

# NiMnGaTi 铁磁形状记忆合金的马氏体相变和磁性能

白 静<sup>1,2</sup>, 杨 祺<sup>2</sup>, 赵晨羽<sup>2</sup>, 赵 骧<sup>1</sup>

(1. 东北大学 材料各向异性与织构教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110819; 2. 东北大学秦皇岛分校 资源与材料学院, 河北 秦皇岛 066004)

**摘 要:** 对  $\text{Ni}_{53}\text{Mn}_{23.5}\text{Ga}_{23.5-x}\text{Ti}_x$  ( $x=0, 2, 5$  和  $8$ ) 系列合金的微观组织、马氏体相变及磁性能进行了研究, 探究不同制备方法和不同 Ti 含量对合金性能的影响规律. 研究表明: 随着 Ti 含量的增加, 合金的晶粒变细且析出物数量显著增加, 适量的韧性第二相析出有助于改善合金的高脆性, 合金的马氏体相变温度和饱和磁化强度均降低. EDS 能谱分析表明, Ti 掺杂合金的析出物是富 Ni 和 Ti 的第二相. 对于  $\text{Ti}_0$  和  $\text{Ti}_2$  合金, 900 r/min 甩带样品的饱和磁化强度与铸态样品基本相同, 但  $\text{Ti}_5$  和  $\text{Ti}_8$  甩带样品的磁化强度明显高于铸态, 这是甩带工艺抑制非磁性的第二相析出所致.

**关 键 词:** 铁磁形状记忆合金; NiMnGaTi; 快速甩带; 马氏体相变; 饱和磁化强度

**中图分类号:** TG 139.6      **文献标志码:** A      **文章编号:** 1005-3026(2019)10-1398-05

## Martensitic Transformation and Magnetic Properties of NiMnGaTi Ferromagnetic Shape Memory Alloy

BAI Jing<sup>1,2</sup>, YANG Zhen<sup>2</sup>, ZHAO Chen-yu<sup>2</sup>, ZHAO Xiang<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory for Anisotropy and Texture of Materials, Northeastern University, Shenyang 110819, China; 2. School of Resources and Materials, Northeastern University at Qinhuangdao, Qinhuangdao 066004, China. Corresponding author: BAI Jing, E-mail: baijing@neuq.edu.cn)

**Abstract:** The microstructure, martensitic transformation and magnetic properties of  $\text{Ni}_{53}\text{Mn}_{23.5}\text{Ga}_{23.5-x}\text{Ti}_x$  ( $x=0, 2, 5$  and  $8$ ) ferromagnetic shape memory alloys were studied to investigate the effects of different preparation methods and different Ti contents on the martensitic transformation and magnetic properties. The results show that when the Ti content increases, the grain size becomes finer, the martensitic transformation temperatures and martensitic transformation decrease, and the precipitate density increases where the appropriate amount of second-phase precipitations can facilitate to improve the high brittleness of the alloy. The EDS analysis indicates that in Ti doping alloys, the second-phase precipitation is rich in Ni and Ti constituents. The Ti addition decreases the saturation magnetization dramatically. The saturation magnetizations of  $\text{Ti}_0$  and  $\text{Ti}_2$  melt spun ribbons at the rotation speed of 900 r/min are almost the same as those of the as-cast samples. However, the saturation magnetizations of the  $\text{Ti}_5$  and  $\text{Ti}_8$  melt spun samples are obviously higher than those of the as-cast ones, because the non-magnetic second-phase precipitations are suppressed in the melt spun process.

**Key words:** ferromagnetic shape memory alloy; NiMnGaTi; melt spun ribbon; martensitic transformation; saturation magnetization

NiMnGa 合金作为铁磁形状记忆合金的典型代表, 其磁致应变变量远超磁致伸缩材料、压电材料或电致伸缩材料, 这一突出优点使其受到广泛关注<sup>[1-3]</sup>. 研究发现, NiMnGa 合金固有的高脆性、

收稿日期: 2019-01-08

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51771044, 51431005); 国家高技术研究发展计划项目(SS2015AA031803).

