

低温时效处理对铁磁形状记忆合金 Mn_2NiGa 的结构、相变和磁性能的影响*

宋瑞宁¹⁾²⁾ 李祥²⁾ 朱伟¹⁾ 刘恩克¹⁾ 李贵江¹⁾ 蔡金芳³⁾ 王文洪¹⁾ 吴光恒^{1)†}

1)(中国科学院物理研究所磁学国家重点实验室,北京 100190)

2)(北京理工大学材料科学与工程学院,北京 100081)

3)(北京理工大学理学院,北京 100081)

(2010年5月31日收到;2010年10月9日收到修改稿)

对在较低温度范围的时效处理铁磁形状记忆合金 Mn_2NiGa 的结构、相变和磁性进行了研究. 研究发现,母相析出了细小的析出相,引起了晶格扭曲和畸变,导致了系统内产生了很大的内应力. 在其浓度超过晶格的容忍度之后,提升了体系的马氏体相变温度,使母相在时效温度下转变成马氏体相,并在其中测量到高达 900 Oe 的矫顽力. 由于这种马氏体相的逆相变温度大幅提高,外推获得其居里温度在 530 K 附近. 细小析出相的粗化使内应力消失,样品又回到母相状态. 观察到细小析出相粗化的两个阈值温度,分别为 423 K 和 485 K.

关键词: 铁磁形状记忆合金, Mn_2NiGa , 时效处理, 内应力

PACS: 75.20.En, 81.30.Kf

1. 引言

铁磁形状记忆合金(ferromagnetic shape memory alloys, FSMAs)是近十几年开发出的一种新型磁驱动形状记忆合金材料,其高响应频率以及大的形变潜力引发科学家们的广泛关注^[1-4]. 从 O'Handley 发现第一个铁磁形状记忆合金材料以后^[1], 十几年来,科学家们对它们进行了广泛的研究,许多新型铁磁形状记忆合金材料被开发出来^[5-10]. 其中最近发现的 Hg_2GuTi 结构的新型铁磁形状记忆合金 Mn_2NiGa ^[10], 具有高达 550 K 的居里温度,极大的晶格畸变($(c-a)/a$ 约为 21.3%), 以及良好的磁控双向形状记忆效应, 显示出巨大的形变潜力, 具有很好的应用前景. 对 Mn_2NiGa 铁磁形状记忆合金的研究, 前期的工作主要集中在结构、相变和磁性能等方面^[10-14]. 其中 Cai 等研究了 Mn_2NiGa 磁性形状记忆合金经较高温度的热处理后的性质^[11]. 但是, 在 373—573 K 较低温度段的热处理之后材料的性质尚未有研究报道.

本工作研究了 Mn_2NiGa 在较低温度段的时效热处理对其结构、相变温度和磁性能的影响. 我们发现, Mn_2NiGa 样品通过时效后, 材料原本在室温下的母相变成了具有较大的矫顽力的马氏体相. 我们对这一相变现象, 以及马氏体相的相变特性和磁性进行了研究.

2. 实验方法

实验中所用样品的名义组分为 Mn_2NiGa . 将纯度为 99.99% 以上的 Mn, Ni 和 Ga 金属单质按所需成分配料后, 在高纯氩气保护下电弧熔炼获得. 多次熔炼保证了所得合金锭子成相均匀. 样品的均匀化热处理温度为 1023 K, 时间为 72 h, 快淬冷却. 熔炼的母相样品经研磨成粉末后, 由于引入了应力, 成为马氏体相. 为获得母相粉末进行 XRD 结构分析, 研磨粉末密封于真空石英管内, 经 1023 K (3 天, 急冷) 热处理. 对样品进行不同温度下的时效处理, 升温速度 15 K/min, 降温速度为随炉冷. 结构分析采用 X 射线衍射仪(XRD), 测量所

* 国家自然科学基金(批准号:50971130)和国家重点基础研究发展计划资助(批准号:2010CB833102)资助的课题

† 通讯联系人. E-mail: ghwu@iphy.ac.cn

用靶材为 Cu 靶, 波长为 1.5405 Å. 相变温度以及磁性能采用振动样品磁强计 (VSM) 和超导量子干涉仪 (superconducting quantum interference device magnetometry) 测量.

3. 结果与讨论

铁磁形状记忆合金 Mn_2NiGa 母相的结构为体心立方的 Hg_2CuTi 结构, 马氏体相结构为四方结构. 母相和不同方式获得的马氏体相的结构参数见表 1. 在给定的温度下, 母相的饱和磁化强度高于马氏体相, 而饱和场远远小于马氏体相^[10]. 因此, 从材料的 MH 曲线, 就可以定性判断材料处于何种结构. 在本工作中我们采用熔炼方法制备的 Mn_2NiGa 样品的马氏体相变温度和逆相变温度分别为 235 K 和 240 K, 母相的居里温度为 550 K. 这种熔炼样品的母相和马氏体相的矫顽力都很小, 在 50 Oe (1 Oe = 79.5775 A/m) 以下.

