

Evaluation of solid-state magnetic refrigeration properties in Ni-Mn-In-Al Heusler alloy: First-order magneto-structural transformation and second-order magnetic transition

Milad Arman¹, *Farzad Shahri², Reza Gholamipour², Sajad Sohrabi³

1- Ph.D. Candidate, Department of Advanced Materials and Renewable Energies, Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST), Tehran, Iran

2- Associate Professor, Department of Advanced Materials and Renewable Energies, Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST), Tehran, Iran

3- Research Associate, College of Mechatronics and Control Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China

Citation: Arman M, Shahri F, Gholamipour R, Sohrabi S. Evaluation of solid-state magnetic refrigeration properties in Ni-Mn-In-Al Heusler alloy: First-order magneto-structural transformation and second-order magnetic transition, Metallurgical Engineering, 2025: 27(4):265-275 <https://doi.org/10.22076/me.2024.2031866.1404>

doi: <https://doi.org/10.22076/me.2024.2031866.1404>

ABSTRACT

In this paper, the solid-state magnetic refrigeration properties of $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16-x}\text{Al}_x$ ($x=0, 0.5, 1$, and 1.5 at.%) was evaluated. For this purpose, bulk samples with a diameter of 8 mm were fabricated using a suction-melting system. A homogenization annealing process was carried out at 1073 K for 4 hours in a tube furnace under an Argon gas atmosphere. X-ray diffraction (XRD) and field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM) were used for structural and microstructural characterization at room temperature. Differential scanning calorimetry (DSC) was employed to study the phase transformation in the temperature range of 200-375 K with a cooling rate of 10 K/min. Temperature-dependent magnetic properties were evaluated using a magnetic property measurement system (MPMS) under a constant magnetic field of 2 T at a temperature range of 175-375 K with a cooling rate of 3 K/min. Furthermore, the magnetic and magnetothermal properties were analyzed using a vibrating sample magnetometer (VSM) equipped with a cooling and heating system at the magneto-structural transformation and magnetic phase transition temperature range. The results indicated that the doping of Al led to the formation of the martensite phase at ambient temperature. It was also observed that with increasing Al, the characterization temperatures of the first-order phase transformation decreased. The substitution of In by Al resulted in a gradual decrease in saturation magnetization and a weakening of magnetocaloric properties. As the Al content was increased to 1.5 at. %, the saturation magnetization decreased from 49 emu/g to 8.5 emu/g, the magnetic entropy change decreased from 3.4 J/kg·K to 1.1 J/kg·K, and the refrigeration capacity reached from 109.83 J/kg to 8.1 J/kg.

Keywords: Magnetic and magnetocaloric properties, Magneto-structural transformation, Aluminum (Al), Ni-Mn-In-Al Heusler alloy.

Received: June 20, 2024

Accepted: August 26, 2024

■ ■
***Corresponding Author:**

Farzad Shahri, PhD

Address: Department of Advanced Materials and Renewable Energies, Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST), Tehran, Iran

Tel: +98 (21) 57416250

E-mail: fshahri@irost.ir

ارزیابی خواص سرمایش مغناطیسی حالت جامد در آلیاژ هاسلر Ni-Mn-In-Al: استحاله مغناطوساختاری مرتبه اول و گذر فاز مغناطیسی مرتبه دوم

میلاذ آرمان^۱، فرزاد شهری^۲، رضا غلامی پور^۲، سجاد سهرابی^۳

۱- دانشجوی دکتری، پژوهشکده مواد پیشرفته و انرژی‌های نو، سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران، تهران، ایران

۲- دانشیار، پژوهشکده مواد پیشرفته و انرژی‌های نو، سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران، تهران، ایران

۳- پژوهشگر، دانشکده مکترونیک و مهندسی کنترل، دانشگاه Shenzhen، چین

چکیده

در این مقاله، خواص سرمایش مغناطیسی آلیاژ هاسلر $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16-x}\text{Al}_x$ ($x=0, 0.5, 1, \text{ and } 1.5\text{at.}\%$) با بررسی خواص مغناطیسی و مغناطوگرمایی مورد ارزیابی قرار گرفته است. برای این منظور، پس از آلیاژسازی توسط سیستم ذوب مجدد القایی تحت خلأ، نمونه‌های حجمی به قطر ۸ میلی‌متر به کمک سیستم ذوب‌ریزی مکشی تهیه شده و فرآیند آنیلینگ همگن‌سازی در دمای ۱۰۷۳ کلوین به مدت ۴ ساعت در کوره تیوبی با دمش گاز آرگون انجام شد. از آزمون‌های پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) به منظور مشخصه‌یابی ساختاری و ریزساختاری در دمای محیط استفاده شد. در ادامه، آزمون گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) به منظور مطالعه استحاله فازی در محدوده دمایی ۲۰۰ تا ۳۷۵ کلوین با نرخ سرمایش و گرمایش ۱۰ کلوین بر دقیقه مورد استفاده قرار گرفت. خواص مغناطیسی وابسته به دما در محدوده دمایی ۱۷۵ تا ۳۷۵ کلوین با نرخ سرمایش و گرمایش ۳ کلوین بر دقیقه تحت میدان مغناطیسی ثابت ۲ تسلا به کمک سیستم اندازه‌گیری خواص مغناطیسی (MPMS) ارزیابی شد. در ادامه خواص مغناطیسی و مغناطوگرمایی به کمک سیستم مغناطش‌سنجی نمونه مرتعشی (VSM) مجهز به سیستم سرمایشی و گرمایشی در محدوده دمایی استحاله مغناطوساختاری و گذر فاز مغناطیسی مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج حاکی از آن بود افزودن آلومینیوم منجر به تشکیل فاز مارتنیزیت در دمای محیط شده است. همچنین مشاهده شد با افزایش میزان آلومینیوم دماهای مشخصه‌یابی استحاله فازی مرتبه اول کاهش پیدا کرده است. در ادامه، افزایش میزان آلومینیوم منجر به کاهش مغناطش اشباع و تضعیف خواص مغناطوگرمایی شده است، به گونه‌ای که با افزودن آلومینیوم به میزان ۱/۵ درصد اتمی، مغناطش اشباع از ۴۹ eum/g به ۵/۸ eum/g، تغییرات آنتروپی مغناطیسی از ۳/۰۴ J/kg.K به ۱/۱۱ J/kg.K و ظرفیت سرمایشی از ۱۰۹/۸۳ J/kg به ۸/۱ J/kg رسیده است.

واژه‌های کلیدی: خواص مغناطیسی و مغناطوگرمایی، استحاله مغناطوساختاری، آلومینیوم، آلیاژ هاسلر Ni-Mn-In-Al

دریافت: ۱۴۰۳/۰۳/۲۱ | پذیرش: ۱۴۰۳/۰۶/۰۵

۱. مقدمه

سرمایش مغناطیسی^۱، فناوری سردسازی بر اساس اثر مغناطوگرمایی^۲ است که می‌تواند برای دستیابی به درجه حرارت‌های پایین مورد استفاده قرار گیرد [۱-۳]. این روش به عنوان یک فناوری پیشرفته سازگار با محیط‌زیست شناخته شده و به دلیل استفاده از مواد مغناطیسی به عنوان واسطه سردسازی آثار گلخانه‌ای نداشته و به لایه اوزون آسیب نمی‌رساند [۴-۷]. در این فناوری، میدان مغناطیسی از طریق یک آهنربای الکتریکی یا آهنربای دائمی تولید شده است که می‌تواند منجر به کاهش حداکثری صدا، لرزش‌های

مکانیکی، و افزایش پایداری و طول عمر کاری شود. از سویی دیگر؛ بازده فرآیند سردسازی مغناطیسی با استفاده از مواد مغناطوگرما برای یک چرخه کارنو در محدوده ۳۰ درصد تا ۶۰ درصد گزارش شده است؛ در حالی‌که بازده فرآیند سردسازی گاز تراکمی برای یک چرخه کارنو در حدود ۱۰ درصد است [۸،۹]. مواد مختلفی از قبیل برخی ترکیبات بین‌فلزی و شبه‌فلزی نادر خاکی، آلیاژهای آمورف مغناطیسی و آلیاژهای هاسلر^۳ که دارای خواص مغناطوگرمایی هستند می‌توانند به عنوان واسطه سرمایش مغناطیسی مورد استفاده قرار گیرند، اما نکته قابل

- 1 Magnetic Refrigeration
- 2 Magnetocaloric Effect
- 3 Heusler Alloys

* نویسنده مسئول:

دکتر فرزاد شهری

نشانی: پژوهشکده مواد پیشرفته و انرژی‌های نو، سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران، تهران، ایران

تلفن: ۵۷۴۱۶۲۵۰ (۲۱) ۹۸+

پست الکترونیکی: fshahri@irost.ir

مغناطیسی، مغناطوساختاری و مغناطوگرمایی آلیاژ هاسلر و بخصوص آلیاژ $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ ارائه نشده است. بر این اساس، در این مقاله قصد بر آن است تاثیر افزودن عنصر آلومینیوم بر رفتار مغناطیسی، مغناطوساختاری و مغناطوگرمایی آلیاژ هاسلر پایه Ni-Mn-In به صورت سیستماتیک مورد مطالعه قرار گیرد.

