



普通高等教育“十一五”国家级规划教材

材料物理导论

(第三版)

熊兆贤 编著



科学出版社

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

材料物理导论

(第三版)

熊兆贤 编著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书根据“材料大学科”的思路,借鉴国际上材料学科新教材的编写方式,主要阐述材料科学中物理方面的内容,包括材料的物理性能及其微观机理,以及相关现代专题(力学、热学、电学、磁学、光学、声学、功能转换)的进展。本书的基本内容自1991年开始在厦门大学材料化学专业作为专业基础课讲授,并自1995年开始作为无机材料方向的研究生专业基础课讲授。多年来根据讲授情况并参考了国内外有关材料科学方面的书刊和资料不断修改补充,不仅概述了材料物理内容的基础理论要点,而且能适当地反映相关的最新科研成果,并注意兼顾到课堂教学的有限学时与课外阅读的深化扩展。

本书既可作为材料化学、材料科学与工程、材料物理、应用化学等专业本科生和研究生的教材,也可作为相关专业工程技术人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

材料物理导论/熊兆贤编著. —3版. —北京:科学出版社,2012

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

ISBN 978-7-03-033577-7

I. ①材… II. ①熊… III. ①材料科学:物理学-高等学校-教材
IV. ①TB303

中国版本图书馆CIP数据核字(2012)第024516号

责任编辑:毛莹/责任校对:包志虹
责任印制:张克忠/封面设计:迷底书装

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京市文林印务有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2001年2月第 一 版 2012年3月第八次印刷
2007年6月第 二 版 开本:787×1096 1/16
2012年3月第 三 版 印张:16 1/2

字数:400 000

定价:38.00元(含光盘)

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

材料的发展史从一个侧面反映了人类的进步史。“新石器时期”陶器的发明是人类社会发展史中划时代的标志，是人类最早通过化学变化将一种物质（黏土）变成另一种物质（陶器）的创造性劳动；人类发现电后，电力和电子工业的发展，推动了材料的研究开发和生产应用。

近 10 年来，高新技术的发展带动了材料科学的基础研究。人们已经开始从分子甚至原子的微观线度来研究材料科学，出现了诸如“分子工程”、“纳米材料”等术语，正在像建筑师设计各种功能的建筑物那样设计具有指定性能的材料，运用先进工艺技术控制材料的制备过程，从而使材料的预期性能达到实用程度。这方面的典型实例就是半导体材料，由此生产出的大规模集成电路迎来了信息时代，给人类社会带来了深远的影响。

材料科学涉及的范围非常广泛。材料科技工作者既要掌握坚实的基础科学理论，又要博采丰富的多学科专业知识。本书根据“材料大学科”的思路，借鉴国外材料学科新教材的编写方式，主要阐述材料科学中物理方面的内容，不仅论述材料的物理性能及其微观机理，而且介绍现代材料的多个专题进展，兼顾到材料的力学、热学、电学、磁学、光学、声学以及材料的功能转换等内容。本书的基本内容自 1991 年开始在厦门大学材料化学专业作为专业基础课讲授，并自 1995 年开始作为无机材料方向的研究生专业基础课讲授。在此基础上，作者总结多年来的讲授经验，并借鉴国内、外的相关书刊和资料，进行了修改补充而编写成本书。本书作为教材使用时，基本内容可用大约 50 个学时讲授完毕，书中专题内容可作为学生的课外阅读资料，也可作为课堂小组讨论材料使用。考虑到材料科学主要围绕材料的化学结构、制备工艺与物理性能的研究，建议读者在阅读本书时能与其他材料科学内容联系起来。

除随书配送的多媒体教学光盘外，本书还附有详细的习题解答，可供任课教师参考，有需要者可与科学出版社联系（发送 Email 至 gk@mail.sciencep.com）。欢迎读者多提宝贵意见。

