

熔体快淬 $\text{LaFe}_{11.85}\text{Si}_{1.15}$ 合金磁热性能

范文兵¹, 侯育花¹, 黄有林¹, 郭开祥¹, 李志浩¹, 钟震晨²

(1. 南昌航空大学, 江西 南昌 330063)

(2. 江西理工大学, 江西 赣州 341000)

摘要: 通过电弧熔炼、熔体快淬及后续热处理, 制备出了具有大磁熵变和磁滞损耗小的 $\text{LaFe}_{11.85}\text{Si}_{1.15}$ 合金薄带。研究了不同热处理工艺对合金薄带物相组成、微观结构演变、磁熵变、居里温度及巡游电子变磁转变的影响。结果表明, 不同退火时间对合金的 1:13 相含量和磁热效应影响显著, 其中退火 10 h 所制薄带的 1:13 相含量最高, 磁熵变最大, 其在 0~5 T 磁场变化下, 磁熵变(ΔS)和制冷能力(R_c)分别可达 $20.54 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 和 $417.21 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}$, 且具有明显的磁场诱导巡游电子变磁转变现象。而退火时间较短则不利于 1:13 相的形成, 退火时间过长会引起 1:13 相的分解和 $\alpha\text{-Fe}$ 相含量的增加。

关键词: 熔体快淬; 磁热效应; 磁熵变; 制冷能力

中图分类号: TM271

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)01-0323-06

磁制冷作为一种新型的制冷方式以其高效节能、绿色环保、尺寸小和运行可靠等优点而备受关注^[1,2], 它也是最有可能替代气体压缩制冷的一项制冷技术^[3-5]。目前, 磁制冷工质材料正沿着室温 (room temperature, RT)、低场、大磁熵变和小磁滞的方向发展。与 $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$ ^[6]、 $\text{MnFeP}_{1-x}\text{As}_x$ ^[7]、 $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ ^[8] 及 Ni-Mn ^[9] 基合金相比, NaZn_{13} 型结构的 $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ ^[10,11] 合金具有成本低、磁热效应高且居里温度可调等优点^[3,12], 是最具有潜力的磁制冷工质材料之一。由于 LaFe_{13} 相具有正的形成焓, 因而需要添加少量的 Si 或 Al 等元素才能得到稳定的 1:13 相 NaZn_{13} 型结构^[1,13-17]。当 Si 含量 $1.0 \leq x \leq 1.6$ 时, $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ 合金在居里温度 (Curie temperature, T_c) 附近发生由铁磁性相 (ferromagnetic, FM) 到顺磁性相 (paramagnetic, PM) 的一级相变^[14,17,18]; 而当 $x > 1.8$ 时发生二级相变^[1,19,20]。Si 含量越低, 磁熵变越大, 但含量过低 ($x < 1.0$) 不利于 NaZn_{13} 型相的形成, 且往往伴随大的热滞^[21], 降低了制冷效率。目前有关低 Si 含量的研究中, 主要通过稀土元素添加^[12,14]、过渡元素取代^[12,14] 以及小原子掺杂^[11] 等来改变 La-Fe-Si 合金的磁热性能, 且主要集中在需要高温长时间退火的块体材料, 这提高了材料的制备成本, 大大限制了其实际应用^[12,22,23]。为克服以上不足, 本实验采用熔体快淬这一快速凝固技术制备低 Si 含量的 La-Fe-Si 合金,

研究不同热处理工艺对 La-Fe-Si 合金磁相变和磁热性质的影响, 为 La-Fe-Si 合金的应用提供基础实验数据。

1 实验

本实验采用单质 La (纯度 $\geq 99.5\%$)、Fe (纯度 $\geq 99.95\%$) 和 Si (纯度 $\geq 99.9\%$) 为原材料。多添加 5% 的 La 用于补偿熔炼过程中的损耗。将配好的试样在电弧熔炼炉中反复熔炼 5~6 次以力求成分均匀, 随后通过熔体快淬技术将破碎的铸锭制备成薄带, 甩带速度为 35 m/s。将薄带封装在真空石英管中, 在 1050 °C 分别退火 2, 4, 5, 6, 10 和 12 h, 最后进行水淬。采用 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD 德国 BRUKER/AXS 公司的 ADVANCE D8 型)、场发射扫描电镜 (field emission scanning electron microscopy, FESEM 美国 FEI 公司 QUANTA200) 和 PPMS DynalCool (physical property measurement system, 美国 Quantum Design 公司) 等设备对样品进行组织和磁性能表征及测试。

