

材 料 物 性 学

李 勇 沈以赴 肖 军编

南京航空航天大学材料学院

2001 年 4 月

第一章 绪论.....	1
第二章 材料的力学性能.....	4
第一节 材料受力后的变形特性.....	4
一、静载拉伸下材料的变形特性.....	4
二、弹性变形及其表征.....	6
三、后效弹性及其表征.....	11
四、塑性变形及其表征.....	28
第二节 材料受力后的破坏与强度特征.....	40
一、断裂强度.....	40
二、冲击韧性.....	44
三、材料的疲劳破坏与疲劳强度.....	48
第三章 材料的电学性能.....	61
第一节 固体电子理论.....	61
一、经典自由电子理论.....	61
二、量子自由电子理论.....	64
三、能带理论.....	74
第二节 材料的导电性.....	86
一、金属材料的导电性.....	86
二、陶瓷材料的导电性.....	94
三、聚合物材料的导电性.....	102
第三节 固体材料的热电性.....	106
一、材料的热电效应.....	106
二、三种热电性的相互关系.....	109
第四节 陶瓷及聚合物材料的介电性.....	110
一、材料的介电极化与介电常数.....	110
二、材料的介电损耗.....	117
三、材料的介电强度.....	121
第五节 材料的压电性、热释电性与铁电性.....	128
一、材料的压电性.....	128
二、材料的热释电性与铁电性.....	134
第四章 材料的热学性能.....	137
第一节 材料热学性能的物理基础.....	137
一、晶格振动的基本概念.....	137
二、固体的热容理论.....	144
三、固体热膨胀的物理本质.....	149
四、固体热传导的物理本质.....	153

第二节 固体材料的热容.....	158
一、金属材料的热容.....	158
二、陶瓷材料的热容.....	162
三、聚合物材料的热容.....	164
第三节 固体材料的热膨胀.....	166
一、金属材料的热膨胀.....	166
二、陶瓷材料的热膨胀.....	170
三、聚合物材料的热膨胀.....	177
第四节 固体材料的热传导.....	181
一、金属材料的热传导.....	181
二、陶瓷材料的热传导.....	183
三、聚合物材料的热传导.....	189
第五节 固体材料结构的热稳定性.....	191
一、金属材料的热稳定性.....	191
二、陶瓷材料的热稳定性.....	201
三、聚合物材料的热稳定性.....	203
第五章 材料的磁学性能.....	209
第一节 物质的磁性.....	209
一、磁性.....	209
二、物质的各类磁性.....	211
三、温度对铁磁性的影响.....	215
四、磁化与退磁化.....	215
五、磁致伸缩与磁弹性能.....	217
第二节 磁性材料.....	219
一、软磁材料.....	219
二、硬磁材料.....	220
三、矩磁材料.....	220
第六章 材料的光学性质.....	222
第一节 基本概念.....	222
一、电磁辐射.....	222
二、光和固体的相互作用.....	223
第二节 金属的光学性质.....	224
第三节 非金属的光学性质.....	225
一、折射.....	225
二、反射.....	226
三、吸收.....	227
四、透射率和透明材料的颜色.....	229
五、绝缘体的半透明和不透明性.....	230

六、光导纤维.....	231
第四节 其它光学现象.....	231
一、发光现象.....	231
二、光电性.....	232
第七章 环境对材料性能的影响.....	233
第一节 温度效应.....	233
一、高温对金属材料性能的影响.....	233
二、金属的高温强度.....	234
三、陶瓷材料的热稳定.....	237
四、高聚物的温度效应及依时特性.....	245
第二节 化学介质对材料力学性能的影响.....	247
一、金属材料的应力腐蚀.....	247
二、金属材料中的氢脆.....	249
三、金属材料的腐蚀疲劳.....	251
四、金属材料的氧化.....	252
五、玻璃与陶瓷材料的腐蚀.....	254
六、高聚物的腐蚀反应.....	255
七、化学介质对银纹与开裂加速的作用.....	258
八、动态条件下的耐蚀性.....	259
第三节 环境对高分子材料的影响.....	261
一、高聚物的热老化.....	262
二、高聚物的光老化.....	263
三、高能辐照对高聚物的影响.....	264
四、氧和臭氧对高聚物的作用.....	264
五、高聚物的水解老化.....	265
六、高聚物的微生物降解.....	265

第一章 绪论

一、材料特性的评价与表征

人类开发利用各种材料，用来制造器件或结构物以满足人们的需求。如何选择材料、材料的加工制造方式的依据是在给定条件下（或称为环境）材料的所具有的特性，即通常所说的材料性能。

材料性能的研究对于材料的开发研究和使用的非常重要的：做为设计人员，对于各种材料性能的了解和深入认识是完成设计最重要的基础，材料性能掌握的多寡和认识的深浅在某种程度上决定了设计的成败；而对于材料科学与工程工作者，深入研究材料性能、材料性能与内部微观结构及其加工工艺、正确运用材料性能的表征方法是从事材料改性和研制新材料所必须的基本素养。

