

机械超材料研究进展

竺清, 张海军, 韩磊, 张家莲, 董龙浩, 李赛赛

(武汉科技大学 省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室, 湖北 武汉 430081)

摘要: 机械超材料因其具有传统材料所不具有的独特力学性能而受到学者的广泛关注。其独特新颖的性能与自身结构紧密相关, 通过设计和制备不同的结构, 能够使材料具有许多独特的力学性能。目前, 制备工艺的发展和进步使得制备具有任意复杂微米或纳米结构的材料成为现实。本文综述了机械超材料领域中较为常见的几种性能: 轻质高强、负泊松比、负可压缩性、负热膨胀性和超流体的研究进展, 总结了机械超材料发展的限制因素, 并对该领域的发展方向及研究重点进行了展望。

关键词: 机械超材料; 负泊松比; 负可压缩性; 超流体

中图分类号: TB34

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)10-3786-11

超材料是指具有不同于传统材料的特殊性能的一类人造材料^[1-3]。研究人员可通过设计和改造材料的内部微观结构和重复单元, 从而有目的地设计和调节超材料的各项性能, 相较于材料的组成成分, 超材料的结构对其性能有更大的影响。超材料一词最早出现在光学和电磁学领域, 随着研究的深入, 超材料不断延伸至其他领域^[4-6]。当前, 根据超材料特殊物理性能的所在领域, 广义上分为电磁超材料、红外/THz 超材料、光学超材料、声学超材料、力学超材料、弹性超材料和热学超材料^[7]等。同时, 在红外/THz 超材料、光学超材料和电磁超材料间, 声学超材料、弹性超材料和力学超材料间^[8]也存在领域交叉。

机械超材料(mechanical metamaterials)也称力学超材料, 是指具有不同于传统材料的特殊力学性能(如负泊松比和负热膨胀性等)的一类人造材料^[8,9]。因其具有特殊的力学性能, 因而也可应用于许多特殊领域^[10-14]。当前, 制备技术的不断发展和进步, 特别是 3D 打印技术的革新, 为制备具有复杂内部结构的超材料提供了便利路径, 使机械超材料领域获得了许多新进展, 进而也得到了广泛的关注^[15]。

本文综述了机械超材料的几种较为常见的性能, 包括轻质高强、负泊松比、负可压缩性、负热膨胀性和超流体的研究进展, 并简要介绍了其在结构材料和功能材料方面的应用, 总结了机械超材料研究领域当前存在的限制因素, 并对其发展方向及研究重点进行

了展望。

1 机械超材料的独特性能

1.1 轻质高强

众所周知, 高刚度、高强度、高韧性和低密度性能间相互矛盾(如刚度和韧性、强度和低密度), 进而难以实现以上性质间的结合^[15,16]。尽管如此, 材料性能与其结构密不可分, 由于材料的尺寸效应, 材料的力学性能会随内部组成结构尺寸的减小而提高^[17]。因此, 通过设计调控机械超材料中的微、纳米级结构, 减小组成结构尺寸, 可以在低密度下使其具有较高的刚度、强度、韧性和优异的能量吸收性能^[18-20]。

当前, 轻质高强机械超材料的结构主要为晶格结构, 其次为微、纳米级网状结构和部分折纸结构等。晶格结构是将梁、杆等, 通过人为设计组成单元, 并占据晶胞中原原子的位置, 再将构成的新晶胞进行排列组成晶格材料。当微纳米晶格材料的微观应力-应变在线性范围内时, 其杨氏模量和屈服强度与密度的关系为:

$$E/E_s \propto (\rho/\rho_s)^n \quad (1)$$

$$\sigma/\sigma_s \propto (\rho/\rho_s)^n \quad (2)$$

其中, E_s 、 σ_s 和 ρ_s 分别为母材的杨氏模量、屈服强度和密度, E 、 σ 和 ρ 分别为晶格超材料的杨氏模量、屈服强度和密度。在以弯曲形变为主的开孔体系中, $n=2$; 以拉伸形变为主的闭孔体系中, $n=3$ ^[21]。从式(2)中可

收稿日期: 2020-10-14

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(51872210, 51672194); 湖北省自然科学基金创新群体项目(2017CFA004); 湖北省教育厅高等学校优秀中青年科技创新团队计划(T201602)

作者简介: 竺清, 男, 1995年生, 硕士, 武汉科技大学材料与冶金学院, 湖北 武汉 430081, 电话: 027-68862829, E-mail: zhuqing2015@yahoo.com

可以看出，传统材料的屈服强度通常会随着其体积密度的降低而降低，但通过对晶格材料的微、纳米结构单元进行优化后，能够使其在较低密度下，却具有较高的强度。

基于此，Zheng 等^[19]采用显微立体光刻技术，分别制备了聚合物基的八面体桁架晶胞结构超材料（图 1a, 1b）和十四面体晶胞结构超材料（图 1c, 1d）。所制备的超材料结构上高度有序，且具有超低的密度（0.87~468 mg/cm³）。研究表明：（1）与十四面体结构超材料相比，八面体桁架结构超材料，因其支柱只承受压力与拉力，而不承受弯曲作用力，进而具有更高的比刚度，其杨氏模量与屈服强度分别达到了 530 和 86 MPa；（2）以聚合物超材料为模板，通过沉积金属或陶瓷材料，再通过热处理去除模板，可以制备出比刚度超过 10³ 的金属或陶瓷基超材料。

用同样的方法，Schaedler 等^[22]以硫醇烯为原料，先采用光固化技术制备了单胞长度为 1~4 mm、梁柱直径为 100~500 μm 及倾角为 60° 的聚合物晶格结构超材料。再以该超材料为模板，电镀沉积镍磷薄膜，然后

使用 NaOH 刻蚀去除模板，成功制备出了壁厚为 100~500 nm 的中空结构金属基轻质高强超材料（图 2）。研究表明：所制备的金属轻质高强超材料的密度最低达到 0.9 mg/cm³，其杨氏模量与密度的关系为 $E \propto \rho^2$ ，且经过 50% 压缩应变后，在形状不变的基础上，可恢复至 98% 的初始高度。

与金属材料相比，陶瓷材料拥有更大的强度和刚度，是轻质高强机械超材料的理想原料。因此，2014 年，Meza 等^[23]先采用双光子光刻激光直写技术制备了聚合物框架模板，通过原子层沉积，在模板表面沉积氧化铝薄膜，然后采用聚焦离子束研磨去除最外层氧化铝膜，并在等离子体氧气中刻蚀去除聚合物模板，最终制得壁厚为 5~60 nm，密度为 6.3~258 mg/cm³ 的中空氧化铝轻质高强超材料（图 3a）。研究表明：所制备出的陶瓷基轻质高强超材料同时具有优异的力学性能和能量吸收能力，在经过 50% 的压缩应变后仍可恢复到原始形状。通过优化该超材料的管壁厚度和梁柱半径，能进一步抑制其脆性断裂并提高其弹性弯曲和复原能力。