作者简介: 白 静(1983-), 女, 辽宁开原人, 东北大学秦皇岛分校副教授; 赵 骧(1956-), 男, 辽宁沈阳人, 东北大学教授, 博士生导师.

马氏体相变温度低,以及为了获得更大的形状记忆效应通常需要对合金施加相对较大的磁场等缺点使其很难投入实际应用. 为改善其高脆性,研究者做出了很多努力. 其中,向 NiMnGa 合金中添加第四组元成为改善其脆性的有效途径<sup>[4]</sup>. 研究表明:添加 Fe<sup>[5]</sup>析出适量的韧性第二相可显著提高合金的韧性,而添加 Fe 会使合金的相变温度降低不利于实际应用;添加稀土元素能改善合金的塑性,但多余的稀土元素偏聚在合金的晶界处形成富稀土相<sup>[6]</sup>或类共晶组织破坏了晶界的连续性,从而降低了合金的磁致应变效应;Li 等<sup>[7]</sup>发现在 NiMnGa 合金中添加 Cu 可以通过强化单相晶界而使合金韧性得到显著增强,但白静等<sup>[8]</sup>的研究显示添加 Cu 会使合金的磁性能显著降低. Dong 等<sup>[9]</sup>首次研究了 Ti 掺杂对多晶 NiMnGa 合金显微组织和马氏体相变的影响,结果表明,马氏体转变温度随 Ti 含量的增加而升高. 在合适的时效处理下,Ti 掺杂可以析出适量的 Ni<sub>3</sub>Ti 而显著提高 NiMnGa 合金的压缩强度和延展性<sup>[10-13]</sup>.

目前对 NiMnGaTi 磁致形状记忆合金的研究还处于起步阶段,本文系统地研究了 Ni<sub>53</sub>Mn<sub>23.5</sub>Ga<sub>23.5-x</sub>Ti<sub>x</sub> ( $x=0,2,5,8$ ) 合金的铸态样品和快速甩带样品的马氏体相变、磁性能及组织结构等,为新型铁磁形状记忆合金的设计和性能改进奠定基础.

# 1 实验材料和方法

以高纯 Ni (99.97%), Mn (99.7%), Ga(99.99%) 和 Ti (99.99%) 为实验原料,使用真空非自耗电弧炉熔炼制备约 70 g 的 Ni<sub>53</sub>Mn<sub>23.5</sub>Ga<sub>23.5-x</sub>Ti<sub>x</sub> ( $x=0,2,5,8$ ) 合金. 在熔炼过程中铸锭翻转 4 次,并施以搅拌. 为消除凝固过程中的成分偏析,将铸锭封于真空石英管内进行 900 ℃保温 24 h 的均匀化退火处理,冷水淬火. 再

将部分铸态样品进行快速甩带处理,转速分别为 900 和 1 200 r/min. 利用配备 EDS 能谱分析的扫描电子显微镜 (SEM) 对合金的微观组织及微区成分进行研究. 使用差示扫描量热仪 (DSC) 和振动样品磁强计 (VSM) 研究合金的马氏体相变特征温度和饱和磁化强度,并探讨 Ti 掺杂量、制备方式及快速甩带下不同转速对该合金磁性能的影响. 分别以 Ti<sub>0</sub>, Ti<sub>2</sub>, Ti<sub>5</sub> 和 Ti<sub>8</sub> 代替 Ni<sub>53</sub>Mn<sub>23.5</sub>Ga<sub>23.5-x</sub>Ti<sub>x</sub> ( $x=0,2,5,8$ ) 的合金成分.

