

非晶合金熔体的原子扩散

胡金亮^{1,2}, 朱纯傲¹, 耿永亮¹, 张博^{1,2}

(1. 合肥工业大学材料科学与工程学院, 安徽 合肥 230009)

(2. 安徽省功能材料与器件重点实验室, 安徽 合肥 230009)

摘要: 非晶合金熔体的扩散是描述非晶合金熔体动力学行为的重要参数, 不同于一般的金属熔体, 非晶合金熔体的扩散行为具有自己独特的性质, 如表现出典型的慢扩散和复杂的温度依赖关系等。由于技术、理论上的原因, 目前无论是国内还是国际上, 对非晶合金熔体扩散的研究尚处于不成熟的阶段。主要介绍了扩散系数的几种比较可行的测量方法, 其中包括最近本课题组在传统长管法和切单元法基础上开发的滑动剪切技术, 该技术能够有效消除加热阶段的扩散, 是熔体扩散系数测量的方法的一项进步。同时, 基于前人的测量技术和理论模型, 对非晶合金熔体的扩散研究进行了系统的总结和讨论。目前能较好地描述一般熔体原子扩散的模型: Arrhenius 关系、VFT 方程、 T^n 关系、Darken 公式及 $S-E$ 关系, 在非晶合金熔体中都表现出很大的局限性。尽管 MCT 理论能预言熔体原子扩散的动力学行为, 且得到了实验证实, 但是其自身亦存在一些难以克服的问题。

关键词: 非晶合金熔体; 扩散; 滑动剪切技术

中图分类号: TG 139.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2014)05-0282-07

Atomic Diffusion in Amorphous Alloy Melts

HU Jinliang^{1,2}, ZHU Chunao¹, GENG Yongliang¹, ZHANG Bo^{1,2}

(1. School of Material Science and Engineering of Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

(2. Anhui Province Key Laboratory of Functional Material and Device, Hefei 230009, China)

Abstract: Diffusion in amorphous alloy melts is an important kinetic parameter to describe the properties in melts. Different from the normal alloy melts, the diffusion behavior of amorphous alloy melts tend to have their own unique properties, such as representing a typical slow diffusivity and a complex temperature dependent. But the researches on atomic diffusion are still at a preliminary stage whether in domestic or international study due to technical and theoretical difficulties. This paper mainly introduced some measurement techniques of the diffusion coefficient, including our self-designed sliding cell method, which combined the merits of the traditional long capillary method and the shear cell method, and ruled out the undesired atomic diffuse occurring in heating process. It's concerned as an effective way to measure the diffusion coefficient. In addition, based on the diffusion results and models of the amorphous alloy melts, the diffusion research in amorphous alloy melts were summarized and discussed. As some good models to describe the diffusion behavior of the simple liquids, Arrhenius relationship, VFT function, T^n relationship, Darken equation and $S-E$ relationship show a lot of limitations in amorphous alloy melts. At the same time, although MCT theory can predict the dynamics of glass forming liquids, which were confirmed by experiments and simulations, it also have some issues that are difficult to overcome.

Key words: amorphous alloy melts; diffusion; sliding shear method

1 前言

自 1959 年 Duwez 发现 Au-Si 非晶合金以来, 金属

玻璃材料迅速引起了人们广泛关注和研究^[1-3]。一方面, 金属玻璃具有不同于一般晶体材料的无序结构, 使其成为凝聚态物体的理想模型; 另一方面, 由于其优异的力学性能和热塑性成形能力, 金属玻璃也成为一种极具特色且不可替代的热点工程材料。与此同时, 人们在对高温熔体的动力学进行研究时发现, 不同于一般简单金属熔体, 非晶合金熔体具有独特的原子扩散行为^[4-7]。如对于简单金属熔体, 其自扩散系数大约在 $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ 的范围, 而非晶合金熔体的自扩散系数要比

收稿日期: 2014-02-13

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51171055, 51322103)

第一作者: 胡金亮, 男, 1988 年生, 博士研究生

通讯作者: 张博, 男, 1978 年生, 教授, 博士生导师, Email:

bozhang@hfut.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2014.05.04

简单熔体小大约 2 ~ 3 个数量级, 处于液体和固体之间^[4-5]。对于互扩散, 一些实验和计算机模拟结果显示, Darken 公式并不能很好地适用于非晶合金熔体^[6-7]。

目前, 对于非晶合金熔体的原子扩散行为的研究还存在很多问题亟待解决。理论方面, 不同于固态金属的周期性排列和气体的完全无序状态, 非晶合金熔体的结构具有不规则性和非完全随机的特征, 这种复杂的结构使得关于非晶合金熔体原子扩散行为的理论研究进展缓慢^[8]。实验方面, 由于对流、界面等效应的影响, 以及缺乏某些相应的同位素, 现有的非晶合金熔体原子扩散的实验数据还相当稀少, 精度也比较低^[8-10]。为了更好地理解非晶合金熔体的原子扩散行为, 我们需要开发出一些测量金属熔体自扩散系数和互扩散系数的技术手段以及建立较好的理论模型。

