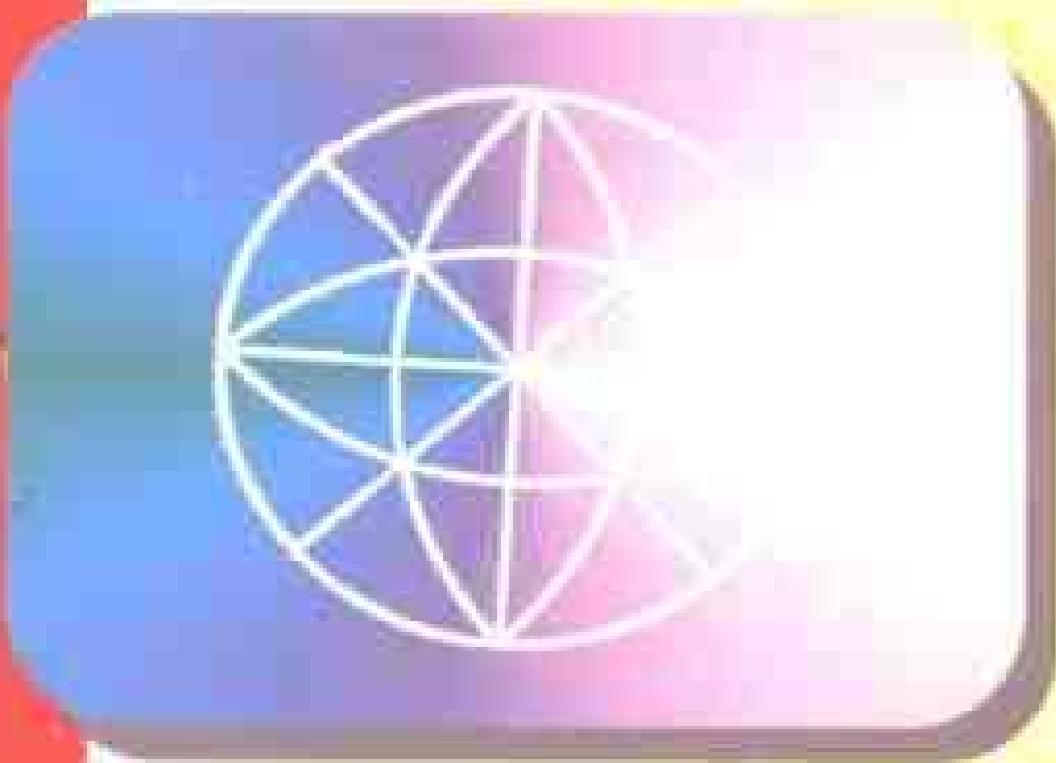


凝聚态物理学丛书

金属物理学

第三卷 金属力学性质

冯 端 等著



科学出版社

凝聚态物理学丛书

金 属 物 理 学

第三卷 金属力学性质

冯 端 等著

L62415
该书的出版得到南京大学固体
微结构物理国家重点实验室资助



科 学 出 版 社

1999

内 容 简 介

金属物理学第三卷阐述金属力学性质,分三编:第十编论述内耗与超声衰减,主要介绍内耗的唯象理论,点缺陷引起的内耗,位错与晶界内耗,相变与共格界面的内耗与超声衰减,以及与热、磁、电性有关的内耗;第十一编论述晶体的范性,主要介绍范性形变的几何学与晶体学,范性形变的物理本质,合金强化等;第十二编论述断裂和高温力学性质,主要介绍断裂,高温力学性质,包括回复与再结晶、蠕变与蠕变断裂等.

本书可作为大学高年级学生教学参考书,也可作为固体物理、冶金学和金属物理与材料科学等专业的研究生教材,或供有关领域的科技人员参考.

图书在版编目(CIP)数据

金属物理学 第三卷:金属力学性质/冯端等著. 北京:
科学出版社,1999

(凝聚态物理学丛书)

ISBN 7-03-006436-4

I. 金… II. 冯… III. ①金属学:物理学②金属-力学性质
IV. TG111

中国版本图书馆 CIP 数据核字(98)第 04578 号

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号
邮政编码:100717

新 喜 印 刷 厂 印 刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*
1999 年 8 月第 一 版 开本:850×1168 1/32
1999 年 8 月第一次印刷 印张:19 1/2
印数:1—2 500 字数:509 000

定 价: 40.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换(新欣))

5-3.819

5-3

《凝聚态物理学丛书》出版说明

以固体物理学为主干的凝聚态物理学,通过半个世纪以来的迅速发展,已经成为当今物理学中内容最丰富、应用最广泛、集中人力最多的分支学科。从历史的发展来看,凝聚态物理学无非是固体物理学的向外延拓。由于近年来固体物理学的基本概念和实验技术在许多非固体材料中的应用也卓有成效,所以人们乐于采用范围更加广泛的“凝聚态物理学”这一名称。

凝聚态物理学是研究凝聚态物质的微观结构、运动状态、物理性质及其相互关系的科学。诸如晶体学、金属物理学、半导体物理学、磁学、电介质物理学、低温物理学、高压物理学、发光学以及近期发展起来的表面物理学、非晶态物理学、液晶物理学、高分子物理学及低维固体物理学等都是属于它的分支学科,而且新的分支尚在不断进发,还有,凝聚态物理学的概念、方法和技术还在向相邻的学科渗透,有力地促进了材料科学、化学物理学、生物物理学和地球物理学等有关学科的发展。

研究凝聚态物质本身的性质和它在各种外界条件(如力、热、光、气、电、磁、各种微观粒子束的辐照乃至处于各种极端条件)下发生的变化,常常可以发现多种多样的物理现象和效应,揭示出新的规律,形成新的概念,彼此层出不穷,内容丰富多彩,这些既体现了多粒子体系的复杂性,又反映了物质结构概念上的统一性。所有这一切不仅对人们的智力提出了强有力地挑战,更重要的是,这些规律往往和生产实践有着密切的联系,在应用、开发上富有潜力,有可能开辟出新的技术领域,为新材料、元件、器件的研制和发展,提供牢固的物理基础。凝聚态物理学的发展,导致了一系列重要的技术突破和变革,对社会和科学技术的发展将发生深远的影响。

为了适应世界正在兴起的新技术革命的需要,促进凝聚态物理学的发展,并为这一领域的科技人员提供必要的参考书,我们特组织了这套《凝聚态物理学丛书》,希望它的出版将有助于推动我国凝聚态物理学的发展,为我国的四化建设做出贡献.

主 编: 葛庭燧

副主编: 冯 端

第一卷

主要参考书目(附有按语)

绪论

第一编 金属的结构及其理论

冯 端

第一章 金属的结构

第二章 金属结构的理论

第二编 合金的结构及其理论

冯 端

第三章 合金的热力学

第四章 合金的结构

第五章 微观的合金理论

第三编 晶体的缺陷

冯 端

第六章 点缺陷

第七章 位错

第四编 表面与界面

冯 端

第八章 表面

第九章 界面

第五编 原子的迁移

丘第荣

第十章 金属中的扩散

第十一章 几个和扩散有关的实际问题

第二卷

序言

第六编 相变导论

冯 端

第十二章 相变的基本类型

第十三章 朗道理论及其应用

第七编 相变动力学

刘治国

第十四章 非匀相转变动力学

第十五章 匀相转变动力学

第八编 界面稳定性与形态的演变

冯 端

第十六章 界面形态的稳定性

第十七章 界面形态的演变

第九编 相变的微观理论

杨正举 金国钧

第十八章 统计模型与临界现象

第十九章 软模理论与结构相变

第二十章 电子-晶格耦合系统

第四卷

序言

第十三编 超导电性

丁世英

第三十一章 金属超导电性基础

第三十二章 晶体缺陷与超导电性

第三十三章 高温超导电性

第十四编 金属磁性

翟宏如

第三十四章 金属磁性分类及来源

第三十五章 无磁序金属磁性

第三十六章 金属中的磁有序

第三十七章 强磁金属的内禀磁性

第三十八章 强磁物质中的磁畴与磁化

第三十九章 固体缺陷与技术磁化性能

第四十章 特殊状态下金属的磁性

目 录

《凝聚态物理学丛书》出版说明

葛庭燧 鸿 端

第十编 内耗与超声衰减

王业宁 沈惠敏

引言.....	1
第二十一章 内耗的唯象理论	7
I 滞弹性的行为及内耗的量度	7
§ 21.1 弹性体和滞弹性体	7
§ 21.2 滞弹性行为的表现	8
§ 21.3 内耗的量度	13
II 滞弹性响应函数之间的关系	17
§ 21.4 玻尔兹曼叠加原理	17
§ 21.5 诸响应函数之间的关系	19
III 内耗的唯象理论	23
§ 21.6 佛克脱模型	23
§ 21.7 麦克斯韦模型	24
§ 21.8 标准滞弹性固体与三参数模型	25
§ 21.9 滞弹性弛豫的离散谱和连续谱	30
§ 21.10 弛豫过程的连续谱和微观机制的关系	45
§ 21.11 阻尼共振型内耗	49
§ 21.12 非滞弹性引起的内耗	51
IV 滞弹性弛豫的热力学基础	52
§ 21.13 内参数	52

§ 21.14	弛豫过程的热力学基础	56
§ 21.15	各向异性材料的弛豫过程	59
§ 21.16	绝热和等温条件下弛豫量之间的关系	60
第二十二章	点缺陷引起的内耗	64
§ 22.1	缺陷对称性	64
§ 22.2	弹性偶极子的概念	67
§ 22.3	单轴应力下的弛豫	70
§ 22.4	在高对称性立方晶体中不同缺陷对称性引起弛豫的例子	72
§ 22.5	点缺陷的弛豫动力学	76
§ 22.6	斯诺克弛豫	83
§ 22.7	包含弹性偶极子之间相互作用的情况	85
§ 22.8	曾讷弛豫	88
§ 22.9	包含反应的情况	96
§ 22.10	其它点缺陷引起的弛豫	103
第二十三章	位错与晶界内耗	107
I	位错弛豫与位错共振	107
§ 23.1	低温本征位错弛豫峰——博多尼峰	107
§ 23.2	位错的振动弦模型	122
I	位错与可动点缺陷相互作用的效应	132
§ 23.3	阻尼振动弦模型的推广——位错拖曳点缺陷	132
§ 23.4	bcc 间隙式固溶体中冷加工内耗峰——斯诺克-科斯特峰	138
§ 23.5	fcc 金属中本征点缺陷与位错相互作用的弛豫	148
§ 23.6	fcc 金属中替代式溶质原子与位错相互作用效应	150
§ 23.7	位错脱钉引起的内耗	157
§ 23.8	位错与点阵中均匀分布点缺陷的相互作用	168
§ 23.9	低频超声两波耦合技术——确认位错内耗机制的一种方法	176
III	晶粒间界内耗与高温位错内耗	180
§ 23.10	晶界内耗峰	180
§ 23.11	竹节晶界内耗峰	185

§ 23.12 高温位错内耗	187
第二十四章 相变与共格界面的内耗与超声衰减	190
I 一级结构相变的低频内耗	190
§ 24.1 瞬态一级相变的低频内耗	191
§ 24.2 稳态一级相变的低频内耗	196
I 晶格不稳定性及畴界引起的内耗	204
§ 24.3 孪晶粗(细)化过程及其他晶格不稳定性引起的内耗	204
§ 24.4 铁电铁弹畴界在 T_c 附近的粘滞性损耗	213
§ 24.5 铁电铁弹畴界有关的热激活弛豫峰及其冻结效应	217
II 二级相变及动态畴变畴引起的内耗	224
§ 24.6 二级相变涨落引起的低频内耗	224
§ 24.7 高温超导体的超导相变前后的内耗——载流子动态畴变畴的内耗	225
IV 与沉淀有关的内耗	230
§ 24.8 沉淀有关内耗的实验	230
§ 24.9 沉淀弛豫峰机理的进一步探讨	234
V 与相变有关的超声衰减与声速	239
§ 24.10 应变和序参量的耦合	240
§ 24.11 朗道-卡拉特尼可夫二级相变弛豫理论	242
§ 24.12 临界温度附近的弹性常数	249
第二十五章 与热、磁、电性质有关的内耗	253
I 热弹性内耗与声子弛豫	253
§ 25.1 热流引起的弛豫型内耗	253
§ 25.2 声子弛豫	259
II 磁弹性内耗	263
§ 25.3 宏观涡流引起的内耗	263
§ 25.4 微观涡流引起的内耗	267
§ 25.5 静态滞后型内耗	268
III 电子阻尼	270
§ 25.6 超声波与金属中电子的交互作用	270

§ 25.7 超声波与半导体中电子的交互作用	280
§ 25.8 超声波与绝缘体中电子的交互作用	284
§ 25.9 扬-特勒缺陷引起的弛豫型内耗	287
§ 25.10 二能级系统的弛豫	288
第十编 参考文献	300

第十一编 晶体的范性

冯 端

引言	311
第二十六章 范性形变的几何学与晶体学	313
I 基本情况	313
§ 26.1 范性形变的测量	313
§ 26.2 滑移的晶体学特征	317
§ 26.3 临界切应力定律	326
§ 26.4 形变过程中滑移的几何关系	329
I 若干特殊问题	334
§ 26.5 不均匀的范性形变	334
§ 26.6 李生	339
§ 26.7 多晶体范性形变的特征	344
§ 26.8 形变织构	347
第二十七章 范性形变的物理本质	354
I 屈服	354
§ 27.1 晶体软硬的物理本质	354
§ 27.2 屈服现象	360
§ 27.3 热激活的形变过程	367
II 加工硬化	372
§ 27.4 流变应力的位错机制	372
§ 27.5 加工硬化的一些实验结果	380
§ 27.6 加工硬化的理论	389
§ 27.7 包辛格效应与疲劳硬化	392

三 细晶硬化	394
§ 27.8 多晶体的屈服与流变	394
§ 27.9 纳米微晶的硬化	400
第二十八章 合金强化	403
I 单相合金的强化	403
§ 28.1 固溶硬化的基本情况	403
§ 28.2 均匀固溶硬化的理论	407
§ 28.3 位错线上溶质原子偏聚的效应	410
§ 28.4 有序合金的硬化	414
II 复相合金的硬化	417
§ 28.5 第二相粒子强化的基本情况	417
§ 28.6 两相合金屈服强度的理论	418
§ 28.7 两相合金加工硬化的理论	427
第十一编 参考文献	434

第十二编 断裂和高温力学性质

吴希俊 孔庆平

引言	437
第二十九章 断裂	440
§ 29.1 断裂的基本类型	440
§ 29.2 脆性断裂的格里菲斯理论	443
§ 29.3 裂纹的弹性场	448
§ 29.4 裂纹的受力问题	461
§ 29.5 裂纹和位错之间的相互作用	468
§ 29.6 断裂的原子过程	482
§ 29.7 延性断裂	491
§ 29.8 脆性解理断裂	498
§ 29.9 延性-脆性转变	510
§ 29.10 晶间断裂	524
§ 29.11 疲劳断裂	535
第三十章 高温力学性质	548

I 回复与再结晶	548
§ 30.1 概述	548
§ 30.2 回复	549
§ 30.3 再结晶	552
§ 30.4 晶粒长大	557
§ 30.5 退火组织与退火孪生	559
II 蠕变	560
§ 30.6 蠕变试验及工程蠕变数据的表示	561
§ 30.7 蠕变的实验规律	563
§ 30.8 蠕变过程中的结构变化	568
§ 30.9 低温对数蠕变的理论	572
§ 30.10 高温瞬态蠕变的理论	574
§ 30.11 高温稳态蠕变的理论	575
§ 30.12 扩散蠕变的理论	578
§ 30.13 蠕变断裂	580
§ 30.14 层错能与稳态蠕变速率的关系	584
§ 30.15 溶质原子和弥散相对蠕变的影响	586
§ 30.16 蠕变与疲劳的交互作用	587
§ 30.17 超塑性	588
第十二编 参考文献	590
人名索引	596
内容索引	600

第十编 内耗与超声衰减

王业宁 沈惠敏

引 言

内耗与超声衰减是在固体振动过程中由于弹性波与各种缺陷或声子、电子、磁子等元激发的互作用而使机械能消耗的现象。因而，通常又称力学损耗。在宽的频率范围或温度范围测量可以获得力学损耗谱(或称声吸收谱)，它是固体能谱的一个分支。

内耗测量多半是在驻波情况下进行，频率范围是 10^{-4} — 10^5Hz 。可提供有关原子尺度的各种缺陷如点缺陷、位错、晶界、畴界等的状态、运动及其间互作用以及相变的信息。超声衰减的测量多数是在行波情况下进行的，频率范围是 10^6 — 10^{10}Hz ，它也可提供缺陷和相变的信息，而且更常用于研究声子、电子、磁子等元激发的状态与变化规律。机械能的吸收必伴随有固体弹性的变化，因而常同时测出损耗与弹性模量(低频)或声速(高频)的变化。这样不仅可获得弹性本身的参数，而且有助于对损耗峰的性质和机理进行分析。

内耗(包括超声衰减)是一门边缘分支学科。研究内耗当然首先要把产生各种损耗峰的根源和物理机制搞清楚，但这不是唯一的目的，更重要的是，它是一种工具和一种研究方法，要用它去解决凝聚态物质中的各种物理问题，只有这样它才有生命力，在解决

问题的过程中可以不断发现新现象，从而再充实与发展内耗本身的知识。

在曾讷的专著^[1]中，金属的弹性与滞弹性是这门学科的奠基性工作。因为大多数的内耗是属于滞弹性的范畴，而葛庭燧的晶界内耗峰的发现又是滞弹性理论的重要实验基础之一。自1948年该书出版以后，正好也是位错理论的兴起时期，因此大量点缺陷与位错的内耗研究迅速开展起来。1953年，诺威克(Nowick, A. S.)关于“金属中的内耗”综述论文及1960年尼布莱特(Niblett, D. H.)和威尔克斯(Wilks, J.)的“金属中的位错阻尼”文章都是当时内耗工作的总结。冯端等著的《金属物理》第一版下册第十三章“金属中的内耗”也是一篇阶段性的综述，该章按缺陷类型与相变来描述的体系是新的，但正如冯端在新版金属物理的序言中所说，旧版下册的出版虽是1975年，但脱稿是在1965年，因此内容是比较少的。1969年特鲁艾尔，艾尔鲍姆和奇克(Truell, R., Elbaum, C., Chick, B. B.)也写了一篇专题论文“固态物理中的超声方法”，在这篇论文中既讨论了缺陷，也讨论了元激发，比较深入但仅限于超声方法的结果。1972年，诺威克出版的专著《固态晶体中的滞弹性弛豫》^[2]是一本既详细而系统性又很强的好书，特别是对线性滞弹性弛豫的基础理论给出了完善的描述。因为其他各种内耗理论都未形成系统的理论，所以该书后面关于各种物理原因引起的内耗也是突出滞弹性弛豫方面的，如各种缺陷的弛豫（包括点缺陷、位错、晶界）、各种元激发以及相变的弛豫机制等都有详尽的阐述。因此，这本书前后贯穿的一条线索很清楚。同年，德巴蒂斯特(De Batist, R.)也出版了一本专著《晶体中结构缺陷的内耗》，其体系和我们金属物理中的相似，也是按缺陷类型分别讨论的，由于篇幅大得多，内容丰富，包括的文献也比较全，特别是在位错内耗方面对诺威克的书是一补充。

此后，点缺陷内耗由于实际需要，对氢的扩散峰和复合点缺陷做了大量工作，特别重要的是体心立方金属中氢和其它间隙原子形成的对或小团簇引起的隧道弛豫，格伦纳托(Granato, A.)等引

进了非晶态低温隧道弛豫的两能级模型,得到了很好的定量结果,并求出了能隙、内应变和耦合参数等,这是近年来成功地解决物理问题的最好的范例,得到众人的关注与肯定。此外,过去对点缺陷弛豫都是当作独立的弛豫中心来处理,但当其溶质原子浓度足够高时(如位错或沉淀物周围)必须考虑点缺陷之间的互相作用,也即相关效应。倪嘉陵(Ngai, K. L.)等曾运用相关态理论(后来多称为耦合弛豫理论)处理高分子和非晶材料中的介电弛豫的慢化而导致峰的不对称宽化现象获得成功,最近在合金中也有了考虑相关效应的初步工作。

位错内耗方面从 1956 年科勒(Koehler, J. S.)、格伦纳托与柳克(Lücke, K.)的位错弦模型成功地解释了不少实验规律,同时塞格(Seeger, A.)提出弯结对模型解释了位错本征弛豫峰后,与位错有关的内耗研究,特别是位错和位错弯结拖曳点缺陷运动的各种模型和理论曾是内耗研究的热点,这方面论文最多。近 10 年来有减少趋势,但葛庭燧等对 1949 年发现的 fcc 替代合金中位错溶质原子互作用引起的具有反常振幅效应的内耗又作了大量实验和理论工作,称之为非线性滞弹性行为。晶界内耗峰在 80 年代也发生过争论,经过对高纯度金属的精心研究后得到了澄清,并有新的发现。

相变和畴界(共格界面)引起的低频内耗,由于形状记忆材料和高阻尼材料的应用开发曾推动了大量实验工作,同时也发展了理论。这种畴界的动性不仅是力学记忆的核心问题,也是铁电存储器中电记忆的关键所在。实际上,金属和氧化物铁电晶体的相变与畴界有许多共性。因此,内耗测量和介电测量平行进行,可获得更丰富而可靠的信息,目前,这方面的工作已初见成效。由于 70 年代初相变的理论有过飞跃的发展(见《金属物理》第二卷第二编绪论),对相变点附近的临界现象作了大量理论和实验的研究,因而超声对相变的研究也有进一步的发展,但这方面纯属理论性研究,与低频内耗的研究尚未完全沟通。

值得注意的是,对元激发的研究,着重于重费米子合金超导转

变温度以下的超声衰减的研究和高温超导体中载流子的内耗研究，此外，还有磁通线有关的内耗与超声研究近年来都有大的进展。

至于材料方面已大大超出金属的范围。氧化物绝缘体、超导体、半导体、非晶、高分子等实用材料都用到内耗与超声方法进行研究，特别是在高温超导体的发现后，国际内耗会议上常设有专题讨论。

作为本书的内耗篇章，不可能像专著一样，讨论得既广又细。我们就本书的全局来选择侧重点。第一卷是结构、缺陷与扩散，第二卷是相变，第三卷是力学性质，第四卷是磁学与超导电性。因此，内耗以缺陷和相变为重点，也包括少量超导电性及其他的研究，选择的材料也是以金属为主，包括少量氧化物铁电体和氧化物超导体。可以收到全书前后呼应的效果。由于篇幅所限，我们在写作上突出物理的线索和概念，许多数学推导过程写得比较简略，也是因为除了滞弹性弛豫理论外，其他内耗机理尚无系统理论，且有些唯一性也没有确认，必要时读者可以参考所引文献。

本篇第二十一章介绍了内耗的唯象理论，重点是滞弹性弛豫理论，其他还有粘弹性内耗、静滞后型内耗以及与高浓度原子集体相关运动引起的非德拜弛豫型内耗，第二十二章介绍了与点缺陷有关的内耗行为，处理点缺陷引起的滞弹性内耗方法很多，如热力学内参量方法，弹性偶极子方法等，本章主要介绍用弹性偶极子概念来处理点缺陷的滞弹性行为。对具有自发对称性破缺的杨-特勒缺陷的滞弹性行为，因涉及电子行为，被安排在第二十五章与电子有关的内耗中。晶态中点缺陷对或小的缺陷团簇引起的隧道弛豫由于与非晶态的隧道弛豫处理相似，故这部分的内容放在第二十五章有关二能级模型中一起阐述。第二十三章介绍位错与晶界的内耗、与位错有关的内耗有热激活弛豫型、阻尼共振型以及静滞后型。这最后一种因为目前没有成熟的理论，一般书中都略去，作者考虑这是普遍存在的实验现象，特别是低频范围的背景内耗与相变内耗，书中介绍的晶体中均匀分布点缺陷对位错的静滞后阻

尼机制，对进一步发展理论有启发和推动作用。另外，由于对这种阻尼特征的了解使内耗在高温超导体晶格不稳定性研究中发挥了先驱作用。在第二十四章中，因为共格畴界是相变的产物，所以将二者放在同一章内讨论。畴界内耗也存在热激活弛豫、粘滞性弛豫和静滞后型三种类型，可与位错内耗相比较。相变的超声衰减为近代理论增添了新的内容。由于这部分内容需要的基础知识与本编总体的基础知识相距较远，因此只对平均理论作了介绍。第二十五章介绍了与热、磁、电性质有关的内耗和杨-特勒缺陷内耗。此外，还介绍了用唯象两能级模型来描述和处理非晶态和晶态中缺陷对或小缺陷团簇的隧道弛豫现象。

第二十一章 内耗的唯象理论

对于滞弹性和内耗的唯象理论,曾讷在 40 年代后期就进行了总结^[1],随着实验和理论的进展,诺威克等人在 70 年代初,又对以前的实验和理论进行了总结^[2],建立了系统的唯象理论.本章在此基础上,先从弹性和非弹性应变的定义出发,讨论滞弹性响应函数,并根据玻尔兹曼叠加原理,求各响应函数之间的关系,再仔细介绍内耗的唯象理论及其应用.最后,再介绍非弛豫型内耗的特征及其唯象理论.

I 滞弹性的行为及内耗的量度

§ 21.1 弹性体和滞弹性体

在外应力作用下,固体将产生应变,对于一个理想弹性体,应力(σ)和应变(ϵ)服从胡克定律(Hooke's Law)

$$\sigma = M\epsilon \quad (21.1a)$$

或

$$\epsilon = J\sigma, \quad (21.1b)$$

式中, M 和 J 分别为弹性模量和顺服系数,它们都是四阶张量,具有 81 个分量,只有物体处于简单形变模式,如纯切变、单轴拉伸等情况,可以近似用式(21.1)来描述,其中模量 M 分别为切变模量 G 和杨氏模量 E .

理想弹性体的应力和应变之间的关系,必须同时满足下述 3 个条件:

(1) 线性关系:应变对于每一个应力的响应是线性的,即要满足玻尔兹曼叠加原理,反之亦然.

(2) 瞬时性: 上述响应总是瞬时达到的, 即应变总是和应力同位相.

(3) 唯一性: 应变是应力的单值函数, 即对应每一个外加应力值, 都只有唯一的一个平衡应变值, 和形变或加载的历史无关.

如果上述 3 个条件不能同时满足, 将产生非弹性行为, 根据其产生的条件, 非弹性行为可分为滞弹性、粘弹性和瞬时范性(也称为静滞后型非弹性)等, 如表 21.1 所列.

滞弹性行为不满足瞬时性条件, 因此, 应变对于外加应力的响应不是瞬时达到平衡值, 也就是说, 应变的位相总是落后于应力的位相. 这种具有滞弹性行为的物体被称为滞弹性体.

表 21.1 按应力应变关系所遵循的条件, 对不同类型的力学行为进行分类

	线 性	瞬时性	唯一性
理想弹性	满足	满足	满足
非线性弹性	不满足	满足	满足
滞弹性	满足	不满足	满足
线性粘弹性	满足	不满足	不满足
瞬时范性	不满足	满足	不满足

§ 21.2 滞弹性行为的表现

(a) 滞弹性的静态响应函数

(1) 蠕变(creep). 当外加应力 $\sigma = \begin{cases} 0 & t < 0 \\ \sigma_0 & t \geq 0 \end{cases}$ 时, 定义蠕变函数为

$$J(t) = \epsilon(t)/\sigma_0, \quad t \geq 0. \quad (21.2)$$

对理想弹性体, $J(t)$ 为与时间无关的常量, 而对滞弹性体, 由于应变不能瞬时达到平衡值, 因此, $J(t)$ 要经过一段时间后, 才能达到其平衡值 $J(\infty)$, 如图 21.1 所示. 从图上可以看出

$$J(0) = \epsilon(0)/\sigma_0 = J_v, \quad (21.3)$$

J_u 被称为未弛豫的顺服系数.

$$J(\infty) = \epsilon(\infty)/\sigma_0 = J_R, \quad (21.4)$$

J_R 称为完全弛豫的顺服系数. 在弛豫过程中, 顺服系数的弛豫量为

$$\delta J = J_R - J_U \quad (21.5)$$

滞弹性体的蠕变特征就是顺服系数从一个初始的瞬时值 J_U , 随时间而逐渐增加到它最后的平衡值 J_R .

