

高压烧结时间及颗粒尺寸对片状 $\text{LaFe}_{11.44}\text{Si}_{1.56}$ 氢化物块体结构及磁热效应的影响

佟永丽, 郭 杰, 任增鑫, 徐志洁, 孙乃坤

(沈阳理工大学, 辽宁 沈阳 110159)

摘 要: $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ 氢化物目前被认为是最具有应用前景的室温磁制冷材料之一, 对于主动式磁蓄冷制冷机而言, 理想的磁制冷工质为平行排列的片状块体。本工作在压强高达 40 MPa 的高压氢气气氛下烧结制备了不同颗粒尺寸的厚度为 0.8 mm 的片状 $\text{LaFe}_{11.44}\text{Si}_{1.56}$ 氢化物块体, 研究了颗粒尺寸及高压烧结时间对氢化物块体的结构及磁热效应的影响。结果表明, 和母合金相比, 烧结样品的 α -Fe 含量有明显增加, 而烧结时间和颗粒尺寸对 α -Fe 析出没有显著影响。烧结样品的居里温度在室温以上, 并且随着颗粒尺寸和烧结时间的增加而稍有增加。同时, 与母合金相比, 烧结块体中的磁滞显著降低, 这可以归因于较小的颗粒尺寸和样品中存在大量的微观孔洞, 降低了相变过程中的内应力。与颗粒尺寸为 110~150 μm 的样品相比, 颗粒尺寸小于 40 μm 的片状块体在磁熵变几乎保持不变的基础上, 磁滞显著降低 35%。在 0~1.5 T 的外磁场下其磁熵变和体积磁熵变在 345 K 达到最大值 8.5 J/(kg·K) 和 53 mJ/(cm³·K)。

关键词: 室温磁制冷; 磁热效应; 高压; 颗粒尺寸; 磁滞

中图分类号: TM271.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)03-0954-07

近年来, 以一级相变为基础的 $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ 氢化物以其原料价格低廉、磁熵变化大、不含有毒元素等优势被认为是最有实用前景的室温磁制冷材料之一^[1-3]。氢以间隙原子的形式存在于 $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ 化合物晶胞之间, 增强了 $\text{Fe}^{\text{I}}\text{-Fe}^{\text{II}}$ 原子间的交换耦合作用^[4], 使 $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ 化合物的居里温度由 200 K 增加至室温附近, 可以满足室温磁制冷的要求。但是, 在工业化应用方面, 这种材料仍然存在一系列的问题需要解决。首先, 对于主动式磁蓄冷 (AMR) 制冷机而言, 比较理想的磁制冷工质结构为平行排列的厚度小于 1 mm 的薄片^[5]。直接对片状 $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ 化合物材料进行氢化处理, 材料由于氢脆会生成大量裂纹甚至破碎, 机械性能损失严重, 无法满足 AMR 制冷机的需求^[6]。M. Katter 等提出了一种热诱导分解和重组的方法来制备 $\text{La}(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Si})_{13}$ 合金磁制冷工质^[7], 由这种方法制备得到的磁制冷工质已经在 AMR 冷机上进行了实际的应用^[8]。L. Julia 等通过在 730 °C 的真空环境中对热压成型的片状 $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$ 进行烧结, 得到了具有优异磁制冷性能的磁制冷工质^[9]。但是, 由于氢原子在温度大于 150 °C 时就会从 $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ 氢化物中逸出, 因此这种方法无法应用于制备 $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ 氢化物磁制冷工质。高压气氛可以增加参加固-气反应的材料表面气体原子的吸附量, 提高气体活性、界面反应速度和对

狭缝深孔的渗透能力。前期的工作中, 在压强为 50 MPa 的氢气气氛中烧结制备了片状 $\text{La}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{Fe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$ 氢化物块体, 该块体表现出优良的磁制冷性能^[10]。