2 测量技术

当前比较成熟的非晶合金熔体扩散系数测量方法主要有长管法、切单元法、X 射线成像技术和中子散射技术^[11-14]。长管法是熔体扩散系数测量的传统方法, 该方法既能测量化学扩散系数, 又能利用同位素示踪技术测量自扩散系数, 但测量误差较大, 通常认为会产生 50% ~ 100% 的误差, 主要原因是无法消除加热和冷却过程中的扩散以及对流等因素对实验结果的影响^[15]。切单元法是对长管法的改进, 该方法在加热阶段的两段样品是分开的, 冷却阶段又能使样品分为许多层薄片, 因此可以“冻结”液态时的浓度曲线, 能够有效消除加热、冷却过程中的扩散、热膨胀和凝固组织的形成等因素对实验结果的影响^[16]。但这种测量设备的加工技术要求非常高, 作者最近在这方面也做了一些尝试, 初步实现使用自主设计的切单元法来测量熔体的扩散系数^[17]。下面主要介绍两种比较先进的熔体扩散系数测量方法, 即 X 射线成像技术和中子散射技术以及本课题组最近自主研发的滑动剪切技术^[17]。

2.1 X 射线成像技术

X 射线成像技术结合了传统长管法和 X 射线原位检测技术, 基本原理是利用高能 X 射线穿透样品, 在 CCD 相机上显现出不同的衬度, 再将衬度图转换成浓度图, 对其进行拟合就可以得到扩散系数。CCD 相机每隔几秒就会显示一条浓度分布曲线, 实验过程中会得到一系列反映浓度演变的曲线, 据此可以分析从加热熔化到冷却凝固全过程的原子扩散行为, 再对扩散层深度随时间的变化曲线进行线性拟合, 可以得到等温扩散系数。这种技术的最大优点是可视化的原位精确测量。有些研

究者还利用 X 射线检测切单元法旋转后样品的对接情况和扩散迁移情况^[18]。需要指出的是, X 射线成像技术是利用浓度衬度图来测量扩散系数, 因此它只能测量二元合金体系的化学扩散, 同时对于一些原子序数较大的元素, X 射线可能无法穿透, 这也限制了 X 射线成像技术的使用。总的来说, X 射线成像技术是人们追求扩散系数可视化原位测量上的一个里程碑。

2.2 中子散射技术

一般来说, 可以用菲克定律来描述液体中的扩散过程, 即对体积浓度分布为 $C(r, t)$, 在 r 处的扩散方程由式(1)表达。

$$\partial C(r, t) / \partial t = D \Delta^2 C(r, t) \quad (1)$$

式中, t 表示时间, D 表示扩散系数。对式(1)求解并进行傅里叶变换可得:

$$S_{\text{inc}}(q, \omega) = 1 / (\pi \hbar) D q^2 / (\omega^2 + D q^2) \quad (2)$$

式中, $S_{\text{inc}}(q, \omega)$ 即为非相干散射函数, q 为散射矢量^[19-20]。中子散射技术是通过探测熔体与中子的相互作用而得到包含熔体结构信息的非相干散射函数, 式(3)给出了 $S_{\text{inc}}(q, \omega)$ 谱的半高宽 Γ^{fwhm} 与散射矢量 q 的关系:

$$\Gamma^{\text{fwhm}} = 2 \hbar D q^2 \quad (3)$$

从式(3)可得到熔体的自扩散系数, 式中 $\hbar = h / 2\pi$ 为约化普朗克常数。由于中子散射技术能在 ps (10^{-12} s) 量级测量原子的运动, 因此可以忽略对流效应的影响, 得到的结果精度较高。

2.3 滑动剪切法

滑动剪切法是对传统长管法的改进, 它结合了长管法简单易实现和切单元法能够有效避免加热过程中的扩散两者的优点, 实验证明是测量熔体扩散系数简单可靠的方法^[17]。该测量技术在加热阶段垂直放置的上下两个扩散样品是分开的, 当温度达到设定的扩散温度并稳定一段时间后, 可以推动滑块使两个样品实现对接, 从而进行等温扩散^[17]。这种测量技术能够避免加热过程中的扩散, 但无法避免冷却过程中的扩散对实验结果的影响, 但是如果近似认为不同保温时间下, 冷却过程中导致的原子迁移量是相同的, 可以通过设计多组保温时间的实验, 从而得到扩散层深度随时间的依赖关系, 据此可以得到等温扩散系数。滑动剪切法的原理如图 1 所示, 图 1a 是加热阶段两样品的相对位置(推之前), 图 1b 是等温扩散阶段两样品的相对位置(推之后), 样品 A 和 B 是一对扩散偶样品, 为了减小重力引起的对流, 一般将密度稍大的样品 B 放在下面(技术细节见参考文献[17])。图 2 是本课题组滑动剪切法的设备照片。

