

富 Mn NiMnGa 合金 γ 相的微观结构与热力学性能研究

周岳匆, 欧阳晟, 邓翠贞, 龙 建
(南昌航空大学 材料科学与工程学院, 江西 南昌 330063)

摘 要: 传统 Ni-Mn-Ga 合金脆性大, 虽然富 Ni 的 Ni-Mn-Ga 合金显著提升了合金的韧性, 形状记忆效应却大幅度下降, 而富 Mn 的 Ni-Mn-Ga 合金具有较高的马氏体相变温度、良好的热稳定性和适中的形状记忆性能。研究了 $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{28+x}\text{Ga}_{18-x}$ ($x=0, 4, 7, 9, 13$) γ 相的微观结构及合金的热力学性能。随着 Mn 含量的增加, γ 相开始出现, 晶粒内存在“微米片层包含纳米片层”微观结构。微米片层由两变体组成, 变体包含一对呈 {011} 孪晶关系的纳米片层, 该片层是面心四方结构。随着 Mn 含量的增加, 压缩应力从 914 MPa 增加到 2175 MPa, 压缩应变从 14% 增加到 26%, 但其形状记忆效应逐渐降低, 马氏体相变温度从 352 °C 提高至 585 °C。富 Mn Ni-Mn-Ga 合金层片 γ 相的引入对合金韧性增强虽不如富 Ni 合金, 但合金马氏体相变温度更高。

关键词: Ni-Mn-Ga; γ 相; 亚结构; 纳米孪晶; 韧性增强; 马氏体相变温度

中图分类号: TG146; TB381

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2025)03-0765-09

1 引 言

形状记忆合金(SMA)作为一种智能感知材料,在航空航天、生物医学等领域被广泛应用^[1-3]。而 Ni-Mn-Ga 由于其较大的磁场感应应变和高的响应频率在过去十年里备受关注^[4-7]。一般而言,航空航天等领域需要形状记忆效应(SME)在高温下(>200 °C)进行^[8]。为了提高 Ni_2MnGa 马氏体相变温度,用 Ni 或 Mn 取代 Ga 是最有效的方式之一。许多学者研究了 $\text{Ni}_{50+x}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25-x}$ ($x>0$) 合金马氏体温度与 Ni 含量的关系^[9-12]。结果表明,随着 Ni 含量的上升,合金中组织为单一的马氏体相,相变温度呈近线性上升趋势;当 Ni 继续增加至 57at%,会出现面心立方结构(fcc) γ 相,且马氏体相变温度保持在 450 °C 左右^[9,11-12]。Ma 等^[13]发现由于 γ 相的塑性变形能够显著提高富 Ni 的 Ni-Mn-Ga 合金韧性。而对于富 Mn 的 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Ga}_{25-x}$ 合金而言, γ 的韧性增强不如富 Ni 合金明显,因此很少有人关注该系列的力学性能。Xu 等^[14]发现随着 Mn 含量的上升,马氏体温度可高达 600 °C。如此优异的热学性能使得富 Mn 的 Ni-Mn-Ga 合金系列具有进一步研究的价值。

传统观念认为, γ 是富 Ni 贫 Ga 相,为 fcc 结构,晶粒内部没有亚结构^[9,13]。在铸态 Ni-Mn-Ga 合金中 γ 晶粒偶尔也能找到亚结构。Hou 等^[15]发现了 γ 相中存在大量微米片层。Fan 等^[16]发现了 γ 相的微米层片内包纳纳米层片,这种微/纳米片层的分布与自适应非调制(NM)马氏体的

分布非常相似,且层片的晶体结构为面心四方结构(fct)。这种层片状 γ 对合金的力、热性能的影响鲜有报道。Pérez-Checa 等^[17]评估了铸态 Ni-Mn-Ga 合金中层片 γ 的热稳定性,经过 300 次加热-冷却循环,层片状结构仍存在。这意味着它们具有良好的热稳定性。本研究制备了富 Mn Ni-Mn-Ga 合金,在铸态下 γ 相具有高密度层片状结构,微米片层内的纳米片层成孪晶关系,退火后,亚结构得到保留;层片状 γ 相对合金韧性有所增强,且该系列合金马氏体相变温度高于富 Ni 合金,在航空航天及生物医学等领域具有广阔的应用前景。

2 实 验

使用高纯度的 Ni (99.9%)、Mn (99.7%) 和 Ga (99.99%) 为原料,采用氩气保护,在中频感应真空炉(SZRL-1900)中制备 $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{28+x}\text{Ga}_{18-x}$ ($x=0, 4, 7, 9, 13$) 和 $\text{Ni}_{59}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{16}$ 合金,在熔炼时保温 30 min 以确保成分均匀。为了方便,将富 Mn 合金记为 Mn28、Mn32、Mn35、Mn37、Mn41、Ni59,表 1 为 EDS 所测得合金样品的成分和 γ 相的体积分数。为了获得退火试样,将每个铸锭样品切成 2 块,其中一块在氩气气氛下在 900 °C 下退火 24 h,然后水淬至室温。

扫描样品的制作是用甲醇硝酸溶液(7:3)电解抛光,然后用 HCl (20 mL)、 CuSO_4 (5 g) 和 H_2O (20 mL) 溶液腐蚀样品。然后使用 XJP-9A 型光学显微镜和 Nova Nano SEM450

收稿日期: 2024-03-05

基金项目: 国家自然科学基金(52001156)

作者简介: 周岳匆,男,1999年生,硕士,南昌航空大学材料科学与工程学院,江西 南昌 330063, E-mail: 18322987470@163.com

表 1 Ni-Mn-Ga 合金中马氏体和 γ 相的电子浓度及体积分数
Table 1 Electron concentration and volume fraction of martensite and γ phase in Ni-Mn-Ga alloys

