

第 1 章 引 言

1.1 非晶合金的背景知识

非晶合金是由金属熔体在瞬间冷凝、金属原子还处在杂乱无章的状态时,来不及排列整齐就被“冻结”生成的材料.非晶合金是拓扑结构相对简单、各向同性的金属键结合的玻璃态物质,也称为金属玻璃,兼具玻璃和金属的特性.不同于晶体金属,非晶合金具有优越的性能:包括较高的强度、优良的弹性性能、记忆性、遗传性、抗腐蚀等.非晶合金是具有非常广阔应用前景的新型材料,但其在室温下塑性较差,解决这一问题至关重要.

非晶合金的研究经过 50 年左右的发展,已有 4 位科学家 (P. W. Anderson, N. F. Mott, P. J. Flory 和高锟) 因从事和非晶相关的工作而获得诺贝尔奖.在 2005 年 7 月 *Science* 上,玻璃的本质被列入 125 个主要科学问题之一.凝聚态物理范式建立者、诺贝尔物理学奖获得者 P. W. Anderson 认为,玻璃的本质和玻璃转变理论将会是固体理论中深刻而有意义的问题.这个问题的解决将会是未来十几年中固体理论的下一个突破.

建立非晶合金塑性变形结构的模型是目前非晶合金研究中最受关注的四大基本科学问题之一,已有的模型不能很好地解释新的现象,因此迫切需要新的理论方法对非晶合金塑性动力学行为进行深入研究,这一问题的研究将会是凝聚态物理和材料数学领域的重要进展.

金属材料 (包括纯金属、晶态合金、非晶合金) 在受限的加载条件下发生塑性变形,该过程中伴随着锯齿流变.锯齿流变通常表现为应力-应变或应力-时间曲线上的锯齿流现象. Portevin 和 Le Chatelier 研究了晶态合金中这种非连续性的塑性变形,并把它命名为 PLC 效应^[5].在晶态合金中,塑性变形是由晶格的位错产生,每一个锯齿流变对应一个滑移带的形成与扩展^[6].

非晶合金在受压缩过程中形成变形单元体,如剪切转变区^[7].剪切转变区的形成促使塑性剪切应变的传递.进一步施加载荷,将导致剪切转变区聚集,形成剪切带,在应力-应变(时间)曲线上表现出锯齿流变现象.

锯齿流变是指在应力-应变 (或应力-时间) 曲线上的塑性阶段, 应变 (应力) 突然跌落, 再以类似弹性的形式回升, 达到一定程度后应力再次下降, 并按照这种锯齿形的走势重复循环, 从而形成应力-应变曲线上的塑锯齿性流变. 大量的研究表明, 锯齿流变是普遍存在于非晶合金压缩塑性变形过程中的行为. 一般认为, 塑性变形是由剪切带的产生、扩展和相互作用导致的. 现阶段对于塑性锯齿流变的解释主要分为以下两类: 一是认为伴随着新的剪切带的形成, 导致应力-应变上的锯齿; 另一种是认为剪切带间歇式滑移运动导致应力的不连续行为 [8].

锯齿流的行为受到多种因素影响, 温度、应变速率、合金成分的改变都会改变锯齿流的动力学行为. 在低温或高应变率的加载条件下, 塑性流变过程中锯齿的振幅会减小甚至完全消失. 非晶合金锯齿流变过程中, 每一个锯齿的升高阶段相对应小尺度的弹性能的累积, 而跌落阶段相对应弹性能的释放, 其振幅和每个小锯齿的时间间隔在整个塑性变形过程的分布是无规律的. 目前已有许多学者运用了统计分析方法和塑性动力学模型的分析方法来探讨塑性流变现象 [9-11], 发现不同金属配比成分的非晶合金往往具有不同的塑性变形能力, 对于塑性应变能力较强 (延展性强) 的非晶合金, 压缩变形产生的锯齿流呈自组织极限状态, 而在塑性变形能力较小 (脆性强) 的非晶合金中则为混沌状态 [9, 11].

通过实验观察, 学者们发现金属玻璃在塑性区存在纳米尺度的剪切带. 基于这种塑性变形提出了时域和空域上的塑性变形模型. 这些模型主要根据两种微观机制: 一个是原子团协作剪切行为或称为剪切转变区模型 [12]; 另一个是自由体积模型 [13-15], 如图 1.1 所示.

