

# 类固体非晶态材料的变形与失效

Falk M L<sup>1,\*</sup> Langer J S<sup>2,†</sup>

<sup>1</sup> 约翰霍普金斯大学材料科学与工程系、机械工程系、物理与天文系, 马里兰州巴尔的摩 21218

<sup>2</sup> 加州大学物理系, 加利福尼亚州圣巴巴拉 93106-9530

**摘要** 自 20 世纪 70 年代以来, 类固体非晶态材料变形与失效的理论模型相继出现, 这些模型基于应力驱动分子重排从而在局部流动缺陷处发生剪切转变这一物理图像. 该图像是现代剪切转变区理论的基础, 也是本综述的焦点. 我们将首先概述该理论框架并给出一些应用案例, 特别是块体金属玻璃应力-应变测量结果的阐释, 剪切带数值模拟分析和剪切转变区运动方程在自由边界计算中的应用. 在本综述的第二部分, 为简单起见, 将关注非晶塑性的非热模型, 并基于该模型说明剪切转变区理论是如何从非平衡热力学的系统描述中发展起来的.

**关键词** 塑性, 非平衡热力学, 剪切转变区

中图分类号: O344 文献标识码: A DOI: 10.6052/1000-0992-21-034

本文于 2021-06-11 收到

*Annual Review of Condensed Matter Physics* 惠允版权翻译此文. © 2011 by Annual Reviews

\* E-mail: mfalk@jhu.edu

† E-mail: langer@physics.ucsb.edu

引用方式: Falk M L, Langer J S, 陈艳译, 王云江校. 类固体非晶态材料的变形与失效. *力学进展*, 2021, 51(2): 406-426

Falk M L, Langer J S, Chen Y trans, Wang Y J proof. Deformation and failure of amorphous, solidlike materials. *Advances in Mechanics*, 2021, 51(2): 406-426

© 2021 《力学进展》版权所有

## 1 概 述

类固体非晶态材料的变形和破坏是一个广受关注且历史悠久的话题. 这类材料包括结构和金属玻璃、玻璃态聚合物、致密胶体悬浮液、多种颗粒物质以及种类繁多的生物物质. 尽管这些材料固有的无序带来了诸多挑战, 但因它们广泛的应用而备受关注. 其中, 对它们失效模式的预测至关重要. 在整个 20 世纪后半叶, 不同的物理和材料学家团队对外力驱动下的非晶态固体行为开展了研究. 近年来, 该领域得到了迅速发展, 这主要源于从数值模拟中所获得的深入认识 (Falk & Maloney 2010), 部分归因于一些新理论概念的引入. 然而, 是否存在一个被广泛认可的、从第一性原理出发的类固体非晶态变形理论的基本表述, 仍是一个具有争议的话题.

计算机推动的进展之一是非晶塑性的剪切转变区理论, 该理论由我们在 1998 年提出 (Falk & Langer 1998), 之后经历了一系列的改进和发展 (Langer & Pechenik 2003; Falk et al. 2004; Langer 2004, 2008; Pechenik 2005; Bouchbinder et al. 2007a, 2007b). 本综述将主要围绕剪切转变区理论展开讨论. 我们主要强调两点: (1) 剪切转变区理论源于分子重排本质这一特定假设, 最终实现实验数据的验证性预测; (2) 通过非平衡态热力学基本原理框架下构建理论, 增强了这些理论假设的合理性.

从一开始, 剪切转变区理论 (Falk & Langer 1998) 就旨在成为 Turnbull 等 (Turnbull & Cohen 1970, Spaepen 1977, Argon 1979, Spaepen & Taub 1981, Argon & Shi 1983) 流动缺陷理论的延伸, 这些理论中分子团簇在外加剪应力作用下发生不可逆的重排. 从非常粗略的意义上讲, 非晶材料中的流动缺陷类似晶体中的位错, 是塑性流动的载体. 所有这些理论, 包括剪切转变区, 首先假设所关注的是类固体材料——具有剪切模量, 但同时流动缺陷或位错允许其在某些情况下表现出类液体行为. 因此, 流动缺陷理论与基于流体的理论在本质上是不同的, 比如模式耦合理论 (Götze 1991, Götze & Sjögren 1992, Brader et al. 2009), 起源于对物质的类液体、多体描述, 预测在高密度和低温条件下类固行为的发生.

剪切转变区理论与以往理论最重要的区别是认识到流动缺陷必须具有内部自由度. 剪切转变区不仅在构型涨落期间形成和湮灭; 它们还会从一个取向变换到另一个取向, 这些转变发生的净速率决定了不可逆剪切变形率. 正如我们后文所述, 该方向自由度的运动方程预测系统在屈服应力下, 或更准确地说, 在最小流动应力下, 经历从阻塞状态到流动状态的动态稳定性转变. 这种对屈服现象的动力学解释与应力驱动翻越势垒的传统图像不完全相同; 由于与确定性动力学相关, 因此它与熵增存在紧密关联. 定向自由度还赋予系统定向记忆, 比如导致包辛格效应 (Dieter 1986).

近年来, 通过引入有效无序温度赋予剪切转变区理论一种热力学表述形式. 与流动缺陷图像一样, 有效温度的概念起源于 Cohen 和 Turnbull (1959) 的玻璃理论. 以 Spaepen (1977) 为代表的其他研究人员, 通过自由体积  $v_f$  描述非晶态材料的内无序状态. 这些研究者们敏锐地认识到他们所定义的  $v_f$  并不是当前态相对密堆状态的过剩体积 (即一个广延量), 而是一个强度量——构型熵对体积导数的倒数 (即关于分子力学稳定位置的无量纲熵, 不包含动力学或振动的贡献). 因此, 他们提出流动缺陷的浓度可能正比于类玻尔兹曼因子  $\exp(-\text{constant}/v_f)$ , 而不仅仅是  $v_f$  本身. Ed-

wards 及其同事 (Edwards & Oakeshott 1989, Mehta & Edwards 1989) 进一步对这种热力学类比加以发展, 用以描述如粉末等严格非热材料. Lemaitre (2002, 2006) 采用了自由体积的概念, 其描述方式与此处的有效温度分析密切相关.

当系统的力学行为由它的基本组分之间的相互作用决定时, 通过能量而非体积来进行热力学分析变得至关重要. 故而, 自由体积  $v_f$  类似一个有效的无序温度  $T_{\text{eff}}$ , 这里定义为构型能对构型熵的导数. 对于高的环境温度  $T$ ,  $T_{\text{eff}}$  与环境温度保持平衡. 然而, 低环境温度  $T$  下, 力学变形导致分子无序, 或玻璃形成液体淬火发生玻璃态转变时, 可能使系统处于非平衡态. 在后一种情况下,  $T_{\text{eff}}$  与虚拟温度 (fictive temperature) 相同 (Tool 1946, Angell et al. 2000). 与自由体积公式类似, 稳态剪切转变区浓度与  $\exp(-T_Z/T_{\text{eff}})$  成正比, 其中  $e_Z = k_B T_Z$  为典型的剪切转变区形成能.

在本综述中, 我们只把在热或力涨落引起的高频环境噪声下, 发生局部分子重排的材料作为讨论对象. 因此, 将不考虑颗粒或胶体材料临近阻塞转变状态的严格非热情形. 特别说明, 我们讨论的物理与非热准静态数值模拟中观察到的图像有很大不同 (Maloney & Lemaitre 2004a, 2004b; Lemaitre & Caroli 2007, 2009; Maloney & Robbins 2009), 非热准静态加载要求系统每经历系列小应变后, 均需弛豫到它最近的能量极小状态. 无论是非热准静态模拟, 还是趋于非热准静态条件的极低温和极小应变率的全动态模拟, 特征上均呈现出跨系统、类裂纹事件和尺寸相关的应力涨落谱.

尽管非热准静态与常态行为之间存在明显差异, 但 Lerner 和 Procaccia (2009) 断言, 在非热准静态极限或其附近观察到的跨系统事件对所有基于局部化假设的塑性理论提出了严重质疑. 我们一直认为, 这些事件可能是近乎阻塞颗粒材料在缓慢驱动下的典型行为, 但传统非晶态分子材料并没有表现出这种尺寸依赖的行为. 由于被模拟的系统内存在正常的、有限范围内的分子间相互作用, 随着温度和应变率升高, 必然存在一个从非热准静态到常态行为的转变. 跨系统的事件将被热噪声和机械噪声抑制, 本构关系和涨落谱将在无限体积的热力学极限下表现出通常的行为. 最近, Procaccia 及其同事 (Hentschel et al. 2010) 已经证明情况确实如此; 事实上, 他们发现在极低温条件下确实会发生从局部事件到正常塑性的预期改变. 这一观察结果表明, 过度普适化非热准静态结果是不合适的, 如参考文献 (Lerner & Procaccia 2009) 所示, 并重申在一阶近似下, 热或机械噪声的存在, 将使非晶分子系统处于局部事件控制动力学的条件下, 这与剪切转变区理论一致.

一个与剪切转变区理论密切关联的非晶态塑性描述是软玻璃态流变 (Sollich et al. 1997, Sollich 1998). 该理论从局域、噪声激励的位移过程分布描述了广泛的玻璃态行为. 与剪切转变区理论一样, 软玻璃态流变表现出不同类型阻塞和流动状态之间的转变, 至少在定性上, 可以解释软材料中观察到的各种现象. 然而, 软玻璃态流变一开始就假设存在一个固定的、宽泛的激活能分布, 而噪声温度控制了激活率. 到目前为止, 软玻璃态流变噪声温度的含义和动力学行为仍不清楚; 我们甚至不知道它是否与剪切转变区有效温度相同. 相比之下, 剪切转变区理论基于数值模拟和类比实验中直接观察到的分子重排的特定模型. 有效温度和导致有效温度的耗散过程均可由分子自由度进行定义.

