## 金属液体结构与性能研究的新进展\*

王晓东<sup>†</sup> 熊良华 蒋建中<sup>††</sup> (浙江大学新结构材料国际研究中心 材料科学与工程学院 杭州 310027)

# Recent studies on the structure and properties of metallic liquids

WANG Xiao-Dong<sup>†</sup> XIONG Liang-Hua JIANG Jian-Zhong<sup>††</sup> (International Center for New-Structured Materials, School of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

**摘 要** 金属液体的结构演化与其性能的关联一直都是凝聚态物理和材料科学领域 的研究热点。文章介绍了金属液体结构的研究方法,以及液一液相变、物性参数和易碎性 指数与其结构之间的内在关联性等基础科学问题的最新研究进展。随着金属液体结构和性 能研究的不断深入,特别是大量先进实验方法的引入,加深了人们对金属液体的认识,同 时促进了新材料的开发和性能改善等。

关键词 金属液体,结构与性能,同步辐射技术,分子动力学模拟

**Abstract** The relationship between the structural evolution and macroscopic properties of metallic liquids has been a long-standing issue in condensed-matter physics and materials science. In this paper we review recent progress in the study of various fundamental aspects of metallic liquids, including new methods to analyse the structure, liquid-to-liquid transition, physical properties, and fragility, in correlation with the structure of metallic liquids. With the progress of research on the structure and properties of metallic liquids, especially with the incorporation of advanced techniques, we are gaining an ever deeper understanding of metallic liquids, which should play a far-reaching role in the design and improvement of the properties of new materials.

**Keywords** metallic liquids, structure and properties, synchrotron radiation techniques, molecular dynamics simulations

### 1 引言

看过美国好莱坞电影《终结者2》的观众都 会被其中机器人任意改变形状的场面所震撼,而 制造这种机器人的现实版材料就是液态金属。金 属在液态时具有流动性,剪切模量为零,而凝固 以后却又具有高的强度、硬度和低的电阻率等。 近期的研究发现某些金属液体通过吞食少量的 铝(Al)屑后,可以成为一种自驱动马达,在无需 外部提供动力的条件下自主运动<sup>[1]</sup>。还有一些金 属液体,缓冷时得到固态晶体材料的性能很差, 而快速急冷时,通过玻璃转变得到固态无序合金 材料后性能显著提升,与其晶态时的表现行为截 然不同。自20世纪90年代初以来,无序合金材 料已经成为先进金属材料领域最活跃的科研热点 之一<sup>[2-5]</sup>。这种先进材料具有多种优良的性能,例

2017-01-10 收到

- † email:wangxd@zju.edu.cn
- †† email: jiangjz@zju.edu.cn
  DOI: 10.7693/wl20180403

<sup>\*</sup> 国家重点基础研究发展计划(批准号: 2012CB825700)、国家自然科学 基金(批准号: U1532115)资助项目

如高的强度、高的弹性极限(~2%)、高的耐蚀、 耐磨性和优异磁学性能等[6-8]。固态无序合金通常 是通过金属液体快冷形成,在金属液体冷却过程 中,避免晶体形核,直接保留了液态时的原子构 型。因此,有时也称固态无序合金为凝固的(或深 过冷的)液态金属。所以,一方面,固态无序合金 与金属液体之间存在着结构的关联,它们都没有 长程平移(或取向)有序的原子排列;另一方面, 它们之间还存在着结构差异,例如,金属液体的 原子流动性好,导致液态的原子构型不仅在空间 上有结构差异,而且在时间上也可能存在结构的 不同<sup>[9,10]</sup>。固态无序合金与金属液体之间存在的 结构遗传性将直接影响到:(1)能否合成新型无序 合金材料;(2)制备的大块无序合金材料的各种性 能。正如诺贝尔物理学奖获得者安德森(P.W.Anderson)博士所指出的,无序物质结构是当前凝聚 态物理领域最重要也是最有挑战性的问题之一[11]。 从材料角度看,金属液体一直是铸造、冶金、焊 接、晶体生长等工业生产和基础科学研究的主 体,对其结构性能的研究,不仅有利于提升产品 的质量和性能,而且也能够丰富已有的知识,增 加对未知的了解。为了达到能够从原子尺度上设 计和优化材料,材料科学家越来越关注在原子尺 度上了解材料微观结构与宏观性能之间的关系。 采用先进实验设备和最新的理论模拟方法,系统 地开展金属液体原子构型的演化研究是十分重 要的。