(2) 弹性后效(elastic aftereffect). 上述蠕变过程中, 突然撤去外加的恒应力, 即

$$\sigma = \begin{cases} 0 & t < t_1 \\ \sigma_0 & -t_1 \leq t \leq 0 \\ 0 & t > 0 \end{cases}$$

时, 定义弹性后效函数为

$$N_{t_1}(t) = \epsilon(t)/\sigma_0, \quad t > 0, \quad (21.6)$$

足符 t_1 表示在滞弹性体上施加恒应力 σ_0 的时间, $N_{t_1}(t)$ 也示意地表示在图 21.1 中.

(3) 应力弛豫(stress relaxation).

设 $\epsilon = \begin{cases} 0, & t < 0 \\ \epsilon_0, & t \geq 0 \end{cases}$, 定义应力弛豫函数为

$$M(t) = \sigma(t)/\epsilon_0, \quad t \geq 0 \quad (21.7)$$

如图 21.2 所示.

$$M(0) = \sigma(0)/\epsilon_0 = M_U, \quad (21.8)$$

$$M(\infty) = \sigma(\infty)/\epsilon_0 = M_R, \quad (21.9)$$

M_U 和 M_R 分别为未弛豫和完全弛豫的弹性模量. 由于应力和应变之间有唯一的平衡关系, 因此

$$M_U = J_U^{-1}, \quad (21.10a)$$

$$M_R = J_R^{-1}. \quad (21.10b)$$

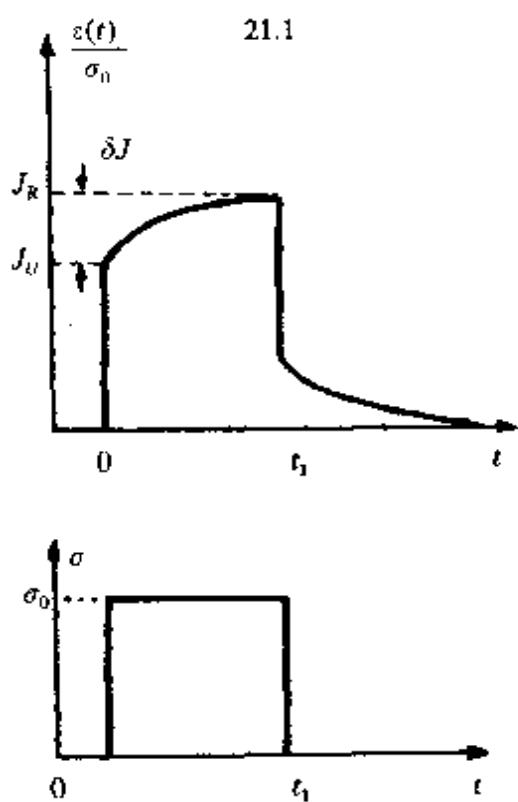


图 21.1 蠕变和弹性后效示意图 .

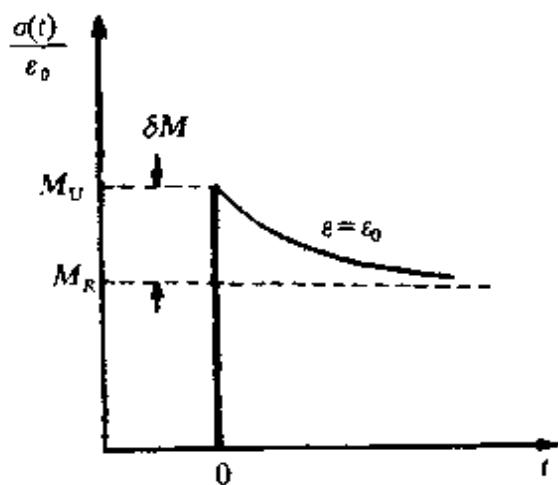


图 21.2 应力弛豫示意图 .

弹性模量的弛豫量为

$$\delta M = M_U - M_R, \quad (21.11)$$

由式(21.5), (21.10)及式(21.11), 可得

$$\delta M = \delta J / J_U J_R, \quad (21.12a)$$

或

$$\delta J = \delta M / M_U M_R. \quad (21.12b)$$

(4) 弛豫强度和归一化弛豫函数 . 定义弛豫强度为

$$\Delta \equiv \delta J / J_U = \delta M / M_R. \quad (21.13)$$

再定义函数 $\psi(t)$ 满足

$$J(t) = J_U + \delta J \cdot \psi(t) = J_U [1 + \Delta \cdot \psi(t)]. \quad (21.14)$$

由蠕变函数的性质, $\psi(0)=0$, $\psi(\infty)=1$, 在 t 从 $0 \rightarrow \infty$ 的区间, $\psi(t)$ 是从 $0 \rightarrow 1$ 的递增函数, $\psi(t)$ 被称为归一化蠕变函数 .

$$J_R = J_U(1 + \Delta). \quad (21.15)$$

同样, 定义归一化应力弛豫函数 $\varphi(t)$ 满足

$$M(t) = M_R + \delta M \varphi(t) = M_R[1 + \Delta \cdot \varphi(t)]. \quad (21.16)$$

$\varphi(0)=1, \varphi(\infty)=0$, 在 t 从 $0 \rightarrow \infty$ 时, $\varphi(t)$ 从 $1 \rightarrow 0$, 是个递减函数.

$$M_U = M_R(1 + \Delta). \quad (21.17)$$

(b) 滞弹性的动态响应函数 如果外加应力随时间周期性变化, 由于应变的位相落后于应力, 因此可以表示为

$$\sigma = \sigma_0 \exp(i\omega t), \quad (21.18a)$$

$$\epsilon = \epsilon_0 \exp[i(\omega t - \phi)]. \quad (21.18b)$$

对理想弹性体, $\phi=0$, 对滞弹性体, $\phi \neq 0$, 因此, 顺服系数为复系数, 即

$$\begin{aligned} J^*(\omega) &= \epsilon(\omega t)/\sigma(\omega t) = |J(\omega)| \exp[-i\phi(\omega)] \\ &= J_1(\omega) - iJ_2(\omega), \end{aligned} \quad (21.19)$$

式中 $|J(\omega)| = \epsilon_0/\sigma_0$, 被称为绝对动态顺服系数. 如把式(21.18b) 中应变表达式改写为

$$\epsilon = (\epsilon_1 - i\epsilon_2) \exp(i\omega t), \quad (21.20)$$

式中 $\epsilon_1 = \epsilon_0 \cos \phi$, $\epsilon_2 = \epsilon_0 \sin \phi$, ϕ 是应变落后于应力的位相. 把式(21.20)代入式(21.19), 可得

$$J_1(\omega) = \epsilon_1/\sigma_0, \quad (21.21a)$$

$$J_2(\omega) = \epsilon_2/\sigma_0. \quad (21.21b)$$

它们之间的关系为

$$|J(\omega)| = [J_1^2(\omega) + J_2^2(\omega)]^{1/2}, \quad (21.22a)$$

$$\operatorname{tg} \phi = J_2(\omega)/J_1(\omega). \quad (21.22b)$$

同样, 令

$$\sigma = \sigma_0 \exp[i(\omega t + \phi)] = (\sigma_1 + i\sigma_2) \exp(i\omega t)$$

$$\epsilon = \epsilon_0 \exp(i\omega t),$$

则

$$\begin{aligned} M^*(\omega) &= \sigma(\omega)/\epsilon(\omega) = |M(\omega)|e^{i\phi(\omega)} \\ &= M_1(\omega) + iM_2(\omega), \end{aligned} \quad (21.23)$$

其中

$$M_1(\omega) = \sigma_1/\epsilon_0, M_2(\omega) = \sigma_2/\epsilon_0, \quad (21.24)$$

$$|M(\omega)|^2 = M_1^2(\omega) + M_2^2(\omega), \quad (21.25a)$$

$$\operatorname{tg}\phi = M_2(\omega)/M_1(\omega), \quad (21.25b)$$

$J_1(\omega), J_2(\omega)$ 和 $M_1(\omega), M_2(\omega)$ 被称为滞弹性动态响应函数, 很容易得出 $J(\omega)$ 和 $M(\omega)$ 有如下关系:

$$M_2(\omega)/M_1(\omega) = J_2(\omega)/J_1(\omega) = \operatorname{tg}\phi, \quad (21.26a)$$

$$J_1(\omega) = [M_1(\omega)(1 + \operatorname{tg}^2\phi)]^{-1}, \quad (21.26b)$$

$$J_2(\omega) = [M_2(\omega)(1 + \operatorname{ctg}^2\phi)]^{-1}. \quad (21.26c)$$

在振动过程中, 试样贮存的最大弹性能密度为 $\bar{W} = \frac{1}{2}J_1\sigma_0^2$, 而振动一周中, 单位体积损耗的能量为 $\Delta\bar{W} = \pi J_2\sigma_0^2$ 。因此, $J_1(\omega)$ 和 $J_2(\omega)$ 分别被称为贮存顺服系数(storage compliance)和耗散顺服系数(loss compliance)。定义 $\Delta\bar{W}/\bar{W}$ 为特殊阻尼本领, 即

$$\Delta\bar{W}/\bar{W} = 2\pi[J_2(\omega)/J_1(\omega)] = 2\pi\operatorname{tg}\phi. \quad (21.27)$$

定义内耗为

$$Q^{-1} = \Delta\bar{W}/2\pi\bar{W} = \operatorname{tg}\phi \approx \phi, \quad (21.28)$$

ϕ 是由于非弹性应变的存在, 使应变落后于应力的位相, 如图 21.3 所示。在外应力 σ 作用下, 应变 ϵ 由两部分组成: 弹性应变 ϵ' 和非弹性应变 ϵ'' 。 ϵ' 总是和 σ 同位相, 而 $\epsilon'' = \epsilon'_1 - i\epsilon'_2$, 其中 ϵ'_1 是和 σ 同位相的分量, ϵ'_2 是落后 σ 90°位相的分量, 由图 21.3 可求得

$$Q^{-1} = \operatorname{tg}\phi = \epsilon'_2/(\epsilon'_1 + \epsilon''_1) \approx \epsilon'_2/\epsilon'_1, \quad (21.29)$$

复模量

$$\begin{aligned} M^* &= \sigma/\epsilon = \sigma_0/(\epsilon'_1 + \epsilon''_1 - i\epsilon'_2) \\ &= M(1 + i\operatorname{tg}\phi), \end{aligned} \quad (21.30)$$

式中 $M = \sigma_0 / (\dot{\epsilon}_1 + \ddot{\epsilon}_1)$ 称为动力学模量, 即实验所测得的模量. 完全弹性模量为 $\sigma_0 / \dot{\epsilon}_1 = M_U$, 由于非弹性应变 $\ddot{\epsilon}_1$ 的存在, 使 $M < M_U$, 这称为模量亏损, 用 $\Delta M/M$ 来量度.

$$\begin{aligned}\Delta M/M &= (M_U - M)/M \\ &= \dot{\epsilon}_1 / \ddot{\epsilon}_1.\end{aligned}\quad (21.31)$$

从式(21.29)和式(21.31)可知, 非

弹性应变的存在, 必然会产生内耗和模量亏损, 其中与应力同位相的分量 $\dot{\epsilon}_1$ 造成模量亏损, 而落后于应力 90° 位相的分量 $\ddot{\epsilon}_1$ 造成内耗.

§ 21.3 内耗的量度

内耗的量度方法有多种,^[3]除了内耗比较大时, 直接测量应变落后于应力的位相角 ϕ 外, 常用的方法还有两类: 共振系统的实验方法(强迫共振法和自由衰减法)和波传播法.

(a) 共振系统法 一个共振系统一般总包含

弹性(或滞弹性)元件和惯性元件, 前者往往是试样, 后者在共振系统中既能用来改变频率, 又能保证试样以单一的模式振动, 从而使问题可以简化为一维运动来处理, 考虑如图 21.4 所示的共振系统, 用 x 表示惯性元件的广义位移, F_i 表示惯性元件位移而使试样受的广义力, 根据式(21.30), $M^* = M(1 + itg\phi)$, 所以

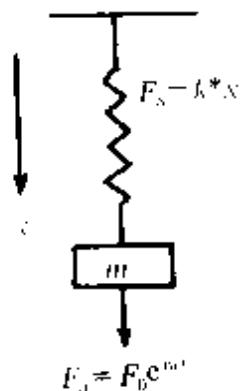


图 21.4 共振系统

的力学模型.

$$F_i = k^* x = k(1 + itg\phi)x. \quad (21.32)$$

下面分两种情况来讨论:

(1) 强迫振动. 惯性元件受到一个周期性变化的外应力 $F_a = F_0 e^{i\omega t}$ 的作用, 其运动方程为

$$m\ddot{x} + k(1 + itg\phi)x = F_0 e^{i\omega t}, \quad (21.33)$$

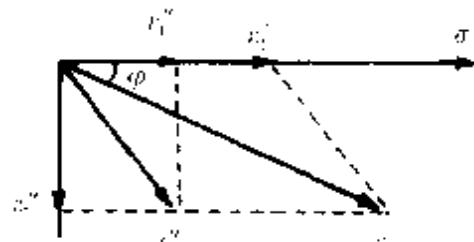


图 21.3 应力应变位相关系示意图.

可解得位移振幅为

$$x_0^* = (F_0/m)/[(\omega_r^2 - \omega^2) + i\omega_r^2 \operatorname{tg}\phi], \quad (21.34)$$

式中, $\omega_r = (k/m)^{1/2}$ 是系统的共振角频率, $\operatorname{tg}\phi$ 为内耗, 由式(21.34), 可求得振幅的平方值为

$$x_0^* \cdot \tilde{x}_0^* = (F_0/m)^2/[(\omega_r^2 - \omega^2)^2 + \omega_r^4 \operatorname{tg}^2\phi]. \quad (21.35)$$

当 $\omega = \omega_r$ 时, 振幅达最大, 由式(21.35)可求得内耗的大小为

$$Q^{-1} = \operatorname{tg}\phi = \frac{\omega_2 - \omega_1}{\omega_r}, \quad (21.36)$$

式中 ω_2 和 ω_1 是振幅下降到最大值的 $1/\sqrt{2}$ 倍时的角频率. 如果 ω_2 和 ω_1 为振幅下降到最大值的 $\frac{1}{2}$ 倍时的角频率, 则由式(21.35)可知

$$Q^{-1} = \frac{\omega_2 - \omega_1}{\sqrt{3} \omega_r}. \quad (21.37)$$

(2) 自由衰减法. 自由衰减的运动方程为

$$m\ddot{x} + k(1 + i\operatorname{tg}\phi)x = 0. \quad (21.38)$$

令试探解为 $x = x_0 e^{i\omega_0 t(1 + i\delta/2\pi)}$ 代回方程, 可求得

$$\operatorname{tg}\phi = \frac{1}{\pi}\delta, \quad (21.39)$$

$$\delta = \ln x_1/x_2, \quad (21.40)$$

式中 x_1 和 x_2 为相邻两次振动的振幅, δ 被称为对数减缩量(logarithmic decrement), 人们常用它来量度内耗的大小, 通常表示为

$$\delta = \ln A_n/A_{n+1}, \quad (21.41)$$

式中, A_n 和 A_{n+1} 分别代表第 n 次和第 $n+1$ 次振动的振幅. 它和内耗的关系为

$$Q^{-1} = \frac{1}{\pi} \delta = \frac{1}{\pi} \ln A_n / A_{n+1}. \quad (21.42)$$

如果内耗的大小和振幅无关,上式可表示为

$$Q^{-1} = \frac{1}{\pi} \delta = \frac{1}{n\pi} \ln A_1 / A_{n+1}. \quad (21.43)$$

在自由衰减法中,常用或式(21.42)和式(21.43)来求内耗.

(b) 波传播法 在上述共振法中,弹性波在试样中传播时,形成驻波,而在波传播法中,弹性波是行波,其波动方程为

$$\rho \ddot{u} = M^* (\partial^2 u / \partial x^2), \quad (21.44)$$

式中, ρ 为试样密度, u 为位移, M^* 为复模量. 由式(21.44),可求得位移为

$$u = u_0 e^{-\alpha x} e^{i\omega(t - \frac{x}{v})} \quad (21.45)$$

式中, α 是传播单位长度的对数减缩量,称为衰减系数(attenuation coefficient),由式(21.45)的振幅表达式可求得

$$\alpha = \frac{1}{x_2 - x_1} \ln(u_1/u_2) (\text{Np/cm}). \quad (21.46)$$

α 也可以用 dB/cm 为单位,即

$$\alpha = \frac{20}{x_2 - x_1} \lg(u_1/u_2), (\text{dB/cm}) \quad (21.47)$$

实验中, u_1 和 u_2 是相邻两个脉冲回波的振幅, $x_2 - x_1 = 2l$, l 是试样在波传播方向的长度. 奈培(Np/cm)和分贝(dB/cm)的换算系数如下:

$$\alpha(\text{dB/cm}) = 8.686 \alpha(\text{Np/cm}). \quad (21.48)$$

衰减系数也可以用声波经过一微秒后衰减的分贝值来表示,它和分贝、奈培的变换关系为

$$\begin{aligned} \alpha(\text{dB}/\mu\text{s}) &= 10^{-6} v(\text{cm/s}) \alpha(\text{dB/cm}) \\ &= 8.686 \times 10^{-6} v(\text{cm/s}) \alpha(\text{Np/cm}), \end{aligned} \quad (21.49)$$

式中, v 为弹性波的声速, 复模量 $M^* = M_1 + iM_2$

$$v = \sqrt{M_1/\rho} \quad (21.50)$$

α 和 δ 及 Q^{-1} 的关系由 α 和 δ 的定义可知,

$$\delta = \lambda\alpha, \quad (21.51)$$

式中 λ 是弹性波的波长, 以 cm 为单位, α 以 Np/cm 为单位. 上式也可表示为 $\delta = v\alpha/f$. 内耗 $Q^{-1} = \frac{1}{\pi}\delta$, 所以

$$Q^{-1} = \frac{v\alpha}{\pi f}, \quad (21.52a)$$

或反过来

$$\alpha = \frac{\omega Q^{-1}}{2v}, \quad (21.52b)$$

式中, v 为声速, f 和 ω 分别为频率和圆频率.

除了上述几种常用方法外, 还有滞后回线法, 由于非弹性应变的存在, 使应变的位相落后于应力, 因此在交变应力下, 必然存在动态滞后回线, 其回线面积即表示振动一周中的能量损耗 $\Delta \bar{W}$, 如能直接测出此回线, 即可求得内耗值, 此法常用于较低频率下的内耗测量.

内耗的出现, 必伴有模量亏损效应, 由于自由振动的本征频率或强迫振动的共振频率与弹性模量的平方根成正比, 因此, 模量亏损不大时, 可得到

$$\Delta M/M = 2\Delta f/f_r, \quad (21.53)$$

式中 f_r 为共振频率, Δf 是由于非弹性效应而引起的共振频率的变化. 对于内耗机制的研究来说, 模量亏损 ($\Delta M/M$) 的测量常是必需的.

内耗与超声衰减的测量方法, 可参阅有关文献^[2,3].

I 滞弹性响应函数之间的关系

§ 21.4 玻尔兹曼叠加原理

该原理指出：如果一个包含应力 σ 、应变 ϵ 以及 σ, ϵ 对时间各阶导数的方程是线性的，则该方程的解满足叠加原理。也就是说，如果有一组应力 $\sigma_i (i=1, 2, \dots, m)$ 在不同时刻施于物体，根据该原理，很易写出总应变 $\epsilon(t)$ 为

$$\epsilon(t) = \sum_{i=1}^m \sigma_i J(t - t_i). \quad (21.54)$$

如果外加应力是连续施于物体的，则

$$\epsilon(t) = \int_{-\infty}^t J(t - t') \frac{d\sigma(t')}{dt'} dt'. \quad (21.55)$$

同样，利用玻尔兹曼叠加原理，可以写出应力弛豫函数：

对不同时刻 t_i 建立应变 $\epsilon_i (i=1, 2, \dots, m)$ 所需的应力为

$$\sigma(t) = \sum_{i=1}^m \epsilon_i M(t - t_i). \quad (21.56)$$

如果 ϵ 随时间连续变化，则

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t M(t - t') \frac{d\epsilon(t')}{dt'} dt'. \quad (21.57)$$

这些方程通过蠕变函数（或弹性模量）把应变（或应力）和施加应力（或形变）的历史联系起来。某一时刻的 $\epsilon(t)$ 不仅与该时刻所加的外应力有关，而且还和加应力的历史有关。如果施加的应力的历史既有连续改变的 σ ，也有不连续的应力，则

$$\epsilon(t) = \sum_i \sigma_i J(t - t_i) + \int_{-\infty}^t J(t - t') \frac{d\sigma(t')}{dt'} dt'. \quad (21.58)$$

如果令 $\xi = t - t'$ ，即已加应力的时间，称为逝去的时间（elapsed time），代入式(21.58)，并利用 $\sigma(-\infty) = 0$ ，则式(21.58)可写成

$$\epsilon(t) = \sum_i \sigma_i J(t - t_i) - \int_0^\infty J(\xi) \frac{d\sigma(t - \xi)}{d\xi} d\xi, \quad (21.59)$$

式中 $J(\xi)$ 可分为瞬时响应函数 J_U 和滞弹性响应 $J(\xi) - J_U$, 上式可写为

$$\begin{aligned} \epsilon(t) &= J_U \sigma(t) - \int_0^\infty [J(\xi) - J_U] \frac{d\sigma(t - \xi)}{d\xi} d\xi \\ &\quad + \sum_i \sigma_i [J(t - t_i)], \end{aligned} \quad (21.60)$$

式中 $\sigma(t)$ 是总应力。把式(21.60)分部积分得

$$\epsilon(t) = J_U \sigma(t) + \int_0^\infty \sigma(t - \xi) \frac{dJ(\xi)}{d\xi} d\xi. \quad (21.61)$$

同理,从式(21.56)和式(21.57)可得

$$\begin{aligned} \sigma(t) &= M_R \epsilon(t) - \int_0^\infty [M(\xi) - M_R] \frac{d\epsilon(t - \xi)}{d\xi} d\xi \\ &\quad + \sum_i \epsilon_i [M(t - t_i) - M_R], \end{aligned} \quad (21.62)$$

$$\sigma(t) = M_U \epsilon(t) + \int_0^\infty \epsilon(t - \xi) \frac{dM(\xi)}{d\xi} d\xi. \quad (21.63)$$

在式(21.61)和式(21.63)中,积分均没有奇异点,而不连续加的应力或应变不会无穷大,因此,对 σ 或 ϵ 的求和项可概括在积分式中而被消去。

根据玻尔兹曼叠加原理,弹性后效函数可以用蠕变函数来表示

$$N_{t_1}(t) = J(t + t_1) - J(t), \quad (21.64)$$

t_1 是加恒应力 σ_0 的时间,如图 21.5 所示,如果 t_1 足够大,即 $t_1 \rightarrow \infty$,则

$$N_\infty(t) = J_R - J(t). \quad (21.65)$$

在以后的讨论中,不再考虑弹性后效函数 $N_{t_1}(t)$,只考虑 $J(t)$ 和 $M(t)$ 。

§ 21.5 谱响应函数之间的关系

(a) 静态响应函数 $J(t)$ 和 $M(t)$ 之间的关系 从式(21.55)和式(21.57)可知, 通过拉普拉斯变换, 可以得到 $J(t)$ 和 $M(t)$ 之间的关系, 我们也可以从式(21.58)出发, 令 $t < 0, \epsilon = 0, t \geq 0$ 时, $\epsilon = \epsilon_0$, 并保持不变, 因此, $t = 0$ 时, 应力 σ 从 0 跃变到 $M_U \epsilon_0 = \sigma_0$, 即

$$\epsilon_0 = \sigma_0 J(t) + \int_0^t J(t-t') \frac{d\sigma(t')}{dt'} dt',$$

该式两边除以 ϵ_0 , 可得

$$1 = M_U J(t) + \int_0^t J(t-t') \times \frac{dM(t')}{dt'} dt'.$$

(21.66)

式(21.66)原则上把 $M(t)$ 和 $J(t)$ 联系起来了, 当然由一个函数精确地计算另一个函数是困难的, 要反复进行数值积分, 霍普金斯和汉民^[4]得到另一个有用的表达式

$$t = \int_0^t J(t') \cdot M(t-t') dt'$$

(21.67)

该式对 t 求微分, 可得与

(21.66)式相等同的表达式, 曾讷从式(21.66)出发, 导出了曾讷不等式, 令 $J(t-t') = J(t) - [J(t) - J(t-t')]$, 代入式(21.66), 可得

$$J(t)M(t) = 1 + \int_0^t [J(t) - J(t-t')] \times \frac{dM(t')}{dt'} dt'. \quad (21.68)$$

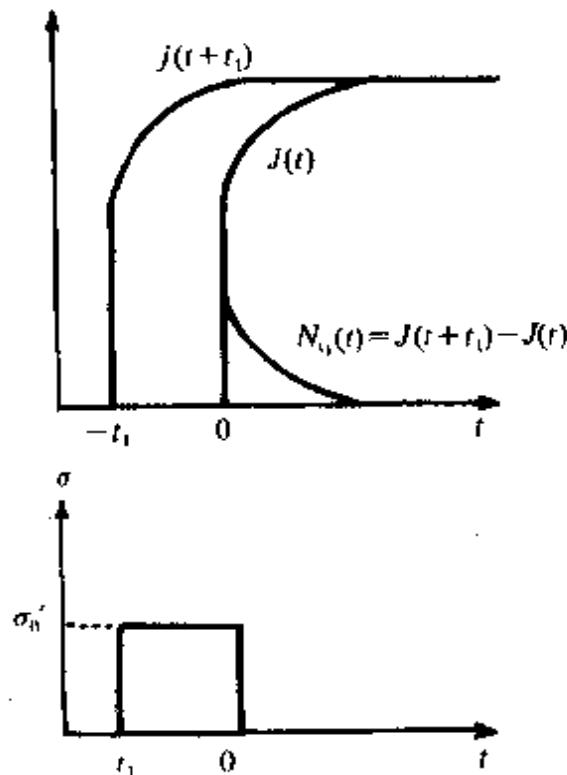


图 21.5 由式(21.65)给出的 $N_{t_1}(t)$ 的示意图.

由于 $J(t)$ 随时间单调上升, 故 $J(t) - J(t-t') \geq 0$, 而 $M(t')$ 随时间单调下降, 所以 $\frac{dM(t')}{dt'} < 0$, 因此

$$J(t)M(t) \leq 1, \quad (21.69)$$

这被称为曾讷不等式. 只有在 $t=0$ 和 ∞ 时, 式(21.69)才取等号, 即 $J(0)=J_U=M_U^{-1}=M^{-1}(0)$; $J(\infty)=J_R=M_R^{-1}=M^{-1}(\infty)$, $0 < t < \infty$ 时, 式(21.69)取不等号, 但可以证明, 当弛豫强度满足 $\Delta^2 \ll 1$ 或 $J(t)$ 和 $M(t)$ 随时间变化很小时, 式(21.69)的等号总是成立的.