图 1(a) 为经过不同温度下 48 h 的时效处理后, 室温下样品的磁滞回线. 从图中可以看出, 未经过时效处理的样品, 大约在 2000 Oe 的磁场下即达到饱和, 饱和磁化强度大约为 34 emu/g, 样品的矫顽力 (H_c) 为 35 Oe, 表现了典型的母相结构磁化行为. 而样品经 393—523 K, 48 h 的时效处理后, 磁滞回线的形状发生明显变化. 在 423 K 之前, H_c 增大, 而 1.5 T 场的磁化强度 (M_s) 减小, 并注意到样品经 423 K, 48 h 的时效处理后磁化曲线的饱和场 (H_s) 明显增大, 表现出马氏体相的磁化行为. 继续提高时效温度, H_c 减小, 而 M_s 变大 (也见图 1(b) 和图 1(a)). 423 K 下 48 h 的时效处理后室温下测量到的 H_c 出现峰值, 约为 700 Oe, 约为未处理样品的 20 倍. 在 573 K, 48 h 时效处理的样品, 磁化曲线形状, H_c , H_s 和 M_s 等参数与未时效样品基本相同. 通过对比图 1(a), (b) 以及下面的 XRD 结构分析我们可以得到, 在 393—423 K 这样一个特定的温度范围内时效处理 48 h, 由于样品中的某些变化, 使原本在室温下为母相的 Mn_2NiGa 样品, 全部变成了马氏体相. 而且这种变化在 423 K 这个温度最为明显.

在测量的磁性参数中, M_s 可以定量地代表样品的晶体结构. 样品经 393—493 K 的时效处理, 室温的 M_s 下降了 5 emu/g 左右, 这与文献[10]中母相与马氏体相在室温下的磁化强度的差别是基本一致的. 因此, M_s 的观察说明经 493 K, 48 h 的时效处理后, 样品由母相变成了马氏体相. 而 573 K 的时效处理则使样品依然保持为母相. 综合饱和场、磁化强度和矫顽力三种参量随时效温度的接近一致的变化趋势, 说明时效可以将母相转变成马氏体相, 而且这种转变在 423 K 温度下出现峰值. 这种通过时效获得的马氏体相, 矫顽力明显大于通过降温获得的马氏体相^[10]. 下面我们结合各温度时效处理后的样品的 XRD 衍射图来分析上述变化.

图 2 为经过不同方式处理的样品的 XRD 衍射图. 为了获得纯相的母相或者马氏体相 XRD 衍射图, 以便于进行相关实验, 我们将熔炼块体研磨成粉末, 用粉末样品来获得 XRD 衍射图谱. 需要指出的是, 我们将室温为母相的熔炼样品研磨成粉末后, 在室温下, 粉末呈现马氏体结构 (为了叙述方便后面称“研磨马氏体”). 即由于研磨, 使马氏体的相变温度由室温以下提高到了室温以上, 得到了室温下的马氏体相粉末, 如图 2(a) 所示. 这可以归因于研磨将内应力引入了样品, 从而使马氏体相变温度

