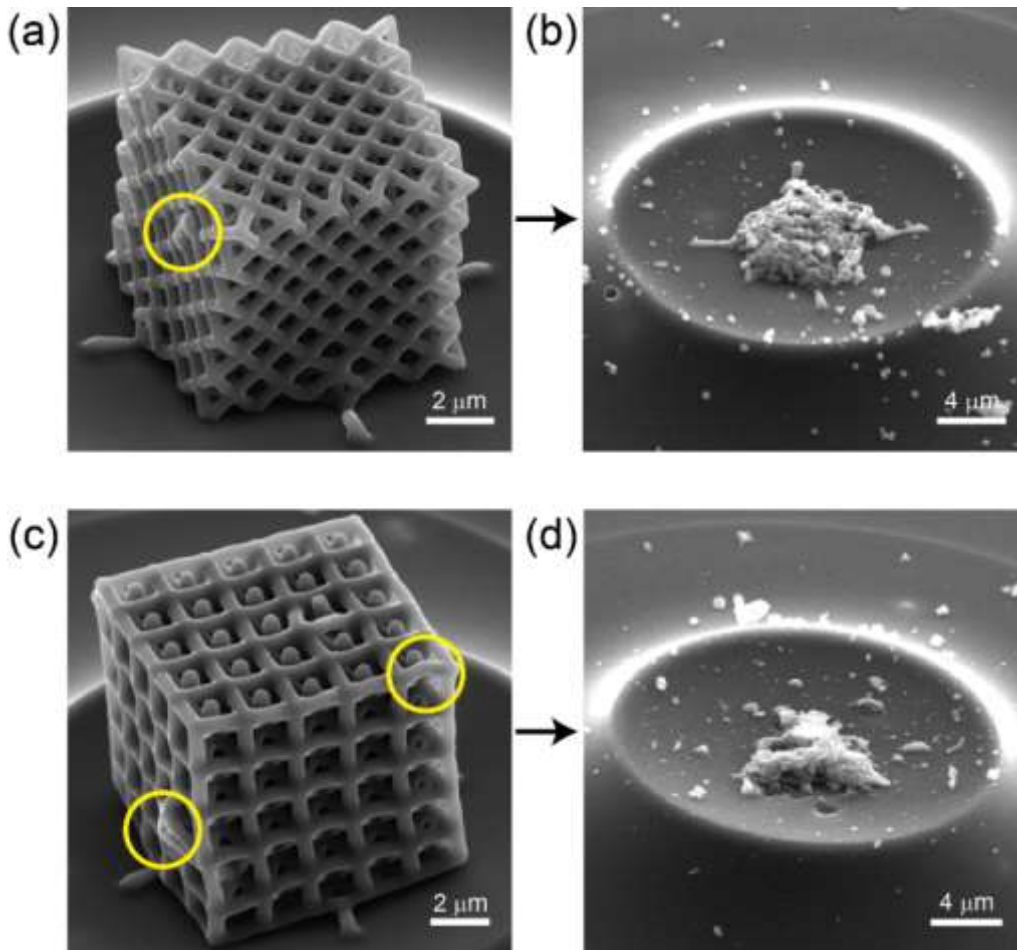


图 4.10 (a) 压缩前 (b) 压缩后的 Octet 型纳米点阵结构 SEM 图像；(c) 压缩前 (d) 压缩后的 Iso 型纳米点阵结构 SEM 图像。

4.3.2 杨氏模量及强度与相对密度的关系

图 4.11 展示了力学加载实验得到的所有纳米点阵结构的杨氏模量和压缩强度随相对密度变化的数据,以及相应的幂指数拟合曲线。对于 Octet 型纳米点阵结构,其杨氏模量 E 和压缩强度 σ_y 随相对密度变化规律为 $E \sim (\rho/\rho_s)^{2.25}$ 和 $\sigma_y \sim (\rho/\rho_s)^{2.41}$; 对于 Iso 型纳米点阵结构,其杨氏模量 E 和压缩强度 σ_y 随相对密度变化规律为 $E \sim (\rho/\rho_s)^{1.90}$ 和 $\sigma_y \sim (\rho/\rho_s)^{2.50}$ 。由此看出,拟合得到的幂指数均要远高于理论预测的拉伸主导型点阵材料的幂指数变化规律 $E \sim (\rho/\rho_s)$ 和 $\sigma_y \sim (\rho/\rho_s)$, 并且我们拟合得到的幂指数同样大于中空氧化铝 Octet 型纳米点阵材料的幂指数 (1.61 和 1.76) [41], 也大于四面体型碳基纳米点阵材料的幂指数 (1.67 和 2.00) [50]。其主要原因之一来自于制备过程中 (尤其是热解过程中) 引入的结构缺陷, 如直杆预弯曲、节点突出和偏移等 (图 4.10(a)(c))。此外, 当结构的相对密度较小时, 单杆长细比增大, 热解过程导致的 >97% 体积收缩率使得直杆发生更为剧烈的预弯曲/屈曲现象, 这就使得在随后的压缩实验中, 点阵结构的变形机制由理想状态下的拉伸主导转变到实际形状下的弯曲主导, 随着压缩应变的不断增大, 杆件的预弯曲现象会诱导杆件容易在节点处发生局域变形或屈曲, 导致样品较早地发生破坏。Octet 型和 Iso 型点阵结构的强度随相对密度的变化的幂指数分别为 2.41 和 2.50, 接近于八面体型金属微米点阵材料的幂指数 2.50 [35], 该微米点阵的变形机制是由节点附近的杆件局域屈曲、弯曲所主导的。上述的分析表明, 局域化变形也是影响幂指数的重要因素之一。

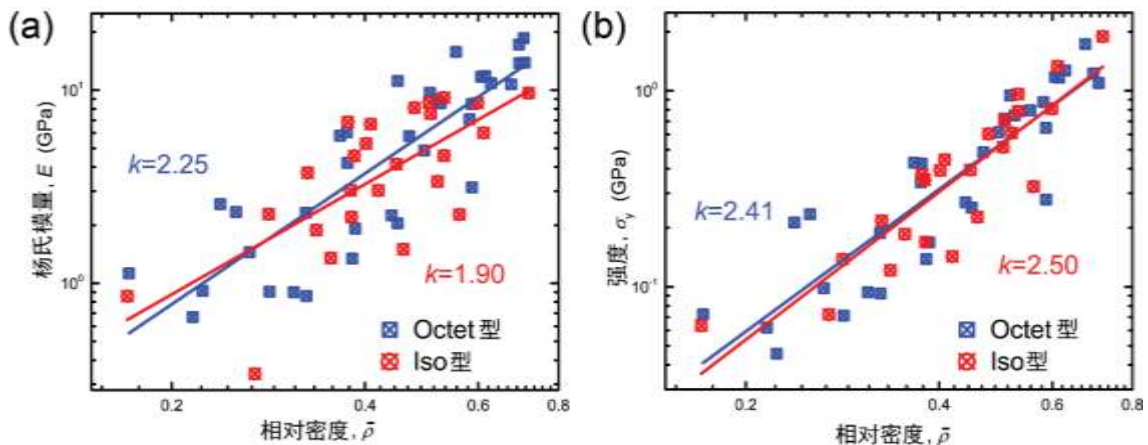


图 4.11 三维碳基纳米点阵结构 (a) 杨氏模量和 (b) 强度随相对密度的变化及幂指数拟合曲线。

此外我们发现, 虽然理论分析和三维聚合物纳米点阵压缩实验结果均表明 Iso 型点阵结构的杨氏模量与强度均要高于 Octet 型点阵结构的模量与强度, 但是 Iso 型和 Octet 型碳基纳米点阵结构的模量和强度并未表现出明显的差异。这是由于实际制备过程中, Iso 型单胞结构相较于 Octet 型单胞结构更加容易引入结构缺陷。

由此看出，改进制备工艺、减少由于制备引入的结构缺陷是未来进一步提高纳米点阵结构力学性能的关键途径之一。我们将聚合物基点阵结构和碳基点阵结构的力学性能进行对比。在相同的相对密度下（~17%），碳基纳米点阵的模量和强度要比聚合物基纳米点阵的模量和强度高至少一个量级。在基体材料的密度近似的情况下，如此显著的力学性能提升来源于碳基材料中存在大量的碳碳共价键，以及热解过程导致了更小的特征尺寸^[140]。

4.3.3 临界尺寸分析

当材料的尺寸小于某一临界尺寸时，材料会表现出缺陷不敏感性。此时，材料破坏时应力达到材料的理论强度。这一尺寸临界值可以通过如下公式进行估算^[144]：

$$h^* = 1.87 \frac{\Gamma E}{\sigma_{th}^2} \quad (4-2)$$

其中 Γ 为断裂能（两倍的表面能）， E 是材料的杨氏模量， σ_{th} 是材料的理论强度。根据文献中得到的材料参数^[50, 145]， $\Gamma=29.9-61.9 \text{ J/m}^2$ ， $E=22.5 \text{ GPa}$ 和 $\sigma_{th}=2.3-2.8 \text{ GPa}$ ，我们利用上述公式计算得到临界尺寸约为：

$$h^* = 160.5 - 492.3 \text{ nm} \quad (4-3)$$

而我们制备得到的纳米点阵结构的最小特征尺寸为 261.2-678.7 nm。这一特征尺寸与缺陷不敏感性所对应的临界尺寸相当，这表明了碳基纳米点阵结构的强度可以接近材料的理论强度。

4.4 与其他材料的比较

4.4.1 杨氏模量及强度与密度关系的比较

图 4.12 展示了碳基纳米点阵材料的杨氏模量和强度与中空氧化铝纳米结构^[41]和无定形碳基纳米点阵^[50]，以及常见结构材料的对比。这里，我们采用 1.4 g/cm^3 作为碳基本体材料的密度。相同密度下，我们的纳米点阵结构杨氏模量和强度与无定形碳基纳米点阵杨氏模量和强度相当。然而在之前分析中指出，我们拟合得到的幂指数要高于中空氧化铝和无定形碳基点阵材料的幂指数，意味着随着密度的增加，我们制备的纳米点阵材料的力学性能将会超越这两种点阵材料。图 4.12 也给出了杨氏模量和强度随密度变化的理论极限。杨氏模量的理论极限可以通过

关系式 $E=250\rho$ 表达^[41]，而压缩强度极限值由关系式 $\sigma_y=10\rho$ 表达，该强度极限值是由金刚石（已知具有最高比强度的块体材料）和石墨烯（已知具有最高强度的材料）的强度共同定义的^[50]，其中 E 和 σ_y 单位均为 GPa， ρ 单位为 g/cm^3 。值得注意的是，当 Octet 型和 Iso 型碳基纳米点阵材料的密度分别为 0.95 g/cm^3 和 1.0 g/cm^3 ，它们的压缩强度高达 1.73 GPa 和 1.90 GPa ，该强度值与热解碳材料的理论强度 ($2\text{-}3 \text{ GPa}$) 相当。这里我们按照 $E/10$ 定义材料的理论强度，其中 $E=20\text{-}30 \text{ GPa}$ 。利用优化的单胞结构，并减小特征尺寸达到缺陷不敏感的临界尺寸，我们得以实现强度接近于理论强度的碳基纳米点阵结构。

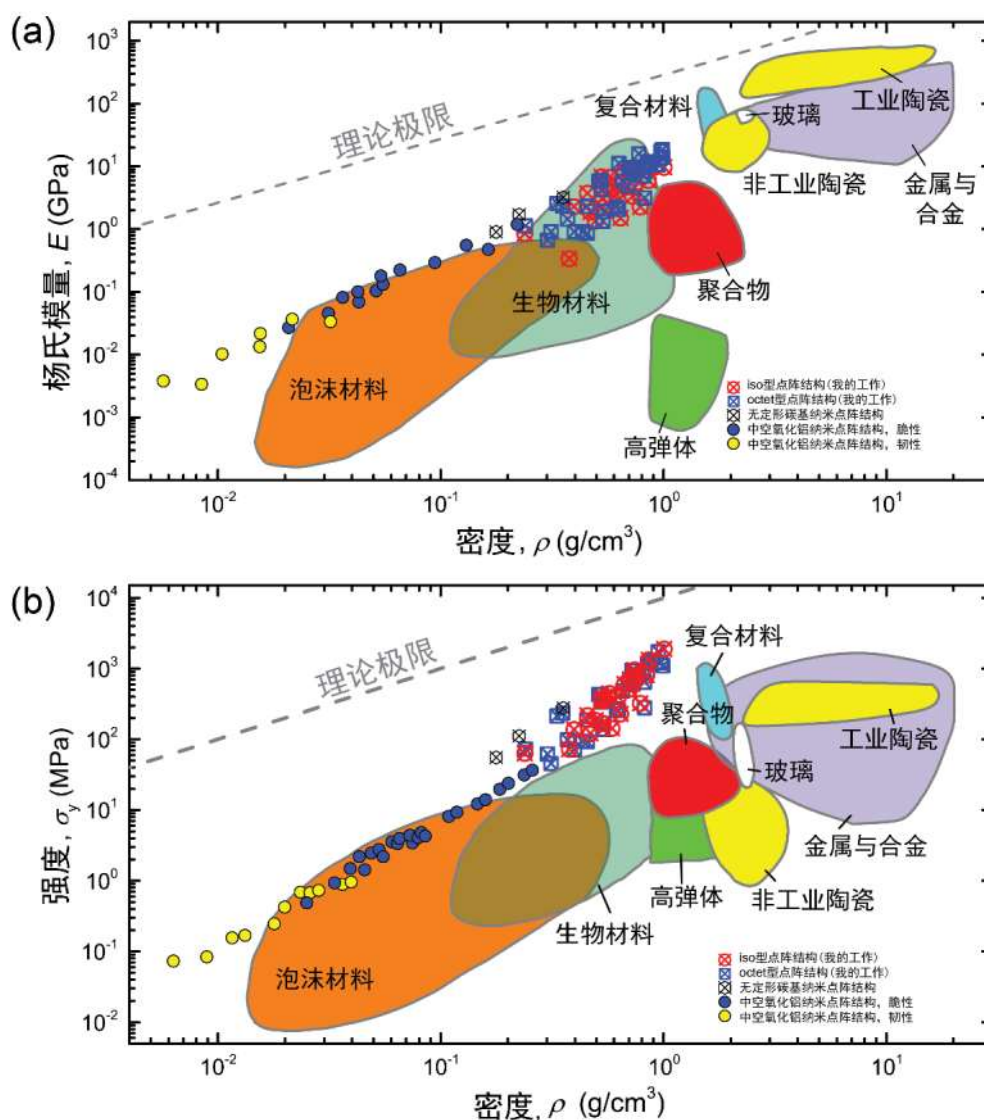


图 4.12 碳基三维纳米点阵结构的 (a) 杨氏模量和 (b) 强度随密度的变化及其与其他点阵结构^[41, 50]和常用材料对比的 Ashby 图。

4.4.2 比强度的比较

由于碳基材料密度值相较于其他金属、陶瓷等结构材料较小，因此该碳基点阵结构具有超高的比强度。图 4.13 展示了不同微纳米点阵材料的比强度。我们制备的碳基纳米点阵结构比强度达到 $146\text{--}1900\text{ MPa g}^{-1}\text{ cm}^3$ ，要比文献报道的中空镍基^[32]、NiP 基^[35]、铜基^[45]、 TiAl_6V_4 基^[141]微米点阵和中空氧化铝基^[41]、氧化铝-聚合物基^[49]、 $\text{Zr}_{54}\text{Ni}_{28}\text{Al}_{18}$ 金属玻璃基^[47]纳米点阵材料的比强度高 2-3 个数量级。其最高值 $1900\text{ MPa g}^{-1}\text{ cm}^3$ 是之前文献报道的玻璃碳基纳米点阵材料最高比强度 ($800\text{ MPa g}^{-1}\text{ cm}^3$ ，为截止当前所有点阵材料的最高比强度) 的 2.4 倍^[50]，为金刚石比强度 ($5600\text{ MPa g}^{-1}\text{ cm}^3$ ，为块体材料的最高比强度) 的 35%。

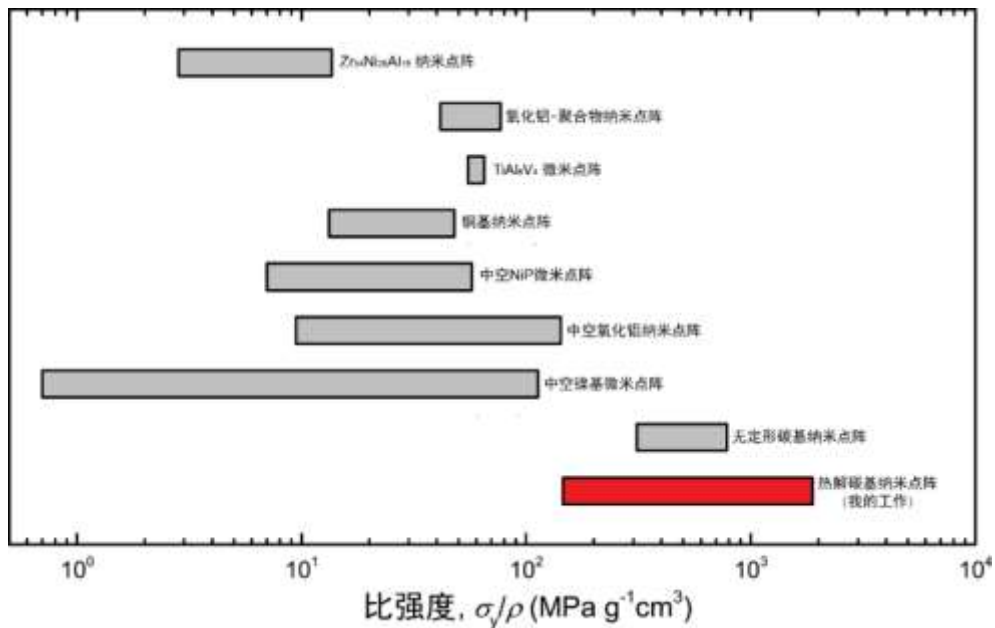


图 4.13 碳基纳米点阵结构比强度与其他微纳米点阵结构比强度的比较^[32, 37, 41, 45, 47, 49, 50]

4.5 本章小结

本章采用 TPL 激光直写技术和高温热解法制备了一种热解碳纳米点阵材料，通过实验和理论相结合的方法研究了该点阵材料的力学性能和力学行为，主要研究成果包含以下两个方面：

(一) 制备三维热解碳纳米点阵结构材料

通过 TPL 激光直写技术和改进的高温热解工艺制备得到 Octet 型和 Iso 型的碳基纳米点阵结构材料，在密度为 $0.24\text{--}1.0\text{ g/cm}^3$ 时，杨氏模量为 $0.34\text{--}18.6\text{ GPa}$ ，压缩强度为 $0.05\text{--}1.9\text{ GPa}$ 。实验结果表明，高温热解前 Iso 型纳米点阵结构相比 Octet 型结构具有更优的杨氏模量和强度，与理论优化结果一致；但由于高温热解引入结构缺陷，使得热解后的 Octet 型和 Iso 型点阵结构的力学性能相当。因此，改进

制备流程、减少结构缺陷是进一步提高纳米点阵材料力学性能的重要途径之一。

(二) 结构的高强度和高比强度

三维碳基纳米点阵材料的最高强度可以达到 1.90 GPa，接近于热解碳材料的强度理论值 2-3 GPa，一方面由于对点阵结构的单胞进行了拓扑优化，另一方面由于制备获得的结构最小特征尺寸为 261.2-678.7 nm，与理论预测的具有缺陷不敏感性的临界尺寸 160.5-492.3 nm 相当，使得点阵结构在理想状态下可以达到理论强度。由于热解碳材料密度较小，该三维碳基纳米点阵结构具有最高比强度，可达 $1900 \text{ MPa g}^{-1} \text{ cm}^3$ ，是金刚石比强度的 35%。

第5章 热解碳微米柱的力学性能及变形机理

5.1 本章引言

对于结构材料而言，它们的性能普遍存在两对约束：低密度和高强度、大变形/高延展性和高强度。对于大多数的陶瓷材料，虽然具有很高的压缩强度，但是其断裂应变仅有不足 2%，这是由于陶瓷材料的微结构在变形过程中缺乏像金属一样的位错变形机制^[146]。通过改善晶界性质、合成柱状大晶粒以及在微结构中预先引入内应力可以提高陶瓷材料的延展性^[147]。在形状记忆陶瓷二氧化锆微米柱中，由于材料尺寸较小，缺少晶界缺陷，使得它可以通过马氏体相变诱发约 7% 的伪弹性应变，其压缩强度可以达到 1.5-2.5 GPa^[148]。通过 TPL 制得的氧化铝纳米点阵结构^[41]和通过气纺丝得到的二氧化钛纳米纤维海绵材料^[149]，在超过 50% 和 30% 的压缩应变条件下可以实现完全复原的弹性变形，且密度仅为 1-10 kg/m³，比一般的陶瓷块体材料密度要小 1-2 个量级。它们的压缩强度从 kPa 至 MPa 量级不等，要比一般的陶瓷块体材料的强度低 3-6 个量级。

传统的粗晶金属具有很好的延展性，屈服强度约为几百 MPa。通过减小晶粒尺寸或引入纳米孪晶层，可以使金属的强度从~100 MPa 提升至~1 GPa^[150, 151]。高熵合金目前也得到了广泛的关注。它一般包含五种或五种以上的等原子比例的金属元素，强度可达 1-3 GPa，断裂应变为 10-30%^[134]。当金属单晶材料的尺寸小于~10 μm 量级时，会出现所谓的“愈小愈强”的尺寸效应^[69, 152, 153]，例如金纳米线和纳米柱的拉伸强度可达 5.6 GPa，接近于理论强度，这是由于在小尺度下的单晶晶体中，位错匮乏使得材料强度出现大幅度的提升，但是这也限制了这些纳米线和纳米柱的塑性变形，它们的断裂应变通常小于 7%。绝大多数金属和合金材料的密度通常大于 2.7 g/cm³，且它们的弹性极限通常小于 2%。

一些超弹性聚合物材料具有相对较低的密度，且可以承受超过 100% 的拉伸应变，但它们的拉伸强度低于 50 MPa，通过引入纤维或颗粒增强可以提高聚合物材料的强度，但是由于基体材料本身的限制，提升后的强度通常低于~1.0 GPa^[154, 155]。

碳原子具有独特的电子结构，可以形成 sp⁻、sp²-和 sp³-等多种杂化类型，这使得碳家族的同素异形体较为丰富^[156]。不同种类的同素异形体具有迥异的物理和力学性能，例如石墨烯和碳纳米管由 100% 的 sp²-杂化碳组成，具有高达 100 GPa 的拉伸强度^[157]。然而，它们的力学性能对缺陷十分敏感，如空位、五七环、晶界缺陷等，这些缺陷会导致应力集中，使得材料的强度发生明显的下降^[157-161]。利用石

石墨烯和碳纳米管作为基本结构单元,人们已经制备了多种三维碳基多孔聚集体^[76, 87, 162, 163]。这些三维聚集体密度仅有 $0.001\text{-}1.0\text{ g/cm}^3$, 利用石墨烯片或碳纳米管等基本单元的屈曲和弯曲可以实现超弹性变形, 弹性极限高达 50%, 但是强度通常低于 10 MPa ^[76, 87, 162]。最近, 通过高温热解聚合物前驱体, 人们得到了多种热解碳材料^[50, 143, 164, 165]。这些热解碳材料是由特征尺寸在几个纳米的弯曲碳层或富勒烯片段随机分布组成的, 具体结构取决于聚合物前驱体类型、热解温度和压力等因素^[143, 164]。不同的微结构导致了不同的力学性能。在 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 得到的热解碳材料密度为 $1.1\text{-}1.4\text{ g/cm}^3$, 最高硬度为 4 GPa ^[143]; 在 $400\text{-}1000\text{ }^\circ\text{C}$ 温度下并施加 $10\text{-}25\text{ GPa}$ 高压热解得到的碳材料密度达到 $2.0\text{-}2.5\text{ g/cm}^3$, 压缩强度为 9 GPa , 该碳材料断裂应变小于 3%, 断裂方式为解理断裂^[165]。通过 TPL 结合高温热解制备的碳基纳米点阵结构密度为 $0.3\text{-}0.7\text{ g/cm}^3$, 最小特征尺寸为 200 nm , 压缩强度接近 300 MPa , 对应的断裂应变小于 10%^[50]。

第 4 章中的三维热解碳纳米点阵材料具有超高的强度和比强度。这些优异的力学性能与其基体材料有着密切的关系。在本章中, 我们深入研究热解碳的微结构和力学性能, 并从原子尺度出发探索其微结构和力学性能之间的关系。同时, 尝试解决前述提到的结构材料性能中普遍存在的两对约束。

5.2 热解碳微米柱的制备与表征

5.2.1 热解碳微米柱的制备

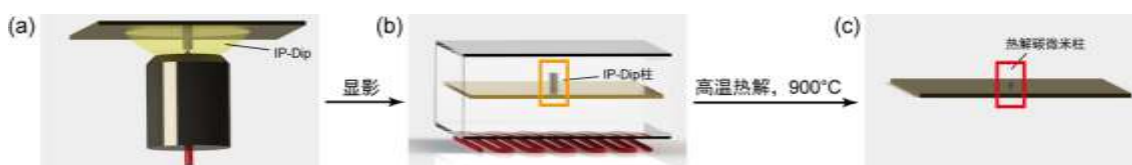


图 5.1 热解碳微米柱制备流程示意图。(a) 双光子光刻; (b) 显影; (c) 高温热解。

我们首先通过 TPL 激光直写制备得到长细比为 2:1 的 IP-Dip 丙烯酸酯聚合物微米柱, 直径分别为 $6, 8, 10, 20, 30, 40$ 和 $50\text{ }\mu\text{m}$ 。随后在真空氛围下进行高温热解。高温热解的过程与第 4 章制备热解碳点阵材料的热解过程完全相同。从室温按照 $7.5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ 的温度速率升至 $900\text{ }^\circ\text{C}$, 在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 高温下保持 5 个小时后自然冷却至常温。图 5.1 给出了制备流程的示意图。热解后微米柱边长收缩至原始长度的 20-25%, 体积收缩率达 98% (图 5.2(a))。最终得到的热解碳的直径为 $1.28\text{-}12.7\text{ }\mu\text{m}$, 热解后样品与硅基底连接处存在环状的残余, 这是由于热解时基底限制了微米柱底部的收缩所导致的。拉伸测试的样品制备过程类似, 但需要在微米柱上下

分别增加一个圆锥台，具体形状如图 5.2(b)所示，以方便拉伸时夹持试样，热解后拉伸试样直径为 0.7-2.0 μm 。热解后压缩测试样品长细比为 1.4-1.8，拉伸测试样品长细比为 1.5-4.3。

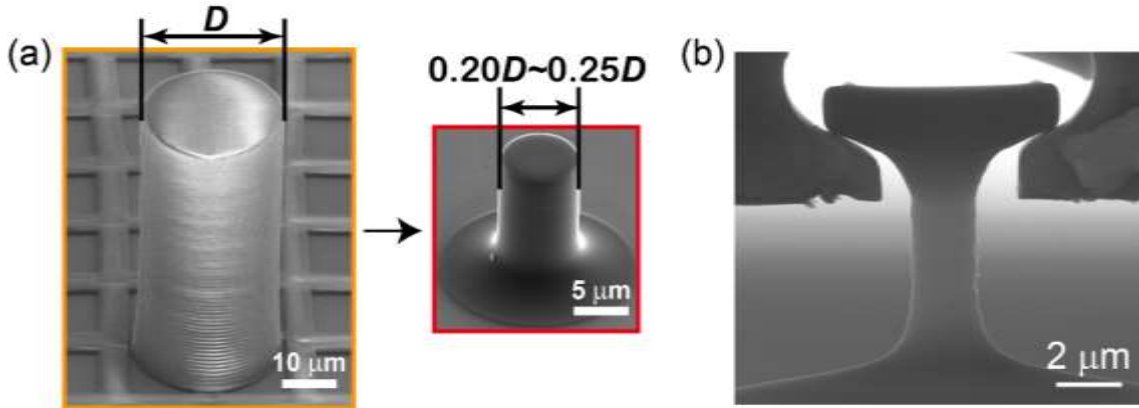


图 5.2 (a) 微米柱热解前后 SEM 图像及其尺寸变化。(b) 用于拉伸实验的微米柱及其与拉针的装配。

5.2.2 热解碳微米柱的微结构表征

5.2.2.1 密度预测

图 5.3(a)展示了热解碳材料的高分辨 TEM 图像。图像中的 SAED 图样显示其为无定形态且各向同性。将图 5.3(a)中的部分区域放大 (图 5.3(b-c))，其基本组成单元为特征尺寸在 1.0-1.5 nm 之间的弯曲单层碳原子结构，近邻的近似平行的两层结构之间的距离大于 0.34 nm。红色箭头指出了亚纳米尺寸的孔洞，随机分布在微米柱内部。

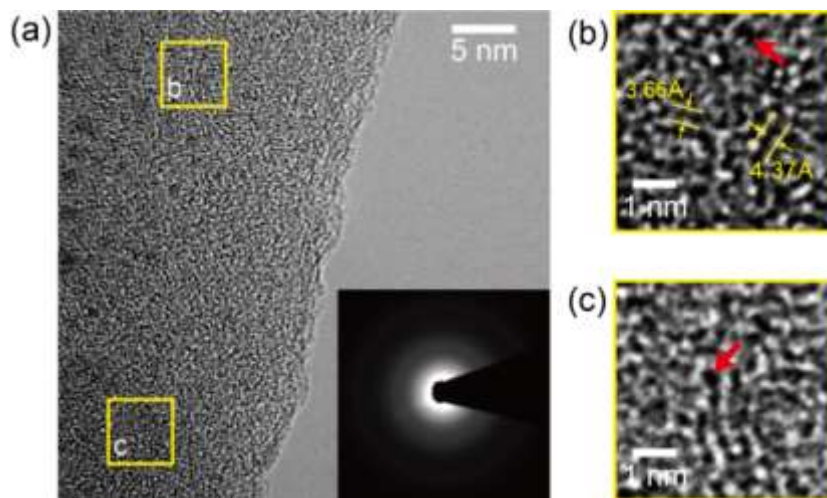


图 5.3 (a) 热解碳的 TEM 图像，图中插图为选取电子衍射花样；(b-c) TEM 图像的局部放大区域，层间间距大于 0.34 nm，随机分布纳米孔洞（红色箭头所示）。

图 5.4 中拉曼光谱具有两个特征峰，拉曼位移分别为 1359 cm^{-1} 和 1595 cm^{-1} ，与石墨的特征峰 D 峰和 G 峰位置一致。按照如下公式可估测碳层基本单元的特征尺寸^[166]：

$$L \approx \alpha \lambda_i^4 \left(\frac{I_D}{I_G} \right)^{-1} \quad (5-1)$$

其中常数 α 为 2.4×10^{-10} ， λ_i 为仪器使用的激光波长，我们使用的拉曼光谱仪（Renishaw M1000 Micro）波长为 514.5 nm 。 I_D 和 I_G 分别为对应峰下的积分面积，计算可得 $I_D/I_G=6.937$ 。带入公式(5-1)得到 $L=2.4\text{ nm}$ 。该结果与从 TEM 图像上观察得到的特征尺寸 $1.0\text{-}1.5\text{ nm}$ 基本吻合。值得注意的是，TEM 观察的精度远高于利用公式(5-1)的计算精度，因此在随后的分析中，碳层的特征尺寸采用 TEM 观测的结果。