Composition/at%	Alloy	e/a	Martensite/at%	e/a_{NM}	γ phase/at%	e/a_γ	$V_\gamma/\%$
Ni ₅₄ Mn ₂₈ Ga ₁₈	Mn28-cast	7.90	Ni ₅₃ Mn _{28.1} Ga _{18.9}	7.83	-	-	0
Ni ₅₄ Mn ₃₂ Ga ₁₄	Mn32-cast	8.06	Ni _{52.4} Mn ₃₄ Ga _{13.6}	8.03	Ni _{56.6} Mn _{35.9} Ga _{7.5}	8.40	0.72
Ni ₅₄ Mn ₃₅ Ga ₁₁	Mn35-cast	8.18	Ni _{50.9} Mn _{38.3} Ga _{10.8}	8.1	Ni _{54.6} Mn _{38.6} Ga _{6.8}	8.37	8.5
Ni ₅₄ Mn ₃₇ Ga ₈	Mn37-cast	8.30	Ni _{50.2} Mn _{40.7} Ga _{9.1}	8.14	Ni _{55.9} Mn _{37.8} Ga _{6.3}	8.43	20.2
Ni ₅₄ Mn ₄₁ Ga ₅	Mn41-cast	8.42	Ni _{50.8} Mn _{42.4} Ga _{6.8}	8.25	Ni _{56.3} Mn ₃₉ Ga _{4.7}	8.51	62.3
Ni ₅₉ Mn ₂₅ Ga ₁₆	Ni59-cast	8.13	Ni _{56.9} Mn _{26.0} Ga _{17.1}	8.02	Ni _{63.9} Mn _{24.5} Ga _{11.6}	8.45	25.2
Ni ₅₄ Mn ₂₈ Ga ₁₈	Mn28-annealed	7.90	Ni _{53.6} Mn _{27.6} Ga _{18.8}	7.86	-	-	0
Ni ₅₄ Mn ₃₂ Ga ₁₄	Mn32-annealed	8.06	Ni _{52.5} Mn _{33.8} Ga _{13.7}	8.02	Ni _{63.0} Mn _{26.3} Ga _{10.7}	8.45	0.1
Ni ₅₄ Mn ₃₅ Ga ₁₁	Mn35-annealed	8.18	Ni _{51.9} Mn _{36.5} Ga _{11.6}	8.09	Ni _{58.7} Mn _{34.8} Ga _{6.5}	8.50	2.1
Ni ₅₄ Mn ₃₇ Ga ₈	Mn37-annealed	8.30	Ni _{51.2} Mn _{40.0} Ga _{8.8}	8.18	Ni _{57.7} Mn _{37.7} Ga _{4.6}	8.55	7.3
Ni ₅₄ Mn ₄₁ Ga ₅	Mn41-annealed	8.42	Ni _{51.5} Mn _{42.4} Ga _{6.1}	8.3	Ni _{55.4} Mn _{40.7} Ga _{3.9}	8.51	22.4
Ni ₅₉ Mn ₂₅ Ga ₁₆	Ni59-annealed	8.13	Ni _{57.1} Mn _{25.4} Ga _{17.5}	8.01	Ni _{63.2} Mn _{25.2} Ga _{11.6}	8.43	24

型扫描电子显微镜(SEM)观察微观组织。化学成分通过附在 SEM 上的能量色散 X 射线光谱仪(EDS)进行测量。使用透射电子显微镜(TEM, FEI Talos F200X)对微观结构进一步表征。TEM 样品是通过切片、机械研磨和冲孔成约厚 100 μm 、直径为 3 mm 圆片来制备。圆片的中心部分通过机械凹陷和抛光进一步减少到约 10 μm 。试样的最终穿孔是通过精密氩离子铣削进行的。通过差示扫描量热计(DSC, Netzsch 400 F3)在 20 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 的加热/冷却速率下测量马氏体相变温度。用 HVS-1000Z 型数显显微维氏硬度计测量了马氏体和 γ 相的硬度值, 试验压力为 50 g, 保压时间 15 s。使用电火花线切割将样品切成 $\Phi 4\text{ mm}\times 6\text{ mm}$ 的圆柱压缩样品, 压缩应力-应变曲线由 WDW-E100D 型万能试验机以 $1.67\times 10^{-4}\text{ s}^{-1}$ 的速率绘制。将预压好的压缩样品放在高于逆马氏体相变结束温度 50 $^\circ\text{C}$ 保温 10 min 取出测量, 然后通过公式计算其 SME。其参数预应变(ε_{pre})、永久应变(ε_{r})、残余应变(ε_{p})、形状记忆应变和(ε_{SME})回复率(R)分别如公式(1)~(4):

$$\varepsilon_{\text{pre}}=\Delta l/l_0\times 100\% \tag{1}$$

$$\varepsilon_{\text{r}}=(l_0-l_1)/l_0\times 100\% \tag{2}$$

$$\varepsilon_{\text{p}}=(l_0-l_2)/l_0\times 100\% \tag{3}$$

$$\varepsilon_{\text{SME}}=(l_2-l_1)/l_0\times 100\% \tag{4}$$

$$R=\varepsilon_{\text{SME}}/(\varepsilon_{\text{SME}}+\varepsilon_{\text{p}})\times 100\% \tag{5}$$

其中, l_0 、 l_1 、 l_2 分别是样品的初始长度、卸载后的长度和加热后的长度。

3 结果与分析

3.1 微观组织及相组成

图 1 为 Ni-Mn-Ga 合金铸态和退火态的微观组织。

Ni₅₄Mn_{28+x}Ga_{18-x} 合金中随着 Mn 含量的上升, 第二相 γ 开始出现, 并逐步从颗粒状转变成树枝状。图 1a、1b 是铸态与退火态 Mn28 合金形貌, 该合金只含有 NM 马氏体; 图 1c 中铸态 Mn37 合金内存在 γ 相, 该晶粒内有大量微米级层片, 根据层片状的不同取向(白线标出), 可将其分为 6 组, G1~G6, 退火后片层依旧保持, 如图 1d; 图 1e 中铸态 Ni59(Ni₅₉Mn₂₅Ga₁₆) 合金的 γ 相也含有片层, 但退火后这种亚结构消失, 如图 1f。相对富 Ni 合金, 富 Mn 合金 γ 相的片层结构更加稳定。通过图 1 中的 SEM 照片可以进一步测量 NM 马氏体和 γ 相的电子浓度 e/a ($e/a=10\text{Ni}+7\text{Mn}+3\text{Ga}$, at% 数字表示的价电子数, Ni、Mn、Ga 元素的外层价电子排布为 $3\text{d}^84\text{s}^2$ 、 $3\text{d}^54\text{s}^2$ 和 $4\text{s}^24\text{p}^{11[18-19]}$) 和第二相体积分数 V_γ 。