# 2 结果与讨论

## 2.1 显微组织

图 1 为合金扫描电镜图像. Ti<sub>0</sub> 有较宽的马氏体板条,表面较为平整,观察不到析出相. Ti<sub>2</sub> 的马氏体板条明显细化,还可以清楚地看到在马氏体板条上附着一些针状的白色析出物. 说明添加 Ti 元素可有效细化奥氏体母相晶粒,合金经过马氏体相变得到的马氏体板条也更细. 图 2 为合金的扫描电镜图像,可以观察到在基体上有许多的具有特定取向的针状第二相析出. 在 Ti<sub>5</sub> 和 Ti<sub>8</sub> 中 Ti 含量较高,析出物也明显增多. 综上可知,添加 Ti 元素会使 NiMnGa 合金中析出针状第二相,并且随着 Ti 含量的增加,析出物的数量增加,密度增大.

图 3 为 Ni<sub>53</sub>Mn<sub>23.5</sub>Ga<sub>23.5-x</sub>Ti<sub>x</sub> ( $x=0,2,5,8$ ) 合金在转速为 900 r/min 下的甩带样品的扫描电镜图像. 在 Ti<sub>0</sub> 和 Ti<sub>2</sub> 观察到明显的马氏体板条,且 Ti<sub>2</sub> 的板条宽度比 Ti<sub>0</sub> 细;与铸态样品不同,Ti<sub>2</sub> 甩带样品中观察不到针状第二相析出,这可能是由于 Ti<sub>2</sub> 的 Ti 含量较少且快速凝固可以有效抑制第二相的析出. 在图 3c 和图 3d 上可以观察到明显的析出物颗粒,且 Ti 含量增加会增大析出物的数量及密度.

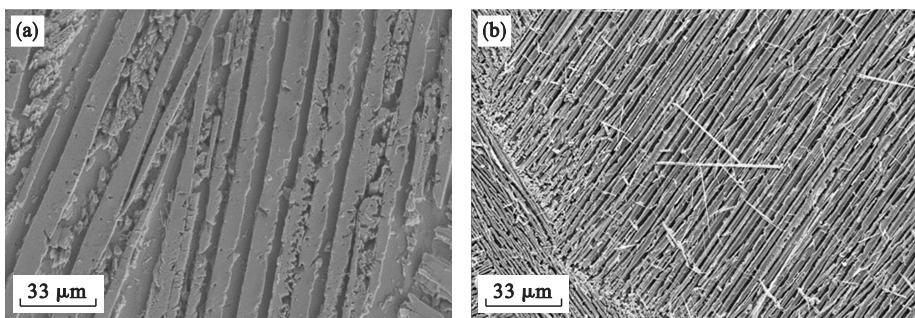


图 1 Ni<sub>53</sub>Mn<sub>23.5</sub>Ga<sub>23.5-x</sub>Ti<sub>x</sub> ( $x=0,2$ ) 扫描电镜图像  
Fig. 1 SEM images of Ni<sub>53</sub>Mn<sub>23.5</sub>Ga<sub>23.5-x</sub>Ti<sub>x</sub> ( $x=0,2$ ) alloys  
(a)—Ti<sub>0</sub>; (b)—Ti<sub>2</sub>.

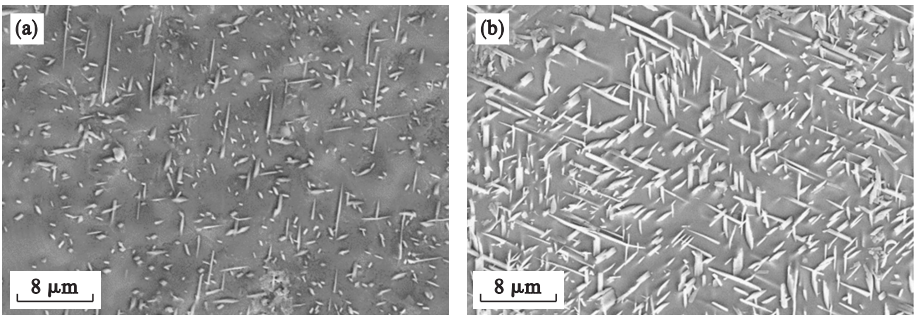


图 2  $\text{Ni}_{53}\text{Mn}_{23.5}\text{Ga}_{23.5-x}\text{Ti}_x$  ( $x=5, 8$ ) 扫描电镜图像  
Fig. 2 SEM images of  $\text{Ni}_{53}\text{Mn}_{23.5}\text{Ga}_{23.5-x}\text{Ti}_x$  ( $x=5, 8$ ) alloys  
(a)— $\text{Ti}_5$ ; (b)— $\text{Ti}_8$ .

