Ni-Mn-Sn基Heusler合金磁热效应的研究进展

王孟芊 高 湉
（上海电力大学数理学院，上海 201306）

摘 要 随着现代制冷技术的发展，基于磁热效应的磁制冷技术因其高效、节能、环保等特点而备受关注。Ni-Mn-Sn基Heusler合金作为一种无毒、成本低且磁热性能优异的新型材料，得到重视。系统综述了Ni-Mn-Sn基合金的晶体结构、相变行为与磁热效应机理，重点探讨了化学成分与制备工艺对合金磁热性能的调控规律。最后，展望了未来研究的方向，包括多元掺杂与微观结构设计的协同优化以及新型制备工艺的探索等。

关键词 Ni-Mn-Sn基合金；磁热效应；成分调控；工艺优化
中图分类号 TG111；TG146 **文献标志码** A DOI：10.15980/j.tzzz.T20250408

Research Advances in Magnetocaloric Effect of Ni-Mn-Sn-Based Heusler Alloys

WANG Mengqian, GAO Tian
（Department of Physics, Shanghai University of Electric Power, Shanghai 201306）

Abstract: With the advancement of modern refrigeration technology, magnetic refrigeration based on magnetocaloric effect has emerged as a promising alternative due to its high efficiency, energy savings, and environmental friendliness. Ni-Mn-Sn-based Heusler alloys have become a research focus owing to their non-toxicity, absence of expensive elements, and superior magnetocaloric properties. The crystal structure, phase transformation behavior, and fundamental theory of Ni-Mn-Sn-based alloys were systematically summarized, and regulatory effects of chemical composition and preparation processes on magnetocaloric performance were emphasized. Finally, future research directions were prospected, including the synergistic optimization of multi-element doping and microstructure design and exploration of novel preparation techniques.

Key Words: **Ni-Mn-Sn-based Alloys, Magnetocaloric Effect, Element Modulation, Process Optimization**

随着现代科技的快速推进，制冷技术在家电、精密仪器及工业制造与航天等领域越来越重要[1]。相较传统气体压缩制冷，基于磁热效应（Magnetocaloric effect, MCE）的磁制冷具有效率高、能耗低、环境友好等特点，被视为潜在替代方案[2-3]。以Gd为代表的早期材料虽已实现应用验证，但其高成本与资源受限制约了其进一步推广[4-5]。目前，对磁制冷技术的应用主要集中在低温区，开发兼具大MCE、低成本且工作温区靠近室温的新型材料成为关键方向。近年来已经报道了多种性能各具特点的近室温磁热材料，这些体系普遍能够在中等磁场下产生较大的磁熵变和较高的制冷容量，但仍面临高成本或元素毒性、相变热/磁滞较大、有效制冷温区相对较窄以及机械脆性和工艺复杂等问题。如$La(Fe,Si)_{13}$基化合物磁熵变可观，但制备与成形难度较高且易氧化和破碎；MnAs基材料和以MnCoGe为代表的MM′X型材料磁热效应突出，但相变滞后问题需要考虑；$Gd_5(SiGe)_4$及其相关化合物等稀土体系性能优异但成本较高且加工困难[6-9]。

在众多材料中，Ni-Mn基Heusler合金因其优良的功能特性，如巨磁热效应、形状记忆效应和巨磁阻等受到广泛关注[10-11]。其核心机制是马氏体相变引起的磁性与结构的耦合变化，即从高温高磁性奥氏体相到低温弱磁性马氏体相的转变，使其在磁场中被磁化时冷却吸热，等温熵变为正，表现出“逆磁热效应”。在Ni-Mn基Heusler合金体系中，Ni-Mn-Sn基Heusler合金因其综合优势而展现出巨大的应用潜力[12-13]：材料无毒且成本低廉，奥氏体与马氏体相之间存在高的磁化强度差（ΔM），这为获得显著的磁热效应奠定了物质基

收稿日期：2025-11-06；**修订日期**：2025-12-29
基金项目：上海市科委资助项目（19DZ2271100）
第一作者：王孟芊，女，2002年出生，硕士研究生，E-mail：ycsukidayo@163.com
通信作者：高湉，男，1980年出生，教授，E-mail：gaotian@shiep.edu.cn
引用格式：王孟芊，高湉. Ni-Mn-Sn基Heusler合金磁热效应的研究进展[J]. 特种铸造及有色合金，2026，46（10）：1 460-1 469.
WANG M Q, GAO T. Research advances in magnetocaloric effect of Ni-Mn-Sn-based heusler alloys[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2026, 46(10): 1 460-1 469.

础。另外，磁热行为颇具特色，能够在居里温度附近表现出常规MCE，而在马氏体相变温度附近则呈现独特的逆MCE。尤为重要的是，其相变温度可通过成分设计与制备工艺进行灵活的调控，从而适配不同温区的磁制冷应用需求，这使其成为一类极具工程应用前景的磁制冷材料。本研究系统综述Ni-Mn-Sn基Heusler合金的晶体结构、相变行为及其影响因素，探讨化学成分与制备工艺对磁热性能的调控机制，并对未来研究方向提出展望，以期为高性能磁制冷材料的设计与开发提供参考。

1　Ni-Mn-Sn基Heusler合金的晶体结构与相变行为

1.1　Ni-Mn-Sn基Heusler合金的晶体结构

Ni-Mn-Sn基Heusler合金的晶体结构是理解其相变行为和功能特性的基础。化学计量比与非化学计量比的Ni-Mn-Sn合金在其母相仍保持传统的有序面心立方$L2_1$结构[14]，见图1，由4个面心立方子晶格嵌套而成。当温度降至马氏体相变起点以下时，合金发生马氏体相变，晶体结构转变为低对称性马氏体相[15]。

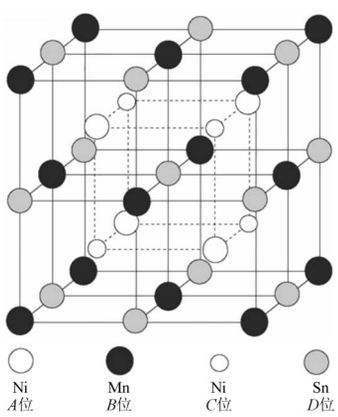


图1　Ni_2MnSn合金的晶体结构示意图[14]

Fig.1　Schematic diagram of crystal structure of Ni_2MnSn alloy[14]

合金的结构与化学成分密切相关。KRENKE T等[16]发现室温下$Ni_{0.50}Mn_{0.50-x}Sn_x$合金的马氏体结构随Sn含量（摩尔分数，下同）降低而从单斜10M调制晶体结构经单斜14M调制晶体结构转变为四方$L1_0$非调制晶体结构。TAO Q等[17]指出，增加Mn含量会使$Ni_{50-x}Mn_{41+x}Sn_9$合金室温结构从14M马氏体转变为$L1_0$马氏体与奥氏体的混合相，甚至诱发面心立方的γ相析出。ZHENG H X等[18]进一步在块体Ni-Mn-Sn中发现，随价电子浓度e/a提升，室温马氏体相呈4O（四层正交调制晶体结构）→10M→14M→$L1_0$的转变，调制型普遍伴随孪晶/层错，而$L1_0$缺陷更少。此外，Ni-Mn-Sn基合金的晶体结构不仅受化学计量主导，也受制备加工工艺所引入的原子有序度、晶粒尺寸与内应变影响很大。制备工艺如机械合金化使晶粒变细并引入很高的晶格应变，大量的内应力促使无序的$B2$结构形成，而后续退火可使其向有序的$L2_1$结构转变[19]。而熔体纺丝则可直接抑制γ相的形成，仅保留母相与调制马氏体，带材呈柱状晶取向[20]。因此，Ni-Mn-Sn基合金中奥氏体主要为$L2_1$型面心立方晶体结构，而马氏体相可在调制（4O，10M，14M）和非调制（$L1_0$）结构变化。通过调整化学成分和制备工艺调节e/a和原子有序度，协同决定合金的晶体结构。

