

بررسی تاثیر عناصر آلیاژی واسطه و دیرگداز بر قابلیت آمورف شدن شیشه فلزات پایه آهن

مریم رحیمی^۱، علی رضا میرک^{۲*}

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد، مهندسی نانومواد، دانشگاه مالک اشتر، تهران
^۲ عضو هیات علمی مجتمع مواد و فن‌آوری‌های ساخت دانشگاه صنعتی مالک اشتر



مهندس مریم رحیمی،
نویسنده‌ی اول مقاله، دانشگاه
مالک اشتر، تهران

m_rahimi1371@yahoo.com

چکیده: در این مقاله با رویکرد اقتصادی تر کردن فرآیند تولید شیشه فلزات پایه آهن از طریق ارتقا قابلیت شیشه سازی از مواد اولیه با خلوص کم تر، ابتدا شروط و قوانین شیشه سازی از آلیاژهای پایه آهن و طبقه بندی‌های مختلف این مواد طبق نتایج کار محققان این بخش مورد توجه قرار گرفت. عناصر آلیاژی مرسوم مورد استفاده در شیشه فلزات پایه آهن در سه دسته فلزات واسطه، فلزات دیرگداز و شبه فلزات طبقه بندی شدند سپس تاثیر عناصر هر دسته بر قابلیت شیشه سازی تعدادی از ترکیبات آلیاژی و همچنین تاثیر این عناصر بر خواص فرومغناطیسی و استحکام شیشه فلزها بررسی شد. به جز مشخصه‌های شیشه سازی سایر عوامل موثر بر شیشه سازی آسان نیز مورد بررسی قرار گرفت. در انتها کوشش شد تاثیر هر دسته از عناصر بر قابلیت شیشه سازی و برخی خواص شیشه فلزات پایه آهن با توجه به مدل‌ها و اصول شیشه سازی از این دسته از مواد جمع بندی و تحلیل شود. کلمات کلیدی: شیشه فلز، آهن، قابلیت شیشه سازی، عناصر آلیاژی.

۱- مقدمه

شیشه فلزات^۱ دسته‌ای از آلیاژها هستند که نظم کریستالی بلند دامنه؛ مشابه آلیاژهای معمول؛ ندارند و دانه‌ها و مرز دانه‌ها در آنها دیده نمی‌شود. تاکنون از آلیاژهای مختلف به طور مثال با پایه‌های آلومینیوم، زیرکونیوم، منیزیم، نیکل، کبالت، تیتانیوم، فلزات گرانبها و البته آهن شیشه فلز تولید شده است که اصلی ترین دلیل توسعه شیشه فلزهای پایه آهن (از سال ۱۹۹۵ میلادی تاکنون) خاصیت مغناطیسی نرم آنها می‌باشد. شیشه فلزات پایه آهن دارای ترکیبی از خواص مطلوب مانند استحکام مکانیکی بالا، پایداری گرمایی مناسب، مقاومت به خوردگی، عدم حساسیت مقاومت الکتریکی به دما و خاصیت فرومغناطیسی نرم را دارا هستند[1]. این مواد در هسته ترانسفورمرها، موتورها، حسگرها و باتری‌های با فرکانس بالا مورد استفاده قرار می‌گیرند[2]. در ساخت استیل‌های آمورف از عناصر ویژه و خالص استفاده می‌شود و اتمسفر ذوب آن نیز غالباً آرگون خالص است و یا ذوب در خلا صورت می‌گیرد. همچنین به دلیل قابلیت شیشه سازی^۲ نه چندان بالا، این مواد در مقیاس میلی متر تولید می‌شوند. لذا قیمت بالا و ضخامت کم قطعات آمورف تولید شده، دو چالش اصلی در تولید این مواد به شمار می‌روند[3]. باید به روش‌هایی قابلیت شیشه سازی را افزایش داد تا تمایل زیاد شیشه سازی سیستم بر وجود ناخالصی‌ها غلبه کند و بتوان با مواد اولیه با خلوص‌های در حد نه چندان بالا نیز شیشه فلز تولید کرد تا فرآیند، اقتصادی تر شود[4]. در این مقاله کوشش شده است اثر عناصر مختلف بر قابلیت شیشه سازی استیل‌های آمورف، و همچنین تاثیر بر خواص مغناطیسی نرم ماده، که موضوع کار تعدادی از محققان این بخش از دانش بوده است، جمع آوری شود.

¹ bulk metallic glasses - BMGs

² glass forming ability

۱-۱- ترکیب آلیاژی شیشه فلزات پایه آهن

در میان تعداد بسیاری از شیشه فلزهایی که در طی دهه‌های اخیر شناخته شده‌اند، شیشه فلزهای پایه آهن به دلیل خواص مغناطیسی ویژه، استحکام بالا، سختی بالا، مقاومت به خوردگی و قیمت کم تر از نظر تجاری بیشتر مورد توجه قرار گرفته‌اند. اولین شیشه فلز از این نوع Fe-Al-Ga-P-C-B بود که در سال 1995 شناخته شد و از آن تاریخ به بعد چندین دسته از این مواد شناسایی شده و مورد تحقیق قرار گرفته‌اند [5]. کلید دستیابی به قابلیت شیشه سازی بالا، سرعت نفوذ اتمی کم و کاهش تفاوت آنتروپی بین مایع فوق سرمایش یافته و حالت کریستالی است. از سوی دیگر اینکه دمای انجماد کریستال پایین باشد مطلوب است زیرا میزان فوق تبرید لازم جهت شیشه سازی کاهش می‌یابد [6].

اولین مرحله در ساخت یک شیشه فلز انتخاب یک ترکیب آلیاژی مناسب است و هر قدر عناصر انتخاب شده میزان انطباق بیشتری با این قوانین داشته باشند، قابلیت شیشه سازی بالاتر است. برای شیشه سازی از استیل‌های آمورف؛ مخلوط فلز و شبه فلز؛ باید این چند شرط برقرار باشند:

- آلیاژ باید حداقل سه جزئی باشد و حداقل دو جزء آن فلزی باشد. ایگامی^۱ و واسدا^۲ گزارش کردند که وجود کرنش‌ها در ساختار آلیاژ باعث افزایش قابلیت شیشه سازی می‌شود. لذا وجود عناصر متعدد در ترکیب آلیاژ که مواضع جانشین شبکه را اشغال می‌کنند شیشه سازی را بهبود می‌دهند.

- باید تفاوت بین شعاع عناصر اصلی در آلیاژ حداقل ۱۲ درصد باشد [7].

- تفاوت شعاع اتمی اجزای فلزی باید بالا باشد و گرمای انحلال آن‌ها در هم نزدیک صفر (منفی) باشد.

- اجزاء فلزی باید گرمای انحلال منفی با اجزاء شبه فلزی داشته باشند.

