

非晶态物质的本质和特性

汪卫华

中国科学院物理研究所, 北京 100190

摘要: 非晶态物质是复杂的多体相互作用体系, 其基本特征是原子和电子结构复杂, 微观结构长程无序, 体系在能量上处在亚稳态, 具有复杂的多重弛豫行为, 其物理、化学和力学性质、特征及结构随时间演化。不稳定, 随机性, 不可逆是非晶物质的基本要素, 自组织, 复杂性, 时间在非晶物质中起重要作用。复杂的非晶态物质有很多基本而独特的性质。

非晶态物质的复杂性没有能阻挡住人们对它的兴趣和研究。现在人们把越来越多的目光从相对简单的有序物质体系关注到复杂相互作用的无序非晶体系。近几十年来, 非晶的研究在无序中发现有序, 在纷繁和复杂中寻求简单和美, 引领了新的研究方向, 导致很多新概念、新思想、新方法、新工艺、新模型和理论, 以及新物质观的产生。非晶态合金(又称金属玻璃)是 50 多年前偶然发现的一类新型非晶材料。非晶合金的发现极大地丰富了金属物理的研究内容, 带动了非晶态物理和材料的蓬勃发展, 把非晶物理研究推向凝聚态物理的前沿。今天, 非晶物理已成为凝聚态物理的一个重要和有挑战性的分支。非晶态材料不仅成为性能独特、在日常生活和高技术领域都广泛使用的新材料, 同时也成为研究材料科学和凝聚态物理中一些重要科学问题的模型体系。

本文试图用科普的语言, 以非晶合金为典型非晶物质综述非晶物理和材料的发展历史和精彩故事、介绍非晶科学中的主要概念、研究方法、重要科学问题和难题、非晶材料的形成机理、结构特征、非晶的本质、非晶中的重要转变-玻璃转变、非晶中的重要理论模型、物理和力学性能及非晶材料的各种应用等方面的研究概况和最新的重要进展。还介绍了非晶领域今后的研究动态及趋势, 以及这门学科面临的重要问题、发展前景和方向。

关键词: 非晶物质; 非晶合金; 非晶结构; 液态-玻璃态转变; 非晶本质; 非晶流变的弹性模型; 非晶性能和应用。

中图分类号: O469 **文献标识码:** A

目 录

I. 引言	178	B. 非晶的稳定性	210
II. 非晶研究概观	183	C. 非晶合金形成难题及研究进展	213
A. 非晶态物质的定义和范畴	183	IV. 非晶态物质的结构	216
B. 非晶研究发展简史	187	A. 非晶物质的结构特征	217
1. 早期非晶玻璃材料的利用和研究	187	1. 非晶的结构特征	217
2. 非晶合金的发展历史	189	2. 非晶结构的表征和描述	220
C. 非晶研究前沿一览	194	3. 非晶中的序	225
III. 非晶态物质的形成	199	B. 非晶的主要结构模型	231
A. 非晶形成形成原理和规律及制备方法	200	V. 非晶态物质的本质	237
1. 非晶形成的基本原理和物理本质	200	A. 过冷液体	237
2. 非晶合金的主要制备方法和经验形成判据	207	1. 什么是过冷液体 (Supercooled liquid)?	237
3. 非晶合金的弹性模量判据	208	2. 过冷液体的特征和性能	239
		B. 玻璃转变	245
		1. 玻璃转变现象	245
		2. 玻璃转变的唯象特征	247
		3. 玻璃转变研究的基本思路和玻璃转变的理论模型	252
		C. 非晶态本质的讨论	259
		1. 非晶的本质(玻璃的本质)	259

Received date: 2013-5-18
*whw@iphy.ac.cn

2. 存在理想非晶态(或玻璃态)吗?	260
3. 玻璃转变的普适性和研究意义	260
VI. 非晶的流变及弹性模型	262
A. 非晶合金中原子在受迫条件下的流变	263
1. 非晶合金中原子在温度下的流变—液体 $\leftrightarrow$ 非晶转变	264
2. 非晶合金中原子在外力作用下的流变—能量耗散机制	266
B. 非晶合金形变和玻璃转变的关联性	272
1. 弛豫基本单元 β 弛豫和形变基本单元 STZ 的关联	272
2. α 弛豫(玻璃转变)和屈服(塑性形变)的关联	274
C. 非晶合金弹性模量与非晶结构、特性和性能的关联性	278
1. 弹性、弹性模量概念及其物理本源	278
2. 非晶合金的弹性模量	282
3. 弹性模量和非晶结构、形成能力、玻璃转变及脆度的关联	284
4. 弹性模量和非晶合金力学性能的关联	287
5. 弹性模量与非晶结构、特性和性能的关联性的原因讨论	290
D. 非晶的复杂性及非平衡时空特征	291
1. 非晶及液体的流变	291
2. 非晶的复杂性	293
E. 非晶合金流变的弹性模型	296
1. 弹性模型的基本思想和基本假设	296
2. 过冷液体中原子流动的“挤推”模型	297
3. 非晶合金形变的协作剪切模型 (Cooperative Shear Model)	297
4. 非晶合金及液体流变的扩展的弹性模型	298
F. 非晶流变的结构起源—流变单元	301
1. 什么是流变单元?	302
2. 流变单元的特征	303
3. 流变单元和理想非晶	305
VII. 非晶合金的特殊性能	306
A. 非晶合金的力学性能	307
1. 非晶合金的强度和硬度	307
2. 非晶的塑性和断裂韧性	308
3. 非晶合金的超塑性成型	312
4. 非晶合金的断裂特征及断面图案	314
B. 非晶合金的低温物理性质	316
1. 概述	316
2. 非晶合金的玻色峰和局域共振模	318
3. 非晶合金的磁热效应	321
4. 稀土非晶合金的蓄冷效应	322
5. 非晶合金的 Kondo 效应和重费米子行为	324
C. 非晶合金的其它特殊性质	326
D. 非晶合金中的性能遗传性	327
E. 非晶合金的应用	329
VIII. 总结和展望	333
A. 非晶研究发展过程的启示	333
B. 非晶研究领域重要的 50 个科学问题	334
C. 非晶合金材料的研究展望	340
D. 非晶物理的研究展望	341
E. 后记	343

致 谢 344

参考文献 344

I. 引言

本文分为 8 个部分来介绍非晶物质的本质和特征、形成、流变和性能,以及与非晶相关研究的进展和概况。引言部分主要介绍本文的内容纲要、布局、风格和目的,以及关于非晶态的概述;概论部分主要介绍非晶物理和材料领域重要的概念、思想、方法、研究思路、研究历史以及正在研究的热点科学问题;非晶形成部分主要介绍非晶物质是如何形成的,制备非晶材料(特别是非晶合金材料)的基本原理和主要技术方法;非晶结构部分较详细描述了非晶的结构特征、结构模型、非晶的短程序、表征非晶结构的实验手段及其局限性、非晶结构的最新进展和困难;非晶本质部分主要描述非晶中最重要的问题—玻璃转变问题研究的概况和研究意义,关于玻璃转变的主要理论,对非晶玻璃本质的不同观点及争论,玻璃转变研究与其它学科的联系等;弹性模型部分主要阐述认识非晶本质和非晶中流变的弹性模型,非晶中弛豫和形变、玻璃转变和塑性变形的关系;非晶性能部分主要介绍非晶合金的某些特殊性能、应用和潜在应用;最后是对全文的总结,对非晶几十年研究的经验和教训提出一些自己的看法,试图展望非晶物理和材料研究的前景,并提出非晶合金物理和材料今后一段时间面临的主要科学、材料和应用问题。

本文的最低目标是想让刚刚进入该领域的研究生或者非本专业的科研人员了解非晶态物理和材料领域中的基本概念、科学问题、发展历程、非晶材料的应用价值、最新的进展和发展前景。所以,本文试图用科普的语言,希望能摆脱刻板、江湖黑话一样的专业术语,结合非晶的研究历史和故事来叙述。尽量避免繁琐、冗长的数学公式推导,而是重在基本概念,本领域里程碑式重要成果、重要性质以及其科学意义的论述,重在重要理论和方法的描述,解释、理解实验事实。尽量用易于理解的日常语言来表达出非晶态领域重要观念、概念、思想、模型、理论、成果,以及这些成果自身的优美和重要性、来龙去脉、它们的缺陷、存在问题以及关于它们的争论。希望这样能使这些枯燥、专业、很容易扼杀在少数专家手里的非晶知识获得一些人性的光辉。

非晶研究尤其是块体非晶合金近年的研究,产生

了大量的数据、材料、现象、模型、概念、信息、问题、争论、文章和专利。这使得人们特别是初学者很容易淹没在这些繁缛的细节的信息和知识中,急需简单的框架将大量的细节事实组织起来,给非晶一个总体的物理图像。所以,本文另一个目标是希望能给出正在研究的非晶问题和研究状况的全貌。从事研究需要尽早的知道研究领域的全貌。不了解全貌,就想做出出色的科研工作肯定是不现实的、也是不科学和不周全的做法。本文试图做到让只要学过大学基本物理和材料知识的学生,看完本文就可以大致地了解非晶物理和材料研究领域的基本图像和问题;就有能力去阅读和理解当前发表在《科学》(Science),《自然》(Nature)、《物理评论》系列、《Adv Mater》等一流科学杂志上的关于非晶方面的前沿研究工作。当然你或许不能懂得其中的每个细节,但是你能得到一个研究概观,理解其工作的意义和重要性。近年来,非晶物理和非晶材料的研究发展都很快,带来很多语言、概念、观点和兴趣上的差别,二者之间似乎有些脱节,本文第三个目的是希望在非晶物理和材料之间架起桥梁,能起到一些促进非晶材料和物理交叉和融合的作用。所以相信从事非晶物理或材料专业的研究者也可从本文中獲得启迪。当然,由于水平和能力所限,本文可能不能完全达到预期的目的,但是希望它至少能引起大家尤其是年轻学生对非晶问题和研究的兴趣。

本文另外一个特点是:在本文很多章节的开头或总结部分都列出了重要的相关的科学问题,同时都试图给出与之关联的物理思想要点和讨论。苏格拉底说过:只用眼睛看的人是瞎子。希望读者也能带着你自己的问题、思考和批判来阅读每一章节。本文还注重讨论本领域一些重要理论、模型和观点的局限性,注重展示和评论这个正在飞速发展的领域的各种观点的碰撞,希望以此来拓展读者的批判和质疑能力。特别是希望能对提高学生提出和凝炼科学问题的能力有所帮助,能引起他们对非晶物理和材料领域很多基本问题的更多的讨论、质疑和批判。一个充满问题和争议的领域才是有活力的领域!

本文还介绍了很多重要模型、理论和结果发现的过程和历史。这样做的目的是想还原一些重要成果的产生的来龙去脉,说明非晶合金的发展过程的艰辛,是想展示和还原许多本领域大家熟知的科学家和大师们是如何面对群山一般的困难,开山架桥,为我们开辟了可以攀援的道路,使得非晶研究才发展到今天的。非晶研究的发展历史告诉我们,非晶领域的工作和成果大多不是什么天才的工作,而是具有耐心的平

凡人通过艰苦努力、持续的工作做出的杰出成就。其实,任何一项成果和发现何尝不是如此,都是对科学家意志和耐心的巨大考验!作者希望通过对这些艰辛努力和历程的了解,能让读者为这个正在发展的领域而感叹和激动,提高他们的信心和兴趣,并能吸引更多的优秀年轻人加入这个富有挑战性的交叉研究领域。

俗话说隔行如隔山。现代科学的飞速发展,使得领域分的很细,每个领域专业知识、语言、概念差别很大。作者有幸参加过 Santa Barbara 卡弗里理论物理研究的一个为期 3 个月的“非晶物理前沿问题”研讨班^[1]。参加者不仅有物理学家,材料学家,非晶学者,还有地质学家,生物学家,化学家,数学家,工程师等等。不同领域的人聚集在美丽的太平洋之滨的 Santa Barbara,相互学习和讨论。参加这个研讨会的很多是成就卓著的科学家,经典论文甚至课本里的很多东西就是他们亲自做出来或者提出来的。他们能把每个我们在书本里见到的科学发现和成果讲得像历史故事一样引人入胜,会让人觉得原来做科学这么有意思!通过讨论、沟通,大家发现这些不同学科的差别和如此激动人心的研讨相比,就显得无关紧要了。实际上,尽管各个学科都有实验和理论方面浩繁的专业知识细节、不同的概念和专业术语,但是,如果你追根求源就会发现,这些知识河流的源头其实都是一些简单、容易处理的普遍原理,而且它们都是来自同一个源泉。也就是说只要具备很少的一些原理,我们就有能力去理解大量的不同的前沿研究。

在 Santa Barbara 研讨会期间,很多时候,晚上 11 点了,还可看见这些科学家在各自的办公室研读文献,讨论、争论问题。那种淡定从容、简单执着让人感动。正是这些不同领域科学家的参与、这些不同学科之间的张力,各种盲人摸象式的观点的争论,使得非晶领域的探索工作卓有成效。同时,这也是非晶研究的魅力所在。本文将注意介绍非晶领域这些不同观点的争论和碰撞,非晶这个相对年轻的领域充满未知、不同理论、概念和观点,了解这些不同的学术观点是非常必要的。因为科学研究是一个积累的过程,科学的成就都是在前人、别人的工作基础上才有所突破的。对待别人和前人的工作,应该尊重和批判相结合。科学研究也是一个艰苦的过程,科研成果只有经过科学界同行的批评、吸收、发展,才能经得起时间的考验。相信非晶领域的未来一定属于那些对不同观点和思路都驾轻就熟的人。

在介绍本文的内容的风格和目的之后,我们转入

正题, 概述本文的主要内容。非晶态物质被认为是和气态、液态、固态相并立的第四种常规物质状态。玻璃是最典型、传统的非晶固体。以致人们习惯用玻璃来代称非晶固体。我们常见的玻璃材料是人类历史上最偶然的材料发明之一, 也是人类使用最古老、最广泛的材料之一。我们的远古祖先原始人很早就利用天然玻璃黑曜石的断口(玻璃碴)来宰杀动物, 裁制兽皮衣服。玻璃材料对人类文明史产生了不容忽视的影响。自被发现以来, 玻璃材料在西方横贯远古时代、古巴比伦文明、古埃及文明、古希腊文明、罗马文明、文艺复兴、欧洲启蒙运动、工业革命等历史时期、直至当代, 对西方文明产生了极大的影响^[2~3]。比如因为平板玻璃材料的发明, 才有了玻璃窗户, 有了玻璃窗户寒冷的北欧才适合于居住和文明化; 没有非晶玻璃我们的前辈就难以进行星体的运动, 太阳系的构造, 光物理本质的研究, 难以进行化学实验, 更难了解微生物的奥秘。另外, 非晶玻璃材料在东西方文化和文明的差异、分歧中扮演了至关重要的角色。

非晶固体材料家族世界非常丰富, 种类繁多。实际上, 我们就生活在由玻璃充斥的世界, 我们的生活也离不开玻璃。图 1 可以生动地说明玻璃在我们生活中的重要作用。然而, 我们对奇特的玻璃已经习焉不察, 对于玻璃的物理本质了解非常有限。本文重点介绍的非晶家族的新成员—非晶合金又称金属玻璃是性能独特的一类玻璃, 具有很多不同于传统玻璃材料的独特的性质。非晶合金材料也是偶然的产物。1959 年, 美国加州理工大学 Duwez 在研究晶体结构和化合价完全不同的两个元素能否形成固溶体时, 偶然发现了 Au-Si 非晶合金^[4~7]。半个世纪以来, 非晶合金已经从当初被嘲笑为“愚蠢的合金”^[3], 发展成为今天航天、航空等高新技术和高档手表、手机、手提电脑等时尚品争相选用的时尚材料。作为兼有玻璃、金属, 固体和液体特性的新型金属材料, 非晶合金是金属材料很多记录的“保持者”: 比如, 非晶合金是迄今为止发现的最强的金属材料和最软的金属材料之一(最强的 Co 基非晶合金的强度高达到创纪录的 6.0 GPa, 最软的 Sr 基非晶合金的强度低至 300 MPa); 非晶合金还是迄今为止发现的最强的穿甲材料, 最容易加工成型的金属材料, 最耐蚀的金属材料, 最理想的微、纳米加工材料之一; 非晶合金还具有很宽的成分调制范围、具有过冷液相区(软化区)、遗传、记忆、软磁、大磁熵和蓄冷效应等独特性能^[8~15]。非晶合金不但是性能独特的新材料, 同时也是研究材料科学和凝聚态物理中一些重要问题的模型体系。近十几年来, 非晶



图 1. 人生的四大杯具都和非晶态玻璃材料有关

合金材料特别是块体非晶合金材料的发展和运用把非晶结构、物理性能及相关的物理问题的研究推向凝聚态物理和材料科学领域的前沿。

宏观的固体材料是由大量的微观粒子(原子、分子或者离子)组合在一起形成的, 于是学术界就按照固体材料中微观粒子的排列方式将材料分成两大类: 粒子排列十分规则的晶态物质(其粒子就好比士兵排成的方阵那样整齐, 这个特点被称为长程有序)和粒子排列不具有长程有序性的非晶物质(其粒子排列好比大街上熙熙攘攘、无序聚集在一起的人群)。相比晶态物质和晶态固体物理, 非晶态固体有如下的特点:

(一) 非晶物质普遍存在。非晶物质在自然界中无处不在。就凝聚态物质整体而言, 具有原子周期排列的晶态物质只不过是总体凝聚态物质中的特例。非晶物体家族世界非常丰富, 种类繁多。人们日常见到的材料如塑料、玻璃、松香、石蜡、沥青、琥珀、橡胶等都是玻璃态固体。生物体等软物质、液体、胶体、颗粒物质也是广义的非晶态物质。行星星体包括我们的地球实际上也可以看作是大的结构单元组成的非晶体。对非晶物质的认知是认识凝聚态的重要基石和组成部分。非晶问题的解决对其它学科研究和技术领域也非常有意义。如玻璃转变问题的解决对包括材料科学, 生物学, 制药, 食品工业等都有极大的帮助。非晶失稳问题对于地震、泥石流等地质灾害, 水利大坝等的工程安全等有重要的指导作用。非晶合金是研究无序固体的独特模型体系, 非晶合金基本问题的成果将影响和加深对很多领域基本问题的理解。

(二) 非晶的结构、特征和性能与时间相关。非晶是亚稳态, 弛豫在非晶中无时无刻不在^[16], 弛豫和老化(Aging)是非晶的本征特性。非晶形成体系弛豫时间涵盖约 12~14 个数量级的巨大时间尺

度差异(时间跨度 $10^{-14} \sim 10^6$ s), 非晶弛豫频率涉及 $10^{14} \sim 10^{-5}$ Hz。如此之宽泛的时间和频率窗口, 实验上需要多种仪器结合起来才能研究。非晶弛豫时间不符合指数关系, 而是扩展的指数方程: $\phi(t) = \exp[-(t/\tau)^n]$, 其中, $0 < n < 1$ 。这就是著名的 Kohlrausch-Williams-Watts 方程(最初有是由德国哥廷根大学 R. Kohlrausch 在 1854 年发现的^[17]), 简称 KWW 方程。该方程已经广泛用于众多复杂的、多体相互作用的非晶形成体系的弛豫行为, 但是该方程的物理意义仍缺乏统一的解释。爱因斯坦曾关注过颗粒之间相距很远、关联作用很弱的布朗扩散运动这样的单体问题(其关联函数式简单的时间指数方程 $\phi(t) = \exp[-(t/\tau)]$), 并解决布朗扩散问题。遗憾或者幸运的是更为复杂、重要的无序、多体相互作用体系的弛豫和扩散现象爱因斯坦没有关注。

非晶的结构和性能都随时间发生演化, 时间和非晶密不可分。所以丹麦非晶物理学家 J Dyre 领导的研究中心的名称就叫“玻璃和时间”^[18]。研究非晶体系时空关联性是他们的重要方向。非晶的物理性能随结构弛豫也发生变化。所以对于非晶态材料, 研究其稳定性是十分必要的。另一方面, 在复杂相互作用系统中, 这种随时间不可逆的物理及化学过程是使系统微扰和耗散得以进行的必要条件, 是维持平衡和进一步演化的前提。

(三) 非晶物质是很复杂的原子无序堆积的凝聚态物质, 是多体相互作用体系。宏观上, 它各向同性、均匀, 但是, 非晶在微观上又具有纳米和微米尺度的结构不均匀和动力学不均匀性, 其宏观性能与原子尺度特征结构在空间尺度上存在约 $10^7 \sim 10^9$ 的差异^[19~21]。非晶系统往往是多组元和多种类型结合键并存。非晶的这些特点说明它是非常复杂的体系, 这注定表征与建立非晶结构与性能的相关性从基本理论到实验手段上都极其困难。现有微观分析手段所描述的非晶态系统微观组织结构过于简单化, 还不能建立原子尺度上的无序性和其化学和物理性能的对应关系, 缺乏对非晶态本征微观组织结构的真正认识。结构表征是理解和认识其它非晶重要物理问题的基础和依据。所以, 非晶结构研究的困难是制约非晶物理和材料发展的瓶颈。

(四) 原子和纳米尺度局域特性的重要性。晶体中, 只有原胞中局域环境才不同, 每个原胞都是一样的。非晶中, 存在本质的原子和纳米尺度的结构和动力学的不均匀性, 不同区域差别很大。几乎每个原子周围局域环境都不一样, 含有杂质、晶体复合物、自由

体积缺陷的局部也和其它区域不同。这种局域特性影响、甚至决定非晶固体的性质如力学性质。另外, 在晶体中, 无论是晶格振动的格波还是电子的 Bloch 波, 都可在整个晶体中传播, 是一种延展态。而在非晶中, 则出现一种局域的本征态-局域态。即某一位置原子的振动的振幅会随着距离很快衰减为零, 即原子的振动态只存在于体系局域的范围之内。很多非晶固体中电子也只出现在有限的局域范围内。这种本征特征对非晶的很多性能如输运特性, 力学性能、热学性质有重要影响。所以, 必须重视对非晶固体局域特性的研究。

由于以上的特点, 非晶中有待解决的科学问题很多。以新型非晶合金为例, 图 2 是非晶合金物理和材料主要科学问题一览图。非晶合金中目前最受关注的四大基本科学问题是: (1) 玻璃转变的机制。即合金液体是如何凝聚成结构无序, 能量上亚稳的玻璃态的; (2) 非晶合金的形变机制。即结构无序合金体系是如何耗散外力作用, 如何发生形变的; (3) 非晶合金的结构特征表征。即建立非晶结构的模型和研究方法; (4) 非晶合金结构和性能、玻璃转变、形变之间的关系^[4~12, 22~31]。长期以来, 非晶物理的研究基本围绕着这些重要问题, 但是进展缓慢。非晶固体的很多固有特性意味着非晶研究需要引入新的概念、理论方法、新思路。以晶体为研究对象的固体物理和材料科学的许多基本概念和理论都是与晶体结构平移对称性和周期性相联系的。点阵、原胞、空间群等概念可完美描述和分类晶体结构; 倒易点阵可以方便解释晶体的衍射特征。布里渊区、色散关系、可以很好的描述电子和声子的能态。但是这些概念都不适用于非晶体, 这些现有固体物理理论和模型不能用来解释上述非晶中的这些问题。需要引入许多新的概念如短程序、局域对称性、新的结构描述方法和结构模型、新方法。非晶物理和材料的研究目前还面临很多的困难和挑战。对很多基本问题和概念的认识还存在激烈的争论和不确定性。这些挑战既是困难, 也是难得的机遇。非晶领域还是不同领域科学家积聚、不同学科交叉和碰撞, 各类学术观点的激烈争论的领域。这使得非晶领域的研究探索工作独具魅力。

非晶物理的发展和非晶材料、实验技术的进步紧密相关。非晶态物理的繁荣和进展很大程度上取决于非晶材料的发展。从非晶合金材料的发展历史看, 非晶合金材料和物理的发展是与制备方法的不断进步是分不开的。从急冷法制备出非晶合金条带, 到助熔剂方法首先获得大块 Pd 基非晶合金, 再到铜模浇注、多组元成分设计制备出块体非晶合金, 每一次非晶

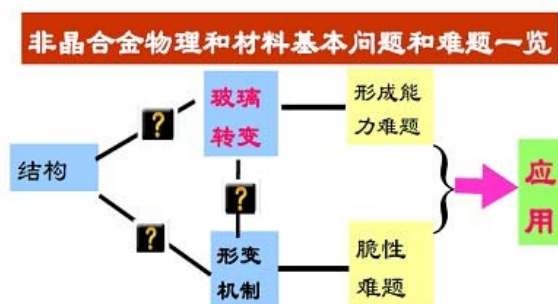


图 2. 非晶合金物理和材料主要科学问题和材料难题一览表

合金材料的突破都是制备方法的发展引起的,而每次非晶材料的突破都会带来非晶物理的进展。另一方面,非晶合金材料难题的解决必须依靠基础研究和材料工艺的有机结合,需要在玻璃转变、玻璃形成能力等基本物理问题认识上取的突破。近年来,非晶合金中的基本科学问题受到物理和材料学家越来越多的关注,非晶合金领域科学和技术的有机结合更加紧密,这将大大促进非晶合金领域的发展和深入。从材料的角度来说,近年来一系列具有很强非晶形成能力的非晶合金被研制出来,这类非晶合金的熔体具有很稳定的过冷液相区,如 Zr 基非晶合金过冷液态的时间和温度窗口最高达到 150 K^[4~6],这为研究合金过冷液体提供理想的模型体系。另一方面,近几十年来,不断有表征材料从原子、纳米到微观尺度的结构和性能及其相关性的独特的实验技术被发展出来。比如利用消球差电子显微技术开发出了埃尺度相干电子衍射方法 (Coherent Angstrom beam electron diffraction),可在真实空间探测到非晶合金材料原子近邻及次近邻结构^[21]。通过改进动态原子力显微技术 (Dynamic Atomic Force Microscopy, DFM) 实现了直接测量纳米尺度非晶材料结构^[33],超声显微镜可以分辨非晶合金纳米尺度的模量不均匀性^[34]。固体核磁共振测量高温非晶合金形成液态及非晶态的结构和动力学特性的技术,使得从原子和电子层次研究非晶结构和性能关系、动力学特征成为可能^[35~37];动态模量分析技术,内耗方法可有效研究非晶和过冷液体弛豫特征,非晶基本流变单元激发过程等^[38~39]。现代大型计算机、高通量方法为非晶结构的模拟提供了强有力的技术和手段^[19,40,41]。这些新的跨尺度结构表征和性能研究的实验技术,为系统地研究非晶结构的特征,结构与性能的相关性,玻璃的本质、形成机理、玻璃转变等物理问题,为非晶新材料的开发和性能的改善提供了前所未有的实验条件、方法和研究基础。

诺贝尔物理学奖获得者 P. W. Anderson (安德森 [图 3 (上)] 和 N. F. Mott (莫特) 都对非晶研究情有独钟。十多年前,Anderson 在 Science 杂志撰文指出,“如何看透玻璃”是凝聚态物理中最富挑战性的问题。N. F. Mott 把“什么是非晶的本质?”作为一个重要难题留给后人。他们把非晶玻璃的本质问题研究推到凝聚态物理的前沿^[30]。二十多年来,Anderson 和 Mott 关于非晶研究重要性的言论引无数科技工作者为理解非晶玻璃的本质尽折腰。非晶中的科学问题也引起了公众的注意。纽约时报最近刊登了题为《玻璃本质仍不清楚》的文章^[42],强调非晶玻璃本质研究的重要性,认为“认识玻璃(非晶)不仅可以解决一个长期基本的问题”(值得获诺贝尔奖),且能帮助获得更好的玻璃材料,还可能对制药业有帮助。因为非晶态的药更容易被身体吸收,从而使很多药物可以避免用注射方法,而是直接口服。玻璃研究的手段和技术也能促进其它领域(如生物、材料学等)问题的解决。“2005 年 7 月《Science》周刊为纪念 Science 创刊 125 周年,邀请众多当今世界上各个领域最具影响力的科学家提出本世纪最重要的 125 个科学问题。其中包括 10 个重要的物理问题,玻璃转变和非晶的本质被列为其中 10 个物理问题之一^[43]。每年 Nature、Science、Phys Rev Lett 等重要科学期刊都有很多关于非晶物理和材料问题研究的最新进展报道,这些都从一个侧面反映该领域在凝聚态物理和材料科学的前沿位置。非晶研究虽然只有短 50 多年的历史,但这是一个大师云集的领域!迄今为止,已经有 4 位科学家因从事和非晶相关的工作而获得诺贝尔奖,他们是: P. W. Anderson, N. F. Mott, P. J. Flory 和高锟(见图 3 下)。

爱因斯坦认为世界是简单、有序和和谐的。但是自然界的至美往往存在于她所呈现的复杂的一面,自然界的序往往存在于表面上纷繁杂乱的无序之中。生命体就是自然界造就的最复杂也是最美、最成功的一类物质。非晶玻璃是一种常见、但复杂而又神奇的固体物质。结构无序、不稳定、随机性、不可逆是非晶物质的基本要素;自组织、复杂性、时间在非晶物质中发挥重要作用。非晶中隐藏着很多深刻而有趣的科学问题有待人们去理解、认识。非晶研究史就是从无序中寻求有序,在纷繁和复杂中理出简单和美的历史。非晶研究将促进新概念、理论、思想和新材料,以及新的物质观的产生。非晶中这些重要科学问题的解决将给凝聚态物理和新材料之梦插上飞翔的翅膀。所以,2012 年在厦门大学召开的第九届大块非晶合



图 3. (上) 安德森 (1923-), 因对无序固体系统的电子结构的基础研究获 1977 年度的诺贝尔物理学奖。(下) 4 位因和非晶相关的工作而获得诺贝尔奖的科学家及其贡献

金国际会议上, 非晶材料和物理领域著名科学家 T. Egami 在会议结束总结发言中说: “非晶领域是一个还没有教科书的领域, 有抱负的青年人应该积极投身到还没有教科书的研究领域中去”。

II. 非晶研究概观

这部分将阐述、介绍非晶物理和材料领域的重要术语、名词、定义和概念。介绍什么是非晶和玻璃固体物质, 重点介绍非晶家族的新成员非晶合金, 非晶合金的发展简史, 还将介绍当前非晶物理和材料科学研究中重要和前沿的科学问题, 为什么要研究这些问题以及非晶研究的概观。这部分讨论的基本问题是: 什么是非晶态物质? 什么是玻璃和金属玻璃? 为什么要研究非晶态物质? 非晶物理和材料这门学科是怎样发展起来的? 它赖以建立的基本概念、范畴、定义和原理? 非晶物理和材料目前研究的前沿?

A. 非晶态物质的定义和范畴

每个领域都有很多不同的名词、术语、概念。有的名词, 术语和概念用于整个领域, 有的只含盖本领域

的部分。像非晶这样的新领域往往会借用其它领域的一些名词、术语和概念。这往往引起很多争议和矛盾! 比如非晶合金就借用晶体材料中的塑性、缺陷等术语和概念, 这引起很多的争议。有些分支学科可在一起很好地合作, 总有一些学科则保持着互相猜疑的态度, 这些例子在各学科发展史上也很多。所以, 英国剑桥著名材料学家 R. Cahn 曾引用莎士比亚的话 (因为莎翁的用语总是最恰如其分的) 来劝导学者、科学家们在对待名词、术语使用上能更加宽容一些^[45]。在莎翁罗密欧和朱丽叶剧中, 朱丽叶为人们对家族姓氏的过分偏见而非常苦恼, 她说: “名字就那么重要吗? 我们唤作玫瑰的花朵, 叫另一个名字也同样芬芳” (What’s in a name? that which we call a rose. By any other name would smell as sweet.)。

非晶体系是典型的复杂多体相互作用体系, 其基本特征是组成单元不存在空间排列的长程有序性。非晶体系分布广泛, 形态众多, 是自然界中的主要物质形态, 是凝聚态物质的主体。非晶体系包含各类玻璃、非晶合金、胶体、液体等众多的非晶态材料以及颗粒物质等复杂体系。典型的非晶体系有液体、玻璃、胶体和颗粒体四类物质。其组成单元尺寸跨度很大, 从原子分子尺度的液体和玻璃、微纳米的胶体到毫米以上的颗粒物质。其中, 液体和非晶玻璃是典型的热系统, 其基本单元主要受温度驱动; 颗粒物主要为力驱动系统, 受热能影响基本忽略不计; 而胶体则介于上述两类体系之间, 即受温度驱动的同时, 也受到力的影响。

什么是非晶态物质呢? 非晶和玻璃有什么区别? 非晶金属玻璃是一种什么材料? 它和别的玻璃有什么不同? 这是初学者和非专业人士首先面临的问题。虽然非晶固体是物质的存在基本状态之一, 我们时刻都接触非晶物质。但实际上, 到目前为止, 这些非晶领域最基本和首先碰到的术语和名词还很含糊。非晶态固体物质到现在还没有像晶体那样的严格定义。可以说还没人能准确无疑义的回答: What is glass? 这也从一个侧面反映了这个领域的年轻。这些命名问题起源于定义的困难。人们曾经试图从结构、时间、性能、能量等不同的方面来定义非晶物质。从能量的角度来看, 非晶相比其同成分的晶态相能量更高, 所以非晶相比晶态是亚稳态。如图 4 所示, 非晶态的系统自由能要高于其同成分的晶体, 处于能量上不稳定状态, 犹如图中沙子堆起的城堡。随着时间, 或者在升温 and 加压的条件下, 非晶会晶化成为晶态物质 (沙堡会失稳崩塌!)。自然界中种类繁多的固体物质, 按照

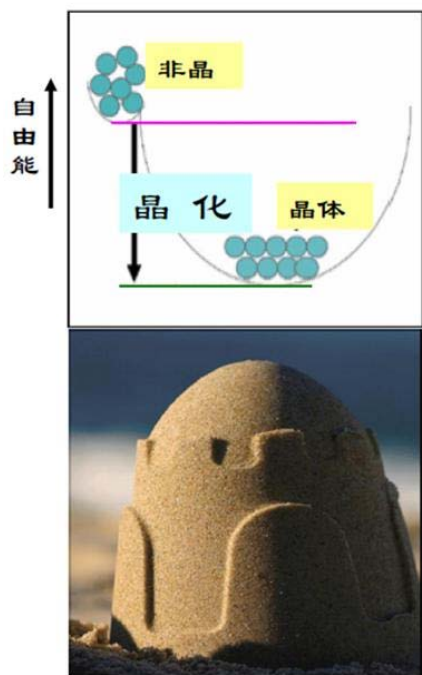


图 4. 非晶和晶体的自由能对比图，亚稳的非晶态类似图中的沙堡，处于能量上不稳定态

表 I. 三大类凝聚态物质晶态、非晶态和液态在空间结构上的异同

凝聚态物质	长程结构序	定域性
晶体	有	定域
液体	无	非定域
非晶	无	定域

其微观结构的特点，可以大致分为两大类：一类是微观上原子或粒子有序排列结构，另一类是原子或粒子排列无序的结构。这里的“有序”、“无序”是相对于微观层次上原子或分子的排列是否具有长程平移对称性或旋转对称性而言的。所以从这个意义上而言，晶体、准晶是典型的有序结构，而不具备这些长程平移对称性的固体则可大致归为无序结构，也就是非晶态固体。图 5 是粒子有序排列的晶态和无序排列的非晶态原子结构的对比图。目前，比较认可的非晶定义是组成物质的原子、分子在空间排列不呈现像晶体那样的长程对称性，只在几个原子间距的范围内（也称为短程序）保持着某些有序特征的一类物质称为非晶态物质^[22,23,44]。液态也具有无序结构，但是液态的原子是非定域的（能作长程扩散或迁移）。表1给出晶态、非晶态和液态这三大类物质的空间结构上的异同。

从上面的介绍和定义可以看出非晶物质的关键词

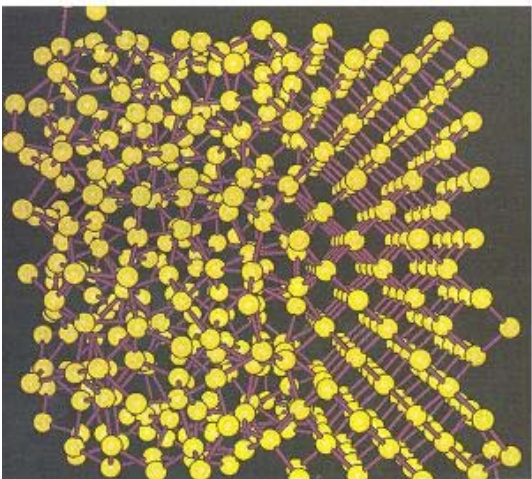


图 5. 晶态和非晶态原子结构的对比图，左边是无序的非晶态结构，右边是有序的晶态结构^[46]

是“无序”。它的 X 射线衍射曲线和透射电子显微镜衍射图样是弥散的晕环，没有任何表征周期性结构的斑点和明锐条纹，这是判断一种物质是否非晶态的最重要的实验判据。无序和有序是现实物质世界中的一对矛盾体。有序代表稳定的因果关系，表现出规则和重复性，如时间上的周期性和空间上的对称性。与之相对立的无序则凸显多样性和独立性，表现为时间上的随机性和空间上的无规律、随机偶然堆砌和不稳定性。非晶虽然是个复杂无序体系，但是也不是完全无序，无序中包含、隐藏有序性的因素（比如非晶有结构短程序）。所以，非晶体是有序和无序的有机统一。非晶物理的任务就是透过无序的表象去发现非晶有序的本质，在纷繁和复杂中寻求简单规律。

非晶还具有如下不同于晶体的特征：一、非晶是亚稳态。在较高温度或压力作用下，非晶会发生相平衡态的结构弛豫，其物理性质也会发生改变。当温度、或者压力达到一定值时，非晶会晶化成晶态，非晶到晶态的转变有明显的晶化峰（可很容易的用差热分析仪如 DSC 测量晶化峰^[5]，是否具有明显的晶化峰成为判断一种物质是否非晶态的重要实验判据之一）。所以在使用非晶材料时要考虑其稳定性因素；二、非晶态物质物理性质上的各向同性。晶体有晶轴取向，从而具有各向异性；非晶没有晶格取向，宏观上表现为各向同性。如打碎的非晶玻璃外型无一定的规则；三、非晶态固体没有确切的熔点。晶体在常温常压下都有确定的熔点，非晶没有确切的熔点，这是非晶类液性的表象。如塑料、玻璃加热都是逐渐软化、并变成熔体。四、非晶玻璃具有玻璃转变温度点， T_g ，玻璃转变温度点要受到动力学和形成历史的影响。

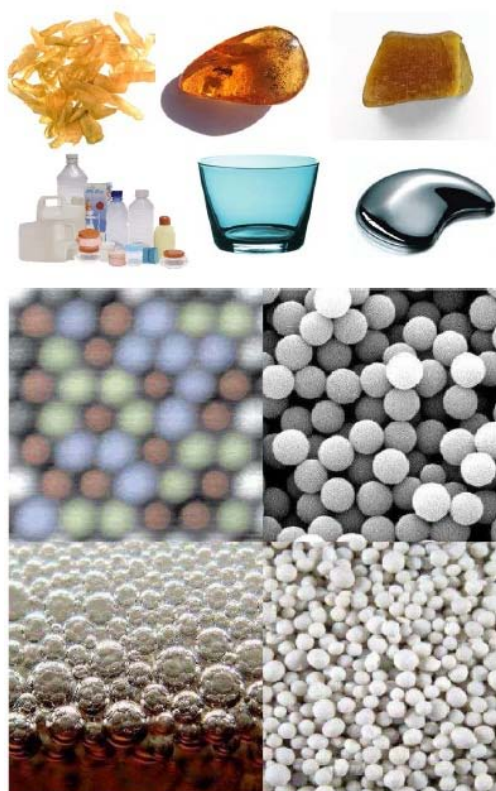


图 6. (上)常见的非晶态物质:依次是火山玻璃、琥珀、天然橡胶;下面依次是塑料、普通玻璃、非晶合金[图片来自高萌等《现代物理知识》2012,24:35]。(下):左上是原子非晶(非晶合金)的原子力显微镜像;右上是胶体玻璃结构;左下是非晶泡沫体系;右下是非晶颗粒体系[图片来自 Berthier L, Rev Mod Phys. 2011,83:587]。

非晶态物质的种类很多(图 6 列出一些典型的非晶固体),既包括自然界中许多天然的非晶态固体物质如火山灰、琥珀、树脂、松香、矿物、胶脂、某些种类石头(如黑曜石)、沥青、生物体(软物质)等物质,也包括常见的人工合成氧化物玻璃(包括硫化物、氟化物等)、塑料、非晶态半导体以及新近迅速发展的非晶态电解质、非晶态离子导体、非晶态超导体和非晶态合金(金属玻璃)等新型非晶态物质。人类的许多食物其实也是非晶态物质。生物体如动物、植物也大多是由非晶态物质所组成。宇宙中大部分水也是以非晶态的形式存在的^[9,10]。就凝聚态物质整体而言,相比种类繁多的非晶态物质,晶态物质只不过是总体凝聚态物质中的特例。图 7 简单地表示大多数自然界的固体物质是非晶态物质。

非晶态被认为是和气态、液态、固态相并立的第四种常规物质状态^[29]。玻璃是典型的非晶固体。通常情况下,非晶态物质也可称为无定形或玻璃态物质(Amorphous and glassy materials),“非晶态”与“玻

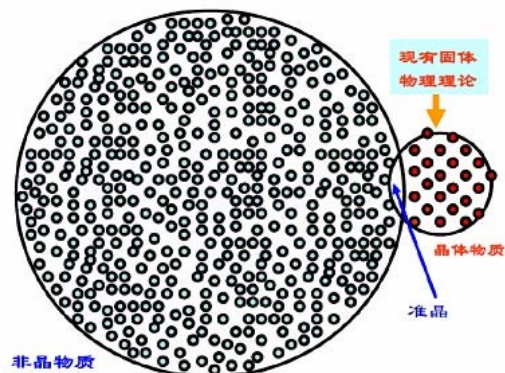


图 7. 示意自然界中非晶物质、晶体固体所占的比例

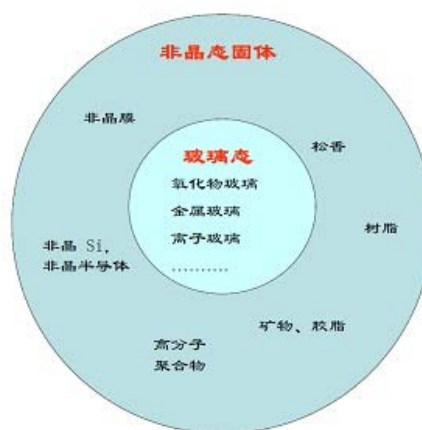


图 8. 非晶态物质和玻璃态物质的异同

璃”这两个术语经常通用。但是“非晶态”与“玻璃”这两个术语有着不同的适用范围,玻璃(glass)这个术语一般常指由熔体淬火得到的非晶态物质。而非晶态物质既可以由熔融(液态)的物质在冷却过程中不发生结晶而形成,也可以直接由原子或分子通过气相沉积、粒子束混合、机械合金化、互扩散固相反应、吸氢、强变形、激光制备等方法得到。所以,非晶态物质(amorphous materials)就是泛指上面原子排列没有周期性的任何固体。两者的关系与图 8 所示,非晶态固体包含玻璃态固体,玻璃是一类典型的非晶体。不过,大部分情况下两者在本研究领域内可以不加区别的使用。此外,文献中关于非晶态物质的其它名称还有 non-crystalline solid 和 vitreous solid。

作为一个新兴学科,非晶中很多关于结构、相变和流变、动力学和热力学的概念有待建立,非晶物理还没有成熟的理论框架。非晶的研究还在勉强利用晶体固体的一些基本概念,研究思路也没有突破晶体固体物理的框架。对于复杂的非晶物质一些老的概念和

方法如键合理论, 定域理论确实仍然适用于非晶物质, 但是要研究非晶必须不依赖于基于晶态固体平移周期性的数学定理和物理原理如格波、布里渊区、布洛赫态、群论等。这即具有挑战性, 也是非晶研究的魅力所在。可以肯定非晶研究必将促进新概念、新的理论、新方法和思想以及新的物质观的产生。

非晶态物质除了在日常生活中大量使用外, 在高科技领域, 包括光通讯、激光、航天、航空、军事、计算机、新型太阳能电池、高效磁性和输电材料中也得到广泛使用。美国 Corning 公司是世界上最大的玻璃材料公司, 他们创造并生产出了众多高科技玻璃产品, 被用于高科技电子、电信和生命科学等领域设备的关键组成部分。Corning 公司所在的小城因玻璃业的发展而被称为“水晶城市”(Crystal City)。该公司专门建立了一个世界上玻璃收藏数量最多的非晶玻璃博物馆来介绍玻璃的历史、制作和未来发展(网址 <http://www.cmog.org/>)。所有参观过该博物馆的人都会留下深刻印象。

我国“十二五”发展规划提出六大新材料产业, 其中涉及非晶材料的有三大类: 无机非金属材料、先进高分子材料和高性能复合材料。非晶材料在工业、农业、医疗卫生、日常生活中有广泛应用, 对能源、信息、国防、航空航天等高新技术领域有重要的支撑作用。传统非晶塑料和玻璃材料是与钢材、水泥、木材并列的基础材料产业。我国 2011 年末拥有浮法玻璃生产线 265 条, 产能超过世界总产能的 50%, 居世界第一位。在能源方面, 非晶材料的开发和利用对促进节能环保具有重要意义。例如铁基非晶合金具有良好的软磁性能, 能够替代传统的硅钢、坡莫合金以制作变压器铁芯, 进而大大提高变压器效率, 降低配电变压器的铁损 60~70%, 同时减小体积和重量。我国 30~60% 电网损耗来自变压器损耗, 电网损耗降低 1%, 每年就可以节电约 360 亿度。我国近千亿元的非晶铁芯制造产业集群, 为节能减排做出了积极贡献。在信息产业方面, 非晶玻璃复合纤维制成的光纤是现代通讯的关键材料。2011 年国内光纤需求量约为 9800 万芯公里, 光纤光缆行业有大型企业百余家, 工业产值近七百亿元。在国防领域, 玻璃等纤维增强的非晶复合材料被广泛的应用于军用飞机和导弹的制造。具有高强度、高韧性和侵入穿深性能的块状非晶合金复合材料是第三代穿甲、破甲弹备选材料。在航天领域, 由于非晶合金高比强度、高弹性极限等特性, 有望用于航天飞行器的关键部件, 如卫星、空间站等的太阳能电池阵、空间探测器伸展机构的盘压伸杆。

非晶合金 (amorphous alloy) 又称金属玻璃 (metallic glass) 是非晶材料中的新成员。非晶合金也是最简单的非晶物质, 它可以被看成是原子堆积而成的非晶, 即可以看成是硬球无序堆积而成的物质。因此, 非晶合金也是研究非晶物理和材料的模型体系, 可以较方便采用计算机模拟研究其结构、结构和性能的关系。所以本文主要以非晶合金为例来阐述、研究、介绍非晶物理和材料中的重要概念和问题。

什么是非晶合金或者金属玻璃呢? 好莱坞科幻电影《终结者》中由液态金属制成的未来战士被击碎后, 仍能够像液体一样, 通过自然流动、自动修复成原来的样子。这位未来战士的神奇特性在现实生活中有对应的材料, 那就是非晶合金, 也称为金属玻璃或者液态金属 (liquid metal)。一般来说, 液态和气态可以通过快速流动来自修复, 即所谓“抽刀断水水更流”。未来战士就是利用金属液体的性质来实现自修复功能的。但是一般的金属或合金熔化成液态的温度很高。而非晶合金作为冻结的液态, 只需加热到其熔化温度的 0.5~0.6 倍, 就可使其以转化为粘稠的液态。因此, 非晶合金态更容易转化成液态从而实现自愈合。

非晶合金是采用现代快速凝固冶金技术合成的, 兼有一般金属和玻璃优异的力学、物理和化学性能的新型非晶金属玻璃材料^[4~8, 47, 48]。这种材料是由金属原材料熔炼而成, 其外观与一般金属一样具有光泽, 表面看不出任何区别。非晶合金被称之为金属玻璃, 但不是因为它象玻璃那样脆而透明, 而是因为组成这种金属的内部原子排列象玻璃一样是长程无序的, 是一种玻璃态结构。在一般情况下, 金属合金如我们经常见到的钢铁、铜合金、铝合金等, 在冷却过程中会结晶, 材料内部原子会遵循一定的规则有序排列, 这样凝固而成的合金就是晶态金属材料。而现代快速凝固技术可以阻止金属熔体凝固过程中晶体相的形核和长大, 使金属原子来不及形成有序排列的晶体结构相, 这样金属熔体原子的无序排列状态就被冻结下来。所以, 在微观结构上, 非晶合金更像是非常黏稠的液体, 这是非晶合金又被称作被冻结的熔体或者液态金属的原因^[4~8]。图 9 是非晶合金的合成示意以及非晶合金制品。

非晶玻璃家族的新成员金属玻璃也是偶然的产物。1959 年, 美国加州理工大学 Duwez 在研究晶体结构和化合价完全不同的两个元素能否形成固溶体时, 偶然发现了非晶合金新材料。当他将高温金-硅合金熔体喷射到高速旋转的铜辊上, 以每秒一百万度的冷却速度快速冷却熔体时, 第一次制备得到了不透明



图 9. ZrAlNiCu 块体非晶合金的合成以及非晶合金制品

的金属玻璃。研究发现,这类金属玻璃兼有玻璃、金属、固体和液体的特性,是一类全新型的高性能金属材料。它具有很多不同于传统玻璃材料的独特的性质,并持有金属材料的很多最高记录^[4~8,12,47~49]:比如,非晶合金是迄今为止最强的金属材料(屈服强度和断裂韧性最高)和最软的(屈服强度最低)金属材料之一;非晶合金是迄今为止发现的最强的穿甲材料,最容易加工成型的金属材料,最耐蚀的金属材料,将它浸在强酸、强碱性液体中,仍能完好无损;它具有接近陶瓷的硬度却在一定温度能像橡皮泥样的柔软、像液体那样流动,所以它又是最理想的微、纳米加工材料之一。非晶合金也是材料科学和凝聚态物理中一些重要科学问题的模型体系。非晶合金的发明推动了凝聚态物理和材料科学领域的发展。

人类文明的进步与繁荣是与认识和使用材料的历史紧密联系在一起的,材料的发展被当作社会文明的标志之一。早期历史甚至以当时大量使用的材料来划分,如石器时代、铜器时代和铁器时代等。陶瓷、青铜、钢铁、塑料、玻璃和非晶合金这些材料丰富、改变了我们的生活,也改变了我们对这个世界的认识。社会发展和文明对于优异材料的追求是永无止境的。1855年,英国人发明的酸性转炉钢方法,使得炼钢成本大幅下降,使得钢可以被广泛用于工厂、汽车、铁路、桥梁、高楼大厦的建造,奠定了现代工业革命的基础。20世纪40年代,化学家发明了热塑性塑料,尽管它的强度只有钢的几十分之一,但用一个模子就能生产出许多个同样的部件,易塑性使塑料更廉价,因此获得了极为广泛的应用,改变了我们的生活。非晶合金的强度是不锈钢或钛的两倍,易塑性堪比塑料,兼

具了钢铁和塑料的优势,随着制备工艺改善与成本降低,相信非晶合金材料的出现也将给人们的生活带来更多有益的变化。

B. 非晶研究发展简史

非晶的研究历史和故事只是人类认识自然历程动人史诗中的一个小小片段。正如前文提到,玻璃是一种典型的非晶态材料,现在人们习惯上常用玻璃来指称非晶态固体。为了介绍、了解非晶合金的发展史需要从典型的非晶材料—玻璃谈起。

1. 早期非晶玻璃材料的利用和研究

非晶玻璃是人类使用最古老、最广泛的材料之一。玻璃材料横贯远古文明,古巴比伦文明,古希腊文明,罗马文明,文艺复兴,欧洲启蒙运动,工业革命等历史时期,直至当代,对人类文明的万象产生了极大的影响^[2,3]。人类最早利用的材料之一就是天然非晶态材料,如石器、木器等,其历史可以一直追溯到史前时代。我们的远古祖先原始人曾利用天然火山玻璃黑曜石的断口(玻璃碴)来宰杀动物,裁制兽皮衣服,制作箭头、斧头等工具和武器(见图10)^[50]。

非晶玻璃可能也是人类最早制造出的材料之一。世界上第一块人造玻璃可追溯到距今五千年前。据说是由古巴比伦人制造出来的。古希腊人用“流动、融化的石头”和“透明、澄澈”来描述玻璃。玻璃在古代即在各文明间遍布流传,但是玻璃的制备工艺的整个发展过程非常漫长^[2,3]。公元前16世纪,埃及匠人发明了制造玻璃容器的方法。他们将石英与适当的氧化物熔剂一起熔化制造出传统的硅酸盐玻璃,并制成玻璃装饰品和简单玻璃器具。约在公元前1200前,埃及建立了第一个玻璃工厂。图11的左图为考古学家在位于尼罗河三角洲出土的有色玻璃器皿。古罗马人曾利用非晶火山灰(类似水泥)作为建筑材料^[2,3]。2500年前的印第安人就知道把白色的橡胶树乳汁涂在脚上,利用空气中氧化作用,树乳汁20分钟后经过玻璃转变,能凝固成为一双橡胶靴子^[51]!

1673~1676年Ravenscrofe发明铅玻璃,并第一次详细进行了玻璃制造的工艺描述和记录。大约在公元前一世纪,中东人发明了玻璃的吹制成型技术,后来由罗马人将这项技术发扬光大。这是玻璃材料史上最重要的技术发明之一。正是这项技术的发明,才有了后来的玻璃酒杯,各种复杂、美观的玻璃瓶和玻璃器皿,才引起人们对玻璃材料的广泛重视和使用。直

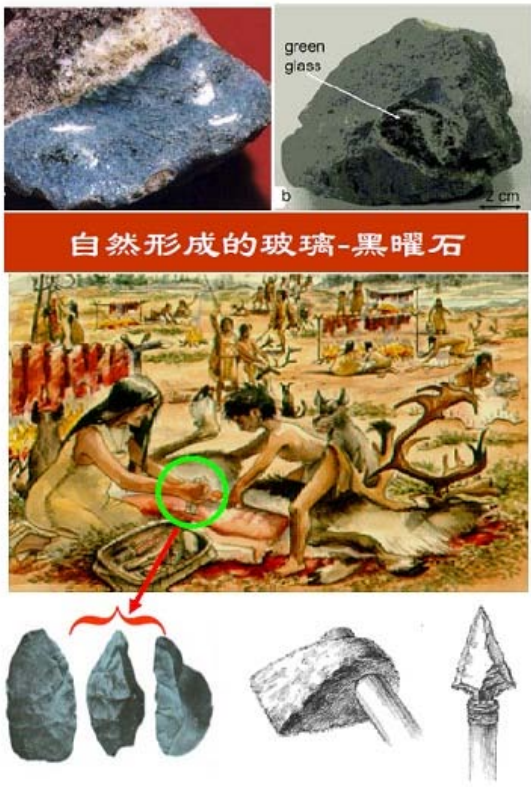


图 10. 图的上部是自然形成的玻璃黑曜石的照片^[50]。下面是原始人利用天然玻璃的断口来宰杀动物，制作狩猎动物的武器

到公元 12 世纪，玻璃开始成为工业材料，并出现了商品玻璃。到了文艺复兴时期，玻璃制造技术已经非常发达，玻璃的制造和使用达到全面鼎盛。在当时玻璃制造技术是绝密的“高技术”。意大利为了不把玻璃制造技术泄漏出去，将所有的玻璃制造工匠都集中到威尼斯附近一个与世隔绝的孤岛上生产玻璃，他们一生都不能离开这座孤岛。1688 年，一名叫纳夫的人发明了制作大块、大批量玻璃的工艺，从此，玻璃成了普通、广泛使用的材料和物品。

由于技术条件的限制，熔炼温度低，早期的玻璃都是有颜色、不透明的。18 世纪，制备出了优质的透明光学玻璃。透明玻璃的发展和广泛应用在科学发展史上起到重大作用，特别是透明光学玻璃的发明，促进西方发生了近代科学革命。因为由玻璃制成的各种科学仪器如望远镜、显微镜、棱镜以及各类玻璃试管等容器是物理、天文、化学以及生物发展的必须设备。如伽利略利用玻璃做成望远镜观察月亮，人类第一次发现天体不是完美的，这颠覆了宗教的天国。他还用望远镜发现了一系列重大的天文现象，大大促进了现代科学的发展；牛顿用玻璃制成三棱镜发现了光的色散



图 11. 左上：出土于埃及尼罗河三角洲东部宽蒂尔—皮拉米西斯的一千二百年前的玻璃器皿。上右：越王剑上的玻璃装饰^[2]。下图举例说明非晶玻璃在科学史上的重要作用

原理。玻璃为什么透明激发人们对固体物质的研究。后来显微镜的发明，一系列玻璃器皿的制造大大促进了化学、生物和物理学的发展（见图 11）。

1873 年，比利时人发明平板玻璃制造技术，首先批量制出平板玻璃，这是玻璃材料史上划时代的发明。因为平板玻璃的发明，才有了玻璃窗户，有了玻璃窗户，寒冷的北欧才适合于居住和文明化，对欧洲的历史、社会和文明产生了至关重要的；二十世纪，随着玻璃生产的工业化和规模化，各种用途和各种性能的玻璃相继问世。玻璃不仅应用于建筑、交通运输、包装和照明等日常生活，还是光学、电子学、光电子学等科学技术领域不可缺少的重要材料。非晶材料发展的又一次重大革命是二十世纪塑料的发明。

玻璃在现代的一个重要应用是光纤通讯。1966 年高锟通过对玻璃纤维进行理论和实用方面的研究，提出了利用极高纯度的玻璃媒介传送光波，作为通讯之用的基础理论，并设想出利用玻璃纤维传送激光脉冲以代替用金属电缆输出电脉冲的通讯方法。后来终于造出了足够纯净的玻璃纤维。今天，光纤构成了支撑我们信息社会的环路系统。这种低损耗性的玻璃纤维推动了诸如互联网等全球宽带通信系统的发展，细小

如线的玻璃丝携带着各种信息数据如文本、音乐、图片和视频,能在瞬间传遍全球。玻璃纤维掀起了一场光纤通信的革命。高锟因此获诺贝尔物理奖。

我国玻璃制造至少也有二千多年的历史^[2]。国内最早有关玻璃的记载始见于《尚书·禹贡》,书中称冶铸青铜时所形成类似于玉的玻璃副产品被称为“繆琳”。玻璃一词在魏晋南北朝时期随着印度的佛经的汉译而出现。约在公元前 1000 年,中国制造出无色玻璃,又称作琉璃。在公元前 3~4 世纪我国已有琉璃珠的发明。春秋时代著名的越王剑上就镶嵌有玻璃装饰(见图 11 右图)。玻璃在我国最初是由陶瓷表面的釉层生产演变而来。王充在《论衡》中记载在东汉时期能制造一种透明玻璃叫“阳燧”,可在日光下聚光取火。这表明当时我国已开始用玻璃透镜了。但是在中国古代玻璃材料发展滞缓,其原因主要可能在于当时中国青铜、制瓷等制造技术的高度发达抑制了玻璃材料的发展。有学者认为,不透明陶瓷材料,而不是透明的玻璃材料在古代中国的盛行,是造成科学没有在中国产生的原因之一。因为依赖于透明玻璃材料的望远镜、显微镜、三棱镜、玻璃器皿等是早期科学发展至关重要的科学仪器。

2. 非晶合金的发展历史

冶金具有悠久的发展历史,从石器时代到随后的青铜器时代,再到近代钢铁冶炼的大规模发展。人类发展的历史就融合了冶金的发展。冶金是从新石器时代晚期的采石和烧陶发展起来的。采石时不断发现各种金属矿石,烧陶窑为金属的冶铸准备了高温炉和在炉内还原条件下冶炼矿石的技术。非晶合金制备技术是现代冶金技术之一。非晶合金的研究历史是非晶材料研究历史的重要部分。

研究证明具有共价、离子、氢键、范德瓦尔斯键型的物质几乎都能形成非晶态。这些键型的非晶态物质甚至自然存在。但是在人类广泛使用金属材料八千年历史的长河中,所使用的金属材料几乎都是晶态。金属和合金由于其独特的金属键结构,极难形成非晶态(原因至今还是未解之谜!)。迄今为止,自然界还没有发现天然的金属玻璃。科学家相信,如果能获得非晶金属或合金,由于其独特的无序结构,那么非晶合金一定会具有独特优异的物理、力学和化学性能。能否制备出金属玻璃是近代金属材料科学和固体物理着重解决的难题和重要研究方向之一。为了制备出非晶合金,人们进行了长期艰苦的努力。

非晶合金的发展可大致分为 4 个时期。1920~1960 年是非晶合金材料探索及相关理论发展期。这个时期人们关心的核心研究问题是:能否人工制备非晶合金。当时很多人认为金属不可能被制成非晶玻璃。根据凝固实验和理论,有人预计如果冷却速率足够快,晶态相来不及形成,合金液态相可能被冻结为非晶态。这个时期开始探索人工制备非晶合金的方法和途径。最早报道制备出非晶合金的是德国哥廷根大学的科学家 Krammer^[52],他采用气相沉积法,把金属蒸气冷凝到低温衬垫上,首次制得非晶合金膜。随后,德国哥廷根大学的 Buckel 和 Hilsch 在温度为 4 K 的基底上蒸发凝结了 Bi, Ga 和 Sn 以及 Sn-Cu 合金,起先他们认为这些制备出的薄膜具有超细晶粒结构,不久,才认识到原来以为是超细晶粒结构的薄膜实际上是非晶态的。1950 年 Brenner 等人^[53]采用了完全不同的方法,即电沉积法制出了 Ni-P 非晶合金。很快, Ni-P 非晶镀层被用于表面涂层防护金属表面。这是非晶合金最早的工业应用。由于该工艺具有镀液稳定、可进行监控及再生等优点,其应用领域不断扩大,至 1980 年代进入鼎盛时期。1954 年,发明了用气相沉积法^[54],将纯金属 Ga 和 Bi 的混合蒸汽快速冷凝到温度为 2 K 的冷板上,也获得了非晶合金薄膜。1955 年,研制出 As, Te 非晶半导体的制备,并发现非晶半导体具有特殊性能^[55]。

非晶态形成理论的研究在 1950 年代取得重大进展。D. Turnbull (见图 12) 在非晶物理和材料领域做出奠基性工作^[56],被誉为能够构想出简单但非常关键性实验的非晶大师。他设计了很多简单但是非常漂亮、巧妙的实验来验证或解决非晶中的关键问题。他曾说过:“当不能依靠设备和仪器达到目标时,我们可以用智慧来实现”。1952 年,Turnbull 设计了一个巧妙的实验,他把金属液体分散成微米级小颗粒,并使这些孤立的小熔滴充分分散。这样熔滴小到一定尺寸,就可以使单个熔滴内仅含有少量异质核或者“杂质”。Turnbull 惊奇地发现金属可以被过冷(他最初发现 Hg 颗粒可以被过冷),他发现可以将纯液态金属过冷至其熔点温度的 20%! 在这之前 100 多年人们就发现水可以被过冷,但是人们当时认为金属液体不可能被过冷,因为金属液体和固体局域结构和密度相差很小。纯金属液体过冷实验充分揭示出均质形核所需要克服很大的势垒。过冷实验表明简单熔体在结构上不同于简单晶体,并引发了液态的短程序结构—二十面体团簇概念的提出,奠定了现代将非晶和液态结构作为多面体理解的基础。金属能够被过冷的发现增强

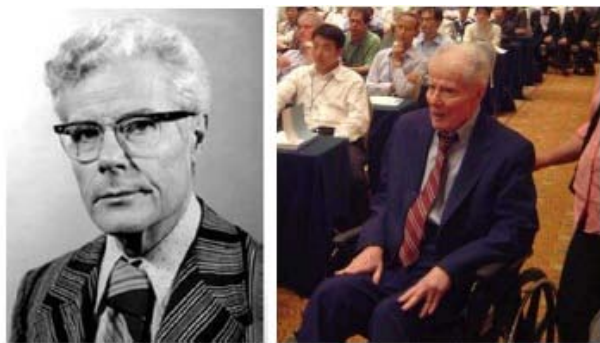


图 12. David Turnbull (1915~2007) 美国哈佛大学教授, 他认识到, 如果冷却速率足够快, 冷却过程中黏度的升高足够地剧烈, 完全有可能将液态金属冻结成为非晶态, 并提出非晶合金形成理论。他的理论已经得到广泛接受。(右) Turnbull 2005 年在韩国济州岛召开的“第 12 届急冷与亚稳态材料国际会议 (RQ12)”上听报告。那是他已 90 高龄, 已经不能说话与表达, 但仍专心听报告 (照片来自金属所徐坚教授博客)

了人们探索非晶金属合金的信心。因为金属能过冷意味着如果冷却过程中黏度的升高足够快, 完全有可能将液态金属冷却成为非晶态。

关于金属液体的过冷发现还有个真实、有趣的故事。当时, Turnbull 的同事 John Fisher 在纽约州 Schenectady 的一家意大利餐馆, 组织了一个金属科学俱乐部, 每月他们有一次聚会, 吸引了附近很多对金属科学感兴趣的科学家们参加讨论。当 Turnbull 首次在俱乐部上报告可以在纯液态金属中获得了大过冷度时, 他的同事 David Harker 根本不相信这个结果, 并打赌说: “如果你能够将熔融的铜过冷到它的熔点以下几度, 我就把我的帽子吃了!” 会后 Turnbull 很快就实验证明熔融的铜、银、金以及许多其它金属的小熔滴都能够被大过冷至远远低于它们的熔点温度。Harker 是个很认真的人, 他愉快地接受了金属过冷的结果, 并在下一次的聚会上, 吃掉了一顶用奶酪做成的帽子。

Turnbull 在剑桥大学卡文迪许实验室做学术访问的时候, 与当时来自芝加哥大学的 M. Cohen 共享一个办公室。这促使他们一起发展了自由体积模型和非晶形成理论。他们认为 $\text{Au}_{75}\text{Si}_{25}$ (at.%) 合金之所以能形成非晶相, 与该成分是 Au-Si 合金的热力学平衡共晶点有关, 这有利于熔体稳定地冷却到某一温度, 在这一温度下, 熔体的粘度非常高, 熔体内的原子扩散变得非常困难, 从而不太容易结晶。这一发现为寻找非晶合金提供了理论指导。直到今天, 深共晶点以及和熔点有关的约化玻璃转变温度仍是人们寻找非晶合金体系的有效方法之一。在此基础

上, Turnbull^[57,58]和 Uhlmann^[59]等人发展完善了非晶形成的动力学理论。证明液体冷却速度、过冷度、晶核密度是决定合金液体能否形成非晶的主要因素。并根据经典形核和长大理论以及相变动力学理论, 建立了可定性评估非晶合金形成能力的理论和估算最小冷却速率的方法, 提出了非晶合金的形成判据, 预测有深共晶的合金最有可能形成非晶合金。他们的工作为非晶合金材料及物理的发展奠定了基础, 揭开了非晶物理和材料研究的序幕。加州理工学院的 W L Johnson 教授非常尊重 Turnbull 的工作, 他 2001 年访问物理所, 在和物理所非晶组的老师和同学座谈时说过, Turnbull 的文章每篇他都读过十篇以上。实际上, 从 Johnson 工作中不难看出 Turnbull 的影响, 比如形核研究始终是 Johnson 工作的一条主线。

Anderson^[60]和 Mott^[61]等人在此期间进行非晶固体的电子态理论研究, 提出非晶固体中电子“定域”特性, 解决了玻璃转变过程中电子结构转变问题, 并因此获 1977 年物理学诺贝尔奖。

非晶合金发展的第一个高潮期是 1960~1980 年。非晶合金的诞生并从此成为凝聚态物理和材料科学的一个重要分支, 是与一项重要的冶金工艺技术和一位著名的科学家 Duwez, 以及一个偶然的实验分不开的。Pol Duwez (1907~1984) (见图 13) 是一位美籍比利时物理冶金学家, 加州理工学院资深教授, 一位非常有创造性的冶金学家^[45]。他被公认为是液相急冷技术和非晶合金的发明人。但是, Duwez 在偶然发明非晶合金之前并不是研究非晶的。他实际上也并不是液相急冷技术方法的鼻祖, 然而他却是第一个从研究者的角度应用这种技术的人。当时, Duwez 着迷于一件被认为应该是物理学家做的事情: 他想知道为什么 Cu 和 Au, Au 和 Ag 能以任意比例组分完全互溶, 而 Cu 和 Ag 却不能。Duwez 考察 Cu 和 Ag 的共晶型相图和 Gibbs 自由能, 认为有可能强迫 Cu 和 Ag 在 50/50 等成分点形成一个亚稳的共溶固溶体。为了实现过饱和合金固溶, Duwez 想到用快速凝固冷冻熔体的方法。他在考察了各种各样提高冷却速率的方法后, 对一位资深的冶金学家发明的一项热合金快速淬火技术很着迷, 这项技术可以在室温下保留合金的非平衡亚稳微结构, 特别是钢中硬的“马氏体”相。因此, 他开始着手发明熔体快速淬火的方法, 在此之前淬火方法只被用于固体领域。为了实现急冷, 他将熔融的金属小液滴喷射出去, 快速与冷铜基板接触, 熔融的金属散成薄膜, 并很快凝固, 冷却速率在 10^6 K/s 的量级。另外, 他还发明了活塞-砧



图 13. Pol Duwez (1907~1984) 美国加州理工学院的教授和他发明的快速凝固制备非晶合金的方法以及制备的非晶合金条带

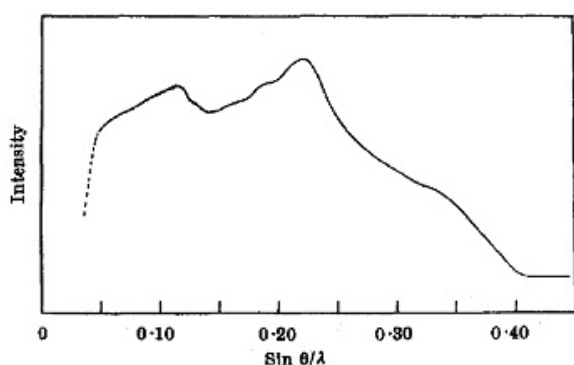


图 14. 第一条非晶合金 (Au-Si) 的 X 光衍射曲线^[7]

装置。该装置可以快速将熔融的金属小液滴挤成薄片，从而实现快冷。利用这些快淬技术，他成功地合成出成分连续的系列 Cu-Ag 等固溶体。在 Duwez 试图用快速凝固方法合成 Au-Si 固溶体时，由于超高速冷却熔体，使得金属熔体中无序的原子来不及重排，很偶然地得到了大约 20 μm 厚的 $\text{Au}_{75}\text{Si}_{25}(\text{at.}\%)$ 非晶合金——不透明的金属玻璃^[7]。至此，真正意义上的非晶金属玻璃诞生了。谁都想不到，科学之神竟以这种让人不经意的方式把非晶合金这类人造新材料介绍到这个世界上来！

几乎和 Duwez 同时，前苏联的 Miroshnichenko 和 Salli 报道了类似的制备非晶合金的装置。这种技术被称为“Splat-quenching”（喷溅冷却）。从此，一个庞大的、应用广泛的技术新领域——合金快速凝固技术产生了，并由此成功制备了很多新的其它合金如工具钢和轻型航空合金等。

图 14 当时第一个非晶 Au-Si 合金的 X 光衍射曲线，从现在的观点看这是一条很粗糙非晶合金 X 射线衍射曲线，根据它来判定合金是否是非晶几乎没有说

服力。当时，Duwez 自己也十分怀疑得到的 Au-Si 合金是否是真正的非晶态，并没有打算很快发表结果，而是希望获得进一步的充分证据后再发表。是在他两个博士研究生的催促下，Duwez 最后同意用含糊婉转的论文标题“Non-crystalline Structure in Solidified Gold-Silicon Alloys”，并没有使用“amorphous”或者“metallic glass”，在 Nature 上发表了这项具有历史意义的结果^[7,62]。

但是，这一既偶然又必然的成果是制备非晶态金属和合金工艺上的重要突破。同时催生了新的材料和物理基础研究领域，它导致了非晶合金 Fe-Si-B 等材料被广泛应用于变压器的迭片结构及其它领域。这里值得特别强调一下，早期也有研究者使用快速凝固合金的方法，但只是作为便宜地制备某些特殊形状合金的手段而已，因而没有产生任何科学意义的结果。是 Duwez 使得这项看似平常的绝技在优秀的科学家中引起广泛的关注，快速凝固才被严肃认真地当作在科学和技术上都能带来报偿的重要科学方法。像色心和液晶的发现一样^[45]，非晶合金的发现，再一次证明是科学上的见识和洞察力，而不是粗浅的经验和运气导致了技术上的突破。凝固是最重要的液态到固态的相变，也是一项非常古老的冶金技术。这个古老的领域因为物理冶金学家 Duwez 的工作完全改变了面貌。这就是大师的作用！非晶合金的发现给我们的启示是多方面的！

值得一提的是，并非所有重要科学发现的意义和价值都能够在短期内被人们所认识和领悟，一个新生事物出现往往要受到抵制和嘲弄。Duwez 的 Au-Si 非晶合金就曾被人称作“愚蠢合金”。1973 年，Pond, Maddin^[63]和陈鹤寿^[64]等人进一步发展了可连续浇铸和连续制备非晶态合金的双辊急冷轧制法和单滚筒离心急冷法[如图 13（右图）所示]，这种方法能够连续制备非晶合金薄带或者非晶丝，使得非晶合金材料能够廉价地大量生产。大规模非晶制备技术的突破，使得非晶合金应用成为可能，从而带动了对非晶合金性能研究。物理性能的研究发现铁基等非晶合金具有优良的软磁性能，这才使非晶合金在工业应用上开始崭露头角。早在 1960 年库柏诺夫 (A. N. Gubanov) 就预言非晶态合金材料也具有铁磁性，并指出非晶态铁磁材料在很多实际应用中具有晶态铁磁材料所没有的优越性能。后来人们确实发现非晶软磁合金比晶态软磁合金有更优异的软磁性能和更重要的使用价值。目前利用非晶软磁合金制作的各类磁头已进入大批量的商品生产。直到这时，人们才逐渐认

识到这类材料的重要性,并逐渐形成了非晶合金发展的第一个高潮期。上世纪七十年代,非晶合金的研究在学术上和应用上都是非常活跃的领域。很多不同体系和种类的二元或三元非晶合金如临界冷却速率较低的 Zr 基, Pd 基, 具有很高强度的 Al 基等被合成出来。特别是多种铁基非晶态合金的薄带和细丝的批量生产,并正式命名为“金属玻璃 (MetglasTM)”, 在世界上引起很大反响。这些 Fe 基非晶合金具有优良的软磁性能, 高有效磁导率, 但电阻率远比晶态合金高, 因此可大大降低变压器的损耗和重量, 提高使用频率, 非晶的软磁特性已经在电力转换 (如变压器) 等领域得到广泛应用。目前, 非晶合金的年产量已达到每年几十万吨。我国已是继日本之后, 世界上第二个拥有非晶变压器原材料量产的国家, 已经形成了近 1000 亿元以上的非晶铁芯高端制造产业集群, 取得了可观的经济效益。非晶合金材料制备上的进展促进了非晶合金的力学性能, 热学、磁性、超导电性、催化等物理、化学性能的研究。这一时期非晶合金材料在科学和工程方面都积累了大量数据, 进一步促进非晶合金材料在更多领域得到应用。如利用非晶 Se 的光导特性, 发展了新的静电复印技术^[65]; 发明了非晶硅太阳能转换技术等。

在非晶合金形成规律研究方面, Turnbull^[66] 等人总结出一些非晶合金形成的经验规律和评估非晶形成能力的方法, 他采用玻璃转变温度 T_g 与合金熔化温度 T_m 的比值 $T_{rg} = T_g/T_m$, 即约化的玻璃转变温度来描述合金系的玻璃形成能力。如果 $T_{rg} > 2/3$, 合金形成非晶相所需的临界冷却速率就会变得很低, 因而将具有很强的玻璃形成能力。后来又有人提出大量很多其它非晶合金形成的判据^[4,5], 但实践证明 T_{rg} 判据最简便实用, 对探索新的非晶合金系起到了指导作用。

非晶态物理也逐渐成为凝聚态物理的一个重要领域。从安德森 1958 年关于无序体系电子态的开创性工作到 1976 年莫特和戴维斯合写的《非晶固体中的电子过程》一书问世; 从杜威兹 1960 年用喷枪法制备出非晶合金到 1976 年 D. E. Carlson 制造出第一个非晶硅太阳能电池, 短短十几年的时间非晶态物理在理论和实验方面的研究已取得了巨大的进展。当时能带理论在凝聚态物理中具有统治地位, 但是一些目光敏锐的物理学家, 如 Anderson, Mott 等根据实验事实向能带论提出了挑战。能带理论强调能态的延展性, 用布洛赫波描述电子行为, 这是由晶体结构平移对称性决定的。而这些挑战者强调能态的定域性, 这是物

质的无序结构决定的^[22,23]。安德森在无序体系电子态研究中做出了开创性工作, 他于 1958 年发表了题为《扩散在一定的无规点阵中消失》的论文, 首先把无规势场和电子波函数定域化联系起来。在紧束缚近似的基础上, 他考虑了三维无序系统。证明当势场无序足够大时, 薛定谔方程的解在空间是局域化的, 并给出了发生局域化的定量判据, 并具体描述了定域态电子和扩展态电子的行为, 为非晶态材料的电子理论奠定了重要的理论基础。在安德森局域化理论的基础上, N. F. Mott、M. H. Cohen、H. Fritzsche 和 S. R. Ovshinsky 提出了非晶态半导体的能带模型。这个模型认为非晶态半导体中的势场是无规变化的, 但并没有达到安德森局域化的临界值, 因此电子态是部分局域化的。即非晶态半导体能带中的电子态可分为两类: 扩展态和局域态。同时进一步提出迁移率边、最小金属化电导率等新概念。这个模型已成为非晶态半导体电子理论的基础, 对说明非晶态半导体的电学和光学性质发挥重要作用。1972 年, 莫特进一步提出, 禁带中央的态是来自缺陷中心, 也就是来自悬挂键, 它们既能作为深施主, 又能作为深受主, 把费米能级“钉扎”在禁带中央。此后不久, W. E. Spear 在硅烷 (SiH_4) 辉光放电中引入硼烷 (B_2H_4) 和磷烷 (PH_3), 制备出了 p 型和 n 型非晶硅, 在非晶态掺杂问题上取得了重要突破。这一突破使得非晶半导体材料有可能被制成各种具有独特性能的半导体器件。1976 年美国物理学家 D. E. Carlson 开创性地制造出第一个非晶硅太阳能电池。制造太阳能电池的非晶硅氢合金也成为研究得最多的非晶态半导体材料^[22]。

快速凝固方法是通过提高冷却速率来获得非晶合金的。由于一般非晶合金的形成需要大于 10^6 K/秒的冷却速率, 使得形成的非晶合金呈很薄的条带或细丝状 (微米量级), 因而严重限制了这类材料的应用范围, 同时也影响了对非晶合金许多性能的系统、精确的研究。获得大块非晶合金一直是非晶物理和材料领域科学家们追求的目标, 并为寻求具有很强玻璃形成能力的非晶体系进行了艰苦的探索。1980~1990 年代, 发展出一系列制备原理与急冷法完全不同的制备非晶合金新方法^[67], 如 Schwarz 和 Johnson 发展的多层膜界面固相反应方法^[68] (W.L. Johnson 因此成名), 机械合金化法^[69], 反熔化方法^[70], 离子束混合和电子辐照法^[71], 氢化法^[72], 压致非晶化方法^[73]。但这些方法都没能根本解决制得大块非晶合金这一难题。不过这些新方法提供了制备非晶合金材料的新途径, 加深了对非晶合金形成机制的理解。

上世纪七十年代, 陈鹤寿 (Chen H S) 及合作者用简单的水淬方法在相当低的冷速 (10^3 K/s 范围内) 下制备出 1~3 毫米直径的 Pd-Cu-Si 块体非晶合金棒^[74]。上世纪八十年代初, Turnbull 和他的学生翟显荣 (Kui W H) 发明了一种叫作助溶剂包裹的方法 (Fluxing 方法) 制备出厘米级的 PdNiP 以及 Pt 基非晶合金^[75]。但是 Pd, Pt 都很昂贵, 加上制备工艺复杂, 难以工业化推广, Pd-, Pt 基非晶合金只能用于非晶物理的基础研究。非晶合金材料制备的难题造成非晶材料和物理的研究在上世纪八十年代曾一度从热门研究课题变成冷门。但是, Pd 基非晶合金的发现具有重要意义, 这项工作证明在合金中可以获得大块非晶材料。而且这类块非晶合金的获得是因为其内在强的非晶形成能力, 并不是靠改善工艺条件。这为探索新型块体非晶合金提出了新的思路。至今, Pd 非晶合金仍然是研究非晶基本问题的最佳模型体系之一。

一个学科的发展和卓越的科学大师的出现、引领和推动作用是分不开的。非晶合金领域在经过十多年的沉寂后, 终于在上世纪八十年代末, 迎来两位新的大师: 日本东北大学金属研究所的 A. Inoue^[76]和美国加州理工的 W. L. Johnson^[47]。他们改变了过去重点关注从工艺条件来改进非晶形成能力的方法和思路, 从合金的成分设计的角度, 通过多组元合金混合来提高合金系本身的复杂性和熔体粘度, 从而提高非晶形成能力, 并发明了金属模浇铸 (metal mold casting) 方法, 获得了由常用金属组成的, 直径为 1~10 mm 的棒、条状的 La-Al-Ni-Cu, Mg-Y-Ni-Cu, Zr-Al-Ni-Cu^[73], Cu-Ti-Zr, Zr-Ti-Cu-Ni-Be^[77]等新型块体非晶合金体系。图 15 是中科院物理所研制的 Zr 基块体非晶合金体系的图片。

大师的工作带动了非晶合金领域的快速发展, 一系列新型块体非晶合金像雨后春笋般地被开发出来, 这些体系包括 Ti 基, Cu 基, Fe 基, Ni 基, Hf 基, Co 基, Ca 基, Au 基等体系^[47,78]。物理所也研制出一系列稀土基^[79,80], CuZr 二元体系^[81], Ta 基^[82], Sr 基^[83], Zn 基^[84], CaLi 基^[12], 非晶合金微纳米纤维^[85]等新体系。这些新型非晶合金形成能力接近传统氧化物玻璃, 尺寸最大达 8~9 厘米直径, 最低临界冷却速率低于 1 K/秒。其制备工艺更加简单, 合金系种类也更多, 性能更多样化。同时具有更高的热稳定性和优异的力学、物理性能, 所以具有很大应用潜力。Johnson 等人在发现 ZrTiCuNiBe 大块非晶合金系列后, 很快组建



图 15. 中科院物理所非晶物理和材料研究组研制的大块非晶合金的照片^[5]

了“液态金属公司 (Liquidmetal Technologies)”来开发应用非晶合金。非晶合金很快在高尔夫球杆、滑雪、棒球、网球拍、自行车和潜水装置等许多体育用品, 航天、军工中得到广泛应用^[86]。

值得一提的是, 科学的成就与突破、大师的产生往往依赖于科学的传承和人脉。Inoue 是 Chen H S 和增本键的学生, W. L. Johnson 是 Duwez 的学生, 他们都是接导师开展非晶合金的研究, 长期、持续的研究和积淀使得他们能够取得重要的突破。笔者 2004 年在剑桥大学访问的时候, 曾听著名的 R. Cahn 教授说过: 研究非晶材料和物理应该去的几个地方: 哈佛大学, 加州理工, 剑桥大学, 哥廷根大学, 以及日本仙台的东北大学。这几个地方是非晶材料或物理的研究中心, 具有深厚的科学文化背景, 非晶大师层出不穷。

块体非晶合金另一个重要特性是具有明显的玻璃转变及很宽的过冷液态温区。在过冷液区内, 非晶合金可像橡皮泥一样粘滞流动, 即典型的玻璃特性。利用这个特性, 非晶合金可象玻璃一样, 被吹制成具有很好表面光泽的非晶合金球, 加工精密器件, 甚至进行微纳米加工。中科院物理所 2005 年研制出了新型非晶合金 (又称金属塑料)^[79]。金属塑料在很低的温度表现出类似塑料的超塑性, 比如它可在开水中变软, 可容易地对材料进行成型、弯曲, 拉伸, 压缩和复印等形变, 形成各类不同的形状 (见图 16); 当温度恢复到室温, 它又恢复了一般非晶合金所具有的高强度等优良的力学和导电性能。2009 年耶鲁大学的 Schroers 等人^[87]利用金属塑料, 采用模压方法, 在



图 16. 金属塑料在开水中这种简单条件下压印的中科院物理所的所徽图案, 直径为 20 mm

很低的温度下(接近室温), 实现非晶合金微纳米加工和制造, 这是一般晶态合金材料无法实现的。这将使非晶合金在很多领域有更广泛的应用。

非晶合金是一种高性能材料, 同时也具有脆性这一玻璃材料的共同缺陷。实际上, 如何克服玻璃材料的脆性古往今来一直是玻璃材料学家们面临的难题。传说有人献给古罗马皇帝 Tiberius (公元前 42 年~37 年) 一只摔不碎的高脚玻璃酒杯。杯子的制作者地宣称他独自拥有制作这种玻璃的秘密。皇帝担心这种玻璃技艺要是传开来, 金子和银子将要变得同粪土一样毫无价值, 就下令处死这位工匠, 让这个秘密随着这个工匠一起长眠地下! 这个故事说明提高玻璃材料韧性的重要性。近十多年来, 为提高非晶合金的塑性和韧性, 人们进行了艰苦的努力和探索。

2005 年, 笔者有幸到剑桥大学 Greer 教授研究组做学术访问, 和来自美国凯斯西储大学的 John Lewandowski 共享一个办公室。Lewandowski 是材料力学专家, 他当时研究测试了很多块体非晶合金的断裂韧性, 有很多块体非晶和其它非晶材料断裂韧性的数据。物理所当时系统测量了很多块体非晶合金体系的弹性模量、泊松比, 有大量非晶合金系和其它非晶材料的泊松比数据。在分析讨论大量非晶合金包括其它非晶材料的模量和力学性能数据的基础上, 我们发现非晶合金泊松比和韧性(塑性)之间有着直接的关联关系。泊松比越大的非晶合金, 其室温韧性或塑性也就越大。同时, Johnson 研究组发现 Pt 基非晶合金

因为具有大的泊松比而具有 8% 的压塑塑性。泊松比和韧性(塑性)直接关联关系的发现为探索塑性非晶合金提供了有效的指南。

2005 年德国德累斯顿材料研究所与中科院物理所合作发现了 $\text{Cu}_{47.5}\text{Zr}_{47.5}\text{Al}_5$ 非晶合金的大塑性和在塑性变形过程中的“加工硬化”现象^[81,88]。2007 年中科院物理所根据泊松比判据, 通过对 ZrCuNiAl 非晶合金成分的微调发现了一系列超大压缩塑性非晶合金^[89]。2009 年 Johnson 等通过在非晶合金中复合晶体相, 研制出了具有拉伸塑性, 断裂韧性超过所有金属材料的非晶合金复合材料^[90]。最近, 又发现 Pd 基和 $\text{Zr}_{64}\text{Cu}_{26}\text{Al}_{10}$ 非晶合金具有远大于一般金属合金的断裂韧性^[91]。这些工作改变了脆性是非晶合金本征特性的传统观点。相信不久的将来, 随着非晶合金批量生产工艺的不断改进, 成本的降低, 块体非晶合金作为力学性能优异的结构材料会在越来越多的领域得到应用。

非晶合金材料的发展也促进了非晶物理的研究。非晶合金中基本问题也很快成为凝聚态物理研究的热点之一。块体非晶合金体系具有稳定的过冷液态, 为研究过冷熔体、玻璃转变等基本问题提供了理想的模型体系。非晶物理研究也取得了令人瞩目的进展。最近的研究进展是把玻璃转变和形变这两个表面上看似完全不同的问题联系起来。非晶合金中的玻璃转变和形变实际上都是非晶对外加能量(温度和力)的反应, 都是外加能量造成的非晶态和液态之间的转变或者流变。外加的力有方向性, 所以力的作用导致局域在剪切形变区和剪切带中的非晶态和液态的转变, 而温度可以造成大范围的非晶态和液态之间的转变。在此基础上, 提出了统一理解非晶合金形成、形变、弛豫等问题的弹性模型。该模型认为非晶合金形成、形变、玻璃转变可用流变的物理图像加以描述, 其流变的势垒由弹性模量控制和弹性模量成正比。揭示出弹性模量是控制非晶合金形成、性能和稳定性的关键物理因素^[12,14]。

C. 非晶研究前沿一览

在全面介绍非晶合金领域的进展之前, 有必要对非晶合金乃至整个非晶领域正在研究和关注的前沿做一个概要介绍。以便读者能在一定的高度更好的理解这些进展的重要性、关联性和意义。

作为一类凝聚态物质, 非晶物质具有与晶体固体不同的运动规律, 呈现出的复杂非线性力响应、结构

变化特性和由无序到有序、流动到非晶化等结构与动力学相变过程。目前,人们对相对简单的晶态物质认识较深入,但是对复杂非晶态物质的认识还处在初级阶段。著名理论物理学家 de Gennes 认为“对其认识相当于 30 年代固体物理水平”^[51]。无论在微观结构、宏观特性、结构和性能的关系、基础理论、形成规律、新材料和工艺探索方面非晶研究都有大量的问题有待解决和研究。人的认识总是从简单到复杂,从低级到高级这样发展。固体物理主要研究对象是相对简单的晶体,已经形成比较成熟的理论框架和体系。很自然,人们开始面向非晶态、软物质这样一些复杂体系。非晶等复杂体系正逐渐成为很多实验室关注的中心。复杂的非晶体系作为理想经典体系来研究复杂体系的集合行为是美国科学院所提出的未来十年(2010 年~2020 年)凝聚态物理重大挑战问题之一。在不同时空尺度上,对于复杂非晶体系的动力学研究有助于防治很多难以预测的地质灾害;提高大型工程和药物的长期稳定性;另外,生物就是最复杂的物质体系,而生物体就是主要由液态和非晶物质所组成。从这个意义上来说,研究非晶体是迈向更复杂和广阔生物世界的起步。同时,复杂非晶体系的研究对于了解人类社会活动的稳定机制也有重要的意义^[92]。

下面我们试图从不同角度来介绍目前非晶领域研究的前沿:

从物理的角度来说,非晶中最重要、最有趣而且最深刻的未解决的核心问题就是关于液态和玻璃态之间转变的物理本质即玻璃转变。玻璃转变简单来说就是液态和非晶(玻璃)态之间转变的过程,它是各种玻璃制造中几乎都涉及到的一个不可缺少的过程。图 17 表示原子集合体随温度降低凝聚成固态的路径,或者其体积或熵随温度的变化曲线。从气体到液态只有一种路径,在沸腾温度 T_f ,气体凝结成液体,体积 V 和熵 S 发生突变。而液体可以通过两种方式固化,途径 1 是不连续的凝固成晶体,这是大家司空见惯的凝固方式;路径 2 是连续地、非平衡凝固成非晶固态或者玻璃态,这也是自然界中广泛存在的一种凝固方式,只是直到近几十年才被关注和研究。

对于路径 2,液体将偏离其平衡态,原子在有限的时间内将很难改变位置形成新的构型,此时可以认为液体的结构在实验室的时间尺度上被冻结住,从而形成了非晶玻璃。这个转变发生在一个比较窄的温度区间,此时体系中原子的驰豫时间在大于 10^3 s,体系的体积或熵随温度的变化率会产生较大的变化,而该变化的结束点常被定义为玻璃转变温度(T_g),该

温度大约等于 $2T_m/3$ ^[66]。由于该转变过程中体系的一些物理性质没有发生不连续的突变,特别是该转变过程中结构并没有发生明显改变(严格地说,是目前所具有的实验手段还观测不到玻璃转变过程中明显的结构变化),因此它和传统定义中的相变有本质的差别。另外还有一种对玻璃转变温度的定义方式,那就是在过冷液体的粘度达到 10^{13} Poise 时对应的温度。为了形象的理解玻璃转变点附近的极其巨大的粘度,我们可以根据粘度的原始定义^[93]来估算一下此时倒完一杯如此大粘度的液体所需要的时间。估算过程如下:当液体放在两块面积为 A 的平行板之间,且两块平行板以相对速度 v 运动,那么维持该运动所需的力为 $F = \eta v A / d$,其中 d 为两块板间的距离。对于非晶形成液体而言,在 T_g 附近其粘度的典型值为 10^{12} Pa s。假设 $v \sim l/t$, $F \sim 10$ N, $A/d \sim l \sim 0.1$ m,可得 $t \sim 10^9$ s(差不多为 300 年)。这就是说要把一杯在 T_g 点温度附近的液体倒出需要 300 年!这时的液体表现行为已经跟固体没有什么区别了。但是根据严格的定义,只要液体仍然处于热平衡状态那么它还是液体^[94~97]。86 年前,澳大利亚昆士兰大学一位名叫托马斯·帕内尔的物理学家为了向学生们证明“沥青是液体而不是固体”(在室温附近,沥青的粘滞系数是 $\sim 10^{10}$ Pa s),设计了沥青滴落实验[见图 17(下)]。他将沥青加热,倒入一个封口的玻璃漏斗。等到沥青完全凝固之后,他将漏斗的下端切开,开始记录每一滴沥青滴落的时间。实验证明第一滴沥青滴落耗费了 8 年。事实上,直到帕内尔去世那年,他只看到了 3 滴滴落的沥青。随后接管实验的另一位物理学家约翰·梅因斯通,用 50 多年的时间,也只迎来了 5 滴滴落的沥青。该实验已持续 86 年,已经被评为“世界上最长的实验室实验”。不过,实验还远远没到完结的时候,据梅因斯通估计要等到试验完成,至少还需要 100 年。2005 年,梅因斯通因为这个漫长的实验获得了哈佛大学的搞笑诺贝尔奖。渐渐地,这个实验这个广为人知。该实验甚至成为当地的旅游景点。

玻璃转变过程看似很简单、普通的一个过程,为什么这个问题如此重要和有趣?作者最初看到 Anderson, Angell 等非晶大师关于玻璃转变和玻璃本质重要性论述时,有哗众取宠的感觉。在经过多年的学习和认识之后,才慢慢体会到这个问题的重要性和意义。玻璃转变问题实际上远远超越了非晶形成的范畴,玻璃转变是物质凝聚的重要路径,本质上完全不同于相变,但玻璃化转变过程比相变更普遍,涉及到自然界的很多现象,广泛存在于物理、化学、生物、生

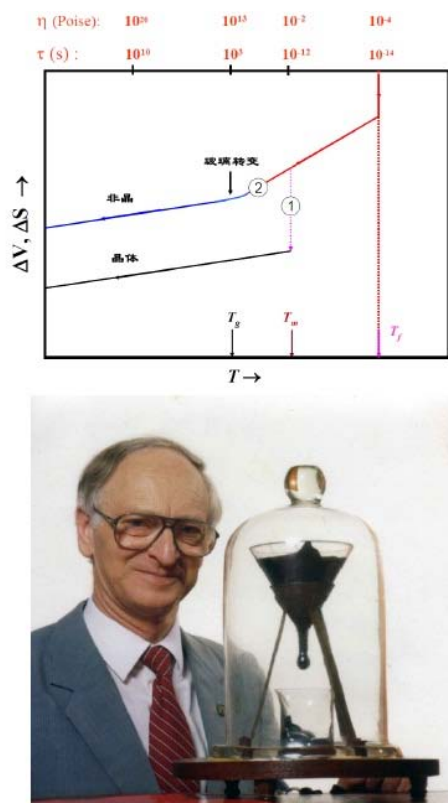


图 17. (上) 玻璃转变的过程图—原子的集合体系的体积或熵随温度的变换关系。其中 T_m 为熔点, T_g 为玻璃转变温度。(下) 澳大利亚昆士兰大学帕内尔沥青滴落实验装置 (图片来自: http://en.wikipedia.org/wiki/Pitch_drop_experiment)

命甚至社会发展过程中。玻璃转变给有生命的和无生命的物质带来许多奇妙的现象和结果。例如生活在海洋里的缓步动物门动物和沙漠里的一些植物, 它们可以在非常恶劣(干燥, 低温)的环境下生存, 并因此被认为是生命力最强的动植物, 其实就是借助玻璃转变的保护作用。凝聚态物理现有的相变理论完全不适用于玻璃转变。到目前为止, 还没有令人满意的玻璃转变理论。虽然玻璃转变这个凝聚过程和无序化带来丰富多彩的物理现象, 但是原子体系凝聚成能量上是亚稳态的非晶态物理机制和条件还远远不清楚。玻璃转变的研究比相变研究更具挑战性。这是因为, 玻璃转变既伴随着十分明显的动力学特征变化, 又伴随着热力学特征变化, 它到底是热力学还是动力学过程还有很大的争议。非晶体系是凝聚态物质中最庞大的体系, 涉及很广领域和范围, 其玻璃转变过程中的弛豫和扩散涉及的时间跨巨大的尺度(约 $10^{-14} \sim 10^6$ s), 频率包括 $10^{14} \sim 10^{-5}$ Hz。其转变的载体又是复杂多体相互作用体系。从液体到玻璃态的过程中虽然结构没有明显的可观察的变化, 但是其动力学特征, 原子

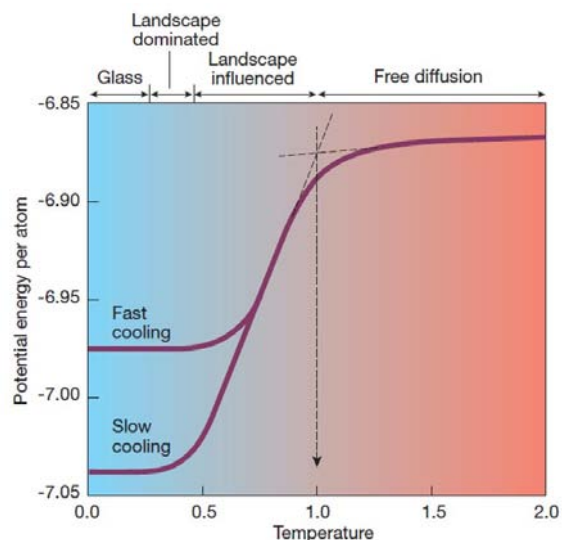


图 18. 液态随温度凝聚成玻璃态过程中, 其原子的动力学过程经历了类似布朗运动的自由扩散区, 受能量势阱限制区, 能量势阱控制区, 直到形成玻璃的定域特征^[95]

扩散规律, 弛豫等发生很大的变化。如图 18 所示, 液态随温度凝聚成玻璃态过程中, 原子的动力学过程经历了类似布朗运动的自由扩散区, 受能量势阱限制区, 能量势阱控制区, 直到形成玻璃的定域特征。对这些变化过程中结构的变化知之甚少。

非晶形成的本质是扩展态到定域的转变, 涉及粒子从局限于原子尺度的空间域变化到每个粒子可以达到宏观扩展的空间态。如果粒子是电子, 在转变过程中, 电子波函数发生从扩展态到定域态的转变, 即安德森转变。安德森解决了这个问题, 并因此获诺贝尔物理奖。如果涉及的粒子是原子或者分子, 就是玻璃转变。玻璃转变也是一个可以获诺贝尔奖的难题。该问题的难点和重点是对非晶玻璃形成的过冷液体弛豫的规律的认识。玻璃转变问题的解决一方面将推动基础物理理论发展, 同时也为制备出新型优质玻璃材料提供坚实的理论基础。Anderson 曾预言玻璃转变问题是二十一世纪面临的热点科学问题^[9~11]。

总之, 到现在什么是非晶以及非晶如何形成仍不为人们所知。关于玻璃转变问题, 本文第五部分还将详细介绍其最近的进展和研究意义。目前, 本领域关注的有关玻璃转变的主要问题有: 为什么非晶形成液体存在多种弛豫模式(如 α -、 β -弛豫)? 玻璃形成过程中存在的熵危机在其它玻璃转变类型(如自旋玻璃)中没有? 为什么弛豫远远偏离线性规律? 为什么弛豫时间是扩展指数形式? 非指数弛豫的微观动力学不均匀性的本质是什么? 表征振单位移均方运动的玻色峰

本质以及它和表征低温比热奇异的二能级系统之间的关系等等。

另外一个重要前沿是非晶结构的物理描述。晶态固体物理是建立在晶体结构周期点阵结构模型的基础之上的。晶态固体特有的对称性、周期性大大简化了其电子态和振动态的理论处理。非晶结构和玻璃转变等难题的症结之一是液态和非晶结构模型化和探测的困难。目前非晶结构研究热点聚焦在以下几个方面:

(1)**粒子体系凝聚成无序结构是必然的吗?** 非晶是否存在某种程度的有序? 早期人们倾向于认为非晶是混乱、密堆、无序的^[98~101]。随着研究的深入, 人们发现看似无序的玻璃结构中隐含着一些很难观察到的类似晶体结构一样的短、中程有序度^[19~21, 102~106], 但是这些序还不能被很好的表征和描述, 还缺乏更充分的实验证据。其证据之一是用 NMR 的手段发现非晶合金和其相对应的晶态成分相比, 它们有着非常相近的电场强度梯度, 这表明非晶中的原子有着晶态材料中非常相近的局部对称性或者短程序, 这是化学键对非晶物质仍然适用造成的^[107~109]。然而, 用 NMR 的办法根本无法分辨出 hcp 或者 fcc 结构和二十面体结构的对称性有何不同, 但前者是晶体一种短程结构的主要特征, 后者却是非晶态的结构特征。非晶的结构远不是简单的“无序”一词能表达的, 它有着非常复杂的多形态特征。

(2)**非晶结构是均匀的吗?** 非晶从宏观上看各向同性且均匀。所以直觉上很容易认为非晶的结构被认为是连续均匀的, 这主要根源于早期提出的一些微观结构模型。随着研究的深入和结构分析实验手段的不断改进, 人们发现非晶的结构并不是均匀的, 而是存在非均匀性, 即有些区域表现出类似液体的性质 (liquid-like), 而有些区域则表现出固体的性质 (solid-like), 其不均匀的尺度大约在 1~10 nm 的级别^[33, 34, 110~113]。结构不均匀是认识动力学不均匀、弛豫, 原子流变等问题的基础, 它对认识非晶的本质至关重要, 是目前研究的热点和焦点之一。人们试图将现有的最现代化的手段用于非晶非均匀结构研究, 并发现非晶结构不均匀的很多实验证据。

(3)**非晶的结构可以描述和模型化吗?** 迄今为止, 还没有一个比较准确的模型能够显现出这种无序结构的特征, 甚至还没有找到一个比较好的方法来描述出非晶的长程无序性和短程有序性。要想像晶体中那样从合理的结构模型出发, 描述出非晶结构及其和性能的关系, 在非晶中难以实现。对于不同价键的非晶物质, 有不同的模型, 如适用于共价键玻璃的连续无规

网络模型, 适用于非晶合金的团簇密堆模型, 适用于非晶有机高分子的无规线团模型等。目前非晶结构研究还没有突破传统的晶体结构研究思路, 进展甚微。

近年来, 非晶研究越来越重视其形变机制的研究。因为非晶的形变和其结构、原子的流动性、弛豫等密切相关。对形变的理解是理解非晶和玻璃本质的重要环节。关于非晶体系的形变研究还大约始于半个世纪以前, 目前处在初级阶段。主要关注的点是形变的微观结构机制是什么? 非晶合金是最简单的原子组成的玻璃, 它具有很大的表观弹性区 (2%), 大的弹性区为研究形变的结构单元提供了便利。另外, 非晶合金力学性能从接近理想脆性的 Mg-, Dy 基 (断裂韧性 $K_{IC} = 1.3 \text{ MPa m}^{1/2}$), 非晶合金到目前为止具有很大压塑性, 最高韧性的 Pd 基非晶合金 ($K_{IC} = 200 \text{ MPa m}^{1/2}$), 非晶的形变对温度、应力作用时间 (Strain rate) 很敏感, 这些都为研究非晶形变提供了理想材料。

晶态金属材料塑性变形可以通过位错的滑移来进行, 由于原子的周期性排列和长程平移序, 位错的滑移可以在较低的能量或应力状态下进行。非晶合金中虽然不存在位错, 但其塑性变形也必然通过局域原子的重排来进行, 只不过这种局域原子的重排要比位错需要更高的能量或应力。非晶合金在不同的温度、应力和应变速率下表现出不同的变形行为, 但其内部微观机制却可能相同。非晶合金在高温、低应力和低应变速率下, 材料的每一部分都参与变形, 在宏观上表现为均匀的粘滞性流动, 称之为均匀变形。均匀变形区还可分为牛顿变形区和非牛顿变形区。牛顿变形区一般出现在玻璃转变温度以上, 应力和应变速率之间符合线性关系; 而非牛顿变形区材料表现得更粘稠, 应力和应变速率之间符合非线性关系。在低温, 高应力和高应变速率下, 非晶合金表现为非均匀变形, 材料只有很小的局域部分参与变形, 大部分形变高度集中在厚度只有 10~50 nm 左右的剪切带内^[114]。目前对非晶合金形变机理的研究有两条主线: 一是详细考虑了形变区域受到的长程弹性相互作用^[115~117]。每一个局部的剪切形变区受到基底给它的弹性形变场的同时, 它也会产生长程的弹性场。每一个剪切形变区都会改变它周围的弹性场, 因此, 一个发生塑性形变的非晶体系实际上是处于一个自身产生的动力学噪音的当中。由于这种过程非常的复杂, 而且需要考虑一些其它的因素, 如热激发、局部结构、剪切形变区产生的时间等, 这些都使得这类模型需要引入许多唯象的参数, 而变得难以验证。另一条主线就是平均场理论的模型, 比较具有代表性的是 (剪切形变区) STZ 模

型^[15,118,119]。其出发点是认为局部的形变区可以看作相互不关联,由所谓的有效温度来激发。这类模型的成功之处在于它完全把这种剪切形变事件看成一个动力学的生灭过程,而避免了处理这种繁杂的细节问题。然而,其缺点也是很明显的,那就是忽略了这些事件之间的相互作用,和实验事实不相符。非晶合金的变形机理和模型,还有待于进一步的深入研究。

玻璃转变、结构、非晶的形变这 3 大问题是密切联系在一起的。玻璃转变和形变有其深刻的结构起源。玻璃转变和形变是非晶对外加温度和应力的不同反应。只有将这 3 个问题联系起来研究,建立他们之间的关联,才能真正理解玻璃的本质^[120,121]。所以非晶领域重要的热点之一是研究玻璃转变、结构、形变之间的关系。近几年来,在非晶合金领域,玻璃转变、结构、形变之间的关系研究已经取得较大的进展^[12,13,122~124]。人们最终期待建立玻璃转变和形变的统一模型。

非晶合金形成能力是从事非晶材料研究的人非常关心的问题^[5,46,48,78]。理解非晶形成能力的物理机制,寻求提高非晶形成能力的条件和方法对发展非晶合金新材料尤为重要。关于非晶形成能力人们提出了许多的判据,由于非晶形成能力和非晶形成液体和结构的关系,动力学和热力学机制都不甚清楚,这些都是经验性或半经验的,还没有普适的、能预言非晶形成能力的判据。单纯依据目前的经验规则寻找新体系有相当的局限性。因此,探索新型非晶合金材料、提高合金非晶形成能力还处在盲目的“试错”阶段。显然,需要对非晶形成能力的物理机制,控制因素进行更深入、具体的研究,以更好地指导材料探索。但是,非晶形成能力的真正理解是建立在对玻璃转变深刻理解的基础之上的。

非晶的断裂机制是非晶领域在大块非晶合金发现后一个新兴起的重要课题^[125~128]。非晶合金主要表现为宏观脆性,其脆性断裂是一个非平衡断裂过程和自然界中很多脆断现象类似,人们对这类脆断的能量耗散机制了解还很少,认识还很肤浅^[128,129]。人们对某些如非晶合金表现出较高的韧性,如 Pd 基非晶缺口应力强度因子约 200 MPa $\sqrt{\text{m}}$ 但缺乏明显的塑性变形感到很困惑^[130]。另外,非晶合金断裂机制是本征脆性还是塑性;断面结构特征与性能,如韧性和强度之间的关系;裂纹分叉机制问题;非晶态断裂面结构特征与断裂行为之间的关系;表面弹性波又称瑞利波与裂纹前端的相互作用问题^[129];非晶合金在高速变形时很容易发生绝热剪切并在动态断裂时产生光、声发

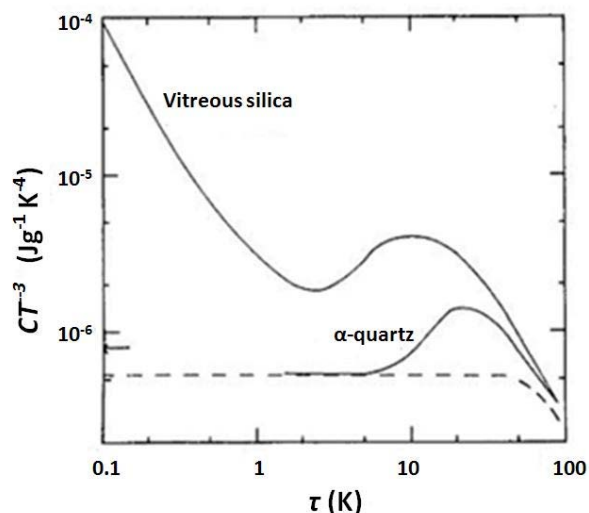


图 19. 非晶 SiO₂ 和晶态 SiO₂ 比热对比。非晶 SiO₂ 的比热明显高于晶态 SiO₂ 比热的大小,其低于 1 K 的比热与温度成线性关系,偏离德拜模型的预测(图中的虚线)^[133]

射发射现象;断裂过程中的锯齿现象^[131],裂纹扩展速度与表面结构特性间的相关性等等正引起广泛兴趣。对这些问题的深入理解不但对探索高性能非晶合金材料,也对理解认识诸如非晶本质、地震等自然失稳现象、工程安全性有重要意义^[131]。

比热是理解相变、低能激发等性质的有力工具。在很低的温度下,由于晶格振动很弱,其它子系统的比热贡献越来越突出。比热与温度的依赖关系研究能够提供非晶许多有用的信息,认识很多现象的微观机制。非晶固体在 50 K 以下的热学、光学、声学以及介电性质等表现出许多在相应晶体的测量中观测不到的特性^[132]。1970 年代初,对二氧化硅和二氧化锗等非晶的低温比热和热导等热学特性研究^[133]发现其特性在 1 K 以下明显不同于其对应的晶态物质,主要表现在它们的低温比热与温度成线性关系(如图 19 所示)和热导与温度的平方成比例。这种比热异常在几乎所有的非晶态材料中都观察到包括无序晶体和非晶合金,并且几乎具有很接近的值。以前,几乎所有的固体物理学家都认为纯石英玻璃的比热和热导行为在 1 K 以下的表现和石英晶体没什么区别,因为声子的波长随着温度的降低而变长,这样非晶中的结构无序就变得一点都不重要了。实验事实说明非晶中存在的局域无序导致了低温异常效应。这个出人意料的发现激起了广泛实验和理论研究。

双能级系统 (two-level systems, TLS) 模型的提出成功解释了非晶在低温下很多反常现象和实验结果^[132,134]。但随着研究的深入,实验上相继发现了一

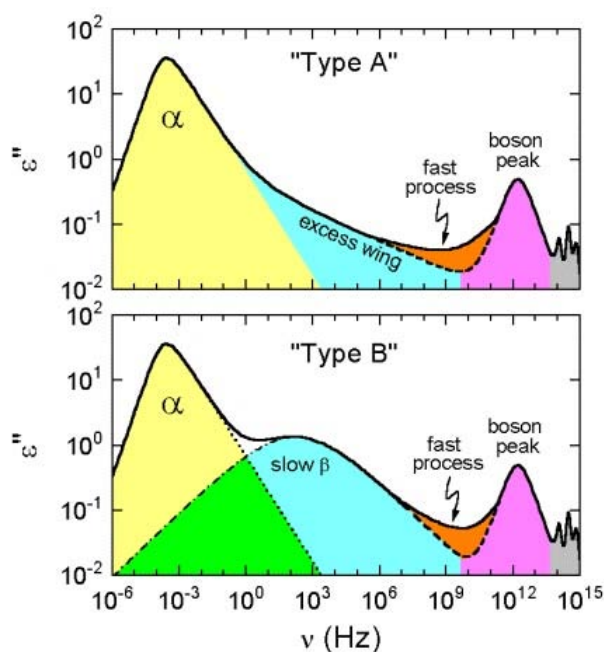


图 20. 非晶材料的介电损耗对频率的依赖关系的示意图。给出了非晶中不同弛豫对应的频谱^[97]

些不符合 TLS 模型的现象。另外, TLS 模型虽然可以很好的描述声学结果,但它并没有提供对此低温异常现象的微观图像的描述,其微观图像细节的空白一直以来是非晶领域存在的最重要的遗留问题之一。

建立在连续介质假设基础上的德拜模型能好描述低温下比热实验结果,这是因为在低温下长波声子的激发对比热贡献起主要作用,而与固体内原子的排布无关,特别是在低温低频下长波起主导作用时。虽然非晶结构不同于晶体没有长程序,但在低温下非晶态固体同样可以看作连续的介质。所以从理论上来说,德拜模型在低温下应该同样适合非晶固体。研究发现不仅比热在低于 1 K 下偏离德拜模型的 T^3 依赖关系而随着温度线性变化,当温度高于 1 K,非晶固体的比热对温度的依赖关系也会偏离线性,也不遵从德拜模型。如图 18 所示,把非晶物质的比热除以 T^3 ,会在 10 K 附近出现一个峰值,这个比热异常行为被称为“玻色峰 (boson peak)”^[134~137]。玻色峰几乎在所有的非晶态固体中都被观测到了^[134~143]。从 20 世纪 80 年代以来,对非晶态材料中存在的玻色峰现象的研究一直是非晶态物理中热点研究内容之一。最近,玻色峰和玻璃转变的研究联系起来了。玻色峰也被看作是非晶动力学中重要的研究问题之一(见图 20)^[97]。到目前为止,玻色峰的本质或者起源问题仍存在很大争议,一直未得到很好地解释。

非晶在极端条件下的结构变化和特殊性能是另一个重要前沿。随着高压技术的发展,压力对材料的影响越来越受重视。高压对非晶的形成、晶化、相变有很大影响,压力可导致非晶化,可以促进大块非晶合金和液体发生相分离,实现多形转变,降低形核势垒,同时抑制原子的长程扩散,控制晶核的长大。高压可以实现非晶相到另一种非晶相的相变。但是对压力是如何影响非晶的结构、相变、结晶、多形转变的物理机制还不清楚,有待进一步深入研究。非晶研究中其它热点还包括:什么是理想非晶态?是否存在理想非晶态?理想非晶态的结构、性能特征等。

读完非晶研究概述后,相信读者会对什么是非晶物质、非晶的形成、发展史、性能、目前研究的热点会有个大概的了解。下面将从非晶的形成、本质、结构、流变、性能和应用等方面较详细的介绍非晶领域以及其相关研究的最新进展。

III. 非晶态物质的形成

你是不是曾为海边沙滩上用沙堆成的漂亮沙堡以及各种精美沙雕而惊叹过?但是你想过没有为什么这些松散的沙子可以堆成各种形态各异的沙雕?这些沙雕为什么能稳定存在?其实堆成沙堡的物理机制和非晶物质的形成机制非常类似。本文这部分将重点介绍和讨论这类问题的物理本质。这部分涉及的基本问题是:结构长程无序的亚稳非晶态物质是如何形成的?非晶合金的形成规律?处于热力学、动力学亚稳态的非晶物质稳定吗?它是如何保持稳定的?

