# 基于团簇线的 Mg-Ni-Y 三元非晶合金研究

张 琦<sup>1,2</sup>,林万明<sup>2</sup>,董占民<sup>1</sup>,李双寿<sup>1</sup>

(1. 清华大学,北京 100084)(2. 太原理工大学,山西 太原 030024)

**摘 要:**采用团簇线方法设计并制备了 Mg-Ni-Y 三元非晶合金,并对团簇结构的稳定性、表征非晶形成能力参数及耐腐蚀性能进行了研究。结果表明,设计的 Mg<sub>32.3</sub>Ni<sub>21.5</sub>Y<sub>46.2</sub>、Mg<sub>30.9</sub>Ni<sub>40.6</sub>Y<sub>28.5</sub>和 Mg<sub>27.2</sub>Ni<sub>47.8</sub>Y<sub>25.0</sub>3种非晶合金具有较高的 原子尺寸差 σ、电负性差Δx、τ和 φ,在合金结构及化学性能上具有较高的稳定性及良好的非晶形成能力,且上述非晶 合金在 NaOH 溶液中具有良好的耐腐蚀性能。

关键词: Mg-Ni-Y 非晶合金; 团簇线; 成分设计; 耐腐蚀性 中图法分类号: TG139 文献标识码: A 文章编号: 1002-185X(2016)06-1521-05

非晶合金(或金属玻璃)是近几十年来采用现代 快速冷凝冶金技术获得的性能独特的新型材料。由于 其独特的无序结构,具有很多优异的力学、物理和化 学性能,在国防、航空航天等高技术及民用上有着广 阔的应用前景。其中,镁基非晶合金因其价格低廉、 密度小、比强度高、合金元素储量丰富等优点,更成 为储氢合金和燃料电池电极的优秀候选材料<sup>[1-8]</sup>。然 而,镁基非晶合金的形成能力较低,如何制备高非晶 形成能力的合金成为一项重要的研究课题。

随着 Miracle 团簇密堆模型<sup>[9,10]</sup>理论的进一步发 展,对传统意义上非晶合金长程无序和短程有序结构<sup>[11]</sup> 的认知实现了突破,这种以二十面体团簇或类二十面 体团簇的球周期序为主导,通过共点、共面、或共边 连接成非晶的方式,完整描述了非晶中程有序<sup>[12]</sup>的结 构特征。董闯<sup>[13-18]</sup>等基于中程有序理论的研究基础上, 发展了共晶团簇理论,并成功运用于 Zr 基、Cu 基及 RE 基块体非晶合金的成分设计。

本实验运用团簇线方法设计并制备了 Mg-Ni-Y 三 元非晶合金,通过对团簇结构的稳定性及表征非晶形 成能力参数的研究,分析了原子尺寸差 σ、电负性差 Δx、τ 和 φ 等合金元素固有属性对非晶形成能力、合 金结构及化学性能的影响,并对其耐腐蚀性能进行了 研究,这对进一步研究该类材料作为储氢合金负极有 一定的指导意义。

# 1 成分设计

团簇线是连接二元团簇与第三组元的成分直线。

其中,二元团簇以Δ和 R<sub>DAC</sub> 作为拓扑密堆结构的评判标准,在晶体相的局域结构中选择特定原子形成的最近邻配位多面体。

在 Mg-Ni-Y 三元体系中,满足拓扑密堆、化学短 程有序及动力学准则的团簇结构分别为以小原子 Mg 为中心的 Mg<sub>7</sub>Y<sub>8</sub> 和以 Ni 为中心的 Ni<sub>3</sub>Y<sub>7</sub>、Ni<sub>7</sub>Y<sub>6</sub> 及 Ni<sub>8</sub>Y<sub>5</sub>。分别连接 Ni<sub>3</sub>Y<sub>7</sub>、Ni<sub>7</sub>Y<sub>6</sub>、Ni<sub>8</sub>Y<sub>5</sub>和 Mg,以及 Mg<sub>7</sub>Y<sub>8</sub>和 Ni,建立 4 条团簇线 Ni<sub>3</sub>Y<sub>7</sub>-Mg、Ni<sub>7</sub>Y<sub>6</sub>-Mg、 Ni<sub>8</sub>Y<sub>5</sub>-Mg 和 Mg<sub>7</sub>Y<sub>8</sub>-Ni,如图 1 所示。4 条团簇线的交 点成分分别为 Mg<sub>32.3</sub>Ni<sub>21.5</sub>Y<sub>46.2</sub>、Mg<sub>30.9</sub>Ni<sub>40.6</sub>Y<sub>28.5</sub>和 Mg<sub>27.2</sub>Ni<sub>47.8</sub>Y<sub>25.0</sub>。