- مجموع شبه فلزها بیش از ۲۰ درصد وزنی نباشد.

اگر چه در ساخت استیل‌های آمورف از عناصر با خلوص بسیار بالا استفاده می‌شود اما به هر حال ناخالصی در مقادیر بسیار اندک وجود دارد و باعث جوانه زنی هتروژن می‌شود و قابلیت شیشه سازی را کاهش می‌دهد. لذا در حد امکان باید ناخالصی‌ها کاهش یابند. در نتیجه جوانه زایی مانند اکسید فلزات باید با تخلیص از سیستم خارج گردند یا با حل شدن مجدد در مذاب خنثی گردند [2]. شیشه فلزها از نظر شعاع اتمی به طور کلی در دو گروه دسته بندی می‌شوند:

۱- ۶۰-۵۰٪ اتم با سایز متوسط - ۳۰-۲۰٪ سایز کوچک و حدود ۱۰ درصد اتم با سایز بزرگ

۲- ۷۵-۶۰٪ اتم با سایز بزرگ - ۶۰-۲۵٪ اتم با سایز کوچک

در آلیاژهای دسته اول گرمای اختلاط عناصر منفی است و برای جفت عناصری مثل Cu-Y، B-Ln، Zr-B و Mo-(C,B,P) مقدار گرمای انحلال منفی و بزرگ است. اتم‌های سایز کوچک و بزرگ در این آلیاژها تشکیل یک شبکه شیشه ساز می‌دهند. تشکیل شبکه شیشه ساز در آلیاژهای یاد شده توسط اتم‌های بزرگ و کوچک و جفت عناصری از این دست که گرمای انحلال منفی داشته و برای شیشه سازی مناسب‌اند. به طور مثال جفت عناصر Zr-B، Cu-Y به ترتیب بیشترین گرمای انحلال منفی را دارند که می‌توانند تشکیل یک شبکه شیشه ساز را بدهند. این شبکه شیشه ساز سبب می‌شود پایداری فاز آمورف بیشتر شده و تشکیل فاز کریستالی مطلوب سیستم نباشد. اگر اتم‌های درشت بیشتر از ۱۰ درصد باشند ارتباط و برهم کنش مناسب آن‌ها با اتم‌های سایز کوچک از بین رفته و تمایل به خوشه‌ای شدن (جدایش و کریستالی شدن) پیدا می‌کنند لذا بیشترین مقدار اتم‌های بزرگ در این آلیاژها می‌تواند ۱۰٪ باشد.

در آلیاژهای دسته دوم پایداری شبکه ساز می‌تواند به برهم کنش بین اتم‌های کوچک و بزرگ که به مقدار قابل توجه در ساختار وجود دارند نسبت داده شود. در ترکیب استیل‌های آمورف از عناصر متعددی استفاده می‌شود که در ادامه ذکر خواهند شد. این مواد را بر اساس فرومغناطیس بودن یا پارامغناطیس بودن نیز به دو دسته تقسیم می‌کنند. شیشه فلزهای پایه آهن مغناطیسی در حدود دمای محیط دارای خاصیت فرومغناطیس هستند. اما پارامغناطیس‌ها در دمایی بسیار کمتر از صفر درجه سانتیگراد (گاهی کمی نزدیک به صفر کلونین) خاصیت مغناطیسی خود را از دست می‌دهند و پارامغناطیس می‌شوند [6,8].

¹ Egami

² Waseda

شیشه فلزهای پایه آهن آلیاژهای آمورف چند جزئی معمولاً دارای بیش از ۵۰ تا ۶۰ درصد آهن هستند. بقیه عناصر به کار رفته، مخلوط مناسبی از شبه فلزات گروه B و دیگر فلزات واسطه مانند کروم، کبالت، نیکل و فلزات دیرگدازی مانند لانتانیدها و ... استفاده می‌شود [2,6].

۱-۲- تأثیر فلزات واسطه

Trg، دمای انتقال شیشه‌ای کاسته^۱ که از نسبت دمای شیشه‌ای شدن به دمای ذوب آلیاژ و ΔT_x ، منطقه فوق سرمایش^۲ که از اختلاف دمای کریستالیزاسیون و دمای شیشه‌ای شدن به دست می‌آیند، دو پارامتری هستند که در این مقاله جهت بیان قابلیت شیشه سازی مورد استفاده قرار گرفتند که در جدول ۱ به همراه چند رابطه دیگر از این دست ذکر شده‌اند. وجود آهن بالا در ترکیب شیشه فلز، خواص مغناطیسی نرم را بالا می‌برد، لذا محققان همواره شیشه فلزات با درصد آهن بالا را ترجیح می‌دهند. اما قابلیت شیشه سازی شیشه فلز با درصد آهن بالا کم است [10]. در سیستم سه جزئی $Fe_{72}M_6B_{22}$ افزودن ۶٪ اتمی از عناصر ایتیریم Y یا Sc، Dy، Ho و Er قابلیت شیشه سازی را افزایش می‌دهند [7]. ترکیب $Fe_{80}B_{20}$ که با نرخ سرد کردن‌های ۱۰۶ کلون بر ثانیه می‌توان از آن شیشه ساخت به عنوان پایه در نظر گرفته می‌شود. از فلزاتی مانند کبالت و کروم و مولیبدن و گالیوم و ... که گرمای انحلال کمی با آهن دارند استفاده می‌شود. نقش گالیوم در گسترش فاصله دمایی شیشه سازی و کریستالیزاسیون چشمگیر تر است. دمای انتقال شیشه‌ای کاسته برای این شیشه فلزها ۰/۵۸ تا ۰/۶۰ است که البته چشمگیر نیست [2]. در شیشه فلزات پایه آهن فرومغناطیس $Fe_aM_bB_c$ که M فلزی با اندازه ۱/۳ برابر آهن می‌باشد، $3 < b < 10$ ، $18 < c < 27$ درصد و $a+b+c=100\%$ عناصر Y، Sc، Er و Ho به عنوان عنصر M در حدود ۴ تا ۶ درصد اتمی گستره شیشه سازی را نسبت به سیستم دو تایی Fe-B به میزان چشمگیری افزایش می‌دهند [11].

اثر موثر Y بر شیشه سازی در آلیاژهای پایه آهن در مقالات متعددی گزارش شده است. به عنوان مثال در $Fe_{48}Mo_{14}Cr_{15}Y_2C_{15}B_6$ با آیل کردن در دمایی بالاتر از Tg و از تصاویر TEM مشخص شد نواحی جدایش فاز یافته به میزان کمتری حاوی Y و به میزان بیشتری حاوی کروم و آهن هستند. نواحی که از ایتیریم فقیر هستند، ویسکوزیته پایین‌تری دارند و این مساله سبب تبلور در این نواحی می‌شود. لذا ایتیریم ویسکوزیته شیشه فلز را بالا برده و از این طریق به شیشه سازی کمک می‌کند.

