

退火处理 $\text{Fe}_{43}\text{Co}_{43}\text{Hf}_7\text{B}_6\text{Cu}_1$ 非晶合金的正电子湮没研究*

晁月盛[†] 郭红 高翔宇 罗丽平 朱涵娴

(东北大学理学院, 沈阳 110004)

(2010年3月16日收到; 2010年4月27日收到修改稿)

对熔体急冷法制备的 $\text{Fe}_{43}\text{Co}_{43}\text{Hf}_7\text{B}_6\text{Cu}_1$ 非晶合金进行了 200, 300, 400 和 500 °C 保温 30 min 的退火处理, 用正电子湮没寿命谱、X 射线衍射、穆斯堡尔谱等方法研究了退火后试样的结构及结构缺陷变化. 结果表明, 在非晶合金的制备态, 正电子主要非晶基体相空位尺寸的自由体积中湮没, 湮没寿命 τ_1 为 158.4 ps, 强度 $I_1 \geq 85\%$, 另外有 11.9% (I_2) 的正电子被非晶中的微孔洞(空位团)所俘获, 湮没寿命 τ_2 为 397 ps. 在 200, 300, 400 °C 退火时, 结构弛豫导致 τ_1 连续下降, 在 400 °C, τ_1 约 149 ps, I_1 下降到 80.8%, τ_2 降为 352.9 ps, I_2 增加到 18.0%; 当退火温度升高至 500 °C, 非晶发生晶化, 产生新的正电子俘获中心, I_2 急剧增加达 26.7%.

关键词: $\text{Fe}_{43}\text{Co}_{43}\text{Hf}_7\text{B}_6\text{Cu}_1$ 非晶, 退火处理, 正电子湮没寿命, 结构与结构缺陷

PACS: 75.50.kj, 61.72.Cc, 78.70.Bj

1. 引言

新型纳米合金 FeCoHfBCu -HITPERM 以低的矫顽力、高的高温磁化强度、频率响应快等特性在高温环境和功率电子器件中具有重要的潜在应用价值. 该材料一般通过非晶 FeCoHfBCu 前躯体在晶化温度的等温退火而获得, 导致晶化析出的纳米相弥散分布于剩余非晶基体上, 形成所谓的双相纳米合金^[1-3]. 非晶合金的纳米晶化过程将始终伴随着结构及结构缺陷的变化, 从而对纳米合金的综合性能产生影响. 正电子湮没技术 (positron annihilation technique, PAT) 是有效研究非周期结构材料的局部原子和电子结构信息的重要分析方法, 广泛应用于非晶及纳米微晶物质的微结构研究^[4-6]. 本文对以熔体急冷法制备的非晶态合金 $\text{Fe}_{43}\text{Co}_{43}\text{Hf}_7\text{B}_6\text{Cu}_1$ 进行了不同温度的真空退火处理, 用正电子湮没寿命谱仪研究了退火处理非晶试样的结构及结构缺陷变化, 并对退火处理前后的试样进行了 X 射线衍射与穆斯堡尔谱学研究.

2. 实验方法

非晶合金 $\text{Fe}_{43}\text{Co}_{43}\text{Hf}_7\text{B}_6\text{Cu}_1$ 的制备在中国科学院沈阳金属研究所完成. 合金锭在氩气保护下采用德国 Hechigen 公司制造的 Edmund Bühler 水冷铜座真空电弧炉进行熔炼制备, 将制备好的合金锭切割成 5—8 g 的小块, 用砂纸打磨去掉表面氧化层后, 经超声波清洗干净并吹干, 装入带喷嘴的石英管中, 利用 Edmund Bühler 真空单辊熔体急冷设备喷制非晶合金薄带, 铜辊的转速约为 49 m/s, 薄带宽度为 1—2 mm, 厚度为 20—30 μm . 非晶合金的退火处理在程序控温管式电阻炉中进行, 退火条件分别为 200, 300, 400, 500 °C, 均保温 30 min, 然后停电随炉冷却. 在室温条件下采用 ORTEC 快-快符合系统测量退火处理前后试样的正电子湮没寿命谱, 辐射源为 ^{22}Na , 仪器的时间分辨率为 277 ps (^{22}Na 窗), 采用试样为“样品-源-样品”的三明治形式, 每边叠放 6 层, 每层 10 片, 以使绝大多数的正电子在试样中湮没, 寿命谱的总计数高于 10^6 , 用 Positronfit 标准程序拟合. 为了检查非晶试样在退火过程中发生的相转变

* 国家自然科学基金(批准号:50771025)资助的课题.