图 1 Mg-Ni-Y 体系团簇线及团簇线交点成分 Fig.1 Composition chart of the Mg-Ni-Y system

### 收稿日期: 2015-05-21

基金项目: 国家自然科学基金 (21153003)

作者简介:张琦,男,1988年生,硕士生,清华大学基础工业训练中心,北京100084,电话:010-62796605, E-mail: 357424037@qq.com

## 2 实 验

采用纯度大于 99.9%的金属 Mg、Ni、Y 原料,按 照设计的 Mg-Ni-Y 合金配比方案,在氩气保护下,先 用电弧熔炼制备 Ni-Y 中间合金,翻转熔炼不少于 4 次,以保证合金的均匀性。然后将中间合金和 Mg 放 入坩埚中通过感应熔炼的方式制得成分为 Mg-Ni-Y 母 合金锭;最后在保护气氛下,感应熔化母合金,采用 实验室自行研制的差压压铸设备,利用高纯氩气把合 金液压入圆柱形铜模铸型中,得到直径 3 mm 的非晶 合金试棒。考虑到镁在熔炼过程中挥发造成的损失, 需根据不同的配比方案反复试验确定镁损,预先添加 超过一定量的纯镁。

采用 D8-advence X 射线衍射仪(Cu Kα 辐射, λ=0.15418 nm)对试样的相结构进行分析,扫描范围 20 ~70 °,扫描速度 8 %min。试样的耐腐蚀性能则通过循 环动电位极化法来测量。采用三电极体系,工作电极为 制备的 Mg-Ni-Y 非晶试样,辅助电极及其参比电极分别 为铂电极和饱和甘汞电极(SCE),配制 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液,试样的非工作面密封,工作面机械抛光。 测试装置为上海辰华 CHI604E 电化学分析仪,整个测试 过程在室温下进行,采用线性扫描,电位扫描范围为 2.33 到-1.67 V,扫描速度为 5 mV/s。测试之前,三电极系统 保持 5~10 min 以保证开路电位达到基本稳定。

# 3 结果和讨论

## 3.1 团簇结构的稳定性

非晶中的局域结构具有与晶态材料中非常相近的 局部对称性<sup>[19,20]</sup>, Δ 和 *R*<sub>DAC</sub> 作为评判拓扑密堆结构的 标准,可以反映出团簇结构的稳定性,也将直接影响 非晶合金的微观组织结构和化学性能。Mg-Ni-Y 三元 体系的团簇结构参数如表 1 所示。