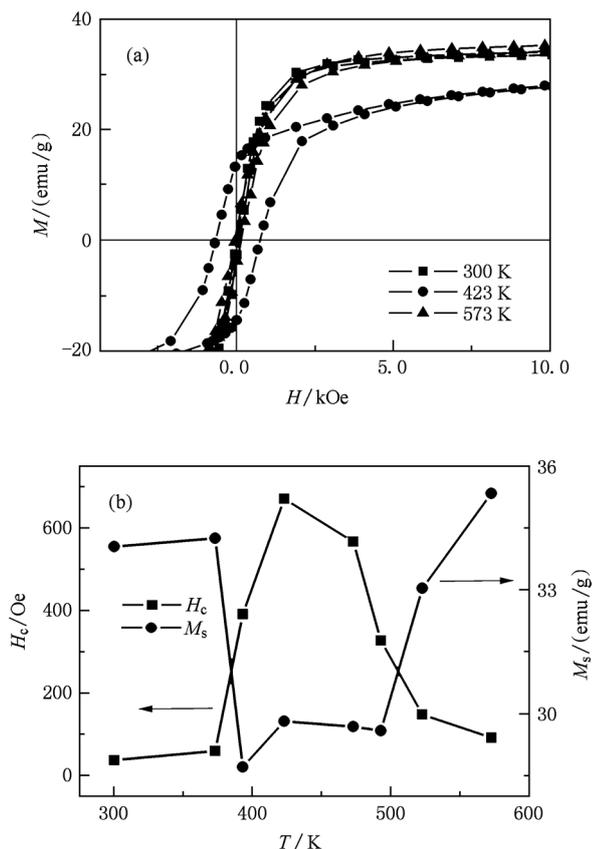


图 1 Mn_2NiGa 样品不同温度 48 h 时效处理后室温下 VSM 测量的 MH 曲线 (a) 未时效处理和不同温度 48 h 时效处理后的室温磁滞回线; (b) 不同温度时效处理 48 h 后, 样品矫顽力和 1.5 T 场下的磁化强度的变化曲线

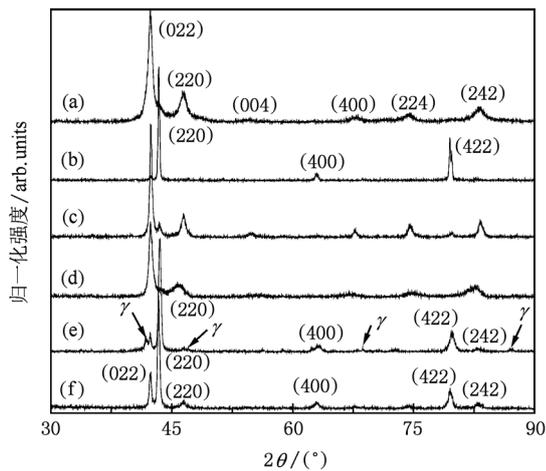


图2 样品各状态 XRD 粉末衍射图 (a) 熔炼的母相样品经研磨后得到的马氏体相; (b) 研磨的马氏体相粉末样品经 1023 K (3 天, 急冷) 热处理后得到的母相; (c) 母相粉末样品降温得到的低温马氏体相; (d) 母相粉末样品经 423 K, 48 h 时效处理后得到的时效马氏体相; (e) 母相粉末样品经 573 K, 48 h 时效处理后的衍射谱; (f) 时效马氏体相样品(原始结构为(d))经高温循环后的衍射谱. 图2(c)为在 180 K 测量的衍射谱, 其余均为室温下测量

提高. 并且内应力的引入使研磨马氏体的 (220) XRD 峰的半高宽较大, 约为 1.05° , 如表 1. 将上述研磨粉末经 1023 K (3 天, 急冷) 的热处理去掉内应力之后, 便使马氏体相变温度又降低到室温以下, 得到室温下为母相结构的粉末, 如图 2(b). 将图 2(b) 所示的母相粉末样品降到 180 K, 母相粉末发生马氏体相变转变为马氏体相(为了叙述方便, 后面称“低温马氏体”), 其 (220) XRD 衍射峰半高宽为 0.614° , 如图 2(c) 所示. 将图 2(b) 和 (c) 的测量结果指标化, 得到体心立方 Hg_2CuTi 结构的母相和四方结构的低温马氏体相的晶格常数, 如表 1 所示, 结果与文献[10]一致.

表1 母相及各形式的马氏体相的晶格常数、半高宽以及晶格畸变

结构形式	晶格常数/ \AA	(220)峰半高宽/ $^\circ$	晶格畸变 $((c-a)/a)/\%$
母相	$a=b=c=5.8901$	0.22	0
研磨马氏体	$a=b=5.5280; c=6.7132$	1.05	21.3
低温马氏体	$a=b=5.5248; c=6.7005$	0.61	21.3
时效马氏体	$a=b=5.5577; c=6.6637$	1.49	19.9