رسوب فازهای $(Fe, Cr)_{23}C_6$ با ساختار شبه FCC با پارامتر شبکه در حدود ۱ نانومتر و $(Fe, Cr)_7C_3$ با ساختار هگزاگونال از این سیستم و سیستم‌های مشابه طبق نتایج طیف XRD گزارش شده است [12].

گزارش شده است که در آلیاژهای پایه Fe-Co-Mo-Zr-B و $Fe_{50}Mo_{14}Cr_{15}C_{15}B_6$ لانتانیدها و Y شیشه سازی را سهولت می‌دهند.

لو^۳ گزارش می‌کند که افزودن Y به Fe-Cr-Co-Mn-Mo-C-B قابلیت شیشه سازی را افزایش می‌دهد [7]. به طور کلی Y و Ln (لانتانیدها) به این منظور به ترکیب شیشه فلزها اضافه شد که با حضور اتم‌های با شعاع بزرگتر (به طور متوسط ۱/۴ برابر بزرگتر از اتم آهن) فاز کریستالی ناپایدار تر می‌شوند (عدم تشکیل) و لذا فاز آمورف با سهولت بسیار بیشتری ایجاد می‌شود. لانتانیدهایی مانند Er، Gd، Dy و Yb همان اثر لانتانیم را دارند. با افزودن این عناصر می‌توان قطعات آمورف با ضخامت بیشتر تولید کرد. تأثیرات ناشی از افزودن لانتانیدها یا Y بر روی دمای شیشه‌ای شدن Tg و دمای کریستالیزاسیون Tx کم است. با این حال با افزودن تا دو درصد لانتانیدها دمای ذوب ۳۰ درجه کم می‌شود و دمای انتقال شیشه‌ای کاسته از ۰/۵۷ در حالت بدون ایتیریم به ۰/۵۸ در حالت با دو درصد وزنی ایتیریم افزایش می‌یابد. در مقایسه با آلیاژهای بدون لانتانید، این افزایش در شیشه سازی نمی‌تواند به دمای انتقال شیشه‌ای کاسته (گداز آوری= کاهش دمای ذوب) مربوط باشد زیرا مقدار آن همچنان کم است. مکانیزم‌هایی برای توجیه این رفتار پیش نهاد شده است از جمله اینکه لانتانیدها جلوی ایجاد فاز ناپایدار $Fe_{23}C_6$ (فاز مزاحم) را می‌گیرند و از این طریق باعث سهولت شیشه سازی می‌شوند. همچنین پیشنهاد شده است که ایتیریم Y نقش پاک سازی کننده اکسیژن را در این آلیاژها بازی می‌کند و از جوانه زنی هتروژن جلوگیری میکند و بهبود چشم گیر شیشه سازی در شیشه فلزهای

¹ Reduced Glass Transition Temperature

² Super-Cooled Region

³ Lu

غیر مغناطیسی پایه آهن به این علل است [13]. لاتنانیدهای سنگین تر مانند Gd ، Tm ، Dy و Lu نیز در شیشه سازی در ترکیب آلیاژی نیز موثر هستند و با استفاده از لاتنانیدها میزان اکسیژن موجود در شیشه فلز که باعث جوانه زنی هتروژن و تبلور می‌شود، کاهش می‌یابد. لاتنانیدها اثر قابل توجهی از نظر گداز آوری ندارند. همچنین با افزودن لاتنانیدها به سیستم یاد شده دمای انتقال شیشه‌ای کاسته به میزان $0.1/0$ افزایش می‌یابد که به واقع اثر چشمگیری نیست. ولی چون میزان اکسیژن حل شده در شیشه فلز را کاهش می‌دهند، مانع تبلور شده و از این راه به شیشه سازی کمک می‌کنند. همچنین لاتنانیدها، $Fe_{23}C_6$ که در این سیستم و سیستم‌های مشابه محتمل جهت تبلور است را ناپایدار می‌سازند [14].

بررسی اثر جایگزینی Y به جای آهن در $Fe_{77-x}Nb_6B_{17}Y_x$ از 0 تا 4٪ مورد بررسی قرار گرفت. Y سبب پایداری گرمایی بیشتر شیشه فلز می‌شود زیرا تراکم¹ ساختار شیشه‌ای را افزایش می‌دهد. در سیستم یاد شده، Tg ، Y و Tx را افزایش می‌دهد اما میزان افزایش Tx به میزان بیشتری است لذا بازه شیشه سازی $Tg-Tx$ وسیع می‌شود. با افزایش Y دمای ذوب نیز کاهش پیدا می‌کند لذا دمای انتقال شیشه‌ای کاسته در مجموع افزایش پیدا می‌کند که نشان می‌دهد قابلیت شیشه سازی افزایش یافته است. دمای ذوب آلیاژ با افزایش Y کم می‌شود. لذا با افزایش Tg و کاهش Ti دمای انتقال شیشه‌ای کاسته سیستم افزایش یافته و شیشه سازی بهتر می‌شود. در سایر شیشه فلزهای پایه آهن نیز اثر Y به همین صورت ذکر شده است جایگزینی 3 درصد ایتربیم به جای آهن در سیستم $Fe_{77-x}Nb_6B_{17}Y_x$ اشباع مغناطیسی سیستم را 10 درصد افزایش می‌دهد. اتم‌های بزرگ ایتربیم باعث می‌شوند فاصله اتمی میان اتم‌های آهن افزایش پیدا کند و از این رو سبب افزایش خاصیت مغناطیسی نرم ماده می‌شوند. با افزایش فاصله اتم‌های آهن نیروهای تبادلاتی² سیستم که منشا موازی شدن ممان‌های مغناطیسی³ و خاصیت مغناطیسی نرم است، افزایش می‌یابد [15].

افزودن شبه فلزات و فلزات انتقالی مانند Co و Si ، Ge ، Nb ، Mo ، Cr کم و بیش سبب گسترش ناحیه شیشه سازی ($Tx-Tg$) می‌شود [9]. در سال 2002 مشخص شد افزودن 2 تا 4٪ نایوبیوم گستره شیشه سازی را به میزان چشمگیری در سیستم‌های آهن-لاتنانید-شبه فلزات افزایش می‌دهد [7]. افزودن فلزات از حدی بیشتر سبب می‌شود قابلیت شیشه سازی کاهش یافته و استیل آمورف متبلور شود [4].