(b) 静态响应函数和动态响应函数之间的关系 为了研究动、静态响应函数之间的关系, 把 $\sigma(t)=\sigma_0 e^{i\omega t}$ 代入式(21.60), 得

$$\epsilon(i\omega t) = J_U \sigma_0 e^{i\omega t} + i\omega \sigma_0 \int_0^\infty [J(\xi) - J_U] e^{i\omega(t-\xi)} d\xi, \quad (21.70)$$

而

$$J^*(\omega) = \epsilon(i\omega t)/\sigma_0 e^{i\omega t} = J_1(\omega) - iJ_2(\omega),$$

$$J_1(\omega) - J_U = \omega \int_0^\infty [J(t) - J_U] \sin \omega t dt, \quad (21.71a)$$

$$J_2(\omega) = -\omega \int_0^\infty [J(t) - J_U] \cos \omega t dt. \quad (21.71b)$$

同样从式(21.61)可得

$$J_1(\omega) - J_U = \int_0^\infty \frac{dJ(t)}{dt} \cos \omega t dt, \quad (21.72a)$$

$$J_2(\omega) = \int_0^\infty \frac{dJ(t)}{dt} \sin \omega t dt. \quad (21.72b)$$

式(21.71)和式(21.72)均给出了动态响应函数 $J_1(\omega)$ 、 $J_2(\omega)$ 和静态响应函数的关系, 利用傅里叶变换也可得出 $J(t)$ 和 $J_1(\omega)$ 、 $J_2(\omega)$ 的关系

$$J(t) - J_U = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{J_1(\omega) - J_U}{\omega} \sin \omega t d\omega, \quad (21.73a)$$

$$J(t) - J_U = - \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{J_2(\omega)}{\omega} \cos \omega t d\omega, \quad (21.73b)$$

$$\frac{dJ(t)}{dt} = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty [J_1(\omega) - J_U] \cos \omega t d\omega, \quad (21.74a)$$

$$\frac{dJ(t)}{dt} = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty J_2(\omega) \sin \omega t d\omega, \quad (21.74b)$$

同样,由式(21.62),把 $\epsilon = \epsilon_0 e^{i\omega t}$ 及 $M^* = \sigma/\epsilon = M_1(\omega) + iM_2(\omega)$ 代入可得

$$M_1(\omega) - M_R = \omega \int_0^\infty [M(t) - M_R] \sin \omega t dt, \quad (21.75a)$$

$$M_2(\omega) = \omega \int_0^\infty [M(t) - M_R] \cos \omega t dt, \quad (21.75b)$$

$$M_1(\omega) - M_U = \int_0^\infty \frac{dM(t)}{dt} \cos \omega t dt, \quad (21.76a)$$

$$M_2(\omega) = \int_0^\infty - \frac{dM(t)}{dt} \sin \omega t dt, \quad (21.76b)$$

经傅里叶变换可求得

$$M(t) - M_R = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{M_1(\omega) - M_R}{\omega} \sin \omega t d\omega, \quad (21.77a)$$

$$M(t) - M_R = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{M_2(\omega)}{\omega} \cos \omega t d\omega, \quad (21.77b)$$

$$\frac{dM(t)}{dt} = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty [M_1(\omega) - M_R] \cos \omega t d\omega, \quad (21.78a)$$

$$\frac{dM(t)}{dt} = - \frac{2}{\pi} \int_0^\infty M_2(\omega) \sin \omega t d\omega. \quad (21.78b)$$

(c) 动态响应函数之间的关系 在上一节所获得的动、静态响应函数之间的关系中,消去静态响应函数,就可获得动态响应函数之间的关系,由式(21.72)和式(21.74),消去 $dJ(t)/dt$ 可得

$$J_1(\omega) - J_U = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \cos \omega t \int_0^\infty J_2(\alpha) \sin \alpha t d\alpha dt, \quad (21.79)$$

$$J_2(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \sin \omega t \int_0^\infty [J_1(\alpha) - J_U] \cos \alpha t d\alpha dt, \quad (21.80)$$

同样,由式(21.76)和式(21.78),可得 $M_1(\omega)$ 和 $M_2(\omega)$ 之间的关系为

$$M_1(\omega) - M_R = - \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \cos \omega t \int_0^\infty M_2(\alpha) \sin \alpha t d\alpha dt, \quad (21.81)$$

$$M_2(\omega) = - \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \sin \omega t \int_0^\infty [M_1(\alpha) - M_R] \cos \alpha t d\alpha dt. \quad (21.82)$$

上述关系式,积分收敛很慢,故不适用于用作数值计算,克洛尼格^[5]和克拉曼斯^[6]利用 $\int_0^\infty \sin \alpha t \cos \omega t dt = \frac{\alpha}{\alpha^2 - \omega^2}$ 进一步对式(21.79)和式(21.80)积分,得

$$J_1(\omega) - J_U = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty J_2(\alpha) \frac{\alpha}{\alpha^2 - \omega^2} d\alpha, \quad (21.83)$$

$$J_2(\omega) = \frac{2\omega}{\pi} \int_0^\infty [J_1(\alpha) - J_U] \frac{1}{\alpha^2 - \omega^2} d\alpha. \quad (21.84)$$

$J_1(\omega)$ 和 $J_2(\omega)$ 均与 ω 有关,K-K 关系定性的结论是耗散行为隐含着色散关系,如果 $\omega=0$,并经足够长的时间, $J_1(0)=J_R$,从式(21.83)得

$$\begin{aligned} \frac{2}{\pi} \int_0^\infty J_2(\alpha) d\alpha / \alpha &= \frac{2}{\pi} \int_0^\infty J_2(\alpha) d(\ln \alpha) \\ &= J_R - J_U = \delta J, \end{aligned} \quad (21.85)$$

这说明 $J_2(\omega) \sim \ln \omega$ 曲线下面的总面积总是 $\frac{\pi}{2} \delta J$. 对 $\omega=0$ 或 $\omega=\infty$,由式(21.84)得 $J_2(\omega)=0$,这说明频率很低时($\omega=0$),弛豫过程完全跟得上,应变总是和应力同位相,因此内耗为零,而 $\omega=\infty$ 弛豫过程总跟不上应力的变化,如同没有发生弛豫,因此内耗也为零. 对于一定的弛豫过程,内耗只出现在一定的频段范围内. 同样,我们可以得出 $M_1(\omega)$ 和 $M_2(\omega)$ 之间有下述关系:

$$M_1(\omega) - M_R = \frac{2\omega^2}{\pi} \int_0^\infty \frac{M_2(\alpha)}{\alpha} \frac{d\alpha}{\omega^2 - \alpha^2}, \quad (21.86)$$

$$M_2(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty [M_1(\alpha) - M_R] \frac{\omega d\alpha}{\alpha^2 - \omega^2}. \quad (21.87)$$

III 内耗的唯象理论

前面从响应函数出发,描述了材料的滞弹性行为,我们也可以建立力学模型,用相应的微分方程来描述滞弹性行为,由于是线性滞弹性行为,因此 σ, ϵ 及其对时间的导数之间存在如下线性关系:

$$a_0\sigma + a_1\dot{\sigma} + a_2\ddot{\sigma} + \dots = b_0\epsilon + b_1\dot{\epsilon} + b_2\ddot{\epsilon} + \dots. \quad (21.88)$$

如果方程仅 $a_0 \neq 0, b_0 \neq 0$, 其余系数均为 0, 这个方程就是理想弹性体满足的胡克定律, 它不产生非弹性应变, 可以用一只胡克弹簧来表示, 其劲度系数的倒数即为 J , 任何一个固体受到应力作用都会发生弹性形变, 因此, 在描述滞弹性行为的模型中, 胡克弹簧是必不可少的元件. 提供内耗的是非弹性应变, 可以用一只充满理想粘滞液体的活塞来表示, 活塞的运动速度正比于外应力, 即

$$\sigma = \eta\epsilon, \quad (21.89)$$

式中比例系数 η 称为粘滞系数.

将上述胡克弹簧和阻尼活塞串, 并联组合起来, 可以得到描述滞弹性体行为的模型

§ 21.6 佛克脱模型

它由一个弹簧和一个活塞并联而成, 如图 21.6 所示, 活塞的粘滞系数为

$$\eta = \tau/J, \quad (21.90)$$

由于弹簧和活塞并联, 故在外应力 σ 作用下

$$\sigma_a + \sigma_b = \sigma, \quad (21.91a)$$

$$\epsilon_a = \epsilon_b = \epsilon. \quad (21.91b)$$

由于活塞的位移不能突变,因此,在施加外应力的瞬间 $\epsilon_b=0$,由式(21.91b)可知,弹簧此时不伸长,故 $\sigma_a=0, \sigma_b=\sigma$,活塞受力开始运动,随着活塞运动,弹簧也不断伸长,使 $\sigma_b=\sigma-\sigma_a$ 不断变小,直到 $\sigma_b=0$ 活塞停止运动, ϵ_b 不再变化, $\epsilon_b=\epsilon_a=J\sigma$,达到平衡值,这实际上是蠕变过程,并联弹簧的顺服系数实际上为 δJ . 卸载过程恰好相反,描述了弹性后效行为. 上述行为也可从图 21.6 建立微分方程来描述.

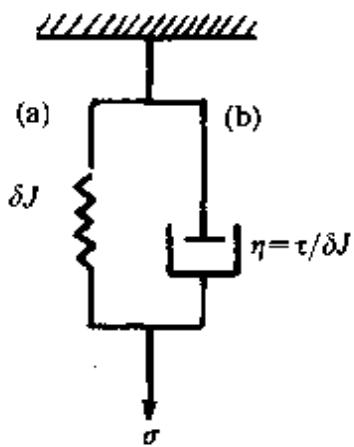


图 21.6 佛克脱模型.

$$\sigma_a = \epsilon / \delta J, \quad (21.92a)$$

$$\sigma_b = (\tau / \delta J) \dot{\epsilon}, \quad (21.92b)$$

$$\sigma = \frac{1}{\delta J} (\epsilon + \tau \dot{\epsilon}). \quad (21.93)$$

方程(21.93)的解为

$$\epsilon(t) = \delta J \sigma (1 - e^{-t/\tau}), \quad (21.94)$$

式中 σ 是外应力, τ 代表了弛豫时间,该式反映了弛豫过程,非弹性应变随时间的变化,但并不代表真实滞弹性体在外应力作用下的形变行为.

§ 21.7 麦克斯韦模型

它由一只弹簧和一只活塞串联而成,如图 21.7 所示. 由于两元件串联,故

$$\sigma_a = \sigma_b = \sigma, \quad (21.95a)$$

$$\epsilon_a + \epsilon_b = \epsilon. \quad (21.95b)$$

根据图 21.7 及式(21.89)可列出

$$\tau M \dot{\epsilon} = \tau \sigma + \sigma. \quad (21.96)$$

对于应力弛豫, $\epsilon = \epsilon_0$ (常值).

由式(21.96)可得

$$\sigma = \sigma_0 e^{-t/\tau}. \quad (21.97)$$

式(21.97)是应力弛豫表达式, τ 为弛豫时间, 具体过程可描述如下: $t=0$ 时刻, 加上应力 σ_0 , 产生应变 ϵ_0 , 该时刻 $\epsilon_b=0$, 故 $\epsilon_a=\epsilon_0$, 活塞在 σ_0 的作用下, 将以 $\sigma/\tau M$ 速度运动, 随 ϵ_b 增加, $\epsilon_a=\epsilon_0-\epsilon_b$ 不断减小, 这意味着外应力 $\sigma=M\epsilon_a$ 也减小, 直到 $\epsilon_b=\epsilon_0$, 此时 $\epsilon_a=0$, 弹簧复原, 外应力也由初始的 σ_0 值减小到零, 活塞也停止运动, 这就是应力弛豫过程, 从式(21.96)还可以求出动态响应函数

$$M_1(\omega) = M\omega^2\tau^2/(1 + \omega^2\tau^2), \quad (21.98)$$

$$M_2(\omega) = M\omega\tau/(1 + \omega^2\tau^2). \quad (21.99)$$

无论是佛克脱模型还是麦克斯韦模型, 都只包含两个独立参数, 它们不能描述真实滞弹性体的行为, 因此有必要考虑三参数模型.

§ 21.8 标准滞弹性固体与三参数模型

(a) 佛克脱元件和弹簧串联 该模型如图 21.8 所示, 三个元件分别称为(a), (b), (c), 相应参数如图所示, 根据串、并联关系可得方程

$$\tau_s \dot{\epsilon} + \epsilon = \tau_a J_U \dot{\sigma} + J_R \sigma. \quad (21.100)$$

该方程可以用来描述滞弹性行为

(1) 蠕变情况

$$\sigma = \begin{cases} 0, & t < 0 \\ \sigma_0, & t \geq 0 \end{cases}$$

$t \geq 0$ 时, 方程(21.100)可简化为

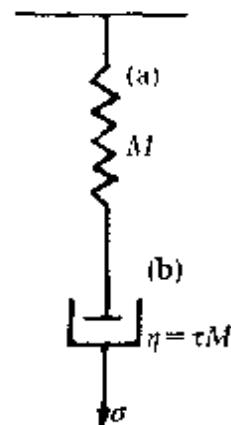
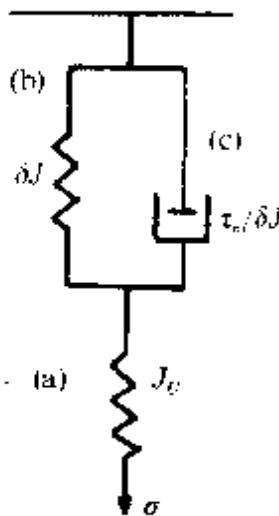


图 21.7 麦克斯韦模型.

$$\tau_\sigma \dot{\epsilon} + \epsilon = J_R \sigma_0, \quad (21.101)$$



解得

$$\epsilon(t) = J_R \sigma_0 + (\epsilon_0 - J_R \sigma_0) e^{-t/\tau_\sigma}, \quad (21.102)$$

$$J(T) = \epsilon(t)/\sigma_0 \\ = J_U + \delta J [1 - e^{-t/\tau_\sigma}]. \quad (21.103)$$

式(21.103)和式(21.14)相比,可求出归一化蠕变函数为

图 21.8 包含佛克脱元

件的三参量模型.

τ_σ 是恒应力下的弛豫时间.

(2) 应力弛豫的情况

$\epsilon = \epsilon_0$, 方程(21.100)可简化为

$$\epsilon_0 = \tau_\sigma J_U \dot{\sigma} + J_R \sigma. \quad (21.105)$$

令

$$\tau_\epsilon = J_U \tau_\sigma / J_R = M_R \tau_\sigma / M_U = \tau_\sigma / (1 + \Delta), \quad (21.106)$$

式中 Δ 是弛豫强度, 把式(21.106)代入式(21.105)可得

$$\sigma + \tau_\epsilon \dot{\sigma} = M_R \epsilon_0, \quad (21.107)$$

解为

$$\sigma(t) = M_R \epsilon_0 + (\sigma_0 - M_R \epsilon_0) e^{-t/\tau_\epsilon}, \quad (21.108)$$

$$M(t) = \sigma(t)/\epsilon_0 = M_R + \delta M e^{-t/\tau_\epsilon}. \quad (21.109)$$

和式(21.16)相比, 可求出归一化应力弛豫函数

$$\varphi(t) = e^{-t/\tau_\epsilon}, \quad (21.110)$$

τ_ϵ 称为恒应变下的弛豫时间.

(b) 麦克斯韦元件和弹簧并联的情况 其装置如图 21.9 所示, 相应的方程为

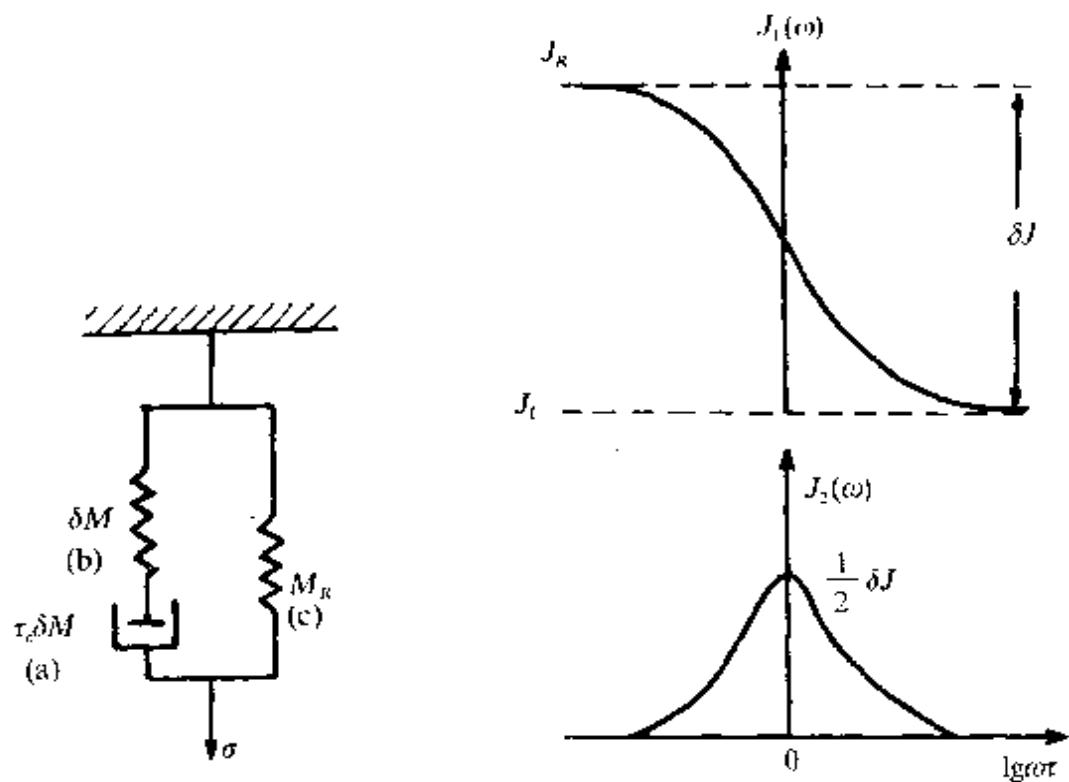


图 21.9 包含麦克斯韦元件的三参数模型.

图 21.10 $J_1(\omega)$ 和 $J_2(\omega)$ 随 $\lg \omega \tau_e$ 的变化曲线.

$$\tau_e M_U \dot{\epsilon} + M_R \epsilon = \sigma + \tau_e \dot{\sigma}, \quad (21.111)$$

该方程同样可以用来描述滞弹性行为

(1) 蠕变的情况

$\sigma = \sigma_0$, 方程(21.111)可化简为

$$\tau_e M_U \dot{\epsilon} + M_R \epsilon = \sigma_0. \quad (21.112)$$

由于 $M_U = 1/J_U$, $M_R = 1/J_R$, $\tau_e = J_U \tau_e / J_R$, 代入式(21.112)得

$$\tau_e \dot{\epsilon} + \epsilon = J_R \sigma_0,$$

该方程和方程(21.101)完全相同, 这里不再累赘.

(2) 应力弛豫的情况

$\epsilon = \epsilon_0$, 方程(21.111)可简化为

$$M_R \epsilon_0 = \sigma + \tau_e \dot{\sigma}, \quad (21.113)$$

该方程和方程(21.107)完全相同.

上面分析的是静态过程,如果外加应力是周期性变化的应力 $\sigma = \sigma_0 e^{i\omega t}$,由于应变的位相落后于应力的位相,可写成 $\epsilon = (\epsilon_1 - i\epsilon_2) e^{i\omega t}$ 代入式(21.100)或式(21.111),可求得

$$J_1(\omega) = \epsilon_1/\sigma_0 = J_U + \delta J/(1 + \omega^2 \tau_s^2), \quad (21.114)$$

$$J_2(\omega) = \epsilon_2/\sigma_0 = \delta J \omega \tau_s / (1 + \omega^2 \tau_s^2), \quad (21.115)$$

式(21.114)和式(21.115)类似于德拜在电介质弛豫现象研究中所获得的介电常量的实部和虚部的表达式,所以这两个方程也称为德拜方程。 $J_1(\omega)$ 和 $J_2(\omega)$ 随 $\lg \omega \tau_s$ 的变化如图 21.10 所示, $\omega \rightarrow 0$, $J_1(\omega) \rightarrow J_R$; $\omega \rightarrow \infty$, $J_1(\omega) \rightarrow J_U$. 从物理上看, $\omega \rightarrow 0$ 表示测量周期很长, 滞弹体早已完成了弛豫过程, 因此, $J_1(0) \rightarrow J_R$, 而此时应变总能跟上应力而保持同位相, 因此, $J_2(0) = 0$. $\omega \rightarrow \infty$ 表示测量周期极短, 滞弹体来不及发生弛豫, 故 $J_1(\infty) \rightarrow J_U$, $J_2(\infty) \rightarrow 0$. 由式(21.115)知, 只有 $\omega \tau = 1$ 时, $J_2(\omega)$ 才达到极大, 极大值为 $\frac{1}{2} \delta J$, 这个峰称为德拜峰, 它对于 $\lg \omega \tau$ 来说是对称的, 其半宽度为

$$\Delta \lg \omega \tau = 1.44. \quad (21.116)$$

由式(21.114)和式(21.115)可求出 $Q^{-1}(\omega)$ 和 $|J(\omega)|$

$$Q^{-1} = J_2(\omega)/J_1(\omega) = \frac{\delta J \omega \tau_s}{J_R + J_U \omega^2 \tau_s^2}, \quad (21.117)$$

$$\begin{aligned} |J(\omega)| &= [J_1^2(\omega) + J_2^2(\omega)]^{1/2} \\ &= [(J_R^2 + J_U^2 \omega^2 \tau_s^2)/(1 + \omega^2 \tau_s^2)]^{1/2}. \end{aligned} \quad (21.118)$$

同样把 $\epsilon = \epsilon_0 e^{i\omega t}$, $\sigma = (\sigma_1 + i\sigma_2) e^{i\omega t}$ 代入式(21.111)得

$$M_1(\omega) = \sigma_1/\epsilon_0 = M_R + \delta M \omega^2 \tau_e^2 / (1 + \omega^2 \tau_e^2), \quad (21.119)$$

$$M_2(\omega) = \sigma_2/\epsilon_0 = \delta M \omega \tau_e / (1 + \omega^2 \tau_e^2). \quad (21.120)$$

定义一个平均弛豫时间 $\bar{\tau}$

$$\bar{\tau} = (\tau_s \tau_e)^{1/2}. \quad (21.121)$$

利用式(21.106)

$$\bar{\tau} = \tau_s / (1 + \Delta)^{1/2} = \tau_e (1 + \Delta)^{1/2}, \quad (21.122)$$

式中 Δ 是弛豫强度, 式(21.117)可改写为

$$Q^{-1}(\omega) = \frac{\Delta}{(1 + \Delta)^{1/2}} \cdot \omega\bar{\tau}/(1 + \omega^2\bar{\tau}^2). \quad (21.123)$$

由 $Q^{-1}(\omega) = M_2(\omega)/M_1(\omega)$ 可以得到和式(21.123)相同的表达式. 当 $\Delta \ll 1$ 时, 由式(21.122)可知

$$\tau_t = \tau_o = \bar{\tau},$$

$$Q^{-1}(\omega) = \Delta \cdot \omega\bar{\tau}/(1 + \omega^2\bar{\tau}^2). \quad (21.124)$$

滞弹性的动态行为产生两个效应: 一是产生内耗, 二是造成模量亏损. 根据模量亏损的定义可得

$$\frac{\Delta M}{M_1} = \Delta \cdot \frac{1}{1 + \omega^2\bar{\tau}^2}. \quad (21.125)$$

从式(21.124)和式(21.125)可以看出, 滞弹性弛豫引起的内耗和模量亏损都和应变振幅无关. 当 $\omega\bar{\tau}=1$ 时, Q^{-1} 达极大值, 但要测出整个德拜峰, 频率往往要改变几个数量级, 这往往要改变试样尺寸和变换测量仪器, 这不仅影响测量精度, 而且实验也不方便, 目前已有宽频摆可以满足这一要求. 如果弛豫过程是通过原子扩散(热激活)过程来进行的话, 弛豫时间常满足阿瑞纽斯(Arrhenius)关系

$$\tau = \tau_\infty e^{H/kT} \text{ 或 } \tau^{-1} = v_0 e^{-H/kT}, \quad (21.126)$$

式中 τ_∞ 称为前置因子, v_0 为频率因子, H 是激活焓, 表示在这弛豫过程中原子必须克服的能量高度. 式(21.126)还说明弛豫时间 τ 是温度的函数, 因此, 在一定频率下, 改变温度同样可使 $\omega\tau=1$ 而测出内耗峰. 显然, 不同频率下的峰温 T_m 不同, 由此可求出激活焓的大小为

$$H = \left[k \ln \left(\frac{\omega_1}{\omega_2} \right) \right] \left(\frac{1}{T_{m2}} - \frac{1}{T_{m1}} \right) \quad (21.127)$$

式中 T_{m1}, T_{m2} 分别为频率为 ω_1, ω_2 时的峰温. 也可以采用一系列测量频率, 测出相应的峰温 T_m , 由 $\ln\omega \sim 1/T_m$ 的斜率求出激活焓 H 来.

