

# Ni<sub>50.1</sub>Mn<sub>24.1</sub>Ga<sub>20.3</sub>Fe<sub>5.5</sub> 形状记忆合金 多晶纤维的双程形状记忆效应

Two-way shape memory effect of Ni<sub>50.1</sub>Mn<sub>24.1</sub>Ga<sub>20.3</sub>  
Fe<sub>5.5</sub> shape memory alloy polycrystalline fiber

刘艳芬<sup>1</sup>, 张学习<sup>2</sup>, 沈红先<sup>2</sup>, 孙剑飞<sup>2</sup>, 温亚芹<sup>3</sup>, 王 欢<sup>1</sup>, 任晓辉<sup>1</sup>, 阴 爽<sup>1</sup>

(1 齐齐哈尔大学 物理系, 黑龙江 齐齐哈尔 161006;

2 哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001;

3 哈尔滨华德学院, 哈尔滨 150001)

LIU Yan-fen<sup>1</sup>, ZHANG Xue-xi<sup>2</sup>, SHEN Hong-xian<sup>2</sup>, SUN Jian-fei<sup>2</sup>,

WEN Ya-qin<sup>3</sup>, WANG Huan<sup>1</sup>, REN Xiao-hui<sup>1</sup>, YIN Shuang<sup>1</sup>

(1 Department of physics, Qiqihar University, Qiqihar 161006,

Heilongjiang, China; 2 School of Materials Science and

Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin

150001, China; 3 Harbin Huade University,

Harbin 150001, China)

**摘要:** 通过熔体抽拉技术制备 Ni<sub>50.1</sub>Mn<sub>24.1</sub>Ga<sub>20.3</sub>Fe<sub>5.5</sub> 多晶纤维, 采用步进式热处理释放因快速凝固引起的内应力和缺陷, 利用场发射扫描电子显微镜、透射电子显微镜、XRD 衍射仪对其微结构和相结构进行表征, 采用动态机械拉伸仪测试其相变行为和双程形状记忆性能。结果表明: 热处理后原子有序度显著提高, 孪晶界平直, 在恒应力作用下一个热循环中母相和马氏体相的形状得到完全恢复。双程形状记忆曲线显示了热弹性马氏体相变的两个基本特征: 可逆性和热滞性。在热循环实验中, 纤维被加载到 198 MPa 时, 其马氏体总应变达到 1.32%。根据热机械拉伸测量, 发现相变温度遵循 Clausius-Clapeyron 关系式。与诸如 Ti-Ni 和 Cu-Al-Ni 的其他合金相比, Fe 掺杂的纤维显示出较小的应变-应力依赖性, 在恒应变输出的驱动中是有益的。

**关键词:** 铁磁形状记忆纤维; 马氏体相变; 形状记忆效应; 有序化热处理

**doi:** 10.11868/j.issn.1001-4381.2020.000518

**中图分类号:** O731; O782; TG139.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2021)03-0041-07

**Abstract:** Polycrystalline Ni-Mn-Ga-Fe fibers were prepared by melt-extraction technique. The internal stress and defects introduced by rapid solidification were modified by step-wise chemical ordering annealing. The microstructure and phase microstructure of fibers were characterized using Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM) and XRD diffraction technique. The phase transition behavior and two-way shape memory effect (TWSME) were tested using Dynamic Mechanical Analyzer (DMA). The results show that after heat treatment, the chemical ordering degree is increased, and the martensite twin boundaries are straight. Complete recoverable strains of parent and martensite phases during thermal cycles are achieved. During the two-way shape memory cycles, two characteristics of thermoelastic martensite transition are displayed in heat-treated fibers: reversibility and thermal hysteresis. In the thermal cycle test, the total strain reaches 1.32% when the fiber is loaded to 198 MPa. The thermomechanical tensile measurement shows that the phase transition temperature follows the Clausius-Clapeyron equation. Compared with other alloys such as Ti-Ni and Cu-Al-Ni, Fe-doped fiber exhibits a smaller strain-stress dependence, which is beneficial to the constant strain output.

