Ni-Mn-Sn形状记忆赫斯勒合金的增材制造–从粉末到打印部件的微观结构和磁性

FranziskaScheibel[1*]Christian Lauhoff[2], Philipp Krooß[2], Stefan Riegg[1], Niklas Sommer[3],David Koch[4], Konrad Opelt[1,5], Heiner Gutte[6], Olena Volkova[6], Stefan Böhm[3], ThomasNiendorf[2], Oliver Gutfleisch[1]

[1] 达姆施塔特工业大学材料科学研究所功能材料系，Alarich-Weis s-街道 16 号，64287 达姆施塔特，德国 [2] 材料工程研究所，卡塞尔大学，Moenchebergstr. 3，34125 卡塞尔，德国 [3] 生产技术与物流研究所，卡塞尔大学，Kurt-Wolters-Str. 3，34125 卡塞尔，德国[4] 结构研究，材料科学研究所，达姆施塔特工业大学，Alarich-Weiss-Straße 2，64287 达姆施塔特，德国 [5] 弗劳恩霍夫材料循环与资源战略研究所 IWKS，哈瑙，德国 [6] 钢铁技术研究所，弗赖贝格工业大学，Leipziger Str. 34，09599 弗赖贝格，德国

*通讯作者：franziska.scheibel@tu-darmstadt.de

关键词：形状记忆合金、直接能量沉积、磁性表征、功能材料、一级磁结构相变、直接微观结构设计

摘要:

Ni-Mn 基赫斯勒合金（如 Ni-Mn-Sn）在磁结构相变过程中表现出弹热效应和磁热效应，因此这类材料在固态制冷应用方面颇具潜力。增材制造可克服合金因固有脆性而导致的可加工性难题。由于磁性和相变温度对化学成分极为敏感，因此必须了解并监测整个加工链中的这些性质。本研究考察了从气雾化粉末到后处理 Ni-Mn-Sn 合金的微观结构和磁性。研究采用直接能量沉积进行加工，促使形成多晶微观结构，其特点是沿构建方向分布的 elongated 晶粒。在 1173 K 下进行 24 h 后续热处理后，可实现完整且尖锐的马氏体相变。定向能量沉积加工过程中 1.3 at. % 的锰挥发以及锰氧化物的形成，使相变温度升高 45 K、磁化强度降低，明确表明有必要在整个加工链中控制成分、氧分压和磁性。

1. 引言

镍锰基赫斯勒合金的功能特性在磁性形状记忆合金[1–3], 磁热[1,4–6], 弹热 [7–9] 和多热效应材料 [10–13] 等多种不同研究领域中引起了广泛关注，这些材料有望应用于执行器[14,15], 、能量采集 [16–18] 或固态热效应制冷 [19–22]。

包括 Ni-Mn-Sn 在内的镍锰基赫斯勒合金会发生一级磁结构相变（FOMST），从高温铁磁性奥氏体转变为低温顺磁性马氏体[6,23]。FOMST 可由多种刺激诱发，即磁场、应力、静水压力或温度变化[8,11,20,24]。相变温度可通过调节化学成分进行调整，这使该材料成为“多刺激热量制冷”的理想候选材料[20]。遗憾的是，Ni-Mn-Sn 以及其他镍锰基赫斯勒合金都极为脆硬，因此很难加工。为了获得这类合金的近净成形零件，近年来，增材制造逐渐受到学术界关注。研究人员已成功采用激光粉末床熔融（金属）（PBF-LB/M）技术[25–27] 或粉末床粘结剂喷射技术[28,29]加工出具有复杂几何形状的多晶 Ni-Mn-Ga 和 Ni-Mn-Sn 合金。多重热量效应应用需要全致密结构，以最大限度地提高活性热量材料的用量，从而实现最佳性能。因此，生产不含粘结剂材料的 Ni-Mn-Sn 基零件时，可采用激光粉末床熔融（金属）（PBF-LB/M）或直接能量沉积（DED）。然而，仍需研究一组加工参数（例如激光功率、层厚和道间距），以控制孔隙率和成分，从而在化学成分最佳的同时实现最高致密度[30]。Mn 的高蒸气压使合金成分难以控制，进而直接影响相变温度和磁性[25]。因此，必须沿整个加工链监测并研究 Mn 含量和相变温度，即从粉末制备到打印部件后处理的全过程。尽管存在这一挑战，增材制造仍可带来另一项优势：能够直接设计微观结构。在 Co-Ni-Ga 形状记忆赫斯勒合金中，可分别通过 PBF-LB/M 和 DED 获得有利的竹节状晶粒结构 [31] ，甚至获得高度各向异性的织构微观结构，其功能特性接近单晶材料[32] ，从而实现优异的机械功能特性。事实上，对比采用 PBF-LB/M 和 DED 加工的 Co-Ni-Ga 可发现，DED 加工材料的 FOMST 和磁性与单晶材料的行为相近[33]。

一项关于使用研磨后的非球形（不规则形状）粉末对镍-钴-锰-锡进行定向能量沉积加工的研究[34]报告称，经过后续热处理后，该合金的功能特性得以实现。由于加工后的合金呈现非均匀微观结构，因此需要进行均匀化热处理；此外，加工过程中锰蒸发导致相变温度略有变化。由于微观结构对加工参数和扫描策略十分敏感，要获得可重复的加工条件，稳定的粉末流量至关重要。因此，使用流动性均匀的球形粉末，对于研究增材制造的镍-锰-锡形状记忆赫斯勒合金的功能特性和微观结构特性至关重要。粉末制备是一项挑战，因为仅进行工艺鉴定，激光束粉末床熔融（金属）就需要相当大量的粉末（约 10–20 kg）。这类合金尚无市售产品，而传统加工方式的实验室规模

（电弧熔炼[6,35] 或感应熔炼[5,36]）通常只有几克[37]。

本研究采用真空惰性气体雾化（VIGA）制备的球形粉末，对 Ni-Mn-Sn 赫斯勒合金进行定向能量沉积加工。文中详细表征了粉末的尺寸、形状、化学成分和均匀性，并分别报道了粉末以及处于加工后原始状态和后处理状态的增材制造 Ni-Mn-Sn 的功能特性。同时，还将定向能量沉积加工 Ni-Mn-Sn 合金的 FOMST 和磁性与传统加工块体材料进行了比较。本研究涵盖了从原材料、球形粉末制备到 Ni-Mn-Sn 形状记忆赫斯勒合金增材制造及后处理的整个加工链，并监测了每个不同加工步骤中的结构、微观结构、成分和磁性。由此可以确定加工链中决定最终 Ni-Mn-Sn 合金功能特性的关键工艺参数。

2. 材料与方法

粉末制备所需的原材料由 Less Common Metals Ltd. 提供：$Ni_{50}Mn_{50}$ 预合金，以及纯度分别为 99.9%、99.99% 和 99.9% 的镍和锡颗粒。为制备球形 $Ni_{49.8}Mn_{36.6}Sn_{13.6}$ 粉末，在弗赖贝格工业大学使用 0.98 kg 镍、4.30 kg $Ni_{50}Mn_{50}$ 和 1.72 kg 锡进行 VIGA。用于增材制造的粉末材料通过使用 Assonic 公司配备超声激励的紧凑型筛分机 KSM 500 进行筛分，获得粒径介于 20 µm 和 50 µm 之间的粉末。所使用筛网的网孔尺寸为 20 µm 和 50 µm。为最大限度地减少细颗粒含量，粉末进行了两次筛分。采用 Malvern Instruments Ltd. 的 Mastersizer 3000 通过激光衍射测定粒径分布。基于旋转鼓原理，使用 Granutools 的 GranuDrum 分析粉末的内聚性和初始雪崩角。结果见补充信息。

筛分粉末采用定向能量沉积技术，在预热至773 K的Ni-Mn-Sn 基板材料上进行加工。粉末由双通道粉末送料器送入三喷嘴；使用氩气作为载气和保护气，以防止氧化。粉末由一台功率为 2kW、波长为1070 nm 的多模光纤激光器（YLS-2000-S2，IPGPhotonics）熔化，并采用准双向扫描策略加工长方体块。长方体的标称尺寸和加工参数见表1。图1展示了加工后的长方体、下方的 Ni-Mn-Sn 基板以及钢制构建平台的图像。加工过程中，构建平台和Ni-Mn-Mn基板的温度保持在 773 K。使用 Ni-Mn-Sn 基板材料是为了避免钢制构建平台与加工后长方体之间发生交叉污染。温度由放置在构建平台与 Ni-Mn-Sn基板之间的热电偶测定。图1还展示了扫描策略示意图。在下文中，构建方向（构建方向）是垂直于构建平台的方向，扫描方向（扫描方向）是第一层的方向，而扫描方向在每一层旋转 180°（准双向扫描策略）。尺寸为 10x10x8mm 的长方体由10条扫描道和 27 层构成，扫描道间距为 1 mm，层间距为 0.3 mm。

有关所用DED装置和加工参数的更多详情，请参阅 [32,38]。Ni-Mn-Sn基板通过电弧熔炼制备，即将80 g $Ni_{50}Mn_{36}Sn_{14}$ （所用原材料与VIGA粉末相同）熔炼成铸锭。通过电火花加工（EDM）将顶部和底部表面平行切割。采用三种不同的激光功率，研究其对锰蒸发的影响。使用电感耦合等离子体发射光谱法（ICP-OES）对激光功率分别为400 W、500 W和600 W加工的三个样品进行成分分析，以确定加工过程中因蒸发造成的锰损失（表3）。光谱分析使用ThermoFischer公司的iCAP PRO ICP-OES系统进行。

表1：本研究所采用的定向能量沉积加工参数汇总，以及通过电感耦合等离子体发射光谱法（ICP-OES）测定的加工后样品化学成分。

尺寸（长×宽×高）	10×10×8 mm3
质量流量	4 g/min
道间距	1 mm
道数	10
层距	0.3 毫米
层数	27
进给速度	10 mm/s
平台温度 773 K	
激光功率	400 W、500 W、600 W

对于随后对定向能量沉积加工块体合金和气体雾化粉末进行的热处理，将块体样品和粉末分别在氩气气氛下封装于石英玻璃管中，并分别在1173 K下退火24 h和6 h。退火后，将石英管置于水中淬冷。采用配备EDAX Octane Plus探测器的Tescan Vega 3扫描电子显微镜（SEM），通过能量色散X射线光谱法（EDS）测定热处理前后粉末和定向能量沉积加工块体材料的局部化学成分及均匀性。还采用电感耦合等离子体发射光谱法（ICP-OES）测定了成分，以获得更

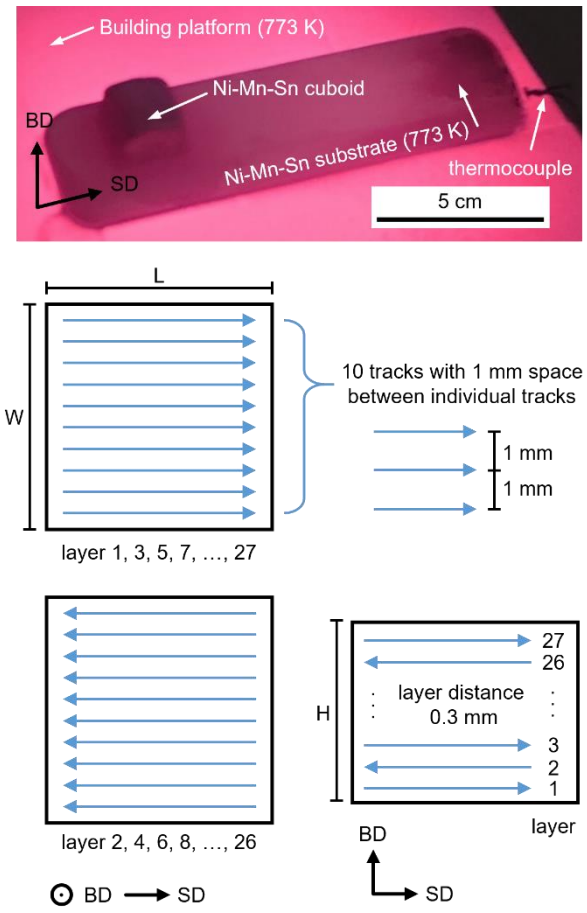


图 1：DED 加工的 Ni-Mn-Sn 长方体图像。加工在 773 K 的 Ni-Mn-Sn 基板上进行。箭头标出了第一层的构建方向和扫描方向。每完成一层，扫描方向旋转 180°。下方还展示了扫描策略示意图，其中扫描方向分别平行于（左）和垂直于（右）构建方向。

准确但为整体成分分析。微观结构分析采用扫描电子显微镜（SEM），包括电子背散射衍射（电子背散射衍射），使用 TESCAN CamScan MV 2300 和 Zeiss Ultra Plus Gemini 显微镜进行。所有测量均在室温下进行。

采用配备 Mythen2R1K 探测器的定制装置，在透射几何条件下使用MoKα 辐射进行了温度依赖的X射线衍射（XRD）测量。将粉末与NIST640d标准硅粉末混合，以校正几何误差，并将其粘附在石墨箔上。测量在冷却过程中进行。数据分析采用 JANA*2006* [39]，使用超空间方法 [40]。

采用配备 7 T 磁场和振动样品磁强计（VSM）的 Quantum Design 磁性测量系统（MPMS），在 10 K 至 380 K 的温度范围内进行了温度和磁场依赖的磁化强度测量。通过切线法确定 FOMST 的临界温度（A_s、A_f、M_s 和 M_f）[6]。热滞后 ΔT_{hyst} 以及奥氏体相的居里温度 T_C 分别通过导数 dM(T)/dT 的最大值和最小值确定。

3. 结果与讨论 3.1. 粉末表征 3.1.1. 微观结构与成分

图 2 展示了雾化态和筛分粉末的 SEM 背散射电子（BSE）图像。雾化态粉末中可观察到球形颗粒，其中部分颗粒形状不规则。球形颗粒表面带有卫星颗粒，如图 2a) 中红色箭头所示。文献中已知，这类卫星颗粒是在凝固过程中经碰撞形成的[41]。通过筛分分离出较大颗粒（> 50 µm）以及小于 20 µm 的颗粒。图 2b) 所示的筛分粉末中仍残留少量小于 10 µm 的颗粒，这一点也由图 2c) 所示的粒径分布得到证实。两种粉末的粒径分布中位数（D_{50}）均为 33 µm。雾化态粉末的粒径分布较宽，呈高斯型，即 90% 的粉末颗粒粒径小于 92 µm（D_{90}），而 10% 小于 10 µm（D_{10}）。相比之下，筛分后的 D_{90} = 56 µm 和 D_{10} = 17 µm 表明粒径分布较窄。然而，分布中在约 10 µm 处可见第二个峰。由于内聚力较强，极细颗粒可能发生团聚或附着在较大颗粒上，这解释了它们在筛分后的粉末中仍然存在。

图 3a) 显示了 VIGA 工艺后尺寸在 20 µm 至 50 µm 之间的颗粒横截面 SEM-BSE 图像。树枝状微观结构表明颗粒的化学成分不均匀 [42]。因此，需要进行后续热处理，才能将其磁性和结构性能与文献报道的数值进行比较。在 1173 K 下热处理 6 h 足以使颗粒均匀化。请注意，与块体材料相比（1173 K 下 24 h，参见第 2 节），这里选择相对较短的退火时间，是为了防止粉末颗粒烧结。图 3b) 中热处理态粉末的横截面 SEM-BSE 图像显示，颗粒为均匀的多晶结构。对颗粒横截面进行 EDS 分析后发现，热处理前后各个颗粒的化学成分相同。

热处理后亦如此。表 2 显示了尺寸为 20 µm 至 50 µm 的颗粒横截面的平均成分及其相关标准差。较低的标准差证明各个颗粒的化学成分变化可以忽略不计。由于能量色散X射线光谱法测量的误差通常可达绝对值的2 at. %，因此还通过电感耦合等离子体发射光谱法测定了化学计量比（表2）。对比雾化态、筛分后以及筛分并热处理后的粉末，发现其成分没有变化。

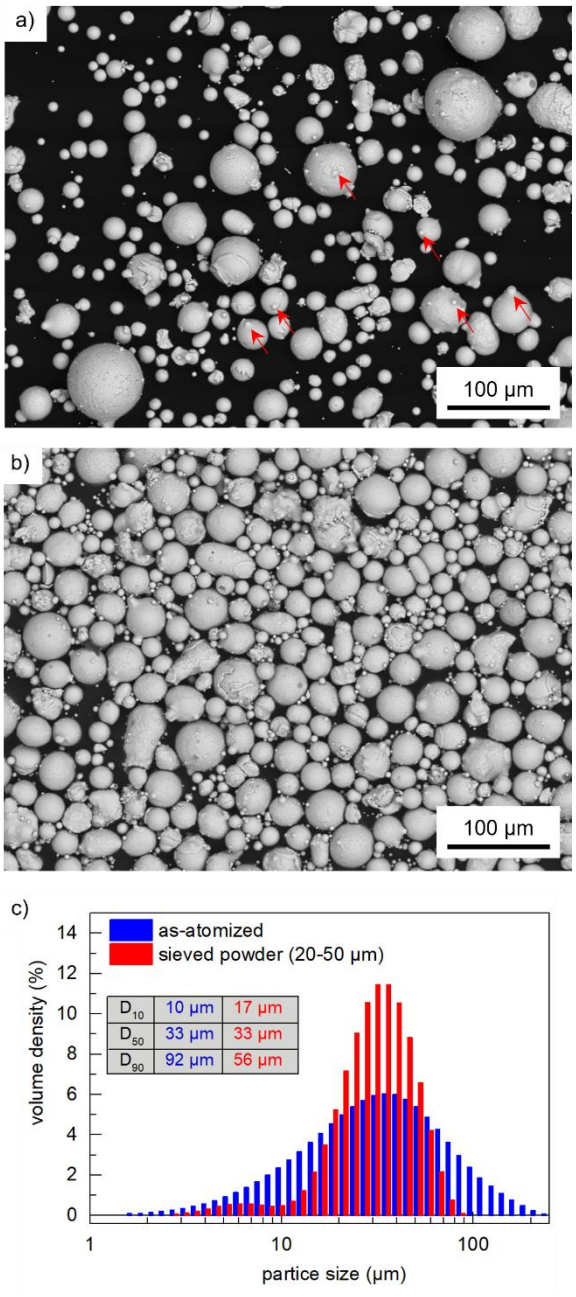


图 2：(a) 雾化态粉末和 (b) 粒径在 20 µm 至 50 µm 之间的筛分粉末的背散射电子图像。(c) 雾化态粉末和筛分粉末的粒径分布，包括通过激光衍射测得的中位数 D_{50},D_{10} 和 D_{90} 值。

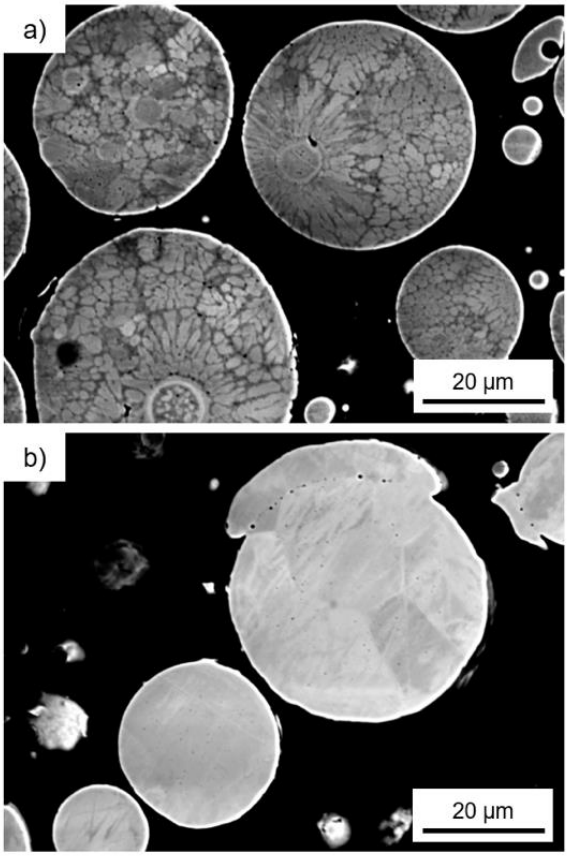


图 3：粒径在 20 µm 至 50 µm 之间的粉末横截面背散射电子图像：(a) 热处理前；(b) 在 1173 K 下热处理 6 h 后。

表 2：采用电感耦合等离子体发射光谱法和能量色散X射线光谱法研究的气体雾化粉末在筛分前、筛分后及随后热处理后的化学成分。能量色散X射线光谱法在颗粒横截面上进行；表中列出了各颗粒测量结果的平均值及相应标准差（Std.）。

粉末	电感耦合等离子体发射光谱法（原子百分比）				颗粒横截面的能量色散X射线光谱法（原子百分比）			
	Ni	Mn	Sn	e/a	Ni	Mn	Sn	Std.
雾化态	49.4	36.0	14.6	8.04	48.7	37.8	13.5	0.3
20 µm 至 50 µm	49.4	36.1	14.5	8.05	48.9	37.6	13.5	0.4
20 µm 至 50 µm 1173 K，6 h	49.5	36.0	14.5	8.05	48.8	37.6	13.6	0.4

3.1.2. 一级磁结构相变

采用X射线衍射，在25K至450K的温度范围内，研究了尺寸介于20µm和50µm之间的颗粒在雾化态和热处理态下的相组成。所有测量温度的概览可见附录（S2）。对于两种粉末，即雾化态粉末和热处理态粉末，均未检测到氧化锰相的证据，证明了.....的高质量。

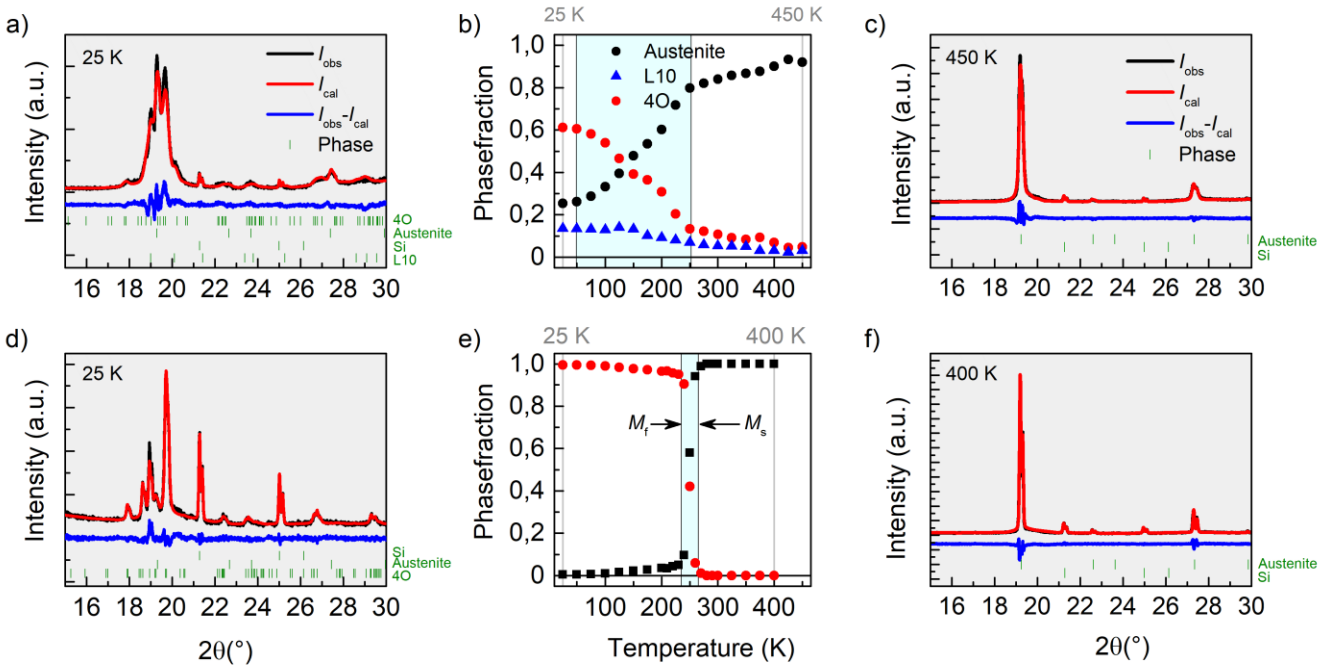


图4：粒径介于20 µm和50 µm之间的Ni-Mn-Sn气体雾化粉末的X射线衍射。分别对a）和c）雾化态以及d）和f）热处理态在25 K和450 K下获得Rietveld精修结果。记录的衍射图谱、精修结果及其偏差分别以黑色、红色和蓝色显示。精修时，采用4O和L1_0马氏体、奥氏体以及硅作为参考标准。b）和e）分别显示b）雾化态和e）热处理态的温度依赖相分数演变。

粉末。图 4a) 和 c) 分别展示了雾化态在 25 K 和 450 K 下进行的 Rietveld精修示例。在 25 K 时，存在 4O 和 $L1_0$ 马氏体以及残余奥氏体。图 4b) 中随温度变化的相分数分析显示，随着温度升高，马氏体相（4O 和 $L1_0$）逐渐转变为奥氏体相（青色区域）。然而，即使在 450 K 时仍存在少量残余马氏体，这可从图 4c) 中 ~19° 处 (220)峰的肩部看出。约 200 K 的宽广相变温区，以及高温和低温下分别存在的残余马氏体和残余奥氏体，与颗粒中观察到的非均匀微观结构高度吻合（参见图 3a)）。相比之下，图 4d) 所示热处理颗粒在 25 K 下的衍射图谱表明，不存在 $L1_0$ 马氏体相，也没有残余奥氏体。相分数分析（图 4e)）显示，100 K 以下不存在残余奥氏体相，而在 240 K 以下仅有少量（<10%）奥氏体相。在 $M_s \approx 240$ K 和 $M_f \approx 280$ K 之间，可以观察到马氏体向奥氏体的相变（青色区域）。280 K 以上未观察到残余马氏体。图 4f) 展示了 400 K 下的 Rietveld精修结果，表明不存在残余马氏体相。热处理粉末中清晰的 FOMST 表明颗粒发生同步相变，这种情况出现在各颗粒成分相同之时（表 2）。

均质化粉末发生的剧烈且完全的 FOMST 也通过磁性表征得到证实。图 5 显示了粉末热处理前后的温度依赖磁化强度，这些数据是在 1 T 磁场下测得的。场冷与场热 M(T) 曲线之间的分离（测量方向由箭头标示）与相变的一级相变特性有关。热处理前，非均匀粉末在 50 K 至 250 K 的较大温度范围内发生相变，这与图 4b) 中通过 X射线衍射相分析确定的相变行为一致。相比之下，热处理态粉末的特征是具有剧烈的 FOMST（M_f = 237 K、M_s = 252 K、A_f = 281 K 和 A_s = 263 K），磁化强度变化幅度较大，为ΔM = 37.9 Am^2kg^{-1}，热滞后为ΔT_{hyst} = 23.2 K。该材料的居里温度

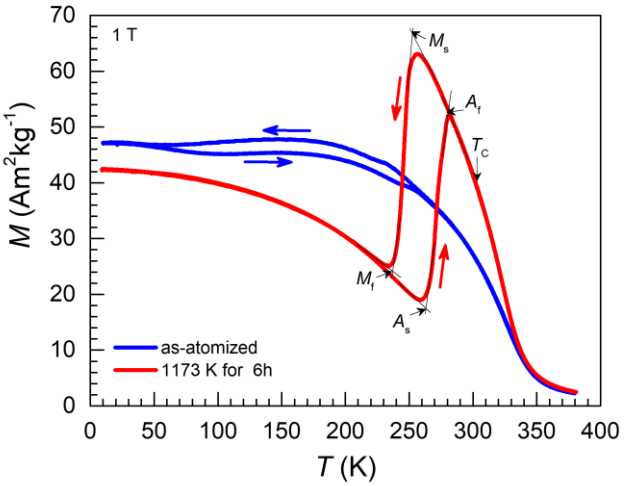


图5：经过和未经过 1173 K、6 h热处理的筛分 Ni-Mn-Sn粉末（20μm至 50μm）的温度依赖磁化强度。测量在 1 T 恒定磁场下，采用场冷却和加热方案进行。

在 T_C = 325 K 下确定奥氏体相。均质化粉末的磁性与成分相近的块体材料相当 [1,6,43,44]。这清楚地证明，经过后处理热处理，可以恢复非均质气体雾化粉末的功能特性。因此，与文献报道的块体样品相比，Ni-Mn-Sn 定向能量沉积加工的前驱体材料的磁性并未退化。

3.2. 通过直接能量沉积进行增材制造

定向能量沉积加工使用粒径在 20 μm 至 50 μm 之间的筛分粉末，且粉末处于雾化态。单个颗粒的不均匀性并非问题，因为所用激光功率足以熔化整个颗粒。采用 600 W、500 W 和 400 W 加工的试样，其化学成分通过电感耦合等离子体发射光谱法测定，结果见表 3。采用 600 W 加工的样品，其锰含量显著低于采用较低激光功率（500 W 和 400 W）加工的样品。Ni-Mn-Ga 赫斯勒合金中也观察到这一普遍趋势 [27,45]，，这与功率升高导致锰蒸发增加有关。采用最低激光功率（400 W）加工的样品孔隙率最低，且其化学成分最接近热处理态粉末。因此，选取该样品进一步研究其微观结构和磁性。

表 3：采用电感耦合等离子体发射光谱法测定的定向能量沉积加工后样品的化学成分和 e/a 比。

激光功率	ICP-OES（原子百分比）			e/a
	Ni	Mn	Sn	
600 W	52.9	31.8	13.3	8.13
500 W	50.4	34.8	14.8	8.07
400 W	50.5	34.8	14.7	8.07

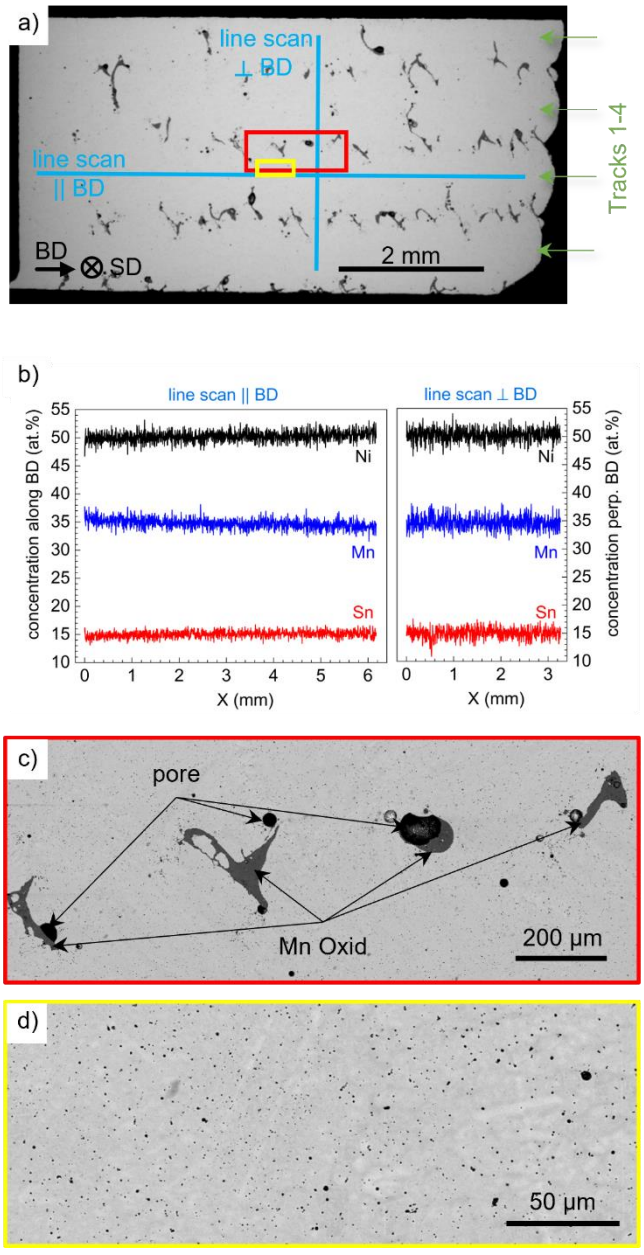


图 6：a）沿构建方向的定向能量沉积加工 Ni-Mn-Sn 横截面的背散射电子图像；b）对应的能量色散 X 射线谱线扫描。c）和 d）分别为 a）中红色和黄色标记区域的高倍放大背散射电子图像。

3.2.1. 微观结构与结构分析

采用包括背散射电子图像和能量色散 X 射线谱线扫描在内的 SEM，对加工态 Ni-Mn-Sn 材料的微观结构进行了研究。图 6 展示了与构建方向平行且与扫描方向垂直的横截面分析结果。图 6a) 中的背散射电子图像显示，

采用 400 W 激光功率加工的材料在加工后存在一定程度的孔隙和第二相。目前，正在开展后续工作，以制备无裂纹和孔隙的完全致密材料。然而，它

应当强调的是，图 6 所示的孔隙和裂纹不会影响比磁化强度（第 3.2.2 节），因为磁矩与质量相关。

采用能量色散X射线谱线扫描研究平行于和垂直于构建方向的化学成分，谱线扫描在图 6a) 中以蓝色竖线和横线标出。垂直于构建方向的能量色散X射线谱线扫描如图6b) 右侧所示，表明化学成分没有变化。该谱线扫描穿过了由绿色箭头标出的四条道，表明不同道之间的化学成分均匀。平行于构建方向的谱线扫描如图 6b)左侧所示，显示随着层数增加，Mn 含量略有下降。然而，变化非常小，处于测量值的散布范围内。Mn 含量下降的一个可能原因是，随着与受热 Ni-Mn-Sn基板距离的增加，锰蒸发逐渐增强。由于无法在加工过程中确定每一层的温度，因此不能排除平行于构建方向存在温度梯度的可能性。

图6a)显示了两条道重叠区域中的大型缺陷。图6c)显示了红色矩形标记区域的放大图，其中可见大型孔隙和氧化锰相。能量色散X射线光谱法（EDS）分析证实了氧化锰的存在。补充数据（S 3）中也给出了EDS元素分布图。氧化锰相会影响磁性，并降低磁热材料的性能 [46]。相比之下，道的中心区域没有这种尺寸最大达200μm 的缺陷。图 6d)显示了黄色矩形标记区域的放大图。在道的中心，仅观察到尺寸约为 1μm 的小孔隙（黑色衬度）。缺陷的起因多种多样，道边缘处较大的缺陷很可能与未熔合有关，而道中心处较小的孔隙则很可能是由气体滞留造成的[47]。在图 6d) 中，较亮的衬度表明化学成分不均匀。对浅灰色区域进行的EDS点分析证实其为富Sn的 Ni-Mn-Sn相，而深灰色区域则贫Sn。样品随后在1173 K 下热处理24h后实现均质化（见补充数据S2）。该处理成功消除了局部化学不均匀性（图 6d)）以及平行于构建方向的化学梯度（图 6b)）。通过 24 h的热处理，甚至尺寸最大达 1μm的氧化锰相缺陷也可以得到修复 [26]。然而，热处理无法消除图6c) 所示的大型缺陷（见补充数据S 2c)）。采用扫描方向在交替层之间旋转 90° 的扫描策略，可能会消除两条相邻道重叠区域中的较大缺陷。减少增材制造试样中缺陷和孔隙的另一种方法是随后进行热等静压（HIP）处理[48]。由于XRD测量中未检测到氧化锰相（图 4），试样中的氧几乎可以确定是由定向能量沉积腔中的残余氧含量引入的，并在加工过程中导致氧化锰的形成。因此，降低残余氧含量可以减少定向能量沉积加工材料中氧化锰相的含量。

通过电子背散射衍射分析，在室温下研究了采用400 W工艺加工的 Ni-Mn-Sn材料的晶粒尺寸和取向。图7a) 和 c)分别显示了成形态和热处理态下平行于构建方向的横截面的颜色编码反极图（IPF）图，颜色编码由图 7d) 中的标准三角形表示。索引晶粒对应于具有立方晶体

结构（Fm-3m），晶格参数为 0.5986 nm。图 7a) 显示了沿构建方向分布的多晶微观结构，其中晶粒呈 elongated 形态。晶粒长度为 50 μm 至 200 μm，宽度为 20 至 50 μm。黑色区域源于孔隙及与奥氏体相无关的相。未索引相主要位于晶界处，但晶粒内部也有分布。图 7b) 中的电子背散射衍射图像质量（IQ）图显示，菊池线的质量较低，主要出现在晶界处。IQ 对比度源于加工态 Ni-Mn-Sn 的非均匀性，图 6d) 也显示了这一点。由于 FOMST 随 Sn含量降低而升高，因此 Sn 含量较低的区域在室温下处于马氏体相。双相铁素体-马氏体钢中也可观察到类似的电子背散射衍射分析结果 [49]。后续后处理热处理使材料均匀化。因此，图 7c) 中的反极图未显示马氏体相或其他未索引相的痕迹，除球形黑色区域外，这些区域由孔隙造成。此外，

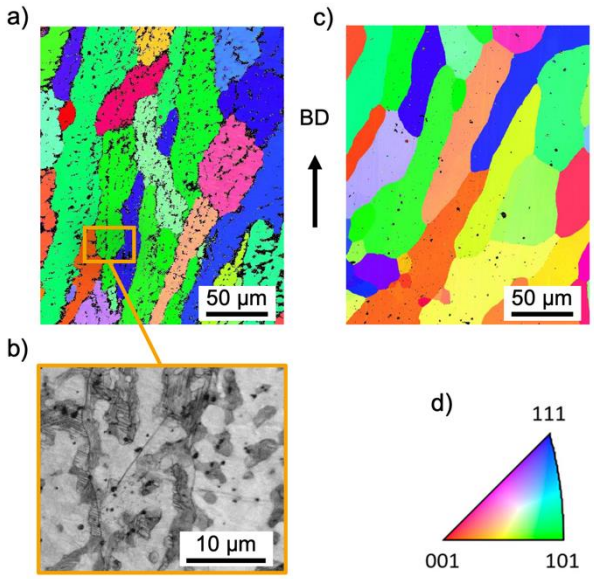


图 7：DED 制备的 Ni-Mn-Sn 的 EBSD 分析：相对于构建方向绘制的反极图映射，a）后处理热处理前和 b）后处理热处理后。构建方向为竖直方向，d）中显示标准着色三角形。b）为 a）中标记区域的图像质量图，显示了由富 Sn（亮）相和贫 Sn（暗）相组成的非均匀微观结构。

基体均匀化后，在 1173 K 下热处理 24 h，未观察到明显的晶粒长大。关于晶粒取向，未观察到沿构建方向的择优取向。

3.2.2. 构建态和热处理态块体材料的马氏体相变行为

图 8 显示了采用 400W激光功率加工的成形态和热处理态 Ni-Mn-Sn样品的温度依赖磁化曲线。为便于比较，同时还显示了图5 中所示的退火粉末的M(T) 曲线（浅红色）以及Ni-Mn-Sn块体样品的曲线（灰色虚线）。$Ni_{51.2}Mn_{35.1}Sn_{13.7}$ 块体样品的磁化测量结果经A. Taubel许可，改编自参考文献[6], ；选择该块体样品是因为其相变温度与热处理定向能量沉积样品的相变温度相当。处于非均匀成形态的定向能量沉积样品表现为平坦曲线（图 8中的蓝色曲线）。在其他赫斯勒合金的成形态或铸态中，也已知会出现相变展宽现象 [6,32]。加热曲线和冷却曲线的轻微分裂表明发生了部分磁结构相变。然而，通过在 1173 K下进行24h的后处理热处理，可以实现尖锐的 FOMST（红色）。相变温度（A_s = 285K、A_f = 298 K、M_s = 284 K 和M_f = 272 K）更接近居里温度 T_C = 301 K，并表现出15.1 K的 $a\Delta T_{hyst}$ 以及11.7Am^2kg^{-1}的 a ΔM。马氏体相变温度与化学成分相关，并随 e/a 比的增加而升高，而奥氏体相的T_C 则随 e/a 比的增加而降低 [1,6,43,50]。Mn 含量的降低会提高 e/a 比，并导致一个

由于磁矩主要由锰原子[51]携带，铁磁性奥氏体相发生失稳，饱和磁化强度降低。由于定向能量沉积加工过程中的锰损失，增材制造的镍-锰-锡合金相比Ni-Mn-Sn粉末具有更高的e/a 比（表2和表3），这导致其FOMST温度比粉末材料高46K，而居里温度低24 K。根据文献[6] ，热处理态定向能量沉积加工样品与块体样品的比较表明，定向能量沉积加工样品的转变宽度更宽，奥氏体相的磁化强度更低，从而导致ΔM降低。奥氏体相的磁化强度与原子有序度[52], 有关，然而，定向能量沉积加工样品中氧化锰相的存在也会影响磁化强度，因为按质量计的比磁化强度包含顺磁性氧化锰相。其宽度和热

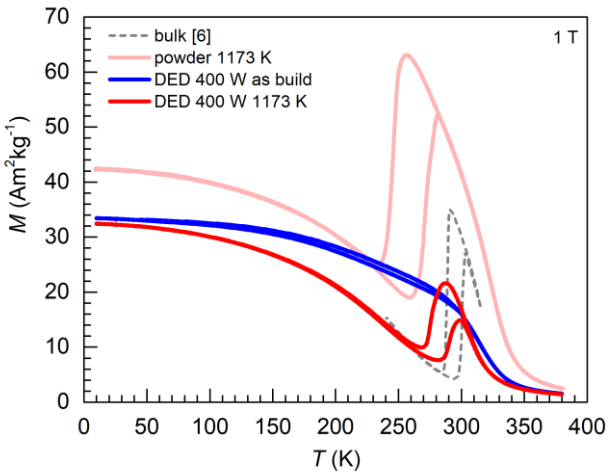


图 8：定向能量沉积加工的 Ni-Mn-Sn 在打印态和热处理态下的温度依赖磁化强度。测量采用 1 T 磁场，并按照场冷却和加热方案进行。作为比较，还展示了热处理粉末的 M(T) 曲线（图 5）以及 Ni-Mn-Sn 块体样品的曲线；后者经 A. Taubel 许可改编自参考文献 *[6]*, 。

FOMST 的磁滞还会受到缺陷、第二相、晶粒尺寸和内应力的影响 [33,53–56]。氧化锰相和孔隙也会影响相变过程，因为缺陷可能充当钉扎中心，导致 FOMST 展宽。相比之下，无缺陷的块体样品呈现出尖锐的 FOMST。因此，减少孔隙和氧化锰是实现与传统块体材料相同的磁性和较高磁热效应的目标。为补偿加工过程中的锰损失，可在粉末制备时加入过量锰。提高磁化强度的另一种方法是添加少量钴（~5 at. %）[6,57]。研究表明，这样做能够提高磁化强度并稳定奥氏体相。此外，居里温度会向更高温度偏移 [58], ，从而补偿定向能量沉积加工导致的偏移。

4. 总结与结论

本研究报告了从粉末制备到定向能量沉积加工 Ni-Mn-Sn 块体材料的完整加工链，包括后处理；结果表明，后处理对于使打印部件实现完全且尖锐的马氏体相变至关重要。气体雾化粉末和定向能量沉积加工材料的详细微观结构、晶体结构与相分析、成分分析及磁学分析结果可总结如下：

- 经过真空惰性气体雾化后，获得了具有球形颗粒形貌但成分不均匀的粉末。后者使雾化态下的 FOMST 范围较宽，并伴有残余

马氏体和奥氏体相分别存在于高温和低温下。粉末未显示出氧化锰相的迹象。

- 在 1173 K 下进行 6 h 的后处理热处理，足以使粉末均匀化，并获得尖锐的 FOMST，其性能接近传统铸造块体材料 [6]。热处理态粉末会经历完整的 FOMST；分别在高于和低于 FOMST 的温度下，未检测到残余马氏体和奥氏体相。

- 采用 DED 技术对气体雾化粉末进行增材制造，可制得块体材料，其锰含量低于粉末前驱体材料，这是由于锰挥发所致；600 W 时低 4.3 at. %，500 W 和 400 W 时低 1.3 at. %（表 1）。据报道，采用 PBF-LB/M 技术加工 Ni-Mn-Ga 时也会出现类似程度的锰挥发 [27]。

- 经后处理的 DED 加工 Ni-Mn-Sn（117 K 下处理 24 h）呈现多晶微观结构，具有沿构建方向的elongated晶粒，该样品未显示出织构。后处理后，样品均匀，且垂直于或平行于构建方向的化学成分没有变化。
- 通过后续热处理进行均匀化可恢复明显的 FOMST，但转变由于锰挥发，温度较初始粉末升高了 46 K。
- DED压制的 Ni-Mn-Sn 与块体材料的比较显示，ΔM 减小且FOMST的宽度增加，这是由于存在定向能量沉积加工过程中形成的缺陷，如锰氧化物第二相和孔隙。

通过优化工艺参数，可以减少缺陷和氧化锰相，从而实现与传统铸造的 Ni-Mn-Sn 块体材料相同的磁性能。此外，在 Ni-Mn-Sn 中掺杂钴可提高居里温度，并提高室温附近 FOMST 处的 ΔM [6,58]。热处理后显著的 FOMST，以及沿构建方向排列的 elongated 晶粒微观结构，使定向能量沉积加工的 Ni-Mn-Sn 有望用于制造多卡效应赫斯勒合金。后续研究尤其关注织构的构建，以实现优异的机械完整性和循环稳定性，这一点已在定向能量沉积加工的 Co-Ni-Ga 赫斯勒合金中实现 [32]。这一点与缺陷减少相结合，可提升 Ni-Mn-Sn合金的多卡效应性能，使这种材料成为固态卡效应制冷的潜在候选材料。

致谢：

本研究获得欧盟“地平线 2020”研究与创新计划下欧洲研究委员会（ERC）的资助（资助编号：743116 - Cool Innov），以及德国研究联合会 CRC/TRR 270 “HoMMage”项目（项目编号：405553726-TRR 270）的资助。TN 感谢德国研究联合会（DFG）的资助（资助编号：456078747）。FS 感谢 Tino Gottschall 博士和 Andreas Taubel 博士提供 Ni-Mn-Sn 块体样品的数据（图 8），并感谢 Lukas Schäfer 在内聚性和初始雪崩角分析方面提供的帮助。

数据可用性声明：

支持本研究结论的数据可在提出合理请求后向通讯作者索取。

利益冲突声明：

作者声明，他们不存在可能对本文所报告的工作产生影响的已知竞争性经济利益或个人关系。

参考文献：

[1] A. Planes, L. Manosa, M. Acet，铁磁性赫斯勒合金中的磁热效应及其与形状记忆特性的关系，J. Phys. Condens Matter. 21 (2009) 233201. https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/23/233201.[2] K. Ullakko, J.K. Huang, C. Kantner, R.C. O'Handley, V.V. Kokorin，Ni_2MnGa单晶中由大磁场诱导的应变，Appl. Phys. Lett. 69 (1996) 1966–1968. https://doi.org/10.1063/1.117637.[3] E. Faran, D. Shilo，铁磁性形状记忆合金——挑战、应用与实验表征，Exp. Tech. 40 (2015) 1005–1031. https://doi.org/10.1007/s40799- 016-0098-5.[4] A. Planes, L. Mañosa, X. Moya, T. Krenke, M. Acet, E.F. Wassermann，赫斯勒形状记忆合金中的磁热效应，J. Magn. Magn. Mater. 310 (2007) 2767–2769. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2006.10.1041.[5] J. Liu, T. Gottschall, K.P. Skokov, J.D. Moore, O. Gutfleisch，结构相变驱动的巨磁热效应，Nat. Mater. 11 (2012) 620–626. https://doi.org/10.1038/nmat3334.[6] A. Taubel, T. Gottschall, M. Fries, S. Riegg, C. Soon, K.P. Skokov, O. Gutfleisch，Ni-Mn-X(-Co)赫斯勒合金磁热性能的比较研究，Phys. Status Solidi B. 255 (2018) 1700331. https://doi.org/10.1002/pssb.201700331.[7] Y. Shen, W. Sun, Z.Y. Wei, Q. Shen, Y.F. Zhang, J. Liu，定向凝固Ni-Mn-Sn合金中取向依赖的弹热效应，Scr. Mater. 163 (2019) 14–18. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.12.026.[8] W. Sun, J. Liu, B. Lu, Y. Li, A. Yan，Ni45Mn44Sn11变磁形状记忆合金在较小相变应变下的巨大弹热效应，Scr. Mater. 114 (2016) 1–4. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2015.11.021.[9] B. Lu, P. Zhang, Y. Xu, W. Sun, J. Liu，Ni45Mn36.4In13.6Co5变磁形状记忆合金在机械循环下的弹热效应，Mater. Lett. 148 (2015) 110–113. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.02.076.[10] L. Pfeuffer, J. Lemke, N. Shayanfar, S. Riegg, D. Koch, A. Taubel, F. Scheibel, N.A. Kani, E. Adabifiroozjaei, L. Molina-Luna, K.P. Skokov, O. Gutfleisch，通过Fe掺杂调控变磁性Ni-Mn基赫斯勒化合物的微观结构：兼具优异循环稳定性以及显著弹热和磁热效应的实现路径，Acta Mater. 221 (2021) 117390. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.117390.

[11] A. Gràcia-Condal, T. Gottschall, L. Pfeuffer, O. Gutfleisch, A. Planes, L. Mañosa，单轴应力和磁场作用下变磁性赫斯勒Ni-Mn-In中的多重热卡效应，Appl. Phys. Rev. 7 (2020) 041406. https://doi.org/10.1063/5.0020755.[12] Y. Qu, A. Gràcia-Condal, L. Mañosa, A. Planes, D. Cong, Z. Nie, Y. Ren, Y. Wang，Ni-Mn基多功能合金的卓越热卡性能，实现高能效多重热卡制冷，Acta Mater. 177 (2019) 46–55. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.07.029.[13] E. Stern-Taulats, T. Castán, L. Mañosa, A. Planes, N.D. Mathur, X. Moya，多重热卡材料与效应，MRS Bull. 43 (2018) 295–299. https://doi.org/10.1557/mrs.2018.72.[14] J. Liu, N. Scheerbaum, S. Kauffmann-Weiss, O. Gutfleisch, 用于磁控阻尼器和执行器的NiMn基合金与复合材料，Adv. Eng. Mater. 14 (2012) 653–667. https://doi.org/10.1002/adem.201200038.[15] K. Schlüter, B. Holz, A. Raatz，磁性形状记忆合金驱动执行器的原理设计，Adv. Eng. Mater. 14 (2012) 682–686. https://doi.org/10.1002/adem.201200078.[16] D. Dzekan, A. Waske, K. Nielsch, S. Fähler，用于低品位余热收集的高效、经济型热磁材料，APL Mater. 9 (2021) 011105. https://doi.org/10.1063/5.0033970.[17] A. Waske, D. Dzekan, K. Sellschopp, D. Berger, A. Stork, K. Nielsch, S. Fähler，利用椒盐卷饼状磁通拓扑结构的热磁发电机在室温附近收集能量，Nat. Energy. 4 (2019) 68–74. https://doi.org/10.1038/s41560-018-0306-x.[18] I. Karaman, B. Basaran, H.E. Karaca, A.I. Karsilayan, Y.I. Chumlyakov，利用NiMnGa磁性形状记忆合金中的马氏体变体重取向机制收集能量，Appl. Phys. Lett. 90 (2007) 172505. https://doi.org/10.1063/1.2721143.[19] T. Gottschall, K.P. Skokov, M. Fries, A. Taubel, I. Radulov, F. Scheibel, D. Benke, S. Riegg, O. Gutfleisch, 做出明智的制冷选择：磁制冷材料库，Adv. Energy Mater. 9 (2019) 1901322. https://doi.org/10.1002/aenm.201901322.[20] T. Gottschall, A. Gràcia-Condal, M. Fries, A. Taubel, L. Pfeuffer, L. Mañosa, A. Planes, K.P. Skokov, O. Gutfleisch，利用热滞后的多重热卡制冷循环，Nat. Mater. 17 (2018) 929–934. https://doi.org/10.1038/s41563-018-0166-6.[21] A. Czernuszewicz, J. Kaleta, D. Lewandowski，多重热卡效应：迈向制冷技术的突破，Energy Convers. Manag. 178 (2018) 335–342. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.10.025.[22] O. Gutfleisch, M.A. Willard, E. Bruck, C.H. Chen, S.G. Sankar, J.P. Liu，面向21世纪的磁性材料与器件：更强、更轻、能效更高，Adv Mater. 23 (2011) 821– 42. https://doi.org/10.1002/adma.201002180.[23] T. Krenke, M. Acet, E.F. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa, A. Planes，Ni-Mn-Sn合金奥氏体和马氏体状态下的马氏体相变及铁磁性本质，Phys. Rev. B. 72 (2005) 014412. https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.72.014412.[24] L. Pfeuffer, A. Gràcia-Condal, T. Gottschall, D. Koch, T. Faske, E. Bruder, J. Lemke, A. Taubel, S. Ener, F. Scheibel, K. Durst, K.P. Skokov, L. Mañosa, A. Planes, O. Gutfleisch，微观结构对Ni-Mn-In赫斯勒化合物在磁场和单轴应力作用下实现多重热卡制冷的影响，Acta Mater. 217 (2021) 117157. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.117157.[25] I.F. Ituarte, F. Nilsén, V.K. Nadimpalli, M. Salmi, J. Lehtonen, S.-P. Hannula，面向增材制造具有磁场诱导应变的Ni-Mn-Ga复杂器件，Addit. Manuf. 49 (2022) 102485. https://doi.org/10.1016/j.addma.2021.102485.

[26] W. Sun、X. Lu、Z. Wei、Q. Li、Z. Li、Y. Zhang、J. Liu，通过激光粉末床熔融研究 Ni–Mn–Sn 变磁形状记忆合金中的多重热卡效应，Addit. Manuf. 59（2022）103125。https://doi.org/10.1016/j.addma.2022.103125。[27] A. Milleret、V. Laitinen、K. Ullakko、N. Feneniche、M.M. Attallah，（14 M）Ni-Mn-Ga 磁性形状记忆合金晶格的激光粉末床熔融，Addit. Manuf. 60（2022）103231。https://doi.org/10.1016/j.addma.2022.103231。[28] M.P. Caputo、A.E. Berkowitz、A. Armstrong、P. Müllner、C.V. Solomon，由 Ni-Mn-Ga 磁性形状记忆合金制成的近净成形零件的 4D打印，Addit. Manuf. 21（2018）579–588。https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.03.028。[29] A. Mostafaei、K.A. Kimes、E.L. Stevens、J. Toman、Y.L. Krimer、K. Ullakko、M. Chmielus，粘结剂喷射增材制造 Ni-Mn-Ga 磁性形状记忆合金泡沫的微观结构演变与磁性，Acta Mater. 131（2017）482–490。https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.04.010。[30] F. Nilsén、I.F. Ituarte、M. Salmi、J. Partanen、S.-P. Hannula，工艺参数对采用粉末床熔融制造的非调制 Ni-Mn-Ga 合金的影响，Addit. Manuf. 28（2019）464–474。https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.05.029。[31] C. Lauhoff、A. Fischer、C. Sobrero、A. Liehr、P. Krooß、F. Brenne、J. Richter、M. Kahlert、S. Böhm、T. Niendorf，Co-Ni-Ga 高温形状记忆合金的增材制造：可加工性与相变行为，Metall. Mater. Trans. A. 51（2020）1056–1061。https://doi.org/10.1007/s11661-019-05608-z。[32] C. Lauhoff、N. Sommer、M. Vollmer、G. Mienert、P. Krooß、S. Böhm、T. Niendorf，通过定向能量沉积加工的 Co-Ni-Ga 高温形状记忆合金具有优异的超弹性，Mater. Res. Lett. 8（2020）314–320。https://doi.org/10.1080/21663831.2020.1756495。[33] F. Scheibel、C. Lauhoff、S. Riegg、P. Krooß、E. Bruder、E. Adabifiroozjaei、L. Molina-Luna、S. Böhm、Y.I. Chumlyakov、T. Niendorf、O. Gutfleisch，增材制造工艺对 Co–Ni–Ga 形状记忆 Heusler 合金微观结构和磁性的影响，Adv. Eng. Mater.（2022）2200069。https://doi.org/10.1002/adem.202200069。[34] E. Stevens、K. Kimes、V. Chernenko、P. Lázpita、A. Wojcik、W. Maziarz、J. Toman、M. Chmielus，均匀化对直接激光沉积磁热 Ni43Co7Mn39Sn11 微观结构和磁性的影响，J. Manuf. Sci. Eng. 142（2020）071006。https://doi.org/10.1115/1.4046900。[35] T. Gottschall、K.P. Skokov、B. Frincu、O. Gutfleisch，Ni-Mn-In-Co 中巨大的可逆磁热效应，Appl. Phys. Lett. 106（2015）。https://doi.org/10.1063/1.4905371。[36] R. Kainuma、Y. Imano、W. Ito、Y. Sutou、H. Morito、S. Okamoto、O. Kitakami、K. Oikawa、A. Fujita、T. Kanomata、K. Ishida，逆相变引起的磁场诱导形状恢复，Nature. 439（2006）957–960。https://doi.org/10.1038/nature04493。[37] F. Puglielli、V. Mussi、F. Cugini、N. Sarzi Amadè、M. Solzi、C. Bennati、S. Fabbrici、F. Albertini，通过粉末冶金放大 NiCoMnIn Heusler 合金，用于室温磁制冷，Front. Energy Res. 7（2020）150。https://doi.org/10.3389/fenrg.2019.00150。[38] N. Sommer、G. Mienert、M. Vollmer、C. Lauhoff、P. Krooß、T. Niendorf、S. Böhm，铁基和钴基形状记忆合金的激光金属沉积，Adv. Mater. Res. 1161（2021）105–112。https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.1161.105。[39] V. Petříček、M. Dušek、L. Palatinus，晶体学计算系统 JANA2006：一般特征，229（2014）345–352。https://doi.org/10.1515/zkri-2014-1737。

[40] L. Righi、F.Albertini、E.Villa、A. Paoluzi、G. Calestani、V. Chernenko、S. Besseghini、C. Ritter、F. Passaretti，7M调制Ni–Mn–Ga马氏体相的晶体结构，Acta Mater. 56 (2008) 4529–4535。https://doi.org/10.1016/j.actamat.2008.05.010。[41] P.Wang、P. Huang、F.L. Ng、W.J. Sin、S.Lu、M.L.S. Nai、Z. Dong、J. Wei，通过预合金化粉末增材制造CoCrFeNiMn高熵合金，Mater. Des. 168 (2019) 107576。https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.107576。[42] D.L.Schlagel、R.W. McCallum、T.A. Lograsso，凝固显微组织对Ni–Mn–Sn赫斯勒合金磁性的影响，J. Alloys Compd. 463(2008) 38–46。https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.09.049。[43] A. Çakır、L. Righi、F. Albertini、M.Acet、M.Farle，Ni50Mn50−xSnx赫斯勒合金中的马氏体间相变与相稳定性，Acta Mater. 99 (2015) 140–149。https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.07.072。[44] T. Krenke、E.Duman、M. Acet、E.F. Wassermann、X. Moya、L. Manosa、A. Planes，铁磁性Ni-Mn-Sn合金中的逆磁热效应，Nat Mater. 4(2005) 450–4。https://doi.org/10.1038/nmat1395。[45] V. Laitinen、A. Sozinov、A. Saren、A.Salminen、K.Ullakko，Ni-Mn-Ga磁性形状记忆合金的激光粉末床熔融，Addit. Manuf. 30 (2019) 100891。https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.100891。[46] S. Dhungana、J. Casey、D. Neupane、A.K.Pathak、S. Karna、S.R.Mishra，金属氧化物相对La0.7Ca0.3MnO3-MO（MO=氧化铜、氧化钴和氧化镍）复合材料磁性和磁热性能的影响，Magnetochemistry.8 (2022) 163。https://doi.org/10.3390/magnetochemistry8120163。[47] M.C.Brennan、J.S.Keist、T.A. Palmer，金属增材制造工艺中的缺陷，J. Mater. Eng. Perform. 30 (2021) 4808–4818。https://doi.org/10.1007/s11665-021-05919-6。[48] A. duPlessis、E.Macdonald，金属增材制造中的热等静压：X射线断层成像揭示孔隙闭合的细节，Addit. Manuf. 34 (2020) 101191。https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101191。[49] M.Park、A.Shibata、N. Tsuji，由铁素体和马氏体组成的双相钢的晶粒尺寸对力学性能的影响，MRS Adv. 1 (2016)811–816。https://doi.org/10.1557/adv.2016.230。[50] P. Entel、M.Siewert、M.E.Gruner、H.C.Herper、D.Comtesse、R.Arróyave、N. Singh、A. Talapatra、V.V. Sokolovskiy、V.D. Buchelnikov、F. Albertini、L.Righi、V.A. Chernenko，第一性原理研究赫斯勒合金复杂磁有序作为多功能特性的驱动机制，Eur. Phys. J.B.86 (2013) 65。https://doi.org/10.1140/epjb/e2012-30936-9。[51] E. Wachtel、F.Henninger、B.Predel，Ni-Mn-Sn合金的相组成与磁性——固态与液态，J Magn Magn Mater. 38 (1983)305–315。https://doi.org/10.1016/0304- 8853(83)90372-4。[52] V.V. Sokolovskiy、V.D. Buchelnikov、M.A. Zagrebin、P. Entel、S. Sahoo、M.Ogura，磁性Ni 2Mn 1 + x Sn 1 − x赫斯勒合金中化学与结构无序的第一性原理研究，Phys. Rev. B. 86 (2012) 134418。https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.134418。[53] O. Gutfleisch、T. Gottschall、M. Fries、D. Benke、I. Radulov、K.P. Skokov、H. Wende、M. Gruner、M.Acet、P. Entel、M.Farle，磁热材料的滞后效应调控，Philos. Trans. R. Soc.Math. Phys. Eng. Sci. 374(2016)20150308。https://doi.org/10.1098/rsta.2015.0308。[54] J.López-García、V. Sánchez-Alarcos、V. Recarte、J.A.Rodríguez-Velamazán、I.Unzueta、J.A. García、F. Plazaola、P.LaRoca、J.I. Pérez-Landazábal，高能球磨对the

Ni45Co5Mn35Sn15 合金的磁结构性能，J. Alloys Compd. 858 (2021) 158350. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158350.[55] A.L. Alves, E.C. Passamani, V.P. Nascimento, A.Y. Takeuchi, C. Larica，晶粒细化和诱导晶体缺陷对 $Ni_{50}Mn_{36}Sn_{14}$ Heusler 合金磁性的影响，J. Phys. Appl. Phys. 43 (2010) 345001. https://doi.org/10.1088/0022-3727/43/34/345001.[56] S. Singh, P. Kushwaha, F. Scheibel, H.-P. Liermann, S.R. Barman, M. Acet, C. Felser, D. Pandey，残余应力诱导马氏体相稳定及其对富 Mn 的 Ni-Mn-In/Ga 磁性形状记忆合金磁结构相变的影响，Phys. Rev. B. 92 (2015). https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.020105.[57] J. Cao, C. Tan, X. Tian, Q. Li, E. Guo, L. Wang, Y. Cao，Co 取代对 Ni-Mn–Sn 磁性形状记忆合金磁性的影响，Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 24 (2014) 1053–1057. https://doi.org/10.1016/S1003-6326(14)63161-7.[58] D.Y. Cong, S. Roth, L. Schultz，Ni–Co–Mn–Sn 多功能合金的磁性和结构相变，Acta Mater. 60 (2012) 5335–5351. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.06.034.

补充数据

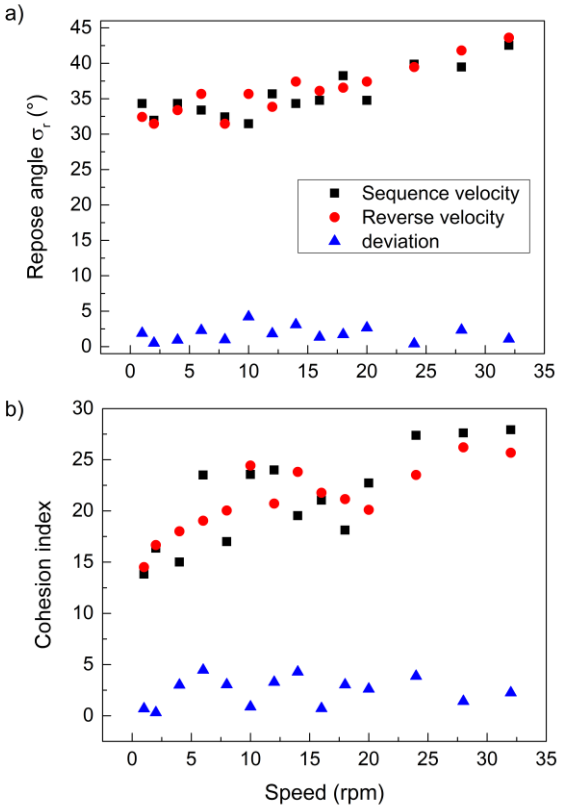
增材制造 Ni-Mn-Sn 形状记忆赫斯勒合金–从粉末到打印部件的微观结构和磁性

Franziska Scheibel、Christian Lauhoff、Philipp Krooß、Stefan Riegg、Niklas Sommer、David Koch、Konrad Opelt、Heiner Gutte、Olena Volkova、Stefan Böhm、Thomas Niendorf、Oliver Gutfleisch

1. Ni-Mn-Sn 气体雾化粉末初始雪崩、休止角和内聚指数

粒径在20µm至50µm之间的筛分 Ni-Mn-Sn 粉末显示，初始雪崩角平均为31.8°。为获得平均值，在常压下使用标准转鼓装置进行了十次测量。测量确定的最小值和最大值分别为28.2°和35.3°。

S 1a) 显示了不同旋转速度（1至 32rpm，即4 至132mms^{-1}）下的休止角 σ_r ，以及不同旋转方向：顺序和反向速度。两种旋转方向之间的偏差以蓝色显示。S 1b) 显示了相应的内聚指数 [1,2]。

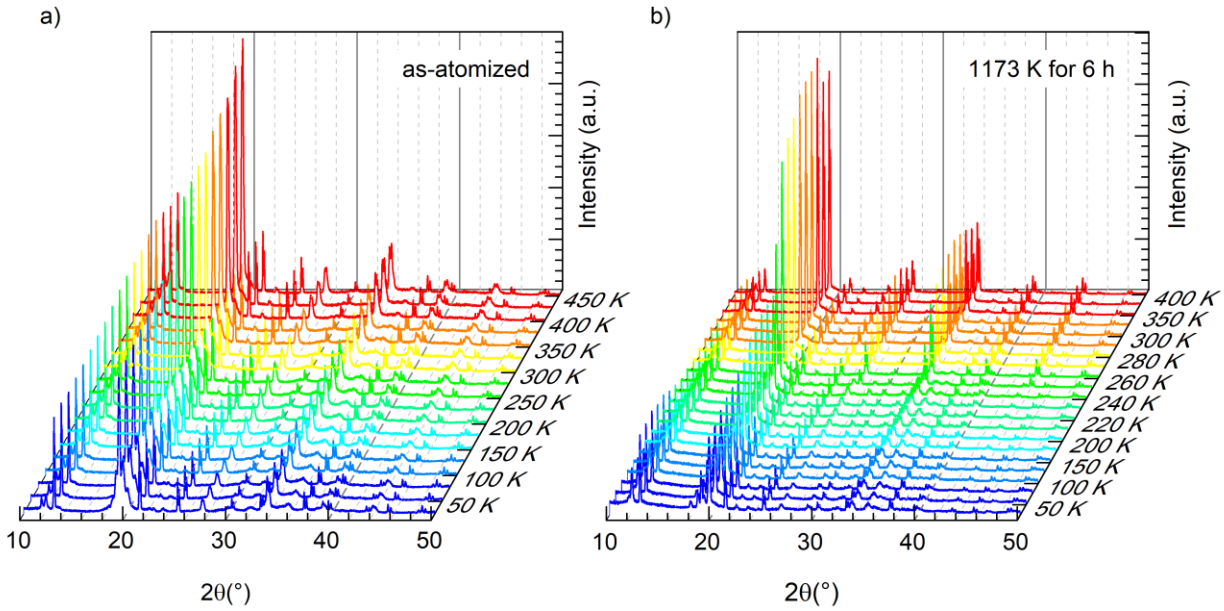


S 1：*a)*筛分后的 *Ni-Mn-Sn*粉末（*20-50 µm*）的休止角和*b)* 内聚指数随每分钟转数的变化。两种旋转方向及其偏差均已显示。

补充数据

2. 雾化态和热处理态 Ni-Mn-Sn 粉末的温度依赖的X射线衍射

图 S 2 展示了粒径为 20 µm 至 50 µm 的雾化态（S 2a）和热处理后（S 2b）Ni-Mn-Sn 粉末的温度依赖的X射线衍射。测量在冷却过程中进行。



S 2：粒径在 *20 µm* 至 *50 µm* 之间的 *a)* 雾化态和 *b)* 热处理态 *Ni-Mn-Sn* 粉末的温度依赖的*X*射线衍射。

3. 热处理态定向能量沉积加工 Ni-Mn-Sn 的微观结构和成分

图 6 所示的横截面在 1173 K 下热处理了 24 h，热处理态横截面的微观结构和化学成分分析见 S 3。两条熔道重叠区域的大型缺陷在热处理后仍然存在。红色矩形标记区域的放大图见 S 3c)，显示大型孔隙和氧化锰相在热处理后仍然存在。能量色散X射线光谱法（EDS）面分布图证实了锰氧化物的存在，见 S 3e) 和 f)。黄色矩形标记的熔道中心放大图见 S 3d)。与图 6d) 相比，仍可观察到相同的微小孔隙（黑色衬度），尺寸约为 1 µm。然而，热处理态的定向能量沉积（DED）加工 Ni-Mn-Sn 未显示出不均匀性；灰度衬度差异与晶粒衬度有关。平行于构建方向和垂直于构建方向的化学成分见 S 3b) 中的线扫描结果，表明两个方向上的成分均匀。与加工态的成分相比，后续热处理后未检测到平行于构建方向的锰含量降低。S 3e) 和 f) 显示了选定区域的能量色散X射线光谱法（EDS）面分布图

补充数据

围绕大型孔隙的区域在 S 3a) 中以紫色矩形标出。锰、氧、锡和镍的能量色散X射线光谱法（EDS）面分布图证实了大型孔隙周围存在氧化锰相。

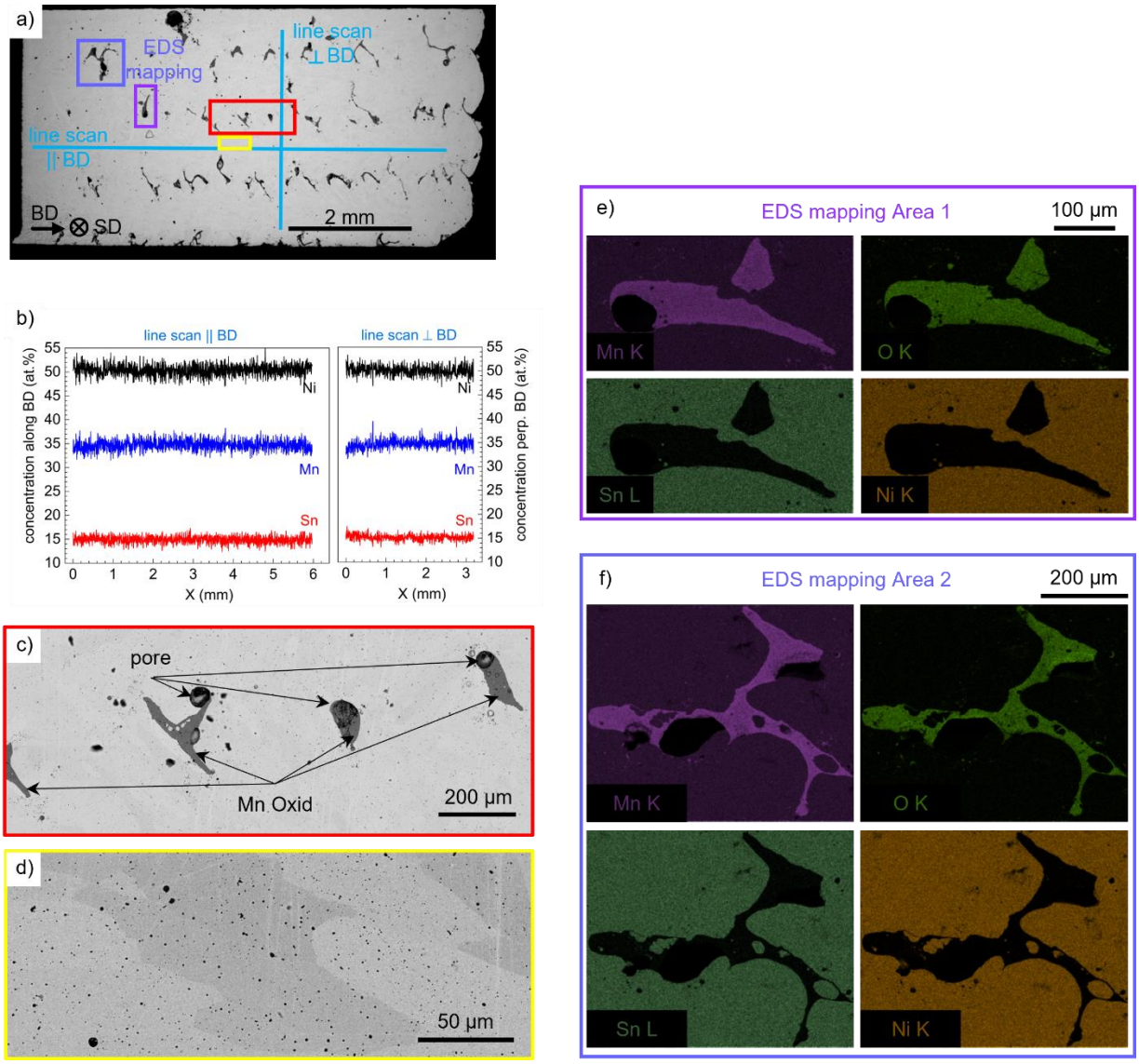


图 *S 3*：*a*）定向能量沉积加工后并经热处理的 *Ni-Mn-Sn* 的背散射电子图像；*b*）其能量色散 *X* 射线谱线扫描。图片显示了沿构建方向的截面。*c*）和 *d*）分别显示了 *a*）中红色和黄色标记区域的高倍放大背散射电子图像。*e*）和 *f*）展示了具有较大孔隙的选定区域中 *Mn*、*O*、*Sn* 和 *Ni* 的能量色散 *X* 射线元素映射。选定区域在 *a*）中以紫色矩形标出。

补充数据

参考文献：

[1] G. Lumay, F. Boschini, K. Traina, S. Bontempi, J.-C. Remy, R. Cloots, N. Vande walle，测量粉末和颗粒的流动特性，《粉末技术》224 (2012) 19–27。[2] N. Preud' homme, A. Neveu, F. Francqui, E. Opsomer, N. Vandewalle, G. Lumay，模拟基于粉末床的增材制造工艺：从 DEM 校准到实验验证，载于：第 14 届 WCCM-ECCOMAS 大会，CIMNE，2021。https://www.scipedia.com/public/Preud'homme_等_人_2021a（访问于 2022 年 10 月 16 日）。