

B 掺杂对 La-Fe-Si 合金微观结构及磁热效应的影响

卢倩倩^{1,2}, 侯雪玲^{1,2}, 王晓晨^{1,2}

(1. 上海大学, 上海 200072)

(2. 微结构重点实验室, 上海 200072)

摘要: 研究了小剂量 B 元素的掺杂及热处理对 La-Fe-Si 快淬条带微观结构及磁热性能的影响。结果表明: B 的掺杂促进了 La(Fe,Si)₁₃ 相的形成, 相比于未掺杂 B 的 La-Fe-Si 合金, La-Fe-Si-B 合金在热处理前就已经获得较多的 La(Fe,Si)₁₃ 相, 当 B 的掺杂量为 0.08, 快速凝固过程中获得的 La(Fe, Si)₁₃ 相的相对含量最多。B 的掺杂有利于快速凝固过程中微观组织结构的细化, 这些细化的微观组织缩短了热处理过程中进行包析反应(α -Fe + LaFeSi \rightarrow La(Fe,Si)₁₃)的元素扩散路径, 有利于快速反应生成 La(Fe,Si)₁₃ 相。在热处理过程中, B 的掺杂优化了合金的微观组织结构, 与没有掺杂 B 的 La-Fe-Si 合金相比, 其居里温度和磁热效应得到提高。当 B 的掺杂量由 0 增加到 0.08, 合金快淬条带的居里温度由 210 K 提高到 233 K, 最大等温磁熵变由 5.47 J/kg·K 提高到 9.40 J/kg·K。

关键词: La-Fe-Si 合金; B 掺杂; 熔体快淬; 居里温度; 磁熵变

中图分类号: TB64

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)05-1497-06

磁致冷作为一种绿色环保制冷技术受到了人们的广泛关注^[1], 其中室温磁制冷是目前学者研究的重点^[2,3]。室温磁制冷材料是磁制冷技术发展的关键。现阶段, 室温磁制冷材料包括下列几类合金: Gd₅(Si_xGe_{1-x})₄ ($x \leq 0.5$)系化合物^[4]、MnFeP_{1-x}As_x系化合物^[5]、钙钛矿和类钙钛矿化合物、Heusler 合金、La-Fe-Si 合金等。La-Fe-Si 合金^[6]因具磁热效应高、原材料成本低、环境友好等优点而被认为是一种应用前景好的材料。

La-Fe-Si 合金作为室温磁制冷材料, 虽然优点较多, 但存在居里温度和磁热效应偏低等问题^[7]。目前学者通过过渡族元素替代 Fe、部分稀土替代 La、添加小原子元素等方式解决 La-Fe-Si 合金存在的缺点。其中 Zhu^[8]、Demuner^[9]等人分别研究了部分 Nd、Gd 替代 La 对 La-Fe-Si 合金磁热性能的影响, 但是都不能同时提高合金的居里温度与磁热性能。Liu 等人^[10,11]研究了 La(Fe_{1-x}Co_x)_{11.4}Si_{1.6}的磁热效应, 发现 Co 元素替代 Fe 后, La(Fe_xSi_{1-x})₁₃ 合金的居里温度可以提高到室温附近, 但磁热效应降低。Chen 等人^[12]对 LaFe_{11.6}Si_{1.4}C_x 研究时发现, 随着 C 含量增加, 合金的居里温度提高, 但最大等温磁熵变降低。谢鲲等人^[13]研究发现, B 的掺杂有利于凝固时形成非晶相, 并能缩短热处理时间。

La-Fe-Si 合金在凝固过程与热处理过程中分别会发生包晶反应与包析反应, 生成具有磁热效应的 La(Fe,Si)₁₃ 相^[14]。为了进一步探索 B 掺杂对合金快速凝固过程与热处理过程中包晶反应与包析反应过程及磁热效应的影响, 研究 LaFe_{11.5}Si_{1.5}B_x 合金的相结构和磁热性能。希望达到提高合金综合磁热性能的目的。

