

# 颗粒尺寸对氢化 $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{Fe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}\text{B}_{0.2}$ 合金磁热性能的影响

张 涛<sup>1,2,3</sup>, 刘翠兰<sup>2</sup>, 张 勇<sup>3</sup>

(1. 内蒙古包钢稀土(集团)高科技股份有限公司, 内蒙古 包头 014030)

(2. 包头稀土研究院, 内蒙古 包头 014030)

(3. 北京科技大学 新金属材料国家重点实验室, 北京 100083)

**摘 要:** 采用工业原料和感应熔炼法制备出  $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{Fe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}\text{B}_{0.2}$  合金板锭, 通过高温短时退火获得  $\text{NaZn}_{13}$  型主相合金, 对合金进行氢化处理并研究了合金颗粒尺寸对吸氢处理后  $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{Fe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}\text{B}_{0.2}$  氢化物磁热性能的影响。结果表明, 颗粒尺寸 3~5 cm 的大尺寸样品在吸氢后出现严重粉化, 呈层片状剥离的破碎状态, 但心部仍保持完整块状。颗粒尺寸小于 1 cm 的小尺寸样品吸氢后形状保持完好。 $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{Fe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}\text{B}_{0.2}$  合金存在吸氢粉化临界尺寸。采用颗粒尺寸小于 1 cm 的样品吸氢能够防止合金吸氢粉化现象发生, 有利于铸造样品直接吸氢获得一定尺寸和几何形状的块状  $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{Fe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}\text{B}_{0.2}\text{H}_x$  样品。

**关键词:** 氢化处理;  $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$  系合金; 磁热效应; 颗粒尺寸

中图分类号: TB64

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)06-1684-05

利用磁热效应的磁制冷技术因其显著的环保优势得到高度重视和广泛的研究。已报道的大磁热效应材料主要有具有一级相变特征的  $\text{Mn-Fe-P-X}^{[1,2]}$ 、 $\text{Gd-Si-Ge}^{[3,4]}$ 、 $\text{Mn-As}^{[5]}$ 、 $\text{Ni-Mn}^{[6,7]}$  和  $\text{La-Fe-(Al,Si)}^{[8-11]}$  系合金, 具有二级相变的金属  $\text{Gd}^{[12]}$  和一些非晶合金及其复合材料<sup>[13,14]</sup>, 另外还有钙钛矿型陶瓷材料<sup>[15]</sup>。其中  $\text{La-Fe-Si}$  系合金因其大磁热效应、稀土元素含量低、无毒性元素、易于合金化制备等特点受到国内外研究者的重点关注。 $\text{La-Fe-Si}$  系合金的磁热效应源于合金中的  $\text{NaZn}_{13}$  型  $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$  金属间化合物。三元  $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$  的居里温度远低于室温范围, 不满足室温范围磁制冷技术对磁热材料的使用需求。通过氢化处理、Co 元素替代或 Mn 元素替代并氢化处理等多种方法, 可以使材料的居里温度大幅度提高, 达到或者超过室温范围<sup>[16,17]</sup>。磁热材料通过在磁场下循环磁化实现对环境制冷, 但三元  $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$  合金通常具有较大的磁滞或者热滞, 严重影响制冷过程。研究人员通过相似稀土元素替代以及小原子元素掺杂等多种方法来降低材料的磁滞或热滞效应, 同时能够保持比较大的磁热性能。氢化材料易严重粉化形成粉末状氢化物也给磁制冷材料的应用带来不利<sup>[18]</sup>。