那么究竟什么是材料性能呢？如何科学的定义和正确表征它？首先看几个例子：

我们知道，强度是一个非常重要的材料性能指标，以拉伸强度为例，为测量材料的拉伸强度，我们通常选用标准试样，给材料施加拉力直至材料断裂破坏，用破坏时的应力值来做为材料的拉伸强度；材料的强度体现了材料内部价键结合力的强弱和缺陷的多寡。

再如材料的电阻，我们通常用待测材料制备一个规则形状的导体，在其两端施加电压，测量通过材料电流和电压，按照欧姆定律计算电阻：

$$R=U/I$$

电阻的大小反映了材料内部载流子多寡和运动能力的强弱。

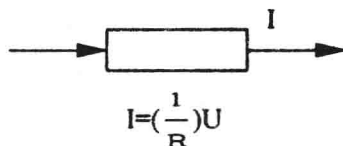


图 1-1 导体的系统图

分析归纳第一个例子，我们可以这样理解：

所谓材料性能是一种参量，用于表征材料在给定外界条件下的行为。进一步分析归纳第二个例子，把可以给出材料性能比较严谨的定义：材料性能是指能表征材料在外界因素作用下出生某种响应的物理量，这种量是可以通过测量外界因素和材料响应的强度或响应过程中某些特征量值来求得。这个定义表明：

1) 材料性能必须在动态情况下，即材料受到外界因素的作用才能够体现出来，正可谓“疾风知劲草、烈火见真金”；

2) 材料性能是需要通过测量才能获得的，而且是定量的。

更一般地，如果把材料做为一个系统，把外界因素作用和材料响应分别做为系统的输入与输出，材料的性能便可视为系统对输入与输出的变换，对于导体的例子，可以用图1-1所示的系统图表示。由于材料及其所表征的性能不同，输入（作用）与输出（响应）的关系是相当复杂的，可以是线性的、如导体的电流与电压，也可以是非线性的，如图1-2所示的低碳钢的应力—应变关系；做为材料性能，还可能取某些特征响应，如低碳钢的屈服极限和断裂强度，等等。

二、材料性能的分类方法

如前所述,材料的性能是有材料所受的外界因素作用和内部响应所定义和测度的,材料性能的分类通常也可以按照外界因素作用的种类(即外场性质)划分为:

力学性能
热学性能
电学性能
磁学性能
光学性能
声学性能
化学性能-----

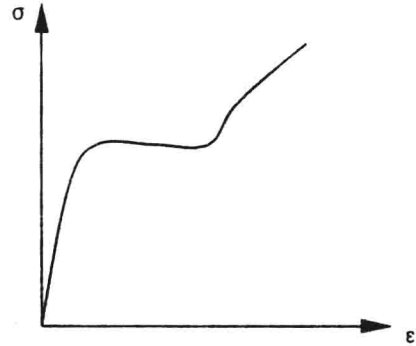


图 1-2 低碳钢的应力-应变曲线

还可以外界因素作用特征进一步细分,如力学性能还可以进一步分为高温力学性能、动态力学性能等等。当几种外界因素同时作用时,一般以一种因素为主,而把其它因素做为环境来处理。

也可以按照材料内部微观结构变化规律及响应的特征分为:

材料的强度性能(如力学强度、介电强度、抗辐射强度)

材料的弛豫性能(即材料响应与外界因素变化不同步性,如高聚物粘弹性、介电松弛等)

材料的转换性能(即材料响应出新的场量,如压电性能、光电效应等等)

材料的传递性能(如导热、导电、扩散系数)-----

前一种分类易于讲授、理解和应用(如查询各种手册),而后一种分类则易于对材料性能及其与微观的本质深入理解和认识,对研究开发新材料更为重要。做为教材,本书主要按第一种分类分章节介绍;考虑到学习本书的对象为材料专业的学生,在部分章节按第二种分类方法归类总结,试图给学生以某种哲学思维的启迪。

三、材料宏观性能与微观结构间关系

材料性能是指能表征材料在外界因素作用下出生某种响应的物理量,外因是条件,响应则由内因、即材料的内部微观结构及其在外场作用下结构拓扑演化所决定,材料性能不过是这种响应的一种测度而已,所定义的材料性能应当最大限度的反映材料微观结构的差异。

根据已有所学知识,就材料结构而言,可以有晶态结构有单晶、多晶;非晶态有玻璃、长链结构;更复杂的还有复相结构及复合材料。把研究对象做为体系的话,可以在不同层次研究问题。

以单晶为体系,我们可以定义单晶的各种性能;由于单晶结构上是各向异性的,不同方向上性能各不相同,如简单的拉伸强度需要3个指标,弹性常数则21个之多,在表征时要用一组数据所组成的数学量来描述(如向量、张量等);单晶性能多数给出的是材料的某些极限性能。

以单晶为基础形成的多晶系则可由于单晶分布、取向等的不同，呈现出不同的特性，以破坏为例，其破坏模式可以多种多样。对于非晶态材料，由于其在热力学方面的亚稳定性，结构拓扑变化多与时间有关而表现出明显的弛豫特性。对于复相结构及复合材料结构，则可以定义每一相的性能和集合体的平均性能。