此外,对德拜峰还可以从峰宽来求激活焓

$$H = 2.635k/\Delta(1/T), \quad (21.128)$$

式中 k 是玻尔兹曼常量, $\Delta\left(\frac{1}{T}\right) = \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}$ 是德拜峰的温度半宽度。

§ 21.9 滞弹性弛豫的离散谱和连续谱

对于只具单一弛豫过程的标准线性滞后行为,可以用三参数的应力应变方程来描述,其 $J_2(\omega)$ 或 $M_2(\omega)$ 在 $\lg\omega\tau$ 坐标上出现一个以 $\omega\tau=1$ 为中心的,对称的德拜峰。这一节要讨论具有一个以上弛豫时间的弛豫过程。

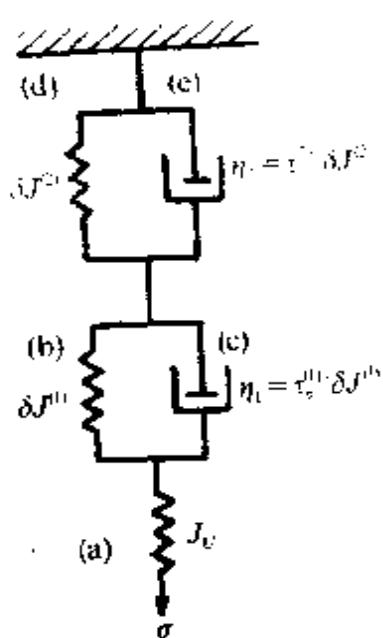


图 21.11 包含二个佛克脱元件的五参数模型。

(a) 离散谱 如果图 21.8 所给出的三参数模型中再串联一个佛克脱元件就构成了一个五参数模型,如图 21.11 所示,这五个参量为 J_U , $\delta J^{(1)}$, $\delta J^{(2)}$, $\tau_\sigma^{(1)}$, $\tau_\sigma^{(2)}$, 相应的应力应变方程为

$$\begin{aligned} \dot{\epsilon} + \left(\frac{1}{\tau_\sigma^{(1)}} + \frac{1}{\tau_\sigma^{(2)}} \right) \epsilon + (1/\tau_\sigma^{(1)}\tau_\sigma^{(2)})\epsilon &= J_U \dot{\sigma} \\ &+ \left[\left(\frac{1}{\tau_\sigma^{(1)}} + \frac{1}{\tau_\sigma^{(2)}} \right) J_U + \delta J^{(1)}/\tau_\sigma^{(1)} \right. \\ &\left. + \delta J^{(2)}/\tau_\sigma^{(2)} \right] \dot{\sigma} + \frac{1}{\tau_\sigma^{(1)}\tau_\sigma^{(2)}} (J_U + \delta J^{(1)} \\ &+ \delta J^{(2)}) \sigma. \end{aligned} \quad (21.129)$$

从图 21.11 可以看出,总应变是弹簧和两个佛克脱元件的应变之和,因此静态响应函数为

$$\begin{aligned} J(t) &= J_U + \delta J^{(1)} [1 - e^{-t/\tau_\sigma^{(1)}}] \\ &+ \delta J^{(2)} [1 - e^{-t/\tau_\sigma^{(2)}}], \end{aligned} \quad (21.130)$$

$$J(0) = J_U, \quad (21.131a)$$

$$J(\infty) = J_R = J_U + \delta J^{(1)} + \delta J^{(2)}. \quad (21.131b)$$

把 $\sigma = \sigma_0 e^{i\omega t}$, $\epsilon = (\epsilon_1 - i\epsilon_2) e^{i\omega t}$ 代入式(21.129), 可以求出动态响应函数 $J_1(\omega)$ 和 $J_2(\omega)$ 为

$$J_1(\omega) = J_U + \frac{\delta J^{(1)}}{1 + (\omega\tau_\epsilon^{(1)})^2} + \frac{\delta J^{(2)}}{1 + (\omega\tau_\epsilon^{(2)})^2}, \quad (21.132)$$

$$\begin{aligned} J_2(\omega) &= \delta J^{(1)} \omega \tau_\epsilon^{(1)} / [1 + (\omega\tau_\epsilon^{(1)})^2] \\ &\quad + \delta J^{(2)} \omega \tau_\epsilon^{(2)} / [1 + (\omega\tau_\epsilon^{(2)})^2], \end{aligned} \quad (21.133)$$

式中 $\tau_\epsilon^{(1)}$ 和 $\tau_\epsilon^{(2)}$ 是恒应力下的两个弛豫过程的弛豫时间, $J_2(\omega)$ 在 $\lg \omega \tau$ 坐标上是两个德拜峰之和, 但内耗 $Q^{-1} = J_2(\omega)/J_1(\omega)$ 一般不是两个德拜峰之和。如把图 21.9 所示的三参数模型再和麦克斯韦元件并联也可构成一个五参数模型, 如图 21.12 所示, 这五个参数为 M_R , $\delta M^{(1)}$, $\delta M^{(2)}$, $\tau_\epsilon^{(1)}$ 和 $\tau_\epsilon^{(2)}$ 。相应的应力应变方程为

$$\begin{aligned} \dot{\sigma} + \left(\frac{1}{\tau_\epsilon^{(1)}} + \frac{1}{\tau_\epsilon^{(2)}} \right) \dot{\sigma} + \frac{\sigma}{\tau_\epsilon^{(1)} \tau_\epsilon^{(2)}} &= M_U \dot{\epsilon} + \left[\frac{\delta M^{(2)}}{\tau_\epsilon^{(1)}} + \frac{\delta M^{(1)}}{\tau_\epsilon^{(2)}} \right. \\ &\quad \left. + M_R \left(\frac{1}{\tau_\epsilon^{(1)}} + \frac{1}{\tau_\epsilon^{(2)}} \right) \right] \dot{\epsilon} + \frac{M_R}{\tau_\epsilon^{(1)} \tau_\epsilon^{(2)}} \epsilon, \end{aligned} \quad (21.134)$$

式中 $M_U = M_R + \delta M^{(1)} + \delta M^{(2)}$, $\tau_\epsilon^{(1)}$ 和 $\tau_\epsilon^{(2)}$ 是恒应变下的两个弛豫过程的弛豫时间, 同样可以从方程(21.134)求得静态响应函数和动态响应函数

$$M(t) = M_R + \delta M^{(1)} e^{-t/\tau_\epsilon^{(1)}} + \delta M^{(2)} e^{-t/\tau_\epsilon^{(2)}}, \quad (21.135)$$

$$\begin{aligned} M_1(\omega) &= M_R + \delta M^{(1)} \cdot \frac{(\omega\tau_\epsilon^{(1)})^2}{1 + (\omega\tau_\epsilon^{(1)})^2} \\ &\quad + \delta M^{(2)} \cdot \frac{(\omega\tau_\epsilon^{(2)})^2}{1 + (\omega\tau_\epsilon^{(2)})^2}, \end{aligned} \quad (21.136)$$

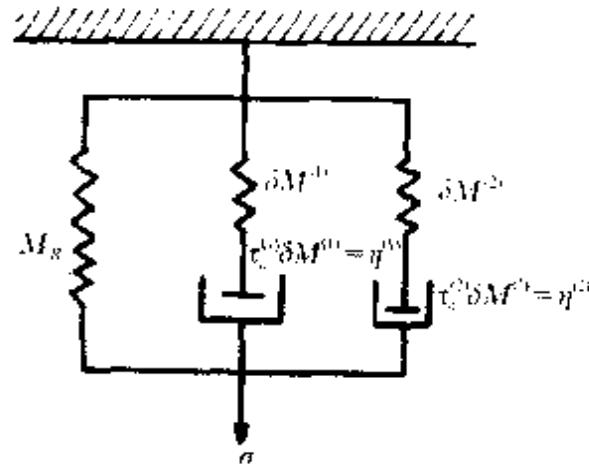


图 21.12 包含两个麦克斯韦元件的五参数模型。

$$M_2(\omega) = \delta M^{(1)} \frac{\omega \tau_e^{(1)}}{1 + (\omega \tau_e^{(1)})^2} + \delta M^{(2)} \cdot \frac{\omega \tau_e^{(2)}}{1 + (\omega \tau_e^{(2)})^2}. \quad (21.137)$$

还可以在上述模型的基础上，再串联几个佛克脱单元或并联几个麦克斯韦单元而组成更复杂的滞弹性体模型。如果有 n 个佛克脱或麦克斯韦单元，则可以求得蠕变函数及相应的动态响应函数为

$$J(t) = J_U + \sum_{i=1}^n \delta J^{(i)} [1 - e^{-t/\tau_e^{(i)}}], \quad (21.138)$$

$$J_1(\omega) = J_U + \sum_{i=1}^n \delta J^{(i)} / (1 + \omega^2 \tau_e^{(i)2}), \quad (21.139)$$

$$J_2(\omega) = \sum_{i=1}^n \delta J^{(i)} \omega \tau_e^{(i)} / (1 + \omega^2 \tau_e^{(i)2}). \quad (21.140)$$

同样，其应力弛豫函数及相应的动态响应函数为

$$M(t) = M_R + \sum_{i=1}^n \delta M^{(i)} e^{-t/\tau_e^{(i)}}, \quad (21.141)$$

$$M_1(\omega) = M_R + \sum_{i=1}^n \delta M^{(i)} [\omega \tau_e^{(i)}]^2 / [1 + (\omega \tau_e^{(i)})^2], \quad (21.142)$$

$$M_2(\omega) = \sum_{i=1}^n \delta M^{(i)} \omega \tau_e^{(i)} / [1 + (\omega \tau_e^{(i)})^2] \quad (21.143)$$

图 21.13 示出了 $n=3$ 的弛豫过程的离散谱。在 $\ln \tau$ 坐标轴上， τ 决定了谱线的位置，由 δJ 或 δM 来表示弛豫的大小，就像光谱图一样，每条谱线都分开了，因此称它为弛豫过程的离散谱。对同一弛豫过程，由于 $\tau_e = J_U \tau_e / J_R$ ，故 $\tau_e < \tau_e$ ，因此恒应变条件下的谱线位置，处于 τ 较低的位置，如图 21.13 所示。实际上，响应函数是不同弛豫过程的响应函数的叠加，只有当两个 τ 值相差一个以上数量级时，我们才能在 $J(t) \sim \lg t$, $J_2(\omega) \sim \lg \omega^{-1}$ 曲线上把两个弛豫谱分开来，如图 21.14 所示。

(b) 连续谱 如果弛豫时间在某范围内是连续的, 那末对应的 δJ 也是连续的, 对这一种 τ 作连续分布的弛豫过程, 动、静态响应函数将如何分布是这一节要讨论的内容.

设在 $\ln\tau$ 到 $\ln\tau + d(\ln\tau)$ 的间隔内, δJ 的平均值为 $X(\ln\tau)$, 即 δJ 是 $\ln\tau$ 的 X 函数, 那末在这一间隔内, 对总 δJ 的贡献为 $X(\ln\tau)d(\ln\tau)$. 同样, 假定在 $\ln\tau$ 到 $\ln\tau + d(\ln\tau)$ 间隔内, δM 的平均值为 $Y(\ln\tau)$, 在此间隔内对总 δM 的贡献为 $Y(\ln\tau)d(\ln\tau)$.

$X(\ln\tau)$ 被称为恒应力弛豫谱, 具顺服系数的量纲, $Y(\ln\tau)$ 被称为恒应变弛豫之谱, 具有弹性模量的量纲.

和分立谱相比

$$\delta J^{(i)} \longrightarrow X(\ln\tau)d(\ln\tau), \quad (21.144)$$

$$\delta M^{(i)} \longrightarrow Y(\ln\tau)d(\ln\tau), \quad (21.145)$$

$$J(t) = J_U + \int_{-\infty}^{\infty} X(\ln\tau)(1 - e^{-t/\tau})d(\ln\tau), \quad (21.146)$$

$$J_1(\omega) = J_U + \int_{-\infty}^{\infty} X(\ln\tau)/(1 + \omega^2\tau^2)d(\ln\tau), \quad (21.147)$$

$$J_2(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} X(\ln\tau)\omega\tau/(1 + \omega^2\tau^2)d(\ln\tau), \quad (21.148)$$

且

$$\int_{-\infty}^{\infty} X(\ln\tau)d(\ln\tau) = \delta J, \quad (21.149)$$

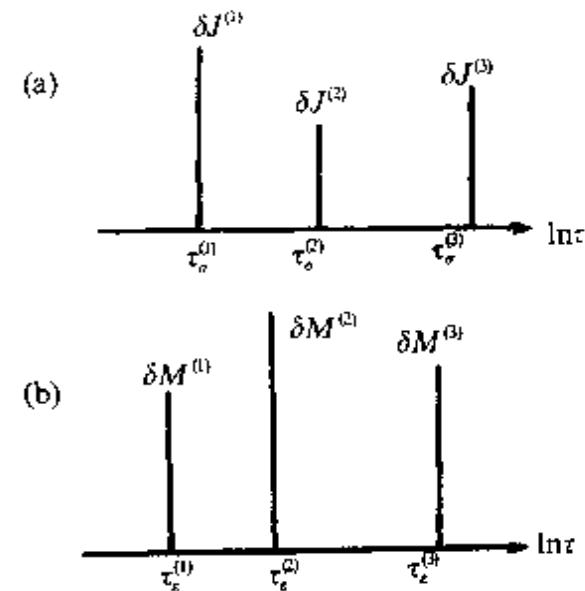


图 21.13 $n=3$ 时的离散谱的示意图.

(a) 恒应力下; (b) 恒应变下.

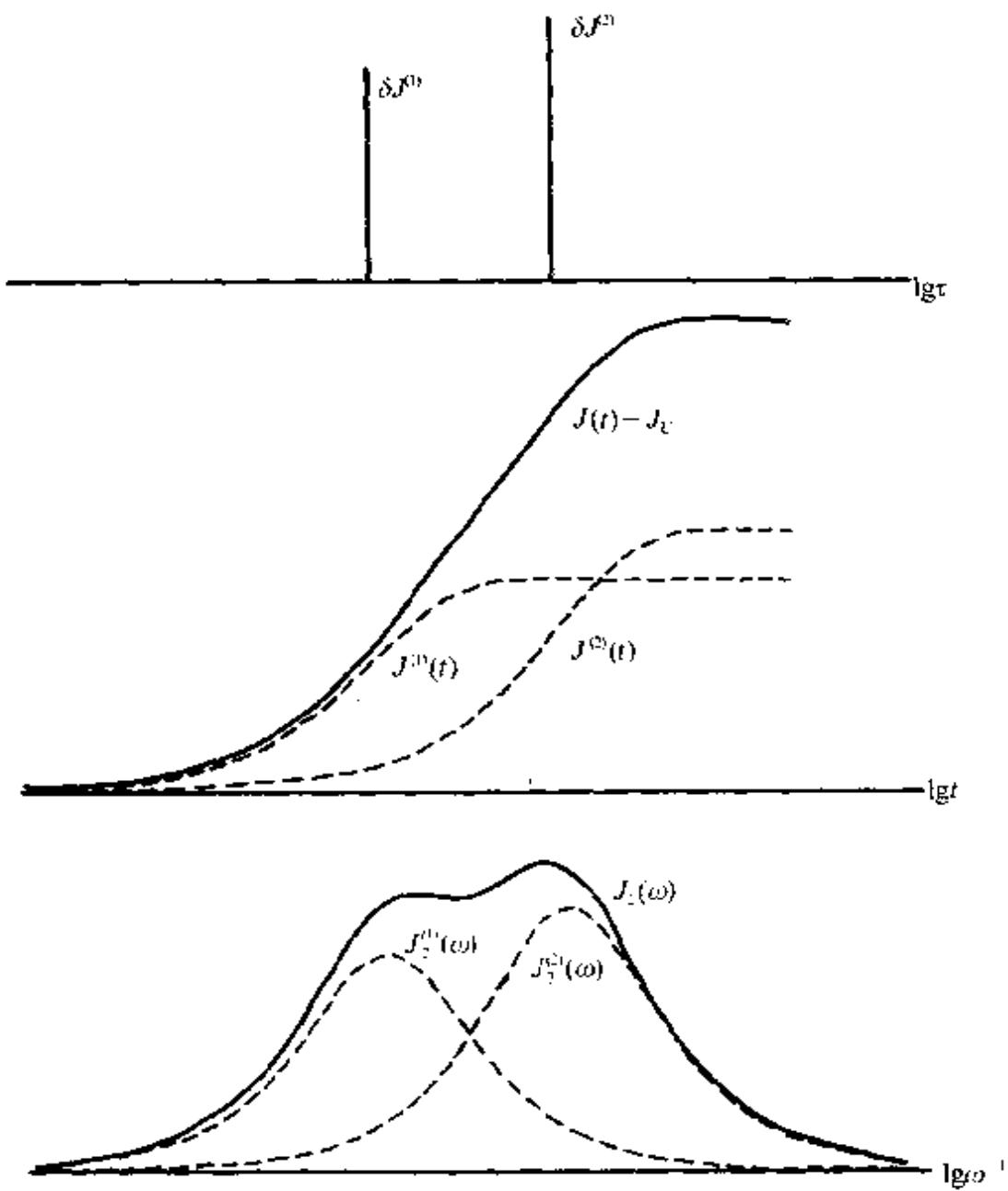


图 21.14 具有两个弛豫 $\tau_1/\tau_2=1/10, \delta J_1/\delta J_2=9/11$ 的
响应函数 $J(t)$ 和 $J_2(\omega)$ 虚线分别对应
单一弛豫时响应函数 .

$$M(t) = M_R + \int_{-\infty}^{\infty} Y(\ln \tau) e^{-t/\tau} d(\ln \tau), \quad (21.150)$$

$$M_1(\omega) = M_R + \int_{-\infty}^{\infty} Y(\ln \tau) \omega^2 \tau^2 / (1 + \omega^2 \tau^2) d(\ln \tau), \quad (21.151)$$

$$M_2(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} Y(\ln \tau) \omega \tau / (1 + \omega^2 \tau^2) d(\ln \tau), \quad (21.152)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} Y(\ln \tau) d(\ln \tau) = \delta M. \quad (21.153)$$

引入归一化分布函数

$$\bar{\Psi}(\ln \tau) = (1/\delta J) X(\ln \tau), \quad (21.154)$$

$$\Phi(\ln \tau) = (1/\delta M) Y(\ln \tau), \quad (21.155)$$

则

$$\int_{-\infty}^{\infty} \bar{\Psi}(\ln \tau) d(\ln \tau) = 1, \quad (21.156)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Phi(\ln \tau) d(\ln \tau) = 1. \quad (21.157)$$

根据式(21.14)、式(21.146)、式(21.149)和式(21.154), 可导出归一化蠕变函数 $\Psi(t)$ 和归一化分布函数 $\Psi(\ln \tau)$ 之间的关系为

$$1 - \bar{\Psi}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \bar{\Psi}(\ln \tau) e^{-t/\tau} d(\ln \tau). \quad (21.158)$$

同样, 从式(21.15)、式(21.150)、式(21.153)和式(21.155)可导出归一化应力弛豫函数 $\varphi(t)$ 和归一化分布函数 $\Phi(\ln \tau)$ 之间的关系为

$$\varphi(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \Phi(\ln \tau) e^{-t/\tau} d(\ln \tau). \quad (21.159)$$

在弛豫强度 $\Delta \ll 1$ 时, 有

$$\bar{\Psi}(\ln \tau) = \Phi(\ln \tau), \quad (21.160)$$

即蠕变和应力弛豫过程具有相同的分布函数. 如果 $\Delta \ll 1$ 不成立, 则 $Y(\ln \tau)$ 和 $Z(\ln \tau)$ 之间有如下关系:

$$Y(\ln \tau) = \frac{X(\ln \tau)}{\left\langle J_U + \int_{-\infty}^{\infty} X(\ln u) [1 - (u/\tau)]^{-1} d(\ln u) \right\rangle^2 + \pi^2 X^2(\ln \tau)}, \quad (21.161)$$

$$X(\ln \tau) = \frac{Y(\ln \tau)}{\left\{ M_R - \int_{-\infty}^{\infty} Y(\ln u) [1 - (u/\tau)]^{-1} d(\ln u) \right\}^2 + \pi^2 Y^2(\ln \tau)}. \quad (21.162)$$

下面讨论求 $\bar{\Psi}(\ln\tau)$ 或 $\Phi(\ln\tau)$ 的方法,通常有两种方法,一种是从已知的响应函数出发来求分布函数,另一种方法是首先假定弛豫谱为某一特殊分布函数,其中有一个任选参数(分布参数),然后推导出对应的响应函数,调整参数使导出的函数和实验值相符合,下面介绍几种求连续谱分布函数的方法

(1) 精确计算法.此法只适用于动态响应函数,福斯和柯克伍德^[7]研究介电弛豫谱时,发现许多具连续谱的弛豫过程,其 $J_2(\omega)$ 可以用类似于标准滞弹性体的 $J_2(\omega)$ 来表示,在标准滞弹性情况,令 $x = \ln\omega\tau_e$, 则

$$J_2(\omega) = \frac{1}{2} \delta J \operatorname{sech} x. \quad (21.163)$$

如果以 \bar{W}_D 和 \bar{W}_C 分别代表德拜和连续谱峰 $J_2(\omega)$ 曲线的峰宽,引入参数 α

$$\alpha = \bar{W}_D / \bar{W}_C, \quad (21.164)$$

$0 < \alpha \leq 1, \alpha = 1$, 即为德拜峰的情况. 再令 $x_0 = \ln\omega_p, \omega_p$ 满足 $\omega_p\tau_m = 1$, 其中 τ_m 为峰处的弛豫时间, 称为弛豫时间的最概然值. 福斯等^[7]对于电介质中连续谱弛豫过程得到

$$J_2(x) = J_2(x_0) \operatorname{sech} [\alpha(x - x_0)], \quad (21.165)$$

式中 $x = \ln\omega, x_0 = \ln\omega_p, \alpha$ 为分布参数, $J_2(x_0)$ 实际上是实验上测得的 J_2 峰的高度. 福斯-柯克伍德^[7]方法利用了动态响应函数在整个复平面内连续, 得到分布函数为

$$\begin{aligned} X(\ln\tau) = & \frac{1}{\pi} [J_2(x + i\pi/2) \\ & + J_2(x - i\pi/2)]_{x=-\ln\tau}, \end{aligned} \quad (21.166)$$

$$\begin{aligned} Y(\ln\tau) = & \frac{1}{\pi} [M_2(x + i\pi/2) \\ & + M_2(x - i\pi/2)]_{x=-\ln\tau}. \end{aligned} \quad (21.167)$$

把式(21.165)代入式(21.166), 并进行简单的代数运算可得

$$X(\ln\tau) = \frac{2J_2(x_0)}{\pi} \frac{\cos(\alpha\pi/2)\cosh\alpha s}{\cos^2(\alpha\pi/2) + \sinh^2\alpha s} \Big|_{s=\ln\tau/\tau_m} \quad (21.168)$$

把式(21.168)代入式(21.149),积分可得

$$J_2(x_0) = (\alpha/2)\delta J. \quad (21.169)$$

$Y(\ln\tau)$ 也可以用同样的方法来求

$$M_2(x) = M_2(x_0)\operatorname{sech}[\alpha(x - x_0)], \quad (21.170)$$

代入式(21.167)可以得到 $Y(\ln\tau)$ 和 $X(\ln\tau)$ 有同样的表达式, 它们都含有描述连续谱的参数 α . 由式(21.168)表征的分布函数称为福斯-柯克伍德分布, 从 $\Psi(\ln\tau) = X(\ln\tau)/\delta J$ 和 $\Phi(\ln\tau) = Y(\ln\tau)/\delta M$ 可以求得归一化分布函数.

(2) 近似计算法. 如令 $y = \ln t, z = \ln\tau$, 则式(21.146)可表为

$$J(y) - J_v = \int_{-\infty}^{\infty} X(z)[1 - \exp(-e^{y-z})]dz, \quad (21.171)$$

其中 $[1 - \exp(-e^{y-z})]$ 是一条如图 21.15 中虚线所示的曲线, 当 $z \ll y$ 时, 它的值为 1; 当 $z \gg y$ 时, 它的值为 0. 在 $z = y$ 附近, 它的变化近似用一折线来替代它(见图 21.15). 式(21.171)可简化为

$$J(y) - J_v = \int_{-\infty}^y X(z)dz, \quad (21.172)$$

故

$$\frac{dJ(y)}{dy} = X(y). \quad (21.173)$$

这个结果说明 $X(\ln\tau)$ 就是蠕变曲线的斜率 $\frac{dJ(\ln\tau)}{d\ln\tau}$. 按式(21.171),

蠕变的速率本应依赖于 $X(\ln\tau)$ 函数的整个范围, 而式(21.173)只取决于

$\tau = t$ 时的 $X(\ln\tau)$ 值, 因此式(21.173)只能是一个很粗略的近似.

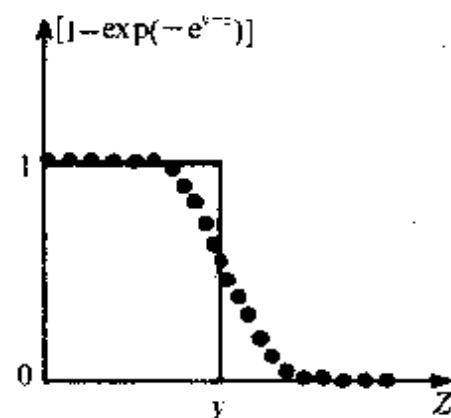


图 21.15 $[1 - \exp(-e^{y-z})]$
~ z 曲线.

同样可以得

$$Y(y) = -dM(y)/dy. \quad (21.174)$$

对动态响应函数,可令 $y=\ln\omega^{-1}$, $z=\ln\tau$, 则式(21.147)可写为

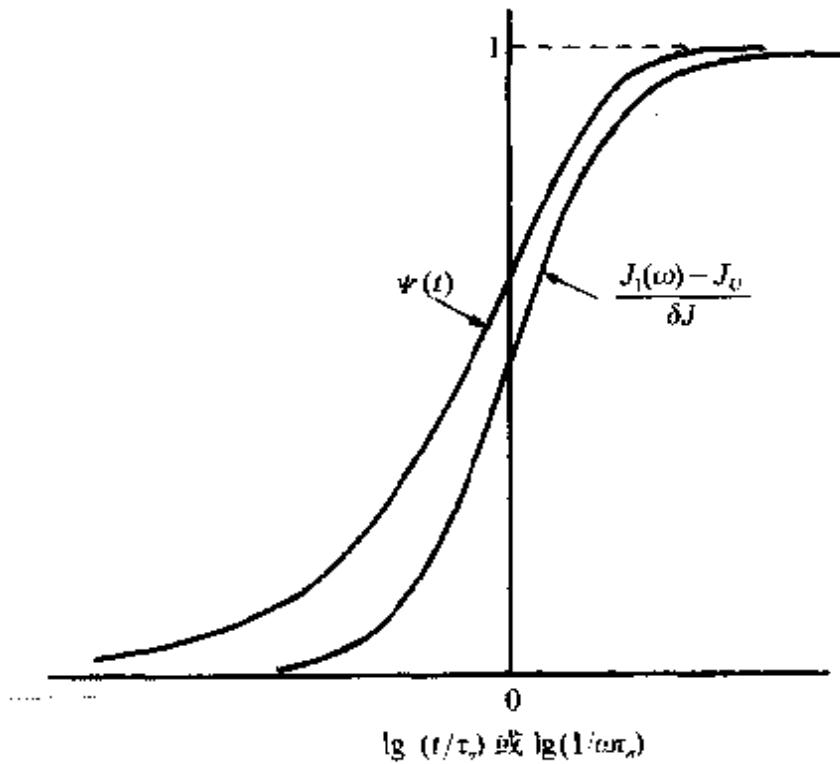


图 21.16 标准滞弹性固体的归一化蠕变函数和 $J_1(\omega)$ 函数。

$$J_1(y) - J_U = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{X(z)}{1 + e^{-2(y-z)}} dz. \quad (21.175)$$

当 z 为常数时, 分母就是归一化 J_1 函数 $\frac{J_1(\omega) - J_U}{\delta J}$ 的倒数, 如图 21.16 所示。当 $z \gg y$ 时, $[1 + e^{-2(y-z)}]^{-1} \rightarrow 0$; 当 $z \ll y$ 时, $[1 + e^{-2(y-z)}]^{-1} \rightarrow 1$ 。因此, 当 $X(z)$ 是随 z 缓慢变化的函数时, 可以在 $z=y$ 的地方用一折线来近似, 可得

$$J_1(y) - J_U \approx \int_{-\infty}^y X(z) dz, \quad (21.176)$$

$$dJ_1(y)/dy = X(y). \quad (21.177)$$

同理可得

$$J_2(y) = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} X(z) \operatorname{sech}(z - y) dz \quad (21.178)$$

$\operatorname{sech}(z - y)$ 函数, 当 z 为常数时, 它是峰中心在 $y = z$ 处的德拜峰, 在 $z = y$ 处, $X(z)$ 是缓变函数. 因此, 可以用 $X(y)$ 代替 $X(z)$ 而提到式(21.178)的积分号外, 积分可得

$$J_2(y) = \frac{1}{2} \pi X(y), \quad (21.179)$$

等价于

$$X(\ln\tau) = \frac{2}{\pi} J_2(\ln\omega) \Big|_{\omega=1/\tau}. \quad (21.180)$$

同样, 有

$$M_1(\omega) = M_R + \int_{-\infty}^{\infty} Y(\ln\tau) \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} d(\ln\tau).$$

令 $y = -\ln\omega, z = \ln\tau$, 则

$$M_1(y) = M_R + \int_{-\infty}^{\infty} Y(z) \frac{1}{1 + e^{2(y-z)}} dz. \quad (21.181)$$

类似上面的近似, 可以得

$$M_1(y) - M_R = \int_{-\infty}^{\infty} Y(z) dz, \quad (21.182)$$

$$Y(y) = -dM_1(y)/dy. \quad (21.183)$$

它等价于

$$Y(\ln\tau) = \frac{dM_1(\ln\omega)}{d\ln\omega} \Big|_{\omega=1/\tau}. \quad (21.184)$$

同样可得

$$Y(\ln\tau) = \frac{2}{\pi} M_2(\ln\omega) \Big|_{\omega=1/\tau}, \quad (21.185)$$

上面的结果可以总结如下:

$$X(y) \simeq \frac{2}{\pi} J_2(y) \simeq dJ_1(y)/dy \simeq dJ(y)/dy,$$

$$Y(y) \simeq \frac{2}{\pi} M_2(y) \simeq -dM_1(y)/dy \simeq -dM(y)/dy,$$

这里, y 为时间对数 ($\ln t$ 、 $\ln \omega^{-1}$ 或 $\ln t$), 如果将上面的结果作为零级和一级近似, 文献[2]还给出了更高级的近似.

