磁相变材料的热效应表征

魏志阳^{1,2}, 刘剑^{1,2*}, 欧阳亦^{1,2}, 沈毅^{1,2}, 陈峰华³, 姜勇⁴

1. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 中国科学院磁性材料与器件重点实验室, 浙江省磁性材料及其应用技术重点实验室, 宁波 315201;

2. 中国科学院大学, 北京 100049;

3. 太原科技大学材料科学与工程学院, 太原 030024;

4. 天津工业大学材料科学与工程学院, 天津 300387

*联系人, E-mail: liujian@nimte.ac.cn

收稿日期: 2020-09-01; 接受日期: 2020-10-19; 网络出版日期: 2021-05-17

国家自然科学基金(编号: 51801225, 51771218, 51722106)和国家重点基础研究发展计划(编号: 2017YFB0702703)资助项目

摘要 基于磁相变热效应的固态制冷是利用外加场驱动相变产生潜热从而实现制冷的技术. 因其环境污染小、理论效率高, 被认为是最有希望替代当前主流气体压缩制冷的技术. 如何准确高效地表征磁相变材料的热效应是固态制冷研究的关键之一. 磁相变材料和固态制冷的研究很大程度上依赖于磁相变热效应的表征技术水平. 常规的热电偶、量热仪等热效应测试手段难以满足外场施加时复杂样品环境下磁相变热效应表征和深入研究相变机理的需求. 因此新表征技术的引入和新表征设备的研制随着磁相变热效应研究的深入也同步发展. 特别是近年来, 磁相变热效应的表征已经不囿于单一指标、宏观量的测量, 不仅表现出多角度、原位化、微观化的趋势, 而且有和高通量、机器学习等新方法相结合的特点. 本文将从磁热效应、弹热效应、压热效应等单场热效应和多卡效应等方面综述磁相变热效应表征的研究现状, 并探讨磁相变热效应表征的未来发展趋势.

关键词 磁相变, 相变热效应, 多卡效应, 热效应表征, 固态制冷

PACS: 81.30.Kf, 64.70.Kb, 75.30.Sg, 61.50.Ks, 65.40.Gr

1 引言

磁相变材料兼具晶体结构相变和磁转变, 在相变时表现出磁矩、晶格、电阻等物理量的显著变化^[1]. 温度、应力、磁场可诱发这类材料发生相变, 从而获得诸多功能特性, 包括磁驱动变/应力输出、磁电阻、磁致形状记忆效应、磁热效应、弹热效应、压热效应、交换偏置等, 在磁驱动器、传感器、固态制冷、能

量转换等领域具有吸引人的应用潜力. 典型的磁相变材料包括Heusler铁磁形状记忆合金^[2]、 $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ ^[3]、 Ni_2In 型六角体系^[4]、 $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ ^[5]、 $\text{MnFe}(\text{P}, \text{As})$ ^[6]等强一级相变材料、 Fe-Pd ^[7]等准一级磁有序相变化合物和最近被发现的以 $\text{Ni}(\text{Co})\text{-Mn-Ti}$ 为代表的all-*d*-metal Heusler磁性形状记忆合金体系^[8].

作为磁相变材料的一个重要应用方向, 基于磁相变热效应的固态制冷成为近年来凝聚态物理和材料领

引用格式: 魏志阳, 刘剑, 欧阳亦, 等. 磁相变材料的热效应表征. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2021, 51: 067504

Wei Z Y, Liu J, Ouyang Y, et al. Characterization of caloric effects for magnetostuctural transition materials: State-of-the-art and prospects (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2021, 51: 067504, doi: 10.1360/SSPMA-2020-0341

域的研究热点^[1,9]. 固态制冷的基本原理是对磁相变材料绝热施加/绝热卸载外场, 驱动相变/逆相变发生, 并通过与热端/冷端进行换热的过程实现热量的搬运, 达到制冷的目的^[10]. 由于目前主流的气体压缩制冷所使用的氢氟烃类(HFC)工质不可避免地具有强温室效应, 2016年蒙特利尔协定修正案中, 国际社会通过了未来30年大幅减少HFC等工质使用的决议. 但是人类已知的化合物数据库中几乎找不到同时满足高效、安全、温室效应低的气态制冷工质^[11]. 以上问题迫使人们开发非气体压缩制冷技术. 基于固态相变热效应的制冷技术因为环境友好、能量转化效率高、制冷回路系统设计简捷、噪音低等一系列优点, 有望解决上述传统气体压缩制冷的瓶颈问题, 被认为是最有潜力的替代制冷技术^[12].

根据驱动场的不同可以将相变热效应分为磁热效应(Magnetocaloric Effect, MCE)^[3]、弹热效应(Elastocaloric Effect, ECE)^[13]和压热效应(Barocaloric Effect, BCE)^[14], 对应的外加场分别为磁场、单轴压力和等静压力. 磁相变材料具有磁弹耦合特性, 因此它们的相变可以被两者及以上的复合外场所驱动, 产生多卡效应(Multicaloric Effect)^[15]. 磁热效应研究开展相对较早, 机械相变制冷(基于弹热效应和压热效应)近些年也正愈加获得广泛的关注, 而多卡效应更成为固态制冷研究的前沿热点^[9,16,17]. 衡量热效应的首要量化指标是绝热温变(ΔT_{ad})和等温熵变(ΔS)^[1]. 因此, 如何对这两个物理量进行有效测量是磁相变热效应研究的基本要求, 也是合理评价磁相变材料作为固态制冷工质的关键. 此外, 从实际应用角度还必须考虑磁相变材料的综合性能, 包括相变临界场、循环稳定性、制冷效率等^[10,18]. 而深入研究磁相变热效应及相变机理还需测量相变相关的序参量, 如应变、磁矩、体积变化等. 图1总结了表征磁相变材料的热效应所要关注的性能指标.

磁相变热效应表征需要在外场下测量热效应, 影响因素多. 常规的热电偶、量热仪等热效应测试方法难以满足外场施加时复杂样品环境下热效应表征和深入研究相变机理的要求, 尤其是多物理场条件下热效应的有效表征是一个技术难题. 因此, 随着磁相变材料研究的深入, 一些新的表征技术被引进, 也有针对磁相变的自研设备的报道, 但缺乏统一的标准, 设备功能也各有侧重, 目前磁相变热效应的表征技术正处于发展阶段.

图1 (网络版彩图)磁相变材料热效应表征所要关注的性能指标

Figure 1 (Color online) Parameters to assess caloric effects for a magnetostructural transition material.

近年来, 磁相变热效应表征的发展趋势主要体现在表征通量和表征深度等方面. 一方面, 高效筛选性能优异的磁相变材料、缩短研发周期促进了高通量表征方法的发展, 包括高通量表征技术、机器学习等方法的应用. 另一方面, 固态制冷的研究不仅需要关注磁相变材料在不同外场下等温熵变和绝热温变两个基本指标的准确测量, 而且要考虑包含相变临界场、疲劳特性等在内的综合性能. 此外, 阐明相变热效应的微观机制、多物理场对热效应的调控等也是磁相变热效应研究的重要方面. 这就要求在时间和空间两个维度上以及多物理场条件下对相变有更深入的认识. 因此, 表征手段表现出原位化、局域化、微观化的发展趋势.

本文将从磁相变材料热效应表征的基本原理和方式、单场热效应表征、多卡效应表征等方面介绍目前磁相变材料热效应表征的现状和趋势. 从磁相变材料热效应表征技术的发展也可以管窥基于磁相变热效应的固态制冷的发展方向.