1.2　Ni-Mn-Sn基Heusler合金的相变行为

Ni-Mn-Sn基合金通常表现出复杂的相变行为。Ni_2MnSn不发生马氏体相变，调节x(Mn)/x(Sn)后，$Ni_2Mn_{1+x}Sn_{1-x}$合金仅在$x\geqslant0.36$时发生马氏体相变[21]。图2为Ni-Mn-Sn基合金相变和磁性转变示意图。在低温下合金中处于弱磁性的马氏体相，Mn原子磁矩反平行排列，随温度升高，发生一级磁-结构转变，即逆马氏体相变，合金向奥氏体相转变，出现马氏体相和奥氏体相混合，然后随着温度升高完全转变为铁磁性奥氏体相，磁矩平行排列。随温度进一步升高至奥氏体相的居里温度时，发生二级磁转变，合金由铁磁性的奥氏体相转变成顺磁性的奥氏体相，磁矩取向趋于无序[22]。其中，马氏体相与奥氏体相之间巨大的磁化差（ΔM），为获得显著磁热效应奠定了基础。

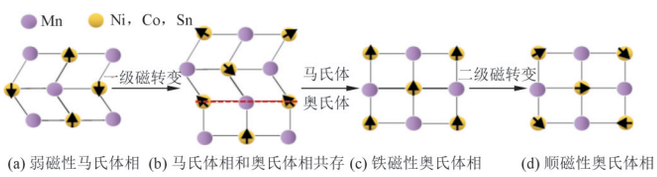


图2　Ni-Mn-Sn基Heusler合金相变过程图[22]

Fig.2　Flow chart of phase transformation process in Ni-Mn-Sn-based Heusler alloys[22]

2　Ni-Mn-Sn基Heusler合金的磁热性能

磁热效应是磁性材料在磁化与退磁过程中吸热或放热的物理现象，为磁制冷技术提供了理论基础。其关键评价参数包括磁熵变（ΔS_M）和相对制冷能力（Relative cooling power，RCP）或制冷剂容量（Refrigerant capacity，RC）。磁熵变是衡量MCE强度的核心指标，代表等温磁化所引起的熵变，其峰值通常出现在相变温度附近，可通过麦克斯韦关系式由磁化强度随温度与磁场的变化数据推导得出[23]。磁制冷材料中的磁相变大致分为一级和二级：一级相变由于磁化和晶格

同时突变，获得较大的ΔS_M，但往往存在明显的热/磁滞；二级相变特点为转变连续、可逆，滞后小，但ΔS_M峰值相对较低。RCP/RC作为综合评价指标，RC可以通过积分ΔS_M-T曲线下的面积来计算，使用峰的半峰温度作为积分的上下限[24]，而RCP为ΔS_M峰值与半高宽（δT_{FWHM}）的乘积，反映了材料在宽温区内的制冷能力[25]。考虑到实际循环中不可避免的热滞损耗，引入有效制冷剂容量（Effective refrigerant capacity，RC_{eff}）的概念，即在RC的基础上扣除磁滞回线所对应的能量损失，从而更接近材料在实际磁制冷循环中的有效制冷能力。实际应用中，理想的磁制冷材料需同时满足大的ΔS_M和宽温区ΔT_{FWHM}、接近室温的相变温度、高的ΔM、较小的磁滞与热滞损耗，以及良好的热稳定性[26]。

2.1　成分与组织设计策略对磁热性能的影响

2.1.1　化学成分调控

研究表明，主元比例调控是调节Ni-Mn-Sn合金相变温度与磁热性能的有效手段。HAN Z D等[27]发现$Ni_{50-x}Mn_{39+x}Sn_{11}$中Mn含量增加可降低马氏体相变温度（$T_M$），并在1 T低场下获得10.4 J/(kg·K)的磁熵变。MA L等[28]在$Mn_{50}Ni_{50-x}Sn_x$体系中发现T_M随e/a降低而下降，见图3。$L2_1$奥氏体因其费米面恰好与布里渊区边界接触被认为稳定，随e/a的降低，费米面远离布里渊区，$L2_1$奥氏体相更加稳定，抑制马氏体相变，T_M降低[29]。此外，热滞随Sn含量的增加而线性减小，在x=10时热滞后仅为6 K，同时取得大磁化差ΔM=60 A·m^2·kg^{-1}，为低能耗磁制冷材料设计提供了重要依据。

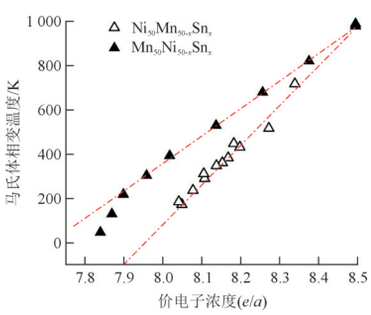


图3　$Mn_{50}Ni_{50-x}Sn_x$和$Ni_{50}Mn_{50-x}Sn_x$马氏体相变温度与价电子浓度e/a的关系[28]

Fig.3　Relationship of martensitic transformation temperature with valence electron concentration for $Mn_{50}Ni_{50-x}Sn_x$ and $Ni_{50}Mn_{50-x}Sn_x$[28]

第4组元素掺杂是优化Ni-Mn-Sn基合金磁热性能的有效策略，其核心在于通过改变材料的电子结构与晶格参数，来调控其相变行为与磁性能。以Co为代表的3d铁磁元素优先占据Ni位，显著增强奥氏体的铁磁序，提高并放大马氏体转变前后的ΔM，从而获得较大的磁熵变ΔS_M，但往往伴随相变区展宽和热滞增大[30]。$Ni_{43}Mn_{46-x}Co_xSn_{11}$合金中[31]，适量Co掺杂可在1 T低磁场下获得约19 J/(kg·K)的巨大磁熵变，表明ΔM的放大对磁热效应至关重要。SHARMA J等[32]进一步在富Mn的$Mn_{50}Ni_{36}Co_6Sn_8$合金中发现5 T磁场下最大ΔS_M=35 J/(kg·K)，RCP=209 J/kg，进一步证明Co掺杂有利于实现较大的磁热响应。值得注意的是，部分3d铁磁元素掺杂不仅改变奥氏体/马氏体的磁有序，还能诱导中间马氏体相变或连续磁结构转变。在$Ni_{40.6}Mn_{43.3}Sn_{10.0}Co_{6.1}$合金中观察到$L2_1$→10M和$L2_1$→10M+6M两次连续磁-结构转变，在约314 K、5 T下获得ΔS_M=29.5 J/(kg·K)，ΔT_{FWHM}=14 K和有效制冷量232 J/kg，在接近室温的较宽温区内实现了较高的磁制冷性能[33]。类似地，Fe掺杂不仅增强奥氏体的磁有序，还在$Ni_{46.8}Mn_{38.1}Sn_{11.6}Fe_{3.5}$合金中诱导出4O→6M→$L2_1$的中间马氏体相变及连续的场致元磁结构转变，在一级相变区域内出现3个10～15 J/(kg·K)的磁熵变峰，在5 T下获得14 K的工作温区以及98.1 J/kg的有效制冷量，显著拓宽磁热效应的有效温度跨度[34]。

