

基于“团簇加连接原子”模型设计的 Ni_3Al 基金属间化合物的显微组织和力学性能

刘 林, 许雅南, 田权伟, 滕宗延, 徐朝晖, 王轶农*

(大连理工大学材料科学与工程学院, 辽宁 大连 116024)

摘 要: Ni_3Al 金属间化合物的室温脆性问题极大地限制了其应用。通过“团簇加连接原子”模型对 Ni_3Al 金属间化合物进行成分和结构解析及成分设计, 通过 Co、Fe 部分取代团簇壳层上的 Ni, Ti 部分取代连接原子 Al, 设计出六种合金。并对其显微组织及力学性能进行了表征。结果表明: 六种合金的显微组织均由 Ni_3Al 相 (γ' 相)、NiAl 相 (BCC) 和少量共晶析出的第三相所构成, 且通过 TEM 分析证实了基体为 Ni_3Al 相。相比于 Ni_3Al 金属间化合物, 合金的室温强度、硬度和塑性均有大幅度的提升。分析其原因是由于基体为 Ni_3Al 相, 保持了合金基体的强度和硬度, 当 Ni_3Al 基体中析出少量的 BCC 相时, 进一步提高合金的强度和硬度, 而当 BCC 含量过高时, 合金的强度和硬度降低, 塑性升高。

关键词: Ni_3Al 金属间化合物; “团簇加连接原子”模型; 相分析; 力学性能

中图分类号: TF125.2, TG132

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2022)05-0171-07

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2022.05.025

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



与作者互动
听语音 聊科研

Microstructure and mechanical properties of Ni_3Al based intermetallic designed based on 'cluster plus connected atom' model

Liu Lin, Xu Yanan, Tian Quanwei, Teng Zongyan, Xu Zhaohui, Wang Yinong*

(School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, Liaoning, China)

Abstract: The room temperature brittleness of Ni_3Al intermetallic compounds significantly limits its application. Accordingly, in this paper, the composition and structure of Ni_3Al intermetallic compounds are analyzed, and the composition is designed by the 'cluster plus connected atom' model. Six alloys were designed by replacing some Ni on the cluster shell with Co and Fe and replacing some connecting atom Al with Ti. Simultaneously the microstructure and mechanical properties of these alloys were characterized. The results show that the microstructures of all six alloys are composed of the Ni_3Al phase (γ' phase), NiAl phase (BCC), and a small amount of eutectic precipitated third phase, and the formation of the Ni_3Al phase is confirmed by TEM analysis. The alloy designed in this paper has improved room temperature strength, hardness, and plasticity compared to the Ni_3Al intermetallic compound. The reason is that the formation of the Ni_3Al phase as the matrix improves the strength and hardness. When a small amount of BCC phase precipitates in the Ni_3Al matrix, it helps further to improve the strength and hardness of the alloy. In comparison, the high concentration of BCC decreased the strength and hardness and increased the plasticity.

Key words: Ni_3Al intermetallic compound, "clusters plus connected atoms" model, phase analysis, mechanical properties

收稿日期: 2022-05-16

作者简介: 王轶农, 1962 年出生, 男, 辽宁大连人, 博士, 教授, 通讯作者, 工作方向: 高温合金、高熵合金、镁合金、电子束层凝制备超纯净高均质高温合金, E-mail: wynmm@dlut.edu.cn。

0 引言

Ni_3Al 作为一种典型的金属间化合物,具有良好的机械性能,例如高温强度高、出色的抗氧化性和耐腐蚀性以及优异的抗蠕变性能等^[1-3],此外, Ni_3Al 在一定温度范围内屈服强度随着温度升高而增加,因此成为了最具吸引力的金属间化合物之一。但是由于金属间化合物共有的本征脆性问题,极大地限制了它的应用,因此如何改善 Ni_3Al 基金属间化合物的塑性是当前领域的研究热点。

早期研究发现,在 Ni_3Al 中添加微量的 B 元素可以很好地改善其塑性^[4-6]。然而其在室温下强度和延展性不能很好地协调,且影响了合金的热稳定性,以至于这种改性方式不能被广泛使用^[7]。文献[8]以最近邻配位多面体为基元描述复杂合金相的结构特征,总结出合金相的常见团簇类型,提出了一种基于团簇的固体结构描述方法,即“团簇加连接原子”模型,可用于描述各类复杂合金的短结构特征。该模型已经在部分准晶^[9-10]、非晶^[11-12]和固溶体合金^[13-16]之中得到了验证,但对于金属间化合物的成分设计则较少应用。

为了更好地协调 Ni_3Al 金属间化合物室温下的强度和延展性,笔者尝试采用“团簇加连接原子”模型对 Ni_3Al 金属间化合物进行结构解析和成分设计,并且通过对比分析不同成分合金的微观组织和性能,得出合金成分设计对微观组织和性能的影响,结果表明设计的合金显著改善了 Ni_3Al 金属间化合物的室温脆性问题。也为 Ni_3Al 金属间化合物的室温强塑性改善提供了一种有效的设计思路。

