



有序化热处理对 Ni-Mn-Ga-Fe 形状记忆纤维的影响

刘艳芬¹, 刘晓华¹, 马霖¹, 杨绿化¹, 温雅祥¹, 宋超群¹, 张学习², 孙剑飞²

(1. 齐齐哈尔大学 物理系, 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)

摘要: 通过熔体抽拉法制备了直径为 40~50 μm 、长度为 5~10 cm 的多晶 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25-x}\text{Fe}_x$ ($x=1, 2, 3, 4, 5, 6$, 摩尔分数, %) 纤维, 对制备态纤维采用步进式有序化后热处理, 利用场发射扫描电子显微镜、透射电子显微镜、X 射线衍射对其微观组织和成分进行表征, 使用差示扫描量热分析仪和动态机械拉伸仪测试其相变行为和力学性能。结果表明: 热处理后随着 Fe 掺杂的增加, 纤维实现了从奥氏体相到马氏体相的转变, 热处理态纤维具有不同的晶体类型, 马氏体孪晶界更为平直、清晰, 原子有序度明显提高。热处理可以提高相变温度, 减小相变滞后, 使马氏体相变更容易进行, 提高了抗拉强度和断裂应变。综合分析阐明了 Fe 掺杂及有序化热处理影响微观结构、相变行为和力学性能的微观机制。

关键词: 形状记忆纤维; 熔体抽拉; 马氏体相变; 有序化热处理; 力学性能

文章编号: 1004-0609(2018)-04-0749-09

中图分类号: O731; O782; TG139.6

文献标志码: A

Heusler 型 Ni-Mn-Ga 铁磁形状记忆合金^[1](Ferromagnetic shape memory alloys, FSMAs)是一种兼具感知和驱动功能为一体的机敏材料,它既具有传统形状记忆合金的特点^[2],同时还能够感知外界温度或磁场变化做出形状上的改变,因而具有优异的形状记忆效应^[3](Shape memory effect, SME)、超弹性^[4-6](Superelasticity, SE)和较高的磁致应变^[7](Magnetic field induced strain, MFIS)和磁热效应^[8](Magnetocaloric effect, MCE)等,这类 FSMAs 不仅具有大应变和高推动力的特点,同时响应频率接近于压电陶瓷,输出应力接近温控形状记忆合金等,可弥补传统形状记忆合金由于温控而导致的响应频率慢及磁致伸缩材料应变小等问题,使其可能在大功率水下声纳、震动和噪声控制、微位移器、微波器件、机器人和线性马达等领域有重要应用。

正比分的 Ni_2MnGa 合金居里点约为 376 K,在 4 K 时饱和磁化值约为 100 $\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$,但马氏体相变温度(Martensite transformation, MT)很低(仅为 202 K)^[9],以及该合金的本征脆性严重地限制了合金的实际应用。为得到性能优良、马氏体相变温度接近室温的 Ni-Mn-Ga 合金,细化晶粒、掺杂第四元素及减小样品

尺寸等方法作为一些强化手段,被广泛应用。主要强化元素为稀土元素,如 $\text{Gd}^{[10]}$ 、 $\text{Dy}^{[11]}$ 、 $\text{Tb}^{[12]}$ 等,研究发现一些常见的过渡族金属元素,如 $\text{Fe}^{[3, 5-6, 13]}$ 、 $\text{Cu}^{[13]}$ 、 $\text{Co}^{[14]}$ 、 $\text{Cr}^{[15]}$ 也能起到相同的作用。

与此同时,随着样品尺寸的减小, Ni-Mn-Ga 合金会由于小尺寸效应而具有优于块体合金的性能^[3-6, 8, 16-17]。对于多晶小尺寸材料,晶粒尺寸和样品尺寸都与变形机制的特征长度有交互作用,当晶粒尺寸大到与样品某一特征尺寸相当时,使晶粒周围包围的是自由表面而不是晶粒,减小了孪晶界运动的阻力,此外尺寸减少还对磁交互作用有明显影响。GANOR 等^[18]报道减小样品的尺寸使得磁矩转向的能量、样品的阻止应力和工作输出得到提高,从而提高了样品的磁晶各向异性。

LIU 等^[5, 16]已报道 Fe 元素对制备态 Ni-Mn-Ga 合金纤维马氏体相变的影响,成分的改变可明显拓宽纤维的工作温区,该纤维还保持了良好的形状记忆效应^[3]、超弹性^[5-6]及磁热性能^[8],但在卸载后存在一定的残余应变和高磁场下磁化强度值未达到饱和,这些都是不容忽视的问题^[3, 5-6]。为了完善纤维的超弹性和提高其磁性能,研究了一套步进式有序化热处理工艺,

热处理是影响相变行为和其他基本性能的重要因素, 本文作者将研究热处理对纤维微观组织、相变行为、以及力学性能的影响。

1 实验

在氩气氛下电弧熔炼多晶 Ni-Mn-Ga-Fe 母合金锭, 合金元素的纯度为 Ni (99.99%), Mn (99.99%), Ga (99.999%), 和 Fe (99.99%)。利用熔体抽拉设备制备名义成分为 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25-x}\text{Fe}_x$ ($x=1, 2, 3, 4, 5, 6$, 摩尔分数, %) 的纤维。这种方法制备的纤维是裸丝, 没有玻璃包覆层, 不存在去除包覆层对纤维表面的破坏问题。金属辊轮 1 是中间厚边缘薄的楔形结构, 如图 1(a) 中 I 所示, 直径为 320 mm, 夹角 60° ; 将熔炼好的母合金预制棒 4 置于 BN 坩埚(陶瓷空心圆柱 3)内, 用陶瓷圆柱 7 固定好合金铸锭, 调整好坩埚与辊轮之间的摆放位置和距离。设备预抽真空后充入 Ar 气体同时启动设置好预定转速的金属辊轮, 辊轮运行平稳后开启感应加热线圈 2, 待母合金完全熔化在表面张力作用下形成向上凸起熔潭 5, 调整感应线圈的加热