非晶态固体是是一类与常用的钢铁, Al 合金, Ti 合金等晶体材料不同的新型材料^[144]。从物质结构角度看,它是物质的存在状态之一。一类新的物质状态-结构长程无序的固体。在了解了什么是非晶物质之后,很自然的问题就是非晶态物质是如何形成的。所以这部分主要介绍非晶固体的形成原理和规律,特别总结了非晶固体家族新成员非晶合金的形成机制、规律和判据、制备方法等方面的最新进展。长久以来,人们一直认为只有为数不多的材料才能制成非晶态。随着大量的各种各样的非晶材料,包括几乎所有成键形式非晶固体被制备成功,现在已经认识到形成非晶几乎是凝聚态物质的普遍的、固有性质,其中金属非晶合金的获得提供了非晶态是普遍存在的最直接的证明。因为金属具有很容易结晶的简单的密堆结构,曾被认为是不可能制成非晶态的。

非晶的形成实际上就是控制物质的晶体相的形核

和长大,使得物质随温度、压力和密度的变化不向晶态转变而形成亚稳的、非平衡的非晶态。原子间的键合对固态物质的形成包括非晶固体的形成至关重要。所以,分析物质成核和长大过程的原因和机制,认识原子间相互作用是理解非晶形成的主要途径之一。亚稳的非晶在温度或压力的作用下会晶化成稳定的晶体,非晶的稳定性是非晶材料应用的重要参考指标。非晶的晶化也和形核、长大密切相关。所以,这部分将从物理的角度理解非晶形成,以经典形核理论为基础,来讨论非晶的形成规律和稳定性。

A. 非晶形成形成原理和规律及制备方法

本章主要从物理的角度、以非晶合金为模型体系来讨论非晶固体的形成原理和规律,重点介绍非晶合金的形成机制,非晶合金形成能力、制备方法等方面的最新进展和问题。

1. 非晶形成的基本原理和物理本质

结构长程无序、热力学上亚稳的非晶固体物质是物质的存在状态之一。目前的一个共识是,形成非晶态是物质的本征特性。大量孤立粒子系统,在温度降低、压力增加的情况下,会相互积聚,直到形成固体。图 17 给出原子集合体随温度降低凝聚成固态的路径。可以看出从气体到液态只有一种路径,粒子系统从气态凝聚成液态,粒子间开始有相互作用,相互作用使粒子高密度凝聚在一起。可是,从液态到固态有 2 种路径:第一个路径是粒子系统在进一步凝聚(凝固)过程中有充分的时间或条件有序地排列,最后形成具有长程有序结构的晶态固体。这是我们常见的凝固路径,比如水结成冰,钢水凝固等。这凝固现象在日常生活中司空见惯,以至于很多人认为这是液体凝聚成固体的唯一路径。实际上,很多液体的自然的凝固路径是路径 2,即凝固成长程无序的非晶态。比如熔体凝固成玻璃,很多粒子液体的凝固都是自然的选择第二条路径。对很容易结晶的液体,如果在凝固过程粒子系统受到一些条件的限制,比如冷却速率大大提高、压力的影响、或者不同粒子混入系统使得系统的粘滞性大大提高,这些都使得粒子在凝聚时没有充足的时间进行有序排列,它们也可以凝固成长程无序的非晶态。所以,非晶固体的形成实质上是物质在凝聚过程中如何不转变成晶体的问题,这涉及凝固的热力学、动力学以及粒子间的相互作用。所以,非晶形成原理和一个体系的非晶形成能力可以从热力学(自由能)、

动力学、化学键合和结构等 4 个方面来研究讨论。

a. 非晶形成能力 (GFA)

首先介绍非晶形成能力的概念。顾名思义,非晶形成能力(简称 GFA)是指一个体系形成非晶的难易程度。它是非晶物质特有的概念,能反映了物质热力学、动力学以及结构的很多本征的性质。大量的实验经验表明几乎所有的液体都可以冷冻成非晶态,但是它们的形成非晶的难易程度截然不同。对于一些氧化物如 SiO_2 ,在小于 10^{-3} K/s 的冷却速率下就可以形成非晶(玻璃)态,而很多金属和合金体系在 10^{10} K/s 的冷却速率条件下都难以形成非晶态。形成非晶能力的差别超过 13 个量级,如此之大的差别(蚂蚁的大小和太阳系的大小差别大约是 13 个量级),很难有一个物理参数来表征不同体系的非晶形成能力。一般认为在相同冷却条件下,形成的非晶尺寸越大、其形成能力越强。Johnson 用临界冷却速率 R_c 来表征非晶形成能力^[145]:

$$R_c = dT/dt(\text{K/s}) = 10/D^2(\text{cm}) \quad (1)$$

这里 D 是临界尺寸。研究发现即使对于金属体系,其形成能力的差别也大于 12 个量级,一般把临界尺寸大于 1 mm 的非晶合金称为块体非晶合金^[5,12,144],目前尺寸最大的块体非晶合金 $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{30}\text{P}_{20}$ 临界尺寸是 72 mm^[144]。非晶形成能力差别如此之大的原因在于液体体系的非晶形成能力与其热力学、动力学、化学键合和结构密切相关。正如下面将详细介绍的,非晶形成能力强的体系确实表现出不同的结构、物理、化学特征。

b. 非晶固体形成的热力学

物质能否形成非晶态与其热力学条件有关。热力学条件是某个体系能否形成非晶的必要条件。处在高能态的液态物质,随着温度降低或压力升高,会趋向低能量的稳定平衡晶态。如图 21 所示,在液态和晶态之间会存在很多的热力学亚稳相,包括亚稳的非晶相^[64]。图 22 给出体系自由能随温度的变化。在高温区 ($T > T_m$),平衡的液态相自由能 G 最低。当 $T < T_a$,过冷的液相或者非晶相其自由能高于晶态相 α 和 β ,这时液相或者非晶相就是亚稳相。在加压或者快速凝固等条件下,某些亚稳相比如非晶相可能被暴露和截获。体系的凝固过程可以看成是非晶态、其它亚稳态与结晶相之间的竞争过程。这个竞

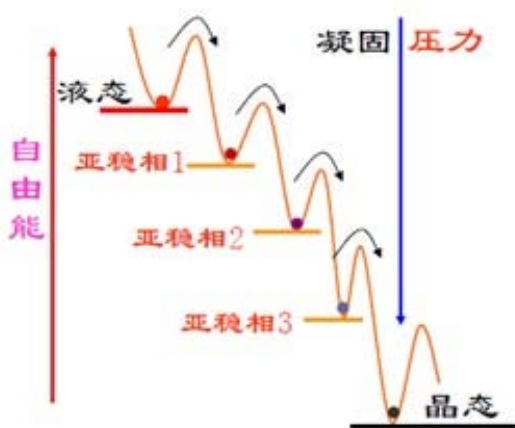


图 21. 从高能液态到晶态过程中经历很多亚稳态

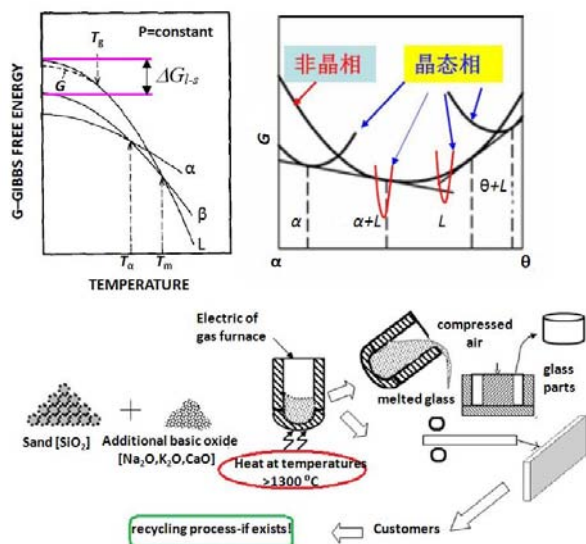


图 22. (上左) 等压条件下不同物态的自由能随温度变化图^[64]。(上右) 体系无序非晶相和其它晶态相的自由能对比图。图中 G , L , α , β 分别代表非晶态, 液态, 2 个同素异形晶态相。(下) 常用的窗户玻璃制备工艺示意图[From Axinte of Gh. Asachi Technical University of Iasi, Romania]

争过程决定于热力学和动力学。但是如何估算一个体系的热力学自由能相图是个难题, 目前只能对简单体系的自由能图进行粗略估算。从能量的观点来看, 平衡自由能 $G = U - TS$, 非晶相的获得是体系内能 U 和熵 S 竞争的结果。体系粒子间的相互作用会导致 U 降低, 倾向于有序化, 即位置序; 温度 T 和熵使得体系无序化; 所以熵和内能的竞争导致晶态或者非晶相的形成。如果 U 足够大, 即粒子间关联很强, 若关联范围 $\rightarrow \infty$, 系统有长程序, 即得到晶态相; 如果, U 较小, 关联作用只限于近邻粒子, 则系统只有短程序, 这是形成长程无序的非晶相。

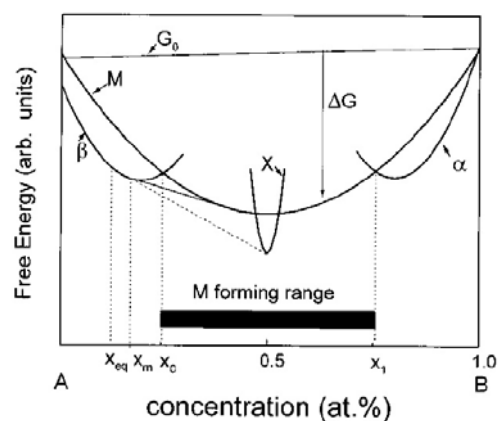


图 23. A, B 二元体系自由能图。图中 G_0 为 A 和 B 两组元机械混合的自由能, M 为非晶态自由能, α, β 为固溶体自由能, X 为金属间化合物自由能, ΔG 为驱动力^[148]

根据热力学原理和方法, 人们发展了一些金属合金体系自由能图计算方法。最常用的有 Miedema 方法^[146]和相图计算方法 (Calphad 方法)^[147]。这两种方法都能够粗略计算比较简单体系 (二组元、3~4 组元体系) 的自由能图, 包括固溶体、金属间化合物、可能的亚稳相和非晶相的自由能图。图 23 是二元合金体系的自由能图^[148]。根据此自由能图, 可以估判非晶形成的成分区域、非晶形成能力、非晶形成驱动力。各相之间竞争受到自由能高低的影响。图中非晶相在等成分附近相比晶态相具有较低的自由能, 因而在相竞争过程中有优势, 这是为什么很多二元体系的非晶形成成分范围都在等成分附近的原因。

根据热力学原理, 在凝固过程中过冷液体 (接近非晶相的自由能) 和结晶相之间的吉布斯自由能差决定了体系是否能够形成非晶态。液—固吉布斯自由能差 $\Delta G_{l-s}(T)$ 可由下面的公式确定:

$$\Delta G_{l-s}(T) = \Delta H_f - \Delta S_f - \int_T^{T_0} \Delta C_p^{l-s}(T) dT \quad (2)$$

$$+ \int_T^{T_0} \frac{\Delta p^{l-s}(T)}{T} dT$$

其中 ΔH_f 和 ΔS_f 分别为熔化焓变和熔化熵变, T_0 是液体和晶体处于平衡状态时的温度。从公式中和图 22 (a) 可以看出, 小的 $\Delta G_{l-s}(T)$ 意味着小的熔化焓变或者是大的熔化熵变, 即内能和熵的竞争中熵占优势, 这样会降低晶化驱动力, 小的液体—晶体吉布斯自由能差有利于非晶的形成, 意味着该体系具有大的非晶形成能力。由于 (2) 式中过冷液体的比热很

难测量, Thompson 提出了简化的公式^[67]:

$$\Delta G_{l-s} = \Delta S_f \Delta T \frac{2T}{T_m + T} \quad (3)$$

式中 $\Delta T = T_m - T$ 是过冷度. 从上式可以看出, 结晶驱动力和过冷度密切相关, 过冷度大结晶的驱动力也大。

从相图来看, 合金体系是否存在深共晶点和该体系的非晶形成能力密切相关。如图 24 (a) 所示, Au-Si 合金系具有很深的共晶点, 在其共晶点附近合金的熔点从 1000 °C 降到 400 °C 以下, 合金的 T_g/T_m 值大大提高, 即非晶形成能力大大提高。在快速急冷的非平衡条件下, Greer 提出亚稳相图和亚稳深共晶点的概念^[149]。如图 24 (b) 所示, 非平衡条件使得 Ni-Zr 合金系很多复杂的晶态金属间化合物的结晶受到抑制 (结晶需要足够的时间), 这样等效于相图两端的固液线可以进一步延伸, 形成甚至低于室温的亚稳的超深共晶点, 合金的 T_m 大大降低, T_g/T_m 值大大提高, 即非晶形成能力大大提高。典型的例子是 Cu-Zr, Cu-Hf, Ni-Nb, Ag-Al 等二元合金系可以得到块体非晶合金 (可得到直径 1~3 mm 的非晶棒材)^[150~153]。如图 25 所示, Cu-Zr 合金系平衡相图具有很多的复杂金属间化合物中间相, 在急冷过程中, 这些相之间互相竞争, 加上这些金属间化合物结构复杂, 它们的形成受到抑制。所以在非平衡条件下, 出现深亚稳共晶点 (图中红线所示)。这是该体系具有类似多元体系的大非晶形成能力的原因。具有优异非晶形成能力的简单 CuZr 非晶体系已经成为一个较理想的模型体系, 很多关于非晶基本问题的实验和模拟研究都采用该体系。

从图 22 可以看出, 金属间化合物一般都具有比非晶还低的自由能。一个有意思的问题是, 为什么这些亚稳的非晶态可以在如此广泛的物质中得到? 这说明这些亚稳态的非晶的形成具有动力学上的优势。从一个相的形核和长大动力学方面来说, 如果一个新相和它的母相在成分、熵等方面很相似时, 它的形成就具有动力学上的优势。所以热力学只是非晶形成的必要条件, 动力学对非晶的形成也至关重要。下面来讨论非晶形成的动力学因素。

c. 非晶形成的动力学理论

一种液体要形成非晶态, 就必须避免在凝固过程中晶体的形核与长大 (避免图 17 中的路径 1)。1951 年, Turnbull 通过水银的实验, 发现液态金属

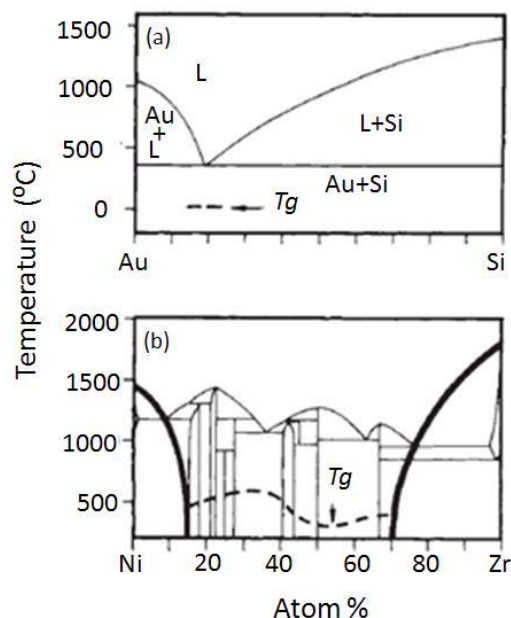


图 24. (a) 典型非晶形成体系 Au-Si 的平衡相图, (b) 典型非晶形成体系 Ni-Zr 的平衡相图。在急冷等非平衡条件下, 很多金属间化合物相的形核和长大受到抑制, 如图中粗线所示的亚稳相图, 该体系具有共晶点接近室温的深共晶, 使得体系具有较强的形成能力^[149]

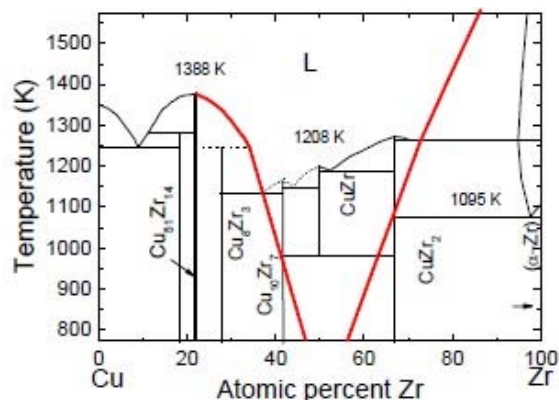


图 25. CuZr 合金系平衡和亚稳 (红色线) 的相图^[150]

可以过冷到远离平衡熔点以下而不产生形核与长大^[154]。这个实验设计的很巧妙! 他把水银分成很多微米级的小颗粒, 然后过冷这些水银颗粒。由于水银被分成小颗粒后, 其中总有一些颗粒不含杂质或者异质晶核, 这些不含异质晶核的水银颗粒具有高得多的过冷度, 可以在当时的实验条件下实现过冷。因为异质晶核在过冷态很容易触发液体的形核, 金属很难过冷的原因主要的是这些异质晶核的非均匀形核的影响。这个关键性实验打破了当时人们对金属熔体不能过冷的观念, 同时也为形核研究提供了新的方法。

Turnbull 的过冷实验还表明, 简单熔体在结构上不同于简单晶体。这项工作导致 Charles Frank 提出金属液态的短程序是二十面体, 结晶时需要结构上的重构, 这奠定了将非晶、液态结构作为多面体理解的基础。根据这个实验结果 Turnbull 还预言在一定的条件下, 冷却过程致使液体黏度的剧烈升高, 液态金属完全有可能冷却到非晶态。由于固体自由能小于液体自由能, 所以晶体析出有自发倾向, 但另一方面, 形成晶体, 界面能增加, 固相的析出需要一定的驱动力来克服界面能引起阻力。这将阻碍晶体形核, 当晶体形核在凝固过程中被完全避免时, 液态金属就被冻结下来, 从而形成非晶。物质能否形成非晶于结晶动力学条件密切相关。下面就来考察过冷液体中形核和长大的规律。

Volmer 和 Weber 最早提出形核理论, 并用它来描述过饱和蒸汽的形核现象^[155]。这一理论后来被 Becker 和 Doring 改进、发展成为形核动力学理论^[156]。德国人 Tamman 最早从形核的角度对非晶的形成进行研究^[22]。他认为非晶形成是由于过冷液体晶核形成速率最大时的温度和晶体长大速率最大时的温度不一致造成的。因此, 只要冷却速率足够快, 就可以抑制晶体相的形核和长大, 把过冷液体固化成非晶态。Turnbull 和 Fisher 把形核动力学理论引入凝聚态物理, 运用到金属过冷液体的结晶, 并提出了均匀形核和非均匀形核的概念, 创立了凝固的形核理论^[157]。在液态金属中, 由于结构和成分起伏, 原子会积聚形成一些类似固态中的小团簇。在一定温度下, 不同尺寸团簇出现几率是不一样的。每个温度都存在一个半径 r 最大的相起伏形成的团簇, $r_{\max}$ 。温度越高, $r_{\max}$ 尺寸越小, 温度越低, $r_{\max}$ 尺寸越大。当温度降至熔点以下, 由于液态金属的自由能低于固态, 所以会向固态转变, 形成晶态, 其驱动力是它们之间的能量差^[156]。另一方面, 形成晶核会使固-液界面能增加, 所以对于均匀形核, 形成球形团簇 (表面积最小), 总自由能可表示为:

$$\Delta G = -4\pi/3 * r^3 * \Delta G_{l-s} + 4\pi r^2 \sigma \quad (4)$$

式中 σ 为单位表面能。当晶核的尺寸大于临界半径, 团簇是稳定的晶核, 而小于临界半径时团簇会随时分解。其临界半径 r^* 和临界形核势垒 ΔG^* 可表示为:

$$r^* = 2\sigma/\Delta G_v \quad (5)$$

$$\Delta G^* = 16\pi/3 * \sigma^3 / \Delta G_{l-s}^2 \quad (6)$$

由于液态金属中含有一些杂质, 杂质作为晶体形

核的“触媒”, 可以使表面张力减小, 降低形核功。这类有杂质触发的形核称为非均匀形核。对于球冠状的晶核, 当其接触角为 θ 时, 非均匀形核势垒表示为:

$$\Delta G_N^* = \Delta G^* f(\theta) \quad (7)$$

其中 $f(\theta) = 1/4(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2$ 。当 $\theta \leq 180^\circ$ 时, $f(\theta) < 1$, 非均匀形核势垒小于均匀形核势垒, 有利于形核。

对于均匀形核, 假如一个达到临界尺寸的团簇, 通过碰撞接收一个原子后即可克服形核功而长大, 那么形核率可表示为:

$$I = n^* dn/dt \quad (8)$$

dn/dt 为单位时间内附着在晶核上的原子数。对于扩散控制的长大过程:

$$dn/dt = D_0/a^2 * \exp(-\frac{\Delta G_D}{kT}) \quad (9)$$

式中, ΔG_D 为扩散激活能, D_0 为扩散系数, a 为原子间距。则形核率为:

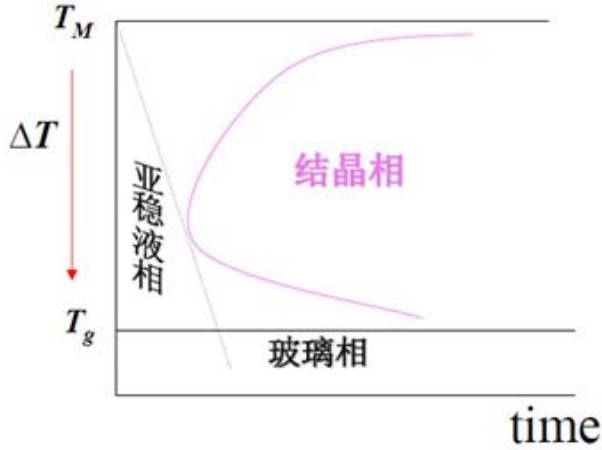
$$I = \frac{D_0 N_v}{a^2} \exp(-\frac{\Delta G^*}{k_B T}) \exp(-\frac{\Delta G_D}{kT}) \quad (10)$$

式中, N_v 为阿伏加德罗常数。形核势垒随过冷度增加 (对应于 $\Delta G_{l-s}(T)$ 增大) 而减小, 有利于形核, 但扩散却随过冷度增加而变慢, 不利于形核, 因此总的形核率在某一过冷度下总会存在一个极大值。对于非均匀形核, 其形核率与均匀形核相似, 可以对上面的公式稍作进行修正, 但除了受过冷度和温度的影响外, 非均匀形核还会受固态杂质的结构、数量、形貌及其他一些物理因素的影响, 如振动和搅动等因素。

稳定的晶核出现后, 马上就进入长大阶段。从宏观上看, 晶核长大是固体表面向液体中进行的; 从微观看, 是原子从液体中扩散到界面, 并按照一定的晶格点阵排列起来。因此, 晶核长大的条件是: 一、液相要不断向界面提供原子, 这需要一定的温度 (提供能量) 保证; 二、晶核表面能够不断接纳这些原子, 这与晶核表面结构有关。如果过冷液体在结晶前后的组成、密度都不发生变化, 那么晶体生长速率 u 可以用下面的公式表达:

$$u = \frac{f D_g}{a} [1 - \exp(-\frac{\Delta G_{l-s}}{RT})] \quad (11)$$

式中 f 为固-液界面上的原子迁移的位置分数, D_g 为穿越界面的平均扩散系数, a 为原子间距, T 为界面温度。 $\Delta G_{l-s} = \Delta H_f \Delta T / T_m$ 或

图 26. 非晶合金形成的 TTT 曲线示意图^[47]

者 $\Delta G_{l-s} = \Delta S_C \Delta T$, ΔS_C 为晶化熵, ΔT 是过冷度。当 $\Delta G_v/RT \ll 1$ 时, 晶体生长速率可表示为:

$$u = \frac{f D_g}{a} \frac{\Delta S_C}{R} \frac{\Delta T}{T} \quad (12)$$

对于一般金属, $f \sim 1$, $\Delta S_C \sim R$, 因此,

$$u = \frac{D_g}{a} \frac{\Delta T}{T} \quad (13)$$

从上式可看出过冷度对晶体形核和生长速率的影响。过冷是一个非平衡过程, 通过过冷来控制晶体形核, 可以截获具有不同性能的亚稳材料包括非晶相, 所以过冷是获得新材料和非晶态的重要方法。

图 26 为非晶形成过程中的时间-温度-转变 (Time-Temperature-Transition) 图 (又称为 3T 图, 是理解非晶形成和晶化的重要的曲线)。图中显示, 在等温的条件下液态金属的结晶存在孕育时间。结晶的开始线形状如一个鼻尖, 在鼻尖处孕育时间最短, 最容易发生形核与长大。如果在此温度范围, 冷却速率足够大, 就可以避免形核与长大, 形成非晶相。一般定义体系中晶体的体积分数 $< 10^{-6}$ 时, 该体系为非晶体。在 3T 曲线前端即鼻尖对应析出 10^{-6} 体积分数的晶体所需时间是最少的, 即和 3T 曲线鼻尖相切的直线对应一个体系形成非晶的临界冷却速率 (如图 26 所示)。为避免析出 10^{-6} 分数的晶体所需的临界冷却速率可近似为: $(dT/t)_c \approx \Delta T/\tau_n$, 其中, $\Delta T = T_m - T_g$, τ_n 是凝固时间。

Turnbull 根据经典形核理论提出了著名的非晶形成能力的判据, 即用约化温度 T_r 进行衡量一种液体的非晶形成能力^[154]:

$$T_r = T_g/T_m \quad (14)$$

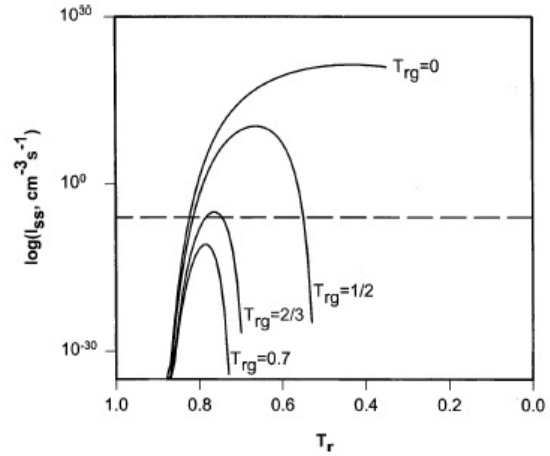
图 27. 非 Turnbull 非晶形成理论中约化温度和形核率对数的关系示意图^[154]

图 27 表示约化温度与形核率的关系, 对于 $T_r > 2/3$ 的液体, 如果其中不存在非均匀形核, 该液体则容易形成非晶, 对于 $T_r = 0.5$, 必须在较高的冷却速率下, 才能形成非晶合金。图 28 是块体非晶合金(非晶形成能力强)的临界冷却速率与传统非晶条带, 纯金属的 TTT 曲线比较图。有些非晶体系如 Vitalloy 系, 甚至可以在冷速 < 1 K/s 的条件下形成公斤级的大块非晶合金。这类大块非晶合金具有重要的工程应用价值^[47]。

根据形核理论, 人们通常利用液态急冷、气相沉积等过冷技术来制取非晶金属合金, 其冷却速度在 $10^3 \sim 10^7$ K/s 的范围。利用激光淬火可以使温度冷却速度达 10^{12} K/s。因为足够快的冷却速度抑制晶体的形核与长大, 使很多液态金属的无序结构保留下来。Turnbull 认为, 任何熔体只要冷却速度足够快, 达到的温度足够低, 都可成为非晶态^[156]。计算表明认为, 当温度冷却速度 $> 10^{12}$ K/s 时, 任何熔体都可成为非晶态^[158]。在这种情况下, 固/液界面可偏离稳定平衡或亚稳平衡状态, 直到发生无扩散、无溶质分离的凝固。但是, 现实中, 单质金属, 还有很多合金体系难以、甚至不能形成非晶。这说明经典形核模型可能太简单, 对复杂合金系并不完全实用。

笔者曾多次和 W. L. Johnson 及 H. S. Chen 讨论过非晶形成机制研究的关键问题, 他们都认为形核研究是认识非晶形成、探索高非晶形成能合金体系的关键, 形核问题是非晶合金材料研究的最重要问题。从 Johnson 研究组的工作看, 形核研究始终贯穿在他们的工作中。这可能是他们总能不断探索出新的非晶合金体系的原因之一。Johnson 组发现还很多关

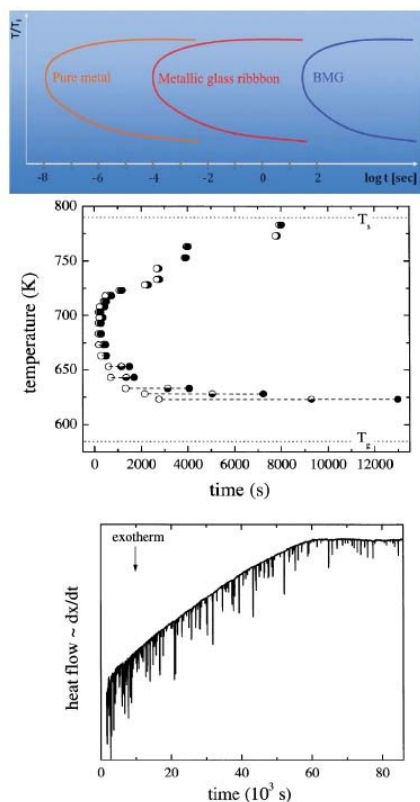


图 28. (上) 新型块体非晶合金的临界冷却速率与传统非晶条带, 纯金属的比较^[47]; (中) Pd 非晶合金 3T 图, 图中 ○ 是非晶 1% 体积分数晶化所需时间, ● 是非晶 95% 体积分数晶化所需时间^[159]。 (下) Pd 非晶合金 100 ~ 350 μm 颗粒的晶化, 不同颗粒由于其中含杂质等非均匀核不一样, 晶化时间大不一样^[159]

于复杂多元非晶合金体系形核、长大规律和现象。如图 28(中)所示, 他们发现多组元非晶合金系在 3T 鼻尖温度 (T_s) 和 T_1 温区和 3T 鼻尖温度和 T_g 温区的晶化规律是不一样的^[159]。在 $T_s - T_1$ 温区, 1% 体积分数晶化所需时间和 95% 体积分数晶化所需时间几乎相等, 这表明在此温区, 一旦形核, 长大很快; 而在 $T_s - T_1$ 温区, 1% 体积分数晶化所需时间与 95% 体积分数晶化所需时间相差很大, 即该温区长大大率非常缓慢。这证明在 $T_s - T_1$ 温区晶化是形核控制的; 而在 $T_g - T_s$ 温区晶化是长大控制的。这个发现为探索非晶体系提供了非常有用的信息, 只要能在高温区有效控制 and 防止形核就能提高非晶形成能力。在低温区, 因为长大很缓慢, 即使有预先存在的晶核也不影响非晶形成能力。也就是只要快速冷却到 T_s 以下, 就可以达到抑制晶态相的形成。他们还采用和 Turnbull 类似的方法, 把 Pd 基非晶合金粉末分散到 B_2O_3 助溶剂中, 因而观察到非晶合金中接近单个的形核事件, 证实非均匀形核对晶化的影响 (见图 28 下)^[159]。

d. 非晶形成的键合条件

非晶形成动力学过程需要克服势垒, 非晶中原子的流动也需要克服势垒。从液态 (粒子流变势垒小) 到非晶固态 (粒子流变势垒大) 的转变主要是其流变势垒的变化^[12,29]。而流变的势垒主要是由物质的化学键合特性决定的。物质的化学键有离子键、共价键、金属键、分子键和氢键。化学键是决定物质结构和性能的主要因素之一。所以, 早期有很多学者提出用表示化学键特性的参数来表征物质的非晶形成能力。一般来说, 共价键、离子键物质的非晶形成能力要比金属键物质强得多。比如共价键易形成网络结构, 这样的结构在熔点附近具有高粘度, 因为原子要流动需要断开键, 这使得粘度随温度降低增加更快, 形成很大的结晶势垒, 从而有利于非晶形成。电负性是和键合种类及强度密切相关。研究发现一个体系电负性的变化会影响非晶形成能力, 比如在硫系非晶半导体中, 原子电负性减小, 其非晶形成能力下降; 电负性小于 1.8 的原子组成的氧化物很难形成非晶等。一个体系的熔点对其非晶形成能力 (T_g/T_m) 影响很大, 而熔点主要决定于物质的键合。总之, 键合决定体系的熔点、流变的激活能、熔态的粘滞系数, 这些都是影响非晶形成能力的关键因素, 所以, 键合是非晶形成的重要因素。同时, 粒子的键合对非晶短程序的特征, 形变和性能有重要作用。键合可以用弹性模量来表征, 本文第六部分将介绍弹性模量在研究、理解非晶本质和其它基本问题中的重要作用。

e. 非晶形成的结构条件

非晶合金的形成能力还与体系的结构^[160]、元素组成以及复杂性有关。以合金为例, 从结构的角度考虑, 组元之间原子尺寸差别大可以显著增强合金的非晶形成倾向和过冷液体的稳定性。Egami 甚至推算出当组元原子尺寸差别大于 12% 时最有利于组成原子的紧密随机堆积结构, 能有效提高非晶形成能力^[161]。计算机模拟证明, 采用不同半径的硬球与具有单一半径的均匀硬球的情况相比, 在相同压力条件下, 不同半径的硬球堆积体积更小, 对应的自由能更低。计算机模拟还发现如果在无序堆积的硬球中加入半径较小的硬球, 可以得到更紧密的堆积结构。紧密的堆积结构会影响原子的流动性, 增加非晶形成液体的粘滞系数。微米大小的胶体粒子为研究非晶形成提供了一个直观的实验平台, 因为通过光学显微镜可以直接观察胶体粒子积聚、形核和长大, 研究胶体形成非晶在最

初小尺度上的过程。研究发现当胶体粒子尺寸大小均匀时,就形成晶体,当尺寸大小不均匀时,就很容易形成非晶态。所以,多组元、不同半径的原子组成的结构在动力学上表现为阻碍晶体的长大,并使非晶态稳定。这可根据经典的自由体积模型得到验证,表征流动性的粘滞系数 η 表达为^[162]: $1/\eta A \exp(-K/V_f)$, 式中 A 和 K 为常数, V_f 是自由体积。液体的自由体积和自扩散系数间的关系可近似用 Stokes-Einstein 关系表示: $D = (KT/3\pi r_0)/\eta$, 式中 r_0 为分子直径。所以具有不同尺寸原子的更紧密无序堆积结构将导致自由体积的减少,合金的固液界面能提高,增大过冷液体的粘度,导致原子长程扩散比较困难,因此合金更容易形成非晶态。如多组元块体非晶合金中各元素之间一般都有较大的原子尺寸差。如在典型的 LaAlNi 三元块体非晶合金中,La、Al 和 Ni 之间原子尺寸差别都大于 12%。剑桥大学的 A. L. Greer 教授提出了所谓的非晶合金形成的混乱原则^[163],即合金组元越多,原子长程扩散的难度越大,随机紧密堆积的可能性越高。因为多组元会造成较大的混合熵和构型熵,组元越多,混合熵越高,从而提高非晶的形成能力。最近中科院物理所和日本东北大学都报道合成高熵非晶合金^[164,165],即这些非晶合金有多重元素组成(5 种以上),成分相当,这种体系的混合熵和构型熵度很高,因此,非晶形成能力较高。高熵非晶合金的设计理念为探索非晶合金提供了新的思路。总之,非晶合金探索实验研究结果表明合金的拓扑结构被认为是影响非晶形成的主要因素之一。目前已知的绝大多数块体非晶合金体系一般都具有如下特点^[6,47,48]: 三种或者更多具有大的原子尺寸差的元素组成、合理的原子尺寸分布和高的堆积密度。

研究发现非晶相和结晶相之间局域原子结构差异对非晶形成能力影响很大。通过成分选择,使得非晶相和结晶相之间局域原子排列方式不同,这样在非晶合金晶化过程长程原子重排会受到阻碍,非晶合金热稳定性提高,非晶形成能力增强。不同类型的块体非晶合金的局域原子排列方式并不相同^[19]。在没有非金属组元的块体非晶合金中,比如 La-Al-TM 合金,高分辨透射电镜、XRD 和中子散射已经显示非晶态主要是由二十面体团簇组成^[19],在晶化过程中,二十面体准晶相(I-相)将形成。根据形核理论分析在过冷液体中 I-相形核所需的激活能比结晶相形核更低^[19,166,167],因此在冷却过程中过冷液体将优先形成非晶相。块体非晶合金这种结构上的差异性对非晶形成能力、稳定性产生了十分重要的影响。

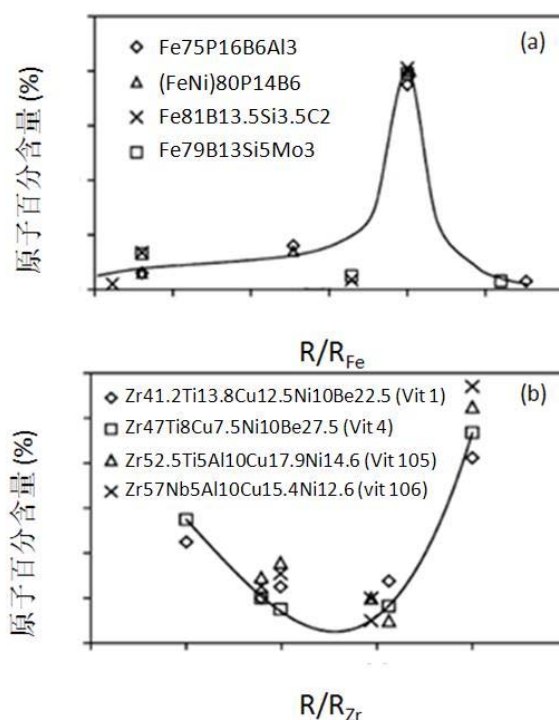


图 29. 非晶合金的原子尺寸分布曲线 (a) 传统的 Fe 基非晶合金 (b) 块体 Zr 基非晶合金^[157]

Senkov 等人系统研究了典型非晶态合金中各组元的原子尺寸、成分及其与非晶形成能力的关系^[168]。结果表明非晶形成能力强的块体非晶合金的原子尺寸分布曲线明显不同于传统的一般非晶合金。如图 29 (a) 和 (b) 所示,传统的一般非晶合金曲线呈现峰形,溶剂原子具有中等大小的尺寸,而溶质原子则具有较小及较大的尺寸,当溶质原子与溶剂原子的尺寸差增大时,溶质原子百分比浓度将下降;块体非晶合金曲线呈现山谷形,溶剂原子尺寸最大,具有最小尺寸的溶质原子百分比浓度较高,而中等尺寸的溶质原子百分比浓度最低。同时间隙溶质原子和置换溶质原子之间相互吸引会产生短程有序原子团簇,可以稳定非晶态结构。这意味着非晶形成能力差和强的合金系的结构也有差别。非晶形成能力差的非晶合金在局域原子排列方式和成分上与其对应的晶态化合物非常接近^[19,168],因此需要很高的冷却速率才能在这种体系中抑制结晶相的形核与长大。

需要说明的是,合金组元数目及原子尺寸差对非晶形成能力的影响比较复杂,不能一概而论。组元数目增加,原子半径不同并不总能改善合金的非晶形成能力,也不一定能提高非晶相的热稳定性。结构对非晶形成能力影响的物理机制还不清楚。一般来说,形成

能力强的非晶合金的结构具有三个特征: 1、具有无序的高密堆结构; 2、具有和晶态不一样的局域结构; 3、从大范围看, 具有均匀形核的结构特征。

2. 非晶合金的主要制备方法和经验形成判据

如前面所述, 如果熔体在冷却过程中冷却速率足够大, 熔体中的原子就会随着温度的降低失去动能 (Kinetic energy), 运动会越来越慢, 冷却最终使得熔体中绝大部分原子被“冻结”下来, 体积不发生突变 (正常结晶时体积发生突变), 形成非晶合金。所以非晶合金的制备技术的关键是实现高速冷却。到目前为止, 已发展出许多非晶合金的制备方法。图 30 给出液体凝固方法制备非晶合金的发展情况图。最早制备非晶合金采用的是从稀释气态凝聚的方法。这类方法的特点是先使用不同的工艺将固体的原子或离子以气态形式溶解出来, 然后使它们快速沉积到冷却底板上, 从而形成非晶态薄膜。根据溶解和沉积方式的不同, 可分为溅射法、真空蒸发沉积、电解和化学沉积等。上世纪 60 年代初发展出快淬法, 制备出非晶合金粉和条带。快淬法制备出的非晶合金三维尺寸太小, 限制了这类材料的应用范围, 同时也影响了对许多性能的系统、精确的研究。上世纪 70 年代初发展出助溶剂水淬法^[169]。对某些特殊成分如 PdNiP 合金, 在石英管中用 B_2O_3 熔渣包覆在合金的四周, 可以避免在加热时由于真空度的不足而造成的氧化, 加热时即使石英管破裂, 粘稠的熔渣也可以将合金熔体与大气隔绝, 避免氧化。另外熔态 B_2O_3 温度低可以吸附异质形核质点, 起到净化的作用^[169]。此方法操作简单, 但有一定的局限性, 不同的合金系需要的助溶剂不一样。对于那些与石英管壁有强烈反应的合金熔体不宜采用此方法, 而且这种方法冷却速率低。Inoue 在上世纪 80 年代末发明铜模喷射法^[48,78]。该方法是目前制备块体非晶合金材料通常采用的方法。将母合金用电弧熔化后, 将熔体喷射到水冷铜模中, 形成具有一定形状和尺寸的大块材料。物理所在铜模喷射法基础上, 发展了电弧熔炼, 然后铜模吸铸方法。图 31 的上图是物理所研制的, 并在国内很多非晶研究组广泛使用的熔体 Cu 模吸铸设备。铜模吸铸原理示意及 Cu 模和样品照片也附在图中。最近, Inoue 组又发展了浇铸法, 即将熔体直接浇到 Cu 模具中, 该方法可有效提高非晶合金的形成能力, 制备更大块、致密的非晶合金材料。图 31 中图是目前工业化制备非晶合金条带采用的工艺流程图。用这种方法全世界每年制备出几十万吨非晶合金; 图 31 下是块体非晶

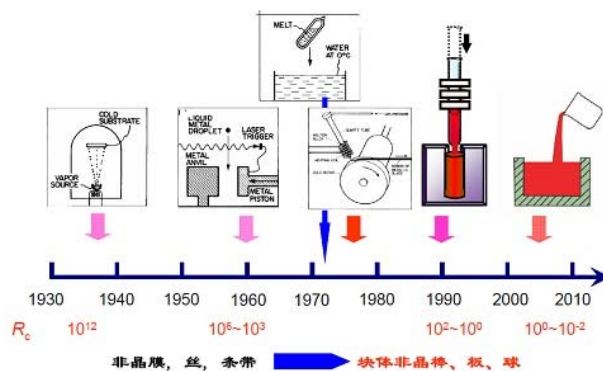


图 30. 液体凝固制备非晶合金方法发展图示 (北航李然博士提供)

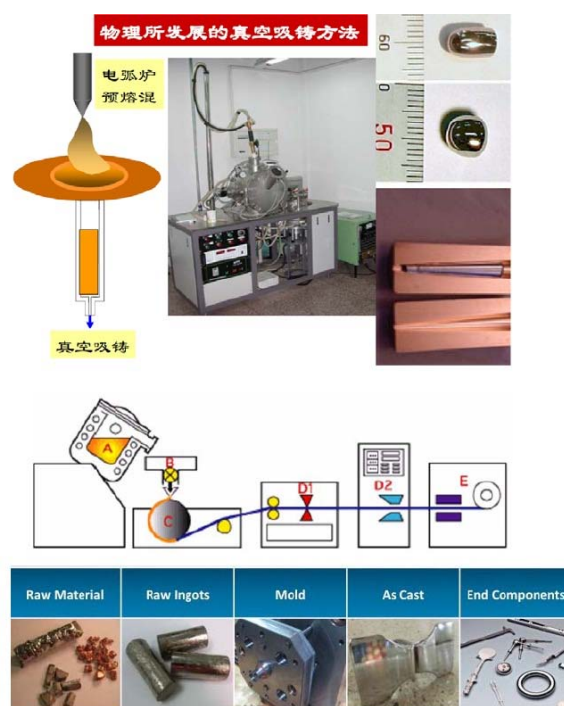


图 31. (上) 物理所发展的熔体 Cu 模吸铸设备、吸铸原理示意及 Cu 模和样品照片; (中) 工业画生产非晶条带方法和流程示意图。A 是熔体炉包, B 是浇铸口, C 是高速旋转 Cu 辊, D 是收集装置, E 是自动卷带装置; (下) 非晶合金从原材料到凝固成非晶到成型的过程[来自网站: <http://www.liquidmetal.com/>]

合金从单质金属组元到形成非晶合金的制备流程。

寻求具有很强非晶形成能力的大块状非晶合金一直是非晶物理和材料领域科学家们追求的目标。上世纪八十年代, 人们发展出一系列制备原理与急冷法完全不同的制备非晶合金新方法。这些方法包括多层膜界面互扩散反应非晶法、机械合金化法、离子混合法、反熔化法、氢致非晶化法、压致非晶化方法等^[67]。其基本原理是通过具有很强混溶趋势组元之间的非对称

互扩散,抑制组元在混合反应过程中形成金属间化合物来获得非晶态合金材料的。但是这些方法都没有从根本上解决制得大块非晶合金这一难题。

从非晶合金领域的发展来看,非晶制备方法和设备创制对该领域的发展起着主导作用,制备方法和设备创制的领先就是在非晶材料领域的领先!非晶合金目前的制备方法和工艺还很不完善,还有很大的改进和发展的空间。

人们一直梦想能够实现非晶合金的设计,希望能找到可以预计、指导探索具有高形成能力的非晶合金成分的判据。发现一个有效的非晶形成能力的判据可以使我们在探索新成分时事半功倍。半个世纪以来特别是近20年来,人们为寻求有效的非晶形成能力判据进行了不懈的努力。在对非晶合金结构、形成热力学和动力学大量研究的基础上,提出了许多用于研制大块非晶的经验判据。虽然在非晶合金的发展过程中这些判据起到一定的指导作用,但是新的大块非晶合金体系的探索过程仍然是一个耗时、费力、较盲目的探索过程^[170]。在发现一个新体系之前要作大量的实验探索,这也在一定程度上妨碍了非晶合金材料的研究和应用的发展。到目前为止,已有的大块非晶合金成分和体系只是很少的部分,大量新的体系和成分仍然有待探索,这需要新的方法的发明,新的非晶理论的指导,和更多富有热情的年轻人的参与和努力。最近,高通量计算方法在新材料探索中发挥重要作用,这种方法至少可以大大缩小成分范围,大大节省材料探索的时间。这是值得注意的研究课题。

合金的非晶形成能力可以简化为直接用临界冷却速率或块体最大尺寸来表征。低的临界冷却速率,大的尺寸,意味着该合金有好的非晶形成能力。由于临界冷却速率不方便和难于测定,而尺寸对比又不够准确,因此人们常用便于测量的参数用于评价合金的非晶形成能力。常用的参数有 $T_{rg} = T_g/T_l$ ^[28]、 $T_x = T_x - T_g$ ^[78]和 $\gamma = (T_x/(T_g + T_l))$ ^[171]等,这些表征合金非晶形成能力的参数都利用了非晶合金的特征温度参数如玻璃转变温度 T_g 、晶化开始温度 T_x 、固相线温度和液相线温度 T_l 之间的关系来间接表征。虽然这些参数都是唯象参数,即根据已获得的非晶合金的若干性质来进行参数计算,但这些或部分参数可以很好地与合金体系的非晶形成能力相关联。

目前,在块体非晶合金设计中,经常考虑的几条经验规律或者判据是^[28,47,78]:一、合金组元数多于3种。多组元体系较容易制备成非晶态,单元素特别是单质金属极难制备成非晶态,目前的制备技术只

能将 Si、B、C、Se 等极少数单质元素制成稳定的非晶态;二、组成元素之间原子尺寸差大于12%,这使得体系形成最佳密堆结构,从而具有最大的液态粘滞系数;三、主要组元之间具有较大的负的混合热,这使得体系有较大的非晶化驱动力;四、元素之间互扩散是非对称的,这样元素之间很难形成金属间化合物;五、合金的成分要在其相图的共晶点附近,这样熔点低,容易快速凝固固态;六、尽量减少氧的影响(高真空);七、合适的微量元素参杂。这些因素使合金难于形成稳定的晶核,在凝固过程中可以较容易地抑制结晶相形核与长大,不能形成稳定的晶化相,从而提高非晶形成能力;八、溶体晶核形成的热力学、动力学势垒要大,这样熔体结晶长大需要原子作较大的重新分配核迁移的体系易获得非晶,在凝固过程中易抑制晶态相的形成。但是,这些经验准则不是普适的,其物理机制也不清楚。

总之,非晶合金的经验判据和规则在寻找形成能力强的非晶合金系起到了一定的作用,但是作用非常有限。非晶合金材料探索难题的解决应该建立在对非晶合金形成机制深刻理解的基础上。

3. 非晶合金的弹性模量判据

非晶合金的弹性模量判据是在非晶弹性模量模型^[14]基础上建立起来的^[12,172],它可以预测一个未知非晶成分体系的某些性能如弹性性能、某些力学性能等。非晶合金弹性模量模型是把非晶合金的形成、形变、弛豫统一地用流变的物理图像加以描述。其物理思想是:非晶中原子流变的势垒和弹性模量成正比。该模型揭示了弹性模量是控制非晶合金形成、性能和稳定性的关键物理因素。根据该模型,表征非晶合金其它物理量(如描述固液转变的玻璃转变温度,描述力学性能的强度、硬度、韧性,描述液体性质的流动激活能,描述非晶形成能力的参量等)与实验上能精确、方便测定的非晶弹性模量直接关联。由此,可得到非晶合金合成和性能调控的弹性模量判据。模量判据包括^[172]:一、泊松比和非晶的形成能力关联的准则;二、非晶合金塑性判据,即泊松比大的非晶合金塑性大;三、强度判据,即模量高的非晶具有高强度和硬度;四、稳定性判据,即体弹性模量高的非晶合金具有高稳定性。

中科院物理所多年来系统研究了非晶合金的弹性性能,得到大量非晶合金以及其它非晶材料的弹性常数数据,如杨氏模量 E 、切变模量 G 、体弹模量 K 、

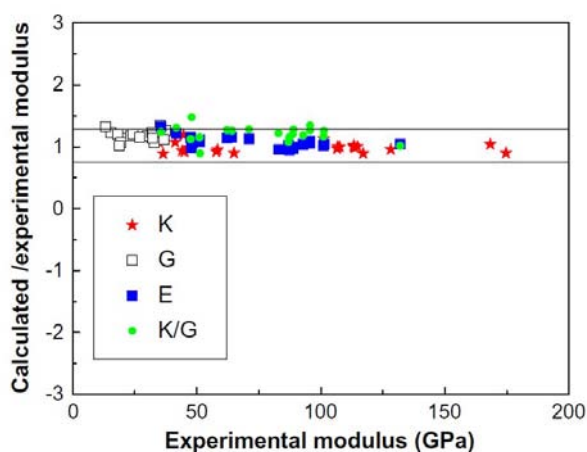


图 32. 一些典型非晶合金的弹性常数的计算值和实验值之间的关系^[13]

泊松比 ν 以及德拜温度 θ_D ^[12]。通过对这些数据的分析发现非晶合金材料弹性常数 E 、 G 、 K 、 ν 和其组元之间的弹性模量遵循下列的混合准则^[12,173]:

$$M^{-1} = \sum f_i M_i^{-1} \quad (15)$$

其中 M 代表非晶合金的弹性常数, f_i 表示第 i 个组成元素的原子百分比, M_i 表示该组成元素的弹性常数(各种元素的弹性模量可以从手册中查到)。同样, 非晶合金的德拜温度 θ_D 也可以由类似的公式推导出来^[12,174]:

$$\theta_D^{-2} = \sum f_i \theta_{Di}^{-2} \quad (16)$$

这里 θ_{Di} 表示材料中第 i 个组成元素的德拜温度。图 32 给出了各种典型非晶合金弹性模量的实验值和模量混合准则计算值的对比。其中 K/G 对应于 Poisson 比 ν 。纵坐标表示各个非晶合金的弹性常数 E 、 G 和 K 的计算值和实验值的比值, 而横坐标代表各个非晶合金弹性模量的实验值。从图中可以看出, 各种大块非晶合金弹性模量的测量值和计算值符合的比较好。这就说明模量混合法则可以用来估算大块非晶的弹性模量, 非晶合金的弹性常数近似等于各个组成元素的弹性常数的加权平均。这意味只要知道了各个组元的弹性模量就可以估算出其任意配比成分的非晶合金的弹性模量, 在合金成分中占最大比例的元素合金的弹性常数贡献最大。所以如果在非晶合金弹性常数的实验值未知的情况下, 可以采用混合法则来估算非晶合金材料的模量近似值。不必先做出非晶, 就能估算出其弹性模量。

能在新非晶合金得到之前就估算出其弹性模量值的意义在于可以利用模量判据设计性能可

控的大块非晶^[12,173]。系统研究表明非晶合金的弹性常数与非晶合金的力学性能和玻璃转变之间有密切关联。如块体非晶合金的杨氏模量 E 和拉伸断裂强度 σ_f 以及维氏硬度 H_v 的关系有大致成正比关系, 即 $E/\sigma_f \approx 50$ 和 $H_v = E/20$ 。非晶合金的玻璃转变温度 T_g 和它的弹性常数也有密不可分的关系, 体弹模量 K 和 T_g 之间的关系可以表示为^[174]: $T_g = \frac{6.14 \times 10^{-3} \langle \Omega \rangle \langle K \rangle}{k_B}$, 其中, $\langle \Omega \rangle$ 为平均局域体积, k_B 为 Boltzmann 常数。杨氏模量 E 和 T_g 之间的经验关系为 $T_g \propto 2.5E$ ^[12]。非晶合金的 Poisson 比和非晶的断裂韧性或者塑性有关联关系, 泊松比大的非晶合金塑性和断裂韧性都大^[125]。另外, 非晶合金的 Poisson 比 ν , 或者 K/G , 可以用来衡量非晶形成液体的脆性系数 m 。它们有下列关系式^[12,173]: $m = 29(\frac{K}{G} - 0.41)$, 这个关系式表明非晶形成液体的粘度也由其弹性常数来决定。图 33 给出非晶合金中弹性模量和非晶形成能力和性能各种关联的图示。

根据这些关联和模量判据, 我们可以从弹性模量的角度出发, 不需要测量材料的各种参数就可以分析和预计一个新的非晶体系的非晶形成能力和各种性能。非晶合金的弹性常数是调节和控制非晶形成能力和性能的一个很重要的参数, 而非晶合金的弹性常数又可以用组成元素的弹性常数来估算, 这样就在非晶合金的非晶形成能力和性能与元素的弹性常数之间建立了联系, 所以可以通过选择具有适合模量的元素来指导发展全新的非晶体系, 也就是说可以通过选择组成元素来调整非晶的形成能力和控制非晶的性能^[12]。图 34 给出模量判据的原理和使用图示。模量判据的基本思路是: 1、通过选择合适的组元模量控制非晶的模量; 2、根据模量预测非晶形成能力; 3、根据模量控制性能。

弹性判据不需要基于非晶的热力学参数(在非晶被制备出之前未知), 而是基于其组元的模量参数(已知), 因而具备一定的预测性。实际上, 根据上述的模量判据, 已经研制出多种有特定功能和潜在应用价值的稀土基等非晶合金, 如具有硬磁性的 Pr、Nd、Sm 基非晶, 大磁熵和高制冷效率的 Gd、Er、Ho 基非晶, 有重费米子行为和低温超塑性的 Ce、La、CaLi 基非晶, 具有蓄冷效应的 Tm 基非晶合金, 有多重自旋玻璃效应的 Pr 基非晶, 以及有生物相容性的 Ca、Zn、Sr 基非晶合金材料等^[12,175]。模量判据还为寻找一系列具有优良力学性能的非晶合金做出贡献, 如一批既有大压缩塑性又有超高强度、高断裂韧性的非晶合金在模

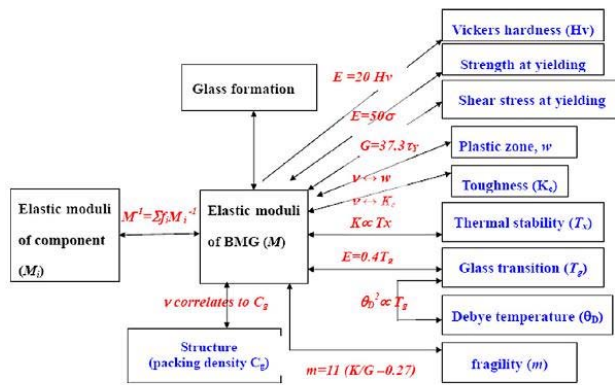


图 33. 非晶合金中弹性模量和非晶形成能力和性能各种关联的图示^[14]

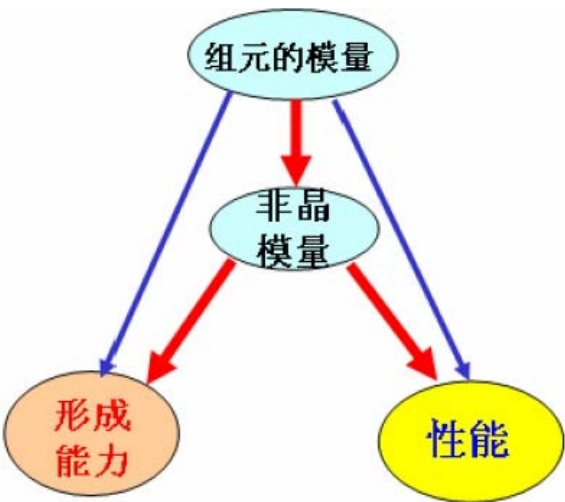


图 34. 模量判据的原理和使用图示^[12]

量判据的指导下被研制出来^[89~91,176~178]。需要指出的是模量判据也是经验判据，虽然它有一定的预见性，但并没有解决非晶合金设计难题，只是和其它经验判据一样起到一定的指导作用。模量判据的物理意义也需要深入研究。

最后我们给出目前发现的主要非晶合金体系一览表（表 II.），以及这些体系的形成能力，特殊性能等信息。

B. 非晶的稳定性

非晶处于能量上的亚稳态，理论上讲非晶是不稳定的，非晶会通过结构弛豫、结晶、长大最后晶化成稳定的晶态物质，这也被大量实验所验证。但是，自然界中确实存在很多非常稳定的非晶态物质，如自然界中大量存在的非晶态铝矽酸盐、黑曜石可以在地表复

杂、严酷的物理、化学环境中稳定存在几亿年^[50]，这些天然非晶物质被证明是最稳定的固态物质之一。那么非晶态固体是自然界中一种基本的稳态物质吗？这些亚稳非晶态如何保持稳定？其稳定性物理机制是什么？这些都是值得深入研究的科学问题，并具有重要的科学意义和应用价值。对这些非晶稳定性的研究，有助于探索高稳定的非晶态材料，这些稳定的天然非晶材料或可用于核废料的封装材料。因为核废料的辐射需要上万年的时间才能衰减掉。找到合适安全的核废料封装材料是目前迫切需要解决的问题，天然高稳定性的非晶玻璃材料是备选材料之一^[50]。合金的非晶形成能力低，其稳定性相对也低。这是由于合金中原子是靠共享的自由电子形成的没有取向性金属键结合在一起的，原子只需平移运动就能实现晶化。如首先发现的 Au-Si 非晶合金态只能保持 24 小时，即在室温下 Au-Si 非晶合金 24 小时几乎完全晶化！非晶形成能力强的非晶合金相对稳定，如 Zr-, Pd-非晶合金至少可以再室温下保持几十年。非晶合金的弛豫和老化 (aging) 会严重影响非晶材料的性能，如何得到高稳定性的非晶合金材料是本领域的挑战之一。

在等温加热过程中，非晶合金像其它非晶物质一样，会向能量较低的非晶态弛豫或称老化 (aging)。非晶合金在连续加热过程中，到达晶化温度时，原子能克服势垒进行重排，发生晶化。而且晶化一旦开始，非晶会在很短的时间转换成晶体。非晶的晶化和稳定性和非晶中形核、长大机制密切联系。过冷度对晶体相形核和生长速率有影响。图 35 是熔体到非晶合金转变的时间-温度-转变示意图。合金熔体在低于熔点的过冷液相区的晶化机制不尽相同。在 3T 曲线的鼻尖到 T_m 的浅过冷液相区，晶化是形核控制的机制；在 3T 曲线的鼻尖到 T_g 的深过冷液相区，晶化是长大控制的机制。这是因为过冷液体晶核形成和长大速率极大值是随温度变化的，晶核形成速率极大值要比长大速率极大值低很多（如图 35 所示）。所以在浅过冷液相区成核速率很低，长大速率很大，这时只要成核会很快长大结晶，是一种成核控制的晶化机制；而在深过冷液相区即使有大量晶核的存在，因为长大速率很慢，可以通过抑制长大来阻止晶化。所以，通过过冷来控制晶体相形核和长大，可以提高非晶合金的稳定性。

非晶合金晶化往往发生在深过冷液相区，即 T_g 附近（如图 35 所示）。所以，控制晶核的长大，或者晶核的长大机制的研究是关键问题。通过在 T_g 以上附近温区等温退火，可研究晶核的长大机制。研究发现非

表 II. 主要块体非晶合金体系及其特性, 形成能力 (GFA) 一览表

体系	代表成分 (at.%)	GFA (临界尺寸, mm)	特性	研制年份	代表性参考文献
Pd-Cu-Si	Pd _{77.5} Cu ₆ Si _{16.5}	1-2		1974	Chen H S. <i>Acta Metall.</i> 1974, 22 : 1505
Pt-Ni-P		1-2	耐蚀, Poisson 比大	1975	H.S. Chen, <i>et al.</i> <i>J Non-cryst. Solids</i> 1975, 18 : 157
Au-Si-Ge		1	T_g 低	1975	H.S. Chen, <i>et al.</i> <i>J Non-cryst. Solids</i> 1975, 18 : 157
Pd-Ni-P	Pd ₄₀ Ni ₄₀ P ₂₀	5	GFA强, 耐蚀	1982	A. L. Drehman, <i>et al.</i> <i>Appl Phys Lett</i> 1982, 41 : 716
Mg-Ln-Cu (Ln= Lanthanide metal)	Mg ₆₅ Cu ₂₅ Y ₁₀	3-6	密度低, 极脆	1988	A. Inoue, <i>et al.</i> <i>Mater Trans JIM</i> 1989, 30 : 965
La-Al-TM (TM= group transition metal)	La ₆₀ Al ₂₀ Ni ₂₀	3-5	T_g 低	1989	A. Inoue, <i>et al.</i> <i>Mater Trans JIM</i> 1992, 33 : 937
Zr-Ni-Al-TM	Zr ₆₅ Ni ₁₀ Al ₁₀ Cu ₁₅	3-10	GFA强, 优异力学性能	1990	A. Inoue, <i>Mater Trans JIM</i> 1995, 36 : 866
Zr-Ti-Cu-Ni-Be	Zr ₄₁ Ti ₁₄ Cu _{12.5} Ni ₁₀ Be _{22.5}	5-60	GFA强, 优异力学性能	1992	A. Peker, <i>et al.</i> <i>Appl Phys Lett</i> 1993, 63 : 2342
CuZrTi(TM)	Cu ₆₀ Zr ₂₀ Hf ₁₀ Ti ₁₀	3	GFA强	1995	X. H. Lin, <i>et al.</i> <i>J. App. Phys</i> 1995, 78 : 6514
Nd(Pr)-Al-Fe-Co	Nd ₆₀ Al ₁₀ Fe ₂₀ Co ₁₀	3-5	硬磁	1994	Y. He, <i>et al.</i> <i>Philos Mag Lett.</i> 1994, 70 : 371
Fe-(Nb, Mo)-(Al, Ga) -(P, C, B, Si, Ge)	Fe ₄₀ Ni ₄₀ P ₁₄ B ₆ Fe ₆₁ Co ₇ Zr ₁₀ Mo ₅ W ₂ B ₁₅	1-4	软磁, 高强度 极脆	1995	A Inoue, <i>Acta Mater.</i> 2000: 48 : 279
非晶钢	(Fe _{67.1-a-b-c} Cr _a Co _b Mo _c Mn _{11.2} C _{15.8} B _{5.9}) _{98.5} Y _{1.5}	5	高强、 脆性	2004	Z. P. Lu, <i>et al.</i> <i>Phys Rev Lett</i> 2004, 92 : 245503
Pd-Cu(Fe)-Ni-P	Pd ₄₀ Cu ₃₀ Ni ₁₀ P ₂₀	70-80	最强 GFA	1996	A Inoue, <i>et al.</i> <i>Mater Sci Eng A</i> 1997, 226-228 : 401
Co-Fe-(Zr, Hf, Nb)-B	Co ₄₃ Fe ₂₀ Ta _{5.5} B _{31.5}	1-4	超高强度	1996	A Inoue, <i>Acta Mater.</i> 2000, 48 : 279
Ti-Ni-Cu-Sn	Ti ₅₀ Cu _{42.5} Ni _{7.5}	1-5	高强度	1998	A Inoue, <i>Acta Mater.</i> 2000, 48 : 279
Ni-(Nb,Cr,Zr, Mo)-(P, B)	Ni ₅₉ Zr ₁₆ Ti ₁₃ Si ₃ Sn ₂ Nb ₇	1-4	高强度, 软磁	1999	A Inoue, <i>Acta Mater.</i> 2000, 48 : 279
Pr(Nd)-(Cu,Ni)-Al	Pr ₆₀ Cu ₂₀ Ni ₁₀ Al ₁₀	5	$T_g=373$ K	2003	Z F Zhao, <i>et al.</i> <i>Appl Phys Lett</i> 2003, 82 : 4699
CaMgCu	Ca ₅₀ Mg ₂₀ Cu ₃₀	3-5	溶解性	2006	Keppens V <i>et al.</i> <i>Philos Mag.</i> 2007, 87 : 503
CeAlCu	Ce ₆₀ Al ₂₀ Cu ₂₀	3-5	金属塑料	2005	Zhang B, <i>Phys Rev. Lett.</i> 2005, 94 : 205502
GdYAlCo	Gd ₄₀ Y ₁₆ Al ₂₄ Co ₂₀	3-5	大磁熵	2005	S. Li, <i>et al.</i> <i>J J Non-Cryst Solids</i> 2005, 351 : 2568
TmAlCo	Tm ₅₅ Al ₂₅ Co ₂₀	2-5	蓄冷特性	2008	J. T. Huo, <i>et al.</i> <i>J Non-Cryst. Solids</i> 2013, 359 : 1

体系	代表成分 (at.%)	GFA (临界尺寸, m)	特性	研制年份	代表性参考文献
Cu-Zr	Cu ₅₀ Zr ₅₀ Cu _{64.5} Zr _{35.5}	1-2	二元	2004	Johnson组, Inoue组, 汪卫华组, 李毅组
TaNiCo	Ta ₄₂ Ni ₃₆ Co ₂₂	1-2	高强度, 耐蚀	2011	Meng D, <i>et al.</i> <i>J Non-Cryst Solids</i> 2011 357 : 1787
SrMgZnCu	Sr ₅₀ Mg ₂₀ Zn ₂₀ Cu ₁₀	3	T _g 接近室温, 溶解性	2009	Zhao K, <i>et al.</i> <i>Scripta Mater.</i> 2009, 61 : 1091
ZnMgCaY	Zn ₄₀ Mg ₁₁ Ca ₃₁ Y ₁₈	3	耐蚀	2010	Jiao W, <i>et al.</i> <i>J Non-cryst Solids</i> 2010, 356 : 1867

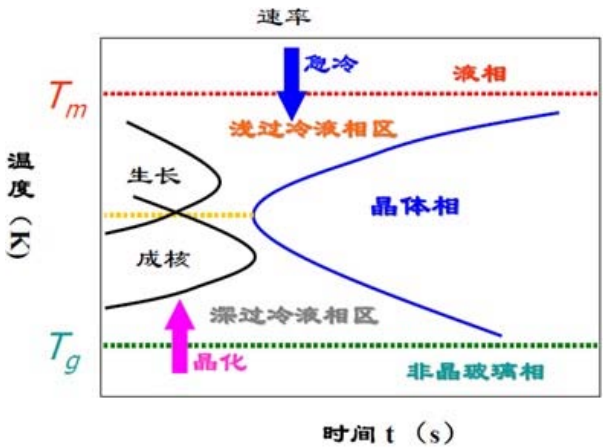


图 35. 合金熔体到非晶转变的时间-温度-转变 3T 图

晶合金的等温结晶符合 JMA 方程^[179,180]。JMA 方程是关于晶化体积分数 $x(t)$ 和退火时间 t 的关系方程^[179,180]：

$$x(t) = 1 - \exp\{-[k(t - \tau)^n]\} \quad (17)$$

其中 τ 是成核孕育时间, n 值是与晶化机制有关的参数, k 是与长大速率相关的参数。通过根据 JMA 方程可计算出 n 和 k 值, 这样可以判断晶化的机制。 $n(x)$ 的值给出晶化体积分数为 x 时的形核与长大行为方面的信息, 可用以下公式得到：

$$n(x) = \frac{\partial \ln[-\ln(1 - x)]}{\partial \ln(t - \tau)} \quad (18)$$

如 $\text{Zr}_{60}\text{Al}_{15}\text{Ni}_{25}$ 块体非晶合金的 $n(x)$ 值的范围在 1.4 ~ 4.8, 因此为三维长大机制。晶核的三维长大机制, 需要原子的长距离扩散, 原子的长程扩散决定了晶化的时间。即提高稳定性的条件之一是抑制原子的长程扩散, 抑制晶核的长大。不同的空间尺度上多个序参量同时存在和竞争或协同作用是如何形成

有序晶体相的, 这个问题至今没有明确的答案。虽然有一些唯象模型, 但不能给出晶化过程中原子尺度或者纳米尺度的结构信息。

非晶合金稳定性的另一个因素是晶化激活能。根据 Kissinger 方法可容易地确定非晶的晶化激活能^[181]。Kissinger 方程能确定温度随时间变化过程的反应速率：

$$\ln \frac{\phi}{T^2} = C - \frac{E}{RT} \quad (19)$$

ϕ 为升温速率, C 为常数, R 是气体常数, E 是激活能。从上式中可以根据升温速率和晶化温度的变化求出晶化激活能。大部分非晶合金的晶化激活能在 1.0 ~ 3.0 eV 之间^[23,25,78]。可以通过提高晶化激活能(如进行微量掺杂)来改进非晶合金的稳定性。

获得具有高热力学和动力学稳定性的非晶材料是非晶领域的研究热点和重点之一^[182]。从图 36 的非晶能量势垒图可以看出, 从液态急冷下来, 非晶存在很多可能的稳定态。要获得很稳定非晶, 就要使得非晶处在能垒图上更低的能谷位置。越接近理想非晶的能谷, 非晶晶化需要克服的势垒越大, 晶化的驱动力越小, 非晶也越稳定。Ediger 研究组采用气相沉积的方法获得具有极高动力学、热力学稳定性的高分子非晶材料^[182], 这种方法利用非晶表面粒子活跃的动力学行为(扩散系数是同成分非晶的百万倍)来实现结构弛豫, 使得形成的非晶膜能在短时间弛豫达到稳定的能量最低态。该非晶比其它方法及制备的同成分非晶在密度上高 ~ 2%, 弹性模量高 ~ 20%。最近的研究报道激光气相沉积制备出高热稳定性(T_g 提高 40 K), 低密度(降低 ~ 40%)的高分子非晶材料^[183]。这些方法都是通过特殊方法使得体系处在能垒图上更低的能谷位置而获得超高稳定性非晶材料。高稳定的非晶具有很高的流动势垒, 但是其稳定结构原因还不清楚。

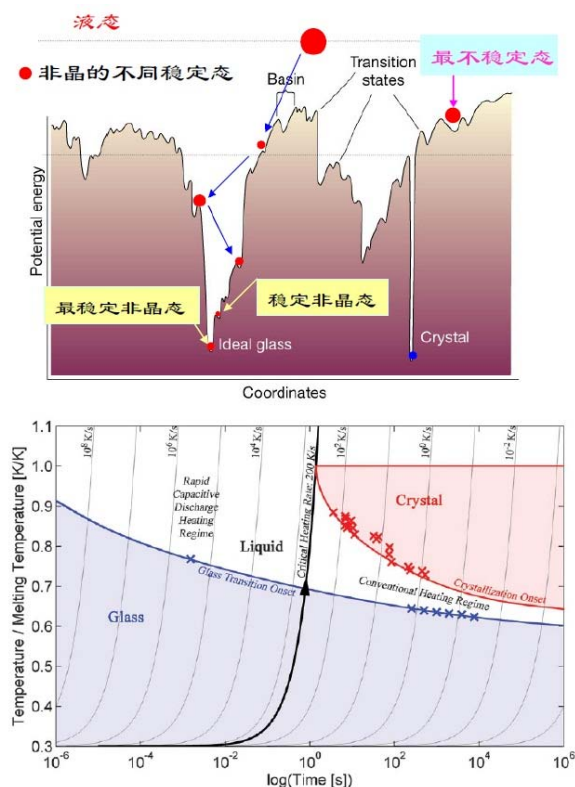


图 36. (上) 能量势垒图上不同的亚稳非晶态。(下) 晶化和升温速率的关系图^[186]

楚,可能和这些体系原子扩散和迁移极其缓慢、需要的激活能大密切相关。

非晶合金体系发生从非晶到晶体的转变还会导致奇特的微结构演化,并伴随着大量的纳米晶粒的析出,分布在非晶基体之中。如果能够控制这些密度高达 10^{24} m^{-3} 的纳米晶粒的析出,可以极大地改善和提高材料的化学、物理和力学性能。比如,纳米晶 Fe-Si-B-Nb-Cu 软磁材料(FINEMET 合金)就是通过晶化析出得到的,它表现出优越的磁渗透性,同时也具有很高的饱和磁化强度^[184]。

非晶的稳定性和其非晶形成能力密切相关。高稳定性的非晶往往具有强的形成能力,很宽的过冷液相区^[5,47]。比如 Pd, Zr 基非晶合金,形成能力都很强^[5,47]。非晶合金的局域结构和非晶的稳定性密切相关。最近的研究表明高稳定的合金体系往往具有二十面体团簇密堆结构^[185], 比如 Zr 基非晶合金是目前发现的稳定最好的非晶合金体系之一,其局域结构主要是由二十面体团簇密堆的结构。

最近,Johnson在对非晶合金形核机理多年不懈研究的基础上,发展了新的提高过冷熔体稳定性、控制

非晶合金晶化的新方法和理论^[186]。这对非晶合金的应用和基本问题研究具有重要意义。在对非晶合金超塑性成型时,必须将非晶被加热到 T_g 点以上,达到软化并变成浓稠的过冷液体才能铸造成型。但在浓稠的过冷液态,非晶合金很容易晶化,所以过冷液相区的稳定性就很重要。避免结晶是制造非晶合金零件时面临的主要挑战。Johnson 等另辟蹊径,以极快的速度来加热非晶合金到 500 摄氏度左右,使合金快速变成流动性足够大的液体状态,并注入到一个模具中去凝固。他们采用的电阻加热技术来均匀且快速地加热这种材料。这种加热方法能在约1微秒内,向一根小非晶合金棒发射一束短暂而密集的电脉冲,传送 1000 焦耳的能量。该电脉冲均匀地加热了整个非晶合金,加热速度是以前的 1000 多倍。半微秒内,非晶合金就达到了合适的温度,然后,熔融状态下的非晶合金被注入模具中并冷却,耗时仅几微秒^[186]。从图 36 (下)可以看出,当升温速度足够快,超过一个临界升温速率时,就可以避免晶化发生。这种新技术还有利于对熔融状态下的非晶合金的研究。高压方法也能对晶化有重要作用,合适的高压可以抑制晶化,提高非晶合金的稳定性。

实现非晶合金高稳定性的条件可以总结为: 1) 非晶合金具有较高的晶化温度和玻璃转变温度; 2) 非晶合金应该具有强形成能力和较宽的过冷液相区。因此,非晶体系应该满足具有高玻璃形成能力的热力学和动力学条件; 3) 合金体系应具有较大的扩散或者形核势垒。

C. 非晶合金形成难题及研究进展

非晶合金的形成机制、怎样发现形成能力强的新型非晶合金是非晶领域面临的重大难题之一。这是因为非晶形成是一个复杂的非平衡临界现象^[187,188], 因此从液体到非晶态的转变过程对各种内因和外因条件很敏感。另外,非晶形成的本质—玻璃转变问题的机制还是未解之谜。所以,非晶合金材料探索至今还处在“试错”的初级阶段。非晶合金形成研究今后仍面临很多难题。首先面临的问题就是: 是否存在精确的非晶形成能力的判据? 目前人们提出的很多探索非晶合金的判据^[4,5,47,78]的精确性和预测性远不能满足非晶材料探索的要求。对这些判据的科学性和有效性存在长期的争议。实验发现非晶合金的形成过程对制备工艺非常敏感^[189]。这可能是因为从液体到非晶态的形成过程是非平衡临界现象,这类现象是远离平衡态的非平衡,对各种内因和外因条件很敏感,很难进行预

测^[188]。甚至可能根本就不存在能精确预测非晶形成能力的判据。

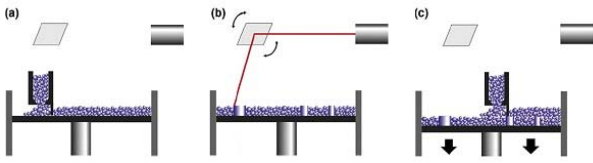
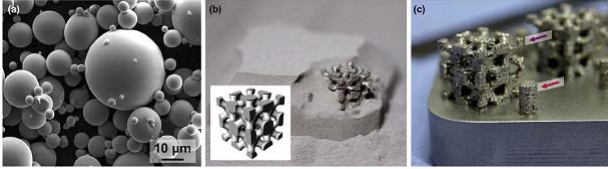
Turnbull 首先在金属熔体中实现了大的过冷。在此基础上他预言^[67]: 只要冷却速率足够快, 任何液体都可以被“冻结”成非晶态。但是, 所有的物质确实都能够被“冷冻”成非晶态吗? 这个问题的最好答案是证明纯的单质元素能否制成非晶态。正如 Turnbull 所说^[67]: “非晶态普遍存在的最有力证据将是证明纯的单质元素可制成非晶态。”因此, 多年来研制纯单质组元非晶一直是材料和凝聚态物理领域的最具挑战性的目标之一。发现单质非晶特别是单质非晶金属将证明非晶态是所有物质的基本形态、具有重要的物理意义。除此之外, 发现单质组元非晶首先有助于理解非晶形成的规律; 再者, 单质非晶特别是单质非晶金属是非常理想的研究非晶领域最基本和重要问题的模型体系。可是现实中单质金属元素的非晶形成能力和稳定性极差。尽管几十年来不同领域的科学家为此进行了不懈的尝试^[190~195]。但是, 至今仍然没有得到真正的单质非晶金属。曾经有不少关于获得单质非晶金属的报道, 并在当时引起轰动。但是这些结果都很快被证明其中有这样和那样的问题^[191]。比如 1991 年曾报道用声化学的方法 (Sonochemical synthesis) 获得非晶铁^[192]; 1996 年曾报道用控制晶化的方法获得非晶 Ni^[193]; 之后, 又有用高压方法获得非晶 Zr^[194]和非晶 Ti^[195]的报道。这些结果后来都被证明是实验幻象^[191]。通过气相沉积把 Bi 和 Pb 沉积到极低的低温衬底上可以得到非晶金属 Bi 和 Pb, 但是非晶 Bi 和 Pb 几乎没有动力学稳定性, 在 15 K 就发生完全晶化^[196]。单质的非晶碳、非晶 Si 和 Ge 可以被制的, 但是都不是采用液态冷却的方法, 不能算作玻璃态。最近, Angell 及其合作者, 另辟蹊径, 采用高压淬火方法, 在 ~ 10 GPa 高压下快速淬火熔态 Ge, 使得液态 Ge 的液态结构和金属性都被“冻结”住, 从而获得单质金属态非晶 Ge^[197], 即具有金属性的单质非晶 Ge。总之, 获得稳定的单质非晶金属仍是本领域的重要目标和梦想。

是否存在非晶形成能力超强的非晶合金体系 (giant metallic glass, GMG) 也是本领域关心和探索的重要问题。目前非晶合金应用的最主要的瓶颈是其形成能力还非常有限。氧化物玻璃之所以可以大量应用的原因是在其超强的非晶形成能力。强非晶形成能力意味著非晶的制备工艺可以大大简化、降低成本, 可以提高材料的均匀性。已知的金属及合金的非晶形成能力和各类其它价键物质相比是最差的。近几

十年的研究发现, 非晶合金形成能力对成分非常敏感^[189], 如 ZrTiCuNiBe 合金系的非晶形成能力最大的直径接近 70 mm, 最小只有约几毫米, 完全取决于成分^[47]。PdNiCuNi 合金非晶形成能力也很强, 但对成分很敏感。

微合金化方法在冶金领域广泛使用。研究发现微合金化方法也可以有效改善合金体系的非晶形成能力、稳定性和性能^[189]。研究表明 $< 1\%$ 的合适的微量元素掺杂可以大大改进某些合金系 (如 Y 元素掺杂对 CuZr 合金系, Co 元素对 Ce-基合金形成能力的影响^[189]) 的形成能力。大于 200 ppm 的氧含量可以完全破坏 Zr 基非晶合金的非晶形成能力。所以微合金化方法是非常有效和常用的探索非晶合金新体系的方法, 但是微合金化的物理机制仍不清楚。今后有可能找到非晶形成能力更强的新体系, 但能否找到形成能力和氧化物玻璃一样的 (临界冷却速率 $< 10^{-2}$ K/s) 非晶合金体系尚无定论。Al 基非晶在航空和汽车领域广泛应用, Al 元素对很多非晶体系的形成是必不可少的组元。但是奇怪的是 Al 基非晶合金形成能力很差, 几乎做不成块体非晶合金。Fe-, Al-基这类块体非晶体系的发现无疑将大大促进非晶合金材料和物理领域的发展和应用, 甚至改变非晶合金领域的面貌。

非晶合金制备方法和工艺的进步和突破也是非晶领域发展的关键。从非晶合金发展史看, 非晶合金的发展过程实际上也是非晶合金制备技术的发展过程。非晶合金领域的革命都是新的制备技术带来的。Duwez 因发明 melt-spun 技术而开创了非晶合金新领域, W. L. Johnson, C. C. Koch 因为发明固相反应非晶化技术而建立他们在学术界的地位。A. Inoue 和 W. L. Johnson 因发明块体非晶合金 (BMG) 的制备技术而闻名。超越 Johnson 和 Inoue 的途径之一应该是发明全新的非晶合金制备技术! 新的非晶合金制备方法的发明将促使非晶材料和物理跨越式发展。新的方法应该使非晶合金制备工艺更简便、进一步改善非晶的形成能力, 降低制备非晶的成本。最近, 德国 Dresden 材料研究所 Eckert 研究组报道通过选择性激光熔融 (selective laser melting, 简称 SLM) 非晶合金粉末 3D 打印技术, 来制备大块非晶合金^[198]。这是值得注意和重视的新的制备块体非晶的技术。图 37 是 SLM 方法 3D 打印非晶合金的示意图。该方法的原理是先在衬底板上铺上一层非晶合金粉, 然后用高能激光束通过逐点扫描的方式把粉末焊合在一起 [如图 37 (b) 所示]。一层焊好后, 再铺上一层粉, 再用激光焊合, 直至得到设计的产

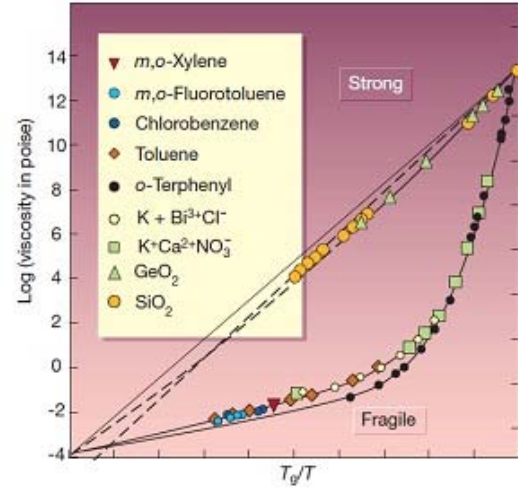
图 37. 激光熔融 3D 打印技术制备非晶合金器件示意图^[198]图 38. 激光熔融 3D 打印技术制备非晶合金器件所用的粉末, 打印的非晶支架结构^[198]

品。这种方法原理上可以没有尺寸限制, 能得到超大块非晶合金, 渴望解决非晶合金形成能力难题, 还有望设计具有自己个性的非晶合金产品^[198]。图 38 是用 $\text{Fe}_{74}\text{Mo}_4\text{P}_{10}\text{C}_{7.5}\text{B}_{2.5}\text{Si}_2$ 非晶合金粉末通过 SLM 技术 3D 打印制作的一个三维支架结构。

实验发现合金熔体的性质和非晶形成能力密切相关。如最近的研究发现非晶熔体的脆度 (fragility, m) 和非晶形成能力有密切关系^[199~200]。Angell 定义了脆度 (fragility, m) 的概念来描述非晶形成液体粘度如何随温度和时间变化:

$$m = \frac{\partial \log(\eta)}{\partial (T_g/T)} \bigg|_{T=T_g} \quad (20)$$

脆度概念反映了液体粘度随温度关系偏离 Arrhenius 的大小。图 39 是不同玻璃形成液体的粘度 η 与温度倒数 T_g/T 的关系图。其中定义玻璃转变温度 T_g 为 $\eta = 10^{13} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 时的温度。可以看出除了 SiO_2 和 GeO_2 液体符合热激活的过程的 Arrhenius 关系 $\eta = \eta_0 \exp(E/RT)$ 外, 类似 α -Terphenyl 这样的大多数体系, η 与 T 的关系远偏离于 Arrhenius。脆度概念能很好表征这种对 Arrhenius 的偏离: m 值越小则液体越强 (strong), 表现在 Angell 图中就是越接近 Arrhenius 关系; m 值越大则液体越弱 (fragile), 表现在 Angell 图中就是偏离 Arrhenius 关系越远。非晶合金的 m 值一般在 25 ~ 100 之间。一般认为 $m < 35$ 的非晶合金为强非晶合金, 包括一般的 Zr-, Cu-, Mg-基非晶合金; $m > 35$ 的为弱非晶合金, 主要包括 Pd 和 La 基非晶合金。实际上, 脆度值 m 反映了液体流动激活能的大小。可见要理解非晶形成能力的本质, 研究液态和非晶中的流动及流动激活能非常重要^[12]。在后面的章节我们将重点讨论非

图 39. 不同玻璃形成液体的粘度 η 与 T_g/T 的关系图^[95]

晶中流变问题和流变的弹性模型。

最后, 我们用高锟关于玻璃光纤理论和应用方面的研究故事来结束本章。这个故事或许可以充分说明非晶态材料工艺上的重要突破将会导致重大应用和技术革命, 并催生了新的材料物理基础研究领域。与合金快速凝固方法发明的例子一样, 光纤的研制和制备工艺是另一个好例子说明非晶工艺和非晶研究的重要性。

1963 年, 高锟 (图 40) 就开始著手对玻璃纤维进行理论和实用方面的研究工作, 他设想利用玻璃纤维可以传送激光脉冲, 这样就可以用玻璃纤维代替金属电缆输出电脉冲来实现新的通讯方法。1966 年高锟发表了题为《光频率介质纤维表面波导》的论文, 开创性地提出利用极高纯度的纤维玻璃作为媒介, 传送光波, 即玻璃纤维在通信上应用的基本原理, 并描述了长程及高信息量光通信所需绝缘性玻璃纤维的结构和材料特性。今天, 这篇文章发表之日被视之为光纤通讯誕生日。简单地说, 高锟提出只要解决好玻璃纯度和成分等问题, 有效降低玻璃材料中铁、铜、锰等杂质, 制造出“纯净玻璃”, 讯号传送的损耗就会被减至最低, 就能够利用纯净玻璃制作光学纤维, 实现高效传输信息。即廉价的玻璃可成为最可用的透光材料。当时的通讯主要通过电来完成。所以当他和他的同事在一次会议上发布他们的新设想, 提出用光纤传输可以代替电的时候, 大多数人表示质疑, 觉得这是痴人说梦。

玻璃纤维本是一种结构材料, 很早就开始使用, 但主要用于抗拉、抗压, 或作为编织材料使用。高锟提出的所谓光导纤维, 是把塑料或者玻璃拉伸到足够长后, 形成的一种像头发丝一样又细又软的透明纤维。



图 40. 高锟和他发明的光纤照片

当光线进入纤维后,这根透明的细丝就像一根内壁是镜面的管道,能够把光线牢牢地“锁”在纤维内,让它们乖乖地按照纤维所指定的方向来传输。这样就把玻璃纤维开发为一种具有传导信息的功能材料。不过,当时光纤传输信号面临巨大的障碍,由于当时的玻璃纤维纯度不高,会吸收很大一部分光。当时的光纤信号每传导一米,就要损耗约 20% 的光,这样一来,光线在里面的传输距离不会超过 10 米。因此,当时很多科学家断定,光导纤维根本就不具备进行长距离通信的能力。高锟的理论在很长的时间里,受到了其他科学家“公开的嘲笑”。毕竟,在那个时候,能造出来的最高纯度的光导纤维也只能够让光线传输几米就消失了。高锟所提出的“高纯纤维”,在当时更像一种“幻想”。

面对嘲笑,当时还很年轻的高锟和他的同事坚持认为光线在纤维内不断减弱,并不是玻璃本身的问题,而是因为玻璃内部的杂质。如果玻璃能够达到足够的纯度,光线就能几乎不受损失地远距离传递,那么光纤通信的障碍就能被清除。高锟坚持对自己的想法进行科学实验,在此后两年多的时间里,他埋首实验室做研究,希望通过实验来验证自己观点。多年以后,高

锟回忆道:“我当时有预感,这的确是一个非常有意义的项目。但我也知道,我需要花时间让别人相信我。”1970 年,终于造出了足够纯净的玻璃纤维(图 40),他的理论终于得以验证。又过了 4 年,光导纤维开始被大量生产,到了 1981 年,第一个光纤传输系统终于问世。这时,距离高锟发表论文已经过去了 15 年。高锟的发明不仅有效解决了信息长距离传输的问题,而且还极大地提高了效率并降低了成本。例如,同样一对线路,光纤的信息传输容量是金属线路的成千上万倍;制作光纤的原料是沙石中含有的石英,而金属线路则需要贵重得多的铜等金属。此外,光纤还具有重量轻、损耗低、保真度高、抗干扰能力强、工作性能可靠等诸多优点。

这时候,终于没有人再嘲笑这个“痴人说梦”的方案,因为它已经成为光学通信技术的核心。在这一技术的支持下,光纤网络和海底电缆这些影响现代生活的重要设施,都一一成为现实。据估计,如果将围绕全球的玻璃纤维展开,其长度将达到 10 亿公里,足以环绕地球 25000 多圈,而且其长度还在以每小时数千公里的速度增长。如今,利用多股光纤制作而成的光缆已经铺遍全球,成为互联网、全球通信网络等的基石;光纤在医学上也获得了广泛应用,诸如胃镜等内窥镜可以让医生看见患者体内的情况;光纤系统还在工业上获得大量应用,在各类生产制造和机械加工等方面大显身手。利用玻璃制成的光纤应用越来越广泛,全世界掀起了一场光纤通信的革命。而高锟也从一名普通的工程师变成了人们口中的“光纤之父”,他终于赢得了学界应有的尊敬,并因此获诺贝尔物理奖。但是,为了这一刻,他等待了几十年。

光纤通讯改变了通讯方式和人类生活。光纤的发明和广泛应用,再一次证明科学的见识、洞察力、坚持对技术突破的重要意义。高锟研制玻璃光纤的故事充满了智慧和慑人的力量,它深刻展示了当时高锟是如何力排众议、提出创见,并坚持长期、艰苦的实验,反复探索论证,最终创造出了一根玻璃管子而改变整个世界的奇迹。

IV. 非晶态物质的结构

这部分介绍和讨论的基本问题是:非晶结构特征是什么?非晶结构如何表征?非晶结构存在“序”吗?非晶有结构单元(building block)吗?非晶长程无序结构是如何堆砌、排列成的?

近代科学一些最伟大的发现和成功是在微观层次

上。这些成功如此巨大和压倒一切,以至于现在很多科学研究的目的已变成对客体的微观解剖。量子力学的成功使得物理和材料学家在思考 and 解决问题的时候习惯把微观结构作为出发点。对于传统的固体物理即晶体固体物理来说,结构确实是一个非常好的研究问题的起点。比如,结构为化学成键提供了重要信息。配位数 $z \leq 4$ 的结构信息提供了最近邻原子间是具有高度方向性共价键结合的证据; 配位数 $z > 8$ 的密堆结构,说明原子间是离子键或者金属键,金属键往往具有最大配位数^[201]。再比如,结晶学家对晶体固体结构的研究发现晶体中原子具有三维周期性规则排列的长程有序性,这为晶体固体提供了相当完整、细致的结构信息,这些结构信息如晶体平移对称性大大简化了对固体电子态和振动态的理论研究和模型的建立^[201]。对于非晶固体,由于其最主要的结构特点是长程结构无序,依赖于长程序的传统固体物理理论和模型不再适用于非晶态固体。人们对非晶结构信息了解甚少,非晶态的结构模型和理论框架还没有建立。非晶微观结构与材料性能的相关性也不清楚,这严重制约了非晶材料的探索和设计、加工以及工程应用。目前,非晶材料的结构表征的实验方法主要依赖于常规的衍射手段如 X 射线衍射,电子显微镜,同步辐射、中子散射及计算机模拟。由于重构的三维原子结构只是基于一维的衍射信息,非晶结构的信息不能够被准确地探测到^[202]。从微观结构作为出发点来研究非晶物理和材料中问题的传统思维模式值得反思。

非晶和液体结构的物理描述和模型化是凝聚态物理和材料科学领域最富挑战性的问题之一。非晶结构的研究起源于典型非晶体系-液体和玻璃结构研究,因为它们结构非常类似^[29],是认识非晶结构的重要基础。早期科学家把非晶结构研究的前景描述的很暗淡,认为非晶微结构是多体问题,它的表征几乎是不可能的^[203]。最早尝试建立非晶结构模型的是 1933 年有关水的工作^[204]。之后出现了利用彩色明胶球实验液体和玻璃基本散射的特征(弥散衍射分布)的工作^[205]。剑桥大学 J. D. Bernal (英国近代最著名和最有争议的天才科学家,下面将较详细介绍他及他的硬球堆拓液体模型)可能是最早进行非晶和液体模型化研究的科学家。他提出认识复杂液体和非晶之前必须以简单液体为前提,并提出了活动的硬球体液体模型,模型获得了与液体近向分布函数一致的结果。该模型还能够通过计算机模拟实现,能够有效而便捷地对比真实液体和非晶,并能与分子动力学等模拟方法有效衔接。无序球体堆拓液体模型还能够对液体流



图 41. 非晶合金的电子衍射环 (A) 和月晕 (B) 很类似

动、高熵、熔化的不连续性以及汽化连续性给予定性解释。Bernal硬球模型是随后发展起来的其它模型的最初起源^[98,99]。之后所有的结构研究工作都是以此为出发点,是建立在这个模型的基础之上。Bernal 应该非晶结构研究的先驱和最杰出的科学家。

经过几十年的努力,关于非晶结构建立了新的概念和模型,发展和建立了研究非晶跨尺度结构特征研究的一系列新方法。特别是现代衍射技术的发展,如消球差电子显微技术,动态原子力显微技术,大型计算机模拟手段,为非晶结构与性能的相关性提供了可能性和有利的条件,对非晶结构的认识,特别是对相对结构简单的非晶合金的认识有了较大的进展。本节着重介绍非晶结构的主要特征以及非晶合金结构研究的重要进展。

A. 非晶物质的结构特征

1. 非晶的结构特征

非晶态物质的结构特点是原子排列长程无序,即没有晶体的长程周期性。如果我们用电子显微镜进行观察就会发现,非晶结构的电子衍射花样是较宽的晕和弥散的环(见图 41),没有晶体呈现的典型的明亮斑点。图 42 是非晶合金和晶态金属高分辨透射电子显微镜照片对比。非晶合金的无序原子结构[图 42 (a)]和普通金属中的原子晶格[图 42 (b)]的高分辨衍射像完全不同,晶体具有整齐排列的原子晶格像,非晶的原子像很混乱。

但是非晶态物质也不是像气体那样处于完全无序的状态。通过对同种成分的晶态和非晶态物质的密度和导电性进行研究发现两者并没有太大的差别,这就说明这两类物质的原子与其近邻原子之间的关系是相类似的,也就是原子的紧邻或次近邻原子间的键

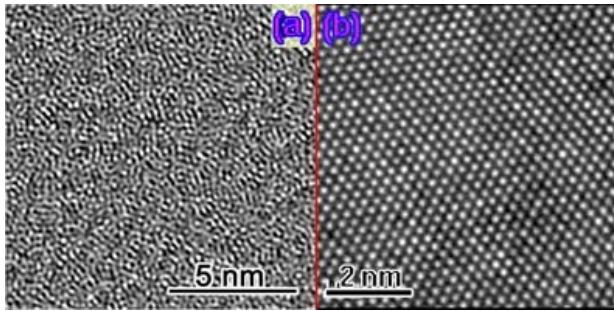


图 42. 非晶合金 (a) 和晶态金属 (b) 高分辨透射电子显微镜照片对比

合(配位数、原子间距、键角、键长等)具有一定的相似性。由此可见,非晶态物质与传统意义上气体完全无序是有差别的。非晶这些特点就是由于其短程有序性。其实,按照统计物理的观点,物质凝聚现象的本质在于相空间的分隔化(compartmentalization)^[206]。液体凝固后位形分隔化进一步扩展,粒子被囚禁于原胞中,即固体具有自发地形成封闭几何多面体的特性,称为固体的自限性;同样,非晶固体是从液体凝固下来的,也会在局域区域形成封闭几何多面体的特性。这就是非晶的短程序。

非晶被称作冻结的液体,所以非晶的结构和性质应该和其液态密切相关。实验研究发现非晶的结构确实和其液态结构很相似,即具有遗传性。液态金属快速凝固过程的分子动力学(MD)模拟与跟踪分析也发现:部分液态金属团簇结构可遗传给非晶态^[207],但目前对其遗传与演变的机制却缺乏清楚认识。

非晶物质宏观上均匀和各向同性。在宏观上,不同于晶体材料所呈现出的各向异性,即在不同的带轴方向上晶体的物理性质不同,非晶在宏观上是均匀的,非晶态物质一般呈现出各向同性,不同的方向上物理性质相同,这正是由于没有长程有序性的结果。但是,在纳米甚至到1微米的尺度上,最近有证据表明非晶物质在结构和动力学上是不均匀的。这甚至被认为是非晶物质的一个本征特性^[13,33,34,40,113]。例如,最近的研究发现一些非晶形成能力非常强的合金体系如Pd-,Zr-非晶存在纳米尺度的结构不均匀性。动态原子力显微镜也观察到Zr-基非晶存在 > 2.5 nm的结构不均匀性(见图43)^[33]。图44是PdAuSi体系非晶和其晶化后表面的超声显微镜观察结果。可以看出这个形成能力很强,宏观非常均匀的非晶体系其结构在 100×100 nm范围内弹性模量有20 GPa的差别,而同成分的晶态相没有这样的不均匀性^[34];日本京都大学的Ichitsubo等设计了一个巧妙的实验,他

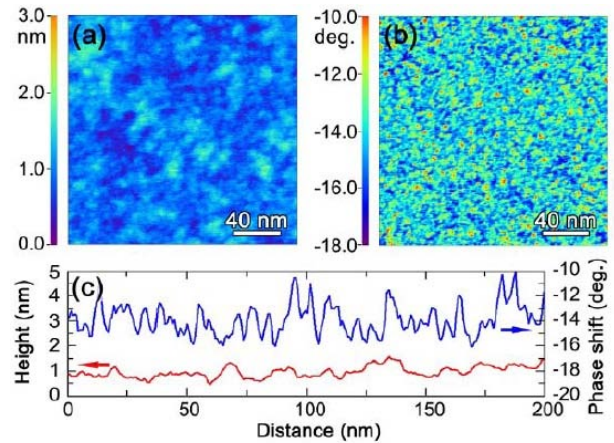


图 43. Zr 基非晶合金的原子力显微镜观察到的表面纳米尺度的不均匀性^[33]

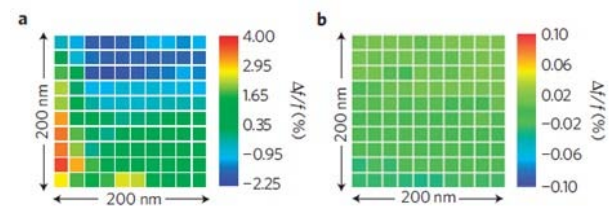


图 44. PdAuSi 体系非晶和其晶化后表面的超声显微镜图像^[34]

们利用超声振动配合温度,使 $\text{Pd}_{42.5}\text{Ni}_{7.5}\text{Cu}_{30}\text{P}_{20}$ 非晶的软区(软区内原子激活能低,密度、强度低,原子容易被激活)的原子晶化。这样使得高分辨电镜能够清楚的分辨非晶的硬区和软区,如图45所示,这是个证据证明非晶的不均匀性^[113]。在具有大塑性的Zr-,La-基非晶合金中也都观察到非晶的不均匀性(见图46)^[38,89]。非晶合金的结构不均匀性被证明对增强非晶合金的塑性起到关键作用^[39,40,208~210],因为非晶中的软区在受力条件下更容易被激活,成为剪切带的核。更多的实验和模拟证据表明非晶本征不均匀性是非晶合金塑性形变和弛豫的结构起源^[40]。非晶的结构不均匀性意味着非晶在纳米尺度上的能量分布是不均匀的。图47给出非晶物质中不同纳米区域能量分布示意图,直观地反映了非晶态的不均匀性。非晶的结构不均匀性和其动力学不均匀性密切相关,但是它们是如何关联的仍然是重要的问题。

对于晶体,只有原胞中局域环境才不同,所有原胞都是一样的。对非晶而言不同区域差别很大,几乎每个原子周围局域环境都不一样,其局部的成分、配位数、自由体积缺陷也和其它区域不同。这种局域特性影响、甚至决定非晶的性质。另外,晶体中无论是晶



图 45. 高分辨电镜观察到的 $\text{Pd}_{42.5}\text{Ni}_{7.5}\text{Cu}_{30}\text{P}_{20}$ 非晶的硬区和软区。在超声振动的作用下, 软区被晶化, 使得高分辨电镜能够分辨非晶的硬区和软区^[113]

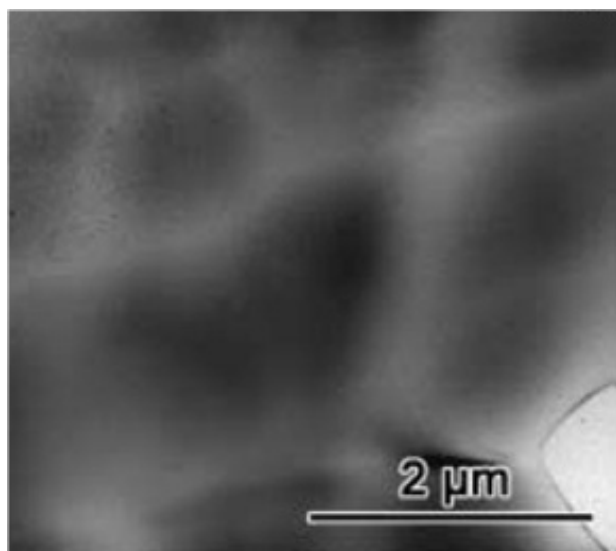


图 46. 大塑性 Zr 基非晶合金电镜照片显示其非均匀结构^[89]

格振动的格波还是电子的 Bloch 波都是一种延展态。而在非晶中, 其振动方程不再具有格波形式, 则出现一种局域的本征态-局域态。即某一位置原子的振动的振幅会随着距离很快衰减为零, 即原子的振动态只存在于体系局域的范围^[24], 非晶中存在高频局域模或软模。非晶中电子也只出现在有限的局域范围内。这种本征态对非晶的很多性能如输运特性, 热学性质有重要影响^[24]。所以, 对于非晶固体, 原子和纳米尺度的局域特性很重要。

理想晶体的主要特征是其中原子(分子)的周期性排列, 但实际晶体中原子的排列总是或多或少地偏离了严格的周期性, 这就是晶体中的缺陷。晶体中缺陷的种类很多, 并影响着晶体的物理、力学和化学性质。对晶体中缺陷的研究是十分重要。非晶中有没有

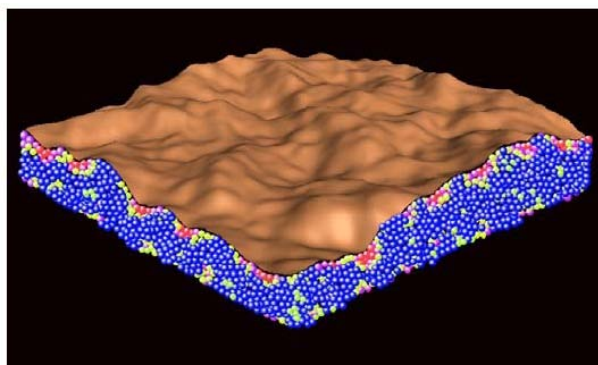


图 47. 晶中不同纳米区域能量分布示意图(陈明伟组提供)

缺陷? Cohen 和 Egami 都认为在非晶合金中存在类似液体的纳米点^[211,212]。这些类液点被认为是非晶形变和玻璃转变的结构起源, 但是没有直接的实验证据。最近, Yang^[111]等及物理所^[112,213]通过实验间接的发现在非晶合金中存在类液点的实验证据, 这些类液点尺寸在 1 ~ 2 nm, 其粘滞系数和合金的过冷液体的接近^[112,213], 同时, 给出这些缺陷的分布和激活能的大小^[112]。这些类液点是非晶结构非均匀性的原因, 是非晶合金形变和 β 弛豫的结构起源。但是, 这些结果还需要实验的进一步证实。

总之, 非晶物质的4个结构特点可概述为: 长程无序, 短程有序, 宏观均匀、各向同性, 短程不均匀。

但是, 要构建长程结构无序的非晶固体的三维结构非常困难。这是因为用于研究晶体等有序结构物质结构的实验手段在研究非晶态物质时会在一定程度上失效。这使得很难清楚的探知到底这类物质内部的结构是怎样的。目前测定非晶态结构的常用方法如X射线衍射、中子散射、电子显微镜等等。对于这些一般的衍射手段, 由于重构的三维原子结构只是基于一维的衍射信息, 所以不具有唯一性。这些手段不能唯一的、精确地得出非晶态物质中原子的三维排布状况, 结构的信息不能够被准确地探测到^[202]。最近的实验结果对非晶结构的研究提出了新的挑战, 实验发现无规排列所得到的径向分布函数也可以通过含有立方对称性的局部非均匀类晶体结构得出^[202]。如图 48 所示, 非晶 Si 的四种局域结构对应的径向分布函数(从衍射得到)是完全一样的^[202]。这种基于一维的衍射信息的三维原子结构的不唯一性可用图 49 形象的表示出。这给人们造成了很大的困惑: 该如何在实验上找出反映非晶结构本质特征的信息。所以, 目前要想研究非晶物质的微观结构, 只能依靠建立原子结构模型并与具体的实验结果对比的方法, 来推测非晶态物

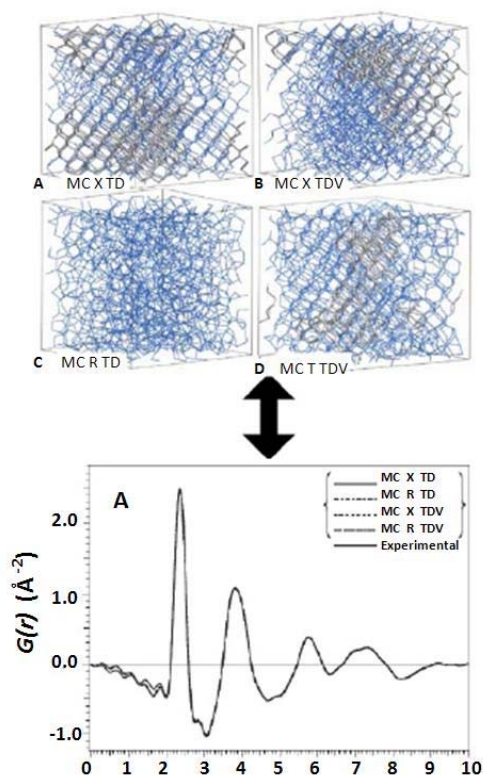


图 48. A—D 是非晶 Si 模拟的 4 种微观结构, 这 4 种微观结构对应完全相同的约化径向分布函数 [Reduced density function $G(r)$]^[202]

质的可能的原子结构图像。非晶固体以及液体的结构研究面临很多挑战, 包括: 如何用实验或者计算机模拟的方法构建真实的三维非晶结构; 如何建立合适的结构序参数来有效表征非晶结构和结构特征, 并建立结构和性能及特性的关系; 如何表征非晶的短程序、纳米尺度的非均匀结构? 如何根据短程序来构建三维非晶结构; 如何考虑非晶原子或分子结构的动力学因素, 时间因素等。

2. 非晶结构的表征和描述

目前, 对非晶固体结构的研究主要采用如下途径: 理论描述沿用了统计物理的方法和模型化方法, 计算机模拟的方法, 实验方法主要采用各类衍射分析技术包括最先进的同步辐射源、中子源, 硬球堆拓技术。现简介如下:

统计物理的方法: 目前主要采用统计物理学中分布函数来描述非晶态的微观结构。为了简化问题, 该方法只考虑成对原子的相互作用, 并假设: 1) 非晶固体是各向同性的; 2) 非晶固体是均匀的。

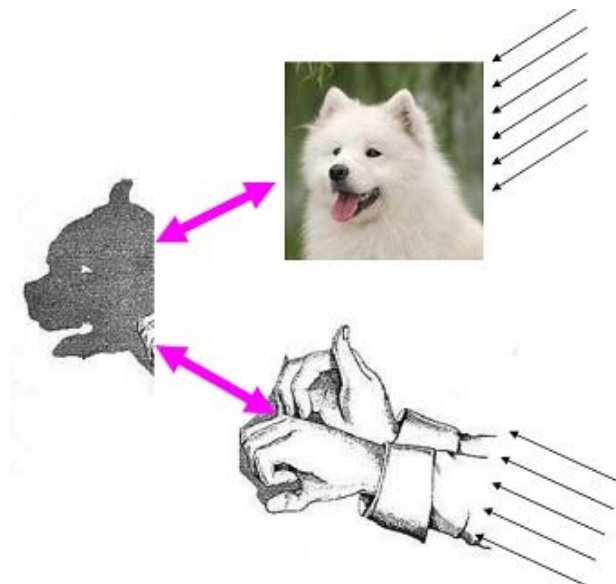


图 49. 影像对应的真实实体可以完全不一样: 手影表演和狗可以有同样的影像

统计物理的方法是建立在各向同性和均匀性这两个基本假设基础上 (实际上, 非晶固体并不严格符合这两个假设, 尤其在纳米尺度)。在此假设条件下, 以任一原子为原点, 非晶中原子的分布仅与径向长度 r 的大小有关。用 $\rho(r)$ 平均径向分布函数 (Radial Distribution Function, 简称 RDF) 来表示非晶结构信息, 其物理意义是与原点原子相距 r 处单位体积的原子密度数。因此, $\rho(r)dr$ 给出距离在 r 到 $r + dr$ 之间找到原子的几率。得到的径向分布函数可以和实验数据、计算机模拟比较, 从而获得非晶的结构信息。

图 50 是晶态固体, 非晶体或液体, 气体的径向分布函数示意图的对比。对于空间分布完全无序的理想气体, $\rho(r) = N/V = \rho_0$ (称作平均密度) [见图 50 (a)], 这里 N 为体系总原子数, V 是体积。对于晶体, 其 RDF 是 δ 函数之和, 即 $\rho(r) = \sum_i z_i(r) \delta(r - r_i)$ 。每一项对应一确定的配位层 [如图 50 (b) 所示]。

对液体或非晶体, 根据各向同性和均匀性的假设, 当 r 足够大时, 非晶结构因为表现为长程无序, 发现原子的几率相等, 即 $\rho(r) = \rho_0$ 。由于非晶的短程序, 即有确定的最近邻及次近邻配位层。其 RDF 曲线有清晰的第一峰和第二峰, 峰的面积等于配位数 z , 峰值大大高于 ρ_0 , 随着 r 的增加, $\rho(r)$ 围绕 ρ_0 振荡的很快衰减, 在第三近邻以后几乎没有可分辨的峰, $\rho(r)$ 趋向定值 ρ_0 [如图 50 (c) 所示]。图 50 (d) 是示意径向分布函数和径向距离的关系、原子二维分布的关系。该图

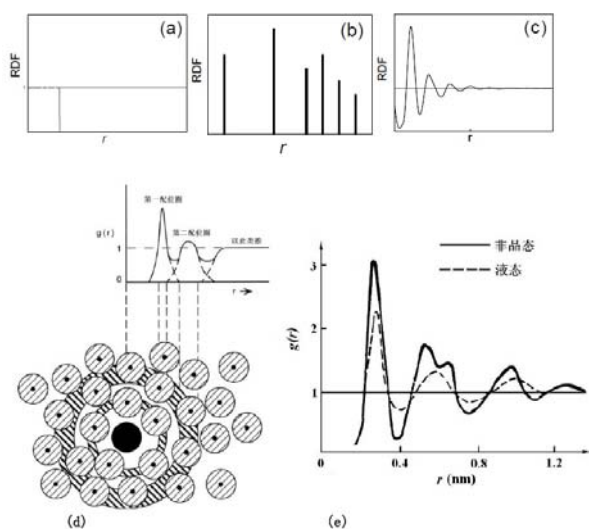


图 50. 晶态固体 (a), 非晶体 (b) 和气体 (c) 的径向分布函数示意图; (d) 径向分布函数和径向距离的关系, (e) 非晶和液态的径向分布函数区别^[44]

清晰地表示出径向分布函数的物理意义。图 50 (e) 是非晶和液体的径向分布函数的对比图。可以看出非晶和液体的 RDF 曲线非常类似, 这反映非晶和液体在结构上的相似性。两者的主要差别是非晶第一峰更高些, 非晶的 $\rho(r)$ 围绕 ρ_0 振荡的衰减慢一些, 即峰更多, 振幅更大些。另外非晶 RDF 的第二峰常出现分裂, 这些都表明非晶固体的短程有序度要比液态高一些。

目前, 径向分布函数是表征非晶和液体结构的最主要方法, 被广泛用于表征各类非晶和液态的结构。其优点在于 RDF 可以从各类衍射实验的结果通过傅里叶变换得到。以具有确定波长 λ 的电子、X 射线或中子为射线束, 测量的量为散射相干函数或者结构因子 (Structure factor) $S(k)$, k 是散射波矢, 它与观察的散射角 2θ 的关系为 $k = (4\pi/\lambda)\sin\theta$ 。这样 $\rho(r)$ 可通过 $S(k)$ 实空间的变换得到。在具体应用该方法的过程中包含许多技术上的困难。比如测量散射相干函数 $S(k)$ 的误差, 有限范围的 k 产生的“截止误差”, 以及不同组元非晶的复杂性。经过多年努力, 特别是现代同步辐射衍射技术的发展, 这些问题已经能很好的解决, 可以通过实验得到精确的 RDF, 从中可得到大量非晶结构及其随温度、压力变化的信息。

实践证明 RDF 是表征非晶结构有价值的方法, 它可反映非晶材料微观结构的一些主要特征, 给出了非晶最重要的短程序信息, 同时它可以对不同非晶结构模型进行关键性检验, 可大大缩小可能的结

构范围。但是, RDF 是在各向同性和均匀性的假设条件下给出了原子排布的一维统计描述, 它不能给出非晶材料中原子分布的精确图像。一个给定的、观察到的 RDF 并不能和一个确定的结构模型唯一地相对应[如图 48~49 所示]。即对同一种特定的非晶固体, 人们可以提出在拓扑上有很区别的模型, 这些模型都给出相同的且与实验一致的 RDF。所以 RDF 可以一定程度描述非晶结构, 并不能解开非晶结构之谜。因而, 研究非晶的微结构还需要配合模型化等其它方法。

模型化方法: 研究非晶固体和液体微观结构的具体细节和图像目前尚没有可利用的有效实验设备和技术, 只能靠模型化方法。目前, 主要是靠建立静态结构模型来理解非晶固体和液体的结构图像。模型化方法主要思路是从原子间的相互作用和其它约束条件出发, 确定一种可能的原子排布, 然后将从模型得到的各种性质如径向分布函数等和实验比较, 从而来判断模型的可靠性。如模型的性质与实验结果一致, 则模型可能反映结构的某些特征。最常用的性质是 RDF 和密度。模型的径向分布函数与实验测得的 RDF 一致是模型成立的必要条件。下一章将详细介绍非晶结构特别是非晶结构的主要模型以及在模型化方面的主要进展。

计算机模拟方法: 在建立非晶或液体结构模型的过程中, 计算机模拟是常采用的方法。近年来, 大型计算机和高通量计算方法的出现, 为非晶模型化方法提供有力的工具。常用的计算机模拟方法包括: 经典分子动力学方法, 分子动力学方法 (MD), 第一性原理方法 (*ab initio* MD), 反蒙特卡罗方法 (RMC) 等。

实验研究方法: 非晶固体和液体的结构测定主要采用衍射分析方法。实验方法的原理是用波长 λ 和原子间距可相比的光子、电子、中子等为探测射线照射样品, 实验测定其弹性散射波的动量分布即衍射图。对测量到的动量分布进行傅里叶变换, 可得到以平均径向分布函数 $RDF(r) = 4\pi r^2 \rho(r)$ 来表示的结构信息, $\rho(r)$ 是距给定原子 r 处原子数密度: $RDF(r) = 4\pi r^2 n_0 + \frac{2\pi}{r} \int_0^\infty k[S(k) - 1] \sin(kr) dk$, n_0 单位体积内的平均原子数。根据 $S(k)$ 的精确测定, 可得到足够精确的 RDF, 从而给出结构信息。另外, 许多固体物理实验方法也被广泛用来研究非晶结构, 如 EXAFS 分析法, 小角散射, 电子显微镜, Mossbauer 效应, 拉曼光谱, 核磁共振等这里不能一一介绍, 读者想了解详细可参阅有关书籍。

近年来, 还发展出一些新的概念和方法来描述和

表征非晶结构。表 III. 归纳出常用的描述非晶结构的重要结构参数。下面对其中有些关键参量进行介绍。

化学键的概念在非晶和液体研究中仍然很适用, 因为化学键只适用于原子间相互作用, 所以化学键研究短程序和电子结构很重要。原子在固体中包括非晶的排列采取尽可能的紧密方式, 对应于结合能最低的位置。所以配位数可以被用来描写非晶体中原子排列的紧密程度、化学键的信息, 并与短程序密切联系。给出非晶或液体短程序最简单的一个数字参数的就是配位数。实验和模型化方法只能给出非晶的统计结果, 所以, 不同于晶体的配位数是整数, 得到的非晶配位数往往是分数, 给出的是密堆信息。

数学家常用的 Voronoi 多面体[以俄国科学家 G. F. Voronoi (1868-1908) 命名, 类似固体物理学家提出的威格纳-赛兹原胞 (Wigner-Seitz Cell)] 被用来构建非晶合金的密堆结构^[19~21,214]。某一原子的 Voronoi 多面体定义为该原子与其近邻各原子间连线的垂直平分面(三维)、垂直平分线(二维)所围成的包含该原子的具有最小体积的多面体。可以用多面体中具有 i ($i = 3; 4; 5; 6; \dots$) 边的面数 n_i 来表征一个 Voronoi 多面体, 即 Voronoi 指数 (Voronoi index)。一个二十面体的 Voronoi 指数是 $\langle 0, 0, 12, 0 \rangle$ 。如图 51 (a) 所示的 Voronoi 多面体由 3 个四边形面, 6 个 5 边形面组成, 其 Voronoi 指数是 $\langle 0, 3, 6, 0 \rangle$ 。计算机模拟表明非晶合金的三维结构如图 51 (b) 所示可以用 Voronoi 多面体拼砌成。图 52 是 NiP 非晶合金中各种可能的多面体^[19]。可以看出即使比较简单的二元非晶合金的局部结构都可用“复杂多样”来形容。图 53 显示在 CuZr 非晶合金中 Voronoi 多面体分布的情况^[215]。统计结果表明, 占有比率超过 1% 的多面体有十多种, 占有比率超过 0.1% 的多面体多达上百种, 由此可见非晶合金结构的复杂性, 而非晶合金又是相对简单的非晶物质。

