

Co 元素及凝固速度对 La-Fe-Si 系 NaZn₁₃ 型相及磁性能的影响

胡慧敏, 侯雪玲, 刘春雨, 薛允, 徐晖

(上海大学 材料科学与工程学院, 上海 200072)

摘要: 采用熔体快淬法制备不同快淬速度的 La_{0.8}Ce_{0.2}(Fe_{11.5-x}Co_x)Si_{1.5} (x=0.0, 0.3, 0.5, 0.7) 合金条带, 经过 1273 K/20 min 热处理, 通过 X 射线衍射和磁性测量研究 Co 元素及凝固速度对 La-Ce-Fe-Co-Si 合金的相形成和磁性能的影响。结果表明: Co 元素添加和快淬速度提高均有利于 NaZn₁₃ 型相的形成; Co 元素添加提高合金居里温度, 减小磁滞, 但是磁热性能有所降低; 快淬速度提高导致合金的磁滞增大, 但对磁热性能影响较小。

关键词: 熔体快淬; La_{0.8}Ce_{0.2}(Fe_{11.5-x}Co_x)Si_{1.5} 合金; 凝固速度; NaZn₁₃ 型相; 磁滞

中图法分类号: TB64

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)01-0244-04

目前, 以取代氟利昂为目的的室温磁制冷材料已成为人们探索的焦点。Gd₅(Si₂Ge₂)^[1]、MnFeP_{1-x}As_x^[2]、MnAs_{1-x}Sb_x^[3] 和 LaFe_{13-x}Si_x^[4,5] 室温磁制冷合金的发现, 给室温磁制冷技术的研究开发带来希望。其中 LaFe_{13-x}Si_x 系合金由于其原料丰富, 价格低廉, 自被发现以来, 引起广泛关注, 被认为是最具实际应用价值的材料之一^[6,7]。

LaFe_{13-x}Si_x 系具有高磁热性能的主要原因是合金具有 NaZn₁₃ 型相 La(Fe,Si)₁₃ (简称 1:13 相)^[8]。如果采用传统熔炼方法 (电弧熔铸、电磁感应熔铸) 获得 NaZn₁₃ 型相, 需要对铸态合金进行长时间热处理 (30 d 左右)^[9,10]。目前研究表明, 采用熔体快淬法制备 La-Fe-Si 合金, 可减少获得 NaZn₁₃ 型相的热处理时间^[11,12]。另外, 添加少量稀土元素 Ce 替代 La, 能大幅度提高 LaFe_{13-x}Si_x 系合金的磁热性能, 但是存在居里温度降低的问题。随后人们发现, Co 元素部分替代 Fe 可以提高合金居里温度, 但导致磁热性能降低。关于 Co 元素添加及凝固速度对 LaFe_{13-x}Si_x 系合金相形成和磁热性能的影响缺乏进一步的研究。因此, 本实验在添加少量 Ce 元素的基础上, 用 Co 元素替代部分 Fe, 用快淬方法制备 La_{0.8}Ce_{0.2}(Fe_{11.5-x}Co_x)Si_{1.5} (x=0.0, 0.3, 0.5, 0.7) 快淬条带, 研究 Co 元素添加及凝固速度对 La_{0.8}Ce_{0.2}(Fe_{11.5-x}Co_x)Si_{1.5} 合金中 NaZn₁₃ 型初生相形成及磁热性能的影响。

1 实验

按 La_{0.8}Ce_{0.2}(Fe_{11.5-x}Co_x)Si_{1.5} (x=0.0, 0.3, 0.5, 0.7)

合金化学式配比称量原材料 (La、Ce、Fe、Co、Si 的纯度均在 99.5% 以上)。采用 WK-II 型非自耗真空电弧炉在高纯氩气保护下熔炼 (考虑到在熔炼过程中稀土元素易挥发, 因此多加入 10% 的稀土元素 La 和 Ce)。熔炼过程中合金锭翻转熔炼 4 次以保证成分均匀, 然后用 WK-II 型真空单辊熔体快淬炉制备快淬速度为 35 m/s 的快淬条带。为了更好地研究凝固速度对 NaZn₁₃ 型初生相的影响, 本实验也制备了 x=0.5 时, 快淬速度 (快淬速度的快慢反映凝固速度的快慢) 分别为 15、35、55 m/s 的快淬条带。将不同成分、不同快淬速度的条带分别密封在高真空石英管中, 进行热处理 (1273 K/20 min), 经过水淬得到最终样品。采用 DLMAX-2200 型 X 射线衍射仪对样品进行相结构分析, 用 Lake shore 7407 型振动样品磁强计测其磁性能。