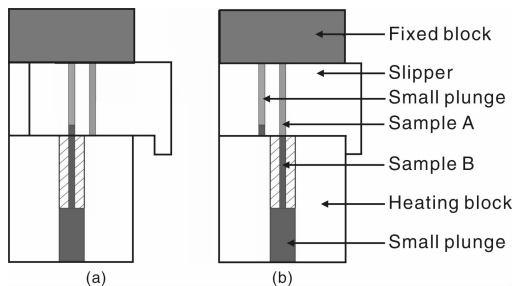


图1 滑动剪切法原理示意图: (a)加热阶段两试样的相对位置, (b)等温扩散阶段两试样的相对位置

Fig. 1 Schematic diagram of sliding cell method: relative positions of a couple of samples during heating(a) and isothermal diffusion(b)

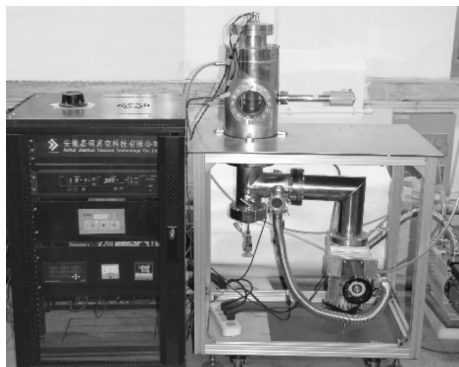


图2 滑动剪切法设备照片

Fig. 2 Photograph of sliding cell equipment

3 理论模型及结果

为了更好地理解非晶合金熔体的原子扩散行为,在研究过程中,人们提出了多种模型与理论,其中主要包括: Arrhenius 关系、VFT 方程、Darken 公式、S-E 关系以及 MCT 理论等。同时,中子散射手段、分子动力学模拟常被用来研究金属玻璃形成熔体的扩散过程。虽然这些理论和模型都有自己不完备之处,但是它们的提出,使人们对非晶合金熔体的原子扩散过程有了较深层次的理解,大大推动了非晶合金熔体扩散理论的发展。

3.1 Arrhenius 关系

一些研究发现,在液态金属中,当温度升高时,其扩散系数呈指数形式增加,即扩散系数 D 与热力学温度 T 满足式(4)的 Arrhenius 关系:

$$D = D_0 \exp(-E_D/RT) \quad (4)$$

式中, D_0 为指前因子, E_D 为扩散激活能, R 为摩尔气体常量。式(4)在一些简单金属熔体的扩散过程中应用很广泛^[21-24]。

最近, Chathoth S M 等人在研究 $\text{Ce}_{70}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{20}$ 熔体时发现,在熔点以上非常宽的温度范围内(超过 500 K),

Arrhenius 关系能非常好地描述 Cu 原子的自扩散行为^[25]。在 $\text{Ce}_{80}\text{Ni}_{20}$ 熔体中的研究结果同样显示了 Arrhenius 关系的有效性^[26]。但是更多的研究发现,在大多数非晶合金熔体中,原子扩散行为并不表现为简单的 Arrhenius 型温度依赖关系,特别是在温度接近熔点时,会出现严重的偏离^[25]。

3.2 VFT 方程

另一个经典的经验公式就是 VFT 方程,此方程经常用来解释玻璃的粘度对温度的依赖关系^[26-28]。但是,人们在对过冷水的研究中发现,此方程亦能很好地描述过冷水在液相线温度以上的扩散行为^[29]。式(5)为此方程的具体形式。

$$D = D_0 \exp[-E_D/R(T - T_0)] \quad (5)$$

式中, D_0 、 E_D 、 R 的意义与式(4)相同,而 T_0 表示理想的玻璃化转变温度。

Han X J 等人在 $\text{Cu}_{60}\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}$ 非晶合金熔体中进行的计算机模拟结果表明,高温下原子的扩散行为与式(5)一致^[30]。最近, Brillo J 等人对 $\text{Zr}_{64}\text{Ni}_{36}$ 玻璃形成熔体进行了研究,结果亦与 VFT 方程符合得很好^[31]。

3.3 Darken 公式

Kirkendall 等人在研究置换型固溶体的互扩散时,发现了 Kirkendall 效应^[32]。随后, Darken 对 Kirkendall 效应进行了详细的讨论,通过数学处理,得到了著名的 Darken 公式,即由 A、B 构成的二元体系中,其互扩散系数 D^* 与 A、B 的自扩散系数 D_A 、 D_B 之间的关系由式(6)表达。

$$D^* = (C_A D_B + C_B D_A) \Phi \quad (6)$$

式中, C_A 与 C_B 分别为组元 A、B 的原子数百分比, Φ 为热力学因子^[32]。随后, Manning 对式(6)进行了修正,认为由空位流引起的“空位风”效应同样对互扩散系数具有重要的影响,因此需在式(6)中引入一个 Manning 因子 S 得到式(7)。