非磁性或弱磁性元素部分取代时，则主要通过化学压力和e/a协同调节磁热性能。WANG H B等[35-36]利用Ti和Ge等电子或近等电子元素取代主元，通过化学压力调节T_M，既使ΔM不显著，也能借助结构熵贡献在较高磁场获得显著的ΔS_M。高温奥氏体的晶胞收缩产生的原子尺寸效应会改变费米面与布里渊区的相对位置，破坏$L2_1$奥氏体相的稳定性，促进马氏体相变，使T_M升高[37]。在Cu掺杂体系中，这种化学压力与e/a调控体现得尤为明显。在$Ni_{47}Mn_{40}Sn_{13-x}Cu_x$中[38]，适量Cu部分取代Sn使马氏体相变温度整体向高温移动并接近室温，同时场冷升温/降温的磁化-温度曲线间距减小、转变更加陡峭，说明Cu掺杂在一定程度上有利于减小马氏体转变的热滞并提高相变的可逆性。5 T下，马氏体转变处的逆磁熵变由未掺杂试样的ΔS_M=7.5 J/(kg·K)提高到x=0.5和1时的13.5与15.6 J/(kg·K)，表明Cu掺杂通过晶格收缩和调节Mn-Mn距离有效放大了逆磁热效应。然而，由于一阶磁-结构相变仍然较强烈，掺杂试样的滞后损失依然偏大，导致其有效制冷量并未随ΔS_M同步提升，甚至略低于未掺杂合金。这表明，Cu掺杂Ni-Mn-Sn虽然能够在一定程度上减小热滞并放大ΔS_M，但在材料设计中仍需同时关注热滞和磁滞损耗及其对有效制冷量的影响，仅优化热滞或ΔS_M并不足以保证高效磁制冷性能。

除了通过增强磁有序或化学压力放大ΔM与ΔS_M之外，降低热滞与磁滞、减小循环损失也是优化

Ni-Mn-Sn基磁热性能的关键方向。BISWAL S K等[39]发现Si部分替代Sn可抑制一级相变，使材料呈现二级相变行为，虽磁熵变略有降低，但热滞与磁滞显著减小，相变过程更加可逆，更适用于实际制冷循环。此外，近期有研究从弹热应用出发考察B微合金化对Ni-Mn-Sn合金相变与力学行为的影响。在$(Ni_{43}Mn_{47}Sn_{10})_{100-x}B_x$合金中[40]，B间隙掺杂可使马氏体相变热滞由约24.3 K降低至约13 K，并显著提高抗压强度和塑性，$x=3$时抗压强度可达578 MPa，塑性应变为6.7%，表明B掺杂有利于获得热滞更小、力学可靠性更高的Ni-Mn-Sn合金。结合第一性原理能量面分析，认为B占据Ni-Mn四面体间隙后能增大奥氏体/马氏体能量差、降低Bain畸变路径能量势垒并减小两相磁矩差，有助于减小磁滞和磁阻尼损失。该工作虽然主要针对弹热效应，但其通过B微合金化实现“小热滞＋良好力学韧性”的成分设计思路，对Ni-Mn-Sn基磁热材料在多循环工况下的应用同样具有积极参考意义。

此外，在大量研究的基础上，近期也有研究者尝试通过第一性原理计算为合金化设计提供指导。采用第一性原理计算进一步分析3d过渡元素Z掺杂Ni-Mn-Sn基合金[41]，发现3d过渡元素Z通过共同调控相稳定性、磁矩差和体积效应来决定磁热性能。Fe主要占据Mn_{Mn}位，使奥氏体与马氏体始终呈亚铁磁基态，随含量升高相变驱动力和T_M增大，但ΔM近乎为0，更侧重提高相变温区和韧性，有利于高载荷下磁热循环稳定而非放大磁熵变。Co取代Ni位后强化Ni-Co及Mn-Mn铁磁耦合，显著提升奥氏体磁矩而对马氏体影响较小，从而显著增大ΔM，有利于获得大ΔS_M，但同时减小形成能差、增大体积收缩并降低B/G（即体积模量B与剪切模量G之比，值越大材料越不易脆裂），使热滞和脆化风险上升，需要在成分上平衡ΔM和热滞。Cu倾向取代Mn_{Sn}，弱化反铁耦合并适度提高两相磁矩，其中ΔM提升有限却能明显减小体积效应、降低热滞后并改善塑性，因此更适合作为优化Ni-Mn-Sn基磁热材料可逆性和循环寿命的调控元素，而Fe、Co则分别偏向“稳定性”和“高效磁熵变”的两端。总体来看，Fe、Co、Cu分别在提高相变稳定性、放大ΔM以及降低热滞/改善循环稳定性方面展现出各自突出的掺杂效应，这为在“高ΔM路线”和“低滞路线”之间进行成分设计与平衡提供了参考。

多元共掺能协同优化Ni-Mn-Sn合金的磁热性能与热滞。HUANG L等[42]发现Al代替Sn可改善几何相容性并将热滞由31 K降至8 K，Co代替Ni增强铁磁性并增大ΔM，从而显著提升MCE；在$Ni_{39}Co_{11}Mn_{40}Sn_8Al_2$中，5 T下$\Delta S_M$达31.6 J/(kg·K)。YANG J J等[43]通过Si与Co共掺在保持较大ΔM的同时降低热滞，Co提高磁化、Si抑制热滞。$Ni_{39}Co_9Mn_{42}Sn_9Si_1$在5 T下获得$\Delta S_M=23.5$ J/(kg·K)、RC=402 J/kg，并因完全可逆的场致逆马氏体相变实现可逆$\Delta S_M=23.4$ J/(kg·K)。ZHANG Y等[44]通过第一性原理计算得出，在Ni-Mn-Sn基合金中Co的掺杂增强奥氏体磁序、显著放大ΔM，而在此高ΔM基底上引入少量Si可收缩晶胞、减小体积变化。优化点阵计算结果表明，Si的引入降低了马氏体相变过程中的四次畸变和体积变化，从而有利于降低热滞与改善可逆性，两者形成提高ΔM-降低滞后的协同窗口，可作为面向室温应用的成分起点。BISWAL S K等[45]研究发现$Ni_{39.56}Fe_{7.27}Co_{2.97}Mn_{40.65}Sn_{9.55}$呈二阶相变行为、无热滞且机械稳定，在3 T下$|\Delta S_M|=2.44$ J/(kg·K)、RCP=188.8 J/kg。表1为部分代表性合金的最大磁熵变、制冷性能指标及对应磁场。

表1　不同化学成分的Ni-Mn-Sn基合金最大磁熵变和制冷性能统计[27,30,32-36,38-39,42-43,45]

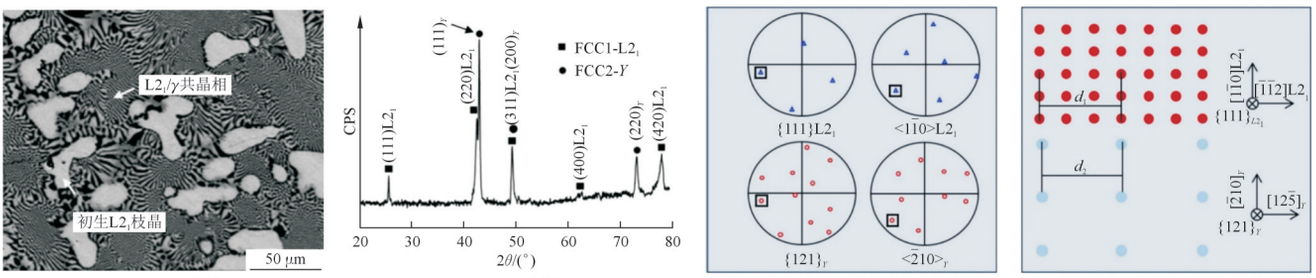
Tab.1　Statistics of maximum magnetic entropy difference and refrigeration performance of Ni-Mn-Sn-based alloys with different chemical compositions[27,30,32-36,38-39,42-43,45]