$\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ 氢化物材料实用化所面临的第 2 个问题是磁滞。一级相变材料中的磁滞源于与磁相变耦合在一起的晶体结构转变或晶格常数突变。 $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ 化合物在温度/磁场的循环过程中, 经历从高温/低场的顺磁相到低温/高场的铁磁相的转变过程, 伴随着最大为 1.35% 的晶格体积膨胀^[11]。影响一级相变材料磁滞的因素很多, 从本质上讲, 它通常包括由晶界阻力引起的内应力、由磁畴结构再排列导致的摩擦以及反磁化核的形成和长大等因素^[12]。外在因素则包括测量过程中影响样品与环境热交换的外禀因素如升场速度、样品的热容、热导率以及比表面积等^[13]。因此, 如何在保持大的磁热效应的基础上有效降低一级相变材料的磁滞成为近年来研究的热点。一方面, 可以通过掺杂或者引入间隙原子来调整磁晶耦合, 减缓结构转变, 从而减少磁滞。J. Shen 等在通过在 $\text{La}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{Fe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$ 化合物中引入间隙原子 C, 削弱了磁场诱导的巡游电子变磁转变, 使得磁滞降低了 75%^[14]。但遗憾的是, 磁熵变也同时降低了 15%。另一方面, 可以通过改变样品的微结构来降低磁滞。V. Provenzano 等发现在 $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ 掺杂 Fe 可使一级相变引起的磁滞降低近

收稿日期: 2017-03-20

基金项目: 国家自然科学基金 (51261001); 辽宁省自然科学基金项目 (2013020105); 沈阳市科学计划项目 (F13-316-1-39)

作者简介: 佟永丽, 女, 1978 年生, 硕士, 讲师, 沈阳理工大学理学院, 辽宁 沈阳 110159, E-mail: tyl.tongyongli@163.com

90%^[15]。认为这主要是由于母相晶界处形成了相对富 Fe 和 Si 元素的第二相所致，它延缓了结构转变过程中的应力、抑制了正交相的形成，从而显著降低了磁场诱导的由单斜到正交结构的一级转变所引起的磁滞。L. Julia 等在 $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}$ 合金块体中引入孔洞，通过多孔结构减缓相变过程中由体积变化引起的应力，有效降低了样品的磁滞^[9]。

前期的工作中，通过调整 $\text{MnAs}_{1-x}\text{P}_x$ 化合物的颗粒尺寸和颗粒粒径分布，在保持大的磁热效应的基础上消除了样品中高达 10 K 的热滞^[16]。F. X. Hu 等发现，颗粒尺寸为 20~50 μm 的 $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{Fe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}\text{C}_{0.2}$ 小颗粒与块体合金相比，磁滞降低了 61%，而磁熵变却几乎不变^[17]。为了更进一步地了解颗粒尺寸对高压烧结得到的片状 $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ 氢化物磁滞的影响，本研究在 40 MPa 的高压氢气气氛下烧结制备了片状 $\text{LaFe}_{11.44}\text{Si}_{1.56}$ 氢化物块体，并研究了颗粒尺寸及高压烧结时间对片状块体的结构及磁热效应的影响。拟通过调控高压烧结的片状块体的颗粒尺寸、微观空洞分布及内应力等微结构在保持大的磁熵变基础上，消除滞后。为解决 $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ 基磁制冷材料在实用化中所面临的滞后损耗和脆性问题提供新思路 and 科学依据。

1 实验

实验所用的原材料 La、Fe、Si 纯度大于 99%，按照 $\text{LaFe}_{11.44}\text{Si}_{1.56}$ 化学配比放入感应炉中熔炼，之后将熔炼后的铸锭在 1200 $^{\circ}\text{C}$ 的高纯氢气保护下退火 30 h 得到母合金化合物。将母合金砸碎成颗粒度均匀的小块置于高气压热处理装置中，在 500 $^{\circ}\text{C}$ 、40 MPa 的氢气气氛中吸氢 5 h 得到饱和吸氢氢化物。手工研磨氢化物颗粒并通过筛子将其分为颗粒度小于 40 μm 、40~110 μm 和 110~150 μm 的 3 类。将不同颗粒尺寸的氢化物小颗粒压成直径 10 mm，厚度 0.8 mm 的薄片，并放入高气压热处理装置中，在 600 $^{\circ}\text{C}$ 、40 MPa 的氢气气氛中烧结 24 h 后冷却至室温。颗粒尺寸小于 40 μm 、40~110 μm 和 110~150 μm 的片状氢化物样品分别命名为样品 A、B 和 C。再将由颗粒尺寸小于 40 μm 的粉末压制成的薄片在 600 $^{\circ}\text{C}$ 、40 MPa 的氢气气氛中分别烧结 48 和 120 h，命名为样品 D 和 E。

