

# 应力退火对 $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 纳米晶合金 磁性能的影响\*

支起铮<sup>1</sup> 陈文智<sup>2</sup> 刘静雅<sup>1,2</sup> 何开元<sup>1</sup>

1. 东北大学材料与冶金学院 沈阳 110004

2. 钢铁研究总院国家非晶微晶合金工程技术研究中心 北京 100081

**摘要** 采用一种新的退火方式, 将  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$  合金薄带在铜环上卷绕成铁芯, 研究在这种方式的退火过程中  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$  合金薄带晶化时产生的张应力对其磁性的影响. 结果表明: 与普通退火相比, 这种张应力使退火后合金的剩磁  $B_r$  明显下降 (最低为 0.22 T), 形成的感生磁各向异性的易轴垂直于张应力的方向. 这种横向感生磁各向异性起因于纳米 bcc Fe(Si) 晶粒内通过内应力和负的磁滞伸缩引起的磁弹性作用.

**关键词** 金属材料, Fe-Cu-Nb-Si-B 纳米晶合金, 磁性, 应力退火

**分类号** TB383

**文章编号** 1005-3093(2006)02-0221-04

## Effect of stress annealing on magnetic properties for nanocrystalline $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ alloy

ZHI Qizheng<sup>1\*\*</sup> CHEN Wenzhi<sup>2</sup> LIU Jingya<sup>1,2</sup> HE Kaiyuan<sup>1</sup>

1. School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004

2. National Amorphous and Nanocrystalline Alloy Engineering Research Center,  
Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081

\* Supported by the Key Research Program of the Ministry of Science & Technology, China No.2001BA310A03. Manuscript received January 31, 2005; in revised form July 11, 2005.

\*\* To whom correspondence should be addressed, Tel:(024)83680698, E-mail: zhiqizheng@126.com

**ABSTRACT** Applying a new annealing method, in which  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$  nanocrystalline ribbon was wound into toroidal core on a copper ring, influence of uniform tensile stress generated in crystallization process on magnetism of  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$  nanocrystalline ribbon was investigated. It is found that the remanence  $B_r$  after the stress annealing is obviously lower than that after normal annealing and the minimum value is 0.22 T. The induced magnetic anisotropy with an easy axis perpendicular to the tensile stress direction develops. The origin of transversal stress-induced magnetic anisotropy can be explained by a magneto-elastic interaction within nanosized bcc Fe(Si) grains through internal stress and negative magnetostriction.

**KEY WORDS** metallic materials, Fe-Cu-Nb-Si-B nanocrystalline alloy, magnetic property, stress annealing

在 FeSiB 非晶合金中填加少量的 Cu 和 Nb, 退火后得到具有优异软磁性能的  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$  Finemet 合金<sup>[1]</sup>. 后来发展成一类具有很高初始磁导率的 Fe-Cu-M-Si-B ( $M = \text{Nb}, \text{V}, \text{Mo}$  等) 系<sup>[2~5]</sup> 和另一类具有较高饱和磁感应强度的 Fe-M-B ( $M = \text{Zr}, \text{Nb}, \text{Hf}$ ) 系<sup>[6~10]</sup> 铁基

纳米晶软磁合金. 在 Finemet 非晶条带两端施加张应力退火, 可有效地改变磁化曲线和磁滞回线的形状, 获得低剩磁和横向感生磁各向异性<sup>[11~15]</sup>. 但是这种退火方式使应力退火后的条带变得很脆, 失去了实用价值. 本文提出一种新的应力退火方式, 研究在这种方式的退火过程中  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$  合金薄带晶化时产生的张应力对其磁性的影响.

\* 科技部十五科技攻关基金 2001BA310A03 资助项目.

2005 年 1 月 31 日收到初稿; 2005 年 7 月 11 日收到修改稿.

