

# Ni-Mn 基多晶铁磁形状记忆合金的韧化

马思遥, 张学习, 钱明芳, 贾政刚, 钟诗江, 耿林

(哈尔滨工业大学材料科学与工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150001)

**摘要:** 固态制冷技术由于具有环保、高效、节能的特点, 因而有望取代传统的气体压缩式制冷技术。在各种有竞争力的制冷剂中, Ni-Mn 基铁磁形状记忆合金由于具有磁热效应、弹热效应、压热效应、磁阻、磁致应变等多功能特性而受到了人们的广泛关注。近年来, 材料工程师及科学家们对 Ni-Mn 基磁形状记忆合金的热效应开展了一系列深入的研究并取得了众多研究成果, 但 Ni-Mn 基合金韧性较低, 导致性能衰减快、循环稳定性差, 限制了 Ni-Mn 基合金的应用。综述了传统的过渡族元素、稀土元素和类金属元素掺杂引起的固溶强化、第二相强化、细晶强化和晶界净化与修饰对 Ni-Mn 基合金韧性的影响规律, 比较了不同方法在 Ni-Mn 基合金韧性增强方面的优缺点, 归纳了近年来受到重视的尺寸效应和全 d 轨道杂化等强化机理, 分析了轨道杂化途径存在的主要问题, 展望了 Ni-Mn 基合金的研究和发展方向, 对促进 Ni-Mn 基合金在功能器件等领域的应用具有重要的意义。

**关键词:** 铁磁形状记忆合金; Ni-Mn-Ga 合金; 韧化; 固体制冷; 弹热效应; 全 d 轨道杂化

**中图分类号:** TG139<sup>+</sup>.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2024)05-0408-12

**引用格式:** 马思遥, 张学习, 钱明芳, 等. Ni-Mn 基多晶铁磁形状记忆合金的韧化[J]. 中国材料进展, 2024, 43(5): 408-419.

MA S Y, ZHANG X X, QIAN M F, *et al.* Toughening of Polycrystalline Ni-Mn-Based Ferromagnetic Shape Memory Alloys[J]. Materials China, 2024, 43(5): 408-419.

## Toughening of Polycrystalline Ni-Mn-Based Ferromagnetic Shape Memory Alloys

MA Siyao, ZHANG Xuexi, QIAN Mingfang, JIA Zhenggang, ZHONG Shijiang, GENG Lin  
(School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

**Abstract:** The solid-state refrigeration technology is expected to replace the traditional gas compression refrigeration technology because of its environmental protection, high efficiency, and energy saving characteristics. Among various competitive solid-state cooling materials, Ni-Mn-based ferromagnetic memory alloys have received widespread attention due to their multifunctional properties such as magnetocaloric effect, elastocaloric effect, barocaloric effect, magnetoresistance, and magnetic field induced strain, *etc.* In recent years, materials engineers and scientists have carried out a series of in-depth studies on the thermal effects of Ni-Mn-based magnetic shape memory alloys and have obtained numerous research results. However, the poor toughness and cyclic stability greatly limited their practical application in solid-state refrigeration region. This article summarizes the influence of element doping, microstructure design and size effect on the strength and toughness of Ni-Mn-based ferromagnetic shape memory alloys, where the mechanisms are also summarized. The pros and cons of different methods in Ni-Mn-based alloy toughness enhancement are compared. The main problems existing in orbital hybridization methods are analyzed. The main research direction of Ni-Mn-based ferromagnetic memory alloy is prospected, which has important theoretical significance and research value for promoting the application of Ni-Mn-based ferromagnetic memory alloy in various fields.

**Key words:** ferromagnetic shape memory alloy; Ni-Mn-Ga alloy; toughening; solid-state refrigeration; elastocaloric effect; all d-orbital hybridization

收稿日期: 2021-10-08 修回日期: 2022-04-01

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51701052)

第一作者: 马思遥, 女, 1994 年生, 博士研究生

通讯作者: 张学习, 男, 1975 年生, 教授, 博士生导师,

Email: xxzhang@hit.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202109042

## 1 前言

全球能源和环境问题日益突出, 发展环保、节能、高效的新型制冷技术取代传统的气体压缩式制冷技术已成为世界范围内亟需解决的热点问题。固态制冷技术利

用固态材料在力、磁等外场作用下产生的可逆吸、放热效应进行制冷,具有体积小、能量转换效率高的优点,此外不排放消耗臭氧、引起全球变暖的工质,对环境更加友好,因此在过去10余年得到了快速发展<sup>[1-4]</sup>。

开发高性能的制冷工作材料成为固体制冷技术应用的关键<sup>[5-8]</sup>。目前,基于形状记忆合金(shape memory alloys, SMAs)的弹热效应(elastocaloric effect, ECE)发展而来的弹热制冷,以及基于磁热效应(magnetocaloric effect, MCE)发展而来的磁热制冷技术被认为是最具潜力的2种新型固体制冷技术。在众多相变合金中, Ni-Mn 基合金兼具一级马氏体结构相变和二级磁相变,在磁场和应力场下产生磁热效应的同时,也伴随着结构相变引起的弹热效应或压热效应<sup>[9]</sup>。这种外场驱动下的多卡效应在固体制冷领域具有巨大发展空间。

弹热效应源于单轴拉应力下可逆超弹性变形,要求弹热制冷材料具有良好的韧性和抗疲劳性能。但是, Ni-Mn 基合金往往由于弹性各向异性而具有沿晶断裂倾向,容易发生结构疲劳(材料裂纹萌生和扩展断裂)和功能衰减疲劳(弹性热效应退化及可逆性降低)<sup>[5, 10]</sup>。目前,关于 Ni-Mn 基合金韧化途径和韧化机理的研究已取得了长足进展,但缺乏系统的归纳总结。本文首先从 Ni-Mn 基合金的晶体结构分析其本征韧性低的内在原因,然后系统归纳不同类别元素掺杂、显微组织、尺寸效应和 d 轨道杂化对 Ni-Mn 基合金韧性、马氏体相变及弹热效应的影响规律,最后给出目前的研究现状和展望,以期改善 Ni-Mn 基合金韧性提供参考。

## 2 Ni-Mn 基合金晶体结构及力学性能

1996年 Ullakko 等<sup>[11]</sup>首次报道了 Ni-Mn-Ga 单晶合金的磁感生应变,引起了人们对铁磁形状记忆合金(ferromagnetic shape memory alloys, FSMAs)的极大关注。Ni-Mn-Ga 合金属于 Heusler 合金之一,是一类有序金属间化合物,空间群为  $Fm\bar{3}m$ , 化学计量式可表示为  $X_2YZ$ , 其中  $X$  位可为 Ni, Fe, Co 等过渡元素或 Au, Cu, Pd 等贵金属元素,  $Y$  位为过渡金属或稀土金属,而  $Z$  位可为 In, Ga, Al, Sn, Sb 等 s-p 元素。以 Ni-Mn-Ga 合金为例, Ni 原子占据8个立方单胞的体心, Mn, Ga 原子交替占据简单立方单胞的顶角,该有序结构可以看作是由4个面心次晶格沿着对角线方向相互穿插组成<sup>[12]</sup>。这4个次晶格的构成原子分别是 Ga, Ni, Mn, Ni, 坐标分别为(0, 0, 0)、(1/4, 1/4, 1/4)、(1/2, 1/2, 1/2)、(3/4, 3/4, 3/4)。目前, Ni-Mn- $X$  合金( $X$ =Ga, Sn, In, Sb)的马氏体相变都是在非化学计量比结构下发现的<sup>[13, 14]</sup>。在马氏体相变过程中,母相可以转变成不同调制结构的马氏体,

如 Ni-Mn-Ga 合金可以转变为非调制(non-modulated, NM)、10层调制(10-layer modulated, 10M)和14层调制(14-layer modulated, 14M)等不同结构的马氏体<sup>[15]</sup>。

Ni-Mn- $X$  ( $X$ =Ga, In, Sn, Sb)合金容易发生沿晶断裂,其脆性断裂源于本征脆性和环境脆性。其中,本征脆性是由于 Ni, Mn 和  $X$  元素的原子尺寸、电子结构等差异较大导致的,从电子结构来看, Ni ( $3d^84s^2$ ) 和 Mn ( $3d^54s^2$ ) 为过渡族元素,次外层 d 轨道为价层轨道;而 Ga ( $3d^{10}4s^24p^1$ )、In ( $4d^{10}5s^25p^1$ )、Sn ( $4d^{10}5s^25p^2$ ) 和 Sb ( $4d^{10}5s^25p^3$ ) 为主族 s-p 元素,最外层 p 轨道为价层轨道。由于次外层与最外层轨道间的 p-d 共价杂化结合较弱,造成 Ni-Mn 基合金脆性较大<sup>[16-18]</sup>。此外, Ni-Mn- $X$  合金存在强烈的弹性各向异性,晶界易出现应力集中。最后, Ni-Mn- $X$  合金呈有序结构,单胞体积大、位错柏氏矢量大,导致位错滑移困难、独立滑移系减少,也导致了合金的本征脆性。

Ni-Mn 基合金与环境发生化学作用时,晶界形成的化学键会导致晶界原子结合力降低,从而产生环境脆性。减小晶界面积或制备单晶,可以避免环境脆性。Czaja 等<sup>[19]</sup>报道了  $Ni_{49.5}Mn_{38.4}Sn_{12.2}$  单晶可产生 4.9% 的可回复应变;在 600 MPa 下可获得高达 9.7% 的应变。Chernenko 等<sup>[20]</sup>报道了在  $\langle 001 \rangle$  取向的  $Ni_{49}Mn_{28}Ga_{23}$  单晶中,可回复应变高达 12.0%。Wang 等<sup>[21]</sup>发现  $Ni_{57}Mn_{18}Ga_{21}In_4$  单晶在 150 MPa 单轴压应力作用下产生高达 7% 的可回复应变。上述单晶合金的力学性能优于多晶块体合金。由于弹性热效应源于母相和马氏体之间的应力诱发马氏体可逆转变<sup>[9]</sup>,相变过程中易在晶界处产生应力集中,导致裂纹萌生从而使材料发生失效<sup>[22]</sup>,这严重制约了 Ni-Mn 基合金的应用<sup>[1, 23]</sup>。