[†] E-mail: yschao@mail.neu.edu.cn

情况,我们同时对制备态及 400, 500 °C 退火处理后的试样进行了 X 射线衍射及穆斯堡尔谱学分析.

3. 结果与讨论

退火处理前后非晶合金 $\text{Fe}_{43}\text{Co}_{43}\text{Hf}_7\text{B}_6\text{Cu}_1$ 的正电子湮没寿命谱如图 1 所示(因非晶合金的正电子湮没曲线类似,故图中只给出一条代表曲线).

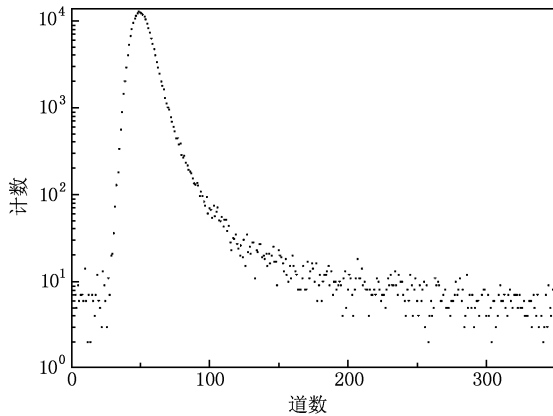


图 1 $\text{Fe}_{43}\text{Co}_{43}\text{Hf}_7\text{B}_6\text{Cu}_1$ 非晶合金的正电子湮没寿命谱

表 1 为非晶合金 $\text{Fe}_{43}\text{Co}_{43}\text{Hf}_7\text{B}_6\text{Cu}_1$ 在退火处理前后的正电子湮没寿命谱拟合结果.

表 1 退火处理前后 $\text{Fe}_{43}\text{Co}_{43}\text{Hf}_7\text{B}_6\text{Cu}_1$ 试样的正电子湮没寿命及相对强度

	τ_1/ps	$I_1/\%$	τ_2/ps	$I_2/\%$	τ_3/ps	$I_3/\%$
原始制备态	158.4	85.2	397.4	11.9	2040.6	1.4
200°C 退火	149.7	82.0	364.4	16.0	1873.2	1.5
300°C 退火	148.9	82.3	355.7	16.4	2326.8	1.3
400°C 退火	149.0	80.8	352.9	18.0	2334.3	1.2
500°C 退火	149.8	70.9	363.1	26.7	2013.5	2.4

可见, $\text{Fe}_{43}\text{Co}_{43}\text{Hf}_7\text{B}_6\text{Cu}_1$ 合金的正电子湮没寿命谱由 3 寿命成分以不同权重叠加而成, 即 $S(t) = \sum_{i=1}^3 \Gamma_i I_i e^{-\Gamma_i t} = \sum_{i=1}^3 \frac{1}{\tau_i} I_i e^{-t/\tau_i}$. 对于原始制备态 (as-quenched) 的试样, τ_1 值约 158.4 ps, 其强度大于 85%, 是正电子在非晶态基体相中湮没的贡献. τ_1 值大于金属纯铁中自由态的寿命 (107 ps), 但较铁中的单空位的寿命值 (175 ps) 略小, 接近于纯铁中热致空位的寿命值 (157 ps), 所以对 τ_1 , 可认为是正电子被局域在非晶的空位尺寸的自由体积 (free volume) 中湮没的贡献. 因为本研究中的非晶合金是

以熔体急冷法制备而成的, 在超高速冷却过程中, 原子来不及充分扩散, 类液态的无序结构将被保留下来, 所以非晶结构中具有大量的自由体积. 按照 Bernal 模型, 制备态的非晶结构单元中含有许多类空位缺陷——Bernal 空洞. Bernal 空位的尺寸小于相应晶体中的单空位, 故正电子在其中的湮没寿命要低于后者. τ_2 值为 397 ps, 其强度 $I_2 = 11.9\%$, 是正电子与非晶基体中的由空位团聚形成的微孔洞的湮没所作的贡献; τ_3 是正电子与源湮没的贡献, 其强度 $\leq 2\%$ [7-11].