合金成分	$\lvert\Delta S_M\rvert$/(J·kg^{-1}·K^{-1})	制冷性能/(J·kg^{-1})	$\Delta\mu_0H$/T
$Ni_{45}Mn_{44}Sn_{11}$	6.8	—	1
$Ni_{44}Mn_{45}Sn_{11}$	10.1	—	1
$Ni_{43}Mn_{46}Sn_{11}$	10.4	—	1
$Mn_{50}Ni_{40}Sn_9Si_1$	2.54	225.27 (RCP)	3
$Ni_{39.56}Fe_{7.27}Co_{2.97}Mn_{40.65}Sn_{9.55}$	2.44	188.8(RCP)	3
$Mn_{50}Ni_{40}Sn_{10}$	8.6	39.8(RCP)	5
$Mn_{50}Ni_{39}Co_1Sn_{10}$	10.5	47.0(RCP)	5
$Mn_{50}Ni_{38}Co_2Sn_{10}$	3.6	125(RCP)	5
$Ni_{40.6}Mn_{43.3}Sn_{10.0}Co_{6.1}$	29.5	322(RC)；223(RC_{eff})	5
$Mn_{50}Ni_{36}Co_6Sn_8$	约35	约209(RCP)	5
$Ni_{47}Mn_{40}Sn_{13}$	7.5	207(RC)；62(RC_{eff})	5
$Ni_{47}Mn_{40}Sn_{12.5}Cu_{0.5}$	13.5	114(RC)；55(RC_{eff})	5
$Ni_{47}Mn_{40}Sn_{12}Cu_1$	15.6	58(RC)；32(RC_{eff})	5
$Mn_{50}Ni_{40}Sn_8Ge_2$	19.2	—	5
$Ni_{43}Mn_{46}Sn_7Ti_4$	8.6	—	5
$Ni_{46.8}Mn_{38.1}Sn_{11.6}Fe_{3.5}$	14.5	98.1(RC_{eff})	5
$Ni_{40}Co_{10}Mn_{40}Sn_{10}$	14.9	—	5
$Ni_{39}Co_{11}Mn_{40}Sn_8Al_2$	31.6	—	5
$Ni_{39}Co_9Mn_{42}Sn_9Si_1$	23.5	402(RC)；242(RC_{eff})	5

2.1.2　组织设计策略

为克服Ni-Mn-Sn合金的本征脆性，共晶层状双相策略被用于兼顾强度、延展性的结合，协同优化力学性能与磁热性能。WU Z等[46]通过共晶凝固在Ni-Mn-Sn-Fe中制备出超细层片状γ相的双相结构，γ相平均

厚度仅为 170 nm，实现压缩强度为 1 950 MPa、断裂应变率为 19.5%，并保持优良的磁热性能，在 5 T 下 ΔS_M=10.2 J/(kg·K)，RC=181 J/kg。共晶结构通过细化脆性 Heusler 相并引入纳米级韧性相，有效抑制裂纹扩展，实现更好的晶格应变匹配，为同时提高力学与功能性能提供新途径。但共晶相间强烈 *K-S* 取向关系导致大晶格失配应变而抑制马氏体转变和 MCE。ZHAI Q 等[47]提出亚共晶设计，见图 4，$Ni_{48}Co_8Mn_{34}Sn_{10}$ 合金由初生 $L2_1$ 枝晶和 $L2_1/\gamma$ 层状共晶组成，具有典型的亚共晶特征。极图和界面原子排布示意表明，由于 $L2_1$ 共晶相沿初生 $L2_1$ 相外延生长，$L2_1/\gamma$ 层片已不再遵循原有的 *K-S* 取向关系，建立新晶体学取向关系 $\{111\}_{L2_1}//\{121\}_\gamma$，$<1\bar{1}0>_{L2_1}//<\bar{2}10>_\gamma$，将失配度降至 6.84%，低于马氏体相变所需的最大晶格畸变（7%）。这种亚共晶成分与组织设计不仅恢复了材料的磁热效应，使其在 5 T 磁场下 ΔS_M=10.13 J/(kg·K)，同时保持 1 894 MPa 的断裂强度与 18.6% 的伸长率，实现了力学与磁热性能的协同优化。



(a) SEM-BSE图像　(b) XRD图谱　(c) 极图上γ与L2₁相的晶体学取向关系　(d) 图4c中特征晶面上的L2₁/γ界面原子排列示意图[47]

图 4　$Ni_{48}Co_8Mn_{34}Sn_{10}$ 亚共晶合金的显微组织[47]

Fig.4　Microstructure of $Ni_{48}Co_8Mn_{34}Sn_{10}$ hypoeutectic alloy[47]

为降低 Ni-Mn-Sn 基 Heusler 合金磁致结构转变的场驱动门槛并提升低磁场磁热可用性，BRUNO N M 等[48]在 $Ni_{45}Mn_{40}Co_5Sn_{10}$ 带材中以晶粒尺寸与厚度比（S_G/t）表征晶粒约束程度，发现当 S_G/t 由 0.2 增至 1.2 时，诱发等温马氏体转变所需磁场可降低约 3 T，原因在于晶粒越小，马氏体的形核位置越多，相变界面的密度越高，弹性应变能的储存量也越大，需要用磁场克服这种能量。而晶粒尺寸增加，导致界面密度的降低，使转变温区收窄，从而在较低磁场下获得更大的磁热熵变。CONG D Y 等[49]通过微量 Al 取代 Sn 在 $Ni_{40}Co_{10}Mn_{40}Sn_9Al_1$ 诱导形成一种“堆叠介导”的马氏体微观结构（由不同堆垛周期的细小马氏体结构共存构成）。Al 降低层错能，使马氏体局域堆垛周期可调并带来更灵活的 c/a（马氏体晶格常数的 c 轴与 a 轴之比），从而更易容纳奥/马相晶格失配，显著提升几何相容性。良好的几何相容性不仅能降低热滞后，也同时收窄转变区间并促成无残余奥氏体的完全转变。在 2 T 磁场下，该合金的转变温区与热滞后分别由 19、39 K 显著收窄至 5.5、12 K，磁化差保持在 90 (A·m²)/kg，实现 ΔS_M=23 J/(kg·K) 的巨逆磁热效应，为通过界面相容性降低驱动场提供了结构调控路径。

为降低与相变相关的固有滞后并拓宽工作温度范围，LING Y C 等[50]将不均匀的应变梯度引入褶皱 Ni-Mn-Sn Heusler 合金薄膜，促进具有显著降低滞后的准二级马氏体转变。应变诱导的几何梯度对马氏体形核与长大过程的促进作用表现为，复杂应变梯度有利于形核与长大、降低相变能垒，使相变过程更连续，从而推动准二级化并降低热/磁滞后。在磁结构层面，起皱几何导致拉伸应变与压缩应变的空间共存并形成应变梯度场，计算表明，拉伸/压缩应变会以相反方式调制 Ni-Mn-Sn 的原子磁矩，且 Mn 原子对总磁矩贡献占主导，因而在非线性对称的拉压分布下产生未补偿磁矩，并把应变梯度转化为磁化强度梯度。由于磁熵变由等温磁化曲线计算且取决于恒磁场下磁化强度的温度导数，磁化梯度可能使磁熵变峰值略受抑制，但由于相变连续化以及不同磁化状态的叠加，工作温区显著拓宽，滞后降至 3.7 K，磁熵变的峰值温度上升至 260 K，同时饱和磁化强度提升到 71.3 (A·m²)/kg，在 5 T 磁场下的有效制冷量达到 340.6 J/kg。

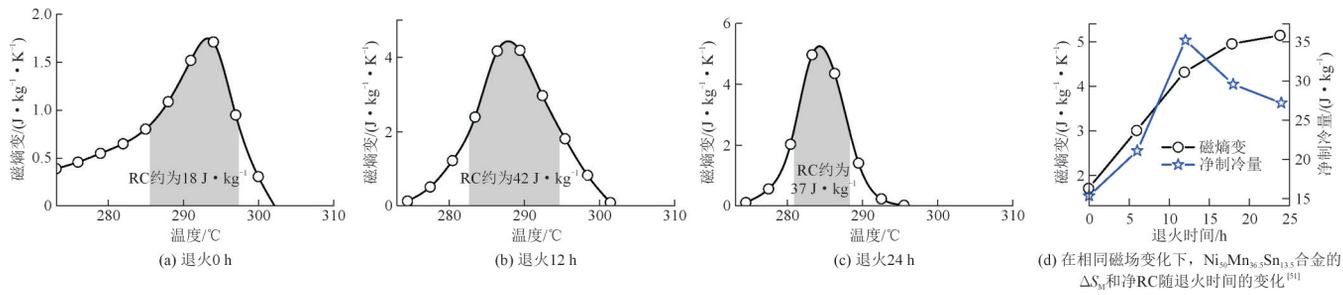
综上，现有关于 Ni-Mn-Sn 基合金成分和组织设计的研究表明，Ni-Mn-Sn 基 Heusler 合金中马氏体相变温度对成分变化十分敏感，不同成分调控与组织设计策略在提升磁热性能方面各有侧重。通过调节主元比例和掺杂元素，可在较宽范围内调控价电子浓度 e/a、晶胞体积及 Mn-Mn 间距，从而改变相稳定性和磁交换作用，实现相变温度与磁化强度的协同调控。以 Co、Fe 等 3d 铁磁元素为主的高 ΔM 路线能够显著放大磁熵变，但往往伴随体积效应增强和热/磁滞增加。以 Cu、Si、B 等元素为代表的“低滞路线”有利于减小体积变化、提高可逆性和力学韧性，却通常需要牺牲部分 ΔM