基于 Ni-Mn 基铁磁形状记忆合金脆性原因的分析,目前提高 Ni-Mn 基合金塑韧性的途径主要包括:①通过元素掺杂、利用固溶强化提升母相力学性能,并引入韧性第二相;②通过元素掺杂净化与修饰晶界,提高晶界结合力、减小沿晶断裂倾向;③进行微观结构设计,调控晶粒尺寸和晶体取向(织构);④采用过渡族 3d 金属替换主族元素(Ga, In, Sn, Sb),利用 d-d 键轨道杂化改善脆性。

## 3 掺杂对 Ni-Mn 基合金韧性的影响

### 3.1 过渡族金属元素掺杂的固溶与第二相韧化作用

过渡族金属掺杂元素包括 Cu, Fe, Co, Cr 等。在 Ni-Mn-Ga 中掺杂 Cu 元素促进马氏体相变温度和磁转变温度耦合,可产生较大的磁热效应和磁感生应变<sup>[24, 25]</sup>;同时, Cu 元素掺杂能够提高 Ni-Mn 基合金的塑性,并降

低材料的成本。2010 年, Wang 等<sup>[26]</sup>指出  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{17}\text{Cu}_8$  合金室温下为单相组织, 压缩断裂应变为 22%, 抗压强度高达 878 MPa。随后, Wang 等<sup>[27]</sup>报道了韧性更好的双相  $\text{Ni}_{30}\text{Cu}_{20}\text{Mn}_{41.5}\text{Ga}_{8.5}$  合金, 压缩断裂应变超过 70%, 动态拉伸过程中的原位观察表明, 沿晶界分布的第二相是双相合金塑性提升的关键。Li 等<sup>[28]</sup>在 Ni-Mn-Sn 合金中用 Cu 替代 Mn 元素, 发现双相结构的  $\text{Ni}_{44}\text{Mn}_{43}\text{Sn}_{11}\text{Cu}_2$  合金断裂强度高达 1150 MPa, 弹性模量达 400 GPa, 是单相 Ni-Mn-Sn-Cu 合金的 2 倍。

铁磁元素 Fe 在 Ni-Mn-Ga 合金中的掺杂可以提升合金的磁性, 引发了广泛关注<sup>[29]</sup>。Fe 掺杂也可以提升合金的塑性, 与 Cu 掺杂类似, 然而 Fe 元素掺杂更有利于形成第二相。2001 年, Cherechukin 等<sup>[30]</sup>发现多晶 Ni-Mn-Ga 合金掺杂少量 Fe 可以提高合金的塑性, 且不影响磁热性能。随后 Feng 等<sup>[29]</sup>在 Ni-Mn-Ga 合金中用 Fe 部分取代 Mn, 制备的  $\text{Ni}_{52}\text{Mn}_9\text{Fe}_{15}\text{Ga}_{24}$  单晶塑性明显改善, 如 [001] 方向杨氏模量达 13.7 GPa, 维氏硬度达 6.4 GPa。Wang 等<sup>[31]</sup>系统研究了 Fe 含量对  $\text{Ni}_{48.7}\text{Mn}_{30.1-x}\text{Fe}_x\text{Ga}_{21.2}$  合金硬度和韧性的影响, 发现 Fe 掺杂后合金硬度增加、韧性提高, 断口显示  $\text{Ni}_{48.7}\text{Mn}_{30.1}\text{Ga}_{21.2}$  ( $x=0$ ) 合金为沿晶断裂、断裂韧性为  $12 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-3/2}$ ; 而  $\text{Ni}_{48.7}\text{Mn}_{19.1}\text{Fe}_{11}\text{Ga}_{21.2}$  ( $x=11$ ) 合金则为穿晶断裂、断裂韧性为  $18 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-3/2}$ 。这表明掺杂 Fe 强化了晶界, 抑制了沿晶断裂倾向。Feng 等<sup>[32]</sup>在  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16-y}\text{Fe}_y$  合金中发现, 随着 Fe 含量的增加, 合金的抗压强度和压缩应变均提高、断口类型由沿晶向穿晶断裂转变; Fe 含量大于 5% 时(原子数分数, 下同), 晶界和晶粒内部均析出第二相; 当 Fe 含量为 8% 时, 抗压强度达 1200 MPa、最大压缩应变达 15.8%。

Co 掺杂可以获得巨磁热效应、巨磁电阻、磁超弹性和磁性形状记忆效应<sup>[33-37]</sup>, 也可以改善 Ni-Mn 基合金的塑性, 因此 Co 掺杂广泛应用于 Ni-Mn-X ( $X=\text{Ga}, \text{Sn}, \text{In}, \text{Sb}$ ) 合金的改性。2001 年, Oikawa 等在 Ni-Fe-Ga<sup>[38]</sup> 和 Co-Ni-Al<sup>[39]</sup> 铁磁合金中获得  $\gamma$  相, 改善了合金的韧性; Co 元素的掺杂也利于基体中  $\gamma$  相的形成和合金韧性的改善。Ma 等<sup>[40]</sup>发现, 随着  $\gamma$  相的增加, Ni-Mn-Co-Ga 合金的塑性和热加工性能改善,  $\text{Ni}_{56}\text{Mn}_{17}\text{Co}_8\text{Ga}_{19}$  合金的抗拉强度和断裂应变分别达到 729.3 MPa 和 14.1%。动态拉伸试验和断口观察证实, 微裂纹扩展到马氏体与  $\gamma$  相的边界时停止扩展, 证实  $\gamma$  相可以阻碍裂纹扩展。Shen 等<sup>[41]</sup>研究了  $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{37-x}\text{In}_{13}\text{Co}_5\text{Cr}_x$  ( $x=0, 1$  和 2) 多晶合金的组织 and 力学性能, 发现 Cr 掺杂后合金中形成了韧性第二相, 使得  $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{36}\text{In}_{13}\text{Co}_5\text{Cr}$  合金的断裂应变高达 5%。

掺杂后形成的韧性第二相可以提升 Ni-Mn 基合金的塑性, 但第二相会阻碍马氏体相变, 增加相变温度滞后。这

是由于在相变过程中, 基体与第二相界面形成晶格畸变、生成位错并阻碍相界面的迁移, 故相变温度滞后增大。

### 3.2 稀土元素掺杂的细晶韧化与第二相韧化作用

2004 年, Li 等<sup>[42]</sup>通过快速凝固获得晶粒尺寸约 10~50  $\mu\text{m}$  的  $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{21}$  合金, 其抗压强度和最大压缩应变分别为 970 MPa 和 16%; 而晶粒尺寸为 200  $\mu\text{m}$  合金的抗压强度和压缩应变仅分别为 440 MPa 和 10%。稀土元素在熔炼过程中可以细化晶粒, 从而有效提升 Ni-Mn 基合金的力学性能。Zhang 等<sup>[43, 44]</sup>发现在  $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{21-x}\text{Gd}_x$  合金中, Gd 含量小于 0.1% 时, 合金为单相组织; Gd 含量为 1% 时, 合金析出富 Gd 相,  $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{20}\text{Gd}_1$  合金的压缩强度和应变分别为 958 MPa 和 16%。稀土元素掺杂量决定了其在合金当中的强化机制, 当稀土金属含量不足以形成第二相时, Gd 元素主要表现为细晶强化和固溶强化作用。Dong 等<sup>[45]</sup>进一步提高了合金中 Gd 的掺杂量, 研究了富 Gd 第二相对合金的增韧作用, 发现  $\text{Ni}_{45.4}\text{Mn}_{39.5}\text{In}_{13.1}\text{Gd}_2$  合金的抗压强度为 2065 MPa, 断裂应变为 9.32%, 比没有第二相的  $\text{Ni}_{45.4}\text{Mn}_{41.5}\text{In}_{13.1}$  合金的抗压强度提高了 1700 MPa。Tan 等<sup>[46]</sup>发现当 Gd 掺杂量超过 0.5% 时, Ni-Mn-Sn-Gd 合金中出现富 Gd 第二相, Gd 含量由 0 增加到 2%, 抗压强度从 448 增加到 707 MPa, 压缩应变从 4.5% 增加到 9.0%; 此外, 随着 Gd 含量的增加, 合金由沿晶断裂转变为穿晶断裂。Li 等<sup>[47]</sup>发现 Gd 为 1% 时,  $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{37}\text{In}_{12}\text{Gd}_1$  合金压缩应变达到最大 (8.8%); Gd 含量 2% 时抗压强度最高 (992 MPa), 为未掺杂 Gd 合金的 5.5 倍, 但压缩应变比 1% 时略有下降, 如图 1a 所示。与 Ni, Mn, Ga, In 等元素相比, Gd 原子半径大得多, 因此大部分 Gd 原子分布在晶界上, 形成的第二相对晶界产生拖曳作用, 阻碍晶粒的成长。掺杂过量的 Gd 会导致合金塑性应变降低, 主要原因在于过量的第二相聚集、长大, 使合金力学性能降低。

与 Gd 增韧机制类似, 掺杂 Tb 也会细化晶粒, 但过量的 Tb 对合金延伸率的负面作用则更加明显, 原因在于富 Tb 相脆性较大, 在变形过程中可能比基体更早断裂, 导致合金力学性能下降。Tian 等<sup>[48]</sup>在 Ni-Mn-Sn 合金中添加 Tb, 发现  $\text{Ni}_{48}\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}\text{Tb}_2$  合金的压缩强度为 571.8 MPa, 应变为 22.0%; 而  $\text{Ni}_{48}\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{13}$  合金的压缩强度仅为 74.3 MPa, 应变为 9.2%。但 Tb 掺杂量超过 2% 时, 合金力学性能随 Tb 含量的增加而降低, 如图 1b 所示。Shen 等<sup>[49]</sup>研究了 Tb 替代 In 对  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16-x}\text{Tb}_x$  ( $x=0, 0.1, 0.3, 0.4, 0.5$ ) 合金断裂和性能的影响。 $x<0.3$  时为单相合金,  $x>0.3$  时富 Tb 第二相沿母相晶界分布, 断裂方式由沿晶断裂转变为沿晶与穿晶混合断裂, 同时塑性进一步提高。此外,  $x=0.3$  时合金的平均晶粒尺寸