گزارش شده است در شیشه فلز $Fe_{74-x}Ni_xMoPCB$ که به روش ریخته گری در قالب مسی به دست آمده، با جایگزینی آهن با نیکل به میزان 0 تا 11 درصد اتمی، شیشه سازی تا 5٪ نیکل بهبود پیدا کرده و بیش از این مقدار افت می‌کند. در حالتی که نیکل داخل سیستم وجود نداشته است حداکثر ضخامت قابل تولید به روش ذکر شده 2 میلی متر بوده است، اما با افزودن نیکل موفق شده‌اند قطعات شیشه‌ای با ضخامت‌های تا 5 میلی متر را نیز استحصال کنند که این امر حاکی از بهبود شیشه سازی با استفاده از عنصر نیکل است. در طیف اشعه ایکس مربوط به این شیشه تا درصدهای بالایی از نیکل نیز پیکی که دلالت بر وجود فاز کریستالین بکند مشاهده نشد. افزودن نیکل و عناصر مشابه موثر در شیشه سازی دمای Tg را از $713^{\circ}K$ به $698^{\circ}K$ و Tx را از $747^{\circ}K$ به $739^{\circ}K$ کاهش می‌دهد اما چون میزان دمای Tx به میزان کمتری کاهش پیدا می‌کند، گستره شیشه سازی وسیع می‌شود و از این روش به شیشه سازی کمک می‌کند. دمای انتقال شیشه‌ای که یکی دیگر از شاخص‌های سنجش قابلیت شیشه سازی است با افزایش نیکل افزایش پیدا می‌کند. اگر چه با افزایش نیکل تا 4٪ سبب کاهش Tg می‌شود اما چون دمای ذوب آلیاژ از $1208^{\circ}K$ به $1179^{\circ}K$ کاهش پیدا می‌کند، اثر کاهش Tg برطرف می‌شود. افزودن نیکل و به طور کلی عناصری که سبب کاهش Tg سیستم می‌شود، استحکام قطعه شیشه‌ای کاهش را نیز کاهش می‌دهد. گرمای انحلال نیکل با آهن به میزان کم تری نسبت به گرمای انحلال آهن با آهن با مولیبدن، کربن، فسفر و بور منفی است و طبق قاعده اینکه هر قدر گرمای انحلال عناصر منفی تر باشد، باید شیشه سازی بهتر شود، انتظار داریم که با جایگزینی نیکل به جای آهن، شیشه سازی خراب شود اما در عمل احتمالاً به دلیل اینکه وجود نیکل سبب ناپایدار کردن فازهای محتمل برای تبلور می‌شود، تاثیر مثبت بر روی قابلیت شیشه سازی دارد. همچنین با جایگزین کردن نیکل به جای آهن، نقطه ذوب آلیاژ افزایش پیدا می‌کند [5, 16, 17].

سه نقطه نظر برای توجیه کاهش استحکام شیشه فلز با افزایش نیکل به آن وجود دارد که می‌تواند به تاثیر سایر عناصر بر

¹ Atomic Packing Density

² Exchange Forces

³ Magnetic Momentum

استحکام شیشه فلزات نیز تعمیم داده شود که با این تئوری‌ها تاثیر عناصر آلیاژی بر استحکام شیشه فلز پیش بینی شود. الف: چن^۱ می‌گوید: پیوند هیبریدی اوربیتال‌های s-d به منتقل شدن یک الکترون از شبه فلزات سیستم به فلزات انتقالی سیستم شکل می‌گیرد. اتم آهن در اوربیتال d خود ۶ الکترون و نیکل ۸ الکترون دارند. لذا با جایگزینی نیکل به جای آهن؛ چون اوربیتال d لایه ظرفیت نیکل پر تر است؛ تمایل کم تری برای ایجاد پیوند وجود دارد و در نتیجه پیوندهای سیستم ضعیف تر هستند. لذا این مساله می‌تواند منشا کاهش استحکام شیشه فلز با افزودن نیکل به آن باشد.

ب: کاهش استحکام با افزودن نیکل به سیستم می‌تواند به گرمای انحلال عناصر نیز مربوط باشد. گرمای انحلال اتم‌های مطرح در این سیستم در جدول ۲ ذکر شده‌اند.

طبق جدول ملاحظه می‌شود که گرمای انحلال شبه فلزات سیستم با آهن به میزان بیشتری نسبت به نیکل، منفی است و هر قدر آنتالپی انحلال عناصر در هم منفی تر باشند پیوندهای سیستم قوی تر هستند. لذا با افزایش نیکل قدرت پیوندی کاهش و از این رو استحکام شیشه فلز پایه آهن کاهش می‌یابد.

ج: کاهش دمای انتقال شیشه‌ای سیستم نیز به معنای کاهش استحکام شیشه فلز است. شیشه فلز با Tg پایین‌تر، طبیعت پیوندی ضعیف تری دارد [16,18].

رابطه‌ای تجربی ۱ بین دمای شیشه‌ای شدن و استحکام شکست شیشه فلزات موید همین امر است. این رابطه نشان می‌دهد که با افزایش Tg، استحکام شیشه فلز افزایش پیدا می‌کند. سطح شیشه فلزات حاصل از ریختگی مذاب در فرآیند انجماد سریع، صیقلی است و حتی در مقیاس نانومتری نیز خراش‌ها در آن‌ها به ندرت مشاهده می‌شود [18]. افزودن اندکی نیکل، خواص مغناطیسی نرم استیل‌آمورف را بهبود می‌دهد بدون آنکه بر روی قابلیت شیشه سازی تاثیر منفی داشته باشد [3].

به طور کلی استیل‌های آمورف استحکام بالایی دارند. استحکام Fe₈₀B₂₀ از سازه‌های فلزهای پایه آهن بیشتر است (۳۶۳۰ MPa). به دلیل ماهیت شبه کووالانسی پیوند بین فلز و شبه فلز در شیشه فلزات آهنی با پایه آهن و شبه فلزات، این مواد نسبتاً ترد هستند. برخی عناصر در ارتقا خواص مکانیکی نقش دارند به طور مثال در ترکیب Fe-Mn-Mo-Cr-C-B و Fe-Mo-C-B افزودن Er در ازای کاهش Mn سبب بهبود چقرمگی شکست و افزایش مدول یانگ می‌شود. به طور کلی جابجایی بخشی از عناصری که سبب افزایش خاصیت یونی و کووالانسی می‌شوند، با عناصری دیگر چقرمگی شکست این دسته از مواد را افزایش می‌دهد [7].

در آلیاژهای آمورف پایه آهن دو عنصر منگنز و کروم سبب تحت الشعاع قرار دادن خاصیت فرومغناطیسم و از بین بردن آن می‌شوند (دمای کیوری ماده با فاصله‌ی زیادی زیر دمای محیط است و لذا ماده در دما محیط پارامغناطیس است). کوپلاژ ممان مغناطیسی منگنز یا کروم با اتم آهن سبب کاهش مغناطس سیستم می‌شود. وجود بیش از ۱۰ درصد از این عناصر به آلیاژ سبب می‌شود که خاصیت فرومغناطیسی تا دماهای ۱۰۰- درجه سانتیگراد هم وجود نداشته باشد. همچنین منگنز با افزایش دادن ویسکوزیته مذاب قابلیت شیشه سازی شیشه فلزهای پایه آهن را افزایش می‌دهد. دسته‌ای از شیشه فلزات با دمای انتقال شیشه‌ای کاسته مناسب و بازه‌ی شیشه سازی ۱۰۰-۶۰ درجه که استیل‌های آمورف Mn-B نامیده می‌شوند به خاطر قابلیت مناسب شیشه سازی در صنعت قادر هستند قطعاتی با ضخامت مناسب از این شیشه فلزها تولید کنند [6,8].