#### 2 金属液体结构研究方法

金属液体的结构和性能研究远落后于晶态材 料,一直以来都是最具挑战性的科学研究前沿。 金属液体一般处于熔点以上,化学活性高,若无 特殊防护措施极易氧化或与容器壁发生反应。无 容器技术具有微重力环境的突出特征,避免了容 器壁引入的污染,消除了异质形核作用和热传导 作用,有利于材料热动力学性质的测量同时能获 得较大的过冷度,对金属液体性能的研究起着重 要的理论和现实意义<sup>[12–15]</sup>。同步辐射光源是近年 来迅猛发展的大科学装置,正朝着亮度更强,空 间和能量分辨更精细,时间分辨更快的方向发 展,为材料科学研究提供了丰富的手段。同步辐 射X射线衍射和X射线吸收谱常用来解析液态金 属的微观结构,为其提供大量的实验数据。近年 来理论模拟研究为从原子尺度上研究金属液体结 构提供了可能,当计算结果与实验数据吻合时, 能够有效地预测金属液体凝固过程中的结构演化 和相的择优析出规律,如模拟液一液相变,提供 直观的3维原子分布立体等信息<sup>[16—18]</sup>。这里将主 要结合我们近期的科研工作,简单介绍先进的同 步辐射技术和无容器悬浮技术以及理论模拟在金 属液体结构和性能研究方面的应用。

由于金属液体的原子排列缺乏周期性,不能 简单的借用常规描述晶体结构的方法来描述,通 常采用原子径向分布函数(radial distribution function, RDF),即在大量原子组成的系统中任取一 个原子为球心, 求半径为r到r+dr的球壳内的平 均原子数,再分别以系统中每个原子取作球心时 所得的结果进行平均,并用函数 $4\pi r^2 \rho(r) + rG(r)$ 表 示。因此径向分布函数可以给出任一原子周围其 他原子在空间沿径向分布的统计平均信息。借助 于先进的第三代同步辐射装置,利用高亮度、高 能量的同步辐射X射线衍射技术可以精确测量金 属液体原子的散射强度,从而得到结构因子,对 结构因子做傅里叶变换可得到对分布函数G(r), 表征金属液体从短程到中程范围内原子在实空间 中的平均结构信息。X射线吸收谱包括近边和扩 展边谱,由吸收边后的一些小的震荡组成,反映 了吸收原子周围近程原子结构信息, 经傅里叶变 换后可以得到几个埃尺度内原子团簇结构特征。 它不依赖晶体的长程结构,具有很广的应用范 围,特别是在无序合金材料如金属液体的结构表 征方面具有强大的应用功能。我们通过研究 Al, Zn, Sn, In, Cu, Ni, Ag, Au, Cd, Ga, Mg, Nb, Mo 等单质金属和 Ga-In, Ga-Sn, Cd-Sn, Cd-Zn, Zn-Sn, Ag-Ga, Ag-Ge, Al-Cu等二元合 金的液态结构信息,首次报道了金属液体中一个 普遍存在的反常现象,即其第一近邻原子间距在



**图1** (a)静电悬浮装置示意简图; (b)悬浮样品 Al<sub>75</sub>Cu<sub>25</sub>典型的升温降温曲线, 插图是最高温 度点时悬浮熔体小球的快照



**图2** 金属液体铌凝固过程中的结构演化图 (a)键取向有序度演化图;(b)体系原子Q。参数 变化图;(c)根据Q。参数值不同而标定的原子构型图;(d)体系原子密度随时间演化图

升温过程中会发生收缩,实验和理论模拟结果都 表明,升高温度会导致这些液态金属内的多面体 从高配位向低配位的演变,随着温度的升高,高 配位团簇的份额会减少而低配位团簇的份额会增 多,从而导致最近邻原子的间距减小<sup>[19]</sup>。