2 相变热效应表征基本原理

2.1 等温熵变与绝热温变

如前所述, 衡量一种材料热效应的最重要的指标是相变引起的绝热温变(ΔT_{ad})和等温熵变(ΔS). 根据测试方法的不同, 温变与熵变测试手段可以分为三类: 间

接法、准直接法和直接法。

间接法可通过测试材料等温条件下随外加场变化而产生的对应共轭序参量的变化, 以Maxwell关系式计算出等温熵变, 进而估算绝热温变^[19]。

$$\Delta S(T, 0 \rightarrow Y_{\text{applied}}) = \int_0^{Y_{\text{applied}}} \left(\frac{\partial X_i}{\partial T} \right) dY_i, \quad (1)$$

$$\Delta T_{\text{ad}} = \frac{T \Delta S}{C(T)}, \quad (2)$$

其中, X_i 表示序参量磁矩 M 、应变 ϵ 、电偶极矩 P 、体积 V , Y_i 表示与 X_i 共轭的磁场 H 、应力 σ 、电场 E 、等静压 p , $C(T)$ 表示比热。该方法在磁热效应的研究中被广泛采用。对于一级相变来说必须考虑滞后的影响, 才能使用该方法得出可靠的数值。

另一种间接方法是通过测量相变温度对外加场的依赖关系和相变处序参量的改变量, 利用Clausius-Clapeyron方程计算相变熵变。

$$\Delta S = \Delta X_i (dY_i/dT). \quad (3)$$

准直接法是指通过测量不同大小外加场(磁场、单轴压力或等静压力)下的量热曲线并结合热容数据获得场诱发的熵变和温变^[19]。

$$\begin{aligned} \Delta S(T, 0 \rightarrow Y_{\text{applied}}) &= \int_{T_0}^T T^{-1} \left(\frac{dQ(Y_{\text{applied}})}{dT} - \frac{dQ(0)}{dT} \right) dT \\ &= S(T, Y_{\text{applied}}) - S(T, 0), \end{aligned} \quad (4)$$

$$\Delta T_{\text{ad}}(S, 0 \rightarrow Y_{\text{applied}}) = T(S, Y_{\text{applied}}) - T(S, 0). \quad (5)$$

虽然从间接方法得出的熵变可以一定程度上评价材料的热效应, 但是由于测量方式、误差累积和一级相变的本征滞后等因素的存在会影响结果的准确性和可靠性。相比之下, 绝热温变可以直接测量, 并且与制冷效率等制冷样机的应用指标密切相关, 被认为是热效应最重要的评价指标之一。绝热温变测量即为相变热效应表征的直接法, 通常采用热电偶、半导体温度传感器和红外成像仪等获得。必须指出的是, 温变的准确测量很大程度上依赖于绝热条件的构建。对于磁热效应来说还要考虑涡流加热, 对于弹热和压热效应, 则要考虑界面摩擦热的影响^[1]。

2.2 能效比

磁相变材料作为制冷工质, 一个制冷循环中的能

量转换效率是评价其制冷性能的重要参数, 称为能效比(Coefficient of Performance, COP_{mat}) (不考虑制冷机系统层面的因素)。 COP_{mat} 是指一个完整的外场加载循环中, 材料“搬运”的热量与对材料所做功的比值。这是一个与制冷循环路径和材料物性有关的量, 它的具体表达式参见文献^[10]。在相变热效应尤其是弹热效应的研究中, COP_{mat} 被越来越多的研究者认可为除了等温熵变与绝热温变之外的另一个重要评价指标^[20]。

3 磁热效应表征

1997年, 一级磁相变材料 $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ 大磁热效应的发现^[3]开启了磁热效应的研究热潮, 随后一系列具有大磁热效应的材料相继被发现。磁热效应的研究重点关注磁场诱发的等温熵变和绝热温变。等温熵变主要通过测量不同温度下的等温磁化曲线, 利用Maxwell关系式(1)计算获得, 这一方法在早期就被应用在多种磁材料热效应的评估中^[5,6]。然而, 对于有明显相变滞后的一级相变材料, 应谨慎使用这一计算方法以免错误地估算材料的磁熵变。荷兰代尔夫特大学的Caron等人^[21]提出一种“循环”测量方法, 解决了一级相变滞后带来的测量不准确的影响。这一方法已被证实能准确地评估具有大滞后的一级相变磁热材料, 并被广泛采用^[22,23]。

绝热温变则是衡量磁制冷材料应用潜力的最重要评价指标, 因为它影响与换热流体间传热的快慢并直接决定了磁制冷机核心部件——主动式磁制冷回热器(Active Magnetic Regenerator, AMR)能够实现的温跨^[18]。绝热温变可用准直接和直接手段测量。准直接测量是通过测量不同磁场中磁性材料比热容的变化计算绝热温变。Porcari等人^[24]和Guillou等人^[25]自制了基于Peltier量热传感器的样品杆, 使用该样品杆测定了 Mn-Fe-P-Si 样品在1 T磁场中的比热曲线, 经过数值计算得到了约2.5 K绝热温变。这一方法被广泛应用在 Gd ^[26], La-Fe-Si-H ^[27,28], Fe-Rh ^[29]等材料的绝热温变计算中。然而这一准直接手段耗时, 对样品表面质量和尺寸有特定要求, 而且很难对材料进行循环测试。

直接测量绝热温变可快速、可靠地对材料磁热效应进行评估。直接测量绝热温变的前提是良好绝热环境的构建, 例如, 用足够快的加场速率并测定材料热响应, 此时材料与环境换热可忽略不计^[30]; 或者采用

低导热材料隔绝样品和环境, 以达到绝热目的^[31,32]. 目前商业化的绝热温变测量系统较少, 而自主搭建的测试平台主要由德国达姆斯塔特工业大学^[33]、意大利帕尔马大学^[31]、中国包头稀土研究院^[34]、日本国立材料研究所^[35]等科研单位报道. 此类设备中样品温度变化一般由热电偶测定, 而磁场一般由电磁铁或超导磁体提供^[32,35,36]. 在理想的绝热温变测量过程中, 样品处于绝热条件由磁场驱动相变温度升高或降低, 并由热电偶测定温变数值. 图2给出了一种基于热电偶的绝热温度测量装置示意图^[32]. 实际测量中往往只能得到近似绝热环境, Cugini等人^[37]研究发现纯Gd薄片内测定的绝热温变随着样品厚度减小而显著降低, 这是由于样品体积和质量减小至一定程度后和环境的换热将不可忽视. 采用脉冲磁场或利用机械装置将样品快速抽离磁场以获得大的加场速率, 可减少样品热损失^[38], 但这要求热电偶具有较高的响应频率, 并且要排除磁场快速变化在热电偶电路中产生的感应电动势的影响. Gottschall等人^[39]借助62 T脉冲磁场在金属Gd中测得了室温下60.5 K的绝热温变. 实际上, 样品和热电偶之间还存在接触热阻, 并且两者之间并不总是处

于热平衡态. 虽然可以用导电银胶等涂敷在样品表面增强导热, 但热电偶始终对样品构成“热负载”从而对绝热温变产生一定的稀释作用^[31], 即所测得的绝热温变受到样品和热电偶的比热共同影响. 很显然, 当样品本身体积或比热较小时, 将导致较大误差.

相比于传统热电偶测量方式, 非接触式红外成像的测温手段则在这一点上具有显著优势, 不对样品构成热负载, 特别适用于薄带、细丝等微尺度样品的温变表征. 例如, Cugini等人^[37]利用热释红外线传感器构建了一种可以测定薄带样品绝热温变的装置, 在2 T磁场下测得58 μm 厚Gd薄带绝热温变为3.9 K, 与块体样品相当; 德国鲁尔波鸿大学的Döntgen等人^[40]使用基于碲镉汞红外探头的测温装置获得了1 kHz振荡磁场下Fe-B-Nb非晶薄带的可逆温度曲线, 并利用类似装置对厚度仅1.4 μm 的纯Gd薄膜的磁场诱发绝热温变进行了测量, 温变精度达到mK级, 获得了低磁场下绝热温变与磁场的精确依赖关系^[41].

高通量制备与表征是实现新材料快速开发与筛选优化必不可少的手段. 磁制冷材料体系庞大, 避免繁琐复杂的逐次“试错”, 从而实现快速制备和筛选性

图 2 (网络版彩图) (a) 基于热电偶的绝热温变测量装置示意图; (b) 在不同磁场和温度下测定的纯Gd绝热温变曲线^[32]

Figure 2 (Color online) (a) Schematic of adiabatic temperature change measurement cell and (b) field and temperature dependence of adiabatic temperature change for a polycrystalline Gd sample^[32].

