



难忘的童年记忆——玻璃弹珠



多姿多彩的塑料制品

奇妙而未知的非晶世界

■王 峰

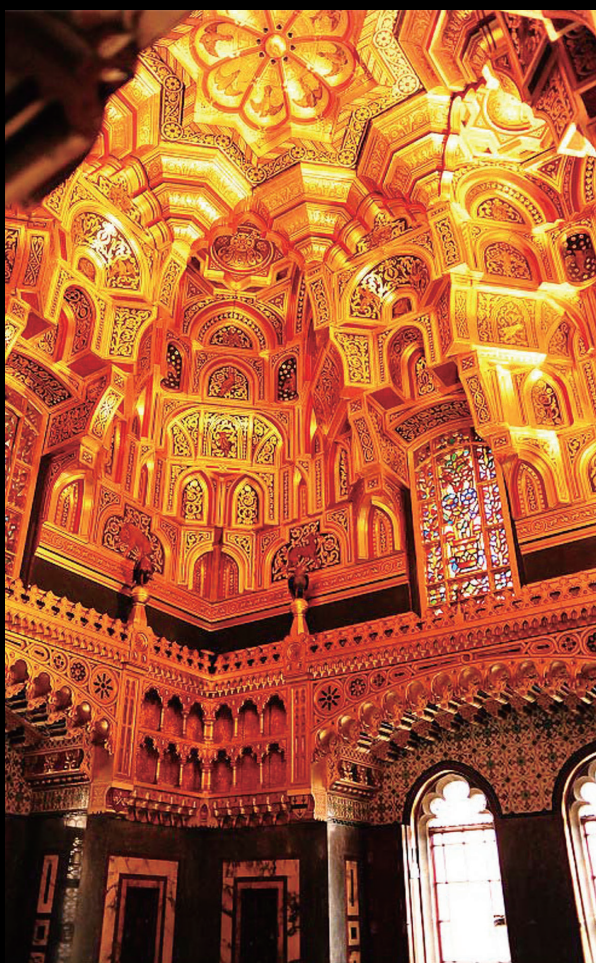
人们认识世界的过程总是从简单到复杂，从有序到无序。非晶态物质已经被人们使用了数千年，并且在人类文明的进步过程中扮演了重要的作用，但是我们对这种熟悉而又复杂物质的了解还很有限。相信随着我们对非晶世界奥秘探索的不断深入，这种神奇的物质必将为我们带来更多的惊喜！



形形色色的金属玻璃制品



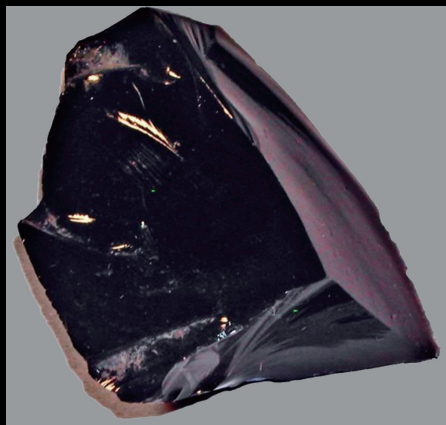
现代化学的摇篮——玻璃容器



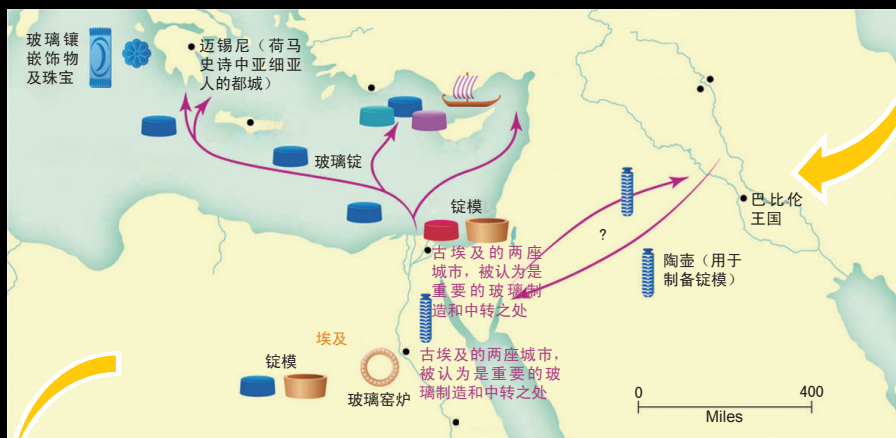
富丽堂皇的教堂中的彩色玻璃

非晶态材料发展历程

黑曜石是火山熔岩冷却而成的天然玻璃。传说美国印第安部落阿帕契部落的战士们在保卫家园的一次战斗中寡不敌众，全军覆没。噩耗传来，家人们痛哭的眼泪，撒落到地上，就变成了一颗颗黑色的小石头，“阿帕契之泪”因此得名。