۱-۳- تاثیر فلزات دیر گداز

محققان وجود جفت عناصر Mo-C و Zr-B به عنوان اساس شیشه سازی در شیشه فلزهای پایه آهن مطرح کرده‌اند. این شیشه فلزها دارای دمای انتقال شیشه‌ای کاسته در حدود ۰/۶۳ و بازه شیشه سازی حدود ۱۰۰ کلوین دارند. در بالای دمای ۱۷۰ درجه کلوین خاصیت فرومغناطیسی را از دست داده و لذا در دمای محیط پارامغناطیس هستند (استیل‌های غیر مغناطیسی آمورف). مولیبدن و کروم استحکام شیشه فلز پایه آهن و مقاومت آن به خوردگی را بالا می‌برند. در شیشه فلزهای پایه آهن که دارای شبکه شیشه ساز Zr-B هستند قابلیت ساخت قطعات با خاصیت فرومغناطیسی و بدون آن (پارامغناطیس) وجود دارد. این پایه کم‌ترین میزان دمای انحلال را از خود نشان می‌دهد و در شیشه سازی موثر و طبق قوانین مطلوب است [6].

¹ Chen

در مورد $Fe_{75.5}C_{7.0}Si_{3.3}B_{5.5}P_{8.7}$ که یک شیشه فلز با خاصیت مغناطیسی نرم است، افزودن عنصر نایوبیوم تا ۴ درصد وزنی، اثر مثبتی هم روی افزایش قابلیت شیشه سازی و هم بر روی خاصیت فرومغناطیسی دارد. به دلیل برهم کنش و تمایل ایجاد پیوند بین نایوبیوم و عنصر کربن، فاز Fe_3C و $Fe_{26}C_3$ کریستالی که در استیل‌های آمورف تشکیل آن‌ها محتمل تر است، ایجاد نمی‌شود و شیشه سازی بهبود می‌یابد. تا ۲ درصد نایوبیوم باعث پایداری دمایی استیل آمورف می‌شود. اما بیش از ۴ درصد نایوبیوم مغناطش اشباع (میزان حداکثر خاصیت آهنربایی با اعمال میدان) سیستم را کاهش می‌دهد و لذا بیش از این مقدار مطلوب نیست به طور کلی افزودن فلزات دیر گداز (Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo) باعث می‌شود دمای شیشه‌ای شدن و پایداری فاز آمورف افزایش یابد. همچنین این فلزات با شبه فلزات در شیشه فلز تشکیل یک پیکر بندی می‌دهند و گر انرژی مذاب افزایش می‌یابد و از این راه‌ها به شیشه سازی کمک می‌کنند. با افزودن مناسب عناصر نادر خاکی شیشه فلز پایه آهن به راحتی با روش ریخته‌گری بر قالب مسی در هوا قابل استحصال است [3].

با افزودن مقدار از عناصر با دمای بالا به ترکیب آلیاژ مانند Zr, Nb, Ta, W و Mo (عناصر دیر گداز) شیشه سازی تا ضخامت ۵ میلی‌متر به روش ریخته‌گری بر روی قالب مسی قابل انجام است. Zr, Nb, Mo, Mn باعث کاهش دمای ذوب استیل‌های آمورف غیر مغناطیسی می‌شوند. در نتیجه دمای انتقال شیشه‌ای کاسته افزایش می‌یابد (افزایش T_g) و شیشه سازی بهتر می‌شود [۸]. در سیستم $Fe-Nb-B$ ، مقدار نایوبیوم تعیین کننده‌ی T_c و T_x است. با افزایش میزان نایوبیوم T_x افزایش و دمای کیوری T_c کاهش پیدا می‌کند [19].

۱-۴- تاثیر عناصر بور و سیلیسیم

با افزایش میزان B و Si نیز بازه دمایی کریستالیزاسیون و شیشه سازی ΔT_x وسیع می‌شود. به طور مثال در مورد آلیاژهای $(Fe_{66}Cr_4Mo_4Ga_4P_{12}C_5)_{(100-x)}B_x$ در حد ۵ درصد از B حالت بهینه شیشه سازی گزارش شده است [2]. همچنین افزودن B_2O_3 در برخی از استیل‌های آمورف به عنوان گداز آور سبب می‌شود ضخامت قطعات شیشه‌ای تولید شده افزایش پیدا کند [7]. به طور کلی معمولاً افزودن Si سبب افزایش اشباع مغناطیسی و کاهش میدان پسماند زدا (بهبود خاصیت مواد مغناطیسی نرم) در این مواد، می‌شود [9].

در سیستم $Fe_{76+x}Si_{9-x}B_{10}P_5$ با کاهش ۰ تا ۵ درصدی سیلیسیم، دمای کیوری فرومغناطیسی با کاهش میزان Si از ۶۸۰ به ۶۳۶ کلونین کاهش پیدا می‌کند. طبق منحنی بت-اسلتر^۱ زمانی که میزان شبه فلزات داخل سیستم کمتر از ۲۵٪ اتمی باشد، فاصله میان اتم‌های آهن کاهش پیدا کرده و انرژی تبادل‌اتی که سبب موازی شدن ممان‌های مغناطیسی سیستم می‌شود کم می‌شود. لذا با کاهش میزان شبه فلزات، مغناطش اشباع سیستم کاهش پیدا می‌کند و از نظر خواص مغناطیسی نرم مطلوب نیست. با این میزان کاهش درصد اتمی سیلیسیم، T_x از ۸۲۶ به ۷۷۸ کلونین کاهش پیدا می‌کند. همچنین با کاهش میزان این عنصر، ضخامت قطعات شیشه فلز تولید شده نیز کم می‌شود. در سیستم یاد شده اگر فسفر وجود نداشته باشد شیشه سازی عملاً امکان پذیر نیست با جایگزین کردن بور با فسفر، قابلیت شیشه سازی به طور چشم گیری افزایش یافته و شیشه سازی ممکن می‌شود. گفته شد که الکترون‌های زیر لایه s شبه فلزات با پر کردن زیر لایه d فلزات انتقالی یک پیوند هیبریدی که پایه شبکه شیشه‌ای هست را تشکیل می‌دهند. چون الکترون در زیر لایه $3s$ در فسفر نسبت به الکترون لایه $2s$ در بور، تقید کمتری نسبت به هسته داشته و آزادی عمل بیشتری برای تغییر اسپین و در نتیجه تمایل بیشتر برای شرکت در پیوند هیبریدی دارد، لذا با جایگزینی بور با فسفر گر انرژی مذاب بالاتر رفته و شبکه شیشه ساز در این شیشه فلزات تقویت می‌شود. همچنین فسفر گرمای انحلال منفی تری با عناصر آهن و سیلیسیم دارد که از این نظر نیز استفاده از بور در ترکیب شیمیایی آلیاژ مطلوب است [20]. به طور کلی افزودن شبه فلزات معمولاً باعث ترد تر شدن شیشه فلز پایه آهن می‌شود. افزودن Y, B و C به میزان کم تر از ۵ درصد اتمی در بسیاری از شیشه فلزهای پایه آهن قابلیت شیشه سازی را بالاتر می‌برد [3]. T_g در ترکیب‌های $Fe_{77}Nb_6B_{17}$ ، ۷۹۷ و در $Fe_{74}Nb_6B_{20}$ است لذا با جایگزینی B به جای آهن، T_g افزایش پیدا می‌کند. در فرمول اول بازه شیشه سازی ۱۷ و در دومی ۲۴ درجه کلونین است. لذا T_x با افزایش B ، دمای کریستالیزاسیون به میزان بیشتری نسبت به T_g زیاد می‌شود [15].