$$D^* = (C_A D_B + C_B D_A) \Phi S \quad (7)$$

由于式(4)和式(5)对系统的自扩散和互扩散进行了联系,因此,在近平衡态固体中得到广泛的应用^[7,33]。

在 Al-Cu 合金熔体中, Zhang B 等人的研究结果指出式(7)更能描述在此熔体中原子的扩散过程,此时因子 S 的作用很大,且与固态的结果一致: $S \geq 1$ ^[13]。Griesche A 等人在非晶合金熔体 $\text{Al}_{80}\text{Ni}_{20}$ 中同样对 Darken 公式(6)进行了讨论,通过分子动力学模拟,他们获得了 $\text{Al}_{80}\text{Ni}_{20}$ 熔体中的热力学因子 Φ 和 Manning 因子 S ^[7]。与固体中的结果相反,此时 $S \leq 1$,这种反常的现象显示了非晶形成熔体扩散机制的特殊性。同时,值得注意的

是,在熔体中并不存在固体中所谓的“空位风”,因此熔体中因子 S 的物理意义并不清楚。

3.4 S - E 关系

根据描述粘滞性流体动力学的 Navier-Stokes 方程,通过合理的简化和计算,很容易得到粘滞性不可压缩流体在低雷诺数下的阻力公式,即 Stokes 公式,如式(8)。

$$F = 6\pi\eta va \quad (8)$$

式中, v 为流体的流速, η 表示流体的粘滞系数, a 为粒子的半径^[34]。

1905 年, Einstein 在研究布朗运动时发现,液体中粒子运动的迁移率 μ 的大小取决于温度 T 和扩散系数 D ,即爱因斯坦关系,如式(9)。

$$\mu = D/k_B T \quad (9)$$

式中, k_B 表示玻尔兹曼常数^[35]。

结合式(6)和式(7),即可导出著名的 Stokes-Einstein 关系,即 S - E 关系,如式(10)。

$$D = k_B T / 6\pi\eta a \quad (10)$$

由于式(10)将液体的扩散系数和粘度两个非常重要的参数联系起来了,因此被常用来研究液体的性质。对于更一般的情形,许多研究者对式(10)进行了修正,得到式(11)。

$$D = k_B T / c\pi\eta a \quad (11)$$

式中, c 为与扩散粒子及熔体性质有关的常数^[36-37]。对于一些简单熔体, S - E 关系往往是有效的;计算机模拟结果显示,对于 Lennard-Jones 流体, S - E 关系同样有效^[38-40]。

在非晶合金熔体中,人们同样对 S - E 关系的有效性进行了研究,但是不同于一般简单熔体,玻璃形成熔体中的粘度和扩散系数之间的关系非常复杂。在 $\text{Pd}_{40}\text{-Ni}_{10}\text{Cu}_{30}\text{P}_{20}$ 熔体中, Meyer A 等人的研究结果说明 S - E 关系适用;然而在 $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ 熔体中,中子散射的结果显示,当通过式(10)计算得到 Ni 原子的扩散系数 D_η 比 Ni 原子的实际扩散系数 D 偏大;同样的现象出现在 Vit1 和 Vit4 熔体中,而且此时这种差距竟达到了 2 个量级^[11,14,41]。对于 $\text{Al}_{80}\text{Cu}_{20}$ 熔体, Brillo J 等人的研究结果表明,对于高温部分,扩散系数与粘度相干,而当温度接近熔点时,这种相干性丢失, S - E 关系不适用,因此表现出复杂的熔体动力学行为^[42]。另一个极其奇特的现象发生在 $\text{Zr}_{64}\text{Ni}_{36}$ 熔体中, Brillo J 等人发现,在此熔体中,粘度 η 和 Ni 原子的扩散系数都可以用 VFT 方程描述,且它们具有相同的激活能和 T_0 ,从而得出结论: $D \times \eta = \text{const}$,直接违背了 S - E 关系^[31]。

Chathoth S M 等人在 $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{42}\text{Al}_7\text{Y}_5$ 及 $\text{Ni}_{59.5}\text{Nb}_{40.5}$ 非晶合金熔体中发现, S - E 关系并不能很好地描述熔体的

微观动力学行为,但是却可以用“Fractional”S - E 关系(FSE)进行描述, FSE 关系认为熔体的扩散系数与粘度的相干行为表现为式(12)的形式:

$$D \propto (\eta/T)^{-\xi} \quad (12)$$

式中, ξ 为常数。当 $\xi = 1$ 时,式(12)即为一般的 S - E 关系^[43-44]。Xu L M 等人在水中的研究发现, FSE 关系中的指数 ξ 能与体系的结构进行很好的相干,在低温下,由于局域结构的变化,扩散系数与粘度的相干行为由 S - E 关系转变为 FSE 关系^[45]。因此, $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{42}\text{Al}_7\text{Y}_5$ 和 $\text{Ni}_{59.5}\text{Nb}_{40.5}$ 熔体中的结果表明,在非晶合金熔体中存在大量非均匀的局域结构,从而表现出复杂的 S - E 关系。