۲. مواد و روش تحقیق

آلیاژ هاسلر با ترکیب شیمیایی $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16-x}\text{Al}_x$ (with $x=0, 1, \text{ and } 1.5 \text{ at.}\%$) با استفاده از مواد اولیه با خلوص بالای ۹۹ درصد محصول شرکت Alfa Aesar به کمک سیستم ذوبریزی القایی تحت خلا (VAR) تهیه شده و سپس نمونه‌های میله‌ای شکل به قطر ۸ میلی‌متر توسط سیستم ریخته‌گری ثقلی ساخته شدند. به منظور جبران منگنز تبخیر شده حین فرآیند آلیاژ سازی، منگنز ۵ درصد وزنی بیشتر در نظر گرفته شده است. در ادامه، نمونه‌های تهیه شده به مدت ۴ ساعت در دمای 1073°C کلین در داخل کوره تیوبی تحت گاز آرگون آیل شده و بلافاصله در آب سرد کوئنچ شدند. به منظور جلوگیری از خطا و پرهیز از زیاده‌نویسی، نمونه‌های آلیاژی بر اساس میزان آلومینیوم افزوده شده به آلیاژ پایه $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ مطابق جدول ۱ کد گذاری شده اند.

جدول ۱: کدگذاری نمونه‌های آلیاژی به همراه ترکیب شیمیایی اسمی

ترکیب شیمیایی اسمی	کد نمونه‌های آلیاژی
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$	A10
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{15.5}\text{Al}_{0.5}$	A10.5
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{15}\text{Al}_1$	A11
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{14.5}\text{Al}_{1.5}$	A11.5

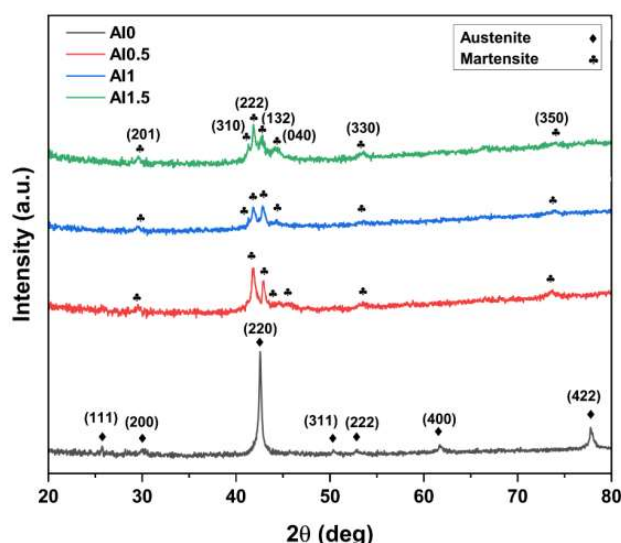
به منظور مشخصه‌یابی ساختاری و تحلیل فازی آزمون پراش پرتو ایکس (XRD) در محدوده 2θ بین 20° تا 80° درجه با کاتد مسی با طول موج 1.54° انگستروم توسط دستگاه (XRD- PANalytical 2009) در دمای محیط انجام شد. همچنین، ریزساختار نمونه‌های آلیاژی به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) توسط سیستم (FESEM- Tescan MiraII-LMU) در دمای محیط مورد مطالعه قرار گرفت. در ادامه، به کمک آزمون گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) استحاله فازی نمونه‌های آلیاژی در محدوده دمایی 200°C تا 375°C کلین با نرخ گرمایش-سرمایش 10°C/min کلین بر دقیقه توسط سیستم (TOLEDO DSC- METLER) مورد مطالعه قرار گرفت. رفتار مغناطیسی وابسته به دما ($M-T$)

توجه دسترسی محدود و فرآوری دشوار برخی از این مواد است. در این میان آلیاژهای هاسلر و بخصوص آلیاژهای هاسلر پایه Ni-Mn به دلیل دارا بودن خواص مغناطوگرمایی بالا توام با خواص حافظه‌داری مغناطیسی، خواص مغناطومقاومتی، خواص اسپینترونیک و خواص فرآیندی مناسب، گزینه بسیار مطلوبی برای سرمایش مغناطیسی به‌شمار می‌روند [۱۰-۱۲].

به‌طور کلی خواص مغناطیسی و مغناطوگرمایی آلیاژهای هاسلر پایه Ni-Mn به‌شدت به تغییرات ترکیب شیمیایی بستگی دارد؛ به‌گونه‌ای که تغییر ترکیب شیمیایی باعث تغییر حجم سلول واحد شبکه بلوری شده و برهمکنش‌های فرومغناطیسی و آنتی‌فرومغناطیسی و دماهای استحاله مغناطوساختاری^۴ (استحاله فازی توام با گذر مغناطیسی) را تحت تاثیر خود قرار می‌دهد [۱۳-۱۷]. همچنین، تغییر در ترکیب شیمیایی می‌تواند با تغییر در چیدمان اتمی عناصر تشکیل‌دهنده آلیاژ بر روی برآیند ممان‌های مغناطیسی شبکه بلوری تاثیرگذار بوده و منجر به تغییر خواص مغناطیسی و مغناطوگرمایی از قبیل مغناطش اشباع (M_{sat})، تغییرات دمایی بی‌دررو (ΔT_{ad})، تغییرات آنتروپی مغناطیسی (ΔS_M)^۵ و ظرفیت سرمایشی (RC)^۶ شود [۱۸-۲۲]. از این رو تاثیر تغییر ترکیب شیمیایی از اهمیت بالایی برخوردار بوده و در سالیان اخیر مورد توجه بسیاری از محققین قرار گرفته است. به عنوان مثال، Huang و همکارانش [۲۳] با مطالعه تاثیر افزودن آلومینیوم و کبالت به سیستم آلیاژی Ni-Mn-Sn دریافتند افزودن آلومینیوم منجر به تضعیف خواص مغناطوگرمایی و افزایش دماهای مشخصه‌یابی استحاله مغناطوساختاری و هیستریزس حرارتی شده است. به طور مشابه، همچنین سپهری امین و همکارانش [۲۴] گزارش کرده‌اند که با افزودن Fe به آلیاژ هاسلر $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ ، دماهای استحاله فازی و هیستریزس حرارتی افزایش پیدا کرده و تغییرات آنتروپی مغناطیسی و تغییرات دمایی آدیاباتیک به ترتیب ۷۵ درصد و ۴۵ درصد کاهش پیدا کرده است. اما در سویی دیگر، Kaya و همکارانش [۱۱] با بررسی تاثیر افزودن آلومینیوم به جای منگنز بر رفتار مغناطوساختاری و مغناطوگرمایی آلیاژ هاسلر پایه $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{46}\text{In}_{11}$ پرداختند. نتایج حاکی از آن بود که افزودن آلومینیوم به دلیل کاهش e/a منجر به کاهش دماهای مشخصه استحاله مغناطوساختاری شده‌است. در ادامه این امر باعث تشکیل و پایداری فاز فرو مغناطیسی آستنیت با ساختار مکعبی $L2_1$ در کنار فاز مارتنزیت شده و افزایش مغناطش نمونه‌ها را به دنبال داشته است.