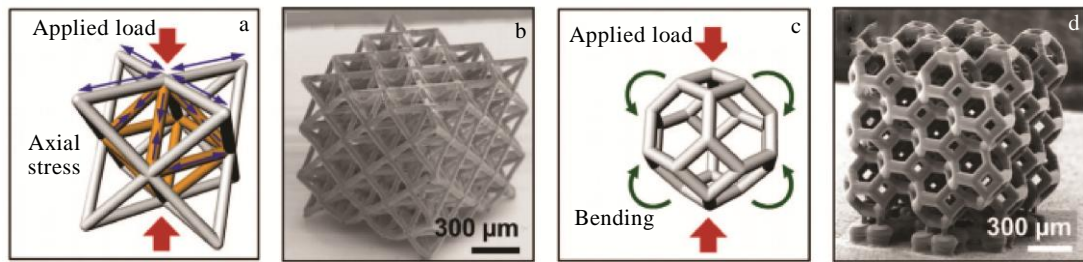


图 1 八面体和十四面体晶胞结构：八面体桁架单元负载时的力学响应；八面体超材料的扫描电镜图；十四面体单元负载时的力学响应；十四面体超材料的扫描电镜图

Fig.1 Architecture of octet-truss and tetrakaidecahedron lattices: (a) mechanical response to loading of an octet-truss unit cell; (b) SEM image of octet-truss metamaterial; (c) mechanical response to loading of a tetrakaidecahedron unit cell; (d) SEM image of tetrakaidecahedron metamaterial^[19]

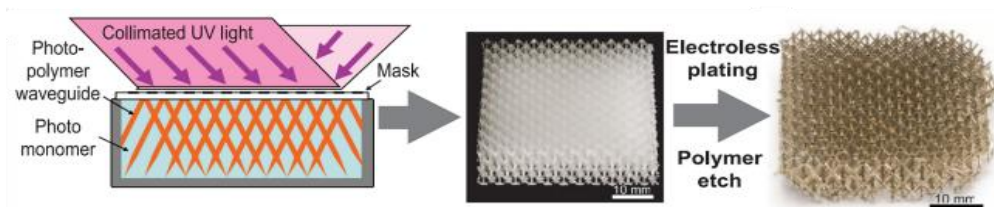


图 2 超轻微晶格的设计、处理和蜂窝结构

Fig.2 Design, processing and cellular architecture of ultralight microlattices^[22]

在此基础上, Fu 等^[24]以锆基光敏树脂为原料, 采用光固化 3D 打印技术制备了锆基陶瓷前驱体, 再通过热处理获得了具有较高比刚度的八面体桁架晶体结构多孔 ZrOC 超材料(图 3b)。研究结果表明: 当热处理温度由 600 °C 上升到 1200 °C 时, 该超材料的耐压强度由 0.3 MPa 提高至 2.73 MPa; 1200 °C 热处理后, 该多孔八面体桁架结构陶瓷超材料密度仅为 197 mg/cm³, 但杨氏模量和硬度却分别高达 12.67 GPa 和 0.92 GPa。

另外, Davami 等^[25]以氧化铝为原料, 硅晶片为模板, 先采用光刻法在硅晶片上刻画出目标图案, 再采用原子层沉积, 在模板上沉积氧化铝薄膜, 最后使用 KOH 溶液精准刻蚀去除硅模板, 进而制备出了超薄的微米级蜂窝板状超材料(图 3c)。研究结果表明: 该板状超材料单位面积质量为 10~40 μg/cm², 长度/厚度比高达 10⁶; 经多次 90° 弯曲后仍可恢复至原形且不被损坏。

由于碳材料具有质量轻和强度高等优点, 因此在陶瓷和金属基轻质高强超材料的制备基础上, Jacobsen 等^[26]以硫烯醇为原料, 采用光固化制备了八面体模板, 然后将获得的模板浸渍在丙烯腈中, 并通过紫外光使丙烯腈聚合, 并在 250 °C 固化 24 h, 最后在氩气保护下经 1000 °C 热处理 1 h 后, 制备出了微米级玻璃相碳轻质高强超材料(图 4a)。研究结果表明:

所获得的玻璃相碳材料的相对密度为 12.8%, 其杨氏模量与屈服强度分别为 1.1 GPa 和 10.2 MPa。

类似的, 2016 年, Bauer 等^[27]以聚合物为原料, 先采用激光直写技术制备了长 5 μm 高 15 μm 的蜂窝结构聚合物超材料, 然后在 900 °C 真空管式炉中热处理, 经热解碳化后, 制备出迄今为止尺寸最小的纳米级玻璃相碳轻质高强超材料(图 4b)。研究表明: 所制备的玻璃相碳轻质高强超材料的晶格单元支柱长度小于 1 μm, 直径小于 200 nm; 其密度为 0.6 g/cm³ 时, 耐压强度达到 1.2 GPa, 屈服强度最高达到 3 GPa, 与玻璃相碳的理论强度相当, 且其比强度仅低于金刚石。

以微、纳米级网状结构为代表的气凝胶, 也是最早被研究的机械超材料之一。Mecklenburg 等^[28]以锌与聚乙烯醇丁醛的混合粉体为原料, 首先在 900 °C 下热处理合成四角状 ZnO 粉体, 再经 1200 °C/3 h 烧结后制备出四角 ZnO 块状模板, 而后以甲苯为碳源, 在流动 H₂ 气氛下采用化学气相沉积法, 在 ZnO 模板上沉积碳, 在沉积碳膜的同时将 ZnO 模板还原为 Zn, 并在高温下升华为 Zn 蒸气随尾气排出, 最后制备出碳基气凝胶超材料。研究结果表明: 该超材料密度仅为 200 μg/cm³, 是迄今为止最轻的材料; 将其压缩至

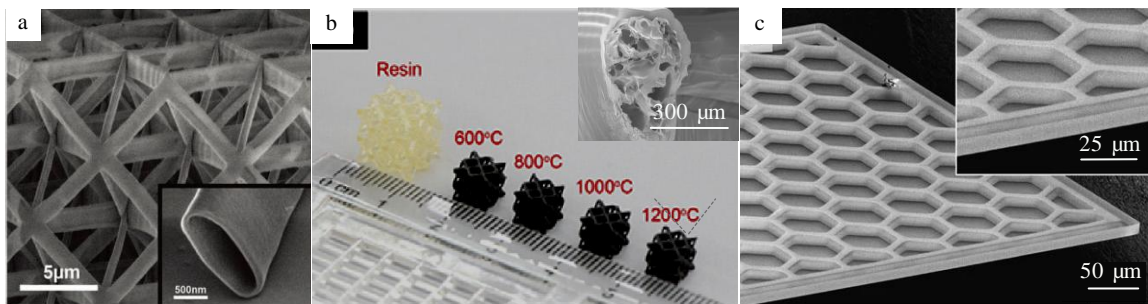


图 3 陶瓷基高强-超轻机械超材料: 氧化铝八面体桁架纳米晶格和空心管^[23]; ZrOC 八面体桁架结构^[24]; 蜂窝结构板状氧化铝^[25]
 Fig.3 Ceramic based strong-ultralight mechanical metamaterial: (a) alumina octet-truss nanolattice and the hollow tube^[23]; (b) octet truss structure of ZrOC ceramic^[24]; (c) honeycomb plate of aluminum oxide^[25]

