



You have downloaded a document from  
**RE-BUŚ**  
repository of the University of Silesia in Katowice

**Title:** Relaksacje migracyjne w ciałach stałych

**Author:** Grzegorz Haneczok

**Citation style:** Haneczok Grzegorz. (2011). Relaksacje migracyjne w ciałach stałych. Katowice : Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego.



Uznanie autorstwa - Użycie niekomercyjne - Bez utworów zależnych Polska - Licencja ta zezwala na rozpowszechnianie, przedstawianie i wykonywanie utworu jedynie w celach niekomercyjnych oraz pod warunkiem zachowania go w oryginalnej postaci (nie tworzenia utworów zależnych).



UNIwersYTET ŚLĄSKI  
W KATOWICACH



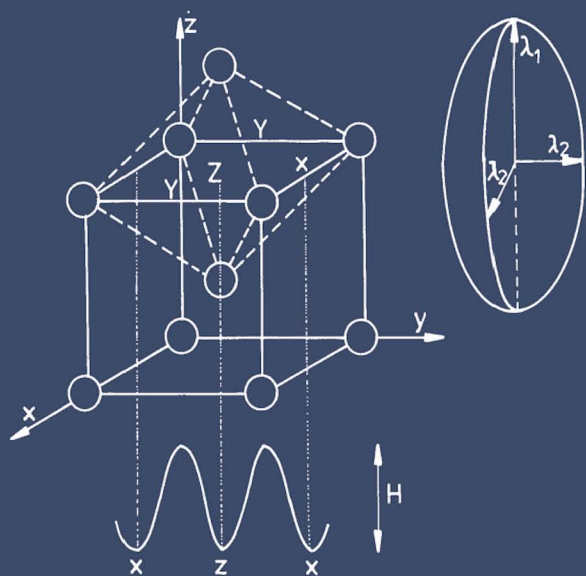
Biblioteka  
Uniwersytetu Śląskiego



Ministerstwo Nauki  
i Szkolnictwa Wyższego

Grzegorz Haneczok

# Relaksacje migracyjne w ciałach stałych





# Relaksacje migracyjne w ciałach stałych



NR 2918

Grzegorz Haneczok

# Relaksacje migracyjne w ciałach stałych

Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego



Katowice 2011

Redaktor serii: Fizyka i Chemia Metali  
Lucjan Pająk

Recenzent  
Józef Zbroszczyk

Publikacja będzie dostępna — po wyczerpaniu nakładu — w wersji internetowej:  
Śląska Biblioteka Cyfrowa  
[www.sbc.org.pl](http://www.sbc.org.pl)

# Spis treści

Wstęp . . . . .	7
1. Równania materiałowe . . . . .	11
2. Proces relaksacyjny . . . . .	20
2.1. Relaksacja Debye'a . . . . .	24
2.2. Dyssypacja energii . . . . .	29
2.3. Uwagi o teorii odpowiedzi liniowej i twierdzenie o fluktuacji i dyssypacji . . . . .	30
2.4. Relaksacja niedebye'owska — rozkłady czasów relaksacji . . . . .	33
2.5. Relaksacja niesprężysta — modelowanie reologiczne . . . . .	47
2.6. Relaksacja dielektryczna . . . . .	55
2.7. Dezakomodacja przenikalności magnetycznej . . . . .	60
3. Procesy dyfuzyjne . . . . .	64
3.1. Współczynnik dyfuzji i aktywacja termiczna . . . . .	64
3.2. Błądzenie przypadkowe . . . . .	71
4. Równania kinetyczne . . . . .	75
5. Uniwersalna funkcja odpowiedzi — model Coupling . . . . .	85
6. Techniki eksperymentalne . . . . .	96
6.1. Relaksacja niesprężysta . . . . .	96
6.2. Relaksacja dielektryczna . . . . .	104
6.3. Dezakomodacja przenikalności magnetycznej . . . . .	110
7. Zastosowania w inżynierii materiałowej . . . . .	118
7.1. Relaksacja Snoeka — atomy roztworu międzywęzłowego w metalach o strukturze bcc . . . . .	118



7.2. Relaksacja Zenera — atomy roztworu substytucyjnego . . . . .	145
7.3. Relaksacja w układzie silnie oddziałujących dipoli — tlenki o strukturze fluorytu . . . . .	152
7.4. Relaksacja wiskosprężysta . . . . .	164
7.5. Relaksacja strukturalna w stopach amorficznych na bazie żelaza . . . .	176
<b>Literatura . . . . .</b>	<b>209</b>
<b>Indeks rzeczowy . . . . .</b>	<b>221</b>
Summary . . . . .	225
Résumé . . . . .	226

## Wstęp

Relaksacje migracyjne stanowią szeroką klasę procesów relaksacyjnych, w przypadku których mechanizm zjawiska kontrolowany jest przez dyfuzję. Oznacza to, że zawsze mamy tu do czynienia z opisem pewnego procesu migracyjnego w skali atomowej. Taka problematyka dotyczy zarówno różnorodnych materiałów (jak: metale, dielektryki, polimery, magnetyki), jak i odmiennych technik pomiarowych (np.: metody mechaniczne, magnetyczne, elektryczne). Wyróżnienie relaksacji migracyjnych jako odrębnej grupy wydaje się celowe ze względu na dobrze określony, wspólny wielu materiałom, fizyczny opis procesu relaksacyjnego. Oczywiście, opis taki dotyczyć musi bezpośrednio struktury realnej materiałów (z uwzględnieniem obecności defektów i domieszek), a to z kolei ma istotne znaczenie dla zastosowań praktycznych i ewentualnego projektowania materiałowego.

Ogólnie rzecz biorąc, badanie zjawiska relaksacji jako reakcji materiału na niewielkie zaburzenie równowagi termodynamicznej lub powrót do równowagi po usunięciu takiego zaburzenia jest przede wszystkim źródłem informacji o właściwościach materiałowych. Stany nierównowagowe wywołane w kontrolowany sposób (najczęściej w obszarze liniowym) powodują powstanie w materiale pewnych prądów i/lub przesunięć atomów (cząsteczek), które mogą być rejestrowane i analizowane jako odpowiedni proces relaksacyjny. Zrozumienie mechanizmów kontrolujących właściwości materiałowe na poziomie atomowym wydaje się kluczowe dla poszukiwania nowych materiałów o konkretnych, być może nawet zaplanowanych, właściwościach. Dobrym przykładem są tu stopy amorficzne na bazie żelaza — nowoczesne materiały magnetycznie miękkie, które znalazły już liczne zastosowania przemysłowe jako: rdzenie transformatorów, dławiki, ekrany pola elektromagnetycznego itd. Uśrednianie anizotropii magnetokrystalicznej do zera dla mikrostruktury złożonej z nanoziaren żelaza w osnowie amorficznej okazało się kluczowe w poszukiwaniu nowych magne-

tyków miękkich. Osobne zagadnienie stanowi tu, obserwowany dla wielu stopów amorficznych, tzw. efekt wzmocnienia (poprawy) miękkich właściwości magnetycznych.

Relaksacje migracyjne w ciałach stałych są próbą spójnego opisu stosunkowo szerokiej klasy procesów relaksacyjnych. Omawiane zagadnienia wybrano w taki sposób, aby zaprezentować możliwie jednolite podejście do opisu dyfuzji defektów strukturalnych i/lub atomów domieszkowych. Chodzi bowiem o uwypuklenie wpływu struktury defektowej (np.: wakanse, dyslokacje, objętość nadmiarowa) oraz domieszek na makroskopowe właściwości materiałowe. Ważnym aspektem jest tu dyssypacja energii w materiałach jako nieodłączna składowa procesu relaksacyjnego. Całość kończy wykaz najważniejszych, zdaniem autora, publikacji dokumentujących przedstawiony materiał badawczy. Trzeba dodać, że spis literatury w opracowaniu dotyczącym różnorodnych materiałów, z natury rzeczy, nie może być traktowany jako wyczerpujący omawiane zagadnienie. W wyborze technik eksperymentalnych ograniczono się do trzech, dość podstawowych i stosunkowo szeroko stosowanych w praktyce, a mianowicie: relaksacji niesprężystej (pomiar strat mechanicznych, spektroskopii mechanicznej lub — nazwa starsza — tarcie wewnętrzne), relaksacji dielektrycznej i — z obszaru relaksacji magnetycznej — zjawiska dezakomodacji przenikalności. Techniki te pozwalają również, niemal wprost, charakteryzować materiały pod względem ich właściwości użytkowych, np. jako materiały magnetyczne.

Rozdziały 1—5 poświęcone są rozważaniom ogólnym, które pomocne są później w zrozumieniu problemów szczegółowych. Idea równań materiałowych, zaprezentowana w rozdziale 1, stanowi niejako podstawę, na której oparto rozważania bardziej zaawansowane. Sformułowano tu podejście do opisu właściwości materiałowych przez wyznaczanie (i to zarówno w aspekcie teoretycznym, jak i doświadczalnym) odpowiednich wielkości materiałowych — przenikalności, podatności, przewodnictwa, lub odpowiednich współczynników materiałowych (np. współczynnik dyfuzji) itd. Wzmiankuje się tu również o ogólnych charakterystykach materiałowych (liniowych i nielinowych).

W obszernym rozdziale 2 dokładnie omówiono sam proces relaksacyjny. Przedstawiono przede wszystkim wyidealizowany model relaksacji typu Debye'a, jako proces bazowy służący do opisu rzeczywistych procesów relaksacyjnych. Relaksacje niedebye'owskie zostały omówione w aspekcie wynikającym z rozmycia czasów relaksacji. Szczegółowo zaprezentowano podstawy teoretyczne i konsekwencje stosowania zarówno rozkładu dyskretnego, jak i ciągłego. Wiele uwagi poświęcono zastosowaniu twierdzenia o fluktuacji i dyssypacji jako ogólnemu podejściu do opisu zjawisk relaksacyjnych. Idea ta polega na tym, że w przybliżeniu liniowym reakcję materiału na przyłożenie zewnętrznego pola zaburzającego można otrzymać przez wyliczenie odpowiednich funkcji korelacyjnych w równowadze, czyli bez zewnętrznego pola. Mate-

riał poniekąd „wie”, jak ma reagować na małe zaburzenie, ponieważ „wie”, w jaki sposób zanikają jego równowagowe fluktuacje termiczne. Szczegółowe zastosowanie tej idei zaprezentowano na przykładzie relaksacji Snoeka, czyli dyfuzji atomów międzywęzłowych w metalach o strukturze bcc, jako dyfuzji w układzie oddziałujących dipoli sprężystych (rozdział 7.1). W trzech ostatnich podrozdziałach rozdziału 2, w aspekcie bardzo ogólnym, przedstawiono trzy istotnie różne przykłady procesów relaksacyjnych jako reakcji materiału na przyłożenie zewnętrznego pola zaburzającego (naprężenie, pole elektryczne i pole magnetyczne), a więc: 1) relaksacji niesprężystej, 2) relaksacji dielektrycznej i 3) relaksacji magnetycznej (dezakomodacji przenikalności magnetycznej).

Rozdziały 3—5 poświęcono problemom, które bezpośrednio wiążą się z relaksacjami migracyjnymi. Omówiono tu kolejno procesy dyfuzyjne, równania kinetyczne i tzw. uniwersalną funkcję odpowiedzi. Całość jest tak pomyślana, aby przedstawić możliwie dokładnie te aspekty problematyki, które znajdą zastosowanie w kolejnych rozdziałach podczas omawiania przykładów szczegółowych. Prezentując problematykę związaną z uniwersalną funkcją odpowiedzi, zrezygnowano z podejścia ogólnego na rzecz ujęcia od strony równań kinetycznych w ramach tzw. modelu Coupling. Wydaje się ono o wiele bardziej pogładowe, a dla zastosowań modelu Coupling nie ma to większego znaczenia. Zwróćmy uwagę, że uniwersalność dotycząca zjawisk materiałowych jest co najmniej zaskakująca. Jednak fakty mówią same za siebie i uniwersalna funkcja odpowiedzi z powodzeniem stosowana jest w bardzo różnorodnych zagadnieniach z obszaru fizyki ciała stałego czy też nauki o materiałach. Zobrazowano to na dwóch przykładach w rozdziale 7 niniejszej pracy — relaksacji niesprężystej i dielektrycznej obserwowanych w tlenkach o strukturze fluorytu ( $\text{CaF}_2$ ) i relaksacji magnetycznej w amorficznych stopach magnetycznie miękkich. W świetle przytoczonych argumentów wydaje się oczywiste, że obserwowana uniwersalność wiąże się z dominującą rolą wszechobecnych w przyrodzie, a szczególnie w procesie dyfuzji, efektów korelacyjnych.

W rozdziale 6 zatytułowanym *Techniki eksperymentalne* zaprezentowano pewne ważne aspekty stosowanych technik pomiarowych w obszarze relaksacji niesprężystej, dielektrycznej i magnetycznej. Szczególną uwagę zwrócono na ideę pomiarów mostkowych, jako wyjątkowo czułych na małe zmiany wielkości mierzonej. Z tego też względu technika ta często stosowana jest w pomiarach wielkości fizycznych w słabych polach. Dokładnie omówiono pewne istotne aspekty pomiarowe niezwykle ważne w przypadku metody magnetycznej (jak np. współczynnik odmagnesowania).

Rozdział 7 — najobszerniejszy, stanowiący niemal połowę całego opracowania — szczegółowo przedstawia konkretne przykłady badania procesów relaksacyjnych dla różnych typów materiałów. Każdy podrozdział poprzedza omówienie charakterystyki samego materiału badań i przedstawienie problemu

badawczego. Wiele uwagi poświęcono różnym teoretycznym modelom opisującym procesy relaksacyjne oraz stosowane tu techniki obliczeniowe. I tak, w rozdziałach 7.1 i 7.2 zaprezentowano oddziaływanie dipoli sprężystych w przybliżeniu średniego pola dla ciała paraspężystego (model relaksacji Zenera) i dla oddziaływań o charakterze przypadkowym — tzw. model RCSI (*random cooperative strain interaction*) dla relaksacji Snoeka.

W rozdziale 7.3 *Relaksacja w układzie silnie oddziałujących dipoli — tlenki o strukturze fluorytu* omówiono krzyżowe eksperymenty z obszaru relaksacji niesprężystej i dielektrycznej. Materiał ten wybrano jako przykład układu silnie oddziałujących dipoli (elektrycznych i sprężystych), a więc układu, w którym powinna mieć zastosowanie uniwersalna funkcja odpowiedzi, związana z efektami korelacyjnymi w procesie dyfuzji.

W rozdziale 7.4 przedstawiono zastosowanie rachunku fraktalnego do zagadnień materiałowych na przykładzie relaksacji wiskosprężystej w stopie typu  $\gamma$ -TiAl oraz ceramice typu  $ZrO_2$ . Przykład ten jest o tyle ciekawy, że pozwala na podstawie pomiarów w temperaturach względnie niskich wnioskować o zachowaniu się materiału w temperaturach znacznie wyższych, gdzie występuje już jego makroskopowe płynięcie.

Rozdział 7.5 poświęcono całkowicie relaksacji strukturalnej w stopach amorficznych na bazie żelaza, które są nowoczesnymi materiałami magnetycznie miękkimi. Zagadnienie to odbiega nieco od tematyki prezentowanej wcześniej, ale jest niezwykle ważne i wchodzi w zakres ogólnie rozumianego terminu „proces relaksacyjny”. Nierównowaga termodynamiczna jest w tym przypadku wywołana sposobem produkcji próbek (np. *melt spinning*), a nie zewnętrznym polem zaburzającym. Omówiono tu różne aspekty zjawiska relaksacji strukturalnej, w tym: optymalizację miękkich właściwości magnetycznych, zjawisko magnetostrykcji w obszarze relaksacji strukturalnej i samą relaksację magnetyczną. W tym ostatnim przypadku przedstawiono zastosowanie modelu Coupling do opisu dyfuzji nadmiarowej objętości swobodnej w układzie silnie skorelowanym.

# 1. Równania materiałowe

Właściwości materiałowe — przenikalność, podatność czy też odpowiednie współczynniki materiałowe — definiowane są na ogół w ramach opisu reakcji materiału na pojawienie się pewnego, niekoniecznie zewnętrznego, pola sił. Przez pole zewnętrzne rozumie się tu każde pole działające na próbkę, np.: magnetyczne, elektryczne, naprężenie mechaniczne itd. W odróżnieniu od tego, w materiale może pojawiać się również pole wewnętrzne związane najczęściej z istnieniem niezerowych gradientów takich wielkości, jak: temperatura, stężenie domieszek, defektów i innych. Wydaje się jasne, że pojawienie się takiego czynnika istotnie zmienia warunki, przy których badany materiał jest w równowadze termodynamicznej z otoczeniem. Pojęcie równowagi odgrywa zatem istotną rolę w opisie różnorodnych zjawisk materiałowych.

Definicja równowagi termodynamicznej dowolnego układu (dowolnego ciała) wymaga, aby w stanie tym nie zachodziły żadne systematyczne zmiany parametrów opisujących ten układ i zerowały się wszystkie możliwe w jego obrębie przepływy (prądy). Stałe, niezerowe przepływy przy zerowych zmianach innych parametrów definiują tzw. stany stacjonarne. Nie wdając się w szczegółowe dyskusje stanów równowagi termodynamicznej, należy podkreślić, że w praktyce na ogół realizują się w sposób przybliżony. Stosowane tu przybliżenie zawsze polega na zaniedbywaniu pewnych wolnozmiennych procesów zachodzących w materiałach w sposób ciągły. Wynika z tego, że ten sam układ (ten sam materiał) w jednej skali czasowej może być uznany za będący w równowadze termodynamicznej, a w innej skali — niekoniecznie [1—9].

W przypadku układu, który może wymieniać energię z otoczeniem (czyli z tzw. rezerwuarem cieplnym), w stanie równowagi, w temperaturze  $T$ , prawdopodobieństwo  $P(q)$  obsadzenia stanu  $q$  o energii  $E(q)$  jest zadane przez rozkład kanoniczny:

$$P(q) = \frac{1}{Z} \exp(-\beta E(q)), \quad (1.1a)$$

gdzie  $Z$  jest sumą statystyczną zdefiniowaną jako  $Z = \sum_q \exp(-\beta E(q))$ ,

a  $\beta = 1/kT$  ( $k$  — stała Boltzmana). Wartość średnia mierzonej wielkości fizycznej  $C$ , po rozkładzie kanonicznym, oznaczana zwykle jako  $\langle C \rangle$ , zadana jest przez:

$$\langle C \rangle = \sum_q C(q)P(q), \quad (1.1b)$$

gdzie sumowanie rozciąga się po wszystkich stanach  $q$ . Dla stanów zmieniających się w sposób ciągły sumę we wzorach (1.1) zastępuje się całką, a prawdopodobieństwo  $P(q)$  — odpowiednią gęstością prawdopodobieństwa [1, 2].

Jeśli do ciała stałego, będącego w stanie równowagi termodynamicznej, przyłożone zostanie zewnętrzne pole sił  $F$  (np.: elektryczne, magnetyczne lub naprężenie mechaniczne), to jego stan zostanie zaburzony, a układ będzie zmierzał do nowego stanu równowagowego przy  $F \neq 0$ . Pojawią się zatem pewne przemieszczenia atomów i/lub prądy, które mogą, po dostatecznie długim czasie, ustalać się jako równowagowe albo zanikać. Równania wiążące przemieszczenia i/lub prądy z zewnętrznym polem wymuszającym noszą nazwę równań materiałowych i definiują wielkości opisujące reakcję materiału na działanie zewnętrznego pola. Wielkości te najczęściej nazywa się odpowiednimi przenikalnościami, podatnościami lub po prostu współczynnikami materiałowymi.

Równania materiałowe, w ogólnym przypadku ciała anizotropowego, są równaniami tensorowymi, jako że odpowiednie wielkości materiałowe mogą zależeć od kierunku, w którym są wyznaczane, np. stałe sprężyste dla monokryształów. Dla podjętych tu rozważań charakter tensorowy równań materiałowych nie ma znaczenia, dlatego omawianie ich ograniczymy do przypadku ciała izotropowego.

Typowym równaniem materiałowym opisującym reakcję ciała stałego na przyłożenie zewnętrznego naprężenia  $\sigma$  (siła działająca na jednostkową powierzchnię) jest tzw. relacja Hooke'a. Przemieszczenia, pojawiające się w skali atomowej jako reakcja materiału na niezerowe naprężenie, odpowiadają względnej deformacji  $\varepsilon$ , co dla przypadku izotropowego można zapisać jako [10—14]:

$$\varepsilon = J\sigma, \quad (1.2)$$

gdzie  $J$  jest tzw. podatnością mechaniczną równą odwrotności modułu Younga  $E$ , który z kolei definiowany jest z równania  $\sigma = E\varepsilon$ .

Z analogiczną sytuacją mamy do czynienia w przypadku przyłożenia pola magnetycznego do ciała, którego atomy (cząsteczki) mają niezerowe momenty magnetyczne  $\mathbf{m}_m$ . Istnienie takiego momentu wynika bezpośrednio ze struktury elektronowej atomu. I tak, w ramach modelu Bohra, dla pojedynczego elektronu krążącego wokół jądra atomowego po dozwolonej orbicie, moment magnetyczny jest równy tzw. magnetonowi Bohra  $\mu_B$  i wynosi

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9,274 \cdot 10^{-24} \text{ Am}^2 \text{ (gdzie } e \text{ jest ładunkiem elektronu, } m_e \text{ — masą,}$$

a  $\hbar = h / 2\pi$  ( $h$  = stała Plancka) [15—17]). W przypadku struktury wieloelektronowej dowolny atom może (choć nie musi) mieć wypadkowy moment magnetyczny, na który składa się zarówno moment orbitalny, jak i spinowy (sprzężenie spin — orbita) poszczególnych elektronów. Oczywiście, wielkość momentu magnetycznego atomów, wyrażana zwykle w magnetonach Bohra, ich wzajemne rozmieszczenie i ewentualne oddziaływanie determinują właściwości magnetyczne materiałów. Działanie zewnętrznego pola magnetycznego  $\mathbf{H}$  (zdefiniowanego z prawa Ampère'a  $\oint \mathbf{H} d\mathbf{l} = i$  jako pole pochodzące od prądu  $i$ , płynącego przez powierzchnię ograniczoną konturem całkowania) powoduje pewne zmiany w rozkładzie (przesunięcia) momentów magnetycznych  $i$ /lub indukowanie się nowych. Prowadzi to do pojawienia się w materiale makroskopowego namagnesowania  $\mathbf{M}$ , zdefiniowanego jako suma momentów magnetycznych na jednostkę objętości  $V$ :

$$\mathbf{M} = \sum_k \frac{\mathbf{m}_{mk}}{V}. \quad (1.3a)$$

W materiałach ferromagnetycznych, na skutek oddziaływania wymiennego, niezerowe namagnesowanie powstaje w nieobecności zewnętrznego pola w obszarach zwanych domenami. Poszczególne domeny, w których namagnesowanie spontaniczne ma różne kierunki, rozdzielone są tzw. ściankami międzydomenowymi w taki sposób, że średnie  $\mathbf{M}$  jest równe zero. Umieszczenie ferromagnetyka w dostatecznie dużym polu zewnętrznym powoduje zniszczenie struktury domenowej i ustawienie się średniego  $\mathbf{M}$  na kierunku pola zewnętrznego [4—6]. Krzywa  $M(H)$  nazywana jest często krzywą pierwotnego magnesowania.

Związek materiałowy wiążący namagnesowanie  $\mathbf{M}$  i pole zewnętrzne  $\mathbf{H}$ , który definiuje podatność magnetyczną  $\chi_m$ , zapisuje się jako [4—6, 7, 9, 17, 18]:

$$\mathbf{M} = \chi_m \mathbf{H}. \quad (1.3b)$$

Wektor indukcji magnetycznej  $\mathbf{B}$ , zdefiniowany z równania na siłę Lorentza  $\mathbf{F} = q\mathbf{V} \times \mathbf{B}$  (gdzie  $\mathbf{F}$  jest siłą, która działa na ładunek  $q$  poruszający się w polu



$\mathbf{B}$  z prędkością  $\mathbf{V}$ ), opisuje wypadkowe pole magnetyczne mogące pochodzić zarówno od przewodnika z prądem, jak i materiału magnetycznego (magnesy), zgodnie z równaniem:

$$\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{M} + \mathbf{H}), \quad (1.4a)$$

gdzie  $\mu_0$  jest przenikalnością magnetyczną próżni, która w układzie jednostek SI, na mocy umowy, równa się  $4\pi \cdot 10^{-7}$  Henra/m. Wprowadzenie wektora indukcji magnetycznej prowadzi do kolejnego równania materiałowego postaci [4—6, 17, 18]:

$$\mathbf{B} = \mu\mu_0\mathbf{H}, \quad (1.4b)$$

gdzie  $\mu$  jest bezwymiarową przenikalnością magnetyczną materiału, mającą charakter przenikalności względnej, tzn. liczonej względem próżni. Z równań (1.3b) i (1.4) łatwo otrzymać związek między przenikalnością a podatnością magnetyczną, który ma postać  $\mu = \chi_m + 1$ . Oczywiście, dla próżni  $M = 0$ ,  $\mathbf{B} = \mu_0\mathbf{H}$ ,  $\mu = 1$ ,  $\chi_m = 0$ .

Podobne równania zapisuje się w przypadku materiału, którego cząsteczki cechuje zlokalizowany elektryczny moment dipolowy  $\mathbf{m}_e$ . Dipol elektryczny powstaje na skutek nierównomiernego rozłożenia ładunku wewnątrz cząsteczki, tak że dodatni ładunek  $+q$  oddzielony jest przestrzennie od części ujemnej  $-q$ . Na mocy definicji  $\mathbf{m}_e = q\mathbf{r}$ , gdzie wektor  $\mathbf{r}$  jest wektorem łączącym ładunki  $\pm q$  i skierowanym od minusa do plusa. Obecność zewnętrznego pola elektrycznego  $\mathbf{E}$  (zdefiniowanego jako siła elektryczna działająca na jednostkowy ładunek próbny) wymusza pewne zmiany w rozkładzie dipoli elektrycznych (np. na drodze indukcji i/lub pewnych przesunięć), a więc pojawienie się polaryzacji elektrycznej  $\mathbf{P}$ , zdefiniowanej, podobnie jak namagnesowanie w materiałach magnetycznych, jako suma elektrycznych momentów dipolowych przypadająca na jednostkę objętości:

$$\mathbf{P} = \sum_k \frac{\mathbf{m}_{ek}}{V}. \quad (1.5a)$$

Związek między wektorami  $\mathbf{P}$  i  $\mathbf{E}$  zapisuje się zwykle jako [4, 19, 20]:

$$\mathbf{P} = \chi_e \varepsilon_0 \mathbf{E}, \quad (1.5b)$$

gdzie  $\chi_e$  jest podatnością elektryczną, a  $\varepsilon_0$  — przenikalnością elektryczną próżni, w układzie jednostek SI równą  $10^{-7}/(36\pi)$  Farada/m. Wprowadzenie wektora indukcji elektrycznej  $\mathbf{D}$  jako sumy:

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}, \quad (1.6a)$$

pozwala na sformułowanie równania materiałowego:

$$\mathbf{D} = \varepsilon_e \varepsilon_0 \mathbf{E}, \quad (1.6b)$$

gdzie  $\varepsilon_e$  jest względną przenikalnością elektryczną materiału liczoną w stosunku do przenikalności elektrycznej próżni. Z równań (1.5b) i (1.6) otrzymujemy  $\varepsilon_e = \chi_e + 1$ . Dla próżni polaryzacja  $P = 0$ , podatność  $\chi_e = 0$ , przenikalność  $\varepsilon_e = 1$ , a  $\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E}$ . Zwróćmy także uwagę, że wielkości opisujące właściwości elektromagnetyczne próżni  $\mu_0$  i  $\varepsilon_0$  nie są niezależne, a wiąże je relacja określająca prędkość rozchodzenia się fal elektromagnetycznych w próżni  $c$ , tzn.  $c^2 = 1/\mu_0 \varepsilon_0$ .

Innym związkiem opisującym reakcję materiału na przyłożenie zewnętrznego pola jest relacja wiążąca gęstość prądu  $\mathbf{j}_e$  (mierzoną w  $A/m^2$  i definiowaną zgodnie z równaniem  $\int \mathbf{j}_e d\mathbf{S} = i$ , co oznacza, że całka po powierzchni z gęstości prądu jest równa prądowi  $i$  płynącemu przez tę powierzchnię) z polem elektrycznym  $\mathbf{E}$ , które go wywołuje:

$$\mathbf{j}_e = \sigma_e \mathbf{E}, \quad (1.7)$$

gdzie  $\sigma_e$  jest przewodnictwem elektrycznym opisującym właściwości materiałowe. Z równania (1.7) wynika, że dla metali, czyli materiałów dobrze przewodzących prąd elektryczny, spełniona musi być tzw. relacja Ohma. Istotnie, w przypadku stosunkowo cienkiego drutu stosunek napięcia na jego końcach

$U$  (z definicji  $U = -\int_1^2 \mathbf{E} d\mathbf{l}$ ) do płynącego prądu  $i$  ( $i = \int \mathbf{j}_e d\mathbf{S}$ ) może być wy-

rażony jako  $\frac{U}{i} = \frac{El}{\sigma_e ES}$  (gdzie  $S$  jest powierzchnią przekroju przewodnika,

a  $l$  — jego długością) i nie zależy od przyłożonego pola  $E$ , jeśli tylko przewodnictwo elektryczne  $\sigma_e$  nie zależy od  $E$ . Fakt ten, znany jako prawo Ohma, zapisuje się w postaci  $U = Ri$  (gdzie oporność  $R = \rho l/S$  jest mierzona w  $\Omega$ , a  $\rho = 1/\sigma_e$  jest oporem właściwym materiału mierzonym w  $\Omega m$ ) [21—24]. Widać zatem, że prawo Ohma jest związkiem materiałowym dobrze spełnionym w zasadzie tylko dla metali, ponieważ w przypadku tych materiałów przewodnictwo elektryczne  $\sigma_e$  lub elektryczny opór właściwy  $\rho$  nie zależą od przyłożonego pola elektrycznego. Taka sytuacja implikuje, oczywiście, liniowy związek między przyłożonym napięciem a płynącym prądem elektrycznym.

Jak już wspomniano, pojawienie się w materiale prądów nie musi być związane z wymuszeniem przez zewnętrzne pole, a może pochodzić od wewnętrznych gradientów, np. stężenia domieszek  $c$  lub temperatury. Przykładem

równania materiałowego, w którym „siłą napędową” jest gradient stężenia  $\nabla c$ , jest tzw. pierwsze prawo Ficka, które wiąże gęstość prądu dyfundujących cząstek  $\mathbf{j}$  (mierzoną jako liczba cząstek przechodzących przez powierzchnię prostopadłą do strumienia cząstek na jednostkę czasu i na jednostkę tej powierzchni) z  $\nabla c$  jako [7, 23]:

$$\mathbf{j} = -\mathcal{D} \nabla c, \quad (1.8)$$

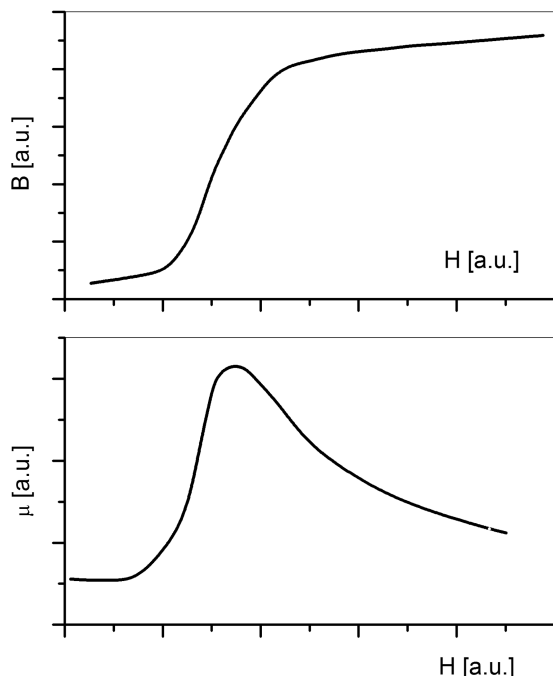
gdzie  $\mathcal{D}$  jest współczynnikiem dyfuzji opisującym właściwości materiałowe.

W świetle przedstawionych przykładów konstrukcja równań materiałowych wydaje się jasna — lewa strona opisuje reakcję materiału na czynnik wymuszający, którym jest na ogół zewnętrzne pole, a po prawej stronie mamy wielkość charakteryzującą sam materiał, czyli odpowiednie podatności, przenikalności albo innego typu współczynniki materiałowe mnożone przez czynnik wymuszający (np. pole zewnętrzne). Zgodnie z tym podejściem, właściwości materiału bada się przez eksperymentalne lub teoretyczne wyznaczanie wielkości zdefiniowanych odpowiednim równaniem materiałowym. W tym podejściu zasadniczą rolę odgrywają badania procesów relaksacyjnych w materiałach.

Charakterystyki materiałowe opisane równaniami materiałowymi, jak np. relacje (1.2)—(1.8), na ogół nie są liniowe. Oznacza to, że tzw. stałe materiałowe (podatności, przenikalności itd.) mogą zależeć od przyłożonego pola, z tym że w dostatecznie słabych polach zależność ta jest zaniedbywanie mała. Pod pojęciem „słabe pola wymuszające” często rozumie się pola, dla których odpowiedni związek materiałowy jest liniowy lub w przybliżeniu liniowy. Z tej pozornej tautologii wynika, że dla każdego materiału zawsze istnieje obszar liniowej odpowiedzi na zewnętrzne zaburzenie. Na przykład zwykle przyjmuje się, że relacja Hooke’a (1.2) może służyć do wyznaczania modułu Younga jako wielkości niezależnej od naprężenia, dla odkształceń  $\varepsilon$  nie większych niż  $5 \cdot 10^{-4}$ , czyli w tzw. obszarze sprężystym. W obszarze tym odkształcenie materiału ma charakter całkowicie odwracalny, a moduł Younga  $E$  lub podatność mechaniczna  $J$  z definicji nie zależą od przyłożonego pola [11, 13, 14]. Umowna granica  $\varepsilon < 5 \cdot 10^{-4}$  dobrze sprawdza się dla ogromnej większości materiałów, co nie oznacza, że w pewnych konkretnych przypadkach zakres liniowości równania (1.2) może być istotnie zawężony lub rozszerzony.

Liniowość relacji (1.3) i (1.4) dla ferromagnetyka załamuje się już w stosunkowo słabych polach rzędu kilkudziesięciu A/m. Oczywiście, wiąże się to z kształtem krzywej magnesowania  $M = M(H)$  lub  $B = B(H)$ . I tak, w zakresie słabych pól (na ogół do kilku A/m) przenikalność magnetyczna, mierzona jako  $\Delta B/\Delta H$ , nie zależy od pola i nosi nazwę przenikalności początkowej. W przypadku większych wartości pola  $H$  przenikalność silnie wzrasta, przechodzi przez maksimum i maleje w zakresie pól nasycających [4, 18]. Schematycznie charakterystykę  $B = B(H)$ , typową dla ferromagnetyka, i odpowiadającą tej

charakterystyce krzywą  $\mu = \mu(H)$  przedstawiono na rys. 1.1. Podobnie silnie nieliniowy przebieg wykazuje przenikalność elektryczna w przypadku ferroelektryków.



**Rys. 1.1.** Schematyczne przedstawienie krzywej magnesowania  $B = B(H)$  i krzywej zależności przenikalności magnetycznej od pola  $\mu = \mu(H)$  w przypadku ferromagnetyka

Inne podejście do opisu zjawisk nieliniowych polega na rozwinięciu w szereg potęgowej odpowiedniej wielkości materiałowej, np. namagnesowania  $M$  lub polaryzacji elektrycznej  $P$ , i wyznaczeniu współczynników takiego rozwinięcia [25, 26]. Definiuje się wtedy odpowiednie podatności rzędów wyższych niż pierwszy — drugiego rzędu (jako współczynnik przy polu kwadratowym), trzeciego rzędu (jako współczynnik przy trzeciej potędze pola) itd. Podatność liniowa jest, oczywiście, zadana równaniem (1.3b) lub (1.5b) jako wielkość  $\chi_m$  albo  $\chi_e$ , która nie zależy już od pola zewnętrznego. Zależności temperaturowe podatności wyższych rzędów mogą być wyznaczone eksperymentalnie i są ważnym źródłem informacji o charakterystykach materiałowych [25, 26].

Wspomniano już, że zewnętrzne pole  $F$  (magnetyczne, elektryczne lub naprężenie mechaniczne) przyłożone do materiału zaburza jego stan równowagi termodynamicznej, a dojście do nowego stanu równowagi przy  $F \neq 0$  zawsze wymaga czasu. Oczywiście, zaniedbanie zależności czasowych w równaniach przedstawionych wcześniej jest pewnym, i to istotnym, przybliżeniem, słusznym jedynie dla procesów szybkozmiennych. Skala czasowa, w której przybliżenie

bezczasowych równań materiałowych jest do przyjęcia, w przypadku konkretnych zagadnień wyznaczana jest przez rodzaj badanego materiału i stosowaną technikę pomiarową. Ten sam badany proces w jednym eksperymencie może być uznany za szybkozmienny, a w innym — za wolnozmienny.

Uogólnienie równań materiałowych na zależności czasowe dla stanów nierównowagowych, w przypadku słabej siły wymuszającej, może być zapisane jako [1, 2, 8]:

$$C_{\alpha}(t) = C_{\alpha}^{\text{eq}} + \sum_{\alpha'} L_{\alpha\alpha'} F_{\alpha'}(t), \quad (1.9)$$

gdzie wielkości  $C_{\alpha}(t)$  oznaczają przemieszczenia lub prądy wywołane polem  $F_{\alpha}(t)$ , a  $C_{\alpha}^{\text{eq}}$  są wartościami  $C_{\alpha}$  w stanie równowagi przy  $F = 0$  (oczywiście, dla prądów  $C_{\alpha}^{\text{eq}} = 0$ ). Stałe  $L_{\alpha\alpha'}$  oznaczają odpowiednie współczynniki materiałowe. Zwróćmy jeszcze uwagę, że w równaniu (1.9) uwzględniono możliwość nakładania się kilku procesów o indeksach  $\alpha$  i  $\alpha'$  przez formalne sumowanie odpowiednich składowych.

Zależności typu (1.9), w których ta sama chwila czasowa występuje po obu stronach równania, nie uwzględniają ewentualnych opóźnień w reakcji ciała stałego na zewnętrzne pole. Opóźnienia takie, jak wykażemy później, prowadzą do pojawienia się w układzie dyssypacji energii, co w przypadku sygnałów zmiennych (w domenie częstotliwości) odpowiada pojawieniu się odpowiedniego przesunięcia fazowego (por. rozdział 2.2). Uwzględnienie opóźnień czasowych między przyłożonym polem zewnętrznym a reakcją układu, w ogólnej postaci, może być zapisane jako [2, 10]:

$$C(t) = C^{\text{eq}} + \chi_{\infty} F(t) + \int_{-\infty}^t dt' Z(t-t') F(t') \quad (1.10)$$

lub, co często spotyka się w literaturze przedmiotu, jako:

$$C(t) = C^{\text{eq}} + \int_{-\infty}^t dt' Y(t-t') \frac{dF(t')}{dt'}, \quad (1.11)$$

gdzie  $\chi_{\infty}$  oznacza podatność opisującą natychmiastową (lub prawie natychmiastową) reakcję na przyłożenie pola  $F(t)$ , a funkcje  $Z(t)$  i  $Y(t)$  nazywane są funkcjami odpowiedzi układu. Funkcje te, wyciąkowane z polem  $F(t)$  lub  $dF(t)/dt$  od  $-\infty$  do  $t$ , opisują wkład całej historii układu do wartości  $C(t)$  wyznaczonej w chwili  $t$ . Zwróćmy jeszcze uwagę, że w równaniach (1.10) i (1.11) nie uwzględniono sumowania po różnych procesach, jak w równaniu (1.9), co oznacza, że ewentualne nakładanie się tych procesów zostało, w celu uproszczenia, pominięte. Równanie (1.10) przez podstawienie  $s = t - t'$  może być przekształcone do bardziej użytecznej postaci:

$$C(t) = C^{eq} + \chi_{\infty} F(t) + \int_0^{\infty} ds Z(s) F(t-s), \quad (1.12)$$

a po scałkowaniu przez części otrzymujemy:

$$C(t) = C^{eq} + Y(0)F(t) + \int_0^{\infty} ds \frac{dY(s)}{ds} F(t-s). \quad (1.13)$$

Z równań (1.12) i (1.13) łatwo można zauważyć, że wartość funkcji  $Y$  w zerze  $Y(0)$  opisuje natychmiastową reakcję układu na zewnętrzne zaburzenie, jak  $\chi_{\infty}$ , a funkcje  $Z$  i  $Y$  nie są niezależne; łączy je mianowicie związek:

$$Z(t) = \frac{dY(t)}{dt}. \quad (1.14)$$

Z równania (1.12) wynika również, że funkcja odpowiedzi  $Z$ , zdefiniowana równaniem (1.10), musi znikać w nieskończoności; mamy więc  $\lim_{t \rightarrow \infty} Z(t-t') = 0$ . Natomiast z równania (1.13) widać, że funkcja  $Y$ , zdefiniowana równaniem (1.11), nie musi znikać w nieskończoności, a wystarczy, że zmierza do stałej. W tym przypadku mamy  $\lim_{t \rightarrow \infty} Y(t-t') = const$ .

## 2. Proces relaksacyjny

Proces relaksacyjny zdefiniowany jest jako przejście układu fizycznego (ciała stałego) z jednego stanu równowagi termodynamicznej, przy niezerowym zewnętrznym polu  $F$ , do drugiego stanu równowagi, przy polu zerowym. Opis takiego procesu, niejako z definicji, dotyczy termodynamicznych stanów nierównowagowych. Zgodnie z etymologią angielskojęzycznego terminu *relaxation*, układ fizyczny „odpoczywa po wysiłku”, relaksuje, czyli zmierza do nowego stanu równowagi przy  $F = 0$ , co wymaga odpowiednio długiego czasu. Reakcja taka, jeśli tylko pole  $F$  jest dostatecznie małe, nie zależy od przyłożonego pola i jest źródłem informacji o właściwościach fizycznych materiału na poziomie atomowym.

Opis reakcji układu fizycznego na małe zewnętrzne zaburzenie nosi nazwę liniowej teorii odpowiedzi LRT (*linear response theory*) i polega na zaniechaniu w rachunkach — w rozwinięciach w szeregi względem pola  $F$  — czynników o potęgach wyższych niż liniowe. Metoda LRT jest ważną i ciekawą metodą badania właściwości materiałowych. W pierwszym kroku badany układ zostaje wytrącony z równowagi termodynamicznej przez przyłożenie zewnętrznego zaburzenia i doprowadzony do nowej równowagi przy  $F \neq 0$ . W drugim kroku pole zaburzające zostaje wyłączone i bada się powrót układu do stanu początkowego, czyli równowagi przy polu zerowym.

Przeanalizujemy teraz dwa rodzaje zaburzeń, które różnią się istotnie, a mianowicie zaburzenie statyczne i dynamiczne.

**Wymuszenie statyczne.** Załóżmy, że pole  $F(t)$  zadane jest funkcją schodkową  $F(t) = F_0\Theta(t - t_1)$  (gdzie funkcja  $\Theta(t - t_1)$  jest funkcją Heaviside'a) taką, że dla czasów  $t < t_1$  pole  $F$  jest równe zero, a dla  $t > t_1$  jest stałe i wynosi  $F_0$ . Włączenie pola następuje w chwili  $t = t_1$ . Z równania (1.13) mamy [1]:

$$C(t) = C^{\text{eq}} \quad \text{dla} \quad t < t_1 \quad (2.1a)$$

i

$$C(t) = C^{\text{eq}} + F_0 \left[ Y(0) + \int_0^{t-t_1} ds \frac{dY(s)}{ds} \right] = C^{\text{eq}} + F_0 [Y(t = t_1)] \quad \text{dla} \quad t > t_1. \quad (2.1b)$$

Wyłączenie pola (włączonego uprzednio w  $-\infty$ ), na przykład w chwili  $t_2$  ( $F(t) = F_0 \Theta(t_2 - t)$ ), daje odpowiednio:

$$C(t) = C^{\text{eq}} + F_0 \left[ Y(0) + \int_0^{\infty} ds \frac{dY(s)}{ds} \right] = C^{\text{eq}} + F_0 [Y(\infty)] \quad \text{dla} \quad t < t_2, \quad (2.2a)$$

gdyż  $F(t - s) = F_0$

i

$$C(t) = C^{\text{eq}} + \left[ \int_{t-t_2}^{\infty} ds \frac{dY(s)}{ds} \right] = C^{\text{eq}} + F_0 [Y(\infty) - Y(t - t_2)] \quad \text{dla} \quad t > t_2, \quad (2.2b)$$

ponieważ  $F(t - s) = F_0$  dla  $s \geq t - t_2$ . Traktując równania (2.1) i (2.2) niezależnie, bez straty ogólności można przyjąć, że  $t_1 = t_2 = 0$ . Widać, że włączenie pola kontrolowane jest przez funkcję odpowiedzi  $Y(t)$ , a wyłączenie — przez  $Y(\infty) - Y(t)$ , którą z definicji nazywa się funkcją relaksacji i zwykle oznacza jako  $\psi(t)$ . Mamy zatem:

$$\psi(t) = Y(\infty) - Y(t) \quad (2.3a)$$

i, oczywiście,  $\psi(0) = Y(\infty) - \chi_{\infty}$ , jako że  $Y(0) = \chi_{\infty}$ . Korzystając z tego, można napisać równość tożsamościową:

$$Y(t) = \chi_{\infty} + \psi(0) - \psi(t). \quad (2.3b)$$

Opierając się na równaniu (1.12) i postępując analogicznie (tzn. włączając i wyłączając pole zaburzające), można pokazać, że funkcja relaksacji może być wyrażona przez funkcję odpowiedzi  $Z(t)$  jako [1, 10, 19, 20, 27]:

$$\psi(t) = \int_t^{\infty} ds Z(s) \quad (2.4)$$

lub — co jest równoważne równaniu (2.4):

$$Z(t) = -\frac{d\psi(t)}{dt}. \quad (2.5)$$



Zauważmy jeszcze, że funkcja odpowiedzi  $Y(t)$ , zgodnie z równaniem (2.1b), może być zdefiniowana przy włączaniu pola zaburzącego jako [1]:

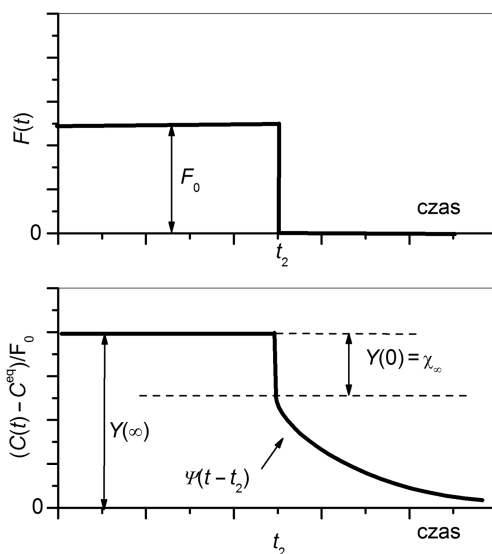
$$Y(t) = \lim_{F_0 \rightarrow 0} \frac{C(t) - C^{\text{eq}}}{F_0}, \quad (2.6)$$

a funkcja relaksacji  $\psi(t)$ , przy wyłączeniu pola, jako:

$$\psi(t) = \lim_{F_0 \rightarrow 0} \frac{C(t) - C^{\text{eq}}}{F_0}. \quad (2.7)$$

Przytoczone równania podkreślają fakt, że ani  $\psi(t)$ , ani  $Y(t)$  (oczywiście, ani  $Z(t)$ ) nie zależą od przyłożonego pola, a jedynie opisują właściwości badanego materiału.

Reakcję ciała stałego na wyłączenie wymuszenia statycznego, opisaną równaniami (2.2), przedstawiono na rys. 2.1, gdzie wykreślono  $F(t)$  i  $[C(t) - C^{\text{eq}}]/F_0$  w funkcji czasu. Dla czasów  $t < t_2$ , zgodnie z równaniem (2.2a),  $[C(t) - C^{\text{eq}}]/F_0 = Y(\infty)$ , a w chwili  $t = t_2$  skokowo maleje o wartość  $Y(0) = \chi_\infty$  i wraz z upływem czasu relaksuje do zera ( $C(\infty) = C^{\text{eq}}$ ), zgodnie z przebiegiem funkcji  $\psi(t - t_2)$ .



**Rys. 2.1.** Reakcja ciała stałego na wyłączenie wymuszenia statycznego  $F_0$  w chwili  $t_2$

**Wymuszenie periodyczne.** Jeśli pole zaburzące zadane jest w postaci funkcji periodycznej, to zarówno siła wymuszająca  $F(t)$ , jak i wielkość fizyczna  $C(t)$  mogą być przedstawione jako superpozycje oscylacji harmoniczných (transformaty Fouriera). Możemy zatem napisać [1]:

$$F(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{-i\omega t} F(\omega) \quad (2.8a)$$

i

$$C(t) - C^{\text{eq}} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{-i\omega t} C(\omega), \quad (2.8b)$$

a wielkości  $F(\omega)$  i  $C(\omega)$  zadane są jako odwrotne transformaty Fouriera:

$$F(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} F(t), \quad (2.9a)$$

$$C(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} [C(t) - C^{\text{eq}}]. \quad (2.9b)$$

Korzystając z podanych równań, łatwo pokazać (do równania (2.9b) wstawiamy równanie (1.10) z uwzględnieniem (2.8a)), że odpowiednik transformaty Fouriera dla równania (1.12) ma postać:

$$C(\omega) = \left[ \chi_{\infty} + \int_0^{\infty} dt e^{i\omega t} Z(t) \right] F(\omega), \quad (2.10)$$

gdzie skorzystano z wyrażenia na deltę Diraca  $\delta(x - x_1)$ :

$$\delta(x - x_1) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{i\omega(x-x_1)} \quad \text{oraz} \quad f(x_1) = \int_{-\infty}^{\infty} dx f(x) \delta(x - x_1). \quad (2.11)$$

Z równania (2.10) widać, że wielkością sprzęgającą transformatę Fouriera wielkości mierzonej  $C(\omega)$  i transformatę Fouriera pola zaburzającego  $F(\omega)$  jest funkcja:

$$\chi(\omega) = \chi_{\infty} + \int_0^{\infty} dt e^{i\omega t} Z(t), \quad (2.12)$$

która odgrywa rolę dynamicznej podatności uogólnionej, nazywanej również admitancją zespoloną. Termin „uogólniona” użyty jest tu w takim samym znaczeniu, jak pojęcie „współrzędne uogólnione”, np. w pracach [9, 12], i ma oznaczać dowolną podatność materiałową — mechaniczną, magnetyczną lub elektryczną. Zgodnie z równaniem (2.12), podatność uogólniona jest transformatą Laplace’a (całkowanie w granicach od 0 do  $\infty$ ) z funkcji odpowiedzi. Scałkowanie równania (2.12) przez części z zastosowaniem relacji (2.5) pozwala na wyrażenie podatności  $\chi(\omega)$  przez funkcję relaksacji:

$$\chi(\omega) = \chi_{\infty} + \psi(0) + i\omega \int_0^{\infty} dt e^{i\omega t} \psi(t). \quad (2.13)$$

W tym przypadku uogólniona podatność dynamiczna jest transformatą Laplace'a z funkcji relaksacji pomnożoną przez czynnik  $i\omega$ . Wielkość stała  $\chi(0) = \chi_{\infty} + \psi(0)$  ma sens uogólnionej podatności statycznej. Zwróćmy także uwagę, że liczenie całek typu  $\int_0^{\infty} dt f(t) \exp(i\omega t)$  wymaga wprowadzenia tzw.

czynnika gaszącego postaci  $\exp(-\alpha t)$  z małym dodatnim  $\alpha$ . Wtedy pod całką pojawia się czynnik  $\exp((i\omega - \alpha)t)$  zamiast  $\exp(i\omega t)$ , co pozwala wyliczyć wartość graniczną funkcji pierwotnej w  $\infty$  i, dla tak otrzymanego wyniku, zmierzać z  $\alpha$  do zera.

Podkreślmy raz jeszcze, że znajomość tylko jednej z omawianych funkcji — albo funkcji odpowiedzi  $Z(t)$  (lub ewentualnie  $Y(t)$ ), albo funkcji relaksacji  $\psi(t)$ , albo podatności uogólnionej (admitancji zespolonej)  $\chi(\omega)$ , pozwala z zastosowaniem równań (1.10—1.14), (2.3—2.5), (2.12) i/lub (2.13) wyznaczyć wszystkie pozostałe funkcje.

## 2.1. Relaksacja Debye'a

Proces relaksacyjny nazywany jest relaksacją Debye'a lub typu Debye'a wtedy, gdy funkcja relaksacji  $\psi(t)$  zanika wykładniczo z czasem [1, 10, 27—31]. Mamy zatem:

$$\psi(t) = \psi_0 \exp(-t/\tau), \quad (2.1.1a)$$

gdzie stała czasowa  $\tau$ , nazywana zwykle czasem relaksacji, jest na ogół szybkozmienną funkcją temperatury. Dla procesów aktywowanych termicznie  $\tau$  stosuje się do tzw. relacji Arrheniusa [1, 10, 27]:

$$\tau = \tau_0 \exp(H/kT), \quad (2.1.1b)$$

gdzie  $\tau_0$  jest granicznym czasem relaksacji dla temperatury  $T \rightarrow \infty$ ,  $H$  — entalpią aktywacji, a  $k$  — stałą Boltzmann'a. Nie wdając się tu w znaczenie równania (2.1.1b) dla omawianej problematyki, co będzie szczegółowo dyskutowane w rozdziałach 2.4 oraz 3, podkreślmy tylko, że zanik funkcji relaksacji z czasem na ogół silnie zależy od temperatury.

Postać funkcji relaksacji (2.1.1a) pozwala wyznaczyć funkcje odpowiedzi — i tak, zgodnie z równaniem (2.5),  $Z(t)$  dla relaksacji Debye'a jest równe:

$$Z(t) = \frac{\psi_0}{\tau} \exp(-t / \tau), \quad (2.1.2)$$

a  $Y(t)$ , zgodnie z równaniem (1.14), przy warunku początkowym  $Y(0) = \chi_\infty$ , jest zadane przez:

$$Y(t) = \chi_\infty + \psi_0(1 - \exp(-t / \tau)). \quad (2.1.3)$$

Po wstawieniu zależności (2.1.1a) do równania (2.1.3) na podatność uogólnioną otrzymujemy:

$$\chi(\omega) = \chi_\infty + \frac{\psi_0}{1 - i\omega\tau} \quad (2.1.4a)$$

z czynnikiem gaszącym  $1/\tau$  (zob. uwagę poniżej równania (2.1.3)). Część rzeczywista podatności uogólnionej  $\text{Re}\chi(\omega)$ , opisująca reakcję układu zgodną w fazie z przyłożonym polem wymuszającym, wyraża się jako:

$$\text{Re } \chi(\omega) = \chi_1(\omega) = \chi_\infty + \frac{\psi_0}{1 + \omega^2 \tau^2}. \quad (2.1.4b)$$

Wartość  $\text{Re}\chi(\omega)$  dla  $\omega = 0$  nosi nazwę podatności statycznej  $\chi_S$  i jest równa  $\chi_S = \chi_\infty + \psi_0$ , a dla  $\omega \rightarrow \infty$  mamy  $\text{Re}\chi(\infty) = \chi_\infty$ . Część urojona (dyssypacyjna)  $\text{Im } \chi(\omega)$ , opisująca reakcję układu przesuniętą w fazie o  $\pi/2$  w stosunku do przyłożonego pola wymuszającego, dana jest równaniem:

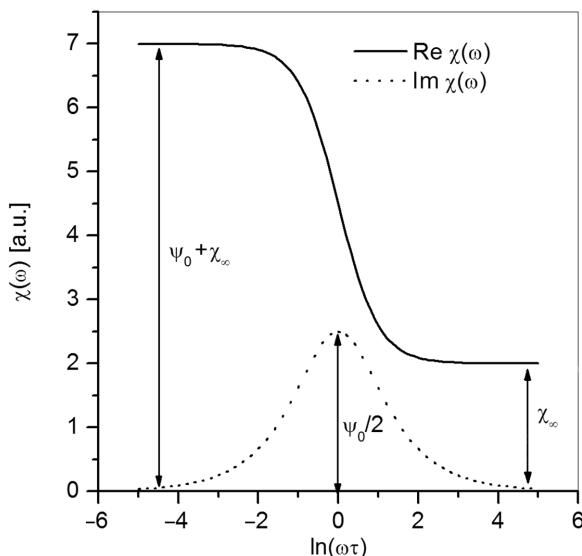
$$\text{Im } \chi(\omega) = \chi_2(\omega) = \psi_0 \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2 \tau^2}. \quad (2.1.4c)$$

Równania (2.1.4), nazywane w literaturze przedmiotu równaniami Debye'a, wygodnie jest analizować w skali logarytmicznej, jak przedstawiono to na rys. 2.2. Wprowadzając zmienną  $z = \ln(\omega\tau)$ , równania (2.1.4b) i (2.1.4c) możemy zapisać jako:

$$\text{Re } \chi(z) = \chi_1(z) = \chi_\infty + \frac{\psi_0}{1 + \exp(2z)} \quad (2.1.5a)$$

i

$$\text{Im } \chi(z) = \chi_2(z) = \frac{\psi_0}{\exp(z) + \exp(-z)}. \quad (2.1.5b)$$



Rys. 2.2. Część rzeczywista i urojona podatności uogólnionej w funkcji  $\ln(\omega\tau)$

Część rzeczywista podatności uogólnionej  $\text{Re}(\chi(\omega))$  maleje ze wzrostem  $\omega\tau$  od wartości  $\chi_\infty + \psi_0$  do  $\chi_\infty$ , przechodząc przez punkt przegięcia w  $\omega\tau = 1$ . Część urojona  $\text{Im}\chi(\omega)$ , w skali logarytmicznej, przedstawia symetryczne maksimum, którego położenie na skali częstotliwości wyznacza warunek  $\partial \text{Im}\chi(\omega)/\partial \omega = 0$ , co dla  $\psi_0$  niezależnego od  $\omega$  prowadzi do  $\omega\tau = 1$  (lub  $z = 0$ ). Widać więc, że położenie tego maksimum ( $\omega = 1/\tau$ ) jest całkowicie określone przez wartość czasu relaksacji, a jego wysokość, równa  $\psi_0/2$ , przez wartość funkcji relaksacji w zerze (por. wzór (2.1.1a)). Szerokość połówkowa maksimum  $\text{Im}\chi(\omega)$  w skali logarytmicznej (zob. równanie (2.1.5b)) jest równa  $\ln((2 + \sqrt{3})/(2 - \sqrt{3})) = 2,634$ , a więc nie zależy od jakichkolwiek innych czynników i jest cechą charakterystyczną relaksacji Debye'a. Pokazanie, że szerokość połówkowa krzywej eksperymentalnej  $\text{Im}\chi(\ln(\omega)) = f(\ln(\omega))$  odpowiada wartości teoretycznej 2,634 można uważać za dowód na to, że badany proces relaksacyjny jest pojedynczym procesem typu Debye'a.

Zauważmy także, że jeśli czas relaksacji  $\tau$  spełnia relację Arrheniusa (2.1.1b), to czynnik  $\omega\tau$  w równaniach (2.1.4) lub (2.1.5) może być łatwo zmieniany przez zmianę temperatury, co często wykorzystuje się w technikach pomiarowych. Wyznacza się wtedy krzywe  $\chi(T)$  przy stałej lub prawie stałej częstotliwości pola zaburzającego  $\omega$ . Krzywa  $\text{Im}(\chi(T))$ , w skali  $1/T$ , przedstawia symetryczne maksimum położone w takiej temperaturze, dla której  $\omega\tau(T) = 1$ , a szerokość połówkowa tej krzywej  $\Delta \frac{1}{T}$  wynosi:

$$\Delta \frac{1}{T} = \frac{2,634 \text{ k}}{H} \quad (2.1.6)$$

i jest odwrotnie proporcjonalna do entalpii aktywacji  $H$ . A zatem dla wykładniczej zależności  $\tau(T)$ , takiej jak relacja Arrheniusa (2.1.1b), skala  $\ln(\omega)$  w domenie częstotliwościowej odpowiada skali  $1/T$  w domenie temperaturowej.

Warto dodać, że w literaturze przedmiotu spotyka się również inną konwencję zapisu równania (2.1.4a). Mamy albo  $\chi(\omega) = \chi_\infty + \frac{\psi_0}{1+i\omega\tau}$  i  $\chi(\omega) = \chi_1 - i\chi_2$ , tak jak w pracy [19], albo  $\chi(\omega) = \chi_\infty + \frac{\psi_0}{1-i\omega\tau}$  i  $\chi(\omega) = \chi_1 + i\chi_2$ , jak na przykład w pracy [1]. W pierwszym przypadku reakcja materiału jest opóźniona w stosunku do zewnętrznego pola i część urojona podatności jest ujemna. Postać taką można otrzymać przez formalne położenie  $\omega \rightarrow -\omega$  w równaniach (2.8) i (2.9) (i konsekwentnie w równaniach dalszych). W drugim przypadku to pole jest opóźnione w stosunku do reakcji układu, a część urojona podatności jest dodatnia. Widać więc, że sytuacje te w opisie zjawiska różnią się tylko wyborem warunku początkowego, a wybór taki dla funkcji periodycznych w rzeczywistości nie ma głębszego znaczenia. Istotne jest natomiast samo przesunięcie w fazie reakcji materiału w stosunku do pola wymuszającego, co jest bezpośrednim powodem pojawienia się dyssypacji energii w układzie.

Innego typu analiza równań (2.1.4) polega na potraktowaniu czynnika  $\omega\tau$  jako parametru formalnego, który może być wyeliminowany. Istotnie, obliczając  $\omega\tau$  z równania (2.1.4b) i wstawiając do wzoru (2.1.4c), otrzymujemy:

$$[\chi_1 - (\chi_\infty + \psi_0 / 2)]^2 + \chi_2^2 = \psi_0^2 / 4, \quad (2.1.7)$$

co w układzie współrzędnych  $\chi_2 - \chi_1$  jest równaniem półokręgu o promieniu  $\psi_0/2$  i środku położonym w punkcie  $\chi_1 = \chi_\infty + \psi_0/2$ ,  $\chi_2 = 0$ . Oczywiście, taki półokrąg jest cechą charakterystyczną relaksacji typu Debye'a. W literaturze przedmiotu diagramy  $\chi_2 = f(\chi_1)$  noszą nazwę diagramów Cole'a-Cole'a i często stosowane są do badania ewentualnych odchyłek procesu relaksacyjnego od jego debye'owskości. Chodzi tu o to, że eksperymentalnie obserwowane zależności  $\chi_2 = f(\chi_1)$  na ogół ujawniają istotne odstępstwa od półokręgu przewidzianego równaniem (2.1.7).

Warto jeszcze zwrócić uwagę na fakt, że obie składowe podatności uogólnionej  $\chi_1$  i  $\chi_2$  nie są niezależne, a wiążą je relacje Kramersa-Kroniga:

$$\chi_1(\omega) - \chi_\infty = \frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_0^\infty \frac{\chi_2(\omega') \omega'}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (2.1.8a)$$

i

$$\chi_2(\omega) - \chi_\infty = \frac{2\omega}{\pi} \mathcal{P} \int_0^\infty \frac{\chi_1(\omega') - \chi_\infty}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega', \quad (2.1.8b)$$

gdzie symbol  $\mathcal{P}$  oznacza wartość główną całki.

W praktyce eksperymentalnej często wyznacza się tangens kąta przesunięcia fazowego między polem wymuszającym  $F(t)$  a reakcją układu, który jest równy stosunkowi części urojonej podatności dynamicznej do części rzeczywistej. Mamy zatem  $\text{tg}\varphi = \text{Im}\chi(\omega)/\text{Re}\chi(\omega)$ , co dla relaksacji typu Debye'a wyraża się jako:

$$\text{tg}\varphi = \frac{\psi_0 \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}}{\chi_\infty + \frac{\psi_0}{1 + \omega^2\tau^2}} = \frac{\psi_0\omega\tau}{\chi_S + \chi_\infty\omega^2\tau^2}, \quad (2.1.9a)$$

gdzie skorzystano z faktu, że  $\psi_0 = \chi_S - \chi_\infty$ . Równanie 2.1.9a, w skali  $\ln(\omega\tau)$ , przedstawia maksimum położone w punkcie  $\omega\tau = \sqrt{\chi_S/\chi_\infty}$ , którego wysokość, nazywana również natężeniem procesu relaksacyjnego, jest równa  $(\chi_S - \chi_\infty)/2\sqrt{\chi_S\chi_\infty}$ . W wielu przypadkach  $\chi_S \approx \chi_\infty$ , co jest na ogół dobrze spełnione dla relaksacji niesprężystej i mamy wtedy:

$$\text{tg}\varphi = \frac{\psi_0\omega\tau}{\chi_S + \chi_\infty\omega^2\tau^2} \approx I \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}. \quad (2.1.9b)$$

Przybliżenie zastosowane we wzorze (2.1.9b) oznacza, że maksimum  $\text{tg}\varphi$  jest położone w  $\omega\tau \approx 1$ , a natężenie relaksacji ( $I \approx \psi_0/2\chi_\infty$ ) jest znacznie mniejsze od jedynki. Dla tego przypadku szerokość połówkowa krzywej  $\text{tg}\varphi = f(\omega)$  w skali logarytmicznej wynosi, tak jak dla  $\text{Im}\chi(\omega)$ ,  $\ln((2 + \sqrt{3})/(2 - \sqrt{3})) = 2,634$ . Jeśli  $\tau$  spełnia relację Arrheniusa, to krzywa  $\text{tg}\varphi = f(T)$  w skali  $1/T$  przedstawia symetryczne maksimum z szerokością połówkową zadaną przez równanie (2.1.6). Przybliżenie  $\chi_S \approx \chi_\infty$  będzie szczegółowo dyskutowane w dalszych rozdziałach, podczas omawiania konkretnych przykładów.

Na zakończenie podkreślimy raz jeszcze, że relaksacja typu Debye'a opisana jest w domenie czasowej przez funkcję wykładniczą z pojedynczą stałą czasową, czyli zadana jest równaniem (2.1.1a). W domenie częstotliwościowej relaksacji tej odpowiadają równania Debye'a na podatność uogólnioną postaci (2.1.4). Proces ten, w bardzo wielu przypadkach, stanowi punkt wyjścia opisu dowolnego procesu relaksacyjnego, stąd też jego zasadnicze znaczenie dla omawianej problematyki. Z fizycznego punktu widzenia pojedyncza funkcja wykładnicza opisuje najprostszy układ relaksatorów, dla których zaniedbano oddziaływanie z czynnikami zewnętrznymi (z wyjątkiem pola zaburzającego) oraz oddziaływania wzajemne. Poprawne opisanie tych czynników, a zwłaszcza oddziaływania wzajemnego, jest trudne i często ujmuje się je jako odstępstwo badanego procesu relaksacyjnego od pojedynczego procesu Debye'a.

## 2.2. Dyssypacja energii

Jak już kilkakrotnie podkreślano, przejście każdego ciała stałego z jednego stanu równowagi, przy zerowym polu zewnętrznym  $F$ , do innego, przy niezerowym polu, zachodzi przez pojawienie się pewnych przemieszczeń w skali atomowej i/lub prądów. Powoduje to, że reakcja ciała stałego na zewnętrzne pole jest opóźniona w czasie, co wiąże się z procesem dyssypacji energii. Wyłącznie pola  $F$  sprawia, że ciało powraca do stanu równowagi przy  $F = 0$ . Jeśli pole zaburzające jest zadane jako okresowa oscylacja o amplitudzie  $F_0$

$$F(t) = F_0 \cos(\omega t), \quad (2.2.1)$$

to odpowiedź układu będzie przesunięta w fazie w stosunku do tego zaburzenia o kąt  $\varphi$ . Mamy więc:

$$C(t) = C_0 \cos(\omega t - \varphi), \quad (2.2.2)$$

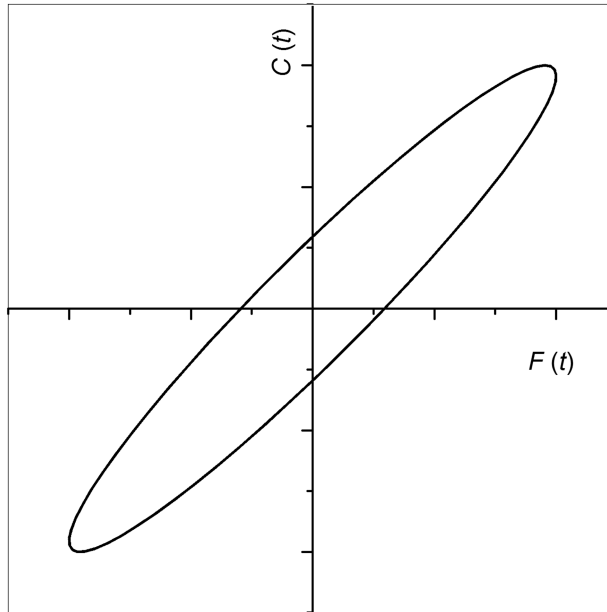
gdzie wielkość fizyczna  $C$  jest sprzęgnięta z odpowiednimi przemieszczeniami w skali atomowej, a  $C_0$  to amplituda zmian tej wielkości. I tak, jeśli polem zaburzającym jest naprężenie  $\sigma$ , to  $C$  jest deformacją i odpowiada niesprężystemu odkształceniu opóźniającemu się w fazie za naprężeniem. Zgodnie z równaniami (2.2.1) i (2.2.2), wykres wielkości  $C$  w funkcji pola zaburzającego  $F$  przedstawia krzywą podobną do pętli histerezy, tak jak to schematycznie zobrazowano na rys. 2.3. Pole takiej krzywej, równe  $\oint F dC$ , jest proporcjonalne do energii rozpraszanej w układzie (czyli nieodwracalnie zamienianej na ciepło) w jednym cyklu drgań. Oznaczając tę energię przez  $\Delta W$ , możemy napisać:

$$\Delta W = \text{const.} \oint F dC = \text{const.} \int_0^T F \frac{dC}{dt} dt = \text{const.} F_0 C_0 \pi \sin(\varphi). \quad (2.2.3)$$

Całkowita energia zgromadzona w próbce, liczona na jeden okres, zadana jest przez:

$$W = \text{const.} \int_0^{T/4} F \frac{dC}{dt} dt = \text{const.} F_0 C_0 \cos(\varphi) / 2. \quad (2.2.4)$$





**Rys. 2.3.** Schematyczne przedstawienie pętli  $C(F)$  dla wielkości  $C(t)$  zadanej przez równanie (2.2.2) przy polu zewnętrznym  $F(t)$  zadanym przez wzór (2.2.1)

Widać więc, że współczynnik strat  $\Delta W/W$  jest proporcjonalny do tangensa kąta przesunięcia fazowego  $\varphi$  między przyłożonym polem a wielkością mierzoną  $C$ . Dzieląc przez siebie równania (2.2.3) i (2.2.4), otrzymujemy:

$$\operatorname{tg}(\varphi) = \frac{1}{2\pi} \frac{\Delta W}{W}. \quad (2.2.5)$$

Zgodnie z tym równaniem,  $\operatorname{tg}(\varphi)$  nazywany jest również tangensem kąta strat i z definicji jest równy  $\operatorname{Im}\chi(\omega)/\operatorname{Re}\chi(\omega)$ , a dla relaksacji Debye'a zadany przez równanie (2.1.9). Widać więc, że dyssypacja energii w rozpatrywanym układzie jest proporcjonalna do  $\operatorname{Im}\chi(\omega)$ , dlatego też ta składowa uogólnionej podatności nazywana jest często składową dyssypacyjną.

### 2.3. Uwagi o teorii odpowiedzi liniowej i twierdzenie o fluktuacji i dyssypacji

Oczywistym skutkiem przyłożenia do układu fizycznego (ciała stałego) zewnętrznego pola zaburzającego  $F$  jest zmiana potencjałów termodynamicznych,

a więc i stanów energetycznych tego układu. Jeśli hamiltonian układu niezaburzonego oznaczymy przez  $\mathcal{H}_0$ , to hamiltonian układu przy  $F \neq 0$  możemy zapisać jako:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 - AF(t), \quad (2.3.1)$$

gdzie  $A$  jest operatorem wielkości fizycznej sprzęgającej zaburzenie (pole sił)  $F$  z energią. Ogólnie  $F$  może być naprężeniem mechanicznym, polem magnetycznym lub elektrycznym; wtedy wielkość  $A$  jest odpowiednio operatorem odkształcenia niesprężystego, polaryzacji magnetycznej lub elektrycznej. Ścisłe wyliczenie stanów hamiltonianu  $\mathcal{H}$  na ogół nie jest możliwe i w praktyce stosuje się różnego typu przybliżenia. Jednym z najprostszych i często stosowanych jest przybliżenie liniowe, polegające na tym, że we wszystkich rozwinięciach wielkości fizycznych względem  $F$  zaniedbuje się wyrazy wyższego rzędu niż pierwszy. W tym sensie uważa się, że zaburzenie  $F$  jest (powinno być) dostatecznie małe, tzn. takie, że uzasadnia stosowalność przybliżenia liniowego. Dla takiego zaburzenia reakcja układu nie zależy od wymuszenia i opisuje wyłącznie właściwości samego układu. Wspominano już, że podejście to w literaturze przedmiotu nazywane jest liniową teorią odpowiedzi (LRT — *linear response theory*) [28, 31].

W ramach LRT można pokazać, że funkcja odpowiedzi  $Y(t)$ , zdefiniowana równaniem (1.11) lub (2.6), w przypadku klasycznym wyraża się jako:

$$Y(t) = \chi_\infty + \beta[\langle A(0)C(0) \rangle_{\text{eq}} - \langle A(0)C(t) \rangle_{\text{eq}}], \quad (2.3.2)$$

gdzie  $C$ , jak uprzednio, oznacza operator fizycznej wielkości mierzonej, a nawias  $\langle \rangle_{\text{eq}}$  — średnią termodynamiczną w równowadze, czyli po stanach hamiltonianu  $\mathcal{H}_0$ ;  $\beta = 1/kT$  ( $k$  — stała Boltzmana). W równowadze termodynamicznej przy  $F \neq 0$  funkcja  $Y(t)$  musi być niezależna od czasu i w granicy otrzymujemy:

$$Y(\infty) = \chi_\infty + \beta[\langle A(0)C(0) \rangle_{\text{eq}} - \langle A(0) \rangle_{\text{eq}} \langle C(0) \rangle_{\text{eq}}]. \quad (2.3.3)$$

Na funkcję relaksacji  $\psi(t)$ , korzystając z tożsamości  $\psi(t) = Y(\infty) - Y(t)$ , mamy wprost:

$$\psi(t) = \beta[\langle A(0)C(t) \rangle_{\text{eq}} - \langle A(0) \rangle_{\text{eq}} \langle C(0) \rangle_{\text{eq}}] \quad (2.3.4)$$

z oczywistym warunkiem  $\psi(\infty) = 0$  [31].

W klasycznej mechanice statystycznej średnia z iloczynu dwóch wielkości fizycznych, taka jak  $\langle A(0)C(t) \rangle$ , jest miarą sprzęgnięcia tych wielkości i nazywa się ją funkcją korelacyjną. Jeśli  $A = C$ , co często ma miejsce, mówimy o funk-

cji autokorelacyjnej. Istota równań (2.3.2) i (2.3.4) polega na tym, że funkcja odpowiedzi (lub relaksacji) opisująca reakcję ciała stałego na zewnętrzne zaburzenie związana jest z korelacjami w stanie równowagi termodynamicznej przy zerowym polu zewnętrznym.

W celu lepszego zobrazowania sytuacji załóżmy, że wielkość  $C$  jest związana z przemieszczeniami na poziomie atomowym, np. przemieszczeniami defektów strukturalnych tworzących dipole sprężyste lub dipole magnetyczne albo elektryczne. Zgodnie z mechaniką statystyczną, w układzie tego typu, od czasu do czasu, zdarzają się fluktuacje w rozkładach wzajemnych dipoli, polegające na przypadkowym tworzeniu się lokalnie nierównowagowych układów. Sytuacja jest analogiczna do tej, jaką mamy w zbiorniku z gazem, w którym od czasu do czasu występują lokalne fluktuacje gęstości pochodzące od tworzenia się przypadkowych zgrupowań atomów poruszających się bezładnie. Lokalnie nierównowagowe zagęszczenie atomów gazu lub ułożenie dipoli w ciele stałym, z oczywistych względów, nie może być obiektem trwałym i z czasem musi zanikać. Zanikowi takiemu towarzyszy jednak pojawianie się nowych układów nierównowagowych, które znowu zanikają itd. Tego typu zachowanie się jest cechą charakterystyczną równowagi termodynamicznej, w której ciągle występują fluktuacje nazywane równowagowymi. Fluktuacje termiczne (fononowe) są szczególnie istotne dla procesów kontrolowanych przez dyfuzję, czyli procesów aktywowanych termicznie. Stała czasowa zaniku fluktuacji zależy wtedy silnie od temperatury i jest wielkością charakterystyczną dla konkretnego typu fluktuacji.

Przyłożenie zewnętrznego pola zaburzającego w pewnej mierze ukierunkowuje dyfuzyjne przemieszczanie się dipoli, które układają się, w swej średniej, zgodnie z minimum energii przy  $F \neq 0$ . Wyłączenie zaburzenia zewnętrznego powoduje, że wymuszone odchylenie od stanu równowagi termodynamicznej zaczyna zanikać, co jest istotą procesu relaksacyjnego. Zgodnie z LRT, zanik ten, jeśli wymuszenie zewnętrzne było małe, jest tego samego typu, co zanik fluktuacji termicznych. Układ poniekąd „wie”, jak reagować na zewnętrzne zaburzenie, bo „wie”, jak zanikają jego równowagowe fluktuacje termiczne. Jeśli motorem omawianego procesu jest dyfuzja, a  $C$  oznacza drogę przebytą przez dyfundujący atom, to dla błędzenia przypadkowego w stanie równowagi mamy  $\langle C(t) \rangle_{\text{eq}} = 0$ , ale  $\langle A(0)C(t) \rangle_{\text{eq}} \neq 0$ . Oczywiście, przy  $F \neq 0$  średnia wartość  $\langle C(t) \rangle$ , po stanach hamiltonianu  $\mathcal{H}$ , zerowa już nie jest. Wyłączenie pola  $F$  powoduje zanik  $\langle C(t) \rangle$ , tak jak przewiduje to funkcja relaksacji  $\psi(t)$ . Reasumując, w ramach LRT funkcja korelacyjna przy  $F = 0$  jest bezpośrednio związana ze średnią  $\langle C(t) \rangle$  przy  $F \neq 0$ , jak opisuje to równanie (2.3.2) lub (2.3.4) [28, 31].

W konkretnym przypadku dla wyliczenia funkcji relaksacji  $\psi(t)$  mamy zasadniczo dwie drogi postępowania:

- 1) rozwiązać odpowiednie równanie opisujące czasową ewolucję  $\langle C(t) \rangle$  przy zewnętrznym polu  $F \neq 0$  i badać reakcję  $\langle C(t) \rangle$  na wyłączenie pola albo

2) rozwiązać odpowiednie równanie na czasową ewolucję funkcji korelacyjnej  $\langle A(0)C(t) \rangle_{\text{eq}}$  w równowadze dla  $F = 0$  i skorzystać z równania (2.3.2) lub (2.3.4), co w wielu przypadkach może być dużo prostsze.

Przykłady takich równań i metoda postępowania będą dyskutowane szczegółowo w rozdziale 7.1.

Dynamiczna podatność uogólniona  $\chi(\omega)$ , zgodnie z równaniem (2.13) i po uwzględnieniu wzoru (2.3.4), w ramach LRT wyraża się jako:

$$\chi(\omega) = \chi_{\infty} + \beta[\langle A(0)C(0) \rangle_{\text{eq}} + i\omega \int_0^{\infty} dt \langle A(0)C(t) \rangle_{\text{eq}} e^{i\omega t}], \quad (2.3.5)$$

gdzie, zauważmy, iloczyn  $\langle A(0) \rangle_{\text{eq}} \langle C(0) \rangle_{\text{eq}}$  już nie występuje. Równanie (2.3.5) pokazuje, w jaki sposób termiczne fluktuacje stanu równowagi opisują podatność dynamiczną materiału, a więc również kontrolują dyssypację energii w układzie. To sprzęgnięcie jest w istocie treścią twierdzenia o fluktuacji i dyssypacji. W poprzednim rozdziale pokazano, że tangens kąta przesunięcia fazowego między polem zaburzającym  $F$  a wielkością mierzoną  $C$ , zdefiniowany jako  $\text{Im}\chi(\omega)/\text{Re}\chi(\omega)$ , jest proporcjonalny do energii rozpraszanej nieodwracalnie na ciepło w jednym cyklu drgań. Mechanizm odpowiedzialny za to rozpraszanie, w najogólniejszym sensie, jest kontrolowany przez omawiane tu fluktuacje termiczne. Zwróćmy także uwagę, że relacja (2.2.5), wiążąca współczynnik strat  $\Delta W/W$  i  $\text{tg}\varphi$  ( $\Delta W/W = 2\pi\text{tg}\varphi$ ), jest całkowicie niezależna od LRT. Przybliżenie LRT pozwala jednak na otrzymanie analitycznego wyrażenia na dynamiczną podatność  $\chi(\omega)$  i co za tym idzie — na powiązanie funkcji korelacyjnej  $\langle A(0)C(t) \rangle_{\text{eq}}$  z dyssypacją energii.

## 2.4. Relaksacja niedebye'owska — rozkłady czasów relaksacji

Nawet pobieżna analiza prac eksperymentalnych dotyczących procesów relaksacyjnych w ciałach stałych prowadzi do wniosku, że w przyrodzie pojedynczy proces debye'owski jest spotykany stosunkowo rzadko. Jest to prostą konsekwencją tego, że ciało stałe jest układem wielocząsteczkowym i pojedynczy proces wykładniczy, z jedną stałą czasową (równanie (2.1.1)), opisujący przemieszczenia atomowe, w ogólności, jest dość mało prawdopodobny.