2 结果与讨论

图 1 为 $\text{LaFe}_{11.85}\text{Si}_{1.15}$ 合金薄带制备态及其在 1050 °C 分别退火 6, 10, 12 h 的 XRD 图谱。由图所示, 退火前试样中主要含有 $\alpha\text{-Fe}$ 杂相、1:1:1 型 LaFeSi 相及少量的 1:13 相。1:13 相之所以能在退火前形成, 可能归因于熔体快淬技术较高的冷却速率, 这可以直

收稿日期: 2018-01-09

基金项目: 国家自然科学基金 (51401103, 11304146, 51564037); 江西省自然科学基金 (20161BAB206110); 江西省教育厅科学技术项目 (GJJ160713)

作者简介: 范文兵, 男, 1992 年生, 硕士, 南昌航空大学材料科学与工程学院, 江西 南昌 330063, E-mail: 2461492593@qq.com

接导致部分 1:13 相析出^[19]。1:13 相的形成会降低自由面的冷却速度，使 1:13 相以包晶形式析出。退火 6 h 后， α -Fe 相所对应的衍射峰的相对强度降低，几乎未见 LaFeSi 相 (1:1:1) 所对应的衍射峰，而 La(Fe, Si)₁₃ 相衍射峰的相对强度明显增加，这表明 1:1:1 相几乎消失， α -Fe 相含量降低，而 La(Fe, Si)₁₃ 相含量增加，成为主相。随着退火时间增加到 10 h， α -Fe 相所对应衍射峰的相对强度降到最低，对应 1:13 相衍射峰的相对强度达到最大，这表明 α -Fe 相含量降到最低，La(Fe, Si)₁₃ 相的含量达到最高。继续延长退火时间至 12 h，1:13 相衍射峰相对强度降低明显， α -Fe 相和 1:1:1 相的相对强度增加。据此可以推断， α -Fe 相和 LaFeSi 相的含量增加，而 1:13 相含量减少。这可能是由于 La(Fe, Si)₁₃ 相的部分分解所导致的。 α -Fe 相和 LaFeSi 相的增加不利于合金薄带磁性质的提高。

图 2 为 LaFe_{11.85}Si_{1.15} 合金薄带制备态及其在 1050 °C 分别退火 6、10、12 h 的二次电子 SEM 照片。由图 2a 所示，未退火薄带中没有观察到类似铸锭中的树枝晶^[24]，而是浅白颗粒状物质及大量的灰黑色区域，能谱分析表明，灰黑色区域为 1:1:1 相，浅白颗粒状物质为富 La 相。薄带经 1050 °C 退火 6 h 后，晶粒长大明显，晶界和晶内分布有大量白色块状物和凹坑，如图 2b 所示。能谱分析表明，白色块状物 (I) 的原子分数约为：La 16.38%、Fe 11.67%、Si 1.89%、O 70.06%。基于其较高的 La 和 O 的含量，推断白色部分应是富 La 相 (以 LaFeSi 为主或 La 的氧化物)，而凹坑为富 La 相脱落后所形成的。占据 SEM 图中体积分数最大的灰色区域 (II) 中的 La 与 Fe (Si) 的原子比接近 1:13，结合图 1 XRD 分析结果，该部分应为 La(Fe, Si)₁₃ 相。对于衬度更深的灰黑色区域 (III)，其 Fe 的原子分数为 89.01%，结合 XRD 图谱，该区域应为 α -Fe 杂相。这表明经 6 h 退火后，1:13 相含量增加明显。图 2c 为退火 10 h 的 SEM 照片，可以发现有两种不同

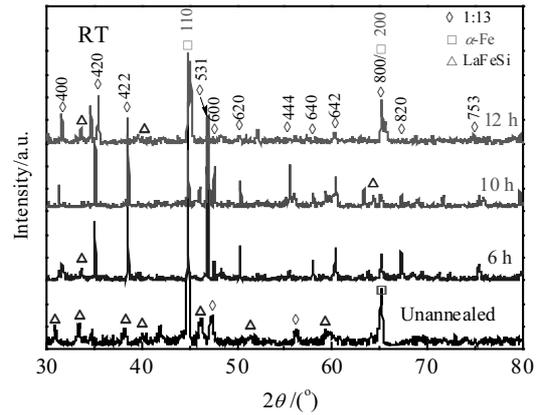


图 1 LaFe_{11.85}Si_{1.15} 合金薄带未退火和 1050 °C 分别退火 6, 10, 12 h 的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of the LaFe_{11.85}Si_{1.15} ribbons unannealed and annealed at 1050 °C for 6, 10, 12 h