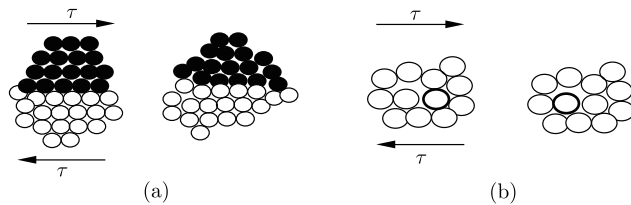


图 1.1 非晶合金变形机制示意图

(a) 剪切转变区模型, 局部剪切转变区内的塑性流变过程 [12].

(b) 自由体积模型. 原子和自由体积的迁移过程 [15]

非晶合金在受到外力加载变形过程中, 形成局部类液态的流, 从而导致了非晶合金中塑性变形. Speapen 等人得到随着应变速率、材料性质的改变自由体积增加的规律 [16]. Argon 和 Huang 等人分别研究了非晶合金均匀变形和非

均匀变形过程中的自由体积理论^[12,17]。中国科学院物理研究所汪卫华院士提出了塑性变形过程中流变单元的观点^[18]。他们最近的研究表明,在非晶合金中存在动力学特性和基底不同的类液区域,这些区域被定义为玻璃中的流变单元(flow unit)。

剪切转变区理论认为原子团在受到外力加载的情况下重新排列,剪切转变区内的原子一致移动,产生基本流变单元,流变单元克服应力消耗弹性能,最终导致塑性变形。考虑到非晶合金在流变过程中,流变单元体之间是有相互作用的,而自由体积模型和剪切变形区模型都没有考虑到这一点,而且锯齿流受温度的影响,因此目前非晶合金的变形理论和模型还有待完善,需要进一步地深入研究。

1.2 非晶合金塑性变形的研究进展

非晶合金在外场作用下产生的锯齿在时间和空间上呈无序分布,它的形成与材料流变结构单元、外场的加载速率等密切相关。20世纪70年代初,Chen和Leamy等人首次在室温下观察到非晶合金局部变形的剪切带中的塑性流变行为^[19]。近十几年来,人们对非晶合金塑性变形机制进行了更深入的研究。Schuh等证明了在低温、高应变率的条件下,还存在高密度剪切带导致的宏观上均匀的变形模式^[20]。

2009年王刚等人研究了具有不同塑性应变能力的块状金属玻璃,发现对于塑性应变较大的锯齿流表现为自组织极限行为,通过改变外部条件可以加强自组织极限行为,进而提高金属玻璃的压缩塑性^[8]。Zr基金属玻璃的压缩塑性、强度和塑性变形的动力学都随温度变化发生改变^[110,111]。

R. Sarmah等人针对不同延展性的金属玻璃进行研究,得到:对于延展性好的材料,间歇塑性流为自组织极限状态;对于延展性差的材料,锯齿流则为混沌状态^[9]。讨论中没有计算Lyapunov指数,并且对于过渡阶段尚无明确的理论分析。孙保安等人对具有不同塑性的非晶合金在压缩过程中的锯齿行为进行分析统计,发现脆性非晶合金的剪切带动力学具有混沌行为特点,而韧性非晶合金在变形过程中可以演变成自组织临界状态^[11]。

目前多数研究是从微观角度对压缩形变进行解释。K. A. Dahmen运用平均场理论对固体变形的微观力学模型进行应力-应变和雪崩的预测^[21]。张勇等人研究高熵合金在一定温度和应变率下的锯齿流,从平均场理论建立相应的分子动力学模型^[22]。

目前金属材料,尤其是非晶合金,具有良好的综合机械性能,但较差的室温塑性极大地限制了其工业化应用进程。非晶的宏观塑性形变主要由剪切带的

数量决定, 其抗老化能力增强的表现之一就是在一定条件下, 形变中更容易产生剪切带. 2015 年汪卫华院士与剑桥大学 A. L. Greer 及日本东北大学 D. V. Louzguine-Luzgin 等人共同发表在 *Nature* 上的文章, 提出了解决非晶合金材料老化难题的新方法: 冷热循环抗非晶合金老化方法. 目前, 虽然通过实验探索到提高塑性能力的方法, 但理论研究还处于初步的探索阶段, 对一些相关现象的内在机理并不明晰. 外部参数 (应变率、温度、样本尺寸等) 如何影响塑性锯齿流动力学行为、非晶合金的微观结构、非线性的剪切抵抗如何影响锯齿的波动, 这些问题必须通过建模、运用数学方法进行动力学分析.