3.5 MCT 理论

根据液体的粒子密度 $\rho(r, t)$, MCT 理论能得到关于液体归一化密度相干函数 $F(q, t)$ 的运动方程,从而对液体的动力学过程进行描述^[46-47]。对于普通液体的布朗运动过程,其随时间 t 的演化过程可由简单的 Debye 弛豫式(13)表述。

$$F(q, t) = \exp(-t/\tau_\alpha) \quad (13)$$

式中, τ_α 为弛豫时间。

如图 3a 所示,对于过冷熔体, MCT 理论预言其归一化密度相干函数 $F(q, t)$ 将表现出复杂的弛豫过程。对图 3b 所示的弛豫过程,时间很短时的过程 1,主要来自于粒子的自由碰撞过程。中间时间段的过程 2,包含两个阶段,可分别用式(14), (15)来描述。

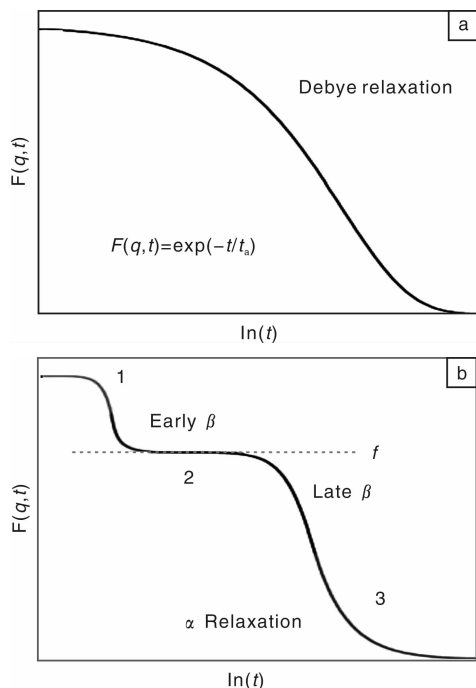


图3 普通熔体的弛豫过程(a)和过冷熔体的弛豫过程(b)

Fig. 3 The relaxation processes of normal liquids(a) and supercooled liquids(b)

$$F(q, t) = f + At^{-a} \quad (14)$$

$$F(q, t) = f - Bt^b \quad (15)$$

式(14), (15)中 f 、 A 、 a 、 B 、 b 都是常数。这两个阶段共同组成了 β 弛豫过程。最后长时间的过程3即为 α 弛豫过程,其归一化密度相干函数 $F(q, t)$ 满足式(16)的KWW方程。

$$F(q, t) = f_q \exp(-(t/\tau_\alpha)^{\beta_\alpha}) \quad (16)$$

式中, f_q 为Debye-Waller因子, β_α 为展宽因子(Stretching Exponent)。

基于硬球模型的MCT理论,认为决定液体的动力学行为的一个重要参数,为原子排列的堆积分数 φ (Packing Fraction)。在高温下,熔体排列松弛, φ 值很小,此时熔体的弛豫过程可用Debye弛豫描述。随着温度的降低, φ 值增加,此时式(13)所表达的 $F(q, t)$ 会出现推迟偏离,同时会在中间时间区域出现一个小的肩形台阶,即 β 弛豫过程。温度越低, φ 值越大,这种偏离越大,肩形台阶越明显。这一特殊的温度依赖过程,可用图4所示的“Cage”效应进行解释。

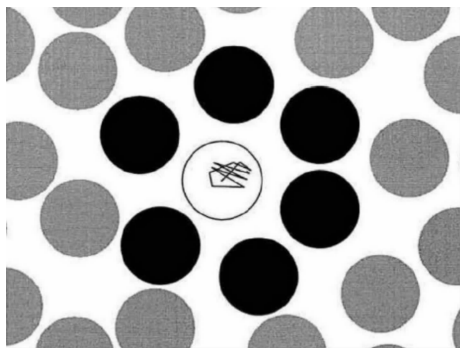


图4 “cage”效应^[47]模型示意图

Fig. 4 Schematic diagram of “Cage” effect model^[47]

当熔体的堆积分数增大到某一值时,熔体开始形成局域化的“Cage”,从而使 $F(q, t)$ 偏离Debye弛豫。当堆积分数继续增大时(温度降低),这种“Cage”越来越牢固,从而将粒子封闭在内,只有当粒子经过一定次数的有效碰撞后才能跳出这种“Cage”,从而在 $F(q, t)$ 上出现肩形台阶,且堆积分数越大,“Cage”越稳定,所需要有效碰撞次数越多,与此相应, β 弛豫所经历的时间越长。因此,MCT理论预言存在一临界温度点 T_c ,对应的堆积分数为 φ_c ,当熔体的温度降至 T_c 时,粒子被牢牢困于“Cage”内,成为一种被困状态,熔体中类似液体的运动形式冻结,取而代之的是一种由热激活控制的集体跳动过程。因此在 T_c 附近,熔体的扩散机制发生变化。

