

文章编号: 1001-4888(2019)05-0748-11

## Ni 含量对 Ni-Mn-Ga 高温形状记忆合金相转变及力学性能影响<sup>\*</sup>

郝雨筱, 童伟, 徐钧, 彭良明

(中国科学技术大学, 近代力学系, 中科院材料力学行为和设计重点实验室, 安徽合肥 230027)

**摘要:** 研究了  $\text{Ni}_{54+x}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{21-x}$  ( $x=0\sim4$ ) 高温形状记忆合金体系中, Ni 元素含量对微观结构、马氏体相变特性及准静态压缩强度、塑性与不同预应变条件下记忆特性的影响。研究发现, 当 Ni 含量较低时, 合金由单相正方马氏体相组成, 高 Ni 含量合金则呈现由马氏体和面心立方  $\gamma$  相组成的双相组织, 每个马氏体集群由四个不同取向的变体组成, 变体间存在 I 型或 II 型孪生关系。由于马氏体电子浓度和尺寸因素的影响, 马氏体相变特征温度随 Ni 含量增加显著提高。通过添加 Ni 替代 Ga 引入  $\gamma$  相可以显著改善合金的压缩强度和塑性, 其中  $\text{Ni}_{56}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{19}$  合金呈现较优异的力学性能。但合金中  $\gamma$  相含量较多时, 形状记忆效应和形状回复率逐渐减弱。因此, 进一步优化合金综合性能时需兼顾强度、塑性和形状记忆性能之间的平衡。

**关键词:** Ni-Mn-Ga 合金; 形状记忆效应; 微观组织; 马氏体相变; 强度与塑性

**中图分类号:** O341; O723

**文献标识码:** A

**DOI:** 10.7520/1001-4888-19-040

### 0 引言

形状记忆合金作为一种新型功能材料, 被广泛应用于航空航天、生物医学和日常生活等领域, 目前商用最广泛的为 Ni-Ti 形状记忆合金。但由于 Ni-Ti 二元合金的马氏体相变开始温度 ( $M_s$ ) 低于  $100^\circ\text{C}$ , 无法在防火系统、航空发动机与电流过载保护器等高温情况下使用。因此, 对高温形状记忆合金的研究已成为形状记忆合金研究热点<sup>[1-4]</sup>。目前, 高温形状记忆合金体系主要包括 Ti-Ta 基高温形状记忆合金、Zr-Cu 基高温形状记忆合金和 Ni-Ti-X ( $X=\text{Hf}, \text{Zr}, \text{Au}, \text{Pt}, \text{Pd}$ ) 系高温形状记忆合金。这些合金虽然各具优势, 但仍然存在较难克服的缺点<sup>[4-8]</sup>。其中, Ti-Ta 基高温形状记忆合金塑性优良且易于铸造, 由于热稳定性较差, 在冷热循环时马氏体相变温度和形状记忆效应 (SME) 衰减严重; Zr-Cu 基合金虽然流动性较好, 价格低廉, 但其形状记忆效应较差, 相变滞后现象明显, 影响其响应特征。Ni-Ti-X ( $X=\text{Hf}, \text{Zr}, \text{Au}, \text{Pt}, \text{Pd}$ ) 系合金相变温度较高并且具有良好的形状记忆效应, 然而, 第三元素昂贵的价格限制了该类合金的潜在应用。因此, 发展新型高温记忆合金成为目前该领域的研究热点之一。

近年来, Heusler 型的  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  合金由于其优异的磁感生应变性能受到国内外学者的广泛关注<sup>[9]</sup>。研究发现, 从单相奥氏体区冷却时, Ni-Mn-Ga 合金发生  $L2_1$  型面心立方奥氏体结构  $\rightarrow$  正方结构的热弹性马氏体相变, 并且相变温度  $M_s$  点较高、热稳定性优异, 多次热循环后相变温度无明显变化。但是, Ni-Mn-Ga 合金在室温条件下塑性较差, 在一定程度上限制了其应用<sup>[10-21]</sup>。目前, 主要通过细化晶粒和合金化的方法改善其塑韧性。Li 等人通过快速凝固方法来细化晶粒, 有效地抑制杂质元素在晶界上的偏聚, 可以让无序相或非晶相在变形中起协调作用, 在一定程度上提高了合金的塑韧性<sup>[10]</sup>。在

<sup>\*</sup> 收稿日期: 2019-03-22; 修回日期: 2019-04-26

通讯作者: 彭良明 (1970—), 男, 博士, 教授。主要研究领域: 先进结构材料的优化设计。Email: penglm@ustc.edu.cn

Ni-Mn-Ga 合金中添加 Co、Gd、Cu 等元素引入第二相的方法也可以较大提高塑性,当少量第二相沿晶界不连续分布时,显著强化了晶界,对位错的运动和裂纹的扩展起到了较强的阻碍作用<sup>[11-21]</sup>。

由此可见,目前的相关研究主要集中在保持合金较优记忆特性的同时提高塑性,而含 Ni、Mn 元素的形状记忆合金体系,对其形状记忆性能的研究较少,且不同 Ni 含量对记忆性能的影响也鲜有报道。本文主要研究 Ni 含量对 Ni-Mn-Ga 系高温形状记忆合金的马氏体相变、微观结构、力学性能和记忆特性的影响。