能优异的磁制冷材料成为研究者关注的重点. 2003年马里兰大学的研究者^[42]利用三元磁控溅射方法制备具有成分梯度的Ni-Mn-Ga薄膜, 在通常的Heusler成分以外发现了同样具有可逆铁磁马氏体转变的相区域. 2012年剑桥大学的Barcza等人^[43]将具有不同初始Co含量的母合金组合排列并固态扩散制备成分梯度的La-(Fe_xCo_{1-x})-Si_y合金, 获得连续的居里温度变化. 近年来, 基于大数据挖掘的机器学习算法被用于预测磁热材料的成分-磁性关系, 中国科学院物理研究所胡凤霞团队^[44]利用梯度提升回归树(GBDT)方法预测La(Fe, Si/Al)₁₃基合金成分与居里温度、熵变之间的关系.

由于绝热温变表征的自主搭建测试平台对于大多数研究者而言不易获得, 且单一样品的测试方法流程繁琐, 当需要在多样品中筛选性能优异的材料时, 多次测量还会带来误差, 不便比较. 因此引入高通量表征手段显得十分必要. 在一次测试中进行多样品表征意义在于: 大规模缩短测试时间; 实验参数相同, 使多样品测试结果更具可比性; 减少测试成本. 近年来, 多种高通量表征手段被应用于磁性功能材料的开发, 其中最具代表性的是采用扫描式超导量子干涉仪测量系统^[42]、扫描式霍尔探头^[45]和磁光-克尔显微镜^[45]等寻找磁性成分扩散薄膜中的磁性功能相. 但是对于用高通量表征手段表征磁热效应的研究目前鲜有报道. 目前一级相变磁热材料的巨磁热效应都来源于具有强烈磁弹耦合的一级相变. 这意味着传统的接触式测量手段不仅需要满足快速响应频率, 还需避免由样品体积改变造成诸如接触松动等误差. 一级磁相变材料通常由体积效应带来循环稳定性问题, 而传统手段测量磁热效应的循环稳定性时在测试效率上显得捉襟见肘. 因而, 在已有报道中, 磁热效应的循环稳定性往往采用间隙式测量^[28], 或者只涉及几十次的少量循环^[29]. 2017年, 日本国立材料研究所的Hono课题组^[35]提出利用锁相热成像技术表征磁热效应, 实现了二级相变的Gd-Y合金体系居里温度附近在不同磁场频率下的多样品绝热温变表征.

最近, 本文作者通过应用非接触式红外成像仪测试了多样品绝热温变. 图3(a)为该高通量磁热效应测试系统示意图^[46]. 这套装置主要包含高分辨红外成像仪、双层Halbach永磁铁阵列、阵列式样品插槽、控温系统及计算机控制系统. 对于绝热温变测量, 高分辨红外探头可保证以0.01 K测量精度和60 Hz响应频率

测量样品表面温度变化. 通过双层Halbach磁体旋转以0.5 Hz频率加载磁场(1.3 T)充分驱动材料的相变. 该系统采用阵列式样品插槽设计, 可最多同时装载25个样品, 并相互用低导热塑料进行热隔绝, 如图3(b)所示. 在磁场快速加载、样品热损失小、测量响应快速等条件下测得的样品表面温度变化接近材料本征的绝热温变. 如图3(c)和(d)所示, 当反复利用旋转磁铁加载磁场时, 红外测温探头可实时监测样品温度变化, 从而研究样品磁热效应的循环稳定性, 且提供可视化观测数据; 通过控制不同初始温度, 可同时测定所有样品绝热温变随温度的变化, 高效地研究多样品的磁热效应. 相较于传统的接触式单样品测试方法, 近年来出现的非接触式多样品磁热效应表征系统在提升测量准确性、循环测试效率及多样品表征能力上展现出独有的优势, 可为未来新材料评估与开发提供有力支撑, 加速磁制冷材料发展.

4 弹热效应表征

弹热效应的表征最初也采用Maxwell关系式的间接法. 2008年, 西班牙巴塞罗那大学Bonnot等人^[13]报道了Cu-Zn-Al单晶的弹热效应. 通过测量不同温度下的等温应力应变曲线, 以式(1)计算得出熵变, 结果与式(3)估算的值接近. 随后, 他们借助一台自制实验装置测量了Ni-Mn-Ga磁性形状记忆合金在不同单轴应力下的长度随温度变化的关系, 利用式(1)计算获得了9.3 MPa下 $-5.4 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 的熵变^[47].

之后更多的研究都采用绝热温变评估材料的弹热效应, 可通过接触式的热电偶和非接触式的红外测温仪实现^[48,49]. 值得指出的是, 一级相变过程中界面摩擦的存在, 会导致加载温变偏高、卸载温变偏低. 摩擦热的贡献可由应力滞后计算得出并从测量温变中扣除^[50]. 2012年, 美国马里兰大学Takeuchi团队^[48]利用K型热电偶在Ni-Ti丝中测得了17 K的绝热温变. 2014年, 本研究团队在Ni-Mn-In-Co中利用热电偶测得了3.5 K的可逆绝热温变^[51]. 红外热成像仪在弹热效应的绝热温变测量中被广泛采用. 2012年, 马里兰大学的Cui等人^[48]采用红外热成像法研究了NiTi丝的弹热温变. 同年, 德国Quandt团队^[49]借助红外热成像仪在厚度仅为20 μm 的Ti-Ni-Cu薄膜上观测到了6 K的绝热温变, 并且研究了它在1500个热效应循环下的稳定性. 2016年,

图 3 (网络版彩图) (a) 高通量磁热效应测试系统示意图; (b) 5个磁热效应样品在磁场循环下的可视化温度响应; (c) 单一样品在多次磁场循环过程中的温度曲线; (d) 由高通量磁热效应测试系统所测得的多样品在不同磁场下绝热温变随温度变化的曲线^[46]

Figure 3 (Color online) (a) Schematic illustration of the high-throughput setup for measuring magnetocaloric effect; (b) visualized temperature response of 5 samples under applied magnetic field; (c) temperature versus time curves of a sample under cyclic magnetic field changes; (d) the adiabatic temperature change curves of the 5 samples measured by the high-throughput setup [46].

丹麦科技大学的Tušek等人^[52]将红外热成像仪用于监控主动回热式弹热制冷原型机在工作过程中各个部位的温度变化。借助红外热成像仪, 本研究团队^[53]观测到了磁性形状记忆合金Ni-Fe-Ga-Co在应力诱发马氏体相变过程中马氏体板条的形核和扩展过程。哈尔滨工业大学张学习团队^[54]利用电子背散射衍射技术结合红外热成像仪的方法, 在同一Cu-Al-Mn薄带样品中原位观测了不同取向晶粒的热效应。红外热成像法具有非接触、高精度、快速响应、空间分辨等优点, 不仅可以给出样品在相变过程中具有空间分辨的温变, 还可以借此研究马氏体形核点^[50]、裂纹萌生处^[55]等相变动力学问题。此外, 红外热成像仪可以对薄膜、细丝等热电偶不适用的样品形态进行温变的测量。

从等温应力应变曲线获得的临界应力随温度的关系可通过式(3)间接计算熵变。由于大多数磁相变材料具有脆性特征, 应力的快速加载可能会导致样品完全相变前就已断裂失效, 并且加载过程不可避免的存在

漏热现象, 间接法仍然有参考价值, 可以和直接测量的绝热温变互为补充, 全面评估材料的弹热效应。弹热效应的准直接法要求测量单轴应力下材料的热流(Heat Flow)或热容曲线, 技术难度大, 已报道的仅有Mañosa课题组^[56]自主设计的基于外部单轴应力场下的比热容测试设备。借助该设备他们测量了Cu-Zn-Al合金在单轴应力下的热流曲线, 获得了低场下的弹热效应。

一级磁相变的非均质特点和合金组织结构多样性使得相变过程表现出空间上各异的特点, 而这些特点与材料的熵变、临界应力甚至疲劳性能直接相关。应变可以直接反映相变过程中晶格畸变的程度, 是重要的中间参量。目前的应变表征手段比如应变片、引伸计等只能给出样品在单一方向上的宏观总体应变, 不具有空间分辨能力, 无法获得样品相变的局部信息。基于数字图像关联(Digital Image Correlation, DIC)的非接触全场应变测量技术, 通过对变形前后采集的物