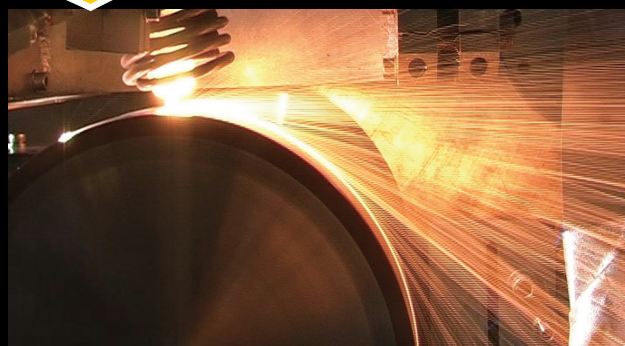
“阿帕契之泪”——黑曜石



人类制造使用氧化物玻璃的历史距今超过 5000 年。公元前 2000 年左右，古埃及已有记载使用玻璃作器皿，左图是青铜器时代地中海附近玻璃制造和交易的示意图。玻璃在中国古代亦称琉璃，日语汉字以硝子代表。



人工合成塑料制品在 20 世纪初进入大发展阶段，大型炼化一体化装置的使用大大加速了这一过程。塑料现在已经在人们的日常生活中起到了不可替代的重要作用。结晶度的不同对塑料制品的性能有非常大的影响。



1960 年，美国加州理工学院的杜威兹教授首次制备成功金属玻璃。最初需要高达 10^6 K/s 的冷却速度才能避免金属形核，故只能制备微米级的金属玻璃条带。直到 20 世纪 90 年代才开发出厘米级的大块金属玻璃。

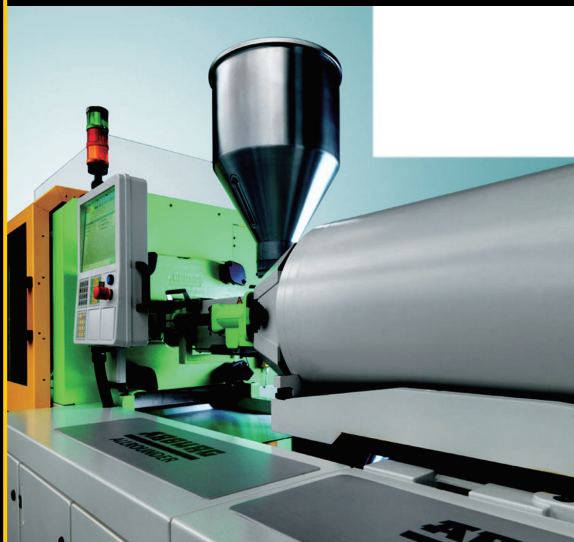
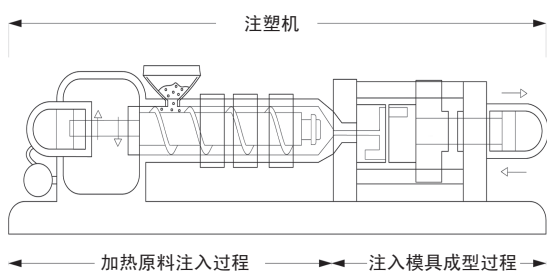
制备技术

不同的非晶态物质根据其不同的性质采用的制备手段也有所差异，但都充分利用了其在过冷液相区软化的特性来精密成型

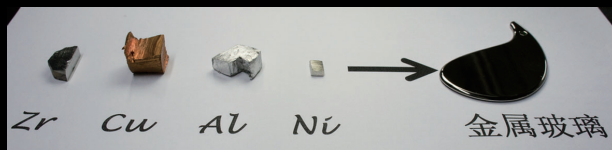


传统玻璃制备工艺。早在公元前 200 年，古巴比伦人就发明了用玻璃吹管制备玻璃制品的方法，这是玻璃制造工艺中第一个重要的变革。将一根铁管的一端附着上融化但仍具有一定黏度的玻璃液，另一端放在嘴中，通过气流产生的压力便可以将玻璃液像吹泡泡糖那样吹涨起来，再将其置于不同的模具中成型，便可得到形态各异的精美制品。