约为 50  $\mu\text{m}$ , 而  $x = 0.4$  时约为 5  $\mu\text{m}$ 。Wu 等<sup>[50]</sup>研究了  $\text{Ni}_{50-x}\text{Tb}_x\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{20}$  ( $x = 0.1 \sim 1$ ) 合金的组织与力学性能, 发现随着第二相含量的增加,  $0.1 < x < 0.2$  时抗压强度和应变逐渐升高, 而  $0.2 < x < 1$  时则逐渐降低; 断裂方式由沿晶断裂转变为穿晶断裂。Lee 等<sup>[51]</sup>发现  $\text{Ni}_{48.8}\text{Mn}_{29.7}\text{Ga}_{21.5}$  合金掺杂 0.3% 的 Tb 元素后, 抗压强度达 780 MPa, 压缩应变为 0.078%, 图 1c 给出了 Tb 掺杂对合金力学性能影响的定量关系曲线, 可知 Tb 的加入对力学性能的改善与晶粒细化和晶界强度提高有关。由此可见, 过量 Tb 掺杂引起合金韧性下降, 而不同合金中 Tb 的最适宜掺杂量不尽相同, 综合现有研究发现, 0.2%~0.4% 的掺杂量对力学性能的改善最为显著。

其他稀土元素如 Nd, Dy, Y 等对 Ni-Mn 基合金塑性的影响也受到大量的关注。Tsuchiya 等<sup>[52]</sup>研究了 Nd 元素对 Ni-Mn-Ga 合金力学性能的影响, 发现掺杂 0.3% Nd 后, 合金抗压强度约为 700 MPa、断裂前应变达 6%; 而掺杂前合金的抗压强度仅为 200 MPa, 应变达 2% 后即发生断裂, 图 1d 显示了 Nd 掺杂对合金力学性能影响。掺杂稀土元素 Nd 改善合金塑性是源于固溶强化和晶界净化作用。Gao 等<sup>[53-55]</sup>系统研究了 Dy 对  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{29}\text{Ga}_{21-x}\text{Dy}_x$  ( $0 \leq x \leq 5$ ) 合金组织和力学性能的影响, 如图 1e 所示。结果表

明,  $x < 0.5$  时合金为单相组织,  $x \geq 0.5$  时出现了具有六方  $\text{CaCu}_5$  型结构的  $\text{Dy}(\text{Ni}, \text{Mn})_4\text{Ga}$  相, Dy 含量从 0.5% 增加到 2% 时,  $\text{Dy}(\text{Ni}, \text{Mn})_4\text{Ga}$  相沿晶界分布且基体和  $\text{Dy}(\text{Ni}, \text{Mn})_4\text{Ga}$  相形成共晶组织。当 Dy 含量小于 1% 时, 合金抗压强度和应变随 Dy 含量提高均显著增加; 在 Dy 含量 1% 时压缩应变达到最大, 随着 Dy 含量的增加, 合金的断裂特征由沿晶断裂转变为穿晶解理断裂。

Cai 等<sup>[56]</sup>研究了 Y 元素掺杂对 Ni-Mn-Ga 合金组织和性能的影响。Y 提高了  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22-x}\text{Y}_x$  合金的抗压强度,  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{19}\text{Y}_3$  合金的抗压强度达 1279 MPa, 比未添加 Y 的合金提高约 900 MPa; 随着 Y 含量的增加, 合金压缩应变逐渐增大, 在 1% Y 合金中达到最大值 16%。但 Y 含量大于 1% 后, 压缩应变略有下降, 这是由富 Y 相形成网络分布和局部富集导致的。Sui 等<sup>[57]</sup>的研究表明, Ni-Mn-Ga-Y 合金显微组织由基体和富 Y 相组成, 富 Y 的  $\text{Y}(\text{Ni}, \text{Mn})_4\text{Ga}$  相具有六角  $\text{CaCu}_5$  型结构, 在晶粒内部分布均匀; 随着 Y 含量增加, 富 Y 相在晶界偏析, 合金马氏体组织发生  $5\text{M} \rightarrow 7\text{M} \rightarrow \text{NM}$  转变。同时 Y 元素细化了合金晶粒, 如图 1f 所示, Y 元素的掺杂同时提高了合金的屈服强度和塑性, 断裂类型由沿晶断裂转变为穿晶解理断裂。

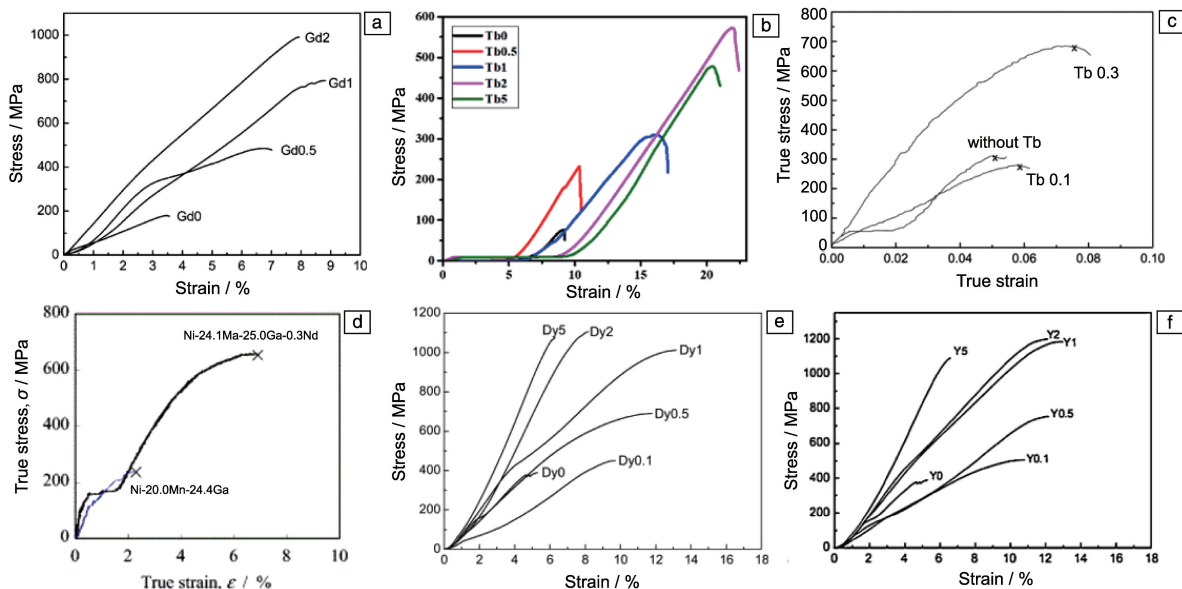


图1 稀土金属元素在 Ni-Mn 基形状记忆合金中的韧化作用: (a)  $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{37}\text{In}_{13-x}\text{Gd}_x$  合金在室温下的压缩应力-应变曲线<sup>[47]</sup>; (b)  $\text{Ni}_{48}\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{13-x}\text{Tb}_x$  合金的压缩应力-应变曲线<sup>[48]</sup>; (c) Ni-Mn-Ga 合金和 Tb 添加合金的压缩应力-应变曲线<sup>[51]</sup>; (d) Ni-Mn-Ga 和 Ni-Mn-Ga-Nd 的压缩应力-应变曲线<sup>[52]</sup>; (e)  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{29}\text{Ga}_{21-x}\text{Dy}_x$  合金在室温下的压缩应力-应变曲线<sup>[55]</sup>; (f)  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{29}\text{Ga}_{21-x}\text{Y}_x$  合金在室温下的压缩应力-应变曲线<sup>[57]</sup>

Fig. 1 Toughening effect of rare earth metal elements in Ni-Mn-based shape memory alloy: (a) the compressive stress-strain curves of  $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{37}\text{In}_{13-x}\text{Gd}_x$  alloys at room temperature<sup>[47]</sup>; (b) the compressive stress-strain curves of  $\text{Ni}_{48}\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{13-x}\text{Tb}_x$  alloys<sup>[48]</sup>; (c) the compressive stress-strain curves of Ni-Mn-Ga alloy and Tb-added alloys<sup>[51]</sup>; (d) the compressive stress-strain curves of ternary Ni-Mn-Ga and Ni-Mn-Ga-Nd alloys<sup>[52]</sup>; (e) the compressive stress-strain curves of  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{29}\text{Ga}_{21-x}\text{Dy}_x$  alloys at room temperature<sup>[55]</sup>; (f) the compressive stress-strain curves of  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{29}\text{Ga}_{21-x}\text{Y}_x$  alloys at room temperature<sup>[57]</sup>



综合目前的研究成果, 稀土掺杂对 Ni-Mn 基合金的力学性能改善作用明显。一般认为, 适量的稀土元素掺杂改善 Ni-Mn 基合金塑性的机制有晶粒细化、引入韧性第二相和净化晶界。这是由于稀土元素能与有害杂质 (O, S, Pb 等) 反应, 抑制杂质元素在晶界的偏析; 另外稀土聚集在晶界上, 在熔液中填补晶粒表面缺陷, 成为晶粒长大的障碍, 从而细化晶粒。对比现有研究成果发现, 添加相同含量稀土时, 掺杂 Gd 的合金强度和应变均高于其他稀土掺杂合金, 这是由于 Gd 的掺杂使合金的晶粒细化更为明显。

但是目前对最佳稀土元素掺杂量的研究还不系统, 多种稀土元素共掺杂, 或者稀土与其他金属元素混杂掺杂的协同作用还有待进一步研究。不同性质的第二相使得不同稀土元素的增韧效果有较大的差异。适量的富稀土第二相趋向于沿晶界分布, 可以有效阻碍晶粒长大、阻止裂纹的萌生和扩展。但过量脆性富稀土第二相沿晶界呈网络状分布或在局部发生富集时, 割裂了基体的连续性, 反而使得裂纹易于在晶界或相界面处萌生, 降低合金的韧性。同时, 基体和第二相形成共晶组织后, 共晶团内层片状的第二相会降低合金的塑性, 因此应调控合金的凝固条件和显微组织。

