

化学成分影响 NiMnGa 基合金热学及力-磁学性能研究进展

范建柳, 艾云龙, 欧阳晟, 朱嘉武

(南昌航空大学 材料科学与工程学院, 江西 南昌 330063)

摘要: 铁磁性记忆合金 Ni-Mn-Ga 具有可恢复应变大、响应速度快等优点, 有望成为一种智能驱动与传感材料。该合金的热学特性、力-磁性能都对化学成分十分敏感。本文综述了 Ni-Mn-Ga 基马氏体结构转变温度和力-磁性能对化学成分依赖性; 明确了马氏体类型、相变温度和居里温度的变化规律; 总结了磁晶各向异性性能和饱和磁化强度的变化趋势; 探究了掺杂元素降低马氏体孪生应力内在机理。最后对 Ni-Mn-Ga 合金成分设计中存在的问题进行了探讨。

关键词: 形状记忆合金; Ni-Mn-Ga; 成分依赖性; 转变温度; 力-磁性能

中图分类号: TG146.1+5

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)11-4185-08

形状记忆合金具有形状记忆效应这一突出特性, 广泛应用于航空、医疗和人工智能等领域^[1-3]。传统形状记忆合金的记忆效应(如 Ni-Ti^[4-6]、Cu-Al-Ni^[7,8])由温度场控制, 响应频率很低(约 1 Hz), 其实际应用受到很大程度限制。铁磁性形状记忆合金的形变可以由磁场控制, 响应频率得到极大提升(约 5 Hz)。Ni-Mn-Ga 是最早发现、最为典型的一种铁磁性形状记忆合金, 一直以来受到广泛的关注^[9-13]。此外, 它的高温形状记忆效应和磁致冷现象也是目前研究的热点^[14-16]。

形状记忆效应主要通过合金内马氏体相变来实现^[17,18]。Ni-Mn-Ga 的母相奥氏体是 L2₁ 型立方结构; 马氏体分为调制型和非调制型(NM), 其中前者多为单斜结构, 后者为 L1₀ 型四方结构(图 1)^[19]。Ni-Mn-Ga 马氏体结构转变温度和力-磁性能对化学成分十分敏感。本论文通过归纳、总结大量文献结果来探究成分对 Ni-Mn-Ga 马氏体类型、转变温度及力-磁性能的影响规律, 包括马氏体相变温度、居里温度的变化规律和马氏体磁致应变、孪生应力和磁晶各项异性性能的变化趋势。

1 化学成分对马氏体类型和转变温度影响

Ni-Mn-Ga 合金中, 人们往往把 3 种基体元素的相对含量归纳为电子浓度 e/a 。其中:

$$e/a = \frac{10N_{i\text{at}\%} + 7Mn_{\text{at}\%} + 3Ga_{\text{at}\%}}{Ni_{\text{at}\%} + Mn_{\text{at}\%} + Ga_{\text{at}\%}} \quad (1)$$

三元 Ni-Mn-Ga 合金的马氏体结构类型、转变温度受 e/a 数值影响; 而在研究 e/a 对 Ni-Mn-Ga 基合金的影响规律时, 不同掺杂元素对二者的影响差异较大, 一般直接研究掺杂对合金的影响。

室温环境下, Ni-Mn-Ga 能够产生磁致应变(magnetic-field-induced strain)的隐含前提是马氏体相变温度 T_m 和居里温度 T_c (磁性转变温度)都高于环境温度。Takeuchi 等^[20]利用高通量筛选技术初步建立了 Ni-Mn-Ga 的三元相图, 该相图显示满足这一前提的电子浓度 e/a 范围在 7.3~7.8(图 2a)。后续大量研究也证实了这一重大研究成果^[21-24]。通过文献总结, Jin 等^[25]给出了电子浓度与马氏体相变温度的经验公式:

$$T_m^{\text{cal}}(\text{K}) = 702(e/a) - 5067 \quad (2)$$

其适用范围为 e/a 在 7.5~7.7。继续归纳相关文献, 我们认为 e/a 在 7.4~7.8, 公式(2)的预测值 T_m^{cal} 与实验值 T_m^{exp} 接近, e/a 在 7.8~8.4, 二者偏差较大(约 50 K); 线性回归分析可得到经验公式:

$$T_m^{\text{cal}}(\text{K}) = 792(e/a) - 5738 \quad (3)$$

在整个浓度范围得到与实验值差异不大的结果(图 2b)。另外由图 2b 可知, 铸态下的 Ni₂MnGa 合金($e/a=7.5$)在室温下为奥氏体。室温下近化学计量 Ni₂MnGa 的电子浓度与马氏体类型关系如下: e/a 大于 7.8, 样品为非调制马氏体(NM); e/a 在 7.6~7.8 范围存在 5M、7M 调制马氏体, 也可能观察到少量 NM 马氏体^[26-28]。

收稿日期: 2021-01-26

基金项目: 国家自然科学基金(52001156); 江西省科技厅资助项目(20192BAB216003)

作者简介: 范建柳, 男, 1996 年生, 硕士生, 南昌航空大学材料科学与工程学院, 江西 南昌 330063, E-mail: 1901080502115@stu.nchu.edu.cn

