

无机材料物理性能—力学和热学部分

初宝进

电话: 63607397

Email: chubj@ustc.edu.cn

办公室: 资源环境楼234a

课程群: 806643513

第一章: 无机材料的受力变形

主要内容

- 晶相和非晶相材料在外力作用下产生弹性形变、塑性形变、蠕变以及粘性流动
- 基本概念、物理参数、机理以及影响因素

第一节 无机材料的应力、应变及弹性形变

材料在外力下的形变

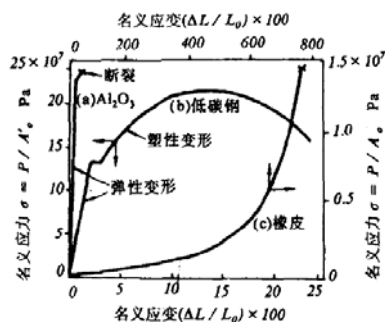
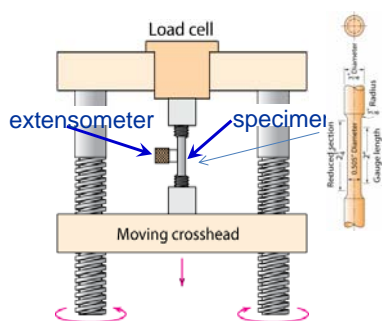


图 1.1 不同材料的拉伸应力-应变曲线

- 形变：外力作用下形状和大小的变化
- 脆性材料：在破坏前，弹性形变后无塑性形变
- 延性材料：在破坏前，弹性形变后存在着塑性形变
- 弹性材料：具有很大的弹性形变，去掉力后不存在着塑性形变

应力和应变

- 应力：材料在单位面积上所受的力

$$\sigma = F / A$$

σ 为应力， F 为施加的力， A 为受力面积

- 名义应力和真实应力：

名义应力 σ_0 ： $\sigma_0 = F / A_0$ ，其中 A_0 为材料的起始受力面积

真实应力 σ ： $\sigma = F / A$ ，其中 A 为材料的真实受力面积

- 对于无机材料，变形量很小，名义应力真实应力差别不大，我们经常用名义应力作为材料的应力
- 符号：拉应力为正，压应力为负

应力和应变

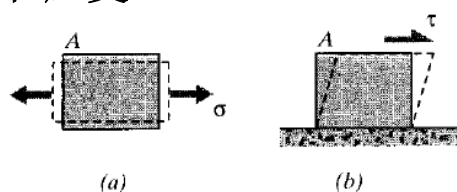
- 应变：物体内部各质点间相对位移，或材料在应力下的相对变形

$$\varepsilon = (L_1 - L_0) / L_0 = \Delta L / L_0$$

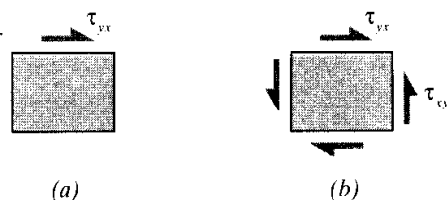
ε 为应变（或名义应变）， L_1 为受力后的长度， L_0 为起始长度， ΔL 为长度的变化量。

- 真实应变：
$$\varepsilon_{true} = \int_{L_0}^{L_1} \frac{dL}{L} = \ln \frac{L_1}{L_0}$$

剪切应力和应变



正应力和剪切应力的比较



剪切应力： $\tau_{xy} = \tau_{yx}$

剪切应力和应变

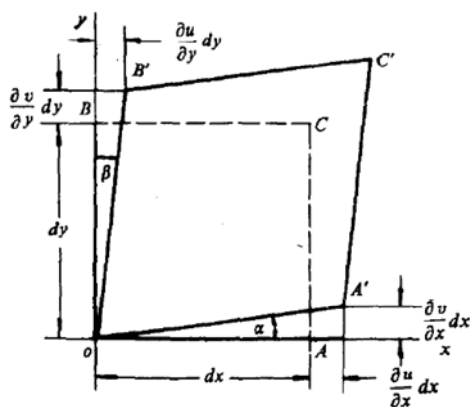


图 1.3 - z 面上的剪应力和剪应变

- 剪应变：定义为物体内部体积元上的二个面元（或特征面上的二个线元）之间的夹角的变化。
- 剪应变： $\gamma_{xy} = \alpha + \beta$
- 剪应变表达式：

$$\gamma_{xy} = \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}$$

$$\gamma_{yz} = \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y}$$

$$\gamma_{zx} = \frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z}$$

应力分量

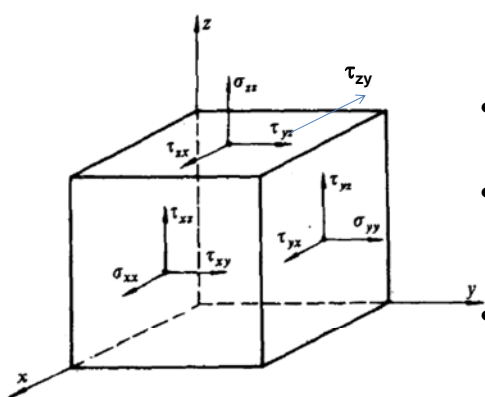


图 1.2 应力分量

- 九个应力分量： σ_{xx} , τ_{xy} , τ_{xz} , σ_{yy} , τ_{yz} , τ_{yx} , σ_{zz} , τ_{zx} , τ_{zy} 。
- 其中： $\tau_{xy} = \tau_{yx}$, $\tau_{xz} = \tau_{zx}$, $\tau_{yz} = \tau_{zy}$
- 一点的应力状态由六个应力分量决定： σ_{xx} , σ_{yy} , σ_{zz} , τ_{xy} , τ_{yz} , τ_{zx} 。
- 剪切应力的正负：一个面上的法向应力方向与与坐标轴正向的方向相同，剪切应力若与坐标轴正向相同，则为正。