中心原子半径  $R_0$  与第 1 壳层平均原子半径  $R_1$  的 比值 R<sub>0/1</sub>与相同配位数下的理想临界半径比 R<sup>\*</sup>值间普 遍存在一定的偏差  $\Delta$ ,  $\Delta = (R_{0/1} - R^*)/R^*$ 。以 CN9 附 八面体的三棱柱 Ni<sub>3</sub>Y<sub>7</sub> 为例, Ni 为中心原子, 其 R<sub>0</sub>=0.125 nm, 第1 壳层被 2 个 Ni 和 7 个 Y 原子占据, 其平均原子尺寸 R1=(0.125×2+0.182×7)/9=0.169 nm, 则  $R_{0/1}=R_0/R_1=0.744$ , 它与理想  $R^*$ 值(为 0.71) 相差 4.175%。这表明 Ni<sub>3</sub>Y<sub>7</sub> 团簇结构中存在 R<sub>0</sub> 过大或 R<sub>1</sub> 过小的情况,反映出第1壳层上的原子不能完全覆盖 中心原子的边界或与中心原子间存在高于理想状态下 强烈的键合作用,但 Wang Qing<sup>[21]</sup>等也指出, $\Delta$ 的偏 差在11%范围内即可以满足密堆结构的要求。因而, Ni<sub>3</sub>Y<sub>7</sub>团簇具有稳定的结构特征。除 Ni<sub>3</sub>Y<sub>7</sub>之外,其余 团簇结构的  $\Delta$  均为负, 即  $R_{0/1} < R^*$ , 其存在  $R_0$  过小或 R1 过大的情况。此时,中心原子对第1 壳层原子的键 合作用较弱,易受到团簇外连接原子的吸引而破坏原 有结构,特别是当连接原子对第1壳层原子的吸引作 用远大于中心原子的键合作用时,这种影响就尤为突 出。CN12的二十面体  $Ni_7Y_6$ 和  $Ni_8Y_5$  团簇的  $\Delta$  分别为 -9.72%和-6.87%,虽然从结构角度上中心 Ni 原子对第 1 壳层原子的键合作用相对较弱,但由于 Ni-Y (为-31 kJ/mol)的混合焓明显负于 Mg-Ni(为-4 kJ/mol)和 Mg-Y (为-6 kJ/mol), Ni<sub>7</sub>Y<sub>6</sub>和 Ni<sub>8</sub>Y<sub>5</sub>团簇也可以形成 稳定的结构特征。而 CN14 的  $Mg_7Y_8$  团簇  $\Delta$  为-3.03%, 中心 Mg 原子对第1壳层的键合作用较弱, 加之 Ni-Y 原子易优先团聚。因而, Mg<sub>7</sub>Y<sub>8</sub> 团簇的稳定性较其他 3 个团簇结构差, 以 Mg7Y8 团簇为基础设计的合金也 存在稳定性较差的情况。

 $R_{\text{DAC}}$ 则是从化学短程上反映团簇结构的稳定性, 而这种稳定性同时受制于 $R_{\text{DAC}}^{0}$ 和 $R_{\text{DAC}}^{1}$ 。 $R_{\text{DAC}}^{0}$ 值越大,  $R_{\text{DAC}}^{1}$ 越小,团簇结构的内部越容易形成化学短程有序 结构。同样以 Ni<sub>3</sub>Y<sub>7</sub>为例,第1壳层上的原子数9,其

表 1 Mg-Ni-Y 体系的团簇结构参数

Table 1Parameters related to cluster structure of Mg-Ni-Y system										
Cluster structure	Crystal structure	$R_0/R_1$	$R^{*}$	Δ	$R_{\rm DAC}^{0}$	$R_{\rm DAC}^{1}$	$R_{\rm DAC}$			
$Ni_3Y_7$	BFe	0.74	0.71	4.175	0.778	0.48	0.405			
$Ni_3Y_7$	NiY	0.74	0.71	4.175	0.778	0.48	0.405			
$Ni_7Y_6$	Be <sub>3</sub> Nb	0.814	0.902	-9.72	0.5	0.167	0.417			
$Ni_7Y_6$	$Co_7 Er_2$	0.814	0.902	-9.72	0.5	0.167	0.417			
$Ni_7Y_6$	Ce <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub>	0.814	0.902	-9.72	0.5	0.167	0.417			
$Ni_7Y_6$	Cu <sub>2</sub> Mg	0.814	0.902	-9.72	0.5	0.167	0.417			
$Ni_7Y_6$	Ni <sub>2</sub> Tm	0.814	0.902	-9.72	0.5	0.167	0.417			
$Ni_8Y_5$	Be <sub>3</sub> Nb	0.84	0.902	-6.87	0.417	0.167	0.347			
$Ni_8Y_5$	$Co_7 Er_2$	0.84	0.902	-6.87	0.417	0.167	0.347			
$Ni_8Y_5$	Ce <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub>	0.84	0.902	-6.87	0.417	0.167	0.347			
$Mg_7Y_8$	ClCs	1.015	1.047	-3.03	0.571	0.5	0.286			