## 1 实验方法

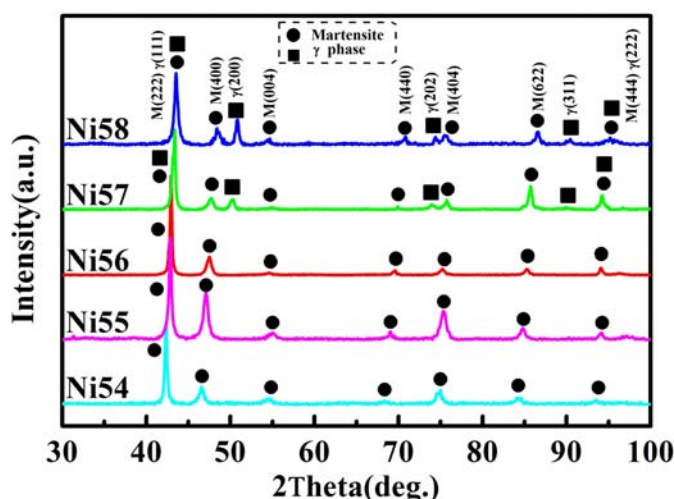
选用纯镍、锰和镓(Ni、Mn、Ga)(纯度分别为 99.9%、99.9%和 99.999%)为原料,在氩气保护下,采用真空电磁感应悬浮工艺熔炼  $\text{Ni}_{54+x}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{21-x}$  合金(分别记做 Ni54、Ni55、Ni56、Ni57、Ni58),并进行至少五次熔炼以确保合金成分的均匀性。将铸锭真空封装在石英管中,800℃均匀化处理 24h 后快速击破石英管将合金淬入水中。利用 AxioImager, Alm 型光学显微镜观察合金的微观组织,采用  $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  水溶液腐蚀金相表面,对合金的物相分析使用 X'pert 型 X 射线衍射分析仪,实验采用 Cu 靶 K 线,测试电压为 40kV, X 射线扫描速度为 4°/min,扫描角度范围为 20°~100°。利用 XL30ESEM 扫描电镜配有的 EDS (Energy-dispersive X-ray spectroscopy, 能谱仪) 进行元素成分分析。合金的马氏体相变特征温度采用 Perkin-Elmer DSC-7 差示扫描热分析仪测量,在热分析曲线上通过切线法确定  $M_s$ 、 $M_f$ 、 $A_s$  和  $A_f$  等相变特征温度,其中  $M_s$  和  $M_f$  分别代表马氏体相变的开始和终了温度,而  $A_s$  和  $A_f$  则代表马氏体逆相变的开始和终了温度。选择电火花切割机切取若干均匀化处理后的样品作为压缩试样,样品尺寸为  $\varphi 4\text{mm} \times 6\text{mm}$  的圆柱体,室温压缩实验在万能材料机上进行,应变率为  $4.17 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 。利用装配有 Oxford Aztec EBSD 采集系统的场发射扫描电子显微镜(型号为 XL30 ESEM) 进行电子背散射衍射实验 (EBSD),采用波束控制模式,扫描步长为  $0.125 \mu\text{m}$ 。为分析给定马氏体晶体的完整性,使用 EBSD 取向数据计算了偏离平均取向的取向偏差<sup>[22]</sup>。在宏观样品坐标系中用欧拉角 ( $\varphi_1$ 、 $\Phi$ 、 $\varphi_2$ ) 表示平均取向<sup>[23]</sup>,平均取向偏差与最大取向偏差用最小转角表示。相邻马氏体变体之间的取向关系由其平均取向通过取向差计算确定<sup>[24]</sup>。根据最小剪切准则和 Bilby-Crocker 理论推导出不同类型孪晶的孪晶元素<sup>[25]</sup>,孪晶马氏体变体界面采用间接双踪法<sup>[26]</sup>测定。在特定强度和预应变条件下,表征形状记忆合金的重要参数为卸载后残余应变  $\epsilon_{\text{ul}}$ 、形状记忆效应产生的回弹量  $\epsilon_{\text{sne}}$  和形状回复率  $\epsilon_r$ ,分别由  $\epsilon_{\text{ul}} = \frac{L_0 - L_1}{L_0} \times 100\%$ 、 $\epsilon_{\text{sne}} = \frac{L_2 - L_1}{L_0} \times 100\%$  与  $\epsilon_r = \frac{\epsilon_{\text{sne}}}{\epsilon_{\text{sne}} + \epsilon_p} \times 100\%$  计算,其中预应变  $\epsilon_p = \Delta L / L_0$ ,  $\Delta L$  为试样压缩变形量,  $L_0$  为样品初始长度,  $L_1$  为样品加压到一定预应变后卸载的长度,  $L_2$  为加卸载实验样品加热至 500℃保温 5min 后空冷测得的长度,样品长度通过精确度为  $1 \mu\text{m}$  的数显螺旋测微器测量,有效数字为 3 位。

## 2 实验结果与分析

### 2.1 微观组织及物相组成

图 1 为  $\text{Ni}_{54+x}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{21-x}$  合金的 X 射线衍射图谱。当  $x < 3$  时,所有的衍射峰都可标定为体心正方马氏体相,并且无第二相存在;当  $x \geq 3$  时,正方马氏体仍为主相, Ni 元素的增加并未改变合金的马氏体类型,但在 53°、74°和 90°附近有额外的衍射峰出现,应为面心立方  $\gamma$  相,这三个特征峰的晶向分别为  $(200)_\gamma$ 、 $(202)_\gamma$  和  $(311)_\gamma$ 。同时在 43°和 95°附近,  $\gamma$  相其他两个特征峰  $(111)_\gamma$  和  $(222)_\gamma$  分别与马氏体峰  $(222)_\text{M}$  和  $(444)_\text{M}$  峰重叠。

在该合金系中,马氏体各衍射峰的位置也发生微小的偏移。马氏体的衍射峰  $(400)_\text{M}$ 、 $(440)_\text{M}$  和  $(622)_\text{M}$  随着 Ni 含量变化向高角度偏移,表明 Ni 含量的增加导致晶格常数略有变化。根据图 1 的 X 射线衍射结果计算出合金中马氏体及  $\gamma$  相的晶格参数和相比,见表 1 所示。随着 Ni 含量的增加,  $\text{Ni}_{54+x}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{21-x}$  合金中马氏体相的晶格常数  $a$  逐渐减小,而晶格常数  $c$  逐渐增加,相应的四方度 ( $c/a$ ) 和价电子浓度 ( $e/a$ ) 亦逐渐增加,  $\gamma$  相的晶格常数几乎保持不变。

图 1  $\text{Ni}_{54+x}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{21-x}$  合金的 X 射线衍射图谱Fig. 1 XRD patterns of  $\text{Ni}_{54+x}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{21-x}$  as-quenched samples表 1  $\text{Ni}_{54+x}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{21-x}$  合金马氏体相的晶格参数、四方度及电子浓度Tab. 1 Lattice parameters, tetragonality and electron concentration of martensite in  $\text{Ni}_{54+x}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{21-x}$  alloys

| Alloys                                       | Lattice parameters /nm |       |       |                | $e/a$ | Volume fraction of phase /% |                |
|----------------------------------------------|------------------------|-------|-------|----------------|-------|-----------------------------|----------------|
|                                              | Martensite             |       |       | $\gamma$ Phase |       | Martensite                  | $\gamma$ Phase |
|                                              | $a$                    | $c$   | $c/a$ | $a$            |       |                             |                |
| $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{21}$ | 0.782                  | 0.648 | 0.829 | —              | 7.78  | 100                         | 0              |
| $\text{Ni}_{55}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{20}$ | 0.771                  | 0.666 | 0.864 | —              | 7.79  | 100                         | 0              |
| $\text{Ni}_{56}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{19}$ | 0.765                  | 0.669 | 0.874 | —              | 7.89  | 100                         | 0              |
| $\text{Ni}_{57}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{18}$ | 0.761                  | 0.676 | 0.888 | 0.364          | 7.99  | 86.53                       | 13.47          |
| $\text{Ni}_{58}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{17}$ | 0.757                  | 0.681 | 0.900 | 0.363          | 8.06  | 64.74                       | 35.26          |

图 2 为  $\text{Ni}_{54+x}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{21-x}$  合金的显微组织。当  $x < 3$  时,合金由粗大的片层状马氏体组成,并呈自协作形态排列,晶粒尺寸无明显变化。当 Ni 含量为 57at% ( $x=3$ ) 时,合金的基体相仍呈马氏体片层状结构,但在马氏体变体内观察到少量白色粒状新相析出,结合 X 射线衍射结果判定为  $\gamma$  相;当 Ni 含量增加至 58at% 时, $\gamma$  相的含量和尺寸增加, $\gamma$  相抑制马氏体片层长大而致晶粒尺寸减小,同时大部分  $\gamma$  相沿晶界析出,少量  $\gamma$  相分布于马氏体内部,与 Fe-Mn-Al-Ni 系形状记忆合金相似<sup>[27]</sup>。