本综述由两个主要部分组成, 分别在第 2 节和第 3 节中介绍. 在第 2 节中, 我们将展示剪切转

变区运动方程的一种极限形式,并简要介绍几种应用,特别是块体金属玻璃应力应变测量结果的阐释,剪切带数值模拟分析,以及剪切转变区方程在自由边界计算中的应用.在第 3 节中,为简单起见,将重点聚焦非晶塑性的非热模型,并使用该模型来说明剪切转变区理论的热力学基础.虽然热力学论据主要基于参考文献 (Bouchbinder & Langer 2009a, 2009b, 2009c),但仍有些分析是在本文首次展示.第 3 节中的推导为第 2 节中的公式提供了从第一性原理出发的基础.

## 2 剪切转变区理论概述及应用

### 2.1 弹塑性

首先我们将剪切转变区理论用类固体材料弹塑性变形欧拉运动方程的一般形式进行描述.考虑一个  $d$  维系统,其中  $i, j, \dots$  是空间指数,并符合求和约定.应力张量  $\sigma_{ij}$  表示为

$$\sigma_{ij} = -p\delta_{ij} + s_{ij}, p = -\frac{1}{d}\sigma_{kk} \quad (1)$$

其中  $p$  是静水应力,  $s_{ij}$  是无迹、对称的偏应力.类似于流体力学,  $v_i(x, t)$  表示在物理位置  $x = \{x_i\}$  处和时间  $t$  对应的物质速度.加速度和连续性方程为

$$\rho_0 \frac{dv_i}{dt} = \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} = -\frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\partial s_{ij}}{\partial x_j}, \frac{d\rho_0}{dt} = -\rho_0 \frac{\partial v_i}{\partial x_i} \quad (2)$$

此处,  $\rho_0$  是密度,  $d/dt$  表示作用在标量位移上的物质时间导数或速度场

$$\frac{d}{dt} \equiv \frac{\partial}{\partial t} + v_k \frac{\partial}{\partial x_k} \quad (3)$$

在大多数情况下,我们假设  $\rho_0$  保持近似恒定,因此式 (2) 中的第二个连续性方程不再需要.

弹塑性变形的解耦问题长期以来一直是固体力学的严峻挑战之一.该问题不在本文重点讨论 (近期评述见参考文献 (Gurtin et al. 2010)). 在此,我们作一个简单的近似,假设总变形率张量  $D_{ij}^{\text{tot}}$  可以表示为弹塑性贡献的线性叠加

$$D_{ij}^{\text{tot}} \equiv \frac{1}{2} \left( \frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right) = \frac{D}{Dt} \left( -\frac{p}{2K} \delta_{ij} + \frac{1}{2\mu} s_{ij} \right) + D_{ij}^{\text{pl}} \quad (4)$$

其中  $\mu$  是剪切模量,  $K$  是体积模量,  $D_{ij}^{\text{pl}}$  是塑性变形率.符号  $D/Dt$  表示作用在张量 (如  $A_{ij}$ ) 上的物质时间导数.由此,我们可以得到

$$\frac{DA_{ij}}{Dt} \equiv \frac{\partial A_{ij}}{\partial t} + v_k \frac{\partial A_{ij}}{\partial x_k} + A_{ik} \omega_{kj} - \omega_{ik} A_{kj} \quad (5)$$

其中  $\omega_{ij}$  是自旋张量,可以表述为

$$\omega_{ij} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial v_i}{\partial x_j} - \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right) \quad (6)$$

式 (4) 中忽略了非线性弹性并假设所有位移的弹性部分都很小.然而,对塑性位移不做类似假设.在欧拉公式中,位移和应变在运动方程中均未显示表达,速度场  $v_i(x, t)$  可以描述任意大而复杂的物质点运动.

与密度  $\rho_0$  保持恒定假设一致,我们假设变形率张量塑性部分  $D_{ij}^{\text{pl}}$ , 和  $s_{ij}$  一样,是一个无迹对称

张量, 因此塑性变形满足体积守恒. 这个假设并非理论必须, 只是为了降低数学分析的复杂性而给定的, 并在大多数物理情况下满足精确近似. 当体胀变得重要时, 可以简单地给  $D_{ij}^{\text{pl}}$  叠加一个体积非守恒项.

## 2.2 剪切转变区运动方程

剪切转变区理论的作用是建立塑性变形率张量  $D_{ij}^{\text{pl}}$  和偏应力张量  $s_{ij}$  之间的本构关系. 为了便于说明, 我们关注一类常见的情况, 即分子时间尺度上的缓慢塑性变形, 其中  $D_{ij}^{\text{pl}}$  的形式为

$$\tau_0 D_{ij}^{\text{pl}} = e^{-e_z/\chi} f_{ij}(\mathbf{s}, \theta) \quad (7)$$

此处,  $\mathbf{s}$  表示应力张量;  $\theta = k_B T$  和  $\chi = k_B T_{\text{eff}}$  分别为以能量单位表示的通常温度和有效温度;  $e_z$  是剪切转变区形成能;  $\tau_0$  是分子时间尺度.  $f_{ij}(\mathbf{s}, \theta)$  的低温表达式如式 (38) 所示. 原则上,  $D_{ij}^{\text{pl}}$  还取决于两个内部状态变量: 一个无量纲的剪切转变区浓度  $\Lambda$  和带有方向记忆的张量  $m_{ij}$ . 这两个变量都必须满足它们各自的运动方程, 并在 3.4 节的剪切转变区运动方程推导中发挥关键作用. 从这些方程到如式 (7) 所示的特殊形式, 我们假设  $\Lambda$  和  $m_{ij}$  在比塑性变形的时间尺度更短的时间内达到平衡. 如下所示, 在低温和准静态变形下, 当应力  $|s|$  小于动态屈服应力  $s_y$  时,  $m_{ij}$  的动力学使得  $f_{ij}(\mathbf{s}, \theta)$  消失. 在稍高的温度下,  $m$  动力学导致在近乎相同的屈服应力下, 变形模式从热辅助蠕变平滑过渡到稳态流动. 通过在式 (7) 的右侧忽略  $m_{ij}$ , 我们不考虑包辛格效应或屈服应力以下的非弹性应力应变响应, 这些自然包含在该理论的一般形式中.

式 (7) 反映了剪切转变区理论的核心前提, 即在塑性变形过程中, 局部的不可逆分子重排必须偶尔发生在分散点上. 在数值模拟中已经直接观察到的重排 (Falk & Langer 1998, Lundberg et al. 2008, Haxton & Liu 2007) 是从一种取向状态到另一种取向状态的剪切转变. 剪切转变区本身是短暂的、噪声激活的构型涨落, 易于被应力驱动. 当在剪切转变区形成过程中, 如果它的激活方向与应力一致, 则迅速经历剪切转变. 一旦发生, 它将无法沿原来的方向继续转变; 而在进一步更显著的变形发生前, 它可以在反向应力的作用下发生逆向转变 (Lundberg et al. 2008). 在任何一种情况下, 剪切转变区最终都会消失在嘈杂涨落的背景中. 该图像假设剪切转变区转变为稀有事件, 相应的塑性变形长时间尺度, 可以通过类玻尔兹曼因子  $\exp(-e_z/\chi)$  用式 (7) 予以表示.

式 (7) 须补充  $\chi$  的运动方程. 如 3.3 节所示, 该方程基本上是对驱动系统中熵流的描述. 它可以表示为

$$\tau_0 \frac{\dot{\chi}}{e_z} = \kappa_1 e^{-e_z/\chi} \Gamma(\mathbf{s}, \theta) \left[ 1 - \frac{\chi}{\chi_{\text{ss}}(q)} \right] + \kappa_2 e^{-e_\Lambda/\chi} \rho(\theta) \left( 1 - \frac{\chi}{\theta} \right) \quad (8)$$

其中  $\kappa_1$  和  $\kappa_2$  是无量纲常数. 式 (8) 右侧的第一项, 即乘积  $\exp(-e_z/\chi) \Gamma(\mathbf{s}, \theta)$  正比于力驱动的熵产生率. 如第 3 节中所示, 根据式 (7), 低温下该乘积正比于功率  $D_{ij}^{\text{pl}} s_{ij}$ , 其中包含因子  $\exp(-e_z/\chi)$ . 因此, 塑性变形和有效温度为类似的动力学慢参量. 更一般地说,  $\Gamma(\mathbf{s}, \theta)$  是一个非负噪声强度, 它须依赖温度, 因为功率本身可能是负的, 比如当热涨落驱动塑性流动沿应力相反的方向进行时 (Langer 2008).

与  $\kappa_1$  成正比项中的第二个因子说明  $\chi$  会趋近于稳态值  $\chi_{\text{ss}}(q)$ . 这里,  $q \equiv \tau_0 |D^{\text{pl}}| = \tau_0 \sqrt{D : D/2}$

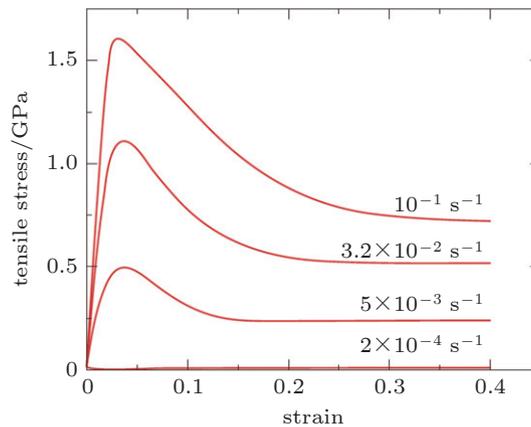


图 1

Vitreloy 1 金属玻璃在 643 K 下, 不同应变率对应的应力-应变理论预测曲线. 这些曲线可以与 Lu 等 (2003) 的实验结果很好吻合. 最上面的曲线是个例外, 此曲线在峰值应力处没有对应的实验数据点, 这大概是因为样品在此时已发生破坏

表示塑性应变率的大小, 可通过分子频率  $\tau_0^{-1}$  进行归一化. 在正常情况下,  $q \ll 1$ , 同时  $\chi_{ss}(0) \equiv \chi_0$  是由缓慢的应变或运动引起的无序度的度量. 然而, 当应变率非常大时,  $q \sim 1$  且  $\chi_{ss}(q)$  变大.