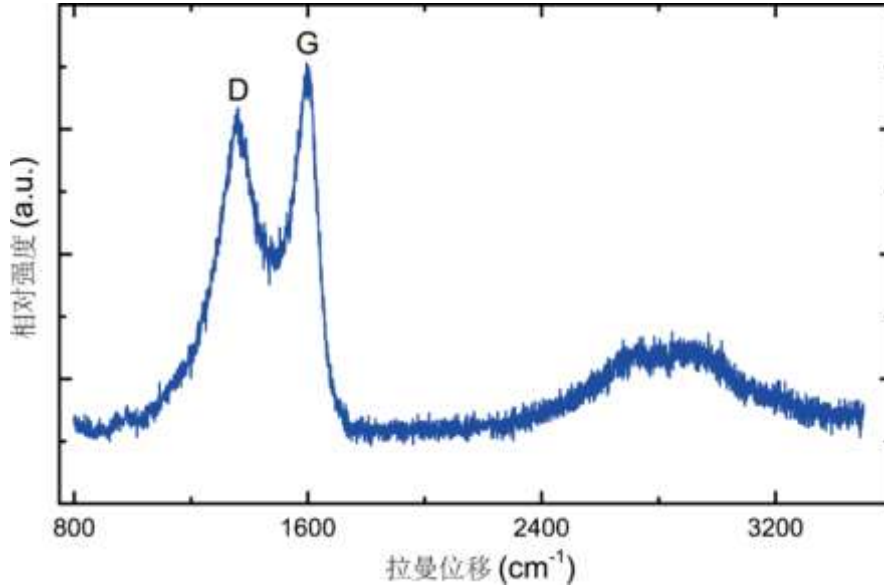


图 5.4 热解碳的拉曼光谱图。

我们可以通过微结构表征来预测热解碳的密度。Stein 等人^[143]建立了预测非石墨化的玻璃碳材料密度的理论模型（图 5.5）。在该模型中，材料密度取决于基本单元碳层的特征尺寸以及碳层间的相互距离。图 5.5(b)展示了随机分布的弯曲的单层碳单元，我们截取其中的代表性单元，其平均长度为 L ，相邻层距为 L_s 。Stein 等人建立的模型并未考虑碳层曲率。在 Stein 等人模型的基础上，我们考虑了碳层的曲率的影响，进而修正了该模型。具有弯曲碳层的基本单元密度为：

$$\rho_{CGL} = \frac{\beta L_G}{L_s} \rho_G \quad (5-2)$$

其中 ρ_G 为单晶石墨的密度($\rho_G=2.25 \text{ g/cm}^3$), L_G 为石墨中碳层间距($L_G=0.34 \text{ nm}$), β 为一个形状因子, 反映碳层的弯曲情况。当 $\beta=1$ 时表示碳层为直线, $\beta=\pi/2$ 时表示碳层为半圆形。选取了一个典型的由两个基本单元构成的堆垛结构(图 5.5(c)), 假设热解碳材料由该堆垛结构组成, 那么根据 Stein 等人模型可以给出材料的密度为:

$$\rho_{PC} = \rho_{CGL} \left(\frac{1}{1 + 0.5(L/L_s) \sin \theta \cos \theta} \right) \quad (5-3)$$

其中 θ 为相邻两个基本单元的夹角, $\theta=45^\circ$ 代表为各向同性的热解碳结构。基于 TEM 图像, 取参数 $\beta=1$ 或 $\pi/2$, $\theta=\pi/4$, $L_s=0.4 \text{ nm}$ 和 $L=1.0-1.5 \text{ nm}$ 。将上述参数带入公式 (5-3), 得到 ρ_{PC} 为 $1.0-1.8 \text{ g/cm}^3$, 这与文献报道中的 I 型低密度玻璃碳密度接近^[142, 165]。在图 5.5(d)中, 比较了修正后的模型与之前的模型, 结果表明修正后的模型预测与实验数据更加吻合^[143, 164, 167]。

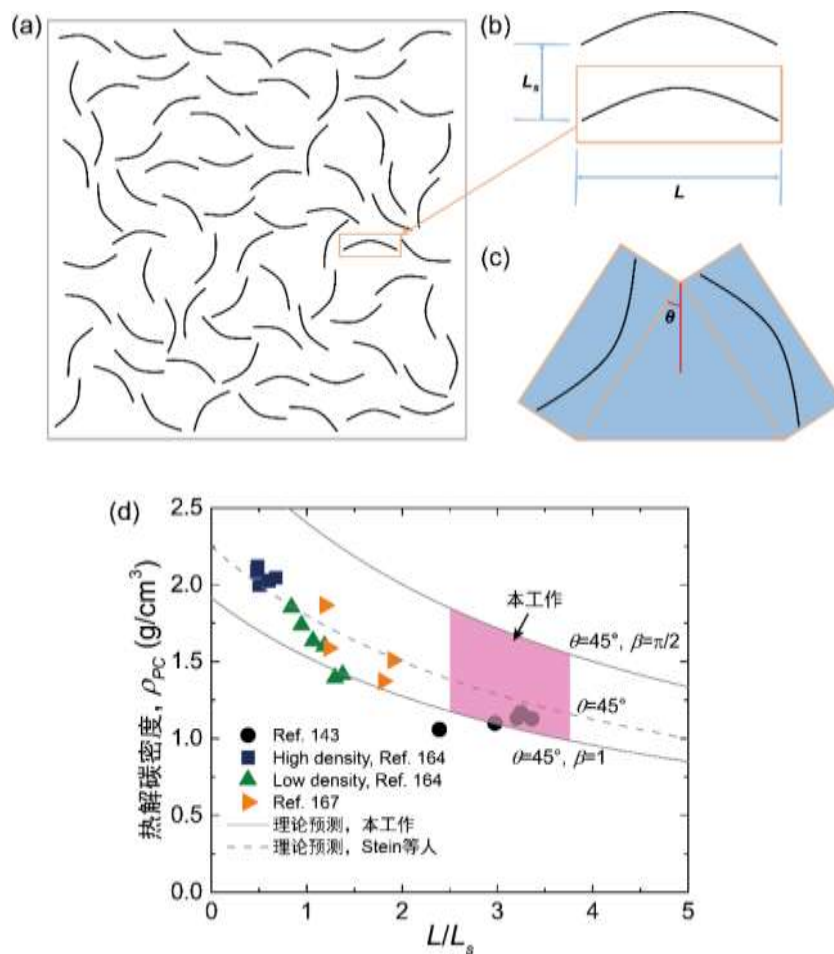


图 5.5 (a) 弯曲碳层随机分布示意图。(b) 片层结构尺寸和相邻层距的定义。(c) 预测密度的代表性单元。(d) 理论修正模型与文献中数据的对比^[143, 164, 167]。

5.2.2.2 价键分析

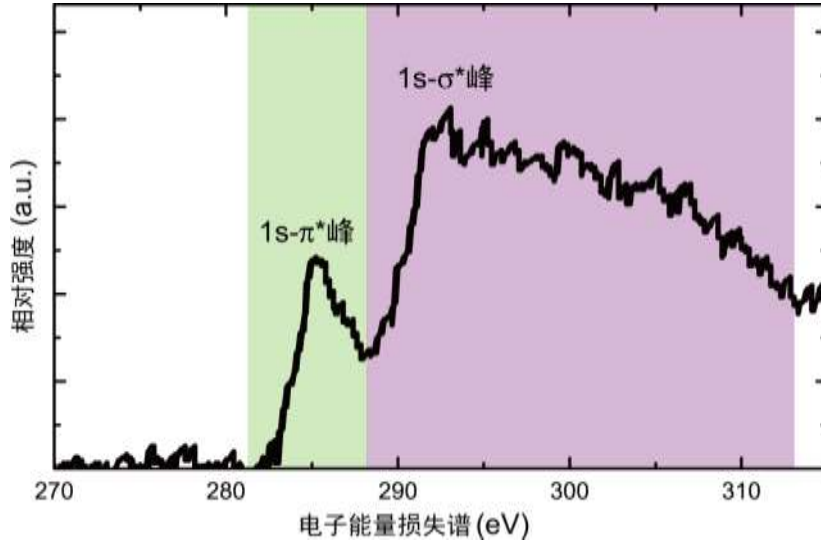


图 5.6 热解碳的电子能量损失谱。

通过电子能量损失谱 (Electron energy loss spectroscopy, EELS), 可以计算不同杂化类型的碳原子含量。如图 5.6 所示, EELS 中存在两个峰, 分别为 292 eV 处的 $1s-\sigma^*$ 峰和 285 eV 处的 $1s-\pi^*$ 峰, 对应于杂化碳键中的 σ 键和 π 键。采用双窗口法^[168]可以估算 sp^2 型杂化碳原子的原子比例。利用完全由 sp^2 杂化碳构成的玻璃碳的 EELS 数据^[165]作为参考对象, 分别计算 EELS 曲线在 $1s-\sigma^*$ 峰和 $1s-\pi^*$ 峰下所覆盖的面积, 记为 I_σ 和 I_π , 进而可以根据如下公式计算归一化比例 N_{int} :

$$N_{\text{int}} = \frac{I_{\pi}^{\text{PC}} / I_{\sigma}^{\text{PC}}}{I_{\pi}^{\text{RG}} / I_{\sigma}^{\text{RG}}} \quad (5-4)$$

其中上标 PC 和 RG 分别代表热解碳和完全由 sp^2 杂化组成的玻璃碳。 N_{int} 与 sp^2 碳所占比例 f 关系由如下公式(5-5)描述:

$$N_{\text{int}} = \frac{3f}{4-f} \quad (5-5)$$

将公式(5-4)和(5-5)联列, 即可计算得到 f 为 96.5%, 这意味着热解碳中 sp^2 型杂化碳原子占主导。之前文献报道中指出高温热解得到的碳材料主要由无定形的 sp^2 键构成^[165], 这是由于 sp^3 杂化的无定形碳在 700 °C 以上无法保持稳定^[142]。由 EELS 分析得到的结果与文献结论一致。结合 TEM 图像和拉曼谱分析, 可以确认热解碳中的弯曲碳层为单层石墨烯。如此, 高温热解获得的热解碳是由特征尺寸为 1.0-1.5 nm 的弯曲石墨烯单层结构聚集而成, 根据微结构特征和理论模型可以估测得到热解碳的密度为 1.0-1.8 g/cm³。

5.3 力学实验测试和结果

分别进行单轴压缩/拉伸实验来对热解碳微米柱的力学性能进行定量表征。原位 SEM 压缩/拉伸实验 (SEMentor) 分别采用直径为 $10\ \mu\text{m}$ 的圆形平压头和抓手型拉伸头^[169], 对直径范围分别为 $1.3\text{-}2.3\ \mu\text{m}$ 和 $0.7\text{-}2.0\ \mu\text{m}$ 的微米柱进行力学加载, 应变率均为 $10^{-3}\ \text{s}^{-1}$ 。由于 SEMentor 能够加载的最大力值只有 $50\ \text{mN}$, 因而对直径较大的碳柱进行离位实验。离位压缩实验 (Nanoindenter G200 XP, Agilent/Keysight Technologies, 最大力值为 $500\ \text{mN}$) 中, 采用直径为 $120\ \mu\text{m}$ 的圆形平压头对直径为 $4.6\text{-}12.7\ \mu\text{m}$ 的微米柱进行压缩, 压缩过程加载力率为 $0.02\text{-}0.2\ \text{mN}\ \text{s}^{-1}$ 。此外, 采用边长为 $10\ \mu\text{m}$ 的正方形平压头对直径为 $2.3\ \mu\text{m}$ 的碳柱进行离位压缩实验, 用于校验原位压缩实验结果。

5.3.1 单轴拉伸与压缩实验结果

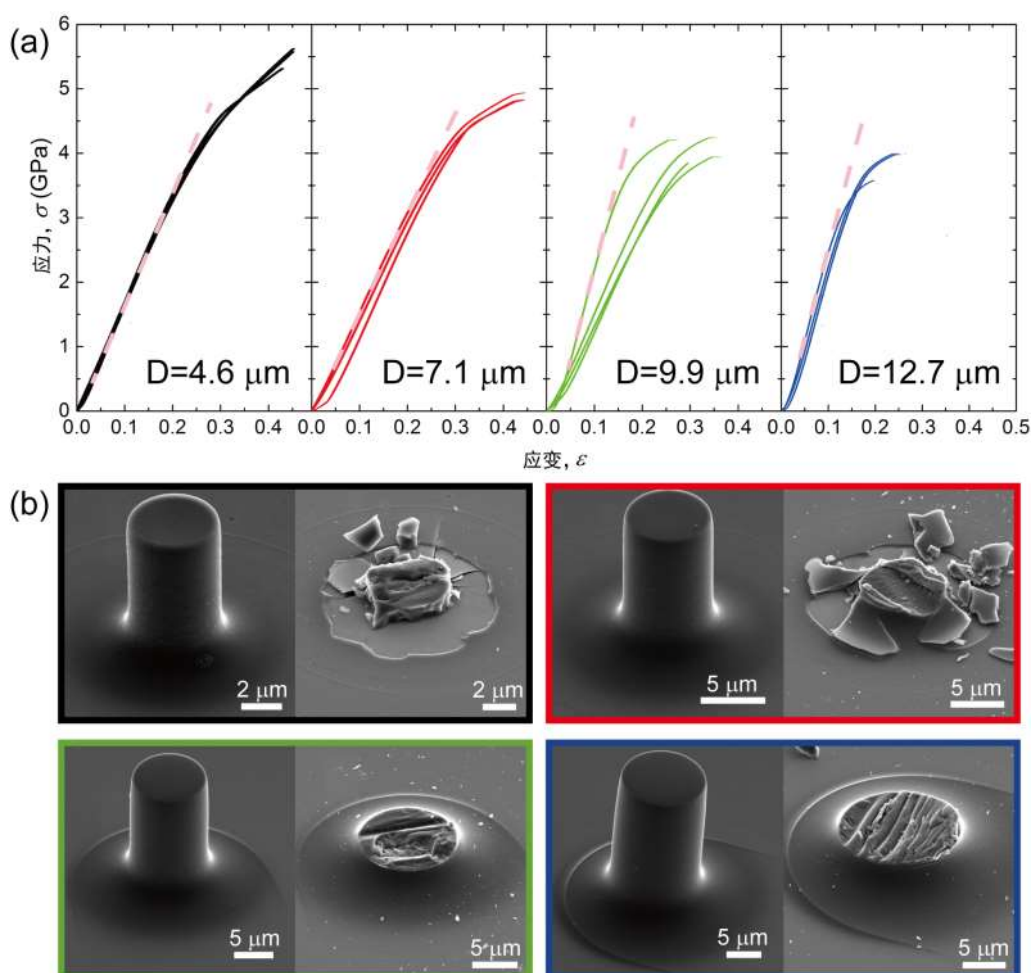


图 5.7 (a) 直径为 $4.6\text{-}12.7\ \mu\text{m}$ 微米柱压缩应力-应变曲线。(b) 压缩前后不同直径的碳柱 SEM 图像, 外框颜色对应于(a)中不同颜色的曲线。

图 5.7(a)展示了直径为 4.6-12.7 μm 的碳微米柱单轴压缩应力-应变曲线。曲线首先经历线弹性段，弹性应变约为 20-30%，随后进入屈服，并发生塑性变形，其塑性应变约为 8-10%，最后发生断裂。在线弹性段前有约 1-3%的非线性段，这是由于最初压头未与样品的上表面完全接触导致的。拟合线弹性段斜率（粉色虚线所示），即可得出杨氏模量为 16-26 GPa。随着直径的增加，试样的断裂强度从 5.6 GPa 下降至 3.8 GPa。图 5.7(b)展示了直径为 4.6-12.7 μm 的所有碳微米柱压缩前后的 SEM 图像。微米柱发生破坏后，材料破碎成许多小块。在碳微米柱与硅基底的连接处（图 5.8），制备过程中产生的环状残余部分在高应力作用下发生脱粘，这在一定程度上表明了压缩过程中，碳微米柱承受了较高的载荷。

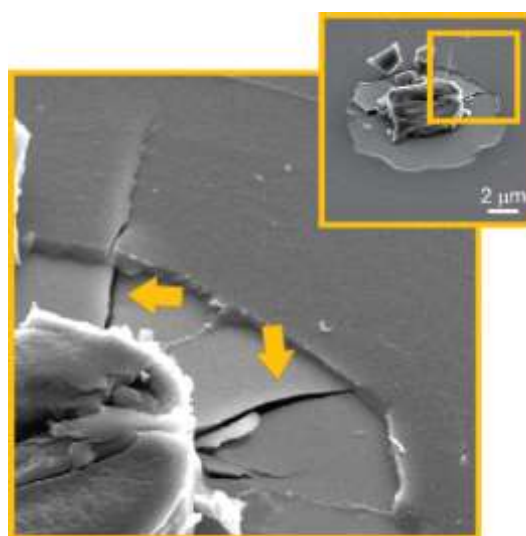


图 5.8 压缩后的碳柱残骸与硅片基底连接处的细节 SEM 图像

当碳微米柱的直径小于 2.3 μm 时，其变形过程与直径较大的微米柱的变形过程有明显不同。图 5.9(a)展示了直径为 2.25 μm 的碳微米柱的单轴压缩应力-应变曲线。这一曲线与超弹性橡胶材料的拉伸曲线较为类似。曲线依次经历约 10%应变的线弹性段，约 15%应变的塑性平台段，以及约 18%应变的应力硬化段，在最后的硬化段，应力水平由 5.48 GPa 上升至 12.63 GPa，最大应变达到 43.6%。卸载后，微米柱释放约 10%的弹性应变。图 5.9(a)上方展示了压缩过程中不同应变下碳微米柱的变形图像，对应的应变值如曲线中红色箭头所示。随着应变的增加，微米柱变矮变粗，直到达到最大应变时，碳微米柱仍未发生明显破坏。图 5.9(b)展示了卸载后的碳微米柱前后面的 SEM 图像。从图中可以看出，有一竖向垂直裂纹在表面产生。这一劈裂裂纹的产生对应于曲线上蓝色箭头所指的应变突跳（图 5.9(a)）。将应变突跳时对应的应力水平取为碳微米柱的压缩强度。图 5.10 展示了直径为 2.26 μm 的碳微米柱的压缩应力-应变曲线和对应的变形图像。该应力-应变曲线与图

5.9(a)中的曲线类似，不同之处在于该曲线的应变突跳非常明显。从变形图像中，可以看到较大的应变突跳恰好对应于劈裂裂纹的形核与快速扩展。

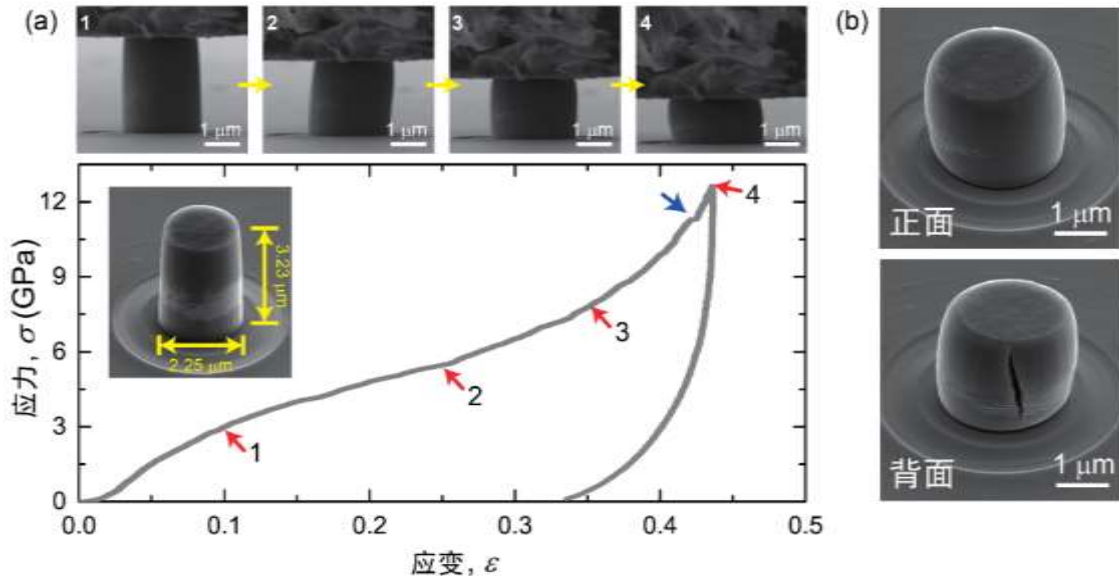


图 5.9 (a) 直径为 $2.25 \mu\text{m}$ 的碳柱压缩应力-应变曲线和变形过程中的 SEM 图像；(b) 卸载后微米柱正面与背面的 SEM 图像。

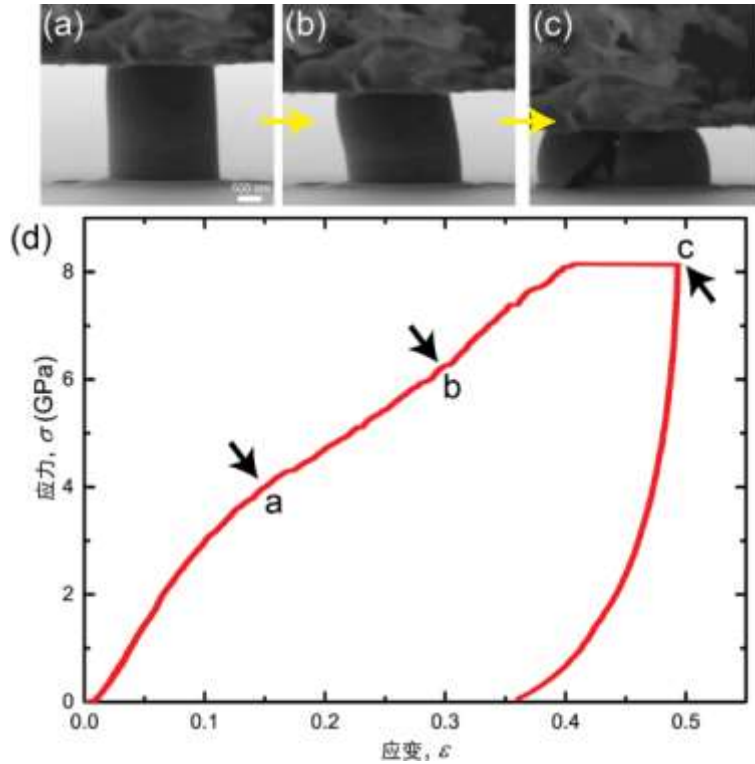


图 5.10 直径为 $2.26 \mu\text{m}$ 的碳微米柱 (a-c) 变形过程中的 SEM 图像和 (d) 单轴压缩应力-应变曲线。

在离位压缩实验中也观察到了类似的变形过程。图 5.11 展示了两根直径均为 $2.30\ \mu\text{m}$ 的碳微米柱单轴压缩应力-应变曲线和变形卸载后的 SEM 图像。其中，压缩应变最高达到 50% 以上，离位压缩应力-应变曲线与原位实验的应力-应变曲线类似，同样经历弹性段、塑性段和硬化段。在应力上升过程中，出现了一个较小的应变突跳（圆圈标出）和一个较大的应变突跳（箭头指出），其中较小的应变突跳对应于环状残余的鼓起，在后续部分会有详细讨论。较大的应变突跳对应于右图中竖向裂纹的生成（图 5.11(c)）。在碳微米柱表面可以观察到了一些竖向微裂纹的萌生（图 5.11(d)）。

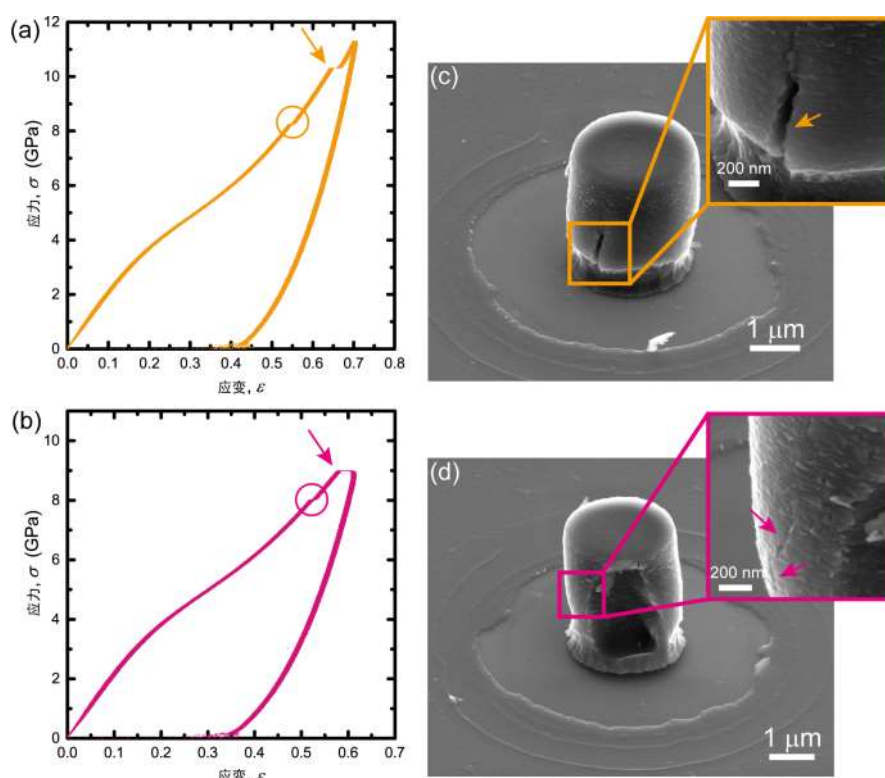


图 5.11 (a-b) 直径为 $2.30\ \mu\text{m}$ 的碳柱单轴压缩应力-应变曲线; (c-d) 与左侧曲线相对应的压缩卸载后的碳柱 SEM 图像及细节放大图。

注意到热解后的微米柱底部会有环状残余，为了排除该残余部分对材料力学性能的影响，图 5.9 和图 5.10 中的原位 SEM 测试的样品，均利用 FIB 切除了环状的残余环。图 5.12 则展示了保留环状残余的直径为 $1.86\ \mu\text{m}$ 的微米柱的原位压缩实验。随着应变增加，环状残余从其边缘与基底连接处鼓起（图 5.12(b)），对应于图 5.12(d)中红色箭头 b 处，当应变达到 $\sim 36\%$ 时，微米柱发生劈裂，此时鼓起的残余部分与基底发生分离（图 5.12(c)）。环状残余从基底剥离的现象同样发生在离位压缩实验中（图 5.11(c-d)）。图 5.12(d)中材料的强度与图 5.9(a)和图 5.10(d)中对应

的强度相当，这表明了环状残余对碳微米柱强度的影响较为微弱。

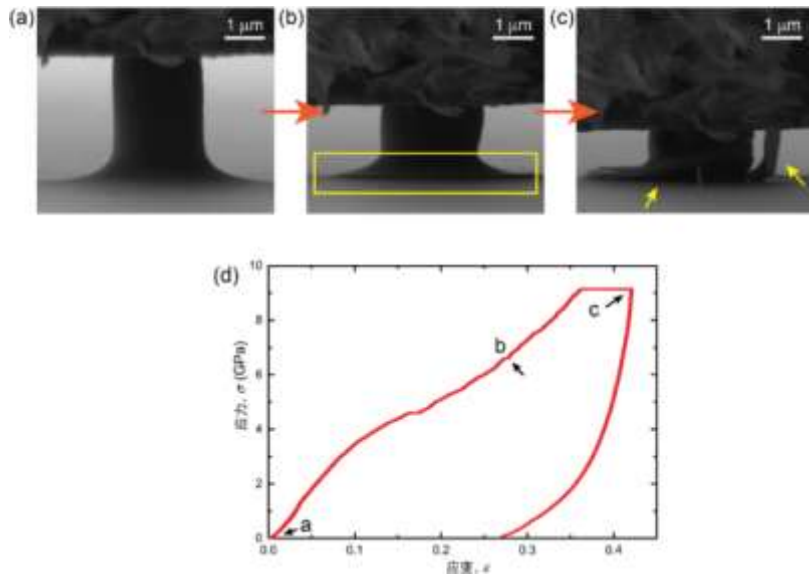


图 5.12 保留了残余环碳柱 (a-c) 在变形过程中的 SEM 图像和 (d) 单轴压缩应力-应变曲线。

图 5.13 展示了直径范围为 $0.7\text{-}2.0\ \mu\text{m}$ 的碳微米柱的拉伸应力-应变曲线。所有曲线在经历 10-25% 的线弹性应变后，发生脆性断裂，断口较为平整（图 5.13(b)）。材料的断裂强度介于 $0.8\text{-}2.5\ \text{GPa}$ 之间，并未呈现出明显的尺寸效应。

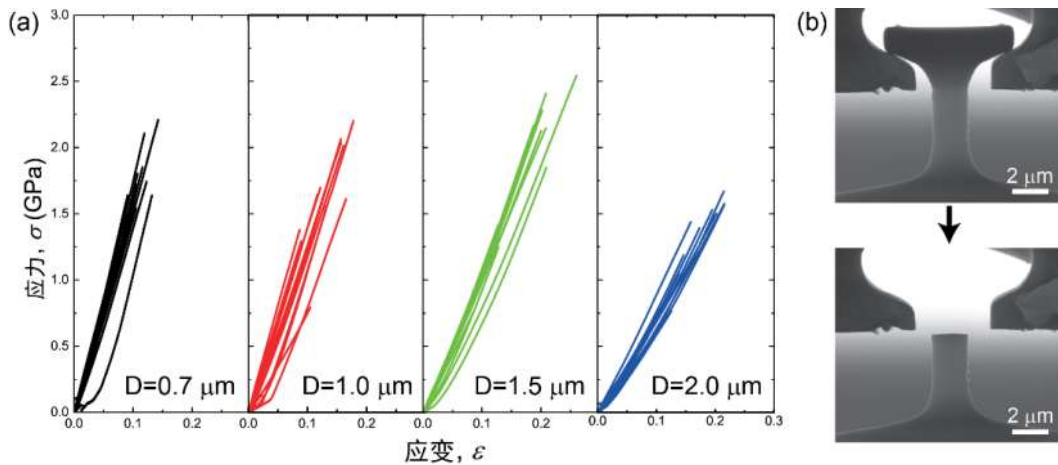


图 5.13 直径为 $0.7\text{-}2.0\ \mu\text{m}$ 的碳柱 (a) 拉伸应力-应变曲线和 (b) 变形前后 SEM 图像。与加州理工学院 Julia Greer 教授研究组合作。

5.3.2 拉伸强度的统计分布

如图 5.14 所示，对碳微米柱的拉伸断裂强度按照双参数的韦伯分布规律进行拟合：

$$f(\sigma_y) = \frac{m}{\sigma_0} \left(\frac{\sigma_y}{\sigma_0} \right)^{m-1} e^{-\left(\frac{\sigma_y}{\sigma_0} \right)^m} \quad (5-6)$$

拟合得到的特征强度 σ_0 为 1.78 GPa，无量纲的韦伯模量 m 为 3.42。通常陶瓷材料的韦伯模量为 8-10。韦伯模量越小，表明数据越分散。这里得到的韦伯模量偏小，意味着拉伸样品中存在较多的内部缺陷，这些缺陷主导了材料的断裂失效。这在一定程度上解释了拉伸断裂强度无尺寸效应的现象。

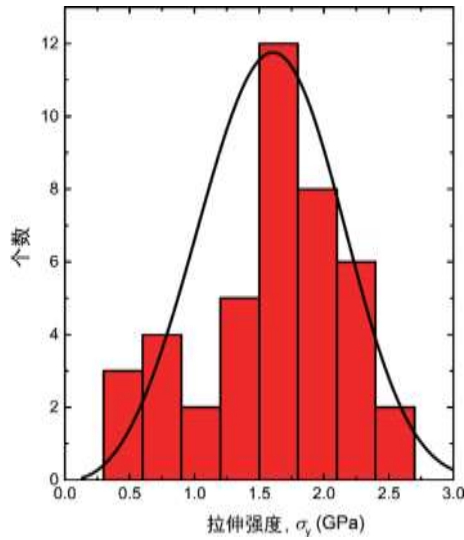


图 5.14 拉伸强度的韦伯分布统计。

5.3.3 压缩强度的尺寸效应

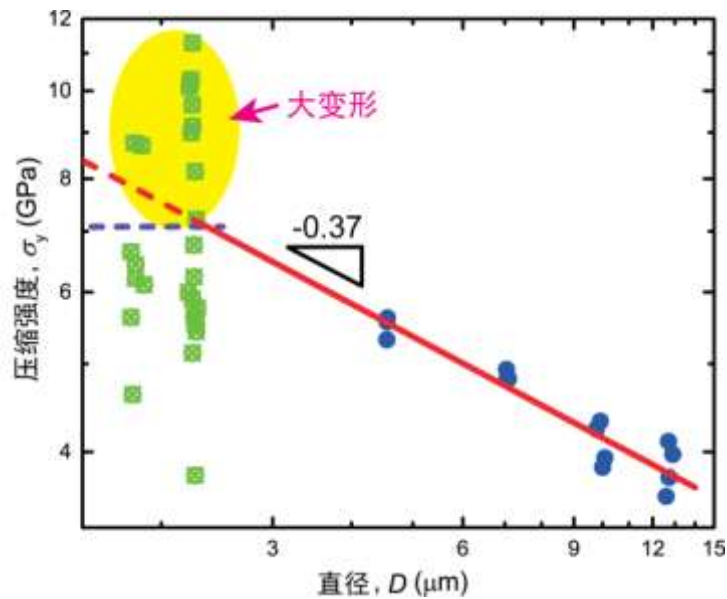


图 5.15 压缩强度随直径变化的数据统计。

图 5.15 统计了微米柱压缩强度随直径变化的所有数据。这里的强度是指碳微米柱发生压缩断裂（坍塌式断裂或产生劈裂裂纹）时对应的应力值。图 5.15 中数据表明碳柱直径在 $2.3 \mu\text{m}$ 处有明显分界。图 5.16 总结了压缩实验中出现的两种不同的破坏模式。在初始压缩时，随着应变的增加，碳微米柱开始变粗，其中储存了大量的弹性应变能；随着压缩继续，应变不断增加，裂纹开始从材料表面或内部的缺陷处萌生。当碳微米柱直径较小时，碳微米柱发生劈裂破坏，主要表现为一条竖直主裂纹扩展，而样品本身仍然维持较为完整形貌。这种破坏模式对应于图 5.15 中黄色高亮区域中的数据点。当碳柱直径较大时，大量的裂纹萌生并快速扩展，导致了这些样品会发生毁灭性的破坏，整个样品断裂成许多碎片。