功率, 同时调整母合金进给 6 和启动自动收丝装置。成丝过程中的工艺参数为: 感应线圈加热功率约 20 kW, 铜轮线速度和母合金进料速度分别为 30 和 3×10^{-5} m/s, 利用楔形轮缘在熔池中蘸取熔融状态的合金液, 在冷却速率 10^6 K/s 时在自身的表面张力和重力共同作用下圆化成丝。快速凝固熔体抽来制备出来的纤维直径约 30~40 μm , 制备态纤维的基本属性见文献[3, 5-6]。

制备态纤维放入真空石英管中, 抽真空并通 Ar 气保护, 最后采用氧乙炔火焰封口。对纤维采取一个步进式有序化热处理: 993 K 保温 2 h, 953 K 保温 10 h, 723 K 保温 20 h, 最后炉冷到室温(见图 1(b))。利用场发射扫描电子显微镜观察纤维的形貌, 利用透射电子显微镜观察纤维的马氏体相和奥氏体相结构, 纤维的晶体结构是通过室温下 X 射线衍射获得。纤维的相变温度是通过差示扫描量热仪(Differential scanning calorimeter, DSC)来检测的, 加热和冷却速率都是 5 K/min, 利用动态机械拉伸机测试纤维的力学性能, 振荡频率和应变振幅分别是 1 Hz 和 5×10^{-4} 。

2 结果与讨论

2.1 纤维的微观结构

与制备态纤维相比^[5], 步进式有序化热处理后的纤维自然断裂截面上(见图 2(a))和自由凝固圆弧表面上(见图 2(b))的胞晶的晶粒尺寸都有所长大, 表面没有发生明显氧化, 其形貌如图 2 所示。

图 3 所示为有序化热处理后纤维的 TEM 像及相应选区的电子衍射图样。图 3(a)所示为 $x=2$ 时室温下纤维显示奥氏体“花呢纹”组织的特征, 这与 Ni-Fe-Ga、Ni-Mn-Fe-Ga 合金相一致, 原因为预马氏

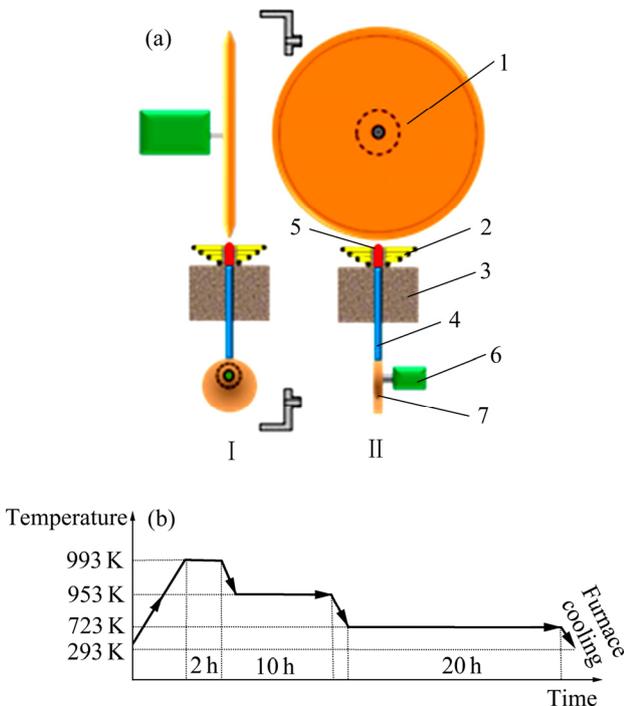


图 1 精密熔体抽拉金属纤维示意图和步进式有序化热处理示意图

Fig. 1 Schematic illustration of melt-extraction technique(a) and diagram of step-wise heat-treatment(b): 1—Metal roller; 2—Induction heating coil; 3—BN crucible; 4—Alloy cylindrical rod; 5—Alloy molten metal; 6—Linear stepper motor; 7—Ceramic cylinder

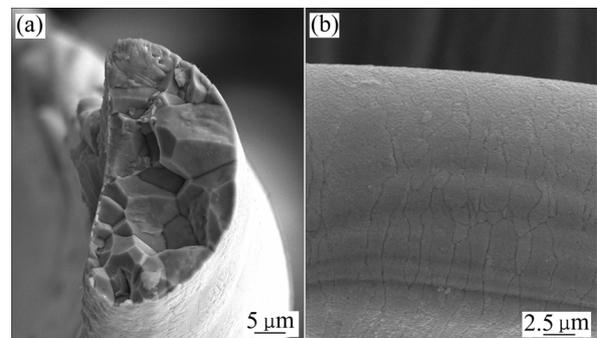


图 2 有序化热处理后纤维的 SEM 像

Fig. 2 SEM images of microwires after chemical ordering treatment: (a) Fracture surface; (b) Free solidification surface

