

文章编号: 1007-4627(2021)01-0102-05

Al-4%Ag 合金中 Ag 原子偏析的低温正电子湮没参数研究

聂聪^{1,2}, 刘晓双¹, 张鹏¹, 刘贵仲², 曹兴忠¹, 王宝义¹, 于润升^{1,†}

(1. 中国科学院高能物理研究所, 北京 100049;

2. 桂林电子科技大学材料科学与工程学院, 广西 桂林 541004)

摘要: 分别研究了 823 K 淬火处理和 20% 形变量的 Al-4%Ag 低温下 Ag 析出物对正电子的捕获行为的变化。采用正电子湮没寿命谱 (PALS) 技术和符合多普勒展宽能谱 (CDBS) 在温度范围 10~293 K 内对其进行表征。多普勒展宽能谱结果表明 2 种样品中均存在 Ag 析出物。正电子寿命谱的解谱结果中的各组分给出了 Ag 析出物随测量温度的变化规律。在 170~273 K 之间, 正电子湮没行为具有较强的温度依赖性。但对于两个具有不同类型缺陷的样品, 在低于 170 K 时观察到样品中 Ag 析出物捕获正电子能力出现了差异。随着测量温度的降低, 淬火样品中的 Ag 析出物的正电子寿命和强度基本不变。在低于 170 K 的测量中, 形变样品中的 Ag 析出物对正电子的捕获能力仍旧存在着较强的温度依赖性, 但是变化幅度在逐渐减弱。当测量温度提升到室温 (273~293 K), 越来越多的正电子从 Ag 析出物中逃逸, 逐渐回到自由状态或被其他深陷阱所捕获, 失去了对温度的依赖性。

关键词: Al 合金; 低温; 正电子; Ag 析出物

中图分类号: TL99; TG111

文献标志码: A

DOI: 10.11804/NuclPhysRev.37.2020002

1 引言

Al 合金中添加一些其他的微量元素, 通过微量元素和空位有选择的相互影响可以改变其合金的微观结构。这样不但保持了纯 Al 质轻、抗腐蚀性能好等优点, 而且使 Al 合金的各项机械性能得到显著的提高。Al-Ag 合金作为一种经典的二元时效硬化合金, 在固-固相变模型系统中具有较高的理论研究价值^[1]。首先, Al 原子和 Ag 原子之间的原子尺寸差异可以忽略不计, 这使得晶格畸变对析出过程影响小。其次, Al 原子 (13) 和 Ag 原子 (47) 的原子序数之间的差异相对较大, 对元素成分的鉴别比较有利。最后, Al-Ag 合金作为二元模型合金成分简单, 可以有效地研究微观结构的演化、掺杂微量元素的析出机理^[2]。

多年以来, 实验中常采用扫描电子显微镜 (SEM)、透射电子显微镜 (TEM)、原子力显微镜等技术直接观察 Al-Ag 合金中 Ag 析出物的形貌, 也常采用扫描量热法 (DSC) 和电阻率测量 (ER) 等间接技术研究 Al-Ag 合金中微观结构的演化。但是, 由于 Al-Ag 合金中的空位、溶质原子以及基体中的微小析出物的尺寸均为亚纳米尺

寸, 常规的实验表征手段很难有效的表征。因此, 为了全面了解 Al-Ag 合金中微观结构及其演化过程, 需要其他的补充实验测量手段。正电子湮没技术作为一种近年来新兴起的测量手段, 已被广泛应用于研究轻质合金中的溶质沉淀物和微观结构演变的研究^[3]。正电子湮没技术具有探测灵敏度高、“自寻找”缺陷等技术优点, 对研究 10^{-5} ~ 10^{-6} 量级浓度的缺陷表征方面具有独特优势。