1 基于“团簇加连接原子”模型的 Ni_3Al 成分解析及设计

“团簇加连接原子”模型中的团簇是指以某个原子为中心的由截断距离^[17]所决定的最近邻的配位多面体,而连接原子则位于团簇之间的间隙位置,即次近邻壳层,表示成统一的团簇成分式即: [团簇](连接原子)_x,其中 x 为连接原子的个数。基于该模型对 Ni_3Al 金属间化合物进行解析, Ni_3Al 为 Cu_3Au 型 L_{12} 面心立方结构 (γ' 相),其晶体结构如图 1 所示。 Ni_3Al 中镍的含量占主体,因此以 Al 为中心原子,此时最邻近的原子壳层依次为 Ni_{12} , Al_6 和 Ni_{24} 壳层。它们的位置距离中心原子为 0.252 58 nm, 0.357 20 nm, 0.437 48 nm。根据其截断距离,

可确定团簇结构为立方八面体团簇 $[\text{Al}-\text{Ni}_{12}]$, 剩余的 Al 原子则作为连接原子,最终得到的团簇堆垛模式为 $[\text{Al}-\text{Ni}_{12}]\text{Al}_3$ ^[18]。依据 Ni_3Al 的团簇结构表达式,对其成分进行设计。Ti 和 Al 元素性质相似,可用 Ti 替代部分 Al 元素,以减少其在基体中的溶解度,促进 γ' 相的析出,增强合金的强度和硬度^[19]。Fe 和 Co 的性质和 Ni 相似,在原子替换时可最大程度的保障 Ni_3Al 的特征,并且 Fe 和 Co 部分替换 Ni 会降低有序结构的电子密度,有助于抑制脆性六角形或四方有序相的形成。同时为保证 Ni_3Al 的晶体结构, Ni 原子的个数必须大于等于 6,据此设计出 $[\text{Al}-(\text{Ni}_6-\text{Co}_3-\text{Fe})]\text{AlTi}_2$ 、 $[\text{Al}-(\text{Ni}_6-\text{Co}_3-\text{Fe})]\text{Al}_2\text{Ti}$ 、 $[\text{Al}-(\text{Ni}_7-\text{Co}_4-\text{Fe})]\text{AlTi}_2$ 、 $[\text{Al}-(\text{Ni}_7-\text{Co}_4-\text{Fe})]\text{Al}_2\text{Ti}$ 、 $[\text{Al}-(\text{Ni}_8-\text{Co}_3-\text{Fe})]\text{AlTi}_2$ 和 $[\text{Al}-(\text{Ni}_8-\text{Co}_3-\text{Fe})]\text{Al}_2\text{Ti}$ 六种成分式,同时加入少量的硼 (~2%, 原子分数) 以改善合金的晶界塑性,并分别编号为 1[#]、2[#]、3[#]、4[#]、5[#]、6[#],具体成分列于表 1。

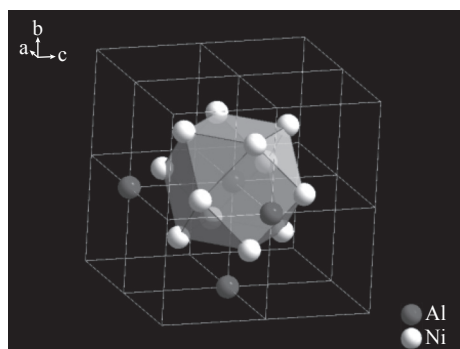


图 1 $[\text{Al}-\text{Ni}_{12}]$ 团簇
Fig. 1 $[\text{Al}-\text{Ni}_{12}]$ clusters

2 材料制备及试验方法

2.1 样品制备

在纯氩气保护下用水冷铜坩埚非自耗真空电弧熔炼方法制备合金,严格按照设计目标值配料,全部采用高纯原料颗粒(临沂研创新材料科技有限公司)配料,所用高纯金属原料的纯度为 Ni: 99.95%, Fe: 99.9%, Co: 99.98%, Al: 99.99%, Ti: 99.9% 和 B: 99.95%, 熔炼真空度 3 mPa, 温度 1 550 ℃ 左右,且为保证合金的均匀性,至少经过 6 次反复熔炼,熔炼后铸态样品的实际化学成分如表 2 所示。

2.2 微观组织分析

样品经打磨抛光后通过 X 射线衍射分析技术 (XRD, Empyrean, PANalytical B·V, Netherlands) 分析合金的晶体结构和相组成, $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda=0.154\ 056$

nm) 作为入射射线, 扫描速度为 4 °/min, 扫描角度范围为 20 °~ 110 °。用 X 射线荧光光谱仪 (XRF, Panaco, Axios, Netherlands) 测量合金实际的化学成分。

表 1 基于团簇加连接原子模型设计的合金成分
Table 1 Alloy composition list based on cluster plus linked atom model