式 (8) 右侧与  $\kappa_2$  成比例的项对应于在没有外部驱动的情况下  $\chi$  弛豫到  $\theta$  的变化率. 该变化率包含因子  $\exp(-e_A/\chi)$ , 这决定了与普通热涨落耦合的构型涨落频率, 大致类似于剪切转变区与外部应力的耦合方式. 一般来说, 我们预测这种涨落的形成能  $e_A$  不同于  $e_Z$ . 因子  $\rho_\theta/\tau_0$  是热激活事件的尝试频率; 它具有一种超级阿伦尼乌斯形式, 在玻璃化转变以下将会消失. 当  $\rho$  为零时, 老化停止, 在没有剪切应力的情况下, 有效温度  $\chi$  不发生演变.

### 2.3 块体金属玻璃的应力-应变关系

Lu 等 (2003) 对块状金属玻璃 Vitreloy 1 ( $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ ) 开展了系统的变形测量实验, 首先结合这些实验结果来说明剪切转变区理论预测的有效性. 在这些实验中, 块体金属玻璃均匀棒状样品受单轴压缩应力作用, 对于宽的应变率和温度范围 (超过玻璃态转变温度), 在恒定应变率下测量应力随应变的变化规律. 关于这些数据的剪切转变区理论分析可见参考文献 (Langer 2004, 2008). 在此, 我们仅总结理论与实验比较中的一般特征.

四种不同均匀应变率的理论应力-应变曲线如图 1 所示. 这组曲线, 以及不同温度下的类似系列曲线, 都能与实验数据在定量上吻合. 如图所示, 应力首先随应变成比例增加, 表现为弹性, 此时式 (4) 右侧的  $D_{ij}^p$  仍为小量. 根据式 (8), 随着  $\chi$  和剪切转变区的浓度增加, 塑性流动成为主导, 同时, 应力弛豫到其稳态值. 用于绘制这些曲线的剪切转变区理论参数几乎都可以通过稳态数据确定, 包括出现在转换率公式中的参数, 如下面式 (37) 所示. 式 (8) 中的热耦合因子  $\rho(\theta)$  的值, 可以由测得的牛顿粘度得到. 图 1 中的瞬态行为, 即从弹性到塑性响应的转变, 主要由式 (8) 中的参数  $\kappa_1$  决定, 或等效地由式 (17) 中定义的无量纲有效比热  $c^{\text{eff}}$  确定. 这些结果最重要特征是, 只借助

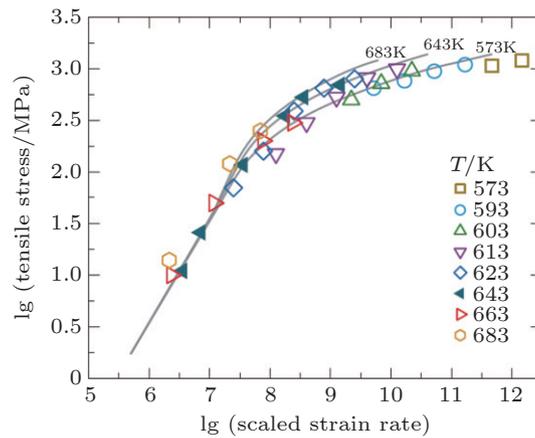


图 2

Vitreloy 1 拉伸应力关于约化应变率  $2\eta_N\dot{\gamma}$  的函数曲线, 其中  $\eta_N$  是牛顿粘度. 标注温度的数据点来自 Lu 等 (2003). 三条灰色的曲线, 从下到上, 分别对应于  $T = 573\text{ K}$ ,  $643\text{ K}$  和  $683\text{ K}$  的理论预测结果

于一个固定的单位比热  $c^{\text{eff}}$  值, 该理论自然再现了应力峰值位置和瞬变向稳态弛豫的速率. 换句话说, 在普遍实验条件下, 剪切转变区理论准确地预测了这些系统的非平衡动力学特征, 包括弹性和非弹性机制之间的竞争.

图 2 给出了不同温度下稳态应力的理论预测与实验结果之间的比较, 该应力是应变率与牛顿粘度乘积的函数. 这些稳态应力与图 1 中大应变极限对应的应力相同. 当应变率采取这种标度时, 小应力和应变率的粘性极限下的数据自动落在一条恒定斜率的曲线上. 该图的重要特征是随着应变率和温度的增加, 曲线从线性粘性转变为所谓的超塑性. 几乎所有的曲线 (但不完全) 塌缩到一个规律上; 无论是理论还是实验曲线, 温度越高, 转变发生所对应的应力越高. 图 2 中显示的所有温度都高于玻璃转变温度; 因此, 小应力下的线性粘性可以理解为热辅助的塑性流动. 较大应力下的非线性响应发生在低温屈服应力附近, 这表明式 (35) 描述的屈服机制在这个区间开始发挥作用. 因此, 如图 2 中理论与实验之间的定量比较是对剪切转变区理论核心特征的严格验证.

## 2.4 剪切带

剪切转变区理论最重要的应用之一是阐明应变局部化导致剪切带形成和断裂的机制. 这种失效机制使得金属玻璃表现低延展性, 进而抑制其作为结构材料的应用. 当钢在高应变率载荷下发生变形时, 剪切局部化显然是由软化机制和变形过程中所释放热量之间的某种反馈引起的. 在我们看来, 这种机制尚待揭示. 然而, 在金属玻璃中, 应变局部化很常见, 即使是在相对较低的加载率下; 导致金属玻璃局部化的失稳行为与多晶材料非常不同, 该观点受到了长期的质疑, 最近才得到令人信服的证明 (Lewandowski & Greer 2006). 对于金属玻璃, 由于导热系数太高以致不能满足绝热软化, 从而难以解释实验中所观察到的小尺度失稳.

在剪切转变区理论中, 如式 7 所示, 软化的发生归因于有效温度的变化, 该过程以一个与局

部剪切率成正比的速率发生非常缓慢的扩散. 事实上, 模拟中出现的剪切带 (Shi & Falk 2005, 2006; Li and Li 2005; Bailey et al. 2006; Cao et al. 2009) 为剪切转变区理论假设的验证提供了理想的虚拟实验. 从剪切带内部到外部, 剪切速率相差几个数量级, 有效温度也必然发生显著变化. 在简单剪切载荷条件下, 这种变化为实验室尺度应力条件下测量变形与结构之间的关联提供了机会. Shi 等 (2007) 模拟了二维、低温、二元 Lennard-Jones 系统来测试式 (7) 中有效温度和剪切速率之间的类玻尔兹曼关系. 为此, 他们使用了准热力学假设 (Bouchbinder et al. 2007b), 即有效温度与每个原子的平均势能成正比. Manning 等 (2007) 求解了上面第 2.2 节中的剪切转变区方程, 发现与分子动力学结果具有很好的一致性, 并对此提出了一些意想不到的解释.

模拟 (Shi et al. 2007) 和理论 (Manning et al. 2007) 之间的比较如图 3 所示. 该系统是一个二维条带, 受到沿上下边缘施加的简单剪切作用. 该理论使用了简化的非热剪切转变区转变率  $R(s)$ , 如式 (19) 中定义, 当应力明显大于  $s_y$  时, 该转变率成线性增长. 图 3(a) (b) 分别给出了模拟和理论预测的剪切速率, 该剪切速率沿条带长度取平均值, 是沿横向坐标  $Y$  的位置函数. 如图所示, 不同的曲线对应于不同的应变量, 应变范围高达 800%. 图 3(c) (d) 给出了在大致相同的总应变序列下, 势能和有效温度随位置的变化. 在符合准热力学假设条件下, 这些函数集可以准确的互相跟踪.

模拟和理论结果之间的定量一致性 (如图 3 所示), 以及参考文献 (Manning et al. 2007) 中的稳定性分析表明, 在这些材料中剪切带是非线性的、瞬态失稳行为. 系统初始为均匀剪切状态, 如图 3(a) (b) 底部的水平虚线所示. 图 3(c) 底部的虚线是初始势能, 其不规则性由样品高温淬火的速率决定. 图 3(d) 显示了不规则的初始有效温度, 它们具有与模拟势能大致相同的空间噪声谱. 只有当这种空间不规则性具有足够大振幅, 即当应变率和初始平均有效温度满足参考文献 (Manning et al. 2007) 中的条件时, 剪切带才会出现. 剪切带的形核位置取决于初始扰动分布, 通过数值和理论预测的剪切带行为几乎一致. 剪切带内的应变率迅速上升并从中心向外变化显著, 而剪切带外的应变率下降至一个非常小的值. 在极值处, 对应于式 (8) 中的  $\chi_{ss}(0) \equiv \chi_0$ , 剪切带内的势能和有效温度达到饱和. 到非常后期, 当总应变达到 100% 时, 剪切带外的区域在小应变率驱动下,  $\chi$  缓慢演化至其稳态值  $\chi_0$ , 此时剪切带逐渐向外扩展并湮灭, 整个系统发生塑性流动.