2 结果与讨论

2.1 Co 元素对 La_{0.8}Ce_{0.2}(Fe_{11.5-x}Co_x)Si_{1.5} (x=0.0, 0.3, 0.5, 0.7) 合金中 NaZn₁₃ 型相形成和磁性能的影响

2.1.1 相组成表征

图 1 是快淬速度为 35 m/s 的 La_{0.8}Ce_{0.2}(Fe_{11.5-x}Co_x)Si_{1.5} (x=0.0, 0.3, 0.5, 0.7) 快淬条带热处理前的 XRD 图谱。从图中可以看出, 热处理前条带中均含有 1:13 相、 α -(Fe, Co, Si) 相和 LaFeSi 相。当 x=0 时, La-Ce-Fe-Si 合金快淬条带中 α -(Fe,Si) 相是主相, 1:13 相和 LaFeSi 相是次相; 添加 Co 元素后, La_{0.8}Ce_{0.2}(Fe_{11.5-x}Co_x)Si_{1.5} (x=0.3,

收稿日期: 2015-01-17

基金项目: 上海市自然科学基金 (13ZR1415300); 上海市教育委员会资助项目 (12ZZ085)

作者简介: 胡慧敏, 女, 1989 年生, 硕士, 上海大学微结构实验室, 上海 200072, 电话: 021-56333870, E-mail: xiaqing.1051@163.com

0.5, 0.7) 快淬条带中 1:13 相含量均增加, 且随着 Co

1:13 相、 α -(Fe,Co,Si) 相和 LaFeSi 相 (LaFeSi 相含量甚

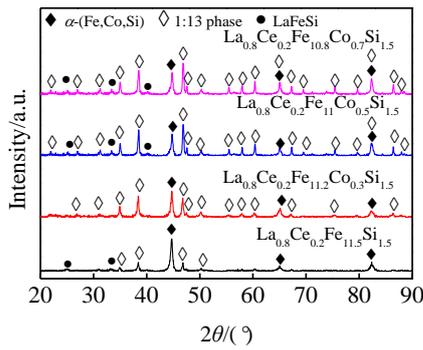


图 1 快淬速度为 35 m/s 的 La_{0.8}Ce_{0.2}(Fe_{11.5-x}Co_x)Si_{1.5} (x=0.0, 0.3, 0.5, 0.7) 快淬条带热处理前的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of La_{0.8}Ce_{0.2}(Fe_{11.5-x}Co_x)Si_{1.5} (x=0.0, 0.3, 0.5, 0.7) melt-spun ribbons with 35 m/s

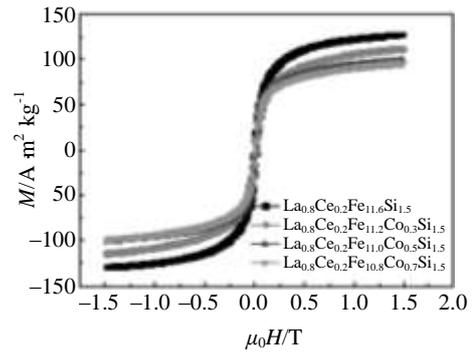


图 2 快淬速度为 35 m/s 的 La_{0.8}Ce_{0.2}(Fe_{11.5-x}Co_x)Si_{1.5} (x=0.0, 0.3, 0.5, 0.7) 快淬条带热处理前的磁滞回线

Fig.2 Magnetic hysteresis loops of La_{0.8}Ce_{0.2}(Fe_{11.5-x}Co_x)Si_{1.5} (x=0.0, 0.3, 0.5, 0.7) melt-spun ribbons with 35 m/s