**Key words:** ferro-magnetic shape memory fiber; martensite transformation; shape memory effect; ordered heat treatment

当形状记忆合金(shape memory alloy, SMA)被制成薄膜、泡沫或线材的形式时,在小型器件(如机电系统或微执行器)中显示出潜在的应用前景<sup>[1-3]</sup>。铁磁形状记忆合金(ferromagnetic shape memory alloy, FSMA)是由外加磁场驱动的,因此它们的工作频率可能比传统的 SMA,如 Ni 基和 Cu 基合金要高<sup>[2,4]</sup>。在热循环过程中,通过马氏体相变产生的可逆自发形状变化被称为双程形状记忆效应(two-way shape memory effect, TWSME)。TWSME 的机理通常归因于立方相中各向异性或内应力的存在。TWSME 的强度和可逆性取决于样品的微观结构<sup>[5]</sup>。目前,在传感器中的应用主要是在热循环应力作用下完成。Ti-Ni 合金优异的 TWSME 已经得到广泛的研究,并在实际应用中得到了广泛的应用<sup>[6]</sup>。在 Ni-Mn-Ga 块体单晶和多晶薄膜中也观察到了 TWSME。

Ni-Mn-Ga 合金由于其优异的性能,引起了人们广泛的关注,比如易调节的马氏体相变温度、大的形状记忆效应和高稳定性<sup>[7]</sup>。在高压缩应力热循环后,  $\text{Ni}_{53}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{22}$  单晶合金的 TWSME 应变的显著值达到 3.8%<sup>[8]</sup>。高温  $\text{Ni}_{57.5}\text{Mn}_{22.5}\text{Ga}_{20.0}$  单晶显示出 9% 的 TWSME 应变<sup>[5]</sup>。与单晶相比,多晶合金制备简便、成本低且具有一定的机械强度和塑性<sup>[7]</sup>。然而, Ni-Mn-Ga 多晶合金的形状记忆效应(shape memory effect, SME)低于单晶合金<sup>[7,9]</sup>,如在多晶  $\text{Ni}_{52}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{24}$  中发现的双向形状记忆应变仅为 0.3%<sup>[10]</sup>。此外,以往的研究大多集中在压缩过程上,对拉伸过程记忆效应的研究较少。目前,一些研究集中于抑制多晶 Ni-Mn-Ga 合金的穿晶断裂以提高其延展性,主要手段包括晶粒尺寸细化,减少样品尺寸和合金化<sup>[3,11-12]</sup>。值得注意的是,通过熔体抽拉<sup>[3,11-12]</sup>可以制备出晶粒尺寸为 5  $\mu\text{m}$  的细晶 Ni-Mn-Ga 纤维,该纤维具有优异的形状记忆效应、超弹性和磁热效应。

本工作采用熔体抽拉技术制备 Fe 掺杂 Ni-Mn-Ga 纤维,并通过热机械循环表征了其在不同拉伸应力下的双程形状记忆行为。在细晶  $\text{Ni}_{50.1}\text{Mn}_{24.1}\text{Ga}_{20.3}\text{Fe}_{5.5}$  微丝中,应变对应力的斜率变化较小,在需要恒定应变输出的器件中具有一定的应用前景。

## 1 实验材料与方法

### 1.1 材料的制备与热处理

以高纯度质量分数为 99.99% 的 Ni, 99.98% 的 Mn, 99.999% 的 Ga 和 99.9% 的 Fe 为原材料,制备名义成分为  $\text{Ni}_{50.1}\text{Mn}_{24.1}\text{Ga}_{20.3}\text{Fe}_{5.5}$  的铸锭。在高纯氩

气下通过电弧熔炼制备直径为 9.6 mm 的母合金铸棒,然后将铸棒放入熔体抽拉设备,抽真空后再充入压力为 50 MPa 的 Ar 气。铸棒由感应线圈加热,并且在铸棒顶形成熔化池。熔体抽拉技术制备多晶纤维,凝固速率可达  $10^6$  K/s,这与文献[13-14]中报道的相似。然后通过高速旋转的铜轮将少量的熔体从熔池中提取出来,细小的熔丝在飞行过程中凝固,最后落入一个收集室。这种方法制备的纤维是裸丝,无玻璃包覆层,不存在去除包覆层对纤维表面的破坏问题。熔体抽拉方法制备的纤维直径约 30~40  $\mu\text{m}$ ,纤维表面光滑,没有明显的宏观缺陷。制备态纤维典型的横截面并不是规则的圆形,而是由平面部分与半圆弧部分组成。半圆弧表面是由于熔化物自由凝固过程所形成的,而平面部分是由于快速凝固过程中熔融金属液与铜轮表面接触所导致的<sup>[11-12]</sup>。对制备态纤维采取步进式有序化热处理:在 993 K 保温 2 h,降温至 953 K 保温 10 h,降温至 723 K 保温 20 h,最后随炉冷却至室温<sup>[3]</sup>。