总言之, 当无量纲应变率  $q$  接近 1 时, 稳态有效温度  $\chi_{ss}(q)$  迅速上升. 由参考文献 (Manning et al. 2009) 中的分析可知,  $\chi_{ss}$  的这种特性导致强驱动的剪切带失效, 从而产生非常窄的断裂状破坏区. Daub 和同事 (Daub et al. 2008, Daub and Carlson 2010) 使用剪切转变区理论描述了地震断层中颗粒材料的动力学行为, 并表明这种断裂机制可以解释在大型地震事件中偶然观察到的突然应力跌落.

## 2.5 自由边界问题

也许剪切转变区理论最宏伟的目标是将应其用于如第 2.1 节所示的完整的弹塑性运动方程中, 并预测外力作用下的有限系统与时间相关的变形. 关于该方面, 参考文献 (Eastgate et al. 2003) 首先给出了简单的数值步骤. 最近, Bouchbinder 和同事们 (Bouchbinder et al. 2007c, 2008a, 2008b) 在孔洞失稳的研究中使用了剪切转变区塑性. 这类计算问题具有挑战性, 部分原因是将快

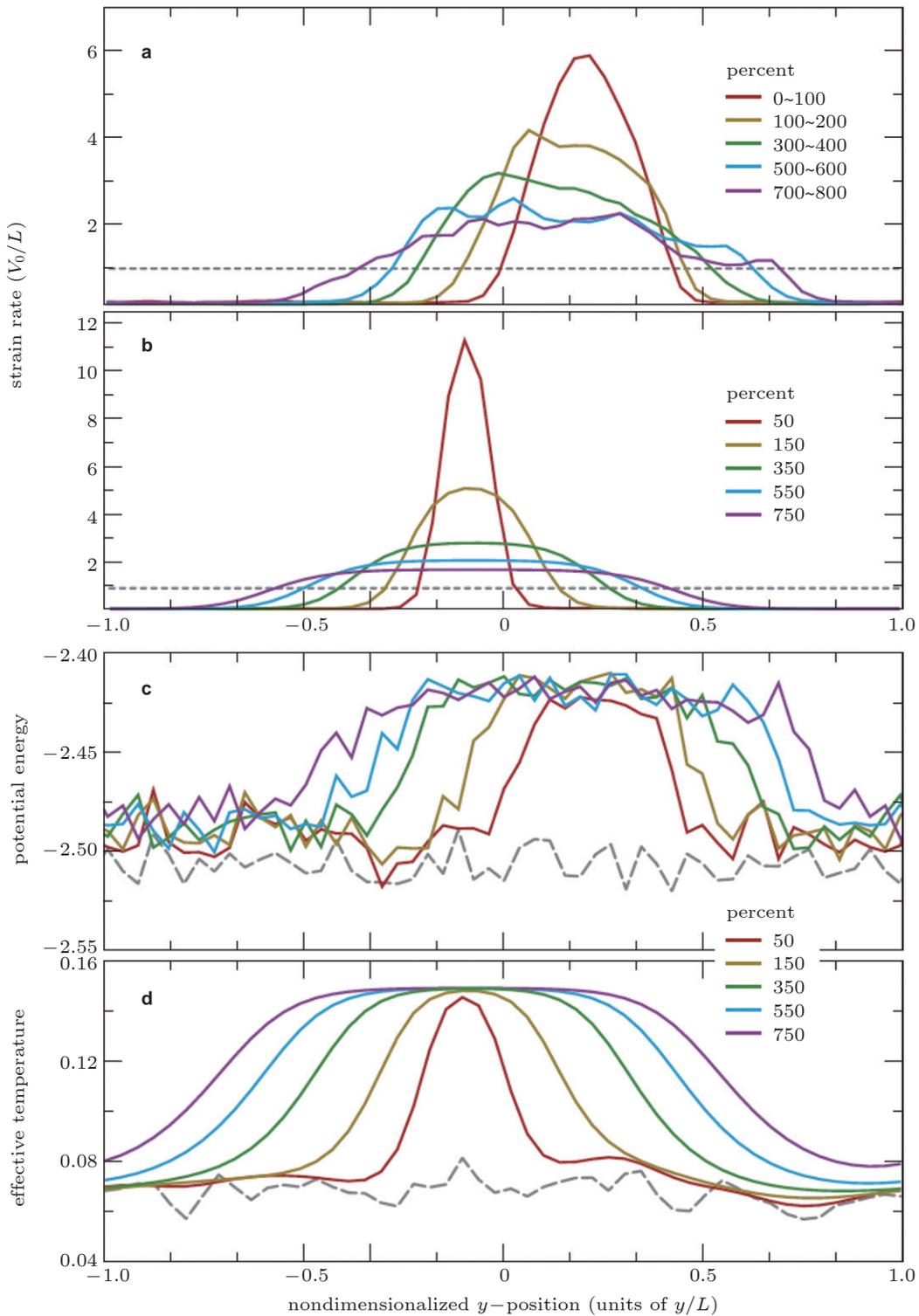


图 3

(a) 模拟应变率的 100% 总应变平均值, 在不同应变下关于位置的函数曲线. 深灰色虚线是施加的平均应变率. (b) 剪切转变区理论预测对应于图 a 中的模拟数据. (c) 在与 (a) 相同的总应变下, 模拟平均势能 (任意单位) 随位置的变化. (d) 剪切转变区预测的有效温度 (以剪切转变区形成能  $e_z$  为单位) 随位置的变化趋势. (c) 和 (d) 中的深灰色长虚线给出了势能和有效温度初始值

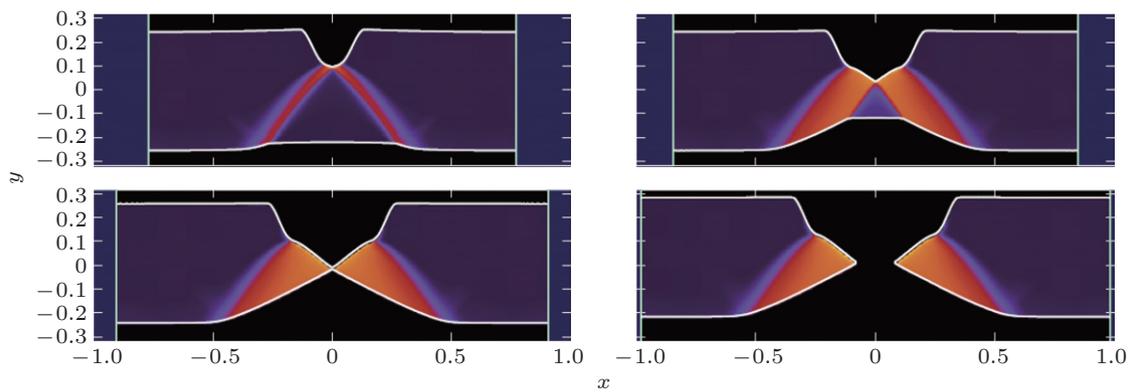


图 4

Rycroft & Gibou (2012) 通过求解有关剪切转变区塑性的弹塑性运动方程得到的颈缩失稳的演化形貌。相比蓝色区域, 红色区域有效温度更高, 即它们具有更高的有效无序温度, 因此经历了更多的不可逆塑性变形

速弹性和慢速塑性响应包含在单个数值程序中是困难的, 尤其当这是一个自由边界问题, 其几何形状是一个随时间变化的函数。

图 4 展示了 Rycroft & Gibou (2012) 最近的结果, 其中材料变形由颈缩失稳主导直至断裂。其系统是一个二维条带, 该条带在左右两边受到固定约束, 可垂直滑动, 它们以固定的速度相互远离。条带在靠近其上边缘预制一个光滑的缺口。红色和蓝色区域分别表示有效温度的高和低。在上图中, 一对有效温度更高, 即内部无序的剪切带从缺口沿最大剪应力方向涌现。这些剪切带, 如图 3 中所示, 扩展为滑移区。最终, 条带分成两部分, 每部分都在局部塑性流动最大的地方呈现残余无序条纹。其他未展示的结果还表明弹性能量最初均匀地存储在条带中, 然后, 随着颈缩不稳定性的增加, 该能量流向颈缩部位并被耗散掉。

用于生成这些图片的数值程序详见 (Rycroft and Gibou 2012)。该模拟基于在第 3 节中所述的非热剪切转变区理论, 其中引入一个非常简单的速率因子  $R(\mathbf{s})$ , 类似于上述剪切带分析。其运动方程是如 2.1 节所示运动方程的二维形式, 仅在方程 (2) 的右侧添加了一个与  $\nabla^2 v_i$  成比例的小的粘性项作为弹性振荡阻尼器。边界通过等值面方法进行跟踪。上下边缘为自由面, 忽略表面张力。

这种数值算法的主要局限性是, 到目前为止, 它仅适用于描述如图所示的延性行为。如果模型很脆, 或者对于相同的模型参数, 在数值上可以实现更大的拉伸速度, 一个或多个裂纹可能在缺口处形成, 并且向下扩展贯穿整个系统。若可以克服这个技术限制, 将拥有一个强大的工具来研究动态断裂。

### 3 剪切转变区公式的热力学推导

#### 3.1 非热剪切转变区模型

为简单起见, 在该部分综述中, 我们主要关注所谓的塑性理论的非热极限。这里所说的非热

并不是严格意义上的零温. 相反, 如第 1 节所述, 假设总有一些热或机械噪声为快速、小尺度的运动确定时间尺度  $\tau_0$ . 然而, 我们假设, 在没有外力作用下, 这种噪声不足以引起大规模分子重排. 特别是, 在式 (8) 中  $\rho(\theta) = 0$ . 因此, 这类模型具有明确定义的屈服应力, 但不是线性粘度, 并且它们不表现出热致应变恢复. 例如, 它们确实可以描述玻璃在低于或接近玻璃温度时发生不可逆变形, 或密堆颗粒材料在受足够大的应力作用下开始流动从而解除阻塞. 在本节的最后, 我们简要讨论如何通过补充非热理论来形成如第 2 节所示的更一般的运动方程.