采用 Pr 部分取代 La 元素的  $\text{La-Pr-Fe-Si}$  合金既保

持大磁热性能又能降低材料的磁滞<sup>[19]</sup>。合金中加入 B 元素, 有助于缩短材料的退火时间, 对高效制备是十分有利的, 但 B 添加量过多会在合金中形成其它相, 严重影响合金磁热性能<sup>[20]</sup>。由于 B 的微量加入有助于减少合金的磁滞和热滞, 其添加仍具有合理性和必要性, 该类合金仍具有重要的研究价值。采用工业原料进行微量 B 添加, 在降低原料成本的同时还可以降低退火成本, 有助于获得成本和性能兼顾的实用化材料。有研究者对高纯原料制备的  $\text{LaFe}_{11.7}\text{Si}_{1.3}\text{C}_{0.2}$  合金进行研究发现, 用于氢化处理母合金的毫米级颗粒尺寸变化对合金氢化物的最大磁熵变和居里温度有显著影响<sup>[21]</sup>。本实验采用工业原料和微量 B 添加制备出  $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{Fe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}\text{B}_{0.2}$  合金, 再对合金进行氢化处理, 研究了颗粒尺寸对吸氢后氢化物磁热性能的影响, 并获得近室温范围居里温度的大磁热材料。

## 1 实 验

实验采用工业原材料 Pr、La-Fe 合金锭和 B-Fe 合金粉末, 其中 La 占 69.11%、B 占 29.3%。Fe 和 Si 为块状原料, 纯度 >99%。按  $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{Fe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}\text{B}_{0.2}$  化学配比进行中频感应熔炼后, 浇铸成方形板锭。板锭质量为 6 kg, 厚度为 15 mm。在板锭横断面中部取样进

收稿日期: 2016-05-23

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (“863”计划) (2011AA03A404); 内蒙古包钢稀土(集团)高科技股份有限公司博士后工作站项目 (201H1721); 内蒙古自然科学基金 (2013MS0802)

作者简介: 张 涛, 男, 1981 年生, 博士, 内蒙古包钢稀土(集团)高科技股份有限公司生产部, 内蒙古 包头 014030, 电话: 0472-2801045, E-mail: zhtwr@foxmail.com

行退火。样品放入炉内抽真空后充入高纯氩气保护, 经 1473 K 退火 30 h 后自然冷却到室温。退火合金经破碎后获得颗粒尺寸 3~5 cm 和小于 1 cm 2 种样品, 同时放入真空氢化炉内, 抽真空后升温到 553 K, 再充入高纯氢气进行吸氢处理 3 h, 并保持氢压自然冷却到室温, 得到 La<sub>0.6</sub>Pr<sub>0.4</sub>Fe<sub>11.4</sub>Si<sub>1.6</sub>B<sub>0.2</sub>H<sub>x</sub> 氢化物。实验所采用的吸氢压力为 0.13 MPa。使用 Philips PW1830 型 X 射线粉末衍射仪(XRD, CuK $\alpha$ )进行退火样品物相分析。样品的  $M-T$  和  $M-B$  曲线由美国 LakeShore 7407 振动样品磁强计(VSM) 在 0~1.5 T 变化磁场下测定, 磁场间隔为 0.05 T。由  $M-T$  曲线确定材料的  $T_C$  ( $dM/dT-T$  曲线中极值点对应的温度即为  $T_C$ )。在  $T_C$  附近测数条等温磁化曲线  $M-B$ , 由下列麦克斯韦(Maxwell) 方程 (1) 计算样品的等温磁熵变:

$$\Delta S_m = - \sum \frac{M_i - M_{i+1}}{T_i - T_{i+1}} \Delta B_i \quad (1)$$

式中,  $M_i$  和  $M_{i+1}$  分别是磁场为  $B_i$ 、温度为  $T_i$  和  $T_{i+1}$  时的磁化强度。

## 2 结果与讨论

由于 La(Fe,Si)<sub>13</sub> 系合金铸态样品主要由  $\alpha$ -Fe 和富 La 相组成, 需要通过退火析出 NaZn<sub>13</sub> 型磁热主相, 获得大磁热效应。本实验中, 样品退火前和在 1473 K 高温退火 30 h 及其吸氢后的 XRD 图谱如图 1a 所示。退火前样品图谱中衍射峰对应相为  $\alpha$ -Fe 和富 La 相, 而退火后和吸氢样品图谱中衍射峰对应的相为 NaZn<sub>13</sub> 型磁热相, 未观察到其它相对应的衍射峰, 说明样品获得了比较好的退火效果, 且氢化后组成相晶体结构未发生变化。相比 1373 K 左右长达数天的退火, 高温退火明显缩短主相形成时间, 降低退火成本和提高退火效率, 为工业生产带来了便利。从退火合金中随机提取 2 个样品进行磁热性能分析, 测量其居里温度附近不同温度等温磁化  $M-B$  曲线 (如图 1b, 1c, 所示) 和磁化强度随温度变化  $M-T$  曲线 (如图 1d 所示)。随机选取的 2 个样品的  $M-T$  曲线几乎相同, 其居里温度同为 202 K, 表明退火样品具有很好的成分均匀性。依据磁化曲线数据通过麦克斯韦(Maxwell) 方程 (1) 计算出样品的磁熵变后, 绘制出磁熵变随温度的变化  $\Delta S_m-T$  曲线 (如图 1d 中插图所示)。2 个样品的  $\Delta S_m-T$  曲线也几乎完全重合, 磁熵变曲线峰值斜平台斜率不同对最大磁熵变数值产生一定影响, 导致 2 个样品在 0~1.5 T 变化磁场下的最大磁熵变数值分别为 8.6 和 8.1 J/kg.K, 相比纯金属 Gd 所具有的最大磁熵变要大很多<sup>[1]</sup>。由  $M-T$  和  $\Delta S_m-T$  曲线分析可知, 由工业原料制备的 La<sub>0.6</sub>Pr<sub>0.4</sub>Fe<sub>11.4</sub>Si<sub>1.6</sub>B<sub>0.2</sub> 样品经 1473 K 高温退火

30 h 具有较好的成分均匀性和大磁热性能。该数值比 99.9% 高纯稀土原料制备的 La(Fe,Si)<sub>13</sub> 系合金磁热性能要低<sup>[22]</sup>, 这主要是微量 B 元素加入和采用低纯度的工业原料共同作用所致。稀土作为主要原材料决定了合金的原料成本, 稀土纯度由 99 % 提高到 99.9%, 成本也提高一个数量级, 从而导致合金的原料成本增加数倍以上, 综合考虑性能和原材料成本, 该材料仍具有比较高的性价比。

La(Fe, Si)<sub>13</sub> 系合金氢化过程中, 氢原子作为间隙原子进入 NaZn<sub>13</sub> 型磁热相的晶格间隙, 引起晶格常数增加, 导致合金的体积膨胀, 引起内应力增加。由图 1a 中衍射图谱可知, 吸氢样品的衍射峰位置出现左移, 说明氢化物的晶格常数  $a$  增大。经计算可知, 晶格常数由合金的  $a=1.2293$  nm 增大到氢化物的 1.2488 nm, 各向同性线膨胀达 1.59%。随着氢原子进入大尺寸样品内部, 样品体积严重膨胀, 产生的内应力超过材料的强度极限, 样品随即发生剧烈破碎, 外层氢化物被炸裂飞溅而彻底粉化。内层氢化物受到的内应力比外层小, 破碎过程较为温和, 综合结果发生层片状剥离破裂。La<sub>0.6</sub>Pr<sub>0.4</sub>Fe<sub>11.4</sub>Si<sub>1.6</sub>B<sub>0.2</sub> 吸氢前后样品的尺寸和外形如图 2 所示。图 2a, 2b 分别为吸氢前的大尺寸和小尺寸样品外观形貌, 图 2c, 2d 分别为吸氢后大尺寸和小尺寸样品的外观形貌。对比图 2a, 2c 可知, 吸氢后大块样品出现严重粉化, 但仍残留尺寸小于 1 cm 的光滑球形核心, 核心周围的氢化物是呈层片状剥离片状物, 触碰即粉化, 且散落在核心周边的氢化物呈细小粉末状。磁热主相 NaZn<sub>13</sub> 型相为立方相结构, 吸氢时氢原子进入立方相的晶格间隙位置, 使晶格常数均匀增加, 合金出现各个方向的均匀膨胀, 导致未粉化合金核心最终呈球形状态。在氢化中, 样品内部一定尺寸的核心球体得以形成的原因可能与材料自身的组织成分和力学性能特点相关, 需要在以后进行深入研究。该实验结果表明, La<sub>0.6</sub>Pr<sub>0.4</sub>Fe<sub>11.4</sub>Si<sub>1.6</sub>B<sub>0.2</sub> 合金在氢化过程中存在 1 cm 的吸氢粉化临界尺寸。对比图 2c, 2d 可知, 同样吸氢工艺条件下, 由于吸氢粉化临界尺寸效应的存在, 预先破碎成尺寸约 1 cm 的样品吸氢后形状保持不变且未发生任何粉化现象。在图 2d 中发现, 部分尺寸过大的样品氢化后出现层片状剥离破裂, 这是由于部分样品尺寸超过 1 cm。