原子团簇如二十面体在金属熔体, 准晶中起着很重要的作用。研究表明二十面体在非晶合金中同样起着很重要的作用。研究发现非晶合金广泛存在二十面体团簇, 可以用二十面体可作为一个重要的结构参数来描述非晶体系的结构特征^[19~21]。早在 1952 年, Frank 就提出^[216]把十二个硬球紧密接触的排列在另一个硬球的周围, 如果这些排列方式之间不能通过离开中心硬球进行移动而相互转化, 有 3 种方式。即常见的 fcc, hcp 堆积和二十面体结构。二十面体结构拥有完美的五次对称结构(如图 54 所示), 因而不具有平移对称性, 这点和 fcc 和 hcp 结构完全

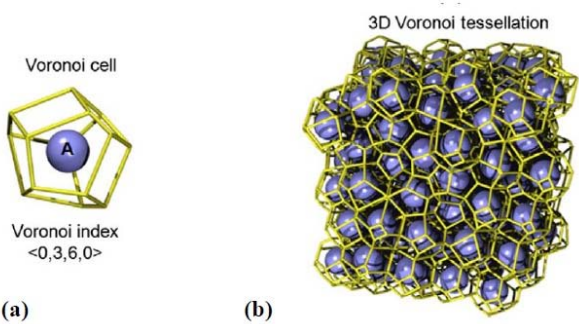


图 51. (a) Voronoi 多面体, 它由 3 个四边形面, 6 个 5 边形面组成, 其维式指数 (Voronoi index) 是 $\langle 0, 3, 6, 0 \rangle$ (b) 用 Voronoi 多面体拼砌成的非晶的三维结构^[19]

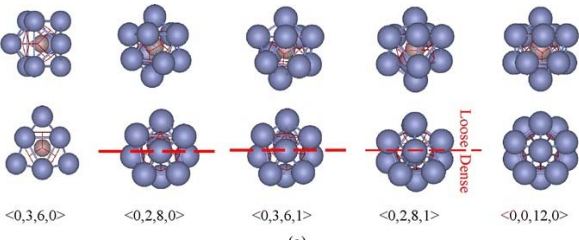


图 52. Ni-P 非晶合金中各种 Voronoi 多面体^[19]

相反。模拟研究发现二十面体结构在玻璃转变的时候会急剧的增加, 即二十面体结构和体系的非晶形成能力、玻璃转变, 力学行为密切相关(如含有二十面体多的组分表现出更高的屈服强度)^[19~21]。

局部五次对称性 (LFFS) 是最近提出的描述非晶合金结构的新参量。虽然二十面体对表征非晶合金结构特征起着很重要的作用, 但是这种多面体团簇在某些非晶合金中不存在或者所占比例非常低^[217], 因此将二十面体作为一个广泛的结构参数来描述所

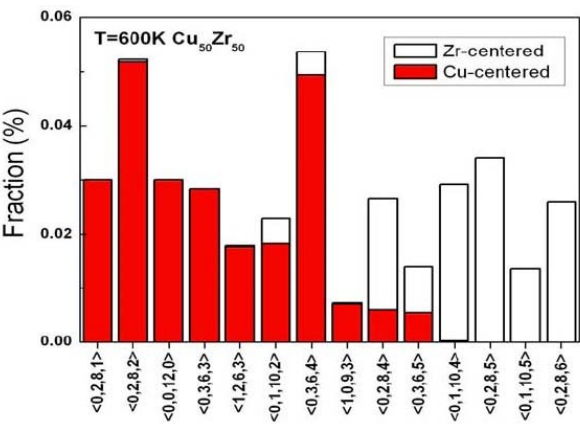
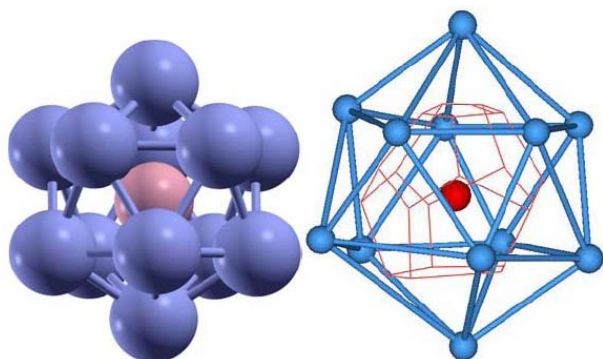


图 53. CuZr 非晶合金中所含多面体百分比大于 1% 的各种多面体^[215]

表 III. 常用的描述非晶结构的重要结构参数

结构参数	符号	定义和说明
短程序	SRO	非晶中原子与其近邻原子之间的关系与晶体相类似, 非晶原子的非晶原子的紧邻原子间键合的有序性称作短程序
中程序	MRO	非晶中有短程序的团簇形成几个纳米尺度的序称作中程序。它是描述局域结构单元(短程序)是如何相互连接、排布充满整个三维空间的。
配位数	z	原子在固体中的平衡位置, 排列采取尽可能的紧密方式, 对应于结合能最低的位置, 配位数被用来描写固体中粒子排列的紧密程度
化学键		原子间的一种静电吸引力。透过化学键, 粒子可组成多原子的物质。
结构因子	$S(k)$	结构因子是一个固体结构对散射振幅的贡献, 其数值是由物质中原子的种类、数目和分数坐标决定的。根据 $S(k)$ 可以通过傅里叶转变得得到 RDF。
径向分布函数	RDF	与中心原子相距 r 处单位体积的原子密度数
键角分布	BAD	描述近邻原子空间相关性的参量
键取向序	BOO	描述中心原子键取向对称性的参量
自由体积	V_f	非晶中自由体积是原子能够自由活动的区域, 它是原子实际占有的体积减去其固有体积的差, 即过剩体积
团簇	Cluster	原子组成的有序团, 具有与晶态材料中非常相近的局部对称性, 如 20 面体团簇, 四面体团簇等
Voronoi 多面体	VT	某一原子的 Voronoi 多面体定义为该原子与其近邻各原子间连线的垂直平分平面所围成的包含该原子的具有最小体积的多面体
局部五次对称性 ^[38]	LFFS	LFFS 为 Voronoi 多面体中五边形的面所占的百分比, 即 $d_5 = n_5 / \sum_i n_i$, 其中 n_i 代表 Voronoi 多面体中 i 边形的数目
共有近邻键对 (Common neighbor analysis)	CNA	最近邻键对用三个指数来表示: 第一个指数为 1 表示这两个原子是 Voronoi 最近邻, 即根原子对; 第二个指标表示这两个根原子对所共有的最近邻原子数目; 第三个指标表示这些共有的最近邻原子之间成键的数目。如指标 155 代表共有的最近邻原子之间形成了一个五次对称的环, 而且它们之间都是成键的, 154 或者 153 表示这个五次对称的环之间有一个或者二个键对被打破。

图 54. 二十面体结构示意图。右边中间红色的多面体表示 Voronoi 多面体^[19]

有非晶体系的结构特征并不总是很恰当。但是二十面体表达的结构特征—五次对称性(即非平移对称性)却是普遍存在的。因此, 可以采用局域五次对称性作为一个广泛的参量来描述非晶的结构特征^[40]。

LFFS 被定义为 Voronoi 多面体中五边形的面所占的百分比, 即 $d_5 = n_5 / \sum_i n_i$, 其中 n_i 代表 Voronoi 多面体中 i 边形的数目。一些常见团簇结构的 LFFS 值如下: 晶体中 FCC, BCC 结构 Voronoi 指标分别为 $\langle 0, 12, 0, 0 \rangle$, $\langle 0, 6, 0, 8 \rangle$, LFFS 值都为 0; 二十面体的 Voronoi 指标为 $\langle 0, 0, 12, 0 \rangle$, LFFS 值为 1; 再如, 非晶中 Voronoi 指标为 $\langle 0, 2, 8, 2 \rangle$ 的多面体团簇, LFFS 值为 0.67。这样可以从对称性特征上 will 非晶中多样性的局部结构统一表述出来。

图 55 显示的是模型体系 CuZr 非晶合金中 LFFS 分布^[218]。LFFS 参数是从拓扑结构上来描述非晶的局部结构特征的。LFFS 越高的区域, 其结构的五次对称性就越强, 越倾向于二十面体结构; 反之, LFFS 越低的区域, 其结构的平移对称性就越好, 越倾向于晶体结构。因此, LFFS 参数和自由体积, 局域应力和原子势能相比, 能够比较清晰的表达结构特

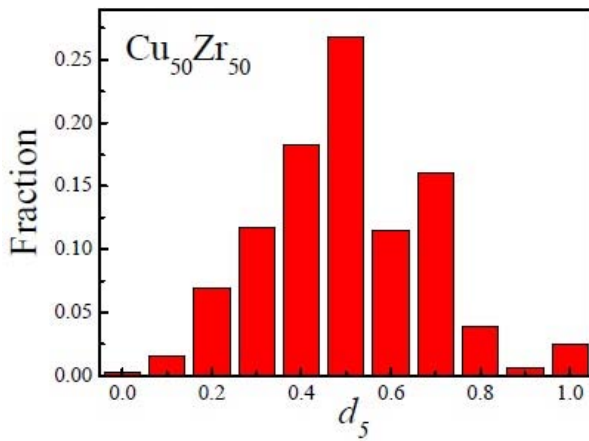


图 55. $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ 非晶合金中五次对称性分布图, 其形状类似于高斯分布^[218]

征。从图 55 可以看出这些多面体团簇不是随机的分布在空间中的, LFFS 高的团簇倾向于连接在一起, 因此 LFFS 在空间中的分布实际上是不均匀的, 这在某种程度上也表现出了非晶结构的不均匀性特征。研究表明 LFFS 作为非晶合金中的一个结构参量, 能描述非晶体系某些性能对应的结构特征^[218]。LFFS 值的大小能够表征出局部区域是以晶体结构特征的平移对称性为主, 还是以非晶体结构特征的五次对称性为主。在 CuZr 非晶合金中, LFFS 对称性比较强的二十面体团簇 (如 $\langle 0, 0, 12, 0 \rangle$, $\langle 0, 1, 10, 2 \rangle$) 能够通过和它们自身, 以及一些比较大的 Zr 原子团簇相互连接, 降低整个体系的动力学行为, 从而增加系统的玻璃形成能力。另一方面, 以 Zr 原子为中心具有比较高的 LFFS 的团簇 (如 $\langle 0, 1, 10, 4 \rangle$, $\langle 0, 1, 10, 5 \rangle$, $\langle 0, 2, 8, 6 \rangle$ 等) 能够把二十面体结构其它多面体团簇在一起形成链, 从而密排满整个空间, 起着稳定整个非晶系统的作用^[218]。

LFFS 结构参量能反映非晶体系塑性形变的结构特征。图 56 显示的是表征形变的参量 D^2 和 LFFS (d_5) 的关系^[40]。可以看出, 当局部的三边形, 四边形, 或者六边形增加时, 其非仿射形变量的 D^2 值也增加, 这和五边形面所占百分比相反的。即随着 D^2 值的减少 LFFS 值在增加, 这说明 LFFS 强度低的区域易发生形变, 塑性形变在 LFFS 强度高的局部区域很难产生。这说明非晶合金塑性形变倾向于发生在局部平移对称性比较高的区域, 也就是五次对称性比较低的区域。二十面体是五次对称性最强的团簇, 它发生塑性形变的几率也是最小的。LFFS 结构参量和塑性关系表明, 塑性形变区倾向于发生在 LFFS 比较低的区域, 这些区域拥有较高的平

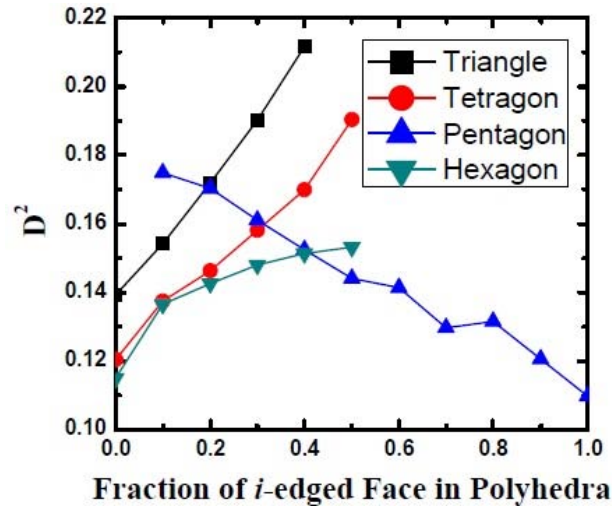


图 56. 形变和 Voronoi 多面体中 i 边形面所占百分比的局域结构的关联^[40]

移对称性和比较低的势垒, 它们能够容纳比较多的塑性形变量; 反之, 在 LFFS 比较高的区域, 它们拥有比较高的稳定性, 塑性形变在此区域相对难以产生。塑性形变首先在 LFFS 比较低的区域里产生, 当该区域所容纳的塑性形变量达到一个饱和值以后, 它开始向 LFFS 比较高的区域扩展^[40]。

LFFS 结构参量还能反映非晶体系的结构特征和结构转变的性质。通过分析非晶合金 LFFS 在应力作用下的变化发现, 应力能促使非晶内部平均五次对称性降低, 而更趋近于液体结构。当非晶受到足够大的外力时, 使得样品内部的局域结构能够发生从非晶态向类似于液体状态的转变, 非常类似于由于温度升高而导致的结构的转变。软模对非晶合金体系中的力学行为具有很好的预测作用, 在软模出现的局部区域, 其结构往往很容易发生不可逆形变。而且, 越是频率低的振动模, 它和系统力学性能的关联就越强, 这表明低频模表征的确实是非晶体系中“软区”结构。LFFS 结构分析表明, 这些软模产生的区域往往具有比较低的五次对称性。因此, 五次对称性强度低的局部结构具有比较低的结构稳定性, 很容易参与到这种低频模的振动中去。所以, 找到合适的结构参数对研究和描述非晶的结构特征非常重要^[218]。

Anderson 和 Mott 在上世纪六十年代初, 在非晶电子结构方面做出开创性的工作。安德森在 1958 年发表了题为《扩散在一定的无规点阵中消失》的论文, 他发现当原子结构无序到一定程度, 固体中电子呈现“定域”的特性。并因此获得 1977 年度诺贝尔物理学奖。非晶电子结构的理论已经相对比较完善, 所

以非晶电子结构近 20 年来研究很少, 没有更大的进展。关于非晶的电子结构的模型和相关理论可参阅文献^[22,23]。本文重点是介绍和讨论非晶的原子或分子结构特征和研究进展, 下面只是简单介绍非晶的电子结构特征。

单电子近似是分析金属中电子结构和运动方式的理论基础^[219]。它假设各个电子的运动相互独立, 每个电子在具有晶格周期性的势场 $V(\mathbf{r})$ 中运动, 其中 $V(\mathbf{r})$ 为包括原子实和其它电子的平均势场。理想晶体的势场是周期性函数, 哈密顿量具有晶格的平移对称性, 存在平移对称量子数, 即简约波数 ($\mathbf{k}$)。通常用能量本征值 $En(\mathbf{k})$ 来表示晶体的能带结构, 其中 E 为 $\mathbf{k}$ 的函数。而在无序的非晶合金体系中 $V(\mathbf{r})$ 不是周期性函数, 因而不存在好的量子数 $\mathbf{k}$ 和 $En(\mathbf{k})$, 只能用基于单电子近似的能态密度函数 $g(E)$ 来描述非晶的能带结构。非晶合金虽然长程序无序, 但是由于原子间的化学作用势, 仍然存在化学短程序甚至是拓扑长程序^[22], 实验证据也表明非晶合金电子态与其晶体对应物在局域结构及电子性能是相似的, 主要取决于元素间的化学作用及排列的紧密程序或相互作用距离, 在计算中常用晶体化合物的 $g(E)$ 对相应成分的非晶合金电子态密度进行理论预测。

无序体系中, 电子的本征态波函数不再是布洛赫函数。由于不存在周期性势场, 电子在各个位置出现的几率不再相同。1958 年, P. W. Anderson 提出无序系统电子运动定域化概念 (即 Anderson 定域化) 来解释无序体系的电子传导问题。他指出在无序系统中电子的本征态分为两类: 一、扩展态; 二、定域态。扩展态波函数延伸到整个材料, 与晶体中的共有化运动状态类似, 而定域态局限在某一中心附近, 随着与中心点的距离增大函数指数衰减。在 Anderson 局域化理论的基础上, N. F. Mott 提出了迁移率边的概念, 即在无序系统中, 电子能态密度的带顶 ($E < E_C$) 和带底 ($E > E_{C'}$) 区域出现带尾, 电子为局域态。带中 ($E_C < E < E_{C'}$) 区域的电子为扩展态, 它们之间的分界 ($E_C, E_{C'}$) 为迁移率边。M. F. Cohen, H. Fritzche 和 S. R. Ovshinsky 对 Mott 的理论进行进一步的修正, 提出了 Mott-CFO 模型, 用来解释半导体无序系统的电子传输性质。这个模型认为非晶态半导体中的势场是无规变化的, 但是其无规起伏并没有达到 Anderson 局域化的临界值, 因此电子态是部分局域化的。即非晶态半导体能带中的电子态可分为两类: 扩展态和局域态。并提出迁移率边、最小金属化电

导率等概念。该模型已成为非晶态半导体电子理论的基础, 对说明非晶态半导体的电学和光学性质起着重要作用。金属的周期性势井的能垒远小于半导体, 因此金属无序系统的电子大部分仍处于巡游状态, 虽然因为无序的原子结构导致了一部分电子处于局域态使非晶合金的电阻率高于相应的晶态化合物, 但是大部分外层自由电子并没有受到周期性缺失的影响, 非晶合金仍是良好的热导体和电导体。

3. 非晶中的序

越来越多的实验和模拟证据表明在非晶中存在各种各样的序^[19~21,220,221]。在复杂非晶体系中发现有序是当前非晶研究的前沿。下面是对关于非晶中各种序研究的进展的简述:

a. 短程序 (Short range order, SRO)

非晶物质中原子具有高度局域的关联性。非晶合金和晶体的共同点是具有高度的短程有序性。这是原子之间化学键维持固体的结果, 非晶的短程序的结构图像和晶体也很类似。大量模拟和实验证实, 非晶的短程序有序尺度范围在 1 nm 尺度。短程序是非晶物质的结构单元 (building blocks)。实际上, 很多复杂的物质体系都是由有序的 building blocks 通过自组装堆砌而成的, 最近计算机模拟发现可以用 145 中不同的多面体 (短程序) 模拟出各种物质, 包括晶体、非晶、液晶等, 这些多面体是很多物质的共同的 building block^[222]。如图 57 所示的是这些短程序多面体以及这些短程序多面体是如何自组装成各种物质的模拟图^[222]。

美国空军实验室的 D. Miracle 用塑料小球密排来考察非晶合金的局域有序结构和密排规律^[20]。他研究非晶结构的主要工具是塑料小球和相机, 是用简单的实验和手段做出重要工作的范例。图 58 是他用小球构建的非晶合金短程序团簇的照片。他发现硬球密排的非晶的结构中存在许多稳定的以 FCC 或者 HCP 的方式排列的团簇, 团簇的中心原子是溶质原子^[20]。图 59 是 Miracle 构建的描述非晶合金短程序的以溶质原子为中心的各种团簇^[223]。

由于缺乏长程序, 很难用一般的衍射手段得到短程序的信息和图像。最近, Chen 等利用消球差电子显微技术成功地开发了埃尺度相干电子衍射方法 (Coherent Angstrom beam electron diffraction), 这种方法在真实空间探测到非晶合金原子近邻及次近邻



图 57. (上) 计算机模拟的各种具有短程序的多面体, 它们是很多物质的 building block; (中) 多面体自组装各种物质的过程; (下) 这些短程序的多面体自组装成的各种物质及其衍射图案^[222]



图 58. 用小球构建的非晶合金短程序团簇的照片, 图中红球代表溶剂原子, 蓝球代表溶质原子^[20]

结构, 即直接观察到非晶的短程序(如图 60 所示)^[21]。这种方法可用直径为 3.5 埃的聚焦相干电子束以 1 埃的步长做二维扫描。通过确定每一区域(1 × 1 埃)原子结构, 从而构筑非晶合金从短程(3 ~ 5 埃)到长程(10 ~ 20 纳米)的原子结构。为研究非晶中的序, 为实验建立非晶合金从短程有序到长程无序的实验原

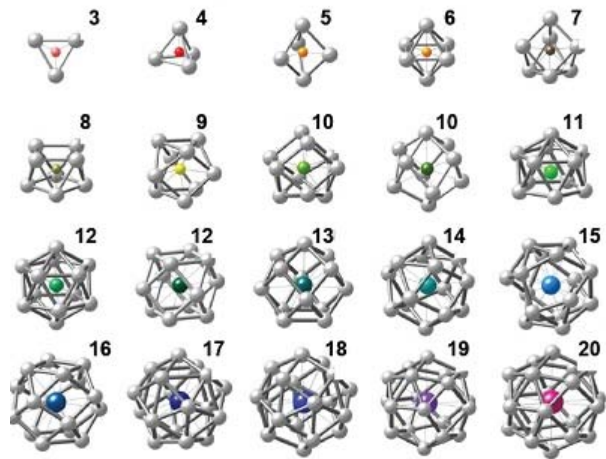


图 59. 以溶质原子为中心的各种团簇^[20,223]

子构型提供了新的有力工具和希望。非晶中因为存在短程序, 所以非晶中存在局域对称性^[36]。Wu Y 发展了用核磁共振(NMR)来探测非晶局域对称性的变化的方法。NMR能够探测到非晶中原子团簇电四极矩的分布, 原子团簇电四极矩的分布的变化能精确反映原子团簇对成型的变化^[36]。根据非晶局域对称性的变化可从原子和电子层次得到非晶合金结构和性能关系及动力学特征^[36]。图 61 是 NMR 探测到的 LaNiAl 非晶合金局域对称性在应力弛豫条件下的变化。从图 61 可看出非晶合金的原子团簇在应力作用下有畸变, 在小于屈服应力长时间作用下, 非晶的原子团簇局域对称性变高^[224]。非晶结构的精确图像很难表征, 但是可以观察其结构的变化。NMR 可有效探测非晶合金局域对称性及其随外加条件(如随退火、应力弛豫、压力等)的变化, 从而为了解非晶结构的变化以及对非晶性能的影响提供了有效实验手段。

b. 中程序 (Medium range order, MRO)

为了理解和解释非晶中有序的短程结构是如何构建长程的无序结构的, 即为了理解局域有序结构单元是如何相互连接、排布充满整个三维空间、形成无序非晶结构的, 人们提出了中程序的概念。具体地讲, 也就是在短程序之外的结构是如何组织的。Elliott^[225]首先将液体及非晶体中的结构划分为 3 类: 短程序 (SRO), 尺寸范围为 < 0.5 nm; 中程序 (MRO), 尺寸范围为 0.5 ~ 2 nm; 长程无序。为了描述非晶中介入短程序和长程无序中间的中程序结构特征, Miracle 提出了非晶合金的团簇密堆模型^[20]。他简单的用塑料小球组

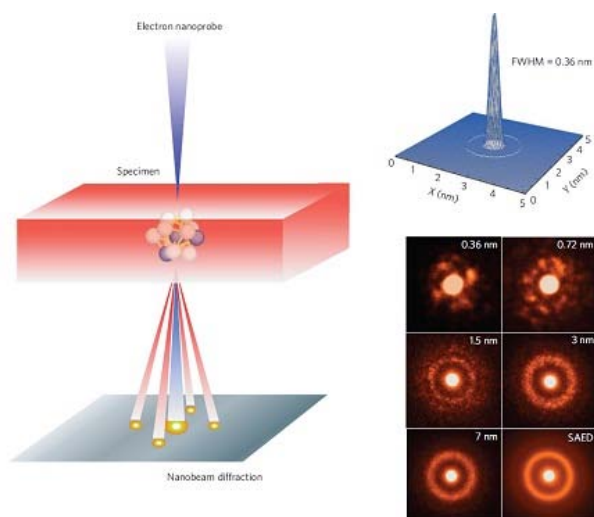


图 60. 埃尺度扫描相干电子衍射实验原理示意图和非晶合金原子近邻及次近邻结构像^[21]

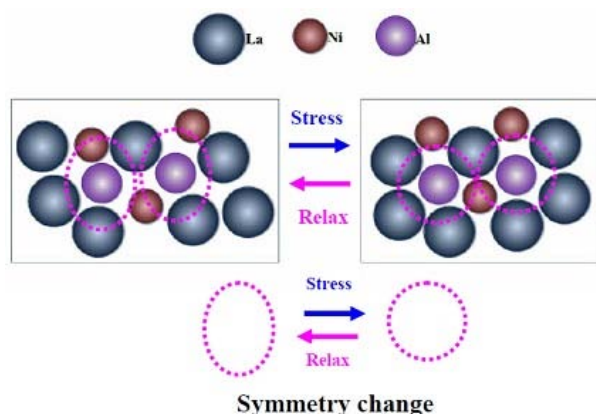


图 61. NMR 探测 LaNiAl 非晶合金原子团簇对称性在非晶弹性范围内应力作用下的变化^[224]

成的团簇密排来考察非晶合金的结构。他发现非晶合金的结构可由中心是溶质原子的 FCC 或者 HCP 团簇无序密堆而成, 这些团簇是用溶剂原子粘连在一起的, 几个团簇用溶剂原子连接在一起就构成中程序^[20]。E. Ma 等根据 Miracle 的模型又提出了准团簇密堆模型, 认为构成非晶的基本单元是各种各样的 Voronoi 多面体形成的团簇, 但是二十面体团簇或类二十面体团簇占主导, 这些团簇以共点、共面、或者共边的方式连接成类二十面体堆积的结构, 即非晶中的所谓中程序^[19,41]。图 62 (上) 是 NiB 非晶合金中的中程序示意图。图 62 (下) 是计算机模拟构建的典型非晶合金 3 维原子结构示意图^[19]。

近年的研究发现中程序广泛存在于液体或者非晶合金中^[19]。液态及非晶体系中程有序的主要衍射特

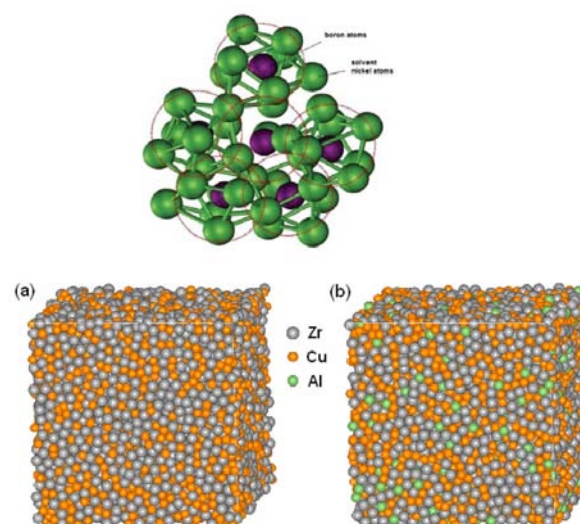


图 62. (上) NiB 非晶合金中的中程序示意图^[19]。(下) 计算机模拟构建的 CuZr (a) 和 CuZrAl (b) 非晶合金 3 维原子结构示意图^[19]

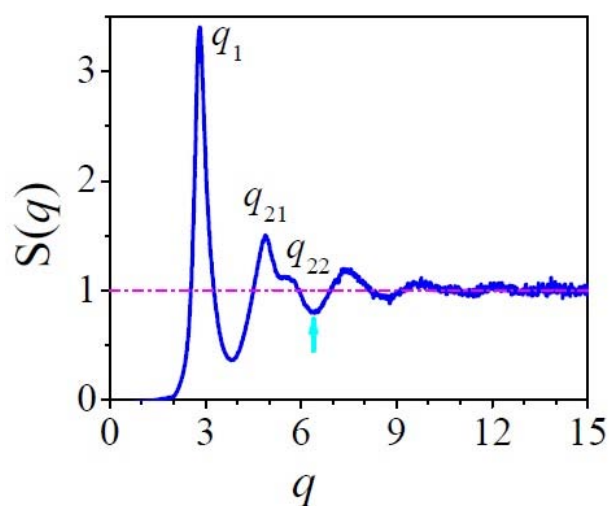


图 63. 非晶合金衍射图。 $S(q)$ 是结构因子, q 是波矢。图中低 q 值 (第一个峰) 给出 MRO 的信息, 高 q 值部分的其它衍射峰给出 SRO 的信息^[105]

征是其结构因子在低波矢 k 值处出现预峰。在衍射图 63 中 (结构因子和波矢关系图中) 低 k 值 (第一个峰) 给出 MRO 的信息, 高 k 值部分的其它衍射峰给出 SRO 的信息^[105]。

需要说明的是, 还有很多关于非晶中程序的观点和模型, 这些观点都有各自的实验证据, 但是这些模型并不都能互相印证。因为这些模型都只能描述非晶的某些结构特征。非晶中程序也没有完全解决非晶长程无序结构是如何堆砌、排列成的问题。短程有序结构式如何堆砌成非晶长程结构仍是一个难题。

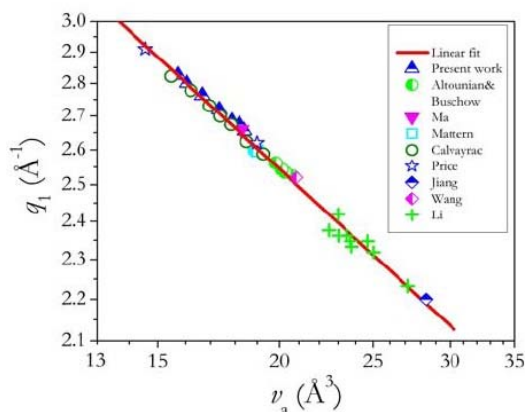


图 64. (上) 所示的聚合物玻璃在高压放电时产生的分形击穿花样。放电产生的裂纹在材料中以分形方式扩展；(下) 各种非晶合金衍射最近邻峰与原子平均体积遵循幂率关系^[105]

c. 非晶的分形序

20 世纪下半叶以来, 人们开始注意研究自然界和社会科学中一些复杂的非线性、远离平衡态的复杂系统如天气的变化, 股票价格的变化、地震的产生、海岸线的形成、湍流及生物体的形成等。并逐渐诞生了混沌、分形及自组织临界性等一系列重要的概念和理论^[226]。大量实验和观察研究发现, 在看似复杂、无序系统的背后同样有其内在规律性和序, 并与不同的学科相互渗透。采用这些理论方法来研究材料科学和凝聚态物理领域的一些复杂问题也引起了人们的广泛关注和重视。很多物质和材料体系表面看似复杂, 但有其内在的规律性和有序性, 这种规律性和有序性通常表现在其相空间结构因子的自相似性, 即表现出分形结构。分形是以非整数维形式充填空间的形态特征。分形 (Fractal) 现象广泛存在于自然界中, 如图 64 (上) 图所示的就是非晶聚合物玻璃在高压放电时产生的具有分形特征的击穿花样。分形行为也是一种序。分形特性通常可以用相关作用函数维数在一定范围内表现的标度不变性来表征, 即具有在一定范围内有确定的相关作用维数^[227]。

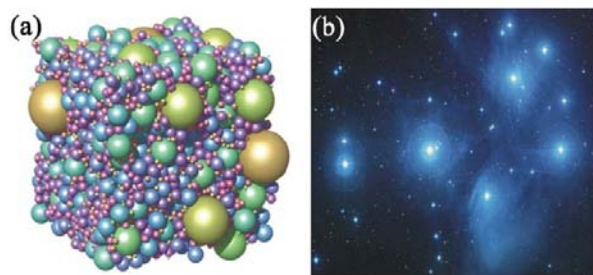


图 65. (a) 非晶合金的分形团簇堆积模型示意图^[105]; (b) 宇宙中呈分形分布的恒星^[105]

王循理等^[105]将分形理论应用于不同非晶合金体系微观结构的分析, 发现非晶合金中原子团簇的堆积至少在中程序尺度上满足一种自相似的分形行为, 具有分形特征。他们认为非晶的结构图像是: 非晶中的短程序是由不同大小的团簇组成, 这些团簇以分形的形式组织起来, 构成了整个非晶固体^[105]。图 64 (下) 显示不同非晶合金衍射最近邻峰与原子平均体积遵循幂率关系, 非晶的径向分布函数可以用幂律相关函数来描述。即非晶合金的团簇密排具有分形的特征。这和准晶中的结构排列是非常相似的, 但是维度有很大的差别, 非晶中维度大约为 2.31, 小于准晶中的维度 2.72^[105], 主要是因为非晶合金由于化学或拓扑无序的存在使得团簇填充空间要比准晶困难的多。分形团簇堆积模型认为原子团簇是通过具有一定分形维数的分形网络所连接起来的。原子团簇之间的区域是空的或是被没有形成团簇的单个原子所填充。为了形象的呈现非晶合金的分形网络结构模型, 在图 65 (a) 中用不同颜色、不同尺寸的小球分别表示不同类型的团簇, 最小的小球表示没有形成团簇的单个原子。这个模型非常类似于宇宙中由于星体之间的相互作用所导致的星体在星空中的分形分布, 如图 65 (b) 所示, 因为宇宙也是一个非平衡系统。分形比较说明非平衡系统大到整个宇宙, 小到非晶合金这样的物质, 都遵从着相似的分形分布规律。原子团簇的堆积具有分形行为的观点为理解非晶结构和非晶中的序提供了新的思路。

韧性非晶合金在塑性变形中由于剪切带之间的相互作用, 可以演化到自组织临界状态。研究发现韧性非晶合金的塑性变形在时间上表现为幂律分布^[131], 而在空间上表现为分形结构^[228]。非晶合金在发生大塑性应变时, 如图 66 所示, 剪切带数量增多, 分布并不均匀, 剪切带图案比较复杂^[228]。如图 67 所示, 通过数盒子和统计空隙分布函数的方法, 发现这些剪

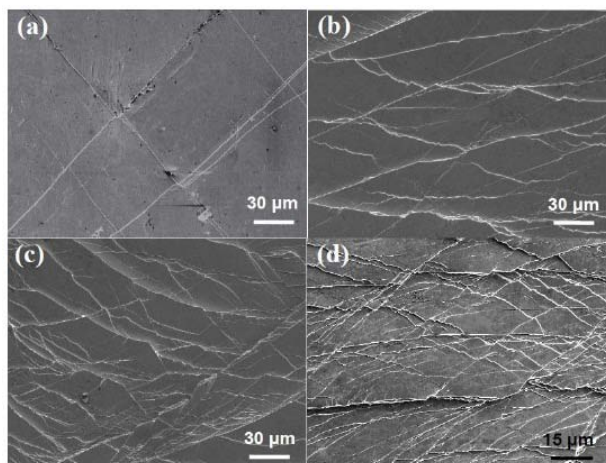


图 66. 非晶合金剪切带在不同塑性变形 p 下的形貌特征(a) $p = 2.5\%$ (b) $p = 10\%$ (c) $p = 40\%$ (d) $p = 60\%$ ^[228]

切带呈现出分形结构特征, 分形维数在 1.5 ~ 1.6 之间。因为剪切带是非晶合金塑性变形的载体, 而剪切带是由“剪切转变区域”(Shear Transformation Zone, STZ) 或者形变单元的集合体, STZs 是激活的原子团簇运动区, STZs 的激活、转变的几率和非晶的结构密切相关。因此, 剪切带在其相互作用下呈现出分形结构也反映了非晶结构的序的信息^[228~230]。

非晶合金发生断裂以后, 其断面上留下很多微纳米尺度的韧窝 (dimple) 结构。这些微纳米结构的形成和断裂瞬间裂纹尖端塑性区密切相关, 而裂纹尖端塑性区的大小和非晶合金的微观结构及性能密切相关^[126]。如图 68 所示, 在裂纹前端高应力的作用下, 激活一系列 STZs, 并在裂纹尖端附近形成一个类似于液态一样的粘流区域, 即裂纹尖端塑性区。塑性区又决定了非晶合金的韧窝结构及形貌。所以, 对非晶合金的韧窝结构及形貌研究有利于我们了解非晶合金结构中的序^[231]。

图 69 是具有不断裂韧性 (K_c) 非晶合金的韧窝形貌图。这些非晶的断裂韧性分布很宽, 其 (K_c) 值从 Dy 基非晶的 $1.26 \text{ MPa m}^{1/2}$ 到 Pd 基非晶的 $200 \text{ MPa m}^{1/2}$ 。图70是通过数盒子法和统计空隙分布函数的方法得到的非晶合金韧窝结构的累积分布函数, 可以看出其分布呈幂律分布, 这表明这些力学性能迥然不同的非晶合金韧窝呈现出分形结构特征, 而且它们的分形维数在 1.7 左右 (见图 71)^[231]。进一步分析证明这些类似的分形特征是因为韧窝的形成和 STZs 的激活、转变的几率和非晶的结构密切相关。因此, 非晶韧窝呈现出分形结构也反映了非晶结构的序的信息。

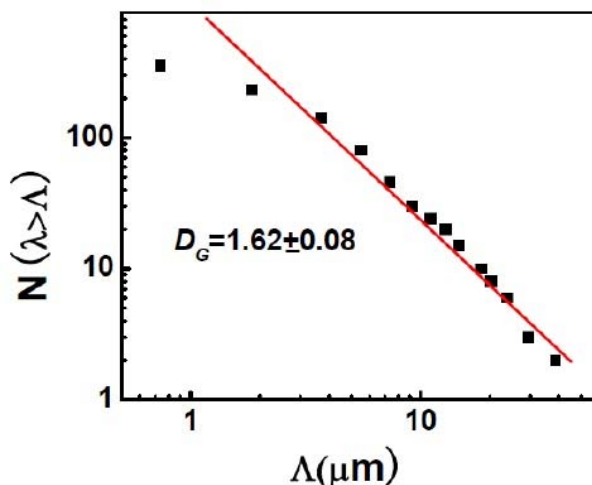


图 67. 非晶合金剪切带围成的胞状结构大小的累积分布函数 $N(\lambda > \Lambda)$ 呈幂律分布。说明剪切带呈现出分形结构特征, 分形维数在 ~ 1.6 ^[228]

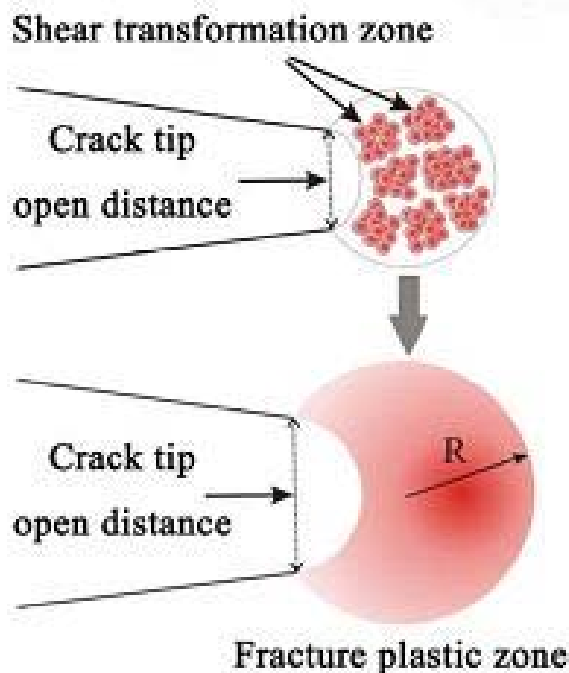


图 68. 裂纹尖端塑性区以及和 STZs 的关系示意图^[231]

d. 非晶的拓扑序

拓扑学是数学中一个重要的几何学的一支, 它研究几何图形在连续变形下保持不变的性质 (所谓连续变形, 形象地说就是允许伸缩和扭曲等变形), 它只考虑物体间的位置关系而不考虑它们的距离和大小。在通常的平面几何里, 把平面上一个图形搬到另一个图形上, 如果完全重合, 那么这两个图形叫做全等形。但是, 在拓扑学里没有两个图形全等的概念, 只讨论

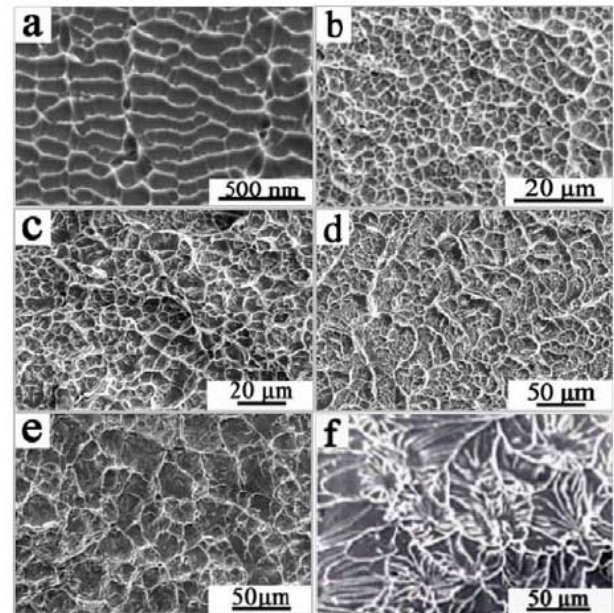


图 69. 非具有不同断裂韧性 (K_{IC} 值的范围从 $1.26 \text{ MPa m}^{1/2}$ 到 $200 \text{ MPa m}^{1/2}$) 的非晶合金的韧窝形貌图。(a) $\text{Dy}_{40}\text{Y}_{16}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$, (b) $\text{Ce}_{60}\text{Al}_{20}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{10}$, (c) $\text{Zr}_{57}\text{Nb}_5\text{Cu}_{15.4}\text{Ni}_{12.6}\text{Al}_{10}$, (d) $\text{Zr}_{61}\text{Ni}_{12.8}\text{Al}_{7.9}\text{Cu}_{18.3}$, (e) $\text{Zr}_{57}\text{Ti}_5\text{Cu}_{20}\text{Ni}_8\text{Al}_{10}$, (f) $\text{Pd}_{79}\text{Ag}_{3.5}\text{P}_6\text{Si}_{9.5}\text{Ge}_2$ [231]

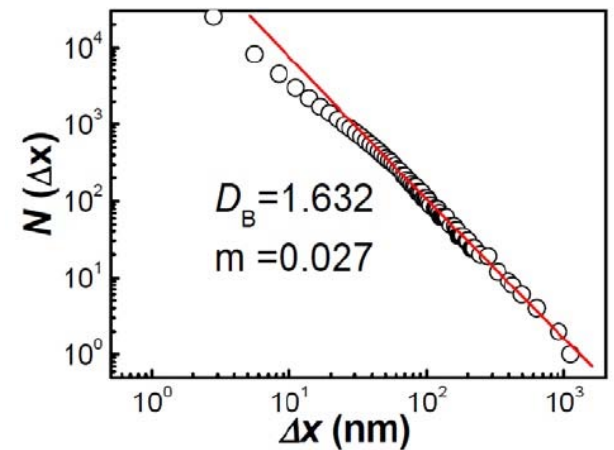


图 70. 非晶合金韧窝结构的累积分布函数呈幂律分布, 说明韧窝呈现出分形结构特征 [231]

拓扑等价的概念。按照拓扑的观点, 在一个面上任选一些点用不相交的线把它们连接起来, 这样这个面就被这些线分成许多块。在拓扑变换下, 点、线、块的数目仍和原来的数目一样, 这就是拓扑等价。一般地说, 对于任意形状的曲面, 只要不把曲面撕裂或割破, 其变换就是拓扑变换, 就存在拓扑等价。比如, 尽管圆和方形、三角形的形状、大小不同, 但是所有多边形和圆周在拓扑意义下是一样的, 因为多边形可以通过连续变形变成圆周。即在拓扑变换下, 它们都是等价

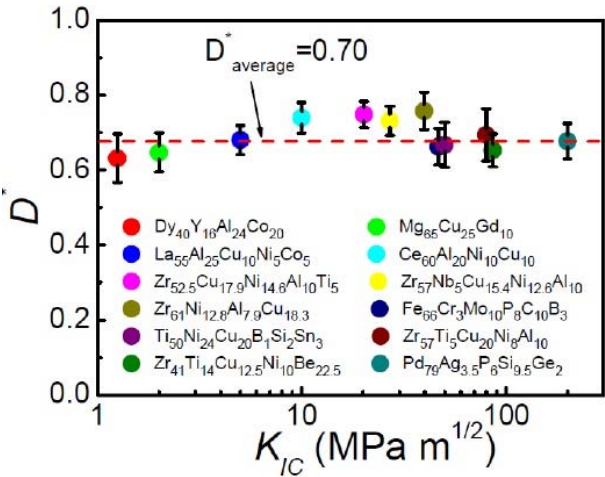


图 71. 力学性能迥然不同的非晶合金韧窝的分形维数都在 1.7 左右 [231]



图 72. 拓扑等价的各种环

图形, 从拓扑学的角度看, 它们是完全一样的。举个例子, 在拓扑学看来图 72 中的 5 个环是一样的。

非晶具有和晶体类似的短程序, 非晶的短程序在原子的间距和键角上有些畸变, 但是从拓扑上来说, 非晶的短程序和晶体的短程序是同样的 [232]。液体在凝固过程中, 无论形成晶态还是非晶, 能保持其短程拓扑序, 即非晶、液体和晶体它们的短程拓扑序等价。最近发现有些共价键非晶物质可以具有长程的拓扑序。无规网络结构中隐藏着拓扑序和化学序。图 73 表示的是一种晶态硅质岩沸石的拓扑有序晶态结构及其通过高压得到的非晶态硅质岩沸石的结构 [233]。可以看出非晶态硅质岩沸石保持了晶态的环状结构 (原子间键和连接没有变化), 虽然环的键角, 面积相比其有序晶态结构环有很大的变化。从拓扑的观点, 这种非晶态硅质岩沸石保持了其晶态的而长程拓扑序。这好比图 74 的渔网图所示, 张开的渔网每个网孔 (类似晶体的原胞) 都一样, 并有序排列, 类似晶体有长程序。但是堆积在一起的渔网每个网孔都发生了几何形状的畸变 (类似非晶), 可是从拓扑上来说, 每个网孔拓扑结构没有变, 整个网的拓扑序也没有变 (因为每个网孔及其联接没有变), 即整个看似混乱堆积在一起的渔网的仍具有长程拓扑序。即看似杂乱无章的结构背后却可能隐藏着不为人知的有序。图 75 更形象说明了拓扑序 [232]。跳伞运动员按照一些特定的规律手手相

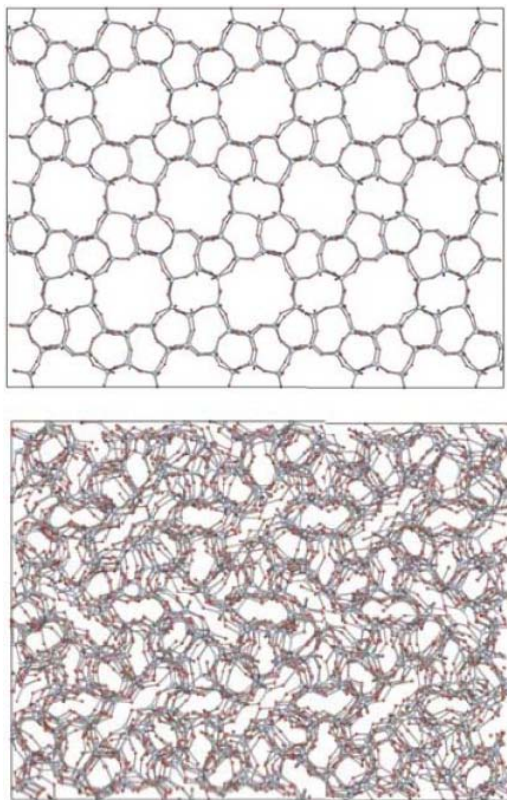


图 73. (a)一种晶态硅质岩沸石的拓扑有序晶态结构; (b)通过高压得到的非晶态硅质岩沸石的结构. 非晶态硅质岩沸石保持了晶态的环状结构, 虽然环的键角, 面积相比其有序晶态结构环有很大的变化. 从拓扑的观点, 这种非晶态硅质岩沸石保持了其晶态的而长程拓扑序^[233]

连形成图中的形状, 任何一个人改变手臂伸缩的长度都会破坏掉初始的完美结构, 形成无序, 但他们之间的拓扑联系依然存在 (只要手的连接没有断开)。类似的情况可能在玻璃体系中也同样存在, 表面上的长程周期平移对称性的破缺可能并不会改变其背后隐含的拓扑有序结构, 而局部的化学有序就像跳伞运动员的手一样决定了结构的特性。

B. 非晶的主要结构模型

因为没有长程序, 很难用衍射实验得到非晶的精确结构信息。研究非晶物质精确的微观结构和图像目前尚没有可利用的实验设备和技术。所以, 模型化和计算机模拟是研究非晶固体的原子结构最主要的方法。实验和技术只能作为辅助手段来检验模型的可靠性。如模型的性质与实验结果一致, 则模型可能反映结构的某些特征。最常用的性质是 RDF 和密度。模型的径向分布函数与实验测得的 RDF 一致是模型成立的必要条件。



图 74. 张开的渔网 (对应于晶体) 和混乱堆积在一起的渔网 (对应于非晶) 的长程拓扑序不变

非晶结构模型化技术主要有 2 种: 物理模型化技术和计算机模型化技术。非晶结构研究的物理模型很多都是手工组合的。许多著名科学家都是采用物理模型来构建非晶的结构。如 Polk 1970 年提出的四面体结构的非晶半导体模型; Bell 和 Dean 提出的 SiO 玻璃的“球和棍”模型; Bernal 1960 年提出的硬球密堆模型; Miracle 2005 年提出的中程序和团簇密堆模型等。手工建立的物理模型物理图像清楚, 但是原子都不超过几百个。后来, 计算机算法系统介入, 非晶的结构概念被转化成一列原子坐标, 详细的坐标可通过物理模型的拓扑结构来计算。计算机模型化技术利用不同的算法如分子动力学方法 (MD 方法), 第一性原理方法等来构造非晶的结构, 考察原子的分布, 计算径向分布函数。经过几十年的不懈努力, 建立了很多非晶的结构模型。目前, 主要的非晶微观结构模型有适用于共价键非晶结构的连续无规网络模型, 适用于聚合物非晶结构无规线团模型, 适用于金属非晶合金结构的无规密堆模型, 适用于各种非晶材料的微晶模型等。除了这些常用的模型外, 人们还提出了诸如长程拓扑结构以及长程的分形网络拓扑结构模型等模型来描述各种非晶态物质的结构。但是至今还没有一

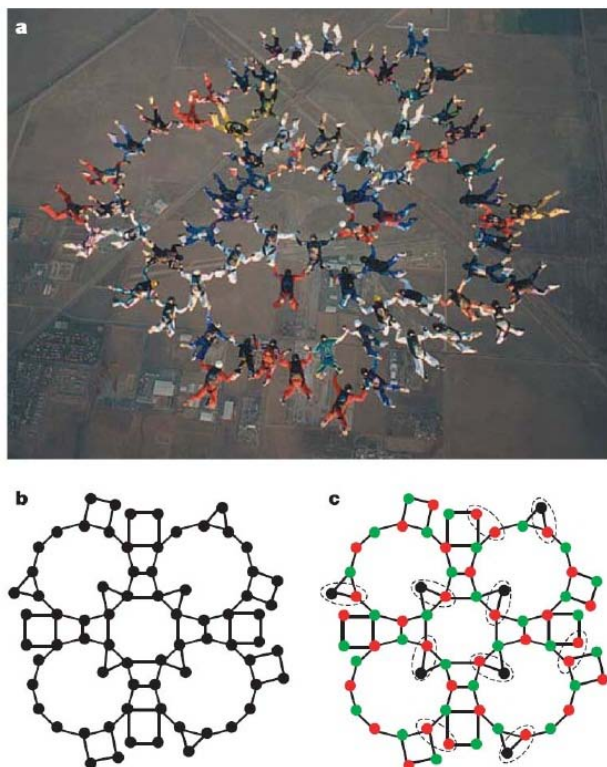


图 75. 跳伞运动员按照一些特定的规律手手相连形成图中的形状, 任何一个人改变手臂伸缩的长度都会破坏掉初始的完美结构, 形成无序, 但他们之间的拓扑联系依然存在^[232]

种对每种非晶材料都适用的结构模型。尽管这些模型是理想化的, 但是它们给出了非晶态物质在原子尺度上微观结构迄今为止最好的可用图像。这不仅加深了我们对于非晶态结构的理解, 而且为开发性能优良的非晶态新型材料提供了基础。下面分别介绍这几种模型的概况, 将重点介绍非晶合金的密堆模型。

e. 连续无规网络模型 (Random net model)

实验结果表明, 以共价结合的物质形成非晶态后, 如氧化物玻璃, 非晶 Si, Ge, C, B 等, 其近邻原子间的关系 (如键长、键角等) 与晶态类似。W. H. Zachariasen 根据共价键非晶物质的结构特点, 于 1932 年提出连续无规网络模型^[203]。他系统研究了共价键玻璃结构如常见的氧化物、硫化物、氟化物玻璃, 根据晶体化学理论以及非晶最近邻原子关系与晶态基本相似, 提出非晶玻璃中原子排列具有缺乏对称性和周期性的三维空间扩展的网络特点。该模型的主要内容是: 非晶结构单元和晶体类似, 都由多面体组成, 多面体通过顶角连接成 3 维空间的网络结构。该模型要求最近邻原子间的键长、键角关系与晶态类似, 允许在一定

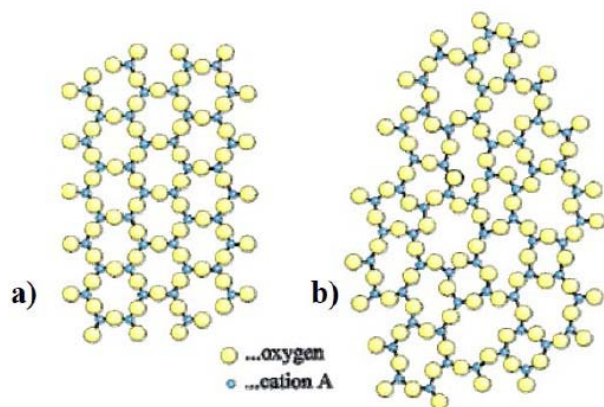


图 76. 原子网络结构模型: a) A_2O_3 晶体; b) A_2O_3 非晶^[203]

范围内的涨落, 而长程无序性则表现在“键”的无规排列。图 76 是晶态 A_2O_3 结构 (a) 与 (b) 典型 A_2O_3 非晶玻璃的连续无规网络结构模型。

连续无规网络模型的特征可归纳如下: 一、键角大小明显的分散; 二、没有长程序。对连续无规网络模型, 它的最简单的拓扑特点可用键回线或环表示。从一个给定原子出发, 经过每个原子一次, 再返回初始原子可以勾画出键和原子的闭合回路。如非晶 As 的三个最近邻间距为 0.249 nm, 比其晶态最近邻间距要小, 每个原子三重配位, 有不变的键长, 没有空位键。但键角有明显的分散, 没有长程序。连续无规网络模型在模拟非晶半导体等材料方面比较成功。它反映出了共价键非晶的两个最明显的特征即配位和键长。

f. 无规线团模型 (Random coil model)

塑料、橡胶等有机高分子材料都是由高分子长链组成, 它们的非晶结构用其它非晶模型都不能描述。1949 年, P. J. Flory^[234] (1910~1985, Flory 因在分子结构和物理性质方面的巨大成就获 1974 年诺贝尔奖) 从高分子溶液理论出发, 首先提出了非晶态聚合物的无规线团模型。该模型主要思想是: 非晶态中的高分子链, 无论是处于非晶态、高弹态、还是熔融态, 都像无扰状态下高分子溶液中的分子链一样呈无规线团的构象, 高分子链之间可以相互贯穿, 彼此缠结, 而线团内的空间则被相邻的分子所占有, 不存在局部有序的结构, 整个非晶态固体呈均相结构 (如图 77 所示)。线团分子之间是无规缠结在一起的, 有自由体积, 并服从高斯分布。即假定高聚物在聚积态结构上是均相的, 且单个分子链的构象统计具有无扰

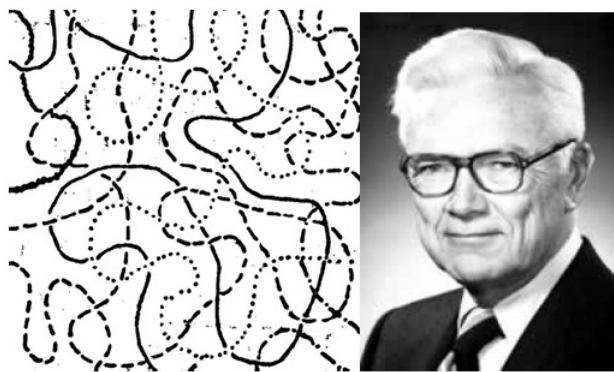


图 77. P. J. Flory 和他提出的有机玻璃的无规线团模型结构示意图。Flory 因提出高分子非晶结构的无规线团模型获 1974 年诺贝尔化学奖^[234]

尺寸。高分子链具有很大的位形自由度，每个原子沿着链与下一个原子成键时有几个独立方向可供选择，致使长链在总长度上作多次急剧方向改变。类似与三维无规行走所描述的位形，线团之间彼此交织在一起组成有机玻璃。无规线团统计理论的建立，极大的推动了高分子科学的发展，解决了高分子均方末端及高分子力、电性质等许多问题。有许多实验结果支持无规线团模型，一些成功的理论如橡胶弹性理论完全是建立在无规线团模型基础之上的。近年来的许多中子小角度散射实验结果，有力地支持了 Flory 的模型。无论是对非晶态高聚物本体和溶液中分子链旋转半径测定结果，还是不同分子量高聚物试样在本体和溶液中分子链旋转半径与分子量关系的测定结果，都证明非晶态高分子形态是无规线团。但人们又发现非晶高聚物具有局部有序的实验证据即球粒结构 (granular structure)，这是对无规线团模型的最大挑战。

无规线团模型和无规行走统计方法密切联系。Flory 就是用统计力学观点推导出“无规线团模型”的（推导极为繁琐，对数学要求较多，有兴趣者可参见《高分子统计》教科书）。值得一提的是，很多领域的科学家在他们的研究工作中使用无规行走统计方法，这些人中有包括瑞利、爱因斯坦、Flory、皮兰、Mott 五位诺贝尔奖获得者。

g. 微晶模型 (micro-crystallite model)

列别捷夫 1921 年提出非晶结构的“晶子”模型^[44,235]，假定非晶是由很多微小的晶粒（晶子）组成（如图 78 所示）。其基本思想和微晶模型一致。微晶模型最早是根据非晶衍射弥散环与某个晶态衍射环的衍射角相近的实验结果提出的。微晶模型的基本思

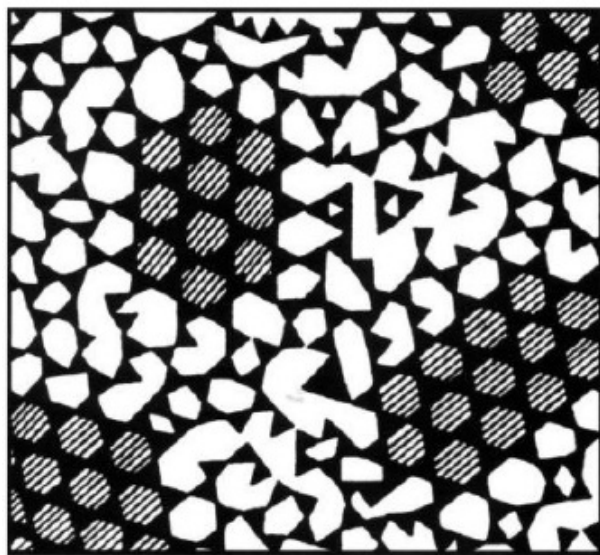


图 78. 晶子模型示意图。局部有序区域（晶子）被无序区域包围^[235]

想是：大多数原子与其最近邻原子的相对位置与晶体完全相同，这些原子组成 1 至几个纳米的晶粒。长程序的消失主要是因为这些微晶的取向混乱、无规造成的。微晶模型把非晶的不均匀性归结为两个结构的不相同的区域即微晶区和晶界区，但是随着高分辨实验手段的发明如高分辨电子显微镜，人们并没有在非晶材料中观察到微晶结构，微晶模型与实验不符。微晶模型其它主要问题是无法处理微晶的晶界，不能回答晶界原子如何分布。对于非晶合金用微晶模型计算出的 RDF 与实验 RDF 也不符。所以现在支持微晶模型的人很少。最早提出纳米材料概念的德国著名科学家 Gleiter 曾提出纳米非晶玻璃的概念，并试图制备纳米非晶金属玻璃^[236]。如图 79 所示，Gleiter 认为可能纳米级非晶团和其界面组成的纳米非晶，类似微晶模型的图像，只不过“晶子”不是有序晶体而是密堆的非晶纳米团。但是，很难从实验上制备和确定这类纳米非晶。

h. 无规密堆模型 (random dense packing model)

如何密堆积和空间填充是非常古老的问题，经验的无规密堆早就引起人们的注意。比如几千年来谷物就是用体积量度的无序堆积问题。古代认为一个善良的生意人，在斗量谷物给人的时候，会摇紧和挤实，即密堆性。开普勒最早研究如何密堆积和空间填充，并发现面心立方 (fcc) [见图 80 (a)]。无规密堆模型可能是最早提出的描述非晶态结构的模型，适用于描述非

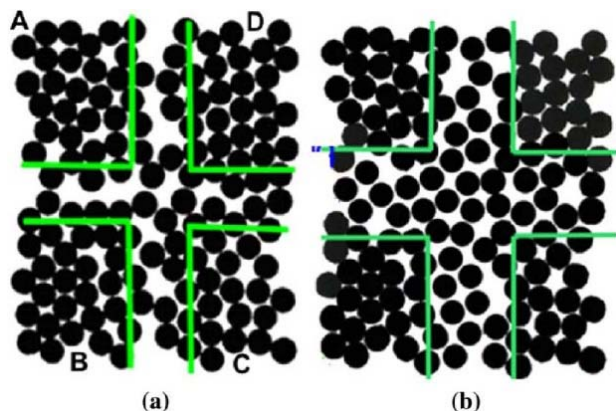


图 79. 纳米非晶玻璃示意图, 图中绿线表示纳米非晶团的边界^[236]

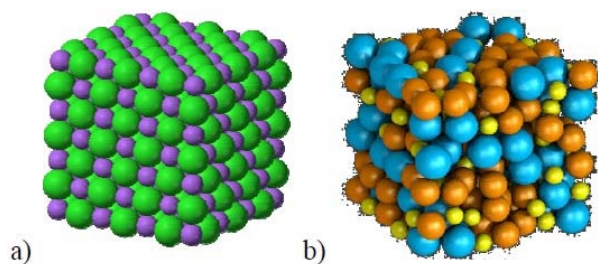


图 80. 原子密堆结构模型: a) 二元面心立方密堆晶格结构; b) 三元连续无规密堆非晶结构¹⁹

晶合金的结构[见图 80 (b)]。

剑桥大学 Bernal (见图 81) 在 1959 年提出了液体和非晶的硬球无规密堆模型^[98,99]。Bernal 是英国著名科学天才和全才, 他在结晶学、物理、分子生物学、科学社会学等方面做过重大贡献、有过许多天才的思想和创造的光芒。但他始终未能获得诺贝尔奖。公认的原因是“他总是喜欢提出一个题目, 抛出一个思想。自己先涉足一番, 然后, 就留给他人去创造出

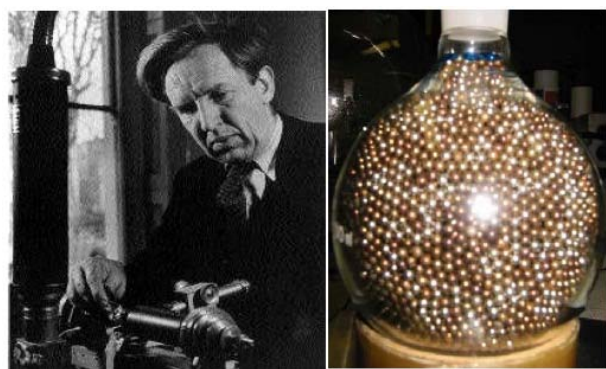


图 81. Bernal (1901~1971) 工作照片和他的非晶硬球密堆模型研究设备

最后的成果。全世界有许许多多的原始科学思想应归功于 Bernal 的论文, 但都在别人的名下出版问世了, 他一直由于缺乏‘面壁十年’的恒心而蒙受了损失”。后人就将这种现象成为贝尔纳效应^[237]。他具有超人的想象力和深刻过人的洞察能力。据说, 他在饭桌上的一席话所溅出的思想火花, 就是足够别人干一辈子的研究课题。在非晶结构领域也是如此。Bernal 在近 60 岁时完成了他自己认为一生中最漂亮的工作—提出了液体和非晶结构的活动的球体模型^[238]。直到上世纪 60 年代, 人们还不知道液体的结构到底是什么样的。当时两种主流观点一是把液体看成是粘稠的气体, 另一个是把液体看成是无序的固体。Bernal 很不喜欢这些观点, 提出了新的硬球无序密堆模型。Bernal 的模型是把原子看成等径的硬球, 这些硬球如果不接触, 相互作用为零, 一接触势能则为无穷大, 即不可压缩。该模型认为非晶态结构可看作是一些均匀连续的、致密填充的、混乱无规的原子球的堆积集合 (见图 80 (b))。其密度达最大值, 在模型中没有可以容纳一个硬球的空洞。该模型能详细描述液体中组成粒子几何平均位置, 得到的近向分布函数能很好与实验中真实结构吻合。重要的是该模型能够通过计算机模拟实现, 有效而便捷地对比真实液体和非晶, 并与分子动力学模拟有效衔接。之后所有的非晶合金结构研究工作都是以此为出发点, 并建立在这个模型的基础之上, 其根本思路从未改变过。J. M. Ziman 认为该模型既简单又漂亮, 是定性或定量认识液体和非晶本质的关键, 远远优越于其它唯象模型^[238,239]。这又是一个例子表明非晶研究虽然只有几十年的历史, 但是云集了很多的大师参与其中! 这从一个侧面说明非晶研究的重要性和魅力所在!

Bernal 实验室构成无规密堆模型的方法是用等径钢球装入内壁不平的 (避免球有序排列) 容器中, 如图 81 所示。然后采用挤压、摇晃等方法使球占有的体积最小, 即达到密堆状态。再用注入蜡或胶把所有硬球固定, 并测量球心的坐标, 这样可得到一组无规密堆结构的原子组态。无规密堆模型有主要特征:

1) 无规密堆模型的几何特点表明它可以看作是由五种多面体组成, 这些多面体简称 Bernal 多面体 (见图 82)。多面体顶点为球心位置, 各面是等边三角形。各多面体靠这些三角形连接。这些多面体分别是 (1) 四面体 (数量百分比占 73%, 体积百分比为 48.4%); (2) 八面体 (数量百分比占 20.3%, 体积百分比为 26.9%); (3) 三角棱柱 (数量百分比占 3.2%, 体积百分比为 7.8%); (4) 阿基米德反棱

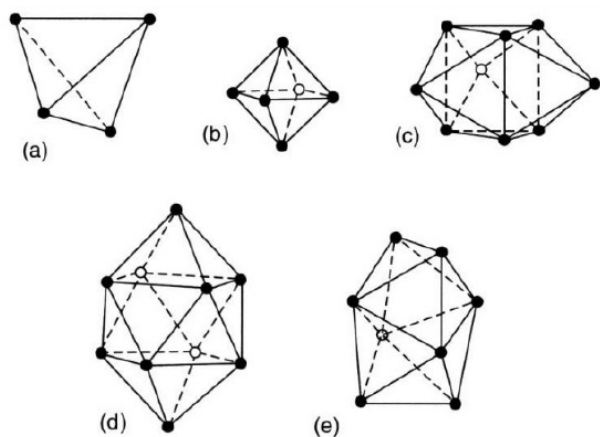


图 82. 相同大小球体堆积形成的各种 Bernal 多面体。(a) 四面体, (b) 正八面体, (c) 三角棱柱, (d) 阿基米德反棱柱, (e) 四角十二面体^[98]

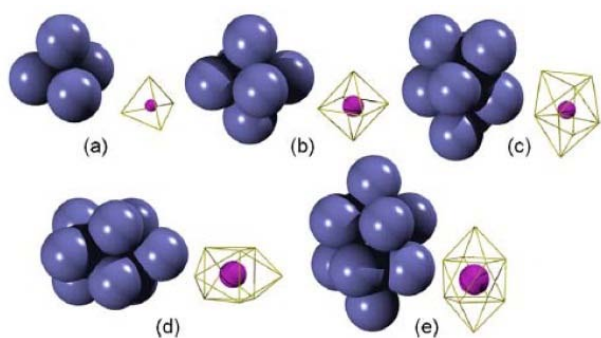


图 83. Bernal 孔洞: 每个硬球密堆对多面体右侧是对应的多面体中心的空洞, 紫色球代表空洞的大小^[19]

柱(数量百分比占 0.4%, 体积百分比为 2.1%); (5) 四角十二面体(数量百分比占 3.1%, 体积百分比为 14.8%)。晶体密堆结构是由比例为 2:1 正四面体和八面体构成。在无规密堆模型中, 四面体结构占 73%。四面体多, 八面体少是非晶无序结构的重要特征。四面体是一种短程的、局域的密堆结构。

2) 在二维空间最紧密排列是规则的排列, 只有在三维空间才能作无规密堆。因为二维空间的局域密堆是三角形, 三角形密排的结构是六边形单元, 形成晶体排列。而在三维空间局域密堆是四面体构成的, 四面体是具有五次旋转对称的结构单元, 不能形成长程晶体结构。

3) 硬球无规密堆有明确的 0.6366 密度上限。比晶态密堆如 fcc 密堆、六方密堆的密度值 0.7405 要小 0.1039。这说明无规密堆不是真正的密堆, 而是一种主要由四面体构成的局域密堆。图 83 表示的是 Bernal 多面体对应的标准空隙图。但是尽管是一种

亚稳排列, 但无规密堆在位形空间对应于局域的能量极小。实验和模拟表明通过密度连续增加从无规密堆过渡到晶态密堆是不可能的, 必须先拆散原来的构形再重新排列。即从无规密堆到晶体面心结构的密排是一种重构, 需要拓扑上的变化也就是相变来实现。这是为什么非晶合金能稳定的微观结构上的原因。

4) 在无规密堆中可以用类似晶体中 Wigner-Seitz 原胞方法即 Voronoi 多面体来分析无序结构。Voronoi 多面体的面数表示该原子的最近邻原子数。用这种方法得到无规密堆平均第一近邻数为 14.251。Voronoi 多面体外表面五边形占多数。当把 Voronoi 多面体每个顶点放上一个原子时, 这些原子构成无规网络结构。所以, 这种表示方法能将看上去差别很大的无规密度模型和无规网络模型联系起来。

硬球无规密堆模型的 RDF 可由测量出的每个原子中心位置坐标直接计算出。结果表明计算得到的 RDF 与实验 RDF 符合的很好, 密度也是合理的。说明硬球无规密堆的原子组态与非晶合金基本相符, 能够反映非晶合金的主要结构特征。无规密堆模型几何图像具体, 研究方便, 虽然有工作量较大缺陷, 它目前仍是非晶金属结构最满意的模型。

i. 非晶合金的结构及模型研究进展

因为新一代块体非晶合金的发现, 激起人们对非晶结构和非晶形成能力、性能的关系重新认识的热情, 从而给非晶合金结构研究带来机遇。非晶合金结构研究的最大问题仍然是: 短程序是如何构建非晶固体的。

在早期建立的非晶结构模型过程中, 人们建立模型所使用的主要准则是: 无序和密堆。因此大多使用简单的硬球模型包括 Bernal 的硬球无规密堆模型来验证。无序密堆目前仍是描述非晶合金及液态的最佳模型。但是无序密堆由于只考虑非晶几何结构上的特点, 而完全忽略了原子之间的化学相互作用, 因此其构建出来的结构和实际的非晶合金的结构存在一定的偏差。最近人们发现径向分布函数并不能完全表征出非晶的结构特征, 例如, 在 1 ~ 2 nm 内具有局部立方对称的不均匀类晶体结构得到的径向分布函数居然能完全和无序密堆的非晶结构重合^[202]。因此, 无序密堆模型所表征的结构可能并不是实际体系中的结构, 而只是非晶态结构多构型特征中的一类。

中程序概念是描述非晶中短程序是如何相互连

接、排布充满整个三维空间的。为了表征非晶合金中程序的结构特征, 2005 年, Miracle 采用传统的手工建立物理模型的方法, 提出了团簇密堆模型^[20]。他在准三维的盒子里面放入许多半径一样的硬球, 通过适当的外力的摇动, 使得盒子里面的硬球达到稳定的致密结构, 通过拍照分析发现, 里面存在着许多稳定的二十面体团簇, 这些团簇以一类 fcc 的方式排列 (如示意图 84 所示)。团簇密堆模型认为: 非晶合金中是存在许多稳定的以 fcc 或者 hcp 的方式排列的团簇。这些团簇的中心原子是所谓的溶质原子 (非晶中含量占少数的组元), 而填充这些团簇间隙的即所谓的溶剂原子 (非晶合金中占主要部分的基底原子)。这些填充原子与这些团簇无序“粘连”在一起, 形成长程无序的非晶合金^[20]。团簇密堆模型能较好的反映非晶合金结构特征, 能解释块体非晶合金中一些现象。图 85 是团簇密堆模型中预测和实验得到的溶质-溶质原子部分径向分布函数的对比^[240]。可以看出该模型得到的溶质-溶质原子的径向分布函数和实验 RDF 符合得很好。该模型也同样存在一些问题。最大的问题是该模型得到的关于径向分布函数无法表征非晶结构随溶质原子成分的变化。当增加的溶质原子成分时, 得到的径向分布函数还是和 fcc 晶体结构峰符合得很好, 虽然这个时候可能溶质原子多得以至于有些已经不在 fcc 位上了, 也就是说衍射得到的径向分布函数好像只选择性地反映了位于 fcc 位的溶质原子^[240]。

此后, Ma E 等根据 Miracle 的模型又提出了准团簇密堆模型^[19], 他们的模型认为构成非晶合金的基本单元是各种各样的 Voronoi 多面体形成的团簇, 但是二十面体团簇或者类二十面体团簇占主导, 这些团簇以共点、共面、或者共边的方式连接成类二十面体堆积的结构, 形成了非晶中的所谓中程序^[19]。图 86 示意的是由以溶质原子为中心的二十面体团簇堆积成的非晶合金的中程序^[41]。王循理等发现非晶中的中程序的排列呈现分形的特征, 分形的维度大约为 2.31^[105]。他们认为非晶中由不同大小的团簇组的成短程序, 以分形的形式组织起来, 构成了整个非晶合金。但是这些模型都不能完全描述非晶的结构, 也没有考虑非晶的动力学行为。

到目前为止, 关于最简单的非晶结构—非晶合金的结构都还没有一个非常完善、准确的模型。尤其是关于非晶合金中原子在是以何种方式排满整个空间的, 存在很多种不同的看法, 这些不同的观点都有各自一方面的证据, 却又有相互矛盾的, 甚至相冲突的地方。

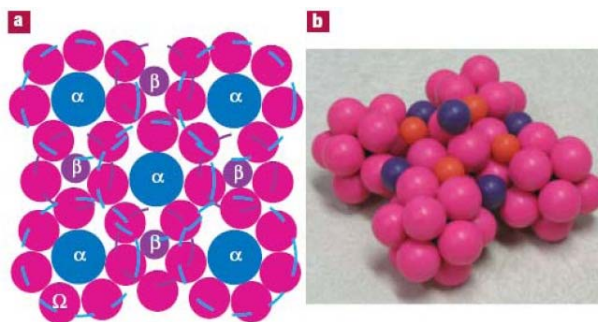


图 84. Miracle 团簇密堆模型示意图。(a) 非晶合金的 2D 团簇密堆模型示意图, 其中 α 位和 β 位代表溶质原子位, 其它的红色圆代表溶剂原子位。(b) 非晶合金的团簇密堆模型立体示意图^[20]

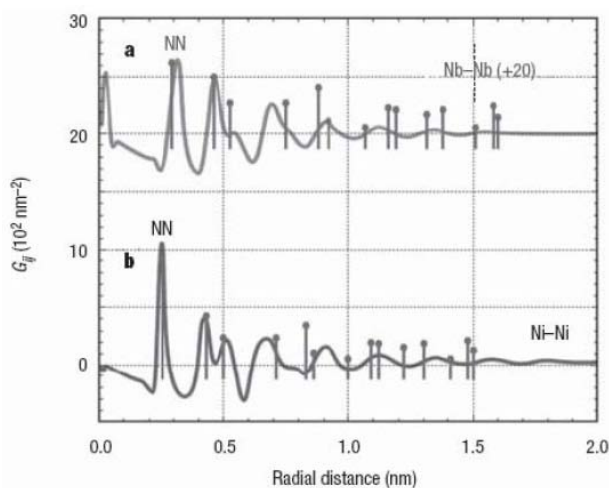


图 85. 团簇密堆模型中预测和实验得到的溶质-溶质原子部分径向分布函数的对比。(a) $\text{Ni}_{63}\text{Nb}_{37}$ 成分中 Nb-Nb 溶质原子。(b) $\text{Nb}_{60}\text{Ni}_{40}$ 成分中 Ni-Ni 溶质原子^[240]

从整体上说非晶是均匀的, 各向同性的。非晶中由多面体构成的骨架是连续的, 在短程区域有序, 但是这些有序区的排布不像晶体那样有周期性, 这些有序区的长程排布是无序的, 不连续的, 从一个局域有序区到另一个局域有序区的过渡的化学成分肯定有所不同, 因此微观上又是不均匀的。所以, 非晶是有序性和无序性, 连续性和不连续性, 均匀和不均匀的矛盾统一体。矛盾的两个方面在一定的条件下可以互相转化。这些都说明了非晶结构的复杂性。要想彻底解决非晶的结构问题, 需要有能够抓住其本质的新思维, 需要突破晶体结构研究的定式, 需要新型结构分析设备的出现, 以及严密的实验论证。

综上所述, 通过几十年的非晶结构测定和模型化研究, 人们对非晶体结构已有了基本的认识。建造的模型与实验 RDF 基本一致, 可反映非晶结构的许

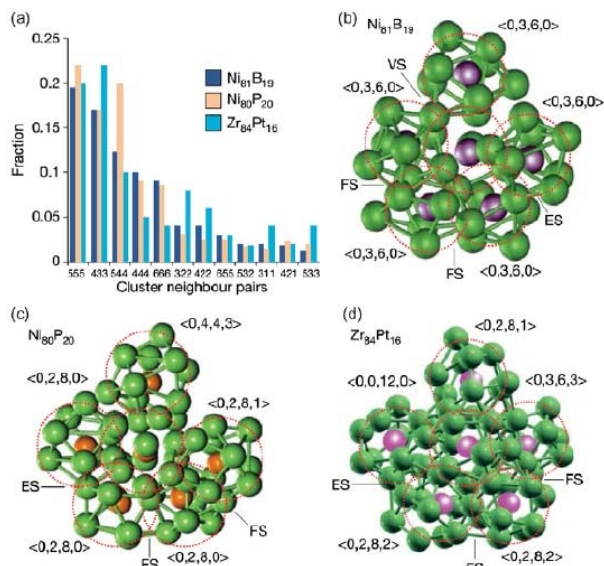


图 86. 由以溶质原子为中心的二十面体团簇堆积成的非晶合金的中程序^[19]

多特点, 还能反映某些结构和性能的关系。模型化为建立非晶结构理论、研究非晶中的一些基本问题提供了一定的基础和线索。但是, 非晶结构研究仍然是凝聚态物理和材料领域的热点和难题。科学领域的顶尖杂志如 *Nature*, *Science*, *Nature Mater*, *Phys Rev Lett* 等就经常关注非晶结构方面的进展, 经常发表相关的文章、综述和评论性文章。这是一个可以做出伟大工作的领域! 相信随着实验结构测试技术的不断发展, 计算机模拟和实验相结合, 人们对非晶结构这一复杂体系的认知将会有更大的进展和突破。这个难题也是留给年轻人的最好机会!

V. 非晶态物质的本质

前面三部分分别介绍了非晶研究进展概况, 非晶是如何形成的, 非晶的结构特征。这部分主要介绍形成非晶的过冷液体的特性、玻璃转变、非晶玻璃的本质, 非晶在外力或者温度作用下的原子流变机制、以及与这些问题研究相关的重要概念和进展。本章还介绍了玻璃本质和玻璃转变研究的意义和其它学科的关系。你将看到玻璃转变是普遍存在的物理现象, 它和物理、化学、生物、地质、社会等诸多学科都有联系。

这部分讨论的基本问题是: 什么是非晶玻璃? 在产生众多科学大师的剑桥大学卡文迪许实验室的博物馆里一个显著位置, 放置的是 Mott 的照片和他留下的问题 (见图 87): What is glass? 非晶形成过程中有



图 87. 剑桥卡文迪许实验室博物馆陈列的 Mott 的相片和他留给后人的问题

两大转变: 即玻璃转变和液态到非晶态电子结构的转变。Mott 因为对其中的电子结构的转变而获得诺贝尔物理奖, 但他对玻璃转变的认识也无能为力。所以他把什么是玻璃, 即非晶的本质这个重要问题留给后人。长期以来, 非晶的本质是科学界的一大挑战。为了较全面介绍这个难题, 我们从形成非晶的母相过冷液体谈起。

A. 过冷液体

液体是非晶的母相, 过冷液体随温度降低或压力增加转变成非晶玻璃, 非晶的结构和很多性质遗传于过冷液体。正如社会科学和历史一样, 要预测未来、理解现在, 必须了解过去。因此, 理解非晶的本质和玻璃转变的难点和重点是对形成的非晶过冷液体以及其热力学、动力学及弛豫的规律的认识。很多重要的关于非晶及玻璃转变的模型和理论都是建立在通过对过冷液体理解的基础上的^[95]。因此, 在介绍玻璃转变和非晶本质之前, 我们先对过冷液体的性质和研究进展进行较详细的介绍。

1. 什么是过冷液体 (Supercooled liquid)?

在一定压力下, 当液体的温度已低于该压力下液体的凝固点, 而液体仍不凝固的现象, 叫作过冷现象, 此时的液体称为过冷液体。如图 88 所示, 液体的凝固可以通过 2 条路径^[10]。通常液体在凝固温度点 (熔点) 附近发生晶化, 形核并长大成晶态固体物质。晶化形核及长大过程需要一定时间才能完成。如果冷却速率足够快, 以至液体来不及形核或晶核来不及长大时, 或者液体非常纯净, 难以形成凝固晶体所需的结

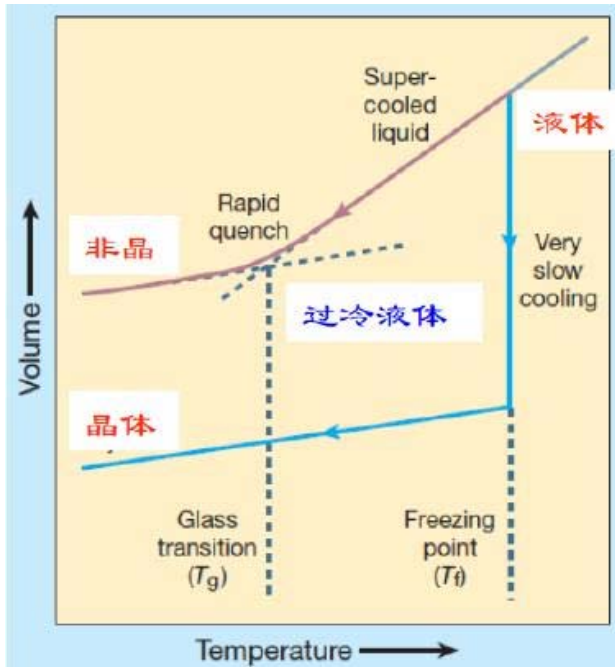


图 88. 液体形成过冷液体、非晶、晶体的路径图^[10]

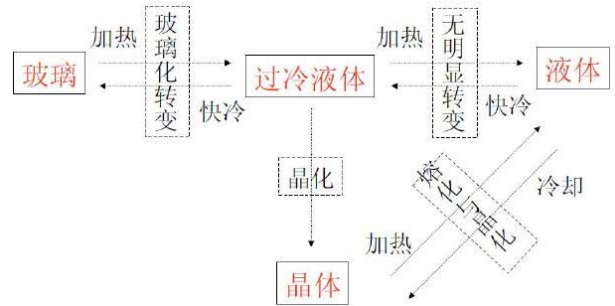


图 89. 非晶, 过冷液体, 液体和晶体之间的关系示意图

晶核, 那么液体在冷却过程中就可避免晶化过程(图中蓝色线)形成晶体, 到了熔点以下也可继续保持液态状态, 即液体凝固通过图中另一条途径(图中暗红色线)进入过冷状态。这时的液体变成过冷液体。图 89 给出非晶(玻璃), 过冷液体, 液体和晶体之间的关系简图。可以说过冷液体不同于非晶和液体, 是介于非晶态与液态的中间态物质。几乎所有的液体都存在过冷态, 可以过冷是液体的普遍特征。但是, 过冷液体与液体之间无明显的转变过程, 而液体到晶体的转变是典型的一级相变。对于一般的液体, 其过冷液态不稳定, 当具备凝固所需结晶核, 例如加入少许结晶核, 甚至搅拌、摇晃液体, 都能让液体迅速凝固成晶体。对于非晶形成能力很强的液体体系(如 SiO 玻璃形成液体), 其过冷液态很稳定。

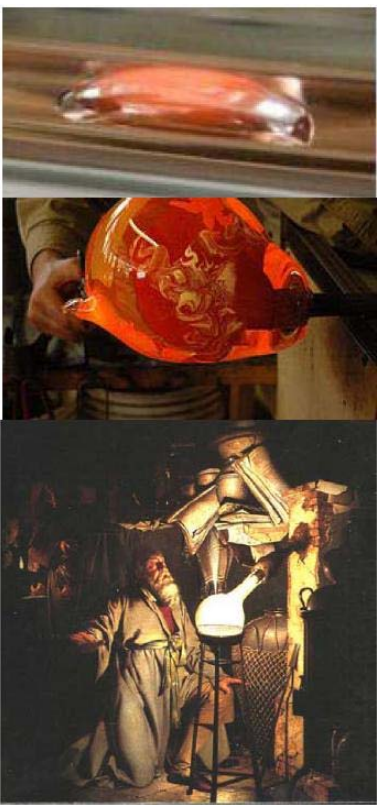


图 90. (上) 合金过冷液体的照片; (中) 氧化硅过冷液体照片; (下) 欧洲古代科学家在研究过冷液体的油画

图 90 给出形成非晶合金的合金过冷液体, 氧化硅过冷液体的照片以及欧洲古代科学家在观察研究液体过冷的油画。从照片你能够得到对过冷液体的感性认识。照片显示过冷液体有一定的形状, 具有极高的粘性。表 IV 给出过冷液体和固体、一般液体的区别。虽然从液体到过冷液体没有明显的转变, 但是液体和过冷液体在性能、特征上还是有很大的区别, 如表 IV 所列。

虽然人们在几千年前就知道过冷现象, 就能够获得不同液体的过冷态, 但是对过冷液体态的原子或粒子结构、动力学及热力学过程、弛豫变化规律了解很少。教科书上一般都有对固体和气体最基本的描述, 但对过冷液体涉及极少, 还没有相关的理论框架和范式。关于过冷液体一些零散的数据也没有系统的分析。过冷液体的性质及描述以及过冷液体到非晶态的非平衡转变-玻璃转变构成了凝聚态物理和材料科学中最难克服的问题之一。下面介绍过冷液态研究的进展和方向。

表 IV. 玻璃、过冷液体和液体三者之间的一些区别

	非晶	过冷液体	液体
外观	有一定形状	有一定的形状	无一定的形状
力学性能(固)	低(或无)拉伸形变, 高强度	高的拉伸形变, 低强度	无拉伸形变
比热/热膨胀	同普通固体	高于非晶	与过冷液体相当
粘度(液体)	极高	高	低

2. 过冷液体的特征和性能

液体性质相差很大^[241], 如图 91 所示, 一些物质看上去虽是固体, 但实际上是粘性极高的液体。如沥青看上去像固体, 其实是一种粘性极高的液体; 有些液体如量子液体、液态 ^4He 粘滞度几乎为零。粘度(粘滞系数 η) 是表征液体和过冷液体的重要物理参数。为粘度的原始定义是: 当液体放在两块面积为 A 的平行板之间, 且两块平行板以相对速度 v 运动, 那么维持该运动所需的力为 $F = \eta v A / d$, 其中 d 为两块板间的距离。要对粘度有直观的印象, 可记住水在室温的粘滞系数 η 是 10^{-3} Pa s 。倒完一杯水从的时间是几秒; 食油的粘滞系数 η 是 10^{-1} Pa s , 糖浆的粘滞系数 η 是 1 Pa s , 焦油沥青在室温环境下流动速度极为缓慢, 其 η 是 $\sim 10^{10} \text{ Pa s}$, 把一杯沥青从杯子到出来的时间需要近百年。对于一种形成非晶玻璃的过冷液体而言, 在玻璃转变温度附近其粘度的典型值为 10^{12} Pa s 。根据定义估算倒完一杯如此大粘度的液体如需要的时间是差不多为 300 年! 这说明玻璃形成液体表现行为已经跟固体没有什么区别了, 但是根据严格的定义, 它们还是液体^[29]。玻璃粘度更大, 但是尽管非晶物质通常情况下和固体没有区别, 但它们在受迫情况下确实拥有流动性。有人认为非晶固体是冻结的液体。

过冷液体有很多特性。但是, 过冷液体的性能随温度变化会发生很大变化, 并且不稳定, 很多性能无法测量。因此, 教科书上对过冷液体涉及极少! 甚至过冷液体的一些基本的特性都不清楚。

近年来, 具有稳定过冷液态的块体非晶合金的出现, 为研究合金过冷液态提供了前所未有的机会。研究表明形成非晶合金的过冷液体有如下性能特点:

一、具有超塑性, 极大的柔韧性(flexibility)。过冷液体的粘滞系数虽然远大于一般液体(其粘滞系数的范围大致在 $10^{12} \sim 10^2 \text{ Pa s}$), 但是还是比固体 ($> 10^{13} \text{ Pa s}$) 低得多。所以相对固体, 过冷液体非常容易发生形变。很小的力可以造成很大的均匀形变, 即过冷液体具有超塑性。如图 92 所示, 某些



图 91. 滞度高的液体和粘滞度低的液体比较。(上) 欧洲核子中心进行的粒子对撞实验创造出粘滞度最低的“完美”液体—量子液体, 显示出极低的粘滞度—超流体 [Science news, Jan. 18, 2012]; (中) 我们最熟知的液体—水; (中下) 粘稠的液体—油; (下) 极粘稠的熔融的岩浆液体。这些液体的差别之一是它们的粘滞系数大不相同

合金过冷液态, 如 CeAlCu 非晶合金在其过冷液态可很容易的拉伸、弯曲和变形^[79]; 某些 Al 基合金过冷液体可以用餐桌刀像切面包一样进行切割。图 93 是玻璃工在利用硅化物玻璃在过冷液态的超塑性和柔韧性吹制各种形状的玻璃器皿, 玻璃材料正是因为其超塑性, 可以容易被吹制成各种复杂的形状, 而在日常生活中广泛使用。这是例子都形象说明过冷液体的超塑性和柔韧性。图 94 比较了不同材料包括钢铁、塑料、金属非晶强度随温度的变化^[242]。非晶合金以及非晶塑料在进入过冷液态温度范围后, 粘滞系数急



图 92. (左图) CeAlCu 非晶合金在其过冷液态(在开水温度就可以使之变成过冷液态)可很容易地进行各种变形^[79]; (右图) Al 基合金过冷液体可以用餐桌刀像切面包一样进行切割(兰州理工寇生中教授提供)

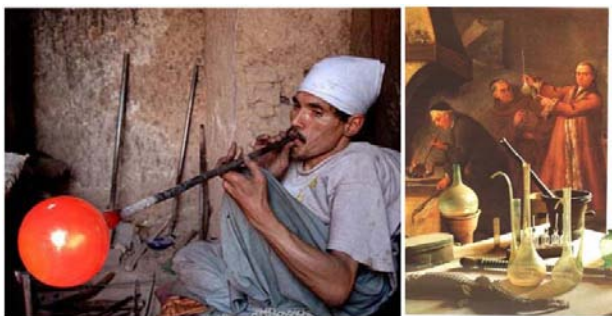


图 93. (左图) 玻璃工利用硅化物玻璃在过冷液态的超塑性和柔韧性吹制各种形状的玻璃器皿; (右图) 欧洲古代玻璃作坊利用硅化物过冷液态超塑制备各种玻璃器皿图

剧变低,从而可在该温区进行超塑性成形,这为传统金属材料的加工成型提供了新的思路。图 95 显示的是 Mg 基合金过冷液体的拉伸应力-应变曲线和 Ce-金属塑料在热水中的拉伸试验。因为 Mg-, Ce-基非晶合金过冷液态粘滞系数远低于晶态固体,具有超塑性,所以过冷液体具有高的拉伸塑性。非晶合金过冷液体可以达到 800% 以上的拉伸塑性,这是固体和液体都难以达到的。

二、过冷液体粘度随温度变化极其敏感。以合金过冷液体为例,其粘度随温度变化非常大。图 96 是 Zr-TiCuNiBe 合金过冷液体粘滞系数 η 随温度的变化曲线^[244]。随温度降低会迅速增大, η 在低温部分变化更快。过冷液体一旦其温度开始靠近 T_g , 它的粘度就会对温度极其敏感。图 97 表示为不同体系非晶形成液体的粘度与约化温度 T_g/T 之间的关系图^[245]。从中可以看到,对于像 SiO_2 这样的非晶形成液体而言,其 η 随温度呈指数规律增大,其粘度与约化温度之间很好的符合 Arrhenius 关系^[245],即:

$$\eta = A \exp(E/k_B T) \quad (21)$$

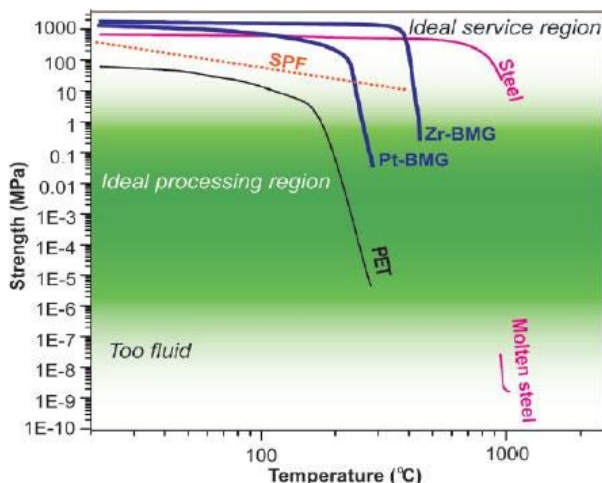


图 94. 比较钢铁、塑料、金属非晶强度随温度的变化。非晶合金以及非晶塑料在进入过冷液态后温度范围后(图中绿色区域),粘滞系数急剧变低,从而可在该温区进行超塑性成^[242]

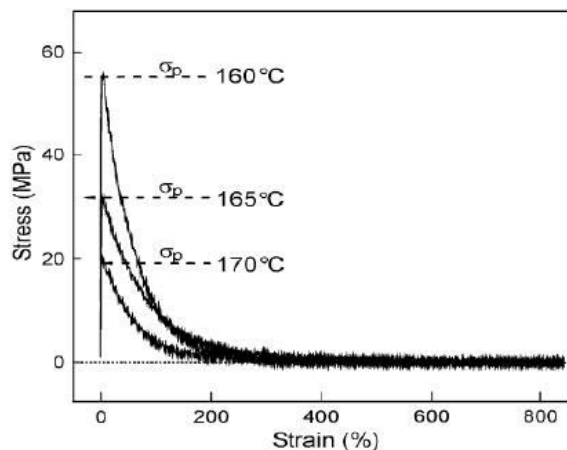


图 95. (上)Mg 基合金过冷液体应力-应变曲线,可以达到 800% 以上的拉伸应变^[243]; (下) Ce 基非晶合金(金属塑料)在其过冷液态 > 1000% 的超塑性成形

这里 A 是常数, E 是流动激活能(对 SiO_2 这样的玻璃, E 是常数), k_B 是 Boltzmann 常数。

其它液体在 T_g 附近则显示出更显著的粘度变化,一般符合扩展的 Arrhenius 关系:

$$\eta = A \exp[E(T)/k_B T] \quad (22)$$

即流动激活能 E 不是常数, 是随温度变化的量。其它液体在 T_g 附近的显著的粘度变化符合一个经验的所谓 VFT 关系^[246~249]:

$$\eta = A \exp[B/(T - T_0)] \quad (23)$$

VFT 是 Vogel, Fulcher, Tammann 三个德国科学家名字的首字母, 他们各自独立发现液体粘度随温度变化的行为可用这个经验公式来描述。这个公式曾被称 VF 公式。Angell 是德国哥廷根大学的常客, 他在很多场合证明, 哥廷根科学家 Tammann 也独立发现了这个公式, 所以这个公式后来被称为 VFT 公式。几十年来, 人们惊奇的发现这个经验公式对几乎所有不同类型的过冷液体, 如金属、共价键氧化物、高分子过冷液体都适用。从该公式可以容易的看出, 当温度 $T \rightarrow T_0$ 时, $\eta \rightarrow \infty$, 即过冷液体变成固体。这预言过冷液体向非晶态的玻璃转变是必然现象, 预言了存在本征的玻璃转变温度点 (又称理想玻璃转变温度点) T_0 。但是, 这个经验公式的物理意义至今仍不清楚。

过冷液体在趋向 T_g 点时, 粘滞系数随温度变化的非 Arrhenius 关系是过冷液体的最重要特征之一。大量玻璃转变和弛豫的工作围绕这个问题展开, 但是, 至今过冷液体这种行为的物理机制仍是未解之谜。从图 97 可以看出过冷液体在趋向 T_g 点时, 粘度变化表现快慢不一样。Angell 发现液体可以据此分成“强”和“脆”两类^[249]。“强”(strong) 液体的粘度变化表现为 Arrhenius 形式, 一般为氧化物玻璃形成过冷液体; “弱”(fragile) 液体的粘度表现为 VFT 形式 (偏离 Arrhenius 形式), 一般为有机分子玻璃或金属合金过冷液体。为了能够定量了描述液体的强弱关系, Angell 提出用“fragility, 脆度”的概念来表征过冷液体的不同, 他定义脆度 m [见公式(19)] 为 T_g 点处的粘度随温度变化的斜率大小^[249]。即: m 值越小意味着过冷液体越“strong, 强”, 即过冷液体趋向 T_g 时相对来随温度变化较慢; m 值越大液体越“Fragile, 弱”, 即过冷液体随温度变化越敏感、很“脆弱”。对于完全符合 Arrhenius 行为的非晶形成液体其 $m = 16$, 但实际上仅有几种玻璃的 m 值小于 25。 $m = 30 \sim 50$ 是脆度适中的非晶玻璃, 如金属非晶合。一种叫 Decalin 的液体是非常脆的非晶, 其 $m = 150$ 。脆度的概念实际上反映了粘度变化偏离 Arrhenius 的程度。因为, $[d \log \eta / d(1/T)]$ 对应于在温度点 T 时的表观激活能, 所以过冷液体脆度的物理意义是: 过冷液体在 T_g 点对应的流动的激活能的大小。

当初, 液体 fragility 的概念的提出只是为了区分不同的过冷液体。长期的研究发现, 液体的 fragility 有其深刻的物理内涵, 液体的脆度和非晶态很多物理性质密切相关^[246, 250~255]。这些关联在下面专门的章节将详细介绍。

其实, 类似液体 fragility 的概念很早就有了。0 因为, 过冷液体随温度变化规律 $pd \log \eta / d(1/T)$ 对玻璃工业、对制备玻璃器皿的工艺非常重要^[29, 256]。欧洲古代的玻璃工匠很早就用“long”(对应于 strong) 和“short”(对应于 fragile) 来区分玻璃材料过冷液体的稳定性和可加工性。如果一种过冷液体的 $[d \log \eta / d(1/T)]$ 值很大, 即过冷液体随温度变化很快, 这种过冷液体被称做“short”, 这意味着可对过冷液体进行超塑性成型来制备非晶玻璃器皿的时间短; 如果一种过冷液体的 $[d \log \eta / d(1/T)]$ 值较小, 即过冷液体随温度变化相对较慢, 这种过冷液体被称做“Long”^[29, 256], 表示可对该过冷液体进行相对长时间的超塑性成型, 所以 $[d \log \eta / d(1/T)]$ 或者 m 值是玻璃加工工艺的重要参数。很多人都研究过过冷液体在趋向 T_g 点时粘度的变化规律, 提出过很多描述 $[d \log \eta / d(1/T)]$ 行为的经验公式和方法。但是, 只有 Angell 首先明确提出过冷液体的 fragility 概念, 并用 strong 或 fragile 即 m 值来精确表征过冷液体的行为。Angell 通过多年研究逐渐认识到、并明确提出 $m = [d \log \eta / d(1/T)]$ 和非晶本质的关系及其重要的物理重要意义^[249]。所以, 很多文献中都把 $\log(\eta)$ vs T_g/T 图 (图 97) 称作 Angell 图 (Angell plot)。前面提到, 当初脆度概念的提出只是为了区分不同的过冷液体, 现在 fragility 已经成为表征非晶形成过冷液体及非晶态的重要概念和参数。脆度概念的提出和对其物理内涵的研究是 Angell 对非晶领域的主要贡献之一。对过冷液体脆度物理内涵的研究至今仍然是非晶物理和材料领域的热点和重点。Angell 的工作让人联想起历史上德国哥廷根学派的理念, 即要从生产甚至生活实际中发现、发掘和提炼科学问题, 因为这样的问题才真正具有创新性。脆度的概念的提出就是一个很好的印证。脆度概念的提出给我们另外的启示: 推陈也可以出新!

三、过冷液体的动力学特征。过冷液体中的弛豫现象是无处、无时不在的。弛豫的载体可能是原子、离子、分子、聚合物链、合成颗粒等。非晶形成液体是多体相互作用系统, 任意温度下的分子动力学行为决定于多体的弛豫。随温度降低, 玻璃转变是多体弛豫在时间上逐步慢化的结果。过冷液体弛豫的载体主要是

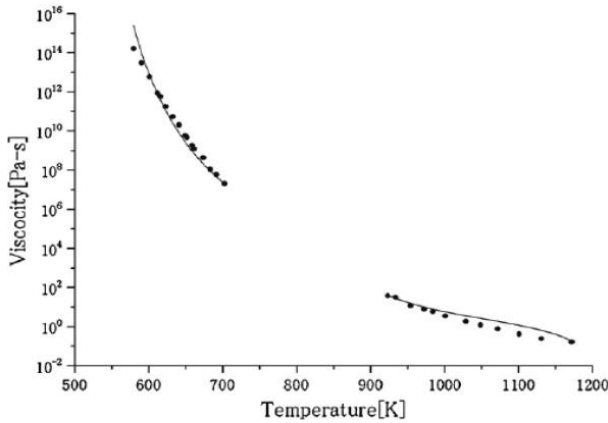


图 96. Zr 基合金的过冷液体粘滞系数随温度的变化^[243]

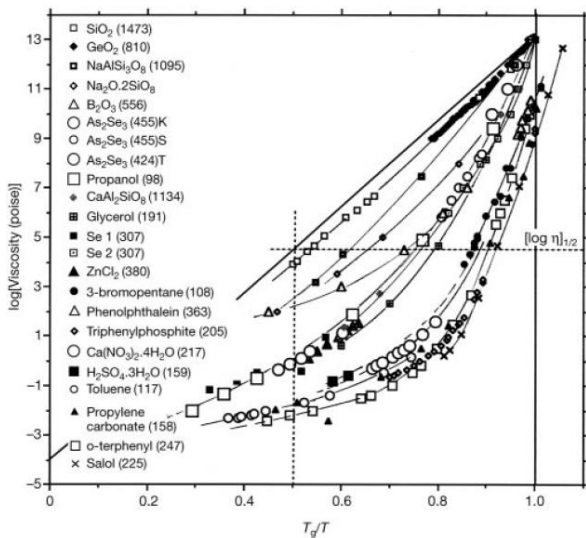


图 97. 不同体系的玻璃形成液体的粘度与 T_g/T 的关系, 即 Angell plot^[245]

原子、离子、分子, 其弛豫时间可描述为带有特征时间的关联或弛豫方程^[16]。研究发现粘性的过冷液体在趋向 T_g 时其弛豫表现为非指数的行为^[16,29,95,257,258]。前面介绍了, 绝大多数过冷液体在趋向 T_g 点时粘度随温度的变化呈非 Arrhenius 关系。过冷液体弛豫随时间的变化规律表现为非指数性行为, 这也是过冷液体最主要的动力学特征。非指数性是指当非晶及其过冷液体受到外界的扰动时会以非指数的方式随时间趋近其平衡态。多体相互作用系统的这种非指数性弛豫现象最先是德国哥廷根大学的 R. Kohlrausch 在 1854 年发现的^[259]。Kohlrausch 在研究非晶玻璃中高密度的碱金属离子扩散以及一种天然聚合物蚕丝的机械弛豫过程中, 发现两者在时间上都不符合指数关系, 而只

能用扩展指数方程来描述:

$$\phi(t) = \exp[-(t/\tau)^\beta] \quad \text{其中 } 0 < \beta < 1 \quad (24)$$

其中 $\phi(t) = [\sigma(t) - \sigma(\infty)]/[\sigma(0) - \sigma(\infty)]$, 这里 σ 是测量的物性, 如对应于应变变化的瞬时应力, 或者在电场作用下的极化。 τ 是特征弛豫时间, 它和温度的关系满足 VFT 公式或扩展的 Arrhenius 关系。 β 是非指数参量, 又称为形状因子 (Shape parameter), 用来表示弛豫时间分布的宽度。一部分观点认为这种弛豫特征是由于过冷液体微观结构不均匀造成的。 β 值越小, 液体越不均匀。但是液体中不均匀性如何影响宏观弛豫仍存在明显的争论。如今, Kohlrausch 方程, 又称 Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) 方程。尽管该公式的物理意义仍缺少一个统一的解释, 它已广泛应用于描述众多复杂相互作用体系的弛豫和扩散行为。非晶体系的非指数性弛豫现象的物理本质是非晶物理中另一个重要的未解之谜。弛豫现象起源于多体系统的不可逆过程, 这种不可逆的物理及化学过程是使系统微扰和耗散得以进行的必要条件, 是维持平衡和进一步演化的前提。一个系统的弛豫取决于一些基本物理定律, 与非简谐势引发的经典混沌有关。研究这一过程非常重要, 因为它决定了凝聚态物质的基本特征和应用, 认识这种普适性对众多不同领域的发展都有用。美国海军实验室的 Ngai 长期关注非晶等多体相互作用体系的弛豫和扩散, 最近, 他系统总结大量不同非晶体系弛豫研究的结果, 撰写了长达 700 多页的弛豫专著^[16]。

值得一提的是, 和扩散相关的布朗运动因为颗粒之间相距很远是一个非关联系统。因而, 布朗扩散是一个单体问题, 其关联函数是最为简单的时间指数方程, $\phi(t) = \exp(-t/\tau)$ 。相对简单的扩散运动受到爱因斯坦的关注, 并于 1905 年解决了这个问题^[16]。直到今天, 爱因斯坦关于布朗运动的论文而非相对论的工作是他最常被引用的工作^[16]。Ngai 曾说^[16]: “令人好奇的是, 如果爱因斯坦关注的是 1854 年 Kohlrausch 发现的多体相互作用系统的这种非指数性弛豫现象, 而不是 1827 布朗发现的布朗运动的实验结果。那么非晶系统的弛豫和扩散是否早已被解决了呢? 机缘巧合, 爱因斯坦没有关注这一问题, 从而使得这个难题一直保留至今”。

历史上, 另一个著名科学家焦耳 (J. P. Joule) 在制作温度计时曾研究过非晶的弛豫。他曾在室温 (低于 T_g) 下观察非晶氧化硅玻璃弛豫的热时效对温标的影响, 时间从 1844 年 4 月至 1882 年 12 月, 历

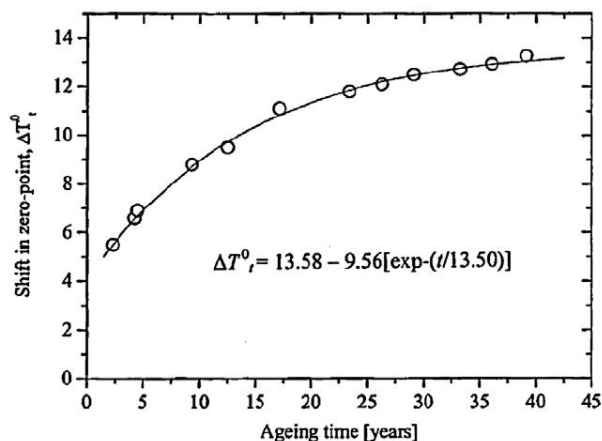


图 98. 焦耳测量的玻璃温度计零点温度随非晶玻璃结构弛豫(用弛豫时间表示)的变化^[260]

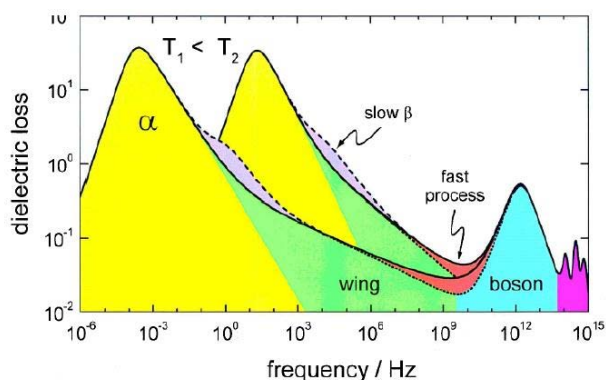


图 99. 极宽的频率范围内玻璃形成材料中介电损耗谱的示意图, 两条曲线分别代表不同的温度。不同的特征用分别用不同的颜色表示: 黄色的代表 α 弛豫, 灰色的代表 β 弛豫, 绿色代表过剩尾, 蓝色代表玻色峰^[97]

时 38.5 年^[260]! 这个长时间的实验发现氧化硅玻璃的结构弛豫对其温度计的“零点温度”有影响(见图 98)。这个实验和沥青液滴实验都是耗时惊人的实验。从这些故事可以体会到, 非晶研究是一个特别需要坚持, 需要坚韧不拔毅力的领域!

