

熔石英的弹性模量和超声状态方程

王积方 李华丽 唐汝明 查济璇¹⁾ 何寿安

(中国科学院物理研究所)

1982年2月25日收到

提 要

利用“脉冲回波重合法”精密地测定了熔石英的2, 3阶弹性模量 C_{11} , C_{44} ; C_{123} , C_{144} , C_{456} . 由应变能对应变的级数展开, 获得了由2, 3, 4阶弹性模量表示系数的熔石英超声状态方程. 计算到3阶弹性模量的状态方程, 与 Bridgman 的实验值比较, 在压力增加时偏离增加. 但当计入4阶弹性模量效应后, 在熔石英发生状态改变前的区域, 则两者之间符合得很好.

一、引 言

弹性模量是凝聚态物体基本物理量之一. 由于近年来声速测量方法的改进, 测量精度的提高, 使得借助于声速法, 可以测量高阶弹性模量的值. 这就使得在研究声子之间的非简谐性相互作用, 状态转变, 状态方程等方面的工作, 有了更好的条件.

我们利用精密的“脉冲回波重合”声速测量法, 在流体静压力和单轴应力条件下, 测量了熔石英的声速, 得出了它的2, 3阶弹性模量. 并以此为基础, 建立熔石英的状态方程——超声状态方程, 获得了有意义的结果.

二、实 验 描 述

我们所使用的“脉冲回波重合”装置, 与 Papadakis^[1] 的装置有些区别. 具体测量框图见图1.

总讯号源是高度稳定的频率综合器 PZ-13. 回波的重合, 主要依靠调节分频, 从而改变示波器外触发扫描频率而得以实现. 另外, 以调制方式产生 rf 脉冲, 增加了 rf 脉冲讯号的稳定性和载波的频宽. 测量时使用的载波频率为 5—10MHz.

本装置的测时精度为 10^{-4} — 10^{-5} , 灵敏度为 1ns. 分别采用 $0^\circ x$, $0^\circ y$ 切石英片, 作为产生纵波、横波的换能器. 耦合剂为水杨酸苯酯. 图2为熔石英两回波的重合照片.

熔石英样品透明、无气泡, 尺寸为 $30.050 \times 30.030 \times 28.633\text{mm}$. 表面经过精密研磨、抛光. 平面度优于一个光波波长, 不平行度小于 $2'$.

进行压力实验时, 样品和换能器都置于高压环境中, 传压介质为变压器油. 压力由锰

1) 现在中国科学院声学研究所.

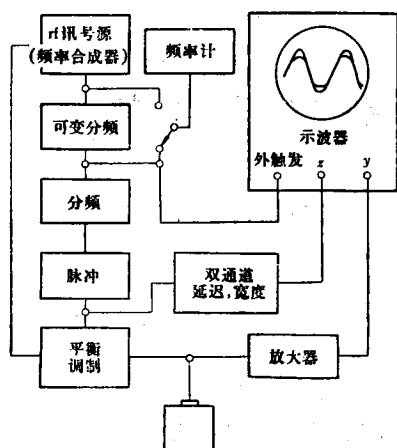


图 1

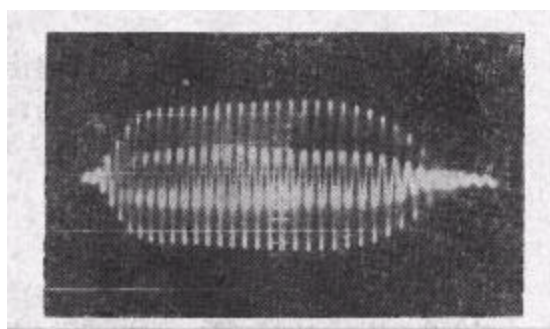


图 2 熔石英纵波第 1, 3 两回波重合图

铜计测定, 最大值为 0.4 GPa; 单向应力实验是在材料试验机上进行的。载荷由测力环测定, 最大压应力为 0.05 GPa。应力方向与声波传播方向垂直。

三、实验结果

在室温和常压下, 我们得到的熔石英声速为

$$\text{纵波声速 } V_l = 5954.53 \pm 0.5 \text{ m/sec.}$$

$$\text{横波声速 } V_t = 3767.28 \pm 0.5 \text{ m/sec.}$$

由声速得到常压下熔石英的弹性模量为

$$C_{11} = \lambda + 2\mu = \rho V_l^2 = 7.8111 \times 10^{11} \text{ dyn/cm}^2,$$

