

Ni-Mn 基磁性形状记忆合金第二相的形成及其对相变和性能的影响

Formation of second phase and its influence on transformation and properties of Ni-Mn-based magnetic shape memory alloys

陈 枫,刘佩文,许贤福,田 兵,佟运祥,李 莉
(哈尔滨工程大学 材料科学与化学工程学院,哈尔滨 150001)

CHEN Feng,LIU Pei-wen,XU Xian-fu,TIAN Bing,

TONG Yun-xiang,LI Li

(College of Materials Science and Chemical Engineering,
Harbin Engineering University,Harbin 150001,China)

摘要: Ni-Mn 基磁性形状记忆合金具有良好的温度场和磁场诱发的形状记忆效应、超弹性、磁热效应、磁阻效应、弹热效应、交换偏置效应等功能特性。作为一种新型多功能材料,有望应用于驱动器、传感器等多个工程领域。本文详细阐述了包含第二相的 Ni-Mn 基磁性形状记忆合金的研究现状,梳理和总结了第二相的形成及其对马氏体相变、功能特性和力学性能的影响,提出了一些有待解决的问题,如第二相对包括磁性形状记忆效应在内的磁功能特性的影响,并指出未来应着重于研究第二相形成与演化过程的热力学/动力学因素,对第二相进行合理调控,从而优化合金功能特性。

关键词: Ni-Mn 基合金;磁性形状记忆合金;第二相;马氏体相变

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2020.000534

中图分类号: TG139+.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2021)03-0020-11

Abstract: Ni-Mn-based magnetic shape memory alloys have excellent shape memory effects induced by the temperature field and magnetic field, superelasticity, magnetocaloric effect, magnetoresistive effect, elastocaloric effect, exchange bias effect, *etc.* As a new type of multi-functional material, it is expected to be used in many engineering fields such as actuators, sensors and so on. The research status of Ni-Mn-based magnetic shape memory alloys containing the second phase was described in detail. The formation of the second phase and its influence on martensitic transformation, functional performance and mechanical properties were summarized. Several important and unresolved issues currently were presented, such as the impact of the second phase on magnetic functional properties including magnetic shape memory effect. It was pointed out that in future work, it is essential to study the thermodynamic and kinetic factors of the formation and evolution of the second phase, and properly regulate the second phase so as to optimize the functional properties of the alloys.

Key words: Ni-Mn-based alloy; magnetic shape memory alloy; secondary phase; martensitic transformation

Ni-Mn 基磁性形状记忆合金 (magnetic shape memory alloys, MSMA^[1]),指以 Ni 和 Mn 为主要组成元素,以 Ga,In,Sn,Sb,Al 和 Ti 等为第三组元合成的兼具热弹性马氏体相变和磁性的形状记忆合金,是形状记忆合金家族的一个重要成员。这种合金在外加磁场驱动下会产生形状记忆效应,即磁性形状记忆效应 (magnetic shape memory effect, MSME)。根据 MSME 产生机理,可以将 Ni-Mn 基磁性形状记忆合

金简单分为两类:(1)以 Ni-Mn-Ga 为代表的铁磁性形状记忆合金 (ferromagnetic shape memory alloys, FSMA^[2]),这类合金的磁性形状记忆效应只发生在马氏体状态,由于其马氏体是强磁性,外加磁场会诱发马氏体孪晶变体的再取向使样品产生变形^[2-3],类似于传统形状记忆合金中应力诱发马氏体孪晶变体的再取向,去磁场后马氏体孪晶变体回到初始状态,产生形状回复;(2)以 Ni-Mn-In 为代表的变磁性形状记忆合金

(metamagnetic shape memory alloys, MMSMAs)^[4-5], 这类合金的马氏体是弱磁性, 而奥氏体是强磁性, 两者的高饱和磁化强度差使得外加磁场大到足以诱发马氏体逆相变时就能使样品在马氏体状态下发生的变形得到恢复, 其他还包括 Ni-Mn-Z ($Z = \text{Sn}, \text{Al}, \text{Sb}$) 和以这四种合金为母合金再加入其他元素形成的体系。

2006 年, 日本学者 Kainuma 等^[4]报道了在含 Co 的 $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36.6}\text{In}_{13.4}$ 中磁诱发马氏体逆相变现象, 并将其命名为 MMSMAs, 这是因为该类合金在磁场作用下于逆相变区间特定温度时会发生变磁性现象, 即磁场达到临界值后, 合金由弱磁性的马氏体逐步转变为强磁性的奥氏体, 反映在磁化曲线上是一种磁性的跳跃行为即变磁性行为 (metamagnetic behavior^[4])。实际上, 这个命名似乎并没有得到国际同行的一致认可。从 2006 年至今发表的文献来看, 除了提出这个定义^[4-5]的日本小组^[4-5]和部分学者采用了 MMSMAs^[6-8], 其他学者仍然采用 FSMAs^[9-11]。本文作者认为以磁性形状记忆合金 (MSMAs) 作为这两类合金的总称更为恰当, 且有相当一部分同行也在采用 MSMAs^[1,12-15]。其定义如本文开头所述, 以区别于温度场驱动的传统形状记忆合金。

传统形状记忆合金由于受温度场控制, 导致响应频率低 (如 NiTi, 只有 1 Hz 左右)^[16]。相比之下, 受磁场驱动的 Ni-Mn 基磁性形状记忆合金具有响应频率高且输出应变大的优点, 如具有 5M 马氏体的 Ni-Mn-Ga 单晶^[17], 响应频率高达 500 Hz, 远高于 NiTi 合金; Sozinov 等^[18]报道的最大磁感生应变为 9.5%, 也比 NiTi 合金高。所以, Ni-Mn 基磁性形状记忆合金是制备磁场传感器和驱动器的理想候选材料^[19]。在 Ni-Mn-Ga 合金中, 由于马氏体孪晶变体再取向所需要的应力很小, 导致这类合金的输出应力也很小^[20], MMSMAs 的出现正好克服了这个缺点。例如 $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36.6}\text{In}_{13.4}$ 单晶^[4]在 5 T 磁场下利用磁场驱动马氏体逆相变, 获得了 100 MPa 的输出应力, 约等于 Ni-Mn-Ga 合金的 50 倍, 同时该单晶在温度和磁场诱发下分别表现出 7% 和 2.9% 的形状回复, 实现了大可逆应变量和输出应力的复合, 显著拓宽了磁性形状记忆合金的候选材料体系。

近年来, 基于 Ni-Mn 基磁性形状记忆合金的磁-结构耦合相变, 材料学家们又陆续发现了大磁热效应^[11,15]、巨磁电阻效应^[11,21]、弹热效应^[8,22]、交换偏置效应^[11,23], 还有原先报道的温度场驱动的单程^[4]和双程形状记忆效应^[24]、应力场诱发的超弹性^[7]以及磁场驱动的磁性形状记忆效应^[19], 使其成为一种集多种功能特性于一身的新型多功能材料, 有望应用于驱动器、

传感器、固态制冷机 (磁制冷和弹热制冷)、数据存储器等领域。

然而, 三元 Ni-Mn 基磁性形状记忆合金存在一些亟须解决的问题: (1) 塑性差^[5,25]。这些合金都是金属间化合物, 存在本征脆性, 使得可加工性能差, 而且脆性过大导致形状记忆性能、弹热性能难以完全表现。(2) 驱动磁场过大。多数合金需施加较高的磁场才能诱发马氏体逆相变, 从而获得较好的功能特性, 有时所需磁场高达几个特斯拉, 这是普通的永磁铁乃至电磁铁做不到的。(3) 居里温度低, 降低了使用温度上限。Ni-Mn-Ga 合金的居里温度一般低于 400 K^[26]。Ni-Mn-In 合金的居里温度则低至室温附近^[5,27]。 $\text{Ni}_{50-x}\text{Mn}_{39+x}\text{Sn}_{11}$ ($x = 5, 6, 7$, 原子分数/%, 下同) 合金的居里温度在 300 K 左右^[28]。(4) 热滞后大^[13], 导致磁制冷产生不可逆的能量损失, 不利于循环特性, 例如 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{45}\text{In}_5$ 的滞后高达 40 K^[29]。(5) 磁滞损耗大 (特别是在大磁场下)^[30-31], 例如 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ 合金, 2 T 磁场下平均磁滞损耗值只有 $2.16 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$, 但 5 T 磁场下则高达 $77.01 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[30], 使制冷能力下降 40% 左右, 严重降低了制冷效率。(6) 工作温区窄。大多数合金的工作温区即马氏体逆相变区间只有十几 K 甚至几 K。这些问题严重制约了三元 Ni-Mn 基合金的实际应用。