از سویی دیگر، با بررسی پژوهش‌های صورت گرفته در زمینه تاثیر افزودن آلومینیوم بر رفتار مغناطوگرمایی آلیاژهای هاسلر پایه Ni-Mn، مشاهده شد که نتایج متناقضی در این زمینه گزارش شده است [۲۶، ۲۵، ۲۳، ۱۱] و هیچ‌گونه بررسی سیستماتیکی در زمینه تاثیر افزودن آلومینیوم بر رفتار

4 Magneto-structural Transformation
5 Magnetic Entropy Change
6 Refrigerant Capacity
7 Vacuum Arc Remelting
8 X-ray Diffraction
9 Field-Emission Scanning Electron Microscopy
10 Differential Scanning Calorimetry



شکل ۱: نتایج آزمون پراش پرتو ایکس (XRD) برای نمونه‌های آلیاژی در دمای محیط.

جدول ۲: پارامتر بلوری شبکه به همراه حجم سلول واحد محاسبه شده برای نمونه‌های آلیاژی

کد نمونه‌های آلیاژی	فاز در دمای محیط	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
Al0	آستنیت	۶/۰۵۵	-----	-----	۲۲۱/۹۹
Al0.5	مارتنزیت	۱۶/۶۹	۶/۵۹	۳/۶۱	۳۹۷/۰۵
Al1	مارتنزیت	۱۶/۶۶	۶/۶۱	۳/۵۱	۳۸۶/۵۳
Al1.5	مارتنزیت	۱۶/۶۵	۶/۴۶	۳/۳۲	۳۵۷/۰۹

نمونه Al0 دارای فاز آستنیت با ساختار سوپر شبکه‌ای $L2_1$ و گروه فضایی $Fm\bar{3}m$ در دمای محیط می‌باشد. سپس، با افزایش میزان آلومینیوم تا ۱/۵ درصد اتمی، پیک اصلی شکافته شده و به دو پیک مجزا تبدیل شده است که این موضوع بیانگر این است که فاز مارتنزیت با ساختار اورتورمبیک^{۱۴} و گروه فضایی $Pmmm$ در دمای محیط تشکیل شده است [۱۴، ۲۷، ۲۸]. در ادامه، پارامترهای بلوری شبکه برای هر دو ساختار مکعبی و اورتورمبیک به ترتیب مطابق روابط (۱) و (۲) زیر محاسبه شدند [۲۷]:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (۱)$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (۲)$$

به کمک سیستم اندازه‌گیری خواص مغناطیسی (MPMS)^{۱۱} تحت میدان مغناطیسی ثابت ۲ تسلا در محدوده دمایی ۱۷۵ تا ۳۷۵ کلوین و نرخ گرمایش-سرمایش ۳ کلوین بر دقیقه توسط سیستم SQUID Quantum Design MPMS®3 مورد مطالعه قرار گرفت. در ادامه، به منظور بررسی رفتار مغناطیسی و مغناطوگرمایی، آزمون مغناطش‌سنجی نمونه مرتعشی (VSM-MDK)^{۱۲} با بیشینه میدان مغناطیسی اعمالی ۱/۷۵ تسلا در محدوده دمایی استحاله‌های مغناطوساختاری مرتبه اول (۳۲۲ تا ۳۵۰ کلوین) با گام دمایی ۳ کلوین و محدوده دمایی گذر فاز مغناطیسی مرتبه دوم (۲۵۳ تا ۳۲۳ کلوین) با گام دمایی ۵ کلوین انجام شد.

۳. نتایج و بحث

در شکل ۱ نتایج آزمون پراش پرتو ایکس (XRD) برای نمونه‌های آلیاژی در دمای محیط نشان داده شده است. تحلیل نتایج به کمک نرم افزار Xpert highscore plus حاکی از آن بود

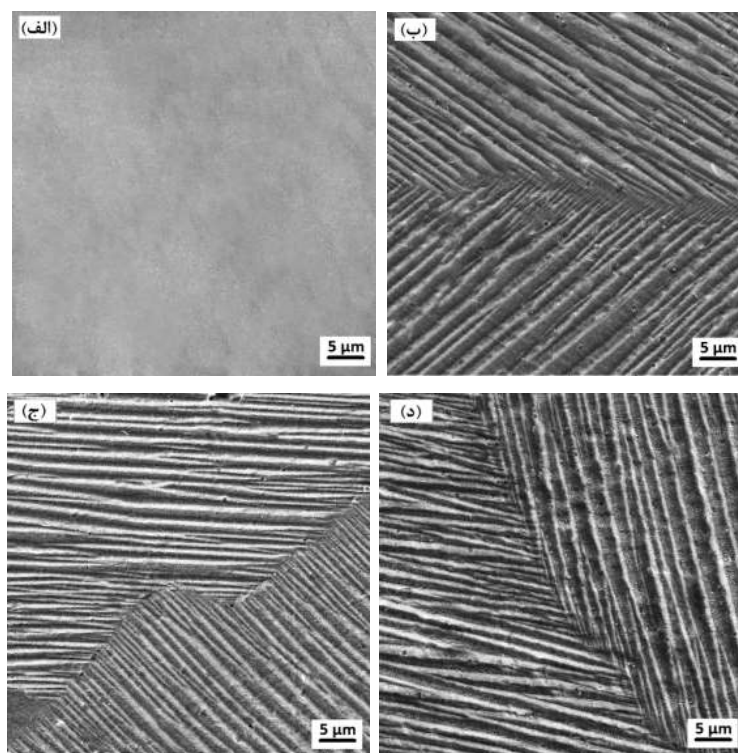
11 Magnetic Properties Measurement System
12 Vibrating Sample Magnetometer
13 Super lattice
14 Orthorhombic

XRD مطابقت خوبی دارد. بر این اساس می‌توان نتیجه گرفت با افزایش میزان آلومینیوم از ۰/۵ درصد اتمی تا ۱/۵ درصد اتمی، اندازه بسته‌های مارتنزیتی کاهش پیدا کرده است که می‌تواند به دلیل عدم تطابق شبکه‌ای^{۱۵} ناشی از تغییرات پارامتر بلوری شبکه و جهت‌گیری کریستالوگرافی باشد [۲۸، ۳۱، ۳۲]. بعبارت دیگر با توجه به داده‌های جدول ۲، با افزایش میزان آلومینیوم در سیستم آلیاژی هاسلر Ni-Mn-In میزان عدم تطابق شبکه‌ای و حجم سلول واحد ساختار اورتورومبیک روند کاهشی داشته و می‌تواند منجر به تشکیل بسته‌های مارتنزیتی کوچکتر با اعوجاج شبکه‌ای و انرژی الاستیک کمتر شود [۳۳-۳۵].

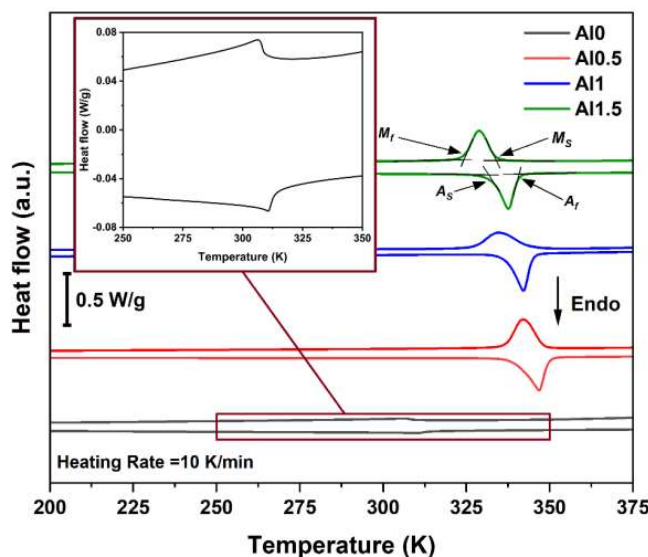
به منظور بررسی استحاله فازی در نمونه‌های آلیاژی، آزمون DSC در محدوده دمایی ۲۰۰ تا ۳۷۵ کلوین با نرخ سرمایش- گرمایش ۱۰ کلوین بر دقیقه انجام شد که نتایج آن در شکل ۳ آورده شده است. همچنین به دلیل دستیابی به وضوح بهتر منحنی نمونه Al0.5 به صورت بزرگنمایی شده در گوشه شکل ۳ نشان داده شده است. نتایج کمی مستخرج از آزمون DSC شامل دماهای مشخصه‌یابی استحاله فازی و دمای کوری (T_c) در جدول ۳ آورده شده است. لازم به ذکر است در جدول ۳، M_s ، M_f و T_M به ترتیب بیانگر دمای شروع، دمای پایان و دمای پیک تشکیل فاز مارتنزیت و A_s ، A_f و T_A به ترتیب بیانگر دمای شروع، دمای پایان و دمای پیک تشکیل فاز آستنیت هستند.