塑料制品也是采取将母料加热至合适的黏度再将其注入模具中的方法来进行成型



金属玻璃制备设备



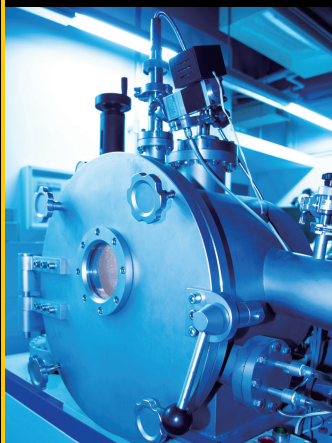
利用电弧或感应熔炼母合金体系，再通过吸铸等手段冷却形成形状各异的金属玻璃



利用高压电弧形成等离子体来熔炼母合金



通过感应电流加热金属玻璃进行成型



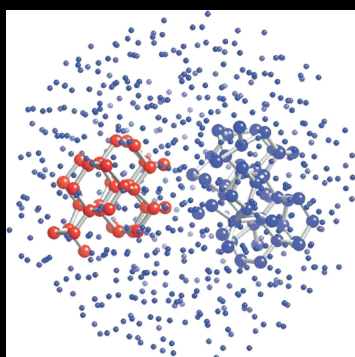
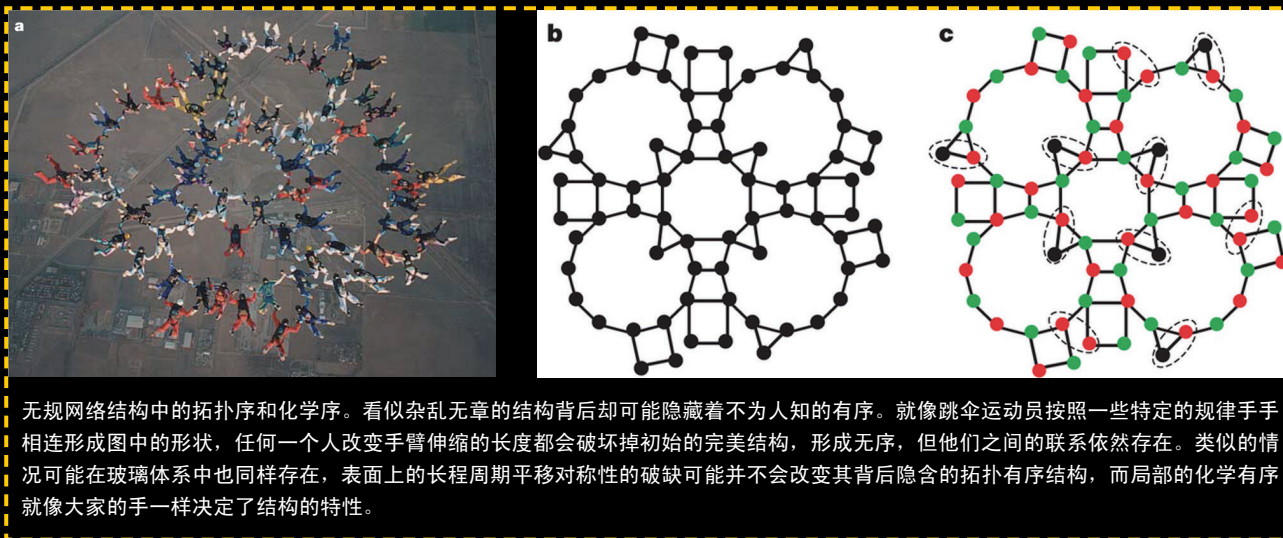
制备金属玻璃条带的高真空甩带机



