

添加 B 对 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$ 快淬带残余 $\alpha\text{-Fe}$ 相以及磁热效应的影响

谢 鲲¹, 刘立强¹, 余丽艳¹, 宋晓平²

(1. 山东科技大学, 山东 青岛 266510)

(2. 西安交通大学, 陕西 西安 710049)

摘 要: 通过微观分析研究添加 B 对 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$ 快淬带中 $\alpha\text{-Fe}$ 杂相的影响, 并探讨 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}\text{B}_x$ ($x=0.5, 0.7, 1.0$) 化合物的磁相变和磁热效应。与 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$ 比较, 加入 B 后快淬薄带的显微组织显著细化, 在较高 B 含量的快淬薄带中还得到了非晶态结构。经 1000 °C 回火 2~10 h 后, 快淬试样均结晶为立方 NaZn_{13} 型的 $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ 化合物结构。含 B 快淬薄带经过较短时间的热处理就能得到单相结构, 而且残留的 $\alpha\text{-Fe}$ 含量显著降低。磁性能测试表明, 随着 B 含量的增大, $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}\text{B}_x$ ($x=0.5, 0.7, 1.0$) 化合物的居里温度略有升高; 当 B 含量较低时, 化合物具有一级磁相变特征并表现出与 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$ 化合物相同的巨大磁热效应。

关键词: NaZn_{13} 型金属间化合物; 第二相; 非晶相; 巨磁热效应

中图分类号: TG132.2; TM271

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)12-2238-04

NaZn_{13} 结构的 $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ 化合物是在 19 世纪 60 年代末被合成出来的^[1]。直到 1999 年发现低硅 $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ 具有一级磁相变 (first order transition, FOT) 和巨大的磁热效应 (magnetocaloric effect, MCE), 这种化合物开始倍受关注, 可望作为一种高性价比的磁制冷工质材料。此后还发现这种化合物具有超磁致伸缩效应, 其磁致伸缩系数超过 $(\text{Tb},\text{Dy})\text{Fe}_2$, 使得这种化合物成为极有应用前景的多功能新材料^[1~5]。通过合金化的方法, 引入 Co, H, C, Mn, Nd, Ce 等元素可以改变 $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ 的居里温度, 并在一定成分范围内仍保持 FOT 和巨大的 MCE^[6~12]。

$\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ 基化合物特殊的磁性能是基于单相材料而获得的。La 和 Fe 间的混合热为正值, 不能形成稳定的化合物, 加入 Si 后则可以形成 $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ 化合物, 但这种化合物的合成异常困难, 熔炼的合金锭需要在 900~1100 °C 下保温数十天才能得到接近单相的试样, 通过熔体急冷的方法可以将这一过程缩短到数小时^[13]。但无论是铸锭还是快淬薄带中均含有残余的 $\alpha\text{-Fe}$ 相, 这种杂相即使经过长时间高温回火也难以消除, 其含量一般为 5%~10% (质量分数), 对于磁性能有不良影响。此外, 为了更深入研究 NaZn_{13} 型 $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ 化合物的各种性质, 也期望能制备出单相

性良好的样品。因此, 残余 $\alpha\text{-Fe}$ 相的消除成为这类化合物研究中急需解决的难题^[14]。

本实验通过加入少量 B, 制备出 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}\text{B}_x$ ($x=0, 0.5, 0.7, 1.0$) 快淬薄带, 研究试样的显微组织演变规律, 探讨 B 对残余 $\alpha\text{-Fe}$ 相以及磁性能的影响。

1 实 验

试样名义成分为 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}\text{B}_x$ ($x=0, 0.5, 0.7, 1.0$)。原料为纯度大于 99.5% 的 La、Fe、Si 和 Fe-B 中间合金。采用非自耗电极氩气保护电弧熔炼制备组扣锭, 为保证成分均匀, 经反复翻熔 4 次。取约 10 g 的铸锭装入底部开孔的石英管内, 在氩气保护下, 用高频感应加热使铸锭重熔, 然后用氩气将合金熔体从石英管底部小孔吹出至旋转的冷却铜辊上。冷却辊转速为 30 m/s, 制得厚约 20~40 μm 的快淬薄带。快淬带用铝箔包裹后封装于抽真空的石英管中, 在 1000 °C 回火 2~10 h 后淬入水中。