我们的热力学分析基于这样的假设: 当系统在外力作用下发生持续变形时, 固体材料内的构型自由度因热量而失去平衡, 在该情况下它们可以自然地由有效温度来进行描述 (Bouchbinder & Langer 2009b). 用构型自由度表示力学稳定的分子位置, 它们在不可逆变形期间缓慢变化, 这不同于围绕稳定构型极快的分子振动. 在数学上, 构型自由度确定固有结构 (Goldstein 1969, Stillinger & Weber 1982, Stillinger 1988). 剪切转变区的形成或其内部取向状态之间的剪切转变对应于系统从一种固有结构转变到另一种结构.

### 3.2 塑性固体的热力学第一和第二定律

前面的讨论意味着非晶固体材料由两个弱耦合子系统构成: 一方面是缓慢的构型自由度, 另一方面是快速的动力学振动自由度. 快速自由度与热浴强耦合, 因此它们和热浴构成一个温度为  $\theta = k_B T$  的热库.

从微正则系综公式着手, 其中构型子系统能量  $U_C$  是构型子系统熵  $S_C$ 、体积  $V$ 、弹性剪应变  $\epsilon$  以及一系列内变量  $\{A\}$  的函数. 在 3.4 节中这些内变量为剪切转变区的数密度及其平均方向的度量. 在整个讨论中, 我们选择将熵作为无量纲量 (状态数的对数), 并用能量单位度量温度  $\theta$  和  $\chi$ . 为简单起见, 仅考虑在  $x, y$  平面上的纯剪切变形, 因此偏应力张量的各个分量为  $s_{xx} = -s_{yy} = s$ , 弹性应变张量为  $\epsilon_{xx} = -\epsilon_{yy} = \epsilon$ , 塑性变形率张量是  $D_{xx}^{\text{pl}} = -D_{yy}^{\text{pl}} = D^{\text{pl}}$ . 让热库具有能量  $U_R$  和熵  $S_R$ . 这个热库没有自己的内部自由度, 也不承受剪应力. 根据温度的定义, 构型子系统的有效温度为

$$\chi = \left( \frac{\partial U_C}{\partial S_C} \right)_{\epsilon, \{A\}} \quad (9)$$

这不一定与  $\theta = \partial U_R / \partial S_R$  相同.

系统的总能量为

$$U^{\text{tot}} = U_C(S_C, \epsilon, \{A\}) + U_R(S_R) \quad (10)$$

热力学第一定律

$$2V_s D^{\text{tot}} = \dot{U}^{\text{tot}} \quad (11)$$

简单的说, 当系统以  $2V_s D^{\text{tot}}$  的速率做功时, 能量保持守恒. 假设, 如式 (4) 中所示, 总变形率  $D^{\text{tot}}$  是弹性和塑性部分之和, 即  $D^{\text{tot}} = \dot{\epsilon} + D^{\text{pl}}$ . 如果  $V_s = (\partial U_C / \partial \epsilon)_{S_C, \{A\}}$ , 即应力起初完全是弹性的, 那么在式 (11) 的两侧弹性项相互抵消. 因此可以忽略  $\epsilon$  和恒定体积  $V$ , 而作为  $U_C$  和  $S_C$  的显式表达. 第一定律变为

$$2VsD^{pl} = \chi \dot{S}_C + \sum_{\alpha} \left( \frac{\partial U_C}{\partial \Lambda_{\alpha}} \right)_{S_C} \dot{\Lambda}_{\alpha} + \theta \dot{S}_R \quad (12)$$

热力学第二定律的基本统计表述是孤立系统的总熵是时间的非递减函数

$$\dot{S}_{tot} = \dot{S}_C + \dot{S}_R \geq 0 \quad (13)$$

如参考文献 (Bouchbinder & Langer 2009a) 中所述, 只有当集合  $\{A\}$  由少量状态变量组成, 每个状态变量都是一个广延量 (或这种物理量的体积平均值), 这种表述才能满足热力学自洽. 使用式 (12) 来评估式 (13) 中的  $\chi \dot{S}_C$ , 我们发现

$$W(s, \{A\}) + (\chi - \theta) \dot{S}_R \geq 0, \quad W(s, \{A\}) \equiv 2VsD^{pl} - \sum_{\alpha} \left( \frac{\partial U_C}{\partial \Lambda_{\alpha}} \right)_{S_C} \dot{\Lambda}_{\alpha} \quad (14)$$

对于  $\Lambda_{\alpha}$  和  $S_R$  的任意独立变化, 必须满足此不等式; 因此, 它的每个组成项必须分别满足非负. 令  $(\chi - \theta) \dot{S}_R \geq 0$ , 即

$$\dot{U}_R = \theta \dot{S}_R = A(\chi, \theta) (\chi - \theta) \equiv -Q \quad (15)$$

其中  $A(\chi, \theta)$  是非负热导率,  $Q$  是热量从热库流入构型自由度的流动速率.

不等式  $W(s, \{A\}) \geq 0$  是 Clausius-Duhem 不等式的一种形式, 它需要满足非负热产生率; 也就是说, 做功的速率必须超过内部储能的速率. 在 3.4 节中将使用这个不等式来推演剪切转变区运动方程的特征. 我们从基本原理出发得到这个不等式, 通过使用熵的明确统计定义 (Bouchbinder & Langer 2009a), 而不是假设它是第二定律的公理形式. 后一种策略是文献中常见的. 例如, 参见 Lubliner (1990), Maugin (1999) 和 Nemat-Nasser (2004) 的专著或 Coleman & Noll (1963) 和 Coleman & Gurtin (1967) 的系列经典研究.

### 3.3 等效温度的运动方程

热力学第一定律式 (12), 可表示为

$$\chi \dot{S}_C = W(s, \{A\}) + Q \quad (16)$$

由式 (16) 推导  $\chi$  的运动方程. 首先, 尽管剪切转变区解释了外加应力和塑性变形之间所有的耦合作用, 但其均为稀有涨落, 仅构成构型子系统总能量或熵非常小的部分, 几乎可忽略不计. 因此, 式 (16) 是一个简单的能量守恒描述, 可以简化为

$$Vc^{\text{eff}} \dot{\chi} \approx 2VsD^{pl} + Q \quad (17)$$

其中  $Vc^{\text{eff}} = \chi(\partial S_C / \partial \chi)$  是有效热容.

其次, 该非热系统中唯一相关的率因子是功率  $2VsD^{pl}$  本身. 只要不存在能够引起反向塑性流动的热涨落,  $D^{pl}$  必须与  $s$  具有相同的符号, 所以该速率是非负的. 此外, 在不存在这种涨落的情形下,  $Q$  必须与  $2VsD^{pl}$  成正比; 在没有外力的情况下, 构型系统完全不演化.

最后, 我们知道  $\chi$  在稳定剪切流动中必须达到某个稳态值. 如式 (8) 所示, 定义无量纲应变率  $q \equiv \tau_0 |D^{pl}|$ , 并用  $\chi_{ss}(q)$  表示稳态有效温度 (有关  $q$  与  $\chi_{ss}$  的内在关联的详细讨论, 请参阅参考文献 Langer & Manning(2007)). 对于非热非晶系统, 当处于  $q \ll 1$  极限情况时,  $\chi_0 = \chi_{ss}(0)$  大约是 (也许

严格) 等于玻璃化转变温度, 即  $\chi_0 = k_B T_g$ . 换言之, 非热系统在缓慢剪切下达到存在涨落的无序稳定态. 剪切速率越慢, 系统达到稳态所需的时间越长; 但最终  $\chi_{ss}$  的值必须独立于  $q$ , 仅仅因为维度原因—假设当  $q \rightarrow 0$  时不存在竞争关系的时间尺度. 根据定义, 当  $\chi = \chi_{ss}(q)$  时, 式 (17) 右侧项消失. 因此, 对于接近  $\chi_{ss}(q)$  的  $\chi$ , 式 (17) 可以近似表示为

$$e^{\text{eff}} \dot{\chi} \approx 2s D^{\text{pl}} \left[ 1 - \frac{\chi}{\chi_{ss}(q)} \right] \quad (18)$$

在这里, 我们清楚地看到  $\chi$  的特征时间尺度与塑性变形的时间尺度相同, 两者都很慢, 因为  $D^{\text{pl}}$  与剪切转变区的低浓度成正比.

### 3.4 剪切转变区的运动方程

现在构建基于有效温度热力学的非热剪切转变区模型.