弹性变形

- 无机材料在应力不大的情况下，发生弹性形变，应力和应变间的关系遵循虎克定律。

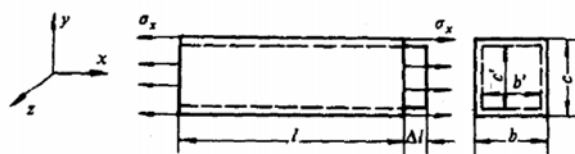


图 1.4 长方体受力形变示意

$$\varepsilon_x = \frac{\sigma_x}{E}$$

E为弹性模量，无机材料的E在 10^9 - 10^{11} Pa

弹性变形

- 在材料伸长时，侧向发生横向收缩，产生应变 ε_y 和 ε_z

- 泊松比：

$$\mu = \left| \frac{\varepsilon_y}{\varepsilon_x} \right| = \left| \frac{\varepsilon_z}{\varepsilon_x} \right|$$

金属的 μ 在0.29-0.33，无机材料在0.2-0.25

- 我们可以得到：
$$\varepsilon_y = -\mu \varepsilon_x = -\mu \frac{\sigma_x}{E}$$
$$\varepsilon_z = -\mu \varepsilon_x = -\mu \frac{\sigma_x}{E}$$

- 考虑只存在正应力三维的情况：
$$\varepsilon_x = \frac{1}{E} [\sigma_x - \mu(\sigma_y + \sigma_z)]$$

$$\varepsilon_y = \frac{1}{E} [\sigma_y - \mu(\sigma_x + \sigma_z)]$$

$$\varepsilon_z = \frac{1}{E} [\sigma_z - \mu(\sigma_x + \sigma_y)]$$

弹性变形

- 对于剪切应变

$$\gamma_{xy} = \frac{\tau_{xy}}{G}$$

$$\gamma_{yz} = \frac{\tau_{yz}}{G}$$

$$\gamma_{zx} = \frac{\tau_{zx}}{G}$$

其中G为剪切模量或刚性模量

- 对于各向同性的无机材料，G、E和μ存在下面的关系

$$G = \frac{E}{2(1 + \mu)}$$

- 体积变化模量K：在等静压P作用下，压力P与体积变化的比值

$$K = \frac{-P}{\Delta V/V} = \frac{-E}{3(2\mu - 1)} = \frac{E}{3(1 - 2\mu)}$$

弹性变形

- 对于各向异性的材料， $E_x \neq E_y \neq E_z, \mu_{xy} \neq \mu_{yz} \neq \mu_{zx}$
- 假设受到正应力 σ_x 的作用，那么在y和z两个方向的应变为

$$\epsilon_{yz} = -\mu_{yz}\epsilon_x = -\mu_{yz}\frac{\sigma_x}{E_x} = S_{21}\sigma_x$$

$$\epsilon_{zx} = -\mu_{zx}\frac{\sigma_x}{E_x} = S_{31}\sigma_x$$

x方向的应变

$$\epsilon_{xx} = \frac{\sigma_x}{E_x} = S_{11}\sigma_x$$

其中 $S_{11} = \frac{1}{E_x}$ 、 $S_{21} = -\frac{\mu_{yz}}{E_x}$ 、 $S_{31} = -\frac{\mu_{zx}}{E_x}$ 被称为弹性柔顺系数

- 在三维应力的作用下，应力和应变的关系通式为，其中 $S_{ij}=S_{ji}$

$$\epsilon_x = S_{11}\sigma_{xx} + S_{12}\sigma_{yy} + S_{13}\sigma_{zz} + S_{14}\tau_{yz} + S_{15}\tau_{zx} + S_{16}\tau_{xy}$$

$$\epsilon_y = S_{21}\sigma_{xx} + S_{22}\sigma_{yy} + S_{23}\sigma_{zz} + S_{24}\tau_{yz} + S_{25}\tau_{zx} + S_{26}\tau_{xy}$$

$$\epsilon_z = S_{31}\sigma_{xx} + S_{32}\sigma_{yy} + S_{33}\sigma_{zz} + S_{34}\tau_{yz} + S_{35}\tau_{zx} + S_{36}\tau_{xy}$$

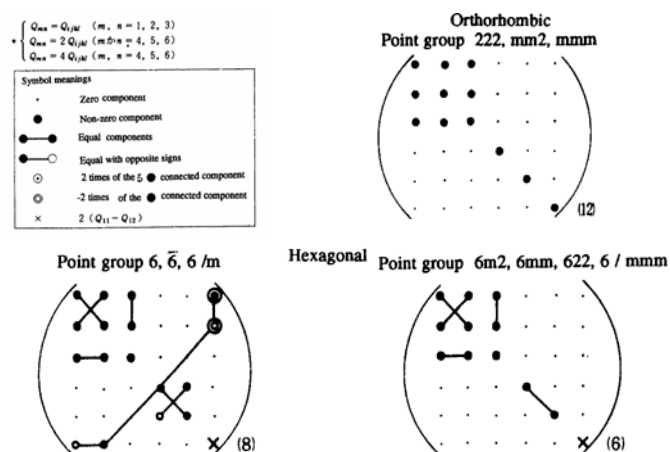
$$\gamma_{yz} = S_{41}\sigma_{xx} + S_{42}\sigma_{yy} + S_{43}\sigma_{zz} + S_{44}\tau_{yz} + S_{45}\tau_{zx} + S_{46}\tau_{xy}$$

$$\gamma_{zx} = S_{51}\sigma_{xx} + S_{52}\sigma_{yy} + S_{53}\sigma_{zz} + S_{54}\tau_{yz} + S_{55}\tau_{zx} + S_{56}\tau_{xy}$$

$$\gamma_{xy} = S_{61}\sigma_{xx} + S_{62}\sigma_{yy} + S_{63}\sigma_{zz} + S_{64}\tau_{yz} + S_{65}\tau_{zx} + S_{66}\tau_{xy}$$

弹性变形

- 由于 $S_{ij}=S_{ji}$ ，独立的 S_{ij} 由36个缩减为21个
- 弹性系数为四阶张量，可根据晶体对称性进一步缩减



弹性变形

- MgO为立方晶系晶体，三个独立的不为零的弹性柔顺系数 S_{11} 、 S_{12} 和 S_{44} 。可以证明任一方向：

$$\frac{1}{E} = S_{11} - 2 \left[(S_{11} - S_{12}) - \frac{1}{2} S_{44} \right] (l_1^2 l_2^2 + l_2^2 l_3^2 + l_3^2 l_1^2)$$

$$\frac{1}{G} = S_{44} + 4 \left[(S_{11} - S_{12}) - \frac{1}{2} S_{44} \right] (l_1^2 l_2^2 + l_2^2 l_3^2 + l_3^2 l_1^2)$$