W przypadku procesów aktywowanych termicznie (por. rozdział 3) czas relaksacji  $\tau$  silnie zależy od temperatury, co opisuje tzw. relacja Arrheniusa [1, 10, 27, 31]:

$$\tau = \tau_0 \exp(H / kT), \quad (2.4.1)$$

gdzie, jak uprzednio,  $H$  jest entalpią aktywacji (dla ciała stałego, z dobrym przybliżeniem, energią aktywacji),  $k$  — stałą Boltzmana, a  $\tau_0$  — tzw. czynnikiem przedeksponencjalnym związanym z rozkładem częstotliwości drgań atomów lub, co za tym idzie, z entropią aktywacji. Formalnie rzecz biorąc,  $\tau_0$  ma sens granicznego czasu relaksacji dla temperatury zmierzającej do nieskończoności. Równanie (2.4.1) pokazuje wyraźnie, że proces z pojedynczą stałą czasową wymaga, aby potencjały termodynamiczne w ciele stałym (np. entalpia) miały jednakowo rozłożone minima i maksima dla położenia równowagowych w procesie dyfuzji, przy populacji rzędu liczby Avogadro, czyli  $10^{23}$ . W rzeczywistych procesach atomy (cząsteczki) biorące udział w przemieszczeniach oddziałują ze zmieniającym się otoczeniem (w grę mogą wchodzić lokalne zmiany potencjału wywołane np. strukturą defektową i/lub domieszkowaniem materiału) oraz mogą oddziaływać między sobą. Do podobnych wniosków prowadzi analiza równań (2.3.2)—(2.3.5), które wiążą proces relaksacyjny z fluktuacjami termicznymi. W zasadzie jest oczywiste, że fluktuacje te, powstające w różnych chwilach i/lub miejscach, będą się nieco różniły od siebie. Prowadzi to do hipotezy, że stałe czasowe zaniku fluktuacji równowagowych muszą wykazywać pewien rozkład wokół dobrze określonej wartości średniej.

Z tego, co wcześniej przedstawiono, wynika wyraźnie, że dowolny proces relaksacyjny powinien być opisywany przez stałą czasową  $\tau$  wykazującą pewne rozmycie (rozkład) wokół wartości średniej. Ujęcie to prowadzi, niejako z definicji, do procesu niedebye'owskiego. Oczywiście, odpowiednia funkcja rozkładu czasów relaksacji powinna wynikać bezpośrednio z mikroskopowego modelu opisującego dany proces relaksacyjny. Dobrym przykładem może tu być relaksacja Snoeka szczegółowo omówiona w rozdziale 7.1.

Formalnie rzecz biorąc, niedebye'owskość procesu relaksacyjnego przejawia się w domenie czasowej jako każde odchylenie od pojedynczego procesu wykładniczego, a w domenie częstotliwościowej najczęściej jako poszerzenie maksimum  $\chi_2 = f(\ln(\omega\tau))$  (równanie (2.1.4c) daje szerokość teoretyczną 2,634 w skali  $\ln(\omega\tau)$ ) lub odchylenie od półokręgu na diagramach Cole'a-Cole'a (równanie (2.1.7)). Do opisu tego typu efektów, w przypadku braku mikroskopowego modelu, stosuje się różne podejścia, które zostaną omówione poniżej. Otrzymane w ten sposób wyniki dają na ogół podstawę do sformułowania poprawnego modelu mikroskopowego badanego procesu.

**Dyskretny rozkład czasów relaksacji.** W ramach tego podejścia zakłada się, że badany proces relaksacyjny składa się z sumy niezależnych procesów Debye'a, co jest równoważne założeniu, że funkcja rozkładu  $\tau$  ma charakter dyskretny. Widmo  $\tau$  składa się zatem z kilku dobrze rozdzielonych czasów relaksacji, co odpowiada kilku układom niezależnych relaksatorów. W domenie czasowej równanie (2.1.1a) zastępowane jest przez:

$$\psi(t) = \sum_{i=1}^n \psi_{0i} e^{-t/\tau_i}, \quad (2.4.2)$$

a w domenie częstotliwościowej równania (2.1.4) przez:

$$\chi_1(\omega) - \chi_\infty = \sum_{i=1}^n \frac{\psi_{0i}}{1 + \omega^2 \tau_i^2}, \quad (2.4.3a)$$

$$\chi_2(\omega) = \sum_{i=1}^n \psi_{0i} \frac{\omega \tau_i}{1 + \omega^2 \tau_i^2}, \quad (2.4.3b)$$

gdzie  $i$  numeruje procesy składowe (odpowiednio natężenia i czasy relaksacji), a  $n$  oznacza ich liczbę. Warto dodać, że rozróżnienie dwóch procesów wykładniczych w równaniu (2.4.2) jest trudne, a możliwe tylko wtedy, gdy poszczególne składowe  $\tau_i$ , przy porównywalnych natężeniach, różnią się istotnie. W równaniu (2.4.3b) warunek na położenie maksimum  $\omega \tau_i = 1$  spełniony jest dla każdej składowej niezależnie, co pozwala bardziej precyzyjnie określić położenia poszczególnych maksimum i oszacowywać parametry składowych widma dyskretnego.

**Ciągły rozkład czasów relaksacji.** W tym podejściu przyjmuje się, że czas relaksacji jest rozmyty w sposób ciągły, w skali logarytmicznej, wokół swej wartości średniej, którą oznaczmy jako  $\ln(\tau_m)$ . Skala logarytmiczna, w przypadku gdy  $\tau$  zależy od temperatury przez relację Arrheniusa (2.4.1), jest wybo-rem całkowicie naturalnym. Oznacza to, że rozmycie  $\tau$  pochodzi albo od rozmycia  $\tau_0$ , albo od rozmycia entalpii aktywacji  $H$ , albo od obu tych czynników równocześnie. Zauważmy, że  $\ln \tau = \ln \tau_0 + H/kT$  liniowo zależy zarówno od entropii aktywacji ( $\ln \tau_0$ ), jak i entalpii aktywacji. Jeśli funkcję rozkładu oznaczmy przez  $G(\ln \tau)$ , to równania (2.1.1), (2.1.4) i (2.1.9a) zastępujemy odpowiednio równaniami [10, 27, 30]:

$$\psi(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_0 e^{-t/\tau} G(\ln \tau) d \ln \tau, \quad (2.4.4)$$

$$\chi_1(\omega) - \chi_\infty = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\psi_0}{1 + \omega^2 \tau^2} G(\ln \tau) d \ln \tau, \quad (2.4.5a)$$

$$\chi_2(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_0 \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} G(\ln \tau) d \ln \tau, \quad (2.4.5b)$$

$$\operatorname{tg}\varphi = \frac{\chi_2(\omega)}{\chi_1(\omega)} \quad (2.4.6)$$

i dodatkowo żądamy, aby funkcja rozkładu  $G(\ln \tau)$  spełniała warunek normalizacyjny:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} G(\ln \tau) d \ln \tau = 1. \quad (2.4.7)$$

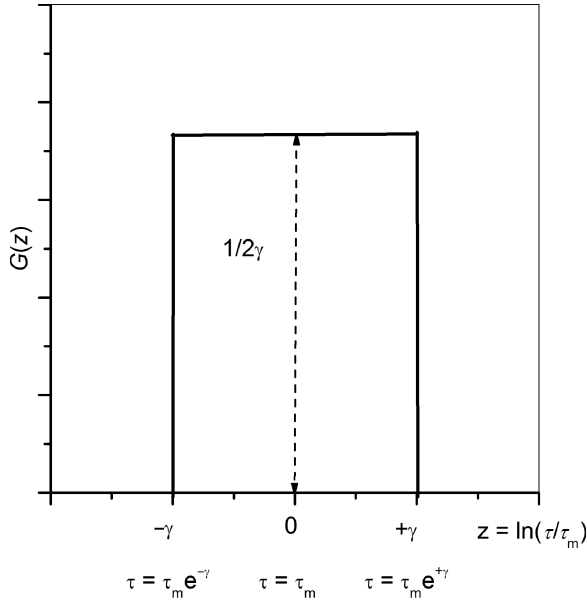
Najprostszą funkcją rozkładu stosowaną w literaturze przedmiotu jest funkcja prostokątna w skali logarytmicznej, tzn. taka, która jest stała w pewnym przedziale, a poza nim równa zero. Wprowadzając zmienną  $z = \ln(\tau/\tau_m)$ , prostokątną funkcję rozkładu można zdefiniować jako:

$$G(z) = \begin{cases} 0 & \text{dla } z > \gamma \\ 1/2\gamma & \text{dla } -\gamma < z < \gamma, \\ 0 & \text{dla } z < -\gamma \end{cases} \quad (2.4.8)$$

gdzie  $\gamma$  jest parametrem opisującym niedebye'owskość procesu, a  $2\gamma$  oznacza szerokość prostokątnej funkcji rozkładu. Wysokość tego rozkładu wyznaczana jest z warunku (2.4.7) i dla funkcji  $G(z)$  danej przez równanie (2.4.8) wynosi  $1/2\gamma$ . Schematycznie funkcję  $G(z)$  przedstawiono na rys. 2.4. W środku rozkładu, dla zmiennej  $z = 0$ , mamy  $\tau = \tau_m$ , a na krańcach odpowiednio dla  $z = \pm\gamma$   $\tau = \tau_m \exp(-\gamma)$  i  $\tau = \tau_m \exp(+\gamma)$ . Warto dodać, że funkcja rozkładu tego typu powinna mieć zastosowanie w tych przypadkach, w których czas relaksacji, z fizycznych powodów, ma ostre ograniczenia i to zarówno od strony długich, jak i krótkich czasów. Na przykład przyjmując, że rozkład  $\tau$  pochodzi wyłącznie od rozmycia entalpii aktywacji  $H$  z wartością średnią  $H_m$ , graniczne wartości  $H$  wynoszą odpowiednio  $H_m - \gamma kT$  i  $H_m + \gamma kT$ . Podstawiając równanie (2.4.8) do równania (2.4.4), mamy:

$$\psi(y) = \frac{\psi_0}{2\gamma} \int_{e^{y-\gamma}}^{e^{y+\gamma}} u^{-1} e^{-u} du = \frac{\psi_0}{2\gamma} (Ei(-e^{y+\gamma}) - Ei(-e^{y-\gamma})), \quad (2.4.9)$$

gdzie wprowadzono zmienną  $u = -t/\tau$  i  $y = \ln(t/\tau_m)$ , a  $Ei(x)$  oznacza funkcję całkowo wykładniczą zdefiniowaną jako:  $Ei(x) = \int_{-\infty}^x u^{-1} e^u du$ .



**Rys. 2.4.** Prostokątna funkcja rozkładu czasów relaksacji

W celu obliczenia dynamicznych funkcji odpowiedzi wprowadzimy oznaczenie  $x = \ln(\omega\tau_m)$  i na składową rzeczywistą uogólnionej podatności  $\chi_1$  otrzymujemy:

$$\chi_1 = \chi_\infty + \psi_0 \left[ 1 - \frac{1}{4\gamma} \ln \left( \frac{1 + e^{2(x+\gamma)}}{1 + e^{2(x-\gamma)}} \right) \right], \quad (2.4.10)$$

a na składową dysypacyjną odpowiednio:

$$\chi_2 = \frac{\psi_0}{2\gamma} (\operatorname{arctg}(e^{x+\gamma}) - \operatorname{arctg}(e^{x-\gamma})). \quad (2.4.11)$$

Oczywiście, tangens kąta strat można otrzymać, dzieląc równanie (2.4.11) przez (2.4.10) lub stosując przybliżenie  $\chi_1 \approx \chi_\infty$ , czyli dzieląc równanie (2.4.10) przez  $\chi_\infty$ . Jasne jest też, że równania (2.4.9)—(2.4.11) przechodzą w równania Debye'a dla  $\gamma \rightarrow 0$ , co łatwo pokazać, obliczając odpowiednie granice. Warto dodać, że w zasadzie dowolny rozkład czasów relaksacji może być aproksymowany przez sumę dostatecznie wąskich prostokątów. Podejście takie znajduje dość liczne zastosowania w praktyce.

Funkcją rozkładu, mającą znacznie klarowniejszą interpretację fizyczną i stosunkowo często stosowaną w opisie danych doświadczalnych, jest tzw. rozkład lognormalny, czyli funkcja Gaussa zmiennej  $z = \ln(\tau/\tau_m)$ :



$$G(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\beta_r} \exp\left(-\frac{z^2}{2\beta_r^2}\right), \quad (2.4.12)$$

gdzie  $\beta_r$  jest odchyleniem standardowym rozkładu (miarą jego szerokości połówkowej),  $\beta_r^{-1}(2\pi)^{-1/2}$  — czynnikiem normującym zapewniającym spełnienie warunku (2.4.7). Zauważmy, że rozkład lognormalny  $G(z)$  ma maksimum dla  $z = 0$ , czyli dla  $\tau = \tau_m$ , i stosunkowo szybko maleje z obu stron, co oznacza odpowiednio mniejsze wkłady składowych silnie różniących się od  $\ln(\tau_m)$ . Na przykład dla  $z = \pm 5\beta_r$  składowe widma czasów relaksacji wynoszą odpowiednio:  $\tau(-5\beta_r) = \tau_m \exp(-5\beta_r)$  i  $\tau(+5\beta_r) = \tau_m \exp(+5\beta_r)$ , a funkcja  $G(z)$  jest już prawie zerowa.

Sens fizyczny rozkładu (2.4.12) jest względnie jasny. Stosuje się go wszędzie tam, gdzie mamy do czynienia z przypadkowymi czynnikami wpływającymi na symetryczne rozmycie logarytmu czasu relaksacji wokół jego wartości średniej  $\ln(\tau_m)$ , czyli wokół średniej wartości  $\ln(\tau_{0m}) + H_m/kT$ . Przypadkowość, opisywana funkcją Gaussa, często występuje w przyrodzie i dotyczy sytuacji, w której bardzo wiele czynników wpływa na wynik obserwacji, a żaden z nich nie ma charakteru dominującego. Schematycznie funkcję  $G(z)$  zadaną równaniem (2.4.12) przedstawiono na rys. 2.5.

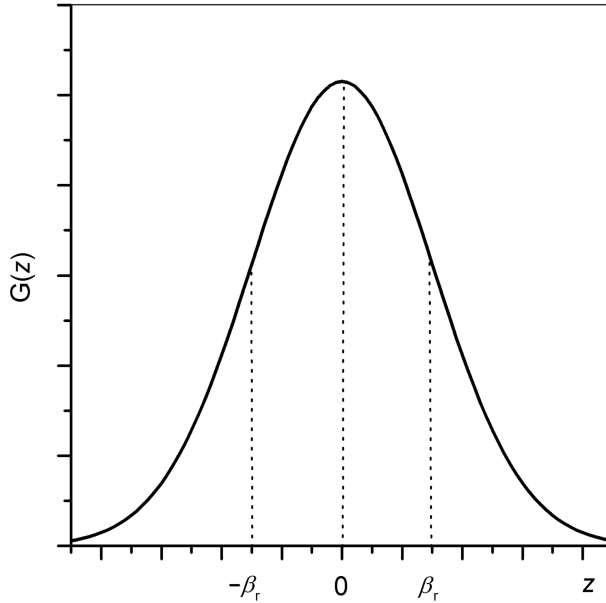
Zgodnie z równaniem (2.4.4), funkcja relaksacji  $\psi(t)$  z rozkładem gaussowskim wyraża się całką [10]:

$$\psi(t) = \frac{\psi_0}{\sqrt{2\pi}\beta_r} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{t}{\tau_m e^z}\right) \exp\left(-\frac{z^2}{2\beta_r^2}\right) dz, \quad (2.4.13a)$$

gdzie, jak uprzednio,  $z = \ln(\tau/\tau_m)$ , co oznacza, że  $\tau = \tau_m e^z$ . Całka (2.4.13a) nie ma reprezentacji analitycznej i w analizie danych doświadczalnych musi być obliczana numerycznie. W tym celu wygodniej jest przedstawić ją w postaci:

$$\psi(y) = \frac{\psi_0}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\exp(y - \sqrt{2}\beta_r u)) \exp(-u^2) du, \quad (2.4.13b)$$

gdzie wykorzystano podstawienie  $y = \ln(t/\tau_m)$  i zastosowano zmianę zmiennej całkowania  $z = \sqrt{2}\beta_r u$ . W praktycznych obliczeniach granice całkowania  $\pm\infty$  zastępuje się wartościami  $\pm 3\beta_r$ , które odpowiadają w zasadzie zerowym ogonom funkcji Gaussa. Na rys. 2.6 przedstawiono funkcję relaksacji liczoną ze wzoru (2.4.13b) dla  $\beta_r = 0$  (proces Debye'a),  $\beta_r = 1$  i  $\beta_r = 5$ , przy tym samym natężeniu  $\psi_0$  i wartości parametru  $\tau_m$ . Zmiana krzywizny funkcji wykładniczej (przy  $\beta_r = 0$ ) wprowadzona rozkładem stałych czasowych jest dobrze widoczna.



**Rys. 2.5.** Rozkład lognormalny czasów relaksacji — funkcja Gaussa zmiennej  $z$  (równanie (2.4.12))

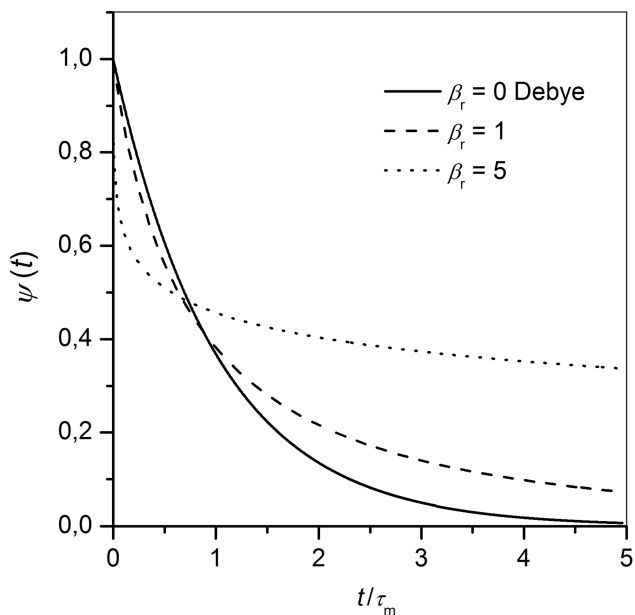
Składowe  $\chi_1$  i  $\chi_2$  uogólnionej podatności wyrażają się następująco:

$$\chi_1(\omega) = \chi_\infty + \frac{\psi_0}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(-u^2)}{1 + \exp(2(x + \sqrt{2}\beta_r u))} du \quad (2.4.14)$$

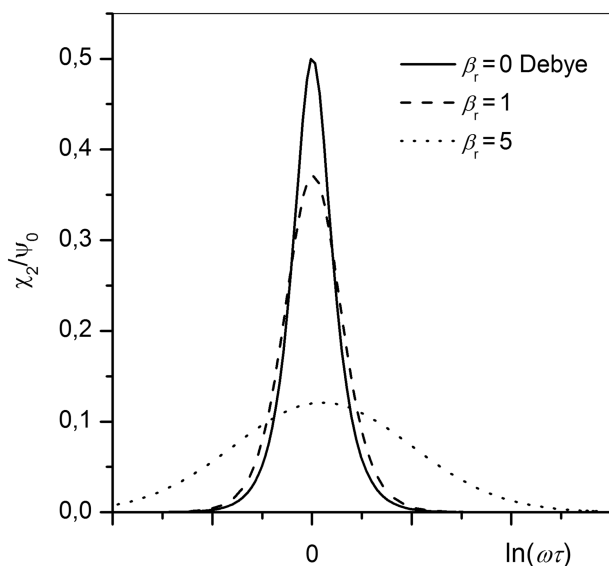
i

$$\chi_2(\omega) = \frac{\psi_0}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(-u^2)}{\exp(-(x + \sqrt{2}\beta_r u)) + \exp(x + \sqrt{2}\beta_r u)} du, \quad (2.4.15)$$

gdzie skorzystano z podstawienia  $x = \ln(\omega\tau_m)$ , co daje  $\omega\tau = \exp(x + z)$ . Na rys. 2.7 zaprezentowano  $\chi_2(\omega)/\psi_0$  obliczone z równania (2.4.15) dla  $\beta_r = 0$  (proces Debye'a),  $\beta_r = 1$  i  $\beta_r = 5$ . Widać, że wraz ze wzrostem odchylenia standardowego  $\beta_r$  maksimum  $\chi_2(\omega)$ , położone w punkcie  $\ln(\omega\tau_m) = 0$ , poszerza się symetrycznie z obu stron (w stosunku do krzywej Debye'a), a jego wysokość maleje, co jest związane z warunkiem normalizacyjnym (2.4.7).



**Rys. 2.6.** Funkcja relaksacji  $\psi(t)$  liczona z lognormalnym rozkładem czasów relaksacji (gaussowski rozkład w skali logarytmicznej) dla różnych wartości odchylenia standardowego  $\beta_r$



**Rys. 2.7.** Składowa dyssypacyjna podatności uogólnionej  $\chi_2/\psi_0$ , liczona z lognormalnym rozkładem czasów relaksacji (gaussowski rozkład w skali logarytmicznej) dla różnych wartości odchylenia standardowego  $\beta_r$

Wspomniano już, że rozkład czasów relaksacji w ogólności może pochodzić od rozmycia  $\tau_0$  (niezależnego od temperatury czynnika przedeksponencjalnego w relacji Arrheniusa (2.4.1)) i/lub entalpii aktywacji  $H$ . Wpływ obu tych czynników na widmo  $\tau$ , przy pewnych dodatkowych założeniach, można rozróżnić. I tak, przyjmując, że zarówno entalpia aktywacji, jak i entropia aktywacji ( $\propto \ln \tau_0$ ) zależą liniowo od pewnego parametru wewnętrznego  $\alpha$  rozmytego gaussowsko wokół swej wartości średniej  $\alpha_m$ , możemy napisać, zgodnie z pracą [10], że:

$$\ln \tau_0 - \ln \tau_{0m} = \text{const.} (\alpha - \alpha_m), \quad (2.4.16a)$$

oraz

$$H - H_m = \text{const.}' (\alpha - \alpha_m), \quad (2.4.16b)$$

gdzie indeks  $m$  oznacza odpowiednie wartości średnie. Z równań (2.4.16) mamy:

$$\ln \tau_0 - \ln \tau_{0m} = \text{const.}'' (H - H_m), \quad (2.4.17)$$

gdzie  $\text{const.}'' = \text{const.}/\text{const.}'$ . Zmienna  $z$  może być zatem wyrażona jako:

$$z = \ln \frac{\tau}{\tau_m} = \ln \tau_0 + \frac{H}{kT} - \ln \tau_{0m} - \frac{H}{kT} = \left( \text{const.}'' + \frac{H}{kT} \right) (H - H_m) \quad (2.4.18)$$

i jest jasne, że jeśli  $z$  jest rozmyte gaussowsko z zerową wartością średnią i odchyleniem standardowym  $\beta_r$ , to  $H$  jest rozmyte ze średnią  $H_m$  i odchyleniem standardowym  $\beta_{rH}$  takim, że:

$$\beta_r = \beta_{rH} \left( \text{const.}'' + \frac{1}{kT} \right), \quad (2.4.19)$$

co prowadzi do:

$$\beta_r = \beta_{r0} + \frac{1}{kT} \beta_{rH}, \quad (2.4.20)$$

gdzie wielkość  $\beta_{r0} = \beta_{rH} \text{const.}''$  może być interpretowana jako odchylenie standardowe rozkładu gaussowskiego na  $\ln \tau_0$ . Przyjmując, że  $\beta_{rH}$  nie zależy od temperatury, co jest oczywiste, jako że entalpia aktywacji z definicji jest temperaturowo niezależna, możemy stwierdzić, że  $\beta_{r0}$  również nie może zależeć od temperatury. Odchylenie standardowe  $\beta_r$  zmiennej  $\ln \tau$  zależy jednak od tempe-

ratury tak, jak pokazuje to równanie (2.4.20). Reasumując, wykonując pomiary  $\beta_r$  w dostatecznie szerokiej skali temperatur, można wyznaczyć  $\beta_{r0}$  i  $\beta_{rH}$  jako parametry linii prostej przewidzianej przez równanie (2.4.20).

Warto także dodać, że skorelowanie obu zmiennych  $\ln \tau_0$  i  $H$  przez wewnętrzny parametr  $\alpha$  wcale nie musi być oczywiste. Przyjmując założenie, że obie zmienne  $\ln \tau_0$  i  $H$  są rozmyte gaussowsko niezależnie, na odchylenie standardowe  $\beta_r$ , przy podobnym jak wcześniej rozumowaniu, dostaje się nieco inny wynik, a mianowicie [10]:

$$\beta_r = \sqrt{\beta_{r0}^2 + \left(\frac{\beta_{rH}}{kT}\right)^2}. \quad (2.4.21)$$

Eksperymentalne rozróżnienie między przypadkami opisanymi równaniami (2.4.20) i (2.4.21) nie wydaje się możliwe z uwagi na trudności wyznaczania temperaturowej zależności parametru  $\beta_r$ . Chodzi tu o to, że pomiary maksimum  $\text{tg}(\varphi) = f(\omega\tau)$  lub  $\chi_2 = f(\omega\tau)$  nie zawsze są możliwe do wykonania w dostatecznie szerokim zakresie temperatur.

**Empiryczny parametr formalny.** W podejściu tym relaksację niedebye'owską opisuje się przez formalną modyfikację równania Debye'a (2.1.4a), wprowadzając parametr  $p_1$ , na ogół z przedziału  $0 < p_1 \leq 1$ , w następujący sposób:

$$\chi(\omega) = \chi_\infty + \frac{\psi_0}{1 - (i\omega\tau)^{p_1}}. \quad (2.4.22a)$$

Część rzeczywista  $\chi(\omega)$ , z wykorzystaniem tożsamości  $i^p = \exp(ip\pi/2)$ , może być zapisana jako:

$$\chi_1 = \chi_\infty + \frac{\psi_0 [1 + (\omega\tau)^{p_1} \cos(\pi p_1 / 2)]}{1 + (\omega\tau)^{2p_1} + 2(\omega\tau)^{p_1} \cos(\pi p_1 / 2)}, \quad (2.4.22b)$$

a część urojona wyraża się przez:

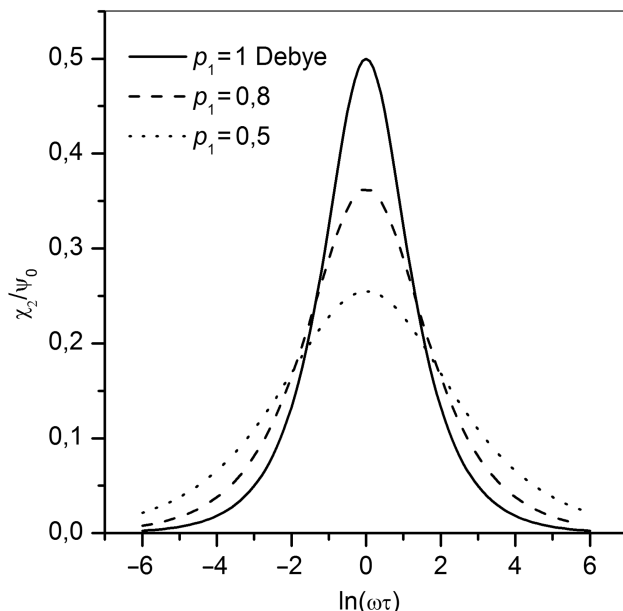
$$\chi_2 = \frac{\psi_0 [(\omega\tau)^{p_1} \sin(\pi p_1 / 2)]}{1 + (\omega\tau)^{2p_1} + 2(\omega\tau)^{p_1} \cos(\pi p_1 / 2)}. \quad (2.4.22c)$$

Oczywiście, dla  $p_1 \rightarrow 1$  równania (2.4.22) przechodzą w równania Debye'a. Na rys. 2.8 przedstawiono  $\chi_2(\omega)/\psi_0$  obliczone z równania (2.4.22c) dla parametru  $p_1 = 1$  (proces Debye'a),  $p_1 = 0,8$  i  $p_1 = 0,5$ . Widać, że wraz z maleniem  $p_1$  obserwowane maksimum zmniejsza swą wysokość i poszerza się symetrycz-

nie w skali logarytmicznej. Jakościowo sytuacja jest bardzo podobna do zaprezentowanej na rys. 2.7. Można pokazać, że równaniom (2.4.22) odpowiada rozkład czasów relaksacji postaci [32]:

$$G(\tau) = \frac{1}{2\pi\tau} \frac{\sin((1-p_1)\pi)}{\cosh[p_1 \ln(\tau / \tau_m)] - \cos[(1-p_1)\pi]}, \quad (2.4.23)$$

którego kształt nie różni się wiele od rozkładu lognormalnego zadanego równaniem (2.4.12).

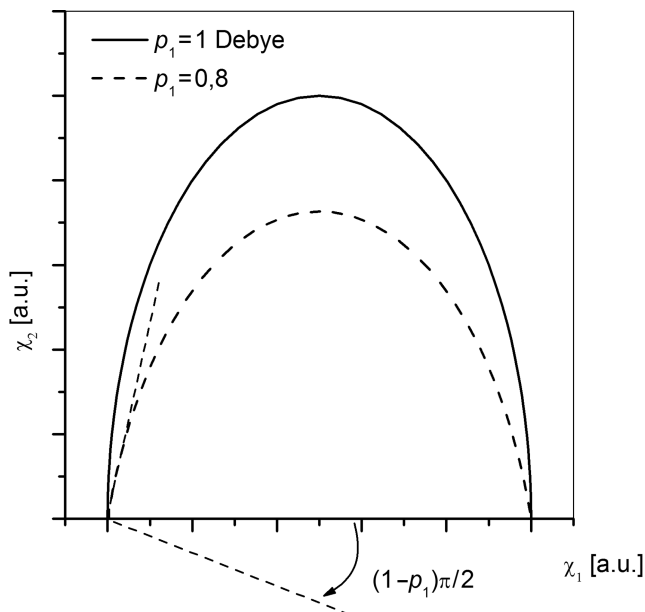


**Rys. 2.8.** Składowa dyssypacyjna podatności uogólnionej  $\chi_2(\omega)/\psi_0$  obliczana z równania (2.4.22c) dla różnych wartości parametru  $p_1$

Dla  $p_1 = 1$  funkcja rozkładu (2.4.23) staje się deltą Diraca (por. równanie (2.11)), a równania (2.4.5) przechodzą w równania Debye'a z  $\tau = \tau_m$ . Redukując  $\omega\tau$  z równań (2.4.22b) i (2.4.22c), otrzymujemy równanie wiążące obie składowe uogólnionej podatności  $\chi_1$  i  $\chi_2$ :

$$\begin{aligned} [\chi_1 - (\chi_\infty + \psi_0 / 2)]^2 + \left[ \chi_2 - \left( \frac{-\psi_0 \operatorname{tg}((1-p_1)\pi / 2)}{2} \right) \right]^2 = \\ = \frac{\psi_0^2}{4 \cos^2((1-p_1)\pi / 2)}. \end{aligned} \quad (2.4.24)$$

Równanie to przedstawia, podobnie jak równanie (2.1.7), półokrąg, którego środek położony jest w  $\chi_1 = \chi_\infty + \psi_0/2$  i  $\chi_2 = -\psi_0 \operatorname{tg}((1-p_1)\pi/2)/2$ , a promień wynosi  $\psi_0/(2\cos((1-p_1)\pi/2))$ . Widać więc, że współrzędna środka okręgu  $\chi_1$  pozostaje bez zmian w stosunku do równania (2.1.7), a  $\chi_2$  staje się ujemna, co oznacza, że na płaszczyźnie zespolonej  $\chi_1 - \chi_2$  leży poniżej osi rzeczywistej. Jasne jest zatem, że przekształcenie opisane równaniem (2.4.22a) oznacza obrót osi układu współrzędnych o kąt  $(1-p_1)\pi/2$ , co schematycznie przedstawiono na rys. 2.9. Zauważmy jeszcze, że  $p_1 = 1$  oznacza debaye'owski półokrąg o promieniu  $\psi_0/2$ .



**Rys. 2.9.** Wykres podatności  $\chi_2$  w funkcji  $\chi_1$  według równania (2.4.24) dla różnych wartości parametru  $p_1$

W literaturze przedmiotu równanie (2.1.4a) modyfikuje się jeszcze w inny sposób niż propozycja przedstawiona jako relacja (2.4.22a). Empiryczny parametr formalny wprowadza się równaniem:

$$\chi(\omega) = \chi_\infty + \frac{\psi_0}{(1-i\omega\tau)^{p_2}}, \quad (2.4.25a)$$

gdzie  $p_2$ , podobnie jak  $p_1$ , jest na ogół z przedziału  $0 < p_1 \leq 1$ . Część rzeczywista równania (2.4.25a) może być zapisana jako:

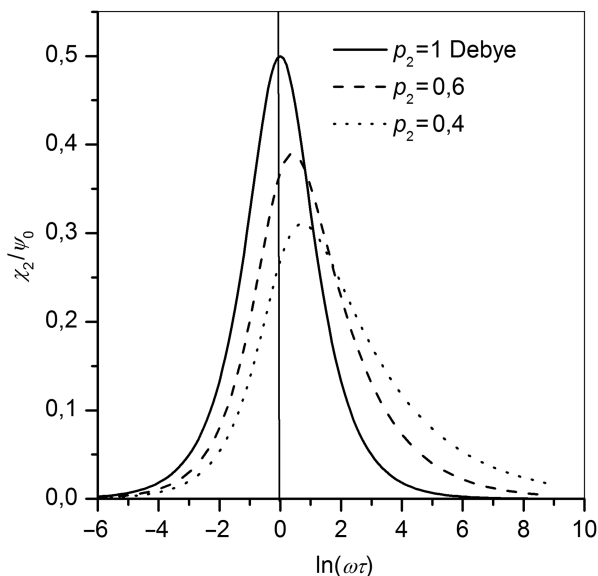
$$\chi_1 = \chi_\infty + \psi_0 (\cos(\alpha))^{p_2} \cos(p_2 \alpha), \quad (2.4.25b)$$

a część urojona w postaci:

$$\chi_2 = \psi_0 (\cos(\alpha))^{p_2} \sin(p_2 \alpha), \quad (2.4.25c)$$

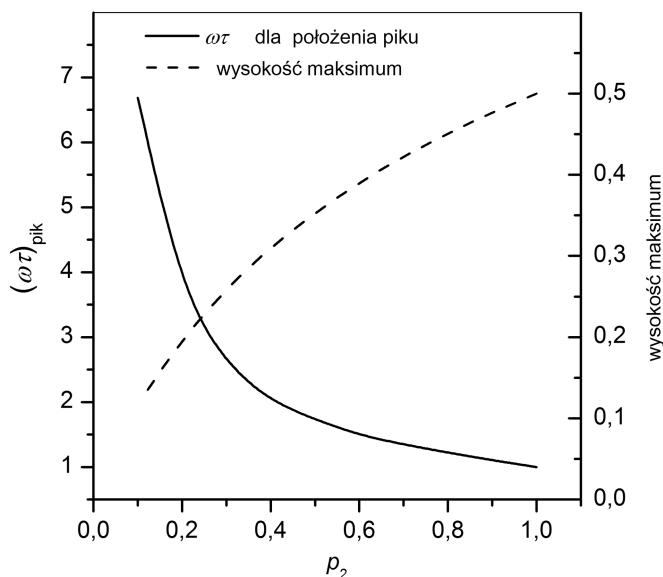
gdzie  $\alpha$  jest nowo wprowadzoną zmienną, wygodną do przedstawiania równań (2.4.25), taką, że  $\omega\tau = \text{tg}\alpha$ . Na rys. 2.10 przedstawiono  $\chi_2 = f(\ln(\omega\tau))$  dla wartości parametru  $p_2 = 1$  (Debye),  $p_2 = 0,6$  i  $p_2 = 0,4$ . Widać, że malenie parametru  $p_2$  powoduje spadek wysokości maksimum oraz jego przesunięcie w kierunku wyższych wartości  $\omega\tau$ . Oczywiście, wiąże się to z pojawieniem się w opisie procesu relaksacyjnego pewnej istotnej asymetrii w skali  $\ln(\omega\tau)$ . Tego typu asymetrii często spotyka się w pracach eksperymentalnych i w zasadzie były motorem w poszukiwaniu parametru, który mógłby je opisać ilościowo. Na rys. 2.11 przedstawiono wysokość maksimum (2.4.25c) oraz wartości  $\omega\tau$  liczone dla położenia tegoż maksimum (oznaczone jako  $(\omega\tau)_{\text{pik}}$ ) w funkcji parametru  $p_2$ . Przesunięcie maksimum w stronę  $\ln(\omega\tau) > 0$  oznacza, dla pomiarów częstotliwościowych prowadzonych w stałej temperaturze (przy stałym  $\tau$ ), przesunięcie w stronę wyższych częstotliwości. Przesunięcie to, przy pomiarach temperaturowych prowadzonych przy stałej częstotliwości, oznacza przesunięcie maksimum w stronę niższych temperatur, czyli do wyższych wartości czasu relaksacji  $\tau$ .

Równania (2.4.25b) i (2.4.25c) przedstawia się też w postaci  $\chi_2 = f(\chi_1)$ , co wykreślono na rys. 2.12 dla różnych wartości parametru  $p_2$  ( $p_2 = 1$  (Debye),  $p_2 = 0,5$  i  $p_2 = 0,2$ ). Widać, że w tym przypadku półokręgi przewidziane rów-



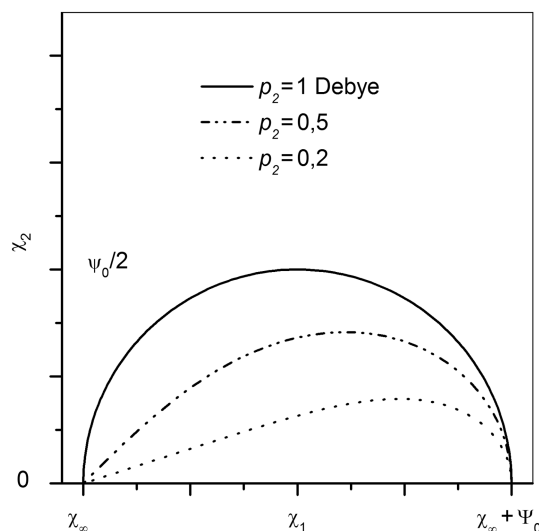
**Rys. 2.10.** Składowa dyssypacyjna podatności uogólnionej  $\chi_2(\omega)/\psi_0$  obliczana z równania (2.4.25c) dla różnych wartości parametru  $p_2$





**Rys. 2.11.** Wysokość maksimum składowej dyssypacyjnej podatności uogólnionej opisanej równaniem (2.4.25c) oraz wartości  $\omega\tau$  dla położenia maksimum  $(\omega\tau)_{\text{pik}}$  wyznaczona w funkcji parametru  $p_2$

nianiami (2.1.7) lub (2.4.24) są silnie deformowane, co wiąże się z faktem przesuwania się widma w stronę wyższych częstotliwości wraz z maleniem parametru  $p_2$ .



**Rys. 2.12.** Wykres podatności  $\chi_2$  w funkcji  $\chi_1$  według równania (2.4.24) dla różnych wartości parametru  $p_2$

## 2.5. Relaksacja niesprężysta – modelowanie reologiczne

Wspomniano już, że reakcję ciała stałego na przyłożenie niewielkiego, jednoosiowego naprężenia  $\sigma$  ( $\sigma = \sigma_{zz}$ ) w pierwszym przybliżeniu opisuje relacja Hooke'a (1.2). Pierwsze przybliżenie oznacza w tym przypadku założenie, że reakcja materiału na przyłożenie  $\sigma$  jest natychmiastowa (równanie (1.2) jest bezczasowe), a udział w deformacji struktury defektowej rzeczywistego ciała stałego, który musi zależeć od czasu, może być pominięty.

Ogólnie rzecz biorąc, każdy defekt strukturalny (lub atom domieszkowy), który lokalnie obniża symetrię otoczenia, może orientować się w polu zewnętrznego naprężenia. Oczywiście, prowadzi to do pojawienia się w układzie dodatkowej deformacji, nazywanej deformacją niesprężystą, która jest funkcją czasu. Na przykład orientacja pola naprężeń wokół defektu punktowego, w zewnętrznym polu, oznacza częstsze przejścia dyfuzyjne tegoż defektu do takich pozycji, które w swej średniej obniżają energię układu, i co za tym idzie — dają wkład do makroskopowej deformacji materiału [10, 27, 30, 33]. Weźmy atom międzywęzłowy umieszczony w luce oktaedrycznej struktury bcc (np.: węgiel, azot lub tlen), który tworzy dipol sprężysty o symetrii tetragonalnej. Dwa atomy osnowy leżące na osi dipola są nieco rozepchnięte, a pozostałe cztery, leżące w jednej płaszczyźnie prostopadłej do osi, nieco zbliżone do siebie (por. rozdział 7.1, rys. 7.1). Oznacza to, że atom międzywęzłowy, przechodząc w procesie dyfuzji z jednej luki do drugiej, zmienia orientację osi głównej dipola sprężystego, czyli może ustawiać się w stosunku do kierunku zewnętrznego naprężenia. Takie ustawianie się defektów (w średniej) jest powodem pojawiania się w układzie makroskopowego odkształcenia niesprężystego. Przykładem defektu, który lokalnie nie zmienia symetrii układu, może być wakans w strukturze bcc. Pole naprężeń wokół takiego defektu nie wyróżnia żadnego kierunku, a zatem nie może powodować odkształcenia niesprężystego.

Ogólnie, niesprężystość (w obszarze stosowalności relacji Hooke'a) ciał stałych zdefiniowana jest trzema postulatami [10]:

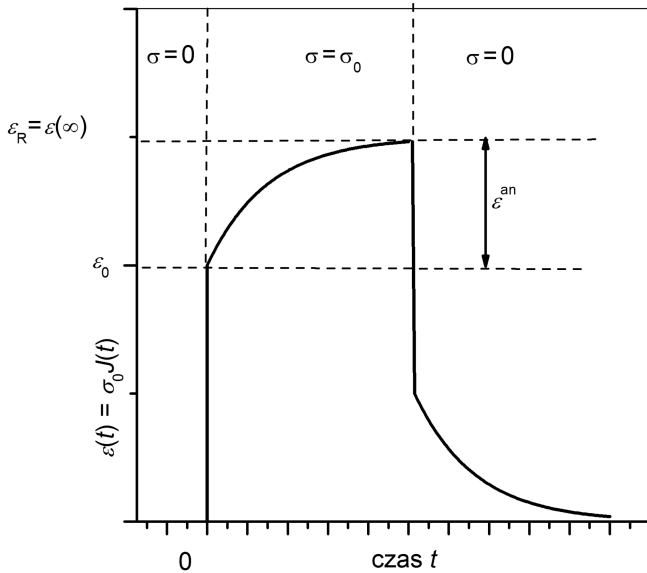
- 1) dla każdego naprężenia  $\sigma$  istnieje zawsze równowagowe odkształcenie  $\varepsilon$  (i odwrotnie),
- 2) równowagowe odkształcenie  $\varepsilon$  jest osiągane przez układ po dostatecznie długim czasie,
- 3) związek między  $\sigma$  a  $\varepsilon$  jest liniowy.

Postulat pierwszy zapewnia pełną odwracalność zjawisk niesprężystych, co może być spełnione tylko dla stosunkowo małego naprężenia, a postulat drugi stwierdza, że odwracalność ta jest funkcją czasu. Najogólniejszy związek liniowy między  $\sigma$  a  $\varepsilon$  (postulat trzeci) przyjmowany w ramach LRT ma postać [10, 27—30]:

$$\varepsilon(t) = \int_{-\infty}^t J(t-t') \frac{d\sigma}{dt'} dt', \quad (2.5.1)$$

gdzie  $J(t)$  jest podatnością mechaniczną. Widać więc, że równanie (2.5.1) jest odpowiednikiem równania (1.11), gdzie wielkość mierzoną  $C$  stanowi deformacja  $\varepsilon$ , co implikuje, że  $C^{\text{eq}} = 0$ , a polem zaburzającym równowagę termodynamiczną  $F$  — naprężenie  $\sigma$ . Podatność mechaniczna  $J(t)$  odgrywa zatem rolę funkcji  $Y(t)$ , czyli funkcji odpowiedzi na włączenie zewnętrznego pola. Sens fizyczny równania (2.5.1) (jak również (1.11)) jest jasny. Wkład do deformacji mierzonej w chwili  $t$  dają wszystkie przyczynki typu  $Jd\sigma$  wycałkowane od  $-\infty$  do chwili  $t$ .

Na rys. 2.13 schematycznie przedstawiono reakcję ciała niesprężystego na przyłożenie stałego naprężenia  $\sigma = \sigma_0$  w chwili  $t = 0$ . Dla  $\sigma \neq 0$  odkształcenie natychmiast osiąga wartość  $\varepsilon_0 = J_U \sigma_0$  ( $J_U$  — podatność niezrelaksowana (*unrelaxed compliance*)) i wzrasta z pewną stałą czasową  $\tau_\sigma$  do wartości równowagowej  $\varepsilon_R = J_R \sigma_0$  ( $J_R$  — podatność zrelaksowana (*relaxed compliance*)). Procesowi temu odpowiada pojawienie się deformacji niesprężystej  $\varepsilon^{\text{an}}$  (*anelastic deformation*) zdefiniowanej jako:



Rys. 2.13. Reakcja ciała niesprężystego na przyłożenie stałego naprężenia  $\sigma = \sigma_0$  w chwili  $t = 0$

$$\varepsilon^{\text{an}}(t) = \varepsilon(t) - \varepsilon_0, \quad (2.5.2)$$

która w równowadze przy  $\sigma \neq 0$  wynosi  $\varepsilon^{\text{an}} = \varepsilon_R - \varepsilon_0$ . Różnica  $J_R - J_U = \delta J$  nosi nazwę defektu podatności mechanicznej. Jeśli w chwili  $t = t_1$ , niekoniecz-

nie po osiągnięciu stanu równowagi, naprężenie zostanie wyłączone, to  $\varepsilon(t_1)$  zmaleje skokowo o wartość  $\varepsilon_0$  i dla  $t > t_1$   $\varepsilon^{an}$  relaksuje do zera. Czasami relaksacja ta nazywana jest opóźnieniem mechanicznym (EAE — *elastic aftereffect*). W podobny sposób zachowuje się ciało niesprężyste, gdy naprężenie  $\sigma$  jest zmieniane tak, aby utrzymywać stałe odkształcenie materiału. Mówimy wtedy o relaksacji naprężeń, dla której stałą czasową oznaczamy jako  $\tau_\varepsilon$ , w odróżnieniu od  $\tau_\sigma$ , który jest czasem relaksacji dla stałego naprężenia. Różnica między  $\tau_\varepsilon$  a  $\tau_\sigma$  jest na ogół niewielka i można pokazać, że średni czas relaksacji  $\tau = \sqrt{\tau_\varepsilon \tau_\sigma}$  [10, 30].

Podkreślmy raz jeszcze, że wzrost odkształcenia przy stałym  $\sigma$  wiąże się z dochodzeniem układu do nowej równowagi termodynamicznej, czyli z pewnym procesem mikroskopowym, którym może być na przykład nowe rozmieszczenie defektów strukturalnych ciała stałego zachodzące na drodze dyfuzji. Zewnętrzne naprężenie  $\sigma$  oddziałuje z polem naprężeń wokół defektu strukturalnego i modyfikuje jego przemieszczanie się tak, że w układzie pojawia się makroskopowa deformacja niesprężysta.

Zachowanie się niesprężyste ciała stałego modeluje się na podstawie tzw. modeli reologicznych. Termin ten odnosi się do budowania modelu ciała stałego z zastosowaniem mechanicznych układów zastępczych. Elementami takich układów są sprężynki i różnego typu amortyzatory tłoczkowe. Sprężyny o charakterystyce  $\varepsilon = J\sigma$  opisują liniową sprężystość ciała stałego, amortyzatory zaś na ogół o charakterystykach nieliniowych — liniową bądź nieliniową niesprężystość, plastyczność, wiskosprężystość itd. Najprostszym amortyzatorem jest tzw. tłoczek newtonowski o charakterystyce:

$$\sigma = \eta \frac{d\varepsilon}{dt}, \quad (2.5.3)$$

który opisuje newtonowskie płynięcie materiału cieczipodobnego o współczynniku lepkości  $\eta$ . Inne amortyzatory tłoczkowe, np. opisujące nienewtonowskie płynięcie materiału, mogą mieć charakterystyki typu:

$$\sigma = \lambda \left( \frac{d\varepsilon}{dt} \right)^p, \quad (2.5.4)$$

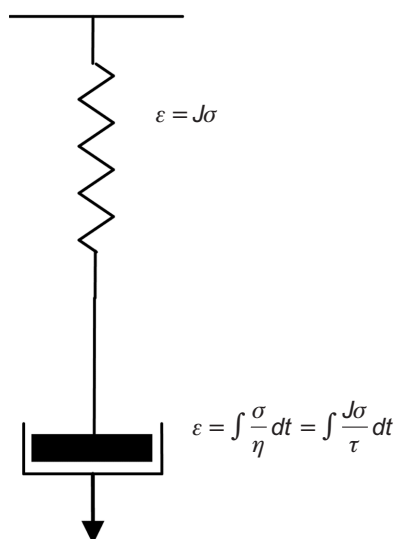
gdzie  $\lambda$  i  $p$  są parametrami modelu. Dla innych elementów tego typu określa się naprężenia lub odkształcenia odcięcia (z góry lub z dołu), powyżej lub poniżej których element nie reaguje na zewnętrzne zaburzenie [30].

W modelowaniu reologicznym korzysta się z reguł wynikających z podstawowych praw fizyki (równania statyki), podobnych do równań Kirchhoffa dla obwodów z prądem. W przypadku różnych elementów połączonych szeregowo naprężenia w każdym z nich są takie same, a odkształcenie całości jest sumą odkształceń

poszczególnych części składowych. W przypadku elementów połączonych równolegle odkształcenia na każdym z nich są te same, a naprężenie działające na całość jest sumą naprężeń występujących na gałęziach równoległych.

Rozpatrzmy stosunkowo prosty, lecz ważny model, który składa się ze sprężynki i newtonowskiego amortyzatora połączonych szeregowo tak, jak to ilustruje rys. 2.14. W tym modelu, nazywanym w literaturze przedmiotu modelem Maxwella, równanie różniczkowe opisujące czasową ewolucję odkształcenia otrzymuje się, sumując odkształcenia na sprężynie ( $J\sigma$ ) i amortyzatorze ( $\int(\sigma/\eta)dt$ ), co po zróżniczkowaniu daje:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = J \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta}. \quad (2.5.5)$$



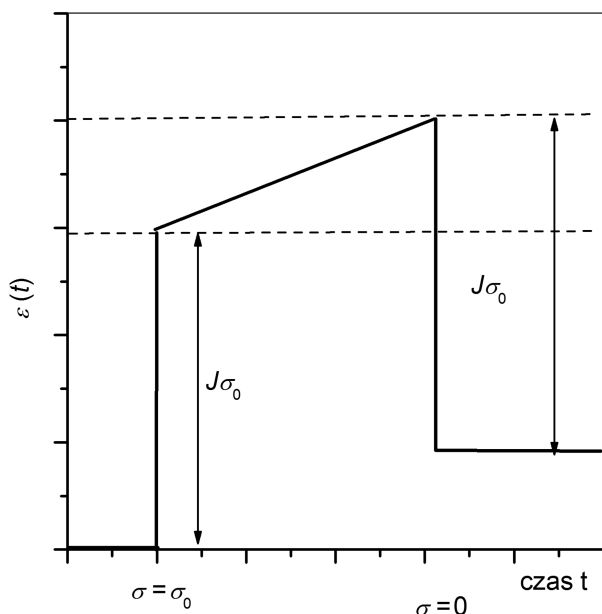
**Rys. 2.14.** Model reologiczny ciała stałego, tzw. model Maxwella — sprężyna i amortyzator połączone szeregowo

Rozwiązaniem równania (2.5.5) dla naprężenia stałego  $\sigma = \sigma_0$ , z oczywistym warunkiem początkowym  $\varepsilon(0) = J\sigma_0$ , jest:

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma_0}{\eta} t + \varepsilon(0) \quad (2.5.6)$$

i widać, że odkształcenie  $\varepsilon(t)$  rośnie liniowo z czasem. Model Maxwella opisuje zatem liniowe płynięcie materiału, które nie ma charakteru odwracalnego. Podatność mechaniczna układu (a nie sprężyny), zdefiniowana jako  $J(t) = \varepsilon(t)/\sigma_0$ , zgodnie z równaniem (2.5.6), jest również liniową funkcją czasu. Tego typu proces nazywany jest w literaturze relaksacją wiskosprężystą lub —

czasami — wiskoplastyczną, w zależności od przyjętej definicji procesu deformacji plastycznej. Schematycznie zobrazowano to na rys. 2.15, gdzie wykreślono  $\varepsilon(t)$  dla modelu Maxwella w funkcji czasu przed i po przyłożeniu stałego naprężenia. Zwróćmy uwagę, że w tym modelu wyłączenie zewnętrznego zaburzenia (naprężenia) nie zeruje, bo nie może, odkształcenia amortyzatora.



Rys. 2.15. Odształcenie w funkcji czasu dla modelu Maxwella

Rozwiązanie równania (2.5.5) dla naprężenia oscylującego, czyli w domenie częstotliwościowej, otrzymamy, podstawiając  $\sigma = \sigma_0 \exp(i\omega t)$  i  $\varepsilon = \varepsilon_0 \exp[i(\omega t - \varphi)]$ , gdzie  $\sigma_0$  i  $\varepsilon_0$  to amplitudy zmian, odpowiednio — naprężenia i odkształcenia, a  $\varphi$  jest kątem przesunięcia fazowego między  $\sigma$  a  $\varepsilon$ . Zwróćmy uwagę, że w tej konwencji odkształcenie jest opóźnione względem naprężenia — zob. komentarz dotyczący równania (2.1.4). Po tych podstawieniach oraz przyrównaniu części rzeczywistej i urojonej do siebie z równania (2.5.5) otrzymujemy:

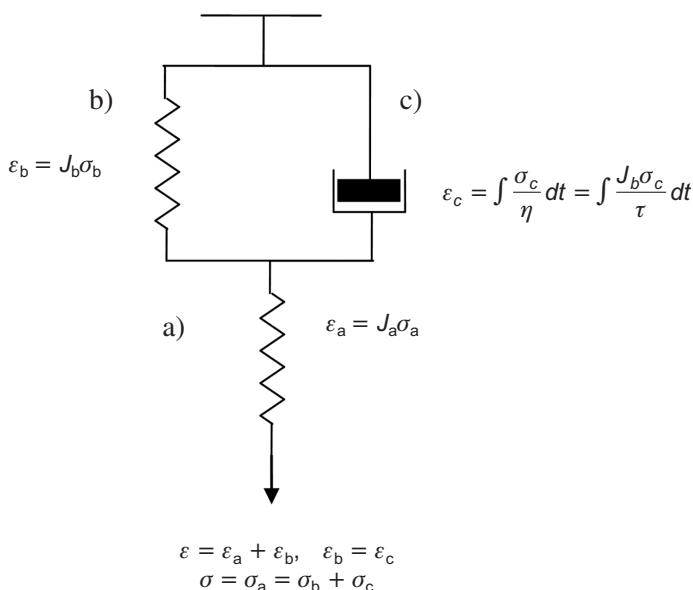
$$\omega \varepsilon_0 \cos \varphi = J \omega \sigma_0 \quad \text{oraz} \quad \omega \varepsilon_0 \sin \varphi = \frac{\sigma_0}{\eta}, \quad (2.5.7)$$

co na tangens kąta strat daje wyrażenie:

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{1}{\omega \tau}, \quad (2.5.8)$$

gdzie  $\tau$  jest stałą czasową relaksacji wiskosprężystej zdefiniowaną jako  $\tau = J\eta$  i ma charakter parametru modelu. Szczegółowa dyskusja równania (2.5.8) zaprezentowana zostanie w rozdziale 7.4.

Bardziej złożony model reologiczny, opisujący realne zachowanie się ciała stałego przy przyłożeniu zewnętrznego pola zaburzającego równowagę, przedstawia rys. 2.16. Składa się on ze sprężyny (a), połączonej szeregowo z równoległym układem sprężyny (b), i amortyzatora newtonowskiego (c). W literaturze przedmiotu nosi on nazwę modelu standardowego ciała niesprężystego, a układ równoległy złożony ze sprężyny i amortyzatora nazywany jest modelem Voigta. Jeśli do takiego modelu w chwili  $t = 0$  zostanie przyłożone naprężenie, to sprężyna (a) zareaguje odkształceniem natychmiastowym (w chwili  $t = 0$ ), a deformacja układu równoległego, dzięki amortyzatorowi, jest równa zero. Z upływem czasu amortyzator ulega deformacji i naprężenie przechodzi na sprężynę (b). Zauważmy, że sytuacja jest analogiczna do ładowania kondensatora przez opornik.



**Rys. 2.16.** Reologiczny model standardowego ciała niesprężystego — sprężyna (a) połączona szeregowo z układem równoległym sprężyny (b) i tłoczka (c)

W przypadku układu z rys. 2.16 odkształcenie  $\varepsilon = \varepsilon_a + \varepsilon_b$  i  $\varepsilon_b = \varepsilon_c$ , a ponadto naprężenie  $\sigma = \sigma_a = \sigma_b + \sigma_c$ . Przyjmując również oznaczenia  $\varepsilon_a = J_a \sigma_a$ ,  $\varepsilon_b = J_b \sigma_b$  i  $\varepsilon_c = \int (\sigma_c / \eta) dt$ , co jest równoważne  $d\varepsilon_c / dt = \sigma_c / \eta$ , możemy napisać równanie różniczkowe dla tego modelu [10, 30]:

$$(J_a + J_b)\sigma + \tau J_a \frac{d\sigma}{dt} = \varepsilon + \tau \frac{d\varepsilon}{dt}, \quad (2.5.9)$$

gdzie wprowadzono, jak uprzednio, stałą czasową układu  $\tau$ , zdefiniowaną jako  $\tau = \eta J_b$ . Rozwiązanie równania (2.5.9) dla stałego naprężenia  $\sigma = \sigma_0$  może zostać zapisane jako:

$$\varepsilon(t) = J_a \sigma_0 + J_b \sigma_0 (1 - \exp(-t/\tau)) \quad (2.5.10a)$$

lub

$$J(t) = J_a + J_b (1 - \exp(-t/\tau)), \quad (2.5.10b)$$

z uwzględnieniem, że podatność mechaniczna układu  $J(t) = \varepsilon(t)/\sigma_0$ . Widać więc, że  $J(t)$  w reakcji na zewnętrzne zaburzenie rośnie od wartości  $J_a$  w chwili  $t = 0$  do  $J_a + J_b$  dla  $t \rightarrow \infty$ , co oczywiście odpowiada relaksacji debye'owskiej. Podatność sprężyny jest odpowiednikiem podatności niezrelaksowanej  $J_U$ ,  $J_R = J_a + J_b$ , a różnica  $J_R - J_U = \delta J (= J_b)$  jest defektem podatności mechanicznej. Równanie (2.5.10b) odpowiada zatem funkcji odpowiedzi  $Y(t)$  zadanej równaniem (2.3b). Dodajmy jeszcze, że wyłączenie naprężenia w dowolnej chwili  $t$  powoduje natychmiastowy skok podatności  $J(t)$  o wartość  $J_U$  i relaksowanie do wartości zero, zgodnie z funkcją  $\delta J \exp(-t/\tau)$ . Zachowanie się  $J(t)$  w przypadku standardowego ciała niesprężystego (równanie (2.5.9)) schematycznie przedstawiono na rys. 2.13. Zauważmy jeszcze, że  $\varepsilon(t) = \sigma J(t)$ , co oznacza, że funkcja relaksacji  $\psi(t)$ , dla modelu standardowego ciała niesprężystego, jest równa  $\psi(t) = \psi_0 \exp(-t/\tau) = \delta J \exp(-t/\tau)$ . Wprowadzając te nowe zmienne do równania (2.5.10b), otrzymamy:

$$J(t) = J_U + \delta J (1 - \exp(-t/\tau)). \quad (2.5.10c)$$

Jeśli zewnętrzne naprężenie jest oscylacją  $\sigma = \sigma_0 \exp(i\omega t)$ , to odkształcenie, w stosunku do naprężenia, będzie przesunięte w fazie o kąt  $\varphi$  taki, że  $\varepsilon = \varepsilon_0 \exp[i(\omega t + \varphi)] = (\varepsilon_1 + i\varepsilon_2) \exp(i\omega t)$ , gdzie  $\varepsilon_1 = \varepsilon_0 \cos(\varphi)$ , a  $\varepsilon_2 = \varepsilon_0 \sin(\varphi)$ . Wstawiając przytoczone zależności do równania (2.5.9), na  $J(\omega) = \varepsilon/\sigma$  otrzymujemy:

$$J(\omega) = J_U + \frac{\delta J}{1 - i\omega\tau} \quad (2.5.11a)$$

i po rozbiciu na część rzeczywistą oraz urojoną mamy:



$$J_1(\omega) = J_U + \frac{\delta J}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (2.5.11b)$$

$$J_2(\omega) = \delta J \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (2.5.11c)$$

$$\operatorname{tg}(\varphi) = \frac{J_2(\omega)}{J_1(\omega)} = \frac{\delta J \omega \tau}{J_U + \delta J + J_U \omega^2 \tau^2} \approx \frac{\delta J}{J_U} \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} = \Delta \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (2.5.11d)$$

gdzie  $J_1$  i  $J_2$  są zdefiniowane odpowiednio:  $J_1 = \varepsilon_1/\sigma$  i  $J_2 = \varepsilon_2/\sigma$ , a  $\Delta = \delta J/J_U$  nazywane jest natężeniem relaksacji. Oczywiście, równania (2.5.11) przedstawiają relaksację typu Debye'a, a odpowiednie wielkości dla podatności uogólnionej  $\chi(\omega)$  (równania (2.1.4)) możemy zidentyfikować jako:  $\chi_1 = J_1$ ,  $\chi_2 = J_2$ ,  $\chi_\infty = J_U$  (indeks  $\infty$  odpowiada granicznej wartości dla  $\omega \rightarrow \infty$ ), i  $\psi_0 = \delta J$  — wartość funkcji relaksacji w zerze. Przybliżenie  $\psi_0 \ll \chi_\infty$  jest w tym przypadku dobrze spełnione, ponieważ  $\delta J \ll J_U$ , a natężenia procesów  $\Delta$  rzędu  $10^{-2}$  zaliczają się raczej do dużych wartości.

Wydaje się oczywiste, że modele reologiczne, aczkolwiek jakościowo opisują zachowanie się ciała niesprężystego, nie mogą zastąpić poprawnych modeli mikroskopowych. Na poziomie atomowym przemieszczanie się defektów strukturalnych odpowiedzialnych za niesprężystość materiału kontrolowane jest przez dyfuzję. W związku z tym ważne wyrażenia na  $J(t)$  i  $J(\omega)$  można otrzymać, stosując twierdzenia o fluktuacji i dyssypacji. W ramach LRT dowodzi się, że reakcja układu na przyłożenie zewnętrznego pola jest związana z fluktuacjami termicznymi, powstającymi samorzutnie w układzie, na który nie działają siły zewnętrzne. Funkcje  $J(t)$  i  $J(\omega)$  wyznaczone przy  $\sigma \neq 0$  można powiązać z fluktuacjami termicznymi odkształcenia przy  $\sigma = 0$ . Jeśli hamiltonian układu niezaburzonego przez  $\sigma$  oznaczymy jako  $\mathcal{H}_0$ , to hamiltonian układu z  $\sigma \neq 0$  możemy zapisać w postaci [27, 28, 31]:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 - V\varepsilon\sigma, \quad (2.5.12)$$

gdzie  $V$  jest objętością badanej próbki, a iloczyn  $V\varepsilon$  odpowiada wielkości  $A$  z rozdziału 2.3 (równanie 2.3.1). Oczywiście, oznacza to, że funkcje korelacyjne  $\langle A(0)C(t) \rangle_{\text{eq}}$  muszą być zastąpione odpowiednimi funkcjami autokorelacyjnymi  $\langle \varepsilon(0)\varepsilon(t) \rangle_{\text{eq}}$ . Statyczna podatność  $J(t)$  wyraża się wzorem (zob. równanie (2.3.2)):

$$J(t) = J_U + \beta V [\langle \varepsilon^2(0) \rangle_{\text{eq}} - \langle \varepsilon(0)\varepsilon(t) \rangle_{\text{eq}}], \quad (2.5.13)$$

a dynamiczna podatność odpowiednio:

$$J(\omega) = J_U + \beta V \left[ \langle \varepsilon^2(0) \rangle_{\text{eq}} + i\omega \int_0^{\infty} dt e^{i\omega t} \langle \varepsilon(0)\varepsilon(t) \rangle_{\text{eq}} \right], \quad (2.5.14)$$

gdzie  $\langle \rangle_{\text{eq}}$ , jak uprzednio, oznacza średnią termodynamiczną po stanach własnych niezaburzonego hamiltonianu  $\mathcal{H}_0$ , a więc w równowadze przy  $\sigma = 0$ . Autokorelacyjna funkcja  $\langle \varepsilon(0)\varepsilon(t) \rangle_{\text{eq}}$  zanika z czasem, jak reakcja ciała niesprężystego na przyłożenie zewnętrznego naprężenia  $\sigma$ . Oczywiście,  $\langle \varepsilon \rangle_{\text{eq}} = 0$ , a  $\langle \varepsilon^2 \rangle \neq 0$ .

Z równań (2.5.13) i (2.5.14) otrzymujemy ważne związki między autokorelacyjną funkcją w zerze  $\langle \varepsilon^2(0) \rangle_{\text{eq}}$  i  $\delta J$ , a mianowicie:

$$\delta J = J(t \rightarrow \infty) - J_U = J(\omega = 0) - J_U = \beta V \langle \varepsilon^2(0) \rangle_{\text{eq}}. \quad (2.5.15)$$

## 2.6. Relaksacja dielektryczna

Dielektryki są dobrymi izolatorami z opornością właściwą na ogół większą od  $M\Omega\text{m}$  (w przypadku metali wartość ta jest rzędu ułamków  $\mu\Omega\text{m}$ ). Cząsteczki (drobiny), z których zbudowany jest dielektryk, charakteryzuje zlokalizowany elektryczny moment dipolowy  $\mathbf{m}_e$ , który w najprostszym przypadku może być zdefiniowany jako:

$$\mathbf{m}_e = q\mathbf{r}, \quad (2.6.1a)$$

gdzie  $q$  oznacza ładunek elektryczny rozmieszczony wewnątrz drobiny, tak że w jednym miejscu jest punktowy ładunek  $+q$ , a w odległości  $r$  od niego  $-q$ . Wektor  $\mathbf{r}$  jest skierowany od ładunku ujemnego do dodatniego, co oznacza, zgodnie z równaniem (2.6.1a), że wektor  $\mathbf{m}_e$  również jest skierowany od  $-q$  do  $+q$ . W przypadku gdy rozkład ładunków jest ciągły i może być opisany funkcją gęstości  $\rho(r)$ , moment dipolowy  $\mathbf{m}_e$  określa się jako:

$$\mathbf{m}_e = \int_V \mathbf{r} \rho(r) d^3r, \quad (2.6.1b)$$

gdzie całka rozciąga się po całej objętości, w której rozłożony jest rozpatrywany ładunek.

W rozdziale 1 wspomniano już, że suma momentów elektrycznych na jednostkę objętości definiuje wektor polaryzacji elektrycznej  $\mathbf{P}$  jako  $\mathbf{P} = \sum_i \mathbf{m}_{ei} / V$  (równania (1.5)). W ośrodku izotropowym, w przypadku dielektryka bez zewnętrznego pola  $\mathbf{E}$ , wektor polaryzacji jest równy zero, jako że wszystkie dipole rozmieszczone są przypadkowo i  $\sum_i \mathbf{m}_{ei} = 0$  [19].

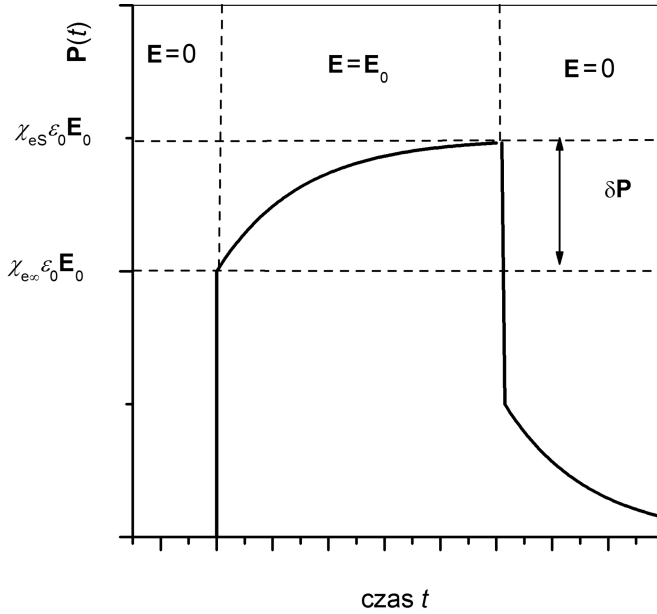
Zewnętrzne pole elektryczne  $\mathbf{E}$ , działając na układ dipoli w dielektryku, w najogólniejszym sensie powoduje dwa efekty. Po pierwsze, w polu  $\mathbf{E}$  elektryczny moment dipolowy zmienia swą wartość na skutek indukowania się dodatkowego momentu, który należy dodać do momentu trwałego  $\mathbf{m}_e$ . Po drugie, włączenie zewnętrznego pola elektrycznego  $\mathbf{E}$  wyróżnia w układzie kierunek i w związku z tym następują pewne przesunięcia cząsteczek, które ustawiają się zgodnie z minimum energii przy  $\mathbf{E} \neq 0$  (średnio na kierunku pola). Wektor polaryzacji  $\mathbf{P}$  będzie zatem sumą dwóch czynników, tzw. polaryzacji indukowanej  $\mathbf{P}^{\text{ind}}$  i polaryzacji dipolowej  $\mathbf{P}^{\text{dip}}$ , nazywanej też polaryzacją orientacyjną (w tym sensie, że zależy od orientacji dipoli w stosunku do kierunku pola elektrycznego  $\mathbf{E}$ ). Polaryzacja indukowana w zasadzie nie zależy od czasu i jest prawie natychmiastową reakcją ośrodka na przyłożenie pola [19, 20]. Mamy zatem:

$$\mathbf{P}^{\text{ind}} = \chi_{e\infty} \varepsilon_0 \mathbf{E}, \quad (2.6.2)$$

gdzie  $\chi_{e\infty}$  jest podatnością elektryczną odpowiadającą podatności uogólnionej  $\chi_\infty$ . Polaryzacja dipolowa jest funkcją czasu i opisuje wzrost polaryzacji związany z przesunięciami dipoli, czyli dochodzenie układu do nowego stanu równowagi termodynamicznej. Jeżeli oddziaływania między dipolami zostaną zaniedbane i założymy, że proces ten może być opisany prostą funkcją wykładniczą z pojedynczą stałą czasową, to możemy napisać:

$$\mathbf{P}(t) = \mathbf{P}^{\text{ind}} + \delta\mathbf{P}(1 - \exp(-t/\tau)), \quad (2.6.3)$$

gdzie  $\tau$  jest odpowiednią stałą czasową, a  $\delta\mathbf{P}$  — całkowitym przyrostem polaryzacji dipolowej, co możemy zapisać jako:  $\delta\mathbf{P} = (\chi_{eS} - \chi_{e\infty})\varepsilon_0 \mathbf{E}$ . Wyłączenie pola powoduje natychmiastowy skok polaryzacji o wartość  $\mathbf{P}^{\text{ind}}$ , a następnie relaksowanie  $\mathbf{P}^{\text{dip}}$  do zera. Na rys. 2.17 schematycznie przedstawiono reakcję materiału na przyłożenie zewnętrznego pola.



Rys. 2.17. Reakcja dielektryka na przyłożenie pola elektrycznego

Ogólny związek liniowy, który w ramach LRT wiąże pole  $\mathbf{E}$  i polaryzację  $\mathbf{P}$ , można zapisać w postaci [19]:

$$\mathbf{P}(t) = \chi_{e\infty} \epsilon_0 \mathbf{E} + \epsilon_0 \int_{-\infty}^t \mathbf{E}(t') Z(t - t') dt', \quad (2.6.4)$$

gdzie  $Z$ , jak uprzednio (por. równanie (1.10)), jest funkcją odpowiedzi, która musi zanikać w nieskończoności.

Oczywiście, w przypadku zaburzenia sinusoidalnego postaci  $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \exp(i\omega t)$  wektor polaryzacji będzie przesunięty w fazie w stosunku do  $\mathbf{E}$ , a więc  $\mathbf{P} = \mathbf{P}_0 \exp(i\omega t - \varphi)$ . Stosując postępowanie analogiczne do omówionego wcześniej (por. równania (2.8)—(2.13)), z równania (2.6.4) dostajemy:

$$\mathbf{P}(\omega) = \left[ \chi_{e\infty} + \int_0^{\infty} Z(t) e^{i\omega t} dt \right] \epsilon_0 \mathbf{E}(\omega), \quad (2.6.5)$$

co na podatność elektryczną  $\chi_e$  daje:

$$\chi_e(\omega) = \chi_{e\infty} + \int_0^{\infty} Z(t) e^{i\omega t} dt. \quad (2.6.6)$$

Widać więc, że transformata Laplace'a z funkcji odpowiedzi, która jest podatnością uogólnioną (admitancją zespoloną), w rozpatrywanym przypadku ma znaczenie dynamicznej podatności elektrycznej. Przyjmując na funkcję relaksacji prostą zależność wykładniczą  $\psi = \psi_0 \exp(-t/\tau)$ , co odpowiada relaksacji Debye'a, na  $Z(t)$ , po skorzystaniu z równania (2.5), mamy:

$$Z(t) = \frac{\psi_0}{\tau} e^{-t/\tau} \quad (2.6.7)$$

i z równania (2.6.6) na podatność dynamiczną otrzymujemy:

$$\chi_e = \chi_{e\infty} + \frac{\chi_{eS} - \chi_{e\infty}}{1 - i\omega\tau}, \quad (2.6.8a)$$

gdzie skorzystano z faktu, że  $\psi_0 = \chi_{eS} - \chi_{e\infty}$ , a statyczna podatność jest zdefiniowana jako  $\chi_{eS} = \chi_e(\omega = 0)$ . Funkcja opisana równaniem (2.6.8a) jest funkcją Debye'a, a część rzeczywista i urojona podatności elektrycznej są zadane jako:

$$\text{Re}(\chi_e(\omega)) = \chi_{e1} = \chi_{e\infty} + \frac{\chi_{eS} - \chi_{e\infty}}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (2.6.8b)$$

oraz

$$\text{Im}(\chi_e(\omega)) = \chi_{e2} = \frac{(\chi_{eS} - \chi_{e\infty})\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (2.6.8c)$$

i opisują odpowiednio — odpowiedź układu zgodną w fazie z przyłożonym polem i przesuniętą w fazie o  $\pi/2$ . Tangens kąta przesunięcia fazowego jest opisany jako:

$$\text{tg}(\varphi) = \frac{\text{Im}(\chi_e(\omega))}{\text{Re}(\chi_e(\omega))} = \frac{(\chi_{eS} - \chi_{e\infty})\omega\tau}{\chi_{eS} + \chi_{e\infty} + \omega^2\tau^2}. \quad (2.6.9)$$

Równania identyczne z równaniem (2.6.8) można otrzymać dla przenikalności elektrycznej  $\epsilon_e$ , jako że  $\epsilon_e = \chi_e + 1$ . Mamy wtedy  $\chi_{eS} \rightarrow \epsilon_{eS}$  i  $\chi_{e\infty} \rightarrow \epsilon_{e\infty}$ . Zwróćmy jeszcze uwagę, że w przypadku relaksacji dielektrycznej przybliżenie  $\psi_0 \ll \chi_{e\infty}$  nie jest na ogół spełnione i położenie maksimum krzywej tangensa kąta strat (2.6.9) odpowiada:

$$\omega\tau = (\chi_{eS}/\chi_{e\infty})^{1/2}. \quad (2.6.10)$$

W punkcie maksimum, dla  $(\omega = \chi_{eS}/\chi_{e\infty})^{1/2}/\tau$ , wartość podatności  $\chi_{e1}$  wynosi  $2\chi_{eS}\chi_{e\infty}/(\chi_{eS} + \chi_{e\infty})$ , a wartość podatności  $\chi_{e2}$  odpowiednio —  $(\chi_{eS} - \chi_{e\infty})(\chi_{eS}\chi_{e\infty})^{1/2}/(\chi_{eS} + \chi_{e\infty})$ .

Pozornie istotną modyfikację równań (2.6.8) otrzymamy, jeśli uwzględnimy, że w dielektryku na dipol elektryczny działa nie tylko pole zewnętrzne  $\mathbf{E}$ , ale również pewne dodatkowe pole lokalne pochodzące od ładunków przestrzennych rozmieszczonych wewnątrz materiału. W najprostszym przypadku, gdy rozkład tych ładunków jest sferyczno-symetryczny, a dipole są rozmieszczone statystycznie, pole lokalne  $\mathbf{E}'$  działające na dipol może być wyrażone jako [19]:

$$\mathbf{E}' = \mathbf{E} + \frac{\mathbf{P}}{3\epsilon_0}, \quad (2.6.11)$$

co prowadzi do następującego równania na podatność dynamiczną:

$$\chi_e = \chi_{e\infty} + \frac{\chi_{eS} - \chi_{e\infty}}{1 - i\omega \left( \frac{\chi_{eS} + 3}{\chi_{e\infty} + 3} \right) \tau}, \quad (2.6.12)$$

zamiast klasycznego wyrażenia Debye'a (2.6.8a). Zwróćmy jednak uwagę, że modyfikacja relaksacji debye'owskiej przez uwzględnienie pola lokalnego (2.6.11) sprowadza się jedynie do przededefiniowania czasu relaksacji. Wprowadzając bowiem efektywny czas relaksacji  $\tau^{\text{eff}}$  zdefiniowany jako:

$$\tau^{\text{eff}} = \left( \frac{\chi_{eS} + 3}{\chi_{e\infty} + 3} \right) \tau, \quad (2.6.13)$$

możemy stwierdzić, że proces relaksacyjny opisany równaniem (2.6.12) jest procesem Debye'a z odpowiednio dłuższym czasem relaksacji, ponieważ  $\chi_{eS} \gg \chi_{e\infty}$ .

W ramach LRT można powiązać reakcję układu na obecność zaburzającego pola z fluktuacjami termicznymi, powstającymi samorzutnie w układzie, na który nie działają siły zewnętrzne. Funkcje  $\chi_e(t)$  i  $\chi_e(\omega)$  wyznaczone przy  $\mathbf{E} \neq 0$  można powiązać z fluktuacjami termicznymi polaryzacji przy  $\mathbf{E} = 0$ . Jeśli hamiltonian układu niezaburzonego przez  $\mathbf{E}$  oznaczymy przez  $\mathcal{H}_0$ , to hamiltonian układu z  $\mathbf{E} \neq 0$  możemy zapisać jako:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 - V\mathbf{P}\mathbf{E}, \quad (2.6.14)$$

gdzie  $V$  jest objętością badanej próbki, a człon  $V\mathbf{P}\mathbf{E}$  opisuje hamiltonian zaburzenia. Zgodnie z rozważaniami przedstawionymi w rozdziale 2.3, zarówno sta-

tyczna podatność  $\chi_e(t)$ , jak i podatność dynamiczna  $\chi_e(\omega)$  mogą być wyrażone przez funkcje autokorelacyjne  $\langle \mathbf{P}(0)\mathbf{P}(t) \rangle_{\text{eq}}$  i z równania (2.3.2) mamy:

$$\chi_e(t) = \chi_{e\infty} + \beta V [\langle P^2(0) \rangle_{\text{eq}} - \langle \mathbf{P}(0)\mathbf{P}(t) \rangle_{\text{eq}}], \quad (2.6.15)$$

a na dynamiczną podatność otrzymujemy odpowiednio:

$$\chi_e(\omega) = \chi_{e\infty} + \beta V \left[ \langle P^2(0) \rangle_{\text{eq}} + i\omega \int_0^{\infty} dt e^{i\omega t} \langle \mathbf{P}(0)\mathbf{P}(t) \rangle_{\text{eq}} \right], \quad (2.6.16)$$

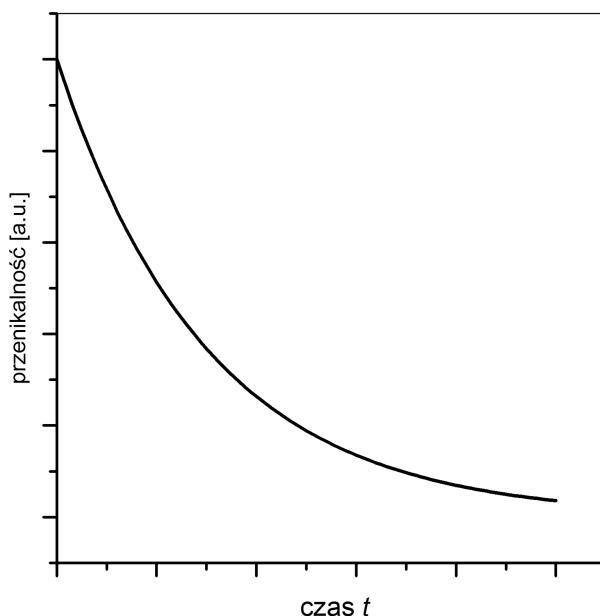
gdzie  $\langle \rangle_{\text{eq}}$ , jak uprzednio, oznacza średnią termodynamiczną po stanach własnych niezaburzonego hamiltonianu  $\mathcal{H}_0$ , a więc w równowadze przy  $\mathbf{E} = 0$ . Autokorelacyjna funkcja  $\langle \mathbf{P}(0)\mathbf{P}(t) \rangle_{\text{eq}}$  zanika z czasem, jak reakcja układu na przyłożenie zewnętrznego pola  $\mathbf{E}$ . Oczywiście, w równowadze mamy  $\langle \mathbf{P} \rangle_{\text{eq}} = 0$ , a po jej zaburzeniu  $\langle \mathbf{P} \rangle \neq 0$ .

Z przytoczonych równań (2.6.15) i (2.6.16) łatwo można otrzymać ważne związki między autokorelacyjną funkcją  $\langle P^2(0) \rangle_{\text{eq}}$  a  $\psi_0$ , mianowicie:

$$\psi_0 = \chi_{eS} - \chi_{e\infty} = \chi_e(t \rightarrow \infty) - \chi_{e\infty} = \chi_e(\omega = 0) - \chi_{e\infty} = \beta V \langle P^2(0) \rangle_{\text{eq}}. \quad (2.6.17)$$

## 2.7. Dezakomodacja przenikalności magnetycznej

W niniejszym rozdziale zaprezentujemy zjawisko dezakomodacji przenikalności magnetycznej jako przykład procesu relaksacyjnego trochę innego typu niż te omówione w poprzednich rozdziałach. Eksperymentalnie dobrze udokumentowano, że w materiałach ferromagnetycznych (np. w stopach na bazie  $\alpha\text{Fe}$ ), po rozmagnesowaniu, przenikalność magnetyczna maleje z czasem wykładniczo lub prawie wykładniczo, tak jak przedstawiono to schematycznie na rys. 2.18. Przez rozmagnesowanie rozumie się tu działanie zmiennego pola magnetycznego o amplitudzie przewyższającej pole nasycenia i malejącej oscylacyjnie do zera. Ogólnie uważa się, że w przypadku ferromagnetyków miękkich rozmagnesowanie przywraca strukturze domenowej stan, w którym tzw. pamięć magnetyczna zostaje usunięta. Oznacza to, że układ powraca do początkowego rozkładu ścianek Blocha.