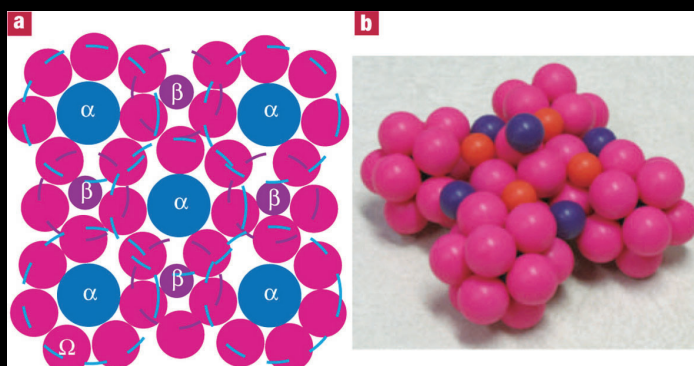
电磁悬浮中的金属玻璃熔体

玻璃态物质中的科学问题

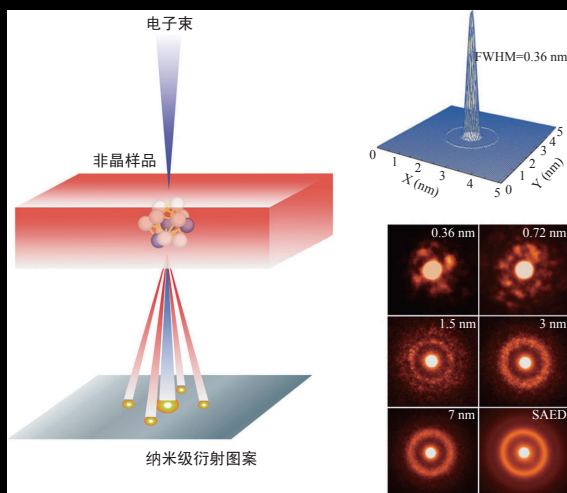
非晶的本质是一个困惑了世人数千年的难题，如何对非晶态物质进行结构描述是一项富有挑战性的工作



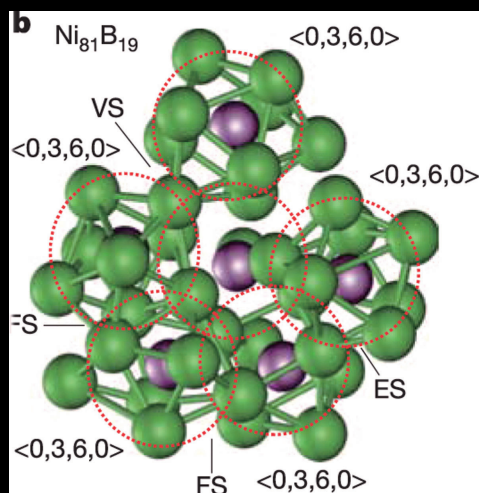
非晶硅结构模型。之前的各种衍射结果让人们以为已经捕捉到了非晶硅的无规排列信息，但最近的计算机模拟实验发现，如果结构中存在一些有序的组织，衍射的结果并不能很好的将其区分，其结构究竟是完全无序的还是无序中包含着有序呢？谜底似乎仍未揭晓。