其中 l_1 、 l_2 和 l_3 位所考虑方向与 $\langle 100 \rangle$ 三个轴间的方向余弦

方向	l_1	l_2	l_3
$\langle 100 \rangle$	1	0	0
$\langle 110 \rangle$	$1/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2}$	0
$\langle 111 \rangle$	$1/\sqrt{3}$	$1/\sqrt{3}$	$1/\sqrt{3}$

- 可以算出上述三个方向的弹性和刚性模量不同—各向异性

弹性变形

- 对于各向同性的材料， $1/E$ 与方向无关，即

$$\frac{1}{E} = S_{11}$$

- 因此 $(S_{11} - S_{12}) - \frac{1}{2}S_{44} = 0$

$$S_{44} = 2(S_{11} - S_{12})$$

$$S_{44} = 2\left(\frac{1}{E} + \frac{\mu}{E}\right) = \frac{2(1+\mu)}{E}$$

$$S_{44} = \frac{1}{G}$$

- 我们得到 $G = \frac{E}{2(1+\mu)}$

弹性模量

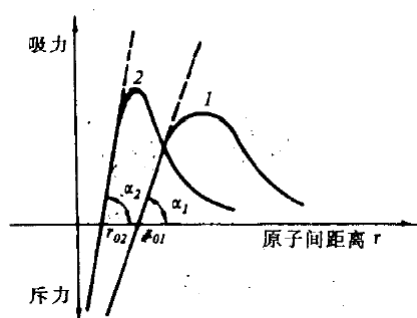


图 1.5 原子间的结合力

- 与熔点、硬度类似，弹性模量 E 是原子间结合强度的一个标志。
- 弹性模量 E 实际上和原子间结合力曲线上任一受力点的曲线斜率有关。
- 共价键、离子键结合的晶体，结合力强， E 都较大。分子键结合力弱，这样键合的物体 E 较低。
- 改变原子间距离将影响弹性模量。压应力使原子间距离变小，曲线上该受力点的斜率增大，因而 E 将增加；张应力使原子间距离增加，因而 E 下降。

复合材料的弹性模量

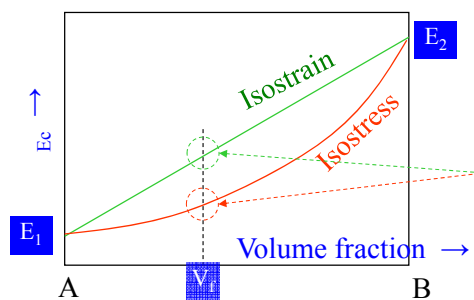
- 一些材料中存在着两相，其弹性模量可根据下述两个关系进行估计：

$$E_U = E_1 V_1 + E_2 V_2 \quad \text{并联模型，两相应变相同，复合材料模量的上限}$$

$$\frac{1}{E_L} = \frac{V_2}{E_2} + \frac{V_1}{E_1} \quad \text{串联模型，两相应力相同，复合材料模量的下限}$$

- E_1 和 E_2 分别为第一相和第二相的弹性模量， V_1 和 V_2 分别为两相的体积分数， E_U 和 E_L 分别为复合材料弹性模量的上限和下限。

复合材料的弹性模量



多孔材料的弹性模量

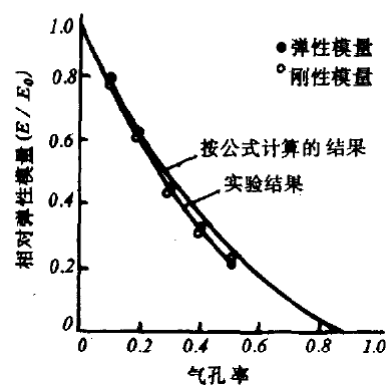


图 1.6 氧化铝相对弹性模量与气孔率的关系

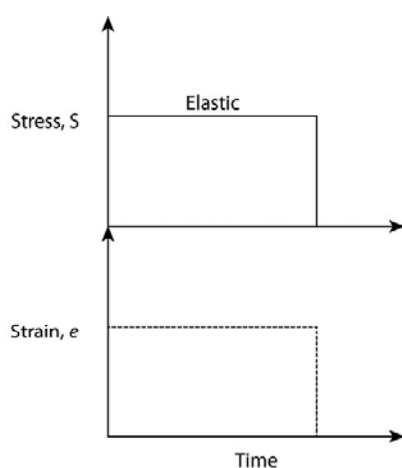
- 对于含有气孔的材料，气孔也可以看作是模量为零的一相。对于存在密闭气孔的晶体，可用下面经验公式计算弹性模量：

$$E = E_0(1 - 1.9P + 0.9P^2)$$

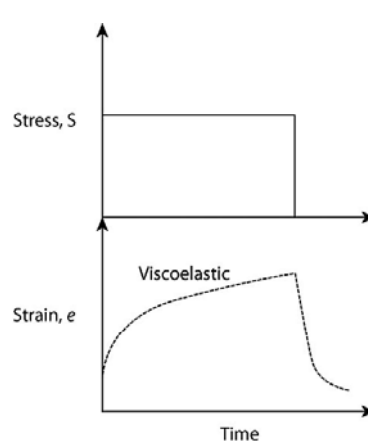
其中 E_0 为无气孔的材料的模量， P 为气孔率。

- 气孔率达50%仍可使用。如果气孔变成连续相，偏差比较大。

粘弹性和滞弹性



理想弹性



粘弹性

粘弹性和滞弹性

- 对于理想的弹性固体，作用应力会立即引起弹性应变，一旦应力消除，应变也随之立刻消除。
- 对于实际固体这种弹性应变的产生与消除需要有限时间。无机固体和金属这种与时间有关的弹性称为滞弹性。
- 一些非晶体，有时甚至多晶体在比较小的应力时可以同时表现出弹性和粘性，称为粘弹性。粘弹性可以认为是严重发展的滞弹性。
- 转变温度附近的玻璃以及高温下许多含有玻璃相的材料，弹性模量不再是和时间无关的参数，而是随时间的增加而降低，表现出滞弹性或粘弹性。这种形变绝大部分在应力除去后或施加相反方向的应力时，可以恢复，但不是瞬时恢复，是逐渐恢复。

