

高温热压法制备 $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}\text{H}_y$ 系磁制冷材料的磁热性能研究

程娟^{1,2}, 黄焦宏², 游才印¹, 李波², 刘翠兰², 郭亚茹²

(1. 西安理工大学, 陕西 西安 710048)

(2. 包头稀土研究院, 内蒙古 包头 014030)

摘要: $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}\text{H}_y$ 系合金是一种极具发展潜力的室温磁制冷材料, 但该材料易粉化, 如何成型并保持大磁热效应成为了亟需解决的问题。本研究采用中频感应炉熔炼 $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Fe}_{11.51}\text{Mn}_{0.19}\text{Si}_{1.3}$ 母合金并退火, 之后制备成粉末。合金粉末在 650, 850 和 1050 °C 不同温度下热压成型, 将热压块体合金加工成薄片后进行饱和氢化。利用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜、VersLab 对样品的相组成、微观结构、磁热性能进行了研究。在 1050 °C 下热压样品的孔隙率最低, 最大体积磁熵变最高, 达到了 $144.7 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{K}^{-1}$ 。1050 °C 热压样品氢化后居里温度提高至室温附近, 仍保持了一级磁相变的大磁热效应, 且没有裂痕产生, 保持了完整性。

关键词: 磁制冷; 磁热效应; 热压成型

中图分类号: TB64

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)01-0318-05

磁制冷技术是一项绿色环保的制冷技术, 采用固体制冷工质和循环液制冷, 对大气和其它环境资源没有污染, 具有制冷效率高、运行稳定可靠等优点, 已成为最具潜力的能替代传统气体制冷的一种制冷方式。磁制冷目前在低温领域内已得到了广泛的应用, 在室温范围内的磁制冷技术还尚未得到应用, 目前有许多国家都在开展这方面的研发工作^[1-6]。室温磁制冷技术的研发包括室温磁制冷机和磁制冷材料, 其中磁制冷材料是磁制冷研发的关键。在众多磁热效应材料中, $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}\text{H}_y$ 系合金由于具有磁热效应高, 价格低廉、居里点连续可调等优点, 被认为是极具发展潜力的一种磁热效应材料。但 $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}\text{H}_y$ 系合金易粉化, 如何使其成型用于制冷机上, 成为研究人员关注的问题。

将 $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}\text{H}_y$ 合金粉与环氧树脂^[7-8]、硅酸钠材料^[9]、酚醛树脂等化合物^[10]进行复合, 可大幅提高 $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}\text{H}_y$ 合金的力学性能, 但由于引入了非金属化合物, 复合物导热性能较低。为了提高 $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}\text{H}_y$ 合金粉成型后的导热性能, 研究人员采用 $\text{Sn}^{[11]}$ 、 $\text{In}^{[12-13]}$ 、 $\text{Pb-Bi-Cd}^{[14]}$ 、 $\text{Bi}_{32.5}\text{Sn}_{16.5}\text{In}_5^{[15]}$ 等金属作为粘结剂制备 $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}\text{H}_y$ 复合块状合金, 该方式在低于 250 °C 下热压成型, 需要添加高达 20% (质量比) 左右的金属粘结剂才能获得较高的机械性能, 使得磁热合金比例下

降, 影响磁热性能。基于目前 $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}\text{H}_y$ 合金成型所存在的问题, 本研究采用先热压成型再氢化的方式制备 $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}\text{H}_y$ 合金。将 $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ 合金粉高温热压成型, 制备成块状合金, 成型后的材料存在较多微孔, 后续氢化时氢原子可进入晶格, 实现饱和氢化, 提高居里温度的同时可保证 $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}\text{H}_y$ 合金的完整性。

1 实验

采用工业纯原料, 利用中频感应炉制备 $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Fe}_{11.51}\text{Mn}_{0.19}\text{Si}_{1.3}$ 母合金, 之后在氩气保护下在 1090 °C 下均匀化热处理 144 h, 得到具有 NaZn_{13} 主相的合金。合金粗破后, 用盘磨机研磨成粒度小于 74 μm 的粉末。将粉末装在 $\Phi 20 \text{ mm}$ 的石墨模具中, 在 51 MPa 压力下, 在 650, 850, 1050 °C 不同温度下保温保压 10 min。热压后的块状样品切割成 1 mm 的薄片, 在 320 °C, 0.13 MPa 的氢气氛围中氢化 210 min。采用 XRD 测定热压后样品的相组成, 用扫描电子显微镜 (SEM) 观察样品表面的微观形貌。用高精度梅特勒天平 ME104E 测量片状样品的质量 m , 用游标卡尺精确测量样品的半径 r 和厚度 h , 利用公式 (1) 计算样品密度。

$$\rho_0 = \frac{m}{\pi r^2 h} \quad (1)$$

收稿日期: 2022-01-04

基金项目: 国家自然科学基金 (52066001); 内蒙自然科学基金 (2021MS05016); 北方稀土项目 (BFXT-2021-D-0013)