最简单也是物理上最具传递性的方法, 就是假设剪切转变区的取向仅与应力相关, 用正负  $\pm$  表示. 事实上, 这样做并没有失去一般性; 在分析末尾, 可以清楚地看到方程的张量推广. 令正负剪切转变区的数量为  $N_{\pm}$ , 并让分子位点的总数为  $N$ .  $N_{\pm}$  的主方程表示为

$$\tau_0 \dot{N}_{\pm} = R(\pm s) N_{\mp} - R(\mp s) N_{\pm} + \Gamma(s) \left( \frac{N_{\text{eq}}}{2} - N_{\pm} \right) \quad (19)$$

其中  $R(\pm s)/\tau_0$  是剪切转变区取向之间转换的速率因子,  $\Gamma(s)/\tau_0$  是相应的噪声驱动的剪切转变区产生和湮灭的相关因子. 平衡数  $N_{\text{eq}}$  和速率因子  $\Gamma(s)$  可以很快由热力学推导确定. 3.2 节引入的内部状态变量  $A_{\alpha}$  为

$$A = \frac{N_+ + N_-}{N}, \quad m = \frac{N_+ - N_-}{N_+ + N_-} \quad (20)$$

这里,  $A$  是剪切转变区的百分比浓度,  $m$  是它们的取向偏差, 如式 (7) 提到的, 在更一般的理论形式中变成无迹的、对称的张量  $m_{ij}$ . 根据式 (19),  $A$  和  $m$  的运动方程表示为

$$\tau_0 \dot{A} = \Gamma(A_{\text{eq}} - A), \quad A_{\text{eq}} = \frac{N_{\text{eq}}}{N} \quad (21)$$

和

$$\tau_0 \dot{m} = 2C(s) [T(s) - m] - \Gamma m - \frac{\tau_0 \dot{A}}{A} m \quad (22)$$

其中

$$C(s) = \frac{1}{2} [R(s) + R(-s)], \quad T(s) = \frac{R(s) - R(-s)}{R(s) + R(-s)} \quad (23)$$

塑性变形率为

$$\tau_0 D^{\text{pl}} = \frac{v_0}{V} [R(s) N_- - R(-s) N_+] = \epsilon_0 A C(s) [T(s) - m] \quad (24)$$

其中  $v_0$  是一个分子尺度的体积, 它决定了由剪切转变引起的塑性应变增量的大小. 我们预计  $\epsilon_0 \equiv N v_0 / V$  数量级为 1.

模型假设剪切转变区是稀有事件, 且它们不存在相互作用, 意味着我们可以将熵写成

$$S_C(U_C, \Lambda, m) = NS_0(\Lambda) + N\Lambda\psi(m) + S_1(U_1) \quad (25)$$

其中  $S_1$  和  $U_1$  分别表示所有非剪切转变区自由度的熵和能量;  $\psi(m)$  是与平均取向为  $m$  的剪切转变区相关的内部熵; 对于  $\Lambda \ll 1$

$$S_0(\Lambda) \cong -\Lambda \ln \Lambda + \Lambda \quad (26)$$

根据该假设, 构型能可写为

$$U_C(S_C, \Lambda, m) = N\Lambda e_Z + U_1(S_1) = N\Lambda e_Z + U_1(S_C - NS_0(\Lambda) - N\Lambda\psi(m)) \quad (27)$$

现在推导式 (14) 中  $U_C$  的偏导数, 得到

$$\begin{aligned} \frac{\tau_0}{N} W(s, \Lambda, m) = & -\frac{\partial F_Z}{\partial \Lambda} \tau_0 \dot{\Lambda} - \Gamma \chi \Lambda m \frac{\partial \psi}{\partial m} + \\ & 2\Lambda C(s) [T(s) - m] \left[ s v_0 + \chi \frac{\partial \psi}{\partial m} \right] \geq 0 \end{aligned} \quad (28)$$

其中

$$F_Z(\Lambda, m) = e_Z \Lambda - \chi S_0(\Lambda) - \chi \Lambda \left[ \psi(m) - m \frac{\partial \psi}{\partial m} \right] \quad (29)$$

和之前一样, 不等式 (28) 中的三个项必须分别是非负的; 但是对于第三项的论证是重要的. 如果

$$\tau_0 \dot{\Lambda} \propto -\frac{\partial F_Z}{\partial \Lambda}, \quad (30)$$

或者更一般地说, 如果  $\Lambda$  在类自由能函数  $F_Z$  的最小值处有一个动力学不动点, 那么与  $\Lambda$  成比例的项将为非负值. 这个最小值出现在

$$\Lambda = \Lambda_{\text{eq}} = \nu(m) e^{-e_Z/\chi}, \quad \nu(m) = \exp \left[ \psi(m) - m \frac{\partial \psi}{\partial m} \right] \quad (31)$$

这与式 (21) 中  $\Lambda_{\text{eq}}$  的定义一致. 内部熵  $\psi(m)$  必然是一个正的对称函数, 在  $m = 0$  时为最大值; 因此, 式 (28) 中的第二项在给定合适的  $\psi(m)$  时, 自然满足非负.

最有趣的是, 式 (28) 中的最后一项, 与  $\dot{\Lambda}$  项不同, 这个不等式无法满足自由能最小准则. 也不是像 Lubliner (1990) 和 Nemat-Nasser (2004) 提出的在自由能形貌上的正常流动. 它仅仅是式 (28) 三项中唯一显式依赖于应力  $s$  的项, 原则上可以被赋予任何与  $\Lambda$  或  $m$  无关的值. 对所有的  $s$  值和  $-1 < m < 1$ , 满足该项非负的条件是

$$\frac{\partial \psi}{\partial m} = -\frac{v_0}{\chi} \xi(m) \quad (32)$$

其中  $\xi(m)$  是  $T(s)$  的逆函数, 即  $T(\xi(m)) = m$ . 这个条件意味着该乘积中的两个  $s$  相关的因子都是单调函数, 当满足相同的  $m$  和  $s$  相关性时, 它们均消失. 可以采用任一种形式的第二定律约束. 在参考文献 (Bouchbinder & Langer 2009c) 中, 假设剪切转变区是严格的两态系统, 没有内部自由度, 因此具有类似于 Ising 模型的熵. 在这种情况下, 速率因子  $R(s)$  必须与  $\exp(v_0 s/\chi)$  成正比. 一个更切实际的理解应为剪切转变区是具有大量内部自由度的复杂多体系统. 因此, 更好的策略是选择一种从物理出发的  $R(s)$  表达形式, 并通过式 (32) 的选取来确定  $\psi(m)$ .

在我们所考虑的非热极限情况,后一种策略非常有效.该极限的最重要特征是物理上的重排转变总是朝着应力的方向;扰动不足以驱动往相反的方向转变.这意味着 $R(-|s|) \ll R(+|s|)$ 且 $T(s) \approx \text{sign}(s)$ .对于 $-1 < m < 1$ ,式(32)意味着 $\partial\psi/\partial m \approx 0$ ,且在式(31)中

$$\nu(m) \approx \nu(0) = \exp[\psi(0)] \quad (33)$$

是单个剪切转变区的分子数.有趣的是,如果选择非热转变率 $R(s)$ ,那么基于热力学第二定律,我们发现在与剪切转变区转变相关的时间尺度上遍历性被打破.式(33)意味着任何给定的分子位点都有 $\nu(0)$ 个不同方式成为大小为 $\nu(0)$ 的剪切转变区的一部分,这与剪切转变区的平均取向 $m$ 无关.该条件仅当剪切转变区在计算 $m$ 的时间范围内,不发生取向之间来回切换时,才成立.

现在回到式(28).根据我们的非热假设,只有 $W$ 表达式的最后一项保持非零.当缓慢变形时,与 $\dot{\Lambda}$ 成正比的项可以消去.由于 $\partial\psi/\partial m \approx 0$ ,第二项也可略去.对于一个具有能量量纲的因子, $W$ 是非负的构型熵增率. Pechenik 及其同事 (Langer & Pechenik 2003, Pechenik 2005) 首次论证了噪声强度 $\Gamma$ 应该与每个剪切转变区的熵增率成正比,其中的比例因子 $\nu_0 s_0$ 必须具有能量量纲.因此

$$\Gamma \Lambda \nu_0 s_0 = \frac{\tau_0}{N} W \approx 2AC(s) [T(s) - m] \nu_0 s, \quad \Gamma \approx 2C(s) [T(s) - m] \frac{s}{s_0} \quad (34)$$

式(19)中的剪切转变区产生率 $\Gamma(s) N_{\text{eq}}/\tau_0$ 和功率 $2sD^{\text{pl}}$ 的关系,参考文献 (Falk and Langer 1998) 给出了猜测,并已被 Heggen 等 (2005) 在传统流动缺陷理论的框架下证实.通过机械噪声强度确定的构型无序产生率,被证明是一个非常有用的概念,比如用于预测式(36)所示的屈服应力.

式(22)所示关于 $m$ 的运动方程,当 $\dot{\Lambda} \approx 0$ 时变为

$$\tau_0 \dot{m} \approx 2C(s) [T(s) - m] \left(1 - \frac{sm}{s_0}\right) \quad (35)$$

式(21)中的 $\dot{\Lambda}$ 和式(35)中的 $\dot{m}$ 都描述了到稳态的弛豫过程,与式(18)描述的有效温度相比,该过程是快过程.式(18)的右侧的因子 $D^{\text{pl}}$ 包含小因子 $\Lambda$ ,但在式(21)或式(35)中没有出现类似的因子.因此,我们确认剪切转变区变量 $\Lambda$ 和 $m$ 是动态地受制于 $s$ 和 $\chi$ 相对缓慢的变化,这是我们在推导式(7)(8)中的假设.

式(35)是通常的剪切转变区理论结果.在应力 $s = s_0$ 处存在一个稳定性的转变.一方面,当 $|s| < s_0$ 时,式(35)动态稳定的稳态解对应阻塞状态,满足 $m \approx \pm 1$ ,变形率 $D^{\text{pl}}$ 为零.另一方面,对于 $|s| > s_0$ ,稳态解为 $m = s_0/s$ ,且

$$\tau_0 D^{\text{pl}} \approx \epsilon_0 \nu(0) e^{-\epsilon z/\chi} C(s) \left[ \text{sign}(s) - \frac{s_0}{s} \right] \quad (36)$$

因此, $s_0 = s_y$ 是动态屈服应力.