衬度区域的存在，分别为凸起的浅灰色区域和深灰色区域。能谱显示，凸起区域 (I) 中 La 的含量比较高，La 的原子分数为 19.98%；而深灰色区域 (II) 中 Fe 的含量较高，Fe 的原子分数为 91.17%。结合图 1 XRD 分析结果，浅灰色的凸起区域应为 1:13 相，而深灰色区域为 α -Fe 相。这表明增加退火时间会促使富 La 相和 α -Fe 相通过扩散形成 1:13 相，因此在图 2 (c) 中观察到了晶粒更为细小的 1:13 相。相比于 6 h 退火的合金薄带，10 h 退火后，1:13 相含量明显增多，但仍可观察到部分 α -Fe 相的存在。当延长退火时间至 12 h 时，结合 XRD 图谱可知，1:13 相含量降低， α -Fe 相含量增加，这可能是由于退火时间过长 1:13 相分解所致。

图 3 所示为 LaFe_{11.85}Si_{1.15} 合金薄带在 1050 °C 分别退火 6, 10 和 12 h 的升降温热磁曲线，测温范围为 50~400 K，插图图为合金薄带在升温过程中的 dM/dT-T 曲线。由图所示，在低温时，LaFe_{11.85}Si_{1.15} 合金薄带

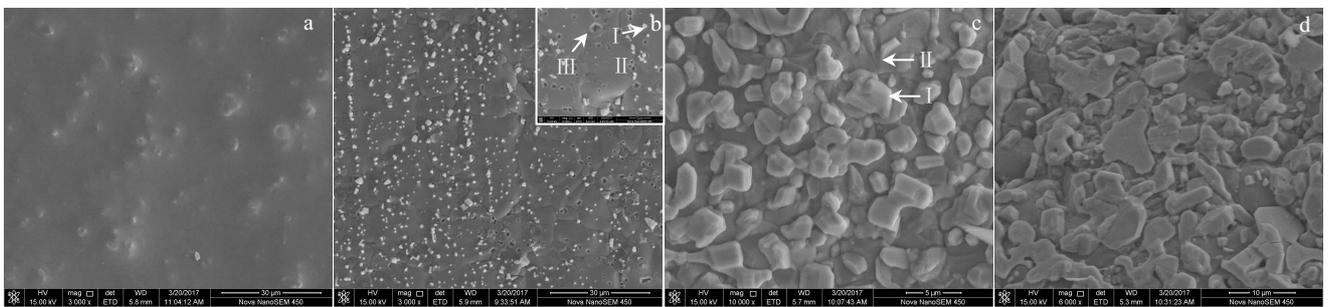


图 2 LaFe_{11.85}Si_{1.15} 合金薄带 1050 °C 退火前和分别退火 6, 10, 12 h 的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of the LaFe_{11.85}Si_{1.15} ribbons unannealed (a) and annealed at 1050 °C for 6 h (b), 10 h (c), and 12 h (d) (inset: high magnification for the treatment of 6 h)

为铁磁态，随着温度的升高，在居里温度附近发生铁磁态向顺磁态的转变，磁矩降低明显，但在居里温度以上，*M-T* 曲线中仍可观察到有较大磁矩值的现象。结合 XRD 和 SEM 分析结果，该部分磁矩来源于具有较高居里温度值的 α -Fe 杂相。此外，在升降温 *M-T* 曲线中还观察到较明显的热滞现象。合金薄带退火 6, 10 和 12 h 的热滞分别为 5, 10 和 5 K，这表明 LaFe_{11.85}Si_{1.15} 合金薄带属一级磁相变材料。由图 3 插图可知，6、10 和 12 h 所制合金薄带的居里温度 (*T_c*) 分别为 210, 190 和 215 K，其中，退火 10 h 所制合金薄带在磁转变温度附近磁化强度随温度变化更快，其次为退火时间为 6 和 12 h 所制的合金薄带。通常磁转变温度附近磁化强度随温度变化更快，意味着磁熵变也会越大。此外，退火时间分别为 6, 10 和 12 h 所制合金薄带在各自居里温度以上的磁矩值大小不一，其中 10 h 所制合金薄带的磁矩值最小，其次为 6 h，最大为 12 h。这也表明，10 h 所制合金薄带的 α -Fe 相含量最低，12 h 所制合金薄带的 α -Fe 相含量最高，这与 XRD、SEM 分析结果一致。通常，较高的 α -Fe 相含量不利于磁热性质的提高。基于退火时间为 10 h 所制备得到的 LaFe_{11.85}Si_{1.15} 合金薄带较低的 α -Fe 相含量和居里温度附近剧烈的磁化强度变化，其可能会呈现出优异的磁热性质。