که در روابط فوق، a ، b و c پارامترهای بلوری شبکه، d فاصله صفحات کریستالی و (h, k, l) اندیس میلر صفحات بلوری می‌باشد. بر این اساس، پارامترهای بلوری شبکه به همراه حجم سلول واحد برای نمونه‌های آلیاژی محاسبه شده و در جدول ۲ آورده شده است. از آنجایی که شعاع اتمی عنصر آلومینیوم ($r_a = 0.125 \text{ nm}$) در مقایسه با شعاع اتمی عنصر ایندیم ($r_a = 0.155 \text{ nm}$) کمتر است [۳۰]؛ انتظار می‌رود با افزایش میزان ایندیم جایگزین شده با عنصر آلومینیوم و در نظر گرفتن چیدمان اتمی ساختار اورتورومبیک، حجم سلول واحد در فاز مارتنزیت کاهش پیدا کند؛ بگونه‌ای که حجم سلول واحد برای نمونه‌های Al0.5، Al1 و Al1.5 به ترتیب برابر $3.397 \times 10^{-28} \text{ m}^3$ ، $3.86 \times 10^{-28} \text{ m}^3$ و $3.57 \times 10^{-28} \text{ m}^3$ بدست آمده است.

در ادامه، شکل ۲ تاثیر افزودن آلومینیوم بر ریزساختار آلیاژ هاسلر پایه Ni-Mn-In در دمای محیط را نشان می‌دهد. همانگونه که مشاهده می‌شود ریزساختار نمونه‌های آلیاژی به شدت به میزان آلومینیوم افزوده شده بستگی دارد. با توجه به شکل ۲ (الف)، برای نمونه Al0.5 ریزساختار تک فاز آستنیت در دمای محیط مشاهده می‌شود. در ادامه با افزایش آلومینیوم تا ۱/۵ درصد اتمی، مطابق شکل ۲ (ب، ج و د) مشاهده می‌شود برای نمونه‌های Al1، Al1.5، Al0.5 بسته‌های مارتنزیتی با ضخامت $0.34 \pm 0.06 \mu\text{m}$ ، $0.19 \pm 0.02 \mu\text{m}$ و $0.25 \pm 0.01 \mu\text{m}$ میکرومتر به ترتیب تشکیل شده است که با نتایج بدست آمده از آزمون



شکل ۲: تصاویر ریزساختار نمونه‌های (الف) Al0.5، (ب) Al1.5، (ج) Al1 و (د) Al11.5 در دمای محیط.



شکل ۳: نتایج آزمون گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) برای نمونه‌های آلیاژی در محدوده دمایی ۲۰۰ تا ۳۷۵ کلوین. منحنی بزرگنمایی شده برای نمونه Al0 در گوشه نشان داده شده است.

جدول ۳: دماهای مشخصه‌یابی مستخرج از آزمون DSC

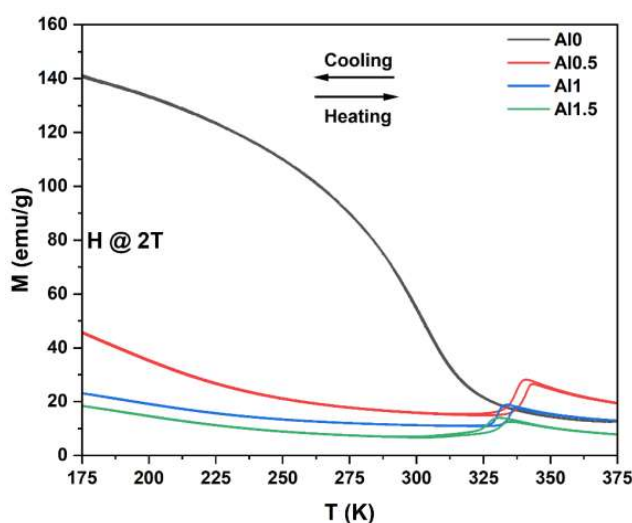
کد نمونه‌های آلیاژی	M_S (K)	M_F (K)	A_S (K)	A_F (K)	T_M (K)	T_A (K)	T_C (K)	ΔT_{hys} (K)
Al0	-----	-----	-----	-----	-----	-----	۳۱۰	-----
Al0.5	۳۴۸	۳۳۶	۳۳۹	۳۵۰	۳۴۲	۳۴۷	-----	۲/۵
Al1	۳۴۳	۳۲۷	۳۳۶	۳۴۵	۳۳۵	۳۴۲	-----	۵/۵
Al1.5	۳۳۴	۳۲۴	۳۳۱	۳۴۰	۳۲۹	۳۳۷	-----	۶/۵

مطابق شکل ۳، برای نمونه Al0، تشکیل پیک پهن^{۱۶} بر وقوع گذر فازی مرتبه دوم حین سرمایش و گرمایش دلالت داشته و بیان کننده تبدیل برگشت‌پذیر فاز آستنیت فرومگناطیس به آستنیت پارامگناطیس در نزدیکی دمای کوری می‌باشد. بر این اساس با توجه به شکل ۳، دمای کوری برای نمونه Al0 معادل ۳۱۰ کلوین اندازه‌گیری شد. در ادامه، با افزودن آلومینیوم تا ۱/۵ درصد اتمی، برای نمونه‌های Al0.5، Al1 و Al1.5 استحاله فازی مرتبه اول برگشت‌پذیر مارتنزیت به آستنیت رخ داده است و نمونه‌ها دارای فاز مارتنزیت در دمای محیط می‌باشند که با نتایج بدست آمده از آزمون‌های XRD و FE-SEM (شکل‌های ۱ و ۲) مطابقت بسیار خوبی دارد. همچنین نتایج آزمون DSC حاکی از آن بود که با افزایش میزان آلومینیوم، دماهای استحاله فازی کاهش پیدا کرده اند. به لحاظ ریزساختاری، کاهش دماهای استحاله فازی به دلیل انرژی فصل مشترک و نیروی محرکه بالای ناشی از کاهش اندازه بسته‌های مارتنزیتی و دانسیته بالای مرزانه‌ها است که منجر به تسریع در جوانه‌زنی فاز آستنیت می‌شود [۱۴، ۳۶، ۳۷]. به عنوان مثال، دمای شروع و پایان تشکیل فاز آستنیت حین گرمایش با افزایش آلومینیوم از ۰/۵ تا ۱/۵ درصد اتمی، به ترتیب از ۳۳۹ کلوین و ۳۵۰ کلوین به ۳۳۱ کلوین و ۳۴۰ کلوین کاهش پیدا کرده اند.