解决上述问题的途径之一是加入合金化元素。例如, 为了在低磁场下驱动马氏体逆相变, 根据驱动力的计算公式 $\Delta M_{A-M} \cdot \mu_0 H$, 就要尽可能提高 ΔM_{A-M} , 即马氏体和奥氏体的饱和磁化强度差。加入一些铁磁性元素例如 Co, Fe 等就是一个很好的选项^[5], Yu 等^[32]在 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{20}$ 中添加 Co 显著增强奥氏体的饱和磁化强度, 13% Co 加入使 ΔM_{A-M} 提高至 $65 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$, 成功实现了 Ni-Mn-Ga 合金中的磁诱发马氏体逆相变。Ito 等^[5]在 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ 中添加 Co 使 ΔM_{A-M} 提高了 $31 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ 。 $\text{Ni}_{50.5}\text{Mn}_{25.2-x}\text{Fe}_x\text{Ga}_{24.5}$ 中加入 10% Fe 使饱和磁化强度提高约 6%^[33]。另外, 为了提高合金的塑性, 可以加入 Fe, 这已在四元合金 Ni-Mn-Fe-Ga 中得到了证实^[25]。

合金化虽然能够适当解决上述问题, 但也会改变合金成分, 甚至引入第二相^[5,12,34-35], 导致基体成分进一步变化, 从而影响合金显微组织和马氏体相变行为, 这是因为 Ni-Mn 基磁性形状记忆合金的马氏体相变温度对合金成分极为敏感^[5,26,36]。另外, 马氏体相变行为的变化又会影响其他功能特性。本文对 Ni-Mn 基磁性形状记忆合金中第二相的形成及其与相变行为、功能特性和力学性能之间的关系进行系统的梳理和总结, 并结合本团队近年来对第二相的研究结果, 对

目前存在的问题和今后的发展方向进行探讨,以期对同行研究者们有所裨益。

1 Ni-Mn 基磁性形状记忆合金的第二相及其对相变和性能的影响

1.1 第二相的形成

如上所述,Ni-Mn 基磁性形状记忆合金第二相的形成多与合金化即掺杂有关,在三元 Ni-Mn 基合金中很少形成第二相(区熔定向凝固的 $\text{Ni}_{52}\text{Mn}_{32}\text{In}_{16}$ ^[13] 除外)。能够形成第二相的合金化元素可分为三类:(1)金属元素,包括 Co ^[7,10,34,37-38], Cu ^[39], Ti ^[40-41], Fe ^[12,40,42], Zr ^[43], Nb ^[44], Cr ^[45] 等;(2)非金属元素,包括 C ^[46], B ^[47-49] 等;(3)稀土元素,包括 Gd ^[50-53], Y ^[50,54-55], Tb ^[56-58], Dy ^[59] 等。除了合金化,在某些特定成分的四元或多元 Ni-Mn 基合金中通过特定的热处理也能够形成第二相(例如 $\text{Ni}_{37.7}\text{Co}_{12.7}\text{Mn}_{40.8}\text{Sn}_{8.8}$ 薄带经 900 ℃退火形成第二相^[37]),且第二相的形成演变与热处理工艺参数有关,例如在 $\text{Ni}_{53}\text{Mn}_{23.5}\text{Ga}_{18.5}\text{Ti}_5$ ^[60] 中,随着时效时间的延长和时效温度的升高,第二相 Ni_3Ti 的数量增加,尺寸增大。本文将着重探讨合金化所导致的第二相。

Ni-Mn 基三元合金中加入的合金化元素,一旦超出其在基体中的溶解度极限或者与基体中某一组元发生反应后就会析出第二相,且第二相中掺杂元素的含

量占比较高。前者的典型例子就是稀土元素,这是因为稀土元素的原子半径较大,所以在合金中的溶解度很低,例如 Nd,Sm 和 Tb 在 Ni-Mn 基合金中溶解度极限只有 0.1%,超过这个浓度后,稀土元素就很容易在晶界处聚集并析出富含稀土的第二相——稀土化合物^[36]。而 $\text{Ni}_{53}\text{Mn}_{23.5}\text{Ga}_{18.5}\text{Ti}_5$ ^[60] 中第二相的形成则属于后一种情况,因为 Ti 与 Ni 反应生成了第二相 Ni_3Ti 。

研究表明,随合金化元素的加入,第二相的数量、尺寸、形态和分布均会发生变化。例如 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{40-x}\text{Sn}_{10}\text{Fe}_x$ ^[12],当 Fe 含量由 4%→5%→6%时,第二相体积分数从 11.9%→22%→25.5%。加入 Y 元素的 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{42}\text{Sn}_8$ 合金^[55],当 Y 质量分数为 0.5%时,第二相为不规则的白色颗粒状,呈弥散点状分布于晶界上;Y 质量分数增加到 1%时,第二相的体积分数增加,沿晶界分布且相互连接在一起,形成局部网状结构;当 Y 质量分数增至 2%时,第二相进一步增多,出现了基体相与第二相的共晶组织形貌,合金处于亚共晶区。一般而言,合金化元素的浓度提高使得第二相的尺寸逐渐增大,体积分数逐渐增多,除了分布在晶界也会在晶内析出。

表 1~3^[6,12-13,27,33-35,37-54,56-57,59,61-69] 总结了三种典型的 Ni-Mn 基磁性形状记忆合金 Ni-Mn-Sn,Ni-Mn-Ga 和 Ni-Mn-In 中形成第二相时的合金成分,合金的制备和热处理条件以及第二相的组织形态和结构表征。

表 1 含第二相的 Ni-Mn-Sn 基合金系及第二相的表征(合金系中除薄带外,其余均为多晶块体)
Table 1 Ni-Mn-Sn-based alloys containing the second phase and the characterization of second phase
(except for the ribbon,the alloys are polycrystalline bulks)

Sample	Processing condition	Second phase				
		Morphology	Type	Distribution	Crystal structure	Composition
$\text{Ni}_{50-x}\text{Mn}_{41}\text{Co}_x\text{Sn}_9$ ($x = 10,12$) ^[34,61]	Arc melting. Annealed at 900 ℃ for 6 h	Branching	γ	Grain boundary	FCC	Co-rich,Sn-poor
$\text{Ni}_{38}\text{Co}_{12}\text{Mn}_{41}\text{Sn}_9$ ribbon ^[34,37]	Annealed at 800 ℃ for 5 h and 10 h. Annealed at 900 ℃ for 0.5 h	Particulate	γ	Grain boundary and grain interior	FCC	Co-rich,Sn-poor
$\text{Ni}_{42}\text{Co}_8\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$ ^[6]	Arc melting. Annealed at 900 ℃ for 14 d + 800 ℃ for 0.5 h	Particulate	γ		FCC	Co-rich,Sn-poor
$\text{Ni}_{43}\text{Co}_7\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$ ^[35]	Spark plasma sintering at 900 ℃ for 15 min				FCC	Co-rich,Sn-poor
$\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{44-x}\text{Fe}_x\text{Sn}_{11}$ ($x = 5,8$) ^[62]	Arc melting. Annealed at 900 ℃ for 10 d					MnNiFe phase
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{40-x}\text{Sn}_{10}\text{Fe}_x$ ($x = 4,5,6$) ^[12]	Arc melting. Annealed at 900 ℃ + furnace cooling		γ		FCC	NiMnFe phase
$\text{Ni}_{50-x}\text{Fe}_x\text{Mn}_{38}\text{Sn}_{12}$ ($x = 2,9,4,2,5,5,8,5$) ^[42,63]	Arc melting. Annealed at 900 ℃ for 24 h	Particulate	γ	Grain boundary and grain interior	FCC	Fe-rich,Sn-poor
$\text{Ni}_{40}\text{Co}_{10-x}\text{Fe}_x\text{Mn}_{41}\text{Sn}_9$ ($x = 2,3$) ^[64]	Arc melting. Annealed at 900 ℃ for 6 h	Particulate	γ	Grain boundary and grain interior	FCC	Co-rich
$\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{46}\text{Sn}_{11}\text{C}_x$ ($x = 2,4,8$) ^[46]	Arc melting. Annealed at 900 ℃ for 24 h	Stripe-like		Grain boundary		MnC
$\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{46}\text{Sn}_{11}\text{B}_x$ ($x = 3,5$) ^[47]	Arc melting. Annealed at 850 ℃ for 72 h					Mn ₂ B