$$C_{44} = \mu = \rho V_t^2 = 3.1266 \times 10^{11} \text{ dyn/cm}^2,$$

$$C_{12} = \lambda = 1.5579 \times 10^{11} \text{ dyn/cm}^2,$$

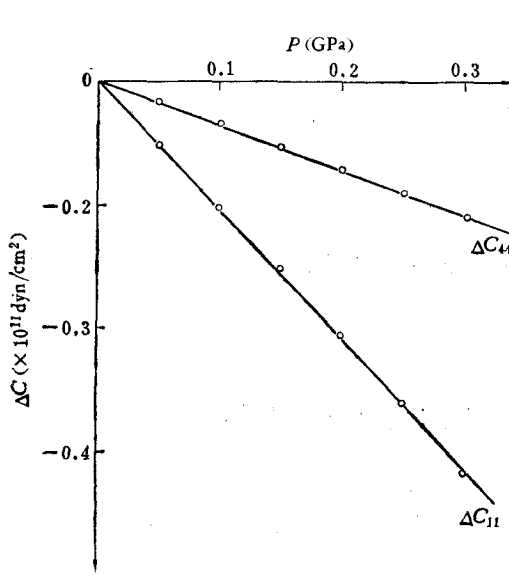
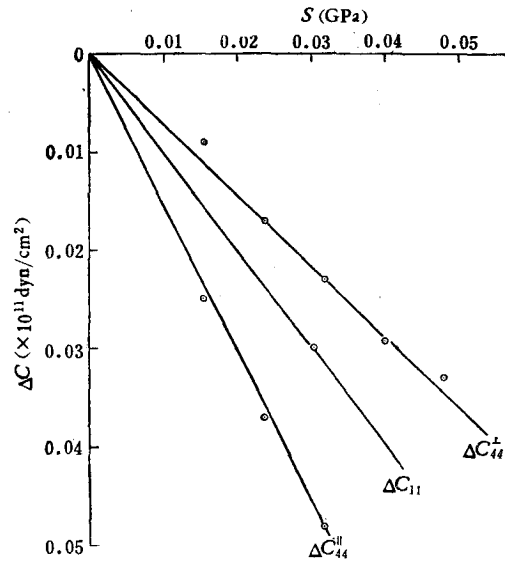
$$\text{体弹模量 } B = \lambda^T + \frac{2}{3}\mu = 3.6423 \times 10^{11} \text{ dyn/cm}^2,$$

$$\text{杨氏模量 } E = 3\mu B / (\lambda^T + \mu) = 7.2930 \times 10^{11} \text{ dyn/cm}^2,$$

$$\text{泊松比 } \sigma = \lambda^T / 2(\lambda^T + \mu) = 0.17,$$

其中 λ, μ 为拉密常数。 λ^T 为等温拉密常数; ρ 为熔石英的密度, 其值为 2.203 g/cm³。对于各向同性物体, 一般认为等温和绝热拉密常数相等, 因此我们简单的记作 λ, μ 。不再区分等温和绝热值。

测定不同压力和单向压应力下, 熔石英纵波和横波声速, 分别可以得到 C_{11}, C_{44} 随压力和压应力的变化曲线(见图 3 和图 4)。在压力或压应力下的弹性模量, 是由“自然声速”计算的。所谓“自然声速”是指由未受应力时的样品长度与应力下测量的传播时间算得的声速。在单向应力下, 测量横声速实验中, 我们把物质质点位移方向平行于应力定出的 C_{44} 记为 $C_{44}^{\parallel}$, 而垂直于应力的记为 $C_{44}^{\perp}$ 。在纵波情况下, 物质质点位移方向只垂直于应力方向。

图3 熔石英弹性模量 C_{11} , C_{44} 与压力 P 的关系图4 熔石英弹性模量 C_{11} , C_{44} 与应力 S 的关系
实验时应力方向垂直于声速传播方向. C_{44}^+ 是当质点振动方向垂直于应力的方向时,测定的切变模量 C_{44} ; C_{44}^- 是为质点振动方向平行于应力方向时,测定的切变模量 C_{44} .