1 实验

实验所用原料为: La($\geq 99.9\%$, 质量分数)、Fe($\geq 99.5\%$)、Si(纯度 $\geq 99.999\%$)和 Fe-B 合金(B 含量为 19.89%)。按照名义成分 LaFe_{11.5}Si_{1.5}B_x ($x = 0, 0.03, 0.05, 0.08, 0.1$) 配比称量各原料。为使样品成分均匀, 每个样品翻转熔炼 4 次。熔炼后的铸锭在 35 m/s 的快淬速度下 ($v = 35$ m/s) 进行熔体快淬, 将合金快淬条带用真空石英管封装进行热处理, 然后水淬。相结构分析采用 D/MAX-2200 型 X-ray 衍射仪(特征波长 $\lambda = 0.15406$ nm, Cu 靶作为 K α 射线)。微观组织结构分析采用 JEM-2010F 型场发射透射电子显微镜和 HITACHI SU-1500 型钨灯丝扫描电子显微镜。样品磁性能测定采用 Lakeshore 7470 型振动样品磁强计。热磁曲线是在 0.1 T 磁场下进行测试, 等温磁化曲线在 0~1.5 T 磁场下进行测试, 居里温度是磁化强度对温度倒数的极小值对应的温度, 等

收稿日期: 2017-05-10

基金项目: 国家自然科学基金(U1531120); 上海市自然科学基金(13ZR1415300)

作者简介: 卢倩倩, 女, 1990 年生, 硕士, 上海大学材料科学与工程学院, 上海 200072, 电话: 021-56333870, E-mail: angelluqian@163.com

温磁熵变通过 Maxwell 方程(1)进行计算。

$$\Delta S_M(T,H) = S_M(T,H) - S_M(T,H=0) = \int_0^H \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad (1)$$

2 结果与讨论

2.1 B 掺杂对 LaFe_{11.5}Si_{1.5}B_x (x = 0, 0.03, 0.05, 0.08, 0.1)快淬条带相组成的影响

图 1a, 1b 分别是快淬速度为 35 m/s 的 LaFe_{11.5}Si_{1.5}B_x (x = 0, 0.03, 0.05, 0.08, 0.1)快淬条带热处理前 XRD 谱图及室温磁化曲线。从图 1a 中可以看到, 当 B 含量为零时, 合金中的主相为 α-Fe 相, 没有 La(Fe,Si)₁₃ 相产生。随着 B 含量的掺杂, XRD 图谱中出现少量的 La(Fe,Si)₁₃ 相(见 2θ = 34.88, 38.34, 46.8)。随着 B 含量的继续增加, 合金中 La(Fe,Si)₁₃ 相的相对含量也增加。当 B 含量为 0.08 时, 合金中的 La(Fe,Si)₁₃ 相的相对含量达到最大。显然, B 的掺杂是有助于在合金快速凝固过程中 La(Fe,Si)₁₃ 相的形成^[15]。

由图 1b 室温磁化曲线可以看出, 随着 B 含量的增加, 快淬条带的饱和磁化强度 M_S 逐渐减小。合金

的磁性能与其相结构有很大关系, 在室温下, M_S 由 α-Fe 相贡献, 因为其居里温度高于室温(1043 K)。室温下 La(Fe,Si)₁₃ 相是顺磁性相, 对室温下合金的 M_S 没有贡献。而图 1b 饱和磁化强度 M_S 随 B 含量的增加而减小, 说明快淬条带中 α-Fe 相的相对含量随 B 含量的增加而减小, La(Fe,Si)₁₃ 相的含量随 B 含量的增加而增加。由图 1b 还可以看出, 当 x = 0.08 时, 饱和磁化强度 M_S 降至最小, 为 73.02 (A·m²)/kg, 进一步说明当 B 掺杂量为 0.08 时, 合金中 La(Fe,Si)₁₃ 相的相对含量达到最大, 其结果与图 1a XRD 图谱分析结果一致。