粘弹性和滞弹性

- 理想的弹性，施加应力后，应变即时产生。
- 粘性：施加应力，应变随时间变化。

牛顿流体



$$\eta = \text{cste}$$

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{1}{\eta} \cdot \tau(t) \Rightarrow \varepsilon(t) = \frac{1}{\eta} \int_0^t \tau(t') dt \approx \frac{\tau_0}{\eta} \cdot t$$

粘弹性和滞弹性

- 当对粘弹性体施加恒定应力 σ_0 时，其应变随时间而增加。这种现象叫做蠕变，弹性模量 E_c 也将随时间而减小：

$$E_c(t) = \frac{\sigma_0}{\varepsilon(t)}$$

- 如果施加恒定应变 ε_0 ，则应力将随时间而减小，这种现象叫弛豫。此时弹性模量 E_t 随时间而降低。

$$E_t(t) = \frac{\sigma(t)}{\varepsilon_0}$$

粘弹性和滞弹性

- 力学模型：用弹簧表示虎克定律的弹性元件，用其中有一活塞并充满粘性液体的圆筒来表示符合牛顿定律的粘性元件。

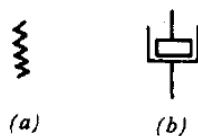


图 1.7 弹性及粘性元件模型

(a) 弹性元件, $\varepsilon = \frac{\sigma}{E}$ 及 $\gamma = \frac{\tau}{G}$;

(b) 粘性元件, $\dot{\varepsilon} = \frac{\sigma}{\eta}$ 及 $\dot{\gamma} = \frac{\tau}{\eta}$ $\left(\dot{\varepsilon} = \frac{d\varepsilon}{dt}, \dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} \right)$

粘弹性和滞弹性

• 滞弹性力学模型

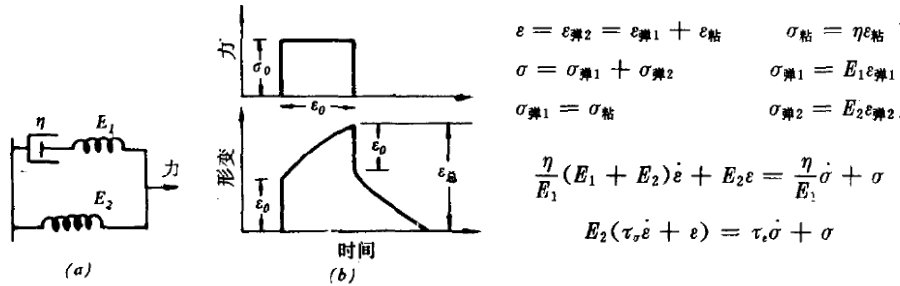


图 1.8 表示弛豫性状的标准线性固体
(a)模型；(b)力学性能。

粘弹性和滞弹性

$$\frac{\eta}{E_1} (E_1 + E_2) \dot{\varepsilon} + E_2 \varepsilon = \frac{\eta}{E_1} \dot{\sigma} + \sigma$$

$$E_2 (\tau_{\sigma} \dot{\varepsilon} + \varepsilon) = \tau_{\sigma} \dot{\sigma} + \sigma$$

- $\tau_{\varepsilon} = \eta/E_1$ 为恒定应变下应力弛豫时间， $\tau_{\sigma} = \eta(E_1 + E_2)/E_1 E_2$ 恒定应力下应力蠕变时间。表示材料在外力作用下从不平衡状态通过内部结构重新组合而达到平衡状态所需的时间。
- η 大，上述两个特征时间也大，滞弹性大。 $\eta=0$ ，表现为理想的弹性。
- 当测定滞弹性材料的形变时，如果测量的时间小于上述特征时间，由于随时间的形变还没有机会发生，测得的是应力和初始应变的关系，这时的弹性模量叫未弛豫模量；如果测量时间大于特征时间，测得的是弛豫模量。弛豫模量总小于未弛豫模量。

粘弹性和滞弹性

- 上述模型模拟的固体被称为标准线性固体。于材料内部重新组合的复杂性，仅用标准线性固体还不能很好地描述材料的滞弹性。因为可能有很多种组合过程，要用无数个蠕变或弛豫模型来表示，蠕变时间或弛豫时间存在一定的分布。有时这种分布可以从0到 ∞ 的连续的时间谱。
- 在结晶的陶瓷中，滞弹性弛豫最主要的根源是残余的玻璃相。这种残余的玻璃相常处在晶间界上，当温度达到玻璃转变温度时，晶界上的滞弹性弛豫就变得重要起来。

无机材料中晶相的塑性变形

- 塑性形变是指一种在外力移去后不能恢复的形变。材料经受此种塑性形变而不破坏的能力叫延展性。与金属相比，无机材料一般不易于发生塑性形变。
- 50年代发现AgCl离子晶体可以冷轧变薄。MgO, KCl, KBr单晶也可以弯曲而不断裂，LiF单晶的应力—应变曲线和金属类似，也有上、下屈服点。
- 一些材料具有相变塑性，比如CeO₂掺杂的ZrO₂。

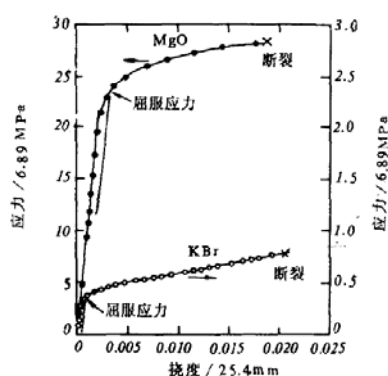


图 1.9 KBr 和 MgO 晶体弯曲试验的应力-应变曲线

无机材料中晶相的塑性变形

- 晶体中的塑性变形有两种基本方式：滑移和孪晶。
- 晶体受力时，晶体的一部分相对另一部分发生平移滑动，叫做滑移。晶体形变后，表面出现一些条纹，在显微留下可以看到这些条纹组成一些滑移带。