### 1.2 测试方法

采用 X 射线衍射(XRD)技术,在室温下利用  $\text{CuK}\alpha$  辐射,对纤维的相结构进行了表征。利用场发射扫描电子显微镜(SEM-Helios Nanolab600i)观察纤维的形貌,利用透射电子显微镜观(TEM)察纤维的马氏体相和母相结构。纤维的相变温度是通过差示扫描量热仪(TA DSC Q200)和磁学性质测量系统来检测的,利用动态机械拉伸机(DMA Q800)测试纤维的形状记忆效应,实验选用直径均匀、长度为 2 mm 的微丝,振荡频率和应变振幅分别是 1 Hz 和  $5 \times 10^{-4}$ 。在热机械循环实验中,纤维加热到 375 K,预施加应力 85 MPa,保持 12 min。然后将纤维冷却至 280 K 并在此温度下保持 5 min。最后再加热至 375 K,保温 5 min,完成热机械循环。加热和冷却速率均为 5  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。随后进行了热机械循环实验,应力分别为 113, 142, 170 MPa 和 198 MPa。

## 2 结果与分析

### 2.1 纤维的微结构与相结构

#### 2.1.1 纤维的微结构

图 1 为热处理态纤维的宏观形貌和断裂截面,纤维长度为 5~10 cm,平均直径约为 50  $\mu\text{m}$ ,纤维表面光滑,结构致密均匀,无宏观缺陷,没有明显氧化。从图 1(b)中看到纤维的断裂截面不是正规的圆形,而是由右侧平表面部分 P 和左侧半圆弧部分 S 组成,呈现“D”字形,半圆弧表面是由于熔化物自由凝固过程所形成的,而平表面部分是由于快速凝固过程中熔融金

属液与铜轮表面接触所导致的,虽然铜轮边缘很锋利,但是依然拥有一定的宽度,熔体首先是在平表面的中心处熔化形核,随着熔体与铜轮的接触面积增加,形核区增长,最后熔体的其余部分在 Ar 气中自由凝固,形

成了半圆形表面,晶体生长示意图如图 1(c)所示。由于纤维截面均匀,纤维的近圆形截面并不影响后续实验的进行。热处理后纤维的晶粒较制备态纤维的晶粒尺寸有所长大<sup>[11]</sup>。

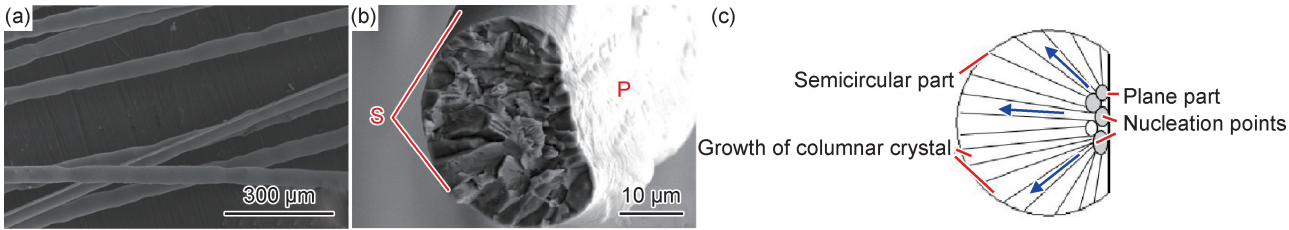


图 1 热处理后纤维的宏观形貌(a)、断裂截面 SEM 图(b)及晶体生长示意图(c)  
Fig. 1 Macroscopic morphology of heat-treated fibers(a), SEM diagram of fracture cross-section(b) and schematic diagram of the crystal growth (c)

图 2 为有序化热处理后纤维的透射电子显微图像及相应选区的电子衍射图,纤维经有序化热处理后主要是以板条状孪晶马氏体形貌为主,其亚结构为孪晶,孪晶界面平直、清晰,相邻两个方向的变体形成自适应

组态(图 2(a)中所标 A 和 B),变体的板条宽度均匀。图 2(b)为选区的电子衍射花样,调制结构将强衍射斑点平均分为 7 等份,故室温下该成分的纤维为 7 层调制的马氏体结构(7M)。