和磁熵变，多元共掺在兼顾ΔM与滞后方面显示出一定协同优势，但也使成分-相变关系更加复杂，对成分和工艺波动更为敏感。组织设计对Ni-Mn-Sn基Heusler合金磁热性能的调控本质上是在相变驱动力释放与由界面失配、弹性约束和界面迁移耗散共同提升的相变附加能垒之间进行平衡优化。通过双相层片与亚共晶晶体学重构实现力学与MCE兼顾，通过晶粒尺度与形貌约束降低场驱动门槛，通过堆叠与几何相容性工程削弱滞后并提升可逆性，最终推动磁热性能从高场依赖型向低场可用型、宽温域稳定型优化。因此，未来Ni-Mn-Sn基合金的成分设计应从追求单一性能指标转向多目标优化，在保证一定磁化差和磁熵变的前提下统筹热/磁滞、循环稳定性、力学性能及成本等因素，并结合第一性原理计算和机器学习等，筛选出兼具大ΔM、低滞后和良好韧度的合金。

2.2　制备加工工艺对磁热性能的影响

2.2.1　电弧熔炼

传统电弧熔炼或感应熔炼结合热处理是基础且广泛使用的工艺。GHOSH A等[51]系统研究了退火时间对$Ni_{50}Mn_{36.5}Sn_{13.5}$合金磁热性能的影响。结果发现，延长退火时间，使合金的原子有序度逐渐提高，马氏体相变变得更加尖锐，见图5，可以观察到24 h退火试样在相变附近1.5 T低磁场下表现出最大$\Delta S_M \approx 5.15$ J/(kg·K)，而12 h试样显示更优净制冷容量，说明适度结构无序反而有利于提升实际制冷能力。KÖK M等[52]探讨时效处理对$Ni_{50}Mn_{36}Sn_{12}Co_2$块体合金的影响，发现在773 K时效可提高磁化强度与熵变值，更高温度（973和1 173 K）时效因表面氧化和晶粒粗化导致磁性能下降，表明时效温度选择对优化磁热效应至关重要。



(a) 退火0 h　(b) 退火12 h　(c) 退火24 h　(d) 在相同磁场变化下，$Ni_{50}Mn_{36.5}Sn_{13.5}$合金的$\Delta S_M$和净RC随退火时间的变化[51]

图5　不同退火时间下试样在1.5 T磁场变化下的ΔS_M随温度的变化和在相同磁场变化下$Ni_{50}Mn_{36.5}Sn_{13.5}$合金的$\Delta S_M$和净RC随退火时间的变化[51]

Fig.5　Variation of ΔS_M of specimens with temperature under 1.5 T magnetic field for different annealing durations as well as ΔS_M and net RC of $Ni_{50}Mn_{36.5}Sn_{13.5}$ alloy with annealing duration under constant field [51]

2.2.2　快速凝固与带材制备

熔体快淬技术的原理是快速凝固理论，可制备成分均匀、具有高度织构的薄带材料，有效优化相变行为与磁热性能。BABITA I等[53]制备的$Ni_{49}Mn_{38}Sn_{13}$纳米晶带材在1.4 T低磁场下实现ΔS_M=6.8 J/(kg·K)逆磁热效应为低磁场磁制冷提供了新思路。CHABRI T等[54]在$Ni_{45}Mn_{44}Sn_{11}$快淬带材中获得单一$L2_1$结构奥氏体相，5 T磁场下磁熵变为7.2 J/(kg·K)，RC达30.4 J/kg。由于熔体快淬得到的组织通常处于非平衡态，后续退火处理对其性能优化至关重要。XUAN H C等[55]通过熔体快淬法制备了Ni-Mn-V-Sn带材，并发现退火处理可显著增大晶粒尺寸，降低晶格常数。经过退火处理的试样在马氏体相变附近3 T低磁场下展现出高达41.6 J/(kg·K)的磁熵变，远优于未退火试样。ZHANG H H等[56]在Ni-Co-Mn-Sn微丝的研究中发现，1 023 K退火1 h是最优工艺，该条件下获得最大ΔM和最小热滞以及宽工作温度范围ΔT_{FWHM}=20 K，从而在5 T磁场下实现ΔS_M=20.1 J/(kg·K)和有效制冷量197 J/kg。这些研究充分展示了快淬工艺在中低场、高性能磁热材料制备方面的潜力。

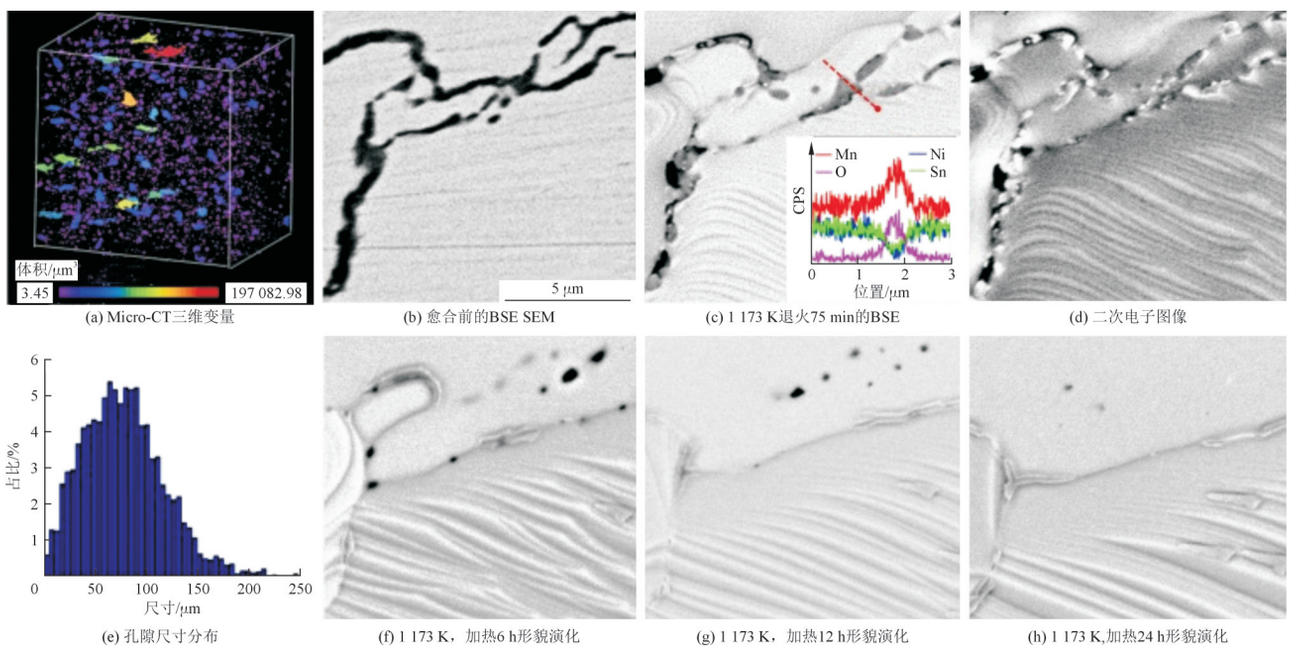
2.2.3　球磨与粉末冶金工艺

由于合金的脆性限制，研究者的注意力转向合金粉末及其在复合材料中的可能用途。ALVES A L等[57]发现，高能球磨引入的化学无序与晶粒细化显著削弱了$Ni_{50}Mn_{36}Sn_{14}$的磁热效应，马氏体相变下的磁化阶跃行为减少，磁熵变随球磨时间增加而降低。然而，球磨与热处理的组合成为调控相变温度和熵变峰值位置的新策略。CZAJA P等[58]在Ni-Mn-Sn-Al球磨薄带中证实，退火促进原子有序化和结构弛豫，提高了相变温度并增强磁热效应。虽然ΔS_M峰值未完全恢复到原始水平，但出现于更高温度，有利于拓宽工作温区。WANG X L等[59]进一步指出，Ni-Co-Mn-Sn粉末经773 K退火后5 T磁场下ΔS_M达27 J/(kg·K)、有效制冷量为171.3 J/kg，接近块体水平，说明适当退火可恢复机械加工造成的性能损失。与此相似，小尺寸粉末（<10 μm）因尺寸效应导致磁化与磁热性能显著下降。