图 2a 是 NM 马氏体和 γ 相 e/a , γ 相的 e/a 维持在 8.4 左右, 明显高于马氏体。这是由于 γ 是富 Ni 贫 Ga 相。富 Mn 合金中, 退火会使得 γ 相 Ni 含量上升(表 1) 导致 e/a_γ 明显上升, 而马氏体 e/a_{NM} 变化不大。这意味着 Ni 的聚集主要来自 γ 本身, 因此会造成 γ 晶粒内存在部分贫 Ni 区域, 最终它们转变成马氏体。这一推测在图 2b 中得到证实。Mn41 合金中退火后 γ 体积分数急剧下降, 约 40% (体积分数) 的 γ 转变成马氏体。这一奇特现象在 Ni59 中并没有出现, 退火后 γ 的成分、体积分数变化不大。

富 Mn 合金中, 层片 γ 可以大规模向 NM 马氏体转变, 意味着二者在晶体学上存在一定的相似性。高倍下观察 γ 也可以发现更加精细的结构。图 3a、3b 为铸态 Mn37 γ 相 1 个组的片层形貌, 组内存在 2 个微米片层, ML1 和 ML2, 每个片层内包含 2 个不同的变体, 如 ML1 内有变体 A+D, 而任意变体内由 1 对纳米片层组成, 如 A

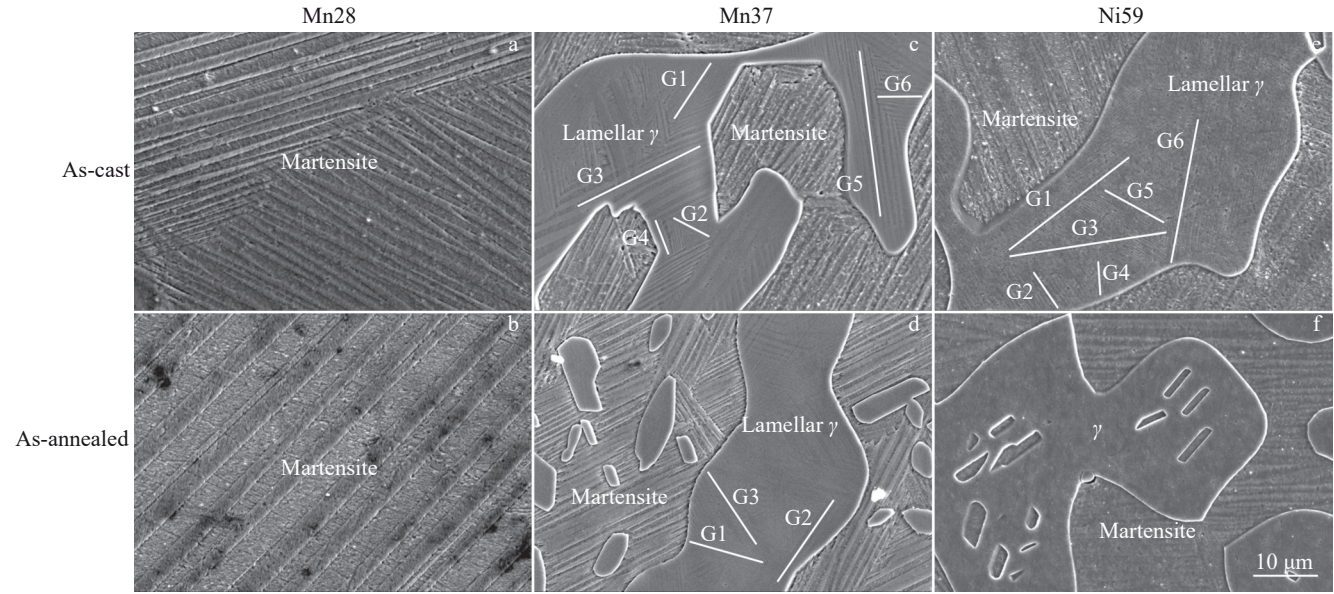


图1 Ni-Mn-Ga合金铸态和退火态形貌
Fig.1 Morphologies of as-cast and as-annealed Ni-Mn-Ga alloys

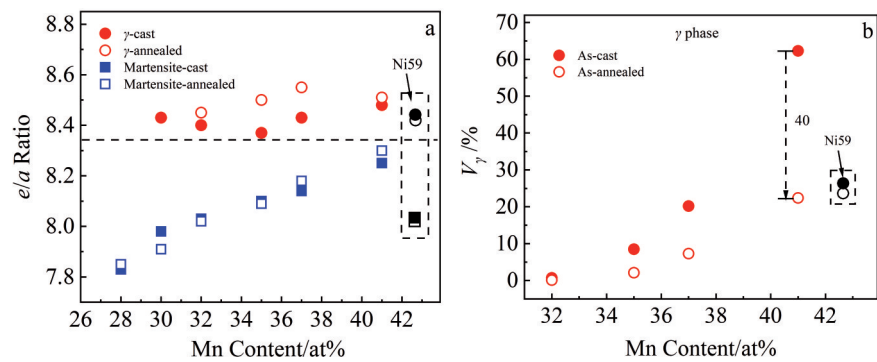


图2 退火前后Ni-Mn-Ga合金中NM和γ的电子浓度 e/a 及第二相γ的体积分数
Fig.2 e/a ratio of NM and γ (a) and volume fraction of γ phase (b) in Ni-Mn-Ga alloys before and after annealing

内有NL1+NL2。这种微米片层包含纳米片层结构和NM马氏体的极其类似^[20]。由此可以推测层片 γ 的晶体结构应该和立方的无序相有所不同,随着温度降低无序相转变成层片 γ ,由于二者对称性差异,发生马氏体相变,出现大量层片。图3c、3d的SAED花样证明它是1种面心四方结构(fct),晶胞参数 $a=0.36\text{ nm}$, $c=0.34\text{ nm}$ 。而无序相以及有序相二者都为面心立方结构(fcc),且内部没亚结构^[9,21-22]。一般而言,马氏体内亚结构只有层错和孪晶2种^[23]。 γ 变体内片层的取向关系需要进一步确认。如图4所示,在 $\langle 100 \rangle$ 轴下观察变体内两片层NL1和NL2界面处于竖立状态(edge-on condition),指数为 (022) 。二者的取向关系为: $(022)_{\text{NL1}} // (022)_{\text{NL2}}$ 。

根据孪晶理论的定义^[24-25],两片层是孪晶关系,孪生要素为孪生面 $K_1=(011)$,孪生方向 $\eta_1=[01\bar{1}]$,共轭孪生面 $K_2=(01\bar{1})$,共轭孪生方向 $\eta_2=[011]$,切变量 $s=0.169$ 。这种