熊兆贤

2012 年春于厦门大学科学楼

目 录

前言

第 1 章 材料的力学	1
1.1 材料的形变	1
1.1.1 应力	1
1.1.2 应变	2
1.1.3 弹性形变	3
1.1.4 黏性形变	5
1.2 材料的塑性、蠕变与黏弹性.....	6
1.2.1 材料的塑性	6
1.2.2 材料的蠕变	6
1.2.3 材料的黏弹性	7
1.3 材料的断裂与机械强度.....	11
1.3.1 材料的理论结合强度	12
1.3.2 材料的脆性断裂与韧性断裂.....	12
1.3.3 材料的裂纹断裂理论	13
1.3.4 材料的断裂韧性	14
1.3.5 材料的硬度	14
1.4 材料的量子力学基础.....	15
1.4.1 古典量子论	15
1.4.2 量子力学的假设	16
1.4.3 薛定谔方程	17
1.4.4 量子力学的应用	18
1.5 专题:材料的力学与显微结构	21
1.5.1 纳米陶瓷复合材料显微结构对力学性能的影响	22
1.5.2 微米陶瓷复合材料显微结构对力学性能的影响	25
1.5.3 层状结构复合材料显微结构对力学性能的影响	32
1.5.4 相变增韧复合材料显微结构对力学性能的影响	35
习题	36
参考文献	37
第 2 章 材料的热学	39
2.1 热力学与统计力学概要.....	39
2.1.1 热力学与统计力学的关系.....	39
2.1.2 热力学概要	39
2.1.3 统计力学概要	41
2.2 材料的热容量.....	43

2.2.1	晶格的热振动	43
2.2.2	热容量的经验定律	44
2.2.3	热容量的经典理论	44
2.2.4	热容量的量子理论	45
2.2.5	实际材料的热容量	46
2.3	材料的热膨胀	47
2.3.1	热膨胀的定义	47
2.3.2	热膨胀的微观机理	48
2.3.3	实际材料的热膨胀	49
2.4	材料的热传导	49
2.4.1	热传导的定义	49
2.4.2	材料热传导的微观机理	50
2.4.3	实际材料的热导率	51
2.5	材料的热稳定性	52
2.5.1	热稳定性的定义	52
2.5.2	材料的热应力断裂	52
2.5.3	材料的热应力损伤	54
2.5.4	实际材料的热稳定性	54
2.6	专题:集成电路用基片材料	55
2.6.1	氧化铝陶瓷	56
2.6.2	氮化铝陶瓷	56
2.6.3	金刚石薄膜材料	60
2.6.4	复合陶瓷	62
2.6.5	聚合物-陶瓷复合基片材料	65
2.6.6	金属基复合材料	66
	习题	68
	参考文献	69
第3章	材料的电学	71
3.1	金属的自由电子论	71
3.1.1	金属的自由电子气模型	71
3.1.2	金属的电导率	72
3.2	能带理论	73
3.2.1	布洛赫定理	73
3.2.2	准自由电子近似的电子能谱	73
3.2.3	导体、半导体与介电体的区别	74
3.3	材料的电导	76
3.3.1	电子型电导	76
3.3.2	离子型电导	86
3.3.3	实际材料的电导率	87
3.4	材料的介电性	88

3.4.1	材料的电极化	88
3.4.2	材料的电损耗	93
3.4.3	材料的电击穿	96
3.5	材料的超导电性	98
3.5.1	材料的超导电现象	98
3.5.2	迈斯纳效应	99
3.5.3	约瑟夫森效应	99
3.6	专题:高温超导材料	100
3.6.1	超导理论	101
3.6.2	超导材料制备工艺	101
3.6.3	超导材料新体系	103
3.6.4	超导应用	105
3.7	专题:LED发光显示材料	108
3.7.1	LED的概述	108
3.7.2	p-n结	108
3.7.3	复合理论	110
3.7.4	p-n结注入发光	111
3.7.5	LED的效率	111
3.7.6	LED制备技术	112
3.7.7	LED材料	114
3.7.8	LED的特性	115
3.7.9	LED应用领域	116
	习题	117
	参考文献	118
第4章	材料的磁学	120
4.1	材料的磁性	120
4.1.1	材料的磁现象	120
4.1.2	材料磁性的微观机理	121
4.1.3	材料磁性的分类	122
4.1.4	材料磁性的热力学关系	123
4.2	材料的抗磁性和顺磁性理论	124
4.2.1	材料的抗磁性理论	124
4.2.2	材料的顺磁性理论	126
4.2.3	晶体场理论与轨道角动量猝灭	128
4.3	材料的铁磁性理论	129
4.3.1	铁磁材料的分子场理论	129
4.3.2	材料的反铁磁性和亚铁磁性理论	131
4.3.3	铁磁材料的相互作用能	132
4.3.4	磁畴的形成及其稳定状态	133
4.4	材料的磁性能指标	134