体表面的散斑图像进行数字相关性算法的计算, 可以提供物体变形时的全场应变分布. DIC技术最初应用于结构材料的应变分析, 而用于相变材料的研究有少数报道. 2008年, 美国伊利诺伊大学香槟分校Efsthathiou等人^[57]在Ni-Fe-Ga单晶中通过DIC应变云图直接观察到了多级马氏体相变行为, 并计算出不同总应变下各类型马氏体所占的比例. 瑞士Swygenhoven团队^[58]利用微观DIC技术结合原位微区XRD的方法, 深入研究Ni-Ti形状记忆合金在应力加载下从宏观到微观的相变行为, 发现奥氏体晶粒在应力作用下的纳米化现象以及晶界在马氏体相变过程中的关键作用. 德国卡尔斯鲁厄理工学院Ossmer等人^[59]将DIC技术与红外热成像仪结合, 对Ni-Ti薄片在拉伸过程中应变带和温度带的形成和传播等相变动力学进行了研究, 为微型弹热制冷器件的设计和 optimization 提供了重要参考数据. 最近, 本研究团队^[60]采用DIC与红外热成像仪相结合的技术, 研究了all-*d*-metal Heusler多晶合金Ni(Co)-Mn-Ti在单轴应力下的相变行为及其弹热效应, 如图4所示, DIC全场应变云图显示Co替代Ni使得合金在单轴应力下的应变具有明显的晶体取向依赖性, 建立了相变过程中的应变梯度与*d-d*共价强弱以及弹热效应可逆性之间的对应关系. 此外, 借助同样的方法还研究了定向凝固制备的Heusler磁相变合金Ni-Mn-Sn^[61]和Ni-Co-Mn-Ti^[62]的凝固组织和弹热性能的关联机制.

由于DIC技术直接测量应变, 避免了红外成像由于材料内部的热传导和样品与外界的热交换导致追踪相变的空问精确性低的问题. 此外, DIC的高分辨特性

可以捕捉应变异常而预判裂纹的萌生, 为材料失效预警提供手段. 相比于传统的应变片、引伸计等应变的宏观测量方式, DIC技术提供样品表面二维甚至三维的全局应变数据和非接触测量对于理解相变应变演变、晶体相邻晶粒之间的相互作用及其与热效应的关系提供更为全面的信息. DIC技术与红外热成像相结合的原位表征方式是研究相变过程和热效应的有力手段. DIC技术可以和扫描电子显微镜结合分析微纳尺度的应变, 也可以结合CT扫描仪, 获得在相变过程中的体应变, 研究马氏体相变形核、长大和增殖的过程. 弹热材料的力学性能在很大程度上受到微观结构不规则性的影响. 缺陷的存在会引发材料失效, 但由于它们多分布于样品内部, 从而阻碍了对损伤机理的直接观察和研究. 通过获得的体应变, 则可以可视化研究弹热材料疲劳的机理, 助力高抗疲劳性弹热材料的开发.

在弹热效应的研究中人们引进了微纳米技术、计算机技术等新技术研究相变机理和热效应. 加州理工学院的陈弦团队^[63]用聚焦离子束(FIB)制备了1–2 μm的Au-Cu-Zn柱体并用纳米压痕仪研究了微纳尺度下的疲劳性能, 发现微纳尺度下母相和马氏体相的晶格相容性仍然是良好疲劳性能的关键. 此外, 计算机技术的发展也可以帮助弹热材料的研发. 最近, 北京科技大学Zhou等人^[64]通过引入机器学习与晶格动力学计算结合的方法对多组元Cu基形状记忆合金的大熵变出现的可能成分区间做了预测. 这种方法可以一定程度上指导实验, 加快具有大熵变的弹热材料的筛选.

图 4 (网络版彩图) (a) 多晶all-*d*-metal Heusler合金Ni₅₀Mn₃₂Ti₁₈和Ni₃₅Co₁₅Mn₃₅Ti₁₅的应力应变曲线; (b) 对应最大应变时DIC应变云图和红外照片^[60]

Figure 4 (Color online) (a) Stress-strain curves for polycrystalline Ni₅₀Mn₃₂Ti₁₈ and Ni₃₅Co₁₅Mn₃₅Ti₁₅ all-*d*-metal Heusler alloys; (b) DIC strain maps and thermographs corresponding to the maximum strain [60].

5 压热效应表征

压热效应普遍存在于固体材料中, 但大压热效应则通常在一级相变材料中才可获得. 因为一级相变材料熵变大, 在相变处具有可观的晶格畸变和显著体积变化, 对等静压非常敏感. 与磁热效应和弹热效应相比, 磁相变材料的压热效应研究起步较晚, 重要原因之一是压热效应表征方面的困难. 首先, 等静压加载所需的传力介质多采用致密的固体或液体, 绝热性差, 漏热现象严重, 导致直接测得的绝热温变准确性差. 其次, 常规手段难以实现等静压下体积变化的精确测量, 导致Maxwell法不适用. 2010年, Mañosa等人^[14]采用自制的等静压差扫描量热仪, 测得了磁相变Heusler合金Ni-Mn-In在不同压力下的热流曲线, 根据式(4)计算可得到压力诱发的熵变. 在该合金中, 260 MPa的等静压诱发的相变熵变达 $24.4 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$, 接近完全相变时的熵变. 随后, 他们采用同样的准直接方法研究了 $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$, Fe-Rh, La-Fe-Si以及all-*d*-metal Heusler合金Ni-Mn-Ti等磁相变材料的压热效应. 2015年, 日本东北大学的研究者^[65]采用自制的等静压差热分析仪在 Mn_3GaN 中观察到了139 MPa等静压下 $22.3 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 的熵变. 加压量热法这一准直接法成为表征压热效应的可行方法. 目前, 法国Setarex公司已有商用化的高压微量热仪, 可实现最高100 MPa等静压下的热流测试. 该设备测量准确性和安全性较高, 但是最高压力有待提高. 研究者引入该设备研究了一些固态相变材料的压热效应, 包括自旋翻转相变的分子晶体^[66]、塑晶^[67]和all-*d*-metal Heusler合金^[68,69].

压热效应绝热温变的直接测量也有相关报道. 由于等静压的快速加载比较困难, 文献中一般在等静压卸载时测量绝热温变. 在 Mn_3GaN 的研究中, 借助特殊设计的加压样品夹具, 以氧化铝粉末作为传压介质, 在93 MPa压力卸载时使用热电偶测得了1.4 K的温变, 远低于运用式(2)计算所得的4.8 K绝热温变^[65]. 同年, 胡凤霞团队^[70]采用高压对顶砧、以叶腊石作为传压介质在Mn-Co-Ge-In合金中, 于300 MPa等静压卸载时测得了9.4 K的温变. 虽然这是目前所报道的直接测量的压热效应中的最高值, 该值也仅为根据式(2)计算所得温变的50%. 这种直接测量所得的温变偏小的现象在La-Fe-Si体系的压热效应研究中也观察到^[71]. 如上所述, 其原因在于固态传压介质较差的绝热性和“热负

载”效应不可忽略, 导致测得温变小于间接计算的值. 因此, 目前准直接法是压热效应表征的优选方案.

压热效应的表征除了准直接法和直接法之外, 文献中有报道利用磁相变材料的磁弹耦合特性通过加压磁测量间接地表征压热效应, 即通过对压力下非热参量(磁矩、晶格常数)随温度和压力的函数关系的测定, 结合常压下的量热数据, 可获得不同压力下的熵变温度曲线, 从而间接表征磁相变材料的压热效应. 2015年, 胡凤霞团队^[70]通过加压中子测得了Mn-Co-Ge-In合金在不同压力下的晶格常数变化和相变温度对压力的敏感度, 与常压量热法获得的熵变曲线结合, 估计高压下的熵变-温度曲线, 再根据式(4)和(5)得到等温熵变和绝热温变. 2016年, 曲靖师范学院李哲团队^[72]在Ni-Mn-Ga合金中通过不同等静压下热磁曲线的测量获得相变体积分数随温度和压力的关系, 进而计算得到压热熵变和温变. 随后又采用该方法对其他Ni-Mn基Heusler磁相变合金进行压热效应的表征. 此外, 商业化的综合物性测量系统(PPMS)的加压磁性样品杆可以实现1 GPa以上的等静压下的磁测量, 可以间接地研究等静压对相变和热效应的影响^[73].