经不同温度的退火处理, 非晶合金要发生微结构及结构缺陷变化, 导致试样的正电子湮没参数亦要伴随着改变. 由表 1 可知, 在 200°C/30 min 的退火处理后, 非晶试样的 τ_1 值及其强度均显著下降. 其原因可能是在 200 °C 退火过程中非晶合金发生了不可逆的结构弛豫, 原子的短程扩散导致 Bernal 空位迁移和湮没, 有些原子进入空位, 减小了空位体积, 从而使正电子在其中的湮没寿命 τ_1 降低. 在 200 °C < T_a \leq 400 °C 区间, 试样的正电子湮没情况变化较小, 反映试样中的空位型缺陷的结构变化不大. 500 °C 退火时, τ_1 值较 200 °C 退火的变化不大, 但其强度 I_1 却显著降低, 从 85.2%—70.9%; 而 τ_2 的值较制备态略有降低, 其强度 I_2 却明显增加, 从 11.9%—26.7%, 这可能正是非晶合金发生晶化的反映. 因为随着退火温度升高, 一方面空位型缺陷的迁移湮没更显著, 另一方面由于晶态相的晶化析出, 将增加晶粒与晶粒、晶粒与剩余非晶间的界面, 从而出现了新的正电子俘获中心 [12-14], 导致 I_2 急剧增加, 而正电子在非晶基体相中的湮没强度 I_1 下降. 非晶 $\text{Fe}_{43}\text{Co}_{43}\text{Hf}_7\text{B}_6\text{Cu}_1$ 的制备态及 300, 400, 500

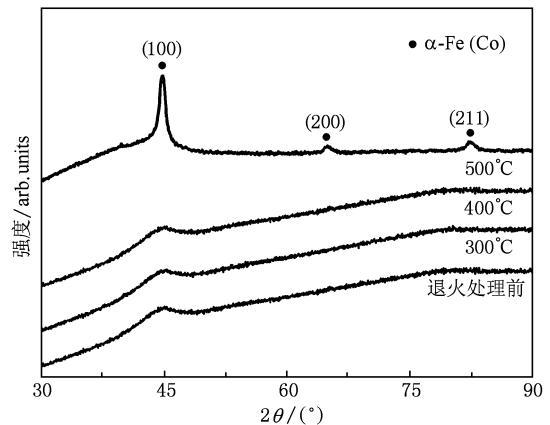


图 2 $\text{Fe}_{43}\text{Co}_{43}\text{Hf}_7\text{B}_6\text{Cu}_1$ 非晶合金退火处理前后的 X 射线衍射曲线

℃退火处理试样的 X 射线衍射如图 2 所示. 由图可见, 300, 400 ℃退火处理的试样其 X 衍射线特征与非晶制备态类似, 均表现为漫散的衍射峰. 500 ℃退火处理后试样已出现明显晶化, 析出晶态相 α -Fe(Co).

非晶合金 $\text{Fe}_{43}\text{Co}_{43}\text{Hf}_7\text{B}_6\text{Cu}_1$ 在 400 ℃/30 min, 500 ℃/30 min 退火处理后的穆斯堡尔谱及数据计算机拟合结果分别如图 3 和表 2 所示.

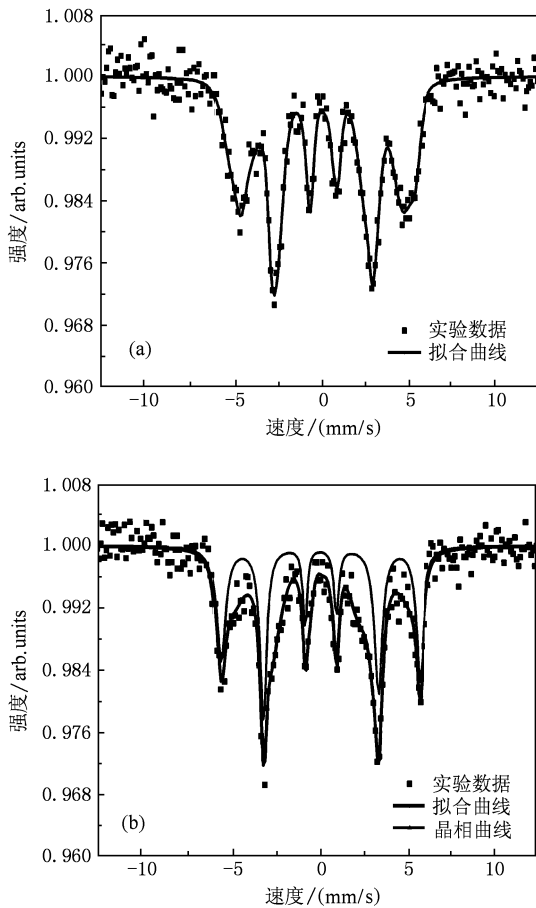


图 3 真空退火处理 $\text{Fe}_{43}\text{Co}_{43}\text{Hf}_7\text{B}_6\text{Cu}_1$ 非晶的穆斯堡尔谱(图中点线为实验数据; 实线表示拟合曲线) (a) 400 ℃/30 min; (b) 500 ℃/30 min