从上面的讨论中, 还可以得到响应函数之间的有用的近似公式, 即

$$\left. \frac{dJ(t)}{d(\ln t)} \right|_{t=1/\omega} \simeq - \frac{dJ_1(\omega)}{d(\ln \omega)} \simeq \frac{2}{\pi} J_2(\omega) \quad (21.186)$$

结合 $J(0)=J_1(\infty)=J_U$ 和 $J(\infty)=J_1(0)=J_R$, 得

$$J(t) \Big|_{t=1/\omega} \simeq J_1(\omega), \quad (21.187)$$

$$\begin{aligned} Q^{-1} = J_2/J_1 &\simeq -\frac{\pi}{2} \frac{d[\ln J_1(\omega)]}{d(\ln \omega)} \\ &= -\frac{\pi}{2} \frac{d[\ln J(t)]}{d(\ln t)} \Big|_{t=1/\omega}. \end{aligned} \quad (21.188)$$

同理

$$\left. -\frac{dM(t)}{d(\ln t)} \right|_{t=1/\omega} \simeq \frac{dM_1(\omega)}{d(\ln \omega)} \simeq \frac{2}{\pi} M_2(\omega). \quad (21.189)$$

考慮到 $M(0)=M_1(\infty)=M_U$, $M(\infty)=M_1(0)=M_R$, 得

$$M(t) \Big|_{t=1/\omega} \simeq M_1(\omega) \quad (21.190)$$

$$\begin{aligned} Q^{-1} = M_2/M_1 &\simeq \frac{\pi}{2} \frac{d[\ln M_1(\omega)]}{d(\ln \omega)} \\ &= -\frac{\pi}{2} \frac{d[\ln M(t)]}{d(\ln t)} \Big|_{t=1/\omega}. \end{aligned} \quad (21.191)$$

把式(21.188)和式(21.191)结合起来, 并考慮到 $J_U=1/M_U$, $J_R=1/M_R$, 可得

$$J(t)M(t) = 1. \quad (21.192)$$

同样

$$J_1(\omega)M_1(\omega) \simeq 1. \quad (21.193)$$

(3) 高斯分布函数法 首先承认弛豫谱遵循高斯分布, 这一分布函数被定义为

$$\Psi(z) = \beta^{-1}\pi^{-1/2}\exp[-(z/\beta)^2] \quad (21.194)$$

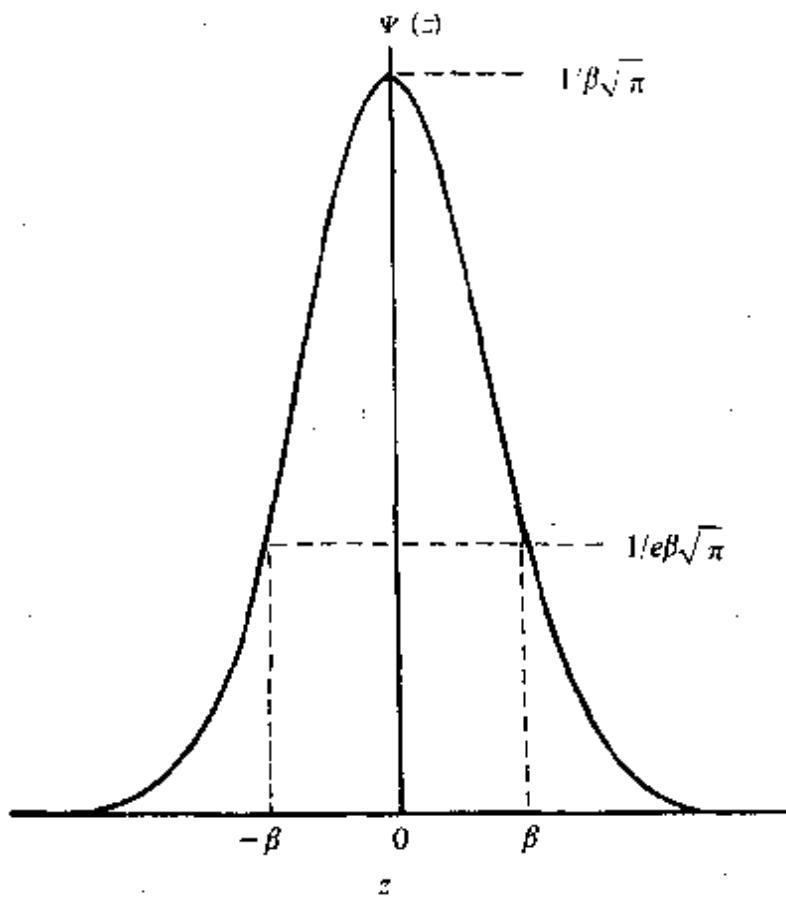


图 21.17 高斯分布.

式中 $z = \ln(\tau/\tau_m)$, $\beta^{-1}\pi^{-1/2}$ 是由归一化条件 $\int_{-\infty}^{\infty} \Psi(z) dz = 1$ 引入的. β 是分布宽度的量度, 即分布参数. 当 $z = \pm\beta$ 时, $\Psi(z) = \Psi(0)/e$, 即 2β 是相对高度为 $\frac{1}{e}$ 时的分布宽度, 如图 21.17 所示. 由式(21.147), 得

$$J_1(\omega) = J_V + \int_{-\infty}^{\infty} X(\ln\tau)/(1 + \omega^2\tau^2) d\ln\tau$$

由式(21.154), $X(\ln\tau) = \delta J\Psi(\ln\tau)$, 令 $W = z/\beta$, $x = \ln\omega\tau_m$, 由于 $z = \ln(\tau/\tau_m)$, 得 $\omega\tau = e^{x+z}$, 代入式(21.147), 并利用式(21.154)和

式(21.194), 可得到

$$J_1(x) - J_U = \delta J \int_{-\infty}^{\infty} \beta^{-1} \pi^{-1/2} e^{-w^2} \times \frac{1}{1 + e^{2(x+w)}} dz, \quad (21.195)$$

$$[J_1(x) - J_U]/\delta J = \pi^{-1/2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-w^2} \cdot \frac{1}{1 + e^{2(x+\beta w)}} dw = f_1(x, \beta). \quad (21.196)$$

同理, 从式(21.148)出发, 令 $w=z/\beta, z=\ln \tau/\tau_m, x=\ln \omega \tau_m$, 可得到

$$\begin{aligned} J_2(\omega) &= \int_{-\infty}^{\infty} X(\ln \tau) \omega \tau / (1 + \omega^2 \tau^2) d(\ln \tau) \\ &= \delta J \pi^{-1/2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-w^2} \frac{1}{2} \operatorname{sech}(x + \beta w) dw, \end{aligned} \quad (21.197)$$

$$\begin{aligned} J_2(\omega)/\delta J &= (2\sqrt{\pi})^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-w^2} \operatorname{sech}(x + \beta w) dw \\ &= f_2(x, \beta). \end{aligned} \quad (21.198)$$

令 $y=\ln(t/\tau_m)$, 归一化蠕变函数式(21.158)可表示为

$$\begin{aligned} 1 - \psi(y) &= \int_{-\infty}^{\infty} \beta^{-1} \pi^{1/2} \exp(-\omega^2) \exp[-e^{y-\beta z}] dz \\ &= \pi^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-w^2} \exp(-e^{y-\beta w}) dw \\ &= g(y, \omega). \end{aligned} \quad (21.199)$$

上述积分虽然没有得到解析表达式, 但式(21.196)表示了动态模量随 $\ln \omega \tau$ 的变化, 而式(21.198)和式(21.199)分别代表 $J_2(\omega)$ 随 $\omega \tau$ 的变化和归一化蠕变函数 $\psi(y)$ 随时间的变化. 我们可以取不同的 β 值 ($\beta = 0, 1, 2, \dots$) 作出归一化 $J_2(\omega)$ (即 $\frac{f_2(x, \beta)}{f_2(0, \beta)}$) 随 $\ln \omega \tau$ (即 x') 的变化曲线和 $g(y', \beta) \sim y'$ 曲线 ($y' = \lg t/\tau_m$), 分别如图 21.18 和图 21.19 所示. 当 $\beta=0$, 上述表达式(21.195)—(21.199)还原为单一弛豫过程的德拜弛豫, 对 $f_2(x', \beta)/f_2(0, \beta)$

$\sim x'$ 曲线来说

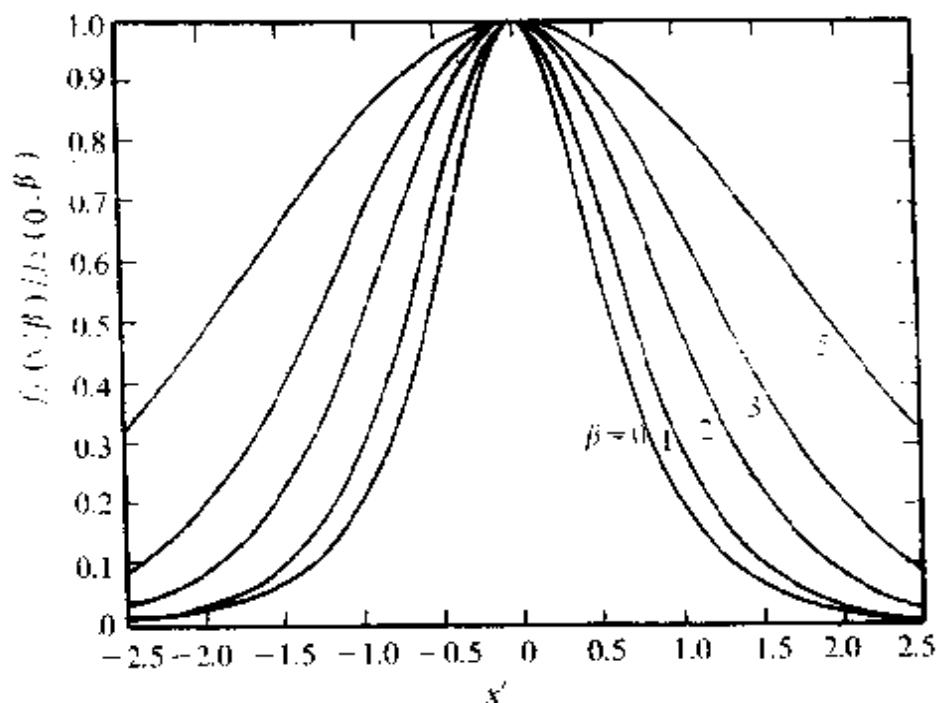


图 21.18 不同 β 值下的归一化 $[f_z(x', \beta)/f_z(0, \beta)] \sim x'$ 曲线图.

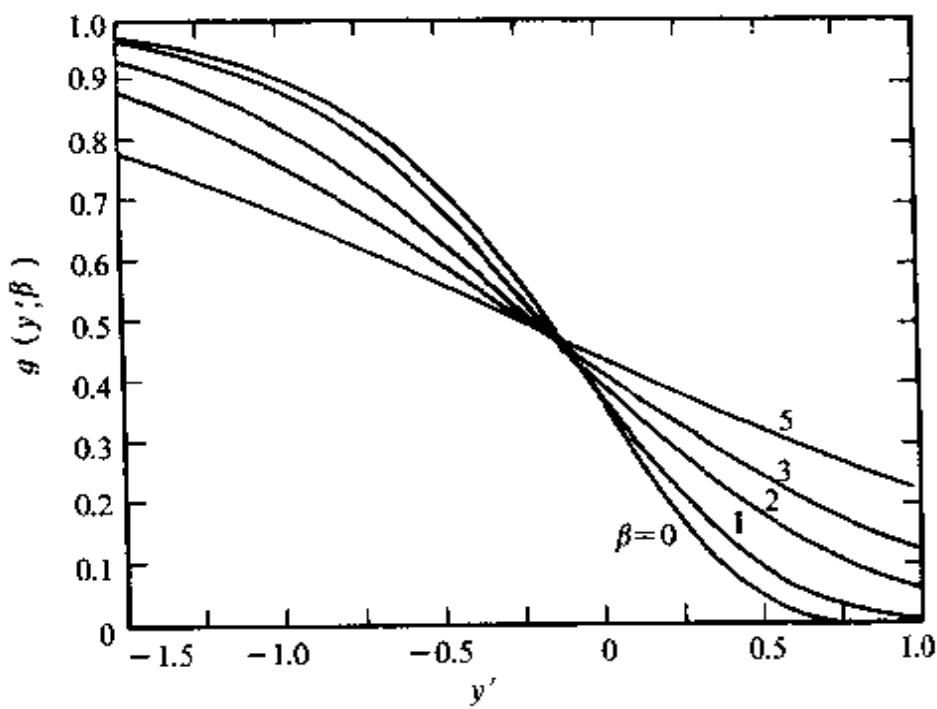


图 21.19 不同 β 值下的归一化 $g(y', \beta) \sim y'$ 曲线图.

$$\Delta x'(0) = 1.144. \quad (21.200)$$

定义

$$\gamma_2(\beta) = \Delta x'(0)/\Delta x'(0) \quad (21.201)$$

为连续谱的宽度,随着 β 的增加,峰高下降,峰宽增加,如图 21.20 所示. 表 21.2 列出了相对于德拜峰的连续谱弛豫过程的峰高函数及峰宽 $\gamma_2(\beta)$ 随 β 值的变化.

表 21.2 连续谱的内耗峰高及峰宽随 β 值的变化

β	$2f_2(0, \beta)$	$\gamma_2(\beta)$
0.00	1.00000	1.00000
0.10	0.99752	1.00327
0.20	0.99024	1.01296
0.30	0.97865	1.02866
0.40	0.96346	1.04981
0.50	0.94540	1.07576
0.60	0.92520	1.10585
0.70	0.90350	1.13946
0.80	0.88088	1.17605
0.90	0.85774	1.21515
1.00	0.83448	1.25637
1.20	0.77722	1.36670
1.50	0.72316	1.48480
1.75	0.67332	1.60849
2.00	0.62798	1.73640
2.25	0.58698	1.86763
2.50	0.54998	2.00159
2.75	0.51664	2.13783
3.00	0.48654	2.27602
3.25	0.45934	2.41590
3.50	0.43466	2.55727
3.75	0.41224	2.69996
4.00	0.39182	2.84382
4.25	0.37314	2.98873
4.50	0.35604	3.13459
4.75	0.34032	3.28130
5.00	0.32584	3.42879

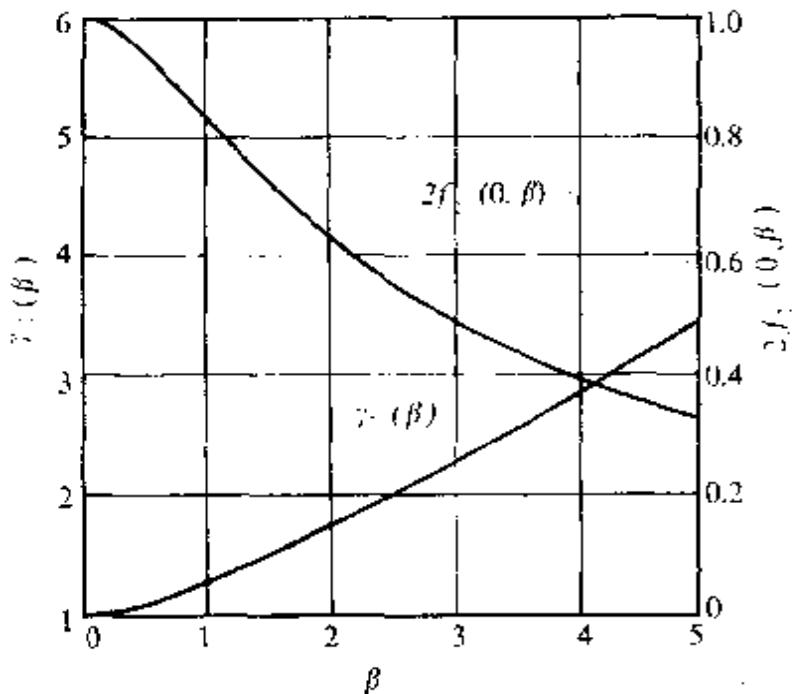


图 21.20 相对峰高 $2f_2(0, \beta)$ 和相对峰宽 $\gamma_2(\beta)$ 对 β 值的依赖关系.

实验上由于 $\text{tg}(x', \beta)/\text{tg}(0, \beta) = f_2(x', \beta)/f_2(0, \beta)$, 因此可以用内耗峰宽和德拜峰宽相比而得 $\gamma_2(\beta)$, 从而求得 β 值. 由实验上所得峰高, 利用 $J_2(0, \beta) = \delta J f_2(0, \beta)$, 从而求出弛豫强度 Δ , 再由峰温处 $\omega\tau_m = 1$ 而获得 τ_m 值, 这三个量: β, Δ (或 δJ), τ_m 均可求得, 然后再和整个实验数据相比较, 以此来判断高斯分布是否可采用.

§ 21.10 弛豫过程的连续谱和微观机制的关系

(a) 热激活过程的分布函数 对于热激活过程, 弛豫时间遵从阿瑞纽斯(Arrhenius)关系

$$\ln \tau = \ln \tau_0 + H/kT. \quad (21.202)$$

对于连续谱来说, τ 有一个分布, 从式(21.202)可以看出, 其起因只能是: (1) τ_0 有一个分布; (2) H 有一个分布; (3) τ_0 和 H 都有一个分布.

先考虑 τ_0 不变, H 有一个分布, 由于 $\ln \tau$ 的分布函数 $\Psi(\ln \tau)$

[或 $\Psi(\ln\tau/\tau_m)$] 的形式不随温度而变, 而

$$\ln(\tau/\tau_m) = \left(\frac{1}{kT}\right)(H - H_m), \quad (21.203)$$

式中 τ_m 和 H_m 分别是弛豫时间和激活焓的最可几值, 以式 (21.203) 作为归一化分布函数 Ψ 的自变量的话, Ψ 的形式必然与温度有关, 只有以 $b^{-1} \ln\tau/\tau_m$ 作为 Ψ 的自变量, 且 $b \propto \frac{1}{T}$, $\Psi[b^{-1} \ln(\tau/\tau_m)]$ 才与温度无关.

对于高斯分布来说, $z = \ln(\tau/\tau_m)$, $z/\beta = \beta^{-1} \ln(\tau/\tau_m)$. 因此, 当

$$\beta = \beta_H/kT \quad (21.204)$$

高斯分布与温度无关, 说明 τ 的分布来自激活焓 H 的分布

$\Psi(\ln\tau/\tau_m) = \Psi\left(\frac{H - H_m}{\beta_H}\right)$, 说明 H 的分布也是高斯分布.

如果 β 与 T 无关, 即

$$\beta = \beta_0, \quad (21.205)$$

则 τ 的分布来自 τ_0 , 且 τ_0 也是高斯分布. 实验上, 由于 β 和温度无关, 因此, 改变温度测量, 只发生谱的平移.

如果实验上测出

$$\beta = |\beta_0 \pm (\beta_H/kT)|, \quad (21.206)$$

说明 τ 的分布来自 τ_0 和 H , 且可证明, τ_0 和 H 均为高斯分布.

通过对连续谱参数 β 对于温度依赖关系的研究, 可以帮助我们了解引起弛豫过程的微观机制的细节, 这对建立一个令人信服的弛豫理论是十分重要的.

(b) 非德拜弛豫分布 德拜弛豫的静态响应函数是纯指数衰减形式: $\phi(t) = 1 - e^{-t/\tau_0}$ 或 $\varphi(t) = e^{-t/\tau_0}$, 但在许多凝聚态材料, 特别是在玻璃态或无序系统中, 弛豫过程的静态响应函数具分数指数衰减的形式, 即

$$\varphi(t) = \varphi_0 \exp[-(t/\tau_m)^{1-n}], 0 \leq n < 1, \quad (21.207)$$

相应的动态响应函数 $\chi(\omega)$ 为

$$\chi(\omega) = \int_0^\infty \frac{g(\tau)}{1 - i\omega\tau} d\tau, \quad (21.208)$$

式中 $g(\tau)$ 是弛豫时间的分布函数, 相应的损耗峰比德拜峰宽, 且不对称.

按理 $g(\tau)$ 应该和材料的物态、结构、化学类型、键的类型等有关, 但大量的实验结果表明, 介电响应的行为与上述几种因素关系不大, 即具普适性. 因此, 对这种具普适性的弛豫机制的研究引起了人们的关注, 迄今为止, 普适性的微观理论主要有下述三种.

(1) 弛豫时间分布理论^[8]. 该理论认为由于材料中微观条件的局域变化, 即在不同区域由于涉及不同的能级或不同的取向而使弛豫时间有一定的分布 $g(\tau)$, 因此, 归一化静态响应函数为

$$\varphi(t) = \int_0^\infty e^{-t/\tau} g(\tau) d\tau, \quad (21.209)$$

该函数也称为时域弛豫函数.

根据 $M(t) = M_R[1 + \Delta\varphi(t)]$, 式中 $\Delta = \frac{M_U - M_R}{M_R}$ 为弛豫强度. 通过傅里叶变换, 可得出与动态响应函数有关的频率弛豫函数 $F(\omega)$ 为

$$F(\omega) = \int_0^\infty \frac{g(\tau)}{1 - i\omega\tau} d\tau. \quad (21.210)$$

$g(\tau)$ 可以类似连续谱的处理方法, 给定一个 $g(\tau)$ 的分布函数, 求出动态响应函数, 再与实验结果相比较来修改 $g(\tau)$ 中的参数, 以吻合实验结果, 一般往往取高斯分布

$$g(\tau) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\beta} \exp[-(\tau - \tau_0)^2/2\beta^2], \quad (21.211)$$

τ_0 为弛豫时间的平均值, β 由归一化条件引入, 它是 $g(\tau)$ 分布宽度的量度.

(2) 狄萨多(Dissado)-希尔(Hiu)理论^[9]. 该理论认为弛豫单元之间有关联, 从而导致微结构的重整化, 即由原来的原子尺寸上的弛豫单元, 由于关联而重整为亚微观(由几个到几千个)集体弛

豫单元,即形成自相似结构(self-similar-structure)或分形结构(factal structure),而弛豫单元的关联弛豫是高频弛豫的起源,对于集体弛豫单元的整体弛豫将是低频弛豫的来源.该理论给出的时域弛豫函数和频域弛豫函数分别为

$$\begin{aligned}\varphi(t) = & \frac{\Gamma(1+m-n)}{\Gamma(2-n)\Gamma(1+m)} \frac{A_c}{\tau_c} e^{-t/\tau_c} \\ & \times (t/\tau_c)^{-n} F_1(1-m, 2-n, t/\tau_c),\end{aligned}\quad (21.212)$$

式中 Γ 为伽马(gamma)函数, A_c 为重整化后的弛豫振幅, F_1 为合流超几何函数(confluent hypergeometric function), τ_c 为微观单元弛豫向整体弛豫的过渡时间

$$F(\omega) = \frac{\Gamma(1+m-n)}{\Gamma(2-n)\Gamma(m)} [1 + i\omega\tau_c]^{n-1} F_2(-1-n, 1-m, -2+n; \frac{1}{1+i\omega\tau_c}), \quad (21.213)$$

式中 F_2 是高斯超几何函数(Gaussian hypergeometric function).

该理论模型的物理含义清晰,但数学处理上还有些困难^[10,11].

(3) 倪嘉陵(Ngai)模型^[12]. 倪嘉陵提出了相关态模型,他认为在无序系统中,总存在着许多关联能态,它们具有低的能隙及低能激发和退激发,因此关联态的红外激发和退激发,使弛豫时间不仅与温度 T 有关,而且还和时间 t 有关.

$$\tau(t) = \tau_0 \exp(nr)(E_c t)^n, 0 \leq n < 1, \quad (21.214)$$

式中 $\gamma=0.577$, E_c 是态密度高能截断, n 为相关率. 当 $n=0$ 时,表示无强关联,式(21.214)退化为德拜弛豫的表达式

$$\tau_0 = \tau_\infty \exp(E_a/kT), \quad (21.215)$$

式中 τ_∞^{-1} 和 E_a 分别为无强关联($n=0$)下的频率因子和激活能. 把式(21.214)代入弛豫方程

$$\dot{\varphi} = -\frac{1}{\tau(t)} \varphi(t)$$

中, 可求得

$$\varphi(t) = \varphi_0 \exp[-t^{1-n}/((1-n)\tau_0 \exp(nr)E_a^*)], \quad (21.216)$$

和式(21.207)相比, 可得

$$\tau_m = [(1-n)\tau_0 \exp(nr)E_a^*]^{1/(1-n)}. \quad (21.217)$$

对于无强关联($n=0$)的德拜弛豫, 弛豫时间满足阿瑞纽斯关系

$$\tau_0 = \tau_\infty \exp(E_a/kT),$$

式中 E_a 为激活能. 在有强关联($n \neq 0$)的条件下, 由耦合模型给出

$$\tau_m = \tau_\infty^* \exp(E_a^*/kT), \quad (21.218)$$

式中 E_a^* 为表观激活能, 由式(21.218)和式(21.217)相比, 可得

$$E_a^* = E_a/(1-n). \quad (21.219)$$

从弛豫时间表达式(21.217)可得时域函数

$$\varphi(t) = \frac{1}{\tau_0} e^{-nr} (E_a t)^{-n} \exp(-t/\tau_m)^{(1-n)}. \quad (21.220)$$

通过傅里叶变换, 可得频域函数

$$F(\omega) = \int_0^\infty e^{i\omega t} \varphi(t) dt. \quad (21.221)$$

由于 $\varphi(t)$ 为 Williams-watts 函数^[13], 没有明确的解析式, 一般都用数值计算方法来解决.

该耦合模型已在高分子材料^[14]、离子导体^[15]和金属材料^[16]得到了证实. 王业宁等^[17,18]也用耦合模型处理了与高溶质原子相关运动有关的溶质原子偏聚和沉淀有关的内耗峰及斯诺克-科斯特峰.

§ 21.11 阻尼共振型内耗

它也属滞弹性范畴, 描述它的模型如图

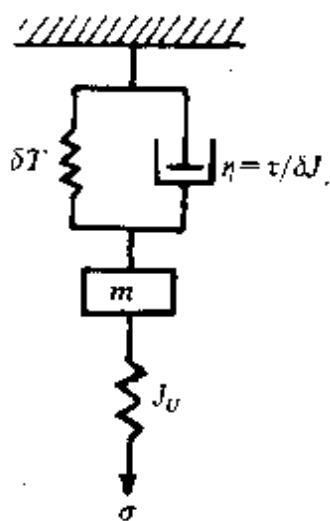


图 21.21 阻尼共振型模型.

21.21 所示, 相应的应力应变方程为

$$m\delta J J_U \ddot{\sigma} + \tau J_U \dot{\sigma} + J_R \sigma = m\delta J \ddot{\varepsilon} + \tau \dot{\varepsilon} + \varepsilon. \quad (21.222)$$

把 $\sigma = \sigma_0 e^{i\omega t}$, $\varepsilon = (\varepsilon_1 - i\varepsilon_2) e^{i\omega t}$ 代入式(21.222), 并利用 $J^*(\omega) = \varepsilon/\sigma = J_1(\omega) - iJ_2(\omega)$, 可得

$$J_1(\omega) = J_U + \frac{\delta J(1 - \omega^2/\omega_0^2)}{(1 - \omega^2/\omega_0^2)^2 + \omega^2\tau^2}, \quad (21.223)$$

$$J_2(\omega) = \delta J \omega \tau / [(1 - \omega^2/\omega_0^2)^2 + \omega^2\tau^2], \quad (21.224)$$

式中, $\omega_0 = (1/m\delta J)^{1/2}$ 是系统的共振频率.

(1) 当 $m \gg \tau^2/\delta J$, 即 $\omega_0^{-1} \gg \tau$

时, 得到典型的共振行为,
 $J_2(\omega) = \delta J \omega \tau / (1 - \omega^2/\omega_0^2)^2$, 在
 $\omega = \omega_0$ 时, 发生共振吸收, $J_1(\omega)$ 发生反常色散, 如图 21.22
所示.

(2) 当 $m \ll \tau^2/\delta J$, 即 $\omega_0^{-1} \ll \tau$,

$$J_2(\omega) = \delta J \omega \tau / (1 + \omega^2\tau^2) \quad (21.225)$$

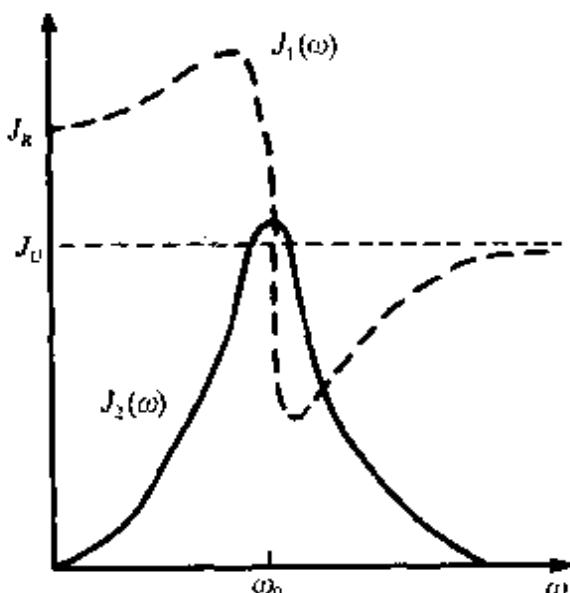


图 21.22 反常色散和共振吸收.

