

## 基于团簇线的 Fe-B-Y 基五元块体非晶合金 \*

陈伟荣<sup>1,2)</sup> 王清<sup>1)</sup> 程旭<sup>1)</sup> 张庆瑜<sup>1)</sup> 董闯<sup>1)</sup>

1) 大连理工大学三束材料改性国家重点实验室, 大连 116024

2) 大连大学机械工程学院, 大连 116622

**摘要** 在三元 Fe-B-Y 合金系中, 以团簇线判据设计了 5 个基础合金成分, 即 5 条成分线  $Fe_8B_3-Y$ ,  $Fe_8B_2-Y$ ,  $Fe_{83}B_{17}-Y$ ,  $Fe_6B-Y$  和  $Fe_9B-Y$  与一条团簇线  $Fe_{12}Y-B$  的交点. 在此基础上加入微量 Nb 和  $M$  ( $M=Ti, Hf, Ta, Mo, Ni$  和  $Sn$ ) 形成五元合金, 用铜模铸造方法制备出直径为 3 mm 的合金棒. 考虑到元素 B 和 Y 在合金制备过程中的损耗, 对每个合金进行了成分修正. 在  $M=Ti, Hf, Ta$  和  $Mo$  时, 能够形成块体非晶合金的三元基础成分均接近  $Fe_8B_3-Y$  与  $Fe_{12}Y-B$  两条团簇线交点成分, 表明其对应的基础团簇为 Archimedes 八面体反棱柱  $Fe_8B_3$ . 最佳非晶成分为  $(Fe_{69.9}B_{24.6}Y_{5.5})_{96}Nb_2Ti_2$ , 其  $T_g=944$  K,  $T_x=997$  K,  $T_{rg}=0.666$ . 当  $M=Ni$  和  $Sn$  时, 均没有得到块体非晶合金.

**关键词** 团簇线, 铁基块体非晶合金, 成分设计

中图分类号 TG139.8

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2007)08-0797-06

## (Fe-B-Y)-BASED QUINARY BULK METALLIC GLASSES DESIGNED USING CLUSTER LINE CRITERION

CHEN Weirong<sup>1,2)</sup>, WANG Qing<sup>1)</sup>, CHENG Xu<sup>1)</sup>, ZHANG Qingyu<sup>1)</sup>, DONG Chuang<sup>1)</sup>

1) State Key Laboratory of Materials Modification, Dalian University of Technology, Dalian 116024

2) Department of Mechanical Engineering, Dalian University, Dalian 116622

Correspondent: DONG Chuang, professor, Tel: (0411)84708389, E-mail: dong@dlut.edu.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (Nos.50671018, 50401020 and 50631010)

Manuscript received 2006-12-08, in revised form 2007-03-16

**ABSTRACT** The glass formation compositions for Fe-B-Y-based multicomponent alloys were designed using a cluster line approach. Cluster was analyzed and five basic compositions were selected from the intersects of cluster lines of  $Fe_8B_3-Y$ ,  $Fe_8B_2-Y$ ,  $Fe_{83}B_{17}-Y$ ,  $Fe_6B-Y$  and  $Fe_9B-Y$  with cluster line  $Fe_{12}Y-B$  in the Fe-B-Y phase diagram. Further minor alloying by additions of 2% Nb and 2%  $M$  ( $M=Ti, Hf, Ta, Mo, Ni$  and  $Sn$ ) was designed and alloy rods were synthesized with a diameter of 3 mm by suction-casting in copper mold. Considering mass losses of B and Y during arc melting, the ingots were all weighted after each melting and the final compositions were revised accordingly. When  $M=Ti, Hf, Ta$  and  $Mo$ , the quinary alloys formed BMGs at compositions close to the  $Fe_8B_3-Y$  cluster line. This signifies that the close-packed Archimedes octahedral antiprism  $Fe_8B_3$  is the basic atomic cluster that favors glass formation. The best glass-forming composition is  $(Fe_{69.9}B_{24.6}Y_{5.5})_{96}Nb_2Ti_2$  with  $T_g=944$  K,  $T_x=997$  K,  $T_{rg}=0.666$ . When  $M=Ni$  and  $Sn$ , no glass formation was observed.

**KEY WORDS** cluster line, Fe-based bulk metallic glass, composition design

铁基非晶合金因其优异的机械性能和软磁性能具有广阔的应用前景<sup>[1,2]</sup>. 目前, 人们已在 Fe-(Al, Ga)-(P, C, B)<sup>[3]</sup>, Fe-(Co, Ni)-(Zr, Nb, Ta)-B<sup>[4]</sup> 和 Fe-B-Si-Nb<sup>[5]</sup> 等合金系中成功地制备出了块体非晶. 然而, 相对于具有大的玻璃形成能力的钽基<sup>[6]</sup>、锆基<sup>[7]</sup>和铜基<sup>[8]</sup>

等块体非晶合金而言, 铁基块体非晶合金的玻璃形成能力相对较弱, 除了在 Fe-B-Y 三元体系中能够形成直径为 2 mm 的块体非晶合金以外<sup>[9]</sup>, 一般都是在五元或五元以上的合金体系中才能够形成块体非晶<sup>[3,4]</sup>, 并且由于块体非晶合金的成分敏感性, 使得很难在多组元合金体系中确定块体非晶合金最佳成分, 目前仍然采用经验式的尝试法来寻找具有大玻璃形成能力的块体非晶合金成分. 因此, 成分设计是开发多组元体系块体非晶合金的关键环节.