图 2 为快淬速度 35 m/s 的 LaFe_{11.5}Si_{1.5}B_x (x = 0, 0.8)快淬条带在凝固过程中的微观组织形貌。从图中可以看到, LaFe_{11.5}Si_{1.5} 快淬条带的晶粒尺寸在 200~500 nm 之间。在图 2b 中, LaFe_{11.5}Si_{1.5}B_{0.08} 快淬条带的晶粒尺寸在 50~100 nm 之间。比较图 2a 与图 2b, B 掺杂到 La-Fe-Si 合金后, 合金的凝固组织得到细化, 晶粒更加均匀细小, 细小的微观组织有利于热处理过程中包析反应(α-Fe + LaFeSi → La(Fe, Si)₁₃)的进行。

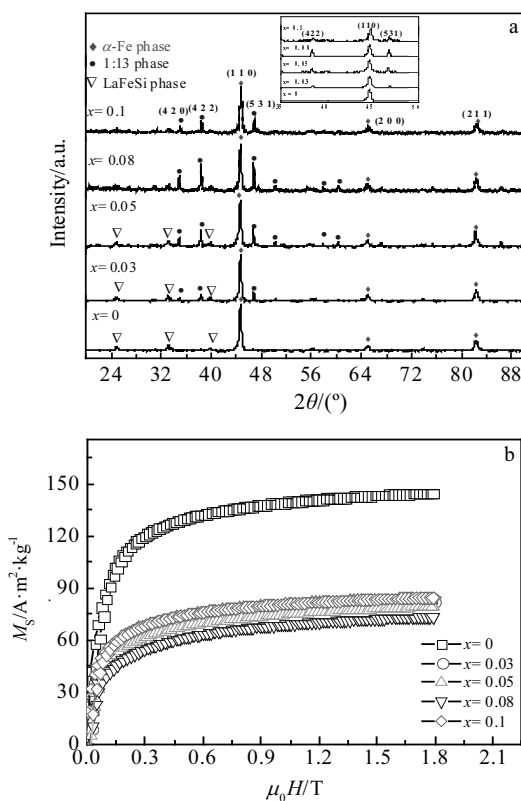


图 1 LaFe_{11.5}Si_{1.5}B_x (x = 0, 0.03, 0.05, 0.08, 0.1)快淬条带 (v = 35 m/s) XRD 谱图及室温磁化曲线

Fig.1 X-ray diffraction patterns (a) and magnetization curves (b) of LaFe_{11.5}Si_{1.5}B_x (x=0, 0.03, 0.05, 0.08,0.1) ribbons with a surface speed of 35 m/s

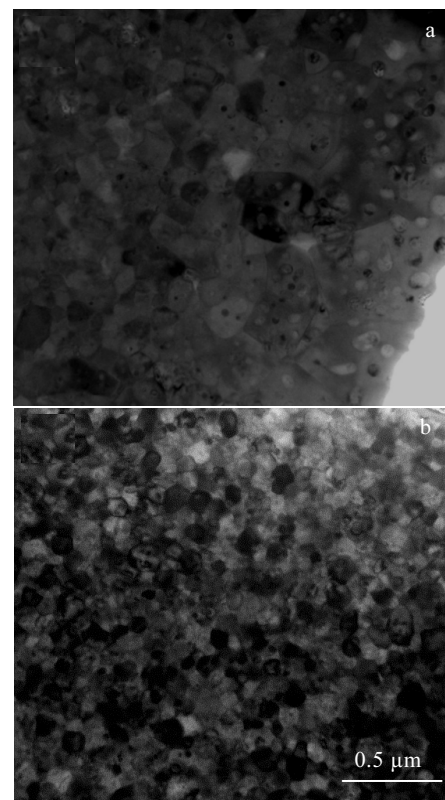


图 2 LaFe_{11.5}Si_{1.5} 和 LaFe_{11.5}Si_{1.5}B_{0.08} 快淬条带(v = 35 m/s)的微观组织形貌

Fig.2 Microstructure of LaFe_{11.5}Si_{1.5} (a) and LaFe_{11.5}Si_{1.5}B_{0.08} (b) ribbons with a surface speed of 35 m/s