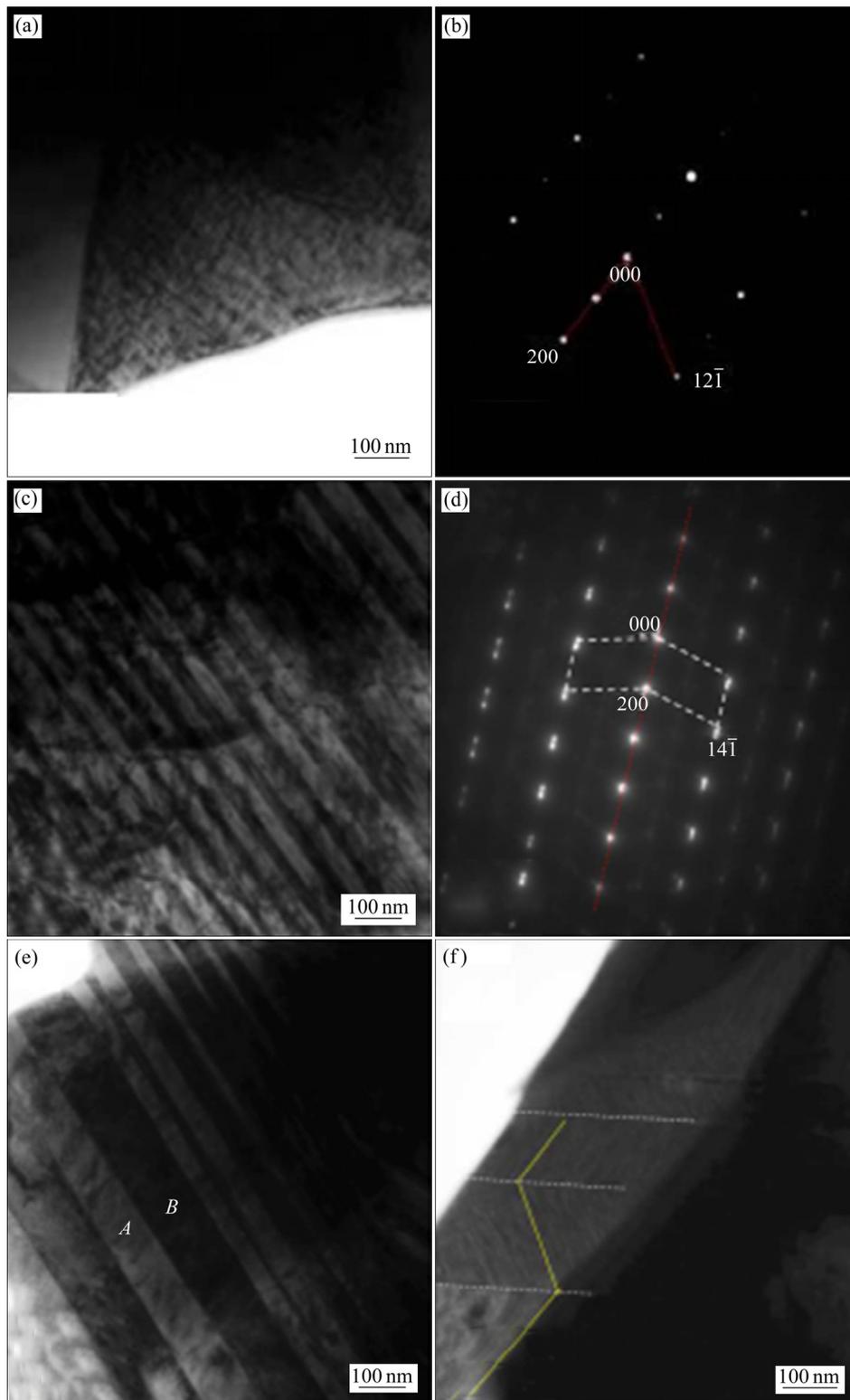


图 3 有序化热处理后纤维的 TEM 图

Fig. 3 TEM images of microwires after chemical ordering treatment: (a) Austenite structure of $x=2$ microwire; (b) Diffraction pattern; (c) Martensite structure of $x=4$ microwire; (d) Diffraction pattern; (e) Martensite structure of $x=6$ microwire; (f) Twin crystal

体相变前声子软化及分支^[5]。图 3(b)所示为选区的电子衍射图, 标定结果表明该奥氏体相为[012]晶带结构, 显示奥氏体相具有立方对称性, 同时衍射斑点表

明纤维的结构为高度有序的 $L2_1$ 结构, 此外衍射图中还存在超点阵斑点, 表明该合金具有高度有序的晶体结构。有序化热处理后 $x=4$ 的纤维为母相和马氏体相

两相共存, $x=4$ 的制备态纤维室温下只有单一奥氏体相存在^[5], 预示着热处理提高了马氏体相变温度。图 3(c)显示主要以孪晶马氏体形貌为主, 亚结构为孪晶, 与制备态纤维的马氏体相相比^[5], 孪晶界面平直、清晰, 相邻两个不同方向的变体形成自适应组态。图 3(d)所示为选区的电子花样, 分析结果显示衍射图是由两套马氏体衍射斑点组成。对斑点进行标定, 主衍射斑点满足 $[111]$ 晶带体心正方结构, 且沿着 $\langle 110 \rangle_M$ 方向在相邻两个主衍射斑点之间还存在着弱衍射斑点, 每 4 个为一组, 故室温下该成分纤维具有五层调制的体心正方马氏体结构(5M)。室温下有序化热处理后 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{19}\text{Fe}_6$ 纤维显微组织为单一的马氏体相, 图 3(e)所示为 $x=6$ 的纤维的 TEM 像, 图中由字母 A 和 B 标出相邻两个马氏体变体构成了良好的自协作组态, 变体的板条宽度不等, 显示了典型的孪晶特征。图 3(f)显示了热处理后纤维马氏体亚组织还有更为细小且平行的片状亚组织, 呈现良好的共格性, 相邻两个变体间呈现典型的“人”字型, 分析发现调制结构为强衍射斑点之间的距离平均分为 7 等份, 且其强衍射斑点满足了体心正交结构的衍射条件, 故室温下该成分纤维具有七层调制的体心正交马氏体结构(7M), 说明该成分纤维的马氏体相变温度更高。

对室温下纤维进行了 XRD 物相分析, 结果如图 4(a)和(b)所示。对图谱进行标定结果显示, $x < 4$ 的纤维室温下仅存在奥氏体衍射峰, 是高度有序的立方 $L2_1$ 结构, 同时也说明这几个合金的相变温度低于室温(见图 4(a)); $x=4$ 的纤维大部分都是 5M 马氏体衍射峰, 只有少许的奥氏体衍射峰, 说明相变温度得到了提高(见图 4(b))。 $x > 4$ 的纤维衍射谱发生了转变, 随着 Fe 含量的增加, 马氏体类型发生了变化, 布拉格主峰(220)进一步劈裂为(220)、(202)、(022)这 3 个峰, 母相(422)峰劈裂为(214)、(422)、(242)和(224)这 4 个峰, 符合 7M 马氏体衍射峰特征, 纤维的物相分析与电子显微透射分析相一致。

2.2 马氏体相变行为

图 5 所示为热处理后纤维的 DSC 曲线, 6 种纤维成分的相变温度均能测出, 热处理后相变温度较制备态有所提高^[5]。与制备态纤维相同^[5], 在加热和冷却过程中, 均只存在一个吸热和放热峰, 表明该组纤维的 MT 均为一步热弹性 MT, 相变温度跨度大, 同样说明该类纤维的 MT 温度对成分的敏感性较大。对于 $x < 3$ 的纤维马氏体相变温度是低于室温, 故室温下为奥氏体态; $x=4$ 的纤维马氏体相变温度是位于室温附近, 室温下有部分马氏体形成, 还有部分残留奥氏体, 是