**Rys. 2.18.** Schematyczne przedstawienie zależności przenikalności magnetycznej w funkcji czasu po rozmagnesowaniu dla materiału ferromagnetycznego

Akceptowane do dziś wyjaśnienie obserwowanego zjawiska podał J.L. Néel [34, 35] w latach pięćdziesiątych ubiegłego stulecia. Opiera się ono na założeniu, że każdy defekt strukturalny (również atom domieszkowy) mający moment magnetyczny oddziałuje z namagnesowaniem w domenie magnetycznej, a energia  $E$  tego oddziaływania może być zapisana jako:

$$E = w\alpha^2, \quad (2.7.1)$$

gdzie  $w$  jest tzw. stałą oddziaływania néelowskiego, a  $\alpha$  oznacza cosinus kąta między kierunkiem wektora namagnesowania a kierunkiem momentu magnetycznego defektu. Przyłożenie niewielkiego, zaburzającego pola magnetycznego powoduje ruch ścianki Blocha, który jest modyfikowany oddziaływaniem momentów magnetycznych defektów z namagnesowaniem i przenikalność po rozmagnesowaniu maleje wraz z czasem. Zgodnie z równaniem (2.7.1), tzw. energia stabilizacji jednej ścianki domenowej  $E_s$ , liczona na jednostkę powierzchni tej ścianki, może być wyrażona jako [34—39]:

$$E_s(q, t) = \int_{-\infty}^{\infty} [E(\alpha(x+q)) - E(\alpha(x))] c(\alpha(x), t) dx, \quad (2.7.2)$$



gdzie  $x$  oznacza współrzędną prostopadłą do ścianki,  $c(\alpha(x), t)$  jest stężeniem defektów w punkcie  $x$  w chwili  $t$ , a  $q(t)$  — wychyleniem ścianki Blocha z położenia równowagi. Ciśnienie wywierane na ściankę Blocha  $P(q, t)$ , a pochodzące od energii stabilizacji można wyznaczyć jako:

$$P(q, t) = - \frac{\partial E_s(q, t)}{\partial q}. \quad (2.7.3)$$

Równanie ruchu dla ścianki Blocha, z uwzględnieniem pola lepkości (równanie (2.7.3)), można zapisać, opierając się na równowadze ciśnień, w postaci:

$$\mu_0 \mathbf{H}(\mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_2) + P(q, t) + R(q) = 0, \quad (2.7.4)$$

gdzie wektor  $\mathbf{H}$  jest magnetycznym polem zewnętrznym, wektory  $\mathbf{M}_1, \mathbf{M}_2$  oznaczają namagnesowania, odpowiednio po jednej i drugiej stronie ścianki Blocha. Iloczyn skalarny  $\mu_0 \mathbf{H}(\mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_2)$  jest ciśnieniem pola zewnętrznego działającego na ściankę; w przypadku ścianki 180-stopniowej jest równy  $2\mu_0 H M_S$  (gdzie  $M_S$  jest namagnesowaniem nasycenia). Człon  $R(q)$  przedstawia ciśnienie zwrotne pochodzące od sieci krystalicznej, na które przyjmuje się zwykle przybliżenie harmoniczne, czyli:  $R(q) = -Kq$ , gdzie  $K$  jest odpowiednią stałą siłową [34—39].

Równanie (2.7.4) opisuje czasową ewolucję wychylenia ścianki Blocha  $q(t)$  dla konkretnego procesu relaksacyjnego. Zakładając, że rozmagnesowanie kończy się w chwili  $t = 0$ , dla małego pola zaburzającego (małe przesunięcia ścianki domenowej 180-stopniowej) i pojedynczej stałej czasowej rozwiązanie (2.7.4) przybiera postać [34—40]:

$$q(t) = \frac{2\mu_0 H M_S}{K} \frac{1}{1 + \Delta_m (1 - \exp(-t / \tau))}, \quad (2.7.5)$$

gdzie  $\Delta_m$  jest stałą, a  $\tau$  oznacza odpowiedni czas relaksacji silnie zależny od temperatury przez relację Arrheniusa (2.4.1). Podatność magnetyczna  $\chi_m$ , która jest bezpośrednio proporcjonalna do przesunięcia ścianki domenowej ( $\chi_m \propto M_S q(t) / H$ ), jest zatem odwrotnie proporcjonalna do czynnika  $1 - \exp(-t / \tau)$ , stąd też w omawianej problematyce wygodniej jest posługiwać się reluktancją magnetyczną  $r$ , zdefiniowaną jako odwrotność podatności. Z równania (2.7.5) na reluktancję  $r(t)$  mamy:

$$r(t) = r_0 + I_r (1 - \exp(-t / \tau)), \quad (2.7.6a)$$

gdzie  $r_0$  jest wartością reluktancji w chwili  $t = 0$ , a  $I_r$  wyraża się przez:

$$I_r = \frac{pw^2cl_w}{12d_wkTM_S^2} \quad (2.7.6b)$$

i jest natężeniem procesu relaksacyjnego, mierzonego jako dezakomodacja przenikalności magnetycznej. Wielkości  $p$ ,  $l_w$ ,  $d_w$  są parametrami struktury domenowej i oznaczają odpowiednio — współczynnik numeryczny (3/4 dla ścianki 180-stopniowej), szerokość domeny i grubość ścianki Blocha,  $M_S$  jest namagnesowaniem nasycenia, a  $c$  — stężeniem defektów. Czasami wprowadza się jeszcze parametr  $r_\infty$ , jako wartość reluktancji w  $t \rightarrow \infty$ . Mamy wtedy  $r_\infty = r_0 + I_r$  albo  $I_r = r_\infty - r_0$ . Warto też dodać, że wzór (2.7.5) jest słuszny zarówno dla statycznego pola zaburzającego (stałego w czasie), jak i sinusoidalnie zmiennego. Oczywiście, ten ostatni przypadek odpowiada sinusoidalnemu drganiu ścianki domenowej. Pomiary reluktancji  $r(t)$  na ogół wykonuje się w warunkach izotermicznych w funkcji czasu. Analiza takich krzywych, z różnych temperatur, pozwala na wyznaczanie zarówno czasu relaksacji  $\tau$ , jak i natężenia procesu  $I_r$ , z ewentualnym wykorzystaniem funkcji rozkładu stałych czasowych [40—41].

W przedstawianym podejściu tangens kąta strat, czyli tangens kąta między wektorem indukcji magnetycznej a polem zaburzającym, wyraża się jako:

$$\operatorname{tg}(\varphi) = \frac{4\pi\chi_{ms}\omega\tau\Delta_m}{4\pi\chi_{ms} + 1 + [4\pi\chi_{ms}(1 + \Delta_m) + (1 + \Delta_m)^2]\omega^2\tau^2}, \quad (2.7.7)$$

gdzie  $\chi_{ms}$  jest podatnością statyczną, czyli  $\chi_{ms} = \chi_m(\omega \rightarrow 0)$ . Łatwo można pokazać, że zależność (2.7.7) dla materiałów ferromagnetycznych ( $\chi_{ms} \gg 1$ ) w przypadku  $\operatorname{tg}(\varphi) \leq 0,2$  przechodzi w:

$$\operatorname{tg}(\varphi) \approx \Delta_m \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}, \quad (2.7.8)$$

gdzie wielkość  $\Delta_m$  odgrywa, jak uprzednio, rolę natężenia procesu relaksacyjnego. Widać więc, że dezakomodacja przenikalności magnetycznej może być, z dobrym przybliżeniem, uważana za proces relaksacyjny w sensie omawianym w poprzednich rozdziałach, chociaż formalne podejście do problemu jest tu nieco inne. Reasumując, prosta funkcja wykładnicza (równanie (2.7.6)) opisuje odpowiedź układu na małe zaburzenie wywołane zewnętrznym polem magnetycznym, a straty energetyczne z dobrym przybliżeniem można opisać funkcją Debye'a (równanie (2.7.8)). Oczywiście, w bardziej złożonych przypadkach niezbędne jest wprowadzenie rozkładu stałych czasowych, czy to dyskretnego (równania (2.4.2)), czy też ciągłego (równania (2.4.14), (2.4.15)), zgodnie z procedurą omówioną w rozdziale 2.4 [22, 42—45]. Pewne zastosowania metody magnetycznej w badaniach materiałowych zaprezentowano w pracach [46—51].

### 3. Procesy dyfuzyjne

Zjawisko dyfuzji ściśle wiąże się z wieloma procesami relaksacyjnymi zarówno w ciałach stałych, jak i w innego typu materiałach. Jest to prostym odbiciem faktu, że dojście do równowagi termodynamicznej układu zaburzonego kontrolowane jest na ogół przez pewien mechanizm dyfuzyjny. Oczywiście, problematyka dyfuzji w ciałach stałych dotyczy wielu zagadnień z zakresu nauki o materiałach czy fizyki ciała stałego. Wystarczy tu wymienić: dyfuzyjne przemiany fazowe, procesy wydzieleniowe, zdrowienie materiałów poddanych deformacji plastycznej czy też kompleks zjawisk dotyczących relaksacji strukturalnej w materiałach amorficznych. Z tego też względu dyfuzji jako takiej poświęcono wiele całościowych opracowań monograficznych (np. [23, 52—56]) i obszernych rozdziałów w podręcznikach akademickich (np. [1, 4, 7, 10, 36]). Biorąc to pod uwagę, w niniejszym rozdziale zjawisko dyfuzji omówione zostanie wyłącznie w aspekcie relaksacji migracyjnej.

#### 3.1. Współczynnik dyfuzji i aktywacja termiczna

Termin „dyfuzja” najogólniej oznacza proces, który w przypadku dużej liczby cząstek o gęstości  $c(x, y, z, t)$ , umieszczonych w dowolnym ośrodku i mających właściwość przypadkowego przemieszczania się, prowadzi do równomiernego ich rozkładu [1]. Rozkłady nierównomierne charakteryzują się niezerowym gradientem gęstości, wymuszającym pojawienie się prądu cząsteczek, co opisuje tzw. pierwsze prawo Ficka, które dla ośrodków izotropowych można zapisać jako:

$$\mathbf{j} = -\mathcal{D} \nabla c, \quad (3.1.1)$$

gdzie  $\mathcal{D}$  jest współczynnikiem dyfuzji, a  $\mathbf{j}$  — gęstością prądu, która z definicji jest równa liczbie cząstek przypadających na jednostkę czasu (prąd) i na jednostkę powierzchni prostopadłej do strumienia tych cząstek. Przypadki dyfuzji wymuszonej przez gradient potencjału chemicznego, który może powodować pojawienie się prądu cząstek w kierunku przeciwnym do gradientu stężenia, jak wydzielanie się odrębnych faz z roztworu stałego (por. [23]), w omawianym podejściu nie będą dyskutowane.

Równanie (3.1.1), jak już wspomniano w rozdziale 1, jest równaniem materiałowym wiążącym przyczynę (gradient stężenia) ze skutkiem (pojawienie się niezerowej gęstości prądu) za pomocą definicji odpowiedniej wielkości materiałowej, w tym przypadku jest to współczynnik dyfuzji  $\mathcal{D}$ . Wielkość ta silnie zależy od temperatury, rodzaju materiału i jego struktury realnej, tzn. struktury z uwzględnieniem obecności różnego typu defektów strukturalnych [1, 4, 7, 10, 23, 36, 52—56].

Z równania (3.1.1) wynika, że jednostką współczynnika dyfuzji w układzie SI jest  $\text{m}^2/\text{s}$ . W tych jednostkach, w temperaturze otoczenia (około 300 K),  $\mathcal{D}$  dla gazów jest rzędu  $10^{-2}$ — $10^{-6}$  (np. w przypadku atomów argonu dyfundujących w powietrzu  $\mathcal{D} = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ ), dla cieczy — rzędu  $10^{-7}$ — $10^{-12}$  (np. dla etanolu w wodzie  $\mathcal{D} = 1,2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ ), a dla ciał stałych jest już poniżej  $10^{-15}$  (np. dla litu w krzemie  $\mathcal{D} = 2,5 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2/\text{s}$ ).

Oczywiście, w procesie dyfuzji musi być spełnione równanie ciągłości, jako odpowiednik fundamentalnej zasady zachowania masy czy też zasady zachowania liczby dyfundujących cząstek. Dla gęstości prądu  $\mathbf{j}$  mamy zatem:

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \oint_S \mathbf{j} d\mathbf{S} = 0, \quad (3.1.2)$$

gdzie  $n$  oznacza liczbę cząstek w objętości  $V$ , ograniczonej zamkniętą powierzchnią całkowania  $S$ . Różniczkowy odpowiednik równania (3.1.2) ma postać:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j} = 0, \quad (3.1.3)$$

gdzie korzystano z zależności  $n = \int_V c dV$  i  $\oint_S \mathbf{j} d\mathbf{S} = \int_V \nabla \cdot \mathbf{j} dV$ . Wstawiając równanie (3.1.1) do równania (3.1.3), jako prostą konsekwencję równania ciągłości i przyjętego równania materiałowego postaci (3.1.1), otrzymujemy tzw. drugie prawo Ficka:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \cdot (\mathcal{D} \nabla c). \quad (3.1.4a)$$

W przypadku gdy współczynnik dyfuzji  $\mathcal{D}$  nie zależy od współrzędnych przestrzennych, w szczególności zaś od rozkładu cząstek  $c$ , równanie (3.1.4a) można zapisać w prostszej postaci, a mianowicie:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \mathcal{D} \nabla^2 c. \quad (3.1.4b)$$

Dla ośrodków anizotropowych współczynnik dyfuzji jest tensorem drugiego rzędu i oczywiste uogólnienie równań (3.1.1) i (3.1.4), czyli praw Ficka, można przedstawić jako:

$$j_k = \mathcal{D}_{kl} \frac{\partial c}{\partial x_l} \quad (3.1.5)$$

i

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \mathcal{D}_{kl} \frac{\partial^2 c}{\partial x_k \partial x_l}, \quad (3.1.6)$$

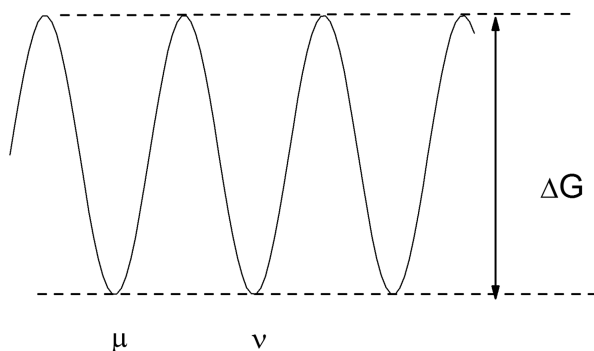
gdzie zastosowano konwencję sumowania po powtarzających się wskaźnikach  $k$ ,  $l = 1, 2, 3$ .

Liczba niezależnych składowych tensora  $\mathcal{D}_{kl}$  może być istotnie zredukowana ze względu na elementy symetrii konkretnego układu krystalograficznego. I tak, w przypadku układu regularnego tensor współczynników dyfuzji w postaci zdiagonalizowanej ma tylko jedną, niezerową składową —  $\mathcal{D}_{11} = \mathcal{D}_{22} = \mathcal{D}_{33}$ . Dla układu heksagonalnego i tetragonalnego mamy dwie składowe —  $\mathcal{D}_{11} = \mathcal{D}_{22} \neq \mathcal{D}_{33}$ , w przypadku zaś układu rombowego —  $\mathcal{D}_{11} \neq \mathcal{D}_{22} \neq \mathcal{D}_{33}$  [52, 53].

**Aktywacja termiczna.** Cechą charakterystyczną procesu dyfuzji są fluktuacje termiczne, na co wskazuje silna zależność współczynnika dyfuzji od temperatury. Dyfundujący atom (cząsteczka) zmienia stan, powiedzmy z  $\mu$  na  $\nu$ , na skutek termicznej aktywacji, przechodząc przez rozdzielającą te dwa stany barierę potencjału Gibbsa (entalpii swobodnej), co schematycznie przedstawiono na rys. 3.1. Częstotliwość przejść  $\Gamma$  dla procesu aktywowanego termicznie, zgodnie z rozkładem kanonicznym (por. równanie (1.1)), może być zapisana jako:

$$\Gamma = \Gamma'_0 \exp(-\beta \Delta G), \quad (3.1.7)$$

gdzie  $\Delta G$  jest wysokością bariery potencjalnej pokonywanej w procesie dyfuzji,  $\Gamma'_0$  — częstotliwością drgań sieci rzędu częstotliwości Debye'a, a  $\beta$ , jak uprzednio, jest równe  $1/kT$  ( $k$  = stała Boltzmanna).



**Rys. 3.1.** Bariery potencjału termodynamicznego Gibbsa (entalpii swobodnej) rozdzielające dwa stany równowagowe typu  $\mu$  i  $\nu$

Biorąc pod uwagę, że entalpia swobodna  $G = H - TS$  ( $H$  jest entalpią, a  $S$  — entropią), równanie (3.1.7) możemy zapisać jako:

$$\Gamma = \Gamma_0' \exp\left(\frac{\Delta S}{k}\right) \exp(-\beta \Delta H) = \Gamma_0 \exp(-\beta \Delta H), \quad (3.1.8)$$

gdzie  $\Gamma_0$  związane z entropią aktywacji nazywa się często czynnikiem przedeksponencjalnym, który jest równy granicznej wartości częstotliwości  $\Gamma$  dla temperatury zmierzającej do  $\infty$ , co oznacza  $\beta \rightarrow 0$ .

Wyniki wielu prac eksperymentalnych wskazują, że w ciałach stałych, w temperaturze otoczenia (około 300 K), entalpie aktywacji dyfuzji atomów domieszkowych (z wyjątkiem wodoru) są rzędu 1 eV [7, 10, 23, 36, 56]. Jeśli tę wielkość porównamy z energią fononu dla częstotliwości Debye'a wynoszącą około 40 meV lub z energią termiczną  $kT$ , która w temperaturze 300 K wynosi około 25 meV, to rola fluktuacji termicznych w procesie dyfuzji staje się bardziej zrozumiała. Na przykład atomy węgla dyfundujące w sieci  $\alpha\text{Fe}$ , w temperaturze około 300 K, wykonują mniej więcej jeden przeskok dyfuzyjny z jednej luki oktaedrycznej do sąsiedniej najbliższej luki oktaedrycznej raz na sekundę [27].

W dalszych rozważaniach w równaniach typu (3.1.7) lub (3.1.8) pominięty zostanie symbol  $\Delta$  używany do oznaczania różnicy potencjału termodynamicznego (np.  $\Delta H$ ) między stanem *quasi*-równowagi (np.  $\mu$  lub  $\nu$ ) a wysokością bariery oddzielającej stany  $\mu$  i  $\nu$ , co zwykle stosuje się w literaturze przedmiotu.

Założmy, że w ośrodku, którym jest ciało krystaliczne, mamy stężenie  $c$  atomów biorących udział w procesie dyfuzji. Jeśli żaden kierunek w tym układzie nie jest wyróżniony, to dla uproszczenia i bez straty ogólności przeskoki dyfuzyjne rozpatrywać można tylko w jednym kierunku, który oznaczymy np. jako  $x$ . I dalej, jeśli przyjmijemy, że płaszczyzny krystalograficzne prostopadłe do kierunku  $x$  oddalone są o stałą odległość skoku dyfuzyjnego  $\lambda_x$ , to

składowa  $x$ -owa wektora gęstości prądu, przy częstotliwości przypadkowych przejść  $\Gamma$ , może być wyrażona jako [23, 36, 56]:

$$j_x = \frac{1}{2} \Gamma \left( \sigma_p - \left( \sigma_p + \lambda_x \frac{d\sigma_p}{dx} \right) \right) = -\frac{1}{2} \Gamma \lambda_x \frac{d\sigma_p}{dx}, \quad (3.1.9)$$

gdzie  $\sigma_p$  jest gęstością powierzchniową dyfundujących atomów taką, że  $\sigma_p = c\lambda_x$ , co po wstawieniu do równania (3.1.9) daje:

$$j_x = -\frac{1}{2} \Gamma \lambda_x^2 \frac{dc}{dx}. \quad (3.1.10)$$

Uogólnienie równania (3.1.10) dla przypadku trójwymiarowego jest proste. Zauważmy, że w tym przypadku odległość podstawowego skoku dyfuzyjnego  $\lambda$  związana jest z  $\lambda_x$  relacją  $\lambda^2 = \lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 = 3\lambda_x^2$  (jako że żaden kierunek nie jest wyróżniony) i do równania (3.1.10) wystarczy podstawić  $\lambda_x^2 = \lambda^2/3$ . Na współczynnik dyfuzji, zgodnie z równaniami (3.1.1) i (3.1.10), w tym stosunkowo prostym modelu przypadkowych przejść otrzymujemy:

$$\mathcal{D} = \frac{1}{6} \lambda^2 \Gamma, \quad (3.1.11)$$

a z zastosowaniem równania (3.1.8):

$$\mathcal{D} = \frac{1}{6} \lambda^2 \Gamma_0 \exp(-\beta H) \quad (3.1.12a)$$

lub

$$\mathcal{D} = \mathcal{D}_0 \exp(-\beta H), \quad (3.1.12b)$$

gdzie  $\mathcal{D}_0 = \Gamma_0 \lambda^2/6$  jest czynnikiem przedeksponencjalnym zależności temperaturowej współczynnika dyfuzji. Związek (3.1.12) w literaturze przedmiotu nazywany jest często relacją Arrcheniusa dla procesu dyfuzji i na ogół jest dobrze potwierdzony eksperymentalnie [10, 14, 23, 27, 30, 57, 58]. Przez takie potwierdzenie rozumie się przedstawienie danych dyfuzyjnych na wykresie Arrcheniusa, czyli  $\ln(\mathcal{D})$  wykreślony w funkcji odwrotności temperatury. Zgodnie z równaniem (3.1.12), wykres taki stanowi linię prostą, której współczynnik kierunkowy wyznacza entalpię aktywacji  $H$ .

Wyrażenie na współczynnik dyfuzji  $\mathcal{D}$  — równanie (3.1.11) lub (3.1.12a) — jest często modyfikowane przez wprowadzenie dwóch istotnych zmian. Pierwsza z nich sprowadza się do tego, że długości skoku dyfuzyjnego  $\lambda$  wyraża się za pomocą parametru sieciowego  $a$  odpowiedniej struktury krystalograficznej

i wtedy możemy napisać, że  $\lambda^2 = \kappa a^2$ , gdzie  $\kappa$  jest czynnikiem numerycznym. Druga modyfikacja polega na zastąpieniu częstotliwości przejść dyfuzyjnych  $\Gamma$  przez częstotliwość  $f$  przejścia do konkretnych położen równowagowych, charakterystycznych dla danej struktury. I tak, jeśli przez  $z$  oznaczymy liczbę takich równoważnych położen, to oczywiście  $\Gamma = zf$ . Zgodnie z tymi uwagami, równanie (3.1.11) możemy przepisać jako:

$$\mathcal{D} = \alpha a^2 f, \quad (3.1.13)$$

gdzie  $\alpha = z\kappa/6$  jest czynnikiem numerycznym, który pojawia się w efekcie uwzględnienia liczby niezależnych dróg dyfuzji. Na przykład dla dyfuzji atomów substytucyjnych w sieci fcc  $\lambda = a/\sqrt{2}$ ,  $\kappa = 1/2$ , a  $z = 12$ , co daje  $\alpha = 1$ . W przypadku sieci bcc  $\lambda = a\sqrt{3}/2$ ,  $\kappa = 3/4$ ,  $z = 8$  i również mamy  $\alpha = 1$ . Dla dyfuzji atomów międzywęzłowych w sieci bcc, dla przejść luka oktaedryczna — sąsiednia luka oktaedryczna, otrzymujemy:  $\lambda = a/2$ ,  $\kappa = 1/4$  i  $z = 4$  (każda luka typu okta w najbliższym otoczeniu ma 4 inne luki tego samego typu — każda luka w środku ściany sześcianu elementarnego jest otoczona czterema lukami na środkach krawędzi) i mamy  $\alpha = 1/6$  [10, 14, 27]. Dla tego przypadku współczynnik dyfuzji przyjmuje postać:

$$\mathcal{D} = \frac{1}{6} a^2 f. \quad (3.1.14)$$

Dane dotyczące dyfuzji różnych pierwiastków w różnych ośrodkach przedstawia się zwykle, podając dwa parametry — czynnik przedeksponencjalny  $\mathcal{D}_0$  i entalpię aktywacji  $H$ , jak to prezentuje tabela 3.1. Wartości współczynnika dyfuzji  $\mathcal{D}$  w danej temperaturze łatwo obliczyć, korzystając z równania (3.1.12b).

W procesie dyfuzji w ciele stałym niezwykle ważną rolę odgrywają defekty strukturalne, takie jak: wakans, atom międzywęzłowy własny, pary takich defektów, dyslokacje, granice ziaren itd. [7, 23]. W modelach uwzględniających strukturę defektową wprowadza się różnego typu częstotliwości przeskoku. Na przykład do opisu dyfuzji domieszki podstawieniowej w strukturze zawierającej wakanse wprowadza się trzy różne częstotliwości przejścia: 1) częstotliwość  $f_1$  — dla przejścia domieszki do wakansu, 2) częstotliwość  $f_2$  — dla przejścia atomu osnowy z otoczenia domieszki do wakansu, i 3) częstotliwość  $f_3$  — dla przejścia atomu osnowy do wakansu. Współczynnik dyfuzji może być wtedy wyrażony jako [10]:

$$\mathcal{D} = \frac{f_1 \left( f_2 + \frac{7}{2} f_3 \right)}{f_1 + f_2 + \frac{7}{2} f_3}. \quad (3.1.15)$$



Jeśli któraś z częstotliwości dominuje, to problem można istotnie uprościć. I tak, dla tzw. powolnej domieszki mamy  $f_1 \ll f_2 \approx f_3$  i współczynnik dyfuzji, zgodnie z równaniem (3.1.15), jest zdeterminowany przez częstotliwość  $f_1$  ( $\mathcal{D} \propto f_1$ ). Dla domieszki szybkiej, tzn. takiej, dla której  $f_1 \gg f_2 \approx f_3$ , współczynnik dyfuzji  $\mathcal{D} \propto (f_2 + 7f_3/2)$ .

**Tabela 3.1.** Dane dyfuzyjne ( $\mathcal{D}_0$  i entalpia aktywacji  $H$ ) wybranych pierwiastków w różnych ośrodkach ([7, 56–58])

Pierwiastek	Ośrodek	$\mathcal{D}_0 \cdot 10^8$ [m <sup>2</sup> /s]	$H$ [eV]	Pierwiastek	Ośrodek	$\mathcal{D}_0 \cdot 10^5$ [m <sup>2</sup> /s]	$H$ [eV]
H	$\alpha$ Fe	7,5	0,10	Cu	Cu	2,0	2,04
	Nb	5,0	0,11		Al	23	1,45
	Pa	29	0,23		U	0,02	1,04
	Ta	4,4	0,14	Fe	$\alpha$ Fe	5,0	2,60
	V	3,1	0,04		Nb	15	3,37
O	Nb	210	1,15	Nb	Mo	180	4,64
	Ta	44	1,11		Nb	19,0	4,25
	V	4,0	1,28		Ta	360	4,35
N	$\alpha$ Fe	3,0	0,79		Ti	380	1,70
	Nb	86	1,51		Zr	11,0	1,98
	Ta	56	1,64	Na	Na	1,6	0,44
	V	51	1,57	Ag	Ag	8,9	2,0
	Mo	25	1,30	Au	Au	2,6	1,98
C	$\alpha$ Fe	41	0,83	Mo	Mo	3,0	4,10
	Nb	40	1,43	Pb	Pb	67	1,21
	Ta	61	1,67	W	W	115	6,15
	Ti	510	1,89	Na	Na	2,4	0,45
	V	8,8	1,21	Ge	Ge	78	2,97

Metody eksperymentalne badania procesu dyfuzji najogólniej można podzielić na dwie grupy [7, 10, 57, 58]. Do pierwszej zalicza się metody badające dyfuzję na odległościach makroskopowych, jak: metoda izotopów znaczonych, przepływu masy, metody kanapkowe itd. Do drugiej grupy należą metody oparte na badaniu elementarnego przejścia dyfuzyjnego (przeskoku atomu w sąsiednie miejsce) w skali atomowej. W tym przypadku najistotniejszą rolę odgrywają procesy relaksacyjne, w których bada się reakcję materiału na przyłożenie niewielkiego zewnętrznego pola zaburzonego. Pole takie zmienia prawdopodobieństwa przejścia dyfundującego atomu do sąsiednich położeń i w tym sen-

sie staje się źródłem czasowych zależności w równaniach materiałowych. Badanie procesu relaksacyjnego pozwala na wyznaczenie entalpii aktywacji, czynnika przedeksponencjalnego w procesie dyfuzji oraz ustalenie mechanizmu kontrolującego dany proces dyfuzyjny w skali atomowej.

### 3.2. Błądzenie przypadkowe

Bardzo ważnym, i to w wielu aspektach, modelem procesu dyfuzyjnego jest błądzenie przypadkowe. W praktyce przypadkowość danego procesu fizycznego pochodzi od działania stosunkowo dużej liczby różnorodnych czynników, z których żaden nie ma charakteru dominującego. Taki właśnie charakter mają fluktuacje termiczne będące motorem dyfuzji. Załóżmy, że gęstość dyfundujących cząstek jest na tyle mała, że ewentualne oddziaływania między nimi można zaniedbać, oraz że prawdopodobieństwo przejścia cząstki z punktu  $(x_1, t_1)$  do punktu  $(x, t)$ , oznaczane jako  $\mathcal{P}(x_1, t_1 | x, t)$ , nie zależy od tego, co działo się przed chwilą  $t_1$ . Wynika z tego, że cała historia cząstki przed chwilą  $t_1$  jest streszczona w informacji, że na pewno w chwili  $t_1$  cząstka jest w miejscu  $x_1$ . Taką cechą układu można wyrazić następująco [1, 12, 28, 31]:

$$\mathcal{P}(x_1, t_1 | x', t', x, t) = \mathcal{P}(x_1, t_1 | x', t')\mathcal{P}(x', t' | x, t) \quad \text{dla} \quad t_1 < t' < t, \quad (3.2.1)$$

co oznacza, że przejście z  $(x_1, t_1)$  do  $(x, t)$  można opisać jako przejście z  $(x_1, t_1)$  do  $(x', t')$  i z  $(x', t')$  do  $(x, t)$ . Prawdopodobieństwo przejścia z punktu  $(x_1, t_1)$  do  $(x, t)$  jest zatem dane przez scałkowanie po wszystkich dostępnych  $x'$ :

$$\mathcal{P}(x_1, t_1 | x, t) = \int \mathcal{P}(x_1, t_1 | x', t')\mathcal{P}(x', t' | x, t)dx'. \quad (3.2.2)$$

Równania (3.2.1) i (3.2.2) mają charakter ogólniejszy i w zasadzie definiują szeroką klasę procesów stochastycznych, nazywanych procesami Markowa [1]. Zwróćmy uwagę, że zależności typu (1.11) lub (1.12) w oczywisty sposób nie są markowskie, jako że zawierają całą historię układu scałkowaną po czasie. Oznacza to, że na sytuację w chwili  $t$  wpływ mają wszystkie chwile poprzednie.

Zgodnie z wymienionymi uwagami, gęstość cząstek dyfundujących  $c(x, t)$  może być zapisana jako:

$$c(x, t) = \int c(x_1, t_1)\mathcal{P}(x_1, t_1 | x, t)dx_1 \quad (3.2.3)$$

i jeśli tylko  $c(x, t)$  spełnia równanie dyfuzji (3.1.4b), to prawdopodobieństwo przejścia  $\mathcal{P}(x_1, t_1 | x, t)$ , dla dostatecznie długich czasów, też musi

spełniać to równanie, i to niezależnie od wyboru punktu początkowego. Mamy zatem:

$$\frac{\partial \mathcal{P}(x, t)}{\partial t} = \mathcal{D} \frac{\partial^2 \mathcal{P}(x, t)}{\partial x^2}, \quad (3.2.4)$$

a rozwiązaniem tego równania, przy warunku początkowym  $\mathcal{P}(x_1, t_1 | x, t) = \delta(x - x_1)$ , jest prawdopodobieństwo:

$$\mathcal{P}(x_1, t_1 | x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi\mathcal{D}(t-t_1)}} \exp\left(-\frac{(x-x_1)^2}{4\mathcal{D}(t-t_1)}\right), \quad (3.2.5)$$

które, co łatwo można pokazać, spełnia warunki (3.2.1) i (3.2.2). Otrzymany wynik oznacza, że rozkład prawdopodobieństwa dla przemieszczeń  $x$ , dla stosunkowo długich czasów, jest rozkładem gaussowskim z wariancją (równą  $2\mathcal{D}(t-t_1)$ ) proporcjonalną do czasu. Z równania (3.2.5) mamy:

$$\langle x^2 \rangle = \frac{1}{\sqrt{4\pi\mathcal{D}t}} \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 \exp\left(-\frac{x^2}{4\mathcal{D}t}\right) dx = 2\mathcal{D}t, \quad (3.2.6)$$

gdzie przyjęto, bez straty ogólności, że  $t_1 = 0$  i  $x_1 = 0$ . Zauważmy też, że średnia wartość  $x$ , z rozkładem gaussowskim, jest równa zero ( $\langle x \rangle = 0$ ). Interpretacja tych zależności wydaje się oczywista — wypadkowe przemieszczenie błędzącej cząstki musi, po dostatecznie długim czasie, uśrednić się do zera, a kwadrat tego przemieszczenia jest niezerowy i obrazuje całkowitą drogę pokonaną przez cząstkę, niezależnie od miejsca pobytu w końcowej fazie błędzenia. Poglądowo sytuacja przedstawia się tak, że w chwili początkowej rozkład cząstek jest zadany deltą Diraca ( $\mathcal{P}(x_1, t_1 | x, t) = \delta(x - x_1)$ ) i wraz u upływem czasu przechodzi w rozkład Gaussa o stale rosnącej wariancji (rosnącej szerokości połówkowej). Biorąc to pod uwagę, korzystając z relacji (3.2.6), współczynnik dyfuzji można zdefiniować jako:

$$\mathcal{D} \propto \frac{\langle x^2 \rangle}{t}, \quad (3.2.7)$$

gdzie współczynnik proporcjonalności zależy jedynie od wymiaru przestrzennego badanego problemu, a iloraz  $\langle x^2 \rangle/t$  nie zależy od czasu. Dla przypadku trójwymiarowego mamy oczywiście  $\langle \mathbf{r} \rangle = 0$ , a  $\langle \mathbf{r}^2 \rangle = 6\mathcal{D}t$ , co wynika z izotropowości rozpatrywanego ośrodka i relacji  $\langle \mathbf{r}^2 \rangle = \langle x^2 + y^2 + z^2 \rangle = 3\langle x^2 \rangle$ .

Dla rozkładu Gaussa łatwo pokazać, że średnie wartości zmiennej  $x$  podniesionej do całkowitych potęg, czyli funkcja  $\langle x^k \rangle$  zdefiniowana jako:

$$\langle x^k \rangle = \frac{1}{\sqrt{4\pi\mathcal{D}t}} \int_{-\infty}^{\infty} x^k \exp\left(-\frac{x^2}{4\mathcal{D}t}\right) dx, \quad (3.2.8a)$$

są równe zero dla wszystkich  $k$  nieparzystych (funkcja podcałkowa jest nieparzysta) i różne od zera dla wszystkich  $k$  parzystych, co można przedstawić w postaci wzoru rekurencyjnego:

$$\langle x^k \rangle = 2(k-1)\mathcal{D}t \langle x^{k-2} \rangle \quad (3.2.8b)$$

i w szczególności dla  $k=2$  mamy  $\langle x^2 \rangle = 2\mathcal{D}t$ , jako że  $\langle x^0 \rangle = 1$ , a dla  $k=4$   $\langle x^4 \rangle = 12\mathcal{D}^2 t^2$ . Równania (3.2.7) i (3.2.8) sugerują, że dla procesu dyfuzji istotną jest pewna charakterystyczna długość  $\mathcal{L}_k$ , którą można zdefiniować jako [12]:

$$\mathcal{L}_k = \sqrt[k]{\langle x^k \rangle}. \quad (3.2.9)$$

Wielkość ta, dla błędzenia przypadkowego, jest zawsze proporcjonalna do  $t^{1/2}$ , niezależnie od wykładnika potęgowego  $k$ . Trzeba dodać, że wynik ten, niezależny od wymiaru przestrzennego problemu, ma charakter o wiele ogólniejszy niż wynikałoby to z przedstawionego uzasadnienia i opisuje asymptotyczne zachowanie się układów stochastycznych [12].

Dla dyfuzji istotnie różniącej się od błędzenia przypadkowego wprowadza się tzw. anomalny wykładnik potęgowy  $d$ , zgodnie z definicją [12]:

$$t \propto \mathcal{L}^d. \quad (3.2.10)$$

Wprowadzenie takiego wykładnika pozwala na prognozowanie odpowiedniej skali czasowej niezbędnej do śledzenia zadanego obszaru przestrzennego. Zauważmy, że zgodnie z równaniami (3.2.8) i (3.2.9), dla błędzenia przypadkowego  $d=2$ , co oznacza, że czas niezbędny do zbadania procesu rośnie z kwadratem skali przestrzennej. Jest to oczywista konsekwencja relacji (3.2.6). Trzeba podkreślić, że wynik ten nie zależy ani od wymiaru przestrzennego błędzenia przypadkowego, ani od charakteru samego procesu. Zwróćmy jeszcze uwagę, że definicja (3.2.10) skalująca czas wprowadza pewną objętość  $\mathcal{L}^d$ , która może charakteryzować dowolny proces stochastyczny, niekoniecznie związany z dyfuzją.

Jeśli w opisie dyfuzji uwzględnione zostaną efekty korelacyjne związane z równoczesnym lub prawie równoczesnym przeskokiem dyfuzyjnym dwóch lub więcej atomów, to zgodnie z intuicją, powinniśmy obserwować opóźnianie się procesu dyfuzji w stosunku do błędzenia przypadkowego. Z tego względu w przypadku układów skorelowanych spodziewane jest wydłużenie się skali czasowej, zgodnie z relacją (3.2.10), co odpowiada wzrostowi wykładnika  $d$  i, oczywiście, otrzymamy  $d > 2$ . Opóźnianie się dyfuzji w stosunku do błędze-

nia przypadkowego ma tu charakter wspomnianej anomalii opisywanej przez wykładnik  $d$ . Inne efekty korelacyjne można uwzględnić w modelach numerycznych [59] lub przez modelowe wprowadzenie odstępstw od przypadkowości [33, 42, 60—65], np. w przypadku stosunkowo dużych stężeń możemy mieć do czynienia z blokowaniem się możliwych przejść dyfuzyjnych, co dla dyfundujących obiektów może być opisywane wprowadzeniem statystyki Fermiego-Diraca [65].

Na zakończenie niniejszego rozdziału podkreślmy raz jeszcze, że cechami charakterystycznymi błędzenia przypadkowego są:  $\langle x \rangle = 0$ ,  $\langle x^2 \rangle \propto \mathcal{D}t$  i wykładnik anomalny  $d = 2$ .

## 4. Równania kinetyczne

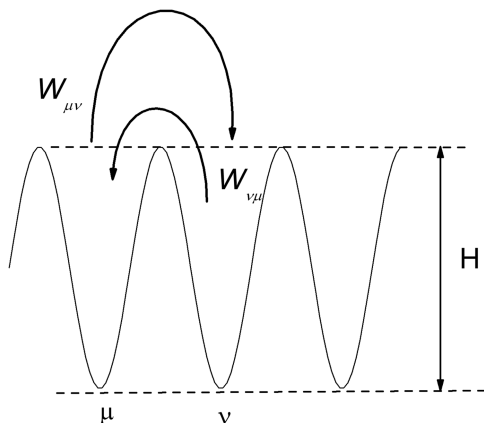
Terminem „równania kinetyczne” określa się zwykle pewne fenomenologiczne podejście do opisu nierównowagi termodynamicznej. Załóżmy, że w pewnym ośrodku (np. w ciele stałym), w objętości  $V$  mamy rozmieszczonych  $n_0$  atomów (defektów) w różnych stanach, które oznaczamy jako  $\mu$  (równe  $x, y, z, \dots$ ), rozdzielonych barierą entalpii aktywacji  $H$ . Na przykład jeśli atomy są domieszką dyfundującą w materiale, to stany te mogą być rozumiane jako różnego typu położenia równowagowe, krystalograficznie równoważne. Przyjmujemy też, że  $n_0$  jest tak małe, że oddziaływanie między atomami (defektami) może być zaniedbane. W stanie równowagi termodynamicznej, w temperaturze  $T$ , wszystkie stany o tej samej energii są równoprawdopodobne, co opisuje rozkład kanoniczny (por. równanie (1.1)). Oznacza to, że stany równoważne są obsadzone równomiernie w sensie średniej. Jeśli równowaga zostanie zaburzona przez niewielkie zewnętrzne pole  $F$  (elektryczne, magnetyczne lub pole naprężeń), to układ zmierza do nowej równowagi przy  $F \neq 0$ . Nowa redystrybucja atomów między stany  $\mu$  może być opisana właśnie równaniami kinetycznymi, a mianowicie [1, 10, 27, 28, 61, 62, 66—69]:

$$\frac{dn_{\mu}(t)}{dt} = \sum_{\nu \neq \mu} (W_{\nu\mu}n_{\nu}(t) - W_{\mu\nu}n_{\mu}(t)), \quad (4.1)$$

gdzie  $W_{\mu\nu}$  oznaczają, niezależne od czasu, częstotliwości przejścia ze stanu  $\mu$  do  $\nu$ , a  $n_{\mu}$  jest aktualną średnią liczbą atomów w jednostce objętości w stanie  $\mu$ . Warto dodać, że częstotliwość przeskoków dyfuzyjnych  $f$ , liczona na konkretną ścieżkę dyfuzji (zob. rozdział 3, równanie (3.1.13)), różni się na ogół od częstotliwości  $W_{\mu\nu}$  przejścia ze stanu  $\mu$  do  $\nu$  czynnikiem numerycznym, ponieważ niektóre drogi dyfuzji mogą być drogami po równoważnych stanach (zob. komentarz do równania (7.1.29)).

Konstrukcja równań kinetycznych (4.1) jest przejrzysta — zmiana w czasie populacji obsadzeń stanu  $\mu$  pochodzi od przejść ze stanu  $\nu$  do  $\mu$  (dodatni człon  $W_{\nu\mu}n_\nu(t)$  proporcjonalny do chwilowych obsadzeń  $n_\nu$  opisuje zwiększanie się populacji w stanie  $\mu$ ) oraz od przejść ze stanu  $\mu$  do  $\nu$  (ujemny człon  $W_{\mu\nu}n_\mu(t)$  proporcjonalny do  $n_\mu$  opisuje malenie populacji w stanie  $\mu$ ). Częstotliwości przejścia (prawdopodobieństwa przejścia)  $W_{\mu\nu}$  modelowane są przez przyjęcie konkretnego diagramu energetycznego tak, jak to schematycznie przedstawiono na rys. 4.1. Oczywiście, spełniony musi być warunek:

$$\sum_{\mu} n_{\mu} = n_0. \quad (4.2)$$



Rys. 4.1. Przykładowy diagram energetyczny dla układu równań (4.1)

Równania kinetyczne w postaci (4.1) opisują zmianę w czasie populacji obsadzeń stanów  $\mu$ , co jest równoważne ewolucji czasowej prawdopodobieństw obsadzeń tych stanów. Rzeczywiście, w równaniach (4.1)  $n_\mu$  można formalnie zastąpić prawdopodobieństwem  $\mathcal{P}_\mu$  obsadzenia stanu  $\mu$ , które jest równe  $\mathcal{P}_\mu = n_\mu/n_0$ . Do równań (4.1) można zatem wstawić  $n_\mu = \mathcal{P}_\mu n_0$  z oczywistym warunkiem normującym  $\sum_{\mu} \mathcal{P}_\mu = 1$ .

W stanie równowagi, przy  $F \neq 0$ , a więc dla  $t \rightarrow \infty$ , wszystkie pochodne po lewej stronie układu równań (4.1) są zerami, jako że obsadzenia stanów  $n_\mu$  nie są już funkcjami czasu. Warunek równowagi dla częstotliwości przejść ma zatem postać:

$$\frac{n_{\mu}(\infty)}{n_{\nu}(\infty)} = \frac{W_{\nu\mu}}{W_{\mu\nu}}, \quad (4.3)$$

a wielkości  $n_{\mu}(\infty)$  mogą być wyznaczone z rozkładu kanonicznego (por. równanie (1.1)) jako:

$$n_{\mu}(\infty) = n_0 \frac{\exp(-\beta E_{\mu})}{\sum_{\nu} \exp(-\beta E_{\nu})}, \quad (4.4)$$

gdzie  $E_{\mu}$  oznaczają poziomy energetyczne stanów  $\mu$  przy  $F \neq 0$ .

**Model dwustanowy.** Jeśli liczbę stanów zredukujemy do dwóch, czyli  $\mu = x$  lub  $y$ , to układ równań (4.1) redukuje się do:

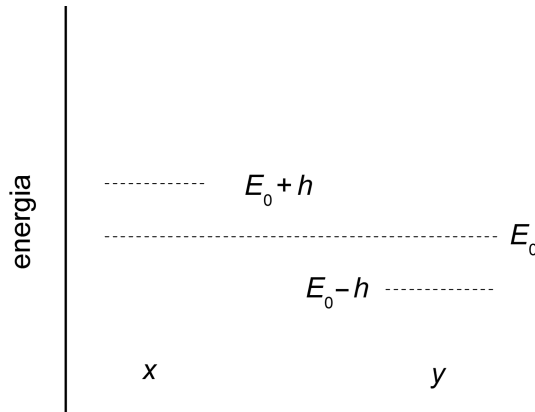
$$\frac{dn_x(t)}{dt} = W_{yx}n_y(t) - W_{xy}n_x(t), \quad (4.5a)$$

$$\frac{dn_y(t)}{dt} = W_{xy}n_x(t) - W_{yx}n_y(t), \quad (4.5b)$$

z warunkiem równowagi postaci:

$$\frac{n_x(\infty)}{n_y(\infty)} = \frac{W_{yx}}{W_{xy}}. \quad (4.6)$$

Pole zewnętrzne  $F$  na ogół rozszczepia poziomy energetyczne stanów  $x$  i  $y$  i bez straty ogólności można przyjąć, że prowadzi to do następujących relacji:  $E_x = E_0 + h$  i  $E_y = E_0 - h$ . W tym ujęciu  $E_0$  oznacza energię stanów przed przyłożeniem pola  $F$ , a  $E_x$  oraz  $E_y$  — energię tych stanów po przyłożeniu  $F$ . Wielkość oznaczona jako  $h$  jest dodatkową energią pochodzącą od oddziaływania dyfundujących atomów (defektów) z zewnętrznym polem  $F$ . Rozszczepienie poziomów energetycznych przedstawiono schematycznie na rys. 4.2.



**Rys. 4.2.** Rozszczepienie poziomów energetycznych spowodowane zewnętrznym polem dla modelu dwustanowego



A zatem z równań (4.4) i (4.6) mamy:

$$\frac{n_x(\infty)}{n_y(\infty)} = \frac{W_{yx}}{W_{xy}} = \exp(-2\beta h), \quad (4.7)$$

co oznacza, że stany  $y$  będą częściej obsadzone, jako że energia  $E_y$  jest odpowiednio niższa. Wiąże się to z faktem, że częstotliwości przejścia między stanami nie są równe, tak jak to było w stanie równowagi przy  $F = 0$ . Pole zewnętrzne różnicuje te stany i dyfundujące atomy częściej przechodzą ze stanu  $x$  do  $y$  niż odwrotnie, co opisują równania (4.5), a dla równowagi przy  $F \neq 0$  — równanie (4.7). Jasne jest też, że efekt asymetrycznego obsadzania stanów  $x$  i  $y$  silnie maleje ze wzrostem temperatury, co jest zrozumiałe z termodynamicznego punktu widzenia. Na częstotliwości przejścia możemy zatem przyjąć relacje:

$$W_{xy} = W_0 \exp(-\beta(H - h)), \quad (4.8a)$$

i

$$W_{yx} = W_0 \exp(-\beta(H + h)), \quad (4.8b)$$

gdzie  $H$  jest entalpią aktywacji, a  $W_0$  — częstotliwością przejścia dla  $\beta \rightarrow 0$ , czyli  $T \rightarrow \infty$ .

Kinetykę dojścia do równowagi przy  $F \neq 0$  prezentują równania (4.5). Ewolucja w czasie obsadzeń  $n_x$  stanu  $x$  ( $n_y = n_0 - n_x$ ), po skorzystaniu z warunku (4.2), opisana jest przez:

$$\frac{dn_x(t)}{dt} = W_{yx}(n_0 - n_x(t)) - W_{xy}n_x(t). \quad (4.9)$$

Rozwiązanie równania (4.9), przy warunku początkowym:

$$n_x(0) = n_y(0) = \frac{n_0}{2}, \quad (4.10)$$

może być zapisane jako:

$$n_x(t) = n_0 \tau W_{yx} + \left( \frac{n_0}{2} - n_0 \tau W_{yx} \right) \exp(-t / \tau), \quad (4.11a)$$

co na  $n_y = n_0 - n_x$  daje:

$$n_y(t) = n_0 \tau W_{xy} - \left( \frac{n_0}{2} - n_0 \tau W_{yx} \right) \exp(-t / \tau), \quad (4.11b)$$

gdzie:

$$\tau = 1/(W_{xy} + W_{yx}) \quad (4.11c)$$

ma sens czasu relaksacji. Zauważmy, że jeśli  $h = 0$ ,  $W_{xy} = W_{yx} = W$ , to  $\tau = 1/(2W)$  i  $n_x = n_y = n_0/2$ . Równania (4.11) można znacznie uprościć, stosując przybliżenie, na ogół dobrze spełnione w praktyce eksperymentalnej, a mianowicie  $H \gg h$ . Rzeczywiście, jeśli tylko pole zaburzające jest małe, a tak powinno być w przypadku badania procesów relaksacyjnych, to energia zaburzająca stany energetyczne jest znacznie mniejsza od entalpii aktywacji procesu dyfuzji. Dla takiego przybliżenia równania (4.11) przechodzą w:

$$n_x(t) = \frac{n_0}{2} - \frac{n_0}{2} \beta h (1 - \exp(-t / \tau)) \quad (4.12a)$$

i

$$n_y(t) = \frac{n_0}{2} + \frac{n_0}{2} \beta h (1 - \exp(-t / \tau)), \quad (4.12b)$$

co dobrze obrazuje nadwyżkę obsadzeń stanów  $y$  w stosunku do  $x$  przy  $F \neq 0$ .

Odwrócenie sytuacji, tzn. zbadanie, na podstawie równań kinetycznych, procesu dojścia do równowagi termodynamicznej po wyłączeniu pola  $F$ , polega jedynie na zmianie warunku początkowego (4.10) przy rozwiązywaniu równania (4.9). W tym przypadku zamiast  $n_x = n_y = n_0/2$  mamy:

$$n_x(0) = \frac{n_0}{2} - \frac{n_0}{2} \beta h \quad (4.13a)$$

i

$$n_y(0) = \frac{n_0}{2} + \frac{n_0}{2} \beta h. \quad (4.13b)$$

Przy takim warunku początkowym rozwiązanie równania (4.9), z częstotliwością przejścia  $W_{xy} = W_{yx} = W$  (dla pola  $F = 0$ ), można zapisać jako:

$$n_x(t) = \frac{n_0}{2} - \frac{n_0}{2} \beta h \exp(-t / \tau) \quad (4.14a)$$

i

$$n_y(t) = \frac{n_0}{2} + \frac{n_0}{2} \beta h \exp(-t / \tau) \quad (4.14b)$$

z  $\tau = 1/(2W)$ .

Znajomość  $n_x$  i  $n_y$  pozwala dla konkretnego modelu wyznaczyć odpowiednie wielkości fizyczne, np. statyczną podatność, lub funkcję odpowiedzi czy też funkcję relaksacji w zależności od czasu, i badać konkretny proces relaksacyjny. Podatność dynamiczną otrzymuje się jako transformatę Laplace'a z funkcji odpowiedzi, zgodnie z równaniem (2.12), lub transformatę Laplace'a z funkcji relaksacji, zgodnie z równaniem (2.13). Podkreślmy, że w zasadzie nie ma różnicy, czy korzystamy tu z równania (4.11), (4.12) czy też z równania (4.14). Z równań tych wynika, że proces relaksacyjny opisywany modelem dwustanowym, z diagramem energetycznym przedstawionym na rys. 4.2 (niezależne od czasu prawdopodobieństwa przejścia), jest procesem debye'owskim z pojedynczą stałą czasową, określoną przez entalpię aktywacji zgodnie z równaniami (4.11c) i (4.8). Wyznaczenie  $\tau$  pozwala zatem określić entalpię aktywacji procesu dyfuzji dla konkretnych obiektów dyfundujących.

Natężenie procesu relaksacyjnego, w ramach modelu dwustanowego, jest równe  $n_0\beta h/2$ ; jak widać, jest proporcjonalne do liczby atomów na jednostkę objętości (stężenia) zaangażowanych w proces relaksacyjny  $n_0$ , czynnika  $\beta = 1/kT$  oraz wielkości rozszczepienia stanów energetycznych  $h$ . Dla wielu procesów relaksacyjnych proporcjonalność do  $n_0$  jest potwierdzona eksperymentalnie i znajduje liczne zastosowania w praktyce badawczej, co zostanie skomentowane w rozdziale 7. Proporcjonalność natężenia relaksacji do  $\beta = 1/kT$  wynika w oczywisty sposób ze stosowania rozkładu kanonicznego (1.1) (statystyka Boltzmanna) dla rozkładów równowagowych, a zależność od  $h$  pochodzi od oddziaływania dyfundującego atomu (lub defektu struktury) z zewnętrznym polem. Fakt ten pozwala badać takie oddziaływanie za pomocą procesów relaksacyjnych; na ogół wiąże się ono z anizotropowością danego procesu relaksacyjnego. Może być bowiem tak, że w przypadku monokryształu o danej strukturze krystalograficznej zewnętrzne pole  $F$  przyłożone w jednym kierunku zmienia energię stanów  $\mu$  jednakowo. W takiej sytuacji stany te nie są różnicowane, ich obsadzenia są jednakowe i efekt relaksacyjny nie występuje.

**Model trzystanowy.** Dla trzech stanów  $\mu = x, y, z$  układ równań (4.1) redukuje się do:

$$\frac{dn_x(t)}{dt} = W_{yx}n_y(t) + W_{zx}n_z(t) - W_{xy}n_x(t) - W_{xz}n_x(t), \quad (4.15a)$$

$$\frac{dn_y(t)}{dt} = W_{zy}n_z(t) + W_{xy}n_x(t) - W_{yx}n_y(t) - W_{yz}n_y(t), \quad (4.15b)$$

$$\frac{dn_z(t)}{dt} = W_{xz}n_x(t) + W_{yz}n_y(t) - W_{zx}n_z(t) - W_{zy}n_z(t) \quad (4.15c)$$

z oczywistym warunkiem normującym:

$$n_x + n_y + n_z = n_0. \quad (4.15d)$$

Bez straty ogólności można przyjąć, że zewnętrzne pole  $F$ , wyróżniając jeden kierunek, wyróżnia jeden ze stanów (powiedzmy  $z$ -owy), pozostałe zaś można traktować identycznie. Z tego względu zakładamy, że  $n_x = n_y$  (w sensie średniej) i z warunku (4.15d) mamy:

$$n_x = n_y = \frac{n_0 - n_z}{2}. \quad (4.16)$$

Z przybliżeniem (4.16) układ równań (4.15) redukuje się do:

$$\frac{dn_z(t)}{dt} = W_{xz}(n_0 - n_z(t)) - 2W_{zx}n_z(t), \quad (4.17)$$

którego rozwiązaniem, z warunkiem początkowym  $n_x(0) = n_y(0) = n_z(0) = n_0/3$ , jest:

$$n_z = n_0\tau W_{xz} - \left(n_0\tau W_{xz} - \frac{n_0}{3}\right)\exp(-t/\tau) \quad (4.18a)$$

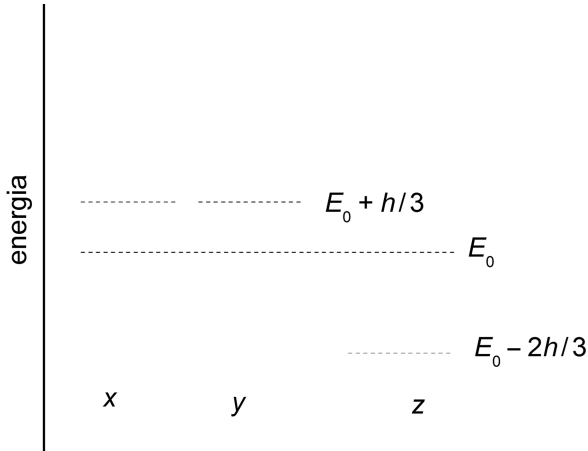
i

$$n_x = n_y = \frac{2n_0\tau W_{zx} + \left(n_0\tau W_{xz} - \frac{n_0}{3}\right)\exp(-t/\tau)}{2}, \quad (4.18b)$$

gdzie czas relaksacji  $\tau$  jest równy:

$$\tau = 1/(W_{xz} + 2W_{zx}). \quad (4.18c)$$

Rozszczepienie poziomów energetycznych dla modelu trzystanowego prezentuje rys. 4.3. Założono, że  $E_x = E_0 + h/3$ ,  $E_y = E_0 + h/3$ , a  $E_z = E_0 + 2h/3$ . Jest to uzasadnione wyróżnieniem stanu  $z$  w stosunku do dwóch pozostałych  $x$  i  $y$ , a współczynniki  $1/3$  i  $2/3$  dobrane są tak, aby różnica całkowita między poziomami wynosiła  $h$ .



**Rys. 4.3.** Rozszczepienie poziomów energetycznych spowodowane zewnętrznym polem dla modelu trzystanowego;  $E_x = E_0 + h/3$ ,  $E_y = E_0 + h/3$ , a  $E_z = E_0 - 2h/3$

Konsekwencją tego założenia są relacje między częstotliwościami przejścia, a mianowicie  $W_{xz} = W_{yz} = W_0 \exp(-\beta(H - h/3))$ ,  $W_{zx} = W_{zy} = W_0 \exp(-\beta(H + 2h/3))$ . Stosując przybliżenie  $H \gg h$  i korzystając z równania (4.18c), rozwiązania (4.18) można zapisać w bardziej przejrzystej formie:

$$n_x = n_y = \frac{n_0}{3} - \frac{n_0}{9} \beta h (1 - \exp(-t/\tau)) \quad (4.19a)$$

i

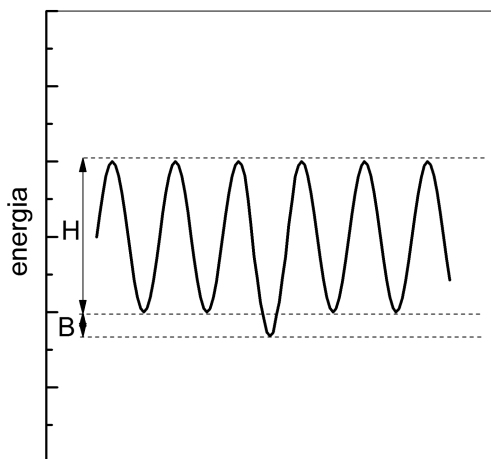
$$n_z = \frac{n_0}{3} + \frac{2n_0}{9} \beta h (1 - \exp(-t/\tau)), \quad (4.19b)$$

która opisuje zmianę w czasie populacji w stanach  $x$ ,  $y$  i  $z$ . W równowadze termodynamicznej przy  $F \neq 0$  średnia populacja w stanie  $z$  jest większa niż  $n_0/3$  i wynosi  $n_z(\infty) = n_0/3 + 2n_0\beta h/9$ , a populacja w stanach  $x$  i  $y$  jest odpowiednio mniejsza —  $n_x(\infty) = n_y(\infty) = n_0/3 - n_0\beta h/9$ .

Z analizy podanych równań wynika, że model trzystanowy z diagramem energetycznym z rys. 4.3 (z niezależnymi od czasu częstotliwościami przejścia  $W_{\mu\nu}$ ) prowadzi, tak jak model dwustanowy, do relaksacji typu Debye'a. Z równań (4.19) widać, że natężenie odpowiedniego procesu relaksacyjnego będzie proporcjonalne do iloczynu  $n_0\beta h$ , czyli do liczby na jednostkę objętości (stężenia) migrujących atomów (defektów), odwrotności temperatury i czynnika opisującego oddziaływanie atomu (defektu) z polem zewnętrznym. Dalsza komplikacja modelu przez wprowadzenie bardziej złożonych diagramów energetycznych może dać w efekcie jedynie sumę relaksacji debye'owskich, a więc dyskretny rozkład czasów relaksacji (por. rozdział 2.4).

W tym podejściu właściwości relaksacji niedebye'owskiej można otrzymać przez dodatkowe wprowadzenie rozkładu stałych czasowych, tak jak omówione w rozdziale 2.4. Koncepcję taką można streścić następująco: relaksacja typu Debye'a odpowiada pewnej idealizacji, polegającej na założeniu, że bariera energetyczna (entalpia aktywacji) rozdzielająca dwa stany energetyczne dla dyfundującego atomu jest jednakowa w całej objętości próbki, czyli w populacji rzędu liczby Avogadro. W rzeczywistości możemy się spodziewać pewnego rozmycia tej wielkości wokół dobrze określonej wartości średniej, tak jak opisuje to na przykład rozkład Gaussa dla logarytmu czasu relaksacji (rozdział 2.4, równania (2.4.13)—(2.4.21)) [10, 27, 33, 42, 60].

Taki obraz jest prostą konsekwencją zaniedbania oddziaływania między migrującymi atomami (defektami). Uwzględnić takie oddziaływanie można na kilka sposobów. Po pierwsze, częstotliwości przejścia  $W_{\mu\nu}$ , z uwzględnieniem efektów korelacyjnych, mogą być funkcjami czasu; wtedy rozwiązanie odpowiednich równań różniczkowych jest znacznie trudniejsze, jeśli w ogóle możliwe. Podejście takie zostanie skomentowane w rozdziale 5. Po drugie, poziomy energetyczne dla dyfundujących atomów można tak skonstruować, aby otrzymać niezależne procesy debye'owskie, opisujące relaksacje pochodzące na przykład od pojedynczych atomów (defektów), ich par, trójek itd. Podobny opis stosuje się w przypadku relaksacji pochodzącej od dyfuzji atomów międzywęzłowych w metalach o strukturze bcc zawierających domieszkę substytucyjną. Wtedy dla dyfundującego atomu mamy stany spułapkowane w sąsiedztwie dodatku stopowego [70]. Diagram energetyczny zawiera energie wiązania  $B$ , np. pary (atom międzywęzłowy — atom substytucyjny lub atom międzywęzłowy — atom międzywęzłowy), i tym samym częstotliwości przejścia do stanów sparowanych są odpowiednio częstsze niż ze stanów sparowanych, jak schematycznie ilustruje to rys. 4.4.



**Rys. 4.4.** Diagram energetyczny dla układu z energią wiązania  $B$  w przypadku pewnych położeń równowagowych

Taki opis układu oddziałującego opiera się na założeniu, że oddziaływanie ma charakter krótkozasięgowy i układ można podzielić na małe skupiska (klastery), zachowujące się jak niezależne relaksatory [10, 27, 40, 63, 64, 70—71].

Inna droga prowadząca do relaksacji niedebye'owskiej, w ujęciu równań kinetycznych, z uwzględnieniem oddziaływania polega na zastosowaniu przybliżenia średniego pola. W takim podejściu zakłada się, że oddziaływanie ma charakter długozasięgowy i może być opisane przez dodanie do pola zewnętrznego odpowiedniego członu opisującego średnie pole, pochodzącego od migrujących atomów (defektów). Pole takie, jeśli zależy od rodzaju stanów energetycznych, zawsze prowadzi do rozmycia czasów relaksacji [27, 28, 33, 40, 42, 61—64, 66, 67, 70, 71]. Przykład takiego podejścia zostanie szczegółowo omówiony w rozdziale 7.1.

Reasumując, możemy stwierdzić, że dla częstotliwości przejścia  $W_{\mu\nu}$  niezależnych od czasu:

1.  $W_{\mu\nu} = W_0 \exp(-\beta H)$  jest niezależne od stanów  $\mu$ , co prowadzi do tego, że otrzymany proces relaksacyjny jest relaksacją typu Debye'a. Modyfikacja diagramu energetycznego może zmierzać do dyskretnego rozkładu stałych czasowych, a więc do sumy relaksacji debye'owskich. Otrzymanie relaksacji niedebye'owskich z ciągłym rozkładem czasów relaksacji wymaga dodatkowego postulatu o funkcji rozkładu, np. przypadkowy rozkład entalpii aktywacji prowadzi do gaussowskiego rozkładu na  $\ln \tau$ .
2.  $W_{\mu\nu} = W_0 \exp(-\beta(H \pm h_{\mu}))$  zależy od stanu  $\mu$  i może być wyliczane na przykład w przybliżeniu średniego pola. W tym przypadku przejście atomu z jednego stanu do drugiego jest modyfikowane nie tylko przez pole zewnętrzne  $F$ , ale również przez pole średnie pochodzące od wszystkich pozostałych atomów. Proces relaksacyjny jest ogólnie relaksacją niedebye'owską.

## 5. Uniwersalna funkcja odpowiedzi — model Coupling

Terminem uniwersalna funkcja odpowiedzi określa się w literaturze przedmiotu funkcję  $Y(t)$ , którą zgodnie z przyjętymi tu oznaczeniami, można zapisać jako:

$$Y(t) = Y(\infty) - \psi_0 \exp(-(t/\tau)^\gamma) \quad \text{z} \quad 0 \leq \gamma < 1, \quad (5.1a)$$

a odpowiadająca jej funkcja relaksacji, zgodnie z (2.3), ma postać:

$$\psi(t) = \psi_0 \exp(-(t/\tau)^\gamma) \quad \text{z} \quad 0 \leq \gamma < 1, \quad (5.1b)$$

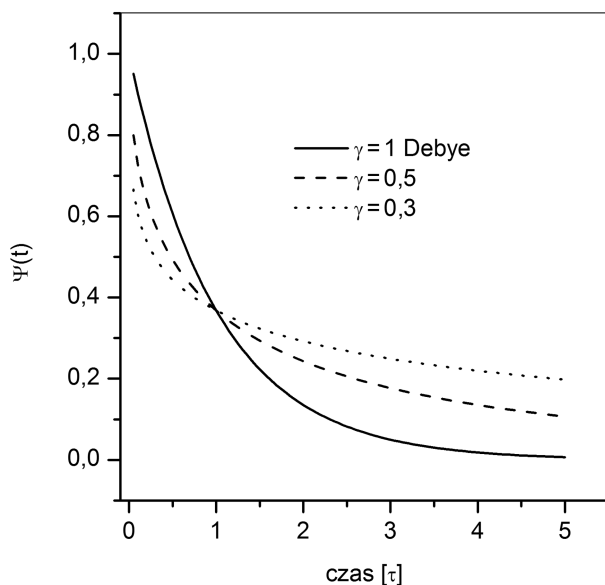
gdzie  $\gamma$  jest parametrem formalnym, którego wartość dobierana jest numerycznie.

Funkcję (5.1) do opisu procesów relaksacyjnych zaproponował w XIX w. R. Kohlrausch [72]. Później, bo już w latach siedemdziesiątych XX w., równania te stosowane były przez G. Williamsa i D.C. Watsa [73] i z tego też względu funkcję (5.1) określa się często mianem funkcji KWW [Kohlrausch, Williams, Wats]. Na uwagę zasługuje fakt, że zarówno funkcja relaksacji, jak i odpowiedzi z parametrem  $\gamma$  z przedziału 0—1 są z matematycznego punktu widzenia niezwykle elastyczne i bardzo dobrze opisują szeroką klasę zjawisk relaksacyjnych obserwowanych w materiałach krystalicznych, amorficznych, polimerach i wielu innych. W przykładach tego typu mamy z reguły do czynienia z silnym skorelowaniem układu, a więc procesem zdecydowanie niedebye'owskim [74—75]. Ta właśnie cecha funkcji (5.1) jest głównym powodem używania w stosunku do niej nazwy uniwersalna funkcja odpowiedzi lub uniwersalna funkcja relaksacji. Istotnie, wydaje się, że mamy tu do



czynienia z pewnym uniwersalizmem, co w takich dziedzinach, jak fizyka ciała stałego czy nauka o materiałach jest raczej nieoczekiwane.

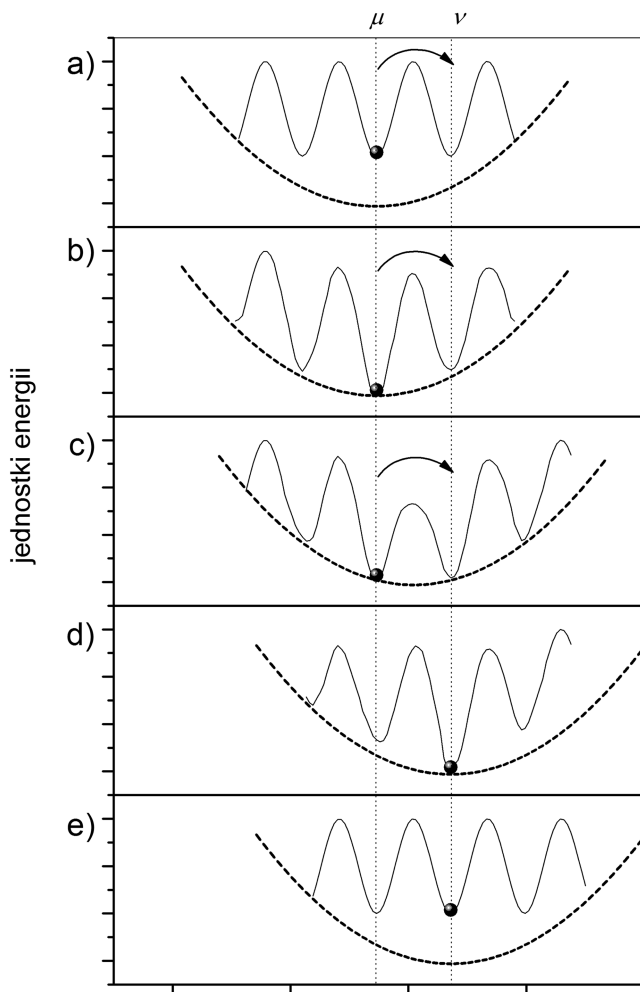
Na rys. 5.1 przedstawiono funkcję relaksacji  $\psi$  zadaną równaniem (5.1b) dla kilku wartości parametru  $\gamma$  ( $\gamma = 1$  (co, oczywiście, odpowiada relaksacji Debye'a) oraz  $\gamma = 0,5$  i  $0,3$ ). Różnice w stosunku do pojedynczego procesu wykładniczego, bardziej wyraźne dla mniejszych wartości  $\gamma$ , są na tym rysunku dobrze zobrazowane. Zauważmy, że w zakresie czasów krótkich ( $t < \tau$ ) funkcja  $\psi$  dla  $\gamma < 1$  ma wartości mniejsze niż dla  $\gamma = 1$  (pojedyncza funkcja wykładnicza), a dla czasów długich ( $t > \tau$ ) relacja ta odwraca się, z tym, że dla mniejszych  $\gamma$  uniwersalna funkcja relaksacji wykazuje tzw. długoczasowe ogony. Takie zachowanie się funkcji relaksacji wskazuje, że mamy do czynienia z istotnym spowolnieniem procesu relaksacyjnego — efekt często obserwowany eksperymentalnie. Oczywiście, dla  $t = \tau$ , niezależnie od  $\gamma$ , wartość funkcji  $\psi$  zależy jedynie od natężenia relaksacji i jest równa  $\psi_0 \exp(-1)$ .



**Rys. 5.1.** Funkcja relaksacji  $\psi$  zadaną równaniem (5.1b) dla kilku wartości parametru  $\gamma$  ( $\gamma = 1$  — relaksacja Debye'a,  $\gamma = 0,5$  oraz  $\gamma = 0,3$ )

**Model Coupling.** Wspomniano już w rozdziale 3, że w układach silnie skorelowanych mechanizm procesu dyfuzji jest bardzo złożony. Każdemu przejściu relaksatora (dyfundującego atomu lub defektu) między dwoma stanami  $\mu$  i  $\nu$  towarzyszą odpowiednio skorelowane z nim przejścia innego rodzaju zachodzące w bezpośrednim jego otoczeniu. Inaczej mówiąc, najbliższe otoczenie relaksatora musi się dostosować do nowej sytuacji związanej z przejściem  $\mu \rightarrow \nu$ . Schematycznie sytuację taką obrazuje rys. 5.2, gdzie zmiana bariery po-

tencjonalnej zachodzącej w trakcie elementarnego przeskoku dyfuzyjnego została zaprezentowana w kilku etapach.



Rys. 5.2. Schemat możliwych zmian bariery potencjalnej w trakcie skorelowanego przeskoku dyfuzyjnego ze stanu  $\mu$  do  $\nu$  przedstawiony w etapach a—e

Z termodynamicznego punktu widzenia relaksator „zanurzony” jest w kąpeli cieplnej otoczenia (rezerwar ciepłny), co prowadzi do generowania tzw. niskoczęstotliwościowych wzbudzeń [74—81], które są reakcją otoczenia na przejście relaksatora z jednego stanu do drugiego. Nie wchodząc w szczegółowe obliczenia, wydaje się oczywiste, że otoczenie, ze względu na pewną bezwładność, nie może reagować dostatecznie szybko (lub, co jest równoważne, nie może reagować z odpowiednio wysokimi częstotliwościami) i dlatego wid-

mo wzbudzeń musi być obcięte od strony częstotliwości wysokich. Jeśli częstotliwość graniczną oznaczymy przez  $\omega_c$ , to sprzęgnięcie z kąpielą cieplną generuje wzbudzenia o częstotliwościach  $\omega < \omega_c$ , a generacja wzbudzeń z  $\omega > \omega_c$  jest w zasadzie niemożliwa.

W domenie czasowej sytuacja taka odpowiada dwóm przedziałom, w których proces relaksacyjny jest istotnie różny. Czas graniczny, rozdzielający te dwa obszary, można zdefiniować jako  $t_c = 1/\omega_c$ ; mamy wtedy:

- dla  $t \leq t_c$  (lub, co jest równoważne, dla  $\omega_c t \leq 1$ ) wzbudzenia otoczenia nie odgrywają żadnej roli, proces dyfuzyjny odpowiada błędzeniu przypadkowemu, a odpowiednia relaksacja ma charakter relaksacji Debye'a;
- dla  $t \geq t_c$  (lub  $\omega_c t \geq 1$ ) reakcja otoczenia nadaża za dyfundującym releksatorem; efekty korelacyjne odgrywają istotną rolę, proces dyfuzji silnie odbiega od błędzenia przypadkowego, a odpowiednia relaksacja ma charakter niedebye'owski [74—81].

Szacowanie czasu granicznego  $t_c$  nie jest łatwe, ale ogólnie uważa się, że parametr ten jest istotnie różny dla różnego typu materiałów i może zmieniać się o kilka rzędów wielkości z zakresu  $10^{-10}$ — $10^{-15}$  s [74—81].

Dla przypadku  $t \geq t_c$ , czyli dla czasów stosunkowo długich, należy się spodziewać, że anomalny wykładnik dyfuzji  $d$  powinien być większy od 2 (dla błędzenia przypadkowego  $d = 2$ , por. rozdział 3), co odpowiada spowolnieniu procesu dyfuzji. Zgodnie z równaniami (3.1.11) i (3.2.7), dla długich czasów możemy napisać wprost:

$$\frac{\langle x^2 \rangle}{t} \propto \mathcal{D} \propto W_{\mu\nu}, \quad (5.2)$$

a w układach skorelowanych mamy również (por. (3.2.10)):

$$\sqrt{\langle x^2 \rangle}^d \propto t. \quad (5.3)$$

Równanie (5.3) prowadzi do bezpośredniego wniosku, że  $\langle x^2 \rangle \propto t^{2/d}$ , co oczywiście oznacza, że w układach skorelowanych współczynnik dyfuzji, a co za tym idzie — częstotliwości przejścia  $W_{\mu\nu}$  są zadane przez:

$$\frac{\langle x^2 \rangle}{t} \propto \mathcal{D} \propto W_{\mu\nu} \propto t^{(2/d)-1}, \quad (5.4)$$

a jeśli, dla uproszczenia, wielkość  $(2/d)-1$  oznaczymy przez  $-n$ , to otrzymamy:

$$W_{\mu\nu} \propto t^{-n}. \quad (5.5)$$

Z równania (5.5) wynika, że częstotliwości przejścia w domenie długoczasowej stają się funkcjami czasu, co jest charakterystyczne dla procesów skorelowanych. Wiąże się to bezpośrednio z faktem, że reakcja otoczenia na przejścia relaksatora między różnymi stanami nie może być natychmiastowa, wymaga odpowiednio długiego czasu. Z przyjętej definicji parametru  $n$ , a więc z relacji  $n = 1 - (2/d)$  wynika, że  $d = 2/(1 - n)$  i zgodnie z definicją wykładnika  $d$  (równanie 3.2.10) mamy:

$$\frac{2}{1-n} = d \geq 2, \quad (5.6)$$

co prowadzi do ograniczenia wartości parametru  $n$  do przedziału:

$$0 \leq n < 1. \quad (5.7)$$

Jak wynika z równania (5.6), wartości  $n = 0$  odpowiada wartość anomalnego wykładnika dyfuzji  $d = 2$ , czyli błądzenie przypadkowe, albo, co jest równoważne, relaksacja typu Debye'a. Wyższe wartości  $n$  odpowiadają układowi skorelowanym ( $d = 4$ ,  $n = 0,5$ ;  $d = 8$ ,  $n = 0,75$  itd.), dlatego też  $n$  nosi nazwę parametru sprzęgnięcia układu, a omawiane podejście do procesów relaksacyjnych nazywamy modelem Coupling [75—80].

Reasumując, w ramach modelu Coupling częstotliwości przejścia  $W_{\mu\nu}$ , między stanami  $\mu$  i  $\nu$ , mogą być zapisane jako:

$$W_{\mu\nu}(t) = \begin{cases} W_{\mu\nu}^0 & \text{dla } \omega_c t \leq 1 \text{ lub } t \leq t_c \\ W_{\mu\nu}^0 (t/t_c)^{-n} & \text{dla } \omega_c t \geq 1 \text{ lub } t \geq t_c \end{cases}, \quad (5.8)$$

gdzie  $t_c = 1/\omega_c$  jest parametrem modelu skalującym oś czasu. Dla czasów mniejszych od  $t_c$  częstotliwości przejścia są stałe i proces jest prostą relaksacją Debye'a z pojedynczą stałą czasową. W domenie długoczasowej, dla  $t \geq t_c$ , dynamika procesu jest całkowicie odmienna, a częstotliwości przejścia zależą od czasu i, zgodnie z (5.8), są proporcjonalne do  $t^{-n}$ .

W celu otrzymania funkcji relaksacji dla częstotliwości przejścia (5.8) w najprostszym przypadku można zastosować model dwustanowy, omówiony dokładnie w rozdziale 4 niniejszej pracy. Mamy zatem dwa stany  $\mu = x$  i  $\nu = y$  (w oznaczeniach z rozdziału 4) obsadzone przez  $n_0$  relaksatorów (atomów lub defektów). Przyjmujemy, że przy polu zewnętrznym  $F \neq 0$  mamy równowagę termodynamiczną z nierównomiernym obsadzeniem stanów opisanym przez:

$$n_x(\infty) = \frac{n_0}{2} - \frac{n_0}{2} \beta h, \quad (5.9a)$$

$$n_y(\infty) = \frac{n_0}{2} + \frac{n_0}{2} \beta h, \quad (5.9b)$$

gdzie  $h$ , jak uprzednio, oznacza dodatkową energię różnicującą stany, a pochodzącą od oddziaływania relaksatorów z zewnętrznym polem  $F$ . Równania (5.9) można łatwo otrzymać, stosując rozkład kanoniczny (1.1) z przybliżeniem  $H \gg h$  lub przez położenie  $t \rightarrow \infty$  w równaniach (4.12). Wyłączenie pola powoduje, że układ zmierza do nowej równowagi przy  $F = 0$ , co można opisać równaniami kinetycznymi. Dla tego przypadku otrzymujemy:

$$\frac{dn_x(t)}{dt} = W_{yx}n_y(t) - W_{xy}n_x(t) \quad (5.10)$$

z  $n_x + n_y = n_0$  i  $W_{xy} = W_{yx} = W_0 \exp(-\beta H)(t/t_c)^{-n} = W(t/t_c)^{-n}$ , zgodnie z (5.8), dla  $t \geq t_c$ , czyli w domenie długoczasowej. Diagram energetyczny schematycznie odpowiada sytuacji przedstawionej na rys. 5.2. Rozwiązania równań (5.10) przy warunku początkowym (5.9) mają postać:

$$n_x(t) = \frac{n_0}{2} - \frac{n_0}{2} \beta h \exp(-(t/\tau)^{1-n}), \quad (5.11a)$$

i

$$n_y(t) = \frac{n_0}{2} + \frac{n_0}{2} \beta h \exp(-(t/\tau)^{1-n}), \quad (5.11b)$$

gdzie czas relaksacji  $\tau$  jest zdefiniowany jako:

$$\tau = \left( \frac{(1-n)}{2W} t_c^{-n} \right)^{1/(1-n)} \quad (5.12)$$

i widać, że  $\tau(n=0) = 1/2W = \tau_D$  jest czasem relaksacji otrzymanym uprzednio dla relaksacji typu Debye'a (teraz oznaczonym jako  $\tau_D$ ). Najistotniejsze jest jednak to, że funkcją czasową kontrolującą dojście do równowagi w równaniach (5.11) jest uniwersalna funkcja odpowiedzi postaci (5.1) z  $\gamma = 1 - n$ . Zauważmy jeszcze, że efekty oddziaływania są w tym podejściu uwzględnione jedynie przez przyjęcie czasowej zależności na częstotliwości przejścia zadane równaniem (5.8).