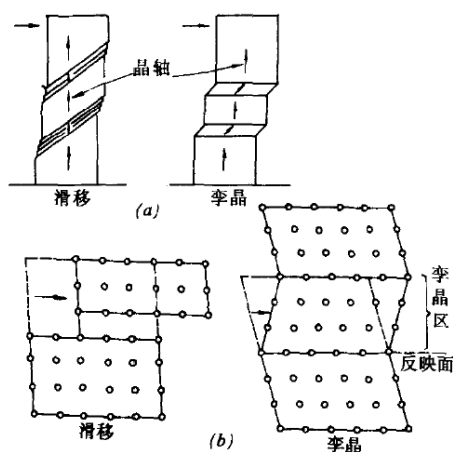


图 1.10 晶体的滑移示意图

无机材料中晶相的塑性变形

- 晶体中滑移总是发生在主要晶面和主要晶向上。这些晶面和晶向指数较小，原子密度大（柏氏矢量小），滑移较小的距离就能使晶体结构复原，容易滑动。
- 滑动面和滑动方向组成晶体的滑移系统。例如NaCl型结构的离子晶体，其滑移系统通常是 $\{110\}$ 面族和 $\langle 110 \rangle$ 晶向。
- 影响因素：
 - 柏氏矢量小
 - 滑移过程受同号的离子的排斥力影响小

无机材料中晶相的塑性变形

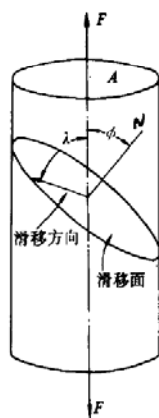


图 1.12
临界剪应力的确定

- 在拉伸或压缩应力的作用下，在晶体的滑移面上可产生剪切应力，大小为

$$\tau = \frac{F \cos \phi}{A} \times \cos \lambda$$

- 由于滑移面的法线和滑移方向垂直。当 ϕ 角与 λ 角处于同一平面时， λ 角最小，即 $\phi + \lambda = 90^\circ$ ， $\cos \phi \cos \lambda$ 最大值为0.5。因此，在外力F作用下，在法线与F处于同一平面内的滑移方向上，剪应力达到最大值。

无机材料中晶相的塑性变形

- 如果晶体只有一个滑移系统，则产生滑移的机会就很小。滑移系统多的话，剪切应力达到滑移的临界值的可能性比较大，容易产生滑移。
- 金属易于滑移而产生塑性形变，就是因为金属滑移系统很多，如体心立方金属(铁、铜等)滑移系统有48种之多。原因是金属键没有方向性。
- 无机材料的离子键或共价键具有明显的方向性。同号离子相遇，斥力极大，只有个别滑移系统才能满足几何条件与静电作用条件。晶体结构愈复杂，满足这种条件就愈困难。因此，只有为数不多的无机材料晶体在室温下具有延性。这些晶体很多属于NaCl结构的简单离子晶体。
- 多晶陶瓷的晶粒在空间随机分布，不同方向的晶粒，其滑移面上的剪应力差别很大。即使个别晶粒已达临界剪应力而发生滑移，也会受到周围晶粒的制约，使滑移受到阻碍而终止。

塑性变形的位错运动理论

- 实际晶体中存在位错缺陷，当受剪应力作用时，并不是晶体内两部分整体相互错动，而是位错在滑移面上沿滑移方向运动。使位错运动所需的力比使晶体两部分整体相互滑移所需的力小得多。
- 存在缺陷时，原子迁移的势垒降低。
- 在剪切应力的作用下，可进一步降低势垒。

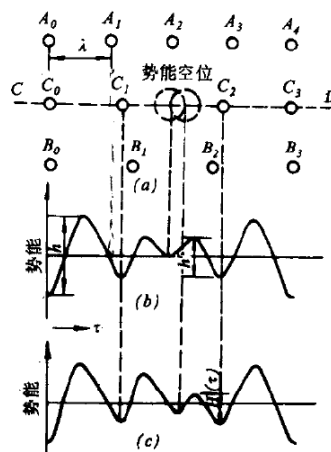
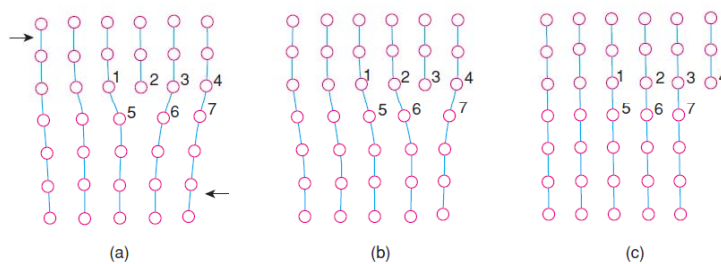


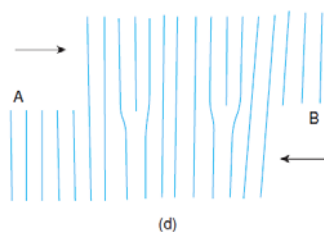
图 1.13

- (a)有位错时原子列中出现势能空位；
 (b)未受力时的势能曲线；
 (c)加剪应力 τ 后的势能曲线。

刃位错 (Edge Dislocation)



刃位错在剪切力作用下的移动



A-B面 被称为滑移面

塑性变形的位错运动理论

- 位错的运动速率可表达为

$$v = v_0 e^{-\frac{H(\tau)}{kT}}$$

v_0 为与原子热振动固有频率有关的常数； k 为波尔兹曼常数， T 为绝对温度。

- 当无外力时， $H(\tau)=h'$ ，比 kT 大得多。300 K时， $kT \sim 0.026$ eV，金属 $h' \sim 0.1-0.2$ eV，离子和共价键的无机材料， $h' \sim 1$ eV。运动速率比较慢。
- 位错只能在滑移面上运动，只有滑移面上的分剪应力才能使 $H(\tau)$ 降低。无机材料中滑移系统少。因此滑移面上分剪应力往往很小，尤其是在多晶陶瓷中更是如此。同时不同晶粒的滑移系统的方向不同，在晶粒中的位错运动遇到晶界就会塞积下来，形不成宏观滑移。所以更难产生塑性形变。

塑性变形的位错运动理论

- 温度升高时，位错运动的速度加快，因此脆性材料如 Al_2O_3 ，在高温下也有一定塑性形变。
- 位错运动的理论充分说明无机材料中产生位错运动是困难的。很多时候应力达到了断裂应力仍不能产生塑性形变。