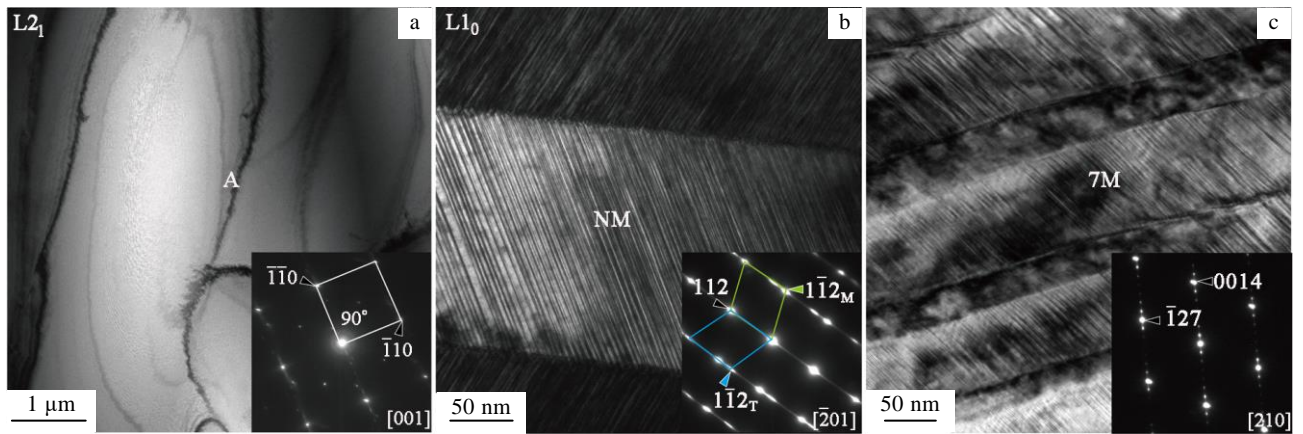


图 1 Ni-Mn-Ga 奥氏体, 非调制马氏体和 7M 调制马氏体形貌及 SAED 花样

Fig.1 Morphologies and SAED patterns of austenite (A) (a), non-modulated martensite (NM) (b) and 7M modulated martensite (c) of Ni-Mn-Ga^[19]

相同电子浓度下, 不同成分比对马氏体类型和转变温度的影响略有差异。为了方便研究, 常见的配比有 3 种: (1)富 Ni 替代 Mn, $Ni_{50+x}Mn_{25-x}Ga_{25}$, (2) 富 Mn 替代 Ga, $Ni_{50}Mn_{25+x}Ga_{25-x}$, (3)富 Ni 替代 Ga, $Ni_{50+x}Mn_{25}Ga_{25-x}$ 。Siewert 等^[36]给出 $Ni_{50+x}Mn_{25-x}Ga_{25}$ 的相图, 随着 Ni 含量的增加 (即 e/a 增大), T_m 整体呈上升趋势, T_C 变化幅度不大; e/a 在 7.5~7.65, T_m 线性增加, 逐渐高于室温, T_C 由 400 K 缓慢下降至稍高于室温; e/a 在 7.65~7.7, 二者靠近发生耦合, 即样品的马氏体相变和磁性转变发生在同一温度下; e/a 在 7.7~7.8, T_m 突然大幅升高, T_C 继续缓慢下降 (图 3a)。Çakur 等^[37]构建了 $Ni_{50}Mn_{25+x}Ga_{25-x}$ 的相图, 随着 Mn 含量 (或 e/a) 的增加, T_m 和 T_C 也展现出类似的趋势。(图 3b); 与 $Ni_{50+x}Mn_{25-x}Ga_{25}$ 相图不同的是, T_m 和 T_C

的耦合效应并不明显, 且在 $e/a > 7.7$ 同一电子浓度下 T_m 值要稍小。Jiang 等^[27,38]研究表明 Ni 替代 Ga 时, T_m 的变化相对最大, Ni 原子取代 Ga, $\Delta T_m^{exp}(Ni \rightarrow Ga)$ 约为 85 K, 而 $\Delta T_m^{exp}(Ni \rightarrow Mn)$ 和 $\Delta T_m^{exp}(Mn \rightarrow Ga)$ 分别约为 25 和 30 K, (通过式 (2), 三者预测值分别为 49, 21 和 28 K, $\Delta T_m^{cal}(Ni \rightarrow Ga)$ 与 $\Delta T_m^{exp}(Ni \rightarrow Ga)$ 存在很大误差)。Ni_{50+x}Mn₂₅Ga_{25-x} 体系中, Ga 元素的微小变化, 会造成 e/a 乃至 T_m 和 T_C 的剧烈变化。目前有关这类相图构建和研究的报道很少。另外由图 3 可知, NM 马氏体一般更加稳定, 室温下的调制马氏体继续降温, 有可能发生中间马氏体相变得到 NM 相。总之, $e/a > 7.6$, Ni-Mn-Ga 合金有可能得到马氏体 (图 3、式 (2)), 随着 e/a 增大, T_m 逐步增加, T_C 小幅度下降。

另外, 作为高温形状记忆合金 ($T_m > 400$ K)

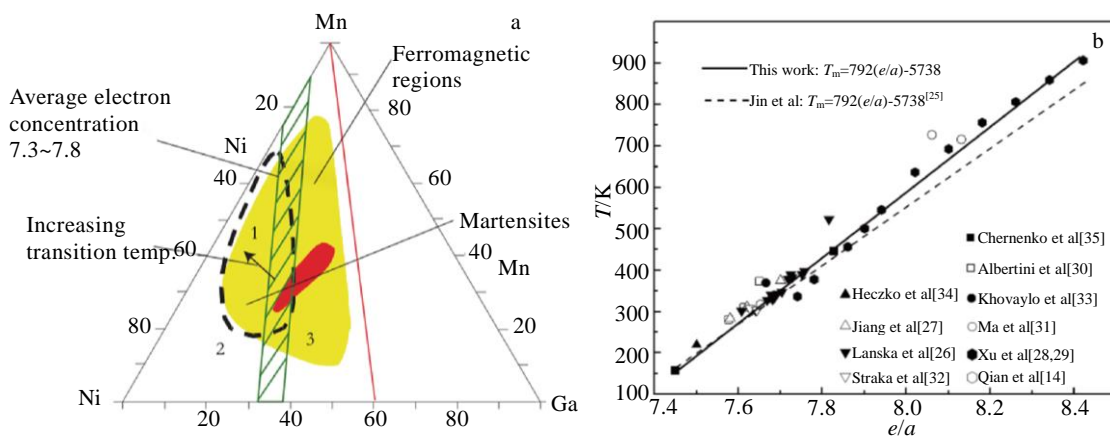


图 2 Ni-Mn-Ga 三元相图和电子浓度 e/a 与马氏体相变温度 T_m 经验关系

Fig.2 Ternary phase diagram^[20] (a); empirical relationship between electron concentration e/a and martensitic transformation temperature T_m ^[14, 25-35] (b) of Ni-Mn-Ga