采用扫描电镜 (SEM)、透射电镜 (TEM) 和 X 射线衍射 (XRD) 等方法研究试样的显微组织和结构演变。

用 Lakeshore 7300 振动样品磁强计 (VSM) 进行磁性能测量。首先在 0.1 T 的稳定外场下测定热磁曲线

收到初稿日期: 2008-11-29; 收到修改稿日期: 2009-07-23

作者简介: 谢 鲲, 男, 1970 年生, 博士, 副教授, 山东科技大学材料科学与工程学院, 山东 青岛 266510, 电话: 0532-86057917, E-mail: kxie_cn@hotmail.com

(M - T), 根据通行方法, 将 dM/dT 最大值对应的温度确定为居里温度^[2~5,13,14]。在居里温度附近测量不同温度下的等温磁化曲线, 由 Maxwell 关系式 $\partial M/\partial T = \partial S/\partial H$ 导出的(1)式计算材料的磁熵变^[15]:

$$|\Delta S_m| = \sum_i \frac{1}{T_{i+1} - T_i} \cdot (M_i - M_{i+1})_H \cdot \Delta H_i \quad (1)$$

式中, M_i 和 M_{i+1} 分别是当外场为 H 时在 T_i 和 T_{i+1} 温度下测得的磁化强度。

2 结果及分析

图 1 是 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}\text{B}_x$ ($x=0, 0.5, 0.7, 1.0$) 快淬带断面的 SEM 照片。从中可以看出: 未加入 B 时, $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$ 快淬带的显微组织为明显的柱状晶, 而且沿着厚度方向排列 (图 1a); 加入 B 后, 晶粒显著球化和细化, 当 $x=0.5$ 时, 可以看出 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}\text{B}_{0.5}$ 快淬带的显微组织中主要是尺度约 200 nm 的等轴晶 (图 1b); 当 $x=0.7$ 时, 得到了非常均匀的组织 (图 1c), 在 SEM 不同倍率下均未观察到晶粒; 当 $x=1.0$ 时也是如此, 但断面更为光滑 (图 1d)。

经 TEM 分析可知, 不含 B 的 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$ 快淬带树枝晶内部为胞状结构, 反映了成分的不均匀性 (图 2a); 当 $x=0.5$ 时, 可以看到 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}\text{B}_{0.5}$ 快淬带组织为白色多边形颗粒镶嵌在基体上, 其中白色颗粒为

$\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ 相 (图 2b); 当 $x=0.7$ 和 $x=1.0$ 时, 在 TEM 分析时也难以观察到晶界, 电子衍射花样表明试样已经为非晶态 (图 2c)。可见, 加入少量 B 后能促进 $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ 相的形成, 而 B 的加入量较多时则有助于提高玻璃形成能力, 感应熔炼时发现熔体难以喷出, 说明粘度较大, 阻碍了原子扩散, 促进非晶形成。

$\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}\text{B}_x$ ($x=0, 0.5, 0.7, 1.0$) 快淬带经 1000 °C, 5 h 回火后均结晶为立方 NaZn_{13} 型结构, 图 3 是回火后试样的 XRD 图谱。不含 B 的 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$ 试样中含有约 6% 的残余 $\alpha\text{-Fe}$ 相, 延长回火时间到 10 h, $\alpha\text{-Fe}$ 相含量没有明显变化。而加入 B 后, $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}\text{B}_x$ ($x=0.5, 0.7, 1.0$) 的试样中残余 $\alpha\text{-Fe}$ 相几乎完全消失, 取其中的 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}\text{B}_{0.5}$ 试样缩短回火时间到 2 h, 结果仍是如此, 说明 B 的加入可以促进 NaZn_{13} 型 $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ 结构的形成, 显著缩短合成时间。

图 4 是 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$ 和 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}\text{B}_{0.5}$ 快淬带分别经 5 和 2 h 回火后的 TEM 照片。前者在晶界和晶内均出现少量的 $\alpha\text{-Fe}$ 相, 而后者则非常纯净, 没有第二相的出现, 与图 3 XRD 结果一致。