无容器悬浮技术近些年来得到了迅猛的发展<sup>[20-22]</sup>。由于配备了各种辅助仪器,该技术正越 来越成熟地用于液态金属的物性表征。目前普遍 采用的悬浮方法有:电磁悬浮、静电悬浮、气动 悬浮和声悬浮等等。电磁悬浮由高频电流和悬浮

线圈组成,悬浮线圈之间存 在对称的悬浮力势阱可导致 样品能克服重力的束缚。因 为核心部件的悬浮线圈易于 改造设计,电磁悬浮在工业 应用(如金属熔炼等方面)较 广。但由于悬浮线圈又充当 加热源,难以保证样品始终 处于一个稳定的位置。静电 悬浮的优势有:加热和悬浮 独立控制,超高真空环境, 能悬浮表面带电的试样,有 反馈式调整系统稳定样品。 图 1(a) 是静电悬浮示意图, (b) 是悬浮样品 Al<sub>75</sub>Cu<sub>25</sub> 典型 的加温降温曲线。Xiong等 人运用静电悬浮装置测得 Al<sub>75</sub>Cu<sub>25</sub>合金液体比热随着 温度从1600K降到800K时 单调上升,并没有前人理 论预测的在团簇状态时出 现的液-液相变峰,说明 Al<sub>75</sub>Cu<sub>25</sub>金属液体在纳米尺 度范围内可能由于表面原子 比例高而易于在表面发生短 程和中程有序化,而在较大 样品中表面原子数极少,很 难促使该转变的发生[23]。

分子动力学模拟能够重

构三维原子结构信息,从而能在原子尺度解释金 属液体的微观结构演化和动力学特征的变化。 Debela等人运用从头算分子动力学方法模拟金属 液体钒(V)在3000 K到1500 K温度范围内的降温 凝固过程,发现类二十面体在液态和过冷液态相 区大量存在,并在凝固过程中金属液体内有各种 先驱相的存在,特别是类体心立方结构比较明 显,观察到液态内键取向序先于密度波动并占主 导而促使凝固的发生<sup>[24]</sup>。此外还发现,在金属液 体铌(Nb)凝固结晶为体心立方结构前一直是类二 十面体结构占据主导地位<sup>[25]</sup>。在金属铌的过冷液 体形核凝固过程中,发现由能量起伏引起的键取 向有序度在形核一开始就立即形成,先于密度起 伏的发生,局域有序大部分为类体心立方结构, 少量为密排六方结构,并且结晶时体心立方结构 在液体区迅速扩展蔓延。图2是金属液体铌在形 核凝固过程中的结构演化<sup>[26]</sup>。在模拟液态金属镁 (Mg)的凝固过程发现跟温度有关的相选择现象, 在略低于熔点温度下,液体先析出类体心立方结 构的先驱相,而该结构在形核过程中占据主导地 位,最后转变为密排六方相<sup>[27]</sup>。Xiong等人模拟 Al<sub>2</sub>Au 金属液体发现类二十面体结构在液体和过 冷液体区域内并不占据主导地位,而是与晶体相 局域结构有序非常吻合,表明该金属液体在降温 凝固过程中将局域短程序遗传给固相结构<sup>[28]</sup>。

#### 3 金属液体中的液一液相变

金属材料的相变不仅仅是材料结构研究的重 点,而且还常常伴随着力学、电学、磁学等宏观 性质的改变,是结构材料和功能材料应用的基

础。关于金属材料固态相变的研究相 对较为清楚,然而金属液体一般是固 态金属的母相,对后续凝固的微观组 织和性能有着非常重要的影响。限于 研究手段的匮乏,人们对金属液体 的结构性能研究起步较晚,近年来才 成为凝聚态物理和材料学科研究的 热点。