表 2 含第二相的 Ni-Mn-Ga 基合金系及第二相的表征(合金系均为多晶块体)

Table 2 Ni-Mn-Ga-based alloys containing the second phase and the characterization of second phase

(all the alloys are polycrystalline bulks)

Sample	Processing condition	Second phase				
		Morphology	Type	Distribution	Crystal structure	Composition
Ni ₅₀ Mn ₂₉ Ga _{21-x} Gd _x ($x=0.1, 0.5, 1, 2, 5$) ^[51-52]	Arc melting. Annealed at 800 ℃ for 24 h			Grain boundary		Gd(Ni, Mn) ₄ Ga
Ni ₅₀ Mn ₂₅ Ga ₂₀ Gd ₅ ^[65]	Arc melting. Annealed at 900 ℃ for 5 h					Gd-rich
Ni ₅₀ Mn ₂₈ Ga _{22-x} Y _x ($x=0.2, 1, 3$) ^[50]	Arc melting. Annealed at 800 ℃ for 24 h			Grain boundary		Y-rich
Ni ₅₀ Mn ₂₉ Ga _{21-x} Y _x ($x=0.1, 0.5, 1, 2, 5$) ^[54]	Arc melting. Annealed at 800 ℃ for 24 h			Grain boundary		Y(Ni, Mn) ₄ Ga
Ni ₅₀ Mn ₂₉ Ga _{21-x} Dy _x ($x=0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5$) ^[59]	Arc melting. Annealed at 800 ℃ for 24 h			Grain boundary		Dy(Ni, Mn) ₄ Ga
Ni ₅₀ Mn ₂₉ Ga _{21-x} Tb _x ($x=0.1, 0.2, 0.5, 1$) ^[56]	Arc melting. Annealed at 850 ℃ for 48 h			Grain boundary		Tb-rich
Ni _{50-x} Tb _x Mn ₃₀ Ga ₂₀ ($x=0.1, 0.2, 0.5, 0.8, 1$) ^[57]	Arc melting. Annealed at 850 ℃ for 48 h			Grain boundary	HCP	Tb-rich, Mn-poor
Ni ₅₃ Mn _{23.5} Ga _{18.5} Ti ₅ ^[40]	Arc melting. Annealed at 1000 ℃ for 5 h+aging at 600 ℃ for more than 10 min	Particulate to lenticular				Ni ₃ Ti
Ni ₅₃ Mn _{23.5} Ga _{23.5-x} Ti _x ($x=0.5, 2, 3, 5, 5$) ^[41]	Arc melting. Annealed at 1000 ℃ for 5 h + aging at 900 ℃ for 3 h	Particulate		Grain boundary and grain interior		Ni _{71.9} Mn _{7.0} Ga _{4.5} Ti _{16.6}
Ni _{50.5} Mn _{25-x} Fe _x Ga _{24.5} ($x=17, 19$) ^[33]	Arc melting. Annealed at 800 ℃ for 4 d	Lenticular	γ			Ni ₄₉ Fe ₃₂ Ga ₁₉
Ni ₅₀ Mn _{15-x} Ga ₂₀ Fe _{15+x} ($x=0, 5$) ^[66]	Arc melting. Annealed at 900 ℃ for 5 h		γ	Grain boundary and grain interior		Fe-rich
Ni ₅₂ Mn ₁₀ Fe ₁₄ Ga ₂₄ ^[66]	Arc melting. Annealed at 900 ℃ for 5 h		γ	Grain boundary		Fe-rich
Ni _{51.2} Mn ₂₀ Fe ₁₃ Ga _{15.8} ^[67]	Directional solidification. Annealed at 800 ℃ for 96 h	Particulate and strip-like	γ	Grain boundary		Ni ₅₂ Mn _{17.8} Fe _{18.2} Ga ₁₂
(Ni _{49.8} Mn _{28.5} Ga _{21.7}) _{100-x} Nb _x ($x=3, 6, 9$) ^[44]	Arc melting. Annealed at 900 ℃ for 12 h	Particulate and branching		Grain boundary		Nb-rich
Ni ₅₀ Mn ₂₅ Ga ₁₇ Cu ₄ Zr ₄ ^[43]	Arc melting. Annealed at 900 ℃ for 12 h	Fishbone-like	γ		FCC	Zr-rich
Ni ₅₀ Mn ₂₅ Ga ₁₇ Zr ₈ ^[43]	Arc melting. Annealed at 900 ℃ for 12 h	Branching	γ		FCC	Zr-rich
Ni ₃₀ Cu ₂₀ Mn _{41.5} Ga _{8.5} ^[39]	Arc melting. Annealed at 850 ℃ for 48 h	Thin plate-like		Grain boundary and grain interior		Ni _{27.6} Cu _{23.7} Mn _{41.9} Ga _{6.8}

由表 1~3 可见,对于 Ni-Mn-Z($Z=\text{Sn, In, Ga}$)这三种合金中有关第二相的研究较多,而有关 Ni-Mn-Z($Z=\text{Sb, Al}$)中第二相的研究相对较少。Ni-Mn-Z($Z=\text{Sn, In, Ga}$)合金掺杂后,所添加元素需要达到或超过临界含量才会形成第二相,对部分掺杂元素的临界含量进行研究,可以得出:(1)对于 Ni-Mn-Sn 合金,当用 Co 和 Fe 取代 Ni 时,掺杂临界含量分别是 7%和 2.9%;当用 Fe 取代 Mn 时,掺杂临界含量是 4%;当用 C 和 B 进行掺杂时,掺杂临界含量分别是 2%和 3%。(2)对于 Ni-Mn-Ga 合金,当用 Fe 取代 Mn 时,掺杂临界含量是 14%;Ti 取代 Ga 时的掺杂临界含量是 0.5%;Nb 的掺杂临界含量是 3%;对于稀土元素来说,无论取代哪种组成元素,其掺杂临界含量都很低,只有 0.1%。(3)对于 Ni-Mn-

In 合金,当用 Co 和 Fe 取代 In 时,掺杂临界含量分别是 3%和 5%;B 掺杂比较复杂,如果 B 取代 In,掺杂临界含量是 3%,如果 B 直接掺入则仅需 0.1%就引入第二相。可见,掺杂临界含量的高低不仅取决于掺杂元素种类,还与其取代 Ni-Mn 基合金中何种组成元素有关,另外, Ni-Mn 基合金本身的成分还会对其产生影响,所以有关第二相掺杂临界含量的规律比较复杂,亟须更广泛深入的研究。掺杂后第二相的分布状态与掺杂元素的种类有关,有的只在晶界析出,有的在晶内和晶界同时析出。一般来说,添加 Fe, Co 等固溶度高的元素,第二相会在晶内和晶界同时析出;掺杂低固溶度的稀土元素后,第二相通常在晶界析出;C 和 B 加入后,与基体中 Mn 发生反应形成 MnC 和 Mn₂B,并在晶界析出。

表 3 含第二相的 Ni-Mn-In 基合金系及第二相的表征(合金系中除薄带和取向多晶外,其余均为多晶块体)

Table 3 Ni-Mn-In-based alloys containing the second phase and the characterization of second phase
(except for the ribbon and oriented polycrystalline,the alloys are polycrystalline bulks)