实验进一步分析了不同尺寸 La<sub>0.6</sub>Pr<sub>0.4</sub>Fe<sub>11.4</sub>Si<sub>1.6</sub>B<sub>0.2</sub> 合金氢化处理后所得不同状态氢化物的磁热性能。图 3a 为大尺寸样品氢化后核心部分 1 cm 球体的  $M-B$  曲线, 图 3b 为大尺寸样品粉化物的  $M-B$  曲线, 图 3c 为小尺寸样品氢化后中心部位取样的  $M-B$  曲线。由图 3d 中 3 种样品的  $M-T$  曲线可知, 由于氢原子的作用,

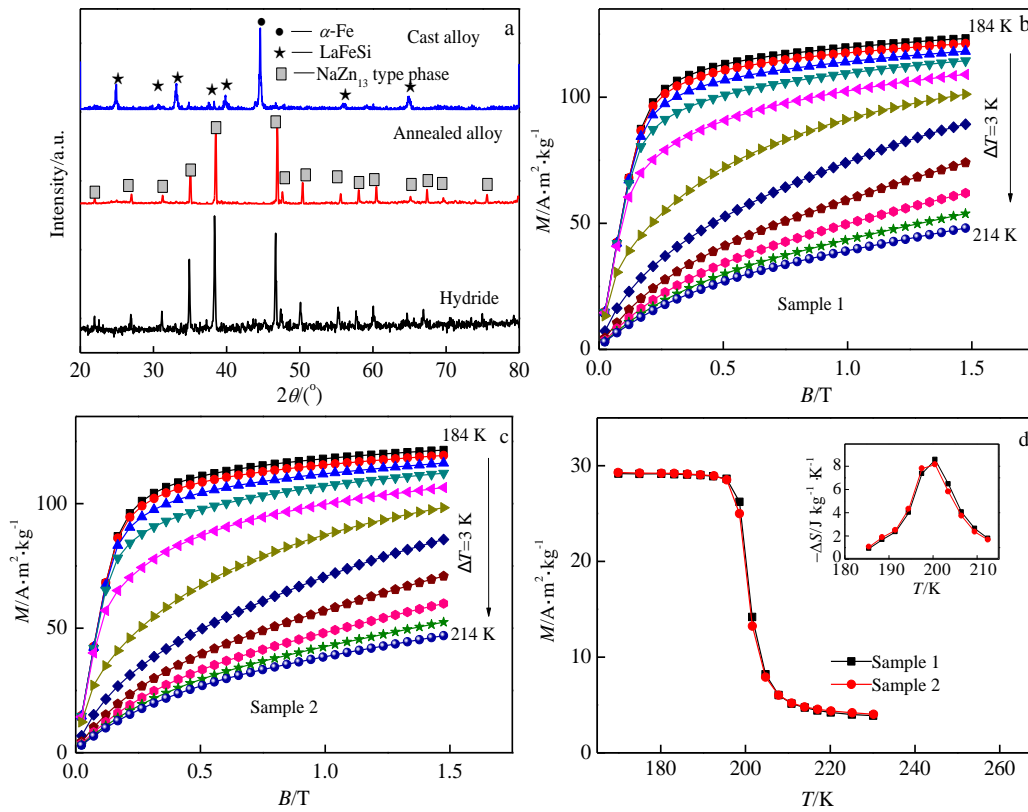


图 1  $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{Fe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}\text{B}_{0.2}$  合金退火前和在 1473 K 退火 30 h 及吸氢后样品的 XRD 图谱以及随机抽取 2 个退火样品的  $M$ - $B$ 、 $M$ - $T$  和  $\Delta S_m$ - $T$  曲线

Fig.1 XRD patterns (a) of  $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{Fe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}\text{B}_{0.2}$  cast alloy, annealed at 1473 K for 30 h and its hydride;  $M$ - $B$  (b, c),  $M$ - $T$  (d) and  $\Delta S_m$ - $T$  (insert drawing) curves of two annealed samples randomly selected

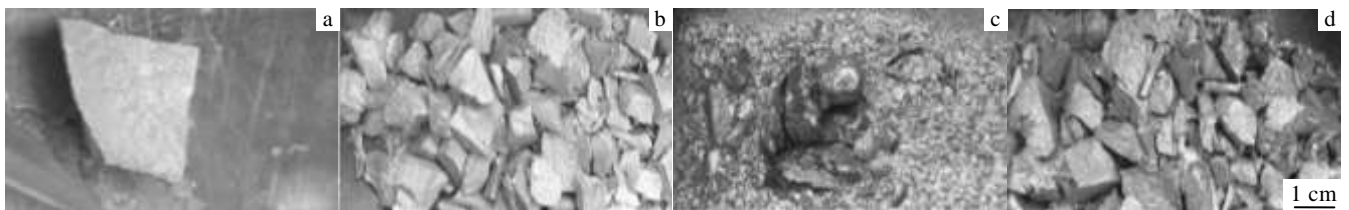


图 2  $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{Fe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}\text{B}_{0.2}$  合金大小尺寸样品吸氢前后的实物照片