4.4.1	材料的磁导率和磁能积	134
4.4.2	材料的磁损耗与品质因子	135
4.4.3	材料的磁性频谱	136
4.4.4	材料磁性能的稳定性	137
4.4.5	铁氧体磁性材料	137
4.5	专题:稀土永磁材料	138
4.5.1	Nd-Fe-B材料的研究	138
4.5.2	稀土永磁材料的应用	142
	习题	146
	参考文献	147
第5章	材料的光学	148
5.1	材料的透光性	148
5.1.1	光的折射与反射	148
5.1.2	光的吸收	150
5.1.3	光的色散与散射	151
5.1.4	材料的透光性和颜色	151
5.2	激光与激光材料	153
5.2.1	发光及其材料	153
5.2.2	激光及其材料	154
5.3	光的传输与光纤材料	155
5.3.1	光的传输	155
5.3.2	光学纤维材料	157
5.4	材料的非线性光学效应	158
5.4.1	材料的非线性极化	158
5.4.2	非线性光学材料	160
5.5	专题:光纤通信材料	160
5.5.1	概述	160
5.5.2	光的导引	161
5.5.3	光纤制造	164
5.5.4	光纤拉制	167
5.5.5	全包覆技术	168
5.5.6	溶胶-凝胶方法	168
5.5.7	最小化缺陷	169
5.5.8	主动和从动光纤器件	170
5.5.9	氟化玻璃纤维	171
5.6	专题:光波导技术及器件	172
5.6.1	引言	172
5.6.2	平面光波导材料	173
5.6.3	平面光波导的生产工艺	174
5.6.4	光波导器件	175

5.6.5 总结	176
习题	177
参考文献	177
第 6 章 材料的声学	179
6.1 声波的产生与传播	179
6.1.1 声波的产生	179
6.1.2 声波的传播	181
6.2 室内声学和吸声材料	182
6.2.1 室内声学	182
6.2.2 吸声材料	184
6.3 水中声学与水声材料	184
6.3.1 水中声学	184
6.3.2 水声材料	186
6.4 其他声学及其材料	187
6.4.1 超声及其材料	187
6.4.2 微声及其材料	187
6.4.3 次声	187
6.5 专题:压电材料	188
6.5.1 压电陶瓷材料	188
6.5.2 压电聚合物材料	192
6.5.3 压电复合材料	193
6.6 专题:移动通信用微波陶瓷	195
6.6.1 复合钙钛矿型化合物	198
6.6.2 Pb 系钙钛矿型化合物	199
6.6.3 (Zr,Sn)TiO ₄ 系和(Ba,Sr)TiO ₃ 系	200
6.6.4 BaO-TiO ₂ 系微波陶瓷	200
6.6.5 BaO-Ln ₂ O ₃ -TiO ₂ 系陶瓷	201
6.6.6 BiNbO ₃ 介电陶瓷	202
6.6.7 A(B' _{1/3} B'' _{2/3})O ₃ 体系	202
6.6.8 其他系列陶瓷	203
6.6.9 工艺研究进展	203
习题	204
参考文献	205
第 7 章 材料的功能转换	206
7.1 力-热-电功能转换	207
7.1.1 Heckmann 图	207
7.1.2 热弹性能的热力学	209
7.1.3 力-热-电性能的热力学	211
7.1.4 不同条件测量的系数关系	212
7.2 电-光和光-弹功能转换	214

7.2.1	电光效应	214
7.2.2	光弹效应	215
7.3	功能转换材料	217
7.3.1	压电材料	217
7.3.2	热释电材料	220
7.3.3	光电材料	222
7.3.4	热电材料	223
7.3.5	电光材料	225
7.3.6	磁光材料	226
7.3.7	声光材料	228
7.4	专题:复合智能材料	230
7.4.1	智能材料的概念和定义	231
7.4.2	智能材料系统与结构用材料	232
7.4.3	压电陶瓷/聚合物复合材料	242
7.4.4	组成智能传感器的接口芯片	245
7.4.5	智能传感器的主要功能及其应用	247
7.4.6	开发智能材料的战略意义	248
7.4.7	智能材料存在的问题与研究方向	249
7.4.8	智能材料与材料科学的关系及其发展趋势	249
	参考文献	250
	后记	251

第 1 章 材料的力学

【要点】 本章是本书重要的基础性内容,主要阐述与材料多种力学性能有关的物理定义和数学表达式及其微观机理.包括:应力、应变,弹性形变、黏性形变,杨氏模量、剪切模量、体积模量、泊松比,材料的塑性、蠕变与黏弹性,Maxwell 模型和 Voigt 模型,材料的断裂与机械强度、材料的脆性断裂与韧性断裂,材料的硬度,古典量子论、量子力学的假设、薛定谔方程、量子力学的应用、隧道效应,以及材料的力学与显微结构关系专题.

1.1 材料的形变

材料在外力作用下发生形状和尺寸的变化,称为形变(deformation).材料承受外力作用、抵抗形变的能力及其破坏规律,称为材料的力学性能或机械性能(mechanical property).材料的力学性能通过有关标准试验测量,不同材料的力学性能差异较大,图 1.1 所示为典型的金属(metals)、陶瓷(ceramics)和高聚物(polymers)的应力-应变关系曲线示意图.