作者简介: 程娟, 女, 1984 年生, 硕士, 高级工程师, 包头稀土研究院磁性材料研究所, 内蒙古 包头 014030, 电话: 0472-5179355, E-mail: chengjuan@brire.com

用 VersaLab 在 0~2 T 的磁场下测量样品的热磁曲线 ($M-T$) 和等温磁化曲线 ($M-B$), 其中 M 是磁化强度, T 是温度, B 是外磁场强度, 并用根据 $M-B$ 曲线利用麦克斯韦关系式计算样品的等温磁熵变。

2 结果与讨论

2.1 相结构及微观结构

图 1 是在不同温度下热压样品的 XRD 图谱, 根据测量结果可知所有热压样品的主相均为 NaZn₁₃ 型主相, 并含有少量的杂相 α -Fe。热压样品的温度从 650 °C 升高至 850 °C, α -Fe 相的含量有所增加, 是由于主相发生了分解。而 1050 °C 热压样品的 α -Fe 相含量低于 850 °C 热压样品, 表明在该温度下 La(Fe,Si)₁₃ 主相未发生明显的分解, 没有形成更多的杂相。有研究表明 La(Fe, Si, Co)₁₃

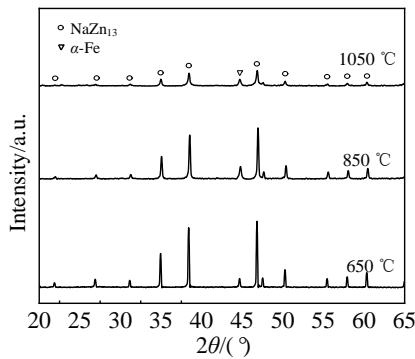


图 1 不同温度热压样品 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of samples hot pressed at different temperatures

合金在 700~900 °C 下热处理 NaZn₁₃ 型主相会发生分解, 之后在 1000~1100 °C 温度区间重新热处理, 可恢复主相比例^[16], 这与本研究的实验结果基本一致。

图 2 是不同热压温度下的扫描电镜像, 图中浅灰色部分为 NaZn₁₃ 型 La(Fe,Si)₁₃ 主相, 深灰色部分为 α -Fe 相, 少量白色部分为富 La 相, 黑色部分为孔洞。与 650 °C 热压样品相比, 850 °C 热压样品的 α -Fe 相长大, 相比比例增加。1050 °C 热压样品 α -Fe 相整体比例下降, 且分布较为均匀, 无明显的 α -Fe 相团聚现象。650 和 850 °C 热压样品存在大量的孔隙, 质地较为疏松, 1050 °C 热压样品只存在一些微孔, 致密度很高。1050 °C 扫描电镜图中可以观察到少量沿着晶界分布的富 La 相, 这是在高温热压过程中该相液化, 形成液相烧结, 可进一步提高样品的致密度。由于样品为多孔结构, 因此在氢化时可以缓解晶格膨胀产生的应力, 从而保证氢化后结构的完整性。

2.2 热压样品密度孔隙率

在 650, 850, 1050 °C 不同温度下热压, 样品的密度经测定分别为 4.5, 5.1, 6.8 g/cm³。图 3a 是密度随热压温度变化曲线, 随着热压温度的升高, 样品密度大幅度提高。1050 °C 热压样品的密度比 650 °C 样品的密度提高了 51%。为了计算样品的孔隙率, 测定了 La_{0.8}Ce_{0.2}Fe_{11.51}Mn_{0.19}Si_{1.3} 块体母合金的密度, 为 7.2 g/cm³。根据孔隙率计算公式:

$$P = (1 - \frac{\rho_0}{\rho}) \times 100\% \quad (2)$$

其中 P , ρ_0 , ρ 分别表示孔隙率, 表观密度和全密度。经

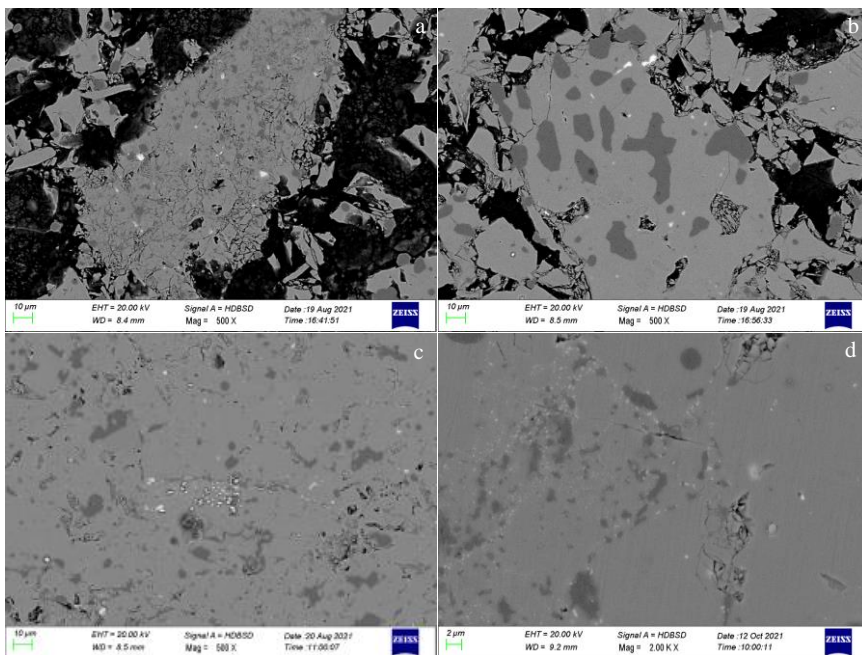


图 2 不同温度热压样品 SEM 像

Fig.2 SEM images of samples hot pressed at different temperatures: (a) 650 °C, (b) 850 °C, and (c, d) 1050 °C

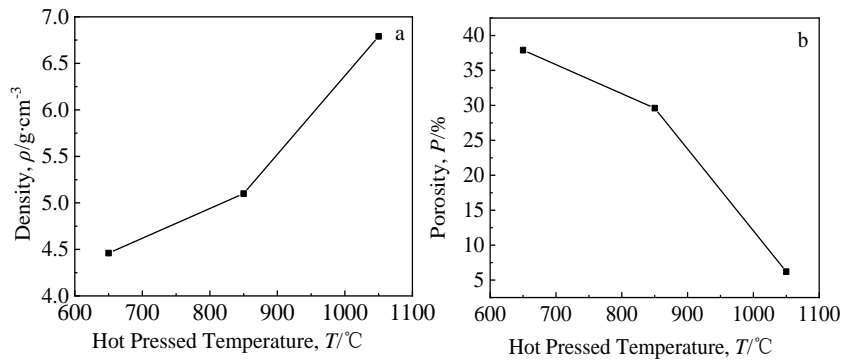


图 3 不同温度热压样品的密度和孔隙率

Fig.3 Density (a) and porosity (b) of samples hot pressed at different temperatures

计算随着热压温度升高，孔隙率下降，孔隙率从 650 °C 热压样品的 37.9% 降低至 1050 °C 热压样品的 6.2%，如图 3b 所示。孔隙率的下降有利于提高样品的热导性能和力学性能。

2.3 氢化前样品性能

图 4 是不同温度热压样品在 0.05 T 磁场下升温测量的热磁曲线，通过 dM/dT 求导取极小值，可确定样品的居里温度 T_C ，见表 1。650~950 °C 热压样品的居里温度无明显变化，1050 °C 热压样品的居里温度略有提高，可

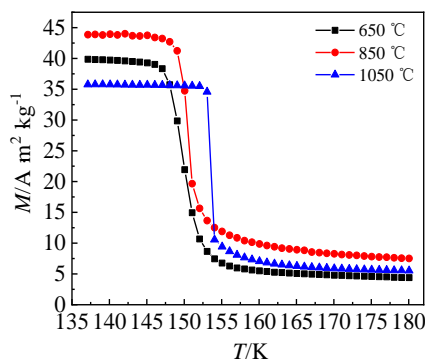


图 4 不同温度热压样品的热磁曲线 (0.05 T)