中异类 Y 原子的原子数为 7,  $R_{DAC}^{0}$ =7/9=0.778;最近 邻壳层上异类 Y 原子对的数目为 12,最近邻壳层上所 有的原子对数目为 25,  $R_{DAC}^{0}$ =12/25=0.48,  $R_{DAC}$ =0.778 ×(1-0.48)=0.405, Dong C<sup>[22]</sup>等人认为  $R_{DAC}$ 大于 0.167 的团簇结构具有稳定的化学性能,因而 Ni<sub>3</sub>Y<sub>7</sub>团 簇具有稳定的化学短程特征。设计的 4 种团簇结构的 化学稳定性从大到小依次为 Ni<sub>7</sub>Y<sub>6</sub>、Ni<sub>3</sub>Y<sub>7</sub>、Ni<sub>8</sub>Y<sub>5</sub> 和 Mg<sub>7</sub>Y<sub>8</sub>,这与团簇在结构上的稳定性一致。

## 3.2 块体非晶合金的形成能力

采用差压压铸法制备的直径为 3 mm 的 Mg-Ni-Y 合金的 XRD 图谱如图 2 所示。由图可以看出,基于 团簇线设计的 Mg<sub>32.3</sub>Ni<sub>21.5</sub>Y<sub>46.2</sub>、Mg<sub>30.9</sub>Ni<sub>40.6</sub>Y<sub>28.5</sub> 和 Mg<sub>27.2</sub>Ni<sub>47.8</sub>Y<sub>25.0</sub> 三元合金图谱中,并未观察到任何对 应于特定晶相的衍射峰,证明制备的合金组织具有典 型的非晶结构。

在 Mg-Ni-Y 三元相图中, 团簇线除了可以看作 是二元团簇与第3组元的成分连线,也可视为从二元 团簇向三元相的生长路径。以 Mg32.3Ni21.5Y46.2 非晶合 金为例,该成分点可描述为团簇 Mg7Y8 加连接原子 Ni, 或者团簇 Ni<sub>3</sub>Y<sub>7</sub> 加连接原子 Mg, 即团簇式  $Mg_{32.3}Ni_{21.5}Y_{46.2} = (Mg_7Y_8)_{5.78}Ni_{21.5} = (Ni_3Y_7)_{6.6}Mg_{32.3}$ 。因 而,通过团簇线设计的非晶合金成分在结构及化学性 质上同时受到 Mg<sub>7</sub>Y<sub>8</sub>和 Ni<sub>3</sub>Y<sub>7</sub>两种团簇结构的影响。 这里需要说明的是,受到团簇结构的影响, Ni<sub>3</sub>Y7 团簇 中心 Ni 原子对第 1 壳层的键合作用强于 Mg7Y8 团簇 中心 Mg 原子对第1 壳层的键合作用, 加之 Ni-Y 原子 易优先团聚,合金在结构上倾向于 Ni-Y 方向的发展; 同时, $Ni_3Y_7$ 团簇的 $R_{DAC}$ 也高于 $Mg_7Y_8$ 团簇,这也使 得合金在化学性能上也同样倾向于 Ni-Y 方向的发展。 此外,从原子分数角度考量,Mg、Ni 原子的含量都 达到一定的数量级,不存在成分偏析的问题,这也是 团簇线在成分设计上的优势。同理, Mg<sub>30.9</sub>Ni<sub>40.6</sub>Y<sub>28.5</sub>、





Mg<sub>27.2</sub>Ni<sub>47.8</sub>Y<sub>25.0</sub>也可采用上述方式描述。由于液体、 非晶合金和晶体相之间存在结构遗传性,这种描述方 式易于获得亚组元体系的信息,反映出非晶合金最易 晶化方向或受到腐蚀作用时变形的机制,将微观的原 子团簇与宏观的相图特征联系起来,显示其基本结构 特点<sup>[23]</sup>。简化多组元体系的复杂性,因而是一种比较 实用的成分设计方法<sup>[24-26]</sup>。