$\{011\}$ 型孪晶也存在于Mn-Cu记忆合金中^[26]。需要指出的是NM马氏体孪晶是 $\{112\}$ 型^[27],如果表达在fcc坐标系下孪晶面是 $\{111\}$ 。 γ 和NM马氏体内部纳米孪晶并不是同一类。富Mn合金与富Ni合金相比较, γ 相在晶体结构、微观结构、化学成分、体积分数方面存在很大不同,其力、热性能会展现出独有的特征。

3.2 静态压缩和形状记忆特性

图5是 $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{28+x}\text{Ga}_{18-x}$ ($x=0, 4, 7, 9, 13$)和Ni59铸态和退火态的显微硬度。富Mn合金中, γ 相的硬度高于NM马氏体;同样的现象也可以在铸态Ni59中看到,退火后,Ni59合金NM马氏体显微硬度高于 γ 。富Mn合金 γ 晶粒内存在片层,由于片层界面阻碍位错运动,使其变形困难,具有高硬度,退火后,只有Ni59 γ 晶粒片层消失(图1),位错运动变得容易,晶粒容易变形,硬度急剧下降。图6是富Mn和富Ni合金的压缩应力-应变曲线。如

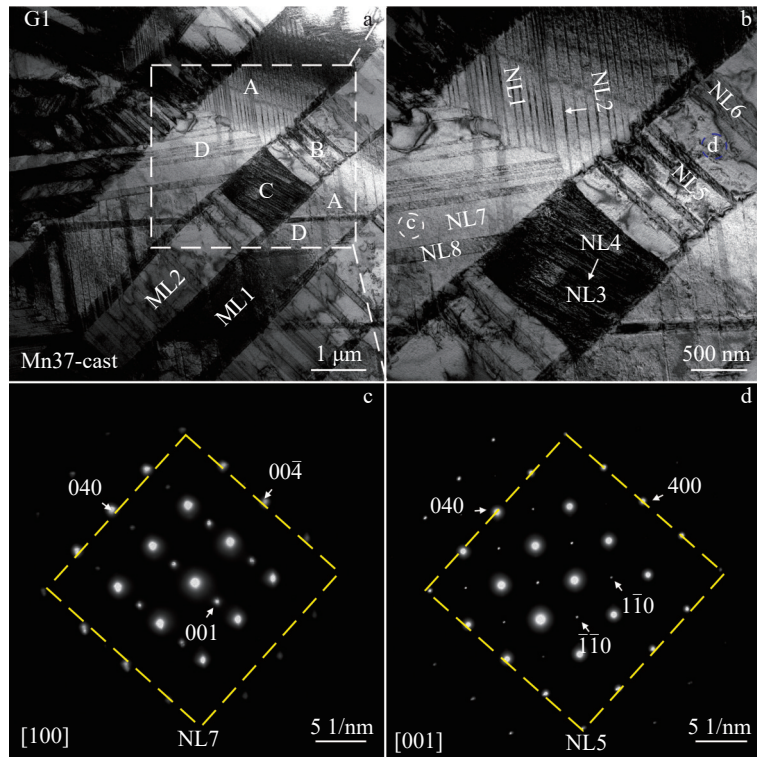


图3 铸态 Mn37 合金中 γ 相的 BF 照片和相应的 SAED 花样

Fig.3 BF images (a-b) and corresponding SAED patterns (c-d) of γ phase of as-cast Mn37 alloy

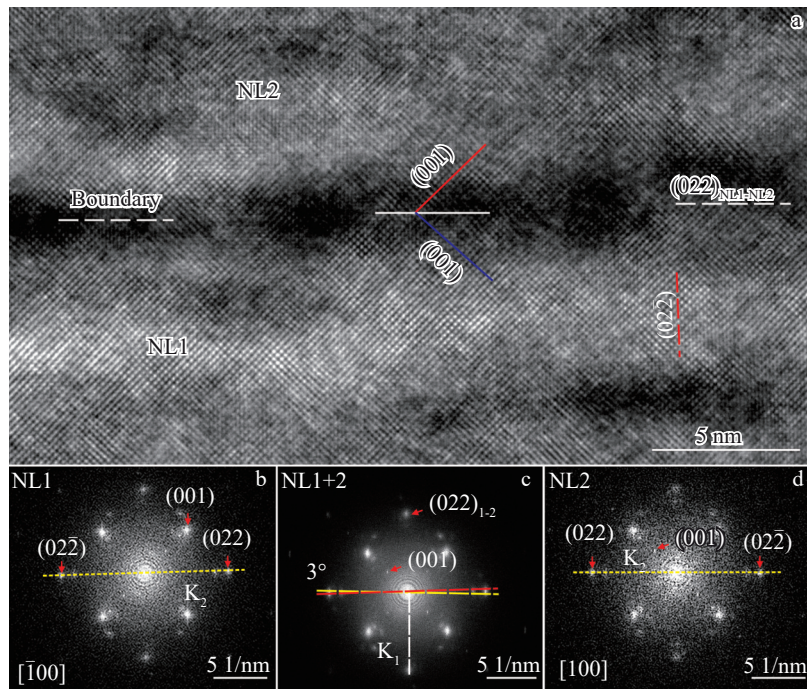


图4 铸态 Mn37 合金 γ 相的高分辨 TEM 照片和 FFT 图

Fig.4 High-resolution TEM image (a) and FFT images (b-d) of γ phase of as-cast Mn37 alloy: (b) NL1, (c) LN1+2, and (d) NL2

图 6a、6b 所示,随着 Mn 含量从 28at% 增加到 41at%,铸态下,压缩应力从 914 MPa 增加到 2175 MPa,压缩应变从 14% 增加到 26%,退火态下,压缩应力从 799 MPa 增加到 1923 MPa,压缩应变从 13.8% 增加到 20.6%。富 Mn 合金

中,层片状 γ 可适当增加样品的强度和塑性,退火后, γ 的体积分数有所减少(图 2),这导致其韧性强化作用减弱。另外,层片 γ 对合金韧性提高作用一般低于无亚结构的 γ 。比如退火后 Ni59 的压缩应力从 2486 MPa 提高到