2019年, 中国科学院金属研究所李昂等人^[67]报道了以新戊二醇为代表的塑晶中的庞压热效应, 利用高压微量热仪的准直接法在45 MPa等静压下测得了高达 $389 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 的熵变. 并且测量了高压环境下样品的高精度准弹性中子散射谱, 揭示了等静压力对分子取向无序的抑制作用是塑晶材料庞压热效应产生的本质原因. 这种将量热法与中子等大科学装置结合的方式, 是深入理解热效应微观根源的重要手段, 也是热效应研究的重要发展方向.

6 多卡效应表征

基于磁相变的多卡效应及磁弹耦合是固态制冷的研究前沿, 其核心问题是磁弹耦合作用对相变热效应的影响机制. 从实际应用角度, 多卡效应对于固态制冷有重要意义: 多场施加可以有效降低相变临界场、克服滞后提高相变可逆性、拓展工作温度范围、减小制冷单元的体积、提高材料的疲劳寿命等. 磁相变材料在应力、磁场等多场下的响应是研究其磁弹耦合机理、深入理解和有效调控多卡效应的关键. 近年来, 已有多卡效应相关的热力学研究报道^[74,75], 但是关于多

卡效应的实验研究报道屈指可数. 多卡效应的表征必须提供一个兼备磁场、应力甚至温度可调节的复杂环境, 同时也要实现此条件下的等温熵变或绝热温变测量, 技术挑战大, 目前没有商业化的设备. 国际上仅有数台自制的多卡效应表征设备, 且功能侧重点和测量范围参差不齐. 表征装备缺乏的现状严重阻碍了多卡效应和多卡制冷的研究进程.

多卡效应的表征所要重点关注的参量和测量难点有以下几个方面. 首先, 绝热温变是衡量热效应的最直接参数, 实现磁场、应力多场环境下的温变测量是表征多卡效应的重要方面. 这就要求多卡表征设备能够提供磁场、应力场的快速加载以保证绝热条件. 其次, 对同一磁相变材料来说, 不同类型外加场诱发相变过程也表现出不同的特点, 比如温度和磁场诱发的马氏体通常为调制结构, 而高应力可诱发非调制马氏体^[76]. 多物理场下的马氏体类型与马氏体变体的形态是一个待研究的问题. 应变作为磁相变的第一序参量, 是晶格畸变的直接反映, 因此应变的高质量测量是表征相变过程和多卡效应的另一个重要方面. 此外, 从磁相变热效应的基础研究和材料应用角度, 多卡效应的表征还需要考虑不同温度下的测试.

文献已报道的多卡效应表征设备皆为自制设备, 包括巴塞罗那大学、德州农工大学、爱荷华州立大学、德累斯顿强磁场中心和中国科学院宁波材料技术与工程研究所(本文作者)的多卡设备. 表1列出了这些多卡效应表征设备的基本功能. 对于多卡效应表征设

备, 技术难点之一在于磁体与应力加载装置的匹配设计, 需要综合考虑磁场、应力的速度和两者的快速加载以构建绝热条件. 已报道的多卡效应表征设备的磁场实现手段主要有电磁体(包括脉冲磁场)、永磁体和超导磁体; 应力加载方式包括驱动电机、重物静置、紧固螺丝等. 以下从磁场、应力的实现方式介绍文献中报道的多卡效应表征及表征设备的现状.

6.1 电磁铁提供磁场

2011年, Mañosa团队^[77]在振动样品磁强计的电磁体基础上, 通过重物施加单轴压力, 应变以位移电容传感器测量; 最大应力为1.2 kN, 最大磁场为0.875 T. 他们使用该装置, 测量了不同磁场下的应变随温度变化关系, 利用Maxwell关系式(1)间接地测量磁性Heusler形状记忆合金Ni-Mn-Ga-Co的弹热效应, 并研究了磁场对弹热效应的影响, 发现0.875 T磁场可以将10 MPa应力所产生的弹热熵变提高约20%, 达到 $3 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$. 电磁体的主要问题是不能实现磁场的绝热加载, 并且均匀磁场区小, 应力加载装置受限, 只能实现小压力的静态施加.

2020年德国德累斯顿强磁场中心的Gottschall等人^[78]报道了置入脉冲磁场的加压样品杆, 可实现轴向压力下磁场诱发绝热温变的直接测量. 该脉冲场可以在13 ms内达到最高场10 T; 应力通过紧固螺丝的方式施加恒定单轴压力, 最高可达80 MPa. 温变测量采用热电偶, 应变的测量采用应变片. 脉冲强磁场可以保

表 1 国内外多卡效应测试设备对比

Table 1 Comparison of experimental setup to characterize multicaloric effects

参数	德州农工大学 设备 ^[80]	巴塞罗那大学 设备2011 ^[77]	巴塞罗那大学 设备2017 ^[56]	爱荷华州立大学 设备 ^[79]	德累斯顿强磁场 中心设备 ^[78]	宁波材料所 多卡设备
温变测量方式	—	—	—	热电偶	热电偶	温度传感器
应变测量方式	宏观应变/ 电容传感器	宏观应变/ 电容传感器	宏观应变/ 线性可变差动变压器	—	宏观应变/ 应变片	宏观应变/ 磁场引伸计
应力施加方式 及最大载荷	驱动电机 5.3 kN	静态载荷 1.2 kN	静态载荷 1.2 kN	驱动电机 20 kN	紧固螺丝 0.6 kN	驱动电机 20 kN
应力的 绝热施加	否	否	否	是	否	是
磁体类型 及最大场强	超导磁体 9 T	电磁体 0.9 T	超导磁体 6 T	永磁体 1 T	脉冲磁体 10 T	超导磁体 5 T
磁场的绝热施加	否	否	否	是	是	否
磁场速率 (T/s)	—	—	9×10^{-3}	10	10^6	5×10^{-3}
工作温区 (°C)	−100–120	室温附近	−173–127	5–55	−73–77	−100–50

证良好的绝热条件, 因此绝热温变的准确性高. 他们选择 *all-d-metal* Heusler 合金 Ni-Co-Mn-Ti 研究了不同恒定应力下的磁场诱发的绝热温变, 发现单轴应力可以在展宽绝热温变的温度范围的同时降低其峰值, 对相变行为有显著影响. 但是该样品杆采用应变片测量应变的方式不能很好地给出应力加载对温变的具体影响. 脉冲磁场的优点是可以提供良好的绝热条件, 以满足绝热温变的高精度测量, 但是磁场不能维持较长时间, 并且电磁体的几何构造使得应力的施加方式受限, 难以实现应力的快速加载并且加载幅值有限.

6.2 永磁体提供磁场

永磁体可提供的场强通常较低, 通过磁路设计的 Halbach 永磁体阵列则可以提高场强, 但提高场强意味着磁体体积的增加, 应当权衡两者之间的关系. 2018 年美国爱荷华州立大学 Czernuszewicz 等人^[79]设计了一个可以在磁场、应力下直接测量温变的多卡效应表征设备. 该设备由提供应力加载框架(可达 20 kN), 滑动 Halbach 永磁体(最大可达 1 T)和变温箱组成, 可以实现压力和磁场的快速施加, 可通过热电偶测量温变. 该设备采用永磁体, 虽然磁场较小, 但是可以通过机械设计实现磁场的快速改变, 并不需要超导磁体或电磁铁的电源和水冷等支持系统, 同时也为应力施加系统提供空间. 但该设备的磁场均匀区较小.