本课题组提出了一个全新的用于设计多组元块体非晶合金的成分判据——团簇线判据, 体现在三元相图中

\* 国家自然科学基金项目 50671018, 50401020 和 50631010

资助

收到初稿日期: 2006-12-08, 收到修改稿日期: 2007-03-16

作者简介: 陈伟荣, 女, 1963 年生, 教授, 博士

即是二元特殊团簇结构成分点与第三组元的连线. 该判据成功应用于锆基、铜基和稀土钇基等块体非晶合金形成体系中, 从而得到了一系列新的块体非晶合金成分<sup>[10-14]</sup>, 并且两条团簇线的交点成分为该体系最佳的块体非晶合金成分. 而微量合金组元的添加能够进一步提高非晶合金的玻璃形成能力, 如第三组元微合金化 Cu-Zr 时明显改善了合金的玻璃形成能力, 并获得了一系列新的块体非晶合金<sup>[12,13]</sup>. 本文基于团簇线判据和微合金化研究 Fe-B-Y 基块体非晶合金的形成. 首先选取 Fe-B-Y 三元块体非晶合金作为基础体系, 根据团簇线判据在该体系中设计基础三元合金成分; 然后添加微量的其它合金组元, 从而能够利用实验进行验证, 以研究成分规律, 确定最佳非晶形成成分.

## 1 成分设计

构建团簇线时所采用的二元特殊团簇结构存在于晶体相局域结构中, 通常是以小原子为心的最近邻配位团簇. 从拓扑密堆的角度出发, 只有少数的二元团簇可以用来构建团簇线: 配位数为 12 的 CN12 二十面体, CN10 的 Archimedes 八面体反棱柱, 以及 CN9 和 CN11 三棱柱<sup>[15]</sup>.

已有研究表明, 铁基非晶合金中的团簇结构类型不同于锆及稀土基非晶合金, 以三棱柱结构为主<sup>[16]</sup>. 文献<sup>[12, 13]</sup>表明, 密堆团簇结构对非晶的形成至关重要. 对 Fe-B 二元晶体相的结构分析表明, 在这些晶体相局域结构中存在以小原子 B 为心的两种类型的团簇结构: CN10 的 Archimedes 八面体反棱柱  $Fe_8B_3$  和 CN9 的三棱柱  $Fe_8B_2$ ,  $Fe_9B$ ,  $Fe_6B$ . 在  $B_{14}Fe_{62}Y_3$  三元晶体相中, 存在以 Fe 原子为心的二十面体团簇  $Fe_{12}Y$ . 此外, 在 Fe-B 二元体系富 Fe 处, 存在一深共晶点  $Fe_{83}B_{17}$ , 根据“团簇 + 胶粘原子”的非晶结构模型<sup>[17]</sup>, 该成分可以看作是  $Fe_9B$  团簇胶粘一个 B 原子所构成, 即  $Fe_9B+B=Fe_9B_2$ , 其成分为  $Fe_{82}B_{18}$ , 非常接近共晶点的成分  $Fe_{83}B_{17}$ . 因此, 根据这些团簇结构, 在 Fe-B-Y 三元体系中建立了六条团簇线:  $Fe_8B_3$ -Y,  $Fe_8B_2$ -Y,  $Fe_{83}B_{17}$ -Y,  $Fe_6B$ -Y,  $Fe_9B$ -Y 和  $Fe_{12}Y$ -B, 如图 1 所示. 它们的交点成分分别为 No.1:  $Fe_{68.6}B_{25.7}Y_{5.7}$  (相关 Fe-B 二元团簇为  $Fe_8B_3$ ), No.2:  $Fe_{75}B_{18.8}Y_{6.2}$  ( $Fe_8B_2$ ), No.3:  $Fe_{77.6}B_{15.9}Y_{6.5}$  (二元共晶  $Fe_{83}B_{17}$ ), No.4:  $Fe_{80}B_{13.3}Y_{6.7}$  ( $Fe_6B$ ) 和 No.5:  $Fe_{83.7}B_{9.3}Y_7$  ( $Fe_9B$ ). 在此基础上, 同时添加原子分数为 2% 的 Nb 和  $M$  ( $M=Ti, Hf, Ta, Mo, Ni$  和  $Sn$ ), 对基础三元交点成分进行微合金化, 以研究块体非晶合金的形成规律.