### 3.3 类金属元素掺杂的第二相初化与细晶初化作用

#### 3.3.1 类金属元素掺杂的第二相初化

掺杂 B 元素在晶界引入第二相粒子可以改善 Ni-Mn 基合金的塑性。2011 年, Nong 等<sup>[58]</sup>率先在 Ni-Mn-Sb 合金中掺杂 B 元素, 发现 B 元素由 1% 增至 3%, 居里温度由 330 K 升高至 345 K, 而马氏体相变温度由 300 K 降为 262 K。Prusik 等<sup>[59]</sup>在 Ni-Mn-Co-In 合金中掺杂 B 元素, 发现 B 元素可促进富 Co 贫 In 的  $\gamma$  相和  $M_{23}B_6$  相的成核, 当 B 含量达到 1% 时, 第二相在晶粒内部和晶界形成类似“亚晶粒”组织。Aydogdu 等<sup>[60]</sup>在 Ni-Mn-Ga 合金中添加 B 元素后, 合金抗压强度和塑性均提高, B 添加量 1% 时, 抗压强度达 1100 MPa, 断裂应变达 30%, 而未掺杂的  $Ni_{51}Mn_{28.5}Ga_{19.5}$  合金抗压强度和断裂应变分别仅为 300 MPa 和 11.5%, 如图 2f 所示; 但当 B 含量从 1% 增加到 3% 时, 合金屈服强度提高而塑性降低。Zhang 等<sup>[61]</sup>研究发现, 通过掺杂 B 元素,  $(Ni_{54}Mn_{25}Ga_{21})_{100-x}B_x$  合金晶粒明显细化, 当 B 含量为 3% 时, 晶粒尺寸从未掺杂前的几百微米减小到 20  $\mu m$ , 随着 B 元素含量的增加, 合金的抗压强度先增大后减小, B 含量为 1% 时合金抗压强度最高 (1100 MPa), 比未掺杂的  $Ni_{54}Mn_{25}Ga_{21}$  合金高约 700 MPa, 图 2g 显示了 B 掺杂对合金力学性能影响。

Al 元素掺杂对 Ni-Mn 基合金组织及力学性能影响的研究目前较少。Barman 等<sup>[62]</sup>研究了 Al 掺杂 Ni-Mn-Sb-Al

薄膜的力学性能, 发现随着 Al 含量增加, 晶粒尺寸减小, 与未掺杂的  $Ni_{50.3}Mn_{36.9}Sb_{12.8}$  合金相比,  $Ni_{49.7}Mn_{36.4}Sb_{8.3}Al_{5.6}$  薄膜具有较高的硬度 ( $(12.6 \pm 2.2)$  GPa) 和弹性模量 ( $(280 \pm 2.3)$  GPa)。

#### 3.3.2 类金属掺杂的晶界净化与修饰

与第二相强韧化理论不同的是, Yang 等<sup>[63]</sup>在 2017 年提出了 B 元素微合金化理论, 即微合金化增强晶界强度, 并细化晶粒, 从而提高力学性能和循环稳定性, 其概念图如图 2a<sup>[64]</sup>。如图 2e 所示,  $Ni_{51.5}Mn_{33}In_{15.5}$  合金应力循环 20 次后破坏, 而  $(Ni_{51.5}Mn_{33}In_{15.5})_{99.7}B_{0.3}$  合金在应力循环 150 次以上保持基本稳定<sup>[63]</sup>。B 元素微合金化理论在 Ni-Mn-In-Fe 四元合金中也得到了类似的结果<sup>[64]</sup> (图 2a~2d)。Tang 等<sup>[2]</sup>在 Ni-Mn-In 合金中共掺杂 Cu 和 B 元素, 随着 Cu 含量的增加, 基体中析出富 Ni 第二相, 改善了合金的力学性能;  $(Ni_{52}Mn_{31}In_{16}Cu_1)B_{0.2}$  多晶合金在应力 220 MPa 下获得了 9.5 K 的绝热温变, 在 3% 的高应变下循环 100 次, 绝热温变稳定在 6.8 K, 这表明 Cu, B 共掺杂后, 合金的塑性和功能稳定性改善。

值得注意的是, 尽管 Ni-Mn 基合金中 B 元素掺杂量可以高达 5%, 但微合金化的含量一般不超过 0.6%, 这是由于 B 元素微合金化和形成第二相的增韧机制不同: B 元素微合金化促进配合物  $NiBH^+$  的形成, 而  $NiBH^+$  表现出强烈的晶界偏析现象, 使  $H_2$  与 B 和 Ni 键合并被困在  $NiBH$  团簇中, 有效减少了氢沿晶界的扩散、抑制了氢脆。因此, B 微合金化提高了晶界强度。晶界强化抑制了裂纹沿晶界的形成和扩展, 从而提高了合金的韧性。

Cong 等<sup>[65]</sup>研制了一种既具有低场驱动磁热效应又具有优异力学性能的新型 Ni-Mn 基磁性形状记忆合金。通过向 Ni-Co-Mn-Sn 合金中加入少量 Al, 可以降低层错能, 产生特定的马氏体堆积介导结构 (由不同堆积周期的细小马氏体组织组成), 改善马氏体与母相的几何相容性, 减小了相变热滞后。在室温下,  $Ni_{40}Co_{10}Mn_{40}Sn_9Al_1$  合金压缩断裂应变达 8.7%, 抗压强度达 1050 MPa; 而在 423 K 的高温下, 仍然可以获得 5.6% 的大断裂应变和 690 MPa 的高抗压强度。

上述 Ni-Mn 基形状记忆合金的掺杂初化途径、机制及效果汇总如表 1 所示。

## 4 织构、尺寸效应和全 d 轨道杂化对 Ni-Mn 基合金韧性的影响

### 4.1 织构提高 Ni-Mn 基铁磁形状记忆合金的韧性

Wang 等<sup>[66]</sup>基于位错塞积理论, 得出 Hall-Petch 的强度因子  $K$  为:  $K = M(\alpha \cdot \tau_{CRSS} \cdot G \cdot b)^{1/2}$ , 式中  $M$  为多晶态的取向因子;  $\tau_{CRSS}$  为某滑移系的临界剪切应力;  $G$  为

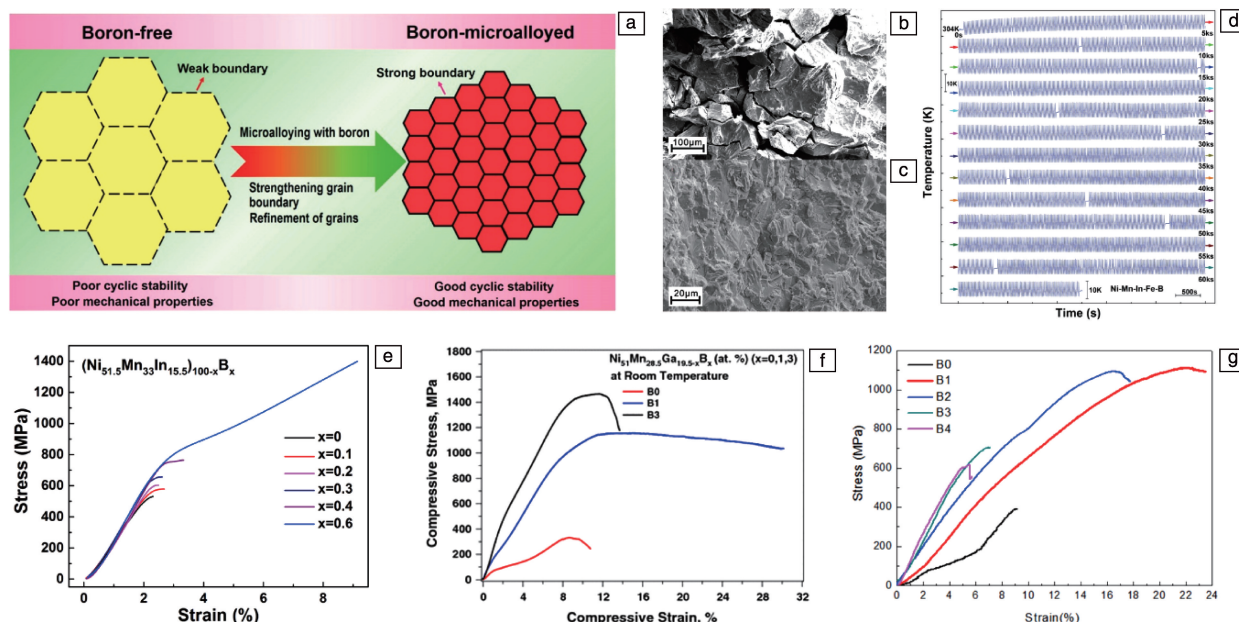


图2 B元素对Ni-Mn基形状记忆合金的韧化作用: (a) B元素微合金化理论增强形状记忆合金力学性能和循环稳定性的概念示意图<sup>[64]</sup>; (b)  $\text{Ni}_{51.5}\text{Mn}_{33}\text{In}_{15.5}$ 合金断口微观形貌<sup>[64]</sup>; (c)  $(\text{Ni}_{51.5}\text{Mn}_{33}\text{In}_{15.5})_{99.4}\text{B}_{0.6}$ 合金断口微观形貌<sup>[64]</sup>; (d) B元素微合金化增强的材料循环加载-保持-卸载期间的温度变化<sup>[64]</sup>; (e)  $(\text{Ni}_{51.5}\text{Mn}_{33}\text{In}_{15.5})_{100-x}\text{B}_x$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.6$ )合金的压缩应力-应变曲线, 在 $A_f+60\text{ K}$ 下测得<sup>[63]</sup>; (f) 室温压缩下 $\text{Ni}_{51}\text{Mn}_{28.5}\text{Ga}_{19.5-x}\text{B}_x$  ( $x=0, 1, 3$ )合金的延展性<sup>[60]</sup>; (g)  $(\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{21})_{100-x}\text{B}_x$ 合金的压缩应力-应变曲线<sup>[61]</sup>

Fig. 2 Toughening effect of boron in Ni-Mn-based shape memory alloy: (a) schematic illustration of boron microalloying enhancing the mechanical properties and cycle stability of shape memory alloys<sup>[64]</sup>; scanning electron fractographs of the  $\text{Ni}_{51.5}\text{Mn}_{33}\text{In}_{15.5}$  (b) and  $(\text{Ni}_{51.5}\text{Mn}_{33}\text{In}_{15.5})_{99.4}\text{B}_{0.6}$  (c)<sup>[64]</sup>; (d) temperature variation during cyclic loading, holding, and unloading of boron microalloying reinforced material<sup>[64]</sup>; (e) compressive stress-strain curves for the  $(\text{Ni}_{51.5}\text{Mn}_{33}\text{In}_{15.5})_{100-x}\text{B}_x$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.6$ ) alloys, measured at  $A_f+60\text{ K}$ <sup>[63]</sup>; (f) ductility behavior of the  $\text{Ni}_{51}\text{Mn}_{28.5}\text{Ga}_{19.5-x}\text{B}_x$  ( $x=0, 1, 3$ ) alloys under compression at room temperature<sup>[60]</sup>; (g) compressive stress-strain curves of  $(\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{21})_{100-x}\text{B}_x$  alloys<sup>[61]</sup>