四、过冷液体弛豫的复杂性。图 99 是过冷液体弛豫的介电损耗谱^[97]。图中最靠近低频端的弛豫过程就是与玻璃转变过程对应的 α 弛豫; 在 α 弛豫的高频部分会出现另一个独立的弛豫过程即 β 弛豫过程或过剩尾, 在更高的频率上则会出现快弛豫过程 (fast process) 和玻色峰, 玻色峰是非晶态的本征特征^[97]。这些不同的弛豫过程说明过冷液体和非晶弛豫非常复杂。

五、过冷液体的退耦合效应^[95]。液体在高温时, 其粘滞系数 η 和扩散系数 D 遵守 Stokes-Einstein 关系式: $\eta D = k_B T$ 。即粘滞系数 η 和扩散系数 D 是耦

合的。这个关系式是爱因斯坦 1905 年在 Stokes 关于球体粘性摩擦系数与其尺寸之间关系基础上, 运用无规行走等理论研究布朗运动得到的^[16]。但是, 对于过冷液体, 在温度低于 $1.2T_g$ 时, 粘滞系数 η 和平动的扩散系数 D 耦合解除, 即 Stokes-Einstein 关系式这时不成立了^[261]。此外, 在 $1.2T_g$ 温度以上, 液体中只有单一的弛豫行为或单一的弛豫峰, 当温度降低至某个临界温度 $T_c \approx 1.2T_g$ 以下, 这个单一的弛豫行为才会分离为 α 弛豫和 β 弛豫两个弛豫行为^[95], 如图 100 所示。 α 弛豫表现为非 Arrhenius 行为, 当温度进一步降低至 T_g 以下时, α 弛豫会被冻结; 但在 T_g 温度以下, β 弛豫行为仍存在, 表现为非 Arrhenius 行为。最近的研究发现几乎在所有的深过冷液体中 Stokes-Einstein 关系都不再适用^[261]。一般认为, 这可能和动力学非均匀性有关, 但其背后的物理机制仍然不清楚。过冷液体和非晶态中扩散和弛豫的关系是目前非晶物理的重要难题。最近, 通过系统比较弛豫和扩散的动力学特征, 发现 β 弛豫和多组元非晶合金组分中最小原子的扩散有密切关系^[262]。在不同非晶合金体系中, 最小原子的扩散和 β 弛豫发生在相同的时间-温度范围内, 而且二者的激活能是相等的(见图 101)。这表明小原子的扩散行为是和 β 弛豫耦合在一起的, 虽然整体上扩散和弛豫已经没有明显关联。这可能是由于 β 弛豫的协同作用, 导致了小原子扩散速度增加, 使得 Stokes-Einstein 关系不再成立。

六、过冷液体的弛豫行为的时间关联性。麦克斯韦把电、磁和光关联在一起, 并建立了统一的电磁方程, 实现了物理学史上的第二次伟大的综合。麦克斯韦对弛豫研究也有重大贡献, 液体的弛豫时间的概念就是由 Maxwell 在 1867 年首先提出来的^[263], 他认为在足够短的时间内任何液体都是弹性而且其行为表现得如固体一样, 并提出液体和固体的行为可以用以下公式关联起来:

$$\frac{d\gamma}{dt} = \sigma/\eta + \frac{d\sigma}{dt}/G \quad (25)$$

这里, σ 是剪切应力, γ 是剪切应变, G 是剪切模量。应力、应变和粘滞系数的关系: $\sigma = G\gamma = \eta\dot{\gamma}$, $\dot{\gamma} = d\gamma/dt$ 。当处于稳态流变即 $\sigma = 0$ 时, 上式适用于液体; 而当 $\sigma \neq 0$ 时, 上式适用于固体。

假设在某时刻我们给处于平衡态的系统加上一个瞬间剪切位移 $\dot{\gamma}(t) = \gamma_0\delta(t)$ 通过对上式积分在 $t = 0$ 时我们可得到 $\sigma = G\gamma_0$, 其中 G 可以看成是瞬时模量或者高频模量, 一般表示为 G_∞ 。对 $t > 0$ 后, 应力

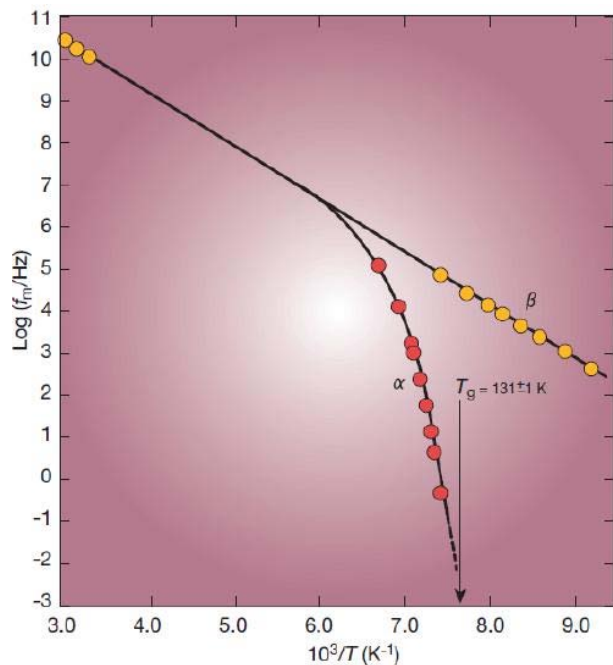


图 100. 氯苯/萘烷混合非晶形成液体体系中 α 弛豫和 β 弛豫随温度的变化关系图。在高温是只有一种弛豫机制，随着温度降低会劈裂形成 α 弛豫和 β 弛豫两种弛豫，其中非线性的 α 弛豫会在 T_g 处消失^[95]

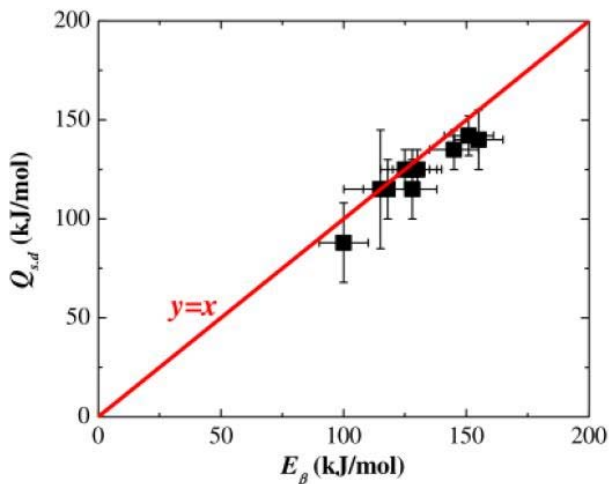


图 101. 不同非晶合金 β 弛豫激活能 E_β 最小组分原子扩散激活能 Q 的线性关系^[262]

将慢慢呈指数衰减直至为 0，该衰减的特征时间也可叫做弛豫时间 τ 即为：

$$\tau = \eta / G_\infty \quad (26)$$

一般剪切模量 G_∞ 的典型值为 1~10 GPa，由于玻璃转变点的粘度为 10^{12} Pa s，那么此时的弛豫时间在 $10^2 \sim 10^3$ s 的量级上。过冷液体的弛豫时间一般在 $10 \sim 10^{-3}$ s 的范围。Maxwell 弛豫时间对于我

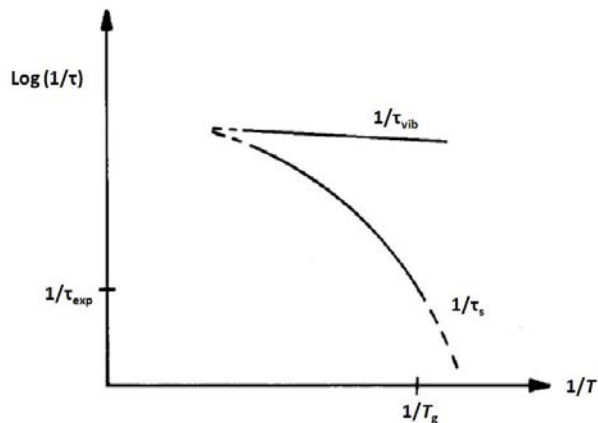


图 102. 振动和扩散的弛豫时间随温度的变化以及与实验观测时间之间的关系^[266]

们理解过冷液体和玻璃转变非常有帮助，只要在比弛豫时间 τ 更短的时间尺度内观察液体，那它的行为就如同固体一样。弛豫时间是理解非晶本质和玻璃转变的最重要的概念之一。它是建立非晶流变的弹性模型的基础，本文后面将详细介绍。

Maxwell 弛豫时间不仅决定了液体内宏观应力的弛豫速度，现在很多的实验表明它也决定了液体中原子和分子产生位移或发生转动的时间尺度。这进一步确认了玻璃转变是发生在液体不能够在实验观察时间尺度范围内继续保持自身平衡状态时。其实，早在 1948 年 Kauzmann^[264]就提出用弛豫时间来表征玻璃转变，他认为过冷液体到非晶的玻璃转变的实质是“在此温度下，非晶态物质内的一些行为发生得如此之慢以至于热力学平衡不能够在所有的自由度上建立”。即在玻璃转变点发生的事情是：原子和分子开始停止运动（除了热振动）。

图 102 从运动时间的角度上简明地说明了时间对于认识过冷液体和玻璃转变的重要意义^[266]。可看到，在温度较高时即 $T > T_g$ 时，我们实验观察的时间会远远大于体系中原子发生振动或者扩散运动的时间，此时这两种运动对实验来说是可以分辨的；随着温度的降低当 $T < T_g$ 时，体系中原子发生扩散的时间会远大于实验观察时间，我们就看不到原子的扩散运动，即过冷液体到非晶的转变可能是一种纯粹的时间尺度上的动力学过程。

七、过冷液体另一个重要特征是动力学非均匀性^[267,268]。在高温时，液体在时间和空间上都均匀的。图 103（上）是模拟的过冷液体中粒子在 2D 空间相对位移值的分布。从中可以到在某一时间间隔 Δt 内，各个区域内粒子的运动方向和距离有很

大的不同, 这证明过冷液体中明显的动力学不均匀性。动力学非均匀性和非晶的结构不均匀性、弛豫有密切联系。随着温度的降低和发生玻璃转变, 这种动力学非均匀性会“遗传”到非晶态中, 表现为结构的不均匀性和 β 弛豫。动力学非均匀性是近年来非晶研究最重要的发现之一。这种动态非均匀性导致了过冷液体呈现出非指数的弛豫行为, 同时也意味着存在一些弛豫时间相对较短的区域 (如图中特征弛豫时间为 τ_5 的区域) [图 103 (下)]。非晶态中这些区域里很可能和流动单元有关。

八、过冷液体有反常的热力学性质。一定压强下, 液体的体积或焓是随温度变化的。过冷液体的比热要高于非晶态, 过冷液体和非晶态比热有明显的差值。比热是重要的物理参量, 能够反映物质内在粒子运动本质。气体和晶态固体比热已经有成熟、完整的理论框架。但是对于非晶态、过冷液体的热力学行为的认知非常有限, 对过冷液体的比热的产生机制, 过冷液体比热对应的原子、分子运动研究很少。如何在非晶体系中引入热力学精确描述, 建立描述非晶和液体比热的理论范式, 是非晶态体系基本理论框架确立的必要条件。对非晶和液体比热、熵等的研究或许是认识非晶本质的突破口之一。

B. 玻璃转变

玻璃转变分成广义的玻璃转变和狭义的玻璃转变。广义上的玻璃转变指的是复杂系统中运动的演化过程, 即各种相互作用的运动随时间的一种的突然变化行为。是指某种“流”或“运动”在随时间变化过程中突然停滞的现象。它涉及了宇宙、人类日常生活以及社会生活的方方面面, 是无处不在的一个基本现象。如城市交通堵塞 (车流停滞), 社会各方矛盾竞争的激化导致社会发展的突然停滞 (历史潮流的停滞), 泥沙淤积 (沙流停滞)、泥石流等自然灾害现象, 食物速冻保鲜、液体和非晶态之间的转变, 颗粒物质的阻塞 (jamming) 等。狭义上的玻璃转变特指物质结构的玻璃转变, 是液体冷凝过程中没有晶化发生, 而是转变成结构无序固体的一个过程。非晶物质就是通过玻璃转变获得的。狭义上的玻璃转变是广义玻璃转变的一个特例, 一个理想模型。本章主要讨论狭义上的玻璃转变, 即从过冷液体和非晶态之间的玻璃转变。

1. 玻璃转变现象

玻璃转变是普适的现象。理论上所有液体都能形

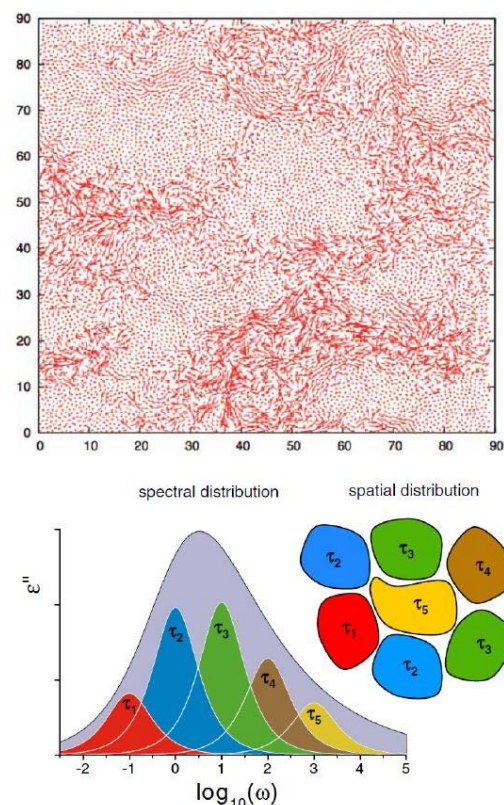


图 103. (上) 过冷液体中粒子在 2D 空间相对位移值的分布^[267]。(下) 存在动态不均匀性的体系里弛豫时间在弛豫谱 (左) 与空间 (右) 分布的示意 [R. Richert, Confinement effects in bulk supercooled liquids, The European Physical Journal - Special Topics 189 (2010)]

成非晶玻璃。玻璃转变简单地说就是液态和固体非晶玻璃态之间的转变。液体随温度变化转变成非晶玻璃态结构上究竟发生了什么? 图 104 给出在简单原子非晶固态和液体时原子运动状态的示意图。在非晶固态, 原子被束缚在完全确定的平衡位置附近, 并围绕平衡位置作振动; 而在液态, 原子除了作简谐振动外, 还可以作大于原子尺度的平移运动。统计物理指出宏观物体的性能决定于其组成单元的运动。玻璃转变就是这两种微观运动之间转变的宏观反映。通过玻璃转变, 液体大范围的原子尺度的平移运动被“冻结”了。

图 105 简单、直观地表示出非晶形成体系中的玻璃转变现象和特征^[95]。类似的图在本文中出现了几次, 在有关非晶材料和物理的科学文献中能经常看到类似的图。图中是非晶形成液体的体积或焓随温度的变化曲线。随着温度的降低, 体系中原子的运动会变得很慢。如果将液体冷却至熔点 T_m 时, 一般情况下, 原子会形核、长大形成晶体 (图中蓝线所示); 但是, 如果冷却过程进行得足够快, 以至于晶化行为被抑制,

液体将变成过冷液相区(图中浅兰色线所示)。但是液体不能无限过冷(原因后面会详细讨论),到某个温度区间(图中 T_{gb} 或者 T_{ga} 附近),液体将偏离其平衡态。这时,原子的大规模、大范围的平动(α 弛豫)在实验室的时间尺度上被冻结,粒子在有限的时间内很难改变位置形成新的构型,此时过冷液体形成了非晶玻璃(图中紫红色线所示),即发生了玻璃转变。过冷液体偏离其平衡态的玻璃转变发生在一个比较窄的温度区间,此时体系中粒子的弛豫时间约在 $10^2 \sim 10^3$ s^[269],体系的体积或焓随温度的变化率会产生突然的变化,而该变化的结束点对应的温度被定义为玻璃转变温度(T_g),该温度大约等于 $2T_m/3$ ^[28]。由于在玻璃转变过程中体系的微观结构并没有发生明显的改变^[96],因此玻璃转变不是传统定义中的相变。另外,玻璃转变温度和冷却速率有关,冷却速率越快,冻结原子运动所需要的温度点越高,体系更容易实现非平衡态转变,因此体系的 T_g 会随着冷却速率的升高而升高(图中 b 线段比 a 线段的冷却速率快)。但实际上, T_g 对冷却速率的依赖是较弱的,即使冷却速率发生量级上的变化而 T_g 点的变化仅仅只有 $3 \sim 5$ K。所以 T_g 被看做是液体的一个重要温度转变点,它在某种程度上反映液体的性质。从玻璃转变现象可以看出,非晶态是亚稳态,所以非晶玻璃的性质和行为仍会随着时间的变化而改变,这一般称为玻璃态的结构弛豫行为。

还有一种对玻璃转变温度的定义方式,那就是在过冷液体的粘度达到 10^{12} Pa s 时对应的温度。一般过冷液体剪切模量 G_∞ 的典型值为 $1 \sim 10$ GPa,根据 Maxwell 弛豫时间公式,则此时的体系的弛豫时间在 $10^2 \sim 10^3$ s 的量级上。一般可以认为玻璃转变发生在 Maxwell 弛豫时间与实验观察时间可比的时间 ($1 \sim 100$ s) 范围内,即 T_g 点也可以如下定义

$$\left| \frac{d \ln T}{dt} \right|_{T_g} \sim \frac{1}{\tau(T_g)} \quad (27)$$

从玻璃转变现象看,非晶态是液体在冷却时没有结晶的前提下,逐渐偏离其平衡态而得到一类固体。非晶的结构只具有近程有序而无长程有序,与母相液体结构相似;而力学性能上非晶具有高的强度,与其对应的晶态固体性能类似。但是,非晶是否是简单的冻结液体的问题,长期来一直争论不休,至今没有一个定论。这是由于人们对玻璃形成过程以及玻璃转变的认知还很肤浅造成的。

从热力学统计物理角度看,过冷液体与非晶态的差异是明显的。在实验时间尺度上,过冷液体是各态

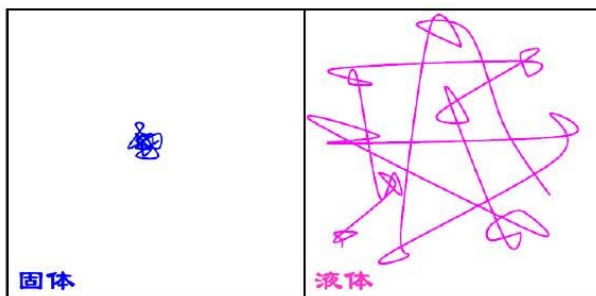


图 104. 固体中(左图)和液体中(右图)原子运动示意图

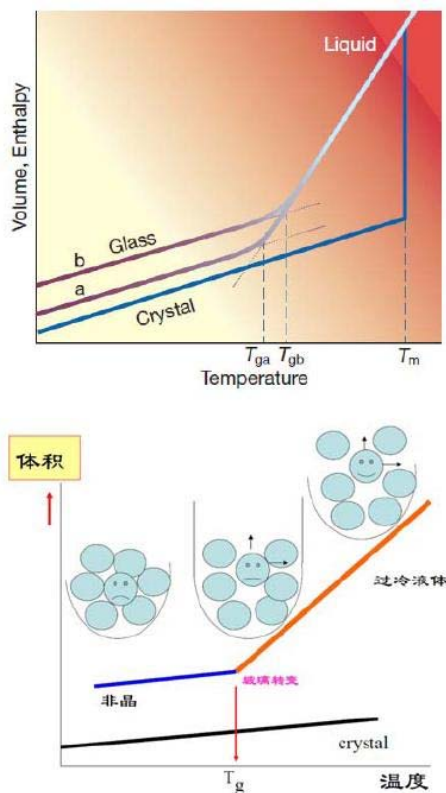


图 105. (上图)玻璃转变的过程图—体系的体积或焓随温度的变换关系。蓝色线形成晶体;紫红色线形成玻璃,非晶 a 的冷却速率比 b 要慢。其中 T_m 为熔点,一般定义 T_{ga} 或者 T_{gb} 为玻璃转变温度。 T_{ga} 和 T_{gb} 分别是快冷速和慢冷速形成玻璃的玻璃转变温度^[95]。(下图)示意随着温度降低,原子的运动受到周围原子的限制,最后原子运动被冻结的过程

历经的,可以认为是准平衡态;而非晶态是非各态历经的,是非平衡状态。目前,对玻璃转变概念的认识大致分两种。一种观点认为玻璃转变指的是过冷液体在冷却过程中失去准平衡的过程,对应于热分析实验中热容明显变化的温度区域。而大多数研究表明过冷液体非平衡过程只是非晶形成实质的一个部分,是过冷液体弛豫时间同实验时间可以相比拟时液体弛豫时间

的实验表现; 实质上玻璃转变对应于过冷液体的弛豫的变化^[96]。

从上个世纪初起, 玻璃转变一直是实验和凝聚态理论关注的对象。随着研究的深入, 非晶、过冷液体以及玻璃转变的许多问题不但没有解决, 一些问题似乎变得更加复杂和困难, 例如中高温液体弛豫的分裂, 低温液体的超 Arrhenius 弛豫^[96]的机制等等都是新出现的难题。非晶玻璃的本质以及非晶是如何形成的仍不为人们所完全了解。

2. 玻璃转变的唯象特征

本节进一步介绍玻璃转变的唯象特征, 包括其转变时热力学和动力学特征。

有序-无序转变的物理本质是内能和熵的竞争。首先, 玻璃转变过程伴随着热力学行为的变化。图 105 描述了定压条件下非晶形成液体过程中体积和焓随温度变化示意图。在熔点 (T_m) 以下, 过冷液体的体积和焓随着温度的降低而降低, 并在玻璃转变温区发生转折。非晶固体的热力学性能随温度的变化与其晶态行为非常接近。玻璃转变的热力学行为具有以下特征: (1) T_g 处的一级热力学变量, 如体积 V , 焓 ΔH (如图 106 所示), 自由能 ΔG (如图 107 所示) 或熵 S 是温度 (和压力) 的连续函数, 但二级热力学变量 (热膨胀系数 α , 比热 C_p , 和压缩系数 κ) 是不连续的^[270]。但是玻璃转变不是二级相变, 因为至今没有发现实验玻璃转变处存在有序参数的变化; (2) 如前面提到过的, 玻璃化转变温度 T_g 不是一个确定的温度。玻璃转变发生在一个温度区域而不是固定的温度点。 T_g 一般对应于液相和玻璃相线的交叉温度点 (如图 113 所示, 这也是在非晶热分析仪 DSC 曲线上确定 T_g 的方法)。 T_g 依赖于冷却速率, 随着冷却速率的降低而减小 (但变化范围不大)。这表明玻璃转变具有明显的动力学特征; (3) 由于液体的熵大于其晶态的熵, 从图 108 中可以发现液体的熵会随着温度的降低而降低。过冷液体的熵随着温度的降低而丢失的原因还不清楚, 这是非晶物理领域的研究热点。理论上, 液体的熵会在一个非 0 K 的温度处 (T_K) 等于其晶体的熵, 等熵温度点的存在表明液体是不能无限深过冷到 0 K。因为这样的话, 结构无序的液体的熵会等于甚至小于结构有序的晶态的熵。这意味着出现负熵, 这是违反热力学定律的, 会出现熵危机。所以在等熵温度点 T_K 温度以上某个温度液体一定要发生玻璃化转变 (如图 109 所示)。玻璃转变是过冷

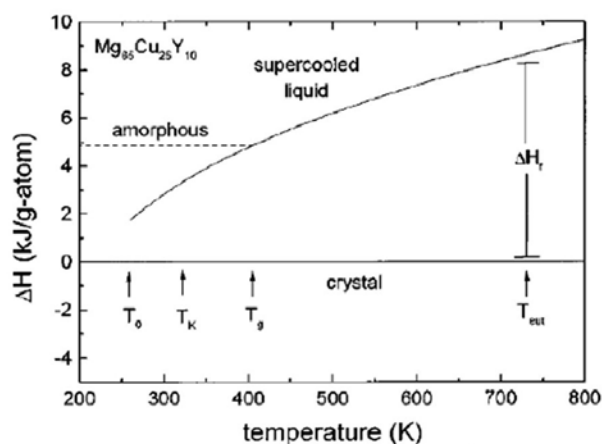


图 106. Mg 基非晶合金形成液体焓随温度的变化^[270]

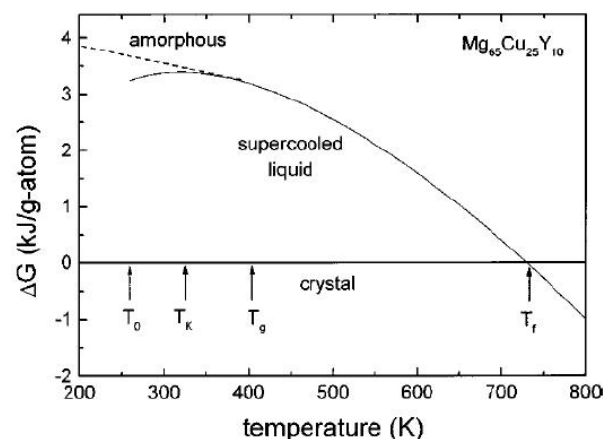


图 107. Mg 基非晶合金形成液体自由能随温度的变化^[270]

液体的本征特性之一, 非晶态是物质的本征态之一。等熵温度点称为 Kauzmann 温度 T_K ^[271~275], 因为它是 Kauzmann 在 1948 年提出的。 T_K 是一种液体体系最低的玻璃转变温度点, 也是液体的极限过冷温度点, 一种液体的极限过冷度为 $\Delta T_m = T_m - T_K$ 。在温度 T_K 处发生的玻璃化转变被认为是热力学上的理想玻璃转变点。在 T_K 发生玻璃转变得到的非晶态应该是过冷液体的基态。目前实验上还没有直接观测到理想玻璃转变, 因为这需要极其缓慢的冷却速率。是否存在 T_K 点, 长期来一直争论不休, 至今仍没有定论。能在实验上证实存在 T_K 点很重要, 因为 T_K 的存在意味着有明显动力学特征的实验玻璃转变也具有潜在的热力学相变特征。

玻璃转变的二级热力学变量如热膨胀系数 α , 比热 C_p , 和压缩系数 κ 是不连续的。其中最典型的一种变化就是在玻璃转变过程中会有一个非常显著的比

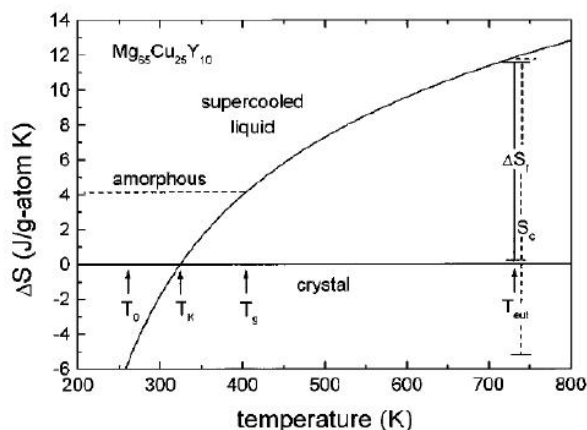


图 108. Mg 基非晶合金形成液体熵随温度的变化, 液体的 Kauzmann 温度 T_K [270]

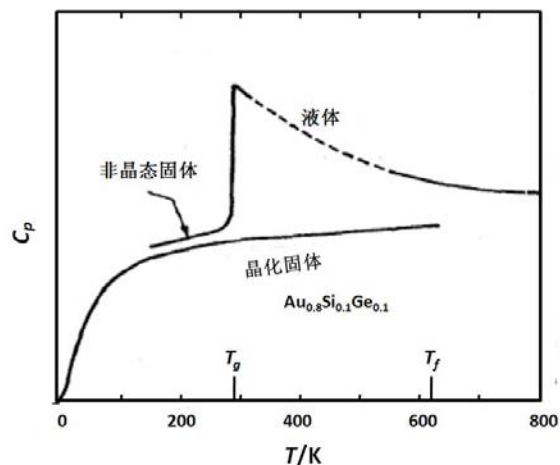


图 110. 非晶合金 AuSiGe 玻璃转变的比热特征 [276]

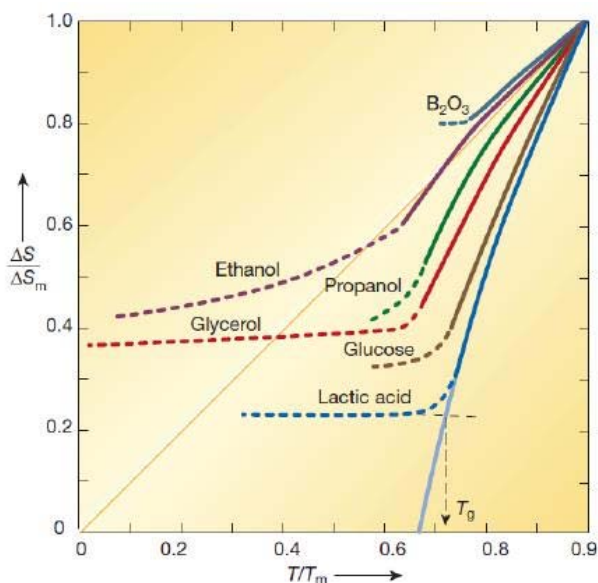


图 109. 不同非晶形成液体体系的熵随温度的变化, 为避免出现熵危机, 都在某个温度发生玻璃转变 [96]

热台阶 ΔC_p (如图 110 所示)。这个比热台阶 ΔC_p 是确认非晶态的最有力证据之一。当年 Duwez 制备出非晶合金后, 由于当时的 X 射线和电镜设备还不足以提供有说服力的证据证明他们做出的合金是非晶态, 受到多方质疑。Duwez 因此找到哈佛大学的物理学家 Turnbull, 请 Turnbull 帮助进一步确认他们制备出的合金是否是非晶结构。Turnbull 把这个题目交给他的学生 Chen H S (陈鹤寿, 非晶界的华人前辈), Chen 采用热分析研究合金样品的比热变化, 并得到图 110 所示的比热曲线, 该图提供了第一个非晶合金是非晶玻璃态的热力学证据 [276]。明显的比热台阶 ΔC_p 说明发生了玻璃转变。消除了人们对合金是

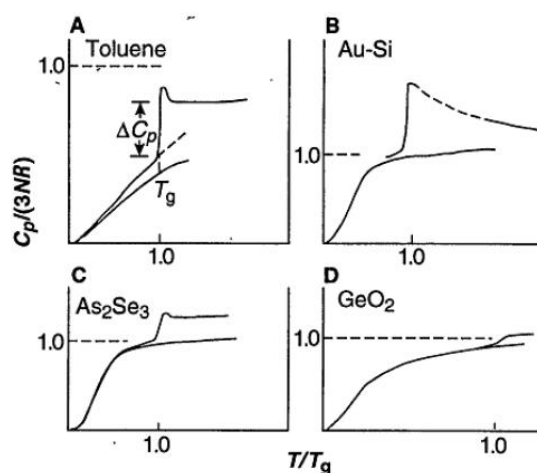


图 111. 不同的非晶形成体系在发生玻璃转变时的比热变化关系图。图中也显示了这些体系在晶态时的比热变化曲线 [269]

否能形成非晶态的怀疑。因此, 这张不太清楚的图在非晶领域具有重要的历史意义。

从图 111 中我们可以看到, 玻璃转变时的比热台阶 ΔC_p 现象存在于所有类型的非晶体系中 [269], 只是比热台阶的大小会随着非晶种类的变化有所改变。一些比较弱的非晶体系如 Toluene 玻璃的比热台阶大, 相反强非晶体系的比热台阶小, 如 SiO 非晶的比热台阶几乎分辨不出来。图 112 是典型 $Pd_{40}Ni_{10}Cu_{30}P_{20}$ 非晶态和晶态合金的比热的比较图。可以发现, 它们之间并没有明显的区别。这是由于非晶态的原子是处于冻结状态, 和晶态中一样, 都只能在其平衡位置附近做振动, 对比热的贡献也就基本一样。因此, 在低于 T_g 点时, 非晶态和晶态的比热温度变化曲线基本完全一致, 在温度接近 0 K 时

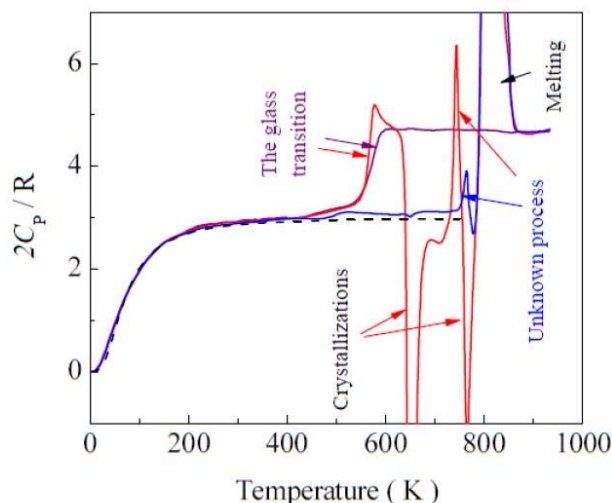


图 112. $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{30}\text{P}_{20}$ 的比热 C_p 与温度 T 的关系图。其中蓝色的点划线是晶态样品在加热过程中测量的比热 C_p 曲线, 红色线为非晶态样品加热测量的 C_p 曲线, 暗红色线是由 950 K 以 20 K/s 的冷却速率获得的曲线, 黑色虚线为由德拜模型计算得到的 C_V 曲线 (德拜温度为 295 K) [280]

其比热是接近于 0, 随着温度的增加, 非晶态和晶态的 C_p 值都接近与 $3R$, 这与经典的 Dulong-Petit 定律是一致的[201], $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{30}\text{P}_{20}$ 非晶合金的 C_p 值的变化过程可以用 Debye 模型进行很好的拟合。假定 Debye 温度 Θ 不随温度变化, 同时忽略自由电子对比热的贡献, 我们可以推导得到 C_p 有如下关系

$$C_p(T) \approx C_V(T) = 9R\left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \cdot \int_0^{\Theta/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (28)$$

其中 $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{30}\text{P}_{20}$ 非晶合金的 Θ 可近似取为晶态的值 (~ 295 K)[12]。图中可以看到该拟合能够很好的和实验数据重合。这意味着在 T_g 点以下, 非晶态和晶态比热的贡献主要来源于原子的振动。然而, 仔细的比较可以发现在 430 K 到 T_g 这个温度区间, 非晶态的比热与 Debye 模型会有较大的偏离。这是因为在 T_g 点以下非晶态中存在一种本征的、普遍存在的 Johari-Goldstein 弛豫或慢 β 弛豫过程有关[277]。在温度趋近于 T_g 时, 随着原子的热振动, 非晶合金中代表慢 β 弛豫的一小部分原子会被激发开始进行平移运动[277], 也就是这部分原子的平移运动造成了 C_p 曲线偏离 Debye 模型。

在 T_g 点以上, 伴随着玻璃转变的发生, C_p 会发生急剧的改变[278~281]。而且这个改变在升温 and 降温过程中有区别, 这主要是由于在升温过程中会产生一些热的物理时效效应[279]。在冷却过程中, C_p 的

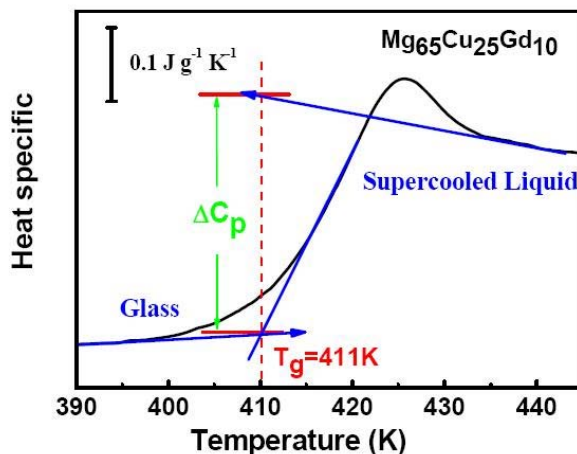


图 113. 一种典型的 $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Gd}_{10}$ 非晶合金在玻璃转变点附近的比热曲线图。图中可以很容易标定其 T_g 为 411 K, 然后分别延长过冷液态和非晶态的比热曲线, 两者在 T_g 点处的差值即为该非晶合金的过剩比热 ΔC_p [280]

值在整个液相区都是不依赖温度变化的, 这个值大约为 $4.7R$ 。从热力学的角度来看, 意味着常规金属液体与过冷液体之间没有本质上的区别[279]。同时, 由图 112 可以看出在冷却过程中, 金属液体穿过玻璃转变区间, C_p 的变化大约为 $1.5R$, 从图 113 可以更清楚的看出金属液体和其非晶态的 C_p 的变化为 $1.5R$ 。从热学的角度来看, 非晶合金与金属液体之间 C_p 值的差别意味着玻璃转变过程中会有除了热振动之外的运动行为发生或冻结。一般而言, T_g 会随着测量升温速率的增加而缓慢上升, 同时非晶样品在制备时的冷却速率也会对其 T_g 点有一定影响, 因此相应的过冷液相区也会随之而改变。但是, 从图 114 可以发现不同升降温速率下的非晶态和过冷液态的比热曲线基本重合, 金属液体和其非晶态的 C_p 的变化也不随升降温速率而变化[280]。因此, 由于升降温速率对过剩比热测量所带来的影响可以忽略不计。

实验发现金属液体和其非晶态的 C_p 的变化为 $1.5R$ 具有普遍性[278~280]。图 115 中我们可以看到七种不同的非晶合金体系, 如果将玻璃转变前的比热参考线选在 0 轴, 则不管是何种基体和组成元素的多少, 也不论它们的 T_g 点的大小, 发生玻璃转变后, 它们在过冷液相区的比热围绕在参考线 12.8 ($\sim 3R/2$) 附近波动。图 116 所示为 45 种不同成分非晶合金 (涉及 La、Au、Ce、Mg、Ca、Pr、Nd、Pd、Sm、Gd、Tb、Zr、Cu、Y、Ho、Dy 基等非晶合金) 的 T_g 和玻璃转变过程中过剩比热 ΔC_p 的关系图。这些非晶合金体系有着非常宽的 T_g 分布 (从 351 K 到 722 K), 较好的玻璃形成能力, 且热稳定性较好, 同时它们的过

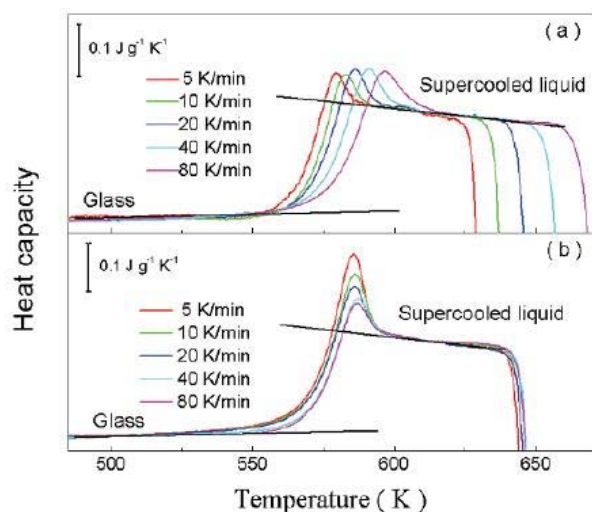


图 114. 非晶合金 $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{30}\text{P}_{20}$ 在不同升降温速率下的比热曲线图^[280]

冷液相区都比较宽。它们化学成分、性能相差很大,但是它们在玻璃转变过程中过剩比热 ΔC_p 却基本保持一个不变的数值 ($\approx 13 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), 在误差范围内 (5%) 基本等于 $3R/2$ 。仔细分析不同研究组的非晶合金比热测量数据 (如 Busch 组的工作^[270]), 都会发现非晶合金的过冷液态和非晶态的比热差基本在 $15 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ($\sim 3R/2$) 附近^[280]。

对于非晶和过冷液体 ΔC_p 的不变性的解释如下: 非晶合金的结构简单, 可以看成是硬球的无规密堆积形成且原子之间是简单的金属键连接, 在非晶态时原子由于其近邻原子的限制只能在其平衡位置进行热振动, 但是当其进入过冷液相区后各个原子可以独立自由的运动, 相比于固体非晶态, 过冷液态中原子能够非常容易的进行平移扩散运动, 而每个原子在空间中正好有3个平移自由度。根据统计物理中的能量均分定理, 比热与运动的自由度直接关联, 如果某种运动对应的自由度为 f , 那么该种运动对比热的贡献即为 $R \times f/2$ 。非晶合金和其过冷液体的比热变化为恒定值 $3 \times R/2$, 说明过冷液体相比较非晶态增加了3个运动自由度^[280]。由此可以认为玻璃转变过程中体系增加的比热贡献来自于原子的平移运动行为。即非晶合金发生玻璃转变是原子的平移扩散运动被激活或者被冻结的一种纯粹的动力学过程。玻璃转变是平移、转动运动冻结的过程的观点还被水、特殊离子玻璃的玻璃转变的比热研究证实^[280]。

晶体在振动相空间中是遍历破缺的, 系统只有唯一的能量最低点; 然而对于非晶态而言, 在低温下原子也只能在它们的平衡位置附近振动, 但是在相空间

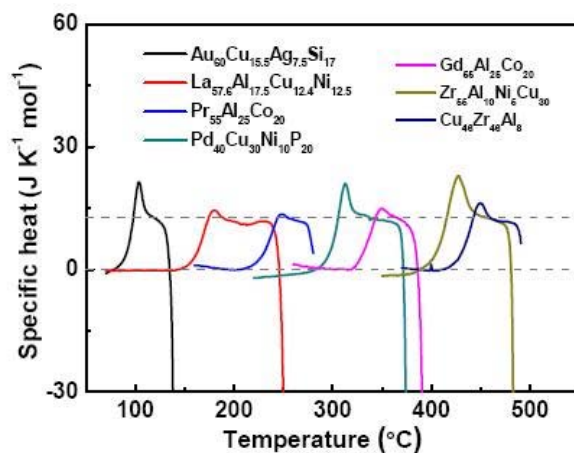


图 115. 几种不同基体非晶合金在玻璃转变过程中的比热变化^[280]

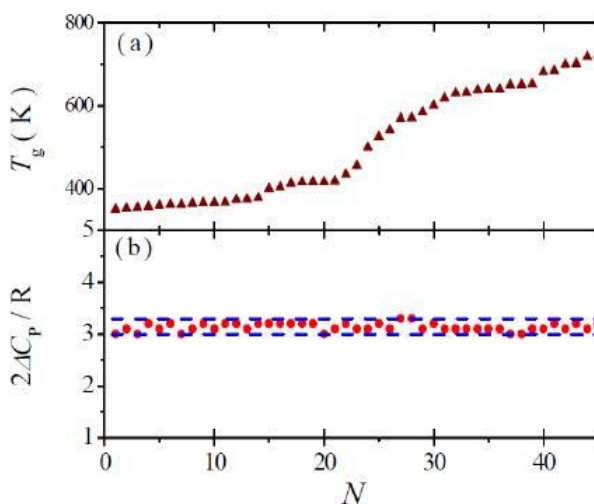


图 116. 45 种不同成分的非晶合金在玻璃转变点的过剩比热图。这些非晶合金形成液体的具体参数可参照^[280]

中由于动力学上的遍历破缺系统会处于一个局域的能量低点。晶体是处于平衡状态, 而非晶处于非平衡状态, 晶态的遍历破缺是纯粹热力学上导致的, 非晶态的遍历破缺是一个纯粹的动力学上的事件, 因为非晶的一些性质会随着时间的变化而有所改变, 即非晶存在时效。从长时间的观测来说, 非晶态会向邻近的局域能量低点演变, 所以非晶态和晶态是会有本质上的一些区别。但是在低温时, 非晶和晶体的比热存在很小的差别, 基本上是一致的。

玻璃转变另外的重要特征是随着温度的变化有非常明显的动力学特征变化。玻璃转变过程中液体动力学性能—粘度 η 随温度变化急剧变化。虽然 η 在 T_g 处没有突变, 但是令人惊讶的是从 T_m 到 T_g , 过冷液体的 η 增加了大约 13 个数量级, 但是其结构却没有无明

显变化(至少目前微结构设备还分辨不出明显的结构变化)。这种巨大的动力学性能变化的本质一直是玻璃转变研究的中心难题。最近,观察到从 T_m 到 T_g 扩散行为的变化,这间接说明在这一过程有结构或构型的变化^[261]。

非晶形成液体的粘度与温度关系符合扩展的 Arrhenius 关系: $\eta = \eta_0 \exp(E(T)/k_B T)$, 或者 VFT 公式: $\eta = C \exp(B/(T - T_0))$ 。其中 T_0 为 Vogel 温度,对应于动力学上的理想玻璃转变温度,此温度处过冷液体被认为是不可压缩的。粘度与温度关系对不同体系有很大的不同,这种多样性表明非晶形成液体动力学是多样的和复杂的。根据动力学特征 Angell 对极其复杂的玻璃形成液体进行了成功的分类^[94]。扩展的 Arrhenius 关系与动力学时间响应公式 Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) 公式 ($F(t) = \exp[-(t/\tau)^\beta]$, ($\beta < 1$)) 是等同的。即玻璃转变既伴随着十分明显的动力学特征变化,又伴随着热力学特征变化^[94]。动力学不均匀性和结构不均匀性是玻璃转变的另一个重要特征^[267,268]。

玻璃转变可能是一种临界现象。1959 年 Eyring 等人提出非晶合金比热的变化和自由体积的变化关系^[281]:

$$C_{ph} = \frac{Rv_0}{v_h} \left(\frac{\varepsilon_h}{RT} \right)^2 e^{-\varepsilon_h/RT} \quad (29)$$

其中 v_0 为原子的平均体积, v_h 为体系中一个空穴的体积, ε_h 为形成这样一个空穴所需要的能量。固体或者气体体系的总体积可以认为是由原子和空穴共同构成。根据 Eyring 模型,一般认为 $v_0/v_h \approx 5 \sim 6$, $\varepsilon_h/RT = -\ln x_{cri}$, 其中约化自由体积 x 定义为空穴体积占体系总体积的百分比,这样在 T_g 点时 x 将有一个临界值 x_{cri} 。如果我们将 $\Delta C_p = C_{ph} = 3R/2$ 代入计算,可以得到 $x_{cri} \approx 0.024$ 。这意味着,如果任何一个体系中的自由体积含量临界值达到 2.4% 时,将发生玻璃转变。有趣的是,该值与研究发现的非晶合金开始屈服时自由体积达到的临界浓度 (0.023) 非常一致^[282]。这也就意味着非晶合金的屈服和玻璃转变都可以看作是使得系统自由体积达到同一临界值时发生的流变现象,即玻璃转变和屈服都具有临界现象的特征。这说明这两者有密切的关联性。本文的后面章节将详细讨论非晶体系中的形成、形变、弛豫和稳定问题都可以归结为流动问题。非晶合金的塑性流变行为和机械失稳行为都是应力导致的玻璃转变现象,也就是说,温度和应力效应对于非晶合金的流动是等效的^[12,14,283]。Liu 和 Nagel 曾提出^[117,284]:

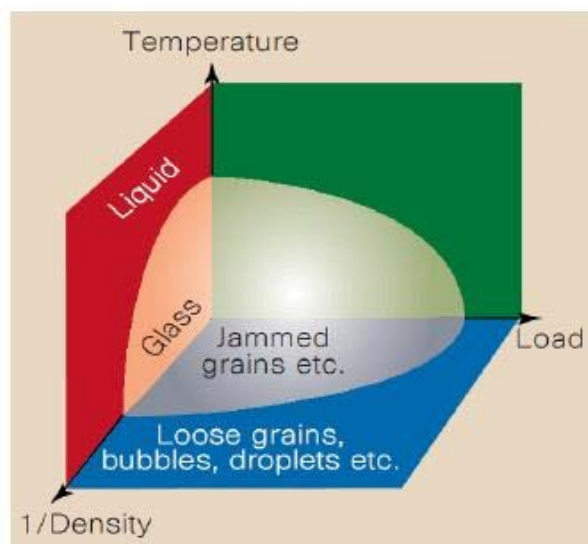


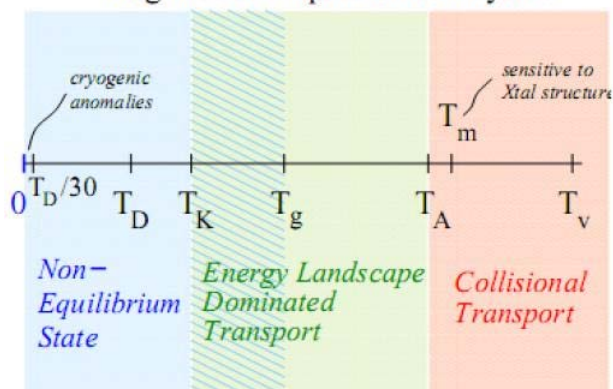
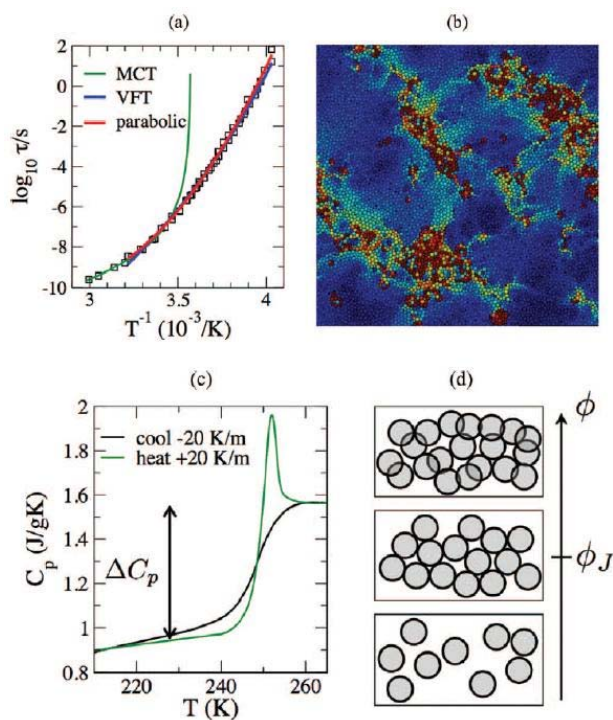
图 117. 阻塞体系的温度-应力-密度相图^[117]

对一个阻塞系统(像玻璃、颗粒、泡沫等都无序非晶体系属于是阻塞系统, 升高温度、施加应力或者降低密度三种方式都能够使体系增加自由体积, 发生流动。图 117 所示就是 Jamming 的相图^[117]。可以看出, 对于 Jamming 和玻璃转变, 温度、力和密度是等效的, 即温度、力和密度度可以导致 Jamming。但是, Jamming 和玻璃转变是不是本质完全一样的现象还争议, 是需要进一步研究的问题。

另外, 研究发现, 在非晶合金中, 玻璃转变现象和熔化失稳现象有共性。我们都知道, 熔化现象可以看作是固体发生动力学失稳的一种行为, Lindemann 早在 1910 年就提出了固体的熔化失稳理论^[285]: 当系统中原子的热振动幅度超过了原子间距的 10% 时, 熔化现象就会发生, 根据 Debye 模型, T_m 和 $M\Theta^2$ 成正比。类似的现象在合金体系发生玻璃转变时也会发生, 研究表明非晶合金原子热振动幅度超过原子间距的 6%~8% 时发生玻璃转变^[278], T_g 和 $M\Theta^2$ 成正比^[173]。因此, 可以把玻璃转变看做是类似于熔化的一种软化过程。

综上所述, 玻璃转变表现出很多复杂、多样的特征, 是复杂体系中广泛、普遍存在的一种自然现象。非晶是物质的本征态。因此, 很难建立一个完整的玻璃转变理论模型来描述玻璃转变。图 118 总结了非晶和液体在整个温区内的各个比较重要的特征温度^[286]。这些特征温度把液体分成不同的温区, 在这些温区的弛豫规律有很大的不同, 因为随着温度降低粒子的运动受到其近邻越来越多的限制。了解这些特征温度和温

Regimes of Liquid/Glass Physics

图 118. 非晶态和液态在整个温区内的不同特征温度^[286]图 119. 伴随玻璃转变的主要现象和问题^[287]

区对理解玻璃转变、弛豫、扩散和非晶的本质很重要。这个图后面还会反复提及。图 119 给出伴随玻璃转变的主要现象：(a) 粒子迅速慢下来，但是没有明显可观察到的结构变化；(b) 动力学非均匀性，图 119 (b) 是动力学不均匀性在 2 维空间的投影图；(c) 反常的热力学变化，主要是比热的跳变；(d) 和 jamming 一样温度、力和密度参量对玻璃转变是等效的。

3. 玻璃转变研究的基本思路和玻璃转变的理论模型

在介绍玻璃转变的主要特征后，我们结合几个较有影响的理论模型对玻璃转变问题的研究和发展作进一步介绍。

首先看看玻璃转变研究的基本思路。研究玻璃转变基本按照如下的 2 个思路：1、动力学研究思路：主要涉及液体中弛豫、运动行为，运动规律以及决定弛豫、运动的主要因素；2、热力学研究思路：观测液体的热力学参量（比热和熵等）的变化，研究其与液体中本质运动的关联性。

经过几十年的不懈努力，发展出一些较有影响的关于玻璃转变的理论模型，这些模型在某些温度区间内和一定条件下可以较好的解释非晶和液体的一些行为。这些模型包括：

a. 自由体积模型

自由体积理论是玻璃转变和非晶流变理论中最简单、最直观、应用最广泛的理论。其魅力在于它在概念上透彻、清晰，物理图像很清楚、合理、容易理解，数学上处理简单^[44,288]。该模型定性地预言和解释了与非晶形成、玻璃转变、形变、非晶强度、晶化等相关的很多实验结果。能够很好地解释玻璃转变附近的粘度和热熔随温度的变化关系。

自由体积模型的主要物理思想是：液体流动对应于液体结构重排，结构重排起因于液体中粒子运动，而运动的前提条件是液体中存在与粒子体积密切关联的过剩（多余）体积。作为物理中的基本规律，一旦确立现象决定于某个无维度的量，那么可乐观认为一个该现象的简单描述必然存在。认定体积是确定液体 η 的决定因素，定义一个约化体积（自由体积 v_f ， $v_f = V_f/V$ ， V_f 为过剩体积， V 为平均粒子体积），VFT 方程就可转换为一个只含单一参量 v_f 的公式。可以看出，自由体积模型非常直观，特别适用于简单非晶和液体体系，如金属液体和非晶合金等。

自由体积理论的理论基础是热力学。自由体积理论出现的比较早。Eyring H 可能是最早在研究流变时引入体积概念的人，他在 1936 年提出自由体积的概念^[289]。Turnbull 和 Cohen 发展了 Eyring 的想法，在上个世纪五、六十年代，采用自由体积参量描述玻璃转变过程中非晶物性的变化，建立了非晶流变的自由体积模型^[28]。非晶和液体的自由体积理论认为液体的物性变化是与体系的密度变化直接有关。液态

体系中体积可以简单地分为两类：一为基本单元所占有的体积，二是基本单元可以自由运动的体积。后者称为自由体积，只占系统很小的一部分体积，而且是为系统基本单元所共有的。自由体积的大小是温度和压力的函数，随着压力的增加和温度的降低而减小。液体中的自由体积是可以连续移动和随机、自由的分布。自由体积的运动不影响系统的能量。当液体冷却时，基本单元的体积和自由体积将收缩。当自由体积小在一定临界值时，体系中的基本单元将不再能够自由移动，非晶就形成了。非晶不同于液体是由于非晶态中的存在着过剩而且不能自由运动的自由体积（见图 120 (a)）。非晶中的过剩自由体积是不依赖于温度的常量，而决定于非晶形成的条件和历史。一定压力条件下，非晶形成的冷却速度越高，其自由体积越多。根据自由体积的模型，玻璃转变是自由体积微观分布的宏观表现，在液态有足够多的自由体积，因而具有流动性，随着温度的降低或者压力的增大，自由体积减少，当足够多的自由体积从体系中被挤出时，体系的原子就失去流动性，即发生了玻璃转变。而且 M. H. Cohen 和 G. S. Grest 采用渗流模型通过模拟验证了自由体积理论^[199]。模拟还表明玻璃转变是系统自由体积达到一定临界值时出现的一个现象，在玻璃转变温度以下应该存在一个非 0 K 温度点。理想条件下在该温度处液体将通过一级相变而转变成玻璃，此温度的存在支持理想相变玻璃转变存在。实验观察到的玻璃转变是具有相变特征的理想玻璃转变在实验中的表现。

之后，哈佛大学的 Spaepen F 又进一步发展了自由体积理论（图 120 (b)），在 Turnbull 工作的基础上，推导出自由体积和扩散系数 D ，粘滞系数 η 的关系^[162]。即液体的粘度随温度的变化符合方程：

$$\eta^{-1} = A \exp(-bv_m/v_f) \quad (30)$$

其中 v_m 为液体系统中基本单元的平均体积， v_f 是系统的原子平均自由体积。 v_f 是温度和压力的函数。一定压力下 v_f 可以表示为： $v_f = (T - T_0)/B$ 。Spaepen 的主要贡献是把流动性和自由体积定量的联系起来 [方程 (30)]，并且能够与实验结果相吻合。从方程 (30) 也可推出经验的 VFT 公式。根据粘度随温度变化的关系可以获得由自由体积随温度的变化关系。后来，A van den Beukel 和 J. Sietsma 根据 F. Spaepen 双空位消失模型成功地解释热分析测量中的玻璃转变和非晶弛豫现象，并能根据热分析参量定量估算自由体积随温度、压力的变化^[288,290,291]。

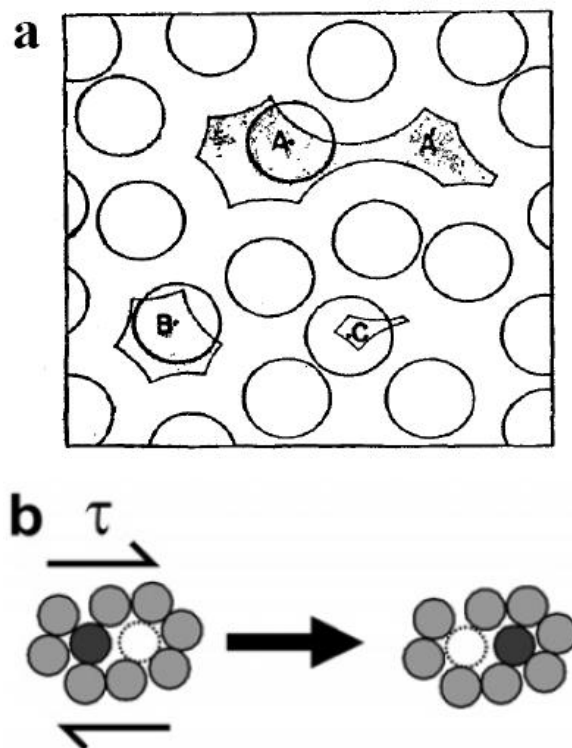


图 120. (a) 二维硬球体系自由体积模型示意图。图中阴影区 A 能扩展到新位置，代表自由体系^[44]；(b) Spaepen 的非晶合金中自由体积模型，在力的作用下原子克服势垒产生自由体积，发生流动^[162]

尽管自由体积理论在一定程度上能够解释 T_g 点附近的实验结果，但也存在一些大的问题。其唯一参量—自由体积的测量很难在实验中直接进行，而且对于弛豫的描述不够精确。有许多研究表明单一参量不能完整描述玻璃转变和非晶特征，应该选用多参量模型。自由体积模型的最大的问题是不能解释过冷液体的不均匀性、过冷液体的弛豫分裂及其微观机理。另外，尽管过剩体积对于材料科学而言简单明了，但在理论上是很难理解和确定，因为多体相互作用体系中粒子体积是无法定义的，而且体积无法表述结构涨落过程。近来，压力研究也表明，体积（密度）不是粘度唯一的函数，温度和压力同时也影响粘度。

b. 热力学统计模型 (Adam & Gibbs model)

玻璃转变的热力学统计模型是 Gibbs 等在五十年代末为理解聚合物玻璃转变提出的^[292]。该模型的基本假设是认为液体的物性与温度关系是由系统的组态熵决定的。根据热力学统计模型 Adam 和 Gibbs 提出了将过冷液体弛豫的热力学和动力学特征结合在一起

的重要公式^[292]:

$$\eta = A \exp(B/TS_c) \quad (31)$$

公式中 η 是粘度 (也可以是 τ 弛豫时间), B 为常数。由该模型可知, 趋近 T_g 时过冷液体粘度增加是因为过冷液体组态熵的降低, 实验观察到的玻璃转变就是液态熵的丢失或冻结过程。 T_0 是 T_g 的极限温度。 T_0 处液体过剩组态熵是零 (在 T_0 是否能真实发生热力学平衡玻璃转变是一个有争论的问题)。但是, Simon 通过热分析研究一些非晶形成液体和其非晶的 S_c ^[293], 发现非晶中存在一定的过剩熵 (大约为 5 电子伏特), 并且能够保持到 0 K。Simon 指出因为非晶是非热力学平衡态, 0 K 时非晶的熵不为 0 并不违反热力学第三定律。过剩熵是由于非晶形成后系统的组态重排所需要的弛豫时间大于实验时间, 从而保留在非晶中。他认为不存在有独特结构的理想非晶, 非晶的结构和性能决定于 T_g 处过冷液体的失衡状态^[293~294]。

熵反映一个系统的无序性, 能表征一个系统的无序度, 是最重要的物理概念之一。Adam 和 Gibbs 的熵模型认为结构涨落 (对应结构弛豫) 对应于液态体系的构型变化。由于结构弛豫对应的激活能随温度降低而增大, 所有假设过冷液体中粒子运动不同于正常液体, 不能独立运动, 而是粒子运动以多粒子协同运动形式出现。该模型将玻璃转变过程中结构“序”的信息和动力学联系起来, 把热力学和动力学联系起来。这是 Adam-Gibbs 模型的意义所在。

Adam 和 Gibbs 在此基础上还提出了一个重要概念—协同重排区域 (cooperatively rearranging region, CRR)。CRR 指的是不均匀的过冷液体中的不同结构区域, 这些区域内部结构单元运动具有协同性。且液体中的 CRR 尺度随温度降低而增加 (对应于 S_c 随温度降低的减小), 从而表现为结构弛豫激活能随温度降低而增大。图 121 给出 CRR 及其随温度变化的示意图^[257]。由 CRR 概念可以说明 T_g 附近过冷液体的非简单指数弛豫的原因。假设 CRR 至少存在两种状态, 那么可以预测结构弛豫时间偏离 Arrhenius 形式, 决定于除温度 T 外的一个物理量—构型熵 S_c , 形式为: $\tau = \exp[B/TS_c]$ 。如果构型熵 S_c 与相对于晶态的液体过剩熵存在线性关系, 那么根据 Kauzmann 悖论, S_c 可描述为: $S_c \approx T - T_K$ 。其中 T_K 为 Kauzmann 温度, 低于此温度, 理论上液体是不存在的。由此, 熵模型所预测的结构弛豫方程与经验的 VFT 公式形式上能够很好吻合。该模型有效地建立起过冷液体液体动力学与热力学之间的关联性。根据热力学基

shapes of rearranging regions in glasses

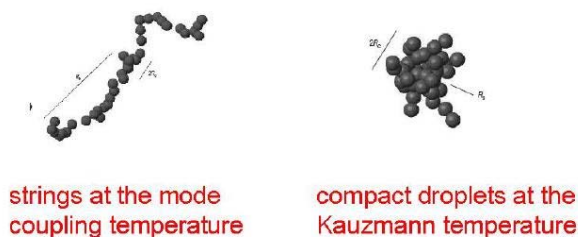


图 121. 协同重排区域 CRR 及随温度变化的示意图^[257]

本公式, 相对于晶体的液体过剩比热 ΔC_v 与液体过剩熵 (即构型熵 S_{Conf}) 存在关联: $\Delta C_v = dS_c/d \ln T$ 。动力学角度, 液体的 τ 或 η 越偏离 Arrhenius 行为, 其 S_c 随温度变化就越大, 故而 ΔC_p 就越大。根据 C. A. Angell 由液体动力学行为将液体分类为“强”和“弱”可知, 强液体的 ΔC_p 小, 而越弱液体的 ΔC_p 就越大。这一动力学和热力学关联性已在很多非晶体系中实验上获得验证。相对于自由体积模型, 熵模型中熵的热扰动能够与结构弛豫对应起来, 能预测的弛豫方程并与经验的 VFT 公式形式上很好吻合, 还能够有效地建立起过冷液体液体动力学与热力学之间的关联性。所以, 从物理内涵上熵模型要优于自由体积模型。形式上, 这两类模型是类似的, 即都能将激活能与宏观的观察联系起来。

有研究表明 Adam 和 Gibbs 公式中的 S_c 在描述强过冷液体的粘度是需要进行修正, 因为强过冷液体中存在很强的化学短程作用。这些强的化学短程作用将影响强过冷液体相对于其晶态的过剩熵 S_{ex} , 也就是强过冷液体的 S_{ex} 不再近似于 S_c , 而弱过冷液体 S_{ex} 则近似于 S_c ^[295]。热力学统计模型同自由体积模型一样不能有效解释液体弛豫分裂现象, 它的缺点还在于它不能够提供有关 CRR 尺寸大小的信息。

c. 能量势垒理论 (Energy landscape theory)

在多组元的复杂体系中能量分布 (或组态熵) $V(\sum x_i)$ 是结构组态的函数^[296,297]。 $V(\sum x_i)$ 的分布图如地貌图形 (见图 122), 在一定温度和压力下存在众多的能量极点和谷点。这些极点就像不同山脉的山峰 (势垒), 这些谷点像是地形图的山谷 (能量极小态)。能量势垒理论认为不同条件下形成的非晶态对应一定的山谷 (这是该模型英文名字的来源)。这些山谷对应的是较稳定的非晶本征态 (Inherent state,

or inherent structure)。在某个能量 E_i 时对应的本征态数目可 (称为态密度 $G(E_i)$) 用表示为:

$$G(E_i) = \exp[S_c(E_i)N] \quad (32)$$

式中 $S_c(E_i)$ 是对应同一能量的构型熵。目前要计算一个非晶体系的 $G(E_i)$ 还很困难。这些峰对应的是非晶态流动、变化的能垒或鞍点 (Energy barrier 又称 saddle point), 和非晶中的弛豫、输运特性、流变、形变密切相关。能量势垒理论能够形象描述非晶体系及玻璃转变的很多特征^[95,96,297]。

根据能量势垒理论, 一定压力下, 作为温度函数的能量势垒谱能够描述系统的动力学行为^[96]。温度改变使得体系的密度发生变化, 从而改变体系的能量状态。体系能量状态和流动势垒的变化直接对应于系统动力学性能的变化信息。图 123 显示的是一个过冷液体平均能量状态随温度变化的关系图。高温下体系的平均能量完全是温度的函数, 能够达到一个相对的平衡值, 液体中的原子可以自由扩散运动, 符合 Einstein-Stokes 关系。温度降低到一定值时 (见图 123 左图点 2), 体系将不能遍历所有能谷, 液体的各态遍历特性消失。即液体的原子运动和扩散受到其周围的原子的强烈限制, 这些液体原子不能像高温液体那样可以形成任意组态, 而是只能形成某些能量相对较低的亚稳组态, 用能垒图的观点来说就是体系只能稳定存在若干个能谷中。随着温度进一步的降低, 系统将受越来越明显的动力学效应影响, 系统可能的能量极值因为受到限制而变的越来越少。也就是随着温度降低, 系统的可能存在能谷变得越来越少, 而且越来越深越窄。在足够低的温度下系统将只能存在于某一个能谷中。随着冷却速率的降低系统存在的能谷越低, 表明体系的能量越低。这时系统结构弛豫特征将由简单的 Arrhenius 弛豫转变为超 Arrhenius 弛豫。这些分析和实验中的玻璃转变现象是一致的。另一个重要的计算结果是: 存在一个温度, 在此温度以下能谷间的势垒高度迅速增加。这个温度对应于模式耦合模型预计的交叉点温度 T_c (下面将介绍)。

能量势垒图理论可以非常清晰、形象地显示强液体和弱液体间的本质区别。如图 124 所示, 利用能量势垒理论计算机模拟表明强液体的能量势垒图存在一个大的能谷而弱液体的能量势垒图是由多个不同的大能谷组成。这意味着弱液体的微观结构和动力学非常不均匀的, 而强液体却相对均匀^[95]。近来的实验结果和计算机模拟相吻合。即发现强液体的能量势垒图相对简单, 只有若干大的能谷, 而弱液体的能量势垒图

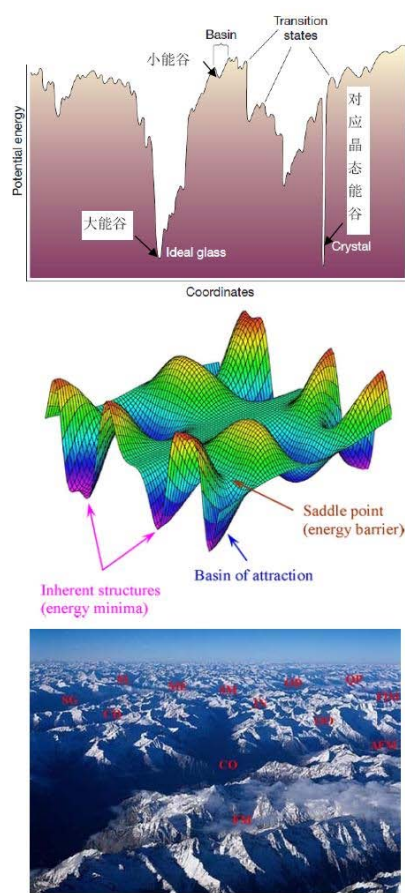


图 122. (上1-2) 能量势垒示意图^[95] (中) 3D 能量势垒示意图; (下) 和真实地形图对比。图中红色字符代表系统的一个能量极小态 (能谷)

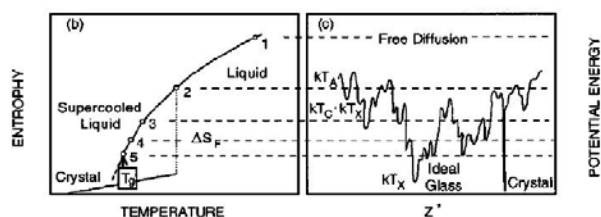


图 123. 混合体系中平均基本单元能量随温度变化图^[96]

更加复杂, 是由多个不同的大小能谷组成。

能量势垒理论还可以提供有关原子的扩散和原子振动分裂的信息^[297]。原子的扩散不仅仅与能谷有关, 更重要的是与能谷间的势垒有关。能谷与能谷间的势垒存在标度关系。这种关系不只是一个数学必然性, 而是由于真实体系中结构单元的相互作用结果。但是, 能谷与能谷间的势垒间的关系仍是不清楚的。这种关系能够解释玻璃转变领域中的一个长期争论的问题: 为何非晶形成液体的动力学特征与热力学特征存在明

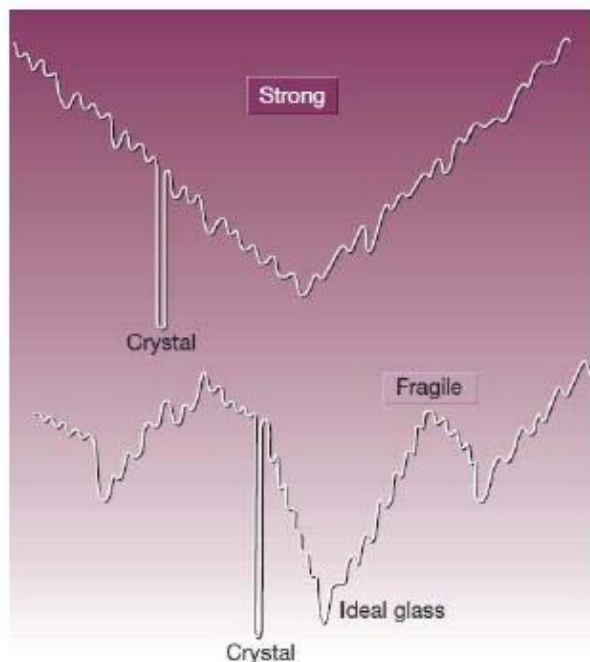


图 124. Strong 液体和 Fragile 液体的能垒图比较^[95]

显的关联。

能量势垒理论认为过冷液体中 α 和 β 弛豫行为与能量势图有关, 能形象表示 α 和 β 弛豫之间的关系以及弛豫和形变的关系^[12,14]。如图 125 所示弛豫对应于相邻大能谷间的组态跃迁或重组, 这意味着 α 弛豫需要克服大的势垒, 涉及大范围的、不可逆的原子流变; 而 β 弛豫对应的是邻近小能谷间的跃迁, 仅涉及局域的原子流变, 这类流变是可逆的。弛豫行为与能量势图关系在建立非晶流变的弹性模型中起到重要作用, 本文后面章节将更详细的介绍。遗憾的是这种解释现在还不能直接用计算机模拟。

能量势垒理论在很多领域如生物研究都被广泛使用。

能量势垒理论的缺陷是比较唯象, 还不能定性描述非晶及玻璃转变的很多问题。另外, 很难得到一个体系的准确的能量势垒, 因此很难将能量势垒和实际具体系统联系起来。相信借助于计算机不断提升的强大的计算能力, 能量势垒思想在处理玻璃转变等非晶中基本问题上将显得强劲的生命力。

d. 固体模型理论

很多玻璃转变理论都是与液体弛豫有关, 研究液体被认为是解决由液体转变成非晶的本质问题有效

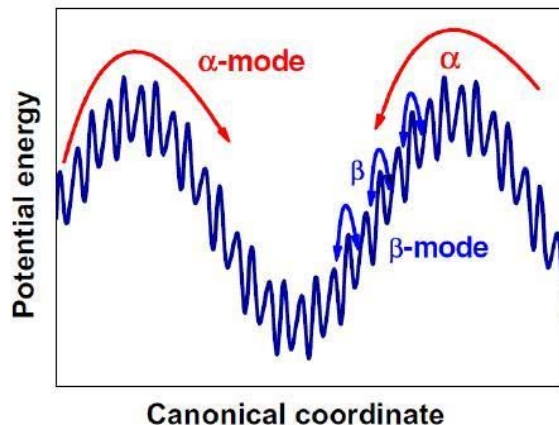


图 125. 液体中基本弛豫 α 和 β 弛豫行为与能量势图的关系^[12]

突破口。实验发现表明尽管玻璃转变温度 T_g 依赖于测量条件, 具有不确定性, 但是从玻璃转变所对应的弛豫时间来看, 玻璃转变对应的温区非常狭窄。因此, T_g 可以近似认为是玻璃的固有特征之一^[96]。研究发现无论是升温或冷却过程中, T_g 处许多现象表明玻璃转变与原子振动有关。六十年代出现的固体模型理论认为玻璃转变与原子的振动特征有关; 最近在块体非晶合金中的研究发现 T_g 与玻璃的德拜温度 (Θ_D) 存在明显的关联^[173]。

Angell^[96]指出玻璃转变类似熔化对应于最近邻键的断裂过程。德拜温度处原子的振动能是最近邻键的断裂所需的临界能量, 所以网状结构玻璃的 T_g 约等于 (Θ_D)。后来, Angell^[96]等人在蛋白质的玻璃转变研究中发现 T_g 处原子振动均方差发生突变。同样的现象在简单的液体、金属合金液体和链状结构的聚合物液体中也存在。如通过对不同非晶合金 T_g 和 (Θ_D) 对比发现 T_g 和 (Θ_D) 有很好的关联关系: $T_g \propto \Theta_D^2$ ^[173]。这种关系从目前的实验结果看对所有非晶合金体系都普遍存在。Buchenau 和 Zorn 将玻璃转变与原子位移的均方差进行了联系。类似于 Cohen-Turnbull 的临界自由体积模型, 他们发展了临界位移的模型。临界位移的模型指的是当系统原子振动均方差达到一定值时实验玻璃转变就会发生。临界位移的模型与经典的固体熔化理论—Lindemann 熔化准则类似^[12,173]。熔化现象可以可做为固体发生动力学失稳的一种行为, 早在 1910 年 Lindemann 就指出: 当系统中原子的热振动幅度超过了原子间距的 10% 时, 熔化现象就会发生。根据固体模型理论, 当系统热振动幅度超过一定限度时 (该限度于系统无关), 就会发生玻璃转变。

研究表明在非晶合金中, 当发生玻璃转变时, 此

时原子热振动幅度大概为原子间距的 6%~8%^[173]。但是, T_g 并不简单的等价于德拜温度, 因为非晶的微观结构是复杂的, 而且其结构单元内和结构单元之间存在复杂的结合方式。例如, 在 As_2S_3 和 As_2Se_3 中, 他们有着相同的结构和相近的 T_g 温度。而对于 As_2S_3 的 Θ_D 为 450 ± 50 K; As_2Se_3 的 Θ_D 为 350 ± 50 K。这样对于 As_2Se_3 , Θ_D 是低于 T_g 的。事实上, 非晶合金体系中 T_g 和 Θ^2 成正比^[12,173]:

$$T_g = aM\Theta^2 \quad (33)$$

式中 a 是常数。对非晶合金, 当温度高于 T_g 时, 它将进入过冷液相区, 这意味着原子的方均根位移与 $T/M\Theta^2$ 成正比。因此, 可以把玻璃转变看做是类似于熔化的一种软化过程。非晶合金的玻璃转变可以理解为具有金属键固体的 Lindemann 熔化^[12,173], 或者非晶固体的失稳。对于网状结构的玻璃, $T_g \sim \Theta_D$ 关系也很容易由固体模型理论来解释。固体模型理论从不同的角度帮助理解非晶的固态特征和非晶结构复杂性。但是, 固体模型理论是唯象理论, 不能解释弛豫等伴随玻璃转变的现象。

e. 模态耦合理论 (mode coupling theory, 简称MCT)

到上个世纪七十年代, 随着自由体理论、热力学统计理论和能量势理论等模型的建立, 玻璃转变问题的一个完整的理论框架好像已经建立起来。在很多乐观的人看起来, 接下来的工作只有对这些理论和模型更加细致性的修补和验证了。然而很快新的实验发现对这些模型和理论提出挑战。最先反映出玻璃转变理论远未完整的是过冷液体弛豫分裂的发现 (见图 100)。研究发现, 随着温度的降低过冷液体弛豫由单一的 α 弛豫在温度 T_c 处 (液体的交叉温度) 分裂成 α 弛豫和 β 弛豫。 α 弛豫称为慢弛豫, 表现为非 Arrhenius 弛豫行为并且消失于 T_g 点; 而 β 弛豫是 Arrhenius 弛豫行为, 在非晶态中也存在。温度 T_c 附近通常称为交叉区。弛豫分裂是在聚合物液体中首先发现的。现已发现过冷液体的弛豫分裂是弱液体的一个普遍特征, 在非晶合金中也观察到。上述这些传统的玻璃转变理论完全无法解释弛豫分裂现象^[95,96]。

上个世纪八十年代, Götze等^[298]提出的模态耦合理论 (mode coupling theory) 能够准确地描述 T_g 点以上高温液体的弛豫, 并且能够预言 T_c 点的存在。作为简单液体的密度-扰动动力学理论, 模态耦合理论最先是用来处理壳效应 (cage effect)^[11]。壳效应是

液体区别于粘稠气体的基本特征。当温度降低促使液体密度增加, 每个基本单元 (体系中原子或粒子) 逐渐受限于由其周围基本单元组成的瞬时壳内。这些壳是一个自洽结构, 组成壳的基本单元和受限的基本单元是完全等价的。壳上的基本单元又被其周围基本单元组成的壳包裹着 (这等效于在人口稠密的城市每个人的行为都要受到周围其他人的限制, 同时也对周围人产生限制)。自洽壳意味着系统的基本单元存在两种运动: 一、壳内基本单元的振动; 一是基本单元跃离壳的运动 (类似扩散运动)。模态耦合理论起源于全同亚系统在一个相空间中的动力学相点分布。动力学相点分布中的动力学变量 $A(t)$ 能够描述自洽结构壳系统中的这两种运动。通常 $A(t)$ 表示成归一化密度-密度关联函数: $A(t) = \phi_k(t) \equiv \langle \rho_k^{cc} \rho_k(t) \rangle / \langle |\rho_k|^2 \rangle$ 。其中 $\langle |\rho_k|^2 \rangle = S(k)$, $S(k)$ 为对应于散射矢量 k 的结构因子。 $A(t)$ 的通常求解公式为:

$$dA(t)/dt = if_0A(t) - \int \gamma(t')A(t-t')dt' + R(t) \quad (34)$$

其中 f_0 是个常数。根据扰动-耗散理论可以将公式 γ 同 R 联系起来: $\gamma(\omega) = \langle A^2(0) \rangle \int_0^\infty dt e^{-i\omega t} R^2(t) \propto R^2(\omega)$ 。如果能进一步知道 γ 与 A 的关系, A 就可以求解。Goetze 假设 $\gamma[A] = c_1A + c_2A^2$, 从而实现了对于 A 的求解^[298]。将 γ 表示为 A 的形式称为模态耦合。模态耦合意味着 γ 是受 A 自身非线性控制。

理想模态耦合理论的重要性在于它可以详尽预言 T_c 温度以上过冷液体的弛豫。理论中的中间散射函数 F 与实验观测的密度扰动衰减过程完全一致^[298]。根据理想模态耦合理论, F 的衰变符合下列过程 (如图 126 所示): (1) 先根据 $F = f + At^{-a}$ 趋近一个平台; (2) 接着根据 $F = f - Bt^{-b}$ 偏离平台; (3) 最后长时间的弛豫符合 KWW 方程。其中 A, B, a 和 b 是常数。模态耦合理论能预言和解释很多玻璃转变以及弛豫的特征, 并与实验观察符合。因此, 理想模态耦合理论的出现之初被认为是描述玻璃转变最有用的理论。但是, 理想模态耦合理论预言液体的结构在 T_c 处将被限定或者冻结。该理论给出的是数学上的奇点温度 T_c , 虽然在物理上 T_c 有比较清晰的定义, 即在该温度点以下壳效应生效, 但是 T_c 并不是一般的实验得到玻璃转变温度 T_g , 因为 T_c 点高于 T_g , T_c 点以下液体仍是过冷液态, 仍是各态历经状态, 即在该温度点液体还没有被冻结成非晶固体。这种纯的动力学转变与实验结果不符, 这是 MCT 的问题和缺陷。图 127 非常清楚的给出液体能量势垒图, MCT 图以

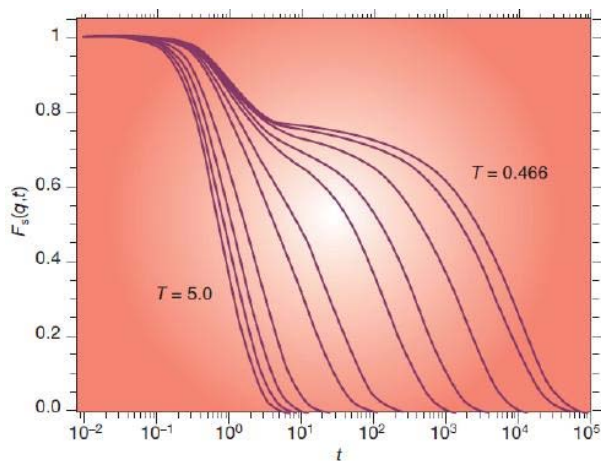


图 126. 中间散射函数 F 与实验观测的密度扰动随时间 t 的衰减过程. 图中 q 是波矢^[95]

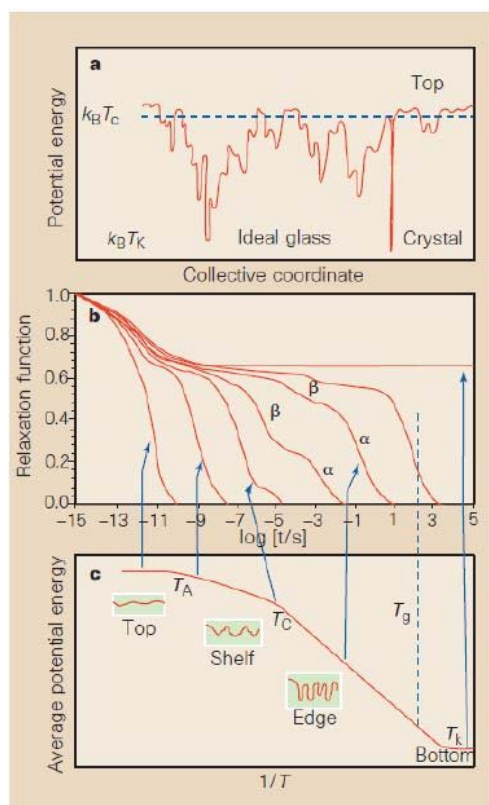


图 127. 液体能量势垒图, MCT 图以及液体中粒子平均势能随温度变化图在不同特征温度的对应关系^[299]

及液体中粒子平均势能随温度变化图在不同特征温度的对应关系^[299]。

现在的模式耦合理论进行了修正, 例如加入“跳跃”或激活运动来补充了弛豫机制。拓展的模式耦合理论能够表述 T_c 以下液体各态历经的事实, 避免了 T_c 温度点处奇异的出现。 T_c 温度点奇异的另一种

解释是: 认为过冷液体可以转变为一种合适的短程结构。这种结构的过冷液体是各态历经的, 但是该结构有别于晶态结构。因此, 可以认为在 $< T_c$ 温度点时液体的微观结构将发生变化, 但是各态历经没有破坏。这与计算机模拟发现简单的 Lennard-Jones 深过冷液体的短程结构是二十面体结构是一致的。这种结构尽管不存在空间平移性, 但在能量上很稳定, 是适宜结构密排方式的。为避免温度点奇异, 在 T_c 温度点以下就会出现两个长度标度。两者都大于液体基本单元的尺度。一个是临界相关尺寸, 它决定无阻挠下的密度起伏; 另一个是具有各态历经的短程结构尺寸。通过引入多个参量使得改进的 MCT 理论与实验结果符合的很好, 但是问题的解决变得复杂化。另外, 模式耦合理论不能处理大于系统中壳尺寸的特征长度, 而 T_g 点附近液体中相关尺寸大于系统中壳尺寸。因此对这种改进的 MCT 理论也有缺陷, 目前 MCT 理论仍在发展过程中。

除了以上关于玻璃转变的主要模型和理论, 还有很多关于玻璃转变的理论模型, 如一级随机相变理论 (Random first-order transition Theory)、两序参量模型 (Two order parameter model)^[300] 等等。所有这些理论模型对于我们理解玻璃转变的本质都起到了一定的帮助, 几乎都有其合理性, 各有优缺点, 都能在某些温度区间内较好的解释非晶、液体及玻璃转变中的一些行为和现象。然而它们都只能够对玻璃转变中的部分行为进行解释。如自由体积理论一般适用于 T_g 点以下及 T_g 点附近, 熵理论一般适用于 T_m 点以下到 T_g 点附近, 而模合理论则适用于温度在 T_A 点或者 T_m 点等高温区域。所以, 这些理论和模型都无法获得广泛的认可与应用。另外, 关于是否存在统一的关于玻璃转变的理论框架也一直有争议。

总之, 关于过冷液体、非晶本质以及玻璃转变还有很多问题还缺乏深入的认识。比如 α/β 弛豫分裂的物理机制及结构原因; 非晶形成液体存在脆性分布的物理原因; Slow-down 的物理机制; 玻璃转变的驱动力是什么? 如何表征、描述玻璃转变现象? 是否存在结构非均匀性; 玻危机在其它玻璃转变类型 (如自旋玻璃) 中并不存在的原因; 玻色峰的本质; 弛豫时间是扩展指数形式的物理原因以及与微观不均匀动力学的关系等等。所以, P. W. Anderson 曾多次在《Science》杂志撰文强调非晶本质和玻璃转变研究的重要性, 把非晶玻璃的本质问题提升到凝聚态物理的前沿^[30], 称其是凝聚态物理中最深、最有趣的问题。2005 年 7 月出版的《Science》周刊上, 玻璃转变和玻璃的本质被

列入 125 个主要科学问题之一^[301]。相信有无限的求知欲的人类终将能够解决玻璃转变、非晶本质问题。这些问题的解决一方面将推动基础物理理论发展、新概念、新研究思路的产生,同时也必将为制备出更多优质非晶材料、对理解很多自然灾害的起因、食物和药品的研制、甚至一些社会问题的解决(如交通堵塞)提供理论基础和支持。

C. 非晶态本质的讨论

1. 非晶的本质(玻璃的本质)

人的生活离不了非晶玻璃。每天起床,我们对着镜子刷牙、漱口和洗脸都离不开玻璃镜子。走在街上,触目的都是玻璃:商店的橱窗,餐厅、精品店、时装店的大门;办公楼、旅馆、购物中心和商业大厦在四壁与天花板更是镶满镜子。玻璃与人们的生活融合无间、息息相关。玻璃,就像大自然的山石草木一样理所当然,从未有人怀疑过它的存在价值。但是,什么是非晶或玻璃?虽然很多非晶玻璃是透明固体,虽然非晶玻璃材料已被人类广泛使用了几千年,要看透非晶玻璃本质这个问题目前还是很难。玻璃是最透明,又是最难“看穿”(理解)的固体物质,非晶玻璃是最美也是最难理解的材料之一。非晶或玻璃的本质是什么是前辈留给我们的难题!目前的知识告诉我们,非晶的母相是液体。非晶的结构单元是分子或原子,具有液体的长程无序结构特征,但是在实验观测时间范围内看它是固体,有具有固体的刚性特征。从原子尺度上看,非晶很像液体,但组成无定形态固体的粒子混杂挤塞在一起,从而使宏观组织结构表现出几乎完全停滞、静止的状态。初期的研究使得人们相信非晶是冻结的液体(比如 Tamman 认为非晶是过冷的液体),是弛豫极其缓慢的液体($\eta > 10^{13}$ Pa s)。一个著名关于非晶玻璃是过冷液体的说法是:欧洲中世纪大教堂里的古老的窗户玻璃底部厚而顶上薄。这个现象被认为是教堂的玻璃中的分子发生缓慢流动造成的,这就是传说的玻璃实际上是液体的证据。很多非晶态物理学家如 Nagel, Ediger 等都对玻璃是液体提出了质疑^[302]。他们认为非晶实际上既不是过冷液体,也不是如晶体一样的具有固定结构的固体。他们认为非晶结构不像晶体那样有序,因为它没有凝固(晶化),但要比液体有序。非晶在接近玻璃转变温度时,其内部的原子或分子移动越快;离玻璃转变点越远,分子移动越慢且看起来更接近固态。他们认为非晶态是一种介于液态和固态之间的一种状态(所谓物质的第四种状态)。玻璃

类似液体的性能不足以解释为什么窗户玻璃底端厚,因为玻璃中的原子运动太慢,在低于玻璃转变温度点,非晶态中分子的运动已减慢到近乎停止,即使几百年的时间的原子运动也不会引起明显的变化。Ediger 曾估算表明:在室温条件下,教堂中的玻璃(中的分子)要重排和流动,并显露熔化迹象,要花的时间比宇宙存在的时间还要长^[302]。他因此得出结论古老的欧洲玻璃在一端更厚的原,可能是和古代玻璃工匠的制作平板玻璃技术有关,而不是传说中的缓慢流动造成的。当时工艺得到的这些玻璃板可能还很不平整,并且安装窗户的工人们由于某个原因愿意把厚的一侧放到下面,这使它们看起来发生从上到下的流动了。教堂的窗户玻璃底端厚并不意味着玻璃真的是液体。

非晶具有“矛盾”和多样的属性。它是亚稳的材料,但具有无与伦比的稳定性,科学家甚至在考虑用天然非晶材料来长时间(以万年计)封存核废料^[50];非晶是结构无序材料,但是近年来发现非晶中存在微观尺度结构有序性;想到玻璃,人们自然地会将非晶和脆性联系起来,但是最近的工作证明某些非晶合金是目前发现的韧性最强的材料;尽管一些非晶态物质看起来更像固体,但它们在受迫情况下确实拥有流动性;非晶既有固体的特性,又有液体的性质,但它既不是固体也不是液体。所以长期以来,非晶态的本质和流动的根源是科学界的一大挑战。人们到现在只能部分理解非晶态的这些“矛盾”和多样的属性。

人们曾经认为只有少数特殊的液体可以形成非晶和玻璃,现在已经普遍认识到非晶态是凝聚态物质的一种共性,形成非晶态是凝聚态物质的普遍性质(the amorphous state is a universal property of condensed matter)^[10]。玻璃转变也是液体普适的性质,各类液体只要具备合适的冷却速率,都会通过玻璃转变被冻结成非晶态。Kauzmann 发现液体的无限过冷将导致熵危机,违反热力学第三定律^[275]。如图 128 所示,液体不能无限过冷,否则体系的熵会和其同成分的晶体一样,甚至更低,甚至趋向于 0,违反热力学第三定律。所以,按照物理的观点,液体在过冷过程中必须通过玻璃转变,产生一种新的状态—非晶态(或称玻璃态),才能避免熵危机。物理上可以认为非晶态是液体避免熵危机、遵循热力学定律的必然产物。

经过几十年的研究,现在逐渐普遍接受非晶是完全不同于气态、液态和晶体固态的第四种常规物质形态。图 129 给出常规状态下气体、液态、非晶态和固态的示意相图。非晶态作为第四种常规物质形态在结构、性质、性能、相变、动力学和热力学度有其特殊的

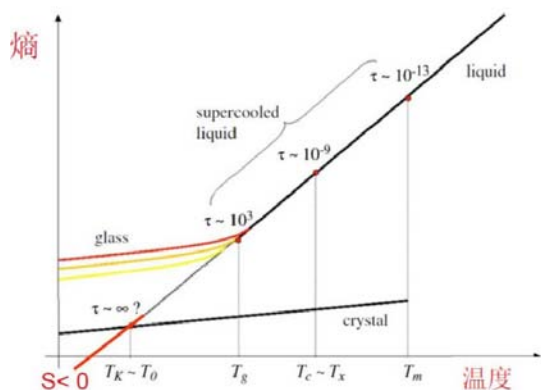


图 128. 液体不能无限过冷, 否则体系的熵会和其同成分的晶体一样, 甚至更低, 甚至趋向于 0, 这是违反热力学第三定律^[294]

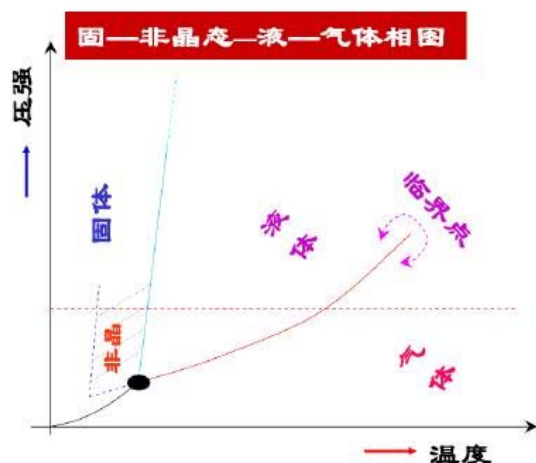


图 129. 常规状态下四种物质状态: 气体、液态、非晶态和固态的示意相图

规律。但是, 相比晶态固体, 关于非晶态的本质、特征, 及其物理和材料学科的研究还处在发展的初期。

2. 存在理想非晶态 (或玻璃态) 吗?

什么是理想非晶态? 前面提到理想玻璃转变温度 T_K , 在该温度处非晶态的熵将等于其晶体的熵, T_K 是该液体体系最低的玻璃转变温度点, 在温度 T_K 处发生的玻璃化转变是热力学上的理想玻璃转变点, 得到的非晶是过冷液体的基态。这时得到的非晶态可谓理想非晶态。理论上可以预计, 对于同一成分的理想非晶态, 其密度最高; 结构是完全均匀的 (不同于一般非晶态的本征结构不均匀), 没有潜在的流变单元; 其强度接近理想强度, 弹性极限很大, 弹性模量高, 是理想的脆性; 理想非晶没有声子软化行

为, 玻色峰可能不明显; T_g 和强度线性关联关系对理想非晶失效 (因为其 $T_g \rightarrow T_K$, 达到最低, 但是强度达到最高)。理想非晶的形成能力应该是趋向无穷大, 这样它才能以趋向无穷小的冷却速率形成非晶。理想非晶应该超稳定 (Ultrastable) 等等。总之, 理想态非晶应该具有很多极限性能和特性, 采用各种方式制备趋向理想非晶态的非晶具有重要意义。

能够实验制备出理想非晶态吗? 获得理想非晶态是目前非晶态物理领域的研究目标之一。因为能在实验上证实存在 T_K 点或者得到理想非晶态对澄清非晶态的物理本质很重要, 同时可能得到性能奇特的新材料。近几年, Ediger 组采用慢速沉积高分子非晶膜的方法制备得到接近理想非晶态的、超稳定的非晶膜, 这种超稳定的非晶膜如果利用低温退火弛豫的方法需要几万年才能得到^[272~274], 这些超稳定非晶膜表现出优异的物理性能。有人认为用球磨方法获得的非晶合金能接近理想非晶态^[271]。另外, 通过对形成能力很强的非晶合金长时间退火也可能使非晶趋向理想非晶态, 但是退火的时间至少需要几百年^[302]。最近报道通过沉积纳米级薄膜, 可以得到超稳定的非晶态, 接近理想非晶态的能量态^[272~274], 这是因为纳米非晶膜的表面原子具有比体扩散快 10^6 倍^[274], 可以使得非晶在较短时间内弛豫到稳定的低能态, 这类接近理想非晶态的玻璃转变温度大约为 $0.85T_g$ ^[273]。

但是, Simon 通过热分析一些非晶形成液体和其非晶的过剩熵 S_c ^[293] 发现非晶在 0 K 仍能保持存在一定的 S_c , 并且指出因为非晶是非热力学平衡态, 0 K 时非晶的熵不为 0 并不违反热力学第三定律。过剩熵是由于非晶形成后系统的组态重排所需要的弛豫时间大于实验时间, 从而保留在非晶中。这意味着不存在有独特结构的理想非晶, 非晶的结构和性能决定于 T_g 处过冷液体的失衡状态。

至今仍然没有非常确切的实验证据证明已经得到了理想非晶态。是否存在或是能否得到理想非晶态长期来一直争论不休; 是否存在 T_K 点, T_K 是否有物理意义, 也一直是争论的焦点。这是因为目前实验上也无法直接观测到理想玻璃转变, 因为这需要极其缓慢的冷却速率。

3. 玻璃转变的普适性和研究意义

玻璃转变是液体普适的性质, 各类液体只要具备合适的冷却速率, 都会通过玻璃转变被冻结成非晶态。尽管到目前为止人们还不能真正地理解玻璃转变

本质,但是人们很早就利用和应用玻璃转变来为生活或生产服务。下面讲几个和玻璃转变相关的故事和举例说明很多领域都广泛利用玻璃转变的原理.这些例子或许可以生动地说明玻璃转变的研究的重要意义和作用。

玻璃转变是各种玻璃制造中几乎都涉及到的一个不可缺少的过程,包括非晶合金的制备,高分子塑料的制备,橡胶的合成,各种氧化物玻璃的制备工艺都离不开玻璃转变过程。印第安人早在 2500 年前就知道把白色的橡胶树乳汁涂在脚上,利用玻璃转变来制备橡胶靴子^[51]。玻璃转变在非晶玻璃材料制备方面的应用在前面章节曾详述。

玻璃转变机理的研究也是统计物理发展的前沿学科。玻璃转变问题从本质讲是一个典型的强关联体系,牵涉到液体流变单元间强关联相互作用,并且相互作用的耦合强度随温度有明显变化。如何认识由此强关联相互作用导致的液体和固体之间的转变,具有极大的挑战,是目前理论凝聚态物理的一个空白。玻璃转变问题的认识和研究,对于推动从材料科学到生命科学都具有深远的意义。

玻璃化转变过程是凝聚的重要途径,涉及到自然界的很多现象,给有生命的与无生命的物质带来许多奇妙的现象和结果。例如生活在海洋和沙漠里的缓步动物门动物,它们可以在非常恶劣(高压,干燥、低温)的环境下生存,并因此被认为是生命力最强的动物,其实就是借助玻璃态的保护作用。当低温和干燥来临时,缓步动物就会进入潜生状态—即使自己进入玻璃态而保护自身组织不受伤害。而当外界条件改善后,它们又可以重新恢复活力。图 130 是北极的一种树蛙,这种树蛙在北极冬天来临时,会通过脱水提高自身血液血糖的浓度,即增加体液的粘滞系数(如图中树蛙血液相图示意图所示),这样低温来临,树蛙能通过玻璃转变使自己进入玻璃态来保护自身组织和器官不受伤害。在整个冬天树蛙血液凝固,心脏和呼吸都停止!等到第二年春天气温回升,树蛙奇迹般地通过吸收雨水,实现玻璃态到液态的转变来恢复生命活力!类似的动物和植物不少。

研究人员们尝试着用类似的方法来长期保存生物体、食物、血液、药品等。日本茶特别绿(如图 131 所示),这种茶之所以能保持鲜艳的绿色,是因为利用玻璃转变的原理制备而成,该方法不是用传统的高温炒茶,而是用速冻法给茶叶脱水,这样可以保持茶叶的新鲜和色泽。速冻食品也是利用玻璃转变的原理。对于生物体,蛋白质结晶就意味着死亡。速冻可以避免

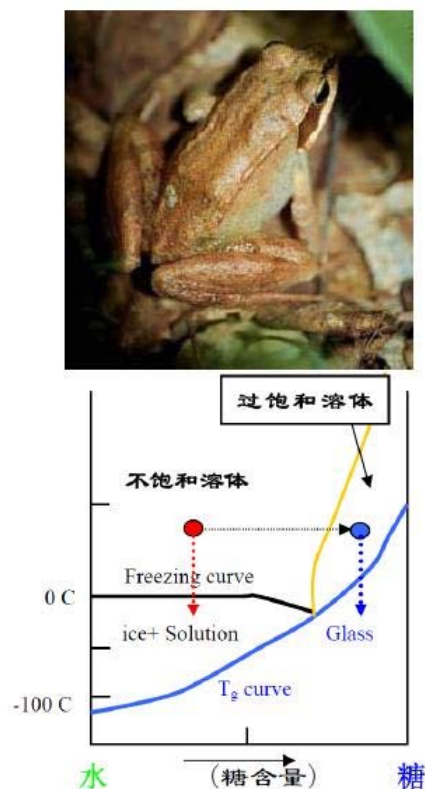


图 130. 北极的一种树蛙,这种树蛙在北极冬季会通过玻璃化来在严酷环境中保护生命。下图是树蛙血液相图示意图

蛋白质结晶和食物内细胞死亡,从而实现保鲜。在食品工业,制药等领域广泛利用玻璃转变的原理。速冻食品工艺与我们制备非晶合金很相似。速冻食品(如速冻水饺,通常为 30 分钟内冷却到 -18°C 即速冻好)采取的就是快速冷冻过程。它快速地把食物温度降低到远远低于水的凝固点,由于降温速度很快,细胞中的水在零度的时候并没有结冰,而是变成过冷水。等到温度远远低于零度的时候,大量的水同时结冰,这样形成的冰没有“冰晶”,而是非晶结构。这样的结构对细胞的破坏比较小,细胞破裂率低,从而可以保持食物被冻前的状态。实际上玻璃转变广泛应用于食品加工和制药。比如我们常吃的汤包的制作就是利用玻璃转变把“汤水”凝固成胶体(非晶态),俗称“肉皮冻”,然后再包到包包子里,加热后,肉皮冻就变成汤包里的汤了。用机器生产巧克力,需要精确了解巧克力在什么温度下是流动的和在什么温度下硬结(玻璃转变)。很多药物在结晶态很难被我们身体吸收,因而需要服用大剂量,如果药物被制成非晶态,它在我们身体内的溶解率会成倍提高,这样会大大减少用药量、提高用药的效率,减少药的副作用。

利用常规的血液采集和保存手段,血液一般最多



图 131. 利用玻璃转变的原理制备的绿茶可以保持茶叶的新鲜色泽

只能保存 5 周，血液短暂的保存期限，使得血库的库存量与用血量之间一直存在着矛盾。医学上正在尝试用玻璃转变实现血液的玻璃固化，这样可以长期保存血液，以备不时之需。进行试管婴儿时产生的“备选胚胎”绝大多数被冷冻起来。像玻璃一样透明清澈的冷冻胚胎，就是采用玻璃转变方法实现的“玻璃化”冷冻。这种方法降温速度快，对胚胎影响小。保存剩余胚胎的作用在于，万一患者首次怀孕失败，可以将冷冻胚胎解冻后再次进行胚胎移植，避免其反复接受促排卵治疗，也节省了医疗费用，还可使用保存下来的胚胎再次生育。据统计大约有 1/4 试管婴儿用的是解冻胚胎。在零下 196°C 的情况下，胚胎的代谢几乎处于静止状态。玻璃化冻存的胚胎和卵子理论上能保存十年。传统的慢速冷冻胚胎的复苏率只有 70%，而玻璃化冷冻复苏概率达到了 90% 以上。胚胎解冻后就能移植进母体发育。这类例子很多，生活和生产中玻璃转变现象很普遍。物理所每年的开放日向公众展示的金鱼冷冻后复活，鲜花速冻保鲜，给参观者留下深刻的印象。其实利用的就是玻璃转变原理。

玻璃是地质和古生物研究的化石！非晶玻璃可以把千百百万年前某个时空场景凝固下来，并以其无与伦比的稳定性保存至今！即非晶化能实现千百百万年前时空的凝固！图 132 是一组琥珀照片，琥珀是典型的非晶态物质（一种非晶糖，可以长期封存蛋白质），它非常稳定。在琥珀形成过程中，把远古时代的动植物封存于其中，由于非晶糖对蛋白质等生命物质的良好保存作用，可以把千百百万年前的生物及其当时的动态完



图 132. 非晶态琥珀封存的远古动植物

好的保存下来。这样就把千百百万年前的某个时空场景凝固住，并以其无与伦比的稳定性保存至今。为当今了解古生物、远古时代的气候环境等提供重要的证据和化石。这样的例子还很多。恐龙曾统治地球长达数千万年，但在 6500 万年前突然灭绝！玻璃研究为解开恐龙灭绝之谜提供了帮助。最近英国科学家在印度德干火山岩（即玄武岩）中发掘出玻璃的痕迹（见图 133），这些玻璃是在当时火山爆发形成德干山脉时产生的，玻璃中“凝固”住当时的大气成分。这使得英国研究小组能够对最初火山爆发时的气体成分进行分析。分析估算发现，当时火山喷发中喷涌到大气中的硫，Cl 导致了大范围的物种包括恐龙灭绝^[303]，从一个侧面证明火山爆发是恐龙灭绝的原因^[303]。科学家还从宇航员从月球带回的土壤样品中发现的微米级玻璃小球。这些玻璃球是几千百万年前月球火山爆发时形成的。高温火山熔岩混入当时月球表面上的土壤被迅速冷却成玻璃小球（图 134），这使得当时土壤中的成分和物质得以保存至今。最近，通过对月球火山玻璃球分析研究发现，这些玻璃球中含有水分子。这有力证明了月球曾大量存在水！^[304]地质学家为了预测山体崩塌和泥石流的发生，需要探讨岩石和泥土的流变和失稳规律等等。化妆品生产、石油产品和高分子材料等都需要研究和了解流变和玻璃转变的知识。形形色色的新兴工业和研究领域需要大量熟悉流变和玻璃转变学的人才。从这些例子不难看出研究非晶和玻璃转变的实际和科学意义。

VI. 非晶的流变及弹性模型

这部分将具体介绍非晶金属玻璃这类最简单的非晶态物质的玻璃转变、形变以及它们的结构根源的研究进展。研究表明在非晶合金中，玻璃转变、在受

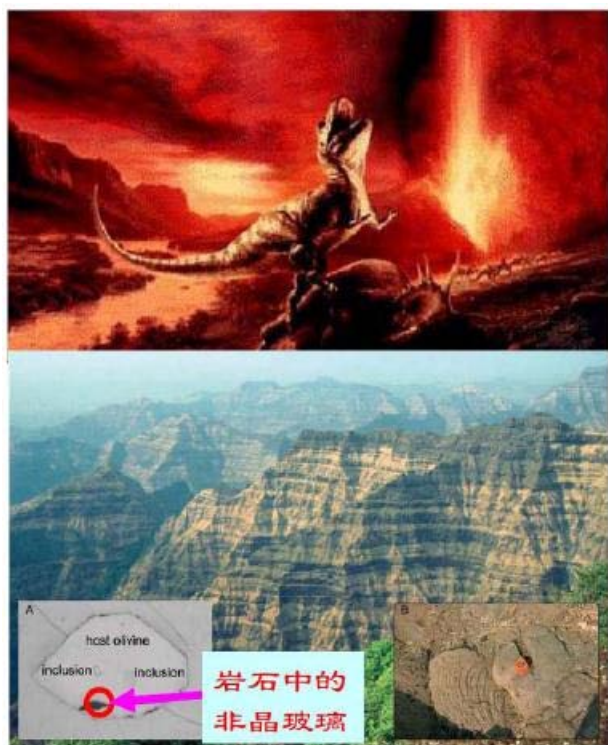


图 133. 印度德干火山岩中发掘出玻璃的痕迹为恐龙灭绝之谜提供证据^[303]



图 134. (上) 月球表面的土壤; (下) 在月球土壤中发现的微米级含水的玻璃小球^[304]

迫条件下的形变这两个基本科学问题表面上看似完全不同的过程,但实际上它们都是非晶合金对外加能量(温度和力)的反应,本质上没有不同,都是外加能量造成的固体非晶态和液态之间的转变,只是发生转变的区域的尺度不同而已。外力作用导致的非晶和液态之间的转变发生在纳米尺度的局域带或剪切带中,而温度可以造成整个体系中非晶和液态之间的转变。非晶合金中的玻璃转变、形变这些基本问题都可以归结为流变现象,只是流变的时间尺度和空间尺度不同而已。在此基础上,关于形变和玻璃转变的流变模型—弹性模型能给出非晶合金中流变的统一解释^[12]。该模型为研究、认识非晶合金领域的重要科学问题,探索新型非晶合金材料提供了新的观点和理论。本章还介绍非晶中原子的流变规律以及非晶合金中形变和玻璃转变的结构起源。这被归结于非晶中的结构非均匀性和流变单元(Flow units)的存在。关于流变单元的定义、探索和表征的工作是目前非晶物理领域的前沿课题,仍在进行中。需要说明的是,这部分内容是最新的研究进展和观点,有待更多实验和时间的检验。

这部分的基本问题是:非晶合金中原子在外力或者温度作用下是如何流变的?非晶中原子流变的物理本质是什么?非晶中原子的流变能否用简单的物理量来描述?非晶合金中存在类似位错那样的“缺陷”即流变单元吗?流变单元的结构特征、所需的激活能量、分布?流变单元和形变、玻璃转变、弛豫以及性能的关系?