表 2  $\text{Ni}_{54+x}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{21-x}$  合金中马氏体相和  $\gamma$  相成分能谱分析结果Tab. 2 Composition of martensite and  $\gamma$  phases in  $\text{Ni}_{54+x}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{21-x}$  alloys by EDS

| Alloys                                       | Composition of M /(at%) |       |       | Composition of $\gamma$ /(at%) |       |       |
|----------------------------------------------|-------------------------|-------|-------|--------------------------------|-------|-------|
|                                              | Ni                      | Mn    | Ga    | Ni                             | Mn    | Ga    |
| $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{21}$ | 53.65                   | 25.87 | 20.48 | —                              | —     | —     |
| $\text{Ni}_{55}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{20}$ | 54.91                   | 26.01 | 19.08 | —                              | —     | —     |
| $\text{Ni}_{56}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{19}$ | 55.50                   | 25.96 | 18.54 | —                              | —     | —     |
| $\text{Ni}_{57}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{18}$ | 55.93                   | 25.86 | 18.21 | 63.54                          | 24.35 | 12.11 |
| $\text{Ni}_{58}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{17}$ | 56.65                   | 25.46 | 17.89 | 64.79                          | 24.20 | 11.01 |

为确定  $\text{Ni}_{54+x}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{21-x}$  合金各相中元素及其分布情况,对合金腐蚀试样表面进行了元素成分的族谱点分析与元素分布面扫描,见表 2 和图 3。当  $x < 3$  时,各元素在马氏体中均匀分布,未出现明显杂

质;在  $x \geq 3$  的双相合金中, Mn 几乎同时固溶在马氏体基体相和  $\gamma$  相中;相对于马氏体相, Ni 元素在  $\gamma$  相中固溶较多, Ga 元素在  $\gamma$  相中固溶较少。随着合金中 Ni 元素含量的增加, 马氏体相和  $\gamma$  相中 Mn 和 Ga 元素的含量均逐渐降低。

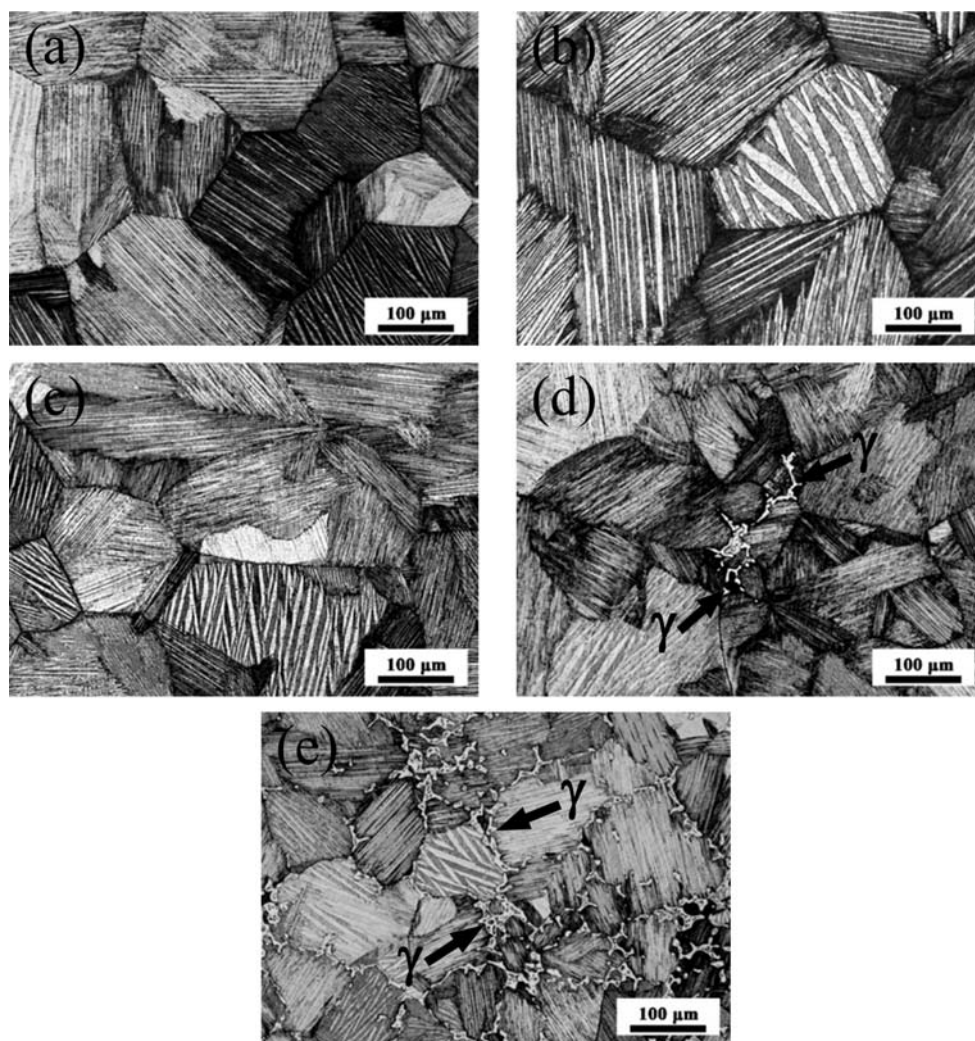


图 2  $\text{Ni}_{54+x}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{21-x}$  合金的微观组织: (a)  $x=0$ ; (b)  $x=1$ ; (c)  $x=2$ ; (d)  $x=3$ ; (e)  $x=4$

Fig. 2 Optical micrographs of microstructures of  $\text{Ni}_{54+x}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{21-x}$  at room temperature:

(a)  $x=0$ ; (b)  $x=1$ ; (c)  $x=2$ ; (d)  $x=3$ ; (e)  $x=4$

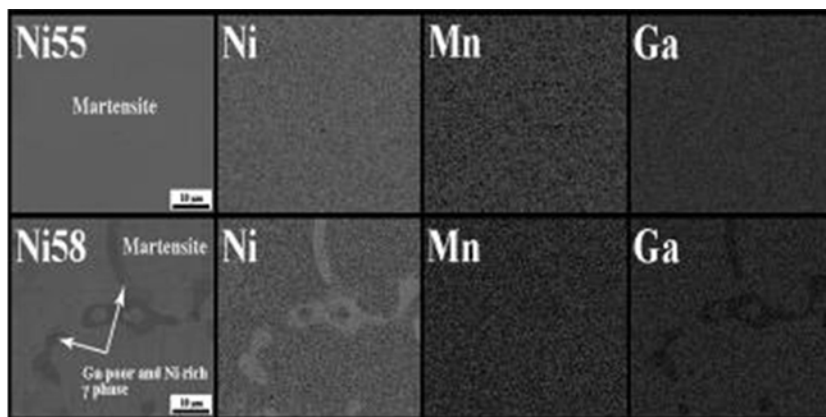


图 3 Ni、Mn、Ga 元素面扫描分析: (a)  $\text{Ni}_{55}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{20}$  合金; (b)  $\text{Ni}_{58}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{17}$  合金