Fig.4 Temperature dependences of magnetization for samples hot pressed at different temperatures (0.05 T)

表 1 不同温度热压样品的性能

Table 1 Performance of samples hot pressed at different temperatures

Hot pressed temperature/°C	650	850	1050
T_C/K	150	150	154
$-\Delta S_M/J\cdot kg^{-1}\cdot K^{-1}$	22.67	18.38	21.28
Density/ $g\cdot cm^{-3}$	4.5	5.1	6.8
Porosity/%	37.9	29.6	6.2

能是由于在高温热压时有少量的 Mn 元素挥发导致。观察 $M-T$ 曲线发现，在略高于居里温度时，样品顺磁态时磁矩不为零，这是由于杂相 $\alpha-Fe$ 导致的。热压温度从 650 °C 提高至 850 °C，顺磁态磁矩增大，说明 $\alpha-Fe$ 含量逐渐增多。热压温度升高至 1050 °C，顺磁态磁矩减小， $\alpha-Fe$ 相含量降低，这与 XRD 结果相一致。

根据测量的等温磁化曲线，利用麦克斯韦方程式可计算出磁热效应材料的等温磁熵变 (ΔS)。图 5 是不同温度热压样品在 0~2 T 磁场下的等温磁熵变曲线。热压温度从 650 °C 升至 850 °C 最大等温磁熵变 (ΔS_M) 从 $22.67 J\cdot kg^{-1}\cdot K^{-1}$ 降低至 $18.38 J\cdot kg^{-1}\cdot K^{-1}$ ，热压温度提高至 1050 °C，最大等温磁熵变提高至 $21.28 J\cdot kg^{-1}\cdot K^{-1}$ ，这与前述讨论结果一致。由于磁制冷机的结构设计原因，磁工质的装载空间有限，从实际应用角度来说衡量磁制冷材料单位体积的制冷量比单位质量的制冷量更有意义，因此需要计算材料的体积熵变^[17-18]。根据合金的密度可以将质量熵变转化为体积熵变 (ΔS_V)，650、850、1050 °C 热压样品的体积熵变的最大值分别为 102.02, 93.74, $144.7 mJ\cdot cm^{-3}\cdot K^{-1}$ 。可以看出，虽然 1050 °C 热压样品的最大质量熵变略小于 650 °C 热压样品的值，但由于 1050 °C 热压样品的致密度大幅提高，其体积熵变的最大值比 650 °C 热压样品提高了 41.8%。

2.4 氢化后样品性能

图 6 是 1050 °C 热压样品及其氢化物在 0.05 T 磁场下的热磁曲线。氢化后居里温度从 154 K 提高至室温附近的 293 K，且样品在居里温度附近从铁磁态到顺磁态的转变仍比较剧烈。表明虽然该样品致密度很高仅存在微孔，但对于 1 mm 厚的薄片状样品，氢原子仍可均匀地渗透进入 1:13 晶格中。氢化后样品表面无裂痕出现，仍保持了完整性。

图 7 是 1050 °C 热压样品在 0~2 T 磁场下的等温磁化曲线和 Arrott 曲线，根据麦克斯韦方程式计算出氢化后

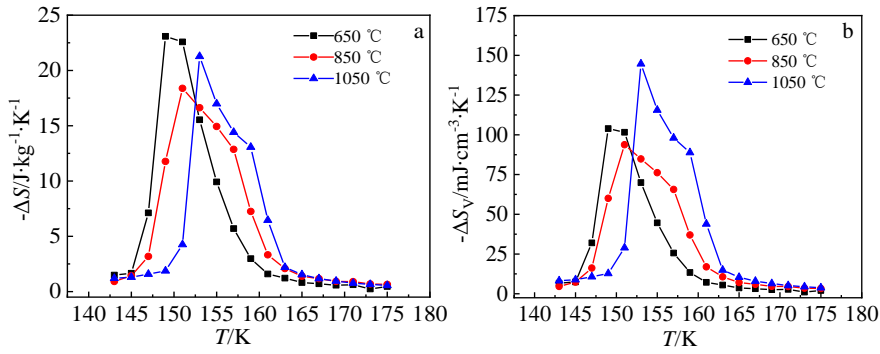


图 5 不同温度热压样品在 0~2 T 的等温磁熵变曲线

Fig.5 Temperature dependences of isothermal mass (a) and volumetric (b) entropy changes for samples hot pressed at different temperatures (0-2 T)

