

中频磁脉冲处理 $\text{Fe}_{52}\text{Co}_{34}\text{Hf}_7\text{B}_6\text{Cu}_1$ 非晶合金的正电子湮没研究*

张艳辉¹⁾ 李彦龙¹⁾ 谷月¹⁾²⁾ 晁月盛^{1)†}

1) (东北大学理学院, 沈阳 110004)

2) (辽宁科技大学理学院, 鞍山 114044)

(2012年1月9日收到; 2012年2月7日收到修改稿)

对熔体急冷法制备的非晶合金 $\text{Fe}_{52}\text{Co}_{34}\text{Hf}_7\text{B}_6\text{Cu}_1$ 进行了不同频率的中频磁脉冲处理, 用透射电子显微镜、穆斯堡尔谱、正电子湮没寿命谱等方法研究了处理前后试样的微观结构及结构缺陷变化. 结果表明, 经中频磁脉冲处理后, 样品发生了部分纳米晶化, 晶化量随磁脉冲频率增加而增加, 当磁脉冲频率为 2000 Hz 时, 晶化量达 33.1%; 在淬态非晶样品中, 正电子在类单空位中的湮没寿命 τ_1 为 150.5 ps, 强度 I_1 为 77.7%, 在微孔洞中的湮没寿命 τ_2 为 349.7 ps, 强度 I_2 为 22.3%; 随磁脉冲频率的增加, τ_1, τ_2 值呈现减小的变化趋势, 与淬态非晶相比, I_1 有所增加, I_2 下降, τ_1, τ_2 的平均值 $\bar{\tau}$ 大幅降低.

关键词: $\text{Fe}_{52}\text{Co}_{34}\text{Hf}_7\text{B}_6\text{Cu}_1$ 非晶合金, 中频磁脉冲, 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

含 Hf 的 (FeCo)MBCu ($M = \text{Nb}, \text{Zr}, \text{Hf}$) 纳米合金 (商品名为 HITPERM) 具有优异的高温软磁性能, 在高温领域具有广阔的应用前景, 也成为当前国内外研究的热点之一 [1-4]. HITPERM 一般是通过非晶合金 Fe(Co)-Hf-B-Cu 在晶化温度附近的长时退火晶化得到的, 是一种纳米晶颗粒弥散分布于剩余非晶载体的双相纳米合金 [5-7]. 在本研究中采用熔体急冷技术制备 $\text{Fe}_{52}\text{Co}_{34}\text{Hf}_7\text{B}_6\text{Cu}_1$ 非晶合金薄带, 使用中频磁脉冲处理装置对该非晶合金样品进行了脉冲磁场处理, 通过非晶单相纳米晶化形成 HITPERM 纳米合金. 最后用正电子湮没寿命谱技术研究了磁脉冲处理试样的结构缺陷变化, 与穆斯堡尔谱仪、透射电镜等方法配合, 探讨了磁脉冲参数对纳米合金结构及结构缺陷的影响.

2 实验条件及方法

本实验所用的试样 $\text{Fe}_{52}\text{Co}_{34}\text{Hf}_7\text{B}_6\text{Cu}_1$ 非晶薄

带由德国 Hechigen 公司制造的 Edmund Bühler 真空单辊熔体急冷设备制备, 冷速为 49 m/s, 条带的厚度为 25 μm , 宽度为 2 mm. 采用自制的中频磁脉冲发生器对样品进行处理, 具体处理条件如表 1 所示. 磁脉冲处理前后试样的微观结构及结构缺陷变化分别用透射式穆斯堡尔谱仪、透射电子显微镜 (TEM) 和正电子湮没寿命谱仪进行研究. 其中, 透射电镜型号为 HITACHI-800, 加速电压为 200 kV, 电镜试样由双面离子束减薄工艺制备. 穆斯堡尔谱仪为微机控制的恒加速透射式, 辐射源为 $^{57}\text{Co}/\text{Pd}$, 实验谱的速度由室温下的 $\alpha\text{-Fe}$ 谱来标定, 并用 MSU8 程序进行计算机拟合, 拟合精度 $\chi^2 \rightarrow 1.0$. 正电子湮没寿命谱测量所用的正电子源是以卡普顿 (kapton) 薄膜为衬底的无载体 ^{22}Na 源, 测量所用的样品由 6 层叠合而成, 用两个这样的叠片把 ^{22}Na 源夹在中间, 形成一种三明治结构放在两个探测器之间, 寿命谱仪采用快-快时间符合系统, 时间分辨率 (FWHM) 约为 240 ps, 寿命谱的解谱拟合采用国际上通用的 Positronfit 程序.