Fig. 3 Elemental mapping images of Ni, Mn and Ga: (a)  $\text{Ni}_{55}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{20}$  alloy; (b)  $\text{Ni}_{58}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{17}$  alloy

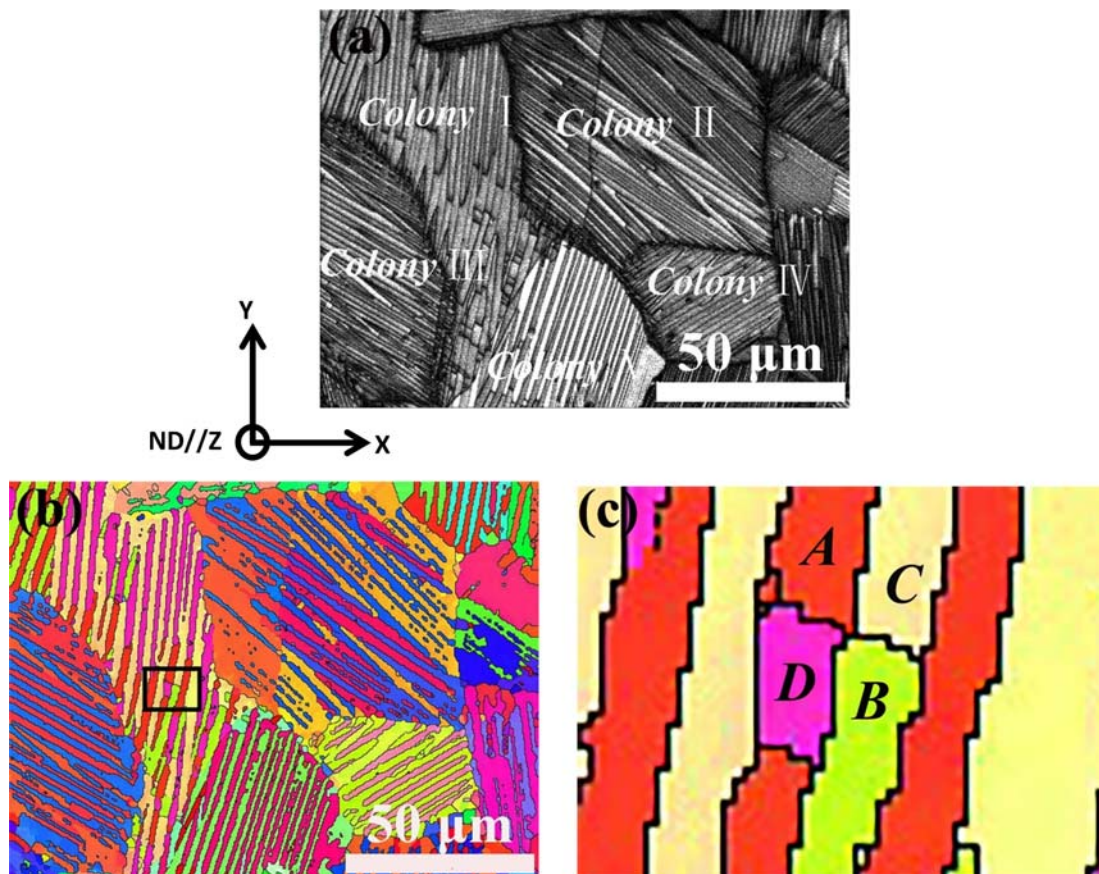


图 4 (a) 室温下利用 EBSD 测量出的  $\text{Ni}_{55}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{20}$  SEM-BSE 形貌图; (b) 室温下利用 EBSD 测量出的  $\text{Ni}_{55}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{20}$  IPF-ZO 取向图; (c) 为图 (b) 中黑色矩形框所在区域的局部放大图,

四个不同取向的马氏体板分别标记为 A、B、C 和 D。

Fig. 4 (a) Band contrast micrograph and (b) crystallographic orientation micrograph of  $\text{Ni}_{55}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{20}$  alloy measured by EBSD at room temperature; (c) Zoomed crystallographic orientation micrograph of the area enclosed with the dashed white rectangle in (b). Four differently oriented martensite plates (orientation variants) are labeled as A, B, C and D.

## 2.2 马氏体变体的晶体学特征

图 4(a) 和 (b) 分别表示在室温下利用 EBSD 测量出的 SEM-BSE 形貌图和 IPF-ZO 取向图。从 BSE 形貌图可以看出,  $\text{Ni}_{55}$  合金的显微组织是由多个块状的马氏体集群组成 (如图中的 Colony I-V), 该集群的大小和形状与原始奥氏体的晶粒有关<sup>[28]</sup>, 在每个集群中, 薄片状马氏体交替排列, 并几乎向着同一个方向延伸, 如 Colony I 中马氏体薄片的延伸方向大致平行于 Y 轴, 而 Colony II、III、IV 沿着大约  $45^\circ$  方向延伸, Colony V 的方向大约为  $60^\circ$ 。从 IPF-ZO 取向图可以看出, 每个马氏体集群 (Colony) 中都分布着多种取向的马氏体变体, 图 4(c) 为图 4(b) 中黑色矩形框所在区域的局部放大图, 其包含着四种不同取向的马氏体变体 (如图中的 A、B、C、D), 同时, 相邻马氏体变体都被一个界面所分隔, 从图中可以看出共含有两种界面, 第一种界面几乎平行于马氏体薄片的延伸方向, 如变体 A 与 B, A 与 C, B 与 D, C 与 D 之间的界面。另一种是垂直于延伸方向的界面, 如变体 A 与 D, B 与 C 之间的界面。

EBSD 是利用三个欧拉角  $\varphi_1$ 、 $\Phi$ 、 $\varphi_2$  所对应的转动来表征样品表面晶粒的取向, 这三个角度元素是指样品坐标系转动到与晶格坐标系重合时所需要的旋转操作, 所以可以得到每一个马氏体变体中所包含的各个晶粒的取向, 为了后面晶格计算的准确性, 需要得出每个马氏体变体的平均取向, 根据公式 (1) 可以计算出平均取向<sup>[29]</sup>:

$$Q = (Q^1 + Q^2 + \cdots + Q^N) / \|Q^1 + Q^2 + \cdots + Q^N\| \quad (1)$$

Q 为用 “Quaternion” 矩阵表示法表示的取向矩阵, 其包含四个基本元素:



$Q = \{q_1, q_2, q_3, q_4\}$ , 其中  $q_1 = \cos \frac{1}{2} \beta \cos \frac{1}{2} (\alpha + \gamma)$ ,  $q_2 = -\sin \frac{1}{2} \beta \sin \frac{1}{2} (\alpha - \gamma)$ ,  $q_3 = \sin \frac{1}{2} \beta \cos \frac{1}{2} (\alpha - \gamma)$  和  $q_4 = \cos \frac{1}{2} \beta \sin \frac{1}{2} (\alpha + \gamma)$ ,  $\alpha, \beta, \gamma$  与欧拉角  $\varphi_1, \Phi, \varphi_2$  具有以下关系:

$$\alpha = \varphi_1 - \frac{\pi}{2}, \beta = \Phi, \gamma = \varphi_1 - \frac{3\pi}{2}$$

同时, 用一个“取向差转角  $\omega^k$ ”的标量值来表示每一个取向  $Q^k$  与平均取向  $Q$  之间的偏差:

$$\omega^k = 4 \arcsin \left[ \frac{1}{2} \left( 1 - \sum_{i=1}^4 q_i q_i^k \right) \right]^{1/2}$$

表 3 图 4(c) 中四种马氏体变体 A、B、C、D 的平均取向、平均取向偏差与最大取向偏差

Tab. 3 Mean and maximum orientation deviations from mean orientations for four martensite variants A, B, C and D in Fig. 4(c), represented in minimum rotation angle

| Variant | Mean orientation              | Mean deviation | Maximum deviation |
|---------|-------------------------------|----------------|-------------------|
| A       | (356.334°, 11.912°, 18.206°)  | 0.534          | 0.864             |
| B       | (136.347°, 20.948°, 239.90°)  | 0.525          | 0.736             |
| C       | (173.483°, 28.076°, 70.919°)  | 0.345          | 0.532             |
| D       | (135.570°, 49.247°, 101.691°) | 0.663          | 0.982             |

综上, 可以得出四种马氏体变体 A、B、C、D 的平均取向 (mean orientation)、平均取向偏差 (mean deviation) 和最大取向偏差 (maximum deviation), 见表 3。从表格中可以看出, 平均取向偏差和最大取向偏差分别小于  $0.6^\circ$  和  $1^\circ$ , 因此四种马氏体变体取向均匀。而这种微小的取向偏差可能与马氏体相变时引起的残余应变以及 EBSD 在取向测量中的误差有关, 所以我们可以考虑每一个马氏体变体都拥有着完美的晶格结构。为了得出相邻两个马氏体之间的取向关系, 需要计算出它们之间的取向差。令两个相邻马氏体变体的取向矩阵为  $g_1$  和  $g_2$ , 该取向矩阵可以用欧拉角来表示, 所以, 变体 1 和 2 之间的取向差可以用矩阵表示为:

$$\Delta g = S_i^{-1} \cdot g_1^{-1} \times g_2 \times S_j$$

其中,  $S_{i(j)}$  表示正方晶系第  $i$  或  $j$  个旋转对称元素, 该取向差矩阵也可以用角轴对  $\theta[r_1, r_2, r_3]$  来表示,  $\theta[r_1, r_2, r_3]$  表示一个变体的晶格坐标系绕着  $[r_1, r_2, r_3]$  轴旋转  $\theta$  角后与另一个变体的晶格坐标系重合。

表 4 马氏体变体间的取向差角  $\theta$ 、旋转轴  $r$  与角偏差

Tab. 4 Misorientation angle  $\theta$ , rotation axis  $r$  and deviation angle between martensite variants

| Variant pair | Maximum misorientation angle $\theta$ | Rotation axis $r$         | Deviation angle                                  |
|--------------|---------------------------------------|---------------------------|--------------------------------------------------|
| A : B        | 179.744°                              | $[-0.188, -0.189, 0.964]$ | $0.597^\circ$ from normal to $(\bar{1}\bar{1}2)$ |
| A : C        | 179.898°                              | $[-0.882, -0.324, 0.324]$ | $0.125^\circ$ from $[11\bar{1}]$                 |
| A : D        | 163.628°                              | $[0.830, -0.294, -0.473]$ | —                                                |
| B : C        | 168.145°                              | $[0.919, 0.380, -0.102]$  | —                                                |
| B : D        | 177.960°                              | $[0.909, -0.341, 0.242]$  | $0.138^\circ$ from $[11\bar{1}]$                 |
| C : D        | 179.760°                              | $[-0.186, -0.191, 0.963]$ | $0.655^\circ$ from normal to $(\bar{1}\bar{1}2)$ |

对于四个马氏体变体 A、B、C、D, 其两两之间的取向差可以通过平均取向和取向差公式求出, 其结果见表 4。考虑到四方晶体结构的对称性, 每组取向差又包含多个等效取向差。在众多取向差中发现 A 与 B、A 与 C、B 与 D、C 与 D 之间含有一个  $180^\circ$  旋转轴, 根据孪晶的定义, 孪晶与基体之间常以某轴旋转  $180^\circ$  对称, 故可以考虑上述马氏体片之间均为孪生相关。根据 Bilby-Crocker 孪生理论, 可以确定 A 与 C、B 与 D 之间为第 I 类孪晶, 其孪生面为  $K_1 = (\bar{1}\bar{1}1)$ , A 与 B、C 与 D 之间为第 II 类孪晶, 其孪生方向为  $\eta = [\bar{1}12]$ 。而 A 与 D、B 与 C 之间没有孪生关系。

### 2.3 相变特性

图 5 为  $\text{Ni}_{54+x}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{21-x}$  合金的 DSC (Differential scanning calorimetry, 差示扫描量热法) 曲线。可以看出, Ni 元素的含量高低并没有改变合金的相变行为, 仍为一步热弹性马氏体相变。在加热和冷却过程中, 各有一个吸热峰和放热峰, 吸热峰对应于该合金从正方马氏体向立方奥氏体相的逆马氏体转变, 而放热峰对应于该合金从奥氏体相向马氏体相的马氏体转变。在 DSC 曲线上用切线法得到合金马氏体的相变特征温度, 相变温度滞后 ( $\Delta H$ ) 由  $\Delta H = A_f - M_s$  计算, 如表 5 所示。随合金中 Ni 含量增加, 相变特征温度明显提高, 尤其是  $M_s$  和  $M_f$  分别从  $247^\circ\text{C}$  和  $222^\circ\text{C}$  ( $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{21}$ ) 提高至  $455^\circ\text{C}$  和  $430^\circ\text{C}$  ( $\text{Ni}_{58}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{17}$ )。同时马氏体相变滞后也逐渐增加, 相变滞后主要影响合金的反应时间、响应频率及敏感度, 因此在考虑马氏体相变特征温度的同时需兼顾相变滞后的影响。研究表明, 在有  $\gamma$  相析出的 Ni-Mn-Ga 合金体系中, 四方度、电子浓度共同决定马氏体相变特征温度<sup>[15]</sup>。随四方度和电子浓度增加, 相变点提升, 反之则降低。其中电子浓度用合金中价电子数和原子数的比值来衡量, 而价电子为原子参与化学反应时用于形成化学键的电子, 由于主族元素最外层电子数为价电子数, 副族元素的价电子除最外层电子外, 还应包括次外层电子, 因此原子外层价电子排布分别为  $3d^8 4s^2$ 、 $3d^5 4s^2$  和  $4s^2 4p^1$  的 Ni、Mn、Ga 元素, 其价电子数分别为 10、7、3, 如表 1 所示, 电子浓度和四方度随着 Ni 含量增加而变大, 与  $\text{Ni}_{54+x}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{21-x}$  合金的相变特性一致。