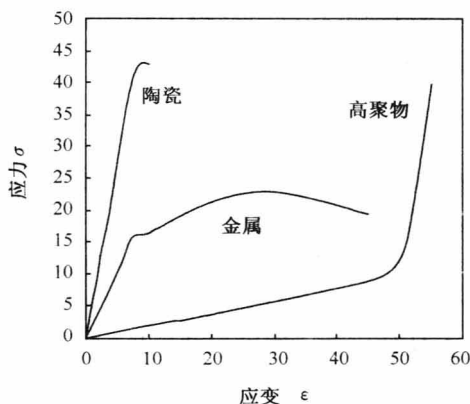


图 1.1 三大类型材料的应力-应变曲线示意图

1.1.1 应力

材料发生形变时,其内部分子间或离子间的相对位置和距离会发生变化,同时产生原子间及分子间的附加内力以抵抗外力,并试图恢复到形变前的状态,达到平衡时,附加内力与外力大小相等、方向相反.材料单位面积上所受的附加内力称为应力(stress),其值等于单位面积上所受的外力,即

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (1-1)$$

式中, σ 为应力; F 为外力; A 为面积.在国际单位制中,应力的单位为牛[顿]/米²,即 N/m^2 ,又写为 Pa.若材料受力前的面积为 A_0 ,则 $\sigma_0 = F/A_0$ 为名义应力;若材料受力后的面积为 A ,则 $\sigma_T = F/A$ 为真实应力.实际中常用名义应力.对于形变量小的材料,二者数值上相差不大.

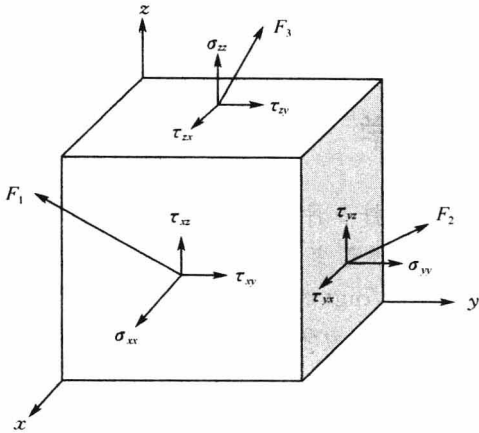


图 1.2 法向应力 σ 和剪切应力 τ 的示意图

如果围绕材料的内部某点取一体积元(图 1.2),其六个面均分别垂直于 x 、 y 、 z 轴,则作用在该体积元单位面积上的力 F_1 、 F_2 、 F_3 可分解为法向应力 σ_{xx} 、 σ_{yy} 、 σ_{zz} 和剪切应力 τ_{xy} 、 τ_{xz} 、 τ_{yz} ,应力分量 σ 和 τ 下标的第 1 个字母表示应力作用面的法线方向,第 2 个字母代表应力作用的方向,当 σ 为拉应力和压应力时分别规定为正和负;若体积元上某面的法向应力与坐标轴的正方向相同,则该面上的剪切应力指向坐标轴的正方向者为正;若该面上的法向应力指向坐标轴的负方向,则剪切应力指向坐标轴的正方向者为负,它们构成的应力张量(tensor)为

$$\sigma_{ij} = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \tau_{xy} & \tau_{xz} \\ \tau_{yx} & \sigma_{yy} & \tau_{yz} \\ \tau_{zx} & \tau_{zy} & \sigma_{zz} \end{bmatrix}$$

法向应力导致材料的伸长或缩短,而剪切应力引起材料的切向畸变.根据平衡条件,体积元上相对的两个平行平面上的法向应力应该大小相等、正负号相同,同一平面上的两个剪切应力互相垂直.根据剪切应力互等原理可知: $\tau_{xy} = \tau_{yx}$,其余类推.故一点的应力状态由六个应力分量(σ_{xx} , σ_{yy} , σ_{zz} , τ_{xy} , τ_{yz} , τ_{zx})来决定.

1.1.2 应变

应变(strain)用来表征材料受力时内部各质点之间的相对位移.对于各向同性材料,有三种基本的应变类型:拉伸应变 ϵ 、剪切应变 γ 和压缩应变 Δ .