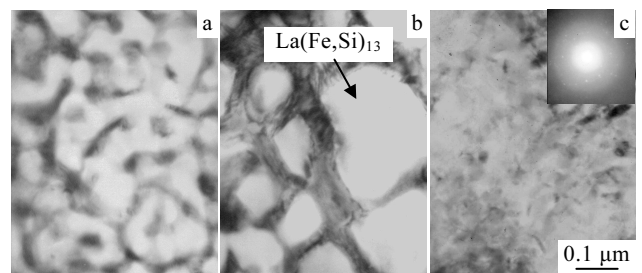


图 2 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}\text{B}_x$ ($x=0, 0.5, 0.7$) 快淬带的 TEM 照片
Fig.2 TEM images of melt-spun $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}\text{B}_x$ ribbons: (a) $x=0$, (b) $x=0.5$, and (c) $x=0.7$

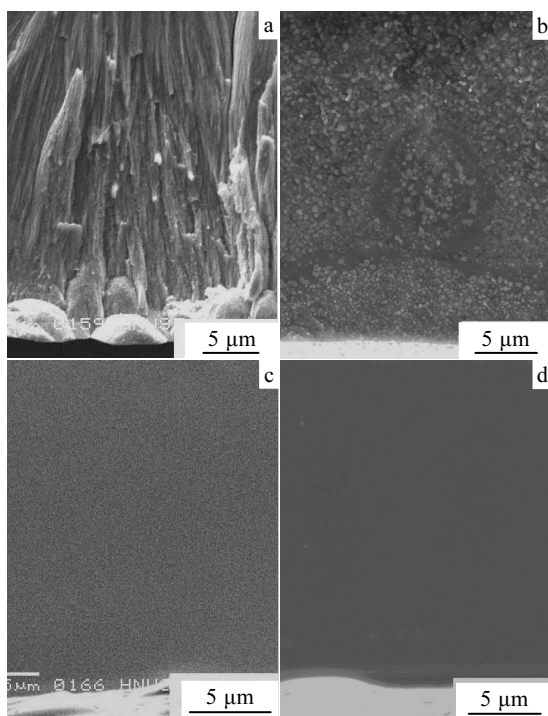


图 1 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}\text{B}_x$ ($x=0, 0.5, 0.7, 1.0$) 快淬带的 SEM 照片
Fig.1 SEM images of melt-spun $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}\text{B}_x$ ribbons:
(a) $x=0$, (b) $x=0.5$, (c) $x=0.7$, and (d) $x=1.0$

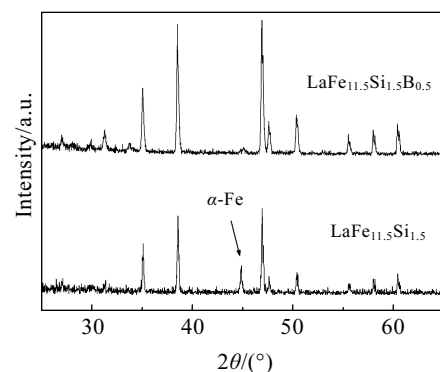


图 3 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$ 和 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}\text{B}_{0.5}$ 快淬带经 1000 °C, 5 h 回火后的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$ and $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}\text{B}_{0.5}$ ribbons annealed at 1000 °C for 5 h