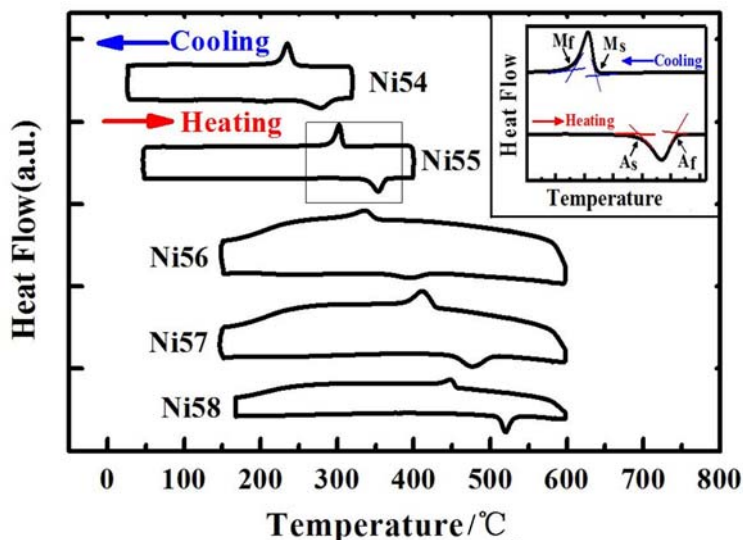


图 5  $\text{Ni}_{54+x}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{21-x}$  合金的差热曲线

Fig. 5 DSC curves of the  $\text{Ni}_{54+x}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{21-x}$  alloys

表 5  $\text{Ni}_{54+x}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{21-x}$  合金相变温度

Tab. 5 Martensitic transformation temperatures of  $\text{Ni}_{54+x}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{21-x}$  alloys

| Alloys                                       | $M_s/(^\circ\text{C})$ | $M_f/(^\circ\text{C})$ | $A_s/(^\circ\text{C})$ | $A_f/(^\circ\text{C})$ | $\Delta H/(^\circ\text{C})$ |
|----------------------------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|-----------------------------|
| $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{21}$ | 247                    | 222                    | 249                    | 295                    | 48                          |
| $\text{Ni}_{55}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{20}$ | 311                    | 289                    | 339                    | 364                    | 53                          |
| $\text{Ni}_{56}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{19}$ | 354                    | 307                    | 362                    | 418                    | 64                          |
| $\text{Ni}_{57}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{18}$ | 428                    | 390                    | 453                    | 502                    | 74                          |
| $\text{Ni}_{58}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{17}$ | 455                    | 430                    | 508                    | 534                    | 79                          |

## 2.4 合金的准静态压缩性能与记忆特性

一般地,形状记忆合金的应力—应变曲线有三个明显的阶段:马氏体的弹性变形阶段、马氏体变体再取向阶段、马氏体塑性变形阶段。由图 6 可知,合金在压缩过程中首先发生弹性变形,应力随应变的增加线性上升,当应力达到马氏体变体再取向所需临界应力时,出现应力平台,曲线斜率降低,随着马氏体再取向阶段结束,应力快速增加,试样发生压缩破坏。此外,马氏体变体再取向所需的临界应力随 Ni 含量的增加逐渐增大。当  $x < 4$  时,合金的抗压强度和断裂应变逐渐增加,相较于 Ni54 合金的 326MPa 和 9.2%,Ni57 双相合金( $\gamma$  相体积分数为 13.47%)抗压强度和断裂应变分别增加到 1670MPa 和 17.2%。随 Ni 含量进一步增加,Ni58 双相合金( $\gamma$  相体积分数为 35.26%)的强度和塑性均优于单相马氏体的合金,压缩强度和断裂应变显著增加至 3754MPa 和 51.6%。这主要归因于适量塑性  $\gamma$  相的存在,由于合金的  $\gamma$  相主要分布在晶界处,可有效地阻碍位错运动,发挥优异的强化效果,此种韧化效应在 Co-Ni-Ga 合金中亦有体现<sup>[30]</sup>。

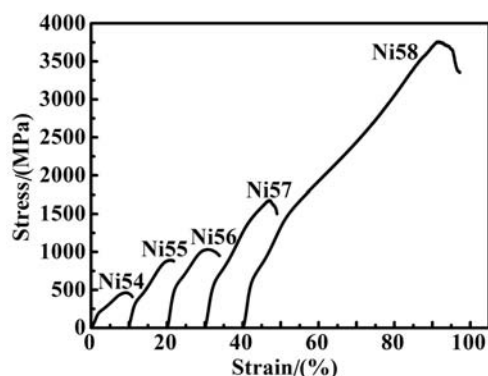


图 6  $\text{Ni}_{54+x}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{21-x}$

合金的室温压缩应力—应变曲线

Fig. 6 Compressive strain-stress curves of  $\text{Ni}_{54+x}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{21-x}$  alloys at room temperature

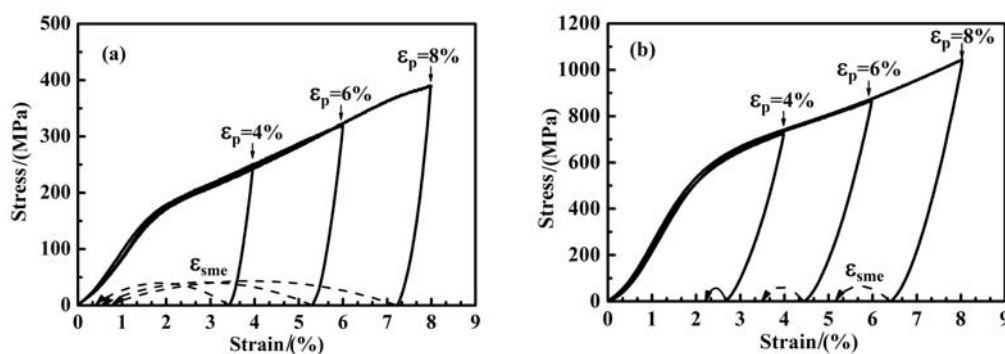


图 7 不同预应变下  $\text{Ni}_{54+x}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{21-x}$  合金压缩应力—应变曲线:(a)  $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{21}$  合金;(b)  $\text{Ni}_{58}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{17}$  合金

Fig. 7 Strain-stress curves of  $\text{Ni}_{54+x}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{21-x}$  alloys at different prestrains:

(a)  $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{21}$  alloy; (b)  $\text{Ni}_{58}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{17}$  alloy