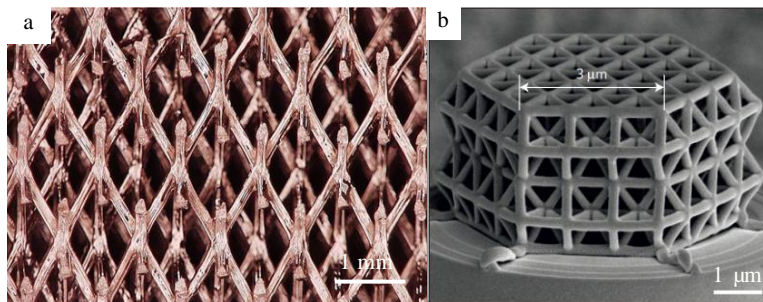


图 4 碳基轻质高强机械超材料: 玻璃碳微米晶格; 玻璃碳纳米晶格

Fig.4 Carbon based strong-ultralight mechanical metamaterial: (a) vitreous carbon micro-lattice^[26]; (b) glassy carbon nanolattices^[27]

起始高度的 10% 后，仍可恢复至原始高度，且其泊松比值接近于零。

除了经典的弯曲和拉伸外，折纸、剪纸变形方式的引入，能实现将二维材料原位转换为三维结构材料，并简化复杂结构和形状的制备过程，同时使其具有复杂的结构和优良的力学性能。在折纸机械超材料中，Lv 等^[29]采用有限元分析，研究了非周期性 Ron Resch 模型（图 5a）的力学性能。研究表明：由于其自身折叠结构的特点，Ron Resch 模型折纸超材料具有优异的承载能力。Silverberg 等^[30]以 Miura-ori 模型为基础，通过在模型中镶嵌缺陷，并改变其位置（图 5b），实现了材料压缩模量的合理可逆调节与编译。

Fang 等^[31]将 2 个不同的平面折叠成 Miura-ori 模型通过共线连接构建单元，使各个单元间在非平面状态下形成自锁封闭环，通过自锁单元之间的组合连接制备出了刚度可编译的折纸机械超材料（图 5c）。研究表明：其具有 2 种变形模式，自锁前的折叠变形模式和自锁后的压缩变形模式；在自锁前的折叠变形模式下，由于折痕的弯曲，其刚度较低，但在自锁后的压缩变形模式下，由于其面的弯曲和扭曲，其刚度显著增加。

1.2 负泊松比

泊松比是表征材料受到拉伸或压缩作用力时，材料自身发生变形后，加载方向应变与垂直加载方向应变比值的负数，其表达式为：

$$\nu = -\varepsilon_T / \varepsilon_L \quad (3)$$

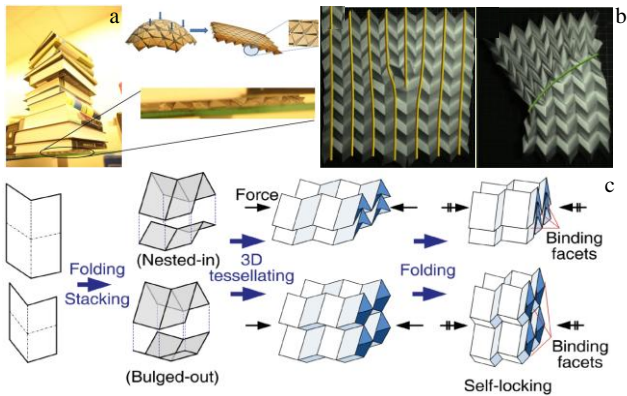


图 5 折纸结构轻质高强机械超材料：Ron Resch 模型承重示意；可编译 Miura-ori 结构示意；自锁折纸运动示意

Fig.5 Origami based strong-ultralight mechanical metamaterial: (a) load-bearing of Ron Resch patterns^[29]; (b) demonstration of programmable Miura-ori structures^[30]; (c) kinematics of self-locking origami^[31]

其中， ν 为泊松比， ε_T 和 ε_L 分别表示横向应变和纵向应变。其中，绝大多数传统材料的泊松比都为正值。负泊松比，或称拉胀，是指当材料受到拉伸（压缩）作用力时，垂直于拉伸（压缩）作用力的方向（横截面）发生膨胀（收缩），如海绵^[32]和气凝胶^[33]等。

研究发现，部分具有特殊结构（如内凹、手性、旋转多边形、皱板和折纸等结构）的机械超材料拥有负泊松比值。2012 年，Bückmann 等^[34]采用激光直写 3D 打印技术，直接制备了由内凹结构（re-entrant models）单元组成的三维机械超材料（图 6a）。研究表明：当内凹结构横向与纵向接触夹角依次为 111° 、 90° 和 79° 时，所制备超材料的泊松比分别为 0.13、0.01 和 -0.14，表明该结构能使机械超材料的泊松比由正转变为零，甚至到负值，且能在一定的范围内自由调控其泊松比。

在手性模型（chiral models）（图 6b）的研究中，Alderson 等^[35]以尼龙粉为原料，采用选区激光烧结技术制备了一系列手性结构机械超材料，并对其性能进行了研究。结果表明：机械超材料泊松比值的正负与手性模型的特征紧密相关，其中四阶手性（图 6 b-1）和六阶手性（图 6 b-2）机械超材料的泊松比接近 -1；而三阶手性（图 6 b-3, 6b-4）模型的泊松比则恒为正值；但有趣的是在反三阶手性机械超材料中（图 6 b-4），短韧带机械超材料的泊松比值为负，而长韧带机械超材料的泊松比值却为正。

Grima 等^[36-38]通过几何理论，系统地分析了多种旋转多边形模型，如旋转三角形、四边形及特殊矩形（图 6c）等结构单元对机械超材料泊松比的影响。研究表明，在材料中引入旋转四边形结构模型，可使所制备的机械超材料获得负泊松比值。此外，Grima 等^[39]还基于分子动力学的模拟结果，得出在石墨烯材料中引入适量空位，可以使石墨烯在拉伸时变宽、变薄，即泊松比值为负的特征；并在此基础上提出皱板模型（crumpled sheets models）（图 6d）来解释石墨烯中引入空位后所引起的结构变化。作者认为，引入空位后的石墨烯类似于褶皱的纸张，其负泊松比性质来源于褶皱纸张在拉伸时所表现的去皱、铺开行为。

在折纸机械超材料中，Lv 等^[29]采用有限元分析，还研究了周期性 Miura-ori 模型的力学性能。研究表明：Miura-ori 模型折纸超材料中可同时存在着正负泊松比。Schenk 等^[40]研究了由 2 种不同尺寸 Miura-ori 模型（图 7a）复合而成的折纸机械超材料。结果表明：将 Miura-ori 层进行三维堆叠，可获得具有相反泊松比的折叠壳层结构，当其在平面内变形时表现为负泊松比；而当其在平面外发生弯曲变形时，则表现为正泊松比，且呈现马鞍状。