金属玻璃密堆模型



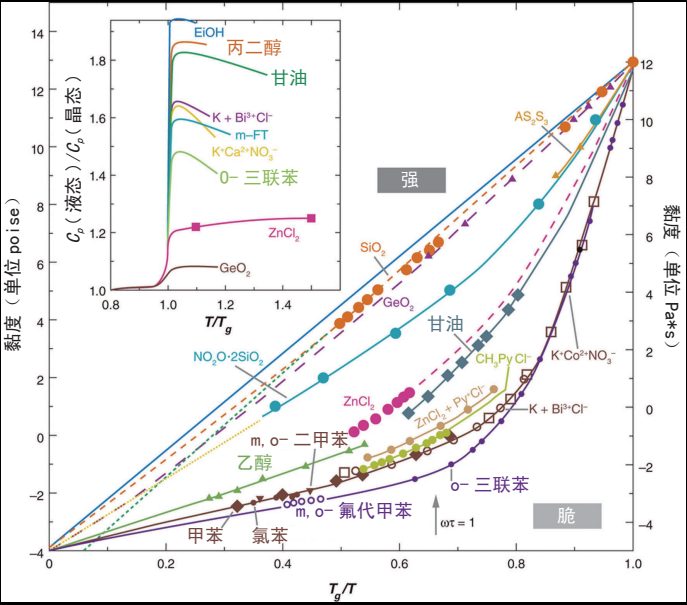
金属玻璃中团簇结构观察



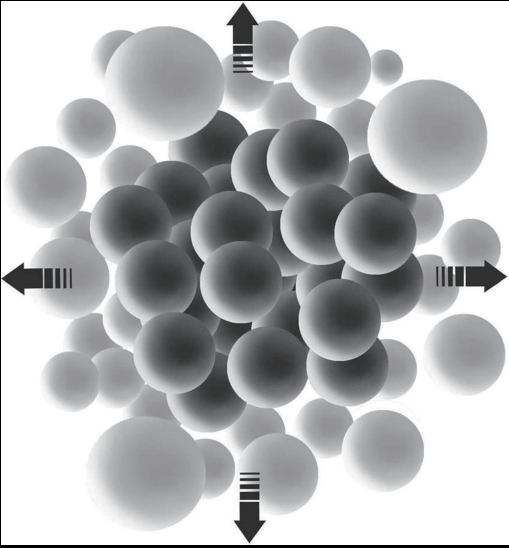
金属玻璃团簇结构

计算机模拟中发现金属玻璃中存在着一些有序的 20 面体团簇结构，最近通过精密的电镜观察在实验上进一步证实了这些团簇的存在。

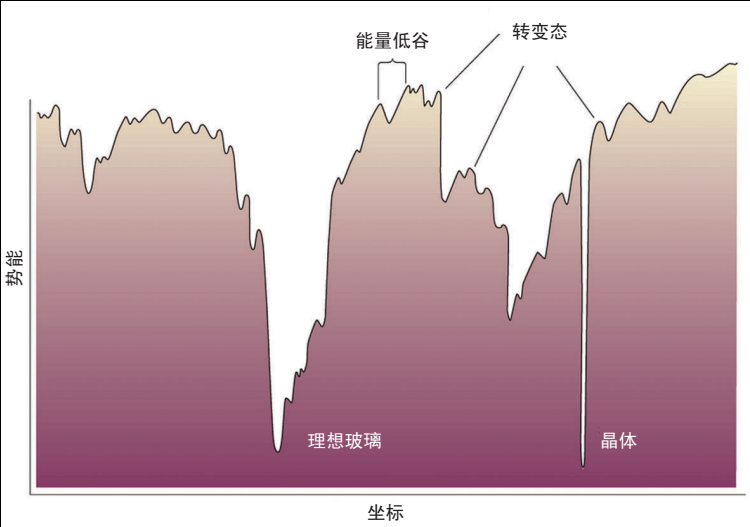
玻璃转变问题不仅是一个重要的自然科学问题，同时因为无序体系是一个复杂的多体相互作用过程，其演化行为与一些生物现象和社会问题有相似之处，将其作为模型系统进行研究或许会帮助我们对上述领域的理解



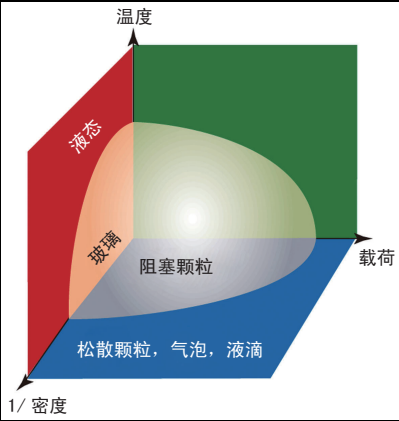
玻璃转变过程中黏度和比热变化。众所周知，玻璃态物质在从固态向液态转变的过程中不存在一个固定的熔点，其黏度在整个玻璃转变过程中随温度有高达 10^{16} 量级的变化（从 10^{12} Pa·s 到 10^{-4} Pa·s）。左图就是安杰尔（Angell）教授根据不同玻璃其黏度随温度的变化趋势进行归一化处理所得到的曲线，从而将不同的玻璃分为强和脆两类。



玻璃转变的弹性模型

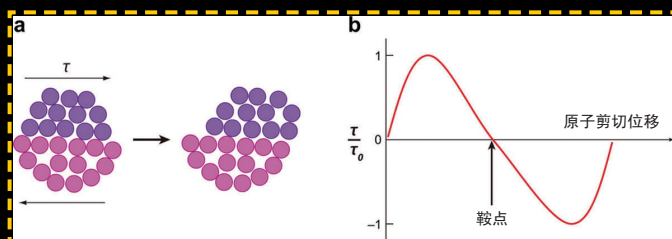


玻璃转变的能量地形图理论。非晶态物质是一种能量上的亚稳态物质，也即其并非像晶体那样处在能量最小点上，而是位于一些较高的能量状态上，这也是玻璃会随时间发生向低能态转变的弛豫行为的原因之一。上图是一个简化的二维能量地形示意图，基于这套理论可以帮助我们解释很多非晶态物质中的奥秘。