剪切带之间的相互作用^[11]诱导塑性动力学行为向自组织临界状态演化, 但对于不同应变率条件下的塑性流变行为仍无明确的模型分析. 本书运用数学方法探讨材料在外场作用下表现出的塑性流变现象所对应的物理机制, 将混沌、分形、自组织临界等理论应用于塑性动力学分析^[23, 87, 93]. 另外, 对非晶合金材料在不同加载条件下建立新的模型^[112], 做进一步的动力学分析, 揭示流变过程中的不同类型动力学行为的剪切滑动机制.

第 2 章 混沌系统

系统是指由一些相互联系或相互作用的客体组成的集合. 系统的客体可以是自然界中的物质, 比如分子、化合物、生物, 也可以是社会活动中的抽象事物, 通过状态变量表征系统的性质, 比如物体的密度、运动的速率、社会活动中人口的增长速度、传染病的染病者人数等, 这类状态变量随时间变化, 系统处在非平衡态时, 称为动力(动态)系统. 动力学即是研究动力系统中状态变量随时间变化的一门学科. 系统的运动可以通过连续形式的微分方程表示, 也可以通过关于状态变量的离散方程来表示.

非线性问题的研究具有重要的科学理论意义, 并且对于解决应用领域的问题具有实际意义. 非线性科学一般包括: 混沌、分形、孤立子. 20 世纪初, 数学家 H. Poincaré 在研究从数学上证明太阳系的稳定性问题过程中, 提出三体问题在一定范围内的解是随机的, 事实上, 这个三体问题即为保守系统中的混沌. 混沌运动是由 E. Lorenz 在研究气候问题时建立的模型中发现的, 基于 Lorenz 方程, 发现三阶非线性自治系统有可能产生混沌^[1]. 从 Lorenz 方程、受迫 Duffing 方程和 Rosler 方程的分析, 认为混沌是服从确定性规律但具有随机性的运动. 受 E. Lorenz 的启发, 美籍华裔学者李天岩在 1975 年给出周期 3 蕴含混沌的重要定理^[2]. 澳大利亚学者 May 发表的文章研究了描述生物种群问题的 Logistic 模型 ($x_{n+1} = \mu x_n(1 - x_n)$). Feigenbaum 发现倍周期分岔中分岔间距每次缩小的倍数是一个常数, 也即费根鲍姆常数 $4.6692 \dots$.

混沌理论是非线性科学的重要研究问题之一, 混沌现象指的是一种确定的但不可预测的运动状态. 混沌运动在动力学上是确定的, 它的不可预测性是来源于运动的不稳定性, 微小的扰动将会导致系统很大程度上偏离原来的状态. Poincaré、Lyapunov 以及 Birkhoff 等数学家通过微分系统定性理论研究混沌行为, 建立了不可积 Hamilton 系统中确定性保守系统产生随机因素的理论, 推动了混沌理论的进一步发展. 非线性系统中的分岔理论、耗散理论、突变理论等都是分析混沌的重要理论基础.

自 20 世纪 70 年代以来, 混沌 (chaos) 作为非线性科学中一个重要分支, 取

得了迅速的发展. 混沌广泛存在于自然和社会中, 对混沌的研究将会解决生活中的实际问题, 有重要的应用价值. 本章主要介绍混沌的基本概念以及混沌时间序列的分析判断方法.