合金	原子替换	原子百分比/%	加B后的原子百分比/%	加B后的质量百分比/%
1 [#]	[Al-(Ni ₆ -Co ₅ -Fe)]AlTi ₂	Ni _{37.5} Co _{31.25} Fe _{6.25} Al _{12.5} Ti _{12.5}	(Ni _{37.5} Co _{31.25} Fe _{6.25} Al _{12.5} Ti _{12.5}) ₉₈ B ₂	Ni _{41.2} Co _{34.4} Fe _{6.5} Al _{6.3} Ti _{11.2} B _{0.4}
2 [#]	[Al-(Ni ₆ -Co ₅ -Fe)]Al ₂ Ti	Ni _{37.5} Co _{31.25} Fe _{6.25} Al _{18.75} Ti _{6.25}	(Ni _{37.5} Co _{31.25} Fe _{6.25} Al _{18.75} Ti _{6.25}) ₉₈ B ₂	Ni _{42.2} Co _{35.3} Fe _{6.7} Al _{9.7} Ti _{5.7} B _{0.4}
3 [#]	[Al-(Ni ₇ -Co ₄ -Fe)]AlTi ₂	Ni _{43.75} Co ₂₅ Fe _{6.25} Al _{12.5} Ti _{12.5}	(Ni _{43.75} Co ₂₅ Fe _{6.25} Al _{12.5} Ti _{12.5}) ₉₈ B ₂	Ni ₄₈ Co _{27.6} Fe _{6.5} Al _{6.3} Ti _{11.2} B _{0.4}
4 [#]	[Al-(Ni ₇ -Co ₄ -Fe)]Al ₂ Ti	Ni _{43.75} Co ₂₅ Fe _{6.25} Al _{18.75} Ti _{6.25}	(Ni _{43.75} Co ₂₅ Fe _{6.25} Al _{18.75} Ti _{6.25}) ₉₈ B ₂	Ni _{49.2} Co _{28.3} Fe _{6.7} Al _{9.7} Ti _{5.7} B _{0.4}
5 [#]	[Al-(Ni ₈ -Co ₃ -Fe)]AlTi ₂	Ni ₅₀ Co _{18.75} Fe _{6.25} Al _{12.5} Ti _{12.5}	(Ni ₅₀ Co _{18.75} Fe _{6.25} Al _{12.5} Ti _{12.5}) ₉₈ B ₂	Ni _{54.9} Co _{20.7} Fe _{6.5} Al _{6.3} Ti _{11.2} B _{0.4}
6 [#]	[Al-(Ni ₈ -Co ₃ -Fe)]Al ₂ Ti	Ni ₅₀ Co _{18.75} Fe _{6.25} Al _{18.75} Ti _{6.25}	(Ni ₅₀ Co _{18.75} Fe _{6.25} Al _{18.75} Ti _{6.25}) ₉₈ B ₂	Ni _{56.3} Co _{21.2} Fe _{6.7} Al _{9.7} Ti _{5.7} B _{0.4}

表 2 各合金的实际化学成分组成
Table 2 Actual chemical compositions of each alloy %

合金	Ni	Co	Fe	Al	Ti
1 [#]	41.535	33.998	6.14	6.666	11.661
2 [#]	42.519	35.496	6.331	10.099	5.555
3 [#]	47.751	27.994	6.835	6.409	11.011
4 [#]	49.099	28.429	6.502	10.084	5.886
5 [#]	54.601	21.197	6.371	6.36	11.471
6 [#]	56.407	21.356	6.468	9.97	5.799

将打磨抛光后的样品进行腐蚀, 腐蚀液成分为 5 g FeCl₃+25 mL HCl+25 mL C₂H₅OH, 腐蚀时间控制在 5~10 s, 随后用金相显微镜 (OM, LEICA, DMi8, Germany) 观察其显微组织。用场发射电子探针 (EPMA, JXA-8 530F PLUS, Jeol, Japan) 测试合金中元素的分布和化学组成。用电解双喷法制备透射样品 (电解双喷仪, TenuPol-5, Struers, Denmark), 工作电压为 20 kV, 工作温度为 243 K, 双喷液为体积分数为 8% 的高氯酸酒精溶液, 双喷完成后用酒精清洗。使用透射电子显微镜 (Transmission Electron Microscopy, TEM) 观察合金的微观形貌, 使用其附带的 EDS 分析元素组成和分布, 使用高分辨 TEM 图像 (High Resolution Transmission Electron Microscopy, HRTEM) 和选区电子衍射花样 (Selected Area Electron Diffraction, SAED) 分析合金晶体结构。

2.3 力学性能表征

通过电火花切割机在每个合金上取出 5 个 Ø4 mm×6 mm 的小圆柱, 并对样品表面进行打磨, 随后对其进行室温压缩 (CSS 电子万能试验机, CSS-7210, 长春试验机研究所, 中国长春), 压缩速度为 0.5 mm/min。

使用 HVS-1000A 数显显微硬度计测量合金的

硬度, 测量过程中加载载荷 500 g, 并保持 15 s, 每个样品至少测量七个点, 去掉最大值和最小值, 然后取其剩余五个的平均值作为合金维氏硬度。

3 试验结果及讨论

3.1 X 射线衍射分析

图 2 为合金的 XRD 衍射图谱, 由图 2 可知, 合金主要由 Ni₃Al(γ'相) 和 NiAl(BCC) 两相构成。与 Ni₃Al 的标准衍射峰相对比, 试验所得衍射峰和标准峰位对比略有偏移, 是由结构中部分原子被替换产生了不同程度的晶格畸变所致。其中 1[#]、3[#]和 5[#]合金结构中的 3 个连接原子 Al 被 (Al+2Ti) 替换, 其 Ti 含量较高, 合金中的 Ni₃Al 的衍射峰较强; 而 2[#]、4[#]和 6[#]合金中 3 个连接原子 Al 被 (2Al+Ti) 替代, Al 含量较高, 其衍射图中 NiAl 相衍射峰较强。