2.2 热处理时间对 LaFe_{11.5}Si_{1.5}B_{0.08} 快淬条带相组成及其磁热性能的影响

从图 1 可以知道, 当 B 含量为 0.08 时, 合金中 La(Fe,Si)₁₃ 相的含量最多, 但从图 1a、图 1b 可以看出, α-Fe 相亦作为主相存在于合金中。为了获得含量更高的 La(Fe,Si)₁₃ 相, 需要对 La-Fe-Si 合金进行后期热处理。希望在热处理过程中, α-Fe 相和 LaFeSi 相的包析反应形成 La(Fe,Si)₁₃ 相。本实验选定 LaFe_{11.5}Si_{1.5}B_{0.08} 合金, 对其进行热处理。热处理工艺: 1273 K(3 min、20 min、1 h、2 h、4 h)。

2.2.1 不同热处理时间对 LaFe_{11.5}Si_{1.5}B_{0.08} 合金中相组成的影响

图 3a, 3b 分别是快淬速度为 35 m/s 的 LaFe_{11.5}Si_{1.5}B_{0.08} 快淬条带在 1273 K 下不同热处理时间的 XRD 谱图及与其相对应的室温磁化曲线。由图 3a 可以看到, 在热处理前, 合金中的主相为 α-Fe 相, 次相为 La(Fe,Si)₁₃ 相。在 1273 K 热处理不同的时间后, 合金中的主相由 α-Fe 相变化为 La(Fe,Si)₁₃ 相; 且随着热处理时间的增长, 主相 La(Fe,Si)₁₃ 相的相对含量增加, 次相 α-Fe 相相对减少, 当 $t = 2$ h, La(Fe,Si)₁₃ 相获得最大相对含量。说明在 2 h 热处理过程中, α-Fe 相和 LaFeSi 相的包析反应生成 La(Fe, Si)₁₃ 相进行的比较彻底。对比图 3b 室温磁化曲线, 可以看出, 热处理后, 合金的饱和磁化强度也是大幅度减小, 当 $t = 2$ h 时, 饱和磁化强度 M_s 降至最小, 为 12.86 (A·m²)/kg; 但是当 $t = 4$ h 时, 饱和磁化强度出现反常现象, 从 12.86 (A·m²)/kg (热处理时间为 2 h) 增大为 38.71 (A·m²)/kg, 这是因为热处理时间太长, 已经形成的 La(Fe,Si)₁₃ 相又开始分解为 α-Fe 相和 LaFeSi 相, α-Fe 相含量增加, 其饱和磁化强度亦增加, 从而造成磁化曲线异常。

2.2.2 不同热处理时间对 LaFe_{11.5}Si_{1.5}B_{0.08} 快淬条带磁热性能的影响

图 4a, 4b, 4c 是在 1273 K 温度下, 不同热处理时间(3 min、20 min、1 h、2 h、4 h)下 LaFe_{11.5}Si_{1.5}B_{0.08} 合金快淬条带的磁热曲线(M-T 曲线), 快淬条带在 1273 K 温度下经过 2 h 热处理后的温度、磁场与最大等温磁熵变的三维曲线以及最大等温磁熵变随热处理时间变化。由图 4a 可以看出, 未热处理时, 当温度大于 252 K, 磁热曲线中所对应的残余磁矩为 35.52 (A·m²)/kg, 没有回归到零, 说明大量 α-Fe 相存在于合金中。随着热处理的进行, 与没热处理的合金相比, 磁热曲线随温度的升高向零磁矩靠近, 但残余磁矩并没有回归到零, 说明合金中 α-Fe 相的含量大幅度减少, 但仍有部分 α-Fe 相存在于合金中。当热处理时间