Dla domeny krótkoczasowej przy  $t \leq t_c$ , dla której  $W_{xy} = W_{yx} = W_0 \exp(-\beta H) = W$ , rozwiązaniem równań (5.10) są, oczywiście, zależności (4.14) opisujące proces debye'owski, czyli równania (5.11) z  $n = 0$ . Zauważmy także, że funkcja relaksacji zdefiniowana jako:

$$\psi = \begin{cases} \psi_0 \exp(-t / \tau_D) & \text{dla } t \leq t_c \\ \psi_0 \exp(-(t / \tau)^{1-n}) & \text{dla } t \geq t_c \end{cases}, \quad (5.13)$$

opisująca sprzęgnięcie relaksatora z rezerwuarem cieplnym (niskoczęstotliwościowe wzbudzenia), musi być ciągła w  $t = t_c$ . Z tego warunku otrzymujemy niezwykle ważną relację, często wykorzystywaną jako test modelu Coupling. Dla  $t = t_c$  mamy mianowicie:

$$\exp(-t_c / \tau_D) = \exp(-(t_c / \tau)^{1-n}) \quad (5.14)$$

i z zastosowaniem relacji Arrheniusa (równanie (2.4.1)) na  $\tau_D$  (z entalpią aktywacji  $H_D$ ) i na  $\tau$  (z entalpią aktywacji  $H$ ) uzyskujemy ostatecznie:

$$H_D = H(1 - n), \quad (5.15)$$

gdzie  $H_D$  jest entalpią aktywacji z obszaru  $t \leq t_c$ , a więc z obszaru kontrolowanego przez relaksację Debye'a. Entalpia  $H$  jest teraz entalpią aktywacji z obszaru  $t \geq t_c$ , a więc silnie niedebye'owskiego. Z relacji (5.15) wynika, że w układach skorelowanych obserwowana entalpia aktywacji  $H$  jest zawsze większa od  $H_D$ , jako że  $n < 1$ . Powodem wzrostu  $H$  w stosunku do  $H_D$  są, oczywiście, korelacje, które znacznie utrudniają (wymagają dodatkowej energii) przejścia między każdymi dwoma stanami, co schematycznie przedstawiono na rys. 5.2. Ze wzrostem stopnia korelacji (wzrost parametru sprzęgnięcia  $n$ ) entalpia  $H$  wzrasta, ale tak, że iloczyn  $H(1 - n)$ , jeśli poprawny jest model Coupling, pozostaje stały.  $H_D$  jest więc prawdziwą barierą energetyczną separującą stany w materiałach, a  $H$  — barierą energetyczną zmodyfikowaną przez efekty korelacyjne występujące w procesie dyfuzji. Warto podkreślić, że w eksperymentach długoczasowych wyznacza się zawsze entalpię  $H$ , jako że odgrywa ona rolę bariery energetycznej, którą faktycznie musi pokonać dyfundujący atom (względnie defekt).

W przypadku modelu Coupling odpowiedź dynamiczną układu (podatność dynamiczną  $\chi(\omega)$ ) otrzymujemy, stosując równanie (2.13) i w rozbiciu na część rzeczywistą i urojoną mamy:

$$\text{Re } \chi(\omega) = \chi_\infty + \psi_0 - \psi_0 \omega \int_0^\infty \exp(-(t / \tau)^{1-n}) \sin(\omega t) dt \quad (5.16a)$$

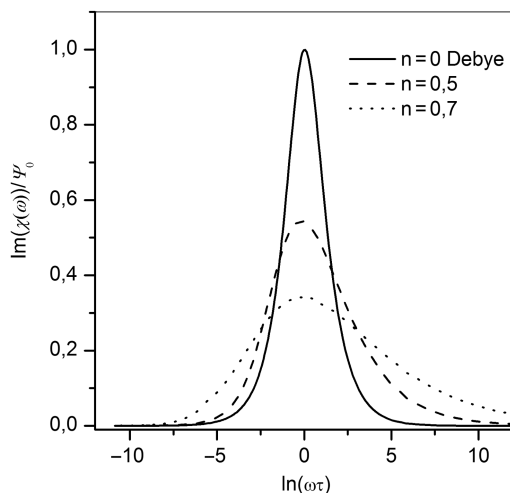
oraz

$$\text{Im } \chi(\omega) = \psi_0 \omega \int_0^\infty \exp(-(t / \tau)^{1-n}) \cos(\omega t) dt, \quad (5.16b)$$

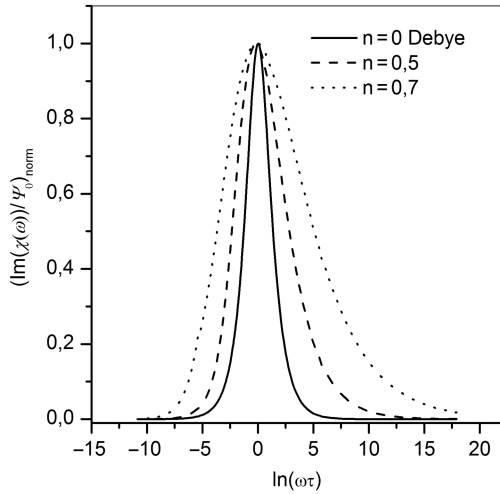
gdzie  $\psi_0 = \psi(0)$ . Całki (5.16) nie mają postaci analitycznej i w każdym przypadku muszą być liczone numerycznie, a problem ten nie jest łatwy [79]. Zwróćmy uwagę, że obliczenia muszą być wykonywane dla każdej wartości częstotliwości  $\omega$ , czasu relaksacji  $\tau$  i parametru sprzęgnięcia  $n$  w całej skali czasowej od 0 do  $\infty$ . W tym przedziale funkcje trygonometryczne ( $\sin(\omega t)$  i  $\cos(\omega t)$ ), o różnych okresach, są bardzo różnie tłumione przez czynnik  $\exp(-(t/\tau)^{1-n})$ , co stwarza określone trudności numeryczne i konieczność stosowania różnych przybliżeń dla różnych przedziałów czasowych [79].

Na rys. 5.3 przedstawiono  $\text{Im}(\chi(\omega))/\psi_0$  w funkcji  $\ln(\omega\tau)$  dla kilku wartości parametru sprzęgnięcia  $n$  ( $n = 0$  — relaksacja Debye'a,  $n = 0,5$  i  $n = 0,7$ ). Widać, że ze wzrostem stopnia korelacji natężenie maksimum relaksacyjnego maleje, położenie przesuwa się w kierunku ujemnych wartości  $\ln(\omega\tau)$ , a półszerokość liczona w stosunku do krzywej Debye'a wzrasta. Zwróćmy uwagę, że przesunięcie położenia maksimum na skali częstotliwości odpowiada przesunięciu — na skali temperatury — w kierunku temperatur wyższych niż temperatura występowania maksimum niezaburzonego. Oczywiście, poszerzenie piku występujące z obu stron maksimum związane jest z rozkładem czasów relaksacji po niskoczęstotliwościowych wzbudzeniach. W celu lepszej prezentacji zachowania się funkcji  $\text{Im}(\chi(\omega))/\psi_0$  na rys. 5.4 przedstawiono ją w postaci znormalizowanej do tej samej wysokości, co maksimum krzywej Debye'a.

Widać, że w omawianym modelu właściwie każde poszerzenie piku dyssypacyjnego można otrzymać przy dostatecznie dużej wartości parametru sprzęgnięcia  $n$ . Stąd też szerokie zastosowanie uniwersalnej funkcji odpowiedzi w badaniach procesów relaksacyjnych w różnorodnych materiałach.

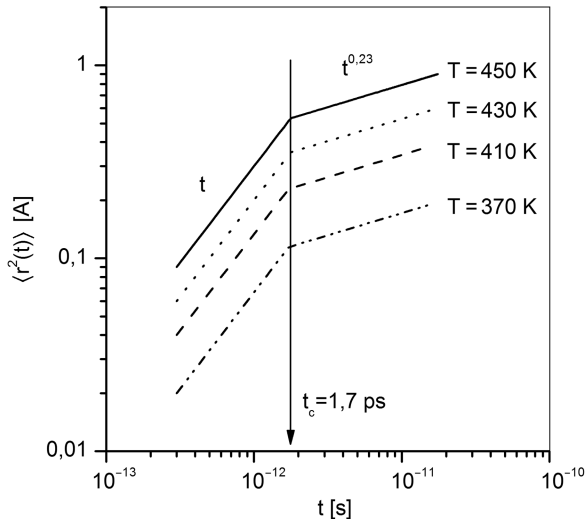


**Rys. 5.3.** Urojona (dyssypatywna) część podatności uogólnionej  $\text{Im}(\chi(\omega))/\psi_0$  dla modelu Coupling w funkcji  $\ln(\omega\tau)$  dla różnych wartości parametru sprzęgnięcia  $n$  ( $n = 0$  — relaksacja Debye'a,  $n = 0,5$  i  $n = 0,7$ )



**Rys. 5.4.** Znormalizowane maksimum  $\text{Im}(\chi(\omega))/\psi_0$  w funkcji  $\ln(\omega\tau)$  dla modelu Coupling ( $n = 0$  — relaksacja Debye'a,  $n = 0,5$  i  $n = 0,7$ )

Załamanie procesu dyfuzji przy pewnym charakterystycznym czasie  $t_c$  w układach silnie skorelowanych zostało potwierdzone eksperymentalnie [82, 83]. Na rys. 5.5 przedstawiono  $\langle r^2 \rangle$  w funkcji czasu, wyznaczony dla polichloru winyłu metodą rozpraszania neutronów [82]. Widać, że niezależnie od temperatury pomiarowej, w przedziale czasu od zera do  $t = 1,7$  ps, średni kwadrat przemieszczenia  $\langle r^2 \rangle$  jest proporcjonalny do  $t$ , co odpowiada błędzeniu przypadkowemu i — co za tym idzie — relaksacji Debye'a. Dla czasów dłuższych



**Rys. 5.5.** Wielkość  $\langle r^2 \rangle$  w funkcji czasu wyznaczona dla polichloru winyłu metodą rozpraszania neutronów [82]



od 1,7 ps proces dyfuzji zwalnia i  $\langle r^2 \rangle$  jest proporcjonalne do  $t^{0,23}$ . Zgodnie z równaniem (5.4),  $\langle r^2 \rangle \propto t^{(2/d)}$ , a parametr sprzęgnięcia układu jest równy  $n = 1 - (2/d)$ , co oznacza, że  $n = 1 - 0,23 = 0,77$ .

Wydaje się, że uniwersalność omawianego podejścia zasadza się na uwypukleniu chaotycznego charakteru oddziaływania w układach silnie skorelowanych, takich jak: szkła, materiały amorficzne, polimery, kryształy jonowe itp. Cechą charakterystyczną tych układów są długoczasowe ogony funkcji odpowiedzi czy też funkcji relaksacji. Te właściwości można dobrze opisać, korzystając ze schematu modelu Coupling, który przewiduje, że częstotliwość przejścia między stanami jest funkcją czasu typu (5.5). Inne zastosowania modelu Coupling w różnego typu zagadnieniach materiałowych można znaleźć w pracach [48, 84—91]. Na przykład w pracy [48] model Coupling posłużył do opisu relaksacji strukturalnej w magnetycznych stopach amorficznych, a w pracy [91] — do opisu relaksacji pochodzącej od granic ziaren w aluminium. W tabeli 5.1 zestawiono najważniejsze obszary zastosowania tego modelu.

**Tabela 5.1.** Zastosowanie modelu Coupling w różnych problemach badawczych [76—89]

Badany układ	Objekt relaksujący	$n$	$\tau_c$ [s]
Polimery (np. PVC chlorek poliwinylu)	pojedynczy łańcuch	0,2—0,8	$10^{-12}$ — $10^{-10}$
Szklą tlenkowe (przewodnictwo jonowe ( $\text{Li}_2\text{O}_3$ ) $_x$ ( $\text{Ag}_2\text{O}$ - $2\text{B}_2\text{O}_3$ ))	pojedynczy jon	0,3—0,7	$10^{-12}$
Tlenki o strukturze fluorytu (np. $\text{CeO}_2$ , $\text{ZrO}_2$ )	wakansja tlenowa	0,3—0,8	$10^{-12}$
Magnetyczne szkła metaliczne (np. stopy typu FeSiB)	pary Kronmüllera	0,1—0,8	$10^{-12}$
Metale bcc + deformacja plastyczna (np. Fe-N, Fe-C, Ta-O, Nb-O)	atom roztworu międzywęzłowego w polu naprężeń dyslokacji	0,3—0,7	$10^{-12}$
Procesy wydzieleniowe (np. stopy Al-Ag, Ti-H)	atom podstawieniowy (oddziaływanie w klasterach)	0,3—0,8	$10^{-12}$

Na zakończenie warto zwrócić uwagę, że klasyfikacja procesów relaksacyjnych omówiona pod koniec rozdziału 5 powinna być uzupełniona o podejście przedstawione powyżej. Dla równań kinetycznych postaci:

$$\frac{dP_\mu(t)}{dt} = \sum_{\nu \neq \mu} (W_{\nu\mu} P_\nu(t) - W_{\mu\nu} P_\mu(t)) \quad \text{i} \quad \sum_{\mu} P_\mu = 1, \quad (5.17)$$

gdzie  $P_\mu$  oznaczają prawdopodobieństwa obsadzenia stanu  $\mu$ , częstotliwości przejścia ze stanu  $\mu$  do  $\nu$  —  $W_{\mu\nu}$  mogą być modelowane jako:

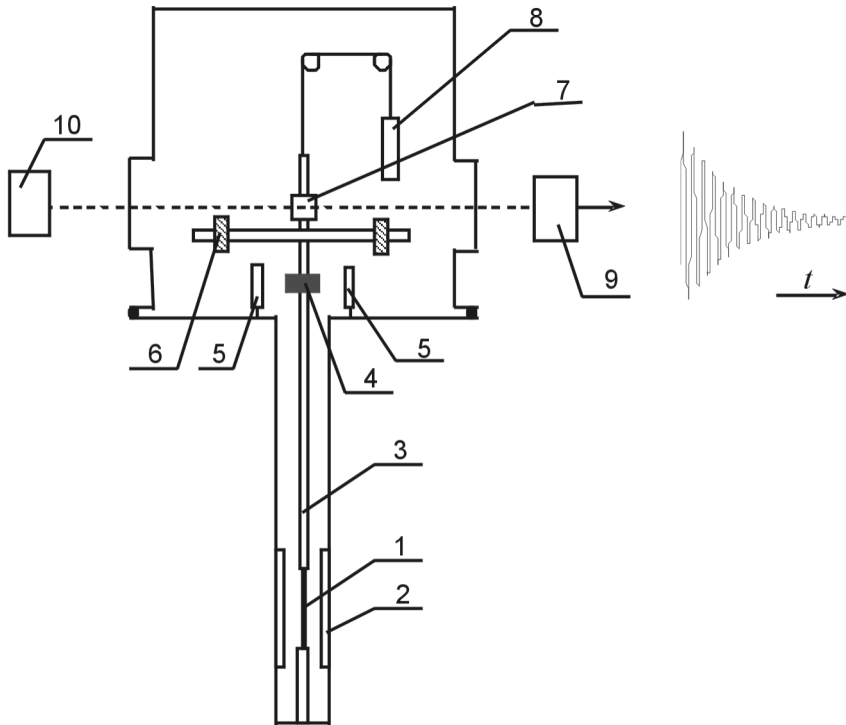
1.  $W_{\mu\nu} = W_0 \exp(-\beta H)$  (gdzie  $H$  jest entalpią aktywacji) i są niezależne od czasu i stanów  $\mu$ , co prowadzi do relaksacji Debye'a. Niedebye'owskość relaksacji może być tu wprowadzona przez dodatkowo postulowany rozkład czasów relaksacji — albo dyskretny (równania (2.4.2)), albo ciągły z pewną funkcją rozkładu  $G(\ln(\tau))$  (równania (2.4.3—2.4.6)). Dla wielu przypadków na funkcję  $G(\ln(\tau))$  przyjmuje się rozkład Gaussa. Dodatkowym parametrem modelu jest parametr opisujący rozmycie czasów relaksacji
2.  $W_{\mu\nu} = W_0 \exp(-\beta H_{\mu\nu})$  są niezależne od czasu w sposób jawny, ale zależą od stanów  $\mu$  przez uwzględnienie oddziaływania między relaksatorami. Oddziaływanie takie może być opisane np. w ramach uogólnionego modelu Isinga z parametrem modelującym sprzężenie relaksatorów. Dla problemu wielu ciał oddziałujących stosuje się najczęściej przybliżenie średniego pola. W tym przybliżeniu przejście ze stanu  $\mu$  do  $\nu$  zależy od aktualnego obsadzenia stanów, czyli od średniego pola pochodzącego od wszystkich innych relaksatorów. Dodatkowym parametrem jest tu parametr opisujący oddziaływanie relaksatorów. Proces relaksacyjny jest w tym podejściu zawsze niedebye'owski. Przykład takiego podejścia zostanie szczegółowo omówiony w rozdziale 7.1.
3.  $W_{\mu\nu} = W_{\mu\nu}(t)$  są zależne od czasu, a jeśli przyjmiemy dodatkowo, że zależność ta jest opisana równaniem (5.8), to proces relaksacyjny jest opisany uniwersalną funkcją postaci (5.13) z dodatkowym parametrem  $n$ , z przedziału 0—1, opisującym sprzężenie układu (*coupling parameter*) z rezerwuarem cieplnym. Proces relaksacyjny jest silnie niedebye'owski i znajduje zastosowanie w szerokiej klasie różnorodnych zjawisk.

## 6. Techniki eksperymentalne

### 6.1. Relaksacja niesprężysta

Zjawisko relaksacji niesprężystej (zob. rozdział 2.5) bada się zarówno w warunkach statycznych (naprężenie  $\sigma = \text{const.}$ ), jak i dynamicznych ( $\sigma = \sigma_0 \exp(i\omega t)$ ). W przypadku statycznym mierzy się bezpośrednio odkształcenie próbki  $\varepsilon(t)$  w funkcji czasu, a w przypadku dynamicznym wyznacza się tangens kąta strat ( $\text{tg}(\varphi)$  — por. równanie (2.2.5)) i składową rzeczywistą podatności mechanicznej w funkcji temperatury lub częstotliwości (por. równania (2.5.11)). Podczas pomiarów temperaturowych wykorzystuje się fakt, że czas relaksacji na ogół silnie zależy od  $T$ , a skala  $1/T$  odpowiada skali  $\ln(\omega)$ , co zostało już skomentowane w rozdziale 2.1. W praktyce pomiarowej  $\text{tg}(\varphi)$  mierzy się albo przez pomiar logarytmicznego dekrementu tłumienia drgań swobodnych, albo przez pomiar energii dostarczanej do układu w celu podtrzymywania drgań wymuszonych przy amplitudzie rzędu  $10^{-5}$  [10, 30, 33, 92—96].

Typową aparaturę — odwrócone wahadło — schematycznie przedstawiono na rys. 6.1. Badana próbka (1), stanowiąca element drgający układu, ma najczęściej postać drutu o średnicy około 1 mm i długości 5—10 cm, co zapewnia zachowanie w pomiarach skrętnych symetrii walcowej. W konstrukcji z rys. 6.1 próbka (1) umieszczona jest w piecyku (2) umożliwiającym pomiary temperaturowe, a górna jej część połączona jest z prętem (3), którego ciężar równoważy przeciwwaga (8). Na osi pręta zamocowano magnes stały (4), lusterko (7) oraz poprzeczkę (6), umożliwiającą regulowanie momentu bezwładności wahadła. Magnes pozwala na pobudzanie wahadła do drgań przez kontrolowane zasilanie prądowe cewek (5) umieszczonych od niego w niewielkiej odległości. Lusterko odbija promień świetlny, padający z oświetlacza (10), w kierunku detektora optycznego (9), którym najczęściej jest system baterii słonecznych. Na



**Rys. 6.1.** Schemat odwróconego wahadła skrętnego do pomiaru relaksacji niesprężystej z zastosowaniem drgań skrętnych (częstotliwość około 0,5—10 Hz)

wyjściu detektora otrzymuje się napięcie proporcjonalne do kąta skręcenia wahadła, które przedstawia tłumioną sinusoidę. Maksymalna deformacja  $\varepsilon$  na powierzchni próbki w kształcie drutu o średnicy  $2r$  i długości  $l$ , przy kącie skręcenia  $\theta$ , wynosi:

$$\varepsilon = \frac{r\theta}{l}, \quad (6.1.1)$$

a średnia wartość tej deformacji jest równa  $r\theta/2l$ . W praktyce, w przypadku typowych próbek o średnicy 1 mm i długości 5—10 cm, przy kątach skręcenia rzędu miliradianów odkształcenie maksymalne badanego materiału jest rzędu  $10^{-5}$ . Częstotliwość drgań układu z rys. 6.1 może być regulowana przez zmianę momentu bezwładności (6) i w praktyce dla tego typu urządzeń mieści się w zakresie 0,5—10 Hz. Całość konstrukcji zamknięta jest w komorze próżniowej umożliwiającej pomiary tłumienia przy obniżonym ciśnieniu (zwykle rzędu  $10^{-3}$ — $10^{-5}$  Tr), co zapobiega ewentualnemu utlenianiu się próbki podczas pomiarów temperaturowych.

Całością pracy wahadła steruje komputer, do którego przez przetwornik analogowo-cyfrowy A/C podawane jest napięcie z detektora (9). Program wyznacza położenia i wysokości kolejnych, malejących amplitud sinusoidy i oblicza logarytmiczny dekrement tłumienia oraz częstotliwość drgań. W zależności od wielkości tłumienia drgań obliczana jest też ilość energii podawana na cewki pobudzające. W ostatnim etapie komputer pobudza wahadło do drgań w taki sposób, aby uprzednio zadana amplituda maksymalna nie została przekroczona. Swobodne drgania tłumione z warunkiem początkowym  $\theta(0) = 0$  ( $\theta$  — kąt skręcenia) opisuje równanie:

$$\theta = \theta_0 \exp\left(-\frac{\delta t}{T}\right) \sin(\omega t), \quad (6.1.2)$$

gdzie  $\delta$  jest logarytmicznym dekrementem tłumienia, a  $\theta_0$ ,  $T$  i  $f$  to odpowiednio — amplituda, okres i częstotliwość drgań swobodnych.

W układzie pomiarowym z rys. 6.1 rolę podatności dynamicznej badanego materiału  $J(\omega) = J_1(\omega) + iJ_2(\omega)$  odgrywa odwrotność modułu sztywności na skręcenie  $G(\omega) = G_1(\omega) + iG_2(\omega)$  i mamy:

$$J_1 = G_1 |J|^2 \quad \text{ i } \quad J_2 = G_2 |J|^2, \quad (6.1.3)$$

a część rzeczywista modułu  $G_1(\omega)$  jest bezpośrednio proporcjonalna do kwadratu częstotliwości drgań  $f$ :

$$G_1 = \frac{8\pi J l}{r^4} f^2, \quad (6.1.4)$$

gdzie  $l$  oznacza długość próbki,  $r$  — promień przekroju kołowego, a  $J$  jest momentem bezwładności wahadła, który łatwo wyznaczyć eksperymentalnie dla każdej konstrukcji. Z relacji (6.1.4) wynika, że pomiary w funkcji temperatury nie są prowadzone przy dokładnie stałej częstotliwości  $f$ , jako że  $f^2$  zmienia się tak, jak  $G_1(T)$ . W praktyce zmiany te w przypadku wielu materiałów nie przekraczają 15% i łatwo można je uwzględnić w analizie danych doświadczalnych.

Tangens kąta strat mechanicznych zdefiniowany jako  $\text{Im}J(\omega)/\text{Re}J(\omega)$  i oznaczany zwykle jako odwrotność dobroci układu  $Q^{-1}$  wyznaczany jest w omawianej technice przez pomiar logarytmicznego dekrementu tłumienia drgań swobodnych  $\delta$ , który zgodnie z równaniem (6.1.2) może być zapisany jako:

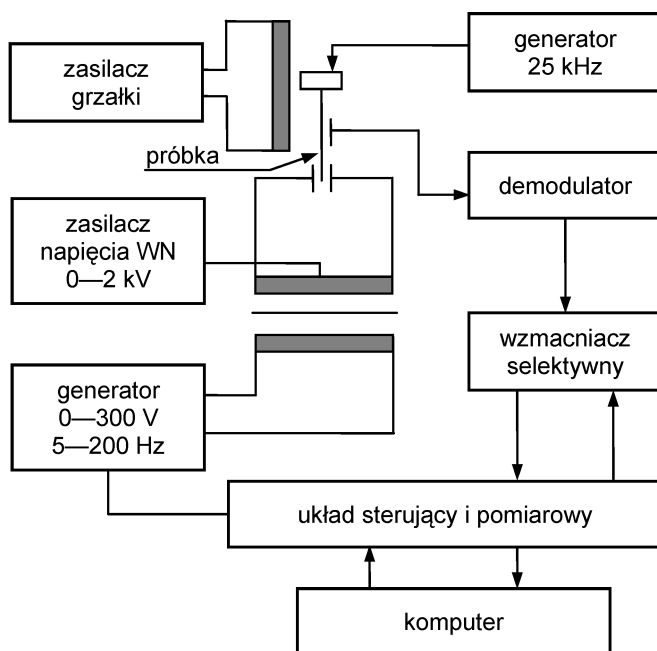
$$\delta = \frac{1}{p} \sum_{k=1}^p \ln\left(\frac{\theta_k}{\theta_{k+1}}\right), \quad (6.1.5)$$

gdzie  $\theta_k$  i  $\theta_{k+1}$  to dwie kolejne amplitudy tłumionej sinusoidy ( $\theta_k = \theta(T/4 + kT)$  dla  $k = 0, 1, 2, \dots$ ), a  $p$  oznacza liczbę analizowanych okresów. Łatwo pokazać, że dla słabo tłumionego oscylatora harmonicznego  $\delta$  i  $Q^{-1}$  związane są relacją:

$$Q^{-1} = \frac{\delta}{\pi} \left( 1 - \frac{\delta}{2\pi} + \dots \right), \quad (6.1.6)$$

a w przypadku  $\delta \ll 1$  (w praktyce maksymalne wartości dekrementu tłumienia dochodzą do  $10^{-1}$ ) nawet przybliżone relacje są dobrze spełnione.

Na rys. 6.2 zaprezentowano schemat aparatury do badania zjawisk niesprężystych, nazywanej drgającą trzcina (*vibrating reed*). W tym przypadku próbka ma kształt prostopadłościanu o wymiarach około 50 mm × 5,0 mm × 0,5 mm,

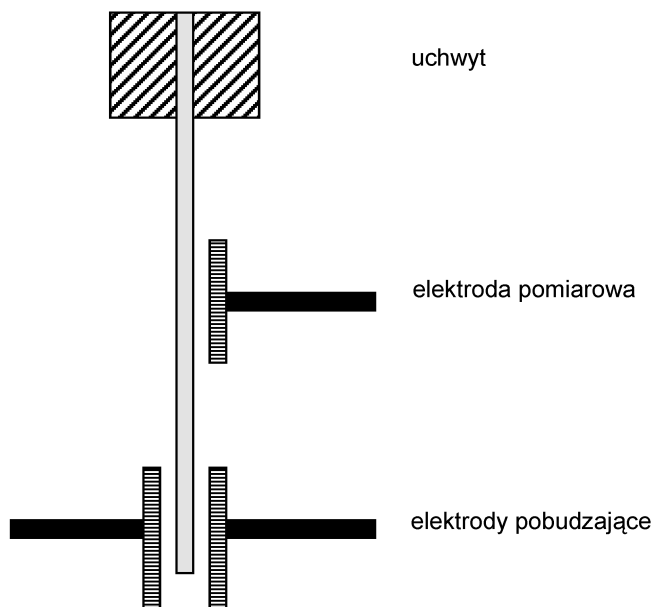


**Rys. 6.2.** Schemat układu do pomiaru modułu Younga i relaksacji niesprężystej z zastosowaniem drgań poprzecznych

a pobudzana jest do drgań poprzecznych elektrostacyjnie. Częstotliwość silnie zależy od kształtu próbki i modułu Younga badanego materiału, zgodnie z relacją:

$$f^2 = \left( \frac{\alpha_n^2 a}{\pi l^2} \right)^2 \cdot \frac{E}{3\rho}, \quad (6.1.7)$$

gdzie  $\alpha_n^2$  jest czynnikiem numerycznym, który dla pierwszego nieparzystego modu drgań ( $n = 1$ ) wynosi 0,879,  $E$  to moduł Younga, a  $a$ ,  $l$  i  $\rho$  — odpowiednio grubość próbki, jej długość i gęstość badanego materiału. W praktyce dla tego typu układu częstotliwość pobudzenia jest rzędu  $10^2$  Hz (dla różnych materiałów zmienia się mniej więcej w granicach 20—300 Hz). Całość działa podobnie do wahadła odwróconego, tzn. próbka pobudzana jest do drgań o zadanej amplitudzie, a mierzony jest logarytmiczny dekrement tłumienia drgań swobodnych. Detektorem amplitudy jest tu przetwornik pojemnościowy, którego pojemność tworzą próbka i elektroda umieszczona w jej bezpośredniej bliskości, jak pokazano na rys. 6.3. Jeśli w układzie podobnym do przedstawionego na rys. 6.2 oba końce próbki są uwolnione (zamocowanie próbki jest wtedy realizowane w węzłach drgań poprzecznych), to częstotliwość drgań własnych może być rzędu kHz [96].



**Rys. 6.3.** Uchwyt próbki, elektroda pomiarowa i elektrody pobudzające dla układu z rys. 6.2

W technikach eksperymentalnych stosuje się również drgania wymuszone [10, 30, 33, 92—95, 97]. Układ pobudzenia próbki do drgań utrzymuje stałą amplitudę, która w zależności od tłumienia wykazuje tendencję do silnych zmian. Mierzy się wtedy bezpośrednio energię dostarczaną do układu w celu utrzymania stałej amplitudy. Tangens kąta strat mechanicznych równy odwrotności współczynnika dobroci układu  $Q^{-1}$  wyznacza się z definicji jako:

$$Q^{-1} = \frac{\Delta W}{2\pi W}, \quad (6.1.8)$$

gdzie  $\Delta W$  jest energią rozpraszaną w próbce na ciepło w ciągu jednego okresu, a  $W$  — energią całkowitą (por. rozdział 2.2). W niskich częstotliwościach (poniżej  $10^{-2}$  Hz) mierzy się bezpośrednio przesunięcie fazowe między naprężeniem a odkształceniem. Układy takie pozwalają na prowadzenie pomiaru relaksacji niesprężystej w warunkach izotermicznych w funkcji częstotliwości  $\omega$ . W tej domenie technikę pomiarową nazywa się spektroskopią mechaniczną lub spektroskopią strat mechanicznych. Takie układy pomiarowe muszą pracować w szerokim przedziale  $\omega$ , ponieważ zmierzenie krzywej tłumienia wymaga zmiany częstotliwości w zakresie co najmniej kilku rzędów wielkości [10, 30, 33, 92—95, 97].

Relaksacje niesprężyste bada się też, mierząc tłumienie fali ultradźwiękowej w materiale, a więc do częstotliwości rzędu GHz. Prędkość fali ultradźwiękowej  $\nu$  i współczynnik tłumienia  $\zeta$  dla małych tłumień można wyrazić równaniami:

$$\nu^2 = \frac{E}{\rho} \quad (6.1.9a)$$

oraz

$$\zeta = \frac{\pi}{\lambda} Q^{-1}, \quad (6.1.9b)$$

gdzie  $\lambda$  jest długością fali.

W praktyce eksperymentalnej pomiary dynamiczne tangensa kąta strat mechanicznych  $Q^{-1}$  (dla naprężenia typu  $\sigma = \sigma_0 \exp(i\omega t)$ ) prowadzi się albo w funkcji temperatury przy stałej (lub prawie stałej) częstotliwości, albo w funkcji częstotliwości przy stałej temperaturze (zob. równania (2.5.11)). W pomiarach temperaturowych korzysta się z faktu, że czas relaksacji  $\tau$  zależy silnie od  $T$  przez relację Arrheniusa (2.4.1) ( $\tau = \tau_0 \exp(H/kT)$ ) i zmienia się o kilka rzędów wielkości przy typowych zmianach temperatury od kilkudziesięciu do kilkuset stopni. Krzywa  $Q^{-1}(T)$  dla pojedynczego procesu debye'owskiego w skali odwrotności temperatury przedstawia symetryczne maksimum o wysokości  $\Delta/2$ , które jest położone w takiej temperaturze  $T_p$ , dla której  $\omega\tau(T_p) = 1$ . Podobnie krzywa  $Q^{-1}(\omega)$ , wyznaczana w stałej temperaturze dla relaksacji Debye'a, przedstawia symetryczne maksimum o wysokości  $\Delta/2$  w skali  $\ln(\omega)$ , położone przy takiej częstotliwości  $\omega_p$ , dla której  $\omega_p\tau = 1$ . Warunek na maksimum krzywej  $Q^{-1}(T)$  lub  $Q^{-1}(\omega)$  pozwala zatem wyznaczyć bezpośrednio czas relaksacji. Oczywiście, przeprowadzenie pomiarów temperaturowych



wych przy różnych częstotliwościach, lub pomiarów częstotliwościowych przy różnych temperaturach, umożliwia wyznaczenie parametrów równania Arrheniusa — entalpii aktywacji  $H$  i czynnika przedeksponencjalnego  $\tau_0$ . Zlogarytmowanie relacji  $\omega_p \tau = 1$  z zastosowaniem równania Arrheniusa daje:

$$\ln(\omega_p) = -\ln(\tau_0) - \frac{H}{k} \frac{1}{T_p}, \quad (6.1.10)$$

gdzie  $\omega_p$  oznacza częstotliwość odpowiadającą temperaturze  $T_p$ , wyznaczoną z krzywej  $Q^{-1}(T)$  lub  $Q^{-1}(\omega)$ . Zgodnie z równaniem (6.1.10), parametry linii prostej  $\ln(\omega_p) = f(1/T_p)$  — współczynnik kierunkowy, i przecięcie z osią  $\ln(\omega_p)$  wyznaczają odpowiednio  $H$  i  $\ln(\tau_0)$ . Przesuwanie się położenia maksimum  $Q^{-1}(\omega)$  na skali częstotliwości, obserwowane ze zmianą temperatury pomiaru, lub przesuwanie się położenia maksimum  $Q^{-1}(T)$  na skali temperatury, obserwowane ze zmianą częstotliwości pomiarowej, zgodnie z równaniem (6.1.10), dowodzi, że obserwowane zjawisko jest procesem aktywowanym termicznie (kontrolowanym przez pewien proces dyfuzyjny).

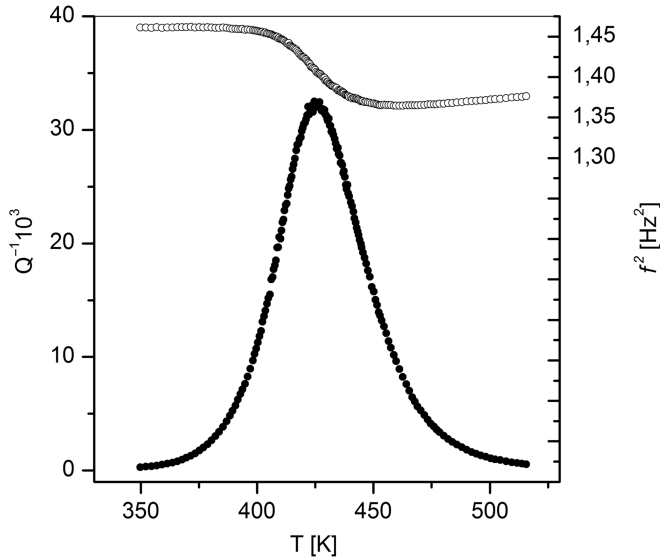
Dla pomiarów temperaturowych i pojedynczego procesu relaksacyjnego półszerokość krzywej Debye'a  $Q^{-1}(T)$  w skali odwrotności temperatury  $\Delta \frac{1}{T}$  wynosi:

$$\Delta \frac{1}{T} = \frac{2,634 \text{ k}}{H}, \quad (6.1.11)$$

co oznacza, że entalpię aktywacji można również wyznaczyć z pomiaru  $\Delta \frac{1}{T}$ .

Jeśli jednak wyznaczone maksimum nie odpowiada pojedynczej relaksacji lub relaksacja jest niedebye'owska, to wyznaczona z równania (6.1.11) entalpia aktywacji może być znacznie zaniżona. Istotnie, szerokość połówkowa eksperymentalnej krzywej  $Q^{-1}(T)$  jest na ogół większa niż teoretycznie przewidziana dla relaksacji Debye'a (w skali  $\ln(\omega)$  szerokość ta wynosi 2,634), co w oczywisty sposób prowadzi do stosowania odpowiednich rozkładów czasów relaksacji i wyznaczania wartości średnich  $H_m$  i  $\tau_{0m}$ , jak to przedstawiono w rozdziale 2.4. Warto dodać, że entalpia aktywacji wyznaczana z przesunięcia położenia krzywej  $Q^{-1}(T)$  z częstotliwością pomiarową odnosi się wtedy bezpośrednio do wartości średnich.

Na rys. 6.4 zaprezentowano przykładowe krzywe  $Q^{-1}(T)$  oraz  $f^2(T)$  wyznaczone przy częstotliwości około 1 Hz (amplituda odkształcenia rzędu  $10^{-5}$ ) dla próbki Nb zawierającej 0,6 %at. tlenu w postaci roztworu stałego [98]. Widać, że tangens kąta strat  $Q^{-1}(T)$  przedstawia maksimum położone w temperaturze wynoszącej około 425 K. W tej samej temperaturze składowa rzeczywista po-



**Rys. 6.4.** Krzywe  $Q^{-1}(T)$  oraz  $f^2(T)$  wyznaczone dla próbki Nb zawierającej 0,6% at. tlenu w postaci roztworu stałego (częstotliwość pomiarowa około 1 Hz, amplituda odkształcenia rzędu  $10^{-5}$ )

datności mechanicznej ( $f^2(T)$ ; równania (6.1.3), (6.1.4)) wykazuje punkt przebiegnięcia. Zauważmy, że zmiany częstotliwości pomiarowej są niewielkie i w prezentowanym przypadku nie przekraczają 4%. Ze wzrostem częstotliwości pomiarowej maksimum z rys. 6.4 przesunę się w stronę wyższych temperatur. Szczegółowa analiza danych tego typu zostanie omówiona w rozdziale 7.1: *Relaksacja Snoeka — atomy roztworu międzywęzłowego w strukturze bcc*.

Pomiary statyczne relaksacji niesprężystej, przy stałym naprężeniu, prowadzić można z wykorzystaniem wahadła odwróconego przedstawionego na rys. 6.1. Prąd na cewkach pobudzających jest wtedy stały, a mierzy się dryf odkształcenia po przyłożeniu naprężenia lub po jego zwolnieniu. Krzywe  $\varepsilon(t)$  na przykład analizuje się, opierając się na relacjach (2.5.10) z ewentualnym rozkładem czasów relaksacji. Pomiary takie, wykonane w różnych temperaturach, pozwalają wyznaczyć temperaturową zależność czasu relaksacji  $\tau(T)$  i, korzystając z niej, parametry relacji Arrheniusa —  $H$  i  $\tau_0$ . Zlogarytmowanie równania Arrheniusa (2.4.1) daje:

$$\ln(\tau) = \ln(\tau_0) + \frac{H}{k} \frac{1}{T}, \quad (6.1.12)$$

a analiza jest podobna do tej opartej na równaniu (6.1.10). W przypadku gdy wyznaczane krzywe nie odpowiadają pojedynczemu procesowi relaksacyjnemu, stosuje się odpowiednie rozkłady  $\tau$  — dyskretne lub ciągłe, omówione dokładnie w rozdziale 2.4 [10, 30, 33].

## 6.2. Relaksacja dielektryczna

W technice eksperymentalnej wyznaczania zespolonej przenikalności elektrycznej  $\varepsilon_e$  korzysta się z faktu, że pojemność kondensatora  $C_0$  (dla kondensatora płaskiego  $C_0 = \varepsilon_0 S/d$ , gdzie  $S$  jest powierzchnią okładek,  $d$  — odległością między nimi, a  $\varepsilon_0$ , jak uprzednio, przenikalnością elektryczną próżni), po umieszczeniu w nim dielektryka, zmienia się. Zmiana ta, zgodnie z równaniem (1.6), dla szczelnie wypełnionego kondensatora definiuje względną przenikalność elektryczną  $\varepsilon_e$  jako [20]:

$$\varepsilon_e(\omega) = \frac{C^*(\omega)}{C_0}, \quad (6.2.1)$$

gdzie  $C^*(\omega)$  reprezentuje pojemność kondensatora z dielektrykiem, która w równaniu (6.2.1) jest wielkością zespoloną (tak jak  $\varepsilon_e(\omega)$ ). Podatność elektryczna badanego materiału, zgodnie z równaniami (1.5) i (6.2.1), jest dana przez:

$$\chi_e(\omega) = \frac{C^*(\omega) - C_0}{C_0}. \quad (6.2.2)$$

Wielkości zespolone (podatność, przenikalność, pojemność) opisują zachowanie się kondensatora z dielektrykiem w obwodzie prądu zmiennego. W obwodzie takim, w idealnym kondensatorze (czyli takim, w którym nie ma strat energetycznych) płynie jedynie prąd przesunięcia opóźniony w fazie o  $\pi/2$  w stosunku do napięcia zasilania  $U$ . W kondensatorze nieidealnym (i w tym sensie rzeczywistym), oprócz prądu przesunięcia, płynie prąd przewodzenia  $i_s = U/R$  ( $U$  — napięcie zasilania,  $R$  — oporność) zgodny w fazie z napięciem zasilania, a pochodzący od strat materiałowych w dielektryku, które jako nieodwracalna przemiana energii elektrycznej w ciepło mogą być reprezentowane przez oporność  $R$ . Prąd wypadkowy płynący przez kondensator z dielektrykiem jest więc przesunięty w fazie w stosunku do napięcia zasilania o kąt mniejszy od  $\pi/2$ . Rozróżnia się przy tym kąt strat  $\delta_s$  — przesunięcie fazowe między prądem w kondensatorze idealnym z dielektrykiem a prądem wypadkowym w kondensatorze nieidealnym, oraz kąt stratności  $\varphi$  — definiowany jako przesunięcie fazowe między zmianą prądu spowodowaną obecnością dielektryka w kondensatorze idealnym a wypadkową zmianą tegoż prądu w kondensatorze nieidealnym [9, 19, 20].

Na przykład w obwodzie zastępczym z równoległym połączeniem pojemności  $C$  i oporności  $R$  impedancja zespolona jest równa  $Z = R/(1 + i\omega RC) = 1/i\omega C^*$ ,

co daje na pojemność zespoloną  $C^* = C - i/\omega R$ . Łatwo zatem pokazać, że tangens kąta strat wyraża się następująco:

$$\operatorname{tg}(\delta_s) = \frac{\operatorname{Im}(\varepsilon_e)}{\operatorname{Re}(\varepsilon_e)} = \frac{1}{\omega RC}, \quad (6.2.3)$$

a tangens kąta stratności:

$$\operatorname{tg}(\varphi) = \frac{\operatorname{Im}(\chi_e)}{\operatorname{Re}(\chi_e)} = \frac{1}{\omega R(C - C_0)}. \quad (6.2.4)$$

Zwróćmy także uwagę, że z równań (6.2.1) i (6.2.2) wynika, że  $\operatorname{Re}(\varepsilon_e(\omega)) = \operatorname{Re}(\chi_e(\omega)) - 1$ , a  $\operatorname{Im}(\varepsilon_e(\omega)) = \operatorname{Im}(\chi_e(\omega))$ .

W ogólnym przypadku pomiar impedancji  $Z(\omega)$  kondensatora z dielektrykiem pozwala wyznaczać przenikalność elektryczną  $\varepsilon_e(\omega)$  z relacji:

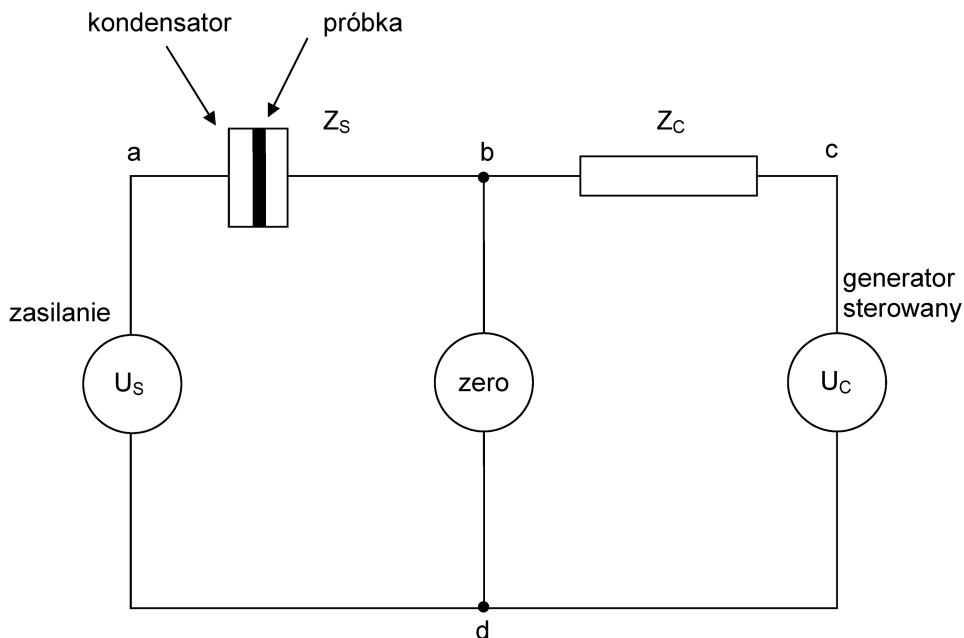
$$Z(\omega) = \frac{1}{i\omega\varepsilon_e(\omega)C_0}, \quad (6.2.5)$$

a pomiary prowadzi się w funkcji częstotliwości w stałej temperaturze lub w funkcji temperatury przy stałej częstotliwości. Amplituda pola zmiennego powinna być dostatecznie mała, tak aby zapewniać spełnienie założeń liniowej teorii odpowiedzi. Z tego względu w przypadku większości materiałów pole  $E$  powinno być mniejsze niż  $10^6$  V/cm [20]. Próbką jest na ogół krążkiem o średnicy 10—15 mm i grubości rzędu 1 mm; jej powierzchnia może być naparowana metalem (np. Cu) odgrywającym rolę okładek kondensatora lub, w tym samym celu, pokryta pastą srebrną. Zakres stosowanych częstotliwości jest niezwykle szeroki i obejmuje 18 rzędów wielkości w granicach  $10^{-6}$ — $10^{12}$  Hz. Oczywiście, w tak szerokim zakresie stosuje się różne techniki pomiarowe [19, 20].

Na rys. 6.5 przedstawiono schematycznie układ mostka prądu zmiennego stosowany do pomiaru właściwości dielektrycznych materiału w dość szerokim przedziale częstotliwości — od 10 Hz do 10 MHz. W gałęzi a-b impedancja  $Z_S$  reprezentuje badany kondensator z próbką, a w gałęzi b-c znajduje się impedancja regulowana  $Z_C(\omega)$ , połączona z generatorem napięcia  $U_C$  o regulowanej amplitudzie i fazie (gałąź c-d). Całość zasilana jest napięciem zmiennym  $U_S(\omega)$  z generatora umieszczonego w gałęzi a-d. Wskaźnik zera (gałąź b-d) sprzęgnięty jest z generatorem regulowanym tak, aby zapewnić zerowanie się napięcia w gałęzi b-d. Napięcie  $U_S(\omega)$ , które jest znane, powoduje w zasilanym obwodzie przepływ prądu  $I_S$ , który jest równoważony w gałęzi b-c-d przez generator regulowany. Zrównoważenie mostka zachodzi wtedy, gdy napięcie w gałęzi b-d jest równe zero, co oznacza, że  $Z_C(\omega)I_S(\omega) + U_C(\omega) = 0$ . Każde odchylenie

mostka od równowagi spowodowane zmianą impedancji mierzonej  $Z_S$  jest kompensowane przez sprzęgnięcie wskaźnika zera z generatorem regulowanym. Szukana impedancja jest zatem równa [20]:

$$Z_S(\omega) = \frac{U_S(\omega)}{I_S(\omega)} = -\frac{U_S(\omega)}{U_C(\omega)} Z_C(\omega). \quad (6.2.6)$$



**Rys. 6.5.** Schemat układu mostka prądu zmiennego do pomiaru pojemności stosowany w pomiarach właściwości dielektrycznych (częstotliwość od około 10 Hz do 10 MHz) [20]

Ustalenie impedancji  $Z_C(\omega)$  pozwala wyznaczać z równania (6.2.5) składową rzeczywistą i urojoną przenikalności elektrycznej czy też podatności.

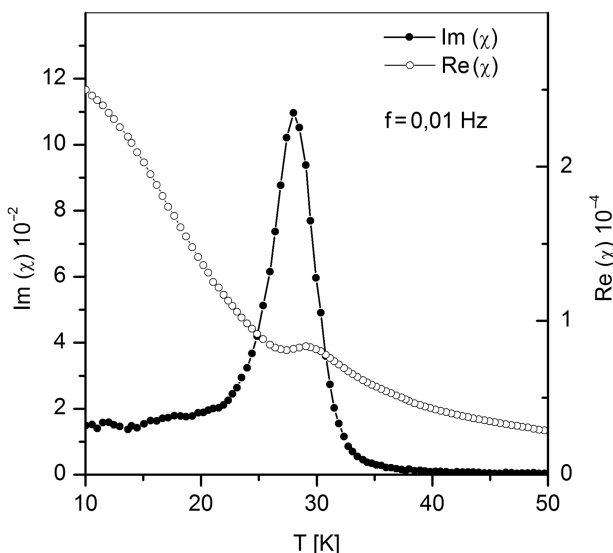
Inna metoda pomiaru polega na wyznaczaniu rezonansu w obwodzie  $LC$ , w którym pojemność składa się z pojemności mierzonej z dielektrykiem oraz pojemności regulowanej o zaniedbywalnych stratach. Dokładność metody rezonansowej silnie zależy od dobroci  $Q$  badanego układu elektrycznego (por. równanie (6.1.7) dla układu mechanicznego) ze względu na poszerzanie się krzywej rezonansowej wraz z maleniem współczynnika dobroci badanego kondensatora [19]. Dla tego typu układów mamy:

$$Q = \frac{\text{Re}(\epsilon_e)}{\text{Im}(\epsilon_e)} = \frac{\text{Re}(\chi_e) + 1}{\text{Im}(\chi_e)} = \frac{1}{\text{tg}(\delta_s)}. \quad (6.2.7)$$

Wspomniano już, że badania właściwości dielektrycznych materiałów prowadzi się w bardzo szerokim zakresie częstotliwości ( $10^{-6}$ — $10^{12}$  Hz) w warunkach izotermicznych. W pracy [20] dokonano skrótego przeglądu tych metod. Stwierdzono, że w przedziale częstotliwości  $10^{-6}$ — $10^7$  Hz stosuje się układy analizujące korelacje furierowskie, w przedziale  $10$ — $10^6$  Hz — analizatory impedancji (w tym mostki, takie jak zaprezentowane na rys. 6.5, lub precyzyjne mierniki RLC firmy Agilent Technologies), w zakresie  $10^6$ — $10^9$  Hz — tzw. współosiowe reflektometry (*coaxial line reflectometers*), a w przedziale  $10^{10}$ — $10^{12}$  Hz — *quasi*-optyczne interferometry.

Niezależnie od pomiarów częstotliwościowych, w wielu przypadkach pomiary relaksacji dielektrycznej prowadzi się w funkcji temperatury przy stałej częstotliwości. Przesunięcie maksimum dyssypacyjnego  $\text{Im}(\chi_e) = f(T)$  w stronę wyższych temperatur, przy wzroście częstotliwości pomiarowej, dowodzi, że badany proces jest aktywowany termicznie. Wielkość tego przesunięcia pozwala z relacji Arrheniusa wyznaczyć zarówno czynnik przedeksponencjalny  $\tau_0$ , jak i entalpię aktywacji  $H$ , stosując równanie (6.1.10).

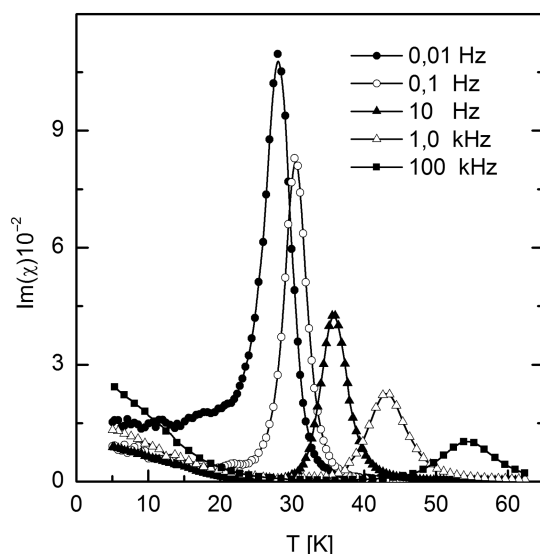
Rysunek 6.6 ilustruje przykładowe krzywe urojonej ( $\text{Im}(\chi)$ ) i rzeczywistej ( $\text{Re}(\chi)$ ) podatności elektrycznej, wyznaczonej w funkcji temperatury (częstotliwość 0,01 Hz, amplituda 250 V/m), dla monokryształów  $\text{K}_{0,995}\text{Li}_{0,005}\text{TaO}_3$  [99]. Widać, że temperaturowa zależność składowej urojonej podatności przedstawia maksimum położone w temperaturze wynoszącej około 28 K, które jest skorelowane z pewnym przegięciem na krzywej  $\text{Re}(\chi(T))$  skła-



**Rys. 6.6.** Krzywe podatności elektrycznej — składowej urojonej ( $\text{Im}(\chi)$ ) i rzeczywistej ( $\text{Re}(\chi)$ ), wyznaczonej w funkcji temperatury (częstotliwość 0,01 Hz, amplituda 250 V/m) dla monokryształów  $\text{K}_{0,995}\text{Li}_{0,005}\text{TaO}_3$  [99]

dowej rzeczywistości. Materiał badań jest o tyle ciekawy, że w układach typu tantalana potasowy  $\text{KTaO}_3$  faza paraelektryczna jest stabilna aż do temperatur poniżej 0,003 K, co tłumaczy się wpływem efektów kwantowych (tzw. zero *point motion*) blokujących przejście fazowe paraelektryk — ferroelektryk [99]. W układzie  $\text{KTaO}_3$  domieszkowanym jonami  $\text{Li}^+$  mamy do czynienia z modyfikacją właściwości elektrycznych materiału i relaksacją związaną z obecnością jonów  $\text{Li}^+$ . W roztworach silnie rozcieńczonych, takich jak badane w pracy [99], efekty oddziaływania dipol-dipol są znacznie słabsze (w stosunku do układów nierozcieńczonych), dlatego też wydają się interesujące. Na rys. 6.6 widać, że składowa rzeczywista podatności elektrycznej szybko rośnie w niskich temperaturach, co można opisać wspomnianym efektem kwantowym, i na tym tle stosunkowo słabo ujawnia się składowa relaksacyjna podatności elektrycznej.

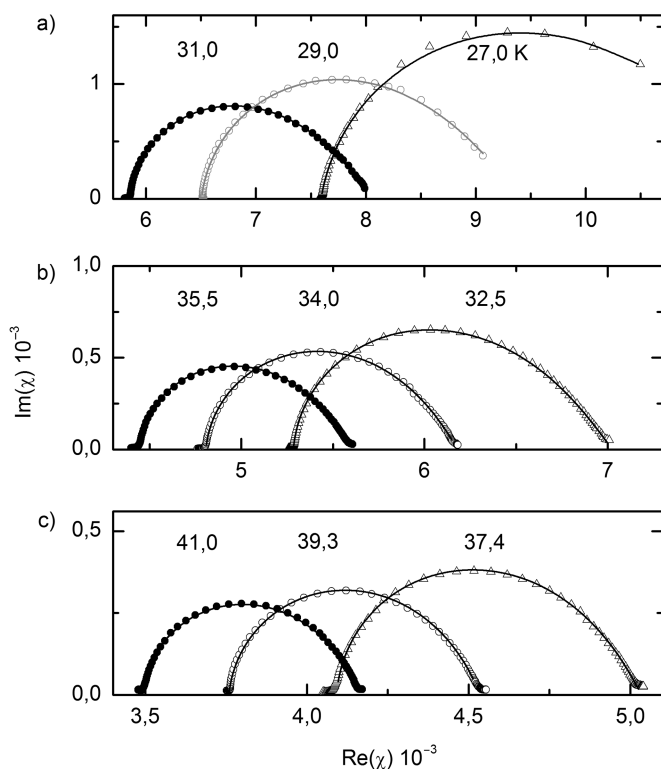
Na rys. 6.7 zaprezentowano krzywe  $\text{Im}(\chi)$  mierzone w funkcji temperatury dla różnych częstotliwości pomiarowych. Widać, że dysypacyjne maksimum, ze wzrostem częstotliwości pomiarowej, przesuwa się w stronę wyższych temperatur. Oczywiście, dowodzi to, że obserwowane maksimum jest aktywowane termicznie, a na parametry relacji Arrheniusa (por. równanie (2.4.1) i (6.1.10)) otrzymano  $\tau_0 = 2,2 \cdot 10^{-14}$  s i  $H = 0,083$  eV. Podobne maksima uzyskano, wyznaczając krzywe  $\text{Im}(\chi)$  w funkcji częstotliwości pola elektrycznego  $\omega$  przy stałej temperaturze. Szerokość połówkowa krzywych  $\text{Im}(\chi(\omega))$ , tak jak i maksimów z rys. 6.7 (liczona w skali  $1/T$  z  $H = 0,083$  eV, zob. równanie (2.1.6)), odpowiada w przybliżeniu szerokości relaksacji Debye'a, choć autorzy pracy



**Rys. 6.7.** Krzywe  $\text{Im}(\chi)$  mierzone w funkcji temperatury dla monokryształów  $\text{K}_{0,995}\text{Li}_{0,005}\text{TaO}_3$  dla różnych częstotliwości pomiarowych [99]

[99] konkludują, że nawet w tak rozcieńczonym układzie dipoli ma miejsce pewne poszerzenie krzywych związane z efektem oddziaływania.

Na rys. 6.8 przedstawiono wykresy Cole-Cole (równanie 2.1.7 i dalsze), czyli  $\text{Im}(\chi)$ , wykreślone w funkcji  $\text{Re}(\chi)$  dla różnych temperatur. Z rysunku wynika, że we wszystkich przypadkach punkty doświadczalne układają się prawie na półokręgach charakterystycznych dla relaksacji Debye'a. Linie ciągłe z rys. 6.8 obrazują krzywe liczone z pewnym, choć niedużym, rozkładem czasów relaksacji (zob. rozdział 2.4). Reasumując, w układzie  $\text{K}_{0,995}\text{Li}_{0,005}\text{TaO}_3$  (rozcieńczony roztwór jonów  $\text{Li}^+$  w tantalanie potasowym) obserwuje się prawie debye'owską relaksację dielektryczną, związaną z termicznie aktywowaną polaryzacją jonową domieszki z energią aktywacji 0,083 eV. W niższych temperaturach zachodzi znaczący wzrost podatności liniowej, co zdaniem autorów wiąże się z możliwością przejść do stanu chiralnego dipolowego szkła klastrowego (*chiral dipolar cluster glass state*) [99].



**Rys. 6.8.** Wykresy Cole-Cole (równanie 2.1.5 i dalsze) —  $\text{Im}(\chi)$  w funkcji  $\text{Re}(\chi)$ , wyznaczone dla monokryształów  $\text{K}_{0,995}\text{Li}_{0,005}\text{TaO}_3$  w różnych temperaturach [99]



### 6.3. Dezakomodacja przenikalności magnetycznej

Zjawisko dezakomodacji przenikalności magnetycznej bada się z zastosowaniem pomiarów reluktancji magnetycznej (por. równania (2.7.6), (2.7.7)) w słabych polach, co w praktyce oznacza, że dla wielu materiałów pole  $H$  musi być poniżej 1 A/m. Reluktancja magnetyczna  $r$  jest równa  $1/(\mu-1)$ , dlatego w literaturze przedmiotu często przedstawia się wymiennie albo pomiary reluktancji początkowej  $r$ , albo pomiary początkowej przenikalności magnetycznej  $\mu$ . Termin „początkowa” ściśle oznacza wartości przenikalności ekstrapolowane do pola  $H$  równego zero, a w praktyce pomiarowej dotyczy takich pól, dla których  $\mu$  (lub  $r$ ) nie zależy od  $H$  [36, 46, 47, 100, 101].

Pomiary przenikalności magnetycznej (zob. równanie (1.4b)) najczęściej polegają na wyznaczaniu indukcyjności cewki pustej oraz zawierającej rdzeń wykonany z badanego materiału ferromagnetycznego. Indukcyjność cewki  $L$  definiuje prawo Faradaya  $\mathcal{E} = -d\Phi/dt$ , gdzie  $\mathcal{E}$  jest napięciem indukowanym przez zmianę w czasie strumienia magnetycznego  $\Phi$ . W przypadku cewki, przez którą płynie zmienny prąd  $i$ , można je zapisać jako:

$$\mathcal{E} = -L \frac{di}{dt}, \quad (6.3.1)$$

gdzie indukcyjność  $L$  zależy zarówno od parametrów związanych z geometrią samej cewki (liczba zwojów, długość, przekrój), jak i materiału rdzenia.

Zespoloną przenikalność magnetyczną dla cewki szczelnie wypełnionej rdzeniem definiuje się następująco:

$$\mu^*(\omega) = \frac{L^*(\omega)}{L_0}, \quad (6.3.2)$$

a podatność magnetyczną jako:

$$\chi_m^*(\omega) = \frac{L^*(\omega) - L_0}{L_0}, \quad (6.3.3)$$

gdzie  $L_0$  jest indukcyjnością cewki pustej (bez rdzenia ferromagnetycznego), a  $L^*(\omega)$  — indukcyjnością zespoloną rozumianą, podobnie jak pojemność zespoloną, jako element obwodu prądu zmiennego. Na przykład dla szeregowego połączenia oporności  $R$  i bezoporowej cewki o indukcyjności  $L$  impedancja zespolona jest równa  $Z = R + i\omega L = i\omega L^*$ , co daje na indukcyjność zespoloną  $L^* = L - iR/\omega$ . W rzeczywistym obwodzie oporność cewki z rdzeniem ferromagnetycznym  $R$  jest sumą oporności cewki na prąd stały  $R_0$  i oporności

związanej ze stratami w materiale rdzenia — na ogół na histerezę, prądy wirowe i opóźnienia magnetyczne —  $R_r$ . Biorąc pod uwagę, że  $R = R_0 + R_r$ , różni się tangens kąta strat dla całej cewki  $\text{tg}(\delta) = R/\omega L$  oraz tangens kąta strat dla rdzenia  $\text{tg}(\varepsilon) = R_r/\omega L$ . Zespoloną indukcyjność opisującą materiał rdzenia zapisuje się jako  $L^* = L - iR_r/\omega$ , co na przenikalność zespoloną, zgodnie z (6.3.2), daje:

$$\mu^* = \frac{L}{L_0} - i \frac{R_r}{\omega L_0}. \quad (6.3.4)$$

W praktyce pomiarowej stosuje się dwa rodzaje cewek — otwarte, czyli solenoidy, i zamknięte, tzw. toroidy. Dla pustego solenoidu, w którym pole  $H = zi/l$ , indukcyjność wyraża się wzorem:

$$L_0 = \mu_0 \frac{z^2 S_0}{l}, \quad (6.3.5)$$

gdzie  $l$  jest długością cewki, na której znajduje się  $z$  zwojów, a  $S_0$  — jej przekrojem. Dla toroidu mamy:

$$L_0 = \mu_0 \frac{z^2 h}{2\pi} \ln\left(\frac{r_z}{r_w}\right), \quad (6.3.6)$$

gdzie  $h$  jest wysokością toroidu, a  $r_w$  i  $r_z$  odpowiednio — promieniem wewnętrznym i zewnętrznym. Zauważmy, że wzór (6.3.6) dla przypadku  $r_z - r_w \ll r_w$  może być przybliżony przez wyrażenie (6.3.5) z  $S_0 = h(r_z - r_w)$  i  $l = 2\pi r_w$ . Istotne jest jednak to, że dla toroidu strumień pola magnetycznego zamyka się wewnątrz cewki, a dla solenoidu skończonego — na zewnątrz cewki, co oznacza, że w tym przypadku trzeba uwzględnić tzw. czynnik odmagnesowania. Z tego też względu toroid, jako cewka zamykająca strumień magnetyczny, jest w pomiarach bardziej poprawna niż solenoid, ale w praktyce wymaga, dla każdego pomiaru, nowego nawijania uzwojenia na próbkę. Ponadto, nie każdy badany materiał może być umieszczany w okrągłym toroidzie. Na przykład kruchość taśm może uniemożliwić ich zawijanie; to samo dotyczy efektu wpływu naprężeń powstających przy zwiłaniu na właściwości magnetyczne (np. obserwowane dla taśm magnetycznych stopów amorficznych). Solenoid zaś, jako cewka otwarta, pozwala na łatwe wkładanie i wyjmowanie badanej próbki i może być w pomiarach użyty wielokrotnie. W tym przypadku konieczne jest jednak rozpatrzenie dwóch problemów: 1) uwzględnienie niecałkowitego wypełnienia objętości cewki materiałem rdzenia i 2) uwzględnienie czynnika odmagnesowania.

W przypadku pierwszym, w wyrażeniu na indukcyjność cewki, uwzględnić trzeba część niezapełnioną materiałem rdzenia, czyli szczelinę powietrzną.

Strumień magnetyczny w rdzeniu, który jest równy  $zS_r B_r$  (gdzie  $S_r$  jest przekrojem rdzenia, a  $B_r$  — indukcją w rdzeniu), i w powietrzu — równy  $zS_p B_p$  (gdzie  $S_p$  to przekrój części pustej cewki,  $B_p$  zaś — indukcja w powietrzu), sumują się, co prowadzi do następującego wyrażenia na indukcyjność cewki  $L$ :

$$L = \mu \frac{\mu_0 z^2 S_r}{l} + \mu_p \frac{\mu_0 z^2 S_0}{l} - \mu_p \frac{\mu_0 z^2 S_r}{l}, \quad (6.3.7)$$

gdzie  $\mu_p$  jest przenikalnością względną powietrza  $\approx 1$ . Z równania tego, zgodnie z równaniem (6.3.2), na przenikalność materiału rdzenia otrzymuje się wyrażenie:

$$\mu = \frac{(L - L_0)l}{\mu_0 z^2 S_r} + 1, \quad (6.3.8)$$

gdzie zamiast  $\mu_p$  umieszczono jedynkę, którą oczywiście w przypadku materiałów ferromagnetycznych można zaniedbać, jako że  $\mu_p \ll \mu$ . Zauważmy jeszcze, że dla całkowitego wypełnienia objętości cewki rdzeniem ( $S_r \rightarrow S_0$ ) wzór (6.3.8) przechodzi w równanie (6.3.2).

W przypadku drugim — dotyczącym czynnika odmagnesowania — uwzględnić trzeba fakt, że rzeczywiste pole magnetyczne w solenoidzie o skończonej długości, z rdzeniem, jest mniejsze od pola mierzonego, co można zapisać jako [102]:

$$H = H_m - NM, \quad (6.3.9)$$

gdzie  $N$  jest współczynnikiem odmagnesowania,  $M$  — namagnesowaniem próbki, a  $H_m$  — polem mierzonym, tzn. wyznaczanym z pomiaru prądu płynącego przez cewkę jako  $zi/l$ . Indukcja magnetyczna  $B = \mu\mu_0 H$  nie ulega zmianie, dlatego też możemy napisać:

$$\mu\mu_0 H = \mu_m \mu_0 H_m, \quad (6.3.10)$$

gdzie  $\mu_m$  oznacza wartość przenikalności mierzonej. Po wstawieniu do równania (6.3.9) zależności  $M = (B - \mu_0 H)/\mu_0$  na wartość przenikalności  $\mu$  poprawionej o współczynnik odmagnesowania otrzymujemy:

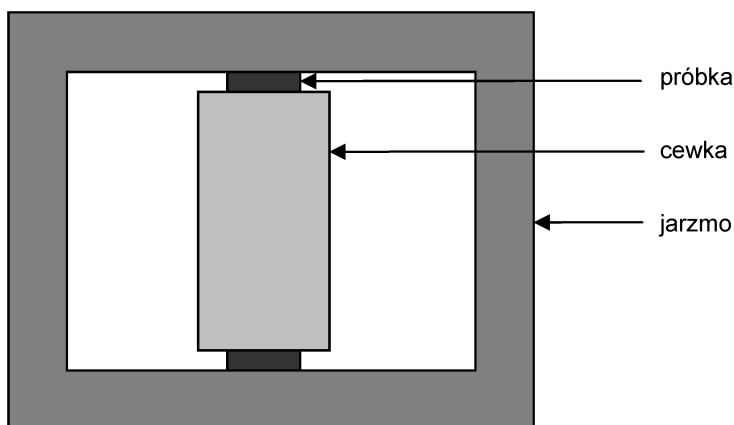
$$\mu = \frac{\mu_m (1 - N)}{1 - \mu_m N}. \quad (6.3.11)$$

Z równania (6.3.11) wynika, że dla  $N = 0$   $\mu = \mu_m$ , a dla  $N \neq 0$  poprawka staje się istotna. Współczynnik  $N$  można wyliczyć teoretycznie, tak jak to poka-

zono w pracy [103], ale można go także wyznaczać doświadczalnie. W tym ostatnim przypadku materiał do badań powinien być w formie dostatecznie długiej taśmy — liczącej do kilku metrów — aby łącząc oba jej końce, można było zamknąć strumień magnetyczny w tzw. nieskończoności. Ustalenie przenikalności dla próbki długiej  $\mu$  i krótkiej  $\mu_m$  pozwala z równania (6.3.11) wyznaczyć współczynnik  $N$  jako:

$$N = \frac{\mu - \mu_m}{\mu_m (\mu - 1)}. \quad (6.3.12)$$

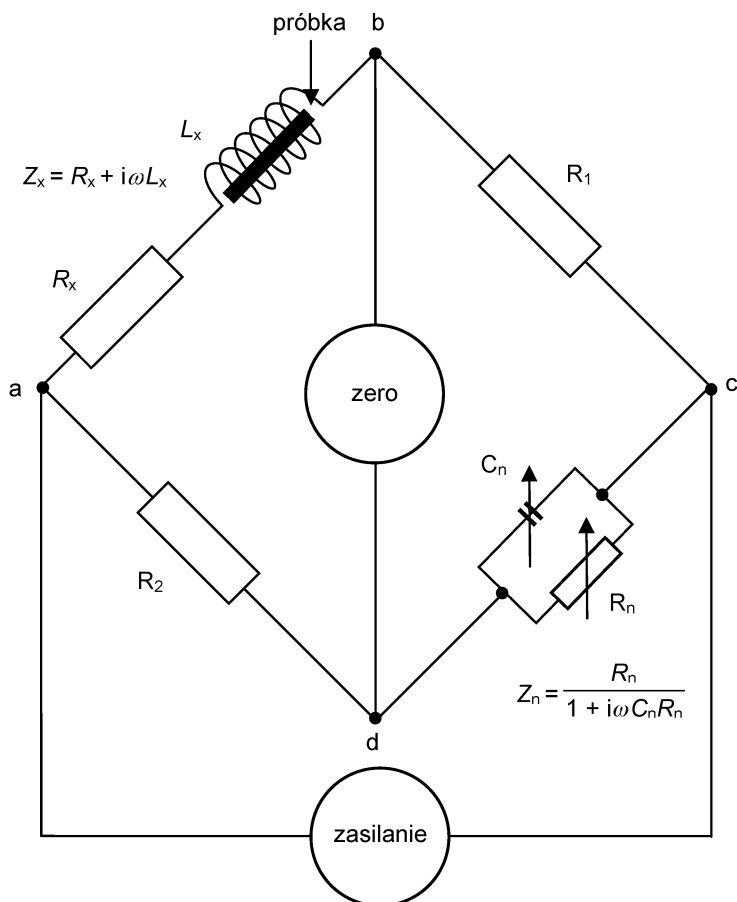
Problem odmagnesowania może być rozwiązany w jeszcze inny sposób, a mianowicie w celu zamknięcia strumienia magnetycznego dla cewki otwartej można zastosować jarzmo wykonane z materiału o bardzo dużej przenikalności, jak np. stopy permalojowe. Schematycznie cewkę otwartą z badaną próbką, wraz z jarzmem domykającym strumień pola magnetycznego, przedstawiono na rys. 6.9. Dla tego przypadku we wzorze (6.3.12) przenikalność  $\mu$  oznacza wielkość wyznaczoną w układzie z jarzmem permalojowym, a  $\mu_m$  — w cewce otwartej.



**Rys. 6.9.** Układ cewki otwartej z jarzmem permalojowym domykającym strumień magnetyczny

W praktyce pomiarowej do wyznaczania indukcyjności stosuje się różnego typu układy, jak precyzyjne mierniki RLC firmy Agilent Technologies, pracujące w zakresie częstotliwości od 10 Hz do kilku MHz, czy układy rezonansowe LC [100, 101] i mostkowe [36]. Przenikalność wyznacza się ze wzorów (6.3.2) lub (6.3.4) z zastosowaniem równań (6.3.5) i (6.3.6), odpowiednio dla solenoidu i toroidu, lub równania (6.3.8) dla solenoidu niecałkowicie wypełnionego materiałem rdzenia. W przypadku pomiarów mostkowych stosuje się takie układy, jak przedstawione na rys. 6.5, gdzie elementem badanym, zamiast kondensatora

z dielektrykiem, jest cewka z rdzeniem ferromagnetycznym. Jako przykład na rys. 6.10 zamieszczono schemat ideowy tzw. mostka Maxwella-Wiena, często stosowanego w praktyce. Badany materiał znajduje się w cewce o indukcyjności  $L_x$  i oporności  $R_x$  (gałąź a-b), która jest równa sumie oporności cewki na prąd stały  $R_0$  i oporności rdzenia  $R_r$ . Całość zasilana jest napięciem zmiennym, na



**Rys. 6.10.** Schemat mostka Maxwella-Wiena do pomiaru indukcyjności

ogół o częstotliwości kilohercowej. Równowagę mostka osiąga się przez dobranie elementów regulowanych  $R_n$  i  $C_n$  (w gałęzi c-d) przy stałych, aczkolwiek nastawnych opornikach  $R_1$  i  $R_2$ . Dla zrównoważonego mostka napięcie na wskaźniku zera (gałąź b-d) zanika i z warunku równowagi mamy:

$$R_x = \frac{R_1 R_2}{R_n} \quad (6.3.10a)$$

oraz

$$L_x = R_1 R_2 C_n, \quad (6.3.10b)$$

a prąd płynący przez mostek jest zadany przez:

$$i = \frac{U}{\sqrt{\left(\frac{R_1 R_2}{R_n} + R_1\right)^2 + (\omega C_n R_1 R_2)^2}}, \quad (6.3.11)$$

gdzie  $U$  jest napięciem zasilania.

W praktyce pomiarowej dla relaksacji magnetycznej wyznacza się albo izotermiczne krzywe  $r(t)$ , albo tzw. izochroniczne krzywe dezakomodacji przenikalności magnetycznej  $\Delta r = r(t_2) - r(t_1)$  dla ustalonych czasów  $t_1$  i  $t_2$ , liczonych od momentu ukończenia rozmagnesowania, w funkcji temperatury.

Zgodnie z równaniem (2.7.6a), otrzymujemy:

$$\Delta r = I_r (\exp(-t_1 / \tau) - \exp(-t_2 / \tau)). \quad (6.3.12)$$

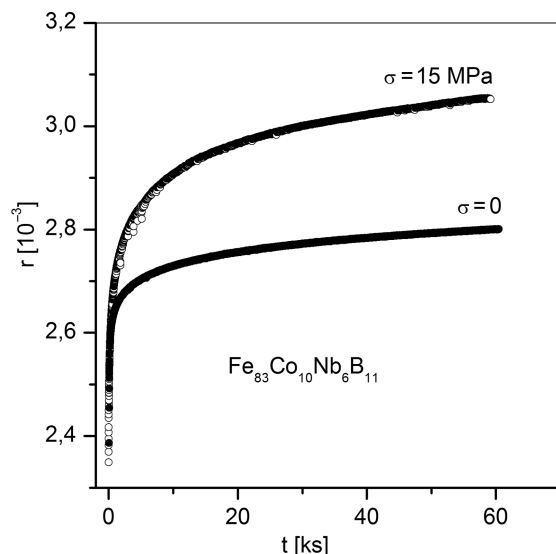
Jeśli czas relaksacji  $\tau$  silnie zależy od temperatury (np. relacja Arrheniusa — równanie (2.4.1)), to krzywa (6.3.12) przedstawia maksimum położone w takiej temperaturze, w której spełniony jest warunek:

$$\tau = \frac{t_2 - t_1}{\ln\left(\frac{t_2}{t_1}\right)}, \quad (6.3.13)$$

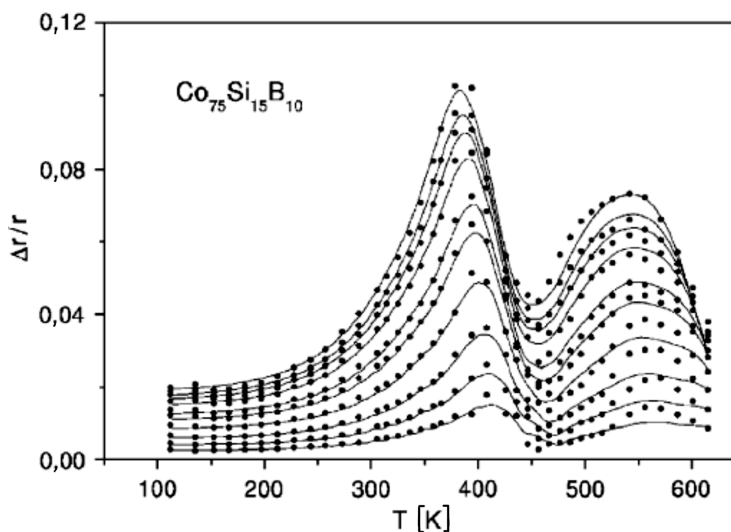
co pozwala bezpośrednio, dla pojedynczego procesu relaksacyjnego, wyznaczać czas relaksacji, a pomiary przy różnych parach czasów  $t_1$ ,  $t_2$  umożliwiają określenie entalpii aktywacji bezpośrednio z wykresu Arrheniusa.

Na rys. 6.11 zaprezentowano dwie izotermiczne krzywe reluktancji magnetycznej  $r(t)$  wyznaczone dla stopu amorficznego  $\text{Fe}_{76}\text{Co}_{10}\text{Nb}_6\text{B}_{11}$  (po rozmagnesowaniu) w temperaturze 300 K, stosując jarzmo permalojowe. Jedna z krzywych wykonana jest dla próbki poddanej statycznemu rozciąganiu naprężeniem 15 MPa, co odpowiada obciążeniu taśmy o przekroju  $1 \text{ cm} \times 25 \text{ }\mu\text{m}$  odważnikiem o ciężarze około 400 G. Widać istotny wpływ naprężenia na właściwości magnetyczne taśm amorficznych. Z faktem tym wiąże się oczywista trudność stosowania dla tego typu materiałów cewek zamkniętych (toroidów), z uwagi na wprowadzanie naprężeń podczas związania taśmy.

Wiele ciekawych zastosowań metody magnetycznej w badaniach materiałowych znaleźć można w pracach [48—50, 104—106]. Na rys. 6.12 przedsta-



**Rys. 6.11.** Izotermiczne krzywe reluktancji magnetycznej  $r(t)$  wyznaczone dla stopu amorficznego  $\text{Fe}_{76}\text{Co}_{10}\text{Nb}_6\text{B}_{11}$  po rozmagnesowaniu przy różnych naprężeniach rozciągających, w temperaturze 300 K z zastosowaniem jarzma permalojowego



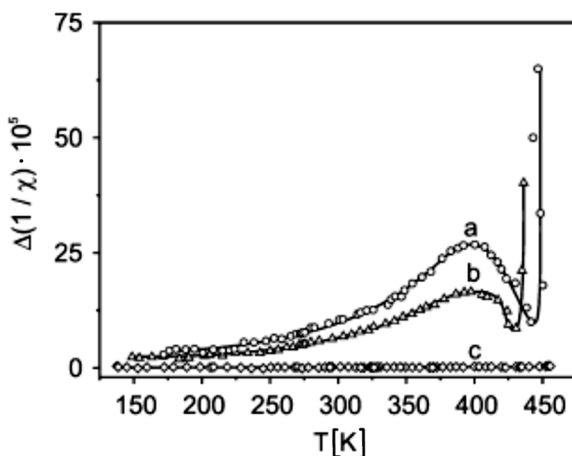
**Rys. 6.12.** Rodzina krzywych izochronicznych dezakomodacji przenikalności magnetycznej  $\Delta r/r$ , wyznaczonych w pracach [50, 105] dla amorficznego stopu ferromagnetycznego  $\text{Co}_{75}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$  przy różnych czasach pomiarowych  $t_1$  i  $t_2$  (por. równanie (2.7.9),  $t_1$  i  $t_2$  — czasy mierzone od ukończenia rozmagnesowania)

wiono rodzinę krzywych izochronicznych dezakomodacji przenikalności magnetycznej  $\Delta r/r$ , wyznaczoną dla amorficznego stopu ferromagnetycznego  $\text{Co}_{75}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$  przy różnych czasach pomiarowych  $t_1$  i  $t_2$  [49, 50, 105]. Widać, że

dla badanego stopu mamy dwa pasma relaksacji magnetycznej — jedno z maksimum w obszarze 350—400 K, a drugie w obszarze 550 K. Oba maksima wraz ze wzrostem różnicy czasów  $t_2 - t_1$  przesuwają się w stronę niższych temperatur, tak jak przewiduje to równanie (2.7.8) z uwzględnieniem (6.3.13). Dowodzi to, że czas relaksacji  $\tau$  stosuje się do relacji Arrheniusa, a obserwowany proces jest aktywowany termicznie. Maksimum pierwsze autorzy wiążą z reorientacją par atomów zawierających układ Co-B w sąsiedztwie mikropustki (zob. rozdział 7.5, rys. 7.5.2). Maksimum drugie zinterpretowano podobnie, z tym że przypisano je konfiguracji zawierającej pary typu Co-Si.

Analiza numeryczna krzywych z rys. 6.12, przy założeniu ciągłego widma czasów relaksacji (rozkład multiprostokątów, por. równanie (2.4.9)), pokazała, że dla procesu Co-B widmo to rozciąga się w granicach około 0,3—2,2 eV, z dość ostrym maksimum położonym w okolicy 1,3 eV. Na czynnik przedeksponencjalny tego procesu otrzymano  $\tau_0 = 7 \cdot 10^{-17}$  s. Dla procesu Co-Si widmo energetyczne rozciąga się w przedziale 0,3—2,4 eV, z maksimum przy 1,95 eV ( $\tau_0 = 6 \cdot 10^{-18}$  s) [105].

Na rys. 6.13 zaprezentowano izochroniczne krzywe dezakomodacji przenikalności magnetycznej wyznaczonej w pracy [106] dla stopu amorficznego  $\text{Fe}_{80}\text{Zr}_4\text{Ti}_3\text{B}_{12}\text{Cu}_1$ , w stanie wyjściowym (krzywa a) i po wygrzewaniach wstępnych w temperaturach 573 K/15 min (krzywa b) i 773 K/1 godz. (krzywa c).



**Rys. 6.13.** Izochroniczne krzywe dezakomodacji przenikalności magnetycznej wyznaczonej w pracy [106] dla stopu amorficznego  $\text{Fe}_{80}\text{Zr}_4\text{Ti}_3\text{B}_{12}\text{Cu}_1$ , w stanie wyjściowym (krzywa a) i po wygrzewaniach wstępnych w temperaturach 573 K/15 min (krzywa b) i 773 K/1 godz. (krzywa c)

Widać, że wygrzewanie stopu amorficznego powoduje całkowity zanik relaksacji magnetycznej, co wiązać należy z wygrzewaniem się (zanikiem) mikropustek (objętości swobodnych) zamrożonych w materiale amorficznym w procesie produkcji.