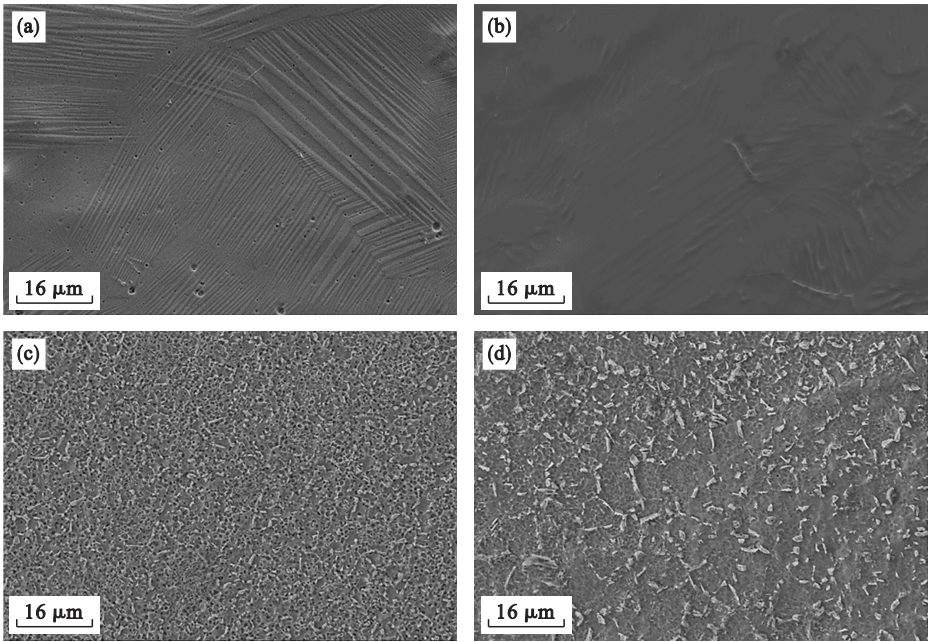


图 3  $\text{Ni}_{53}\text{Mn}_{23.5}\text{Ga}_{23.5-x}\text{Ti}_x$  ( $x=0, 2, 5, 8$ ) 合金甩带样品扫描电镜图像  
Fig. 3 SEM images of the melt spun samples of  $\text{Ni}_{53}\text{Mn}_{23.5}\text{Ga}_{23.5-x}\text{Ti}_x$  ( $x=0, 2, 5, 8$ )  
(a)— $\text{Ti}_0$ ; (b)— $\text{Ti}_2$ ; (c)— $\text{Ti}_5$ ; (d)— $\text{Ti}_8$ .

2.2 相组成

使用 EDS 能谱测得的铸态样品的基体和析出相的相组成如表 1 所示.  $\text{Ti}_2$  合金的实际成分与名义成分相比无太大变化, 因为添加 Ti 的含量较少, 析出物数量较少. 而  $\text{Ti}_5$  和  $\text{Ti}_8$  合金析出物中 Ni 和 Ti 的含量要明显高于该合金的名义成分, 说明该析出物为富 Ni 和 Ti 的相, 参考其他文献可知, 合金析出相的主要成分为  $\text{Ni}_3\text{Ti}$ , 该相可以起到强化合金, 提高塑性的作用<sup>[11-12]</sup>. 甩带样品与铸态结果类似.