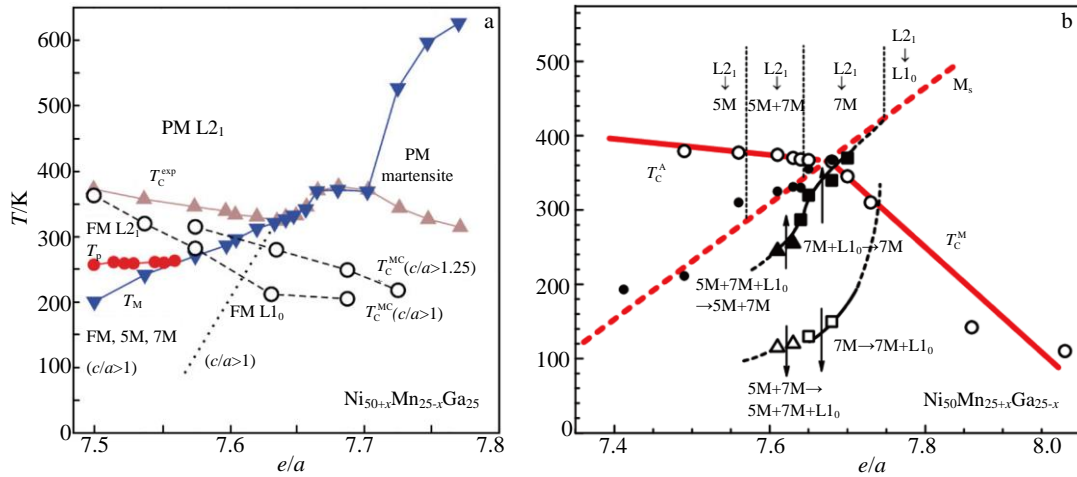


图 3 $Ni_{50+x}Mn_{25-x}Ga_{25}$ 和 $Ni_{50}Mn_{25+x}Ga_{25-x}$ 相图

Fig.3 Phase diagrams of $Ni_{50+x}Mn_{25-x}Ga_{25}$ (a)^[36] and $Ni_{50}Mn_{25+x}Ga_{25-x}$ (b)^[37] (T_C^{MC} and T_C^{exp} denote the Monte Carlo simulation and experimental values, respectively)

Ni-Mn-Ga 中除了 NM 马氏体，往往还存在颗粒状或树枝状的面心立方结构 γ 相（图 4a 和 4b）。研究表明，样品中出现 γ 相需满足 2 个条件： $e/a > 8$ （图 4c）^[39,42] 和 $Ni_{at\%} > 57\%$ ^[31]。 γ 相具有良好的延展性，可以改善合金的脆性。Xu 等^[28]比较 γ 相生成前后的应力应变曲线，发现具有 γ 相结构的合金变形达到 30%，且持续增加应力时依然没有断裂，而无 γ 相成分的总应变为 10%。 γ 相的硬度 HV 约为 2900 MPa，较 NM 马氏体低，（3400 MPa^[41]）。它能否提高马氏体的相变温度和热稳定性有待进一步研究。当然作为析出相过量的 γ 会导致合金记忆效应的减弱甚至是消失^[31]。

在现有研究基础上，对 Ni-Mn-Ga 合金进行成分改性使其既具有可观的磁致应变又具有相对较好的韧性一直以来是学者们长期的研究目标。常见的成分改性思路有元素掺杂，Ni-Mn-Ga-X 和 Ga 元素替换，Ni-Mn-X。我们仅

简要论述前者对马氏体转变温度的影响（Co、Fe 和 Cu 一般都可以显著改善合金的脆性^[43-45]。例如，Ma 等^[46]发现随着 Co 的添加样品应变值显著增加，Co 含量至 8%，应变值由最初的 6%增大至 14.1%）。马氏体相变温度受 Co、Fe 元素影响明显。Segui 等^[47]发现 T_m 对 Co 有负依赖性，每个 Co 原子取代 Ni 时， $\Delta T_m^{exp}(Co \rightarrow Ni)$ 为 -22 K，而每个 Co 原子取代 Mn 时， $\Delta T_m^{exp}(Co \rightarrow Mn)$ 为 -10 K。Soto 等^[48]在探究了 Fe 分别取代 Ni 和 Ga 时合金的马氏体转变和磁性转变规律，Fe 原子取代 Ni， $\Delta T_m^{exp}(Fe \rightarrow Ni)$ 约为 37 K；Fe 取代 Ga， $\Delta T_m^{exp}(Fe \rightarrow Ga)$ 约为 24 K。Pérez-Checa 等^[49,50]和 Sozinov 等^[51]也得到了与之类似的结果。由于没有磁性，Cu 元素一般会与 Fe、Co 等同时添加。在 Ni-Mn-Ga-Fe-Cu 体系中，Cu 对 T_m 也有一定的影响，Cu 原子取代 Ga， $\Delta T_m^{exp}(Cu \rightarrow Ga)$ 约为 70 K，而 Cu 取代 Mn 时则呈现先下降后上升的趋势^[52]。在