Sample	Processing condition	Second phase				
		Morphology	Type	Distribution	Crystal structure	Composition
Ni ₅₂ Mn ₃₂ In ₁₆ [13]	Directional solidification. Annealed at 900 °C for 24 h		γ		FCC	Ni _{62.4} Mn _{32.5} In _{5.1}
Ni ₁₆ Mn ₃₅ In ₁₄ Co ₅ ribbon [38]	Annealed at 900 °C for 2 h	Particulate	γ	Grain boundary and grain interior	FCC	Co-rich, In-poor
Ni ₄₂ Co ₈ Mn ₃₈ In ₁₂ [68]	Directional solidification. Annealed at 900 °C for 24 h	Particulate	γ	Grain boundary and grain interior	FCC	Co-rich, In-poor
Ni ₅₀ Mn ₃₄ In _{16-y} Co _y (y = 3, 4, 5, 8) [27]	Arc melting. Annealed at 900 °C for 12 h	Particulate	γ	Grain boundary and grain interior	FCC	Co-rich, In-poor
Ni ₅₀ Mn ₃₄ In _{16-y} Fe _y (y = 5, 8) [69]	Arc melting. Annealed at 900 °C for 12 h		γ	Grain boundary and grain interior	FCC	Fe-rich, In-poor
Ni ₄₈ Mn ₃₉ In _{13-x} B _x (x = 3, 4) ribbon [48]	Annealed at 900 °C for 20 min					Mn ₂ B
(Ni _{51.5} Mn ₃₃ In _{15.5}) _{100-x} B _x (x = 0, 1, 0. 2, 0. 3, 0. 4, 0. 6) [49]	Arc melting. Annealed at 900 °C for 30 min			Grain boundary		Ni-rich, In-poor
Ni ₄₅ Co ₅ Mn ₃₅ In ₁₄ Gd ₁ [53]	Arc melting. Annealed at 900 °C for 12 h			Grain boundary and grain interior		Gd-rich
Ni ₄₅ Mn _{37-x} In ₁₃ Co ₅ Cr _x (x = 1, 2) [45]	Induction melting. Annealed at 850 °C for 24 h			Grain boundary		Ni _{38.5} Mn _{36.2} In _{11.1} Co _{5.3} Cr _{8.9} , Ni _{39.2} Mn _{35.2} In _{6.0} Co _{12.0} Cr _{7.6}

与组织形态表征的结果相比,现有文献中对于 Ni-Mn 基合金中第二相的物性表征较少。Liu 等[38]发现单个晶粒内部析出的 γ 相具有一致的取向,且其取向随晶粒而变化,他们认为这种取向 γ 相有利于提高形状记忆效应,但还需要进一步的研究证实。γ 相居里温度在 370 K 左右,在室温下是一种铁磁相。Zhang 等[42]利用磁力显微镜来观察含有第二相(γ 相)的 Ni_{45.8}Fe_{4.2}Mn₃₈Sn₁₂磁畴结构,发现 γ 相的磁性比基体弱,并具有较强的磁晶各向异性。Gao 等[52]认为 Ni-Mn-Ga 中添加稀土 Gd 析出的第二相在低温 4.2 K 下为顺磁性,Wu 等[56]则认为 Ni₅₀Mn₂₉Ga_{21-x}Tb_x(x = 0.1, 0.2, 0.5, 1)中析出的富 Tb 第二相是无磁性相。Łaszcz 等[65]比较了富 Gd 相和基体的硬度,发现铸态样品中富 Gd 相的硬度((7678±9) MPa)明显高于基体硬度((4981±122) MPa),900 °C 退火后硬度((6793±91) MPa)有所下降,但仍然高于基体硬度((4338±93) MPa),这一结果也间接证实了富稀土第二相的存在能够增强合金。Zhang 等[63]证实了 Ni_{45.8}Fe_{4.2}Mn₃₈Sn₁₂中的富 Fe 第二相比基体的硬度高,弹性模量也更大。关于基体与第二相的界面关系,一般认为,当第二相为微米尺度时,其与基体间为非共格关系,只有当尺寸减小到纳米尺度时,才会形成共格关系,使得第二相周围基体发生晶格畸变并产生不均匀

应力场,例如 Ni_{50-x}Tb_xMn₃₀Ga₂₀中析出的富 Tb 第二相[70]。

1.2 第二相对马氏体相变的影响

Ni-Mn 基磁性记忆合金中第二相对马氏体相变的影响比较复杂,涉及多种因素。已有报道中第二相对马氏体相变行为的直接作用(例如对马氏体形核和马氏体-奥氏体界面推移的影响)描述较少,多数集中于第二相析出导致基体成分发生变化,间接影响马氏体相变行为,这是因为 Ni-Mn 基磁性形状记忆合金的马氏体相变温度对合金成分极为敏感。第二相形成以后,如果基体成分的变化使价电子浓度升高,则马氏体相变温度随之升高,反之亦然。另外,还需考虑第二相对马氏体形核的阻碍作用。由于第二相并不参与基体的马氏体相变,所以第二相体积分数的增加,一般会导致相变热焓和熵变减小。第二相会阻碍母相-马氏体界面迁移,并增加晶粒间的摩擦力,导致相变滞后增大。第二相周围存在成分偏析和不均匀应力场,还会引起相变区间变宽。

在区熔定向凝固的 Ni₅₂Mn₃₂In₁₆中[13],含有第二相的双相区比单相区的相变(包括中间相变和马氏体相变)温度略有升高。

Ni-Mn 基合金中掺入 Co 形成第二相后,通常导致马氏体相变温度下降。这种变化是因为第二相析出

导致了马氏体形核受阻以及基体局部成分变化^[38]。例如 $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{35}\text{In}_{14}\text{Co}_5$ 薄带在析出第二相后,基体成分变成了 $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{35}\text{In}_{12}\text{Co}_8$,马氏体相变峰值温度 T_m 从 260 K 下降到 230 K^[38]。还有 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16-y}\text{Co}_y$ ($y=3,4,5,8$) 合金^[27],Co 含量低时,Co 取代 In 导致 In 含量减小,使相变温度先升高,但随着第二相的析出,In 含量重新增加,所以相变温度又开始降低。当第二相数量过多时,马氏体相变被抑制,例如 $\text{Ni}_{50-x}\text{Mn}_{41}\text{Co}_x\text{Sn}_9$ 合金^[61],添加 Co 超过 10% 后由于第二相析出,相变温度下降显著,相变峰弱化,到 12% 后形成大量第二相使相变被完全抑制。这种抑制作用在 $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{35}\text{In}_{13}\text{Co}_5\text{Cr}_2$ 中也得到了证实^[45]。第二相对相变热焓和熵变的影响规律与对相变温度的影响类似,均呈下降趋势,这是由于第二相体积分数增加后,参与相变的基体减少。掺入 Co 后第二相的析出加剧了成分偏析,造成了相变区间宽化,典型例子包括 $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{35}\text{In}_{14}\text{Co}_5$ 薄带^[38] 和定向凝固的 $\text{Ni}_{42}\text{Co}_8\text{Mn}_{38}\text{In}_{12}$ 合金^[68]。

Ni-Mn 基合金中掺入 Fe 形成第二相后,相变温度的变化取决于 Fe 代替哪种组成元素:Fe 取代 In,相变温度升高,例如 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16-y}\text{Fe}_y$ ($y=0,2,3,4,5,8$) 合金^[69];Fe 代替 Mn,由于第二相析出使基体的 Sn 含量升高,导致价电子浓度 e/a 减小,会降低相变温度,例如 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{40-x}\text{Sn}_{10}\text{Fe}_x$ ($x=4,5,6$)^[12], $\text{Ni}_{52}\text{Mn}_{16-x}\text{Ga}_{24}\text{Fe}_{8+x}$ ($x=0,6$)^[66] 和 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{15-x}\text{Ga}_{20}\text{Fe}_{15+x}$ ($x=0,5$) 合金^[66]。对相变热焓和熵变的影响规律与前述掺入 Co 后形成第二相相同,即掺入 Fe 后第二相析出使相变潜热和相变熵减小。掺入 Fe 后析出的高密度第二相会阻碍母相-马氏体界面迁移,导致相变滞后增大,这可在 $\text{Ni}_{50-x}\text{Fe}_x\text{Mn}_{38}\text{Sn}_{12}$ 合金^[42,63] 中得到证实,而掺入 Co 的 $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{35}\text{In}_{14}\text{Co}_5$ 薄带析出第二相后,相变滞后却是减小的^[38]。

添加 Ti 的 Ni-Mn-Ga 合金第二相析出与时效处理有关,进而影响其马氏体相变。 $\text{Ni}_{53}\text{Mn}_{23.5}\text{Ga}_{23.5-x}\text{Ti}_x$ ($x=0,0.5,2,3.5,5$) 合金^[41] 时效后由于第二相析出导致相变温度略有升高。但是 $\text{Ni}_{53}\text{Mn}_{23.5}\text{Ga}_{18.5}\text{Ti}_5$ 合金^[40] 时效后, Ni_3Ti 的析出使基体 Ni 含量减少,反而导致相变温度下降。由表 2 可知,两者的时效温度分别是 900 °C 和 600 °C,所以第二相对相变温度的影响可能是由于不同温度时效后析出不同相引起的,但具体原因还有待进一步证实。