Fig.2 Images of bulk (a) and small (b)  $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{Fe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}\text{B}_{0.2}$  alloys used for hydrogenation together with their hydrides resulted from bulk (c) and small (d) samples

$\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{Fe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}\text{B}_{0.2}$  合金居里温度都得到大幅提高, 由吸氢前的 202 K, 提高到 320 K 以上, 其中大尺寸样品核心球体的居里温度为 321 K, 大尺寸样品剥离粉体和小尺寸样品的居里温度同为 320 K。虽然吸氢样品尺寸差别较大, 吸氢后氢化物的状态也明显不同, 但是氢化物居里温度基本相同。依据图 3a, 3b, 3c 给出的  $M$ - $B$  曲线通过麦克斯韦 (Maxwell) 方程 (1) 计

算出 3 种样品的磁熵变, 绘制出  $\Delta S_m$ - $T$  曲线, 如图 3d 中插图所示。核心球体、粉体和小尺寸样品氢化物的最大磁熵变值分别为 8.1、8.4 和 8.7 J/kg.K。不同尺寸合金样品, 吸氢后的最大磁熵变为 8.1~8.7 J/kg.K, 而由图 1d 中插图可知, 退火合金最大磁熵变为 8.1~8.6 J/kg.K。考虑测量和计算等误差, 吸氢前后合金磁熵变基本保持不变, 这表明吸氢后所得  $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{Fe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$ -