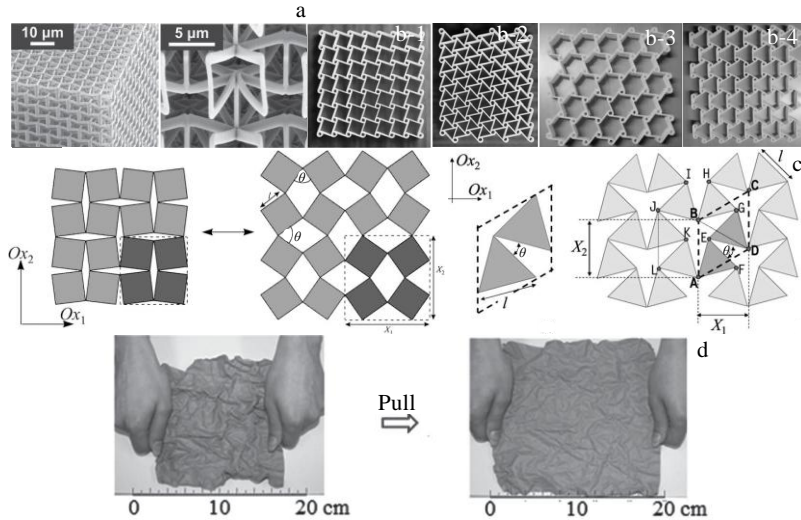


图 6 负泊松比超材料模型：内凹模型；四、六、三和反三阶手性模型；旋转多边形模型；皱板模型

Fig.6 Models of negative Poisson's ratio: (a) re-entrant models^[34]; (b) chiral models of tetrachiral hexachiral, trichiral and anti-trichiral^[35]; (c) rotating polygonal models^[36-38]; (d) crumpled sheets^[39]

在剪纸机械超材料中，Eidini 等^[41]先设计了不同的“Z”字形剪纸图案（图 7b），然后以不同强度的纸为原材料，并按模型的平面矢量图切割孔洞和图案，折叠后制备出“Z”字形剪纸机械超材料，并通过数值模型对其力学性能进行了分析。研究表明：通过设计和改变剪纸超材料的几何形状，可实现材料平面泊松比的正负转换。

在柔性机械超材料中，Shim 等^[42]以有机硅胶为原料，在 3D 打印制造的模具中成型，再将脱膜后的外壳，使用胶水粘结成功制备出一系列 Buckliball 模型

柔性机械超材料（图 7c）。所制备的机械超材料为单个连续体结构，去除了折叠、展开结构中的铰链及旋转元件。结果表明：该结构有显著的负泊松比特征。

1.3 负可压缩性

可压缩性是指压力变化时流体或固体相对体积的变化量，与体积模量 K 互为倒数。通常材料在静水压力作用下会向内各方向收缩，但对于负可压缩性机械超材料而言，会产生相对体积膨胀的响应（图 8a）。负可压缩性主要包括单方向上的线性负可压缩性和 2 个方向上的面积负可压缩性。

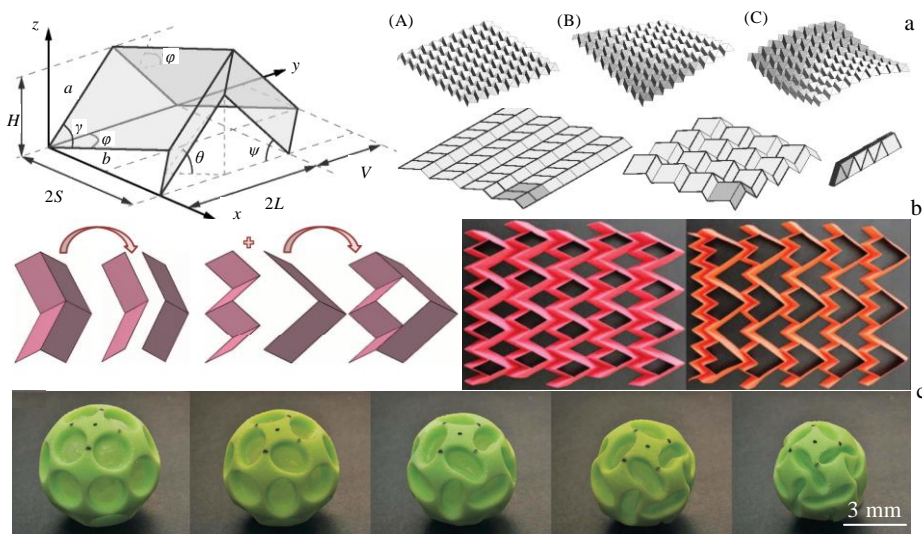


图 7 特殊模型的负泊松比超材料：折纸结构；剪纸结构；柔性 Buckliball

Fig.7 Special models of negative Poisson's ratio: (a) origami^[40]; (b) kirigami^[41]; (c) flexible Buckliball^[42]

目前，负可压缩性的研究大多集中于微观晶体层面。**Kang** 等^[43]通过第一性原理计算并采用高压同步 X 射线衍射法研究了 $\alpha\text{-BiB}_3\text{O}_6$ 晶体的负可压缩性。结果表明，在压力作用下， $\alpha\text{-BiB}_3\text{O}_6$ 的刚性 $[\text{BO}_3]$ 和 $[\text{BO}_4]$ 结构单元，在旋转和位移中产生了伞状铰链运动，使得 Bi^{3+} 阳离子的平行极性孤对电子充当了承受 B-O 铰链的“伞架”，从而表现出了负可压缩性。

Cairns 等^[44]采用单晶 X 射线衍射法研究了 $\text{KMn}[\text{Ag}(\text{CN})_2]_3$ 在不同温度和压力下的点阵参数。结果表明： $\text{KMn}[\text{Ag}(\text{CN})_2]_3$ 在受到压应力时表现出了较强的线性负可压缩，同时也表现出各向异性的负热膨胀性能。当压力增大时，其晶格在 c 轴方向会发生膨胀，在 a 轴方向会发生收缩；其原理类似于“酒架”结构（图 8b）受到静水压力时呈现的机械运动。

Zhou 等^[45, 46]通过理论计算分析了“酒架”结构和铰链“六边行桁架”的酒架结构模型的负可压缩性。基于其对酒架结构六面体、八面体和十二面体模型的分析研究发现，当三维模型在一个平面上处于酒架结构时，可以获得负的可压缩性；当进一步满足更苛刻的位置条件时，可以表现出负的面积可收缩性。

已有研究表明，少数框架结构材料也具有负可压缩性。**Cai** 等^[47]通过单晶 X 射线衍射表征金属有机框架 $[\text{Ag}(\text{en})]\text{NO}_3\text{-I}$ 单晶的点阵参数。结果表明：在加热条件下，三维金属有机框架材料 $[\text{Ag}(\text{en})]\text{NO}_3\text{-I}$ 最大线性负可压缩方向与其最大热膨胀方向一致，且与常规框架结构材料的线性负可压缩方向不同。 $[\text{Ag}(\text{en})]\text{NO}_3\text{-I}$ 的负可压缩性与其柔性框架和内部空隙中 NO_3^- 阴离子与 H-相互键合的作用有关。当温度升高时， NO_3^- 与周围框架间的相互作用变强，原子与基团间的排斥