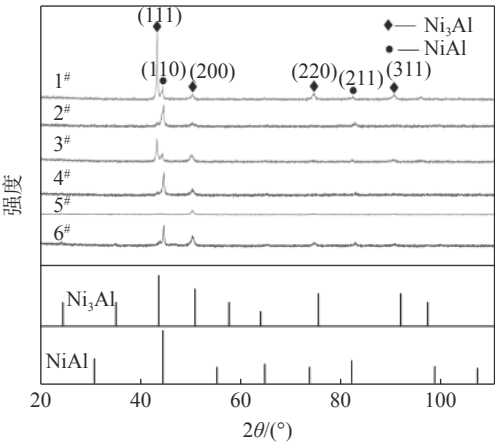
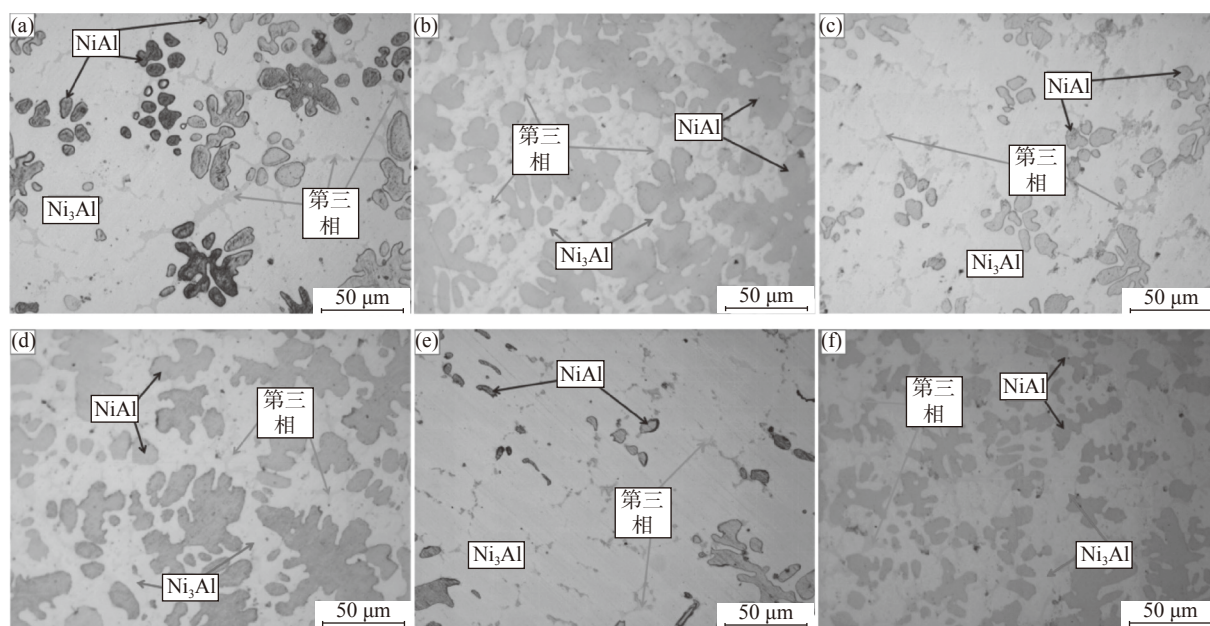