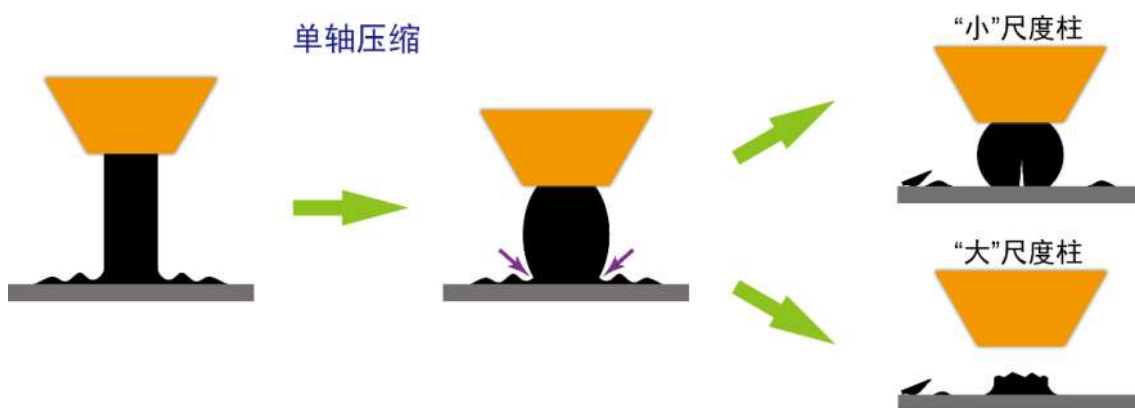


图 5.16 不同直径的碳柱在压缩过程中发生不同破坏模式的示意图。

当微米柱直径大于 $2.3 \mu\text{m}$ 时，通过数值拟合，可以发现碳微米柱的压缩强度随直径的变化符合如下的幂指数规律（公式(5-7)）：

$$\sigma_y \sim D^{-0.37} \quad (5-7)$$

Bazant 等人^[170]提出了脆性材料压缩强度随材料尺寸变化的劈裂模型（模型示意图如图 5.17 所示），该劈裂模型预测了，直径为 D 的脆性圆柱的压缩强度随 D 的 $-2/5$ 次方变化，即：

$$\sigma_y \sim D^{-0.4} \quad (5-8)$$

我们拟合得到的幂指数 -0.37 与该劈裂模型非常接近。该劈裂模型也预测材料的极限强度^[170]：

$$\sigma_{th} = 2.76 \left(\frac{E^3 \Gamma^2}{h^2} \right)^{1/5} \quad (5-9)$$

其中, E 为杨氏模量, Γ 为断裂能, h 为初始裂纹的长度。取所有压缩样品的平均杨氏模量 $E=19.5$ GPa, 热解碳的断裂能^[145] $\Gamma=29.9-61.9$ J/m², 初始劈裂裂纹的长度 $h=100$ nm-1 μm , 带入公式(5-9)计算得到材料的理论极限强度为 $\sigma_{th}=4.0-13.5$ GPa。图 5.15 中直径小于 2.3 μm 的碳微米柱压缩强度介于 3.8-11.3 GPa 之间, 与理论预测的极限强度基本一致。这表明当材料的特征尺寸小于 2.3 μm 时, 压缩强度可以达到理论极限。图 5.15 中蓝色水平虚线代表直径小于 2.3 μm 的碳微米柱压缩强度的平均值, 位于平均值以上的微米柱(黄色高亮区域)具有超高的压缩强度 7.2-11.3 GPa 和超过 40% 的压缩应变。直径小于 2.3 μm 的碳微米柱的强度呈现较大的波动, 这是由于制备过程中引入的缺陷所导致的。

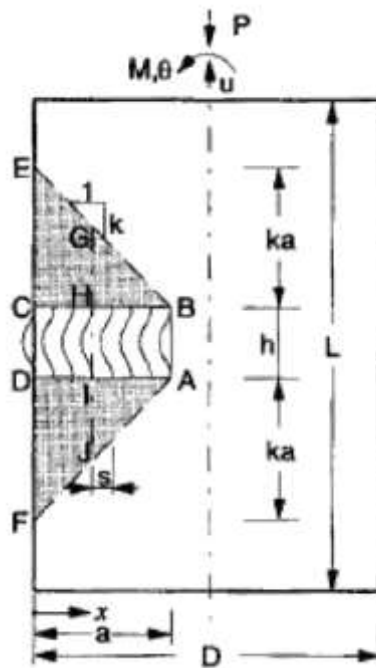


图 5.17 Bazant 等^[170]提出的压缩劈裂模型示意图。

直径小于 2.3 μm 碳微米柱的压缩强度约为相应尺寸下拉伸强度(0.8-2.5 GPa)的 3.5 倍。最近提出的椭圆断裂准则预测了具有高强度、共价键主导的各项同性材料呈现明显的拉压不对称性, 压缩强度通常是拉伸强度的 2.5-4.4 倍^[171]。该热解碳材料的拉压不对称性与这一理论预测相吻合。

5.3.4 大变形及循环加载

单轴压缩和拉伸实验表明, 当碳微米柱直径小于 2.3 μm 时, 材料具有较大的变形能力, 压缩应变大于 40%, 拉伸应变可达~20%。对直径为 1.28 μm 的微米柱做 20 周循环压缩实验, 最大压缩应变为 23%。图 5.18 中的应力-应变曲线表明,

除第一周外发生部分塑性变形，其余 19 周加卸载曲线几乎完全重合，测试后微米柱高度为原始高度的 95%（图 5.18）。

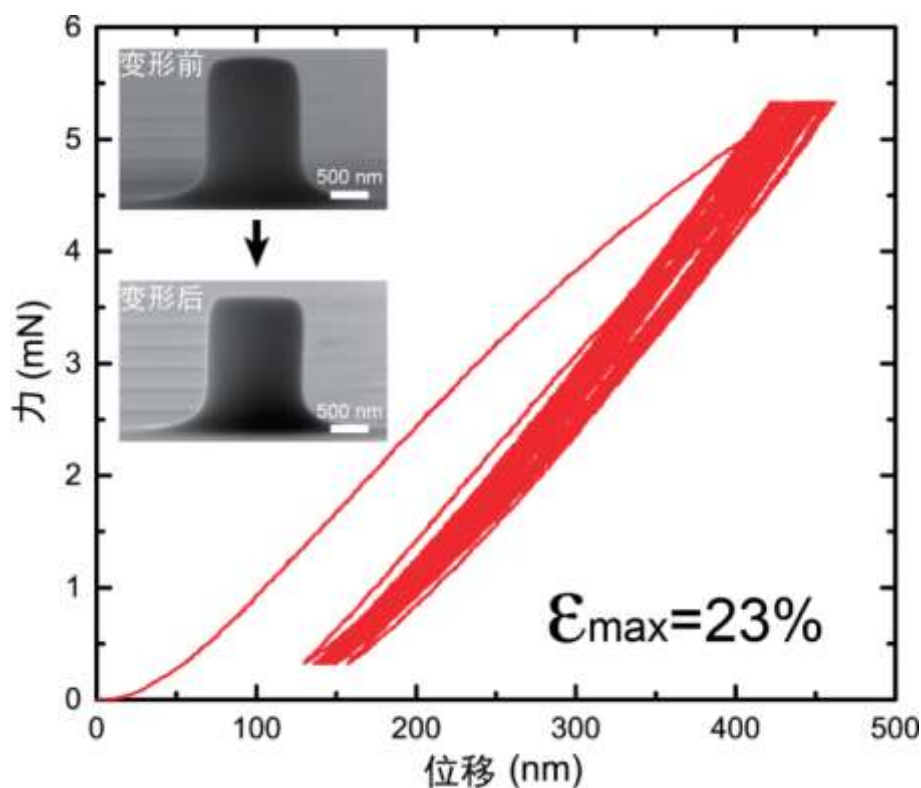


图 5.18 20 周循环加载压缩实验。

5.4 变形与破坏机制

我们前述的微结构表征表明，热解碳材料由特征尺寸在 1.0-1.5 nm 的弯曲单层石墨烯聚集而成，且结构中存在纳米尺寸孔洞，材料的密度仅为 1.0-1.8 g/cm³。弯曲的单层石墨烯单元兼具面内高强度和面外大变形的特点，相邻单元间距离大于石墨烯间距。如下将采用大规模分子动力学模拟从原子尺度上揭示热解碳的微观变形机制。

5.4.1 拉伸变形与破坏

图 5.19 展示了直径 20 nm 的热解碳柱单轴拉伸的原子构型演化。如图 5.19 所示，在拉伸初始阶段，初始弯曲的石墨烯单元伸长，并与近邻石墨烯发生相对滑动。随着拉伸应变的增加，一些孔洞从缺陷处（如纳米孔洞、集中剪切应变区域等）形核、汇聚、长大，形成微裂纹，这些裂纹沿着垂直于拉伸方向扩展，导致整体结构发生断裂。断口相对平整，且垂直于拉伸方向，与拉伸实验观察到的断

裂形貌一致。

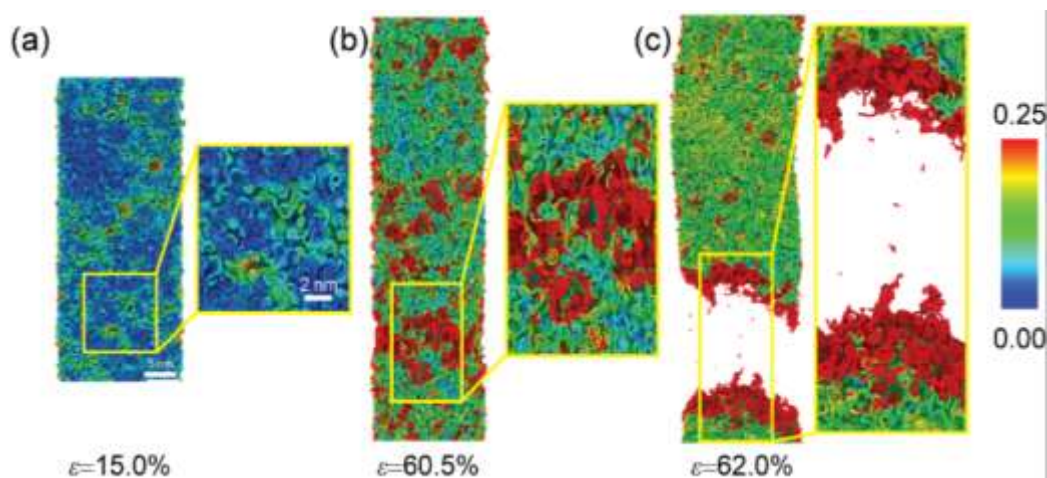


图 5.19 单轴拉伸过程中不同拉伸应变下,热解碳柱原子构型演化。原子用剪切应变染色。与清华大学航院钟磊同学合作。

5.4.2 压缩变形与破坏

图 5.20 展示了直径 20 nm 的热解碳柱单轴压缩的原子构型演化。如图 5.20 所示,在压缩开始阶段,初始弯曲的石墨烯单元相互靠近,导致弯曲加剧,相邻单层石墨烯发生相互滑移。随着压缩应变的增大,在局部区域产生较大的剪切应变,同时纳米孔洞逐渐闭合,整体微结构逐渐密实化。在大应变作用下,较大的剪切应变会导致局部区域的突然滑动甚至剪切破坏,从而导致应力波动。卸载后,存储于结构中的弹性应变能得到释放,石墨烯单元间距增加,使得碳柱发生部分恢复。

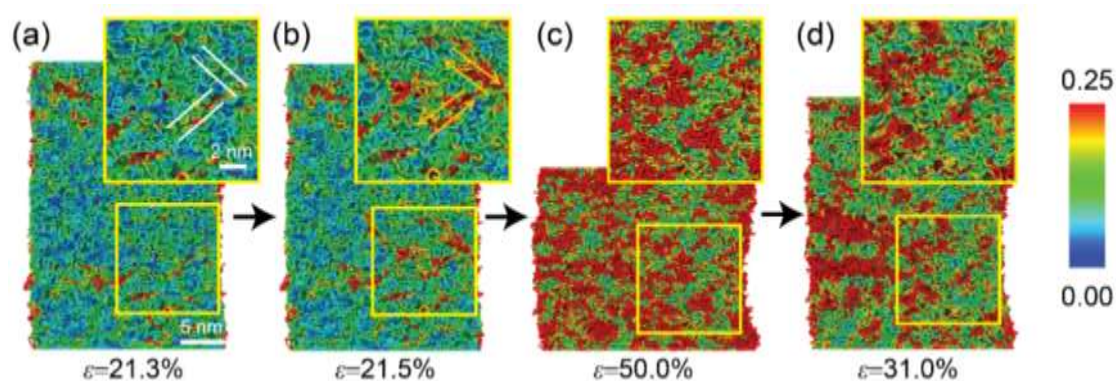


图 5.20 单轴压缩过程中不同压缩应变下,热解碳柱原子构型演化。原子用剪切应变染色。与清华大学航院钟磊同学合作。

5.5 与其他微纳米材料的力学性能比较

上述力学实验表明，热解碳具有大变形、高强度等特点，下面将它的力学性能与其他结构材料进行比较。

5.5.1 强度的比较

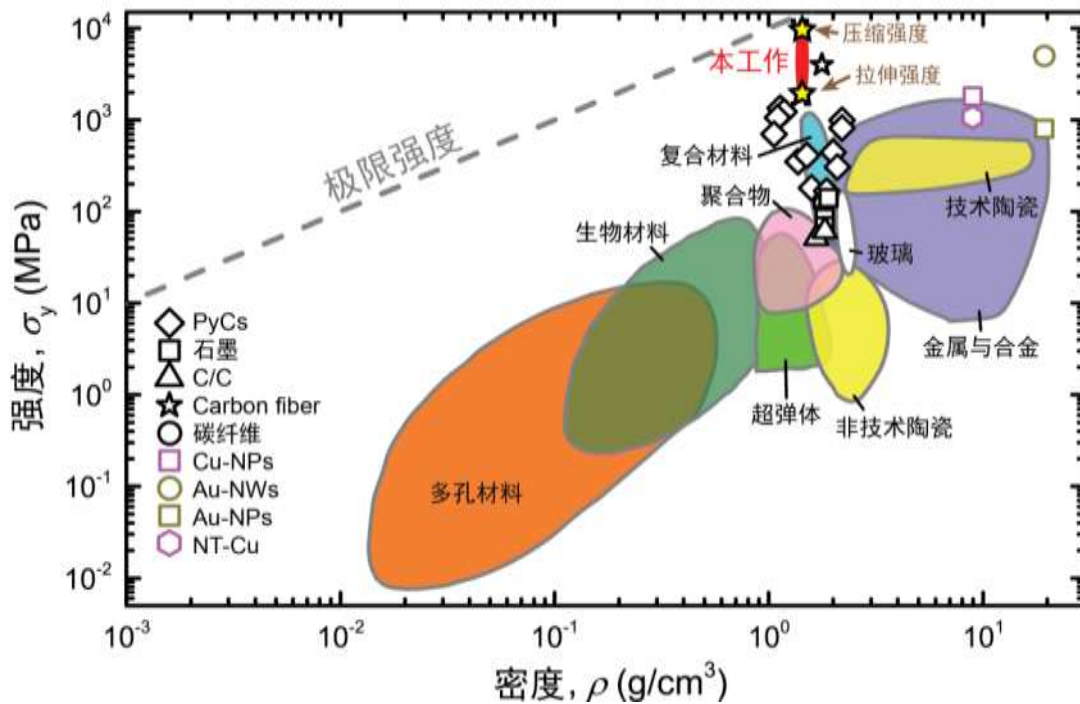


图 5.21 不同材料强度随密度变化的 Ashby 图。

图 5.21 展示了不同材料的强度与密度 Ashby 图，其中包括传统的结构材料^[143, 164, 167]和目前文献中报道的具有高强度的纳米材料等^[69, 151, 172-174]。从图中可以看出，热解碳微米柱的强度比大多数传统结构材料的强度高 1-3 个量级，包括热解碳块体材料 (PyCs)^[143, 164, 167]、石墨、碳纤维增强材料 (C/C)^[175]、氧化石墨烯纸 (GOP)^[172]、铜纳米柱 (Cu-NPs)^[173]、金纳米柱 (Au-NPs)^[174]、纳米孪晶铜 (NT-Cu)^[151]等，并且热解碳材料强度接近于结构材料强度的上限^[50]。碳纤维材料^[176]和金纳米线 (Au-NWs)^[69]的强度与热解碳的强度相当，但热解碳的密度分别为碳纤维材料和金纳米线密度的 79% 和 7.3%。

图 5.22 展示了不同材料的强度与破断裂应变 Ashby 图，其中包括形状记忆二氧化锆陶瓷^[148]、SU-8 复合材料^[155]、碳纤维^[176]、GOP^[172]、Cu-NPs^[173]、NT-Cu^[151]和锆基金属玻璃^[177]等。目前大多数材料的强度与变形能力是互斥的。从图 5.22 中可以看出，相对于其他结构材料，我们制备的热解碳材料在一定程度上克服了强

度-变形能力的相互制约。

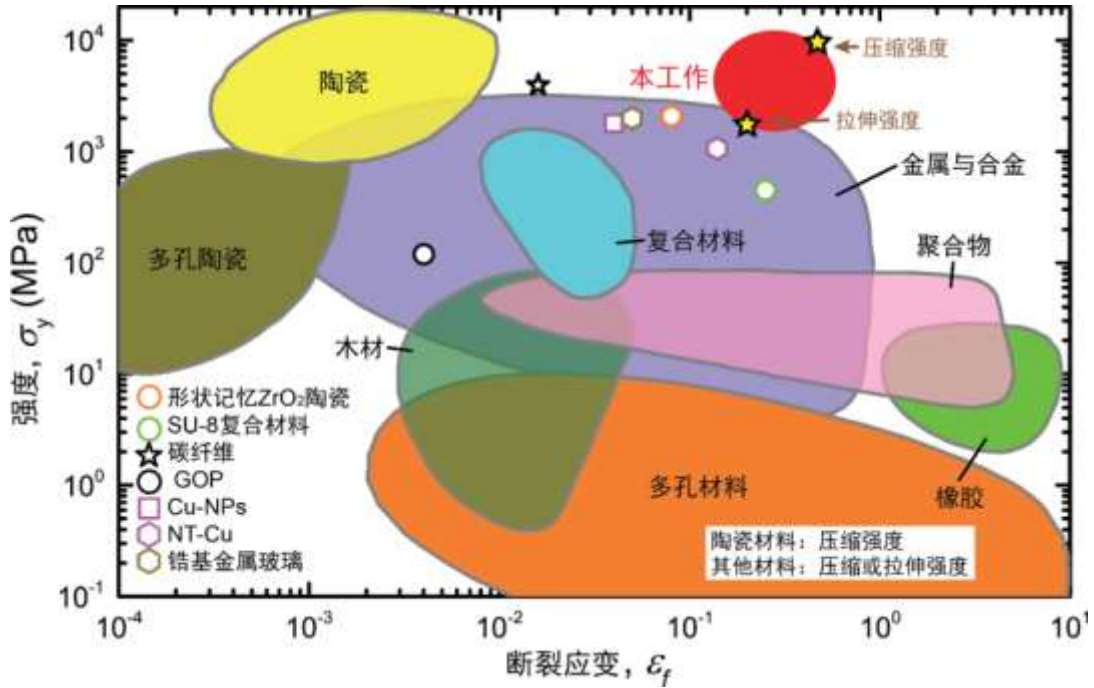


图 5.22 不同材料强度随破坏应变变化的 Ashby 图。

5.5.2 比强度的比较

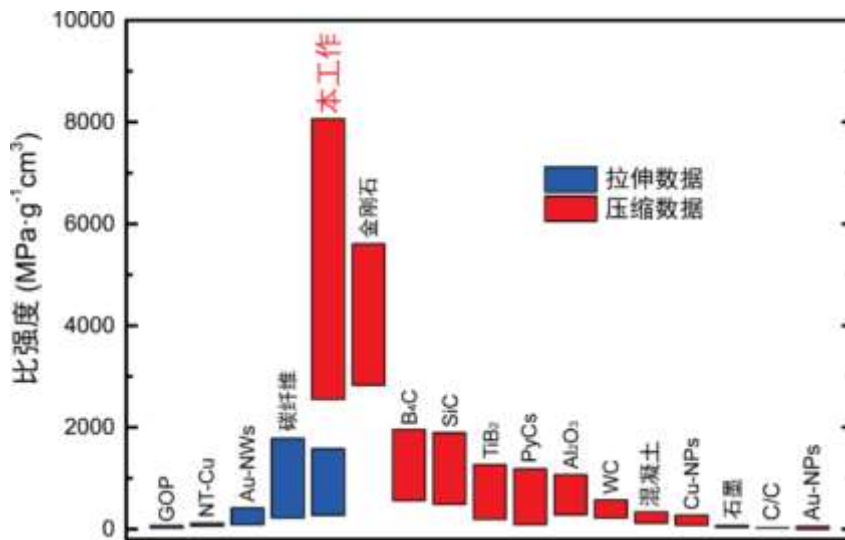


图 5.23 不同材料比拉伸强度和比压缩强度的对比。

图 5.23 展示了不同材料之间的比拉伸强度和比压缩强度的对比。热解碳材料拉伸强度达 2.5 GPa，压缩强度达 11.0 GPa，密度仅为 1.0-1.8 g/cm³，使得比拉伸强度达到 0.27-1.58 GPa g⁻¹cm³，比压缩强度达到 2.55-8.07 GPa g⁻¹cm³。热解碳的比拉伸强度比 GOP、NT-Cu 和 Au-NWs 高至少一个量级，与碳纤维的比拉伸强度相

当；对于比压缩强度，热解碳超越了目前具有最大比强度的金刚石材料（ $5.6 \text{ GPa g}^{-1}\text{cm}^3$ ）^[50]、常见的硬陶瓷材料（如 B_4C ， SiC 和 Al_2O_3 ）、金属纳米柱（ Cu-NPs ^[173] 和 Au-NPs ^[174]）以及一些碳材料（ PyCs ^[143, 164, 167]、 graphite 和 C/C ^[175]）。

图 5.24 展示了不同材料的比强度与破坏应变的 Ashby 图，其中包括具有优异力学性能的镁合金、铝合金、碳纤维增强树脂（CFRP）和金刚石等材料。从图 5.24 可以看出，热解碳占据了 Ashby 图中的右上方空白区域，兼具高的比强度和大的破坏应变。

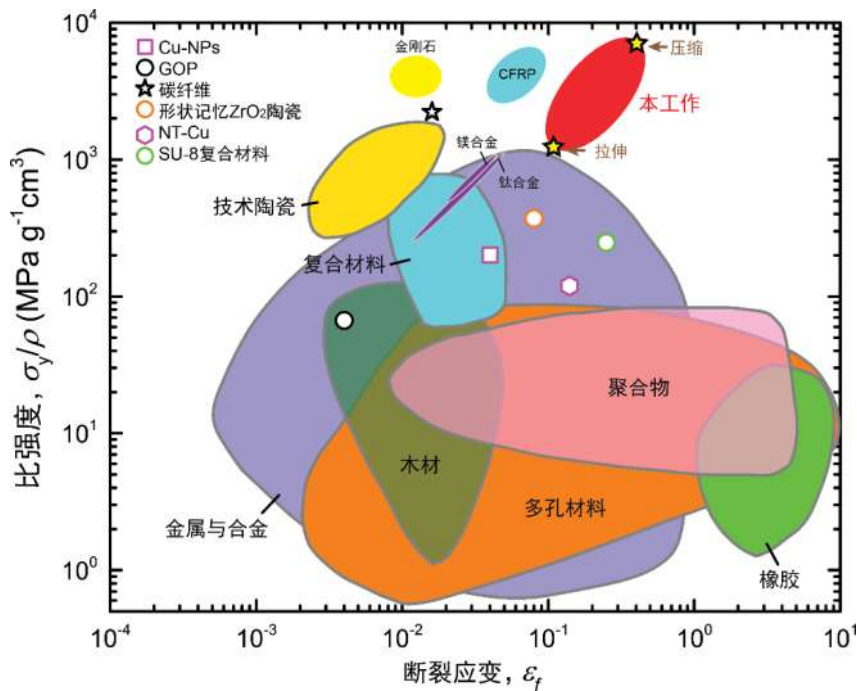


图 5.24 不同材料比强度随破坏应变变化的 Ashby 图。

5.6 本章小结

本章研究了一种兼具低密度、大变形、高强度、高比强度等优点的热解碳材料的微结构、力学性能和力学行为，主要的研究成果包含以下两个方面：

（一）热解碳微米柱的制备与微结构

通过双光子光刻技术和高温热解工艺制备了直径范围在 $0.7\text{-}12.7 \mu\text{m}$ 之间的热解碳微米柱。热解碳由特征尺寸在 $1.0\text{-}1.5 \text{ nm}$ 的弯曲单层石墨烯结构单元聚集组成，密度仅为 $1.0\text{-}1.8 \text{ g/cm}^3$ ，其中 sp^2 型杂化碳含量大于 96.5% 。

（二）热解碳微米柱的力学性能及变形机制

对微米柱进行了原位和离位单轴压缩与拉伸实验，观察了微米柱的变形行为，并测量了微米柱的拉伸与压缩强度。结果表明，微米柱的拉伸应变为 $10\text{-}25\%$ ，拉

伸强度分布为 0.8-2.5 GPa，符合双参数韦伯分布统计规律。微米柱最大压缩应变超过 40%，压缩强度具有尺寸效应，当微米柱直径大于 2.3 μm 时，其强度随直径的变化规律符合 Bazant 提出的压缩劈裂模型，当微米柱直径小于 2.3 μm 时，其强度介于 3.8-11.3 GPa 之间，与劈裂模型预测的极限强度吻合。由于热解碳的密度仅有 1.0-1.8 g/cm^3 ，使得热解碳的比强度高达 8.07 $\text{GPa}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{cm}^3$ ，高于金刚石（被认为具有最高比强度的块体材料）的比强度。热解碳这些优异力学性能，与其组成单元兼具面内高强度和面外大变形有密切关联。

第6章 超轻陶瓷纳米纤维海绵的高温力学性能及变形机理

6.1 本章引言

近些年来,人们制备了多种三维超弹性微纳米多孔材料,如石墨烯海绵^[52, 84]、碳纳米管气凝胶^[71]、聚合物泡沫^[4]、金属点阵^[32]等。这些三维超轻多孔材料具有孔隙率高、密度低、表面积大、力学性能稳定等优点^[178, 179],在组织培育、隔热防护、能量吸收、净化环保等领域具有广泛的应用前景^[180-183]。但是,由于组成这些多孔材料的基体材料,在高温下不能保持稳定,如碳材料在高温有氧环境下被烧蚀、聚合物在高温下会熔化或碳化、金属在高温下力学性能下降等,因此目前缺乏针对耐高温超轻多孔材料的研究。

陶瓷材料具有高强度、耐高温、化学性能稳定等优点^[59, 184],但由于其变形能力差、对缺陷敏感等缺点,极大地限制了弹性陶瓷多孔材料体系的研究和发展^[185]。近些年来,由陶瓷或陶瓷复合材料为基体材料制备得到的多孔结构大部分呈现为脆性^[37, 49]。最近 Greer 研究组通过 TPL 结合原子层沉积的方法制备得到了特征尺寸在 5-10 nm 之间的氧化铝纳米点阵多孔结构,该结构具有高强度、大变形和良好的可恢复性等特点。这是由于当结构的特征尺寸较小时,陶瓷材料呈现出缺陷不敏感性,且变形机制以屈曲为主导^[41]。通过上述方法得到的材料虽然力学性能十分优异,但是制备效率较低,大规模制备尚待解决。通过溶胶凝胶法和自组装法制备得到的一些纳米多孔氧化铝和氧化镧气凝胶具有密度低、隔热性好等优点,但其力学性能较差,有待进一步提升^[186-189]。到目前为止,在高温条件下对弹性陶瓷多孔材料的实验研究仍然是空白。

基于上述研究现状,本章将在高温条件下对超轻陶瓷多孔材料进行压缩实验,进而研究它们的力学性能和力学行为,并通过分子动力学方法研究其微结构对力学性能的影响。

6.2 超轻陶瓷纳米纤维海绵的制备与表征

6.2.1 超轻陶瓷纳米纤维海绵的制备

纳晶陶瓷纳米纤维由于其超大的长细比和纳米多晶微结构^[190, 191],具有较好的变形能力,可以作为三维超弹性聚集体的基本组成单元^[70]。电纺丝(electrospinning)技术利用高压电场使得前驱体溶液喷射形成纳米纤维,目前可以制备多种陶瓷纳

米纤维^[192]。然而通过电纺丝形成的纳米纤维簇在电场作用下通常会形成二维网络结构，而无法形成三维空间网络。通过改进电纺丝技术，将高压电场作用改为高压气体喷射，进而利用气纺丝 (blow-spinning) 技术制备纳米纤维 (图 6.1(a))。在喷射口前方，放置一个金属的收集装置，可以使得纳米纤维形成三维结构 (图 6.1(a))。相比电纺丝技术，气纺丝技术更为安全、经济和高效。

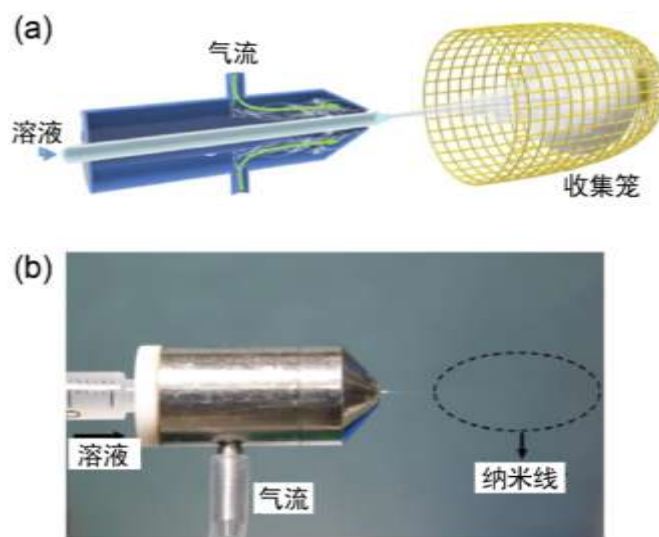


图 6.1 (a) 气纺丝技术喷射过程示意图；(b) 气纺丝技术实验装置。与清华大学材料学院伍晖老师研究组合作。

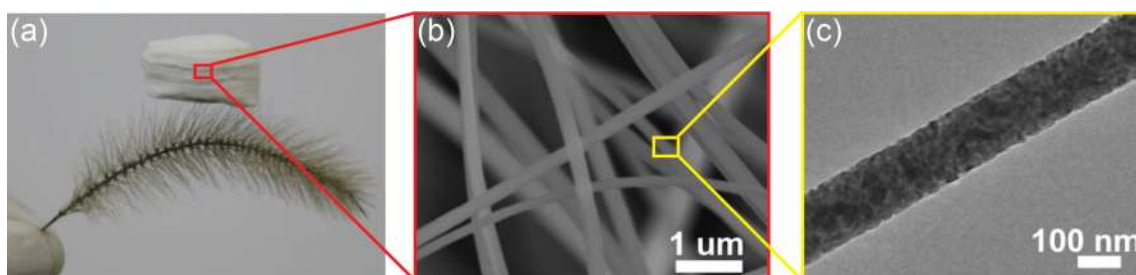


图 6.2 (a) 超轻陶瓷纳米纤维海绵材料；(b) 局部放大 SEM 图像；(c) 单根纳米多晶纳米纤维 TEM 图像。与清华大学材料学院伍晖老师研究组合作。

6.2.2 如图 6.1(b)所示，首先将前驱体溶液从直径为 0.16 mm 的枪口在 69 kPa 的高压气流的作用下泵射而出，气流在出口处速率可达 21 m/s，喷射而出的液体在气流作用下被伸长，并随着溶剂蒸发而固化。喷射出的纳米纤维被多孔收集装置收集，从而形成三维多孔海绵状结构。将收集得到的多孔材料在高温下烧结水解，最终形成陶瓷氧化物海绵材料。如经溶液喷射得到的 $\text{Ti}(\text{OBU})_4/\text{polyvinylpyrrolidone}$ (PVP) 海绵在 450 °C 下烧结 200 min，PVP 被烧除， $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ 水解形成纯 TiO_2 陶瓷海绵材料。利用类似过程可以