2.1 混沌学初步

混沌是非线性科学中一种确定的但不可预测的运动状态. 目前混沌尚无确切的定义, 一般认为混沌是指确定性系统中出现的无规则的现象. 非线性系统中出现的内在的随机性, 也就是混沌. 混沌并不是真正意义上的随机, 虽然系统的解在表面上是无序的, 但混沌系统中蕴含着有序的内部层次结构. 混沌运动在动力学上是确定的, 其不可预测性是来源于运动的不稳定性. 混沌系统对微扰具有敏感性, 很小的扰动在长时间的演化以后被指数地放大, 也会使系统的解彻底偏离原来的轨道, 因此导致系统内在地不可长期预测. 混沌系统具有三个关键要素: 一是对初始条件的敏感依赖性; 二是临界水平, 这里是非线性事件的发生点; 三是分形维, 它表明有序和无序的统一. 混沌是确定性的无规律行为, 这与随机是有本质不同的. 混沌现象的一个著名表述就是蝴蝶效应: 南美洲一只蝴蝶扇动翅膀, 可能就会在美国佛罗里达州引起一场飓风. 研究表明混沌在非线性动力系统中普遍存在. 在自然界中有很多混沌的现象, 天气变化就是一个典型例子, 天气预报一般只能对短期进行预测不是由技术原因决定的, 而是由其混沌特性的本质决定的.

1903 年, 法国数学家 Poincaré 指出三体问题在一定范围内解是随机的. 事实上, 三体问题是保守系统中的混沌. 1963 年, 美国气象学家 Lorenz 在研究大气对流模型时, 发现在一定的参数条件下, 其三阶微分方程组的解变得不可预测. 1975 年, 华人学者李天岩 (T. Y. Li) 和美国数学家 J. A. Yorke 在美国《数学月刊》上, 发表了震动整个学术界的论文《周期 3 意味着混沌》, 首次在数学上使用“混沌”这一名词.

2.1.1 周期轨和 Sarkovskii 定理

定义 2.1.1 如果对于某一 $x_0 \in M$, 有 $f^n(x_0) = x_0$, 而对于小于 n 的自然数 k , $f^k(x_0) \neq x_0$, 则称 x_0 是 f 的一个 n 周期点.

若 x_0 是 f 的一个 n 周期点, 则 $f^{k+n}(x_0) = f^k(x_0)$.

定义 2.1.2 当 x_0 是 f 的一个 n 周期点, 则称 $x_0, f(x_0), \dots, f^{n-1}(x_0)$ 为 f 的 n 周期轨.

当映射中的参数值取某一值时, 映射是 np 周期轨道, 实际上还存在许多不稳定的周期轨道, 对于这一现象, 1964 年, 乌克兰数学家 Sarkovskii(萨柯夫斯基) 指出区间映射周期轨道的周期蕴含关系, 也即下面的萨柯夫斯基定理.

定理 2.1.1 (萨柯夫斯基定理) 将所有周期轨道 np (n 等于所有自然数: $1, 2, 3, \dots$) 的 n 排成下面的 Sarkovskii 序:

$$\begin{aligned} & 3 \triangleleft 5 \triangleleft 7 \triangleleft 9 \triangleleft \dots \\ & \triangleleft 2 \times 3 \triangleleft 2 \times 5 \triangleleft 2 \times 7 \triangleleft 2 \times 9 \triangleleft \dots \\ & \triangleleft 2^2 \times 3 \triangleleft 2^2 \times 5 \triangleleft 2^2 \times 7 \triangleleft 2^2 \times 9 \triangleleft \dots \\ & \dots\dots \\ & \triangleleft 2^m \times 3 \triangleleft 2^m \times 5 \triangleleft 2^m \times 7 \triangleleft 2^m \times 9 \triangleleft \dots \\ & \dots\dots \\ & \triangleleft \dots \triangleleft 2^i \triangleleft \dots \triangleleft 2^3 \triangleleft 2^2 \triangleleft 2 \triangleleft 1 \end{aligned}$$

该序首先列出所有的大于等于 3 的奇数, 然后是奇数的 2 倍, 之后是奇数的 2^2 倍 $\dots\dots$ 最后再加上所有 2 的乘方, 这个序列包含了所有的自然数.

如果一维连续映射 ($\mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$) 有周期轨道 p , 设 q 在以上序列中位于 p 之右 (即 $p \triangleleft q$), 则映射一定还有周期轨道 q .

1975 年李天岩和 Yorke 发表在《美国数学月刊》上的文章《周期 3 意味着混沌》, 给出了下面的定理.