## 7. Zastosowania w inżynierii materiałowej

### 7.1. Relaksacja Snoeka — atomy roztworu międzywęzłowego w metalach o strukturze bcc

Relaksację pochodzącą od porządkowania się kierunkowego obcych atomów międzywęzłowych, takich jak: O, N, C, znajdujących się w roztworze stałym metali o strukturze bcc (ISA — *interstitial solute atoms*) w literaturze przedmiotu nazywa się — od nazwiska odkrywcy — relaksacją Snoeka [107—110]. Ponieważ mechanizm tej relaksacji może być łatwo rozszerzony na dowolny defekt punktowy, który zachowuje się jak dipol sprężysty, często pod pojęciem relaksacji Snoeka (lub typu Snoeka) rozumie się relaksację związaną z porządkowaniem się kierunkowym dowolnych dipoli sprężystych [10, 27, 30, 33, 60—63, 66].

Rozpuszczalność atomów międzywęzłowych w metalach bcc jest na ogół niewielka. Na przykład dla układu Fe-C dochodzi do 0,085 %at. węgla w temperaturze wynoszącej około 1000 K. Największą rozpuszczalność wykazują układy: Nb-O, Ta-O, Nb-N, Ta-N, w których w temperaturach powyżej 1500 K stężenie dodatku w równowadze może przekraczać nawet kilka procent. Rozpuszczalność ta we wszystkich układach szybko maleje wraz z temperaturą i z tego też względu relaksację Snoeka prawie zawsze bada się w stopach przesyconych z wyższych temperatur [22, 58, 111].

Wyniki eksperymentalne wielu prac pozwalają dobrze sprecyzować cechy relaksacji Snoeka, które zwykle dzieli się na tzw. pierwszorzędowe i drugorzędowe. Do pierwszorzędowych można zaliczyć [112—117]:

— natężenie relaksacji (np. maksimum krzywej tangensa strat  $Q^{-1}$ ) jest wprost proporcjonalne do stężenia atomów międzywęzłowych w roztworze stałym oraz odwrotnie proporcjonalne do temperatury;

- położenie maksimum  $Q^{-1}(T)$  zależy od częstotliwości drgań i przesuwa się w stronę wyższych temperatur wraz ze wzrostem częstotliwości pomiarowej; entalpia aktywacji wyznaczona z tego przesunięcia (równanie (6.1.10)) jest równa, dla wszystkich układów, entalpii aktywacji dyfuzji dla ISA;
- silną anizotropowość, np. w przypadku próbek monokrystalicznych o symetrii kubicznej i kierunku statycznego naprężenia zewnętrznego [111] efekt ten nie występuje.

Z kolei cechy drugorzędowe to:

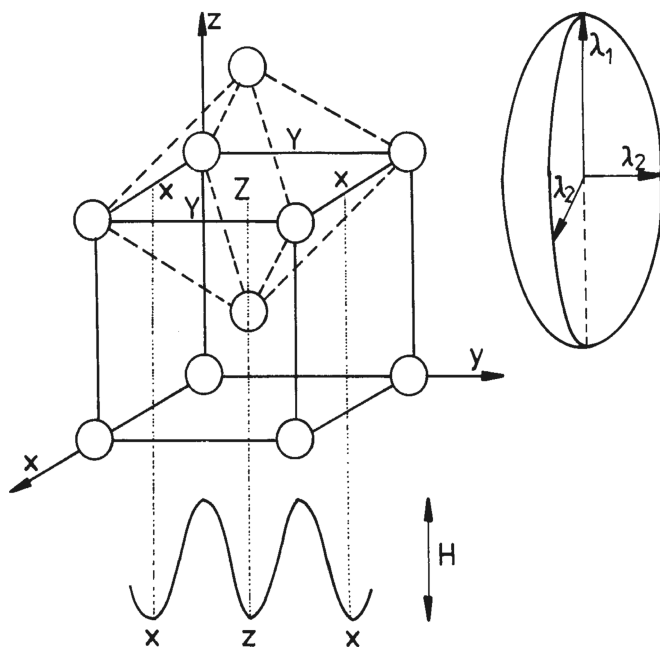
- ze wzrostem stężenia ISA krzywe  $Q^{-1}(T)$  lub  $Q^{-1}(\omega)$  wykazują rosnące poszerzenie w stosunku do pojedynczego procesu Debye'a;
- entalpia aktywacji procesu dyfuzji atomów międzywęzłowych, wyznaczana z przesunięcia krzywych  $Q^{-1}(T)$  z częstotliwością, nie zmienia się ze wzrostem stężenia ISA, podczas gdy półszerokość tych krzywych (odwrotnie proporcjonalna do  $H$ , por. równanie (6.1.11)) rośnie;
- ze wzrostem stężenia ISA krzywe  $Q^{-1}(T)$  przesuwały się nieznacznie (do 5 K) w kierunku wyższych temperatur.

Z zestawienia tego wynika, że cechy pierwszorzędowe można opisać względnie poprawnie w ramach modelu relaksacji Debye'a, a cechy drugorzędowe wyraźnie wskazują na rosnącą rolę czynnika niedebye'owskiego przy zwiększającej się koncentracji ISA. Wydaje się oczywiste, że w tej sytuacji za niedebye'owskość procesu odpowiedzialne jest oddziaływanie pomiędzy ISA.

Wiadomo, że ISA w strukturze bcc zajmują luki oktaedryczne, doprowadzając do powstania lokalnego pola naprężeń o symetrii tetragonalnej, tak jak przedstawiono to na rys. 7.1. Jeśli ISA leży na środku ściany komórki elementarnej (sześciąt przestrzennie centrowany), to dwa najbliższe atomy osnowy, odległe o  $a/2$  ( $a$  parametr sieci), będą nieco rozepchnięte, a cztery atomy leżące w płaszczyźnie ściany — nieco zbliżone do siebie. Zauważmy, że w kartezjańskim układzie współrzędnych  $x$ ,  $y$ ,  $z$  wyróżniony kierunek powstałego naprężenia zawsze leży wzdłuż jednej z jego osi. Na tej podstawie luki oktaedryczne w strukturze bcc można podzielić na typu  $x$ ,  $y$  lub  $z$  i z tego względu każdy ISA może być w jednym z trzech stanów oznaczanych zwykle jako  $x$ ,  $y$  lub  $z$ . Wkład do deformacji makroskopowej obecności ISA w materiale dany jest jako [10, 27]:

$$\varepsilon_{ij} - \varepsilon_{ij}^0 = \sum_{\mu} \lambda_{ij}^{\mu} c_{\mu}, \quad (7.1.1)$$

gdzie  $\varepsilon_{ij}$  i  $\varepsilon_{ij}^0$  to tensory deformacji dla materiału odpowiednio — zawierającego ISA i bez ISA,  $c_{\mu}$  — ułamek molowy ISA w lukach typu  $\mu$  ( $\mu = x, y$  lub  $z$ ), a tensor  $\lambda_{ij}^{\mu}$ , zdefiniowany równaniem (7.1.1), jako:



**Rys. 7.1.** Komórka elementarna struktury bcc z zaznaczonymi lukami oktaedrycznymi ( $x, y, z$ ), barierą entalpii swobodnej  $H$  oddzielającej te położenia i elipsoidą odkształceń

$$\lambda_{ij}^{\mu} = \frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial c_{\mu}} \quad (7.1.2)$$

określa wkład ISA do makroskopowego odkształcenia. Tensor ten, jako opisujący deformację, jest symetryczny i może być zdiagonalizowany przez obrót układu współrzędnych. Biorąc pod uwagę fakt, że różne orientacje ISA są krystalograficznie równoważne, trzy wielkości główne tego tensora —  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  i  $\lambda_3$  — nie zależą od wskaźnika  $\mu$  i jednoznacznie definiują elipsoidę odkształcenia wokół ISA. Z faktu, że symetria tego odkształcenia jest tetragonalna wynika, że jedna z krawędzi sześcianu struktury bcc, w obecności ISA, pozostaje nadal 4-krotną osią symetrii i jest zarazem jedną z osi głównych tensora  $\lambda$ . Jeśli wartość główną wzdłuż tej osi oznaczymy przez  $\lambda_1 \equiv \lambda_z$ , to  $\lambda_2 = \lambda_3 \equiv \lambda_x$  i elipsoida odkształceń jest symetryczna względem tej osi.

Oczywiście, w procesie dyfuzji każdy ISA przechodzi z jednej luki do sąsiedniej na drodze termicznie aktywowanego przeskoku elementarnego przez barierę entalpii swobodnej. Przejściu takiemu zawsze towarzyszy zmiana orientacji przestrzennej lokalnego pola odkształceń, a więc ISA tworzy dipol sprężysty mogący oddziaływać z zewnętrznym polem naprężeń. Na rys. 7.1 zaprezentowano komórkę elementarną sieci bcc z zaznaczonymi lukami oktaedrycznymi typu  $x, y, z$ , charakterystycznymi dla tej struktury. Dodatkowo, na tym samym

rysunku, schematycznie przedstawiono kształt elipsoidy odkształceń i bariery potencjalne oddzielające dwie luki oktaedryczne. Zauważmy również, że równania (7.1.1) i (7.1.2) stosują się do każdego defektu strukturalnego (włączając w to pojęcie atomy domieszkowe) dającego wkład w makroskopową deformację niesprężystą.

Załóżmy zatem, że w materiale o strukturze bcc znajduje się  $n_0$  dipoli sprężystych o symetrii tetragonalnej. Do opisu takiego układu wygodnie jest wprowadzić pewien operator  $P_i^\mu$ , którego wartość własna wynosi 1, jeśli  $i$ -ty dipol jest typu  $\mu$ , i jest równa 0 w przypadku przeciwnym ( $\mu = x, y, z; i = 1, \dots, n_0$ ). Prawdopodobieństwo  $n_\mu$  obsadzenia przez dipole luk typu  $\mu$  możemy wtedy zapisać jako:

$$n_\mu = \frac{1}{n_0} \sum_i \langle P_i^\mu \rangle \quad \text{i} \quad \sum_\mu n_\mu = 1, \quad (7.1.3)$$

gdzie  $\langle \rangle$  oznacza średnią termodynamiczną. Zwróćmy uwagę, że tak zdefiniowane  $n_\mu$  odpowiada prawdopodobieństwu  $\mathcal{P}_\mu$  z rozdziału 4 (por. komentarz pod rys. 4.1). W stanie równowagi, dla naprężenia zewnętrznego  $\sigma = 0$ , wszystkie trzy stany dipola sprężystego mają tę samą energię  $E_0$  i zgodnie z rozkładem kanonicznym (por. równanie (1.1)) obsadzone są równomiernie. Mamy więc:

$$n_x = n_y = n_z = \frac{1}{3} \quad \text{dla} \quad \sigma = 0. \quad (7.1.4)$$

Jeśli do układu przyłożymy jednoosiowe naprężenie zewnętrzne, na przykład wzdłuż osi  $z$  (bez straty ogólności można przyjąć, że  $\sigma = \sigma_{zz}$ ), to równowaga opisana przez równanie (7.1.4) zostanie zaburzona i w materiale pojawi się deformacja niesprężysta  $\varepsilon_{zz}^{\text{an}}$ , związana z nowym rozłożeniem ISA między stany  $x$ ,  $y$  i  $z$ . W tej nowej sytuacji kierunek, w którym działa naprężenie, będzie wyróżniał jedne położenia w stosunku do innych i obsadzenie stanów nie będzie już równomierne. Takie zachowanie się dipoli sprężystych w literaturze przedmiotu nazywa się porządkowaniem kierunkowym. Operator deformacji niesprężystej dla dipola o symetrii tetragonalnej i  $\sigma = \sigma_{zz}$  jest zdefiniowany jako [27, 61, 62, 66, 115]:

$$\varepsilon_i = \frac{1}{N} \sum_\mu \lambda_\mu \left( P_i^\mu - \frac{1}{3} \right) = \frac{\Delta\lambda}{N} \left( P_i^z - \frac{1}{3} \right), \quad (7.1.5)$$

gdzie  $N$  jest liczbą atomów osnowy w próbce, a  $\Delta\lambda = \lambda_z - \lambda_x$  — różnicą między wartościami głównymi tensora  $\lambda$ . Zgodnie z równaniem (7.1.5), makroskopowa deformacja niesprężysta liczona na jeden ISA jest zadana przez:

$$\varepsilon^{\text{an}} = \langle \varepsilon \rangle = \frac{1}{n_0} \sum_i \langle \varepsilon_i \rangle = \frac{\Delta\lambda}{N} \left( n_z - \frac{1}{3} \right), \quad (7.1.6)$$

a funkcja odpowiedzi lub precyzyjniej — statyczna podatność mechaniczna  $J$ , zgodnie z (2.6), jest obliczana jako:

$$J = J_U + \frac{\varepsilon^{\text{an}}}{\sigma}. \quad (7.1.7)$$

Hamiltonian układu dipoli sprężystych można zapisać w postaci:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{\text{int}} + \mathcal{H}_\sigma = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{\text{int}} - V\varepsilon\sigma, \quad (7.1.8)$$

gdzie  $\mathcal{H}_0$  jest hamiltonianem układu niezaburzonego,  $\mathcal{H}_{\text{int}}$  — hamiltonianem oddziaływania dipoli sprężystych, a człon  $\mathcal{H}_\sigma = -V\varepsilon\sigma$  opisuje oddziaływanie dipoli z jednoosiowym naprężeniem. Można pokazać, że stany własne hamiltonianu  $\mathcal{H}_\sigma$  w trójwymiarowej przestrzeni wektorów ortonormalnych  $|\mu\rangle$  ( $\langle l|P^\mu|k\rangle = \delta_{lk}\delta_{\mu\mu}$ ), z zastosowaniem równania (7.1.5), są zadane jako [27]:

$$h_\sigma^\mu = v_0 \Delta\lambda\sigma \left( \delta_{\mu z} - \frac{1}{3} \right), \quad (7.1.9)$$

gdzie  $v_0 = V/N$  jest objętością atomową. Widać, że przyłożenie  $\sigma = \sigma_{zz}$  powoduje rozszczepienie stanów  $x$ ,  $y$ ,  $z$ , ponieważ z równania (7.1.9) mamy:  $h_\sigma^z = 2v_0\Delta\lambda\sigma/3$ , a  $h_\sigma^x = h_\sigma^y = -v_0\Delta\lambda\sigma/3$  ( $\delta_{zz} = 1$ ,  $\delta_{xz} = \delta_{yz} = 0$ ), a w nieobecności oddziaływania ( $\mathcal{H}_{\text{int}} = 0$ ) energia stanów wynosi:

$$E_\sigma^\mu = E_0 - h_\sigma^\mu = E_0 - v_0 \Delta\lambda\sigma \left( \delta_{\mu z} - \frac{1}{3} \right) = \begin{cases} E_0 - \frac{2}{3}v_0\Delta\lambda\sigma & \text{dla } \mu = z \\ E_0 + \frac{1}{3}v_0\Delta\lambda\sigma & \text{dla } \mu = x, y \end{cases}, \quad (7.1.10)$$

gdzie  $E_0$  oznacza energię stanów niezaburzonych przez  $\sigma$ . Nowa równowagowa redystrybucja ISA na stany  $x$ ,  $y$ ,  $z$  przy  $\sigma \neq 0$  zadana jest przez rozkład kanoniczny, z tym że energie wszystkich stanów nie są już takie same. Korzystając z równania (1.1a), otrzymujemy:

$$n_z = \frac{\exp(\beta h_\sigma^z)}{\sum_\mu \exp(\beta h_\sigma^\mu)} = \frac{\exp(\beta v_0 \Delta\lambda\sigma)}{2 + \exp(\beta v_0 \Delta\lambda\sigma)} \approx \frac{1}{3} + \frac{2}{9} \beta v_0 \Delta\lambda\sigma, \quad (7.1.11a)$$

i

$$n_x = n_y = \frac{\exp(\beta h_\sigma^x)}{\sum_{\mu} \exp(\beta h_\sigma^{\mu})} = \frac{1}{2 + \exp(\beta v_0 \Delta \lambda \sigma)} \approx \frac{1}{3} - \frac{1}{9} \beta v_0 \Delta \lambda \sigma. \quad (7.1.11b)$$

Widać więc, że dla  $\sigma \neq 0$  stany  $z$ -owe są częściej obsadzone w procesie migracji ISA niż stany  $x$ -owe czy  $y$ -owe, co oczywiście wiązać należy z rozciąganiem kierunku  $z$  przez zewnętrzne naprężenie.

Oddziaływanie między dipolami sprężystymi reprezentowane przez hamiltonian  $\mathcal{H}_{\text{int}}$  w ogólności może być zapisane jako [27, 61, 62, 66, 115]:

$$\mathcal{H}_{\text{int}} = - \sum_{\mu\nu} \sum_{i \neq j} E_{ij}^{\mu\nu} P_i^{\mu} P_j^{\nu}, \quad (7.1.12)$$

gdzie  $E_{ij}^{\mu\nu}$  jest energią oddziaływania dipola sprężystego w stanie  $\mu$  w miejscu  $i$ -tym z dipolem w stanie  $\nu$  w miejscu  $j$ -tym ( $i, j = 1, \dots, n_0$ ). Z uwagi na to, że hamiltonian oddziaływania (7.1.12) zawiera iloczyn dwóch operatorów, dalsze ściśle obliczenia nie są możliwe i konieczne jest stosowanie przybliżeń. Standardowa procedura, zwana MFA (*mean field approximation*), polega na zastąpieniu jednego z operatorów, np.  $P_j^{\mu}$ , jego wartością średnią. Zauważmy także, że w strukturze bcc dipole sprężyste mogą być wzajemnie ułożone albo prostopadłe, albo równoległe i w tym przypadku energię oddziaływania  $E_{ij}^{\mu\nu}$  można zapisać w postaci:

$$E_{ij}^{\mu\nu} = \begin{cases} E_{ij}^{\parallel} & \text{dla } \mu = \nu \\ E_{ij}^{\perp} & \text{dla } \mu \neq \nu \end{cases}, \quad (7.1.13)$$

i po zastąpieniu operatora  $P_j^{\mu}$  przez jego wartość średnią  $P_j^{\mu} \rightarrow \langle P_j^{\mu} \rangle$  z równania (7.1.12) w przybliżeniu MFA mamy:

$$(\mathcal{H}_{\text{int}}^{\text{MFA}})_i = - \sum_j E_{ij}^{\perp} - \sum_{\mu} P_i^{\mu} 3 \sum_j \mathcal{E}_{ij} \langle P_j^{\mu} \rangle. \quad (7.1.14)$$

Sens fizyczny równania (7.1.14) jest jasny — oddziaływanie dipoli, każdy z każdym, zostaje zastąpione przez oddziaływanie każdego dipola z pewnym średnim polem pochodzącym od wszystkich pozostałych dipoli. Pole to, działające na  $i$ -ty dipol, zgodnie z równaniem (7.1.14), jest zadane przez:

$$h_i^{\mu} = 3 \sum_j \mathcal{E}_{ij} \langle P_j^{\mu} \rangle, \quad (7.1.15)$$

a macierz oddziaływania  $\mathcal{E}_{ij}$  jest zdefiniowana jako:

$$\mathcal{E}_{ij} = \frac{1}{3}(E_{ij}^{\parallel} - E_{ij}^{\perp}). \quad (7.1.16)$$

Reasumując, jeśli uwzględnimy zarówno naprężenie zewnętrzne, jak i efekt oddziaływania między ISA, to na każdy dipol sprężysty działa pole:

$$g_i^{\mu} = h_i^{\mu} + h_{\sigma}^{\mu}, \quad (7.1.17)$$

gdzie  $h_i^{\mu}$  jest zadane przez równanie (7.1.15), a  $h_{\sigma}^{\mu}$  — przez równanie (7.1.9).

Ewolucję w czasie układu ISA po przyłożeniu zewnętrznego naprężenia można opisać równaniami kinetycznymi dla modelu trójstanowego, tak jak omówiono to w rozdziale 4 (równanie (4.15) i dalsze). Warunek równowagi na częstotliwości przeskoku, z uwzględnieniem pola  $g_i^{\mu}$ , ma teraz postać:

$$\frac{W_{\nu\mu}}{W_{\mu\nu}} = \exp(\beta(g_i^{\mu} - g_i^{\nu})). \quad (7.1.18)$$

Dalsze rozważania wymagają bliższego sprecyzowania macierzy oddziaływania  $\mathcal{E}_{ij}$ .

**Układ nieoddziałujących dipoli sprężystych.** Jeśli oddziaływanie zostanie zaniedbane, to  $\mathcal{E}_{ij} = 0$ , co oznacza, że  $E_{ij}^{\parallel} = E_{ij}^{\perp}$ , a pole  $g_i^{\mu} = h_{\sigma}^{\mu}$ . Bez straty ogólności możemy też przyjąć, że:

$$W_{xz} = W_{yz} = W_0 \exp(-\beta H) \quad (7.1.19a)$$

i

$$W_{zx} = W_{zy} = W_0 \exp(-\beta(H + \nu_0 \Delta\lambda\sigma)) \approx W_0 \exp(-\beta H)(1 - \beta\nu_0 \Delta\lambda\sigma), \quad (7.1.19b)$$

a równanie (4.17) prowadzi do:

$$\tau \frac{d}{dt} \langle \varepsilon(t) \rangle = -\langle \varepsilon(t) \rangle + \frac{2}{9} \frac{\beta\nu_0 (\Delta\lambda)^2 \sigma}{N}, \quad (7.1.20)$$

którego rozwiązaniem spełniającym warunek początkowy  $\langle \varepsilon(0) \rangle = 0$  jest:

$$\langle \varepsilon(t) \rangle = \frac{2\beta\nu_0 (\Delta\lambda)^2 \sigma}{9N} (1 - \exp(-t/\tau)), \quad (7.1.21)$$

gdzie

$$\tau = \frac{1}{3W_0} \exp(\beta H) = \tau_0 \exp(\beta H) \quad (7.1.22)$$

z  $\tau_0 = \tau (\beta \rightarrow 0) = 1/3W_0$ . Warunek  $\beta \rightarrow 0$  odpowiada, oczywiście,  $T \rightarrow \infty$ , jako że  $\beta = 1/kT$ . Z równań (7.1.6) i (7.1.7) mamy:

$$J(t) = J_U + n_0 \frac{\langle \varepsilon(t) \rangle}{\sigma} = J_U + \frac{2}{9} \beta \nu_0 c (\Delta \lambda)^2 (1 - \exp(-t / \tau)), \quad (7.1.23)$$

gdzie  $c = n_0/N$  jest stężeniem ISA i — podkreślmy raz jeszcze — stężeniem atomów międzywęzłowych w roztworze stałym. Z równania (7.1.23) wynika, że dla układu nieoddziałujących ISA podatność  $J(t)$  jest opisana prostą funkcją wykładniczą, co odpowiada relaksacji Debye'a.

To samo równanie na  $J(t)$  można otrzymać, stosując twierdzenie o fluktuacji i dyssypacji. Funkcja autokorelacyjna  $\langle \varepsilon(0)\varepsilon(t) \rangle_{\text{eq}}$  przy  $\sigma = 0$  musi spełniać to samo równanie, co  $\langle \varepsilon(t) \rangle$  przy  $\sigma \neq 0$ . Sens fizyczny takiego podejścia został już omówiony w rozdziale 2.3. W równowadze przy  $\sigma = 0$  ISA dyfundują, zmieniając położenia międzywęzłowe i od czasu do czasu zdarzają się fluktuacje polegające na tym, że jeden rodzaj położeń jest obsadzany częściej. Taka fluktuacja z czasem zanika, a zanik ten jest opisywany tak samo, jak reakcja ciała na włączenie (lub wyłączenie) zewnętrznego naprężenia wymuszającego porządkowanie się kierunkowe (lub powrót do równowagi bez pola). Układ poniekąd „wie”, jak reagować na zewnętrzne zaburzenie, „wie” bowiem, jak znikają jego równowagowe fluktuacje termiczne. Z równania (7.1.20), kładąc bezpośrednio  $\sigma = 0$  i  $\langle \varepsilon(t) \rangle \rightarrow \langle \varepsilon(0)\varepsilon(t) \rangle_{\text{eq}}$ , otrzymujemy:

$$\tau \frac{d}{dt} \langle \varepsilon(0)\varepsilon(t) \rangle_{\text{eq}} = - \langle \varepsilon(0)\varepsilon(t) \rangle_{\text{eq}}, \quad (7.1.24)$$

którego rozwiązaniem jest

$$\langle \varepsilon(0)\varepsilon(t) \rangle_{\text{eq}} = \langle \varepsilon^2(0) \rangle_{\text{eq}} \exp(-t / \tau), \quad (7.1.25)$$

a korelacje w zerze są równe:

$$\langle \varepsilon^2(0) \rangle_{\text{eq}} = \frac{2}{9} \left( \frac{\Delta \lambda}{N} \right)^2, \quad (7.1.26)$$

co łatwo pokazać, ponieważ wartości własne operatora deformacji, zgodnie z równaniem (7.1.5), są równe odpowiednio:  $-\frac{1}{3} \frac{\Delta \lambda}{N}$ ,  $-\frac{1}{3} \frac{\Delta \lambda}{N}$  i  $\frac{2}{3} \frac{\Delta \lambda}{N}$ , dla wartości własnych operatora  $P^\mu$  wynoszących odpowiednio: 0, 0, 1, dla stanów  $x$ ,  $y$



i z. Średnia arytmetyczna z kwadratów tych wielkości daje równanie (7.1.26). Równanie (7.1.23) można teraz otrzymać, mnożąc (7.1.26) przez  $n_0$  i wstawiając równanie (7.1.25) do równania (2.5.13).

Dynamiczną funkcję odpowiedzi  $J(\omega)$  otrzymamy, wstawiając (7.1.25) do równania (2.5.14), co daje:

$$J(\omega) = J_U + \frac{\delta J}{1 - i\omega\tau} = J_U + \frac{\delta J}{1 + \omega^2\tau^2} + i\delta J \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (7.1.27)$$

z  $\delta J = 2\beta v_0 c (\Delta\lambda)^2 / 9$ ; na tangens kąta strat zdefiniowany jako  $\text{tg}(\varphi) = Q^{-1} = \text{Im}J(\omega) / \text{Re}J(\omega)$  mamy wtedy:

$$Q^{-1} = \Delta \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad \text{z} \quad \Delta = \frac{2\beta v_0 c (\Delta\lambda)^2}{9J_U}, \quad (7.1.28)$$

gdzie  $\text{Re}J(\omega)$  przybliżono przez  $J_U$ , co dla relaksacji Snoeka jest dobrze spełnione.

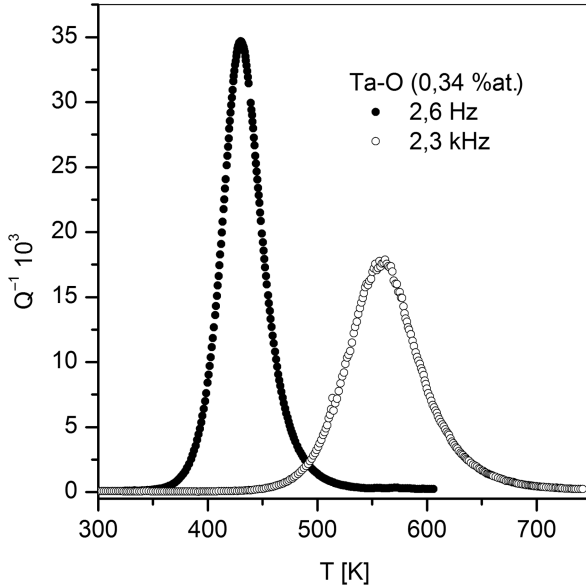
Z równań (7.1.28) jasno wynika, że układ nieoddziałujących ISA dobrze tłumaczy jedynie pierwszorzędowe cechy relaksacji Snoeka. Natężenie relaksacji jest proporcjonalne zarówno do stężenia ISA —  $c$ , czynnika  $(\Delta\lambda)^2$  (anizotropia), jak i  $\beta$ , czyli jest odwrotnie proporcjonalne do temperatury. Podkreślimy, że relaksacja Snoeka jest unikalną metodą pozwalającą wyznaczać stężenie atomów międzywęzłowych w roztworze stałym, w odróżnieniu np. od analizy chemicznej, która daje całkowite stężenie atomów domieszkowych będących i w roztworze stałym, i w ewentualnych wydzieleniach [27, 61, 62, 66, 115].

Funkcja Debye'a opisująca krzywą  $Q^{-1}(T)$  (równanie (7.1.28)) przedstawia maksimum, które położone jest w takiej temperaturze, dla której  $\omega\tau = 1$ , co pozwala z zastosowaniem równania (6.1.10) wyznaczać entalpię aktywacji dyfuzji ISA. Współczynnik dyfuzji jest bowiem bezpośrednio związany z czasem relaksacji procesu Snoeka. Zauważmy, że częstotliwość przejść między lukami oktaedrycznymi  $W_{\mu\nu}$  jest 2-krotnie większa niż częstotliwość  $f$  w równaniu (3.1.14). Wynika to z tego, że w strukturze bcc każda luka jednego typu jest otoczona przez dwie pary luk innego typu. Na przykład luka typu  $z$  jest otoczona przez dwie luki typu  $x$  i dwie typu  $y$ , co dobrze ilustruje rys. 7.1. Jeśli położymy, że  $W = 2f$ , to czas relaksacji procesu Snoeka na podstawie (7.1.22) będzie równy  $\tau = 1/(3W) = 1/(6f)$ . Wstawiając ten wynik do równania (3.1.14), otrzymujemy ważny związek, słuszny dla dyfuzji ISA w strukturze bcc z przeskokami elementarnymi luka oktaedryczna — luka oktaedryczna:

$$D = \frac{a^2}{36\tau}, \quad (7.1.29)$$

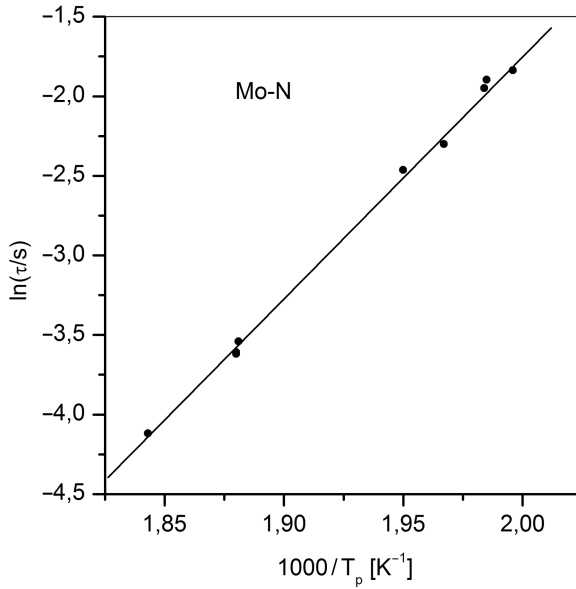
gdzie  $a$  jest parametrem sieci struktury bcc.

Rysunek 7.2 przedstawia dwie krzywe  $Q^{-1}(T)$  wyznaczone dla układu Ta-O (0,34 %at.) przy dwóch istotnie różnych częstotliwościach — 2,6 Hz (drżania torsyjne) i 2,3 kHz (drżania poprzeczne). Przesunięcie temperatury występowania maksimum  $Q^{-1}(T)$  wynosi tu około 130 K. Entalpia aktywacji wyliczona z tego przesunięcia z zastosowaniem wzoru (6.1.10) wynosi 1,10 eV, a  $\tau_0 = 8,0 \cdot 10^{-15}$  s.

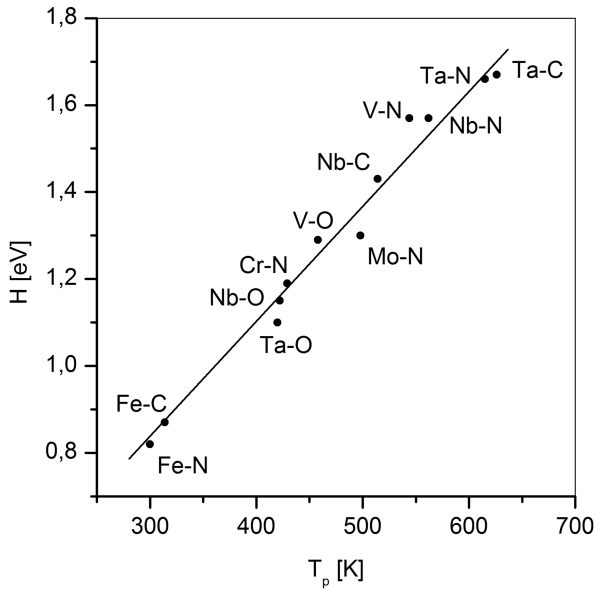


**Rys. 7.2.** Krzywe  $Q^{-1}(T)$  wyznaczone dla układu Ta-O (0,34 %at.) przy dwóch różnych częstotliwościach — 2,6 Hz (drżania torsyjne) i 2,3 kHz (drżania poprzeczne) [117]

Na rys. 7.3 zaprezentowano tzw. wykres Arrheniusa, czyli  $\ln(\tau) = f(1/T_p)$ , otrzymany dla układu Mo-N [112], gdzie czas relaksacji  $\tau$  jest wyznaczony z warunku na maksimum krzywej  $Q^{-1}(T)$  i wynosi  $\tau = 1/\omega_p$ , a  $\omega_p$  jest częstotliwością wyznaczaną w temperaturze piku  $T_p$ . Widać, że punkty doświadczalne układają się na jednej linii prostej, zgodnie z relacją (6.1.10), co stanowi dowód na to, że relaksacja Snoeka jest kontrolowana przez czas relaksacji spełniający relację Arrheniusa. Z równania linii prostej z rys. 7.3 na parametry Arrheniusa otrzymano:  $H = 1,30$  eV (entalpia aktywacji dyfuzji atomów N w Mo) i  $\tau_0 = 1,1 \cdot 10^{-14}$  s (co daje na czynnik przedeksponencjalny współczynnika dyfuzji, z zastosowaniem równania (7.1.29),  $D_0 = 2,5 \cdot 10^{-7}$  m<sup>2</sup>/s).



Rys. 7.3. Wykres Arrheniusa  $\ln(\tau) = f(1/T_p)$  dla układu Mo-N



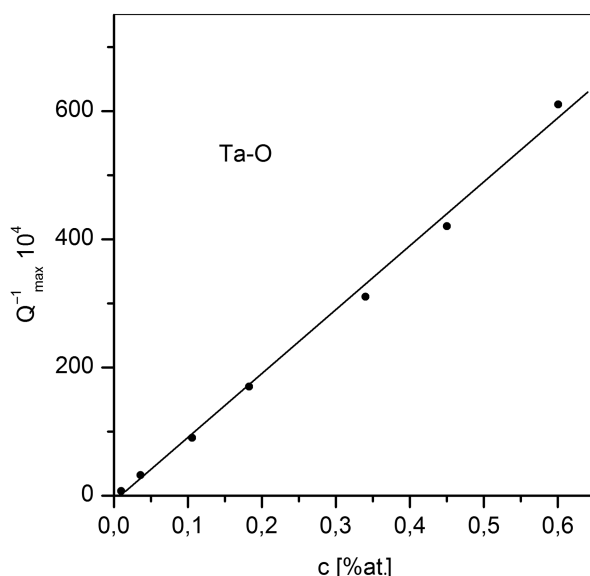
Rys. 7.4. Zależność entalpii aktywacji relaksacji Snoeka  $H$  od temperatury  $T_p$  występowania maksimum  $Q^{-1}(T)$  przy częstotliwości 1 Hz dla różnych materiałów [63, 111]

Zauważmy, że z równania (6.1.10) wynika bezpośrednio, że entalpia aktywacji  $H$ , dla relaksacji o tym samym mechanizmie, jest wprost proporcjonalna do temperatury  $T_p$  występowania maksimum  $Q^{-1}(T)$  przy ustalonej częstotliwości pomiarowej. Na rys. 7.4 przedstawiono zależność  $H = f(T_p)$  dla relaksacji Snoeka w różnych materiałach. Otrzymana korelacja liniowa dowodzi, że mechanizm relaksacji jest kontrolowany przez dyfuzję. Dane z rys. 7.4 zestawiono w tabeli 7.1, gdzie zamieszczono również czynnik przedeksponencjalny w relacji Arrheniusa  $\tau_0$ , który pozwala wyliczyć  $D_0$  z równania (7.1.29).

**Tabela 7.1.** Entalpie aktywacji relaksacji Snoeka  $H$ , czynnik przedeksponencjalny w relacji Arrheniusa  $\tau_0$  i temperatury  $T_p$  występowania maksimum  $Q^{-1}(T)$  przy częstotliwości 1 Hz w różnych układach [63, 111]

Układ	$H$ [eV]	$\tau_0 \cdot 10^{15}$ [s]	$T_p$ [K]	Układ	$H$ [eV]	$\tau_0 \cdot 10^{15}$ [s]	$T_p$ [K]
Fe-N	0,82	2,4	300	Mo-N	1,30	11,1	498
Fe-C	0,87	3,1	314	Nb-C	1,43	—	514
Ta-O	1,10	8,0	420	V-N	1,57	0,5	544
Nb-O	1,15	2,8	422	Nb-N	1,57	1,2	562
Cr-N	1,19	1,4	429	Ta-N	1,66	3,7	615
V-O	1,29	—	458	Ta-C	1,67	—	626

Na rys. 7.5 przedstawiono zależność natężenia relaksacji Snoeka w układzie Ta-O w zależności od stężenia tlenu w roztworze stałym. Widać, że dobra zależność liniowa potwierdza relację (7.1.28)  $\Delta \propto c$ .



**Rys. 7.5.** Zależność natężenia relaksacji Snoeka od stężenia atomów tlenu w roztworze stałym dla układu Ta-O

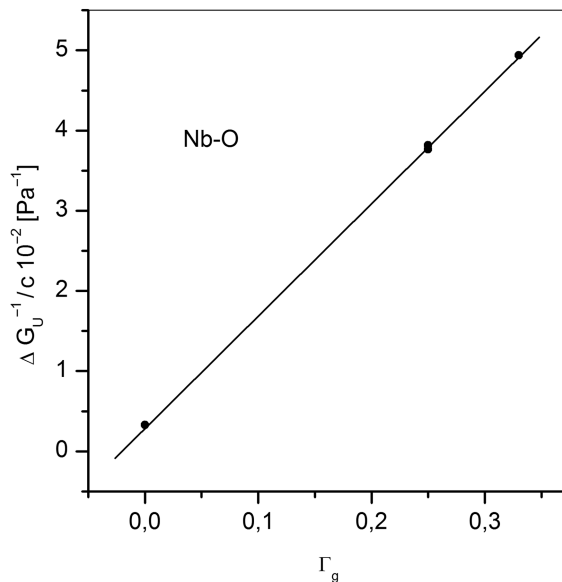
Anizotropowość relaksacji Snoeka wynika z faktu, że  $\varepsilon^{\text{an}}$  zadane równaniem (7.1.5) zależy od kierunku przyłożonego naprężenia. I tak, dla stałego jednoosiowego naprężenia w kierunku [111], które nie wyróżnia żadnego ze stanów  $x$ ,  $y$  lub  $z$ ,  $\varepsilon^{\text{an}} = 0$  i natężenie relaksacji Snoeka zanika. Dla drgań torsyjnych, w przypadku kryształu o symetrii kubicznej, na natężenie relaksacji Snoeka otrzymuje się wzór:

$$\Delta = \frac{4\beta\nu_0c(\Delta\lambda)^2\Gamma_g}{3G_U^{-1}}, \quad (7.1.30a)$$

a dla drgań poprzecznych:

$$\Delta = \frac{2\beta\nu_0c(\Delta\lambda)^2(1-3\Gamma_g)}{9E_U^{-1}}, \quad (7.1.30b)$$

gdzie  $\Gamma_g = \cos^2\alpha_1\cos^2\alpha_2 + \cos^2\alpha_2\cos^2\alpha_3 + \cos^2\alpha_1\cos^2\alpha_3$ , a kąty  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  i  $\alpha_3$  są kątami między osią próbki monokrystalicznej a krawędziami sześcianu komórki elementarnej. Dla orientacji próbki [100]  $\Gamma_g = 0$ , a dla orientacji [111]  $\Gamma_g = 1/3$ , co jest wartością maksymalną. W przypadku próbek polikrystalicznych z przypadkową orientacją ziaren  $\Gamma_g = 0,2$ . Rysunek 7.6 prezentuje zależność  $\Delta G_U^{-1}/c = f(\Gamma_g)$ , zmierzoną dla monokryształu Nb-O z zastosowaniem drgań torsyjnych [30]. Zgodnie z równaniem (7.1.30a), punkty doświadczalne



**Rys. 7.6.** Zależność  $\Delta G_U^{-1}/c = f(\Gamma_g)$  dla monokryształu Nb-O wyznaczona z zastosowaniem drgań torsyjnych [30]

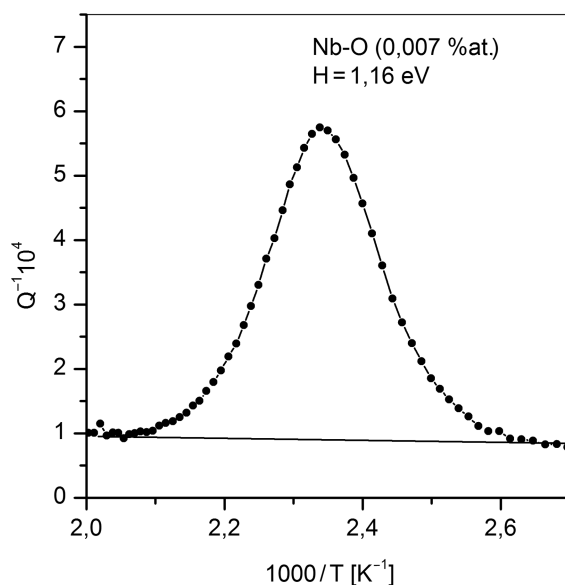
korelują na jednej linii prostej, której nachylenie wyznacza wielkość  $\Delta\lambda$ . W tabeli 7.2 zamieszczono wartości  $\Delta\lambda$  otrzymane dla różnych układów. W zasadzie wielkości te są podobne (różnice mieszczą się w granicach 10%), z wyjątkiem Fe-C i Fe-N, dla których wyznaczone  $\Delta\lambda$  są wyraźnie większe.

**Tabela 7.2.** Wielkość  $\Delta\lambda = \lambda_1 - \lambda_2$  ( $\lambda_1, \lambda_2$  — wartości główne tensora  $\lambda$ ; por. równania (7.1.1) i (7.1.2)) dla różnych układów [30]

Nb-O	Nb-N	Ta-O	Ta-N	Fe-C	Fe-N
0,61	0,65	0,67	0,70	0,83	1,0

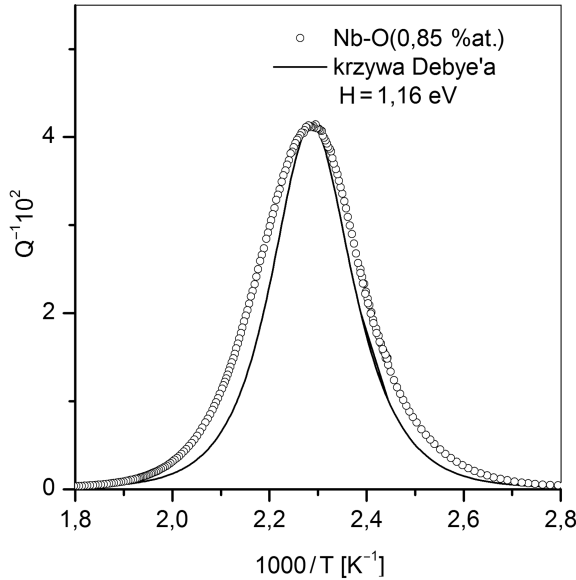
Z podanych danych eksperymentalnych wynika, że cechy pierwszorzędowe relaksacji Snoeka są dobrze opisane równaniami (7.1.28), czyli w pierwszym przybliżeniu jest to relaksacja typu Debye'a. Cechy drugorzędowe, a w szczególności poszerzenie obserwowane dla wyższych stężeń ISA, nie mogą być wyjaśnione mechanizmem relaksacji debye'owskiej. Rysunki 7.7 i 7.8 przedstawiają krzywe  $Q^{-1}(T)$ , w skali  $1/T$ , wyznaczone dla układu Nb-O z zawartością tlenu odpowiednio 0,007 %at. i 0,85 %at.

Jak widać, w przypadku silnie rozcieńczonego roztworu stałego (rys. 7.7) krzywa doświadczalna  $Q^{-1}(1/T)$  jest bardzo dobrze opisana funkcją Debye'a



**Rys. 7.7.** Krzywa  $Q^{-1}(1/T)$  wyznaczona dla układu Nb-O z zawartością tlenu 0,007 %at. (rozcieńczony roztwór stały) i krzywa teoretyczna liczona dla relaksacji Debye'a z entalpią aktywacji  $H = 1,16$  eV

z  $H = 1,16$  eV. W przypadku stężenia 0,85 %at. tlenu krzywa doświadczalna  $Q^{-1}(1/T)$  jest istotnie poszerzona w stosunku do funkcji Debye'a, z  $H = 1,16$  eV, co przedstawiono graficznie na rys. 7.8. Zwróćmy jeszcze uwagę, że szerokość połówkowa krzywej  $Q^{-1}(1/T)$  jest odwrotnie proporcjonalna do  $H$  i wzrost szerokości krzywych sugeruje malenie entalpii aktywacji (por. równanie (6.1.11)). Wyniki zamieszczone na rys. 7.7 i 7.8 wyraźnie wskazują, że cechy drugorzędowe relaksacji Snoeka wiążą się z efektem oddziaływania między ISA. Modele takiego oddziaływania zostaną zaprezentowane poniżej.



**Rys. 7.8.** Krzywa  $Q^{-1}(1/T)$  wyznaczona dla Nb-O (0,85 %at.) i krzywa teoretyczna relaksacji Debye'a z  $H = 1,16$  eV

**Model ciała paraspężystego.** W modelu ciała paraspężystego zakładamy, że wszystkie elementy macierzy  $\mathcal{E}_{ij}$  są jednakowe i równe  $\Delta\mathcal{E}$ . Średnie pole w przybliżeniu MFA jest teraz równe [27, 61, 66, 115]:

$$h^\mu = 3 \sum_j \Delta\mathcal{E} \langle P_j^\mu \rangle = 3\Delta\mathcal{E} n_0 n_\mu. \quad (7.1.31)$$

W tym przypadku, nawet przy  $\sigma = 0$ , obsadzenie stanów  $x, y, z$  niekoniecznie jest przypadkowe. Zgodnie z równaniem (1.1a), mamy bowiem:

$$n_\mu = \frac{\exp(\beta h^\mu)}{\sum_\nu \exp(\beta h^\nu)} \quad (7.1.32)$$

i widać, że  $n_\mu$  występuje po obu stronach równania (7.1.32). Taka sytuacja, jak w przypadku ferromagnetyka, prowadzi do pojawienia się w układzie przejścia fazowego z temperaturą krytyczną  $T_C$ , poniżej której mamy samorzutne porządkowanie się dipoli sprężystych. W dostatecznie wysokich temperaturach dla  $T > T_C$ , czyli w fazie parasprężystej (nazwa analogiczna do paramagnetyka), mamy  $\beta h^\mu \ll 1$  ( $h^\mu \ll kT$ ) i z tym przybliżeniem z równania (7.1.32) dostajemy  $n_\mu = 1/3$  dla każdego  $\mu$ .

Równanie na  $\langle \varepsilon_i(t) \rangle$  dla  $\sigma \neq 0$  lub na  $\langle \varepsilon_k(0)\varepsilon_i(t) \rangle_{\text{eq}}$  dla  $\sigma = 0$  można otrzymać z równań kinetycznych, stosując procedurę opisaną uprzednio. Dla  $T > T_C$  mamy:

$$\left(1 + \tau \frac{d}{dt}\right) \langle \varepsilon_i(t) \rangle = \beta \sum_j \Delta \mathcal{E} \langle \varepsilon_j(t) \rangle + \frac{2\beta v_0 (\Delta \lambda)^2 \sigma}{9N} \quad (7.1.33a)$$

lub

$$\left(1 + \tau \frac{d}{dt}\right) \langle \varepsilon_k(0)\varepsilon_i(t) \rangle_{\text{eq}} = \beta \sum_j \Delta \mathcal{E} \langle \varepsilon_k(0)\varepsilon_j(t) \rangle_{\text{eq}}, \quad (7.1.33b)$$

gdzie  $\tau$  jest czasem relaksacji dla układu nieoddziałujących dipoli. Zwróćmy uwagę, że wysumowanie równania (7.1.33a) po  $i$  daje bezpośrednio równanie na deformację niesprężystą, jako że  $\varepsilon^{\text{an}} = \langle \varepsilon \rangle = \sum_i \langle \varepsilon_i \rangle / n_0$ . I podobnie, równanie na funkcję korelacyjną  $\langle \varepsilon(0)\varepsilon(t) \rangle_{\text{eq}} = \sum_{ik} \langle \varepsilon_k(0)\varepsilon_i(t) \rangle_{\text{eq}}$  otrzymamy, sumując obustronnie równanie (7.1.33b) po wskaźnikach  $k$  i  $i$ . Jego rozwiązanie ma postać:

$$\langle \varepsilon(0)\varepsilon(t) \rangle_{\text{eq}} = \langle \varepsilon(0)\varepsilon(0) \rangle_{\text{eq}} \exp(-t / \tau_P), \quad (7.1.34)$$

gdzie czas relaksacji  $\tau_P$  jest dany przez:

$$\tau_P = \frac{\tau}{1 - \beta \Delta \mathcal{E} n_0} = \frac{\tau}{1 - T_C / T}, \quad (7.1.35)$$

a  $T_C$  jest temperaturą krytyczną układu zdefiniowaną jako:

$$T_C = \frac{\Delta \mathcal{E}}{k} n_0, \quad (7.1.36)$$

dla której  $\tau_P \rightarrow \infty$ . Zauważmy też, że z przytoczonej definicji wynika, że  $T_C$  dla ciała parasprężystego jest proporcjonalna do stężenia ISA.



Korelacje równoczesowe w zerze  $\langle \varepsilon(0)\varepsilon(0) \rangle_{\text{eq}}$ , wysumowane po różnych miejscach, wyznaczamy, biorąc pod uwagę, że:

$$\langle \varepsilon(0)\varepsilon(0) \rangle_{\text{eq}} = \sum_{ik} \langle \varepsilon_k(0)\varepsilon_i(0) \rangle_{\text{eq}} = \sum_{i \neq k} \langle \varepsilon_k(0)\varepsilon_i(0) \rangle_{\text{eq}} + \sum_k \langle \varepsilon_k(0)\varepsilon_k(0) \rangle_{\text{eq}}, \quad (7.1.37)$$

a  $\sum_k \langle \varepsilon_k(0)\varepsilon_k(0) \rangle_{\text{eq}} = n_0 \frac{2}{9} \left( \frac{\Delta\lambda}{N} \right)^2$ , co oznaczymy symbolem  $\Omega$ . Oczywiście, funkcja  $\sum_{i \neq k} \langle \varepsilon_k(0)\varepsilon_i(0) \rangle_{\text{eq}}$  musi spełniać równanie (7.1.33b) dla stanu ustalonego, zatem mamy:

$$\sum_{i \neq k} \langle \varepsilon_k(0)\varepsilon_i(0) \rangle_{\text{eq}} = \beta\Delta\mathcal{E}n_0 \sum_{j \neq k} \langle \varepsilon_k(0)\varepsilon_j(0) \rangle_{\text{eq}} + \beta\Delta\mathcal{E}n_0\Omega, \quad (7.1.38)$$

co daje

$$\sum_{i \neq k} \langle \varepsilon_k(0)\varepsilon_i(0) \rangle_{\text{eq}} = \frac{\beta\Delta\mathcal{E}n_0\Omega}{1 - \beta\Delta\mathcal{E}n_0}; \quad (7.1.39)$$

ostatecznie otrzymamy:

$$\langle \varepsilon(0)\varepsilon(0) \rangle_{\text{eq}} = \sum_{ik} \langle \varepsilon_k(0)\varepsilon_i(0) \rangle_{\text{eq}} = \frac{\beta\Delta\mathcal{E}n_0\Omega}{1 - \beta\Delta\mathcal{E}n_0} + \Omega = \frac{\Omega}{1 - \beta\Delta\mathcal{E}n_0}. \quad (7.1.40)$$

Rozwiązanie (7.1.34) możemy więc przepisać jako:

$$\langle \varepsilon(0)\varepsilon(t) \rangle_{\text{eq}} = \frac{2(\Delta\lambda)^2 n_0}{9N^2 (1 - \beta\Delta\mathcal{E}n_0)} \exp(-t / \tau_p). \quad (7.1.41)$$

Wstawienie równania (7.1.41) do (2.5.13) daje wyrażenie na podatność  $J(t)$  dla ciała paraspężystego:

$$J(t) = J_U + \frac{\delta J}{1 - \beta\Delta\mathcal{E}n_0} (1 - \exp(-t / \tau_p)), \quad (7.1.42)$$

gdzie  $\delta J = 2\beta v_0 c (\Delta\lambda)^2 / 9$  odpowiada układowi nieoddziałujących dipoli sprężystych. Korzystając z równania (2.5.14), na  $J(\omega)$  otrzymujemy:

$$J(\omega) = J_U + \delta J [(1 - \beta\Delta\mathcal{E}n_0) - i\omega\tau]^{-1}, \quad (7.1.43)$$

co na tangens kąta strat  $Q^{-1} = \text{Im}(J(\omega)) / \text{Re}(J(\omega))$  daje wzór:

$$Q^{-1} = \frac{\Delta_0}{T - T_C} \frac{\omega \tau_P}{1 + \omega^2 \tau_P^2}, \quad (7.1.44)$$

gdzie  $\Delta_0 = T \delta J / J_U = 2 \beta v_0 c (\Delta \lambda)^2 / (9 J_U k)$ .

Równania (7.1.42) i (7.1.44) pokazują, że model ciała parasprężystego prowadzi do relaksacji typu Debye'a ze stałą czasową  $\tau_P$ , której zależność od temperatury jest opisana równaniem (7.1.35) z relacją Arrheniusa (2.4.1) na  $\tau$ . Należenie tej relaksacji jest proporcjonalne do  $1/(T - T_C)$ , a więc stosuje się do prawa typu Curie-Weisa. Analiza równania (7.1.44) dowodzi, że jeśli temperatura  $T_C$  rośnie na skutek wzrostu stężenia ISA, to:

- położenie maksimum  $Q^{-1}(T)$  przesuwa się w stronę wyższych temperatur,
- wysokość maksimum wzrasta,
- szerokość połówkowa w skali  $1/T$  pozostaje niezaburzona i odpowiada szerokości połówkowej krzywej Debye'a.

W konkluzji należy stwierdzić, że model ciała parasprężystego może ewentualnie opisywać jedynie przesunięcie maksimum  $Q^{-1}(T)$  do wyższych temperatur, obserwowane dla wzrastającego stężenia ISA. Oczywiście, jest to efekt wzrostu temperatury krytycznej, a co za tym idzie — zbliżania się  $T_C$  do temperatury  $T_P$  występowania maksimum krzywych  $Q^{-1}(T)$ . Poszerzenia maksimum  $Q^{-1}(T)$ , które towarzyszy temu przesunięciu, model ciała parasprężystego nie opisuje.

**Model RCSI** (*random cooperative strain interaction*). W modelu RCSI zakłada się, że elementy macierzy oddziaływania (por. równanie (7.1.16))  $\mathcal{E}_{ij}$  rozłożone są przypadkowo z prawdopodobieństwem gaussowskim i zerową wartością średnią [27, 61, 62, 66, 118]. Mamy zatem:

$$P(\mathcal{E}_{ij}) \propto \exp(-\mathcal{E}_{ij}^2 / 2S_0^2), \quad (7.1.45)$$

gdzie  $S_0$  jest odchyleniem standardowym rozkładu skalowanym zgodnie z relacją  $S_0 = S/(n_0)^{1/2}$ , a  $S$  — parametrem intensywnym układu [119—124]. Właściwości matematyczne tak generowanych macierzy przypadkowych są dobrze znane [119]. Widmo wartości własnych  $\mathcal{E}_{ij}$  dla  $n_0 \rightarrow \infty$  rozciąga się od  $-2S$  do  $+2S$ , a funkcja gęstości stanów  $\rho(\mathcal{E})$  dana jest wzorem:

$$\rho(\mathcal{E}) = \frac{1}{2\pi S} (4S^2 - \mathcal{E}^2)^{1/2} \quad \text{dla} \quad -2S \leq \mathcal{E} \leq +2S. \quad (7.1.46)$$

Średnie pole  $h_i^\mu$  zadane równaniem (7.1.15) jako  $h_i^\mu = 3 \sum_j \mathcal{E}_{ij} \langle P_j^\mu \rangle$  fluktuuje teraz wokół znikającej wartości średniej, ponieważ elementy  $\mathcal{E}_{ij}$  są wybierane przypadkowo i symetrycznie wokół zera. Zauważmy też, że średnia wartość operatora  $P_i^\mu$ , zadana przez

$$\langle P_i^\mu \rangle = \frac{\exp(\beta h_i^\mu)}{\sum_v \exp(\beta h_i^v)}, \quad (7.1.47)$$

jest wyznaczana przez pole  $h_i^\mu$ , a więc sumę po wskaźniku  $j$ . Obliczanie  $\langle P_i^\mu \rangle$  wymaga zatem znajomości wszystkich  $\langle P_j^\mu \rangle$ , a te z kolei są wyznaczane przez pole  $h_j^\mu$ , równe  $h_j^\mu = 3 \sum_k \mathcal{E}_{jk} \langle P_k^\mu \rangle$ . Widać więc, że wyraża się przez sumę po  $k$ , która zawiera miejsce  $i$ -te. Wkład  $i$ -tego dipola do sumy po  $k$  w klasycznym przybliżeniu MFA można zaniedbać, ale zaniedbanie takie nie jest poprawne wtedy, gdy  $h_i^\mu$  fluktuuje wokół zera [27, 61, 62, 123, 124]. Zapiszmy zatem:

$$h_j^\mu = 3 \sum_{k \neq i} \mathcal{E}_{jk} \langle P_k^\mu \rangle + 3 \mathcal{E}_{ji} \langle P_i^\mu \rangle = (h_j^\mu)_0 + \delta h_j^\mu \quad (7.1.48)$$

i jeśli to równanie wstawimy do (7.1.47) i zachowamy tylko człony liniowe względem  $\delta h_j^\mu$ , to otrzymamy:

$$h_i^\mu = 3 \sum_j \mathcal{E}_{ij} \left( \langle P_j^\mu \rangle - \beta \mathcal{E}_{ij} \left( \langle P_i^\mu \rangle - \frac{1}{3} \right) \right). \quad (7.1.49)$$

Sens fizyczny tego równania jest jasny — od pola  $h_i^\mu$  zadanego przez równanie (7.1.15) trzeba odjąć wkład pochodzący od  $i$ -tego dipola zmieniającego zwrotnie  $\langle P_j^\mu \rangle$ . Poprawka ta, jak wynika z równania (7.1.49), jest proporcjonalna do  $(\mathcal{E}_{ij})^2$  i przy  $h_i^\mu$  fluktuującym wokół zera odgrywa w omawianym problemie rolę dominującą.

Układ oddziałujących dipoli sprężystych, opisany wcześniej, po przyłożeniu zewnętrznego jednoosiowego pola  $\sigma = \sigma_{zz}$  będzie zmierzał do nowej równowagi termodynamicznej, co opisują równania kinetyczne. Równania te, z polem średnim zadanym przez (7.1.49) i uzupełnionym o  $h_\sigma^\mu$  (7.1.9), po zlinearyzowaniu członu odpowiedzialnego za oddziaływanie (co słuszne jest w wysokich temperaturach) prowadzą do następującego równania na wartość średnią operatora odkształcenia w przybliżeniu MFA:

$$\left( 1 + \beta^2 S^2 + \tau \frac{d}{dt} \right) \langle \varepsilon_i(t) \rangle = \beta \sum_j \mathcal{E}_{ij} \langle \varepsilon_j(t) \rangle + \frac{2}{9} \frac{\beta v_0 (\Delta \lambda)^2}{N}, \quad (7.1.50)$$

gdzie, zgodnie z równaniem (7.1.45),  $\sum_j \mathcal{E}_{ij}^2 \approx S^2$ , a  $\tau$ , jak uprzednio, jest czasem relaksacji dla układu nieoddziałującego. Równaniu (7.1.50) dla  $\sigma \neq 0$  odpowiada równanie na funkcje korelacyjne przy  $\sigma = 0$  w postaci [125]:

$$\left(1 + \beta^2 S^2 + \tau \frac{d}{dt}\right) \langle \varepsilon_k(0) \varepsilon_i(t) \rangle_{\text{eq}} = \beta \sum_j \mathcal{E}_{ij} \langle \varepsilon_k(0) \varepsilon_j(t) \rangle_{\text{eq}}. \quad (7.1.51)$$

Równaniami typu (7.1.50) i (7.1.51) zajmowano się w wielu pracach, np. w kontekście relaksacji niesprężystej [27, 61, 62, 118] albo też modelu Isinga dla szkieł spinowych [123—125].

Rozwiązania (7.1.51) szuka się, rozwijając w szereg funkcje korelacyjne  $\langle \varepsilon_k(0) \varepsilon_i(t) \rangle_{\text{eq}}$  względem wektorów własnych macierzy oddziaływania  $\mathcal{E}_{ij}$ , a korelacje w zerze wyznacza się, stosując tę samą, opisaną dla modelu ciała paraspężystego, procedurę. Otrzymany wynik na autokorelacyjną funkcję można zapisać jako:

$$\langle \varepsilon(0) \varepsilon(t) \rangle_{\text{eq}} = \frac{2}{9} \left( \frac{\Delta \lambda}{N} \right)^2 \sum_{\lambda} \frac{\exp(-(1 + \beta^2 S^2 - \beta \mathcal{E}_{\lambda})t / \tau)}{(1 + \beta^2 S^2 - \beta \mathcal{E}_{\lambda})}, \quad (7.1.52)$$

gdzie  $\mathcal{E}_{\lambda}$  oznaczają wartości własne macierzy  $\mathcal{E}_{ij}$ . Widmo czasów relaksacji pojawiające się w rozwiązaniu (7.1.52) może być zdefiniowane jako:

$$\tau_R(\mathcal{E}_{\lambda}) = \frac{\tau}{1 + \beta^2 S^2 - \beta \mathcal{E}_{\lambda}} \quad \text{i} \quad -2S \leq \mathcal{E}_{\lambda} \leq +2S. \quad (7.1.53)$$

Dla najdłuższej składowej tego widma  $\mathcal{E}_{\lambda} = 2S$  mianownik w równaniu (7.1.53) jest równy  $(1 - \beta S)^2$  i dla  $\beta S \rightarrow 1$  czas relaksacji  $\tau_R \rightarrow \infty$ , co pozwala zdefiniować temperaturę krytyczną  $T_C$  w modelu RCSI jako:

$$T_C = \frac{S}{k} \propto c^{1/2}. \quad (7.1.54)$$

Proporcjonalność  $T_C$  do  $c^{1/2}$  wynika z faktu, że  $\sum_j \mathcal{E}_{ij}^2 \approx S^2$ , co z kolei oznacza, że  $S^2 \propto c$  i jest prostą konsekwencją przyjętego rozkładu (7.1.45).

Sumowanie po wskaźniku  $\lambda$ , numerującym wartości własne macierzy oddziaływania w równaniu (7.1.52), wygodnie jest zamienić na całkę, co można przeprowadzić zgodnie z procedurą:

$$\lim_{n_0 \rightarrow \infty} \frac{1}{n_0} \sum_{\lambda} f(\mathcal{E}_{\lambda}) \rightarrow \int \rho(\mathcal{E}) f(\mathcal{E}) d\mathcal{E}, \quad (7.1.55)$$

gdzie  $\rho(\mathcal{E})$  jest funkcją gęstości stanów (7.1.46). Korzystając z tego przepisu i równań (2.5.13) oraz (2.5.14), na statyczną podatność  $J(t)$  i dynamiczną podatność  $J(\omega)$  dla  $T > T_C$  dostajemy następujące równania:

$$J(t) = J_U + \delta J \int_{-2S}^{+2S} \frac{\rho(E)(1 - \exp(-(1 + \beta^2 S^2 - \beta E)t / \tau))}{1 + \beta^2 S^2 - \beta E} dE \quad (7.1.56)$$

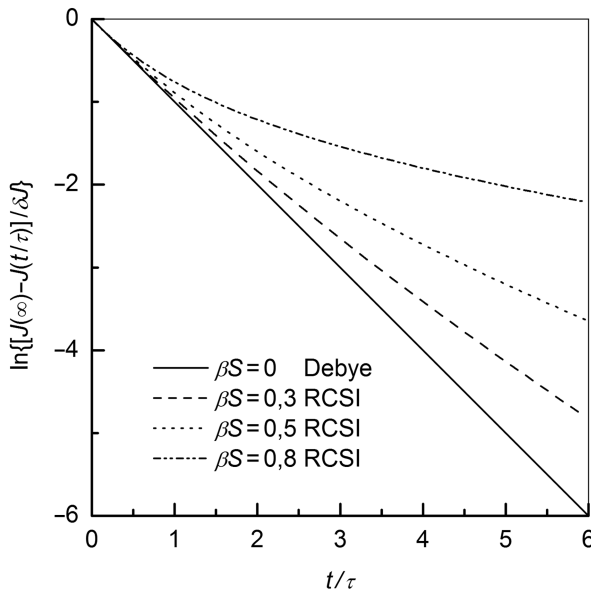
i

$$J(\omega) = J_U + \delta J \int_{-2S}^{+2S} \frac{\rho(E)}{1 + \beta^2 S^2 - \beta E - i\omega\tau} dE, \quad (7.1.57)$$

gdzie  $\tau$  i  $\delta J = 2\beta v_0 c (\Delta\lambda)^2 / 9$  są wielkościami opisującymi układ nieoddziaływających dipoli. Z równań (7.1.56) i (7.1.57) widać jasno, że relaksacja Snoeka w modelu RCSI jest typową relaksacją niedebye'owską z widmem czasów relaksacji odpowiadającym przyjętemu mechanizmowi oddziaływania.

Statyczną podatność  $J(t)$ , wyrażoną przez całkę, która nie ma postaci analitycznej, dla celów praktycznej analizy danych doświadczalnych wygodnie jest przedstawić w postaci:

$$J(t) = J_U + \delta J \left\{ 1 - \left( \frac{2}{\pi} \exp(-(1 - \beta S)^2 t / \tau) \int_{-1}^{+1} \frac{\sqrt{1 - z^2} \exp(-2\beta S(1 - z)t / \tau)}{(1 - \beta S)^2 + 2\beta S(1 - z)} dz \right) \right\}. \quad (7.1.58)$$



**Rys. 7.9.** Mechaniczna podatność statyczna w modelu RCSI — funkcja  $\ln\{(J(\infty) - J(t)) / \delta J\}$  obliczana z równania (7.1.58) w zależności od  $t/\tau$

Na rys. 7.9 zaprezentowano funkcję  $\ln\{(J(\infty)-J(t))/\delta J\}$ , obliczaną z równania (7.1.58) w zależności od  $t/\tau$  dla kilku wartości parametru  $\beta S$  opisującego oddziaływanie dipoli sprężystych. Niedebye'owskość modelu RCSI jest dobrze widoczna i łatwo można pokazać, że dla  $\beta S \rightarrow 0$   $J(t)$  zadane równaniem (7.1.58) zmierza do pojedynczego procesu wykładniczego.

Całka wyrażająca  $J(\omega)$  może być wyliczona analitycznie i z zastosowaniem transformaty Hilberta, mamy [27, 61]:

$$J(\omega) = J_U + \frac{\delta J}{2\beta^2 S^2} \left[ 1 + \beta^2 S^2 - i\omega\tau - \sqrt{(1 + \beta^2 S^2 - i\omega\tau)^2 - 4\beta^2 S^2} \right], \quad (7.1.59)$$

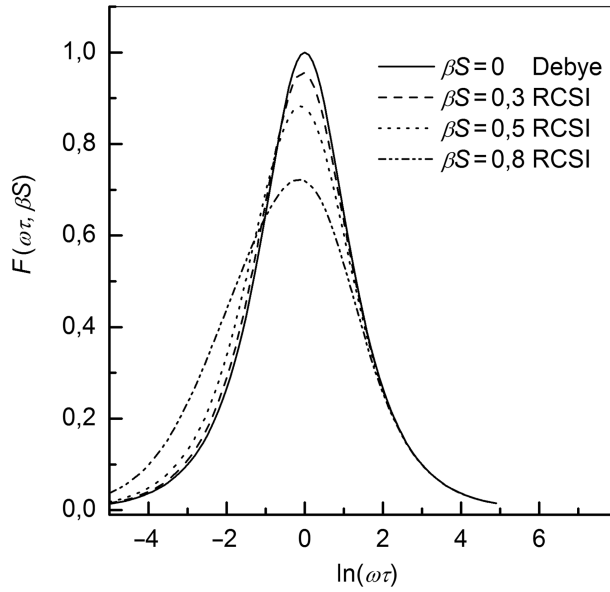
a na tangens kąta strat  $Q^{-1} = \text{Im}J(\omega)/\text{Re}J(\omega) \approx \text{Im}J(\omega)/J_U$  otrzymujemy:

$$Q^{-1} = \frac{\Delta}{2\beta^2 S^2} \left\{ \left( \frac{(A^2 + B^2)^{1/2} - A}{2} \right)^2 - \omega\tau \right\} = \frac{\Delta}{2} F(\omega\tau, \beta S), \quad (7.1.60)$$

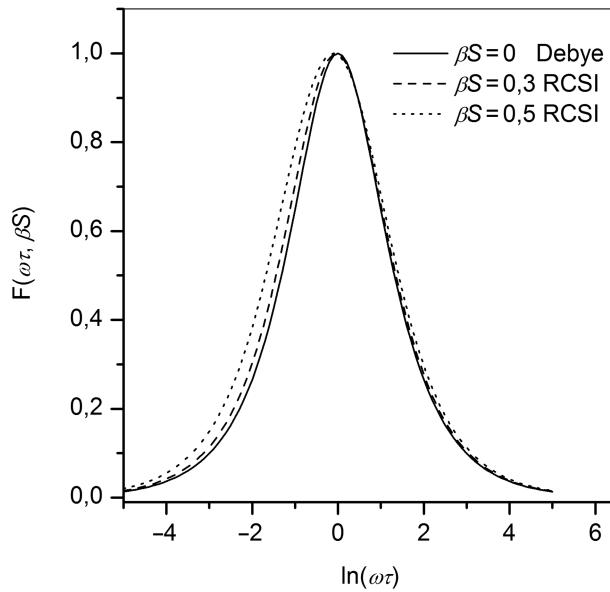
gdzie  $A = (1 - \beta^2 S^2)^2 - \omega^2 \tau^2$ ,  $B = 2(1 + \beta^2 S^2)\omega\tau$ ,  $\Delta = \delta J/J_U$ , a funkcja  $F(\omega\tau, \beta S)$  opisuje odchylenie modelu RCSI od pojedynczej relaksacji Debye'a. Oczywiście, w granicy  $\beta S \rightarrow 0$ , tak jak należy oczekiwać, funkcja  $F(\omega\tau, \beta S)$  przechodzi w funkcję Debye'a  $2\omega\tau/(1 + \omega^2 \tau^2)$ .

Na rys. 7.10 przedstawiono  $F(\omega\tau, \beta S)$  dla kilku wartości parametru  $\beta S$ . Widać, że ze wzrostem parametru opisującego oddziaływanie wysokość piku maleje, położenie niewiele przesunę się w stronę ujemnych wartości  $\ln(\omega\tau)$ , a poszerzenie rośnie, i to od tej samej strony. Przyjmując na  $\tau$  relację Arrheniusa, możemy stwierdzić, że przesunięcie do ujemnych wartości  $\ln(\omega\tau)$  odpowiada przesunięciu do wyższych (niż położenie maksimum dla warunku  $\omega\tau = 1$ ) temperatur. Zauważmy jeszcze, że parametr  $S$  rośnie ze wzrostem stężenia ISA, jak  $c^{1/2}$ , a  $\Delta$  rośnie, jak  $c$  (czego na rys. 7.10 nie uwzględniono), stąd proporcjonalność wysokości maksimum relaksacji Snoeka do stężenia ISA, dla dużych  $c$ , jest w modelu RCSI dobrze spełniona. W celu lepszego przedstawienia zmian szerokości połówkowej funkcji  $F(\omega\tau, \beta S)$  na rys. 7.11 zamieszczono kilka krzywych liczonych z zastosowaniem równania (7.1.60), ale znormalizowanych do tej samej wysokości. Widać, że model RCSI dobrze opisuje zarówno cechy pierwszorzędowe, jak i drugorzędowe relaksacji Snoeka.

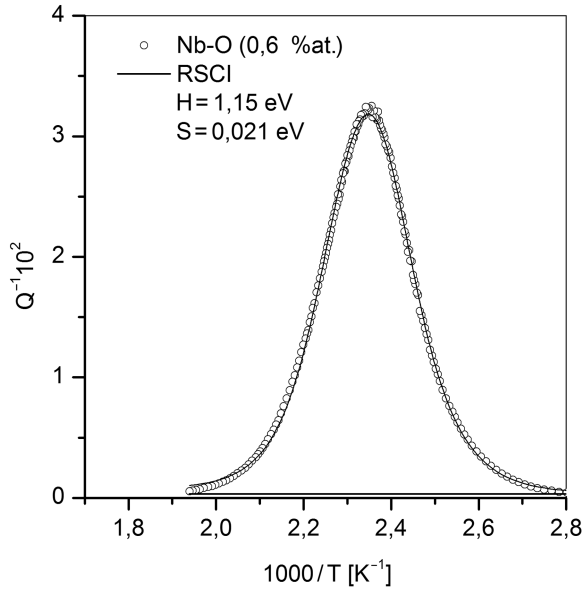
Na rys. 7.12 przedstawiono krzywą  $Q^{-1}(T)$  otrzymaną dla układu Nb-O (0,6 %at.) wraz z krzywą modelu RCSI (równanie (7.1.60)), dopasowaną metodą najmniejszych kwadratów do danych doświadczalnych z parametrami  $H = 1,15$  eV (jak dla przypadku rozcieńczonego) i  $S = 0,021$  eV. Widać, że dobra zgodność teorii i eksperymentu potwierdza stosowalność modelu RCSI.



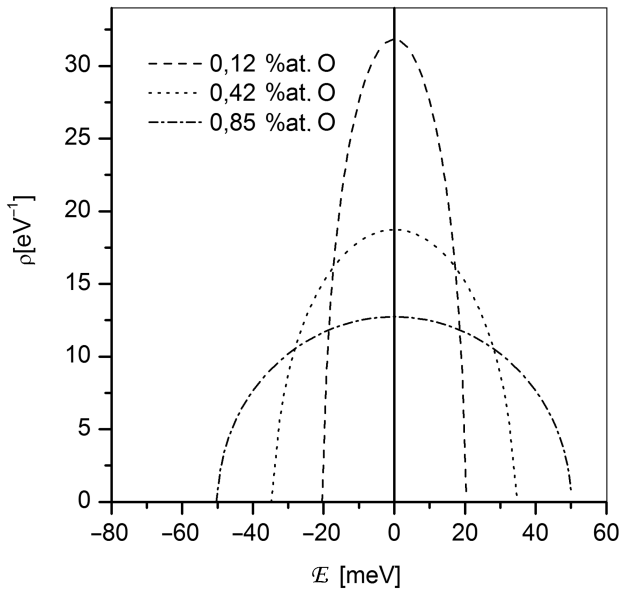
**Rys. 7.10.** Funkcja  $F(\omega\tau, \beta S)$  obliczana według równania (7.1.60) dla kilku wartości parametru oddziaływania  $\beta S$



**Rys. 7.11.** Znormalizowana funkcja  $F(\omega\tau, \beta S)$  obliczana według równania (7.1.60) dla kilku wartości parametru oddziaływania  $\beta S$



**Rys. 7.12.** Krzywa  $Q^{-1}(T)$  otrzymana dla układu Nb-O (0,6 %at.) i krzywa teoretyczna liczona według modelu RCSI (równanie (7.1.60)) z parametrami  $H = 1,15 \text{ eV}$  (jak dla przypadku rozcieńczonego) i  $S = 0,021 \text{ eV}$



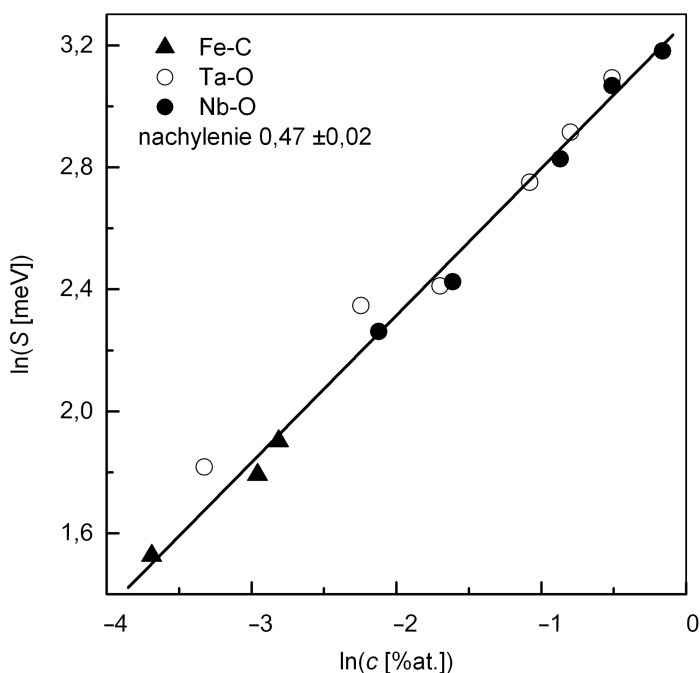
**Rys. 7.13.** Ewolucja funkcji gęstości stanów  $\rho(E)$  wyznaczona dla układu Nb-O z różnymi stężeniami ISA



Dokładna analiza numeryczna wyników eksperymentalnych otrzymanych dla układu Nb-O przy stężeniach tlenu do 0,85 %at. pozwoliła na wyznaczenie ewolucji funkcji gęstości stanów  $\rho(\mathcal{E})$  ze stężeniem ISA. Wyniki te prezentuje rys. 7.13. Jak widać, w przypadku małych stężeń  $\rho(\mathcal{E})$  może być przybliżone przez deltę Diraca położoną w zerze i ze wzrostem stężenia istotnie się poszerza. Podobne rezultaty otrzymano dla Ta-O i Fe-C. Dla tych układów zależność parametru  $S$  od stężenia ISA ilustruje rys. 7.14. Otrzymane nachylenie prostej  $\ln(S) = f(\ln(c))$ , które wynosi  $0,47 \pm 0,02$ , dowodzi, że niezależnie od rodzaju ISA zależność  $S \propto c^{1/2}$ , zgodna z przewidywaniami modelu RCSI (por. równanie (7.1.54)), jest dobrze spełniona.

Wspomniano już, że mechanizm relaksacji Snoeka stosuje się do wielu procesów relaksacyjnych związanych z migracją defektów punktowych. W tej grupie przede wszystkim wymienić należy relaksację pochodzącą od par ISA + atom roztworu substytucyjnego, obserwowaną w wielu roztworach stałych metali bcc [126—135]. Długozasięgowe oddziaływanie między ISA modyfikowane jest wtedy przez krótkozasięgowe oddziaływanie między ISA a atomem roztworu substytucyjnego.

Interesującą analizę procesów relaksacyjnych pochodzących od defektów punktowych można przeprowadzić, opierając się na równaniu (7.1.57). Zauważ-

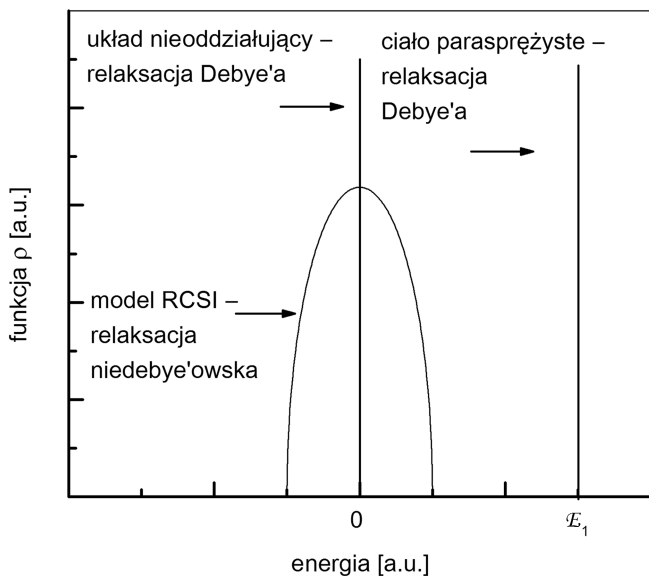


**Rys. 7.14.** Zależność parametru oddziaływania  $S$  od stężenia ISA  $c$  dla różnych układów; przewidywanie modelu RCSI  $S \propto c^{1/2}$

my, że postulowanie funkcji gęstości wartości własnych macierzy oddziaływania pozwala na modelowanie dowolnego procesu relaksacyjnego. I tak:

- Przyjęcie, że  $\rho(\mathcal{E}) = \delta(\mathcal{E} - 0)$  oznacza, że wszystkie elementy macierzy oddziaływania są równe zero. Z równania (7.1.57) otrzymujemy równanie (7.1.27), co oznacza, że badana relaksacja jest typu Debye'a i odpowiada układowi nieoddziałującemu. Natężenie relaksacji jest proporcjonalne do stężenia relaksatorów i odwrotnie proporcjonalne do temperatury.
- Przyjęcie, że  $\rho(\mathcal{E}) = \delta(\mathcal{E} - \mathcal{E}_1)$  oznacza, że widmo wartości własnych macierzy oddziaływania jest zredukowane do jednej niezerowej składowej  $\mathcal{E}_1$ . Jest to równoznaczne z przyjęciem założenia, że wszystkie elementy macierzy  $\mathcal{E}_{ij}$  są stałe, tak jak w modelu ciała paraspężystego. Z równania (7.1.57) otrzymujemy równanie (7.1.43) z  $\mathcal{E}_1 = \Delta \mathcal{E} n_0$ . Badana relaksacja jest typu Debye'a z tym, że czas relaksacji  $\tau_p = \tau / (1 - \beta \mathcal{E}_1)$  i  $\Delta \propto 1 / (T - T_C)$  (relacja typu Curie-Weisa) z  $T_C \propto c$ .
- Przyjęcie, że  $\rho(\mathcal{E}) = (4S^2 - \mathcal{E}^2)^{1/2} / 2\pi S$  oznacza, że oddziaływanie jest opisywane pełnym widmem wartości własnych macierzy  $\mathcal{E}_{ij}$ , której elementy są dobierane przypadkowo z prawdopodobieństwem gaussowskim i zerową wartością średnią. Badana relaksacja opisana równaniem (7.1.59) jest niedebye'owska, co oznacza, że w skali  $\ln(\omega)$  lub  $1/T$  jest poszerzona w stosunku do krzywej Debye'a. Temperatura krytyczna układu  $T_C \propto c^{1/2}$ .