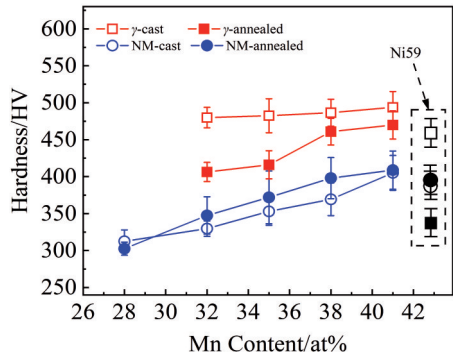


图5 Ni-Mn-Ga合金铸态和退火态显微硬度
Fig.5 Microhardness of as-cast and as-annealed Ni-Mn-Ga alloys

2919 MPa,应变从46%提高到52%。一般认为,Ni-Mn-Ga第二相对合金韧性的提高,主要来自于无亚结构的 γ 晶粒本身容易塑性变形,且可以阻碍微裂纹的传播^[13,28]。富Mn合金中, γ 晶粒内存在纳米片层,和NM马氏体非常类似。NM马氏体塑性变形困难,裂纹一般在其内部传播。因此,片层 γ 对合金韧性提高的内在机制有待深入研究。图7为退火后Ni-Mn-Ga合金断口形貌。Mn28中断口形貌主要为光滑的“冰糖状”,Mn37开始出现大量的解理台阶以及撕裂韧,Mn41可以看到大量的解理台阶和少量的韧窝,而Ni59韧窝数量明显多于富Mn合金。这也意味着层片 γ 可以在一定幅度上增加合金的塑性。

图8为富Mn Ni-Mn-Ga的形状记忆性能。图8a~8d

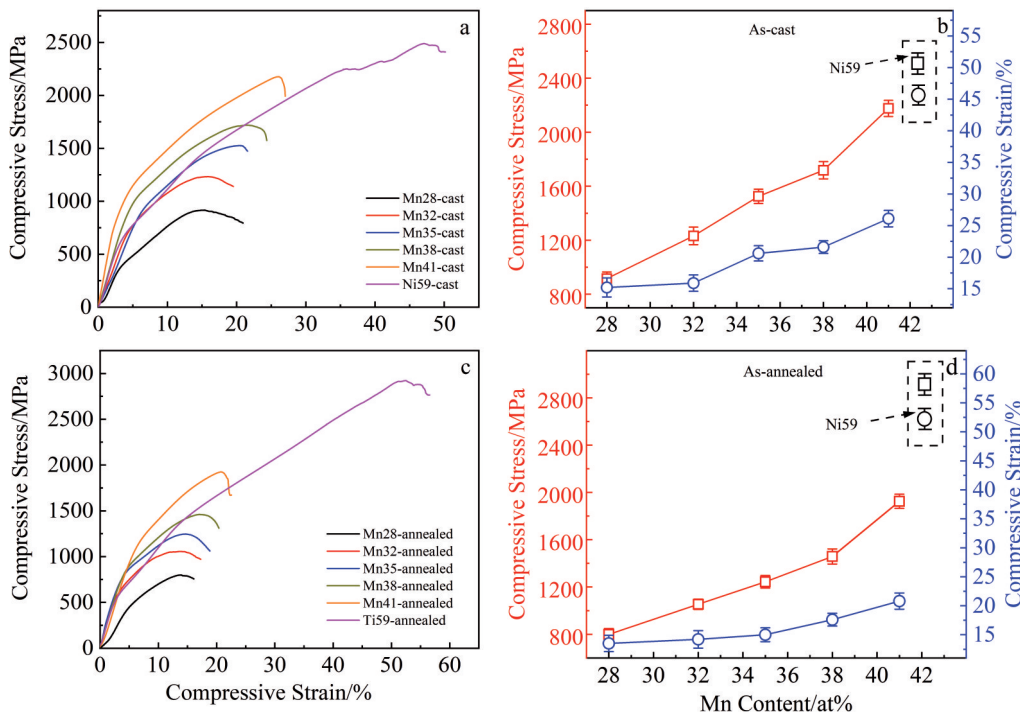


图6 Ni-Mn-Ga合金压缩应力-应变曲线
Fig.6 Compressive stress-strain curves of as-cast(a-b) and as-annealed (c-d) Ni-Mn-Ga alloys

中实线为Mn28和Mn37合金压缩到6%预应变的应力-应变曲线,虚线表示样品在卸载后加热至逆马氏体相变结束温度 A_f 以上50℃保温10 min的恢复形变量。表2列举了 $Ni_{54}Mn_{28+x}Ga_{18-x}$ 合金的残余应变(ϵ_p)、永久应变(ϵ_r)、形状记忆效应(ϵ_{SME})和回复率(R)。随着Mn含量从28at%增加到41at%时,铸态合金的形状记忆效应由4.17%降低到1.00%(图8e),回复率从78.12%降低到了22.58%(图8f);退火后合金的性能变化趋势同铸态样品基本一致。另外,图8中富Mn合金形状记忆效应和富Ni合金的大体相当^[11,14]。

3.3 相变特性

图9a、9b是铸态和退火态Mn37合金DSC曲线。加热时出现的吸热峰对应逆马氏体相变:马氏体→奥氏体,

反之冷却时的放热峰为马氏体相变:奥氏体→马氏体相变;逆马氏体相变开始转变温度、峰值温度和结束温度分别命名为 A_s 、 A_p 和 A_f ;马氏体相变开始转变温度、峰值温度和结束温度为 M_s 、 M_p 和 M_f ;相变滞后温度 ΔH 为 $A_f - M_s$ ^[12,29]。退火后Mn37合金的吸热放热峰较为突出,这是由于退火后合金中缺陷减少,成分趋于稳定。表3是 $Ni_{54}Mn_{28+x}Ga_{18-x}$ ($x=0,4,7,9,13$)和Ni59马氏体相变温度。随着Mn含量由28at%提高至41at%,铸态合金的 A_p 逐渐从343℃升高到565℃,退火合金的 A_p 逐渐从398℃升高到637℃。退火后 M_p 也可以观察到类似上升的趋势,马氏体相变温度从352℃提高到585℃,退火后马氏体相变温度有所提高。富Ni合金相变温度一般低于500℃,比如图9中的Ni59,远低于富Mn合金。造成这一现象的主要原因在于富