图 2 铸态合金 XRD 衍射图谱
Fig. 2 XRD diffraction pattern of as-cast alloy

3.2 微观组织分析

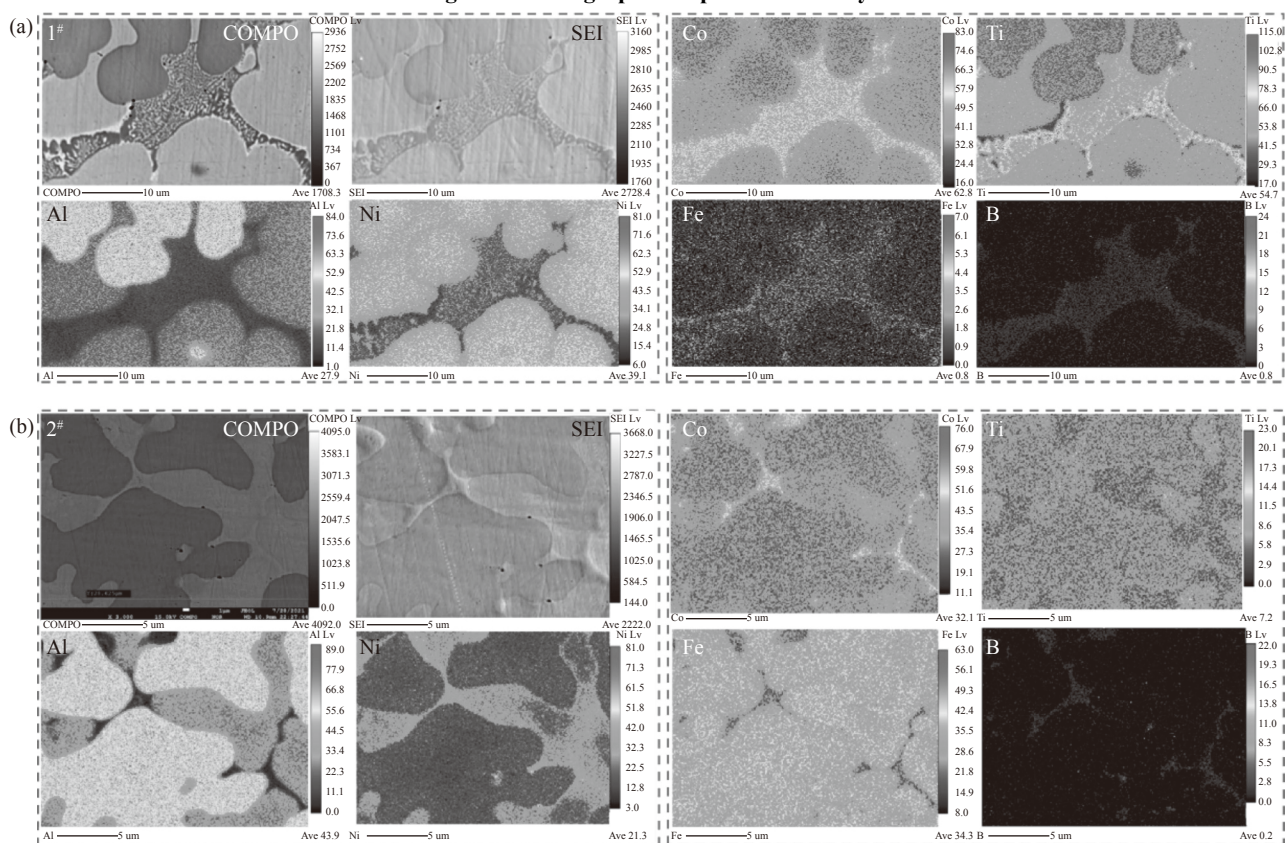
图 3 为合金的金相图谱, 图 4 为合金 EPMA 成分面分析结果。



(a) 1[#] 合金; (b) 2[#] 合金; (c) 3[#] 合金; (d) 4[#] 合金; (e) 5[#] 合金; (f) 6[#] 合金

图3 铸态合金的金相图谱

Fig. 3 Metallographic map of as-cast alloy



(a) 1[#]; (b) 2[#]

图4 1[#]、2[#]合金的 EPMA 成分面分析图谱

Fig. 4 EPMA mapping analysis of 1[#] and 2[#] alloy

从图3可以看出合金的显微组织均以 Ni_3Al 相为基体, 部分 NiAl 相析出, 且含少量的第三相, 且每种合金的相含量均有所不同(见表3)。当合金中 Ti、

Al 含量恒定不变时, 随着 Ni 含量的增加, Ni_3Al 相的体积分数逐渐增加, 相对的 NiAl 相的体积分数逐渐减少。5[#]合金中 Ni_3Al 的体积分数明显高于 1[#]和

3[#]合金,同时6[#]合金中 Ni_3Al 的体积分数也明显高于2[#]和4[#]合金。而Ti元素相较于Al元素也促进了 Ni_3Al 相的形成,1[#]、3[#]、5[#]合金中含有较多的Ti,其 Ni_3Al 相的体积分数明显高于2[#]、4[#]、6[#]合金。

表3 合金各相所占体积分数
Table 3 Volume fraction of each phase in the alloy

合金	体积分数/%		
	NiAl相	Ni_3Al 相	第三相
1 [#]	29	65	6
2 [#]	46	50	4
3 [#]	27	68	5
4 [#]	44	52	4
5 [#]	8	88	4
6 [#]	42	54	4

图4显示,1[#]合金中 Ni_3Al 基体中富集Ni和Al元素,还含有一部分Ti和Co元素,以及微量的Fe元素,B元素含量极少。 NiAl 相中富集Ni元素和Al元素,Co、Ti元素含量较 Ni_3Al 相更少,还含有微量的Fe元素,B元素含量极少。合金中含有部分共晶析出的第三相,是由Co、Ti、Fe、B元素富集产生,Ni、Al含量极少。2[#]合金中 Ni_3Al 相和 NiAl 相元素分布和1[#]合金类似,合金中仍含有部分共晶区域所形成的第三相,如图4(b)所示。

为了进一步表征合金的显微组织,对合金样品进行了TEM测试。图5为1[#]合金铸态TEM图,分别在区域i和区域ii进行选区电子衍射(SAED),其衍射图如图5(b)和5(k)所示。