Trzy omawiane wcześniej przypadki funkcji gęstości stanów przedstawiono schematycznie na rys. 7.15. Wydaje się jasne, że kolejne modele procesów re-



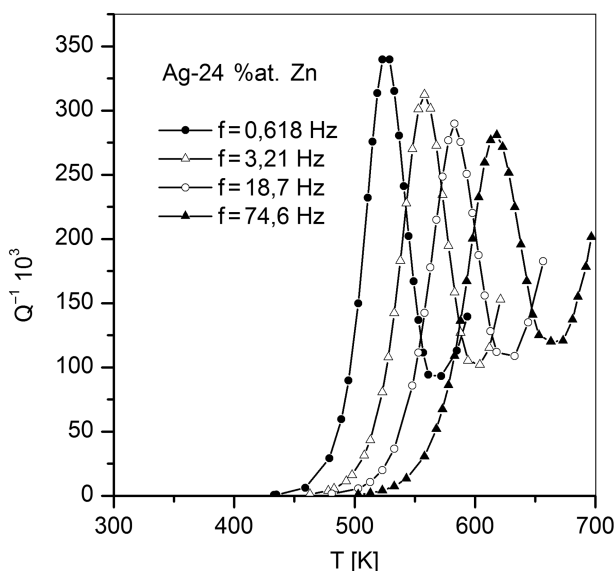
**Rys. 7.15.** Klasyfikacja procesów relaksacyjnych w zależności od przyjętej postaci funkcji gęstości stanów  $\rho(\mathcal{E})$

laksacyjnych można otrzymać bezpośrednio z równania (7.1.57) przez postulowanie kształtu funkcji gęstości stanów  $\rho(\mathcal{E})$ . Postulowany kształt, np.: prostokąt, trójkąty lub ich kombinacje, może pozwolić lepiej zrozumieć dane doświadczalne, na podstawie których kształt funkcji  $\rho(\mathcal{E})$  można otrzymać.

## 7.2. Relaksacja Zenera – atomy roztworu substytucyjnego

Atomy roztworu substytucyjnego, ze względu na różnice w promieniach atomowych, powodują pojawienie się w swym otoczeniu lokalnego pola naprężeń. Symetria tego pola dla izolowanego atomu jest taka sama, jak symetria osnowy. Z tego względu izolowany atom roztworu substytucyjnego nie może dawać efektów relaksacyjnych, jako że zewnętrzne pole nie różnicuje jego stanów. Oczywiście, pary atomów roztworu substytucyjnego, rozumiane tu jako dwa atomy położone w odległościach od siebie rzędu stałej sieciowej, tworzą dipol sprężysty, który może się orientować w zewnętrznym polu. Proces relaksacyjny pochodzący od tego typu relaksatorów nazywany jest, od nazwiska odkrywcy, relaksacją Zenera [10, 30, 110, 136, 137].

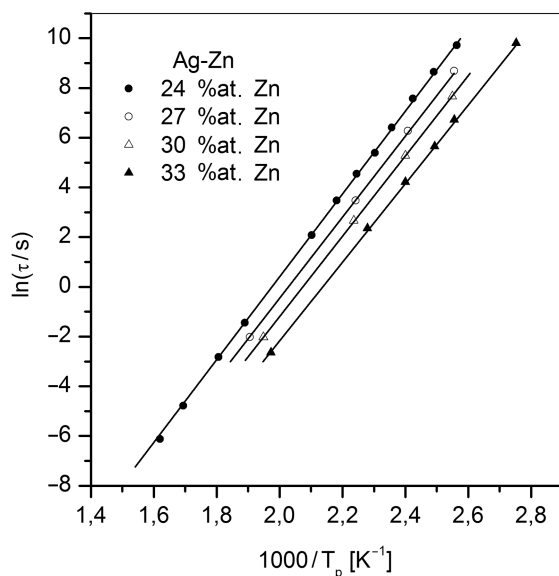
Na rys. 7.16 przedstawiono tangens kąta strat mechanicznych w funkcji temperatury  $Q^{-1}(T)$ , wyznaczony w pracy [138] dla stopu Ag-Zn (24 %at.) przy różnych częstotliwościach pomiarowych.



**Rys. 7.16.** Krzywe  $Q^{-1}(T)$  wyznaczone dla stopu Ag-Zn (24 %at.) przy różnych częstotliwościach pomiarowych [138]

Widać, że obserwowane maksimum, ze wzrostem częstotliwości, przesuwa się w stronę wyższych temperatur. Z tego przesunięcia, które dowodzi, że obserwowany proces relaksacyjny jest aktywowany termicznie, można wyznaczyć barierę entalpii aktywacji dla przeskoku elementarnego. Na rys. 7.17 przedstawiono wykresy Arrheniusa (czyli  $\ln(\tau) = f(1/T_p)$ ) otrzymane w pracy [138] dla

różnych stężeń Zn w badanych próbkach. Czas relaksacji  $\tau$  wyznaczano z warunku na maksimum krzywych strat mechanicznych  $\tau = 1/\omega_p$ , a  $\omega_p$  jest częstotliwością drgań próbki w temperaturze występowania maksimum  $Q^{-1}(T)$  (por. równanie (6.1.10)). Korelacja liniowa na tym wykresie dowodzi, że czas relaksacji stosuje się do relacji Arrheniusa z entalpią aktywacji niewiele zmieniającą się w zależności od stężenia Zn w badanym stopie. I tak, dla stężeń z zakresu 24—33 %at. Zn  $H$  maleje od 1,46 eV do 1,35 eV. Dokładna analiza krzywych z rys. 7.16 pokazuje, że poszerzenie w stosunku do krzywej Debye'a jest niewielkie i dla rozkładu lognormalnego  $\beta_r < 1$  (por. równanie (2.4.12) i dalsze).

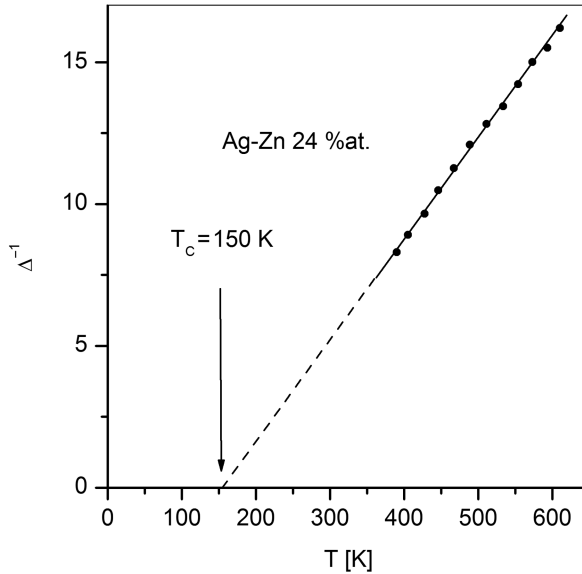


Rys. 7.17. Wykres Arrheniusa dla układu Ag-Zn [138]

Wiele prac eksperymentalnych dotyczących różnych roztworów substytucyjnych wykazuje, że w przypadku relaksacji Zenera natężenie procesu  $\Delta$  zależy od temperatury zgodnie z relacją [10, 30]:

$$\Delta \propto \frac{\text{const.}}{T - T_C}, \quad (7.2.1)$$

a więc podlega prawu typu Curie-Weisa z pewną temperaturą krytyczną  $T_C$ . Rysunek 7.18 obrazuje zależność  $\Delta^{-1}$  w funkcji temperatury, otrzymaną dla stopu Ag-Zn 25 %at. [138]. Widać, że zgodnie z równaniem (7.2.1), punkty doświadczalne układają się na jednej linii prostej, przechodzącej przez punkt o współrzędnych (0, 150 K), co oznacza, że  $T_C = 150$  K.



**Rys. 7.18.** Zależność  $\Delta^{-1}$  w funkcji temperatury dla stopu Ag-Zn 25 %at. [138]

W rozdziale poprzednim pokazano, że relację typu (7.2.1) otrzymuje się w ramach modelu ciała paraspężystego. Główne założenie tego modelu sprowadza się do przyjęcia, że wszystkie elementy macierzy oddziaływania  $\mathcal{E}_{ij}$  (zdefiniowanej równaniem (7.1.16)) są stałe. Widmo wartości własnych takiej macierzy składa się z jednej niezerowej składowej  $\Delta\mathcal{E} = \mathcal{E}_1$ , a funkcja gęstości jest zadana przez  $\rho(\mathcal{E}) = \delta(\mathcal{E} - \mathcal{E}_1)$  [27, 61, 115]. Przy takich założeniach w układzie pojawia się przejście fazowe w temperaturze  $T_C$ , która jest proporcjonalna do stężenia relaksatorów i energii  $\mathcal{E}_1$  (równanie (7.1.36)). Poniżej temperatury  $T_C$  spodziewane jest pewne uporządkowanie w ułożeniach dipoli sprężystych, co spowodowane jest faworyzowaniem określonych położeń, np. równoległych, w przypadku których energia układu wykazuje minimum. Faza taka, jeśli można by ją zaobserwować, powinna nosić nazwę fazy ferrosprężystej, przez analogię do ferromagnetyzmu. Utworzenie się porządku tego typu jest jednak wątpliwe, z tego względu, że wymagałoby w stosunkowo niskich temperaturach (np. poniżej 150 K dla stopu Ag-Zn 25 %at.) odpowiednio dużej ruchliwości dyfuzyjnej atomów roztworu substytucyjnego. Zależność temperaturowa współczynników dyfuzji w zasadzie ruchliwość taką wyklucza. Powyżej temperatury  $T_C$  stabilną fazą jest faza paraspężysta, dla której zarówno czas relaksacji  $\tau_p$  (równanie (7.1.35)), jak i natężenie relaksacji  $\Delta$  (równanie (7.1.44)) stosują się do relacji typu Curie-Weisa (równanie (7.2.1)). Fakt ten wskazuje na raczej potencjalne występowanie fazy ferrosprężystej.

Odpowiedź dynamiczna ciała paraspężystego jest opisana funkcją Debye'a z czasem relaksacji zadany przez:

$$\tau_p = \frac{\tau}{1 - T_C/T}, \quad (7.2.2)$$

gdzie  $\tau$  jest czasem relaksacji stosującym się do relacji Arrheniusa. Widać więc, że dla  $T_C \ll T$ , a w tym obszarze temperaturowym obserwowana jest relaksacja Zenera,  $\tau_p$  również stosuje się do równania Arrheniusa. Biorąc pod uwagę, że wykładnicza zależność temperaturowa dla relacji Arrheniusa jest dominująca, nierówność  $T_C \ll T$  nie musi być spełniona zbyt rygorystycznie. Stąd w fazie parasprężystej spodziewamy się, że czas relaksacji procesu Zenera stosuje się do relacji Arrheniusa tak, jak to przedstawiono na rys. 7.17. Dane z rys. 7.16 dla stopu Ag-Zn 25 %at. pozwalają oszacować czynnik  $T_C/T$  w równaniu (7.2.2) w temperaturze piku jako  $T_C/T_p \approx 150/600 = 0,25$ .

Debye'owska funkcja odpowiedzi ciała parasprężystego dobrze tłumaczy też stosunkowo niewielkie poszerzenie krzywych strat mechanicznych  $Q^{-1}(T)$ , w skali  $1/T$ . Wydaje się jasne, że takie poszerzenie może pochodzić od pewnej dodatkowej funkcji rozkładu  $\tau$ , związanej choćby z rozmyciem entalpii aktywacji dla różnych konfiguracji par atomów roztworu substytucyjnego. Tego typu rozmycia czasów relaksacji można dobrze opisać przez wprowadzenie rozkładu lognormalnego, tak jak to przedstawiono w rozdziale 2.4 (por. równania (2.4.12) i dalsze).

Z modelu ciała parasprężystego wynika również, że natężenie relaksacji jest proporcjonalne do stężenia relaksatorów (por. równanie (7.1.44)), a to oznacza, że w przypadku relaksacji Zenera możemy oczekiwać proporcjonalności natężenia relaksacji do stężenia par atomów roztworu substytucyjnego. Jeśli stężenia takich par oznaczymy jako  $c_p$ , to w równowadze termodynamicznej mamy [10, 30]:

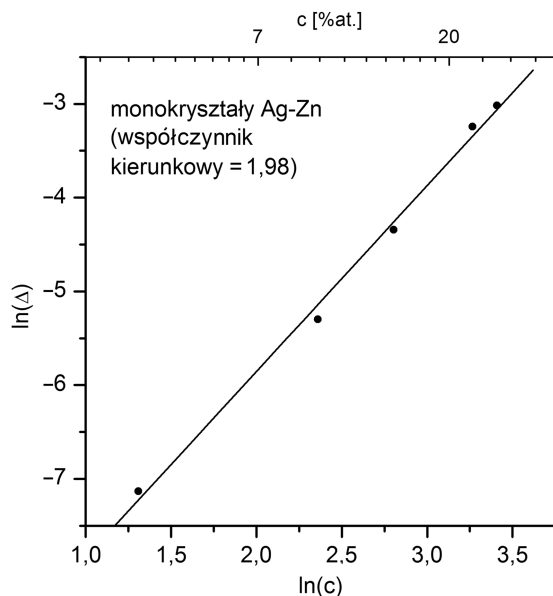
$$\frac{c_p}{(c - 2c_p)^2} = \frac{z}{2} \exp(-\beta\Delta B), \quad (7.2.3)$$

gdzie  $z$  jest liczbą koordynacyjną struktury,  $c$  — stężeniem całkowitym atomów roztworu substytucyjnego, a  $\Delta B$  oznacza energię wiązania pary atomów, która zgodnie z ogólnie przyjętą definicją, jest ujemna. Człon  $(c - 2c_p)$  oznacza stężenie atomów, które nie są sparowane. W przypadku braku wiązania  $\Delta B = 0$ , a stężenie par jest określone przez statystykę i wynosi  $c_p = z(c - 2c_p)^2/2$ . Z relacji (7.2.3) wynika, że dla małych wartości  $\Delta B$  i  $c \ll 1$ , co odpowiada roztworom rozcieńczonym,  $c_p \propto c^2$  i w związku z tym mamy:

$$\Delta \propto c^2, \quad (7.2.4)$$

gdzie  $\Delta$  jest natężeniem relaksacji Zenera. Na rys. 7.19 przedstawiono dane eksperymentalne otrzymane dla monokryształów Ag-Zn, przy stężeniach Zn w za-

kresie od 3,7 %at. do 30,25 %at., w formie wykresu  $\ln(\Delta) = f(\ln(c))$  [139]. Wiadać, że punkty doświadczalne ułożyły się na jednej linii prostej, zgodnie z równaniem (7.2.4). Współczynnik kierunkowy tej prostej wynosi  $1,98 \pm 0,07$ , co znakomicie potwierdza proporcjonalność natężenia relaksacji Zenera do kwadratu stężenia atomów w roztworze substytucyjnym. Zwróćmy jednak uwagę, że stop zawierający 30 %at. dodatku trudno uznać za przypadek rozcieńczenia. Oznacza to, że relacja (7.2.4) jest dla relaksacji Zenera dużo bardziej podstawowa niż wynikałoby to z zaprezentowanego wcześniej uzasadnienia.



**Rys. 7.19.** Natężenie relaksacji Zenera w funkcji stężenia atomów roztworu substytucyjnego dla Ag-Zn [139]

W pracach [140—143] relaksację Zenera badano w układzie Fe-Al (22—28 %at.), w zakresie stężeń Al odpowiadającym strukturze  $A_2$  oraz uporządkowanym strukturom  $DO_3$  i  $B_2$ . Stwierdzono, że entalpia aktywacji tej relaksacji dla struktury  $A_2$  wynosi 2,46 eV, dla układu dwufazowego  $DO_3 + A_2 - H = 2,79$  eV, dla uporządkowanej struktury  $B_2 - H = 2,43$  eV, a dla uporządkowanej fazy  $DO_3 - H = 2,96$  eV [140]. Wpływ chromu na te wartości badano w pracy [144] i stwierdzono, że dodatek ten powoduje wzrost entalpii aktywacji relaksacji Zenera — i to dość znaczny — w granicach 2,8—3,0 eV. W pracach [145—148] relaksację Zenera lub typu Zenera identyfikowano w różnych układach, a nawet w stopach potrójnych. I tak, w pracy [145] badano układ Fe-Ge(3—27 %at.), w pracy [146] układ Au-Cu-Ag, w pracy [147] manganity typu  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$  (z  $x = 0, 0,1; 0,2; 0,33$  i 1), a w [148] — stopy wykazujące



efekt pamięci kształtu typu Cu-Al-Mn. Ogólnie rzecz biorąc, we wszystkich tych pracach potwierdzono omówione już charakterystyki relaksacji Zenera. Na uwagę zasługuje stosunkowo dokładne zbadanie stosowania się natężenia relaksacji Zenera do relacji typu Curie-Weisa (7.2.1) w pracy [146]. Dla stężenia dodatku Cu w zakresie 9—40 %wag. potwierdzono zależność przewidzianą przez model ciała paraspężystego  $T_C \propto c$ , a na natężenie relaksacji otrzymano relację  $\Delta \propto c^2(1 - c)^2$ .

W podsumowaniu należy stwierdzić, że opracowanie bardziej szczegółowego modelu opisującego relaksację Zenera niż ogólny model ciała paraspężystego napotyka na istotne trudności. Jedną z najważniejszych jest fakt, że pary atomów roztworu substytucyjnego mogą tworzyć się w różnych konfiguracjach dla różnych stężeń i struktur. Stąd też częstotliwości przejścia między różnymi stanami są trudne do sprecyzowania; z tego punktu widzenia relaksacja Zenera jest bardziej złożona niż relaksacja Snoeka.

Niezależnie od tych trudności wydaje się jednak, że entalpia aktywacji relaksacji Zenera powinna odpowiadać entalpii dyfuzji odpowiednich dodatków stopowych w materiale ośrodka. Wiele danych eksperymentalnych pokazuje jednak, że tak nie jest. W tabeli 7.3 zestawiono kilka wartości entalpii aktywacji relaksacji Zenera i entalpii aktywacji dyfuzji wyznaczonej metodą izotopów znaczących, a więc metodą badania dyfuzji na odległości znacznie większe niż stałe sieciowe. Z tabeli tej wynika, że we wszystkich przypadkach entalpia aktywacji relaksacji Zenera jest mniejsza niż entalpia aktywacji dyfuzji, i to zarówno dodatku, jak i osnowy (samodyfuzja). Tego typu tendencja może świadczyć o tym, że reorientacja par atomów wymaga mniejszej entalpii aktywacji niż przeskok dyfuzyjny pojedynczego atomu, ale wniosek ten jest trudny do zaakceptowania. Wypada też dodać, że maksimum  $Q^{-1}(T)$  odpowiadające relaksacji Zenera sąsiaduje zwykle, od strony wyższych temperatur, z maksimum związanym z granicami ziarna. Stąd też w wielu układach obie relaksacje, mniej lub bardziej, nakładają się, co stwarza określone trudności interpretacyjne.

**Tabela 7.3.** Entalpia aktywacji relaksacji Zenera i aktywacji dyfuzji wyznaczona z pomiarów izotopami znaczącymi (IZ) [30]

Stop	$H$ [eV] (Zener)	$H$ [eV] (IZ osnowa)	$H$ [eV] (IZ dodatek)
Cu-Zn 31 %at.	1,64	1,82	1,77
Ag-Zn 30 %at.	1,39	1,56	1,53
Cr-Fe 47 %at.	2,95	3,24	3,05

Reasumując, najważniejsze cechy relaksacji Zenera, pochodzącej od porządkowania się kierunkowego par atomów roztworu substytucyjnego, można zestawić następująco:

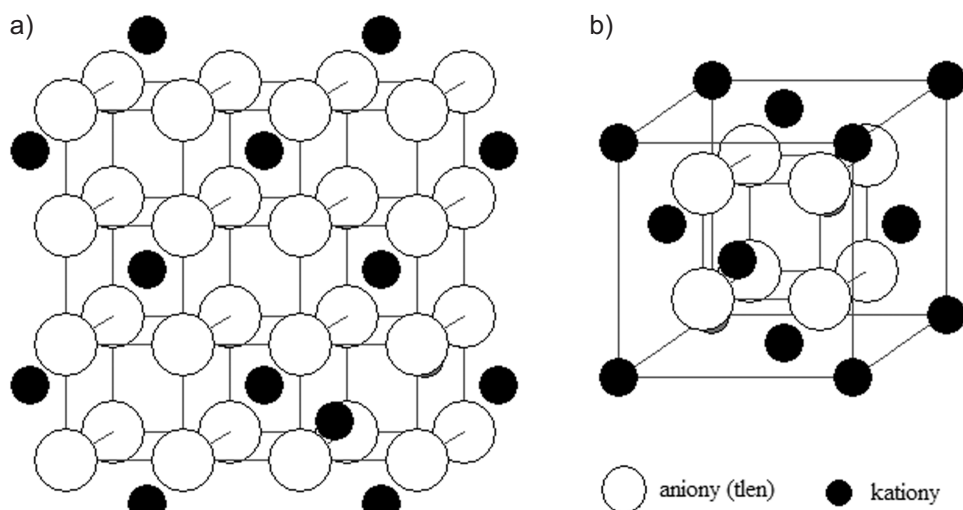
- relaksacja jest procesem aktywowanym termicznie, prawie debye'owskim, z entalpią aktywacji mniejszą (do około 10%) od entalpii dyfuzji dodatku, otrzymaną metodą izotopów znaczonych;
- natężenie relaksacji jest proporcjonalne do kwadratu stężenia atomów roztworu substytucyjnego —  $\Delta \propto c^2$ ;
- natężenie relaksacji jest proporcjonalne do czynnika  $(T - T_C)^{-1}$ , gdzie  $T_C$  jest temperaturą krytyczną, poniżej której dipole sprężyste ustawiałyby się równoległe do siebie, gdyby ruchliwość dyfuzyjna atomów, w niskich temperaturach, była odpowiednio duża.

Wydaje się, że model ciała paraspężystego stosunkowo dobrze opisuje podstawowe fakty eksperymentalne, choć wymaga dodatkowych założeń, choćby w stosunku do rozkładu czasów relaksacji.

### 7.3. Relaksacja w układzie silnie oddziałujących dipoli – tlenki o strukturze fluorytu

Tlenki o strukturze fluorytu ( $\text{CaF}_2$ ), takie jak:  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , są niezwykle interesującymi materiałami i to zarówno z naukowego, jak i aplikacyjnego punktu widzenia. Struktura fluorytu na ogół przedstawiana jest w dwóch reprezentacjach. Z jednej strony, jest to struktura regularna, prosta jonów tlenu (aniony), w której w co drugim środku sześcianu znajdują się jony metalu (kationy), jak prezentuje to rys. 7.20a. Na podstawie tego rysunku można łatwo ustalić, że liczba koordynacyjna dla kationów wynosi 8 (każdy kation w najbliższym otoczeniu ma 8 anionów). Z drugiej strony tę samą strukturę można przedstawić jako strukturę regularną ściennie centrowaną kationów, złożoną z prostą strukturą regularną anionów, tak jak obrazuje to rys. 7.20b. W tej reprezentacji łatwo ustalić, że liczba koordynacyjna dla anionów wynosi 4 (każdy jon tlenu ma w najbliższym otoczeniu 4 jony metalu).

W kryształach tego typu stosunkowo silne oddziaływanie kulombowskie jest głównym czynnikiem decydującym o stabilności struktury danego tlenku. Biorąc pod uwagę, że siły te silnie zależą od odległości między ładunkami (maleją, jak  $1/r^2$ ), stabilność struktury można ocenić ilościowo przez stosunek odpowiednich promieni jonowych. Wiadomo, że w tlenkach o strukturze fluorytu promień jonowy tlenu  $\text{O}^{2-}$  ( $R_{\text{O}} = 138$  pm) jest większy niż promień jonowy metali (np.:  $\text{Th}^{4+}$   $R_{\text{M}} = 105$  pm,  $\text{Ce}^{4+}$   $R_{\text{M}} = 97$  pm,  $\text{Zr}^{4+}$   $R_{\text{M}} = 84$  pm,  $\text{Hf}^{4+}$   $R_{\text{M}} = 83$  pm).

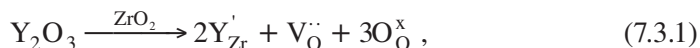


**Rys. 7.20.** Struktura fluorytu ( $\text{CaF}_2$ ) przedstawiona w dwóch reprezentacjach: a — struktura regularna prosta anionów (jony tlenu), w której w co drugim środku sześcianu znajdują się jony metalu (kationy); b — struktura regularna ściennie centrowana kationów złożona z prostą strukturą regularną anionów (jony tlenu)

Wiele danych doświadczalnych pokazuje, że dana struktura jest stabilna, jeśli stosunek promienia jonowego metalu do promienia jonowego tlenu  $R_M/R_O \geq 0,732$ , jak w przypadku  $CeO_2$  lub  $ThO_2$ . Jeśli natomiast  $R_M/R_O < 0,732$ , to struktura ta nie może być stabilna (jak np. dla  $ZrO_2$ ) [149].

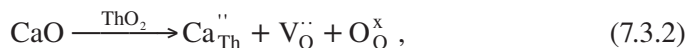
Tlenki niestabilne mogą być stabilizowane przez domieszkowanie tlenkami alkalicznymi zawierającymi kationy o niższej wartościowości (jak CaO, MgO) lub tlenkami atomów ziem rzadkich (np.  $Y_2O_3$ ). Na przykład stabilizacja  $ZrO_2$  o strukturze regularnej (CSZ — *cubic stabilized zirconia*) wymaga domieszkowania tlenkiem CaO w ilości 16 %mol., a tlenkiem  $Y_2O_3$  — w ilości 10 %mol. Jeśli jednak struktura tlenku  $ZrO_2$  jest niezupełnie regularna, tzn. tetragonalna o współczynniku tetragonalności większym od jedynki o kilka procent, to stabilizacja osiągana jest przy mniejszych stężeniach tlenku domieszkowego. I tak, dla współczynnika tetragonalności 1,02 stabilizacja  $ZrO_2$  jest już osiągana przy domieszkowaniu 3 %mol.  $Y_2O_3$ . Tego typu tlenek  $ZrO_2$  zwykle oznaczany jest jako TZP (*tetragonal zirconia polycrystals*) [149, 150].

W procesie domieszkowania tlenków niektóre kationy czterododatnie (jak  $Zr^{4+}$  lub  $Hf^{4+}$ ) zostają podstawione kationami trójdatnymi (np.  $Y^{3+}$  z promieniem jonowym równym 102 pm), co w stosunku do struktury podstawowej daje efektywne obniżenie ładunku i utworzenie wakansu tlenowego. Proces ten dla  $ZrO_2$  domieszkowanego  $Y_2O_3$  może być opisany następującą reakcją:



gdzie symbol  $Y'_{Zr}$  oznacza kation  $Y^{3+}$  w miejscu  $Zr^{4+}$ , a więc „jon” jednoujemny, jako że ładunek liczony jest tu w stosunku do stanu niedomieszkowanego; symbol  $V_{\ddot{O}}$  oznacza wakans tlenowy, a zatem pozycję ładunkowo dwudodatnią (w stosunku do stanu niedomieszkowanego), a  $O^x_O$  — anion tlenowy w pozycji tlenowej, a więc ładunkowo obojętny (oczywiście, w stosunku do stanu niedomieszkowanego) [149].

Zgodnie z tym schematem, przykładowe domieszkowanie tlenku  $ThO_2$  tlenkiem CaO przebiega następująco:



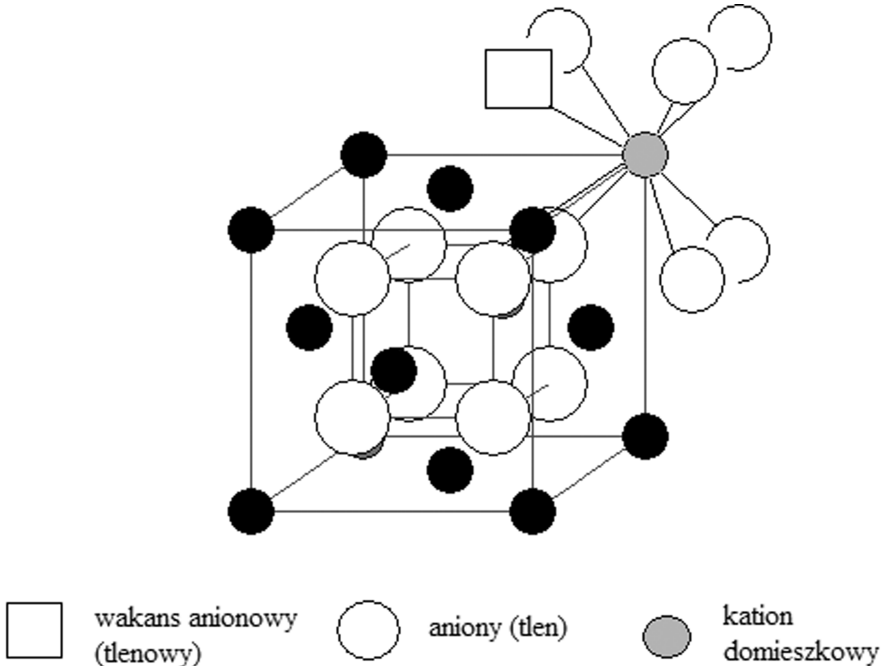
gdzie symbol  $Ca''_{Th}$  oznacza kation  $Ca^{2+}$  w miejscu  $Th^{4+}$ , a więc „jon” dwuujemny (liczony w stosunku do stanu niedomieszkowanego).

Tworzenie się wakansu tlenowego w sąsiedztwie kationu o niższej wartościowości od kationu tlenku podstawowego, wynikające ze stechiometrii tlenków, skutkuje, oczywiście, pojawieniem się w strukturze lokalnego pola naprężeń, a więc dipola sprężystego, który równocześnie jest dipolem elektrycznym. Symbolicznie, dla  $ZrO_2$  domieszkowanego  $Y_2O_3$ , można to ująć jako:



gdzie symbol  $(Y_{Zr}' V_{O}'')$  oznacza jednododatnią parę złożoną z jonu  $Y^{3+}$  w miejscu  $Zr^{4+}$  i wakansu tlenowego. Na rys. 7.21 przedstawiono model takiej pary w strukturze fluorytu. Widać, że wakans tlenowy w tej strukturze może zajmować jedną z ośmiu pozycji wokół domieszkowego kationu o niższej walencyjności — w tym przypadku  $Y^{3+}$ . Z tego też względu model relaksatora z rys. 7.21 nazywany jest w literaturze przedmiotu modelem ośmiopozycyjnym.

Ogólnie uważa się, że migracja wakansów tlenowych w omawianych materiałach odpowiedzialna jest za znaczne podwyższenie przewodnictwa jonowego w wyższych temperaturach. W temperaturach stosunkowo niskich wakans tlenowy wiąże się z kationami domieszkowymi, tworząc pary wakans — kation domieszkowy, jak ilustruje to rys. 7.21. W temperaturach dostatecznie wysokich, tzn. takich, w przypadku których energia termiczna jest większa od energii wiązania, pary te zostają rozpuszczone. Swobodny wakans tlenowy może teraz brać udział w przewodnictwie jonowym, co oczywiście prowadzi do jego znaczącego wzrostu. Silny wzrost przewodnictwa omawianych materiałów w wysokich temperaturach w praktyce znajduje zastosowanie do produkcji różnego typu czujników, np. przeciwpożarowych. Inne zastosowania omawianych materiałów omówiono w pracach [151—162], na przykład z ob-

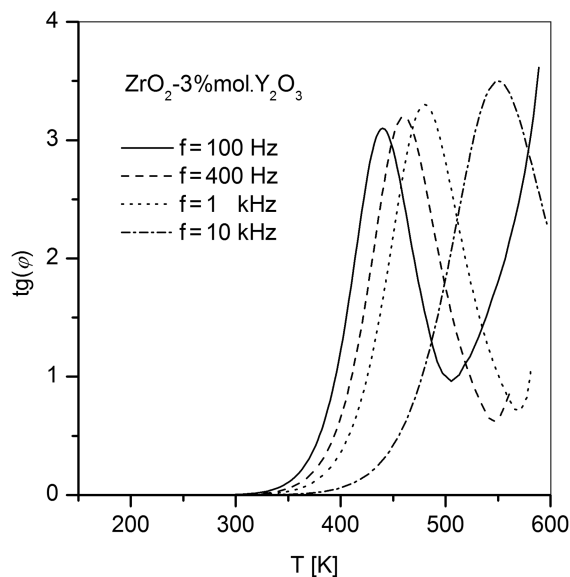


Rys. 7.21. Para wakans tlenowy — kation domieszkowy w strukturze fluorytu

szaru biomateriałów w pracach [151—157] (np. materiały dentystyczne), z dobrym przeglądem literatury w pracy [157], czy też z obszaru materiałów warstwowych [158—162], łącznie z zastosowaniem jako warstwy antykorozyjne [162].

Wspomniano już, że para typu  $(Y_{Zr}' V_O^{\cdot\cdot})$  jest dipolem zarówno sprężystym, jak i elektrycznym, z tego też względu w tlenkach o strukturze fluorytu będziemy mieli do czynienia zarówno z relaksacją dielektryczną, jak i niesprężystą. Można pokazać, że para taka (wakans w najbliższym otoczeniu kationu) tworzy defekt o symetrii trygonalnej i dla tego przypadku czas relaksacji dielektrycznej  $\tau_{dl}$  powinien być dokładnie dwukrotnie dłuższy niż czas relaksacji niesprężystej  $\tau_{ml}$  [150]. Relacja ta, jak wykażemy, jest stosunkowo łatwa do eksperymentalnej weryfikacji. Z oczywistych względów relaksacje dielektryczna i niesprężysta w tlenkach o strukturze fluorytu doskonale nadają się do testowania modeli procesów relaksacyjnych w układach silnie oddziałujących dipoli.

**Relaksacja dielektryczna.** Na rys 7.22 przedstawiono tangens kąta strat dielektrycznych, wyznaczony w pracach [163, 164] w funkcji temperatury dla  $ZrO_2$ -3%mol. $Y_2O_3$  (TZP), przy kilku częstotliwościach (0,1; 0,4; 1,0 i 10 kHz). Widać, że ze wzrostem częstotliwości obserwowane maksimum  $\text{tg}(\varphi)$  przesuwają się w stronę wyższych temperatur. Oczywiście, dowodzi to, że obserwowany proces relaksacyjny jest aktywowany termicznie, a czas relaksacji  $\tau_{dl}$  stosuje się do relacji Arrheniusa — równanie (2.4.1). Pomiary przedstawione na rys. 7.22

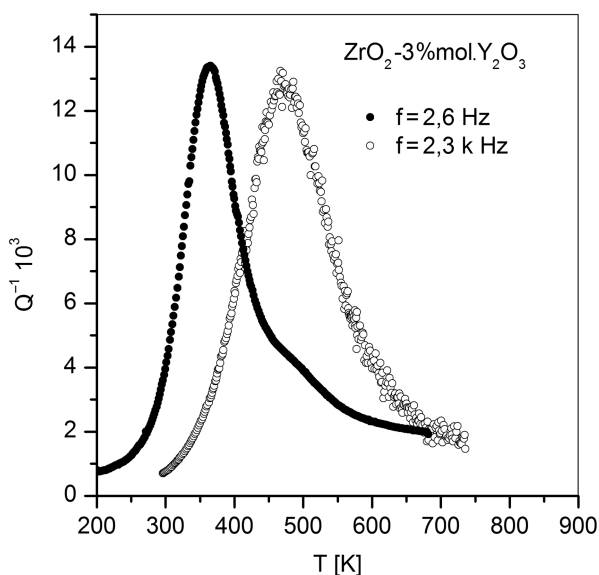


**Rys. 7.22.** Tangens kąta strat dielektrycznych w funkcji temperatury dla  $ZrO_2$ -3%mol. $Y_2O_3$  (TZP) przy kilku częstotliwościach (0,1; 0,4; 1,0 i 10 kHz) [163, 164]

pozwalają na wyznaczenie parametrów równania Arrheniusa, czyli entalpii aktywacji  $H_{dl}$  i czynnika przedeksponencjalnego (czasu granicznego)  $\tau_{dl0}$ . Dla  $ZrO_2$ -3%mol. $Y_2O_3$  otrzymano odpowiednio:  $H_{dl} = 0,87 \pm 0,03$  eV, a  $\tau_{dl0} = 1,6 \cdot 10^{-13}$  s [163]. Rząd wielkości czasu granicznego wskazuje, że relaksacja pochodzi od defektów punktowych, dla których przewiduje się  $\tau_0$  rzędu  $10^{-14}$ — $10^{-15}$  s. Dodajmy jeszcze, że zgodnie z konkluzją autorów pracy [163], obserwowane maksima, w skali  $1/T$ , są poszerzone o około 25% w stosunku do krzywej Debye'a z entalpią aktywacji 0,87 eV. Oczywiście, wynik ten sugeruje wystąpienie rozmycia czasów relaksacji (dykretnego lub ciągłego) jako efektu oddziaływania relaksatorów.

Analiza natężenia relaksacji prowadzi do wniosku, że moment dipolowy relaksatora jest rzędu  $10^{-28}$  Asm, co odpowiada dwóm ładunkom elementarnym (ładunek dodatni i ujemny) odległym od siebie o około 0,6 nm. Jeśli oszacowanie to porównamy z odległością międzyatomową w komórce elementarnej TZP, która wynosi 0,5 nm, to jasne jest, że badana relaksacja musi być związana z dipolem elektrycznym znajdującym się w obszarze komórki elementarnej. Na zakończenie podkreślimy oczywisty fakt, że na krzywych relaksacji dielektrycznej z rys. 7.22 ujawniają się dipole elektryczne, a reorientacja dipoli sprężystych nie jest obserwowana.

**Relaksacja niesprężysta.** Na rys. 7.23 przedstawiono krzywe strat mechanicznych w funkcji temperatury wyznaczone dla  $ZrO_2$ -3%mol. $Y_2O_3$  (TZP) przy

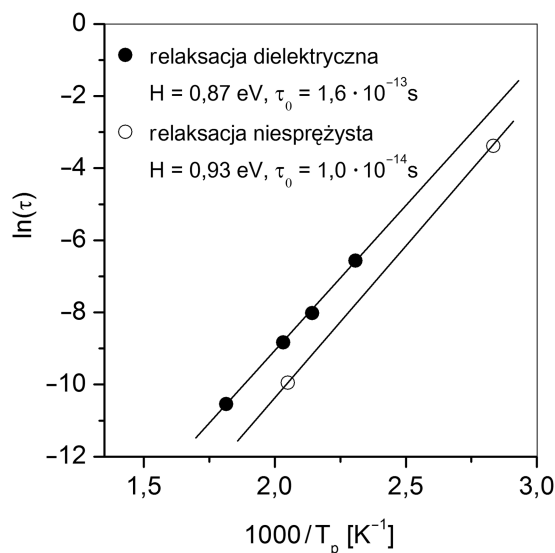


**Rys. 7.23.** Krzywe strat mechanicznych  $Q^{-1}(T)$  w funkcji temperatury dla  $ZrO_2$ -3%mol. $Y_2O_3$  (TZP) przy dwóch częstotliwościach pomiarowych — 2,7 Hz (drżania skrętne) i 2,9 kHz (drżania poprzeczne) [150]

dwóch częstotliwościach pomiarowych — 2,7 Hz (drżania skrętne) i 2,9 kHz (drżania poprzeczne). Podobnie jak w przypadku relaksacji dielektrycznej, ze wzrostem częstotliwości pomiarowej relaksacyjne maksima przesuwają się w stronę wyższych temperatur. Przyjmując na czas relaksacji niesprężystej  $\tau_{ml}$  równanie Arrheniusa, z tego przesunięcia na entalpię aktywacji oraz czas graniczny badanej relaksacji  $\tau_{ml0}$  otrzymujemy następujące wartości:  $H_{ml} = 0,93 \pm 0,03$  eV oraz  $\tau_{ml0} = 1,0 \cdot 10^{-15}$  s [150]. Widać więc, że entalpie aktywacji otrzymane z analizy relaksacji niesprężystej i dielektrycznej są w granicach błędu pomiarowego takie same. Fakt ten wskazuje na ten sam mechanizm relaksacji związany z relaksatorem, który jest zarówno dipolem sprężystym, jak i elektrycznym. Na rys. 7.24 przedstawiono wykresy Arrheniusa, czyli  $\ln(\tau)$  w funkcji odwrotności temperatury występowania maksimum strat mechanicznych i dielektrycznych. Otrzymane linie proste są do siebie prawie równoległe, a stosunek  $\tau_{dl}/\tau_{ml}$  zależy od temperatury i na przykład dla  $T = 400$  K wynosi 2,2.

Oczywiście, zależność stosunku  $\tau_{dl}/\tau_{ml}$  od temperatury nie jest wynikiem spodziewanym i łatwo może być wytłumaczona przez błędy pomiaru w wyznaczeniu zarówno entalpii aktywacji, jak i granicznego czasu relaksacji. Wydaje się jednak, że zgodność eksperymentu z przewidywaniami teoretycznymi, co do stosunku odpowiednich czasów relaksacji, dla pary wakans tlenowy + kation domieszkowy ( $Y_{Zr}^{\cdot\cdot}, V_O^{\cdot\cdot}$ ) jest zupełnie wystarczająca.

Analiza wyników zaprezentowanych na rys. 7.22 i 7.23 prowadzi do wniosku, że krzywe relaksacji mechanicznej są poszerzone w stosunku do poje-



**Rys. 7.24.** Wykresy Arrheniusa ( $\ln(\tau)$  w funkcji  $1/T_p$ ) dla relaksacji niesprężystej i dielektrycznej dla układu  $ZrO_2-Y_2O_3$  [150]

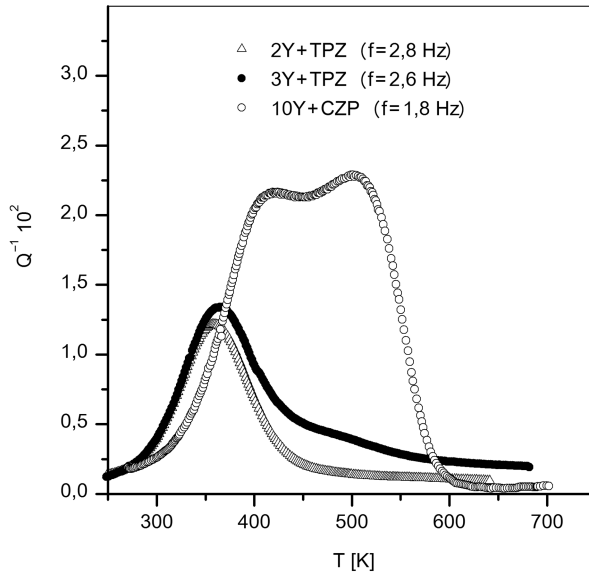


dynczego procesu Debye'a około 2,5 razy, a poszerzenie odpowiednich krzywych relaksacji dielektrycznej nie przekracza 25%. Taki wynik może prowadzić do konkluzji, że na widmach mechanicznych obserwuje się dodatkowo relaksację satelitarną związaną z dipolem sprężystym, który nie jest dipolem elektrycznym, a zatem jest nieobserwowalny na krzywych strat dielektrycznych. Relaksatorem odpowiedzialnym za proces satelitarny może być na przykład kompleks bardziej złożony typu  $(Y_{Zr}' V_{O}'' Y_{Zr}')^x$ , a więc składający się z pary kationów domieszkowych i wakanu tlenowego. Oczywiście, relaksator taki jest bardzo prawdopodobny, jako że zgodnie z równaniem (7.3.1) jeden wakan tlenowy  $V_{O}''$  tworzy się na każde dwa kationy  $Y_{Zr}'$ , co oznacza, że dla tlenku cyrkonu stabilizowanego itrem  $ZrO_2-3\%mol.Y_2O_3$  mamy aż 1,5% wakanów tlenowych. Zauważmy też, że kompleks typu  $(Y_{Zr}' V_{O}'' Y_{Zr}')^x$  jest elektrycznie skompensowany, a więc na widmach strat dielektrycznych w zasadzie nie do zaobserwowania lub, co najmniej, przy niewielkim dipolu elektrycznym jego wkład w widma strat może być zaniedbywalnie mały.

Zaprezentowane badania eksperymentalne pozwoliły na ustalenie następujących faktów dotyczących procesu relaksacyjnego obserwowanego dla tlenku cyrkonu stabilizowanego itrem  $ZrO_2-3\%mol.Y_2O_3$  (TZP) [88, 150, 163—167]:

- maksima tangensa kąta strat dielektrycznych i mechanicznych, ze wzrostem częstotliwości pomiarowej, przesuwiają się w stronę wyższych temperatur, co dowodzi, że obserwowana relaksacja jest procesem aktywowanym termicznie;
- entalpia aktywacji wyznaczona z przesunięcia maksimum tangensa kąta strat (mechanicznych i dielektrycznych) z częstotliwością pomiarową w granicach błędu jest taka sama i wynosi  $0,90 \pm 0,03$  eV (wartość średnia); wskazuje to na ten sam relaksator odpowiedzialny zarówno za straty mechaniczne, jak i dielektryczne, którym jest wakan tlenowy w bezpośrednim sąsiedztwie kationu domieszkowego  $(Y_{Zr}' V_{O}'' )$ ;
- widma strat mechanicznych są znacznie bardziej poszerzone w stosunku do pojedynczej krzywej Debye'a (około 2,5 razy) niż widma strat dielektrycznych (około 25%); wskazuje to na istotny wkład efektu oddziaływań między relaksatorami oraz na udział w obserwowanym zjawisku dodatkowego relaksatora, którym może być elektrycznie skompensowany kompleks typu  $(Y_{Zr}' V_{O}'' Y_{Zr}')^x$ , złożony z wakanu tlenowego i dwóch kationów domieszkowych.

**Analiza numeryczna.** Analiza numeryczna krzywych relaksacyjnych przedstawionych na rys. 7.22 i 7.23 ma na celu ustalenie szczegółowego modelu opisującego proces relaksacyjny [168]. Rysunek 7.25 obrazuje przykładowe krzywe tangensa kąta strat mechanicznych  $Q^{-1}(T)$ , wyznaczone przy praktycznie tej samej częstotliwości (około 2 Hz) dla  $ZrO_2$  z różnymi stężeniami tlenku stabi-



**Rys. 7.25.** Krzywe tangensa kąta strat mechanicznych  $Q^{-1}(T)$  (częstotliwość około 2 Hz) dla  $ZrO_2$  z różnymi stężeniami tlenku stabilizującego  $Y_2O_3$ -2%mol. (2Y + TZP), 3%mol. (3Y + TZP) i 10%mol. (10Y + CSZ (*cubic stabilized zirconia*))

zującego  $Y_2O_3$ -2%mol. (2Y-TZP), 3%mol. (3Y-TZP) i 10%mol. (10Y-CSZ — *cubic stabilized zirconia*). W tym ostatnim przypadku mamy już strukturę regularną (a nie tetragonalną, jak dla TZP), jednak jak wcześniej wspomiano, tetragonalność struktury TZP nie jest duża, a parametr  $c/a$  wynosi 1,02.

Wydaje się zrozumiałe, że w przypadku układu silnie skorelowanego, w którym mamy do czynienia zarówno z dipolami elektrycznymi, jak i sprężystymi, właściwym modelem procesu relaksacyjnego jest model Coupling, szczegółowo omówiony w rozdziale 5 zatytułowanym *Uniwersalna funkcja odpowiedzi — model Coupling*. Z rys. 7.25 wynika też, że dla wyższych stężeń dodatku stabilizującego krzywe  $Q^{-1}(T)$  składają się z dwóch dobrze separowanych maksimum. W związku z tym w analizie numerycznej zakładamy, że badane widmo składa się z dwóch procesów relaksacyjnych, z których każdy opisywany jest przez model Coupling, czyli przez uniwersalną funkcję odpowiedzi. Z równań (5.16) tangens kąta strat mechanicznych można otrzymać z definicji jako  $\text{Im}(\chi(\omega))/\text{Re}(\chi(\omega))$ , co dla omawianego przypadku można zapisać w postaci:

$$Q^{-1} = \omega \Delta \int_0^{\infty} \exp(-(t/\tau)^{1-n}) \cos(\omega t) dt, \quad (7.3.4)$$

gdzie natężenie relaksacji  $\Delta$  wyraża się jako:

$$\Delta = \frac{\psi_0}{\chi_\infty + \psi_0 - \psi_0 \omega \int_0^\infty \exp(-t/\tau)^{1-n} \sin(\omega t) dt}, \quad (7.3.5)$$

a  $\psi_0$  i  $\chi_\infty$  to, jak uprzednio, wartość funkcji relaksacji w zerze i podatności uogólnionej dla  $\omega \rightarrow \infty$  (por. rozdział 2). Parametr  $n$  opisuje sprzęgnięcie układu z rezerwuarem cieplnym i zmienia się od 0 do 1. W przypadku granicznej wartości  $n = 0$  równanie (7.3.4) przechodzi w równanie Debye'a, a dla wartości  $n = 1$  mamy całkowite i w zasadzie niefizyczne sprzęgnięcie układu.

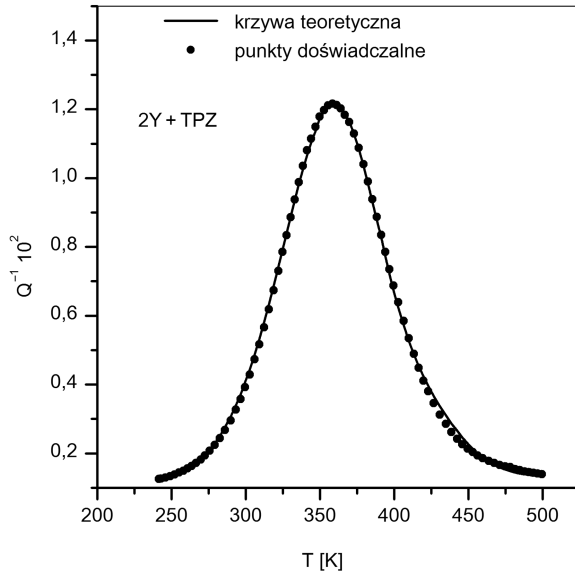
Oczywiście, czas relaksacji  $\tau$  w równaniach (7.3.4) i (7.3.5) stosuje się do relacji Arrheniusa (2.4.1), a żądanie ciągłości funkcji relaksacji w całym obszarze czasowym prowadzi do następującej ważnej relacji (zob. rozdział 5, komentarz do równania (5.14) i (5.15)):

$$H_D = H(1 - n), \quad (7.3.6)$$

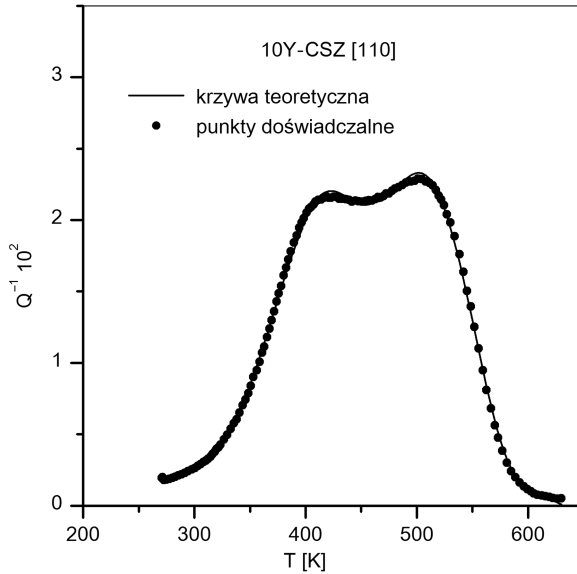
gdzie  $H_D$  jest entalpią aktywacji dla układu bez efektów korelacyjnych, czego można oczekiwać w bardzo krótkich czasach, rzędu  $10^{-14}$ — $10^{-15}$  s. W ramach modelu Coupling entalpia aktywacji  $H$  składa się niejako z dwóch części. Pierwsza z nich, naturalna, jest barierą potencjalną oddzielającą dwa położenia równowagowe relaksatora, do której należy dodać drugą, związaną z efektami korelacyjnymi. Chodzi o to, że przejście relaksatora z jednego położenia równowagowego do drugiego wymaga, oprócz „naturalnej” aktywacji termicznej, dodatkowej energii niezbędnej na skorelowane dostosowanie się otoczenia do nowej sytuacji, co schematycznie przedstawiono na rys. 5.2. W naszym przypadku ze wzrostem stężenia kationów stabilizujących strukturę  $ZrO_2$  spodziewany jest wzrost parametru  $n$ , co musi prowadzić do wzrostu wyznaczonej entalpii aktywacji  $H$ . Wielkości te, zgodnie z równaniem (7.3.6) słusznym dla modelu Coupling, muszą się zmieniać w taki sposób, by iloczyn  $H(1 - n)$  pozostał stały.

Funkcja modelowa zdefiniowana jako suma dwóch maksimumów opisanych równaniem (7.3.4) może być dopasowana do krzywych eksperymentalnych (takich, jak przedstawione na rys. 7.25) przy zastosowaniu odpowiedniej procedury numerycznej [168]. W procedurze takiej minimalizuje się funkcję kwadratowych odchylek między krzywą eksperymentalną a teoretyczną (liczoną z równania modelowego), zmieniając dopasowywane parametry modelu. W omawianym przypadku mamy cztery parametry dopasowywane do krzywej eksperymentalnej; są to: położenie temperaturowe maksimum tangensa kąta strat  $T_p$ , natężenie procesu  $\Delta$ , entalpia aktywacji  $H$  oraz parametr sprzęgnięcia układu  $n$ .

Na rys. 7.26 i 7.27 przedstawiono dwa przykłady takiego dopasowania dla  $ZrO_2$  z dodatkiem 2%mol.  $Y_2O_3$  (3Y-TZP) i 10%mol.  $Y_2O_3$  (10Y-CSZ). Widać, że w obu przypadkach krzywa teoretyczna bardzo dobrze opisuje punkty doświadczalne, co dowodzi, że model Coupling w przypadku badanego materiału



**Rys. 7.26.** Krzywa  $Q^{-1}(T)$  dla  $ZrO_2$  z dodatkiem 2%mol. $Y_2O_3$  (2Y-TZP) i teoretyczna krzywa liczona według modelu Coupling dla dwóch procesów relaksacyjnych (wzór (7.3.4)); parametry zamieszczono w tabeli 7.4



**Rys. 7.27.** Krzywa  $Q^{-1}(T)$  dla  $ZrO_2$  z dodatkiem 10%mol. $Y_2O_3$  (10Y-CSZ) i teoretyczna krzywa liczona według modelu Coupling dla dwóch procesów relaksacyjnych (wzór (7.3.4)); parametry zamieszczono w tabeli 7.4

rzeczywiście opisuje obserwowany proces relaksacyjny. Maksimum  $Q^{-1}(T)$  położone w niższych temperaturach i dominujące przy niższych stężeniach dodatku oznaczono jako I, a drugie, obserwowane w wyższych temperaturach — jako  $I_A$ . W tabeli 7.4 zestawiono parametry otrzymane z analizy numerycznej krzywych strat mechanicznych mierzonych przy częstotliwościach około 2 Hz i 2 kHz, a mianowicie — entalpie aktywacji  $H_{\text{fit}}$  (indeks „fit” oznacza, że  $H$  obliczana jest przy znacznym poszerzeniu krzywych w stosunku do procesu Debye’a), entalpie aktywacji  $H_{\text{fs}}$  (indeks „fs” oznacza *frequency shift*) obliczone z przesunięcia pików z częstotliwością pomiarową dla dopasowanych temperatur pików  $T_p$ , parametr  $n$  oraz czynnik  $H(1-n)$ .

Z tabeli 7.4 wynika, że entalpia aktywacji wyraźnie wzrasta ze wzrostem stężenia tlenku  $Y_2O_3$  i to dla obu analizowanych maksimum — I oraz  $I_A$ . W pierwszym przybliżeniu dla maksimum I wzrost ten może być opisany równaniem:

$$H[\text{eV}] = 0,81 + 0,04 c [\% \text{mol.}] , \quad (7.3.7a)$$

a dla maksimum  $I_A$  odpowiednio:

$$H[\text{eV}] = 0,93 + 0,1 c [\% \text{mol.}] . \quad (7.3.7b)$$

**Tabela 7.4.** Entalpie aktywacji  $H_{\text{fit}}$ ,  $H_{\text{fs}}$ , parametr  $n$  oraz czynnik  $H_{\text{fit}}(1-n)$  wyznaczone dla  $ZrO_2$  z dodatkiem  $Y_2O_3$  z krzywych strat mechanicznych mierzonych przy częstotliwościach około 2 Hz i 2 kHz [88]

$Y_2O_3$ [%mol.]	$f$ [Hz]	Maksimum I				Maksimum $I_A$			
		$H_{\text{fit}}[\text{eV}]$	$H_{\text{fs}}[\text{eV}]$	$n$	$H_{\text{fit}}(1-n)$	$H_{\text{fit}}[\text{eV}]$	$H_{\text{fs}}[\text{eV}]$	$n$	$H_{\text{fit}}(1-n)$
2	2,72	0,89	0,90	0,6	0,36	1,11	1,11	0,56	0,49
	2070	0,92		0,56	0,40	1,14		0,70	0,34
3	2,52	0,92	0,92	0,61	0,36	1,25	1,25	0,76	0,30
	2230	0,91		0,58	0,39	1,25		0,62	0,48
10	1,76	1,21	1,21	0,69	0,38	1,88	1,93	0,72	0,53
	2650	1,21		0,62	0,46	1,88		0,61	0,72

Czynnik  $H_{\text{fit}}(1-n)$  jest dla wszystkich badanych przypadków w przybliżeniu stały i wynosi odpowiednio: dla maksimum I —  $0,40 \pm 0,03$  eV, a dla maksimum  $I_A$  —  $0,5 \pm 0,1$  eV. Oznacza to, że entalpia aktywacji uwolniona od efektów korelacyjnych byłaby mniej więcej o połowę mniejsza od obserwowanej eksperymentalnie. Dla badanych tlenków wielkość ta ma znaczenie czysto symboliczne, ponieważ przypadek, którego dotyczy, w praktyce nie istnieje i istnieć nie może ze względu na niestabilność struktury bez tlenku domieszkowego.

Interpretacja szczegółowa obu obserwowanych maksimów nie budzi większych trudności. I tak, maksimum I pochodzi od termicznie aktywowanych reorientacji pary wakans tlenowy — kation domieszkowy ( $Y'_{Zr} V''_O$ ), a maksimum  $I_A$  wiązać należy z reorientacją kompleksów bardziej złożonych typu  $(Y'_{Zr} V''_O Y'_{Zr})^x$  (wakans tlenowy plus 2 kationy domieszkowe), który jest elektrycznie skompensowany [165].

## 7.4. Relaksacja wiskosprężysta

W rozdziale 2.5 wspomniano już, że zjawisko wiskosprężystości może być opisane w ujęciu reologicznym, w ramach tzw. modelu Maxwella (rys. 2.14). W tym przypadku mechaniczny układ zastępczy składa się z szeregowo połączonych — sprężynki, reprezentującej idealną sprężystość, i amortyzatora, opisującego „płynięcie” materiału pod wpływem zewnętrznego naprężenia. Równanie różniczkowe dla tego modelu ma postać:

$$\tau \frac{d\varepsilon}{dt} = \tau J \frac{d\sigma}{dt} + J\sigma, \quad (7.4.1)$$

gdzie, jak uprzednio,  $\sigma$  i  $\varepsilon$  oznaczają odpowiednio — zewnętrzne naprężenie przyłożone do układu z rys. 2.14 oraz jego odkształcenie. Stała materiałowa  $J$  jest statyczną podatnością mechaniczną układu, a stała czasowa  $\tau$  została zdefiniowana jako  $\tau = \eta J$ , gdzie  $\eta$  jest współczynnikiem lepkości, rozumianym jako parametr amortyzatora. Dla naprężenia stałego ( $\sigma = \text{const.}$ ) rozwiązanie równania (7.4.1) jest następujące:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon(0) + \frac{J\sigma}{\tau} t, \quad (7.4.2a)$$

gdzie  $\varepsilon(0)$  to odkształcenie w chwili  $t = 0$ . Zgodnie z równaniem (7.4.2a), dla stałego  $\sigma$  odkształcenie rośnie liniowo z czasem, co ma, oczywiście, charakter nieodwracalnego „płynięcia” materiału. Zauważmy jeszcze, że rozwiązanie równania (7.4.1) dla stałego odkształcenia ( $\varepsilon = \text{const.}$ ) jest pojedynczą funkcją wykładniczą:

$$\sigma = \sigma(0) \exp(-t / \tau). \quad (7.4.2b)$$

Zależność taka oznacza, że w celu utrzymywania stałego odkształcenia materiału naprężenie zewnętrzne powinno wykładniczo maleć ze stałą czasową  $\tau$ .

Dla naprężenia oscylującego postaci  $\sigma = \sigma_0 \exp(i\omega t)$  ( $\sigma_0$  — amplituda oscylacji) odkształcenie układu z rys. 2.14 nie ma już charakteru nieodwracalnego. W stanie równowagi rozwiązanie równania (7.4.1), jak pokazano w rozdziale 2.4, można zapisać jako:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \exp[i(\omega t - \varphi)], \quad (7.4.3)$$

gdzie amplituda  $\varepsilon_0$  i kąt przesunięcia fazowego między naprężeniem a odkształceniem wyrażone są przez:

$$\varepsilon_0 = \frac{J\sigma_0 \sqrt{1 + \omega^2 \tau^2}}{\omega\tau} \quad (7.4.4a)$$

i

$$\sin \varphi = \frac{1}{\sqrt{1 + \omega^2 \tau^2}}, \quad \cos \varphi = \frac{\omega\tau}{\sqrt{1 + \omega^2 \tau^2}}, \quad (7.4.4b)$$

natomiast podatność dynamiczna  $J(\omega) = \varepsilon(\omega)/\sigma(\omega)$  jest równa:

$$J(\omega) = J\sigma_0 - i \frac{J\sigma_0}{\omega\tau}. \quad (7.4.5)$$

Z podanych równań tangens kąta strat mechanicznych  $Q^{-1}$  dla modelu Maxwella można zapisać jako:

$$Q^{-1} = \frac{1}{\omega\tau}. \quad (7.4.6)$$

Równanie (7.4.6) było wielokrotnie testowane eksperymentalnie dla różnego typu materiałów (np. [10, 30, 169—175]). Wyniki wymienionych prac prowadzą do dość prostego uogólnienia tego równania, polegającego na wprowadzeniu dwóch dodatkowych parametrów formalnych — wykładnika  $n$  oraz pewnej stałej  $A$ , co sprowadza się do zastąpienia (7.4.6) następującą funkcją modelową:

$$Q^{-1} = \frac{A}{(\omega\tau)^n} \quad (7.4.7a)$$

z  $n$  zawsze mniejszym od jedynki i najczęściej w granicach 0,3—0,4. W tym podejściu przypadek  $n = 1$  odpowiada idealnej wiskosprężystości, a  $n < 1$  opisuje rzeczywiste właściwości materiałowe [10, 30]. Testy eksperymentalne równania (7.4.7a) wykonuje się, stosując pomiary tangensa kąta strat mechanicznych w funkcji częstotliwości, w przedziale temperatur odpowiadających relaksacji wiskosprężystej, a więc na ogół powyżej 1000 K. Analiza takich pomiarów polega na wykreślaniu  $\ln(Q^{-1})$  w funkcji logarytmu częstotliwości pomiarowej, co zgodnie z równaniem (7.4.7a), powinno spełniać równanie linii prostej postaci:

$$\ln(Q^{-1}) = \ln(A) - n \ln(\omega), \quad (7.4.7b)$$

gdzie parametr  $n$  jest współczynnikiem kierunkowym. Przyjmując na stałą czasową relaksacji wiskosprężystej  $\tau$  relację Arrheniusa (równanie (2.4.1)), z zależności (7.4.7) otrzymujemy, że  $A = (\tau_0)^{-n}$ , a „wypadkowa” entalpia aktywacji



wynosi  $nH$ . Wynika stąd, że sens fizyczny wprowadzenia parametru  $n$  jest równoważny przyjęciu pewnego rozkładu czasów relaksacji [10, 30, 176]. Efektywna entalpia aktywacji  $nH$ , dla  $n < 1$ , zawsze prowadzi do poszerzenia odpowiednich krzywych relaksacyjnych w stosunku do pojedynczego procesu Debye'a (por. równanie (2.1.6) i powyższy komentarz).

W pracy [177] do opisu relaksacji wiskospężystej zaproponowano zastosowanie rachunku fraktalnego. W tym podejściu operator różniczkowy  $d/dt$  w równaniu (7.4.1) formalnie jest zastępowany przez operator fraktalny  $d^q/dt^q$  z niecałkowitym  $q$ , zawartym w przedziale  $0 < q \leq 1$ . Zamiast równania (7.4.1) mamy więc [178, 179]:

$$\tau \frac{d^q \varepsilon}{dt^q} = \tau J \frac{d^q \sigma}{dt^q} + J \sigma . \quad (7.4.8)$$

Z fizycznego punktu widzenia wprowadzenie parametru  $q$  do opisu relaksacji wiskospężystej oznacza próbę opisu stanu pośredniego między idealną sprężystością a idealnym płynięciem newtonowskim. I tak, dla cieczy newtonowskiej związek między  $\sigma$  a  $\varepsilon$  ma postać:

$$\sigma = \eta \frac{d\varepsilon}{dt} \quad z \quad q = 1 , \quad (7.4.9)$$

a dla idealnego ciała sprężystego otrzymujemy:

$$\sigma = M\varepsilon \quad z \quad q = 0 , \quad (7.4.10)$$

gdzie moduł  $M = 1/J$ . Rzeczywiste płynięcie materiału powinno być przypadkiem pośrednim, zatem opisanym relacją typu:

$$\sigma \propto \frac{d^q \varepsilon}{dt^q} \quad z \quad 0 < q \leq 1 . \quad (7.4.11)$$

Rozwiązanie równania fraktalnego (7.4.8) podał T. Nonnenmacher [178, 179]; w przypadku statycznym, dla stałego odkształcenia, można je zapisać jako:

$$\sigma(t) = \sigma(0) \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-k)^k}{\Gamma(1+kq)} \left(\frac{t}{\tau}\right)^{kq} , \quad (7.4.12)$$

gdzie  $\Gamma(x)$  jest funkcją gamma Eulera. Widać więc, że rozwiązanie to istotnie różni się od pojedynczej funkcji wykładniczej i opisuje pewien ciągły rozkład stałych czasowych. Oczywiście, dla  $q = 1$  równanie (7.4.12) przechodzi

w równaniu (7.4.2b) opisujące idealną wiskosprężystość. Mamy bowiem  $\Gamma(1+k) = k!$  i  $\sum_k (-t/\tau)^k / k! = \exp(-t/\tau)$ .

Dla naprężenia dynamicznego  $\sigma = \sigma_0 \exp(i\omega t)$  rozwiązanie równania (7.4.8) można zapisać jako:

$$\varepsilon(\omega) = J\sigma_0 [1 + (i\omega\tau)^{-q}] \exp(i\omega t), \quad (7.4.13)$$

gdzie  $J$  jest podatnością statyczną. Z równania (7.4.13) na podatność dynamiczną  $J(\omega) = \varepsilon(\omega)/\sigma(\omega)$  otrzymujemy:

$$J(\omega) = J(1 + (i\omega\tau)^{-q}), \quad (7.4.14)$$

co, po rozbiciu na część rzeczywistą i urojoną, można przedstawić jako:

$$\operatorname{Re}(J(\omega)) = J \left( 1 + \frac{\cos(\pi q / 2)}{(\omega\tau)^q} \right) \quad (7.4.15a)$$

i

$$\operatorname{Im}(J(\omega)) = J \frac{\sin(\pi q / 2)}{(\omega\tau)^q}. \quad (7.4.15b)$$

Z równań (7.4.15) tangens kąta strat mechanicznych  $Q^{-1}$ , zdefiniowany jako  $\operatorname{Im}(J(\omega))/\operatorname{Re}(J(\omega))$ , dla fraktalnego modelu Maxwella jest zadany przez:

$$Q^{-1} = \frac{\sin(\pi q / 2)}{\cos(\pi q / 2) + (\omega\tau)^q} \quad (7.4.16)$$

i łatwo sprawdzić, że dla  $q = 1$  równanie (7.4.16) przechodzi w równanie (7.4.6) dla idealnej wiskosprężystości, a dla  $q$  z przedziału  $0-1$  mamy fizyczne uzasadnienie, przynajmniej jakościowe, uogólnienia równania (7.4.6), przyjętego na podstawie analizy licznych danych eksperymentalnych, do postaci (7.4.7).

Równanie (7.4.16), ze względu na nieliniowość, jest znacznie trudniejsze w przypadku testów eksperymentalnych niż równanie (7.4.7). W pracy [177] podano procedurę takiego zastosowania, polegającą na uogólnieniu podejścia do analizy z wykorzystaniem równania (7.4.7). Celem jest tu wyznaczenie parametrów modelu — wykładnika  $q$  i czasu relaksacji  $\tau$ , w funkcji temperatury. Typowe dane eksperymentalne to krzywe tangensa kąta strat mechanicznych  $Q^{-1}$  mierzone w funkcji częstotliwości dla różnych temperatur lub w funkcji temperatury przy różnych częstotliwościach. Dla takich danych można stosunkowo łatwo pokazać, że przy oczywistych założeniach  $\omega\tau > 0$  i  $Q^{-1} > 0$  oraz dodatkowo, że  $Q^{-1}(\omega)$  jest funkcją malejącą równanie (7.4.16) ma tylko jedno

rozwiązanie, które można otrzymać z zastosowaniem procedury iteracyjnej. Procedura taka opiera się na funkcji  $Y(T, \omega, q)$ , zdefiniowanej jako:

$$Y(T, \omega, q) = (\omega\tau)^q = \frac{\sin(\pi q / 2)}{Q^{-1}(\omega)} - \cos(\pi q / 2), \quad (7.4.17)$$

której logarytm, zgodnie z równaniem (7.4.16), wyraża się przez:

$$\ln(Y(T, \omega, q)) = q\ln(\omega) + q\ln(\tau(T)). \quad (7.4.18)$$

W pierwszym przybliżeniu wykreślamy lewą stronę równania (7.4.18) dla  $T = const.$  i  $q = q_0 = 1$ , co daje  $\ln(Y(T, \omega, q_0 = 1)) = -\ln(Q^{-1}(T = const., \omega))$  w funkcji  $\ln(\omega)$ . Wykładnik fraktalny  $q$  i czas relaksacji  $\tau$ , zgodnie z równaniem (7.4.18), mogą być obliczane jako współczynniki odpowiedniej linii prostej. W taki sposób, jako drugie przybliżenie rozwiązania (7.4.18), otrzymujemy  $q = q_1$  oraz  $\tau = \tau_1$ . Korzystając z wyznaczonej wartości  $q_1$ , możemy teraz obliczyć prawą stronę równania (7.4.18) i ponownie wykreślić  $\ln(Y(T, \omega, q = q_1))$  w funkcji  $\ln(\omega)$ . Procedura iteracyjna może być więc zdefiniowana jako:

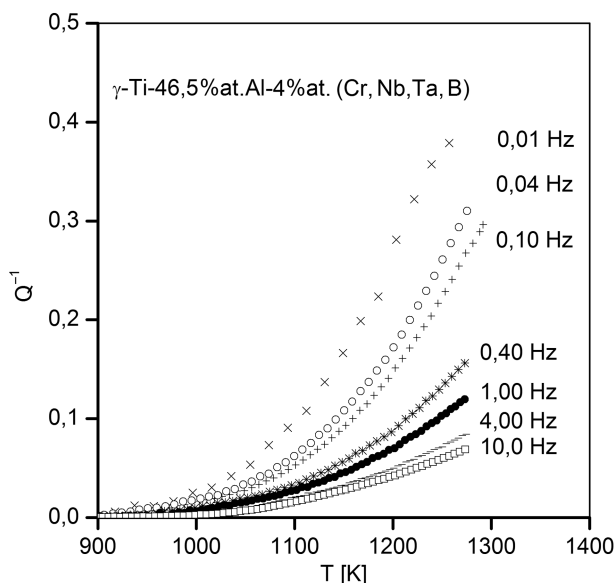
$$\ln(Y(T, \omega, q_k)) = q_{k+1}\ln(\omega) + q_{k+1}\ln(\tau_{k+1}(T)), \quad (7.4.19)$$

gdzie wskaźnik  $k$  numeruje kolejne iteracje i zmienia się od  $0, \dots, m$ , a  $m$  jest numerem kroku w procedurze iteracyjnej, dla którego, z wystarczającą dokładnością, zachodzi  $q_m \approx q_{m+1}$ . W praktyce stabilne rozwiązania z dokładnością do trzech cyfr znaczących uzyskuje się zawsze dla  $m < 10$ .

Przedstawiony schemat analizy krzywych eksperymentalnych zastosowano w różnego typu materiałach w pracy [177].

**Stop  $\gamma$ -TiAl — Ti-46,5%at.Al-4%at. (Cr, Nb, Ta, B).** Na rys. 7.28 zaprezentowano krzywe eksperymentalne  $Q^{-1}(T)$ , wyznaczone dla różnych stałych częstotliwości pomiarowych, dla stopu  $\gamma$ -TiAl — Ti-46,5%at.Al-4%at. (Cr, Nb, Ta, B) z mikrostrukturą drobnoziarnistą. Stopy tego typu są na ogół dwufazowe, tzn. składają się z fazy  $\gamma$ -TiAl (struktura tetragonalna ściennie centrowana) oraz fazy oznaczanej jako  $\alpha_2$  — Ti<sub>3</sub>Al (struktura heksagonalna). Odpowiednie wygrzewanie tych stopów pozwala na otrzymywanie materiału o różnych mikrostrukturach. I tak, wygrzewanie w temperaturze około 1300 K przez czasy rzędu kilku godzin prowadzi do struktury ziarnistej lub drobnoziarnistej fazy  $\gamma$ , a wygrzewanie w temperaturze 1630 K przez 10 min daje mikrostrukturę gruboziarnistą o charakterze płytkowo-komórkowym [169—171, 180—186].

Stopy na bazie  $\gamma$ -TiAl są ciekawe z uwagi na specyficzne właściwości, do których zaliczyć należy: wysoką granicę plastyczności, odporność na deformację wysokotemperaturową i dobrą plastyczność w temperaturze otoczenia, a po-



Rys. 7.28. Krzywe  $Q^{-1}(T)$  dla stopu  $\gamma$ -TiAl — Ti-46,5%at.Al-4%at. (Cr, Nb, Ta, B) z mikrostrukturą drobnoziarnistą, wyznaczone przy różnych częstotliwościach pomiarowych

nadto bardzo dobrą odporność korozyjną. Z tego też względu, jako materiały mogące pracować w wysokich temperaturach (nawet powyżej 1000 K), stosowane są w przemyśle energetycznym, lotniczym czy też samochodowym.

Ogólnie wiadomo, że wysokotemperaturowe aplikacje wymagają od urządzeń niezwykle wygórowanych parametrów pracy. I tak, w przypadku łopatek turbiny pracującej w temperaturze około 1000 K ( $\approx 700^{\circ}\text{C}$ ), przy ciśnieniach rzędu 100—200 MPa, w czasach dłuższych niż 10 000 godz. odkształcenie plastyczne nie może przekraczać 1% [187].

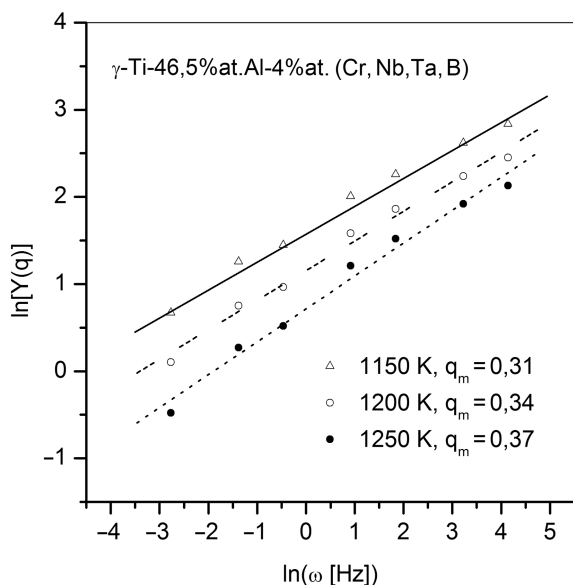
Zwiększenie stężenia Nb do 5—10 %at. w stopach typu  $\gamma$ -TiAl ogólnie powoduje spowalnianie procesów dyfuzyjnych i pewną redukcję energii błędu ułożenia [181, 183]. Prowadzi to do utrudniania ruchu dyslokacji (i to zarówno poślizgu, jak i wspinania) w procesie deformacji kontrolowanej przez mechanizm dyfuzyjny [184]. W stopach o podwyższonej zawartości Nb obserwuje się tworzenie mikrostruktury z układami zdysocjowanych (dobrze rozdzielonych) superdyslokacji. Taka mikrostruktura sprzyja plastyczności materiału w temperaturze otoczenia i powoduje wzrost wytrzymałości na rozciąganie w podwyższonych temperaturach [180—185].

Ze względu na wspomniane aplikacje badania dynamiki wysokotemperaturowego odkształcenia w stopach typu  $\gamma$ -TiAl są stosunkowo szeroko stosowane. Trzeba też dodać, że takie testy są zarówno kosztowne, jak i czasochłonne, a przede wszystkim niszczą badaną próbkę. Niszczący charakter takich eksperymentów wyklucza w oczywisty sposób powtarzanie pomiarów na identycz-

nym materiale, co stwarza określone trudności metodologiczne. W licznych pracach pokazano natomiast, że badania relaksacji wiskosprężystej, prowadzone z zastosowaniem techniki pomiaru strat mechanicznych przy deformacjach rzędu  $10^{-5}$ , dostarczają tych samych informacji o naturze wysokotemperaturowej deformacji plastycznej, co testy niszczące materiał badań [188—195]. Przykład takiej analizy omówimy w dalszej części niniejszego rozdziału.

Dane przedstawione na rys. 7.28, a więc krzywe  $Q^{-1}(T)$ , pokazują wyraźnie, że przy stałej częstotliwości pomiarowej tangens kąta strat mechanicznych rośnie z temperaturą, a w przypadku stałej temperatury — maleje wraz ze wzrostem częstotliwości. Takie zachowanie się strat mechanicznych wskazuje na wiskosprężysty charakter zjawiska, które jakościowo można opisać zarówno równaniem (7.4.7), jak i równaniem (7.4.16). Zwróćmy uwagę, że w równaniach tych czas relaksacji  $\tau$  stosuje się do relacji Arrheniusa (2.4.1); ze wzrostem temperatury maleje on stosunkowo szybko.

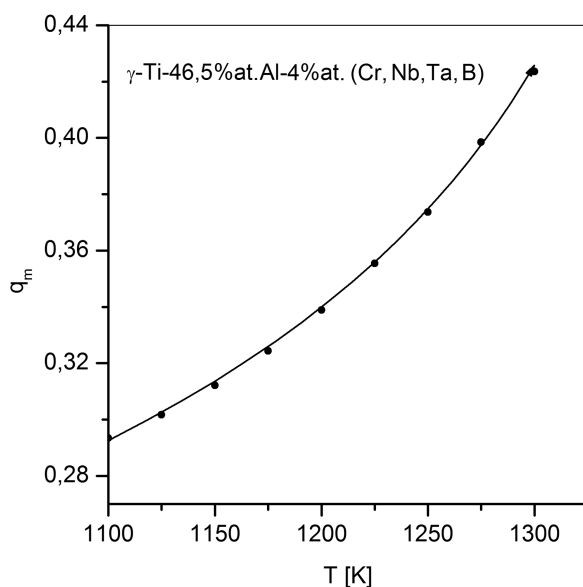
Analizę numeryczną pomiarów z rys. 7.28, przeprowadzoną zgodnie z modelem fraktalnym relaksacji wiskosprężystej, z wykorzystaniem procedury opisanej równaniami (7.4.16)—(7.4.19), przedstawiono na rys. 7.29—7.31. Funkcję  $\ln(Y(T, \omega, q))$ , dla trzech przykładowych temperatur, wykreślono w zależności od  $\ln(\omega)$  na rys. 7.29. Widać, że zgodnie z równaniem (7.4.19) punkty układają się na liniach prostych. Oczywiście, taka korelacja dowodzi zarówno poprawności przyjętego modelu procesu relaksacyjnego, jak i słuszności postępowania



**Rys. 7.29.** Funkcja  $\ln(Y(T, \omega, q))$  (por. równanie (7.4.17)) wykreślona w zależności od  $\ln(\omega)$  dla trzech przykładowych temperatur w przypadku stopu  $\gamma$ -TiAl — Ti-46,5%at.Al-4%at. (Cr, Nb, Ta, B) z mikrostrukturą drobnoziarnistą

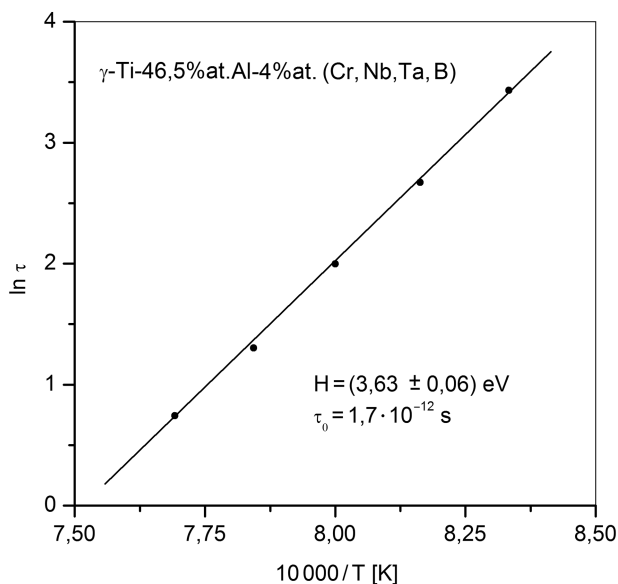
przy analizie wyników pomiarowych. Parametry linii prostych z rys. 7.29, tzn. współczynnik kierunkowy i punkt przecięcia z osią rzędnych, wyznaczają odpowiednio — wartości parametru fraktalnego  $q$  oraz czas relaksacji  $\tau$ , zgodnie z równaniem (7.4.19).

Otrzymane wyniki pokazują wyraźnie, że parametr  $q$  zależy od temperatury. Zależność tę przedstawiono na rys. 7.30. Wynika z niej, że dla  $\gamma$ -TiAl — Ti-46,5%at.Al-4%at.(Cr, Nb, Ta, B), w zakresie temperatur 1100—1300 K, parametr  $q$  wzrasta z temperaturą szybciej niż liniowo. Oznacza to, że wkład płynięcia newtonowskiego w obserwowane zjawisko wiskosprężystości rośnie wraz z temperaturą. Takie zachowanie się układu jest w zasadzie zrozumiałe, jako że płynięcie badanego materiału staje się bardziej dominujące wraz ze zbliżaniem się materiału do punktu topnienia.