通过对 α 弛豫过程的处理,MCT理论能够得出熔体的平均弛豫时间 $\langle \tau_\alpha \rangle$ 和自扩散系数 D ,分别由式

(17), (18)表达。

$$\langle \tau_\alpha \rangle = \int F(q, t)/f_q dt = \tau_q/\beta_\alpha \Gamma(1/\beta_\alpha) \quad (17)$$

$$\langle \tau_\alpha \rangle \propto 1/D \propto [(T - T_c)/T_c]^{-\gamma} \quad (18)$$

式中, γ 为一常数,对于非晶合金熔体,其值大约在2.5~2.7范围。因此,MCT理论能够给出非晶合金熔体在 T_c 点以上原子扩散的温度依赖关系,同时预言在 T_c 点以下,体系的原子扩散行为是一种热激活的过程,故其扩散系数满足Arrhenius型的温度依赖关系。

由于MCT理论对非晶态合金熔体原子扩散过程能较清晰、合理地描述,到目前为止,该理论被认为是描述非晶态合金熔体原子扩散行为较好的理论。同时,大量的实验结果被用来检验此理论。Meyer A等人利用中子散射技术分别在典型的玻璃形成熔体Zr-Ti-Cu-Ni-Be及Pd-Ni-Cu-P中进行了探讨,结果都非常好地吻合了MCT理论的预测^[14,41,48-50]。类似的实验结果在其他非晶合金,如Zr₆₄Ni₃₆、Pd₄₀Ni₄₀P₂₀、Pr₆₀Ni₁₀Cu₂₀Al₁₀、Cu₄₆Zr₄₂Al₇Y₅等熔体中也得到了验证^[31,50-53]。同时,在Cu₆₀Ti₂₀Zr₂₀熔体中进行的计算机模拟同样说明了MCT理论的有效性^[30]。

4 结 语

目前,非晶合金熔体扩散系数的测量方法,主要包括长管法、同位素示踪技术^[54],切单元法、X射线成像技术、中子散射技术、中子成像技术、新一代X射线成像技术^[55]及新近出现的滑动剪切技术。理论及模型上,对于非晶合金熔体扩散模型:Arrhenius关系、VFT方程、Darken公式及S-E关系都具有很大的局限性。MCT理论虽能很好地预言熔体的动力学行为,却无法解释临界温度与玻璃化转变温度的不一致。在一些存在大量化学短程有序(CSRO)的非晶合金熔体中,研究表明,其结构将偏离硬球密堆,但其扩散行为本质上仍由原子的堆积效应决定^[56-58]。总之,对于非晶合金熔体的原子扩散行为的研究还处于基础阶段,无论是测量技术还是理论模型,都需要学者更加深入、系统的研究,进一步完善其理论基础和建立可靠的实用测试技术,才能适应我国非晶合金的研究和工业化生产的需要。

参考文献 References

- [1] Klement W, Willens R H, Duwez P O L. Non-Crystalline Structure in Solidified Gold-Silicon Alloys[J]. *Nature*, 1960, 187: 869-870.
- [2] Wang W H, Dong C, Shek C H, et al. Bulk Metallic Glasses [J]. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2004, 44 (2): 45-89.
- [3] Suryanarayana C, Inoue A. *Bulk Metallic Glasses* [M]. United