对于 Al-Ag 合金, 由于溶质 Ag 原子的正电子亲和势 (-5.36 eV) 比基体 Al (-4.41 eV) 强, 因此, Ag 析出物有望捕获正电子^[4]。并且 Ag 溶质析出物与正电子的结合能取决于其尺寸的大小, 尺寸越小, 结合能越低。随着正电子物理研究领域的拓展, 发现在低温下正电子湮没参数会展现出对温度的依赖性。Al-Ag 合金中细小的 Ag 析出物很可能是一种正电子的浅捕获态^[5]。本文主要在低温测量环境下 (10~293 K), 利用正电子湮没技术研究 Al-Ag 合金中 Ag 原子析出物对正电子的捕获增强效应和湮没参数的变化, 为正电子湮没技术在金属材料领域中微量元素和小尺寸缺陷的表征方面提供一条全新思路。

收稿日期: 2020-01-06; 修改日期: 2020-05-26

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (11675188, 11875055)

作者简介: 聂聪 (1988-), 男, 辽宁沈阳人, 硕士在读, 从事材料科学与工程研究; E-mail: niecong@ihep.ac.cn

† 通信作者: 于润升, E-mail: yursh@ihep.ac.cn。

2 实验

2.1 样品制备

实验所用样品为 Al-4%Ag 合金, 采用高纯度的 Al(99.995%) 和 Ag(99.999%) 通过真空电弧熔炼获得。首先经线切割得到大小为 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ 的片状样品, 利用金相砂纸对样品进行物理抛光。然后利用酒精和高氯酸体积比为 5:1 配置的抛光液对样品进行电化学抛光处理, 去除其表面的氧化物和油污。最后将样品放入真空 (10^{-5} Pa) 石英管中, 在 823 K 的温度下保温 40 h 消除样品在熔炼切割过程中所产生的加工硬化和残余应力达到均质化的效果。

2.2 正电子湮没谱分析

正电子湮没寿命测量采用 ^{22}Na 源强度大约为 1.0 MBq, 将源放入两片相同的样品中间。采用快-慢正电子湮没寿命谱符合系统, 半高宽时间分辨率 (FWHM) 为 196 ps, 寿命谱总计数为 2.0×10^6 。通过 Program-LT_9 软件对测量得到的正电子寿命谱数据进行两组分解谱。扣除源成分 (382 ps, 20%) 之后, 将淬火样品的长寿命组分 τ_2 锁定在 240 ps (Al 基体中单空位的寿命), 将形变样品的长寿命组分 τ_2 锁定在 235 ps (Al 基体中位错的寿命), 短寿命组分 τ_1 设为自由拟合状态。

平均正电子湮没寿命可以表示为

$$\tau_{\text{mean}} = \tau_1 I_1 + \tau_2 I_2,$$

其中短组分寿命 τ_1 主要是正电子在自由态湮没的寿命, 长组分寿命 τ_2 主要是正电子在 Al 基体中单空位湮没的寿命。 I_1 和 I_2 分别对应的是短寿命组分和长寿命组分的强度。平均正电子湮没寿命可以表示为 $\tau_{\text{mean}} = \tau_1 I_1 + \tau_2 I_2$ 。

2.3 实验过程

准备淬火和形变样品。淬火样品, 首先将均质化处理好的样品在真空状态下加热到 823 K, 保温 30 min, 随后将样品快速淬入冰水混合物中。然后等待样品完全冷却之后将样品取出擦干备用。形变样品, 在室温下按照一个固定的方向轧制, 每次轧辊下压量不超过 0.02 mm, 往复轧制 10 次以上方可继续下压, 尽可能保证形变量一致。形变实验的样品所需的形变量为 20%。由于在冷轧过程中样品内部会产生比较复杂的缺陷。因此样品达到 20% 形变量之后, 需要在 393 K 的温度下退火 1 h 用以去除多余的空位型缺陷。分别对淬火和形变样品进行低温正电子湮没实验。低温实验过程在高真空 (10^{-5} Pa) 环境下进行, 从 10 K 开始平均每间隔 40 K 收集一张正电子寿命谱 (PALS) 和符合多普勒展宽能谱 (CDBS),

