

Ni-Mn-Ga 合金激光粉末床熔融成形工艺及磁性能

宫淑鹤, 钱明芳, 张学习, 孙良博

(哈尔滨工业大学, 金属精密热加工国家级重点实验室, 哈尔滨, 150001)

摘要: 文中通过激光粉末床熔融 (laser powder bed fusion, L-PBF) 技术, 结合热处理工艺优化策略, 探索新型制造方案以实现功能性 Ni-Mn-Ga 合金及其复杂构件的可控制备。结果表明, 激光加工制造过程中产生了气孔、裂纹和未熔合等缺陷, 裂纹主要源于快速凝固引起的大热应力。在优化的工艺区间内, 成功制备致密度 97.5% 以上的成形件, 材料在环境温度为 295~301 K 时表现为 L₂₁ 有序奥氏体结构。经均匀化、有序化和去应力退火热处理后, 材料成分均匀性有所提高, 相变温度区间变窄, 相变特征温度的提高约为 20 K, 磁化强度显著提高。热处理态材料在环境温度下表现为 L₂₁ 有序奥氏体和五层调制 (5M) 马氏体结构的混合物相。磁感应强度为 5 T 磁场下, 热处理态材料在温度为 300 K 的饱和磁化强度可达到 65.8(A·m²)/kg。L-PBF 能够制备功能性 Ni-Mn-Ga 磁性形状记忆合金。

创新点: (1) 探索了 L-PBF 成形工艺对 Ni-Mn-Ga 合金成形质量的影响。

(2) 明确了热处理对于改善 L-PBF 成形 Ni-Mn-Ga 合金性能的作用。

(3) L-PBF 辅助热处理的 Ni-Mn-Ga 合金的磁性能达到传统方法制备水平。

关键词: 激光粉末床熔融; 热处理; 磁性形状记忆合金; Ni-Mn-Ga 合金

中图分类号: TG 456.7; TG 139 + 6 文献标识码: A doi: 10.12073/j.hjxb.20240116005

Laser powder bed fusion process and magnetic properties of Ni-Mn-Ga alloy

GONG Shuhe, QIAN Mingfang, ZHANG Xuexi, SUN Liangbo

(National Key Laboratory for Precision Hot Processing of Metals, Harbin Institute of Technology, Harbin, 150001, China)

Abstract: Laser powder bed fusion (L-PBF) technology combined with optimized heat treatment strategies was used to explore a new manufacturing scheme to achieve the controllable fabrication of functional Ni-Mn-Ga alloys and complex components. The results show that defects including porosity, cracks, and lack-of-fusion are generated during laser processing, with cracks primarily originating from significant thermal stresses induced by rapid solidification. Within the optimized process interval, parts with a density of more than 97.5% are successfully prepared, and the materials showed L₂₁-ordered austenite structure at the ambient temperature of 295~301 K. After homogenization, ordering, and stress-relief annealing treatments, the material demonstrates improved compositional homogeneity, narrowed phase transformation temperature interval, elevated phase transition characteristic temperatures by approximately 20 K, and significantly enhanced magnetization. At ambient temperature, the material exhibits a mixed phase comprising L₂₁-ordered austenite and five-layered modulated (5M) martensite structures. Under a magnetic field with a magnetic induction intensity of 5 T, the heat-treated material achieves a saturation magnetization of 65.8 (A·m²)/kg at 300 K. L-PBF can fabricate functional Ni-Mn-Ga magnetic shape memory alloys.

Highlights: (1) The influence of L-PBF technology on the quality of Ni-Mn-Ga alloys was explored.

(2) The role of heat treatment in improving the performance of L-PBF-fabricated Ni-Mn-Ga alloys was clarified.

(3) The magnetic properties of Ni-Mn-Ga alloys processed by L-PBF-assisted heat treatment achieve levels comparable to those fabricated via conventional methods.

Key words: laser powder bed fusion; heat treatment; magnetic shape memory alloy; Ni-Mn-Ga alloy

0 序言

Ni-Mn 基磁性形状记忆合金具有形状记忆效应、超弹性、磁热效应、磁感生应变 (magnetic-field-induced strain, MFIS) 等多功能特性^[1], 可作为微尺度驱动器、传感器、微流控泵和能量转换器件, 受到广泛关注。Ni-Mn-Ga 合金是代表性材料, 因输出应变大、响应频率高的特点而备受青睐。研究表明, 多晶 Ni-Mn-Ga 合金产生的 MFIS 为 8.7%, 较高的 MFIS 表现出作为驱动器的极大潜力^[2]。然而, Ni-Mn-Ga 合金具有本征脆性, 传统铸造与塑性加工的方法难以成形, 限制了其在工程上的应用^[3]。

增材制造作为一种极具柔性的加工方法, 为复杂结构材料的制备提供了新的途径^[4]。当前, 常见的 Ni-Mn-Ga 合金增材制造方法有 L-PBF^[5]、粘结剂喷射 (Binder Jetting, BJ)^[6] 和墨水直写 (direct ink writing, DIW)^[7] 等。其中 L-PBF 被认为最具潜力, 激光加工过程中, 不引入杂质元素, 同时元素烧损可控, 因而, 对于高度依赖成分实现功能特性的 Ni-Mn-Ga 合金而言至关重要。然而, 激光加工过程中形成的快速加热和快速冷却, 以及反复重熔的非平衡凝固条件导致的残余应力较大, 容易对功能性 Ni-Mn-Ga 合金的成分、显微组织、物相和马氏体相变等产生影响^[8]。为了消除不利影响, 当前许多关于激光增材制造 Ni-Mn-Ga 合金的研究都辅助热处理工艺。

文中聚焦工艺参数对 L-PBF 制备的 Ni-Mn-Ga 合金成形质量的影响。同时, 在辅助热处理工艺的材料中获得了良好的性能, 证实了 L-PBF 对于制备多晶 Ni-Mn-Ga 的适应性。

1 试验方法

1.1 Ni-Mn-Ga 预合金粉末

使用气体雾化法制备了标称成分为 Ni_{48.9}Mn_{28.8}Ga_{22.3} (原子分数) 的预合金粉末。为补偿制备过程中的 Mn 元素损失, 在原材料中额外添加了质量分数为 2% 的 Mn。随后, 将粉末进行机械筛分, 扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 形貌, 如图 1 所示。获得了粒径为 15~53 μm 的粉末以满足 L-PBF 设备的要求。粉末主要由致

密的球形或近球形颗粒组成, 同时存在一些不规则形状的凸起和飞溅, 粉末表面可见明显的胞状结构。

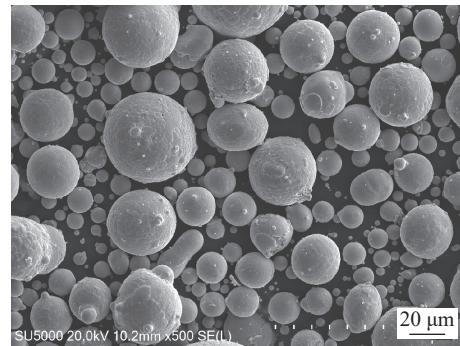


图 1 预合金粉末 SEM 形貌
Fig. 1 SEM morphology of prealloy powder

1.2 L-PBF 系统

使用型号为 LiM-X150A 的 L-PBF 系统制备了 Ni-Mn-Ga 合金。L-PBF 系统配备 YLR-500-WC 500 W 光纤激光器。激光器产生的光束具有接近高斯功率分布, 焦点直径约为 70 μm。在样品制备之前, 通过对系统的重涂器刀片与每个基板进行精密的机械校准, 确保了试验期间各个光斑的粉末层沉积的可重复性。该系统具有高精度成形平台, 可实现 $-0.005 \sim +0.005$ mm 的定位精度。使用直径为 150 mm, 厚度为 15 mm 的 304 不锈钢基板, 打印样品前将基板预热至 393 K。在高纯氩气环境中进行 L-PBF 过程, 要求舱室内氧含量小于 0.01%。使用条带扫描策略, 条带宽度为 5 mm, 层与层之间的扫描矢量旋转为 67°, 以减少内应力, 同时获得在整体水平尺度上具有各向同性微观结构的 Ni-Mn-Ga 合金样品。

1.3 热处理工艺条件

将制备态的 Ni-Mn-Ga 合金样品放置在石英安瓿中, 同时放入 Ti 丝防止样品高温氧化, 以及 Mn 片以抑制 Mn 元素的挥发损失。随后进行封管操作, 将石英安瓿抽真空至 1×10^{-3} Pa, 重复 3 次后, 回充 10 kPa 的氩气, 再使用高温火焰枪进行密封。将密封后的样品放在 OTF-1200X 管式热处理炉中进行热处理。

依据材料熔点为 1377 K, 设置热处理条件如图 2 所示。由室温升温至 1323 K, 保温 2 h, 以均匀化材料成分; 随后为避免高温长时间保温引发元素

损失降温至 1173 K 下, 保温 24 h, 进一步提高材料成分均匀性; 接着降温至 998 K, 保温 2 h; 再降温至 973 K, 保温 10 h 以提高材料有序度; 最后, 降温至 773 K, 保温 20 h 进行去应力处理, 随炉冷却。升温速率均为 10 K/min。

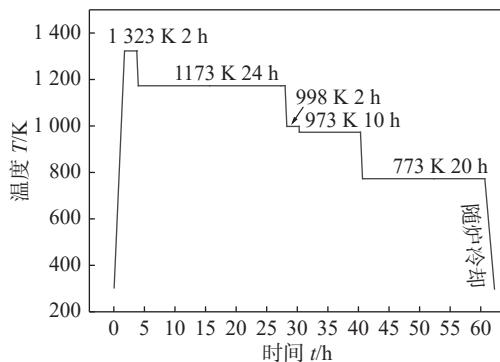


图 2 热处理工艺曲线
Fig. 2 Heat treatment process curve

1.4 样品表征

将 Ni-Mn-Ga 合金块体样品进行研磨和机械抛光, 利用奥林巴斯 SZX16 体视显微镜观察样品的表观成形质量。使用 X'PERT 型 X 射线衍射仪 (X-ray diffraction, XRD) 在环境温度为 295 ~ 301 K, 在 2θ 衍射角范围为 20° ~ 100° 内进行物相鉴定。使用蔡司 SIGMA 300 SEM, 在二次电子和背散射电子模式下观察微观结构, 并使用能量色散 X 射线光谱仪测定化学成分。

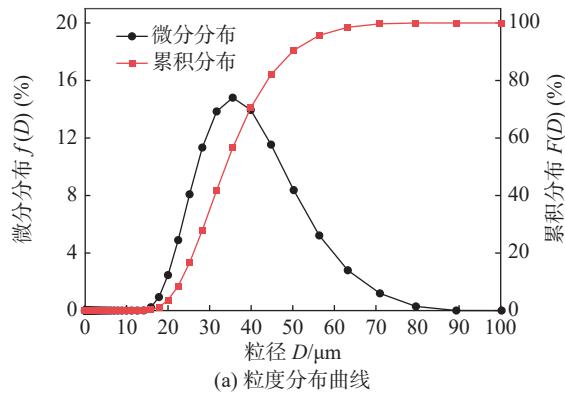
将质量约为 20 mg 的样品放入铝坩埚中, 使用热重分析/差示扫描量热法 1 (thermal gravimetric analysis/differential scanning calorimetry 1, TGA/DSC1) 同步热分析仪在 223 ~ 423 K 测量相变特征温度和居里点, 加热和冷却速率为 10 K/min。使用综合物性测量系统中的振动样品磁力计 (vibrating sample magnetometer, VSM) 模块进行磁化强度测量。在强度为 0.02 T 的磁场下记录磁化强度与温度 (magnetization-temperature, $M-T$) 曲线, 温度范围为 150 ~ 400 K, 加热和冷却速率为 10 K/min。此外, 在 250 ~ 400 K 的不同测试温度和磁感应强度为 5.0 T 的外部磁场下, 测量等温磁化 (magnetization-magnetic field, $M-H$) 曲线。

2 试验结果与分析

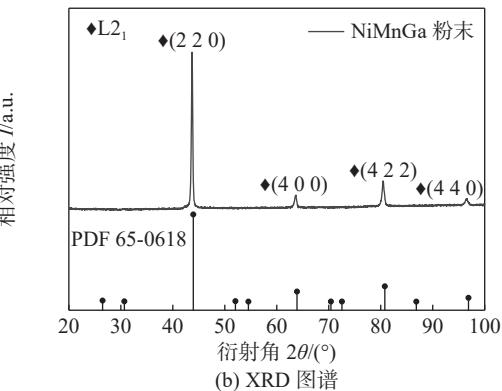
2.1 Ni-Mn-Ga 预合金粉末的表征

Ni-Mn-Ga 预合金粉末的表征, 如图 3 所示。使

用 Malvern Mastersizer 2000 激光粒度仪, 将颗粒分散在乙醇中, 测试前超声分散 5 min 以保证粉末的均匀分散, 如图 3(a) 所示, 粉末的体积加权粒度分布符合正态分布趋势。结果表明, $D_{10} = 23.003 \mu\text{m}$, $D_{50} = 33.783 \mu\text{m}$, $D_{90} = 49.841 \mu\text{m}$. D_{10} 表示颗粒尺寸分布, 即 10% 的颗粒直径小于或等于 D_{10} 。



(a) 粒度分布曲线



(b) XRD 图谱

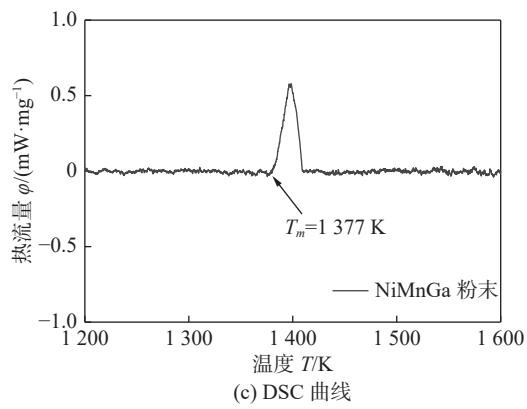


图 3 预合金粉末的表征

Fig. 3 Characterization of prealloy powder. (a) grain size distribution curves; (b) XRD pattern; (c) DSC curve

Ni-Mn-Ga 预合金粉末 XRD, 如图 3(b) 所示。粉末在 295 ~ 301 K 环境温度下表现为 $L2_1$ 有序奥氏体结构, 空间群为 $Fm-3m$ (No. 225), 点阵常数为 0.58449 nm。利用耐驰 STA449F3 TG/DSC 同步热分析仪确定的粉末熔点 T_m 为 1377 K, 如图 3(c) 所示。

2.2 L-PBF 成形工艺参数优化及热处理条件

结合文献 [3] 和文献 [5] 最终确定激光加工的体积能量密度为 $12.5 \sim 41.67 \text{ J/mm}^3$. L-PBF 成形 Ni-Mn-Ga 合金的工艺参数, 如表 1 所示. 计算相应

的体积能量密度为

$$\rho_e = P/(vht) \quad (1)$$

式中: P 为激光功率, W; v 为扫描速度, mm/s ; h 为扫描间距, μm ; t 为铺粉层厚, μm .

表 1 L-PBF 成形 Ni-Mn-Ga 合金工艺参数与致密度
Table 1 Process parameters and relative density of Ni-Mn-Ga alloy formed by L-PBF

| 编号 | 激光功率 P/W | 扫描速度 $v/(\text{mm}\cdot\text{s}^{-1})$ | 层厚 $t/\mu\text{m}$ | 扫描间距 $h/\mu\text{m}$ | 体积能量密度 $\rho_e/(\text{J}\cdot\text{mm}^{-3})$ | 密度 $\rho/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$ | 致密度 $P_r/(\%)$ |
|----|----------------------|---|-----------------------|-------------------------|--|--|-------------------|
| 1 | 100 | 1500 | 50 | 80 | 16.67 | 6.8683 | 86.90 |
| 2 | 100 | 2000 | 50 | 80 | 12.50 | 6.1433 | 77.72 |
| 3 | 150 | 1000 | 50 | 80 | 37.50 | 7.7094 | 97.54 |
| 4 | 150 | 1200 | 50 | 80 | 31.25 | 7.7225 | 97.70 |
| 5 | 150 | 1500 | 50 | 80 | 25.00 | 7.5686 | 95.76 |
| 6 | 150 | 2000 | 50 | 80 | 18.75 | 7.2311 | 91.49 |
| 7 | 200 | 1200 | 50 | 80 | 41.67 | 7.6519 | 96.81 |
| 8 | 200 | 2000 | 50 | 80 | 25.00 | 7.5082 | 94.99 |
| 9 | 150 | 1200 | 50 | 100 | 25.00 | 7.6346 | 96.59 |
| 10 | 150 | 1200 | 50 | 60 | 41.67 | 7.6841 | 97.22 |

定义了块体样品编号为 1~10(点阵样品编号为 1~10 A). 成形样品宏观形貌, 如图 4 所示. 样品尺寸均为 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$, 点阵结构样品的支柱直径为 0.4 mm , 制备态样品均结构完整. 通过表征块体样品的致密度和缺陷情况来确定最佳工艺条件. 利用阿基米德排水法测试了 L-PBF 成形 Ni-Mn-Ga 合金块体样品的密度. 通过气体置换法测得 Ni-Mn-Ga 预合金粉末的真密度为 7.9041 g/cm^3 , 将该值视为成形样品的理论密度, 进而得到成形样品的致密度.

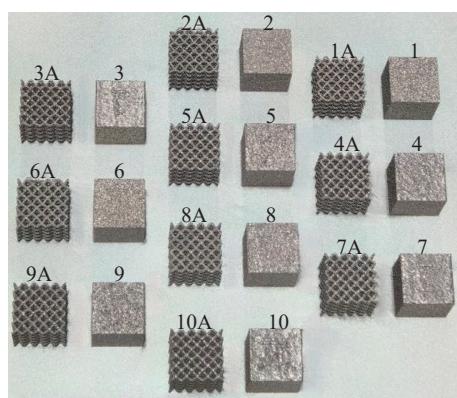


图 4 L-PBF 成形 Ni-Mn-Ga 合金宏观形貌

Fig. 4 Macroscopic of Ni-Mn-Ga alloy formed by L-PBF

L-PBF 成形 Ni-Mn-Ga 合金工艺参数中体积能量密度对合金致密度的影响, 如图 5 所示. 成形块

体样品中样品 4 的致密度最高, 达到 97.7%, 其次为样品 3, 再次为样品 10. 可以认为在上述工艺区间内, 随着体积能量密度的升高, 成形样品的致密度也呈现升高趋势. L-PBF 成形 Ni-Mn-Ga 合金的横截面形貌, 如图 6 所示. 当体积能量密度低于 20 J/mm^3 时, 除了裂纹和气孔外, 样品 1、样品 2 和样品 6 中还存在许多未熔合缺陷. 由于体积能量密度过低致使许多 Ni-Mn-Ga 预合金粉末未熔化, 从而在材料内部产生孔洞而导致低的致密度.

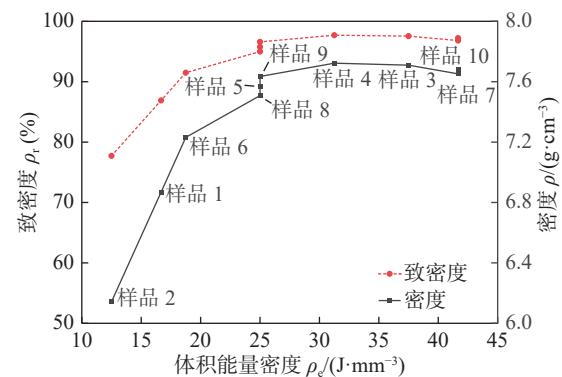


图 5 L-PBF 成形 Ni-Mn-Ga 合金的致密度曲线

Fig. 5 Relative density curves of Ni-Mn-Ga alloy formed by L-PBF

当体积能量密度高于 30 J/mm^3 时, 粉末充分熔化形成高致密度合金, 样品 3、样品 4、样品 7 和样

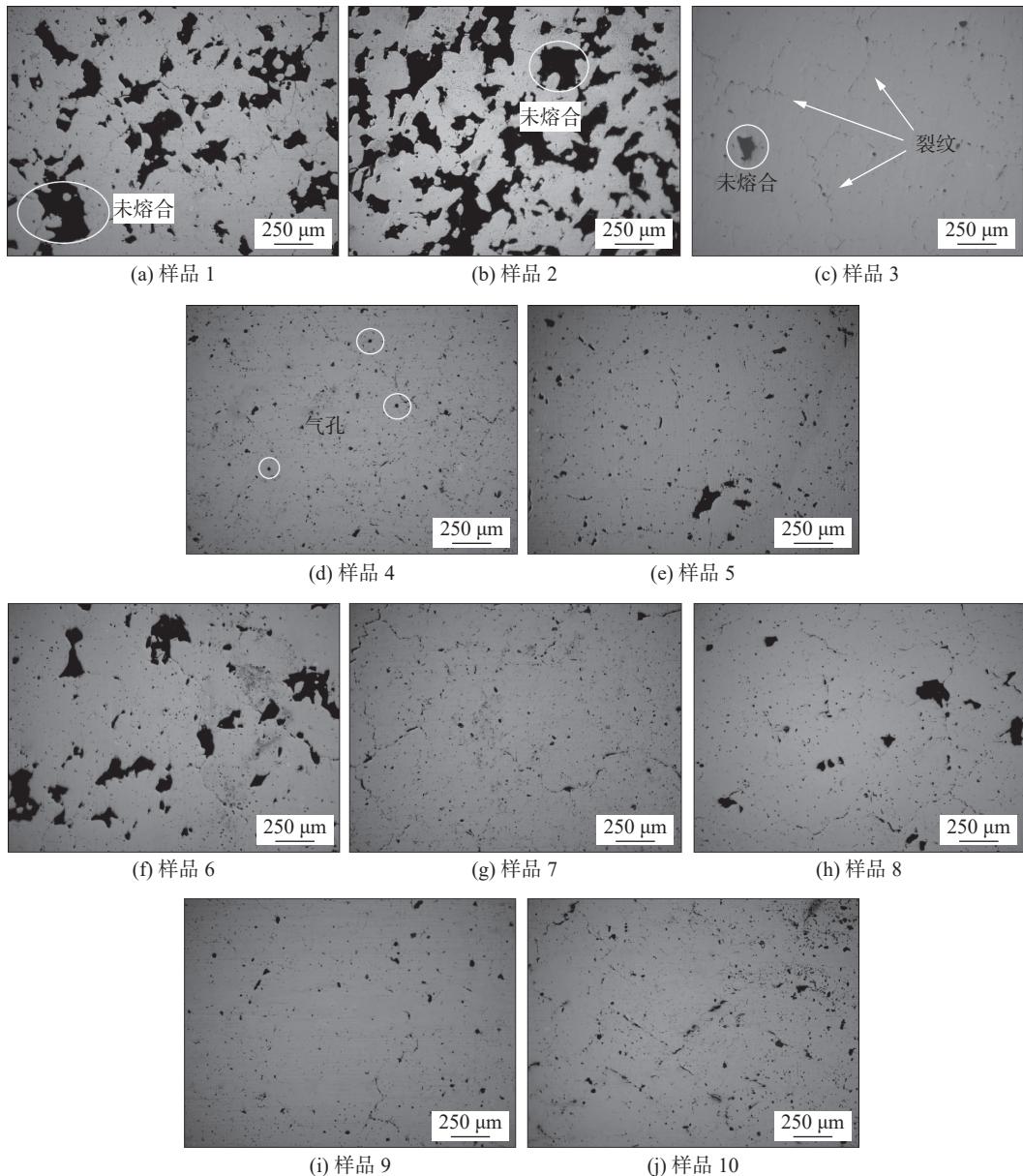


图 6 L-PBF 成形 Ni-Mn-Ga 合金的横截面面貌

Fig. 6 Cross-section morphology of Ni-Mn-Ga alloys formed by L-PBF. (a) sample 1; (b) sample 2; (c) sample 3; (d) sample 4; (e) sample 5; (f) sample 6; (g) sample 7; (h) sample 8; (i) sample 9; (j) sample 10

品 10 中依然存在裂纹和气孔等缺陷。L-PBF 成形过程在凝固过程中有相当大的温度梯度 (约为 10^6 K/m) 和循环热载荷, 引发大的热应力。对于本征脆性的 Ni-Mn-Ga 合金, 热应力足以沿晶界诱发裂纹^[3]。而气孔形成可能是粉末内存储气体, 熔融时释放、熔池不稳定和层间结合不良等多种原因^[5]。综合上述分析确定样品 3 和样品 4 的工艺参数为最佳的成形条件。激光功率为 150 W, 扫描速度为 1000 ~ 1200 mm/s, 层厚为 50 μm, 扫描间距为 80 μm。Ni-Mn-Ga 样品的 XRD, 如图 7 所示。Ni-Mn-Ga 成形块体样品 1 ~ 样品 10 的 XRD, 如图 7(a) 所示。在环境温度下均表现为 L2₁ 有序奥氏

体结构, 对比标准 PDF 卡片 (PDF#65-0618), 确定了各个衍射峰对应的晶面指数, 结果与 Ni-Mn-Ga 预合金粉末的物相一致。选取致密度较高同时成形质量较好的块体样品 3 进行了热处理, 标记为 HT3。热处理后的样品 HT3 在环境温度下表现出 L2₁ 有序奥氏体和 5 M 单斜马氏体两相共存的混合组织, 如图 7(b) 所示。

2.3 Ni-Mn-Ga 合金的相变特性及磁性能

利用能量色散 X 射线光谱仪测试了样品 3 在热处理前后的成分变化, 如表 2 所示。热处理后样品成分没有表现出明显差异, 但热处理后各元素成分的标准差有所降低, 说明热处理有助于提高成分

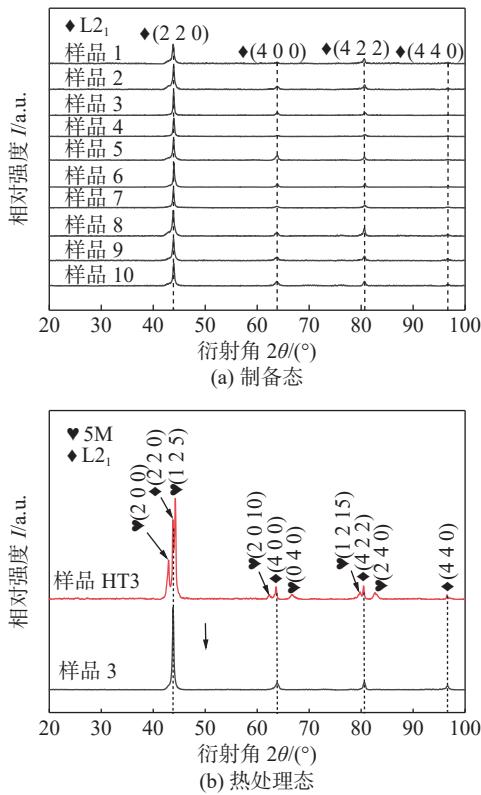


图 7 Ni-Mn-Ga 样品的 XRD

Fig. 7 XRD of Ni-Mn-Ga samples. (a) fabricated; (b) heat-treated

均匀性, 这有利于实现良好的相变特性. 对比 Ni-Mn-Ga 预合金粉末和制备态样品的成分, 表明 L-PBF 成形过程中存在 Mn 元素损失, 与 ZHONG 等人^[1]的研究结果相对应.

表 2 热处理前后成分变化 (原子分数, %)

Table 2 Compositions change before and after heat treatment

| 样品 | 数值类别 | Ni元素 | Mn元素 | Ga元素 |
|-------|------|-------|-------|-------|
| 预合金粉末 | 平均值 | 48.38 | 29.88 | 21.74 |
| 预合金粉末 | 标准差 | 0.31 | 0.40 | 0.24 |
| 3 | 平均值 | 49.03 | 29.18 | 21.79 |
| 3 | 标准差 | 0.47 | 0.26 | 0.42 |
| HT3 | 平均值 | 49.01 | 29.49 | 21.50 |
| HT3 | 标准差 | 0.22 | 0.26 | 0.37 |

Ni-Mn-Ga 合金的马氏体相包括 5 M 结构、七层调制结构 (7 M) 和非调制结构 (NM) 等. HECZKO 等人^[9]研究结构表明, 平均价电子浓度 Z 对 Ni-Mn-Ga 合金的马氏体结构具有显著地影响. CHERNENKO^[10]采用能带理论, 依据各元素的原子分数, 对 Ni-Mn-Ga 合金的平均价电子浓度进行了理论计算, 即

$$Z = [10a_{\text{Ni}} + 7a_{\text{Mn}} + 3a_{\text{Ga}}]/100 \quad (2)$$

式中: a_{Ni} 为 Ni 元素的原子分数; a_{Mn} 为 Mn 元素的原子分数; a_{Ga} 为 Ga 元素的原子分数.

当 Z 小于 7.68 时, 得到的马氏体结构为 5 M; 在 7.68 ~ 7.72 时为 7 M; 高于 7.72 时为 NM. 根据成分计算, 样品 HT3 的 $Z = 7.61$, 小于 7.68, 说明该成分的 Ni-Mn-Ga 合金的马氏体结构为 5 M, 与图 7(b) 中 XRD 的结果相吻合. 即在环境温度下, 样品 HT3 表现出 L2₁ 有序奥氏体和 5 M 单斜马氏体两相共存, 这有利于实现 Ni-Mn-Ga 合金在室温附近的应用.

样品 3 在热处理前后的加热和冷却 DSC 曲线, 如图 8 所示. 马氏体转变开始温度 (M_s)、马氏体转变结束温度 (M_f)、奥氏体转变开始温度 (A_s)、奥氏体转变结束温度 (A_f) 和居里温度 (T_c) 采用双切线法确定. 相变热滞后为

$$\Delta T_{\text{hys}} = [(A_s + A_f) - (M_s + M_f)]/2 \quad (3)$$

马氏体转变温宽为

$$\Delta M_M = M_s - M_f \quad (4)$$

奥氏体转变温宽为

$$\Delta M_A = A_f - A_s \quad (5)$$

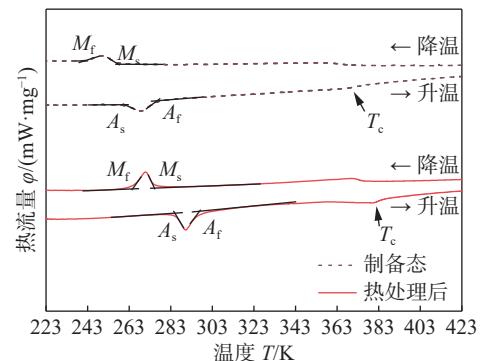


图 8 热处理前后的 DSC 曲线

Fig. 8 DSC curves before and after heat treatment

热处理前后样品 3 的相变特征温度, 如表 3 所示. 热处理前后样品 3 的相变温宽及热滞后, 如表 4 所示. 其中, 制备态样品的 DSC 峰相对平坦, 相变温度范围宽, 表明材料存在一定程度的不均匀性. 主要原因为 L-PBF 成形过程中, 快速冷却加热和反复重熔形成的非平衡凝固条件使材料产生了一定的成分变化、缺陷和残余内应力^[1].

对材料进行了热处理, 材料在 1323 K 保温 2 h, 使原子充分扩散以减少成分偏析. 为避免高温长时间保温引发元素损失, 在 1173 K 下保温 24 h,

表 3 热处理前后的相变温度
Table 3 Transition temperatures before and after heat treatment

| 样品 | 测试方法 | 马氏体转变开始温度 M_s / K | 马氏体转变结束温度 M_f / K | 奥氏体转变开始温度 A_s / K | 奥氏体转变结束温度 A_f / K | 居里温度 T_c / K |
|-----|------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|-------------------|
| 3 | DSC | 258 | 241 | 261 | 276 | 369 |
| 3 | VSM | 264 | 256 | 265 | 272 | 368 |
| HT3 | DSC | 275 | 265 | 285 | 297 | 381 |
| HT3 | VSM | 282 | 278 | 284 | 289 | 377 |

表 4 热处理前后的相变温宽及热滞后

Table 4 Phase transformation temperature width and thermal hysteresis before and after heat treatment

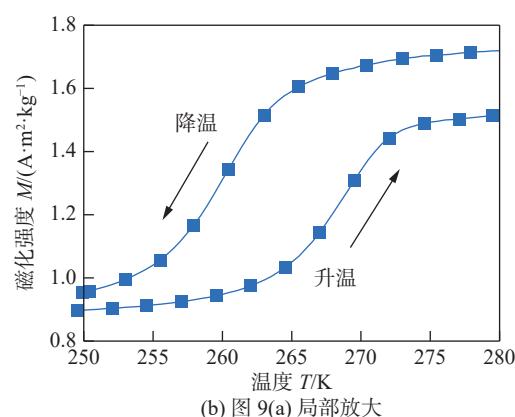
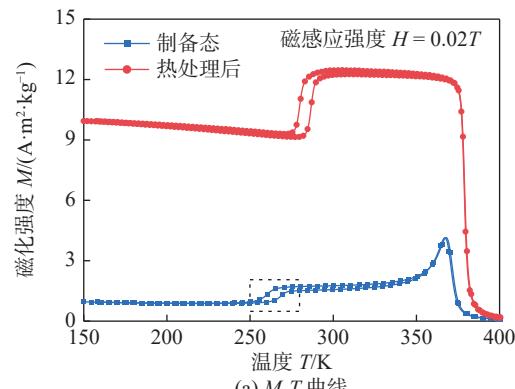
| 样品 | 测试方法 | 马氏体转变温宽 ΔM_M / K | 奥氏体转变温宽 ΔM_A / K | 相变热滞后 ΔT_{hys} / K |
|-----|------|-----------------------------|-----------------------------|-------------------------------|
| 3 | DSC | 17 | 15 | 19.0 |
| 3 | VSM | 8 | 7 | 8.5 |
| HT3 | DSC | 10 | 12 | 21.0 |
| HT3 | VSM | 4 | 5 | 6.5 |

通过持续扩散进一步均匀化微观成分；接着在 998 K 保温 2 h 以及 973 K 保温 10 h 以促进长程有序结构的形成与稳定，提高材料有序度；最后在 773 K 保温 20 h 后随炉冷却以降低残余应力。均匀化、有序化和去应力 3 种机制协同作用，减少相变局部差异性及相变能垒，提高热稳定性，使得材料相变温度区间集中且相变特征温度提高约 20 K。

热处理前后在 150~400 K 温度范围内和磁感应强度为 0.02 T 的磁场下样品 3 的等场 M - T 曲线，如图 9 所示。材料在 150 K 时为铁磁相马氏体结构，升温过程首先转变为铁磁相奥氏体，随后发生铁磁向顺磁相的转变，即居里转变。继续升温，材料的磁化强度逐渐降低为 0。

热处理后样品磁化强度提高。原因为热处理通过长时间保温促使合金原子形成更有序的晶体结构，减少了晶格缺陷和畸变。有序排列增加 Mn-Mn 铁磁点位，原子磁矩更容易沿外磁场方向一致排列，从而提高磁化强度。此外，热处理降低了残余内应力，使磁畴的移动和磁矩的取向更容易进行，降低了磁化过程中的能量壁垒，使磁化响应更显著^[11]。

从图 9 中还可以发现，制备态样品奥氏体相铁磁到顺磁转变时在温度为 370 K 左右的尖锐的峰在热处理后消失。原因为制备态样品在快速凝固过程中形成的高内应力会与材料的磁弹性效应（磁性状态与晶格形变的耦合）发生强烈相互作用，在

图 9 热处理前后的 M - T 曲线Fig. 9 Before and after heat treatment M - T curves. (a) M - T curves; (b) partial enlarged view of Fig. 9 (a)

铁—顺磁转变时引发剧烈的能量变化，表现为 M - T 曲线上的尖锐峰。热处理后合金有序度提高，内应力得到充分释放，磁弹性耦合作用大幅减弱。相变过程中的能量变化趋于平缓，导致尖锐峰消失。图 9 获得的相关温度的信息，如表 3 所示。从 VSM 方法（磁感应强度为 0.02 T 磁场下的 M - T 曲线）确定的相变温度与 DSC 方法获得的数值有所差异。这种差异与不同的测试信号和所用设备的灵敏度等因素有关。

不同温度下 Ni-Mn-Ga 样品 HT3 的磁滞回线（ M - H 曲线），如图 10 所示。磁滞回线窄而陡，且矫顽力很低，约 20~100 Oe，易于磁化和退磁，表现出

良好的软铁磁性。随着温度的升高, 样品 HT3 的饱和磁化强度 M_{sat} 逐渐降低。样品 HT3 在铁磁马氏体状态下(温度为 250 K, 磁感应强度为 5 T 磁场) M_{sat} 高达 $77.7 \text{ Am}^2/\text{kg}$; 在铁磁马氏体和奥氏体混合状态下(温度为 286 K, 磁感应强度为 5 T 磁场) M_{sat} 为 $70.6 \text{ Am}^2/\text{kg}$; 在铁磁奥氏体状态下(温度为 300 K, 磁感应强度为 1 T 磁场) M_{sat} 可达 $63 \text{ Am}^2/\text{kg}$; 在温度为 300 K, 磁感应强度为 5 T 磁场下 M_{sat} 为 $65.8(\text{A}\cdot\text{m}^2)/\text{kg}$ 。随着温度的进一步升高, 由于原子愈发剧烈的热运动严重破坏了磁畴的有序度, 磁化强度显著降低。

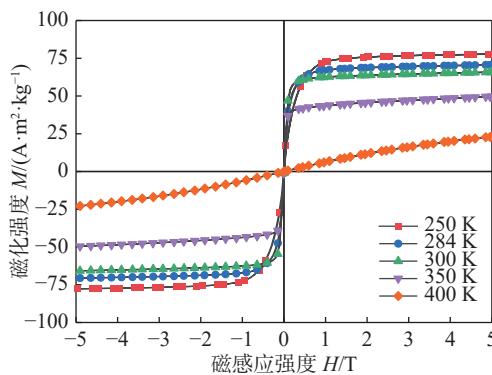


图 10 样品 HT3 在不同温度下的 M - H 曲线

Fig. 10 Sample HT3 M - H curves at different temperatures

MILLERET 等人^[12]采用 L-PBF 制备的 Ni-Mn-Ga 样品在磁感应强度为 1 T 的磁场, 环境温度下的 M_{sat} 为 $48.5 \text{ Am}^2/\text{kg}$. ITUARTE 等人^[13]采用 L-PBF 制备的 Ni-Mn-Ga 样品在磁感应强度为 1.2 T 磁场, 环境温度在约 295 K 下的 M_{sat} 为 $56 \text{ Am}^2/\text{kg}$. ACIERNO 等人^[14]采用 BJ 制备的 Ni-Mn-Ga 样品在磁感应强度为 1.5 T 磁场, 环境温度下的 M_{sat} 为 $58 \text{ Am}^2/\text{kg}$. TAYLOR 等人^[15]采用 DIW 制备的 Ni-Mn-Ga 样品在磁感应强度为 1.5 T 的磁场, 温度为 300 K 下的 M_{sat} 为 $56.4 \text{ Am}^2/\text{kg}$. DUAN 等人^[16]采用传统电弧熔炼法制备的 Ni-Mn-Ga 样品在磁感应强度为 1.5 T 磁场, 温度为 298 K 下的 M_{sat} 为 $50 \text{ Am}^2/\text{kg}$. HU 等人^[17]采用传统电弧熔炼法制备的 Ni-Mn-Ga 样品在磁感应强度为 1.5 T 磁场, 温度为 300 K 下的 M_{sat} 为 $61 \text{ Am}^2/\text{kg}$. 文中 M_{sat} 与前述的已有研究相比, 有一定提升, 证实了 L-PBF 工艺在制造功能性 Ni-Mn-Ga 磁性形状记忆合金的适用性。

3 结论

(1) L-PBF 成形工艺参数对 Ni-Mn-Ga 合金样

品的致密度有较大的影响。获得了致密度 97.5% 以上的样品。

(2) 热处理可以提高材料的成分均匀性, 使得相变温度升高, 相变宽度降低。热处理态材料在环境温度下表现为 $\text{L}2_1$ 有序奥氏体和 5 M 马氏体的混合组织。

(3) 热处理态材料磁化强度提高, 样品在温度为 300 K、磁感应强度为 5 T 磁场下饱和磁化强度为 $65.8(\text{A}\cdot\text{m}^2)/\text{kg}$. L-PBF 在制造功能性 Ni-Mn-Ga 磁性形状记忆合金上具有发展前景。

参考文献

- ZHONG S J, QIAN M F, ZHANG J R, et al. Microstructure and magnetocaloric effect in nonequilibrium solidified Ni-Mn-Sn-Co alloy prepared by laser powder bed fusion[J]. *Additive Manufacturing*, 2024, 79: 103941.
- CHMIELUS M, ZHANG X X, WITHERSPOON C, et al. Giant magnetic-field-induced strains in polycrystalline Ni-Mn-Ga foams[J]. *Nature Materials*, 2009, 8(11): 863 – 866.
- SUN W, LU X, WEI Z Y, et al. Multicaloric effect in Ni-Mn-Sn metamagnetic shape memory alloys by laser powder bed fusion[J]. *Additive Manufacturing*, 2022, 59: 103125.
- SONG X P, HUANG J K, FAN D. Review of functionally graded materials processed by additive manufacturing[J]. *China Welding*, 2023, 32(3): 41 – 50.
- LAITINEN V, SOZINOV A, SAREN A, et al. Characterization of as-built and heat-treated Ni-Mn-Ga magnetic shape memory alloy manufactured via laser powder bed fusion[J]. *Additive Manufacturing*, 2021, 39: 101854.
- STEVENS E, KIMES K, SALAZAR D, et al. Mastering a 1.2K hysteresis for martensitic para-ferromagnetic partial transformation in Ni-Mn(Cu)-Ga magnetocaloric material via binder jet 3D printing[J]. *Additive Manufacturing*, 2021, 37: 101560.
- TALOR S L, SHAH R N, DUNAND D C. Microstructure and porosity evolution during sintering of Ni-Mn-Ga wires printed from inks containing elemental powders[J]. *Intermetallics*, 2019, 104: 113 – 123.
- 李明川, 马瑞, 常帅, 等. LPBF 制备镍基高温合金组织及显微硬度调控能力 [J]. 焊接学报, 2024, 45(12): 20 – 27.
LI Mingchuan, MA Rui, CHANG Shuai, et al. Tailored ability of the microstructure and microhardness for nickel-based superalloy fabricated by LPBF[J]. *Transactions of the China Welding Institution*, 2024, 45(12): 20 – 27.
- HECZKO O, STRAKA L. Compositional dependence of structure, magnetization and magnetic anisotropy in Ni-Mn-Ga magnetic shape memory alloys[J]. *Journal of Magnetism and Magnet-*

- ic Materials, 2004, 272: 2045 – 2046.
- [10] CHERNENKO V A. Compositional instability of β -phase in Ni-Mn-Ga alloys[J]. *Scripta Materialia*, 1999, 40(5): 523 – 527.
- [11] 邢乐丽. 基于磁记忆检测的铁磁材料自发磁化微观机理研究[D]. 西安: 西安理工大学, 2022.
- XING Leli. Research on the microscopic mechanism of spontaneous magnetization of ferromagnetic materials based on magnetic memory detection[D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2022.
- [12] MILLERET A, LAITINEN V, ULLAKKO K, et al. Laser powder bed fusion of (14 M) Ni-Mn-Ga magnetic shape memory alloy lattices[J]. *Additive Manufacturing*, 2022, 60: 103231.
- [13] ITUARTE I F, NILSEN F, NADIMPALLI V K, et al. Towards the additive manufacturing of Ni-Mn-Ga complex devices with magnetic field induced strain[J]. *Additive Manufacturing*, 2022, 49: 102485.
- [14] ACIERNO A, MOSTAFAEI A, TOMAN J, et al. Characterizing changes in grain growth, mechanical properties, and transformation properties in differently sintered and annealed binder-jet 3D printed 14M Ni-Mn-Ga magnetic shape memory alloys[J]. *Metals*, 2022, 12(5): 724.
- [15] TAYLOR S L, SHAH R H, DUNAND D C. Ni-Mn-Ga microtrusses via sintering of 3D-printed inks containing elemental powders[J]. *Acta Materialia*, 2018, 143: 20 – 29.
- [16] DUAN J F, HUANG P, ZHANG H, et al. Magnetic entropy changes of NiMnGa alloys both on the heating and cooling processes[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2007, 441(1-2): 29 – 32.
- [17] HU F X, SHEN B G, SUN J R. Magnetic entropy change involving martensitic transition in NiMn-based Heusler alloys[J]. *Chinese Physics B*, 2013, 22(3): 037505.

第一作者: 宫淑鹤, 硕士研究生; 主要研究方向为形状记忆合金的增材制造; Email: 22s109202@stu.hit.edu.cn.

通信作者: 钱明芳, 博士, 副教授; Email: mingfang.qian@hit.edu.cn.

(编辑: 汤明日)