هیستریزس حرارتی (ΔT_{hys}) به عنوان یک پارامتر کلیدی جهت

$$\Delta T_{hys} = \frac{(A_S + A_F) - (M_S + M_F)}{2} \quad (۳)$$

از دیدگاه ریزساختاری، هیستریزس حرارتی در آلیاژهای هاسلر پایه Ni-Mn، به عنوان یک پارامتر جهت بررسی مقاومت ماده به انجام استحاله فازی وابسته به دما شناخته می‌شود که به شدت متاثر از شرایط جوانه‌زنی و رشد، تغییر چیدمان اتمی و حجم سلول واحد و برهمکنش فصل مشترک با عیوب بلوری می‌باشد [۲۰، ۳۸]. از این رو با توجه به نتایج مندرج در جدول ۳، مشاهده شد در اثر افزایش میزان آلومینیوم، هیستریزس حرارتی به دلیل افزایش تنش‌های داخلی ناشی از دانسیته بالای مرزانه‌ها و انقباض شبکه‌ای روند صعودی داشته است، گونه‌ای که میزان هیستریزس حرارتی برای نمونه Al0.5 ۲ کلوین و برای نمونه Al1.5 معادل ۶/۵ کلوین محاسبه شده است. این در حالی‌ست که برای آلیاژ هاسلر پایه Ni-Co-Mn-Sn با افزایش آلومینیوم تا ۲ درصد اتمی، هیستریزس حرارتی از ۱۵ کلوین به ۱۷ کلوین رسیده است که در ادامه با افزودن شدن کبالت به ۷ کلوین کاهش پیدا کرده است [۲۳].



شکل ۴: منحنی‌های مغناطش بر حسب دما برای نمونه‌های آلیاژی در حضور میدان مغناطیسی ثابت ۲ تسلا.

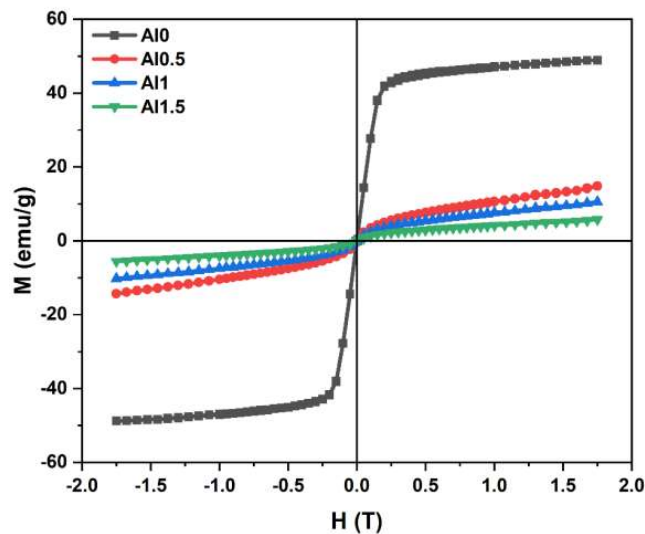
جدول ۴: دماهای مشخصه‌یابی مستخرج از آزمون M-T به همراه پارامترهای مشخصه‌یابی خواص مغناطیسی و مغناطوگرمایی

کد نمونه‌های آلیاژی	M_S (K)	M_f (K)	A_S (K)	A_f (K)	T_C (K)	ΔT_{hys} (K)	ΔS_M (J/kg.K)	RC (J/kg)
Al0	-----	-----	-----	-----	۳۰۶	-----	۳/۰۴	۱۰۹/۸۳
Al0.5	۳۴۱	۳۳۳	۳۳۶	۳۴۴	-----	۳	۲/۳۵	۱۸/۸
Al1	۳۳۳	۳۲۷	۳۳۲	۳۳۸	-----	۴/۵	۲/۰۴	۱۳/۸۱
Al1.5	۳۳۰	۳۲۳	۳۲۸	۳۳۵	-----	۵	۱/۱۱	۸/۱

در اطراف دمای A_S به سرعت به آستنیت فرومغناطیس تبدیل می‌شود. همچنین هیستریزس حرارتی بر اساس دماهای مشخصه‌یابی استحاله مغناطوساختاری مستخرج از آزمون $M-T$ محاسبه شد. برای نمونه‌های Al0.5، Al1 و Al1.5 هیستریزس حرارتی به ترتیب برابر ۳، ۴/۵ و ۵ کلوین بدست آمد که با نتایج مستخرج از آزمون DSC (جدول ۳) مطابقت بسیار خوبی دارد.

همانطوری که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار آلومینیوم میزان تغییرات مغناطش بین فاز فرومغناطیس آستنیت و مارتنزیت (ΔM_{A-M}) کاهش یافته است. مقدار ΔM_{A-M} برای نمونه‌های Al0.5، Al1 و Al1.5 حین فرآیند گرمایش به ترتیب برابر ۱۱/۶ eum/g، ۷ eum/g و ۵/۶ eum/g محاسبه گردید. نکته قابل توجه اینکه پارامتر ΔM_{A-M} به عنوان یک پارامتر تاثیرگذار در تقویت انرژی زیمنان^{۱۸} به عنوان نیروی محرکه در استحاله مغناطوساختاری و دستیابی به خواص مغناطوگرمایی مناسب از اهمیت بالایی برخوردار می‌باشد [۳۹،۴۰].

به منظور مطالعه رفتار مغناطیسی وابسته به دما در نمونه‌های آلیاژی، آزمون $M-T$ در محدوده دمایی ۱۷۵ تا ۳۷۵ کلوین با نرخ سرمایش و گرمایش ۳ کلوین بر دقیقه در حضور میدان مغناطیسی خارجی ثابت ۲ تسلا انجام شد که نتایج در شکل ۴ آورده شده است. همچنین دماهای مشخصه‌یابی از قبیل دماهای شروع و پایان استحاله مغناطوساختاری و دمای کوری در جدول ۴ آورده شده است. مطابق شکل ۴، نمونه Al0 دچار استحاله مغناطوساختاری مرتبه اول نشده است و فقط گذر مغناطیسی مرتبه دوم فاز آستنیت از حالت فرومغناطیس به حالت پارامغناطیس رخ داده است. بر اساس نتایج آزمون $M-T$ دمای کوری برای نمونه Al0 معادل ۳۰۶ کلوین محاسبه شد که با نتایج مستخرج از آزمون DSC (جدول ۳) مطابقت بسیار خوبی دارد. در ادامه با افزایش میزان آلومینیوم، نمونه‌های Al0.5، Al1 و Al1.5 دچار استحاله مغناطوساختاری برگشت‌پذیر مرتبه اول شده‌اند؛ به گونه‌ای که در این نمونه‌ها مارتنزیت با خواص مغناطیسی ضعیف^{۱۷} در اثر افزایش دما (سیکل گرمایش)



شکل ۵: حلقه هیستریزیس نمونه‌های آلیاژی تحت میدان مغناطیسی ۱/۷۵ تسلا در دمای محیط.

مطابق شکل ۶ (الف) برای نمونه Al0 تغییرات مغناطش با دما رابطه عکس داشته و با افزایش دما میزان مغناطش روند کاهشی داشته است که نشأت گرفته از گذر مغناطیسی مرتبه دوم فرومغناطیس به پارامغناطیس در فاز آستنیت می‌باشد. در مقابل، شکل ۶ (ب-د) با افزایش میزان آلومینیوم برای نمونه‌های Al0.5، Al1، Al1.5 تغییرات مغناطش با دما رابطه مستقیم داشته و با افزایش دما میزان مغناطش روند افزایشی داشته است که ناشی از استحاله مغناطوساختاری مرتبه اول مارتنزیت به آستنیت فرومغناطیسی است. تغییرات آنتروپی مغناطیسی (ΔS_M) به عنوان یکی از پارامترهای کلیدی مشخصه‌یابی خواص مغناطوگرمایی بر اساس روابط ماکسول مطابق رابطه زیر محاسبه می‌شود [۴۳]:

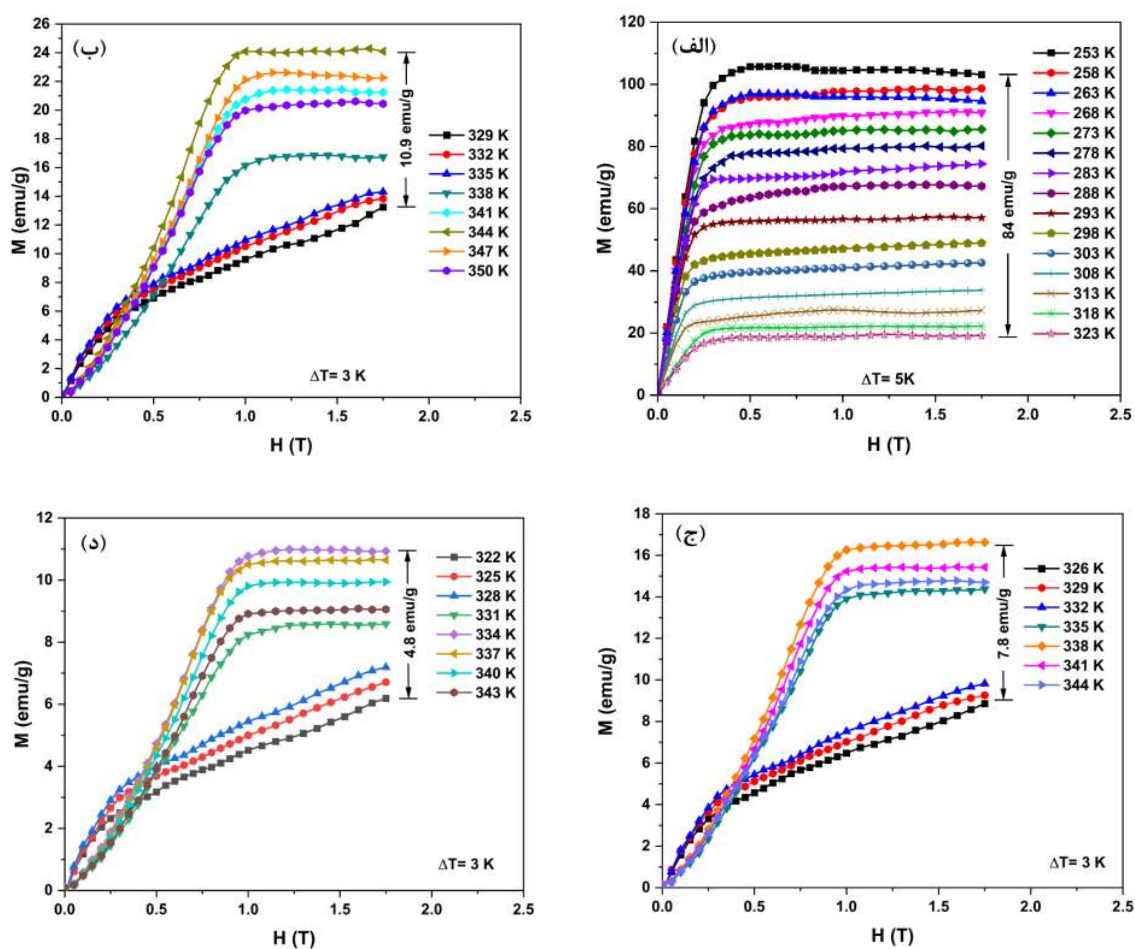
$$\Delta S_M = \int_0^H \frac{\partial M}{\partial T} dH \quad (4)$$

در ادامه، ظرفیت سرمایشی (RC) به عنوان پارامتر تعیین کننده کارایی ماده مغناطوگرما جهت کاربرد سرمایش مغناطیسی شناخته شده و گرمای مبادله شده بین منبع سرد (ماده واسط سرمایش مغناطیسی) و منبع گرم (محیط) را ارزیابی می‌کند. بر این اساس، ظرفیت سرمایشی را می‌توان مطابق رابطه (۵) محاسبه کرد [۴۳]:

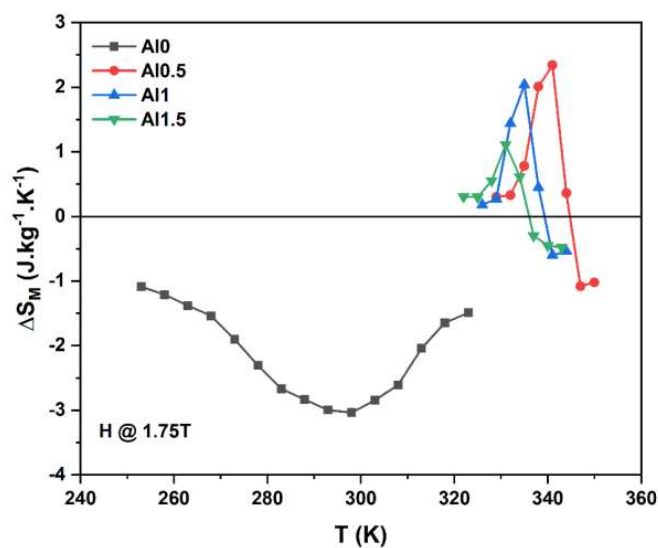
$$RC = \int_{T_{Cold}}^{T_{Heat}} \Delta S_M dT \quad (5)$$

نتایج تغییرات آنتروپی مغناطیسی وابسته به دما ($\Delta S_M - T$) بر اساس داده‌های آزمون $M-H$ در دماهای مختلف (شکل ۶) به کمک رابطه (۴) در شکل ۷ آورده شده است. مقادیر تغییرات آنتروپی مغناطیسی به تفکیک نمونه‌ها نیز در جدول ۴ آورده شده است.

شکل ۵ نتایج آزمون $M-H$ همدم (حلقه هیستریزیس) برای نمونه‌های آلیاژی در دمای محیط تا حداکثر میدان مغناطیسی ۱/۷۵ تسلا را نشان می‌دهد. مطابق شکل ۵، نتایج حاکی از آن است که با افزایش میزان آلومینیوم افزوده شده، مغناطش اشباع (M_{sat}) به دلیل تشکیل فاز مارتنزیت با خواص مغناطیسی ضعیف به شدت کاهش یافته است. بر این اساس، مقدار M_{sat} برای نمونه Al0 برابر ۴۹ emu/g اندازه‌گیری شده و با افزایش مقدار آلومینیوم برای نمونه‌های Al0.5، Al1، Al1.5 مقدار مغناطش اشباع برابر ۱۴/۸ emu/g، ۱۰/۶ emu/g و ۵/۸ emu/g بدست آمد. در آلیاژهای هاسلر پایه Ni-Mn، در فاز مارتنزیت فاصله بین اتمی Ni-Mn پارامتر اصلی کنترل کننده مغناطش محسوب می‌شود [۴۱]، از این رو با توجه به داده‌های جدول ۱، می‌توان دریافت با افزایش میزان آلومینیوم، حجم سلول واحد کاهش پیدا کرده و به دنبال آن فاصله اتمی Ni-Mn نیز کاهش می‌یابد. در ادامه با کاهش فاصله اتمی، انرژی هیبریداسیون Ni-Mn افزایش یافته و منجر به تقویت کوپل آنتی‌فرومغناطیسی می‌شود و در نهایت مغناطش فاز مارتنزیت کاهش می‌یابد [۴۱، ۴۲]. به طور مشابه، Pathak و همکارانش [۲۸] دریافتند با افزودن ۲ درصد اتمی آلومینیوم به سیستم آلیاژی هاسلر $Ni_{50}Mn_{35}In_{15}$ مغناطش اشباع به دلیل تقویت کوپل آنتی‌فرومغناطیسی از ۴۰ emu/g به ۳۲ emu/g در دمای ۵ کلوین در حالت فاز مارتنزیت کاهش پیدا کرده است. به منظور بررسی خواص مغناطوگرمایی آزمون $M-H$ در محدوده دمایی ۲۵۳ تا ۳۲۳ کلوین (محدوده دمایی گذر فاز مغناطیسی مرتبه دوم) با گام دمایی ۵ کلوین برای نمونه Al0 و در محدوده دمایی ۳۲۲ تا ۳۵۰ کلوین (محدوده دمایی استحاله مغناطوساختاری مرتبه اول) با گام دمایی ۳ کلوین برای نمونه‌های Al0.5، Al1، Al1.5 تا حداکثر میدان مغناطیسی خارجی ۱/۷۵ تسلا انجام شد که نتایج در شکل ۶ قابل مشاهده می‌باشد.



شکل ۶: نتایج آزمون M-H در دماهای مختلف برای نمونه‌های (الف) Al0، (ب) Al0.5، (ج) Al1 و (د) Al1.5 در حداکثر میدان مغناطیسی ۱/۷۵ تسلا.



شکل ۷: نتایج (ΔS_M-T) برای نمونه‌های آلیاژی در حضور حداکثر میدان مغناطیسی ۱/۷۵ تسلا.