为 2 h 时, 与其它热处理时间的合金相比, 残余磁矩达到最小 (2.73 (A·m²)/kg), 即此时合金快淬条带中的 α-Fe 相的相对含量最小; 热处理时间为 4 h 时, 磁化曲线中残余磁矩大幅度增加, 这是由于热处理时间过长, 样品有一定的氧化物产生, 同时, La(Fe,Si)₁₃ 相在长时间的热处理过程中开始发生分解反应(La(Fe, Si)₁₃→α-Fe + LaFeSi)。由图 4b 可以看出, 随磁场的增加, ΔS-T 曲线由对称的人字形向非对称性的曲线变化, 说明合金的相变类型由二级相变向一级相变转化。由图 4c 可以看到, 当热处理时间为 2 h 时, 快淬条带获得最大的等温磁熵变为 9.40 J/kg·K, 进而证明相对含量较高的 La(Fe,Si)₁₃ 相是产生高磁热效应的关键因素; 且随着热处理时间的增长, 居里温度也在增加, 当热处理时间为 2 h, 居里温度达到最大, 为 233 K。居里温度实际上是铁磁体内近邻原子间交换作用强弱的宏观表现: 交换作用越强, 自旋相互平行取向的能力就越大, 要破坏磁体内的这种规则排列, 所需要的热能就越高, 宏观上表现为居里温度越高。B 原子的掺杂占据了 La(Fe,Si)₁₃ 相间隙位置, 使 La(Fe,Si)₁₃ 相

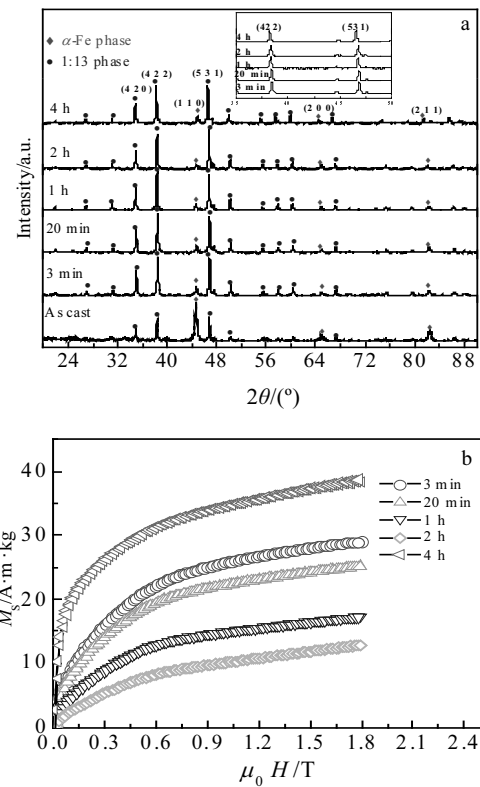


图 3 LaFe_{11.5}Si_{1.5}B_{0.08} 快淬条带($v = 35$ m/s)在 1273 K 温度下热处理不同时间的 XRD 谱图及室温磁化曲线

Fig.3 X-ray diffraction patterns (a) and magnetization curves (b) of LaFe_{11.5}Si_{1.5}B_{0.08} ribbons ($v=35$ m/s) annealed for different time at 1273 K