6.3 超导磁体提供磁场

商用化的超导磁体可以提供高达 5–13 T 的强磁场, 并且磁场均匀区可达数十厘米, 远大于电磁体和永磁体, 为设计置入式样品杆的设计提供了空间. 因此一些多卡设备以超导磁体提供磁场, 在此基础上设法研制置入式应力加载装置. 2018 年, Mañosa 团队^[56]设计了一个可以提供恒定单轴压力和热流测量的置入式装置, 静力加载通过铅块的自然重量提供, 最大力为 1.2 kN, 热流的测量采用 Pielter 热传感器模块实现, 磁场由超导磁体提供, 最大场可达 6 T, 磁场加载速率 90 Oe/s. 该装置可以获得不同外场下的热流曲线从而计算出多场下的等温熵变和绝热温变, 属于准直接法, 提升了多卡效应测试技术水平. 借助该设备他们研究了磁相变材料 Fe-Rh 在不同磁场和不同应力下的量热曲线, 获得了单轴力下的磁热效应和磁场下的弹热效应, 阐明对于 Fe-Rh 第二外场的主要作用是拓展工作

温区和调控滞后的影响^[75]. 美国德州农工大学 Karman 团队^[80]于 2015 年报道了自制的可以同时施加单轴应力、磁场的置入式样品杆, 通过与最大场为 9 T 的超导磁体配合, 可以实现磁场、应力等多场条件下的宏观应变、磁矩的测量. 应力由定制电机提供, 最大载荷为 5.3 kN, 可实现等温慢速加载, 能够测得不同磁场下的应力应变曲线. 该测试主要关注磁性与应变, 无法实现磁场和应力的绝热加载, 不能进行熵变与温变的测量.

本文作者已搭建了一台将超导磁体与力学试验机相结合的多卡效应表征设备. 图 5 为该设备核心部分: 多场环境样品腔的示意图. 考虑磁场空间的大小, 该设备采用了“加载+反力架”的应力加载设计, 利用力学试验机成熟的应力加载与应变系统, 可实现等温加载和准绝热加载, 最大载荷可达 20 kN; 考虑磁场的影响, 以无磁模具钢作为主要材质, 应变测量采用定制的适用于磁场和宽温区的高精度引伸计; 以液氮冷却压头和传感器反馈的方式实现程序控温, 变温范围可达 -100°C – 50°C . 温变测量采用适用于强磁场环境的半导体高精度快速响应的温度传感器. 与其他使用超导磁体的多卡效应表征设备相比, 该设备能够实现磁场下不同的应力应变加载速率, 从而实现等温测试和绝热测试, 达到直接测量磁场下弹热温变的目的. 该设备是首台可以在强磁场环境下直接测量弹热温变的多卡表征设备. 借助该设备已初步开展了磁相变材料多卡效应测量的工作.

文献报道的几台多卡效应表征设备所能达到的实

图 5 (网络版彩图)中国科学院宁波材料技术与工程研究所(本文作者)自主搭建的多物理场磁弹性能综合测试系统之样品环境示意图

Figure 5 (Color online) Schematic illustration of sample environment of the multi-field magnetoelastic property measurement system by Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences.

验条件有以下特点: 因应力、磁场的快速施加在同一系统中难以实现, 多采用保持某一外场恒定同时改变另一外场的方式测量应变或磁矩, 间接计算出相变热效应; 为多卡效应的实验研究提供设备基础. 但这些设备还不够成熟, 功能性和技术指标有待提高, 如所测得的温变、应变是宏观量, 并不能完全反映相变的全局信息, 对于深入理解一个非均质的、形核的一级相变或多相材料来说并不足够; 缺乏对相变过程的实时、原位监测. 因此, 对磁相变材料在相变过程中进行空间分辨、时间分辨的原位、实时表征是深入理解相变过程和热效应的迫切需求, 也是多卡效应表征的发展趋势.

7 总结与展望

自1997年磁相变材料 $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ 中发现大磁热效应以来, 国内外学者对磁相变材料尤其是面向固态制冷的相变热效应开展了大量的研究工作, 包括新磁相变材料开发、材料热效应机理研究和制冷相关的综合性能的调控和优化. 磁相变材料热效应的表征是研究固态制冷的基础和关键, 也经历了从探索到成熟、简单到精细、单一到多角度的过程; 并且这一过程随着对固态制冷越来越迫切的需求而持续进行. 因此从磁相变热效应表征的发展可以在很大程度上了解面向固

态制冷的磁相变材料的发展趋势.

我们认为, 对磁相变材料进行热效应表征的研究上, 将来应该着重考虑以下几方面. 在热效应的评价指标方面, 由于温变与实际制冷相关性能直接相关, 而成为重要的评价指标, 考虑磁相变材料作为制冷工质, 则必须关注材料的综合性能相关指标, 包括能效比 COP_{mat} 、循环稳定性(包含热效应可逆性和可重复性)、相变临界场等, 面向应用, 还需考察材料用于固态制冷样机上的系统性能指标. 在表征深度方面的趋势是, 从宏观量(温变、应变)的表征到具有空间分辨的参量的表征, 例如, 采用红外成像仪测量二维温变、数字图像关联技术给出样品在相变过程中的二维甚至三维应变. 在表征的时间尺度上, 则更加关注实时、原位监测相变过程的动力学相关参量的表征. 在表征效率方面, 则有由单一测量往高通量表征发展的趋势, 并且和机器学习等计算机技术结合, 缩短材料研发周期. 在表征尺度方面, 因固态制冷可小型化的优势以及小尺度元器件的制冷需求, 有从宏观块体材料到二维甚至一维微纳尺度的趋势. 在新测试手段方面, 借助强磁场、弹性/非弹性中子散射、高能X射线等表征手段深入分析相变热效应微观机制也是相变热效应表征的发展趋势. 此外, 在多物理场条件下对多卡效应的有效表征和磁弹耦合机制的研究也是当前相变热效应表征的重要方向之一.

参考文献

- 1 Moya X, Kar-Narayan S, Mathur N D. Caloric materials near ferroic phase transitions. *Nat Mater*, 2014, 13: 439–450
- 2 Kainuma R, Imano Y, Ito W, et al. Magnetic-field-induced shape recovery by reverse phase transformation. *Nature*, 2006, 439: 957–960
- 3 Pecharsky V K, Gschneidner Jr. K A. Giant magnetocaloric effect in $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$. *Phys Rev Lett*, 1997, 78: 4494–4497
- 4 Liu E, Wang W, Feng L, et al. Stable magnetostructural coupling with tunable magnetoresponsive effects in hexagonal ferromagnets. *Nat Commun*, 2012, 3: 873, arXiv: 1103.1313
- 5 Hu F, Shen B, Sun J, et al. Influence of negative lattice expansion and metamagnetic transition on magnetic entropy change in the compound $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$. *Appl Phys Lett*, 2001, 78: 3675–3677
- 6 Tegus O, Brück E, Buschow K H J, et al. Transition-metal-based magnetic refrigerants for room-temperature applications. *Nature*, 2002, 415: 150–152
- 7 Annaorazov M P, Nikitin S A, Tyurin A L, et al. Anomalously high entropy change in FeRh alloy. *J Appl Phys*, 1996, 79: 1689–1695
- 8 Wei Z Y, Liu E K, Chen J H, et al. Realization of multifunctional shape-memory ferromagnets in all-*d*-metal Heusler phases. *Appl Phys Lett*, 2015, 107: 022406, arXiv: 1507.05907
- 9 Mañosa L, Planes A. Materials with giant mechanocaloric effects: Cooling by strength. *Adv Mater*, 2017, 29: 1603607
- 10 Qian S, Nasuta D, Rhoads A, et al. Not-in-kind cooling technologies: A quantitative comparison of refrigerants and system performance. *Int J Refrig*, 2016, 62: 177–192
- 11 McLinden M O, Brown J S, Brignoli R, et al. Limited options for low-global-warming-potential refrigerants. *Nat Commun*, 2017, 8: 14476