¹ Bethe-Slater

۲- شکل‌ها، جدول‌ها، نمودارها و روابط

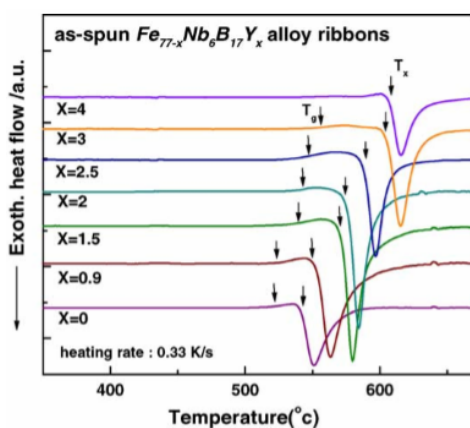
۲-۱- شکل‌ها و جدول‌ها

جدول ۱- روابط ارائه شده جهت کمی کردن قابلیت شیشه سازی آلیاژهای آمورف [7]

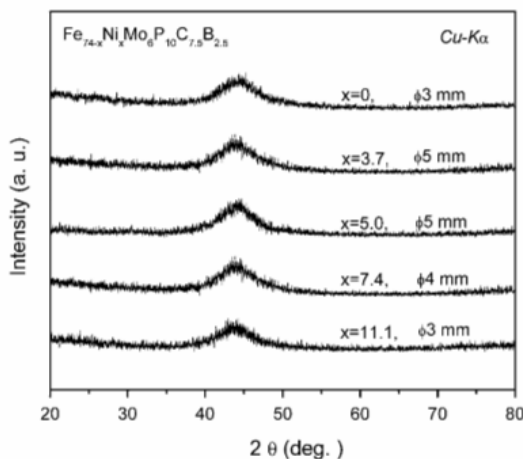
معیار	رابطه
T_{rg}	$T_{rg} = \frac{T_g}{T_l}$
ΔT_X	$\Delta T_X = T_X - T_g$
α	$\alpha = \frac{T_X}{T_l}$
β	$\beta = 1 + \alpha$
δ	$\delta = \frac{T_X}{T_l + T_g}$

جدول ۲- گرمای انحلال عناصر در ترکیب $Fe_{74-x}Ni_xMoPCB$ [16]

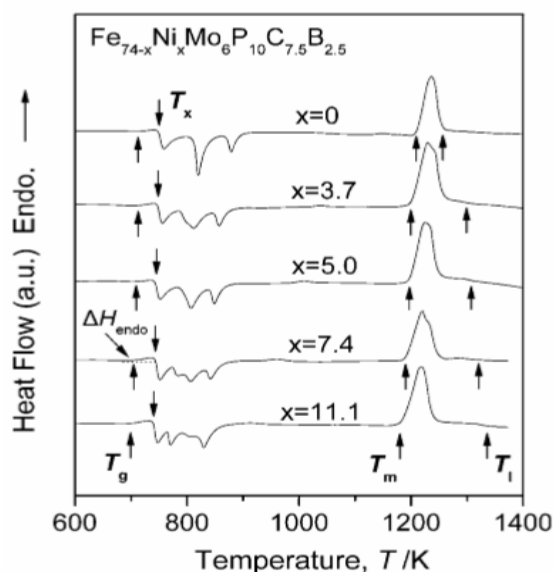
Fe-P	KJ/mol	Fe-B	Fe-C	Ni-P	Ni-B	Ni-C
-41		-11	40	-26	-9	-51



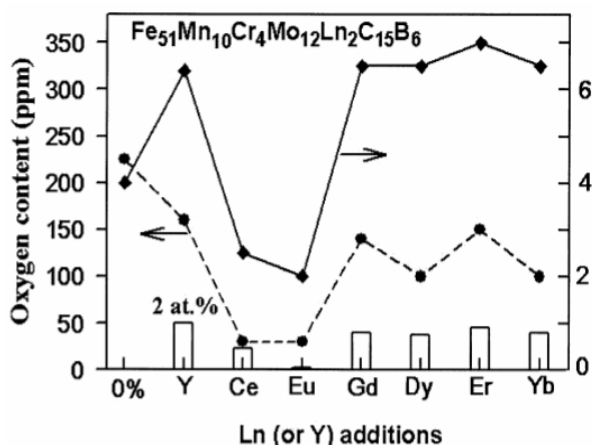
شکل ۱- آزمون DSC از شیشه فلز $Fe_{77-x}Nb_6B_{17}Y_x$ مشاهده می‌شود که با افزایش Y تفاوت T_g و T_x (بازه شیشه سازی) گسترش پیدا کرده است [15].



شکل ۲- آزمون طیف اشعه ایکس $Fe_{74-x}Ni_xMo_6P_{10}C_{7.5}B_{2.5}$ به اشکال میله‌ای در ضخامت‌های مختلف [5].



شکل ۳- آزمون DSC از شیشه فلز $Fe_{74-x}Ni_xMo_6P_{10}C_{7.5}B_{2.5}$ با افزایش نیکل تغییر چندانی در T_g و T_x مشاهده نمی‌شود [5].



شکل ۴- میزان اکسیژن محلول شیشه فلز $Fe_{51}Mn_{10}Cr_4Mo_{12}Ln_2C_{15}B_6$ در دو حالت بدون حضور لانتانیدها یا Y (لوزی) - و در حالت دو درصد جایگزینی لانتانیدها یا Y با آهن. مشاهده می‌شود که با اضافه شدن این عناصر به ساختار، اکسیژن محلول که عامل جوانه زنی هتروژن می‌باشد، کاهش پیدا کرده است [14].