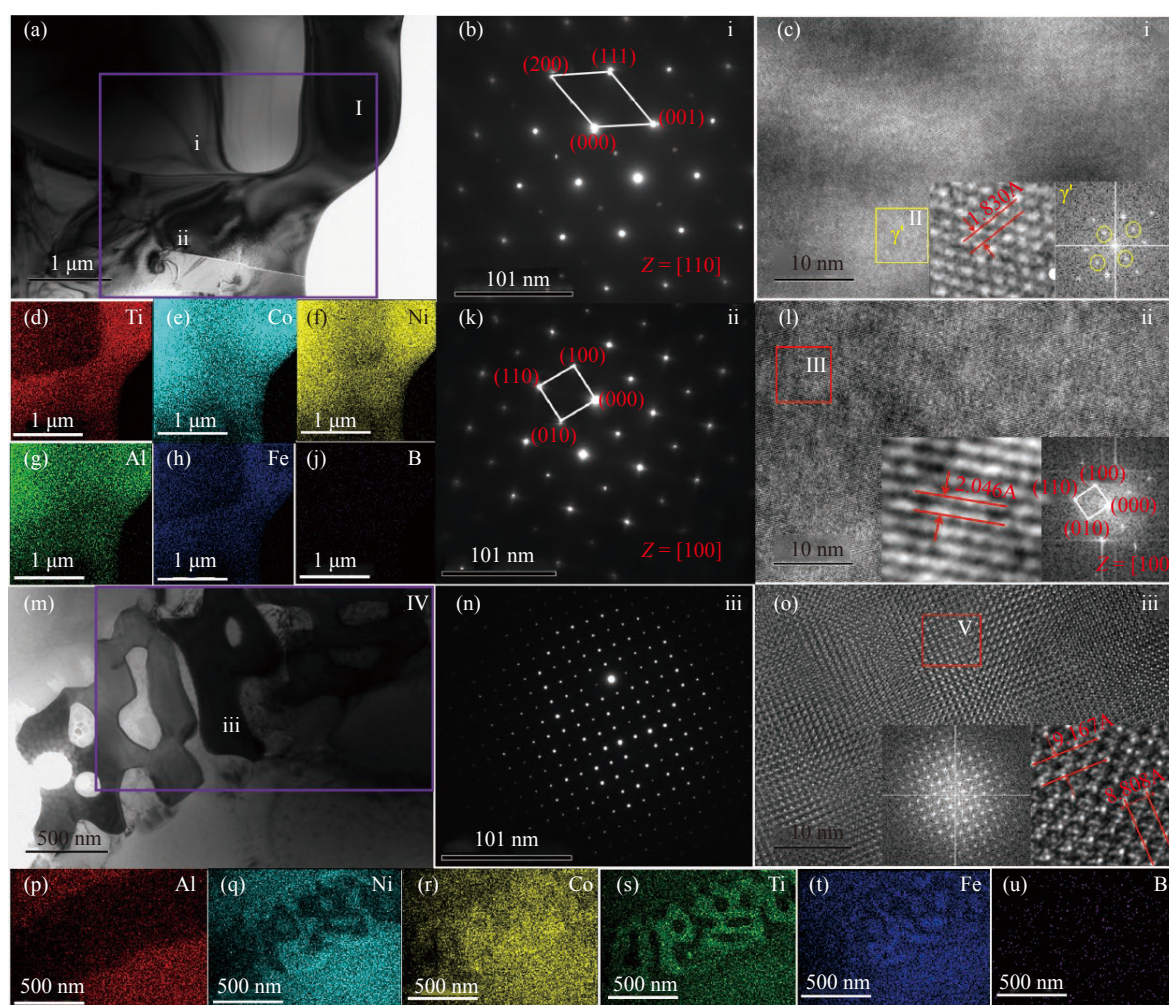


图5 1[#]合金在不同区域的明场相(a和m),位置i和ii和iii的选区电子衍射花样(b,k,n),位置i的高分辨图像以及在图中区域II傅里叶变化图像(c),位置ii的高分辨图像以及在图中III区域的傅里叶变化图像(l),位置iii的高分辨图像以及在图中V区域的傅里叶变化图像(o),I区域的成分分布(d-j),区域IV成分分布(p-u)

Fig. 5 The bright field phase (a and m) of 1[#] alloy in different regions, the selected area electron diffraction pattern (b, k, n) of positions i and ii and iii, the high-resolution image of position i and the FFT image (c) of region II in the figure, the high-resolution image of position ii and the FFT image (l) of region III in the figure, the high-resolution image of position iii and the FFT image (o) of region V in the figure, and the composition distribution (d-J) of the region I, regional IV component distribution (p-u)

图5中区域i的SADE图显示出在原有的衍射斑点中还存在一些较弱衍射花样,是在FCC基体中形成的有序化合物,即 $L1_2$ 结构,晶带轴为 $[110]$ 。在该区域选区拍摄高分辨图像,如图5(c)所示。选取区域II进行傅里叶转变(FFT),出现了 γ' 相的衍射斑点,证明了基体为 Ni_3Al 结构(γ' 相)。区域ii的衍射花样如图5(k)所示,其为 $NiAl$ 相在 $[100]$ 晶带轴下的电子衍射花样,其高分辨图中无其他相的存在,如图5(l)所示。同时在合金中还析出一些共晶组织,主要由Co和Ti元素形成,其明场像如图5(m)所示。通过其SAED、HR-TEM图及对应选区傅里叶转变图得出,此共晶相的原子排列更密,晶面间距较大,在不同方向分别为 0.9167 nm 和 0.8808 nm 。