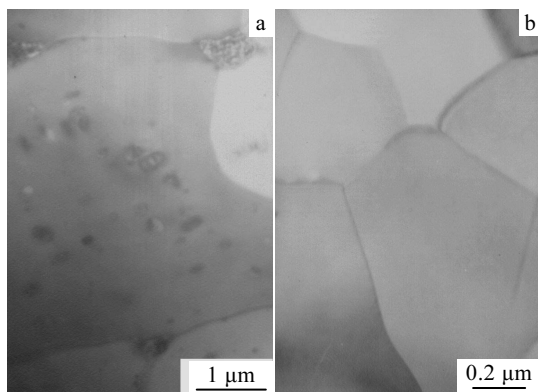


图 4 快淬带经 1000 °C 回火后的 TEM 照片

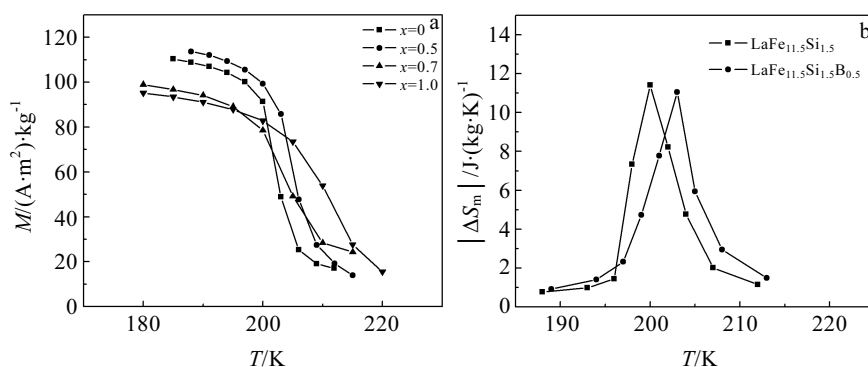
Fig.4 TEM images of ribbon annealed at 1000 °C:

(a) LaFe_{11.5}Si_{1.5}, 5 h and (b) LaFe_{11.5}Si_{1.5}B_{0.5}, 2 h

立方 NaZn₁₃ 型 La(Fe,Si)₁₃ 化合物在当 Si 含量较低时一般呈现一级磁相变特征, 并表现出巨大的磁热效应^[2,3,13]。将 LaFe_{11.5}Si_{1.5}B_x ($x=0.5, 0.7, 1.0$) 快淬带在 1000 °C 下回火 5 h, 然后进行磁性能测试。图 5a 是在

0.1 T 外场下所测得的热磁曲线。可以算出 B 含量 $x=0, 0.5, 0.7, 1.0$ 时, 各试样的 T_C 分别为 200, 203, 205 和 210 K。可见化合物的居里温度 T_C 随 B 加入量 x 的增加有所升高, 但 B 对 T_C 的影响不像其它间隙原子如 H、N 和 C 那样显著^[7,8,16]。从图 5a 还可以看出, 当 B 的加入量较小时 ($x=0.5$), 磁化强度 M 在居里温度 T_C 处出现骤降, 和不加 B 的 LaFe_{11.5}Si_{1.5} 一样, 表现出一级磁相变 (FOT) 特征^[13]。而当 B 的加入量较大时 ($x=0.7, 1.0$), 这种 FOT 特征明显减弱。

由 Maxwell 关系式可以推知, 一级磁相变发生时可以获得很大的 $\partial M / \partial T$ 值, 这就为获得巨大的磁熵变提供了可能。在 1 T 外磁场下测量居里温度附近的等温磁化曲线, 并由式 (1) 计算等温磁熵变 ($|\Delta S_m|$), 结果如图 5b 所示。可以看出, 在居里温度处磁熵变值达到最大, 1 T 外磁场下 LaFe_{11.5}Si_{1.5} 的最大磁熵变达到了 11.5 J/kg·K, 而 LaFe_{11.5}Si_{1.5}B_{0.5} 的最大磁熵变为 11.1 J/kg·K。将回火时间缩短到 2 h, LaFe_{11.5}Si_{1.5} 的最大磁熵变降低到 5.7 J/kg·K, 而 LaFe_{11.5}Si_{1.5}B_{0.5} 的最大磁熵变没有明显下降。

图 5 LaFe_{11.5}Si_{1.5}B_x ($x=0, 0.5, 0.7, 1.0$) 快淬带经 1000 °C, 5 h 回火后在外场为 0.1 T 时的热磁曲线和
外场为 1 T 等温磁熵变随温度变化的曲线Fig.5 Temperature dependent magnetization under 0.1 T (a) and magnetic entropy change under 1 T (b) for LaFe_{11.5}Si_{1.5}B_x ribbons ($x=0, 0.5, 0.7, 1.0$) annealed at 1000 °C for 5 h

3 结 论

1) LaFe_{11.5}Si_{1.5} 快淬带为柱状晶结构, 加入 B 以后组织形貌发生很大变化, 较少加入量时 ($x=0.5$) 可使晶粒显著球化和细化, 并促进 La(Fe,Si)₁₃ 相的形成; 而当加入量较高 ($x=0.7, 1.0$) 时, 熔体粘度提高, 促进非晶的形成。

2) LaFe_{11.5}Si_{1.5}B_x ($x=0.5, 0.7, 1.0$) 快淬带经高温回火后得到 NaZn₁₃ 型化合物, 在 B 含量较低时 ($x=0.5$), 与不含 B 的化合物一样均表现出一级磁相变特征和巨大的磁热效应。