课题组曾以镁基非晶合金为研究对象,在非晶中 程有序理论的基础上,分析了原子尺寸差σ、电负性 差Δx、τ和φ等合金元素固有属性对非晶形成能力的 影响,并从合金成分整体角度评价了合金的结构与化 学性能。针对上述设计的 Mg-Ni-Y 非晶成分,计算结 果如表 2 所示。

由表 2 分析可知,基于团簇线设计的 Mg<sub>32.3</sub>Ni<sub>21.5</sub>Y<sub>46.2</sub>、Mg<sub>30.9</sub>Ni<sub>40.6</sub>Y<sub>28.5</sub>和 Mg<sub>27.2</sub>Ni<sub>47.8</sub>Y<sub>25.0</sub> 非晶成分的原子尺寸差σ、电负性差Δx 都远高于目前已 制备的 Mg 基非晶<sup>[27-29]</sup>。根据 Hume-Rothery 原则<sup>[30-32]</sup>, 随着组元元素之间电负性差的提高,冷却结晶过程中 形成某种原子对(即原子簇),元素在竞争晶相中的固 溶度受到限制,提高了非晶形成能力。同时,高的电 负性差也抑制了非晶合金的晶化,因而具有较高的稳 定性。采用团簇线方法设计的非晶合金用于储氢合金 或燃料电池负极时,可有效避免晶化过程导致的放电 容量快速下降。

原子尺寸差σ也能很好地描述团簇与连接原子组 成方式,原子尺寸差越大,原子间的堆垛程度越高。 在原子构造液体快速冷却的过程中,高的随机堆垛密 度易使液体的主要组元之间产生强烈的化学作用,液 体的粘滞性提高,液/固界面的界面能增大,晶体相的 形核难度增大;另一方面,高的原子随机堆垛密度抑 制了原子的重新排布,难以形成长程有序的晶体相结 构,即使出现无热形核也难以生长。

τ 和 φ 在对结构及化学性能研究的基础上,进一步增加了对合金元素分数等因素的考量,因而更能准确的反映出设计的非晶成分具有较高的非晶形成能

表 2 表征 Mg-Ni-Y 非晶合金形成能力的各参数计算值 Table 2 Calculated parameters related to glass-forming

ability of Mg-Ni-Y bulk metallic glasses

Sample	$\Delta x$	σ	$\tau(\Delta x \ \sigma)$	$\varphi(\sigma/\Delta x)$
$Mg_{32.3}Ni_{21.5}Y_{46.2}$	0.27	0.13	0.04	0.50
$Mg_{30.9}Ni_{40.6}Y_{28.5}$	0.32	0.16	0.05	0.50
$Mg_{27.2}Ni_{47.8}Y_{25.0}$	0.32	0.16	0.05	0.50

力。依据计算获得的公式  $lgD_{max}=3765.3\tau^2-167.96\tau+$ 2.31 可进一步得出,当 $\tau$ 的取值大于 0.02 时,随着 $\tau$ 值的增大,  $lgD_{max}$ 与 $\tau$ 呈现二次增长趋势, $\tau$ 值越大, Mg-Ni-Y 的结构及化学性能的稳定性及非晶的形成能 力就越高。

### 3.3 块体非晶合金的耐腐蚀性能

Mg-Ni-Y 非晶合金在 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液中 的极化曲线如图 3 所示, 拟合结果如表 3 所示。

材料的耐腐蚀性是由表面膜的稳定性、成分和均 匀性决定的,非晶合金结构和成分均匀的特点,避免 了晶界、位错等的结构缺陷和偏析、异相等成分缺陷, 使得非晶在腐蚀过程中不易形成腐蚀成核中心,使腐 蚀液不能浸入。同时,非晶较高的活性使得其在腐蚀 过程中能够在表面迅速形成钝化膜,即使钝化膜局部 破裂也会及时的修复,再一次在表面形成完整均匀的 钝化膜。