第二章 材料的力学性能

第一节 材料受力后的变形特性

一、静载拉伸下材料的变形特性

由于单轴拉伸容易实现,且应力状态能够较全面地显示材料的力学响应,既能显示弹性变形,又能充分显示塑性和最后断裂,因而相应可标定出一系列对应的基本力学性能(强度和塑性)指标,为结构部件的设计、选材以及制定材料的合理加工工艺提供必要的性能数据。亦可作为材料在其他载荷和环境条件下的力学响应分析的一个初步基础。

应当指出,在不特别指明的情况下,静拉伸力学性能通常是指在室温、低应变速率($\leq 10^{-1}$ /秒)和非腐蚀(一般指干燥空气)环境中试验得到的力学性能。

在静拉伸试验中,通常可直接得到载荷伸长曲线($F-\Delta l$)。为了建立静拉伸的失效指标,一般以试样的初始截面积 S_0 和初始标距长度 l_0 分别除载荷 F 和伸长 Δl ,得到以标称(条件)应力 $\sigma=F/S_0$ 和标称(条件)应变 $\delta=\Delta l/l_0$ (在标准试验方法中 δ 叫做伸长率)为坐标的标称(条件)应力-标称(条件)应变($\sigma-\delta$)曲线。由于 S_0 和 l_0 都是常数,所以, $F-\Delta l$ 和曲线在开头是相同的(图2-1)。

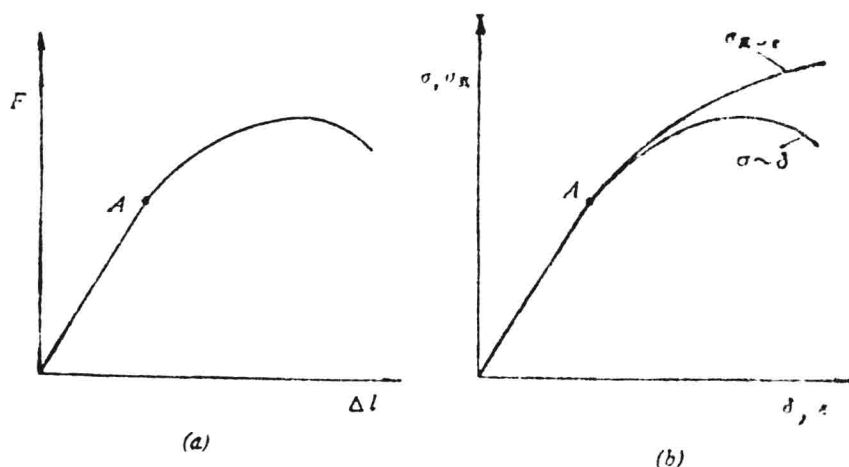


图 2-1 (a) 载荷-伸长曲线 ($F-\Delta l$); (b) 标称应力-标称应变曲线 ($\sigma-\delta$)

在金属、陶瓷及高聚物材料中,拉伸条件下的应力-应变曲线大致有五种类型(图2-2):

(1) 纯弹性型(图2-2a): 有这种 $\sigma-\delta$ 曲线的材料主要是大多数玻璃、陶瓷、岩石、横向交联很好的聚合物以及一些低温下的金属。

(2) 弹性-均匀塑性型 (图 2-2b): 有这种 $\sigma - \delta$ 曲线的材料主要是许多金属及合金、部分陶瓷和非晶态高聚物。应该指出, 把部分非晶态高聚物归入此类只是按应力-应变曲线的形式划分的。对于高聚物, 尽管表现弹性变形和塑性变形与金属有相仿 $\sigma - \delta$ 曲线时, 但在变形本质上是有一定区别的。