图 4 为在 1050 °C 分别退火 6, 10, 12 h 的 LaFe_{11.85}Si_{1.15} 合金薄带的等温磁化曲线，所加磁场范围为 0~5 T。退火 10 h 样品的等温磁化曲线如图 4b 所示，当温度较低时，磁化强度在低场下急剧增加，迅速达到饱和，表现为铁磁态。当温度在居里温度以上

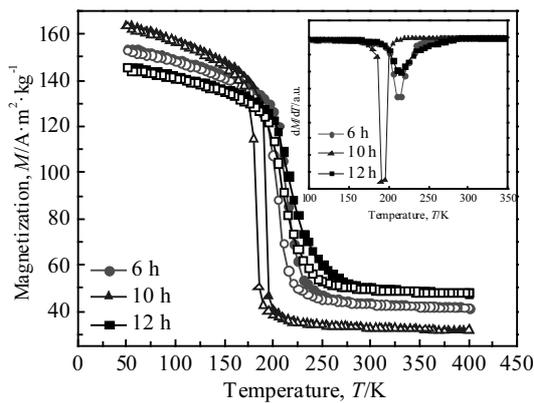


图 3 LaFe_{11.85}Si_{1.15} 合金薄带 1050 °C 退火不同时间的热磁曲线 (插图为零场冷对应的 dM/dT-T 曲线)

Fig.3 *M-T* curves of the LaFe_{11.85}Si_{1.15} ribbons annealed at 1050 °C for different time (inset: dM/dT-T curves of the ZFC curves)

时，发现随着磁场的增加，发生由磁场诱导的巡游电子变磁 (itinerant electron metamagnetic, IEM) 转变，即在临界磁场下由顺磁态到铁磁态转变，并伴随着一定的磁滞^[25]，这也说明发生的是一级相变。且随着温度的升高，变磁转变的临界磁场向高温移动。当温度较高时，表现为顺磁态。由于高温时磁化曲线有一定的曲率，也说明薄带合金中存在一定的 α -Fe 杂相。与图 4b 相比，退火 6 和 12 h 的试样的变磁转变不明显，磁滞较小。顺磁态磁化曲线的弯曲程度更大，说明退火 6 和 12 h LaFe_{11.85}Si_{1.15} 薄带合金中 α -Fe 杂相含量更多，这与前面的分析结果相吻合，如图 4a 和 4c 所示。

图 5 是 LaFe_{11.85}Si_{1.15} 合金薄带分别退火 6, 10 和 12 h 的 Arrott 曲线。由图 5b 所示，10 h 所制合金薄带的 Arrott 曲线呈现明显的 S 型，这表明合金的 FM-PM 转变为一级相变。虽然样品在分别退火 6 和 12 h 后，其 Arrott 曲线的 S 型或负斜率并不明显，但结合 *M-T* 曲线中所呈现的较大的热滞现象，可知其相变性质属一级相变。