间隙原子 C 和 B 加入后形成的第二相对相变温度影响截然相反,前者使相变温度升高,而后者则降低相变温度。例如 $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{46}\text{Sn}_{11}\text{C}_x$ ($x=2,4,8$)^[46],随 C 含量增加,第二相析出导致基体中 Mn 含量减少,价电

子浓度上升,相变温度随之升高;而在 $(\text{Ni}_{51.5}\text{Mn}_{33}\text{In}_{15.5})_{100-x}\text{B}_x$ ($x=0.1,0.2,0.3,0.4,0.6$)^[49] 中,随 B 含量增加,相变温度下降,原因可部分归结为第二相对基体的约束作用以及对马氏体相变过程中剪切应变的阻碍作用。添加 C 形成的第二相增加晶粒间的摩擦力,使相变区间变宽^[46]。添加 B 形成的第二相导致相变熵变减小^[49]。

稀土元素对相变的影响取决于是否析出第二相。Tsuchiya 等^[36] 发现稀土添加量少时,其大部分都在晶界析出,对基体成分影响较小,所以对相变温度的影响也很小。例如 $\text{Ni}_{50-x}\text{Tb}_x\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{20}$ ($x=0.1,0.2,0.5,0.8,1$)^[57-58],加入的 Tb 绝大部分都聚集到晶界,相变温度变化微弱(小于 5 °C)。但是当稀土元素含量增加到足以析出富含稀土的第二相后,情况发生了显著变化。例如 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22-x}\text{Y}_x$ ($x=0.2,1,3$) 合金^[50],Y 加入后析出富稀土相,其体积分数随 Y 含量增加不断增大,导致基体中 Mn/Ga 比值急剧上升,相变温度明显升高。其他稀土加入也对相变温度产生类似影响,例如 Gd^[51],Dy^[59] 和 Tb^[56] 加入 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{29}\text{Ga}_{21}$ 合金,Ce 和 Y 加入 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{42}\text{Sn}_8$ ^[55,71]。值得注意的是,稀土的加入有可能引入共格第二相,例如 $\text{Ni}_{50-x}\text{Tb}_x\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{20}$ 中析出的共格富 Tb 第二相,其周围存在不均匀应力场,会导致相变区间变宽^[70]。

在 Co 和 Fe 共掺的 $\text{Ni}_{40}\text{Co}_{10-x}\text{Fe}_x\text{Mn}_{41}\text{Sn}_9$ ($x=0,1,2,3$)^[64] 中,富 Co 第二相析出降低了基体的 Co 含量,使得合金的价电子浓度降低,导致相变温度不断下降。但是第二相的析出并不会改变相变次序,合金均发生一步马氏体相变。

总之,第二相对 Ni-Mn 基磁性形状记忆合金的马氏体相变影响具有以下普遍规律:(1)第二相不发生结构转变,且不参与马氏体相变;(2)第二相析出不改变相变顺序,即不会增加相变步骤;(3)相变区间增大;(4)相变滞后可能变宽,也可能变窄;(5)相变热焓和熵变减小。

1.3 第二相对形状记忆效应的影响

Ni-Mn 基磁性记忆合金中第二相对形状记忆效应(SME)特别是磁场诱发的 SME 研究较少,一般认为第二相的少量存在对 SME 的影响较小,但大量的第二相会严重削弱 SME。本文部分借鉴了含有第二相析出的 Ni-Mn-Ga 和 Ni-Mn-Sn 高温形状记忆合金的研究结果。

Villa 等^[66] 在添加 Fe 的 Ni-Mn-Fe-Ga 中发现,第二相提高强度,但弱化形状记忆效应和超弹性,如要得到三者性能的最佳平衡,第二相必须在晶界处形成。 $\text{Ni}_{30}\text{Cu}_{20}\text{Mn}_{41.5}\text{Ga}_{8.5}$ 析出第二相虽然使脆性得到了极

大改善,甚至可以进行拉伸变形,但形状记忆可恢复应变也仅为 1.8%^[39]。

第二相数量较少时,对形状记忆效应影响很小。本团队曾对 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{42}\text{Sn}_8$ 中掺 Ce (0.27%,质量分数)前后的形状记忆恢复行为进行研究^[71]。首先将两种成分的合金样品分别在马氏体状态下压缩变形后卸载,此时样品中保留了一定的变形量,之后加热到马氏体逆相变温度以上,测量样品在加载、卸载以及加热后的高度,通过一定的计算得到可恢复应变,以此来表征形状记忆效应。结果显示可恢复应变分别为 4.31% 和 3.99%,这说明在 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{42}\text{Sn}_8$ 合金中添加少量稀土 Ce ,虽然析出一定量的第二相,但形状记忆效应只有略微下降。

但是,第二相数量过多时,会严重损害形状记忆效应。Wu 等^[57]研究发现,随富 Tb 第二相体积分数的增加,形状记忆可恢复应变明显减小。预应变为 4% 时,可恢复应变由 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{42}\text{Sn}_8$ 的 2.69% 下降到 $\text{Ni}_{49}\text{Mn}_{42}\text{Sn}_8\text{Tb}_1$ 的 1.3%。

1.4 第二相对力学性能的影响

从现有的研究来看, Ni-Mn 基磁性记忆合金中的第二相有利于力学性能的改善,第二相的形成对晶界或基体有增强作用,而对位错运动的阻碍作用可使抗压强度提高,第二相对塑韧性的提高则是由于抑制了晶间断裂,阻碍了裂纹的萌生和扩展。但需要注意的是,目前大多数结果都是由压缩测试获得,说明第二相对解决脆性问题还有待更深入的研究。

在区熔定向凝固的 $\text{Ni}_{52}\text{Mn}_{32}\text{In}_{16}$ 中^[13],含有第二相的双相区与单相区相比,压缩应变从 4% 增加到 7%,抗压强度从 400 MPa 增加到 700 MPa。

掺入 Fe 的 Ni-Mn 基合金,第二相对力学性能的影响程度与其数量有关。 $\text{Ni}_{40}\text{Co}_{10-x}\text{Fe}_x\text{Mn}_{41}\text{Sn}_9$ 合金中,添加 Fe 低于 2% 时,第二相少量析出,抗压强度增加量较小,加入 3% Fe 后,由于第二相大量形成,抗压强度显著提高^[64]。掺入 Fe 后析出第二相对晶界的强化作用以及基体-第二相两相界面对位错运动的阻碍作用,使得断裂方式由沿晶断裂向穿晶断裂转变,能够明显提高合金抗压强度,改善塑韧性^[69]。例如 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16-y}\text{Fe}_y$ ($y=0,2,3,4,5,8$) 合金,析出第二相后,抗压强度和压缩应变分别提高 730 MPa 和 9.8%^[69]。在 $\text{Ni}_{45.8}\text{Fe}_{4.2}\text{Mn}_{38.0}\text{Sn}_{12.0}$ ^[63] 中,第二相析出还能使裂纹扩展发生偏移,也能改善脆性。此外,Villa 等在添加 Fe 的 Ni-Mn-Fe-Ga ^[66] 中也证实了第二相形成能够明显改善塑韧性。

$\text{Ni}_{53}\text{Mn}_{23.5}\text{Ga}_{18.5}\text{Ti}_5$ ^[40] 时效后 Ni_3Ti 相析出增强了基体,使得强度和断裂应变都有所升高,但第二相过

多会导致断裂应变下降。无第二相时断裂方式为单一的沿晶断裂,脆性很大,第二相析出后合金向穿晶断裂和沿晶断裂混合模式转变,改善了脆性。

$\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{46}\text{Sn}_{11}\text{C}_x$ ($x=2,4,8$)^[46] 合金的抗压强度提高归因于析出第二相对位错的阻碍作用。掺杂稀土元素后析出的第二相除了限制位错运动,对晶界也有明显的强化作用,所产生的复合强化作用使合金强度提高^[36],例如 Y 加入 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22-x}\text{Y}_x$ 后的强化^[50]。掺杂稀土元素后析出的第二相还会抑制晶间断裂,阻碍裂纹扩展,使得韧性提高^[36],但第二相如果数量过多,形成网状分布,将导致压缩应变不升反降,例如 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22-x}\text{Y}_x$ ^[50],当 Y 含量为 1% 时压缩应变达到最大值,再加入 Y 因为析出过量第二相反而导致压缩应变下降,同理,在 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{29}\text{Ga}_{21-x}\text{Y}_x$ ($x=0.1,0.5,1,2,5$)^[54] 和 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{29}\text{Ga}_{21-x}\text{Gd}_x$ ($x=0.1,0.5,1,2,5$)^[52] 等合金中,第二相如果析出过量,虽然抗压强度仍然提高,但压缩应变不升反降。