制备获得多种三维陶瓷海绵材料，包括 TiO_2 、 ZrO_2 、yttria-stabilized ZrO_2 (YSZ) 和 BaTiO_3 等。这些陶瓷海绵材料的密度仅为 $8\text{--}40\text{ mg/cm}^3$ ，与目前制得的超轻陶瓷气凝胶^[70]和陶瓷纳米点阵结构^[41]密度相当。超轻陶瓷纳米纤维海绵的微结构表征

图 6.2**Error! Reference source not found.**(b)展示了 TiO_2 陶瓷海绵材料的 SEM 图像。从图中可以看出，海绵材料由直径 $\sim 180\text{ nm}$ 的纳米纤维相互交织而成，孔隙率高达 99.7%。利用 TEM 观察单根纳米纤维，其微结构由晶粒尺寸 $\sim 10\text{ nm}$ 的纳米多晶构成（图 6.2**Error! Reference source not found.**(c)）。纳米纤维直径和晶粒尺寸是控制材料质量和性能的两个关键因素。通过控制前驱体浓度可以调控纳米纤维直径，例如提高 PVP 浓度，平均纳米纤维直径随之线性提高，当 PVP 浓度大于 8% 时，纳米纤维直径显著变大（图 6.3(a)）。烧结温度的提高，会增大纳米晶粒的平均尺寸，如图 6.9(a)所示为烧结温度在 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 时得到的纳米纤维 TEM 图像，与在 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结得到的纳米纤维 TEM 图像（图 6.9**Error! Reference source not found.**(c)）对比，不难看出，纳米纤维直径接近，但晶粒尺寸显著增大至 $\sim 50\text{ nm}$ 。图 6.3(b)展示了不同烧结温度下的 TiO_2 纳米纤维 XRD 曲线。XRD 数据表明，随着烧结温度增加， TiO_2 由纯的锐钛矿相(anatase)相转变为锐钛矿和金红石(rutile)的混合相，且通过半峰宽分析得到平均晶粒尺寸由 $\sim 11\text{ nm}$ 增大至 $\sim 34\text{ nm}$ ，与 TEM 观察相符。随后的力学实验也表明，晶粒尺寸是影响材料力学性能的一个重要因素。

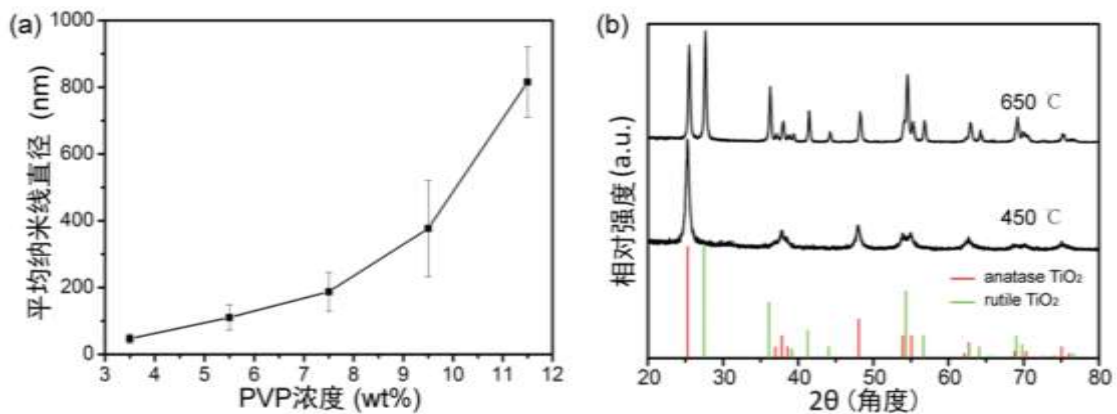


图 6.3 (a) 平均纳米纤维直径随 PVP 浓度变化规律；(b) 不同烧结温度下 TiO_2 纳米纤维的 XRD 对比。与清华大学材料学院伍晖老师研究组合作。

6.3 常温力学测试与结果

6.3.1 原位电镜测试与循环加载

利用 Hysitron PI85 PicoIndenter 对陶瓷海绵材料进行原位 SEM 压缩实验, 受仪器力分辨率和压头直径的制约, 测试样品为边长为~1 mm 的立方小块 (从宏观大块样品中切割而来)。测试时将一轻质金属平板放置于样品表面, 保证压缩过程中样品随压头的下移而发生整体变形 (图 6.4(a))。图 6.4(b)展示了密度约为 35 mg/cm^3 的 TiO_2 陶瓷海绵材料最大压缩应变分别为 10%, 20% 和 30% 的多周应力-应变曲线。图 6.5 展示了 TiO_2 海绵样品在变形过程中 SEM 图像。从图中可以看出, 当压缩应变最大为 30% 时, 卸载后样品几乎完全恢复到初始状态。当应变增加时, 海绵中孔洞变得密实, 形成“之”字状类弹簧结构, 卸载后可以恢复至初始状态。当最大压缩应变增大至 40% 和 50% 时 (图 6.4(c)), 第一周加载中应力出现明显波动和突降。这些应力波动或突降对应于材料内部的不可逆变形, 如纳米纤维的断裂破坏、结构形状重组等。在最大应变为 40% 的第一周加载后, 材料整体高度变为初始高度的 89%。从第二周开始, 最大应力值仍然可以达到第一周的最大应力, 意味着结构局部破坏但并不显著影响整体材料的承载能力。此外, 当压缩应变达到 50% 时, 应力明显上升, 高达 200 kPa, 说明结构发生密实化。该海绵材料的最高应力值要大于在类似密度和应变下的金属微米点阵^[32]、聚合物泡沫^[4]、碳基海绵材料^[193]等的最高应力值。图 6.6(a)展示了最大应变为 23% 的 100 周循环的应力-应变曲线。从图中可以看出, 100 周后最高应力为第一周时的 73%, 残余应变为 7%。

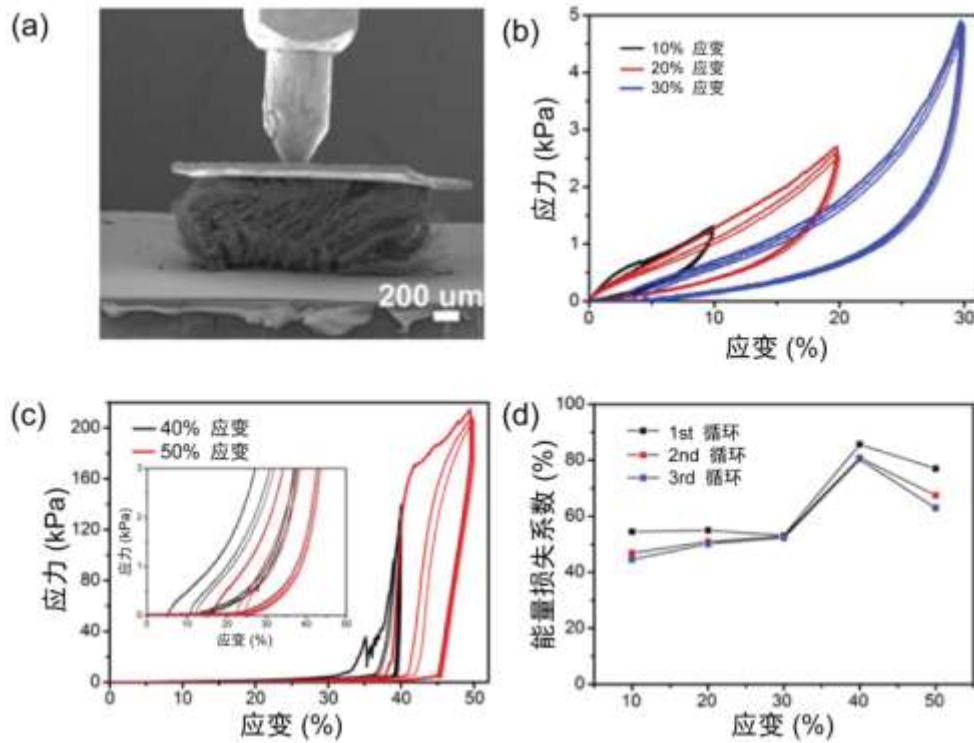


图 6.4 (a) 原位 SEM 实验装置图像；(b) 常温下，TiO₂ 陶瓷海绵最大应变为 10-30% 的原位 SEM 应力-应变曲线；(c) 常温下，TiO₂ 陶瓷海绵最大应变为 40-50% 的原位 SEM 应力-应变曲线；(d) 常温下，前三周能量耗散系数随最大应变变化曲线。

对于多孔海绵材料而言，能量吸收或能量耗散系数为两个重要的衡量指标^[4]。当最大应变为 50% 时，第一周加载对应的单位体积吸收能量为 38.1 mJ/cm³，单位体积耗散能量为 29.6 mJ/cm³，计算得到能量耗散系数为 77.8%，该数值高于近年来文献报道的其他多孔材料的能量耗散系数^[32, 193, 194]。图 6.4(d) 统计了不同最大应变下能量耗散系数随前三周循环的变化规律。当最大应变为 10-40% 时，能量耗散系数从 50% 增长至 80%，该值与文献报道中的一些气凝胶等材料的数值相当^[162, 194]；当最大应变为 50% 时，能量耗散系数下降，这是由于材料内部结构在第一周发生大量破坏所导致的。图 6.6(b) 统计了最高应力和能量耗散系数随循环次数的变化。在 100 周的循环加载中，最高应力随循环次数增加而缓慢下降，但能量耗散系数初始下降，在 10 周循环后收敛至 37%。

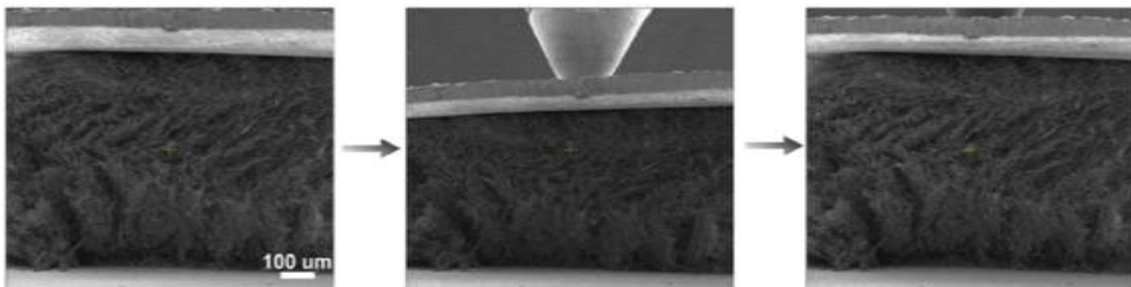


图 6.5 常温下，最大应变为 30% 时压缩变形 SEM 图像。

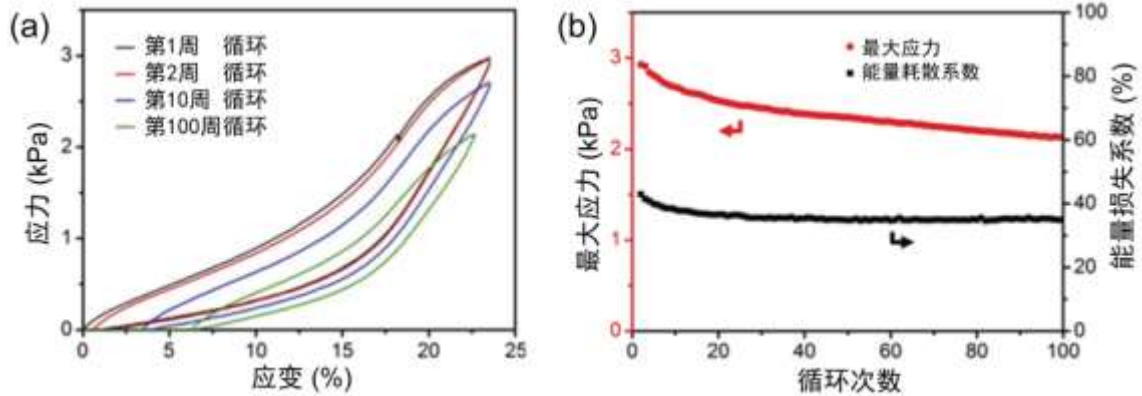


图 6.6 (a) 常温下，TiO₂ 陶瓷海绵 100 周循环加载原位 SEM 实验应力-应变曲线； (b) 常温下，最大应力和能量耗散系数随循环次数的变化曲线。

6.3.2 宏观实验与结果

图 6.7 分别展示了 TiO₂、ZrO₂ 和 BaTiO₃ 陶瓷纳米纤维海绵材料宏观样品的定性测试。使用平头镊子分别压缩块体样品至原始高度的约 50%，释放镊子后，样品立刻恢复至初始状态。密度为 8.5 mg/cm³ 的 TiO₂ 陶瓷海绵材料宏观样品进行最大应变为 50% 的 100 周循环加载实验，应力-应变曲线如图 6.8(b) 所示。100 周测试后，残余应变为 13%，最高应力为第一周最高应力的 90%。材料的变形过程（图 6.8(a)）表明，100 周加载后整体结构几乎恢复为初始形态，由于缺少边界处引入的缺陷，宏观样品相比于原位实验样品具有更为优异的超弹性性能。

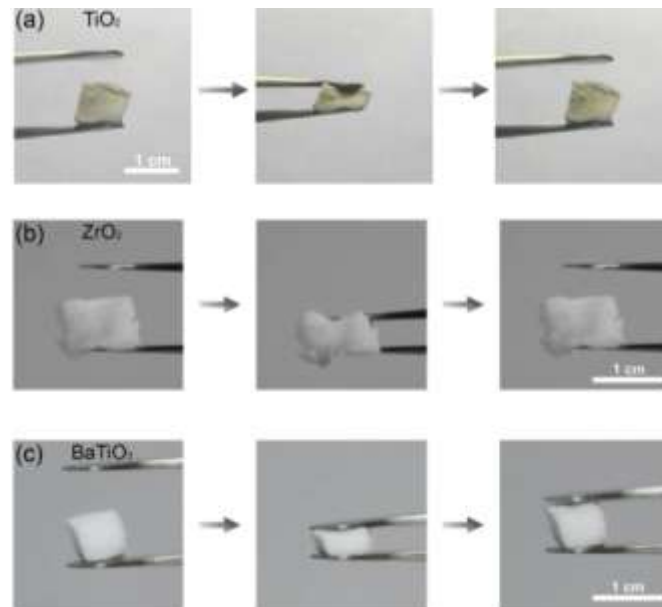


图 6.7 (a) TiO₂、(b) ZrO₂ 和 (c) BaTiO₃ 陶瓷纳米纤维海绵材料宏观样品的定性压缩实验。

与清华大学材料学院伍晖老师研究组合作。

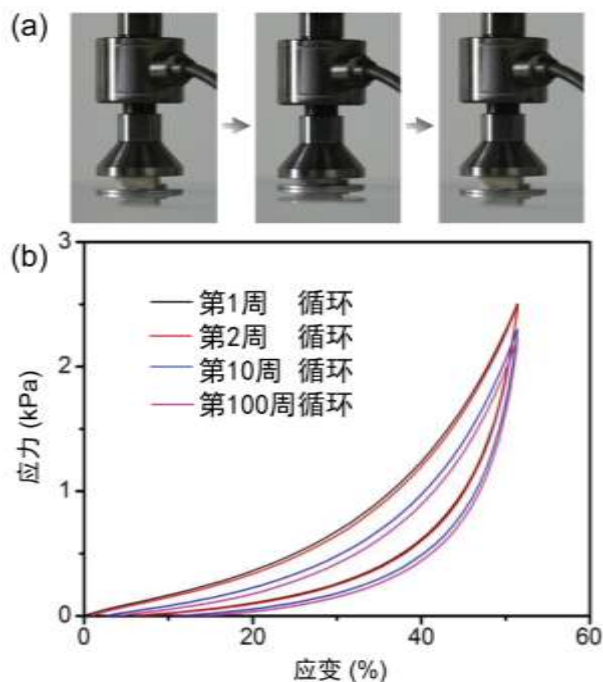


图 6.8 常温下，TiO₂ 陶瓷海绵 100 周循环加载宏观实验 (a) 变形过程；(b) 应力-应变曲线。

6.3.3 晶粒大小对变形的影响

图 6.9(b)为烧结温度为 650 ℃ 时密度为 $\sim 30 \text{ mg/cm}^3$ 的 TiO₂ 陶瓷海绵材料压缩应力-应变曲线。从第 1 周至第 10 周曲线中可以看出，每一周曲线中均有大量的应力突降，每一次应力突降均对应于材料内部纳米纤维的局部破坏。这意味着晶粒较大的纳米纤维相比于小晶粒纳米纤维更脆。同时可以看出，即使在大晶粒情况下，整体材料的最高应力和回弹性并未受到显著影响。在 10 周循环实验后，材料残余应变仅为 3%，最高应力为第一周最高应力的 90%，这些指标与小晶粒陶瓷海绵材料相当。原因在于整体结构是由纳米纤维相互交织而成，即使部分纳米纤维发生断裂和破坏，各个纳米纤维间仍有相互支撑作用。上述分析表明，我们制备的陶瓷纳米纤维海绵材料有良好的结构稳定性。

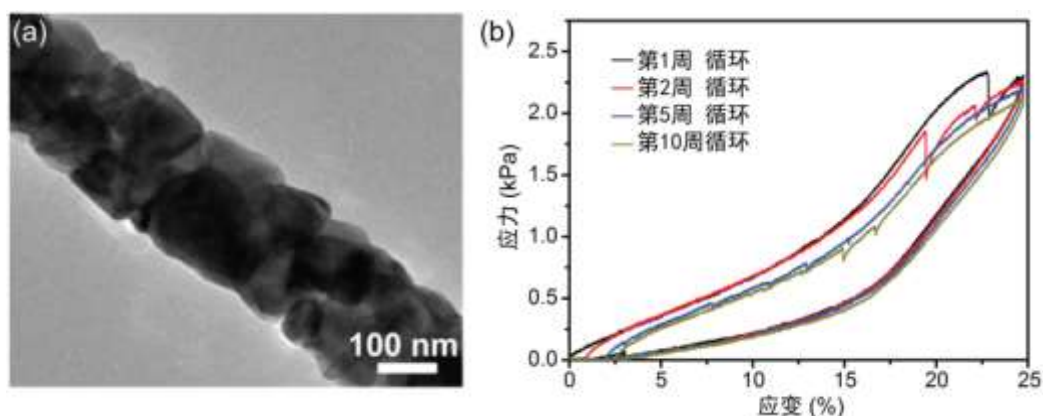


图 6.9 (a) 烧结温度为 650 ℃ 时 TiO₂ 纳米纤维 TEM 图像; (b) 常温下, 650 ℃ 烧结温度下 TiO₂ 陶瓷海绵 10 周循环加载原位 SEM 实验应力-应变曲线。

6.4 高温力学测试与结果

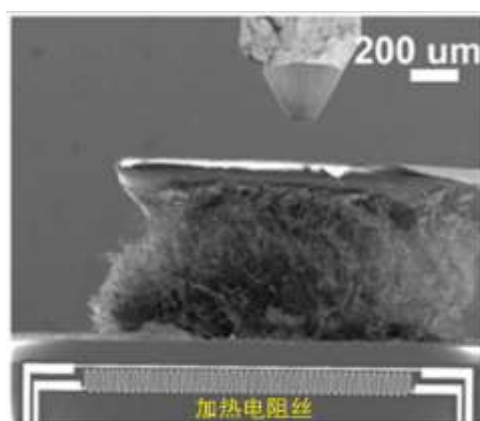


图 6.10 搭载了高温加热模块的实验装置 SEM 图像。

在本节中, 将对陶瓷纳米纤维海绵材料在 400 ℃ 至~1300 ℃ 高温下进行定性/定量力学实验。400 ℃ 高温实验采用搭载了微机电系统高温加热模块的 Hysitron PI 85 PicoIndenter 进行 SEM 原位测试(图 6.10), 样品下方的弯曲部分为加热电阻丝; 400-800 ℃ 高温实验采用搭载了高温热台的 Hysitron TI 950 离位纳米压痕仪进行实验; ~1300 ℃ 高温定性实验在甲烷火焰中进行。

6.4.1 原位电镜高温测试与循环加载

将样品在 400 ℃ 高温下加热保持 30 min, 使样品整体温度均达到 400 ℃。图 6.11(a)展示了变形过程中 SEM 图像。图 6.11(b)为 400 ℃ 下密度为 40 mg/cm³ 的 TiO₂ 陶瓷海绵样品应力-应变曲线。在最大应变为 23% 的 10 周加载后, 曲线的残余应变

为5%。此外，第一周测试的单位体积耗散能量为 1.52 mJ/cm^3 ，最高应力和能量耗散系数均分别收敛至 8 kPa 和 40% （图 6.11(c)）。这些指标与常温实验数据相当，表明该材料在 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 下仍然保持良好的弹性。

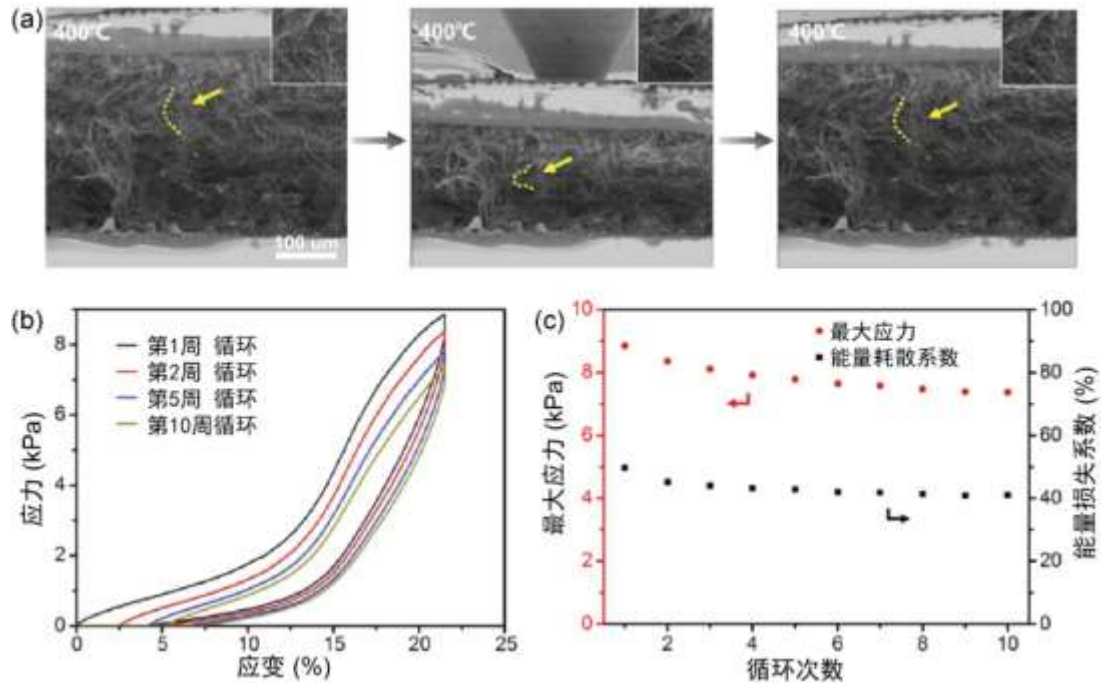


图 6.11 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 高温下，最大应变为 23% 时 TiO_2 陶瓷海绵 (a) 变形过程 SEM 图像；(b) 10 周循环加载原位 SEM 应力-应变曲线；(c) 最大应力和能量耗散系数随循环次数变化曲线。

拟合常温与高温下第一次加载曲线的线弹性段斜率得到其杨氏模量，并标注于模量-相对密度的 Ashby 图（图 6.12）中，与其他泡沫材料如聚合物海绵气凝胶^[70]、氧化铝气凝胶^[195]、碳纳米管气凝胶^[53, 131, 196]、氧化硅气凝胶^[197]的力学性能进行比较，结果表明该陶瓷海绵材料的数据点落在聚合物海绵^[70]和氧化硅气凝胶^[197]材料数据的拟合直线上，压缩模量随相对密度按照 $E \sim (\rho/\rho_s)^2$ 规律变化，这符合弯曲主导型多孔材料的理论预测^[4]，且高温数据与常温结果一致，意味着该材料具有在高温极端条件下应用的潜力。

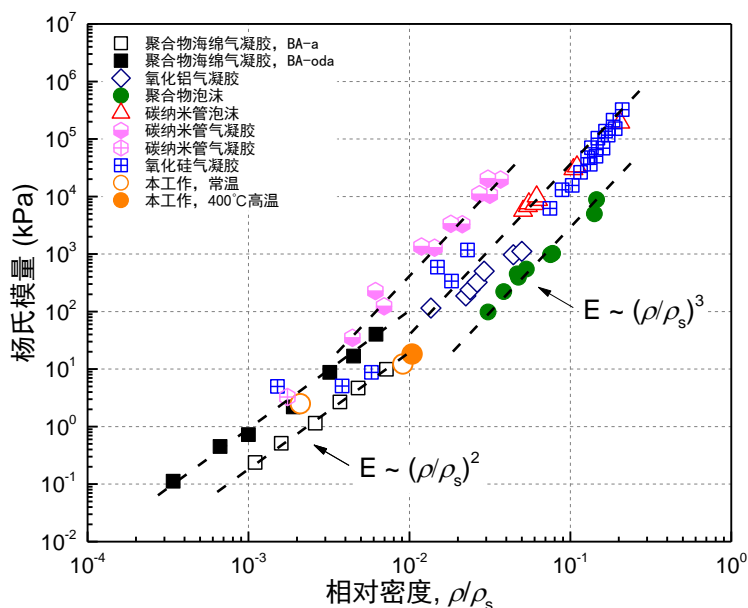


图 6.12 不同泡沫多孔材料与本工作中制备的海绵材料杨氏模量随相对密度变化的 Ashby 图。

6.4.2 非原位高温实验

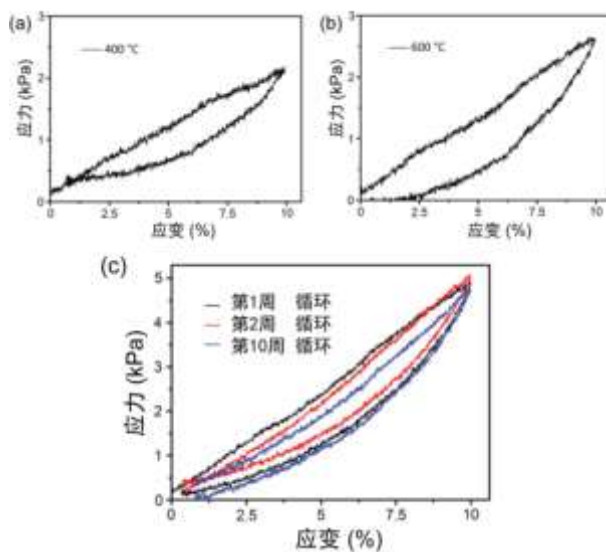


图 6.13 (a) 400 °C (b) 600 °C (c) 800 °C 高温下 YSZ 陶瓷纳米纤维海绵离位实验的应力-应变曲线。

当 TiO_2 纳米纤维加热温度高于 400 °C 时, 晶粒尺寸长大的同时会伴随着相变, 因此高于 400 °C 的高温实验采用 YSZ 陶瓷样品进行测试。图 6.13 分别展示了温度为 400 °C、600 °C 和 800 °C 下 YSZ 陶瓷海绵材料的应力-应变曲线。由于仪器的最大位移量程所限, 最大应变限制于 10%。800 °C 下的 10 周应力-应变曲线(图 6.13(c))

表明,在多周加载后残余应变仅为1%,证明了该材料在800 ℃高温条件下同样保持有高温弹性。

6.4.3 定性高温实验

甲烷火焰温度分布如图6.14(a)所示,内焰与外焰温度分别高达1375 ℃和1479 ℃。将YSZ陶瓷海绵在甲烷火焰中加热10 min,整体材料没有发生收缩和断裂,外观无明显变化。在火焰中用平头镊子进行压缩,压缩应变约为整体高度的20%,释放后材料恢复为原状(图6.14(b))。实验结果表明,即使在~1300 ℃高温极端环境下,该陶瓷海绵材料仍然能够保持良好的力学回弹性。

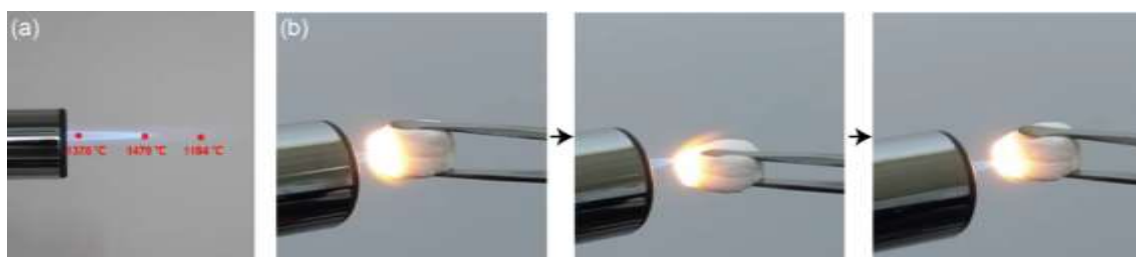


图 6.14 (a) 甲烷火焰温度分布; (b) YSZ 陶瓷海绵材料在~1300 ℃高温下性质稳定,具有回弹性。

6.5 超轻陶瓷海绵材料的变形机制

6.5.1 多孔结构的变形机制

上述常温及高温实验表明,材料在应变小于30%时,发生几乎完全的弹性恢复,且具有较大的能量耗散系数,这与材料内部结构息息相关。观察变形过程中的局部细节(图6.15(a)),随着应变增大,初始弯曲的长细纳米纤维弯曲加剧、相邻纳米纤维发生相对滑移、并出现部分纳米纤维的断裂,卸载后弯曲加剧的纳米纤维和发生相对滑移的纳米纤维均恢复初始形态。这些可逆的变形使得材料在30%应变下发生回弹,而弯曲、摩擦以及纳米纤维的断裂则是使得材料具有高能量耗散系数的主要变形机制(图6.15(b))。

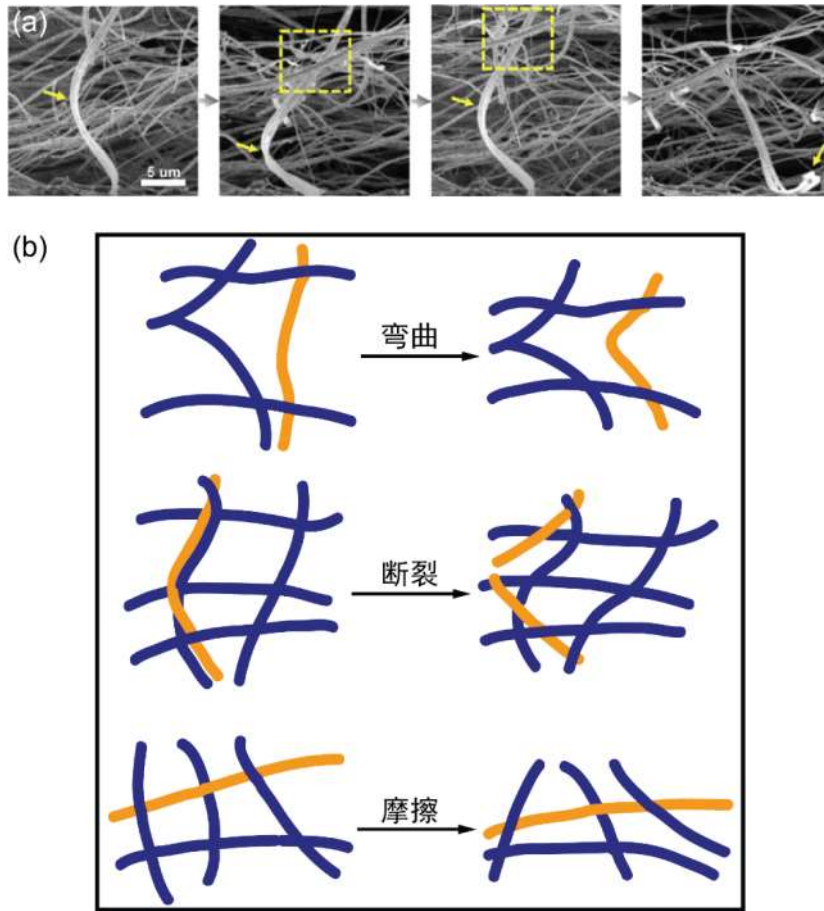


图 6.15 (a) 压缩变形过程局部放大 SEM 图像；(b) 弯曲、断裂和相互滑动摩擦是能量耗散的三大主要机制。

之前研究表明，晶粒尺寸也是影响材料力学行为的一个重要因素。因此，在下一小节中将利用分子动力学模拟，重点研究不同晶粒尺寸下 TiO_2 纳晶陶瓷材料的力学行为。

6.5.2 纳晶 TiO_2 陶瓷塑性变形的分子动力学模拟

6.5.2.1 纳晶 TiO_2 陶瓷拉压变形及晶粒尺寸的影响

(一) 模型建立

首先建立纳晶态和非晶态 TiO_2 原子模型。如图 6.16(a)所示，纳晶态 TiO_2 原子模型采用锐钛矿相（图 6.16(b)），与上述实验得到的纳晶态 TiO_2 纳米纤维保持一致。多晶构型利用 Voronoi 法生成^[198]，晶粒尺寸分别为 2 nm、4 nm 和 6 nm，整体结构尺寸为 $8 \times 8 \times 8 \sim 24 \times 24 \times 24 \text{ nm}^3$ ，包含 64 个晶粒。为了排除晶粒尺寸有限的情况下，多晶构型对力学行为的影响，三个模型中除晶粒尺寸不同外，每个晶粒的相对位置及取向完全相同，最大样品包含原子数量为 $\sim 1,680,400$ 个原子。 TiO_2 非晶