测量温度点分别为 10, 50, 90, 130, 170, 210, 250, 273 和 293 K。

3 结果与讨论

图 1~3 分别显示的是经过 823 K 淬火和 20% 形变之后 393 K 退火的 Al-4%Ag 合金在低温下的正电子寿命谱

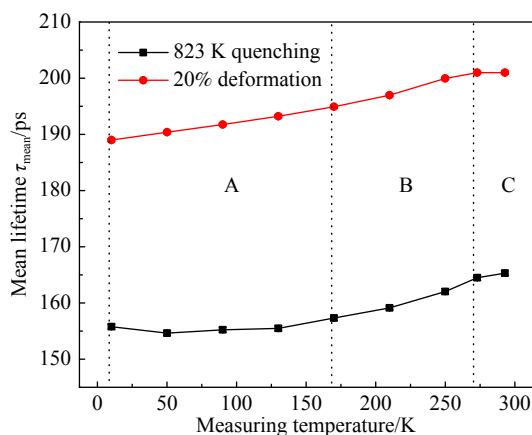


图 1 (在线彩图) 淬火和形变样品的平均正电子寿命 τ_{mean} 随测量温度的变化

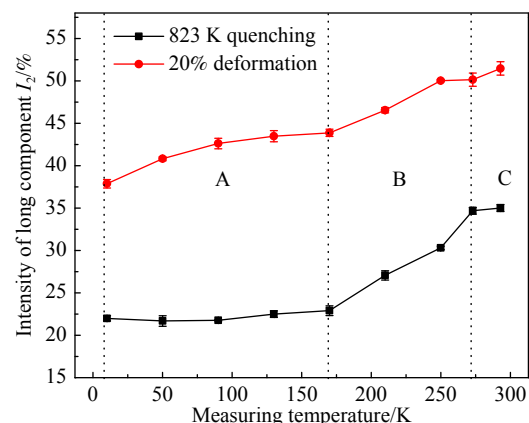


图 2 (在线彩图) 淬火和形变样品在的长组分寿命强度 I_2 随测量温度的变化

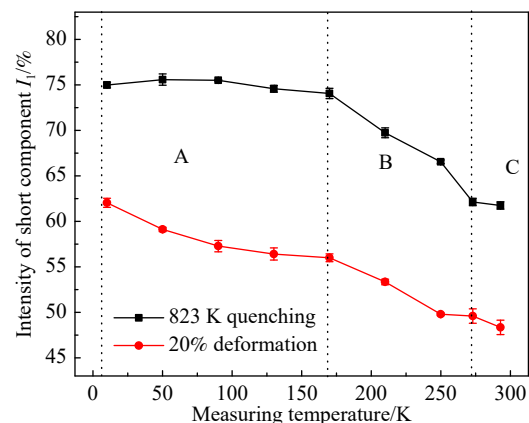


图 3 (在线彩图) 淬火和形变样品在的短组分寿命强度 I_1 随测量温度的变化

结果。为了减少统计误差,在解谱过程中已将淬火样品的长寿命组分设置为 240 ps,将形变样品的长寿命组分设置为 235 ps。关于解谱结果,图 1~3 中的数据结果大致可以分成 3 个不同的区域分别为: A 区域,温度在 10~170 K 之间,数据结果的变化相对平缓。B 区域,温度在 170~273 K 之间,数据结果开始快速变化。C 区域,温度在 273~293 K 之间,数据结果基本已经接近室温下的稳定状态。

形变样品在退火之前的正电子寿命数据结果为: I_1 为 44.6%, I_2 为 55.0%, τ_1 为 151.5 ps, τ_2 为 235.0 ps, τ_{mean} 为 204.1 ps。参考图 1 和 2 中形变样品室温 (293 K) 的结果, τ_{mean} 和 I_2 的值都出现小幅度的下降。这表明,在高温退火的过程中,样品中的一些不稳定的缺陷(如空位等)被消除,但仍旧保存了大部分的位错型缺陷。对比图 3 可以看到 I_1 的数据有所升高,这说明在高温状态下 Ag 原子析出物加速地聚集成尺寸更大的 Ag 析出物。