图 7(a)和(b)分别为 Ni54 合金和 Ni58 合金压缩至不同应变量的加卸载应力—应变曲线,虚线箭头表示样品压缩后加热至 500℃保温 5min 后回复的形变量。表 6 列出了不同 Ni 合金含量在加卸载段及加热前后的应变、记忆性能和回复率。Ni54 合金压缩至 4% 时,表现出最大的形状记忆效应,形状记忆回复率为 98%;Ni58 合金压缩至 8% 时,形状记忆回复率最低为 18%。Ni58 的马氏体再取向临界应力大于 Ni54 时的临界应力。马氏体对于同一合金,随着预应变增加,卸载后的残余应变和形状记忆效应回复的应变亦逐渐增大,而形状记忆回复率减小,这是由于应变增加导致样品中过多滑移系启动造成了位错塞积,使合金的可回复应变降低,因此,在实际应用中,应适当控制预应变。在相同预应变条件下,合金的形状记忆回复率随着 Ni 含量增加呈现逐渐下降趋势。

Ma 等人研究表明,理论上 Ni-Mn-Ga 合金体系中  $\epsilon_{sme}$  与马氏体晶格常数有关, $c/a$  越大  $\epsilon_{sme}$  越小<sup>[15]</sup>。表 1 中  $c/a$  随 Ni 含量逐渐增加,因此其  $\epsilon_{sme}$  和  $\epsilon_r$  逐渐减小。对于 Ni-Mn-Ga 体系,适量的  $\gamma$  相能提高合金的塑性,但是  $\gamma$  相塑性变形后加热无法恢复,因此  $\gamma$  相含量过高会显著降低合金的记忆特性,在进一步研究中需二者兼顾。



表 6  $\text{Ni}_{54+x}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{21-x}$  合金的形状记忆性能Tab. 6 The SME of  $\text{Ni}_{54+x}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{21-x}$  alloys

| Alloys                                       | $\epsilon_p$ | $\epsilon_{td}$ | $\epsilon_{sme}$ | $\epsilon_d$ | $\epsilon_r$ |
|----------------------------------------------|--------------|-----------------|------------------|--------------|--------------|
| $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{21}$ | 4%           | 3.31%           | 3.09%            | 0.69%        | 98%          |
|                                              | 6%           | 5.08%           | 4.59%            | 0.92%        | 92%          |
|                                              | 8%           | 6.88%           | 5.53%            | 1.12%        | 90%          |
| $\text{Ni}_{55}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{20}$ | 4%           | 3.15%           | 2.45%            | 0.85%        | 78%          |
|                                              | 6%           | 4.92%           | 3.48%            | 1.08%        | 71%          |
|                                              | 8%           | 6.66%           | 4.41%            | 1.34%        | 66%          |
| $\text{Ni}_{56}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{19}$ | 4%           | 3.09%           | 2.25%            | 0.91%        | 73%          |
|                                              | 6%           | 4.85%           | 3.42%            | 1.15%        | 70%          |
|                                              | 8%           | 6.46%           | 4.21%            | 1.54%        | 65%          |
| $\text{Ni}_{57}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{18}$ | 4%           | 3.02%           | 1.65%            | 0.98%        | 54%          |
|                                              | 6%           | 4.76%           | 2.46%            | 1.24%        | 52%          |
|                                              | 8%           | 6.42%           | 3.18%            | 1.58%        | 50%          |
| $\text{Ni}_{58}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{17}$ | 4%           | 2.95%           | 0.69%            | 1.05%        | 24%          |
|                                              | 6%           | 4.56%           | 1.05%            | 1.44%        | 23%          |
|                                              | 8%           | 6.37%           | 1.13%            | 1.63%        | 18%          |

### 3 结论

(1)  $\text{Ni}_{54+x}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{21-x}$  合金在  $x < 3$  时为单相四方结构马氏体, 在  $x \geq 3$  时, 呈现出由马氏体相和面心立方  $\gamma$  相组成的双相结构。其中, Mn 元素均匀固溶在马氏体基体相和  $\gamma$  相中,  $\gamma$  相中 Ni 含量较多而 Ga 相对较低。

(2) 每个马氏体集群中分布着四种不同取向的马氏体变体, 这四类马氏体变体取向均匀, 变体间通过 I 型或 II 型孪晶相互关联。

(3) 随 Ni 含量增加, 合金马氏体相变特征温度显著提高, 尤其是马氏体相变开始温度由 Ni54 的 247℃ 提高到 Ni58 的 455℃, 主要归因于高 Ni 含量马氏体相的四方度和电子浓度的大幅增加。但相变滞后亦明显提高, 不利于合金形状记忆的快速响应。

(4) 引入适量  $\gamma$  相可以显著提高合金强度和塑性, 但过多的  $\gamma$  相会大幅减弱形状记忆效应。 $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{21}$  在预应变为 4% 时, 达到 98% 的最大形状回复率, 然而其强度与塑性偏低。为促进该类形状记忆合金的高温应用, 需要进一步优化其综合性能, 并且兼顾塑性与形状记忆性能之间的平衡。

#### 参考文献:

- [1] Cisse C, Zaki W, Zineb T B. A review of constitutive models and modeling techniques for shape memory alloys [J]. Int J Plasticity, 2016, 76:244—284.
- [2] Van Humbeeck J. Shape memory alloys with high transformation temperatures[J]. Mater Res Bull, 2012, 47(10):2966—2968.
- [3] WANG Xiebin, Speirs M, Kustov S, et al. Selective laser melting produced layer-structured NiTi shape memory alloys with high damping properties and Elinvar effect[J]. Scripta Mater, 2018, 146:246—250.
- [4] 刘汉源, 于振涛, 余森, 等. Ni-Ti 形状记忆合金热压缩变形行为的研究[M]. 陕西: 热加工工艺, 2018:59—63 (LIU Hanyuan, YU Zhentao, Yu Sen, et al. Research on hot compressive deformation behavior of Ni-Ti shape memory alloy[M]. Shanxi: Hot Working Technology, 2018:59—63 (in Chinese))