加剧，截面空隙变大，并沿着 a 轴伸展。在高压作用下，框架结构产生类似“剪刀状”变形，材料沿着相同的方向伸展；此时，空隙的“膨胀”效应和框架的“剪开”效应共同作用，使材料的线性负可收缩方向与热膨胀方向一致。

此外，在面积负可压缩性领域中。**Hodgson** 等^[48]通过单晶 X 射线衍射测量了层状网络结构 AgC_4N_3 材料在不同温度和压力下的点阵参数。结果表明，当压力为 $0 < P < 0.615$ GPa 时， AgC_4N_3 材料表现为面积负可压缩性。其原因是在静水压作用下，层状结构被压缩并致密化，使 c 轴方向塌陷变平；层状结构在较大的静水压力作用下，分子骨架在 a 轴和 b 轴 2 个正交方向上产生延伸，使单层的横截面积增大，进而表现出面积负可压缩性（图 8c）。

1.4 负热膨胀

负热膨胀材料是指在一定温度范围内的平均线膨胀系数或体膨胀系数为负值的一类化合物，即材料受热时发生线收缩或体积收缩。目前研究表明，部分金属-有机骨架材料(MOFs)和陶瓷材料具有负热膨胀特性。

在金属-有机框架材料的研究中，**Wu** 等^[50]采用粉末单晶衍射表征了 $\text{Cu}_3(\text{btb})_2(\text{MOF-14})$ 的热膨胀行为。结果表明：当温度升高时， $\text{Cu}_3(\text{btb})_2(\text{MOF-14})$ 框架间的排斥力使框架结构发生畸变，这种畸变破坏了原本的稳定框架，且产生各向同性的收缩，进而表现出负热膨胀行为。

在陶瓷材料中，**Sun** 等^[51]以 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 为原料，采用共沉淀法制备了 Sc 取代的 $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ，并通过热机械分析法测量了材料的热膨胀曲线。研究表明：正交晶系

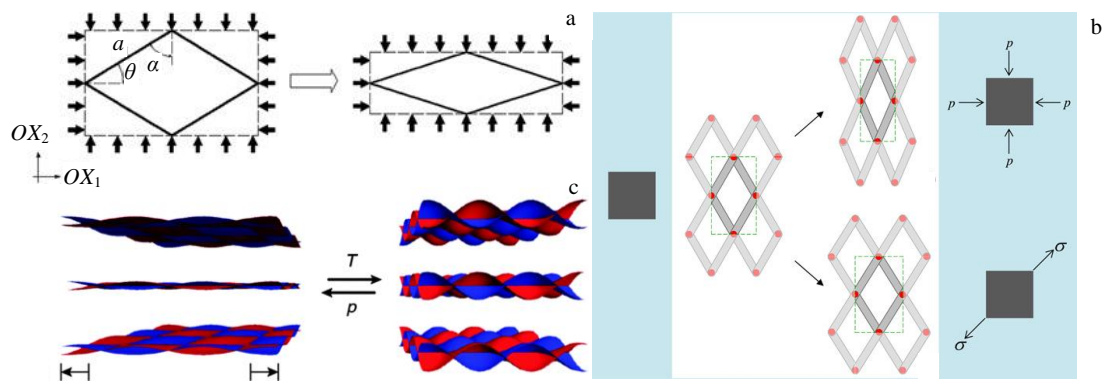


图 8 负可压缩超材料模型：线性负可压缩性机制；理想酒架模型受到静水压力时的线性负可压缩性和对轴加载时的负泊松比；面积负可压缩性机制

Fig.8 Models of negative compressible metamaterial: (a) mechanism of negative linear compressible^[45, 46]; (b) the idealized wine-rack model negative linear compressibility when subjected to hydrostatic pressure and negative Poisson's ratio when loaded off-axis by a uniaxial stress^[49]; (c) mechanism of negative area compressible^[48]

的 $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 在 543~600 °C 之间表现出典型的负热膨胀特性。其原因是在加热条件下,材料的八面体 $[\text{FeO}_6]$ 和四面体 $[\text{MoO}_4]$ 之间的氧原子产生横向热振动,同时在多面体之间产生耦合效应,这 2 种因素共同作用导致了材料的体积收缩。

以手性晶格结构为模型,采用双或多材料,可使负热膨胀与负泊松比 2 种特性产生关联。Ha 等^[52]以高膨胀的锰铜合金带和低膨胀的镍铁合金带为原材料,按照泊松比为-1 的平面手性模型交替排布 2 种金属带制备了负热膨胀机械超材料(图 9)。当温度变化时,该材料因支架上下合金热膨胀系数不同而产生弯曲变形,同时引起节点的旋转和晶格的收缩应变,进而使其表现出负热膨胀特性。研究表明:该负热膨胀机械超材料的热膨胀系数为 $\alpha = -3.5 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$; 基于该手性模型,可制备出正负可调的热膨胀机械超材料。

1.5 超流体

超流体,或称五模超材料,是指剪切模量 G 接近于零,具有极大的体积模量与剪切模量比 (B/G),在宏观上表现出难以压缩但易于变形,类似流体性质的人造三维固体结构材料^[53](图 10a)。

1995 年, Milton 和 Cherkaev^[53]从理论上提出并设计了超流体超材料模型(图 10b),并证明所有三维力学材料都可由超流体超材料构成。在此基础上, Kadic 等^[54]以 Milton 模型为模板,将双锥模型顶点处的连接点优化为具有较小直径 d 的圆(图 10b),并以光敏树脂为原料,采用激光光刻 3D 打印技术首次成功制备了超流体机械超材料。结果表明:当连接点圆的临界直径 $d=0.55 \mu\text{m}$ 时,所制备的聚合物基超流体机械超材料(图 10c)的体积模量与剪切模量的比值超过 10^3 ;当 d 值由 $0.55 \mu\text{m}$ 减小到 $0.1 \mu\text{m}$ 时,超材料的体积模量与剪切模量的比值有望高达 10^4 。

除聚合物基超材料之外, Hedayati 等^[55]以钛合金(Ti-6Al-4V)粉为原料,使用粉末熔床 3D 打印技术制备了金属基超流体超材料(图 10d)。结果表明:该金属基超流体机械超材料比聚合物基超流体机械超材料

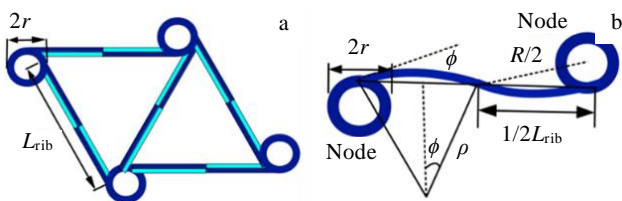


图 9 双材料交替排布时手性晶格结构单元及其弯曲示意图
Fig.9 Chiral lattice structure with bi-material alternating orientation (a) and schematic diagram of bending (b)^[52]