这称为过阻尼共振, 将在 $\omega\tau=1$ 处出现一个内耗峰, 该内耗的表达式和上述的弛豫型内耗的表达式相类似, 但这两种内耗相应的弛豫时间 τ 对温度的依赖关系不同, 热激活弛豫型内耗的 τ 与温度 T 关系密切, 相应的内耗峰值对温度敏感, 而过阻尼内耗峰值对温度依赖性要弱得多.

对 M 型响应函数, 同样可得内耗与模量亏损的表达式分别为

$$Q^{-1} = \Delta \omega \tau / [(1 - \omega^2/\omega_0^2)^2 + \omega^2\tau^2], \quad (21.226)$$

$$\Delta M/M = \Delta(1 - \omega^2/\omega_0^2)/[(1 - \omega^2/\omega_0^2)^2 + \omega^2\tau^2], \quad (21.227)$$

式中 Δ 为弛豫强度。

§ 21.12 非滞弹性引起的内耗

(a) 静滞后型内耗 静态滞后产生于应力和应变间存在多值函数关系, 即在加载和去载时, 同一载荷下具有不同的应变值, 完全去掉载荷后, 有永久形变产生, 仅当反向加载时, 才能回复到零应变, 如图 21.23 所示。由于应力变化时, 应变总是瞬时调整到相应的平衡值, 因此, 这种滞后回线的面积是恒定的, 和应力变化的频率无关。因此, 由静滞后引起的内耗往往与频率无关而可能与振幅有关。

静滞后型内耗的计算, 可以先求出回线面积即求出在振动一周中的能量损耗 Δw , 然后根据内耗的定义, $Q^{-1} = \Delta w / 2\pi\omega$, 求出 Q^{-1} 。也可以根据具体机制, 先求非弹性应变, 然后, 根据式(21.29), 从其虚部求出内耗来。如钉孔位错脱钉过程引起的内耗, 某些材料的相变过程中产生的稳定内耗都属静滞后型内耗, 具体例子将在 § 23.6 位错内耗和 § 24.2 及 § 24.3 的相变与界面内耗中介绍。

(b) 粘滞型内耗 引起粘弹性的非弹性应变仍满足线性条件, 但瞬时性和唯一性均不满足, 描述这一行为的模型如图 21.24 所示, 非弹性应变 ϵ_b 满足牛顿的粘滞方程

$$\sigma = \eta \dot{\epsilon}_b. \quad (21.228)$$

弹性应变为

$$\epsilon_a = \sigma/M. \quad (21.229)$$

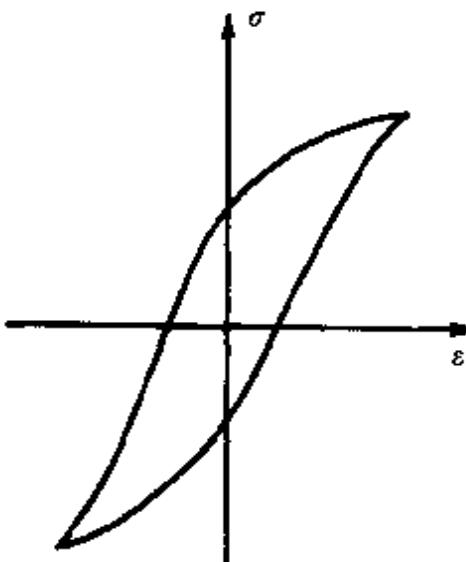


图 21.23 静态滞后回线。

相应的应力、应变方程为

$$\tau M \dot{\epsilon} = \tau \dot{\sigma} + \sigma,$$

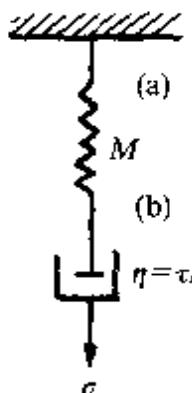


图 21.24 粘滞型模型.

该方程与式(21.96)完全相同,其动态响应函数为式(21.98)和式(21.99),相应的内耗(Q^{-1})和模量亏损($\Delta M/M$)分别是

$$Q^{-1} = M_2(\omega)/M_1(\omega)$$

$$= 1/\omega\tau = M/\omega\eta, \quad (21.230)$$

$$\Delta M/M = (M - M_1)/M$$

$$= 1 - \omega^2\tau^2/(1 + \omega^2\tau^2)$$

$$= 1/(1 + \omega^2\tau^2) \simeq \frac{1}{1 + (Q^{-1})^{-2}}$$

$$\simeq (Q^{-1})^2. \quad (21.231)$$

由此可见,粘滞性内耗的大小和频率成反比,它只出现在低频端,而内耗很小时,模量亏损为零.

N 滞弹性弛豫的热力学基础

上面讨论的唯象理论没有涉及固体内部的变化,这里我们通过引入受 σ 或 ϵ 影响的内参量的方法来描述滞弹性形变,并用不可逆热力学方法来讨论固体中的弛豫过程并建立弛豫参量($\delta J, \tau_\epsilon$ 或 $\delta M, \tau_\epsilon$)和内参量之间的关系.

§ 21.13 内参量

(a) 单一内参量 我们考虑一个简单的情况:固体的状态可以由温度、应力(或应变)状态以及一个能与力学量相耦合的内参量 ξ 单值所确定,这个内参量可以是有序度,也可以是电子态密度等,它们的平衡值可以被 σ (或 ϵ)单值所确定.

在弛豫过程中,我们只需讨论 ξ 的相对值,因此规定, $\sigma = 0$

时, $\xi=0$, 然后从滞弹性的三个要求来分析内参量在弛豫过程中的作用.

(1) 要求应力应变方程是线性的, 满足玻尔兹曼叠加原理, 所以只考虑内参量的线性效应

$$\epsilon = J_U \sigma + \mathcal{H} \xi, \quad (21.232)$$

式中 \mathcal{H} 是耦合系数, 它反映了 ξ 和 ϵ 之间的耦合程度, 并依赖于应变的性质, $\mathcal{H}\xi$ 实质上就是滞弹性应变 ϵ_{an} . 当外加应力 $\sigma=0$ 时, 由于 $\xi=0$, 故 $\epsilon=0$.

(2) 在应力 σ 的作用下, 只存在单一的平衡值, 即

$$\bar{\xi} = \mu \sigma, \quad (21.233)$$

μ 是比例常数, 它和 σ 的性质有关.

(3) 内参量 ξ 通过弛豫达到平衡值, ξ 随时间变化遵循弛豫方程

$$\dot{\xi} = -\frac{1}{\tau}(\xi - \bar{\xi}), \quad (21.234)$$

式中 τ 是弛豫时间, $\bar{\xi}$ 是 ξ 的平衡值, 从式(21.234)解得

$$\xi(t) = \bar{\xi}(1 - e^{-t/\tau}). \quad (21.235)$$

由式(21.232)、式(21.233)、式(21.234)得

$$J(t) = J_U + \mathcal{H}\mu(1 - e^{-t/\tau}), \quad (21.236)$$

$$\delta J = \mathcal{H}\mu, \quad (21.237)$$

这一结果和式(21.106)完全一致, 同样可求得归一化蠕变函数为

$$\phi(t) = 1 - e^{-t/\tau}.$$

因此固体滞弹性行为完全可以用两个参量: τ 和 $\mathcal{H}\mu$ (即 δJ) 来描述. 从式(21.232)至式(21.234)还可以导出标准线性滞弹性体的应力应变方程

$$\tau \dot{\epsilon} + \epsilon = \tau J_U \sigma + J_R \sigma. \quad (21.238)$$

如把 $\sigma = \sigma_0 e^{i\omega t}$, $\epsilon = (\epsilon_1 - i\epsilon_2) e^{i\omega t}$ 代入可求得相应的动态响应函数

$J_1(\omega)$ 和 $J_2(\omega)$. 因此包含内参量 ξ 的方程式(21.232)、式(21.233)、式(21.234)与标准线性方程是完全等价的,但它能联系到固体内部参量的变化.

(b) 互相耦合的内参量系列 上面考虑的是单一内参量,相当于只含单一弛豫时间的情况,现在考虑材料的内部状态需要用 n 个与力学量相互耦合的内参量 $\xi_p (p=1, 2, \dots, n)$ 来描述,同样规定 $\sigma=0$ 时, $\xi_p=0$, 根据滞弹性行为可得

$$\epsilon(\sigma, \xi_p) = J_U \sigma + \sum_{p=1}^n \mathcal{H}_p \xi_p, \quad (21.239)$$

式中 \mathcal{H}_p 是耦合系数. 而

$$\bar{\xi}_p = \mu_p \sigma, \quad (21.240)$$

μ_p 是比例系数,由于内参量之间有耦合,因此

$$\dot{\xi}_p = - \sum_{q=1}^n w_{pq} (\xi_q - \bar{\xi}_q), (p = 1, 2, \dots, n). \quad (21.241a)$$

如果用矩阵表示,可以写为

$$\begin{bmatrix} \dot{\xi}_1 \\ \vdots \\ \dot{\xi}_n \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} w_{11} & \cdots & w_{1n} \\ \vdots & \cdots & \vdots \\ \vdots & \cdots & \vdots \\ w_{n1} & \cdots & w_{nn} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \xi_1 - \bar{\xi}_1 \\ \vdots \\ \xi_n - \bar{\xi}_n \end{bmatrix}, \quad (21.241b)$$

式中 w_{pq} 称为干扰系数. 上式是一个具 n 个未知数的线性微分方程组,一般解是很繁的,可以通过线性变换,使干扰系数的矩阵对角化,令

$$\xi_r = \sum_p B_{rp} \xi_p, \quad (21.242)$$

且 ξ_r 满足

$$\dot{\xi}_r = - \frac{1}{\tau_r} (\xi'_r - \bar{\xi}'_r), \quad (21.243)$$

ξ_r 称为去耦内参量, τ_r 为正实数. 式(21.239)、式(21.240)、式

(21.241)用去耦内参量可表为

$$\epsilon = J_U \sigma + \sum_{r=1}^n \mathcal{H}_r \xi'_r, \quad (21.244)$$

$$\bar{\xi}'_r = \mu_r \sigma, \quad (21.245)$$

$$\dot{\xi}'_r = -\frac{1}{\tau_r} (\xi'_r - \bar{\xi}'_r). \quad (21.246)$$

通常把这些去耦内参量称为正交(或正则)内参量。在蠕变条件下,式(21.246)的解为

$$\xi'_r = \bar{\xi}'_r [1 - e^{-t/\tau_r}]. \quad (21.247)$$

把式(21.247)代入式(21.244),并利用式(21.245)可得

$$\epsilon = J_U \sigma + \sum_{r=1}^n \mathcal{H}_r \mu_r [1 - e^{-t/\tau_r}] \sigma, \quad (21.248)$$

$$J(t) = J_U + \sum_{r=1}^n \mathcal{H}_r \mu_r [1 - e^{-t/\tau_r}], \quad (21.249)$$

这种蠕变行为对应于 n 个佛克脱单元串联的滞弹性模型,第 r 个单元的参量为

$$\delta J^{(r)} = \mathcal{H}_r \mu_r, \quad (21.250a)$$

$$\tau_a^{(r)} = \tau_r. \quad (21.250b)$$

总的弛豫量为

$$\delta J = \sum_{r=1}^n \delta J^{(r)} = \sum_{r=1}^n \mathcal{H}_r \mu_r. \quad (21.251)$$

另外,由式(21.239)和式(21.240),可求出

$$\delta J = \sum_{p=1}^n \mathcal{H}_p \mu_p. \quad (21.252)$$

由式(21.251)和式(21.252)可得

$$\delta J = \sum_{r=1}^n \mathcal{H}_r \mu_r = \sum_{p=1}^n \mathcal{H}_p \mu_p. \quad (21.253)$$

同样把式(21.244)至式(21.246)联列,求出动态响应函数

$$J_1(\omega) = J_U + \sum_{r=1}^n \delta J^{(r)} / [1 + (\omega \tau_r)^2], \quad (21.254)$$

$$J_2(\omega) = \sum_{r=1}^n \delta J^{(r)} \omega \tau_r / [1 + (\omega \tau_r)^2]. \quad (21.255)$$

因此,每一对参量($\mathcal{H}, \mu_r, \tau_r$)亦即每一正交内参量 ξ_r 对应着离散谱中的一条谱线.

§ 21.14 弛豫过程的热力学基础

在这一节中我们将用不可逆过程热力学的观点来讨论弛豫过程. 如果外场的变化过程进行得很慢, 以致每一时刻, 系统都由“准静态”来描述, 此时没有熵的增加, 过程是可逆的. 反过来, 外场的变化过程进行得非常之快, 虽然过程的每一时刻, 系统并不处于平衡态或准静态, 但是由于各种各样的重排及热传导等不可逆过程都来不及进行, 因此, 过程也是可逆的. 上述两种情况, 都不会出现由功到热的不可逆转变, 即不会产生内耗, 如果外场变化过程进行的速度使得系统中的各个内参量的不平衡态有机会通过弛豫的方式, 以不可逆过程来达到平衡态, 使熵增加, 功将不可逆地转变为热, 出现弛豫过程中的能量损耗, 即内耗. 因此, 用不可逆过程热力学来处理弛豫过程将是方便的.

首先要找到一个包括内参量为自变量的热力学状态函数——吉布斯(Gibbs)自由能, 然后再讨论它在不可逆过程中的变化规律.

$$dg = -sdT - \epsilon d\sigma - \sum_p A_p d\xi_p, \quad (21.256)$$

式中, S, T, ϵ, σ 分别为熵、绝对温度、应变和应力, ξ_p 是与弛豫过程有关的内参量.

$$A_p = -(\partial g / \partial \xi_p)_{\sigma, T}, \xi_q (q \neq p). \quad (21.257)$$

它是 ξ_p 的共轭变量, 是使内参量 ξ_p 趋向于平衡值的驱动力, 在一定外界条件下, 系统达到平衡时, $A_p = 0$.

在平衡位置附近, 式(21.256)中各项系数均可表示为 T, σ, ξ_p 的线性函数, 即

$$\Delta S = \frac{\partial s}{\partial T} \Big|_{\sigma, \xi_p} \Delta T + \frac{\partial s}{\partial \sigma} \Big|_{T_0, \xi_p} \sigma + \sum_p \frac{\partial s}{\partial \xi_p} \Big|_{\sigma, T_0, \xi_q \neq p} \xi_p$$

$$= (c_v/T_0)\Delta T + \alpha\sigma + \sum_p X_p \xi_p, \quad (21.258)$$

式中 c_v 是等压比热, α 为压热系数

$$\varepsilon = \alpha\Delta T + J_U\sigma + \sum_p \mathcal{H}_p \xi_p, \quad (21.259)$$

$$A_p = X_p \Delta T + \mathcal{H}_p \sigma - \sum_{q=1}^n \beta_{pq} \xi_q. \quad (21.260)$$

在上述关系中, $\Delta T = T - T_0$. 由于 dg 是全微分, 所以有

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial \xi_p} = \frac{\partial A_p}{\partial \sigma} = \mathcal{H}_p, \quad (21.261a)$$

$$\frac{\partial s}{\partial \sigma} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} = \alpha, \quad (21.261b)$$

$$\frac{\partial s}{\partial \xi_p} = \frac{\partial A_p}{\partial T} = X_p. \quad (21.261c)$$

$$\beta_{pq} = -\frac{\partial A_p}{\partial \xi_q} = \frac{\partial^2 g}{\partial \xi_p \partial \xi_q} = -\frac{\partial A_q}{\partial \xi_p} = \beta_{qp}, \quad (21.261d)$$

即 β_{pq} 构成的矩阵是一个对称矩阵.

如果把吉布斯自由能密度 $g(\sigma, \xi_p, T)$ 在 $g(0, 0, T)$ 附近展开到平方项, 可得

$$\begin{aligned} g(\sigma, \xi_p, T) &= g(0, 0, T) + \alpha\sigma\Delta T + \frac{1}{2}J_U\sigma^2 \\ &\quad - \sigma \sum_p \mathcal{H}_p \xi_p - \Delta T \sum_p X_p \xi_p \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{p,q} \beta_{pq} \xi_p \xi_q. \end{aligned} \quad (21.262)$$

把式(21.262)分别对 T, σ, ξ_p 求偏导, 就可以得到式(21.258), 式(21.259)和式(21.260).

当 σ, ξ_p 不变时, 有

$$\begin{aligned} g(0, 0, T) &= g(0, 0, T_0) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 g}{\partial T^2} (\Delta T)^2 \\ &= g(0, 0, T_0) - \frac{1}{2} (C_v/T_0) (\Delta T)^2. \end{aligned} \quad (21.263)$$

当 σ 与 T 不变时,由式(21.262)可得

$$g(0, \xi_p, T) = g(0, 0, T_0)$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{p,q} \beta_{pq} \xi_p \xi_q. \quad (21.264)$$

A_p 是使内参量趋于平衡值的驱动力,因此,系统达到平衡后,内参量达到 $\bar{\xi}_p$,驱动力 $A_p=0$,由式(21.260)得

$$\sum_q \beta_{pq} \bar{\xi}_q = X_p \Delta T + \mathcal{H}_p \sigma. \quad (21.265)$$

因此

$$A_p = - \sum_q \beta_{pq} (\xi_q - \bar{\xi}_q). \quad (21.266)$$

β_{pq} 为正实数,它构成的矩阵 \mathbf{B} 是个对称矩阵。 A_p 是使 ξ_p 趋于 $\bar{\xi}_p$ 的驱动力,它是各内参内量 ξ_q 相对于其平衡值 $\bar{\xi}_q$ 偏差的线性组合,所以, $\dot{\xi}_p$ 应是 A_q 的线性组合,即

$$\dot{\xi}_p = \sum_q L_{pq} A_q. \quad (21.267)$$

根据不可逆热力学的昂萨格关系:当第 i 个不可逆过程的 $\dot{\xi}_i$ 受不可逆过程 j 的亲和势 A_j 的影响时,那末第 j 个不可逆过程的 $\dot{\xi}_j$ 也会通过同一个干扰系数来影响,即

$$L_{pq} = L_{qp}, \quad (21.268)$$

即它构成的矩阵也是一个对称矩阵 L ,且 L_{pq} 为正实数,由式(21.241)、式(21.267)和式(21.266)可得

$$\begin{aligned} \dot{\xi}_p &= - \sum_q W_{pq} (\xi_q - \bar{\xi}_q) = \sum_q L_{pq} A_q \\ &= - \sum_q L_{pq} \sum_k \beta_{qk} (\xi_k - \bar{\xi}_k), \end{aligned} \quad (21.269)$$

$$W_{pq} = \sum_{r=1}^n L_{pr} \beta_{rq}. \quad (21.270)$$

用矩阵表示,即

$$\mathbf{W} = \mathbf{L} \cdot \mathbf{B} \quad (21.271)$$

由于 \mathbf{L} 和 \mathbf{B} 都是对称矩阵, 且分量均为正实数, 因此可以通过线性正交变换, 使 \mathbf{L} 和 \mathbf{B} 矩阵对角化, 因此 \mathbf{W} 矩阵也正交化, 即只有对角元素可以不为零. 这些元素实际上就是 τ_r^{-1} , τ_r^{-1} 可由行列式

$$|W_{pq} - \tau_r^{-1}\delta_{pq}| = 0. \quad (21.272)$$

求出这 n 个 τ_r^{-1} 值, 每一个 τ_r^{-1} 对应于第 r 个正交变量 ξ_r .

在正交坐标系下, 有

$$\Delta S = (C_s/T_0)\Delta T + \alpha\sigma + \sum_{r=1}^n X_r \xi'_r, \quad (21.273)$$

$$\epsilon = \alpha\Delta T + J_U\sigma + \sum_{r=1}^n \mathcal{H}'_r \xi'_r, \quad (21.274)$$

$$A_r = X'_r \Delta T + \mathcal{H}'_r \sigma - \sum_i \beta'_{ri} \xi'_i. \quad (21.275)$$

β'_{rs} 和 L'_{rs} 均构成对称张量, $\beta'_{rs} = \beta'_{r}\delta_{rs}$; $L'_{rs} = L'_{r}\delta_{rs}$, 在 ξ'_r 达到其平衡值 $\bar{\xi}'_r$ 时, $A_r = 0$, 故

$$\beta'_r \bar{\xi}'_r = X'_r \Delta T + \mathcal{H}'_r \sigma,$$

$$\bar{\xi}'_r = (\beta'_r)^{-1}(\mathcal{H}'_r \sigma + X'_r \Delta T). \quad (21.276)$$

在仅加应力的情况下, 则

$$\bar{\xi}'_r = \mathcal{H}'_r \sigma / \beta'_r,$$

和式(21.245)相比, 得

$$\mu'_r = \mathcal{H}'_r / \beta'_r. \quad (21.277)$$

由式(21.253)和式(21.277)及式(21.272)得

$$\delta J = \sum_r \delta J^{(r)} = \sum_r \mathcal{H}'_r \mu'_r = \sum_r \mathcal{H}'_r^2 / \beta'_r, \quad (21.278)$$

$$(\tau_r)^{-1} = W_r = L'_r \beta'_r. \quad (21.279)$$

§ 21.15 各向异性材料的弛豫过程

在各向异性的材料中, 吉布斯自由能密度为

$$g(\sigma_i, \xi_p, T) = g(0, 0, T) - \frac{1}{2} \sum_{i,k=1}^6 J_{ik} \sigma_i \sigma_k - \Delta T \sum_{i=1}^6 \alpha_i \sigma_i - \sum_{i,p} \mathcal{H}_{ip} \sigma_i \xi_p - \Delta T \sum_p X_p \xi_p + \frac{1}{2} \sum_{p,q} \beta_{pq} \xi_p \xi_q, \quad (21.280)$$

$$dg = - \sum_{i=1}^6 \epsilon_i d\sigma_i - s dT - \sum_{p=1}^n A_p d\xi_p, \quad (21.281)$$

$$\epsilon_i = - \partial g / \partial \sigma_i = \sum_{k=1}^6 J_{ik} \sigma_k + \alpha_i \Delta T + \sum_p \mathcal{H}_{ip} d\xi_p, \quad (21.282)$$

$$A_p = - \partial g / \partial \xi_p = \sum_i \mathcal{H}_{ip} \sigma_i + X_p \Delta T - \sum_q \beta_{pq} \xi_q, \quad (21.283)$$

式中 J_{ik} 构成四阶张量, 称为顺服系数张量. α_i 构成二阶对称张量, 称为热膨胀系数张量. $\sigma_i (i=1, 2, \dots, 6)$ 为应力分量. $\mathcal{H}_{ip} = \partial \epsilon_i / \partial \xi_p = \partial A_p / \partial \sigma_i$ 是耦合系数, 表征内参量和力学量之间的耦合程度. 如果内参量 ξ_p 为矢量, 则 \mathcal{H}_{ip} 构成一个三阶张量. $X_p = \partial A_p / \partial T = \partial S / \partial \xi_p$, 它表示温度改变单位标度所产生的亲和力的大小, 或内参量改变单位标度所引起的熵的变化. 如内参量为矢量, X_p 也为矢量. $\beta_{pq} = - \partial A_p / \partial \xi_q$ 是亲和力 A_p 和内参量 ξ_q 的比例系数, 如 A_p 和 ξ_q 为矢量, 则它为一对称二阶张量. 经正交变换

$$\xi_r = - \tau_r^{-1} (\xi_r - \bar{\xi}_r), \quad (21.284)$$

$$\xi'_r = \bar{\xi}_r (1 - e^{-t/\tau_r}), \quad (21.285)$$

$$\tau_r^{-1} = \omega_r = \beta_r L_r, \quad (21.286)$$

$$\epsilon_i = \sum_k J_{ik} \sigma_k + \alpha_i \Delta T + \sum_r \mathcal{H}'_{ir} \xi'_r. \quad (21.287)$$

§ 21.16 绝热和等温条件下弛豫量之间的关系

绝热和恒应力条件下的热力学函数取焓 $h, h = g + TS$, 自变

量为熵 S , 应力 σ 及内参量 ξ_p

$$dh = TdS - \epsilon d\sigma - \sum_p A_p d\xi_p. \quad (21.288)$$

仿 § 21.14 可求出 $\tau_{\sigma,S}^{(r)}$ 和 $\delta J_S^{(r)}$ 的表达式.

在绝热、恒应变条件下, 热力学函数取内能密度最方便

$$dU = TdS + \sigma d\epsilon - \sum_p A_p d\xi_p. \quad (21.289)$$

可用 § 21.14 方法求出 $\tau_{\epsilon,S}^{(r)}$ 和 $\delta M_S^{(r)}$.

在等温、恒应变条件下, 热力学函数取亥姆霍兹自由能 f , $f = g + \sigma\epsilon$

$$df = -SdT + \sigma d\epsilon - \sum_p A_p d\xi_p. \quad (21.290)$$

可求出 $\tau_{\epsilon,T}^{(r)}$ 和 $\delta M_T^{(r)}$.

在等温条件下, 有

$$(\partial\epsilon/\partial\sigma)_{\epsilon,T} = J_{U,T}, \quad (21.291)$$

$$(\partial\epsilon/\partial\sigma)_{A_p,T} = J_{R,T}, \quad (21.292)$$

$$\delta J_T = J_{R,T} - J_{U,T} = (\partial\epsilon/\partial\sigma)_{A_p,T} - (\partial\epsilon/\partial\sigma)_{\epsilon,T}. \quad (21.293)$$

绝热条件下的弛豫量为

$$\delta J_S = J_{R,S} - J_{U,S} = (\partial\epsilon/\partial\sigma)_{A_p,S} - (\partial\epsilon/\partial\sigma)_{\epsilon,S}. \quad (21.294)$$

根据热力学条件 $f(x,y,z)=0$, 则

$$(\partial x/\partial y)_z - (\partial x/\partial y)_w = (\partial x/\partial w)_z (\partial w/\partial y)_z. \quad (21.295)$$

因此, 有

$$\left(\frac{\partial\epsilon}{\partial\sigma} \right)_{\epsilon,S} - \left(\frac{\partial\epsilon}{\partial\sigma} \right)_{\epsilon,T} = \left(\frac{\partial\epsilon}{\partial T} \right)_{\epsilon,\sigma} \left(\frac{\partial T}{\partial\sigma} \right)_{\epsilon,S}. \quad (21.296)$$

在绝热条件下, $\Delta S=0$, 由式 (21.258)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial\sigma} \right)_{\epsilon,S} = -\alpha T_0/C_\sigma, \quad (21.297)$$

$$\left(\frac{\partial\epsilon}{\partial T} \right)_{\epsilon,\sigma} = \alpha.$$

代入式(21.296)得, $J_{U,S} - J_{U,T} = -\alpha^2 T_0 / C_\sigma$. (21.298)

同样

$$\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \sigma}\right)_{A,S} - \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \sigma}\right)_{A,T} = \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T}\right)_{A,\sigma} \left(\frac{\partial T}{\partial \sigma}\right)_{A,S}, \quad (21.299)$$

$$\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T}\right)_{A,\sigma} = \alpha + \mathcal{H}x/\beta, \quad (21.300)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \sigma}\right)_{A,S} = -(\alpha\beta T + \mathcal{H}xT)/(C_\sigma\beta + x^2T), \quad (21.301)$$

$$J_{R,S} - J_{R,T} = -\frac{T}{\beta}(\alpha\beta + \mathcal{H}x)^2 / (C_\sigma\beta + x^2T),$$
(21.302)

$$\delta J_S = \delta J_T - [(\alpha\beta + \mathcal{H}x)^2/\beta - (C_\sigma\beta + x^2T) - \alpha^2/C_\sigma]T.$$
(21.303)

当 $x=0$, 即内参量 ξ 趋于 ξ 的驱动力和 T 无关时, $\delta J_S = \delta J_T$.