在 Al-Ag 合金中, Ag 原子和空位通过形成 Ag-空位复合体的方式迁移,聚集成 Ag 析出物。Ag 的正电子亲和性比 Al 强,当 Ag 析出物达到临界尺寸时,预计 τ_1 的主要贡献来源是正电子在 Ag 析出物中的湮没事件。从 τ_{mean} 、 I_1 和 I_2 的变化趋势可以看出,随着测量温度的逐渐升高, τ_{mean} 的增加主要是由于 I_1 的减少和 I_2 的增加。通过 A、B 和 C 三个区域的比较可以发现,测量温度在 A 区域时,相较于其它 2 个测量区域, I_1 的强度最大,这表明 Ag 析出物在低温下更容易捕获正电子。而且温度越低, Ag 析出物捕获正电子的能力越强,这一现象充分说明某些细小的溶质析出物很可能是一种正电子的浅捕获态,与文献中记述的在低温下溶质析出物对正电子捕获增强效应的猜测相契合^[6-7]。根据 Saarinen 等^[8]关于低温正电子浅捕获效应的相关研究,在低温下正电子的波函数发生弱局域化是有效捕获正电子的主要原因。

对于淬火样品来说测量温度低于 130 K 时, Ag 析出物捕获行为对于温度的依赖性似乎变得不是那么重要。随着测量温度的降低, Ag 析出物对正电子捕获基本保持在一个相对稳定的阶段, Ag 析出物对正电子的捕获率不会再随着温度的降低而增加, Ag 析出物的低温浅捕获效应失去了对温度的依赖,达到了对正电子捕获的饱和状态。

形变样品与淬火样品在 A 区域的稳定略有不同,随着测量温度的升高,形变样品的 I_1 有一个小范围的下降。同时形变样品的 I_1 在 A 区域从 62.04% 下降到 56.41%,在 B 区域从 56.4% 下降到 49.6%,A 与 B 区域关于 I_1 的变化幅度是大致相同约为 6%。形变样品在冷

轧之后,经过退火处理,Al 基体中的空位已基本去除,但同时 Ag 析出物会在退火过程中持续生长聚集。根据图 3 中的结果可知,形变样品中 Ag 析出物对正电子的捕获能力始终随着温度降低而增强,而其对于正电子的捕获强度始终小于淬火样品中的 Ag 析出物。这很可能有两种原因:一是正电子即使在低温下依旧可以沿着位错线迁移最终被位错附近的 Ag 析出物捕获。二是位错很可能本身也是一种浅捕获态,在低温下持续与位错线附近的其他浅捕获态竞争捕获正电子^[9]。根据 Doyama 和 Cotterill 提出了一种描述正电子与位错相互作用的替代模型,他们指出位错线本身可能由于太窄而无法捕获正电子,只能通过位错线附近的点缺陷或者析出物来提供空间^[10]。随后 Smedskjaer 等^[11]详尽地完善了这一理论,并且得出了一套关于位错线、点缺陷与析出物之间竞争捕获正电子的理论。

在淬火样品的 B 区域中,可以明显观察到,随着温度的升高 I_1 开始快速下降,而 I_2 和 τ_{mean} 则同时开始升高。在温度的影响下,淬火样品中 Ag 析出物的浅捕获效应会在 B 区域 (170~273 K) 时出现对温度较强的依赖性。形变样品中的 Ag 析出物也会出现比在 A 区域时更加明显的温度的依赖性。据此推测在 B 区间内,测量温度的变化对于样品正电子寿命结果的影响是最大的。

采用符合多普勒展宽能谱技术 (CDBS) 可以准确获取有关材料中电子动量分布的数据,从而可以完整提供有关在正电子湮没点附近的化学环境的信息。图 4 和 5 分别显示的是 Al-4%Ag 合金的 CDBS 数据结果。横坐标表示电子的动量分布的范围,纵坐标表示 Al-4%Ag 合金低温下各温度点的数据结果与均质化纯 Al 样品的比率。

图中结果显示淬火和形变的 Al-4%Ag 合金在低动量区域 (0 至 $3 \times 10^{-3} m_0 c$ 之间) 的变化趋势基本一致,接近 1,略高于均质化纯 Ag 的结果。这说明淬火和形