模型参照 Murali 等^[199]生成非晶样品方法，通过将晶粒尺寸为 2 nm 的多晶样品进行高温熔化并进行淬火处理得到。高温熔化： TiO_2 的熔点为 1668 °C，因此在该过程中将纳米多晶 TiO_2 在 1 K 下弛豫 50 ps 后升温至 2500 K，升温过程时长为 200 ps，随后保持 2500 K 温度下弛豫 100 ps；淬火降温：将熔化的 TiO_2 模型从 2500 K 经历 400 ps 降温至室温 300 K，并继续在 300 K 下弛豫 100 ps，使整体结构能量最小，保持稳定。全部过程中温度控制均采用 Nose-Hoover 热浴法。非晶化的 TiO_2 原子模型如图 6.16(c)所示，其 RDF（图 6.16(d)）表明除去第一个最高峰（对应于 Ti-O 键长 0.19 nm）外，无明显特征峰，且函数随径向距离增大而收敛于 1，证明该原子模型具有短程有序、长程无序的特点，是非晶结构的典型特征。模拟的时间步长为 1.0 fs，x、y、z 三轴方向均为周期性边界。在加载过程之前进行能量最小化，并在 NPT 系综下控制系统温度为 300 K 进行动态弛豫。单轴拉伸或压缩的加载过程保持应变率为 $5 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ ，并通过 NPT 系统控制非拉伸/压缩方向应力为零^[200]。

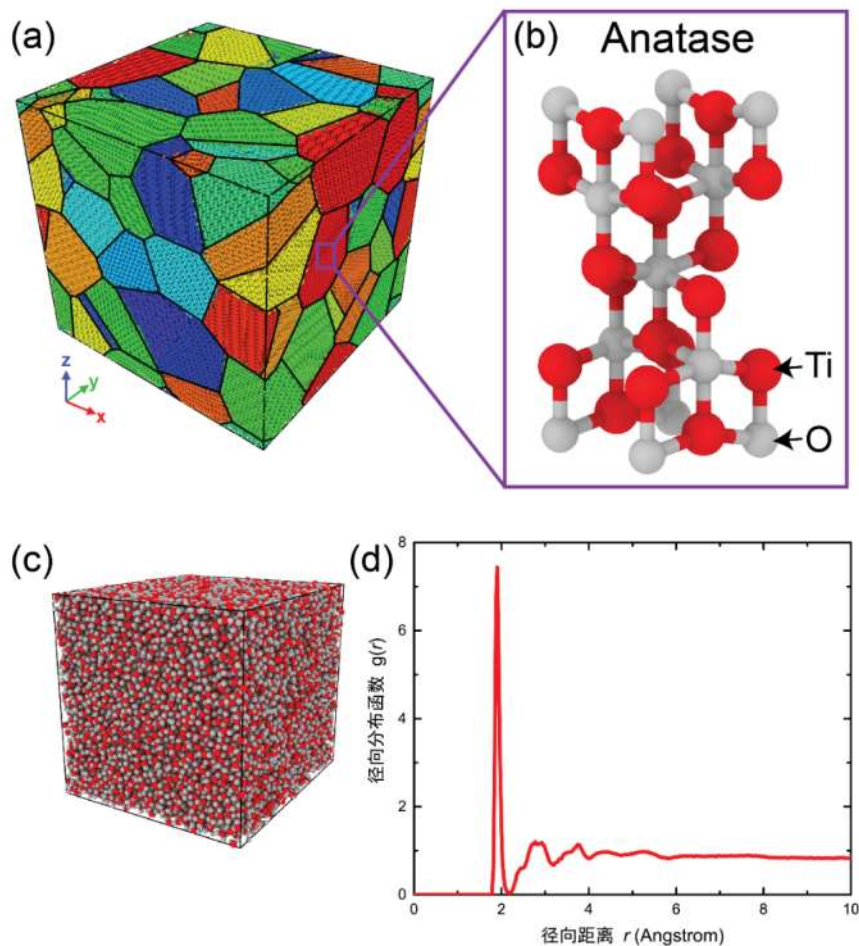


图 6.16 (a) 纳晶态 TiO_2 原子构型示意图；(b) Anatase 相特征单胞结构；(c) 非晶态 TiO_2 原子构型示意图；(d) 非晶态 TiO_2 的 RDF 曲线。

(二) 势函数选择

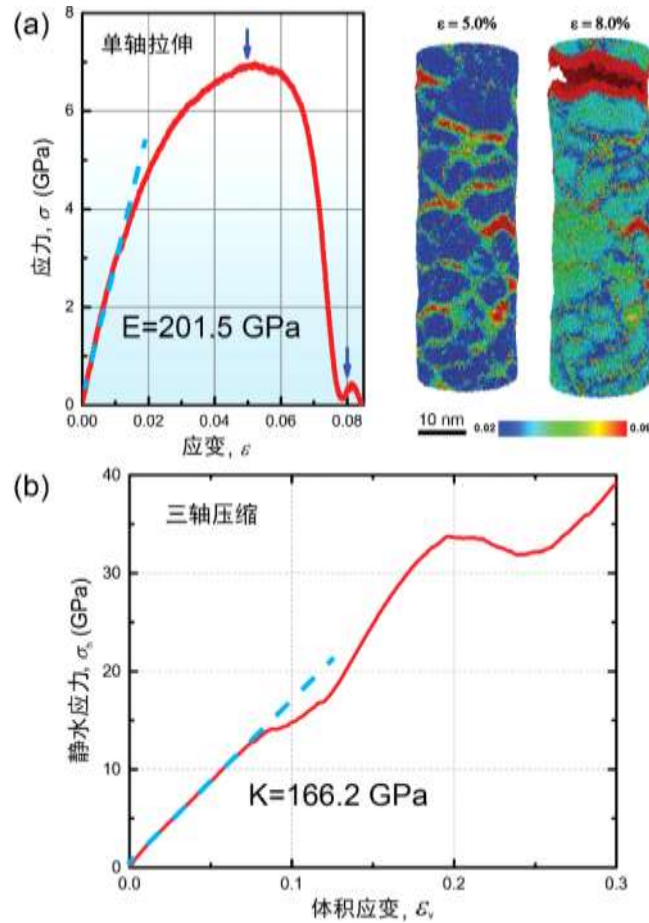


图 6.17 (a) 晶粒尺寸为 6 nm、直径为 20 nm 的 TiO₂ 纳米柱单轴拉伸曲线及应变分别为 5.0% 和 8.0% 时对应的变形剪切应变云图; (b) 晶粒尺寸为 6 nm 的 TiO₂ 立方体三轴压缩的静水应力-体积应变曲线。

近年来,已经发展得到多种势函数来描述 TiO₂ 材料的原子间相互作用^[201-205], 包括 Matsui 和 Akaogi (MA) 提出的对势^[203], 以及目前应用最为广泛的 Swamy 和 Gale 提出的变电量势^[125]等。MA 对势中包含库伦力、弥散及相互排斥作用力; 变电量势在基本的 Morse 对势基础上考虑量子电荷平衡, 因此又被称为 MS-Q 势。该对势由库伦相互作用和无静电的 Morse 相互作用组成。由于 MS-Q 势引入了量子能量平衡, 因而计算代价更大, 但 MS-Q 势可以准确预测几乎所有 Ti-O 化合物的晶体结构, 多种化合物的弹性常数和稳定态, 以及能够预测金红石相的 (100) 面形成能。相较 MA 势而言, MS-Q 势能更好的预测低压相(例如金红石、锐钛矿、板钛矿等)的体积模量, 且 MS-Q 势在低压和高压相图中均能较好吻合多种结构的热平衡、相平衡参数等^[206]。因此在本小节中采用 MS-Q 势函数来描述 TiO₂ 中原子间相互作用力。

为了进一步验证 MS-Q 势函数的准确性，这里计算了锐钛矿相 TiO_2 的弹性常数。图 6.17(a)展示了晶粒尺寸为 6 nm、直径为 20 nm 的 TiO_2 纳米线的单轴拉伸应力-应变曲线。拟合线性段得到杨氏模量为 201.5 ± 17.5 GPa，与压痕实验测得的杨氏模量实验值 170 GPa 相当^[207]。图 6.17(a)右侧展示了应变分别为 5% 和 8% 时剪切应变云图。应变为 5% 时，对应于应力-应变曲线上最高点，较大的剪切应变主要集中在晶界处；应变为 8% 时，纳米纤维发生沿晶断裂，断口相对平整，与拉伸方向垂直。对晶粒尺寸为 6 nm 的 TiO_2 立方体进行三轴静水压缩模拟。图 6.17(b)为静水压缩的静水压力-体积应变曲线，拟合线性段得到体模量为 166.2 ± 3.0 GPa，与实验中晶粒尺寸为 4-6 nm 的样品测得的体积模量 165-185 GPa 相一致^[208]。上述模拟结果均证明了 MS-Q 势能够很好地描述锐钛矿相 TiO_2 的力学性能。

(三) 单轴拉伸及超塑性

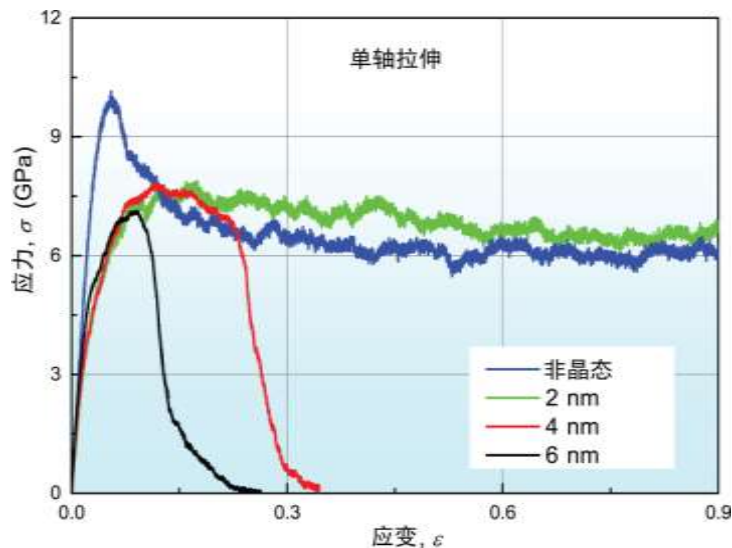


图 6.18 不同晶粒尺寸和非晶态 TiO_2 单轴拉伸应力-应变曲线。

图 6.18 展示了不同晶粒尺寸和非晶态 TiO_2 的单轴拉伸应力-应变曲线。所有曲线在初始阶段经历~3%应变的线弹性段，随后应力随着应变增加而增大，但会与初始线性段发生偏离。当晶粒尺寸为 6 nm 和 4 nm 时，最高应力对应的应变分别为 9.1% 和 12.3%，断裂应变分别为 26.3% 和 34.1%。对比图 6.17(a)，晶粒尺寸相同时，由于边界条件的不同，会影响裂纹成形时对应的应变值。当晶粒尺寸为 2 nm 时，应力峰值对应的应变为 16.9%，随后流动应力保持在应力峰值附近波动，且应变达到 90% 时应力无明显下降。对于非晶态 TiO_2 ，应力达到峰值后回落至一个相对稳定的平台，其应力水平与 2 nm 纳晶样品的应力水平相当，且应变达到 90% 时，应力值无明显下降。上述曲线表明，在晶粒尺寸小于 4 nm 时，钛矿相的 TiO_2 陶瓷在常温下会发生超塑性变形。

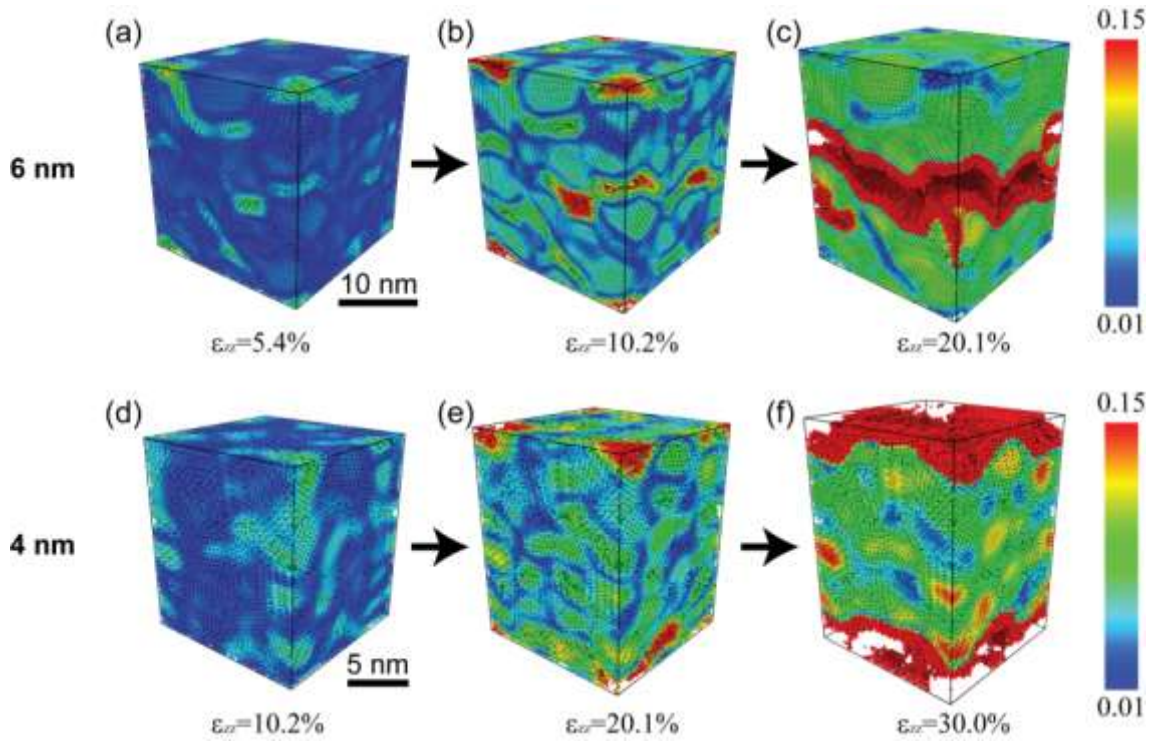


图 6.19 晶粒尺寸分别为 (a-c) 6 nm 和 (d-f) 4 nm 时纳米多晶 TiO_2 的单轴拉伸变形原子构型云图。原子通过剪切应变着色。

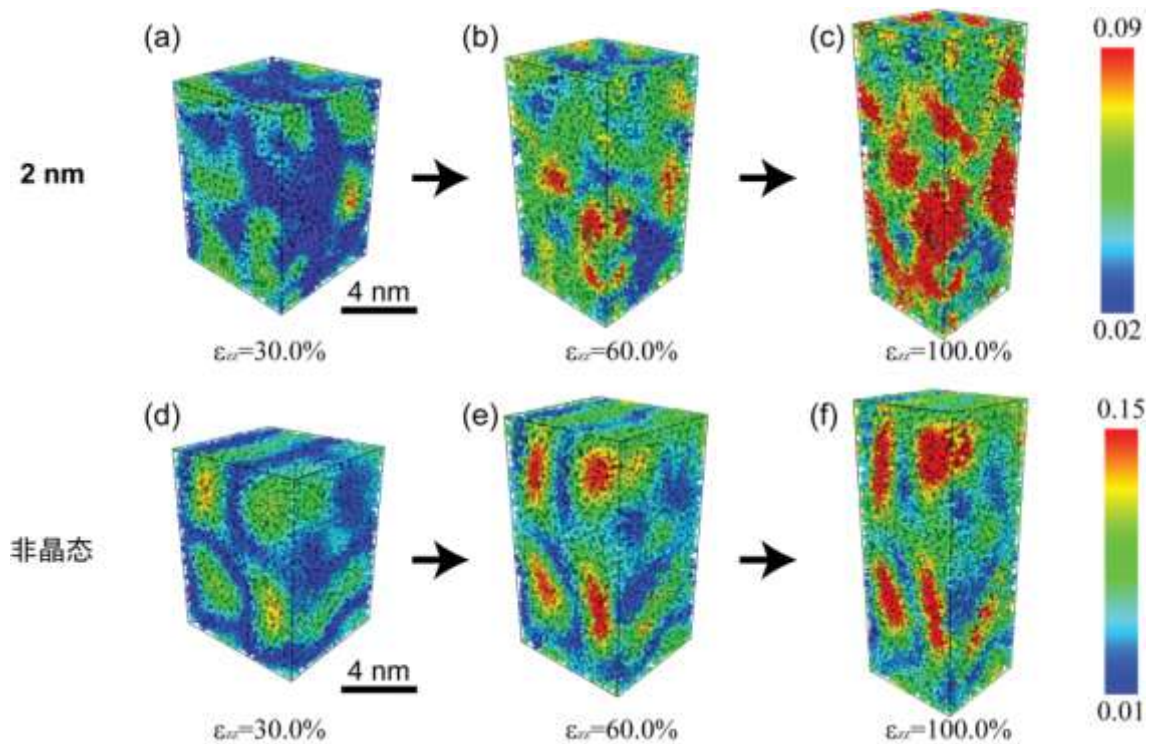


图 6.20 (a-c) 晶粒尺寸为 2 nm 和 (d-f) 非晶态 TiO_2 的单轴拉伸变形原子构型云图。原子通过剪切应变着色。

以往的研究中发现,陶瓷的晶粒尺寸达到微米量级时,在 1000 ℃ 以上高温和应变率大于 10^{-4} s^{-1} 条件下,陶瓷材料会实现超塑性^[209-211]。Kim 等人^[212]发现 ZrO_2 -spinel- Al_2O_3 复合陶瓷在温度高于 1500 ℃、应变率为 1 s^{-1} 的条件下可以实现 390% 的拉伸应变。这一超塑性来源于亚微米尺寸的多相结构、晶界滑移、以及 ZrO_2 内部的位错滑移。一些实验表明,当晶粒尺寸达到纳米量级时,原本脆性陶瓷材料会具有较好的延展性,当温度低于 200 ℃ 时拉伸应变可以达到~100%^[213]。此外,纳米多晶 SiC 的分子动力学模拟结果表明,常温下随着晶粒尺寸从 6 nm 降至 2 nm 时,材料的塑性变形能力显著增强^[214]。我们的分子动力学模拟结论与上述文献报道的结论一致,即当多晶陶瓷的晶粒尺寸达到纳米量级时,在室温下和高应变率条件下,材料可以实现超塑性变形。

图 6.19 展示了晶粒尺寸为 6 nm 和 4 nm 的纳米多晶模型在拉伸过程中不同拉伸应变下的原子构型云图。在图中原子采用剪切应变染色。当不同晶粒尺寸的构型拉伸应变分别为 5.4% 和 10.2% 时(图 6.19(a)(d)),在晶界附近出现较大的剪切应变,但没有裂纹产生;随着应变分别增大至 10.2% 和 20.1% 时(图 6.19(b)(e)),在剪切应变较大处产生微裂纹;微裂纹沿着晶界扩展,使得构型最终发生沿晶断裂。当晶粒尺寸为 2 nm 时,在 30% 拉伸应变时,较大的剪切应变局域在晶界附近,此时晶界滑移为主导变形机制(图 6.20(a))。随着应变增加,一些纳米孔洞在大应变处形核,但这些纳米孔洞并不会发生相互融合,只是随着应变的增加而长大(图 6.20(b-c))。由此看出,纳米孔洞的萌生和长大是纳米晶 TiO_2 延展性显著提高的主要原因。前人利用分子动力学模拟研究了纳米多晶 SiC 的变形机制,在其超塑性变形过程中捕捉到了类似的现象。上述的结果表明,晶界滑移和纳米孔洞形核是陶瓷超塑性变形的主导机制。

(四) 单轴压缩及非晶化相变

图 6.21 展示了不同晶粒尺寸和非晶态 TiO_2 的单轴压缩应力-应变曲线。曲线初始阶段为线弹性,应力随着应变增加不断上升,但切线斜率逐渐下降,直至达到应力峰值。在流动应力段,当晶粒尺寸为 6 nm 和 4 nm 时,流动应力从~15.9% 和 ~16.5% 应变处开始缓慢下降;当晶粒尺寸为 2 nm 或样品为非晶态构型时,流动应力趋于平缓,无明显下降趋势。此外,从图中可以看出,平均流动应力随晶粒尺寸减小而减小,非晶态构型的平均流动应力最低。

图 6.22(a)展示晶粒尺寸为 6 nm 的 TiO_2 构型在 15.9% 应变(此时应力水平达到最高)下的原子体应变云图。从图中可以看出,较大的压缩应变局域在晶界处,且应变较大处的原子为无定形态原子。在变形过程中,应变并非均匀分布在构型各处,而是局域在原子排布不规则的晶界附近,不规则排布的原子会诱导其周围

的规则原子发生非晶化相变，从而容纳更大的压缩变形。早先有研究者通过实验手段进行纳晶陶瓷 TiO_2 在压力诱导下的相变研究^[208, 215-218]，研究发现在~10-25 GPa 压力下，纳晶锐钛矿相 TiO_2 会发生非晶化相变^[215]。图 6.22(b)为晶粒尺寸为 6 nm 的 TiO_2 构型在 15.9%应变下的原子应力云图，局部区域压缩应力高达 18 GPa，该结果与实验结果吻合。在应力云图中，由于在晶界附近的原子转变为了非晶相，此时应力水平与非晶化样品在压缩过程中的流动应力值接近，高应力区集中在晶粒内部，这也表明非晶化相变是从晶界向晶粒内部传播。

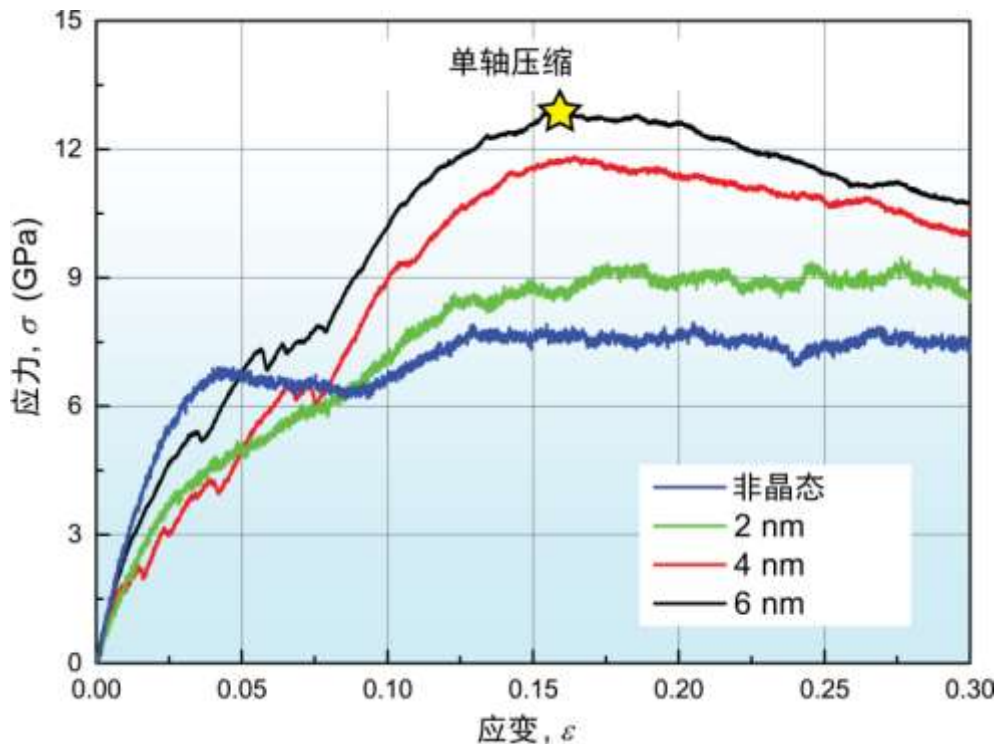


图 6.21 不同晶粒尺寸和非晶态 TiO_2 单轴压缩应力-应变曲线。

放大三晶交界处，观察压缩应变分别为 0.0%和 15.9%时的原子球键模型（图 6.22(c)）的变化发现，在晶界周围规则排布的原子在应变为 15.9%时转化为了非规则排布的原子（绿色实线包络的区域）。随着应变的进一步增加，非晶化区域不断扩大。注意到随着晶粒尺寸的减小，晶界处原子体积占比不断提高，使得非晶化发生的临界应力降低，这也对应于流动应力随晶粒尺寸减小而减小的变化趋势。此外，通过 RDF 的变化同样能够观察到非晶区域不断长大的过程（图 6.22(d)）。黑色箭头所指的特征峰反映锐钛矿相 TiO_2 结构的长程有序性。随着压缩应变的不断增大，黑色箭头处所指的特征峰明显减弱，一些较小的峰消失，表明构型内部非晶化区域明显扩大。从三轴静水压缩过程中观察到的非晶化相变现象更为显著。如图 6.23(a)所示，体积应变为 8.7%时，晶界区域相较于晶粒内部开始出现较大的

体积应变。随着体积应变增大，大体积应变区域从晶界处向晶粒内部迅速扩展，当体积应变达到 37.9% 时，样品大部分区域全部转变为非晶态。从 RDF (图 6.23(c)) 能够看出，当体积应变约为 24.0% 时，晶体结构由于长程有序排布产生的特征峰几乎完全消失。

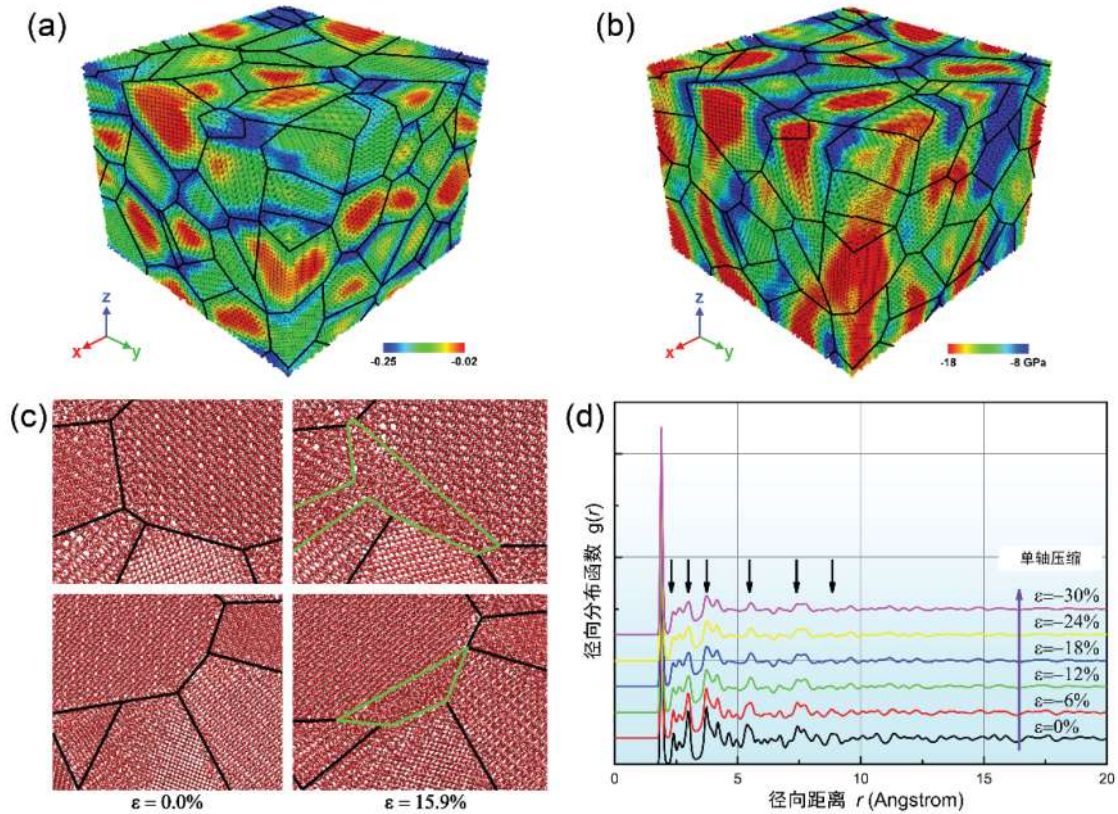


图 6.22 (a-b) 晶粒尺寸为 6 nm, 压缩应变 15.9% 时的原子 ϵ_{zz} 应变和原子应力云图; (c) 晶粒尺寸为 6 nm, 压缩应变分别为 0.0% 和 15.9% 时的局部放大区域; (d) RDF 随压缩应变增加的变化规律。

(五) 晶界的作用

结合上述拉伸与压缩变形过程分析，发现晶界在变形过程中起到了关键作用。拉伸过程中剪切应变诱导的滑移过程局域在晶界处，而压缩过程中非晶化相变从晶界处开始并向晶粒内部扩展。在纳米晶粒构型中，当晶粒尺寸小于 6 nm 时，晶界原子体积占比大于 30%^[219]，晶界的变形主导了纳米多晶材料的塑性变形。晶界处原子为不规则排布，与非晶态原子排布规律类似。非晶态 TiO_2 拉伸过程中的原子剪切应变云图如图 6.20(d-f) 所示，随着应变增大，出现局域剪切应变带，但没有明显的微裂纹或孔洞产生。在压缩过程中，非晶态的流动应力较小，意味着相较于整齐排布的晶粒，非晶态区域更易于产生变形，从而容纳更多的应变。

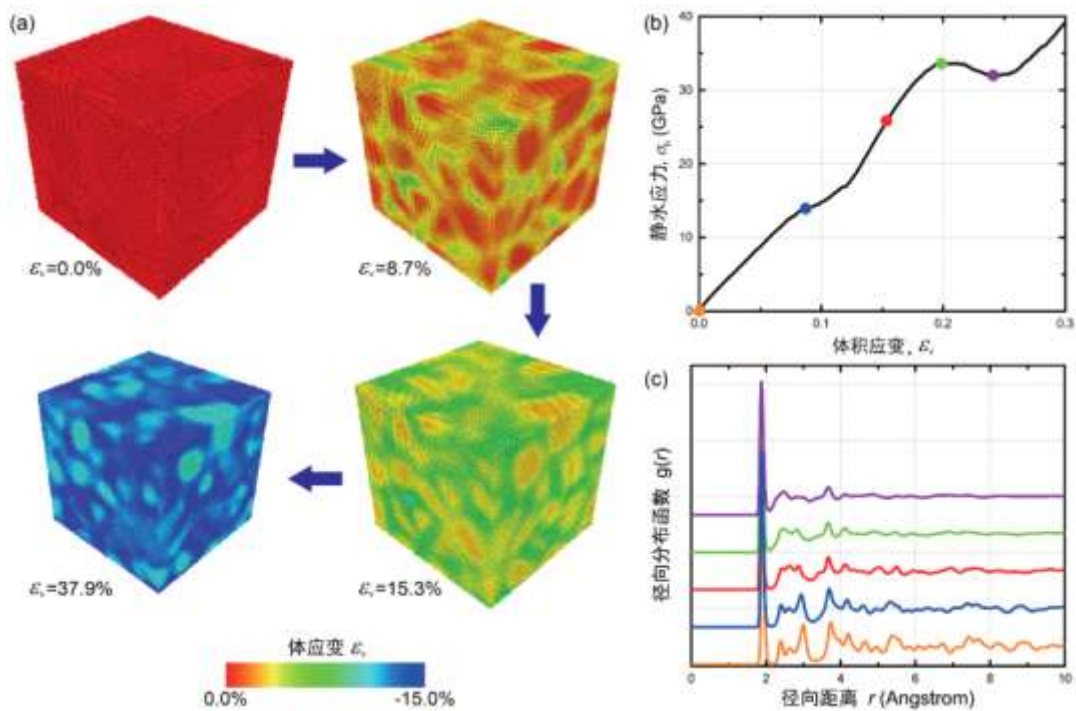


图 6.23 (a) 三轴静水压缩过程中, 晶粒尺寸为 6 nm 的 TiO_2 不同体积应变下的体积应变云图; (b-c) 随着体积应变增大, RDF 的变化曲线。