元素含量提高, 快淬条带中的 1:13 相含量增加越明显, 显然 Co 元素替代部分 Fe 有利于 NaZn₁₃ 型初生相的形成。这是因为 NaZn₁₃ 型结构的金属间化合物 LaCo₁₃ 的生成焓为负^[13], La-Ce-Fe-Co-Si 合金中的 Co 倾向于生成 NaZn₁₃ 型相, 因此 Co 元素的添加有利于 NaZn₁₃ 型初生相的形成。

2.1.2 磁性能表征

图 2 是快淬速度为 35 m/s 的 La_{0.8}Ce_{0.2}(Fe_{11.5-x}Co_x)Si_{1.5} (x=0.0, 0.3, 0.5, 0.7) 快淬条带在热处理前室温下的磁滞回线 (最大外加磁场是 1.5 T)。热处理前条带中含有

α -(Fe,Co,Si) 相的居里温度高于室温, 1:13 相的居里温度低于室温, 因此在室温时, α -(Fe,Co,Si) 相显示铁磁性, 1:13 相显示顺磁性, 由此可知, La_{0.8}Ce_{0.2}(Fe_{11.5-x}Co_x)Si_{1.5} (x=0.0, 0.3, 0.5, 0.7) 热处理前快淬条带的铁磁性主要是 α -(Fe,Co,Si) 相的贡献。从图 2 看出, 快淬条带的磁化强度随着 Co 含量的增加而减小。磁化强度的减小源于 α -(Fe,Co,Si) 相相对含量的减少。显然随着 Co 含量的增加, 条带中 α -(Fe,Co,Si) 相含量减少, NaZn₁₃ 型相增多。这与图 1 XRD 图谱所得的结论是一致的。进一步说明 Co 元素的添加有利于 NaZn₁₃ 型初生相的形成。

图 3 是快淬速度为 35 m/s 的 La_{0.8}Ce_{0.2}(Fe_{11.5-x}Co_x)Si_{1.5}

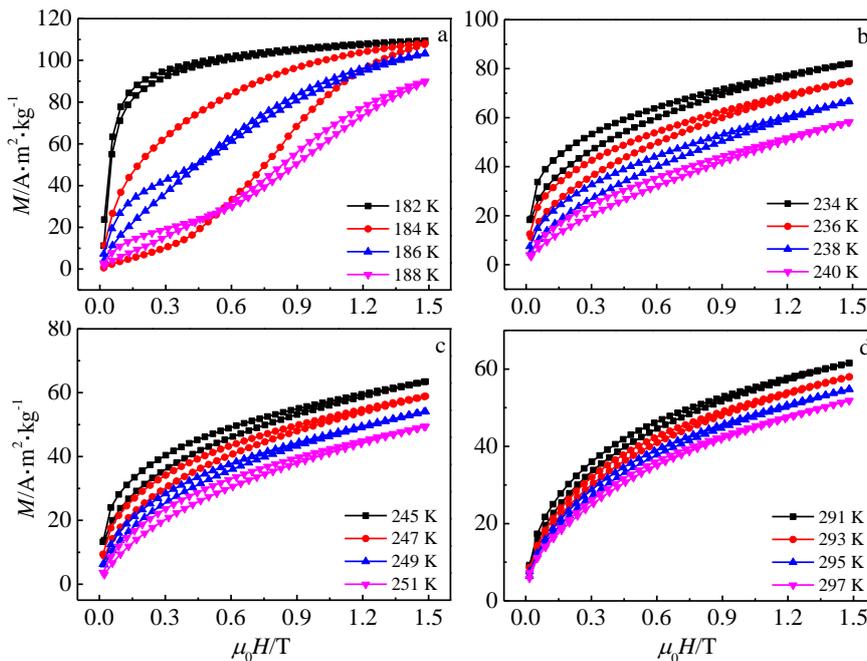


图 3 快淬速度为 35 m/s 的 La_{0.8}Ce_{0.2}(Fe_{11.5-x}Co_x)Si_{1.5} (x=0.0, 0.3, 0.5, 0.7) 快淬条带热处理后等温磁化和退磁曲线