## 2 实验方法

制备合金的原料及其纯度分别为: Fe 99.99%, B 99.5%, Y 99.9%, Nb 99.96%, Hf 99.9%, Ti 99.99%, Ta 99.9%, Ni 99.9% 和 Sn 99.9%. 在纯氩气氛保护下, 用电弧熔炼方法制备高纯的母合金. 为了得到成分均匀的

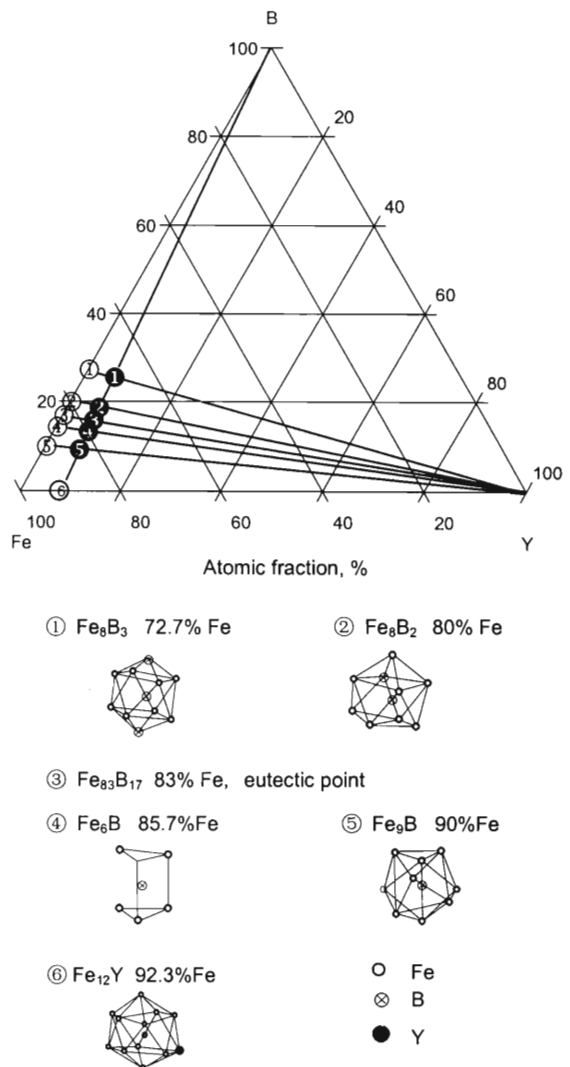


图 1 Fe-B-Y 合金系成分图及团簇线

Fig.1 Composition chart and cluster lines in Fe-B-Y (open numbers represent cluster composition positions and the cluster structures are also shown, and filled numbers represent intersection points of cluster lines)

母合金, 需要反复熔炼多次, 然后用铜模吸铸法在高真空下制备出直径 3 mm 的合金棒. 合金棒的结构由岛津 X 射线衍射仪 ( $CuK_{\alpha}$  辐射,  $\lambda=0.15406$  nm) 确定, 块体非晶合金的热力学行为由差热分析 (DTA) 仪 (TA Q600 SDT) 测定, 加热速率为 0.33 K/s.

在组成合金的元素中, B 和 Y 是易挥发元素, 在合金制备的过程中有一定损耗, 其结果使最终的合金棒成分偏离设计成分, 因此必须对合金棒的成分进行修正. 经多次实验, 确定 Y 的损耗量在 6% (质量分数) 左右, 但 B 的损耗量难以控制, 只能通过对每个合金熔炼后的质量损失来估算 B 的损耗量, 然后逐一对其成分进行修正. 表 1 给出了  $M=Ti, Hf, Ta, Mo, Ni$  和  $Sn$  时, 五元合金棒经修正后真实的基础三元成分. 图 2 为  $M=Hf$  时, 基础三元 Fe-B-Y 成分修正前、后的对比,  $M$  为其它 5 个

表 1 非晶合金成分修正

Table 1 Composition corrections of designed compositions and revised ones of basic trinal alloy after 2% additions of elements Ti, Hf, Ta, Mo, Ni and Sn (atomic fraction, %)

Alloy No.	Calculated		
	Fe	B	Y
1-(Fe <sub>8</sub> B <sub>3</sub> )	68.6	25.7	5.7
2-(Fe <sub>8</sub> B <sub>2</sub> )	75.0	18.8	6.2
3-(Fe <sub>8</sub> B <sub>17</sub> )	77.6	15.9	6.5
4-(Fe <sub>6</sub> B)	80.0	13.3	6.7
5-(Fe <sub>9</sub> B)	83.7	9.3	7.0
	True		
	Fe	B	Y
Ti-1	63.6	31.4	5.0
Ti-2	69.9	24.6	5.5
Ti-3	73.3	21.0	5.7
Ti-4	73.5	20.7	5.8
Ti-5	85.4	7.9	6.7
Hf-1	65.5	29.4	5.1
Hf-2	70.0	24.5	5.5
Hf-3	71.8	22.6	5.6
Hf-4	74.8	19.3	5.9
Hf-5	80.4	13.3	6.3
Ta-1	66.2	28.6	5.2
Ta-2	70.3	24.2	5.5
Ta-3	74.8	19.3	5.9
Ta-4	84.5	8.9	6.6
Ta-5	83.7	9.7	6.6
Mo-1	63.3	31.4	5.3
Mo-2	68.9	25.4	5.7
Mo-3	73.4	20.6	6.0
Mo-4	73.9	20.0	6.1
Mo-5	77.4	16.2	6.4
Ni-1	65.7	29.0	5.3
Ni-2	65.1	29.5	5.4
Ni-3	69.2	25.0	5.8
Ni-4	72.2	21.8	6.0
Ni-5	78.5	15.0	6.5
Sn-1	62.4	32.3	5.3
Sn-2	69.7	24.5	5.8
Sn-3	75.3	18.4	6.3
Sn-4	74.8	19.0	6.2
Sn-5	78.5	15.0	6.5