拉伸应变是指材料受到垂直于截面积的大小相等、方向相反并作用在同一直线上的两个拉伸应力 σ 时材料发生的形变,如图 1.3 所示.一根长度为 l_0 的材料,在拉伸应力 σ 作用下被拉长到 l_1 ,则在小伸长时,其拉伸应变 ϵ 为

$$\epsilon = \frac{l_1 - l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (1-2)$$

真实应变 ϵ_T 定义为

$$\epsilon_T = \int_{l_0}^{l_1} \frac{dl}{l} = \ln \frac{l_1}{l_0} \quad (1-3)$$

在诸如橡胶的弹性体大伸长时,常用下式定义拉伸应变,即

$$[\frac{l}{l_0} - (\frac{l_0}{l})^2] / 3$$

剪切应变是指材料受到平行于截面积的大小相等、方向相反的两个剪切应力 τ 时发生的形变,如图 1.4 所示,在剪切应力 τ 作用下,材料发生偏斜,该偏斜角 θ 的正切值定义为剪切应变

$$\gamma = \tan \theta \quad (1-4)$$

在小剪切应变时, $\gamma \approx \theta$.

压缩应变是指材料周围受到均匀应力 P 时,其体积从起始时的 V_0 变化为 $V_1 = V_0 - \Delta V$

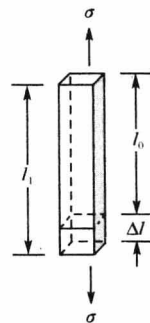


图 1.3 拉伸应变示意图

的形变,如图 1.5 所示,定义压缩应变为

$$\Delta = \frac{V_0 - V_1}{V_0} = \frac{\Delta V}{V_0} \quad (1-5)$$

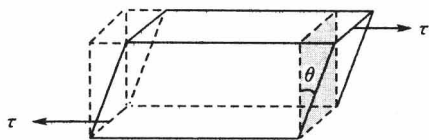


图 1.4 剪切应变示意图

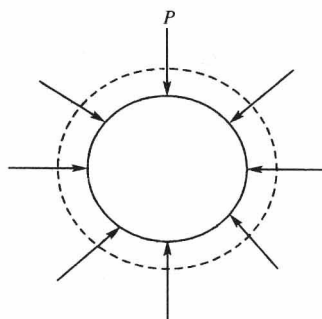


图 1.5 压缩应变示意图

可见,应变都是无量纲的量.应变张量为

$$\epsilon_{ij} = \begin{bmatrix} \epsilon_{xx} & \epsilon_{xy} & \epsilon_{xz} \\ \epsilon_{yx} & \epsilon_{yy} & \epsilon_{yz} \\ \epsilon_{zx} & \epsilon_{zy} & \epsilon_{zz} \end{bmatrix}$$

其中, $\epsilon_{xy} = \epsilon_{yx}$,余类推,应变也由六个独立分量决定.

1.1.3 弹性形变

对于理想的弹性材料,在应力作用下会发生弹性形变(elastic deformation),其应力与应变关系服从胡克(Hook)定律,即应力 σ 与应变 ϵ 成正比

$$\sigma = E\epsilon \quad (1-6)$$

式中的比例系数 E 称为弹性模量(elastic modulus),又称弹性刚度.可见弹性模量是材料发生单位应变时的应力,它表征材料抵抗形变能力(即刚度)的大小. E 越大,越不易变形,表示材料刚度越大.弹性模量的单位与应力的单位相同,均为 N/m^2 .

对应于三种应变类型的弹性模量分别称为杨氏模量 E 、剪切模量 G 和体积模量 B ,即

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon} = \frac{F}{A_0} / \frac{\Delta l}{l_0} \quad (1-7)$$

$$G = \frac{\tau}{\gamma} = \frac{F}{A_0 \tan \theta} \quad (1-8)$$

$$B = \frac{P}{\frac{\Delta V}{V_0}} = \frac{PV_0}{\Delta V} \quad (1-9)$$

对于各向同性材料,它们之间存在如下关系:

$$E = 2G(1 + \mu) = 3B(1 - 2\mu) \quad (1-10)$$

式中, μ 是泊松比(Poisson ratio),定义为在拉伸试验中,材料横向单位面积的减少与纵向单位长度的增加之比值,即

$$\mu = \frac{-\Delta A}{A_0} / \frac{\Delta l}{l_0} = \frac{-\epsilon_t}{\epsilon} \quad (1-11)$$

式中, A_0 为拉伸前材料的横截面积; ΔA 为 A_0 的减少量; ϵ_t 为横向应变.在 E 、 G 、 B 和 μ 四个

参数中只有两个是独立的,只要知道其中的两个参数就足以描述各向同性材料的弹性力学行为.