6.5.2.2 弯曲变形

上述分子动力学模拟结果表明, 由于大量晶界存在, 纳晶 TiO_2 陶瓷在单向拉伸/压缩加载下均可以承受较大的变形。而之前陶瓷纳米纤维海绵的压缩实验中, 纳米纤维的弯曲是一种主要的变形机制。弯曲变形是一种比较复杂的变形状态, 发生弯曲变形的材料内部每一点处应变状态均不相同, 弯曲部分靠近内侧的区域主要受压应变, 靠近外侧的区域主要受拉应变。这一小节中, 将采用分子动力学模拟纳晶 TiO_2 陶瓷纳米柱的弯曲, 并对其变形状态进行分析。

(一) 模型建立及模拟参数

将上一小节中得到的晶粒尺寸为 6 nm、直径为 20 nm 的纳晶 TiO_2 陶瓷纳米柱通过原子映射的方法将直柱逐步映射成弯曲中心角为 180° 的弯柱, 映射保证纳米柱的中轴长度不变, 整个系统包含原子 1,680,400 个。进行能量最小化后采用 NVT 系综控制系统温度为 300 K 条件下弛豫 200 ps, 时间步长为 1 fs, 势函数采用 MS-Q 势函数^[124]。为保持样品的弯曲形态, 弛豫过程中固定预弯曲纳米柱两端边界处的原子。

(二) 模拟结果

图 6.24 (a-b) 给出了弯曲纳晶 TiO_2 陶瓷纳米柱中截面的原子构型的剪切应变云图和轴向应变云图。从图中可以看出, 在晶界处会产生纳米孔洞, 大剪切应变和

轴向应变区域集中在纳米纤维表面。其中，在纳米柱内侧表面受压缩区域，原子排布明显发生无序化，说明纳晶 TiO_2 发生非晶化相变；而在外侧表面受拉伸区域，沿晶界处剪切应变较大。单轴拉伸过程中，纳晶样品由于微裂纹萌生、扩展而导致沿晶断裂。而在弯曲变形状态下，沿着纳米柱横截面应变呈梯度分布，虽然在样品中产生了纳米孔洞或微裂纹，但是由于应变梯度的存在，会抑制这些缺陷的扩展。因此，这一方面解释了在实验中，由于纳米晶粒的存在， TiO_2 陶瓷纳米纤维能够承受较大的弯曲变形，另一方面也解释了随着晶粒尺寸的增大，由于 TiO_2 陶瓷纳米纤维受弯曲变形后更容易发生脆性断裂，因而在对比实验中也更容易产生应力突降。

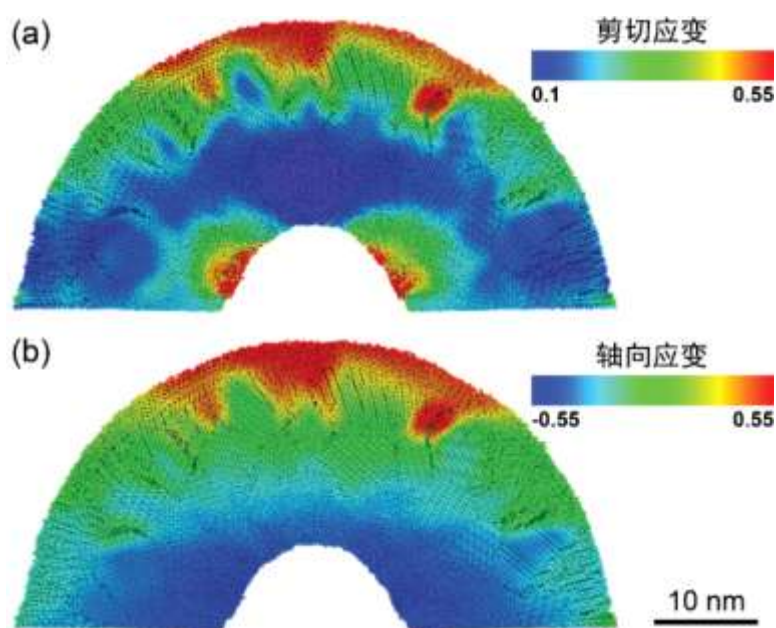


图 6.24 晶粒尺寸为 6 nm，直径为 20 nm 的预弯曲纳晶 TiO_2 陶瓷纳米柱在 300 K 下弛豫后的 (a) 剪切应变云图；(b) 轴向应变云图。

6.6 本章小结

本章利用实验和分子动力学模拟相结合的方法，研究了具有纳晶微结构的陶瓷纳米纤维海绵材料的高温弹性及其变形机制，主要研究成果包含以下三个方面：

(一) 陶瓷纳米纤维海绵材料的高温弹性

制备了多种耐高温的陶瓷纳米纤维海绵材料，材料表征得到其孔隙率高达 99% 以上，密度仅有 $8\text{-}40\text{ mg/cm}^3$ ，单根纳米纤维直径为 $\sim 100\text{-}200\text{ nm}$ ，且由晶粒尺寸为 $\sim 10\text{ nm}$ 的纳晶微结构组成。压缩实验证明了常温下弹性应变达 50%，且在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 下陶瓷纳米纤维海绵仍保持高温弹性。

(二) 陶瓷纳米纤维海绵材料的变形及能量耗散机制

实验表明,陶瓷纳米纤维海绵单位体积吸收能量可达 38.1 mJ/cm^3 , 能量耗散系数收敛为~40%。压缩过程中,相互支撑、堆垛、编织而成的纳米纤维网络发生弯曲、断裂和相互滑移,弯曲和滑移等可逆变形使整体材料保有弹性特征,且通过纳米纤维塑性变形、断裂和相互摩擦实现较大的能量耗散。此外,通过对比实验证明了小于 10 nm 的纳晶微结构组成的纳米纤维网络具有较好的变形能力。

(三) 纳晶 TiO_2 陶瓷的变形机制

采用分子动力学模拟了晶粒尺寸为 $2\text{-}6 \text{ nm}$ 的 TiO_2 单轴拉伸与压缩变形,揭示了纳米晶粒陶瓷结构的变形机制。在常温和高应变率条件下,当晶粒尺寸低于 4 nm 时,拉伸变形呈现出超塑性;压缩时非晶化相变从晶界处起始并向晶粒内部扩展。在弯曲变形下,由于应变梯度和纳晶微结构共同作用,可以抑制缺陷生长,因而纳晶陶瓷纳米纤维能够承受较大的弯曲变形。在纳晶陶瓷中,晶粒尺寸小于 6 nm 时,晶界区域占比大于 30% ,因此晶界在纳晶陶瓷的变形过程中起到了关键作用。

第7章 总结与展望

7.1 本论文工作总结

多孔材料作为一类重要的力学结构和功能材料，人们在不断追求它们的高比刚度、高比强度、高弹性和高吸能等优异力学性能的道路上不断前行。本论文中，从制备工艺的选择开始，通过选择新材料、引入具有微纳米特征尺寸的结构和优化整体结构设计等角度，制备并得到了多种具有优异力学性能的微纳米规则多孔点阵结构和无序多孔海绵材料。取得的主要创新性研究成果包括：

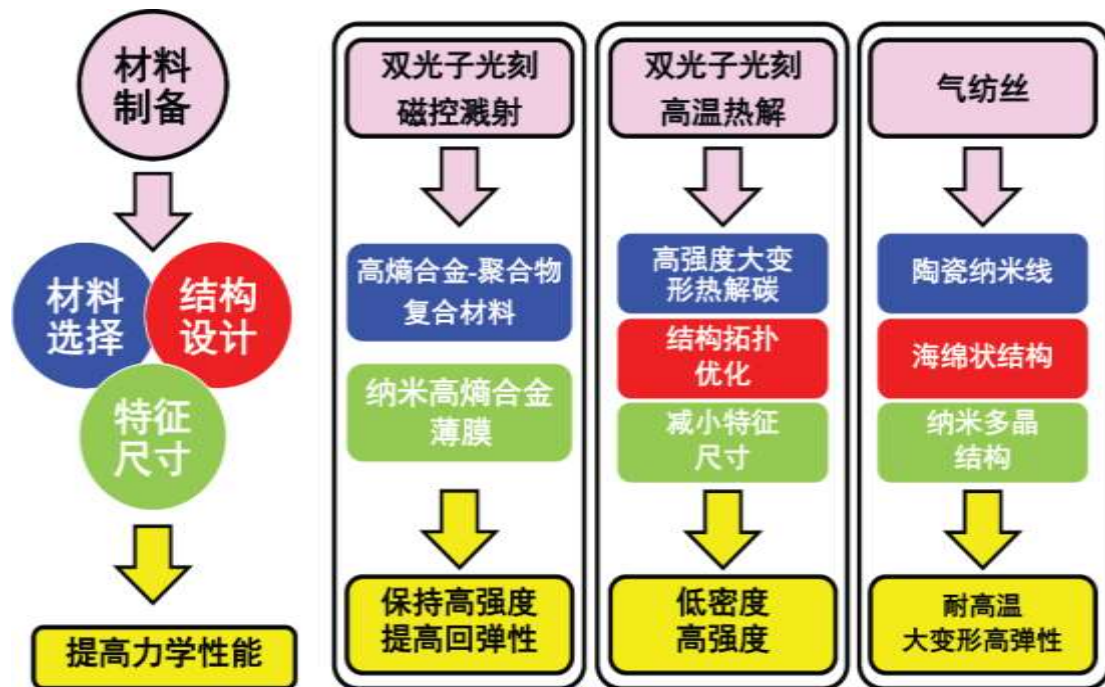


图 7.1 选择新材料、引入具有微纳米特征尺寸的结构和优化整体结构设计是提高多孔材料力学性能的有效路径。

1. 利用 TPL 和磁控溅射技术制备得到了新型的高熵合金-聚合物纳米点阵结构，高熵合金薄膜厚度范围为 14.2-126.1 nm，其中 Octet 型复合纳米点阵结构克服了近年来报道的多种三维微纳米点阵材料具有的强度-可恢复性相互制约的缺陷，同时兼具高比强度 (0.027 MPa/kg m^3)、超高单位体积吸收能 (4.0 MJ/m^3)、高能量损耗系数 (0.5-0.6)，并且在最大压缩应变达 50% 时具有优异的可恢复性。研究表明，强度-可恢复性相互制约的克服来源于该结构兼具了高熵合金和聚合物两种材料的优点，且拉伸主导型的单胞类型对于提高结构的可恢复性起显著作用。

此外,对单胞尺寸和薄膜厚度双形状参数对力学行为的影响的研究结果表明,纳米点阵结构的可恢复性随单胞的增大而增加,随着薄膜厚度增加,变形主导机制由屈曲大变形向断裂破坏转变,且比模量和比强度等力学性能在薄膜厚度14.2-50.0 nm之间达到局部最优,这一最优设计与整体结构的局域化主导变形机制转变相关。

2. 基于结构的拓扑优化设计结果和特征尺寸缺陷不敏感性,利用 TPL 和高温热解两步法制备了 Octet 型和 Iso 型两类拉伸主导型碳基纳米点阵结构,研究表明结构在密度为 0.24-1.0 g/cm³时,杨氏模量为 0.34-18.6 GPa,压缩强度高达 0.05-1.9 GPa,同时该点阵结构相较于其他微纳米点阵材料具有最高比强度,达到 146-1900 MPa g⁻¹ cm³。通过缺陷不敏感性特征尺寸分析,该制备工艺流程得到的结构最小特征尺寸为 261.2-678.7 nm,与理论预测的临界尺寸 160.5-492.3 nm 相当,使得该点阵结构具有更为接近理论极限值的高强度。

3. 研究热解碳材料微结构和力学行为的相互关系。结果表明其微结构由尺寸为 1.0-1.5 nm 的弯曲单层石墨烯聚集而成,理论预测密度仅为 1.0-1.8 g/cm³,其中 sp² 型杂化碳含量大于 96.5%。力学实验结果表明,微米柱的拉伸应变为 10-25%,拉伸强度分布为 0.8-2.5 GPa,符合双参数韦伯分布统计规律,拟合得到的韦伯模量相较传统陶瓷材料韦伯模量较高,说明了该材料的拉伸强度受缺陷主导;最大压缩应变可超过 40%,压缩强度具有尺寸效应,规律符合压缩劈裂尺寸效应模型,当微米柱直径小于 2.3 μm 时,其强度 3.8-11.3 GPa 与劈裂模型预测的极限强度吻合。由于该材料密度较低,可实现高达 8.07 GPa g⁻¹cm³ 比强度,高于目前具有最高比强度的金刚石材料 (5.60 GPa g⁻¹cm³)。其微结构初始弯曲的单层石墨烯单元兼具面内高强度和面外大变形的特点,拉伸时弯曲石墨烯伸长并发生相互滑移和碳碳键断裂,压缩时弯曲石墨烯易于变形且弯曲加剧导致滑移破坏,微结构决定了材料具有的上述优异力学性能。

4. 采用气纺丝技术制备得到的多种耐高温的陶瓷纳米纤维海绵材料具有高达 99% 的孔隙率,密度仅有 8-40 mg/cm³。组成陶瓷海绵材料的基本单元为纳米纤维,其直径为~100-200 nm,由晶粒尺寸为~10 nm 的纳晶微结构构成。高温实验结果表明陶瓷纳米纤维海绵材料具有高温弹性。在 400 ℃ 下陶瓷纳米纤维海绵材料压缩应变大于 20% 时仍能实现快速地弹性回复,单位体积吸收能可达 29.6 mJ/cm³,能量耗散系数为~40%;在 800 ℃ 下,10% 压缩应变的 10 周循环加载仅有 1% 残余应变。压缩过程中,相互支撑、堆垛、编织而成的纳米纤维网络发生弯曲、断裂和相互滑移,这是三种重要的能量耗散机制。此外,通过分子动力学模拟研究了多种变形模式下纳晶 TiO₂ 的变形机制。通过模拟揭示了 TiO₂ 纳米尺寸晶粒对变形机

制的关键作用。拉伸过程中，随着晶粒尺寸减小，塑性变形能力增强，当晶粒尺寸低于 4 nm 时，拉伸变形具有超塑性，在变形过程中发生晶界滑移和纳米孔洞的生成；压缩过程中，发生非晶化变形，非晶化从具有高应力区的晶界处诱导产生，随着压缩应变的增加，相变从晶界向晶粒内部扩展，并伴随有晶界的滑移和扩展。

7.2 后续工作展望

本论文主要对两类纳米点阵材料和一类陶瓷纳米纤维海绵多孔材料的制备、微结构表征和力学性能进行了深入的研究，取得了一些研究成果，下面对未来可能开展或改进的研究工作进行思考和展望。

1. 在第 3 章中制备得到的高熵合金-聚合物纳米点阵从一定程度上克服了强度-可恢复性的相互制约，但相较于目前文献中报道的利用氧化铝陶瓷、热解碳等基体材料制备得到的微纳米点阵结构的最高强度仍有一定差距。如何改进制备工艺、选择合适的拓扑结构、制备保持良好回弹性的同时具有更高强度的点阵材料是继续深入研究的目标之一。

2. 在第 4 章中，利用拓扑优化后的结构得到的碳基纳米点阵材料的强度较之前文献报道结构更为接近理论强度，然而与理论极限仍有差距。重要的原因是由于制备过程中引入材料内部和整体结构的缺陷导致的。在后续的工作中，通过改良热解工艺流程、控制热解过程中整体结构的收缩速率、加强结构中的薄弱区域、进一步减小结构的最小特征尺寸，是未来制备得到可以实现理论极限强度纳米点阵结构的几个主要改进方向。

3. 目前，由于微纳米点阵结构在不同基体材料和拓扑形状下，表现出复杂的变形和破坏机制，目前大量的对于点阵结构力学性能的理论研究仍然集中在对结构的杨氏模量、泊松比、强度等力学性能的预测和分析，仍然没有一套有效的理论框架能够完全描述点阵结构的形状、材料属性、缺陷类型与其力学性能之间的关系。在后续的工作中将考虑这些因素，根据实验中观察到的多种变形和破坏机制，建立相关的力学模型描述这些因素与点阵结构力学性能之间的关联。

4. 在第 6 章中通过分子动力学模拟的方法研究了纳晶陶瓷拉伸过程中的超塑性行为。由于陶瓷具有远超于传统金属材料的高刚度、高强度等优异力学性能，但是却极易发生脆性断裂，因而很难将陶瓷材料用于结构材料中去。分子动力学模拟的结果为未来制备像金属一样具有超高延展性的陶瓷材料指明了方向，如何在现实中真正实现超塑性陶瓷也是需要我们进一步深入探讨的课题。

参考文献

- [1] Wegst U G K, Bai H, Saiz E, et al. Bioinspired structural materials [J]. *Nat Mater*, 2015, 14(1): 23-36.
- [2] Gao H J, Ji B H, Jager I L, et al. Materials become insensitive to flaws at nanoscale: Lessons from nature [J]. *P Natl Acad Sci USA*, 2003, 100(10): 5597-5600.
- [3] Wegst U G K, Ashby M F. The mechanical efficiency of natural materials [J]. *Philos Mag*, 2004, 84(21): 2167-2181.
- [4] Gibson L J, Ashby M F. *Cellular solids: Structure and properties* [M]. Cambridge university press, 1999.
- [5] Chang P C, Fan Z Y, Wang D W, et al. ZnO nanowires synthesized by vapor trapping cvd method [J]. *Chem Mater*, 2004, 16(24): 5133-5137.
- [6] Teo W E, Ramakrishna S. A review on electrospinning design and nanofibre assemblies [J]. *Nanotechnology*, 2006, 17(14): 89-106.
- [7] Reina A, Jia X T, Ho J, et al. Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition [J]. *Nano Lett*, 2009, 9(1): 30-35.
- [8] Usui A, Sunakawa H, Sakai A, et al. Thick gan epitaxial growth with low dislocation density by hydride vapor phase epitaxy [J]. *Jpn J Appl Phys 2*, 1997, 36(7b): 899-902.
- [9] Naguib M, Mochalin V N, Barsoum M W, et al. 25th anniversary article: Mxenes: A new family of two-dimensional materials [J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(7): 992-1005.
- [10] Deshpande V S, Fleck N A, Ashby M F. Effective properties of the octet-truss lattice material [J]. *J Mech Phys Solids*, 2001, 49(8): 1747-1769.
- [11] Fang D, Zhang Y, Cui X. 轻质点阵材料力学与多功能设计 [M]. 1st. ed. Beijing: 科学出版社, 2009.
- [12] Fan H L, Jin F N, Fang D N. Uniaxial local buckling strength of periodic lattice composites [J]. *Mater Design*, 2009, 30(10): 4136-4145.
- [13] Kadic M, Buckmann T, Stenger N, et al. On the practicability of pentamode mechanical metamaterials [J]. *Appl Phys Lett*, 2012, 100(19): 191901.
- [14] Filipov E T, Tachi T, Paulino G H. Origami tubes assembled into stiff, yet reconfigurable structures and metamaterials [J]. *P Natl Acad Sci USA*, 2015, 112(40): 12321-12326.
- [15] Coulais C, Teomy E, De Reus K, et al. Combinatorial design of textured mechanical metamaterials [J]. *Nature*, 2016, 535(7613): 529.
- [16] Paulose J, Chen B G G, Vitelli V. Topological modes bound to dislocations in mechanical metamaterials [J]. *Nat Phys*, 2015, 11(2): 153-156.
- [17] Paulose J, Meeussen A S, Vitelli V. Selective buckling via states of self-stress in topological metamaterials [J]. *P Natl Acad Sci USA*, 2015, 112(25): 7639-7644.

- [18] Overvelde J T B, Shan S, Bertoldi K. Compaction through buckling in 2d periodic, soft and porous structures: Effect of pore shape [J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(17): 2337-2342.
- [19] Kooistra G W, Deshpande V S, Wadley H N G. Compressive behavior of age hardenable tetrahedral lattice truss structures made from aluminium [J]. *Acta Mater*, 2004, 52(14): 4229-4237.
- [20] Wadley H N G, Fleck N A, Evans A G. Fabrication and structural performance of periodic cellular metal sandwich structures [J]. *Compos Sci Technol*, 2003, 63(16): 2331-2343.
- [21] One hierarchical architecture [EB/OL]. <http://www.Jrgreer.Caltech.Edu/research/hierarchical-architectures.html>.
- [22] Additive manufacturing metal: Arcam A2X [EB/OL]. <https://www.Ntnu.Edu/ivb/additive-manufacturing-laboratory>.
- [23] Micro rapid prototyping [EB/OL]. <https://www.Nanoscribe.De/en/applications/micro-rapid-prototyping/>.
- [24] Frazier W E. Metal additive manufacturing: A review [J]. *J Mater Eng Perform*, 2014, 23(6): 1917-1928.
- [25] Gu D D, Meiners W, Wissenbach K, et al. Laser additive manufacturing of metallic components: Materials, processes and mechanisms [J]. *Int Mater Rev*, 2012, 57(3): 133-164.
- [26] Vaezi M, Seitz H, Yang S F. A review on 3d micro-additive manufacturing technologies [J]. *Int J Adv Manuf Tech*, 2013, 67(5-8): 1721-1754.
- [27] Regenfuss P, Streek A, Hartwig L, et al. Principles of laser micro sintering [J]. *Rapid Prototyping J*, 2007, 13(4): 204-212.
- [28] Saleh M S, Hu C S, Panat R. Three-dimensional microarchitected materials and devices using nanoparticle assembly by pointwise spatial printing [J]. *Sci Adv*, 2017, 3(3): e1601986.
- [29] Wang C H, Tsai H L, Wu Y C, et al. Investigation of molten metal droplet deposition and solidification for 3d printing techniques [J]. *J Micromech Microeng*, 2016, 26(9): 095012.
- [30] Zocca A, Colombo P, Gomes C M, et al. Additive manufacturing of ceramics: Issues, potentialities, and opportunities [J]. *J Am Ceram Soc*, 2015, 98(7): 1983-2001.
- [31] Martina F, Mehnen J, Williams S W, et al. Investigation of the benefits of plasma deposition for the additive layer manufacture of ti-6al-4v [J]. *J Mater Process Tech*, 2012, 212(6): 1377-1386.
- [32] Schaedler T A, Jacobsen A J, Torrents A, et al. Ultralight metallic microlattices [J]. *Science*, 2011, 334(6058): 962-965.
- [33] Zheng X Y, Smith W, Jackson J, et al. Multiscale metallic metamaterials [J]. *Nat Mater*, 2016, 15(10): 1100.
- [34] Serbin J, Ovsianikov A, Chichkov B. Fabrication of woodpile structures by two-photon polymerization and investigation of their optical properties [J]. *Opt Express*, 2004, 12(21): 5221-5228.

- [35] Torrents A, Schaedler T A, Jacobsen A J, et al. Characterization of nickel-based microlattice materials with structural hierarchy from the nanometer to the millimeter scale [J]. *Acta Mater*, 2012, 60(8): 3511-3523.
- [36] Valdevit L, Godfrey S W, Schaedler T A, et al. Compressive strength of hollow microlattices: Experimental characterization, modeling, and optimal design [J]. *J Mater Res*, 2013, 28(17): 2461-2473.
- [37] Zheng X Y, Lee H, Weisgraber T H, et al. Ultralight, ultrastiff mechanical metamaterials [J]. *Science*, 2014, 344(6190): 1373-1377.
- [38] Jang D C, Meza L R, Greer F, et al. Fabrication and deformation of three-dimensional hollow ceramic nanostructures [J]. *Nat Mater*, 2013, 12(10): 893-898.
- [39] Montemayor L C, Meza L R, Greer J R. Design and fabrication of hollow rigid nanolattices via two-photon lithography [J]. *Adv Eng Mater*, 2014, 16(2): 184-189.
- [40] Meza L R, Greer J R. Mechanical characterization of hollow ceramic nanolattices [J]. *J Mater Sci*, 2014, 49(6): 2496-2508.
- [41] Meza L R, Das S, Greer J R. Strong, lightweight, and recoverable three-dimensional ceramic nanolattices [J]. *Science*, 2014, 345(6202): 1322-1326.
- [42] Montemayor L C, Greer J R. Mechanical response of hollow metallic nanolattices: Combining structural and material size effects [J]. *J Appl Mech-T Asme*, 2015, 82(7): 071012.
- [43] Lee S W, Jafary-Zadeh M, Chen D Z, et al. Size effect suppresses brittle failure in hollow cu₆₀zr₄₀ metallic glass nanolattices deformed at cryogenic temperatures [J]. *Nano Lett*, 2015, 15(9): 5673-5681.
- [44] Meza L R, Zelhofer A J, Clarke N, et al. Resilient 3d hierarchical architected metamaterials [J]. *P Natl Acad Sci USA*, 2015, 112(37): 11502-11507.
- [45] Gu X W, Greer J R. Ultra-strong architected cu meso-lattices [J]. *Extreme Mech Lett*, 2015, 2: 7-14.
- [46] Meza L R, Phlipot G P, Portela C M, et al. Reexamining the mechanical property space of three-dimensional lattice architectures [J]. *Acta Mater*, 2017, 140: 424-432.
- [47] Lontas R, Greer J R. 3d nano-architected metallic glass: Size effect suppresses catastrophic failure [J]. *Acta Mater*, 2017, 133: 393-407.
- [48] Vyatskikh A, Delalande S, Kudo A, et al. Additive manufacturing of 3d nano-architected metals [J]. *Nat Commun*, 2018, 9(1): 593.
- [49] Bauer J, Hengsbach S, Tesari I, et al. High-strength cellular ceramic composites with 3d microarchitecture [J]. *P Natl Acad Sci USA*, 2014, 111(7): 2453-2458.
- [50] Bauer J, Schroer A, Schwaiger R, et al. Approaching theoretical strength in glassy carbon nanolattices [J]. *Nat Mater*, 2016, 15(4): 438.
- [51] Bauer J, Schroer A, Schwaiger R, et al. The impact of size and loading direction on the

- strength of architected lattice materials [J]. *Adv Eng Mater*, 2016, 18(9): 1537-1543.
- [52] Qiu L, Liu J Z, Chang S L Y, et al. Biomimetic superelastic graphene-based cellular monoliths [J]. *Nat Commun*, 2012, 3: 1241.
- [53] Worsley M A, Kucheyev S O, Satcher J H, et al. Mechanically robust and electrically conductive carbon nanotube foams [J]. *Appl Phys Lett*, 2009, 94(7): 073115.
- [54] Han Y S, Li J B, Wei Q M, et al. The effect of sintering temperatures on alumina foam strength [J]. *Ceram Int*, 2002, 28(7): 755-759.
- [55] Han Y S, Li J B, Chen Y J. Fabrication of bimodal porous alumina ceramics [J]. *Mater Res Bull*, 2003, 38(2): 373-379.
- [56] Paik J K, Thayamballi A K, Kim G S. The strength characteristics of aluminum honeycomb sandwich panels [J]. *Thin Wall Struct*, 1999, 35(3): 205-231.
- [57] Bastawros A F, Bart-Smith H, Evans A G. Experimental analysis of deformation mechanisms in a closed-cell aluminum alloy foam [J]. *J Mech Phys Solids*, 2000, 48(2): 301-322.
- [58] Thompson R L, Wang Y, Greer J R. Irradiation enhances strength and deformability of nano - architected metallic glass [J]. *Adv Eng Mater*, 2018, 0(0): 1701055.
- [59] Eckel Z C, Zhou C Y, Martin J H, et al. 3d printing additive manufacturing of polymer-derived ceramics [J]. *Science*, 2016, 351(6268): 58-62.
- [60] Gurtner G, Durand M. Stiffest elastic networks [J]. *P Roy Soc a-Math Phy*, 2014, 470(2164): 20130611.
- [61] Berger J B, Wadley H N G, Mcmeeking R M. Mechanical metamaterials at the theoretical limit of isotropic elastic stiffness [J]. *Nature*, 2017, 543(7646): 533.
- [62] Meyers M A, Chawla K K. *Mechanical behavior of materials* [M]. Upper Saddle River, N.J.: Prentice Hall, 1999.
- [63] Hashin Z, Shtrikman S. A variational approach to the theory of the elastic behaviour of multiphase materials [J]. *J Mech Phys Solids*, 1963, 11(2): 127-140.
- [64] Messner M C. Optimal lattice-structured materials [J]. *J Mech Phys Solids*, 2016, 96: 162-183.
- [65] He Z Z, Wang F C, Zhu Y B, et al. Mechanical properties of copper octet-truss nanolattices [J]. *J Mech Phys Solids*, 2017, 101: 133-49.
- [66] Wang J. Carbon-nanotube based electrochemical biosensors: A review [J]. *Electroanal*, 2005, 17(1): 7-14.
- [67] Coleman J N, Khan U, Blau W J, et al. Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites [J]. *Carbon*, 2006, 44(9): 1624-1652.
- [68] Espinosa H D, Bernal R A, Minary-Jolandan M. A review of mechanical and electromechanical properties of piezoelectric nanowires [J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(34): 4656-4675.

- [69] Wu B, Heidelberg A, Boland J J. Mechanical properties of ultrahigh-strength gold nanowires [J]. *Nat Mater*, 2005, 4(7): 525-529.
- [70] Si Y, Yu J, Tang X, et al. Ultralight nanofibre-assembled cellular aerogels with superelasticity and multifunctionality [J]. *Nat Commun*, 2014, 5: 5802.
- [71] Bi H, Chen I W, Lin T, et al. A new tubular graphene form of a tetrahedrally connected cellular structure [J]. *Advanced materials*, 2015, 27(39): 5943-5949.
- [72] Gui X C, Wei J Q, Wang K L, et al. Carbon nanotube sponges [J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(5): 617.
- [73] Gui X C, Cao A Y, Wei J Q, et al. Soft, highly conductive nanotube sponges and composites with controlled compressibility [J]. *Acs Nano*, 2010, 4(4): 2320-2326.
- [74] Ahn H S, Jang J W, Seol M, et al. Self-assembled foam-like graphene networks formed through nucleate boiling [J]. *Sci Rep-Uk*, 2013, 3: 1396.
- [75] Niu Z Q, Chen J, Hng H H, et al. A leavening strategy to prepare reduced graphene oxide foams [J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(30): 4144-4150.
- [76] Barg S, Perez F M, Ni N, et al. Mesoscale assembly of chemically modified graphene into complex cellular networks [J]. *Nat Commun*, 2014, 5: 4328.
- [77] Hu H, Zhao Z B, Wan W B, et al. Ultralight and highly compressible graphene aerogels [J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(15): 2219-2223.
- [78] Geim A K, Novoselov K S. The rise of graphene [J]. *Nat Mater*, 2007, 6(3): 183-191.
- [79] Zhang X T, Sui Z Y, Xu B, et al. Mechanically strong and highly conductive graphene aerogel and its use as electrodes for electrochemical power sources [J]. *J Mater Chem*, 2011, 21(18): 6494-6497.
- [80] Ni N, Barg S, Garcia-Tunon E, et al. Understanding mechanical response of elastomeric graphene networks [J]. *Sci Rep-Uk*, 2015, 5: 13712.
- [81] Xu Y X, Sheng K X, Li C, et al. Self-assembled graphene hydrogel via a one-step hydrothermal process [J]. *Acs Nano*, 2010, 4(7): 4324-4330.
- [82] Qian Y Q, Ismail I M, Stein A. Ultralight, high-surface-area, multifunctional graphene-based aerogels from self-assembly of graphene oxide and resol [J]. *Carbon*, 2014, 68: 221-231.
- [83] Kim K H, Oh Y, Islam M F. Graphene coating makes carbon nanotube aerogels superelastic and resistant to fatigue [J]. *Nat Nanotechnol*, 2012, 7(9): 562-566.
- [84] Zhu C, Han T Y-J, Duoss E B, et al. Highly compressible 3d periodic graphene aerogel microlattices [J]. *Nat Commun*, 2015, 6: 6962.
- [85] Suhr J, Victor P, Sreekala L C S, et al. Fatigue resistance of aligned carbon nanotube arrays under cyclic compression [J]. *Nat Nanotechnol*, 2007, 2(7): 417-421.
- [86] Pathak S, Mohan N, Decolvenaere E, et al. Local relative density modulates failure and strength in vertically aligned carbon nanotubes [J]. *Acs Nano*, 2013, 7(10): 8593-8604.