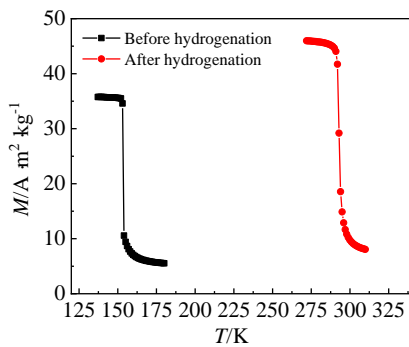


图 6 1050 °C 热压样品在 0.05 T 的热磁曲线

Fig.6 Temperature dependences of magnetization for the sample hot pressed at 1050 °C (0.05 T)

样品的最大质量磁熵变为 $11.16 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ，仍保持了较大的磁热效应。根据巡游电子 s-d 轨道模型，Arrott 曲线的斜率可用来确定磁相变的类型。如果在略高于居里温度 T_C 时斜率为正则发生了二级相变，如果出现了负斜率或拐点，则为一级相变^[19]。图 7c、7d 横坐标中 μ_0 是真空磁导率， H 是外磁场强度， M 是磁化强度。从图 7c 可以看出，在居里温度附近 Arrott 曲线为“S”形，曲线出现了负斜率，表明氢化前的样品具有由顺磁态向铁磁态转变的场致诱导的巡游电子变磁转变特性，发生了一级磁转变。氢化后的 Arrott 曲线没有负斜率，见图 7d，出现了明显的拐点，表明氢化样品仍发生了一级磁相变，但由于 H 原子的引入，一级相变被削弱。

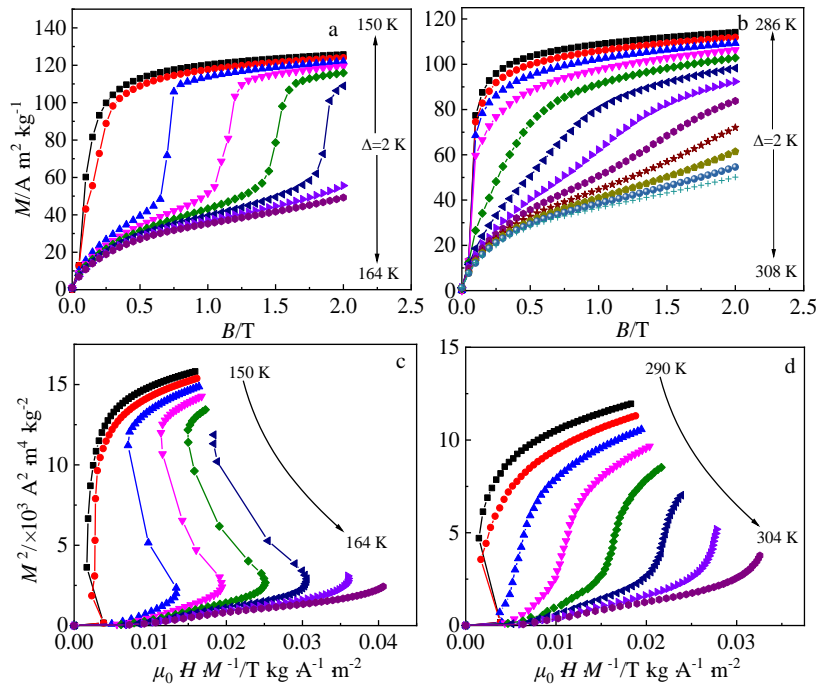


图 7 1050 °C 热压样品氢化前后在 0~2 T 磁场下的等温磁化曲线和 Arrott 曲线

Fig.7 Isothermal magnetization curves (a, b) at the magnetic field of 0-2 T and Arrott plots (c, d) for 1050 °C hot pressed sample before (a, c) and after (b, d) hydrogenation

3 结 论

1) 热压样品在 0~2 T 磁场下的最大等温磁熵变在热压温度升高至 850 °C 时下降, 而热压温度升高至 1050 °C 时有所回升。1050 °C 下热压样品的最大体积熵变值最高, 达到了 $144.7 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

2) 致密度很高的 1050 °C 热压薄片样品可实现饱和氢化, 氢化后居里温度提高至 293 K, 在 0~2 T 磁场下最大质量磁熵变为 $11.16 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 仍保持了一级磁热效应材料的大磁熵变。氢化后样品外观保持完整, 无裂痕产生。