另一个感兴趣的是 $\tau_{\sigma,S}$ 和 $\tau_{\sigma,T}$ 之间有什么关系, 由式(21.279), $\tau_r^{-1} = L'_r \beta_r$. 根据式(21.267), $L = d\xi/dA$, 它和等温还是绝热无关, 所以 $\tau_r^{-1} \propto \beta_r$.

$$\tau_{r,T}^{-1} = L\beta_T = -L\left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{\sigma,T}, \quad (21.304)$$

$$\tau_{r,S}^{-1} = L\beta_S = -L\left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{\sigma,S}. \quad (21.305)$$

由 $\left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{\sigma,S} = \left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{\sigma,T} + \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{\sigma,\xi} \left(\frac{\partial T}{\partial \xi}\right)_{\sigma,S}, \quad (21.306)$

$$\tau_{r,S}^{-1} = \tau_{r,T}^{-1}(1 + x^2T/\beta C_\sigma). \quad (21.307)$$

定义一个弛豫后的比热 $c_{R,\sigma}$ 为

$$\begin{aligned} c_{R,\sigma} &= T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\sigma,A} = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\sigma,\xi} + T\left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{\sigma,T} \left(\frac{\partial \xi}{\partial T}\right)_{\sigma,A} \\ &= c_\sigma + Tx\left(\frac{\partial \xi}{\partial T}\right)_\sigma. \end{aligned} \quad (21.308)$$

由式(21.260),得 $\left(\frac{\partial \xi}{\partial T}\right)_\sigma = x/\beta,$ (21.309)

代入式(21.308),得

$$C_{R,\sigma} = c_\sigma + Tx^2/\beta, \quad (21.310)$$

代入式(21.307)得

$$\tau_{\sigma,S}^{-1} = \tau_{\sigma,T}^{-1}(c_{R,\sigma}/c_\sigma). \quad (21.311)$$

同理,可得其它几个有用的公式

$$\delta M_T = M_{U,T} - M_{R,T} = \delta J_T / J_{R,T} J_{U,T}, \quad (21.312)$$

$$\delta M_S = M_{U,S} - M_{R,S} = \delta J_S / J_{R,S} J_{U,S}, \quad (21.313)$$

$$\tau_{\epsilon,T}^{-1} = \tau_{\sigma,T}^{-1}(J_{R,T}/J_{U,T}), \quad (21.314)$$

$$\tau_{\epsilon,S}^{-1} = \tau_{\sigma,S}^{-1}(c_{R,\sigma}/c_\sigma)(J_{R,S}/J_{U,S}). \quad (21.315)$$

第二十二章 点缺陷引起的内耗

实际晶体中,总存在着缺陷,最简单的缺陷就是点缺陷,这里考虑的是溶解在固溶体中的填隙原子、替代原子、空位以及它们所组成的复杂点缺陷。点缺陷的存在,在其周围会产生应力(或应变)场,同时降低了晶体的局部对称性,在外应力场的作用下,点缺陷将重新分布。这种重新分布过程是通过原子扩散来进行的,是一个弛豫过程,将产生弛豫型内耗。处理点缺陷引起的弛豫内耗的方法很多,如除上一章所述的热力学内参量方法外,还有结晶学方法、弹性偶极子方法^[2],其中用得较为普遍的是弹性偶极子方法。本章主要介绍用弹性偶极子概念来处理点缺陷的滞弹性行为,并介绍目前研究得较为深入的斯诺克峰和曾讷峰。

§ 22.1 缺陷对称性

点缺陷的存在破坏了晶体的平移对称性,同时,也可能使晶体的局部点群对称性发生变化,这种包含点缺陷的晶体点群对称性称为缺陷对称性,显然缺陷对称性不高于完整晶体的对称性,因此,必然存在一种以上可以区分的缺陷组态或称缺陷方位,其数目用 n_d 来表示。

从缺陷对称性的角度来考察,缺陷可分为两大类:一类称为基本点缺陷,如空位、替代原子,自间隙和外来间隙原子,在这种情况下,缺陷对称性除了和晶体的点群对称性有关外,还和缺陷在晶体中所占的位置有关,因此这类缺陷对称性也称为位置对称性。图 22.1 示出了基本点缺陷在具有 $m3m$ 点群的立方晶体内不同的位置。如点缺陷占有格点 a 位置,由于考察基本点缺陷的缺陷对称性时,坐标原点建立在点缺陷所在点,故 a 位置的缺陷对称性仍具 $m3m$ 对称性。如果点缺陷占有面心 c 位置,它破坏了原晶体的三

次对称性，故缺陷对称性降为 $\frac{4}{m} mm$ ，四次轴沿 Z 方向。如果点缺陷在边心 d 位置，缺陷对称性也为 $\frac{4}{m} mm$ ，四次轴沿 Y 方向。同样的分析，可得出点缺陷在 e 位置时的缺陷对称性为 $4mm$ ，其它不同位置的缺陷对称性列于表 22.1 之中。如点缺陷位于体对角线(111)上任意位置 l 处(不包括体心位置)时，缺陷对称性为 $3m$ ，其它晶系的缺陷位置对称性也可以同样分析求出。

第二类点缺陷称为复合点缺陷，它由空位对、替代-间隙原子对，空位-间隙原子对组成及其它点缺陷对，这一类缺陷对称性的对称元素只能有如下几种：如果缺陷对的一对“原子”相同，成为“哑铃”状缺陷，这里“原子”是广义的原子，可以包括原子、离子、分子、空位等，那末，在考察缺陷对称性时，坐标原点往往取在这两个“原子”连线的中点，这时，只有下列几种对称操作可能属于“哑铃”缺陷：

- (1) 和“哑铃”轴一致的 n 次旋转轴及旋反轴 \bar{n} 。
- (2) 垂直于“哑铃”轴的 2 次旋转轴。
- (3) 包含或垂直于“哑铃”轴的镜面。
- (4) 对称中心。

如果上述对称元素也是晶体的对称元素，那末这些元素也属缺陷对称性的对称元素，否则就不是。

如果“哑铃”的两个“原子”不相同，则可能的对称元素有

- (1) 和“哑铃”轴一致的 n 次旋转轴。
- (2) 过“哑铃”轴的镜面。

当然上述对称元素也应是晶体的对称元素才能成为缺陷对称

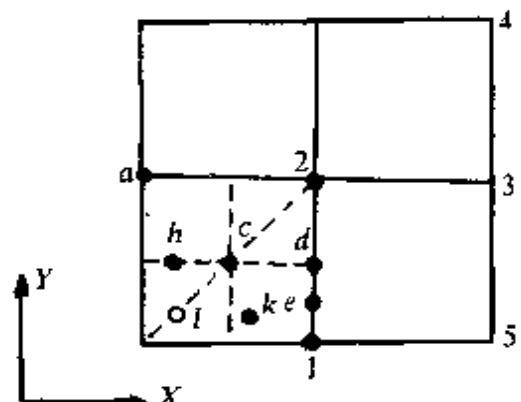


图 22.1 基本点缺陷及复合点缺陷在具有 $m3m$ 点群的立方晶体的正面上的位置。 O 不在 xy 平面内。

性的对称元素。

例如图 22.1 中, 1, 2 位置的“原子”被两个相同的替代“原子”所替代, 则缺陷对称性具位置 d 的对称性, 即 $\frac{4}{m} mm$, 如果两个替代“原子”不相同, 则具位置 e 的对称性, 即 $4mm$. 再考虑 1, 3 位置构成的缺陷对, 如缺陷对为同种“原子”, 则缺陷对称性为 mmm , 如果两“原子”不同, 则缺陷对称性为 $\langle 110 \rangle mm2$ 正交对称性, 同样可以考虑 1-4 缺陷对, 缺陷对由相同“原子”组成时, 缺陷对称性为 $2/m$, 两“原子”不同则为 m 缺陷对称性, 余可类推。

以上讨论可概括为表 22.1. 表中 * 表示构成缺陷对的两“原子”是相同的情况。

表 22.1 立方晶体 ($m3m$ 群) 中不同位置和原子对的缺陷对称性。

位置	缺陷对称性	n_d
a	$m3m(O_h)$	1
c	$\frac{4}{m} mm (D_{4h})$	3
d	$\frac{4}{m} mm (D_{4h})$	3
e	$4mm(C_{4v})$	6
i	$\langle 110 \rangle mm2(C_{2v})$	12
h	$\langle 100 \rangle mm2(C_{2v})$	12
k	$m(C_i)$	24
l	$3m(C_{3v})$	8
1-2 对	$\frac{4}{m} mm (D_{4h})^*$	3
	$4mm(C_{4v})$	6
1-3 对	$mmm(D_{2h})^*$	6
	$\langle 110 \rangle mm2(C_{2v})$	12
1-4 对	$\frac{2}{m} (C_{2h})^*$	12
	$m(C_i)$	24

从表可以看出, 包含缺陷的对称性往往降低了晶体的对称性, 因此缺陷会有一个以上的等效取向, 即 $n_d \geq 1$, n_d 可以用晶体的对

称操作分析求得，也可用群论方法来求，

$$n_d = h_x/h_d, \quad (22.1)$$

式中 h_x 是完整晶体的点群群元数， h_d 是缺陷对称性所属点群的群元素。例 $m3m$ 点群的群元数为 48，而 e 位置的缺陷对称性相应的点群($4mm$)的群元数为 8，故 $n_d = 48/8 = 6$ ，余类推。

其它晶系的晶体中可能出现的缺陷对称性可以用类似的方法求得。

§ 22.2 弹性偶极子的概念

(a) 弹性偶极子的定义 一个点缺陷嵌入一个晶体里，就会产生局部畸变，作为畸变的结果，这个点缺陷产生的应变和外加应力将有交互作用，在某些情况下，这样的交互作用类似于电偶极子和外电场之间的交互作用，因此，产生局部畸变的点缺陷可以用弹性偶极子来描述(见本书第一卷第五章 § 5.7)，弹性偶极子定义为

$$\epsilon_{ij}^d - \epsilon_{ij}^0 = \sum_{p=1}^{n_d} \lambda_{ij}^{(p)} C_p, \quad (22.2)$$

式中 ϵ_{ij}^d 和 ϵ_{ij}^0 分别代表晶体中有和没有缺陷时的应变张量分量， $\epsilon_{ij}^d - \epsilon_{ij}^0$ 代表了由点缺陷产生的应变。 p 代表缺陷的 n_d 个可能的等效取向中的某一个取向。 C_p 表示缺陷在 p 取向的摩尔浓度。

$$C_p = N_p/N_u = v_0 N_p, \quad (22.3)$$

式中 N_p 、 N_u 分别代表单位体积中 p 取向的缺陷数和分子(原子)数。 v_0 表示分子(原子)的平均体积。 C_p 是标量，由式(22.2)可知，弹性偶极子 λ 是个二阶对称张量，它的分量

$$\lambda_{ij}^{(p)} = \partial \epsilon_{ij} / \partial C_p. \quad (22.4)$$

在主轴坐标系中，仅三个主值 $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ 不为零，用矩阵可表示为

$$\begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{pmatrix}, \quad (22.5)$$

它和 p 取向无关。尽管 p 取向可以有 n_d 个，但从结晶学上看，这 n_d 个取向是等价的，也就是说，这 n_d 个应变二次曲面的主轴可以不同，但主值是相同的，和 p 取向无关。反过来，只要知道在主轴坐标系下的三个主值 $\lambda_m (m=1, 2, 3)$ ，那末在其它坐标系下， λ 张量的分量为

$$\lambda_{ij}^{(p)} = \sum_{m=1}^3 \alpha_{im}^{(p)} \alpha_{jm}^{(p)} \lambda_m, \quad (22.6)$$

式中 $\alpha_{im}^{(p)}$ 是坐标轴 i 和 p 取向弹性偶极子的主轴 m 之间的方向余弦。

(b) 弹性偶极子和缺陷对称性的关系 弹性偶极子的概念是由点缺陷嵌入晶体引起畸变而引入的。因此 λ 张量是一个物质张量，它遵循诺埃曼(Neumann)原理^[19]，即 λ 张量的对称性不低于缺陷对称性，根据这一原理，可以求出不同缺陷对称性下， λ 张量的独立分量。如表 22.2 所示。

表 22.2 不同缺陷对称性下的 λ 张量

缺陷对称性	主值	主 轴	λ 张量的独立分量数
立方	$\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3$	任意坐标系	1
四方、六方、三方	$\lambda_1 = \lambda_2 \neq \lambda_3$	主轴“1”、“2”任意，“3”沿高次轴	2
正交	$\lambda_1 \neq \lambda_2 \neq \lambda_3$	三个主轴分别沿三个对称轴方向	3
单斜	$\lambda_1 \neq \lambda_2 \neq \lambda_3$	主轴“2”沿对称轴方向	4*
三斜	$\lambda_1 \neq \lambda_2 \neq \lambda_3$	一般晶轴不是主轴坐标轴	6

*。在主轴坐标系中， λ 张量的独立分量只有 3 个，对单斜晶系，只有一个方向具有对称性(b 方向)，该方向是一个主轴方向，另两个主轴方向未知，往往要绕上述主轴(b 轴)旋转一定角度后才能得出另两个主轴和主值，故在单斜晶系下， λ 张量的分量为 4 个： $\lambda_{11}, \lambda_{22}, \lambda_{33}$ 和 λ_{13} ，旋转角 θ 满足 $\operatorname{tg} 2\theta = \frac{2\lambda_{13}}{\lambda_{11} - \lambda_{33}}$ ；同理，在三斜

晶系的一般坐标系下, λ 张量的分量有 6 个, 只有经坐标变换找到主轴坐标系后, 独立分量才是 3 个.

对应于 n_d 个不同取向的点缺陷组态, 可以用 n_d 个弹性偶极子 λ 张量来描述, 如果这些 λ 张量中, 主值和主轴都一样的话, 这些缺陷在外应力作用下的行为应该是一样的, 因此在 n_d 个 λ 张量中, 真正独立的只有 n_t 个, 一般 $n_t \leq n_d$, $n_t = 1$, 说明所有缺陷产生的 λ 张量都是一样的. 因此, 外应力下不会发生弛豫. 若 $n_t > 1$, 外应力和这些具有不同 λ 张量的点缺陷的交互作用也就不同, 必有有利的和不利的, 使缺陷重新分布(或说弹性偶极子再取向)而产生弛豫. 因此, $n_t > 1$ 是点缺陷产生弛豫的必要条件. 不同晶系中, 不同缺陷对称性相应的 n_t 值如表 22.3 所示.

表 22.3 不同晶系不同缺陷对称性下的 n_t 值

晶体对称性 n_t	四方	三方	正交	单斜	三斜
立方(高) ($m3m$, $\bar{4}3m$, 432)	3	4	6	12	24
立方(低) ($m3$, 23)	/	4	3	6	12
六方(高) ($\bar{6}m2$, $\frac{6}{m}mm$, $6mm$, 622)	/	1	3	6	12
六方(低) ($\frac{6}{m}\bar{6}$, 6)	/	1	/	3	6
三方(高) ($\bar{3}m$, $3m$, 32)	/	1	/	3	6
三方(低) ($\bar{3}$, 3)	/	1	/	/	3
四方(高) ($\frac{4}{m}mm$, $\bar{4}2m$, $4mm$, 422)	1	/	2	4	8

续表

晶体对称性 缺陷对称性 \bar{m}	四方	三方	正交	单斜	三斜
四方(低) $(\frac{4}{m}, \bar{4}4)$	1	/	/	2	4
正交(所有) $(mmm, mm2, 222)$	/	/	1	2	4
单斜(所有) $(\frac{2}{m}, \bar{2}, m)$	/	/	/	1	2
三斜(所有) $(\bar{1}, 1)$	/	/	/	/	1

§ 22.3 单轴应力下的弛豫

晶体中点缺陷可以用 n_t 个结晶学上等效的弹性偶极子(λ 张量)来描述,如果缺陷的总摩尔浓度为 C_0 ,根据守恒条件

$$\sum_{p=1}^{n_t} C_p = C_0, \quad (22.7)$$

该方程说明,在外应力作用下,由于弹性偶极子再取向使 p 方向的缺陷摩尔浓度 C_p 可以改变,但总浓度不变。在零应力条件下,

$$C_p = C_0/n_t. \quad (22.8)$$

在外加单轴应力下,晶体产生的应变为

$$\varepsilon = J_U \sigma + \sum_{p=1}^{n_t} \lambda^{(p)} [C_p - C_0/n_t], \quad (22.9)$$

式中 J_U 是未弛豫顺服系数, $J_U \sigma$ 为弹性应变,第二项代表在外应力作用下,缺陷重新分布而产生的滞弹性应变。 $\lambda^{(p)}$ 可由张量的定义求得

$$\lambda^{(p)} = (\alpha_1^{(p)})^2 \lambda_1 + (\alpha_2^{(p)})^2 \lambda_2 + (\alpha_3^{(p)})^2 \lambda_3, \quad (22.10)$$

这里 λ_i ($i=1, 2, 3$) 是 λ 张量的三个主值, $a_i^{(p)}$ 是应力轴和 p 取向的 λ 张量主轴 i 之间的方向余弦。在外应力施加足够长时间后, 缺陷再取向所引起的弛豫过程完成, 缺陷浓度 C_p 达到相应的平衡值 \bar{C}_p , 故

$$\delta J = J_R - J_U = \sum_{p=1}^n \lambda^{(p)} [\bar{C}_p - C_0/n] / \sigma. \quad (22.11)$$

根据热力学关系

$$dg = -SdT - \epsilon d\sigma - \sum_{p=1}^n A_p dC_p \quad (22.12)$$

式中 g 为吉布斯自由能密度, S, T, ϵ, σ 分别为熵、绝对温度、应变和应力, C_p 为 p 取向的缺陷摩尔浓度, A_p 为亲和力, 它是使 C_p 趋于平衡值 \bar{C}_p 的驱动力。此外, 点缺陷的引 λ 必然影响系统的吉布斯自由能

$$g' = g - TS_{cf}, \quad (22.13)$$

式中 S_{cf} 是组态熵, 它和 C_p 有关而和 σ 无关, 定义与 p 取向的一个弹性偶极子有关的自由能级有下面关系:

$$\gamma_p = \partial g' / \partial N_p = v_0 \frac{\partial g'}{\partial C_p}. \quad (22.14)$$

利用式(22.12)的全微分关系, 得

$$\frac{\partial A_p}{\partial \sigma} = \frac{\partial \epsilon}{\partial C_p} = \lambda^{(p)}, \quad (22.15)$$

$$\frac{\partial \gamma_p}{\partial \sigma} = v_0 \frac{\partial^2 g'}{\partial C_p \partial \sigma} = -v_0 \lambda^{(p)}. \quad (22.16)$$

在小应力及缺陷浓度不高时, 可得

$$\gamma_p = -v_0 \lambda^{(p)} \sigma. \quad (22.17)$$

对不同的 p 取向, $\lambda^{(p)}$ 的大小不同, 说明在外应力作用下, 弹性偶极子的能级将分裂。图 22.2 示出的是能级分裂示意图, 弹性偶极子将按玻尔兹曼分布律去分布, 即

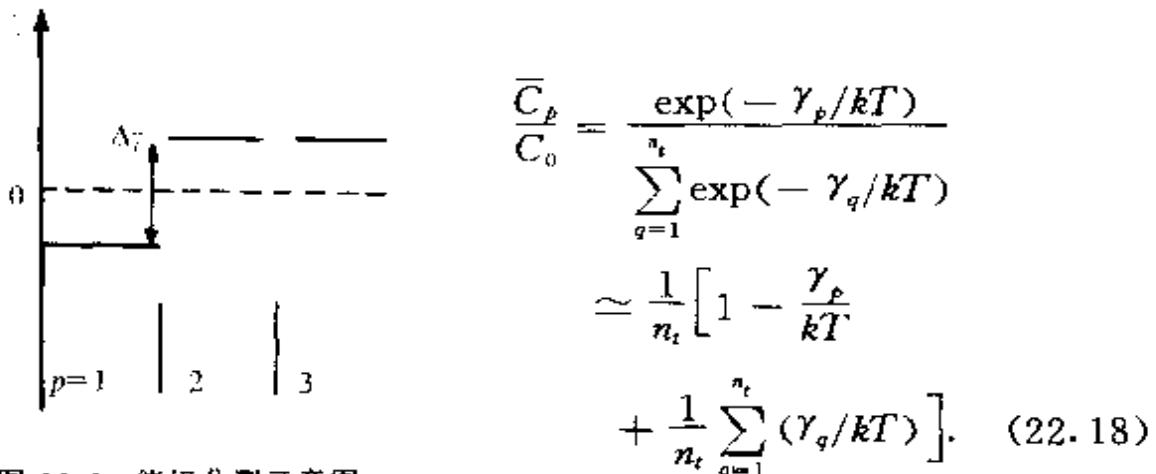


图 22.2 能级分裂示意图.

把式(22.17)代入式(22.18),得

$$\bar{C}_p - \frac{C_0}{n_t} = \frac{C_0 v_0 \sigma}{n_t kT} \left[\lambda^{(p)} - \frac{1}{n_t} \sum_{q=1}^{n_t} \lambda^{(q)} \right]. \quad (22.19)$$

在外应力作用下, p 取向的缺陷摩尔浓度由 C_0/n_t 变为新的平衡值 \bar{C}_p , 常称这为应力感生有序, 由此而引起的弛豫大小为

$$\begin{aligned} \delta J &= \frac{\bar{\epsilon}_{an}}{\sigma} = \sum_{p=1}^{n_t} \lambda^{(p)} [\bar{C}_p - C_0/n_t] / \sigma \\ &= \frac{C_0 v_0}{n_t kT} \left[\sum_{p=1}^{n_t} (\lambda^{(p)})^2 - \frac{1}{n_t} \left(\sum_{p=1}^{n_t} \lambda^{(p)} \right)^2 \right]. \end{aligned} \quad (22.20)$$

由此而产生的弛豫型内耗为

$$Q^{-1} = \Delta \cdot \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (22.21)$$

式中 $\Delta = \delta J/J$ 是弛豫强度, τ 是弛豫时间, ω 是外加交变应力的圆频率.

§ 22.4 在高对称性立方晶体中不同缺陷对称性引起弛豫的例子

(a) 四方缺陷对称性 从表 22.3 中可知 $n_t = 3$, λ 张量的三个主值为

$$\lambda_1 = \lambda_2 \neq \lambda_3.$$

主轴“3”沿高次轴方向.

(1) 如果外加单轴应力沿 [001] 方向. 由式(22.10)可以求出沿应力轴方向的 $\lambda^{(p)}$ 分量值, 如表 22.4 中所列出的, 代入式

(22.20), 并利用 $\lambda_1 = \lambda_2$, 可得

$$\delta J = \frac{2}{3} \delta(s_{11} - s_{12}) = \frac{2C_0v_0}{9kT}(\lambda_1 - \lambda_3)^2. \quad (22.22)$$

表 22.4 沿[001]方向的 $\lambda^{(p)}$ 分量

p	λ 张量的主轴	$a_1^{(p)}$	$a_2^{(p)}$	$a_3^{(p)}$	$\lambda^{(p)}$
1	[100] [010] [001]	0	0	1	λ_3
2	[001] [100] [010]	1	0	0	λ_1
3	[010] [001] [100]	0	1	0	λ_2

(2) 如果外加单轴应力沿[111]方向, $\lambda^{(p)}$ 的大小仍由式 (22.10) 求出, 如表 22.5 所列, 表中已考虑 $\lambda_1 = \lambda_2$.

表 22.5 沿[111]方向的 $\lambda^{(p)}$ 分量

p	λ 张量的主轴	$a_1^{(p)}$	$a_2^{(p)}$	$a_3^{(p)}$	$\lambda^{(p)}$
1	[100] [010] [001]	$\sqrt{3}/3$	$\sqrt{3}/3$	$\sqrt{3}/3$	$\frac{1}{3}(2\lambda_1 + \lambda_3)$
2	[001] [100] [010]	$\sqrt{3}/3$	$\sqrt{3}/3$	$\sqrt{3}/3$	$\frac{1}{3}(2\lambda_1 + \lambda_3)$
3	[010] [001] [100]	$\sqrt{3}/3$	$\sqrt{3}/3$	$\sqrt{3}/3$	$\frac{1}{3}(2\lambda_1 + \lambda_3)$

由式(22.20), 可求得

$$\delta J = \frac{1}{3} \delta s_{44} = 0. \quad (22.23)$$

从表 22.5 中可看出, 沿<111>方向施加单轴应力, 三个不同取向 ($p=1, 2, 3$) 的 $\lambda^{(p)}$ 相同, 由式(22.17)可知, 应力没有造成能级分裂, 故没弹性偶极子在外应力作用下再取向的弛豫过程, 所以弛豫量 $\delta J=0$.

(b) 三方缺陷对称性 由表 22.3 知, $n_t=4$, $\lambda_1=\lambda_2 \neq \lambda_3$.

(1) 如果外应力为[100]方向的单轴应力, 相应于不同 p 取向的 $\lambda^{(p)}$ 值, 如表 22.6 所示, 代入式(22.20)

表 22.6 100 方向的 $\lambda^{(p)}$ 分量

p	λ 张量主轴			$a_1^{(p)}$	$a_2^{(p)}$	$a_3^{(p)}$	$\lambda^{(p)}$
1	[1 1 0]	[1 1 2]	[1 1 1]	$1/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{6}$	$1/\sqrt{3}$	$\frac{1}{3}(2\lambda_1 + \lambda_3)$
2	[1 1 0]	[1 1 2]	[1 1 1]	$1/\sqrt{2}$	$-1/\sqrt{6}$	$-1/\sqrt{3}$	$\frac{1}{3}(2\lambda_1 + \lambda_3)$
3	[1 1 0]	[1 1 2]	[1 1 1]	$-1/\sqrt{2}$	$-1/\sqrt{6}$	$-1/\sqrt{3}$	$\frac{1}{3}(2\lambda_1 + \lambda_3)$
4	[1 1 0]	[1 1 2]	[1 1 1]	$-1/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{6}$	$1/\sqrt{3}$	$\frac{1}{3}(2\lambda_1 + \lambda_3)$

可求得 $\delta J = \frac{2}{3} \delta(s_{11} - s_{12}) = 0$.

(2) 如果外应力为<111>单轴应力, 则 $\lambda^{(p)}$ 值如下表所示, 表中主轴和表 22.6 中的相同.

表 22.7 111 方向的 $\lambda^{(p)}$ 分量

p	$a_1^{(p)}$	$a_2^{(p)}$	$a_3^{(p)}$	$\lambda^{(p)}$
1	0	0	1	λ_3
2	$2/\sqrt{6}$	$-2/3\sqrt{2}$	$1/3$	$\frac{1}{9}(8\lambda_1 + \lambda_3)$
3	0	$-4/3\sqrt{2}$	$-1/3$	$\frac{1}{9}(8\lambda_1 + \lambda_3)$
4	$-2/\sqrt{6}$	$-2/3\sqrt{2}$	$1/3$	$\frac{1}{9}(8\lambda_1 + \lambda_3)$

由式(22.20), 可得

$$\delta J = \frac{1}{3} \delta s_{44} = \frac{4c_0v_0}{27kT} (\lambda_1 - \lambda_3)^2. \quad (22.24)$$

(c) <110>正交缺陷 由表 22.3 可知, $n_t=6$, λ 张量的主轴之一沿<110>, 且 $\lambda_1 \neq \lambda_2 \neq \lambda_3$.

(1) 如果沿<100>方向施加单轴应力, 则六个不同取向的 $\lambda^{(p)}$ 值可由式(22.10)求出, 如表 22.8 列出的.