如图 2(d) 所示, 将图 2(b) 显示的 Mn_2NiGa 母相粉末样品经过 423 K, 48 h 的时效处理后, 室温的

XRD 衍射图显示结构为马氏体相(为了叙述方便, 后面称“时效马氏体”). 对比图 2(c) 可以得出, 室温下的时效马氏体的结构与低温马氏体的结构是相同的. 进一步对比图 2(c) 和 (d) 发现, 时效马氏体相的 XRD 峰半高宽相对于低温马氏体相有较大的增加, 其中 (220) 峰半高宽变为 1.49° . 并且其衍射峰峰位有所改变, 导致晶格常数和晶格畸变量有所变化(如表 1). 一般来说, 两个原因会导致 XRD 衍射谱的半高宽变大: 晶粒细化和样品内含内应力^[15]. 而 423 K 的时效处理不可能导致晶粒细化, 因此我们认为图 2(d) 中的半峰宽变宽是由内应力引起的. 换言之, 我们可以确定时效马氏体中存在很大的内应力. 这同样也是研磨马氏体的半峰宽大于低温马氏体的原因. 从表 1 中的半峰宽的增大看, 时效马氏体中的内应力应该远大于正常的低温马氏体中存在的内应力. 而 Mn_2NiGa 马氏体相变温度对应力因素是非常敏感的, 施加应力会引起马氏体相变温度的明显提高^[16]. 而我们在前面已经提到, 研磨引入的内应力也会使样品从母相转变为马氏体相, 这说明, Mn_2NiGa 材料的马氏体对内外两种应力都很敏感. 但研磨马氏体与低温马氏体相比, 除半高宽有所增大外, 晶格常数基本相同. 而时效马氏体的晶格常数为 $a=b=5.5577 \text{ \AA}, c=6.6637 \text{ \AA}$, 而畸变量为 19.9%. 与低温马氏体相的相关结构参数相比, 晶格常数 a, b 增大 c 减小, 畸变量变小(如表 1). 显示出与正常的马氏体的晶体结构的明显差异. 引起这种晶格常数变化的原因我们将在下面进行讨论.

图 2(e) 是样品在更高的 573 K 温度下 48 h 时效处理后的 XRD 结果. 样品中绝大部分为奥氏体, 只有少量的马氏体, 另外还出现了少量的 γ 相^[11], 因此它的 H_s 和 M_s 与时效前相比变化不大. 这个结果说明: 1) 样品在 423 K 时效时使其形成马氏体相的作用因素, 在 573 K 的高温依然存在, 但作用明显变小; 2) 在较高的 573 K 的温度时效, 材料发生了明显的析出, 形成了 γ 相.

图 2(f) 是时效马氏体相经过一次从室温到 600 K 的热循环, 回到室温后的 XRD 衍射图, 热循环升降温速率皆为 6 K/min. 此时样品中主要是母相, 另含有一部分马氏体相, 但没有观察到的 γ 相. 对比图 2(c) 得出其中含有的马氏体相的峰位和峰宽与低温马氏体相相比基本相同. 从现象上看, 似乎时效马氏体相经过这一高温循环, 发生了马氏体逆相

变,变回到了母相.但深入的分析,我们发现,有几个问题需要考虑:1)如果时效马氏体在热循环温度区间发生逆相变使之在温度回到室温时结构返回母相,那么,为什么材料不在这个温度区间再次发生马氏体相变,而在室温呈马氏体相?这意味着时效中使材料成为马氏体的那个因素,在这样一次热循环中消失了.2)时效过程中生成时效马氏体相的原因是什么?3)这个原因为什么在一次热循环中消失?

对于合金饱和固溶体来说,在某些温度的时效处理往往会导致基体的析出和分解,从而会导致第二相的析出.而第二相的析出往往符合这样一个规律:低温时效的饱和固溶体会析出亚稳态的粒度极小的金属间化合物,这些析出物的浓度和粒度大小是温度和时间的函数,颗粒边界能是决定其成核或长大的主导因素.如果改变时效温度,析出物的浓度和粒度将有明显改变^[17].在低温时效中,由于成核能量低于颗粒长大的能量,形成的亚稳态的金属间化合物的晶粒粒度极小.此时尽管析出物晶体结构类型或者晶格常数与基体有所差别,但因其粒度和含量小,在XRD结构分析中可能会观察不到明显的衍射峰.但是由于析出物的晶体结构类型或者晶格常数与基体有一定差别,因此会导致基体晶格的扭曲和畸变,进而导致其XRD半峰宽变宽和一定的峰位移动^[18,19].

由上面的讨论,我们的样品在573 K较高温度的时效处理后生成了 γ 相,这与前人的观察是一致的^[11].这一析出物在423 K时效热处理的XRD衍射图样中没有显现出特征峰,说明它的浓度是较低的.这一判断与文献[11]中关于细小析出相的判断也是一致的.由于它的存在,造成了明显的晶格畸变,在材料内部产生了很大的内应力,造成时效马氏体的XRD衍射峰半峰宽远远大于低温马氏体且有明显的峰位移动(如图2中的(242)峰).这种内应力将使马氏体相变温度升高.于是,原本相变温度在室温以下的 Mn_2NiGa 熔炼样品,经时效后相变温度提高到室温以上,而在室温下就呈现马氏体结构了.