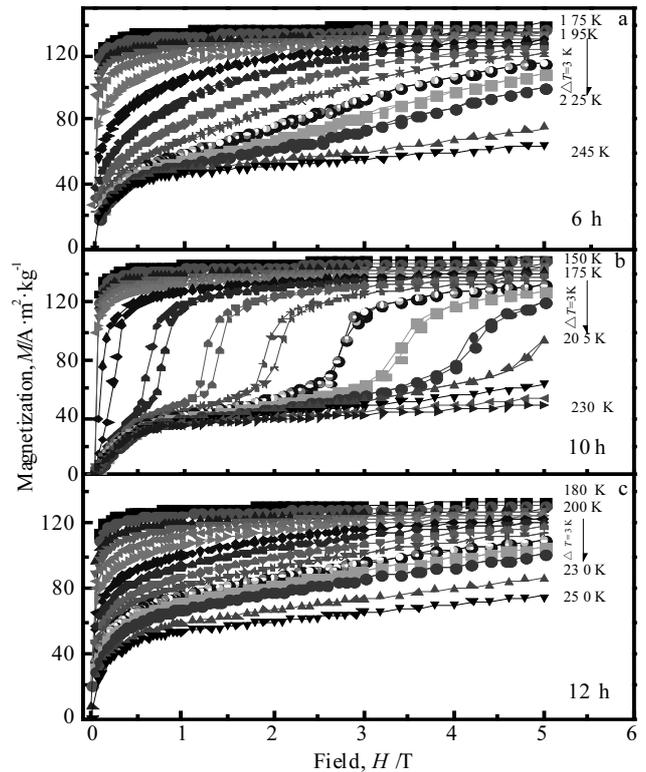


图 4 LaFe_{11.85}Si_{1.15} 合金薄带在 1050 °C 分别退火 6 h, 10 h, 12 h 的等温磁化曲线

Fig.4 *M-H* curves of the LaFe_{11.85}Si_{1.15} ribbons annealed at 1050 °C for 6 h (a), 10 h (b), and 12 h (c)

图 6 为通过麦克斯韦关系式^[26]所计算得到的 LaFe_{11.85}Si_{1.15} 合金薄带的磁熵变。其中，图 6a 为退火 10 h 合金薄带的磁熵变(ΔS)曲线。在 0~0.5 T 磁场变化下，试样在居里温度 T_C 附近的最大磁熵变为 7.92 J·kg⁻¹·K⁻¹，并随着磁场的增加，最大磁熵变增加；0~5 T 的磁场条件下，最大磁熵变可达 20.54 J·kg⁻¹·K⁻¹，且磁熵变曲线的峰向高温区非对称性拓宽，这与 $M-H$ 曲线中磁场诱导的变磁性转变有关^[1,27]。图 6b 是 LaFe_{11.85}Si_{1.15} 合金薄带在 1050 °C 分别退火 6, 10 和 12 h 的磁熵变曲线，磁场范围为 0~5 T。退火时间为 6 h 时，最大磁熵变为 14.17 J·kg⁻¹·K⁻¹。随着退火时间延长到 10 h，磁熵变达到最大值，为 20.54 J·kg⁻¹·K⁻¹。继续延长退火时间到 12 h，最大磁熵变则降至 8.66 J·kg⁻¹·K⁻¹，这表明过长的退火时间会导致磁熵变下降。

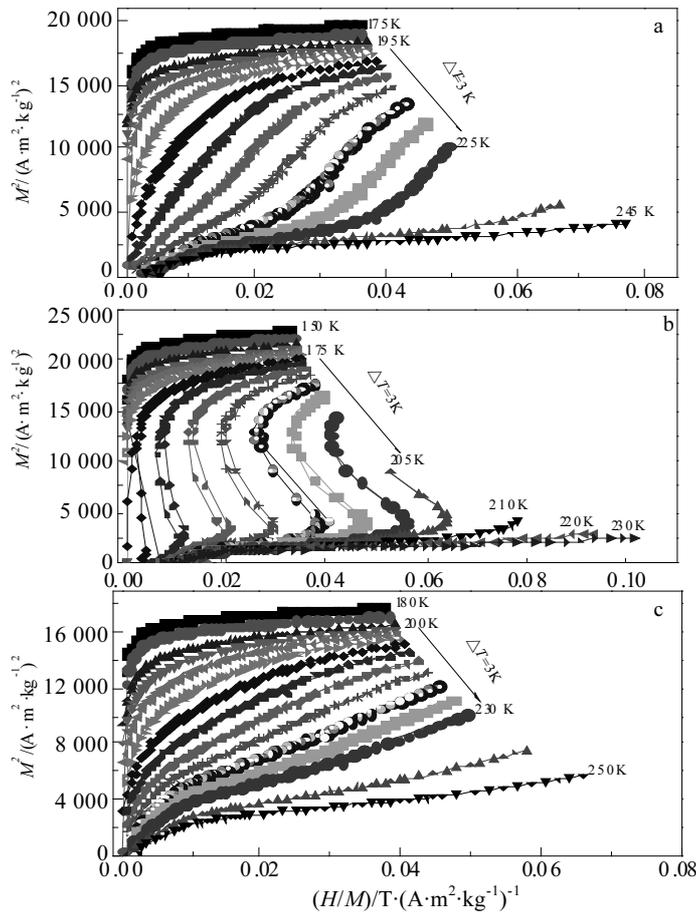


图 5 LaFe_{11.85}Si_{1.15} 合金薄带在 1050 °C 分别退火 6, 10 和 12 h 的 Arrott 曲线

Fig.5 Arrott plots of the LaFe_{11.85}Si_{1.15} ribbons annealed at 1050 °C for 6 h (a), 10 h (b), and 12 h (c)