晶界处析出的第二相能够阻碍裂纹的萌生和扩展,这已在 $\text{Ni}_{30}\text{Cu}_{20}\text{Mn}_{41.5}\text{Ga}_{8.5}$ 的原位显微图像的观察结果直接证实^[39]。力学测试结果显示该合金的压缩应变超过 70%,拉伸应变达到了 4%,是目前塑性最佳的 Ni-Mn 基合金^[39]。

总之,在 Ni-Mn 基磁性形状记忆合金中,适量第二相的析出有利于提高合金的强度,改善其脆性,其原因主要包括以下 3 点:(1)第二相对位错运动的阻碍作用;(2)第二相对裂纹萌生和扩展的抑制作用;(3)第二相造成晶界强化使断裂方式改变。

1.5 第二相对磁性能与磁热效应的影响

目前的大量研究结果证实 Ni-Mn 基磁性形状记忆合金中第二相形成后将会削弱磁性能,这是由于第二相是顺磁性或弱磁性,且不参与磁耦合相变。例如 Gd 加入 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{29}\text{Ga}_{21-x}\text{Gd}_x$ ^[52],当 Gd 含量超过 0.5% 后,马氏体饱和磁化强度急剧下降,这可归结为顺磁性第二相的增多。在 Tb 添加的 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{29}\text{Ga}_{21}$ 中^[72]也表现出了相同的规律,即 Tb 含量升高,马氏体饱和磁化强度下降,除了非磁性第二相的增多这一原因外,富 Tb 第二相析出使基体 Mn 含量升高,导致 Mn-Mn 反铁磁相互作用增强也是原因之一。

不同温度退火处理后 $\text{Ni}_{37.7}\text{Co}_{12.7}\text{Mn}_{40.8}\text{Sn}_{8.8}$ 薄带的等温磁化测试结果显示^[37],900 °C 退火后薄带的饱和磁化强度差值 ΔM_{A-M} 为 $50.1 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$,远低于制备态薄带的 $79.7 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ 。这是因为 900 °C 退火后形成了大量第二相,导致 ΔM_{A-M} 显著降低,其后果是磁诱发马氏体逆相变变得困难^[64],使最大磁熵变 ΔS_M^{peak} 急剧减小到只有 $2.16 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,比不含第

二相的薄带少了一个数量级。同样的现象也发生在 Co 和 Fe 共掺的 $\text{Ni}_{40}\text{Co}_{10-x}\text{Fe}_x\text{Mn}_{41}\text{Sn}_9$ 中^[64], Fe 含量为 3% 的样品由于有部分 Co 被 Fe 取代,析出了较多的富 Co 第二相,使得基体中 Co 含量明显下降,导致 ΔM_{A-M} 降低,磁熵变减小, ΔS_M^{peak} 只有 $3.3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。此外,由于第二相不参与磁耦合相变,也会削弱磁诱发逆相变,导致磁熵变减小,典型的例子包括 $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{35}\text{In}_{14}\text{Co}_5$ 薄带^[38] 和 $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{46}\text{Sn}_{11}\text{B}_x$ ($x=0,1,3,5$)^[47]。

值得注意的是,第二相导致的磁诱发逆相变的减弱也有积极的一面,例如降低平均磁滞损耗^[31,38,73],这已在 $\text{Ni}_{40}\text{Co}_7\text{Fe}_3\text{Mn}_{41}\text{Sn}_9$ 中得到了证实^[64]。此外,第二相的积极作用还体现在扩大磁制冷温区,提高磁制冷能力,例如定向凝固的 $\text{Ni}_{42}\text{Co}_8\text{Mn}_{38}\text{In}_{12}$ ^[68] 磁制冷工作温度区间扩大到 49 K, 5 T 下的制冷能力高达 $334 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$, 其原因是第二相的析出加剧了成分偏析,造成了相变区间宽化。

2 结束语

Ni-Mn 基磁性形状记忆合金的磁-结构耦合相变使其具有优良的热场和磁性形状记忆效应等多功能特性,有望应用于驱动器、传感器、固态制冷机(磁制冷和弹热制冷)等领域。针对力学性能差、居里温度低等限制实际应用的问题,合金化可作为很好的解决方法。但合金化有时会引入第二相,势必进一步影响马氏体相变、显微组织和性能,科研人员对此开展了广泛的研究,并发现了一些重要的现象和规律。

因此,本文梳理和总结了近年来 Ni-Mn 基磁性形状记忆合金中有关第二相的研究结果,重点阐述了 Ni-Mn-Z ($Z=\text{Sn}, \text{In}, \text{Ga}$) 这三种典型合金中第二相的形成及其对马氏体相变、功能特性和力学性能的影响规律和相互关系。总体来说,第二相的析出有利于力学性能特别是强度的提升,但第二相不参与马氏体相变,对形状记忆效应起削弱作用,所以在合金化时需要进行优化设计,合理添加合金化元素,制定最佳热处理工艺,调控第二相的尺寸、体积分数等参数,使力学性能和功能特性最优化。目前,第二相对磁性形状记忆效应、磁热效应等磁功能特性的研究较少,虽然第二相可以降低平均磁滞损耗和扩大磁制冷温区,但对弹热效应、磁电阻等其他功能特性的影响仍有待进一步的研究。

参考文献

[1] MANOSA L, MOYA X, PLANES A, et al. Ni-Mn-based magnetic shape memory alloys: magnetic properties and martensitic

transition[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2008, 481/482(1): 49-56.

[2] ULLAKKO K, HUANG J K, KANTNER C, et al. Large magnetic-field-induced strains in Ni_2MnGa single crystals[J]. *Applied Physics Letters*, 1996, 69(13): 1966-1968.

[3] O'HANDLEY R C. Model for strain and magnetization in magnetic shape-memory alloys[J]. *Journal of Applied Physics*, 1998, 83(6): 3263-3270.

[4] KAINUMA R, IMANO Y, ITO W, et al. Magnetic-field-induced shape recovery by reverse phase transformation[J]. *Nature*, 2006, 439(7079): 957-960.

[5] ITO W, IMANO Y, KAINUMA R, et al. Martensitic and magnetic transformation behaviors in Heusler-type NiMnIn and NiCoMnIn metamagnetic shape memory alloys[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2007, 38(4): 759-766.

[6] LAZPITA P, SASMAZ M, CESARI E, et al. Martensitic transformation and magnetic field induced effects in $\text{Ni}_{42}\text{Co}_8\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$ metamagnetic shape memory alloy[J]. *Acta Materialia*, 2016, 109: 170-176.

[7] TURABI A S, KARACA H E, TOBE H, et al. Shape memory effect and superelasticity of NiMnCoIn metamagnetic shape memory alloys under high magnetic field[J]. *Scripta Materialia*, 2016, 111: 110-113.

[8] SUN W, LIU J, LU B, et al. Large elastocaloric effect at small transformation strain in $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{44}\text{Sn}_{11}$ metamagnetic shape memory alloys[J]. *Scripta Materialia*, 2016, 114: 1-4.

[9] GHOTBI VARZANEH A, KAMELI P, ZAHEDI V R, et al. Effect of heat treatment on martensitic transformation of $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{13}$ ferromagnetic shape memory alloy prepared by mechanical alloying[J]. *Metals and Materials International*, 2015, 21(4): 758-764.

[10] MA S C, SHIH C W, LIU J, et al. Wheel speed-dependent martensitic transformation and magnetocaloric effect in Ni-Co-Mn-Sn ferromagnetic shape memory alloy ribbons[J]. *Acta Materialia*, 2015, 90: 292-302.

[11] WANG D H, HAN Z D, XUAN H C, et al. Martensitic transformation and related magnetic effects in Ni-Mn-based ferromagnetic shape memory alloys[J]. *Chinese Physics B*, 2013, 22(7): 077506.