元素时有几乎相同的成分变化规律。为了补偿 B 的损耗需多加入约 50%，但是从最终质量损失估算，B 的损耗量远小于补充量，大约所有 B 的含量都比设计成分高出

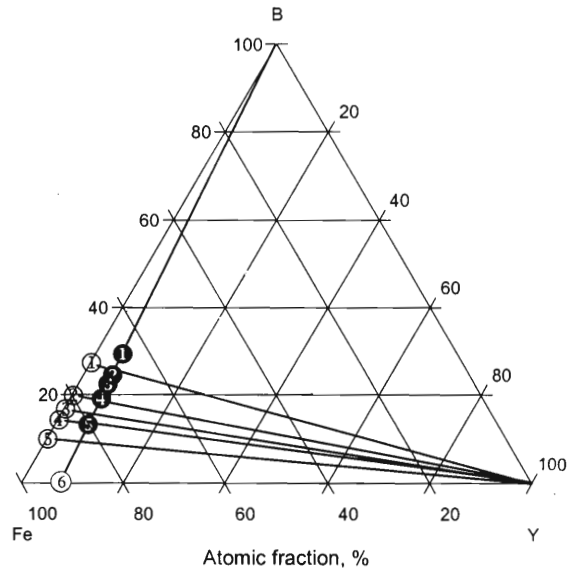


图 2 M=Hf 时 Fe-B-Y 合金成分修正前、后的对比图

Fig.2 Composition revision when M=Hf due to mass loss during arc melting (the filled numbers represent the true compositions positions after considering mass loss)

几个百分点，因此实际合金成分都向富 B 方向上移几个百分点(原子分数)，这在图 2 中有清晰反映。本文以实际估算成分作为样品成分。

### 3 实验结果与讨论

#### 3.1 块体非晶合金的玻璃形成能力和热稳定性

图 3 是 Fe-B-Y-Nb-M 五元合金的 X 射线衍射 (XRD) 谱。由图可见，当 M=Ti, Hf 和 Mo 时，No.2—No.4 合金的 XRD 图谱显示了非晶合金特征；当 M=Ta 时，No.2 和 No.3 合金显示了非晶合金特征。这些显示非晶特征的合金，经修正后的 No.2 合金成分很接近计算值的 No.1 合金成分，即所对应 Fe-B 二元团簇为 Fe<sub>8</sub>B<sub>3</sub>；而经修正后的 No.3 和 No.4 合金成分则很接近计算值的 No.2 合金成分，见表 1。当 M=Ni 和 Sn 时，5 个合金均显示了晶体相的衍射峰，没有非晶相形成。

在所研究的 4 个体系中，共 11 个成分经过吸铸形成了块体非晶，其差热分析 (DTA) 曲线如图 4 所示。由图可见，它们均有典型的非晶合金晶化过程，即先发生由玻璃转变所导致的吸热反应，接着是一个过冷液相区，然后发生由晶化所导致的放热反应。随温度进一步增加，合金发生熔化。从 DTA 曲线上可以得到块体非晶合金的热力学特征参数：玻璃转变温度  $T_g$ 、晶化温度  $T_x$ 、熔化开始温度  $T_m$ 、熔化终止温度  $T_l$  及约化玻璃转变温度  $T_{rg}$ ，如表 2 所示。

非晶合金的热稳定性通常用热力学温度  $T_g$  或  $T_x$  表征， $T_g$  和  $T_x$  越大，非晶合金抵抗晶化的能力越强，其热稳定性越好。铁基块体非晶合金具有较高的热稳定性，其  $T_g$  和  $T_x$  值都较高(见表 2)；非晶合金的玻璃形成能力通