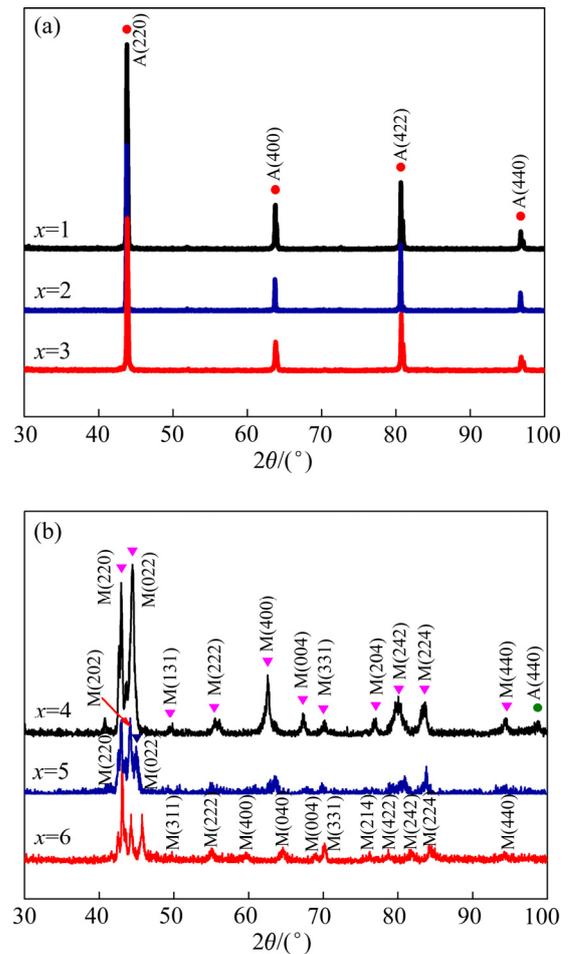


图 4 有序化热处理后纤维的 XRD 谱

Fig. 4 XRD patterns of microwires after chemical ordering treatment: (a) Austenite structure of $x < 4$ microwire; (b) Martensite structure of $x \geq 4$ microwire

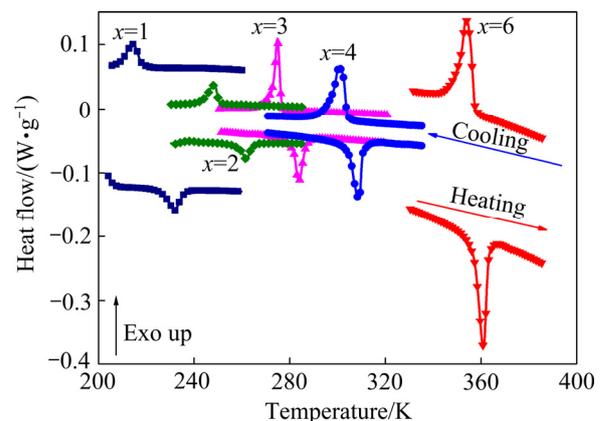


图 5 有序化热处理后 Ni-Mn-Ga-Fe 纤维马氏体相变

Fig. 5 MT of Ni-Mn-Ga-Fe microwires after treatment

二者的混合状态; $x > 4$ 的纤维马氏体相变温度是高于室温, 室温下为单一马氏体态, 这与热处理态纤维显微组织相符合。

在 DSC 曲线上利用切线法 (即每个峰的切线与基线的交点) 标定各合金 MT 和其逆相变的特征温度 M_s 、 M_p 、 M_f 、 A_s 、 A_p 和 A_f , 相变滞后为 A_p-M_p 。冷却和加热时的临界温度为 $T_0=(M_s+A_f)/2$ 和 $T'_0=(A_s+M_f)/2$ 。根据 Wayman 描述的分类^[19], $x<3$ 时具有 $A_f>A_s>T_0>T'_0>M_s>M_f$ 特征, $M_s<T'_0$, 此时合金的 MT 应属于第一类 MT, 随着 Fe 含量增多 $x>3$ 时具有 $A_f>T_0>M_s>A_s>T'_0>M_f$ 的特征, $M_s>T'_0$, 此时合金的 MT 应属于第二类 MT, 即 Fe 掺杂使 MT 的类型发生了转变。

在图 6(a)中保持 Ni 和 Mn 摩尔分数恒定时, 采用 Fe 取代 Ga 元素, 合金的正逆 MT 温度均随着 Fe 含量的增加而类线性升高。当 $x(\text{Fe})$ 从 1% 增加到 6% 时, 马氏体相变温度升高了 140.4 K。在热处理后的 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25-x}\text{Fe}_x$ ($x=1\sim 6$) 纤维中, 相变温度的升高率为

$$\frac{\Delta T}{x(\text{Fe})} = \left| \frac{T_6 - T_1}{x(\text{Fe})_6 - x(\text{Fe})_1} \right| = \left| \frac{361.4 - 221}{6\% - 1\%} \right| = 28.1 \text{ K}/\% \quad (1)$$

式中: $\Delta T/x(\text{Fe})$ 为相变温度随着 Fe 含量变化的升高率; $x(\text{Fe})_6$ 为 Fe 摩尔分数, 6%; $x(\text{Fe})_1$ 为 Fe 摩尔分数, 1%; T_6 为 Fe 摩尔分数 6% 时合金的 MT 温度; T_1 为 Fe 摩尔分数 1% 时合金的 MT 温度。

热处理后, 当 Fe 元素取代 Ga 元素时, $x(\text{Fe})$ 每增加 1% 时, 其 MT 温度升高了 28.1 K, 合金的 MT 温度随 $x(\text{Fe})$ 增加而发生剧烈变化, 同时说明 $x(\text{Fe})$ 可以大幅调整相变温度。成分对相变温度的影响常用电子浓度 e/a 的比值对相变温度的影响来衡量, e 为合金中价电子数, a 为原子数^[20]。采用电子结构能带理论中常用的计算方法计算纤维的价电子数; 根据 Ni、Mn、Ga 及 Fe 原子的最外层价电子排布式 ($3d^84s^2$ 、 $3d^54s^2$ 、 $4s^24p^1$ 和 $3d^64s^2$) 可以确定每个 Ni、Mn、Ga 及 Fe 原子的价电子数分别为 10、7、3 和 8, 由此可计算出不同 Fe 含量纤维的 e/a 值。

$$\frac{e}{a} = \frac{x(\text{Ni}) \times 10 + x(\text{Mn}) \times 7 + x(\text{Ga}) \times 3 + x(\text{Fe}) \times 8}{100} \quad (2)$$