۲-۲- روابط و فرمول‌های ریاضی

$$\sigma_F (\text{MPa}) = 7200 + 13.2T_g (^\circ \text{K}) [3]$$

۳- بحث و نتایج

هر قدر دمای انتقال شیشه‌ای کاسته بیشتر باشد، ویسکوزیته مذاب بالاتر و شیشه سازی بهتر است. دمای انتقال شیشه‌ای استیل‌های آمورف که تا کنون شناخته شده‌اند در حدود $0/6$ است. همچنین این شیشه فلزها گستره شیشه سازی در حدود 60 الی 100°C در بهترین حالات را دارا می‌باشند. در ادامه تاثیر عناصر آلیاژی مختلف بر قابلیت شیشه سازی این مواد ارائه می‌شود [7]. مطابق با قوانین شیشه سازی؛ که مطرح شدند؛ با در نظر گرفتن خواص مورد انتظار از قبیل قابلیت شیشه سازی بالا و سهولت تولید، خواص مغناطیسی نرم، استحکام و ...، ترکیبات آلیاژی برای ساخت شیشه فلزهای پایه آهن انتخاب می‌شوند. پارامترهایی برای کمی کردن قابلیت شیشه سازی یک سیستم آلیاژی (جدول ۱) وجود دارند. اما عوامل موثر بر شیشه سازی فراتر از این پارامترها هستند. گاهی ممکن است همه این پارامترهای شیشه سازی با واقعیت تطابق نداشته باشند لذا توجه به نتایج تجربی نیز حائز اهمیت است. به طور مثال با ایجاد تغییری در ترکیب آلیاژی ممکن است در عمل ضخامت قطعات قابل ریختگی از خود

افزایش نشان دهد ولی در روابط مربوط به سنجش قابلیت شیشه سازی تغییر چشم گیری ملاحظه نشود. همانند آنچه در شکل ۳ در مورد جایگزینی نیکل با آهن مشاهده می‌شود که تاثیر محسوسی بر پارامترهای شیشه سازی (T_g و T_x) با افزایش درصد نیکل تقریباً ثابت هستند) مشاهده نشده است اما شیشه سازی سهولت پیدا کرده و ضخامت قطعه تولیدی از ریخته گری بر روی قالب مسی با این روش در عمل بیشتر شده است. به طور مثال در مواردی دیده شده است که گاهی عناصری مانند لاتانیدها سبب کاهش عوامل جوانه زای هتروژن مانند اکسیژن محلول در شیشه فلز می‌شوند یا فازهای محتمل برای تبلور را از جهت ترمودینامیکی ناپایدار می‌سازند. لذا این مواد ممکن است به روش‌های ذکر شده و غیر از تاثیر گذاری مستقیم بر روی روابط مربوط به شیشه سازی مانند T_g و T_x ، سبب ارتقاء قابلیت شیشه سازی شوند. به هر حال در هر مورد دلیل علمی وجود دارد. ارائه یک قانون کلی در مورد تاثیر عناصر بر روی قابلیت شیشه سازی با توجه به فرمول‌های شیمیایی مختلفی که وجود دارند و اثرات متقابل عناصر مختلف درون این سیستم‌ها و تعدد آن‌ها برای هر عنصر تقریباً غیر ممکن است اما با توجه به آنچه مورد مطالعه قرار گرفت می‌توان گفت شیشه سازی نیازمند ایجاد یک شبکه شیشه ساز است تا در فرآیند انجماد سریع یک آلیاژ مذاب با گرانبوی مطلوب و بالا ایجاد شود. این شبکه از پیوند هیبریدی شبه فلزات و فلزات واسطه منتج می‌شود. یک الکترون از اوربیتال s لایه ظرفیت شبه فلز به اوربیتال d لایه ظرفیت فلز (آهن) منتقل می‌شود و این پیوند مبنای شیشه سازی است. هر قدر تمایل برای ایجاد پیوند با آهن از سوی شبه فلز بالاتر باشد قابلیت شیشه سازی نیز بیشتر است. البته حتماً اثر سایر عناصر نیز مطرح است. اثر عناصر آلیاژی مرسوم در ترکیبات مختلفی ارائه شد و از این منظر می‌توان حدود نتیجه عناصر را به سیستم‌های مشابه تا حدی پیش بینی کرد. در طیف اشعه ایکس شیشه فلزات به صورت کلی شبیه شکل ۲ پیک تبلور مشاهده نمی‌شود و طیف عریض است.

عناصر آلیاژی علاوه بر تغییر قابلیت شیشه سازی، بر خواص فیزیکی و مکانیکی نمونه نیز موثرند. هر قدر T_g یک شیشه فلز پایه آهن بالاتر باشد، گرمای انحلال عناصر سیستم به صورت دو به دو در هم منفی تر باشد و یا شبکه شیشه ساز قوی تری ایجاد شود استحکام شکست شیشه فلز بالاتر است. رابطه تجربی ۱ که رابطه‌ای خطی بر حسب T_g می‌باشد نیز موید همین امر است. در سیستم‌های پایه Fe-B، لاتانیدهایی مانند Y، Ga، Sc، Dy، Ho، Er، Lu و Tm که شعاعی بزرگتر از آهن دارند، به طور عمده سبب بالا رفتن گرانبوی مذاب می‌شوند و به این روش در شیشه سازی موثرند. لاتانیدهای سنگین تر نیز با کاهش اکسیژن محلول به شیشه سازی کمک می‌کنند و مانع از جوانه زنی هتروژن در سیستم می‌شوند (شکل ۴). اتم‌های بزرگ مانند لاتانیدها سبب می‌شوند فاصله بین اتم‌های آهن زیاد شود و در نتیجه انرژی تبدل‌اتی که منشا موازی شدن ممان‌های مغناطیسی ست، افزایش پیدا کرده و خواص مغناطیسی نرم تشدید شوند. سایر عناصر آلیاژی واسطه مرسوم در این مواد مانند ایتیریم، معمولاً با افزایش گرانبوی مذاب و افزایش T_g یا افزایش ناحیه فوق سرمایش (مطابق شکل ۱، کاهش T_g به میزان کمتری نسبت به کاهش T_x اتفاق افتاده است) سبب افزایش قابلیت شیشه سازی این مواد می‌شوند. ممکن است گاهی یک معیار از قابلیت شیشه سازی نشانگر افزایش قابلیت‌های شیشه سازی نباشد، لذا باید به نتایج تجربی و سایر شاخص‌ها نیز توجه شود. بعضی از عناصر پارامغناطیس مانند منگنز و کروم اگر چه قابلیت شیشه سازی را به میزان چشم گیری افزایش می‌دهند اما وجود این عناصر سبب می‌شود دمای کیوری فرومغناطیسی به دماهای بسیار پایین منتقل شود و از این رو ماده خاصیت فرومغناطیسی در دمای اتاق نداشته باشد. عناصر آلیاژی دیرگداز مانند Mo، Cr، Zr، Nb، Ta و W که استفاده از آن‌ها در شیشه فلزات پایه آهن مرسوم است، بسته به نوع ترکیب به روش‌های مختلفی شیشه سازی را بهبود می‌دهند. اما معمولاً با افزایش دمای شیشه‌ای شدن T_g سیستم به شیشه سازی از شیشه فلزات پایه آهن کمک می‌کنند. همچنین این عناصر با تشکیل یک شبکه دو تایی با شبه فلزات با گرمای انحلال منفی بالا، سبب بهبود شیشه سازی، استحکام و مقاومت به خوردگی می‌شوند و از این نظر باید به نقش شبه فلزات نیز توجه کرد.