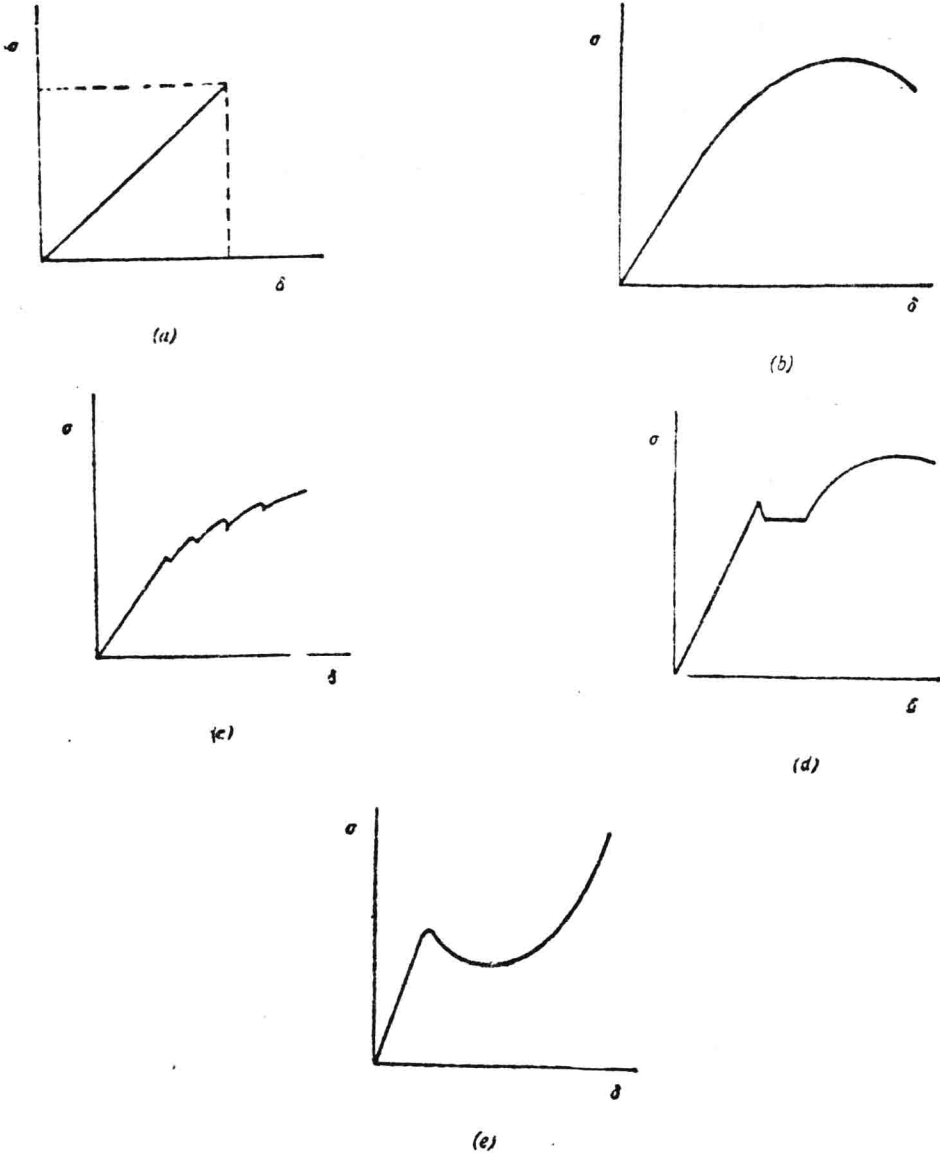


图 2-2 五种类型标称应力-标称应变曲线

(3) 弹性-不均匀塑性型 (图 2-2c): 有这种 $\sigma - \delta$ 曲线的材料主要是低温和高应变速率

下的面心立方金属,其塑性变形常常不是通过滑移而是孪生。当孪生应变速率超过试验机夹头运动速度时,负荷会突然松弛而呈现记录到的锯齿形 $\sigma-\delta$ 曲线。某些含碳原子的体心立方铁合金以及铝合金低溶质固溶体也有类似的 $\sigma-\delta$ 曲线。

(4) 弹性-不均匀塑性-均匀塑性型(图 2-2d):有这种 $\sigma-\delta$ 曲线的材料主要是一些体心立方的铁基合金和若干有色合金。与图 2-1b 不同仅在于中间增加了一段不均匀塑性屈服区(应变值大致在 1-3%)。

(5) 弹性-不均匀塑性-均匀塑性型(图 2-2e):有这类 $\sigma-\delta$ 曲线的材料主要是一些结晶态高聚物和未经拉伸的线形非晶态高聚物。受拉结晶高聚物出现这种情况是因为有两个因素相互制约的结果。开始变形时,结晶高聚物中原有的结晶结构被破坏,但主键结构并未破坏,分子结构重排,从而载荷下降,继续增加应变可促使变形最剧烈的区域重新组合成新的、方向性好和强度高的新结晶结构。随着这种新结构的增多,应力-应变曲线再次上升,直至断裂。线形非晶态高聚物受拉伸在形式上呈现十分相似的 $\sigma-\delta$ 曲线,但颈缩的发生是由于线形大分子链段的取向而不是结晶结构的变化。

应当指出,上述应力-应变曲线只是在弹性及小塑性变形范围内才近似真实地反映了材料对外加负荷的响应,而其不真实性随塑性变形量的增大而增大,一旦由宏观均匀塑性变形过渡到局部集中塑性变形现象后,则尤其不真实了。所以,用真应力-真应变曲线(参见材料科学基础第八章)来表征材料对外力的响应才更加合理。由真应力 σ_R 和真应变 ϵ 表示的应力-应变曲线则称为真应力-真应变曲线($\sigma_R-\epsilon$)。所以,相对而言, $\sigma-\delta$ 曲线则为一种条件的应力-应变曲线。不过,在小应变范围内(如 $\epsilon \leq 0.1$),二者的区别很小,可以混用。图 2-1b 同时给出了上述第二类曲线的 $\sigma-\delta$ 和相应的 $\sigma_R-\epsilon$ 曲线,由图可见,只有在试样标距长度的某处出现颈缩,承力达到最大值以后的局部集中变形阶段,真应力 σ_R 和标称(条件)应力 σ 的差别才明显增长。

由于拉伸试样的最大承力及相应的抗拉强度在工程设计上表征着结构承载的限度,而标称应力和标称应变(伸长率)的测试和计算都方便,所以,在以下按变形过程讨论相关强度及变形指标时,在多数情况下,均以标称应力-标称应变曲线为主要分析对象。