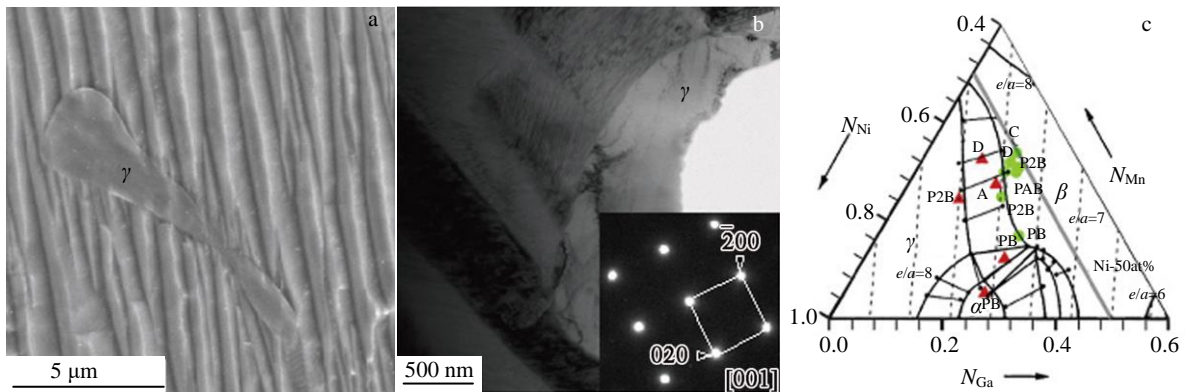


图 4 Ni-Mn-Ga 中 γ 相 SEM 和 TEM 像及三元相图

Fig.4 SEM image (a), TEM image (b) and ternary phase diagram (c) of γ phase in Ni-Mn-Ga^[39-42]

Ni-Mn-Ga-Co-Cu 体系中, Cu 取代 Ni 则会在一定程度上提高 T_m , $\Delta T_m^{exp}(Cu \rightarrow Ni)$ 约为 $10\text{ K}^{[44]}$ 。同时, 掺杂元素也会对 T_C 产生影响。Co、Cu 可以导致 T_C 的降低, 而 Fe 的加入对合金的 T_C 影响不大。此外, 微量的稀土元素也对马氏体转变温度起一定作用。当稀土取代 Ga 时, T_m 会有一定程度的上升, 例如 Y 取代 Ga, $\Delta T_m^{exp}(Y \rightarrow Ga)$ 约为 $60\text{ K}^{[53]}$; Y 取代 Ni、Mn 时, T_m 变化规律不明显^[54,55], T_C 受稀土成分变化不敏感^[56-58]。

2 化学成分对力-磁性能的影响

仅从科学研究上来讲, Ni-Mn-Ga 力-磁性能研究的简要流程如图 5 所示。调控成分得到铁磁性马氏体; 相变后多个马氏体成自协作 (self-accommodation) 分布^[59,60]; 为了降低孪生应力, 施加外力将自协作马氏体“训练” (退孪生) 成单晶; 测试材料力-磁性能, 评估其实用价值。力-磁性能中, 磁致应变来源于外磁场作用下马氏体孪生而导致重排 (图 5), 它出现的前提是最大磁致应力 σ_{MAG}^{MAX} 大于孪生应力 σ_{TW} 。即公式:

$$\sigma_{MAG}^{MAX} = \frac{K_U}{\epsilon_0} > \sigma_{TW} \quad (4)$$

其中, K_U 表示磁晶各向异性能, 为理论最大磁致应变, 是马氏体晶格常数的函数, ϵ_0 表示应变变量, 其与正方度 c/a 有关, 有公式:

$$\epsilon_0 = \left| 1 - \frac{c}{a} \right| \quad (5)$$

另外, 磁性参数马氏体的饱和磁化强度 M_S 、磁矩 μ_B 与 K_U 密切相关, 需要细致考察。如表 1 所示^[61-66], 在中等强度磁场下 (约 1 T), Ni-Mn-Ga 马氏体受到磁致应力 σ_{MAG} 约为 2 MPa ; 单晶 5M、7M 马氏体孪生应力 σ_{TW} 小于或约等于该值, 其磁致应变 ϵ_{MFS} 可以达到理论最大值

ϵ_0 , 为 7% 和 11%^[61,62]; 多晶状态下, 各个马氏体受到 σ_{MAG} 不均一, 很难达到最大值 σ_{MAG}^{MAX} , 初始奥氏体晶粒、马氏体之间的晶界上往往存在大量难以移动的位错, 导致样品的孪生应力 σ_{TW} 一般更大, Gaitzsch 等^[63]通过多次机械训练在 5M 马氏体中得到了 1% 的磁致应变, 多晶样品受到 $\sigma_{MAG} = 2.1\text{ MPa}$ 为 σ_{MAG}^{MAX} 的 80%; 对于三元 Ni-Mn-Ga NM 马氏体, 单晶下 σ_{TW} 可高达 20 MPa , ϵ_{MFS} 一般接近 0^[64]。

目前来看, 同调制马氏体相比, NM 马氏体更具有实际应用价值。它的理论最大磁致应变 ϵ_{MFS} 可以高达 20%^[67]; 3 种马氏体中它最为最稳定, 既可作为直接由母相转变而来的马氏体, 存在于高于居里温度 T_C 的温度范围 (约 370 K), 也可作为中间马氏体相变产物, 存在于很低的温度 ($<300\text{ K}$)^[36,37]; NM 马氏体的韧性比调制马氏体更好。NM 马氏体产生磁致应变的可能的办法有增大外磁场强度来大幅增加 σ_{MAG} 和改变马氏体微观结构来大幅降低 σ_{TW} 。目前来看后者更加切实可行。Sozinov 等^[68]往 Ni-Mn-Ga 合金中掺入 4%Co、4%Cu 元素有效降低了晶胞的正方度 c/a (见图 6a), 进而大幅降低 σ_{TW} 至 1.2 MPa , 得到了 12% 的磁致应变 (由式 (4) 和 (5) 可知, σ_{MAG} 会小幅增大)。 c/a 降低 σ_{TW} 的可能原因有: 切变量