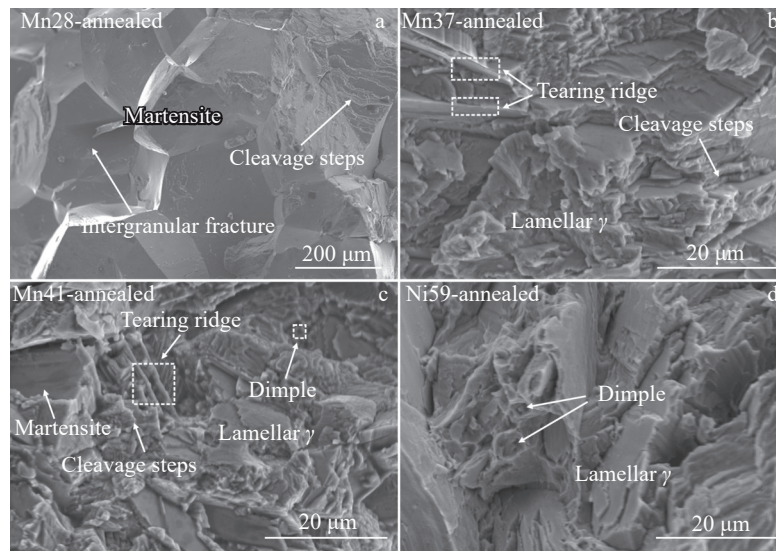


图7 Ni-Mn-Ga退火态合金的断口形貌

Fig.7 Fracture morphologies of annealed Ni-Mn-Ga alloys: (a) Mn28, (b) Mn37, (c) Mn41, and (d) Ni59

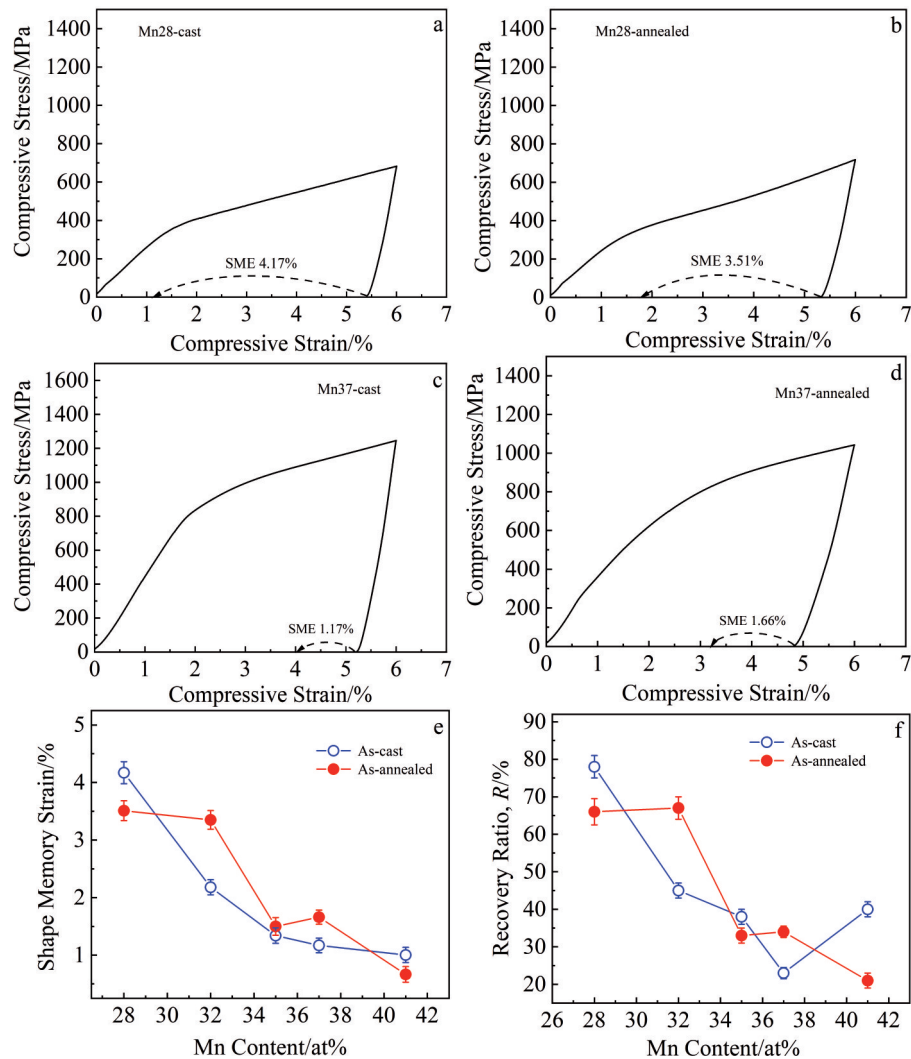


图8 铸态和退火态 Ni-Mn-Ga 合金的形状记忆性能

Fig.8 Shape memory properties of as-cast (a, c) and as-annealed (b, d) Mn28 (a–b) and Mn37 (c–d) Ni-Mn-Ga alloys with the pre-strain of 6%; shape memory strain vs Mn content (e) and recovery ratio vs Mn content (f)

表2 Ni-Mn-Ga合金预压6%的形状记忆性能
Table 2 Shape memory properties of Ni-Mn-Ga alloy with 6% pre-compression

Alloy	$\varepsilon_t/\%$	$\varepsilon_p/\%$	$\varepsilon_{SME}/\%$	$R/\%$
Mn28-cast	5.33	1.17	4.17	78.12
Mn32-cast	4.87	2.68	2.19	44.83
Mn35-cast	3.53	2.18	1.34	38.10
Mn37-cast	5.18	4.01	1.17	22.58
Mn41-cast	2.51	1.51	1.00	40.00
Ni59-cast	4.66	3.83	0.83	17.86
Mn28-annealed	5.34	1.84	3.51	65.62
Mn32-annealed	5.03	1.68	3.35	66.67
Mn35-annealed	4.49	3.00	1.50	33.33
Mn37-annealed	4.81	3.15	1.66	34.48
Mn41-annealed	3.16	2.5	0.67	21.05
Ni59-annealed	4.54	4.03	0.51	11.11