2.3 马氏体相变特征温度

图 4 为  $\text{Ni}_{53}\text{Mn}_{23.5}\text{Ga}_{23.5-x}\text{Ti}_x$  ( $x=0, 2, 5, 8$ ) 铸态样品的 DSC 曲线. 从图中可以明显地看到  $\text{Ti}_0$  和  $\text{Ti}_2$  在室温之上有明显的吸放热峰, 这表明合金发生了马氏体转变, 且  $\text{Ti}_2$  的马氏体相变温度

比  $\text{Ti}_0$  的略低; 结合扫描电镜观察结果, 室温下  $\text{Ti}_5$  和  $\text{Ti}_8$  样品的显微组织为奥氏体和第二相, 说明马氏体相变温度低于室温, 因此, 在  $\text{Ti}_5$  和  $\text{Ti}_8$  的 DSC 曲线上凸起的小峰对应该合金的居里转变,  $\text{Ti}_5$  和  $\text{Ti}_8$  合金的马氏体相变温度在  $-60^\circ\text{C}$  以

表 1 铸态样品的基体和析出相的相组成(原子分数)  
Table 1 Phase compositions of matrix and precipitated phase in the as-cast alloys %

名义成分	位置	$x_{\text{Ni}}$	$x_{\text{Mn}}$	$x_{\text{Ga}}$	$x_{\text{Ti}}$
$\text{Ti}_0$	—	51.06	22.91	26.03	0
$\text{Ti}_2$	—	54.8	24	19	2.2
$\text{Ti}_5$	基体	50.41	22.84	22.03	4.72
	析出相	54.05	19.84	19.39	6.72
$\text{Ti}_8$	基体	50.485	23.03	18.715	7.765
	析出相	63.61	10.955	10.555	14.89



下,超出仪器的测试范围;除此之外,还可以观察到  $\text{Ti}_8$  合金的居里温度比  $\text{Ti}_5$  的有所降低,这说明添加 Ti 元素会降低合金的马氏体相变温度和居里温度.

图 5 为  $\text{Ti}_2$  合金在不同制备工艺下的 DSC 曲线,可知,合金的马氏体相变温度是随着甩带转速的增加而略有降低,甩带转速越大,合金有序度越低,马氏体相变温度越低. 这说明马氏体相变温度与合金的原子有序程度有关,甩带样品的原子有序度降低从而延迟了其马氏体相变的发生.

### 2.4 磁性能

图 6 为铸态和甩带样品的 VSM 曲线. 由图 6a 可知,添加 Ti 后,合金的饱和磁化强度明显下降,且  $\text{Ti}_5$  和  $\text{Ti}_8$  的饱和磁化强度几乎为 0. 这是由于  $\text{Ti}_5$  和  $\text{Ti}_8$  中析出物太多所致,其中析出物是无磁性的. 图 6b 为甩带样品的磁化曲线,900 r/min 转速下,  $\text{Ti}_0$  和  $\text{Ti}_2$  甩带样品的饱和磁化强度基本上与铸态样品相同. 但是  $\text{Ti}_5$  和  $\text{Ti}_8$  样品甩带处理后的磁化强度明显提高,这是甩带工艺抑制非磁性的第二相析出所致.

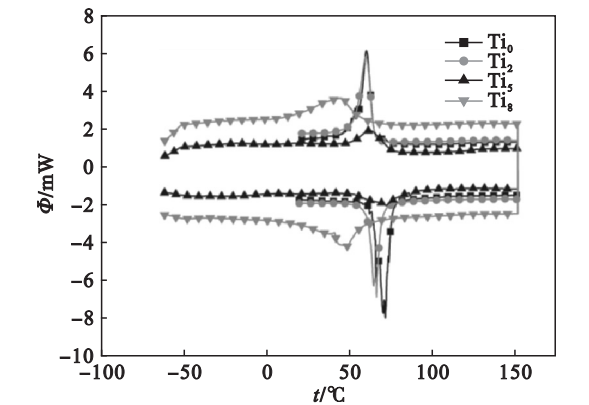


图 4  $\text{Ni}_{53}\text{Mn}_{23.5}\text{Ga}_{23.5-x}\text{Ti}_x$  ( $x=0, 2, 5, 8$ ) 铸态合金的 DSC 曲线