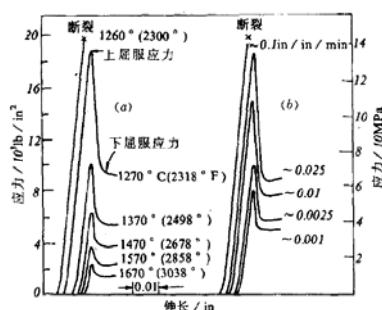


图 1.14 单晶氧化铝的形变行为
(a)温度影响；(b)应变速率的影响。

塑性变形的位错运动理论

- 位错密度:

$$D = \frac{n}{l^2}$$

- 位错移动平均速度

$$\bar{v} = \frac{l}{t}$$

- 位错不仅移动, 而且增值, 增加达 nc 个, c 为增值系数

- 单位时间内滑移量:

$$\frac{ncb}{t} = \frac{\Delta l}{t}$$

- 宏观的应变率

$$\dot{\epsilon} = \frac{d\epsilon}{dt} = \frac{\Delta l}{lt} = \frac{ncb}{lt} = \frac{tncb}{l^2 t} = \bar{v} D c$$

- 位错形成能, 金属 $b \sim 3$ 埃, 无机材料5埃以上, 不易形成位错:

$$E = \alpha G b^2$$

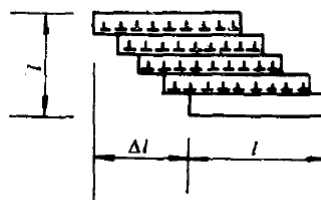


图 1.15 塑性变形的简化模型

塑性形变速率对屈服强度的影响

- 剪应力 τ 可以降低位错运动激活能 $H(\tau)$ 。 τ 愈大, 因而位错运动速率愈大, 所以塑性形变速率与所受剪应力的大小呈正比。

$$\dot{\epsilon} = \bar{v} D c \quad v = v_0 e^{-\frac{H(\tau)}{kT}}$$

- 塑性变形速率与屈服强度有一定关系: $\sigma_{ys} = (\dot{\epsilon})^m$

m 为位错运动速率的应力敏感性指数。

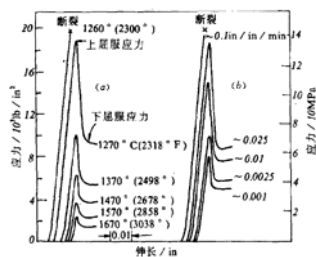


图 1.14 单晶氧化铝的形变行为
(a)温度影响; (b)应变速率的影响。

表 1.2 各种材料在常温下的应力敏感性指数值

材料	结构	m
LiF	岩盐型	13.5—21
NaCl	岩盐型	7.8—29.5
MgO	岩盐型	2.5—6
CaF	萤石型	7
Si	金刚石型	1.4—1.5

无机材料的高温蠕变

- 无机材料在高温下具有不同程度的蠕变行为
- 四个阶段
 - 起始段 oa ，在外力作用下发生瞬时弹性形变。
 - 第一阶段蠕变 ab ，也叫蠕变减速阶段。

$$\frac{d\epsilon}{dt} = \dot{\epsilon} = At^{-n}$$

A 为常数， $n=1$ （低温）或 $2/3$ （高温）

- 第二阶段蠕变 bc ，也叫稳态蠕变阶段

$$\frac{d\epsilon}{dt} = K(\text{常数})$$

- 第三阶段蠕变 cd ，也叫加速蠕变阶段。此段特点是应变率随时间增加而增加，直至最后到 d 点断裂。

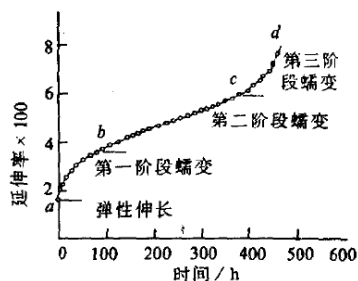


图 1.16 蠕变曲线

无机材料的高温蠕变

- 实测的蠕变曲线与上述理想的曲线有所区别。
- 当温度或应力较低时，稳态蠕变阶段延长；当应力或温度增加时，稳态蠕变阶段缩短，甚至不出现。
- 外加应力和稳态应变速率的关系可表达为

$$\dot{\epsilon} = K\sigma^n$$

$n=2-20$ ，陶瓷在 $0.8-5$ 间。

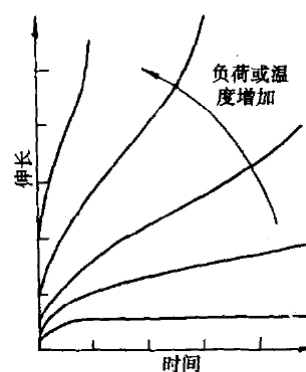


图 1.17 温度和应力对蠕变曲线的影响

蠕变率

- 评价蠕变的指标：指定温度下的稳态蠕变率

$$\dot{\epsilon} = A \left(\frac{\sigma}{G} \right)^n \left(\frac{b}{d} \right)^m \frac{D G b}{R T}$$

- A, n和m为常数，G剪切模量，b柏氏矢量，d晶粒尺寸， σ 外加应力，T温度，R气体常数，D扩散系数。

高温蠕变的位错运动理论

- 无机材料中晶相的位错在低温下受到障碍难以发生运动，在高温下热运动加剧，可以使位错从障碍中解放出来，引起蠕变。
- 引起蠕变的位错的两种运动形式：位错滑移和位错攀移。
- 位错攀移：通过吸收空位，位错可绕过障碍物。
- 热运动有助于使位错从障碍中解放出来，使位错运动加速。当受阻碍较小，容易运动的位错解放出来完成畸变后，蠕变速率就会降低。这就解释了蠕变减速阶段的特点。如果继续增加温度或延长时间，受阻碍较大的位错也能进一步解放出来，引起最后的加速蠕变阶段。常温高应力下的金属蠕变，多半由于位错运动所致。