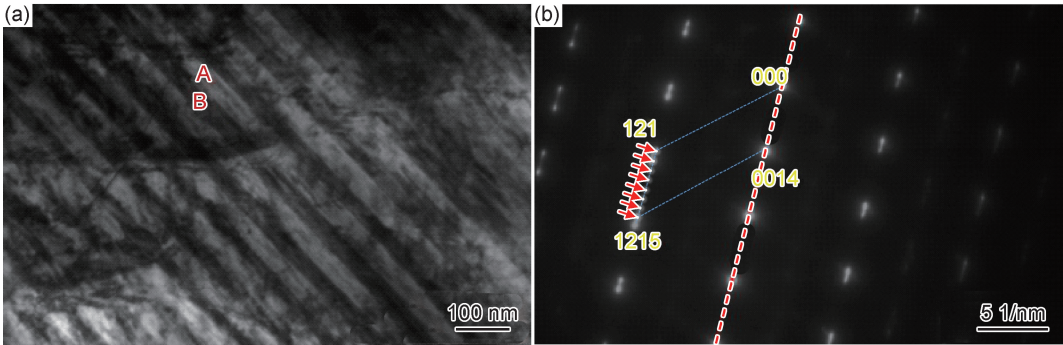


图 2 有序化热处理后纤维的 TEM 图  
(a)马氏体结构;(b)相应选区的衍射图  
Fig. 2 TEM images of fiber after ordered heat treatment  
(a)martensite structure;(b)corresponding diffraction pattern

2.1.2 纤维的相结构

图 3 为有序化热处理态纤维的 X 射线衍射图,纤维的晶体结构显示大部分为调制马氏体衍射峰,只有少许的  $L_{21}$  立方奥氏体衍射峰。其纤维的物相分析与电子显微透射分析一致。纤维的布拉格主峰(220)劈裂为(220), (202), (022) 3 个峰,母相(422)峰劈裂为(214), (422), (242)和(224) 4 个峰,符合 7M 马氏体衍射峰特征,经计算,立方奥氏体相的晶格常数为  $a=b=c=0.5823\text{ nm}$ ,比化学计量比的  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  合金( $0.5825\text{ nm}$ )的晶格常数略小<sup>[13]</sup>,由于 Fe 离子半径较小,添加 Fe 代替 Ga 使晶格收缩。计算了马氏体相的晶格参数为  $a=0.6095\text{ nm}$ ,  $b=0.5812\text{ nm}$ ,  $c=0.5603\text{ nm}$ ,四方度为  $c/a=0.9129$ 。

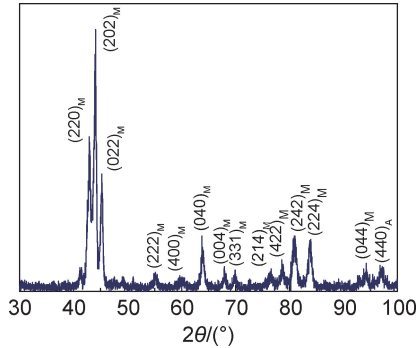


图 3 有序化热处理后纤维的 X 射线衍射图  
Fig. 3 XRD pattern of fiber after ordered heat treatment

2.2 马氏体相变

为了研究有序化热处理后纤维的形状记忆效应,

选取直径均匀的纤维进行拉伸,测试应力-应变曲线,以方便对比其热处理前后的性能变化。对热处理后的单根纤维进行拉伸模式下的阻尼温度谱测试,以确定形状记忆效应实验的温度。阻尼温度谱采用的原理是根据马氏体和奥氏体状态内耗阻尼值  $\tan\delta$  与温度关系的不同来判断相变温度的。

图 4(a)显示纤维在夹具上的状态。图 4(b)是热处理后纤维的阻尼温度谱曲线,降温过程中,在奥氏体态时  $\tan\delta$  是 0.02,当峰值温度  $M_p$  为 310 K,  $\tan\delta$  增加为 0.23,这是由于发生马氏体相变所致,相变结束后,马氏体态的  $\tan\delta$  降为 0.04。由此可见,  $\tan\delta$  的峰值对应于弹性模量的下降,表明从母相向马氏体开始转变时发生阻尼值的突然增加,相变过程中由于相界面移动等原因使得能量损耗变大,从而出现阻尼的峰值,