定理 2.1.2 (Li-Yorke 定理) 设 $f(x)$ 是 $[a, b]$ 上的连续自映射, 若 $f(x)$ 有周期 3 点, 则对任何正整数 $n = 1, 2, 3, \dots$, $f(x)$ 有 n 周期点.

该定理即为周期 3 定理.

在 Sarkovskii 序列中, 3 排在 Sarkovskii 序的最前面. 所以, 如果某个具体区间到自身的映射有周期 3 轨道, 那么, 它就一定有周期为任意自然数的轨道. 可见, 由 Sarkovskii 定理可以得出“周期 3 意味着混沌”的结论. 从数学上讲, Li-Yorke 定理可以看作 Sarkovskii 定理的特例.

2.1.2 周期点的稳定性

对于系统在周期点 x_0 处的解是清楚的, 通过对周期点稳定性的讨论, 可以分析周期点 x_0 附近的点的动力学行为特征. 对于简单的一维情形, 设 $f(x)$ 是 \mathbb{R} 上的连续可微函数, x_0 为函数 $f(x)$ 的一个不动点, 在 x_0 的附近取 $\tilde{x}_0 = x_0 + \delta_0$, 这里 δ_0 是很小的常数, 作一次迭代,

$$\tilde{x}_1 = f(x_0 + \delta_0), \quad (2.1.1)$$

设 $\tilde{x}_1 = x_0 + \delta_1$, 由 Taylor 展式

$$f(x_0 + \delta_0) = f(x_0) + f'(x_0)\delta_0 + \cdots \quad (2.1.2)$$

可得 $\delta_1 \approx f'(x_0)\delta_0$. 进行第二次迭代

$$\tilde{x}_2 = f^2(x_0 + \delta_0) = f(\tilde{x}_1) = f(x_0 + \delta_1), \quad (2.1.3)$$

设 $\tilde{x}_2 = x_0 + \delta_2$, 以上面的步骤可得

$$\delta_2 \approx f'(x_0)\delta_1 \approx [f'(x_0)]^2\delta_0,$$

以此类推, n 次迭代后 \tilde{x}_n 与 x_0 的偏差记为 δ_n , $\delta_n \approx [f'(x_0)]^n\delta_0$.

因此, 当 $|f'(x_0)| > 1$ 时, 经过 n 次迭代后, \tilde{x}_n 越来越偏离 x_0 ; 当 $|f'(x_0)| < 1$ 时, 经过 n 次迭代后, \tilde{x}_n 越来越接近 x_0 .

定义 2.1.3 假设 x_0 是 $f(x)$ 的不动点, 若 $|f'(x_0)| < 1$, 则称 x_0 为 $f(x)$ 的吸引不动点; 若 $|f'(x_0)| > 1$, 则称 x_0 为 $f(x)$ 的排斥不动点.

对于 $|f'(x_0)| = 1$ 的情形, x_0 可能是稳定的, 也可能是不稳定的. 还需要进一步的分析.

2.1.3 离散系统

1. Logistic 映射

我们首先以 Logistic 映射为例介绍离散系统的混沌行为. Logistic 映射是可以作为模拟昆虫数量变化的数学模型. 将昆虫的种群考虑为单一的世代构成, 昆虫的种群增长是步进行的, 比如每隔几年出现一次成虫. 设 x_n 是某种昆虫第 n 年内的个体数目, x_{n+1} 是第 $n+1$ 年的数目, 二者之间的关系如下:

$$x_{n+1} = f(x_n), \quad n = 1, 2, \cdots. \quad (2.1.4)$$

考虑最简单的虫口模型, 也就是 Logistic 方程:

$$x_{n+1} = x_n(a - bx_n), \quad (2.1.5)$$

这里 a 表示增长率, $-bx_n$ 表示种群受食物、空间等因素的制约. 种群数量不可能无限制地增长, 随着种群数量的增长, 必然产生竞争, 为便于处理起见, 记 $\mu = a - b$, 考虑:

$$x_{n+1} = \mu x_n(1 - x_n), \quad n = 1, 2, \dots \quad (2.1.6)$$

式中 x_n 表示虫口数量与该地区种群最大容纳量之比. 下面我们分析 Logistic 映射所描述的虫口问题. 考虑模型的不动点, 也即虫口数量不再发生变化的情况, $x_{n+1} = x_n$, 可以求得不动点为