[12] WU Z, LIU Z, YANG H, et al. Metallurgical origin of the effect of Fe doping on the martensitic and magnetic transformation behaviours of $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{40-x}\text{Sn}_{10}\text{Fe}_x$ magnetic shape memory alloys[J]. *Intermetallics*, 2011, 19(4): 445-452.

[13] HUANG Y J, HU Q D, LIU J, et al. Banded-like morphology and martensitic transformation of dual-phase Ni-Mn-In magnetic shape memory alloy with enhanced ductility[J]. *Acta Materialia*, 2013, 61(15): 5702-5712.

[14] QU Y H, CONG D Y, SUN X M, et al. Giant and reversible room-temperature magnetocaloric effect in Ti-doped Ni-Co-Mn-Sn magnetic shape memory alloys[J]. *Acta Materialia*, 2017, 134: 236-248.

[15] LIU J, GOTTSCHALL T, SKOKOV K P, et al. Giant magnetocaloric effect driven by structural transitions[J]. *Nature Mate-*

- rials, 2012, 11: 620-626.
- [16] 王吉军, 杨大智. 场诱发相变驱动材料研究[J]. 大连大学学报, 1998, 19(6): 1-4.
- WANG J J, YANG D Z. The research on the field induced phase transformation in actuator materials [J]. Journal of Dalian University, 1998, 19(6): 1-4.
- [17] SÖDERBERG O, GE Y, SOZINOV A, et al. Recent breakthrough development of the magnetic shape memory effect in Ni-Mn-Ga alloys[J]. Smart Materials and Structures, 2005, 14: 223-235.
- [18] SOZINOV A, LIKHACHEV A A, LANSKA N, et al. Giant magnetic-field-induced strain in NiMnGa seven-layered martensitic phase [J]. Applied Physics Letters, 2002, 80: 1746-1748.
- [19] CHERNENKO V A, BESSEGHINI S. Ferromagnetic shape memory alloys: scientific and applied aspects[J]. Sensors and Actuators A: Physical, 2008, 142(2): 542-548.
- [20] MURRAY S J, MARIONI M, ALLEN S M, et al. 6% Magnetic-field-induced strain by twin-boundary motion in ferromagnetic NiMnGa[J]. Applied Physics Letters, 2000, 77(6): 886-888.
- [21] KHAN M, PATHAK A K, PAUDEL M R, et al. Magnetoresistance and field-induced structural transitions in $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Sn}_x$ Heusler alloys [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2008, 320(3/4): L21-L25.
- [22] LI Z Z, LI Z B, YANG J J, et al. Large elastocaloric effect in a polycrystalline $\text{Ni}_{45.7}\text{Co}_{4.2}\text{Mn}_{37.3}\text{Sb}_{12.8}$ alloy with low transformation strain[J]. Scripta Materialia, 2019, 162: 486-491.
- [23] LI Y, WANG H, YAO Y, et al. Magnetic phase diagram, magnetocaloric effect, and exchange bias in $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{46}\text{Sn}_{11-x}\text{Ga}_x$ Heusler alloys[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2019, 478: 161-169.
- [24] LIANG T, JIANG C B, XU H B, et al. Phase transition strain and large magnetic field induced strain in $\text{Ni}_{50.5}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{25.5}$ unidirectionally solidified alloy[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2004, 268(1/2): 29-32.
- [25] CHERECHUKIN A A, DIKSHEIN I E, ERMAKOV D I, et al. Shape memory effect due to magnetic field-induced thermoelastic martensitic transformation in polycrystalline Ni-Mn-Fe-Ga alloy[J]. Physics Letters A, 2001, 291(2/3): 175-183.
- [26] JIN X, MARIONI M, BONO D, et al. Empirical mapping of Ni-Mn-Ga properties with composition and valence electron concentration[J]. Journal of Applied Physics, 2002, 91(10): 8222-8224.
- [27] FENG Y, SUI J H, GAO Z Y, et al. Microstructure, phase transitions and mechanical properties of $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16-y}\text{Co}_y$ alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 476(1/2): 935-939.
- [28] HAN Z D, WANG D H, ZHANG C L, et al. Low-field inverse magnetocaloric effect in $\text{Ni}_{50-x}\text{Mn}_{39+x}\text{Sn}_{11}$ Heusler alloys[J]. Applied Physics Letters, 2007, 90(4): 042507.
- [29] KRENKE T, ACET M, WASSERMANN E F, et al. Ferromagnetism in the austenitic and martensitic states of Ni-Mn-In alloys[J]. Physical Review B, 2006, 73(17): 174413.
- [30] SHARMA V K, CHATTOPADHYAY M K, ROY S B. Large inverse magnetocaloric effect in $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ [J]. Journal of Physics D, 2007, 40(7): 1869-1873.
- [31] ZHANG R, QIAN M, ZHANG X, et al. Magnetocaloric effect with low magnetic hysteresis loss in ferromagnetic Ni-Mn-Sb-Si alloys [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2017, 428: 464-468.
- [32] YU S Y, CAO Z X, MA L, et al. Realization of magnetic field-induced reversible martensitic transformation in NiCoMnGa alloys[J]. Applied Physics Letters, 2007, 91(10): 102507.
- [33] LIU Z H, ZHANG M, WANG W Q, et al. Magnetic properties and martensitic transformation in quaternary Heusler alloy of NiMnFeGa[J]. Journal of Applied Physics, 2002, 92(9): 5006-5010.
- [34] CHEN F, TONG Y X, HUANG Y J, et al. Suppression of γ phase in $\text{Ni}_{38}\text{Co}_{12}\text{Mn}_{41}\text{Sn}_9$ alloy by melt spinning and its effect on martensitic transformation and magnetic properties[J]. Intermetallics, 2013, 36: 81-85.
- [35] ITO K, ITO W, UMETSU R Y, et al. Metamagnetic shape memory effect in polycrystalline NiCoMnSn alloy fabricated by spark plasma sintering[J]. Scripta Materialia, 2009, 61(5): 504-507.
- [36] TSUCHIYA K, TSUTSUMI A, OHTSUKA H, et al. Modification of Ni-Mn-Ga ferromagnetic shape memory alloy by addition of rare earth elements[J]. Materials Science and Engineering: A, 2004, 378(1/2): 370-376.
- [37] CHEN F, LIU W L, SHI Y G, et al. Influence of annealing on martensitic transformation and magnetic entropy change in $\text{Ni}_{37.7}\text{Co}_{12.7}\text{Mn}_{40.8}\text{Sn}_{8.8}$ magnetic shape memory alloy ribbon [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2015, 377: 137-141.
- [38] LIU J, WOODCOCK T G, SCHEERBAUM N, et al. Influence of annealing on magnetic field-induced structural transformation and magnetocaloric effect in Ni-Mn-In-Co ribbons[J]. Acta Materialia, 2009, 57(16): 4911-4920.
- [39] WANG J, WANG H, JIANG C. Microstructure and mechanical properties of a $\text{Ni}_{30}\text{Cu}_{20}\text{Mn}_{41.5}\text{Ga}_{8.5}$ dual-phase shape memory alloy[J]. Materials Science and Engineering: A, 2013, 578: 256-259.
- [40] GAO Z Y, DONG G F, CAI W, et al. Martensitic transformation and mechanical properties in an aged Ni-Mn-Ga-Ti ferromagnetic shape memory alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 481(1/2): 44-47.
- [41] DONG G F, CAI W, GAO Z Y. Microstructure and martensitic transformation of Ni-Mn-Ga-Ti ferromagnetic shape memory alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 465(1/2): 173-176.
- [42] ZHANG H, QIAN M, ZHANG X, et al. Martensite transformation and magnetic properties of Fe-doped Ni-Mn-Sn alloys with dual phases[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 689: 481-488.
- [43] TIAN B, JIANG Y L, CHEN F, et al. Effect of Zr addition on the microstructure, phase transformation and mechanical properties