为了完成推导,需要确定速率因子 $R(s)$ .我们选取一种在某些应用中已证实有效的热激活率的形式

$$R(s) = R_0(s) \exp\left[-\frac{\Delta(s)}{\theta}\right], \quad \Delta(s) = \Delta_0 e^{-s/\bar{\mu}} \quad (37)$$

其中 $R_0(s)$ 是应力的对称函数.势垒高度 $\Delta(s)$ 的指数形式是最简单的可能表达形式,它只引入一个新参数 $\bar{\mu}$ .该指数项在大的正应力条件下消失,而在大负应力条件下发散.对于参考文献

(Langer, 2008) 中有关金属玻璃的计算,  $R_0(s) = \sqrt{1 + (s/s_1)^2}$ , 其中  $s_1 \sim s_y$ . 如果  $\theta \ll \Delta_0$ , 式 (37) 与非热近似一致.

需要对上面导出的非热方程进行两次推广才能回到式 (7) (8) 中所示的全热剪切转变区理论. 对于各向同性材料, 系统中唯一的方向信息包含在偏应力中. 假设塑性变形率张量与  $s_{ij}/|s|$  成比例, 其中  $|s| = \sqrt{s_{ij}s_{ij}/2}$ . 从而, 应用式 (36), 我们得到

$$f_{ij}(s) \approx \epsilon_0 v(0) \frac{s_{ij}}{|s|} C(|s|) \left(1 - \frac{s_0}{|s|}\right) \quad (38)$$

作为式 (8) 的非热形式, 式 (18) 可写为

$$C^{\text{eff}} \dot{\chi} \approx s_{ij} D_{ij}^{\text{pl}} \left[1 - \frac{\chi}{\chi_{\text{ss}}(q)}\right] \quad (39)$$

其中  $q = \tau_0 |D^{\text{pl}}|$ . 进一步可以直接将这些结果推广到全热的情况, 但形式上要复杂得多. 关键的一步是要认识到式 (19) 中引入的机械噪声强度  $\Gamma$  必须为非相干机械和热噪声强度的总和, 即  $\Gamma \rightarrow \Gamma + \rho(\theta)$ , 其中  $\rho(\theta)$  与我们在式 (8) 中引入的热项相同, 用于解释在没有机械驱动力情况下的弛豫. 与基于第二定律论证式 (34) 相似, 可以获得  $\Gamma$  的显式形式. 详见参考文献 (Langer 2008).

## 4 结论

据我们所知, 剪切转变区理论是唯一存在的对类固体非晶塑性的数学描述. 它从真实的分子模型出发, 运用非平衡热力学原理来预测观察到的现象. 迄今为止, 这些现象包括块体金属玻璃中线性粘性和超塑性之间的转变, 它是温度和应变率的函数; 真实和数值模拟玻璃形成材料中应力-应变曲线的瞬态和稳态部分; 玻璃材料中瞬态剪切带失稳的本质; 甚至引起大地震应力剧烈跌落的颗粒剪切失稳行为.

剪切转变区理论 (Bouchbinder & Langer 2009a, 2009b, 2009c) 发展过程中出现的非平衡热力学公式最近已扩展到对热循环玻璃形成物质记忆效应的研究, 即 Kovacs 效应 (Bouchbinder & Langer 2010). 这个热力学观点甚至为非常广泛的多晶固体位错塑性实验提供了准确的解释 (Langer et al. 2010). 位错和剪切转变区之间的异同本身就很有趣. 位错是定义明确的实体, 可通过电子显微镜直接观察, 并由易于理解和确定的运动方程控制. 只有当大量的交互位错被外力驱动形成混沌运动, 热力学概念才变得与它们相关.

相比之下, 剪切转变区还未曾像位错一样被直接观测到. 与流动缺陷相关的基本重排已为人所知数十年; 但对于处于变形过程中的系统, 在事件发生前将永远无法识别缺陷. 在此发展的热力学理论意味着, 除了一些特例, 对于大多数的实用目的来说, 这种先验的识别是不可能的. 在当前的理论中, 剪切转变区形成、剪切转变和湮灭是一个噪声激活的过程. 例如, 它更类似于在过冷蒸汽中临界液滴的成核, 而不是在 Frank-Read 位错源处产生位错. 比起预测蒸汽中哪里会形成下一个液滴, 我们不应再期望能够盯着一种变形的非晶材料, 预测下一个剪切转变区事件将在哪里发生. 当然, 我们也无需担心剪切转变区塑性的随机性质会限制理论的预测能力.

非晶变形的确定性动力学理论发挥作用的一个重要案例是在非热准静态极限中. 在零温下,

使用数值模拟,我们可以让非晶系统缓慢变形,通过在能量形貌的鞍点态观测,可以预测下一次重排事件发生在哪里.然而,一旦系统越过鞍点,我们就无法预测下一次类似的事件在哪里发生,除非我们在继续变形前,停止对系统施加变形,并让系统弛豫到最近的能量极小态.这就是非热准静态具体的数值操作过程,它通常会产生跨系统、类似雪崩的事件和尺寸相关的噪声谱.许多真实的系统确实存在这样的行为,例如颗粒材料、泡沫或胶体悬浮液剪切得太慢以至于一个事件产生的机械噪声在下一个事件发生之前已经消失.这不是我们所说的普通塑性材料;它们不能跟此处讨论一样用局部本构理论进行描述.然而,确定正常和非热准静态系统之间的边界,从而理解剪切转变区理论的局限性将是非常有趣的.

在我们看来,更值得关注的是,使用这里发展的理论工具探索更广泛背景下的正常塑性——特别是研究各种致密、复杂的流体和生物材料.我们需要了解剪切转变区和软玻璃态流变理论之间的关系,以及学习如何将两种方法的优势相结合.我们拥有一些用于理解非平衡现象的新工具;我们乐观地认为,这些工具将引导我们取得新的发现.

**声明** 作者未意识到会影响本综述客观性的任何偏见.

**致谢** 感谢 Eran Bouchbinder 和 Michael Cates 阅读了本综述的早期版本并提出了许多宝贵的建议.感谢 C. Rycroft 和 F. Gibou 在出版前提供了图 4 中所示的图片.

Falk M L 感谢美国国家科学基金会 DMR0808704 的经费支持. Langer J S 感谢美国能源部 DE-FG03-99ER45762 的经费支持.

### 参考文献

- Angell C A, Ngai K L, McKenna G B, McMillan P F, Martin S W. 2000. Relaxation in glassforming liquids and amorphous solids. *Appl. Phys. Rev.*, **88**: 3113-57.
- Argon A S. 1979. Plastic-deformation in metallic glasses. *Acta Metall.*, **27**: 47-58.
- Argon A S, Shi L T. 1983. Development of visco-plastic deformation in metallic glasses. *Acta Metall.*, **31**: 499-507.
- Bailey N P, Schiotz J, Jacobsen K W. 2006. Atomistic simulation study of the shear-band deformation mechanism in Mg-Cu metallic glasses. *Phys. Rev. B*, **73**: 064108.
- Bouchbinder E, Langer J S, Procaccia I. 2007a. Athermal shear-transformation-zone theory of amorphous plastic deformation. I. Basic principles. *Phys. Rev. E*, **75**: 036107.
- Bouchbinder E, Langer J S, Procaccia I. 2007b. Athermal shear-transformation-zone theory of amorphous plastic deformation. II. Analysis of simulated amorphous silicon. *Phys. Rev. E*, **75**: 036108.
- Bouchbinder E, Langer J S, Lo T S, Procaccia I. 2007c. Free-boundary dynamics in elastoplastic amorphous solids: the circular hole problem. *Phys. Rev. E*, **76**: 026115.
- Bouchbinder E, Lo T S, Procaccia I. 2008a. Dynamic failure in amorphous solids via a cavitation instability. *Phys. Rev. E*, **77**: 025101.
- Bouchbinder E, Lo T S, Procaccia I, Shtilerman E. 2008b. Stability of an expanding circular cavity and the failure of amorphous solids. *Phys. Rev. E*, **78**: 026124.
- Bouchbinder E, Langer J S. 2009a. Nonequilibrium thermodynamics of driven amorphous materials. I. Internal degrees of freedom and volume deformation. *Phys. Rev. E*, **80**: 031131.