**Rys. 7.30.** Parametr fraktalny  $q_m$  w funkcji temperatury dla stopu  $\gamma$ -TiAl — Ti-46,5%at.Al-4%at.(Cr, Nb, Ta, B) z mikrostrukturą drobnoziarnistą

Rysunek 7.31 prezentuje wykres Arrheniusa, tzn.  $\ln(\tau)$ , w funkcji odwrotności temperatury. Otrzymane parametry relacji Arrheniusa —  $H = 3,63$  eV oraz  $\tau_0 = 1,7 \cdot 10^{-12}$  s, opisują proces dyfuzyjny odpowiedzialny za obserwowaną relaksację wiskosprężystą. Wynik ten dobrze zgadza się z entalpią aktywacji otrzymaną dla tego samego materiału z analizy procesu deformacji wysokotemperaturowej —  $H = 3,5$ — $3,7$  eV [169]. Wartości te odpowiadają entalpii samodyfuzji atomów Al w stopach na bazie  $\gamma$ -TiAl, która według [196] wynosi 3,7 eV. Zgodnie z tymi wynikami, samodyfuzja Al odgrywa istotną rolę w procesie odpowiedzialnym za wiskosprężyste płynięcie materiału



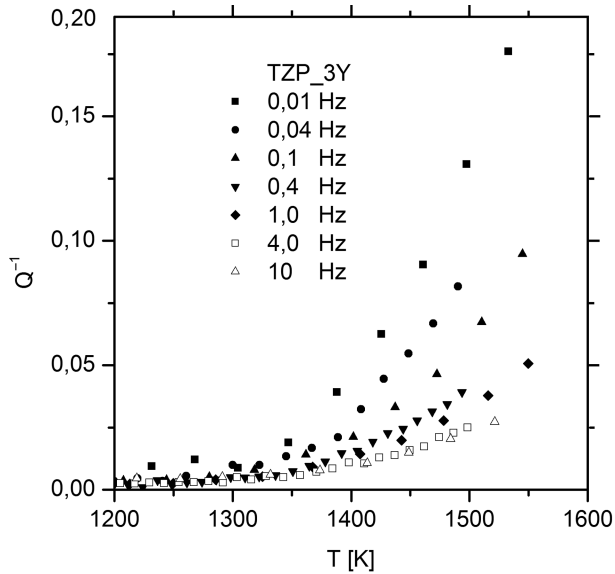
**Rys. 7.31.** Wykres Arrheniusa ( $\ln(\tau)$  w funkcji  $1/T$ ) dla stopu  $\gamma$ -TiAl — Ti-46,5%at.Al-4%at. (Cr, Nb, Ta, B) z mikrostrukturą drobnoziarnistą

obserwowane w podwyższonych temperaturach. Reasumując, relaksacja wiskosprężysta, tak jak wysokotemperaturowa deformacja plastyczna, kontrolowane są przez dyfuzję objętościową stowarzyszoną ze wspinaniem się i/lub poślizgiem dyslokacji.

Dodatek Nb w ilości 10 %at. do badanych stopów powoduje, jak pokazano w pracy [195], że entalpia aktywacji relaksacji wiskosprężystej wzrasta z 3,6—3,7 eV do 4,3—4,5 eV, co jest związane z opóźnianiem procesów dyfuzyjnych przez atomy Nb. Oczywiście, prowadzi to do dalszego poprawiania odporności na wysokotemperaturowe odkształcenie plastyczne materiału.

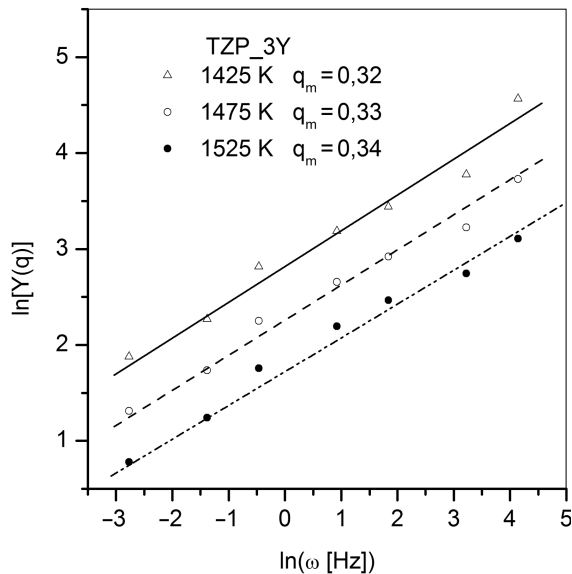
Na zakończenie podkreślmy raz jeszcze, że bardzo dobre korelacje liniowe przedstawione na rys. 7.29 i 7.31 dowodzą zarówno słuszności fraktalnego modelu relaksacji wiskosprężystej, jak i przyjętego sposobu postępowania w analizie wyników. Pomiar z zastosowaniem nieniszczącej techniki spektroskopii mechanicznej pozwalają otrzymywać takie same informacje o parametrach materiałowych, jak niszczące próbki testy deformacji wysokotemperaturowej.

**Ceramika  $ZrO_2$ -2,8%mol. $Y_2O_3$  (3Y-TZP).** Na rys. 7.32 przedstawiono krzywe eksperymentalne  $Q^{-1}(T)$ , wyznaczone przy różnych stałych częstotliwościach pomiarowych dla ceramiki 3Y-TZP (a więc tetragonalnego polikrystalicznego tlenku cyrkonu  $ZrO_2$  stabilizowanego tlenkiem  $Y_2O_3$  w ilości 3 %mol.; więcej na ten temat zob. rozdział 7.3). Relaksacja wiskosprężysta w tego typu ceramikach jest szczególnie interesująca ze względu na kruchość materiału i, co



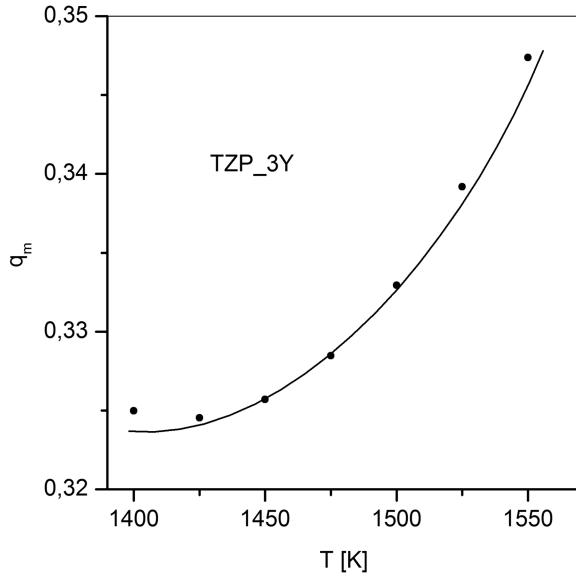
**Rys. 7.32.** Krzywe  $Q^{-1}(T)$  dla ceramiki 3Y-TZP ( $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  3 %mol.) wyznaczone przy różnych częstotliwościach pomiarowych

za tym idzie, naturalną trudność badania dynamiki deformacji w obszarze plastycznym. Z rys. 7.32 wynika, że dane doświadczalne odpowiadają charakterystykom relaksacji wiskosprężystej — dla stałej częstotliwości drgań tangens



**Rys. 7.33.** Funkcja  $\ln(Y(T, \omega, q))$  (por. równanie (7.4.17)) wykreślona w zależności od  $\ln(\omega)$  dla trzech przykładowych temperatur w przypadku ceramiki 3Y-TZP ( $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  3 %mol.)

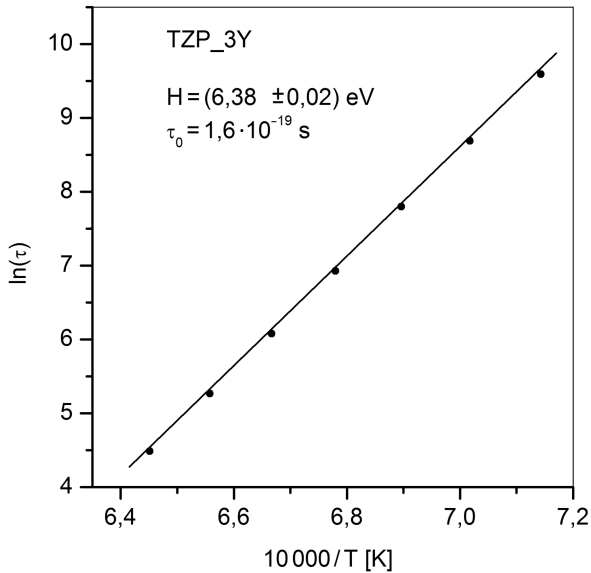




**Rys. 7.34.** Parametr fraktalny  $q_m$  w funkcji temperatury dla ceramiki 3Y-TZP ( $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  %mol.)

kąta strat mechanicznych rośnie z temperaturą, a przy stałej temperaturze maleje ze wzrostem częstotliwości [174, 175].

Wyniki analizy numerycznej krzywych z rys. 7.32 zobrazowano na kolejnych rysunkach. I tak, linie proste przewidziane równaniem (7.4.19) zostały za-



**Rys. 7.35.** Wykres Arrheniusa ( $\ln(\tau)$  w funkcji  $1/T$ ) dla ceramiki 3Y-TZP ( $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  3 %mol.)

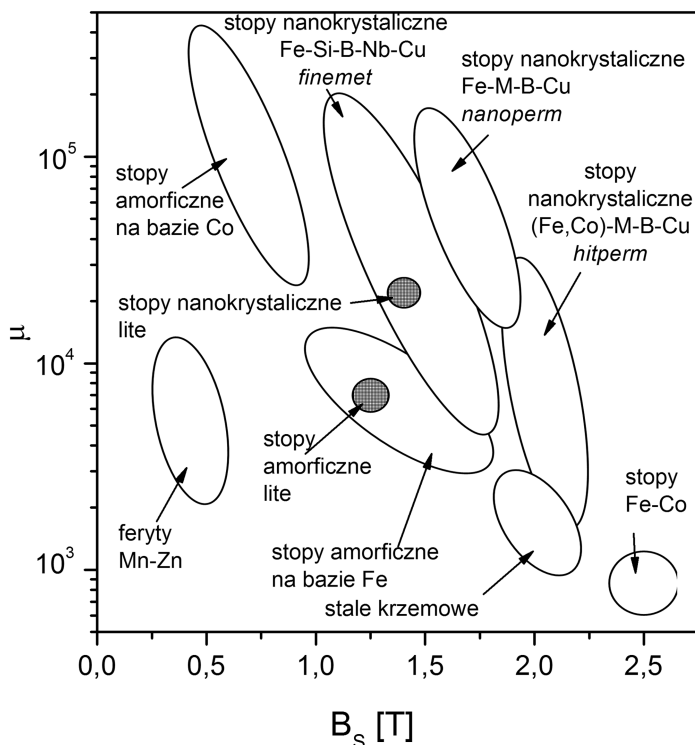
prezentowane na rys. 7.33. Widać, że w tym przypadku parametr fraktalny  $q$  również zależy od temperatury, co pokazano na rys. 7.34. Oczywiście, wzrost  $q$  wraz z temperaturą ma jasną interpretację fizyczną, pokazuje mianowicie, że ze wzrostem temperatury wzrasta udział składowej płynięcia newtonowskiego w całkowitej relaksacji wiskosprężystej. Warto dodać, że porównując rys. 7.30 i 7.34, widzimy, że parametr  $q$  wyznaczony dla ceramiki 3Y-TZP wykazuje charakterystyczny wzrost w odpowiednio wyższych temperaturach niż obserwuje się w przypadku stopu  $\gamma$ -TiAl. Efekt ten wiązać należy z wyższą temperaturą topnienia ceramiki w stosunku do stopu  $\gamma$ -TiAl. Czas relaksacji wyznaczony z danych przedstawionych na rys. 7.33. z zastosowaniem równania (7.4.19) spełnia relację Arrheniusa, co obrazuje rys. 7.35. Entalpia aktywacji  $H$  i graniczny czas relaksacji  $\tau_0$  (tzw. czynnik przedeksponencjalny w relacji Arrheniusa) wynoszą odpowiednio —  $H = 6,38$  eV i  $\tau_0 = 1,6 \cdot 10^{-19}$  s.

## 7.5. Relaksacja strukturalna w stopach amorficznych na bazie żelaza

Magnetyczne stopy amorficzne i nanokrystaliczne na bazie żelaza należą do nowoczesnych, bardzo dobrych magnetyków miękkich. Przenikalność początkowa tych materiałów może wynosić nawet kilkanaście tysięcy, a maksymalna — kilkaset tysięcy przy polu koercji rzędu 1 A/m [23, 42, 197—205]. W literaturze przedmiotu wśród stopów na bazie żelaza rozróżnia się trzy grupy: 1) *finemet* — stopy typu Fe-X-Si-B-(Cu); 2) *nanoperm* — typu Fe-X-B-(Cu), i 3) *hitperm* — stopy typu Fe-Co-X-B-(Cu), gdzie X oznacza metaliczny dodatek stopowy — Nb, Hf, Zr, Mo, Mn i inne. Historycznie pierwszą badaną grupą były stopy typu *finemet*, których skład chemiczny, w celu zwiększenia indukcji nasycenia, zmodyfikowano do grupy *nanopermów*. Kosztem takiej modyfikacji jest istotne zmniejszenie się temperatury Curie i to do wartości w okolicach temperatury otoczenia lub niższej. Z oczywistego punktu widzenia jest to efekt bardzo niekorzystny. Zwiększenie temperatury Curie uzyskano przez częściowe zastąpienie atomów Fe atomami Co (*hitpermy*), co z kolei skutkuje niepożądanym zmniejszeniem się przenikalności magnetycznej. Na rys. 7.36 przedstawiono porównanie właściwości różnych materiałów magnetycznych — klasycznych (stal krzemowa Fe-Si), amorficznych i nanokrystalicznych [205]. Ze względu na unikalne właściwości stopy amorficzne znalazły już wiele zastosowań praktycznych, np. jako: rdzenie transformatorowe, dławiki, ekrany tłumiące pole elektromagnetyczne, elektryczne i/lub magnetyczne, czujniki magnetyczne różnych typów oraz wiele innych [14, 197, 202—207].

Stopy amorficzne otrzymuje się za pomocą wielu metod, z których najważniejsze to: szybkie studzenie z fazy ciekłej, kondensacja z fazy gazowej, elektrolityczne osadzanie, topienie laserowe [23, 197, 202—204]. Stosunkowo najczęściej stosowana jest metoda szybkiego studzenia z fazy ciekłej, w której strumień roztopionego metalu kieruje się na wirujący walec, najczęściej miedziany (tzw. *melt spinning*). Jeśli prędkość studzenia jest dostatecznie duża (np. rzędu  $10^6$ — $10^8$  K/s), to ciecz może przejść w sposób ciągły do stanu amorficznego ciała stałego. Metoda ta pozwala otrzymywać różnego typu stopy w postaci taśm o grubości około 20—30  $\mu\text{m}$  i szerokości około 1 cm [14, 23, 197—204, 206, 207].

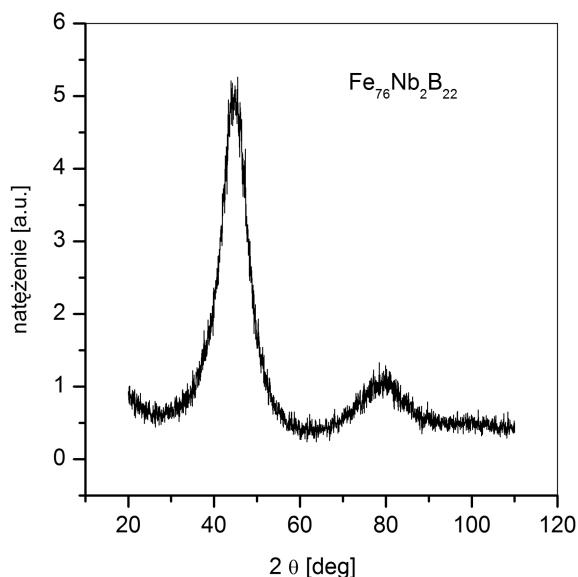
Ze względu na sposób otrzymywania w materiałach amorficznych zostaje zamrożone znaczne stężenie nadmiarowej objętości swobodnej (*free volume*), co powoduje, że gęstość materiału amorficznego jest istotnie mniejsza od jego odpowiednika krystalicznego. Na przykład gęstość żelaza wynosi  $7,9 \text{ g/cm}^3$ , a stopu  $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$  — około  $7,1$ — $7,2 \text{ g/cm}^3$ , co daje kilkuprocentowy spadek gęstości stwierdzony dla wielu innych stopów amorficznych. Stosunkowo duże stężenie objętości nadmiarowej podnosi poziom naprężeń wewnętrznych i w za-



**Rys. 7.36.** Porównanie względnej przenikalności magnetycznej  $\mu$  i indukcji nasycenia  $B_s$  różnych materiałów magnetycznie miękkich

sadzie wyklucza pojawienie się w materiale uporządkowania dalekiego zasięgu, charakterystycznego dla struktury krystalicznej. Należy podkreślić, że nie musi to prowadzić do braku pewnego porządku bliskiego zasięgu. Na typowych widmach Rtg stopów amorficznych, zamiast charakterystycznych wąskich linii, obserwuje się zazwyczaj jedno względnie dwa bardzo poszerzone maksima główne. Na rys. 7.37 przedstawiono przykładowe widmo Rtg otrzymane dla stopu amorficznego  $Fe_{76}Nb_2B_{22}$ . Warto dodać, że w literaturze przedmiotu używa się pojęcia „stopień amorficzności” lub „amorficzność” w stosunku do konkretnej metody badawczej, jak: Rtg, mikroskopia elektronowa wysokiej rozdzielczości, rozpraszanie neutronów lub metody magnetyczne. Na przykład stosuje się termin materiał rentgenowsko amorficzny [23, 197, 203, 204].

Z termodynamicznego punktu widzenia materiały amorficzne nie są w równowadze. Odchylenie od równowagi wymuszone jest przez sposób ich otrzymywania, zawsze prowadzący do zamrożenia dodatkowej objętości nadmiarowej i zwiększenia poziomu naprężeń wewnętrznych. Dochodzenie do stanu równowagi odbywa się na drodze dyfuzji za pomocą dwóch procesów — relaksacji



**Rys. 7.37.** Widmo Rtg otrzymane dla stopu amorficznego  $\text{Fe}_{76}\text{Nb}_{22}\text{B}_{22}$

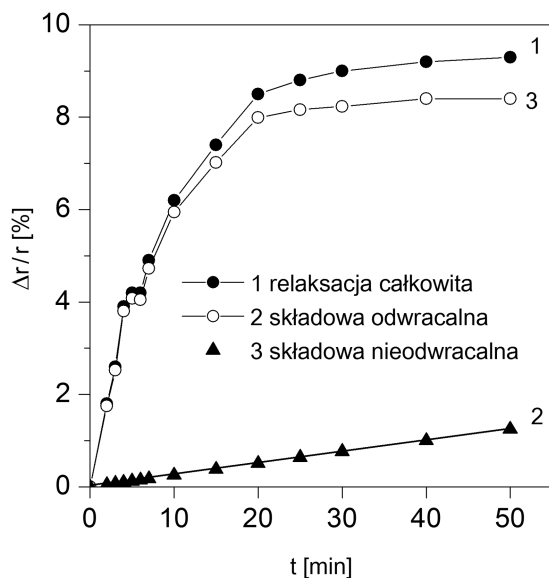
strukturalnej i krystalizacji. Czasem wyróżnia się jeszcze pierwszy etap krystalizacji, czyli tzw. nanokrystalizację. Oczywiście, nierównowaga termodynamiczna prowadzi do pojawienia się różnego typu niestabilności czasowo-temperaturowych właściwości materiałowych czułych na zmiany mikrostrukturalne, jak: moduł Younga, moduł sztywności, gęstość, przenikalność magnetyczna, natężenie pola koercji czy natężenie relaksacji magnetycznej. Podkreślmy, że niestabilności takie są charakterystyczne dla stanu amorficznego.

Termin „relaksacja” w kontekście relaksacji strukturalnej odnosi się do każdej zmiany mikrostrukturalnej zachodzącej w materiale amorficznym pod wpływem „siły” zmierzającej do osiągnięcia równowagi termodynamicznej, z wyłączeniem samego zjawiska krystalizacji (nanokrystalizacji) [203, 208]. Proces ten nie jest, w ścisłym tego słowa znaczeniu, równoważny terminowi „relaksacja” w sensie omawianym w rozdziałach poprzednich. Siłą wymuszającą stan nierównowagowy było dotychczas zewnętrzne pole zaburzające, a odpowiedzią materiału — pojawienie się składowej dyssypacyjnej odpowiedniej podatności. W obecnym przypadku siłą zaburzającą jest gradient potencjału termodynamicznego, odpowiedzią materiału zaś — zmiany różnych wielkości fizycznych czułych na zmiany mikrostrukturalne. Zauważmy także, że w pierwszym przypadku mamy do czynienia z obszarem liniowym zaburzenia, a w drugim liniowość ta nie jest już zachowana. Zrozumiałe jest też, że samą relaksację strukturalną można badać, analizując odpowiedzi materiału na zewnętrzne pole zaburzające w obszarze liniowym, czyli metodami relaksacyjnymi. W takim przypadku czas pomiaru musi być dostatecznie krótki w porównaniu

z czasem zmian mikrostrukturalnych, co na ogół jest łatwe do spełnienia z uwagi na fakt, że relaksacja strukturalna w temperaturach zbliżonych do temperatury otoczenia w przypadku wielu materiałów zachodzi w skali czasowej liczonej w latach.

W wielu pracach stwierdzono, że obserwowane zmiany różnych wielkości fizycznych zachodzące w materiałach amorficznych w obszarze relaksacji strukturalnej mogą być zarówno odwracalne, jak i nieodwracalne. Korelacja tych zmian ze zmianami strukturalnymi prowadzi do wyodrębnienia dwóch składowych relaksacji strukturalnej składowej odwracalnej, tzw. CSRO (*Chemical Short Range Ordering*), i nieodwracalnej, tzw. TSRO (*Topological Short Range Ordering*) [197, 203]. W procesie CSRO dyfuzja jest ograniczona do odległości niewielkich w skali atomowej, co prowadzi do pewnego rodzaju krótkozasięgowego porządkowania się atomów w strukturze amorficznej. W procesie TSRO mamy do czynienia z dyfuzją na dalsze odległości, co z kolei doprowadza do nieodwracalnych zmian typu koagulacja objętości nadmiarowej lub jej ucieczka (wygrzewanie się) czy też anihilacja.

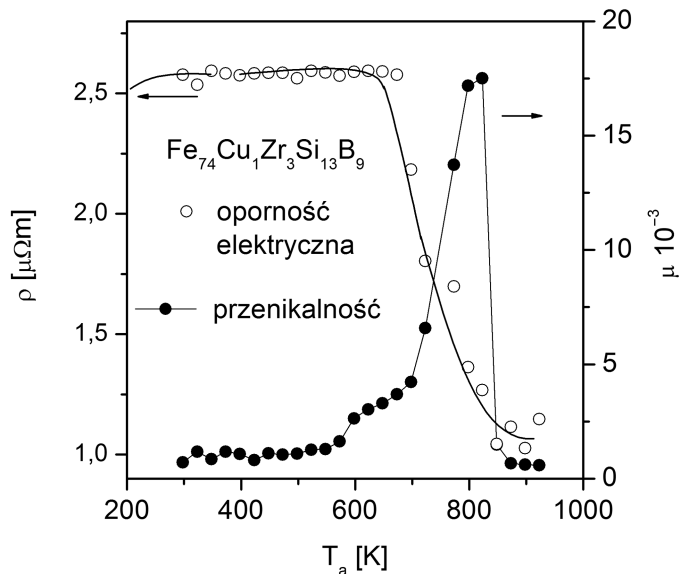
Rozkład relaksacji strukturalnej na składową odwracalną i nieodwracalną przeprowadzono w pracy [209], gdzie badano stopy amorficzne na bazie kobaltu typu  $\text{Co}_{78-x}\text{Fe}_x\text{Si}_9\text{B}_{13}$  ( $8 \leq x \leq 74$ ), z zastosowaniem metody relaksacji magnetycznej. Otrzymane wyniki przedstawiono na rys. 7.38. Wykreślono na nim



**Rys. 7.38.** Względne zmiany reluktancji magnetycznej mierzonej w temperaturze otoczenia w funkcji czasu w przypadku próbek poddanych rozmagnesowaniu (krzywa 1) i bez rozmagnesowania (krzywa 2) dla stopu amorficznego  $\text{Co}_{73}\text{Fe}_5\text{Si}_9\text{B}_{13}$ ; krzywa 3 — różnica między krzywą 1 i krzywą 2

reluktancję magnetyczną  $r(t)$  mierzoną w temperaturze otoczenia, w funkcji czasu, dla próbek poddanych rozmagnesowaniu (krzywa 1, por. rozdział 2.7 i 6.3) i bez rozmagnesowania (krzywa 2). Rozmagnesowanie uruchamia w próbce procesy odwracalne, jak zaprezentowano to w rozdziale 2.7, a procesy nieodwracalne zachodzą w materiale niezależnie od stanu rozmagnesowania. Opierając się na tym założeniu, można stwierdzić, że krzywa 1 (mierzona po rozmagnesowaniu) obrazuje całkowite zmiany reluktancji (odwracalne i nieodwracalne), a krzywa 2 (mierzona bez rozmagnesowania) — tylko zmiany nieodwracalne. Odjęcie krzywej 2 od krzywej 1 pozwala wyznaczyć zmiany odwracalne, jak ilustruje to rys. 7.38. Dla badanych stopów w pracy [209] wyznaczono widmo energii aktywacji procesów nieodwracalnych, które rozciąga się w granicach 0,6 + 1,2 eV, z maksimum natężenia przy energii 0,9 eV.

**Efekt wzmocnienia miękkich właściwości magnetycznych.** Bardzo ciekawą i ważną z aplikacyjnego punktu widzenia cechą stopów amorficznych na bazie żelaza jest możliwość znacznego polepszenia ich miękkich właściwości magnetycznych przez zastosowanie kontrolowanego wygrzewania w temperaturach zbliżonych do temperatury krystalizacji [23, 42, 197—205, 210—222]. Na rys. 7.39 przedstawiono przenikalność magnetyczną (krzywe  $\mu(T_a)$ ) i elektryczny opór właściwy ( $\rho(T_a)$ ), wyznaczone w temperaturze otoczenia dla próbek stopu amorficznego  $\text{Fe}_{74}\text{Cu}_1\text{Zr}_3\text{Si}_{13}\text{B}_9$  wygrzewanych w temperaturach  $T_a$

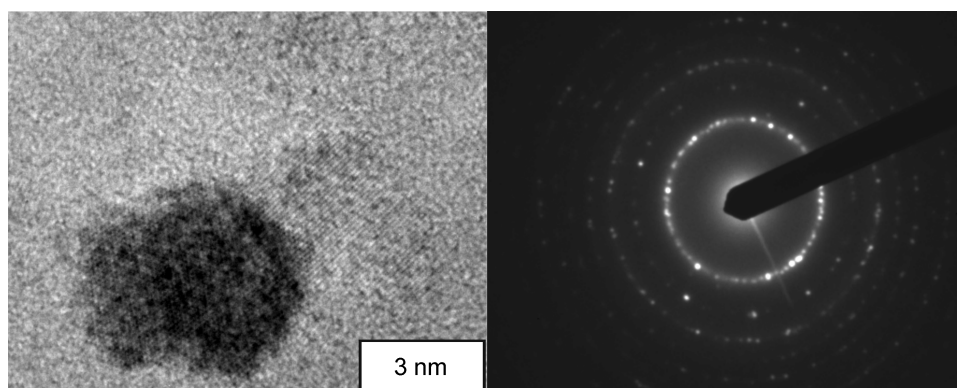


**Rys. 7.39.** Początkowa przenikalność magnetyczna (pole 0,5 A/m) i elektryczny opór właściwy wyznaczone w temperaturze otoczenia dla próbek stopu amorficznego  $\text{Fe}_{74}\text{Cu}_1\text{Zr}_3\text{Si}_{13}\text{B}_9$  wygrzewanych w temperaturach  $T_a$  ( $300 \leq T_a \leq 900$  K) przez jedną godzinę

( $300 \leq T_a \leq 900$  K) przez jedną godzinę [42]. Jak widać, na skutek wygrzewania 1-godzinnego w temperaturze  $T_a = 825$  K przenikalność wzrosła prawie 15-krotnie w stosunku do stanu wyjściowego. Temperatura wygrzewania, dla której przenikalność osiąga wartość maksymalną, nazywana jest w literaturze temperaturą wygrzewania optymalizującego i oznaczana zwykle jako  $T_{op}$ . Termin „optymalizacja” odnosi się w tym kontekście zarówno do parametrów użytkowych materiału, jak i do jego mikrostruktury. W przypadku materiałów magnetycznie miękkich chodzi o to, aby przenikalność była możliwie duża, pole koercji zaś — możliwie małe, a parametry te ściśle zależą zarówno od składu chemicznego badanego stopu, jak i jego mikrostruktury. Kontrolowane wygrzewania stopów amorficznych powodują określone zmiany mikrostrukturalne. Z tego też względu mikrostruktura otrzymana po wygrzewaniu w  $T_{op}$ , odpowiadająca maksymalnej przenikalności, z punktu widzenia parametrów użytkowych ma charakter mikrostruktury optymalnej.

Dla przypadku zaprezentowanego na rys. 7.39  $T_{op} = 825$  K i, zgodnie z otrzymanymi wynikami, jest znacznie większa niż temperatura pierwszego stadium krystalizacji, która dla tego stopu wynosi  $T_{x1} = 650$  K. Na omawianym rysunku krystalizacja uwidoczniła się przez spadek oporu właściwego, który dla stanu amorficznego wynosi ponad  $2,5 \mu\Omega\text{m}$ , a dla stanu po nanokrystalizacji — około  $1,0 \mu\Omega\text{m}$  [42]. Na rys. 7.40 przedstawiono zdjęcie mikrostruktury badanego stopu dla próbki po wygrzewaniu optymalizującym i odpowiedni obraz dyfrakcyjny otrzymane z zastosowaniem wysokorozdzielczego mikroskopu elektronowego. Widać, że wygrzewanie takie prowadzi do utworzenia się nanoziaren  $\alpha\text{Fe}(\text{Si})$ , których średnia wielkość została oszacowana na 6 nm.

Efekt wzmocnienia miękkich właściwości magnetycznych na ogół wiązany jest z tworzeniem się nanostruktury  $\alpha\text{Fe}(\text{Si})$  i tłumaczony w ramach modelu przypadkowego rozkładu anizotropii magnetokrystalicznej (tzw. model Herzera)

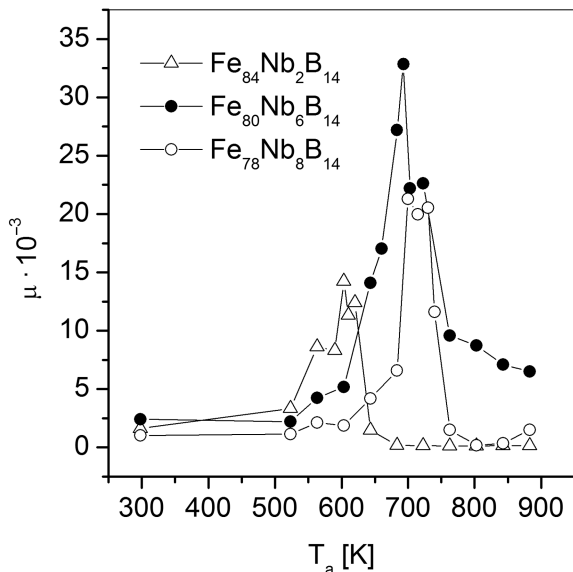


**Rys. 7.40.** Mikrostruktura (wysokorozdzielczy mikroskop elektronowy) i obraz dyfrakcji elektronów dla próbki stopu  $\text{Fe}_{74}\text{Cu}_1\text{Zr}_3\text{Si}_{13}\text{B}_9$  wygrzanego w 825 K/1 h

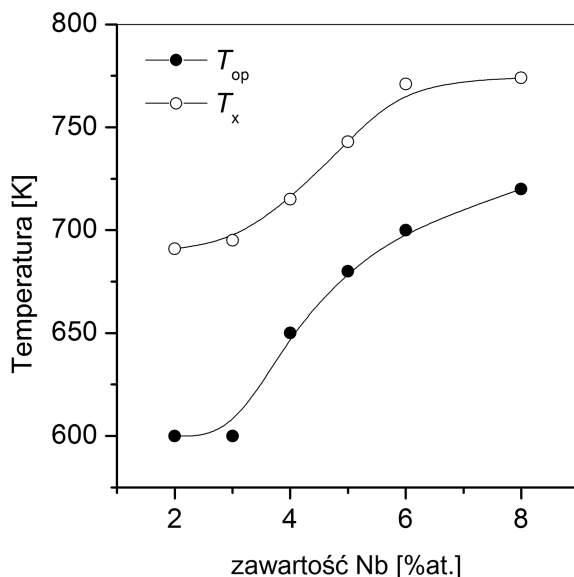


[23, 197, 202—204, 210, 211]. Przyjmuje się tu, że kierunki łatwego i trudnego magnesowania w nanoziarnach żelaza rozłożone są przypadkowo, a jeśli rozmiar tych nanoziaren jest mniejszy niż zasięg oddziaływania ferromagnetycznego, to przenikalność materiału istotnie wzrasta. W procesie magnesowania takiego ferromagnetyka ścianka domenowa przechodzi przez wiele nanoziaren i w zasadzie nie jest hamowana.

W wielu pracach wykazano, że efekt wzmocnienia miękkich właściwości magnetycznych może zachodzić w obszarze relaksacji strukturalnej, a więc bez tworzenia się nanostruktury  $\alpha\text{Fe}(\text{Si})$  lub  $\alpha\text{Fe}$  [42, 205, 212—222]. Na rys. 7.41 przedstawiono krzywe przenikalności początkowej (pole 0,5 A/m) wyznaczone w temperaturze otoczenia dla kilku stopów typu nanoperm  $\text{Fe}_{86-x}\text{Nb}_x\text{B}_{14}$  ( $x = 2, 6, 8$ ) wygrzewanych przez 1 godz. w temperaturach  $T_a$  — krzywe  $\mu(T_a)$ . Widać, że w przypadku stopu z  $x = 6$  przenikalność po wygrzewaniu w  $T_a = 700$  K/1 h, w stosunku do stanu wyjściowego, wzrasta ponad 20 razy, a także że temperatura wygrzewania optymalizującego  $T_{op}$  wzrasta ze wzrostem stężenia niobu w badanych stopach. Porównanie temperatury pierwszego stadium krystalizacji wyznaczonej na podstawie krzywych DSC [212] (lub krzywych namagnesowania [214]), przy prędkości grzania 5 K/min, z temperaturą  $T_{op}$  ilustruje rys. 7.42. We wszystkich przypadkach  $T_{x1} > T_{op}$ , choć należy pamiętać, że obie temperatury wyznaczone są przy różnych warunkach wygrzewania i porównywanie ich jest czysto orientacyjne.



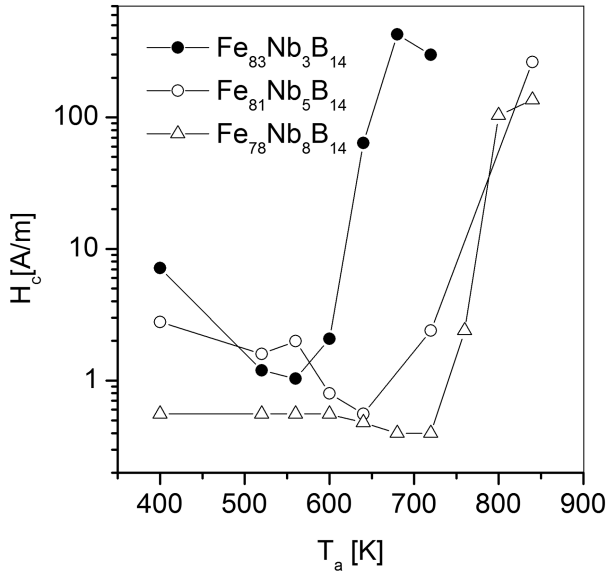
**Rys. 7.41.** Krzywe  $\mu(T_a)$  — początkowa przenikalność magnetyczna  $\mu$  (pole 0,5 A/m) wyznaczone w temperaturze otoczenia dla próbek wygrzewanych przez 1 godz. w temperaturach  $T_a$  — dla kilku stopów typu nanoperm  $\text{Fe}_{86-x}\text{Nb}_x\text{B}_{14}$



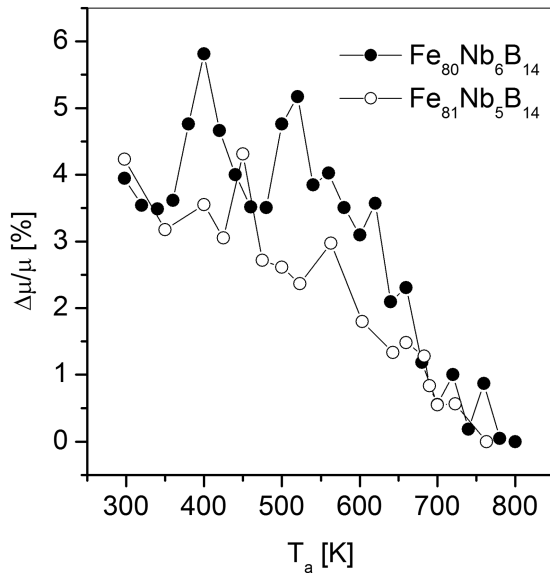
**Rys. 7.42.** Temperatura pierwszego stadium krystalizacji  $T_x$  wyznaczona na podstawie krzywych DSC [212] przy prędkości grzania 5 K/min i temperatura 1-godzinnego wygrzewania optymalizującego  $T_{op}$  dla stopów typu nanoperm  $Fe_{86-x}Nb_xB_{14}$

Na rys. 7.43 dla kilku stopów z tej samej grupy przedstawiono pole koercji  $H_C$  wykreślone w funkcji temperatury 1-godzinnego wygrzewania  $T_a$ . Widać, że zmiany pola  $H_C$  są skorelowane ze zmianami przenikalności — maksimum  $\mu$  odpowiada minimum  $H_C$ , co dowodzi, że mamy tu do czynienia z faktyczną optymalizacją miękkich właściwości magnetycznych [215]. W pracy [215] pokazano również, że niestabilności czasowo-temperaturowe, charakterystyczne dla stanu amorficznego, silnie zmieniają się wraz z temperaturą wygrzewania 1-godzinnego, co przedstawiono na rys. 7.44, gdzie wykreślono wielkość  $\Delta\mu/\mu$  ( $\Delta\mu = \mu_1 - \mu_2$ ;  $\mu_1, \mu_2$  to odpowiednio — przenikalność mierzona po czasie  $t_1 = 30$  s i  $t_2 = 1800$  s od momentu ukończenia rozmagnesowania) w funkcji  $T_a$ . Wielkość  $\Delta\mu/\mu$ , jak zaprezentowano w rozdziałach 2.7 i 6.3, można traktować jako znormalizowane natężenie zjawiska dezakomodacji, a więc proporcjonalne do stężenia defektów odpowiedzialnych za niestabilności właściwości materiałowych.

W przypadku stopów amorficznych mamy niewątpliwie do czynienia z dyfuzją objętości nadmiarowej zamrożonej w materiale w procesie produkcji. Wyniki z rys. 7.44 wskazują zatem na istotny związek stężenia objętości nadmiarowej z efektem wzmocnienia przenikalności magnetycznej. W stosunkowo niskich temperaturach wygrzewania  $\Delta\mu/\mu$  lokalnie wzrasta, co można wiązać z koagulacją objętości swobodnych. Dla wyższych temperatur  $T_a$  wielkość ta silnie maleje, co można tłumaczyć przynajmniej częściowym wygrzewaniem się (zanikiem) objętości swobodnej oraz naprężeń wewnętrznych. Zwróćmy jeszcze



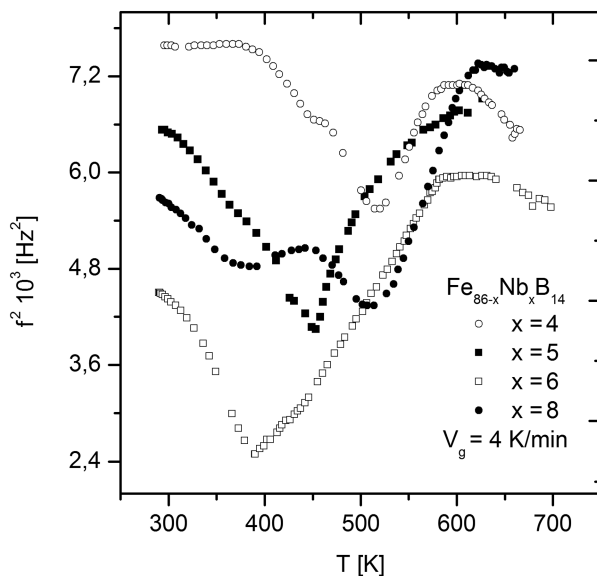
**Rys. 7.43.** Krzywe  $H_C(T_a)$  — pole koercji  $H_C$  wyznaczone w temperaturze otoczenia dla próbek wygrzewanych przez 1 godz. w temperaturach  $T_a$  dla kilku stopów typu nanoperm  $\text{Fe}_{86-x}\text{Nb}_x\text{B}_{14}$



**Rys. 7.44.** Wielkość  $\Delta\mu/\mu$  ( $\Delta\mu = \mu_1 - \mu_2$ ;  $\mu_1, \mu_2$  to odpowiednio, przenikalność mierzona po czasie  $t_1 = 30$  s i  $t_2 = 1800$  s od momentu ukończenia rozmagnesowania) w funkcji temperatury wygrzewania 1-godzinnego  $T_a$  dla stopów typu nanoperm  $\text{Fe}_{86-x}\text{Nb}_x\text{B}_{14}$

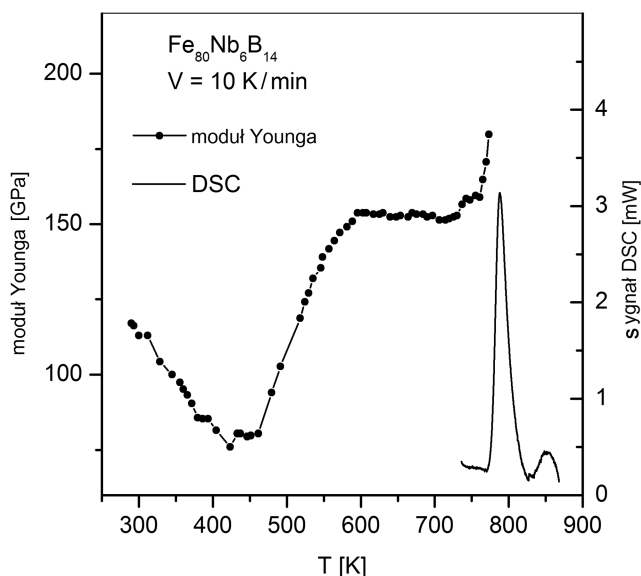
uwagę na fakt, że niestabilności materiałowe po wygrzewaniu optymalizującym praktycznie zanikają, o czym świadczy wartość  $\Delta\mu/\mu(T_{op}) \approx 0$ .

Inną wielkością czułą na zmiany mikrostrukturalne jest moduł Younga, który wyznaczano w obszarze relaksacji strukturalnej w pracy [216], korzystając z metody omówionej w rozdziale 6.1 (rys. 6.2). Otrzymane wyniki przedstawia rys. 7.45, gdzie wykreślono kwadrat częstotliwości drgającej próbki, który jest bezpośrednio proporcjonalny do modułu Younga (por. równanie (6.1.7)). Z rysunku tego wynika, że dla rodziny stopów  $\text{Fe}_{86-x}\text{Nb}_x\text{B}_{14}$ , we wszystkich przypadkach, w zakresie temperatur 300—400 K moduł Younga maleje, co związane jest z koagulacją objętości swobodnych. Dla temperatur  $T_a > 400$  K moduł Younga wzrasta, co świadczy o wzroście oddziaływań między atomami i może być tłumaczone zmniejszaniem się średnich odległości międzyatomowych, jako skutek wygrzewania się objętości swobodnej. W pracy [216] pokazano, że wzrost modułu Younga obserwowany na rys. 7.45 jest aktywowany termicznie, a na energię aktywacji tego procesu otrzymano 0,9 eV. Na rys. 7.46 porównano zmiany modułu Younga i maksimum DSC odpowiadające procesowi nanokrystalizacji dla stopu  $\text{Fe}_{86}\text{Nb}_6\text{B}_{14}$ . Widać, że wzrost modułu Younga jest dwuetapowy — pierwszy etap związany jest z relaksacją strukturalną, a drugi — z nanokrystalizacją.



**Rys. 7.45.** Kwadrat częstotliwości drgającej próbki (proporcjonalny do modułu Younga, por. równanie (6.1.7)) w funkcji temperatury dla stopów typu nanoperm  $\text{Fe}_{86-x}\text{Nb}_x\text{B}_{14}$

Szczegółowe badania procesu wzmocnienia miękkich właściwości magnetycznych w stopach  $\text{Fe}_{86-x}\text{Nb}_x\text{B}_{14}$  podjęto w pracach [213—217]. Na rys. 7.47

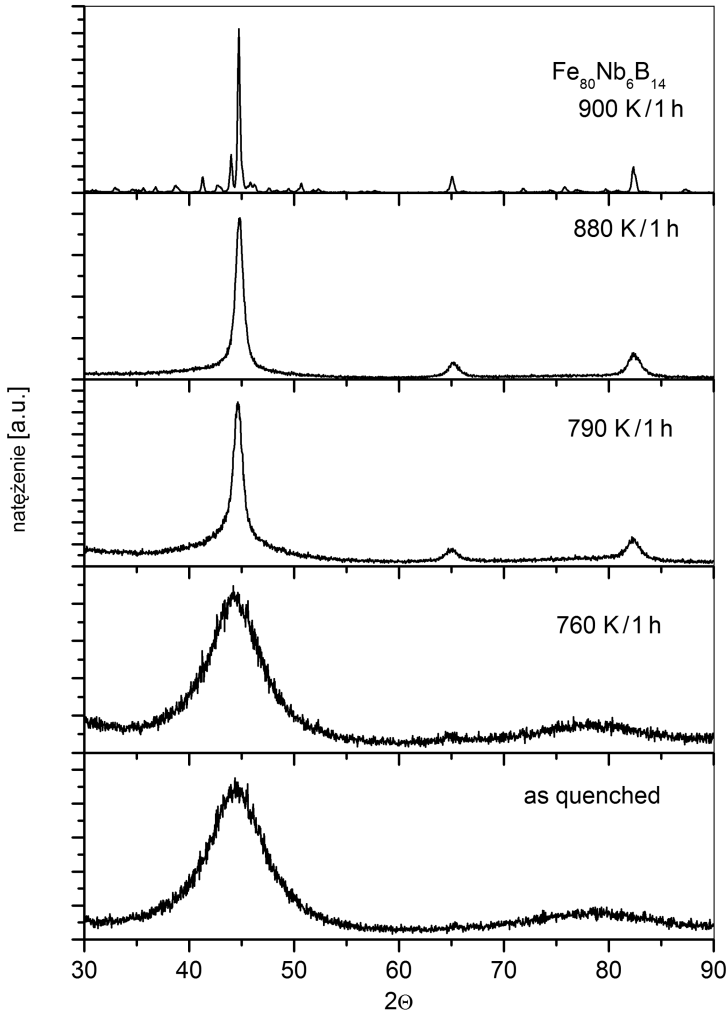


**Rys. 7.46.** Moduł Younga i maksimum DSC odpowiadające procesowi nanokrystalizacji dla stopu  $\text{Fe}_{86}\text{Nb}_6\text{B}_{14}$

przedstawiono przykładowe widma Rtg otrzymane dla stopu  $\text{Fe}_{86}\text{Nb}_6\text{B}_{14}$  po różnych wygrzewaniach. Widma otrzymane dla próbki w stanie wyjściowym i wygrzanej w 760 K/1 h nie różnią się istotnie. Pierwsze linie Rtg świadczące o tworzeniu się nanostruktury  $\alpha\text{Fe}$  zaobserwowano w przypadku próbki wygrzanej w 790 K/1 h. Wyniki te dowodzą bezpośrednio, że wzmocnienia przenikalności magnetycznej z rys. 7.41 nie można wiązać z utworzeniem się nanostruktury  $\alpha\text{Fe}$ .

Rysunek 7.48 obrazuje namagnesowanie nasycenia w funkcji temperatury  $M(T)$ , wyznaczone dla próbek wstępnie wygrzewanych w podwyższonych temperaturach. Takie wstępne wygrzewanie pozwala śledzić zmiany właściwości materiałowych przy różnym zaawansowaniu relaksacji strukturalnej. I tak, z rys. 7.48 wynika, że krzywa  $M(T)$  dla próbki zoptymalizowanej (wstępnie wygrzanej w  $T_a = T_{op} = 700$  K/1 h) zasadniczo nie różni się od krzywej  $M(T)$  wyznaczonej dla stanu wyjściowego. Początkowo namagnesowanie maleje aż do temperatury Curie fazy amorficznej —  $T_C$ . Powyżej tej temperatury materiał jest w stanie paramagnetycznym z namagnesowaniem prawie zerowym. Wzrost namagnesowania, obserwowany w wyższych temperaturach, oczywiście spowodowany jest wydzielaniem się z fazy amorficznej nanoziaren żelaza.

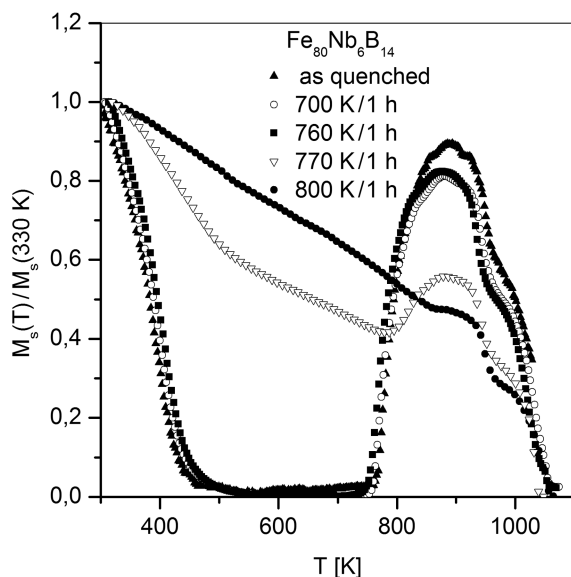
Na uwagę zasługuje fakt, że wstępne wygrzewanie próbki w 700 K/1 h (wygrzewanie optymalizujące — maksimum przenikalności z rys. 7.41) nie powoduje tworzenia się fazy nanokrystalicznej, ponieważ na krzywej z rys. 7.48, powyżej  $T_C$  fazy amorficznej, materiał jest w stanie paramagnetycznym z  $M \approx 0$ .



Rys. 7.47. Widma Rtg otrzymane dla stopu  $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_6\text{B}_{14}$  po różnych wygrzewaniach

Jak wynika z rys. 7.48, nanostruktura  $\alpha\text{Fe}$  tworzy się dopiero podczas wygrzewania wstępnego w 770 K/1 h, ponieważ krzywa  $M(T)$  z rys. 7.48 odpowiadająca tej próbce w przedziale temperatur  $T_C < T < T_x$  nie wykazuje już zerowego namagnesowania. Temperatura Curie dla utworzonych nanoziaren  $\alpha\text{Fe}$  jest o wiele wyższa i wynosi około 1040 K. Wynika z tego, że wzmocnienie przenikalności obserwowane na rys. 7.41 zachodzi w trakcie relaksacji strukturalnej.

Przytoczony wniosek potwierdzają pomiary spektroskopii mössbauerowskiej przeprowadzone dla tych samych próbek stopu  $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_6\text{B}_{14}$  wstępnie wygrzewanych w podwyższonych temperaturach [217]. Na rys. 7.49 zaprezentowano serie

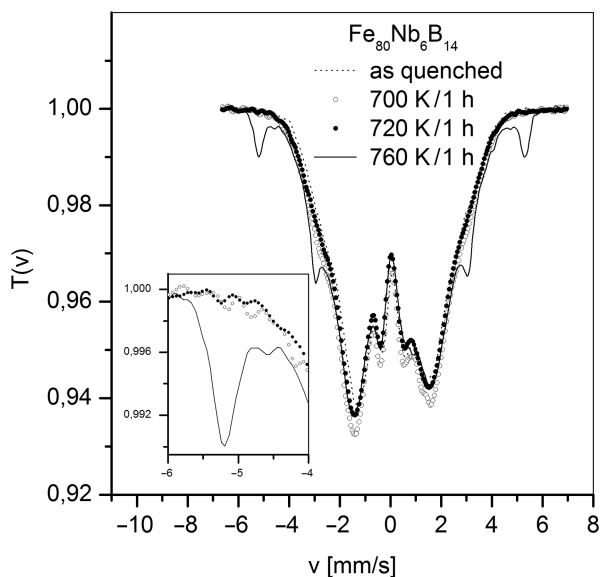


**Rys. 7.48.** Namagnesowanie nasycenia w funkcji temperatury dla próbek stopu  $\text{Fe}_{86}\text{Nb}_6\text{B}_{14}$  po różnych wygrzewaniach wstępnych

widm mössbauerowskich dla próbek w stanie wyjściowym i wygrzewanych w temperaturach 700 K/1 h, 720 K/1 h i 760 K/1 h. W zasadzie wszystkie widma mają typowy dla struktury amorficznej kształt, z tym że widmo otrzymane dla próbki wygrzanej w 760 K/1 h ujawnia początki budowania się tzw. szóstki zeemanowskiej, charakterystycznej dla krystalicznego żelaza. W insecie rys. 7.49 pokazano skrajną linię widma ( $v \approx 5$  mm/s), którą należy wiązać z nanokrystalitami żelaza. Fakt, że linii tej nie obserwuje się w przypadku próbek wygrzanych wstępnie w niższych temperaturach dowodzi, że metodą spektroskopii mössbauerowskiej pierwsze nanokrystality żelaza można zaobserwować w próbkach wygrzanych przez 1 godz. w temperaturze 60 K powyżej temperatury wygrzewania optymalizującego.

Na rys. 7.50 zamieszczono zdjęcia mikrostruktury i odpowiednie obrazy dyfrakcji elektronów otrzymane dla próbek stopu  $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_6\text{B}_{14}$  w stanie *as quenched* i wygrzewanych w 760 K/1 h i 840 K/1 h. Jak widać, wygrzewanie w 760 K/1 h powoduje powstawanie pierwszych nanoziaren żelaza o rozmiarach 2–3 nanometrów, które są wykrywane metodą spektroskopii mössbauerowskiej. Wygrzanie w 840 K/1 h powoduje powstanie dobrze wykształconej nanostruktury  $\alpha\text{Fe}$  ze średnim rozmiarem ziarna wyznaczonym na około 10 nm [213].

Wyniki podobne do zaprezentowanych wcześniej otrzymano w wielu pracach dla innych stopów amorficznych. I tak, w pracy [218], badając rodzinę stopów  $\text{Fe}_{78-x}\text{Nb}_x\text{Si}_{13}\text{B}_9$  ( $x = 0, 2, 4$ ), stwierdzono, że mechanizm wzmocnienia miękkich właściwości magnetycznych zależy nie tylko od składu chemicznego

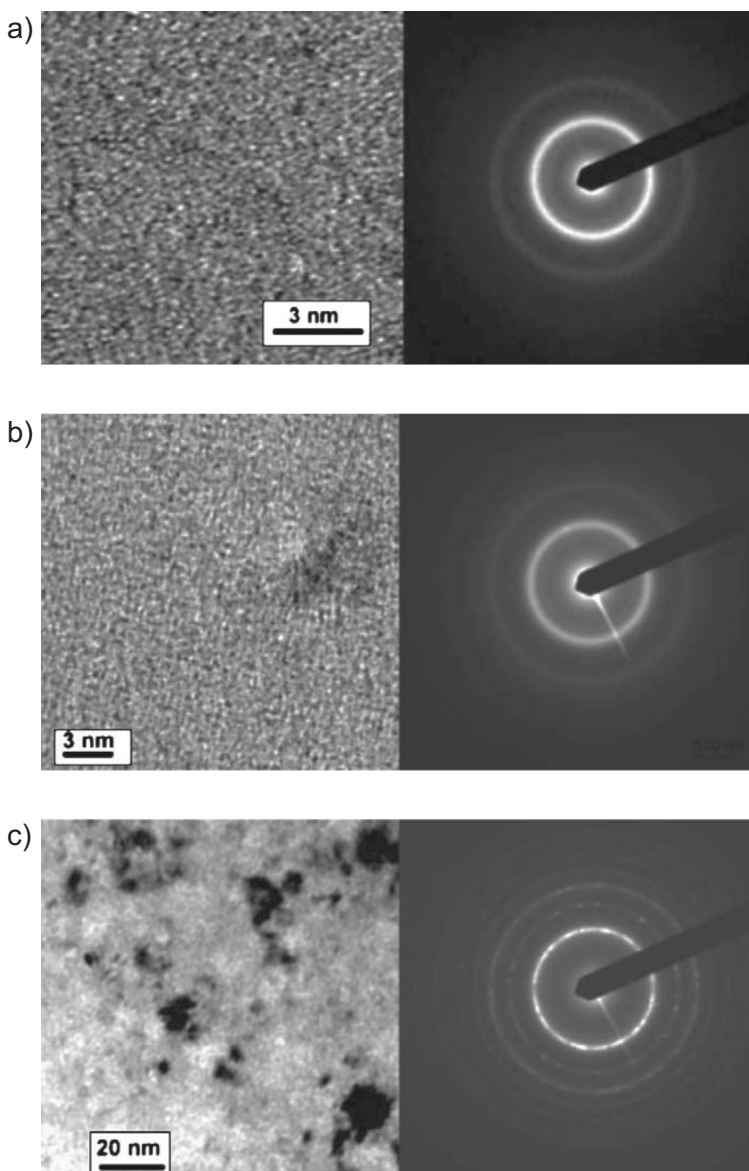


**Rys. 7.49.** Widma mössbauerowskie dla próbek stopu  $\text{Fe}_{86-x}\text{Nb}_x\text{B}_{14}$  wstępnie wygrzewanych w podwyższonych temperaturach

stopu, ale również od parametrów stosowanego wygrzewania (temperatura/czas). Pokazano, że optymalna mikrostruktura w przypadku stosunkowo krótkich czasów wygrzewania, tzn. kilkuminutowych, może już zawierać nanoziarna  $\alpha\text{Fe}(\text{Si})$ . Wynika z tego, że dla tego samego stopu, w zależności od parametrów wygrzewania, wzmocnienie przenikalności można wiązać z fazą amorficzną (czasy wygrzewania godzinowe) lub z fazą nanokrystaliczną (czasy kilkuminutowe i wyższe temperatury). W pracy [218] pokazano także, że sam proces optymalizacji właściwości jest aktywowany termicznie i można mu przypisać energię aktywacji nieco powyżej 1 eV (np. dla stopu  $\text{Fe}_{76}\text{Nb}_2\text{Si}_{13}\text{B}_9$  energia ta wynosi 1,25 eV). W pracach [219—221] badano stopy  $\text{Fe-X-Si-B}$  ( $X = \text{Cr}, \text{Nb}$ ) [219],  $\text{Fe}_{72}\text{Co}_{10}\text{Nb}_6\text{B}_{12}$  [220] lub  $\text{Fe}_{76}\text{X}_2\text{B}_{22}$  ( $X = \text{Cr}, \text{Zr}, \text{Nb}$ ) [221] i stwierdzono, że dla wielu przypadków relaksacja strukturalna prowadzi do wzmocnienia właściwości magnetycznych, a pewne zestawienie takich stopów zawarto w pracy [222].

Zwróćmy jeszcze uwagę na niezwykle istotny fakt związany ze wzmocnieniem miękkich właściwości magnetycznych bez tworzenia się nanostruktury. Chodzi o znany problem kruchości materiałów nanokrystalicznych. Wiadomo, że kruchość materiałów charakteryzujących się mikrostrukturą drobnoziarnistą stanowi ważny problem, a w przypadku materiałów nanokrystalicznych może istotnie ograniczyć możliwości zastosowań praktycznych. Rozwiązaniem może tu być takie dobranie parametrów wygrzewania optymalizującego (temperatura i czas), aby polepszyć właściwości magnetyczne i nie dopuścić do utworzenia

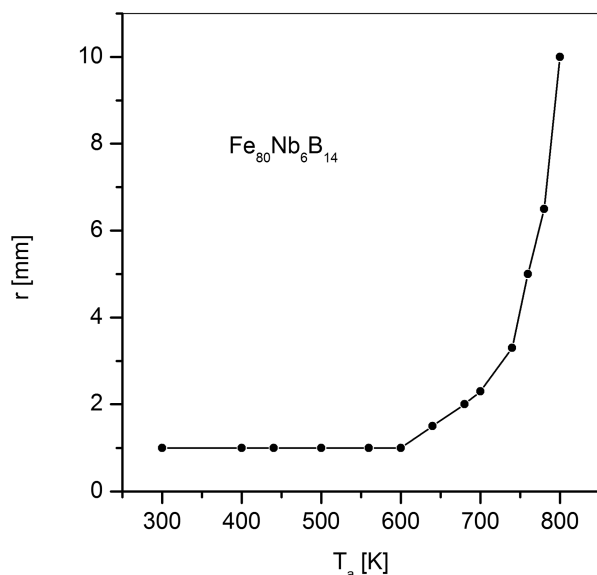




**Rys. 7.50.** Mikrostruktura i obraz dyfrakcji elektronów dla próbek stopu  $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_6\text{B}_{14}$ :  
 a — w stanie *as quenched*, b — 760 K/1 h, c — 840 K/1 h

się nanostruktury. Na rys. 7.51 przedstawiono zmiany kruchości wyznaczone w funkcji temperatury wygrzewania 1-godzinnego dla stopu amorficznego  $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_6\text{B}_{14}$  [217]. Kruchość mierzona jest tu przez pomiar promienia zgięcia taśmy amorficznej o grubości  $25\ \mu\text{m}$  i szerokości 1 cm, przy którym pojawiają się makroskopowe pęknięcia materiału. Zgodnie z rys. 7.51, do tempera-

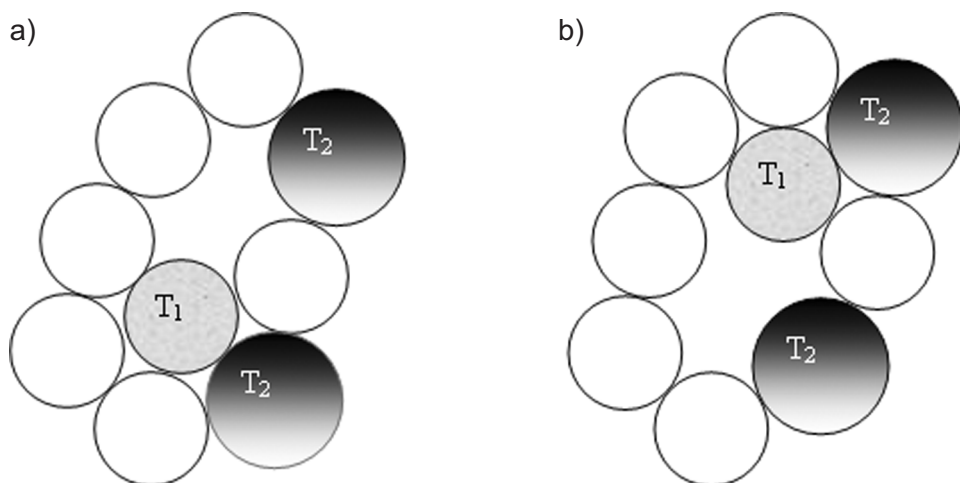
tury wygrzewania  $T_a = 600$  K promień zgięcia wynosi, jak dla stanu amorficznego, około 1 mm. Po wygrzewaniu optymalizującym (700 K/1 h, por. rys. 7.41) promień zgięcia rośnie prawie 2-krotnie, do wartości 2 mm, ale jest to wartość wciąż akceptowalna dla wielu zastosowań. Po wygrzewaniach w temperaturach wyższych, w których tworzy się już nanostruktura  $\alpha\text{Fe}$ , promień zgięcia rośnie nawet 10-krotnie, co w zasadzie dyskwalifikuje materiał, jeśli chodzi o jego zastosowania.



**Rys. 7.51.** Promień zgięcia taśmy amorficznej o grubości 25  $\mu\text{m}$  i szerokości 1 cm, przy którym pojawiają się makroskopowe pęknięcia materiału, wykreślony w funkcji temperatury wygrzewania 1-godzinnego

Podsumowując przedstawione wyniki, należy stwierdzić, że w przypadku wielu stopów amorficznych na bazie żelaza otrzymywanych metodą *melt spinning* relaksacja strukturalna może prowadzić do istotnego wzmocnienia miękkich właściwości magnetycznych. Oczywiście, kluczową rolę w tym procesie odgrywa dyfuzja objętości swobodnej zamrożonej w materiale podczas procesu produkcji. Zgodnie z modelem K r o n m ü l l e r a [223], w mechanizmie relaksacji magnetycznej (dezakomodacji przenikalności magnetycznej) kluczową rolę odgrywają pary atomów w obecności objętości swobodnej, tak jak to przedstawiono na rys. 7.52a. Atom oznaczony jako  $T_1$  tworzy w sąsiedztwie z mikropustką (element objętości swobodnej) parę z atomem  $T_2$ , która oddziałuje z namagnesowaniem w domenie (por. rozdział 2.7). Dyfuzyjny przeskok atomu  $T_1$  przez mikropustkę do pozycji przedstawionej na rys. 7.52b jest rejestrowany na krzywych przenikalności magnetycznej (lub reluktancji) mie-

rzonyj w funkcji czasu po rozmagnesowaniu. Jeżeli dyfuzyjne przeskoki tego typu byłyby niezależne od siebie, co oczywiście nie ma miejsca, to reluktancję magnetyczną opisywałoby równanie (2.7.6). W rzeczywistości przejście od konfiguracji „a” do konfiguracji „b” z rys. 7.52 wymaga co najmniej kilku skorelowanych przejść atomów bezpośrednio sąsiadujących z mikropustką. W rezultacie reluktancja mierzona po rozmagnesowaniu nie będzie opisana prostą funkcją wykładniczą. Problem ten szczegółowo omówiony zostanie później.



**Rys. 7.52.** Dwie możliwe konfiguracje pary atomów  $T_1T_2$  w obecności mikropustki według modelu Kronmüllera [223]

Kilka mechanizmów wyjaśniających efekt wzmocnienia miękkich właściwości magnetycznych, omawiany w niniejszym rozdziale, zaproponowano w pracach [23, 42, 203, 205, 212—218]. Generalnie można je opisać jednym równaniem:

$$\mu(t) \approx \frac{12J_S^2 d_w A^3 kT}{24\mu_0 kT l_w \left( K_1^4 d^6 + \frac{3}{2} \lambda_S \sigma A^3 \right) + p w^2 c l_w \left( 1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right)}, \quad (7.5.1)$$

gdzie:  $J_S$  — magnetyzacja nasycenia,  $d_w$  — grubość ścianek domenowych,  $A$  — stała oddziaływania wymiennego,  $T$  — temperatura,  $l_w$  — szerokość domen magnetycznych,  $K_1$  — stała anizotropii magnetokrystalicznej,  $d$  — średnia średnica nanoziarna,  $\lambda_S$  — współczynnik magnetostrykcji nasycenia,  $\sigma$  — naprężenie,  $p$  — współczynnik zależny od rodzaju ścianek domenowych,  $w$  — lo-

kalna energia oddziaływań Néela (por. równanie 2.7.1),  $c$  — koncentracja mikropustek (por. równanie 2.7.6).

Pierwszy człon w mianowniku równania (7.5.1), proporcjonalny do  $d^6$ , pochodzi z modelu przypadkowego rozkładu stałej anizotropii [197, 210, 211]. Drugi człon, proporcjonalny do współczynnika magnetostrykcji  $\lambda_s$ , opisuje energię magnetosprężystą materiału, której zminimalizowanie zwiększa przenikalność magnetyczną. Trzeci człon, proporcjonalny do stężenia mikropustek  $c$ , odnosi się do energii stabilizacji związanej z obecnością w materiale ferromagnetycznym defektów — w tym przypadku mikropustek (por. równanie (2.7.2)). Na czasową zależność członu relaksacyjnego przyjęto tu, dla uproszczenia, prostą zależność wykładniczą, co odpowiada relaksacji typu Debye'a.

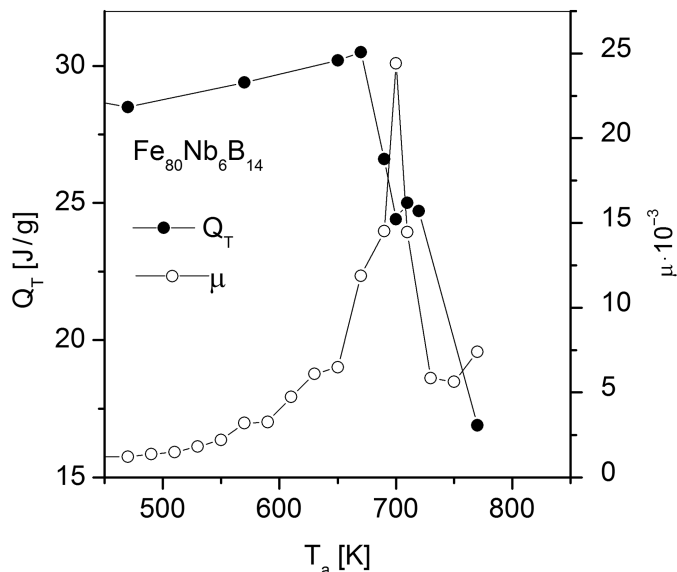
W strukturze amorficznej, dla której  $d = 0$ , istotną rolę odgrywają energia magnetosprężysta oraz energia stabilizacji. Obie te wielkości ulegają istotnym zmianom podczas relaksacji strukturalnej. Sukcesywne wygrzewanie materiału amorficznego, jak to pokazano na rys. 7.41—7.46, prowadzi do wzrostu przenikalności magnetycznej, wygrzewania się mikropustek i związanej z tym redukcji naprężeń wewnętrznych. Naprężenia wewnętrzne towarzyszące strukturze amorficznej w oczywisty sposób związane są z obecnością nadmiarowej objętości swobodnej. Wygrzewanie się mikropustek, które prowadzi do ich anihilacji w ramach TSRO, powoduje również powstawanie pewnego rodzaju lokalnego porządku bliskiego zasięgu w ramach CSRO. W pracy [217] wysunięto hipotezę, że proces relaksacji strukturalnej prowadzi do pojawienia się w materiale amorficznym klasterów żelaza, składających się z kilkudziesięciu do kilkuset atomów Fe o różnym porządku magnetycznym. Takie klasterzy żelaza koherentne z amorficzną osnową obserwowano w pracy [224] metodą rozpraszania neutronów. Zwróćmy także uwagę, że klasterzy Fe mogą również działać jak subnanoziarna, zgodnie z modelem przypadkowego rozkładu stałej anizotropii magnetokrystalicznej. Wtedy wielkość  $d$  w równaniu (7.5.1) oznacza, oczywiście, średni rozmiar klastera magnetycznego.

W świetle przedstawionych argumentów widać, że relaksacja strukturalna w stopach amorficznych na bazie żelaza, w zależności od składu chemicznego stopu i stosowanego wygrzewania, może prowadzić do powstania tzw. zrelaksowanej struktury amorficznej [23, 42, 197, 203—205, 207, 212—223]. Struktura ta, w porównaniu ze stanem wyjściowym (*as quenched*), charakteryzuje się znacznym obniżeniem stężenia nadmiarowej objętości swobodnej oraz redukcją naprężeń wewnętrznych, co sprzyja powstawaniu klasterów żelaza.

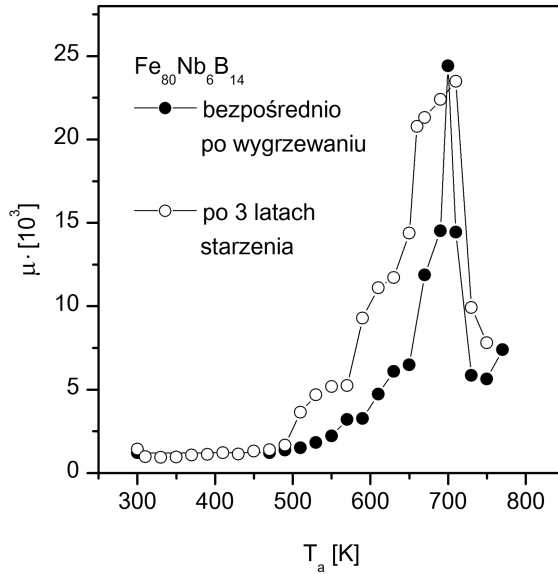
**Zrelaksowana struktura amorficzna.** Właściwości zrelaksowanej struktury amorficznej badano w pracach [225—228]. W pracy [225] dla stopu  $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_6\text{B}_{14}$  wyznaczano ciepło przejścia ze stanu amorficznego do nanokrystalicznego  $Q_T$ , w zależności od stopnia zaawansowania relaksacji strukturalnej. W tym celu badane próbki wstępnie wygrzewano w podwyższonych temperatu-

rach przez 1 godz. i określano krzywe DSC pierwszego etapu krystalizacji (nanokrystalizacji), a ciepło  $Q_T$  oznaczano jako pole pod pikiem DSC. Na rys. 7.53 przedstawiono porównanie przenikalności magnetycznej określonej dla stopu  $Fe_{80}Nb_6B_{14}$  w funkcji temperatury wygrzewania  $T_a$  oraz ciepła  $Q_T$ . Widać, że dla temperatur wygrzewania  $T_a \leq 650$  K ciepło  $Q_T$  niewiele wzrasta, w przypadku  $T_a \geq 650$  K zaś spada dość gwałtownie, z tym że dla obszaru  $700 \leq T_a \leq 720$  K obserwowane jest wyraźne *plateau*. Oznacza to, że w obszarze zrelaksowanej struktury amorficznej (wygrzewanie optymalizujące 700 K/1 h) redystrybucja atomów ma charakter trwały, a zrelaksowana faza amorficzna jest lokalnie stabilna.

Występowanie stanu częściowej równowagi termodynamicznej dla zrelaksowanej fazy amorficznej potwierdzono w pracach [226, 227], gdzie dla różnych stopów amorficznych analizowano krzywe  $\mu(T_a)$  wyznaczone bezpośrednio po wygrzewaniach i po kilkuletnim starzeniu w temperaturze otoczenia. Na rys. 7.54 zaprezentowano dwie krzywe  $\mu(T_a)$  otrzymane dla stopu  $Fe_{80}Nb_6B_{14}$  — jedną bezpośrednio po wygrzewaniach badanych próbek i drugą po 3-letnim starzeniu w temperaturze otoczenia. Jak widać, do temperatury  $T_a = 500$  K starzenie nie ma istotnego wpływu na wartości przenikalności magnetycznej, natomiast w przypadku wyższych temperatur wygrzewania 1-godzinnego, tzn.  $T_a > 500$  K, wpływ ten jest już wyraźny. Na uwagę zasługuje fakt, że we wszystkich przypadkach, aż do  $T_a = 700$  K, starzenie powoduje wzrost wartości  $\mu$ . Wynika z tego,



**Rys. 7.53.** Początkowa przenikalności magnetyczna (pole 0,5 A/m) dla stopu  $Fe_{80}Nb_6B_{14}$  w funkcji temperatury 1-godzinnego wygrzewania  $T_a$  oraz ciepło pierwszego etapu krystalizacji  $Q_T$  (pole pod krzywą DSC)



**Rys. 7.54.** Początkowa przenikalność magnetyczna dla stopu  $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_6\text{B}_{14}$  w funkcji temperatury 1-godzinnego wygrzewania  $T_a$  bezpośrednio po wygrzewaniach i po starzeniu w temperaturze otoczenia przez 3 lata

że przebieg relaksacji strukturalnej sprzyja poprawie miękkich właściwości magnetycznych. Oczywiście, procesy dyfuzyjne uruchomione podczas wygrzewania w wyższych temperaturach są odpowiednio wolniej kontynuowane w temperaturze otoczenia. Najistotniejszy jest jednak fakt, że zrelaksowana faza amorficzna w ciągu trzech lat starzenia nie wykazuje istotnych zmian, co skutkuje tym, że przenikalność magnetyczna dla próbki z optymalną mikrostrukturą nie ulega prawie żadnym zmianom. Z aplikacyjnego punktu widzenia wynik ten jest bardzo ważny ze względu na dyskusowany już problem kruchości.

Wyniki wielu prac [214—222, 225—228], i te zaprezentowane wcześniej, w oczywisty sposób prowadzą do wniosku, że stabilność termodynamiczna zrelaksowanej fazy amorficznej silnie zależy od składu chemicznego stopu. Jeśli promień atomowy dodatku stopowego jest większy od promienia atomowego żelaza (170 pm), to procesy dyfuzyjne w stopie będą spowalniane. Oznacza to, że pierwszy etap krystalizacji (nanokrystalizacja) jako proces kontrolowany przez dyfuzję będzie przesunięty w stronę wyższych temperatur. Sytuacja taka jest korzystna z punktu widzenia równowagi termodynamicznej zrelaksowanej fazy amorficznej. Tworzenie się nanoziaren żelaza jest spowolnione, albo wręcz zatrzymane, i w pewnym przedziale temperatur wygrzewania faza amorficzna może być prawie stabilna. Taką rolę w rodzinie stopów  $\text{Fe}_{86-x}\text{Nb}_x\text{B}_{14}$  ( $2 \leq x \leq 8$ ) odgrywają atomy niobu o promieniu atomowym 210 pm. Trzeba jednak dodać, że zwiększenie stężenia Nb w stopie skutkuje

zmniejszaniem się temperatury Curie fazy amorficznej; dla  $x = 8$   $T_C = 340$  K [214, 215], a więc niewiele przewyższa temperaturę otoczenia. Oczywiście, z aplikacyjnego punktu widzenia wysoka temperatura Curie jest znacznie korzystniejsza, a  $T_C$  w okolicy otoczenia w zasadzie dyskwalifikuje stop jako materiał magnetyczny.

Omówienie właściwości magnetycznych stopów amorficznych z uwzględnieniem zastosowania wygrzewania optymalizującego oraz możliwości aplikacyjnych można znaleźć w pracach [229—247], a z uwzględnieniem krystalizacji (i/lub nanokrystalizacji) na przykład w pracach [248—252] i ewentualnie stanów przedkrystalizacyjnych (końcowy etap relaksacji strukturalnej) — w pracach [253—255]. W pracy [255] pokazano, że dodatek atomów ziemi rzadkiej (Dy, Tb) o dużym zlokalizowanym momencie magnetycznym wprowadzany do stopu  $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$  ( $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$  lub  $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$ ) powoduje pojawienie się dodatkowej lokalnej anizotropii magnetycznej. Skutkuje to drastycznym zmniejszeniem przenikalności magnetycznej (około 5 razy) i pojawieniem się charakterystycznych obszarów struktury domenowej typu *finger-print*.

**Magnetostrykcja.** Wpływ relaksacji strukturalnej na sprzężenie magneto-sprężyste szczegółowo badano w pracy [256]. Dla wielu stopów amorficznych —  $\text{Fe}_{78}\text{B}_{22}$ ,  $\text{Fe}_{76}\text{Nb}_2\text{B}_{22}$ ,  $\text{Fe}_{76}\text{Zr}_2\text{B}_{22}$ ,  $\text{Fe}_{76}\text{Cr}_2\text{B}_{22}$ ,  $\text{Fe}_{86-x}\text{Nb}_x\text{B}_{14}$  ( $x = 2, 4, 6, 8$ ), i  $\text{Fe}_{72}\text{Co}_{10}\text{Nb}_6\text{B}_{12}$  wyznaczano współczynnik magnetostrykcji w funkcji pola magnetycznego dla próbek wygrzewanych przez 1 godz. w temperaturach w zakresie relaksacji strukturalnej. W pomiarach stosowano aparaturę umożliwiającą pomiar odkształcenia próbki z rozdzielczością rzędu 10 nm (czujnik pomiaru odległości pracujący w podczerwieni).