- دماهای مشخصه‌یابی استحاله فازی مارتنزیتی و آستنیتی در اثر افزایش میزان آلومینیوم کاهش پیدا کرده است.

- مغناطش نمونه‌ها در اثر افزایش میزان آلومینیوم به دلیل تشکیل فاز مارتنزیت و افزایش انرژی هیبریداسیون و به دنبال آن تقویت کوپل آنتی‌فرومغناطیسی Ni-Mn فاز مارتنزیت روند نزولی داشته است.

- نمونه A10 دچار گذر مغناطیسی مرتبه دوم از فاز آستنیت فرو مغناطیسی به آستنیت پارامغناطیس حین گرمایش شده و دارای خواص مغناطوگرمایی مستقیم می‌باشد. در مقابل سایر نمونه‌ها دچار استحاله مغناطوساختاری مرتبه اول از فاز مارتنزیت با خواص مغناطیسی ضعیف به فاز آستنیت فرو مغناطیس حین گرمایش شده و دارای خواص مغناطوگرمایی معکوس می‌باشد.

- افزوده شدن آلومینیوم منجر به تضعیف خواص مغناطوگرمایی از قبیل کاهش تغییرات آنتروپی مغناطیسی (ΔS_M) و ظرفیت سرمایشی (RC) شده است.

References

- Gschneidner A, Pecharsky VK, Tsokol AO. Recent developments in magnetocaloric materials. *Reports Prog Phys*. 2005;68(6):1479-539.
- Kitanovski A, Tušek J, Tomc U, Plaznik U, Ožbolt M, Poredoš A. *Magnetocaloric Energy Conversion Vol. 179, Green Energy and Technology*. 2015. 167-210 p.
- Stern-Taulats E, Cañán T, Mañosa L, Planes A, Mathur ND, Moya X. Multicaloric materials and effects. *MRS Bull*. 2018;43(4):295-9.
- Gschneidner KA, Pecharsky VK. *Magnetocaloric materials*. *Annu Rev Mater Sci*. 2000;30(1):387-429.
- Gottschall T, Skokov KP, Fries M, Taubel A, Radulov I, Scheibel F, et al. Making a Cool Choice: The Materials Library of Magnetic Refrigeration. *Adv Energy Mater*. 2019;9(34).
- Belo JH, Pires AL, Araújo JP, Pereira AM. Magnetocaloric materials: From micro- to nanoscale. *J Mater Res*. 2019;34(1):134-57.
- Smith A. Who discovered the magnetocaloric effect? Warburg, Weiss, and the connection between magnetism and heat. *Eur Phys J H*. 2013;38(4):507-17.
- Franco V, Blázquez JS, Ipus JJ, Law JY, Moreno-Ramírez LM, Conde A. Magnetocaloric effect: From materials research to refrigeration devices. *Prog Mater Sci*. 2018;93:112-232. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.10.005>
- Pecharsky VK, Gschneidner KA. Advanced magnetocaloric materials: What does the future hold? *Int J Refrig*. 2006;29(8):1239-49.
- Planes A, Mañosa L, Acet M. Magnetocaloric effect and its relation to shape-memory properties in ferromagnetic Heusler alloys. *J Phys Condens Matter*. 2009;21(23).
- Kaya M, Cicek MM, Dincer I, Elerman Y. Magnetic and magnetocaloric properties of Ni₄₃Mn_{46-x}Al_xIn₁₁ (x = 0, 0.5 and 1.0). *J Magn Magn Mater*. 2017;442:429-34.
- Romero FJ, Martín-Olalla JM, Blázquez JS, Gallardo MC, Soto-Parra D, Vives E, et al. Thermo-magnetic characterization of phase transitions in a Ni-Mn-In metamagnetic shape memory alloy. *J Alloys Compd*. 2021;887:161395. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161395>
- Camarillo JP, Stern-Taulats E, Mañosa L, Flores-Zúñiga H, Ríos-Jara D, Planes A. Expanding the magnetocaloric operation range in Ni-Mn-In Heusler alloys by Cu-doping. *J Phys D Appl Phys*. 2016;49(12).
- Arman M, Shahri F, Gholamipour R. Effect of Al doping on the kinetics of reverse martensitic transformation in Ni-Mn-In Heusler alloys. *Mater Sci Eng B*. 2024;300(November 2023):117068. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2023.117068>

مطابق شکل ۷، نتایج حاکی از آن بود که نمونه A10، به واسطه تغییرات آنتروپی مغناطیسی منفی ($\Delta S_M < 0$) در نزدیکی دمای کوری دارای خواص مغناطوگرمایی مستقیم^{۱۹} و نمونه‌های A10.5، A11 و A11.5 به واسطه تغییرات آنتروپی مغناطیسی مثبت ($\Delta S_M > 0$) در نزدیکی دماهای استحاله مغناطوساختاری دارای خواص مغناطوگرمایی معکوس^{۲۰} می‌باشند [۸]. همچنین همانطور که در شکل ۷ مشاهده می‌شود در نمونه A10 تغییرات آنتروپی مغناطیسی در بازه دمایی گسترده‌تری اتفاق افتاده و منحنی پهن‌تری ظاهر شده است که این پدیده ناشی از گذر فاز مغناطیسی مرتبه دوم در اطراف دمای کوری می‌باشد. در مقابل، برای سایر نمونه‌ها تغییرات آنتروپی مغناطیسی در بازه دمایی محدودتری رخ داده و منحنی‌های باریک و تیزتری پدید آمده‌اند که به دلیل وقوع استحاله مغناطوساختاری مرتبه اول در محدوده دمایی تشکیل آستنیت است. برای نمونه A10، بیشینه مقدار ΔS_M در حوالی دمای محیط برابر $3/04 \text{ J/kg.K}$ محاسبه شد. در مقابل، با افزایش مقدار آلومینیوم افزوده شده، مقدار ΔS_M کاهش پیدا کرده است؛ بگونه‌ای که مقدار بیشینه ΔS_M برای نمونه‌های A10.5، A11 و A11.5 به ترتیب برابر $2/35 \text{ J/kg.K}$ ، $2/04 \text{ J/kg.K}$ و $1/11 \text{ J/kg.K}$ محاسبه شد. به طور مشابه، ظرفیت سرمایشی (RC) نیز در اثر افزایش میزان آلومینیوم افزوده شده به سیستم آلیاژی $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ ، کاهش پیدا کرده و از $8/1 \text{ J/kg}$ و $10/83 \text{ J/kg}$ به $1/8/8 \text{ J/kg}$ ، $13/81 \text{ J/kg}$ و $8/1 \text{ J/kg}$ برای نمونه‌های A10.5، A11 و A11.5 به ترتیب رسیده است. این در حالی‌ست که Ray و همکارانش [۳۱] با بررسی تاثیر افزودن آلومینیوم بر رفتار مغناطوگرمایی آلیاژ هاسلر پایه Ni-Mn-Sb دریافتند که با افزودن ۱ درصد اتمی آلومینیوم ΔS_M به دلیل افزایش تغییرات مغناطش در فاز آستنیت، افزایش پیدا کرده است، اما با افزایش میزان آلومینیوم به دلیل تشکیل فاز مارتنزیت و کاهش اندازه بسته‌های مارتنزیت تغییرات مغناطش و به دنبال آن ΔS_M از 6 J/kg.K به $1/12 \text{ J/kg.K}$ تحت میدان مغناطیسی ثابت ۵ تسلا کاهش پیدا کرده است.

۴. نتیجه‌گیری

در این پژوهش، خواص سرمایش مغناطیسی حالت جامد در آلیاژ هاسلر پایه Ni-Mn-In-Al با مطالعه خواص ساختاری، ریزساختاری، مغناطیسی و مغناطوگرمایی مورد ارزیابی قرار گرفت که نتایج مستخرج از آن به شرح زیر می‌باشد:

- نمونه آلیاژی A10 دارای فاز آستنیت با ساختار بلوری $L2_1$ و گروه فضایی $Fm\bar{3}m$ در دمای محیط می‌باشد. در ادامه با افزایش میزان آلومینیوم برای نمونه‌های A10.5، A11 و A11.5 فاز مارتنزیت با ساختار بلوری اورتورومبیک و گروه فضایی $Pmmn$ در دمای محیط تشکیل شده است.