动电位极化法所测得的极化电位表明,自腐蚀电流越小,自腐蚀电位越正,极化电阻越大则发生钝化越容易,那么材料的耐腐蚀性能就越好<sup>[33,34]</sup>。以 $Mg_{32.3}Ni_{21.5}Y_{46.2}$ 非晶合金为例,自腐蚀电流密度为 $0.92 \times 10^{-6} A/cm^2$ ,比纯 Mg 的自腐蚀电流密度(为 $1.51 \times 10^{-5} A/cm^2$ )至少小1个数量级;同时,自腐蚀



图 3 Mg-Ni-Y 非晶合金的极化曲线 Fig.3 Polarization curves of Mg-Ni-Y bulk metallic glasses

#### 表 3 Mg-Ni-Y 非晶合金的极化曲线拟合结果

 Table 3 Fitting results of polarization curves of Mg-Ni-Y bulk metallic glasses

Sample $i_{corr} \times 10^{-6} \text{A cm}^{-2} E_{corr} / \text{V} R_{o} \times 10^{4} \Omega \cdot \text{cm}$	-2
r con	- 2
Pure Mg 15.1 -1.380 9.14	
$Mg_{32.3}Ni_{21.5}Y_{46.2} \qquad 0.92 \qquad -0.212 \qquad 23.04$	
$Mg_{30.9}Ni_{40.6}Y_{28.5} \qquad 0.70 \qquad -0.358 \qquad 51.14$	
$Mg_{27.2}Ni_{47.8}Y_{25.0} 1.50 -0.186 12.4$	

电位为-0.212 V,远正于纯 Mg(为-1.38 V),且极化 电阻密度(23.04×10<sup>4</sup>  $\Omega$ /cm<sup>2</sup>)也大于纯 Mg(9.14×10<sup>4</sup>  $\Omega$ /cm<sup>2</sup>),这都说明 Mg<sub>32.3</sub>Ni<sub>21.5</sub>Y<sub>46.2</sub> 非晶合金具有较高 的耐腐蚀性能。而 Mg<sub>30.9</sub>Ni<sub>40.6</sub>Y<sub>28.5</sub>和 Mg<sub>27.2</sub>Ni<sub>47.8</sub>Y<sub>25.0</sub> 非晶合金的极化曲线与 Mg<sub>32.3</sub>Ni<sub>21.5</sub>Y<sub>46.2</sub>相似,因而在 充放电过程中具有相同的耐腐蚀机理。Mg<sub>30.9</sub>Ni<sub>40.6</sub>-Y<sub>28.5</sub> 非晶合金的自腐蚀点位(为-0.358 V)虽负于 Mg<sub>32.3</sub>Ni<sub>21.5</sub>Y<sub>46.2</sub>,但自腐蚀电流密度(0.92×10<sup>-6</sup> A/cm<sup>2</sup>) 却低于 Mg<sub>32.3</sub>Ni<sub>21.5</sub>Y<sub>46.2</sub>,且极化电阻密度(为 9.14×10<sup>4</sup>  $\Omega$ /cm<sup>2</sup>)也高于 Mg<sub>32.3</sub>Ni<sub>21.5</sub>Y<sub>46.2</sub>,这说明 Mg<sub>30.9</sub>Ni<sub>40.6</sub>Y<sub>28.5</sub> 非晶合金的耐腐蚀性能要高于 Mg<sub>32.3</sub>Ni<sub>21.5</sub>Y<sub>46.2</sub>。由此 可以判定耐腐蚀性能从大到小依次为 Mg<sub>30.9</sub>Ni<sub>40.6</sub>-Y<sub>28.5</sub>、Mg<sub>32.3</sub>Ni<sub>21.5</sub>Y<sub>46.2</sub>和 Mg<sub>27.2</sub>Ni<sub>47.8</sub>Y<sub>25.0</sub>。

# 4 结 论

 采用团簇线方法设计了Mg<sub>32.3</sub>Ni<sub>21.5</sub>Y<sub>46.2</sub>、 Mg<sub>30.9</sub>Ni<sub>40.6</sub>Y<sub>28.5</sub>和Mg<sub>27.2</sub>Ni<sub>47.8</sub>Y<sub>25.0</sub>3种非晶合金成分。