Fig. 4 DSC curves of the as-cast samples of  $\text{Ni}_{53}\text{Mn}_{23.5}\text{Ga}_{23.5-x}\text{Ti}_x$  ( $x=0, 2, 5, 8$ )

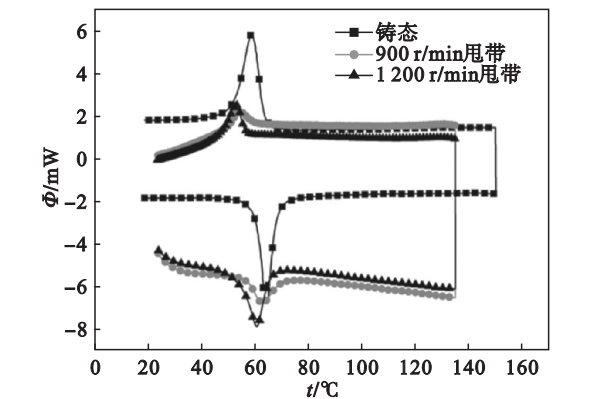


图 5  $\text{Ti}_2$  合金的铸态样品与甩带样品的 DSC 曲线  
Fig. 5 DSC curves of the as-cast and melt spun samples of  $\text{Ti}_2$  alloy

当  $x=2$  时,铸态和 900 r/min 甩带样品具有适宜的马氏体相变温度及饱和磁化强度;  $\text{Ti}_2$  合金晶粒较细,根据细晶理论,其塑韧性优于不含 Ti 的  $\text{NiMnGa}$  三元合金,且具有适量的韧性第二相析出. 所以,当  $\text{Ni}_{53}\text{Mn}_{23.5}\text{Ga}_{23.5}$  合金中添加约 2% Ti 时,样品的综合性能较好.

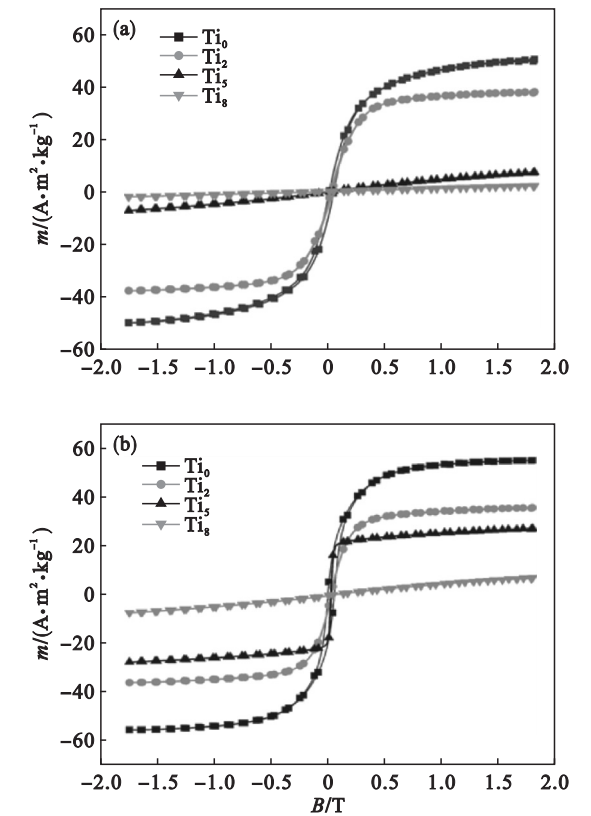


图 6  $\text{Ni}_{53}\text{Mn}_{23.5}\text{Ga}_{23.5-x}\text{Ti}_x$  ( $x=0, 2, 5, 8$ ) 合金的 VSM 曲线

Fig. 6 VSM curves of the  $\text{Ni}_{53}\text{Mn}_{23.5}\text{Ga}_{23.5-x}\text{Ti}_x$  ( $x=0, 2, 5, 8$ ) alloys  
(a)—铸态; (b)—甩带.