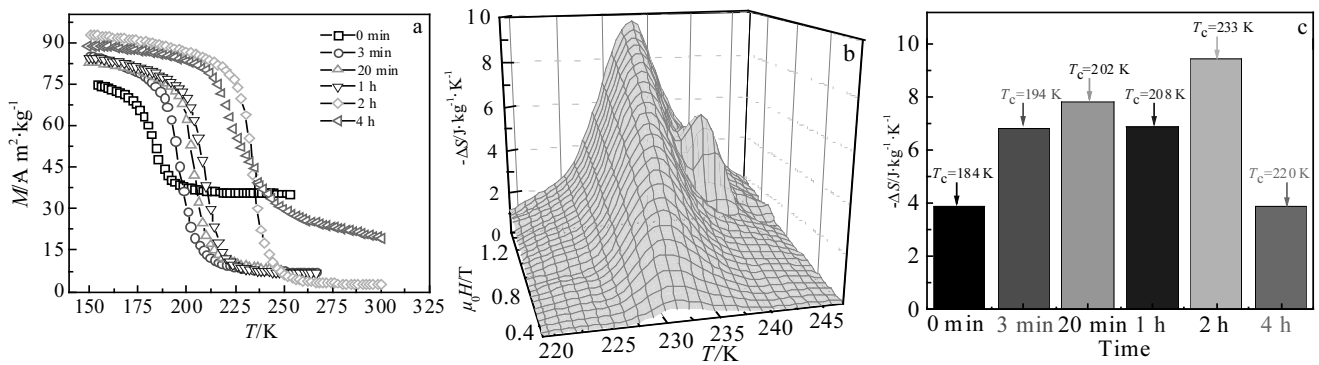


图 4 LaFe_{11.5}Si_{1.5}B_{0.08} 快淬条带($v = 35$ m/s) 在 1273 K 温度下热处理的热磁曲线; 温度、磁场及等温磁熵变的三维曲线($t = 2$ h); 最大等温磁熵变随热处理时间的变化曲线

Fig.4 Thermomagnetic curves of LaFe_{11.5}Si_{1.5}B_{0.08} ribbons ($v = 35$ m/s) annealed at 1273 K for different time (a), three-dimensional diagram of temperature, magnetic field and magnetic entropy change ($t = 2$ h) (b), and maximal magnetic entropy of ribbons annealed at 1273 K for different time under a magnetic field of 1.5 T (c)

晶格发生膨胀,减小了 Fe 的 3d 电子波函数间的交叠,使 3d 能带变窄,铁磁相互作用增强,居里温度升高。由于随着热处理时间的增加, B 原子充分占据了间隙位置使合金发生膨胀,进而使居里温度增大。

2.3 LaFe_{11.5}Si_{1.5}B_x($x = 0, 0.08$)合金相组成及磁热性能的对比如分析

图 5a, 5b 分别为 $x = 0$ 与 $x = 0.08$ 快淬速度为 35 m/s 的快淬条带在 1273 K 的条件下经过 2 h 热处理的扫描电镜照片。比较图 5a, 5b, 可以看出, B 的掺杂有助于热处理组织的晶粒细化。能观察到阶梯条纹组织产生,它是热处理过程中包析反应留下的痕迹(见箭头)。B 掺杂亦能改变晶界的形状,由图 5a 可以看出,没掺杂 B 的快淬条带热处理 2 h 后,微观组织结构中晶界呈椭圆状,但是,在 B 含量为 0.08 快淬条带中(热处理 2 h),微观组织结构中晶界多数呈平直状。以上研究表明, B 的掺杂使合金的晶粒得到细化,有利于合金在热处理过程中发生 α -Fe 相和 LaFeSi 相的包析反应。包析反应过程中生成的 La(Fe,Si)₁₃ 相是提高合金磁热性能的基础。

图 6a 为没有掺杂 B 与 B 掺杂量为 0.08 的快淬速度为 35 m/s La-Fe-Si 合金快淬条带的 XRD 图谱,可以看出 B 的添加使合金中的 α -Fe 相的相对含量大幅度减小;图 6b 为最大等温磁熵变随温度变化的曲线,可以看出,添加 B 后,合金的磁热性能也有很大的改善,磁熵变由原来的 5.47 J/kg·K 增大到 9.40 J/kg·K。由图 6b 中的插图可以看出添加 B 后的合金在热处理之后,居里温度由 210 K 增大到 233 K, B 的掺杂可以提高居里温度的机理是 B 原子占据了间隙位置使合金发生

膨胀,减小了过渡族元素的 3d 电子波函数间的交叠,使 3d 能带变窄,铁磁相互作用增强,居里温度升高^[16]。由图 6c 等温磁化曲线中可以看出,1273 K, 2 h 热处理的快淬条带的 $M-H$ 曲线在居里温度附近间距很大,这表明 1273 K, 2 h 热处理的快淬条带在居里温度附近的