۴- نتیجه گیری

شبه فلزاتی مانند P، C و B با تاثیر مستقیم بر روی قابلیت شیشه سازی از طریق بسط ناحیه فوق تبرید در شیشه سازی موثر هستند. بدون این مواد شیشه سازی بسیار مشکل است. با این وجود مطابق آنچه در بخش ۱-۴ ذکر شد، شبه فلزات تاثیر منفی بر خواص مغناطیسی نرم دارند و همچنین تردی شیشه فلز را افزایش می‌دهند.

عناصر آلیاژی مرسوم که شعاعی بیش از ۱,۳ آهن دارند، به طور کلی در قابلیت شیشه سازی و افزایش خواص فرومغناطیس نرم موثر هستند.

نقش شبه فلزات در شیشه فلزات پایه آهن و ایجاد جفت شبه فلز-فلز با گرمای انحلال مناسب، نقشی اساسی از جهت تاثیر گذاری بر قابلیت شیشه سازی است.

بر هم کنش آهن و آن شبه فلزی که پیوند شبه هیبریدی بهتری را با آهن ایجاد کند، استحکام شیشه فلز را به میزان بیشتری افزایش می‌دهد.

عناصر آلیاژی مرسوم در شیشه فلزات پایه آهن که گرمای انحلال بزرگ منفی با شبه فلزات سیستم دارند به طور قطع شیشه سازی را بهبود می‌دهند و سبب افزایش استحکام سیستم می‌شوند.

هر عنصری که سبب افزایش TG شود، استحکام شیشه فلز پایه آهن را افزایش می‌دهد.

مراجع

- [1] Ashby.M.F, Greer.A.L, Metallic glasses as structural materials, Elsevier, 2005.
- [2] Shen.T.D, Schwars.R.B, Bulk ferromagnetic glasses prepared by flux melting and water quenching, AIP Applied physics letters, 75 49, 1999.
- [3] Jung.H.Y, Yi.S, Enhanced glass forming ability and soft magnetic properties through an optimum Nb addition to a Fe-C-Si-B-P Bulk metallic glass, Elsevier, 2010.
- [4] Yong Ho, Ming Xiang, Pan Lin Lio, synthesis of Fe-Based Bulk metallic glasses with low purity materials by multi-metalloids addition, Materials letters 57(2003) 2698-2701.
- [5] Zhang Tao, Liu Fengjuan, Ductile Fe-Based Bulk metallic glass with good soft magnetic properties, material transactions, Vol 48, No 5, 2007.
- [6] Joseph Poon.S, Shiflet Gary.J, Gua.F.Q, Ponnambalam.V, Glass formability of ferrous and aluminium based structural metallic alloys Nano crystalline Solids, 317(2003)1-9.
- [7] Suryanarayana.C, Inoue.A, Iron-Based Bulk metallic glasses, International materials review, Vol 58, No 3, 2013.
- [8] Ponnambalam.V, Joseph Poon.S, Synthesis of Iron-Based Bulk metallic glasses as non-ferromagnetic amorphous steel alloys, Applied physics letters, 83 1131(2003).
- [9] Wang.W.H, Dong.C, Shek.C.H, Bulk metallic glasses, Material science and engineering, R44 (2004) 45-89.
- [10] Liu, K.F. Yao, H.Y. Ding, Fe-based glassy alloys with high iron content and high saturation magnetization, Elsevier, Intermetallics 19 (2011) 1674e1677.
- [11] Chih.Yuan.Lin, Hung.Yu.Tien, Soft magnetic ternary Iron-Based Bulk metallic glasses, Applied physics letters, 86 162501(2005).
- [12] Shamimi Nouri.A, Liu.Y, Effect of thermal exposure and test temperature on structural evolution and hardness/viscosity of Iron-Based Bulk metallic glasses, Metals and Materials society and ASM International, 2008.
- [13] Ponnambalam.V, Joseph Poon.S, Fe-Based Bulk metallic glasses with diameter thickness larger than one millimeter, department of physics, university of Virginia Charlottesville, 2004.
- [14] V. Ponnambalam and S. Joseph Poon, Fe-Mn-Cr-Mo-(Y,Ln)-C-B (Ln = Lanthanides) bulk metallic glasses as formable amorphous steel alloy, Department of Materials Science and Engineering, University of Virginia, Charlottesville, Virginia 22904-4745,2004.
- [15] D.S. Songa, J.-H. Kima, E. Fleuryb, W.T. Kimc, D.H. Kima, Synthesis of ferromagnetic Fe-based bulk glassy alloys in the Fe-Nb-B-Y system, Journal of Alloys and Compounds 389 (2005) 159-164.
- [16] Fengjuan Liu, Quanwen Yang, Shujie Pang, Chaoli Ma and Tao Zhang, Ductile Fe-Based BMGs with High Glass Forming Ability and High Strength, Materials Transactions, Vol. 49, No. 2 (2008) pp. 231 to 234.
- [17] Chen.Q.J, Fan.H.B, Ye.L, Ringer.S, Sun.J.F, Shen.J, McCartney.D.G, Enhanced glass forming ability of Fe-Co-Zr-Mo-W-B alloys with Ni addition, Material science and engineering A 402(2005) 188-192.
- [18] H. S. Chen, J. T. Krause and E. Coleman, J. Non-Cryst. Solids 18 (1975) 157-171.
- [19] Stoica.M, Hajlaoui.K, LeMoulec.A.A, Yavari.A.R, New ternary Fe-based bulk metallic glass with high boron content, Philosophical Magazine Letters, Vol. 86, No. 4, April 2006, 267-275.
- [20] Jianhua Zhang, Chuntao Chang, Anding Wang, Baolong Shen, Development of quaternary Fe-based bulk metallic glasses with high saturation magnetization above 1.6 T, Journal of Non-Crystalline Solids 358 (2012) 1443-1446.