$$S = \left(\frac{c}{a} - \frac{a}{c} \right) \quad (6)$$

会随之降低, 马氏体孪生更加容易^[69]; 由马氏体相变表象理论可知^[70,71], c/a 越接近 1, 相变后微米级马氏体内部的纳米孪晶更容易消失, 之后的训练可以将自协作马氏体转变成无亚结构的单晶或孪晶。Soroka 等^[44]研究认为 $c/a < 1.16$ 时, NM 马氏体 $\sigma_{TW} < 2\text{ MPa}$, 一般低于 σ_{MAG} , 可以产生 ϵ_{MFS} 。研究表明, 三元合金 5M 和 7M 结构 c/a 在 0.9 附近, NM 结构 c/a 在 1.2~1.3, 它们受成分影响不

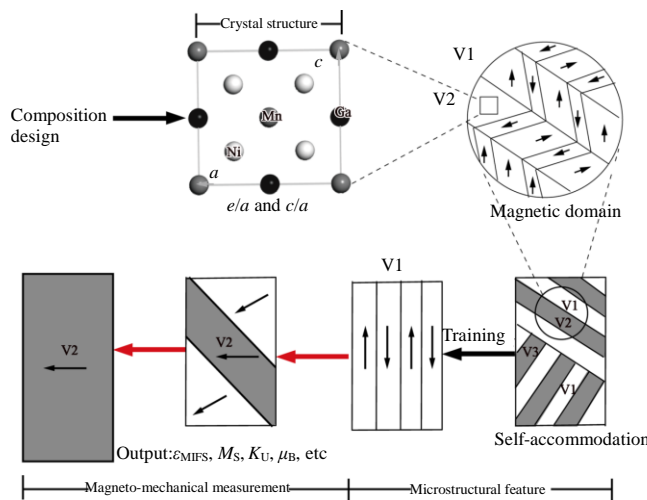


图 5 Ni-Mn-Ga 力-磁性能研究简要流程

Fig.5 Brief research steps of Ni-Mn-Ga mechanical-magnetic properties

表 1 不同 Ni-Mn-Ga 测得磁致应变 ϵ_{MFIS} ，磁致应力 σ_{MAG} ，孪生应力 σ_{TW}

Table 1 Measured magnetic-field-induced strain ϵ_{MFIS} , magnetic-field-induced σ_{MAG} , and twin stress σ_{TW} of different Ni-Mn-Ga

Alloy	Martensite	$\epsilon_{MFIS}/\%$	σ_{MAG}/MPa	σ_{TW}/MPa	Ref.
Ni ₅₀ Mn _{29.2} Ga _{20.8}	5M	7.1	3	0.6	[62]
Ni ₅₀ Mn ₂₉ Ga ₂₁	5M (polycrystalline)	1	2.6	2.1	[63]
Ni _{50.5} Mn _{28.9} Ga _{20.6}	7M	11.2	1.78	0.64	[61]
Ni _{48.8} Mn _{29.7} Ga _{21.5}	7M	9.4	1.9	1.1	[65]
Ni _{52.1} Mn _{27.3} Ga _{20.6}	NM	<0.02	1.1	15	[64]
Ni ₄₆ Mn ₂₄ Ga ₂₂ Co ₄ Cu ₄	NM	12	1.3	1.2	[66]

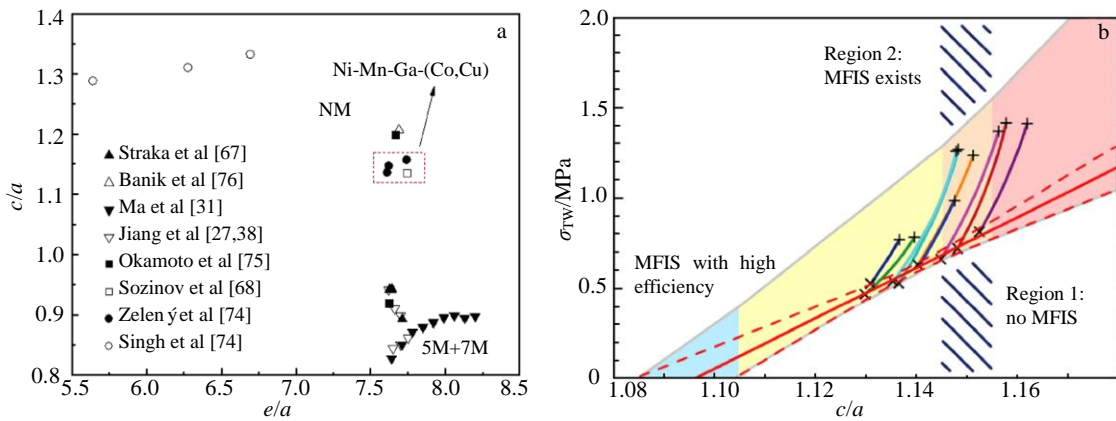


图 6 正方度 c/a 与马氏体电子浓度 e/a 的关系，孪生应力 σ_{TW} 与正方度 c/a 的关系 (e/a 值不包含掺杂元素)

Fig.6 Relationship between the tetragonality c/a and electron concentration e/a of martensite (a)^[23,27,31,38,67,68,72-76] and relationship between the twin stress σ_{TW} and the tetragonality c/a (b)^[44] (the contribution from the doping elements to e/a is not considered in Fig.6a)