A. 非晶合金中原子在受迫条件下的流变

非晶态物质包括非晶合金通常情况下看起来和其它固体没有任何区别,但它们在受迫情况下,比如受热、受力情况下,其原子流变方式和规律完全不同于晶体固体。非晶物质和体系在受迫条件下的流变规律不但对于新型非晶材料的研制、服役和性能优化非常重要,而且能为工程安全性评估以及自然灾害预测和预防等国家重大需求提供理论支持。我国是地质灾害多发的国家,每年因雪崩、山体滑坡、泥石流和地质沉陷等等造成大量的物质损失和人员伤亡。因此地质灾害的形成机理相关研究非常重要。大部分地质灾害的主要特征是发生的位置的不确定性和时间上的突发性,其物理本质对应的是非晶体系的失稳现象(如图 135~136 所示)。因此,系统研究非晶体系的结构、流变规律和失稳机制,是理解和预防这一类地质灾害的基础。另外,在我国已有和正在规划建设的水利水

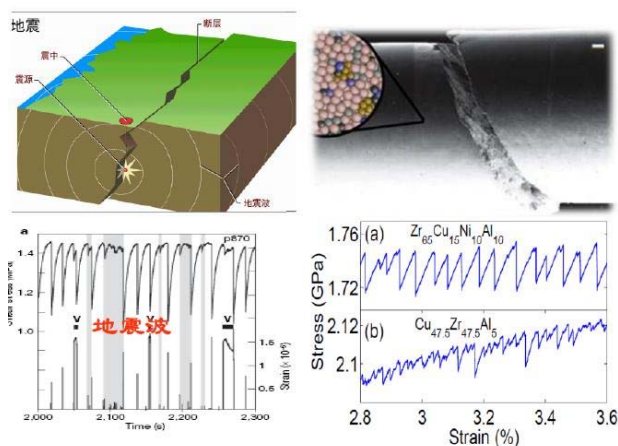


图 135. 地震断层、地震波和非晶合金断裂、断裂的锯齿波的比较, 二者有明显的类似性

电工程中, 由块石和颗粒堆积而成的堆石坝因造价便宜和易于建设是现有优选的坝型。该类坝体需要承受自然界长期, 巨大的压力和扰动, 如何保证工程的稳定性和安全性, 提高设计和建设质量是一个亟待解决的重大问题。这方面目前主要依靠工程上积累的经验。实际上, 这些问题涉及到非晶体系的形变机理与控制, 静态和动态力学响应, 短期和长期的弛豫行为。只有深入了解宏观非晶体系相关基本规律, 才能为大型工程的高效率、高质量和安全施工运行提供指导。

非晶中流动性的研究是非晶物理中的重要方向。典型、最简单的原子非晶体系—非晶合金是研究非晶中基本流变单元和失稳的模型体系, 特别是近年来具有力学性能迥异的不同大块状非晶合金体系的发现, 为非晶体系受迫条件下流变的微观机制、失稳提供了机遇, 非晶固体形变和断裂研究得到快速发展。下面重点介绍非晶合金在温度和受力条件下流变及规律、关联性、流变单元等研究的进展。

1. 非晶合金中原子在温度下的流变—液体 $\leftrightarrow$ 非晶转变

液体和非晶之间的转变即玻璃转变, 也就是随着温度的变化体系大部分原子流动和不流动 (实验观察的时间范围内) 之间的转变。所以, 快速降温时, 过冷液体中原子位移运动 (translational motions) 被冻结, 从而转变成非晶态; 对于非晶态, 当温度升高, 非晶中原子被逐渐解冻, 转变成液态。用弛豫的概念可以很好的反映玻璃转变过程体系粒子的动力学的变化。绝大多数玻璃转变研究是通过弛豫的研究来认识液体 $\leftrightarrow$ 非晶转变即玻璃转变的。非晶及过冷液体中的主要弛豫有 α 和 β 弛豫 2 种模式。 α 弛豫是体系

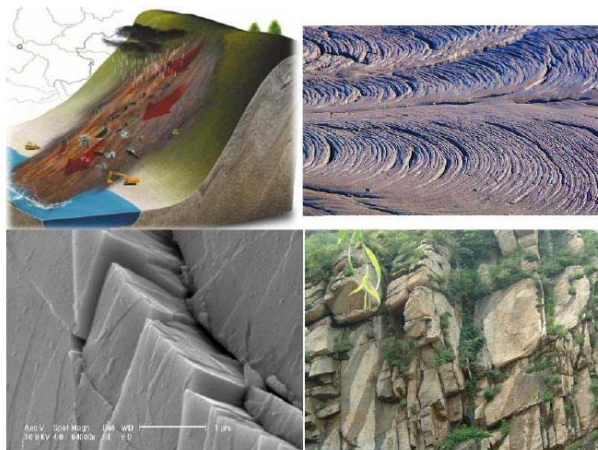


图 136. 泥石流发生示意图、山体的滑移层和非晶合金剪切带的比较, 二者有明显的类似性

多数粒子大尺度的运动, 主要存在于过冷液体中 (如图 137 所示)。经过玻璃转变, α 弛豫或者大规模粒子的平移运动在非晶态被冻结, 所以 α 弛豫的冻结或解冻对应于玻璃转变。但是, 在非晶态仍有不同的运动形式存在。图 138 是模拟的液体和非晶态之间的转变示意图。可以看到突然的冻结导致非晶结构的不均匀性^[305], 即存在一些微纳米区域 (又称为非晶中的类液区域 Liquid-like sites) 没有被完全冻结住。这种非均匀结构和动力学的不均匀性被认为是非晶本征的特性^[305]。在这些纳米级的类液区的原子运动形式被局域在纳米尺度范围内的, β 弛豫就对应于非晶固态中没有被完全冻结住的纳米区域的原子平移运动^[12,305~307]。弛豫是非晶态中主要的弛豫形式, 和非晶材料的性能、形变、晶化、失稳等性质密切相关。图 139 给出 α 和 β 弛豫关系的一维势能形貌示意图。一系列 β 弛豫的集合 (通过自组织) 形成 α 弛豫。简单的说, 在过冷液态, 其流动主要表现为 α 弛豫; 在能垒图上, α 弛豫是大能谷之间的跃迁。在非晶态中原子的流动主要表现为非常局域的、可逆的 β 弛豫。图 139 把弛豫、能垒图、非晶结构图像联系在一起, 该图对理解非晶中的弛豫、玻璃转变、形变、流变以及形变和弛豫的关系非常重要。图 140 是在温度和应力作用下能垒图上势垒的变化。该图形象示意出在温度或者应力作用下, 非晶中势垒减小, 流动发生的过程^[308]。

非晶合金是结构最简单的非晶态物质, 为 β 弛豫的结构起源研究提供了理想的模型材料。2004 年中科院物理所闻平等^[309]和德国 Goettingen 大学的 Samwer 等^[310]几乎同时独立地在非晶合金中观测到 β 弛豫。物理所是用动态力学分析测试 (DMA) (类

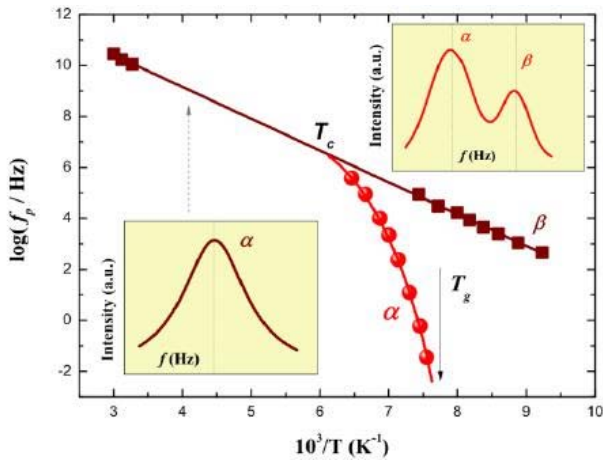


图 137. 氯苯/萘烷混合非晶形成液体的介电弛豫峰频率和温度的倒数的关系。左下插图: 高温时候的单一弛豫模式, 右上插图低温时候分裂的弛豫^[95]

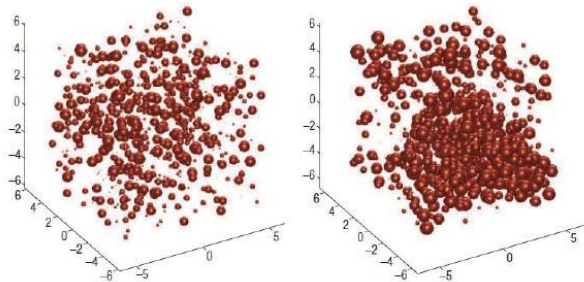


图 138. 液体到非晶态的转变示意图^[305]

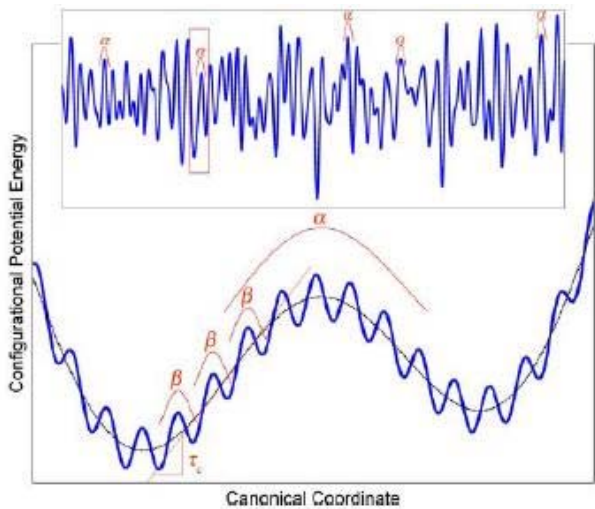


图 139. 非晶 α 和 β 弛豫及其关系的一维势能形貌示意。可以看出很多的 α 弛豫通过自组织形成 β 弛豫。插图是弛豫的势能形貌全景^[206]

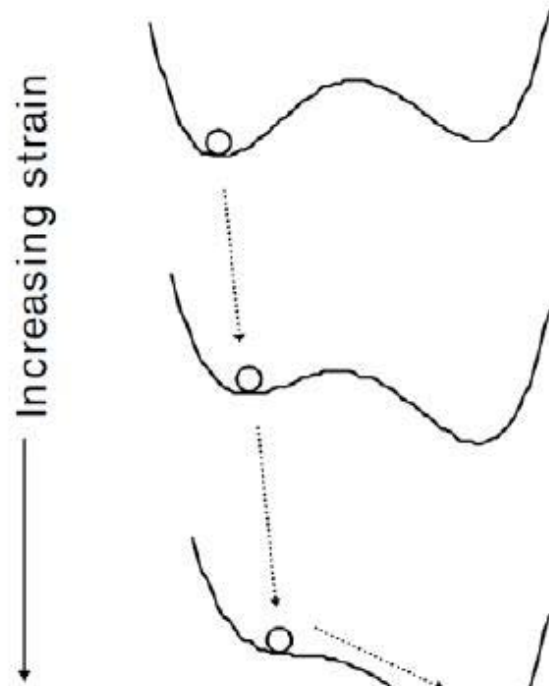


图 140. 受应力或升温时能量地形图的变化示意图^[308]

似内耗方法) 来观测到非晶合金中的 β 弛豫的^[309]。DMA 是一种可以在宽泛的测试温度范围和一定的频率范围内对样品施加交变的应力, 并通过观测其反馈的应变得到样品信息的测试手段。其在低频低振幅条件下就能得到能反映样品细微结构的内耗信息^[311]。当施加的交变应力为正弦力 $\sigma = \sigma_0 \sin \omega t$ 时, 观测到的应变会与施加的应力存在一个相位差 δ , 为 $\epsilon = \epsilon_0 \sin(\omega t + \delta)$, 其中 ω 是交变应力的施加频率, t 是时间。动态模量 $E = E' + iE''$, 其中存储模量 $E' = \frac{\sigma_0}{\epsilon_0} \cos \delta$, 损耗模量 $E'' = \frac{\sigma_0}{\epsilon_0} \sin \delta$ 。存储模量表示的是弹性的部分, 而损耗模量则代表着能量消耗也即黏性的部分, 如图 141 所示回弹的小球一样。DMA 是一种对流动、弛豫行为极其敏感的探测手段。用 DMA 可以敏感探测到非晶中多种运动和转变。

图 142 (上) 是用 DMA 测得的 LaNiAl 非晶合金的 α 和 β 弛豫峰, 可以看到在该非晶合金内耗谱的低温或低频端有一个明显的峰, 该峰对应于非晶合金的 β 弛豫。图 142 (下) 是用内耗方法测得不同非晶合金体系 β 弛豫峰的比较^[312]。可以看出不同脆度系数的非晶合金 β 弛豫峰的明显程度不同, 比较 fragile 的 La 基非晶合金 β 弛豫峰更明显, 一般较强的非晶合金的 β 弛豫是以过剩尾 (excess wing) 的

形式在内耗曲线上体现的。原子非晶合金中存在 β 弛豫对认识 β 弛豫的结构起源很关键, 因为简单原子结构的非晶合金中原子运动形式除了振动 (和弛豫无关), 就是和扩散相关的平动。所以非晶合金中 β 弛豫的发现, 是有力的证据证明 β 弛豫是由于非晶固态中没有被完全冻结住的微小纳米类液区的原子局域平移运动引起的^[38,312]。非晶合金中 β 弛豫的发现也为研究非晶中流变结构起源、形变、形变和玻璃转变的关系提供了重要的基础和切入点。这是因为 β 弛豫可以反映非晶合金中结构不均匀性、类似晶体中的结构“缺陷”的程度、大致分布、激活能等信息, 这些信息目前很难用其它方法获得。想进一步了解 β 弛豫, 可参阅 MaterToday 上最新关于非晶合金中的综述^[313]。

根据非晶合金明显的 β 弛豫峰随温度和频率的变化可以确定其发生的激活能^[313~318]。图 143 是 La 基非晶合金在不同频率下 β 弛豫峰随温度变化的曲线。随着频率的增加 β 弛豫峰向高温方向移动。弛豫峰值点的温度和频率数据做 Arrhenius 图 (图 143 插图), 从中可以估算出激活能。通过对很多不同非晶合金体系激活能的估算发现, β 弛豫激活能 E_β 和 T_g 关联。即 E_β 与玻璃转变温度 T_g 之间存在如下关系 (如图 143 所示)^[39]:

$$E_\beta \approx (26 \pm 4)RT_g \quad (35)$$

式中 R 是气体常数。实际上, 对于非金属非晶材料, 人们早已发现 β 弛豫的激活能 E 与 T_g 之间存在类似的关系^[16]: $E_\beta \approx 26RT_g$ 。因为 T_g 是 α 弛豫的特征温度, E_β 和 T_g 这样的关系说明 β 弛豫和 α 弛豫是密切关联的, 即 α 弛豫可能是由很多 β 弛豫过程自组织而成的。不同非晶体系具有共同的 $E_\beta \sim T_g$ 关系说明, 虽然不同非晶材料的 β 弛豫的表现形式不同, 但本质上它们的 β 弛豫机制是有一致性的。

通过液体粘滞系数随温度的变化测量也可确定 α 弛豫激活能 (即玻璃转变的激活能)^[315]。实际上, 液体的脆度 m 是能量的量纲, 根据脆度的定义 [见公式 (20)], 可容易地得到 α 弛豫在 T_g 温度处的激活能 $E_\alpha(T_g)$:

$$E_\alpha(T_g) = mRT_g \ln(10) \quad (36)$$

一些常见的非晶合金 α 弛豫在 T_g 温度处的激活能见表 V。从表中可见 α 弛豫在 T_g 温度处的激活能的值是 β 弛豫激活能的几倍, 这也进一步证明 α 弛豫和 β 弛豫的密切关系: α 弛豫是由很多 β 弛豫过程自组织而成的。

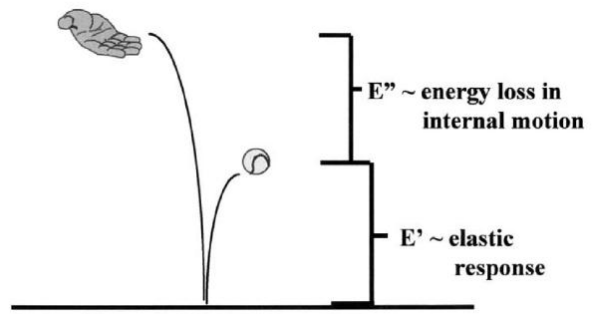


图 141. 存储 E' 和损耗模量 E'' 物理意义的示意图。抛出的小球回弹时, 初始的能量会分为两部分, 一部分是可回复的 (弹起的高度), 可用 E' 描述; 另一部分损耗在摩擦和内部运动中的能量 (弹起高度和初始高度的差值) 被称为损耗模量 E'' ^[311]

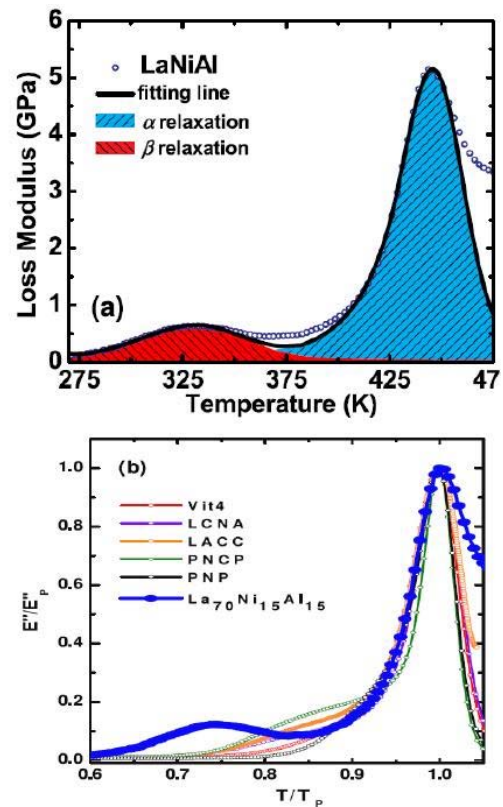


图 142. (上) 非晶合金的内耗谱^[213]; (下) 不同非晶合金系弛豫峰的比较^[38,312]

2. 非晶合金中原子在外力作用下的流变—能量耗散机制

固体在外力作用下会发生形变。晶体的塑性变形是通过滑移能量较低的缺陷 (如位错, 孪晶) 的运动进行的。缺陷受到切应力后容易在晶格中运动, 所以晶体金属材料的塑性变形很容易, 但同时大幅度损失了强度和弹性。晶体的形变机制已经建立了比较完备、

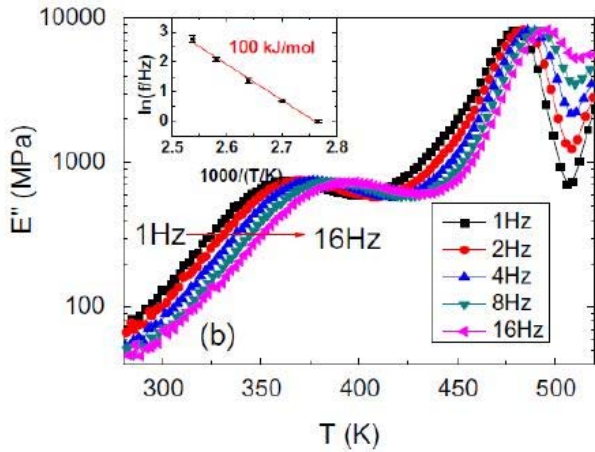


图 143. 弛豫峰随频率的移动; 插图是其峰值点的温度和频率数据做 Arrhenius 图, 从中可以估算出激活能^[38,312~317], 这是确定 弛豫激活能的有效方法

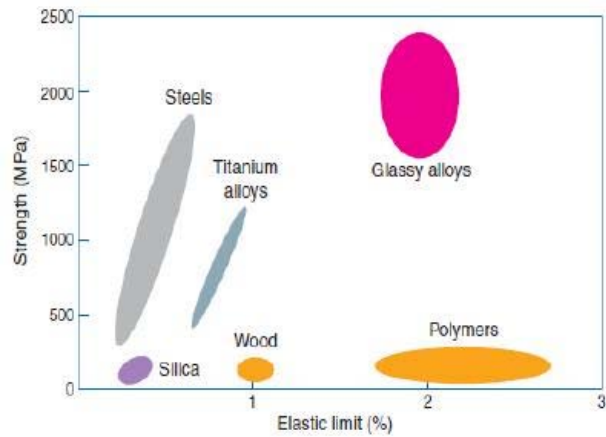


图 145. 非晶合金和一些常见材料(钢、钛合金、二氧化硅、木材和分子)的强度和弹性极限^[47]

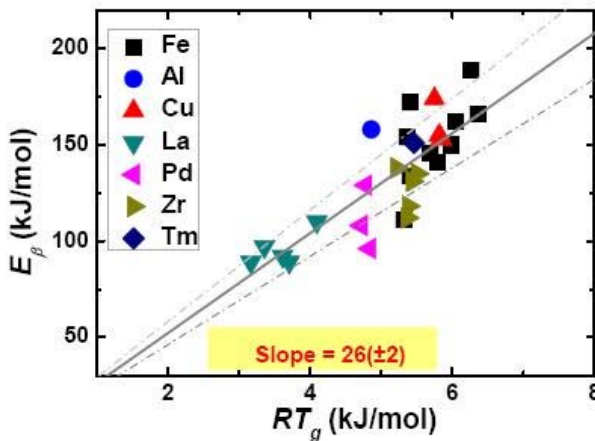


图 144. 不同非晶合金 弛豫激活能 E_β 和 T_g 之间的关系, 实线是最小二乘法拟合的直线^[39]

表 V. 几种典型块体非晶合金的脆度系数, 玻璃转变温度, α 弛豫在 T_g 温度处的激活能以及均匀流变时的激活能数据^[14]

非晶体系	Q (kJ/mol)	T_g (K)	m (± 5)	$E_\alpha(T_g)$ (kJ/mol)
Zr _{41.2} Ti _{13.8} Cu _{12.5} Ni ₁₀ Be _{22.5}	445	613	45	492
Zr _{52.5} Al ₁₀ Cu ₂₂ Ti _{2.5} Ni ₁₃	521	659	40	505
Pd ₄₁ Ni ₁₀ Cu ₂₉ P ₂₀	871	576	60	662
Mg ₆₅ Cu ₂₅ Y ₁₀	277	425	35	285
Zr ₅₅ Cu ₃₀ Al ₁₀ Ni ₅	405	678	35	454
Zr ₄₉ Cu ₄₆ Al ₅	660	694	45	598
Cu _{47.5} Zr _{47.5} Al ₅	654	702	45	605
Zr ₆₅ Cu ₁₅ Al ₁₀ Ni ₁₀	375	652	30	374
Pd ₄₀ Ni ₄₀ P ₂₀	665	597	50	571
La ₅₅ Al ₂₅ Ni ₂₀	267	479	40	362
Ce ₇₀ Al ₁₀ Cu ₂₀	130	366	28	195

清楚的形变理论和模型^[318]。非晶合金的力学性能和微观结构和常见的晶态金属材料差异很大。因此, 非晶的形变机制也应该和晶体的完全不同^[319]。但是, 知道目前, 对非晶态的形变机制人们了解的甚少。

为了了解非晶合金在外力作用下的流变特性和能量耗散机制, 我们先来了解一下非晶合金的宏观力学性能和特征。上世纪七十年代初期, Chen 和 Leamy 等人首次在局域变形的剪切带中观察到非晶合金在室温下的塑性流变行为^[320]。但是, 由于当时非晶合金样品尺寸的限制, 力学实验仅限于非晶合金条带或薄膜的拉伸, 弯折, 或压印, 非晶合金的塑性变形行为和内在机理的研究非常困难。九十年代中期随着大量力学性能迥异的块体非晶合金成分的发现, 近十年人们来对非晶合金的塑性变形行为开展了广泛而深入的研究^[114]。非晶合金的宏观力学形变行为主要表现为:

(1) 非晶合金没有类似晶体的位错等易滑移的缺陷的存在, 因而具有高强度和高弹性。图 145 是非晶合金和一些常见材料的弹性极限和屈服强度的对比图。和晶态的钢、钛合金, 以及高分子和木材相比, 非晶合金具备高弹性和高强度。

(2) 非晶合金的力学行为与温度、应变率、加载方式密切相关。在不同的温度和应变率下, 非晶合金表现出不同的变形行为。高温、低应变率下, 非晶合金表现为宏观的均匀塑性形变(粘性流动); 而在低温或者高应变率的条件下, 非晶合金的变形仅仅局限于纳米尺度的剪切带的形变区域内(见图 146), 塑性变形是非均匀和高度局域化的。这种宏观塑性变形行为受到应力、应变速率和实验温度的影响可用“形变图”(deformation map)来描述。图 147 是非晶合金

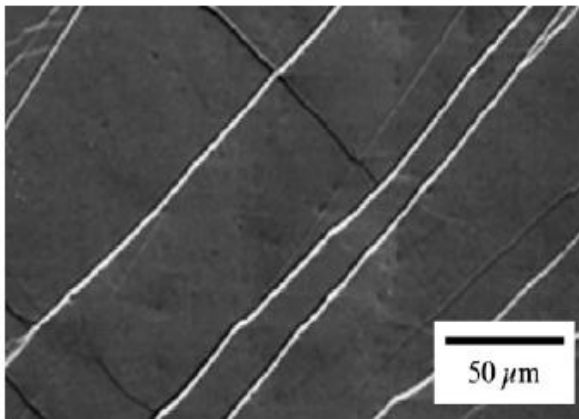


图 146. Zr 基非晶合金经压缩屈服后表面的剪切带

变形模式随温度和应变速率的变化图^[114]。对于均匀流变行为, 依据应变速率 $\dot{\gamma}$ 和应力 τ 的关系分为牛顿流变和非牛顿流变行为, 在较低应力下, 符合关系式: $\dot{\gamma} = A\tau^n$, 其中指数 n 为应力敏感因子, 当 $n = 1$ 时为稳态牛顿流变行为, 应变速率和应力之间符合线性关系, 当 $n > 1$ 时为不稳定的非牛顿行为, 应变速率和应力之间符合指数关系。这里 A 是与温度有关的系数, 在低应力下 ($\tau \ll kT/V$), $A = \frac{\alpha_0 v_0 \gamma_0 V}{kT} \cdot \exp(-\frac{Q}{kT})$, α_0 , v_0 , γ_0 为非晶合金初始状态值, Q 为形变单元激活能。关于每个参数的详细描述可见参考文献^[114]。高应力下的形变行为均为非牛顿行为, 满足关系式: $\dot{\gamma} = \frac{1}{2}\alpha_0 v_0 \gamma_0 \cdot \exp(-\frac{Q}{kT}) \cdot \exp(1 - \tau V)$ 。

(3) Schuh 等^[114]证明在低温、高应变率条件下, 还存在高密度剪切带导致的宏观上均匀的变形模式。物理所在 2007 年报道了室温下高密度剪切带导致的, 具有超大压缩塑性的 Zr 基非晶合金^[89]。加州理工 Johnson 研究组 2011 年获得断裂韧性高达 200 MPa m^{1/2} 的 Pd 基非晶合金^[91]。

(4) 在受迫情况下非晶内部局部区域粒子会发生流动。长期以来, 非晶态物质流动的微观结构根源是凝聚态物理和材料科学的一大挑战问题。和非晶固体局域流动性相关的认识和理论模型尚未建立起来。为了解答这一问题, 科学家从不同方面, 设计各种实验, 采用大规模计算机模拟等来认识研究非晶固体的流动性。下面就是一例: 法国科学家利用微流技术观测高度浓缩的乳浊液如何在不同宽度的微通道内流动^[321]。该物质由悬浮在水和甘油中的高浓缩硅油滴构成, 用显微镜可以观察到该乳浊液内部情况。这个实验可以“模拟”非晶材料(用硅油滴模拟粒子)内部原子的运动, 因为硅油滴是完全无序的, 而该乳

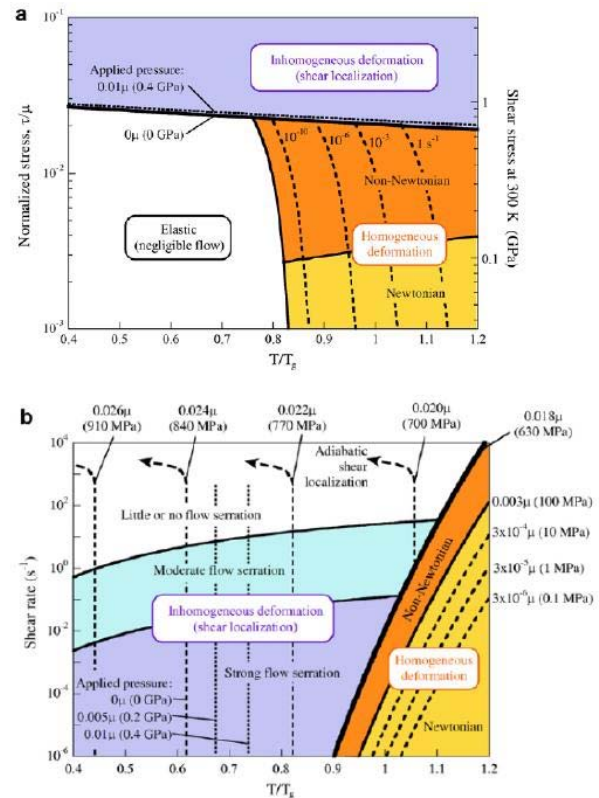


图 147. 非晶合金的变形模式随温度和应变速率的变化图^[110]; (a) 不同应力和温度组合下的变形模式, (b) 不同温度和应变速率组合下的变形模式。图中的数值是根据 Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni₁₀Be_{22.5} 非晶合金得到的^[114]

浊液也只有在施加足够的外力作用时才会流动。他们发现乳浊液中流动的粒子(硅油滴)的大规模运动在空间上是集体协同运动。这个发现有助于认识非晶态固体的流动特性, 改进对非晶形变流动现象的建模^[321]。Wu Yue 等^[36]建立了研究非晶局域对称性变化的核磁共振(NMR)探测方法。该方法探测到非晶中原子团簇电四极矩的分布, 能精确反映原子团簇对成型的变化, 可从原子层次得到非晶合金局域结构流变的信息及其和性能关系。通过对非晶合金蠕变的 NMR 研究发现非晶局域对称性的变化。模型方面最近的研究表明^[322], 胶体中的低频准局域化的振动模式(软模)是非晶系统中的广泛存在的一种独特的振动模式。这种振动模式是准局域化的, 并且在几乎所有非晶体系中都被观测到。研究发现在非晶体系中, 低频准局域化的“软声子”模式与体系中的不可逆形变有着很强的关联性。利用非晶体系的软模可定义非晶体系中等效的“结构缺陷”概念。

(5) 由于非晶合金主要是金属键, 应变可以通过原子的运动来容纳。在应力作用下金属键的打开和形成

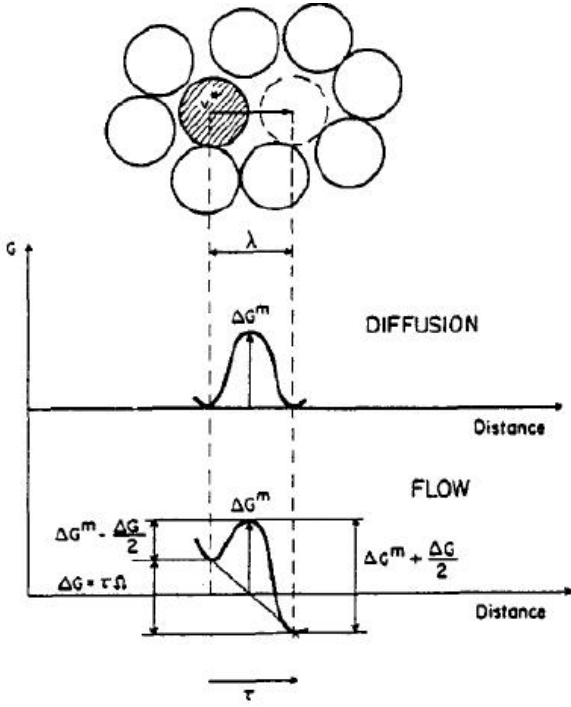


图 148. 单个原子自由扩散(上)和在应力下跃迁(下)的示意图^[162]

都不用像共价键固体那样考虑键角、也不用像离子键材料那样要考虑电中性等限制性因素。有一个基本观点已经得到了该领域内的普遍认同: 非晶合金在外力作用下原子的流动在纳米尺度的空间上也是集体共同运动, 非晶合金塑性变形的基本单元是能够承载剪

切变形的原子团的局部重排^[114]。但是, 与晶态纯金属和合金不同, 非晶合金没有有晶体中的低能量缺陷结构, 非晶合金中承担塑性变形的的基本运动是一个高能量(需要高温或者高应力激活)的过程。

为了描述非晶合金的塑性流变过程, 人们提出很多模型, 其中两种主要的微观模型较广泛地被接受: 一是 Spaepen 提出的以单原子跃迁为基础的“自由体积 (Free Volume) 涨落”模型^[162]; 第二类是 Argon 等提出的以原子团簇协作剪切运动为基础的“剪切转变区”(shear transformation zone, STZ) 模型^[119]。

自由体积涨落模型^[162] (如图 148 所示) 认为非晶合金的塑性形变是通过局部单个原子的跃迁来实现的, 类似于原子的扩散。显然这种过程在非晶中原子排列较松散的地方容易进行。该模型基于如下假设: 一、原子跃迁的速率和周围自由体积的数量相关。估算出来的自由体积的激活能在 $15 \sim 25 k_B T_g$ 左右; 二、无应力作用下, 原子沿各个方向跃迁几率相等, 在外加应力的作用下, 原子沿应力方向的跃迁所需能量小于其它方向。虽然在非均匀变形中, 单个原子的跃迁对宏观的剪切变形的贡献很小, 但自由体积模型还是提供了一个描述非晶合金塑性变形的相对完整、且简单实用的理论体系。

在液体中, 若周围有一个足够大的自由体积, 原子会扩散到这个自由体积中。Spaepen 把流变速率和自由体积 v_f 联系起来, 并提出相关的表达式:

$$\begin{aligned} \dot{\gamma} &= (\text{可能跃迁的百分比}) \times (\text{每个可能跃迁点的净跃迁速率}) \\ &= \Delta f \exp\left(-\frac{\alpha v^*}{v_f}\right) \times \left\{ f \left[\exp\left(-\frac{\Delta G^m - \tau V_a/2}{kT}\right) - \exp\left(-\frac{\Delta G^m + \tau V_a/2}{kT}\right) \right] \right\} \\ &= 2f \Delta f \exp\left(-\frac{\alpha v^*}{v_f}\right) \times \sinh\left(\frac{\tau V_a}{2kT}\right) \times \exp\left(-\frac{\Delta G^m}{kT}\right) \end{aligned} \quad (37)$$

其中 f 是 Debye 频率, Δf 是一个体积比例分数, 均匀变形时 $\Delta f \sim 1$ 。 V_a 为原子的体积, 当自由体积足够大才能引起原子的移动和跃迁, 这时的自由体积大约接近硬球模型的原子的大小 v^* , $V_a = 1.25v^*$, k 为波尔兹曼常数, T 是温度。无加载时, 非晶内部原子克服一个能量势垒 ΔG^m 跃迁的几率相同, 不会有宏观上的永久变形, 如图 148 上图所示。在切应力 τ 的作用下, 原子向前跃迁和向后跃迁所要克服的能量势垒

不再一样, 在切应力能量势垒减小, 见图 148 的下图。

在非晶合金中, Spaepen 认为原子想要移动或者扩散必须推挤周围的其它原子来产生可以跃迁的自由体积, 如图 149 所示。Spaepen 根据弹性固体畸变能, 推算出一个体积为 v^* 的原子挤入一个体积为 v ($v < v^*$) 的空穴所必须克服的势垒是^[162]:

$$\Delta G^e = S \frac{(v^* - v)^2}{v} \quad (38)$$

其中 $S = \frac{2}{3}G\frac{1+\nu}{1-\nu}$, G 为剪切模量, ν 是泊松比。因此, 在应力作用下自由体积的增长率为:

$$\Delta^+ \dot{v}_f = f \frac{\alpha v^*}{v_f} \frac{2kT}{S} [\cosh(\frac{\tau\Omega}{2kT}) - 1] \cdot \exp(-\frac{\Delta G^m}{kT}) \exp(-\frac{\alpha v^*}{v_f}) \quad (39)$$

而由于扩散湮没造成的自由体积减少率为:

$$\Delta^- \dot{v}_f = f \frac{v^*}{n_D} \exp(-\frac{\Delta G^m}{kT}) \exp(-\frac{\alpha v^*}{v_f}) \quad (40)$$

这样, 得到自由体积的净增加率就为:

$$\Delta^+ \dot{v}_f - \Delta^- \dot{v}_f = f \exp(-\frac{\Delta G^m}{kT}) \exp(-\frac{\alpha v^*}{v_f}) \left\{ \frac{2kT}{S} \frac{\alpha v^*}{v_f} [\cosh(\frac{\tau\Omega}{2kT}) - 1] - \frac{v^*}{n_D} \right\} \quad (41)$$

需要说明的是自由体积 v_f 的绝对值是很难直接测量到的。目前的实验方法如正电子湮没技术只能给出自由体积大略的相对统计值。为此, 引入约化自由体积: $x = \frac{v_f}{\alpha v^*}$, 这样方程就简化为:

$$\dot{x} = \frac{f}{\alpha v^*} \exp(-\frac{\Delta G^m}{kT}) \exp(-\frac{1}{x}) \cdot \left\{ \frac{2kT}{S} \frac{1}{x} [\cosh(\frac{\tau\Omega}{2kT}) - 1] - \frac{v^*}{n_D} \right\} \quad (42)$$

以上就是 Cohen、Turnbull 和 Spaepen 建立和完善起来的非晶流动的自由体积演化方程。从这个方程可以看出, 如果加载的剪应力足够大, 则 $\dot{x} > 0$, 那么 x 就会随时间增加, 原子的流动会变得越来越容易, 最终必将造成非晶合金的屈服形变。

剪切变形区模型 (Shear transformation zone, STZ 模型) 认为非晶合金的塑性流动是由非晶中基本的流动单元来承载的。这些基本单元是原子团簇或集团而不是单个原子或自由体积^[16,114,119]。STZ 模型假设: 一、非晶合金变形发生在原子团簇中, 这些团簇处在一个原子壳中, 这个被包围在原子壳中的团簇被定义为剪切形变区, 即 STZ。STZ 中多个原子一起协同相对基体发生剪切运动; 二、STZ 内的多原子协作运动是一个激活的过程, 协作变形的几率和团簇内部的自由体积相关。在外加剪切应力的作用下发生非弹性的剪切变形, 使团簇的形位 (configuration) 从一个能量态变化到另一个能量较低的状态, 这个过程需要跨越一个势垒, 即 STZ 运动需要一定的激活能和激活体积。三、这个激活过程是可逆的。STZ 的概念及其运动过程如图 150 所示。STZ 局部的塑性流变, 会引发更多的 STZ 产生, 这些 STZs 通过自组织, 最终演化为宏观尺度的剪切带。STZ 模型最早由 Argon 等人通过对肥皂泡阀的实验观察而提出^[323], 后经 Falk ML 和 Langer JS 等人^[15]的进一步发展, 现已成为

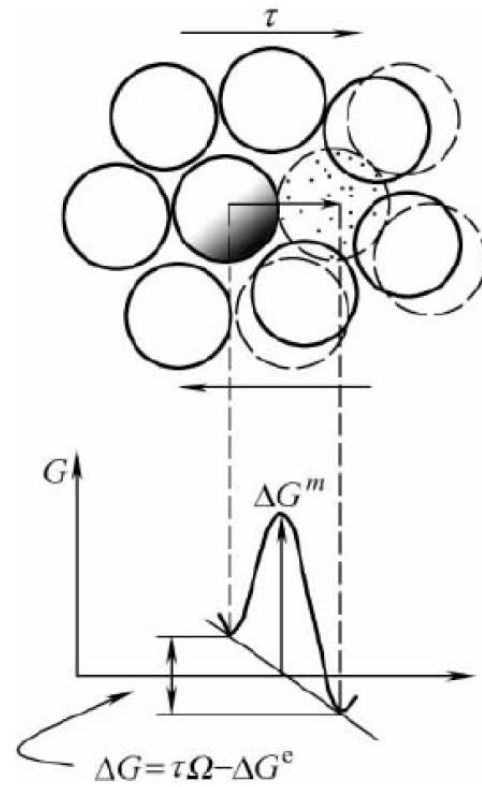


图 149. 剪应力下非晶合金中单个原子迁移示意图^[162]

非晶合金中应用最广泛的塑性流变理论模型。许多研究者通过计算机模拟来捕捉 STZ 运动的详细过程。STZ 的形状、大小、结构和激活机制都是目前模拟和实验研究的重点。

STZ 模型有如下特点: (1) STZ 模型是一种“流动缺陷”的理论 (flow-defect theory), 它描述固体如何通过缺陷的流动 (在晶体中对应的是缺陷—位错的流动) 来表现出液态行为的。它不同于液体的流变理论, 例如玻璃转变中的模耦合理论 (MCT), 是

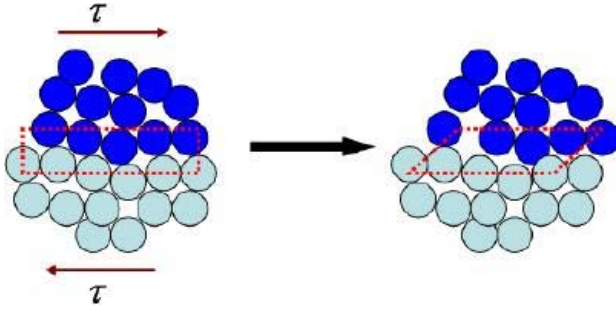


图 150. 非晶合金塑性变形过程中原子运动的剪切转变区(STZ)模型二维示意图^[114]

描述液体如何开始表现固体行为的。STZ 是沿用晶体固体流变研究思路发展起来的。但需要注意的是, STZ 是指流动时产生的一种动态缺陷, 而非结构上的缺陷^[114,119,324]。(2) STZ 模型是一种态转变理论 (state transition theory)。即认为 STZ 存在两种不同的状态, 通过某种激发, 它可以在这两种不同的状态之间进行转换 (如图 151 所示)。这种激发可以是外在加的力, 也可以是无外力条件下热扰动所产生^[15,324], 其区别在于当存在外力激发时, 大多数 STZs 的排列方向会和外部应力相一致, 对外部应变贡献由这两种不同状态 STZ 数量差决定; 在热激发时, 两种取向的 STZ 数量大致相同, 从而对外部宏观应变的贡献为零。(3) STZ 既能够产生, 也能够湮灭, 其速率和环境以及外界条件有关。STZ 存在临界饱和: STZ 一旦沿某个方向产生, 会释放出一定量的应力, 此时沿这个方向将不能再发生转变, 即达到了饱和。

需要特别强调的是, STZ 不是非晶态材料的结构缺陷, 这与晶体中的位错不一样, 位错既是塑性变形运动的载体, 也是静态的缺陷结构; STZ 只是塑性流变运动的载体, 它是通过这些运动来定义的, 并不是静态的结构缺陷。不能从某固定时刻的非晶固体的原子图像上事先找到 STZ, 它只能通过变形前后原子结构的对比来区别^[114]。STZ 只是定义了一个局部的体积, 并不是非晶结构的特征。但是, 这并不是意味着, STZ 和非晶的结构无关。STZ 的运动是同结构密切联系的。如在应力作用下, 原子排列较松散的软区域将会是 STZ 首先激活的位置。大量实验证明 STZ 的激发和非晶合金的非均匀性密切相关^[33,34,38,89,111,112,213]。最近, 大量研究聚焦在非晶非均匀结构和 STZ 激发之间的关系, 希望从新的角度来理解流变单元的激发和机制^[213]。

非晶合金形变的第一个定量模型也是 Argon 首先提出的。他将 STZ 看成弹性基体限制下的 Eshelby 等

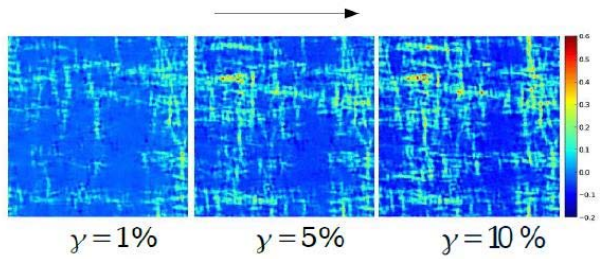
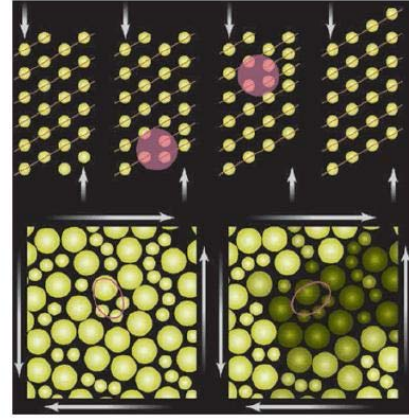


图 151. 非晶塑性变形中的动态“缺陷”。(上)晶体中位错主导的塑性变形, 箭头表示施加的力, 红色圆圈表示位错所在位置, 斜线表示晶面; (中)非晶体中剪切转变区 STZ 主导的塑性变形, 左右两图分别表示变形前后。椭圆行表示 STZ 所在位置。箭头代表宏观应力的方向, 黑色的圆代表形变后非仿射形变比较大的原子, 空心的椭圆代表 STZ 在形变前后取向的变化^[325]。(下)模拟得到的非晶中 STZs 相互作用, 发生自组织, 产生愈渗、形成剪切带的过程^[324]

效夹杂, 从而得到了 STZ 的自由能 ΔF 的表达式^[119]:

$$\Delta F = \zeta(v) G \gamma_0^2 \Omega \cdots \quad (43)$$

其中, $\zeta(v)$ 是和弹性基体泊松比 v 有关的对 STZ 的限制项, G 剪切模量, STZ 的特征应变 γ_0 依赖于材料和状态, 一般为 0.1。 Ω 是 STZ 的特征体积。很多实验和模拟研究表明, STZ 大约包含 100~600 个原子, 取决于不同的非晶合金材料体系。将非晶合金的典型参数代入方程 (42), 可以得到 STZ 的激活能通常在 1~5 eV, 也就是 20~120 $k_B T_g$ 。而且宏观塑性应变率可以表达为

$$\dot{\gamma} = \alpha_0 \nu_0 \gamma_0 \exp\left(-\frac{\Delta F}{kT}\right) \sinh\left(\frac{\tau V}{kT}\right) \quad (44)$$

式中, $V = \gamma_0 \Omega$ 是 STZ 的激活体积, α_0 是与发生塑性变形的材料体积分数相关的因子, ν_0 是频率因子约等于德拜频率。方程 (43) 能够很好地描述非晶合金均匀变形的本构关系, 如图 152 所示。对于非均匀变形, STZ 理论经过假设和修正, 也能预测剪切过程的局域化。

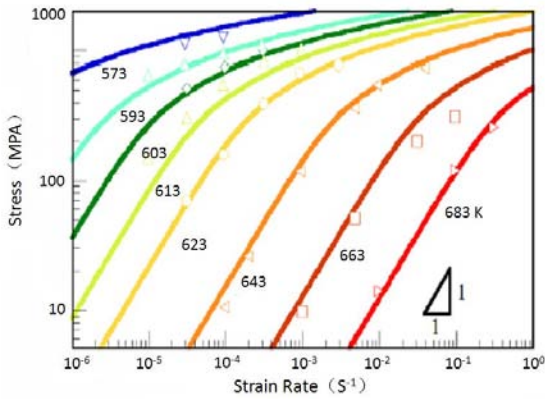


图 152. 非晶合金在高温下的均匀变形; 温度、应变率和稳态应力的关系。实线为 STZ 模型的拟合^[114]

根据公式 (42) 可以确定每摩尔 STZ 的激活能 W_{STZ} , 结合非晶合金具体情况, 可以得到:

$$W_{\text{STZ}} \approx 0.39GV_m \quad (45)$$

文献 [314~317] 给出 30 余种不同非晶合金体系和成分的 STZ 激活能 W_{STZ} 数据, 可以看到不同非晶合金的 W_{STZ} 分布在 ~ 70 kJ/mol (Ca 基非晶合金) 到 240 kJ/mol (Cu 基非晶合金) 之间。这些数值和一些计算机模拟的结果一致。

研究表明自由体积模型比 STZ 模型概念上简单, 但没有热力学基础, 也很难对自由体积进行实验观测和表征, 但因其简单而被广泛应用。STZ 模型最近在胶体玻璃中得到了验证。2007 年, Schall 等^[326] 在实际流动中直接观察到了 STZ 的三维图像和演化过程。利用这两种模型, 人们解释了非晶合金中的很多实验现象, 如常温下的局域变形和软化现象, 高温下的均匀变形等^[114]。Argon 的 STZ 模型是包含于弹性基体之中, 对塑性流动过程 (高温、低应变率) 是合适的, 但是由于弹性基体对 STZ 的限制作用, 使 STZ 有可能恢复到它未转变时的初始状态, 这样 STZ 模型就不能描述从滞弹性到屈服的过程。Johnson 和 Samwer 考虑了这种 STZ 与弹性基体系统, 在 STZ 模型的基础上, 将 STZ 激活所需的能量和切变关联起来, 提出了协作剪切模型 (Cooperative shear model)^[327]。

但是非晶合金很多力学行为如锯齿流变行为、断裂行为等仍然不能通过这两种模型来解释。这主要是因为这两种模型都是建立在平均场基础上的理论, 而非晶合金虽然在宏观尺度上是均匀的, 但在原子尺度上仍然是不均匀的。因此非晶在变形流动时, 基本单元之间的相互作用不可避免, 基本单元的相互作用有

可能对非晶合金的变形起非常重要的作用^[324], 这两个模型都没有考虑基本单元的相互作用。此外, 这两种模型都只考虑了剪切膨胀对软化、流动的影响, 都忽略了温度的影响。近年来, 也有很多学者在这两种模型的基础上考虑了温度对应变的影响, 并发现温度确实在其中发挥了重要作用, 甚至可能是主导作用。总之, 非晶合金的变形理论和模型还不完善, 都有待于进一步的深入研究。

B. 非晶合金形变和玻璃转变的关联性

本章主要通过大量实验证据和分析来证明非晶合金形变和玻璃转变的关联性^[12,14], 为建立非晶流动的统一弹性模型提供实验基础。

要考察非晶塑性变形和弛豫的联系, 必须研究形变单元 STZ 和玻璃转变的弛豫单元— β 弛豫, 以及塑性变形 (屈服) 和 α 弛豫 (玻璃转变) 的联系。下面的实验证据证明限制在弹性基体中的单个 STZ 事件和 β 弛豫是有密切联系的, 因为它们激活能相当, 可能对应于共同的微观结构起源。这些 STZ 事件逐渐激发, 通过逾渗的方式使得弹性基体崩塌, 塑性变形产生, 对应于 α 弛豫过程。另一方面, β 弛豫通过自组织形成 α 弛豫, 对应于能垒图上大的能谷间的跳跃 (见图 125), 即塑性形变^[14]。

1. 弛豫基本单元 β 弛豫和形变基本单元 STZ 的关联

β 弛豫和 STZ 的微观结构起源都不清楚, 但是我们可以从能量的角度来分析二者之间的关系^[39,315], 通过比较他们的激活过程和激活能来认识它们的异同。

在非晶态中, α 弛豫已经被冻结, 存在的主要弛豫模式是 β 弛豫。 β 弛豫在分子非晶材料中很容易被观测到, 如图 153 所示。70 年代以前, 人们一直认为 β 弛豫是和高分的支链运动相关的, 直到 Johari 等^[277] 发现在一系列没有支链的有机物玻璃和一些小分子非晶材料中也同样存在 β 弛豫, 人们才改变了对 β 弛豫的认识, 也引起了对 β 弛豫本质的研究兴趣。非晶态中的 β 弛豫可以通过介电谱, 内耗、动态力学谱 (DMA) 等方法进行研究^[309]。在 DMA 谱上, 不同的非晶合金 β 弛豫也表现为不同的形式。弱非晶合金 (如 Pd 基和 La 基非晶合金) 的 β 弛豫表现得较为明显的, 表现为很宽泛的峰 (broad hump), 叠加在 α 弛豫峰上; 而 Zr 和 CuZr 基等强非晶合金的 β 弛豫表现得很微弱, 只是在 α 弛豫峰上呈现一个

过剩尾 (excess wing)。文献 [315~316] 给出确定不同非晶体系 弛豫激活能的方法, 并测量了一系列不同性能的非晶合金的激活能。

人们很早就发现在高分子非晶材料中, β 弛豫和力学性能有密切关系: 如果高分子非晶材料具有明显的 β 弛豫, 且其特征温度 (测试频率为 1 Hz 时, β 弛豫峰对应的温度) 在室温附近, 该材料会有很好的室温塑性, 其断裂模式也是韧性断裂; 反之, 则材料表现为脆性。许多高分子非晶材料的韧脆转变、断裂模式转变也和 β 弛豫有明显的关系。研究发现, 如果将力学实验所用的温度和时间 (应变率) 和 β 弛豫的温度和频率相匹配, 材料会表现为韧性变形^[328], 这一点类似激活 α 弛豫。当非晶材料进入过冷液相温区 (α 弛豫被激活), 非晶表现出均匀流动变形和超塑性。实际上, 塑料工业早就利用 β 弛豫和塑性变形的相关性来指导生产。比如许多塑料需要拉拔, 拉拔的温度是一个关键工艺参数。人们还总结出如下规律: 如果材料有明显的 β 弛豫, 那么拉拔温度就可以选在 β 弛豫温度与 α 弛豫温度之间; 如果材料没有明显的 β 弛豫, 那么拉拔温度只能选择在 α 弛豫温度 (T_g) 以上了; 具有明显 β 弛豫的材料, 其拉拔温度低, 可以大大节约能源和成本。所以, β 弛豫研究是非晶高分子力学性能控制的关键。

2005 年, 日本京都大学的 Ichitsubo 等^[113]通过在 T_g 以下温度用超声波处理 Pd 基非晶合金。他们发现超声波处理使得 Pd 基非晶合金部分结晶。高分辨电镜图像清晰表明如果不加超声, 在该温度下 75 小时退火样品仍然是非晶结构。但频率为 0.35 MHz 超声处理样品在 18 小时后, 在该非晶合金部分区域发生晶化, 形成了部分结晶的非晶-晶体复合结构 (见图 45)。他们因此推断出了 β 弛豫的一种可能的微观结构: 非晶合金在微观结构上是非均匀的, 包括强键合的区域和弱键合区域。弱键合区域在超声和温度下原子运动被加速, 优先发生晶化。他们推测弱键合区域的原子运动和 β 弛豫相关。目前普遍认为, β 弛豫和非晶结构的非均匀性相关。

近几年, 人们通过实验和模拟得到大量 STZ 激活能 W_{STZ} 和 β 弛豫的激活能 E_β 的数据^[315~317]。图 154 是不同非晶合金体系的 E_β 和 W_{STZ} 值的比较。可以看到对这些性能和成分相差很大的非晶合金体系, 其 E_β 和 W_{STZ} 的值是一一对应的, 通过最小二乘法拟合 (拟合的直线斜率 0.99 ± 0.08 , 线性相关度能达到 0.90 以上), 能够明显看到二者之间的线性关系, 截距过原点。这说明在同一非晶合金体系 β 弛

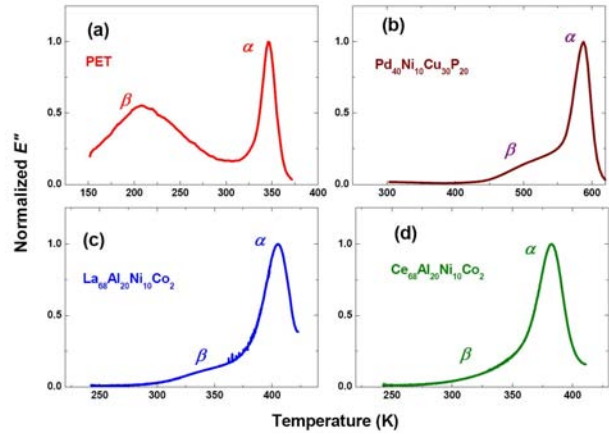


图 153. 动态力学谱上, 不同非晶体系 β 弛豫的不同表现形式, (a) 高分子 PET 中明显的 β 弛豫峰, (b) Pd 基非晶合金 β 弛豫的肩状峰, (c) La 基非晶合金中不明显的 β 弛豫肩状峰, (d) Ce 基非晶合金中的过剩尾^[315]

豫的激活能和 STZ 的激活能相等^[39], 即:

$$W_{STZ} = E_\beta \quad (46)$$

非晶合金的 E_β 和 W_{STZ} 相等, 意味着 β 弛豫和 STZ 有共同的结构起源。根据非晶合金的结构特征, 可以认为它们都起源于非晶中的软区原子的运动。Johnson W L 和 Samwer K 等^[306,327]曾提出了这样的假设: β 弛豫是和单个 STZ 的激活相关的。由于受到弹性基体的限制, 单个 STZ 的运动和 β 弛豫都是可逆的; α 弛豫则是相当于整个弹性基体在外力作用下的崩塌, 或者是很多 STZs 互相作用达到渗逾 (即非晶合金的屈服); 弛豫和变形在某种程度上存在等价性, 虽然二者的激活方式不同, 分别是热激活和剪切力激活。该假设一直没有直接的实验证据。显然, 公式 (46) 的发现有力地说明了 STZ 和 β 弛豫之间的密切联系, 将非晶合金的弛豫和塑性变形两个核心问题联系到一起了。这将为研究和理解这两个基本问题提供了新线索。

β 弛豫和塑性变形基本单元 STZ 的联系还能加深对 β 弛豫结构起源的理解, 说明 β 弛豫和 STZ 类似, 有如下的共同特征: (1) 局域性: 非晶中并不是所有原子都参与 STZ 和 β 弛豫; (2) 非晶合金中只有某些特殊形位原子团 (松散区域的原子) 容易被激活, β 弛豫和剪切力激活的 STZ 运动一样都和结构的非均匀性相关; (3) 协同性质: β 弛豫也应该和 STZ 的激活类似, 是若干个原子的协同运动完成的; (4) 都和非晶结构非均匀性有关。

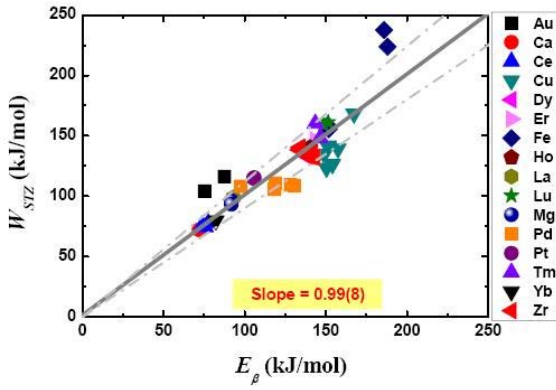


图 154. β 弛豫激活能 E_β 和 STZ 激活能 W_{STZ} 之间的关系^[39]

2. α 弛豫（玻璃转变）和屈服（塑性形变）的关联

实验证据说明非晶合金的 α 弛豫（玻璃转变）和屈服（塑性形变）这两个宏观表现是密切关联的。

a. 玻璃转变温度 T_g 和屈服强度 σ_Y 的关联性

表征玻璃转变或 α 弛豫的关键参数是 T_g 。虽然 T_g 随冷却速率和其它外部因素发生变化，但是其变化的幅度较小。因此， T_g 可以被看做表征玻璃转变的一个方便而关键的参量^[96]。另外，非晶态可以看成是物质凝聚的本征态之一， T_g 可以被看做物质的特征参数之一。非晶合金塑性形变的关键参数是屈服强度 σ_Y 。随着大量性能和成分不同的块体非晶合金被开发出来，积累了大量非晶合金 T_g 和屈服强度 σ_Y 的数据，这使得人们可以分析比较它们之间的关系^[122,172,329~331]。图 155 是不同非晶合金体系切变屈服强度 τ_y ($\tau_y = \sigma_y/2$) 和 T_g 的关系图。可以发现 τ_y 和 T_g 之间存在很好的线性关系： $\tau_y = 3R(T_g - RT)/V_m$ (R 是气体常数， V_m 是摩尔体积)^[122]。 τ_y 和 T_g 之间的线性关系被不同研究组在不同非晶体系中得到证实^[122,172,329~331]。 τ_y 和 T_g 之间的线性关系说明应力导致的屈服和玻璃转变有密切联系。深入分析表明：非晶的屈服是外加能量达到一个临界点，使得非晶态转化成过冷液体，从而使非晶软化，形变发生。屈服可以被看成是应力导致的、发生在剪切带中的玻璃转变，是应力导致的 α 弛豫的解冻^[12,14,122]。这说明玻璃转变和屈服这两个宏观现象的类似性和关联，表明这两个现象从物理本质上看可能是是一致的，只是发生的区域尺度不同而已^[12,14]。

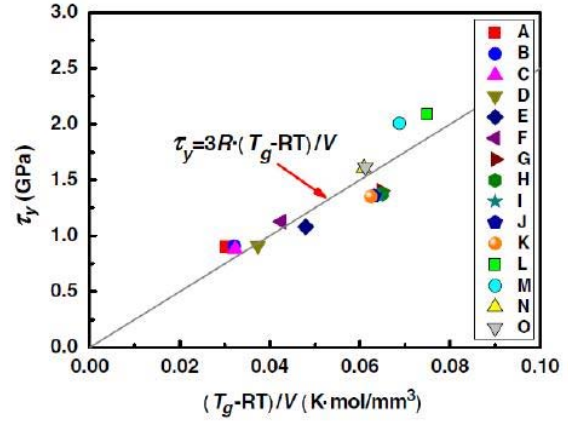


图 155. 不同非晶合金体系切变屈服强度 τ_y ($\tau_y = \sigma_Y/2$) 和 T_g 的关系: $\tau_y = 3R(T_g - RT)/V_m$ ^[1,22]

b. 屈服和玻璃转变的共性

本节进一步讨论非晶合金的屈服过程和玻璃转变过程的相似性和共性，以及它们的共同物理本质。

先考察非晶合金在屈服过程中自由体积的变化。图 156 (a) 是计算得出的 Fe-基、Zr-基和 Pt-基非晶合金在屈服过程中自由体积随时间的演化曲线^[282]。我们可以清晰地看到约化自由体积 RFV 在屈服点达到一个临界值 $\sim 2.4\%$ 后发生陡然增大（发散），这种突然猛增的现象不依赖于非晶合金的化学成分和相应的力学性能参数，也不依赖于原子跃迁时所需激活能的大小，也不依赖于初始自由体积 x_0 之值。如图 156 (b) 所示，通过估算了几十种不同的非晶合金在屈服过程中自由体积的变化，发现这些非晶合金屈服时的临界自由体积几乎都是 $\sim 2.4\%$ 。这些非晶合金化学成分完全不同，差异较大，力学性能迥然不同。因此，可以认为 2.4% 的屈服自由体积临界值对于这些非晶合金应该是普适的。根据自由体积理论的观点，这个现象可理解为：自由体积 x 和粘滞系数 η 有大致关系^[162]： $\eta \sim \exp(1/x)$ 。自由体积 x 增加，原子流动性增强，非晶将会软化；当 x 增加到一定大小，即临界值 $x_C \sim 2.4\%$ 时，非晶合金宏观上表现为屈服。这意味在屈服时 η 也达到一个临界值。玻璃转变发生时， η 达到一个临界值： $\eta(T_g) \sim 10^{13}$ poise，与非晶成分无关。在玻璃转变发生时，原子开始流动。这说明宏观上非晶的屈服和玻璃转变的类似性。

从这个发现还可以推断非晶合金的屈服行为与其所承受的应力是否达到屈服应力并无直接联系，而是由内部自由体积值的大小所决定。根据方程 (41) 可以推出自由体积达到 x_C 时的临界剪应力： $\tau_C = \frac{2kT}{\Omega} \cosh^{-1} \left(\frac{x_C S}{2kT} \frac{v^*}{n_D} + 1 \right)$ 。将 $x_C \sim 2.4\%$ 代入可以得

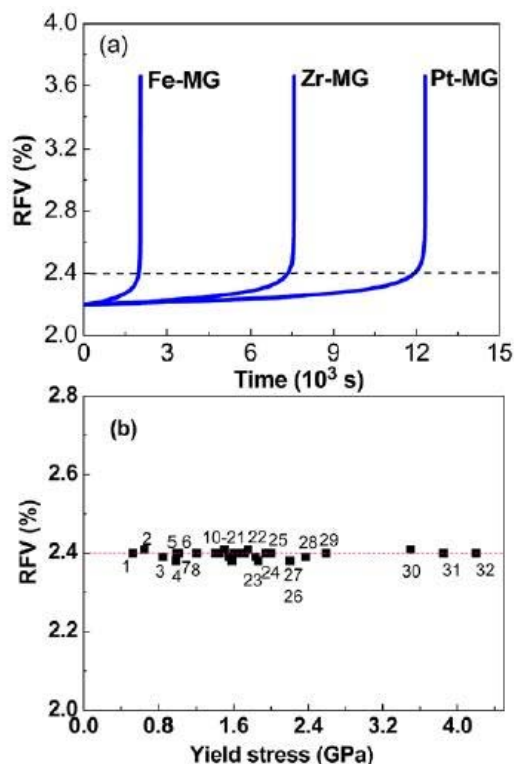


图 156. 在剪应力下不同非晶合金中自由体积随时间的演化 ($T = 300$ K)。(a) Fe-、Zr-及 Pt-基非晶合金自由体积的演化情况。(b) 30 多种不同非晶合金屈服时的临界自由体积比较^[14]

到 τ_C 具体数值。从得到的具体数据看到临界应力 σ_C 远小于屈服应力 σ_y ^[282]。实验确实证实只要应力 $\sigma > \sigma_c$ (这意味着可以产生自由体积, 激活原子的流变), 如果加载时间足够长, 自由体积就可以增长到临界值, 从而引起样品软化和屈服^[332,333]。自由体积达到临界值为什么能够导致样品的软化或者屈服? 这是因为对于非晶合金而言, 当自由体积达到 2.4% 时, 发生了某种相“转变”, 非晶中某些区域(剪切带)实际上进入了过冷液相区, 样品自然就软化了, 屈服也随之发生。所以, 可以认为屈服是一种应力导致的非晶中的局域玻璃转变。

在本文非晶本质部分介绍过, 在玻璃转变过程中, 非晶合金过剩比热 ΔC_p 基本保持一个不变的数值, 在误差允许的范围内 (5%) 等于 $3R/2$ 。根据 Eyring 等人提出自由体积与比热的关系式^[334]: $C_{ph} = \frac{R\nu_0}{\nu_h} \left(\frac{\epsilon_h}{RT} \right)^2 e^{-\epsilon_h/RT}$, 将 $\Delta C_p = C_{ph} = 3R/2$ 代入, 可以得到 $x_{cri} \approx 0.024$, 这意味着, 如果体系中的自由体积分数达到 2.4% 时, 非晶合金将发生玻璃转变。该值与非晶合金屈服时自由体积达到的浓度基本一致^[278]。这进一步说明非晶合金的屈服和玻璃

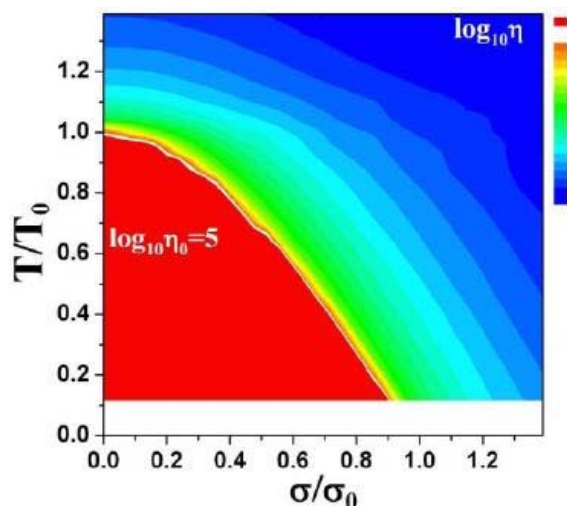


图 157. 非晶合金的塑性流变和机械失稳行为模拟表明两者都是应力导致的玻璃转变现象^[124]

转变都可以看作是使得系统自由体积达到同一临界值时发生的流变现象, 玻璃转变和屈服都具有临界现象的特征。本质上它们都是非晶态到过冷液态的转变, 只是导致转变的原因不一样而已。

Liu 和 Nagel 提出对一个阻塞 (Jamming) 系统 (非晶、颗粒、泡沫等等无序体系属于阻塞系统), 温度、应力和密度三种方式都能够使之发生阻塞—流动转变 (如图 117 所示)^[284]。因此, 可以用升温、施加外应力和增加自由体积来使非晶体系发生流动。非晶合金的屈服和玻璃转变都可以看作是使得系统自由体积达到同一临界值时发生的流变现象。即非晶合金体系的形变和玻璃转变问题都可以归结为流动问题。Guan 等人^[124]通过模拟非晶合金的塑性流变行为和机械失稳行为, 也发现这两者都是应力导致的玻璃转变现象 (如图 141 所示), 也就是说, 温度和应力效应对非晶合金的流动是等效的。

c. 玻璃转变和塑性形变具有相同的激活能

本节我们进一步从激活能的角度来分析玻璃转变和形变的相关性。

玻璃转变的激活能可以通过液体粘滞系数随温度的变化测量来确定^[316]。一些典型的非晶合金玻璃转变的激活能列在表 V. 中。另一方面, 过冷液体均匀流变的激活能可以实验测得。对于过冷液体的均匀流变, 应变速率 $\dot{\gamma}$ 和切应力 τ 及温度的关系为:

$$\dot{\gamma} = \alpha_0 \nu_0 \gamma_0 \exp\left(\frac{-Q}{kT}\right) \sinh\left(\frac{\tau V}{kT}\right) \quad (47)$$

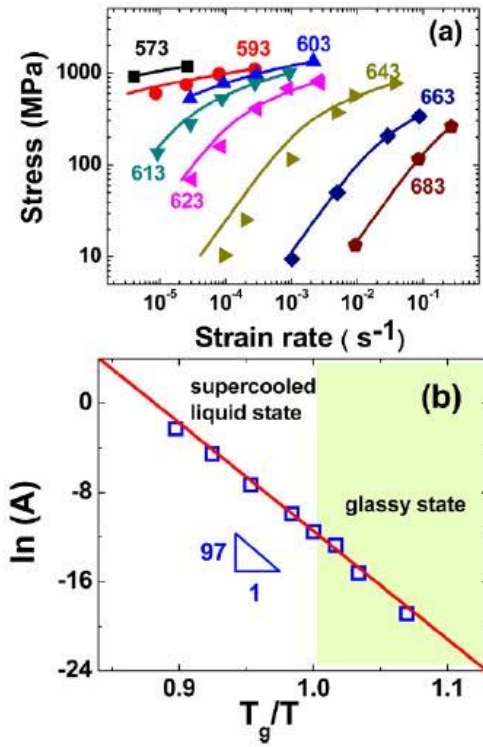


图 158. Zr 基非晶合金均匀流变数据及 $\ln A$ 和 $1/T$ 关系^[114]

式中 Q 是过冷液体均匀流变的激活能。令 $A = \alpha_0 \nu_0 \gamma_0 \exp(-\frac{Q}{kT})$, 则对给定温度, 通过对数据 $\ln(A)$ 和 $1/T$ 的模拟可以得到 Q 值。图 158 是根据 Zr 基非晶合金均匀流变数据拟合得到其均匀流变激活能为 $490 \pm 20 \text{ kJ/mol} \approx 97 RT_g$ 。表 V. 列出典型非晶合金体系玻璃转变和过冷液体均匀形变的激活能。图 159 给出这些典型非晶合金玻璃转变和形变具激活能的比较, 可以看出:

$$Q \approx E_\alpha(T_g) \quad (48)$$

即玻璃转变和塑性形变具有相同的激活能。这进一步证明玻璃转变和塑性形变的关联性和同一性。实际上, 玻璃转变和塑性形变关联性的实验证据还很多, 不同研究组用不同的方法和实验都证实玻璃转变和塑性形变的关联性, 这里不一一列举。

最近, 一种 T_g ($T_g = 323 \text{ K}$, 接近室温) 很低的 Sr 非晶合金被开发出来^[178]。因为该体系 STZ 激活能 ($\propto k_B T_g$) 很低。如图 160 (a) 所示, 应力 (在低于 $10^{-4}/\text{s}$ 应变速率下) 在室温条件下可实现非晶固态向过冷液体的玻璃转变。其应力-应变曲线和过冷液体的应力-应变曲线一样, 说明在应力作用下该非晶合金转变成过冷液态。非晶样品照片显示该非晶合

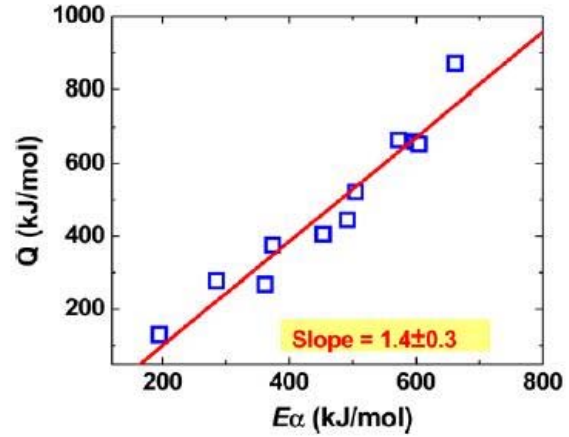


图 159. α 弛豫与屈服具有相同的激活能, 只是激活机制不同

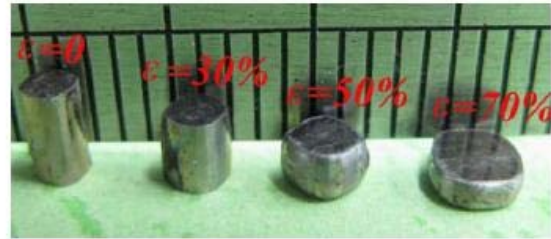
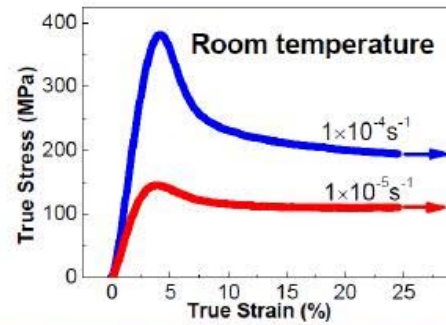


图 160. (上) Sr 基非晶合金室温下应力-应变曲线, 它和过冷液体的应力-应变曲线一样; (下) 照片显示该非晶发生 $> 70\%$ 的塑性形变而没有剪切带产生, 是和过冷液体一样的均匀形变^[178]

金发生 $> 70\%$ 的塑性形变而没有剪切带产生, 该形变是和过冷液体一样的均匀形变。这进一步证明应力等效于温度可以实现玻璃转变。图 161 显示 Sr 基非晶合金在不同应变条件下的流变规律。不同应变率下的压缩曲线显示在某个临界应变速率点以下, Sr 基非晶合金表现为均匀流变; 但是, 存在一个临界应变速率点 $\dot{\gamma}_g$ (对应于温度造成的玻璃转变温度点 T_g), 在 $\dot{\gamma}_g$ 以上, 这些非晶是纯脆性断裂, 如图中照片显示非晶断裂后形成碎片, 小于 $\dot{\gamma}_g$, 体系表现为和过冷液体一样的均匀形变。这从实验证明玻璃转变和观察

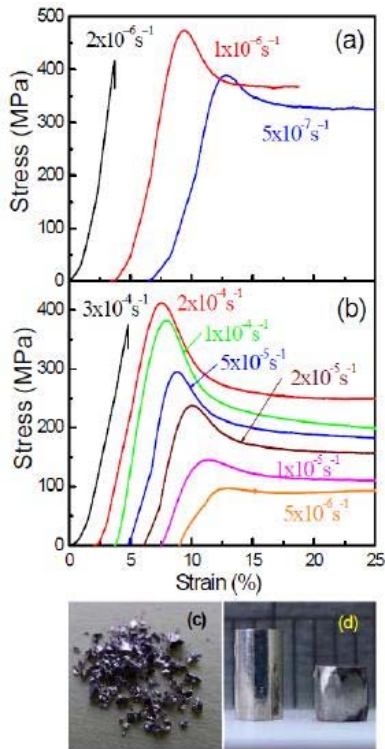


图 161. 不同应变率下的压缩曲线。(a) 非晶 $\text{Sr}_{20}\text{Ca}_{20}\text{Yb}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Zn}_{20}$; (b) 非晶 $\text{Sr}_{20}\text{Ca}_{20}\text{Yb}_{20}(\text{Li}_{0.55}\text{Mg}_{0.45})_{20}\text{Zn}_{20}$; (c) 照片显示非晶断裂后形成碎片, 表示在临界应变速率点 $\dot{\gamma}_g$ 以上, 这些非晶是纯脆性非晶态; (d) 照片显示 $\text{Sr}_{20}\text{Ca}_{20}\text{Yb}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Zn}_{20}$ 非晶在 $\dot{\gamma}_{\text{margin}}$ 以下, 发生均匀流变

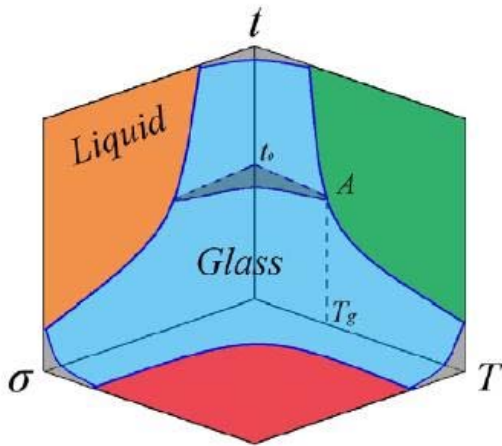


图 162. 和观察时间 t 相关的玻璃转变 3D 相图, 图中蓝色部分是非晶区

时间相关。 $\dot{\gamma}_g$ 对应于温度造成的玻璃转变温度点 T_g 。图 162 给出 3D 和观察时间 t 相关的玻璃转变相图, 图中蓝色部分是非晶区, 其它是液态区域。可以看到, 应力、温度甚至观察时间对非晶中的玻璃转变的作用

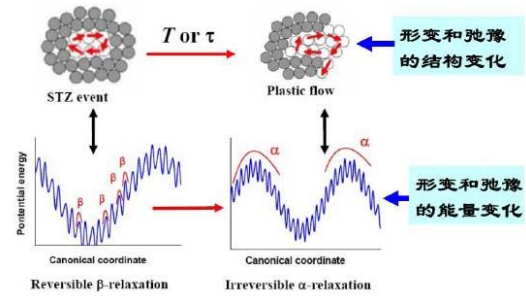


图 163. (上图) β 弛豫 (STZ 激活) α 弛豫 (屈服和流动) 示意性原子形位和它们 (下图) 对应的能量地形图。实心圆表示运动倾向弱的原子, 空心代表运动倾向强的原子, 箭头表示可能的原子运动方向^[12,316]

是等效的。

以上实验和模拟证据说明玻璃转变和塑性形变, β 弛豫和 STZ 是密切关联的。非晶合金的屈服和玻璃转变本质上都是非晶态到过冷液态的转变, 只是导致转变的原因不一样而已。图 163 从能量和结构上表示形变和弛豫的联系。可以清楚看出 STZ 对应于 β 弛豫, 它们有共同的微结构起源; 塑性形变对应于 α 弛豫, 都是非晶态到过冷液态的转变行为; 在温度或者应力作用下, β 弛豫会自组织形成 α 弛豫, 这个过程对应于在温度或者应力作用下, STZ 通过打破壳层, 通过逾渗形成塑性形变。即 β 弛豫、 α 弛豫, 玻璃转变、STZ 事件, 形变都是流变, 只是范围和引起流变的因素不同而已^[12]。图 164 用卡通图来形象地表示 β 、 α 弛豫、STZ 事件, 形变的关系。剪切带是应力造成的 STZs 在纳米尺度层中的逾渗, 是发生在剪切带中的玻璃转变; 非晶到液态的转变是在温度作用下, 大量 STZs 在整个非晶体系中的逾渗。

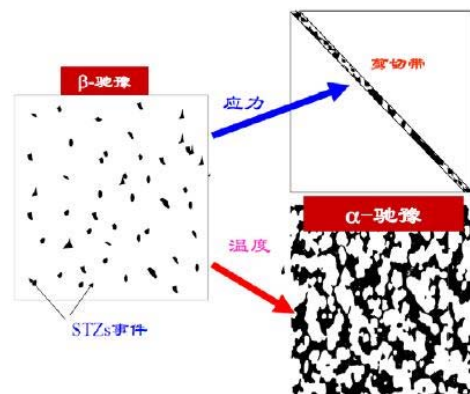


图 164. β 弛豫、STZ 事件, 形变, α 弛豫的关系的卡通图

在此基础上, 就可以建立非晶流变的弹性模型,

确定是什么物理参量决定和影响非晶合金中的流变。

C. 非晶合金弹性模量与非晶结构、特性和性能的相关性

本章主要通过实验证据证明非晶合金的弹性模量和其很多其它性质的密切关联, 证明弹性模量是认识非晶本质的关键物理参量^[12]。

1. 弹性、弹性模量概念及其物理本源

鉴于弹性、弹性模量在研究和理解非晶本质, 控制非晶的性能, 探索新的非晶合金成分方面的重要性 and 独特作用, 有必要先对弹性、弹性模量概念以及它们的物理本源作简明的介绍。关于详细的固体弹性理论可参阅专著 [335~337]。其中朗道的《理论物理学教程 (第 7 卷): 弹性理论》^[335]是一本为物理学家撰写的弹性理论参考书。该书系统地讲述了诸如弹性理论的基本方程、半无限弹性介质问题、弹性系统的稳定性等传统弹性力学的基本内容。此外, 该书还深入地阐述了一般弹性力学著作较少提及的弹性波以及振动的理论问题、晶体的弹性性质、位错的力学问题、黏性以及液晶的弹性力学等问题。这本书是学习固体弹性理论的重要参考书。

a. 弹性及其物理本源

弹性是凝聚态物质的重要物理性质之一。所有的凝聚态物质在力的作用下会改变形状。物体受外力作用变形后, 除去作用力时能恢复原来形状的性质叫做弹性^[335~337], 不能恢复原来形状的性质叫做塑性。弹性理论是关于弹性物体在外力作用下的应力场、应变场以及有关规律的理论。弹性理论首先假设所研究的物体是理想的弹性体, 即物体承受外力后发生瞬时变形, 并且其内部各点的应力和应变之间是一一对应的。外力除去后, 物体能瞬时恢复到原有形态。在物质的弹性范围内, 施加的应力 σ 和因此发生的应变 ϵ 之间的关系符合胡克 (Hook) 定律: $\sigma = M\epsilon$, 式中系数 M 称为弹性系数或者弹性常数。 M 是一个四阶张量: $\sigma_i = M_{ij}\epsilon_j$, ($i, j = 1, 2, 3, 4, 5, 6$), 其独立数目和材料的对称性有关。比如立方晶系对称性高, 其的独立弹性常数有 3 个; 三斜晶系对称性低, 其独立弹性常数有 21 个。对于各向同性体系如非晶态固体, 其的独立弹性常数只有 2 个。

弹性的物理本质反映了物质中原子结合力的信

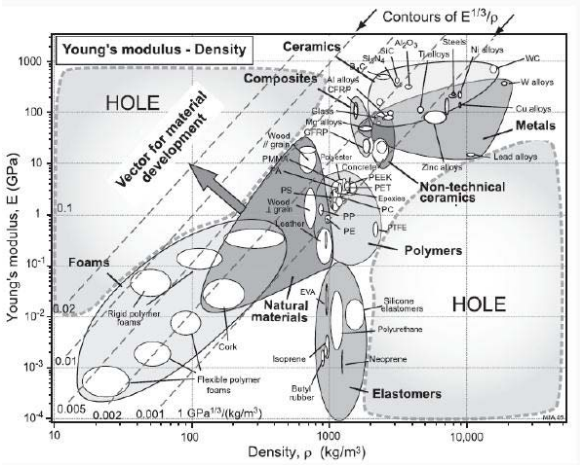


图 165. Ashby 不同材料 E 和密度 ρ 对比图^[319]

息。凝聚态物质对所有作用力的反应实质来自原子间相互作用势 $U(r)$ (r 是两相邻原子间的间距)。原子键在微扰作用下微力 dF 和位移 dr 有如下关系: $dF = -(d^2U(r)/dr^2)_{r=r_0}dr$ 。从式中可以看出, 弹性系数是: $-(d^2U(r)/dr^2)_{r=r_0}$, 即原子作用势的二阶导数, 它反映物质原子间键合的刚性。所以, 从弹性模量的物理本质就不难理解为什么弹性模量是表征凝聚态物质包括非晶态物质的基本物理量了。弹性模量也是选用材料的依据之一, 是工程技术设计中常用的参数。比如杨氏模量 E , E/ρ , $E^{1/2}/\rho$ 和 $E^{1/3}/\rho$ 是判定和选用一种材料的重要判据。剑桥大学的 Ashby M 教授以模量为重要参数, 绘制了一系列材料的不同性能的组合图 (可参阅他的名著: M. F. Ashby, Materials Selection in Mechanical Design, fourth ed., Butterworth Heinemann, Oxford, 2010)。图 165 就是 Ashby 绘制的, 为方便做材料选择的, 不同材料 E 和密度 ρ 对比图。模量的测定对研究金属材料、光纤材料、半导体、纳米材料、聚合物、陶瓷、橡胶等各种材料的力学性质有着重要意义, 还可用于机械零部件设计、生物力学、地质等领域。比如弹性系数支配了物质的声波速度, 因而控制了声波在其中的传播时间, 所以弹性系数对了解岩石、地质力学和地震波有特别的意义。

b. 弹性的表征—弹性模量

应变 ϵ 和模量 M 与施加的应力 σ 的类型有关系。如果 σ 是拉应力或压应力, 则 ϵ 代表位移, M 为杨氏模量 (E)。 E 表示拉伸或压缩情况下应力与应变的关系。其数学定义是: 物体受线性拉伸或压缩力时应力与应变之比。物理定义是: 杨氏模量表示固体对所

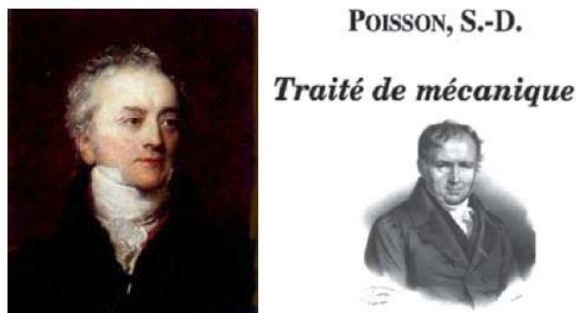


图 166. (左) 英国科学家托马斯·杨; (右) 法国科学家泊松 (S. D. Poisson)

受作用力的阻力的度量。固体介质对拉伸力的阻力越大, 则杨氏弹性模量大, 物体越不易变形; 反过来说, 坚硬的不易变形的物体, 杨氏弹性模量大。杨氏模量是以英国医生兼物理学家托马斯·杨 (Thomas Young, 1773-1829) 的名字来命名的, 因为他对材料力学和胡克定律研究有重要贡献。托马斯·杨 [见图 166 (左)] 是百科全书式的学者, 涉猎甚广。他不仅在物理学领域名享世界, 而且还对光波学、声波学、流体动力学、造船工程、潮汐理论、毛细作用、用摆测量引力、虹的理论、力学、数学、光学、声学、语言学、动物学、埃及学、艺术和美术颇有兴趣, 他几乎会演奏当时的所有乐器, 并且会制造各种仪器。托马斯·杨也是光的波动说的奠基人之一。1801 年他进行了著名的杨氏双缝干涉实验, 证明光以波动形式存在, 为光的波动说奠定了基础。该实验被评为“最美的物理实验”之一。二十世纪初物理学家将杨的双缝实验结果和爱因斯坦的光量子假说结合起来, 提出了光的波粒二象性, 后来又被德布罗意引申到所有粒子上。

如果外力是切应力, 则 ϵ 代表扭转角, M 为剪切模量 (G)。剪切模量 G 指物体受剪切应力作用, 并发生形状变化, 应力与应变之比。 G 反映物质阻止、抵抗剪切应变的能力。液体的 $G = 0$, 没有抗剪切能力。 G 反映物质的键合的刚性, 是非晶研究的重要参量, 因为非晶的流变激活能主要和 G 有关^[12]。

物体在静压力三向受力的情况下, 体积发生变化 $\Delta V/V$, 其中 V 是物体的原体积, 但形状未发生变化。则在这种情况下应力与应变的比称为体变模量。体变模量 (K) 表示物体的抗压性质, 有时也称为抗压缩系数, 其倒数称为压缩系数。

在拉伸或压缩变形中, 物体的伸长总是伴随着垂直方向的收缩, 物体横向应变与纵向应变之比能反映材料的性质 (如图 167), 被称为泊松比 (Poisson's

ratio, ν)^[338,339]。泊松比是表示物体变形性质的一个参数, 如果介质坚硬, 在同样的作用力下, 横向应变小, 泊松比就小, 最小可到 0。而对于软的未胶结的土或流体, 泊松比可高达 0.5。一般材料的泊松比在 0 到 0.5 之间。金属合金材料的泊松比一般在 0.3 左右。

ν 是以法国数学家泊松 (Poisson, Simeon-Denis, 1781-1840) [见图 166 (右)] 的名字而命名的。泊松毕业于巴黎综合工科学学校, 曾是拉格朗日、拉普拉斯的得意门生, 1802 年任巴黎理学院教授。泊松的科学生涯开始于研究微分方程及其在摆的运动和声学理论中的应用。他工作的特色是应用数学方法研究各类力学和物理问题, 并由此得到数学上的发现。他对积分理论、行星运动理论、热物理、弹性理论、电磁理论、位势理论和概率论都有重要贡献。泊松在 1829 年发表的《弹性体平衡和运动研究报告》一文中, 用分子间相互作用的理论导出弹性体的运动方程, 发现在弹性介质中可以传播纵波和横波, 并且从理论上推演出各向同性弹性杆在受到纵向拉伸时, 横向收缩应变与纵向伸长应变之比是常数, 并定义了材料的横向变形系数即泊松比。在数学中以他的名字命名的还有: 泊松定理、泊松公式、泊松方程、泊松分布、泊松积分、泊松级数、泊松变换、泊松代数、泊松流等等。泊松比概念刚提出的时候, 人们对其重要性和唯一性曾有很多争议和质疑^[338]。到了 20 世纪, 随着材料科学和工程的发展, 人们逐渐发现泊松比是表征各类材料在不同尺度上力学性能的普适、重要的参量。200 年来, 泊松比这个只涉及物质形状变化的简单概念其应用远远超出原来的范畴, 它已被扩展用来表征材料的负泊松比、脆性和韧性、液体的性质、非晶的形成等方面。泊松比在土木工程领域如打水井、油井的稳定性、穿孔深度以及水力压裂等方面也有重要作用 [参见 Crain, E. R., 2000. *Petrophysical Handbook. Elastic Properties of Rocks.*]

从科学发展史看, 很多重要的物理参数和一些著名定律有关, 这些物理参量的计量单位都是以著名科学家命名, 比如帕斯卡, 牛顿, 安培, 库伦, 瓦特, 高斯, 赫兹等耳熟能详的科学家命名的单位。泊松比是为数不多的一个无量纲比值, 但是却在很多领域包括非晶领域 (后面要多次提及) 具有重要的物理意义和作用。为了纪念泊松发表论文《力学教程 *Traité de Mécanique*》^[339], 提出泊松比的概念 200 年, *Nature Materilas* 杂志 2011 年上发表了题为《Poisson's ratio and modern materials》的纪念文章^[338], 综述了弹性

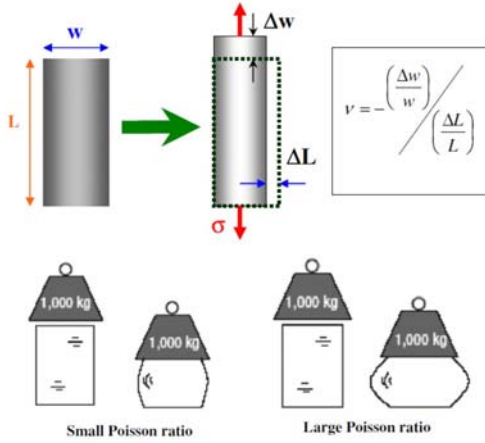


图 167. 泊松比的定义示意图。在同样作用力下, 横向应变大, 泊松比就大^[12,207]

常数泊松比在各个领域意想不到的重要应用。如今, 弹性模量已经成为表征材料和凝聚态物质的基本而重要的物理量。由此可以看出定义一个物理意义清楚、容易实验测量, 能有效表征物质性能或特征的参数也是科学上的重要贡献。

四个常用的弹性模量不是完全独立的, 它们之间存在如下关系^[337]:

$$G = E/2(1 + \nu) \quad (49)$$

$$K = E/3(1 - 2\nu) \quad (50)$$

体弹模量的倒数 $1/K$ 又被称做压缩系数 χ :

$$\chi = \frac{1}{K} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\frac{\partial(\ln V)}{\partial P} \Big|_T \quad (51)$$

声波的纵波和横波在物体中传播速度取决于物体的性质。在像非晶这类宏观均匀的固体中, 根据声波传播的方程可以得到弹性模量和横波和纵波速度的关系^[337]:

$$K = \rho(v_1^2 - \frac{4}{3}v_s^2) \quad (52)$$

$$v = \frac{v_1^2 - 2v_s^2}{2(v_1^2 - v_s^2)} \quad (53)$$

$$E = \rho v_s^2 \frac{3v_1^2 - 4v_s^2}{v_1^2 - v_s^2} \quad (54)$$

式中 v_1 和 v_s 分别是横波和纵波速度 (对非晶合金 $v_1 \approx 2v_s$), ρ 是介质的密度。

前面提到弹性模量反映了物质原子结合力的信息, 固体的特征温度如德拜温度 (θ_D)、熔化温度也是表征原子结合力的参数。因此, θ_D 和声速有如下关

系^[337]:

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left(\frac{4\pi}{9\Omega_0} \right)^{-1/3} \left(\frac{1}{v_v^3} + \frac{2}{v_s^3} \right)^{-1/3} \quad (55)$$

$$\text{or } \theta_D = \frac{h}{k_B} \left(\frac{4\pi}{9} \right)^{-1/3} \rho^{1/3} \left(\frac{1}{v_1^3} + \frac{2}{v_s^3} \right)^{-1/3}$$

式中 Ω_0 平均原子体积, h 是 Planck 常数。需要说明的是, 对于声波这样的长波 (声波波长远大于近邻原子间距), 非晶固体可以被看成经典的连续弹性介质, 符合 Debye 近似的要求。一般来说, 弹性模量高, 熔化温度和 T_g 越高, 德拜温度也高, 因为它们都与原子的结合力密切相关^[12]。

通常原子振动的非简谐性都是通过 Grüneisen 参数来表征的^[12]。Grüneisen 参数 γ 的定义为原子振动频率随体积的变化, $\gamma_i = -d \ln \omega_i / d \ln V$ 。 ω_i 是某种振动模式的振动频率, V 是体积。正的 γ 意味着在压力下长波声学模的频率将会增加, 这将会导致声速的增加。对于大多数非晶合金体系来说都属于这种情况^[12]。而 Ce-基非晶合金以及大多数非金属非晶都具有负的 Grüneisen 参数^[12]。这意味这些体系在高压下其声子将会表现出软化行为。根据声速测量结果, 可以得到表征非晶原子振动的非简谐性特征的 Grüneisen 参数。纵波, 横波以及平均 Grüneisen 参数 γ_l , γ_s , γ_{av} 可以分别表示为:

$$\gamma_l = -\frac{K}{6\rho V_1^2} \left(3 - 2\frac{\rho V_1 - 2\rho V_s^2}{K} - 3\frac{dK}{dp} - 4\frac{dG}{dp} \right) \quad (56)$$

$$\gamma_s = -\frac{1}{6G} [2G - 3K \frac{dG}{dp} - \frac{3}{2}K + \frac{3}{2}(\rho V_1^2 - 2\rho V_s^2)] \quad (57)$$

$$\gamma_{av} = \frac{1}{3}(\gamma_l + 2\gamma_s) \quad (58)$$

利用公式 (49)~(58), 可以用超声的方法方便的测量非晶态弹性模量, Debye 温度以及 Grüneisen 参数的值^[12]。

根据固体在高压条件下没有结构相变时的 Murnaghan^[340] 的理论, 等温条件下的体弹模量与压力成线性关系。因此, 固体的状态方程可以表示为,

$$\ln\left(\frac{V_0}{V_p}\right) = \frac{1}{K'_0} \ln\left(\frac{K'_0}{K_0}p + 1\right) \quad (59)$$

式中, K_0 为常温常压下的体弹模量, K'_0 为体弹模量随压强的变化率, V_0 为常温常压下的物质体积, V_p 为高压下样品的体积。由 (59) 式及模型随压力的变化可以得到非晶合金的状态方程^[12], 图 168 是不同非晶合金和非金属非晶态固体状态方程的比较图。

如果对固体施加交变的应力, 并通过观测其反馈的应变可以得到固体和过冷液体动态模量 $E = E' + iE''$ (存储模量 $E' = \frac{\sigma_0}{\epsilon_0} \cos \delta$, 表示的是物质的弹性部分, 损耗模量 $E'' = \frac{\sigma_0}{\epsilon_0} \sin \delta$, 表示物质的能量消耗也即黏弹性的部分), 以及能反映样品细微结构的内耗 $\tan \delta = \frac{E''}{E'}$ 的信息。动态力学分析测试 (DMA) 是一种可以在宽泛的测试温度范围内对样品施加交变的应力, 并通过观测其反馈的应变得到固体和过冷液体动态模量信息的测试手段。存储模量和杨氏模量都是表征材料弹性特征的参量, DMA 是敏感的探测非晶弛豫的手段。

c. 弹性及弹性模量和时间、温度的关系

物体的弹性性质和模量与频率或时间有关^[341,342]。在高频和瞬时情况下, 液体中的原子也来不及流动 (测量时间小于液体的本征弛豫时间), 这时液体也有体弹和切变模量, 这种在瞬时和高频下的模量称为瞬态模量。模量和频率的关系式为^[342]:

$$K_\omega = K + i\omega\eta_K(\omega) \quad (60)$$

$$G_\omega = i\omega\eta_G(\omega) \quad (61)$$

这里 ω 是频率, η_K 和 η_G 分别是体粘滞系数和切向粘滞系数。可以看出: 当 $\omega = 0$, 液体的

切变模量消失, 但体弹模量没有消失; 当 $\omega \rightarrow \infty$, $\lim_{\omega \rightarrow \infty} G(\omega) = G_\infty$, 这时液体变得像固体一样, $G_\infty > 0$ 。 G_∞ 和 K_∞ 分别是频率趋向无穷大时的瞬态模量。因为在高频和瞬时条件下, 测量时间远小于液体本征弛豫时间, 流动事件, 原子的移动在如此短的时间内难以发生, 从而使得液体在高频下像固体, 具有切变模量。超声的频率范围是 5~20 MHz, 远高于非晶合金的本征弛豫频率, 因此, 超声测得的弹性模量可以等效于瞬态模量^[12]。

Frenkel^[341]认为液体和过冷液体都有瞬态模量。他认为如果施加的作用力足够快, 液体的反应和固体一样也是弹性的。这意味着当测量的频率足够高 (作用的时间足够短), 任何液体都是类固体, 有切变模量, 其弹性可以用瞬态模量 G_∞ 和 K_∞ 来表征。实际上, 早在 1831 泊松就意识到: 对快速的扰动, 液体有弹性反应。麦克斯韦在 1876 年首先给出弹性模量、时间和物质的粘度的数学关系式^[29]:

$$\eta = G_\infty \tau_R \quad (62)$$

麦克斯韦关系式把固体和液体通过模量联系起来, 表明液体的瞬态弹性模量可以通过高频测量方法得到。

对于简单单元液体, 其液体瞬态模量 G_∞ 和 K_∞ 可表示成^[343]:

$$G_\infty = \rho k_B T + \frac{2\pi\rho^2}{15} \int_0^\infty \frac{d}{dr} [r^4 \frac{dU}{dr}] g(r) dr \quad (63)$$

$$K_\infty = \frac{5}{3} - \frac{4\pi\rho}{12} \int_0^\infty [r^3 U'(r)] g(r) dr = \frac{5}{3} G - \frac{\rho}{12} \langle r U'(r) \rangle \quad (64)$$

式中 $g(r)$ 是配分函数。从上面 2 个公式可以得到瞬态模量 G_∞ 和 K_∞ 的关系, 即广义的柯西关系式:

$$K_\infty = \frac{5}{3} G_\infty + 2(P - \rho k_B T) \quad (65)$$

其中, $P = \rho k_B T - \frac{2\pi\rho^2}{3} \int_0^\infty r^3 \frac{dU}{dr} g(r) dr$ 。对于简谐、无缺陷的均匀体系, 柯西关系式可简化为 $C_{11} = 3C_{44}$ (或者等效于 $K = 5/3G$)。

从弹性模量的物理本质很容易推断, 随温度变化, 原子间距也变化, 原子相互结合力变化, 则物体的模量也会发生变化。这和实验结果是一致的。可以用弹

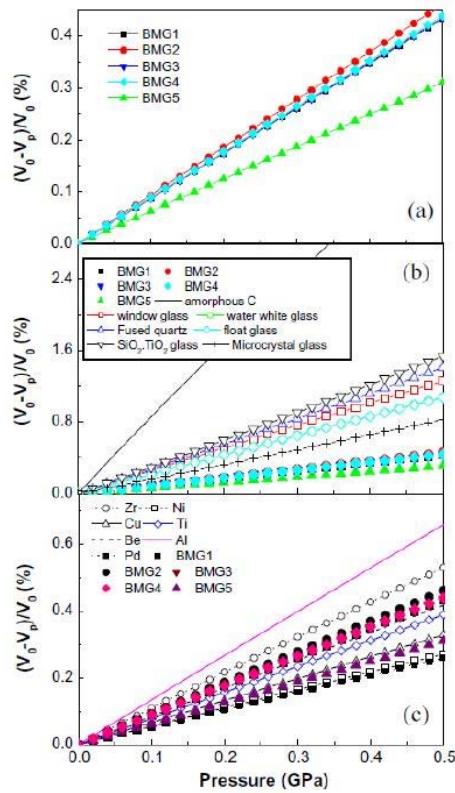
性模量温度系数 λ 表示弹性模量随温度的变化:

$$\lambda = \frac{1}{M} \frac{dM}{dT} \quad (66)$$

Krüger *et al.*^[344]提出物体相变时弹性系数随温度的变化公式:

$$C_{xx}(T) = C_{xx}(T_0)[1 - \alpha(1 + 2\gamma_x)(T - T_0)] \quad (67)$$

式中 α 体胀系数, C_{xx} 代表 C_{11} 或者 C_{44} , γ_x 是径向 (γ_l) 或者切向 (γ_s) Grüneisen 参数, T_0 是参考温度。图 169 是玻璃转变时瞬态模量 K_∞ 和 G_∞ 的

图 168. 不同非晶合金、非金属玻璃的状态方程^[12]

变化。在虚拟温度 (fictive temperature T_f), 非晶的 K_{glass} 和 G_{glass} 近似等于过冷液体 $K_{\infty-\text{liquid}}(T_f)$ 和 $G_{\infty-\text{liquid}}(T_f)$ 。研究玻璃转变点附近模量的变化对理解玻璃转变和非晶本质很重要。

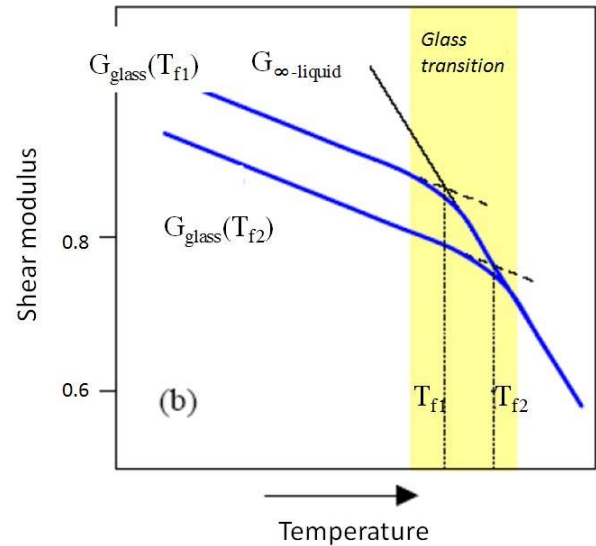
Varshni 提出一个描述合金的模量随温度变化的关系式^[345]。研究发现非晶合金材料在低温下的弹性模量随温度的变化关系可以用 Varshni 关系来很好地描述^[346,347]。Varshni 关系式如下^[345]:

$$C(T) = C(0) - \frac{s}{\exp(T_E - T) - 1} \quad (68)$$

其中 $C(0)$ 为弹性模量在绝对零度时的数值, T_E 为有效爱因斯坦温度, s 是与非简谐作用的强度相关的调整因子。Varshni 理论是基于假定非简谐振动是热声子激发的因素, 而这个非简谐振动的强弱可以通过有效爱因斯坦温度 T_E 来描述。

2. 非晶合金的弹性模量

近十几年来, 物理所非晶研究组系统测量了几乎所有目前被开发出来的块体非晶合金体系, 同时还测量了其它不同类型的非晶玻璃材料, 积累

图 169. 瞬态切变模量在玻璃转变过程中的变化^[13]

了大量的非晶材料的弹性模量数据^[12]。这些数据为建立非晶合金的模型, 建立非晶模量和性能的关联发挥了作用。物理所以及其它研究组的很多工作 (比如 Johnson 和 Samwer 建立 cooperative shear model 模型^[327]采用的很多弹性模量数据是取自物理所的弹性模量数据) 都是建立在这些弹性能数据基础上的。关于非晶合金弹性模量及弹性性质的工作系统总结在最近的长篇综述文章中, 有兴趣的读者可参阅这篇综述文献^[12]。下面是关于非晶合金弹性模量数据的简要总结。

图 170 (a) 是不同非晶合金体系杨氏模量 E 和体弹模量 K 值的比较。可以看到非晶合金弹性模量值相差很大。最低的 CaLi 基非晶合金的 E 只有 20 GPa 左右, 接近动物骨头的模量 (所以 Mg-, Ca-基等非晶合金是医用候选材料之一), 而 Fe-, Co-基的杨氏模量高达 200 GPa。非晶合金的 K 值分布也从 10 GPa 到 200 GPa。弹性模量大范围分布说明非晶合金性能差异很大^[12]。图 170(b) 是不同非晶合金体系以及其它非晶材料的杨氏模量 E 和 T_g 的比较图。可以看出不同种类的非晶材料的 $E - T_g$ 关系都大致成线性关系, 但是斜率不一样, 非晶合金的 $E - T_g$ 关系斜率比较大。

杨氏模量是非晶合金性能表征的重要参数。图 171 是不同非晶合金体系杨氏模量 E 和切变模量 G 的比较图。可以看出对上百种不同成分和性能的非晶合金体系 $E/G \approx 2.61$, 即非晶合金的 G 和 E 成线性关系。 G 和 E 都是反映非晶键合性质的参数, 两

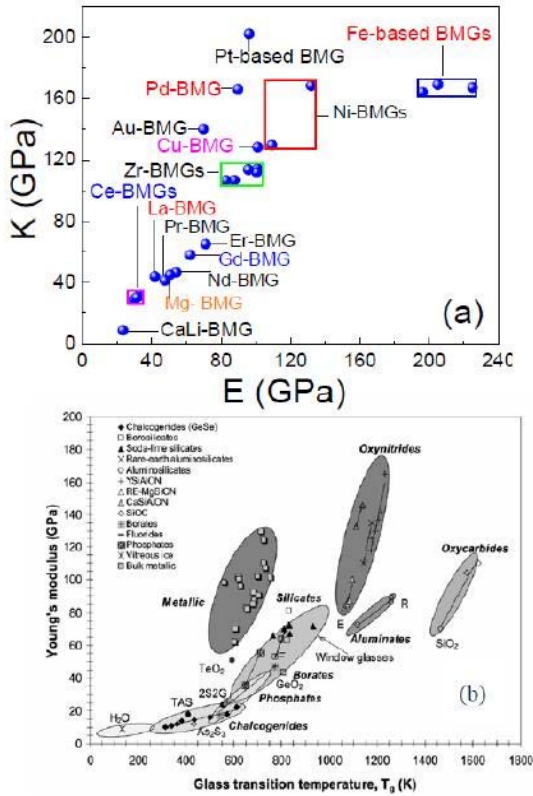


图 170. (a) 不同非晶合金体弹和切变模量比较图^[12]; (b) 不同非晶合金以及其它非晶材料杨氏模量和玻璃转变温度的比较图^[348]

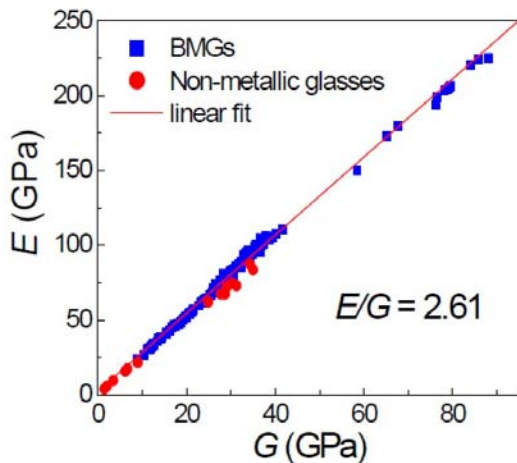


图 171. 不同非晶合金体系杨氏模量 E 和切变模量比较图^[12]

者有线性关联性是合理的。

非晶合金的 E , G 和 Debye 温度都要比其同成分晶态的模量低 10~30%, 但是非晶合金与其晶态的密度相差很小 ($\sim 1 - 2\%$)。这种现象称为非晶合金的模量软化行为^[349~351], 是非晶合金的普遍行为。非晶

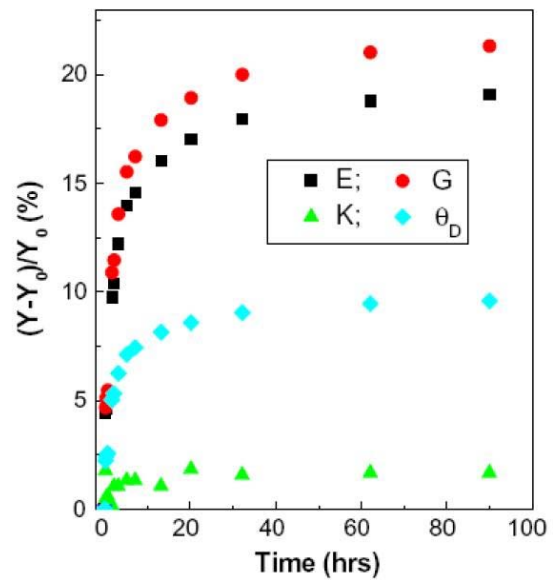


图 172. Zr-基非晶合金低温结构弛豫导致的非晶模量的升高^[351]

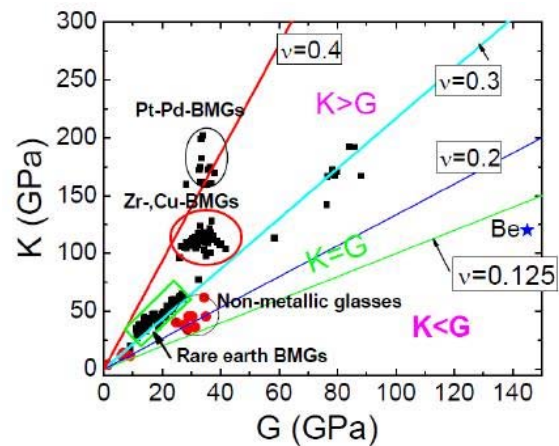


图 173. 不同非晶合金体系泊松比的分布图^[12]

合金低温退火, 在保持非晶态的情况下, 可以部分消除这种软化行为, 如图 172 所示。这说明非晶软化行为可能和非晶的结构非均匀性或者自由体积 (流变单元) 的存在有关。非晶合金软化的物理机制以及与非晶结构和弛豫的关系还不甚清楚^[12]。

非晶合金的泊松比值大都在 0.3~0.4 之间 (如图 173 所示), 非金属非晶固体的泊松比值大都小于 0.3。另外, 还发现泊松比的值主要取决于其组成的主组元, 比如 Pt 的泊松比较大, Mg 的泊松比较小, 则 Pt 基非晶的泊松比就大 (0.42), 而 Mg 基非晶的泊松比较小 (< 0.3)^[12,13]。泊松比 ν 等效于 K/G , ν 值越大, K/G 值就越大。图 173 显示

根据非晶的 K , G 以及 ν 来分类非晶合金。对于一个 K 远大于 G 的体系, 其 ν 也越大, Pt-, Au-, Pd-都是具有较大的 K 值, 较小的 G 值, 从而具有很大的泊松比。该图探索具有不同泊松比的非晶合金提供了指南。

3. 弹性模量和非晶结构、形成能力、玻璃转变及脆度的关联

弹性模量在研究非晶合金乃至非晶物质中重要性可以通过它和非晶其它性能、特征甚至形成能力的关联性看出^[12]。通过对大量非晶合金弹性模量及其结构、形成能力、脆度等数据的分析, 发现非晶合金弹性模量和非晶特征有如下关联^[12]:

a. 弹性模量和结构的关联性

不同非晶的结构可以用原子堆砌密度 C_g 来表征, C_g 定义为一种非晶态物质中原子占有的最小理论体积和其实际有效体积之比^[348]:

$$C_g = \rho \sum f_i V_i / \sum f_i m_i \quad (69)$$

式中 ρ_i 是密度, m_i 是摩尔质量, f_i 是原子的组分, V_i 是组元有效体积。不同类型的非晶固体的 C_g 相差很大, 如氧化物玻璃的 C_g 是 0.5 左右, 非晶合金的 C_g 一般大于 0.75。图 174 是不同非晶固体的泊松比和其原子堆砌密度 C_g 的关系图^[348], 不同非晶的泊松比和 C_g 呈明显的递增关系。非晶物质的 C_g 值越大, 其泊松比也越大。这说明非晶结构的致密性和泊松比相关。Rouxel 等通过对不同非晶在 25 GPa 高压下密度变化的研究, 发现了泊松比和非晶在压力下密度变化的最大值符合一个非常好的负指数关系, 且和非晶的堆积密度是直接相关的。该研究也证明非晶的模量及其微观结构有着非常密切的联系^[352]。

对于非晶合金, 其体弹模量 K 、切变模量 G 和非晶的平均摩尔体积 V_m 有线性关系 (如图 175 所示)。密度大的非晶合金体系其模量 K 和 G 就大。对于某个特定成分的非晶合金体系, 其结构随压力、时效造成的微小变化也可以通过其弹性模量敏感的表面出来^[12]。图 176~177 显示对于 Zr 基非晶合金, 压力和远低于 T_g 温度下的退火都会造成其结构的变化, 密度的变化反映了其结构的变化。可以看出其模量和密度的变化保持相同或相反的变化趋势。这些结果都表明, 非晶的结构及其变化与模量密切关联, 模量可以敏感地反映非晶结构的变化。因为非晶结构表征的困

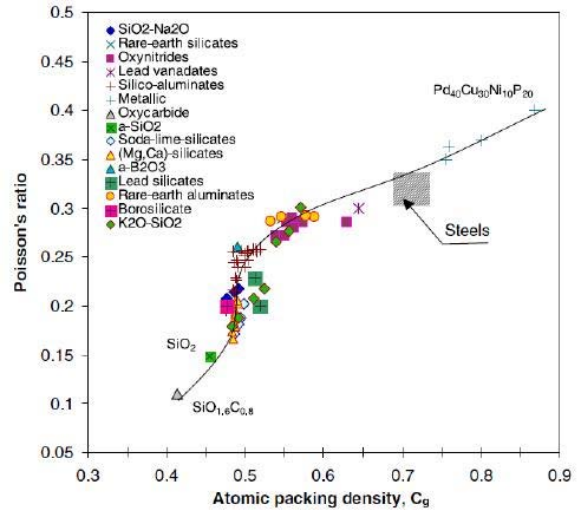


图 174. 不同非晶材料的泊松比和其原子堆砌密度 C_g 的关系^[348]

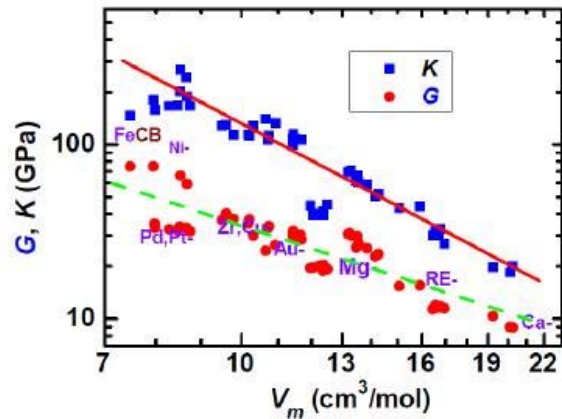


图 175. 非晶合金的 K 和 G 与非晶平均摩尔体积的关系

难, 模量因此可以作为一个重要参数来研究和描述非晶合金结构的变化和演化规律。

b. 弹性模量和玻璃转变的关联

从液体凝固到非晶, 泊松比的变化从液态的 0.5 减小到非晶态的 0.3 左右; 切变模量从液态的 0 增大到几十 GPa。图 178 是实验原位测量的玻璃转变过程中 G 随温度的变化, 弹性模量的这些变化反映了玻璃转变过程中结构和动力学的巨大变化, 这也表明弹性模量可以反映和描述玻璃转变过程。 T_g 是玻璃转变的重要参数, 因为形成非晶是物质的本征特性之一, 所以 T_g 也是物质的一种本征参数。图 179 是不同种类和不同成分的非晶合金杨氏模量和 T_g 的比较。这些非晶合金的 T_g 值的变化从 300 K (T_g 接近

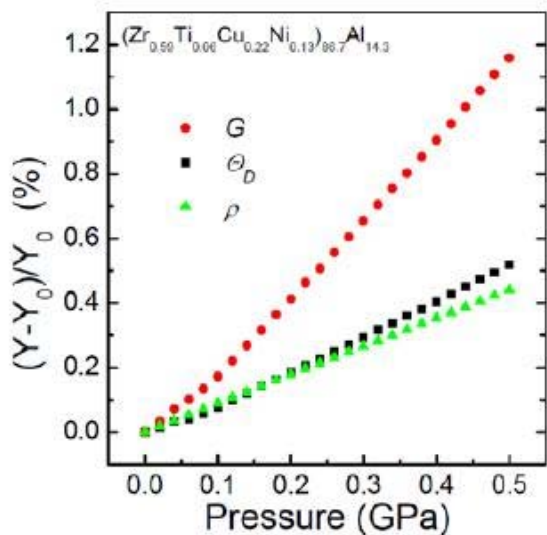


图 176. 室温条件下 Zr 基非晶合金结构和模量随压力的变化^[12]

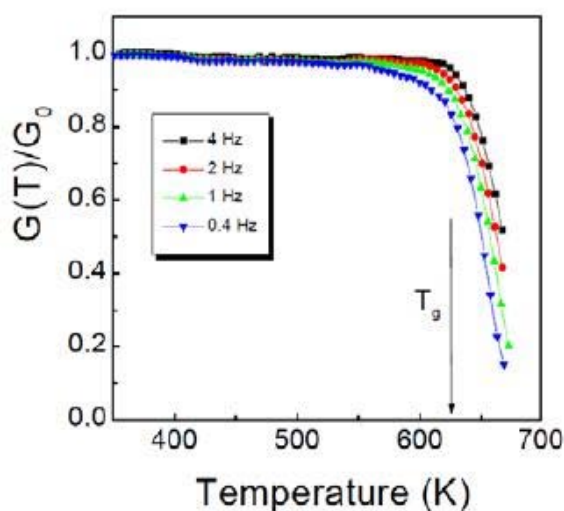


图 178. 典型的快淬非晶合金体系 Vit1 ($\text{Zr}_{46.75}\text{Ti}_{8.25}\text{Cu}_{7.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{27.5}$) 切变模量 G 在玻璃转变过程中的变化^[173]

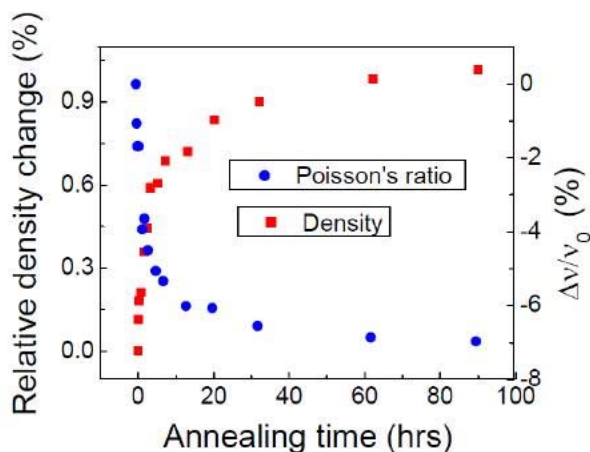


图 177. 室温条件下 Zr 基非晶合金结构和模量随低温退火 (远低于 T_g) 的变化^[12]

室温的 Sr 基非晶合金) 到 1151 K (W 基非晶合金), 其杨氏模量值从 CaLi 基的 30 GPa 到 Co 基的 309 GPa; 这些数据来自不同的研究组, 测量方法和条件也不尽相同, 但是从图 179 可清楚看出 T_g 和 E 的线性关系^[12]:

$$T_g \propto 2.5E \quad (70)$$

G 或者 K 和 T_g/ρ 的关联可以得到非晶体系中的键合信息。从图 180 可以看到, 含有非金属组元的非晶合金体系因为具有类共价键, 明显偏离 G 或者 K 和与 T_g/ρ 的关联^[353]。所以通过比较一种非晶合金的模量和 T_g/ρ 的关联可判断其键合的性质。

以上这些模量和 T_g 关联都说明玻璃转变问题、

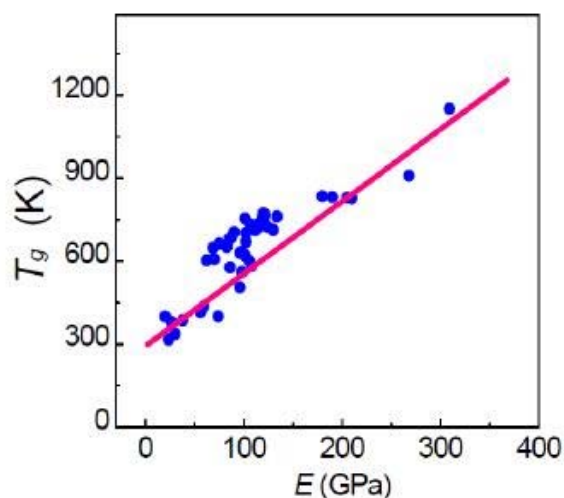


图 179. 不同种类和成分的非晶合金杨氏模量和 T_g 的关系图^[12]

非晶结构、键合和弹性模量的深刻联系, 表明弹性模量可以用来表征玻璃转变及非晶结构的变化。也为非晶流变弹性模量模型的建立提供了实验基础。

c. 弹性模量和非晶形成能力的关系

一个合金体系的非晶形成能力 (GFA) 和玻璃转变、其液体的性质密切相关, 非晶形成能力的认知及其调控是材料科学的难题之一。人们多年来一直希望找到关于非晶形成能力的有效判据, 但实际上, 非晶材料的探索仍然处在“试错”阶段。发现容易测量的物理参数比如弹性模量和非晶形成能力的关联, 有助

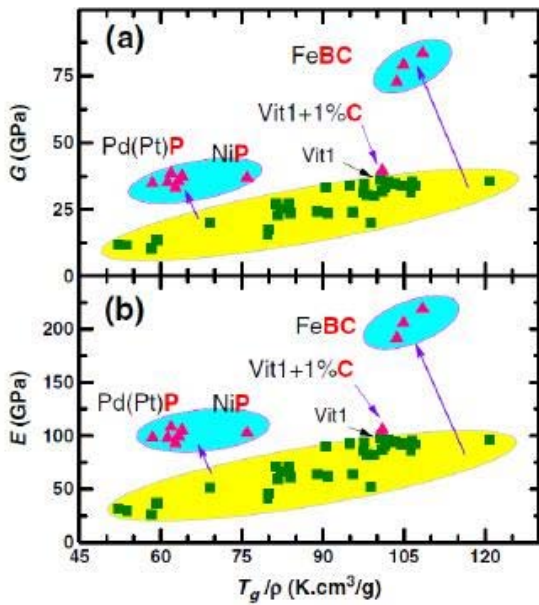


图 180. 非晶合金体系 G 或者 K 和与 T_g/ρ 的关联可以得到非晶体系中的键合信息^[353]

于探索新的非晶体系和成分, 有助于理解非晶形成能力的物理本质。

直到目前, 非晶形成能力还没有一个有效的物理参数来表征, 这也是非晶物理和材料领域面临的难题之一。目前, 一般采用非晶合金的临界冷却速率 R_c 代表一个合金体系的非晶形成能力。一般可用如下的经验公式估算 R_c : $R_c = dT/dt(K/s) = 10/D^2$ (cm), 这里 D 是非晶样品的临界尺寸^[354]。图 181 是不同非晶体系非晶形成能力和泊松比的关系图。虽然关联关系不明显, 还是可以看出泊松比小的体系形成能力强, 比如氧化物玻璃泊松比一般在 0.2 左右, 其非晶形成能力最强, 合金的泊松比较大, 一般大于 0.33, 形成能力相对弱很多。对于同一个非晶合金体系, 其形成能力随成分的敏感变化和泊松比紧密关联。图 182 是 CeAlCuCo 和 CuZr 非晶体系 GFA 和泊松比随掺杂成分变化。可以看出这两个合金体系的 GFA 的随掺杂成分的变化趋势和泊松比的变化趋势完全一样。说明泊松比可以用来敏感表征一个合金系非晶形成能力。这种关联是由于泊松比大 (或者 G 值小) 的体系原子流动的激活能小^[12,29] (如图 183 所示), 原子相对更容易流动, 这样的体系在同样条件下原子不易被冻结形成非晶态。

在非晶合金材料领域, 人们提出一些经验判据来判断一个体系的非晶形成能力 GFA, 如 $T_{rg} = T_g/T_l$ ^[66]; $\gamma = T_x/(T_g + T_l)$ ^[171]; $\Delta T = T_x - T_g$ ^[78]等。

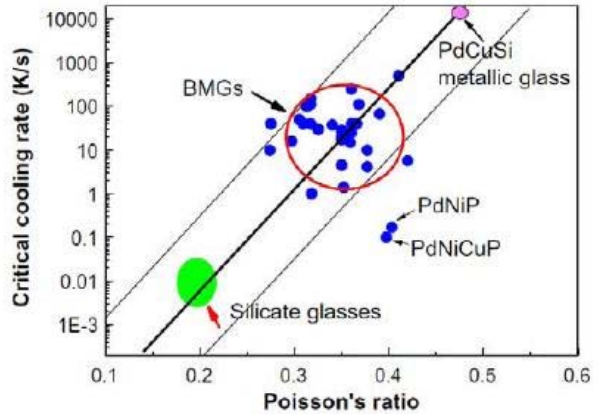


图 181. 泊松比和不同种类非晶固体形成能力的关系^[12]

最近的研究发现, 对于很多非晶合金体系, 这些 GFA 的判据可以定量地表示为弹性模量的关系^[331]: $T_{rg} = (67 + 55.2E)/(482.4 + 88.6E)$; $\gamma = (215.4 + 59.2E)/(549.4 + 143.8E)$; $\Delta T = V_m(0.01484 + 0.0004E)/R$ (R 是气体常数, V_m 是摩尔体积)。本文下面将介绍, 一个非晶体系的模量可以在它被制取之前就能估算出来。所以, 模量能为探索新的非晶体系提供重要帮助。

d. 弹性模量和脆度系数 m 的关系

弹性模量和脆度系数 m 的关系是非晶中最重要和最有争议的关联关系^[12,172,250~256,355]。Sokolov 等最早在 Nature 上报道一系列非金属非晶的 Fragility, m 和其泊松比有关联关系: $(K/G - 0.41) \propto m$ [见图 184 (上)]^[250], 并引起非晶领域的轰动和研究热潮^[207]。因为如果该关联成立, 意味着非晶固体和液体有密切的遗传关系。也有很多人质疑这个关联^[355]。通过对非晶合金泊松比和脆度系数的研究和数据分析, 发现 m 和泊松比 ν 有大致的线性变化趋势: $m \approx 29(K/G - 0.41)$ [如图 184 (下) 所示]。需要特别指出的是非晶合金的 m 值基本上是用热力学方法测量的, 测量方法很粗燥, 不同方法和研究组得到的结果相差很大, 这些 m 值结果有待进一步检验, m 和 ν 关联关系在非晶合金中有待进一步确认。但是, m 和泊松比 ν 关联关系如果被确认, 对认识非晶的本质和特性有重要意义, 对探索新的非晶体系也有作用。

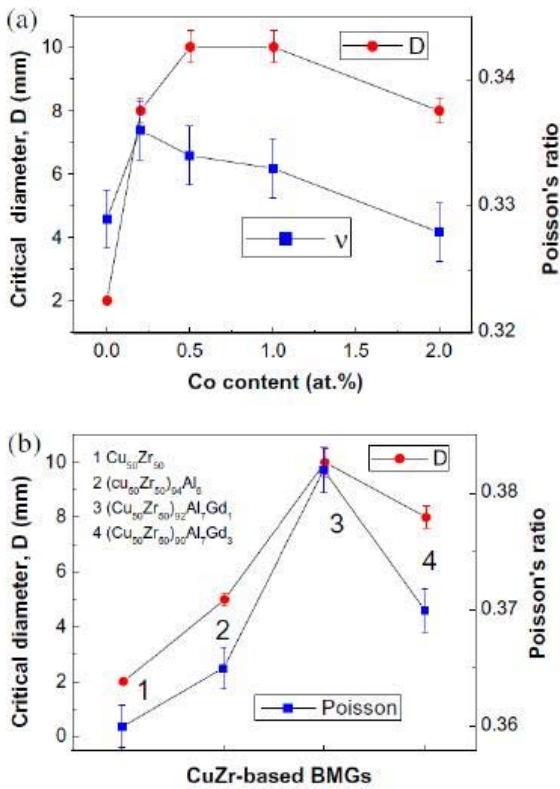


图 182. (a) $\text{Ce}_{70-x}\text{Cu}_{20}\text{Al}_{10}\text{Co}_x$ (b) CuZr 合金系非晶形成能力和泊松比随掺杂的变化趋势^[12]

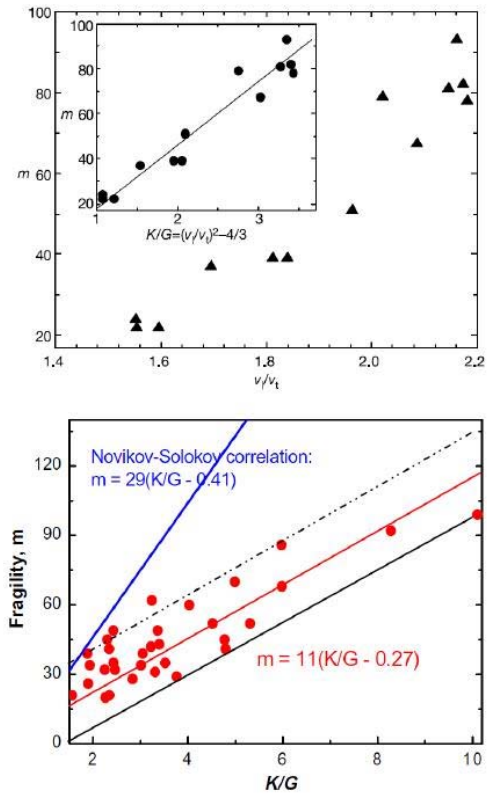


图 184. (上) 非金属非晶体系 m 和泊松比 ν 关联关系^[250]; (下) 非晶合金的 m 和 ν 关联关系^[12]

4. 弹性模量和非晶合金力学性能的关联

a. 弹性模量和非晶合金强度和维氏硬度的关联

非晶合金的力学性能是目前最受关注的性能之一。这是因为非晶合金具有非常优异的力学性能如高强度 (Co 基非晶合金的强度达到 6.0 GPa^[356]), 高韧性 (Pd 基非晶合金的断裂韧性达到 200 MPa m^{1/2}^[91]), 是迄今为止材料最高的断裂韧性值。图 185 给出不同材料断裂韧性的比较, 可以看出非晶合金的达到最高值, 远远高出一般的材料^[357]。用这样的非晶合金 3 毫米直径棒就可以支撑 3 吨重的汽车。非晶合金具有超高弹性极限 (~2%, 是一般晶态金属材料的十几倍)。另一方面, 不同非晶合金的力学性能变化幅度很大, 比如断裂韧性值从 Dy 及非晶合金的 1.26 MPa m^{1/2} (接近理想脆性体系如氧化物玻璃) 到 Pd 基非晶合金的 200 MPa m^{1/2}; 其杨氏模量从 Zn 基非晶的 16.0 GPa 到 Co 基非晶的 246.9 GPa。另外, 块体非晶合金样品的获得, 为研究非晶合金的力学性能及基本问题提供了前所未有的机遇。一系列非晶中力学的基本问题如形变机制、强度的物理本质, 流变机制可望利用块体非晶合金作为模型材料进行深入的研