二、弹性变形及其表征

任何材料在外力作用下,开始总会有弹性变形,而且绝大多数工程构件在正常服役条件下也都处于弹性状态,所以材料的弹性行为对工程构件的服役性能有重要影响。

材料的弹性变形一般是原子系统在外力作用下离开平衡位置达到新的平衡状态的过程,所以要了解弹性变形的规律,有必要从原子模型入手;另外,由于工程结构和零件实际上或多或少是在二向或三向受力状态下工作的,其弹性变形还需服从广义虎克定律和诸多弹性常数(除弹性模量外,还有泊桑比、体积弹性模量等)所约制。这些就是本节要讨论的主要问题。

(一) 单晶和双原子模型

实验表明:

$$l - l_0 = \text{常数 } l_0 F / S_0$$

式中, l 是试样在负荷 F 作用下的长度, l_0 和 S_0 分别为试样的原始长度和截面, 改写上式有

$$\sigma = E \epsilon \quad (2.1)$$

式中的比例因子 E 就叫做单轴拉伸下的弹性模量, 它表征应力随应变增长的强度, 即图 2-1 中, 初始段 OA 的斜率, 它与变形的符号无关, 在拉伸和压缩下有相同的值。

弹性变形来源于原子间的相互作用—吸引力和排斥力。吸引力是长程的, 在比原子间距大得多的距离处, 它仍然起作用并占优势 (图 2-3 中的曲线 1), 而排斥力是短程力, 只有当原子距离接近时才起主导作用 (图 2-3 中的曲线 2)。二者的合力如图 2-3 中的曲线 3, 可见当吸引力和排斥力达到平衡时, 就决定了二原子的平衡距离 a_0 , 相应处于最低的能量状态 (图 2-4)。当外力使原子靠近或分开时, 原来的平衡就被破坏, 并在外力、引力和斥力

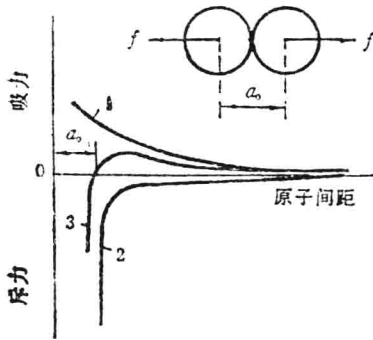


图 2-3 两个原子之间的相互作用力

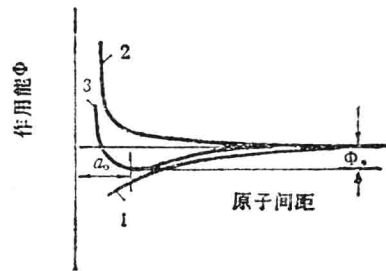


图 2-4 两个原子之间的相互作用能

之间建立新的平衡, 二原子稳定在新的平衡距离 a 上。相应材料产生了变形, 设原子位移为 u , 则 $u = a - a_0$, 在平衡条件下, 外力 F 与结合能 Φ 的关系为

$$F = d\Phi(u)/du \quad (2.2)$$

如果外力 F 引起一个小位移 du , 则它做功 Fdu 为结合能中的变化 $\Phi(u+du) - \Phi(u)$ 所补偿。由式 (2.2) 可见, 此变化就等于 Fdu 。如果函数 $\Phi(u)$ 是连续函数, 则可用 Taylor 级数展开, 得

$$\Phi(u) = \Phi_0 + u(d\Phi/du)_0 + \frac{1}{2} u^2 (d^2\Phi/du^2)_0 + \text{的高次项。}$$

式中, Φ_0 是 $u = 0$ 处的结合能, 其他导数也都是在 $u = 0$ 处得到的。

由于函数 $\Phi(u)$ 在 $u = 0$ 处有最小值, 所以, $(d\Phi/du)_0 = 0$ 。又设位移 $u \ll a$, 则 u 的三次和更高次项可以忽略。上式即可简化为

$$\Phi(u) = \Phi_0 + \frac{1}{2} u^2 (d^2\Phi/du^2)_0$$

代入式 (2.2), 有

$$F = u(d^2\Phi/du^2)_0$$

二阶导数 $(d^2\phi/du^2)_0$ 是函数 $\phi(u)$ 在点 $u=0$ 处的曲率, 与 u 无关 (包括大小和方向), 而且是一个常数。这样一来, 上式可写成

$$F = \text{常数} \cdot u$$

这就是外力与位移成正比的虎克定律形式。

当然, 双原子模型给出的正比关系只在 $u \ll a_0$ 的情况下才有效, 当变形量较大时, u 的高次项不能忽略, 自然会出现非线性, 因此虎克定律只是一种近似。

(二) 广义虎克定律

严格说, 式 (2.1) 所表达的弹性变形只限于实际物体中的各向同性体在单轴加载下受力方向的应力与弹性应变的关系, 而且即使在这种条件下物体在垂直于加载方向上还有弹性变形, 更不用说在复杂应力状态以及不同程度的各向异性体上的弹性变形, 所有这些都需要利用广义虎克定律才能得到正确的解答。