图 6(b)所示为 e/a 对纤维 MT 温度影响的规律曲线, 曲线具有相同的规律, 即随着 e/a 的升高, 纤维的相变特征温度均单调递增。图中拟合了 MT 温度 M_s 与电子浓度关系, 可得 Fe 掺杂制备态纤维相变温度与价电子浓度的经验公式为

$$M_s(\text{K}) = 705(e/a) - 5113 \quad (3)$$

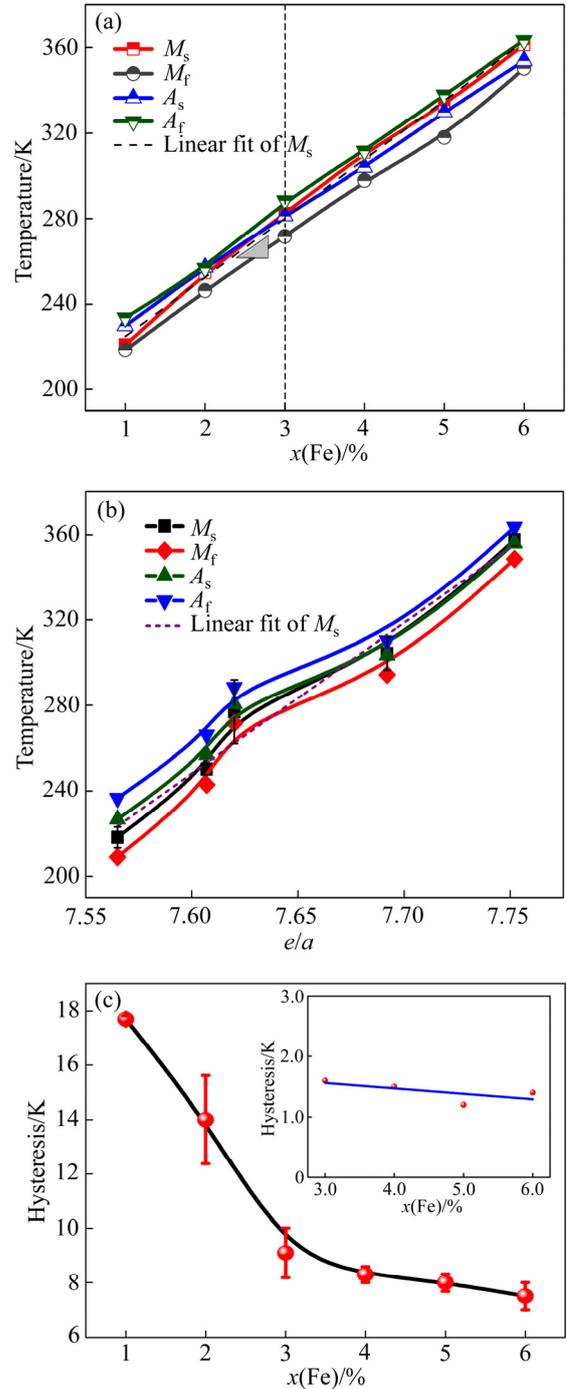


图 6 有序化热处理后 Ni-Mn-Ga-Fe 纤维马氏体相变
Fig. 6 MT of Ni-Mn-Ga-Fe microwires after treatment: (a) Effect of Fe content on MT temperatures; (b) Effect of e/a on MT temperatures; (c) Effect of Fe content on hysteresis

与三元 Ni-Mn-Ga 合金的经验公式 $M_s(\text{K})=702.5(e/a)-5067$ ^[21] 相对比, 发现掺 Fe 后的热处理态纤维相变温度随电子浓度的升高趋势与三元合金相同。

图 6(c)所示为热处理纤维的相变滞后的变化规律, 发现 Fe 含量越高相变温度越高, 相变滞后递减, 将其

进行拟合,发现与 $x(\text{Fe})$ 的平方根成反比,即

$$\Delta T = 17.8x^{-1/2}(\text{Fe})$$

图 6(c)中插图显示了热处理前后相变滞后的差值与 Fe 含量的关系曲线。分析表明,热处理后相变滞后平均减少了 1.5 K,是因为热滞后来源于相界面推移过程中的摩擦,从热处理前后的 TEM 像看出(文献[3]中图 2(b)及本文中图 3(c)和(e)),退火后孪晶板条宽度增加,晶粒不断长大,内部的缺陷越来越少,制备过程所产生的残余应力减小,奥氏体/马氏体相界面摩擦能也减小,这样就会使相变过程中所要克服的奥氏体/马氏体界面摩擦耗能减小,最终导致热滞后变小,这表明退火可以降低相变所需的热驱动力,使材料的热弹性相变性质越来越完善^[22]。

影响 Heusler 型合金 MT 温度主要因素有基体中 e/a 的变化、晶胞尺寸和第二相^[14]。经分析表明:掺杂 Fe 元素后的 Ni-Mn-Ga 合金的 L2₁ 型晶体结构稳定性同晶体内的导电电子浓度密切相关。根据 Hume-Rothery 理论^[23],在一定的 e/a 比例下,当费米面同(110)布里渊区接触时,晶体的周期结构能稳定存在。基于能带理论,当 e/a 达到临界值时,费米面就会接触布里渊区的边界,从电子的占据状态出发,费米面外的电子就有机会跃迁到布里渊区的角落里,使系统的能量急剧增加,晶体结构会做出相应的畸变而减小自由能,高能量电子会分布在一个新的布里渊区内。当 Ni 和 Mn 摩尔分数恒定不变时,增加 Fe 含量,合金的价电子浓度会随之增加,从而增加晶体内的导电电子数,这样费米面与布里渊区的边界会发生交叠^[24]。根据 e/a 的比例不同,对应的晶格参数就会出现周期变化,所对应的晶体结构就不稳定,使得 MT 温度升高。