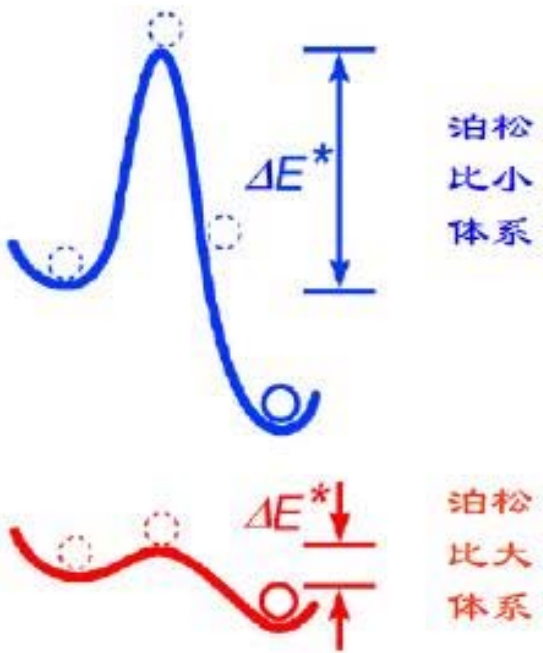


图 183. 不同非晶合金体系流动激活能和泊松比大小示意图

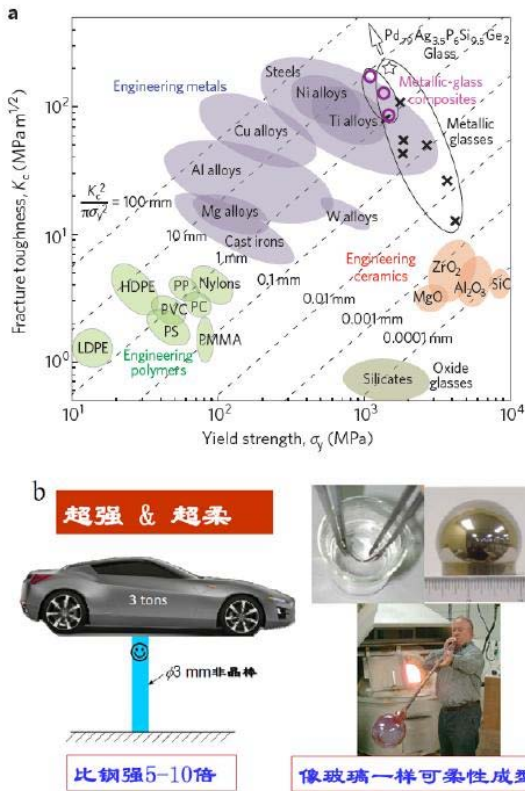


图 185. (a) 不同材料和非晶合金断裂韧性比较^[357]。(b) 图示 3 毫米非晶棒可以支撑 3 吨的小汽车, 同时非晶合金在其过冷也液相区具有超塑性。

究。理解这些优异的力学性能的结构起源对非晶材料的设计和应用也非常重要。

研究分析发现非晶合金的杨氏模量 E 和强度 σ_f 以及维氏硬度 H_v 有很好的线性关系^[12]。图 186 给出非晶合金 E 和 σ_f 的关系。从图中很容易看到强度 σ_f 和 E 大致成正比关系, 即:

$$E/\sigma_f = 50 \quad (71)$$

图 187 给出杨氏模量 E 和维氏硬度 H_v 的关系。从图中可以得出 H_v 与杨氏模量 E 大致成正比关系, 即:

$$H_v = E/20 \quad (72)$$

因为 E 和 σ_f 以及 H_v 有很好的线性关系, 很自然的就得出强度 σ_f 以及维氏硬度 H_v 的线性关联关系 (图 188) ^[12]:

$$H_v = 2.5\sigma_f \quad (73)$$

由于非晶合金各向同性, 宏观上是均匀的, 所以相比晶态合金, 非晶合金的杨氏模量 E 和强度 σ_f 以

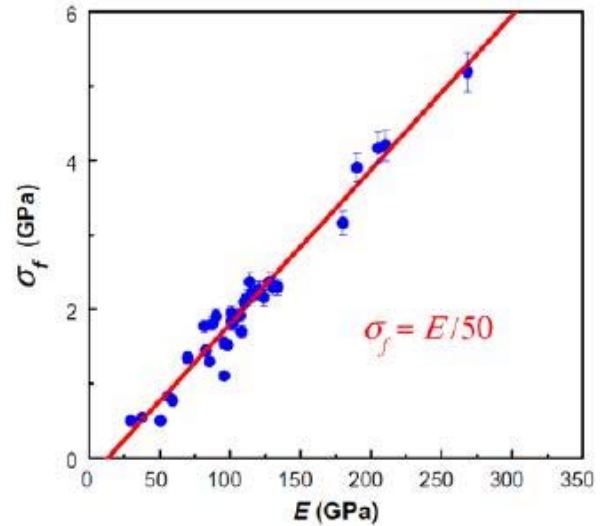


图 186. 非晶合金的杨氏模量 E 和拉伸断裂强度 σ_f 的关系^[12]

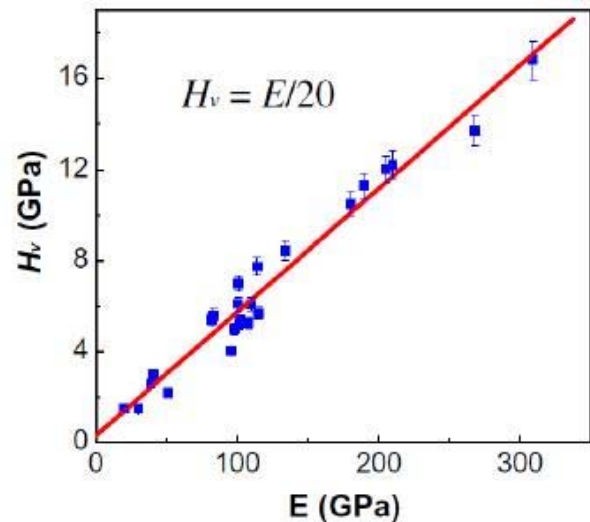


图 187. 非晶合金的杨氏模量 E 和维氏 H_v 硬度的关系^[12]

及维氏硬度 H_v 有很好的线性关系。这种线性关系对设计和控制非晶合金材料非常有用和重要。正这是根据这种关联关系, 物理所研制出一系列低模量、低玻璃转变温度的非晶金属塑料^[79]。

b. 弹性模量和非晶合金韧性和塑性的关联

非晶合金优异的力学性能曾因为其脆性而暗淡失色。脆性曾被认为是非晶材料的软肋, 非晶合金应用的最大难题。Greer 教授曾形象地用希腊神话中的英雄大力神阿喀琉斯 (Achilles) 之踵来比喻非晶合金的脆性 (注: 传说阿喀琉斯的母亲曾把他浸在冥河里, 使

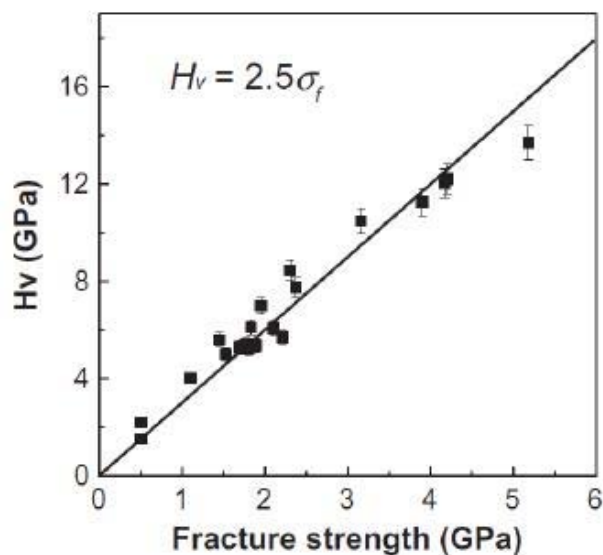


图 188. 强度 σ_f 以及维氏硬度 H_v 的线性关联关系^[12]

其能刀枪不入。但因冥河水流湍急，他母亲捏着他的脚跟不敢松手，因此他的脚踵没有浸到在冥河水，所以脚踵是他最脆弱的地方，全身惟一的致命之处。长大后，阿喀琉斯作战英勇无比，但终被太阳神阿波罗一箭射到其致命之处脚后跟而身亡。非晶领域多年来，特别是大快非晶合金发明以来，一直希望能开发出能有一定塑性的非晶合金。研制出具有明显拉伸塑性的非晶合金被认为是非晶合金材料领域的“圣杯”！非晶的弹性模量泊松比由于包含着材料中原子键的最基本信息在研制塑性非晶合金的工作中发挥了重要的作用^[125]。

在分析大量非晶合金包括其它非晶材料的弹性模量和力学性能数据的基础上，2005 年，物理所和美国凯斯西储大学的 Lewandowski 和英国剑桥大学的 Greer 教授合作，发现了非晶合金泊松比和韧性之间有着直接的关联关系^[125]：泊松比越大的非晶合金其室温韧性和塑性也就越大。如图 189 所示，一个非晶体系泊松比 ν 越小（或剪切模量 G 与体变模量 K 的比值 G/K 越大），其断裂能越低，非晶合金越脆，反之则断裂能越高，韧性越好；其韧脆转变的临界泊松比大约为 0.31~0.32。很快人们发现对于同一体系，塑性和泊松比对成分也很敏感，泊松比可以敏感的反映出去非晶塑性随成分和外加条件的变化（见图 190）^[358,359]。泊松比和塑性的关联关系的发现说明，模量和性能有着直接的关系。表明泊松比可以用来表征块体非晶合金的塑性变形能力。在此基础上他们提出了所谓的非晶塑性的泊松比判据。现在该判据

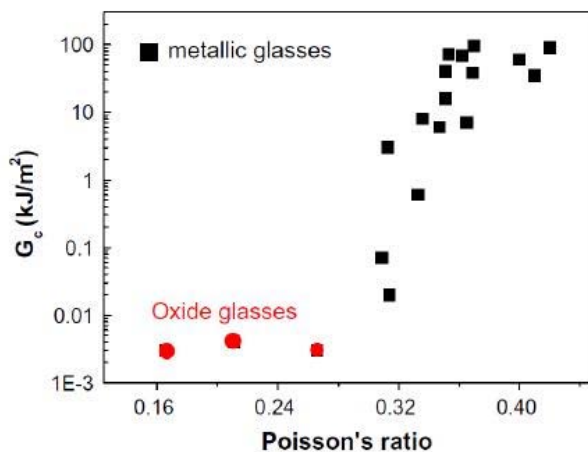


图 189. 非晶合金包括氧化物玻璃断裂能（和断裂韧性成比例）和泊松比的关系^[12,125]

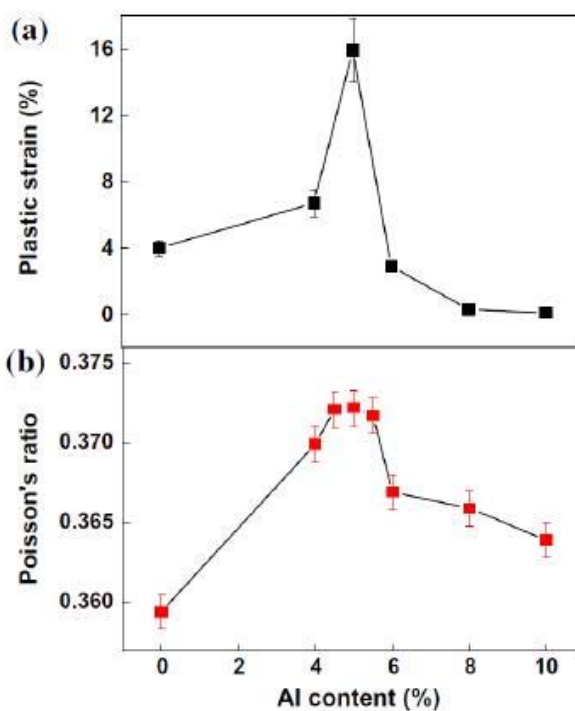


图 190. $(\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50})_{100-x}\text{Al}_x$ 非晶合金压缩塑性和泊松比随 Al 成分的变化^[358]

已经在多个块体非晶合金体系中得到了验证，已经被广泛应用。它对开发室温下具有大塑性的非晶合金体系具有重要的指导意义。正是应用该判据物理所非晶研究组和国内外其它很多研究组开发出了很多具有室温超大压缩塑性的非晶合金体系^[12~14]。需要指出的是，虽然泊松比判据有一定的作用，但它只是一个经验判据，不是普适的。另外，其内在物理本质、与结构的关系也不是很清楚，仍然有很多工作要做。

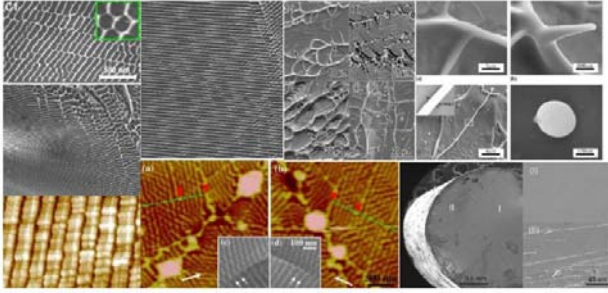


图 191. 非晶合金在不同动态断裂条件下断面上的各种形貌。

c. 弹性模量和非晶合金断裂形貌的联系

非晶合金断面有丰富多彩的形貌。图 191 是不同非晶合金断面上的各种各样的形貌和图样。断面形貌包含了一定的材料断裂动态信息。对断面形貌进行观测和分析可以认识非晶合金断裂的机制。研究发现非晶合金断面上韧窝的尺寸和其断裂韧性有密切的关系^[126]。如图 192 的扫描电子显微镜照片所示,在相同断裂条件下,不同韧性的非晶合金具有不同尺寸的韧窝^[126]: 韧性高的非晶的韧窝尺寸也大,如图中 Ti 基非晶合金的韧窝平均尺寸是 20 微米,而接近理想脆性的 Mg 基非晶合金(断裂韧性 $\sim 2.0 \text{ MPa m}^{1/2}$)断面上也有韧窝结构,不过平均尺寸只有约 100 nm。迄今为止,发现几乎所有非晶合金,包括接近理想脆断的体系,其断面上都有韧窝结构,只是韧窝尺寸大小不一样而已。另外,还发现不同非晶体系的这些韧窝结构具有分形特征,即自相似性,而且不同非晶合金的形貌的分形维度数值接近^[231]。这表明脆性的非晶合金在微观尺度上仍是塑性断裂机制^[126]。这个发现对理解非晶形变和断裂机理、探索塑性非晶合金提供重要线索。细致分析还发现韧窝平均尺寸 w 和 K_c 及断裂强度 σ_Y 有如下的关系^[126]:

$$w = 0.025 \left(\frac{k_c}{\sigma_Y} \right)^2 \quad (74)$$

进一步研究发现韧窝平均尺寸 w 和泊松比有关联关系。图 193 给出不同非晶合金体系韧窝平均尺寸 w 和泊松比的比较图。可以看出一个非晶体系泊松比 ν 越小,非晶合金越脆,其断面上韧窝会越小,反之则韧窝越大,韧性越好;也存在一个转变的临界泊松比: 大约为 0.33。这和泊松比塑性判据非常较吻合^[12]。这意味着非晶合金形变、断裂与其普适结构特征的深刻联系。

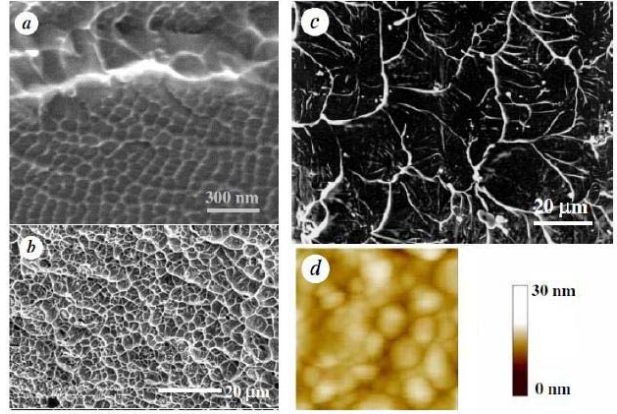


图 192. 不同非晶合金断面上的韧窝结构。(a) Mg 基非晶合金; (b) Ce 基非晶合金; (c) Ti 基非晶; (d) Mg 基非晶合金韧窝结构的原子力电镜照片^[126]

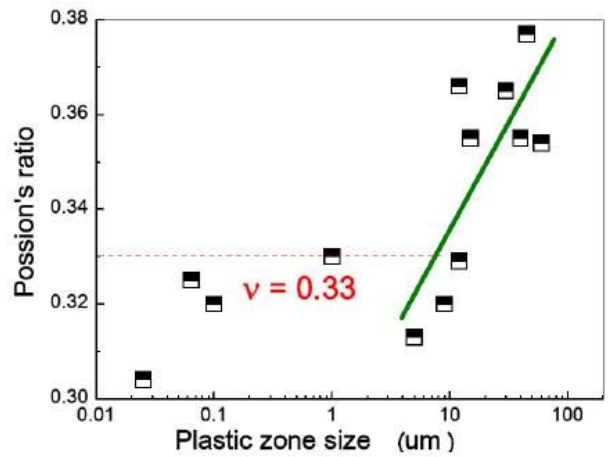


图 193. 不同非晶合金断面上的韧窝结构平均尺寸和泊松比的关系^[12]

5. 弹性模量与非晶结构、特性和性能的关联性的原因讨论

弹性模量和非晶合金的诸多性质和特性关联关系已经总结成简图(见图 33)。从该图可以一目了然看出弹性模量和非晶其它各种参量的联系。实际上,早在 1926 年, Frenkel 就假设固体强度是把周期势场 $\phi(\gamma) = \phi_0 \sin^2(\pi\gamma/4\gamma_c)$ 中的原子移出需要的最小的力(即使固体所有的键断开),从而推出晶体的理想强度: $\tau_c = 2G\gamma_c/\pi \approx G/10$ 。移动位错的 Peierls 力 ($T = 0 \text{ K}$, 决定晶体的塑性): $\tau_p \approx 2Ge^{[-2\pi a/(1-\nu)]}/(1-\nu) \sim 10^{-3} G$ 。可以看出从理论上可以直接推出强度和塑性弹性模量直接相关。弹性模量和非晶合金的诸多性质和特性关联说明弹性模量同样是研究和理解非晶本质,控制非晶合金的性能,

探索新的非晶合金成分的关键参量。这是因为弹性模量包含着凝聚态物质中原子键的最基本的信息^[12]。非晶合金中原子的各种运动包括振动、跃迁、扩散、流变、弛豫都和原子之间的键合密切相关。所以非晶中原子的运动实际上是原子间键合性质的变化,反映在宏观性质上就和弹性模量相关。这是弹性模量与非晶结构、特性和性能的关联性的物理原因。弹性模量和非晶合金的诸多性质和特性关联关系,是模量判据和流变弹性模型建立的实验基础^[12]。

D. 非晶的复杂性及非平衡时空特征

非平衡非晶态物质随温度变化其弛豫涉及的时间从液态的皮秒 (10^{-12} s) 到非晶固态的万年量级,涵盖约有 14 个数量级的巨大时间尺度差异(这个差异相当于蚂蚁的大小和太阳系大小的差异!)。非晶物质在微观空间尺度上有纳米和微米尺度的结构不均匀和动力学不均匀性,其宏观性能与原子尺度特征结构在空间尺度上存在约 $10^7 \sim 10^9$ 量级的差异^[19~21]。作为非平衡的复杂体系,非晶具有与晶体材料完全不同的时空特性及关联性。研究和认识非晶体系的时空特征及关联性对理解非晶的本质十分重要,也非常有趣。

1. 非晶及液体的流变

古希腊哲学家 Heraclitus (赫拉克利特, 公元前 540-475 年) 说: 万物皆流 ($\pi\alpha\nu\tau\alpha \rho\eta\epsilon\iota$)。图 194 的图片只是几个说明万物皆流的例子。流动是这个世界不断变化的原因。不同物质的流动规律及流动时间尺度是大不一样的。比如水在室温下的弛豫时间是 ~ 10 秒, 高密度聚乙烯在一百多摄氏度的弛豫时间是 ~ 0.1 秒, 室温下玻璃的弛豫时间长达千百年。在图 194 中, 山中小溪边的巨石和水其实都在流动, 其区别在于它们本身流变的时间尺度差异巨大。如果万亿年为观察时间尺度, 这块巨石也是如水一样的在流动。同样, 自然界中的沙漠, 山峦, 甚至我们所在的整个银河系都在流动, 梵高名画《星和月》中整个世界都在流动(图 194 中显示的是巨石, 沙漠, 山峦, 以及银河系的流动痕迹)。由于我们人类观察的时间尺度的分辨率是秒的时间量级, 难以看到沙漠, 山峦、银河系等流动时间尺度巨大的流变过程。这些物质弛豫时间之所以有如此巨大, 是因为它们具有不同微观结构的结果。自然科学常用比拟流体流动进行研究。如热学中把热当做热流进行研究; 电磁学中将电看做电流, 把磁看做磁流体; 光学中有比拟流体波动的“波



图 194. (上) 山中的巨石和溪水都在流动, (中) 流动沙丘和山、流动的银河系, (下) 梵高名画《星和月》中整个世界都在流动

动说”等等。就连最深沉, 最复杂的人类感情都可以有“流动”来表达。我国古代诗词名家就颇善于用“流动”来表达各种情感。我们能耳熟能详的诗句, 如孔子的“子在川上曰, 逝者如斯夫!”; 李白的“君不见黄河之水天上来, 奔流到海不复回”; 杜甫的“无边落木萧萧下, 不尽长江滚滚来”; 李煜的“问君能有几多愁? 恰似一江春水向东流。”; 辛弃疾的“千古兴亡多少事? 悠悠, 不尽长江滚滚流!”等等, 都恰到好处的用“流”表达了他们的深沉的情感, 形成了千古名句。同样, “流”(flow) 在非晶结构变化过程中起极其重要的作用。流变在认识非晶本质和特性中起重要的作用。比如非晶态形成和形变过程实际上是对非晶形成体系中原子或粒子流动的控制问题。

a. 非晶流变的定义

流变的经典定义是: 粒子离开其平衡位置发生迁移。非晶形成体系发生的流变可以用粘滞系数 η 随温度的变化的经验公式表示为

$$\eta = \eta_0 \exp[E(T)/k_B T] \quad (75)$$

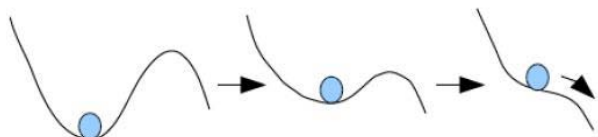


图 195. 非晶在外力作用下克服势垒流动的示意图 [Lemaitre A, 提供]

这里 η_0 是前置系数, 相当液体在接近气化时的粘滞系数, $E(T)$ 是和温度相关的激活能。从该式也可看出非晶流变的粘滞系数主要由激活能决定。

非晶和液体中的流变也可以按照能垒形貌图来定义: 按照能垒形貌图, 非晶或液体都处在能垒图上的本征态 inherent state (IS)^[95], 本征态对应于能垒图上的一个较大的能谷^[95,297], 应力和温度导致的非晶或者液体流变就是在能垒图中两个近邻的能谷或本征态 IS 之间的跳跃。可以看出非晶和液体中流变的时间尺度主要受其能谷之间势垒的控制。流动需要能量, 固体或液体中的粒子或原子需要特定的能量才能摆脱其邻居发生流变, 这个逃逸需要的能量即激活能。能垒很大, 粒子跃迁需要的激活能量很大, 发生迁移的几率就很低, 体系流变的很慢 (如固态非晶中的流变)。反之, 能谷之间能垒很小, 粒子跃迁需要的激活能量很小, 发生迁移的几率就很高, 体系流变的很快 (如一般液体中的流变)。在外力或者温度作用下, 粒子的能量提高, 等价于降低势垒 (如图 195 所示), 导致流变发生。非晶态是从液态凝固得到的, 其弛豫时间从液态和过冷液态的 $10^{-14} \sim 10^{-1}$ s 到非晶态的 $> 10^2 \sim 10^7$ s, 有约 12~14 个数量级的巨大时间尺度差异。这种流变时间尺度的差异主要是其能垒控制的。所以要研究非晶或者液体中的流变, 关键是要澄清控制流变势垒的物理因素是什么。

b. 非晶及液体和时间的关系

固体和液体的区别可以用一个无量纲数 D , 即 Deborah 数来表征。这个数是以圣经中的先知 Deborah 的名字命名的, 因为他曾说过“群山在上帝面前流动”^[360]。Deborah 数 D 定义为:

$$D = \tau/t_0 \quad (76)$$

这里 τ 是弛豫时间, t_0 是观察时间。如果你的观察时间足够长, 或者被观察的体系弛豫时间非常小, 那么你就会看到这个物体是在流动。相反, 如果一个体系的 t_r 远大于你的观察时间 (人类的观察时间约分钟

量级), 你就感觉不到该物体的流动, 这个体系就是固体。所以一个体系是非晶或是液体是相对的, 决定于观察时间。图 162 表明玻璃转变和观察时间 t_r 相关, 就是因为液体和固体的定义是相对的, 决定于我们的观察时间尺度。

弹性模型就是基于这样的假设^[29]: 在足够短的时间尺度或者高频条件下粘滞液体可以被看成是“流动的固体”, 或者说任何粘滞液体只要在足够快的时间尺度去探测就会有类似固体的特征。即: 粘滞液体 $\approx$ 流动的固体^[29]。这些液体的弹性可以用瞬态模量 G_∞ , E_∞ 和 K_∞ 来表征。现有所有的弹性模型都基于这样的思想: 非晶固体和非晶形成液体之间的差别在于它们承载切向应力的能力, 体系粘滞系数的急剧增加是由于液体中局域弛豫行为的弹性相互作用的增强, 即流动激活能主要由其体系瞬态模量决定的^[29]。这一思想最早是由 Tobolsky, Powell 和 Eyring 提出的^[361,362]。

c. 非晶及液体流变的激活能

不同的物质的流动规律虽然不同, 但其共同点就是流动需要能量来克服流动势垒, 即固体或液体中的粒子或原子需要特定的能量才能摆脱其邻居的束缚发生流变, Dyre 认为粘稠液体或者非晶中原子的流动是“推挤”其它原子的迁移或逃逸的过程^[29]。这个逃逸过程需要的能量即激活能。在理解非晶“流动”、形成、晶化等现象和问题时, 激活能的概念非常重要。

激活能的概念是 Arrhenius 最先在 1889 提出的。Arrhenius 关系在非晶研究中也非常重要, 广泛使用。非晶的很多热力学、动力学规律都符合 Arrhenius 关系。过冷液体的性质, 玻璃转变以及其它研究和 Arrhenius 数学公式以及激活能有密切关系, 因此有必要介绍一下 Arrhenius 及 Arrhenius 公式的内涵。

Arrhenius 方程是瑞典物理、化学家阿瑞纽斯 (Arrhenius S. A. 1859-1927, 曾获 1903 年诺贝尔化学奖) 1889 年提出的 (图 196 是 Arrhenius S. A. 的照片)。Arrhenius 是在研究化学反应速率与温度关系时发现化学反应速率与温度呈指数关系即 Arrhenius 反应速率定律, 并提出激活能 (最初被称作活化能) 的概念^[363]。Arrhenius 反应速率定律为: 简单化学反应的速率以 $\exp(-E/k_B T)$ 的形式依赖于温度, 其中 E 是化学反应中不依赖于温度的特征常数—激活能。Arrhenius 是在他的博士论文《电解质的导电性研究》中提出了反应速率与温度的关系, 提出活化能的概念及

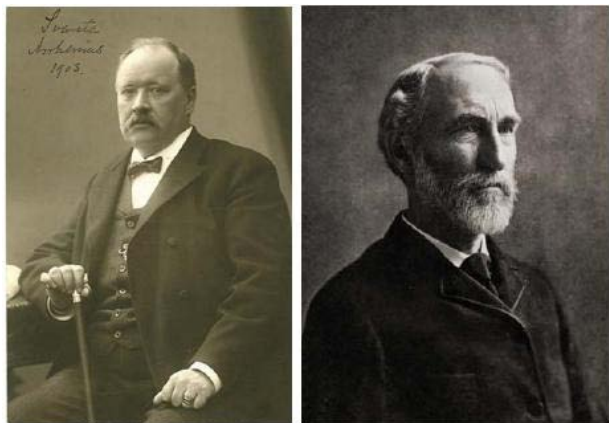


图 196. Arrhenius S Z (1859-1927) (左) 和 J Willard Gibbs (右) 的照片

与反应热的关系。但是当时他的电离学说观点却不被人理解。因此, 他 1884 年申请博士学位的答辩只是有保留地获得通过。教授们查看了他大学读书时所有的成绩, 发现他的考试成绩都非常好, 博士论文材料和数据都很充分。最后认为虽然论文不是很好, 但仍然可以以“及格”的三等成绩勉强获得博士学位。这几乎使他失去担任乌普萨拉大学讲师资格。德国著名物理化学家奥斯特瓦尔德慧眼独识, 亲自到乌普萨拉大学同意聘他为该校讲师。Arrhenius 的工作最终还是得到承认, Arrhenius 反应速率定律和激活能概念在很多领域得到广泛应用, 他也于 1903 年荣获了诺贝尔化学奖, 成为瑞典第一位获此科学大奖的科学家。另一位科学大师 J Willard Gibbs 推导出相律, 建立了统计力学的基本原理, 并把统计力学与热力学结合起来而形成了统计热力学, 为理论物理学和物理化学的发展做出重大贡献。但是他的工作更是在他去世后多年才逐渐被人们认识到其重要意义。Gibbs 心灵宁静而恬淡, 从不烦躁和恼怒, 是笃志于事业而不乞求同时代人承认的罕见伟人。他在耶鲁大学当数学物理教授的第一个 9 年里就根本没有薪水, 只是当刚建立的约翰霍普金斯大学准备把他挖走时, 耶鲁大学才最终同意给他点儿工资, 而且也赶不上约翰霍普金斯大学提供的薪水。Arrhenius 和 Gibbs 的故事对工作一时不被认可, 但仍勇于坚持自己观点的人是很大的安慰和支持。

非晶流动符合粘滞系数符合经验规律, 即扩展的 Arrhenius 方程: $\eta(T) = \eta_0 \left(\frac{\Delta E(T)}{k_B T} \right)$ 。其激活能 $E(T)$ 是随温度变化的函数。非晶流变的激活能与非晶形成液体的 Fragility, 晶化激活能, 形核激活能,

弛豫激活能, 形变激活能密切相关。能垒的概念和思想可以帮助我们理解非晶中的流动。理解非晶本质的一个关键就是澄清决定非晶流变激活能 $E(T)$ 的物理因素。非晶流变模型建立的关键是给出 $E(T)$ 的物理表达式。

2. 非晶的复杂性

非晶合金是多组元原子无序堆积的复杂凝聚态物质。非晶在空间结构、相互作用, 以及动力学行为特征上都是很复杂的。非晶的结构、弛豫和扩散、屈服、断裂、玻璃转变、非晶形成过程等都是复杂行为, 非晶态系统往往是多组元和多种类型结合键并存。这些特点说明非晶是复杂的体系, 具有复杂体系的很多特征。在结构上, 非晶集结构无序、化学无序、拓扑无序于一体; 宏观上非晶虽然各向同性、均匀, 但是在微观上具有纳米甚至和微米尺度的结构不均匀和动力学不均匀性, 其宏观性能与原子尺度特征结构在空间尺度上存在约 $10^7 \sim 10^9$ 的差异^[19~21]。在动力学上, 作为多体相互作用系统, 非晶体系弛豫和扩散行为非常复杂, 描述非晶体的关联函数不符合指数关系, 不能用简单的时间指数方程 $\phi(t) = \exp(-t/\tau)$ 描述, 而只能用扩展指数方程 $[\phi(t) = \exp[-(t/\tau)^{1-n}], 0 < n < 1]$ 来描述。非晶体系复杂性是由于非晶体系是多体相互作用体系。由平衡态(或液体)转变为非平衡态(或非晶态)的玻璃转变仍是难题的主要原因就在于非晶玻璃形成体系是多体相互作用系统^[16]。弛豫和扩散是非晶系统的一种基本物理法则, 不可逆的弛豫或扩散单元之间非简谐作用引起混沌效应。到目前为止, 非晶相互作用体系中的多体弛豫和扩散的完整求解还难以实现。非晶中多体弛豫和扩散所涉及的时间涵盖 $10^{-14} \sim 10^7$ s, 频率包括 $10^{14} \sim 10^{-6}$ Hz。如此宽的观察时间窗口, 实验上需要多种技术的结合, 包括傅里叶变换红外光谱仪、中子散射、动态光散射、核磁共振等。另外, α 弛豫不仅在时间尺度上表现为扩展指数行为, 其动力学行为也是不均匀的, 在任意时间尺度上, 总有一些粒子分子的运动要快一些, 而且粒子间的角色随时间而改变。表征 α 弛豫玻璃转变的脆度系数 m 也是一个复杂的量。它取决于影响 α 弛豫的多个因素, 不仅依赖于体积和熵, 还与多体弛豫的动力学关联^[16]。在粒子振动特征方面, 非晶中粒子的振动行为偏离德拜模型, 出现玻色峰。

非晶合金的复杂性还表现在其形成、形变和断裂等行为表现出自组织 (self-organization)、自组织临界 (self-organization critical phenomenon) 和混

沌 (Chaos) 行为^[131,228~231]。自组织临界性 (Self-Organized Criticality) 是上世纪八十年代末才提出的, 用来描述复杂动力学系统行为的重要概念^[364~366]。其最重要的特征是系统的动力学行为演化在时间和空间上没有特征的尺度分布 (scale-free), 内部大量的动力学单元之间的复杂相互作用, 均呈现出幂律分布 (power-law)。所谓的幂律分布, 是指一个统计量的分布在其双对数图上是一条直线, 该统计量没有一个特征尺度, 各种大小的量都会出现。这种状态通常表现为动力学事件在时间或空间上时间上的幂律分布表现为闪烁效应噪声 (flick noise), 也称为 $1/f$ 噪声^[364], 即组成复杂波动的各个简单波动的振幅和频率成反比。空间上的幂律分布即表现为分形结构。所谓自组织临界现象, 是指系统演化到某这种状态以后, 其时空动力学行为不再具有特征的时间尺度和空间尺度, 而是具有非常复杂的性质。沙堆是用来描述自组织临界状态形成的经典模型。如图 197 (上) 所示^[364], 一个平台上由任意加沙子形成的一个沙堆, 随着不断添加沙粒, 沙堆的升高, 沙堆的斜度逐渐增大。但沙堆的斜度不能无限增大, 当达到一定斜度后, 沙堆的斜度就不再变化, 系统便演化到了一个临界状态。在这个临界状态, 每加一粒沙子都可能会引起沙堆的坍塌 (Avalanche)。而沙堆的坍塌在时间或空间上没有特征的尺度, 除了受沙堆本身大小的限制以外, 任何大小的沙堆坍塌都可能出现 (如图 197 (下) 所示), 它们满足幂律分布^[365]。沙堆中的沙粒虽然只有短程的局域相互作用, 却可以引起系统内部的长程相互作用关联。此时的沙堆便处于自组织临界状态。在自然界及物理、生物等领域很多复杂动力学系统中都存在自组织临界状态, 很多现象都可以用自组织临界性来解释。如自然界各种灾难事件如地震、泥石流等的发生, 磁畴动力学, 材料的断裂等都很好的符合幂律分布^[364]。非晶材料的断裂, 屈服和玻璃转变等也有自组织临界性^[131,228~231]。这些现象是在非平衡流变过程中产生的, 并生成非常美丽和奇特的图案和结构^[228~231]。比如非晶合金在受限的加载 (如压缩, 纳米压痕等) 条件下, 通常表现为非晶合金应力—应变曲线上的锯齿流变现象。一个锯齿通常包括缓慢上升的应力部分和快速下降的部分。一般通常认为上升的应力部分为弹性的再加载过程, 而快速下降的部分代表着剪切带的迅速软化扩展, 锯齿状流动现象反映了剪切带的间歇性运动行为 [如图 198 (a) 所示], 证明非晶合金的塑性和非均匀流变密切相关。但是脆性非晶合金与具有一定塑性非晶合金的锯齿流变行

为并不一样 [如图 198 (b)]^[131,228]。物理所孙保安等从流动的角度, 用非平衡态统计力学方法, 通过采用动力学中常用的时间序列分析方法及统计方法对具有不同塑性的非晶合金在压缩过程中的锯齿行为进行数值分析, 发现脆性非晶合金 (塑性应变 $< 5\%$) 的剪切带动力学具有混沌 (chaos) 行为特点, 锯齿分布成峰状 [如图 198 (c)], 具有一定的相关作用维数及正的 Lyapunov 维数^[228~230]。而具有一定塑性的非晶合金 (塑性应变 $> 10\%$) 在变形过程中可以演变成自组织临界状态, 表现为锯齿大小在一定范围内呈现幂率分布, 这是自组织临界状态的重要特征之一。混沌和自组织临界状态是动力学中两种不同的状态, 混沌通常表现为系统行为对初始条件特别敏感, 初始条件极微小的差别均可以造成系统行为的具大差异。和混沌状态相比, 自组织临界性则是比较稳定的一种状态, 具有一定的抗外界干扰能力, 因为外界的小的扰动可以通过内部动力学单元的之间的相互作用来耗散掉。这种动力学状态的出现是非晶合金具有塑性的重要原因之一。韧性非晶合金能演化到这种动力学状态, 说明其在变形过程中剪切带的运动是非常复杂的, 必须考虑多重剪切带之间的相互作用^[131,228]。因此, 孙宝安等提出了一个多重剪切带的动力学模型, 在这个模型中考虑了剪切带的之间的相互作用项。随后通过对这个模型的理论分析及数值计算结果表明, 大量剪切带在相互作用下可以自然的演化到自组织临界状态, 计算所得锯齿分布幂指数和实验得出的结果基本一致^[131]。另外, 结果还表明多重剪切带之间的相互作用与描述地壳运动的模型在形式上有相似性, 如图 135~136 所示。因此, 非晶态体系或许可以成为模拟地壳动力学及地震的一个模型体系。

混沌的特征是初始条件的极微小变化, 可能导致系统巨大变化的现象^[366]。混沌和混乱虽然都产生不可预测的结果, 但是混沌不同于随机的混乱, 是一种受其背后神秘规律的操控的有序, 这个神秘规律可以把一些极微小事件无限的放大。这种初始值的极微小的扰动而会造成系统巨大变化的现象被形象地称为“蝴蝶效应”, 用以形容结果对初值的极其敏感。意思是说, 在巴西的一只蝴蝶抖动了一下翅膀, 形成的微小气流, 这样微小的初始条件被放大成一个小气旋, 小气旋进而被放大成附近的一场雨, 从而影响大气气流, 几个月之后, 就有可能引发美国某州刮起不能预测的龙卷风 [见图199 (上)], 形成灾难, 进而影响美国总统选举, 从而改写现代历史的进程。两个出生条件和环境相同的人, 其中一人少年时期偶然的

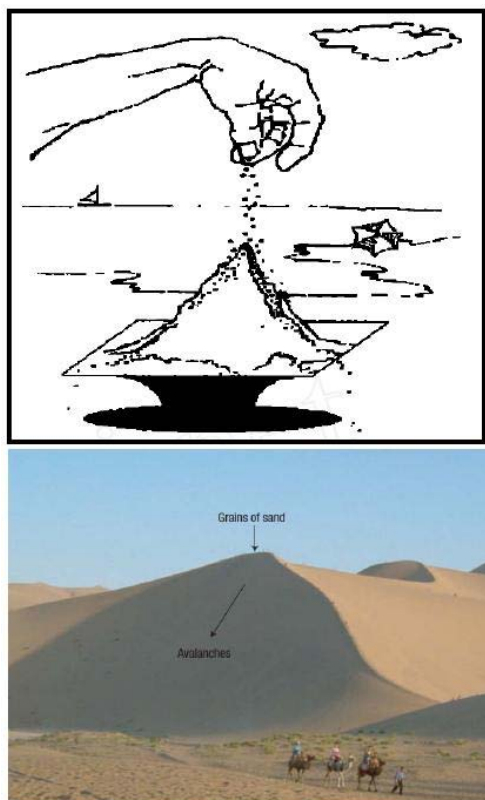


图 197. (上) 自组织临界行为的沙堆模型示意图^[364]。(下) 沙崩—沙漠中的沙丘的自组织临界行为^[365]

因素引起的某种兴趣,在后来的经历中被不断放大,造成他们的经历和人生轨迹完全不同,这也是蝴蝶效应。非晶合金的脆性断裂^[228],非晶形成能力对极微量掺杂的极其敏感性等也符合混沌的特征。混沌和分形关联,分形是混沌的几何表述。非晶的近程结构短程序,断面上的韧窝,剪切带的分布等都符合分形特征^[105,228,229]。

法国数学家庞加莱最早发现混沌现象神秘规律的端倪。他在 1880 年发现 3 个星体之间由于互相吸引造成的运动轨道极其复杂,几乎算不清楚。从这个现象,他深刻的认识到两个物体的互动可以用牛顿定律精确描述,但是三体互动经典力学就无能为力了(即至今仍无解的三体问题)。非晶是多体相互作用体系,其复杂程度就可见一般了。产生混沌至少需要 3 个条件:一是初始状态对微扰很敏感,很多非晶体系在形成、形变和断裂过程中对初始条件很敏感。二是具有拓扑可传递性(Topologically transitive),即过程重复的“神似”。不同非晶体系虽然物理化学性质迥异,但是它们形成过程的 Slow down,断裂过程形成 STZ 到剪切带等过程不完全一样,但很相似;三是循环过程中关键点能不但重复出现,又能让细节不能被忽略。

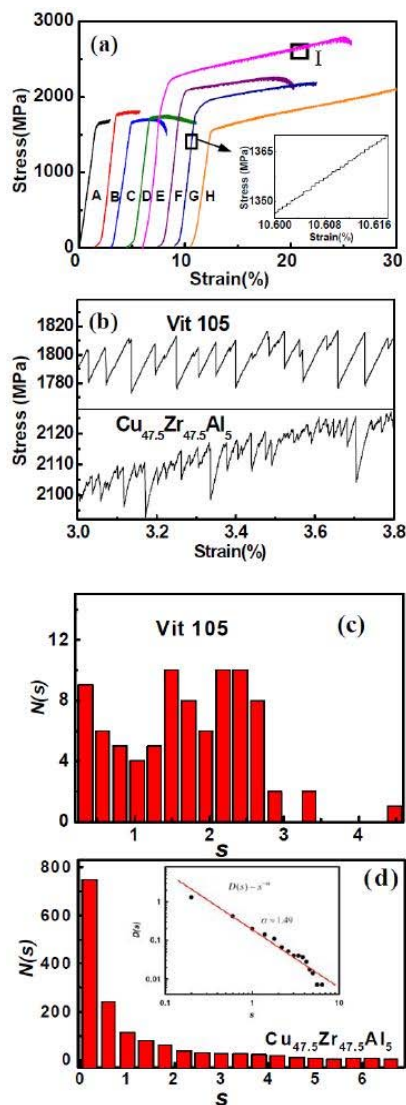


图 198. (a) 不同塑性的非晶合金应力应变曲线上都有锯齿流变行为; (b) 脆性非晶合金 (Vit105) 和韧性非晶合金 $\text{Cu}_{47.5}\text{Zr}_{47.5}\text{Al}_5$ 应力应变曲线上的锯齿流变对比; (c) 脆性非晶合金锯齿大小和出现几率的分布; (d) 韧性非晶合金锯齿大小和出现几率的分布,插图显示其锯齿大小在一定范围内呈现幂律 (power-law) 分布^[131]

非晶的许多特征符合混沌产生的条件。所以,对非晶的研究可能需要引入现代混沌等关于复杂体系的理论。

复杂非晶体系广泛存在于自然界和人类社会生产生活中。在不同时空尺度上,对于复杂非晶体系的动力学研究有助于预防防治很多难以预测的地质灾害;提高大型工程和药物的长期稳定性;同时对于了解人类社会活动的稳定机制也有重要的意义。尽管人类利用非晶材料的历史很长,但是对于非晶体系中的很多基本物理机制还了解很少,这大大的限制了新型非晶

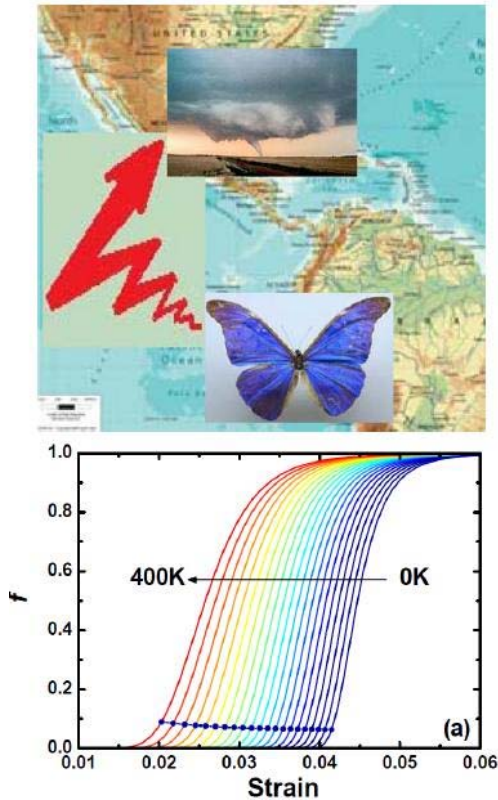


图 199. (上) 蝴蝶效应示意图; (下) 模拟得到的玻璃转变和形变过程中的临界现象, 微小外界条件的变化对非晶形成和形变有很大、很难预测的影响, 类似混沌效应^[314]

材料的开发和改良。因此, 对于复杂非晶体系的基本物理问题的澄清变得越来越重要。该领域关键科学问题的核心是复杂非晶体系的热力学和动力学微观特征和时空关联性。非晶的复杂性注定表征与建立非晶合金结构与性能的相关性从基本理论到实验手段上都极其困难。现有微观分析手段所描述的非晶态系统微观组织结构过于简单化, 还不能建立原子尺度上的无序性和其化学和物理性能的对对应关系, 缺乏对非晶态本征微观组织结构的真正认识。

E. 非晶合金流变的弹性模型

为了描述和理解非晶及其液体结构和性能的关系, 建立合适的概念和选择合适的参数是关键。非晶的弹性模量和很多非晶的性质和特征关联说明弹性模量可能是描述和理解非晶的关键参量。前面还提到非晶流变的激活能的概念和思想可以帮助我们理解流动, 所以, 澄清决定非晶流变激活能的物理因素至关重要。为了理解过冷液体、玻璃转变、非晶中的流动现象, 人们提出了很多模型, 比如自由体积模

型, Adam-Gibbs 熵变模型, 模式耦合模型等。非晶流变的弹性模型将流动激活能和能够准确测量及定量表征的弹性模量联系起来。尽管我们提出的弹性模量模型不是一个严格而完整的关于非晶流变的模型, 但却能够预测和解释非晶合金中和弛豫、形变、性能等现象和特征, 而且和很多实验结果吻合。基于弹性模型, 非晶体系中的弛豫和扩散行为、玻璃转变、形变等基本问题被统一起来, 对这些问题的认识可建立在几个物理意义清楚、容易测量的弹性模量参量上。弹性模型把复杂的非晶问题简单化、模型化, 有望解决非晶的难题奠定基石。对准确的认识和描述非晶的流动和本质有一定的意义^[12,14]。本章主要介绍关于非晶流变的弹性模型: 即论证非晶的流变激活能是有瞬态弹性模量控制的。

1. 弹性模型的基本思想和基本假设

弹性模型的基本思想是: 非晶固体和非晶形成液体之间的差别在于他们承载切向应力的能力, 体系粘滞系数的急剧增加是由于液体中局域弛豫行为的弹性相互作用的增强, 即流动激活能主要由其体系瞬态模量决定的^[29], 如图 200 (上) 所示。这一思想最早是由 Tobolsky, Powell 和 Eyring 提出的^[361]。他们提出激活能可以表达成如下形式^[361]:

$$\Delta E = \lambda a^3 G_{\infty} \quad (77)$$

其中 a 是原子间平均间距, $\lambda (\lambda \approx 1)$ 是常数。

弹性模型还需要基于下面的假设^[29]:

假设一、在足够短的时间尺度或者高频条件下粘滞液体可以被看成“流动的固体”, 或者说任何粘滞液体只要在足够快的时间尺度去探测就会有类似固体的特征。即: 粘滞液体 $\approx$ 流动的固体^[29]。这些液体的弹性可以用瞬态模量 G_{∞} , E_{∞} 和 K_{∞} 来表征。这个假设的合理性在上一章非晶及液体和时间的关系一节中讨论过。固体和液体的时间相对性最早是 1867 年 Maxwell 提出的: 只要时间尺度足够短, 小于液体的本征弛豫时间 τ_R , 任何液体都可具有弹性, 并表现为固体行为^[367]。即在远小于其本征弛豫时间 τ_R 的时间尺度上, 液体就表现为固体行为。生活经验可以帮助我们理解 Maxwell 的观点, 我们从几米高的地方跳到水里和跳到水泥地面上 (速度低, 时间尺度慢) 的感觉是不一样的, 因为水和水泥一个是液体一个是固体; 但是如果从几百米的高空掉到水里和掉到水泥地面上的效果是一样的 (速度很高, 作用时间尺度快)。这是因为在这样短暂的作用时间下, 水

也相当于固体和水泥地面是一样的。Maxwell 是第一个通过弹性模量把液体和固体, 流变和时间关联起来的人, 是他最先敏锐的意识到固体、液体的相对性以及和弛豫时间的关系。图 200 (下) 是陈列在剑桥大学卡文迪许实验室博物馆、由 Maxwell 亲手制作的测量流体粘度的仪器。他利用这台设备研究过液体的流动, 并提出了著名的弛豫时间、粘滞系数和瞬态模量的关系式^[367]:

$$\tau_R = \eta/G_\infty \quad (78)$$

Maxwell 的这个关系式暗含弹性模型的基本思想, 提出了弛豫的概念, 并建立了固体、液体、时间、弛豫和模量之间的联系, 对理解非晶和玻璃转变有非常重要的意义。 G_∞ 值的范围大约在 $1 \sim 10$ GPa, 在 T_g 附近 $\eta \sim 10^{13}$ Pa s, 这样可估算出 Maxwell 弛豫时间 τ_R 的量级 (即 $\propto$ 弛豫时间为) $100 \sim 1000$ s。 τ_R 和 η 大致成正比关系, 因为 G_∞ 相对 τ_R 和 η 受温度的影响很小。

假设二、非晶可以被看成冷冻住的液态; 实际上, 实验研究发现即使在非晶合金的表观弹性区进行压缩或者拉伸 (应力远小于屈服应力), 非晶也表现出粘弹性和滞弹性^[112,213,224,332,333]。非晶可以被看成弛豫极其缓慢流动的液体;

假设三、假设非晶流动过程中粒子需要克服的能量主要是弹性能; 即原子在流动时, “挤推” 开其它原子只需要克服弹性相互作用;

假设四、流动的粘滞系数和温度的关系符合经验规律, 即扩展的 Arrhenius 方程: $\eta(T) = \eta_0(\frac{\Delta E(T)}{k_B T})$ 。根据玻璃转变温度的定义, 在 T_g 温度点, 所有非晶的 $\eta(T_g) = 10^{13}$ Pa s^[29,96]。即, $\eta(T_g) = \eta_0(\frac{\Delta E(T_g)}{k_B T_g}) = 10^{13}$ Pa s 是个常数。这样, $\Delta E(T_g)/k_B T_g$ 对所有非晶合金应该是个普适的常数。即激活能 $\Delta E(T_g) \propto k_B T_g$ 。因此, 可以通过研究 T_g 和弹性模量的关系来验证激活能与弹性模量成正比的弹性模型。

2. 过冷液体中原子流动的“挤推”模型

Dyre^[29,368,369] 基于上面的假设, 在 Tobolsky, Powell, Eyring^[361], Nemilov^[362], Mooney^[370] 和 Bueche^[371] 等人的工作基础上, 提出了过冷液体中原子流变的弹性模型—即所谓的“挤推”模型 (shoving model)。该模型的基本物理图像是: 过冷液体中原子的流动需推开其周围的其它原子, 克服弹性能所做的功和瞬态切变模量 G_∞ 成正比, 即流变的激活能可以

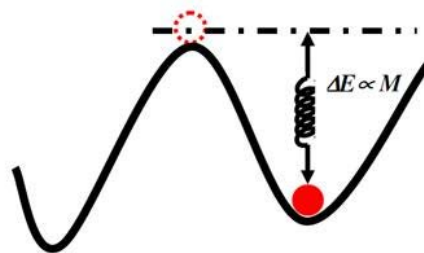


图 200. (上) 流动需要克服的势垒主要和瞬态模量 M 有关的示意图^[12]; (下) Maxwell 亲手制作的, 现陈列在剑桥大学卡文迪许实验室博物馆的流体粘度测量仪, Maxwell 的办公桌。

表示成^[29]:

$$\Delta E = V_c G_\infty(T) \quad (79)$$

其中 V_c 是特征体积。该模型能较好的解释玻璃转变过程中粘滞系数急剧增大的 Slow-down 过程等现象^[29]。最近的玻璃转变处的热力学实验结果推断出该特征体积可以由体系的平均摩尔体积 V_m 替代^[372], 并由 T_g 和弹性模量的关联性进一步验证了推挤模型^[29,373]。

3. 非晶合金形变的协作剪切模型 (Cooperative Shear Model)

在固体非晶中的原子流变是局域在纳米尺度的区域。不同于液体中的大范围原子的流变, 非晶中的原子流变是一种非牛顿流变行为。但是这种局域的流变事件发生所需的激活能对认识非晶的宏观形变和力学性能非常重要。在 Dyre 推挤模型, Argon 剪切形变区模型, 能垒形貌图理论和 Frenkel 的模型^[374]的基础上, Johnson 和 Samwer 提出所谓的协作剪切模

型来理解非晶合金的形变。根据能垒形貌图理论, 他们把非晶中的局域流变事件(类似 Argon 的 STZ 事件)看成是原子团簇在能垒形貌图中 2 个相邻能谷或者称做本征态 (inherent states, IS) 之间的跃迁(也类似 Frenkel 的模型, 将晶体的断裂看成是将原子从周期势井中逃逸)^[306,327], 跃迁需要克服的势垒即 2 个相邻能谷之间的能垒差 ΔE 。即他们把能垒图理论和 STZ 概念结合起来。假设能垒图中 2 个相邻能谷和切向应变 γ 之间的关系式为正弦关系 (Frenkel 方法^[374]), 这样就可以估算 2 个相邻能谷之间能垒的高度和 G 成正比, 即协作剪切模型。该模型能较好的解释非晶合金在远低于 T_g 温度的流变行为。

根据 Frenkel 理论, STZ 的弹性能量密度 ϕ 和应变 γ 的关系在 2 个相邻能谷之间满足下列关系^[327,374]:

$$\phi(\gamma) = \phi_0 \sin^2(\pi\gamma/4\gamma_c) \quad (80)$$

其中 γ_c 是屈服应变极限, 对几乎所有非晶合金 $\gamma_c = 0.0267$ ^[327]。 γ_c 和屈服切应力 τ_y , 屈服应力 σ_y 以及杨氏模量的关系是: $\tau_y = \gamma_c G$, $\sigma_y = 0.02E$, $\tau_y = \sigma_y/2$ 。 ϕ_0 是总的势垒能量密度。切变模量 G 是能量密度 ϕ 的二阶倒数:

$$G = d^2\phi/d\gamma^2|_{\gamma=0} = \frac{\pi^2\phi_0}{8\gamma_c^2} \quad (81)$$

这样就得到 G 和势垒能量密度 ϕ_0 的关系:

$$\phi_0 = \frac{8}{\pi^2}\gamma_c^2 G \quad (82)$$

所以, 对于一个有效体积为 Ω 的 STZ, 其发生跃迁或者发生流变需要克服的势垒就可表示为^[327]:

$$\Delta E = \frac{8}{\pi^2}\gamma_c^2 G \Omega \quad (83)$$

因为 $\tau_c = \phi'|_{\max} = \pi\phi_0/4\gamma_c$ 。方程 (83) 又可写成:

$$\Delta E \propto G(\tau - \tau_c)^{3/2} \quad (84)$$

这就是关于非晶形变的协作剪切模型。从 (83) 可以看出该方程的基本特点也是激活能和模量成正比。所以该模型也可称做非晶形变的弹性模型, 可用于描述非晶在远低于 T_g 点以下温度的流变行为。

4. 非晶合金及液体流变的扩展的弹性模型

扩展的弹性模型是关于非晶和液体流变的统一的弹性模型。扩展的弹性模型是把非晶的塑性形变、弛



图 201. 沙滩上的脚印中的水会迅速消失, 这是因为在体重到时的切向力的作用下, 无序堆积的沙粒会膨胀造成的^[375]

豫、玻璃转变统一看做流变现象, 然后建立其流变激活能和模量的关系。

一般认为流动和非晶合金的形变和断裂行为都属于剪切运动, 但是系统的实验研究发现非晶合金的断裂行为不只是剪切的贡献, 非晶合金的流动中有体胀效应。同属于密堆结构的颗粒物质(也属于非晶体系)流动发生时也存在明显的剪胀效应。走在沙滩上, 细心的人会发现沙滩上的脚印中的水会迅速消失, 这是因为在体重导致的切向力的作用下, 无序堆积的沙粒会膨胀造成的(如图 201 所示)^[375]。但是推挤模型和协同切变模型都没有有效考虑体胀效应, 需要进一步改进。我们有理由推测非晶合金的流动行为中既有剪切运动(对应于体积不变的运动行为), 也有体胀效应(体积会变化), 即剪胀效应。扩展的弹性模型另一个特点是考虑了流变过程中的体胀效应。即扩展的弹性模型激活能包含剪切和体胀两部分: $\rho_E = (10G + K)/11$, 即切变对流变其主要作用, 体积效应对流变也有贡献。扩展的弹性模型被很多实验现象所证实, 能较好的解释非晶的塑性形变、弛豫、玻璃转变等现象^[12,14]。

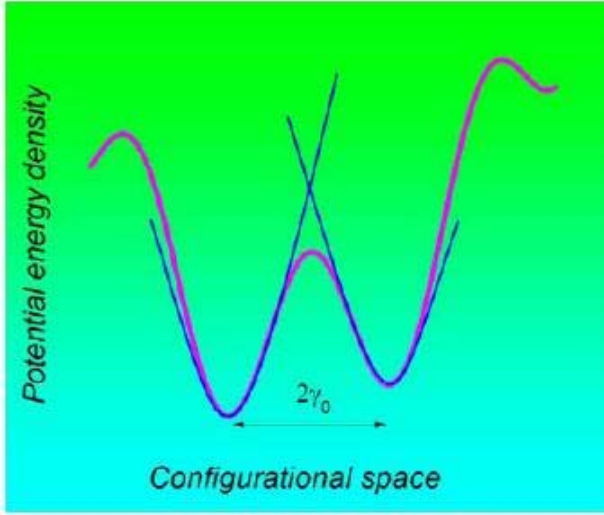


图 202. 非晶合金能量密度势垒图中两个相邻能谷的距离为 $2\gamma_0$ 。蓝色曲线为能量极小值处的泰勒二级近似结果, 表示弹性能的简谐近似^[123]

在推导该模型之前, 先定义流动激活能密度 ρ_E 的概念。由于弹性模量直接相关的不是激活能本身, 而是 RT_g/V_m 或 $\Delta E(T)/V_m$, 这里 V_m 是非晶的平均摩尔体积。我们定义流动激活能密度 ρ_E 为^[14,123],

$$\rho_E = \frac{\Delta E}{V_m} \quad (85)$$

激活能密度表示单位体积的原子发生塑性流动所需要的激活能。这样定义就不用考虑均匀流动(所有原子都参与流变)和非均匀流动单元(部分局域原子参与流变)激活能中所涉及的特征体积因素, 因此可以把该弹性模型的应用范围拓展到同时适用于过冷液体和非晶。

前面的大量实验结果表明非晶中的粘弹性和塑性形变, 弛豫、玻璃转变都等价于流变现象。因此, 我们假设玻璃转变基本单元(β 弛豫)和形变(形变单元—类似 STZ)都对应于纳米尺度的原子团的协同流变。该流变在对应于流变单元在能垒形貌图中 2 个相邻能谷或者称做本征态 (IS) 之间的跃迁^[12], 跃迁需要克服的势垒即 2 个相邻能谷之间的能垒 ΔE 。为简单起见, 考虑如图 202 所示的一维能量势垒图。接下来, 需要估算该能量密度地形图的两相邻能谷之间的能垒高度, 即激活能。

如图 202 所示, 为了估算该两相邻能谷间的势垒高度, 可以将能量曲线通过 Taylor 展开表示为 2 个二次抛物线形式的弹性能密度: $\rho_E = \frac{1}{2}M\gamma^2$, 因为根据假设克服势垒的能量主要是弹性能, 这里的 M 表示弹性模量, γ 为弹性应变。这就是能量密度的简

谐近似。根据统计热力学中的能量均分定理可以得知 $\frac{1}{2}M\langle\gamma^2\rangle \propto \frac{1}{2}k_B T/V_m$, 即 $\langle\gamma^2\rangle \propto k_B T/MV_m$ 。根据图 202 可以明显看出, 根据简谐近似估计的势垒大小(两个抛物线交点)与实际势垒大小成正比。虽然两个抛物线的交点比实际势垒要大, 但是二者的变化趋势是一致的, 于是可以用抛物线交点处能量代表实际势垒(如图 202 所示), 势垒大小可以估计为 $\frac{1}{2}M\gamma_0^2 = \frac{1}{2}\frac{k_B T}{\langle\gamma^2\rangle V_m}\gamma_0^2$ 。因为 γ_0 为常数, 所以 $\rho_E \propto \frac{k_B T_m/V_m}{\langle\gamma^2\rangle}$ ^[123]。

对于非晶合金来说, 发生流变时, 意味着此时每个原子都增加了 3 个自由度。在三维空间中, 如果体系增加三个自由度, 那么 $\langle\gamma^2\rangle = \frac{k_B T}{V_m M_x} + \frac{k_B T}{V_m M_y} + \frac{k_B T}{V_m M_z}$, 这里 x, y, z 代表直角坐标系中的三个坐标轴方向。对于非晶合金这种各向同性的物质, M 所代表的三个方向的弹性模量包含 2 个剪切模量和 1 个纵向模量, 即 $M_x = M_y = \rho V_S^2$, $M_z = \rho V_L^2$ 。于是有:

$$V_m\langle\gamma^2\rangle \propto \frac{2k_B T}{\rho V_S^2} + \frac{k_B T}{\rho V_L^2} \quad (86)$$

代入 $\rho_E = \frac{k_B T}{\langle\gamma^2\rangle V_m}$, 可得^[14,123]:

$$\rho_E \propto \frac{G(K + 4G/3)}{2K + 11G/3} \quad (87)$$

为了准确衡量 G 和 K 在激活能中所占的比例, 可将式 (87) 表示为线性叠加的形式, 简化式 (87) 可以通过研究激活能随温度变化规律得到, 这个可以由对数微分形式表示, 即引入 $I = \frac{d \ln \rho_E(T)}{d \ln T}$ ^[376],

这样得到,

$$I = \left(1 - \frac{KG}{2K^2 + \frac{19}{3}KG + \frac{44}{9}G^2}\right) \cdot I_G + \frac{KG}{2K^2 + \frac{19}{3}KG + \frac{44}{9}G^2} \cdot I_K \quad (88)$$

或者, $I = (1 - \alpha) \cdot I_G + \alpha \cdot I_K$, 其中 I_G 和 I_K 是温度指数,

$$\alpha = \frac{KG}{2K^2 + \frac{19}{3}KG + \frac{44}{9}G^2} \quad (89)$$

这里的 α 表示体弹模量随温度的变化对激活能密度随温度变化量的贡献比例, 同时也表示体弹模量对激活能密度的贡献。对于大多数非晶合金, 如图 203 显示的各向同性物质的泊松比与 G/K 的关系图, G/K 值分布在 0.2 到 0.5 之间^[13], 这样得到 $\alpha = 0.07 \pm 0.01$ 。这个结果表明体弹模量在非晶合金激活能中的贡献约为 7.0% 左右^[377]。

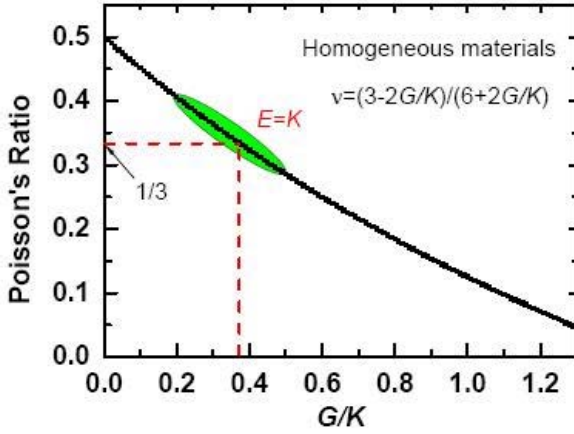


图 203. 各向同性物质的泊松比与弹性模量比值 G/K 的关系^[123]

另外, 还可以通过测量玻璃转变时弹性模量 G 和 K 的变化来估算 K 在激活能中的贡献比率 α ^[123,377]。弹性模量可以由声速表示为 $G = \rho V_S^2$, $K = \rho V_L^2 - \frac{4}{3}\rho V_S^2$, 根据这两个表达式, 可以得到 G 和 K 在玻璃转变处的相对变化量:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta G}{G} : \frac{\Delta K}{K} &= \left(\frac{\Delta(V_S^2)}{V_S^2} \right) : \left(\frac{\Delta(V_L^2 - \frac{4}{3}V_S^2)}{V_L^2 - \frac{4}{3}V_S^2} \right) \quad (90) \\ &= \left(\frac{\Delta V_S}{V_S} \right) : \left(\frac{\frac{\Delta V_L}{V_L} - \frac{4}{3} \frac{\Delta V_S}{V_S}}{1 - \frac{4}{3} \frac{V_S^2}{V_L^2}} - \frac{\frac{4}{3} \frac{\Delta V_S}{V_S}}{\frac{V_L^2}{V_S^2} - \frac{4}{3}} \right) \end{aligned}$$

根据公式 (90), 可以估算出 $\frac{\Delta G}{G} : \frac{\Delta K}{K}$ 的大小。由于非晶合金各向同性, 其泊松比与声速的关系: $\nu = \frac{1}{2} \times \frac{1-2V_S^2/V_L^2}{1-V_S^2/V_L^2}$, 非晶合金的泊松比分布范围为 0.27~0.41, V_S/V_L 的范围 (如图 204 所示) 为 0.42~0.55, 分布在一个很小的范围内。为了估算方便我们取 $V_S/V_L = 0.5$, 对应于泊松比 ν 为 1/3。公式 (90) 可以化简为

$$\frac{\Delta G}{G} : \frac{\Delta K}{K} = \left(\frac{\Delta V_S}{V_S} \right) : \left(\frac{3\Delta V_L}{2V_L} - \frac{\Delta V_S}{2V_S} \right) \quad (91)$$

根据不同非晶合金的声速, 很容易得到: $\frac{\Delta G}{G} : \frac{\Delta K}{K} \approx 5:1$ 。

这样, 代入 (90) 式, 得到 G 和 K 在流动激活能中的贡献为 10:1, 即^[14,123]:

$$\rho_E = \Delta E/V_m = (10G + K)/11 \quad (92)$$

式 (92) 就是扩展的非晶合金中流变的弹性模型^[12~14,123]。该模型说明 G 和 K (体积因素) 都对非晶的流变有影响。其中 G 的贡献是主要的, K 的贡献只有约 7%。实际上, 在非晶剪切变形和玻璃转变

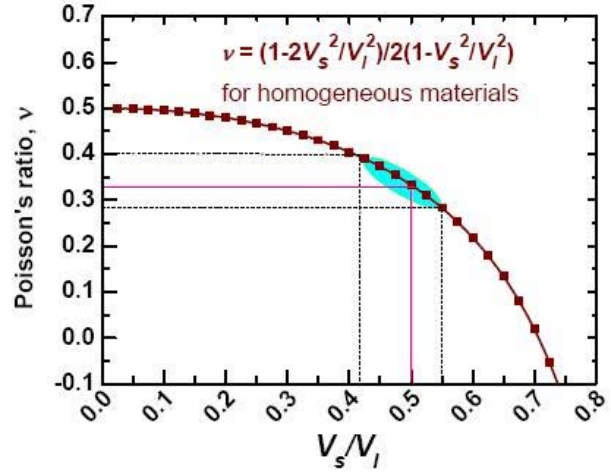


图 204. 各向同性物质的泊松比和声速的关系图, 图中绿色阴影部分为非晶合金的数据分布范围

过程中都实验观察到了体积的变化 (1~2%), 和模型的结果符合^[372,377]。

超声测量非晶横波和纵波声速在玻璃转变附近随温度变化的实验可进一步证实扩展的弹性模型。如图 205 所示为两种不同玻璃 $[\text{NaPO}_3\text{-Al}(\text{PO}_3)_3]$ 氧化物玻璃和 Ce 基块体非晶合金的声速在玻璃转变处的变化情况^[378]。可以发现这两种非晶玻璃在玻璃转变处的声速相对变化量大约为 $\frac{\Delta V_S}{V_S} : \frac{\Delta V_L}{V_L} \approx 2:1$ 。代入公式 (91) 中, 得到 $\frac{\Delta G}{G} : \frac{\Delta K}{K}$ 。考虑到在三维空间中, 玻璃转变过程中原子释放了三个自由度的运动, 这会包含 2 个剪切模式 (对应于 G) 和一个径向模式 (对应于 K)。剪切模量对非晶合金流动激活能的贡献应该乘以 2 倍。于是, 得到 G 和 K 在流动激活能中的贡献应该为 10:1, 或者 $\alpha = 1/11 = 9\%$ 。这样也得到 $\rho_E = (10G + K)/11$ 。这进一步证实了上面推出的模量模型 [式(92)]。因此, 粘滞系数随温度变化的公式可以化简为:

$$\eta = \eta_0 \exp \left(\frac{(10G + K)V_m}{11RT} \right) \quad (93)$$

通过对弹性模量与 T_g 的关联性的考察还可以进一步继续验证上面的模型^[377]。根据 $\Delta E(T_g)/k_B T_g$ 对所有非晶合金是个普适的常数, 应该有 $\frac{\rho_E V_m}{RT_g} = \frac{(0.91G+0.09K)V_m}{RT_g} \equiv \text{constant}$ 。如图 206 (a) 所示, 四十多种不同非晶合金的数据表明 $\frac{(0.91G+0.09K)V_m}{RT_g}$ 的值与成分体系没有明显的关系, 可以用一个常数 0.0753 很好的拟合。同时, 将 $\frac{(0.91G+0.09K)V_m}{RT_g}$ 的值与 46 种非晶合金成分的密度及泊松比的关系作比较 [见图 206 (b) 和 (c)], 都没有发现明显的依赖关系, 数据点可以用常数很好地拟合。这说明 $\frac{(0.91G+0.09K)V_m}{RT_g}$ 这

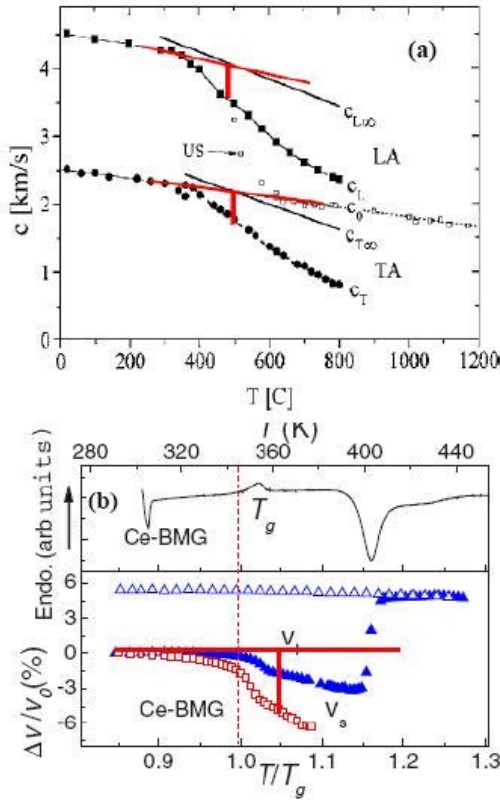


图 205. (a) 布里渊区散射法测量的 $\text{NaPO}_3\text{-Al}(\text{PO}_3)_3$ 氧化物玻璃的纵波 (LA) 和横波 (TA) 声速在玻璃转变前后随温度的变化趋势^[119]; (b) 10 MHz 超声波方法测量的 Ce 基块体非晶合金的纵波和横波声速在玻璃转变前后随温度的变化趋势^[378]

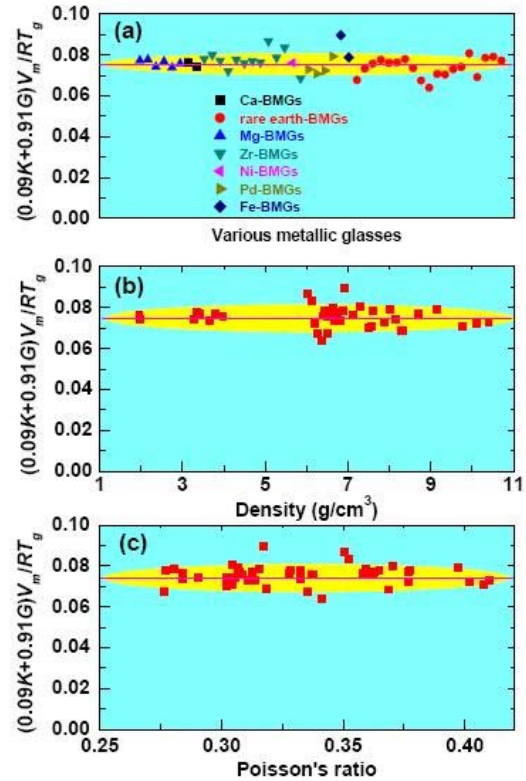


图 206. 46 种不同块体非晶合金体系的实验数据值 $(0.91G+0.09K)V_m/RT_g$ 与材料体系及其性质没有明显的依赖关系, 可以用常数 0.075 拟合地很好^[377]

别^[123]。

个表达方式确实是常数, 不依赖于非晶体系的性质。作为对比, 图 207 给出 GV_m/T_g 和 KV_m/T_g 与泊松比 ν 的关系。可以看出 $KV_m/T_g \propto 8.78 - 1.41\nu$ 和 $GV_m/T_g \propto -0.86\nu$ 都和 ν 有依赖关系, 而不是常数。这说明单独 G 或 K 都不能很好地表示非晶合金的流动激活能密度。这再次确认我们模型得到的激活能密度 $\rho_E = 0.91G + 0.09K$ 可以很好描述非晶合金中原子流动的微观机制^[377]。

大多数关于过冷液体或非晶流动问题的模型只是简单考虑了剪切行为, 只涉及剪切应力或剪切模量。扩展的弹性模型提出不论是均匀流动还是非均匀流动都既有剪切运动也有膨胀效应。说明剪切和自由体积对玻璃转变或形变引起的流动都是非常重要的, 这和实验现象符合。扩展的弹性模型统一了关于剪切带和流变到底是体积效应还是剪切流变效应的这两个长期争论的观点。需要说明的是剪切带形成过程中是由外加应力场存在的, 它包含的膨胀效应或许和无应力态下的玻璃转变引起的自由体积变化现象还有一定的区

F. 非晶流变的结构起源—流变单元

弹性模型给出理解非晶中流变的简单物理图像。下一步研究的关键是研究和澄清非晶流变的结构起源。因为非晶流变的弹性模型是建立在弛豫的基本单元 β 弛豫和形变的基本单元具有相同的结构起源这个假设基础上的。目前仍不清楚 β 弛豫和形变的基本单元的微结构特征是什么。关于是否存在基本的形变结构单元仍有争议^[379,380]。关于形变的结构起源也有一些模型, 比如基于 Turnbull 和 Cohen 的自由体积概念, Spaepen 提出了自由体积理论^[162]; 随后 Steif 和 Huang 等进一步发展了自由体积模型; Argon、Falk、Langer 等基于自由体积理论的物理图像发展了“剪切转变区”(STZ) 理论^[15,119]。Egami 曾提出“瑞士奶酪”模型, 认为即使在远低于 T_g 的非晶合金中也存在不稳定的类液态的纳米级区域(类液点), 这些均匀分布在非晶中的类液点类似瑞士奶酪中的均匀分布的孔洞。这些类液点被认为是弛豫和形变

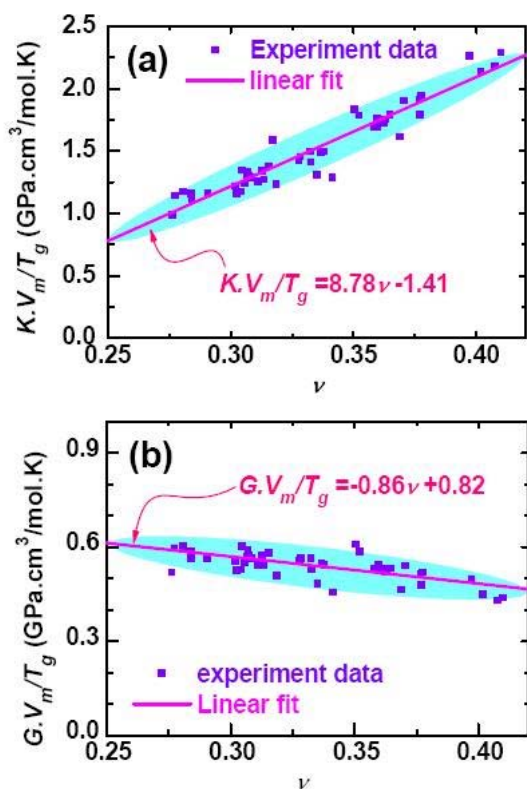


图 207. 46 种不同块体金属玻璃的 (a) KV_m/T_g 和 (b) GV_m/T_g 与泊松比 ν 的关系图。图中的红色实线为线性拟合结果^[377]

的结构起源。也有否认存在流变单元的观点和模拟证据^[381]。物理所通过动态拉伸测试、应力弛豫等方法间接验证了非晶合金中流变单元的存在。他们发现这些纳米级流变单元是在应力或者温度作用下形成的, 相比弹性非晶基底具有较高的能量、较低的模量和强度、较低的粘滞系数等, 可以看成类液相^[213,382]。另外, 发现通过调制非晶样品流变单元的密度可以大大改进其塑性变形能力、强度等力学性能, 甚至得到具有室温拉伸塑性的非晶合金^[38]。

1. 什么是流变单元?

流变单元到底是什么样的呢? 图 208 是提出的关于形变单元的各种不同模型。关于流变单元研究有大量的实验和模拟工作^[383~390]。但是, 这些模型还不能被直接的实验验证, 实验还不能直接观察到流变单元, 还不能完全解释非晶合金的形变和弛豫特征。根本原因在于非晶态系统(结构、组元和结合键)是极其复杂, 缺乏对非晶态本征微观组织结构(是认知凝聚态体系的基础和出发点)的真正认识。晶体中流变

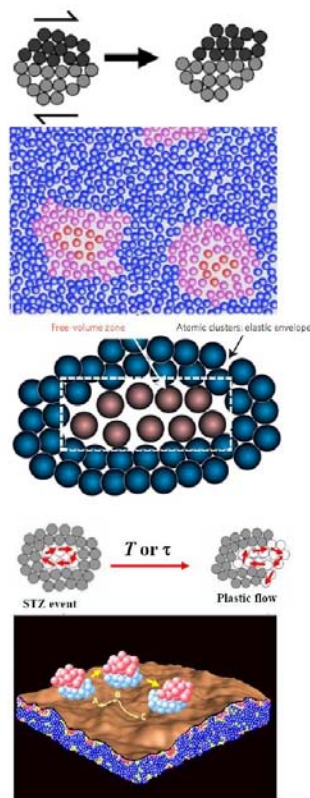


图 208. 不同的形变单元模型示意图(分别来自文献 [119,197,111,13] 及陈明伟提供)

单元位错等缺陷的发现是在有序中发现无序, 相对容易。观察、寻找流变单元是在无序中表征无序(这种无序的不同表现在动力学上), 所以困难很大。流变单元长期悬而未决的根本原因之一就是非晶结构以及结构与时间的关联性尚无法进行有效实验表征。实验技术上, 现代微观结构分析手段主要依赖于同步辐射、电子显微镜、中子散射等对非晶结构的分析能力非常有限, 很难同时实现高时间(皮秒)和空间(1~2 埃到米区域)分辨。一方面, 尽管现有的超快 X 射线衍射及自由电子激光技术能够提供足够的时间分辨, 但是来自于长程无序的平均结构信息很难反映出非协同的、局部的原子动力学的行为。另一方面, 电子显微镜技术提供了相当高的空间分辨来探测局域原子结构, 但却不具备足够高的时间分辨以捕获局域结构动力学特征。现有微观分析手段也无法建立非晶结构和性能(弛豫的表现)的对应关系, 因为重构的三维原子结构只是基于一维的衍射信息, 成分和加工过程引起的非晶结构变化不能被准确地探测到。因此, 发现和表征流变单元的探测、结构、演化、结构与性能及玻璃转变的相关性从基本理论到实验手段上都极其困难, 是目前最具挑战性的难题和研究前沿之一。

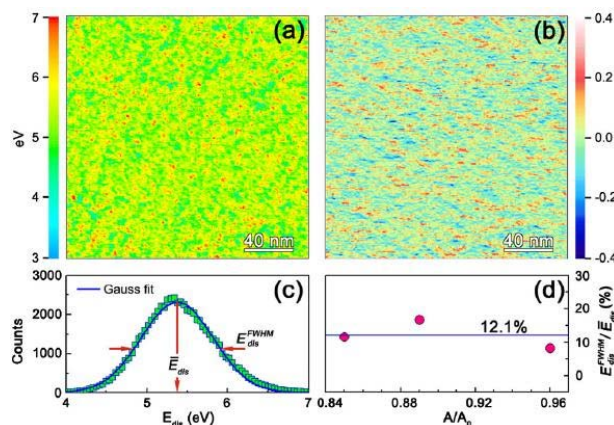


图 209. (a) 利用振幅调节动态原子力显微镜 (AM-AFM) 测得的 $Zr_{55}Cu_{30}Ni_{15}Al_{10}$ 非晶合金薄膜的局域能量耗散图; (b) 薄膜样品表面高度微分图, 与能量耗散图显示出明显的形貌区别; (c) 能量耗散分布图, 实线是对实验数据点的高斯拟合; (d) $E_{dis}^{FWHM}/\bar{E}_{dis}$ 随振幅比率 A/A_0 的变化。(E_{dis}^{FWHM} 代表能量耗散谱的半高全宽, $\bar{E}_{dis}$ 是能量耗散的平均值, A 为测试时的针尖振幅, A_0 为针尖样品无接触时的自由振幅) [33]

最近, 球差电镜和原子力显微镜的发展, 使得非晶合金结构研究有较大的进展。从非晶合金局域能量耗散和局域模量的角度从实验上直接观察到了非晶合金的非均匀性。从图 209 可看出, 该非晶合金薄膜在表面能量耗散上显示出了明显的纳米尺度的不均匀性—在能量耗散较低的基体上分散分布着一些能量耗散较高的区域, 且这种能量耗散与薄膜的表面粗糙度无关, 统计上符合高斯分布[33]; 从能量耗散谱半高全宽与平均值的比率看, 有近 12% 的差别。若将图中能量耗散较高的红色区称为非晶合金的“缺陷”的话, 非晶合金薄膜的这种能量耗散不均匀性说明, 原子力显微镜的针尖与样品相互作用时, 各处的粘弹性性能有较大的差别, “流变单元”处的力学行为更像液体, 有着相对较低的粘度和弹性模量[33]。实验上观察到非晶合金非均匀性, 为关于非晶中流变单元的存在提供了有力的依据。

通过精确测量块体非晶合金在变形中的应力-应变曲线, 发现非晶合金在其明显弹性阶段进行准静态循环压缩时存在应力-应变响应滞后环[317,390]。这说明非晶合金展现出滞弹性行为, 其内部存在着依赖于时间的变形, 即粘性流动。这与非晶合金微观上力学非均匀的, 即其内部存在着一些“缺陷”或者流变单元区域有关 (如图 210 所示), 说明非晶合金内发生了应力导致的局域的非晶态-过冷液态转变。该应力导致的非晶态-过冷液态转变是非晶合金内非均匀的微观结构区向流变单元演化的结果及宏观表现。

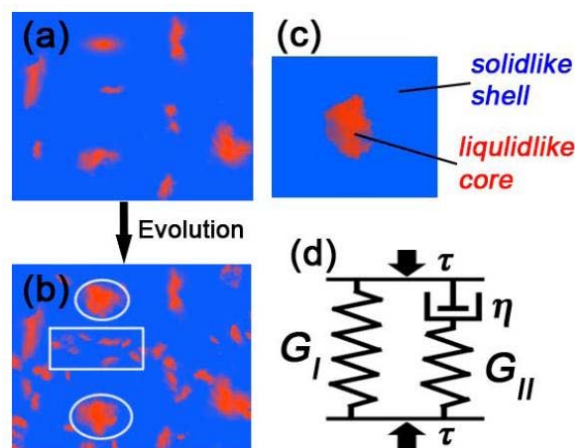


图 210. (a) 非晶合金中在应力下被激活的局域非均匀结构区示意图 (红色区代表类液体区, 蓝色区表示弹性基体), (b) 随着应力水平的增加, 非晶合金中非均匀结构演化示意图, (c) 非晶合金中核-壳变形单元简图, (d) 三参量滞弹性变形模型[390]

2. 流变单元的特征

最近的研究表明研究晶体缺陷的内耗方法、应力弛豫方法可能是研究和表征流变单元的有效方法[389~391]。图 211 是动态拉伸测试测得的较脆 (fragile) 的 $La_{70}Ni_{15}Al_{15}$ 和较强 (strong) $Cu_{45}Zr_{45}Ag_{10}$ 非晶合金体系在其弹性形变范围内的拉伸循环实验结果。可以清楚看到这两个非晶合金在弹性区内的拉伸循环有明显的滞后回线。这个现象即使在准静态加载循环也能观察到[111~213,391]。从图 212 可以看出, 较脆 (fragile) 的 $La_{70}Ni_{15}Al_{15}$ 具有较大的滞后回线, 较强 (strong) $Cu_{45}Zr_{45}Ag_{10}$ 非晶的滞后回线较小。说明它们非均匀性或者流变单元密度不同。在 Voigt 模型基础上, 物理所提出的三参数模型 [如图 210 (d) 和图 212 所示] 能很好的模拟实验得到的回线 (如图 210 所示)。根据模拟得到流变单元的粘滞系数 η 的值为 1.5~4.0 GPa·s。这个值和非晶合金过冷液体的粘滞系数类似, 说明流变单元确实有类似液体的性质[213]。通过应力弛豫方法还可以确定流变单元激活能和大小的分布[343]。

根据平均场理论和三参数模型可以推出非晶合金体系的模量和流变单元的关系[390]:

$$G_I = \frac{\mu}{1 + \alpha} \quad (94)$$

$$G_{II} = \frac{\alpha\mu}{1 + \alpha} \quad (95)$$

其中 $\alpha = \beta\Omega\mu/(KT)$ 。这里的 α 是表示所有被激活的类液体区总体作用效果的一个因子, 它随着构型转

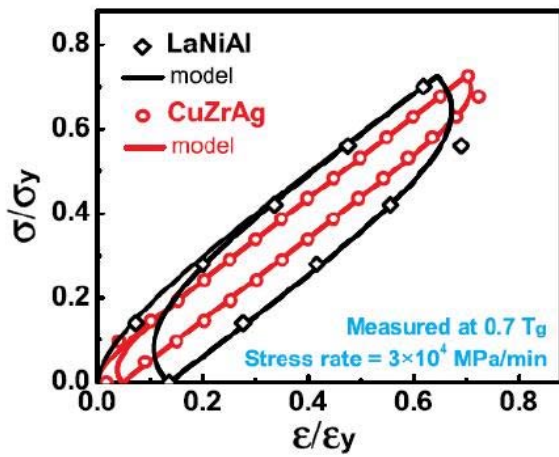


图 211. $\text{La}_{70}\text{Ni}_{15}\text{Al}_{15}$ 和 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_{10}$ 非晶合金体系动态拉伸测试结果, 图中实线是三参数模型 [见图 210 (d)] 模拟的结果^[213]

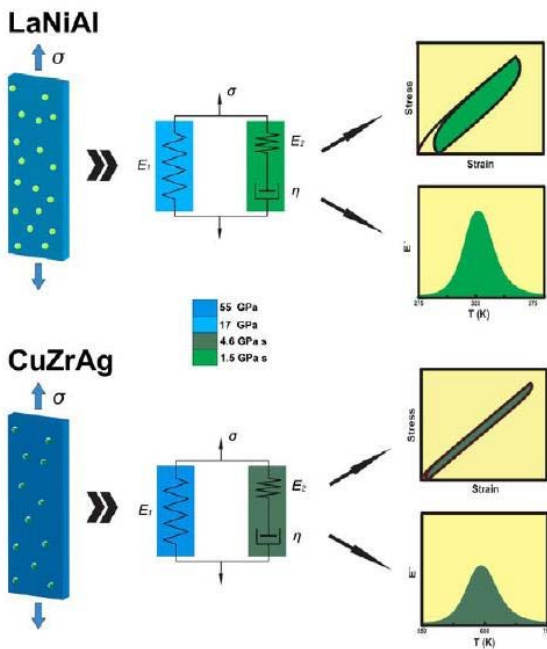


图 212. β 弛豫不同的体系其流动单元的密度及其性质存在很大的差异^[317]

变激活体积 Ω 或敏感因子 β 的增大而变大, 如若假设 Ω 在整个变形过程中都不变的话, 那可以认为 α 是与 β 成正比的。可以看出 β 值越大, 表明非晶合金越像液体, 因此, α 可代表非晶合金内被激活的类液区—流变单元的多少。 G_I 是非晶合金在准静态变形条件下所测得的剪切模量, μ 是核-壳变形单元的弹性外壳的剪切模量, 是非晶合金中紧密排列区的剪切模量 (接近理想非晶的模量); G_{II} 是主要来自于类液体区的模量, 从式 (94) 可以看出, G_{II} 是随着 α 的增大

而变大的, 在 α 趋于无穷大时达到最大值。它们的关系:

$$G_I = \mu - G_{II} \quad (96)$$

从式 (94)~(96) 可以容易地看出, 如果 α 趋向于无穷大, 也就是非晶合金接近于完全的液体化, G_I 就近于 0 了。这时, 三参量模型退化成弹簧 G_{II} 和阻尼器串联的两参量粘弹性模型, 这就是 Maxwell 模型 (是过冷金属液体常用的流变模型); 如果 α 趋于 0, 也就是非晶合金是没有任何类液体区的完全弹性体, 这时三参量模型就变成了一根弹簧; 而对于通常的非晶合金, 其 α 是介于上述二者之间的一个有限值, 可以被看成是由三参量模型来描述的弹性体/粘性夹杂复合物。

式 (97) 说明非晶合金的准静态剪切模量 G_I 由 μ 和 G_{II} 两项共同决定, 这可以很好地解释非晶合金模量对处理历史的敏感性和相对于相近成分晶态合金的软化现象。 G_{II} 与非晶内局域非均匀区相关联, 因此与处理历史有着密切的联系, 比如退火使其内部类液体区 (缺陷) 减少, 静态加载处理使内部自由体积增加从而导致类液体区增多。最近有人提出格隙理论, 认为非晶合金相对于晶态母合金在弹性模量上的降低是由快速冷却过程中冻结在合金内部的“缺陷” (流变单元) 造成的, 也给出材料中缺陷浓度与其弹性模量的关系式^[392]:

$$G(c, T) = G_x(T) \exp(-\beta' c) \quad (97)$$

其中 $G(c, T)$ 为非晶合金在温度 T 下内部缺陷浓度为 c 时的剪切模量, G_x 为晶态母合金的剪切模量, β' 表示模量随 c 的增加而降低的无量纲系数。其实在室温下 $\beta' c \approx 0.3$, 若对上式取一阶近似, 得到: $G(c, T) \approx G_x - \beta' c \cdot G_x$ 。式 (96) 中的 μ 应该跟晶态母合金的剪切模量相近, 即 $\mu \approx G_x$, 而该式中的第二项 ($\beta' c G_x$) 同样随非晶合金中类液体区或缺陷的增多而增大。所以, 公式 (94) 和 (97) 等价。Makarov 等人^[393]通过对原始非晶态、弛豫后和完全晶化的 PdCuNiP 合金模量的研究, 验证了格隙理论。对 Vit105 剪切模量随退火变化的实验数据也与公式 (94) 和 (97) 符合得很好 (见图 213)^[394]。这些都间接证明流变单元的存在。

模拟实验 (见图 214) 结果也表明随着应力增加, 形变单元的含量逐渐增多^[40, 395]。胶体颗粒实验^[326]也能观察到剪切转变区。最近关于非晶体系 STZ 模型方面的研究表明, 胶体中的低频准局域化的声子模

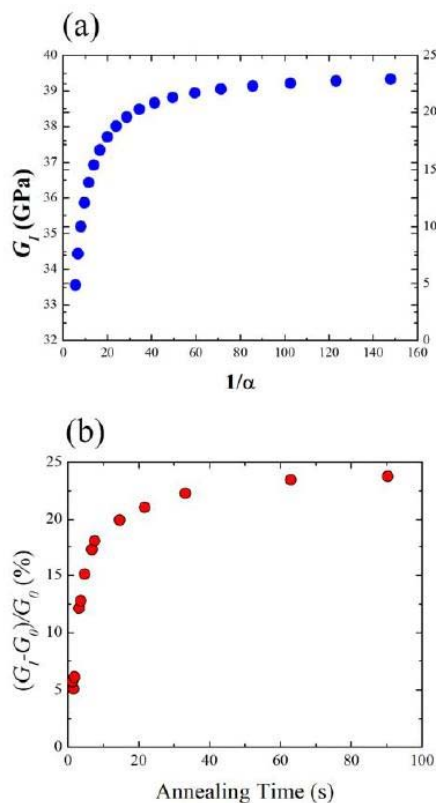


图 213. (a) 根据 $G_I = \mu/(1 + \alpha)$ 和 $\mu = 39.6$ GPa 而计算出的 Vit105 的 G_I 和 $(G_I - G_0)/G_0$ 随 $1/\alpha$ 的变化 (此处的参考模量 G_0 取为 32 GPa); (b) 实验测出的 Vit1 的 $(G_I - G_0)/G_0$ 随退火时间的变化^[12], 此处 G_0 为合金退火前的剪切模量^[394]

式(软模)可以帮助寻找流变单元。软声子模式是非晶系统中的广泛存在的一种独特的振动模式, 这种声子模式是能量较低, 并且在空间上是准局域化的, 在几乎所有非晶固体中都被观测到, 造成了非晶体系中异常的声子态密度曲线和异常的低温比热曲线。2008 年 Widmer-Cooper 等人发现在非晶体系中, 低频准局域化的“软声子”模式与体系中的不可逆形变有着很强的关联性^[396]。理论研究也表明软声子模式代表着系统形变所需跨越的最低势垒^[397]。软声子或者软模与非晶体系中非弹性形变相关的猜想之后的数值研究中得到了支持。最近在准二维胶体玻璃中发展了位移相关矩阵的方法测量胶体非晶体系的振动态, 并在实验上观察到了准局域化的软模以及相应的态密度中的“玻色峰”。利用这一方法, 在轻微振动的紧密颗粒系统中观察到裂纹产生的方向与颗粒系统中软模方向一致。之后, 又在胶体玻璃实验中证实了软模与非晶体系形变的相关性, 并提出了利用非晶体系的软模来定义等效“结构缺陷”的概念^[398~400]。

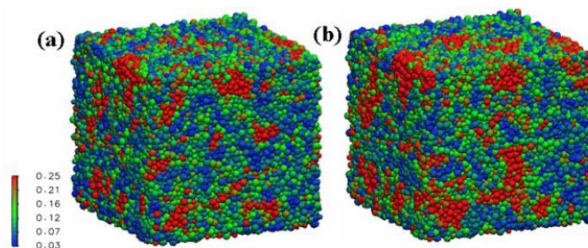


图 214. 模拟结果表明随着应力增加, 形变单元的含量逐渐增多^[40]

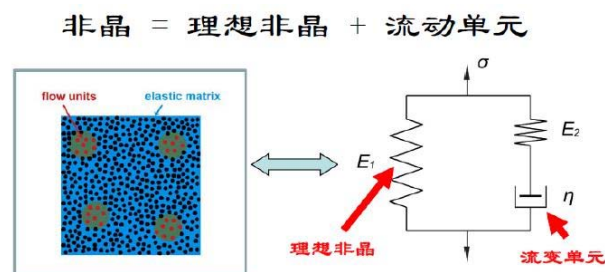


图 215. 含有流变单元的非晶合金的模型。其中大弹簧 E_1 代表非晶弹性基底(理想非晶), 阻尼器代表流变单元, E_2 是代表流变单元对整个非晶合金模量的贡献^[317]

3. 流变单元和理想非晶

根据实验和模拟结果, 物理所最近提出流变单元模型^[112,317,394], 即把流变单元产生的区域看成是不同弹性基底(类固相)的类液相。非晶合金可模型化为弹性的理想非晶和流变单元的组合(见图 215): 非晶合金=理想非晶+流变单元。这样流变单元的激发、演化等过程可以看成是类液相在基底上的形核、长大。模型可以解释形变和玻璃转变的很多现象, 并和实验观察符合^[112,382,317,394]。该模型可以帮助理解流变单元的激发、演化、相互作用发生逾渗 (percolation) 过程^[112,382,317,394,401]。同时, 流变单元概念可以帮助理解很多非晶中长期存在的问题, 如非晶中模量软化问题^[349~351,402,403], 非晶合金模量结构起源。还有助于探索具有塑性的非晶合金^[38]。

但是, 直到现在, 虽然已经有了具有原子分辨能力的现代化结构表征手段, 还没有任何人令人信服报道看到过非晶中的形变单元。非晶合金中到底是否存在“缺陷”和结构非均匀性还有争议, 关于流变单元还有很多工作要做。我们还不知道非晶结构非均匀性是其本征的特征还是偶然发生的。这让人想起二十世纪初晶体缺陷的发展历史。在二十世纪初, 没人知道在晶体中少量原子会缺失, 更不知道这种缺陷不是偶然发生的, 而是热力学平衡的必然。我们

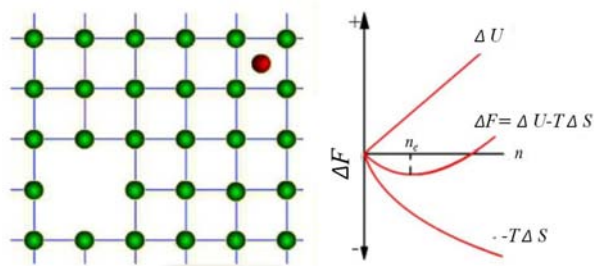


图 216. (左) 晶体中点缺陷示意图; (右) 晶体中点缺陷-体系能量曲线

现在知道在晶体中,在一定温度下,体系总能量变化为: $\Delta G = \Delta U - T\Delta S$ 。点缺陷会引起熵 S 的增加,也能引起内能 ΔU 变化,如图 216 所示。可以看出存在一个使体系能量最低的缺陷浓度,如果低于这个浓度,系统能量反而升高。这意味着按照热力学要求,晶体要达到热力学平衡就必须存在一定平衡浓度的点缺陷,即实际晶体材料中必须存在点缺陷。在二十世纪 20 年代,是统计热力学学派的科学家包括俄国的 Frenkel, 德国的 Jost, Wagner 和 Schottky 最先意识到“空穴”必须存在于平衡态中。这些空位是一种“点缺陷”,空位它本身就是一种实体,具有其本征的特征。掌握空位的概念就像认识到电子能带中存在空穴的概念一样在理解上相当困难。另一种被逐渐认识到的非常重要的缺陷是微量杂质即一种化学缺陷。晶体中点缺陷性质的逐渐澄清、最后证实和表征,来自于对晶体大量的研究的结果。以此类推,在非晶中,“缺陷”或者结构非均匀性可能也会是体系热力学平衡的必然。

回顾、审视位错的研究历史对研究非晶的流变单元或许也是有益的。位错是晶体中的线缺陷,现在已经知道它也是塑性形变的“单元和载体”。位错的概念最初是 1934 年由三个人(应用数学家 Geoffrey Taylor, 工程师 Egon Orowan 和物理化学家 Michael Polanyi)同时独立地提出的。位错被设想成一条线,但仅具有几个原子的有效直径。位错概念的提出是因为计算的金属晶体点阵对塑性滑移的阻抗和实际测量到的单晶金属晶体的屈服应力严重不符。(小插曲:当时为了测量金属的强度,需要长单晶。这在当时,从工业和应用的角度来看,这一个研究项目是完全无用的,因而受到轻视。)测量到的晶体强度相比理论预见结果要低几个数量级。金属晶体的测量应力和它的理论“理想”值之间的差异直接导致了位错概念的提出。因为这个事实表明晶体受力后会发生局部的滑移,而

不是马上发生键的完全断裂,这种局部的滑移是通过缺陷的移动和传播造成的。一个很形象的类比是:要在地板上把一块大地毯移动几英寸,可通过把地毯的皱褶从一头赶到另一头来克服移动的摩擦力,实现大地毯的移动。然而,位错概念提出很多年之后,仍没有人真的看到位错,当时主要的微结构表征工具—光学显微镜在研究位错中显然不能发挥作用。位错的概念因此曾受到很多的质疑甚至非议,因为科学家信奉的核心原则是质疑,是“眼见为实”。但是,当时有一批科学家对位错实体的存在性始终保持信心,在当时还没有位错存在证据的情况下,他们就把位错的概念运用到诸如脆性断裂研究中。很多当时有眼光的科学家认为寻找位错是有价值的。最终,位错因为电子显微镜等工具的发明被直接观察到了!但这已是位错概念提出二十几年以后的事情了。

从晶体研究发展史可知晶体结构中存在缺陷的概念和认知理想晶体结构一样对创建真正的材料物理学是极其重要的,也极其困难。同样,建立理想非晶结构和非晶结构“缺陷”—流变单元的研究对非晶态物理乃至凝聚态物理也同样极其重要,难度更大。目前,围绕非晶合金流变单元结构特征及演化、与性能的关系这个核心科学问题主要研究涉及:非晶合金亚纳米尺度结构特征及其与液态结构及动力学特性的相关性;在应力作用下非晶合金剪切形变单元的结构起源及与微观剪切带的本征关系;形变单元及其扩展和相互作用与宏观力学性能的相关性。包括:非晶合金流变单元的特征包括形状、平均尺寸,激活能、分布等。研究流变单元激活过程,结构起源,和结构非均匀性的关系,分布特征;研究流变单元和玻璃转变的相关性,包括流变单元随温度的演化和扩展规律;流变单元和非晶合金中主要弛豫 α -和 β -弛豫的关系;研究流变单元和宏观力学性能的相关性,包括流变单元在力的作用下如何演化、相互作用规律、扩展形成剪切带的过程。

现在就是将来的历史!从晶体缺陷研究历史可以推知流变单元的研究无疑是本领域今后值得努力的方向之一。

VII. 非晶合金的特殊性能

在介绍完非晶的形成、本质、相变、结构和相关的概念、问题、争论、观点、模型和理论后,很自然的问题就是非晶物质的性能。这部分选择介绍最新和最简单的非晶材料—非晶合金(也是作者熟悉的)的特殊

性能。这部分的基本问题是: 非晶合金有哪些独特物理、化学性能? 非晶合金潜在应用领域?