晶体多形态相变在固态物质内非 常普遍。这种多形性转变现象发现也 可能存在两种具有不同的熵值或微观 结构的液态之间。如在H<sub>2</sub>O, P, Si, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等一些网状玻璃物质中已 报道存在液一液转变<sup>[29-32]</sup>。在液态金 属材料中,Wei等人在强金属玻璃形 成体系Zr<sub>412</sub>Ti<sub>138</sub>Cu<sub>125</sub>Ni<sub>10</sub>Be<sub>225</sub>中发现 由温度诱导的一级液一液转变(图 3(a)),该过程伴随着液体内局域原子 结构和粘度急剧变化但未有密度的突变。这也给 "高温易碎性(fragile)液体在玻璃转变温度以上可 能发生λ相变"假说提供支持<sup>[33]</sup>。Xu等人用<sup>27</sup>Al标 定的核磁共振方法,测得笼式体积波动和原子扩 散随温度关系,发现在玻璃形成液体La<sub>50</sub>Al<sub>35</sub>Ni<sub>15</sub> 内发生的液一液转变(图 3(b)),孕育时间和过冷 度的关系表明该转变符合一级相变特征。理论模 拟显示,原子扩散与温度关系与实验吻合性很 好,表明该转变伴随有键取向序的改变,而没有 观察到密度的异常<sup>[34]</sup>。

Xiong等人用同步辐射实验和从头算分子动 力学方法研究发现金属Ga液体内在高温(1000 K 左右)存在有液一液转变(图3(c)),在1000 K以上 和以下两种液体区域内,Ga液体的扩散特性、比 热、键取向有序度、原子对含量、原子协同运动 特性和配位团簇组成上有很大差异。同时,其他 课题组也报道了液态金属Ga的密度、粘度、电阻 和热电特性与温度关系在1000 K左右出现转折<sup>[35]</sup>。 压力和温度是改变材料结构状态的两个物理参 量。通过改变温度和压力可能诱导液一液转变, 常常也伴随着相同成分液体密度值的改变。Cadien



图3 (a)金属玻璃形成体系  $Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$ 在液相区加热和冷却时,  $1/Q_1^3$ 与温度的变化关系,箭头显示在约830 K处出现一个不连续点; (b)核磁共振结 果显示玻璃形成液体  $La_{50}Al_{35}Ni_{15}$ 在 1033 K上下出现结构的转变,  $K_s$ 为奈特位 移; (c)液态金属镓在约1000 K处存在结构变化, q为结构因子; (d)液态金属铈 在13 GPa, 1550—1900 K发生液一液结构转变的温度一压力图

等利用高温高压原位X射线衍射技术,报道了液态金属铈(Ce)中的液一液相变现象(图3(d)),发现在13 GPa压力下温度从1550到1900 K过程中发生了高密度液相(HDL)向低密度液相(LDL)的转变,而 HDL 和 LDL 两种液态密度相差高达14%,借助第一性原理从头算的方法,建立液态金属铈的理论模型,发现4f电子的离域化可能是导致该一级相变发生的原因<sup>136]</sup>。然而,由于高温高压极端条件的限制和很难确定过冷液体中的成分变化等因素,液一液相变的本质是什么?是否具有普适性?这些问题还存在争议。