$$x_0 = (\mu - 1)/\mu. \quad (2.1.7)$$

虫口数量在不动点处并不一定是稳定不变的. 我们考虑参数 μ 发生变化时的系统定点的稳定性. 令 x_f 为定点, 满足

$$x_f = f(x_f), \quad (2.1.8)$$

设受外界影响使 x 偏离定点一极小量 ε , $x = x_f + \varepsilon$,

$$\begin{aligned} x_{n+1} &= x_f + \varepsilon_{n+1} = f(x_n) = f(x_f + \varepsilon_n) \\ &= f(x_f) + f'(x_f)\varepsilon_n + O(\varepsilon_n^2), \end{aligned} \quad (2.1.9)$$

只保留 ε 的一次项,

$$\varepsilon_{n+1} = f'(x_f)\varepsilon_n. \quad (2.1.10)$$

离散映射的稳定性要求迭代后的 $|\varepsilon|$ 越来越小, 也即稳定性条件为

$$\left| \frac{\varepsilon_{n+1}}{\varepsilon_n} \right| = |f'(x_f)| < 1. \quad (2.1.11)$$

若 $|f'(x_f)| > 1$, 则离散映射是不稳定的.

由稳定过渡到不稳定的临界条件是

$$|f'(x_f)| = 1. \quad (2.1.12)$$

此时只保留式 (2.1.9) 中的一次项是不够的, 需要考虑 ε_n 的高次项.

回到 Logistic 映射式 (2.1.6), 此时的定点满足:

$$x_f = \mu x_f(1 - x_f), \quad (2.1.13)$$

定点为 $x_f = 0$, 非零定点为

$$x_f = 1 - \frac{1}{\mu}, \quad (2.1.14)$$

临界条件为

$$|f'(x_f)| = \mu - 2\mu x_f = \pm 1. \quad (2.1.15)$$

把定点 $x_f = 1 - \frac{1}{\mu}$ 代入上式可以求得临界条件下的 μ 值:

$$\mu = 1 \text{ 和 } \mu = 3,$$

定点稳定的条件是

$$1 < \mu < 3. \quad (2.1.16)$$

当 $0 < \mu \leq 1$ 时, $x_{n+1} = \mu x_n(1 - x_n)$ 只有不动点 $x_0 = 0$. 虫口数量递减, $\frac{x_{n+1}}{x_n} = \mu(1 - x_n) \leq 1 - x_n < 1$, 最终虫口数量趋于不动点 $x_0 = 0$, 也即物种消亡.

当 $1 < \mu < 3$ 时, $f'(0) = \mu > 1$, 此时平凡定点 $x_f = 0$ 为不稳定的, 表明只要虫口未灭绝, 就会存在繁衍, 虫口数量发生改变. 对于定点 $x_f = 1 - \frac{1}{\mu}$, 当 $\mu = 3$, 系统由稳定变为不稳定, 出现分岔. 下面针对这种有实际意义的情况进行分析.

当 $3 < \mu < 3.4494897$ 时, 给定一 μ 的值和初始条件, 通过对 Logistic 映射迭代, 可以得到如图 2.1 所示的交替出现的两个定点. 也即 2 周期, 记为 $2p$.

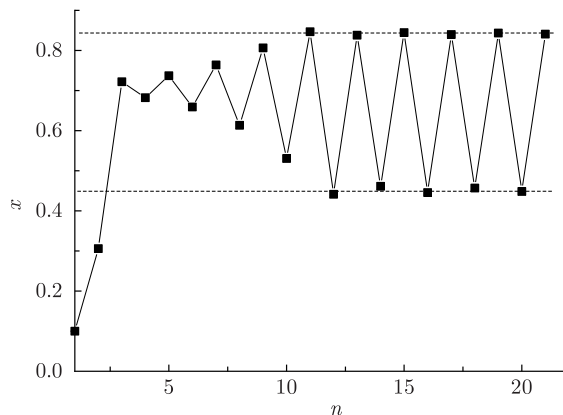


图 2.1 Logistic 映射的 2 周期中状态随迭代次数的变化, 这里取初值 $x = 0.1, \mu = 3.4$