## 3 结 论

1)  $\text{Ti}_0$  合金在室温下的形态为马氏体,  $\text{Ti}_2$  合金为马氏体和第二相双相组织,  $\text{Ti}_5$  和  $\text{Ti}_8$  合金在室温下的组织为奥氏体和第二相双相组织,与铸态样品相比,甩带样品的析出物数量及密度要更低.

2) 合金的晶粒随着 Ti 含量的增加而变细,析出物随着 Ti 含量的增加而增多,且析出物有一定的取向.

3) EDS 研究表明第二相析出物是富 Ni 和富 Ti 相. 合金的马氏体相变温度、居里温度及饱和磁化强度均随着 Ti 含量的增加而下降. 当  $w_{\text{Ti}}$  约为 2% 时,样品的综合性能较好.

## 参考文献:

- [1] Ullakko K, Huang J K, Kantner C, et al. Large magnetic-field-induced strains in  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  single crystals[J]. *Applied Physics Letters*, 1996, 69: 1966 – 1968.
- [2] Ullakko K, Huang J K, Kokorin V V, et al. Magnetically controlled shape memory effect in  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  intermetallics [J]. *Scripte Material*, 1997, 36(10): 1133 – 1138.
- [3] Murray S J, Marioni M, Allen S M, et al. 6% magnetic-field-induced strain by twin-boundary motion in ferromagnetic Ni-Mn-Ga[J]. *Applied Physics Letters*, 2000, 77: 886 – 888.
- [4] Xin Y, Zhou Y. Martensitic transformation and mechanical properties of NiMnGaV high-temperature shape memory alloys[J]. *Intermetallics*, 2016, 73: 50 – 57.
- [5] Wang H B, Chen F, Gao Z Y, et al. Effect of Fe content on fracture behavior of Ni-Mn-Fe-Ga ferromagnetic shape memory alloys [J]. *Materials Science & Engineering A*, 2006, 438/439/440(1): 990 – 993.
- [6] 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 & Engineering A*, 2004, 378(1/2): 370 – 376.
- [7] Li Y Y, Wang J M, Jiang C B. Study of Ni-Mn-Ga-Cu as single-phase wide-hysteresis shape memory alloys [J]. *Materials Science & Engineering A*, 2011, 528 ( 22/23 ): 6907 – 6911.
- [8] 白静, 李泽, 万震, 等. NiMnGaCu 铁磁形状记忆合金的晶体结构、相稳定性和磁性能的第一性原理研究[J]. 金属学报, 2017, 53(1): 83 – 89.
- ( Bai Jing, Li Ze, Wan Zhen, et al. First-principles study on crystal structure, phase stability and magnetic properties of Ni-Mn-Ga-Cu ferromagnetic shape memory alloy [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2017, 53(1): 83 – 89. )
- [9] Dong G F, Cai W, Gao Z Y. Microstructure and martensitic transformation of NiMnGaTi ferromagnetic shape memory alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 465(1): 173 – 176.
- [10] Dong G F, Gao Z Y, Zhang X L, et al. Phase transition and mechanical properties of constraint-aged NiMnGaTi magnetic shape memory alloy[J]. *Journal of Materials Science*, 2011, 46(13): 4562 – 4567.
- [11] Gao Z Y, Dong G F, Cai W, et al. Martensitic transformation and mechanical properties in an aged NiMnGaTi ferromagnetic shape memory alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 481(1/2): 44 – 47.
- [12] Dong G F, Cai W, Gao Z Y, et al. Effect of isothermal ageing on microstructure, martensitic transformation 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, 58(8): 647 – 650.
- [13] Dong G F, Cai W, Gao Z Y. Microstructure and martensitic transformation of NiMnGaTi ferromagnetic shape memory alloys [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 465(1): 173 – 176.