3.3 合金的铸态力学性能

Ni_3Al 金属间化合物和设计合金的室温压缩曲线见图6,可见设计合金的屈服强度和塑性相较于

Ni_3Al 金属间化合物都有了很好的提升。其中1[#]合金的屈服强度最高,达到 1350 MPa ,而 Ni_3Al 金属间化合物的室温压缩屈服强度仅为 200 MPa ;6[#]样品的塑性较好,最大压缩率为37%,而 Ni_3Al 金属间化合物的塑性几乎没有。通过表4可以看出所有合金的显微硬度(HV)均在470之上,最高可以达到558,与 Ni_3Al 金属间化合物(HV 160)相比,其室温下的显微硬度也显著提高^[7]。

综前文所述,所设计合金均以 $Ni_3Al(\gamma')$ 为基体, γ' 相的形成提高了基体的强度和硬度,降低了基体的塑性。当基体中析出少量 $NiAl(\text{BCC})$ 相时,可以对合金起到进一步强化作用,合金的屈服强度和硬度均有所提升,1[#]合金的强度和硬度高于3[#]和5[#]合金。而当 $NiAl$ 含量超过30%时,合金的强度和硬度开始降低,而塑性有所提高,2[#]、4[#]、6[#]合金的强度和硬度低于1[#]、3[#]、5[#],而塑性相对较高^[20-22]。

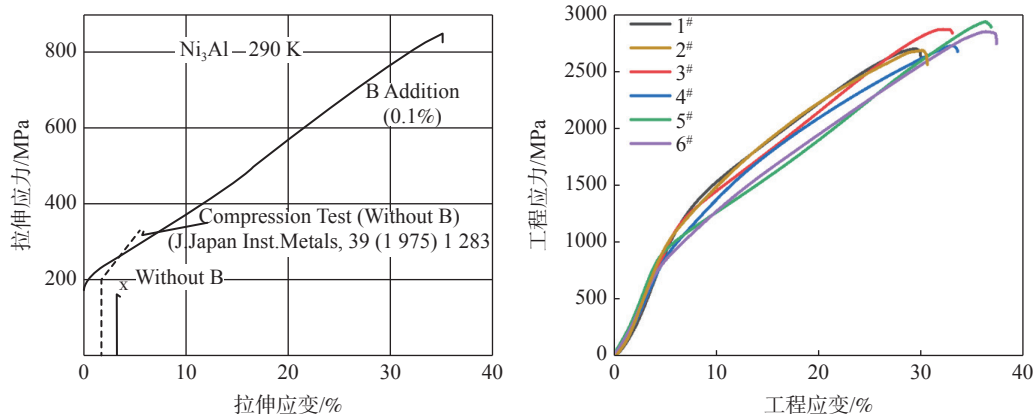


图6 左图为 Ni_3Al 金属间化合物室温拉伸和压缩曲线^[4],右图为设计合金的室温压缩曲线

Fig. 6 The left figure shows the tensile and compressive curves of Ni_3Al intermetallics at room temperature^[4], the right figure shows the room temperature compression curve of the alloy designed in this paper

表4 合金的显微硬度
Table 4 Microhardness of alloy

合金	显微硬度(HV)	屈服强度/MPa	最大压缩率/%
1 [#]	558	1 350	29
2 [#]	500	1 200	30
3 [#]	528	1 250	34
4 [#]	484	1 050	35
5 [#]	508	1 100	37
6 [#]	470	900	37

4 结论

1) 根据“团簇加连接原子”模型对 Ni_3Al 基金属间化合物进行成分设计,制备出六种合金,其金相组织主要由 Ni_3Al 相(γ' 相)和 $NiAl$ 相(BCC)以及

少量共晶析出的第三相组成。

2) 合金中部分Ti元素替换连接原子位置的Al元素有助于促进FCC相的形成。合金中Al、Ti元素的量恒定不变时,Ni元素含量的提高有助于FCC相的形成。

3) 合金的HRTEM图中证实了合金中基体为 γ 相。

4) 所设计的合金相比于 Ni_3Al 金属间化合物,强度、硬度和塑性均有所提升。

5) $Ni_3Al(\gamma')$ 基体的形成提高了基体的强度和硬度,塑性相对较低。当 γ' 相基体中析出少量的BCC相时,有助于进一步提高合金的强度和硬度。而当BCC含量过高(超过30%)时,强度和硬度又开始降低,塑性升高。