#### 4 金属液体的物理特性研究

金属镓(Ga)、铟(In)、锡(Sn)等熔点低,耐蚀 性能好,多形性相转变较多,经常被用来研究结 晶过程和进行机理研究<sup>[37-39]</sup>。液态金属镓与水类 似,在常压下熔点温度时的液态密度比固态大 3%左右,在冷却时往往能过冷到较低温度。同 样,金属锗(Ge)在熔化时密度会相应增加约 4.7%,它的配位数由固态时的4增加到液态时的 6.8,电导率增加一个数量级,发生从半导体到金 属性的转变<sup>[40]</sup>。金属镓、铟和锡等液体表面结构 复杂,往往有2—3个原子层厚度的有序区,这些 金属液体的结构因子第一主峰在高衍射矢量方向 上存在明显的肩峰<sup>[41-43]</sup>。从工业冶金方面来看, 对金属(特别是合金)熔体的物理性质的认知十分 重要,但十分欠缺,缺少足够精确的实验数据供 实用参考。在研究固态Cu-Zr 无序合金形成时, 实验表明最佳的玻璃形成合金与其竞争的晶体相 之间的密度差最小。然而,Kelton等<sup>[44]</sup>认为Cu-Zr 液态合金是一个易碎性的合金体系,发现在 Cu-Zr 液态合金中, 最强玻璃形成的液态合金展 示了快的体积收缩而使体系趋近一个高的密度 态。然而,我们在研究La基液态合金体系的膨胀 行为时发现情况和Cu-Zr体系正好相反<sup>[45]</sup>。我们 洗择La基合金的原因在于La基无序合金具有相 对较低的熔点以及具有明显的临界尺寸的变化, La<sub>62</sub>Al<sub>14</sub>Cu<sub>24</sub>(S-1)无序合金的临界尺寸只有4mm直 径,而La<sub>62</sub>Al<sub>14</sub>(Cu<sub>5/6</sub>Ag<sub>1/6</sub>)<sub>14</sub>Ni<sub>5</sub>Co<sub>5</sub>(S-2)合金的临界 尺寸大干20mm,同时两者的易碎性(fragility)参 数分别为17和20,表明它们是较强的玻璃形成体 系<sup>[46]</sup>。采用自制的氧化铝样品架,由一个套筒和 两个活塞组成,如图4(a)所示。为能够测量熔体 的膨胀性能,必须做到:(1)套筒和活塞的配合间 隙不大于10 µm(否则液态样品会外漏从而无法进 行试验),同时还要求二者在很小的推力作用下 (小干50 mN)可以较容易地进行相对运动;(2)套 筒和活塞必须是同种材料制成,以保证它们有着 相同的膨胀系数;(3)对于金属液体的研究,要求 样品架不能与样品反应,并且要有足够高的硬度 和致密度。我们的测量结果表明La基液态样品的 热膨胀系数并不是一个常数,而是随着温度的升 高逐渐增加,如图4(b)所示。与此同时,在任一





图4 (a)La<sub>62</sub>Al<sub>14</sub>Cu<sub>24</sub>(S-1)和La<sub>62</sub>Al<sub>14</sub>(Cu<sub>54</sub>Ag<sub>16</sub>)<sub>14</sub>Ni<sub>5</sub>Co<sub>5</sub>(S-2)晶态合金从固态到液态时的热膨胀 行为,dL/L<sub>0</sub>为样品长度的变化。插图给出了样品在样品架中熔化前后形状的变化;(b)S-1 和S-2液态样品在温度850K—1273K膨胀系数的变化(膨胀系数为单位温度范围内的长度变 化率大小),虚线是S-2样品的平移显示出S-1和S-2液态样品膨胀系数的差异

化。结果表明在任一温度点时,样品 S-2 的密 度始终大于样品 S-1。然而,对两个样品的密 度相对于晶态时的变化量进行比较时发现,样 品 S-1 在熔体时的变化量明显大于 S-2。获得的 结果表明在强液态 La 基液态合金中,液态的膨 胀系数越小,密度越大,则样品的玻璃形成能力 越强。