相变结束后阻尼值又达到稳定的状态,弹性模量下降揭示了晶格振动声子模软化,可以被局部软模理论(LSMT)解释<sup>[14]</sup>,即当接近相变温度时在一个小范围内弹性模量迅速下降到一个非零的值,然后又上升到一个新的平台。LSMT 指出在接近相变温度时特殊点阵缺陷附近的局部应变区域会有振动不稳定性(软模),这是相变形核的主要机制,模量的软化促进马氏体和母相在相变开始形核,在长大阶段变硬,模量增加。加热过程中对应马氏体逆相变,  $\tan\delta$  是从马氏体态的 0.04 增长到 0.16(峰值温度为 336 K)后下降到母相的 0.02。表 1 列出了从阻尼温度谱中获得的相变温度,  $A_s$  为奥氏体相变起始温度,  $A_f$  为结束温度,  $M_s$  为马氏体相变起始温度,  $M_f$  为结束温度,  $\Delta T = A_p - M_p$  为两相变的热滞后。

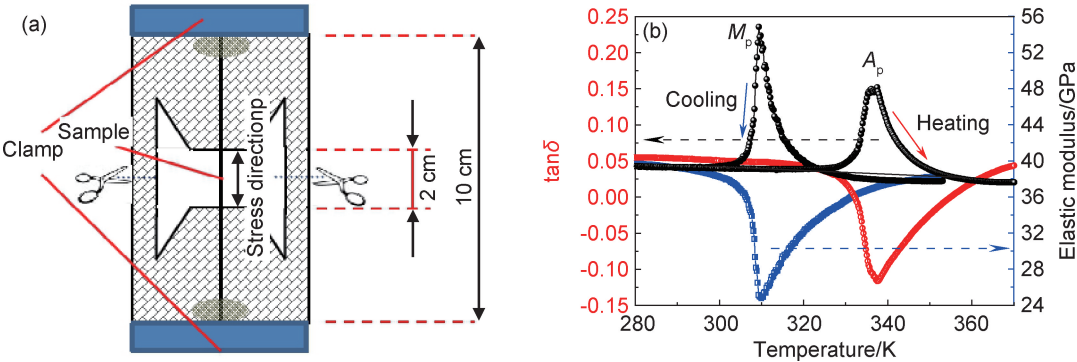


图 4 纤维样品在夹具上的状态(a)及有序化热处理后纤维的内耗和弹性模量与温度的关系曲线(b)

Fig. 4 State of the sample on the fixture(a) and temperature dependence of the internal friction ( $\tan\delta$ ) and elastic modulus of treatment fibers(b)

表 1 从内耗与温度曲线上获得热处理后纤维的相变温度

Table 1 Transformation temperatures of the fibers after heat treatment obtained from  $\tan\delta$  vs temperature curves

$A_s$ /K	$A_f$ /K	$A_p$ /K	$M_s$ /K	$M_f$ /K	$M_p$ /K	$\Delta T$ /K
332	348	336	312	309	310	26

2.3 双程形状记忆效应

形状记忆效应包括单程形状记忆效应、双程形状记忆效应及全程形状记忆效应。本实验将测试纤维的双程形状记忆效应,是指在奥氏体相和马氏体相之间发生的可逆自发形状变化,见图 5。本实验测试选取标距长度是 2 mm 的热处理后在 275~375 K 温度区间,85,113,142,170 MPa 和 198 MPa 等应力作用下的热机械循环曲线,如图 6 所示,由图中曲线可知,在一个恒定的应力作用下一个热循环中母相和马氏体相的形状完全恢复,此外曲线还显示了 Ni-Mn-Ga FSMA 热弹性马氏体的两个基本特征:可逆性和热滞后性,这是源于热处理纤维的原子高度有序的结果。