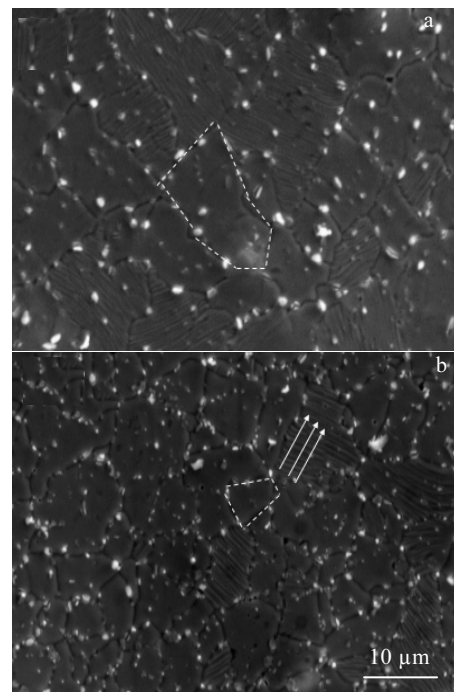


图 5 LaFe_{11.5}Si_{1.5} 和 LaFe_{11.5}Si_{1.5}B_{0.08} 快淬条带($v=35$ m/s)热处理(1273 K, 2 h)后的微观组织形貌

Fig.5 SEM images of LaFe_{11.5}Si_{1.5} (a) and LaFe_{11.5}Si_{1.5}B_{0.08} ribbons ($v=35$ m/s) annealed at 1273 K for 2 h

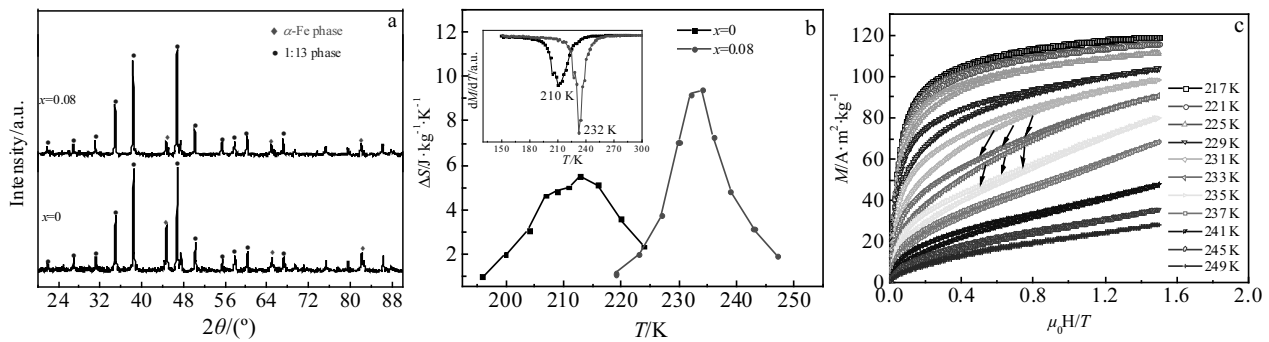


图 6 LaFe_{11.5}Si_{1.5}B_x($x=0, 0.08$)快淬条带($v=35$ m/s)热处理(1273 K, 2 h)后的 XRD 图谱, 最大等温磁熵随温度变化的曲线及 LaFe_{11.5}Si_{1.5}B_{0.08} 快淬条带热处理的等温磁化曲线

Fig 6 X-ray diffraction patterns (a) and $\Delta S(T)$ curves (b) of LaFe_{11.5}Si_{1.5}B_x($x=0, 0.08$) ribbons ($v=35$ m/s) annealed at 1273 K for 2 h, and isothermal magnetization curves of LaFe_{11.5}Si_{1.5}B_{0.08} ribbons (1273 K, 2 h) (c)

磁熵变较大, 磁滞后小。综上所述, 微量 B 的添加使合金的综合磁热性能得到了一定的提高。

3 结论

1) 微量 B 的掺杂显著影响了 La-Fe-Si 合金中具有 NaZn₁₃ 型结构的 La(Fe, Si)₁₃ 相的形成。有利于具有磁热效应的 La(Fe, Si)₁₃ 相在快速凝固过程中的析出。

2) B 的掺杂使合金中的晶粒得到细化, 更有利于在热处理过程中发生 α -Fe 相和 LaFeSi 相的析包反应生成 La(Fe, Si)₁₃ 相。

3) 当 LaFe_{11.5}Si_{1.5}B_{0.08} 快淬条带在 1273 K 温度下热处理 2 h 时获得最佳的综合磁性能, 其居里温度(T_C)为 233 K, 最大等温磁熵变(ΔS_M)为 9.40 J/kg·K(1.5 T)。