弹性模量是原子间结合强度的标志之一,图 1.6 所示为两类原子间结合力与原子间距的关系曲线,弹性模量实际与该曲线上受力点的曲线斜率成正比.在共价键和离子键类型材料中的原子间结合力强,如图 1.6 中曲线 1,其 $\tan\alpha_1$ 较大, E 也就大;而分子键型材料中的原子间结合力弱,如图中曲线 2,其 $\tan\alpha_2$ 较小, E 则小.原子间距的不同导致弹性模量也不同,压应力和张应力使原子间距分别减小和增大, E 也就分别增大和减小.

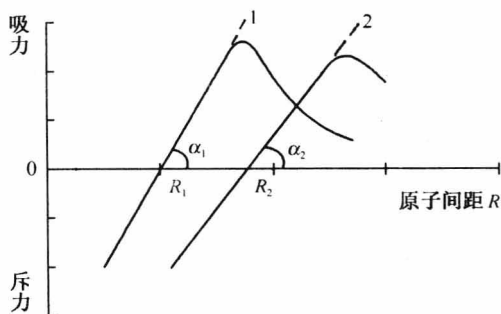


图 1.6 原子间结合力与原子间距关系示意图

对于两相复合材料,采用简化模型估算总弹性模量,其值在高弹性模量相与低弹性模量相的数值之间,若在力作用下两相的应变相同且两相的泊松比相同(等效于并联复合),则上限弹性模量 E_H 的计算公式为

$$E_H = E_1V_1 + E_2V_2 \tag{1-12}$$

式中, E_1 、 E_2 分别为第 1 相和第 2 相成分的弹性模量; V_1 、 V_2 分别为第 1 相和第 2 相成分的体积分数(其中 $V_1 + V_2 = 1$).若假设两相的应力相同(等效于串联复合),则下限弹性模量 E_L 的计算公式为

$$\frac{1}{E_L} = \frac{V_1}{E_1} + \frac{V_2}{E_2} \tag{1-13}$$

当连续基体内含有封闭气孔时,其总弹性模量的经验计算公式为

$$E = E_0(1 - 1.9P + 0.9P^2) \tag{1-14}$$

式中, E_0 为无气孔时的弹性模量; P 为气孔率.

当同时受到三维方向的应力作用时,描述弹性形变采用广义胡克定律,即

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}\epsilon_{kl} \tag{1-15}$$

式中, i 和 j 分别取值为 1, 2, ..., 6; C_{ijkl} 称为弹性刚度 (elastic stiffness), 属四阶张量, 采用缩写命名法, 式(1-15)变为

$$\sigma_p = C_{pq}\epsilon_q \tag{1-16}$$

式中, p 和 q 分别取值为 1, 2, ..., 6; σ_p 分别表示 σ_{xx} 、 σ_{yy} 、 σ_{zz} 、 τ_{xy} 、 τ_{yz} 和 τ_{zx} ; 而 ϵ_q 代表 ϵ_{xx} 、 ϵ_{yy} 、 ϵ_{zz} 、 ϵ_{xy} 、 ϵ_{yz} 和 ϵ_{zx} . 对应的矩阵表达式为

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \vdots \\ \sigma_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & \cdots & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & \cdots & C_{26} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ C_{61} & C_{62} & \cdots & C_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \epsilon_1 \\ \epsilon_2 \\ \vdots \\ \epsilon_6 \end{bmatrix}$$

由于存在应变储能关系,有下列关系式,即

$$C_{pq} = C_{qp} \quad (1-17)$$

因此,弹性刚度 C 的独立分量由 36 个减至 21 个,即

$$C_{pq} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{14} & C_{24} & C_{34} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{15} & C_{25} & C_{35} & C_{45} & C_{55} & C_{56} \\ C_{16} & C_{26} & C_{36} & C_{46} & C_{56} & C_{66} \end{bmatrix}$$

类似地,有关系式

$$\epsilon_{ij} = S_{ijkl} \sigma_{kl} \quad (1-18)$$

式中, i 和 j 分别取值为 1, 2, ..., 6; S_{ijkl} 称为弹性柔度 (compliance), 属四阶张量, 采用缩写命名法, 式 (1-18) 变为

$$\epsilon_p = S_{pq} \sigma_q \quad (1-19)$$

式中, p 和 q 取值分别为 1, 2, ..., 6, 对应的矩阵表达式为

$$\begin{bmatrix} \epsilon_1 \\ \epsilon_2 \\ \epsilon_3 \\ \epsilon_4 \\ \epsilon_5 \\ \epsilon_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & S_{14} & S_{15} & S_{16} \\ S_{12} & S_{22} & S_{23} & S_{24} & S_{25} & S_{26} \\ S_{13} & S_{23} & S_{33} & S_{34} & S_{35} & S_{36} \\ S_{14} & S_{24} & S_{34} & S_{44} & S_{45} & S_{46} \\ S_{15} & S_{25} & S_{35} & S_{45} & S_{55} & S_{56} \\ S_{16} & S_{26} & S_{36} & S_{46} & S_{56} & S_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} \quad (1-20)$$