2) 在Mg-Ni-Y三元相图中,满足 $\Delta$ 和 $R_{DAC}$ 的团簇 结构分别为以Ni原子为中心的Ni<sub>7</sub>Y<sub>6</sub>、Ni<sub>3</sub>Y<sub>7</sub>和Ni<sub>8</sub>Y<sub>5</sub>, 及以Mg原子为中心的Mg<sub>7</sub>Y<sub>8</sub>,在结构和化学性能上具 有较高的稳定性。

3) 上述设计的合金成分具有较高的原子尺寸差  $\sigma$ 、电负性差 $\Delta x$ 、 $\tau \pi \varphi$ ,在合金结构及化学性能上具有 较高的稳定性及良好的非晶形成能力。

4) 上述制备的非晶合金都具较正的自腐蚀电位、 较低的自腐蚀电流密度和较高的极化电阻密度,因而 具有良好的耐腐蚀性能,而上述合金的耐腐蚀性能从 大到小依次为Mg<sub>30.9</sub>Ni<sub>40.6</sub>Y<sub>28.5</sub>、Mg<sub>32.3</sub>Ni<sub>21.5</sub>Y<sub>46.2</sub>和 Mg<sub>27.2</sub>Ni<sub>47.8</sub>Y<sub>25.0</sub>。

#### 参考文献 References

- Gonzalez S, Figueroa I A, Zhao H et al. Intermetallics[J], 2009, 17(11): 968
- [2] Gonzalez S, Figueroa I A, Todd I. Journal of Alloys and Compounds[J], 2009, 484(1-2): 612
- [3] Shi Lingling, Xu Jian. Journal of Non-Crystalline Solids[J], 2011, 357(15): 2926
- [4] Yang Guanglin(杨广林), Lin Wanming(林万明), Li Shuang-shou(李双寿) et al. Journal of Functional Materials(功能材料)[J], 2013, 19(44): 2764
- [5] Peng Hao(彭浩), Zhao Ping(赵平), Li Shuangshou(李双寿) et al. Rare Metal Materials and Engineering (稀有金属材料 与工程)[J], 2013, 42(2): 366
- [6] Peng Hao(彭 浩), Li Shuangshou(李双寿), Huang Tianyou(黄 天佑) et al. Rare Metal Materials and Engineering (稀有金属

材料与工程)[J], 2010, 39(09): 1655

- [7] Zhang Yanghuan(张羊换), Cai Ying(蔡 颖), Yang Tai(杨 泰)
   et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与
   工程) [J], 2013, 42(11): 2201
- [8] Wang Yijian(王毅坚), Suo Zhongyuan(索忠源), Qiu Keqiang (邱克强). Rare Metal Materials and Engineering (稀有金属 材料与工程)[J], 2012, 41(1): 96
- [9] Miracle D B, Sanders W S, Senkov O N. Philosophical Magazine [J], 2003, 83: 2409
- [10] Miracle D B. Nature Materials[J], 2004(3): 697
- [11] Inoue A, Takeuchi A. International Journal of Applied Science and Technology[J], 2010, 6: 1
- [12] Sheng H W, Luo W K, Alamgir F M et al. Nature[J], 2006, 439: 419
- [13] Zhou Xuyang, Ma Yanping, Gong Faquan et al. Surface & Coatings Technology[J], 2014, 242: 14
- [14] Li Feiwei, Qiang Jianbing, Wang Qing et al. Intermetallics[J], 2012, 30: 86
- [15] Zhang Jie, Wang Qing, Wang Yingmin et al. Journal of Alloys and Compounds[J], 2010, 505: 179
- [16] Li Zhen, Zhang Ruiqian, Zha Qianfeng et al. Progress in Natural Science: Materials International[J], 2014, 24: 35
- [17] Chen Weirong(陈伟荣), Han Guang(韩光), Chen Jixiang(陈季香) et al. Rare Metal Materials and Engineering (稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(2): 236
- [18] Chen Jixiang(陈季香), Wang Qing(王 清), Dong Chuang(董 闯). Rare Metal Materials and Engineering (稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(1): 69
- [19] Panissod P, Aliaga G D, Amamou A et al. Physical Review Letters[J], 1980, 44: 1465
- [20] Eifert H J, Elschner B, Buschow K H J. Physical Review B[J], 1982, 25: 7441