的压缩性能高出数倍,且其力学性能与其相对密度无关。

2014 年, Bückmann 等^[56]以光敏树脂为原料,同样采用激光直写技术,制备了由超流体机械超材料构成的弹性隐身斗篷(图 10e),测量并分析了材料在弹力下的位移矢量场。研究表明:该超流体超材料构成的弹性隐身斗篷在单轴推动下表现出优越的隐形性能;且三维各向异性的超流体超材料的各向异性比越大,其弹性隐身效果越好。

1.6 零指标机械超材料

除了负泊松比与负可压缩性等负指标机械超材料外,机械超材料中还存在如零泊松比与准零刚度等零指标机械超材料。

零泊松比领域中, Chen 等^[58]设计了一种混合桁架结构晶格材料,采用多目标遗传及椭圆基函数神经网络算法,并结合有限元模拟对结构进行优化,通过双光子光刻技术制备了理想微结构机械超材料(图 11a)。结果表明:该机械超材料各向泊松比都小于 0.08,具备了几乎接近于零的泊松比及各向同性;在经过 11 次应变超出 20%的压缩测试后,均可恢复至初始高度的 96.6%。

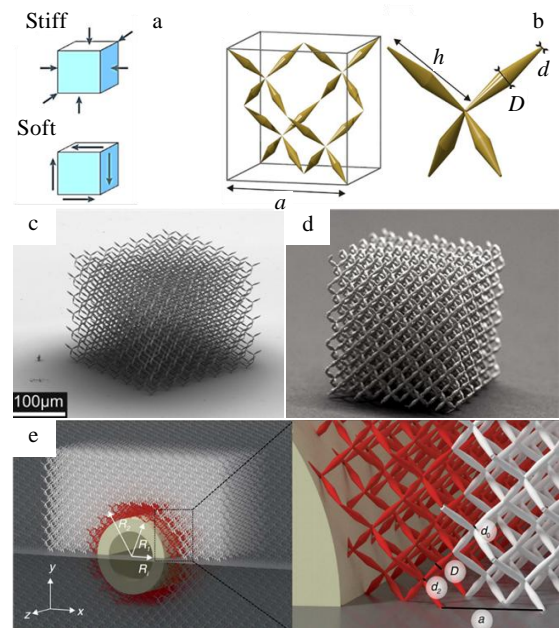


图 10 超流体超材料:超流体的原理示意图;五模态超材料理想的示意图;聚合物基五模态超材料;金属基五模态超材料;弹性隐身斗篷

Fig.10 Pentamode metamaterials: (a) schematic illustration of the principle of pentamode metamaterials^[57]; (b) ideal model of pentamode^[53]; (c) polymer pentamode mechanical metamaterial^[54]; (d) metal pentamode mechanical metamaterial^[55]; (e) unfeelability cloak^[56]

利用负泊松比结构, Liu 等^[59]通过将六边形和内凹结构进行周期性排列组合, 并采用形状记忆聚合物为原料, 通过 4D 打印技术, 制备了可响应环境温度变化的零泊松比机械超材料 (图 11b), 并通过实验和有限元模拟研究了其压缩过程中的形变过程。研究表明: 在高达 50% 的形变量时, 其泊松比仍保持为零; 且具有可调的机械性能和优异的隔振性能。

在准零刚度领域里, Cai 等^[60]采用将两对柔性梁和折梁并联组合的方式, 设计了一种具有低频禁带的新型一维准零刚度机械超材料 (图 11c)。通过实验结合有限元模拟表明: 负刚度的柔性梁与正刚度的折梁结合, 能将正负刚度有效中和, 从而获得准零刚度性能。

2 潜在应用

目前, 机械超材料已展现出了一系列非常规性能, 如接近理论值的超高强度和抵抗机械荷载的陶瓷弹性等, 这些非常规的性能也在逐渐应用于各领域。在航空航天和汽车工业等领域, 对质轻且同时具备高强度和高刚度的材料都有重大的需求, 通过设计晶格结构制备的轻质高强机械超材料对其有重大意义^[61]。在生物医疗领域中, 轻质高强晶格结构和折纸结构可用作生物支架促进细胞和组织生长及血管与食道支架和具有与生物体杨氏模量及相对密度相近的人工植入体。Kolken 等^[62]通过合理设计生物用机械超材料, 呈现出了新的力学性能, 同时有利于传质和组织再生。结果表明: 在生物体的负荷下, 混合型异种结构植入物 (图 12a) 内侧和外侧的压力均匀分布在人骨头上, 改善了植入物与人骨间的接触并延长了植入物的使用寿命。负泊松比的拉胀超材料也早已应用于生物医疗中^[63], 如人工血管支架^[64]、药物输送^[65]和康复治疗^[66], 同时作为一种理想的能量吸收和保护的结构材料, 在应力

传感器、航空航天和抗冲击等领域同样具有广泛的应用前景。

除了用作结构材料, 也能作为功能材料应用于能量储存等领域, 为这些领域提供新思路, 如超材料结构中的大体积孔隙有利于传质过程、而大的表面积能维持高的充放电速率, 进而用于超级电容器、电池电极和固态电介质等。Zhu 等^[67]采用直写 3D 打印技术, 制备了多级孔石墨烯气凝胶 (图 12b), 与体相的石墨烯相比, 其优异的结构, 使其拥有优越的力学性能、高的比表面积和高一个数量级的杨氏模量。同时具有轻质多孔和高刚度的特性。Zhu 等^[68]采用同样的方法, 以还原氧化石墨烯和纳米板状石墨烯为原料, 制备了石墨烯复合材料气凝胶超级电容器。由于其具有高的孔隙率, 进而展现出卓越的电化学性能, 0.5~10 A/g 的容量保持率为 90%、能量密度 >4 kW/kg。同样的方法在用于制备氧化石墨烯、碳纳米管复合材料气凝胶和氧化石墨烯、地聚物复合气凝胶时, 同时具备优异的力学性能和功能材料性能。除此之外, Roper 等^[69]采用光固化技术, 制备了周期性框架结构材料, 并应用于热交换器以增强其传热性能。

在声学领域, Chen 等^[70]以五模晶格结构为模型, 组装制备了声学隐身斗篷, 该机械超材料能使声波绕过障碍物, 从而实现声学隐身。

在光子带隙材料中, Komiyama 等^[71]以丙烯酸树脂和氧化铝混合粉末为原料, 采用激光光刻 3D 打印技术成型, 烧结热处理后, 制备出了由多孔氧化铝构成的菱形四面体结构电介质棒网络结构 (图 12c)。研究表明: 所制备的光子带隙材料, 在太赫兹时域谱内形成了一个频率大约为 0.45 THz 的光子带隙。Liu 等^[72]通过编译离子束的照射位置, 提出了一种一步式纳米级折纸方法, 实现金膜的原位切割和弯曲, 获得丰