1.1.4 黏性形变

黏性形变 (viscous deformation) 是指黏性物体在剪切应力作用下发生不可逆的流动形变, 该形变随时间的增加而增大. 理想的黏性形变行为遵循牛顿黏性定律, 即剪切应力与应变率或流动速度梯度成正比

$$\tau = \eta \frac{d\epsilon}{dt} = \eta \frac{dv}{dx} \quad (1-21)$$

式中, η 称为黏性系数 (单位为 $\text{Pa} \cdot \text{s}$), 简称为黏度 (viscosity), 服从牛顿黏性定律的物体称为牛顿流体. 在足够大的剪切应力下或温度足够高时, 无机材料中的陶瓷晶界、玻璃和高分子材料的非晶部分均会产生黏性形变, 因此高温下的氧化物流体、低分子溶液或高分子稀溶液大多属于牛顿流体, 而高分子浓溶液或高分子熔体不符合牛顿黏性定律, 为非牛顿流体.

绝对速率理论的黏性流动模型认为, 液体流动是一种速率过程, 某一液体层相对于邻层液体流动时, 液体分子从一平衡态越过势垒到达另一平衡状态. 在无剪切应力 τ 作用时, 势能高度为 E ; 有剪切应力 τ 时, 沿流动方向上的势垒降低 ΔE , 根据绝对反应速率理论, 算得流动速度 v 为

$$v = 2\lambda\gamma_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \sinh\left(\frac{\tau\lambda_1\lambda_2\lambda_3}{2kT}\right) \quad (1-22)$$

式中, λ 为两平衡态的间距; $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ 分别为相邻分子在三维方向的间距; γ_0 为每秒越过势垒的分子数; k 为玻尔兹曼 (Boltzmann) 常量; T 为绝对温度.

根据牛顿黏性定律 $\tau = \eta \frac{dv}{dx}$, 可得

$$\eta = \frac{\tau \lambda_1 \exp\left(\frac{E}{kT}\right)}{2\lambda \gamma_0 \sinh\left(\frac{\tau \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3}{2kT}\right)} \quad (1-23)$$

可近似认为 $\lambda = \lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3$, 则流动体积 $V_0 = \lambda^3$ 与分子体积大小相当, 式(1-23)成为

$$\eta = \frac{\tau \exp\left(\frac{E}{kT}\right)}{2\gamma_0 \sinh\left(\frac{\tau V_0}{2kT}\right)} \quad (1-24)$$

一般情况下, 剪切应力 τ 和分子体积 V_0 均很小, 此时 $\tau V_0 \ll kT$, 有近似式

$$\sinh\left(\frac{\tau V_0}{2kT}\right) = \frac{\tau V_0}{2kT} \quad (1-25)$$

则黏度表达式为

$$\eta = \frac{kT}{\gamma_0 V_0} \exp\left(\frac{E}{kT}\right) = \eta_0 \exp\left(\frac{E}{kT}\right) \quad (1-26)$$

可见, 剪切应力小时黏度 η 与应力无关, 此时黏度 η 随温度的升高而下降。

1.2 材料的塑性、蠕变与黏弹性

1.2.1 材料的塑性

材料在外应力去除后仍保持部分应变的特性称为塑性(plasticity)。材料发生塑性形变而不断裂的能力称为延展性(ductility)。

在足够大的剪切应力作用下或温度较高时, 材料中的晶体部分会沿着最易滑移的系统在晶粒内部发生位错滑移, 宏观上表现为材料的塑性形变。滑移和孪晶是晶体塑性形变的两种基本形式。滑移是指在剪切应力作用下晶体的一部分相对于另一部分发生平移滑动, 在显微镜下可观察到晶体表面出现宏观条纹, 并构成滑移带。滑移一般发生在原子密度大和晶面指数小的晶面和晶向上。例如, NaCl 型结构的离子晶体, 其滑移系统通常包括 $\{110\}$ 晶面和 $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ 晶向等。晶体材料的滑移系统往往不止一个, 滑移系统越多, 则发生滑移的可能性越大。金属材料中金属键没有方向性, 滑移系统很多, 容易发生滑移而产生塑性形变, 具有较好的延展性; 而无机非金属材料的离子键和共价键具有明显的方向性, 滑移系统较少, 不易发生塑性形变, 延展性一般较差。