位错攀移

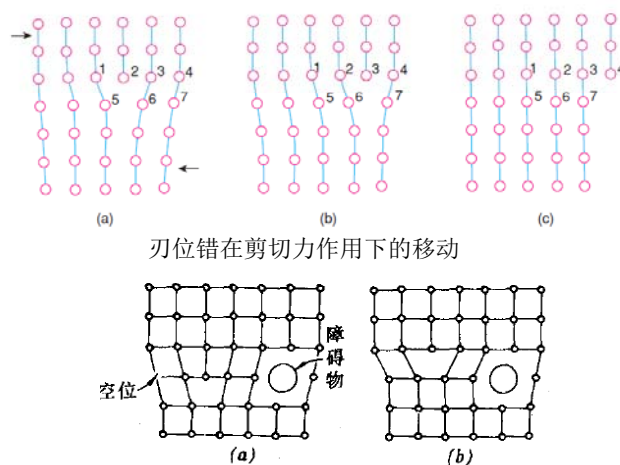


图 1.18 位错攀移示意图

扩散蠕变理论

- 这种理论认为高温下的蠕变现象和晶体中的扩散现象类似，并且把蠕变过程看成是外力作用下空位沿应力作用方向扩散的一种表现形式。
- 当试件受拉时，受拉晶界的空位浓度增加：

$$c_{\text{拉}} = c_0 \exp(\sigma \Omega / kT)$$

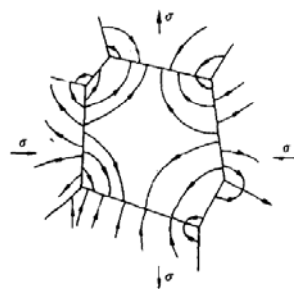
受压时，降低空位浓度

$$c_{\text{压}} = c_0 \exp(-\sigma \Omega / kT)$$

形成了空位浓度差发生扩散和蠕变。

c_0 为平衡空位浓度，

Ω 为空位体积



扩散蠕变理论

- 空位扩散可以沿晶粒内部或者晶界扩散。
- 如果沿晶粒内部稳定扩散，则蠕变速率

$$\dot{\varepsilon} = \frac{13 \cdot 3 \Omega D_v \sigma}{k T d^2}$$

其中 D_v 为体扩散系数， d 为晶粒大小， k 波尔兹曼常数， T 为温度。

- 如果沿晶界扩散，蠕变速率可表达为：

$$\dot{\varepsilon} = \frac{47 \Omega \delta D_b \sigma}{k T d^3}$$

其中 D_b 为晶界扩散系数， δ 为晶界宽度。

- 其他蠕变理论：多晶陶瓷中存在着大量晶界，当晶界位向差大时，可以把晶界看成是非晶体，因此在温度较高时，晶界粘度迅速下降，外力导致晶界粘滞流动，发生蠕变。

蠕变断裂

- 材料蠕变量累积到一定程度后，导致材料的断裂
- 位错运动在晶界受阻，空位在晶界累积，形成大的缺陷。
- 产生裂纹，导致材料的破坏。

影响蠕变的因素

- 温度：温度升高，位错运动和晶界运动加快，扩散系数增大，这些都对蠕变有所贡献。
- 应力：蠕变随应力增加而增大。

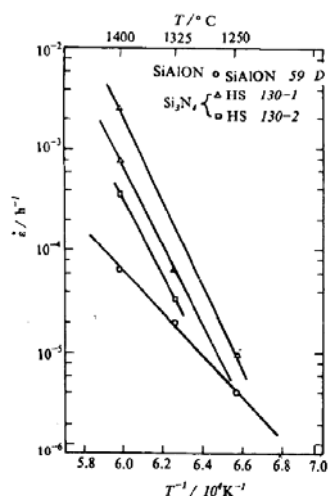


图 1.20 稳态蠕变速率和绝对温度倒数的关系(SiAlON 59D 和 Si_3N_4 HS 130-1 的试验在空气中进行; HS 130-2 试验在氢气中进行。试验应力为 69 MPa。)

影响蠕变的因素

- 显微结构：
 - 气孔率：孔率增加，蠕变率也增大。这是因为气孔减少了抵抗蠕变的有效截面积。当晶界粘性流动起主要作用时，气孔的空余体积可以容纳晶粒所发生的形变。
 - 晶粒尺寸：晶粒愈小，蠕变率愈大。这是因为晶粒愈小，晶界的比例大大增加，晶界扩散及晶界流动对蠕变的贡献也就增大。单晶的抗蠕变的性能比多晶材料好。
 - 玻璃相：玻璃相对蠕变的影响也很大。通常多晶套瓷存在玻璃相。当温度升高时，玻璃相的粘度降低，因而变形速率增大，蠕变率增大。玻璃相与晶粒的润湿程度是另外一个重要因素。

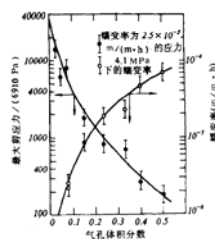


图 1.21 气孔率对多晶氧化铝蠕变的影响



图 1.22 玻璃相对晶相的湿润情况
(a)不湿润; (b)完全湿润。

表 1.3 一些无机材料的蠕变

材 料	蠕 变 率(h^{-1})
	(1300°C , $1.24 \times 10^7 \text{Pa}$)
多晶 Al_2O_3	0.13×10^{-5}
多晶 BeO	$30 \times 10^{-5}^*$
多晶 MgO (注浆成型)	33×10^{-5}
多晶 MgO (等静压成型)	33×10^{-5}
多晶 MgAl_2O_4 (2—3 μm)	26.3×10^{-5}
(1—3mm)	0.1×10^{-5}
多晶 ThO_2	$100 \times 10^{-5}^*$
多晶 ZrO_2	3×10^{-5}
石英玻璃	20000×10^{-5}
软玻璃 Al_2O_3	$1.9 \times 10^9 \times 10^{-5}$
隔热耐火砖	100000×10^{-5}
	(1300°C , $7 \times 10^4 \text{Pa}$)
石英玻璃	0.001
软玻璃	8
隔热耐火砖	0.005
铬砖	0.0005
镁砖	0.00002

* 外推法得到的数据。

影响蠕变的因素

- 材料组成：组成不同的材料其蠕变行为不同。即使组成相同，单独存在和形成化合物，其蠕变行为也不一样。例如 Al_2O_3 和 SiO_2 ，单独存在和形成莫来石($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$)时，蠕变行为就不相同。
- 晶体结构：随着共价键结构程度增加，扩散及位错运动降低，抗蠕变性能好。碳化物、硼化物等陶瓷材料的抗蠕变性能就很好。