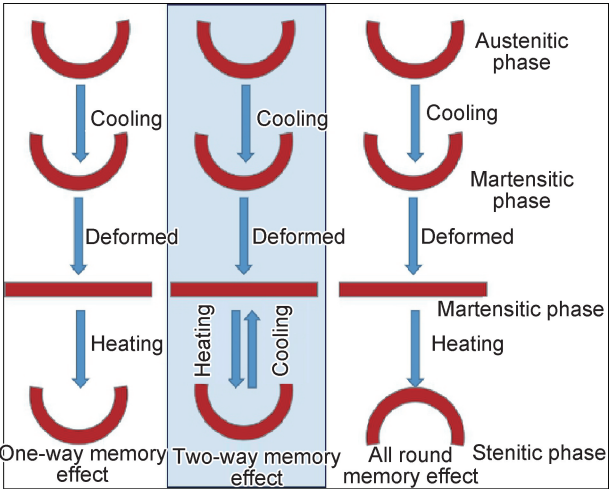


图 5 形状记忆效应的分类

Fig. 5 Classification of shape memory effects

图 7(a)是热弹性马氏体相变与形状记忆效应及超弹性之间的变化关系,图中左上角是马氏体区域,右下角是奥氏体区域,随着应力的增加,马氏体相变温度

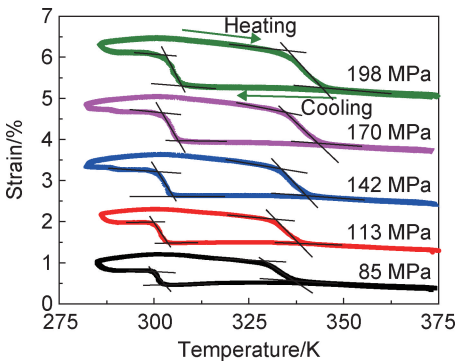
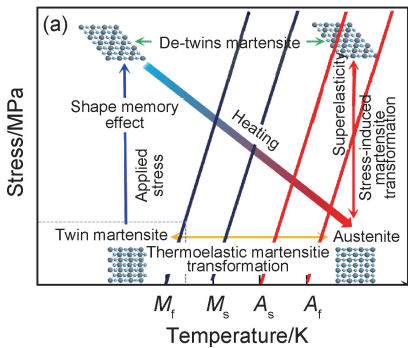


图 6 纤维不同拉伸应力下的双程热-机械循环曲线  
Fig. 6 Two-way thermo-mechanical cycling curves of fibers under various tensile stresses

整体向高温方向移动,这是由于外加载荷提供了一部分相变所需的能量所导致<sup>[15]</sup>。

本研究通过曲线转变点的切线来确定各应力下的纤维的相变温度(见图 6),将相变温度和施加的应力画成应力-相变温度相图,如图 7(b)所示。随着应力增加的过程中相变温度逐渐向高温方向移动,相变温度与外加应力显示出线性关系,可以用 Clausius-Clapeyron 方程表示<sup>[16-17]</sup>:

$$\frac{d\sigma_{M_s}}{dT} = \frac{\Delta H\rho}{\epsilon T_0} \tag{1}$$



式中: $\sigma_{M_s}$  是马氏体相变起始处的拉伸应力; $T$  为温度; $\Delta H$  是焓变; $\rho$  是合金的密度; $\epsilon$  是外应力作用下纤维能达到的最大应变; $T_0 = (M_s + A_s)/2$  为两相平衡温度。

各相变温度与拉伸应力的关系可拟合为式(2)~(5):

$$\sigma_{M_s} = 25.71(T - 299.5) \tag{2}$$

$$\sigma_{M_f} = 30.17(T - 296) \tag{3}$$

$$\sigma_{A_s} = 18.59(T - 325) \tag{4}$$

$$\sigma_{A_f} = 14.44(T - 331) \tag{5}$$

从图 7(a) 和式(2)~(5)对应的应力-温度相图 7(b)中发现,马氏体转变温度和奥氏体转变温度与应力的关系曲线斜率各不相同,两两不平行,马氏体相变的起始和结束应力随温度变化的斜率  $d\sigma/dT$  分别为 25.71 MPa/K 和 30.17 MPa/K,马氏体逆相变的起始和结束应力随温度变化的斜率分别为 18.59 MPa/K 和 14.44 MPa/K,马氏体逆相变的斜率要比马氏体相变的斜率低,从图中还可以看出,各个应力下随着温度的升高,马氏体相变与逆相变之间的差距越来越大,将曲线反向延长与横轴相交于一点,该点表示零应力作用下的相变温度,数值分别为  $M_f = 296$  K,  $M_s = 299.5$  K,  $A_s = 325$  K,  $A_f = 331$  K。

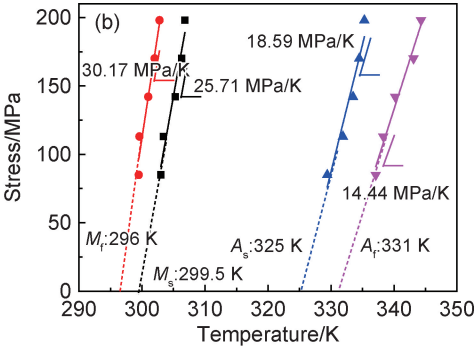


图 7 应力-温度曲线中热弹性马氏体相变、超弹性、形状记忆效应的示意图(a)及热处理态纤维应力-温度相图(b)  
Fig. 7 Schematic diagram of thermoelastic martensitic transformation, superelasticity and shape memory effect in stress-temperature curves(a) and stress-temperature diagram of heat treated fibers(b)