表 2 退火处理 $\text{Fe}_{43}\text{Co}_{43}\text{Hf}_7\text{B}_6\text{Cu}_1$ 非晶合金的穆斯堡尔谱拟和结果

处理条件	相结构	平均超精细磁场 $H_m/\text{MA}\cdot\text{m}^{-1}$
400 ℃/30 min	全非晶	22.638
500 ℃/30 min	晶相 α -Fe(Co) 24% + 剩余非晶 76%	22.654

由图 3 可见, 400 ℃/30 min 处理后试样整体仍具有非晶态结构, 即整体表现为不对称展宽六线谱, 其中 2, 5 峰峰高明显大于 1, 6 峰峰高. 而在 500 ℃退火处理后非晶试样出现了晶化, 沉淀析出基体金属相, 晶化析出相为 α -Fe(Co), 从穆斯堡尔谱数据拟合结果(表 2)可知, α -Fe(Co) 的晶化体积分数约为 24%, 新的双相合金对应的平均超精细磁场较非晶合金的原始制备态略有增加, 从 $22.638 \text{ MA}\cdot\text{m}^{-1}$ \rightarrow $22.654 \text{ MA}\cdot\text{m}^{-1}$. 合金的平均超精细磁场可以表示为 $H_m = H_c C_c + H_a C_a$, 式中 H_c, H_a 分别表示晶化相与剩余非晶相的超精细磁场, C_c, C_a 为晶化相和剩余非晶相的体积分数. 显然, 合金平均超精细磁场的变化是退火处理对晶化相与剩余非晶相综合作用的结果. 超精细磁场、铁磁性均起源于铁磁性原子未满电子壳层电子自旋与环境间的相互作用, 即 $H_{\text{hf}} = AM_s$, 式中 A 为常数, M_s 为铁磁体的自发磁化强度. 所以可以预测磁脉冲处理也将影响新型合金的软磁性能^[15-21]. 关于 $\text{Fe}_{43}\text{Co}_{43}\text{Hf}_7\text{B}_6\text{Cu}_1$ 这一新型非晶合金在部分反玻璃化后磁性的变化尚待进一步研究.

4. 结 论

1. 在非晶合金 $\text{Fe}_{43}\text{Co}_{43}\text{Hf}_7\text{B}_6\text{Cu}_1$ 的制备态, 正电子主要非晶相的 Bernal 空位中湮没, 湮没寿命 τ_1 为 158.4 ps, 相对强度 $I_1 \geq 85\%$; 正电子与非晶中微孔洞的湮没成分 τ_2 值为 397 ps, 其强度 $I_2 = 11.9\%$.

2. 200 ℃/30 min 的退火处理后, 原子的短程扩散导致空位型缺陷迁移与湮没, 使 τ_1 及其强度 I_1 均显著下降; 200 ℃ $< T_a \leq$ 400 ℃ 区间, 合金仍具有非晶态结构, 空位型缺陷的结构较 200 ℃退火的变化不大, 正电子湮没情况变化较小; 当退火温度升高至 500 ℃, $\text{Fe}_{43}\text{Co}_{43}\text{Hf}_7\text{B}_6\text{Cu}_1$ 非晶发生晶化, 基体金属相 α -Fe(Co) 析出(体积分数约为 24%). 由于出现了相界面, 产生新的正电子俘获中心, 导致正电子与空位团的湮没成分 I_2 急剧增加(26.7%).