图 7 为 1050 °C 分别退火 6, 10 和 12 h 所制 LaFe_{11.85}Si_{1.15} 合金薄带在 0~5 T 磁场下磁滞损耗与温度的关系曲线。经计算，退火 6、10 和 12 h 所制 LaFe_{11.85}Si_{1.15} 合金薄带的平均磁滞损耗分别为 4.90、4.93 和 4.09 J·kg⁻¹，分别占各自总制冷能力（如表 1 所示）的 1.61%、1.18%和 1.48%。

表 1 所列为不同退火时间 LaFe_{11.85}Si_{1.15} 合金薄带的相关参数及制冷性能。随着退火时间的增加，制冷能力强弱不一。其中，退火 10 h 合金薄带的制冷能力最大，为 417.21 J·kg⁻¹，但其居里温度仅为 190 K。退火 5 h 所制合金薄带的居里温度最高， $T_C=231$ K，其制冷能力也可达 365.39 J·kg⁻¹。当退火时间为 12 h 时，合金薄带的制冷能力大幅下降，仅为 277.12 J·kg⁻¹。随热处理工艺的不同，制冷能力之所以变化，与 1:13 相含量和 FM-PM 磁性转变有关，退火时间 10 h 所制的合金薄带因其较高的 1:13 相含量和居里温度附近变化较为剧烈的磁化强度，因而其制冷能力最强；而 12 h 的合金薄带较低的制冷能力则归因于其较少的 1:13 相含量。

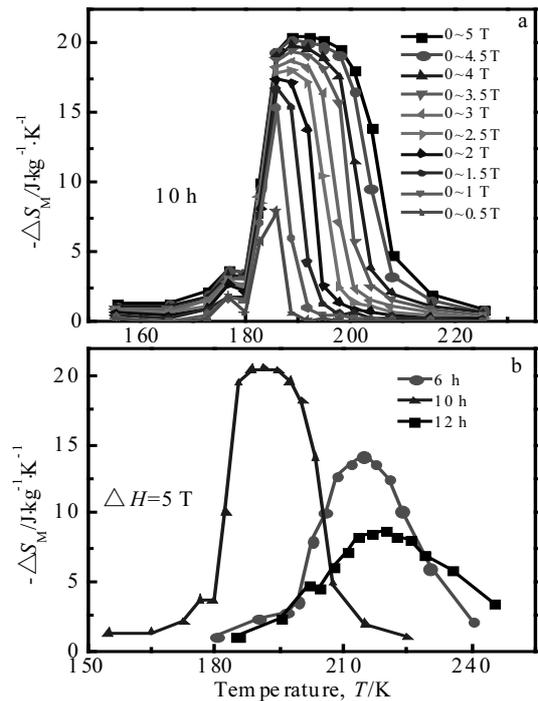


图 6 LaFe_{11.85}Si_{1.15} 合金薄带在 1050 °C 退火 10 h 的不同磁场下的磁熵变曲线及 5 T 的磁场下退火不同时间的磁熵变曲线

Fig.6 Temperature dependence of magnetic entropy change for LaFe_{11.85}Si_{1.15} ribbons annealed at 1050 °C for 10 h under different applied fields (a) and annealed for different time under a magnetic field change of 0~5 T (b)

具有大磁熵变、居里温度为室温附近的磁致冷材料一直是学者们研究的重点, 如何调控 T_C 至室温附近则是学者们努力的方向。通常认为 Si 进入 1:13 相后, 一般会引起晶格收缩导致 T_C 减小, 但同时 Si 的 S 轨道电子也会与 Fe 的 d 轨道电子间发生杂化, 使 T_C 增大, 且一般后者对 T_C 的影响更大^[13]。故 1:13 相中 Si 含量的增加会引起 T_C 的增大。由表 1 所示, 退火 2 h 时, $T_C=215$ K, 后随着退火时间的增加, T_C 变化呈现波动性, 其中退火时间为 5 h 时试样的 T_C 最高,