另外,尺寸因素也是影响 SMAs MT 温度的因素之一, Ga 和 Fe 的原子半径分别为 1.81 和 1.72Å,价电子数分别为 3 和 8,在纤维中用较小原子半径和较高价电子数的 Fe 取代 Ga,会导致晶胞体积的收缩和 e/a 的升高,从而使合金的 MT 温度升高。此外,在该合金系中 XRD、SEM 和 TEM 均未见析出相,因此可以认为 MT 温度的升高是电子浓度的升高和晶胞体积收缩两者共同作用的结果。

对比制备态^[5]和有序化处理态纤维的相变温度,发现原子有序排列后会提高相变温度,原因归结为: Mn 元素在退火过程中的损失或者是 Ga 原子空位的聚集等成分上的改变导致的相变温度的变化^[24];微观结构上的变化,比如在快速凝固中形成的缺陷、成分不均匀等现象在退火后被消除,导致了相变温度的提高。此外,原子有序化程度的提高和内应力的释放使得晶

格的剪切变形变得容易而有利于 MT 的发生,从而提高了合金的相变温度^[24]。

2.3 力学性能

图 7 所示为在 318 K 下制备态和热处理态 Ni₅₀Mn₂₅Ga₂₀Fe₅ 纤维的拉伸应力-应变曲线。从图 7 中可以看出,制备态和热处理态纤维的抗拉强度分别是 674 MPa 和 591 MPa,对应的断裂应变分别是 2.309% 和 3.677%。与三元 Ni_{49.9}Mn_{28.6}Ga_{21.5} 合金纤维相比,抗拉强度因为添加 Fe 元素而有效得到提高,这是由于 Fe 原子很好的固溶到 Ni-Mn-Ga 基体合金中,强化了晶界,导致脆性的改善和强度的增加。另外热处理后的纤维原子有序度提高,同时使晶粒长大,减少了孪晶变体数量,自由表面增多,小尺寸效应更加显著,从而提高了孪晶界的可动性,有效提高了断裂应变,经过热处理后纤维的相变温度得到升高,在 318 K 时纤维已是奥氏体,与制备态纤维相比,施加应力发生明显的应力诱发马氏体相变,应力-应变曲线上出现了奥氏体弹性变形区、马氏体相变区以及残余奥氏体和新生马氏体变形区。图 7 中对比发现,经历较高温度下复杂的步进式热处理后的纤维脆性略有增加,导致断裂强度略有减小。利用 SEM 观察拉伸后纤维断口形貌。

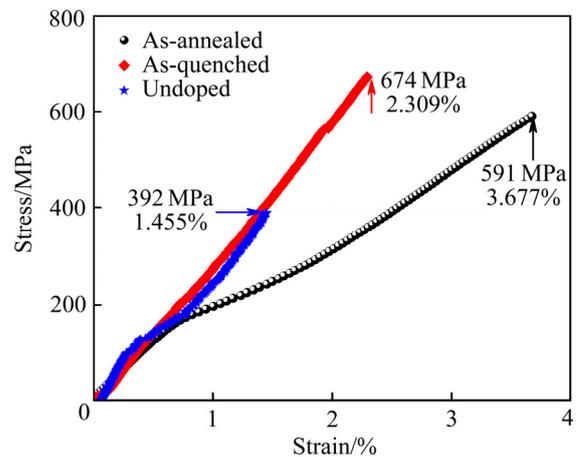


图 7 制备态和热处理态纤维 Ni₅₀Mn₂₅Ga₂₀Fe₅ 拉伸断裂曲线

Fig. 7 Tensile curves of Ni₅₀Mn₂₅Ga₂₀Fe₅ microwires for as-quenched, as-annealed and undoped microwires

图 8 所示为制备态 Ni₅₀Mn₂₅Ga₂₀Fe₅ 纤维断口形貌。由图 8(a)可见,半圆形的断裂截面有明显的撕裂棱、解理面和解理台阶(箭头所示),断裂截面光滑,棱角清晰,呈冰糖状多面体,体现了典型的宏观沿晶脆性断裂特征^[25],是晶体弹性能的各向异性以及晶界强度较低造成的结果。解理面是一簇互相平行、位于

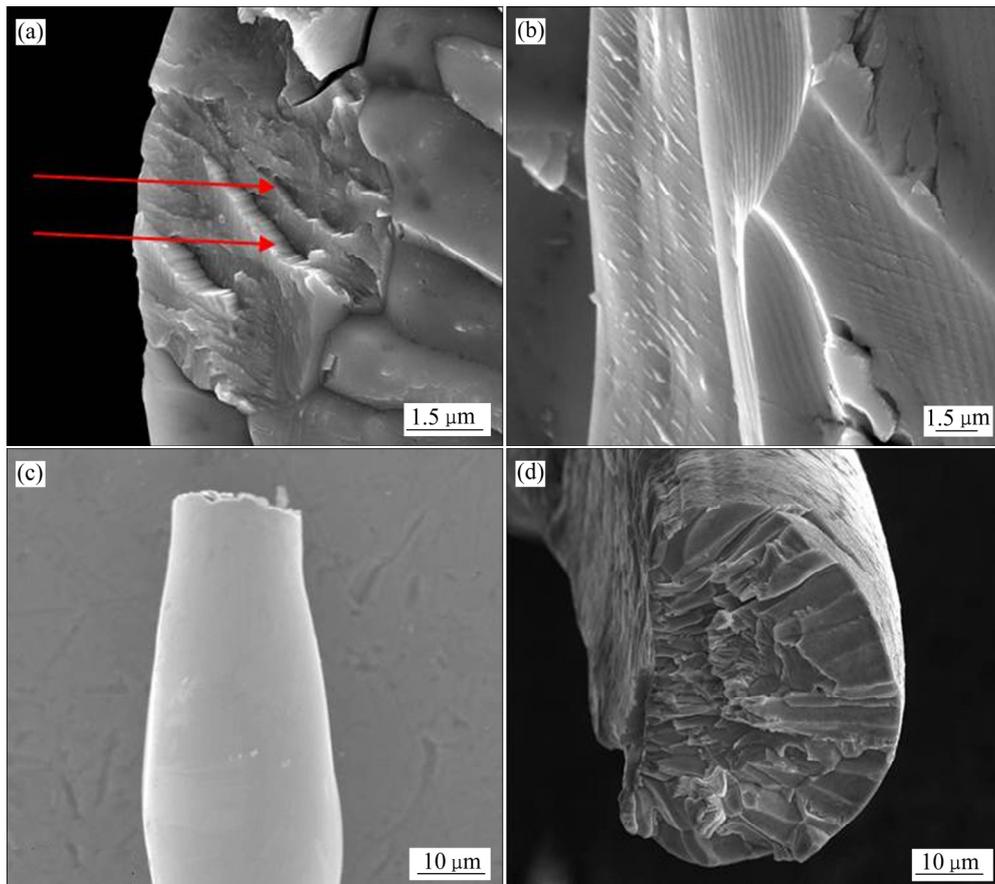


图 8 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{20}\text{Fe}_5$ 纤维的断裂形貌