大(图 6a)。研究 Ni-Mn-Ga 基 NM 马氏体的力-磁性能是当前一个热点，其中不同 c/a 下所造成的马氏体的微观结构，是合金成分设计的基础数据。磁性能方面，磁晶各向异性 K_U 对成分敏感，但二者关系并不明朗。Planes 等^[12]研究表明马氏体状态下，随着 e/a 的增大，有降低的趋势(图 7a)。一般情况下 K_U 和饱和磁化强度 M_S 关系如下^[13,72]

$$K_U = \frac{H_a M_S}{2} \quad (7)$$

H_a 为磁各向异性场。实验表明 M_S 有随 e/a (>7.5) 的增加下降的趋势(图 7b)。这应该是 K_U 导致随 e/a 变化的一个重要原因。Heczko 等^[34]发现随着 Mn 含量的增加，合金的 M_S 在 Ni₂MnGa 处达到峰值，含量继续增加， M_S 反而有所降低；其原因可能是过量的 Mn 原子在局部产生了反铁磁性，破坏了原子有序排列程度。Krenke 等^[73]在研究 Ni-Mn-Sn 的逆磁热效应时，也发现了类似现象，他认为过量的 Mn 使得 Mn-Mn 最近邻键的出现，导致了 Mn-Mn 键缩短，最终产生反铁磁性，降低了合金的 M_S 。 K_U 和 M_S 也会受到温度因素的影响，温度上升二者有所下降^[12]。

对化学计量 Ni₂MnGa 进行中子衍射测量，结果表明马氏体晶胞的磁矩主要位于 Mn 原子上^[33]，其大小为 2.8~3.8 μB 。此外，Albertini 等^[77]发现，Mn 含量的变化降低近化学计量比 Ni₂MnGa 的磁晶各向异性场 H_a ，当 Mn (被 Ni 取代)降低 7.5% 时， H_a 将会减少 34%，当 Mn (取代 Ni 或 Ga)增加 10% 时， H_a 减少了 20%。Chernenko 等^[78]也有类似的结论。最近，Zelený 等^[74]在 Ni-Mn-Ga-Co-Cu NM 马氏体中探究了磁各向异性的起源，发现 Ni 元素是控制磁各向异性的主要元素，在 Ni 与 Cu 的杂化时，降低了整体磁矩自旋轨道相互作用；若掺杂过量的元素，尽管可能会增加马氏体相变温度，但同时也会降低磁各向异性，而磁致应变有可能会消失。

无外加磁场时马氏体片的磁矩沿着易磁化轴方向排列以降低磁场能。具体而言，5M 和 7M 的磁化轴为长度较短的 c 轴，NM 为 (001) 面(即 a - a plane)。它们的纳米级别磁畴分布可以通过 TEM 下的 Lorentz 显微观察到(见文献[79,80])。表 2 总结了 Ni-Mn-Ga 不同晶体结构的 M_S 、 K_U 和易磁化轴的特点。

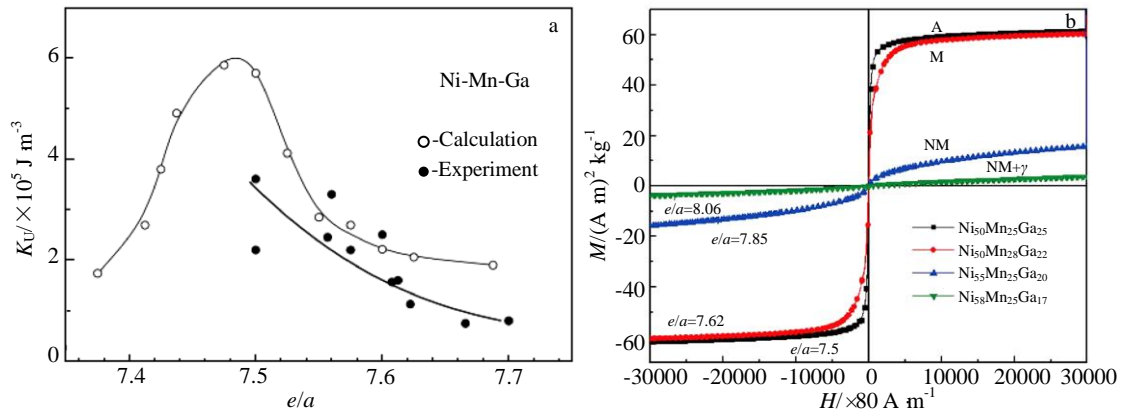


图 7 磁晶各向异性能 K_U 与电子浓度 e/a 的关系和不同马氏体的 $M-H$ 曲线

Fig.7 Relationship between the magnetocrystalline anisotropy K_U and the electron concentration e/a (a) [12]; $M-H$ curves of different martensite (b)

表 2 Ni-Mn-Ga 合金磁学性能

Table 2 Magnetic properties of Ni-Mn-Ga alloy

Crystal structure	$M_S / A m^2 kg^{-1}$	$K_U / \times 10^5 J m^{-3}$	Easy axis or plane of magnetization	Ref.
A	47~72	1.17~1.75	a -axis	[34,81]
5M+7M	46~60	1.45~1.65	c -axis	[63,78]
NM	28~59	1.4~2.03	a - a plane	[72,82]

3 结束语

仅针对成分设计而言, Ni-Mn-Ga 基铁磁性记忆合金发展的困境在于同时具有较高热稳定性 (300~400 K)、一定韧性和大磁致应变的马氏体为 NM 结构, 目前, 三元合金的 NM 马氏体由于 c/a 过大不产生磁致应变, 元素掺杂可以突破这限制。但是 Ni-Mn-Ga 力-磁性能本身对成分十分敏感, 再添加各种 Co、Cu、Fe 等, 它们共同对合金马氏体转变温度和力-磁性能的影响有待深入研究; 在实际制备过程中多组元的 Ni-Mn-Ga 基合金很有可能存在元素偏析、杂质相析出等需要克服的问题。Ni-Mn-Ga 的脆性较大一直是限制其应用的难题。 γ 相的引入会改善其韧性, 但其磁性能很可能恶化, 形状记忆效应降低, 成分设计时需要慎重考量。设计出成分种类少、配比合理且具有良好韧性的 Ni-Mn-Ga 基 NM 马氏体磁性记忆合金是其步入实际应用必须达到的目标。尽管目前还存在许多困难, 不可否认的是, Ni-Mn-Ga 记忆合金是一种发展潜力巨大、具有实用价值的智能材料。