高温下玻璃相的粘性流动

- 玻璃或陶瓷材料中的玻璃相在高温下，粘度降低，在剪应力的作用就会发生粘性流动。在粘性流动中，剪应力与速度梯度成正比。表达式为：

$$\tau \propto \frac{dv}{dx}$$

或

$$\tau = \eta \times \frac{dv}{dx}$$

$$\tau = \eta \times \frac{d\gamma}{dt}$$

τ 为剪切应力， dv/dx 为速度梯度， η 为粘度系数或黏度。

- 上面的关系叫做牛顿定律，氧化物流体可看成牛顿流体。

高温下玻璃相的粘性流动

- 粘度流动的绝对速率模型（Eyring粘度公式）
- 液体流动是一种速率过程。液体层相对于邻层液体流动时，液体分子从开始的平衡状态过渡到另一平衡状态，其间，液体分子必须越过势垒 E
- 外加剪切力作用下，流动速率

$$\Delta u = 2\lambda\gamma_0 e^{-E/kT} \sinh\left(\frac{\tau\lambda_2\lambda_3\lambda_1}{2kT}\right)$$

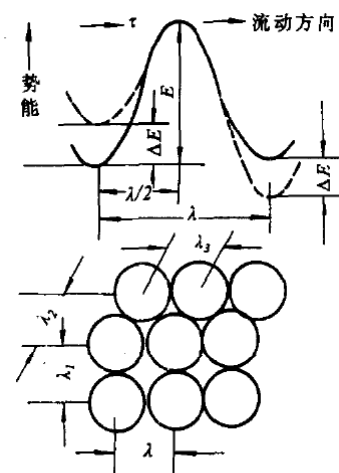


图 1.23 液体流动模型及势能曲线

高温下玻璃相的粘性流动

- 由牛顿定律可得

$$\tau = \eta \times \frac{dv}{dx} = \eta \times \frac{\Delta u}{\lambda_1}$$

将流动速率代入

$$\eta = \frac{\tau \lambda_1}{\Delta u} = \frac{\tau \lambda_1}{2\lambda\gamma_0 e^{-E/kT} \sinh\left(\frac{\tau \lambda_2 \lambda_3 \lambda_1}{2kT}\right)}$$

如果 $\lambda = \lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3$,

可以得到
$$\eta = \frac{\tau \exp(E/kT)}{2\gamma_0 \sinh\left(\frac{\tau V_0}{2kT}\right)}$$

- 当 $\tau V_0 \ll kT$ 时, $\sinh\left(\frac{\tau V_0}{2kT}\right) = \frac{\tau V_0}{2kT}$

$$\eta = \frac{kT}{\gamma_0 V_0} \times e^{\frac{E}{kT}} = \eta_0 e^{\frac{E}{kT}}$$

E 为无剪切力时的势垒高度, γ_0 为跃迁频率, k 为波尔兹曼常数, T 为温度, $V_0 = \lambda^3$ 为流动体积, 与分子体积相当。

影响玻璃相的粘度的因素

- 温度: 一般而言, 温度升高, 粘度下降。
- $\ln\eta$ 与 $\ln(1/T)$ 为线性关系, 斜率为激活能。
- 粘度与温度的关系是玻璃成型工艺, 如吹制、拉制和碾压等的重要依据。退火点, 相当于粘度为 $10^{12.4}\text{Pa}\cdot\text{s}$ 的温度; 软化点, 相当于粘度为 $10^{6.6}\text{Pa}\cdot\text{s}$ 的温度
- 熔化阶段: $5\text{--}50\text{Pa}\cdot\text{s}$; 加工阶段: $10^3\text{--}10^7\text{Pa}\cdot\text{s}$; 退火阶段: $10^{11.5}\text{--}10^{12.5}\text{Pa}\cdot\text{s}$

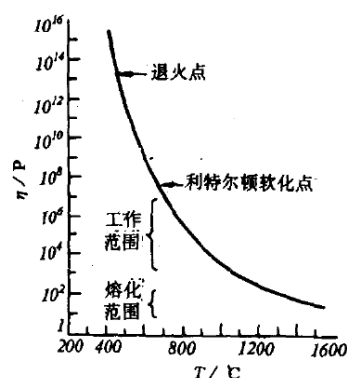


图 1.24 钠钙硅玻璃的粘度与温度的关系

影响玻璃相的粘度的因素

- 时间：在玻璃转变区域内，形成玻璃液体的粘度取决于时间
- 从高温状态冷却到退火点的试件。其粘度随时间而增加；而预先在退火点以下保持一定时间的试件，其粘度随时间而降低，但所需时间大大缩短。
- 从高温先冷却到退火点，然后再加热，自由体积减小，导致粘度增大；而预先加热一定的时间，则使热膨胀加大，自由体积增加，粘度下降。

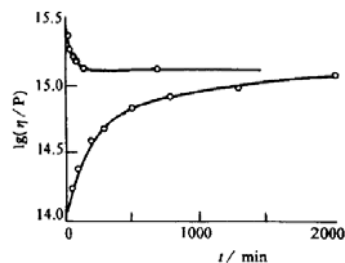


图 1.25 两个钠-钙-硅酸盐玻璃试件在 486.7°C 的粘度-时间曲线。(上面的曲线为试件事先在 477.8°C 下加热 64 小时的情况；下面的曲线为新拉制的试件的实验结果。)

影响玻璃相的粘度的因素

- 组成：组成对无机氧化物粘度的影响也很大。硅酸盐材料的粘度随不同改性阳离子的加入而变化。
- 熔凝石英的粘度由于加入 2.5 mol% 的 K_2O 而降低了四个数量级。加入改性离子降低粘度的原因是由于在网络中形成了比较弱的 Si-O 键。

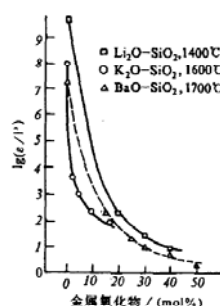


图 1.26 网络变体氧化物对熔融石英粘度的影响