根据弹性模量 C_{11} , C_{44} 在应力下的变化,分别定出了它们随应力改变的变化率

$$(\partial C_{11}/\partial P)_{P=0} = \frac{\partial(\rho_0 W_l^2)}{\partial P} \bigg|_{P=0} = -11.20,$$

$$(\partial C_{44}/\partial P)_{P=0} = \frac{\partial(\rho_0 W_t^2)}{\partial P} \bigg|_{P=0} = -3.70,$$

$$(\partial C_{11}/\partial S)_{S=0} = \frac{\partial(\rho_0 W_l^2)}{\partial S} \bigg|_{S=0} = -0.97,$$

$$(\partial C_{44}^+/\partial S)_{S=0} = \frac{\partial(\rho_0 W_t^2)}{\partial S} \bigg|_{S=0} = -0.77,$$

$$(\partial C_{44}^-/\partial S)_{S=0} = \frac{\partial(\rho_0 W_t^2)}{\partial S} \bigg|_{S=0} = -1.49.$$

上述式子中, P 表示压力, S 表示应力. W_l , W_t 分别为纵波和横波的自然声速.

使用这些弹性模量变化率,通过适用于各向同性物体的下列关系^[2],可以算出熔石英的三阶弹性模量

$$\begin{aligned} (\partial C_{11}/\partial P)_P &= \frac{\partial(\rho_0 W_l^2)}{\partial P} \bigg|_{P=0} \\ &= -1 - \frac{1}{3B} (2w_l + 3C_{123} + 10C_{144} + 8C_{456}), \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} (\partial C_{44}/\partial P)_P &= \frac{\partial(\rho_0 W_t^2)}{\partial P} \bigg|_{P=0} \\ &= -1 - \frac{1}{3B} (2w_t + 3C_{144} + 4C_{456}), \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned}
 (\partial C_{11}/\partial S)_s &= \frac{\partial(\rho_0 W_l^2)}{\partial S} \Big|_{s=0} \\
 &= \frac{1}{E} [\sigma(2w_l + 8C_{456}) + C_{123}(2\sigma - 1) + C_{144}(8\sigma - 2)], \quad (3)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (\partial C_{44}^\perp/\partial S)_s &= \frac{\partial(\rho_0 W_t^2)}{\partial S} \Big|_{s=0} \\
 &= \frac{1}{E} [\sigma(2w_t + 4C_{456}) + (2\sigma - 1)C_{144}], \quad (4)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (\partial C_{44}^\parallel/\partial S)_s &= \frac{\partial(\rho_0 W_t^2)}{\partial S} \Big|_{s=0} \\
 &= \frac{1}{E} [-2w_t + (2\sigma - 1)C_{144} + 2(\sigma - 1)C_{456}], \quad (5)
 \end{aligned}$$

式中 w_l, w_t 各为对应于纵波和横波在应力为零时的弹性模量.

由(1)–(5)式5个方程求解三个未知数 $C_{123}, C_{144}, C_{456}$, 从而可以获得一组平均的熔石英三阶弹性模量

$$\begin{aligned}
 C_{123} &= (4.58 \pm 1.42) \times 10^{11} \text{ dyn/cm}^2, \\
 C_{144} &= (8.77 \pm 0.42) \times 10^{11} \text{ dyn/cm}^2, \\
 C_{456} &= (-0.73 \pm 0.24) \times 10^{11} \text{ dyn/cm}^2.
 \end{aligned}$$

而熔石英另外三个非独立的三阶弹性模量, 可以由 $C_{123}, C_{144}, C_{456}$ 获得

$$\begin{aligned}
 C_{111} &= C_{123} + 6C_{144} + 8C_{456} = 51.31 \times 10^{11} \text{ dyn/cm}^2, \\
 C_{112} &= C_{123} + 2C_{144} = 22.11 \times 10^{11} \text{ dyn/cm}^2, \\
 C_{166} &= C_{144} + 2C_{456} = 7.3 \times 10^{11} \text{ dyn/cm}^2.
 \end{aligned}$$

文献[3]中报道的熔石英三阶弹性模量值为

$$\begin{aligned}
 C_{123} &= 5.4 \pm 1.3, & C_{144} &= 9.3 \pm 0.8, \\
 C_{456} &= -1.1 \pm 0.3, & C_{112} &= 23.9 \pm 3, \\
 C_{166} &= 7.2 \pm 0.2, & C_{111} &= 52.6 \pm 4.
 \end{aligned}$$

单位都是 10^{11} dyn/cm^2 , 与我们的结果基本相同.