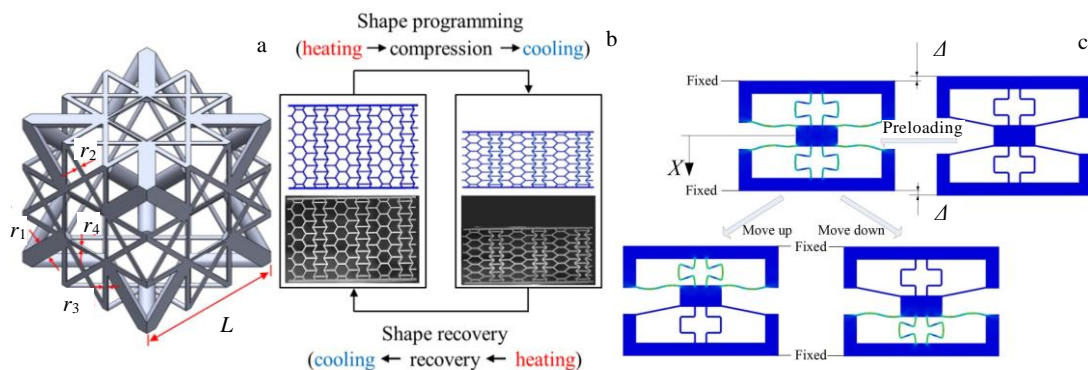


图 11 零指标机械超材料: (a) 近零泊松比晶格结构; (b) 零泊松比复合结构; (c) 准零刚度示意图

Fig.11 Zero index mechanical metamaterials: (a) geometrical of the truss lattice material with near-zero Poisson's ratio^[58]; (b) zero Poisson's ratio composite structure^[59]; (c) schematic diagram of quasi-zero-stiffness^[60]

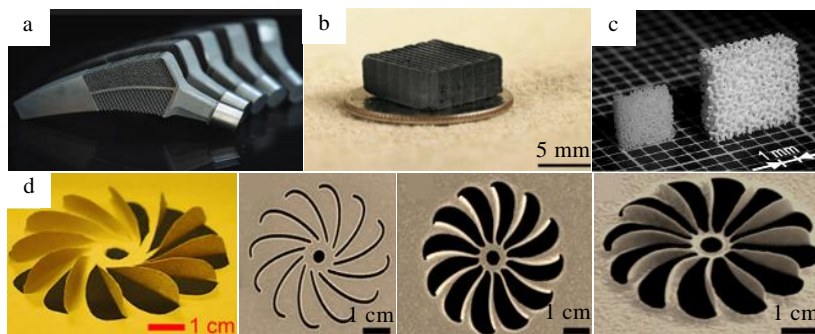


图 12 机械超材料的应用：生物植入体；石墨烯气凝胶；陶瓷基光子带隙材料；光学纳米剪纸

Fig.12 Application of mechanical metamaterial: (a) implants^[62]; (b) graphene-based aerogel microlattice^[67]; (c) ceramics-based photonic bandgap material^[71]; (d) optical nano-kirigami^[72]

富的 3D 结构和形状（图 12d），并可应用于功能性微、纳米光子和机械器件领域。

3 结 语

目前，机械超材料常见的特殊力学特性有：低密度高强度的轻质高强特性、负泊松比拉胀特性、剪切模量为负的负可压缩性、负热膨胀性和剪切模量消隐的超流体。这些特殊的性能在推动材料设计和制备技术快速发展的同时，也将进一步拓宽超材料的应用领域和范围。但是相比于传统材料，由于机械超材料的研究起步较晚，发展还不成熟，因而在制备技术和机理研究等方面还有待进一步加强。

当前，机械超材料领域仍存在一些有待解决的问题：（1）制备工艺和技术无法达到设计结构和模型的精度要求，使制品与设计结构和模型间存在一定差异，不能完全实现材料的设计性能；（2）材料特殊性能的应用领域还有待扩大和探索。

因此，未来一段时间内关于机械超材料的发展重点应该围绕以下几个方面进行：（1）通过计算分析或软件模拟，设计并优化具有新颖力学性能的结构或模型，并分析其内在机理；（2）发展和优化增材制造等制备技术，提高制品的细节精度和可控精度，并扩大结构单元的可控尺度（如微米和纳米），丰富制品物相（如金属和陶瓷等），提高制品性能等；（3）将单一的性能（如晶格结构和负泊松比等）和特征（如折纸和编译等）融合，打通超材料的性能间的联系。

参考文献 References

[1] Kshetrimayum R S. *IEEE Potentials*[J], 2005, 23(5): 44
 [2] Cai W S, Chettiar U K, Kildishev A V *et al. Nature Photonics*[J], 2007, 1(4): 224

[3] Shalaev V M. *Nature Photonics*[J], 2007, 1(1): 41
 [4] Wegener M. *Science*[J], 2013, 342(6161): 939
 [5] Li Ze(李泽), Zhao Fang(赵芳), Wang Jianjiang(王建江) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(11): 3628
 [6] Zhao Wei(赵炜), Jiu Shaowu(酒少武). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(12): 3037
 [7] Wang J, Dai G L, Huang J P. *Science*[J], 2020, 23(10): 101 637
 [8] Surjadi J U, Gao L B, Du H F *et al. Advanced Engineering Materials*[J], 2019, 21(3): 1 800 864
 [9] Yu X L, Zhou J, Liang H Y *et al. Progress in Materials Science*[J], 2017, 94: 114
 [10] Neugebauer A, Chen K, Tang A *et al. Energy and Buildings*[J], 2014, 79: 47
 [11] Smith B, Szytniszewski S, Hajjar J *et al. Metals*[J], 2012, 2 (4): 399
 [12] Baughman R H, Stafstrom S, Cui C X *et al. Science*[J], 1998, 279(5356): 1522
 [13] Aliev A E, Oh J, Kozlov M E *et al. Science*[J], 2009, 323(5921): 1575
 [14] Grima J N, Caruana-Gauci R. *Nature Materials*[J], 2012, 11 (7): 565
 [15] Zadpoor A A. *Materials Horizons*[J], 2016, 3(5): 371
 [16] Deng B W, Xu R, Zhao K J *et al. Materials Today*[J], 2018, 21(5): 467
 [17] Li X Y, Gao H J. *Nature Materials*[J], 2016, 15(4): 373
 [18] Christensen J, Kadic M, Wegener M *et al. MRS Communications*[J], 2015, 5(3): 453
 [19] Zheng X Y, Lee H, Weisgraber T H *et al. Science*[J], 2014, 344(6190): 1373