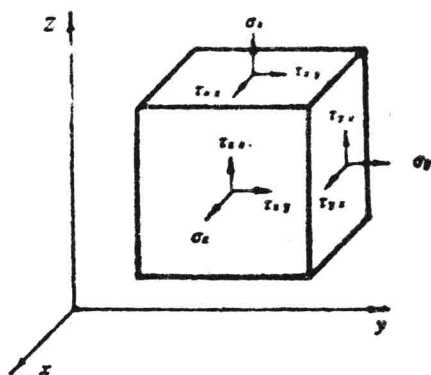


图 2-5 单元六面体上的应力分量

在一般的受力物体中, 应力分布是不均匀的, 每点的应力状态各不相同。通常, 一点的应力状态是用围绕该点取一正六面体单元 (图 2-5)。根据材料力学一点的应力分量中只有六个独立的应力分量 σ_x 、 σ_y 、 σ_z 、 τ_{xy} 、 τ_{yx} 、 τ_{xz} , 相应独立的正应变和剪应变也只有六个, 即 ϵ_x 、 ϵ_y 、 ϵ_z 和 γ_{xy} 、 γ_{yz} 、 γ_{zx} 。每一个应力都是这六个应变的线性函数:

$$\begin{aligned} \sigma_x &= C_{11} \epsilon_x + C_{12} \epsilon_y + C_{13} \epsilon_z + C_{14} \gamma_{xy} + C_{15} \gamma_{yz} + C_{16} \gamma_{zx} \\ \tau_{xy} &= C_{41} \epsilon_x + C_{42} \epsilon_y + C_{43} \epsilon_z + C_{44} \gamma_{xy} + C_{45} \gamma_{yz} + C_{46} \gamma_{zx} \end{aligned} \quad (2.3)$$

其中 C_{11} 、 C_{12} ……是刚度常数。同样每个应变也可写成六个应力的函数:

$$\begin{aligned} \epsilon_x &= S_{11} \sigma_x + S_{12} \sigma_y + S_{13} \sigma_z + S_{14} \tau_{xy} + S_{15} \tau_{yz} + S_{16} \tau_{zx} \\ \gamma_{xy} &= S_{41} \sigma_x + S_{42} \sigma_y + S_{43} \sigma_z + S_{44} \tau_{xy} + S_{45} \tau_{yz} + S_{46} \tau_{zx} \end{aligned} \quad (2.4)$$

其中 S_{11} 、 S_{12} …… S_{66} 是柔度常数。两种常数统称为弹性常数, 这些用弹性常数联系起来的应力-应变关系就是广义虎克定律。

由式 (2.3) 和式 (2.4) 可见, 两种常数都有 36 个。不过, 可以证明 $S_{ij} = S_{ji}$ 和 $C_{ij} = C_{ji}$, 所以二者最多也只有 21 个是独立的。随着晶体的对称性越高, 独立常数的数就越少, 直至在对称性最高的各向同性体中就只剩下二个独立的弹性常数。各种晶体的独立常数数如表 2-1 所示。

表 2-1 晶体结构与独立弹性常数数

晶体结构	独立常数
三斜晶系	21
单斜晶系	13
斜方晶系	9
四方晶系	6
六方晶系	5
立方晶系	3
各向同性体	2

由于金属材料、陶瓷和高分子聚合物在许多情况下，都可以看成是各向同性体，所以以下只讨论其广义虎克定律的形式和有关工程常用弹性常数的定义。

在各向同性体中，通常用 S_{11} 和 S_{12} 定义以下一些工程常用弹性常数，它们是

$$E = \frac{1}{S_{11}}, \mu = -\frac{S_{12}}{S_{11}}, G = \frac{1}{2(S_{11} - S_{12})} \quad (2.5)$$

各向同性体广义定律的形式是

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_x &= \frac{1}{E} [\sigma_x - \mu(\sigma_y + \sigma_z)] \\ \varepsilon_y &= \frac{1}{E} [\sigma_y - \mu(\sigma_z + \sigma_x)] \\ \varepsilon_z &= \frac{1}{E} [\sigma_z - \mu(\sigma_x + \sigma_y)] \\ \gamma_{xy} &= \frac{1}{G} \tau_{xy} \\ \gamma_{yz} &= \frac{1}{G} \tau_{yz} \\ \gamma_{zx} &= \frac{1}{G} \tau_{zx} \end{aligned} \right\} \quad (2.6)$$

在单轴受力（如取 x 方向拉伸），则上式简化为

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_x &= \frac{1}{E} \sigma_x \\ \sigma_y &= \sigma_z = -\frac{\mu}{E} \sigma_x \end{aligned} \right\} \quad (2.7)$$

由此可见，即使在单轴加载条件下，材料不仅有受拉方向上的伸长变形，而且还有垂直于受拉方向的横向收缩应变。

(三) 高聚物的高弹性 (熵弹性)

高聚物在一定的条件下, 可通过玻璃化转变而处于高弹态, 这时高聚物表现出独特的力学性能—高弹性。

高弹性的特征表现在:

1) 弹性形变大, 可高达 1000%, 而一般金属材料的弹性形变不超过 1%;

2) 弹性模量小, 高弹模量只有 $10^5 \sim 10^6 \text{ Pa}$, 而一般金属材料的弹性模量可达 $10^{10} \sim 10^{11} \text{ Pa}$, 且高弹材料的弹性模量随绝对温度的增加而正比地增加, 而金属材料的弹性模量随温度增加而减小;

3) 在快速拉伸时 (绝热过程), 高聚物的温度升高, 金属材料则相反;