- با افزایش میزان آلومینیوم، حجم سلول واحد شبکه اتمی فاز مارتنزیت و همچنین اندازه بسته‌های مارتنزیتی کاهش پیدا کرده است.

15. Gottschall T, Gràcia-Condal A, Fries M, Taubel A, Pfeuffer L, Mañosa L, et al. A multicaloric cooling cycle that exploits thermal hysteresis. *Nat Mater*. 2018;17(10):929–34. <http://dx.doi.org/10.1038/s41563-018-0166-6>
16. Gutfleisch O, Gottschall T, Fries M, Benke D, Radulov I, Skokov KP, et al. Mastering hysteresis in magnetocaloric materials. *Philos Trans R Soc A Math Phys Eng Sci*. 2016;374(2074).
17. Pfeuffer L, Gottschall T, Faske T, Taubel A, Scheibel F, Karpenkov AY, et al. Influence of the martensitic transformation kinetics on the magnetocaloric effect in Ni-Mn-In. *Phys Rev Mater*. 2020;4(11):111401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.4.111401>
18. Şaşmaz M. Metamagnetic transition and magnetocaloric properties of Ni₄₅Mn₄₂In₁₃ Heusler alloy. *Phase Transitions*. 2021;94(5):289–97. <https://doi.org/10.1080/01411594.2021.1931691>
19. Villa E, Tomasi C, Nespoli A, Passaretti F, Lamura G, Canepa F. Investigation of microstructural influence on entropy change in magnetocaloric polycrystalline samples of NiMnGaCu ferromagnetic shape memory alloy. *J Mater Res Technol*. 2020;9(2):2259–66. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.12.057>
20. Das R, Saravanan P, Arvindha Babu D, Perumal A, Srinivasan A. Influence of solidification rate and heat treatment on magnetic refrigerant properties of melt spun Ni₅₁Mn₃₄In₁₄Si₁ ribbons. *J Magn Magn Mater*. 2013;344:152–7. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2013.05.053>
21. Nayak AK, Suresh KG, Nigam AK. Correlation between reentrant spin glass behavior and the magnetic order-disorder transition of the martensite phase in Ni-Co-Mn-Sb Heusler alloys. *J Phys Condens Matter*. 2011;23(41).
22. Wang X, Li M, Li J, Deng J, Wang Y, Ma L, et al. Design of Mn–Mn distance for tunable spontaneous exchange bias in Heusler alloys. *Intermetallics*. 2021;132(November 2020):1–6.
23. Huang L, Cong DY, Ren Y, Wei KX, Wang YD. Effect of Al substitution on the magnetocaloric properties of Ni-Co-Mn-Sn multifunctional alloys. *Intermetallics*. 2020;119(January):106706. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2020.106706>
24. Sepehri-Amin H, Taubel A, Ohkubo T, Skokov KP, Gutfleisch O, Hono K. Microstructural origin of hysteresis in Ni-Mn-In based magnetocaloric compounds. *Acta Mater*. 2018;147:342–9.
25. Maziarz W, Czaja P, Szczerba MJ, Przewoźnik J, Kapuśta C, Zywczak A, et al. Room temperature magneto-structural transition in Al for Sn substituted Ni-Mn-Sn melt spun ribbons. *J Magn Magn Mater*. 2013;348:8–16.
26. Hau KX, Quang VM, Mai NT, Yen NH, Thanh PT, Thanh TD, et al. Influence of Co and Al on Magnetic Properties and Magnetocaloric Effect of (Ni, Co)-Mn-(Sn, Al) Alloys. *J Electron Mater*. 2019;48(10):6540–5.
27. Pathak AK, Khan M, Dubenko I, Stadler S, Ali N. Large magnetic entropy change in Ni₅₀Mn_{50-x}In_x Heusler alloys. *Appl Phys Lett*. 2007;90(26):26–9.
28. Kumar Pathak A, Dubenko I, Mabon JC, Stadler S, Ali N. The effect of partial substitution of in by X = Si, Ge and Al on the crystal structure, magnetic properties and resistivity of Ni₅₀Mn₃₅In₁₅ Heusler alloys. *J Phys D Appl Phys*. 2009;42(4).
29. Cullity BD. *Elements of X-ray Diffraction*. 3rd ed. Pearson; 1956.
30. Wu Y, Guo S, Yu S, Cheng H, Wang R, Xiao H, et al. Premartensitic transition and relevant magnetic effects in Ni₅₀Mn₃₄In_{15.5}Al_{0.5} alloy. *Sci Rep*. 2016;6(May):1–7.
31. Ray MK, Bagani K, Singh RK, Majumdar B, Banerjee S. Effect of Al doping on structural and magnetic properties of Ni₅₀Mn₃₇Al_xSb_{13-x} alloy. Vol. 448, *Physica B: Condensed Matter*. 2014. p. 33–7.
32. Xiao HB, Yang CP, Wang RL, Marchenkov V V., Bärner K. Effect of alloying element Al substitution on Ni-Mn-Sn shape memory alloy by first-principle calculations. *J Appl Phys*. 2012;112(12):7–12.
33. Singh K, Kaur D. Manifestation of martensitic phase transformation and magneto-caloric properties in high quality magnetron sputtered Ni-Mn-In//Si ultra thin films. *Sensors Actuators, A Phys*. 2015;236:247–56.
34. Yang J, Li Z, Zhang X, Yang B, Yan H, Cong D, et al. Manipulation of thermal hysteresis and magnetocaloric effect in the Ni-Co-Mn-In alloys through lattice contraction: Effect of Ge substitution for In. *Acta Mater*. 2023;246(January).
35. Dunand DC, Müllner P. Size effects on magnetic actuation in Ni-Mn-Ga shape-memory alloys. *Adv Mater*. 2011;23(2):216–32.
36. Zhou ZN, Yang L, Li RC, Li J, Hu QD, Li JG. Martensitic transformations and kinetics in Ni-Mn-In-Mg shape memory alloys. *Intermetallics*. 2018;92(June 2017):49–54.
37. Wang J, Han Y, Hua H, Wang X, Jiang C. Grain size effect on the martensitic transformation of Ni₅₀Mn₂₅Ga₁₇Cu₈ high-temperature shape memory alloy. *Intermetallics*. 2015;61:42–6. <http://dx.doi.org/10.1016/j.intermet.2015.02.016>
38. Qu YH, Cong DY, Sun XM, Nie ZH, Gui WY, Li RG, et al. Giant and reversible room-temperature magnetocaloric effect in Ti-doped Ni-Co-Mn-Sn magnetic shape memory alloys. *Acta Mater*. 2017;134:236–48.
39. Zhang Y, Zheng Q, Xia W, Zhang J, Du J, Yan A. Enhanced large magnetic entropy change and adiabatic temperature change of Ni₄₃Mn₄₆Sn₁₁ alloys by a rapid solidification method. *Scr Mater*. 2015;104:41–4. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2015.04.004>
40. Kuang Y, Yang B, Hao X, Xu H, Li Z, Yan H, et al. Giant low field magnetocaloric effect near room temperature in isostructurally alloyed MnNi-Ge-FeCoGe systems. *J Magn Magn Mater*. 2020;506(January):166782. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.166782>
41. Priolkar KR, Lobo DN, Bhoje PA, Emura S, Nigam AK. Role of Ni-Mn hybridization in the magnetism of the martensitic state of Ni-Mn-In shape memory alloys. *Epl*. 2011;94(3).
42. Shen JL, Li MM, Zhao R Bin, Li GK, Ma L, Zhen CM, et al. Role of Ni-Mn hybridization in the martensitic transformation and magnetism of Mn-50Ni_{41-x}Sn₉Cu_x alloys. *Wuli Xuebao/Acta Phys Sin*. 2016;65(24).
43. Romero Gómez J, Ferreiro Garcia R, De Miguel Catoira A, Romero Gómez M. Magnetocaloric effect: A review of the thermodynamic cycles in magnetic refrigeration. *Renew Sustain Energy Rev*. 2013;17:74–82.