本文联系人: 支起铮

### 1 实验方法

采用高频感应法熔炼成分为  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$

的合金,用单辊急冷法喷制成约宽 10 mm,厚 30  $\mu\text{m}$  的非晶条带.将非晶带在与之等宽的铜管上紧密卷绕成外径 20 mm,内径 16 mm 的环状铁芯,同时还卷绕尺寸相同的无铜管环状铁芯.将两种类型的铁芯在不同温度 (520~580  $^{\circ}\text{C}$ ) 保温 20 min 或在 540  $^{\circ}\text{C}$  保温不同时间 (5~60 min),在氮气保护下同炉进行应力退火和普通退火处理.在加热晶化过程中,由于铁芯体积的收缩,铜管因加热而膨胀,使铁芯受到沿带轴方向的张应力的作用,实现对环状试样的应力退火.使用自制磁场热处理炉将两种类型的铁芯一起装入石英炉管中,按上述退火温度和时间在氮气保护下同炉进行横磁退火及横磁 + 应力退火;用炉体外铜管绕制的线圈施加 1300 A/m 的横向直流磁场,直流电流为 35 A.

采用 CD-4 型直流磁性测量仪测量样品的静态磁性能,测量外加磁场强度为 800 A/m 时的最大磁感应强度  $B_m$ .

## 2 结果与讨论

从图 1 可以看出,在  $T_a \leq 540$   $^{\circ}\text{C}$  范围,应力退火后合金的初始磁导率  $\mu_i$  变化不大,而后随退火温度  $T_a$  的升高而上升,达到一定值后,  $\mu_i$  又随  $T_a$  的升高而下降.经普通退火的合金初始磁导率  $\mu_i$  (图 1) 与最大磁导率  $\mu_m$  (图 2) 随  $T_a$  的变化有类似的规律,在  $T_a = 550$   $^{\circ}\text{C}$  时  $\mu_m$  和  $\mu_i$  均达到最大值;所不同的是应力退火后  $\mu_m$  先随  $T_a$  的升高明显下降,在  $T_a = 560$   $^{\circ}\text{C}$  时达到最低值,而后  $\mu_m$  随  $T_a$  的升高又明显上升.与普通退火相比,应力退火合金的初始磁导率和最大磁导率均有所降低.

图 3 表明,在 520~580  $^{\circ}\text{C}$  范围内,经应力退火和

普通退火后合金的  $B_m$  在 1.1~1.2 T 内波动,没有大的变化.经普通退火后合金的剩磁  $B_r$  随  $T_a$  升高略呈下降趋势;经应力退火后,合金的  $B_r$  先随  $T_a$  的升高而降低,在  $T_a = 560$   $^{\circ}\text{C}$  时  $B_r$  最低可达 0.22 T,而后随  $T_a$  的升高又有所增大.可见,与普通退火相比,应力退火后的剩磁  $B_r$  明显降低.这些结果说明,本文采用的新的应力退火方式可使合金内部感生出横向磁各向异性,即应力退火后合金内形成的易磁化轴近似与张应力方向垂直;当合金沿张应力方向磁化到饱和,然后磁场减小到零时,磁畴内的磁化矢量将转向最接近的易磁化轴方向,导致沿磁化场方向具有较低的剩余磁感应强度.

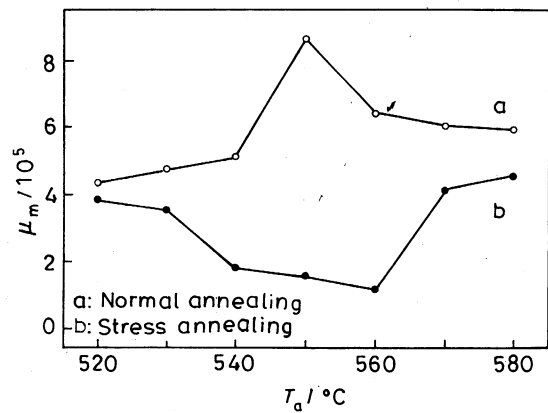


图 2 退火温度对  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$  合金最大磁导率的影响

Fig.2 Effect of annealing temperature ( $T_a$ ) on maximum permeability ( $\mu_m$ ) for  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$  alloy