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] Nie Zhihua(聂志华), Wang Yandong(王沿东), Liu Dongmei(刘冬梅). *Materials China*(中国材料进展)[J], 2012, 31(3): 15

[4] Mao Hu(毛虎), Yang Hongliang(杨宏亮), Shi Xiaobing(史晓斌). *Materials Review*(材料导报)[J], 2019, 33(13): 2237

[5] Wen S, Liu Y, Zhou Y *et al. Optics & Laser Technology*[J], 2021, 134: 106 653

[6] 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], 2017, 46(1): 117

[7] Xu Guangji(许广济), Yang Shaofeng(杨少锋), Ding Yutian(丁雨田) *et al. Special Casting & Nonferrous Alloys*(特种铸造及有色合金)[J], 2005, 25(4): 249

[8] Vrsalović L, Ivanić I, Kožuh S *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2018, 28(6): 1149

[9] Li Zhuo(李灼), Wang Jingmin(王敬民), Liu Weichao(刘伟超) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2008, 44(2): 302

[10] Li Zongbin(李宗宾), Yang Bo(杨波), Zhao Xiang(赵骥) *et al. Chinese Journal of Stereology and Image Analysis*(中国体视学与图像分析)[J], 2016, 21(1): 46

[11] Pons J, Cesari E, Segui C *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2008, 481-482: 57

[12] Planes A, Mañosa L, Acet M. *Journal of physics. Condensed Matter*[J], 2009, 21(23): 233 201

[13] Ullakko K, Huang J K, Kantner C *et al. Applied Physics Letters*[J], 1996, 69(13): 1966

[14] Qian M F, Zhang X X, Jia Z G *et al. Materials & Design*[J], 2018, 148: 115

[15] Xin Y, Li Y, Liu Z D. *Scripta Materialia*[J], 2010, 63(1): 35

- [16] Ma J, Karaman I, Noebe R D. *International Materials Reviews*[J], 2010, 55(5): 257
- [17] Heczko O, Scheerbaum N, Gutfleisch O. *Magnetic Shape Memory Phenomena*[M]. Berlin: Springer 2009: 399
- [18] Xu Zuyao(徐祖耀). *Martensite and Martensitic Transformation*(马氏体相变与马氏体)[M]. Beijing: Science Press, 1999: 909
- [19] Pons J, Chernenko V A, Santamarta R *et al. Acta Materialia*[J], 2000, 48(12): 3027
- [20] Takeuchi I, Famodu O O, Read J C *et al. Nature Materials*[J], 2003, 2(3): 180
- [21] Hao Yuxiao(郝雨筱), Tong Wei(童伟), Xu Jun(徐钧) *et al. Journal of Experimental Mechanics*(实验力学)[J], 2019, 34(5): 748
- [22] Gao Zhiyong(高智勇), Tan Changlong(谭昌龙), Li Min(李民) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(8): 1426
- [23] Singh S, Bhardwaj S, Panda A K *et al. Materials Science Forum*[J], 2009, 635: 43
- [24] Hao L Y, Xiong W. *Calphad*[J], 2020, 68: 101 722
- [25] Jin X, Marioni M, Bono D *et al. Journal of Applied Physics*[J], 2002, 91(10): 8222
- [26] Lanska N, Söderberg O, Sozinov A *et al. Journal of Applied Physics*[J], 2004, 95(12): 8074
- [27] Jiang C B, Muhammad Y, Deng L F *et al. Acta Materialia*[J], 2004, 52(9): 2779
- [28] Xu H B, Li Y, Jiang C B. *Materials Science and Engineering A*[J], 2006, 438-440: 1065
- [29] Xu X, Nagasako M, Ito W *et al. Acta Materialia*[J], 2013, 61(18): 6712
- [30] Albertini F, Solzi M, Paoluzi A *et al. Materials Science Forum*[J], 2008, 583: 169
- [31] Ma Y Q, Jiang C B, Li Y *et al. Acta Materialia*[J], 2007, 55(5): 1533
- [32] Straka L, Heczko O. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2005, 290-291: 829
- [33] Khovaylo V V, Buchelnikov V D, Kainuma R *et al. Phys Rev B*[J], 2005, 72: 224 408
- [34] Heczko O, Straka L. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2004, 272-276: 2045
- [35] Chernenko V A, Cesari E, Kokorin V V *et al. Scripta Metallurgica et Materialia*[J], 1995, 33(8): 1239
- [36] Siewert M, Gruner M E, Hucht A *et al. Advanced Engineering Materials*[J], 2012, 14(8): 530
- [37] Çakur A, Righi L, Albertini F *et al. Journal of Applied Physics*[J], 2013, 114(18): 183 912
- [38] Jiang C B, Feng G, Gong S K *et al. Materials Science & Engineering A*[J], 2003, 342(1-2): 231
- [39] Dai Y C, Czaja P, Chulist R *et al. Materials Today Communications*[J], 2020, 24: 101 165
- [40] Van Humbeeck J. *Materials Research Bulletin*[J], 2012, 47(10): 2966
- [41] Yang S Y, Liu Y, Wang C P *et al. Acta Materialia*[J], 2012, 60(10): 4255
- [42] Santamarta R, Cesari E, Muntasell J *et al. Intermetallics*[J], 2010, 18(5): 977
- [43] Bai Jing(白静), Li Ze(李泽), Wan Zhen(万震) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2017, 53(1): 83
- [44] Soroka A, Sozinov A, Lanska N *et al. Scripta Materialia*[J], 2018, 144: 52
- [45] Pérez-Checa A, Porro J M, Feuchtwanger J *et al. Acta Materialia*[J], 2020, 196: 549
- [46] Ma Y Q, Yang S Y, Liu Y *et al. Acta Materialia*[J], 2009, 57(11): 3232
- [47] Segui C, Cesari E. *Journal of Applied Physics*[J], 2012, 111(4): 043 914
- [48] Soto D, Hernández F A, Flores-Zúñiga H *et al. Physical Review B*[J], 2008, 77(18): 184 103
- [49] Pérez-Checa A, Musienko D, Saren A *et al. Scripta Materialia*[J], 2019, 158: 16
- [50] Pérez-Checa A, Feuchtwanger J, Barandiaran J M *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 741: 148
- [51] Sozinov A, Musienko D, Saren A *et al. Scripta Materialia*[J], 2020, 178: 62
- [52] Pérez-Checa A, Feuchtwanger J, Barandiaran J M *et al. Scripta Materialia*[J], 2018, 154: 131
- [53] Sui J H, Zhang X, Gao L *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2011, 509(35): 8692
- [54] Sui J H, Zhang X, Zheng X H *et al. Scripta Materialia*[J], 2013, 68(9): 679
- [55] Gao L, Gao Z Y, Cai W *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2006, 438-440: 1077
- [56] Wu Y Y, Wang J M, Jiang C B *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2015, 646: 288
- [57] Zhang X, Sui J H, Zheng X H *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2014, 597: 178
- [58] Gao L, Dong G F, Gao Z Y *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2012, 520: 281
- [59] Ouyang S, Yang Y Q, Han M *et al. Acta Materialia*[J], 2015, 84: 484
- [60] Ouyang Sheng(欧阳晟), Yang Yanqing(杨延清). *Transactions of Materials and Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2017,