将不同应力水平下双程形状记忆曲线中的热滞后  $\Delta T = A_s - M_f$  与可恢复最大应变与应力的关系绘制成图 8,随着应力的增加,双程形状记忆曲线的热滞后变化不大,基本稳定在 33 K 左右。分析原因可能基于两方面的结果:随着外加应力的增加,界面运动、摩擦和缺陷所引起的能量损失增加,从而导致热滞后略有升高,然而,随着外加应力的增加,提供逆相变驱动力的弹性能增加,从而导致热滞后的降低,两方面共同作用的结果是热滞后基本稳定不变<sup>[11]</sup>。随着拉伸应力增加,纤维发生的可恢复塑性应变增

加,见表 2,可恢复应变从 85 MPa 的 0.77% 增加到 198 MPa 的 1.32%,比同应力水平下制备态纤维的可恢复应变大,这是源于有序化热处理释放了快速凝固过程的残余应力及减小了缺陷密度,使原子占据正确的格点位置,内部原子有序度增加的结果。应变-应力的线性拟合后增长斜率为 0.05%/MPa,与 Ni-Ti-Zr 块体合金<sup>[18]</sup> 相接近,但与 Cu-Al-Ni 纤维<sup>[16]</sup>、Ti-Ni 薄膜<sup>[19]</sup>、Fe-Ni-Co-Al-Ta 单晶<sup>[17]</sup> 相比,其增长率是低的,反映了 Fe 掺杂的 Ni-Mn-Ga 纤维的应变对外部应力具有较低依赖性,该类合金纤维

输出应变随应力变化较小,这意味着在需恒定工作应变的器件中具有潜在应用。

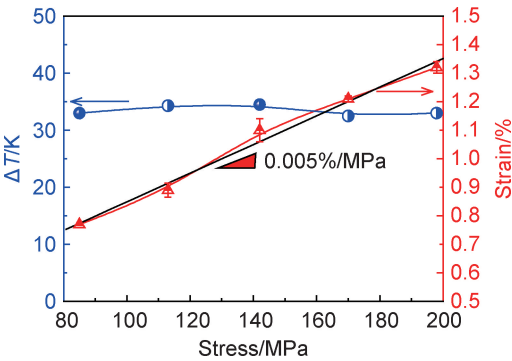


图 8 热滞后、可恢复应变与应力关系图

Fig. 8 Diagram of thermal hysteresis, recoverable strain vs stress

表 2 纤维在不同应力下的相变温度、热滞后和可恢复应变

Stress /MPa	$A_s$ /K	$A_f$ /K	$M_s$ /K	$M_f$ /K	Hysteresis/K	Recoverable strain/%
85	329.2	337.2	302.8	299.5	33.0	0.77
113	331.8	338.3	303.4	299.6	32.5	0.89
142	333.6	340.3	305.2	301.0	34.2	1.10
170	334.5	343.0	306.2	302.0	34.3	1.21
198	335.4	344.3	306.8	302.8	33.0	1.32

显示出较小的应变-应力依赖性,在恒应变输出的驱动中是有益的。

参考文献

[1] ZONG H, NI Z, DING X, et al. Origin of low thermal hysteresis in shape memory alloy ultrathin films[J]. Acta Materialia, 2016, 103: 407-415.

[2] TSOUKNIDAS A, MICHAILIDIS N, MALIARIS G, et al. A numerical study of “functional fatigue” of closed-cell NiTi shape memory foams[J]. Mechanics of Materials, 2019, 131: 11-21.

[3] LIU Y F, LUO L, ZHANG X X, et al. Magnetostructural coupling induced magnetocaloric effects in Ni-Mn-Ga-Fe microwires [J]. Intermetallics, 2019, 112: 106538.

[4] HUSSAIN S, PANDEY A, DASGUPTA R. Designed polycrystalline ultra-high ductile boron doped Cu-Al-Ni based shape memory alloy[J]. Materials Letters, 2019, 240: 157-160.

[5] CHERNENKO V A, VILLA E, BESSEGHINI S, et al. Giant two-way shape memory effect in high-temperature Ni-Mn-Ga single crystal[J]. Phys Procedia, 2010, 10: 94-98.

[6] FRENSEMEIER M, ARZT E, QIN E, et al. Indentation-induced two-way shape-memory effect in aged Ti-50.9at. % Ni[J]. MRS Communications, 2015, 5(1): 77-82.