四、熔石英的超声状态方程

我们首先分析一下熔石英弹性模量的特点. 根据测定的数据表明, 熔石英2, 3阶弹性模量并不满足下列的勾犀关系:

$$C_{12} = C_{44}, \quad C_{456} = 8C_{123}, \quad C_{144} = 2C_{123}, \quad C_{166} = 4C_{112}. \quad (6)$$

这说明熔石英原子间的相互作用不是中心对称的. 当原子间相互作用是中心对称时, 2, 3阶弹性模量应满足上述关系.

利用2, 3阶弹性模量, 还可以得到状态方程重要参数——格临乃森常数^[4]. 对于各向同性物体纵模格临乃森常数 r_l 为

$$r_l = -\frac{1}{13} \left[\frac{3C_{11} + 2C_{12} + C_1}{2C_{11}} + \frac{2(5C_{11} + 10C_{12} + 8C_{44} + 3C_1 + 4C_2 - 4C_3)}{3(C_{11} - 2C_{12} + 4C_{44})} \right]$$

$$+ \frac{2(2C_{11} + 3C_{12} + 2C_{44} + C_1 + C_2 - C_3)}{C_{11} + C_{12} + 2C_{144}} \Big], \quad (7)$$

而横模格临乃森常数 r_t 则为

$$r_t = -\frac{1}{26} \left[\frac{2(C_{11} + 2C_{12} + 2C_{44} + C_2)}{C_{44}} + \frac{4(5C_{11} + 4C_{12} + 2C_{44} + C_2 + 2C_3)}{3(C_{11} - C_{12} + C_{44})} + \frac{2(2C_{11} + C_{12} + C_3)}{C_{11} - C_{12}} \right], \quad (8)$$

其中 $C_1 = C_{111} + 2C_{112}$, $C_2 = C_{144} + 2C_{166}$, $C_3 = \frac{1}{2}(C_{111} - C_{123})$. 代入已测定的弹性模量, 得到熔石英的平均格临乃森常数 r_{av} 为

$$r_{av} = \frac{1}{3}(r_l + 2r_t) = -2.14. \quad (9)$$

这种由 2, 3 阶弹性模量数据得到的负值格临乃森常数, 可能与熔石英二阶弹性模量随压力增加而变小, 以及热膨胀系数在低温下为负值等异常现象有内在关系.

现在我们从熔石英弹性模量出发, 来建立超声状态方程.

根据定义, 拉格朗日应变分量 η_{ij} 为

$$\eta_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial x_q}{\partial a_i} \cdot \frac{\partial x_q}{\partial a_j} - \delta_{ij} \right) \quad i, j, q = 1, 2, 3, \quad (10)$$

其中 a_i 为质点应变前的坐标分量, x_i 为应变后的坐标分量. δ_{ij} 当 $i = j$ 时为 1; 当 $i \neq j$ 时为 0. 在流体静压条件下, η_{ij} 可进一步简化为 $\eta_{ij} = \delta_{ij}\eta$, 并且有

$$V/V_0 = (1 + 2\eta)^{3/2}$$

$$\text{或 } \eta = \frac{1}{2} [(V/V_0)^{2/3} - 1], \quad (11)$$

V_0, V 为对应于压力为 0 和压力为 P 时的体积.