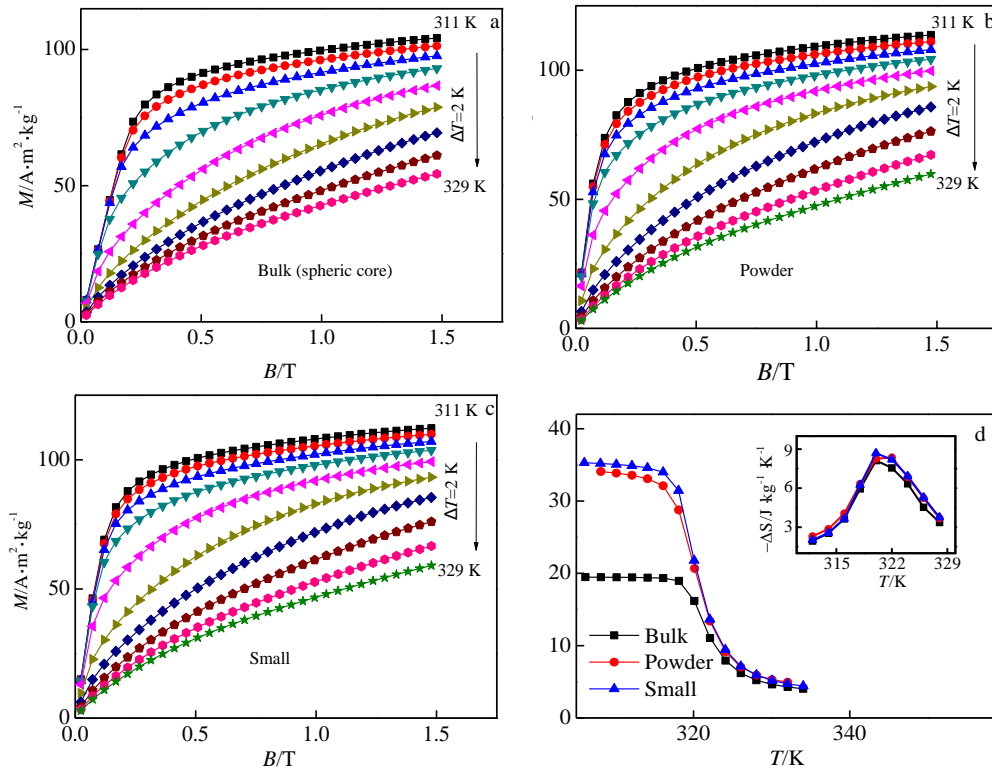


图 3 La<sub>0.6</sub>Pr<sub>0.4</sub>Fe<sub>11.4</sub>Si<sub>1.6</sub>B<sub>0.2</sub>H<sub>x</sub> 大尺寸样品核心球体、破碎粉末和小尺寸样品氢化物的  $M$ - $B$ 、 $M$ - $T$  及  $\Delta S_m$ - $T$  曲线

Fig.3  $M$ - $B$  curves of the La<sub>0.6</sub>Pr<sub>0.4</sub>Fe<sub>11.4</sub>Si<sub>1.6</sub>B<sub>0.2</sub>H<sub>x</sub> hydrides of the bulk samples (spheric core) (a), broken powders (b) and small sample (c); their  $M$ - $T$  curves (d) together with  $\Delta S_m$ - $T$  curves (insert drawing)

B<sub>0.2</sub>H<sub>x</sub> 仍具有相当高的磁热性能。

对不同尺寸的 LaFe<sub>11.7</sub>Si<sub>1.3</sub>C<sub>0.2</sub> 合金样品吸氢研究发现, 当合金的平均颗粒尺寸由 1.5 mm 减小到 0.15 mm 时, 居里温度由吸氢前的 212 K 提高到吸氢后的 240~308.5 K, 因此, 颗粒尺寸对 LaFe<sub>11.7</sub>Si<sub>1.3</sub>C<sub>0.2</sub>H<sub>x</sub> 的居里温度均匀性和最大磁熵变有显著影响<sup>[21]</sup>。本研究发现, 尽管颗粒尺寸差别巨大, 吸氢后所得 La<sub>0.6</sub>Pr<sub>0.4</sub>-Fe<sub>11.4</sub>Si<sub>1.6</sub>B<sub>0.2</sub>H<sub>x</sub> 氢化物居里温度都提高到约 320 K 且均匀性好, 最大磁熵变达 8.1~8.7 J/kg · K。两者对比说明, La(Fe, Si)<sub>13</sub> 系合金的原料、成分、制备工艺、退火和吸氢条件对氢化物的磁热稳定性有着非常重要的影响, 而且合金的氢化过程也非常复杂, 不能一概而论。实验所得氢化物的最大磁熵变虽然低于高纯度原料制备的磁制冷材料, 但仍高于纯金属 Gd 在同样磁场下的最大磁熵变 (Gd 在 0~1.5 T 变化磁场下的最大磁熵变为 3.2 J/kg · K), 该方法制备的 La(Fe, Si)<sub>13</sub> 系合金仍具有比较高的磁热性能。