[7] XIN Y, LI Y, CHAI L, et al. Shape memory characteristics of dual-phase Ni-Mn-Ga based high temperature shape memory alloys[J]. Scripta Mater, 2007, 57: 599-601.

[8] CALLAWAY J D, HAMILTON R F, SEHITOGLU H, et al. Shape memory and martensite deformation response of Ni<sub>2</sub>MnGa

3 结论

(1)纤维在铜轮表面形核、Ar 气氛中自由凝固使得纤维的截面呈现“D”字形。热处理后原子有序度显著提高,孪晶界较制备态纤维相比更为平直。

(2)热处理态纤维施加 198 MPa 拉伸应力后,双程形状记忆应变达到 1.32%,纤维在加热和冷却过程中实现了 100%应变恢复。

(3)纤维的马氏体相变温度与外加应力的线性关系符合 Clausius-Clapeyron 方程,且随着应力增加,马氏体相变温度向高温区移动。

(4)Fe 掺杂的形状记忆 Ni-Mn-Ga 纤维具有良好的马氏体相变及应变完全恢复的双程形状记忆效应,

[J]. Smart Materials and Structures, 2007, 16: 108-114.

[9] ZHAO Y, XUE J, ZHANG Y, et al. Two-way shape memory effect and magnetic-field-induced twin boundary motion in Ni-Mn-Ga microwire[J]. Materials Letters, 2019, 243: 173-175.

[10] WANG W H, WU G H, CHEN J L, et al. Stress-free two-way thermoelastic shape memory and field-enhanced strain in Ni<sub>52</sub>Mn<sub>24</sub>Ga<sub>24</sub> single crystals[J]. Appl Phys Lett, 2000, 77: 3245.

[11] LIU Y F, ZHANG X X, XING D W, et al. Shape memory effects of Ni<sub>49.7</sub>Mn<sub>25.0</sub>Ga<sub>19.8</sub>Fe<sub>5.5</sub> microwires prepared by rapid solidification[J]. Physica Status Solidi A, 2014, 211: 2532-2336.

[12] LIU Y F, ZHANG X X, XING D W, et al. Martensite transformation and superelasticity in polycrystalline Ni-Mn-Ga-Fe microwires prepared by melt-extraction technique[J]. Materials Science and Engineering: A, 2015, 636: 157-163.

[13] WEBST P J, ZIEBECK K R I, TOWN S L, et al. Magnetic order and phase transformation in Ni<sub>2</sub>MnGa[J]. Suresh Philos Mag B, 1984, 49: 295-310.

[14] GUENIN G, GOBIN P F. A localized soft mode model for the nucleation of thermoelastic martensitic transformation: application to the β→9R transformation[J]. Metallurgical Transactions A, 1982, 13: 1127-1134.

[15] 赵连城,蔡伟,郑玉峰. 合金的形状记忆效应与超弹性[M]. 北京:国防工业出版社,2002.

[16] CHEN Y, SCHUH C A. Size effects in shape memory alloy microwires[J]. Acta Materialia, 2011, 59(2): 537-553.

[17] MA J, KOCKAR B, EVIRGEN A, et al. Shape memory behav-

ior and tension-compression asymmetry of a FeNiCoAlTa single-crystalline shape memory alloy[J]. *Acta Materialia*, 2012, 60(5): 2186-2195.

[18] EVIRGEN A, KARAMAN I, NOEBE R D, et al. Effect of precipitation on the microstructure and the shape memory response of the  $\text{Ni}_{50.3}\text{Ti}_{29.7}\text{Zr}_{20}$  high temperature shape memory alloy[J]. *Scripta Materialia*, 2013, 69(5): 354-357.

[19] MIYAZAKI S, ISHIDA A. Martensitic transformation and shape memory behavior in sputter-deposited TiNi-base thin films [J]. *Materials Science and Engineering, A*, 1999, 273: 106-133.

**基金项目:**国家自然科学基金项目(51701099, 51801044, 51671071); 黑龙江省自然科学基金项目(LH2019E091); 黑龙江省省属本科高校基本科研业务费面上项目(135409320)

**收稿日期:**2020-06-08; **修订日期:**2020-12-13

**通讯作者:**刘艳芬(1977—), 女, 副教授, 博士, 研究方向: 磁性超晶格及形状记忆合金基本性能, 联系地址: 黑龙江省齐齐哈尔市建华区文化大街 42 号齐齐哈尔大学物理系(161006), E-mail: lxylyf\_0@163.com

(本文责编: 齐书涵)