- States: Taylor & Francis, 2011.
- [4] Zollmer V, Ratzke K, Faupel F. Diffusion and Isotope Effect in Bulk-Metallic Glass-Forming Pd-Cu-Ni-P Alloys from the Glass to the Equilibrium Melt[J]. *Journal of Materials Research*, 2003, 18(11): 2 688 – 2 696.
 - [5] Meyer A, Busch R, Schober H. Time-Temperature Superposition of Structural Relaxation in a Viscous Metallic Liquid[J]. *Physical Review Letters*, 1999, 83(24): 5 027 – 5 029.
 - [6] Griesche A, Macht M P, Froberg G. Chemical Diffusion in Bulk Glass-Forming Pd₄₀Cu₃₀Ni₁₀P₂₀ Melts[J]. *Scripta Materialia*, 2005, 53(12): 1 395 – 1 400.
 - [7] Griesche A, Macht M P, Froberg G. Diffusion in Metallic Melts [C]//Sohn Y H, Campbell C, Lewis D, et al. *Defect and Diffusion Forum*. Switzerland: Trans Tech Publications, 2007, 266: 101 – 108.
 - [8] Nachtrieb N H. Atomic Transport Properties in Liquid Metals and Alloys[J]. *Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie*, 1976, 80(8): 678 – 688.
 - [9] Iida T, Guthrie R I L. *The Physical Properties of Liquid Metals* [M]. New York: Oxford University Press Inc, 1988.
 - [10] Mathiak G, Griesche A, Kraatz K H, et al. Diffusion in liquid metals[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1996, 205: 412 – 416.
 - [11] Griesche A, Macht M P, Garandet J P, et al. Diffusion and Viscosity in Molten Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ and Pd₄₀Cu₃₀Ni₁₀P₂₀ Alloys [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2004, 336(3): 173 – 178.
 - [12] Masaki T, Fukazawa T, Matsumoto S, et al. Measurements of Diffusion Coefficients of Metallic Melt Under Microgravity-Current Status of the Development of Shear Cell Technique Towards JEM on ISS[J]. *Measurement Science and Technology*, 2005, 16(2): 327 – 335.
 - [13] Zhang B, Griesche A, Meyer A. Diffusion in Al-Cu Melts Studied by Time-Resolved X-Ray Radiography[J]. *Physical Review Letters*, 2010, 104(3): 035 902.
 - [14] Meyer A. Atomic Transport in Dense Multicomponent Metallic Liquids[J]. *Physical Review B*, 2002, 66(13): 134 205.
 - [15] Roşu-Pflumm R, Wendl W, Müller-Vogt G, et al. Diffusion Measurements Using the Shear Cell Technique: Investigation of the Role of Marangoni Convection by Pre-Flight Experiments on the Ground and During the Foton M2 Mission[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2009, 52(25): 6 042 – 6 049.
 - [16] Cahoon J, Jiao Y, Tandon K, et al. Interdiffusion in Liquid Tin [J]. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 2006, 27(4): 325 – 332.
 - [17] Geng Y L, Zhu C A, Zhang B. A Sliding Cell Technique for Diffusion Measurements in Liquid Metals[J]. *AIP Advances*, 2014, 4(3): 7 102.
 - [18] Masaki T, Fukazawa T, Watanabe Y, et al. Measurement of Diffusion Coefficients of Au in Liquid Ag with the Shear Cell Technique[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2007, 353(32): 3 290 – 3 294.
 - [19] Squires G L. *Introduction to the Theory of Thermal Neutron Scattering*[M]. New York: Cambridge University Press, 2012.
 - [20] Furrer A, Mesot J, Strässle T, et al. *Neutron Scattering in Condensed Matter Physics*[M]. Singapore: World Scientific, 2009.
 - [21] Demmel F, Szubrin D, Pilgrim W C, et al. Diffusion in Liquid Aluminium Probed by Quasielastic Neutron Scattering [J]. *Physical Review B*, 2011, 84(1): 14 307.
 - [22] Meyer A, Stüber S, Holland-Moritz D, et al. Determination of Self-Diffusion Coefficients by Quasielastic Neutron Scattering Measurements of Levitated Ni Droplets[J]. *Physical Review B*, 2008, 77(9): 092 201.
 - [23] Meyer A. Self-Diffusion in Liquid Copper as Seen by Quasielastic Neutron Scattering[J]. *Physical Review B*, 2010, 81(1): 012 102.
 - [24] Nachtrieb N H. Self-Diffusion in Liquid Metals[J]. *Advances in Physics*, 1967, 16(62): 309 – 323.
 - [25] Chathoth S M, Damaschke B, Embs J P, et al. Giant Changes in Atomic Dynamics on Microalloying Metallic Melt[J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 95(19): 191 907.
 - [26] Chathoth S M, Koza M M, Meyer A. Complex Atomic Dynamics in a Deep-Eutectic Binary Metallic Melt [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2012, 136: 296 – 299.
 - [27] Hecksher T, Nielsen A I, Olsen N B, et al. Little Evidence for Dynamic Divergences in Ultraviscous Molecular Liquids [J]. *Nature Physics*, 2008, 4(9): 737 – 741.
 - [28] Rault J. Origin of the Vogel-Fulcher-Tammann Law in Glass-Forming Materials: the α - β Bifurcation [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2000, 271(3): 177 – 217.
 - [29] Chen S H, Mallamace F, Mou C Y, et al. The Violation of the Stokes-Einstein Relation in Supercooled Water[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2006, 103(35): 12 974 – 12 978.
 - [30] Han X J, Teichler H. Liquid-to-Glass Transition in Bulk Glass-Forming Cu₆₀Ti₂₀Zr₂₀ Alloy by Molecular Dynamics Simulations [J]. *Physical Review E*, 2007, 75(6): 061 501.
 - [31] Brillo J, Pommrich A I, Meyer A. Relation between Self-Diffusion and Viscosity in Dense Liquids: New Experimental Results from Electrostatic Levitation[J]. *Physical Review Letters*, 2011, 107(16): 165 902.
 - [32] Shewmon P G. *Diffusion in Solids*[M]. New York: McGraw-Hill, 1963.
 - [33] Manning J R. Diffusion in a Chemical Concentration Gradient [J]. *Physical Review*, 1961, 124(2): 470 – 482.
 - [34] Stokes G G. On the Effect of Internal Friction of Fluids on the Motion of Pendulums[J]. *Transactions of the Cambridge Philo-*