Dla ciał izotropowych współczynnik magnetostrykcji liniowej (nazywany też magnetostrycją Joule'a) wyraża się następująco [227, 257—259]:

$$\lambda = \frac{\Delta l}{l} = \frac{1}{3}\omega + \frac{3}{2}\lambda_s \left( \cos^2 \alpha - \frac{1}{3} \right), \quad (7.5.2)$$

gdzie:  $\Delta l$  jest zmianą długości próbki, spowodowaną przyłożeniem pola magnetycznego,  $l$  — długością próbki przed przyłożeniem pola,  $\alpha$  — kątem między kierunkiem mierzonego odkształcenia próbki a kierunkiem przyłożonego pola. Współczynniki  $\lambda_s$  i  $\omega$  oznaczają odpowiednio współczynnik magnetostrykcji nasycenia i współczynnik magnetostrykcji objętościowej. Jeśli kierunek pola magnetycznego pokrywa się z kierunkiem mierzonego odkształcenia, to wyznaczany współczynnik magnetostrykcji nosi nazwę magnetostrykcji równoległej  $\lambda_{\parallel}$  i, zgodnie z równaniem (7.5.2), dla  $\alpha = 0$  mamy:

$$\lambda_{\parallel} = \frac{1}{3}\omega + \lambda_s. \quad (7.5.3)$$

Jeśli natomiast kierunek, w którym mierzone jest odkształcenie, i kierunek pola zewnętrznego tworzą kąt prosty —  $\alpha = \pi/2$  — to odpowiedni współczynnik nosi nazwę magnetostrykcji prostopadłej  $\lambda_{\perp}$ ; z równania (7.5.2) mamy wtedy:

$$\lambda_{\perp} = \frac{1}{3}\omega - \frac{1}{2}\lambda_S. \quad (7.5.4)$$

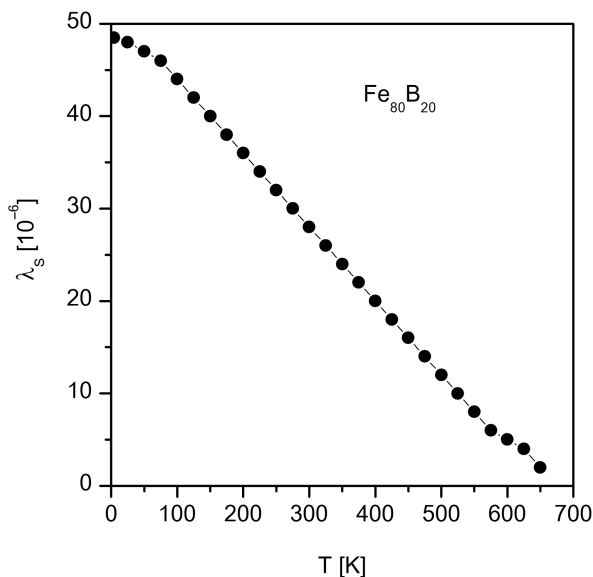
Równania (7.5.3) i (7.5.4) można łatwo rozwiązać ze względu na  $\omega$  i  $\lambda_S$ , co daje:

$$\lambda_S = \frac{2}{3}(\lambda_{\parallel} - \lambda_{\perp}) \quad (7.5.5)$$

i

$$\omega = (\lambda_{\parallel} + 2\lambda_{\perp}). \quad (7.5.6)$$

Na rys 7.55 przedstawiono temperaturową zależność magnetostrykcji nasycenia, otrzymaną dla stopu amorficznego  $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$  w pracach [257, 260]. Widać, że ze wzrostem temperatury współczynnik  $\lambda_S$  silnie maleje, co może oznaczać dwojakie zmiany — 1) sprzężenie magnetosprężyste zależy od temperatury

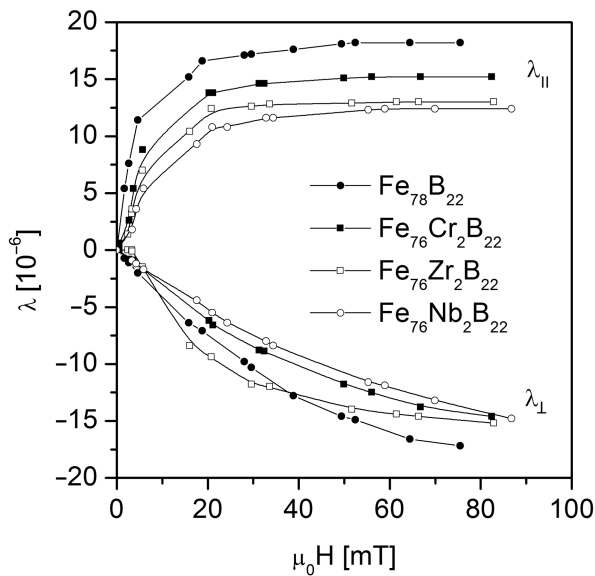


**Rys. 7.55.** Współczynnik magnetostrykcji nasycenia w funkcji temperatury dla stopu amorficznego  $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$  [257, 260]

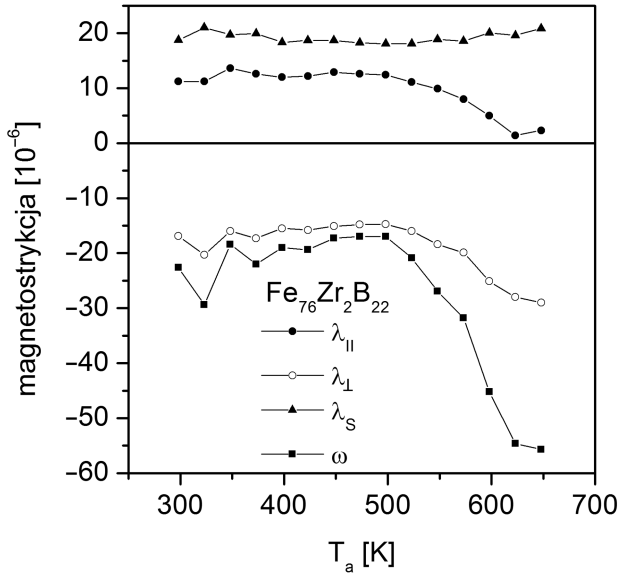


i/lub 2) współczynnik  $\lambda_s$  zależy od stanu zaawansowania relaksacji strukturalnej. W celu zbadania możliwości drugiej w pracy [256] zaproponowano izotermiczne pomiary magnetostrykcji w 300 K dla próbek wygrzewanych w podwyższonych temperaturach, czyli o różnym stopniu zaawansowania relaksacji strukturalnej.

Na rys. 7.56 przedstawiono współczynniki  $\lambda_{\parallel}$  i  $\lambda_{\perp}$  wyznaczone w pracy [256] dla różnych stopów amorficznych w funkcji przyłożonego pola magnetycznego. Widać, że  $\lambda_{\parallel}$  nasyca się już w polach rzędu  $\mu_0 H = 40$  mT, a  $\lambda_{\perp}$  — dopiero przy polach rzędu 80 mT. Ujemne wartości  $\lambda_{\perp}$  oznaczają, że badany materiał zmniejsza swe wymiary w kierunku prostopadłym do przyłożonego pola. Na rys. 7.57 zaprezentowano współczynniki  $\lambda_{\parallel}$  i  $\lambda_{\perp}$  oraz  $\lambda_s$  i  $\omega$  liczone z równań (7.5.5) i (7.5.6) w funkcji temperatury wygrzewania 1-godzinnego dla stopu  $\text{Fe}_{76}\text{Zr}_2\text{B}_{22}$ . Łatwo zauważyć, że współczynniki  $\lambda_{\parallel}$  (dodatni) i  $\lambda_{\perp}$  (ujemny) do temperatury  $T_a = 500$  K są, z dokładnością pomiarową, stałe, a w przypadku wyższych temperatur wygrzewania silnie maleją. Podobnie zachowuje się magnetostrykcja objętościowa  $\omega$ . Na szczególną uwagę zasługuje fakt, że magnetostrykcja nasycenia  $\lambda_s$  jest stała w całym zakresie temperatur wygrzewania. Oznacza to, że zmiany  $\lambda_{\parallel}$  i  $\lambda_{\perp}$  są z sobą tak skorelowane, że współczynnik  $\lambda_s$ , liczony z równania (7.5.5), jest stały. Konsekwencją tej korelacji jest wniosek, że  $\lambda_s$  nie zależy od stopnia zaawansowania relaksacji strukturalnej. Podobne wyniki uzyskano dla wszystkich badanych stopów.



**Rys. 7.56.** Współczynniki magnetostrykcji  $\lambda_{\parallel}$  i  $\lambda_{\perp}$  wyznaczone dla różnych stopów amorficznych w funkcji przyłożonego pola magnetycznego



**Rys. 7.57.** Współczynniki magnetostrykcji w funkcji temperatury wygrzewania 1-godzinnego dla stopu amorficznego  $\text{Fe}_{76}\text{Zr}_2\text{B}_{22}$

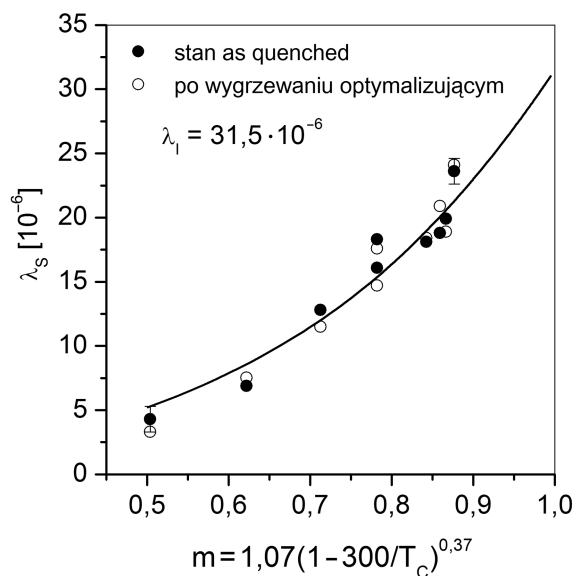
Dobrze wiadomo, że magnetostrykcja jako taka związana jest z energią anizotropii przez odkształcenie i w ramach modelu zlokalizowanego ferromagnetyka [257] może być wyrażona za pomocą spinowych (momenty magnetyczne) funkcji korelacyjnych [256—259, 261, 262]. I tak, magnetostrykcja objętościowa  $\omega$  wyrażana jest przez dwujonowe, izotropowe funkcje  $\langle S_i S_j \rangle$ , a magnetostrykcja  $\lambda_s$  — przez jednojonowe funkcje  $\langle (S_i^z)^2 \rangle$  i dwujonowe  $\langle S_i^z S_j^z \rangle$ . W tym podejściu można otrzymać analityczne wyrażenie na temperaturową zależność magnetostrykcji nasycenia  $\lambda_s$ , które ma postać:

$$\lambda_s = \lambda_{\text{I}5/2}(L^{-1}(m)) + \lambda_{\text{II}}m^2, \quad (7.5.7)$$

gdzie  $I_{5/2}(L^{-1}(m))$  jest zmodyfikowaną hiperboliczną funkcją Bessela,  $L$  — funkcją Langevina,  $m$  — namagnesowaniem zredukowanym ( $M(T)/M(0)$ ), a stałe  $\lambda_{\text{I}}$  i  $\lambda_{\text{II}}$  opisują odpowiednio — wkład jednojonowych i dwujonowych funkcji korelacyjnych do całkowitego  $\lambda_s$ . Zastosowanie równania (7.5.7) do omawianego problemu wymaga znajomości temperaturowej zależności namagnesowania zredukowanego. Wykonując pomiary namagnesowania w funkcji temperatury ( $2 \text{ K} \leq T \leq 1000 \text{ K}$ ) dla wielu badanych stopów, w pracy [256] pokazano, że w przedziale  $0,5 \leq T/T_C \leq 0,95$  namagnesowanie zredukowane  $m$  można opisać empiryczną relacją:

$$m = 1,05(1 - T/T_C)^{0,37}, \quad (7.5.8)$$

co pozwala na analizę danych doświadczalnych na podstawie równania (7.5.7). Na rys. 7.58 zaprezentowano punkty doświadczalne  $\lambda_S$  wyznaczone w temperaturze 300 K dla próbek w stanie wyjściowym (*as quenched*) i po wygrzewaniu optymalizującym (koniec relaksacji strukturalnej), razem z dopasowaną krzywą liczoną według równania (7.5.7). Widać, że dobre dopasowanie (zgodne z analizą błędów pomiarowych) otrzymano dla  $\lambda_I = 31,5 \cdot 10^{-6}$  i  $\lambda_{II} = 0$ . Oznacza to, że w stopach amorficznych na bazie żelaza magnetostrykcja  $\lambda_S$  jest głównie określona przez jednojonowe funkcje korelacyjne, z natury krótkozasięgowe, a korelacje dwujonowe nie odgrywają w mechanizmie magnetostrykcji żadnej roli.

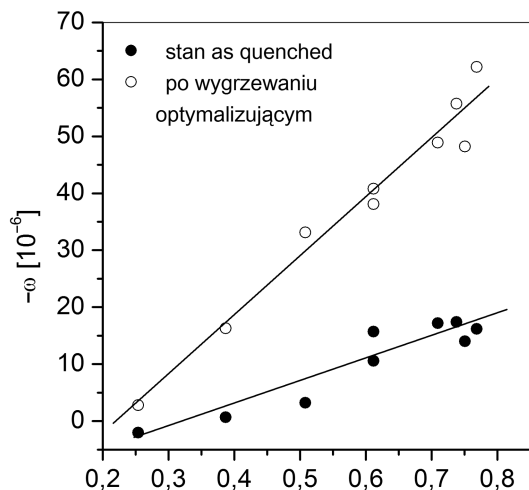


**Rys. 7.58.** Współczynnik magnetostrykcji  $\lambda_S$  wyznaczony w temperaturze 300 K dla próbek różnych stopów amorficznych w stanie wyjściowym (*as quenched*) i po wygrzewaniu optymalizującym (koniec relaksacji strukturalnej); krzywa ciągła jest liczona według równania (7.5.7) z  $\lambda_I = 31,5 \cdot 10^{-6}$  i  $\lambda_{II} = 0$ .

Dane z rys 7.58 sugerują, że wartości  $\lambda_S$  mierzone w 300 K, dla różnych stopów amorficznych, są całkowicie określone przez wartości zredukowanego namagnesowania nasycenia  $m$  w 300 K. Z kolei zmiany  $m$  w 300 K wynikają z różnych temperatur Curie badanych ferromagnetyków. Na uwagę zasługuje fakt, że dodatki stopowe w ilości nieprzekraczającej 28 %at. nie zmieniają istotnie jednojonowych funkcji korelacyjnych. Jednojonowy charakter magnetostrykcji w stopach amorficznych na bazie żelaza stwierdzano w kilku pracach, np. [261], ale istotnym wynikiem pracy [256] jest ustalenie, że ani relaksacja strukturalna (objętość nadmiarowa i naprężenia wewnętrzne), ani dodatki stopowe nie zmieniają jednojonowych funkcji korelacyjnych. Zatem bezpośrednio po-

miary temperaturowe  $\lambda_s$  (takie, jak przedstawione na rys. 7.55) ujawniają tylko temperaturową zależność sprzęgnięcia magnetoelastycznego i nie są zaburzane przez zmieniające się z temperaturą stężenie objętości nadmiarowej i poziom naprężeń wewnętrznych.

Na rys. 7.59 przedstawiono współczynnik magnetostrykcji objętościowej  $\omega$ , wyznaczony dla różnych stopów amorficznych w stanie wyjściowym i po wygrzewaniu optymalizującym w funkcji kwadratu namagnesowania zredukowanego  $m$ . Zależność typu  $\omega \propto m^2$  wynika z dwujonowego, długozasięgowego charakteru magnetostrykcji objętościowej. Z rys. 7.59 widać, że punkty układają się na dwóch liniach prostych, co potwierdza relację  $\omega \propto m^2$ . Ponadto jasne jest, że nachylenie linii prostych z rys. 7.58 silnie zależy od stanu zaawansowania relaksacji strukturalnej, a więc od stężenia objętości nadmiarowej i poziomu naprężeń wewnętrznych w materiale. Podkreślimy, zgodnie z rys. 7.59, że współczynnik magnetostrykcji objętościowej wyznaczony dla zrelaksowanej struktury amorficznej może być nawet 3-krotnie większy od swej wartości wyznaczonej dla stanu wyjściowego.



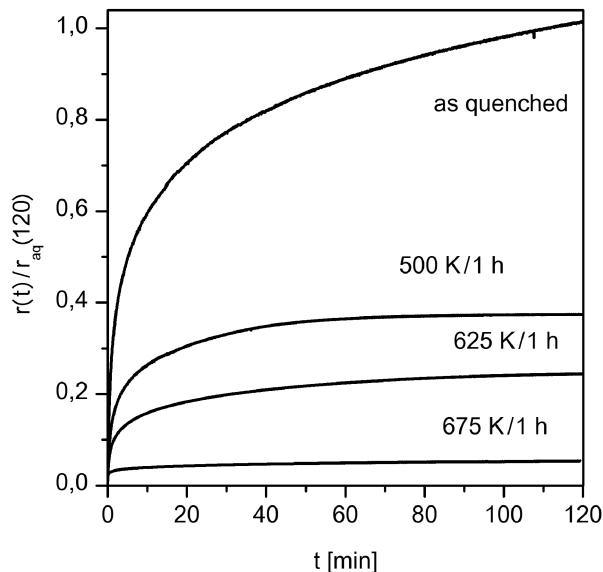
$$m^2 = [1,07 (1 - 300/T_c)^{0,37}]^2$$

**Rys. 7.59.** Współczynnik magnetostrykcji objętościowej wyznaczony w temperaturze 300 K dla próbek różnych stopów amorficznych w stanie wyjściowym (*as quenched*) i po wygrzewaniu optymalizującym (koniec relaksacji strukturalnej)

Reasumując, współczynniki magnetostrykcji  $\lambda_{||}$  (dodatnie) i  $\lambda_{\perp}$  (ujemne) w stopach amorficznych na bazie żelaza silnie maleją ze wzrostem stopnia zaawansowania relaksacji strukturalnej (wygrzewanie się objętości swobodnych i redukcja naprężeń wewnętrznych). Współczynnik magnetostrykcji nasycenia

$\lambda_S$  jest nieczuły na stopień zaawansowania relaksacji strukturalnej (stężenie mikropustek i naprężenia wewnętrzne) i może być przypisany jednojonowym funkcjom korelacyjnymi  $\langle (S_i^z)^2 \rangle$ , które nie zależą od dodatku stopowego (do 28 %at.). Współczynnik magnetostrykcji objętościowej  $\omega$  silnie zależy od stopnia zaawansowania relaksacji strukturalnej, czyli od stężenia mikropustek i naprężeń wewnętrznych w materiale badań, i może być przypisany długozasięgowym, dwujonowym funkcjom korelacyjnym  $\langle S_i S_j \rangle$ , co wynika z liniowej zależności  $\omega$  od kwadratu namagnesowania zredukowanego.

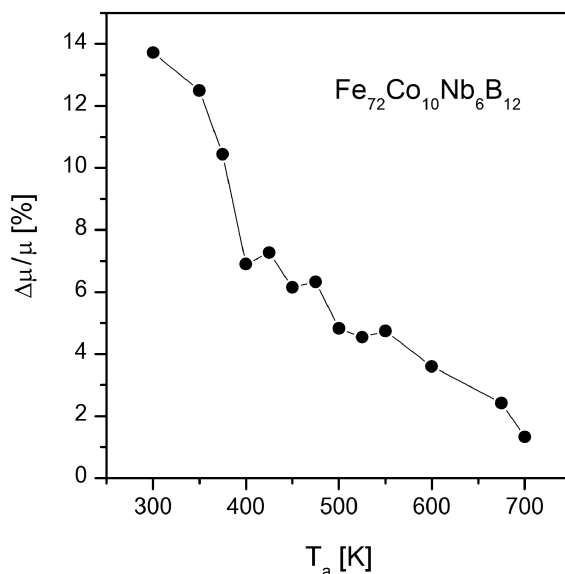
**Zastosowanie modelu Coupling.** Wspomniano już, że dyfuzja w materiałach amorficznych, w obszarze relaksacji strukturalnej, powinna być traktowana jak dyfuzja w układach skorelowanych. Elementarny przeskok dyfundującego atomu z jednej pozycji równowagowej (por. rys. 7.52a) do drugiej, równoważnej (rys. 7.52b), wymaga co najmniej kilku skorelowanych przesunięć atomów sąsiednich. Oczywiście, tę samą sytuację można rozumieć tak, że to mikropustka przechodzi ze stanu zobrazonego na rys. 7.52a do stanu z rys. 7.52b, ponieważ dyfuzja mikropustki zawsze jest związana z przemieszczaniem się sąsiednich atomów. Niezależnie od tego, jak rozumieć elementarny przeskok dyfuzyjny, wydaje się jasne, że ze względu na korelacje modelem właściwym do opisu relaksacji magnetycznej w ferromagnetycznych stopach amorficznych jest model Coupling, szczegółowo omówiony w rozdziale 5. Analizę



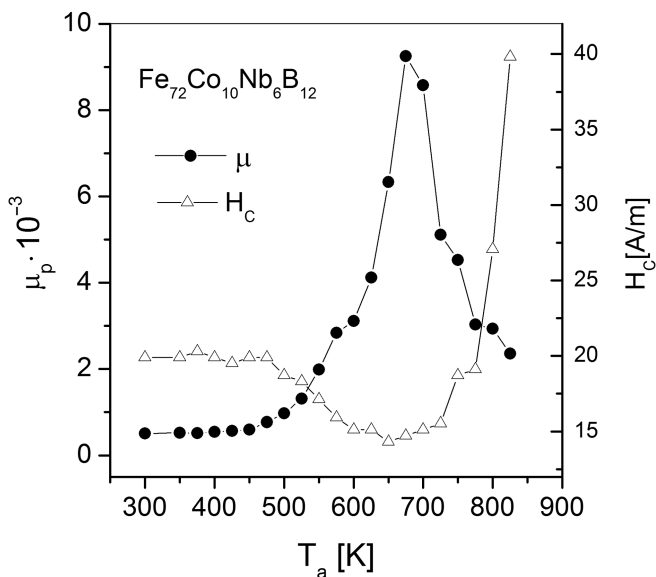
**Rys. 7.60.** Znormalizowane krzywe reluktancji magnetycznej, mierzonej (po rozmagnesowaniu) w 300 K, dla próbek stopu amorficznego  $\text{Fe}_{72}\text{Co}_{10}\text{Nb}_6\text{B}_{12}$  wygrzewanych w podwyższonych temperaturach przez 1 godz.

krzywych doświadczalnych, przeprowadzoną na podstawie tego modelu, zaprezentowano w pracach [225, 263].

Rysunek 7.60 ilustruje serię krzywych reluktancji magnetycznej  $r(t)$  mierzonych w temperaturze otoczenia, po rozmagnesowaniu, w przypadku próbek stopu amorficznego  $\text{Fe}_{72}\text{Co}_{10}\text{Nb}_6\text{B}_{12}$  wygrzewanych w podwyższonych temperaturach przez 1 godz. Wygrzewania takie pozwalają — jak podkreślano wcześniej — analizować wpływ zaawansowania relaksacji strukturalnej na właściwości materiałowe. Z rysunku tego wynika, że największe niestabilności czasowe reluktancji obserwuje się dla próbek w stanie *as quenched*. Ze wzrostem temperatury wygrzewania globalne natężenie relaksacji maleje, co przedstawiono na rys. 7.61, gdzie wykreślono wielkość  $\Delta\mu/\mu$  ( $\Delta\mu = \mu_1 - \mu_2$ ;  $\mu_1, \mu_2$  — odpowiednio — przenikalność mierzona po czasie  $t_1 = 30$  s i  $t_2 = 1800$  s od momentu ukończenia rozmagnesowania) w funkcji temperatury wygrzewania 1-godzinnego  $T_a$ . Krzywe — przenikalność w funkcji  $T_a$  —  $\mu(T_a)$  oraz pole koercji  $H_C(T_a)$  otrzymane dla tego stopu zaprezentowano na rys. 7.62. Widać, że wygrzewanie optymalizujące  $T_a = T_{\text{op}} = 675$  K/1 h powoduje mniej więcej 15-krotny wzrost przenikalności magnetycznej w stosunku do stanu wyjściowego, a pole koercji spada od wartości około 20 A/m do 15 A/m.



**Rys. 7.61.** Wielkość  $\Delta\mu/\mu$  ( $\Delta\mu = \mu_1 - \mu_2$ ;  $\mu_1, \mu_2$  — odpowiednio, przenikalność mierzona po czasie  $t_1 = 30$  s i  $t_2 = 1800$  s od momentu ukończenia rozmagnesowania) w funkcji temperatury wygrzewania 1-godzinnego  $T_a$  dla stopu amorficznego  $\text{Fe}_{72}\text{Co}_{10}\text{Nb}_6\text{B}_{12}$



**Rys. 7.62.** Początkowa przenikalność magnetyczna i pole koercji wyznaczone w temperaturze 300 K dla próbek amorficznego stopu  $\text{Fe}_{72}\text{Co}_{10}\text{Nb}_6\text{B}_{12}$  wygrzewanych przez 1 godz. w temperaturach  $T_a$

Analizę numeryczną krzywych reluktancji magnetycznej  $r(t)$  przedstawionych na rys. 7.60 prowadzono, na podstawie modelu Coupling, z wykorzystaniem równania:

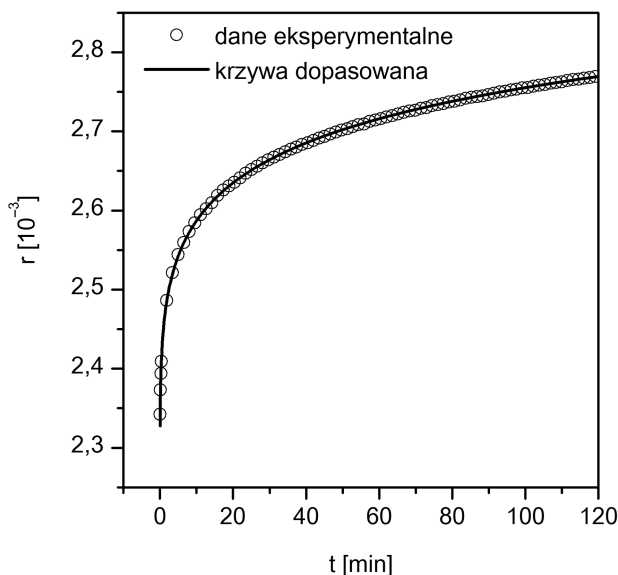
$$r(t) = I\{1 = \exp[-(t / \tau)^{1-n}]\} + at + r_0, \quad (7.5.9)$$

gdzie  $I$  jest natężeniem procesu,  $\tau$  — czasem relaksacji stosującym się do relacji Arrheniusa (równanie 2.4.1), parametr  $n$  — tzw. parametrem sprzęgnięcia układu (por. równania (5.5) i (5.7)), ograniczonym do przedziału 0—1. Prosta  $at + r_0$  opisuje składową nieodwracalną relaksacji magnetycznej z wartością reluktancji w zerze  $r_0$  i współczynnikiem nachylenia  $a$ . Oczywiście, że dla dostatecznie długiego czasu reluktancja  $r(t)$  opisuje tylko składową nieodwracalną relaksacji strukturalnej.

Stosując standardową metodę dopasowania krzywej teoretycznej (równanie 7.5.9) do punktów doświadczalnych, która opiera się na minimalizacji kwadratowych odchyłek między punktami doświadczalnymi a teoretycznymi, można wyznaczyć parametry modelu teoretycznego. W omawianym przypadku parametrami dopasowanymi są: natężenie procesu  $I$ , czas relaksacji  $\tau$ , parametr sprzęgnięcia  $n$  oraz parametry  $a$  i  $r_0$ .

Na rys. 7.63 przedstawiono przykładowe porównanie dopasowanej krzywej teoretycznej i punktów doświadczalnych wyznaczonych w temperaturze pokojowej w przypadku próbki w stanie *as quenched*. Jakość dopasowania — zgod-

ność krzywej teoretycznej i punktów doświadczalnych, jest wystarczająco dobra, tzn. zgodna z analizą błędów pomiarowych. Oznacza to, że obserwowany proces, silnie niewykładniczy, można opisać pojedynczą krzywą (7.5.9) z czterema parametrami.

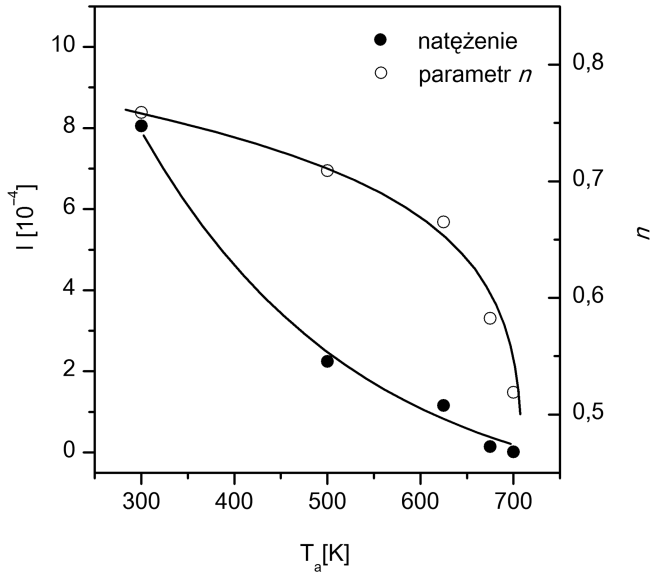


**Rys. 7.63.** Krzywa eksperymentalna  $r(t)$  dla stopu amorficznego  $\text{Fe}_{72}\text{Co}_{10}\text{Nb}_6\text{B}_{12}$  w stanie *as quenched* i krzywa teoretyczna liczona z zastosowaniem równania 7.5.9

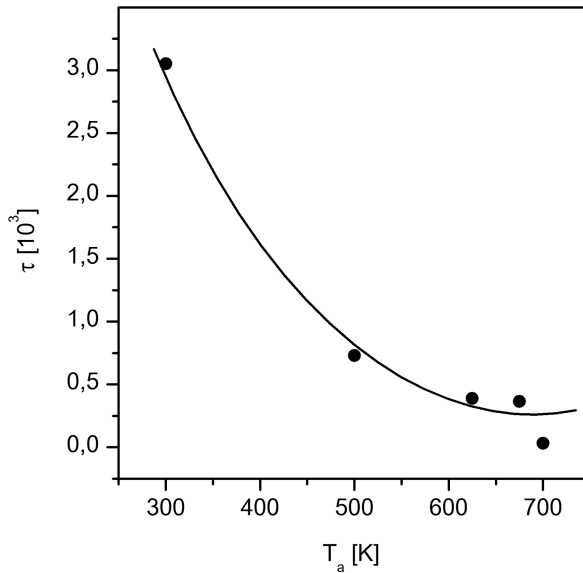
Na rys. 7.64 i 7.65 zaprezentowano odpowiednio — natężenie procesu relaksacyjnego  $I$  i parametr sprężenia  $n$  oraz czas relaksacji  $\tau$ , wykreślone w funkcji temperatury wygrzewania 1-godzinnego  $T_a$ . Widać, że wszystkie trzy parametry zdecydowanie maleją wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania, czyli ze wzrostem stopnia zaawansowania relaksacji strukturalnej. Malenie  $I$  świadczy o wygrzewaniu się objętości nadmiarowej (mikropustek) i naprężeń wewnętrznych podczas wstępnego wygrzewania. Zauważmy jednak, że charakter malenia natężenia relaksacji i parametru sprężenia jest zupełnie inny. Parametr  $n$  ostro spada dopiero od temperatury wygrzewania  $T_a = 600$  K (wygrzewanie optymalizujące 675 K/1 h), co oznacza istotny zanik korelacji w procesie dyfuzji podczas budowania się zrelaksowanej struktury amorficznej. Z rys. 7.65 wynika również, że procesowi temu towarzyszy zanik długoczasowych składowych widma czasów relaksacji tak, że dominujące stają się procesy krótkoczasowe.

W podsumowaniu powtórzmy raz jeszcze, że proces relaksacji strukturalnej w amorficznych stopach ferromagnetycznych na bazie żelaza polega na sukcesywnym zaniku objętości nadmiarowej i uwalnianiu się naprężeń wewnętrznych.





**Rys. 7.64.** Natężenie procesu relaksacyjnego  $I$  i parametr sprzężenia  $n$  wykreślone w funkcji temperatury wygrzewania 1-godzinnego  $T_a$  (stopnia zaawansowania relaksacji strukturalnej) dla stopu amorficznego  $\text{Fe}_{72}\text{Co}_{10}\text{Nb}_6\text{B}_{12}$



**Rys. 7.65.** Czas relaksacji  $\tau$  wyznaczony w temperaturze 300 K dla stopu amorficznego  $\text{Fe}_{72}\text{Co}_{10}\text{Nb}_6\text{B}_{12}$  w funkcji temperatury wygrzewania 1-godzinnego  $T_a$  (stopnia zaawansowania relaksacji strukturalnej)

Dodatki stopowe, jak np. Nb, opóźniają procesy dyfuzyjne i przesuwają krystalizację (nanokrystalizację) do wyższych temperatur. Tym samym może się utworzyć termodynamicznie stabilna lub prawie stabilna zrelaksowana struktura amorficzna. W przypadku takiej struktury obserwuje się silne wzmocnienie miękkich właściwości magnetycznych materiału, co można tłumaczyć pojawianiem się klastrów żelaza w strukturze amorficznej. Przenikalność, w stosunku do stanu wyjściowego, wzrasta nawet ponad 20-krotnie, a pole koercji istotnie spada do wartości poniżej 1 A/m. Niestabilności czasowo-temperaturowe charakterystyczne dla stanu *as quenched* są dla tej fazy zredukowane prawie całkowicie, a udział korelacji w procesie dyfuzji — istotnie ograniczony. Wynika to wprost z analizy krzywych reluktancji magnetycznej  $r(t)$ , przeprowadzonej zgodnie z modelem Coupling. Mechanizmy tłumaczące obserwowane wzmocnienie przenikalności dobrze opisuje równanie (7.5.1), w którym uwzględniono energię magnetokrystaliczną, magnetosprężystą oraz energię stabilizacji związaną z obecnością defektów typu mikropustki.

Współczynnik magnetostrykcji nasycenia  $\lambda_s$ , związany z jednojonowymi funkcjami korelacyjnymi typu  $\langle (S_i^z)^2 \rangle$ , dla amorficznych stopów na bazie żelaza nie zależy od stanu zaawansowania relaksacji strukturalnej. Oznacza to, że współczynnik ten jest niezależny od stężenia mikropustek i poziomu naprężeń wewnętrznych w materiale. Współczynnik magnetostrykcji objętościowej  $\omega$ , związany z długozasięgowymi dwujonowymi funkcjami korelacyjnymi typu  $\langle S_i S_j \rangle$ , silnie zależy od stężenia mikropustek zamrożonych w procesie produkcji.



## Literatura

- [1] M. Toda, R. Kubo, N. Saito: *Fizyka statystyczna. 1: Mechanika statystyczna stanów równowagowych*. Warszawa, PWN, 1991.
- [2] R. Kubo, M. Toda, N. Hashitsume: *Fizyka statystyczna. 2: Mechanika statystyczna stanów nierównowagowych*. Warszawa, PWN, 1991.
- [3] K. Zalewski: *Wykłady z termodynamiki fenomenologicznej i statystycznej*. Warszawa, PWN, 1978.
- [4] C. Kittel: *Wstęp do fizyki ciała stałego*. Warszawa, PWN, 1999.
- [5] H. Ibach, H. Lüth: *Fizyka ciała stałego*. Warszawa, PWN, 1996.
- [6] P. Wilkes: *Fizyka ciała stałego dla metaloznawców*. Warszawa, PWN, 1979.
- [7] Ch.A. Wert, R.M. Thomson: *Fizyka ciała stałego*. Warszawa, PWN, 1974.
- [8] J. Klamut, K. Durczewski, J. Sznajd: *Wstęp do fizyki przejść fazowych*. Wrocław—Warszawa—Kraków—Gdańsk, Wydawnictwo PAN, Zakład Narodowy im. Ossolińskich, 1979.
- [9] R.S. Ingarden, A. Jamiołkowski: *Elektrodynamika klasyczna*. Warszawa, PWN, 1980.
- [10] A.S. Nowick, B.S. Berry: *Anelastic relaxation in crystalline solids*. New York—London, Academic Press, 1972.
- [11] L.D. Landau, E.M. Lifszyc: *Teoria sprężystości*. Warszawa, PWN, 1993.
- [12] D. Stauffer, H.E. Stanley: *Od Newtona do Mandelbrota*. Warszawa, WNT, 1996.
- [13] M. Hetmańczyk: *Podstawy nauki o materiałach*. Gliwice, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, 1996.
- [14] L.A. Dobrzański: *Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo*. Warszawa, WNT, 2004.
- [15] J. Massalski: *Fizyka dla inżynierów. Cz. 1: Fizyka klasyczna*. Warszawa, WNT, 2005.
- [16] J. Massalski: *Fizyka dla inżynierów. Cz. 2: Fizyka współczesna*. Warszawa, WNT, 2005.

- [17] D. Halliday, R. Resnick, J. Walker: *Podstawy fizyki*. Cz. 1—5. Warszawa, PWN, 2005.
- [18] R.M. Bozorth: *Ferromagnetism*. New York, IEEE Press, 1993.
- [19] A. Chełkowski: *Fizyka dielektryków*. Warszawa, PWN, 1979.
- [20] F. Kremer, A. Schönhalz (eds.): *Broadband Dielectric Spectroscopy*. Berlin—Heidelberg, Springer-Verlag, 2003.
- [21] J.M. Ziman: *Wstęp do teorii ciała stałego*. Warszawa, PWN, 1979.
- [22] J. Rasek: *Kinetyka zjawisk wydzielania i rozpuszczania w roztworach stałych  $\alpha$ Fe-N/C*. Katowice, Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, 1983.
- [23] J. Rasek: *Wybrane zjawiska dyfuzyjne w metalach krystalicznych i amorficznych*. Katowice, Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, 2000.
- [24] H. Rawa: *Podstawy elektromagnetyzmu*. Warszawa, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, 1996.
- [25] S. Nair, A. Banerjee, *Physical Review B*, 48, 094408 (2003).
- [26] S. Miga, J. Dec, W. Kleemann, *Review of Scientific Instruments*, 78, 033902 (2007).
- [27] G. Haneczok: *Wzajemne oddziaływanie atomów roztworu międzywęzłowego w metalach o strukturze bcc*. Katowice, Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, 1998.
- [28] V. Balakrishnan, S. Dattagupta, G. Venkataraman, *Philosophical Magazine*, A 37, 65 (1978).
- [29] J. Eisenberg, B.C. Eu, *Annual Review of Materials Science*, 6, 335 (1976).
- [30] R. Schaller, G. Fantozzi, G. Gremaud (eds.): *Mechanical Spectroscopy Q-1*, 2001. Vol. 366—368. Uetikon—Zuerich, TTP, 2001.
- [31] S. Dattagupta: *Relaxation Phenomena in Condensed Matter Physics*. Orlando—San Diego—New York, Academic Press Inc., 1987.
- [32] A. Lasia: *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*. Sherbrooke Québec, Université de Sherbrooke, 2005.
- [33] L.B. Magala: *Mechanical Spectroscopy — Fundamentals*. *Solid State Phenomena*, 89, 1 (2003).
- [34] L. Néel, *Journal de Physique et le Radium*, 12, 339 (1951).
- [35] L. Néel, *Journal de Physique et le Radium*, 13, 249 (1952).
- [36] J.W. Moroń: *Wstęp do fizyki metali*. Katowice, Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, 1980.
- [37] R. Kuśka, J.W. Moroń, *Physica Status Solidi (a)*, 66, 149 (1981).
- [38] R. Kuśka, J.W. Moroń, *Physica Status Solidi (a)*, 66, 431 (1981).
- [39] R. Kuśka, *Physica Status Solidi (a)*, 88, 151 (1985).
- [40] G. Haneczok, R. Kuśka, J. Rasek, J.W. Moroń, *Scripta Metallurgica*, 17, 303 (1983).
- [41] H.J. Blythe, H. Kronmüller, A. Seger, F. Waltz, *Physica Status Solidi (a)*, 181, 233 (2000).
- [42] G. Haneczok, J. Rasek, *Defect and Diffusion Forum*, 188—190, 3—20 (2001).
- [43] G.H.J. Watenaar, G.V.H. Wilson, D.H. Chaplin, S.J. Campbell, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 89, 13 (1990).
- [44] H. Kronmüller, *Philosophical Magazine B*, 48, 127 (1983).

- [45] W. Ciurzyńska, G. Haneczok, J. Zbrozczyk, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 189, 384 (1998).
- [46] R. Andrejco, P. Vojtanik, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 16, 3745 (2004).
- [47] R. Andrejco, P. Vojtanik, R. Varga, H. Sassik, R. Grössinger, *Physica Status Solidi (a)*, 201, 1463 (2004).
- [48] A. Chrobak, G. Chełkowska, G. Haneczok, P. Kubik, Ł. Madej, *Acta Physica Polonica A*, 115, 396 (2009).
- [49] P. Vojtanik, R. Andrejco, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 342, 1 (2004).
- [50] P. Vojtanik, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 304, 159 (2006).
- [51] M. Hasiak, M. Miglierini, J. Kaleta, J. Zbrozczyk, E. Zschech, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 320, 783 (2008).
- [52] J.L. Bocquet, G. Brebec, Y. Limoge: *Diffusion in Metals and Alloys*. In: *Physical Metallurgy*. Vol. 1. Amsterdam, North-Holland, 1996.
- [53] J. Philibert: *Atom Movements, Diffusion and Mass Transport in Solids*. Paris, Les Editions de Physique, 1991.
- [54] B.C. Bokszejn, C.Z. Bokszejn, A.A. Zuchowickij: *Termodinamika i kinetyka dyfuzji w twierdych ciałach*. Moskwa, Mietałurgija, 1974.
- [55] D.Ž. Manning: *Kinetika dyfuzji atomów w krystalach*. Moskwa, Mir, 1975.
- [56] Ch.A. Wert: *Diffusion*. Chicago, Illinois, University of Chicago, 1985.
- [57] D. Bergner, *Metalurgia i Odlewnictwo*, 12, 379 (1986).
- [58] E. Fromm, G. Hörz, *International Metals Reviews*, 5—6, 258 (1980).
- [59] T. Pang: *Metody obliczeniowe w fizyce*. Warszawa, PWN, 2001.
- [60] R. Cantelli, *Materials Science and Engineering A*, 442, 5 (2006).
- [61] G. Haneczok, *Philosophical Magazine*, 78, 845 (1998).
- [62] G. Haneczok, *Journal of Molecular Liquids*, 86, 273—277 (2000).
- [63] M. Weller, *Materials Science and Engineering A*, 442, 21 (2006).
- [64] *Proceedings of the 15-th International Conference on Internal Friction and Mechanical Spectroscopy*. ICIFMS-15. Eds. A.V. Granato, G. Gremaud, F.M. Mazzolai, J. Eckert. *Materials and Engineering A*, vol. 521—522 (2009).
- [65] F. Cordero, *Physical Review B*, 47, 7674 (1993).
- [66] S. Dattagupta, R. Balakrishnan, R. Ranganathan, *Journal of Physics F: Metal Physics*, 12 1345 (1982).
- [67] K.L. Ngai, A.K. Jonsher, G.T. White, *Nature*, 277, 185 (1979).
- [68] A.K. Rajagopal, K.L. Ngai, R.W. Rendell, S. Teitler, *Physica* 149A, 358 (1988).
- [69] M. Suzuki, R. Kubo, *Journal of the Physical Society of Japan*, 24, 51 (1968).
- [70] X.S. Guan, Y. Nishizawa, K. Okamura, H. Numakura, M. Koiwa, *Materials Science and Engineering A*, 370 73 (2004).
- [71] C.R. Grandini, M.R. Capelli, O. Florencio, H. Fejima, J.A.R. Jordão, *Journal de Physique IV*, 6, C8-119 (1996).
- [72] R. Kohlrausch, *Annale der Physics (Leipzig)*, 12, 393 (1847).
- [73] G. Williams, D.C. Watts, *Transaction Faraday Society*, 66, 80 (1970).
- [74] K. Funke, *Berichte Bunsenges Physical Chemistry*, 95, 955 (1991).

- [75] K.L. Ngai, R. Richter, A. Blumen (eds.): *Disorder Effects on Relaxation Processes*. Heidelberg, Springer-Verlag, 1994.
- [76] K.L. Ngai, A.K. Jonsher, G.T. White, *Nature*, 277, 185 (1979).
- [77] A.K. Rajagopal, F.W. Wiegel, *Physica*, 127A, 218 (1984).
- [78] A.K. Rajagopal, K.L. Ngai, R.W. Rendell, S. Teitler, *Physica* 149A, 358 (1988).
- [79] E.W. Montrol, J.T. Bendler, *Journal of Statistical Physics*, 34, 129 (1984).
- [80] K.L. Ngai, C.T. White, *Physical Review B*, 20, 2475 (1979).
- [81] K.L. Ngai, *Comments Solidi State Physics*, 9, 129 (1979).
- [82] J. Colmednero, A. Arbe, A. Alegria, *Physical Review Letters*, 71, 2603—2606 (1993).
- [83] J. Colmednero, A. Arbe, G. Goddens, B. Frick, C. Mijangos, H. Reinecke, *Physical Review Letters*, 78, 1928—1931 (1997).
- [84] K.L. Ngai, L.B. Magalas, *Material Science Forum*, 119—121, 49 (1993).
- [85] K.L. Ngai, Y.N. Wang, L.B. Magalas, *Journal of Alloys and Compounds*, 211—212, 327 (1994).
- [86] Y. Wang, M. Gu, L. Sun, K.L. Ngai, *Physical Review B*, 50, 3525 (1994).
- [87] *Disorder Effects on Relaxation Processes*. Eds. K.L. Ngai, R. Richter, A. Blumen. Heidelberg, Springer-Verlag, 1994.
- [88] G. Haneczok, M. Weller, *Journal de Physique IV*, 6, C8-703 (1996).
- [89] K. Funke, R.D. Banhatti, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 353, 3845 (2007).
- [90] K.L. Ngai, K. Grzybowska, A. Grzybowski, E. Kaminska, K. Kaminski, M. Paluch, S. Capaccioli, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354, 5085 (2008).
- [91] Q.P. Kong, W.B. Jiang, Y. Shi, P. Ciu, Q.A. Fang, M. Winning, *Materials Science and Engineering A*, 521—522, 128 (2009).
- [92] S. Etienne, S. Elkoun, L. David, L.B. Magalas, *Solid State Phenomena*, 89, 31 (2003).
- [93] L.B. Magalas, A. Piłat, *Solid State Phenomena*, 115, 299 (2006).
- [94] L.B. Magalas, M. Majewski, *Solid State Phenomena*, 137, 15 (2008).
- [95] L.B. Magalas, *Solid State Phenomena*, 115, 7 (2006).
- [96] M. Weller, E. Török, *Journal de Physique*, 48, C8-371 (1987).
- [97] A. Riviere, J. Woigard, *Materials Science Forum*, 119—121, 125 (1993).
- [98] M. Weller, G. Haneczok, J. Diehl, *Physica Status Solidi (b)*, 172, 145 (1992).
- [99] J. Dec, S. Miga, Z. Trybuła, K. Kaszyńska, W. Kleemann, *Journal of Applied Physics* 107, 094102 (2010).
- [100] F. Waltz, *Journal of Applied Physics*, 3, 313 (1974).
- [101] H.J. Blythe, H. Kronmüller, A. Seger, F. Waltz, *Physica Status Solidi (a)*, 181, 233 (2000).
- [102] R. Grössinger, H. Sassik, D. Holzer, N. Pillmayr, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 254—255, 7—13 (2003).
- [103] R.I. Joseph, E. Shlömann, *Journal of Applied Physics*, 36, 5 (1962).

- [104] M. Nabiałek, J. Zbroszczyk, J. Olszewski, M. Hasiak, W. Ciurzyńska, K. Sobczyk, J. Świerczek, J. Kaleta, A. Łuniewska, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 320, e787 (2008).
- [105] P. Vojtanik, R. Andrejco, R. Varga, *Physical Review B*, 70, 052407 (2004).
- [106] M. Hasiak, M. Miglierini, J. Kaleta, J. Zbroszczyk, E. Zschech, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 320 e783 (2008).
- [107] J.L. Snoek, *Physica*, 6, 591 (1939).
- [108] J.L. Snoek, *Physica*, 8, 711 (1941).
- [109] J.L. Snoek, *Physica*, 9, 862 (1942).
- [110] C. Zener, *Physical Review*, 74, 639 (1948).
- [111] M. Weller, *Journal de Physique*, 44, C9-63 (1983).
- [112] G. Haneczok, T. Poloczek, J.W. Moróń, *Journal of the Less Common Metals*, 98, 33 (1984).
- [113] G. Haneczok, M. Weller, *Journal of the Less Common Metals*, 159, 269 (1990).
- [114] M. Weller, G. Haneczok, J. Diehl, *Physica Status Solidi (b)*, 172, 145 (1992).
- [115] G. Haneczok, M. Weller, J. Diehl, *Physica Status Solidi (b)*, 172, 557 (1992).
- [116] G. Haneczok, M. Weller, J. Diehl, *Material Science Forum*, 119—121, 101 (1993).
- [117] G. Haneczok, M. Weller, J. Diehl, *Journal Alloys and Compounds*, 211, 71 (1994).
- [118] S. Dattagupta, *Journal of Physics F: Metal Physics*, 12, 1363 (1982).
- [119] S.F. Edwards, R.C. Jones, *Journal of Physics A*, 9, 1595 (1976).
- [120] K.H. Fischer, *Physica Status Solidi (b)*, 116, 357 (1983).
- [121] K.H. Fischer, *Physica Status Solidi (b)*, 130, 13 (1985).
- [122] S.F. Edwards, P.W. Anderson, *Journal of Physics F: Metal Physics*, 5, 965 (1975).
- [123] W. Kintzel, K.H. Fischer, *Solid State Communication*, 23, 687 (1977).
- [124] S. Kirkpatrick, D. Sherington, *Physical Review B*, 17, 4384 (1978).
- [125] M. Suzuki, R. Kubo, *Journal of the Physical Society of Japan*, 24, 51 (1968).
- [126] L.H. Almeida, C.R. Grandini, J.P.B. Machado, D. Rodrigues Jr., *Material Science and Engineering A*, 412, 230—234 (2005).
- [127] L.H. Almeida, C.R. Grandini, R. Carami, *Materials Science and Engineering A*, 521—522, 59 (2009).
- [128] M.S. Blanter, I.S. Golovin, H.R. Sinning, *Materials Science and Engineering A*, 442, 133 (2006).
- [129] X.S. Guan, Y. Nishizawa, K. Okamura, H. Numakura, M. Koiwa, *Materials Science and Engineering A*, 370 73 (2004).
- [130] R.P. Krupitzer, C.J. Szczepanski, R. Gibala, *Materials Science and Engineering A*, 521—522, 43 (2009).



- [131] T.C. Niemeier, C.R. Grandini, O. Florencio, *Materials Science and Engineering A*, 396, 285 (2005).
- [132] H. Numakura, K. Niski, *Materials Science and Engineering A*, 521—522, 34 (2009).
- [133] H. Saitoh, N. Yoshinaga, K. Ushioda, *Acta Materialia*, 52, 1255 (2004).
- [134] S.M. Teus, V.N. Shyvanuk, V.G. Gavriljuk, *Acta Materialia*, 54, 377 (2006).
- [135] Fuxing Yin, Liming Yu, Dehai Ping, *Materials Science and Engineering A*, 521—522, 372 (2009).
- [136] C. Zener, *Transactions AIME*, 152, 122 (1943).
- [137] C. Zener, *Physical Review*, 71, 34 (1946).
- [138] B.S. Berry, J.L. Orehotsky, *Acta Metallurgica*, 16, 683 (1968).
- [139] D.P. Seraphim, A.S. Nowick, *Acta Metallurgica*, 9, 85 (1961).
- [140] I.S. Golovin, A. Riviere, *Materials Science and Engineering A*, 442, 86—91 (2006).
- [141] I.S. Golovin, A. Riviere, *Intermetallics*, 14, 570—577 (2006).
- [142] J.S. Juan, M.L. N6, J. Lacaze, B. Viguier, D. Fournier, *Materials Science and Engineering A*, 442, 492—495 (2006).
- [143] P. Simas, J.S. Juan, M.L. N6, *Materials Science and Engineering A*, 521—522, 73—76 (2009).
- [144] I.S. Golovin, A. Riviere, *Materials Science and Engineering A*, 521—522, 67—72 (2009).
- [145] I.S. Golovin, H. Neuhäuser, S.A.T. Redfern, H.R. Sinning, *Materials Science and Engineering A*, 521—522, 55—58 (2009).
- [146] J. Henning, D. Mari, R. Schaller, *Materials Science and Engineering A*, 521—522, 47—51 (2009).
- [147] H.R. Salva, A.A. Ghilarducci, S.S. Seiro, G. Leyva, R. Sánchez, *Physica B*, 384, 62—64 (2006).
- [148] Q. Wang, F. Han, G. Hao, J. Wu, *Materials Letters*, 59, 3284—3286 (2005).
- [149] M. Weller, *Journal of Materials Education*, 1, 17, 1—32 (1995).
- [150] M. Weller, *Journal of Materials Education*, 2, 17, 33—77 (1995).
- [151] K.R. Shin, Y.G. Ko, D.H. Shin, *Materials Letters*, 64, 2714—2717 (2010).
- [152] D. Gutknecht, J. Chevalier, V. Gamier, G. Fantozzi, *Journal of the European Ceramic Society*, 27, 1547—1552 (2007).
- [153] R. Dittmann, E. Mecher, A. Schmalzl, T. Kuretzky, *Dental Materials*, 265, e49 (2010).
- [154] P.F. Manicone, P.R. Iommetti, L. Raffaelli, *Journal of Dentistry*, 35, 819—826 (2007).
- [155] J.E. Kwon, S.H. Lee, H.N. Lim, H.S. Kim, *Dental Materials*, 25, e42 (2009).
- [156] B. Stadlinger, M. Henning, U. Eckelt, E. Kuhlisch, R. Mai, *International Journal of Oral & Maxillofacial Surgery*, 39, 585—592 (2010).
- [157] W. Att, M. Takeuchi, T. Suzuki, K. Kubo, M. Anpo, T. Ogawa, *Biomaterials*, 30, 1273—1280 (2009).

- [158] C.Y.K. Lung, E. Kukk, T. Hagerth, J.P. Matinlinna, *Applied Surface Science*, 257, 1228—1235 (2010).
- [159] Y. Zhang, H. Yin, A. Wang, C. Liu, L. Yu, T. Jiang, Y. Hang, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 71, 1458—1486 (2010).
- [160] M. Tang, H. Liu, W. Li, L. Zhu, *Materials Letters*, 65, 413—415 (2011).
- [161] S. Kim, K. Hwang, *Materials Science and Applications*, 2, 1—5 (2011).
- [162] R. Shen, S.N. Shafrir, C. Miao, M. Wang, J.C. Lambropoulos, *Journal of Colloid and Interface Science*, 342, 49—56 (2010).
- [163] M. Weller, H. Schubert, *Journal of American Ceramic Society*, 69, 573 (1986).
- [164] M. Weller, *Zeitschrift für Metallkunde*, 84, 381 (1993).
- [165] M. Weller, B. Damson, A. Lakki, *Journal of Alloys and Compounds*, 310, 47 (2000).
- [166] J. Kondoh, H. Shiota, *Journal of Materials Science*, 21, 643—645 (2002).
- [167] J. Kondoh, H. Shiota, *Journal of Materials Science*, 38, 3689—3694 (2003).
- [168] G. Haneczok, M. Weller, *Journal of the Less-Common Metals*, 159, 269—276 (1990).
- [169] M. Weller, A. Chatterjee, G. Haneczok, H. Clemens, *Journal of Alloys and Compounds*, 310, 134 (2000).
- [170] M. Weller, A. Chatterjee, G. Haneczok, E. Arzt, F. Appel, H. Clemens, *Zeitschrift für Metallkunde*, 92, 1019 (2001).
- [171] M. Weller, A. Chatterjee, G. Haneczok, H. Clemens, *Defect and Diffusion Forum*, 194—199, 589 (2000).
- [172] M. Weller, M. Hirscher, E. Schweizer, H. Kronmüller, *Journal de Physique* 6, C8-231 (1996).
- [173] A. Lakki, R. Herzog, M. Weller, H. Schubert, C. Reetz, O. Görke, M. Kilo, G. Borchardt, *J. European Ceramics Society*, 20, 285 (2000).
- [174] M. Kilo, M. Weller, G. Borchardt, B. Damson, S. Weber, S. Scherrer, *Defect and Diffusion Forum*, 194—199, 1039 (2000).
- [175] M. Kilo, M. Weller, G. Borchardt, *Defect and Diffusion Forum*, 203—205, 285 (2002).
- [176] G. Schöck, E. Bisogni, E. Shyne, *Acta Metallurgica*, 12, 1466 (1964).
- [177] G. Haneczok, M. Weller, *Materials Science and Engineering A*, 370, 209—212 (2004).
- [178] T.F. Nonnenmacher, W.G. Glöckle, *Philosophical Magazine Letters*, 64, 89 (1991).
- [179] T.F. Nonnenmacher, J.D.F. Nonnenmacher, *Acta Physica Hungarica*, 66, 145 (1989).
- [180] H. Clemens, *Zeitschrift für Metallkunde*, 86, 814 (1995).
- [181] F. Appel, *Intermetallics*, 9, 907—914 (2001).
- [182] F. Appel, *Materials Science and Engineering A*, 317, 115—127 (2001).
- [183] F. Appel, M. Oehring, R. Wagner, *Intermetallics*, 8, 1283—1312 (2000).

- [184] H. Clemens, H. Kestler, *Advanced Engineering Materials*, 2, 551—570 (2000).
- [185] A. Bartels et al.: *Defect Properties and Related Phenomena in Intermetallic Alloys*. Eds. E.P. George et al. MRS Vol. 753, BB3.3 (2003).
- [186] S. Bystrzanowski, A. Bartels, H. Clemens, R. Gerling, F.P. Schimansky, H. Kestler, G. Dehm, G. Haneczok, M. Weller: *Creep of  $\gamma$ -TiAl Sheet Material with a High Niobium Content*, *TSM Meeting March 2—6, 2003, San-Diego, USA*. The Minerals Metals & Materials Society, 2003, s. 431—436.
- [187] Y.W. Kim, *Journal of Metalurgy*, 46, 30ff (1994).
- [188] M. Weller, H. Clemens, G. Haneczok, G. Dehm, A. Bartels, S. Bystrzanowski, R. Gerling, E. Arzt, *Philosophical Magazine Letters*, 84, 383—393 (2004).
- [189] M. Weller, G. Haneczok, H. Kestler, H. Clemens, *Materials Science and Engineering A*, 370, 234—239 (2004).
- [190] M. Weller, A. Chatterjee, G. Haneczok, E. Arzt, F. Appel, H. Clemens, *Zeitschrift für Metallkunde*, 92, 1019—1025 (2001).
- [191] M. Weller, A. Chatterjee, G. Haneczok, H. Clemens, *Defect and Diffusion Forum*, 194—199, 589—594 (2001).
- [192] M. Weller, A. Chatterjee, G. Haneczok, F. Appel, H. Clemens: *Mechanical Properties of  $\gamma$ -TiAl-based Alloys at Elevated Temperatures*. In: *Proceedings of Materials Research Society Fall Meetings, November 27—29, 2000, Boston, Massachusetts USA, High-Temperatures Ordered Intermetallics Alloys IX*. Eds. J.H. Schneibel, K.J. Hemker, R.D. Noebe, S. Handa, G. Sauthoff. 2000, s. 771—776.
- [193] M. Weller, A. Chatterjee, G. Haneczok, H. Clemens, *Journal of Alloys and Compounds*, 310, 134—138 (2000).
- [194] M. Weller, H. Clemens, G. Dehm, G. Haneczok, S. Bystrzanowski, A. Bartels, R. Gerling, E. Arzt: *Internal Friction of a High-Nb Gamma-TiAl-Based Alloy with Different Microstructures*. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 842, 13.1. (2005).
- [195] M. Weller, H. Clemens, G. Haneczok, *Materials Science and Engineering A*, 442, 138—141 (2006).
- [196] Ch. Herzig, T. Przeorski, Y. Mishin, *Intermetallics*, 7, 389 (1999).
- [197] M.E. McHenry, M. Willard, D.E. Laughlin: *Amorphous and Nanocrystalline Materials for Applications as Soft Magnets*. *Progress in Materials Science*, 44 (1999) 291—433.
- [198] Y. Yoshizawa, S. Oguma, K. Yamauchi, *Journal of Applied Physics*, 64, 6044 (1988).
- [199] A. Makino, T. Hatani, Y. Naitoh, T. Bitoh, A. Inoue, *IEEE Transactions on Magnetics*, 33, 3793 (1977).
- [200] X. Liang, T. Kulik, J. Ferenc, B. Xu, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 308, 227 (2007).
- [201] J. Zbroszczyk, A. Młyńczyk, J. Olszewski, W. Ciurzyńska, M. Hasiak, R. Kolano, J. Lelątko, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 304, e727 (2006).

- [202] R. Hasegawa, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 304, 187 (2006).
- [203] J. Rasek: *Materiały amorficzne i ich właściwości*. W: *W kręgu krystalografii i nauki o materiałach*. Red. J. Barcik. Katowice, Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, 2002.
- [204] T. Kulik: *Nanokrystaliczne materiały magnetycznie miękkie otrzymane przez krystalizację szkieł metalicznych*. Warszawa, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, 1998.
- [205] G. Haneczok, J. Rasek, *Prace Komisji Nauk Technicznych PAU*, 3, 27 (2009).
- [206] G. Haneczok, R. Wroczyński, P. Kwapuliński, A. Chrobak, Z. Stokłosa, J. Rasek, *Journal of Materials Processing Technology*, 209, 2356 (2009).
- [207] R. Zallen: *Fizyka ciał amorficznych*. Warszawa, PWN, 1994.
- [208] C.A. Schuch, T.C. Hufnagel, U. Ramamurty, *Acta Materialia*, 55, 4067 (2007).
- [209] B. Zegrodnik, G. Haneczok, J. Rasek, *Archiwum nauki o materiałach*, 15, 161 (1994).
- [210] G. Herzer, L.K. Varga, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 215—216, 506 (2000).
- [211] G. Herzer, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 157—158, 133 (1996).
- [212] T. Naojara, *Philosophical Magazine Letters*, 78, 229 (1998).
- [213] A. Chrobak, D. Chrobak, G. Haneczok, P. Kwapuliński, Z. Kwolek, M. Karolus, *Materials Science and Engineering A*, 382, 401 (2004).
- [214] G. Haneczok, A. Chrobak, P. Kwapuliński, Z. Stokłosa, J. Rasek, N. Wójcik: *Optimization of Soft Magnetic Properties in the  $Fe_{86-x}Nb_xB_{14}$  Amorphous Alloys*. In: *International Conference on Soft Magnetic Materials, SMM'16, Düsseldorf, 9—12 September, 2003*. Verlag Stahleisen GmbH 2004, s. 603—608.
- [215] A. Chrobak: *Optymalizacja właściwości magnetycznych w stopach amorficznych typu nanoperm*. Praca doktorska, Uniwersytet Śląski, 2005.
- [216] P. Kwapuliński, A. Chrobak, G. Haneczok, Z. Stokłosa, J. Rasek, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 304, e654 (2006).
- [217] G. Haneczok, J.E. Frąckowiak, A. Chrobak, P. Kwapuliński, J. Rasek, *Physica Status Solidi (a)*, 202, 2574 (2005).
- [218] G. Badura, J. Rasek, Z. Stokłosa, P. Kwapuliński, G. Haneczok, J. Lelątko, L. Pająk, *Journal of Alloys and Compounds*, 436, 43 (2007).
- [219] Z. Stokłosa, P. Kwapuliński, J. Rasek, G. Badura, G. Haneczok, L. Pająk, J. Lelątko, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 320, 762 (2008).
- [220] A. Chrobak, G. Haneczok, P. Kwapuliński, D. Chrobak, Z. Stokłosa, J. Rasek, *Journal of Alloys and Compounds*, 423, 77 (2006).
- [221] A. Chrobak, G. Haneczok, Z. Stokłosa, P. Kwapuliński, J. Rasek, G. Chełkowska, *Physica Status Solidi (a)*, 196, 248 (2003).

- [222] P. Kwapuliński, Z. Stokłosa, J. Rasek, G. Badura, G. Haneczok, L. Pająk, J. Lelątko, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 320, 778 (2008).
- [223] H. Kronmüller, *Philosophical Magazine B*, 48, 2 (1983).
- [224] J. Marcin, A. Wiedenmann, I. Škorvánek, *Physica B*, 276—278, 870 (2000).
- [225] A. Chrobak, G. Haneczok, D. Chrobak, Ł. Madej, G. Chełkowska, M. Kulpa, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 320, 770 (2008).
- [226] Ł. Madej, G. Haneczok, A. Chrobak, P. Kwapuliński, Z. Stokłosa, J. Rasek, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 320, 774 (2008).
- [227] Ł. Madej: *Wpływ relaksacji strukturalnej na właściwości magnetyczne stopów amorficznych na bazie żelaza*. Praca doktorska, Uniwersytet Śląski, 2010.
- [228] A. Chrobak, M. Kubisztal, G. Haneczok, D. Chrobak, P. Kwapuliński, Z. Stokłosa, J. Rasek, *Archives of Metallurgy and Materials*, 51, 561 (2006).
- [229] Z. Stokłosa, L. Pająk, J. Lelątko, G. Badura, J. Rasek, P. Kwapuliński, G. Haneczok, *Solid State Phenomena*, 163, 229—232 (2010).
- [230] H. Chiriac, C. Hison, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 254—255, 475—478 (2003).
- [231] F. Liu, X.N. Liu, O. Wang, *Journal of Alloys and Compounds*, 473, 152—157 (2009)
- [232] Z. Stokłosa, P. Kwapuliński, J. Rasek, G. Badura, G. Haneczok, L. Pająk, A. Kolano-Burian, *Journal of Alloys and Compounds*, 507, 465—469 (2010).
- [233] S. Lesz, D. Szewieczek, J. Tyrlik-Held, *Archives of Materials Science and Engineering*, 29, 73—78 (2008).
- [234] M. Stoica, S. Roth, J. Eckert, L. Schultz, M.D. Baro, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 290—291, 1480—1482 (2005).
- [235] Z. Stokłosa, J. Rasek, P. Kwapuliński, G. Badura, G. Haneczok, L. Pająk, J. Lelątko, A. Kolano-Burian, *Journal of Alloys and Compounds*, 509, 9050—9054 (2011).
- [236] Q. Wang, C.L. Zhu, C. Dong, J.B. Qiang, W. Zhang, A. Inoue, *Journal of Physics: Conference Series*, 98 (2008) 012017.
- [237] N. Cowlam, M.D. Hanwell, A.R. Wildes, A.G.I. Jenner, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 17, 3585—3596 (2005).
- [238] K. Biswas, S. Ram, S. Roth, L. Schultz, J. Eckert, *Journal of Materials Science*, 41, 3445—3450 (2006).
- [239] A. Chrobak, G. Haneczok, G. Chełkowska, A. Kassiba, G. Ziólkowski, *Physica Status Solidi (a)*, 208, 2692—2698 (2011).
- [240] X. Liang, T. Kulik, J. Ferenc, B. Xu, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 308, 227—232 (2007).
- [241] J. Zbroszczyk, A. Młynczyk, J. Olszewski, W. Ciurzyńska, M. Hasiak, R. Kolano, J. Lelątko, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 304, e727—e729 (2006).

- [242] R. Hasegawa, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 304, 187—191 (2006).
- [243] F. Liu, X.N. Liu, O. Wang, *Journal of Alloys and Compounds*, 473, 152—156 (2009).
- [244] S.H. Al-Heniti, *Journal of Alloys and Compounds*, 484, 177—185 (2009).
- [245] M. Ohta, Y. Yoshizawa, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 321, 2220—2226 (2009).
- [246] A. Chrobak, M. Karolus, G. Haneczok, *Solid State Phenomena*, 163, 233—238 (2010).
- [247] A. Chrobak, G. Haneczok, G. Chełkowska, A. Bajorek, J. Kansy, A. Hanc, *Solid State Phenomena*, 170, 114—117 (2011).
- [248] Z. Stokłosa, J. Rasek, P. Kwapuliński, G. Haneczok, A. Chrobak, J. Lelątko, L. Pająk, *Physica Status Solidi (a)*, 207, 452—456 (2010).
- [249] G. Kumar, M. Oknuma, T. Furubashi, T. Ohkubo, K. Hono, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354, 882—888 (2008).
- [250] P. Kwapuliński, L. Pająk, J. Lelątko, G. Badura, J. Rasek, Z. Stokłosa, G. Haneczok, *Solid State Phenomena*, 163, 225—228 (2010).
- [251] A. Chrobak, V. Nosenko, G. Haneczok, L. Boichyshyn, M. Karolus, B. Kotur, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357, 4—9 (2011).
- [252] E. Illekova, *Termochimica Acta*, 387, 47—51 (2002).
- [253] A. Chrobak, G. Haneczok, G. Chełkowska, Ł. Madej, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 322, 1105—1108 (2010).
- [254] J. Kansy, A. Hanc, J. Rasek, G. Haneczok, L. Pająk, Z. Stokłosa, P. Kwapuliński, *Acta Physica Polonica A*, 119, 41—43 (2011).
- [255] A. Chrobak, V. Nosenko, G. Haneczok, L. Boichyshyn, B. Kotur, A. Bajorek, O. Zivotsky, A. Hendrych, *Materials Chemistry and Physics*, 130, 603—608 (2011).
- [256] G. Haneczok, Ł. Madej, A. Chrobak, P. Kwapuliński, Z. Stokłosa, J. Rasek, *Physica Scripta*, 81, 025702 (2010).
- [257] E. du Trémolet de Lacheisserie, D. Gignoux, M. Schlenker: *Magnetism: Fundamentals*. New York, Springer Science+Business Media Inc., 2005.
- [258] H. Szymczak, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 200, 425 (1999).
- [259] R. Zuberek, C. Miguel, J. González, P. García-Tello, G.R. Aranda, T. Kulik, H. Szymczak, *Materials Science and Engineering A*, 375—377, 1173 (2004).
- [260] G. Vlasak, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 215—216, 479 (2000).
- [261] R.C. O’Handley, *Physical Review B*, 18, 930 (1978).
- [262] J. Rivas, M.A. López-Quintela, D. Martinez, F. Walz, H. Kronmüller, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 131—133, 1235 (1991).
- [263] A. Chrobak, G. Chełkowska, G. Haneczok, P. Kubik, Ł. Madej, *Acta Physica Polonica A*, 115, 396 (2009).



# Indeks rzeczowy

## A

aktywacja termiczna 24, 27, 34—41, 64—68, 70, 75, 78—79, 83, 91, 96, 102, 107, 109, 115, 119, 127, 129, 131, 145, 148, 150, 156, 160, 162, 166, 171, 175, 180, 185, 189  
anizotropia relaksacji Snoeka 80, 119, 126, 130  
magnetokrystaliczna 181, 192, 193  
anomalny wykładnik potęgowy 73—74, 88—89  
atomy domieszkowe 34, 47, 61, 67, 69—70, 75, 83, 108, 121, 126, 153—158, 162

## B

błądzenie przypadkowe 71, 89

## C

ciało paraspężyste 132—135, 137, 143, 147—148, 150  
czas relaksacji 26, 33, 35—37, 49, 59, 62, 81, 90, 96, 101, 115, 117, 126, 133, 137, 143, 146, 155, 157, 160, 168, 175, 204—205  
częstotliwości przejścia 66, 68—70, 75—79, 82—84, 88—90, 94, 126, 150

## D

delta Diraca 23, 43, 72  
dezakomodacja przenikalności magnetycznej 60, 63, 110, 115—117, 183, 191  
dipol elektryczny 14, 55, 59  
spężysty 47, 118, 120, 124, 145  
długość charakterystyczna 73  
dyfuzja 32, 64, 70, 73, 150, 171, 179, 183, 191, 202

dynamiczna podatność uogólniona 23—28, 30, 33, 39, 43, 54, 55, 57—58, 80, 91, 98, 137, 165  
dyssypacja energii 18, 25, 29—30, 33, 37, 43, 45, 54, 92, 107, 125, 178

## E

energia stabilizacji 61, 193  
entalpia aktywacji 24, 34, 41, 67, 70, 78, 83, 91, 95, 102, 119, 127, 129, 146, 149—151, 156, 158, 160, 162, 165—166, 171, 175  
entropia aktywacji 34, 41, 67

## F

faza amorficzna 64, 85, 94, 111, 115—117, 176—207  
nanokrystaliczna 186, 188—189, 194  
paraelektryczna 108  
paramagnetyczna 186  
paraspężysta 132—135  
fluktuacje termiczne 32—34, 54, 59, 66—67, 71, 125  
funkcja gęstości stanów 135, 137, 141—144  
Heaviside'a 20  
Langevina 199  
relaksacji 21—22, 24, 32, 38, 53, 85, 90  
funkcje autokorelacyjne 32, 54—55, 60, 125, 137  
korelacyjne 31—33, 54, 125, 133, 136, 199—200, 202, 207  
odpowiedzi 19, 22, 31—32, 57, 80, 122, 148



## G

graniczny czas relaksacji 24, 34, 156—157, 175

## I

indukcja magnetyczna 13—14, 63, 112, 176—177

indukcyjność cewki 110—112, 114

## K

kąpiel cieplna 87—88

krystalizacja 178, 180—181, 194, 196, 207

## L

luka oktaedryczna w strukturze bcc 47, 67, 69, 119—120, 126

## M

magneton Bohra 13

magnetostrykcja 192—193, 196—202

materiały amorficzne 64, 85, 94, 111, 115—117, 176—207

nanokrystaliczne 176, 189, 194

model ciała paraspężystego 132—135

Coupling 85—86, 89, 91—95, 159—160, 202, 204

dwustanowy 77

Herzera 181

Kronmüllera 191

Maxwella 50—51, 164—165, 167

RCSI 135

standardowego ciała niespężystego 52

trzystanowy 80

Voigta 52

modelowanie reologiczne 47, 49—50, 164

moduł Younga 12, 16, 99—100, 178, 185—186

moment magnetyczny 13

## N

namagnesowanie 13, 61—63, 112, 186, 188, 191, 199

nanokrystalizacja 178, 181, 185, 194—196, 207

natężenie relaksacji 28, 35, 54, 63, 80, 82, 86, 92, 118, 126, 129—130, 135, 143, 146, 148—151, 159, 166, 178, 180, 183, 203—206

## O

objętość nadmiarowa 176—177, 179, 183, 193, 200—201, 205

oddziaływania przypadkowe 135, 143

opóźnienia magnetyczne 111

mechaniczne 49

optymalizacja właściwości magnetycznych

180—181, 183

## P

parametr sprzęgnięcia 89, 91—92, 94—95

podatność elektryczna 14, 23, 56—58, 104, 107—108

magnetyczna 13, 23, 62, 110, 176—177

mechaniczna 12, 16, 23, 48, 50, 53, 96, 122, 138, 164

statyczna 24—25, 54, 58, 63, 80, 122, 137—138, 164, 167

uogólniona 23, 25, 28, 33, 58, 80, 91, 98, 137, 165

polaryzacja 15, 17, 31, 56, 59, 67, 109

pomiary mostkowe 105—107, 113—114

prawa Ficka 16, 64—66

prawdopodobieństwo przejścia 70—71, 76, 80

prawo Curie-Weisa 135, 143, 146—147, 150, 176

procesy Markowa 71

przenikalność elektryczna 15, 58, 104—106

magnetyczna 14, 16, 60, 110, 116—117, 178, 180, 182, 192—196, 203—204

## R

relacja Arrheniusa 24, 26, 28, 33, 62, 91, 101—103, 117, 127—129, 145, 155—157, 165, 170, 172, 174

Hooke'a 12, 16, 47

Ohma 15

relacje Kramersa-Kroniga 27

relaksacja Debye'a 24, 26, 28, 53—54, 58, 63, 80, 82, 88—89, 91, 95, 102, 108, 119, 125, 131, 143, 193

dielektryczna 55, 58, 104—105, 107, 109, 155—158

niedebye'owska 33—34, 36, 39, 42, 83—85, 88—89, 91, 95, 119, 138—139, 143, 160

niespężysta 47—49, 52, 54—55, 96—101, 103, 121, 133, 155—157, 162

Snoeka 103, 118, 126—131, 138—139, 141—143, 150

strukturalna 94, 176, 178—179, 182, 185—187, 191, 193, 195, 198, 200—201, 203—204, 206

wiskosprężysta 49—50, 52, 164—176  
Zenera 145—150  
reluktancja magnetyczna 62, 110, 115—116,  
179—180, 192, 202—204, 207  
rozkład ciągły 35—47  
dyskretny 34, 82  
gaussowski 38—42, 72, 84, 135, 143  
kanoniczny 11—12  
prostokątny 36—37, 117, 144  
rozkłady czasów relaksacji 33, 35—47,  
83—84, 92, 95, 102—103, 109, 117, 148,  
151, 166  
roztwór międzywęzłowy 118  
substytucyjny 145  
równania Debye'a 25  
kinetyczne 75, 136  
równowaga termodynamiczna 11—12, 17, 20,  
31—34, 47—48, 55, 60, 64, 75, 79, 82, 89,  
121—122, 124, 136, 148, 177—178, 194—195

## S

samodyfuzja 150, 171  
spektroskopia mechaniczna 101, 172  
stany nierównowagowe 18, 20, 32, 75, 178  
statyczna funkcja odpowiedzi 19, 22, 31—32,  
57, 80, 122, 148  
stopy amorficzne 94, 115—117, 176—194  
struktura fluorytu 94, 152  
suma statystyczna 12

## Ś

ścianka domenowa 182

średnia termodynamiczna 12, 31, 55, 60,  
121

## T

tangens kąta strat 98, 100, 145—146, 158  
temperatura Curie 176, 186—187, 196, 200  
krytyczna ciała paraspężystego 133,  
146, 151  
w modelu RCSI 137, 143  
twierdzenie o fluktuacji i dyssypacji 30—34,  
54—55, 59, 125

## U

uniwersalna funkcja odpowiedzi 85—95,  
159, 204

## W

wakans anionowy w strukturze fluorytu 154  
współczynnik dyfuzji 16, 64—66, 70, 72, 88,  
93, 127—129, 150  
magnetostrykcji 196—201  
nasycenia 196, 200  
objętościowej 196, 198—199, 201  
odmagnesowania 111—113  
wygrzewanie optymalizujące 180—182, 185,  
188, 191, 194—195, 200—201, 203—205  
wykresy Cole-Cole 27, 34, 44, 46, 109  
wymuszenie periodyczne 22  
statyczne 20

## Z

zrelaksowana faza amorficzna 193



Grzegorz Haneczok

## Migrational relaxations in solids

### S u m m a r y

Migrational relaxation in solids describes a wide class of relaxation processes controlled by diffusion. The first six chapters are devoted to general problems related to the relaxation phenomenon based on which some examples of relaxation processes are presented and discussed. Chapter 1 presents the idea of material equations with a discussion of different material properties (definition of generalized susceptibility, linear and non-linear characteristics etc.). The extensive chapter 2 is devoted to a formal description of a relaxation process. The idealized Debye relaxation is presented as a first step in description of a real relaxation process. Non-Debye relaxations are discussed in the aspect of distribution of relaxation times (discrete and continuous). Special attention is paid to some applications of fluctuation-dissipation theorem as a general approach frequently used in description of relaxation processes. In chapters 3—5 the diffusion phenomenon, kinetic equations and the so-called universal response function are presented and discussed in detail. In this context interactions and correlation effects in diffusion are shown as a main reason leading to non-Debye relaxations. Chapter 6 presents the most important aspects of experimental techniques used in the field of relaxations i.e. anelastic relaxation, dielectric relaxation and magnetic disaccommodation effect (magnetic after-effect). Special attention is paid to application of the idea of bridge measurements as a method very sensitive for small changes of measured quantity.

The most extensive chapter 7 (comprised of 5 sections) is devoted to a detail presentation of well selected relaxation processes characteristic for different class of materials. Each section is preceded by a short description of general material properties important in the field and the essence of the scientific problem. Special attention is paid to application of theoretical models appropriate for a given relaxation process as well as some calculation techniques. Sections 7.1 and 7.2 describe diffusion in interacting elastic dipoles system by applying the mean field approximation in two cases — for the so-called paraelastic body (the Zener relaxation) and for the random interactions i.e. the RCSI model (random cooperative strain interaction) for the Snoek relaxation. In section 7.3 — Relaxation in strongly interacting dipoles system (fluorite structure oxides) — some cross-experiments carried out by applying dielectric and anelastic relaxations are presented and discussed in the context of the application of the universal response function (Coupling model). In section 7.4 an application of the fractal calculus to the viscoelastic relaxation in alloys of type  $\gamma$ -TiAl and ceramics of type  $ZrO_2$  are described in detail. This example is especially interesting because based on the non-destructive low-temperature measurements of viscoelastic relaxation one can conclude about high temperature applications of the examined material where its macroscopic flow is already observe. The last section (7.5) is devoted to structural relaxations in iron based amorphous alloys i.e. in a group of modern soft magnetic materials. This relaxation

phenomenon to the certain extent different from the relaxation processes presented in the preceding sections is very important from application point of view. Different aspects of the structural relaxation i.e. optimization of soft magnetic properties, magnetostriction, and magnetic after-effect are described and discussed. It was shown that correlation effects observed in free volume diffusion via measurements of magnetic after-effect can be well described by the universal response function (Coupling model).

Grzegorz Haneczok

## Relaxations de la migration dans les solides

### R é s u m é

Les relaxations de la migration dans les solides concernent une assez large classe des processus de relaxation, pour lesquels le mécanisme est contrôlé par la diffusion. Les premiers chapitres (1—5) sont consacrés aux considérations générales qui constituent un point de départ pour l'analyse et discussion des exemples du spécifique processus de la relaxation. Le premier chapitre présente l'idée d'équations matérielles en décrivant des propriétés de types différents (définition de susceptibilité générale, les caractéristiques matériaux linéaire et non-linéaire etc.). Le deuxième chapitre, assez large, est consacré à la description formelle du processus de la relaxation. Un modèle idéalisée de la relaxation de Debye est présenté et discuté avant tout comme le processus servant de base pour la description des phénomènes de relaxation survenant dans les matériaux. Les relaxations non-Debye sont présentés dans l'aspect résultant de la distribution de temps de relaxation — discret et continu. Beaucoup d'attention est consacré à l'utilisation du théorème de fluctuation et dissipation comme une approche générale de la description des phénomènes de relaxation. Dans les chapitres 3—5 on présente successivement les processus de diffusion, des équations cinétiques et la fonction universelle de réponses. Les effets de corrélation dans le processus de diffusion sont discutés comme les facteurs provoquant la relaxation non-debyenne. Le sixième chapitre présente les techniques expérimentales utilisées dans les études des processus de relaxation — c'est-à-dire la relaxation élastique, diélectrique et magnétique. Une attention particulière a été accordée à des mesures de pont pour être particulièrement sensibles aux petits changements dans les quantités mesurées.

Le septième chapitre, qui représente presque la moitié du toute l'étude est consacré à une présentation précise des exemples concrets de l'examen des processus de relaxation pour des types différents de matériaux. Chaque sous-chapitre contient la caractéristique du matériel examiné et la présentation de l'objectif de recherches. On a accordée beaucoup d'attention à des modèles théoriques décrivant les mécanismes des processus de relaxation ainsi que des techniques de calcul. Dans les sous-chapitres 7.1 et 7.2 on a décrit l'interaction de dipôles élastique en utilisant l'approximation MFA (*mean field approximation*), deux cas ont été considérés: paraélasticité (modèle de relaxation de Zener) et le modèle RCSI (*random cooperative strain interaction*) pour la relaxation de Snoek. La relaxation dans un système de dipôles élastique avec l'intraction forte (les oxydes à structure de fluorite) est présenté dans le sous-chapitre 7.3. Les études de la relaxation élastique et diélectrique sont discutés en détail. Dans le sous-chapitre 7.4 est présenté une application du calcul fractal pour la relaxation viscoélastique. Les résultats obtenus pour le type d'alliage  $\gamma$ -TiAl et pour la céramique type  $ZrO_2$  ont été comparé et discutés. Cet exemple est particulièrement intéressant car des examens dans des températures relativement basses permettent d'estimer les réactions du matériel dans les températures beaucoup plus élevées où on observe déjà un écou-

lement macroscopique. Le dernier sous-chapitre est consacré entièrement à la relaxation structurale dans les alliages amorphes à la base du fer qui sont les modernes matériaux magnétiques doux. Cette question s'éloigne quelque peu de la thématique présentée dans les paragraphes précédents mais elle est très importante quant à l'application. Les aspects différents du phénomène de relaxation structurale, y compris l'optimisation des propriétés magnétiques doux, le phénomène de magnétostriction et la relaxation magnétique sont discutés en détail. Dans ce dernier cas on a présenté l'application du modèle Coupling à la description de la diffusion du volume libre dans un système bien corrélé.

Redaktor: **Barbara Todos-Burny**

Redaktor techniczny i projektant okładki: **Małgorzata Pleśniar**

Skład i łamanie: **Edward Wilk**

Copyright © 2011 by  
Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego  
Wszelkie prawa zastrzeżone

**ISSN 0208-6336**  
**ISBN 978-83-226-2054-0**

Wydawca  
**Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego**  
**ul. Bankowa 12B, 40-007 Katowice**  
[www.wydawnictwo.us.edu.pl](http://www.wydawnictwo.us.edu.pl)  
e-mail: [wydawus@us.edu.pl](mailto:wydawus@us.edu.pl)

---

Wydanie I. Ark. druk. 14,25. Ark. wyd. 14,0.  
Papier offset. kl. III, 90 g      Cena 18 zł (+ VAT)

---

Druk i oprawa: PPHU TOTEM s.c.  
M. Rejnowski, J. Zamiara  
ul. Jacewska 89, 88-100 Inowrocław





Cena 18 zł  
(+ VAT)

ISSN 0208-6336  
ISBN 978-83-226-2054-0