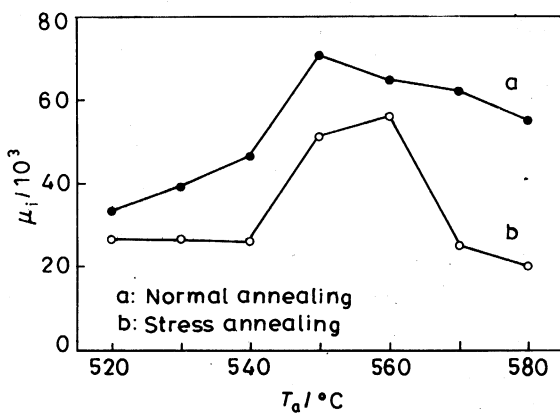


图 1 退火温度对  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$  合金初始磁导率的影响

Fig.1 Effect of annealing temperature ( $T_a$ ) on initial permeability ( $\mu_i$ ) for  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$  alloy

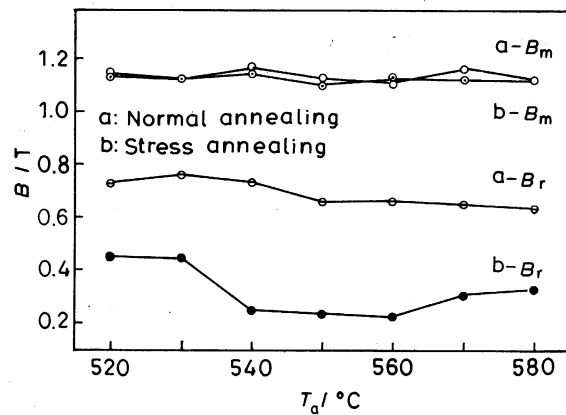


图 3 退火温度对  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$  合金最大磁感应强度  $B_m$  和剩磁  $B_r$  的影响

Fig.3 Effect of annealing temperature ( $T_a$ ) on maximum magnetic induction ( $B_m$ ) and remanence ( $B_r$ ) for  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$  alloy

在图 4 中, 经应力退火和普通退火后合金的  $B_m$ , 以及普通退火后合金的  $B_r$  随  $t_a$  的延长变化不大. 而应力退火后合金的  $B_r$  先随  $t_a$  的延长而降低,  $B_r$  最低可降至 0.23 T, 当  $t_a$  超过 20 min 以后, 随退火时间  $t_a$  的延长,  $B_r$  均小于 0.27 T, 没有明显的变化.

将  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$  合金在 520~580 °C 的温度范围退火, 已有  $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$  纳米晶粒析出 [5], 且应力退火后的剩磁  $B_r$  比普通退火后有明显降低. 这说明, 将环状铁芯紧绕在铜管上加热至高于晶化温度 [16], 晶化过程伴有一定的致密化使铁芯收缩、体积减小; 与此同时, 在加热后体积膨胀的铜管作用下, 铁芯受到沿带轴方向的张应力. 试样在这种应力作用下退火, 感生出横向磁各向异性.