- 12 Goetzler W, Zogg R, Young J, et al. Energy Savings Potential and RD&D Opportunities for Non-Vapor-Compression HVAC Technologies. Burlington: US Department of Energy, 2014
- 13 Bonnot E, Romero R, Mañosa L, et al. Elastocaloric effect associated with the martensitic transition in shape-memory alloys. *Phys Rev Lett*, 2008, 100: 125901, arXiv: [0802.2009](#)
- 14 Mañosa L, González-Alonso D, Planes A, et al. Giant solid-state barocaloric effect in the Ni-Mn-In magnetic shape-memory alloy. *Nat Mater*, 2010, 9: 478–481
- 15 Fähler S, Röbber U K, Kastner O, et al. Caloric effects in ferroic materials: New concepts for cooling. *Adv Eng Mater*, 2012, 14: 10–19
- 16 Franco V, Blázquez J S, Ingale B, et al. The magnetocaloric effect and magnetic refrigeration near room temperature: Materials and models. *Annu Rev Mater Res*, 2012, 42: 305–342
- 17 Stern-Taulats E, Castán T, Mañosa L, et al. Multicaloric materials and effects. *MRS Bull*, 2018, 43: 295–299
- 18 Gottschall T, Skokov K P, Fries M, et al. Making a cool choice: The materials library of magnetic refrigeration. *Adv Energy Mater*, 2019, 9: 1901322
- 19 Sandeman K G. Research update: The mechanocaloric potential of spin crossover compounds. *APL Mater*, 2016, 4: 111102, arXiv: [1611.03032](#)
- 20 Qian S, Ling J, Hwang Y, et al. Thermodynamics cycle analysis and numerical modeling of thermoelastic cooling systems. *Int J Refrig*, 2015, 56: 65–80
- 21 Caron L, Ou Z Q, Nguyen T T, et al. On the determination of the magnetic entropy change in materials with first-order transitions. *J Magn Magn Mater*, 2009, 321: 3559–3566
- 22 Shen B G, Sun J R, Hu F X, et al. Recent progress in exploring magnetocaloric materials. *Adv Mater*, 2009, 21: 4545–4564
- 23 Liu F X, Zhang H, Zhou H, et al. Successive inverse and normal magnetocaloric effects in the Mn-vacancy compound $\text{Mn}_{0.95}\text{Co}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Ge}$. *Sci China-Phys Mech Astron*, 2020, 63: 277511
- 24 Porcari G, Cugini F, Fabbri S, et al. Convergence of direct and indirect methods in the magnetocaloric study of first order transformations: The case of Ni-Co-Mn-Ga Heusler alloys. *Phys Rev B*, 2012, 86: 104432
- 25 Guillou F, Porcari G, Yibole H, et al. Taming the first-order transition in giant magnetocaloric materials. *Adv Mater*, 2014, 26: 2671–2675
- 26 Pecharsky V K, Gschneidner Jr. K A. Magnetocaloric effect from indirect measurements: Magnetization and heat capacity. *J Appl Phys*, 1999, 86: 565–575
- 27 Ouyang Y, Zhang M, Yan A, et al. Plastically deformed La-Fe-Si: Microstructural evolution, magnetocaloric effect and anisotropic thermal conductivity. *Acta Mater*, 2020, 187: 1–11
- 28 Wang Y X, Zhang H, Liu E K, et al. Outstanding comprehensive performance of $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}\text{H}_x/\text{In}$ composite with durable service life for magnetic refrigeration. *Adv Electron Mater*, 2018, 4: 1700636
- 29 Chirkova A, Skokov K P, Schultz L, et al. Giant adiabatic temperature change in FeRh alloys evidenced by direct measurements under cyclic conditions. *Acta Mater*, 2016, 106: 15–21
- 30 Zavareh M G, Skourski Y, Skokov K P, et al. Direct measurement of the magnetocaloric effect in $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si}, \text{Co})_{13}$ compounds in pulsed magnetic fields. *Phys Rev Appl*, 2017, 8: 014037
- 31 Cugini F, Solzi M. On the direct measurement of the adiabatic temperature change of magnetocaloric materials. *J Appl Phys*, 2020, 127: 123901
- 32 Liu J, Gottschall T, Skokov K P, et al. Giant magnetocaloric effect driven by structural transitions. *Nat Mater*, 2012, 11: 620–626
- 33 Radulov I A, Karpenkov D Y, Specht M, et al. Heat exchangers from metal-bonded $\text{La}(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Si})_{13}\text{H}_x$ powder. *IEEE Trans Magn*, 2017, 53: 1–7
- 34 Huang J H, Song L, Jin P Y, et al. The magnetocaloric effect in $\text{LaFe}_{11.17-x}\text{Co}_{0.78}\text{Si}_{1.05}\text{B}_x$ alloys (in Chinese). *J Function Mater*, 2006, 37: 1888–1890 [黄焦宏, 松林, 金培育, 等. $\text{LaFe}_{11.17-x}\text{Co}_{0.78}\text{Si}_{1.05}\text{B}_x$ 合金磁热效应的研究. 功能材料, 2006, 37: 1888–1890]
- 35 Hirayama Y, Iguchi R, Miao X F, et al. High-throughput direct measurement of magnetocaloric effect based on lock-in thermography technique. *Appl Phys Lett*, 2017, 111: 163901
- 36 Karpenkov D Y, Skokov K P, Liu J, et al. Adiabatic temperature change of micro- and nanocrystalline Y_2Fe_{17} heat-exchangers for magnetic cooling. *J Alloys Compd*, 2016, 668: 40–45
- 37 Cugini F, Porcari G, Solzi M. Non-contact direct measurement of the magnetocaloric effect in thin samples. *Rev Sci Instrum*, 2014, 85: 074902
- 38 Porcari G, Buzzi M, Cugini F, et al. Direct magnetocaloric characterization and simulation of thermomagnetic cycles. *Rev Sci Instrum*, 2013, 84: 073907
- 39 Gottschall T, Kuz'min M D, Skokov K P, et al. Magnetocaloric effect of gadolinium in high magnetic fields. *Phys Rev B*, 2019, 99: 134429

- 40 Döntgen J, Rudolph J, Waske A, et al. Modulation infrared thermometry of caloric effects at up to kHz frequencies. *Rev Sci Instrum*, 2018, 89: 033909
- 41 Döntgen J, Rudolph J, Gottschall T, et al. Temperature dependent low-field measurements of the magnetocaloric ΔT with sub-mK resolution in small volume and thin film samples. *Appl Phys Lett*, 2015, 106: 032408
- 42 Takeuchi I, Famodu O O, Read J C, et al. Identification of novel compositions of ferromagnetic shape-memory alloys using composition spreads. *Nat Mater*, 2003, 2: 180–184
- 43 Barcza A, Zellmann V, Katter M. Linearly, continuously graded transition temperatures in La-Fe-Co-Si parts for magnetic cooling applications. In: Proceedings of the 5th International Conference of IIR on Magnetic Refrigeration at Room Temperature. Grenoble, 2012
- 44 Zhang B, Zheng X Q, Zhao T Y, et al. Machine learning technique for prediction of magnetocaloric effect in $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si}/\text{Al})_{13}$ -based materials. *Chin Phys B*, 2018, 27: 067503
- 45 Yoo Y K, Ohnishi T, Wang G, et al. Continuous mapping of structure-property relations in $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x$ metallic alloys fabricated by combinatorial synthesis. *Intermetallics*, 2001, 9: 541–545
- 46 Wang K, Ouyang Y, Shen Y, et al. High-throughput characterization of the adiabatic temperature change for magnetocaloric materials. *J Mater Sci*, 2021, 56: 2332–2340
- 47 Soto-Parra D E, Vives E, González-Alonso D, et al. Stress- and magnetic field-induced entropy changes in Fe-doped Ni-Mn-Ga shape-memory alloys. *Appl Phys Lett*, 2010, 96: 071912
- 48 Cui J, Wu Y, Muehlbauer J, et al. Demonstration of high efficiency elastocaloric cooling with large ΔT using NiTi wires. *Appl Phys Lett*, 2012, 101: 073904
- 49 Bechtold C, Chluba C, Lima de Miranda R, et al. High cyclic stability of the elastocaloric effect in sputtered TiNiCu shape memory films. *Appl Phys Lett*, 2012, 101: 091903
- 50 Zhao D, Liu J, Feng Y, et al. Giant elastocaloric effect and its irreversibility in [001]-oriented $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{36.5}\text{In}_{13.5}\text{Co}_5$ meta-magnetic shape memory alloys. *Appl Phys Lett*, 2017, 110: 021906
- 51 Lu B, Xiao F, Yan A, et al. Elastocaloric effect in a textured polycrystalline Ni-Mn-In-Co metamagnetic shape memory alloy. *Appl Phys Lett*, 2014, 105: 161905
- 52 Tušek J, Engelbrecht K, Eriksen D, et al. A regenerative elastocaloric heat pump. *Nat Energy*, 2016, 1: 16134
- 53 Li Y, Zhao D, Liu J, et al. Energy-efficient elastocaloric cooling by flexibly and reversibly transferring interface in magnetic shape-memory alloys. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 25438–25445
- 54 Yuan B, Qian M, Zhang X, et al. Grain structure related inhomogeneous elastocaloric effects in Cu-Al-Mn shape memory microwires. *Scripta Mater*, 2020, 178: 356–360
- 55 Sun W, Liu J, Zhao D, et al. Directional solidification and elastocaloric effect in a $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{44}\text{Sn}_{11}$ magnetic shape memory alloy. *J Phys D-Appl Phys*, 2017, 50: 444001
- 56 Gràcia-Condal A, Stern-Taulats E, Planes A, et al. The giant elastocaloric effect in a Cu-Zn-Al shape-memory alloy: A calorimetric study. *Phys Status Solidi B*, 2018, 255: 1700422
- 57 Efstathiou C, Sehitoglu H, Carroll J, et al. Full-field strain evolution during intermartensitic transformations in single-crystal NiFeGa. *Acta Mater*, 2008, 56: 3791–3799
- 58 Hsu W N, Polatidis E, Šmíd M, et al. Load path change on superelastic NiTi alloys: *In situ* synchrotron XRD and SEM DIC. *Acta Mater*, 2018, 144: 874–883
- 59 Ossmer H, Lambrecht F, Gültig M, et al. Evolution of temperature profiles in TiNi films for elastocaloric cooling. *Acta Mater*, 2014, 81: 9–20
- 60 Wei Z Y, Sun W, Shen Q, et al. Elastocaloric effect of all-*d*-metal Heusler $\text{NiMnTi}(\text{Co})$ magnetic shape memory alloys by digital image correlation and infrared thermography. *Appl Phys Lett*, 2019, 114: 101903
- 61 Shen Y, Sun W, Wei Z Y, et al. Orientation dependent elastocaloric effect in directionally solidified Ni-Mn-Sn alloys. *Scripta Mater*, 2019, 163: 14–18
- 62 Shen Y, Wei Z, Sun W, et al. Large elastocaloric effect in directionally solidified all-*d*-metal Heusler metamagnetic shape memory alloys. *Acta Mater*, 2020, 188: 677–685
- 63 Ni X Y, Greer J R, Bhattacharya K, et al. Exceptional resilience of small-scale $\text{Au}_{30}\text{Cu}_{25}\text{Zn}_{45}$ under cyclic stress-induced phase transformation. *Nano Lett*, 2016, 16: 7621–7625