Fig. 8 Fracture morphologies of $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{20}\text{Fe}_5$ microwires: (a), (b) For as-quenched; (c), (d) For treatment

不同高度的晶面,不同高度解理面之间存在着“台阶”。由图 8(b)可见,部分纤维也出现了类似于金属或金属间化合物断口上惯有的脆性断裂,在断裂区域内先形成了一定的弹性变形,在弹性变形范围内断裂,这是一种类似“瓦纳线”的花样,形成机理主要是裂纹前沿线以缺陷为中心的球形冲击波交互作用形成的图像,属于解理断裂的一种^[26]。图 8(c)所示为热处理态纤维断口附近的形貌,同样局部变形出现在纤维直径较小的区域,而且断裂也是发生在直径最小的区域。图 8(d)显示半圆形的断裂截面有冰糖状图案和河流状花样,说明纤维在断裂前出现了塑性变形,与制备态纤维相比,撕裂棱占的比例明显增大,与此同时还观测到解理台阶,表现为由沿晶断裂向穿晶断裂转变^[26]。

3 结论

1) 有序化热处理态纤维在 Fe 掺杂 $x < 4$ 是高度有序的立方奥氏体结构, $x < 4$ 是五层调制的马氏体结构

(5M), $x=6$ 是七层调制的马氏体结构(7M),与制备态纤维的相比较,热处理态马氏体变体的孪晶界变得更为平直、清晰。

2) 与制备态纤维相同,热处理态纤维马氏体相变行为也表现出成分依赖性,呈现典型的热弹性马氏体相变特征。相变温度随 Fe 含量的升高率为 $28.1 \text{ K}/\%$,相变温度与电子浓度的经验公式为 $M_s(\text{K})=705(e/a)-5113$ 。Fe 元素掺杂的改变有较大的跨度范围,提高了纤维实际应用的可能性并为探索新的功能材料奠定基础。理论分析了马氏体相变温度的升高是电子浓度升高和晶胞体积收缩两者共同作用的结果。

3) 制备态和热处理态纤维的抗拉强度和断裂伸长率分别是 674 MPa 、 591 MPa 和 2.309% 、 3.677% 。Fe 原子的加入使断裂强度增加,热处理后纤维相变温度升高,断裂曲线上出现了应力诱发马氏体相变的典型特征。原子有序度提高,孪晶变体数量减少,自由表面增多,小尺寸效应增强,孪晶界的可动性提高,最终提高了断裂应变。