3) B 的加入可以缩短这种化合物的合成时间, 还能显著降低试样中残余 α -Fe 相的含量, LaFe_{11.5}Si_{1.5}B_{0.5} 在 1000 °C 下回火 2 h 就得到了单相化合物。

参考文献 References

- [1] Palstra T T M, Mydosh J A, Nieuwenhuys G J *et al.* *J Magn Mater*[J], 1983, 36(3): 290
- [2] Fujita A, Akamatsu Y, Fukamichi K. *J Appl Phys*[J], 1999, 85(8): 4756
- [3] Hu F X, Shen B G, Sun J R *et al.* *Appl Phys Lett*[J], 2001, 78(23): 3675

- [4] Fujieda S, Fujita A, Fukamichi K. *Appl Phys Lett*[J], 2002, 81(7): 1276.
- [5] Yu Liyan(余丽艳), Xie Kun(谢 鲲), Liu Liqiang(刘立强). *Metallic Functional Materials*(金属功能材料)[J], 2007, 14(4): 40
- [6] Hu F X, Shen B G, Sun J R *et al.* *Appl Phys Lett*[J], 2002, 80(5): 826
- [7] Fujieda S, Fujita A, Fukamichi K. *Science and Technology of Advanced Materials*[J], 2003, 4: 339
- [8] Chen Yuanfu(陈远富), Wang Fang(王 芳), Wang Guangjun(王光军) *et al.* *Journal of the Chinese Rare Earth Society*(中国稀土学报)[J], 2003, 21(4): 478.
- [9] Wang F, Chen Y F, Wang G J *et al.* *J Phys D: Appl Phys*[J], 2003, 36: 1
- [10] Zhu Y M, Xie K, Song X P *et al.* *J Alloys Compd*[J], 2005, 392(1~2): 20
- [11] Fujieda S, Fujita A, Fukamichi K *et al.* *J Alloys Compd*[J], 2006, 408~412(9): 1165
- [13] Xie K, Song Xiaoping, Zhu Yaoming *et al.* *Journal of Physics D: Applied Physics*[J], 2004, 37: 3063
- [14] Xie Kun(谢 鲲), Song Xiaoping(宋晓平), Lü Weipeng(吕伟鹏). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34 (12): 1909
- [15] Tegus O, Bruck E, Zhang L *et al.* *Physica B*[J], 2002, 319(1~4): 174
- [16] Tang Z X, Deng X H, Hasjipanayis G C. *IEEE Trans Magn*[J], 1993, 29(6): 2839

Influences of Boron Addition on Residual $\alpha\text{-Fe}$ Phase and Magnetocaloric Effect of $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$ Melt-Spun Ribbons

Xie Kun¹, Liu Liqiang¹, Yu Liyan¹, Song Xiaoping²

(1. Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266510, China)

(2. Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: The influences of boron addition on secondary phase $\alpha\text{-Fe}$ in $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$ melt-spun ribbons were investigated by SEM, TEM and XRD. The magnetic transition and magnetocaloric effect of $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}\text{B}_x$ compound ($x = 0.5, 0.7$, and 1.0) were discussed. Compared with $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$, the melt-spun ribbons have much finer microstructure after B addition, and even amorphous structure is obtained when B content is higher. The melt-spun specimens were crystallized into $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ compound structure of cubic NaZn_{13} -type after annealing at $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 2-10 h. The annealing time can be reduced after B atom introduction to get single phase structure and the amount of residual $\alpha\text{-Fe}$ is decreased significantly. Magnetic property test show that Curie temperature of the $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}\text{B}_x$ compound ($x = 0.5, 0.7$, and 1.0) increased slightly with B content increasing; the $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}\text{B}_{0.5}$, i.e. low-B-content compound, exhibited first-order magnetic transition characteristics and had the same giant magnetocaloric effect with $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$.

Key words: NaZn_{13} -type intermetallic compounds; secondary phase; amorphous phase; giant magnetocaloric effect

Biography: Xie Kun, Ph. D. Associate Professor, School of Materials Science and Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266510, P. R. China, Tel: 0086-532-86057917, E-mail: kxie_cn@hotmail.com