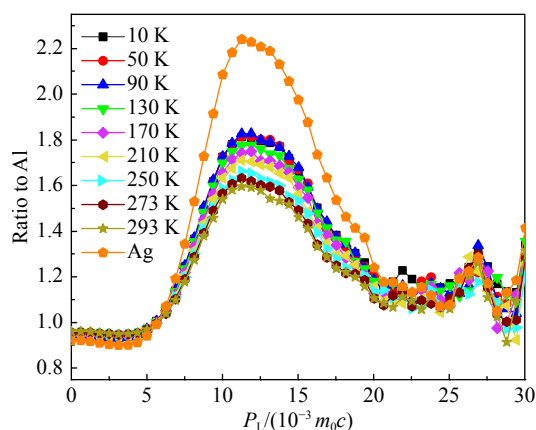


图 4 (在线彩图) Al-4%Ag 合金经过 823 K 淬火的低温 CDBS 数据对比纯 Al 的结果

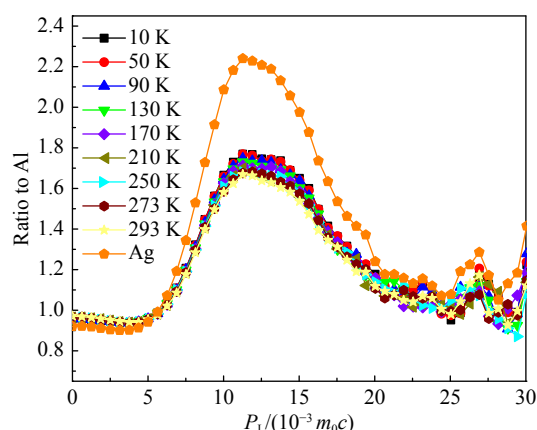


图 5 (在线彩图)Al-4%Ag 合金经过 20% 形变后退火的低温 CDBS 数据对比纯 Al 的结果

变样品中都含有一定量的缺陷。在高动量区域 (6×10^{-3} 至 $20 \times 10^{-3} m_0 c$ 之间) 对比纯 Ag 样品的峰值, Ag 原子的特征峰大致出现在了 11×10^{-3} 至 $13 \times 10^{-3} m_0 c$ 之间的位置。这表明 2 种样品中都生成了一定量的 Ag 析出物。淬火样品的 Ag 特征峰随测量温度的变化幅度的要大于形变样品的。

图 4 中的结果显示淬火样品的 Ag 特征峰在测量温度 10~130 K 之间时, 始终保持在最大值 1.8 左右。Ag 析出物在低温下捕获正电子的能力达到饱和状态, 不受温度的影响。随着测量温度的上升, Ag 特征峰开始出现缓慢下降的趋势。Ag 析出物对正电子的捕获能力开始减弱, 正电子逐渐转为在空位附近湮没。图 5 中的形变样品也出现了类似的变化趋势, 但是由于形变样品中存在着大量的位错抑制了 Ag 析出物的尺寸, 使得其最大的 Ag 特征峰 (1.78 左右) 没有达到淬火样品的状态。此外, 空位和错位都能捕获正电子。但是由于位错的开空间体积较小, 因此其捕获正电子的能力比空位弱。在低温下 Ag 析出物与空位都会捕获正电子, 由于空位捕获正电子的能力更强, 所以淬火样品中的 Ag 析出物捕获正电子的能力对于温度的变化更为敏感, 因此图 4 中整体的 Ag 特征峰的变化较大。而在形变样品中, Ag 析出物可以更好地从位错附近吸引正电子并始终保持较大的优势, 造成图 5 中 Ag 特征峰的变化较小的结果。

4 结论

本文利用低温正电子湮没技术对含有不同缺陷类型的样品进行了正电子测量。实验结果表明, 在不同缺陷类型的样品中都观测到了 Ag 析出物在低温下的浅捕获增强效应。同时, 在不同类型的缺陷的样品中, Ag 析出物与正电子所表现出的湮没参数也不同。通过对实验结果的分析, 最终得出以下结论:

(1) 淬火样品中的 Ag 析出物在温度范围 10~90 K 之间时其对正电子的浅捕获效应受温度的影响最小, 达到了捕获正电子的饱和状态。当温度范围在 170~273 K 之间时, 淬火样品中的 Ag 析出物捕获正电子的能力受温度变化的影响较为敏感, 表现出较强的温度依赖性。

(2) 形变后经过退火处理的 Al-4%Ag 样品中, Ag 析出物在低温下同样表现出了对正电子的浅捕获效应。此外位错型缺陷也是一种有较强温度依赖性的浅捕获态, 并且在低温下 Ag 析出物可能比位错更容易捕获正电子。

参考文献:

- [1] DUBEY P A, SCHONFELD B, KOSTORZ G, et al. Acta Metall, 1991, 39(91): 1161.
- [2] LUMLEY R N, MORTON A J, POLMEAR I J, et al. Acta Mater, 2002, 50(02): 3597.
- [3] DUPASQUIER A, MILLS JR A P. Positron Spectroscopy of Solids[M]. Amsterdam: Societa Italiana di Fisica, 1995: 443.
- [4] PUSKA M J, LANKI P, NIEMINEN R M. Phys: Condens Matter, 1989, 1(35): 6081.
- [5] HUGENSCHMIDT C C, PIKART P, STADLBAUER M, et al. Phys Rev B, 2008, 77(9): 092105.
- [6] SUZUKI N, NAGAI Y, HYOTO T, et al. Phys Rev B, 1999, 60(14): R9893(R).
- [7] CAO X Z, XU Q, SATO K, et al. Phys Status Solidi C, 2009, 6(11): 2355.
- [8] SAARINEN K, HAUTOJARVI P, VEHANEN A, et al. Phys Rev B, 1989, 39(8): 5287.
- [9] RICE-EVANS P, CHAGLAR I, EL KHANGI F. Phy Rev Let, 1978, 40(11): 716.
- [10] DOYAMA M, COTTERILL R M J. Positron Annihilation [M]. Sendai: Japan Institute of Metals, 1979: 89.
- [11] SMEDSKJAER L C, MANNINEN M, FLUSS M J. J Phys F, 1980, 10(10): 2237.

Study on Positron Annihilation Parameters of Low Temperature Segregation of Ag Atoms in Al-4%Ag Alloy

NIE Cong^{1,2}, LIU Xiaoshuang¹, ZHANG Peng¹, LIU Guizhong², CAO Xingzhong¹, WANG Baoyi¹, YU Runsheng^{1,†}

(1. *Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;*

2. *School of Material Science and Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, Guangxi, China*)

Abstract: The positron trapping behavior of Ag precipitates at 823 K quenched and 20% deformation Al-4%Ag alloy at low temperature was studied respectively. It was characterized by positron annihilation lifetime spectroscopy (PALS) technology and coincident Doppler broadening spectroscopy (CDBS) in the temperature range of 10~293 K. The positions of the Ag precipitate peak in the Doppler broadening spectrum shows that there are Ag precipitates in both samples. The components of the lifetime spectrum analysis results show that the change of Ag precipitates with the measurement temperature has a strong temperature dependence at the range of 170~273 K. However, for two specimens with different types of defects, in the measurement data below 170 K, a difference in the positron trapping ability of the Ag precipitates in the sample was observed. With the decrease of the measurement temperature, both the positron lifetime and its intensity of the Ag precipitates in the quenched specimens begin to stabilize and lose their dependence on temperature. In the measurement below 170 K, the precipitating ability of the Ag precipitates in the deformed sample still has a strong temperature dependence, but the change amplitude is gradually weakening. In the end, when the measurement temperature increased to around room temperature (273~293 K), more and more positrons escaped from the Ag precipitate, gradually transitioned back to the free state or trapping by other deep traps, and lost the temperature dependence.

Key words: Al alloy; low temperature; positron; Ag precipitate

Received date: 06 Jan. 2020; Revised date: 26 May 2020

Foundation item: National Natural Science Foundation of China(11675188, 11875055)

† Corresponding author: YU Runsheng, E-mail: yursh@ihep.ac.cn.