- [20] Lee J H, Singer J P, Thomas E L. *Advanced Materials*[J], 2012, 24(36): 4782
- [21] Gibson L J, Ashby M F, Schajer G S *et al. Proceedings of the Royal Society A*[J], 1982, 382(1782): 25
- [22] Schaedler T A, Jacobsen A J, Torrents A *et al. Science*[J], 2011, 334(6058): 962
- [23] Meza L R, Das S, Greer J R. *Science*[J], 2014, 345(6202): 1322
- [24] Fu Y L, Chen Z W, Xu G *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 789: 867
- [25] Davami K, Zhao L, Lu E *et al. Nature Communications*[J], 2015, 6: 10 019
- [26] Jacobsen A J, Mahoney S, Carter W B *et al. Carbon*[J], 2011, 49(3): 1025
- [27] Bauer J, Schroer A, Schwaiger R *et al. Nature Materials*[J], 2016, 15(4): 438
- [28] Mecklenburg M, Schuchardt A, Mishra Y K *et al. Advanced Materials*[J], 2012, 24(26): 3486
- [29] Lv C, Krishnaraju D, Konjevod G *et al. Scientific Reports*[J], 2015, 4(1): 5979
- [30] Silverberg J L, Evans A A, McLeod L *et al. Science*[J], 2014, 345(6197): 647
- [31] Fang H B, Chu S A, Xia Y T *et al. Advanced Materials*[J], 2018, 30(15): 1 706 311
- [32] Dai Z H, Weng C X, Liu L Q *et al. Scientific Reports*[J], 2016, 6: 32 989
- [33] Xu X, Zhang Q Q, Hao M L *et al. Science*[J], 2019, 363 (6428): 723
- [34] Bückmann T, Stenger N, Kadic M *et al. Advanced Materials*[J], 2012, 24(20): 2710
- [35] Alderson A, Alderson K L, Attard D *et al. Composites Science and Technology*[J], 2010, 70(7): 1042
- [36] Grima J N, Evans K E. *Journal of Materials Science Letters*[J], 2000, 19(17): 1563
- [37] Grima J N, Evans K E. *Journal of Materials Science*[J], 2006, 41(10): 3193
- [38] Grima J N, Alderson A, Evans K E. *Computational Methods in Science and Technology*[J], 2004, 10(2): 137
- [39] Grima J N, Winczewski S, Mizzi L *et al. Advanced Materials*[J], 2015, 27(8): 1455
- [40] Schenk M, Guest S D. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*[J], 2013, 110(9): 3276
- [41] Eidini M, Paulino G H. *Science Advances*[J], 2015, 1(8): 1 500 224
- [42] Shim J, Perdiguou C, Chen E R *et al. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*[J], 2011, 109(16): 5978
- [43] Kang L, Jiang X X, Luo S Y *et al. Scientific Reports*[J], 2015, 5(1): 13 432
- [44] Cairns A B, Thompson A L, Tucker M G *et al. Journal of the American Chemical Society*[J], 2012, 134(10): 4454
- [45] Zhou X Q, Yang L, Ma M *et al. Physica Status Solidi(b)*[J], 2019, 256(3): 1 800 297
- [46] Zhou X Q, Zhang L, Zhang H *et al. Physica Status Solidi (b)*[J], 2016, 253(10): 1977
- [47] Cai W Z, Katrusiak A. *Nature Communications*[J], 2014, 5(1): 4337
- [48] Hodgson S A, Adamson J, Hunt S J *et al. Chemical Communications*[J], 2014, 50(40): 5264
- [49] Degabriele E P, Attard D, Grima-Cornish J N *et al. Physica Status Solidi (b)*[J], 2019, 256(1): 1 800 572
- [50] Wu Y, Peterson V K, Luks E *et al. Angewandte Chemie*[J], 2014, 53(20): 5175
- [51] Sun W K, Zhang Z P, Liu H F *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 794: 1
- [52] Ha C S, Hestekin E, Li J *et al. Physica Status Solidi(b)*[J], 2015, 252(7): 1431
- [53] Milton G W, Cherkaev A V. *Journal of Engineering Materials and Technology*[J], 1995, 117(4): 483
- [54] Kadic M, Bückmann T, Stenger N *et al. Applied Physics Letters*[J], 2012, 100(19): 191 901
- [55] Hedayati R, Leeftang A M, Zadpoor A A. *Applied Physics Letters*[J], 2017, 110(9): 91 905
- [56] Bückmann T, Thiel M, Kadic M *et al. Nature Communications*[J], 2014, 5(1): 4130
- [57] Liu S C, Lv W L, Chen Y *et al. Journal of Mechanisms and Robotics*[J], 2016, 3(8): 31 002
- [58] Chen X Y, Moughames J X, Ji Q X *et al. Extreme Mechanics Letters*[J], 2020, 41: 101 048
- [59] Liu K, Han L, Hu W X *et al. Materials & Design*[J], 2020, 196: 109 153
- [60] Cai C Q, Zhou J X, Wu L C *et al. Composite Structures*[J], 2020, 236: 111 862
- [61] Palucka T. *Mrs Bulletin*[J], 2014, 39(9): 759
- [62] Kolken H M A, Janbaz S, Leeftang S M A *et al. Materials Horizons*[J], 2018, 5(1): 28
- [63] Evans K E, Alderson A. *Advanced Materials*[J], 2000, 12(9): 617
- [64] Karnesis N, Burriesci G. *Smart Materials & Structures*[J],

- 2013, 22(8): 84 008
- [65] Jiang Yuyao, Li Yaning. *Advanced Engineering Materials*[J], 2017, 20(2): 1 700 744
- [66] Vinay V C, Varma D S M. *Journal of the Indian Institute of Science*[J], 2019, 99: 511
- [67] Zhu C, Han Y J, Duoss E B *et al.* *Nature Communications*[J], 2015, 6: 6962
- [68] Zhu C, Liu T Y, Qian F *et al.* *Nano Letters*[J], 2016, 16(6): 3448
- [69] Roper C S, Schubert R C, Maloney K J *et al.* *Advanced Materials*[J], 2015, 27(15): 2479
- [70] Chen Y, Liu X N, Hu G K. *Scientific Reports*[J], 2015, 5: 15 745
- [71] Komiyama Y, Abe H, Kamimura Y *et al.* *Applied Physics Letters*[J], 2016, 108: 191 110
- [72] Liu Z G, Du H F, Li J F *et al.* *Science Advances*[J], 2018, 4(7): 4436

Research Progress of Mechanical Metamaterials

Zhu Qing, Zhang Haijun, Han Lei, Zhang Jialian, Dong Longhao, Li Saisai

(The State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

Abstract: Owing to their unique mechanical properties compared to conventional materials, mechanical metamaterials have attracted a lot of attention. This unique and novel characteristic is closely related to the microstructure and geometry of mechanical metamaterials, rather than material composition. In addition, many special mechanical properties can also be obtained by designing and preparing various materials and structures. At present, the development of the preparation process makes it possible to prepare materials with arbitrarily complex micron or nanostructures. In the present paper, the research progress of several mechanical metamaterials properties was reviewed, including strong-ultralight, negative Poisson's ratio, negative compressibility, negative thermal expansion, and meta-fluids. In addition, the restrictive factors of the development of mechanical composite materials were summarized, and the research key point and development directions in this field were put forward.

Key words: mechanical metamaterials; negative Poisson's ratio; negative compressibility; meta-fluids

Corresponding author: Zhang Haijun, Ph. D., Professor, The State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, P. R. China, Tel: 0086-27-68862829, E-mail: zhanghaijun@wust.edu.cn