参考文献 References

- [1] Pecharsky V K, Gschneidner K A. *Physical Review Letters*[J], 1997, 78(23): 4494
- [2] Brück E, Ilyn M, Tishin A M *et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2005, 290-291: 8
- [3] Tong Yongli(佟永丽), Guo Jie(郭杰), Ren Zengxin(任增鑫) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(3): 954
- [4] Wada H, Tanabe Y. *Applied Physics Letters*[J], 2001, 79(20): 3302
- [5] Miao Xiaojie(缪小吉), Sun Fei(孙斐), Hu Jing(胡静). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(4): 1405
- [6] Cheng Juan, Huang Jiaohong, Liu Cuilan *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 688: 180
- [7] Zhang Hu, Sun Yujie, Niu E *et al. Applied Physics Letters*[J], 2014, 104(6): 62 407
- [8] Xia Wei, Huang Jiaohong, Sun Naikun *et al. Journal of Alloys Compounds*[J], 2015, 635: 124
- [9] Pan W J, Zhang H G, Xu L *et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2019, 476: 608
- [10] Bahl C R H, Navickaite K, Bez H N *et al. International Journal of Refrigeration*[J], 2017, 76: 245
- [11] Zhang Heng, Liu Jian, Zhang Mingxiao *et al. Scripta Materialia*[J], 2016, 120: 58
- [12] Wang Yixu, Zhang Hu, Liu Enke *et al. Advanced Electronic Materials*[J], 2018, 4(5): 1 700 636
- [13] Pang Wenkai, Chen Yungui, Tang Yongbai *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2017, 46(9): 2384
- [14] Liu Zhengang, Zhang Zhenqian, Ding Zan *et al. Materialia*[J], 2019, 5: 100 170
- [15] Radulov I A, Karpenkov D Y, Skokov K P *et al. Acta Materialia*[J], 2017, 127: 389
- [16] Löwe Konrad, Liu Jian, Skokov Konstantin *et al. Acta Materialia*[J], 2012, 60(10): 4268
- [17] Gschneidner K A, Pecharsky V K, Tsokol A O. *Reports on Progress in Physics*[J], 2005, 68(6): 1479
- [18] Hu Fengxia, Shen Baogen, Sun Jirong *et al. Applied Physics Letters*[J], 2001, 78(23): 3675
- [19] Provenzano V, Shapiro A J, Shull R D. *Nature*[J], 2004, 429(6994): 853

Research on the Magnetocaloric Effect of $\text{La}(\text{Fe,Si})_{13}\text{H}_y$ Magnetic Refrigeration Material Prepared by Hot-Pressed Method at High Temperature

Cheng Juan^{1,2}, Huang Jiaohong², You Caiyin¹, Li Bo², Liu Cuilan², Guo Yaru¹

(1. Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

(2. Baotou Research Institute of Rare Earths, Baotou 014030, China)

Abstract: $\text{La}(\text{Fe,Si})_{13}\text{H}_y$ based alloy is regarded as the candidate of the room temperature magnetic refrigeration materials. However, as the poor mechanical property, the hydride is difficult to be used in the magnetic refrigerator. How to prepare the magnetic refrigerant with large magnetocaloric effect is the key problem to be solved. In this study, $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Fe}_{11.51}\text{Mn}_{0.19}\text{Si}_{1.3}$ master alloy was prepared by medium frequency induction furnace and annealed, followed by milling to powder. The alloy powder was hot pressed at 650, 850 and 1050 °C. The resulted $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Fe}_{11.51}\text{Mn}_{0.19}\text{Si}_{1.3}$ alloy was cut into plates and then hydrogenated until saturated. The phase constitution, microstructure and magnetocaloric effect of samples were determined by XRD, SEM and VersLab. The porosity is the lowest and the volumetric magnetic entropy change is the largest ($144.7 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{K}^{-1}$) for the sample hot pressed at 1050 °C. The Curie temperature increases to near room temperature and the large magnetocaloric effect of the first order phase transition still maintains for the sample hot pressed at 1050 °C after hydrogenation. No cracks on the surface are found on the hydride and integrity is kept.

Key words: magnetic refrigeration; magnetocaloric effect; hot pressed

Corresponding author: You Caiyin, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Technology, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, P. R. China, E-mail: caiyinyou@xaut.edu.cn