物体在应力作用下, 应变能 ϕ 可由应变分量的级数展开来表示, 其形式为

$$\rho_0 \phi = \frac{1}{2} C_{ijkl} \eta_{ij} \eta_{kl} + \frac{1}{6} C_{ijklmn} \eta_{ij} \eta_{kl} \eta_{mn} + \frac{1}{24} C_{ijklmnpq} \eta_{ij} \eta_{kl} \eta_{mn} \eta_{pq} + \dots, \quad (12)$$

而 $i, j, k, l, m, n, p, q = 1, 2, 3$. 其中

$$C_{ijkl} = \rho_0 (\partial^2 \phi / \partial \eta_{ij} \partial \eta_{kl}), \quad (13)$$

$$C_{ijklmn} = \rho_0 (\partial^3 \phi / \partial \eta_{ij} \partial \eta_{kl} \partial \eta_{mn}), \quad (14)$$

$$C_{ijklmnpq} = \rho_0 (\partial^4 \phi / \partial \eta_{ij} \partial \eta_{kl} \partial \eta_{mn} \partial \eta_{pq}), \quad (15)$$

它们分别称为 2, 3, 4 阶弹性模量. 当使用 Vogit 符号时, 弹性模量角标进一步简化: $11 \rightarrow 1, 22 \rightarrow 2, 33 \rightarrow 3, 23 \rightarrow 4, 13 \rightarrow 5, 12 \rightarrow 6$.

根据热力学定义, 压力 P 为

$$P = -(\partial \phi / \partial V)_T = -(\partial \phi / \partial \eta)(\partial \eta / \partial V)_T. \quad (16)$$

对能量 ϕ 进行体积微商, 并利用 (11) 式. 即可得到压力 P , 与体积 V/V_0 的关系式, 而它们之间的系数则分别由各阶弹性模量表示. 晶体对称性愈高, 独立的弹性模量个数愈少^[5,6], 这时上述状态方程的系数可进一步简化.

根据上述公式, 我们可以获得适合于立方晶系和各向同性物体的超声状态方程为

$$\begin{aligned}
 P = - \frac{1}{(V/V_0)^{1/3}} \left\{ (C_{11} + 2C_{12}) \left[\frac{(V/V_0)^{2/3} - 1}{2} \right] \right. \\
 + (C_{111} + 6C_{112} + 2C_{123}) \left[\frac{(V/V_0)^{2/3} - 1}{2} \right]^2 / 2! \\
 + (C_{1111} + 8C_{1112} + 6C_{1122} + 12C_{1123}) \left[\frac{(V/V_0)^{2/3} - 1}{2} \right]^3 / 3! \\
 \left. + \dots \right\} \quad (17)
 \end{aligned}$$

通过(17)式,由已测定的2,3阶弹性模量,即可得到熔石英超声状态方程中前两项的系数

$$\frac{1}{2} (C_{11} + 2C_{12}) = 54.55 \text{ GPa},$$

$$\frac{1}{8} (C_{111} + 6C_{112} + 3C_{123}) = 247.74 \text{ GPa}.$$

经过数值计算,由2,3阶弹性模量表示的熔石英超声状态方程的 P, V 值列于表1中.

表 1

V/V_0	1.000	0.980	0.960	0.940	0.920	0.900	0.88	0.86
$P(\text{GPa})$	0	0.69	1.30	1.84	2.28	2.66	3.11	3.19

目前缺乏熔石英独立的4阶弹性模量数据.但(17)式中由4阶弹性模量表示的第三项系数,我们还是可以通过文献[7]给出的关系,由其它途径获得.文献[7]把2,3,4阶弹性模量与体积弹性模量及其1,2阶压力偏导数连系了起来.它们之间的关系为

$$3(C_{11} + 2C_{12}) = 3B_0, \quad (18)$$

$$3(C_{111} + 6C_{112} + 2C_{123}) = -27B_0B'_0, \quad (19)$$

$$\begin{aligned}
 3(C_{1111} + 8C_{1112} + 6C_{1122} + 12C_{1123}) \\
 = 81B_0^2B''_0 - 9B_0 + 81(1 + B'_0)B_0B'_0, \quad (20)
 \end{aligned}$$

B_0 为压力为零时的体弹性模量; B'_0, B''_0 则分别为零压附近体弹模量对体积的一阶和二阶导数. B_0 和 B'_0 可由已定的2,3阶弹性模量算出. B''_0 值则采用文献[8]的实验值,即 $B''_0 = 2.92(\text{GPa})^{-1}$.由这些值,我们计算了含有4阶弹性模量表示系数的超声状态方程 P, V 值.结果列于表2中.