- [21] Wang Qing, Qiang Jianbing, Wang Yingmin et al. Journal of Non-crystalline Solids[J], 2007, 353: 3425
- [22] Cheng X, Wang Q, Dong C. China Science[J], 2008, 51(4):421
- [23] Dong C, Wang Q, Qiang J B et al. Journal of Physics D: Applied Physics [J], 2007, 40: R273
- [24] Qiang J B, Wang Y M, Wang D H et al. Journal of Non-crystalline Solids[J], 2004, 334-335(1): 223
- [25] Dong C, Wang Y M, Qiang J B et al. Materials Transactions Jim [J], 2004, 45(4): 1
- [26] Wang Y M, Zhang X F, Qiang J B et al. Scripta Mater[J], 2004, 50(6): 829
- [27] Zheng Q, Ma H, Ma E et al. Scripta Materialia[J], 2006, 55(6): 541
- [28] Ma H, Zheng Q, Xu J et al. Journal of Materials Research[J], 2005, 20(9): 2252
- [29] Men H, Kim W T, Kim D H. Journal of Non-Crystalline Solids[J], 2004, 337(1): 29
- [30] Lu Z P, Liu C T, Dong Y D. Journal of Non-Crystalline Solids [J], 2004, 341(1-3): 93
- [31] Liu W Y, Zhang H F, Wang A M et al. Materials Science and Engineering A[J], 2007, 459(1-2): 196
- [32] Peng Hao(彭 浩), Li Shuangshou(李双寿), Huang Tianyou (黄天佑). Journal of Tsinghua University(清华大学学报)[J], 2010, 50(8): 1188
- [33] Chen Qingjun(陈庆军), Hu Linli(胡林丽), Zhou Xianliang (周贤良) et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有 金属材料与工程)[J], 2012, 41(01): 152
- [34] Lv Junxia(吕俊霞), Zhang Jiliang(张吉亮), Shi Canhong (石 灿鸿). Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料 与工程)[J], 2013, 42(3): 447

## Mg-Ni-Y Ternary Bulk Metallic Glasses Using Cluster Line Criterion

Zhang Qi<sup>1, 2</sup>, Lin Wanming<sup>2</sup>, Dong Zhanmin<sup>1</sup>, Li Shuangshou<sup>1</sup> (1. Tsinghua University, Beijing 100084, China)

(2. Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

**Abstract:** Bulk metallic glass formation in Mg-Ni-Y alloy systems was investigated using a cluster line approach in combination, and the cluster formulae stability, glass-forming ability (GFA), corrosion resistance properties of the sample were investigated by  $\Delta$ ,  $R_{DAC}$ ,  $\sigma$ ,  $\Delta x$ ,  $\tau$ ,  $\varphi$  and  $i_{corr}$ . The results show that Mg<sub>32.3</sub>Ni<sub>21.5</sub>Y<sub>46.2</sub>, Mg<sub>30.9</sub>Ni<sub>40.6</sub>Y<sub>28.5</sub> and Mg<sub>27.2</sub>Ni<sub>47.8</sub>Y<sub>25.0</sub> bulk metallic glasses using cluster line criterion have high  $\Delta$ ,  $R_{DAC}$ ,  $\sigma$ ,  $\Delta x$ ,  $\tau$  and  $\varphi$ , which are advantageous for the cluster formulae stability and the increase of glass-forming ability (GFA). All the samples have a low  $i_{corr}$ , which indicates that the Mg-Ni-Y alloys designed show good corrosion resistance in NaOH solution. **Key words:** Mg-Ni-Y bulk metallic glasses; cluster line; composition design; corrosion resistant property

Corresponding author: Li Shuangshou, Ph. D., Fundamental Industry Training Center, Tsinghua University, Beijing 100084, P. R. China, Tel: 0086-10-62796605, E-mail: lss@tsinghua.edu.cn