这些现象的特征, 其原因在于高聚物的高弹性与金属材料的能弹性本质上是不同的。

高弹形变可以分为平衡态形变 (即可逆过程形变) 和非平衡态形变 (即松弛过程形变) 两种。这里只研究平衡态形变, 所谓平衡态是指热力学的平衡状态。在平衡态时高分子链具有平衡构象。

设长度为 l 的橡皮试样在拉力 F 作用下伸长 dl 。从热力学第一和第二定律出发可得到平衡张力 f 的表达式。由热力学第一定律, 体系的内能变化 dU 为

$$dU = dQ - dW \quad (2.8)$$

dQ 为体系所得到的热量。假设形变过程是可逆的, 由热力学第二定律可得

$$dQ = TdS \quad (2.9)$$

dW 为体系对外作的功。它包括两部分: 一是拉伸过程中体积变化所作的功 PdV ; 另一部分是形变功 $-fdl$, 即

$$dW = PdV - fdl \quad (2.10)$$

将式 (2.9) 和 (2.10) 代入式 (2.8) 得

$$dU = TdS - PdV + fdl \quad (2.11)$$

如果在等温拉伸过程中橡皮的体积不变, $PdV = 0$, 则

$$dU = TdS + fdl \quad (2.12)$$

$$f = \left(\frac{\partial U}{\partial l} \right)_{T,V} - T \left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_{T,V} \quad (2.13)$$

因此, 平衡张力由两部分组成, 一部分是内能变化的贡献, 另一部分与熵的变化有关。

从理论上我们知道, 高聚物的高弹形变是由于单键的内旋转导致的链段运动的结果。在理想条件下, 假设内旋转是完全自由的, 即没有分子内和分子间的相互作用, 而且在同一能量状态下, 分子链有不同的构象, 拉伸过程中外力不需克服分子内或分子间的相互作用而做

$$\left(\frac{\partial U}{\partial l} \right)_{T,V} = 0 \quad (2.14)$$

功。故

则平衡力 f 仅仅是熵变产生的, 即

$$f = -T \left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_{T,V} \quad (2.15)$$

实验表明：在高弹形变过程中，外力所作的功全部转为高分子链构象熵的减少。当橡皮拉伸时， $dl > 0$ ，故 $dQ < 0$ ，体系是放热的；反之，当橡皮压缩时， $dl < 0$ ， $f < 0$ ，则 $dQ < 0$ ，体系仍将是放热的。这个结论也是符合实验事实的，如在绝热条件下，迅速拉伸橡皮到 500%，若无结晶，温度升高可达 10°C 之多。

在高弹形变过程中，由于高聚物体系的熵减少 ($dS < 0$)，因此形变后的形状是不稳定的，外力取除后将回复到原来的状态，表现出高弹性。可见高弹性的本质是熵变。

三、后效弹性及其表征

(一) 滞弹性变形及其表征

理想的弹性体加载时立即产生变形，卸载后立即恢复原状，即载荷和形状的变化完全同步。然而，实际工程材料如金属等，特别是高分子材料，在受载后的变形并不马上达到平衡值，卸载后也不是立刻恢复，这就是说，这时的应变不仅是应力的函数，而且还是时间的函数。这种随时间产生的弹性变形，谓之滞弹性变形，而这种滞弹性行为在材料的加工工艺和工程应用上都有重要影响。

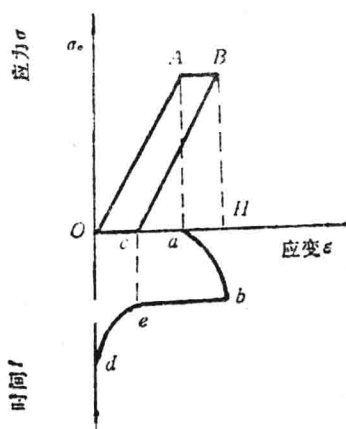


图 2-6 滞弹性变形示意图

图 2-6 是以应力-应变曲线和应变-时间曲线表示的弹性及滞弹性变形过程。当以很快的速率加载到应力水平低于比例弹性变形限度以内时，试样立即沿 OA 线产生瞬时应变 $0a$ ，如应力继续保持，还产生随时间逐渐增加的应变 aH ，这种在加载状态下应变落后于应力而和时间有关的现象称为正弹性后效。卸载时，只要速率很高，当应力下降到零时，只有应变 Hc 立即消失，而应变 $c0$ 是卸载后逐渐消失的，这种卸载后应变落后于应力的现象称为反弹性后效。就金属材料而言，特别是有间隙原子在基体点阵中存在的固溶体，一般认为滞弹性

变形是和应力作用下，间隙原子在基体点阵中作定向扩散所引起的变形有关。由于扩散过程是时间相关的。所以，这种滞弹性变形必然是时间相关的。

如果外加载荷不是单向的循环载荷而是拉压交变的循环载荷，在加载速度不是太快时，弹性后效还来得及表现，则仍可观察到图 2-7a 所示的两个对称的弹性滞后环；但如果加载速度增大，则弹性后效愈来愈来不及表现，相应会看到图 2-7b、c 所示的弹性滞后环。此环的面积相当于在交变载荷下不可逆的能量损失（内耗），称为循环韧性，它标志着材料在单向或交变循环应力作用下，能以不可逆方式吸收能量，而又不破坏的能力，即有靠自身消除机械振动的抗力（消震性），所以是一种很有用的力学性能指标。