- ty of $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{17}\text{Cu}_8$ alloy[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2014, 617: 46-51.
- [44] TIAN B, JI R, TONG Y X, et al. Microstructure, phase transformation and mechanical property of Nb-doped Ni-Mn-Ga alloys[J]. *Intermetallics*, 2015, 64: 37-43.
- [45] SHEN A, SUN W, ZHAO D, et al. Influence of Cr on microstructure and elastocaloric effect in Ni-Mn-In-Co-Cr polycrystalline alloys[J]. *Physics Letters A*, 2018, 382(39): 2876-2879.
- [46] ZHANG Y, LIU J, ZHENG Q, et al. Large magnetic entropy change and enhanced mechanical properties of Ni-Mn-Sn-C alloys[J]. *Scripta Materialia*, 2014, 75: 26-29.
- [47] XUAN H C, WANG D H, ZHANG C L, et al. Boron's effect on martensitic transformation and magnetocaloric effect in $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{46}\text{Sn}_{11}\text{B}_x$ alloys[J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 92(10): 102503.
- [48] ZHAO X G, LI B, HSIEH C C, et al. The effect of B doping on the martensitic transitions, magnetocaloric and magnetic properties in $\text{Ni}_{48}\text{Mn}_{39}\text{In}_{13-x}\text{B}_x$ ribbons[J]. *IEEE Transactions on Magnetics*, 2012, 48: 3742-3745.
- [49] YANG Z, CONG D Y, SUN X M, et al. Enhanced cyclability of elastocaloric effect in boron-microalloyed Ni-Mn-In magnetic shape memory alloys[J]. *Acta Materialia*, 2017, 127: 33-42.
- [50] CAI W, GAO L, LIU A L, et al. Martensitic transformation and mechanical properties of Ni-Mn-Ga-Y ferromagnetic shape memory alloys[J]. *Scripta Materialia*, 2007, 57(22): 659-662.
- [51] GAO L, SUI J H, CAI W. Influence of rare earth Gd addition on the structural and magnetic transitions of Ni-Mn-Ga alloys[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2008, 320(1/2): 63-67.
- [52] GAO L, SHEN X, XU J, et al. Mechanical and magnetic properties of Ni-Mn-Ga-Gd ferromagnetic shape memory alloys[J]. *Materials Transactions*, 2015, 56(8): 1186-1191.
- [53] GAO L, LI K F, LIANG Y C, et al. Reversibility of magneto-structural transition and associated magnetocaloric effect above room temperature in Ni-Co-Mn-In-Gd polycrystal[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2018, 454: 337-341.
- [54] SUI J, ZHANG X, GAO L, et al. Microstructure, phase transformation and mechanical properties of Ni-Mn-Ga-Y magnetic shape memory alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509(35): 8692-8699.
- [55] 李剡蒙, 陈枫, 佟运祥, 等. 钇对 NiMnSn 高温记忆合金相变和力学性能的影响[J]. *稀有金属材料与工程*, 2013, 42(增刊 2): 370-374.
- LI K M, CHEN F, TONG Y X, et al. Effect of Y on martensitic transformation and mechanical properties of NiMnSn high temperature memory alloy[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2013, 42(Suppl 2): 370-374.
- [56] WU Y, WANG J, HUA H, et al. Phase transition and magnetocaloric effect of $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{29}\text{Ga}_{21-x}\text{Tb}_x$ ($0 \leq x \leq 1$) alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 632: 681-685.
- [57] WU Y, WANG J, JIANG C, et al. Martensitic transformation, shape memory effect and mechanical properties of dual-phase $\text{Ni}_{50-x}\text{Tb}_x\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{20}$ ($x = 0-1$) alloys[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2015, 646: 288-293.
- [58] WU Y, WANG J, ZHANG J, et al. Magneto-structural transition and magnetocaloric effect of $\text{Ni}_{50-x}\text{Tb}_x\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{20}$ ($x = 0-1$) alloys[J]. *Intermetallics*, 2017, 89: 100-104.
- [59] GAO L, SUI J H, CAI W, et al. Study of the precipitate phases and martensitic transformation in quaternary Heusler alloys of NiMnGaDy[J]. *Solid State Communications*, 2009, 149(5/6): 257-260.
- [60] DONG G, TAN C, GAO Z, et al. The effect of ageing on the microstructure and mechanical properties of $\text{Ni}_{53}\text{Mn}_{23.5}\text{Ga}_{18.5}\text{Ti}_5$ ferromagnetic shape memory alloy[J]. *Scripta Materialia*, 2008, 59(3): 268-271.
- [61] 陈枫, 佟运祥, 田兵, 等. NiCoMnSn 高温形状记忆合金的马氏体相变与显微组织[J]. *稀有金属*, 2013, 37(1): 6-13.
- CHEN F, TONG Y X, TIAN B, et al. Martensitic transformation and microstructure of NiCoMnSn high temperature shape memory alloys[J]. *Rare Metals*, 2013, 37(1): 6-13.
- [62] YAN J L, LI Z Z, CHEN X, et al. Martensitic transition and magnetocaloric properties in $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{44-x}\text{Fe}_x\text{Sn}_{11}$ alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, 506(2): 516-519.
- [63] ZHANG H, ZHANG X, QIAN M, et al. Enhanced magnetocaloric effects of Ni-Fe-Mn-Sn alloys involving strong metamagnetic behavior[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 715: 206-213.
- [64] CHEN F, SANCHEZ LLAMAZARES J L, SANCHEZ-VALDES C F, et al. Ni-Co-Mn-Sn quaternary alloys: magnetic hysteresis loss reduction and ductility enhancement by iron alloying[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2019, 485: 351-357.
- [65] ŁASZCZ A, HASIAK M, KALETA J. Effects of Ti and Gd for Ga substitution on microstructure, magnetic and mechanical properties of polycrystalline Ni-Mn-Ga magnetic shape memory alloy[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2019, 476: 497-505.
- [66] VILLA E, VILLA E, MELZI D'ERIL M, et al. The role of γ -phase on the thermo-mechanical properties of NiMnGaFe alloys polycrystalline samples[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 763: 883-890.
- [67] 李建国, 郑红星, 马伟增, 等. 超高温梯度定向凝固 NiMnFeGa 磁致形状记忆合金[J]. *航空材料学报*, 2003, 23(增刊): 1-4.
- LI J G, ZHENG H X, MA W Z, et al. Crystal growth of magnetic shape memory NiMnFeGa alloy under high temperature gradient unidirectional solidification condition[J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2003, 23(Suppl): 1-4.
- [68] CHEN F, TONG Y X, LI L, et al. Broad first-order magnetic entropy change curve in directionally solidified polycrystalline Ni-Co-Mn-In[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 727: 603-609.
- [69] FENG Y, SUI J H, GAO Z Y, et al. Investigation on martensitic transformation behavior, microstructures and mechanical properties of Fe-doped Ni-Mn-In alloys[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2009, 507(1): 174-178.
- [70] WU Y, WANG J, JIANG C, et al. Effect of coherent nanopre-

cipitates on martensitic transformation in Tb-doped NiMnGa melt-spun ribbons[J]. Intermetallics, 2018, 97: 42-51.

[71] 李剋蒙,陈枫,郭磊,等. 稀土 Ce 对 NiMnSn 高温形状记忆合金相变和力学性能的影响[EB/OL]. 北京:中国科技论文在线[2011-08-05]. <http://www.paper.edu.cn/releasepaper/content/201108-114>.

LI K M, CHEN F, GUO L, et al. Effect of the doping of rare earth element Ce on martensitic transformation and mechanical properties of NiMnSn high temperature shape memory alloys [EB/OL]. Beijing:China Science and Technology[2011-08-05]. <http://www.paper.edu.cn/releasepaper/content/201108-114>.

[72] WU Y, WANG X, WANG J, et al. Magneto-structural transition and magnetocaloric effect of melt spinning $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{29}\text{Ga}_{21-x}\text{Tb}_x$ ($x = 0-1$) ribbons [J]. Intermetallics, 2016, 69: 118-122.

[73] YAN H L, SANCHEZ-VALDES C F, ZHANG Y D, et al. Correlation between crystallographic and microstructural features and low hysteresis behavior in $\text{Ni}_{50.0}\text{Mn}_{35.25}\text{In}_{14.75}$ melt-spun ribbons[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 767: 544-551.

基金项目:国家自然科学基金项目(51804105);中央高校基本科研业务费专项资金项目(3072020CF1003)

收稿日期:2020-06-15;**修订日期:**2020-11-07

通讯作者:陈枫(1976—),男,副教授,博士,主要从事新型形状记忆合金、磁制冷合金、阻尼合金等方面研究,联系地址:黑龙江省哈尔滨市南岗区南通大街 145 号哈尔滨工程大学基础楼 251 室(150001),E-mail: chenfeng01@hrbeu.edu.cn

(本文责编:寇凤梅)