表1 Ni-Mn基形状记忆合金的韧化途径、机制及效果

Table 1 Toughening method, mechanism and effect of Ni-Mn-based shape memory alloy

Toughening method	Toughening mechanism	Toughening effect	Ref.
Ni-Mn-Ga alloy doped with Cu	Solid solution strengthening and toughening	Shape memory effect of 6.2%, compressive plasticity of 22%, and compressive strength of 878 MPa	[26]
Ni-Mn-Ga alloy doped with Cu	Second phase strengthening and toughening	Compressive strain > 70%, maximum compressive strength 785.6 MPa, tensile strain 6.2%	[27]
Ni-Mn-Sn alloy doped with Cu	Second phase strengthening and toughening	Breaking strength 1150 MPa	[28]
Ni-Mn-Ga single crystal alloy doped with Fe	Solid solution strengthening and toughening	Brittleness of the alloy is obviously improved, and the Vickers hardness is 6.4 GPa	[29]
Ni-Mn-Ga alloy doped with Fe	Solid solution and second phase strengthening and toughening	Transgranular fracture, fracture toughness $18\text{ N}\cdot\text{mm}^{-3/2}$	[31]
Ni-Mn-In alloy doped with Fe	Solid solution and second phase strengthening and toughening	Compressive strength 1200 MPa, maximum compressive strain 15.8%	[32]
Ni-Mn-Ga alloy doped with Co	Second phase strengthening and toughening	Tensile strength 729 MPa, breaking strain 14.1%	[40]
Ni-Mn-Ga alloy doped with Cr and Co	Second phase strengthening and toughening	$\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{36}\text{In}_{13}\text{Co}_5\text{Cr}$ alloy breaking strain 5%, $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{35}\text{In}_{13}\text{Co}_5\text{Cr}_2$ alloy breaking strength 550 MPa	[41]
Ni-Mn-Ga alloy doped with Gd	Grain refinement strengthening and toughening	Shape memory recovery rate of Gd1 alloy is 100%, and the maximum shape memory strain is 1.9%	[43, 44]

续表

Toughening method	Toughening mechanism	Toughening effect	Ref.
Ni-Mn-Sn and Ni-Mn-In alloys doped with Gd	Second phase strengthening and toughening, fracture mode change	Compressive strength increased from 448 to 707 MPa, compressive strain increased from 4.5% to 9.0%	[46]
Ni-Co-Mn-In alloy doped with Gd	Second phase strengthening and toughening, distorting the lattice	Compressive elongation is 8.8%, compressive strength is 992 MPa, 5.5 times that of undoped alloy	[47]
Ni-Mn-Sn alloy doped with Tb	Grain refinement and second phase strengthening and toughening	Compressive strength is 571.8 MPa, and fracture strain is 22.0%, higher than those of undoped alloy	[48]
Ni-Mn-In alloy and Ni-Mn-Ga alloy doped with Tb	Second phase strengthening and toughening, changing the fracture mode of alloy	Tb0.4 alloy can withstand 622 MPa uniaxial stress; Tb1 alloy shape memory strain 2.68%	[49]
Ni-Mn-Ga alloy doped with Tb	Grain refinement and increasing grain boundary strength	Tb0.3 alloy compressive strength 780 MPa	[51]
Ni-Mn-Ga alloy doped with Nd	Enhancing the bonding force of the grain boundary	Breaking strain 6%	[52]
Ni-Mn-Ga alloy doped with Dy	Changing the fracture mode of alloy	Dy1 alloy compressive strain reaches its maximum	[53-55]
Ni-Mn-Ga alloy doped with Y	Second phase strengthening and toughening, changing the fracture mode of alloy	The type of fracture changes from intergranular fracture to transgranular fracture	[57]
Ni-Mn-In-Co alloy doped with B	Modifying alloy grain boundary, second phase strengthening and toughening	Form a structure similar to sub-grain, the average size of the second phase is 1~2 $\mu\text{m}$	[59]
Ni-Mn-In alloy and Ni-Mn-In-Fe alloy doped with B	Enhancing the bonding force of the grain boundary by microalloying, grain refinement	No decay of the elastocaloric effect after 150 cycles	[63]
Ni-Mn-In-Cu alloy doped with B	Second phase strengthening and toughening	Stable for 100 cycles at 3% strain	[2]
Ni-Co-Mn-Sn alloy doped with Al	Reducing stacking fault energy	Compressive fracture strain 8.7%, compressive strength 1050 MPa	[65]

剪切模量； $\mathbf{b}$  为伯氏矢量； $\alpha$  为常数。可以看出， $K$  受取向因子，即织构状态的影响。织构状态受织构强度和基面漫散度影响，其中基面漫散度越高，适合基面滑移的晶粒数就越多，在变形过程中基面滑移更多，合金的强度下降越剧烈。因此在 Ni-Mn 基合金的增韧研究中，晶粒细化和织构状态均与合金力学性能密切相关<sup>[67]</sup>。

通过定向凝固技术获得织构组织，可以提升晶粒间的应变相容性，降低应力集中从而抑制裂纹萌生。这为降低 Ni-Mn 基合金的脆性提供了一种潜在的途径。Huang 等<sup>[68, 69]</sup> 采用定向凝固技术，制备了晶粒取向分布的柱状晶  $\text{Ni}_{52}\text{Mn}_{32}\text{In}_{16}$  合金，其压缩应变达 7%，比混乱取向的  $\text{Ni}_{51.8}\text{Mn}_{31.4}\text{In}_{16.8}$  合金高 1.7 倍；抗压强度达 700 MPa，比混乱取向合金提高一倍。随后，Huang 等<sup>[70]</sup> 采用定向凝固技术制备了强织构 Ni-Fe-Ga-Co 多晶合金，当加载方向与晶界取向（凝固方向）一致时，可逆超弹性应变为 5%，而在 90° 加载方向下，仅观察到部分超弹性恢复。Li 等<sup>[67]</sup> 制备了沿  $[553]_{\text{A}}$  择优取向的  $\text{Ni}_{45.7}\text{Co}_{4.2}\text{Mn}_{37.3}\text{Sn}_{12.8}$  多晶合金，抗压强度达 740 MPa，压缩应变为 3.7%；与晶粒混乱取向的  $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{38}\text{Sb}_{12}\text{Co}_4$  多晶合金抗压强度（100 MPa<sup>[71]</sup>）相比，定向凝固合金的力学性能有了很大提高。

Zhao 等<sup>[72]</sup> 制备了强织构  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{31.5}\text{In}_{16}\text{Cu}_{2.5}$  多晶合金，检测到其超弹性应变为 3.5%，正向相变的临界应力约为 130 MPa；而在相同成分的非织构多晶合金中，超弹性平台斜率增大，说明混乱分布的晶粒间具有较大的约束效应。同样方法制备的沿  $[001]$  晶向方向生长的 Ni-Mn-In-Co 多晶合金中，100 MPa 临界应力后出现超弹性平台，6.7% 的总应变在应力释放后可以完全恢复<sup>[73]</sup>。形成织构不仅能够提升合金韧性，Lu 等<sup>[74]</sup> 还发现织构可以降低应力滞后，如 Ni-Mn-In-Co 合金在  $[100]_{\text{A}}$  和  $[331]_{\text{A}}$  晶向上，在 6% 的压缩应变下，应力滞后低至约 34 MPa。

除定向凝固技术外，其它方法制备的织构 Ni-Mn 基合金也获得了较好的初化效果。Lu 等<sup>[75]</sup> 采用热模铸造制备了  $\text{Ni}_{45.7}\text{Mn}_{36.6}\text{In}_{13.3}\text{Co}_{5.1}$  合金，沿  $[001]$  方向单轴压缩 2 个循环后，合金没有发生断裂，弹热效应强度达到 35 K·GPa<sup>-1</sup>，超过了多晶 Cu-Zn-Al 和 Ni-Ti 合金<sup>[76-79]</sup>；而未掺杂的 Ni-Mn-In 合金由于脆性过大，无法进行循环试验。Hernández-Navarro 等<sup>[80]</sup> 通过电弧熔炼制备的织构多晶  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32}\text{In}_{16}\text{Cr}_2$  合金，可以承受 100 MPa 的压应力而不断裂，在  $[001]$  方向上得到了 3.9 K 的绝热温变。

因此，织构对提升 Ni-Mn 基合金的力学性能具有重



要的作用。Ni-Mn 基合金定向凝固后,晶界应变兼容性提高,应力集中和裂纹萌生敏感度降低,从而韧性得到改善。更重要的是,在弹性制冷循环过程中,应力滞后会提高循环过程中的滞后能量损失,降低循环可逆性。而定向凝固引入织构后,应力滞后减小,超弹性循环稳定性和可逆性提高。目前,热模铸造和电弧熔炼制备织构合金的研究报道还比较有限,在提升 Ni-Mn 基合金韧性的问题上亦不如定向凝固技术效果明显。

为了解释织构对 Ni-Mn 基合金塑性的影响,假设晶界为平界面,起着传递应力的作用。晶界应力可分为剪应力和压应力(图 3a)。晶界处的压应力较低,相邻晶粒的应变协调性较好。解析压应力随交角  $\theta$  的增大而增大。当一个晶粒转变为马氏体变体时,每一晶粒在晶界上产生相同位移(图 3b)。因此,在相邻晶粒中形成了对称的马氏体形态(图 3d),并且在  $0^\circ$  角处获得完全超弹性回复。而交角  $\theta$  为  $90^\circ$  时解析压应力最大,导致晶界应力集中和相邻晶粒中的不同位移(图 3c)和不对称形貌(图 3e)。在这种情况下,晶界附近可能产生塑性变形和裂纹(图 3e)。这表明引入织构是抑制晶界开裂、提升合金塑性的一个有效方法。