Herzer 等 [14] 发现: 淬火态  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$  合金在 550 °C 普通退火后转变为纳米晶合金, 由  $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$  纳米晶粒和剩余非晶相两种磁性相组成; 前者的体积分数为 0.6~0.8, 饱和磁滞伸缩系数  $\lambda_s^{\text{FeSi}}$  为负值, 而后者的  $\lambda_s^{\text{Am}}$  为正值, 合金的饱和磁致伸缩系数  $\lambda_s$  则取决于两种磁性相  $\lambda_s$  的大小及相对含量.  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$  合金在张应力的作用下退火后, 尽管  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$  合金的  $\lambda_s$  为正值, 但由于剩余非晶相所包围的  $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$  纳米晶相受到张应力的作用, 磁致伸缩系数  $\lambda_s^{\text{FeSi}}$  为负; 由于磁弹性耦合的作用,  $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$  纳米晶粒的磁化矢量转向与外加张应力垂直的方向, 形成易磁化轴, 从而产生横向感生磁各向异性. Lachowicz 等 [15] 认为,  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$  合金在张应力退火过程发生滞

弹性应变的剩余非晶相对  $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$  纳米晶粒施加力的作用, 导致  $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$  晶粒内发生由滑移而引起的某种程度形变; 这种形变改变了原来近似有序的原子排列方式, 导致沿垂直于应力方向同类原子对方向有序, 以及横向感生磁各向异性.

从图 5 给出了  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$  合金在不同温度分别经普通退火、应力退火、横磁 + 应力退火, 及横磁退火后  $B_r$  的实验结果. 可以看出, 在 540~580 °C 范围内普通退火后的  $B_r$  最高, 其次为应力退火, 再其次为横向磁场与应力共同作用下的退火, 而经横磁退火后的  $B_r$  最低. 根据原子对方向有序理论, 磁性原子间存在着偶极子相互作用, 当磁退火时间足够长时, 在磁化强度方向将形成比其他方向较多的同类原子对有序, 产生单轴磁各向异性. Yoshizawa 等 [16] 对 Finemet 合金的研究表明: 磁退火过程产生的感生各向异性是  $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$  纳米晶粒中同类原子对方向有序的结果. 在本文的应力退火过程中产生的横向感生磁各向异性也是由同类原子对方向有序引起的, 那么合金在横向磁场和应力共同作用下的退火过程应该导致形成更高层次的同类原子对方向有序, 更低的剩磁, 获得的横向感生磁各向异性应该得到增强, 但实验结果并非如此. 这说明: 应力退火后横向感生磁各向异性的产生机制, 不是源于同类原子对方向有序, 而是源于合金在晶化过程中产生的体积收缩, 造成对  $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$  晶粒的内部张应力, 在磁弹性耦合作用下,  $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$  晶粒内磁化矢量转向与张应力垂直方向.

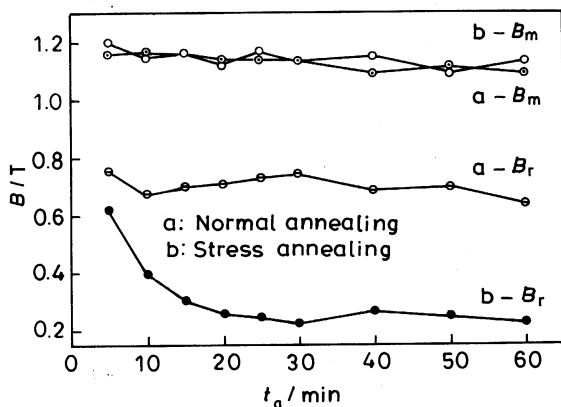


图 4 退火时间对  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$  合金最大磁感应强度 ( $B_m$ ) 和剩磁 ( $B_r$ ) 的影响 (退火温度 540 °C)

Fig.4 Effect of annealing time ( $t_a$ ) on maximum magnetic induction  $B_m$  and remanence  $B_r$  for  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$  alloy (annealing temperature 540 °C)