REFERENCES

- [1] 左舜贵, 金学军, 金明江. 高温形状记忆合金的研究进展[J]. 机械工程材料, 2014, 38(1): 1.
ZUO Shun-gui, JIN Xue-jun, JIN Ming-jiang. Progress in high temperature shape memory alloys[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2014, 38(1): 1.
- [2] 何向明, 张荣发, 向军淮, 多树旺, 李明升, 戎利建. Ti-Ni-Cu 形状记忆合金的温度记忆效应[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(11): 1750-1755.
HE Xiang-ming, ZHANG Rong-fa, XIANG Jun-huai, DUO Shu-wang, LI Ming-sheng, RONG Li-jian. Temperature memory effect of Ti-Ni-Cu shape memory alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(11): 1750-1755.
- [3] LIU Y F, ZHANG X X, XING D W, QIAN M F, SHEN H X, WANG H, LIU J S, SUN J F. Shape memory effects of $\text{Ni}_{49.7}\text{Mn}_{25.0}\text{Ga}_{19.8}\text{Fe}_{5.5}$ microwires prepared by rapid solidification[J]. Physica Status Solidi A, 2014, 211: 2532-2536.
- [4] QIAN M F, ZHANG X X, WEI L S, GENG L, PENG H X. Effect of chemical ordering annealing on martensitic transformation and superelasticity in polycrystalline Ni-Mn-Ga microwires[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 645: 335-343.
- [5] LIU Y F, ZHANG X X, XING Da W, SHEN H X, QIAN M F, LIU J S, SUN J F. 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.
- [6] LIU Y F, ZHANG X X, LIU J S, XING D W, SHEN H X, CHEN D M, SUN J F. Superelasticity in polycrystalline Ni-Mn-Ga-Fe microwires fabricated by melt-extraction[J]. Materials Research, 2015, 18: 61-66.
- [7] 蔡培阳, 冯尚申, 薛双喜, 陈卫平, 周英, 吴建波, 王古平. 定向凝固 $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{32}\text{Ga}_{21}$ 多晶合金的结构、相变及磁性能[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(11): 2869-2876.
CAI Pei-yang, FENG Shang-shen, XUE Shuang-xi, CHEN Wei-ping, ZHOU Ying, WU Jian-bo, WANG Gu-ping. Structure, phase transformation and magnetic properties in polycrystalline $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{32}\text{Ga}_{21}$ directionally solidified alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(11): 2869-2876.
- [8] LIU Y F, ZHANG X X, XING D W, SHEN H X, CHEN D M, LIU J S, SUN J F. Magnetocaloric effect(MCE) in melt-extracted Ni-Mn-Ga-Fe heusler microwires[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 616: 184-188.
- [9] WEBSTER P J, ZIEBECK K R A, TOWN S L, PEAK M S. Magnetic order and phase transformation in Ni_2MnGa [J]. Philos Mag, 1984, 49: 295-310.
- [10] ZHANG X, SUI J H, ZHENG X H, YANG Z Y, CAI W. Effects of Gd doping on $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{21}$ high-temperature shape memory alloy[J]. Materials Science and Engineering A, 2014, 597: 178-182.
- [11] GAO L, GAO Z Y, CAI W, ZHAO L C. Effect of rare earth Dy addition on microstructure and martensitic transformation of polycrystalline $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{29}\text{Ga}_{21-x}\text{Dy}_x$ ferromagnetic shape memory alloys[J]. Materials Science and Engineering A, 2006, 438/440: 1077-1080.
- [12] 张云峰. 稀土元素铽对镍锰镓磁性形状记忆合金抗压性能的影响[J]. 硅谷, 2013, 6(19): 30-32.
ZHANG Yun-feng. Influence of rare earth Tb on compressive performance of Ni-Mn-Ga magnetic shape memory alloys[J]. Silicon Valley, 2013, 6(19): 30-32.
- [13] BARABASH R I, BARABASH O M, POPOV D, SHEN G, PARK C, YANG W. Multiscale twin hierarchy in NiMnGa shape memory alloys with Fe and Cu[J]. Acta Materialia, 2015, 87: 344-349.
- [14] YANG S Y, WANG C P, LIU X J. Simultaneous improvement of ductility and shape memory effect of two-phase $\text{Ni}_{53}\text{Mn}_{22}\text{Co}_6\text{Ga}_{19}$ high-temperature shape memory alloy with the addition of Ta[J]. Materials Letters, 2012, 75: 4-7.
- [15] MA Y Q, LAI S L, YANG S Y, LUO Y, WANG C P, LIU X J. $\text{Ni}_{56}\text{Mn}_{25-x}\text{Cr}_x\text{Ga}_{19}$ ($x=0, 2, 4, 6$) high temperature shape memory alloys[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(1): 96-101.
- [16] LIU Y F, ZHANG X X, XING D W, SHEN H X, CHEN D M, LIU J S, SUN J F. Martensite transformation and magnetic properties of $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25-x}\text{Fe}_x$ ferromagnetic microwires for application in microdevices[J]. Physica Status Solidi A, 2015, 212: 855-861.
- [17] 魏隴沙, 张学习, 耿林, 钱明芳. Ni-Mn-Ga 纤维的阻尼性能研究[J]. 哈尔滨理工大学学报, 2013, 18(2): 7-10.
WEI Long-sha, ZHANG Xue-xi, GENG Lin, QIAN Ming-fang. Damping properties of Ni-Mn-Ga microwires[J]. Journal of Harbin University of Science and Technology, 2013, 18(2): 7-10.
- [18] GANOR Y, SHILO D, SHIELD T W. Breaching the work output limitation of ferromagnetic shape memory alloys[J]. Applied Physics Letters, 2008, 93(12): 122509.
- [19] WAYMAN C M. Introduction to the crystallography of martensitic transformations[M]. New York: The Macmillan Company, 1964.
- [20] SOTO D, HERNÁNDEZ F, FLORES-ZÚÑIGA H, MOYA X, MAÑOSA L, PLANES A, AKSOY S, ACET M. Phase diagram of Fe-doped Ni-Mn-Ga ferromagnetic shape-memory alloys[J]. Physical Review B, 2008, 77: 184103.
- [21] CHERNENKO V A. Compositional instability of β -phase in Ni-Mn-Ga alloys[J]. Scripta Materialia, 1999, 40: 523-527.
- [22] ALBERTINI F, BESSEGHINI S, PAOLUZI A, PARETI L, PASQUAL M, PASSARETTI F, SASSO C P, STANTERO A, VILLA E. Structural, magnetic and anisotropic properties of Ni_2MnGa melt-spun ribbons[J]. Journal Magnetism and

- Magnetic Materials, 2002, 242: 1421–1424.
- [23] SMIT J. Magnetism in hume-rothery alloys[J]. J Phys F: Metal Phys, 1978, 8: 2139.
- [24] FENG Y, SUI J H, CHEN L CAI W. Martensitic transformation behaviors and magnetic properties of Ni-Mn-Ga rapidly quenched ribbons[J]. Materials Letters, 2009, 63: 965–968.
- [25] WANG H B, CHEN F, GAO Z Y, CAI W, ZHAO L C. Effect of Fe content on fracture behavior of Ni-Mn-Fe-Ga ferromagnetic shape memory alloys[J]. Materials Science and Engineering A, 2006, 438: 990–993.
- [26] 范天佑. 断裂理论基础[M]. 北京: 科学出版社, 2002.
- FAN Tian-you. Fracture theory foundation[M]. Beijing: Science Press, 2002.

Effect of chemical ordering annealing on Ni-Mn-Ga-Fe shape memory microwires

LIU Yan-fen¹, LIU Xiao-hua¹, MA Lin¹, YANG Lü-hua¹, WEN Ya-xiang¹, SONG Chao-qun¹,
ZHANG Xue-xi², SUN Jian-fei²

(1. Department of Physics, Qiqihar University, Qiqihar 161006, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: The polycrystalline $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25-x}\text{Fe}_x$ ($x=1, 2, 3, 4, 5, 6$, mole fraction, %) microwires with diameter of 40–50 μm and length of 5–10 cm were prepared by melt extraction technique. A step-wise chemical ordering annealing heat treatment was carried out. The microstructure and composition of microwires were characterized using field emission scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffractometry (XRD). The phase transition behavior and mechanical properties were tested using differential scanning calorimetry (DSC) and dynamic mechanical analyzer (DMA). The results show that, after heat treatment along with the increase of the Fe doped, the microwires have realized from the austenite phase to the martensite phase transformation. The annealed microwires have different crystal types, the martensite exhibits straight clear twin boundary, and the atomic ordering increases. The annealing increases the transformation temperature and decreases the transformation hysteresis, and makes martensite transition easier. The annealing improves the tensile strength and breaking strain. Comprehensive analysis illustrates that the microcosmic mechanisms of Fe doping and ordering heat treatment affect the microstructure, phase transition behavior and mechanical properties.

Key words: shape memory microwires; melt extraction; martensite transformation; chemical ordering annealing; mechanical properties

Foundation item: Projects(135109225, 135109224, 135109211) supported by the Special Education Department Business of Heilongjiang, China; Project(51001038) supported by the National Natural Science Foundation of China

Received date: 2017-01-09; **Accepted date:** 2017-06-23

Corresponding author: LIU Yan-fen; Tel: +86-15946269400; E-mail: lxylyf_0@163.com

(编辑 何学锋)