由于细小粉化样品无法直接用于磁制冷系统, 需要通过粉末粘结等方法进一步制备成具有一定几何形状的磁热材料, 以满足磁制冷机对材料的使用要求<sup>[23]</sup>。

La<sub>0.6</sub>Pr<sub>0.4</sub>Fe<sub>11.4</sub>Si<sub>1.6</sub>B<sub>0.2</sub> 合金具有吸氢粉化临界尺寸效应, 适当控制合金尺寸可以避免氢化过程合金破裂粉化。氢化样品经 VSM 在居里温度附近等温磁化测量后仍能保持原几何形状, 说明吸氢样品仍具有较高的强度。因此, La(Fe, Si)<sub>13</sub> 系合金通过氢化直接获得一定形状和尺寸的吸氢磁制冷材料, 既可省去复杂的氢化粉末粘结工艺, 又可降低加工成本, 是高效低成本获得室温附近磁制冷用磁工质的潜在制备方法之一。

### 3 结 论

1) 采用工业原料感应熔炼制备出大块 La<sub>0.6</sub>Pr<sub>0.4</sub>-Fe<sub>11.4</sub>Si<sub>1.6</sub>B<sub>0.2</sub> 合金在 1473 K 经 30 h 退火处理后, 获得样品的居里温度为 202 K, 最大磁熵变为 8.1~8.6 J/kg · K。在 553 K 和 0.13 MPa 氢气压力下经 3 h 氢化处理使其居里温度提高到 320 K 以上, 最大磁熵变为 8.1~8.7 J/kg · K。

2) 氢化过程中 La<sub>0.6</sub>Pr<sub>0.4</sub>Fe<sub>11.4</sub>Si<sub>1.6</sub>B<sub>0.2</sub> 合金存在氢化破碎临界尺寸效应, 在 553 K 和 0.13 MPa 氢气压力及 3 h 吸氢工艺条件下, 尺寸超过 1 cm 的样品粉化严重, 尺寸小于 1 cm 的样品能够保持形状完整不粉化,

且仍具有一定的强度。

3) 利用氢化破碎临界尺寸效应, 可以低成本直接氢化制备各种几何形状的小尺寸  $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{Fe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}\text{B}_{0.2}\text{H}_x$ 。