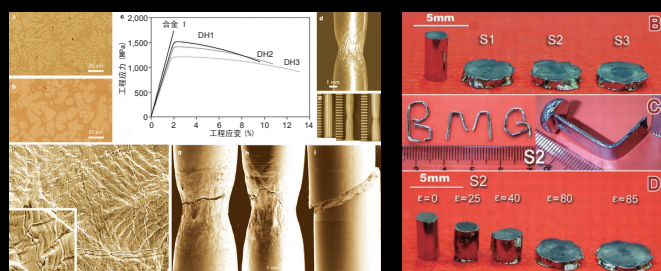


对类似玻璃转变的拥塞（jamming）研究（左图为 jamming 相图，简单而极不严谨的解释是将玻璃转变中的温度坐标近似等价于密度坐标，胶体中拥塞的产生与玻璃的形成有很多相似之处）或许可以用来解释很多社会问题，例如拥堵的交通（右图）

金属玻璃中能量耗散机制及塑性增强机制研究



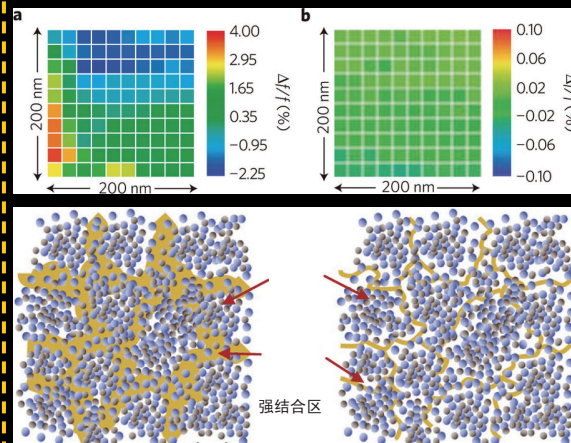
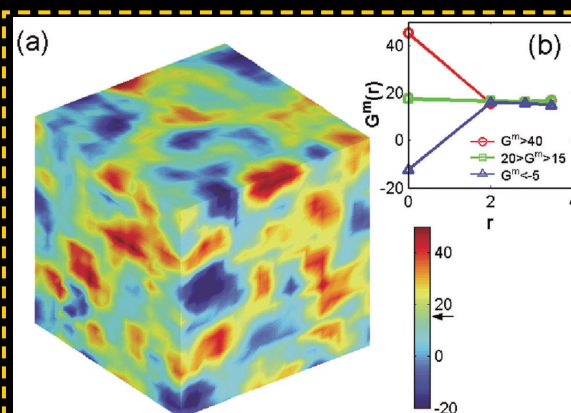
剪切形变区模型。目前对于金属玻璃在受外力条件下的能量耗散机制认识还很有限，图中是目前比较受认可的剪切形变区（STZ）模型的示意，即金属玻璃中可能存在一些比较易于发生形变的区域，基于此假设建立的方程及模拟可以帮助我们理解很多实验现象，但直到现在，这个可能在金属玻璃形变过程中扮演着“位错”角色的重要假设还没有直接的微观证据，还有很多疑惑等待解决。



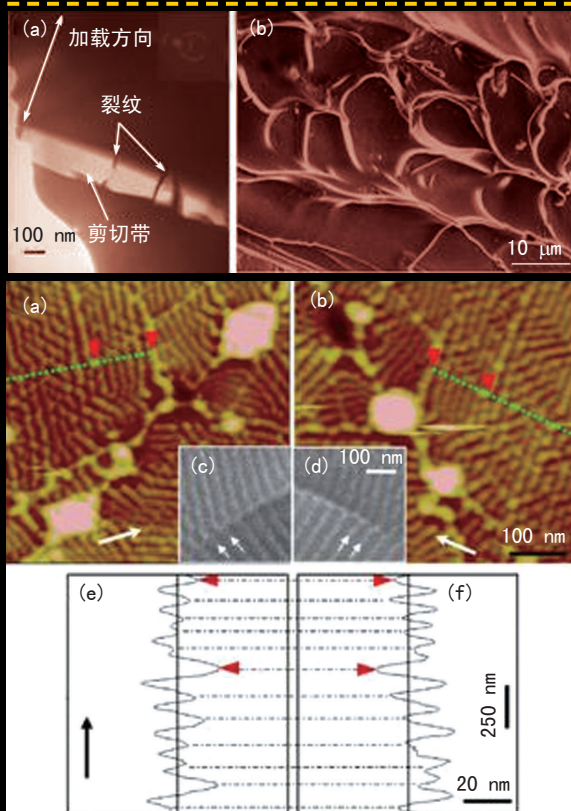
大塑性金属玻璃的发现。通过对成分和结构的精确控制，我国研究者发现了一族具有超大压缩塑性（>100%）的金属玻璃体系（右图）。国外研究组通过在金属玻璃中引入枝晶相得到了具有大拉伸塑性的金属玻璃复合物（左图）。最近的研究还在金属玻璃中发现了具有加工硬化现象的体系及复合物，对金属玻璃未来可能的应用构建了基础。