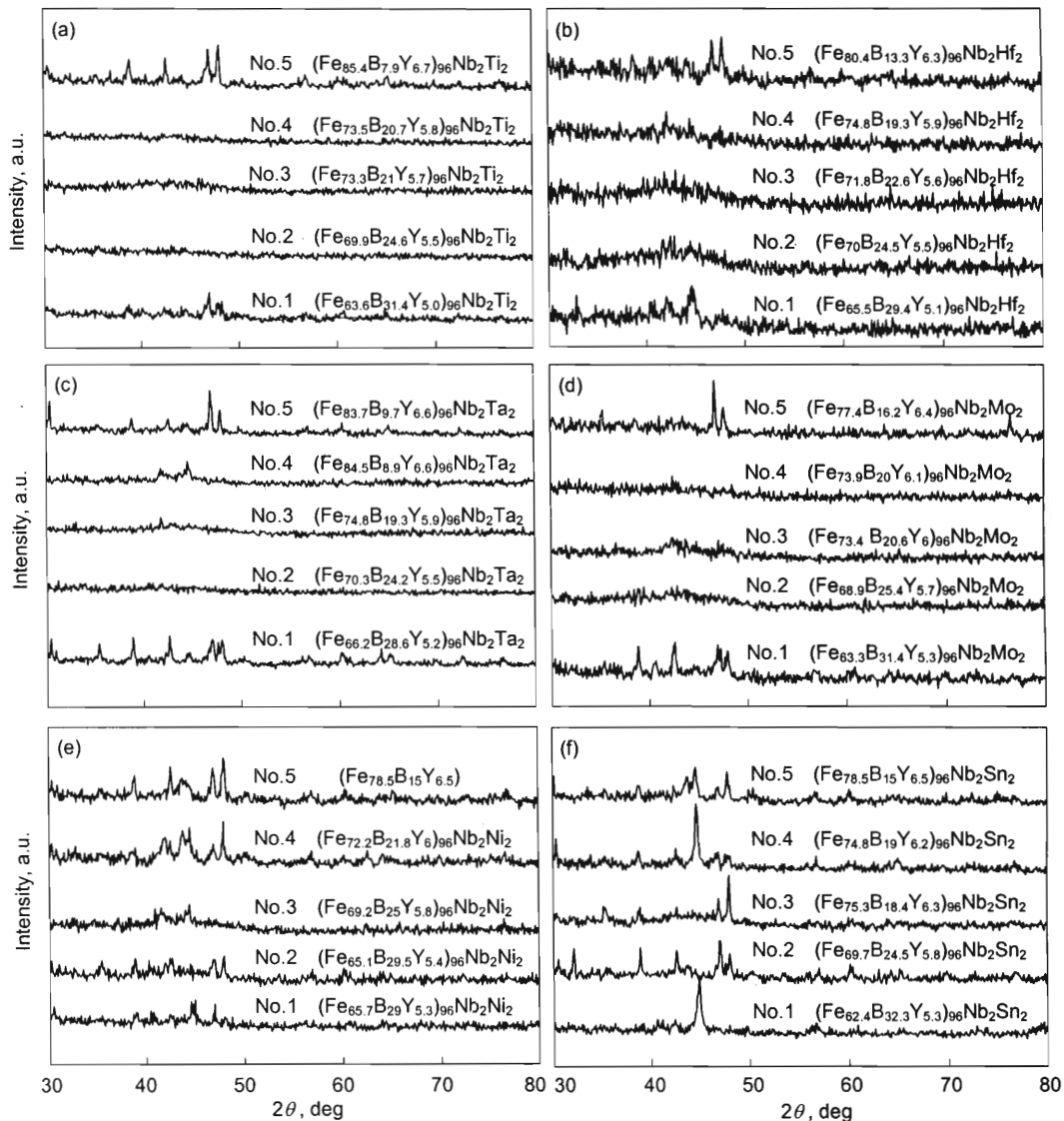


图 3 Fe-B-Y-Nb-M 五元合金的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of the quinary alloys Fe-B-Y-Nb-M

(a)  $M=Ti$  (b)  $M=Hf$  (c)  $M=Ta$  (d)  $M=Mo$  (e)  $M=Ni$  (f)  $M=Sn$

常用热力学参数  $T_{rg}$  来表征,  $T_{rg}=T_g/T_l$ ,  $T_{rg}$  值越高, 合金的玻璃形成能力越大. 所获得的铁基块体非晶合金都具有较高的  $T_g/T_l$  值. 在  $M=Hf$ ,  $Ta$  和  $Mo$  这 3 个体系中,  $T_g$ ,  $T_x$  和  $T_{rg}$  的变化规律基本相似, 即从 No.2 到 No.4 合金, 其值逐渐降低;  $M=Ti$  时,  $T_g$ ,  $T_x$  和  $T_{rg}$  的变化规律稍有不同; 但是, 4 个体系中均是 No.2 基合金具有最高的  $T_g$ ,  $T_x$  和  $T_{rg}$  值. 从表 1 所示的经修正后的合金成分来看, 这 4 个体系 No.2 基合金的基础三元成分均很接近由  $Fe_8B_3-Y$  和  $Fe_{12}Y-B$  两条团簇线的交点成分, 表明以  $Fe_8B_3-Y$  团簇线为基的五元合金具有最高的玻璃形成能力和最好的热稳定性. 在所有的 11 个块体非晶合金中,  $(Fe_{69.9}B_{24.6}Y_{5.5})_{96}Nb_2Ti_2$  具有最高的  $T_g$ ,  $T_x$  和  $T_{rg}$  值 (分别为 944 K, 997 K 和 0.666), 为具有最大非晶形成能力的成分.

### 3.2 团簇对非晶形成的影响

对多元块体非晶合金的结构研究表明<sup>[18,19]</sup>: 具有大玻璃形成能力的块体非晶合金含有密堆局域团簇结构. 有效密堆的原子结构能够使得合金熔体具有较高的粘度, 增加了原子重排困难度, 从而降低了与之竞争的晶体相的形核和长大. Miracle 等<sup>[20,21]</sup> 在原子团簇的基础上考虑非晶结构的密排堆垛, 提出了拓扑有效密堆结构模型, 即溶质原子占据原子团簇的中心位置, 其周围最近邻壳层上全部为溶剂原子. 他们计算出了当团簇最近邻壳层的配位数一定时, 原子密排堆垛的临界半径比  $R^* = r_0/r_1$ , 其中,  $r_0$  为中心溶质原子的半径,  $r_1$  为第一壳层上溶剂原子的半径. 根据此模型, 他们计算了二元非晶体系以及多元块体非晶合金体系中各组元间的原子半径 (Goldschmidt 半径) 比值  $R$ <sup>[22]</sup>, 结果表明非晶合金体系中的  $R$  与  $R^*$