非晶合金之所以成为凝聚态物理和材料领域热点课题的重要原因是它们具有非常独特的性能和明显的缺陷。关于非晶合金的性能特点可概括如下:

(1) 非晶合金具有创纪录的某些优异的物理、力学和化学性能, 如非晶合金的强度、韧性、硬度、模量等都突破金属材料的记录^[12,144]; 非晶合金是优良的软磁、催化、耐磨材料^[404,405];

(2) 具有非常明显的缺陷, 如脆性, 形成能力差(晶体等其它材料没有突出的形成能力问题), 不稳定等^[12,19,27,404,405];

(3) 同一成分的非晶物质存在不同的结构构型(如图 217 所示)^[273]。所以非晶的物理性质与其形成历史密切相关, 可以通过时间、工艺条件等因素来调控;

(4) 非晶合金形成成分范围宽, 可以通过成分来调控其结构和性能;

(5) 因为非晶是亚稳相, 结构弛豫的原因使得非晶合金性能对服役条件如温度、压力、使用时间敏感。

对非晶合金独特和优异性能的理解, 以及对其明显缺陷的原因的认识和改进都是本领域感兴趣的课题。本文主要介绍非晶合金一些目前大家最感兴趣的、有重要应用前景的性能, 包括力学性能、其它特殊性能、低温下的物理特性、性能和结构的关系以及性能遗传性等。

A. 非晶合金的力学性能

非晶合金的力学性能是目前非晶材料领域最受关注的性能, 因为非晶合金尤其是块体非晶合金具有独特的力学性能如超高强度和断裂韧性、高硬度、低弹性模量、独特的形变和断裂行为等。块体非晶合金是迄今为止发现的最强、最硬、最软和最韧的金属结构材料^[144]。本章主要介绍非晶合金的强度、塑性(脆性)、断裂、超塑性成型等非晶合金最显著、最有特点的力学性能及相关的研究进展。

1. 非晶合金的强度和硬度

提高材料的强度是材料领域永恒的课题, 因为人们对高强度材料的追求是无止境的。另一方面, 强度的物理机制一直是重要而基础的物理问题。对强度物理本质的理解也是认知凝聚态物质本质的关键性钥匙。所以, Nature 和 Science 这类顶尖杂志不时

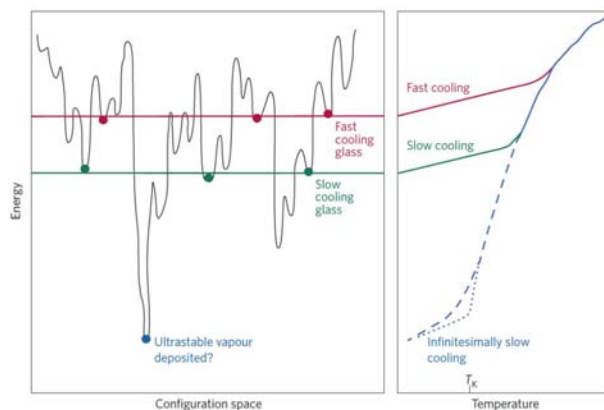


图 217. 通过能量势垒图说明不同冷却速率可以得到不同结构构型和能态的非晶态^[273]

有高强度新材料的报道。大约一百年前, 物理学家还在为晶体强度的物理本质而困扰, 那时候还不清楚晶体固体强度的物理本质是什么。J Frenkel^[374]首先从理论上给出强度的物理机制, 并估算出理想晶体的强度。他假设晶体的原子被囚禁在周期势井 $\phi(\gamma) = \phi_0 \sin^2(\pi\gamma/4\gamma_0)$ 中, 固体断裂对应于使这些原子克服势垒(即所有键断开)所需要的最小的力 τ_c : $\tau_c = \phi'(\gamma)|_{\gamma=\gamma_c}$ 。这样得到晶体固体的理想强度(或极限强度), $\tau_c = 2G\gamma_c/\pi \approx G/10$ ^[374]。他的工作不仅首次给出晶体固体强度的物理本质的图像, 最终还导致位错等缺陷概念的提出和发现, 意义重大。

对非晶固体强度和高弹性极限的物理本质的认识和 100 年前晶体面临的情况类似^[12,406~410]。我们还并不清楚非晶甚至最简单的以原子为组成单元的非晶合金的高强度的本质^[114]。大块非晶合金为研究非晶物质强度和形变提供了理想体系。实验发现非晶合金的强度和模量具有线性关联^[12,327]: $\tau_c/G \approx 0.036 \ll 1/10$ (τ_c 是切变强度), 可以看出其强度仍然远小于理想强度。实验还发现非晶合金的强度取决于其弹性模量以及冻结在非晶合金中的构型(configuration)^[409]。最近提出的流变单元的概念可以解释非晶合金强度的结构原因: 非晶强度主要取决于其键合强度(用模量表征)和类液体的流变单元(类似缺陷)的软化作用, 可近似表示成^[389~392]:

$$\tau_c = 2\gamma_c G_{\text{ideal}} / (1 + \alpha) \quad (98)$$

这里 G_{ideal} 是理想非晶的切变模量, α 是与流变单元的含量有关的参量。

高强度是非晶合金最显著和独特的力学特征之一^[5]。非晶合金由于没有晶体中的位错、晶界等缺陷, 因而具有很高的强度和硬度。其强度接近于理论值,



图 218. liquidmetal 公司用 Zr 基非晶合金制作的高尔夫球杆上的击球头

几乎每个合金系都达到了同合金系晶态材料强度的数倍。如钴基块体非晶合金的断裂强度可达到 6.0 GPa^[177], 创造了现今金属材料强度的最高纪录; 其它非晶合金如 Fe 基非晶合金断裂强度可达 3.6 GPa, 是一般结构钢的数倍; 锆基非晶合金约 2.0 GPa, 镁基约 1.0 GPa, 都高于相应的传统的晶态合金^[12]。另外, 非晶合金的弹性极限是一般晶体合金几倍到几十倍, 可以达到 2%。图 145 为非晶合金与其它几类材料的强度和弹性极限的比较图^[406]。可以看出, 和工业中常用的金属合金、木材、聚合物相比, 非晶合金把强度和弹性极限这两种性能很好地结合、优化在一起。高弹性使得非晶合金成为一种储存弹性能极佳的材料。所以块体非晶合金的第一个应用就是体育用品。图 218 所示的是 liquidmetal 公司用 Zr 基非晶合金制作的高尔夫球杆上的击球头, 它可以将接近 99% 的能量传递到球上, 其击球距离明显高于其它材料制作的球杆。利用块体非晶合金高弹性的特点还可以制作复合装甲夹层, 它可以延长子弹与装甲之间的作用时间, 从而减缓冲击和破坏。非晶合金复合有可能成为第三代穿甲材料。

研究发现非晶合金的强度具有尺寸效应, 接近纳米尺度的非晶合金丝具有比其同成分块体非晶合金具有更高的强度和弹性极限^[85,407~410], 比如 CuZr 基非晶合金在亚微米尺度的强度可以从 1.5 GPa 提高到约 2.5 GPa, 弹性极限从 ~2% 提高到 ~2.5%; 到纳米尺度, 其强度提高到约 3.5 GPa, 弹性极限提高到 ~4%, 甚至更高^[407]。这可能是因为对小尺寸非晶合金, 其“缺陷”或者流变单元少, 即式 (98) 中 α 值

小的缘故。

但是, 非晶合金也不一定都具有超高强。最近物理所合成出一系列超低强度的非晶合金^[79,178,411~414]。这类非晶合金的强度接近聚合物塑料, 又被称作金属塑料^[79]。这类同时具有塑料和金属的优点的材料, 在很多领域都具有潜在的应用和研究价值。比如可使很多复杂工件的加工制造更加容易和便宜, 在汽车、军工、航空等领域有潜在应用价值; 它是优良的可进行纳米、微米加工和复写的材料。在基础研究方面, 它为深入认识非晶合金的成型规律以及过冷液体特性提供了理想的模型材料。

从本文前面介绍的模量关联和式 (98) 可以看出, 非晶合金的强度和模量有很好的线性关系。所以, 通过杨氏模量和强度具有线性的关联的经验规则, 可以帮助探索和设计具有所需要强度的非晶合金甚至其它非晶材料^[12]。但是, 非晶强度物理本源仍是一个重要的基础问题, 对非晶强度的认识和研究将会一直受关注。

2. 非晶的塑性和断裂韧性

非晶合金具有高强的显著优点, 同时也有明显缺陷。如图 219 所示, 非晶合金相比一般金属、塑料等材料具有很高的强度, 但是多数非晶合金作为结构材料有个致命的缺陷就是缺乏宏观室温塑性变形能力^[12,27,114]。这是因为非晶作为冷冻液体弛豫时间太慢, 在常规应变速率的作用下, 只有局域的原子发生剧烈形变, 并且这种局域形变不易滑移, 因此形成局域的软化剪切带, 并很快地转变成形成裂纹, 最终导致脆性断裂。脆性是结构材料必须避免的, 因为脆性意味着在外力作用下 (如拉伸、冲击等) 仅产生很小的变形即可破坏性的断裂, 而且断裂的时间和方式具有随机性。所以脆性材料用作结构材料意味着没有安全性。

因此, 脆性缺陷是制约非晶合金成为结构材料的瓶颈, 也严重制约非晶材料其它优异性能的发挥。十几年来, 非晶合金材料界为解决非晶脆性问题作了大量的努力, 取得重要进展。迄今为止, 已经发展多种方法来提高非晶合金的室温压缩塑性和断裂韧性。2000 年 Johnson 研究组首先在非晶增塑方面取得突破^[415]。他们通过非晶合金基体上引入晶体第二相来提高其塑性。图 220 是 Johnson 研究组首先使用原位形成树枝晶制备的塑性非晶合金复合材料的 SEM 照片和应力-应变曲线。该非晶复合材料在变

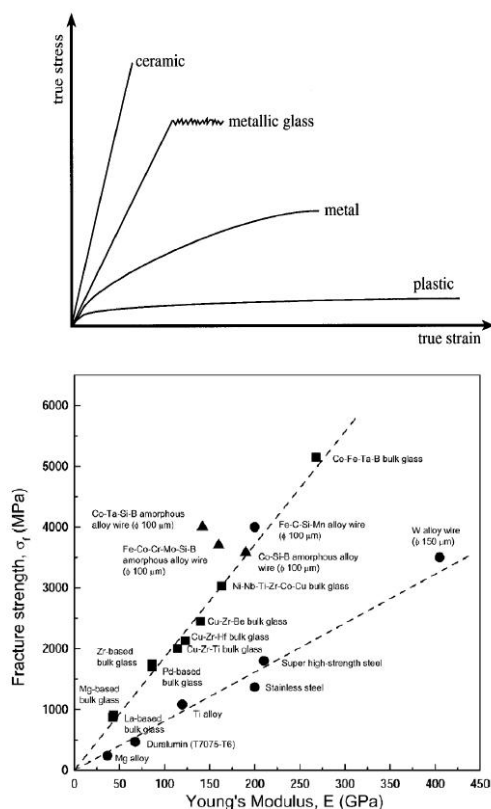


图 219. (上) 非晶合金和几种代表性材料(陶瓷、普通金属、塑料)的典型应力应变曲线; (下) 不同金属材料强度和模量的比较^[47]

形过程中,一旦剪切局域化在非晶基体上发生,晶体塑性第二相能阻止剪切带的扩展,进而实现大的塑性变形^[415]。另一方面,第二相还可以作为剪切带的诱发点,产生更多的剪切带,形变不再局限于少数剪切带内。这样参与塑性变形的非晶相体积分数增加,能耗散更多的弹性能,从而引起大的塑性变形量。而第二相本身也能够通过产生位错的滑移参与能量耗散和塑性变形,从而进一步提高整个材料的塑性^[415]。复合增塑的方法十多年来获得很大进展。引入第二相方法又分为原位形成和复合引入两种情形。原位形成方法主要通过使合金成分偏离最佳非晶形成能力点,析出尺寸和剪切带相当的第二相。能有效增塑的第二相包括塑性的晶体颗粒^[86]和树枝晶结构^[415]。另一种方法是通过在制备非晶的过程中直接引入晶体纤维和颗粒,如 W 丝和 Nb 颗粒等来提高非晶塑性,其增塑原理和原位形成的复合材料类似。W 丝非经复合材料已经在军事等领域得到应用。但是,非晶复合材料在塑性提高的同时会降低非晶的强度;另外,复合的工艺很复杂,很难找到合适的复合相。复合相的组分的多少、与非晶母相界面亲和性,尺寸的大小和塑性

关系很敏感,难以控制^[415]。

2004 年 Johnson 组又在 Pt 基非晶合金中发现 10% 的大压塑性^[416]。他们把该非晶体系具有大塑性的原因归因于 Pt 基合金大的泊松比 ($\nu = 0.42$)。2005 年, Lewandowski, 汪卫华, Greer 提出了寻找具有大塑性和韧性的非晶合金的泊松比判据^[125,172],即通过提高合金体系的泊松比来获得大塑性。该判据为探索塑性非晶合金提供了有效的方法和指导。2004 年, Johnson 组^[417], Inoue 组^[418], 新加坡 Li 组^[419], 物理所^[81]非晶研究组几乎同时报道在 CuZr 合金系不同的成分点合成出块体 Cu-Zr 两元非晶合金。其中物理所报道 $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ 可以获得 2 mm 的块体非晶,在 $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ 成分附近很宽的成分范围里可以获得直径 1 mm 的块体非晶合金棒; Li 组报道 $\text{Cu}_{64.5}\text{Zr}_{35.5}$ 可以获得 1 mm 的块体非晶; Johnson 组报道 $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{54}$ 可以获得 1.5 mm 的块体非晶; Inoue 组报道 $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{40}$, $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{55}$ 可以获得 1 mm 的块体非晶。物理所汤美波等在 $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ 成分的基础上通过掺杂适量的 Al, 得到到 $(\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50})_{95}\text{Al}_5$ 非晶合金,并与德国德累斯顿材料研究所 Eckert 组合作,发现该 CuZr 基非晶合金具有 12% 大压缩塑性^[88],这是首次在常规金属非晶体系发现具有大压缩塑性的体系。现在 CuZr 和 $(\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50})_{100-x}\text{Al}_x$ 已成为研究非晶合金中很多性能和基本问题的典型模型体系。2007 年物理所柳延辉等根据泊松比判据在 Zr-CuNiAl 体系,通过成分调整,发现兼具高强度 (1.7 GPa) 和超大压缩塑性 (应变 > 150%) 的体系^[89]。这些非晶合金甚至可以在室温下弯曲到 90 度 (见图 221)。并且提出了通过调制非晶合金的成分、通过相分离引入微观不均匀性或者微纳米尺度的软硬区制备大塑性非晶合金的方法^[89]。这种通过引入微观不均匀性或者微纳米尺度的软硬区制备大塑性非晶合金的方法成为探索塑性非晶合金的第二种主要方法。结构非均匀性导致非晶合金大塑性的原因如图 222 所示。由于非均匀性能导致大量剪切带生成,同时引起大量剪切带之间的交割增值,影响剪切带的形成与扩展,从而使得非晶合金具有大塑性^[89]。

这些工作引发探索具有一定塑性非晶合金的热潮,目前已经在 CuZr^[88]、Pt、TiCu、Ti 和 Zr 基等很多大块非晶合金体系中发现具有大于 10% 的压缩塑性。这为非晶合金的应用带来曙光,也改变人们对非晶材料的认识,引起不同领域的科学家对非晶形变和流变机制研究的兴趣和重视。但是,通过成分的调制来实现这种微观不均匀性重复性不是很好,工艺难以

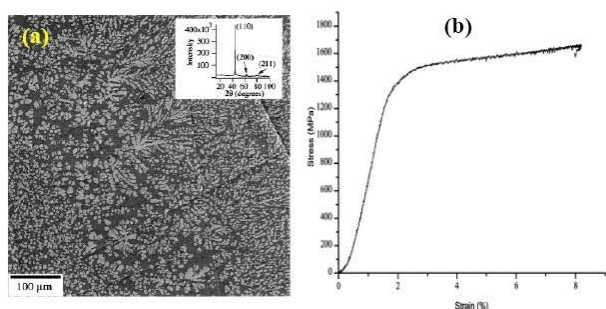


图 220. (a) 在非晶基体上原位生长的枝晶相形成复合材料; (b) 该非晶复合材料的应力应变曲线^[415]

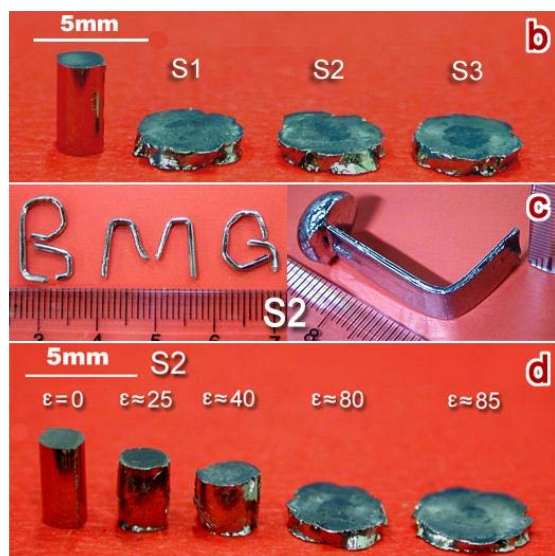


图 221. 具有超大压缩塑性、可以在室温下弯曲的非晶合金^[89]

控制, 其机制也不甚清楚。

在这些工作的激发下, 人们还发展了很多其它方法能够提高非晶的塑性。比如通过非晶合金表面处理, 在非晶表面加上封套或者加压处理, 在非晶表面加入一些缺陷等都可以提高塑性^[420~422]; 另外, 对非晶表面处理, 如喷完, 可以大大提高非晶合金的压

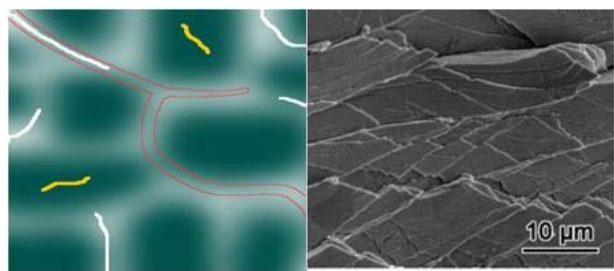


图 222. (左) 非晶合金中非均匀性结构影响剪切带扩展的示意图; (右) 非晶合金中的多重剪切带^[89]

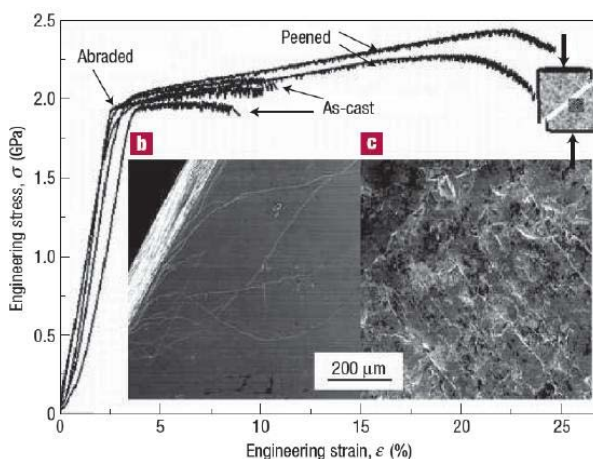


图 223. 喷完表面处理对非晶合金塑性的影响^[423]

缩塑性 (图 223 所示)^[423], 因为表面喷完处理可以在表面形成内应力, 这对剪切带的萌生和扩展有限制作用, 从而提高塑性。这些方法的基本思想是通过外加条件, 提高非晶中剪切带同时萌生的数量, 同有抑制其扩展, 这样达到耗散能量, 提高塑性的目的。

但是, 如何使得非晶合金具有拉伸塑性仍然是这个领域的难题, 寻求具有拉伸塑形的非晶合金是这个领域的方向之一。近几年的研究发现纳米尺度的非晶合金具有拉伸塑性^[407], 但是对这种拉伸形变的机理仍有争议。最近研究发现 β -弛豫和非晶合金形变有密切联系, 因为它与形变单元有共同的结构起源^[39]。通过激发 La-非晶合金的 β -弛豫, 使得该体系具有一定的拉伸塑性^[38]。如图 224 (中上) 图所示, La 基非晶合金具有比一般非晶明显得多的 β -弛豫峰, 这类合金具有明显的拉伸塑形, 其断口附近的剪切带说明其形变仍是非均匀形变。这项工作表明, 只要使得一个体系具有明显 β -弛豫峰, 它就可能具有一定的拉伸塑形, 为探索具有拉伸塑形的非晶合金提供了新的思路^[38]。

断裂韧性是衡量一种材料力学性能的重要参量, 其物理意义等价于材料断裂需要耗散的能量^[357]。材料断裂需要耗散的能量越大, 说明材料越强。材料的断裂韧性和该材料应力-应变曲线包围的面积 (等价于耗散的能量), 面积越大 (屈服强度高或者塑性大), 表明材料越强。一种材料如果塑性小, 只是强度高 (如很多脆性玻璃、陶瓷材料), 则该材料应力-应变曲线包围的面积小, 断裂韧性也小; 如果材料如果塑性大, 强度并不很高 (如很多钢铁材料), 则该材料应力-应变曲线包围的面积可能很大。一般的非晶合金断裂韧性很小, 如一般的 Zr 基非晶合金的断裂韧性 K_{IC} 在 $20 \text{ MPa m}^{1/2}$ 左右, 很多非晶合金的 K_{IC} 小于 $10 \text{ MPa m}^{1/2}$

$\text{m}^{1/2}$ 。另外, 非晶合金的 K_{IC} 对测试条件(测试缺口的钝锐等)、样品状态等条件很敏感[424]。这从另一个侧面反映了非晶合金的服役稳定性不足。非晶合金的这一缺陷是制约非晶合金作为结构材料大量使用的问题之一。

所以, 非晶体系的力学稳定性是非晶体系应用的基础, 非晶材料失稳和断裂机制是非晶领域重要的课题之一。最近, 发现通过上述复合晶体第二相和引入结构非均匀性这两种方法可以大大提高非晶合金断裂韧性值, 并发现某些非晶合金或者非晶合金复合材料具有超强断裂韧性[357,425]。如图 225 所示, 通过复合第二相得到断裂韧性达到 $150 \text{ MPa m}^{1/2}$ 的 Zr 基非晶合金复合材料[425]; (c-d) 通过引入非均匀性得到的断裂韧性达到 $200 \text{ MPa m}^{1/2}$ 的 Pd 基非晶合金[91], 这是金属材料中目前报道的断裂韧性最高值, 这是非晶合金创造的另一个材料性能纪录。此外, 非晶合金在高速载荷下动态断裂韧性会随应变速率增加迅速增加, 使得非晶合金成为新一代穿甲弹的候选材料[47]。高断裂韧性使得非晶合金作为结构材料的应用具有诱人的前景。

总之, 应该可以说在实验室条件下, 已经找到克服非晶合金脆性难题的方法, 脆性已经不是影响非晶合金作为结构材料应用的主要问题。因为非晶合金的韧性已经远远高于正在大规模使用的玻璃材料。如果能够进一步提高非晶合金的形成能力(接近氧化物玻璃), 简化工艺、降低成本, 非晶合金作为结构材料是非常有希望的。

从广义上来说, 非晶材料的断裂、失稳研究不仅仅是材料问题。地质系统和大型工程是由大量砂石、土壤和液体的混合、堆积形成一个典型的宏观非晶体系。这类宏观非晶体系的失稳, 例如大坝裂缝, 地震、山体滑坡、雪崩等地质灾害具有很强的破坏性, 甚至带来灾难性的后果。这些地质灾害造成严重损失的主要原因是灾害发生在空间和时间上的不确定性和突然性。如果能准确的预测灾害发生的位置, 并且提供足够的预警时间就能大大的减少灾害造成的损失。预测这些地质灾害发生的位置需要深入了解非晶体系的失稳与结构、力学特征的关联; 预警灾害发生的时机则需要搞清楚非晶体系失稳过程中的动力学演化和接近失稳时的临界性质。大型水利工程建设是我国农业和能源战略发展的优先领域。在已有和正在规划建设的水利水电工程中, 堆石坝是优选坝型。堆石坝由块石和颗粒无序堆积而成, 表面覆盖混凝土层。由于其造价便宜且易于施工, 因此应用十分广泛。坝体中无序

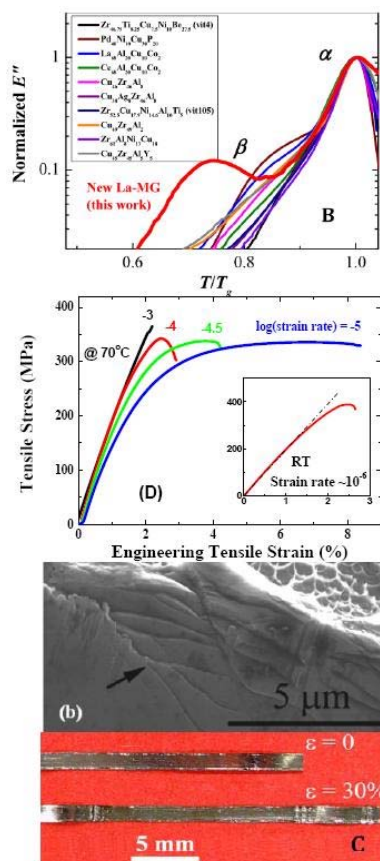


图 224. (上) La 基非晶合金的 β -弛豫峰; (中上) La 基非晶合金拉伸应力-应变曲线; (中下) La 基非晶合金拉伸断口附近的剪切带证明该拉伸塑形仍是非均匀形变; (下) 进一步激发 β -弛豫 La 基非晶合金的拉伸塑形可达 30% [38]

堆积的石块和颗粒在水压及自身的巨大压力下容易发生破碎, 沉降和不均匀的形变, 导致坝体表面的混凝土层出现裂缝, 从而造成坝体出现渗漏险情。这类问题在季节性蓄水和地震等动态扰动条件下更为严重。实质上, 如何保证工程的长期稳定性和安全性, 提高设计和建设质量这类问题的物理本质可归结为非晶体系的形变机理与控制, 静态和动态力学响应, 短期和长期的弛豫行为。因此, 深入理解非晶体系在外界扰动下的演化动力学和失稳机制, 可为大型工程的高质量和安全施工运行提供指导。

非晶体系在一定外场作用下的失稳现象, 包括局部的、宏观上不易察觉的原子尺度的非弹性形变, 如非晶材料的老化, 堆石坝内石块的移动, 也包括大尺度、灾难性的整体失稳现象, 如玻璃的断裂和山体滑坡等等。作为一个基本的物理问题, 非晶体系的失稳是一种类似临界现象的复杂物理过程, 和非晶体系的结构, 动力学和热力学密切相关。材料的断裂和地质灾害的发生都是系统宏观的失稳行为, 而宏观的失稳

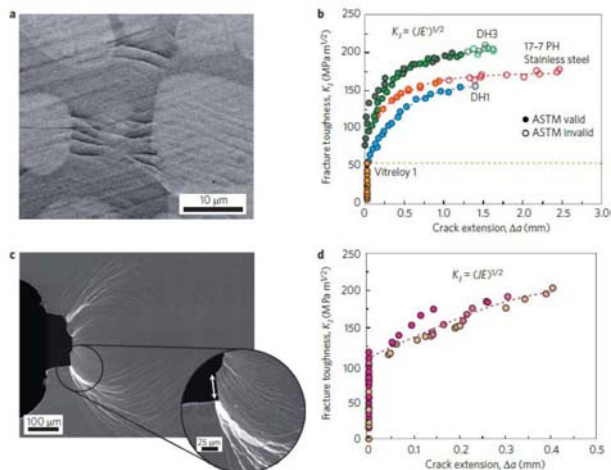


图 225. (a-b) 通过复合第二相得到的断裂韧性达到 $150 \text{ MPa m}^{1/2}$ 的 Zr 基非晶合金复合材料^[425]; (c-d) 通过引入非均匀性得到的断裂韧性达到 $200 \text{ MPa m}^{1/2}$ 的 Pd 基非晶合金^[91]

都是从微观的局域失稳聚集和发展而成。从局域失稳发展成为宏观失稳的过程的深入认识是提高非晶材料性能和灾害防治需要解决的关键问题。目前微观尺度上局域化的形变在实验上还无法直接观察, 由局域至宏观的失稳过程更不清楚, 这主要是由于缺乏原子尺度和高时间分辨的观测手段。非晶合金, 非晶胶体和颗粒系统等是研究非晶体系失稳的理想模型体系, 研究非晶的失稳在生产实际中有多方面的重要价值。

3. 非晶合金的超塑性成型

一种材料在应用之前必须要加工成使用所需要的形状。一般的晶态金属材料成型采用的是高温铸造技术, 即将金属合金熔化, 然后再浇铸到模具中得到所需要的形状。玻璃材料史上一项里程碑式的进展是在古罗马时代发明了玻璃超塑性成型技术-即玻璃吹塑成型的技术^[3]。通过这项技术玻璃被制造成形状精美、高雅、复杂的酒杯等器具和工艺品, 从而导致玻璃材料在欧洲大规模应用和研究^[2]。玻璃材料的超塑性成型也使得玻璃的加工成为艺术。

非晶合金又称金属玻璃, 块体金属玻璃和其它玻璃一样具有较稳定的过冷液相区。当非晶合金的温度升高到其玻璃转变温度 T_g (T_g 一般是合金熔点的 $2/3$ 点附近, 就变成类似粘稠液体的过冷液态, 其过冷液相可以在几十度甚至一百多度的温区较长时间温度存在。具有稳定的过冷液态也是非晶合金另一项特殊的、创纪录的性质。非晶合金因此具有出色的超



图 226. 金属塑料在开水中成型的示意照片。手指粗的金属棒可在开水中轻松弯曲; 在开水中拉伸; 在类似开水中这种简单条件下精确复写硬币的示意照片^[79]

塑性变形能力, 铸造成型能力很强。这是非晶合金完全不同于传统金属材料的特性, 可以在远低于熔点的温度实现超塑性成型, 这为铸造提供了新的思路。由于非晶合金在凝固的过程中体积变化要比晶态合金的要小得多, 在超塑性变形过程中体积没有突变, 所以不易形成缩孔、缩松、气孔等铸造缺陷。另外, 由于非晶的玻璃特性, 成型后铸件表面可达纳米级的粗糙度, 不需二次加工。

2005 年物理所张博等人根据弹性模量判据研制出了一种兼有聚合物塑料和金属特点的新型铈基非晶合金材料—金属塑料^[79,426]。这种 Ce 基非晶合金和有机塑料类似具有优良的玻璃形成能力, 非常低的玻璃化转变温度 ($60 \sim 120^\circ\text{C}$) 和稳定的过冷液体区间 (50 K) 和热稳定性。可以在较低的温度下 (如在开水中) 软化和超塑性成型、弯曲, 拉伸, 压缩和复印等加工 [如图 226 所示], 因此加工制造成本低廉。当温度恢复到室温, 它又恢复了一般非晶合金所具有的高强度 (可以达到普通的铝合金以及镁合金的强度) 等优良的力学和导电性能。金属塑料的玻璃转变温度的高低可通过掺杂不同的金属或其它组元来调节。这类非晶合金同时具有塑料和金属的优点的材料, 在很多领域都具有潜在的应用和研究价值。同时, 金属塑料为研究非晶合金的成型规律以及过冷液体的性质提供了模型材料。最近一系列不同的金属塑料被研制出来^[426]。

非晶合金超塑性成型的特性, 使得非晶合金也能

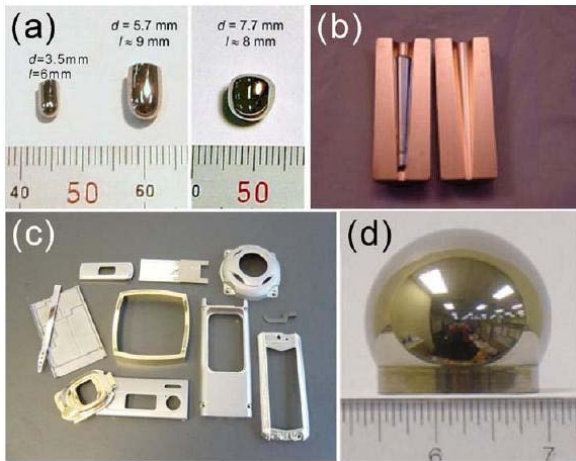


图 227. 非晶合金的超塑性成型: (a) 用 B_2O_3 溶剂包裹熔炼并水淬的 $[(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{0.75}B_{0.2}Si_{0.05}]_{96}Nb_4$ 非晶; (b) 水冷铜模吸铸法制备的 $Zr-Cu-Ni-Al$ 非晶合金; (c) Liquidmetal 公司的商业化产品; (d) 吹塑成型的 $Zr_{44}Ti_{11}Cu_{10}Ni_{10}Be_{25}$ 非晶合金^[39]

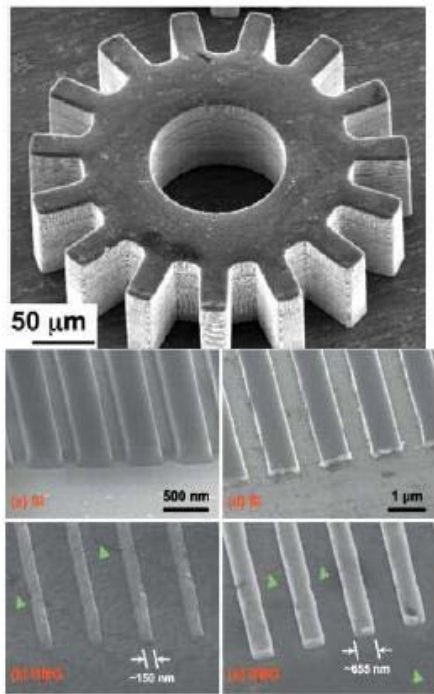


图 228. 非晶合金超塑性成型的微型齿轮和光栅^[79,427]

像传统玻璃材料一样在其过冷液相区被一次加工成复杂形状的结构器件, 还可以吹塑成型^[242] [如图 227]。这种热塑性成型技术能使非晶合金的表面的光滑度达到原子级别^[242,427]。这为冶金提供了新的铸造型态途径, 节约了原材料, 大大提高了效率, 降低了成本, 缩短了工艺流程。例如做磁性铁芯的非晶合金就可直接铸造型态, 而硅钢就必须进行轧制才能制成薄带。

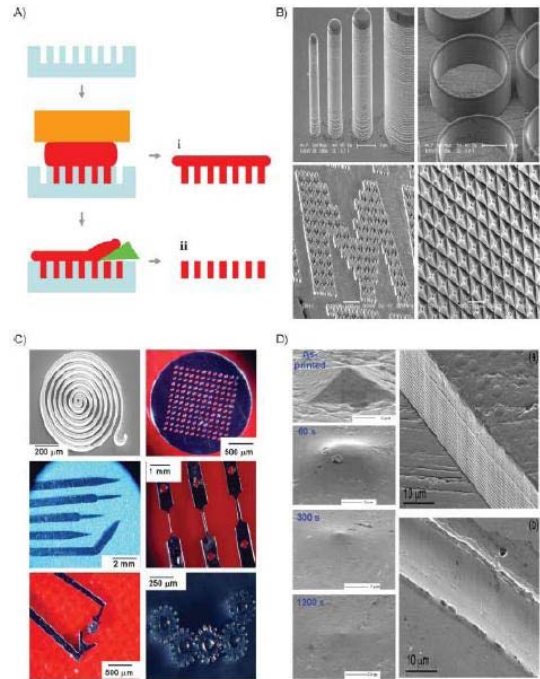


图 229. 非晶合金模具、非晶合金冲压成型的过程^[79,242]

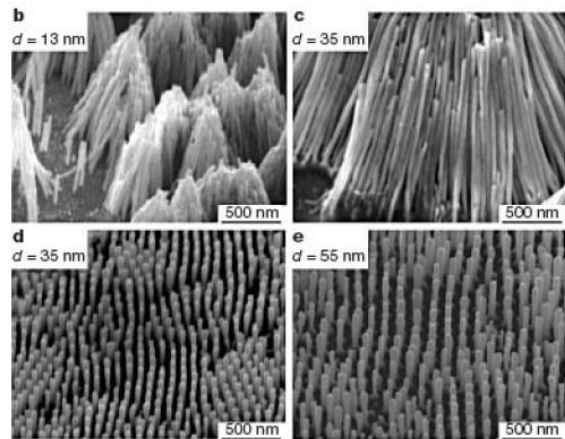


图 230. 非晶合金冲压成型的纳米图案^[427]

非晶合金原子级别的表面光滑度有特殊应用。常做为电极材料的晶态 Al 不可能达到如此之高的表面光滑度, 而磁控溅射非晶合金薄膜表面的最大起伏程度不超过 2 nm。如此光滑的表面能使电场在作为电极的非晶合金薄膜上分布非常均匀, 因而光滑的非晶合金薄膜是性能优异的 FET 电极。另外, 普通金属抛光表面的粗糙度在 25 和 500 纳米之间, 当纳米器件的尺度与金属表面的起伏程度相差不多的时候, 表面粗糙度的控制极具挑战也很重要。粗糙的表面会使纳米器件的性能和可靠性都会有严重的影响。热塑性成型技术能使非晶合金的表面的光滑度达到原子级别这

使得非晶合金特别适合做一些微尺寸和精密度高的零件,如微齿轮、光栅,光亮的外壳等,如图 228所示。

近年来,非晶合金的热塑性成型尤其是在微纳米领域成了人们研究的热点^[242,427]。高密度纳米级计算及芯片的制造中,性价比高且便于操作的工艺是简单的冲压或浇注,如制造 CD 和 DVD 的制造工艺。然而要实现纳米级制造,“主模”的精度就必须达到纳米级。硅基铸模拥有比较好的精度,但是其强度低,韧性差,不耐用;金属强度更高,但是内部结构中的晶粒度太大,却达不到纳米级精度。美国耶鲁大学的 Schorers 等最近开发了用非晶合金超塑性成型制备新型纳米器件的制造工艺,将给从计算机内存到医学生物传感器等广阔范围的纳米器件的制造带来革命性变化^[427]。他们利用非晶合金能在超塑性区精密成型的特点,将大块非晶合金材料做成纳米铸模,然后对不同材料进行冲压,成品拥有纳米级精度,他们用热模压印的图案,最高精度达到了约 13 nm (成型过程如图 229 所示)。这些非晶模具比硅或钢铁强度更精密、更加耐用,复原性更好。他们的工作证明非晶合金是理想的高精度成型材料。但是非晶合金要实现纳米级成型和应用,也要面对一个在所有成型工艺中都要碰到的问题,如何使得材料既达到最高的精度,然后又能将材料和铸模完整地分离。液体金属表面展现出来的高表面张力和毛细作用在纳米尺度都会影响成型效果。为解决上述问题,他们通过改变非晶合金的组成成分,使得铸模填充以及铸模与成品分离过程中,成品达到最佳的精度。

4. 非晶合金的断裂特征及断面图案

块体非晶合金的力学性能的多样性、复杂的断裂行为,为研究脆性断裂行为、断裂形貌的特征提供了理想的模型材料。不同的非晶合金体系具有多样性的力学行为,其断裂韧性 K_{IC} 分布从接近理想脆性 ($< 1 \text{ MPa m}^{1/2}$) 到现有材料中最高值 $200 \text{ MPa m}^{1/2}$ 。另外,其断裂模式也完全不同一般的晶体材料和脆性非金属玻璃材料。其断面形貌花样丰富多彩。所以,块体非晶合金的出现,为研究脆性断裂行为开辟了新的方向和内容,将大大丰富断裂和断裂形貌的研究^[126,127,428]。一般非晶合金在宏观上表现为脆性行为^[126]。对于铁基,镁基等非晶合金体系甚至会出现破坏性的粉碎断裂。但是近年来的实验证据证明非晶合金在微观尺度上具有塑性。例如,在 Pd 基和 Mg 基等断裂韧性差别很大的非晶合金断面上都有脉纹韧窝状结构^[126],在脆性非晶合金的断面上普遍

观察到了软化和劈裂机制相互竞争形成的周期性纳米条纹结构(如图 231)^[126,127,428],这完全不同于氧化物玻璃的完全脆性断裂模式。非晶合金的断裂行为和局域变形及剪切带相关,剪切带的非均匀变形并不稳定,容易发生失稳,最终导致材料的宏观断裂。但是剪切带失稳过程是怎样演变的,以及其背后的物理图像并不清晰。尽管非晶合金在常温下拉伸塑性几乎为零,表现为明显的宏观脆性断裂行为,但是从能量的角度,在 Pd 基等单相非晶合金平面应变断裂韧性 (K_{IC}) 可以达到了 $200 \text{ MPa m}^{1/2}$,断裂能为几十个 kJ m^{-2} ,与微观完全脆性材料的断裂能相比(表面能约 1 J m^{-2})大至少 3 个数量级。显然非晶合金微观上断裂能的耗散主要是裂尖塑性功,表面能只是很小的一部分。在束缚条件或应力状态等条件下非晶合金也表现出明显的宏观塑性,这也间接证实了非晶合金在微观上塑性断裂的观点。既然非晶合金在微观上是塑性断裂的,其裂纹尖端会发生明显的塑性变形,而不是类似于解理型脆性断裂。但是对裂纹尖端的微观结构演化机制认识的还远远不够。

为了理解非晶合金的断裂行为人们对断面形貌进行了大量的研究,并提出了一些的理论模型。物理所孙宝安等从统计的观点出发,用剪切带扩展的自组织临界现象和混沌现象分别描述非晶合金的塑性和脆性断裂行为^[131,228~231]。非晶合金断面上的典型形貌为脉状花纹被认为是由非均匀流变行为导致两层固体间夹着薄薄的类似于液态一样的粘性层分离时形成的,即“油脂模型”。该模型将剪切带类比为两块钢板间夹着一层油脂。Lewandowski 用油脂的模拟实验得到的图案和非晶合金断面上的图案非常类似^[429]。这证明可以引入了 Taylor 失稳理论来解释这一“指状”或脉状花纹^[430]。Taylor 失稳模型认为当某一粘性流体被迫穿过一个空穴或者一个更低粘度的流体时,两种液体的界面将发生失稳并发展成为“指状”的形貌。另一个解释脉状花纹的主要理论模型为 Griffith 断裂理论^[431],模型认为非晶合金可以看成是各向同性的弹性体,变形前体系内部存在一个半无限扩展的微裂纹,微裂纹的尺度决定材料的断裂强度 σ_y 。物理所非晶组用 Griffith 理论建立了非晶合金断面的脉纹状花样的尺寸 γ_p 和裂纹尖端塑性区的内在联系^[126]: $\gamma_p = \frac{1}{6\pi} (\frac{k_c}{\sigma_y})^2$ 。Lewandowski 由断裂韧性值得到非晶合金在断裂过程中耗散的能量为 $G_c = K_{IC}^2 / E(1 - \nu)^2$ ^[424]。

非晶合金断面上的图案丰富多彩,但最有趣的图案是最近通过高分辨扫描电镜发现的周期性的纳米条

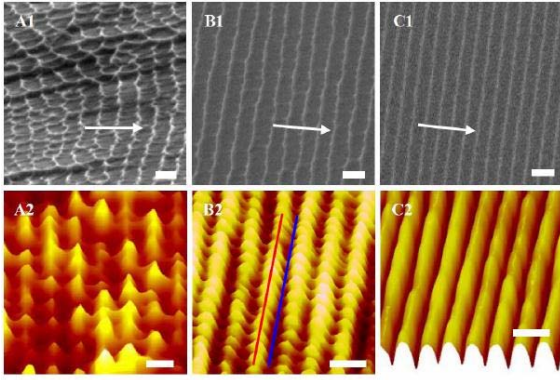


图 231. 脆性非晶断面上普遍观察到的韧窝和独特的纳米条纹结构 (图上的标尺是 100 nm) [428]

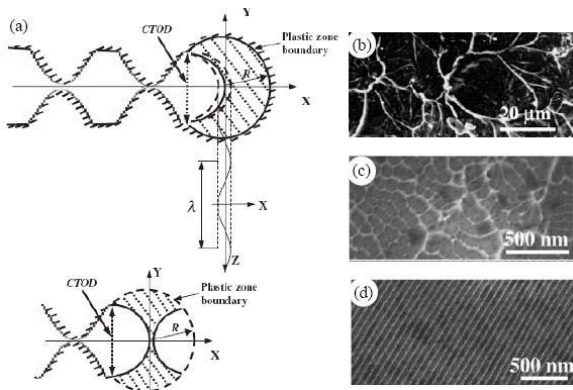


图 232. (a) 裂纹尖端塑性变形和 Taylor 失稳扰动竞争机制示意图[127]。(b)、(c)、(d) 断裂面上的典型形貌[126,127]: (b) 脉状花纹; (c) 韧窝状花纹; (d) 纳米条纹

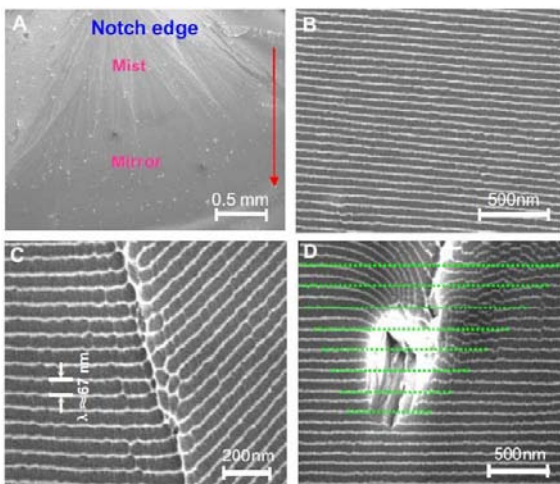


图 233. 断面上纳米条纹的形成非常稳定, 在各种干扰 (如纳米晶, 纳米空洞等缺陷以及条纹间的相互作用等) 情况下仍然能够保持原来的排列方向和排列周期[432]

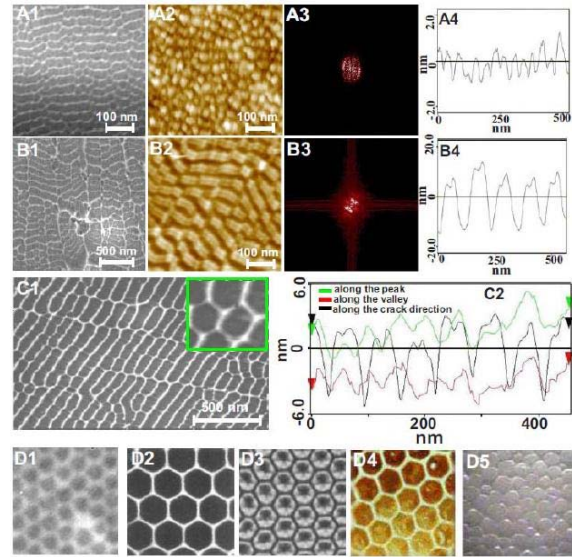


图 234. 断面上纳米条纹与纳米尺度的 Griffith 塑性变形区的自组装机行为有关, 类似于胶体或颗粒体系振动形成的自组装机结构。仔细分辨条纹的结构会发现, 这些条纹是由一排排的纳米六边型结构, 类似自然界的蜂窝等结构[432]。研究表明这种复式结构来源于 Taylor 失稳和空穴聚合两种断裂机制在裂纹尖端的相互竞争[428]

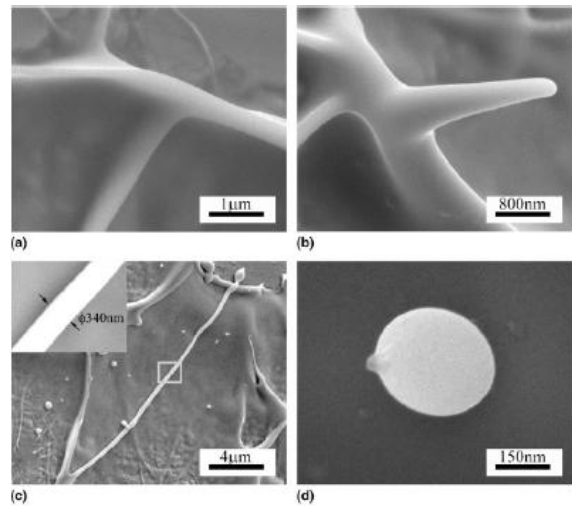


图 235. 非晶合金断面上各种纳米结构[433]

纹 (见图 231) [127]。最初条纹是在一些失稳断裂的脆性 Mg 基金属玻璃中被发现[428], 近期有研究表明在一些塑性较好的非晶合金中, 在高应变速率下, 也存在类似结构[428]。研究还发现上下两个断面间的纳米周期性条纹不同于氧化物玻璃“峰对谷”的脆性断裂模式, 呈现独特的“峰对峰, 谷对谷”配对方式。用 Taylor 失稳模型能解释了这一形貌的产生机制, 可以认为这些纳米条纹的峰高依赖于裂纹尖端的张开位移 (CTOD), 而周期则取决于 Taylor 失稳的临界

波长 λ_c (如图 232 所示)。同时, 实验上还发现纳米条纹的形成非常稳定, 在各种干扰 (如纳米晶、纳米空洞等缺陷以及条纹间的相互作用等) 情况下仍然能够保持原来的排列方向和排列周期 (见图 233), 这与纳米尺度的 Griffith 塑性变形区的自组装行为有关, 类似于胶体或颗粒体系振动形成的自组装结构 (见图 234) [432]。仔细分辨条纹的结构会发现, 这些条纹是由一排排的纳米圆锥状结构构成, 研究表明这种复式结构来源于 Taylor 失稳和空穴聚合两种断裂机制在裂纹尖端的相互竞争 [428]。总之, 块体非晶合金断面上复杂多样的形貌表明在微观上非晶合金的断裂行为是协同运动的塑性流变过程。

另外, 利用非晶合金微观塑性断裂机理, 可以合成一些纳米结构, 如纳米线, 纳米孔, 纳米锥等丰富多彩的纳米材料, 如图 235 所示 [433]。非晶合金裂纹前端的塑性区 (纳米到微米级大小) 堪称是形成纳米结构的微型实验室 [433]。但是, 非晶合金的断裂也是非线性过程, 其形貌决定于裂纹扩展速度、材料性质等很多因素。非晶合金裂纹前端的塑性区的演化和形成机理仍不清楚, 还有大量有意义的工作可做。

B. 非晶合金的低温物理性质

1. 概述

二十世纪70年代初期, 人们开始关注非晶固体的低温物理性能, 主要是非晶原子属性的研究, 如低温比热、低温热导、低温热膨胀和超声波的传播行为等。研究发现非晶包括非晶绝缘体、非晶半导体和非晶合金在低温下的原子振动行为本质上都有别于晶体的原子行为, 表现出反常性 [434~437]。

比热是凝聚态物质包括非晶物质最重要的宏观参量之一, 是理解相变、低能激发等固态性质的有力工具。正因如此, 爱因斯坦曾说过: “如果你想研究一种物质的本质, 但是只有一种研究方法可以选择, 那就选择比热方法 (If you should understand the nature of a substance, but are allowed only one type of measurement to understand it, choose the heat capacity.)”。在气体和晶体本质认知历程中, 这一重要性已得到证实。19 世纪, 统计物理和牛顿力学的结合, 确立了气体比热模型, 从而认识清楚了气体的物理本质; 20 世纪, 在量子力学和统计物理基础上建立的晶体比热理论, 从而确立了晶体的本质。所以, 很多研究非晶体系物理特性的工作都是从比热入手。

在很低的温度下, 由于晶格振动很弱, 其它比热

贡献就会越来越突出, 这样可以突显很多其它现象的微观机制。研究比热与温度的依赖关系能够提供被测系统许多有用的信息。很多关于非晶或者无序固体的非同寻常的特性热学和现象, 都是温度 50 K 以下的比热测量得到的。非晶在低温下的原子振动行为也可以通过测量比热、热传导、热膨胀系数和热弛豫行为等获得相关信息。

在低温下, 非晶固体的比热与其它固体一样可表示为:

$$C_p = C_L + C_E + C_{EX} \quad (99)$$

其中 C_L 是声子贡献; C_E 是电子贡献; C_{EX} 包括磁性 (自旋玻璃, 铁磁性) 以及超导态等低能激发态对比热的贡献。声子比热 C_L 可用爱因斯坦模型和德拜模型来解释。在德拜模型中, 固体看成连续介质, C_L 在等容条件下表示为 [437]:

$$C_L(T/\Theta_D) = 9R \times \frac{1}{\Theta_D^3} \times \int_0^{\Theta_D/T} \frac{\xi^4 \times e^\xi}{(e^\xi - 1)^2} d\xi \times T^3 \quad (100)$$

其中 Θ_D 是德拜温度; R 为气体常数。在低温下, 声子比热与温度三次方成线性关系: $C_L = \beta \times T^3$ (其中 $\beta = \frac{12\pi^4}{5} \times \frac{R}{\Theta_D^3}$)。而电子对比热的贡献 C_E 在高温时远小于声子比热 C_L , 因而可以被忽略不计。在低温下, 电子对比热的贡献, 才能显现出来, C_E 与温度成线性关系: $C_E = \gamma \times T$ (其中 $\gamma = \frac{\pi^2}{3} \times k_B^2 \times N(E_F^0)$ 为玻耳兹曼常数; $N(E_F^0)$ 为 0 K 时系统在费米面附近的态密度)。

爱因斯坦模型则假设晶格中各个原子的振动相互独立, 并以同一频率振动, 根据此模型 C_L 在等容条件下表示为 [437]:

$$C_L = 3N \times k_B \times \frac{\theta^2}{T^2} \times \frac{e^{\theta/T}}{(e^{\theta/T} - 1)^2} \quad (101)$$

其中 $\theta = \hbar\omega_0/k_B$ 为爱因斯坦温度 (ω_0 为原子振动频率)。

德拜模型在低温下与非晶固体实验结果符合的很好, 这是因为在低温下长波声子的激发对比热贡献起主要作用, 可以把晶体看成连续的介质, 而与固体内原子的排布无关。虽然非晶在结构上不同于晶体, 处于没有长程序的无序状态, 但在低温下非晶材料同样可以看作连续的介质。所以从理论上德拜模型在低温下同样适合非晶固体。实际上, 由于非晶固体无序的特点, 使得它在小于 105 K 的低温比热偏离德拜模型的预言 [133]。

Zeller 和 Pohl^[133]通过对二氧化硅和二氧化锗等非晶玻璃的低温比热和热导等热特性的研究, 首先实验观察到这些非晶在 1 K 以下明显不同于晶态的特性。这主要表现在它们的低温比热与温度成线性关系, 热导与温度的平方成比例 (见图 236)。这一反常结果后来在很多非晶固体中都被观察到。在此之前, 对于普通晶体固体, 其低温比热和热导都与温度的三次方成正比, 都能根据德拜理论很好地得到解释。因此, 非晶在低温下的这一普遍性的反常结果吸引了众多理论学家的注意。物理学家提出了不同的理论模型来解释非晶中这些反常的低温特性, 其中最著名的是 P. W. Anderson 和 W. A. Phillips 提出的二能级模型 (或二能级系统, two-level systems, 简称 TLS), 又称隧穿模型 (tunneling states)^[436]。非晶低温声学特性实验证实了二能级模型的预言, 使得该模型被广泛地接受。

TLS 模型假设非晶中原子 (或原子团簇) 存在两个大致相当的亚稳态 (见图 237 中位于 $\pm \frac{d}{2}$ 的两个低能态), 对应的能量分别为 E_1 和 E_2 (图中 $\Delta = E_1 - E_2$; Δ_0 为耦合能), 这两个亚稳态能量之间有一个势垒。在低温下, 对比热有贡献的原子振动能量远小于两亚稳态间的势垒, 致使这两个亚稳态间无共振发生, 处于这两个亚稳态的原子的振动不是简谐振动。但是在低温下, 由于量子效应, 两亚稳态间存在隧穿效应, 所以每个亚稳态都可能发射和吸收声子, 出现低能激发态。TLS 模型成功解释了低温下比热与温度的线性依赖关系, 并预言到非晶在低温下的声子平均自由程与温度的关系。非晶低温超声衰减特性研究等实验证实了二能级模型的预言。但随着学科的发展, 从实验上相继发现了一些不符合这种无相互作用的 TLS 模型的现象。在 TLS 理论和实验的基础上, 上世纪 90 年代 Burin^[438]从理论上发展了这一模型, 提出了具有弱相互作用的 TLS 模型。

反常的二能级隧穿行为主要是在非晶中 2 K 以下的温度范围内出现。但在 2 K 以上的温度区间内, 几乎所有非晶 (包括生物物质) 的比热都偏离德拜模型, 在 C_p/T^3 与温度 T 曲线上都存在一个弥散峰 (见图 236)。在同一温区, 热导也出现一个平台^[439]。中子衍射、拉曼和红外光谱等手段也证实非晶中声子的振动态的态密度在 0.1 至 5 meV 的能量区间内会偏离晶体中德拜能量平方关系, 表明非晶体系中存在过剩的振动态密度。图 238 是 Zr 基非晶合金的中子衍射结果^[440], 可以看出非晶合金晶化前后态密度的变化, 在非晶态有明显的过剩的振动态密度。非晶中这一普

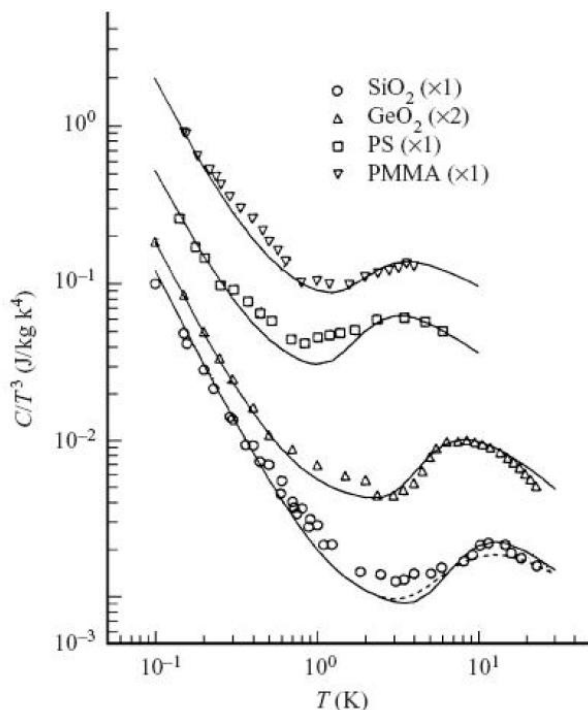


图 236. 几种非晶态的低温比热^[434]

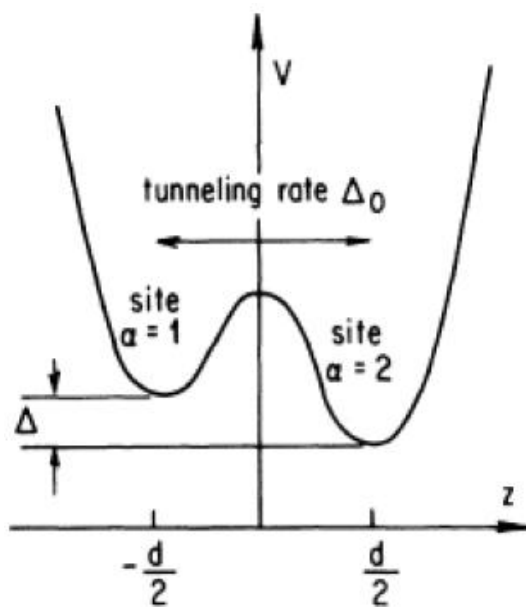


图 237. 非对称的双势阱^[434]

遍存在的现象被称为玻色峰 (Boson peak)。非晶的玻色峰与相对过剩的振动模相关, 被看成是非晶体系的本征特征之一^[441]。但玻色峰的本质或者结构起源问题却存在很大的争议, 一直未得到很好地解释。玻色峰的本质一直是非晶物理中的重要和热点问题之一。

软势模型 (soft potential model)^[442]主要用来解释非晶中的玻色峰。该模型假设隧穿态之间存在相互作用, 把低温下非晶的隧穿模型扩展而得到的, 所以软势模型也称之为扩展的隧穿态模型。软势模型假设非晶中存在软化的局域振动模 (localized vibration modes)。由于这些振动模式相互作用, 所以需要考虑非谐振的情况。假设单个振动模式的非谐振势为:

$$V(x) = \epsilon[\eta(x/a)^2 + \xi(x/a)^3 + (x/a)^4] \quad (102)$$

其中 x 是振动模式中的原子或原子团偏离平衡位置的距离; 是振动模式中的原子或原子团簇的能量标度; η 和 ξ 表示非谐振势强弱的参数; a 表示不同振动模式中的原子或原子团之间的平均距离。根据非谐振子的 Hamiltonian 量可计算得到非谐振子的能量, 由于不同能量在不同温度具有不同的激发几率, 从而可得到非谐振子与温度相关的比热和热导。数值计算结果与实验结果吻合得很好。所以该模型是目前较为广泛接受的模型。

早期非晶低温物性研究受到当时非晶材料发展的局限。当时对非晶的低温物性的研究只是局限在绝缘非晶材料的原子属性方面。自金属非晶被制备出来以后, 对非晶的低温属性的研究就扩展到对非晶的自由电子属性的研究。在输运物性方面, 通过对输运特性参数如电阻率、热电势和霍耳系数的测量发现, 非晶合金的电阻率在低温下出现负的温度系数和最小值现象^[442]。由于金属非晶在低温下出现不同的输运现象, 促使人们对非晶合金电子输运进行理论研究。液态金属电子散射理论被推广到金属非晶的研究中, 用来解释无序结构对电子的散射; Nagel^[443]等人采用自由电子模型, 得出非晶导体电阻率-温度关系, 估计的电阻温度系数的量级与实验符合很好; Mott 的 s-d 电子散射模型^[444]、双能级散射理论^[445]等都可用来解释非晶合金中的电阻率与温度变化的部分规律。

在超导电性方面, 自从 Mcmillan^[446]提出软化声子可以提高 T_c 的理论后, 非晶态超导电性得到了广泛的研究。1975 年, W. L. Johnson 等人^[447]首次研制出 La 基非晶合金超导体。在磁性方面, 主要关心的理论问题是在非晶化过程中对铁磁序形成的影响。Gubanov 从理论的角度分析了铁磁性不依赖于晶体结构, 而取决于短程正的交换作用力, 因而提出非晶中可能存在铁磁性^[448]。1974 年制备出具有铁磁性的金属非晶合金^[449], 证实结构有序不是有序磁态存在的必要条件。结构无序对磁性非晶的热特性有着本质的影响。非晶合金的磁性领域中普遍关注的另外一个问

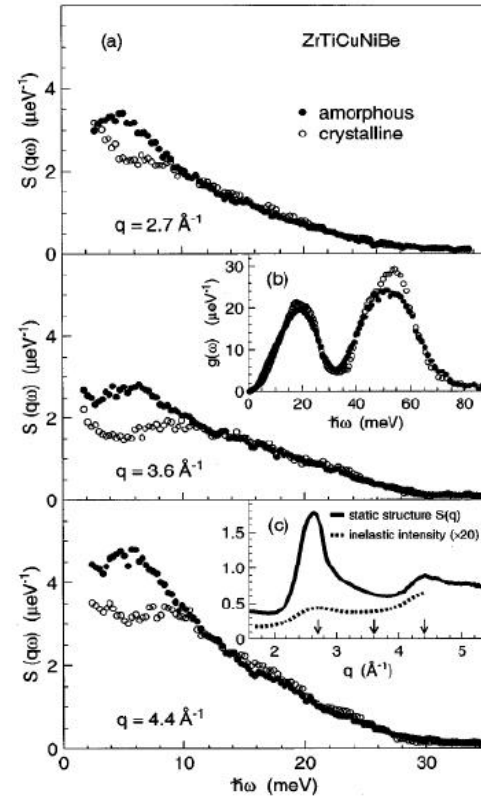


图 238. 在室温通过中子衍射得到的非晶 Vit4 晶化前后的振动态密度^[440]。(a) 在不同波矢 q 下测得的散射因子 $S(q)$ 。(b) 根据非关联近似计算的振动态态密度。(c) 静态结构因子 $S(q)$

题是自旋玻璃行为^[450]。人们试图通过各种理论和实验来理解这种复杂的自旋玻璃行为, 以及它与结构无序的关系 (详细可参见综述文章 [451])。

非晶材料显示出了电子行为的全部特性, 从金属导体、超导体、半导体行为甚至到绝缘体行为。由于非晶材料具有结构无序的特点, 导致了它们有很多不同与晶体材料的性质。但是总的来说, 相比晶体材料对非晶材料的低温物性的研究还远远不够。但随着非晶材料和低温技术的不断发展, 对非晶材料的低温物性的研究会引起了更多的关注。

2. 非晶合金的玻色峰和局域共振模

玻色峰是非晶的普遍、基本特征之一。块体非晶合金的出现为研究玻色峰的本质提供了新的模型体系。因为非晶合金结构相对其它非晶体系如玻璃更简单, 可以看成是硬球堆积, 而块状体积有利于进行精确的低温比热测量。图 239 是大块非晶合金 $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{30}\text{P}_{20}$ 的比热测量结果^[140,141]。非晶

合金 $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{30}\text{P}_{20}$ 的德拜温度 $\Theta_D = 280 \text{ K}$ 通过室温的超声测量结果得到。这样就得到了低温比热中的德拜项的贡献。根据得到的电子比热系数 $\gamma = 0.73 \text{ mJ/mol K}^2$, 就可计算比热 (图 239 中的实线) 并和测量得到的结果对比。从图 239 可以看出, 计算得到的比热曲线基本符合测量结果的形式, 在图中的低温端 ($< 5 \text{ K}$) 和高温端 ($> 50 \text{ K}$), 二者值的大小重合得很好。但在中间较长的温区 ($5 \sim 50 \text{ K}$), 二者有较大偏离, 这说明该非晶合金的低温比热存在不同于德拜声子贡献的额外振动贡献, 即玻色峰在低温比热中的表现。如果把比热曲线表示成 C_p/T^3 的曲线形式, 可直接观察到玻色峰 (如图 240 箭头所指) [140]。图中的虚线是从超声测量得到的德拜温度计算出的德拜贡献对应的结果。非晶合金 $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{30}\text{P}_{20}$ 的玻色峰峰值所在的温度是 10.7 K , 峰值高度是 0.19 mJ/mol K^4 。需要说明的是在传统的非晶玻璃中不存在自由电子对比热的贡献, 所以其玻色峰很容易被观测到。但对于非晶合金, 其自由电子在低温端对比热的贡献往往会淹没玻色峰的贡献, 如果不设法处理掉电子比热, 简单的从比热的 C_p/T^3 的表示形式直接看到明显的玻色峰比较困难 [141]。从测量的比热结果中扣去电子比热的贡献就应该能清楚看到非晶合金的玻色峰。物理所非晶研究组系统研究了不同非晶合金的低温比热, 证实玻色峰也是大块非晶合金的普遍特征之一 [141]。图 241 是不同脆性系数的大块非晶合金具有不同的玻色峰峰值高度的 $(C_p - \gamma T)/T^3$ 值。图 242 给出非晶合金玻色峰 [玻色峰峰值被其德拜项标度后的值 $(C_{BP}/C_D)_{\max}$ 和为了和传统非晶玻璃的数据的比较。可以看出, 虽然全部的数据点在图中有点发散, 但总的说还是遵从一个趋势的, 就是越是强的非晶玻璃, 其玻色峰越明显 [141]。

通常, 可用软势模型来解释非晶在 2 K 以上的低温比热行为。但是软势模型不能用来很好的解释非晶合金在较宽温度范围内的低温比热反常 [140]。传统的德拜模型也不能很好的解释非晶合金在较宽温度范围内的低温比热结果。研究发现引入一定振动强度的爱因斯坦振动模 (即局域共振模) 能很好地解释大块非晶合金的低温比热的反常 [138, 140, 141]。即假设大块非晶合金的低温比热中除了电子比热的贡献外, 声子比热主要是由德拜振动模和爱因斯坦振动模共同作用的结果, 即:

$$C_p = \gamma T + C_D + n_E \cdot C_E \quad (103)$$

其中 γT 是电子比热; C_D 是德拜振动模; C_E 是局域

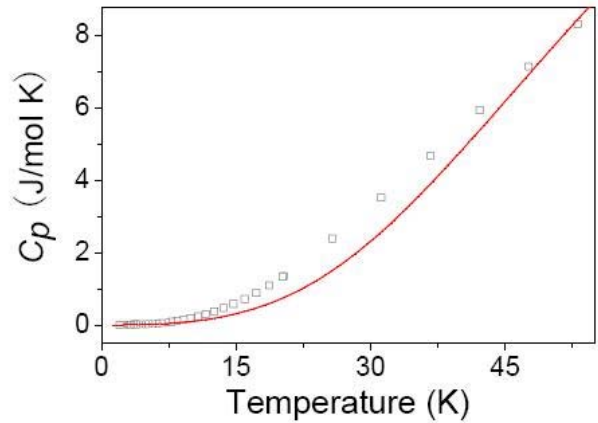


图 239. 大块非晶合金 $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{30}\text{P}_{20}$ 的比热测量结果, 温度范围是 $2 \text{ K} \sim 50 \text{ K}$ 。图中的实线是计算结果 [140]

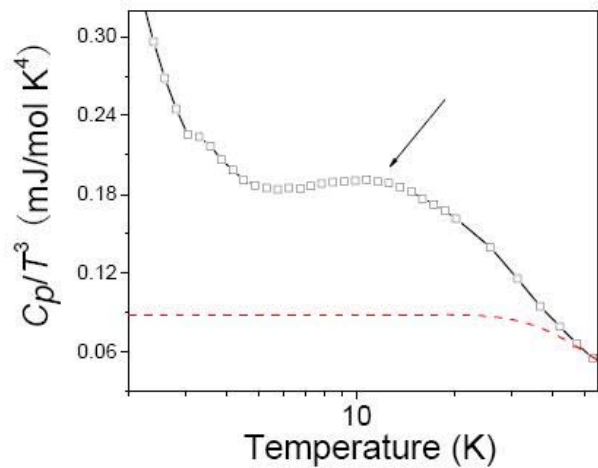


图 240. 非晶合金 $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{30}\text{P}_{20}$ 低温端比热的 C_p/T^3 的表示形式。图中箭头所指为玻色峰 [140]

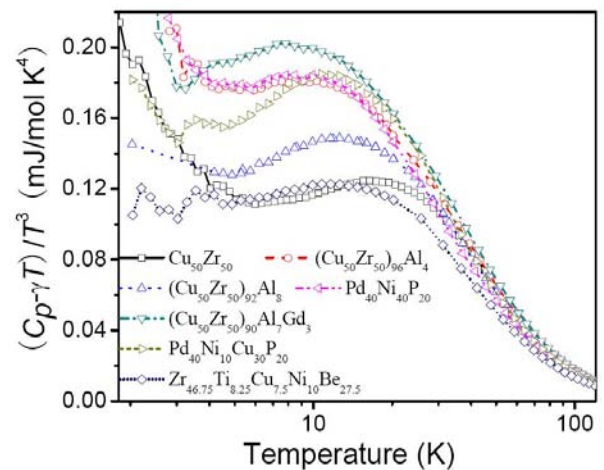


图 241. 测量的几个典型大块非晶合金体系的玻色峰的峰值高度 $(C_p - \gamma T)/T^3$ 和位置 [141]

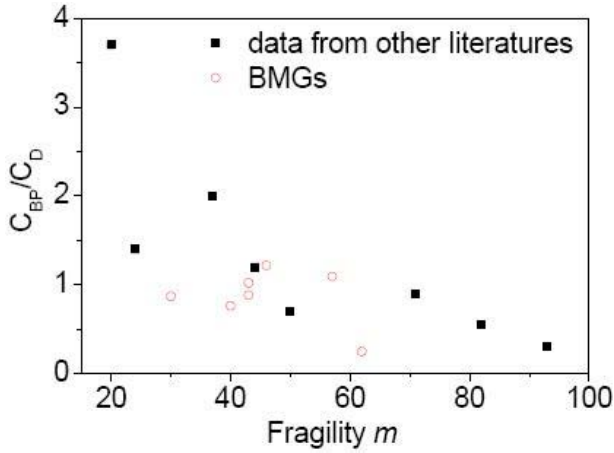


图 242. 大块非晶合金以及传统非晶玻璃的玻色峰与脆性系数 m 的关联^[141]

共振模。通过引入局域共振模，总的比热拟合结果在较宽温度范围内与实验结果很好地符合。如图 243 是引入局域共振模后，Vit4 和 $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{54}$ 非晶合金的比热在较宽温度范围内与实验结果的比较。可以看出引入爱因斯坦振动模能很好地模拟实验比热曲线。局域共振模在总的振动态密度中呈现明显的峰值，对应于玻色峰^[140,141]。在 $\text{Ni}_{59.5}\text{Nb}_{33.6}\text{Sn}_{6.9}$ 和 Ca 基大块非晶合金中都证实存在 Einstein 类型的局域振动模。

从非晶合金结构和制备过程看，局域共振模的存在也是合理的。非晶是通过快冷的方法获得的，所以，在快冷过程中，可能液态中的一些较大尺寸的“笼”状结构、大的孔洞或大量的自由体积被冻结在非晶合金中，即非晶合金中的类液态的软区。在这些松散组织中的一些原子或原子团受它们周围原子的作用力很弱，导致这些松散原子或者原子团趋于孤立振动。从而使得非晶中存在大量的局域共振模^[138]。

为了进一步证实在大块非晶中局域共振模的存在，可根据比热的低温拟合结果，推演出大块非晶低温振动态密度^[138]。首先假设局域共振模的态密度服从高斯分布：

$$g_E = \frac{n_E}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(T - \theta_E)^2}{2\sigma^2}\right] \quad (104)$$

其中 σ 是高斯分布的宽度（假设 $\sigma = \theta_E/3.4$ ）。

图 244 内插图显示的是非晶合金 Vit4 演化的总的单位摩尔振动态密度 $g_T (= g_D + g_E)$ 。其中德拜振动态密度 g_D 服从 ω^2 分布，并且总的振动态密度在 22.7 meV 存在最大值，对应德拜温度。在重新标度后的 g_T/ω^2 与 ω 的关系图中，大约 4.9 meV 附近明显存在一个峰——非晶中普遍存在的玻色峰。该结果

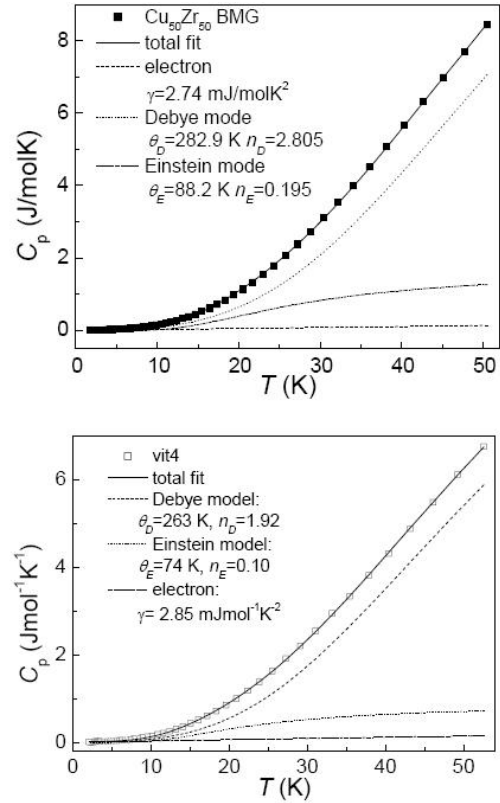


图 243. (上) 大块非晶 $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ 在 1.8 K 至 50.5 K 低温比热 C_p 的拟合结果；(下) Vit4 在 2 K 至 52 K 温度范围内的低温比热拟合结果^[138]

很好地符合中子衍射结果^[440]：总的振动态密度的第一个最大峰位在 20 meV 附近，同时也在 5 meV 附近也存在玻色峰（见图 238）。

Einstein 模型能够解释非晶合金中的玻色峰现象，但可能并不能用来解释传统玻璃体系中的玻色峰现象。这和非晶合金独特的原子结构特征有关。非晶合金的近密堆的团簇结构模型认为在原子团簇的间隙中间存在溶质性小原子。该模型也说明了大块非晶合金中的原子或原子团对某些溶质性原子束缚力很弱，从而使得这些松散的溶质原子可能形成局域的振动模式。所以，由于非晶的结构特点，某些松散的原子或原子团与周围原子的作用力很弱，这些原子或原子团可能形成局域化振动。非晶中这些局域共振模把非晶的低温比热，以及中子衍射，玻色峰等现象很好地关联起来^[140,141]。

非晶合金中 Einstein 振子的存在说明其中存在以简谐局域形式振动的独立松散原子。在晶态材料中，位于特大型的笼子结构中的或很大的空位中的松散“铃铛”原子都可能产生局域振动模^[452,453]。而非晶合金的不均匀结构很可能存在某种类似于晶体中

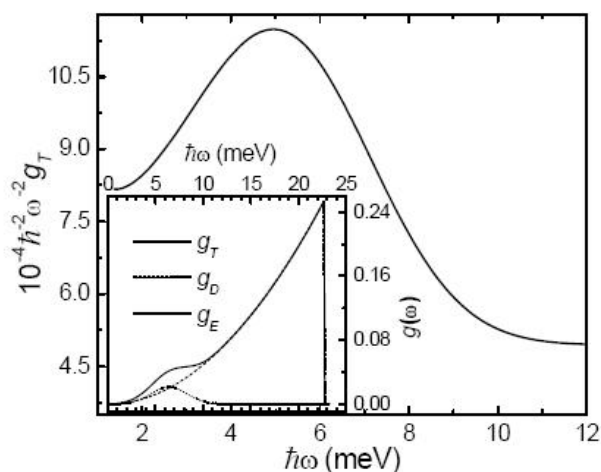


图 244. 大块非晶 Vit4 由低温比热演化的振动态密度, 在 4.9 meV 的峰值对应无序结构中的玻色峰。插图: 不同振动态的振动态密度: 总的振动态密度 g_T (固态线), 德拜振动态密度 g_D (折线) 和爱因斯坦振动态密度 g_E (点线) [138]

存在的笼子结构或者空位。图 245 是密堆团簇结构模型的示意图, 以三元非晶合金为例。类似球体的团簇 (大概 0.7~1.0 nm) 有效的堆满整个空间, 其中存在的内应力阻止长程有序的形成, 而且密堆团簇之间也会有缺陷存在。由团簇形成的非晶结构也包括占据团簇之间的空隙的溶质原子。这些独立于其它原子的溶质原子作为松散原子, 像个“铃铛”一样振动, 类似化合物中发现的“铃铛”原子, 产生独立的简谐局域振动模[452, 453]。大块非晶合金热处理的比热结果 (玻色峰变弱), 和通过很高冷却速率得到的非晶合金的玻色峰变得更明显, 都证实上述玻色峰的局域结构模型[141]。

3. 非晶合金的磁热效应

非晶合金从一开始就被认为是潜在的结构材料, 但是实际上, 非晶合金目前还是作为磁性材料得到大规模应用的, 这是因为 Fe 基非晶合金具有优良的软磁性能。目前, 因为工艺成本问题, 块体非晶合金作为结构材料的应用还很难和传统的结构材料如钢铁、Al 合金等竞争。所以, 开发块体非晶合金的功能特性至关重要。独特的功能特性可能打破块体非晶合金应用的瓶颈, 扩大非晶合金的应用范围, 促进非晶合金研究的进一步发展[405]。

在制冷领域, 寻求高效率的新型磁制冷工质及对磁热效应物理机理的探索对于磁制冷技术的发展有重要的科学意义和经济价值。磁制冷技术相对于传统的气体压缩制冷技术而言拥有很多的优点, 最突出的是

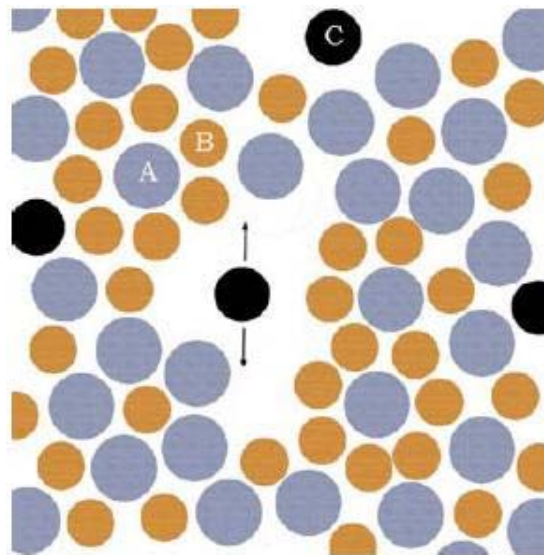


图 245. 以溶质原子为中心的密堆团簇结构模型的二维示意图, 以典型的三元大块金属玻璃为例。黄色和蓝色的圆球代表溶剂原子, 黑色的圆球代表溶质原子。后者担任松散原子的角色, 产生独立的简谐局域振动模[141]

制冷效率高、绿色环保无污染、从微K到室温附近均可适用以及广泛的应用领域等优势。磁热效应不仅与基本的物理量如熵、比热、热传导等有密切联系, 而且与晶体结构和相变类型密切相关。磁熵变的大小不仅与磁性原子的磁矩有关, 而且大的磁熵变往往对应于强的晶格系统和自旋系统耦合作用, 或伴随着显著的晶体结构的改变 (如对称性或晶格常数)。通过对该特性的分析可以更好地认识磁性物质的原子结构和电子构型[454, 455]。要满足优良的磁制冷工质材料的几个条件如下: 具有在工作温度附近大的磁热效应 (磁熵变或绝热温度变化); 高制冷效率 R_C (描述在一个理想的制冷循环中, 冷端和热端之间传递的热量); 很小的磁滞、大的电阻、低热容量、价格低廉、无毒无害、化学性质稳定等。已经发现的致冷工质多是晶态材料, 如在钙钛矿锰氧化物、Heusler 合金 Ni-Mn-Ga、La-Fe-Al (Si) 系列化合物以及 Mn-Fe-P-As 系金属基化合物均发现了巨磁热效应。相比之下, 对于非晶态材料的磁热效应的探索和认识却比较匮乏。事实上, 早期对 Fe 基、Co 基、Pd 基非晶材料磁热效应的研究已显现出它们作为磁致冷材料具备一定自身的优势, 如成分连续可调、电阻大、磁滞小等。但是这类材料共同的不足是磁熵变过小, 影响了人们对这类材料进一步探索的兴趣。

稀土基合金的典型特征是其复杂的电子结构以及由此带来的丰富多样的电学和磁学等性质。其中重

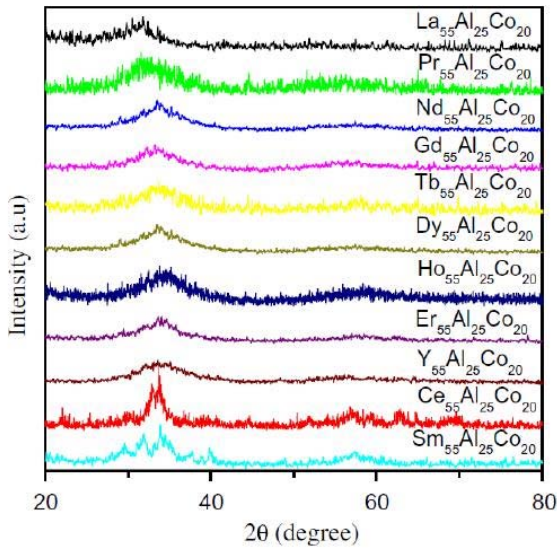


图 246. 典型稀土非晶合金的 XRD 图^[456]

稀土基的合金普遍有较大磁矩, 所以稀土基非晶合金可能是潜在的磁致冷材料。物理所率先开展了稀土基块体非晶合金的研制和物性研究^[80,405]。得到了一系列有自己知识产权的稀土 Y-, La-, Ce-, Pr-, Nd-, Sm-, Gd-, Tb-, Dy-, Ho-, Er-, Tm-, Yb-, Lu-基非晶合金^[80]。图 246 是典型稀土非晶合金的 XRD 图。有趣的是这些非晶合金在成分上很类似, 是研究很多非晶问题的模型体系^[456,457]。

罗强等^[175,458,459]最先发现了 Gd 基块体非晶合金的大磁热效应。研究发现 Gd 基非晶合金的磁熵变在居里温度附近 (93 K) 的最大值为 $9.40 \text{ (J} \times \text{kg}^{-1} \text{K}^{-1})$, 和 Gd 单晶的磁熵变差不多, 比报道的磁滞损耗小的 $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}$ ($7 \text{ J} \times \text{kg}^{-1} \text{K}^{-1}$)^[458]要大, 比大多数 Fe 基和 Co 基非晶薄带要好几倍。稀土基非晶合金磁热效应的发现, 使得非晶合金在制冷领域有应用的可能。之后 Gd 基等重稀土非晶合金的磁热效应研究广泛开展, 在不同成分 Gd 基非晶合金发现了大的磁热效率。在此基础上, 又在 Tb 基、Dy 基、Ho 基、Tm 基、Er 基等多种体系发现了较大的磁热效应^[459,460]。图 247 显示的是 Gd 基非晶合金, $\text{Ho}_{30}\text{Y}_{26}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$, $\text{Dy}_{50}\text{Gd}_{7}\text{Al}_{23}\text{Co}_{20}$ 和 $\text{Er}_{50}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}\text{Y}_6$ 非晶合金的磁熵变随温度变化关系^[459]。可以看出, 在 5 T 外场下这些非晶的磁熵变大于为 $10.76 \text{ (Jkg}^{-1}\text{K}^{-1})$, 与 Gd 单质相当甚至更大, 并且远大于 Pd 基非晶合金。它们的制冷能力在 $250 \text{ (Jkg}^{-1})$ 以上, 且这些非晶的大磁熵变的温度区间较宽, 而使其制冷能力比大多晶态材料要高, 再加上较大的电阻、涡流损耗低、磁滞小和加工

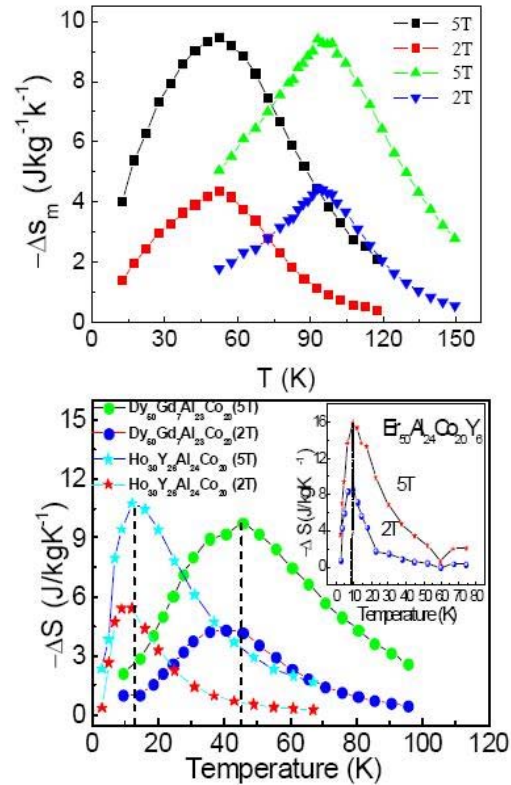


图 247. $\text{Gd}_{53}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}\text{Zr}_3$ 在外场变化为 2 T 和 5 T 下磁熵变随温度的变化关系。Ho-, Dy-和 Er-基非晶合金磁熵变随温度变化关系^[458,459]

成型简单等优点, 作为磁制冷材料的应用和研究具有很好的前景。在冻结温度附近及其以上所有这些非晶合金均几乎没有磁滞, 说明在各自(超)顺磁区域, Dy、Ho、Tb 和 Er 基非晶合金都可以作为理想的制冷材料, 在液氢、液氦温区有一定的应用前景。通过成分调制等方法, 可能获得磁熵更大, 所需外加磁熵更小的非晶合金体系。这将为非晶的应用带来更光明的前景^[405]。

4. 稀土非晶合金的蓄冷效应

物理所最近发现稀土基非晶合金另一个低温功能特性—蓄冷效应^[461,462]。蓄冷效应有什么重要应用呢? 我们可从制冷机说起。小型低温制冷机在气象、军事、航空航天、低温电子学、低温医学等诸多工业领域具有广泛应用前景。例如低温制冷机是导弹的关键技术之一, 对于提高导弹的作战能力有着非常重要的作用。但是, 当前低温制冷机普遍制冷效率不高, 其优值系数最高只能达到5%左右。提高制冷效率, 仍然是小型低温制冷机领域的重要研究目标和工作重

心。目前,在低于 15 K 的低温区域,这些小型制冷机之所以难以得到较高的制冷效率,其主要原因之一就是没有找到在极低温下仍然十分有效的蓄冷材料^[463]。低温制冷机的蓄冷器是一种高效的贮能器,具有高热容量的蓄冷材料在制冷循环的压缩和膨胀过程中分别贮存和释放能量,与工作流体进行热交换。因此,低温蓄冷材料的重要特性是在其工作温度下具有大的单位体积比热,同时加工性能、化学稳定性和经济性等也是需要考虑的因素。至今为止,在液氮温度以上,主要采用铜作为蓄冷材料;在液氮温度以下,则主要用铅作为蓄冷材料。通常固体物质的比热起因于晶格系统的热振动,随着温度的降低,晶格的热振动越来越弱,固体的比热也越来越低。例如铅的比热在 15 K 时是 0.35 J/Kcm^3 下降到 4 K 时仅有 0.009 J/Kcm^3 ,如此低的比热使蓄冷器在低温时的输出冷量近似为零,严重的影响了制冷机的效率^[463]。因此,有效的低温蓄冷材料,是提高小型低温制冷机制冷效率和工作性能的关键。

在 15 K 以下,低温制冷机的效率主要决定于其蓄冷材料体积比热的大小。除了晶格比热和数值更小的电子比热之外,固体在发生相变时,伴随着熵的急剧变化,固体的比热会出现异常增大的现象,尤其是磁相变。在 15 K 以下的温度区间,磁相变时所带来的磁比热峰值,往往比晶格比热大一个数量级以上,为实现低温下大的比热提供了可能性^[464]。传统的低温磁性蓄冷材料是稀土基金属间化合物如 Er_3Ni 、 ErNi 、 Er_3Co 等 Er 系磁性蓄冷材料, TmCu 、 HoCu_2 等一系列 Tm 系和 Ho 系磁性蓄冷材料等^[464]。现有的晶态磁性蓄冷材料的应用仍然存在很多问题,如比热峰的宽度较窄。由于晶态的磁性蓄冷材料磁相变只是发生在一个很窄的温度区间内,所以由磁相变带来的比热峰也只是在较窄的温区内,导致单一的磁蓄冷材料不能覆盖低温制冷机的整个工作温区,实际应用中需要几种磁蓄冷材料同时使用,这样不仅使蓄冷器的设计更加复杂,而且增加了小型低温制冷机的成本^[463];另外,一般蓄冷材料不易于加工成形。蓄冷材料的最佳使用形态为球形,在实际应用中最好将其加工成粒度范围在 $154\sim 300 \mu\text{m}$ 的球形颗粒使用,而对于已有用作低温磁性蓄冷材料的多晶材料和陶瓷材料加工成球形颗粒特别困难。一般蓄冷材料比热峰的温度较高,现有的晶态磁性蓄冷材料比热峰大多出现在 5 K~15 K,而在更低温度,其比热值非常小,严重影响了低温制冷机在 4 K 以下的制冷效率。目前,材料的综合性能还很难满足高效率的小

型低温制冷机的使用要求,亟需低温比热性能、加工性能和工作稳定性更好的新型磁性蓄冷材料。

物理所最近报道了钆基非晶复合材料具有低温蓄冷能力,制备出了在较宽温度区间内有较大低温体积比热的钆基非晶复合磁性蓄冷材料^[461]。这种材料在 15 K 以下具有较大低温体积比热,其体积比热峰值优于传统的晶态低温磁性蓄冷材料 Er_3Ni 。与现有的低温蓄冷材料相比,这种非晶合金复合低温磁性蓄冷材料比热异常峰更宽,还可以通过调节添加元素的种类、含量,来调节比热峰的宽度、位置和大小。加上钆基非晶合金复合材料有良好的力学性能和加工性能,使其作为低温磁蓄冷材料在低温制冷机领域有潜在的应用前景。

现有的稀土基晶态磁性蓄冷材料比热异常峰大多出现在 5 K~15 K,而在 4 K 以下其比热值非常小,严重影响了低温制冷机在 4 K 以下的制冷效率。利用低温制冷机实现极低温的主要障碍就是蓄冷材料在极低温度的蓄冷效率不高。物理所最近又开发出了在 4 K 以下具有大磁蓄冷效应的 Tm 基大块非晶合金^[462,465]。图 248 是铸态的 $\text{Tm}_{60}\text{Al}_{20}\text{Co}_{20}$, $\text{Tm}_{56}\text{Al}_{20}\text{Co}_{24}$ 和 $\text{Tm}_{39}\text{Y}_{16}\text{Co}_{20}\text{Al}_{25}$ 大块非晶合金的体积比热随温度的变化曲线,及其与传统的低温蓄冷材料铅和 Er_3Ni 的体积比热的对比^[462]。可以看到,铅的体积比热在 15 K 以下迅速下降,到 4 K 以下基本降到零,而晶态 Er_3Ni 的比热峰在 6~10 K。这些传统的蓄冷材料在 4 K 以下的低温制冷机中不能提供足够的蓄冷量,严重影响低温制冷机的制冷效率。相反,从图中明显可以看到 $\text{Tm}_{60}\text{Al}_{20}\text{Co}_{20}$, $\text{Tm}_{56}\text{Al}_{20}\text{Co}_{24}$ 和 $\text{Tm}_{39}\text{Y}_{16}\text{Co}_{20}\text{Al}_{25}$ 非晶合金在 4 K 以下都有比热异常峰的出现,且其峰值体积比热 C_p 分别能达到 0.15 J/Kcm^3 , 0.15 J/Kcm^3 和 0.08 J/Kcm^3 。这些数值要比该温度区间内的铅和 Er_3Ni 的体积比热值大很多^[462,465]。比如,在 2.5 K 的峰值以下, $\text{Tm}_{60}\text{Al}_{20}\text{Co}_{20}$ 非晶合金的体积比热值基本上是 Er_3Ni 体积比热值的两倍。另外,和晶态的磁蓄冷材料尖锐的体积比热峰不同, Tm 基非晶合金的体积比热峰比较圆滑且较宽,大约是从 1 K 到 8 K。随着 Tm 含量的增加, Tm 基非晶合金的体积比热峰会向高温方向移动,且峰值也随之增加。也就是说,通过改变合金中 Tm 的含量,可以控制 Tm 基非晶合金体积比热峰的位置及峰值大小。钆基非晶合金在 4 K 以下具有较宽的比热异常峰,可以大大提高低温制冷机在 4 K 以下的制冷效率。到目前为止,在这些稀

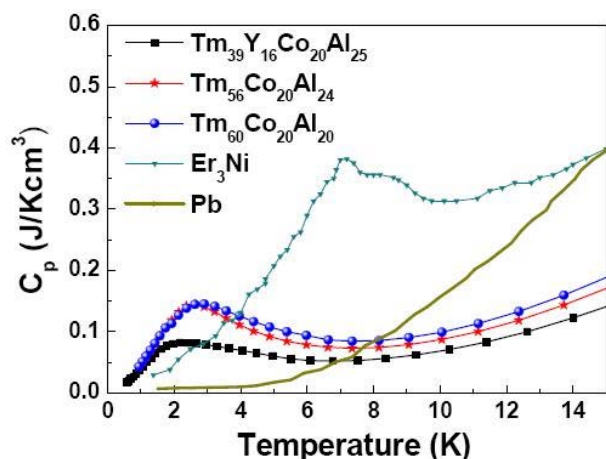


图 248. 钐基金属玻璃和蓄冷材料铅和 Er_3Ni 的低温体积比热随温度变化的曲线^[462]

土基金属中只有 Tm 基大块非晶合金在 4 K 以下具有比热异常峰。加之非晶态合金具有一些特殊的性能, 如高电阻、低热涡流损耗、强抗腐蚀能力、高热稳定性及优良的力学性能, 在其过冷液相区内可进行微米甚至纳米尺度的超塑性加工成形。即如果加工成形为球形的蓄冷材料颗粒, 非晶合金要比金属间化合物及陶瓷材料容易得多。这些特点使得 Tm 基非晶合金成为低温磁蓄冷材料的应用良好的候选材料应用于 4 K 以下的低温制冷机中, 尤其是对服役条件要求较高的空间低温制冷机中^[462]。稀土基非晶合金的蓄冷效应可能开辟非晶合金材料的崭新应用途径。

5. 非晶合金的 Kondo 效应和重费米子行为

Kondo 效应^[466]指低温下金属中磁性杂质对其电阻的影响。这种磁性杂质不仅仅破坏周期性势场而引起散射, 同时电子被磁性杂质散射时, 电子和杂质本身的自旋状态都发生变化。1956 又发现 RKKY 作用。其基本特点是, 4f 电子是局域的, 6s 电子是游动的, f 电子与 s 电子发生交换作用, 使 s 电子极化, 这个极化了的 s 电子的自旋对 f 电子自旋取向有影响, 结果形成以游动的 s 电子为媒介, 使磁性原子(或离子)中局域的 4f 电子自旋与其近邻磁性原子的 4f 电子自旋产生交换作用, 这是一种间接交换作用, 简称 RKKY 作用^[467]。一般金属中的电子比热系数 γ 值为 $1 \text{ mJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-2}$ 的数量级, 而在一些金属中发现它的 γ 值达到 $1000 \text{ mJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-2}$ 以上。金属在低温下的 γ 值反映了传导电子有效质量的大小。 γ 值大说明传导电子有效质量比一般金属大, 如果 γ 值比比一般金属大 2 至 3 个数量级, 这种大的电子有

效质量现象称为重电子行为, 即重费米行为 (Heavy fermion behavior), 主要是由电子间的强关联引起。重费米行为主要是在含 Ce 或 U 的一些晶态合金中出现^[468]。

最近, 研究发现了新的一类同时具有本征的结构无序和 4f 电子的 Ce 基非晶合金^[469]。相对于 Kondo 或者 Anderson 晶格无序而言, 非晶中的无序是一种强的结构无序, 可容易地通过 X 光衍射和电子衍射的方法来界定这种结构无序, 同时也可用退火导致弛豫的方法来调制非晶中无序的强度。同时, 非晶合金可以在较宽的成分范围内能形成单一的非晶相, 这有利于在没有改变无序结构的基础上研究强的无序对 4f 电子的影响^[469~471]。考虑到稀土原子价态和离子半径的类似性, 还可用 La 作为非磁性的同类来取代自旋 $\frac{1}{2}$ 的 Ce。图 249 (a) 是非晶 $\text{Ce}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Al}_{10}\text{Co}_5$ 和 $\text{La}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Al}_{10}\text{Co}_5$ 的低温比热 C_p ^[469]。La 和 Ce 除了 4f 层电子有区别外, 它们的原子半径等性能特点很相似。正是因为 Ce 的 4f 层未饱和的电子, 使 Ce 表现出与 La 不一样的强关联特性。从图中可以看出, Ce 基非晶的低温比热明显比对应的 La 基非晶的比热大, 尤其在低温区间。由于非晶 $\text{Ce}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Al}_{10}\text{Co}_5$ 和 $\text{La}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Al}_{10}\text{Co}_5$ 结构具有相似性, 所以两者的比热差即是 Ce 基非晶中 Ce 的 4f 电子的比热 C_{el} 。图 249 (b) 是重新标度后的 4f 电子的比热: $\gamma = C_{\text{el}}/T$ 与 T 关系, 即 4f 电子比热的温度系数。从图中可看出, 在低温下, 4f 电子比热的温度系数较大, 当温度为 1.23 K 时, 4f 电子比热的温度系数达到最大值 $1080 \text{ mJ/mol-Ce} \cdot \text{K}^{-2}$, 当温度为 0.53 K 时其值下降为 $811 \text{ mJ/mol-Ce} \cdot \text{K}^{-2}$ 。图中的直线为线性外推结果。当温度趋于 0 K 时, 4f 电子比热的温度系数外推值趋于 $540 \text{ mJ/mol-Ce} \cdot \text{K}^{-2}$ 。Ce 基非晶合金的磁性、输运性能也证实了重费米行为^[469], 提供了直接的实验证据证明结构无序导致的 Ce 基大块非晶重费米行为。在重费米的 Ce 基大块非晶中这种类自旋玻璃效应可能是由于 Ce 的含量很高, 并且由它形成的无序排列的局域磁矩相互作用造成。所以重费米行为的 Ce 基大块非晶还存在自旋玻璃行为。

非晶中重费米行为可能是由于无序造成的结果。由于大块非晶在玻璃转变温度以下退火能够调整它的无序度。研究表明退火以及晶化后的 Ce 基大块非晶的 4f 电子比热的温度系数 γ (0 K) 由 $540 \text{ mJ/mol-Ce} \cdot \text{K}^{-2}$ (原始态) 下降到 $431 \text{ mJ/mol-Ce} \cdot \text{K}^{-2}$ (在玻璃转变温度以下退火 90 个小时的弛豫态)。当完全晶化后, 4f 电子比热的温度系数 γ (0 K) 为 232 mJ/mol-

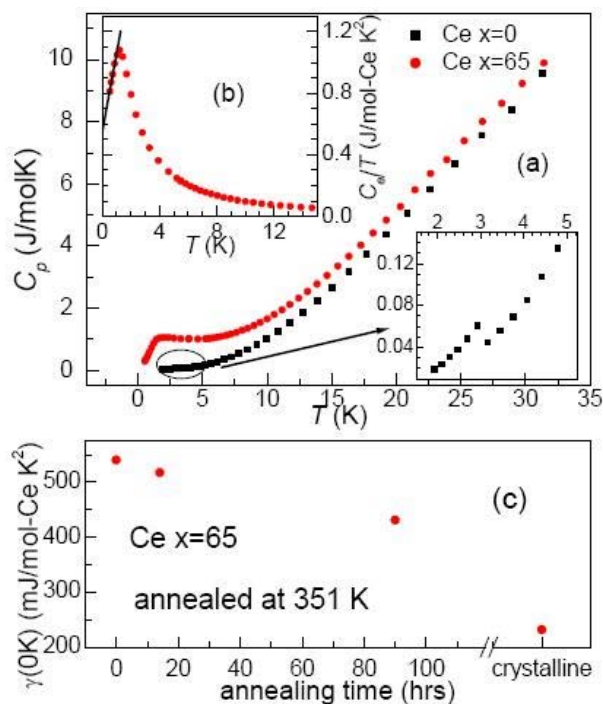


图 249. 非晶 $\text{Ce}_x\text{La}_{65-x}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{20}\text{Co}_5$ ($x=0$ 和 65) 的低温比热。(b) 非晶 $\text{Ce}_{65}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{20}\text{Co}_5$ 电子比热的温度系数 $\gamma = C_{el}/T$ 与 T 的关系 (直线表示线性外推) (c) 退火的 $\text{Ce}_{65}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{20}\text{Co}_5$ 合金在 0 K 的电子比热的温度系数线性外推结果^[469]

$\text{Ce}\cdot\text{K}^{-2}$, 远远低于非晶态所对应的数值。由于退火导致短程序增加, 而 $4f$ 电子比热的温度系数 $\gamma(0\text{ K})$ 降低, 即随着有序度的增加而降低 [图 249 (c)]。所以在 Ce 基非晶合金中, 无序度明显影响它的重费米行为^[469]。

图 250 是不同 Ce 含量的大块非晶 $\text{Ce}_x\text{La}_{65-x}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{20}\text{Co}_5$ ($x=0, 10, 20$ 和 65) 的低温比热^[469]。在 10 K 以下, 随着 Ce 的含量的降低, 比热也明显减小。对于 Ce 含量分别为 $10, 20$ 和 $65\text{ at\%}$ 的非晶的低温比热, 在低温下符合 $C_p/T = \gamma + \beta T^2$ 变化规律, 其中 γ 分别为 $17.4, 38.4$ 和 $127.3\text{ mJ}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-2}$ 。通过减去 La 大块非晶的低温比热获得不同 Ce 含量的 $4f$ 电子对比热的贡献 C_{el} , C_{el} 与 T 的关系图中的峰位所在的温度随着 Ce 的含量的降低而降低, 并且峰的强度也减小。这种类自旋玻璃行为主要是由于随着 Ce 含量的降低, 在相同温度下 Ce 原子间的 RKKY 作用力减弱。在更低的温度下, RKKY 作用力才能与 $4f$ 电子与自由电子之间的相互作用力相当。这种相对较强的 $4f$ 电子与自由电子之间的作用 (或者 Kondo 效应) 造成 $4f$ 电子的有效质量增加, 从而使低 Ce 含量合金中重费米行为为更明显。因此

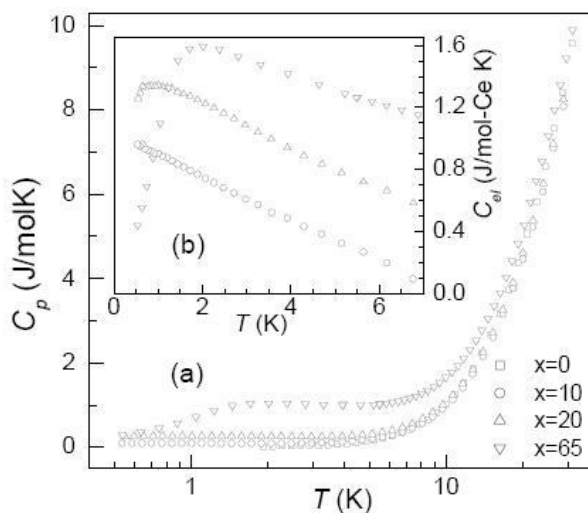


图 250. 大块非晶近 $\text{Ce}_x\text{La}_{65-x}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{20}\text{Co}_5$ ($x=0, 10, 20$ 和 65) 在零磁场下的比热。(a) C_p 与 $\log_{10}(T)$ 的关系。(b) $4f$ 电子比热 C_{el} 与 T 的关系^[469]

峰位随着 Ce 的含量的降低逐渐趋向低温。另外还发现 Ce 含量越低的大块非晶在越低的温度下 $4f$ 电子的有效质量越大, 重费米行为越明显。这种成分调制行为进一步证实了该 Ce 基大块非晶是重费米化合物, 同时成分调制行为也能使化合物中 Kondo 效应和 RKKY 相互作用相对强弱发生改变, 从而实现对性能的调制^[463]。另外, 磁场对非晶态合金中的重费米行为也有调制作用。

重费米行为主要是在晶态合金中观察到, 并且它们含有 $4f$ 电子元素 (如 Ce, U 等重费米元素) 的百分含量通常都小于 33% 。在合金化过程中, 这些化合物有很大几率处于无序态。一些实验也说明了这种无序在形成重费米中起着重要作用。同时在一些重费米模型中也都假设无序态的存在。然而在实验上很难证明在重费米化合物中结构无序的作用。在不同 Ce 含量的非晶中存在强的并且可调制的结构无序, 并且根据它们的低温性能首次证明了 $4f$ 电子和自由电子的关联能由无序诱导和调制。在该非晶合金中, 由于结构无序导致自由电子的局域化, 以及 Ce 的 $4f$ 电子更加局域化。因此, 在非晶合金中的 $4f$ 电子的激发能不像晶体结构中的激发能为一常数, 而是一种扩展分布态。这种扩展的分布态使得一些较低的激发能态在温度 $T \rightarrow 0\text{ K}$ 都能激发, 从而导致相应的 $4f$ 电子比热 C_{el} 在低温区间较大。结构无序可以调整低能激发的状态分布, 因此结构无序可以诱导和调制该非晶合金中的重费米行为^[469]。

由于 Ce 基大块非晶的成分范围较宽, Ce 的原

子百分比可在 0 至 70 的范围内都能形成非晶。这一特点有利于研究 Ce 原子浓度相关的重费米行为。在重费米 Kondo 合金中, Kondo 效应和 RKKY 相互作用之间的竞争其实与含 4f 电子的 Ce 原子的平均原子距离直接相关。当 Ce 含量增加时, Ce 原子间的平均距离减小, RKKY 作用增强, 从而使高 Ce 含量 ($x = 65$) 非晶的 4f 电子比热温度系数出现自旋玻璃类似的峰值现象。非晶合金中这种重费米行为与自旋玻璃效应共存, 主要是由于结构无序造成。当 RKKY 作用减弱时, 自旋玻璃转变温度移向更低的温度, 以至趋于 0 K, 形成一种量子临界现象。重费米的大块非晶中, 出现结构无序, Kondo 效应和量子临界现象共存^[469]。

C. 非晶合金的其它特殊性质

非晶合金还有许多其它的功能特性已经被发现, 并不断被发掘出来。例如, ZrNbCuNiAl 块体非晶合金由于可以很好的收集氦和氖这两种元素, 美国国家航空和宇航局曾用它作为起源号宇宙飞船的太阳风收集器, 用于研究太阳和行星的起源^[472]。非晶态 TbFeCo 薄膜作为红外线磁光记录材料, 已得到商业应用, 此外非晶态 ($\text{Tb}_{0.27}\text{Dy}_{0.73}$) ($\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$) 薄膜具有大的磁致伸缩特性, 在微系统制动器上具有潜在应用价值, Nd-Fe-B 非晶合金经部分晶化处理后形成 14~50 nm 尺寸的晶粒, 达到目前永磁合金的最高磁能积值, 是重要的永磁材料。块体非晶合金作为生物医用材料的研究同样受到越来越多的重视。基于合金的高强度、高硬度、耐磨和耐腐蚀等优点, 人们发展了几种合金系用于作为承力植入物, 但是这些材料是不可降解的。最近, Loeffler 组^[473]开发出了 MgZnCa 块体非晶合金, 作为可降解金属材料, 它不仅具有强度高的优点, 并且动物体内植入没有观察到氢气的释放现象, 体外生物相容性评价也证明 MgZnCa 块体非晶合金具有优良的生物相容性。植入动物体内后, 能够显著促进骨组织快速生长。这种由生物相容性的成分钙、镁、锌而组成的材料应用于人体有很多的优势。是一种潜在的可降解生物医用材料。

最近物理所易军等^[85]利用非晶合金在其过冷液相区可进行超塑性变形的特性, 经过工艺设计, 发展了一种可以高质量制备微纳米级非晶合金纤维的方法, 成功制备了微纳米从 74 nm~5000 nm 尺寸范围内的非晶合金纤维 (如图 251)。研究发现非晶合金纤维的杨氏模量约为商业化应变敏感材料的一半, 这使得应变更容易传递到非晶合金纤维上去, 减轻了剪滞

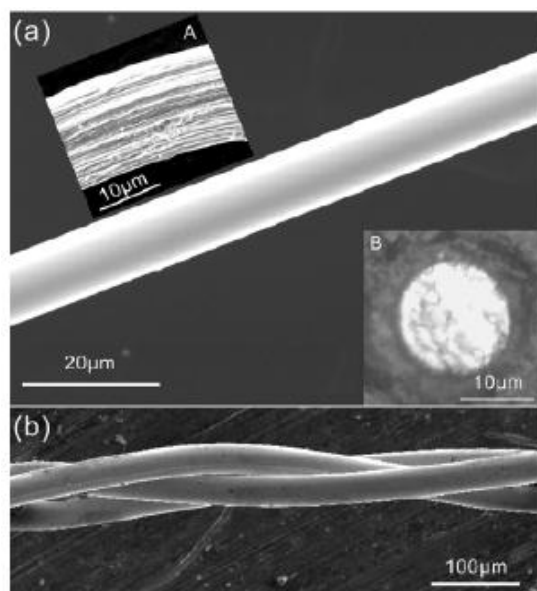


图 251. 大金属玻璃纤维的形貌: (a) 与传统金属纤维 (A) 相比非晶合金纤维表面光滑且均匀。插图 B 为非晶合金纤维的横截面的光学显微镜照片。(b) 非晶纤维的柔韧性足以使其能被编织成绳子^[85]

作用。这种非晶合金纤维的弹性极限约为商业化应变敏感材料的 4~7 倍。这能大大提高电阻式应变传感器的量程。作为电阻式应变片的应变敏感材料, 它不必缠绕成栅格状, 从而避免了剪滞对应变敏感系数的影响。同时非晶合金纤维应变传感器的量程是商业化箔式应变片的 4~8.5 倍, 而其尺寸只有最小商业化箔式应变片的 1/16。而且非晶合金纤维应变传感器电阻相对变化率与应变关系曲线的线性度很高, 应变敏感系数很高, 高热稳定性, 高刚度, 方便安装, 使得非晶合金纤维应变传感器与商业化应变片相比趋近于完美电阻式应变传感器^[474,475]。图 252 是非晶合金纤维制备的电阻式应变传感器的形貌图。

非晶合金的表面特征研究的还很少。初步研究表明非晶合金表面经过简单腐蚀处理就具有从微米到纳米的多级结构, 因而具有超疏水和超疏油的特性 (如图 253 所示)^[476,477]。利用非晶的超疏水和超疏油的特性, 在一些材料上喷镀上 Fe 基非晶合金层, 该材料就会形成超疏水和超疏油的特性, 从而大大提高材料的抗腐蚀性能和耐磨^[478]。另外, 非晶表面的动力学、扩散行为也和块体非晶完全不一样。非晶还具有纳米级光滑表面等等。非晶合金表面结构和性能的研究将是一个有意义的课题^[479~481]。

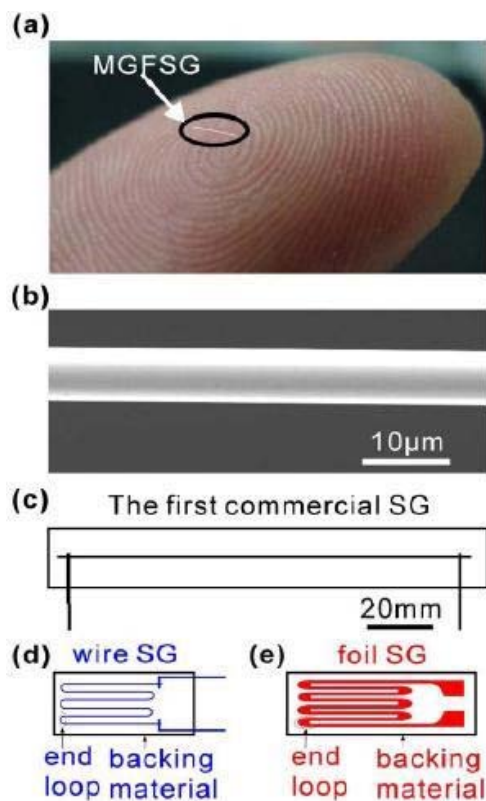


图 252. 电阻式应变传感器的形貌图^[474]: (a) $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ 非晶合金纤维应变传感器的光学照片; (b) $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ 非晶合金纤维应变传感器表面形貌的 SEM 照片; (c) 第一个商业化单根康铜线为应变传感元件的金属丝应变片; (d) 金属丝排列成栅格状金属丝应变片的示意图; (e) 箔式应变片示意图

D. 非晶合金中的性能遗传性

非晶合金的结构和其液体相似, 这被称为结构遗传性。最近的研究发现非晶合金的泊松比和表征其液体的性质的脆度系数关联^[12,250], 这意味着非晶的性质可能和其液体性质有关, 即非晶的性能可以从其液态遗传而来^[13,482,483]。这种结构和性能遗传性对非晶材料的探索、理解非晶的结构以及结构和性能的关系非常重要。

大量非晶合金的弹性模量数据的统计和分析表明非晶合金的模量 M 大致可根据其组元的模量 M_i 及其组分 f_i 用如下公式估算 (即模量混合法则)^[12,172]:

$$\frac{1}{M} = \sum \left(\frac{V_i \cdot f_i}{\sum V_i \cdot f_i} \cdot \frac{1}{M_i} \right) \quad (105)$$

如果假设这些组元具有类似的原子体积 V_i , 则公式简化为^[12,172]:

$$M^{-1} = \sum (f_i \cdot \frac{1}{M_i}) \quad (106)$$

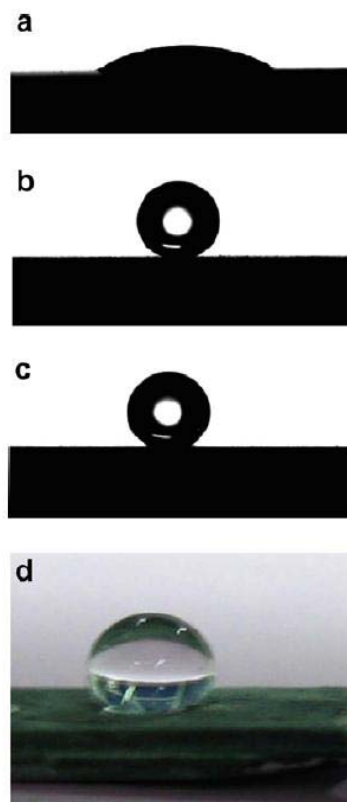


图 253. CaLi 非晶合金表面的疏水特性^[476]: (a) 未处理非晶表面; (b)(c) 处理过非晶表面具有疏水、疏油特性; (d) 与荷叶表面疏水性对比

从图 254 计算的模量和测量的模量的比较可以看出模量混合法则可以粗略估算非晶合金的模量。但是最近更细致的分析发现, 至少对一些非晶合金体系, 其模量及其主组元的模量相差无几^[13,482]。图 255 统计对比了多种不同非晶合金切变模量 (G_{MG})、杨氏模量 (E_{MG}) 与其主组元模量 G_{sol} 和 E_{sol} , 对比发现 $G_{\text{MG}}/G_{\text{sol}}$ 和 $E_{\text{MG}}/E_{\text{sol}}$ 都接近 1。图 256 是不同非晶合金泊松比与其主组元泊松比的对比图, 可以看出非晶合金泊松比与其主组元的相当。这些结果都表明这些非晶合金的模量主要由其主组元决定, 尽管其主组元在非晶合金中的含量一般都小于 70%。这就是说非晶合金的模量具有遗传性^[13,482,483]。这一发现对理解非晶合金的结构, 模量的结构起源, 非晶合金的形变微观机制都具有启发性^[13]。

非晶合金的模量遗传性与其结构特点密切联系。模拟和实验证实非晶合金是由对应力敏感的中程序 (团簇粘接在一起的超大团簇) 和对应力不敏感的短程序及溶剂原子组成。模量遗传说明非晶合金是团簇和超大团簇加上溶剂原子连接而成。图 257 是非晶合金简化的模型图^[13,482]。可以看出非晶合金可看成

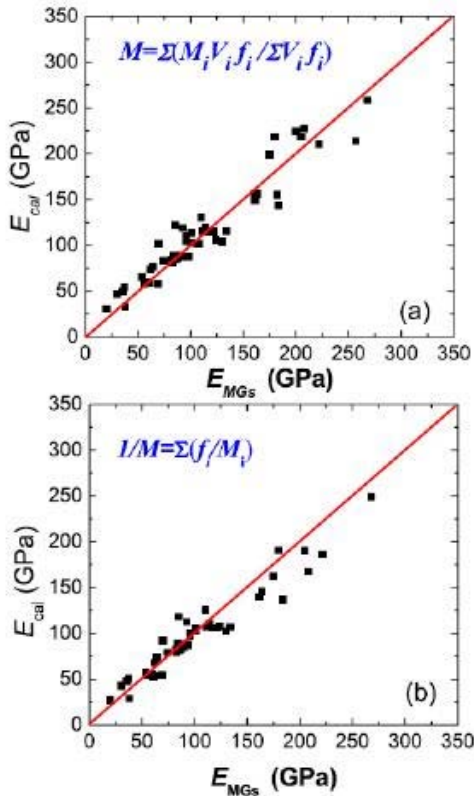


图 254. 根据混合法则计算的模量和测量的模量的比较^[483]

是溶剂原子(最小的球)、以溶质原子为中心的团簇,以及有这些团簇组成的超团簇密堆而成。大球中的黑点是超团簇中的溶剂原子。非晶合金这样的结构可以模型化为一系列弹簧的串联。用刚度系数大的弹簧E2代表溶质和溶剂组元的强键结合,小弹簧E1代表一系列溶剂原子之间较弱的键合。从这个模型可以容易看出在外力作用下,主要是小弹簧起作用,弹簧组合的模量取决于小弹簧(见示意图 258)。即主组元模量决定非晶合金的模量。非晶合金的模量遗传也证实了非晶合金类似橡胶的不均匀结构的特点^[482]。

由于非晶合金的模量和非晶本身的很多性质关联,所以模量遗传性表明非晶合金其它物性可能也有遗传性。如泊松比和断裂韧性关联,而从图 256 可以看出具有大泊松比、大塑性的 Zr-, Cu-, Au-, Pt-和 Pd-基非晶合金的主组元的泊松比也很大。所以可以说非晶合金的塑性主要是其主组元决定的,即塑形和断裂韧性具有遗传性。这种性能遗传性能为探索新型非晶合金提供了新思路。

非晶合金的结构遗传性为认识非晶形变的微结构原因提供帮助。模量遗传性说明非晶合金结构的不均匀性,这对理解非晶合金形变单元有帮助。模量遗传

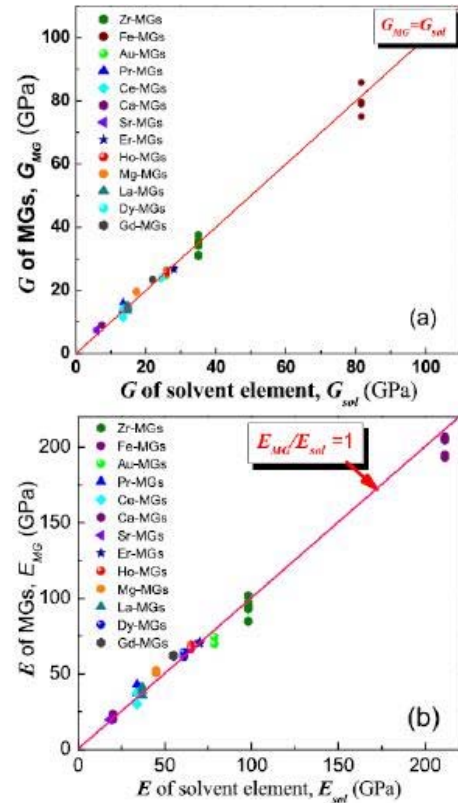


图 255. (a) 各种非晶合金的切变模量 (G_{MG}) 与其主组元切变模量 (G_{sol}) 关系; (b) 各种非晶合金的杨氏模量 (E_{MG}) 与其主组元杨氏模量 (E_{sol}) 关系。图中红线表示 G_{MG}/G_{sol} 和 E_{MG}/E_{sol} 都接近 1, 表明这些非晶合金的模量主要由其主组元决定^[483]

性说明非晶合金中存在不同的强弱键, 形变单元很可能起始于弱键连接处^[483]。

另外, 遗传性和合金中的键合密切相关。非晶合金的 T_g 和其 G 以及 E 或者 Debye 温度 Θ_D 有关联。图 259 是包括 Zr-, Cu-, Pd-, Fe-, Co-, Mo-, W-, Mg-, Sr-, Al-, Ca-, Nd-, Gd-, Ho-, Dy-, Tm-, La-, Tb-, Ce-, Er-, Au-和 Pt-基非晶合金在内的 T_g 与其主组元 E 和 G 的关系图。可以看到 T_g 和非晶主组元的 E 或 G 有关联关系^[483]。这说明一种非晶合金的 T_g 也是主要由其主组元的模量决定的, 即一个非晶体系的 T_g 主要决定于其溶剂原子之间的键合的强弱。这就是说 T_g 也具有遗传性。这样玻璃转变可以看做是合金中最弱的溶剂—溶剂原子键打破或者粘接。

最近还发现非晶合金的电子结构也具有遗传性。Ce-基等几个少数非晶合金中发现在高压下发生非晶到非晶的多形转变^[484,485]。而在其它非晶合金体系一直没有发现。这是因为 Ce 由于存在 4f 电子在高压下

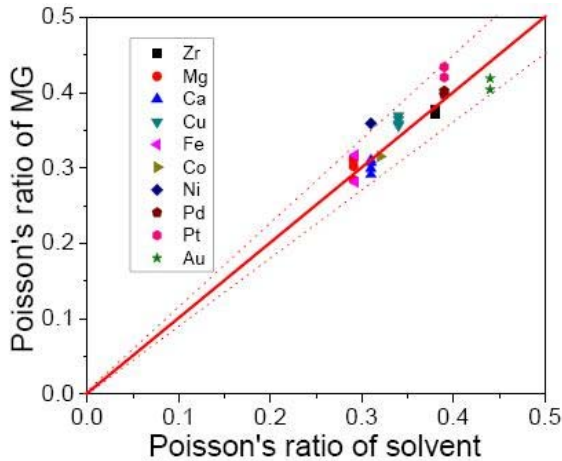


图 256. 不同非晶合金泊松比与其主组元泊松比的对比^[12,483]

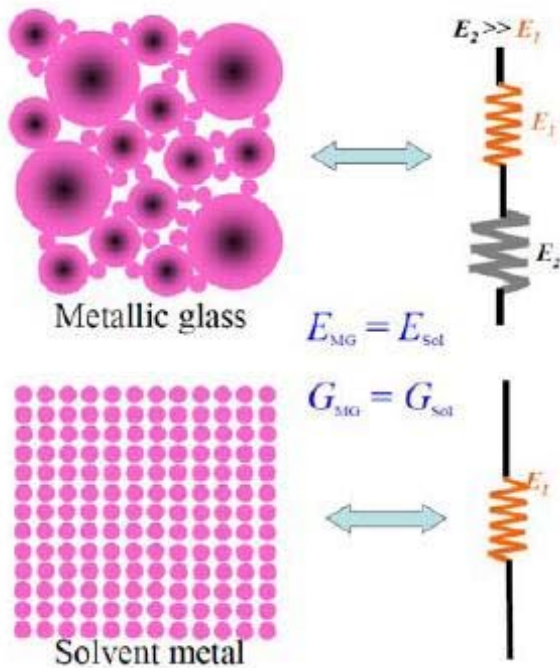


图 257. 非晶合金以及其主组元的结构图。可以把非晶合金模型化为一组弹簧。图中用刚度系数大的弹簧 E_2 代表溶质和溶剂组元的强健结合，小弹簧 E_1 代表一系列溶剂原子之间较弱的键合。非晶合金可看成是溶剂原子（最小的球）、以溶质原子为中心的团簇，以及有这些团簇组成的超团簇密堆而成。大球中的黑点是超团簇中的溶剂原子^[483]

会发生多形转变（Ce 的 fcc α 相转变成 fcc γ 相），这种特性会遗传到非晶合金中，造成 Ce 非晶合金中的多形转变。再如，Gd, Er, Ho, Tm 和 Dy 等重稀土具有大的磁热效应，所以 Gd-, Ho-, Dy-, Tm-和 Er-基非晶合金也具有很大的磁热效应^[80,175]。Ce, Yb 合金有 Kondo 效应，相应的非晶合金也有 Kondo 效

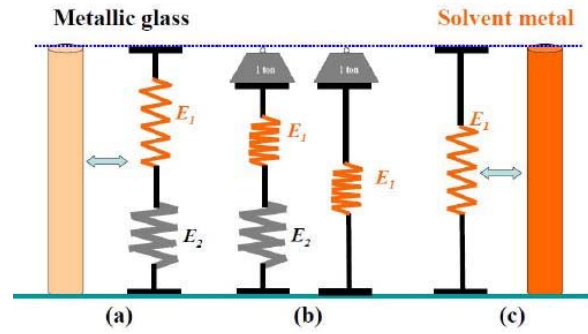


图 258. 示意说明非晶合金中的弹性变形。在加力时主要是小弹簧（主组元溶剂原子）承载变形^[483]

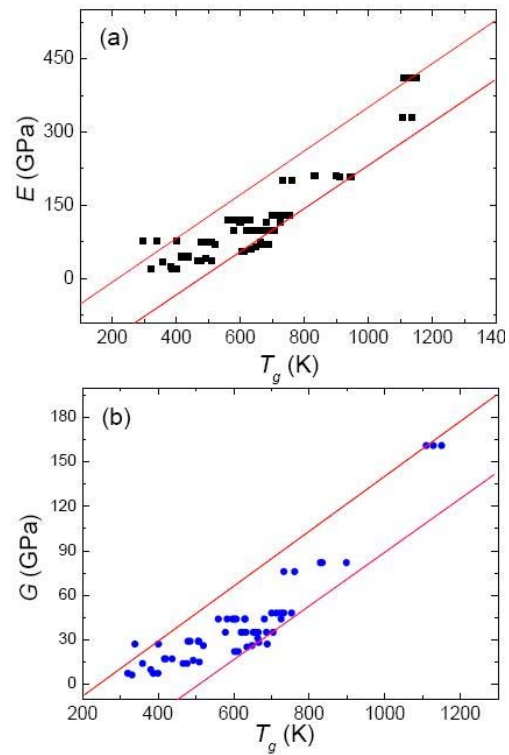


图 259. 各种非晶合金玻璃转变温度 T_g 和杨氏模量 E (a) 以及 G (b) 的关系图^[483]

应^[470]等等。

E. 非晶合金的应用

关于非晶合金的应用有很多误解和非议，尤其对新型的快体非晶合金的应用还有很多疑虑和非议。这些也反映了人们对这类新材料应用的热切期待。客观上讲，在过去的十几年块体非晶合金在应用取得了长足的进展，但大规模工业应用的瓶颈一直没有被突破。而这一瓶颈问题恰恰可能给中国的非晶合金应用研究带来了难得的机遇。这是因为国内已有十几年的

非晶研究积累,有蓬勃发展的制造业和较低的产业化门槛,所以,非晶合金的应用研究极有可能在中国取得突破性进展。实际上,条带非晶合金材料已经有大规模、广泛的应用,非晶合金材料已经涉及我们生活的方方面面。非晶合金已经在国内形成很大的产业链(有近百家非晶合金生产企业)和广大的市场。现在,我国已是继日本之后,世界上第二个拥有非晶合金变压器原材料量产的国家,形成了近 1000 亿元以上的非晶铁芯高端制造产业集群,为国家电力系统的节能减排做出了积极贡献。最近,国内非晶合金研发和生产企业自发成立了非晶合金研究和开发的行业协会。该协会的目的在于以产业化为主要目标,推动企业与科研院所之间合作,建立非晶合金产业政、产、学、研、用协作关系,制定、健全我国非晶合金以带材为主产品的生产、使用标准,引导我国非晶合金产业科学、合理、规范地发展^[486]。

非晶合金最成熟和广泛的应用是在非晶磁性方面^[487]。Fe、Ni、Co 基非晶合金条带因为其优异的软磁特性已经得到广泛的应用。非晶合金条带已成为各种变压器、电感器和传感器、磁屏蔽材料、无线射频识别器等理想铁芯材料,已经是电力、电力电子和电子信息领域不可缺少的重要基础材料,其制造技术也已经相当成熟。最近日本东北大学进一步开发出多类铁磁性块体非晶合金,并用铜模铸造法制备出环形磁芯,这些块体非晶合金具有高磁饱和强度,高磁导率,低矫顽力,具有低的饱和磁致伸缩,使得它们的软磁性能远优于传统硅钢片材料及传统的晶体结构的磁性材料^[487]。相信这些材料将很快应用于快速发展的电子信息领域,如计算机、网络、通信和工业自动化等。这些领域的各种电子设备大量应用轻、薄、小和高度集成化的开关电源,所采用的手段是高频电子技术,这就要求其中变压器和电感器的软磁铁芯适用于高频场合。具有高饱和磁感、高磁导率、低损耗、易于加工的块体非晶合金,可以直接熔铸或加工成各种复杂结构的微型铁芯,然后制成变压器或电感器,应用于各类电子或通信设备中。因此,应用前景和市场空间十分广阔。

非晶合金另一个重要的特性是生物相容性、可降解(如 Ca-、Mg-基非晶合金)和不会引起过敏,这在医学上可用于修复移植和制造外科手术器件,如外科手术刀,人造骨头,用于电磁刺激的体内生物传感材料,人造牙齿等^[487]。生物可降解的生物体植入材料,因为其可以避免取出时的二次手术或永久性植入材料带来的生物排异性等伤害。镁基非晶合金因为其可降



图 260. 非晶合金在军事及航天上的应用。(a) 非晶合金穿甲弹; (b) 卫星的非晶合金展开机构; (c) 非晶合金太阳风搜集器^[472]

解性、较高的强度、接近骨头的弹性模量可能成为新一代为体内支架类材料。镁基非晶合金在可降解生物材料方面具有很大的应用潜力。

非晶合金将在高技术领域有重要应用,这既可避免其高成本的问题,又可充分发挥其独特的性能。例如非晶合金重要的航空航天候选材料。对于利用弹性能展开的关键机构材料而言,非晶合金弹性变形行为尤为重要。非晶合金的弹性变形可达 2%,目前非晶合金弹性极限最高已超过 5000 MPa,轻质非晶合金中,钛基非晶合金的弹性极限可超过 2000 MPa,这是常规晶态材料和高分子材料不能达到的。最近发现的拉伸强度大于 1.5 GPa,断裂韧性高达 200 MPa $\sqrt{\text{m}}$ 非晶单相合金,这是目前断裂韧性最高的材料,实现了高强度和高韧性的完美结合。因此,非晶合金能够满足航天器大型展开机构苛刻的性能要求。实际上, NASA 在块体非晶合金发现之初就与加州理工学院的 Johnson 教授研究组合作,共同开发高硬度、高比强非晶合金泡沫材料,以及利用非晶合金的化学均匀性用作太阳风的采集器材料^[472]。图260是美国宇航局创世纪计划在起源号宇宙飞船上安装的用块体非晶合金制成的太阳风搜集器,当高能粒子撞击非晶合金盘并进入盘中时,由于非晶合金中的原子没有晶体结构中存在的通道效应,因而能够有效地截留住太阳风高能粒子。他们用非晶合金捕捉太阳风,获得 0.1 克太阳物质! 此外基于非晶合金的高比强、高抗磨损、耐腐蚀、净成型等特征开展将其用于飞行器相关壳体材料应用研究。

现代战争是涉及电子、新材料等高技术的较量。非晶合金一些特殊性能能够明显地提高许多军工产品的性能和安全性。例如具有高强、高韧和侵入穿深性

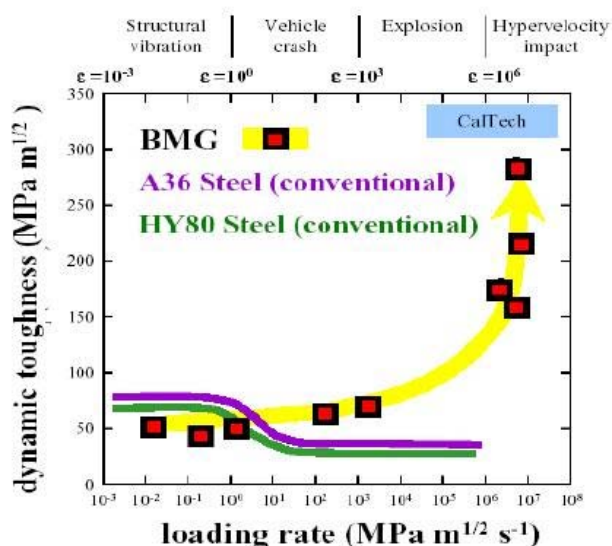


图 261. 非晶合金动态断裂韧性和加载速率的关系^[47]



图 262. 铁基非晶合金粉末的污水净化作用^[488]

能, 用非晶合金来制造反坦克的动能穿甲弹的穿甲弹头可以达到很高的密度, 很高的强度和模量, 从而可以设计具有更大长径比的非晶合金弹芯的穿甲弹 [如图 260 (a)], 增加装药量以提高弹体的初速度。从图 261 可以看到, 非晶合金在高速撞击时, 特别是当冲击速率达到 $106 \text{ MPa m}^{1/2}\text{s}$ 时, 其动态韧性急剧升高。所以, 非晶合金高韧和侵彻穿深性能使得其穿甲性更好, 是第三代穿甲、破甲备选材料。Fe 基非晶合金 (又称非晶钢) 的高硬度、抗磨损、无磁和腐蚀特性是高性能涂层材料, 美国一直在研究高性能非晶涂层

在航母等舰艇防腐、隐身、高耐磨表面硬化和轻量化部件、抗腐蚀部件和电子器件保护套等方面的应用。

非晶合金具有非常高的成型精度, 所以工业上已经开始用非晶合金来生产一些对精度要求高的零件, 同时非晶合金的超塑性也为其精密成型提供了很大的方便。用非晶合金加工出的微齿轮, 它的重量为7毫克左右, 15 个这样的齿轮也仅和一粒米的重量相当, 这种齿轮耐磨性好, 被用在微型马达上可以具有很长的使用寿命; 非晶合金生产的手机壳耐磨、耐腐蚀同时又时尚美观。还可以用非晶合金来生产U盘、电脑、手表等的壳体材料; 由于非晶合金的特殊性质, 可以很方便的在其表面制备出微米甚至纳米级的结构, 光栅等。非晶合金优良的精密加工性能一定会使其在未来的工业生产中得到更广泛的应用。

研究发现铁基等非晶合金在污水的净化处理上有人意想不到的效果和效率。尤其是将其磨成粉末以后, 这些非晶合金粉末可以在很短的时间内将污水处理干净。如图 262 所示, 左边是含有染料的污水, 右边是经过非晶合金粉末处理过的污水, 可以看出, 经过非晶合金的净化, 污水又重新变得清澈透明了^[488]。非晶合金在污水处理上的神奇效果使得其在该领域具有非常大的应用潜力。Fe-Ni-基非晶合金的催化应用在石油、化工领域已被广泛使用。

非晶合金用于体育用品所能提供的高性能主要体现在高强度、高抗永久变形能力, 高弹性, 优异的固有低频振动阻尼, 耐腐蚀。非晶合金已经在高尔夫球、滑雪、棒球、滑冰、网球拍、自行车和潜水装置等许多体育项目中得到应用。

前面提到过, 非晶合金应用特别是块体非晶合金的应用经常受到质疑。但是我们应该理性的看待非晶合金的应用。从材料发展史和发展规律看, 钢之所以被认为是第一次现代材料工业革命的基础, 是因为当年英格兰的贝西墨发明了进行大规模生产钢的酸性转炉炼钢方法, 使得钢的价格大幅度的下降。从而使钢广泛用于工厂、汽车、铁路、桥梁、高楼大厦的建造; 20 世纪塑料成为第二次材料工业革命的基础, 是因为化学家发明了热塑性塑料, 尽管它的强度只有钢的五十分之一, 但工厂用一个模子就能生产出成千上万个同样的部件, 这使得塑料产品以绝对的价格优势获得了极为广泛的应用。非晶合金其强度是一般钢或钛合金的两倍而又具有和塑料一样的可塑性, 完全有理由相信, 随着新的非晶合金体系不断被开发出来, 随着非晶形成能力的不断提高, 工艺的改进及成本的大大降低, 这种新型材料一定能有更广泛的应用, 将带来

人类生活的新变化!