#### 参考文献 Reference

- [1] Tegus O, Bruck E, Buschow K *et al. Nature*[J], 2002, 415: 150
- [2] Wang Shaobo(王少博), Liu Danmin(刘丹敏), Xiao Weiqiang(肖卫强) *et al. Acta Metall Sin(金属学报)*[J], 2014, 50(9): 1109
- [3] Pecharsky V K, Gschneidner K A. *Phys Rev Lett*[J], 1997, 78(23): 3
- [4] Fu Hao(付浩), Tu Mingjing(涂铭旌), Chen Yungui(陈云贵) *et al. Rare Metal Mater Eng(稀有金属材料与工程)*[J], 2005, 34(9): 1481
- [5] Wada H, Tanabe Y. *Appl Phys Lett*[J], 2001, 79(20): 3302
- [6] Xuan H C, Chen F H, Han P D *et al. Intermetallics*[J], 2014, 47: 31
- [7] Liu J, Skokov K P, Moore J D *et al. Nature Materials*[J], 2012, 11(7): 620
- [8] Shen B G, Sun J R, Hu F X *et al. Adv Mater*[J], 2009, 21(45): 4545
- [9] Long Yi(龙毅), Fu Song(付松), Ye Rongchang(叶荣昌). *J Chin Soc Rare Earths(中国稀土学报)*[J], 2012, 30(6): 641
- [10] Zeng Guogang(曾国刚), Chen Yungui(陈云贵), Chen Xiang(陈湘) *et al. Rare Metal Mater Eng(稀有金属材料与工程)*[J], 2014, 43(10): 2556
- [11] Liu J. *Chin Phys B*[J], 2014, 23(4): 47 503
- [12] Burkhanov G S, Kolchugina N B, Tereshina E A *et al. Appl Phys Lett*[J], 2014, 104(24): 242 402
- [13] Krautz M, Funk A, Skokov K P *et al. Scripta Mater*[J], 2015, 95: 50
- [14] Li J, Huo J, Law J *et al. J Appl Phys*[J], 2014, 116(6): 63 902
- [15] Zhou T J, Yu Z, Zhong W *et al. J Appl Phys*[J], 1999, 85(11): 7975
- [16] Hu Fengxia(胡凤霞), Shen Baogen(沈保根), Sun Jirong(孙继荣) *et al. Phys(物理)*[J], 2002, 31(3): 139
- [17] Wang C, Long Y, Ma T *et al. J Appl Phys*[J], 2011, 109(7): 07A910
- [18] Zhang Dengkui(张登魁), Zhao Jinliang(赵金良), Zhang Hongguo(张红国) *et al. Acta Phys Sin(物理学报)*[J], 2014, 63(19): 328
- [19] Shen J, Li Y X, Sun J R *et al. Chin Phys B*[J], 2009, 18(5): 2058
- [20] Shen J, Wang F, Zhao J *et al. J Appl Phys*[J], 2010, 107(9): 9
- [21] Zhang H, Long Y, Niu E *et al. J Appl Phys*[J], 2013, 113(17): 17A911
- [22] Shen J, Gao B, Yan L Q *et al. Chin Phys*[J], 2007, 16(12): 3848
- [23] Zhang H, Sun Y, Niu E *et al. Appl Phys Lett*[J], 2014, 104(6): 062407

## Effect of Particle Size on the Magnetocaloric Property in the Hydrogenated $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{Fe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}\text{B}_{0.2}$ Alloy

Zhang Tao<sup>1,2,3</sup>, Liu Cuilan<sup>2</sup>, Zhang Yong<sup>3</sup>

(1. Inner Mongolia Baotou Steel Rare-earth (Group) Hi-tech Co., Ltd, Baotou 014030, China)

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

(3. State Key Laboratory for Advanced Metals and Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

**Abstract:** Thick plate of  $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{Fe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}\text{B}_{0.2}$  alloy was prepared using industrial raw materials by an induction melting method and  $\text{NaZn}_{13}$  type magnetocaloric phase was obtained by annealing at high temperature for a short time. The annealed alloy with various shapes and sizes was hydrogenated. The effect of particle size of the alloy on the magnetocaloric property of hydrogenated  $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{Fe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}\text{B}_{0.2}$  alloy was investigated. The results show that the bulk samples with a size of 3~5 cm are broken to powders from the outside to inside like an onion with a smooth ball shape center part left during the hydrogenation process, while the small samples with sizes less than 1 cm still hold their original shapes. The critical crack size for the  $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{Fe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}\text{B}_{0.2}$  alloy is 1 cm on hydrogenation to avoid breaking down to powders. The processing could be used to develop  $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{Fe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}\text{B}_{0.2}\text{H}_x$  alloys with certain sizes and shapes directly from cast alloy by hydrogenation absorption.

**Key words:** hydrogenation;  $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ -based alloy; magnetocaloric; sample size

Corresponding author: Zhang Tao, Ph. D., Department of Production, Inner Mongolia Baotou Steel Rare-earth (Group) Hi-tech Co., Ltd, Baotou 014030, P. R. China, Tel: 0086-472-2801045, E-mail: zhtwr@foxmail.com