- 38(8): 7
- [61] Pagounis E, Szczerba M J, Chulist R *et al. Applied Physics Letters*[J], 2015, 107(15): 152 407
- [62] Pagounis E, Chulist R, Szczerba M J *et al. Applied Physics Letters*[J], 2014, 105(5): 052 405
- [63] Gaitzsch U, Pötschke M, Roth S *et al. Acta Materialia*[J], 2009, 57(2): 365
- [64] Heczko O, Straka L, Ullakko K. *J Phys IV France*[J], 2003, 112: 959
- [65] Sozinov A, Likhachev A A, Ullakko K. *IEEE Transactions on Magnetics*[J], 2002, 38(5): 2814
- [66] Sozinov A, Lanska N, Soroka A *et al. Applied Physics Letters*[J], 2013, 102(2): 021 902
- [67] Straka L, Heczko O, Hänninen H. *Acta Materialia*[J], 2008, 56(19): 5492
- [68] Sozinov A, Soroka A, Lanska N *et al. Scripta Materialia*[J], 2017, 131: 33
- [69] Muntifering B, Pond R C, Kovarik L *et al. Acta Materialia*[J], 2014, 71: 255
- [70] Ouyang Sheng(欧阳晟). *Crystallography and Interfacial Structure of Un-modulated Martensite in Ni-Mn-Ga Alloys(Ni-Mn-Ga合金非调制马氏体的晶体学和界面结构研究)*[D]. Xi'an, Northwestern Polytechnical University, 2017
- [71] James R D, Hane K F. *Acta Materialia*[J], 2000, 48(1): 197
- [72] Mañosa L, Moya X, Planes A *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2008, 481-482: 49
- [73] Krenke T, Duman E, Acet M *et al. Nature Materials*[J], 2005, 4(6): 450
- [74] Zelený M, Straka L, Rameš M *et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2020, 503: 166 522
- [75] Okamoto N, Fukuda T, Kakeshita T. *Materials Science and Engineering A*[J], 2008, 481-482: 306
- [76] Banik S, Chakrabarti A, Kumar U *et al. Physical Review B*[J], 2006: 85 110
- [77] Albertini F, Pareti L, Paoluzi A *et al. Applied Physics Letters*[J], 2002, 81(21): 4032
- [78] Chernenko V A. *Scripta Materialia*[J], 1999, 40(5): 523
- [79] Neudert A, Lai Y W, Schäfer R *et al. Advanced Engineering Materials*[J], 2012, 14(8): 601
- [80] Murakami Y, Shindo D, Suzuki M *et al. Acta Materialia*[J], 2003, 51(2): 485
- [81] Jiang C B, Liang T, Xu H B *et al. Applied Physics Letters*[J], 2002, 81(15): 2818
- [82] Karaca H E, Karaman I, Basaran B *et al. Acta Materialia*[J], 2007, 55(13): 4253

Research Progress of Chemical Composition Dependence on the Thermal and Mechanical-Magnetic Properties of NiMnGa-Based Alloys

Fan Jianliu, Ai Yunlong, Ouyang Sheng, Zhu Jiawu

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

Abstract: Ferromagnetic shape memory alloy Ni-Mn-Ga has large strain output and quick response, which would be expected to be an intelligent material applied in actuator and sensor. Its thermal, mechanical and magnetic properties are very sensitive to the chemical composition. The detail of composition dependence of these properties was reviewed in this paper. The changes of martensitic structure, martensitic transformation temperature and Curie temperature were clarified, the variation tendencies of the magnetocrystalline anisotropy energy and saturation magnetization were summarized, and the mechanism that doping elements reduce the twinning stress of martensite was revealed. Finally, the problems existing in the composition design of Ni-Mn-Ga alloy were discussed.

Key words: shape memory alloy; Ni-Mn-Ga; composition dependence; transition temperature; mechanical-magnetic properties

Corresponding author: Ouyang Sheng, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, P. R. China, E-mail: 70685@nchu.edu.cn