- sophical Society*, 1851, 9: 8 – 106.
- [35] Einstein A. *Investigations on the Theory of the Brownian Movement*[M]. New York: Dover, 1956.
- [36] Sutherland W LXXV. A Dynamical Theory of Diffusion for Non-Electrolytes and the Molecular Mass of Albumin[J]. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 1905, 9(54): 781 – 785.
- [37] Medina I. Determination of Diffusion Coefficients for Supercritical Fluids[J]. *Journal of Chromatography A*, 2012, 1250: 124 – 140.
- [38] Cappelezzo M, Capellari C A, Pezzin S H, *et al.* Stokes-Einstein Relation for Pure Simple Fluids[J]. *The Journal of chemical physics*, 2007, 126: 224 516.
- [39] Rah K, Eu B C. Relation of Shear Viscosity and Self-Diffusion Coefficient for Simple Liquids[J]. *Physical Review E*, 1999, 60(4): 4 105.
- [40] Baidakov V G, Protsenko S P, Kozlova Z R. Metastable Lennard-Jones fluids. I. Shear viscosity[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2012, 137: 164 507.
- [41] Meyer A, Petry W, Koza M, *et al.* Fast Diffusion in ZrTiCu-NiBe Melts[J]. *Applied Physics Letters*, 2003, 83(19): 3 894 – 3 896.
- [42] Brillo J, Chathoth S M, Koza M M, *et al.* Liquid Al₈₀Cu₂₀: Atomic Diffusion and Viscosity [J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 93(12): 121 905.
- [43] Chathoth S M, Samwer K. Stokes-Einstein Relation in Dense Metallic Glass-Forming Melts [J]. *Applied Physics Letters*, 2010, 97(22): 221 910.
- [44] Becker S R, Poole P H, Starr F W. Fractional Stokes-Einstein and Debye-Stokes-Einstein Relations in a Network-Forming Liquid[J]. *Physical Review Letters*, 2006, 97(5): 055 901.
- [45] Xu L, Mallamace F, Yan Z, *et al.* Appearance of a Fractional Stokes-Einstein Relation in Water and a Structural Interpretation of Its Onset[J]. *Nature Physics*, 2009, 5(8): 565 – 569.
- [46] Reichman D R, Charbonneau P. Mode-Coupling Theory[J]. *Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment*, 2005, (05): 105 013.
- [47] Götze W. *Complex Dynamics of Glass-Forming Liquids: A Mode-Coupling Theory* [M]. USA: Oxford University Press, 2009.
- [48] Yang F, Kordel T, Holland-Moritz D, *et al.* Structural Relaxation as Seen by Quasielastic Neutron Scattering on Viscous Zr-Ti-Cu-Ni-Be droplets[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2011, 23(25): 254 207.
- [49] Meyer A, Wuttke J, Petry W, *et al.* Slow Motion in a Metallic Liquid[J]. *Physical Review Letters*, 1998, 80(20): 4 454.
- [50] Chathoth S M, Meyer A, Koza M M, *et al.* Atomic Diffusion in Liquid Ni, NiP, PdNiP, and PdNiCuP Alloys [J]. *Applied physics letters*, 2004, 85(21): 4 881 – 4 883.
- [51] Chathoth S M, Podlesnyak A. Fast and Slow Dynamics in Pr₆₀Ni₁₀Cu₂₀Al₁₀ Melts as Seen by Neutron Scattering[J]. *Journal of Applied Physics*, 2008, 103(1): 013 509.
- [52] Chathoth S M, Damaschke B, Embs J P, *et al.* Dynamics in Cu₄₆Zr₄₂Al₇Y₅ Melts: Interplay between Packing Density and Viscosity [J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 94(20): 201 906.
- [53] Faupel F, Frank W, Macht M P, *et al.* Diffusion in Metallic Glasses and Supercooled Melts[J]. *Reviews of Modern Physics*, 2003, 75(1): 237 – 280.
- [54] Griesche A, Kraatz K H, Froberg G. A Modified Shear Cell for Mass Transport Measurements in Melts[J]. *Review of Scientific Instruments*, 1998, 69(1): 315 – 316.
- [55] Meyer A, Kargl F. Diffusion of Mass in Liquid Metals and Alloys-Recent Experimental Developments and New Perspectives [J]. *International Journal of Microgravity Science and Application*, 2013, 30(1): 30 – 35.
- [56] Lin Z, Youshi W, Xiufang B, *et al.* Origin of the Prepeak in the Structure Factors of Liquid and Amorphous Al-Fe-Ce Alloys [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1999, 11(41): 7 959 – 7 969.
- [57] March N H, Alonso J A. Properties of Glass-Forming Metallic Liquids: When is There a Hard-Sphere-Like Behaviour? [J]. *Physics and Chemistry of Liquids*, 2009, 47(6): 585 – 598.
- [58] Das S K, Horbach J, Koza M M. Influence of Chemical Short-Range Order on Atomic Diffusion in Al-Ni Melts[J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 86(1): 011 918.