参考文献

- [1] Xu Songbo. A new generation of high temperature structural material-intermetallic compound Ni₃Al[J]. Shanghai Nonferrous Metals, 1997, (2): 88–92.
(徐颂波. 新一代高温结构材料——金属间化合物Ni₃Al[J]. 上海有色金属, 1997, (2): 88–92.)
- [2] Gong Shengkai, Shang Yong, Zhang Ji, *et al.* Research progress and application of typical intermetallic based high temperature structural materials in China[J]. *Acta Metallurgical Sinica*, 2019, 55(9): 1067–1076.
(宫声凯, 尚勇, 张继, 等. 我国典型金属间化合物基高温结构材料的研究进展与应用[J]. *金属学报*, 2019, 55(9): 1067–1076.)
- [3] Sauthoff G. Physical metallurgy and processing of intermetallic compounds[M]. Stoloff N S, Sikka V K. London: Chapman & Hall, 1997.
- [4] Aoki K. Ductilization of L1₂ intermetallic compound Ni₃Al by microalloying with boron[J]. *Materials Transactions*, 1990, 31(6): 443–448.
- [5] Orban R L, Lucaci M. Effect of small iron, chromium and boron additions as alloying elements on microstructure and mechanical properties of Ni₃Al[J]. *Advanced Materials Research*, 2007, 23: 123–126.
- [6] Lapshin O, Savitskii A, Ovcharenkon V. Mathematical model of Ni₃Al compound synthesis from powder mixture under pressure[J]. *Journal of Materials Synthesis and Processing*, 2002, 10(5): 257–261.
- [7] Yang T, Zhao Y L, Li W P, *et al.* Ultrahigh-strength and ductile superlattice alloys with nanoscale disordered interfaces[J]. *Science*, 2020, 369(6502): 427–432.
- [8] Dong C, Wang Q, Qiang J B, *et al.* From clusters to phase diagrams: composition rules of quasicrystals and bulk metallic glasses[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2007, 40(15): 273–291.
- [9] Chen H, Wang Q, Wang Y, *et al.* Composition rule for Al–transition metal binary quasicrystals[J]. *Philosophical Magazine*, 2010, 90(30): 3935–3946.
- [10] Chen H, Qiang J, Wang Q, *et al.* A cluster-resonance criterion for Al-TM quasicrystal compositions[J]. *Israel Journal of Chemistry*, 2011, 51(11-12): 1226–1234.
- [11] Wang Z, Dong D, Qiang J, *et al.* Ti-based glassy alloys in Ti-Cu-Zr-Sn system[J]. *Science China Physics, Mechanics and Astronomy*, 2013, 56(7): 1419–1422.
- [12] Wang Y, Wang Q, Zhao J, *et al.* Ni–Ta binary bulk metallic glasses[J]. *Scripta Materialia*, 2010, 63(2): 178–180.
- [13] Zhu C L, Wang Q, Li F W, *et al.* Cluster-based bulk metallic glass formation in Fe-Si-B-Nb alloy systems[J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2009, 144: 012048.
- [14] Wang Q, Li Q, Li X, *et al.* Microstructures and stability origins of β-(Ti, Zr)-(Mo, Sn)-Nb alloys with low young's modulus[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2015, 46(9): 3924–3931.
- [15] Ma Rentao, Hao Chuanpu, Wang Qing, *et al.* "Cluster plus connected atom" model and composition design of Ti-Mo-Nb-Zr solid solution alloy with low elastic bcc structure[J]. *Acta Metallurgical Sinica*, 2010, 46(9): 1034–1040.
(马仁涛, 郝传璞, 王清, 等. 低弹bcc结构Ti-Mo-Nb-Zr固溶体合金的“团簇+连接原子”模型及其成分设计[J]. *金属学报*, 2010, 46(9): 1034–1040.)
- [16] Zha Qianfeng, Liu Enxue, Dong Chuang, *et al.* Composition design of high strength martensitic precipitation hardening stainless steel based on cluster model[J]. *Acta Metallurgical Sinica*, 2012, 48(10): 1201–1206.
(查钱锋, 刘恩雪, 董闯, 等. 基于团簇模型的高强度马氏体沉淀硬化不锈钢成分设计[J]. *金属学报*, 2012, 48(10): 1201–1206.)
- [17] Dong D, Zhang S, Wang Z, *et al.* Nearest-neighbor coordination polyhedral clusters in metallic phases defined using Friedel oscillation and atomic dense packing[J]. *Journal of Applied Crystallography*, 2015, 48(6): 2002–2005.
- [18] Zhang J, Wang Q, Wang Y, *et al.* Revelation of solid solubility limit Fe/Ni = 1/12 in corrosion resistant Cu-Ni alloys and relevant cluster model[J]. *Journal of Materials Research*, 2010, 25(2): 328–336.
- [19] Ding J, Jiang S, Li Y, *et al.* Microstructure evolution behavior of Ni₃Al (γ') phase in eutectic γ-γ' of Ni₃Al-based alloy[J]. *Intermetallics*, 2018, 98: 28–33.
- [20] Wang W R, Wang W L, Yeh J W. Phases, microstructure and mechanical properties of Al_xCoCrFeNi high-entropy alloys at elevated temperatures[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 589: 143–152.
- [21] Wrra B, Wlw B, Scw B, *et al.* Effects of Al addition on the microstructure and mechanical property of Al_xCoCrFeNi high-entropy alloys[J]. *Intermetallics*, 2012, 26: 44–51.
- [22] Rao J C, Diaio H Y, Ocelik V. *et al.* Secondary phases in Al_xCoCrFeNi high-entropy alloys: An in-situ TEM heating study and thermodynamic appraisal[J]. *Acta Materialia*, 2017, 131: 206–220.