* 国家自然科学基金 (批准号: 50771025) 和辽宁省博士启动基金 (批准号: 201120010) 资助的课题.

† E-mail: yschao@mail.neu.edu.cn

表 1 非晶 Fe₅₂Co₃₄Hf₇B₆Cu₁ 试样的中频磁脉冲处理条件

样品	场强 /Oe	频率 /Hz	时间 /s
0	—	—	—
1	250	500	600
2	250	1000	600
3	250	1500	600
4	250	2000	600

3 结果与讨论

Fe₅₂Co₃₄Hf₇B₆Cu₁ 非晶在中频磁脉冲处理后的穆斯堡尔谱及其数据拟合后同质异能移 I_S 、四级分裂 Q_S 、超精细磁场 H 及晶化体积分数 C_i 的结果分别如图 1 (因处理后样品的穆谱特征类似, 故图中只给出 4 号样品的谱图) 及表 2 所示. 4 号样品 TEM 照片如图 2 所示. 由于处理前后非晶合金 Fe₅₂Co₃₄Hf₇B₆Cu₁ 的正电子湮没寿命谱类似, 故图 3 中只给出一个谱, 正电子湮没寿命谱具体解谱数据如表 3 所示.

由表 2 和图 2 可知, 在中频磁脉冲处理的作用下, 非晶样品发生了部分晶化, 晶粒尺寸约为 10 nm, 且晶化量随磁脉冲频率的增加而增加, 当频率为 2000 Hz 时, 晶化量可达 33.1%. 这是由于本实验体系的磁脉冲可以为 Fe 基非晶提供两部分

能量, 一是静磁能 E_H , 二是磁弹性能 E_λ . 非晶合金中的铁磁性原子磁矩受静磁能 E_H 的作用 (其中 $E_H = -\mu_0 M_s H_p \cos \varphi$, 式中 μ_0 为真空磁导率, M_s 为自发磁化强度, φ 为原子磁矩与脉冲场 H_p 间夹角), 原子磁矩沿 H_p 方向取向, 即非晶合金被磁

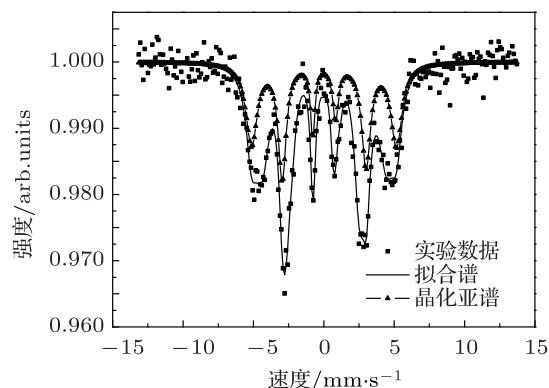


图 1 Fe₅₂Co₃₄Hf₇B₆Cu₁ 非晶中频磁脉冲处理后的穆斯堡尔谱

表 2 中频磁脉冲处理后试样的穆斯堡尔谱拟合结果

样品	$I_S/\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$	$Q_S/\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$	H/kOe	$C_i/\%$
1	0.0879	0.0069	310.53	9.0
2	0.0791	0.2786	314.29	11.9
3	0.0151	0.0445	314.60	15.3
4	0.0299	0.0159	314.55	33.1