$T_C=231$ K, 这表明此样品中 1:13 相中 Si 的相对固溶含量最高。而退火 10 h 时, α -Fe 相含量最低, 1:13 相中 Fe 的含量最高, 因而 1:13 相中 Si 的相对固溶含量最低, 其对应的 T_C 最低, 仅为 190 K。本实验所制 LaFe_{11.85}Si_{1.15} 合金薄带的热滞基本只有 10 K 左右, 且平均磁损都较低。这表明通过熔体快淬技术可以制备出具有较强制冷能力且磁滞损耗较小的 La(Fe, Si)₁₃ 合金, 且可通过热处理工艺优化达到调控 FM-PM 转变温度和磁熵变大小的目的, 具备了一定的实际应用价值。

表 1 1050 °C 退火不同时间所制 LaFe_{11.85}Si_{1.15} 薄带合金的相关参数及制冷性能

Table 1 Related parameters and cooling performance of LaFe_{11.85}Si_{1.15} compound ribbons annealed at 1050 °C for different time

Time/h	T_C /K	Thermal hysteresis/K	RC/J·kg ⁻¹	Average hysteresis loss/J·kg ⁻¹	RC _{eff} /J·kg ⁻¹
2	215	11	338.54	7.38	331.16
4	210	10	363.62	10.16	353.46
5	231	11	365.39	4.04	361.35
6	210	5	303.86	4.90	298.96
10	190	10	417.21	4.39	412.82
12	215	5	277.12	4.09	273.03

Note: RC-refrigerating capacity

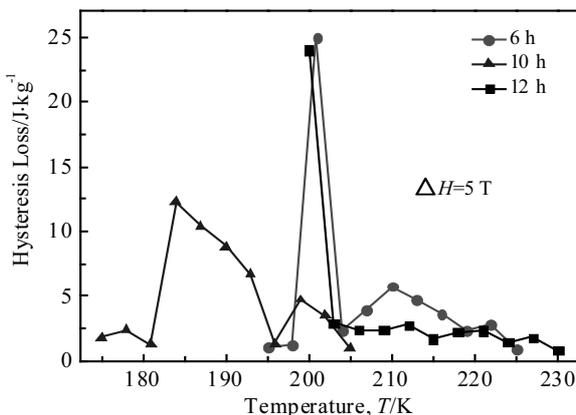


图 7 LaFe_{11.85}Si_{1.15} 合金薄带 1050 °C 退火不同时间的磁滞损耗

Fig.7 Magnetic hysteresis loss of LaFe_{11.85}Si_{1.15} ribbons annealed at 1050 °C for different time

3 结论

1) 通过熔体快淬技术和后续处理工艺优化, 制备出了具有较低 Si 含量、大磁熵变和磁滞损耗小的 LaFe_{11.85}Si_{1.15} 合金薄带, 其相变性质为一级相变。

2) 热处理优化可有效调控和改善 LaFe_{11.85}Si_{1.15} 合金 FM-PM 转变温度、1:13 相含量和磁熵变。其中退火时间 10 h 所制薄带的 1:13 相含量最高, 其在居里温度附近磁化强度随温度变化更快, 磁熵变最大, 其在 0~5 T 磁场下的磁熵变及制冷能力分别可达

20.54 J·kg⁻¹·K⁻¹ 和 417.21 J·kg⁻¹。退火 5 h 所制薄带的居里转变温度最高, 为 231 K, 制冷能力为 365.39 J·kg⁻¹。退火 12 h 所制合金薄带中由于存在大量的 1:1 相和 α -Fe 相, 其磁熵变和制冷能力显著降低。

3) 1050 °C 退火 10 h 制备条件下, LaFe_{11.85}Si_{1.15} 合金中发现有明显的磁场诱导的巡游电子变磁转变现象, 这也是其能够拥有大磁熵变的主要原因。

参考文献 References

- [1] Yuan Zemin(袁泽民). *Thesis for Master Degree*(硕士论文)[D]. Baotou: Inner Mongolia University of Science and Technology, 2013
- [2] Wang Gui(王贵), Zhang Shiliang(张世亮), Zhao Lun(赵仑) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2004, 33(9): 897
- [3] Zhang Heng, Liu Jian, Zhang Mingxiao et al. *Scripta Materialia*[J], 2016, 120: 58
- [4] Maria Krautz, Alexander Funk, Konstantin P Skokov et al. *Scripta Materialia*[J], 2015, 95(1): 50
- [5] Skokov K P, Karpenkov D Yu, Kuz'min M D et al. *Journal of Applied Physics*[J], 2014, 115(17): 17A941
- [6] Zhang Tiebang(张铁邦), Fu Hao(付浩), Chen Yungui(陈云贵) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(10): 20
- [7] Wlodarczyk P, Hawelek L, Kowalczyk M et al. *Solid State*