- 64 Zhao X P, Huang H Y, Wen C, et al. Accelerating the development of multi-component Cu-Al-based shape memory alloys with high elastocaloric property by machine learning. *Comput Mater Sci*, 2020, 176: 109521
- 65 Matsunami D, Fujita A, Takenaka K, et al. Giant barocaloric effect enhanced by the frustration of the antiferromagnetic phase in Mn_3GaN . *Nat Mater*, 2015, 14: 73–78
- 66 Vallone S P, Tantillo A N, Dos Santos A M, et al. Giant barocaloric effect at the spin crossover transition of a molecular crystal. *Adv Mater*, 2019, 31: 1807334
- 67 Li B, Kawakita Y, Ohira-Kawamura S, et al. Colossal barocaloric effects in plastic crystals. *Nature*, 2019, 567: 506–510, arXiv: 1808.07834
- 68 Wei Z, Shen Y, Zhang Z, et al. Low-pressure-induced giant barocaloric effect in an all-*d*-metal Heusler $\text{Ni}_{35.5}\text{Co}_{14.5}\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}$ magnetic shape memory alloy. *APL Mater*, 2020, 8: 051101
- 69 Aznar A, Gràcia-Condal A, Planes A, et al. Giant barocaloric effect in all-*d*-metal Heusler shape memory alloys. *Phys Rev Mater*, 2019, 3: 044406
- 70 Wu R R, Bao L F, Hu F X, et al. Giant barocaloric effect in hexagonal Ni_2In -type Mn-Co-Ge-In compounds around room temperature. *Sci Rep*, 2015, 5: 18027
- 71 Mañosa L, González-Alonso D, Planes A, et al. Inverse barocaloric effect in the giant magnetocaloric La-Fe-Si-Co compound. *Nat Commun*, 2011, 2: 595
- 72 He X J, Xu K, Wei S X, et al. Barocaloric effect associated with magneto-structural transformation studied by an effectively indirect method for the $\text{Ni}_{58.3}\text{Mn}_{17.1}\text{Ga}_{24.6}$ Heusler alloy. *J Mater Sci*, 2017, 52: 2915–2923
- 73 Samanta T, Lepkowski D L, Saleheen A U, et al. Hydrostatic pressure-induced modifications of structural transitions lead to large enhancements of magnetocaloric effects in MnNiSi-based systems. *Phys Rev B*, 2015, 91: 020401
- 74 Planes A, Castán T, Saxena A. Thermodynamics of multicaloric effects in multiferroic materials: Application to metamagnetic shape-memory alloys and ferrotoroidics. *Phil Trans R Soc A*, 2016, 374: 20150304
- 75 Stern-Taulats E, Castán T, Planes A, et al. Giant multicaloric response of bulk $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$. *Phys Rev B*, 2017, 95: 104424
- 76 Li Y, Zhao D, Liu J. Giant and reversible room-temperature elastocaloric effect in a single-crystalline Ni-Fe-Ga magnetic shape memory alloy. *Sci Rep*, 2016, 6: 25500
- 77 Castillo-Villa P O, Soto-Parra D E, Matutes-Aquino J A, et al. Caloric effects induced by magnetic and mechanical fields in a $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25-x}\text{Ga}_{25}\text{Co}_x$ magnetic shape memory alloy. *Phys Rev B*, 2011, 83: 174109
- 78 Gottschall T, Bykov E, Gràcia-Condal A, et al. Advanced characterization of multicaloric materials in pulsed magnetic fields. *J Appl Phys*, 2020, 127: 185107
- 79 Czernuszewicz A, Kaleta J, Lewandowski D. Multicaloric effect: Toward a breakthrough in cooling technology. *Energy Convers Manage*, 2018, 178: 335–342
- 80 Bruno N M, Wang S, Karaman I, et al. Reversible martensitic transformation under low magnetic fields in magnetic shape memory alloys. *Sci Rep*, 2017, 7: 40434

Characterization of caloric effects for magnetostructural transition materials: State-of-the-art and prospects

WEI ZhiYang^{1,2}, LIU Jian^{1,2*}, OUYANG Yi^{1,2}, SHEN Yi^{1,2},
CHEN FengHua³ & JIANG Yong⁴

¹ CAS Key Laboratory of Magnetic Materials and Devices, Zhejiang Province Key Laboratory of Magnetic Materials and Application Technology, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China;

² University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

³ School of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, China;

⁴ School of Material Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China

Due to its environmental friendliness and high theoretical energy conversion efficiency, solid-state refrigeration based on caloric effects of magnetostructural transition (MST) materials driven by external stimuli is deemed as the most promising technology to replace the current vapor compression refrigeration. To accurately and efficiently characterize caloric effects for a MST is one of the keys to solid-state refrigeration. The research of caloric effects for MSTs and associated solid-state refrigeration relies to a large extent on characterization techniques. Regular methods, for instance, thermocouple and calorimetry, are not capable of characterizing caloric effects of MSTs under external field(s) and of understanding the mechanism of magnetostructural coupling in these materials. Therefore, new methods are being introduced and new experimental setups are being built as the research deepens. In recent years, beyond single-index and macroscopic-parameter assessment, characterization of caloric effects is not only going deeply with multi-index measurement, *in-situ* methods, and microscopic techniques, but is being combined with new approaches including high-throughput methods and machine learning methods. Herein, we review the state-of-the-art and prospects of characterization of caloric effects for MSTs including basic principles, magnetocaloric effect, elastocaloric effect, barocaloric effect and multicaloric effect.

magnetostructural transition, caloric effect, multicaloric effect, characterization of caloric effect, solid-state refrigeration

PACS: 81.30.Kf, 64.70.Kb, 75.30.Sg, 61.50.Ks, 65.40.Gr

doi: [10.1360/SSPMA-2020-0341](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2020-0341)