参考文献 References

[1] Qu Man(渠 满). *Refrigeration*(制冷) [J], 2013, 32(1): 37
 [2] Brown G V. *Journal of Applied Physics*[J], 1976, 47(8): 3673
 [3] Hao Shuang(郝 爽), Yao Jingrong(姚景荣), Feng Wenjiang(封文江) *et al. Journal of Shenyang Normal University, Natural Science*(沈阳师范大学学报, 自然科学版)[J], 2011, 29(1): 34
 [4] Pecharsky V K, Gschneidner K A. *Physical Review Letters*[J], 1997, 78(23): 4494
 [5] Tegus O, BruÈck E, Buschow K H J *et al. Nature*[J], 2002, 415: 150

[6] Hu Fengxia, Shen Baogen, Sun Jirong *et al. Applied Physics Letters*[J], 2001, 78(23): 3675
 [7] Gutfleisch O, Yan A, Müller K H. *Journal of Applied Physics*[J], 2005, 97(10): 10M305-1
 [8] Zhu Yaomin, Xie Kun, Song Xiaoping *et al. Journal of Alloys and Compounds* [J], 2005, 392(1): 20
 [9] Demuner A S, Takeuchi A Y, Passamani E C *et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2009, 321(12): 1809
 [10] Liu Xubo, Altounian Z. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2003, 264: 209
 [11] Hu Huimin(胡慧敏), Hou Xueling(侯雪玲), Liu Chunyu(刘春雨) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(1): 244
 [12] Chen Yuanfu, Wang Fang, Shen Baogen *et al. Journal of Applied Physics*[J], 2003, 93: 1323
 [13] Xie Kun(谢 鲲), Liu Liqiang(刘立强), Yu Liyan(余丽艳) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(12): 2238
 [14] Hou Xueling, Lampen-Kelley Paula, Xue Yun *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 646: 503
 [15] Hou Xueling, Tian Yue, Xue Yun *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 669: 205
 [16] Hou Xueling, Xiang Jie, Huang Jian *et al. Progress in Natural Science Materials International*[J], 2011, 5(21): 413

Influence of B Doping on the Microstructure and Magnetocaloric Effect of La-Fe-Si Alloys

Lu Qianqian^{1,2}, Hou Xueling^{1,2}, Wang Xiaochen^{1,2}

(1. Shanghai University, Shanghai 200072, China)

(2. Laboratory for Microstructures, Shanghai 200072, China)

Abstract: The influences of small dose B doping and heat treatment on the microstructure and magnetocaloric properties of La-Fe-Si melt spun ribbons were investigated. The results show that the doping of B promotes the formation of the La(Fe,Si)₁₃ phase, and the La-Fe-Si-B alloys have already acquired more La(Fe,Si)₁₃ phase before heat treatment than La-Fe-Si alloys. During the solidification process, the alloy has the most La(Fe,Si)₁₃ phase when B doping content is 0.08. B doping is beneficial to refining the microstructure during rapid solidification; the refined microstructure shortens the element diffusion path of peritectoid reaction in the following process of heat treatment ($\alpha\text{-Fe} + \text{LaFeSi} \rightarrow \text{La(Fe, Si)}_{13}$) and is in favor of the formation of La(Fe,Si)₁₃ phase. In the process of heat treatment, the microstructures of La-Fe-Si alloys are optimized by B doping, and their Curie temperature and magnetocaloric effect are improved. The Curie temperature of the ribbons changes from 210 K to 233 K, and the maximum isothermal magnet entropy change increases from 5.47 J/kg·K to 9.40 J/kg·K when B content increases from 0 to 0.08.

Key words: La-Fe-Si alloys; B doping; melt spun; Curie temperature; magnet entropy change

Corresponding author: Hou Xueling, Associate Professor, Laboratory for Microstructures, Shanghai University, Shanghai 200072, P. R. China, Tel: 0086-21-56333870, E-mail: flybird1656@163.com