- Sciences*[J], 2016, 56: 23
- [8] Uchitomi N, Nakayama Y, Yamazaki M *et al.* *Journal of Crystal Growth*[J], 2004, 268(1): 96
- [9] Cui Yuting(崔玉亭), You Suqin(游素琴), Wu Liang(武亮) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(2): 189
- [10] Wang Ligang(王利刚), Tegus O(特古斯). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(11): 2814
- [11] Han Ning(韩宁), Ma Chunwei(马春伟), Hou Xueling(侯雪玲) *et al.* *Materials Review* (材料导报)[J], 2016, 30(4): 104
- [12] Zhong X C, Feng X L, Huang X W *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 685: 913
- [13] Zheng Xinqi(郑新奇), Shen Jun(沈俊), Hu Fengxia(胡凤霞) *et al.* *Acta Physica Sinica*(物理学报)[J], 2016, 65(21): 1
- [14] Xu Zhengbiao(徐正彪). *Thesis for Master Degree*(硕士论文)[D]. Shenyang: Northeastern University, 2011
- [15] Hu Yi(胡翼). *Thesis for Master Degree*(硕士论文)[D]. Fuzhou: Fujian Normal University, 2012
- [16] Hou Xueling, Paula Lampen Kelley, Xue Yun *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 646: 503
- [17] Liu Jian, Krautz Maria, Skokov Konstantin *et al.* *Acta Materialia*[J], 2011, 59(9): 3602
- [18] Chen Xiang, Chen Yungui, Xiao Dingquan *et al.* *Journal of Rare Earths*[J], 2015, 33(2): 182
- [19] Dong Zhongqi(董中奇). *Thesis of Doctorate*(博士论文)[D]. Shenyang: Northeastern University, 2009
- [20] Dong Q Y, Zhang H W, Chen J *et al.* *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2013, 331: 183
- [21] Shen Jun(沈俊). *Thesis of Doctorate*(博士论文)[D]. Tianjing: Hebei University of Technology, 2008
- [22] Wu Yunfei(吴云飞), Ye Rongchang(叶荣昌), Long Yi(龙毅) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(4): 999
- [23] Liu Jian, He Chun, Zhang M X *et al.* *Acta Materialia*[J], 2016, 118: 44
- [24] Hou Xuelin, Tian Yue, Xue Yun *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 669: 205
- [25] 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
- [26] Foldeaki M, Chahine R, Bose T K. *Journal of Applied Physics*[J], 1995, 77: 3528
- [27] Fujieda S, Fukamichi K, Suzuki S. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2013, 566(8): 196

Magnetocaloric Properties of LaFe_{11.85}Si_{1.15} Alloy Prepared by Melt-spinning Method

Fan Wenbing¹, Hou Yuhua¹, Huang Youlin¹, Guo Kaixiang¹, Li Zhihao¹, Zhong Zhenchen²

(1. Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

(2. Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China)

Abstract: LaFe_{11.85}Si_{1.15} ribbons with large magnetic entropy change and minor magnetic hysteresis were prepared by a melt-spinning technique followed by heat treatment. The influences of different heat treatment processes on phase constitution, microstructure evolution, magnetic entropy change, Curie temperature and itinerant electron metamagnetic transitions were investigated. The results show that the annealing time has a great influence on the content of 1:13 phase and magnetocaloric effect. For LaFe_{11.85}Si_{1.15} alloy annealed at 1050 °C for 10 h, the maximum magnetic entropy change (ΔS_M) value of 20.54 J·kg⁻¹·K⁻¹ and the refrigerating capacity (R_C) of 417.21 J·kg⁻¹ can be acquired due to the high content of 1:13 phase in the magnetic field of 0~5 T, and the obvious itinerant electron metamagnetic transition can be observed. The shorter annealing time is not beneficial to the formation of 1:13 phase. However, too long annealing time leads to the decomposition of 1:13 phase and the increase of α -Fe phase.

Key words: melt-spinning; magnetocaloric effect; magnetic entropy change; refrigerating capacity

Corresponding author: Hou Yuhua, Ph. D., School of Materials Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, P. R. China, Tel: 0086-791-86453203, E-mail: hyhhy1@163.com