KAMARÁD J 等[60]研究表明，机械破碎与球磨均会导致粉末粒径减小，抑制 Ni-Mn-Sn 合金的马氏体转变并引发团簇玻璃态行为。粉末中纳米晶（4～12 nm）及严重晶格畸变引起超顺磁性，使磁熵变显著低于块体，而 1 173 K 退火可有效恢复其晶体结构与磁性能，验证了高温退火是恢复粉末试样磁热效应的关键。

2.2.4　增材制造技术

增材制造技术为制备复杂形状磁热部件提供了新途径。然而，在制备过程中，不可避免地会出现孔隙、裂纹和组织不均匀等缺陷，从而降低合金的相对密度和力学性能，后续热处理是解决这些问题的关键。SUN W 等[61]采用激光粉末床熔融（L-PBF）成功制备 $Ni_{45}Mn_{44}Sn_{11}$ 合金，并经 1 173 K×24 h 热处理，使裂纹和孔隙得到愈合，见图 6。合金相对密度提升至 99.5%，抗压强度达 519 MPa，其裂纹愈合主要源于 Mn 氧化物向裂纹区迁移。在 5 T 磁场下，该合金获得 10.2 J/(kg·K) 的磁熵变。SUN K 等[62]对后续热处理进行了研究，发现延长热处理时间可显著提高成分均匀性并降低晶格畸变，使马氏体相变附近的 ΔS_M 由 0.2 提高至 0.45 J/(kg·K)（1 T 下），并略微升高居里温度附近的磁熵变，说明热处理能增强磁热响应。不同增材制造工艺对性能均有显著影响。RITTINGHAUS S K 等[63]比较了电子粉末床熔炼（PBF-EB/M）与激光粉末床熔炼（PBF-LB/M）。前者通过点熔策略制得致密（致密度约为 99.5%）且无裂纹的试样；后者凝固速度快、温度低，生成均匀的马氏体组织，而 PBF-EB/M 中因元素偏析形成奥氏体/马氏体两相。热处理可使二者微观结构改变并增强磁热效应，但 PBF-LB/M 试样居里温度降低约 12 K。两者在 5 T 下的 ΔS_M 分别为 3.95 和 2.07 J/(kg·K)，其中 PBF-EB/M 在 1 T 下表现更优，显示不同工艺适用于不同磁场应用。ZHONG S J 等[64]进一步优化 L-PBF 工艺，探索了 L-PBF 制备非平衡凝固 Ni-Mn-Sn-Co 合金，首次在 L-PBF 制备态下获得强{001}织构、柱状晶及纳米畴奥氏体和堆叠介导马氏体结构（4～7 层随机堆叠）。这种非平衡凝固与重复重熔的过程本身提高了原子有序度和磁-结构耦合强度，重复熔凝过程一定程度上起到了“原位退火”效果，促进原子有序化，提升了磁结构耦合强度和磁热响应。尽管存在微裂纹和成分偏析，该 Ni-Mn-Sn-Co 合金在未经热处理的状态下于 5 T 磁场下实现最大 ΔS_M 约 14 J/(kg·K)、工作温区 22 K 及约 81 (A·m²)/kg 的 ΔM。该研究表明，通过精确控制 L-PBF 参数，可直接获得高性能、复杂几何形状的磁致冷构件，实现设计与制造一体化。



(a) Micro-CT三维变量　(b) 愈合前的BSE SEM　(c) 1 173 K退火75 min的BSE　(d) 二次电子图像
(e) 孔隙尺寸分布　(f) 1 173 K，加热6 h形貌演化　(g) 1 173 K，加热12 h形貌演化　(h) 1 173 K,加热24 h形貌演化

图 6　L-PBF Ni-Mn-Sn 合金裂纹随退火时间的演化[61]

Fig.6　Crack evolution in L-PBF Ni-Mn-Sn with annealing duration[61]

综上，不同制备工艺通过调控合金的成分均匀性、晶粒尺寸、相组成及缺陷结构，在很大程度上决定了 Ni-Mn-Sn 基合金的相变行为和磁热响应，因此，这些工艺路线可以视为 Ni-Mn-Sn 基合金的一组结构调控策略。电弧或感应熔炼配合退火是最常用的工艺路线，相关研究表明，退火温度和时间可以在一定范围内提高原子有序度、改变马氏体相变温度，并在磁熵变和滞后之间取得较为合理的平衡。熔体快淬可制备带材或薄片，细晶和织构有利于提高热交换效率和调节相变行为，但快淬速度过高时易形成非平衡相和较大的

内应力，需要通过退火进行消除。粉末冶金和球磨在形状和结构设计上更灵活，适合制备多孔或复合磁热材料，不过球磨引入的强烈晶格畸变和纳米晶细化会削弱马氏体转变，必须依靠退火恢复其磁热效应。增材制造可以直接获得具有复杂几何形状的磁致冷构件，但孔隙、裂纹和成分偏析等问题仍需通过工艺与热处理优化加以控制。

从应用角度看，制备工艺不仅要服务于获得较大的ΔS_M和制冷容量，还必须综合考虑致密度、热导率、力学可靠性以及加工与装配成本等因素。现有研究表明，适当的热处理几乎是各类路线中提升性能的关键共性环节：一方面可以提高原子有序度、恢复或强化马氏体转变；另一方面有助于消除残余应力、减小孔隙和裂纹。不同制备工艺和热处理参数对组织和磁热性能的影响已有较多报道，但大多集中在各自独立的体系上，不同研究之间在合金成分、评价指标和测试条件上仍存在差异，因此这些结果直接用于工程场合的工艺选取还有一定困难。今后可以在尽量统一的成分和测试条件下，对几种典型制备工艺及热处理参数进行对比，结合晶粒尺寸、织构、孔隙率等组织特征，对磁熵变、滞后和循环稳定性之间的联系作更定量的分析，在现有定性认识的基础上，给出更清晰的工艺选择依据，便于针对不同应用需求选取合适的制备路线。

3　总结与展望

Ni-Mn-Sn基Heusler合金作为极具潜力的磁制冷材料，近年来通过成分设计与制备工艺优化取得了重要进展。通过调节主元比例及掺杂元素，可调控价电子浓度、晶格体积与磁交换作用，从而调整马氏体相变温度、提升磁熵变并改善滞后行为。组织设计策略通过对结构调控，有效改善滞后并提升低磁场磁热可用性，实现磁热与力学性能协同优化。在制备方面，热处理、熔体快淬、粉末冶金及增材制造等技术通过调控成分均匀性、晶粒尺寸和缺陷结构影响相变特性与磁响应，其中适当热处理作为关键后处理手段，在提升原子有序度、释放应力及愈合裂纹等方面发挥核心作用。

目前研究已由单一追求高磁熵变转向综合平衡磁热性能、力学性能与滞后行为，但仍存在大ΔS_M伴随较大热/磁滞、本征脆性和相变诱导应力限制构件尺寸与循环寿命，以及低磁场下有效制冷量和稳定性不足等问题。未来研究可从以下几方面推进：①在多元掺杂与组织设计基础上，明确各因素对磁化差、滞后和力学性能的影响，在高ΔM与低滞后之间寻求平衡，发展兼具良好综合性能的材料体系。②重视低磁场下的性能评价，开展贴近实际制冷工况的多循环测试，提高材料在具体应用场景中的适用性。③结合中子衍射、同步辐射等先进表征，深入揭示晶界、析出相和残余应力对磁-结构耦合及滞后行为的影响，为后续成分和工艺设计提供更清晰的物理依据。④融合第一性原理计算、热力学模拟与机器学习，构建成分-工艺-性能预测体系，加速材料筛选。⑤结合增材制造等先进成形技术，将Ni-Mn-Sn基合金应用于更接近实际工况的磁制冷器件中。

参　考　文　献

[1] 孙立佳，孙淑凤，王玉莲，等. 磁制冷研究现状[J]. 低温与超导，2008，36(9)：17-23.