表 3 中频磁脉冲处理前后非晶合金 Fe₅₂Co₃₄Hf₇B₆Cu₁ 的正电子湮没寿命及相对强度

序号	τ_1/ps	τ_2/ps	$I_1/\%$	$I_2/\%$	$\bar{\tau}/\text{ps}$
0	150.5 ± 1.9	349.7 ± 8.9	77.7 ± 1.40	22.3 ± 1.35	194.9
1	148.6 ± 1.8	350.7 ± 10.3	80.66 ± 1.36	19.34 ± 1.31	187.7
2	143.6 ± 2.4	349.9 ± 10.3	78.40 ± 1.51	21.60 ± 1.44	188.0
3	141.8 ± 2.0	341.1 ± 10.4	79.79 ± 1.39	20.21 ± 1.33	182.1
4	142.6 ± 2.1	335.2 ± 9.7	78.86 ± 1.53	21.14 ± 1.46	183.2

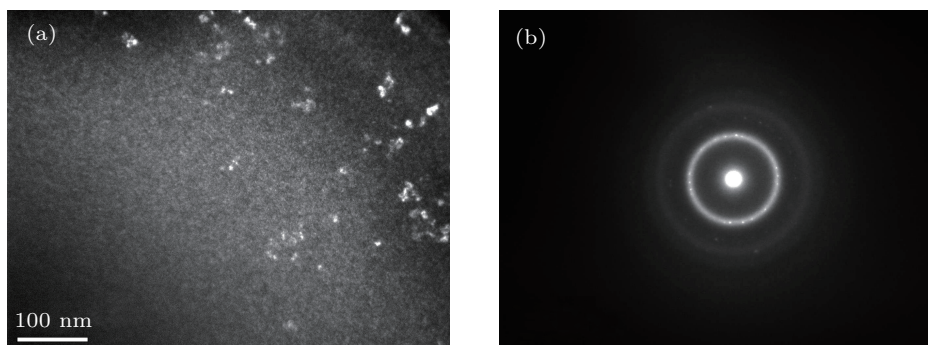


图 2 4 号样品的 TEM 显微形貌及其对应的选区衍射 (a) 形貌; (b) 选区衍射

化, 此时非晶样品产生磁致伸缩 λ , 由于磁致伸缩值随磁场强度的增加而增加, 最后达到饱和 [8], 所以在磁场强度不断变化的磁脉冲的作用下, 样品的磁致伸缩值也在周期性地变化, 即样品中原子产生磁致振动现象, 样品受到一个磁弹性能 E_λ 的作用 (其中 $E_\lambda = \frac{3}{2}\lambda_s\sigma \sin^2\theta$, 式中 λ_s 为饱和磁致伸缩, θ 是磁化方向和应力 σ 方向的夹角), 所以磁脉冲为非晶合金提供的综合能量为

$$E = E_H + E_\lambda = -\mu_0 M_s H_p \cos\varphi + \frac{3}{2}\lambda_s\sigma \sin^2\theta. \quad (1)$$

在这一综合能量 E 的作用下, 非晶中原子的初始能量提高了, 从而降低了非晶晶化的形核势垒, 提高了基体金属相的形核率 I , 促进非晶纳米晶化.