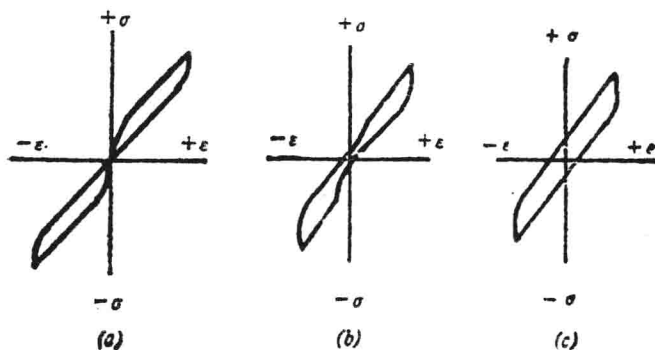


图 2-7 加载速度与弹性滞后环形状

工程上考虑弹性后效（循环韧性）时，可以有两种截然相反的要求。在仪表、精密机械中的测力弹簧就不允许有弹性后效，否则刻度失真使测量无法进行；另一方面，不允许有附加振动的零件，如飞机螺旋桨、汽轮机叶片以及机床床身、动力机械的支架、底座等就要求使用的材料有较大的循环韧性，以达到消振的目的。

影响弹性后效和循环韧性的因素大致有两类：和材料本质有关的有晶体结构和组织的不均匀性，如金属镁有强烈的弹性后效，这可能和六方晶格的对称性低有关；又如铸铁中的石墨与基体铁在组织性能上差异极大，几乎完全不传递弹性振动，所以铸铁一般有很大的循环韧性。另一类则和外部服役条件有关，如温度、加工硬化和应力状态。一般认为，加工硬化和淬火增加组织的不均匀性，温度升高和应力状态偏软都倾向于增大弹性后效的变形量。

高聚物的粘滞弹性行为可以认为是严重发展的弹性滞后，这是因为高聚物的大分子链的结构特点和链的热运动特点决定的。受力后，大分子链通过热运动，调整构象产生变形需要时间，不象低分子材料中，原子或分子的热运动可以在很短的时间内完成。

(二) 马克斯韦尔模型、开尔文模型及叠加原理

物体的力学性能可以借助于一些简单的模型来描述（图 2-8），对力学模型的分析可以直观地、定性地看到物体力学性能的特点。如一个符合虎克定律的弹簧能很好地描述理想弹性体的行为。如果有一应力作用在弹簧上，它将产生一个应变

$$\epsilon = \sigma / E$$

当把应力去除后，弹簧又马上回复到起始状态。

一个活塞和一个充满粘度为 η 、符合牛顿流动定律的液体的小壶组成的所谓粘壶，可以用来描述理想液体（牛顿液体）的力学行为：

$$\sigma = \eta \frac{d\epsilon}{dt}$$

可以想到，模拟材料粘弹性力学行为的力学模型应该是上述弹簧和粘壶的各种组合。由这样的组合模型给出的粘弹性的微分方程，它的最一般形式是

$$a_0\sigma + a_1\frac{d\sigma}{dt} + a_2\frac{d^2\sigma}{dt^2} + \dots = b_0\epsilon + b_1\frac{d\epsilon}{dt} + b_2\frac{d^2\epsilon}{dt^2} + \dots \quad (2.16)$$

通常都取方程两边的一项或前两项来描述粘弹行为在有限时间内所得到的实验数据。

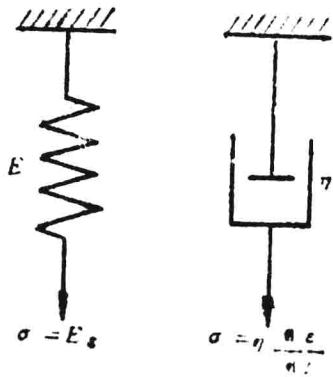
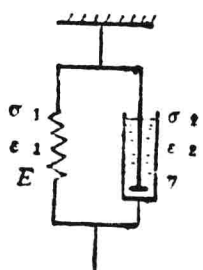


图 2-8 力学模型单元图



图 2-9(a) 马克斯韦尔模型



(b) 开尔文模型

最简单的模型就是一个弹簧和一个粘壶组成串联和并联模型，即马克斯韦尔和开尔文模型。

1. 马克斯韦尔模型

图 2-9a 所示是弹簧和粘壶串联组成的模型，通常称为马克斯韦尔模型，从模型非常容易得到它的运动方程

$$\sigma_1 = E\epsilon_1$$

$$\sigma_2 = \eta \frac{d\epsilon_2}{dt}$$

因为 $\sigma = \sigma_1 = \sigma_2$, $\epsilon = \epsilon_1 + \epsilon_2$

$$\frac{d\epsilon}{dt} = \frac{1}{E} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta} \quad (2.17)$$

这就是马克斯韦尔模型的微分方程。用来解释应力松弛特别有用。即 $d\epsilon/dt=0$: