

全 d 族 Ni-Mn-Ti 基 Heusler 磁相变合金研究进展

关子奇^{1,2}, 白 静^{1,2,3}, 梁新增^{1,2}, 姜鑫珺^{1,2}, 顾江龙⁴, 赵 骧¹, 左 良¹

(1. 东北大学 材料各向异性与织构教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110819)

(2. 东北大学秦皇岛分校 资源与材料学院, 河北 秦皇岛 066004)

(3. 河北省电介质与电解质功能材料实验室, 河北 秦皇岛 066004)

(4. 燕山大学 亚稳态材料制备技术与科学国家重点实验室, 河北 秦皇岛 066004)

摘 要: 总结了近年来国内外对 Ni-Mn-Ti 基全 d 族 Heusler 合金制冷性能的研究进展。介绍了该系列合金的晶体结构和原子占位, 晶体结构为价电子数最少的 Ti 原子取代原主族元素的位置上形成 L₂₁ 或 B₂ 有序结构。改变处理工艺和掺杂元素对马氏体相变温度与居里温度有一定影响, 可以借此手段将相变温度调节到室温附近以达到实际应用的目的。着重分析目前 Ni-Mn-Ti 基全 d 族 Heusler 合金的制冷手段及其原理, 对未来该系列合金在制冷性能方面的发展进行了展望。

关键词: 全 d 族 Heusler 合金; 晶体结构; 马氏体相变; 制冷性能

中图分类号: TG139^{+.6}

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)12-4373-06

近年来以 Heusler 合金系为代表的形状记忆合金由于其种类繁多、物质性能丰富、可通过掺杂不同元素使合金性能高度可调等优点, 使其在凝固态物理领域和功能材料领域一直备受关注^[1]。传统的 Heusler 合金化学式为 X_2YZ , 具有高度的原子有序占位, 其中 X 与 Y 一般为过渡族或稀土元素, 而 Z 为 III~VI 主族元素^[2,3]。 X 、 Y 、 Z 原子分别占据 8c (0.25, 0.25, 0.25)、4a (0, 0, 0)、8c (0.75, 0.75, 0.75)、4b (0.5, 0.5, 0.5) 晶位。其中 4b 位置的主族元素提供 p 层电子与 8c、4a 位过渡族元素提供的 d 层电子形成满壳层共价键。尽管 Heusler 合金有许多优点, 但由于其合金特有的结构特点导致了传统 Heusler 合金脆性大, 很难投放到实际应用中^[4,5]。2013 年中科院物理所高鸿钧院士课题组成功地在 Ir 金属的 (111) 面上制备了具有二维蜂窝结构的铪烯。此项研究表明过渡族元素间的 d 层电子之间能够形成稳定的 d-d 共价键^[6]。基于此项研究, 中科院物理所的刘恩克课题组于 2015 年开创性地提出了以 Ni-Mn-Ti 基 Heusler 合金为代表的全过渡族 Heusler 合金系 (简称全 d 族 Heusler 合金)^[7,8]。由于 Ni-Mn-Ti 基 Heusler 合金具有良好的力学性能、超弹性和弹热性能, 近几年来国内外研究人员对 Ni-Mn-Ti 基 Heusler 合金的研究尤为关注。

本文对近期内外科人员在 Ni-Mn-Ti 基

Heusler 合金的研究进展进行了整理和归纳, 并对其晶体结构、相变行为、制冷性能进行了深入分析。

1 Ni-Mn-Ti 基 Heusler 合金晶体结构

传统 Heusler 合金具有高度有序的晶体结构, 正是由于这种高度有序结构会使合金在发生一级或者二级相变时晶格体积、原子排布、原子磁矩、电子态密度、熵变等都会产生巨大的改变^[9,10], 正是由于这些改变使 Heusler 合金在磁性^[11]、超导^[12]、磁阻^[13]、半导体^[14]、磁热^[15]、弹热^[16]、多卡效应^[17]、形状记忆效应^[18]等领域都具有广泛的应用。

Ni-Mn-Ti 基全 d 族 Heusler 合金具有与传统 Heusler 合金 X_2YZ 相似的结构。中科院物理所刘恩克对 $Ni_{50}Mn_{50-y}Ti_y$ 样品进行了室温 XRD 检测, 其超晶格峰以及理论模拟 XRD 如图 1 所示, 从图中可以看出 $Ni_{50}Mn_{50-y}Ti_y$ 合金具有 B₂ 或者 L₂₁ 有序结构。并根据价电子占位规则分析了 Ni-Mn-Ti 基合金中价电子数最少的 Ti 原子代替原本 Heusler 合金中价电子数最少的主族元素位置, 形成全部由过渡族金属元素构成的具有 B₂ 或者 L₂₁ 有序的晶体结构^[19]。

中科院物理所 Zeng 通过 XRD 测试发现 $Ni_{50-x}Fe_xMn_{35}Ti_{15}$ 的合金晶体结构如图 2 所示。当 $x \geq 15$ 时, Fe 取代 Ni 原子的位置, 晶体结构为典型的 B₂ 结构^[20]。

收稿日期: 2019-12-05

基金项目: 国家自然科学基金 (51771044, 51431005, 51801020); 河北省自然科学基金 (E2019501061); 高等学校学科创新引智计划 2.0 (BP0719037)

作者简介: 关子奇, 男, 1993 年生, 博士生, 东北大学材料各向异性与织构教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110819, E-mail: smartguan@yeah.net

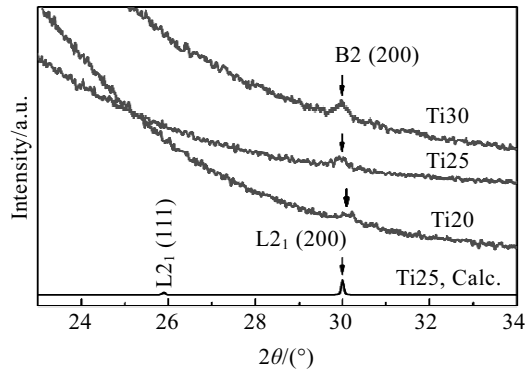


图 1 $Ni_{50}Mn_{50-y}Ti_y$ 超晶格峰以及理论模拟 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of $Ni_{50}Mn_{50-y}Ti_y$, superlattice peak and theoretical simulation^[19]

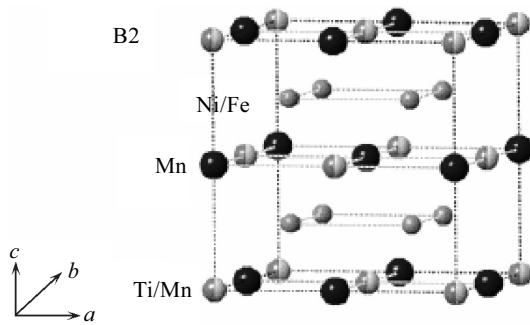


图 2 $Ni_{50-x}Fe_xMn_{35}Ti_{15}$ 合金的晶体结构
Fig.2 Crystal structure of $Ni_{50-x}Fe_xMn_{35}Ti_{15}$ alloy^[20]

圣卡塔琳娜州联邦大学 Bez 对 $Ni_{50-x}Co_xMn_{35}Ti_{15}$ 进行 XRD 测试, 结果如图 3 所示。发现经过了快速凝固的 $Ni_{50-x}Co_xMn_{35}Ti_{15}$ 合金在 $12.5 \leq x \leq 15$ 时, Co 会代替 Ni 的位置使晶格为稳定的 B2 结构^[21]。

从以上研究结果可以看出 Ni-Mn-Ti 基合金的晶

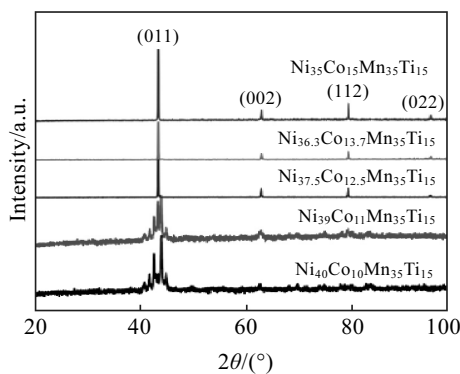


图 3 $Ni_{50-x}Co_xMn_{35}Ti_{15}$ 合金 XRD 图谱
Fig.3 XRD patterns of $Ni_{50-x}Co_xMn_{35}Ti_{15}$ alloys^[21]

体结构为 $L2_1$ 或 B2 有序结构。这种有序结构为 Ni-Mn-Ti 基合金在多重功能材料领域的应用提供了可能。

2 Ni-Mn-Ti 基 Heusler 合金相变行为

Heusler 合金的一级或二级相变会诱发形状记忆效应、能量转化效应和晶体结构与磁结构耦合带来的诸多磁致效应, 不论一级或者二级相变最主要因素都是相变温度。由于许多传统 Heusler 合金的相变温度与室温有很大差距, 这使得合金在实际应用上有很大的限制。近年来广大科研人员通过掺杂和改变处理工艺等手段来改变相变温度使合金获得实际应用^[22-25]。

$Ni-Mn-Ti$ 基合金一级或二级相变温度与传统 Heusler 合金一样, 可以由元素掺杂、改变外界条件和处理工艺获得所需要的相变温度。

东北大学王鲁达发现在 $Ni_{50}Mn_{50-x}Ti_x$ 合金中马氏体相变温度对 Ti 的含量很敏感, 随着 Ti 含量的升高可以使马氏体相变温度大幅度降低, 其 DSC 曲线如图 4 所示。因为马氏体相变温度与价电子浓度 ea 有关, 通常情况下, 相变温度随着 ea 的升高而升高。由于 Ti 的价电子数最低, 所以随着 Ti 含量的升高合金价电子浓度降低, 马氏体温度随之降低。此研究还对 $Ni_{50}Mn_{31.75}Ti_{18.25}$ 分别在 $7.96 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$ 和 1 T 的磁场下进行 $M-T$ 曲线测试, 发现磁场对马氏体相变温度基本没有影响^[26]。

南京理工大学 Najam 发现在 $Ni_{35-x}Mn_{35+x}Co_{15}Ti_{15}$ 合金中随着 x 值的升高可以使马氏体相变温度大幅度降低, 其 DSC 曲线如图 5 所示。当 x 增大时多余的 Mn 原子取代 Ni 的位置, Mn 的价电子数比 Ni 低, 所以合金的总价电子浓度降低, 马氏体相变温度降低。除此之外, 影响马氏体相变温度的第 2 个重要因素是原子尺寸。当用 Mn 原子代替晶格中 Ni 原子的位置时, 由于原子半径不同会导致单胞体积的膨胀或收缩, 从而引

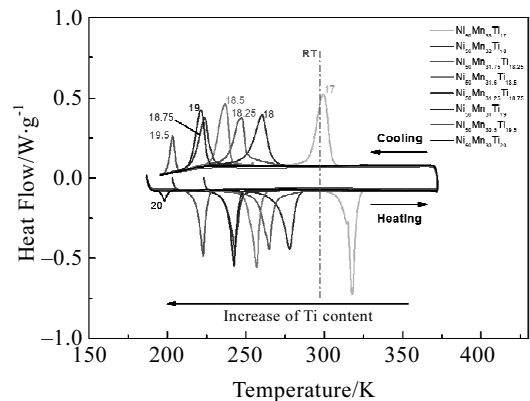


图 4 $Ni_{50}Mn_{50-x}Ti_x$ 合金 DSC 曲线
Fig.4 DSC curves of $Ni_{50}Mn_{50-x}Ti_x$ alloys^[26]

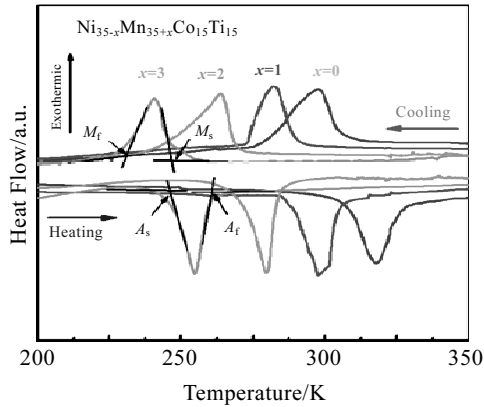


图 5 $Ni_{35-x}Mn_{35+x}Co_{15}Ti_{15}$ 合金 DSC 曲线
Fig.5 DSC curves of $Ni_{35-x}Mn_{35+x}Co_{15}Ti_{15}$ alloys^[27]

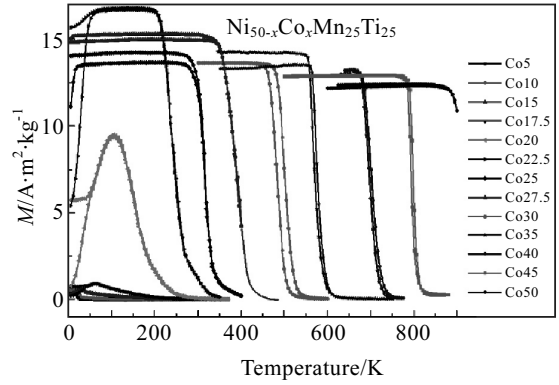


图 7 不同的 Co 含量的 $Ni_{50-x}Co_xMn_{25}Ti_{25}$ 样品的 $M-T$ 曲线
Fig.7 $M-T$ curves of $Ni_{50-x}Co_xMn_{25}Ti_{25}$ samples with different Co contents^[19]

起晶格畸变, 进而使马氏体相变温度发生变化^[27]。

中科院物理所 Zeng 发现在 $Ni_{50-x}Fe_xMn_{35}Ti_{15}$ 合金中, 改变 Fe 的含量可以稳定 B2 母相并且大幅度地降低马氏体相变温度, 因为掺杂的 Fe 会代替 Ni 的位置, 并且 Fe 的价电子浓度低于 Ni, 所以马氏体温度降低。 $Ni_{50-x}Fe_xMn_{35}Ti_{15}$ 合金的 DSC 曲线如图 6 所示, 从中还可以看出相变潜热随着 Fe 含量的增加而减小直至 $x=19$ 时潜热接近于 0, 这是由于 Fe 的取代改变了母相的固有状态使相变的热力学驱动力不足, 马氏体相变难以进行, 进而马氏体相变趋于消失^[20]。

中科院物理所魏志阳发现在 $Ni_{50}Mn_{25}Ti_{25}$ 合金中掺杂 Co 可以将母相从反铁磁转变成铁磁, 不同的 Co 含量的 $Ni_{50-x}Co_xMn_{25}Ti_{25}$ 样品的 $M-T$ 曲线如图 7 所示。并且通过实验和计算解释了 Co 的掺杂可以建立铁磁耦合的机理是 Co 的掺杂在母相中构成了 Mn-Co-Mn

的局域铁磁耦合。Co 的掺杂还可以使居里温度升高, 马氏体转变温度降低, 在室温附近形成从铁磁奥氏体到反铁磁马氏体的转变^[19]。

江西理工大学马胜灿发现 $Ni_{36}Co_{14}Mn_{35.7}Ti_{14.3}$ 合金在 0.1 MPa 和 15 m/s 的甩带工艺下对经过热处理 (850 °C, 10 min) 和未经热处理的甩带进行对比, 发现经过热处理的甩带马氏体相变温度升高, 相变温度的升高是由于内应力的释放和退火带缺陷的部分减少所导致, 说明制备工艺对马氏体相变温度有一定影响。其退火带与未退火带的 DSC 曲线如图 8 所示^[28]。

从以上研究结果可以看出掺杂其他价电子数不同的原子可以使 Ni-Mn-Ti 基合金的马氏体相变温度 (一级相变) 和居里温度 (二级相变) 发生改变。掺杂还可以使原子占位之间的局部铁磁耦合发生改变, 进而改变母相的整体磁性。改变热处理工艺条件也可以使

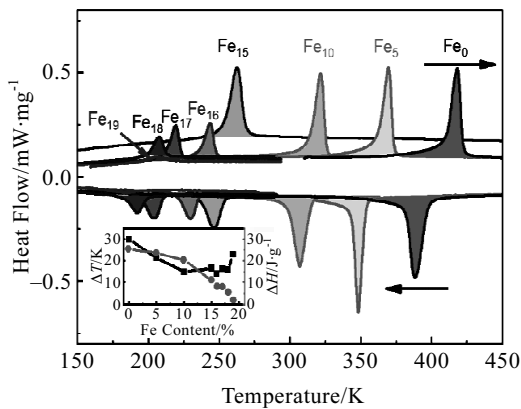


图 6 $Ni_{50-x}Fe_xMn_{35}Ti_{15}$ 合金 DSC 曲线
Fig.6 DSC curves of $Ni_{50-x}Fe_xMn_{35}Ti_{15}$ alloys^[20]

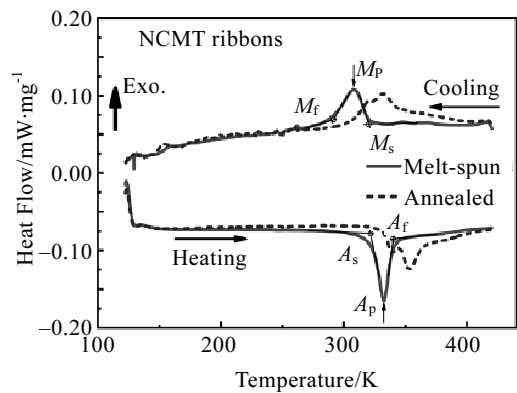


图 8 $Ni_{36}Co_{14}Mn_{35.7}Ti_{14.3}$ 合金熔纺带与退火带 DSC 曲线
Fig.8 DSC curves of $Ni_{36}Co_{14}Mn_{35.7}Ti_{14.3}$ alloy melt-spun tape and annealed tape^[28]

马氏体相变温度发生改变。综上所述，掺杂不同原子和改变热处理工艺都可以调控一级或者二级相变温度使 Ni-Mn-Ti 基合金在室温下完成马氏体相变或者铁磁耦合，使其有更好的实际应用^[29-31]。

3 Ni-Mn-Ti 基 Heusler 合金制冷性能

近年来，随着人们环保意识的增强，越来越多的人指出气体压缩制冷技术的弊端。气体压缩制冷不仅会产生氟利昂等物质，严重破坏臭氧层，加剧温室效应，而且较低的制冷效率也会带来很大的能量损耗。所以越来越多的学者提出固态制冷的想法。基于合金固态相变的制冷技术，被认为是能够在室温附近替代气体压缩制冷技术最有前途的技术。Heusler 合金由于其独特的相变特点成为广大学者研究固态制冷的重点对象^[32-34]。

Ni-Mn-Ti 基合金与传统 Heusler 合金相比具有较好的制冷能力，其制冷能力主要来源于其良好的磁热、弹热、压热能力等^[35]。并且 Ni-Mn-Ti 基合金由于类似于金属键的 d-d 键连方式展现出了良好的力学性能。有些传统的块状多晶 Heusler 合金具有较大的脆性，在一级相变产生体积变化后就会产生裂纹或者断裂，这很不利于固态制冷的循环相变应用。所以近年来广大学者通过热处理工艺和微合金元素掺杂制备出了在室温附近具有良好制冷性能和力学性能的 Ni-Mn-Ti 基合金。

东北大学 Yan 等发现 Ni₅₀Mn_{31.75}Ti_{18.25} 合金具有较好的力学性能，其应力-应变曲线如图 9 所示。传统的 X₂YZ 系 Heusler 合金中主族元素与过渡族元素之间存在很强的共价键相互作用，主族元素中的 p 电子与过渡族元素中 d 电子之间的产生 p-d 原子轨道杂化，这种强的共价键使得有些 Heusler 合金存在较大的脆性。而全 d 族 Heusler 合金的合金内部杂化方式为类似金属键的 d-d 原子轨道杂化，这种类似金属键的连接方式使合金的延展性有了一定的提升。并且在合金中也发现少量的晶内第二相(NiMn)₃Ti 的析出，这些弥散分布在晶内的第二相可以起到固溶强化的作用，使材料的力学性能提升^[36]。

太原理工大学 Xuan 等发现在 Ni-Mn-Ti 基全 d 族合金中掺杂 Co 和 Fe 形成的 Ni₃₇Co₉Fe₄Mn₃₅Ti₁₅ 合金可以在 3 T 外加磁场的驱动下产生 8.4 J·kg⁻¹·K⁻¹ 的最大熵值和 79.5 J·kg⁻¹ 的制冷能力。其不同磁场下的熵值如图 10 所示。不仅如此，Ni₃₇Co₉Fe₄Mn₃₅Ti₁₅ 合金还可以在 400 MPa 的应力下产生 6.3 K 的绝热温变，并且在 300 MPa 的应力下加载卸载循环超过 1000 次仍然没有断裂。在室温附近同时拥有弹热和磁热性能对固态合金材料耦合制冷提供了可能性^[37]。

加泰罗尼亚理工大学 Aznar 对 Ni-Mn-Ti 基合金加

入 B 元素进行微合金化处理发现(Ni₅₀Mn_{31.5}Ti_{18.5})_{99.8}B_{0.2} 合金作为压热材料可以在相变过程中产生极大的等温熵变 74 J·kg⁻¹·K⁻¹ 和绝热温变 12 K，如图 11 所示。在

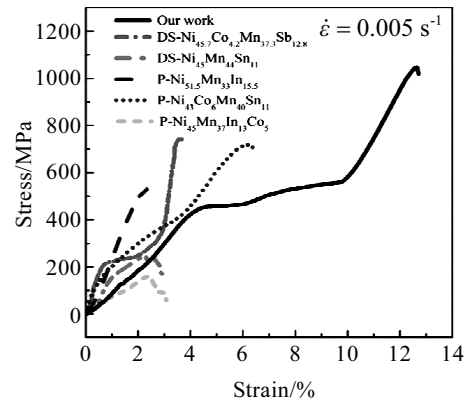


图 9 Ni₅₀Mn_{31.75}Ti_{18.25} 合金应力-应变曲线

Fig.9 Stress-strain curves of Ni₅₀Mn_{31.75}Ti_{18.25} alloy^[36]

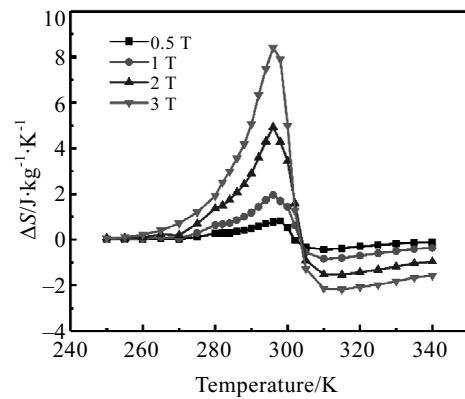


图 10 Ni₃₇Co₉Fe₄Mn₃₅Ti₁₅ 合金在不同磁场下的熵值

Fig.10 Entropy values of Ni₃₇Co₉Fe₄Mn₃₅Ti₁₅ alloy under different magnetic fields^[37]

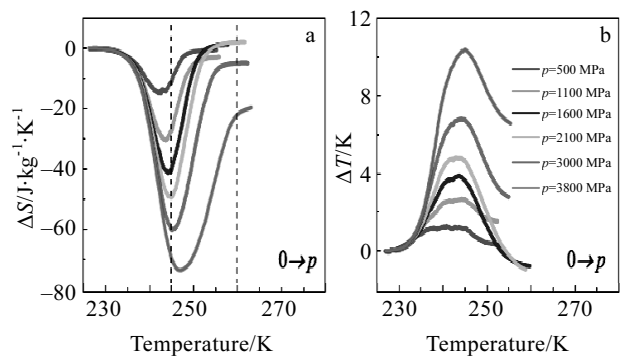


图 11 (Ni₅₀Mn_{31.5}Ti_{18.5})_{99.8}B_{0.2} 合金等温熵变和绝热温变图

Fig.11 Diagrams of isothermal entropy change (a) and adiabatic temperature change (b) for (Ni₅₀Mn_{31.5}Ti_{18.5})_{99.8}B_{0.2} alloy^[38]

表 1 典型弹热材料等温熵变和绝热温变的对比

Table 1 Comparison of isothermal entropy change and adiabatic temperature change of typical elastomeric materials

Material	Adiabatic temperature change/K	Isothermal entropy change/ $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	Ref.
$(\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{31.5}\text{Ti}_{18.5})_{99.8}\text{B}_{0.2}$ (bulk polycrystal)	31.5	45	[39]
$\text{Ni}_{48.9}\text{Ti}_{51.1}$ (wire)	25	35	[40]
$\text{Ni}_{50.4}\text{Ti}_{49.6}$ (film)	16	-	[41]
$\text{Ni}_{50.4}\text{Ti}_{49.6}$ (single crystal)	14	-	[42]
$\text{Cu}_{68.1}\text{Zn}_{15.8}\text{Al}_{16.1}$ (single crystal)	6	21	[43]
$\text{Ni}_{50}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}\text{Co}_4$ (single crystal)	10	-	[44]
$(\text{Ni}_{51.5}\text{Mn}_{33}\text{In}_{15.5})_{99.7}\text{B}_{0.3}$ (bulk polycrystal)	6.6	-	[45]

相变过程中由于转变前后 2 相都不是铁磁相, 所以此材料主要是由于压力诱导相变产生了如此大的绝热温变, 制冷能力高达 $1100 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}$, 是目前为止发现的制冷能力最好的压热材料之一^[38]。

北京科技大学从道永同样对 Ni-Mn-Ti 基合金进行 B 元素的微合金化, 制备成了 $(\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{31.5}\text{Ti}_{18.5})_{99.8}\text{B}_{0.2}$ 合金。突破性在块状多晶材料的 Heusler 合金中发现了巨弹热效应, 在 700 MPa 的应力下相变过程中产生了 $45 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 的等温熵变和 31.5 K 的绝热温变。B 的微量加入可以使合金的晶粒细化进而提升合金的力学性能, 所以进行了 B 微合金化的 Ni-Mn-Ti 基合金, 可以在相变过程中既产生大的绝热温变又有良好的力学性能。这项研究为固态制冷的实际应用提出了新的思路^[39]。此合金的等温熵变和绝热温变与其他材料对比如表 1 所示, 从表中可以看出此合金具有优异的制冷性能。

从以上的研究结果可以看出 Ni-Mn-Ti 基合金本身由于特殊的 d-d 轨道杂化, 具有良好的力学性能, 在相变过程中能产生大的等温熵变和绝热温变。再通过掺杂和微合金化等手段使 Ni-Mn-Ti 基合金在室温下同时拥有良好的制冷性能和力学性能。

4 结 语

自 2015 年中科院物理所刘恩克创新性地将 Ni-Mn-Ti 基合金的思想提出以来, 短短几年广大学者对 Ni-Mn-Ti 基合金的研究如同雨后春笋一般, 其多数是对该系类合金制冷性能的研究, 取得了许多突破性的进展。但是研究也具有一定的不全面性, 例如:

1) 很少有学者对 Ni-Mn-Ti 基合金的居里温度窗口进行研究, 可以设置大的居里温度窗口, 把马氏体相变温度调节到温度窗口内, 使一级相变和二级相变的耦合变得更加容易。

2) 对于单晶和多晶 Ni-Mn-Ti 基合金的磁致应变性能的研究还未见文献报道, 基于此合金良好的力学性能应对 Ni-Mn-Ti 基的磁致应变进行深入探讨。

3) 由于 Ni-Mn-Ti 基合金系列的研究刚刚起步, 只通过实验无法短时间对该合金体系有深入的研究,

所以应该结合第一性原理计算对这个体系的合金进行深入研究。

参考文献 References

- [1] Kainuma R, Oikawa K, Ito W *et al.* *Journal of Materials Chemistry*[J], 2008, 18(16): 1837
- [2] Webster P J, Ziebeck K R A, Town S L *et al.* *Philosophical Magazine B*[J], 1984, 49(3): 295
- [3] Graf T, Felser C, Parkin S S P. *Progress in Solid State Chemistry*[J], 2011, 39(1): 1
- [4] Oikawa K, Ota T, Omori T *et al.* *Applied Physics Letters*[J], 2002, 81(27): 5201
- [5] Liu J, Li J G. *Scripta Materialia*[J], 2007, 56(2): 109
- [6] Li L, Wang Y, Xie S *et al.* *Nano Letters*[J], 2013, 13(10): 4671
- [7] Wei Z Y, Liu E K, Chen J H *et al.* *Applied Physics Letters*[J], 2015, 107(2): 022 406
- [8] Wei Z Y, Liu E K, Li Y *et al.* *Applied Physics Letters*[J], 2016, 109(7): 071 904
- [9] Yang L H, Zhang H, Hu F X *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2014, 588: 46
- [10] Huu D T, Yen N H, Thanh P T *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 622: 535
- [11] Ahmad A, Srivastava S K, Das A K. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2019, 491: 165 635
- [12] Duran A. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* [J], 2018, 31(12): 4053
- [13] Lei Ying(雷 鹰), Li Yu(李 雨), Xu Lin(徐 林) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(6): 1565
- [14] Brock J, Khan M. *AIP Advances*[J], 2018, 8(5): 056 429
- [15] Zhang Mingang(张敏刚), Li Shaobo(李少波), Chen Fenghua(陈峰华) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(5): 1394
- [16] Xiao F, Fukuda T, Jin X J *et al.* *Physica Status Solidi B*[J], 2017, 255(2): 1 077 246
- [17] Moya X, Kar-Narayan S, Mathur N D. *Nature Materials*[J],

- 2014, 13(5): 439
- [18] Mañosa L, González-Alonso D, Planes A *et al.* *Nature Materials*[J], 2010, 9(6): 478
- [19] Wei Zhiyang(魏志阳). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2017
- [20] Zeng Q Q, Shen J L, Zhang H G *et al.* *Journal of Physics: Condensed Matter*[J], 2019, 31(42): 425 401
- [21] Bez H N, Pathak A K, Biswas A *et al.* *Acta Materialia*[J], 2019, 173: 225
- [22] Sozinov A, Likhachev A A, Lanska N *et al.* *Applied Physics Letters*[J], 2002, 80(10): 1746
- [23] Kainuma R, Imano Y, Ito W *et al.* *Nature*[J], 2006, 439(7079): 957
- [24] Wang Y D. *Applied Physics Letters*[J], 2007, 90(10): 101 917
- [25] Lázpita P, Sasmaz M, Cesari E *et al.* *Acta Materialia*[J], 2016, 109: 170
- [26] Wang Luda(王鲁达). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Shenyang: Northeastern University, 2019
- [27] Najam H, Ishfaq A S, Mohsan J *et al.* *Materials Research Express*[J], 2018, 5(8): 086 102
- [28] Liu K, Han X Q, Yu K *et al.* *Intermetallics*[J], 2019, 110: 106 472
- [29] Karaca H E, Karaman I, Basaran B *et al.* *Acta Materialia*[J], 2006, 54(1): 233
- [30] Ozdemir N, Karaman I, Mara N A *et al.* *Acta Materialia*[J], 2012, 60(16): 5670
- [31] Li Y, Xin Y, Chai L *et al.* *Acta Materialia*[J], 2010, 58(10): 3655
- [32] Phan M H, Yu S C. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2007, 308(2): 325
- [33] Yu B F, Liu M, Egolf P W *et al.* *International Journal of Refrigeration*[J], 2010, 33(6): 1029
- [34] Franco V, Blázquez J S, Ipus J J *et al.* *Progress in Materials Science*[J], 2018, 93: 112
- [35] Wei Z Y, Sun W, Shen Q *et al.* *Applied Physics Letters*[J], 2019, 114(10): 101 903
- [36] Yan H L, Wang L D, Liu H X *et al.* *Materials & Design*[J], 2019, 184: 108 180
- [37] Liu S L, Xuan H C, Cao T *et al.* *Phys Status Solidi A*[J], 2019, 216(23): 1 900 563
- [38] Aznar A, Gràcia-Condal A, Planes A *et al.* *Phys Rev Materials*[J], 2019, 3(4): 044 406
- [39] Cong D Y, Xiong W X, Planes A *et al.* *Phys Rev Lett*[J], 2019, 122: 255 703
- [40] Tušek J, Engelbrecht K, Millán-Solsona R *et al.* *Advanced Energy Materials*[J], 2015, 5(13): 1 500 361
- [41] Ossmer H, Lambrecht F, Gültig M *et al.* *Acta Materialia*[J], 2014, 81: 9
- [42] Pataky G J, Ertekin E, Sehitoglu H. *Acta Materialia*[J], 2015, 96: 420
- [43] Bonnot E, Romero R, Mañosa L *et al.* *Physical Review Letters*[J], 2008, 100(12): 125 901
- [44] Xiao F, Jin M J, Liu J *et al.* *Acta Materialia*[J], 2015, 96: 292
- [45] Yang Z, Cong D Y, Sun X M *et al.* *Acta Materialia*[J], 2017, 127: 33

Research Progress of All d-Group Ni-Mn-Ti Based Magnetic Phase Transformation Heusler Alloys

Guan Ziqi^{1,2}, Bai Jing^{1,2,3}, Liang Xinzeng^{1,2}, Jiang Xinjun^{1,2}, Gu Jianglong⁴, Zhao Xiang¹, Zuo Liang¹

(1. Key Laboratory for Anisotropy and Texture of Materials, Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

(2. School of Resources and Materials, Northeastern University at Qinhuangdao, Qinhuangdao 066004, China)

(3. Hebei Provincial Laboratory for Dielectric and Electrolyte Functional Materials, Qinhuangdao 066004, China)

(4. State Key Laboratory of Metastable Materials Science and Technology, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China)

Abstract: The research progress on the refrigeration performance of Ni-Mn-Ti based all d-group Heusler alloy was reviewed. The crystal structure and atomic occupancy of this alloy series were introduced. The crystal structure is L2₁ or B2 ordered structure, in which Ti atom with the least valence electrons takes the place of the original main group elements. The treatment technique and doped elements have a certain effect on the martensitic transformation temperature and Curie temperature. The martensitic transformation temperature can be adjusted to near the room temperature to achieve practical application. The refrigeration methods and principles of Ni-Mn-Ti based all d-group Heusler alloy were emphatically analyzed, and the development of the refrigeration properties of Ni-Mn-Ti based Heusler alloy in the future was prospected.

Key words: all d-group Heusler alloy; crystal structure; martensitic transformation; refrigeration properties

Corresponding author: Zuo Liang, Ph. D., Professor, Key Laboratory for Anisotropy and Texture of Materials, Northeastern University, Shenyang 110819, P. R. China, E-mail: lzuo@mail.neu.edu.cn