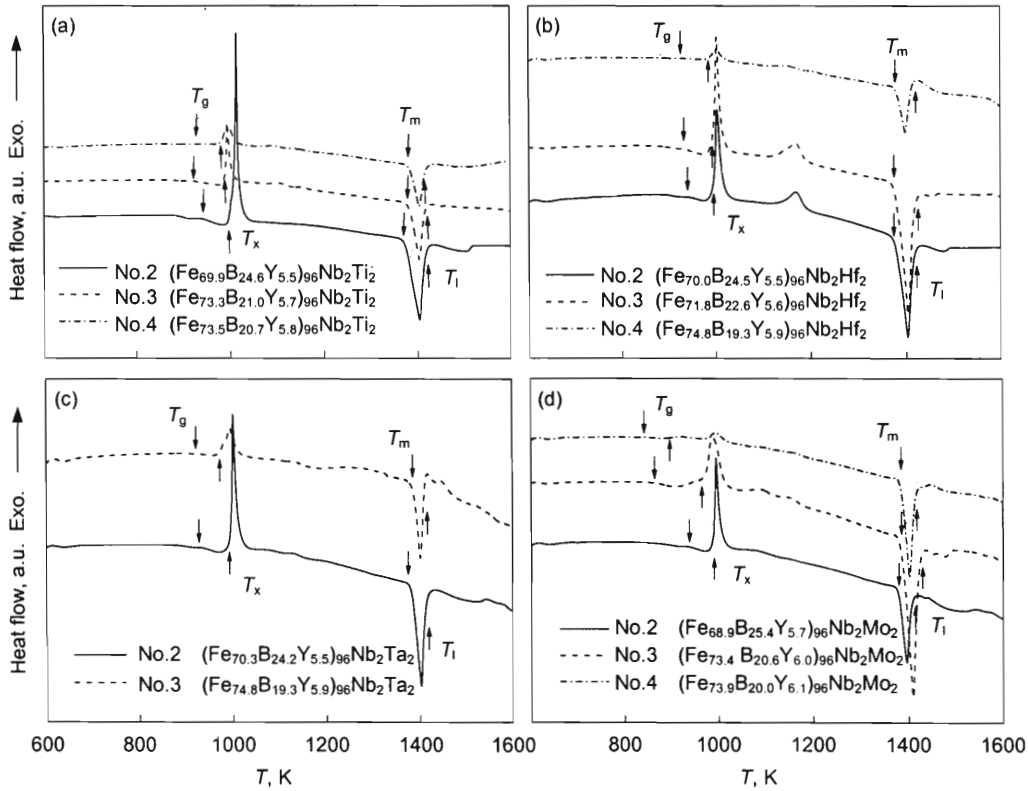


图 4 Fe-B-Y-Nb-M 五元块体非晶合金的 DTA 曲线

Fig.4 DTA traces of the quinary bulk metallic glasses Fe-B-Y-Nb-M, M=Ti (a), Hf (b), Ta (c) and Mo (d)

表 2 Fe-B-Y-Nb-M (M=Ti, Hf, Ta, Mo) 块体非晶合金的 DTA 结果

Table 2 DTA data of the bulk metallic glasses Fe-B-Y-Nb-M (M=Ti, Hf, Ta, Mo)

Alloy No.	Composition	Cluster	$T_g$ , K	$T_x$ , K	$T_m$ , K	$T_l$ , K	$\Delta T_x$ , K	$T_{rg}(T_g/T_l)$
Ti-2	(Fe <sub>69.9</sub> B <sub>24.6</sub> Y <sub>5.5</sub> ) <sub>96</sub> Nb <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub>	Fe <sub>8</sub> B <sub>3</sub>	944	997	1374	1417	53	0.666
Ti-3	(Fe <sub>73.3</sub> B <sub>21.0</sub> Y <sub>5.7</sub> ) <sub>96</sub> Nb <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub>	Fe <sub>8</sub> B <sub>2</sub>	924	988	1379	1418	64	0.652
Ti-4	(Fe <sub>73.5</sub> B <sub>20.7</sub> Y <sub>5.8</sub> ) <sub>96</sub> Nb <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub>	Fe <sub>8</sub> B <sub>2</sub>	929	981	1379	1412	52	0.658
Hf-2	(Fe <sub>70</sub> B <sub>24.5</sub> Y <sub>5.5</sub> ) <sub>96</sub> Nb <sub>2</sub> Hf <sub>2</sub>	Fe <sub>8</sub> B <sub>3</sub>	940	994	1375	1418	54	0.663
Hf-3	(Fe <sub>71.8</sub> B <sub>22.6</sub> Y <sub>5.6</sub> ) <sub>96</sub> Nb <sub>2</sub> Hf <sub>2</sub>	Fe <sub>8</sub> B <sub>2</sub> -Fe <sub>8</sub> B <sub>3</sub>	930	992	1374	1419	62	0.655
Hf-4	(Fe <sub>74.8</sub> B <sub>19.3</sub> Y <sub>5.9</sub> ) <sub>96</sub> Nb <sub>2</sub> Hf <sub>2</sub>	Fe <sub>8</sub> B <sub>2</sub>	926	984	1378	1417	58	0.653
Ta-2	(Fe <sub>70.3</sub> B <sub>24.2</sub> Y <sub>5.5</sub> ) <sub>96</sub> Nb <sub>2</sub> Ta <sub>2</sub>	Fe <sub>8</sub> B <sub>3</sub>	925	991	1378	1399	66	0.661
Ta-3	(Fe <sub>74.8</sub> B <sub>19.3</sub> Y <sub>5.9</sub> ) <sub>96</sub> Nb <sub>2</sub> Ta <sub>2</sub>	Fe <sub>8</sub> B <sub>2</sub>	922	972	1384	1412	50	0.653
Mo-2	(Fe <sub>68.9</sub> B <sub>25.4</sub> Y <sub>5.7</sub> ) <sub>96</sub> Nb <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub>	Fe <sub>8</sub> B <sub>3</sub>	938	991	1380	1415	53	0.663
Mo-3	(Fe <sub>73.4</sub> B <sub>20.6</sub> Y <sub>6.0</sub> ) <sub>96</sub> Nb <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub>	Fe <sub>8</sub> B <sub>2</sub>	863	965	1385	1429	102	0.604
Mo-4	(Fe <sub>73.9</sub> B <sub>20.0</sub> Y <sub>6.1</sub> ) <sub>96</sub> Nb <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub>	Fe <sub>8</sub> B <sub>2</sub>	843	893	1383	1421	50	0.593