#### 5 金属液体的易碎性与玻璃转变

Angell<sup>[47]</sup>根据过冷液体的粘滞系数与温度曲 线(logn~T\_(T)的斜率变化差异将液态区分为强 (strong)液相和碎(fragile)液相两大类。其中,强的 液相如SiO<sub>2</sub>, GeO<sub>2</sub>等, 其粘滞系数的变化基本遵 循 Arrhenius 规律, 而典型易碎的液相如三联苯, 其粘滞系数随温度的变化远远偏离了 Arrhenius 规 律。目前已报道的实验数据表明大多数无序合金 的过冷液相粘滞系数的变化基本介于二者之间。 并且将 T=T。时的曲线斜率的大小定义为易碎性指 数*m*, *m*=dlog $\eta/d(T_g/T)|_{T=T_g}$ 。一般认为,指数*m*越 大,表明液相材料的结构不均匀性增大,玻璃形 成能力减弱。Novikov和Sokolov<sup>[48]</sup>研究发现深过 冷液体的易碎性指数m与K/G间存在线性关系, m=29(K/G-0.41), K, G分别为体模量和剪切模 量。因此, m与泊松比之间也存在密切的关系。 随后, Yannopoulous和Johari<sup>[49]</sup>通过比较大量体系 后,对此提出置疑,并认为m与K/G之间并不存 在线性关系。本课题组在研究La基<sup>[40]</sup>和Zr-Cu基<sup>[50]</sup>

无序合金时也发现玻璃形成 能力越强,指数m相对增 大。对于强玻璃形成能力的 Pd43Ni10Cu27P20合金<sup>[51]</sup>,报道 的指数m也高达65。Busch 等<sup>[52]</sup>在研究Zr-Ti-Cu-Ni-Be (Vit1)过冷金属熔体时发 现,该合金趋近于强液相范 围,液固相间的密度差值很 小,表明过热金属熔体和过 冷金属熔体中存在较少的自

由体积,并且非晶相形成液态金属时熔化焓相对 较小,表明在熔体中可能存在化学短程序,这将 导致原子团簇的形成或相分离的发生。Mukherjee 等<sup>[53]</sup>发现,该无序合金在熔化温度时自由体积变 化小也是其强玻璃形成能力的关键所在。他们还 发现 Vit1 的强液态行为可能是由于在很宽的金属 熔体范围内存在二十面体的短程序,降低了液固 相间的界面能,从而降低了自由体积差<sup>[54]</sup>。这些 已报道的研究工作结果表明指数 m 的局限性,同 时也揭示了研究金属液体原子构型和密度变化的 重要性。结合同步辐射X射线衍射和静电悬浮技 术,Kelton等在比较Ni-Nb和Vit106a合金时,通 过比较非晶态和高温液态外推的结构因子S(q)在 T。温度时的强度变化, 定义了一个结构易碎性指 数<sup>[5]</sup>。发现结构易碎性指数值大时,对应的液态 合金在T<sub>g</sub>/T=0.55温度时的粘度小,剪切粘度激 活能也小,如图5所示。该指数表明,易碎性 大的金属液体在玻璃转变时发生结构有序的倾向 大于强玻璃形成的金属液体,所以玻璃形成能 力弱。

通常认为无序合金的形成是由热力学和动 力学两个因素共同作用的结果。然而,在急冷 的过程中,动力学因素在无序合金的形成过程 中可能扮演着更为重要的角色。粘滞系数是表 征液态原子动力学的重要参数。在玻璃转变温 度附近,过冷液体的粘度变化通常超过14个量 级以上,然而从静态结构因子*S*(*q*)和对分布函 数*G*(*r*)看,过冷液体中原子排列的变化在玻璃



**图5** (a)不同金属液体的结构易碎性指数与剪切粘度在*T<sub>a</sub>*/*T*=0.55时的激活能关系(图例中的 Vit106a是一种金属玻璃的名称); (b)在*T<sub>a</sub>*/*T*=0.55温度时剪切粘度的激活能与粘度的关系