- Bouchbinder E, Langer J S. 2009b. Nonequilibrium thermodynamics of driven amorphous materials. II. Effective-temperature theory. *Phys. Rev. E*, **80**: 031132.
- Bouchbinder E, Langer J S. 2009c. Nonequilibrium thermodynamics of driven amorphous materials. III. Shear-transformation-zone plasticity. *Phys. Rev. E*, **80**: 031133.
- Bouchbinder E, Langer J S. 2010. Nonequilibrium thermodynamics of the Kovacs effect. *Soft Matter*, **6**: 3065-73.
- Brader J M, Voigtmann T, Fuchs M, Larson R G, Cates M. 2009. Glass rheology: From mode-coupling theory to a dynamical yield criterion. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **106**: 15186-91.
- Cao A J, Cheng Y, Ma E. 2009. Structural processes that initiate shear localization in metallic glass. *Acta Mater.*, **57**: 5146.
- Cohen M, Turnbull D. 1959. Molecular transport in liquids and glasses. *J. Chem. Phys.*, **31**: 1164-69.
- Coleman B D, Gurtin M E. 1967. Thermodynamics with internal state variables. *J. Chem. Phys.*, **47**: 597-613.
- Coleman B D, Noll W. 1963. The thermodynamics of elastic materials with heat conduction and viscosity. *Arch. Ration. Mech. Anal.*, **13**: 167-78.
- Daub E G, Carlson J M. 2010. Friction, Fracture and Earthquakes. *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.*, **1**: 397-418.
- Daub E G, Manning M L, Carlson J M. 2008. Shear strain localization in elastodynamic rupture simulations. *Geophys. Res. Lett.*, **35**: L12310.
- Dieter G E. 1986. Mechanical Metallurgy. London: McGraw-Hill.
- Eastgate L, Langer J S, Pechenik L. 2003. Dynamics of large-scale plastic deformation and the necking instability in amorphous solids. *Phys. Rev. Lett.*, **90**: 045506.
- Edwards S F, Oakshott R B S. 1989. Theory of powers. *Physica A*, **157**: 1080-90.
- Falk M L, Langer J S. 1998. Dynamics of viscoplastic deformation in amorphous solids. *Phys. Rev. E*, **57**: 7192-205.
- Falk M L, Maloney C E. 2010. Simulating the mechanical response of amorphous solids using atomistic methods. *Eur. Phys. J. B*, **75**: 405-13.
- Falk M L, Langer J S, Pechenik L. 2004. Thermal effects in the shear-transformation-zone theory of amorphous plasticity: comparisons to metallic glass data. *Phys. Rev. E*, **70**: 011507.
- Goldstein M. 1969. Viscous liquids and glass transition – a potential energy barrier picture. *J. Chem. Phys.*, **51**: 3728-39.
- Götze W. 1991. In *Liquids, Freezing and Glass Transition*, ed. J-P Hansen, D Levesque, J Zinn-Justin pp. 289–504. Amsterdam: North-Holland.
- Götze W, Sjögren L. 1992. Relaxation processes in supercooled liquids. *Rep. Prog. Phys.*, **55**: 241-376.
- Gurtin M E, Fried E, Anand L. 2010. *The Mechanics and Thermodynamics of Continua*. New York: Cambridge Univ. Press.
- Haxton T K, Liu A J. 2007. Activated dynamics and effective temperature in a steady state sheared glass. *Phys. Rev. Lett.*, **99**: 195701.
- Heggen M, Spaepen F, Feuerbacher M. 2005. Creation and annihilation of free volume during homogeneous flow of a metallic glass. *J. Appl. Phys.*, **97**: 033506.
- Hentschel H G E, Karmakar S, Lerner E, Procaccia I. 2010. Size of plastic events in strained amorphous solids at finite temperatures. *Phys. Rev. Lett.*, **104**: 025501.
- Langer J S, Pechenik L. 2003. Dynamics of shear-transformation zones in amorphous plasticity: Energetic constraints in a minimal theory. *Phys. Rev. E*, **68**: 061507.
- Langer J S. 2004. Dynamics of shear-transformation zones in amorphous plasticity: Formulation in terms of an effective disorder temperature. *Phys. Rev. E*, **70**: 041502.
- Langer J S. 2008. Shear-transformation-zone theory of plastic deformation near the glass transition. *Phys. Rev. E*, **77**: 021502.
- Langer J S, Manning M L. 2007. Steady-state, effective-temperature dynamics in a glassy material. *Phys. Rev. E*, **76**: 056107.
- Langer J S, Bouchbinder E, Lookman T. 2010. Thermodynamic theory of dislocation-mediated plasticity. *Acta Mater.*, **58**: 3718.

- Lemaitre A. 2002. Rearrangements and dilatancy for sheared dense materials. *Phys. Rev. Lett.*, **89**: 195503.
- Lemaitre A. 2006. In *Lecture Notes in Physics: Jamming, Yielding, and Irreversible Deformation in Condensed Matter*, ed. C Miguel, M Rubi, 688: 129–36. Berlin: Springer-Verlag.
- Lemaitre A, Caroli C. 2007. Plastic response of a two-dimensional amorphous solid to quasistatic shear: Transverse particle diffusion and phenomenology of dissipative events. *Phys. Rev. E*, **76**: 036104.
- Lemaitre A, Caroli C. 2009. Rate-dependent avalanche size in athermally sheared amorphous solids. *Phys. Rev. Lett.*, **103**: 065501.
- Lerner E, Procaccia I. 2009. Locality and nonlocality in elastoplastic responses of amorphous solids. *Phys. Rev. E*, **79**: 066109.
- Lewandowski J J, Greer A L. 2006. Temperature rise at shear bands in metallic glasses. *Nat. Mater.*, **5**: 15-18.
- Li Q K, Li M. 2005. Effects of surface imperfections on deformation and failure of amorphous metals. *Appl. Phys. Lett.*, **87**: 031910.
- Lu J, Ravichandran G, Johnson W L. 2003. Deformation behavior of the Zr<sub>41</sub>Ti<sub>13</sub>CU<sub>12.5</sub>Ni<sub>10</sub>Be<sub>22.5</sub> bulk metallic glass over a wide range of strain-rates and temperatures. *Acta Mater.*, **51**: 3429-43.
- Lubliner J. 1990. *Plasticity Theory*. New York: Macmillan.
- Lundberg M, Krishnan K, Xu N, O'Hern CS, Dennin M. 2008. Reversible plastic events in amorphous materials. *Phys. Rev. E*, **77**: 041505.
- Maloney C, Lemaitre A. 2004a. Subextensive scaling in the athermal, quasistatic limit of amorphous matter in plastic shear flow. *Phys. Rev. Lett.*, **93**: 016001.
- Maloney C, Lemaitre A. 2004. Universal breakdown of elasticity at the onset of material failure. *Phys. Rev. Lett.*, **93**: 195501.
- Maloney C, Robbins M. 2009. Anisotropic power law strain correlations in sheared amorphous 2D solids. *Phys. Rev. Lett.*, **102**: 225502.
- Manning M L, Daub E G, Langer J S, Carlson J M. 2009. Rate-dependent shear bands in a shear-transformation-zone model of amorphous solids. *Phys. Rev. E*, **79**: 016110.
- Manning M L, Langer J S, Carlson J M. 2007. Strain localization in a shear transformation zone model for amorphous solids. *Phys. Rev. E*, **76**: 056106.
- Maugin G A. 1999. *The Thermomechanics of Nonlinear Irreversible Behaviors*. Singapore: World Sci.
- Mehta A, Edwards S F. 1989. Statistical-mechanics of power mixtures. *Physica A*, **157**: 1091-97.
- Nemat-Nasser S. 2004. *Plasticity*. Cambridge, UK: Cambridge Univ. Press.
- Pechenik L. 2005. Dynamics of shear-transformation zones in amorphous plasticity: nonlinear theory at low temperatures. *Phys. Rev. E*, **72**: 021507.
- Rycroft C H, Gibou F. 2012. Simulations of a stretching bar using a plasticity model from the shear transformation zone theory. *J. Chem. Phys.*, **231**: 2155-79.
- Shi Y, Falk M L. 2006. Atomic-scale simulations of strain localization in three-dimensional model amorphous solids. *Phys. Rev. B*, **73**: 214201.
- Shi Y, Katz M B, Li H, Falk M L. 2007. Evaluation of the disorder temperature and free-volume formalisms via simulations of shear banding in amorphous solids. *Phys. Rev. Lett.*, **98**: 185505.
- Shi Y, Falk M. 2005. Strain localization and percolation of stable structure in amorphous solids. *Phys. Rev. Lett.*, **95**: 095502.
- Sollich P. 1998. Rheological constitutive equation for a model of soft glassy materials. *Phys. Rev. E*, **58**: 738-59.
- Sollich P, Lequeux F, Hebraud P, Cates M E. 1997. Rheology of soft glassy materials. *Phys. Rev. Lett.*, **78**: 2020-23.
- Spaepen F. 1977. Microscopic mechanism for steady-state inhomogeneous flow in metallic glasses. *Acta Metall.*, **25**: 407-15.
- Spaepen F, Taub A. 1981. In *Physics of Defects*, ed. R Balian, M Kleman, p. 133. Les Houches Lect. XXV. Amsterdam: North-Holland.
- Stillinger F H. 1988. Supercooled liquids, glass transitions, and the Kauzmann paradox. *J. Chem. Phys.*, **88**: 7818-25.

Stillinger F H, Weber T A. 1982. Hidden structure in liquids. *Phys. Rev. A*, **25**: 978-89.

Tool A Q. 1946. Relation between inelastic deformability and thermal expansion of glass in its annealing range. *J. Am. Ceram. Soc.*, **29**: 240-53.

Turnbull D, Cohen M H. 1970. On free-volume model of liquid-glass transition. *J. Chem. Phys.*, **52**: 3038.

(中国科学院力学研究所 陈艳 译自

Falk M L, Langer J S. Deformation and failure of amorphous, solidlike materials.

*Annual Review of Condensed Matter Physics*, 2011, 2: 353-357

中国科学院力学研究所 王云江 校)

## Deformation and failure of amorphous, solidlike materials

Falk M L<sup>1,\*</sup> Langer J S<sup>2,†</sup>

<sup>1</sup> Department of Materials Science and Engineering, Department of Mechanical Engineering and Department of Physics and Astronomy, Johns Hopkins University, Baltimore, Maryland 21218

<sup>2</sup> Department of Physics, University of California, Santa Barbara, California 93106-9530

**Abstract** Since the 1970s, theories of deformation and failure of amorphous, solidlike materials have started with models in which stress-driven, molecular rearrangements occur at localized flow defects via shear transformations. This picture is the basis for the modern theory of shear transformation zones (STZs), which is the focus of this review. We begin by describing the structure of the theory in general terms and by showing several applications, specifically, interpretation of stress-strain measurements for a bulk metallic glass, analysis of numerical simulations of shear banding, and the use of the STZ equations of motion in free-boundary calculations. In the second half of this review, we focus for simplicity on what we call an athermal model of amorphous plasticity, and use that model to illustrate how the STZ theory emerges within a systematic formulation of nonequilibrium thermodynamics.

**Keywords** plasticity, nonequilibrium thermodynamics, shear transformation zones

---

Received: 11 June 2021

Published with kind permission from *Annual Review of Condensed Matter Physics* © 2011 by Annual Reviews

\* E-mail: mfalk@jhu.edu

† E-mail: langer@physics.ucsb.edu

© 2021 *Advances in Mechanics*.