- [1] Majumdar B, Bysak S, Akhtar D 2007 *J. Magn. Mag. Mat.* **309** 300
- [2] Kulik T, Ferenc J, Kolano-Burian A, Liang X B, Xu B S 2007 *J. Alloy Comp.* **434-435** 623
- [3] Liang X B, Kulik T, Ferenc J, Erenc-Sedziak T, Xu B S, Grabias A, Kopcewicz M 2007 *Mat. Charact.* **58** 143
- [4] Yu W Z 2003 *Positron physics and its applications* (Beijing: Science Press) p248—269 (in Chinese) [郁伟中 2003 正电子物理及其应用(北京:科学出版社)第 248—269 页]
- [5] Sato K, Shanai D, Hotani Y, Ougizawa, Ito K, Hirato K, Kobayashi Y 2006 *Phys Rev. Lett.* **96** 228302
- [6] Sato K, Baier F, Sprengel W, Würschum R, Schaefer H E 2004 *Phys Rev. Lett.* **92** 127403
- [7] Lu W, Yang L, Yan B, Huang W H 2005 *Mater. Sci. Eng. B* **128** 179
- [8] Krištiaková K, Švec P, Krištiak J, Duhaj P, Šauša O 1997 *Mater. Sci. Eng. A* **226-228** 321
- [9] Bernal M J, Cruz R M, Leguey T, Pareja R, Riveiro J H 1995 *J. Non-cryst. Solids* **180** 164
- [10] Würschum R, Greiner W, Schaefer H E 1993 *Nano. Mat.* **2** 55
- [11] Tong H Y, Ding B Z, Jiang H G, Wang J T, Lu K 1992 *J. Appl. Phys.* **72** 5124
- [12] Guo Y C, Wang Z X 1984 *The Physics of Noncrystal State* (Beijing: Science Press) p175 (in Chinese) [郭贻诚、王震西 1984 非晶态物理学(北京:科学出版社)第 175 页]
- [13] Liu X D 1998 *Mater. Trans. JIM* **39** 783
- [14] Sato K, Murakami H, Kobayashi Y, Sprengel W, Schaefer H E 2007 *J. Non-Cryst. Solids* **353** 1882
- [15] Sitek J, Degmová J, Sedláčková K, Butvin P 2006 *J. Magn. Mag. Mat.* **304** e697
- [16] Chao Y S, Zhu H X, Li Z M, Zhang Y H, Zou Z H 2009 *J. Physics* **188** 012038
- [17] Liang X B, Kulik T, Ferenc J, Kowalczyk M, Vlasak G, Sun W S, Xu B S 2005 *Physica B* **370** 151
- [18] Chao Y S, Li M Y, Geng Y, Liu J G 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3453 (in Chinese) [晁月盛、李明扬、耿岩、刘吉刚 2004 物理学报 **53** 3453]
- [19] Chao Y S, Zhang Y H, Guo H, Zhang L, Wang X G 2007 *Acta Metal. Sin.* **43** 231 (in Chinese) [晁月盛、张艳辉、郭红、张莉、王兴刚 2007 金属学报 **43** 231]
- [20] Blazquez J S, Franco V, Conde C F, Conde A, Ferenc J, Kulik T 2007 *J. Non-cryst. Solids* **353** 872
- [21] Han M G, Ou Y, Liang D F, Deng L J 2009 *Chin. Phys. B* **18** 1261

Investigation on annealed $\text{Fe}_{43}\text{Co}_{43}\text{Hf}_7\text{B}_6\text{Cu}_1$ amorphous alloy by positron annihilation spectroscopy*

Chao Yue-Sheng[†] Guo Hong Gao Xiang-Yu Luo Li-Ping Zhu Han-Xian

(College of Science, Northeastern University, Shenyang 110004, China)

(Received 16 March 2010; revised manuscript received 27 April 2010)

Abstract

Amorphous $\text{Fe}_{43}\text{Co}_{43}\text{Hf}_7\text{B}_6\text{Cu}_1$ alloy prepared by melt-spun technique were annealed at temperature 200 °C, 300 °C, 400 °C and 500 °C for 30 min. The structure and structural defects in annealed specimens were investigated by positron annihilation lifetime spectra, X-ray diffraction (XRD) and Mössbauer spectroscopy (MS), etc. . The results show that in the as-quenched amorphous alloy, more than 85% of the positrons are localized at vacancy-sized free volumes in the amorphous based phase, annihilation lifetime $\tau_1 = 158.4$ ps, and the other 11.9% of positrons are trapped by microvoids, with lifetime $\tau_2 = 397$ ps. After annealing at temperature 200 °C, 300 °C and 400 °C for 30 min, the atomic short range diffusion will give rise to the migration and annihilation of vacancy-like defects. The major component τ_1 will be reduced continuously. The value of τ_1 will decrease to 149 ps at 400 °C, their relative intensities I_1 decreases and reaches 80.8%. Meanwhile the annihilation lifetime of positrons in the microvoids τ_2 will change from 353 ps to 364 ps, their relative intensities I_2 are increased to 18.0%. When annealed at temperature 500 °C for 30 min, new trapping centers of positrons are produced owing to the crystallization of amorphous phase, I_2 increases drastically to 26.7%.

Keywords: $\text{Fe}_{43}\text{Co}_{43}\text{Hf}_7\text{B}_6\text{Cu}_1$ amorphous, annealing treatment, positron annihilation lifetime, structure and structural defects

PACS: 75.50.kj, 61.72.Cc, 78.70.Bj

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50771025).

[†] E-mail: yschao@mail.neu.edu.cn