转变温度附近却很小,表明材料的静态结构并 不能完全体现出其动态的性能特征[59]。在高温阶 段,实验表明熔体粘度和扩散系数随温度的变化 通常分别遵循 Arrhenius 关系和 Stocks—Einstein 关系。然而,随着温度的降低都会发生偏离<sup>[57]</sup>。 最近, Egami 等采用分子动力学模拟的结果显 示液态金属宏观粘度(或弛豫时间)偏离 Arrhenius 关系可能与微观尺度上局域团簇的形成有关<sup>[58]</sup>。 Yu等人的理论模拟结果表明不管是热激发还是 应变激发,当大多数原子的位移达到一个临界 值(约为平均原子间距的20%)时,α-弛豫总会发 生<sup>[59]</sup>。Tanaka等人的理论模拟工作表明在玻璃形 成液体中动力学的减缓与出现的局域结构的不 均匀有关,认为过冷液体的密度随温度变化很 小,才导致静态结构因子很小变化,而玻璃转 变可能主要与结构有序参数的变化有关<sup>[60]</sup>。研 究表明, 金属液体中择优结构(locally-preferred structure)的出现对其动力学的影响可能至关重 要<sup>[6]</sup>。例如,在富Cu的Cu-Zr液态无序合金 中,随着温度的降低,会形成二十面体的有序 团簇和二十面体团簇堆垛的中程有序结构, 宏 观上分别对应粘度和扩散系数偏离 Arrhenius 关 系<sup>[62]</sup>。总之,近五年来,在国内外多个科研小组 的共同努力下,在金属液体原子微观构型和其宏 观特性(如粘度、扩散系数、密度和电阻等)随温 度的演变规律方面获得一些创新性成果,进一步 加深了人们对金属液体的认识。同时,它们之间 的关联性仍然是当前凝聚态物理和材料科学学科 关注的热点和研究前沿。

#### 6 结束语

先进的同步辐射和中子散射技术,静电悬浮 技术和超级计算机理论模拟等已经成为现阶段研 究金属液体的有效途径。我们的研究结果表明在 很多金属液体中存在有序的原子团簇,随温度的 升高会发生团簇从高配位到低配位的转变,导致 近邻原子间距出现负膨胀现象。在强玻璃形成的 La 基液体中, 原子排列紧密, 液态体积收缩 小。在Au-Al体系中,发现存在强的组织遗传 性, 液态局域的结构中残留着与竞争晶体相类 似的近程原子排列。在Al-Cu系中,没有发现 所谓的液一液转变现象,而在液态Ga中,在 1000 K 左右观察到液态结构的变化。金属液体 的易碎性指数、动力学快慢的变化等可能都与其 局域结构的变化有关。玻璃转变,液-液转变和 玻璃形成能力的结构本质以及金属液体性质随温 度的变化等现象的微观解释,仍将是今后一段 时间内金属熔体和无序合金材料领域科学研究 的重点。

致 谢 感谢韩国标准科学研究所 G. W. Lee 教授的友好合作;感谢上海、天津和广州国 家超算中心的友情支持;感谢中国上海 SSRF, 北京 BSRF,德国 Petra III,美国 APS 和法国 ESRF 等世界同步辐射光源提供的机时和长期有效的 合作。

#### 参考文献

- [1] Zhang J, Yao Y Y, Sheng L et al. Adv. Mater., 2015, 27:2648
- [2] Klement M et al. Nature, 1960, 187:4740
- [3] Inoue A. Acta Mater., 2000, 48:279
- [4] Wang W H, Dong C, Shek C H. Mater. Sci. Eng. R, 2004, 44:45
- [5] Cheng Y Q, Ma E. Prog. Mater. Sci., 2011, 56(4): 379
- [6] Schuh C A, Hufnag T C, Ramamurty U. Acta Mater., 2007, 55:4067
- [7] Jiang Q K et al. Sci. Rep., 2012, 2:852
- [8] Skomski R, Coey J M D. Phys. Rev. B, 1993, 48:15812
- [9] Dyre J C. Physics, 2014, arXiv: 1403.2684v1