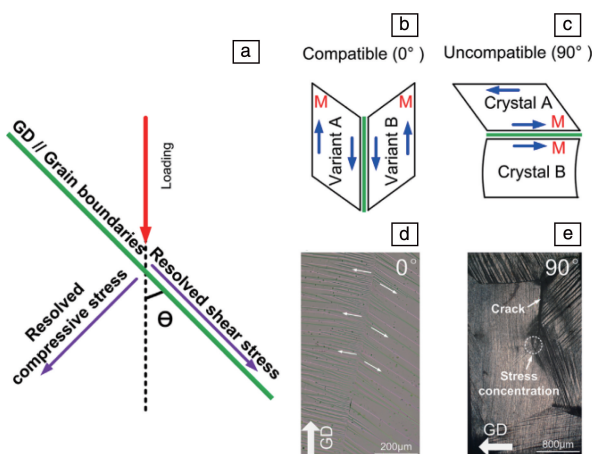


图3 晶界周围应力分布示意图(绿线)(a);晶界相容性关系示意图,红色字母“M”代表马氏体相(b,c);压缩样品表面的实际形貌(d,e)<sup>[70]</sup>

Fig. 3 Schematic of the stress distributions in the stress field surrounding the grain boundaries (green lines) (a); schematics of relationship between the compatibility at grain boundaries, the red letters of “M” stand for the martensitic phase (b, c); optical images of surface topography for the compressed samples (d, e)<sup>[70]</sup>

#### 4.2 利用尺寸效应提高 Ni-Mn 基铁磁形状记忆合金的韧性

利用材料尺寸效应(材料特征尺寸如晶粒大小与外观尺寸相近),能够显著调控材料在微纳尺度下的力学行为。微米直径纤维纳米压痕、拉伸和扭转试验,以及薄

带弯曲试验和微拉伸试验都表明,材料屈服强度随直径/厚度尺寸的减小而增加。因此当 Ni-Mn 基合金的尺寸在微纳尺度时,材料尺寸与主要变形机制相关的特征长度相当,力学性能就会发生很大变化,为此需要考察微观组织-材料尺寸-性能的内在联系。

在 Ni-Mn-Ga 合金中,大磁感生应变往往出现在单晶中<sup>[19-21]</sup>,这是由于单晶合金孪晶界运动阻力较小。但单晶合金制备速度慢、易于成分偏析且成本高;多晶合金可以采用铸造实现快速、低成本制备,但由于晶界对孪晶界移动的束缚作用,磁感生应变很小。Dunand 和 Müllner<sup>[81]</sup>提出利用合金的尺寸效应,即制备的合金中晶粒尺寸与试样的特征尺寸相当(试样的特征尺寸包括粉体直径、纤维直径、薄膜厚度以及多孔材料孔棱与节点直径,如图 4a),可以减小 Ni-Mn-Ga 合金孪晶界运动阻力。如此,晶粒周围更多的是自由表面,在马氏体变体再取向过程中来自晶界的束缚作用大大减小,有利于提高磁感生应变。

研究表明,制备微米直径纤维从而减小晶界和试样尺寸的约束、同时引入织构,可以提高材料的超弹性和塑性。Ueland 等<sup>[82]</sup>最先提出“少晶结构”的概念,定义“少晶结构”为合金总表面积大于总晶界面积的晶粒形态,将 Cu-Zn-Al 形状记忆合金制备成纤维,通过热处理获得竹节状少晶结构,该形状记忆合金的疲劳寿命约为  $10^3$ ,比多晶块体合金高了 2 个数量级。随后, Zhukov 等<sup>[83-87]</sup>通过玻璃包覆法制备了 Ni-Mn-Ga、Ni-Mn-In 和 Ni-Co-Mn-In 系列纤维,研究了纤维的微观组织、相组成以及磁性能,丰富了 Ni-Mn 基“少晶结构”合金研究。Zhang 等<sup>[88]</sup>在  $\text{Ni}_{54.0}\text{Mn}_{24.1}\text{Ga}_{21.9}$  合金纤维中,发现其超弹性最大可恢复应变达 11.2%,临界应力为 115 MPa,如图 4b。Glock 等<sup>[89]</sup>研究了退火对原始态为 7M 马氏体纤维的力学行为和磁性能的影响,发现长时间的退火使晶粒长大,纤维从多晶转变为少晶结构,孪晶变体再取向应力降低。Liu 等<sup>[90]</sup>在  $\text{Ni}_{44.5}\text{Co}_{5.5}\text{Mn}_{39.5}\text{Sn}_{10.5}$  纤维中观察到 6.0% 的大可恢复应变,且超弹性应力滞后仅为 23 MPa,图 4c 显示了不同应力水平下,纤维的应力应变曲线。Ding 等<sup>[91]</sup>报道了  $\text{Ni}_{52.8}\text{Mn}_{23.8}\text{Ga}_{23.4}$  合金纤维具有 14.0% 的可恢复应变,如图 4d 所示。Li 等<sup>[92]</sup>在  $\text{Ni}_{50.0}\text{Mn}_{31.4}\text{Sn}_{9.6}\text{Fe}_{9.0}$  合金纤维的  $[001]_A$  方向获得 20.0% 的拉伸可恢复应变,如图 4e 所示,这是目前报道的 Ni-Mn 基合金的最大可恢复应变。总之,减小材料尺寸以增大材料的比表面积,与热处理制造的少晶状态相比,少晶结构的形成可以更显著增大合金的形状记忆和超弹性应变恢复率,提高疲劳寿命;然而少晶结构往往仅在小尺寸材料中易于形成。

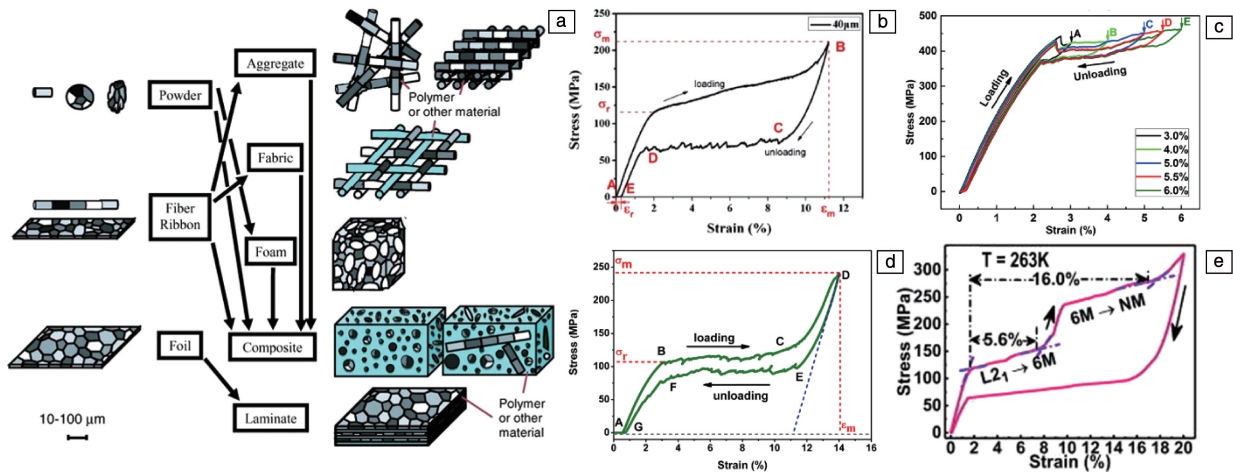


图 4 尺寸效应在 Ni-Mn 基形状记忆合金中的强化作用: (a) Ni-Mn 基铁磁记忆合金的尺寸效应<sup>[81]</sup>; (b) 直径为 40  $\mu\text{m}$  的  $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{24.1}\text{Ga}_{21.9}$  纤维拉伸应力-应变曲线<sup>[88]</sup>; (c) 随着室温下应变水平的增加, 在不同的周期内测得的  $\text{Ni}_{44.5}\text{Co}_{5.5}\text{Mn}_{39.5}\text{Sn}_{10.5}$  纤维的拉伸应力-应变曲线<sup>[90]</sup>; (d)  $\text{Ni}_{52.8}\text{Mn}_{23.8}\text{Ga}_{23.4}$  纤维在 298 K 下获得的拉伸应力-应变曲线<sup>[91]</sup>; (e)  $\text{Ni}_{50.0}\text{Mn}_{31.4}\text{Sn}_{9.6}\text{Fe}_{9.0}$  纤维在 263 K 下获得的拉伸应力-应变曲线<sup>[92]</sup>

Fig. 4 Toughening effect of the size effect in Ni-Mn based shape memory alloy: (a) schematic illustration of the size effect of Ni-Mn based ferromagnetic memory alloy<sup>[81]</sup>; (b) tensile stress-strain curves of  $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{24.1}\text{Ga}_{21.9}$  wires with a diameter of 40  $\mu\text{m}$ <sup>[88]</sup>; (c) tensile stress-strain curves of the  $\text{Ni}_{44.5}\text{Co}_{5.5}\text{Mn}_{39.5}\text{Sn}_{10.5}$  microwire measured during different cycles with increasing strain levels at room temperature<sup>[90]</sup>; (d) tensile stress-strain curves obtained at 298 K for the  $\text{Ni}_{52.8}\text{Mn}_{23.8}\text{Ga}_{23.4}$  microwires<sup>[91]</sup>; (e) tensile stress-strain curve obtained at 263 K for the  $\text{Ni}_{50.0}\text{Mn}_{31.4}\text{Sn}_{9.6}\text{Fe}_{9.0}$  microwire<sup>[92]</sup>

快冷甩带法制备的 Ni-Mn-In 薄带成分均匀, 具有发达的柱状晶和织构组织, 材料的脆性也有一定程度的改善。Feng 等<sup>[93]</sup>制备了不同厚度的  $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{36.6}\text{In}_{13.4}\text{Co}_5$  合金薄带, 薄带在 [001] 晶向上具有纤维织构, 此方向上的断裂强度有所提高。此外, 薄带的织构受热处理方式的影响, 退火后织构发生弱化现象, 退火温度越高, 弱化现象越明显。Hernando 等<sup>[94]</sup>在高冷速甩带工艺下 ( $10^4 \sim 10^6 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ ) 制备了  $\text{Mn}_{50}\text{Ni}_{40}\text{In}_{10}$  薄带, 奥氏体和马氏体优先生长晶向分别为 [400] 和 [040], 均垂直于薄带表面。通过在不同方向施加磁场, 发现薄带的磁热性能仅在特定方向得到改善。受到 Hernando 等工作的启发, 研究人员进一步研究了织构对组织力学性能的影响。Akkeera 等<sup>[95]</sup>通过磁控溅射制备了厚度 90 ~ 655 nm 的 Ni-Mn-In 薄膜, 发现晶粒尺寸和结晶度随着膜厚的增加而增加, 纳米压痕研究表明, 153 nm 的膜厚硬度值最高 (7.2 GPa), 弹性模量为 190 GPa。

需要注意的是, 快速凝固制备薄带的过程中, 熔体在很大的过冷度下结晶, 得到亚稳态组织; 同时在此过程中产生高密度位错等亚结构, 储存的变形能可作为再结晶驱动力, 但也会影响合金的力学性能和功能特性。因此, 快速凝固工艺制备的合金薄带往往需要进行退火处理。

#### 4.3 全 d 轨道提高杂化 Ni-Mn 基合金的韧性

近年来, 基于 d-d 杂化的概念提出了一种 Heusler 型

全 d 金属合金的概念, 2015 年, Wei 等<sup>[96, 97]</sup>首次报道了这种材料。与传统的 2 个 3d 过渡金属元素 (如 Ni, Mn) 和 1 个主族元素 (如 Ga, In, Sn) 组成的 Heusler 合金不同, 全 d 合金仅由 3d 金属组成。在这些合金中, 引入 Ti 来代替主族元素, 证明这种 d-d 杂化有利于合金结构的稳定。但在这项工作并没有对全 d 合金的力学性能进行阐述。随后, Wei 等<sup>[98]</sup>在  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32}\text{Ti}_{18}$  合金中获得 4.9% 应变, 临界应力为 665 MPa。受到 Wei 等的研究启发, Yan 等<sup>[16]</sup>采用定向凝固制备了  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{31.75}\text{Ti}_{18.25}$  合金, 该材料在超弹性应变达到 9%, 卸载后几乎没有残余应变; 合金的断裂应变约为 13%, 抗拉强度约为 1.1 GPa。值得注意的是, 合金在逆马氏体相变过程中产生了 -20.4 K 的绝热温变, 超过了大多数 Ni-Mn 基合金<sup>[41, 67, 69, 75, 99]</sup>, 与 Ni-Ti 合金相当<sup>[100]</sup>。在随后的研究中, Yan 等<sup>[18]</sup>采用 Ti 对 Ga 进行部分替代的方式, 设计了  $\text{Ni}_2\text{MnGa}_{1-x}\text{Ti}_x$  ( $x = 0, 0.25, 0.5, 1$ ) 合金, 基于密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 和广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA) 方法进行了理论计算, 发现 Ti 部分替代 Ga 可以改善 Ni-Mn-Ga 合金的韧性, 这与金属 d-d 轨道杂化取代了共价 p-d 轨道杂化, 使得组成元素间的共价相互作用减少有关。

研究人员还发现全 d 金属合金的另一个有趣的特性, 即马氏体相变时合金的相对体积变化较大, 超过其他任

何磁性形状记忆合金<sup>[101]</sup>。因此可以预计,这种材料对静水压力敏感性较高,可能具有很高的压热效应,然而迄今为止,采用3d轨道杂化的方式提升Ni-Mn基合金力学性能及弹热性能的研究仍然很少,相关的机理仍比较缺乏。

在最新的研究中,Shen等<sup>[102]</sup>对定向凝固法生长的[001]取向Ni-Co-Mn-Ti多晶进行了系统研究。在这种包含了元素掺杂、择优取向和轨道杂化增强的材料中,相对较弱的d-d共价杂化和金属键之间的竞争促进了多调制结构的形成,超弹性变形临界应力较低、应力滞后较小。这种多途径调节Ni-Mn基合金力学和功能特性的思路,为今后的研究提供了新思路。

## 5 结 语

Ni-Mn基形状记忆合金的脆性是阻碍其实际应用的关键。从应用角度考虑,单晶的制备、尺寸及成本方面的因素使其应用前景具有很大的局限性,若想走向实用,必须采用制备工艺简单的多晶合金。因此,通过掺杂等方式改善多晶合金的脆性,是Ni-Mn系合金走向实用化的可行途径。经过10余年的研究,国内外学者开发了元素掺杂、制备小尺寸材料、d-d轨道杂化等途径,有力推动了Ni-Mn基记忆合金增韧研究的进展。

(1)Cu, Fe, Co等元素在Ni-Mn基合金中掺杂含量较低时,形成完全固溶体,掺杂量达到临界值后,在晶界处析出 $\gamma$ 第二相,有利于提高合金的塑性和强韧性。韧性的提高部分源于第二相对合金微裂纹萌生和扩展的阻碍作用; $\gamma$ 相的塑性变形也会减弱裂纹的扩展。但形成第二相后马氏体相变受到阻碍、相变滞后有所增大。

(2)Gd, Tb, Dy和Y等稀土元素掺杂能够显著细化晶粒尺寸,在一定范围内晶粒尺寸随稀土掺杂含量的提高而减小。进一步增大稀土添加量会导致Ni-Mn合金基体中产生富稀土第二相,促使合金由掺杂前的沿晶断裂转变为掺杂后的穿晶断裂;而当稀土过量掺杂时,合金沿相界面剥离,脆性反而增大。

(3)B元素掺杂可显著细化Ni-Mn基合金的晶粒,这是由于B元素形成的“气团”能够阻碍晶界的迁移。

(4)利用不同工艺制造出具有织构组织的合金,能够有效降低应力集中从而抑制裂纹萌生,并且经过处理的织构组织在达到大的绝热温变的同时,还可以保持优异的循环稳定性。

(5)Ni-Mn基合金制备成纤维、薄带、薄膜等小尺寸材料后,通过合适的热处理可获得晶粒尺寸与纤维直径、薄带(薄膜)厚度相近的少晶组织,能够降低晶界束缚、减小孪晶界运动的阻力,另外提高了材料的塑性和超弹

性应变恢复率。

(6)d-d轨道杂化可改善Ni-Mn基合金共价p-d轨道杂化的固有脆性,为多种方式共同提升材料韧性提供了新思路。

尽管国内外的研究机构对Ni-Mn基铁磁形状记忆合金的韧化途径进行了大量研究,但是合金的韧性距离弹热制冷等典型应用所要求的千万次循环的要求仍有不小距离,同时合金的韧化机理仍需进一步系统研究,作者认为未来的研究工作应注重以下3个方面。

(1)“微观组织-外观尺寸-性能关系”之间的内在联系研究。明确这一联系,对通过特定的微观组织设计、热处理工艺参数设计、制备具有更高力学性能的记忆合金材料具有非常重要的指导意义,这也将是未来Ni-Mn基铁磁形状记忆合金材料研发的主要思路。

(2)Ni-Mn基铁磁形状记忆合金韧性增强与失效机制的相变层面研究。形状记忆合金在服役时需要经历较大应力下多周期的往复相变,而相变过程中的能量损耗、缺陷累积等是影响形状记忆合金材料服役和失效的关键因素之一。通过研究Ni-Mn基合金材料的高周循环相变规律和失效机制,对其服役过程进行合理调控,实现材料性能的稳定输出十分重要。

(3)Ni-Mn基铁磁形状记忆合金兼具磁相变与结构相变,具有多卡效应这一巨大优势,需要充分利用高强韧的Ni-Mn基合金弹热、磁热、压热等多卡效应,才能更有利于Ni-Mn基铁磁形状记忆合金在固体制冷领域的长远发展。

## 参考文献 References

- [1] LI D, LI Z, YANG J, *et al.* Scripta Materialia[J], 2019, 163: 116-120.
- [2] TANG X, FENG Y, WANG H, *et al.* Applied Physics Letters[J], 2019, 114(3): 033901.
- [3] QU Y H, CONG D Y, LI S H, *et al.* Acta Materialia[J], 2018, 151: 41-55.
- [4] REIS M S. Coordination Chemistry Reviews[J], 2020, 417: 213357.
- [5] MOYA X, KAR-NARAYAN S, MATHUR N D. Nature Materials[J], 2014, 13(5): 439-450.
- [6] NEESE B, CHU B, LU S G, *et al.* Science[J], 2008, 321(5890): 821-823.
- [7] LIU J, GOTTSCHALL T, SKOKOV K P, *et al.* Nature Materials[J], 2012, 11(7): 620-626.
- [8] GUILLOU F, PORCARI G, YIBOLE H, *et al.* Advanced Materials[J], 2014, 26(17): 2671-2675.
- [9] BONNOT E, ROMERO R, MAÑOSA L, *et al.* Physical Review Letters[J], 2008, 100(12): 125901.
- [10] VELIAN A, CUMMINS C C. Science[J], 2015, 348(6238): 1001-



- 1004.
- [11] ULLAKKO K, HUANG J K, KANTNER C, *et al.* Applied Physics Letters[J], 1996, 69(13): 1966–1968.
- [12] GRAF T, FELSER C, PARKIN S S P. Progress in Solid State Chemistry[J], 2011, 39(1): 1–50.
- [13] KHOVAYLO V V, BUCHELNIKOV V D, KAINUMA R, *et al.* Physical Review B[J], 2006, 73(14): 149901.
- [14] AKSOY S, KRENKE T, ACET M, *et al.* Applied Physics Letters[J], 2007, 91(25): 251915.
- [15] PLANES A, MAÑOSA L, ACET M. Journal of Physics: Condensed Matter[J], 2009, 21(23): 233201.
- [16] YAN H, WANG L, LIU H, *et al.* Materials Design[J], 2019, 184: 108180.
- [17] HUANG X, WANG L, LIU H, *et al.* Intermetallics[J], 2019, 113: 106579.
- [18] YAN H, ZHAO Y, LIU H, *et al.* Journal of Alloy Compounds[J], 2020, 821: 153481.
- [19] CZAJA P, CHULIST R, TOKARSKI T, *et al.* Journal of Materials Science[J], 2018, 53(14): 10383–10395.
- [20] CHERNENKO V A, VILLA E, SALAZAR D, *et al.* Applied Physics Letters[J], 2016, 108(7): 071903.
- [21] WANG J, YU Q, XU K, *et al.* Scripta Materialia[J], 2017, 130: 148–151.
- [22] WILKES K, LIAW P. JOM[J], 2000, 52(10): 45–51.
- [23] LU B, ZHANG P, XU Y, *et al.* Materials Letters[J], 2015, 148: 110–113.
- [24] ROY S, BLACKBURN E, VALVIDARES S M, *et al.* Physical Review B, Condensed Matter and Materials Physics[J], 2009, 79(23): 235127.
- [25] GAUTAM B R, DUBENKO I, MABON J C, *et al.* Journal of Alloy Compounds[J], 2009, 472(1–2): 35–39.
- [26] WANG J, JIANG C. Scripta Materialia[J], 2010, 62(5): 298–300.
- [27] WANG J, WANG H, JIANG C. Materials Science and Engineering: A[J], 2013, 578: 256–259.
- [28] LI Y, SUN W, ZHAO D, *et al.* Scripta Materialia[J], 2017, 130: 278–282.
- [29] FENG X, FANG D N, HUANG K Z, Chinese Physics Letters[J], 2002, 10: 1547–1549.
- [30] CHERECHUKIN A A, DIKSHTEIN I E, ERMAKOV D I, *et al.* Physics Letters A[J], 2001, 291(2–3): 175–183.
- [31] WANG H B, CHEN F, GAO Z Y, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2006, 438–440: 990–993.
- [32] FENG Y, SUI J H, GAO Z Y, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2009, 507(1–2): 174–178.
- [33] HUANG L, CONG D Y, SUO H L, *et al.* Applied Physics Letters[J], 2014, 104(13): 132407.
- [34] KRENKE T, DUMAN E, ACET M, *et al.* Nature Materials[J], 2005, 4(6): 450–454.
- [35] YU S Y, MA L, LIU G D, *et al.* Applied Physics Letters[J], 2007, 90(24): 242501.
- [36] ZHANG B, ZHANG X X, YU S Y, *et al.* Applied Physics Letters[J], 2007, 91(1): 012510.
- [37] KAINUMA R, IMANO Y, ITO W, *et al.* Applied Physics Letters[J], 2006, 88(19): 192513.
- [38] OIKAWA K, OTA T, OHMORI T, *et al.* Applied Physics Letters[J], 2002, 81(27): 5201–5203.
- [39] OIKAWA K, WULFF L, IJIMA T, *et al.* Applied Physics Letters[J], 2001, 79(20): 3290–3292.
- [40] MA Y, YANG S, LIU Y, *et al.* Acta Materialia[J], 2009, 57(11): 3232–3241.
- [41] SHEN A, SUN W, ZHAO D, *et al.* Physics Letters A[J], 2018, 382(39): 2876–2879.
- [42] LI Y, XIN Y, JIANG C, *et al.* Scripta Materialia[J], 2004, 51(9): 849–852.
- [43] ZHANG X, SUI J, ZHENG X, *et al.* Journal of Alloy Compounds[J], 2013, 557: 60–66.
- [44] ZHANG X, SUI J, YU Z, *et al.* Journal of Alloy Compounds[J], 2011, 509(31): 8032–8037.
- [45] DONG G F, ZHANG H J, ZHANG X L, *et al.* Materials Science and Technology[J], 2014, 28(11): 1332–1336.
- [46] TAN C, ZHANG K, TIAN X, *et al.* Journal of Alloy Compounds[J], 2017, 692: 288–293.
- [47] LI H, MENG X, CAI W. Materials Science and Engineering: A[J], 2018, 725: 359–363.
- [48] TIAN X, ZHANG K, TAN C, *et al.* Crystals[J], 2018, 8(6): 247.
- [49] SHEN Q, ZHAO D, SUN W, *et al.* Journal of Alloy Compounds[J], 2017, 696: 538–542.
- [50] WU Y, WANG J, JIANG C, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2015, 646: 288–293.
- [51] LEE J, OH Y, EUH K, *et al.* Metals and Materials International[J], 2009, 15(3): 459–463.
- [52] TSUCHIYA K, TSUTSUMI A, OHTSUKA H, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2004, 378(1–2): 370–376.
- [53] GAO L, GAO Z Y, CAI W, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2006, 438–440: 1077–1080.
- [54] GAO L, SUI J H, CAI W, *et al.* Solid State Communications[J], 2009, 149(5–6): 257–260.
- [55] GAO L, DONG G F, GAO Z Y, *et al.* Journal of Alloy Compounds[J], 2012, 520: 281–286.
- [56] CAI W, GAO L, LIU A L, *et al.* Scripta Materialia[J], 2007, 57(7): 659–662.
- [57] SUI J, ZHANG X, GAO L, *et al.* Journal of Alloy Compounds[J], 2011, 509(35): 8692–8699.
- [58] NONG N V, TAI L T, HUY N T, *et al.* Materials Science and Engineering: B[J], 2011, 176(16): 1322–1325.
- [59] PRUSIK K, MATYJA E, ZUBKO M, *et al.* Acta Physica Polonica A

- [J], 2016, 130(4): 1023–1025.
- [60] AYDOĞDU Y, TURABI A S, KOK M, *et al.* Applied Physics A [J], 2014, 117(4): 2073–2078.
- [61] ZHANG X, LIU Q, ZENG X, *et al.* Intermetallics [J], 2016, 68: 113–117.
- [62] BARMAN R, KAUR D. Vacuum [J], 2015, 120: 22–26.
- [63] YANG Z, CONG D Y, SUN X M, *et al.* Acta Materialia [J], 2017, 127: 33–42.
- [64] YANG Z, CONG D, YUAN Y, *et al.* Materials Research Letters [J], 2019, 7(4): 137–144.
- [65] CONG D Y, HUANG L, HARDY V, *et al.* Acta Materialia [J], 2018, 146: 142–151.
- [66] WANG Y, CHOO H. Acta Materialia [J], 2014, 81: 83–97.
- [67] LI Z, LI Z, YANG J, *et al.* Scripta Materialia [J], 2019, 162: 486–491.
- [68] HUANG Y J, HU Q D, LIU J, *et al.* Acta Materialia [J], 2013, 61 (15): 5702–5712.
- [69] HUANG Y J, HU Q D, BRUNO N M, *et al.* Scripta Materialia [J], 2015, 105: 42–45.
- [70] HUANG Y J, HU Q D, BRUNO N, *et al.* Materials Letters [J], 2014, 114: 11–14.
- [71] MILLÁN-SOLSONA R, STERN-TAULATS E, VIVES E, *et al.* Applied Physics Letters [J], 2014, 105(24): 241901.
- [72] ZHAO D, LIU J, CHEN X, *et al.* Acta Materialia [J], 2017, 133: 217–223.
- [73] ZHAO D, LIU J, FENG Y, *et al.* Applied Physics Letters [J], 2017, 110(2): 021906.
- [74] LU B, SONG M, ZHOU Z, *et al.* Journal of Alloy Compounds [J], 2019, 785: 1023–1029.
- [75] LU B, XIAO F, YAN A, *et al.* Applied Physics Letters [J], 2014, 105(16): 161905.
- [76] CUI J, WU Y, MUEHLBAUER J, *et al.* Applied Physics Letters [J], 2012, 101(7): 073904.
- [77] BECHTOLD C, CHLUBA C, LIMA DE MIRANDA R, *et al.* Applied Physics Letters [J], 2012, 101(9): 091903.
- [78] MAÑOSA L, JARQUE-FARNOS S, VIVES E, *et al.* Applied Physics Letters [J], 2013, 103(21): 211904.
- [79] XIAO F, FUKUDA T, KAKESHITA T. Applied Physics Letters [J], 2013, 102(16): 161914.
- [80] HERNÁNDEZ-NAVARRO F, CAMARILLO-GARCIA J, AGUILAR-ORTIZ C, *et al.* Applied Physics Letters [J], 2018, 112 (16): 164101.
- [81] DUNAND D C, MÜLLNER P. Advanced Materials [J], 2011, 23 (2): 216–232.
- [82] UELAND S M, CHEN Y, SCHUH C A. Advanced Functional Materials [J], 2012, 22(10): 2094–2099.
- [83] ZHUKOV A, GARCIA C, ILYN M, *et al.* Journal of Magnetism and Magnetic Materials [J], 2012, 324(21): 3558–3562.
- [84] ZHUKOV A, RODIONOVA V, ILYN M, *et al.* Journal of Alloy Compounds [J], 2013, 575: 73–79.
- [85] ZHUKOVA V, CHERNENKO V, IPATOV M, *et al.* IEEE Transactions on Magnetics [J], 2015, 51(11): 1–4.
- [86] ZHUKOVA V, IPATOV M, GRANOVSKY A, *et al.* Journal of Applied Physics [J], 2014, 115(17): 17A939.
- [87] ZHUKOVA V, RODIONOVA V, FETISOV L, *et al.* IEEE Transactions on Magnetics [J], 2014, 50(11): 1–4.
- [88] ZHANG Y, LI M, WANG Y D, *et al.* Advanced Engineering Materials [J], 2014, 16(8): 955–960.
- [89] GLOCK S, ZHANG X X, KUCZA N J, *et al.* Composites Part A: Applied Science and Manufacturing [J], 2014, 63: 68–75.
- [90] LIU D M, CONG D Y, SUN X M, *et al.* Journal of Alloy Compounds [J], 2017, 728: 655–658.
- [91] DING Z Y, ZHU J, ZHANG X Z, *et al.* Journal of Physics D: Applied Physics [J], 2017, 50(9): 095303.
- [92] LI F Q, QU Y H, YAN H L, *et al.* Applied Physics Letters [J], 2018, 113(11): 112402.
- [93] FENG Y, CHEN H, GAO L, *et al.* Materials Characterization [J], 2016, 122: 170–176.
- [94] HERNANDO B, SÁNCHEZ LLAMAZARES J L, PRIDA V M, *et al.* Applied Physics Letters [J], 2009, 94(22): 222502.
- [95] AKKERA H S, SINGH I, KAUR D. Journal of Alloy Compounds [J], 2015, 642: 53–62.
- [96] WEI Z Y, LIU E K, CHEN J H, *et al.* Applied Physics Letters [J], 2015, 107(2): 022406.
- [97] WEI Z Y, LIU E K, LI Y, *et al.* Applied Physics Letters [J], 2016, 109(7): 071904.
- [98] WEI Z Y, SUN W, SHEN Q, *et al.* Applied Physics Letters [J], 2019, 114(10): 101903.
- [99] SHEN Y, SUN W, WEI Z Y, *et al.* Scripta Materialia [J], 2019, 163: 14–18.
- [100] ZHOU M, LI Y S, ZHANG C, *et al.* Chinese Physics B [J], 2019, 27(10): 106501.
- [101] AZNAR A, GRÀCIA-CONDAL A, PLANES A, *et al.* Physical Review Materials [J], 2019, 3(4): 044406.
- [102] SHEN Y, WEI Z, SUN W, *et al.* Acta Materialia [J], 2020, 188: 677–685.

(编辑 张雨明)