- [5] Bertrand E, Castany P, Yang Y, et al. Deformation twinning in the full- $\alpha''$  martensitic Ti-25Ta-20Nb shape memory alloy[J]. *Acta Mater*, 2016, 105:94–103.
- [6] De Luca F, Nnamchi P, Younes A. Stress-induced martensitic transformation of Cu<sub>50</sub>Zr<sub>50</sub> shape memory alloy optimized through microalloying and co-microalloying[J]. *Scripta Mater*, 2019, 178:337–343.
- [7] GAO Weihong, YI Xiaoyang, SUN Bin, et al. Microstructural evolution of martensite during deformation in Zr<sub>50</sub>Cu<sub>50</sub> shape memory alloy[J]. *Acta Mater*, 2017, 132(45):405–415.
- [8] FU Huadong, XU Sheng, ZHAO Huimin, et al. Cyclic stress-strain response of directionally solidified polycrystalline Cu-Al-Ni shape memory alloys[J]. *J Alloys Compd*, 2017, 714:154–159.
- [9] Pagounis E, Chulist R, Szczerba M J, et al. High-temperature magnetic shape memory actuation in a Ni-Mn-Ga single crystal[J]. *Scripta Mater*, 2014, 83:29–32.
- [10] LI Yan, XIN Yan, JIANG Chengbao, et al. Shape memory effect of grain refined Ni<sub>54</sub>Mn<sub>25</sub>Ga<sub>21</sub> alloy with high transformation temperature[J]. *Scripta Mater*, 2004, 51(9):849–852.
- [11] Perez-Checa A, Feuchtwanger J, Barandiaran J M, et al. Ni-Mn-Ga-(Co, Fe, Cu) high temperature ferromagnetic shape memory alloys: Effect of Mn and Ga replacement by Cu[J]. *Scripta Mater*, 2018, 154:131–133.
- [12] Salas D, Eliseeva O, Wang Y, et al. Effects of composition and crystallographic ordering on the ferromagnetic transition in Ni-Co-Mn-In magnetic shape memory alloys[J]. *Acta Mater*, 2019, 166:630–637.
- [13] 辛燕, 柴亮. Fe 对 Ni-Mn-Ga 形状记忆合金相变和力学性能的影响[J]. 北京科技大学学报, 2013, 35(8):1027–1033 (XIN Yan, CHAI Liang. Effect of Fe addition on the martensitic transformation behavior and mechanical properties of Ni-Mn-Ga shape memory alloys[J]. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, 2013, 35(8):1027–1033 (in Chinese))
- [14] XIN Yan, LI Yan. Microstructure, mechanical and shape memory properties of polycrystalline Ni-Mn-Ga high temperature shape memory alloys[J]. *Mater Sci Eng A*, 2016, 649:254–262.
- [15] MA Yunqing, JIANG Chengbao, Li Yan, et al. Study of Ni<sub>50+x</sub>Mn<sub>25</sub>Ga<sub>25-x</sub> ( $x=2\sim11$ ) as high-temperature shape-memory alloys[J]. *Acta Mater*, 2007, 55(5):1533–1541.
- [16] ZHANG Xin, LIU Qingsuo, ZENG Xianshun, et al. Microstructure, mechanical properties and shape memory effect of Ni-Mn-Ga-B high-temperature shape memory alloy[J]. *Intermetallics*, 2016, 68:113–117.
- [17] Mendonca A A, Jurado J F, Stuard S J, et al. Giant magnetic-field-induced strain in Ni<sub>2</sub>MnGa-based polycrystal [J]. *J Alloys Compd*, 2018, 738:509–514.
- [18] Laszcz A, Hasiak M, Kaleta J, et al. Effects of Ti and Gd for Ga substitution on microstructure, magnetic and mechanical properties of polycrystalline Ni-Mn-Ga magnetic shape memory alloy[J]. *J Magn Magn Mater*, 2019, 476:497–505.
- [19] Soroka A, Sozinov A, Lanska N, et al. Composition and temperature dependence of twinning stress in non-modulated martensite of Ni-Mn-Ga-Co-Cu magnetic shape memory alloys[J]. *Scripta Mater*, 2018, 144:52–55.
- [20] Nespoli A, Biffi Ca, Villa E, et al. Effect of heating/cooling rate on martensitic transformation of NiMnGa-Co high temperature ferromagnetic shape memory alloys[J]. *J Alloys Compd*, 2017, 690:478–484.
- [21] MA Yunqing, LAI Sanli, YANG Shuiyuan, et al. Ni<sub>56</sub>Mn<sub>25-x</sub>Cr<sub>x</sub>Ga<sub>19</sub> ( $x=0, 2, 4, 6$ ) high temperature shape memory alloys[J]. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2011, 21(1):96–101.
- [22] Humbert M, Gey N, Muller J, et al. Determination of a mean orientation from a cloud of orientations. Application to electron back-scattering pattern measurements[J]. *J Appl Cryst*, 1996, 29:662–666.
- [23] Chulist R, Skrotzki W, Oertel C G, et al. Microstructure and texture in Ni<sub>50</sub>Mn<sub>29</sub>Ga<sub>21</sub> deformed by high-pressure torsion[J]. *Scr Mater*, 2010, 62:650–653.
- [24] Li Zongbin, Zhang Yudong, Esling C, et al. New approach to twin interfaces of modulated martensite[J]. *J Appl Cryst*, 2010, 43:617–622.
- [25] Zhang Yudong, Li Zongbin, Esling C, et al. A general method to determine twinning elements[J]. *J Appl Cryst*, 2010, 43:1426–1430.
- [26] Zhang Yudong, Esling C, Zhao Xin, et al. Indirect two-trace method to determine a faceted low-energy interface between two crystallographically correlated crystals[J]. *J Appl Cryst*, 2007, 40:436–440.
- [27] Vollmer M, Segel C, Kroob P, et al. On the effect of gamma phase formation on the pseudoelastic performance of

- polycrystalline Fe-Mn-Al-Ni shape memory alloys[J]. Scripta Mater, 2015, 108:23–26.
- [28] ZOU Naifu, LI Zongbin, ZHANG Yudong, et al. Plastic deformation of Ni-Mn-Ga 7M modulated martensite by twinning & detwinning and intermartensitic transformation[J]. Int J Polym, 2018, 100:1–13.
- [29] Michelh, Nathalie G, Jacques M, et al. Determination of a mean orientation from a cloud of orientations. Application to electron back-scattering pattern measurements[J]. J Appl Cryst, 1996, 29:662–666.
- [30] LI Yan, XIN Yan, CHAI Liang, et al. Microstructures and shape memory characteristics of dual-phase Co-Ni-Ga high-temperature shape memory alloys[J]. Acta Mater, 2010, 58(10):3655–3663.

## Effects of Ni content on phase transformation behavior and mechanical properties of $\text{Ni}_{54+x}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{21-x}$ high temperature shape memory alloy

HAO Yu-xiao, TONG Wei, XU Jun, PENG Liang-ming

(CAS Key Laboratory of Mechanics Behavior and Design of Materials, Department of Modern Mechanics, University of Science and Technology of China, Hefei 230027, China)

**Abstract:** Influences of Ni content on the martensitic transformation behavior, microstructure and mechanical properties of polycrystalline  $\text{Ni}_{54+x}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{21-x}$  ( $x=0\sim4$ ) high-temperature shape memory alloy was investigated. A single martensite phase with tetragonal crystal structure for  $x<3$  was obtained whereas the alloy with  $x\geq 3$  exhibited dual phases of martensite and face-centered cubic  $\gamma$  phase. Each martensite colony is composed of four variants with different orientations, which are related to one another by either type-I or type-II twin relation. Martensitic transformation temperatures were improved dramatically with increasing Ni content, which can be attributed to the combinative effects of increasing electron concentration and tetragonality of martensite. Higher Ni addition led to the formation of  $\gamma$  phase, resulting in significant improvement in both compressive strength and ductility. In contrast, the shape memory effect and recovery ratio for the alloy containing higher  $\gamma$  phase were reduced sharply. Therefore, the trade-off among strength, ductility and shape memory effect should be taken into account in further investigations.

**Keywords:** Ni-Mn-Ga alloy; shape memory effect; microstructure; martensitic transformation; strength and ductility