- [87] Qu L T, Dai L M, Stone M, et al. Carbon nanotube arrays with strong shear binding-on and easy normal lifting-off [J]. *Science*, 2008, 322(5899): 238-242.
- [88] Haske W, Chen V W, Hales J M, et al. 65 nm feature sizes using visible wavelength 3-d multiphoton lithography [J]. *Opt Express*, 2007, 15(6): 3426-3436.
- [89] Deubel M, Wegener M, Linden S, et al. 3d-2d-3d photonic crystal heterostructures fabricated by direct laser writing [J]. *Opt Lett*, 2006, 31(6): 805-807.
- [90] Galajda P, Ormos P. Rotation of microscopic propellers in laser tweezers [J]. *J Opt B-Quantum S O*, 2002, 4(2): S78-S81.
- [91] Deubel M, Von Freymann G, Wegener M, et al. Direct laser writing of three-dimensional photonic-crystal templates for telecommunications [J]. *Nat Mater*, 2004, 3(7): 444-447.
- [92] Varadan V K, Jiang X, Varadan V V. Microstereolithography and other fabrication techniques for 3d mems [M]. John Wiley & Sons Inc, 2001.
- [93] Göppert - Mayer M. Über elementarakte mit zwei quantensprüngen [J]. *Annalen der Physik*, 1931, 401(3): 273-294.
- [94] Kaiser W, Garrett C. Two-photon excitation in Ca^{2+} [J]. *Phys Rev Lett*, 1961, 7(6): 229.
- [95] Farsari M. 3d printing via multiphoton polymerization [J]. *Nanomaterials for 2D and 3D Printing*, 2017.
- [96] Stevens M P. *Polymer chemistry: An introduction* [M]. oxford university press New York, 1990.
- [97] Allcock H R, Lampe F W. *Contemporary polymer chemistry* [M]. Prentice Hall, 1990.
- [98] Born M, Wolf E. *Principles of optics*. 1999 [J]. Google Scholar, 1970.
- [99] Kelly P J, Arnell R D. Magnetron sputtering: A review of recent developments and applications [J]. *Vacuum*, 2000, 56(3): 159-172.
- [100] What is sputtering [EB/OL]. <http://www.Semicore.Com/what-is-sputtering>.
- [101] Krassig H, Schurz J, Steadman R, et al. Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry [J]. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2002.
- [102] Aigueperse J, Mollard P, Devilliers D, et al. Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry [M]. Wiley-VCH, Weinheim. 2005.
- [103] Ramirez J A, Brown R J, Rainey T J. A review of hydrothermal liquefaction bio-crude properties and prospects for upgrading to transportation fuels [J]. *Energies*, 2015, 8(7): 6765-6794.
- [104] 张大同. 扫描电镜与能谱仪分析技术 [M]. 华南理工大学出版社, 2009.
- [105] 吴晓京. 透射电子显微镜 [J]. *上海计量测试*, 2002, 29(3): 33-35.
- [106] Langford R M, Nellen P M, Gierak J, et al. Focused ion beam micro- and nanoengineering [J]. *Mrs Bull*, 2007, 32(5): 417-423.
- [107] Volkert C A, Minor A M. Focused ion beam microscopy and micromachining [J]. *Mrs Bull*, 2007, 32(5): 389-395.

-
- [108] Bowley H J, Gerrard D L, Louden J D, et al. Practical raman spectroscopy [M]. Springer Science & Business Media, 2012.
- [109] Ferrari A C, Meyer J C, Scardaci V, et al. Raman spectrum of graphene and graphene layers [J]. *Phys Rev Lett*, 2006, 97(18): 187401.
- [110] Ferrari A C, Basko D M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene [J]. *Nat Nanotechnol*, 2013, 8(4): 235-246.
- [111] Hillier J, Baker R F. Microanalysis by means of electrons [J]. *J Appl Phys*, 1944, 15(9): 663-675.
- [112] Egerton R F. Electron energy-loss spectroscopy in the tem [J]. *Rep Prog Phys*, 2009, 72(1): 016502.
- [113] Liu W K, Karpov E G, Zhang S, et al. An introduction to computational nanomechanics and materials [J]. *Comput Method Appl M*, 2004, 193(17-20): 1529-1578.
- [114] Alder B J, Wainwright T E. Phase transition for a hard sphere system [J]. *J Chem Phys*, 1957, 27(5): 1208-1209.
- [115] Haile J M. Molecular dynamics simulation: Elementary methods [M]. John Wiley & Sons, Inc., 1992.
- [116] Plimpton S. Fast parallel algorithms for short-range molecular-dynamics [J]. *J Comput Phys*, 1995, 117(1): 1-19.
- [117] Andersen H C. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature [J]. *The Journal of chemical physics*, 1980, 72(4): 2384-2393.
- [118] Berendsen H J C, Postma J P M, Vangunsteren W F, et al. Molecular-dynamics with coupling to an external bath [J]. *J Chem Phys*, 1984, 81(8): 3684-3690.
- [119] Dullweber A, Leimkuhler B, Mclachlan R. Symplectic splitting methods for rigid body molecular dynamics [J]. *J Chem Phys*, 1997, 107(15): 5840-5851.
- [120] Evans D J, Holian B L. The nose-hoover thermostat [J]. *J Chem Phys*, 1985, 83(8): 4069-4074.
- [121] Martyna G J, Tobias D J, Klein M L. Constant-pressure molecular-dynamics algorithms [J]. *J Chem Phys*, 1994, 101(5): 4177-4189.
- [122] Tuckerman M E, Alejandre J, López-Rendón R, et al. A liouville-operator derived measure-preserving integrator for molecular dynamics simulations in the isothermal-isobaric ensemble [J]. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, 2006, 39(19): 5629.
- [123] Morse P M. Diatomic molecules according to the wave mechanics. Ii. Vibrational levels [J]. *Phys Rev*, 1929, 34(1): 57-64.
- [124] Girifalco L A, Weizer V G. Application of the morse potential function to cubic metals [J]. *Phys Rev*, 1959, 114(3): 687-690.
- [125] Swamy V, Gale J D. Transferable variable-charge interatomic potential for atomistic simulation of titanium oxides [J]. *Phys Rev B*, 2000, 62(9): 5406-5412.
- [126] Cheung K S, Yip S. Atomic-level stress in an inhomogeneous system [J]. *J Appl Phys*, 1991,

- 70(10): 5688-5690.
- [127] Zhou M. A new look at the atomic level virial stress: On continuum-molecular system equivalence [J]. *P Roy Soc a-Math Phy*, 2003, 459(2037): 2347-2392.
- [128] Shimizu F, Ogata S, Li J. Theory of shear banding in metallic glasses and molecular dynamics calculations [J]. *Mater Trans*, 2007, 48(11): 2923-2927.
- [129] Montemayor L, Chernow V, Greer J R. Materials by design: Using architecture in material design to reach new property spaces [J]. *Mrs Bull*, 2015, 40(12): 1122-1129.
- [130] Christensen J, Kadic M, Wegener M, et al. Vibrant times for mechanical metamaterials [J]. *Mrs Commun*, 2015, 5(3): 453-462.
- [131] Zou J H, Liu J H, Karakoti A S, et al. Ultralight multiwalled carbon nanotube aerogel [J]. *Acs Nano*, 2010, 4(12): 7293-7302.
- [132] Ritchie R O. The conflicts between strength and toughness [J]. *Nat Mater*, 2011, 10(11): 817-822.
- [133] Gao L, Song J, Jiao Z, et al. High-entropy alloy (HEA)-coated nanolattice structures and their mechanical properties [J]. *Adv Eng Mater*, 2018, 20(1).
- [134] Zhang Y, Zuo T T, Tang Z, et al. Microstructures and properties of high-entropy alloys [J]. *Prog Mater Sci*, 2014, 61: 1-93.
- [135] Queheillalt D T, Katsumura Y, Wadley H N G. Synthesis of stochastic open cell ni-based foams [J]. *Scripta Mater*, 2004, 50(3): 313-317.
- [136] Sullivan R M, Ghosn L J, Lerch B A. A general tetrakaidecahedron model for open-celled foams [J]. *Int J Solids Struct*, 2008, 45(6): 1754-1765.
- [137] Hamm C E, Merkel R, Springer O, et al. Architecture and material properties of diatom shells provide effective mechanical protection [J]. *Nature*, 2003, 421(6925): 841-843.
- [138] Weiner S, Wagner H D. The material bone: Structure mechanical function relations [J]. *Annu Rev Mater Sci*, 1998, 28: 271-298.
- [139] Libonati F, Gu G X, Qin Z, et al. Bone-inspired materials by design: Toughness amplification observed using 3d printing and testing [J]. *Adv Eng Mater*, 2016, 18(8): 1354-1363.
- [140] Li X Y, Gao H J. Smaller and stronger [J]. *Nat Mater*, 2016, 15(4): 373-374.
- [141] Challis V J, Xu X X, Zhang L C, et al. High specific strength and stiffness structures produced using selective laser melting [J]. *Mater Design*, 2014, 63: 783-788.
- [142] Harris P J F. New perspectives on the structure of graphitic carbons [J]. *Crit Rev Solid State*, 2005, 30(4): 235-253.
- [143] Stein I Y, Constable A J, Morales-Medina N, et al. Structure-mechanical property relations of non-graphitizing pyrolytic carbon synthesized at low temperatures [J]. *Carbon*, 2017, 117: 411-420.
- [144] Gao H, Chen S. Flaw tolerance in a thin strip under tension [J]. *Journal of Applied*

- Mechanics, 2005, 72(5): 732-737.
- [145] Zhao J, Bradt R, Walker Jr P. The fracture toughness of glassy carbons at elevated temperatures [J]. Carbon, 1985, 23(1): 15-18.
- [146] Lawn B. Fracture of brittle solids [M]. Cambridge university press, 1993.
- [147] Lawn B R, Pature N P, Cai H D, et al. Making ceramics ductile [J]. Science, 1994, 263(5150): 1114-1116.
- [148] Lai A, Du Z H, Gan C L, et al. Shape memory and superelastic ceramics at small scales [J]. Science, 2013, 341(6153): 1505-1508.
- [149] Wang H L, Zhang X, Wang N, et al. Ultralight, scalable, and high-temperature-resilient ceramic nanofiber sponges [J]. Sci Adv, 2017, 3(6): e1603170.
- [150] Sanders P G, Eastman J A, Weertman J R. Elastic and tensile behavior of nanocrystalline copper and palladium [J]. Acta Mater, 1997, 45(10): 4019-4025.
- [151] Lu L, Shen Y F, Chen X H, et al. Ultrahigh strength and high electrical conductivity in copper [J]. Science, 2004, 304(5669): 422-426.
- [152] Greer J R, De Hosson J T M. Plasticity in small-sized metallic systems: Intrinsic versus extrinsic size effect [J]. Prog Mater Sci, 2011, 56(6): 654-724.
- [153] Lowry M B, Kiener D, Leblanc M M, et al. Achieving the ideal strength in annealed molybdenum nanopillars [J]. Acta Mater, 2010, 58(15): 5160-5167.
- [154] Jordan J, Jacob K I, Tannenbaum R, et al. Experimental trends in polymer nanocomposites - a review [J]. Mat Sci Eng a-Struct, 2005, 393(1-2): 1-11.
- [155] Dusoe K J, Ye X, Kisslinger K, et al. Ultrahigh elastic strain energy storage in metal-oxide-infiltrated patterned hybrid polymer nanocomposites [J]. Nano Lett, 2017, 17(12): 7416-7423.
- [156] Gogotsi Y. Not just graphene: The wonderful world of carbon and related nanomaterials [J]. Mrs Bull, 2015, 40(12): 1110-1121.
- [157] Lee C, Wei X D, Kysar J W, et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene [J]. Science, 2008, 321(5887): 385-388.
- [158] Rasool H I, Ophus C, Klug W S, et al. Measurement of the intrinsic strength of crystalline and polycrystalline graphene [J]. Nat Commun, 2013, 4: 2811.
- [159] Zhang P, Ma L L, Fan F F, et al. Fracture toughness of graphene [J]. Nat Commun, 2014, 5: 3782.
- [160] Wei Y J, Wu J T, Yin H Q, et al. The nature of strength enhancement and weakening by pentagon-heptagon defects in graphene [J]. Nat Mater, 2012, 11(9): 759-763.
- [161] Song Z G, Artyukhov V I, Wu J, et al. Defect-detriment to graphene strength is concealed by local probe: The topological and geometrical effects [J]. Acs Nano, 2015, 9(1): 401-408.
- [162] Cao A Y, Dickrell P L, Sawyer W G, et al. Super-compressible foamlike carbon nanotube films [J]. Science, 2005, 310(5752): 1307-1310.

- [163] Qin Z, Jung G S, Kang M J, et al. The mechanics and design of a lightweight three-dimensional graphene assembly [J]. *Sci Adv*, 2017, 3(1): e1601536.
- [164] Zhang H X, Lopez-Honorato E, Xiao P. Fluidized bed chemical vapor deposition of pyrolytic carbon-iii. Relationship between microstructure and mechanical properties [J]. *Carbon*, 2015, 91: 346-357.
- [165] Hu M, He J L, Zhao Z S, et al. Compressed glassy carbon: An ultrastrong and elastic interpenetrating graphene network [J]. *Sci Adv*, 2017, 3(6): e1603213.
- [166] Cancado L G, Takai K, Enoki T, et al. General equation for the determination of the crystallite size l_a of nanographite by raman spectroscopy [J]. *Appl Phys Lett*, 2006, 88(16): 163106.
- [167] Yajima S, Hirai T, Hayase T. Microhardness of pyrolytic graphite and siliconated pyrolytic graphite [J]. *TANSO*, 1972, 1972(69): 41-47.
- [168] Bruley J, Williams D B, Cuomo J, et al. Quantitative near - edge structure analysis of diamond - like carbon in the electron microscope using a two - window method [J]. *Journal of microscopy*, 1995, 180(1): 22-32.
- [169] Jennings A T, Greer J R. Tensile deformation of electroplated copper nanopillars [J]. *Philos Mag*, 2011, 91(7-9): 1108-1120.
- [170] Bažant Z P, Xiang Y. Size effect in compression fracture: Splitting crack band propagation [J]. *Journal of engineering mechanics*, 1997, 123(2): 162-172.
- [171] Qu R T, Zhang Z F. A universal fracture criterion for high-strength materials [J]. *Sci Rep-Uk*, 2013, 3: 1117.
- [172] Dikin D A, Stankovich S, Zimney E J, et al. Preparation and characterization of graphene oxide paper [J]. *Nature*, 2007, 448(7152): 457-460.
- [173] Jang D C, Li X Y, Gao H J, et al. Deformation mechanisms in nanotwinned metal nanopillars [J]. *Nat Nanotechnol*, 2012, 7(9): 594-601.
- [174] Greer J R, Oliver W C, Nix W D. Size dependence of mechanical properties of gold at the micron scale in the absence of strain gradients [J]. *Acta Mater*, 2005, 53(6): 1821-1830.
- [175] Oku T, Kurumada A, Imamura Y, et al. Effects of ion irradiation on the hardness properties of graphites and c/c composites by indentation tests [J]. *J Nucl Mater*, 2008, 381(1-2): 92-97.
- [176] Fu S Y, Lauke B, Mader E, et al. Tensile properties of short-glass-fiber- and short-carbon-fiber-reinforced polypropylene composites [J]. *Compos Part a-Appl S*, 2000, 31(10): 1117-1125.
- [177] Jang D C, Greer J R. Transition from a strong-yet-brittle to a stronger-and-ductile state by size reduction of metallic glasses [J]. *Nat Mater*, 2010, 9(3): 215-219.
- [178] Pathak S, Lim E J, Pour Shahid Saeed Abadi P, et al. Higher recovery and better energy dissipation at faster strain rates in carbon nanotube bundles: An in-situ study [J]. *ACS Nano*,

- 2012, 6(3): 2189-2197.
- [179] Sun H Y, Xu Z, Gao C. Multifunctional, ultra-flyweight, synergistically assembled carbon aerogels [J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(18): 2554-2560.
- [180] Pierre A C, Pajonk G M. Chemistry of aerogels and their applications [J]. *Chem Rev*, 2002, 102(11): 4243-65.
- [181] Mohanan J L, Arachchige I U, Brock S L. Porous semiconductor chalcogenide aerogels [J]. *Science*, 2005, 307(5708): 397-400.
- [182] Mena F, Abdelghani A, Mena B. Graphene nanomaterials as biocompatible and conductive scaffolds for stem cells: Impact for tissue engineering and regenerative medicine [J]. *J Tissue Eng Regen M*, 2015, 9(12): 1321-1338.
- [183] Bi H C, Xie X, Yin K B, et al. Spongy graphene as a highly efficient and recyclable sorbent for oils and organic solvents [J]. *Adv Funct Mater*, 2012, 22(21): 4421-4425.
- [184] Sternitzke M. Structural ceramic nanocomposites [J]. *J Eur Ceram Soc*, 1997, 17(9): 1061-1082.
- [185] Cao H C, Bischoff E, Sbaizero O, et al. Effect of interfaces on the properties of fiber-reinforced ceramics [J]. *J Am Ceram Soc*, 1990, 73(6): 1691-1699.
- [186] Poco J F, Satcher J H, Hrubesh L W. Synthesis of high porosity, monolithic alumina aerogels [J]. *J Non-Cryst Solids*, 2001, 285(1-3): 57-63.
- [187] Zu G Q, Shen J, Wei X Q, et al. Preparation and characterization of monolithic alumina aerogels [J]. *J Non-Cryst Solids*, 2011, 357(15): 2903-2906.
- [188] Kucheyev S O, Baumann T F, Cox C A, et al. Nanoengineering mechanically robust aerogels via control of foam morphology [J]. *Appl Phys Lett*, 2006, 89(4): 041911.
- [189] Clapsaddle B J, Neumann B, Wittstock A, et al. A sol-gel methodology for the preparation of lanthanide-oxide aerogels: Preparation and characterization [J]. *J Sol-Gel Sci Techn*, 2012, 64(2): 381-389.
- [190] Chen J J, Liao X, Wang M M, et al. Highly flexible, nonflammable and free-standing SiC nanowire paper [J]. *Nanoscale*, 2015, 7(14): 6374-6379.
- [191] Biswas A, Park H, Sigmund W M. Flexible ceramic nanofiber mat electrospun from TiO₂-SiO₂ aqueous sol [J]. *Ceram Int*, 2012, 38(1): 883-886.
- [192] Li D, Xia Y N. Fabrication of titania nanofibers by electrospinning [J]. *Nano Lett*, 2003, 3(4): 555-560.
- [193] Hashim D P, Narayanan N T, Romo-Herrera J M, et al. Covalently bonded three-dimensional carbon nanotube solids via boron induced nanojunctions [J]. *Sci Rep-Uk*, 2012, 2: 363.
- [194] Landrock A H. *Handbook of plastic foams: Types, properties, manufacture and applications* [M]. Elsevier, 1995.
- [195] Zu G Q, Shen J, Zou L P, et al. Nanoengineering super heat-resistant, strong alumina

- aerogels [J]. *Chem Mater*, 2013, 25(23): 4757-4764.
- [196] Pekala R W, Alviso C T, Lemay J D. Organic aerogels - microstructural dependence of mechanical-properties in compression [J]. *J Non-Cryst Solids*, 1990, 125(1-2): 67-75.
- [197] Tillotson T, Hrubesh L. Transparent ultralow-density silica aerogels prepared by a two-step sol-gel process [J]. *J Non-Cryst Solids*, 1992, 145: 44-50.
- [198] Voronoï G. Nouvelles applications des paramètres continus à la théorie des formes quadratiques. Deuxième mémoire. Recherches sur les parallélogrammes primitifs [J]. *Journal für die reine und angewandte Mathematik*, 1908, 134: 198-287.
- [199] Murali P, Guo T F, Zhang Y W, et al. Atomic scale fluctuations govern brittle fracture and cavitation behavior in metallic glasses [J]. *Phys Rev Lett*, 2011, 107(21): 215501.
- [200] Parrinello M, Rahman A. Polymorphic transitions in single-crystals - a new molecular-dynamics method [J]. *J Appl Phys*, 1981, 52(12): 7182-7190.
- [201] Lewis G V, Catlow C R A. Potential models for ionic oxides [J]. *J Phys C Solid State*, 1985, 18(6): 1149-1161.
- [202] Mostoller M, Wang J C. Ionic potential models in insulators having the rutile structure [J]. *Phys Rev B*, 1985, 32(10): 6773-6786.
- [203] Matsui M, Akaogi M. Molecular dynamics simulation of the structural and physical properties of the four polymorphs of TiO_2 [J]. *Mol Simulat*, 1991, 6(4-6): 239-244.
- [204] Kim D W, Enomoto N, Nakagawa Z, et al. Molecular dynamic simulation in titanium dioxide polymorphs: Rutile, brookite, and anatase [J]. *J Am Ceram Soc*, 1996, 79(4): 1095-1099.
- [205] Ogata S, Iyetomi H, Tsuruta K, et al. Variable-charge interatomic potentials for molecular-dynamics simulations of TiO_2 [J]. *J Appl Phys*, 1999, 86(6): 3036-3041.
- [206] Swamy V, Gale J D, Dubrovinsky L S. Atomistic simulation of the crystal structures and bulk moduli of TiO_2 polymorphs [J]. *J Phys Chem Solids*, 2001, 62(5): 887-895.
- [207] Zywitzki O, Modes T, Sahn H, et al. Structure and properties of crystalline titanium oxide layers deposited by reactive pulse magnetron sputtering [J]. *Surf Coat Tech*, 2004, 180: 538-543.
- [208] Al-Khatatbeh Y, Lee K K M, Kiefer B. Compressibility of nanocrystalline TiO_2 anatase [J]. *J Phys Chem C*, 2012, 116(40): 21635-21639.
- [209] Nieh T, Wadsworth J. Superelastic behaviour of a fine-grained, yttria-stabilized, tetragonal zirconia polycrystal (y-tzp) [J]. *Acta Metallurgica et Materialia*, 1990, 38(6): 1121-1133.
- [210] Gruffel P, Carry P, Mocellin A. Effect of testing conditions and doping on superplastic creep of alumina [J]. *Rev Phys Appl*, 1988, 23(4): 716.
- [211] Wakai F, Kodama Y, Sakaguchi S, et al. Superplasticity of hot isostatically pressed hydroxyapatite [J]. *J Am Ceram Soc*, 1990, 73(2): 457-460.
- [212] Kim B N, Hiraga K, Morita K, et al. A high-strain-rate superplastic ceramic [J]. *Nature*,

- 2001, 413(6853): 288-291.
- [213] Karch J, Birringer R, Gleiter H. Ceramics ductile at low-temperature [J]. *Nature*, 1987, 330(6148): 556-558.
- [214] Zhang J Y, Sha Z D, Branicio P S, et al. Superplastic nanocrystalline ceramics at room temperature and high strain rates [J]. *Scripta Mater*, 2013, 69(7): 525-528.
- [215] Swamy V, Kuznetsov A, Dubrovinsky L S, et al. Finite-size and pressure effects on the raman spectrum nanocrystalline anatase TiO₂ [J]. *Phys Rev B*, 2005, 71(18): 184302.
- [216] Pischedda V, Hearne G R, Dawe A M, et al. Ultrastability and enhanced stiffness of similar to 6 nm TiO₂ nanoanatase and eventual pressure-induced disorder on the nanometer scale [J]. *Phys Rev Lett*, 2006, 96(3): 035509.
- [217] Swamy V, Kuznetsov A, Dubrovinsky L S, et al. Size-dependent pressure-induced amorphization in nanoscale TiO₂ [J]. *Phys Rev Lett*, 2006, 96(13): 135702.
- [218] Flank A M, Lagarde P, Itie J P, et al. Pressure-induced amorphization and a possible polyamorphism transition in nanosized TiO₂: An x-ray absorption spectroscopy study [J]. *Phys Rev B*, 2008, 77(22): 224112.
- [219] Meyers M A, Mishra A, Benson D J. Mechanical properties of nanocrystalline materials [J]. *Prog Mater Sci*, 2006, 51(4): 427-556.

致 谢

衷心感谢我的导师高华健教授对我的指导和培养，高老师具有高屋建瓴的学术眼光、敏捷活跃的学术思维、科学严谨的治学态度，这些都使我受益终身，在此向高老师致以最诚挚的感谢！衷心感谢李晓雁副教授，从开始时科研的入门到最后论文的写作，李晓雁老师在整个课题进展过程中的方方面面都给予我无微不至的支持和指导，李老师兢兢业业的工作精神一直感染着我，在此向李老师致以最诚挚的感谢！这两位老师对于科研的无限热爱和严谨的工作作风将会一直激励着我在未来的道路上不畏艰难、勇于挑战！

感谢清华大学材料学院的伍晖副教授对我攻读博士期间研究工作的大力支持。在美国加州理工学院材料科学系为期一年的合作研究过程中，感谢 Julia R. Greer 教授对我实验方面的大力支持，也感谢她对我的悉心指导和帮助。

感谢高华健教授、李晓雁副教授、Julia R. Greer 教授、伍晖副教授课题组的所有帮助和关心过我的师兄师姐、师弟师妹，感谢航院 N508 实验室和航博 131 班的全体同学们，是你们的陪伴让我度过了无数快乐的时光！

感谢我的家人长期以来对我无微不至的关心、鼓励和支持，你们多年来对我的包容和理解是让我无畏艰险、不断前行的不懈动力！

感谢天河一号超算中心对本论文模拟工作的计算支持。

最后，感谢国家自然科学基金和青年 973 项目对本论文工作的资助，一并感谢“清华大学博士生短期出国访学基金”资助我在美国加州理工学院开展的访问学习。

声 明

本人郑重声明：所呈交的学位论文，是本人在导师指导下，独立进行研究工作所取得的成果。尽我所知，除文中已经注明引用的内容外，本学位论文的研究成果不包含任何他人享有著作权的内容。对本论文所涉及的研究工作做出贡献的其他个人和集体，均已在文中以明确方式标明。

签 名：_____日 期：_____

附录 A 打印纳米点阵结构输入文件的 MATLAB 代码

主程序

```

close all; clear; clc
%% 输出参数
plUnit = 1; %Plot unit cell
plLat = 1; %Plot Lattice
gwlLat = 1; %Create GWL file output of the lattice
%% 输入结构参数
R_blue = 0.4;
layer = 0.1;
hatch = 0.1;
W = 10; %单胞边长 [um]
th = 45; %单胞 xy 平面与斜面的夹角
name = ['Iostruss_UnitCell__3x3x3_' num2str(W) '_R_' num2str(R_blue) '_th_' num2str(th)
'_Layer_' num2str(layer) '_Hatch_' num2str(hatch)];
%% 生成单胞
U = UC_Isotruss(W,th,R_blue,plUnit);
% 创建点阵
x = 3;
y = 3;
z = 3;
crop = [1 1 1 1 0 0]; % [front back left right top bottom]
Lat_total = Lattice_for_Isotruss(U,[x y z],crop,plLat);
Lat = Lat_total(:,1:6);
R = Lat_total(:,7);
%% 生成 GWL 格式文件
if gwlLat
    xBar = 0;
    off = .15;
    power = 5;
    fast = 1;
    width = 0.1;
    voxel = [width/2 width*2];
    Shell = 0.0;
    GWL_Write_Galvo_3(Lat,R,layer,hatch,voxel,Shell,[name '_Galvo_3'])
end

```


UC_Isotruss 函数

```

function UnitCell [] = UC_Isotruss(W,th,r_blue,pl)

% UC_Isotruss    创建 Isotruss 点阵单胞
% UC_Isotruss(W,th,pl) creates an Isotruss unit cell with
% width W and diagonal tube angle th.
% W is a scalar
% th is angle in degrees
% pl (0 = off or 1 = on) will plot the unit cell

%% 定义参数
H = W*tand(th); % Vertical height
v = 15; % Number of vertices in unit cell
b = 26; % Number of bars in unit cell

%% 定义节点坐标
V = zeros(v,3);
V(1,:) = [0 0 0]; % Lower square
V(2,:) = [W 0 0];
V(3,:) = [W W 0];
V(4,:) = [0 W 0];
V(5,:) = [0 0 H]; % Upper square
V(6,:) = [W 0 H];
V(7,:) = [W W H];
V(8,:) = [0 W H];
V(9,:) = [W/2 W/2 0]; % Octahedron
V(10,:) = [W/2 0 H/2];
V(11,:) = [W W/2 H/2];
V(12,:) = [W/2 W H/2];
V(13,:) = [0 W/2 H/2];
V(14,:) = [W/2 W/2 H];
V(15,:) = [W/2 W/2 H/2];

%% 定义杆件坐标
B = zeros(b,2);
B(1,:) = [1 2];
B(2,:) = [2 3];
B(3,:) = [3 4];
B(4,:) = [4 1];
B(5,:) = [1 5];
B(6,:) = [5 6];

```

```

B(7,:) = [6 2];
B(8,:) = [6 7];
B(9,:) = [7 3];
B(10,:) = [7 8];
B(11,:) = [8 4];
B(12,:) = [8 5];
B(13,:) = [9 15];
B(14,:) = [15 14];
B(15,:) = [11 15];
B(16,:) = [15 13];
B(17,:) = [10 15];
B(18,:) = [15 12];
B(19,:) = [1 15];
B(20,:) = [15 7];
B(21,:) = [2 15];
B(22,:) = [15 8];
B(23,:) = [3 15];
B(24,:) = [15 5];
B(25,:) = [4 15];
B(26,:) = [15 6];
r_red = r_blue * sqrt(3.0*sqrt(3.0)/4.0);
%r_blue = 1.0;
%r_red = 2.0;
R = [r_blue*ones(1,18) r_red*ones(1,8)];

%% 创建点阵结构
UnitCell = zeros(b,7); %unit cell array [x1 y1 z1 x2 y2 z2 r]
for ii = 1:b
    UnitCell(ii,:) = [V(B(ii,1,:),: ) V(B(ii,2,:),: ) R(ii)];
end
%% 绘制点阵单胞
if pl
    figure(1)
    view(15,10)
    hold on
    for ii = 1:b
        plot3([UnitCell(ii,1) UnitCell(ii,4)],...
            [UnitCell(ii,2) UnitCell(ii,5)],...
            [UnitCell(ii,3) UnitCell(ii,6)], 'b-');
    end
    e = 0.2;

```

```
for ii = 1:v
    plot3(V(ii,1),V(ii,2),V(ii,3),'r.')
    text(V(ii,1)+e,V(ii,2)+e,V(ii,3)+e,num2str(ii))
end
title('Isotruss Unit Cell')
axis equal
hold off
end
```

附录 B 参数化生成纳米点阵结构模型的 Python 代码

```
# -*- coding: mbc8 -*-
from abaqus import *
from abaqusConstants import *
from caeModules import *
import numpy as np
import math

##### User Defined Parameters #####
# Basic Geometric Parameters
len_unit_height = 0.010
len_unit_bottom = len_unit_height * np.sqrt(2.0)

a_ellipse_blue = 0.000600
b_ellipse_blue = 0.000600

a_ellipse_red = a_ellipse_blue*2.0/np.sqrt(3.0*np.sqrt(3.0))
b_ellipse_red = b_ellipse_blue*2.0/np.sqrt(3.0*np.sqrt(3.0))

# Material Parameters
Density_PR = 1.0 #unit: t/mm^3
Modulus_PR = 2100.0 #unit: MPa
Poisson_PR = 0.3
Strength_PR =67.2 #unit: MPa

Modulus_Alumina = 164000.0
Poisson_Alumina = 0.24
Strength_Alumina = 2560.0
Thickness_Alumina = 3e-05

# BoundaryConditions
UserDisplacement = len_unit_height * 0.20
Bottom_Condition = 2 # 1: fixed bottom; 2: Rigid Movement Confined
PBC = 0 # 0: no periodic conditon; 1: periodic conditon

len_cylinder_blue = len_unit_height
len_cylinder_red =
np.sqrt((len_unit_bottom/2.0)*(len_unit_bottom/2.0)+(len_unit_height/2.0)*(len_unit_height/2.0))
half_height = len_unit_height/2.0
```

```

pi = 3.1415927
##### Cylinder_blue #####
Mdb()
s = mdb.models['Model-1'].ConstrainedSketch(name='__profile__',
      sheetSize=200.0)

s.EllipseByCenterPerimeter(center=(0.0, 0.0), axisPoint1=(a_ellipse_blue, 0.0),
      axisPoint2=(0.0, b_ellipse_blue))
p = mdb.models['Model-1'].Part(name='Part-1', dimensionality=THREE_D,
      type=DEFORMABLE_BODY)
p = mdb.models['Model-1'].parts['Part-1']
p.BaseSolidExtrude(sketch=s, depth=len_cylinder_blue)

p = mdb.models['Model-1'].parts['Part-1']
session.viewports['Viewport: 1'].setValues(displayedObject=p)
del mdb.models['Model-1'].sketches['__profile__']
##### Cylinder_red #####
s = mdb.models['Model-1'].ConstrainedSketch(name='__profile__',
      sheetSize=200.0)

s.EllipseByCenterPerimeter(center=(0.0, 0.0), axisPoint1=(a_ellipse_red, 0.0),
      axisPoint2=(0.0, b_ellipse_red))
p = mdb.models['Model-1'].Part(name='Part-2', dimensionality=THREE_D,
      type=DEFORMABLE_BODY)
p = mdb.models['Model-1'].parts['Part-2']
p.BaseSolidExtrude(sketch=s, depth=len_cylinder_red)

p = mdb.models['Model-1'].parts['Part-2']
session.viewports['Viewport: 1'].setValues(displayedObject=p)
del mdb.models['Model-1'].sketches['__profile__']
##### Bule parts assembly #####
a = mdb.models['Model-1'].rootAssembly
a.DatumCsysByDefault(CARTESIAN)
p = mdb.models['Model-1'].parts['Part-1']
a.Instance(name='Part-1-1', part=p, dependent=OFF)

a = mdb.models['Model-1'].rootAssembly
p = mdb.models['Model-1'].parts['Part-1']
a.Instance(name='Part-1-2', part=p, dependent=OFF)

p1 = a.instances['Part-1-2']