由式(22.20)可以求得

$$\delta J = \frac{2}{3} \delta(s_{11} - s_{12}) = \frac{2c_0v_0}{9kT} \left[\frac{1}{2}(\lambda_1 + \lambda_2) - \lambda_3 \right]^2. \quad (22.25)$$

(2) 如果沿<111>方向施加单轴应力, 则六个不同取向的 $\lambda^{(p)}$ 值为

表 22.8 100 方向的 $\lambda^{(p)}$ 分量

p	λ 张量的主轴	$a_1^{(p)}$	$a_2^{(p)}$	$a_3^{(p)}$	$\lambda^{(p)}$
1	[110] [110] [001]	$1/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2}$	0	$\frac{1}{2}(\lambda_1 + \lambda_2)$
2	[110] [110] [001]	$1/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2}$	0	$\frac{1}{2}(\lambda_1 + \lambda_2)$
3	[101] [101] [010]	$1/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2}$	0	$\frac{1}{2}(\lambda_1 + \lambda_2)$
4	[101] [101] [010]	$1/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2}$	0	$\frac{1}{2}(\lambda_1 + \lambda_2)$
5	[011] [011] [100]	0	0	1	λ_3
6	[011] [011] [100]	0	0	1	λ_3

$$p = 1, 3, 5, \quad \lambda^{(p)} = \frac{1}{3}(2\lambda_1 + \lambda_3),$$

$$p = 2, 4, 6, \quad \lambda^{(p)} = \frac{1}{3}(2\lambda_2 + \lambda_3).$$

由式(22.20), 得

$$\begin{aligned} \delta J &= \frac{1}{3} \delta s_{44} = \frac{c_0 v_0}{6kT} \left[\sum_{p=1}^6 (\lambda^{(p)})^2 - \frac{1}{6} \left(\sum_{p=1}^6 \lambda^{(p)} \right)^2 \right] \\ &= \frac{c_0 v_0}{9kT} (\lambda_1 - \lambda_2)^2. \end{aligned} \quad (22.26)$$

从以上例子中可以看出, 在单晶体中, 点缺陷是否产生弛豫还与外应力状态有关, 反过来, 改变应力状态可以用来探测缺陷的方位。此外, 弛豫大小不仅正比于缺陷的总浓度, 而且还和弹性偶极子相应的二次曲面的形状因子 $\delta\lambda$ 的平方成正比。

对于立方晶系任意方向施加单轴应力时, 可根据缺陷对称性按本节所述的方法来求 $\lambda^{(p)}$ 和 δJ , 相应的弛豫模式为

$$\delta J = \delta[s_{11} - 2(s_{11} - s_{12} - \frac{1}{2}s_{44})\Gamma], \quad (22.27)$$

式中 $\Gamma = \gamma_1^2 \gamma_2^2 + \gamma_1^2 \gamma_3^2 + \gamma_2^2 \gamma_3^2$, $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ 为拉伸轴的三个方向余弦。

本节所述方法也适用于其它晶系。

§ 22.5 点缺陷的弛豫动力学

先分析立方晶系中存在四方缺陷对称性的情况, $n_t = 3$, 三个等效方位可表示为 [100], [010] 和 [001], 如果外应力是沿 [100] 的单轴应力, 那末这三个弹性偶极子不再等效, 点缺陷要重新分布, 取向 $p=1$ 的偶极子的自由焓比 $p=2, 3$ 的偶极自由焓低 Δh , 因此, 单位体积中, $p=1$ 的偶极子数的变化率为

$$dN_1/dt = -N_1(\nu_{12} + \nu_{13}) + N_2\nu_{21} + N_3\nu_{31}, \quad (22.28)$$

式中 ν_{pq} 是每秒钟偶极子从 p 取向转向 q 取向的次数, 这里 $n_t = 3$, 故 $p, q \leq 3$, 同样, 得

$$dN_2/dt = -N_2(\nu_{21} + \nu_{23}) + N_1\nu_{12} + N_3\nu_{32}, \quad (22.29)$$

$$dN_3/dt = -N_3(\nu_{31} + \nu_{32}) + N_1\nu_{13} + N_2\nu_{23}. \quad (22.30)$$

无外应力时, 三个偶极取向是等效的, 因此

$$\nu_{12} = \nu_{21} = \nu_{31} = \nu_{13} = \nu_{23} = \nu_{32} = \nu, \quad (22.31)$$

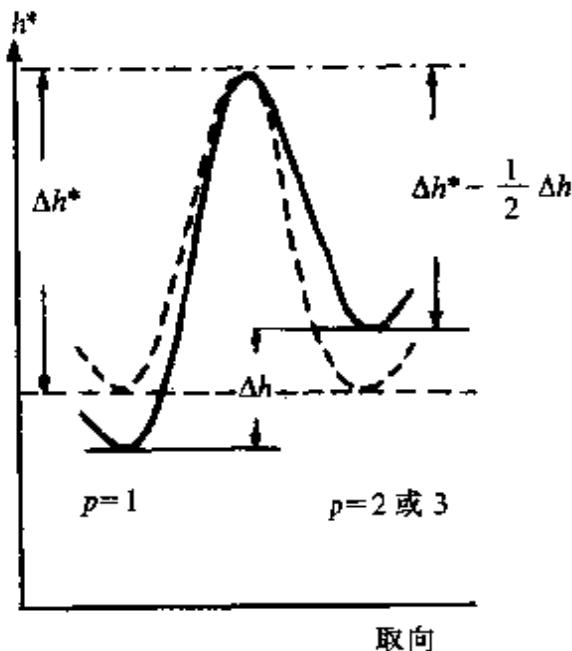


图 22.3 加应力前(虚线)后(实线)
激活势垒示意图。

了 $\frac{1}{2} \Delta h$, 取向 2 或 3 的焓提高了 $\frac{1}{2} \Delta h$, 如图 22.3 所示。

这里 ν 称为频率因子, 它表征了重新取向的频率, 这种重新取向的激活焓为 $\Delta h^* = \Delta g^* + T\Delta S^*$,

$$\begin{aligned} \nu &= \omega_0 \exp(-\Delta g^*/kT) \\ &= \nu_0 \exp(-\Delta h^*/kT), \end{aligned} \quad (22.32)$$

这里 $\nu_0 = \omega_0 \exp(\Delta S^*/k)$.

由于 [100] 单轴应力, $p=1$ 取向的偶极自由焓比 $p=2, 3$ 取向的偶极自由焓降低了 Δh , 可处理为 $p=1$ 的自由焓降低

当 $\Delta h/2kT \ll 1$ 时, 取向为 1 的偶极子重新取向的频率为 ν_1 ,

$$\begin{aligned}\nu_1 &= \nu_0 \exp[-(\Delta h^* + \frac{1}{2}\Delta h)/kT] \simeq \nu(1 \\ &\quad - \Delta h/2kT),\end{aligned}\quad (22.33)$$

这里 $\nu_1 = \nu_{12} = \nu_{13}$, 同样可得

$$\begin{aligned}\nu_2 &= \nu_3 = \nu_0 \exp[-(\Delta h^* - \frac{1}{2}\Delta h)/kT] \\ &\simeq \nu(1 + \Delta h/2kT)\end{aligned}\quad (22.34)$$

式中 $\nu_2 = \nu_{21}, \nu_3 = \nu_{31}$.

把式(22.33)和式(22.34)代入式(22.28), 并利用 $C_p = \nu_0 N_p$ 关系, 可得

$$\begin{aligned}dC_1/dt &= -2\nu_1 C_1 + (C_2 + C_3)\nu_2 \\ &= -2\nu C_1(1 - \Delta h/2kT) + \nu(C_2 + C_3)(1 + \Delta h/2kT).\end{aligned}\quad (22.35)$$

利用守恒条件 $\sum_{p=1}^3 C_p = c_0$, 故 $C_2 + C_3 = C_0 - C_1$. 未加应力时, $C_1 = C_2 = C_3 = \frac{1}{3}C_0$, 又 $\Delta h/2kT \ll 1$, 故加了应力以后, $C_1 \Delta h/2kT \simeq \frac{1}{3}C_0 \Delta h/2kT$, 代入式(22.35), 得

$$\dot{C}_1 = -3\nu C_1 + \nu C_0 \left[1 + \frac{2}{3} \Delta h/kT \right] \quad (22.36)$$

平衡时, $C_1 = \bar{C}_1, \dot{C}_1 = 0$, 由式(22.36)得

$$\bar{C}_1 = \frac{1}{3}C_0 \left[1 + \frac{2}{3} (\Delta h/kT) \right]. \quad (22.37)$$

代入式(22.36), 得

$$\dot{C}_1 = -3\nu(C_1 - \bar{C}_1). \quad (22.38)$$

弛豫过程的内参量就是缺陷浓度, 在外应力下, $p=1$ 取向的浓度由 $\frac{1}{3}C_0$ 弛豫到 \bar{C}_1 , 由式(22.38)可得弛豫时间 τ_1 为

$$\tau_1^{-1} = 3\nu \quad (22.39)$$

由此可见,加应力后的弛豫时间的倒数是零应力下,任何两个等效取向的偶极子之间跳动频率的三倍,在小应力下, τ^{-1} 和 Δh 无关.

考慮一般情况. 设内参量 ξ_p 满足

$$\xi_p = C_p - C_0/n_t, \quad (22.40)$$

则点缺陷弛豫的动力学方程为

$$\dot{N}_p = -N_p \sum_{q \neq p} \nu_{pq} + \sum_{q \neq p} \nu_{qp} N_q. \quad (22.41)$$

由于偶极子的等效性,故

$$\nu_{pq} = \nu_{qp}. \quad (22.42)$$

利用 $C_p = N_p v_0$,代入式(22.41),得

$$\dot{C}_p = -C_p \sum_{q \neq p} \nu_{pq} + \sum_{q \neq p} \nu_{pq} C_q. \quad (22.43)$$

定义 $\nu_{pp} = -\sum_{q \neq p} \nu_{pq}$ 即 $\sum_{q=1}^{n_t} \nu_{pq} = 0$,则有

$$\begin{aligned} \dot{C}_p &= -C_p \sum_{q \neq p} \nu_{pq} + \sum_{q=1}^{n_t} \nu_{pq} C_q - \nu_{pp} C_p \\ &= \sum_{q=1}^{n_t} \nu_{pq} (C_q - C_0/n_t). \end{aligned} \quad (22.44)$$

这一表达式类似于式(21.238), C_p 相当于内参量 ξ_p ,可以先求出由 C_p 线性组合而成的正则坐标系 C_r ,在正则坐标系下,有

$$\dot{C}_r = -\tau_r^{-1} (C_r - \bar{C}_r). \quad (22.45)$$

诺威克已用群论方法给出了各晶系中不同缺陷对称性的 τ^{-1} 和 ν_{pq} 的关系^[20],列于附录 I.

我们以四方高对称性晶体中的〈100〉单斜缺陷为例,说明 τ_r^{-1} 和 ν_{pq} 的关系是如何获得的. 从表 22.3 中可知, $n_t = 4$,相应的四个弹性偶极子的方位如图 22.4 所示,图中给出了四个等效弹性偶极子的第二主轴方向〈*uvw*〉,由群论可以求出四个正则浓度坐标为

$$\left. \begin{aligned} C_1' &= \frac{1}{2}(C_1 + C_2 + C_3 + C_4), \\ C_2' &= \frac{1}{2}(C_1 - C_2 + C_3 - C_4), \\ C_3' &= \frac{1}{\sqrt{2}}(C_1 - C_3), \\ C_4' &= \frac{1}{\sqrt{2}}(C_2 - C_4). \end{aligned} \right\} \quad (22.46)$$

未加应力时, $C_1 = C_2 = C_3 = C_4 = \frac{1}{4}C_0$, 如果晶体的高次轴(4或 $\bar{4}$)

沿Z方向, 则加应力($\sigma_1 + \sigma_2$)或 σ_3 , 由于对称性关系, 这些弹性偶极子不会重新再取向, 因此不会产生弛豫。如果外应力为($\sigma_1 - \sigma_2$), 则正则坐标系中仅 $C_2' \neq 0, C_1' = C_3' = C_4' = 0$, 即

$$C_1 = C_3, C_2 = C_4, C_1 + C_3 = -(C_2 + C_4), \quad (22.47)$$

这说明加了($\sigma_1 - \sigma_2$)应力以后, C_1 和 C_3 将由 $\frac{1}{4}C_0$ 增加到 $\frac{1}{4}C_0 + \delta$, 而 C_2 和 C_4 变为 $\frac{1}{4}C_0 - \delta$. 亦即 $p=1, 3$ 取向的偶极自由焓减少 $\frac{1}{2}\Delta h$, 而 $p=2, 4$ 的偶极自由焓增加 $\frac{1}{2}\Delta h$. 由速率方程

$$\begin{aligned} N_1 &= -N_1(\nu_{12} + \nu_{13} + \nu_{14}) + N_2\nu_{21} \\ &\quad + N_3\nu_{31} + N_4\nu_{41}. \end{aligned} \quad (22.48)$$

未加应力时, 由图 22.4 可知

$$\left. \begin{aligned} \nu_{12} &= \nu_{21} = \nu_{14} = \nu_{41} = \nu, \\ \nu_{13} &= \nu_{31} = \nu'. \end{aligned} \right\} \quad (22.49)$$

利用式(22.43)及式(22.49), 速率方程可写为

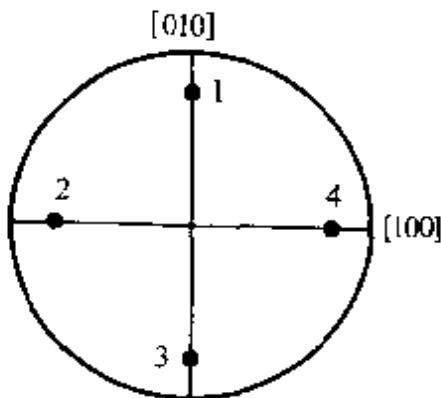


图 22.4 四方晶体(100)单斜缺陷对称性下的四个等效弹性偶极子的方位图. 图中给出了第二主轴 $\langle ouw \rangle$.

$$\dot{C}_1 = -C_1(2\nu + \nu') + (C_2 + C_4)\nu + C_3\nu'. \quad (22.50)$$

加上应力($\sigma_1 - \sigma_2$)以后

$$\begin{aligned} \dot{C}_1 &= -C_1(2\nu + \nu')(1 - \Delta h/2kT) \\ &\quad + (C_2 + C_4)\nu(1 + \Delta h/2kT) + C_3\nu'(1 - \Delta h/2kT). \end{aligned} \quad (22.51)$$

利用

$$C_2 + C_4 = C_0 - (C_1 + C_3) = C_0 - 2C_1, \quad (22.52)$$

$$\dot{C}_1 = -4\nu C_1 + C_0\nu(1 + \Delta h/2kT). \quad (22.53)$$

平衡时, $\dot{C}_1 = 0, C_1 = \bar{C}_1$, 可得

$$\dot{C}_1 = -4\nu(C_1 - \bar{C}_1). \quad (22.54)$$

加上($\sigma_1 - \sigma_2$)应力, 对应的对称应变为($\epsilon_1 - \epsilon_2$), 顺服系数为($S_{11} - S_{12}$), 故从弛豫方程(22.54)可得

$$\tau^{-1}(S_{11} - S_{12}) = 4\nu_{12}. \quad (22.55)$$

如果外应力为 σ_4, σ_5 , 弛豫模式为 S_{44} , 在这条件下, 正则坐标 $C'_1 = 0, C'_2 = 0$ 即 $C_1 = -C_3, C_2 = -C_4$, 可从速率方程导出

$$\dot{C}_1 = -2(\nu + \nu')(C_1 - \bar{C}_1). \quad (22.56)$$

弛豫时间为

$$\tau^{-1}(S_{44}) = 2(\nu_{12} + \nu_{13}). \quad (22.57)$$

以上结果说明在某些晶体中, 即使同种缺陷, 对不同的弛豫模会有不同的弛豫时间, 从而可能出现多个弛豫峰或由于峰的叠加而引起峰的宽化.

附录 不同晶体缺陷对称性下的弛豫时间 τ 和 ν_{pq} 的关系

一、立方晶体

1. 四方缺陷对称性

$$n_t = 3, \tau^{-1}(S_{11} - S_{12}) = 3\nu_{12}, \text{即式(22.39)}$$

2. 三方缺陷对称性

$n_t = 4$, 四个等效偶极子的取向分别沿 $[111]$, $[\bar{1}11]$, $[\bar{1}\bar{1}1]$, $[1\bar{1}1]$, 且 $\nu_{12} = \nu_{14}$

$$\tau^{-1}(S_{44}) = 4\nu_{12}.$$

3. (110) 正交缺陷对称性

$n_t = 6$, 对应于 $p=1, 2, \dots, 6$ 的第一主轴分别为 $[110]$, $[1\bar{1}0]$, $[011]$, $[01\bar{1}]$, $[101]$ 和 $[10\bar{1}]$, 除 ν_{12} 独立外, $\nu_{13} = \nu_{14} = \nu_{15} = \nu_{16}$, 所以

$$\tau^{-1}(S_{11} - S_{12}) = 6\nu_{13}, \quad (22.58)$$

$$\tau^{-1}(S_{44}) = 2\nu_{12} + 4\nu_{13}. \quad (22.59)$$

4. (100) 正交缺陷对称性

对应于 $p=1, 2, \dots, 6$ 的偶极子的主轴分别为 $x, y, z; x, z, y; y, z, x; y, x, z; z, x, y$ 和 z, y, x 在这种情况下, $\nu_{13} = \nu_{15}$ 其余 ν_{1q} 均不等, 只有 $(S_{11} - S_{12})$ 模式有弛豫, 但有两个弛豫时间

$$\begin{aligned} \tau^{-1}(S_{11} - S_{12}) &= (\nu_{12} + 3\nu_{13} + \nu_{14} + \nu_{16}) \\ &\pm [\nu_{12}^2 + \nu_{14}^2 + \nu_{16}^2 - \nu_{12}\nu_{14} - \nu_{12}\nu_{16} - \nu_{14}\nu_{16}]^{1/2}. \end{aligned} \quad (22.60)$$

5. (110) 单斜缺陷对称性

$n_t = 12$, 这 12 个等效弹性偶极子的头两个主轴为 (110) 和 $(\bar{u}\bar{u}w)$, 对应 $p = 1, 2, \dots, 12$ 可以用第二主轴来标记, 分别为 $[\bar{u}uw]$, $[\bar{u}uw]$, $[\bar{u}uw]$, $[\bar{u}u\bar{w}]$, $[\bar{w}u\bar{u}]$, $[\bar{w}\bar{u}u]$, $[\bar{w}uu]$, $[\bar{w}uu]$, $[\bar{u}eu\bar{u}]$, $[\bar{u}ew\bar{u}]$, $[\bar{u}wu]$, $[\bar{u}wu]$, 因此, $\nu_{13} = \nu_{14}$; $\nu_{15} = \nu_{18} = \nu_{110} = \nu_{111}$; $\nu_{17} = \nu_{19}$ 和 $\nu_{16} = \nu_{112}$, 有

$$\tau^{-1}(S_{11} - S_{12}) = 3(2\nu_{15} + \nu_{16} + \nu_{17}), \quad (22.61)$$

$$\begin{aligned} \tau^{-1}(S_{44}) &= \left(\nu_{12} + 3\nu_{13} + 5\nu_{15} + \frac{3}{2}\nu_{17} \right) \pm \left[\left(\nu_{13} - \nu_{12} - \nu_{15} + \frac{1}{2}\nu_{16} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{1}{2}\nu_{17} \right)^2 + 2(\nu_{16} - \nu_{17})^2 \right]^{1/2}. \end{aligned} \quad (22.62)$$

二、四方晶体

1. (100) 正交缺陷对称性下

$$\tau^{-1}(S_{11} - S_{12}) = 2\nu_{12}, \quad (22.63)$$

2. (110) 正交缺陷对称性下

$$\tau^{-1}(S_{66}) = 2\nu_{12}. \quad (22.64)$$

3. (100) 单斜缺陷对称性下

$$\tau^{-1}(S_{11} - S_{12}) = 4\nu_{12}, \quad (22.55)$$

$$\tau^{-1}(S_{44}) = 2(\nu_{12} + \nu_{13}). \quad (22.57)$$

4. (110) 单斜缺陷对称性下

$$\tau^{-1}(S_{66}) = 4\nu_{12}, \quad (22.65)$$

$$\tau^{-1}(S_{44}) = 2(\nu_{12} + \nu_{13}). \quad (22.66)$$

5. [001] 单斜缺陷对称性下

$$\tau^{-1}(S_{11} - S_{12}) = 2(\nu_{12} + \nu_{14}), \quad (22.67)$$

$$\tau^{-1}(S_{66}) = 2(\nu_{12} + \nu_{13}). \quad (22.68)$$

6. 三斜缺陷对称性下

$$\tau^{-1}(S_{11} - S_{12}) = 4\nu_{12} + 2\nu_{15} + 2\nu_{16}, \quad (22.69)$$

$$\tau^{-1}(S_{66}) = 4\nu_{12} + 2\nu_{15} + 2\nu_{17}, \quad (22.70)$$

$$\tau^{-1}(S_{44}) = (2\nu_{12} + 2\nu_{13} + \nu_{15} + \nu_{16} + \nu_{17} + \nu_{18})$$

$$\pm [(\nu_{15} - \nu_{17})^2 + (\nu_{16} - \nu_{18})^2]^{1/2}. \quad (22.71)$$

三、六方晶体

1. 正交缺陷对称性下

$$\tau^{-1}(S_{11} - S_{12}) = 3\nu_{12}.$$

2. [100] 单斜缺陷对称性下

$$\tau^{-1}(S_{11} - S_{12}) = 3(\nu_{12} + \nu_{13}), \quad (22.72)$$

$$\tau^{-1}(S_{44}) = \nu_{12} + 3\nu_{13} + 2\nu_{14}. \quad (22.73)$$

3. [001] 单斜缺陷对称性下

$$\begin{aligned} \tau^{-1}(S_{11} - S_{12}) &= (3\nu_{12} + \nu_{14} + \nu_{15} + \nu_{16}) \\ &\pm [(2\nu_{14} - \nu_{15} - \nu_{16})^2 + 3(\nu_{15} - \nu_{16})^2]^{1/2}. \end{aligned} \quad (22.74)$$

四、三方晶体

在三方晶体，产生弛豫的模量是 $S_{11}-S_{12}$ 、 S_{44} 和 S_{14} ，但它们相应的弛豫时间是相同的。在单斜缺陷对称性下，有

$$\tau^{-1} = 3\nu_{12}, \quad (22.75)$$

在三斜缺陷对称性下，有

$$\begin{aligned} \tau^{-1} = & (3\nu_{12} + \nu_{14} + \nu_{15} + \nu_{16}) \pm \frac{1}{2}[(\nu_{14} - 2\nu_{15} \\ & + \nu_{16})^2 + 3(\nu_{14} - \nu_{16})^2]^{1/2}. \end{aligned} \quad (22.76)$$

§ 22.6 斯诺克弛豫

在 α -Fe 中，应力诱发碳、氮等间隙原子微扩散（有序）而引起的弛豫斯诺克在 40 年代初首先发现，并给予解释^[21]，故称为斯诺克弛豫，以后将体心立方中的间隙原子由于应力感生有序而产生的弛豫称为斯诺克弛豫。

产生斯诺克弛豫的间隙原子处于体心立方体的八面体中心，如图 22.5 所示，并得到扩散系数实验数据的证实，因此缺陷对称性为 $\frac{4}{m}mm$ ，根据式(22.22)、式(22.23)及式(22.39)可知

$$\delta J_{(100)} = \frac{2}{3}\delta(S_{11} - S_{12}) = \frac{2}{9} \cdot \frac{c_0 v_0}{kT}(\lambda_1 - \lambda_2)^2,$$

$$\delta J_{(111)} = \frac{1}{3}\delta S_{44} = 0,$$

$$\tau^{-1} = (S_{11} - S_{12}) = 3\nu_{12}.$$

由式(21.124)，内耗峰值 Q_m^{-1} 和弛豫强度 Δ 的关系为

$$\Delta = 2Q_m^{-1},$$

而 $\Delta = \delta J/J$ 它正比于缺陷总浓度 C_0 ，因此

$$C_0 = KQ_m^{-1}, \quad (22.77)$$

K 是比例系数，兹科皮阿克(Szkopiak)等人^[22]根据文献数据，编辑了金属的变换因子 K ，因此可以根据斯诺克弛豫峰高来测定缺陷

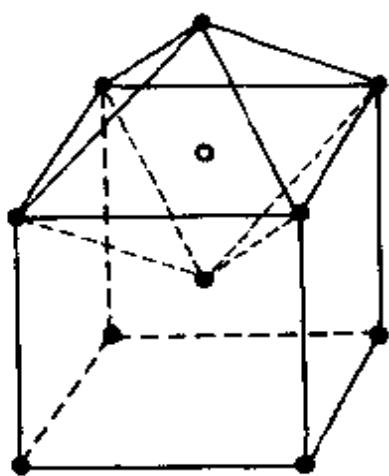


图 22.5 bcc 晶体中产生斯诺克弛豫的点缺陷位置(○).

浓度,同时也可用来研究 bcc 金属中间隙固溶原子的溶解度及脱溶沉淀的动力学过程.

从单晶斯诺克峰的测量,还可以获得间隙原子造成的局部弹性畸变 $\delta\lambda = \lambda_1 - \lambda_2$ 的信息,对于 Fe 中 C, N 引起的 $\delta\lambda$, 斯瓦尔兹(Swartz)等^[23]报道: $\delta\lambda_0 = 0.87 \pm 0.07$, $\delta\lambda_N = 0.80 \pm 0.06$, 而艾诺(Ino)等^[24]报道 $\delta\lambda_c = 0.78 \pm 0.08$, 威勒(Weller)^[25]报道 $\delta\lambda_c = 0.74 \pm 0.03$, 对于掺 O, N, C 的 Nb 单晶, 吉巴拉(Gibala)等^[26]报道 $\delta\lambda_0 = 0.54$, $\delta\lambda_N = 0.66$, 威勒^[27]报道 $\delta\lambda_0 = 0.62 \pm 0.02$

对于 Nb 弛豫强度的温度依赖性,理论预言 δJ 正比于 $1/T$ 在稀 Nb-O 合金的实验中得到了证实. 此外,还可以由弛豫时间 τ 和扩散系数的关系

$$D = a^2 / 36\tau \quad (22.78)$$

求出扩散系数 D ,式中 a 是体心立方晶格的晶格参数.

由于斯诺克弛豫是热激活跃迁过程,弛豫时间满足阿瑞纽斯关系,激活焓 H 满足

$$H = -kT_m \ln(\omega\tau_\infty), \quad (22.79)$$

式中 T_m 是内耗峰温, k 是玻尔兹曼常量, 威勒等^[25]给出了体心立方金属中的斯诺克弛豫参数如表 22.9 所列

威勒根据表 22.9 的数据计算了 $f = 1\text{Hz}$ 时的斯诺克峰温也列在表中,并得出^[25]

$$H = 2.76 \times 10^{-3} T_m (\text{eV}). \quad (22.80)$$

表 22.9 体心立方金属中斯诺克弛豫参数

金属	$H(\text{eV})^*$	$\tau_\infty(10^{-15}\text{s})$	$T_m(\text{K})^*$	参考文献
Nb-O	1.15±0.01	2.65±0.8	422.1	[27]
Nb-N	1.57±0.02	1.22±0.8	562.3	[27]
Ta-O	1.10±0.01	8.56±2.5	419.7	[27]
Ta-N	1.66±0.02	3.64±2	615.2	[27]
V-O	1.29	0.96	458	[28]
V-N	1.57	0.51	544	[28]
Cr-N	1.19	1.44	429	[29]
Mo-N	1.3	11	498	[30]
Fe-C	0.83	5.77	312	[31]
Fe-C	0.80	13.6	312.3	[32]
Fe-N	0.79	4.66	296.8	[32]
Fe-N	0.76	18.0	296.3	[32]
Fe-N	0.79	5.72	298.4	[32]
Nb-c	1.41	2.08	512	[33]
Ta-c	1.73	2.08	627	[33]
V-C	1.22	2.08	443	[33]

* 峰温均在频率为 1Hz 条件下获得.

§ 22.7 包含弹性偶极子之间相互作用的情况

根据上述讨论, 滞弹性体加了应力以后的应变为

$$\varepsilon = J_U \sigma + \sum_{p=1}^2 \lambda^{(p)} c_p + L(T - T_{\text{ref}}), \quad (22.81)$$

这里为了讨论问题方便, 假设了 $n_t = 2$, 等号右边第一项为弹性应变, 第二项是应力感生有序而产生的滞弹性应变, 且 $c_p = C_p - C_0/n_t$, 称为有序变量. 第三项是由于热膨胀而产生的应变, L 是热膨胀系数, T_{ref} 是参考温度. 由于

$$\sum_{p=1}^{n_t} c_p = 0, \quad (22.82)$$