表 2 含有2,3,4阶弹性模量的熔石英超声状态方程 P, V 值

V/V_0	1.000	0.980	0.960	0.940	0.920	0.900	0.880
$P(\text{GPa})$	0	0.698	1.361	2.028	2.749	3.561	4.525

表 3 Bridgman 测定的熔石英 P, V 值

$P(\text{GPa})$	0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
ΔV	0	-0.0141	-0.0295	-0.0452	-0.0610	-0.0772	-0.0933	-0.1068	-0.1194
V/V_0	1.000	0.9859	0.9705	0.9539	0.9390	0.9228	0.9067	0.8932	0.8806

为了进行比较,我们在表 3 列出了 Bridgman 测定的熔石英的 P, V 值^[9]. 值得注意的是,在他测定的 $P-V$ 曲线中,于 2.5Gpa 处有跃变,表明存在着状态的改变.

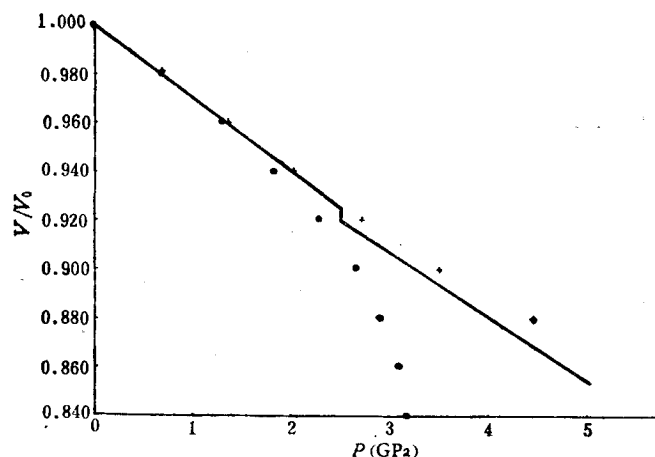


图 5

“—”为 Bridgman 的实验结果; “·”为含有 3 阶弹性模量的状态方程数据;

“+”为含有 4 阶弹性模量的状态方程数据

图 5 是根据表 1—3 的数据画出的熔石英的 $P-V$ 关系曲线. 我们从图上可以明显看到,只包含 3 阶弹性模量的状态方程,在压力升高后与实验值偏离较大. 但当计入 4 阶弹性模量后,则该超声状态方程与状态变化前的实验值符合得很好.

五、结 论

利用回波重合测声速方法,比较好地测定了熔石英的 2, 3 阶弹性模量. 由系数包含有 4 阶弹性模量在内的超声状态方程,很好地描述了熔石英在状态改变前的高压 $P-V$ 关系.

参 考 文 献

- [1] E. P. Papadakis, *J. Acoust. Soc. Am.*, **42**(1967), 1045.
- [2] R. N. Thurston and K. Brugger, *Phy. Rev.*, **133**(1964), A1604.
- [3] E. H. Bogardus, *J. Appl. Phys.*, **36**(1965), 2504.
- [4] L. J. Graham and R. Chang, *J. Appl. Phys.*, **46**(1975), 2437.
- [5] R. F. S. Hearman, *Acta Cryst.*, **6**(1953), 331.
- [6] T. S. G. Krishnamurty, *Acta Cryst.*, **16**(1963), 839.
- [7] G. R. Barsch *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **39**(1968), 3276.
- [8] D. Gerlich *et al.*, *J. Phy. Chem. Solids*, **39**(1978), 1189.
- [9] P. W. Bridgman, *Proc. Am. Acad. Arts. Sci.*, **76**(1948), 71.

THE ELASTIC MODULUS AND ULTRASONIC EQUATION OF STATE FOR FUSED QUARTZ

Wang Ji-fang Li Hua-li Tang Ru-min Cha Ji-xuan He Shou-an

(Institute of Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

By making use of the "ultrasonic pulse echo overlap technique", the second and third order elastic modulus of fused quartz had been measured. From the series expansion of strain energy, where the coefficients are expressed by the second, third, fourth order elastic modulus etc., the ultrasonic equation of state for isotropic fused quartz is derived. This equation of state fit the P - V data measured by Bridgman quite well.