```

```
p1.translate(vector=(0.0, 0.0, 0.0))
session.viewports['Viewport: 1'].view.fitView()
a = mdb.models['Model-1'].rootAssembly
a.translate(instanceList=('Part-1-2', ), vector=(0.0, 0.0, -len_cylinder_blue))

a = mdb.models['Model-1'].rootAssembly
p = mdb.models['Model-1'].parts['Part-1']
a.Instance(name='Part-1-3', part=p, dependent=OFF)
a = mdb.models['Model-1'].rootAssembly
a.rotate(instanceList=('Part-1-3', ), axisPoint=(0.0, 0.0, 0.0),
         axisDirection=(1.0, 0.0, 0.0), angle=90.0)

a = mdb.models['Model-1'].rootAssembly
p = mdb.models['Model-1'].parts['Part-1']
a.Instance(name='Part-1-4', part=p, dependent=OFF)
a = mdb.models['Model-1'].rootAssembly
a.rotate(instanceList=('Part-1-4', ), axisPoint=(0.0, 0.0, 0.0),
         axisDirection=(1.0, 0.0, 0.0), angle=-90.0)

a = mdb.models['Model-1'].rootAssembly
a.InstanceFromBooleanMerge(name='Part-3', instances=(a.instances['Part-1-1'],
         a.instances['Part-1-2'], a.instances['Part-1-3'], a.instances['Part-1-4'],
         ), keepIntersections=ON, originalInstances=SUPPRESS, domain=GEOMETRY)

a = mdb.models['Model-1'].rootAssembly
p = mdb.models['Model-1'].parts['Part-1']
a.Instance(name='Part-1-5', part=p, dependent=OFF)
a = mdb.models['Model-1'].rootAssembly
a.translate(instanceList=('Part-1-5', ), vector=(-len_unit_height/2.0, len_cylinder_blue/2.0,
-len_cylinder_blue/2.0))

a = mdb.models['Model-1'].rootAssembly
a.RadialInstancePattern(instanceList=('Part-1-5', ), point=(0.0, 0.0, 0.0),
         axis=(1.0, 0.0, 0.0), number=4, totalAngle=360.0)

a = mdb.models['Model-1'].rootAssembly
a.makeIndependent(instances=(a.instances['Part-3-1'], ))

a = mdb.models['Model-1'].rootAssembly
p = mdb.models['Model-1'].parts['Part-3']
a.Instance(name='Part-3-2', part=p, dependent=OFF)
```



```

a = mdb.models['Model-1'].rootAssembly
a.translate(instanceList=('Part-3-2', ), vector=(-len_unit_height, 0.0, 0.0))

a = mdb.models['Model-1'].rootAssembly
p = mdb.models['Model-1'].parts['Part-1']
a.Instance(name='Part-1-6', part=p, dependent=OFF)
a = mdb.models['Model-1'].rootAssembly
a.rotate(instanceList=('Part-1-6', ), axisPoint=(0.0, 0.0, 0.0),
        axisDirection=(0.0, 1.0, 0.0), angle=-90.0)

a = mdb.models['Model-1'].rootAssembly
p = mdb.models['Model-1'].parts['Part-1']
a.Instance(name='Part-1-7', part=p, dependent=OFF)
a = mdb.models['Model-1'].rootAssembly
a.rotate(instanceList=('Part-1-7', ), axisPoint=(0.0, 0.0, 0.0),
        axisDirection=(0.0, 1.0, 0.0), angle=-90.0)
a.translate(instanceList=('Part-1-7', ), vector=(0.0, len_cylinder_blue/2.0, len_cylinder_blue/2.0))

a = mdb.models['Model-1'].rootAssembly
a.LinearInstancePattern(instanceList=('Part-1-7', ), direction1=(0.0, 0.0,
        -1.0), direction2=(0.0, -1.0, 0.0), number1=2, number2=2, spacing1=len_cylinder_blue,
        spacing2=len_cylinder_blue)
##### Red parts assembly #####
a = mdb.models['Model-1'].rootAssembly
p = mdb.models['Model-1'].parts['Part-2']
a.Instance(name='Part-2-1', part=p, dependent=OFF)
a = mdb.models['Model-1'].rootAssembly
a.rotate(instanceList=('Part-2-1', ), axisPoint=(0.0, 0.0, 0.0),
        axisDirection=(1.0, 0.0, 0.0), angle=45.0)
a = mdb.models['Model-1'].rootAssembly
a.rotate(instanceList=('Part-2-1', ), axisPoint=(0.0, 0.0, 0.0),
        axisDirection=(0.0, -1.0, -1.0), angle=math.atan(len_unit_height/len_unit_bottom)/pi*180.)

a = mdb.models['Model-1'].rootAssembly
p = mdb.models['Model-1'].parts['Part-2']
a.Instance(name='Part-2-2', part=p, dependent=OFF)
a = mdb.models['Model-1'].rootAssembly
a.rotate(instanceList=('Part-2-2', ), axisPoint=(0.0, 0.0, 0.0),
        axisDirection=(1.0, 0.0, 0.0), angle=135.0)
a = mdb.models['Model-1'].rootAssembly
a.rotate(instanceList=('Part-2-2', ), axisPoint=(0.0, 0.0, 0.0),

```

```
axisDirection=(0.0, 1.0, -1.0), angle=math.atan(len_unit_height/len_unit_bottom)/pi*180.)

a = mdb.models['Model-1'].rootAssembly
p = mdb.models['Model-1'].parts['Part-2']
a.Instance(name='Part-2-3', part=p, dependent=OFF)
a = mdb.models['Model-1'].rootAssembly
a.rotate(instanceList=('Part-2-3', ), axisPoint=(0.0, 0.0, 0.0),
        axisDirection=(1.0, 0.0, 0.0), angle=-135.0)
a = mdb.models['Model-1'].rootAssembly
a.rotate(instanceList=('Part-2-3', ), axisPoint=(0.0, 0.0, 0.0),
        axisDirection=(0.0, 1.0, 1.0), angle=math.atan(len_unit_height/len_unit_bottom)/pi*180.)

a = mdb.models['Model-1'].rootAssembly
p = mdb.models['Model-1'].parts['Part-2']
a.Instance(name='Part-2-4', part=p, dependent=OFF)
a = mdb.models['Model-1'].rootAssembly
a.rotate(instanceList=('Part-2-4', ), axisPoint=(0.0, 0.0, 0.0),
        axisDirection=(1.0, 0.0, 0.0), angle=-45.0)
a = mdb.models['Model-1'].rootAssembly
a.rotate(instanceList=('Part-2-4', ), axisPoint=(0.0, 0.0, 0.0),
        axisDirection=(0.0, -1.0, 1.0), angle=math.atan(len_unit_height/len_unit_bottom)/pi*180.)

a = mdb.models['Model-1'].rootAssembly
p = mdb.models['Model-1'].parts['Part-2']
a.Instance(name='Part-2-5', part=p, dependent=OFF)
a = mdb.models['Model-1'].rootAssembly
a.rotate(instanceList=('Part-2-5', ), axisPoint=(0.0, 0.0, 0.0),
        axisDirection=(1.0, 0.0, 0.0), angle=45.0)
a = mdb.models['Model-1'].rootAssembly
a.rotate(instanceList=('Part-2-5', ), axisPoint=(0.0, 0.0, 0.0),
        axisDirection=(0.0, -1.0, -1.0), angle=-math.atan(len_unit_height/len_unit_bottom)/pi*180.)
a.translate(instanceList=('Part-2-5', ), vector=(-len_unit_height, 0.0, 0.0))
a = mdb.models['Model-1'].rootAssembly
a.RadialInstancePattern(instanceList=('Part-2-5', ), point=(0.0, 0.0, 0.0),
        axis=(1.0, 0.0, 0.0), number=4, totalAngle=360.0)
a = mdb.models['Model-1'].rootAssembly
p = mdb.models['Model-1'].parts['Part-2']
a.Instance(name='Part-2-6', part=p, dependent=OFF)
a = mdb.models['Model-1'].rootAssembly
a.rotate(instanceList=('Part-2-6', ), axisPoint=(0.0, 0.0, 0.0),
        axisDirection=(1.0, 0.0, 0.0), angle=45.0)
```

```

a = mdb.models['Model-1'].rootAssembly
a.rotate(instanceList=('Part-2-6', ), axisPoint=(0.0, 0.0, 0.0),
         axisDirection=(0.0, -1.0, -1.0), angle=math.atan(len_unit_height/len_unit_bottom)/pi*180.)

a = mdb.models['Model-1'].rootAssembly
p = mdb.models['Model-1'].parts['Part-2']
a.Instance(name='Part-2-7', part=p, dependent=OFF)
a = mdb.models['Model-1'].rootAssembly
a.rotate(instanceList=('Part-2-7', ), axisPoint=(0.0, 0.0, 0.0),
         axisDirection=(1.0, 0.0, 0.0), angle=45.0)
a = mdb.models['Model-1'].rootAssembly
a.rotate(instanceList=('Part-2-7', ), axisPoint=(0.0, 0.0, 0.0),
         axisDirection=(0.0, -1.0, -1.0), angle=-math.atan(len_unit_height/len_unit_bottom)/pi*180.)

a = mdb.models['Model-1'].rootAssembly
p = mdb.models['Model-1'].parts['Part-2']
a.Instance(name='Part-2-8', part=p, dependent=OFF)
a = mdb.models['Model-1'].rootAssembly
a.rotate(instanceList=('Part-2-8', ), axisPoint=(0.0, 0.0, 0.0),
         axisDirection=(1.0, 0.0, 0.0), angle=45.0)
a = mdb.models['Model-1'].rootAssembly
a.rotate(instanceList=('Part-2-8', ), axisPoint=(0.0, 0.0, 0.0),
         axisDirection=(0.0, -1.0, -1.0),
         angle=math.atan(len_unit_height/len_unit_bottom)/pi*180.+180.)

a = mdb.models['Model-1'].rootAssembly
p = mdb.models['Model-1'].parts['Part-2']
a.Instance(name='Part-2-9', part=p, dependent=OFF)
a = mdb.models['Model-1'].rootAssembly
a.rotate(instanceList=('Part-2-9', ), axisPoint=(0.0, 0.0, 0.0),
         axisDirection=(1.0, 0.0, 0.0), angle=45.0)
a = mdb.models['Model-1'].rootAssembly
a.rotate(instanceList=('Part-2-9', ), axisPoint=(0.0, 0.0, 0.0),
         axisDirection=(0.0, -1.0, -1.0),
         angle=-math.atan(len_unit_height/len_unit_bottom)/pi*180.+180.)

a = mdb.models['Model-1'].rootAssembly
a.translate(instanceList=('Part-2-6', 'Part-2-7', 'Part-2-8', 'Part-2-9'),
          vector=(-len_cylinder_blue/2.0, len_cylinder_blue/2.0, len_cylinder_blue/2.0))

a = mdb.models['Model-1'].rootAssembly

```

```
a.RadialInstancePattern(instanceList=('Part-2-8', 'Part-2-7', 'Part-2-6',
    'Part-2-9'), point=(0.0, 0.0, 0.0), axis=(1.0, 0.0, 0.0), number=4,
    totalAngle=360.0)
p = mdb.models['Model-1'].parts['Part-2']
session.viewports['Viewport: 1'].setValues(displayedObject=p)
s = mdb.models['Model-1'].ConstrainedSketch(name='__profile__', sheetSize=1.0)
g, v, d, c = s.geometry, s.vertices, s.dimensions, s.constraints
s.setPrimaryObject(option=STANDALONE)
s.rectangle(point1=(-len_unit_bottom/2.0, -len_unit_bottom/2.0), point2=(len_unit_bottom/2.0,
len_unit_bottom/2.0))
p = mdb.models['Model-1'].Part(name='Part-7', dimensionality=THREE_D,
    type=DEFORMABLE_BODY)
p = mdb.models['Model-1'].parts['Part-7']
p.BaseSolidExtrude(sketch=s, depth=len_unit_height)
s.unsetPrimaryObject()
p = mdb.models['Model-1'].parts['Part-7']
session.viewports['Viewport: 1'].setValues(displayedObject=p)
del mdb.models['Model-1'].sketches['__profile__']

p = mdb.models['Model-1'].parts['Part-2']
session.viewports['Viewport: 1'].setValues(displayedObject=p)
s = mdb.models['Model-1'].ConstrainedSketch(name='__profile__', sheetSize=1.0)
g, v, d, c = s.geometry, s.vertices, s.dimensions, s.constraints
s.setPrimaryObject(option=STANDALONE)
s.rectangle(point1=(-len_unit_bottom, -len_unit_bottom), point2=(len_unit_bottom,
len_unit_bottom))
p = mdb.models['Model-1'].Part(name='Part-8', dimensionality=THREE_D,
    type=DEFORMABLE_BODY)
p = mdb.models['Model-1'].parts['Part-8']
p.BaseSolidExtrude(sketch=s, depth=len_unit_height*2)
s.unsetPrimaryObject()
p = mdb.models['Model-1'].parts['Part-8']
session.viewports['Viewport: 1'].setValues(displayedObject=p)
del mdb.models['Model-1'].sketches['__profile__']

a = mdb.models['Model-1'].rootAssembly
p = mdb.models['Model-1'].parts['Part-7']
a.Instance(name='Part-7-1', part=p, dependent=OFF)
a = mdb.models['Model-1'].rootAssembly
a.rotate(instanceList=('Part-7-1', ), axisPoint=(0.0, 0.0, 0.0),
```

```
axisDirection=(0.0, 1.0, 0.0), angle=90.0)
a = mdb.models['Model-1'].rootAssembly
a.rotate(instanceList=('Part-7-1', ), axisPoint=(0.0, 0.0, 0.0),
axisDirection=(1.0, 0.0, 0.0), angle=45.0)
a = mdb.models['Model-1'].rootAssembly
a.translate(instanceList=('Part-7-1', ), vector=(-len_unit_height, 0.0, 0.0))

a = mdb.models['Model-1'].rootAssembly
p = mdb.models['Model-1'].parts['Part-8']
a.Instance(name='Part-8-1', part=p, dependent=OFF)
a = mdb.models['Model-1'].rootAssembly
a.rotate(instanceList=('Part-8-1', ), axisPoint=(0.0, 0.0, 0.0),
axisDirection=(0.0, 1.0, 0.0), angle=90.0)
a = mdb.models['Model-1'].rootAssembly
a.rotate(instanceList=('Part-8-1', ), axisPoint=(0.0, 0.0, 0.0),
axisDirection=(1.0, 0.0, 0.0), angle=45.0)
a = mdb.models['Model-1'].rootAssembly
a.translate(instanceList=('Part-8-1', ), vector=(-len_unit_height*1.5, 0.0, 0.0))

a1 = mdb.models['Model-1'].rootAssembly
a1.InstanceFromBooleanCut(name='Part-9',
instanceToBeCut=mdb.models['Model-1'].rootAssembly.instances['Part-8-1'],
cuttingInstances=(a1.instances['Part-7-1'], ), originalInstances=SUPPRESS)

a1 = mdb.models['Model-1'].rootAssembly
a1.InstanceFromBooleanMerge(name='Part-4', instances=(a1.instances['Part-3-1'],
a1.instances['Part-1-5'], a1.instances['Part-1-5-rad-2'],
a1.instances['Part-1-5-rad-3'], a1.instances['Part-1-5-rad-4'],
a1.instances['Part-3-2'], a1.instances['Part-1-6'],
a1.instances['Part-1-7'], a1.instances['Part-1-7-lin-1-2'],
a1.instances['Part-1-7-lin-2-1'], a1.instances['Part-1-7-lin-2-2'],
a1.instances['Part-2-1'], a1.instances['Part-2-2'],
a1.instances['Part-2-3'], a1.instances['Part-2-4'],
a1.instances['Part-2-5'], a1.instances['Part-2-5-rad-2'],
a1.instances['Part-2-5-rad-3'], a1.instances['Part-2-5-rad-4'],
a1.instances['Part-2-6'], a1.instances['Part-2-7'],
a1.instances['Part-2-8'], a1.instances['Part-2-9'],
a1.instances['Part-2-8-rad-2'], a1.instances['Part-2-8-rad-3'],
a1.instances['Part-2-8-rad-4'], a1.instances['Part-2-7-rad-2'],
a1.instances['Part-2-7-rad-3'], a1.instances['Part-2-7-rad-4'],
a1.instances['Part-2-6-rad-2'], a1.instances['Part-2-6-rad-3'],
```

```

a1.instances['Part-2-6-rad-4'], a1.instances['Part-2-9-rad-2'],
a1.instances['Part-2-9-rad-3'], a1.instances['Part-2-9-rad-4'], ),
keepIntersections=OFF, originalInstances=SUPPRESS, domain=GEOMETRY)

a1 = mdb.models['Model-1'].rootAssembly
a1.InstanceFromBooleanCut(name='Part-5',
    instanceToBeCut=mdb.models['Model-1'].rootAssembly.instances['Part-4-1'],
    cuttingInstances=(a1.instances['Part-9-1'], ), originalInstances=SUPPRESS)
##### end of the model construction #####
a = mdb.models['Model-1'].rootAssembly
v1 = a.instances['Part-5-1'].vertices
a.ReferencePoint(point=v1[0])
a = mdb.models['Model-1'].rootAssembly
r1 = a.referencePoints
refPoints1=(r1[90], )
a.Set(referencePoints=refPoints1, name='RP-1')
##### Material #####
mdb.models['Model-1'].Material(name='PR')
mdb.models['Model-1'].materials['PR'].Density(table=((Density_PR, ), ))
mdb.models['Model-1'].materials['PR'].Elastic(table=((Modulus_PR, Poisson_PR), ))
mdb.models['Model-1'].materials['PR'].Plastic(table=((Strength_PR, 0.0), ))

mdb.models['Model-1'].Material(name='Alumina')
mdb.models['Model-1'].materials['Alumina'].Elastic(table=((Modulus_Alumina,
Poisson_Alumina), ))
mdb.models['Model-1'].materials['Alumina'].Plastic(table=((Strength_Alumina, 0.0), ))

mdb.models['Model-1'].HomogeneousSolidSection(name='PR-section', material='PR',
    thickness=None)

mdb.models['Model-1'].HomogeneousShellSection(name='Alumina-section',
    preIntegrate=OFF, material='Alumina', thicknessType=UNIFORM,
    thickness=Thickness_Alumina, thicknessField="", idealization=NO_IDEALIZATION,
    poissonDefinition=DEFAULT, thicknessModulus=None, temperature=GRADIENT,
    useDensity=OFF, integrationRule=SIMPSON, numIntPts=5)

p = mdb.models['Model-1'].parts['Part-5']
c = p.cells
cells = c.getSequenceFromMask(mask=('#1 ', ), )
region = p.Set(cells=cells, name='Set-3')
p = mdb.models['Model-1'].parts['Part-5']

```



```
p.SectionAssignment(region=region, sectionName='PR-section', offset=0.0,
    offsetType=MIDDLE_SURFACE, offsetField="",
    thicknessAssignment=FROM_SECTION)
##### Calculate #####
p = mdb.models['Model-1'].parts['Part-5']
volume_ISOTRUSS = p.getMassProperties()['volume']
volume_Unit_Cell = len_unit_bottom * len_unit_bottom * len_unit_height
Relative_Density = volume_ISOTRUSS / volume_Unit_Cell
Estimate_Relative_Density = (16.0*pi*a_ellipse_red*b_ellipse_red*len_cylinder_red
    + 12*pi*a_ellipse_blue*b_ellipse_blue*len_cylinder_blue) / volume_Unit_Cell

print('Relative Density of ISOTRUSS is:%f' % Relative_Density)
print('Estimated Relative Density of ISOTRUSS is:%f' % Estimate_Relative_Density)
```

附录 C TiO₂ 陶瓷 LAMMPS 运行脚本生成非晶态 TiO₂ 陶瓷 LAMMPS 运行脚本

```

#----- Settings -----
units          metal
dimension      3
processors 3 3 3
boundary       p p p
atom_style     full

#----- Atom definition -----
read_data      model1_2500.200000.lam
neighbor       2.0 bin
neigh_modify  one 10000 page 1000000
pair_style     hybrid/overlay coul/cut 20.0 morse 20.0
pair_coeff     * * coul/cut
pair_coeff     1 2 morse 1.0279493 3.640737 1.88265
pair_coeff     1 1 morse 0.00567139 1.5543 4.18784
pair_coeff     2 2 morse 0.042117 1.1861 3.70366
#####
variable p1 equal "pxx"
variable p2 equal "pyy"
variable p3 equal "pzz"
#####
reset_timestep 200000
timestep 0.001
#####
fix            1 all npt temp 926.1587 2500 0.2 x 0.0 0.0 1.0 y 0.0 0.0 1.0 z 0.0 0.0 1.0 drag 5.0
thermo        100
thermo_style   custom step temp pe etotal pxx pyy pzz vol lx ly lz
thermo_modify  lost ignore
dump          1 all custom 40000 model1_2500.*.dump id x y z type mol
restart 40000 model1_2500.*.restart
run           200000
unfix         1
#undump       1
#####
reset_timestep 0
fix           2 all npt temp 2500 2500 0.2 x 0.0 0.0 1.0 y 0.0 0.0 1.0 z 0.0 0.0 1.0 drag 5.0

```

```

thermo          100
thermo_style    custom step temp pe etotal pxx pyy pzz vol lx ly lz
dump           2 all custom 100000 model2500_2500.*.dump id x y z type mol
restart 20000 model2500_2500.*.restart
run            100000
unfix          2
#umdump        2
#####
reset_timestep 0
fix            3 all npt temp 2500 300 0.2 x 0.0 0.0 1.0 y 0.0 0.0 1.0 z 0.0 0.0 1.0 drag 5.0
thermo          100
thermo_style    custom step temp pe etotal pxx pyy pzz vol lx ly lz
dump           3 all custom 400000 model2500_300.*.dump id x y z type mol
restart 40000 model2500_300.*.restart
run            400000
unfix          3
#####
reset_timestep 0
fix            4 all npt temp 300 300 0.2 x 0.0 0.0 1.0 y 0.0 0.0 1.0 z 0.0 0.0 1.0 drag 5.0
thermo          100
thermo_style    custom step temp pe etotal pxx pyy pzz vol lx ly lz
dump           4 all custom 100000 modelfinal.*.dump id x y z type mol
restart 20000 modelfinal.*.restart
run            100000

```

单轴压缩 TiO₂ 陶瓷 LAMMPS 运行脚本

```

#----- Initialization -----
units          metal
dimension      3
#newton
processors 3 3 3
boundary       p p p
atom_style     full
#----- Atom definition -----
read_data      modelfinal.100000.lam
#----- Settings -----
pair_style     hybrid/overlay coul/cut 20.0 morse 20.0
pair_coeff     * * coul/cut
pair_coeff     1 2 morse 1.0279493 3.640737 1.88265
pair_coeff     1 1 morse 0.00567139 1.5543 4.18784
pair_coeff     2 2 morse 0.042117 1.1861 3.70366

```

```
neigh_modify one 10000 page 1000000
compute patompe all pe/atom
compute patoms all stress/atom NULL
compute tstr all reduce ave c_patoms[1] c_patoms[2] c_patoms[3]
compute atcna all cna/atom 1.98
group TiAtom type 1
group OxyAtom type 2
compute atcentroTi TiAtom centro/atom 6
compute atcentroO OxyAtom centro/atom 6
compute xyzcoor all property/atom x y z
compute xmax all reduce max c_xyzcoor[1]
compute xmin all reduce min c_xyzcoor[1]
compute ymax all reduce max c_xyzcoor[2]
compute ymin all reduce min c_xyzcoor[2]
compute zmax all reduce max c_xyzcoor[3]
compute zmin all reduce min c_xyzcoor[3]
#####
# Energy minimization
min_style cg
minimize 1.0e-7 1.0e-6 1000 1000
#####
# Equilibration Stage (NPT dynamics at target temperature)
reset_timestep 0
fix 1 all npt temp 300.0 300.0 0.2 x 0.0 0.0 1.0 y 0.0 0.0 1.0 z 0.0 0.0 1.0 drag 5.0
Set thermo output
thermo 1000
thermo_style custom step lx ly lz press pxx pyy pzz pe temp fmax
dump 1 all custom 1000 ./flam/outrelax_*.lam id x y z mol c_atcna c_atcn
dump 2 all custom 10000 ./flam/outrelax_*.lam id x y z type mol c_atcna
run 100000
unfix 1
undump 1
undump 2
undump 3
write_restart ./res/restart.equil
#####
# Store final cell length for strain calculations
variable tmp equal "lz"
variable L0 equal ${tmp}
print "Initial Length, L0: ${L0}"
#####
```

```
# Deformation
reset_timestep 0
timestep 0.001
variable srate equal 5.0e8
variable srate1 equal "-v_srate/1.0e12"
variable srate2 equal "v_srate/1.0e12"
fix      1 all npt temp 300.0 300.0 0.2 x 0.0 0.0 1.0 y 0.0 0.0 1.0 couple none drag 5.0
fix      2 all deform 1 z erate ${srate2} units box remap x
# Output strain and stress info to file
# for units metal, pressure is in [bars] = 100 [kPa] = 1/10000 [GPa]

variable atomv equal "86.593*78.181*78.1534/44251."
variable LLx equal "c_xmax - c_xmin"
variable LLy equal "c_ymax - c_ymin"
variable LLz equal "c_zmax - c_zmin"
variable Lenx equal "lx"
variable Leny equal "ly"
variable Lenz equal "lz"
variable strain equal "(lz - v_L0)/v_L0"
variable p1 equal "v_strain"
variable p2 equal "-pxx/1.e4"
variable p3 equal "-pyy/1.e4"
variable p4 equal "-pzz/1.e4"
variable p5 equal "-pxy/1.e4"
variable p6 equal "-pyz/1.e4"
variable p7 equal "-pxz/1.e4"
variable pa1 equal "c_tstr[1]/(10000.0*v_atomv)"
variable pa2 equal "c_tstr[2]/(10000.0*v_atomv)"
variable pa3 equal "c_tstr[3]/(10000.0*v_atomv)"

fix extra1 all print 200 "${p1} ${p2} ${p3} ${p4} ${pa1} ${pa2} ${pa3} ${Lenx} ${Leny}
${Lenz}" file ./txt/stress_tension.txt screen no
dump      1 all custom 6000 ./flam/output_tension_*.lam id x y z type mol c_patompe
c_patoms[1] c_patoms[2] c_patoms[3] c_atcna
# Display thermo
thermo    2000
thermo_style custom step v_strain temp v_p2 v_p3 v_p4 v_pa1 v_pa2 v_pa3 ke pe press lx ly lz
thermo_modify lost ignore flush yes
#----- Run a Simulation -----
restart 100000 ./res/restart_tension.*
run      1800000
```

```
write_restart ./res/restart_tension.final
```

```
unfix          2
```

```
undump         1
```

```
# SIMULATION DONE
```

```
print "All done"
```


个人简历、在学期间发表的学术论文与研究成果

个人简历

1990年4月14日出生于山西省太原市。

2009年9月考入清华大学航天航空学院工程力学与航天航空工程专业，2013年7月本科毕业并获得工学学士学位。

2013年9月经免试进入清华大学航天航空学院工程力学系攻读博士学位至今。

发表的学术论文与研究成果

- [1] **Xuan Zhang**[†], Lei Zhong[†], Arturo Mateos[†], Akira Kudo, Andrey Vyatskikh, Huajian Gao, Julia R. Greer, Xiaoyan Li. Theoretical strength and rubber-like behaviour in micro-sized pyrolytic carbon. *Nat Nanotech*, 2019, 14, 762-769. († 共同第一作者)(封面论文)(SCI收录, 检索号: IN6MW, 影响因子: 33.407)
- [2] **Xuan Zhang**, Andrey Vyatskikh, Huajian Gao, Julia R. Greer, Xiaoyan Li. Lightweight, flaw-tolerant and ultrastrong nanoarchitected carbon. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2019, 116, 6665-6672. (SCI收录, 检索号: HR3VU, 影响因子: 9.580)
- [3] **Xuan Zhang**, Yujia Wang, Bin Ding, Xiaoyan Li. Design, fabrication and mechanics of three-dimensional micro-/nanolattices. *Small*, 2019, 1902842. (SCI收录, 影响因子: 10.856)
- [4] **Xuan Zhang**, Huajian Gao, Xiaoyan Li. Atomistic simulations of superplasticity and amorphization of nanocrystalline anatase TiO₂. *Extreme Mech Lett*, 2018, 22, 131-137. (SCI收录, 检索号: GN4KN, 影响因子: 4.075)
- [5] **Xuan Zhang**, Jiahao Yao, Bin Liu, Jun Yan, Lei Lu, Yi Li, Huajian Gao, Xiaoyan Li. Three-dimensional high-entropy alloy-polymer composite nanolattices that overcome the strength-recoverability trade-off. *Nano Lett*, 2018, 7, 4247-4256. (SCI收录, 检索号: GN4OT, 影响因子: 12.279)
- [6] Haolun Wang[†], **Xuan Zhang**[†], Ning Wang, Yan Li, Xue Feng, Ya Huang, Chunsong Zhao, Zhenglian Liu, Minghao Fang, Gang Ou, Huajian Gao, Xiaoyan Li, Hui Wu. Ultralight, scalable, and high-temperature-resilient ceramic nanofiber sponges. *Sci Adv*, 2017, 3(6), e1603170. († 共同第一作者)(SCI收录, 检索号: FB8EC, 影

- 响因子: 12.804)
- [7] **Xuan Zhang**, Xiaoyan Li, Huajian Gao. Size and strain rate effects in tensile strength of penta-twinned Ag nanowires. *Acta Mech Sinica*, 2017, 33(4), 792-800. (SCI 收录, 检索号: FB7VR, 影响因子: 1.598)
- [8] Siya Huang, ChuanFei Guo, **Xuan Zhang**, Wei Pan, Xi Luo, Chunsong Zhao, Jianghong Gong, Xiaoyan Li, Zhifeng Ren, Hui Wu. Buckled Tin Oxide Nanobelt Webs as Highly Stretchable and Transparent Photosensors. *Small*, 2015, 11(42), 5712-5718. (SCI 收录, 检索号: CW0PX, 影响因子: 10.856)
- [9] Bin Ding, Xiaoyan Li, **Xuan Zhang**, Hui Wu, Zhiping Xu, Huajian Gao. Brittle versus ductile fracture mechanism transition in amorphous lithiated silicon: From intrinsic nanoscale cavitation to shear banding. *Nano Energy*, 2015, 18: 89-96. (SCI 收录, 检索号: DD4UO, 影响因子: 15.548)
- [10] Andrey Vyatskikh, Stéphane Delalande, Akira Kudo, **Xuan Zhang**, Julia R. Greer. Additive Manufacturing of 3D Nano-Architected Metals. *Nat Commun*, 2018, 9(1), 593. (SCI 收录, 检索号: FV5QG, 影响因子: 11.878)
- [11] Xiaoyan Li, **Xuan Zhang**, Huajian Gao. Atomistic simulations for fracture and fatigue of nanotwinned and amorphous materials. Handbook of Materials Modeling. Volume 2 Applications: Current and Emerging Materials (ed. by Wanda Andreoni and Sidney Yip), 2018.