R Cahn 曾归纳出一种新材料从发现到应用的历程: 一种新材料的发现往往是偶然或凭经验得到的。紧接着是对该材料的研究意义和应用价值的质疑和争论。这时从事该材料研究的人会分成两部分: 一派坚持研究, 一派认为该类材料完全无用而放弃, 两派会发生激烈争论。持续的研究产生关于该材料的系统的理论方法, 并由此导致对该材料的正确理解认识, 从而能解决很多关键的科学和工艺难题。直到最后才是真正的实际应用。Cahn认为很多新材料达到实际应用必须等待好的理论的降临^[62]。

另一方面, 非晶合金的应用也需要创新、创意和推动。块体非晶合金发展到今天, 加州理工学院 Johnson 教授的创新性学术贡献和富有创意的应用推动密切相关。块状非晶合金上世纪八十年代末就被发明了, 开始并不引人注目。Johnson 上世纪 90 年代初介入块体非晶合金的研究, 正是 Johnson 的参与使得这项看似平常的非晶合金研究在政府官员、优秀的科学家, 甚至普通民众中引起广泛的关注。Johnson 有如下推动非晶合金研究、应用和影响的几大举措:

首先, Johnson 参与建立了液态金属公司 (Liquid Metals Technologies. 网址: <http://www.liquidmetal.com/>)。Johnson 之所以把非晶合金又称之为液态金属, 是因为在美国几乎家喻户晓的科幻电影《终结者》中的机器人 T-1000 是用液态金属制成的。如果你看过这部电影, 你一定会对电影中那个被破坏后能够自我还原、再造, 受伤或中弹后会伤口会自动闭合恢复, 能够如橡皮泥一样任意变形, 能在固、液之间随意转换的机器人印象非常深刻。机器人终结者之所以这么厉害, 是因为他的身体是一种叫液态金属的特殊材料构成的。非晶合金确实具有类似液态金属的性质, 是这种液态金属在现实中对应的材料。Johnson 的起名创意使得块体非晶合金很快变得为一般公众所知晓。图 263 是液态金属公司关于非晶合金的宣传图片, 反映出了非晶合金的类液态性质——像液体一样光滑的表面和形状。目前已经应用液体金属技术的产品及其功效涉及全球很多行业领域, 大到航母甲板, 小到手表机芯, 都能够见到这家公司的产品。其中包括冬奥会冠军使用的 HEAD 滑雪板、OMEGA 手表、三星 Ego S9402 手机, iPhone 盒子里的 SIM 卡槽弹出工具等。

精心选择非晶合金应用领域是 Johnson 的第二个举措。Johnson 推出块体非晶合金第一个应用是高尔夫球具。他选择在每年一度的高尔夫球具展览会上展

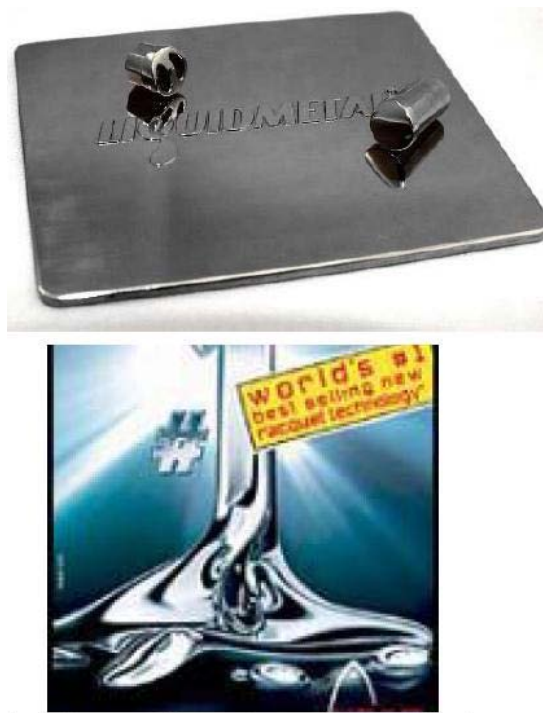


图 263. 液态金属公司宣传非晶合金 (液态金属) 的画面 [来自该公司网页: <http://www.liquidmetal.com/>]. 反映出非晶合金和液体类似的性质

示非晶合金的高弹性, 因为高弹性使得非晶合金可以将接近 99% 的能量传递到球上, 其击球距离明显高于其它材料制作的球杆制作。证明非晶合金是制作高尔夫球具的极佳的材料。与高尔夫相关的产业每年有上百亿美元的规模, 是新材料优先考虑应用的领域, 能在高尔夫领域应用的新材料会引起各阶层的高度重视和关注。这次展示成功地向公众推出块体非晶合金材料。非晶合金用于制作高尔夫球具使得非晶合金作为新材料广为公众知晓。

考虑到新材料要得到美国政府的高度重视, 必须在军事和航天等高科技领域有重要应用。Johnson 首先提出非晶合金可用来制造反坦克的动能穿甲弹。当时最有效的穿甲弹是用贫铀合金材料制造的。在 1990~1991 年的海湾战争中, 以贫铀材料为主制成的导弹、炮弹和穿甲弹, 在战斗中曾大显身手。但是, 爆炸后的贫铀弹具有放射性, 残留在土壤中对人类健康和生态环境造成了严重危害, 美国和北约部队因此受到国际舆论的普遍谴责。Johnson 提出非晶合金的高绝热剪切敏感性和更高的强度使得用钨复合块体非晶合金做成的穿甲弹头可以达到很高的密度, 很高的强度和模量, 从而可以设计具有更大长径比的穿甲弹, 具有自锐化效应和贫铀弹威力相当的穿甲弹。这使



图 264. 由非晶合金制作的 iPhone 机身设计图

得块体非晶合金得到美国军方和政府的高度重视和支持。用块体非晶合金已被视为第三代穿甲材料。

为促进非晶合金在有显示度的高技术领域的应用, Johnson 和美国航天局 NASA 合作, 推出创世纪计划来探索太阳的起源。该计划是发射起源号宇宙飞船, 在飞船上安装了用 Zr-Al-Ni-Cu 块体非晶合金制成的太阳风搜集器(展开的非晶帆板), 当高能粒子撞击非晶合金盘并进入盘中时, 由于非晶合金中的原子没有晶体结构中存在的通道效应, 因而能够有效地截留住太阳风高能粒子。当飞船在磁气圈的外部太阳流中漂浮的时候, 撞击在搜集器上的太阳风粒子会因其能量的不同而停留在搜集器的不同深度的位置上。飞船返回地面后他们采用酸腐蚀技术一层一层的将捕获的离子释放出来。最终他们用非晶合金捕捉获得 0.1 克太阳物质! 这些宝贵的物质可以帮助研究和认识太阳。非晶合金也因此受到航天高技术领域的关注和重视。

最近, Johnson 和液态金属公司试图和苹果公司合作, 将来用非晶合金制作新一代 iPhone, 这样可以让产品更结实, 更轻, 更耐磨, 更抗腐蚀。能把非晶合金和最时尚的电子产品结合起来, 无疑是非晶最富有个性的、最有影响的应用。

通过以上这一系列富有创意的举措, Johnson 使得块体非晶合金研究在优秀的科学家、官员和普通民众中引起广泛的关注和重视, 很快在全球掀起非晶合金基础和应用研究的高潮。所以说创新是永远的热门, 非晶合金的应用需要不断的创新和不懈的推动。

VIII. 总结和展望

非晶物理和材料的研究还处在婴儿期。预测一个婴儿的未来, 总结和展望一个新兴和快速发展的学科

都是非常困难的事情。但是我们可结合非晶物理和材料的发展历史, 以及其发展给人们的启示对该领域的发展提出一些看法, 可以梳理进一步研究和发展的思路, 凝炼非晶物理和材料中的重要和关键的科学问题和技术难题, 以供参考和讨论。

A. 非晶研究发展过程的启示

非晶合金发明半个世纪以来, 特别是二十世纪九十年代日本东北大学的井上明久研究组和美国加州理工大学的 Johnson 研究组相继成功开发出 Mg-Cu-Y, La-Al-Ni-Cu 和 Zr-Al-Ni-Cu, Zr-Ti-Cu-Ni-Be 等块体多元非晶合金系以来, 这些非晶合金表现出的高强度、高硬度、高耐磨、过冷液相区超塑性、耐腐蚀、抗氧化及抗辐照等优异的、创纪录的性能, 引起了国内外科学家们广泛的关注和极大的兴趣。块体非晶合金的合成是非晶材料发展过程中的一个重要里程碑, 它的出实现了非晶合金由过去单一的功能材料应用向集优异的物理、化学与力学性能于一体的新型功能性结构材料的跨越。研制出来的一系列具有很强非晶形成能力的合金体系及其熔体具有很稳定的过冷液相区, 其过冷液态稳定存在的时间长、温度窗口宽, 为研究合金过冷液体的性质、非晶形成能力、非晶的基本材料和物理问题提供了理想的模型体系。块体非晶合金的出现为材料科学和凝聚态物理领域开辟了一个非常重要的方向, 对于解决材料科学与凝聚态物理中若干重要科学问题提供了新的机遇。非晶新材料的突破也引发了非晶物理和材料研究的跨越式发展。但是当前非晶合金材料的探索还是基于科学的直觉, 而不是建立在基础理论指导之上。非晶合金材料的探索进展缓慢是因为非晶材料设计、制备和检测大多数要通过耗时的密集型的试错的过程, 在于非晶材料的研究模式长期依赖于科学直觉和实验尝试。配制、冶炼一个合金成分就几乎要花费一整天的时间。因此, 到目前为止已经开发的块体非晶合金仍只是可能的非晶合金形成成分中很小的一部分。为了获得大量的新成分, 我们需要更有效的技术和灵敏的方法, 需要建立在对非晶形成规律深入了解的基础之上。

非晶研究要想改善长期依赖的传统试错法, 实现快速发展的新模式, 应该充分利用和结合现代计算机技术、软件和算法的成果, 发挥模拟计算在快速发现新材料、洞察材料物理、揭示材料中的新现象等方面的强大的作用和潜能。使得非晶材料设计、制备和检测这些耗时的反复试验工作通过强有力的计算方法模拟来减轻强度。甚至通过建立高通量集成设计计算体

系^[489~491], 实现代替长时耗费的非晶材料经验研究模式。

先进、独特的表征材料从原子、纳米到微观尺度的结构、性能及其结构和性能内在的相关性的实验技术的发展对非晶的发展至关重要。比如消球差电子显微技术成功实现了埃尺度相干电子衍射, 可在真实空间探测非晶材料原子近邻及次近邻结构。动态原子力显微技术、超声显微技术, 纳米压痕技术实现直接测量纳米尺度非晶材料结构。这些独特的结构表征方法为直观表征非晶合金中局域有序结构提供有效手段。固体核磁共振技术可测量高温合金液态及非晶态的扩散、局域对称性的变化和动力学特性, 使得从原子和电子层次研究非晶合金结构和性能关系、动力学特征成为可能; 先进的计算机模拟技术可帮助研究和理解非晶的结构特征、演化以及和性能的关系。用动态模量分析技术测量非晶损耗模量、弛豫谱、非晶中基本流变单元激发过程和能量的形变单元等; 内耗方法可以系统研究非晶和过冷液体弛豫特征。这些技术和非晶模型体系为深入认识非晶的结构和性能的关系提供了前所未有的有利条件和可能性。可以毫不夸张地说, 非晶物理和材料中很多疑难问题的解决还依赖于将来新的现代化制备设备、表征设备和方法的发明和产生。大量的现代表征方法和技术手段的应用是非晶材料的研究突破的关键之一。

非晶中很多基本问题都还悬而未解。这是因为非晶体系是典型的无序多体相互作用体系, 其基本范式还没有建立。翻开凝聚态物理教科书, 关于非晶和液体的基本范式和理论框架几乎是空白, 系统理论框架缺失严重影响了非晶态材料的应用和新发展。从另一方面讲, 这也为后续研究提供了一个良好机遇。随着新的非晶合金材料不断被开发出来, 新的物理现象的涌现, 非晶合金的研究正从“炼金术”走向科学。非晶的基础研究需要和其它学科最新的成果结合, 建立新的概念和范式, 从全新的角度、思路、理念去认识非晶的基本问题, 这样才能把非晶研究从定性、唯象的研究中解脱出来。块体非晶合金材料研究的生命力还取决于它与不同学科的结合与交叉。不同学科的相互影响和启发, 可能导致非晶研究快速发展。目前非晶研究与其它学科的交叉远远不够。非晶材料研究甚至和非晶物理研究交叉的都很少。非晶很多基本问题的解决需要材料、物理、化学、力学、数学等多领域科学家共同合作。

非晶领域重视应用和加强基础研究并不矛盾, 二者是相互促进的。科学和技术的有机结合将大大促进

非晶合金领域的发展、应用和深入。块体非晶合金作为一类材料它的生命力取决于它的应用前景。这可从非晶合金材料的发展历史看出。目前阻碍块体非晶合金应用和发展的关键问题是高成本, 目前用最便宜组元制成的非晶合金的价格也在 100 \$/kg, 而一般的钢的价格是 1 \$/kg。这是因为块体制备过程需要在高真空条件下进行, 难以规模化制备。这些都限制了块体非晶合金的广泛应用。非晶合金的应用范围能否继续扩大和以怎样的速度扩大, 取决于非晶合金制备工艺和方法的技术改进, 取决于以热塑性为基础的大规模工业应用技术的发展, 以及发现新一代应用型非晶合金的能力。目前, 很多国家都在致力于块体非晶合金的研究和开发应用工作。一些大的跨国公司如苹果, 富士康等也介入非晶合金的应用开发, 相信不久非晶合金的应用领域会大大拓展。

非晶合金的研究发展过程始终伴随着对非晶研究意义的各种争议。创新很难, 创新能被人理解更难。需要指出的是, 非晶领域最具影响力的工作往往是在该领域最低谷的时候产生的。Johnson 和 Inoue 都是因为长期坚持工作在非晶领域, 从而做出卓越的工作, 并推动了领域的发展。非晶研究贵在坚持!

B. 非晶研究领域重要的 50 个科学问题

非晶物理和材料的科学研究历史相对很短, 这个领域面临要解决的问题和争议很多, 是一个充满生机和机会的领域。目前, 非晶合金材料和物理研究和应用发展都进入一个关键的阶段, 其进一步发展迫切需要梳理下一步研究和发展的思路, 凝炼非晶物理和材料中的重要和关键的科学问题和技术难题。下面试图总结、归纳非晶合金物理、材料及应用方面今后发展面临的 50 个问题, 希望能起到参考和抛砖引玉的作用。非晶的基本科学问题可大致分成四大类:

首先是非晶本质和玻璃转变问题, 具体包括:

(1) 玻璃转变问题可以列为非晶领域科学问题之首。因为它是凝聚态物理基本物理问题之一, 也是自然界中长期悬而未决的疑难。Science 杂志曾多次将这一问题列为人类未来面临的最重要的科学问题之一^[30,31,43], 并在 1995 年为非晶研究出过专辑^[492]。Science 杂志 125 周年专刊将玻璃转变问题列为与器官生长和宇宙膨胀等问题并列的 125 个世纪重要科学难题^[493]。玻璃转变问题涉及的物理现象本身十分简单、但非常惊人: 非晶从熔体经过快速凝固, 当液体过冷至其熔点 T_m 的 2/3 时其原有热力学和动

力学行为将发生巨大变化, 得到结构和液态类似、但具有固体特征的非晶态。这一过程中现有实验检测手段从未发现可观察的明显结构变化, 但在大约 100 度的狭窄温度范围内, 其弛豫时间却极为悬殊, 从皮秒的过冷液体变化到大于 100 秒的非晶态, 即时间上存在 14~15 个量级的跨尺度。以至由于结构弛豫缓慢而造成液体在温度 T_g 以下偏离热力学亚稳的平衡态, 形成非平衡的非晶固态。玻璃转变温度 T_g 一般定义为粘滞系数 $\eta(T_g) \equiv 10^{12} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 或者弛豫时间 $\tau > 100 \text{ s}$ 对应的温度点。这种仅仅由于温度降低 30%, 某种物性就发生 15 个数量级的变化是极为惊人的物理现象。经典理论无法解释这一极为反常的动力学现象。如何解释液体这一极为异常的动力学特征, 能否建立普适、自洽和全面地描述玻璃转变的理论模型是目前凝聚态物理面对的最重要的严峻挑战之一, 也是研究非晶本质最为核心的科学问题。

理论上, 形成非晶态被认为是所有液体的一个基本属性, 一旦冷却过程中液体的晶化被抑制, 非晶必然会形成, 否则将会违反热力学第三定律。但是, 玻璃转变的本质和机制问题人们还知之甚少。即液体是如何凝聚成结构无序, 能量上亚稳的玻璃态的仍是未解之谜; 在过去的 50 多年中玻璃转变一直是统计物理、理论物理、非线性数学、材料科学的重要研究方向。人们尝试提出了大量的理论来解释这一现象, 迄今为止还没有一个基础的理论, 相比之下, 连续相变的唯象理论由朗道在半个世纪前给出, 相变初始和最终的平衡态以及某些中间态可由热力学计算得到。由于本身的复杂性和粒子太小、动力学过程太快、单原子在三维物体内无法被观测, 从而导致玻璃转变基本微观物理过程和本质机理至今仍然不清楚, 其动力学过程则难以预测。从实验技术的角度, 这一问题的探索受制于现有的结构和动力学实验技术很难同时实现高的时间(皮秒)和空间(1~2埃尺度)分辨。

(2) 过冷液体的特征? 易流动性与均匀性是人们所熟知的液体典型特征。虽然液体在熔点 T_m 以下进入过冷液态区, 但从热力学角度来讲它似乎与普通液体并没有本质的区别, 因为如果冷却过程中晶化没有发生, 液体通过 T_m 点没有任何变化的迹象。然而, 过冷液体的动力学特征与正常液体极为不同。如何描述液体粘滞系数随温度的变化? 特别是如何描述粘滞系数在 T_g 附近的急剧变化(slow down)过程? 为什么粒子在微微秒时间上测量的振动位移均方在 T_g 处发生突变, 而此处的 α 弛豫时间大约为 100 秒? 玻璃转变虽是过冷液体向玻璃转变过程中的一个必经步骤, 它

不能描述 T_g 附近的过冷液体特征。研究发现过冷液体粘度内流动激活能 ΔE 随温度降低而增大, 并且该现象是普适的, 被认为是液体动力学的主要特征之一, 成为了液体动力学机理研究关键点之一。但是, 为什么液体的激活能 ΔE 随温度而变化, 是受什么物理因素控制的? 现有关于粘滞系数的经验公式如 Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) 公式的物理意义也不清楚, 任何液体动力学理论都必须解释 VFT 方程。

(3) 易流动性随着过冷液体温度的降低在 T_g 附近很快消失了, 那么液体的均匀性是否在 T_g 附近的过冷液体里也消失了呢? 在非晶形成液体随温度变化过程中是否发生结构变化? 结构是如何变化的? 液体随温度下降的过程中是否存在非均匀尺度的变化? 液体“strong”和“fragile”物理上区别是什么? 如何有效地揭示动力学和结构的非均匀性是非晶研究面对的巨大挑战。

(4) T_g 附近的过冷液体是否具有涨落特征? 涨落尺度有多大? 它随温度是怎样变化的? 是否与隐藏的临界相变点有关? 涨落发生的结构基础是什么, 应该用那些序参量来描述? 涨落特征与动力学与热力学参量有何关系^[494]?

(5) Adam-Gibbs 模型指出, 若非均匀性存在, 过冷液体在冷却过程中协同运动的畴结构的增大与构型熵的减少有直接关系, 而构型熵又与结构弛豫时间有着紧密联系, 能够解释玻璃转变异常的 15 个数量级的动力学变化特征。Adam-Gibbs 模型中预言的畴结构是否存在? 畴结构的尺寸? 与温度变化的关系? 从实验角度研究这些问题非常困难, 因为标定结构非均匀性的序参量不是我们用衍射实验容易识别的局域密度和对相关函数 (Pair correlation function), 而是具有方向性的复杂相关函数。

(6) 在非晶形成液体随温度变化过程中是否发生液体到液体的多形转变? 如何有效探测这类多形相变? 这类相变是否伴随序参量的变化? 如何找到合适的序参量来描述这类相变? 这种液体到液体的多形转变是如何影响体系弛豫、动力学、非晶形成能力的?

(7) 热力学是认识物质世界的一个主要思想之一, 而统计物理将宏观物质的热力学行为与其内在的微观基本运动有机的结合起来, 赋予了热力学强大的认知能力。热力学已能够完善描述物质的三种基本存在形态中的气态和固态(主要指晶态)物质, 但是对于液态和非晶态的热力学行为的认识还非常有限。热力学行为是非晶态体系宏观基本特性之一。如何精确描述非平衡非晶态体系热力学行为, 建立非晶和液体比热

的理论模型, 认识过冷液体比热模型以及组成单元的运动与能量和熵的关联性, 建立非晶体系热力学的范式, 如何确立非晶热力学和动力学基本特征对应的时空尺度上结构特征, 非晶热力学基本特性与结构和动力学的关联性是非晶物理中最重要的问题之一。

(8) 液体特别是深过冷液体的未知和奇异性在于其动力学所的基本特征与其不均匀性存在密切关联。过冷液体动力学不均匀性主要表现在结构弛豫的时间函数是非指数的, 经验上符合 Kohlrausch-Williams-Watts 公式。为什么非晶弛豫时间远远偏离线性规律, 是扩展指数形式? 非指数弛豫规律和微观动力学不均匀性的关系? 非晶形成液体中动力学非均匀性产生的原因, 动力学非均匀性与结构、弛豫的关系, 液体动力学不均匀的物理本质等问题的解决是建立非晶态物理基本理论框架的必要条件。

(9) 为什么非晶形成液体存在多种弛豫模式^[97]? 多种弛豫模式反映了过冷液体的什么本征特性? 非晶形成液体中 2 个最基本弛豫: α -和 β -弛豫的本质及结构起源? α -和 β -弛豫的关系? 这 2 个最基本弛豫的物理本质的异同? 非晶体系多尺度弛豫的动力学基本特征对认识非晶本质及稳定性十分重要。

(10) α -和 β -弛豫在 T_c 温度点分裂的物理机制? 弛豫分裂现象是否普适? 如何描述这个现象? T_c 和 T_g 的关系? T_c 和 T_g 的物理本质?

(11) β -弛豫的物理机制? 结构起源和模型(如 string 模型)? β -弛豫与结构非均匀性、力学性质、扩散、非晶本征特性等的关系? 和 β -弛豫有关的问题是是非晶领域长期争议的焦点之一。

(12) 非晶及非晶形成液体中的扩散行为、特征和机理以及与弛豫、非晶形成能力、粘滞系数等的关系? 液体随温度降低, 趋向 T_g 点的过程中扩散机制发生变化(如 Stokes-Einstein 公式不再使用)的物理机制? 液体和非晶扩散信息能反映液体结构和动力学的变化, 能为理解非晶本质提供重要信息。

(13) 在 T_g 以下, α -弛豫已经被冻结, 这时非晶合金中的主要弛豫机制是什么? 这时弛豫的结构原因? 与非晶结构、非晶形成历史的关系?

(14) 液体过冷过程中熵要降低, 但是液体不能无限过冷, 否则将出现熵危机(出现液体熵小于或等于晶体的熵, 甚至出现负熵)。熵危机在物理上说明、意味什么? 熵危机在其它玻璃转变类型(如自旋玻璃)中是不是普适的?

(15) 是否存在理想非晶态? 是否存在热力学上

的理想玻璃转变温度 T_K (Kauzmann 转变温度) 或者 T_0 (动力学理想玻璃转变温度)? 理想非晶的主要特征和性能? 能否合成出理想非晶态?

(16) 波色峰被认为是无序非晶体系的一个基本特征, 但其本质仍是一个谜。非晶体系中低频振动模式(软模)的时空演化、波色峰的起源、波色峰的结构起源一直是非晶物理领域的热门问题; 波色峰和液体的脆性系数有关联吗? 如果有关联, 其物理机制是什么?

(17) 温度、密度、应力导致玻璃转变现象的异同? 玻璃转变和 Jamming 的关系? 它们的物理本质是一样的吗? 能否建立统一、普适的玻璃转变和 Jamming 的相图?

(18) 非晶的本质是液态还是固态? 非晶中流动是相对的, 和观察时间有关。时间的作用和影响? 如何在研究非晶本质、性质是考虑时间的效应?

第二大类问题是和非晶结构有关的问题。现有非晶结构研究深受晶体固体物理的影响, 但是非晶的结构复杂、动态, 跨尺度, 对其描述需要全新的概念、方法和思路。如何突破传统晶体材料研究结构的思路和方法, 提出新的描述结构特征的概念和方法(如从粒子相互作用的角度来描述非晶结构)是非晶研究的挑战。非晶结构问题包括:

(19) 如何表征非晶的无序结构特征是非晶物理和材料领域的核心问题之一。非晶和液体微观结构的基本特征是多样性、复杂性和不确定性共存。多样性表现在至少存在几大类非晶微观结构如无序网状结构、链状结构和密堆拓扑无序结构等, 且由此可衍生出纷繁复杂而无法确定微观结构。液体微观结构的不确定性在于同种体系不同状态下微观结构是不同的, 且在空间上随时间变化。如何确立这种微观结构时空演化基本特征对认识结构很重要, 但是目前还没有能同时高精度分辨时空的实验手段。关于非晶的结构有很多模型, 但是还没有一个比较准确的模型能够表征非晶这种无序结构的特征, 甚至还没有找到一个比较好的方法来描述出非晶的长程无序性和短程有序性。目前, 对于不同价键的非晶物质, 有不同的模型, 如, 适用于共价键玻璃的连续无规网络模型, 适用于非晶合金的团簇密堆模型, 适用于非晶有机高分子的无规线团模型等。

(20) 非晶宏观性能和形成能力与原子尺度结构关系。非晶宏观性能与原子尺度结构关系跨很大的尺度, 表征与建立非晶结构与性能、非晶形成能力的相关性从基本理论到实验手段上都极其困难。

(21) 非晶体系微观结构包括短程序和中程序的表征和模型化,非晶结构模型化中如何包括时间演化因素?除了空间上的无序复杂性,非晶体系结构还随时间演化。短程序和中程序随时间的演化特征及超高时空分辨、非晶局域结构、短程序、中程序随外场(应力和温度场)的演化规律?因为现代微观结构分析和表征手段对非晶结构的分析能力非常有限,很难同时实现超高时间(皮秒)和空间(1~2埃)分辨。超快X射线衍射及自由电子激光技术能够提供足够高的时间分辨,但是长程无序的平均结构信息很难反映出局域原子结构特征和动力学行为。电子显微镜技术提供了相当高的空间分辨率来探测局域原子结构,但不具备足够高的时间分辨以捕获局域结构动力学特征。

(22) 理论研究证明非晶和晶体、液晶、液体等凝聚态物质有共同的短程有序的构建单元,即非晶短程序和晶体原胞类似,短程序是如何排列、构建成非晶长程无序结构的?这是理解非晶结构、非晶形成、结构和性能关系、动力学特征的关键之一,也是非晶结构研究的难点之一。

(23) 非晶从宏观上看各向同性且均匀。直觉上很容易认为非晶的结构是连续均匀的,这主要根源于早期提出的一些微观结构模型。随着研究的深入和结构分析实验手段的不断改进,人们发现非晶的结构在纳米尺度上并不是均匀的,即有些区域表现出类似液体的性质(liquid-like),而有些区域则表现出固体的性质(solid-like),其不均匀的尺度大约在1~10 nm的级别。非晶结构在微、纳米尺度是否均匀?这种不均匀是否是非晶结构的本征特性?非晶体系在不同时空尺度上结构特征及演化规律?如何表征?

(24) 非晶结构不均匀性和动力学不均匀的联系?结构不均匀性和液体结构、弛豫,原子流变、扩散等系统内部运动关系?结构不均匀性和流变单元,非晶形变、宏观塑性的关联性?

(25) 非晶的电子结构特征及表征?玻璃转变过程中电子结构的变化?电子结构特征和性能的关系?

第三类是非晶物质的失稳问题。非晶合金是一类长程无序、亚稳的物质状态。非晶材料在一定外场条件下,会发生失稳现象,包括局域的、宏观上不易察觉的原子尺度的非弹性形变,形变、老化,也包括大尺度、灾难性的整体失稳现象,如屈服、断裂等。非晶固体的失稳是一种类似临界现象的复杂物理过程,和非晶体系的结构,动力学和热力学密切相关,也和地质灾害、一些工程安全在物理本质上类似。一般从结构、动力学和热力学等不同的角度来研究非晶的失

稳问题。能否找到影响非晶失稳的局域或整体结构特征一直是非晶体系研究中的一个核心难题。从动力学的角度来看,非晶中不同区域的动力学有很大的差异,这种动力学不均匀性影响非晶在外场下的响应机制还不清楚。从热力学的角度来看,非晶失稳就是系统在外场的驱动下克服势垒的过程。非晶体系的失稳具有不同的时空尺度,而宏观的失稳都是从微观的局域失稳聚集和发展而成。从局域失稳发展成为宏观失稳的过程是认识非晶失稳的关键问题。目前微观尺度上局域化的形变在实验上还无法直接观察,由局域至宏观的失稳过程更不清楚。非晶失稳问题包括:

(26) 非晶的形变机制、物理模型问题是非晶研究的核心问题之一。即结构无序非晶体系是如何耗散外加能量而发生形变的?外场下非晶如何从局域失稳发展成宏观失稳的过程,能量(弹性能)耗散机制以及是否存在描述该过程的序参量?非晶体系在应力作用下的能量耗散和失稳的物理本质?

(27) 非晶合金中是否存在类似晶体中位错一样的形变单元?如何表征、定义非晶中类似液体的形变单元?形变单元的分布、激活能、结构起源、尺寸?形变单元和非晶结构、弛豫的关系?局域的形变单元是如何演化成大尺度的剪切带的?

(28) 非晶中局域振动模(软模)形成的结构根源?软模、玻色峰和形变单元、非晶流变行为的关系?软模与非晶形变的关系?如何实现对非晶形变单元和软模的分布控制和调节,设计非晶体系的力学性质?

(29) 非晶态物质形变时剪切带的形成机制?剪切带的形成和什么物理因素(温度、密度变化)有关?剪切带和非晶形变、断裂的关系?剪切带的扩展方式、控制和临界失稳动力学行为特征?

(30) 非晶中形变和玻璃转变的关系?如何建立统一的流变模型来统一描述非晶合金中的玻璃转变、弛豫、形变、屈服及流变现象?

(31) 非晶强度的物理本质?晶体强度物理本质的研究导致了晶体缺陷概念的提出和位错等缺陷的发现,对晶体材料结构、塑性、材料探索和设计起到至关重要的作用。非晶的强度、原子尺度结构弹性行为与短程序畴、中程有序畴和流变单元的关系研究是认识非晶结构、形变、塑性、非晶力学性能设计的重要途径。

(32) 非晶固体模量的结构起源?弹性模量是固体的本征特性,反映了物质键合及结构特征。非晶的弹性模量是理解非晶本质的重要物理参量,它和非晶其

它物理、力学性质密切关联,特别是泊松比和韧性\塑性关联,在探索非晶新材料、改进非晶合金性能中起到重要作用。但是这些关联的物理本质,非晶模量的结构起源、模量软化行为以及玻璃转变时的模量硬化、软化行为的物理本质、模量遗传性等行为的机制等问题仍不清楚。

(33) 非晶物质的失稳行为、规律? 非晶体系的失稳包括微观失稳和宏观失稳,宏观失稳是由微观失稳积累和发展到一定程度后发生的类似临界现象的物理过程,其中主要的问题包括: 非晶体系局域失稳的表征,包括振动模式,结构,热力学和动力学特征; 外场下从局域失稳发展成宏观失稳的过程和规律,能量耗散机制以及是否存在描述该过程的序参量; 非晶体系的结构和粒子间相互作用对宏观失稳的影响,特别是对宏观失稳的临界性质的影响,这是利用非晶失稳理论指导实践的关键。

(34) 非晶物质的屈服和断裂过程是其宏观失稳行为。核心的科学问题包括屈服的机制、断裂的机制(非晶是塑性还是脆性断裂),寻找非晶固体断裂发生前结构,裂纹前端塑性区特征及与材料力学性能的关系,振动模式,力学响应的征兆,统一的非晶屈服准则的建立。非晶固体的蠕变、疲劳损伤行为以及它们机制和控制。

(35) 非晶合金丰富多彩、不同尺度和形态的断面形貌的形成机制? 断面形貌和断裂、结构、形变机制、非晶力学性能的关系?

(36) 非晶从平衡态到亚稳平衡态缓慢转变导致的老化、失效规律及描述? 失效效应是如何影响非晶材料物理、力学性能的? 如何预测和控制非晶材料性能随时间的演化? 非晶材料在不同服役条件下(高压、温度、辐照、温度交变、腐蚀等环境下)的服役行为和失效机理? 这些问题对于认识非晶稳定性、老化机制和应用十分重要。如何制备超稳定的非晶材料?

(37) 如何提高非晶的塑性? 能否设计、探索出具有拉伸塑性的非晶合金或非晶固体? 从材料角度来说,研制出具有拉伸塑性的非晶合金材料是该领域的“圣杯”。

(38) 非晶塑性和脆性的辩证关系? 非晶的塑性和脆性是辩证的、相对的,决定于温度、应变率、粒子流变的尺度(局域或扩展)、时间以及结构的均匀性等因素。非晶的塑性和脆性的相对性、辩证关系和非晶本质的关系? 图 265 尝试利用中国古代的八卦图来示意非晶中脆性和塑性之间的辩证关系。通常的液态可以看成是脆的,随着温度的降低,熔体中粒



图 265. (上) 用中国古代的八卦图来示意非晶中脆性和塑性之间的辩证关系; (下) 用 Ce 基非晶金属塑料在开水中超塑性成型制备的八极图

子会关联在一起,过冷液体在结构和动力学上会越来越不均匀,塑性逐渐增加,在 T_g 附近,过冷液体表现出超塑性; 在非晶态固体在接近 T_g 温度也表现出塑性,在室温 RT 附近非晶一般表现出脆性; 当非晶中流变单元越来越少,非晶接近理想非晶态,会表现出和液态类似理想的脆性。即塑性强时,脆性弱; 当达到超塑性时,体系就开始向脆性转化; 达到极脆的理想脆性时,又开始向塑性转化。所以说,塑性和脆性的关系和八卦图所示的周期性轮回、互补图类似。其实 Maxwell 早就指出固体和液体的相对性,他认为在足够短的时间内任何液体都是弹性而且其行为表现得如固体一样,并提出液体和固体的行为的关联公式 [见公式 (25)]。

古埃及和古希腊神话中的巨蟒-沃洛波罗斯 (Ouroboros), 咬着自己的尾巴, 象征着轮回和重生, 即开始也是结束。把弱、强、电磁相互作用统一起来的物理学家格拉肖 1982 年绘制了一幅吞食自己尾巴的巨蛇图, 生动形象地描述了科学世界与大统一理论。塑性和脆性的、流变、固体和液体的辩证关系也可用类似的图来示意。图 266 也用吞食自己尾巴的巨

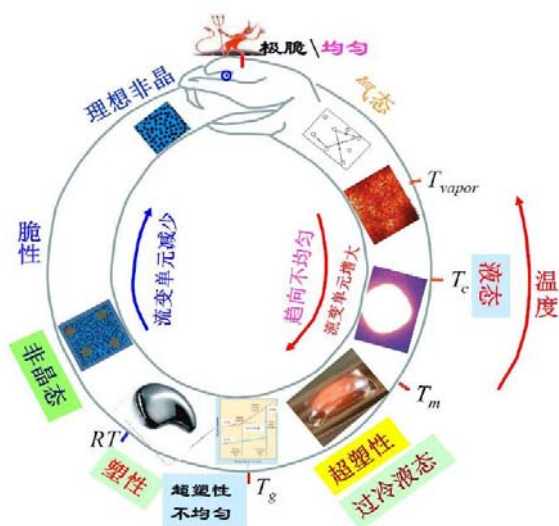


图 266. 用吞食自己尾巴的巨蛇图形象地描述塑性和脆性、流变、固体和液体的辩证关系

蛇图形象地描述非晶中脆性和塑性、流变、非晶固态和液态之间的辩证关系；当达到超塑性时，体系就开始向脆性转化；达到极脆的理想脆性时，又开始向塑性转化，极脆意味着超塑。塑性和脆性的关系可以轮回转换。

第四是非晶形成能力、形成机制、非晶成分设计、制备方法、技术和工艺方面的问题，主要包括：

(39) 形成能力是非晶材料特有的问题，决定非晶形成能力的物理因素有哪些？非晶形成能力是否可以预测和设计？如何从原子结构、热力学及动力学层次上建立通用的可量化的非晶形成能力的判据；如何准确确定非晶合金体系的最佳形成成分区间，建立非晶合金成分和性能的设计方法？合金非晶形成能力和合金复杂性、混合熵、原子相互作用的关系？如何通过控制体系粒子间的相互作用来控制合金液体的性质（脆度），以提高非晶形成能力？

(40) 如何转变非晶新材料研究模式，建立高通量集成非晶材料设计计算体系，代替长时耗费的经验研究模式？建立强大的建模和有效算法并与建立材料设计数据库、革新数据集相结合，实现非晶材料行为模型化、数值化和可调控化，可能是非晶材料设计、研制以及应用的发展方向之一。

(41) 晶核的形核和长大与非晶形成能力关系？形核和长大的热力学、动力学以及与熔体结构及性质、外部环境和条件的关系，形核和长大的机理及控制，是认识非晶形成能力的主要途径。

(42) 微量掺杂对非晶材料，特别是非晶合金的形

成能力、力学、物理性能有巨大调控作用，但是微量掺杂这种调控作用的物理机制仍不清楚。认识微量元素对非晶形成体系结构、动力学的影响规律、建立探索非晶材料及其改性的高效微量掺杂、微合金化方法是非晶材料领域的重要课题。

(43) 能否找到具有超大非晶形成能力的非晶合金新体系 [形成能力类似氧化物、硅化物玻璃的 giant metallic glasses (GMG)]？如何在某些常用金属体系如 Al, Fe 基块体非晶合金材料取得突破，获得具有优异非晶形成能力、便宜、应用潜力大的 Al、Fe、Cu、Ti 和 Mg 基大块非晶非晶体系？在探索超高非晶形成能力（非晶尺寸在简易条件下能超过 20 mm）Al-, Fe-, Mg-, Ti-, Cu-等合金体系及方法方面的突破，将完全改变非晶合金材料领域的状况。

(44) 是否存在室温稳定的单质金属非晶？能否制备出稳定的单质金属非晶？如果能获得稳定的单质金属非晶，它将是研究非晶结构、形成能力、玻璃转变、形变等非晶中基本问题最理想的模型体系，将加深和证实人们对非晶本质的理解。

(45) 研制出具有特殊功能特性的非晶合金材料（比如类似具有信息储存功能特性的非晶 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 材料）。这也是提高非晶领域影响、促进非晶合金应用的重要途径。如何调控非晶合金的电子结构，使之表现出多方面的优异物理和力学性能？

(46) 探索全新制备非晶合金的方法和工艺（如能否将激光 3D 打印方法应用到制备大块非晶合金等）。至少在非晶合金领域，几次研究高潮都是全新制备非晶合金的方法引起的。

(47) 与非晶材料复合化相关的界面匹配、工艺和方法等问题仍然是材料难题；非晶复合其它材料可以克服非晶本身的缺陷、实现新的结构和功能特性，扩大非晶合金应用范围。

(48) 非晶材料成分和物性关系的研究和控制问题。当连续改变非晶材料的化学组分和成分时，其密度、相变温度、电导率、力学、物理和化学性能等随之连续变化，这样可实现连续的物性控制。这是非晶材料不同于晶体化合物的特性和优势。

(49) 决定非晶合金过冷液态的稳定性或过冷液相区的温度窗口和时间窗口的物理因素？过冷液相区和非晶形成能力的关系？如何实现过冷液相区范围的调控？这对非晶合金的成型至关重要。非晶合金可以在过冷液相区实现超精密成型，这种非晶器件短流程制



图 267. 目前我们对非晶的研究和认识状况如图中盲人

造、成型方法,特别是非晶合金微纳米尺度成型,需要对熔体粘度、流变性和可加工温度和时间窗口,摩擦、浸润等是影响成型精度的关键因素深入的了解,这一过程还取决于对冷却速度和熔体性质的控制,高冷却速度与气孔等铸造缺陷的控制,这些都需要发展特殊工艺解决。

(50) 大规模非晶合金制备技术、装置和工艺的创新和改进,这是突破非晶合金应用瓶颈的关键之一。

总之,我们对非晶的研究和理解很像是盲人摸象(如图 267 所示)。非晶的基本理论框架仍尚待建立,关于非晶的结构和物理本质研究也深陷纷繁的争论之中;非晶材料的探索研究始终缺乏坚实理论基石,还处在试错阶段,非晶合金的应用还有很多瓶颈问题没有解决,这些问题和难题既是挑战也是机会。

C. 非晶合金材料的研究展望

在过去的半个多世纪,非晶合金材料的研究经历了几次高潮及低谷。块体非晶合金所带来的研究热潮也已持续二十几年了。从目前形势看,块体非晶合金材料的研究已有些进入冬天的感觉。美、日等西方发达国家由于近年来经济不景气,对科研的投入逐年减少,非晶合金材料方面的研究的经费支持也越来越少;从研究团队方面来说,国际上一些重要研究团队的领头人即将退休,面临着非晶研究队伍发展的问题。目前,非晶合金研究文章数目少了,高端论文也少了。一些研究组转入其它课题如高熵合金、高温合金等材料研究。非晶合金的研究似乎又到一个新的转折点。造成这种局面的原因是多方面的。经济上原因是西方国家经济的长期不景气,影响到对基础研究的投入。不仅

非晶合金基础研究,其它领域也受到严重影响。学科自身的原因是非晶合金形成能力低、造成非晶合金制备工艺复杂、成本高、成品率低,稳定性差,块体非晶合金大规模应用这个瓶颈一直没有被突破。非晶合金的应用需要创新和艰难探索,这方面的投入和研究还远远不够。非晶材料和物理学科本身创新点、热点和亮点和其它学科相比也不够多。另外,学科自身的发展也有盛衰周期的交替。实际上,非晶合金的研究发展过程(甚至整过非晶的研究)包括非晶研究的学术意义、应用和研究价值等一直伴随着各种争议。非晶研究也一直没有成为凝聚态物理或者材料学科的主流和热点,这也是伴随非晶合金研究的发展成长起来的剑桥大学 A. L. Greer 教授的看法。需要指出的是,一个领域最具影响力的工作往往是在该领域最低谷的时候产生的,非晶领域也是如此。只要非晶领域不断有人坚持、不断有创新和成果,非晶的研究就会有活力。

非晶材料的发展和制备新方法、实验技术的进步、新型有特性的非晶体系的发现紧密相关。从急冷法制备出非晶条带,到助熔剂方法首先获得大块非晶合金,再到利用化学成分的复杂性提高非晶形成能力、铜模浇注制备出多种块体非晶合金,每一次非晶合金材料的突破都是方法和新体系的发展引起的。另一方面,非晶合金材料难题的解决必须依靠基础研究和材料工艺的有机结合,需要在玻璃转变、玻璃形成能力等基本物理问题认识上取的突破。非晶合金领域科学、技术和应用的更有机、紧密的结合,和不同领域的交叉合作,将大大促进非晶合金领域的发展和深入。非晶合金材料研究下一个高潮的出现一定是新方法、具有特性的新材料、大规模应用的引领。比如具有超高非晶形成能力的 Al-, Fe-, Mg-, Ti-, Cu-等合金体系的获得等,将改变目前非晶合金材料领域的状况。大家都期待非晶合金制备方法和体系发现的新的重大突破!要实现这个非晶梦,需要坚持新材料和新方法的探索。

当今,随着现代计算机技术、软件和算法的突飞猛进的快速发展,科学研究的方式和进程发生了划时代的深刻变化,计算技术在科学领域的广泛应用正在改变着传统科学研究的方式和面貌。计算科学、科学实验和科学理论在并行的推动着近代科学技术的发展。美国总统奥巴马最近提出的“材料基因组计划”的基本理念^[495]就是通过高通量自动流程计算与多层次材料设计,基于高通量计算与实验构建的材料设计数据库及信息数据库,探索物质或材料最底层要素(化学元素及其组合,结构单元及其构建)及其协

同调控物性的机制或规律。目标是为了变革材料研发模式,实现材料按需设计,快速低耗创新发展新材料,预期可能实现颠覆性材料和技术^[495]。”材料基因组计划”的核心就是高通量集成计算与多层次材料设计。作为正在成为兴起的学科,高通量计算集成量子力学、热力学、动力学以及多尺度跨层次模拟计算,同时结合可靠的实验数据以及尽可能多的材料知识积累,建立化学组分、晶体/分子结构、显微组织以及各种物性的数据库。在理论计算和模拟基础上,通过数据挖掘来探寻材料结构和性能之间的关系,为材料设计提供更多的信息,拓宽材料筛选范围,集中筛选目标,减少筛选尝试次数,预期材料性能,缩短性质优化和测试周期,从而加速材料的创新与应用。高通量计算在快速发现新材料、洞察材料物理、揭示材料中的新现象等涉及材料核心问题方面,愈来愈显示出其强大的作用和巨大的潜力^[489~491]。材料计算模拟已经逐渐成为和实验、理论并立的三大科学发现的途径。非晶材料研发模式长期依赖于传统试错法,非晶研究要实行快速、低耗发展的新模式,应该借用、发挥高通量集成计算与多层次材料设计理念,使得非晶材料设计、制备和检测这些耗时的反复试验工作可以在密度泛函理论和高通量材料组合设计基础上通过强有力的计算方法模拟来实现。非晶研究应该和其它材料领域一样,转变研究模式,加速建立强大的建模和有效算法并与建立材料设计数据库、革新数据集群相结合,实现非晶材料行为模型化、数值化和可调控化,建立高通量集成设计计算体系,代替长时耗费的经验研究模式。

在过去的十几年国内非晶合金材料研究和应用都取得了长足的进展。国内学者在块体非晶合金领域做出了重要贡献,发现很多新的非晶合金体系,如物理所提出模量模型和判据,并发现一系列具有功能特性的稀土基块体非晶合金新体系和一系列大塑性非晶合金,这些结果已获得国际同行的认可;清华、浙大在非晶新材料探索方面,北航和金属所在Al基块体非晶合金研制,北科大在具有拉伸塑性的复合材料方面都有很大的进展;金属所、燕山大学在块体非晶合金在高技术领域的应用方面有进展。更重要的是,国内已经形成一支由十多名杰青和二十多个研究组组成的非晶合金研究队伍,这些中青年研究人员和群体的研究水平和实验条件已取得有长足的进步。可以认为非晶合金材料研究目前的困难,非晶应用的瓶颈问题恰恰给中国的非晶合金研究带来了难得的机遇。过去十几年的研究积累及国内蓬勃发展的制造业和较低的产业化门槛值,非晶合金的应用研究、非晶合金材料研究

极有可能在中国取得突破性进展,从而带动由中国引导的另一个非晶合金材料研究高潮的出现。

总之,近几十年里,非晶合金材料已经有越来越多的应用。但是非晶合金研究能否继续有生命力和以怎样的速度发展,将取决于科学界寻找新一代具有激动人心的应用型非晶合金的能力,取决于新体系和新成果的不断涌现、以热塑性等为基础的大规模工业应用技术的发展。非晶合金的大规模实际应用,基础理论研究,新的研究模式、新的实验技术的引入都将是决定非晶合金材料未来发展的重要因素。

D. 非晶物理的研究展望

非晶态物理的研究对象是无序多体相互作用物质体系。根据粒子间相互关联的主导因素,无序多体相互作用物质可分为热体系(体系性能受热影响变化显著)和力体系(体系主要受控于力的因素)。前者包含液体、玻璃和众多的非晶态材料;后者有颗粒、胶体等复杂无序体系。非晶体物质涉及物质的两大状态:固态和液态。液体、玻璃、胶体和颗粒体等无序体系是非晶态物理研究的典型模型体系。

凝聚态物理最初主要研究对象是相对简单的有序晶体,因为人的认识总是从简单到复杂,从低级到高级这样的顺序发展。回顾物理发展史会发现,因统计物理出现,气体研究早在19世纪就已理论化;20世纪量子物理的出现,固态晶体的研究已建立系统的理论框架,固体理论成为现代科学体系的重要组成部分^[496~498];气态和固态晶体基本理论框架的建立对促进科学的发展和社会的进步起到巨大的推动作用。气体和晶体完备的理论体系的建立是现有物理基本准则成功应用的典范,是进一步认知物质世界的动力。随着科学的发展,很自然地,人们的目光开始面向非晶态、软物质这样一些复杂体系。非晶等复杂体系正逐渐成为很多实验室关注的中心。这是因为相对于有序晶态体系,非晶物质分布更为广泛,在高科技和军事领域发挥着重要作用。非晶无序体系还与生命存在、人类活动、社会运作和自然变化息息相关。非晶态物质的研究对于全面认识凝聚态物质、完善现有理论体系非常重要。二十一世纪凝聚态物质的研究更大的挑战应该是建立对非晶物质体系的探索和认知基础之上。同时,非晶体系研究在应用方面是以新材料发展和创新、工程安全性评估以及自然灾害预测等等重大需求为背景的。另外,生物是最复杂的物质体系,而生物体就是主要由液态和非晶物质所组成。从这个意

义上来说, 研究非晶固体和液体是迈向更复杂和广阔生物世界的起步, 将推动对复杂系统的深入认识。

对于非晶这样的复杂体系中的重要问题、悖论、挑战, 实际上不可能单独、孤立地考虑、研究, 因为这些问题有紧密的联系, 必须对整个非晶系统进行研究, 即使这样研究很粗糙也是必要的。比如液体与非晶本质的研究已证明是密不可分^[499]。因为不对复杂系统各部分做紧密联系的研究, 就不可能对非晶整体有正确的思想和理解。所以不同非晶体系交叉、融合研究, 不同学科的参与, 对建立完整的非晶体系理论非常重要。

液体与非晶本质是非晶物理探索和研究的难点和热点, 是非晶体系基本理论框架建立的主要依据和对象。非晶态物质的结构不同于气体, 气体的组成粒子间不存相互作用, 无须考虑粒子大小和结构; 也不同于存在强相互作用的晶体, 晶体中每个组成粒子方位都能明确(位于一个点阵中)。在非晶中, 有着强相互作用粒子位置很难明确, 其微观结构的基本特征是多样性、不确定性和空间上的无序复杂性共存, 此外, 非晶结构还随时间演化。目前还没有完备、有效的描述无序结构的理论、方法和实验仪器。确立非晶微观结构时空演化基本特征是认识非晶本质, 建立非晶动力学和热力学行为理论的重要依据和基础。但是, 目前对非晶和液体结构的研究始终没有突破传统晶体材料研究结构的概念、思路和方法, 没有能够提出新的描述结构特征的概念和方法(如从粒子相互作用的角度来描述非晶结构)。现有结构模型仍存在如下严重缺陷: (1) 非晶中的组成粒子, 物理上无法等同于简单球体; (2) 钢球模型严重阻碍了对非晶中组成粒子基本运动的认识, 因为该模型中只能存在振动模式; (3) 没有考虑动力学、时间效应和时空关联性; (4) 目前的结构模型始终无法对非晶基本热力学参量(比热和熵)和动力学行为给予定量描述。现有非晶结构模型没能提供深入认识非晶本质的有力支持。所以, 非晶结构时空关联性研究是今后非晶物理的重点之一。

非晶动力学研究热点大致分为两类。其一是非晶形成液体粘度随温度变化规律和机理的研究, 被视为动力学的主要特征和动力学机理研究关键点之一。目前面临的最为主要困难和困惑是非晶中不存在类似气体和固态晶体的理想模型。现有理论模型几乎都是唯像, 且纷繁杂乱, 无法统一, 甚至相互矛盾。实验上, 恰恰相反, 大量研究结果已表明动力学基本行为具有普适性^[16], 如何从复杂的非晶体系动力学行为进一步发掘其普遍规律的物理内涵, 并与结构和热力

学行为联系起来是今后一段时间研究的一个热点和重点^[500]。

非晶热力学特性是有效描述非晶材料物理特性的重要基础, 但非平衡非晶体系的热力学理论建立和完善仍存在巨大困难。如非晶固体比热在 10 K 左右存在比热反常峰^[501], 经典固体振动模型无法解释这种现象; 过冷液体的比热非常复杂^[502], 目前还没有普遍接受的比热模型^[503]; 由于过冷液体的比热总是高于晶体的比热, 由此, 将得出液体的熵在某一温度以下将低于晶体的推论, 形成理论上的熵危机^[95]。不完美的非晶热力学理论致使非晶材料科学仍处于经验累积阶段, 对非晶材料探索无法提供有效的理论指导。非晶热力学与其结构和动力学密切相关, 但其关系很不清楚。非晶热力学理论的建立将有效促进结构特征和动力学行为本质的理解, 对非晶和液体比热、熵等的研究或许是认识非晶本质的突破口之一, 是非晶物理研究的一个重要方向。

作为一个基本的物理问题, 一种类似临界现象的复杂物理过程, 失稳研究是今后非晶物理研究的重点之一, 因为非晶体系的稳定性是其应用的基础^[504]。材料的失稳研究重点主要涉及的是非晶在应力场中的断裂或破坏行为。广义上说来, 非晶态体系失稳是自然界中一个普遍存在, 如地震、山崩和泥石流等自然灾害, 以及塌方、颗粒物质阻塞等。块体非晶合金的出现, 为无序态物质提供了研究失稳机理的理想模型体系。非晶合金失稳研究近年来有了新的发展和突破。从剪切带到微观裂纹的形成直至宏裂纹扩展的研究获得了极其丰硕的科研成果, 有望在此基础上建立一个统一非晶体系失稳机制。不同类型非晶体系的失稳对比研究将进一步深化非晶态体系失稳基本规律和特征的认识。非晶失稳机制研究的突破不仅有助于指导新型强韧非晶材料的设计^[505], 也有助于对常见自然灾害认知和防御^[506]。

近二十年来, 均匀微米大小的胶体粒子为研究非晶中基本问题提供了一个良好的实验平台。通过光学显微镜可以直接观察胶体粒子组成的非晶体的表面和内部, 研究非晶形成、玻璃转变、弛豫和输运、长大和形变在最初小尺度上的成核过程, 并用图像处理得到单个粒子的运动轨迹, 可为复杂的非晶研究提供了丰富的微观信息(见图 268)^[507]。

已有的非晶态物理研究已为进一步探索研究非晶态体系、为最终建立基本理论框架积累了大量丰富经验和基础。今后要发展的非晶态体系基本理论框架包括: 明确非晶体系的微观结构特征, 实现时间作为微

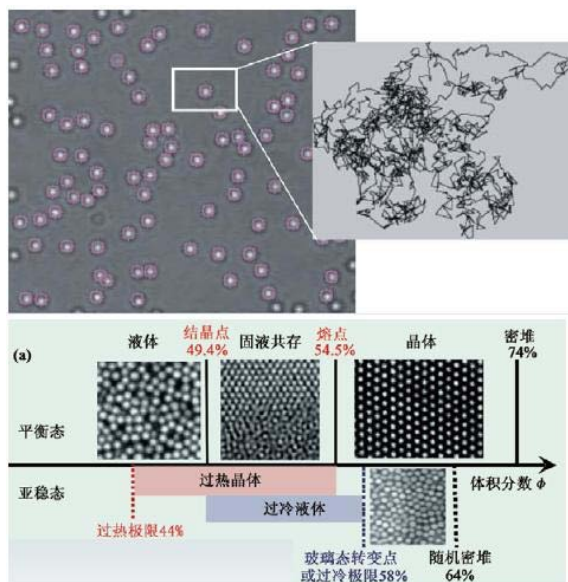


图 268. (上) 微米级胶体小球在水中的布朗运动。右图是实验得到的小球1分钟内的布朗运动轨迹。(下): 胶体形成晶体或非晶的过程^[507]

观结构表征的一个坐标, 实现结构时空演化与动力学和热力学行为关联; 建立非晶的热力学行为定量描述范式; 确立非晶结构弛豫的微观机理, 将整个液态区域(正常和过冷)结构弛豫行为纳入一个统一的定量描述范式, 建立和微观运动相关的弛豫模型和完整的非晶动力学理论; 建立非晶物质形变耗散机制, 明确非晶从宏观尺度至原子尺度的变形机制的物理图像, 阐明影响非晶变形规律。总之, 尽管非晶本质仍是一个未解决的问题, 其研究方法、结果和手段已对科学、生物、材料以及其它领域产生重要影响。围绕非晶本质研究、新型非晶材料研发将产生了众多丰硕的成果。

E. 后记

非晶的研究是人类探索自然的小片段。英国科学史学家丹皮尔曾用一首诗描述人类探索、理解自然的历程^[508]:

图案在远方幽灵般闪光
 它的影像变幻不已
 但没人能揭示哪怕是其碎片的底细
 更不知晓其字谜的意义

 大自然在微笑
 但却小心珍藏着她内心的秘密



图 269. 漫画我们对非晶理解的肤浅, 甚至可笑

依然在时刻保护着

她那猜不透的斯芬克斯之谜

我们常常感叹非晶太复杂, 但是有用的材料往往都是复杂的; 我们觉得非晶太深奥, 那是因为我们对于非晶了解的太肤浅, 甚至可笑(见图 269)。非晶研究正面临困难, 很多没有解决的问题很难突破。根据库恩关于科学突破的经典分析, 自然科学的学科专业只有处于危机状态时才会产生突破和范式转换 (paradigm shift)^[509]。例如, 19 世纪末期物理学大厦上空漂浮着两朵‘乌云’: 迈克尔逊-莫雷试验结果和黑体辐射的紫外灾难。正是为了解决上述两个问题, 物理学发生了一场深刻的革命, 导致了相对论和量子力学的诞生。目前, 非晶物理核心科学问题还没有足够多的积累和异常, 只有显现出了“危机”迹象或积累了很多不能解释的发现, 才可能会开启一扇重大范式转换的大门。所以, 应该有挑战这些复杂性的愿望和勇气。

非晶研究并没走到尽头, 而是处在研究初期。爱因斯坦说: “科学是一种认识的冒险。”重大的科研成果不是突然产生的, 其背后必然隐含着巨大的付出和坚持。非晶的科学研究不是短暂的冲刺, 而更应该是一场漫长的马拉松。相信非晶领域的突破一定属于那些对非晶研究有耐心、有信心、有兴趣的人。从事非晶研究的人还应该寻求真理比真理本身更有价值的心态。

非晶合金材料研究非常有趣, 也有意义。合金冶炼是最古老、最具人间烟火的专业之一, 与我们的生活息息相关。家就是有炉火的地方^[510]! 非晶合金的

制备和成型是现代冶金技术, 非晶合金是现代先进金属材料, 非晶合金的研究和材料的探索, 可促进这个古老的技术和材料现代化, 将其提升到新的高度, 并更好的为人类服务。

一位物理学家说过, 如果你能把物理学到最薄处, 用一页纸就可写出物理学的精华。非晶物理研究近年来产生的大量细节和观点是盲人摸象式研究的结果。面对这些纷繁和争论, 往往让人莫衷一是。科学上知识的大综合是时常进行的。根据科学发展的历史规律可推知, 相信非晶将来一定也会有一次综合。在这样的综合中, 就像字谜画中的各个方块突然配合起来了, 一切可能都引刃而解。很多复杂的现象可能会归入到某一个包罗万象的、统一的、单一的基本概念和理论中去。这, 可能就是非晶梦!

致 谢

凝聚能够带来很多奇迹。微观粒子的凝聚形成液体、固体和非晶态, 能产生很多奇特的物理、化学性质和现象。人的凝聚同样如此。物理所非晶材料和物理研究团队就是一群对科研有浓厚兴趣、团结向上的科研人员和学生凝聚的群体。十几年来, 该群体的成员团结一致, 在非晶态物理和材料领域不懈耕耘, 本文涉及的一些结果就来自我们这个团队。本文的写作也得益于他们很多帮助和讨论。在此, 本人衷心感谢这个群体以及曾在该群体工作、学习过的每个成员。特别感谢我们研究组的主要工作人员王汝菊, 潘明祥, 白海洋, 赵德乾, 闻平, 丁大伟, 王彬彬。

本文还得益于与国内外很多同行、朋友的合作、交流和讨论。下面这些教授和我们曾经和正在进行研究合作: 吴跃, 陈明伟, 王循理, A. L. Greer, K. Samwer, J. Lewandowski, J. Eckert, T. G. Nieh, C. T. Liu, A. Inoue, T. Egami, J. Perepesko, A. Meyer, J. Dyre, C. H. Shek, Y. Yang, J. Lu, A. Lemaitre, R. Busch, J. Schores, K. L. Ngai, 李茂枝, 魏宇杰等, 在此表示感谢。作者曾有幸能和很多非晶领域前辈如 H. S. Chen, W. L. Johnson, R. Cahn, J. Langer, A. Angell, H. Schober 等讨论, 本文很多想法得益于他们的建议和指教。特别要感谢国家自然科学基金的靳达申和车成卫两位老师, 王文魁老师、董远达老师给予的支持和鼓励。

感谢刘俊明教授邀请和鼓励撰写本文。作者在德国 Hahn Metner 研究所做洪堡学者访问期间, 曾有幸和刘俊明教授共享一个办公室, 共同研究和关注当时

刚刚起步的块体非晶合金的进展。感谢他此后多年给予的很多支持、鼓励和帮助。

感谢国家基金委创新群体和科技部 973 项目 (2010CB731600 和 2007CB613904)、重点基金等项目、中科院和物理所的持续支持。

最后, 请读者和同行谅解本人省略或忽略了非晶材料和物理中这样或那样的问题、内容和成果。非晶材料和物理领域发展如此之快, 它包含如此众多的内容和问题, 最新成果不断涌现, 客观地说, 想要在这篇综述文章中含盖所有的内容几乎是不可能的。这也是非晶材料和物理具有魅力的原因。另外, 特别要强调的是本文很可能带有很多的个人偏见, 很多内容是基于我们自己的工作。受本人学识、水平、眼界及能力所限, 错误、疏忽和不当之处请读者包含、批评和指正。

参考文献

- [1] The program entitled The Physics of Glasses: Relating Metallic Glasses to Molecular, Polymeric and Oxide Glasses in Kavli Institute for Theoretical Physics in Santa Barbara, April 12 - July 9, 2010. <http://www.kitp.ucsb.edu/activities/auto/?id=973> and a conference entitled "Emerging Concepts in Glass Physics" June 21 - 25, 2010 in the Kavli Institute for Theoretical Physics: http://www.kitp.ucsb.edu/activities/dbdetails?acro=glasses_c10
- [2] 干福熹, 丝绸之路上的古代玻璃研究. 上海: 复旦大学出版社, 2011
- [3] 汪卫华, 物理. 2011, **40**: 701
- [4] Liu B X, et al, *Mater Sci. Eng. R*, 2000, **29**: 1
- [5] Wang W H, Dong C, Shek C H. *Mater. Sci. Eng. R*, 2004, **44**: 45
- [6] Greer A L, *Science*, 1995, **267**: 1947
- [7] Klement W, Willens R, Duwez P. *Nature*, 1960, **187**: 869
- [8] Special issue on bulk metallic glasses. *Sci China Ser G-Phys Mech Astron*, 2008, **51**: 337-450
- [9] Langer J. *Phys Today*, 2007, P.8-9
- [10] Torquato S, *Nature*, 2000, **405**: 52
- [11] Donth E. The glass transition: Relaxation dynamics in liquids and disordered material. Berlin: Springer-Verlag, 2001
- [12] Wang W H. *Prog. Mater. Sci.*, 2012, **57**: 487
- [13] Wang W H. *Nature Mater.* 2012, **11**: 275
- [14] Wang W H. *J. Appl. Phys.*, 2011, **110**: 053521
- [15] Falk M L, Langer J S. *Phys. Rev. E*, 1998, **57**: 7192
- [16] Ngai K L, *Relaxation and Diffusion in Complex Systems*, New York: Springer, 2011
- [17] Kohlrausch R. *Pogg. Ann. Phys. Chem.*, 1854, **91**: 179
- [18] Dyre J 的非晶研究中心网址: <http://glass.ruc.dk/>
- [19] Cheng Y Q, Ma E. *Prog. Mater. Sci.*, 2011, **56**(4): 379

- [20] Miracle D B. *Nature Mater.*, 2004, **3**: 697
- [21] Hirata A, Chen M W, Inoue A. *Nature Mater.*, 2011, **10**: 28
- [22] 郭贻诚, 王震西, 非晶态物理学. 北京: 科学出版社, 1984
- [23] 郑兆勃, 非晶固态材料引论. 北京: 科学出版社, 1987
- [24] 惠希东, 陈国良, 块体非晶合金, 北京: 化学工业出版社, 2007
- [25] 张勇, 非晶和高熵合金. 北京: 科学出版社, 2010
- [26] E.L. Bourhis, *Glass: Mechanics and Technology*. Weinheim: WILEY-VCH Inc., 2008
- [27] Chen M W. *Annu. Rev. Mater. Res.*, 2008, **38**: 445
- [28] Turnbull D, Cohen M H. *J. Chem. Phys.*, 1958, **29**: 1049
- [29] Dyre J. *Rev. Mod. Phys.*, 2006, **78**: 953
- [30] Anderson P W. *Science*, 1995, **267**: 1615
- [31] Hodge I. *Phys Today*, 2008, **61**: 15
- [32] Hoffmann H J. *Phys Today*, 2008, **61**: 16
- [33] Liu Y H, Chen M W, Inoue A. *Phys. Rev. Lett.*, 2011, **106**: 125504
- [34] Wagner H, Zhang B, Samwer K. *Nature Mater.*, 2011, **10**: 439
- [35] Tang X-P, Wu Y. *Nature*, 1999, **402**: 160
- [36] Xi X K, Wang W H, Wu Y. *Phys. Rev. Lett.*, 2007, **99**: 095501
- [37] Yuan C C, Xi X K, Wang W H. *Phys. Rev. Lett.*, 2011, **107**: 236403
- [38] Yu H B, Wang Z, Wang W H, Bai H Y. *Phys. Rev. Lett.*, 2012, **108**: 015504
- [39] Yu H B, Wang W H, Bai H Y. *Phys. Rev B*, 2010, **81**: 220201
- [40] Peng H L, Li M Z, Wang W H. *Phys. Rev. Lett.* 2011, **106**: 135503
- [41] Sheng H W, *et al.* *Nature Mater.*, 2007, **6**: 192
- [42] Chang K. *The New York Times.*, 2008, **7**: 29
- [43] Couzin J. *Science*, 2005, **309**: 83
- [44] Zallen R. *The physics of amorphous solids*. A Wiley-interscience Publication. 1983
- [45] Brown L M, Pais A, Pippard S B. *Twentieth Century Physics*. Bristol and Philadelphia: Institute of Physics Publishing, 1995
- [46] Wooten F. *J Non-cryst Sol.*, 1989, **114**: 681
- [47] Johnson W L. *MRS Bull.* 1999, **24**: 42
- [48] Inoue A. *Mater. Trans. JIM*, 1995, **36**: 866
- [49] Li Y, Poon S J, *et al.* *MRS Bull.*, 2007, **32**: 624
- [50] Heide K, Heide G. *Chemie der Erde*, 2011, **71**: 305
- [51] De Gennes PG, Badoz J. *Fragile objects: Soft Matter, Hard Science, and the Thrill of discovery*, Copernicus. New York: Springer-Verlag, 1996. 卢定伟等译. 软物质和硬科学. 长沙: 湖南教育出版社, 2000
- [52] Kramer J. *Annln. Phys.* 1934, **19**: 37
- [53] Brenner A, Couch D E, Williams E K. *J. Res. Natn. Bur. Stand.*, 1950, **44**: 109
- [54] Buckel W, Hilsch R. *Z. Phys.*, 1954, **138**: 109
- [55] Kolomiets B T. *Phys. Status solidi*, 1964, **7**: 359
- [56] Spaepen F, Aziz M. *Nature Mater.*, 2007, **6**: 556
- [57] Cohen M H, Turnbull D. *J. Chem. Phys.*, 1959, **31**: 1164
- [58] Cohen M H, Turnbull D. *J. Chem. Phys.* 1958, **29**: 1049
- [59] Uhlmann D R. *J. Non-Cryst. Solids*, 1977, **25**: 42
- [60] Anderson P W. *Phys. Rev.*, 1958, **109**: 1492
- [61] Mott N F. *Adv. In Phys.*, 1967, **16**: 49
- [62] Cahn R W. *The coming of materials science*. Amsterdam: Pergamon, 2001
- [63] Pond R. *Maddin R. TMS-AIME*, 1969, **245**: 2475
- [64] Chen H S. Miller C E. *Rev. Sci. Instru.*, 1970, **41**: 1237
- [65] Chen I, Mrot J, Tabak M D, *IEEE Trans on Elec. Device*, 1972, **19**: 413
- [66] Turnbull D. *Contem. Phys.*, 1969, **10**: 473
- [67] Johnson W L. *Prog. Mater. Sci.*, 1986, **30**: 81
- [68] Schwarz R B, Johnson W L. *Phys. Rev. Lett.*, 1983, **51**: 415
- [69] Koch C C, Carvin O B, and Scarbrongh J O. *Appl. Phys. Lett.*, 1983, **43**: 1017
- [70] Bai H Y, Michaelsen C, Bormann R. *Phys. Rev. B*, 1997, **56**: 11361
- [71] Moine P and Jaouen C, *J. Alloy and Comps*, 1993, **194**: 373
- [72] Xu G B, Okamoto P R, Rehn L E. *J. Alloy Compd*, 1993, **194**: 401
- [73] Wang W K, Iwasaki H, *J. Mater. Sci.*, 1980, **15**: 2701
- [74] Chen H S, Krause J T, Coleman E. *J. Non-cryst. Solids*, 1975, **18**: 157
- [75] Kui H W, Greer A L, Turnbull D. *Appl. Phys. Lett.*, 1982, **41**: 716
- [76] Inoue A, Zhang T, Masumoto T. *Mater Trans JIM*, 1989, **30**: 965
- [77] Peker A. Johnson W L. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **63**: 2342
- [78] Inoue A. *Acta Mater.*, 2000, **48**: 279
- [79] Zhang B, Zhao D Q, Pan M X, Wang W H. *Phys Rev. Lett.*, 2005, **94**: 205502
- [80] Luo Q, Wang W H. *J Non-cryst Solids*, 2009, **355**: 759
- [81] Tang M B, Zhao D Q, Pan M X, Wang W H. *Chin. Phys. Lett.*, 2004, **21**: 901
- [82] Meng D, Zhao D Q, Ding D W, Wang W H. *J Non-Cryst Solids*, 2011, **357**: 1787
- [83] Zhao K, Zhao D Q, Pan M X, Wang W H. *Scripta Mater.*, 2009, **61**: 1091
- [84] Jiao W, Zhao K, Pan M X, Wang W H. *J Non-cryst Solids*, 2010, **356**: 1867
- [85] Yi J, Bai H Y, Pan M X, Wang W H. *Adv. Eng. Mater.*, 2010, **12**: 1117
- [86] Nishiyama N, Inoue A, *MRS Bull.*, 2007, **32**: 651
- [87] Kumar G, Schroeres J. *Nature*, 2008, **457**: 868
- [88] Das J, Tang M B, Wang W H, Eckert J. *Phys. Rev. Lett.*, 2005, **94**: 205501
- [89] Liu Y H, Wang G, Pan M X, Wang W H, *Science*, 2007, **315**: 1385
- [90] Hofmann D C, Suh J Y, Wiest A, *et al.* *Nature*, 2008, **451**: 1085
- [91] Demetriou M D, Johnson W L. *Nature Mater.*, 2011, **10**: 123
- [92] 陆坤权, 刘寄星, 软物质物理学导论, 北京: 北京大学出版社, 2006
- [93] Munson B R, Young D F, Okiishi T H, *Fundamentals of Fluid Mechanics*, John Wiley & Sons, Inc., 2002
- [94] Angell C A. *J. Non-Cryst. Solids*, 1988, **102**: 205
- [95] Debenedetti P G, Stillinger F H. *Nature*, 2001, **410**: 259
- [96] Angell C A, Nagi K L, McKenna G B, *et al.* *J. Appl. Phys.*, 2000, **88**: 3113

- [97] Lunkenheimer P, Schneider U, *et al. Contem. Phys.*, 2000, **41**: 15
- [98] Bernal J D. *Nature*, 1960, **185**: 68
- [99] Bernal J D. *Nature*, 1959, **183**: 141
- [100] Waseda Y. *The Structure of the Non-crystalline Materials, Liquid and Amorphous Solids*. New York: McGraw-Hill, 1980
- [101] Gaskell P H. *Nature*, 1978, **276**: 484
- [102] Wang R, *Nature (London)*, 1979, **278**: 700
- [103] Holland-Moritz D, Herlach D M, Urban K. *Phys. Rev. Lett.*, 1993, **71**: 1196
- [104] Sheng H W, Ma E. *et al., Nature (London)*, 2006, **439**: 419
- [105] Ma D, Stoica A D, Wang X L, *Nature Mater.*, 2009, **8**: 30
- [106] Hui X D, Liu X, Chen G L. *Sci. In China G*, 2008, **51**: 400
- [107] Stillinger F, Weber T. *Phys Rev A*, 1982, **25**: 978
- [108] Treacy M M J, Borisenko K B. *Science*, 2012, **335**: 950
- [109] Panissod P, Guerra D A, Durand J. *Phys. Rev. Lett.*, 1980, **44**: 1465
- [110] Demkowicz M J, Argon A S. *Phys. Rev. Lett.*, 2004, **93**: 025505
- [111] Ye J C, Lu J, Liu C T, Yang Y. *Nature Mater.*, 2010, **9**: 619
- [112] Huo L S, Ma J, Ke H B, *et al. J Appl. Phys.*, 2012, **111**: 113522
- [113] Ichitsubo T, *et al. Phys. Rev. Lett.*, 2005, **95**: 245501
- [114] Schuh C A, Hufnag T C, Ramamurty U. *Acta Mater.*, 2007, **55**: 4067
- [115] Baret J-C, Vandembroucq D, Roux S. *Phys. Rev. Lett.*, 2002, **89**: 195506
- [116] Picard G, Ajdari A, Lequeux F, Bocquet L. *Phys. Rev. E*, 2005, **71**: 010501
- [117] Bulatov V V and Argon A S. *Mater. Sci. Eng.*, 1994, **2**: 167
- [118] Sollich P. *Phys. Rev. E*, 1998, **58**: 738
- [119] Argon A S. *Acta Mater.*, 1979, **27**: 47
- [120] Stanley H E. *Nature*, 2000, **404**: 718
- [121] Liu A J, Nagel S R. *Nature*, 1998, **396**: 21
- [122] Liu A J, Nagel S R, *Nature*, 1998, **396**: 21
- [123] Wang J Q, Wang W H, Bai H Y. *Phys Rev. B*, 2011, **83**: 012201
- [124] Guan P, Chen M W, Egami T. *Phys Rev. Lett.*, 2010, **104**: 205701
- [125] Lewandowski J J, Wang W H, Greer A L. *Philos. Mag. Lett.*, 2005, **85**: 77
- [126] Xi X K, Zhao D Q, Wang W H. *et al. Phys. Rev. Lett.*, 2005, **94**: 125510
- [127] Wang G, Zhao D Q, H.Y. Bai. *et al. Phys Rev. Lett.*, 2007, **98**: 235501
- [128] Bonamy D, Ravi-Chandar K. *Phys. Rev. Lett.*, 2004, **93**: 099602
- [129] Sharon E, Cohen G, Fineberg J. *Nature*, 2001, **410**: 68
- [130] Tandaiya P. *et al. Acta Mater*, 2013, **61**: 1558
- [131] Sun B A, Yu H B, Wang W H, *et al. Phys Rev. Lett.*, 2010, **105**: 035501
- [132] Phillips W A. *Amorphous Solids: Low temperature properties*. Berlin, Springer-Verlag: 1981
- [133] Zeller R C, Pohl R O. *Phys. Rev. B*, 1971, **4**: 2029
- [134] Keppens V, Mandrus D, Sales B C. *et al. Nature*, 1998, **395**: 876
- [135] Sette F, Krisch M H, Masciovecchio C, *et al. Science*, 1998, **280**: 1550
- [136] Grigera T S, Martin-Mayer V, Parisl G, *et al. Nature*, 2003, **422**: 289
- [137] Parisl G. *J. Phys.: Condens. Matter.*, 2003, **15**: S765
- [138] Tang M B, Bai HY, Wang W H. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **86**: 21910
- [139] Tang M B, Bai HY, Wang W H. *Phys. Rev. B*, 2005, **72**: 12202
- [140] Li Y, Bai HY, Wang W H, Samwer K. *Phys Rev. B.*, 2006, **74**: 052201
- [141] Li Y, Yu B, Bai H Y. *J. Appl. Phys.*, 2008, **104**, 013520
- [142] Zhou Z, Uher C, Johnson W L. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89**: 031924
- [143] Keppens V, Senkov O N, Miracle D. *Philos Mag.*, 2007, **87**: 503
- [144] Schroers J. *Phys Today*, 2013, **66**: 32
- [145] Lin X H, Johnson W L. *J Appl. Phys.*, 1995, **78**: 6514
- [146] de Boer F R, Miedema A R, and Niessen A K. *Cohesion in Metals*. Amsterdam: North-Holland, 1988
- [147] Saunders N, Miodownik A P. *CALPHAD-calculation of phase diagram: a comprehensive guide*. Univ. of Cambridge: Elsevier Science, 1998
- [148] Wang W H. *et al. Phys. Rev B*, 1999, **59**: 10811
- [149] Highmore R J, Greer A L. *Nature*, 1989, **339**: 363
- [150] Wang W H, Lewandowski J J, Greer A L. *J Mater Res*, 2005, **20**: 2307
- [151] Yu P, Bai H Y. *J Non-cryst Solids*, 2005, **351**: 1328
- [152] Xu D, Lohwongwatana B, *et al. Acta Mater.*, 2004, **52**: 2621
- [153] Xia L, Li W H, Wei B C, Dong Y D, *J. Appl. Phys.*, 2006, **99**: 026103
- [154] Turnbull D. *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**: 411
- [155] Volmer M, Weber A. *J. Phys. Chem.*, 1926, **119**: 227
- [156] Becker R, Doring W. *Ann. Phys.*, 1935, **24**: 719
- [157] Turnbull D. *J. Appl. Phys.*, 1949, **17**: 71
- [158] Jund P, Caprion D, Jullien R. *Phys. Rev. Lett.*, 1997, **79**: 91
- [159] Schroers J, Wu Y, Busch R, Johnson W L. *Acta Mater.*, 2001, **49**: 2773
- [160] Li J H, Liu B X, *et al. Phys. Rep.*, 2008, **455**: 1
- [161] Egami T, Waseda Y. *J Non-Crystal Solids*, 1984, **64**: 113
- [162] Spaepen F. *Acta Metall*, 1977, **23**: 407
- [163] Greer A L. *Nature*, 1993, **366**: 303
- [164] Gao X Q, *et al, J Non-Cryst. Solids*, 2011, **357**: 3557
- [165] Takeuchi A, *et al. INTERMETALLICS* 2011, **19**: 1546
- [166] Wang W H, Wei Q, Friedrich S. *Phys. Rev. B*, 1998, **57**: 8211
- [167] Wang W H, Wu E, Wang R J, Studer A J. *Phys. Rev. B*, 2002, **66**: 104205
- [168] Senkov O N, Miracle D B. *Mater Res. Bull.*, 2001, **36**: 2183
- [169] Kui H W, Greer A L, Turnbull D. *Appl. Phys. Lett.*, 1984, **45**: 615
- [170] He Y, Poon S J, Shefflet G J. *Science*, 1988, **241**: 1640
- [171] Lu Z P, Liu C T. *Acta Mater.*, 2002, **50**: 3501
- [172] Wang W H. *J Appl. Phys.*, 2006, **99**: 093506

- [173] Wang W H, Wen P, Wang R J. *J. Mater. Res.*, 2003, **18**: 2747
- [174] Egami T, Poon S J, Zhang Z, Keppens V. *Phys. Rev. B*, 2007, **76**: 024203
- [175] Luo Q, Wang W H. *J Alloy Comp.*, 2010, **495**: 209
- [176] Poon S J, Zhu A, Shiflet G J. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **92**: 261902
- [177] Wang J F, Li R, Hua N B, Zhang T. *J Mater Res.*, 2011, **26**: 2072
- [178] Zhao K Xia X X, Bai H Y, Wang W H. *Appl. Phys. Lett.*, 2011, **98**: 141913
- [179] Johnson W A, Mehl R F. *Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng.*, 1939, **135**: 416
- [180] Avrami M. *J. Chem. Phys.*, 1940, **8**: 212
- [181] Kissinger H E. *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, 1956, **57**: 217
- [182] Swallen S F, Kearns K L, et al. *Science*, 2007, **315**: 353
- [183] Guo Y, Morozov A, Schneider D, et al. *Nature Mater.*, 2012, **11**: 337
- [184] Yoshizawa Y, et al. *J. Appl. Phys.*, 1988, **64**: 6044
- [185] Wang Q, Liu C T, Yang Y, Dong Y D. *Phys. Rev. Lett.*, 2011, **106**: 215505
- [186] Johnson W L, et al. *Science*, 2011, **332**: 828
- [187] Tanaka H, et al. *Nature Mater.*, 2010, **9**: 324
- [188] Bak P, Tang C, Wiesenfeld K. *Phys Rev A*, 1988, **38**: 364
- [189] Wang W H. *Prog. Mater. Sci.* 2007, **52**: 540
- [190] Yu P, Wang W H, Bai H Y. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, **94**: 011910
- [191] Hattori T, Saitoh H, Utsumi W. *Phys Rev Lett.*, 2006, **96**: 255504
- [192] Suslick K S, Choe S B, Cichowlas A A, *Nature*, 1991, **353**: 414
- [193] Rojo J M, Hernando A. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **76**: 4833
- [194] Zhang J, Zhao Y S. *Nature*, 2004, **430**: 332
- [195] Wang Y, et al. *Phys Rev Lett.*, 2005, **95**: 155501
- [196] Hilsch R, in *Non-crystalline Solids* New York: Wiley & Sons, 1960
- [197] Bhat M H, Molinero V, et al. *Nature*, 2007, **448**: 787
- [198] Pauly S, et al. *Mater. Today*, 2013, **16**: 37
- [199] Park E S, Na J H, Kim D H. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **91**: 031907
- [200] Senkov O N. *Phys. Rev. B*, 2007, **76**: 104202
- [201] Kittel C, *Introduction to solid state physics*, New York: John Wiley & Sons, Inc., 6th Edition, 1986
- [202] Treacy M M J, Borisenko K B, *Science*, 2012, **335**: 950
- [203] Zachariasen W H. *J. Am. Chem. Soc.*, 1932, **54**: 3841
- [204] Bernal J D and Fowler R H. *J. Chem. Phys.*, 1933, **1**: 515
- [205] Stockmayer W H. *J. Chem. Phys.*, 1944, **12**: 1
- [206] Anderson P W. *Basic Notions of Condensed Matter Physics*. Menlo Park: Benjamin, 1984
- [207] Dyre J C. *Nature Mater.*, 2004, **3**: 749
- [208] Lee M H, et al. *Phys. Status Solidi RRL*, 2009, **3**: 46
- [209] Park J M, Kim D H, Eckert J. *Intermetallics*, 2012, **29**: 70
- [210] Zhu Z W, Inoue A, et al. *Acta Mater.*, 2011, **59**: 2814
- [211] Cohen M H & Grest. *Phys. Rev. B*, 1979, **20**: 1077
- [212] Egami T. *Prog. Mater Sci.*, 2011, **56**: 637
- [213] Wang Z, Wand W H. *Appl. Phys. Lett.*, 2012, **101**: 121906
- [214] Axinte E. *Mater & Design*, 2011, **35**: 518
- [215] Peng H L, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 2010, **96**: 021901
- [216] Frank F C. *Proc. R. Soc. A*, 1952, **215**: 43
- [217] Huang L, Wang C Z. et al, *Phys. Rev. B*, 2010, **81**: 014108
- [218] 彭海龙, 中科院物理所博士论文, 北京, 2012
- [219] 冯端、金国钧, 凝聚态物理学, 北京: 高等教育出版社, 2003
- [220] Yavari A R. *Nature Mater.*, 2007, **6**: 181
- [221] Martin J D, Goettler S J, Fossé N, Iton L. *Nature*, 2002, **419**: 381
- [222] Damasceno P F. et al. *Science*, 2012, **337**: 453
- [223] Miracle D. *Trans. Mater. JIM*, 2006, **47**: 1737
- [224] Sandor M T, Ke H B, et al. *J. Phys. C*, 2013, **25**: 165701
- [225] Elliott S R. *Nature*, 1991, **354**: 445
- [226] Sornette D, *Critical Phenomena in Nature Science*. Springer, 2003
- [227] Ananthakrishna G, et al. *Phys. Rev. E*, 1999, **60**: 5455
- [228] Sun B A, Wang W H. *Appl. Phys Lett.*, 2011, **98**: 201902
- [229] Sarmah R G. et al. *Acta Mater.*, 2011, **59**: 4482
- [230] Ren J L, et al. *Phys. Rev B*, 2012, **86**: 134303
- [231] Gao M, Sun B A, et al. *Acta Mater.*, 2012, **60**: 6952
- [232] Salmon P S, Martin R A, Mason P E, Cuellar G J. *Nature*, 2005, **435**: 75
- [233] Haines J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**: 12333
- [234] Flory P J. *J. Chem. Phys.*, 1949, **17**: 303
- [235] Alexander S. *Phys. Rep.*, 1998, **296**: 65
- [236] Gleiter H. *Acta Mater.*, 2008, **56**: 5875
- [237] 司岩, 石侗, 《科学学与科学技术管理》1987, 04: 43
- [238] Ziman, J M *Models of Disorder*, Cambridge: Cambridge University Press. 1979: p.96
- [239] Finney J. L. *Philos. Mag.*, 2013, **93**: in press
- [240] Miracle D B, Sanders W S, Senkov O N. *Philos. Mag.*, 2003, **83**: 2409
- [241] Frenkel J, *Kinetic Theory of Liquids*. New York, Dover: 1955
- [242] Schroers J. *Adv. Mater.*, 2010, **22**: 1566
- [243] Gun B, Laws K. J. Ferry M. *Mater. Sci. Eng. A*, 2007, **471**: 130
- [244] Suzuki H, Kanazawa I. *Intermetallics*, 2010, **18**: 1809
- [245] Martinez L-M. Angell C A. *Nature*, 2001, **410**: 663
- [246] Vogel H. *Phys. Z.*, 1921, **22**: 645
- [247] Tammann G, Hesse W. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1926, **156**: 245
- [248] Fulcher G S. *J. Am. Ceram. Soc.* 1925, **8**: 339
- [249] Angell C A. *J. Non-Crystalline Solids*, 1991, **131**: 13
- [250] Novikov V N, Sokolov A P. *Nature*, 2004, **432**: 961
- [251] Scorpigno T, Ruocco G, Sette F, Monaco G. *Science*, 2003, **302**: 849
- [252] Sastry S. *Nature (London)*, 2001, **409**: 164
- [253] Sokolov A P, Calemczuk R, salce B, et al. *Phys. Rev. Lett.*, 1997, **78**: 2405
- [254] Jiang M, Dai L H. *Phys. Rev. B*, 2007, **76**: 054204
- [255] Roland C M, Ngai K L. *J Chem. Phys.*, 1996, **104**: 2967

- [256] Johari G P. *Philos. Mag.*, 2006, **86**: 1567
- [257] Stevenson J D, Schmalian J, Wolynes P G. *Nature Phys.*, 2006, **2**: 268
- [258] Widmer-Cooper A, Perry H, *et al.* *Nature Phys.*, 2008, **4**: 711
- [259] Kohlrausch R P. *Ann. Phys. Chem.*, 1854, **91**: 179
- [260] Joule J P. *Mem. Manchr Literary Philos. Soc.*, 3rd ser., 1867, **3**: 292
- [261] Faupel F. *Rev. Mod. Phys.* 2003, **75**: 237
- [262] Yu H B, *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2012, **109**: 095508
- [263] Maxwell J C. *Philos. Trans. R. Soc. London*, 1867, **157**: 49
- [264] Kauzmann W. *Chem. Rev.*, 1948, **43**: 219
- [265] Jackle J. *Rep. Prog. Phys.*, 1986, **49**: 171
- [266] Ediger M D, Harrowell P. *J. Chem. Phys.*, 2012, **137**: 080901
- [267] Berthier L. *Physics*, 2011, **4**: 42
- [268] Richert R. *J. Phys. C*, 2002, **14**, R703
- [269] Angell C A. *Science*, 1995, **267**: 1924
- [270] Busch R, Liu W, Johnson W L. *J. Appl. Phys.*, 1998, **83**: 4134
- [271] Okamoto P R, Lam N Q, Rehn L E, Solid State Physics, Vol.52, pp.1-135 ed. By Ehrenrein H & Spaepen F. San Diego, Academic press: 1999
- [272] Singh S, M.D. Ediger, *et al.* *Nature Mater.*, 2013, **12**: 139
- [273] Parisi G, Sciortino F. *Nature Mater.*, 2013, **12**: 94
- [274] Zhu L, *et al.* *Phys Rev Lett.*, 2011, **106**: 256103
- [275] Kauzmann W. *Chem. Rev.*, 1948, **43**: 139
- [276] Chen H S, Turnbull D, *J Chem. Phys.* 1968, **48**, 2560
- [277] Johari G P, Goldstein M. *J. Chem. Phys.*, 1970, **53**: 2372
- [278] Ke H B, Wen P, Zhao D Q, Wang W H. *Appl. Phys. Lett.*, 2010, **96**: 251902
- [279] Ke H B, Wen P, Zhao D Q, Wang W H. *Chin. Phys. Lett.*, 2012, **29**: 046402
- [280] Ke H B, Wen P, Wang W H, *AIP Advanced*, 2012, **2**: 041404
- [281] Hirai N, Eyring H. *J. Polym. Sci.*, 1959, **37**: 51
- [282] Wang J G, *et al.* *Scr. Mater.*, 2010, **62**: 477
- [283] Egami T, *et al.* *Metals*, 2013, **3**: 77
- [284] Trappe V, *et al.* *Nature*, 2001, **411**: 772
- [285] Lindemann F A. *Z. Phys.*, 1910, **11**: 609
- [286] Lubchenko V, Wolynes P G. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 2007, **58**: 235
- [287] Biroli G, Garrahan P. *J. Chem. Phys.*, 2013, **138**: 12A301
- [288] Beukel A V D, Sietsma J. *Philos Mag. B*, 1990, **61**: 539
- [289] Eyring H, Wynne-Jone WFK. *J. Chem. Phys.* 1936, **4**: 293
- [290] Wen P, *et al.* *Phys. Rev. B*, 2003, **67**: 212201
- [291] Wen P, *et al.* *Phys. Rev. B*, 2004, **69**: 092201
- [292] Adam G, Gibbs J H. *J. Chem. Phys.*, 1965, **43**: 139
- [293] Simon F. *Ergebn. Exakt. Naturwiss.*, 1930, **9**: 222
- [294] Berthier L, Biroli G. *Rev Mod. Phys.*, 2011, **83**: 578
- [295] Tanaka H. *Phys. Rev. Lett.*, 2003, **90**: 055701
- [296] Goldstein M. *J. Chem. Phys.*, 1969, **51**: 3728
- [297] Wales D J, *Energy Landscapes*, Cambridge, Cambridge University Press: 2003
- [298] G?tze W, and Sjögren L. *Rep. Prog. Phys.*, 1992, **55**: 241
- [299] Angell A. *Nature*, 1998, **393**: 521
- [300] Tanaka H. *J. Chem Phys.*, 1999, **111**: 3163
- [301] Couzin J. *Science*, 2005, **309**: 83
- [302] Curtin C, Fact or Fiction? Glass Is a (Supercooled) Liquid. *Sci American* 22 Feb. 2007
- [303] Self S. *Science*, 2008, **319**: 1655
- [304] Saal A E. *Nature*, 2008, **454**: 192
- [305] Biroli G. *Nature Phys.*, 2007, **3**: 222
- [306] Harmon J S, *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2007, **99**: 1355502
- [307] Demetriou M D, Harmon J S, *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2006, **97**: 065502
- [308] Lacks D J, Osborne M J. *Phys. Rev. Lett.*, 2004, **93**: 255501
- [309] Wen P, Wang W H. *Appl. Phys. Lett.* 2004, **84**: 2790
- [310] Rösner P, Samwer K, Lunkenheimer P. *Europhys. Lett.*, 2004, **68**: 226
- [311] Menard K P, *Dynamic mechanical analysis: a practical introduction*. London, CRC PressI Llc, 2008
- [312] Wang Z. *et al.* *J. Phys.: Condens. Matter*, 2011, **23**: 142202
- [313] Yu H B, Wang W H, Samwer K. *Mater. Today*, 2013, **16**: in press
- [314] Liu S T, Wang Z, *et al.* *Scripta Mater.*, 2012, **67**: 9
- [315] 于海滨, 中科院物理所博士论文, 北京: 2011
- [316] Yu H B. *et al.* *J Non-Cryst. Solids*, 2012, **358**: 869
- [317] 王峥, 中科院物理所博士论文, 北京: 2013
- [318] Courtney T H. *Mechanical behavior of materials*. Boston: Mc-Graw-Hill, 2000
- [319] Ashby M F, *Materials selection in mechanical design* (3rd ed.), Oxford, Butterworth-Heinemann: 2005
- [320] Leamy H J, Chen H S, Wang T T. *Metallurgical Transactions*, 1972, **3**: 699
- [321] Goyon J, Bocquet L. *Nature*, 2008, **454**: 84
- [322] Chen K. *et al.* *Phys Rev. Lett.*, 2010, **105**: 025501
- [323] Argon A S, Kuo H Y. *Mater. Sci. Eng.*, 1979, **39**: 101
- [324] Maloney C, Lemaitre A. *Phys. Rev. Lett.* 2004, **93**: 016001
- [325] Falk M L. *Science*, 2007, **318**: 1880
- [326] Schall P, Weitz D A, Spaepen F. *Science*, 2007, **318**: 1895
- [327] Johnson W L, Samwer K. *Phys. Rev. Lett.*, 2005, **95**: 195501
- [328] Xiao C D, Jho J Y, Yee A F. *Macromolecules*, 1994, **27**: 2761
- [329] Yang B, Liu C T, Nieh T G. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **88**: 221911
- [330] Wang W H. *J. Non-cryst Solids*, 2005, **351**: 1481
- [331] Zhang S G. *Intermetallics*, 2013, **25**:1
- [332] Ke H B, Wen P. *et al.* *Script Mater.*, 2011, **64**: 966
- [333] Park K W, Lee C M. *et al.* *Mater. Sci. Eng. A*, 2009, **499**: 529
- [334] Hirai N, Eyring H. *J. Polym. Sci.*, 1959, **37**: 51
- [335] Landau LD and Lifshitz EM, *Theory of Elasticity*, 3rd edition. Oxford, Reed Educational and Professional Publishing Ltd.:1999
- [336] Zener C, *Elasticity and anelasticity of metals*. Chicago, The Univ. of Chicago press, Illinois:1948
- [337] Schreiber D, *Elastic Constants and Their Measurement*. New York, McGraw-Hill: 1973 (Ch.3, 35-81)
- [338] Greaves G N, Greer A L, Lakes R S, Rouxel T. *Nature Mater.*, 2011, **10**: 823
- [339] Poisson S D, *Traite de Mecanique*, I Paris, II.

- Courcier Pub. : 1811
- [340] Murnaghan F D. *PNAS*, 1944, **30**: 244
- [341] Frenkel J, Kinetic Theory of Liquids, New York, Dover: 1955
- [342] Zwanzig R, Mountain R D. *J. Chem. Phys.*, 1965, **43**: 4464
- [343] Knuyt G, Schepper L De, Stals L M. *Philos. Mag. B*, 1990, **61**: 965
- [344] Krüger J K, *et al. Phys. Rev. B*, 2001, **66**: 012206
- [345] Varshni Y P. *Phys. Rev. B*, 1970, **2**: 3952
- [346] Yu P, Bai H Y. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **90**: 251904
- [347] Yu P, Wang R J, Zhao D Q, Bai H Y. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **91**: 201911
- [348] Rouxel T. *C. R. Mecanique*, 2007, **334**: 743
- [349] Wang W H, *et al. Phys. Rev. B*, 2000, **62**: 25
- [350] Wang W H, *et al. Phys. Rev. B*, 2001, **63**: 052204
- [351] Wang W H, *et al. J. Mater. Res.*, 2002, **17**: 1385
- [352] Rouxel T, *et al. Phys. Rev. Lett.*, 2008, **100**: 225501
- [353] Wang J Q, *et al. J. Non-Cryst. Solids*, 2011, **357**: 220
- [354] Lin X H, Johnson W L. *J Appl. Phys.*, 1995, **78**: 6514
- [355] Johari G P. *Nature*, 2006, **42**: E7
- [356] Inoue A, Shen B L, *et al. Nature Mater.*, 2003, **2**: 661
- [357] Ritchie R O. *Nature Mater.*, 2011, **10**: 817
- [358] Yu P, Bai H Y. *Mater. Sci. Eng. A*, 2008, **485**: 1
- [359] Poon S J, Zhu A, Shiflet G J. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **92**: 261902
- [360] M. Reiner. *The Deborah number. Phys. Today*, 1964, **17**: 62
- [361] Tobolsky A, Powell R E, and Eyring H. Elasticviscous properties of matter, in *Frontiers in Chemistry*, edited by R. E. Burk and O. Grummit. New York, Interscience: 1943. (Vol. 1, pp. 125-190)
- [362] Nemilov S V. *Sov. J. Glass Phys. Chem.*, 1992, **18**: 1
- [363] Snelders H.A.M. "Arrhenius, Svante August". *Dictionary of Scientific Biography*. New York: Charles Scribner's Sons, 1970. pp. 296-301
- [364] 胡海波, 物理 2005, 34: 889
- [365] Sammonds P. *Nature Mater.*, 2005, **4**: 425
- [366] Lorenz E N. *Designing Chaotic Models*. Boston: Massachusetts Institute of Technology, 2005
- [367] Lamb J. *J. Rheol.*, 1978, **22**: 317
- [368] Dyre J C. *Phys. Rev. B*, 1995, **51**: 12276
- [369] Bailey N P, Schroder T B, Dyre J C. *Phys. Rev. Lett.*, 2009, **102**: 055701
- [370] Mooney M. *Trans. Soc. Rheol.*, 1957, **1**: 63
- [371] Bueche F. *J. Chem. Phys.*, 1959, **30**: 748
- [372] Wang JQ, Wang W H, Yu H B, Bai H Y. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, **94**: 121904
- [373] Dyre J, Wang W H. *J. Chem. Phys.*, 2012, **136**: 224108
- [374] Frenkel J. *Z Phys.*, 1926, **37**: 572
- [375] Spaepen F. *Nature Mater.*, 2006, **5**: 7
- [376] Dyre J C, Olsen N B. *Phys. Rev. E*, 2004, **69**: 042501
- [377] 王军强, 中科院物理所博士论文, 北京: 2010
- [378] Zhang B, *et al. Phys. Rev. B*, 2007, **76**: 012201
- [379] Dasgupta R, Karmakar S, Procaccia I. *Phys. Rev. Lett.*, 2012, **108**: 075701
- [380] Lemaitre A, Caroli C. *Phys. Rev. Lett.*, 2009, **103**: 065501
- [381] Karmakar S, Lemaitre A, Lerner E, Procaccia I. *Phys. Rev. Lett.*, 2010, **104**: 215502
- [382] Liu S T, Wang W H, *et al. J Non-cryst Solids.*, 2013, in press
- [383] Shi Y, Falk M L. *Phys. Rev. Lett.*, 2005, **95**: 095502
- [384] Goyon J, Colin A. *et al. Nature*, 2008, **454**: 84
- [385] Lee H-N, Ediger M D. *Science*, 2009, **323**: 231
- [386] Pan D, Chen M W. *PNAS*, 2008, **105**: 14769
- [387] Mayr S G. *Phys. Rev. Lett.*, 2006, **97**: 195501
- [388] Yu H B, *et al. J Non-Cryst. Solids*, 2012, **358**: 869
- [389] Jiao W, Wang W H. *Appl. Phys Lett.*, 2013, **102**: 101903
- [390] Huo L S, Yong Y, Wang W H. *Acta Mater.*, 2013, **61**: 4329
- [391] Ju J D, Jang D, Atzmon M. *J. Appl. Phys.*, 2011, **109**: 053522
- [392] Granato A V. *Phys. Rev. Lett.*, 1992, **68**: 974
- [393] Makarov A S, *et al. Appl. Phys. Lett.*, 2013, **102**: 091908
- [394] 霍利山, 中科院物理所博士论文, 北京: 2013
- [395] Peng H L, Li M Z, Wang W H. *J. Appl. Phys.*, 2012, **112**: 023516
- [396] Cooper W. *et al. Nature Physics*, 2008, **4**: 711
- [397] Xu N, *et al. Euro. Phys. Lett.*, 2010, **90**: 56001
- [398] Chen K, *et al. Phys. Rev. Lett.*, 2011, **107**: 108301
- [399] Manning, *et al. Phys. Rev. Lett.*, 2011, **107**: 108302
- [400] Ghosh, *et al. Phys. Rev. Lett.*, 2011, **107**: 188303
- [401] Zhu Z G, *et al. J Appl. Phys.*, 2013, **114**: 083512
- [402] Golding B, Bagley B G, Hsu F S. *Phys Rev. Lett.*, 1972, **29**: 68
- [403] Safarik D J, Schwarz R B. *Acad Mater.*, 2007, **55**: 5736
- [404] Suryanarayana C. *Mater. Today*, 2012, **15**: 486
- [405] Wang W H. *Adv. Mater.*, 2009, **21**: 4524
- [406] Telford M. *Mater. Today*, 2004, **7**: 36
- [407] Tian L. *et al. Nature Comm.*, 2012, **3**: 609
- [408] Jang D C, Greer J R. *Nature Mater.*, 2010, **9**: 215
- [409] Wisitsorasak A, Wolynes P G, *PNAS*, 2012, **109**: 16068
- [410] Bei H, *et al. Phys. Rev. Lett.*, 2004, **93**: 125504
- [411] Zhao Z F, *et al. Appl. Phys. Lett.*, 2003, **82**: 4699
- [412] Zhao K, Wang W H. *J. Mater. Res.*, 2012, **27**: 2593
- [413] Li J F, *et al. Appl. Phys. Lett.*, 2008, **93**: 171907
- [414] Zhang B, *et al. Acta Mater.*, 2006, **54**: 3025
- [415] Hays C C, Kim C P, Johnson W L. *Phys. Rev. Lett.*, 2000, **84**: 2901
- [416] Schroers J, Johnson W L. *Phys. Rev Lett.*, 2004, **93**: 255506
- [417] Xu D, *et al. Acta Mater.*, 2004, **52**: 2621
- [418] Inoue A, Zhang W. *Mater. Trans.*, 2004, **45**: 584
- [419] Wang D, *et al. Appl. Phys. Lett.*, 2004, **84**: 4029
- [420] Yu P, *et al. Appl. Phys. Lett.*, 2007, **90**: 051906
- [421] Cui J W, *et al. Phys. Rev. Lett.*, 2013, **102**: 031908
- [422] Yu P, *J. Mater. Res.*, 2007, **22**: 2384
- [423] Zhang Y, Wang W H, Greer A L. *Nature Mater.*, 2006, **5**: 857
- [424] Lowhaphandu P, Lewandowski J J. *Scripta Mater.*, 1998, **38**: 1811
- [425] Hoffman D C, *et al. Nature*, 2008, **451**: 1085
- [426] 李建福等, 金属塑料, 中国科学 G, 2010, 40: 694
- [427] Kumar G, Tang H X, Schroers J, *Nature*, 2009, **457**: 868
- [428] Xia X X, Wang W H. *Small*, 2012, **8**: 1197

- [429] Deibler L A, Lewandowski J, *J. Mater. Sci. Eng. A*, 2010, **527**: 2207
- [430] Saffman P G, Taylor G. *Proc. R. Soc. London Ser. A*, 1958, **245**: 312
- [431] Griffith A A. *Phil. Trans. Roy. Soc. A*, 1921, **221**: 163
- [432] Wang Y T, *et al. J Appl. Phys.*, 2009, **106**: 113528
- [433] Xia X X, Wang W H, Greer A L. *J Mater. Res.*, 2009, **24**: 2986
- [434] Yu C C, Freeman J J. *Phys. Rev. B*, 1987, **36**: 7620
- [435] Phillips W A, *Amorphous Solids: Low-Temperature Properties*. Berlin: Springer, 1981, p. 27
- [436] Anderson P, Halperin B I, Varma C M. *Philos. Mag.*, 1972, **25**: 1
- [437] 曹烈兆等, 低温物理学, 合肥: 中国科技大学出版社, 1999
- [438] Burin A. *J. Low Temp. Phys.*, 1995, **100**: 309
- [439] Schirmacher W, Diezemann G, Ganter C. *Phys. Rev. Lett.*, 1998, **82**: 136
- [440] Meyer A, Wuttke J, Bormann R, Schober H. *Phys. Rev. B*, 1996, **53**: 12107
- [441] Ediger M D, Angell C A, Nagel S R. *J. Chem. Phys.*, 1996, **100**: 13200
- [442] Karpov V G, *et al. Zh. Eksp. Teor. Fiz.* 1983, **84**: 760 (1983) [*Sov. Phys. JETP*, 1983, **57**: 439]
- [443] Negal S R. *Phys. Rev. B*, 1975, **16**: 1694
- [444] Mott N F. *Adv. Phys.*, 1964, **13**: 325
- [445] Vladoar, Zawadowski A. *Phys. Rev. B*, 1983, **28**: 1564
- [446] Mcmillan W L. *Phys. Rev.*, 1968, **167**: 331
- [447] Johnson W L, Poon S, Duwez P. *Phys. Rev. B*, 1975, **11**: 150
- [448] Gubanov A I. *Sov. Phys. Solid State*, 1960, **2**: 468
- [449] Leung P K, Wright G. *Phil. Mag.*, 1974, **30**: 185
- [450] Coey J M D. *et al. Solid State Commun.*, 1977, **24**: 167
- [451] Binder K, Young A P. *Rev. Mod. Phys.* 1986, **58**: 801
- [452] Grigera T S. *et al. Nature*, 2003, **422**: 289
- [453] Sette F, *et al. Science*, 1998, **280**: 1550
- [454] Provenzano V, *et al. Nature*, 2004, **429**: 853
- [455] Guo Z B, Du Y W, *et al. Phys. Rev. Lett.*, 1997, **78**: 1142
- [456] S. Li, *et al. J Non-cryst. Solids*, 2008, **354**: 1080
- [457] S. Li, *et al. J Non-cryst. Solids*, 2006, **352**: 3942
- [458] Luo Q, *et al. Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89**: 081914
- [459] Luo Q, *et al. Appl. Phys. Lett.*, 2007, **90**: 211903
- [460] Wang Y T, *et al. Science in China G.*, 2008, **51**: 337
- [461] Huo J T, *et al. J. Non-Cryst. Solids.*, 2012, **358**: 637
- [462] Huo J T, *et al. J. Non-Cryst. Solids.*, 2013, **359**: 1
- [463] 陈国邦. 最新低温制冷技术. 北京:机械工业出版社, 2003
- [464] Gschneidner K A. *et al. Cryocoolers*, 2003, **12**: 457
- [465] J. T. Huo, *et al. J Non-Cryst. Solids*, 2012, **358**: 1716
- [466] Kondo J. *Prog. Theor. Phys.*, 1964, **32**: 37
- [467] Yosida K. *Phys. Rev.*, 1969, **106**: 893
- [468] Andres K, *et al. Phys. Rev. Lett.*, 1975, **35**: 2291
- [469] Tang M B, *et al. Phys. Rev. B*, 2007, **75**: 172201
- [470] Huang B, Bai H Y, Wang W H. *J. Appl. Phys.*, 2011, **110**: 123522
- [471] Huang B, *et al. J Appl. Phys.*, 2013, **113**: 163505
- [472] Grimbberg A, *et al. Science*, 2006, **314**: 1133
- [473] Zberg B, *et al. Nature Mater.* 2009, **8**: 887
- [474] Yi J, *et al. Sci. in Chin. G.*, 2012, **54**: 609
- [475] Yi J, *et al. Appl. Phys. Lett.*, 2011, **98**: 241917
- [476] Zhao K, *et al. Scr. Mater.*, 2009, **60**: 225
- [477] Liu K S. *et al. Appl. Phys. Lett.*, 2011, **99**: 261905
- [478] Xia T, *et al. Appl. Phys. Lett.*, 2012, **101**: 169902
- [479] Forrest J A. *et al. Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**: 2002
- [480] Fakhraai Z, Forrest J A. *Science*, 2008, **319**: 600
- [481] Yang Z, *et al. Science*, 2010, **328**: 1676
- [482] Ma D, Wang X L, *et al. Phys. Rev. Lett.*, 2012, **108**: 085501
- [483] Wang W H. *J. Appl. Phys.*, 2012, **111**: 123519
- [484] Sheng H W, *et al. Nature Mater.*, 2007, **6**: 192
- [485] Zeng Q S, *et al. Phys. Rev. Lett.*, 2010, **104**: 105702
- [486] 非晶合金研究和开发的行业协会网站: 非晶中国: <http://www.bmgchina.com/>
- [487] Inoue A, *New functional materials, fundamentals of metallic glasses and their applications to industry*. 东京: 2009
- [488] Wang J Q, *et al. Adv Func. Mater.*, 2012, **22**: 2567
- [489] Yang K. *et al. Nature Mater.*, 2012, **11**: 614
- [490] Curtarolo S, Gus L W Hart, Nardell M B. *Nature Mater.*, 2013, **12**: 191
- [491] Jain A, Hautier G, *et al. Com. Mater. Sci.*, 2011, **50**: 2295
- [492] Special issue on glass. *Science*, 1995, **267**: 1924-1953
- [493] *Science*, 2005, **309**: 83
- [494] Tanaka H, *et al. Nature Phys.*, 2008, **4**: 771
- [495] 2010 年 4 月, 美国麻省理工校长 Susan Hockfield 给奥巴马写信, 建议了包括新材料等 5 个国家需要重点支持的方向。信中着重地提到了 Ceder 的材料基因组研究方法, 并指出该方法可以在大幅度缩短新材料研发周期中起到的重要作用。2011 年 6 月, 奥巴马宣布先进制造伙伴关系计划框架下的美国国家材料基因组研究计划。
- [496] 黄昆, 固体物理, 北京: 高等教育出版社, 2001
- [497] Callaway J. *Quantum Theory of the Solid State*. New York: Academic Press, 1991
- [498] Ziman J M. *Principles of Solid state Theory*. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1972
- [499] Jackle J. *Rep. Prog. Phys.*, 1986, **49**: 171
- [500] Sillescu H. *J. Non-Cryst. Solids*, 1999, **243**: 81
- [501] Shintani H, Tanaka H. *Nature Mater.*, 2008, **7**: 870
- [502] Wang L M, *et al. Phys. Rev. Lett.*, 2007, **99**: 185701
- [503] Granato A V. *J. Non-Cryst. Solids*, 2002, **307-310**: 376
- [504] Johnson P A. *et al. Nature*, 2008, **451**: 57
- [505] Qu R T. *et al. Sci. Report.*, 2013, **3**: 1117
- [506] Ide S, *et al. Nature*, 2007, **447**: 76
- [507] 韩一龙, 物理, 2013, **42**: 160
- [508] 丹皮尔, 《科学史》, 北京: 商务印书馆, 1970年版
- [509] Kuhn T S. *The Structure of Scientific Revolutions*, Chicago: university of chicago press, 1962
- [510] Alpers-Afil N, *et al. Science*, 2009, **326**: 1677

The nature and properties of amorphous matter

Wang Wei-Hua

Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

Amorphous matter especially amorphous alloys are currently among the most actively studied materials. In the last half century, the amorphous alloys, which is a newcomer in glassy family, is at the cutting edge of research and of current interest and significance in condensed matter physics, materials science and engineering. The unique structural features and outstanding mechanical, physical and chemical properties of the amorphous alloys provide model system for studying some long-standing fundamental issues in condensed matter physics and have potential engineering and functional applications. In this review article, we comprehensively review the development history, formation, characteristics and properties of the glassy materials especially the metallic glasses, and introduce the critical issues in this field and recent progress in fundamental research in the rapidly moving amorphous physics field.

Key words: Amorphous matter; Metallic glasses; Amorphous structure; Glass transition; Deformation in glasses; Elastic model for flow; Physical properties & applications