这种晶格的扭曲和畸变以及内应力对磁畴的钉扎造成了上述 H_c 的明显增加.如图1(b),当时效温度为423 K时,此时析出物的数量、粒度以及分布等对磁畴的钉扎作用最大,因此其矫顽力也达到最大水平.而温度超过423 K的时效处理则导致了析

出物的长大和粗化,直接生成了稳定的 γ 相,因此晶格畸变、内应力水平降低,进而导致了矫顽力的下降^[11].

值得注意的是,上面提到的时效析出物其成分一般不同于基体,这样会导致基体成分的变化,这也会引起样品相变温度的变化^[10].而在我们的试验中,如图2(e),573 K,48 h的时效处理后 γ 相有明显析出,但是母相依然占绝大部分,这说明其相变温度依然在室温附近.并且在5 K下测量的时效马氏体的饱和磁化强度相比低温马氏体也只有1.5 emu/g的减小,因此析出导致的基体成分偏分并不严重.结合这两个实验现象,我们认为第二相的析出所造成的基体成分变化,并不是出现时效马氏体的主要的因素.

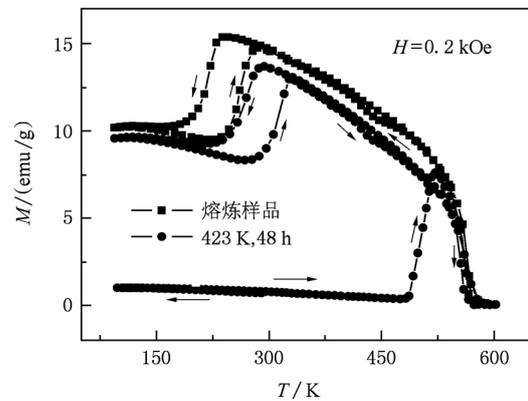


图3 423 K,48 h时效马氏体在升温-降温循环中的热磁曲线(实心圆形)与熔炼样品(实心方形)的对比,测量磁场为200 Oe.观察时效马氏体在485K逆相变为母相后,在低温发生马氏体相变的行为

图3为423 K,48 h时效马氏体的热磁曲线与熔炼 Mn_2NiGa 样品的对比.从热循环测量可知,熔炼后样品马氏体相变温度和逆相变温度如前所述,分别为235 K和240 K,居里温度为550 K.为了观察时效马氏体的逆相变行为,对其施加的热循环路径是300—90—600—90—600 K.由图3可见,由于时效马氏体具有较大的 H_c (接近700 Oe),因此在200 Oe的测量磁场下,从300—90—485 K段的测量磁化强度接近于零.直到加热到485 K时,热磁曲线发生一个明显的“跳变”.跳变后 $M-T$ 曲线大约在530 K与熔炼母相样品的 $M-T$ 曲线重合,表明时效马氏体相已转变为母相.马氏体结构在升温过程中转变为母相的温度,一般被定义为马氏体逆相变温度.但是,在我们的时效马氏体样品中,这种转变的

机理,还有另外一种可能:即在这个“跳变”温度下,细小析出相发生粗化,晶格畸变和内应力水平迅速减小,导致时效马氏体相无法继续保持从而变回母相,发生上述“跳变”.回顾图1(b),在473 K时效处理的样品, H_C 出现了下降趋势,说明样品在473 K的时效温度下,细小析出相的粗化已经出现.因此,图3中时效马氏体相的升温曲线中在485 K以跳变的形式出现的马氏体相转变为母相的机理,以析出相粗化的可能性为大.因此使时效马氏体相结构变为母相结构的转变温度并非马氏体逆相变温度,逆相变温度可能比485 K更高.

随后的热循环测量表明,跳变后形成的母相再次发生马氏体相变和逆相变的温度区间在室温附近,相比熔炼样品提高大约40 K.这说明在跳变温度485 K到600 K的温度环境下,样品的大部分内应力消失,但回到室温的样品仍有一部分残留内应力.这时样品的相变温度就在室温附近,所以从“跳变”后样品的XRD衍射谱(图2(f))中我们发现有一部分马氏体残留相存在,并且其残留马氏体相的衍射峰峰位又回到了正常低温马氏体相的峰位位置.值得指出的是,从图2(f)的XRD衍射谱中并未发现析出相的痕迹,这再次说明,细小析出相的含量较小,但在样品中产生的内应力是很大的.

图4为时效马氏体相样品在300—530 K温度范围内,升温测量磁化曲线的结果.由图4(a)可知,随着温度的升高,样品的饱和磁化强度降低,而在低于温度450 K时,时效样品的饱和场和 H_C 基本保持不变,即样品一直保持为大 H_C 的马氏体相.这说明我们在室温下看到的时效马氏体的结构,在423 K时效时即已形成,而并非是时效处理中升降温的过程中形成的.即原本为母相的样品在时效过程中,由晶格畸变所导致的内应力在时效温度下直接造成的.对时效马氏体的磁测量高于450 K,则析出相开始粗化, H_C 急剧下降.并且伴随着 M_s 的迅速变小,显示出时效马氏体相到母相的转变(注意到此次试验中析出相的粗化温度低于图4所示的485 K,这可能是由于热测量的过程不同导致的).