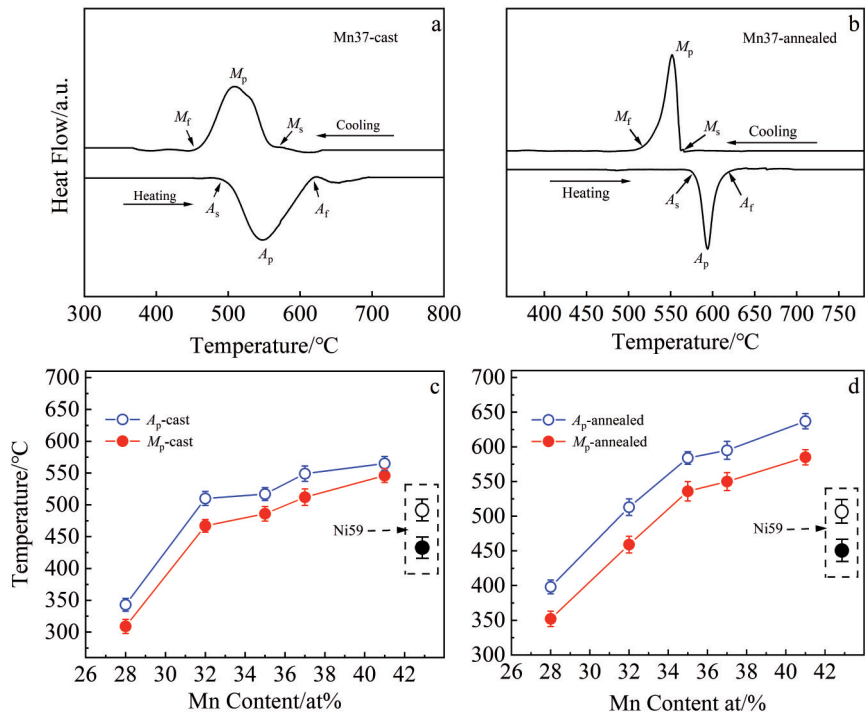


图9 铸态和退火态Mn37合金的DSC曲线及铸态和退火态下Ni-Mn-Ga合金和Ni59合金相变温度随Mn含量的变化关系
Fig.9 DSC curves of as-cast (a) and as-annealed (b) Mn37 alloy and variations of martensitic transformation temperature vs Mn content of as-cast (c) and as-annealed (d) Ni-Mn-Ga-alloys and Ni59 alloy

Mn合金的马氏体电子浓度 e/a_{NM} 更高(表1)。

图10为马氏体 e/a_{NM} 和相变温度的关系图。在铸态(图10a)时,当 e/a 高于7.9时,合金具有双相(NM马氏体+ γ)。随着 e/a 的上升, A_p 不断增加,但NM马氏体和双相区的增加率 K 不同。从图10中能明显看出单相的斜率 K 值要大于双相的斜率 K 值,这表明,尽管 A_p 总是随着 e/a_{NM} 的增加而增加,但由于 γ 相的出现, e/a_{NM} 对 A_p 的影

响减弱了。退火后(图10b),分离单相和双相的 e/a_{NM} 移动到8.1, A_p 略有攀升,并且还观察到 e/a_{NM} 在双相中的微弱影响。因此, e/a 的增加会提高马氏体相变温度,而 γ 的出现对马氏体相变温度起到一个抑制作用。这与Yang^[10]和Fan^[30]等人得出的结果类似。

富Mn Ni-Mn-Ga合金相对于Ni合金而言展现出不同的微观结构和力学、热学性能特点。富Mn合金 γ 晶粒

表3 Ni-Mn-Ga 合金的马氏体相变温度

Table 3 Martensitic transformation temperatures of Ni-Mn-Ga alloys

Alloy	$A_s/^{\circ}\text{C}$	$A_p/^{\circ}\text{C}$	$A_f/^{\circ}\text{C}$	$M_s/^{\circ}\text{C}$	$M_p/^{\circ}\text{C}$	$M_f/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H/^{\circ}\text{C}$
Mn28-cast	285	343	434	409	309	262	25
Mn32-cast	488	510	532	478	467	437	54
Mn35-cast	464	517	564	512	486	444	52
Mn37-cast	497	549	621	561	512	461	60
Mn41-cast	524	565	665	596	546	490	69
Ni59-cast	467	490	504	439	430	401	65
Mn28-annealed	378	398	415	365	352	336	50
Mn32-annealed	487	513	537	474	459	424	63
Mn35-annealed	558	584	606	541	536	504	65
Mn37-annealed	572	595	619	562	550	523	57
Mn41-annealed	606	637	673	595	585	526	78
Ni59-annealed	484	509	523	457	450	438	66

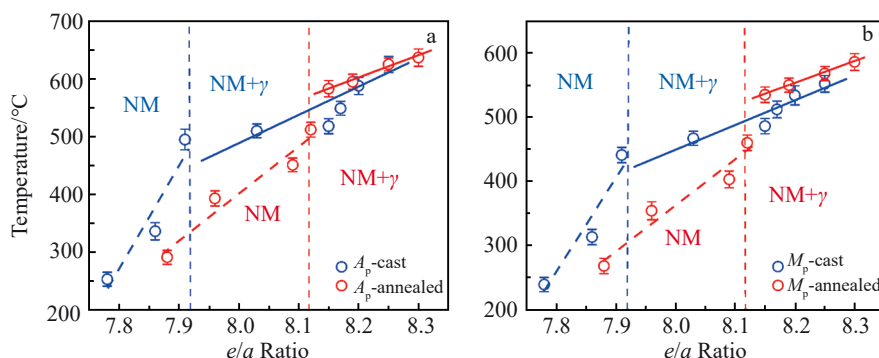


图10 富Mn Ni-Mn-Ga 合金马氏体相变温度和电子浓度的关系

Fig.10 Relationships between martensitic transformation temperature and electron concentration of Mn-rich Ni-Mn-Ga alloys: (a) A_p and (b) M_p

存在稳定的纳米孪晶; γ 相会提高合金的韧性, 但片层结构的提升效果会低于无亚结构的 γ 晶粒; 富Mn合金的马氏体相变温度远高于前者, 且Mn41具有较高的马氏体相变温度, 同时兼具较好的力学性能和记忆性能。在实际设计高温Ni-Mn-Ga形状记忆合金中, 富Mn合金的优势在于: 通过热处理重新调控马氏体的相对含量, 得到较好的形状记忆性能; 在保持一定韧性的同时, 得到更高的相变温度。

4 结论

1) $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{28+x}\text{Ga}_{18-x}$ 合金在 $x \geq 4$ 时会 γ 晶粒内出现“微米片层包含纳米片层”结构, 单个纳米片层是面心四方结构; 一对片层呈 $\{011\}$ 孪晶关系, 它们组成1个变体, 2个变体组成1个微米片层; 晶粒内有6组, 每组4个变体。退火后, 片层结构保持, 但Mn含量较高(如41at%)时, γ 体积分分数大幅降低。