Fig.3 Magnetization isotherms of La_{0.8}Ce_{0.2}(Fe_{11.5-x}Co_x)Si_{1.5} (x=0.0, 0.3, 0.5, 0.7) annealed ribbons with 35 m/s:

(a) $x=0.0$, (b) $x=0.3$, (c) $x=0.5$, and (d) $x=0.7$

($x=0.0, 0.3, 0.5, 0.7$)快淬条带热处理 (1273 K/20 min) 后在居里温度附近的等温磁化曲线和退磁曲线。磁滞定义为磁化曲线和退磁曲线所包围的面积。通过积分计算得到磁滞数据。

在快淬速度为 35 m/s 时, $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}(\text{Fe}_{11.5-x}\text{Co}_x)\text{Si}_{1.5}$ ($x=0.0, 0.3, 0.5, 0.7$)快淬条带热处理后的居里温度、最大等温磁熵变和磁滞见表 1。从表 1 中看出, 随着 Co 元素含量的增加, 居里温度明显提高, 甚至达到室温。这是因为 La-Ce-Fe-Co-Si 合金的居里温度主要取决于过渡族金属间的交换作用, Co-Co 之间和 Fe-Co 之间的交换作用远大于 Fe-Fe 间的交换作用^[14], 所以 Co 替代部分 Fe 使居里温度提高。添加 Co 元素后, 最大等温磁熵变和磁滞明显减小。这是因为 Co 元素替代部分 Fe 能够抑制变磁转变的发生, 最大等温磁熵变和磁滞随 Co 含量的增加而迅速减小。

2.2 凝固速度对 $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}(\text{Fe}_{11.5-x}\text{Co}_x)\text{Si}_{1.5}$ ($x=0.5$) 合金中 NaZn_{13} 型相形成和磁性能的影响

2.2.1 相组成表征

图 4 是不同快淬速度的 $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}(\text{Fe}_{11.0}\text{Co}_{0.5})\text{Si}_{1.5}$ 快淬条带热处理前的 XRD 图谱。从图 4 中可以看出, 当快淬速度为 15 m/s 时, α -(Fe,Co,Si) 相是快淬条带的主相, 1:13 相和 LaFeSi 相是次相。随着快淬速度的提高, 快淬条带中 1:13 相含量明显增加, 显然凝固速度的提高有利于 NaZn_{13} 型初生相的形成。这是因为 La-Ce-Fe-Co-Si 合金快速凝固过程中, α -(Fe,Co,Si) 相与 NaZn_{13} 型初生相互竞争形核长大, 快淬速度越大, 过冷度越大, 越有利于 NaZn_{13} 型初生相的形核长大, 因此凝固速度提高有利于 NaZn_{13} 型相的形成。

2.2.2 磁性能表征

图 5 是不同快淬速度的 $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}(\text{Fe}_{11.0}\text{Co}_{0.5})\text{Si}_{1.5}$ 快淬条带热处理前的磁滞回线 (最大外加磁场是 1.5 T)。 $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}(\text{Fe}_{11.0}\text{Co}_{0.5})\text{Si}_{1.5}$ 的铁磁性主要是 α -(Fe,Co,Si) 相的贡献。从图 5 中看出, 快淬条带的磁化强度随着快淬速度的提高而减小, 磁化强度的减小源于 α -(Fe,Co,Si)

表 1 快淬速度为 35 m/s 的 $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}(\text{Fe}_{11.5-x}\text{Co}_x)\text{Si}_{1.5}$ ($x=0.0, 0.3, 0.5, 0.7$) 快淬条带热处理后的居里温度、最大等温磁熵变和磁滞

Table 1 Curie temperatures, maximum magnetic entropy changes and magnetic hysteresis of $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}(\text{Fe}_{11.5-x}\text{Co}_x)\text{Si}_{1.5}$ ($x=0.0, 0.3, 0.5, 0.7$)

Materials	Curie temperature/ K	Maximum magnetic entropy change/ $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$	Magnetic hysteresis/ J kg^{-1}
$\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Fe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$	184	29.0	45.7
$\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Fe}_{11.2}\text{Co}_{0.3}\text{Si}_{1.5}$	236	11.5	5.2
$\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Fe}_{11.0}\text{Co}_{0.5}\text{Si}_{1.5}$	247	7.1	3.7
$\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Fe}_{10.8}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.5}$	293	4.4	2.0