- [10] Hu Y C et al. Nat. Commum., 2015, 6:8310
- [11] Anderson P W. Science, 1995, 267: 1615
- [12] Kang D H et al. Sci. Rep., 2014, 4:5167
- [13] Kelton K F et al. Phys. Rev. Lett., 2003, 90: 195504
- [14] Kim T H et al. Phys. Rev. Lett., 2005, 95:085501
- [15] Lee G W et al. Cryst. Growth Des., 2013, 13: 1786
- [16] Ma E et al. Nat. Mater., 2015, 14:547
- [17] Wang X D et al. Appl. Phys. Lett., 2013, 102:051909
- [18] Yang L et al. Phys. Rev. Lett., 2012, 109:105502



[19] Lou H B et al. Proc. Natl. Acad. Sci., 2013, 110; 10068 [20] Sung Y S et al. Rev. Sci. Instrum. 2001, 72:4419 [21] Gangopadhyay A K et al. Rev. Sci. Instrum., 2005, 76:073901 [22] Chung S K et al. Rev. Sci. Instrum., 1996, 67: 3175 [23] Xiong L H et al. J. Phys. Condens. Mat., 2015, 27:035102 [24] Debela T T et al. J. Phys. Condens. Mat., 2014, 26:155101 [25] Debela T T et al. J. Phys. Condens. Mat., 2014, 26:055004 [26] Debela T T et al. Phys. Rev. B, 2014, 89:104205 [27] Debela T T et al. J. Appl. Phys., 2015, 117: 114905 [28] Xiong L H et al. Acta Mater., 2014, 68:1 [29] Harrington S et al. Phys. Rev. Lett., 1997, 78:2409 [30] Katayama Y et al. Nature, 2000, 403:170 [31] Beye M et al. Proc. Natl. Acad. Sci., 2010, 107:16772 [32] Barnes A C. Phys. Rev. Lett., 2009, 103:225702 [33] Wei S et al. Nat. Commun., 2013, 4:2083 [34] Xu W et al. Nat. Commun. 2015.6:7696 [35] Xiong L H et al. Acta Materialia, 2017, 128:304 [36] Cadien A et al. Phys. Rev. Lett., 2013, 110:125503 [37] Bosio L et al. Phys. Rev. Lett., 1975, 35:1652 [38] Wehinger B et al. New J. Phys., 2011, 13:023021 [39] Ravelo R et al. Phys. Rev. Lett., 1997, 79:2482 [40] Chathoth S M et al. Appl. Phys. Lett., 2009, 94:221906 [41] Regan M J et al. Phys. Rev. Lett., 1995, 75:2498 [42] Tostmann H et al. Phys. Rev. B, 1999, 59:783 [43] Shpyrko O G et al. Phys. Rev. B, 2004, 70:224206 [44] Bendert J C et al. Phys. Rev. Lett., 2012, 109:185901 [45] Zhang D W et al. J. Appl. Phys., 2014, 116:224903 [46] Jiang Q K et al. Acta Mater., 2007, 55:4409 [47] Angell C A. J. Non-Crystal. Solid, 1988, 49:863 [48] Nouikov V N, Sokolov A P. Nature, 2006, 431; 961 [49] Yannopoulous N, Johari G P. Nature, 2006, 442: E7 [50] Jiang Q K et al. Acta Mater., 2008, 56: 1785 [51] Fan G J et al. Acta. Mater., 2004, 52:667 [52] Busch R, Bakke E, Johnson W L. Acta Mater., 1998, 46: 4725 [53] Mukherjee S et al. Acta Mater., 2004, 52:3689 [54] Mukherjee S et al. Phys. Rev. Lett., 2005, 94: 245501 [55] Mauro N A et al. Nat. Commun., 2014, 5:4616 [56] Sheng H W, Ma E, Kramer M J. JOM, 2012, 64:586 [57] Bartsch A et al. Phys. Rev. Lett., 2010, 104:195901 [58] Iwashita T et al. Phys. Rev. Lett., 2013, 110:205504 [59] Yu H B et al. Phys. Rev. Lett., 2015, 115: 135701 [60] Tanaka H. J. Phys.: Condens. Matter, 2011, 23: 284115 [61] Tanaka H et al. Nat. Mater., 2010, 9:324 [62] Soklaski R et al. arXiv: 1502.01739v2