[2] TIAN L，MO Z，SUN H B，et al. High-performance magnetic refrigeration materials：Prediction and realization [J]. Journal of Alloys and Compounds，2024，991：174 519.

[3] WANG Y J，PAN H P，LIU S. Research progress of high efficiency magnetic refrigeration technology and magnetic materials[J]. Journal of Superconductivity and Novel Magnetism，2025，38：86.

[4] BROWN G V. Magnetic heat pumping near room temperature[J]. Journal of Applied Physics，1976，47(8)：3 673-3 680.

[5] 胡鹏，朱晓明，王军涛，等. 钆基配位聚合物分子磁制冷材料研究进展[J]. 人工晶体学报，2020，49(12)：2 383-2 388.

[6] 李冬梅，左定荣，余鹏. 近室温磁制冷合金材料的研究进展及发展前景[J]. 材料导报，2021，35(11)：11 120-11 126.

[7] FRANCO V，BLÁZQUEZ J S，IPUS J J，et al. Magnetocaloric effect：From materials research to refrigeration devices[J]. Progress in Materials Science，2018，93：112-232.

[8] LAW J Y，MORENO-RAMiREZ L M，DÍAZ-GARCÍA Á，et al. Current perspective in magnetocaloric materials research [J]. Journal of Applied Physics，2023，133(4)：40 903.

[9] 郑新奇，沈俊，胡凤霞，等. 磁热效应材料的研究进展[J]. 物理学报，2016，65(21)：217 502.

[10] CHABRI T，VENIMADHAV A，NATH T K. Interplay of austenite and martensite phase inside martensite transition regime and its role on magnetocaloric effect and magnetoresistance in Ni-Mn-Sn based Heusler alloy[J]. Intermetallics，2018，102：65-71.

[11] PARAMASIVAM S，SANKARAN E M，KIM I. Investigation of magnetic，magnetocaloric cooling，magneto transport properties and critical behavior of Cu-doped $Ni_{49}Mn_{38}Sn_{13}$ alloys [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials，2025，614：172 737.

[12] HERNANDO B，SÁNCHEZ LLAMAZARES J L，SANTOS J，et al. Magnetocaloric effect in melt spun $Ni_{50.3}Mn_{35.5}Sn_{14.4}$ ribbons [J]. Applied Physics Letters，2008，92(13)：132 507.

[13] KIRAT G. Improving the magnetocaloric performance of NiMnSnB Heusler alloys with V substitutions[J]. Journal of Superconductivity and Novel Magnetism，2022，35(11)：3 323-3 331.

[14] KANOMATA T，FUKUSHIMA K，NISHIHARA H，et al. Magnetic and crystallographic properties of shape memory alloys $Ni_2Mn_{1+x}Sn_{1-x}$[J]. Materials Science Forum，2008，583：119-129.

[15] SUTOU Y，IMANO Y，KOEDA N，et al. Magnetic and martensitic transformations of NiMnX(X=In，Sn，Sb) ferromagnetic shape

memory alloys[J]. Applied Physics Letters, 2004, 85(19): 4 358-4 360.

[16] KRENKE T, ACET M H, WASSERMANN E F, et al. Martensitic transitions and the nature of ferromagnetism in the austenitic and martensitic states of Ni-Mn-Sn alloys[J]. Physical Review, 2005, B72(1): 014 412.

[17] TAO Q, HAN Z D, WANG J J, et al. Phase stability and magnetic-field-induced martensitic transformation in Mn-rich NiMnSn alloys[J]. AIP Advances, 2012, 2(4): 042 181.

[18] ZHENG H X, WANG W, XUE S C, et al. Composition-dependent crystal structure and martensitic transformation in Heusler Ni-Mn-Sn alloys[J]. Acta Materialia, 2013, 61(12): 4 648-4 656.

[19] POPA F, CEBOTARI V, MARINCA T F, et al. Crystallographic and magnetic analysis of ordered-disordered $Ni_{51}Mn_{34}Sn_{15}$ Heusler alloy obtained by mechanical alloying and annealing [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 964: 171 275.

[20] CHEN F, TONG Y X, HUANG Y J, et al. Suppression of γ phase in $Ni_{38}Co_{12}Mn_{41}Sn_9$ alloy by melt spinning and its effect on martensitic transformation and magnetic properties [J]. Intermetallics, 2013, 36: 81-85.

[21] YE M, KIMURA A, MIURA Y, et al. Role of electronic structure in the martensitic phase transition of $Ni_2Mn_{1+x}Sn_{1-x}$ studied by hard-X-ray photoelectron spectroscopy and Ab initio calculation [J]. Phys. Rev. Lett., 2010, 104(17): 176 401.

[22] 韩秉伦. Ni-Mn-Sn高温磁性记忆合金的设计研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学, 2022.

[23] PLANES A, MAÑOSA L, ACET M. Magnetocaloric effect and its relation to shape-memory properties in ferromagnetic Heusler alloys[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2009, 21(23): 233 201.

[24] GSCHNEIDNER J R K, PECHARSKY V K. Magnetocaloric materials[J]. Annual Review of Materials Science, 2000, 30(1): 387-429.

[25] TISHIN A M, SPICHKIN Y I. The Magnetocaloric Effect and Its Applications[M]. Boca Raton: CRC Press, 2016.

[26] CHABRI T, BARMAN A, CHATTERJEE S, et al. Effects of transitional hysteresis on the large magnetocaloric and magnetoresistance properties of Ni-Mn-Co-Sn Heusler alloy [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 863: 158 485.

[27] HAN Z D, WANG D H, ZHANG C L, et al. Low-field inverse magnetocaloric effect in $Ni_{50-x}Mn_{39+x}Sn_{11}$ Heusler alloys [J]. Applied Physics Letters, 2007, 90(4): 042 507.

[28] MA L, WANG S Q, LI Y Z, et al. Martensitic and magnetic transformation in $Mn_{50}Ni_{50-x}Sn_x$ ferromagnetic shape memory alloys[J]. Journal of Applied Physics, 2012, 112(8): 083 902.

[29] WEBSTER P, ZIEBECK K, TOWN S, et al. Magnetic order and phase transformation in Ni_2MnGa [J]. Philosophical Magazine, 1984, B49(3): 295-310.

[30] SHARMA J, SURESH K G. Investigation of multifunctional properties of $Mn_{50}Ni_{40-x}Co_xSn_{10}$ (x=0～6) Heusler alloys [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 620: 329-336.

[31] HAN Z D, WANG D H, QIAN B, et al. Phase transitions, magnetocaloric effect and magnetoresistance in Ni-Co-Mn-Sn ferromagnetic shape memory alloy[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2010, 49(1): 010 211.

[32] SHARMA J, ALAM A, SURESH K G. Large magnetocaloric effect and exchange bias properties in Mn-Ni-Co-Sn full Heusler alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2024, 983: 173 908.

[33] ZHANG X X, ZHANG H H, QIAN M F, et al. Enhanced magnetocaloric effect in Ni-Mn-Sn-Co alloys with two successive magnetostructural transformations[J]. Sci. Rep., 2018, 8(1): 8 235.