图4(b)给出了在升温测量过程中,时效马氏体样品的 H_C 和 M_s 随温度的变化.图中 H_C 的急速降低,对应着前面提到的时效马氏体到母相的转变.值得注意的是,随着测量温度的升高,这两个参数在300—450 K温度区间稍有增大.这是因为在升温测量过程中,样品在各个温度段相当于再次经历了

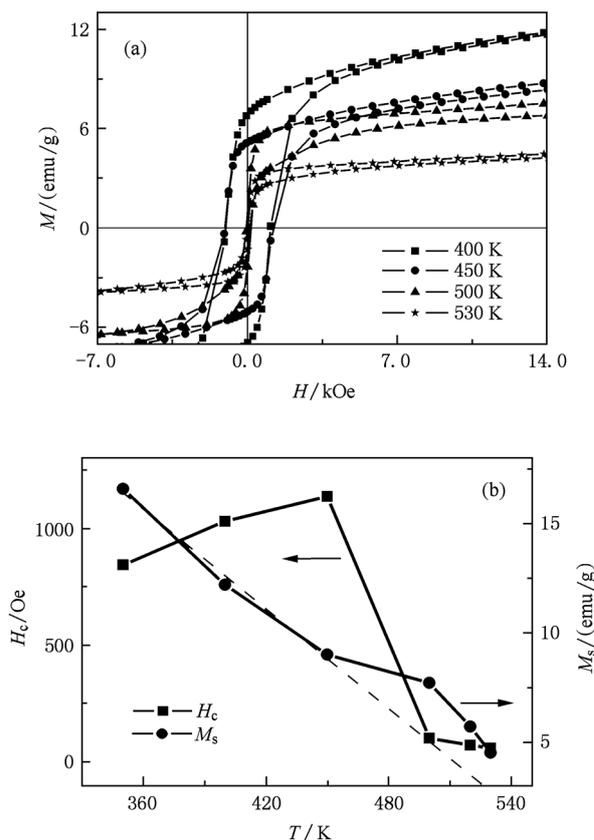


图4 时效马氏体样品升温过程中的磁化行为测量 (a) 升温过程中各温度点的磁滞回线;(b) 样品的 H_C (实心方形)和 M_s (实心圆形)随温度的变化曲线

一个时效过程,其中细小析出相更多地生成.这意味着,在此温度段中没有发生马氏体逆相变的迹象,再次从另一个侧面证明我们前面所指出的,时效马氏体的逆相变温度要高于析出相粗化的温度的结论.

从以上结果中,我们观察到时效马氏体的 H_C 不随温度上升而变化.事实上,我们也测量了时效马氏体样品在90—300 K和5 K时的 H_C ,发现其数值几乎相同.在5—450 K这样大的温度范围内, H_C 不变的事实,说明了 H_C 的主导机理是样品中的内应力,而非材料的内禀磁性.在磁性形状记忆合金中,马氏体变体结构相当复杂,一般是微米量级的马氏体板条中包含许多纳米量级的微结构,而磁畴重叠于这些亚结构中,并与之相互关联.但是,迄今为止,在磁性形状记忆合金的马氏体相中,从未观察到像我们时效马氏体这样大的 H_C 现象.其中 Mn_2NiGa 低温马氏体相中的 H_C ,大约为50 Oe.这些事实进一步说明,我们样品中高达700 Oe的 H_C ,并

非马氏体亚结构的内禀性质.

在 Mn_2NiGa 材料中,具有亚铁磁性质的马氏体相的居里温度无法测量,这是因为马氏体相在升温过程中还未发生居里转变就首先遇到了逆相变,转变为母相.但我们的时效马氏体样品,大大提高了马氏体相的逆相变温度,使测量马氏体相的居里温度成为可能.但是,由于前面讨论过的析出相粗化温度(485 K)再次打断了样品在更高的温度继续保持马氏体相,马氏体相居里温度精确的测量目前也无法实现.不过,从图 4(b)的结果中,我们可以粗略的推算.把时效马氏体相在 300—450 K 的 M_s 向高温外推到零(在接近居里温度时,针对饱和磁化强度,这种外推的定性结构应该是合理的),如图 4(b)中的虚线,马氏体相的居里温度大约在 530 K,略低于母相居里温度(550 K).