吻合得非常好。因此，原子高度密排堆垛模式是形成非晶合金的一个基本准则。

Fe-B 组元间的混合焓  $\Delta H_{Fe-B}^{mix} = -26$  kJ/mol, Fe-B 间具有大的负混合焓, 易于形成稳定的团簇结构, 因此构成所有铁基非晶合金的最佳基础结构。Fe<sub>8</sub>B<sub>3</sub> 是以小原子 B 为心的密堆团簇, B 原子周围几乎都被基体组元 Fe 原子所包围。对于从晶体相局域结构中得到的用于构建团簇线的 Fe-B 和 Fe-Y 团簇, 取 Fe, B 和 Y 原子的 Goldschmidt 半径分别为 0.127, 0.098 和 0.18 nm, 以计算团簇中心原子半径与第一壳层上平均原子半径的真

实比值  $R_{0/1}$ , 其值列于表 3 中。各团簇的  $R_{0/1}$  值与理想密堆值存在一定的偏差, 用  $\Delta = (R_{0/1} - R^*)/R^*$  来表征。Δ 值越小, 意味着团簇结构越满足拓扑密堆排列的要求。从表 3 中可以看出, Fe-B 和 Fe-Y 这 5 个团簇的  $R_{0/1}$  值与理想密堆值偏差不大, 都比较趋于密排堆垛, 其中 Fe<sub>8</sub>B<sub>3</sub> 团簇最接近于理想密堆。这表明由 Fe<sub>8</sub>B<sub>3</sub> 团簇为基础得到的合金成分应该具有更高的玻璃形成能力。实验结果证实了这一点, 在 4 个能够形成块体非晶合金的体系中, 具有最高玻璃形成能力和最好热稳定性的基础三元成分均很接近 Fe<sub>8</sub>B<sub>3</sub>-Y 和 Fe<sub>12</sub>Y-B 两条团簇线的交点

表 3 团簇的各项结构数据

**Table 3** Structural data about the clusters,  $R^*$ —ideal compact ratio,  $r_0$ —atomic Goldschmidt radius of the central atom,  $r_1$ —average atomic radius of the 1st-shell atom,  $R_{0/1} = r_0/r_1$ ,  $\Delta = (R_{0/1} - R^*)/R^*$

Cluster	$R^*$	$r_0$ nm	$r_1$ nm	$R_{0/1}$	$\Delta$ %
Fe <sub>8</sub> B <sub>3</sub>	0.799	0.98	1.212	0.809	1.2
Fe <sub>8</sub> B <sub>2</sub>	0.710	0.98	1.238	0.791	11.4
Fe <sub>6</sub> B	0.710	0.98	1.27	0.772	8.7
Fe <sub>9</sub> B	0.710	0.98	1.27	0.772	8.7
Fe <sub>12</sub> Y	0.902	1.27	1.314	0.966	7.1

成分, 而最佳的非晶成分对应于最密堆的 Fe<sub>8</sub>B<sub>3</sub>, 充分证明了在铁基合金系中, 对非晶合金的形成最有利的是密堆的 Archimedes 八面体反棱柱团簇结构, 而并非以前所认为的三棱柱结构。

微合金化元素 Nb 和 M 的作用目前还不清楚。

在所有具有高非晶形成能力的合金中, Fe : B 比例均接近 Fe<sub>8</sub>B<sub>3</sub>. 这个事实反映出, 微合金化的影响体现在连接原子上, 通过对连接原子 Y 的合金化达到稳定结构的目的, 而基础 Fe<sub>8</sub>B<sub>3</sub> 团簇稳定不变, 即所获得的非晶均可以用此成分通式来描述: (Fe<sub>8</sub>B<sub>3</sub>)(Y, Nb, M)<sub>2/3</sub>=Fe<sub>68.6</sub>B<sub>25.7</sub>(Y, Nb, M)<sub>5.7</sub>.