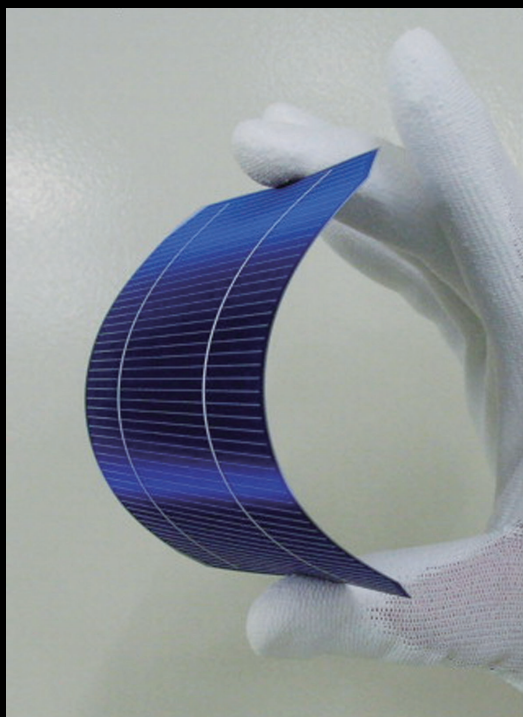
断裂机制研究。非晶的断裂也是一个很复杂并充满了争议的过程，有人认为断裂时释放的能量可以使局部区域的温度达到上千度，而有人则持保留态度；有人认为非晶断裂时只有一条主剪切带在作用，而有些实验却给出相反的证据，甚至剪切带的扩展速度直到现在也不能被精确的得到。不同的成分断裂后形成的断面也大不相同，其上的韧窝结构甚至符合分形特征。这其中蕴含了很多之前不为人注意的丰富信息。



非晶态物质中不均匀性研究。长久以来，人们一直对于非晶态物质中究竟是否存在不均匀性存在争议，现在越来越多的实验和模拟结果从不同角度证实了非晶中不均匀性的存在。



传统非晶态材料应用



氧化物玻璃最早是作为奢侈品出现的，但随着人们对非晶态物质认识的深入，加之工艺的进步和新非晶态物质的发现，非晶态材料对人们生活的方方面面都起到了巨大的推动作用



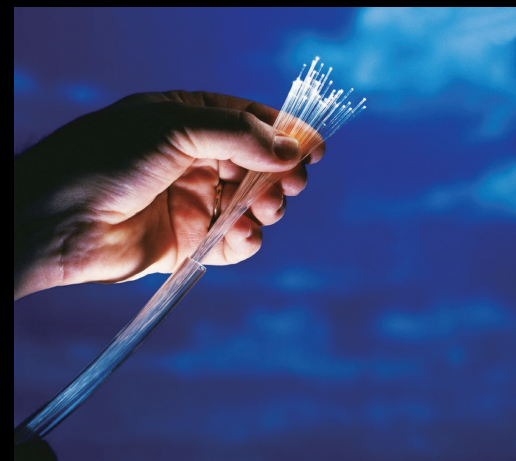
非晶硅太阳能电池——廉价能源解决方案。成本低廉，制备简单，甚至具有良好的柔韧性，可置于弯曲表面，非晶硅太阳能电池，让太阳的能量离我们不再遥远。



玻璃镜片——仰望星空的新纪元。从伽利略的单筒望远镜到夏威夷那两座镜片直径超过 10 米的天文台，人们利用玻璃镜片超越肉眼的极限去仰望星空的历史已经超过了 400 年！