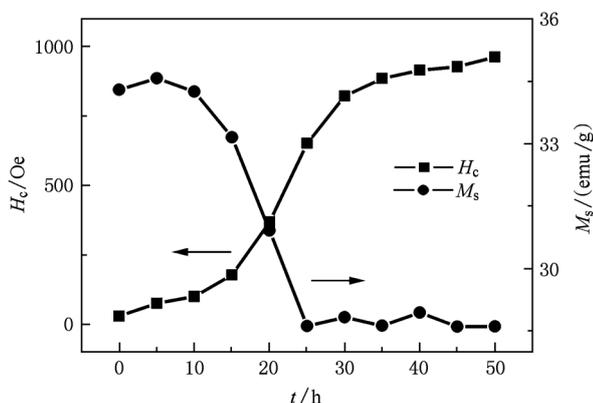


图 5 样品室温下的 H_c 和 M_s 与时效时间的关系,时效温度为 423 K

将样品在 423 K 时效,时间以 5 h 为一间隔,每 5 h 后进行一次磁性测量,共保温 50 h.图 5 显示出时效时间与样品 H_c 和 M_s 的关系.由于马氏体相的磁化强度低于母相,因此我们可以根据 M_s 来判断样品从母相转变为马氏体相的状态.从图 5 中可以看出,随时效时间的增加,前 10 h 时效过程中, H_c 随时间增大,但速率较慢. M_s 数值有相应的缓慢下降.在 10—25 h 的时效处理中,从 M_s 的急剧下降可知母相基体中大量生成了时效马氏体相,样品处于母相和时效马氏体相的两相共存状态,样品的 H_c 急剧提高.直到 25 h 的时效处理, M_s 减小了大约 5 emu/g,此时母相完全转变成了时效马氏体相.样品的 XRD 结构测量与磁测量的观察是一致的.在此后

25—50 h 的时效处理过程中, H_c 仍然增加,但增大的速率变慢.

细小第二相的析出是一个成核主导的过程.析出速率在最初 10 h 期间,不应该低于其后的过程.但在这 10 h 期间, H_c 没有迅速提高, M_s 也没有明显降低,材料并没有出现快速的从母相转变为时效马氏体的现象.这说明母相晶格对细小析出相的析出所造成的内应力有一个容忍度.低于这个容忍度,相变并不发生.这就解释了为什么 Mn_2NiGa 材料随温度降低形成的低温马氏体相,并不出现明显的 H_c 的现象.在 25—50 h 的时效过程中, H_c 还有一段急剧增加的现象.这应该是马氏体中析出相浓度随时间增加的结果.在 35 h 之后, H_c 的增加变得缓慢,但并没有下降.这个结果说明细小析出相的粗化,存在着阈值温度效应.从图 1(b)中看,对时间敏感的阈值温度就是 423 K,因为超过这个温度, H_c 下降,粗化即发生;从图 3 的结果看,对温度敏感的阈值温度即“跳变”温度,为 485 K.

值得指出的是,对比图 1(b)的结果,可以看到样品经 423 K,48 h 的不间断的时效处理后的 H_c 不超过 700 Oe,而图 5 实验中同样温度 45 h 时效样品的 H_c 就已经超过了 900 Oe.多出来的部分,是实验过程中低于 423 K 温度多次升降温过程中的时效的结果. Mn_2NiGa 在这样低的温度下发生第二相析出,意味着这是一个相当不稳定的亚稳相.

4. 结 论

本文研究了在较低温度时效处理对铁磁形状记忆合金 Mn_2NiGa 的结构、相变和磁性能的影响.研究发现,低温时效时,由于母相基体析出了细小的析出相,引起了晶格扭曲和畸变,导致了系统内产生了很大的内应力.在其浓度超过晶格的容忍度之后,大大提升了体系的马氏体相变温度,使母相在时效温度下直接生成了具有大矫顽力的时效马氏体相.受内应力的影响,时效马氏体相的逆相变温度大幅度提高,可通过外推得到其居里温度在 530 K 附近.时效马氏体内细小的析出相在高温下发生粗化,致使内应力消失,样品的相变温度回到室温以下.根据时效马氏体磁性行为的温度关系,研究指出,细小析出相的粗化温度呈现与时间敏感和温度敏感的两个阈值,分别为 423 K 和 485 K.