$\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Fe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$	184	29.0	45.7
$\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Fe}_{11.2}\text{Co}_{0.3}\text{Si}_{1.5}$	236	11.5	5.2
$\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Fe}_{11.0}\text{Co}_{0.5}\text{Si}_{1.5}$	247	7.1	3.7
$\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Fe}_{10.8}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.5}$	293	4.4	2.0

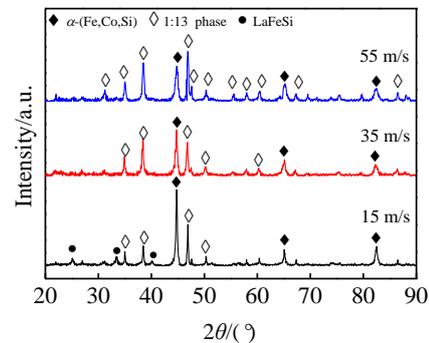


图 4 不同快淬速度的 $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}(\text{Fe}_{11.0}\text{Co}_{0.5})\text{Si}_{1.5}$ 快淬条带热处理前的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}(\text{Fe}_{11.0}\text{Co}_{0.5})\text{Si}_{1.5}$ melt-spun ribbons with different speeds

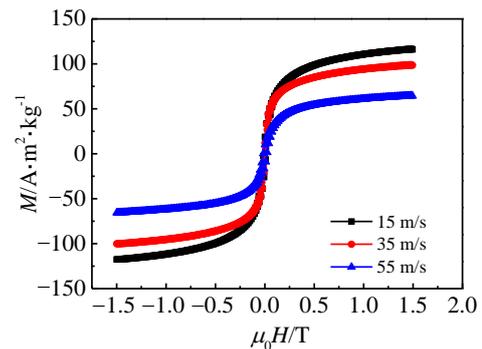


图 5 不同快淬速度的 $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}(\text{Fe}_{11.0}\text{Co}_{0.5})\text{Si}_{1.5}$ 快淬条带热处理前的磁滞回线

Fig.5 Magnetic hysteresis loops of $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}(\text{Fe}_{11.0}\text{Co}_{0.5})\text{Si}_{1.5}$ melt-spun ribbons with different speeds

相相对含量的减少, 显然随着凝固速度的提高, 条带中 α -(Fe,Co,Si) 相含量减少, NaZn_{13} 型相增多。这与图 4 XRD 图谱所得的结论是一致的。进一步说明凝固速度的提高有利于 NaZn_{13} 型初生相的形成。

不同快淬速度的 $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}(\text{Fe}_{11.0}\text{Co}_{0.5})\text{Si}_{1.5}$ 快淬条带热处理后的居里温度、最大等温磁熵变和磁滞见表 2。从表 2 中看出, 不同快淬速度的 $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}(\text{Fe}_{11.0}\text{Co}_{0.5})\text{Si}_{1.5}$

表 2 不同快淬速度的 $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}(\text{Fe}_{11.0}\text{Co}_{0.5})\text{Si}_{1.5}$ 快淬条带热处理后的居里温度、最大等温磁熵变和磁滞

Table 2 Curie temperatures, maximum magnetic entropy changes and magnetic hysteresis of $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}(\text{Fe}_{11.0}\text{Co}_{0.5})\text{Si}_{1.5}$ ribbons with different speeds

Wheel speed/ m s ⁻¹	Curie temperature/ K	Maximum magnetic entropy change/ J kg ⁻¹ K ⁻¹	Magnetic hysteresis/ J kg ⁻¹
15	247	7.8	2.9
35	247	7.1	3.7
55	246.5	7.0	4.0

快淬条带热处理后的居里温度均约为 247 K, 最大等温磁熵变均约为 7 J/kg K, 显然快淬速度对居里温度和最大等温磁熵变的影响不大。另外, 从表 2 中看出, 磁滞随着凝固速度的提高而增大。原因是: 由于晶粒取向不一致使晶界处存在点阵畸变, 晶体缺陷(空位和位错)多, 内应力大, 磁畴移动阻力大, 导致磁滞变大; 而凝固速度越大, 晶粒越小, 晶界面积极大, 因此磁滞变大。