#### 4 结论

用团簇线理论在三元 Fe-B-Y 合金系中设计了 5 个基础成分, 进而利用 Nb 和 M(M=Ti, Hf, Ta, Mo, Ni 和 Sn) 微合金化来提高合金的玻璃形成能力, 用铜模吸铸法分别制备直径为 3 mm 的合金棒. 由于组成元素中的 B 和 Y 在样品制备过程中极易挥发, 因此, 对每一个合金均进行了成分修正。

(1) 当 M=Ti, Hf, Ta 和 Mo 时, 能够形成块体非晶的基础成分均很接近 Fe<sub>8</sub>B<sub>3</sub>-Y 与 Fe<sub>12</sub>Y-B 两条团簇线交点成分和 Fe<sub>8</sub>B<sub>2</sub>-Y 与 Fe<sub>12</sub>Y-B 两条团簇线交点成分. 当 M=Ni 和 Sn 时, 任何成分均没有形成块体非晶合金。

(2) 所得到的铁基五元块体非晶合金均有较高的玻璃转变温度  $T_g$ 、晶化温度  $T_x$  和约化玻璃转变温度  $T_{rg}(T_g/T_l)$  值, 表明这些块体非晶合金均具有高的玻璃形成能力和好的热稳定性. 当 M=Ti, Hf, Ta 和 Mo 时, 在各自的体系中, 均在很接近 Fe<sub>8</sub>B<sub>3</sub>-Y 与 Fe<sub>12</sub>Y-B 两条团簇线

交点成分处的合金具有最高的  $T_g$ ,  $T_x$  和  $T_{rg}$  值. 在所有 11 个块体非晶形成合金中, (Fe<sub>69.9</sub>B<sub>24.6</sub>Y<sub>5.5</sub>)<sub>96</sub>Nb<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub> 具有最高的  $T_g$ ,  $T_x$  和  $T_{rg}$  值 (分别为 944 K, 997 K 和 0.666), 为最佳成分. 结果表明在所有的团簇中, 源自最密堆的 Archimedes 八面体反棱柱 Fe<sub>8</sub>B<sub>3</sub> 团簇的五元合金具有最高的玻璃形成能力和最好的热稳定性, 而不是以前所报道的三棱柱结构。

#### 参考文献

- [1] Inoue A, Shen B L, Takeuchi A. *Mater Trans*, 2006; 47: 1275
- [2] Shen B L, Akiba M, Inoue A. *Appl Phys Lett*, 2006; 88: 131907
- [3] Inoue A, Shinohara Y, Gook J S. *Mater Trans JIM*, 1995; 36: 1427
- [4] Inoue A, Zhang T, Takeuchi A. *Appl Phys Lett*, 1997; 71: 464
- [5] Inoue A, Chen B. *Mater Trans*, 2002; 43: 766
- [6] Inoue A, Nishiyama N, Matsuda T. *Mater Trans JIM*, 1996; 37: 181
- [7] Inoue A, Zhang T, Mosumoto T. *Mater Trans JIM*, 1990; 31: 177
- [8] Inoue A, Zhang W. *Mater Trans*, 2002; 43: 2921
- [9] Lin C Y, Tien H Y, Chin T S. *Appl Phys Lett*, 2005; 86: 162501
- [10] Wang Y M, Zhang X F, Qiang J B, Wang Q, Wang D H, Li D J, Shek C H, Dong C. *Scr Mater*, 2004; 50: 829
- [11] Zhang X F, Wang Y M, Qiang J B, Wang Q, Wang D H, Li D J, Shek C H, Dong C. *Intermetallics*, 2004; 12: 1275
- [12] Wang Q, Wang Y M, Qiang J B, Zhang X F, Shek C H, Dong C. *Intermetallics*, 2004; 12: 1229
- [13] Wang Q, Qiang J B, Wang Y M, Xia J H, Lin Z, Zhang X F, Dong C. *Acta Phys Sin*, 2006; 55: 378  
(王清, 羌建兵, 王英敏, 夏俊海, 林哲, 张新房, 董闯. 物理学报, 2006; 55: 378)
- [14] Wu J, Wang Q, Qiang J B, Chen F, Dong C, Wang Y M, Shek C H. *J Mater Res*, 2007; 22: 573
- [15] Dong C, Qiang J B, Wang Y M, Jiang N, Wu J, Thiel P. *Philos Mag*, 2006; 86: 263
- [16] Inoue A, Takeuchi A, Shen B. *Mater Trans*, 2001; 42: 970
- [17] Xia J H, Qiang J B, Wang Y M, Wang Q, Dong C. *Appl Phys Lett*, 2006; 88: 101907
- [18] Inoue A. *Mater Trans JIM*, 1995; 36: 866
- [19] Inoue A. *Mater Sci Eng*, 2001; A304-306: 1
- [20] Miracle D B, Senkov O N, Sanders W S, Kending K L. *Mater Sci Eng*, 2004; A375-377: 150
- [21] Miracle D B. *J Non-Cryst Solids*, 2004; 342: 89
- [22] Miracle D B, Sanders W S. *Philos Mag*, 2003; 83: 2409