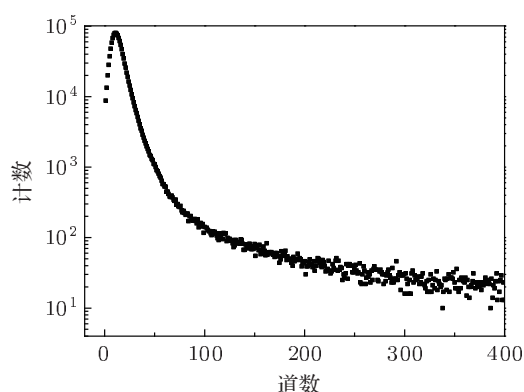


图3 Fe₅₂Co₃₄Hf₇B₆Cu₁ 非晶合金的正电子湮没寿命谱

正电子湮没寿命谱经扣除源成分后, 采用 3 分量自由拟合方法, 解谱得到的 3 个寿命成分, 短寿命 τ_1 (大约为 140 ps), 中等寿命 τ_2 (大约为 340 ps), 长寿命 τ_3 (大约为 1800 ps), 对应的相对强度分别以 I_1, I_2, I_3 表示, 其中 τ_3 值均超过 1 ns, 同时 I_3 均小于 2%, 该成分归因于源表面、样品内表面或者源与样品之间的空隙等处正电子素 (O-Ps) 的形成和湮没 [9], 而并非正电子进入样品内部的湮没寿命值, 因此对 τ_1, τ_2 重新进行归一化, 并计算出合金中第一、第二两种寿命成分 τ_1, τ_2 的平均值 $\bar{\tau}$, 即 $\bar{\tau} = (\tau_1 I_1 + \tau_2 I_2) / (I_1 + I_2)$. 中频脉冲磁场处理前后样品的 τ_1 均介于晶态纯 Fe 中自由区的正电子湮没寿命 (107 ps) 和单空位的正电子湮没寿命 (170 ps) 之间, 对应着非晶合金中小的 Bernal 类空位; 而 τ_2 则对应少量体积更大的局

域自由体积 [10]. 其中, 在淬态非晶样品中, 正电子在类单空位中的湮没寿命 τ_1 为 150.5 ps, 强度 I_1 为 77.7%, 在微孔洞中的湮没寿命 τ_2 为 349.7 ps, 强度 I_2 为 22.3%.

由表 3 可知, 随频率的增加, τ_1, τ_2 值呈现减小的变化趋势, 磁脉冲处理后样品的 I_1 增加, I_2 有所下降, $\bar{\tau}$ 大幅降低. 结合穆斯堡尔谱与透射电镜的实验结果分析可知, 淬态非晶在磁脉冲的作用下发生了纳米晶化, 但形成的纳米晶合金中存在剩余非晶、纳米晶和界面, 界面包括晶化相之间存在的晶界、晶相与非晶相之间的相界, 界面中包含大量的小尺寸的空位和稍大的孔洞, 从而出现了新的正电子俘获中心, 导致 I_1 增加. 在非晶固体内, 存在局域密度的涨落, 在张应力区内, 原子的密度低于平均密度, 该区域与自由体积相对应, 称为“疏区”; 在压应力区内, 原子的密度高于平均密度, 该区域称为“密区”, 可以认为样品在中频磁脉冲的作用下, 由于磁致伸缩导致的磁致振动, 使原子进行了微区的协调重排, 类单空位自由体积减小, 压应力区的原子进入较大的自由体积——微孔洞中, 部分微孔洞转变为类单空位自由体积, 由此引起了正电子寿命值 τ_1, τ_2 的减小, I_2 有所下降. 随着磁脉冲频率的增大, 原子振动的剧烈程度也增大, 在磁场强度和一定处理时间的情况下, 原子相对扩散越充分, 在此过程中空位型缺陷的消除也就越充分, $\bar{\tau}$ 随磁脉冲频率的增加大幅降低.

4 结论

非晶合金 Fe₅₂Co₃₄Hf₇B₆Cu₁ 在中频磁脉冲的作用下, 在静磁能和磁弹性能的作用下, 发生了纳米晶化, 晶化量随磁脉冲频率的增加而增加, 磁脉冲频率为 2000 Hz 时, 晶化量达 33.1%; 淬态非晶中, 正电子在类单空位中的寿命值 τ_1 为 150.5 ps, 强度 I_1 为 77.7%, 在微孔洞中的寿命值 τ_2 为 349.7 ps, 强度 I_2 为 22.3%; 非晶合金 Fe₅₂Co₃₄Hf₇B₆Cu₁ 经磁脉冲处理后, 界面的出现引入了新的正电子俘获中心, I_1 变大, 原子在磁致振动作用下, 进行微区协调重排, 使 τ_1, τ_2, I_2 降低, I_1 升高; 随磁脉冲频率的增加, 原子扩散更加充分, $\bar{\tau}$ 大幅降低.