[34] ZHANG H, ZHANG X, XIAO Y, et al. Peculiarity of magnetocaloric and magnetoresistance effects in Ni-Mn-Sn-Fe alloy with successive metamagnetic structural transitions [J]. Intermetallics, 2022, 149: 107 651.

[35] WANG H B, LI Y, YAO Y, et al. Effect of Ti doping on the phase transitions, magnetocaloric effect, and exchange bias in $Ni_{43}Mn_{46}Sn_{11-x}Ti_x$ Heusler alloys [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2020, 498: 166 216.

[36] WANG H B, XU C C, WANG L S, et al. Effect of Ge substitution on the magnetocaloric effect and exchange bias in Mn-Ni-Sn-Ge alloys: The role of Mn-Mn distance[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 837: 155 280.

[37] KOKORIN V, OSIPENKO I, SHIRINA T. Phase transitions in alloys $Ni_2MnGa_xIn_{1-x}$ [J]. The Physics of Metals and Metallography, 1989, 67(3): 173-176.

[38] VARZANEH A G, KAMELI P, AMIRI T, et al. Effect of Cu substitution on magnetocaloric and critical behavior in $Ni_{47}Mn_{40}Sn_{13}Cu$ alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 708: 34-42.

[39] BISWAL S K, PANDA S K, MALLICK J, et al. Establishing universality in entropy change and critical behavior for magnetocaloric effect in Si-substituted $Mn_{50}Ni_{40}Sn_{10}$ inverse Heusler alloy[J]. Journal of Applied Physics, 2024, 136(12): 123 901.

[40] XIN X Y, XU Y R, GAO L, et al. Improved phase stability and mechanical properties in Ni-Mn-Sn-B Alloys: Experiments and first-principles calculations[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2024, 986: 174 090.

[41] ZHANG Y, BAI J, GUO K L, et al. An alloying strategy for tuning magnetism, thermal hysteresis, and mechanical properties in Ni-Mn-Sn-based Heusler alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2024, 979: 173 593.

[42] HUANG L, CONG D Y, REN Y, et al. Effect of Al substitution on the magnetocaloric properties of Ni-Co-Mn-Sn multifunctional alloys[J]. Intermetallics, 2020, 119: 106 706.

[43] YANG J J, LI Z B, YANG B, et al. Effects of Co and Si co-doping on magnetostructural transformation and magnetocaloric effect in Ni-Mn-Sn based alloys [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 892: 162 190.

[44] ZHANG Y, BAI J, GUO K L, et al. Enhanced magnetocaloric effect in Ni-Mn-Sn alloys by synergistic manipulation of magnetization difference and lattice volume [J]. Applied Materials Today, 2025, 42: 102 589.

[45] BISWAL S K, PANDA S K, DATTA S, et al. Hysteresis-free reversible magnetocaloric effect and critical behavior of $Ni_{39.56}Fe_{7.27}Co_{2.97}Mn_{40.65}Sn_{9.55}$ full heusler alloy[J]. Physica Scripta, 2024, 99(4): 045 926.

[46] WU Z, LIANG Z, ZHANG Y, et al. A eutectic dual-phase design towards superior mechanical properties of heusler-type ferromag-

netic shape memory alloys [J]. Acta Materialia, 2019, 181: 278-290.

[47] ZHAI Q, BU F, CHENG Y H, et al. A strategy for improving inherent brittleness without significantly sacrificing the magnetocaloric effect in a Ni-Mn-Sn Heusler alloy[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2025, 629: 173 246.

[48] BRUNO N M, HUANG Y J, DENNIS C L, et al. Effect of grain constraint on the field requirements for magnetocaloric effect in $Ni_{45}Co_5Mn_{40}Sn_{10}$ melt-spun ribbons[J]. J. Appl. Phys., 2016, 120(7): 075 101.

[49] CONG D Y, HUANG L, HARDY V, et al. Low-field-actuated giant magnetocaloric effect and excellent mechanical properties in a NiMn-based multiferroic alloy [J]. Acta Materialia, 2018, 146: 142-151.

[50] LING Y C, ZHANG C Y, YU X, et al. Quasi-second-order martensitic phase transition by flexomagnetic coupling[J]. Nano Lett., 2025, 25(41): 15 007-15 015.

[51] GHOSH A, MANDAL K. Effect of structural disorder on the magnetocaloric properties of Ni-Mn-Sn alloy[J]. Applied Physics Letters, 2014, 104(3): 031 905.

[52] KÖK M, AYDOĞDU K, KANCA M S, et al. Effects of aging on magnetic and thermal characteristics of NiMnCoSn magnetic shape memory alloys [J]. Iranian Journal of Science and Technology, Transactions, 2021, A 45(6): 2 191-2 199.

[53] BABITA I, RAM S, GOPALAN R, et al. Dynamic inverse-magnetocaloric and martensite transition in $Ni_{49}Mn_{38}Sn_{13}$ nanocrystals in low magnetic fields [J]. Philosophical Magazine Letters, 2009, 89(6): 399-407.

[54] CHABRI T, VENIMADHAV A, NATH T K. Magnetic and lattice entropy change across martensite transition of Ni-Mn-Sn melt spun ribbons: Key factors in magnetic refrigeration[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2018, 466: 385-392.

[55] XUAN H C, ZHANG Y Q, LI H, et al. Enhancement of the martensitic transformation and magnetocaloric effect of Ni-Mn-V-Sn ribbons by annealing treatment [J]. Physica Status Solidi, 2015, A212(9): 1 954-1 960.

[56] ZHANG H H, ZHANG X X, QIAN M F, et al. Martensite transformation behavior and magnetocaloric effect in annealed Ni-Co-Mn-Sn microwires [J]. Materials Science and Engineering, 2021, B274: 115 477.

[57] ALVES A L, PASSAMANI E C, NASCIMENTO V P, et al. Influence of grain refinement and induced crystal defects on the magnetic properties of $Ni_{50}Mn_{36}Sn_{14}$ Heusler alloy[J]. Journal of Physics, 2010, D43(34): 345 001.

[58] CZAJA P, PRZEWOŹNIK J, FITTA M, et al. Effect of ball milling and thermal treatment on exchange bias and magnetocaloric properties of $Ni_{48}Mn_{39.5}Sn_{10.5}Al_2$ ribbons[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2016, 401: 223-230.

[59] WANG X L, SUN F, WANG J M, et al. Influence of annealing temperatures on the magnetostructural transition and magnetocaloric effect of $Ni_{40}Co_{10}Mn_{40}Sn_{10}$ powders[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 691: 215-219.

[60] KAMARÁD J, KAŠTIL J, FRIÁK M, et al. Magnetization and exchange-bias effect in powders of the Heusler Ni_2MnSn-based alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2024, 976: 173 157.

[61] 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: 103 125.

[62] SUN K, LI S, MOHAMED A E-M A, et al. The effect of thermal post-processing treatment on laser powder bed fusion processed NiMnSn-based alloy for magnetic refrigeration[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 961: 171 063.

[63] RITTINGHAUS S K, SHOKRI H, SHKODICH N, et al. Comparative insights into microstructure and magnetism of Ni-Mn-Sn Heusler alloys manufactured by electron beam and laser beam powder bed fusion [J]. Additive Manufacturing Letters, 2023, 7: 100 159.

[64] 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: 103 941.

（编辑：张正贺）

特种铸造及有色合金杂志
专题论文征集

专 题 一：金属基复合材料
学术主编：刘志伟　西安交通大学
拟刊登时间：2027年5月

专 题 二：铜合金
学术主编：肖　寒　昆明理工大学
拟刊登时间：2027年6月

专 题 三：增材制造在铸造中的应用
学术主编：王　富　西安交通大学
汪东红　上海交通大学
李乔磊　中科院金属所
拟刊登时间：2027年8月

专 题 四：人工智能
学术主编：计效园　华中科技大学
段　伟　武汉科技大学
拟刊登时间：2027年11月