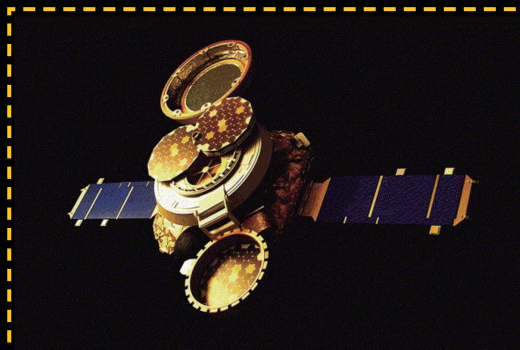
生活中必不可少的塑料制品



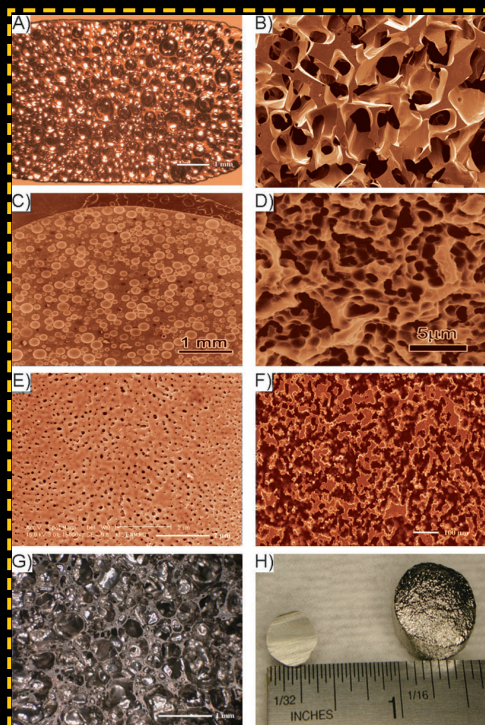
光纤——通往未来的信息高速公路

金属玻璃特性应用

金属玻璃具有高强度、低模量、优异的耐腐 / 抗磨损性能以及软磁性能，同时其优异的成型能力也为小尺度精密制造提供了可能，相信金属玻璃的应用必将拥有光明的未来！



创世纪计划：NASA 一项浩大的探索太阳及宇宙起源的计划，作为探测器之一的金属玻璃基板，在宇宙中经受了严酷的考验并幸运地逃过了卫星坠毁的灾难，利用其特殊的结构捕捉到 0.1 克太阳物质，通过对其分析澄清了太阳起源中一个困扰人们已久的难题。



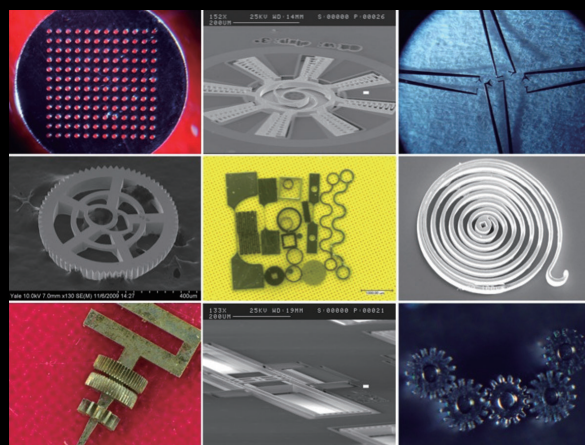
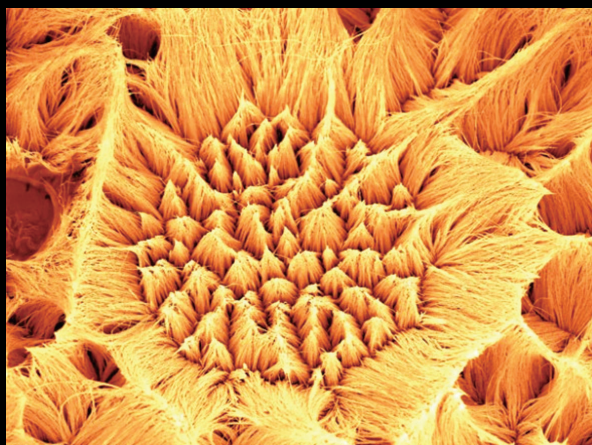
金属玻璃泡沫



精密形状成型。利用玻璃态物质在过冷液相区软化的特征，可以在相对较低的温度下对金属玻璃进行成型加工，不仅环保节能，而且可以在不需要二次加工的情况下满足一些复杂和精密的形状要求。



非晶软磁条带。优良的软磁特性，使得非晶条带比现有的硅钢铁芯具有更低的铁损，可以使我们的变压器更加节能。



微纳米器件制备