3 结 论

1) Co 元素的添加有利于 La-Ce-Fe-Co-Si 快淬条带中 NaZn₁₃ 型初生相的形成, 居里温度提高, 甚至已接近室温, 最大等温磁熵变和磁滞降低。

2) 凝固速度提高有利于 La-Ce-Fe-Co-Si 快淬条带中 NaZn₁₃ 型初生相的形成, 但磁滞变大, 且热处理后 La-Ce-Fe-Co-Si 条带的居里温度和最大等温磁熵变受凝固速度影响小。

参考文献 References

- [1] Pecharsky V K, Gschneidener K A. *Physical Review Letters*[J], 1997, 78: 4494
 [2] Tegus O, Bruck E, Buschow K H J *et al. Nature*[J], 2002, 415(10): 150

- [3] Wada H, Tanabe Y. *Applied Physics Letters*[J], 2001, 79(20): 3302
 [4] Hu Fengxia, Sun Jirong, Cheng Zhaohua *et al. Applied Physics Letters*[J], 2001, 78(23): 3675
 [5] Hu Fengxia, Shen Baogen, Sun Jirong *et al. Applied Physics Letters*[J], 2002, 80(5): 826
 [6] Shen Baogen, Sun Jirong, Hu Fengxia *et al. Advanced Materials* [J], 2009, 21(45): 4545
 [7] Dong Zhongqi(董中奇), Yin Suhua(尹素花), Yuan Zhixue(袁志学) *et al. Rare Metals and Cemented Carbides*(稀有金属与硬质合金)[J], 2011, 39(1): 39
 [8] Xu Chao(徐超), Li Guodong(李国栋), Wang Ligang(王利刚). *Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2005, 29(6): 927
 [9] Hu Fengxia, Qian X L, Sun Jirong *et al. Journal of Applied Physics*[J], 2002, 92: 3620
 [10] Hu Fengxia, Shen Baogen, Sun Jirong *et al. Journal of Physics: Condensed Matter*[J], 2000, 12: 691
 [11] Liu X B, Altounian Z, Tu G H. *Journal of Physics: Condensed Matter*[J], 2004, 16: 8043
 [12] Yan A, Muller K H, Gutfleisch O. *Journal of Applied Physics*[J], 2005, 97(36): 102
 [13] Buschow K H J. *Reports on Progress in Physics*[J], 1977, 40: 1179
 [14] Sinnema S, Franse J J M, Radwanski R J *et al. Journal of Physics F: Metal Physics*[J], 1987, 17: 233

Influence of Co and Freezing Rate on NaZn₁₃-type Phase Formation and Magnetic Property in La-Fe-Si Alloys

Hu Huimin, Hou Xueling, Liu Chunyu, Xue Yun, Xu Hui

(School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

Abstract: La_{0.8}Ce_{0.2}(Fe_{11.5-x}Co_x)Si_{1.5}(x=0.0, 0.3, 0.5, 0.7) ribbons were prepared by melt spinning. The phases and the magnetic property were characterized by X-ray diffraction and a vibrating sample magnetometer. The results show that Co and high quenching-speed are favorable for formation of the NaZn₁₃-type phase. The substitution of Co for Fe can enhance the Curie temperature. The maximum magnetic entropy changes and the magnetic hysteresis decrease because of the substitution of Co for Fe. However, the magnetic hysteresis increases with quenching-speed rising. The quenching-speeds have little effect on maximum magnetic entropy changes and the Curie temperature.

Key words: melt-spun; La_{0.8}Ce_{0.2}(Fe_{11.5-x}Co_x)Si_{1.5} alloys; freezing rate; NaZn₁₃-type; magnetic hysteresis

Corresponding author: Hou Xueling, Ph. D., Associate Professor, Laboratory for Microstructures, Shanghai University, Shanghai 200072, P. R. China, Tel: 0086-21-56333870, E-mail: grasshuang10@163.com