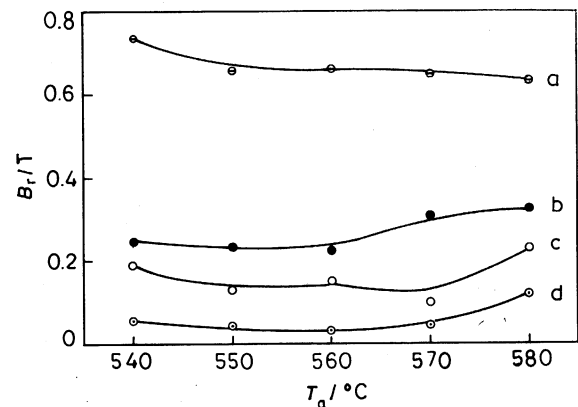


图 5 退火温度 ( $T_a$ ) 对不同方式退火的  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$  合金剩磁 ( $B_r$ ) 的影响

Fig.5 Effect of annealing temperature  $T_a$  on remanence  $B_r$  for  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$  alloys in normal annealing (a), stress annealing (b), transversal magnetic+stress annealing (c) and transversal magnetic annealing (d)

### 3 结 论

在这种新的方式中, 卷绕在铜环上的  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$  合金薄带晶化时产生的张应力使  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$  纳米合金的剩磁明显降低. 经  $560\text{ }^\circ\text{C} \times 20\text{ min}$  应力退火,  $B_r$  最低可达  $0.22\text{ T}$ ; 在  $540\text{ }^\circ\text{C}$  退火剩磁  $B_r$  随着应力退火时间的延长而降低, 当退火时间超过  $20\text{ min}$  以后, 剩磁基本不再变化. 应力退火可使合金内部感生出横向磁各向异性, 形成的易磁化轴近似与张应力方向垂直. 横向感生磁各向异性的起因是在晶化过程中体积收缩产生的张应力所引起的  $\alpha\text{-Fe(Si)}$  晶粒内磁弹性作用.

### 参 考 文 献

- 1 Y.Yoshizawa, S.Oguma, K.Yamauchi, J. Appl. Phys., **64**(10), 6044(1988)
- 2 Y.Yoshizawa, J. Metastable and Nanocrystalline Mater., **1**(1), 51(1999)
- 3 J.Moya, V.Cremaschi, F.Silva, J. Magn. Magn. Mater., **226**, 522(2001)
- 4 M.L.Sui, K.Y.He, X.Y.Xiong, Mater. Sci. Eng., **A181**, 1405(1994)
- 5 K.Y.He, M.L.Sui, Y.A.Liu, J. Appl. Phys., **75**(7), 3684(1994)
- 6 Y.Naithoh, T.Bitho, J. Appl. Phys., **83**(11), 6332(1998)
- 7 Z.Wang, Y.J.Zhang, K.Y.He, Y.H.Zhao, Chinese J. Mater. Res., **15**(5), 530(2001)  
(王志, 张雅静, 何开元, 赵玉华, 材料研究学报, **15**(5), 530(2001))
- 8 A.Akino, T.Hatanai, A.Inoue, Mater. Sci. Eng., **A226**, 594(1997)
- 9 I.Skorvanek, J.Kovac, J.Marcin, J. Magn. Magn. Mater., **203**, 226(1999)
- 10 Q.Z.Zhi., J.J.Wang, W.Z.Chen, K.Y.He, J.Northeastern University, **25**(11), 1072(2004)  
(支起铮, 王继杰, 陈文智, 何开元, 东北大学学报, **25**(11), 1072(2004))
- 11 H.Fukunaga, H.Tanaka, T.Yanaihigh, J. Magn. Magn. Mater., **242**, 279(2002)
- 12 L.Zeng, G.Chen, F.F.Gong, J. Magn. Magn. Mater., **208**, 74(2000)
- 13 B.Hofmann, H.Kronmueller, J. Magn. Magn. Mater., **152**, 91(1996)
- 14 G.Herzer, IEEE Trans.on Magn., **30**(6), 4800(1994)
- 15 H.K.Lachowicz, A.Neuweiler, F.Poplawski, J. Magn. Magn. Mater., **173**, 287(1997)
- 16 Y.Yoshizawa, K.Yamauchi, IEEE Trans. on Mang., **25**(5), 3324(1989)