由于使位错运动所需的剪切应力比使晶体两部分整体相互滑移所需的应力小得多, 因此实际晶体材料的滑移是位错缺陷在滑移面上沿滑移方向运动的结果, 温度高时, 位错运动的速度快, 使得诸如氧化铝等在室温下不易滑移的脆性材料, 在 1000°C 以上高温时也能产生一定程度的塑性形变。由于金属为单元结构, 点阵常数较小, 形成位错所需的能量较小, 容易形成较多数量的位错, 位错运动较快, 容易产生塑性形变; 而无机非金属材料一般点阵常数较大, 形成位错所需的能量也大, 不易形成位错, 且位错运动较慢, 难以产生塑性形变。多晶陶瓷塑性不仅与组成陶瓷的晶粒有关, 而且与组成陶瓷的晶界有关。

1.2.2 材料的蠕变

蠕变(creep)是在恒定的应力 σ 作用下材料的应变 ϵ 随时间增加而逐渐增大的现象。低温

下表现脆性的材料,在高温时往往具有不同程度的蠕变行为,有关无机材料的蠕变理论还不完善,主要有位错蠕变理论、扩散蠕变理论和晶界蠕变理论等。

位错蠕变理论认为:在低温下受到阻碍而难以发生运动的位错,在高温下由于热运动增大了原子的能量,使得位错能克服阻碍发生运动而导致材料的蠕变。温度越高,位错运动的速度越快,蠕变也越大。

扩散蠕变理论认为:材料在高温下的蠕变现象与晶体中的扩散现象类似,蠕变过程是应力作用下空位沿应力作用方向(或晶粒沿相反方向)扩散的一种形式。

晶界蠕变理论认为:多晶陶瓷材料由于存在大量晶界,当晶界位相差大时,可把晶界看成是非晶体,在温度较高时,晶界黏度迅速下降,应力使得晶界发生黏性流动而导致蠕变。

影响蠕变的因素有温度、应力、组分、晶体键型、气孔、晶粒大小和玻璃相等。高聚物的蠕变与其分子链结构及其形变有关,详见材料的黏弹性理论。

1.2.3 材料的黏弹性

自然界中实际存在的材料,其形变一般介于理想弹性固体与理想黏性液体之间,既具有固体的弹性又具有液体的黏性,即黏弹性(viscoelasticity)。最典型的是高分子材料。黏弹性材料的力学性质与时间有关,具有力学松弛的特征,常见的力学松弛现象有蠕变、应力松弛、滞后和力损耗等。下面以高分子材料为例进行讨论。

高分子材料的蠕变及其回复曲线如图 1.7 所示,其总应变包括三部分,即

$$\epsilon = \epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3 = \frac{\sigma}{E_1} + \frac{\sigma}{E_2} (1 - e^{-t/\tau}) + \frac{\sigma}{\eta_3} t \quad (1-27)$$

式中, ϵ_1 为普弹应变(对应分子链内部链长和键角在受力时的瞬时形变); ϵ_2 为高弹应变(对应分子链段在受力时逐渐伸展的形变); ϵ_3 为黏性应变(对应没有化学交联的线性分子链段受力时的相对滑移形变); E_1 为普弹应变模量; E_2 为高弹应变模量; η_3 为材料黏度; τ 为松弛时间或称推迟时间。

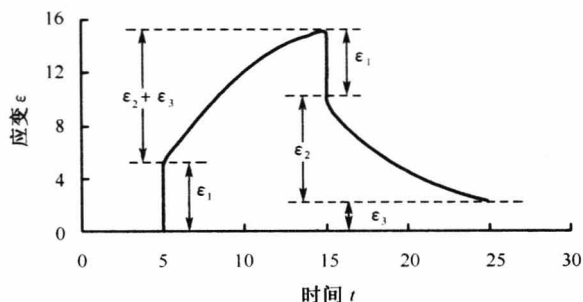


图 1.7 高分子材料的蠕变及其回复曲线示意图

应力松弛是指在恒定的应变时,材料内部的应力随时间增长而减小的现象。其本质与蠕变原因相同,同样反映高分子材料分子链的三种形变。其应力衰减与时间的关系为

$$\sigma = \sigma_0 e^{-t/\tau} \quad (1-28)$$

式中, σ_0 为初始应力; τ 为松弛时间; t 为时间。在应力松弛过程中,随时间增加而发生高弹形变使得普弹形变减弱,从而使应力下降;而黏性形变的发生又会使高弹形变和普弹形变都减弱,从而使应力下降更快。