2) 层片 γ 相硬度大于NM马氏体, 不含层片 γ 硬度小于NM马氏体。富Mn合金中, 随着Mn含量由28at%增加至41at%, 层片 γ 相大量出现, 压缩应力从914 MPa增

加到2175 MPa, 压缩应变从14%增加到26%, 形状记忆效应呈下降趋势, 依旧保持在1%。层片 γ 对富Mn合金塑性和强度的提高要低于含有无亚结构 γ 的富Ni合金。

3) 富Mn合金随着Mn含量的增加马氏体相变温度会有所提高, 可达到585 $^{\circ}\text{C}$, 一般高于富Ni合金。 e/a 的增加会提高马氏体相变温度, 而 γ 的出现对马氏体相变温度起到一个抑制作用。且当Mn含量为41at%时, 合金不仅具有较高的马氏体相变温度, 同时兼具较好的力学性能和记忆性能。

参考文献 References

- [1] Ma J, Karaman I. *Science*[J], 2010, 327(5972): 1468
- [2] Bian Jiang(边疆), Zhao Zengqi(赵增祺), Jiang Liping(江丽萍) et al. *Metal Functional Materials*(金属功能材料)[J], 2009, 16(4): 38
- [3] Fan Jianliu(范建柳), Ouyang Sheng(欧阳晟), Ai Yunlong(艾云龙) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(11): 4185
- [4] Wang Yiqing(王伊卿), Zhang Teng(张腾), Guo Shanguang(郭善光) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(11): 4185

- 工程[J], 2017, 46(1): 117
- [5] Pons J, Chernenko V A., Santamarta R. *Acta Materialia*[J], 2000, 48: 3027
- [6] Pons J, Cesari E, Seguí C *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2008, 481–482: 57
- [7] Huo Yanqiu(霍颜秋), Long Xiuhui(龙秀慧), Xie Hua(谢华) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(7): 1279
- [8] Mohd Jani J, Leary M, Subic A *et al. Materials & Design*[J], 2014, 56: 1078
- [9] Ma Y Q, Jiang C B, Li Y *et al. Acta Materialia*[J], 2007, 55(5): 1533
- [10] Yang S Y, Liu Y, Wang C P *et al. Acta Materialia*[J], 2012, 60(10): 4255
- [11] Zhang X, Sui J H, Zheng X H *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2013, 557: 60
- [12] Xin Y, Li Y. *Materials Science and Engineering A*[J], 2016, 649: 254
- [13] Ma Y Q, Yang S Y, Liu Y *et al. Acta Materialia*[J], 2009, 57(11): 3232
- [14] Xu X, Nagasako M, Ito W *et al. Acta Materialia*[J], 2013, 61(18): 6712
- [15] Hou L, Dai Y C, Fautrelle Y *et al. Acta Materialia*[J], 2020, 199: 383
- [16] Fan J L, Zhao G M, Ouyang S *et al. Materials & Design*[J], 2022, 219: 110780
- [17] Pérez-Checa A, Feuchtwanger J, Barandiaran J M *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 741: 148
- [18] Jin X, Marioni M, Bono D *et al. Journal of Applied Physics*[J], 2002, 91(10): 8222
- [19] Chernenko V A. *Scripta Materialia*[J], 1999, 40(5): 523
- [20] Ouyang S, Yang Y Q, Han M *et al. ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2016, 8(26): 16985
- [21] Xin Y, Li Y, Chai L *et al. Scripta Materialia*[J], 2007, 57(7): 599
- [22] Dai Y C, Czaja P, Chulist R *et al. Materials Today Communications*[J], 2020, 24: 101165
- [23] Cong D Y, Zhang Y D, Wang Y D *et al. Acta Materialia*[J], 2007, 55: 4731
- [24] Christian J W, Mahajan S. *Progress in Materials Science*[J], 1995, 39: 1
- [25] Zhu Y T, Liao X Z, Wu X L. *Progress in Materials Science*[J], 2012, 57: 1
- [26] Zheng S W, Li C Y, Guo L P *et al. Materials Characterization*[J], 2023, 197: 112679
- [27] Ouyang S, Yang Y Q, Han M *et al. Acta Materialia*[J], 2015, 84: 484
- [28] Zhang C Y, Porcarb L, Miragliab S *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2022, 905: 164139
- [29] Zhang X L, Li Z B, Yang B *et al. Acta Materialia*[J] 2023, 243: 118507
- [30] Fan J L, Zhou Y C, Ouyang S *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2023, 864: 144594

Microstructure, Thermal and Mechanical Properties of γ Phase in Mn-rich NiMnGa Alloy

Zhou Yuecong, Ouyang Sheng, Deng Cuizhen, Long Jian

(School of Materials Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

Abstract: Brittleness of traditional Ni-Mn-Ga alloy is a major obstacle for its practical applications, as actuators and sensors. The Ni-rich Ni-Mn-Ga alloy can significantly improve the ductility. However, the shape memory strain is significantly reduced. Higher martensitic transformation temperature, good thermal stability and moderate shape memory property are shown in Mn-rich Ni-Mn-Ga. In the present work, microstructural feature, mechanical properties and thermal property of $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{28+x}\text{Ga}_{18-x}$ ($x=0, 4, 7, 9, 13$) were investigated. As the Mn content increases, the γ phase appears, with is a face centered tetragonal (fct) structure, and a γ grain contains a hierarchical “nano-lamellae forming within micro-lamellae” microstructure. A micro-lamella consists of two variants, each variant has a pair of nano-lamellae, and they are {011} twin related. Owing to the introduction of lamellar γ , the ductility is improved. With the increase in Mn content, the compressive stress increases from 914 MPa to 2175 MPa, and the compressive strain increases from 14% to 26%. The martensitic transformation temperature of such series of alloys increases from 352 °C to 585 °C. For Mn-rich Ni-Mn-Ga alloy, the ductility improvement is inferior to that of Ni-rich alloy, but the martensitic transformation temperature is higher.

Key words: Ni-Mn-Ga; γ phase; substructure; nanotwins; ductility improvement; martensitic; transformation temperature

Corresponding author: Ouyang Sheng, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Nanchang 330063, P. R. China, E-mail: lqfoys@163.com