- [1] Ullakko K, Huang J K, Kantner C, OHandley R C, Kokorin V V 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 1966
- [2] OHandley R C, Murray S J, Marioni M, Nembach H, Allen S M 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 4712
- [3] Murray S J, Marioni M, Allen S M, OHandley R C, Lograsso T A 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 886
- [4] Xu G L, Chen J D, Chen D, Ma J Z, Yu B H, Shi D H 2009 *Chin. Phys. B* **18** 744
- [5] Meng F B, Guo H J, Liu G D, Liu H Y, Dai X F, Luo H Z, Li Y X, Chen J L, Wu G H 2009 *Chin. Phys. B* **18** 3031
- [6] Liu Z H, Zhang M, Cui Y T, Zhou Y Q, Wang W H, Wu G H, Zhang X X, Xiao G 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 424
- [7] Wuttig M, Li J, Craciunescu C 2001 *Ser. Mater.* **44** 2393
- [8] Oikawa K, Wulff L, Iijima T, Gejima F, Ohmori T, Fujita A, Fukamichi K, Kainuma R, Ishida K 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 3290
- [9] Sutou Y, Imano Y, Koeda N, Omori T, Kainuma R, Ishida K, Oikawa K 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 4358
- [10] Liu G D, Chen J L, Liu Z H, Dai X F, Wu G H, Zhang B, Zhang X X 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 262504
- [11] Cai W, Zhang J, Gao Z Y, Sui J H 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 252502
- [12] Liu G D, Dai X F, Yu S Y, Zhu Z Y, Chen J L, Wu G H, Zhu H, Xiao J Q 2006 *Phys. Rev. B* **74** 054435
- [13] Barman S R, Banik S, Shukla A K, Kamal C, Chakrabarti A 2007 *Epl* **80** 57002
- [14] Qian Z N, Sui Y, Liu Y Q, Lu Z H, Lu G D, Zhang M, Cui Y T, Chen J L, Wu G H 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2304 (in Chinese) [刘国栋、王新强、代学芳、柳祝红、于淑云、陈京兰、吴光恒 2003 物理学报 **52** 2304]
- [15] Wang W H, Liu Z H, Zhang J, Chen J L, Wu G H, Zhan W S, Chin T S, Wen G H, Zhang X X 2002 *Phys. Rev. B* **66** 052411
- [16] Li M, Zhu Z Y, Yu S D, Cui Q L, Zhou Q, Chen J L, Wu G H 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 3479 (in Chinese) [马丽、朱志永、李敏、于世丹、崔启良、周强、陈京兰、吴光恒 2009 物理学报 **58** 3497]
- [17] Tao J, Yao Z J, Xue F 2006 *Fundamentals of Materials Science* (Beijing: Chemical Industry Press) p299 (in Chinese) [陶杰、姚正军、薛烽 2006 材料科学基础 (北京:化学工业出版社) 第299页]
- [18] Popovic S, Grzeta B, Ilakovac V, Kroggel R, Wendrock G, Loffler H 1992 *Phys. Stat. Sol. (a)* **130** 273
- [19] Popovic S, Grzeta B, Loffler H, Wendrock G 1993 *Phys. Stat. Sol. (a)* **140** 341

Low temperature aging effect on structure, martensitic transformation and magnetic properties in ferromagnetic shape memory alloy of Mn_2NiGa *

Song Rui-Ning¹⁾²⁾ Li Xiang²⁾ Zhu Wei¹⁾ Liu En-Ke¹⁾ Li Gui-Jiang¹⁾ Cai Jin-Fang³⁾
Wang Wen-Hong¹⁾ Wu Guang-Heng^{1)†}

1) (*State Key Laboratory for Magnetism, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

2) (*School of Material Sciences & Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China*)

3) (*School of Science, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China*)

(Received 31 May 2010; revised manuscript received 9 October 2010)

Abstract

The structure, the martensitic transformation and the magnetic properties of ferromagnetic shape memory alloy Mn_2NiGa aged at low temperature are investigated. The lattice distortion and the internal stress are generated in the samples due to the fine precipitation generated during the aging treatment. When the precipitation concentration exceeds the tolerance limit of the parent phase lattice, it causes the martensitic transformation temperature to increase obviously, and thus the parent phase transforms to martensitic phase with a large coercivity up to 900 Oe. Because of the existence of internal stress, the reverse martensitic transformation is shifted toward high temperature up to 485 K. By extrapolating the experimental data, the Curie temperature of martensite is estimated at 530 K. The internal stress disappears and the martensite turns to be of the parent phase due to the coarsening of the precipitation at higher temperature. Two coarsening threshold temperatures are found to be 423 K and 485 K which are the temperature sensitive and the aging time sensitive, respectively.

Keywords: ferromagnetic shape memory alloys, Mn_2NiGa , aging effect, internal stress

PACS: 75.20.En, 81.30.Kf

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50971130) and the National Basic Research Program of China (Grant No. 2010CB833102).

† Corresponding author. E-mail: ghwu@iphy.ac.cn