- [1] Lucas M S, Bourne W C, Sheets A O, Brunke L, Alexander M D, Shank J M, Michel E, Semiatiin S L, Horwath J, Turgut Z 2011 *Mater. Sci. Eng. B* **176** 1079
- [2] Turgut Z, Christy L, Huang M, Horwath J C 2010 *J. Appl. Phys.* **107** 09A327
- [3] Liang X B, Kulik T, Ferenc J, Erenc-Sedziak T, Xu B S, Grabias A, Kopcewicz M 2007 *Mater. Character.* **58** 143
- [4] Chao Y S, Guo H, Gao X Y, Luo L P, Zhu H X 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 017504 (in Chinese) [晁月盛, 郭红, 高翔宇, 罗丽平, 朱涵娴 2011 物理学报 **60** 017504]
- [5] Kulik T, Ferenc J, Kowalczyk M 2005 *J. Mater. Process. Tech.* **162–163** 215
- [6] Liang X B, Kulik T, Feren J, Kowalczyk M, Vlasák G, Sun W S, Xu B S 2005 *Physica B* **370** 151
- [7] Liang X B, Ferenc J, Kulik T, Anna S W, Xu B S 2004 *J. Magn. Magn. Mater.* **284** 86
- [8] Zhong W D 1987 *Ferromagnetism* (Vol. 2) (Beijing: Science Press) (in Chinese) [钟文定 1987 铁磁学 (中册)(北京: 科学出版社)]
- [9] Liu T, Zhao Z T, Ma R Z, Guo Y H, Chao H M, Wang Y Y 1995 *Nucl. Sci. Tech.* **18** 28
- [10] Yu W Z 1998 *College Phys.* **17** 23

Investigation of positron annihilation in $\text{Fe}_{52}\text{Co}_{34}\text{Hf}_7\text{B}_6\text{Cu}_1$ amorphous alloy treated by intermediate frequency magnetic pulse*

Zhang Yan-Hui¹⁾ Li Yan-Long¹⁾ Gu Yue¹⁾²⁾ Chao Yue-Sheng^{1)†}

¹⁾ (College of Science, Northeastern University, Shenyang 110004, China)

²⁾ (College of Science, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114044, China)

(Received 9 January 2012; revised manuscript received 7 February 2012)

Abstract

The effect of intermediate frequency magnetic pulse treatments on $\text{Fe}_{52}\text{Co}_{34}\text{Hf}_7\text{B}_6\text{Cu}_1$ amorphous alloy prepared by melt-spun technique is investigated. The microstructure and structural defects of the treated specimens are investigated by TEM, Mössbauer spectroscopy and positron annihilation lifetime spectra. The results show that the treated specimens by intermediate frequency magnetic pulse are partially crystallized, the content of the crystallization phase increases with the increase of the magnetic pulse frequency, and the crystalline volume fraction is 33.1% at a frequency of 2000 Hz. For the as-quenched amorphous alloy, the annihilation lifetime τ_1 is 150.5 ps in the monovacancy-like free volume, and the relative intensity I_1 is 77.7%. The annihilation lifetime τ_2 is 349.7 ps in the microvoid, and the relative intensity I_2 is 22.3%. With the increase of the magnetic pulse frequency, the values of τ_1 and τ_2 of the treated specimens decrease, I_1 increases, I_2 and $\bar{\tau}$ decrease compared with the as-quenched amorphous alloy.

Keywords: $\text{Fe}_{52}\text{Co}_{34}\text{Hf}_7\text{B}_6\text{Cu}_1$ amorphous alloy, intermediate frequency magnetic pulse, 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) and the Start-up Fund for Doctors of Liaoning Province, China (Grant No. 201120010).

† E-mail: yschao@mail.neu.edu.cn