用 Rigaku D/max-2500 型 X 射线衍射仪(XRD, 工作电压 50 kV, 工作电流 30 mA, $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda=0.150456$ nm)检测样品的相结构。用 Hitachi-3400N 型扫描电子显微镜(SEM)表征样品的表面形貌。用振动样品磁强计(Lakeshore 7407) 测量样品的等温磁化曲线和变温磁化曲线，磁场强度范围为 0~1.5 T，温度范围为 300~405 K。

2 结果与讨论

2.1 样品结构和形貌

图 1 为 $\text{LaFe}_{11.44}\text{Si}_{1.56}$ 母合金、烧结 24 h 的不同颗粒尺寸(小于 40 μm 、40~110 μm 和 110~150 μm)的片状 $\text{LaFe}_{11.44}\text{Si}_{1.56}$ 氢化物块体 A、B 和 C 以及颗粒尺寸小于 40 μm 的片状 $\text{LaFe}_{11.44}\text{Si}_{1.56}$ 氢化物块体烧结 48 和 120 h 样品 D 和 E 的 XRD 图谱。插图 of 样品 A 的实物照片。

对图谱分析可知，所有样品均由具有立方 NaZn_{13} 结构的 $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ 相和少量 $\alpha\text{-Fe}$ 相构成。从图中可以看出，烧结样品的 $\alpha\text{-Fe}$ 相衍射峰强度比母合金高，说明烧结过程中 $\alpha\text{-Fe}$ 相有所增加。采用 K 值法^[18]计算得到的样品中 $\alpha\text{-Fe}$ 相的质量分数从母合金的 3.2% 增加到烧结样品中含量最大的样品 B 的 5.8% (如表 1 所示)。样品 A、D 和 E 的 $\alpha\text{-Fe}$ 相衍射峰强度并无明显区别，说明在 600 $^{\circ}\text{C}$ 的烧结温度下， $\text{LaFe}_{11.44}\text{Si}_{1.56}$ 中的 $\alpha\text{-Fe}$ 含量并未随着烧结时间的增加而发生明显

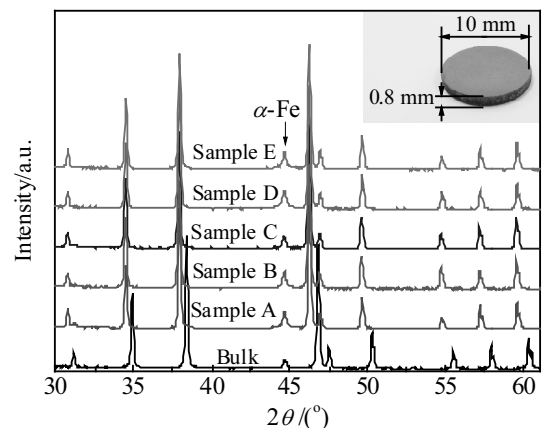


图 1 $\text{LaFe}_{11.44}\text{Si}_{1.56}$ 母合金块体及氢化物烧结样品的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of $\text{LaFe}_{11.44}\text{Si}_{1.56}$ bulk and its sintered hydrides (the inset shows the thin plate-shaped sintered sample)

表 1 $\text{LaFe}_{11.44}\text{Si}_{1.56}$ 母合金及其烧结样品的 $\alpha\text{-Fe}$ 含量以及晶格常数

Table 1 $\alpha\text{-Fe}$ contents and lattice parameters of $\text{LaFe}_{11.44}\text{Si}_{1.56}$ bulk and its sintered hydrides

Samples	$\alpha\text{-Fe}$ content, $\omega/\%$	a/nm
Bulk	3.2	11.508
A	5.2	11.642
B	5.8	11.645
C	4.7	11.650
D	5.5	11.646
E	5.3	11.649

改变。同时可以观察到烧结样品的 $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ 相衍射峰相比母合金样品向低角度偏移, 这表明氢以间隙原子的形式存在于 $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ 晶格之中, 增大了样品的晶格常数。通过计算得到样品的 $\alpha\text{-Fe}$ 含量以及晶格常数如表 1 所示。可以看出随着颗粒尺寸的增大和烧结时间的延长, 样品的晶格常数稍有增加。 $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ 氢化物的晶格常数反映了其含氢量的多少, 晶格常数越大, 含氢量越高^[19]。而更高的氢含量代表氢化物具有更高的居里温度, 之后居里温度的测量结果也验证了这一点。

图 2a~2c 分别为样品 A~C 的 SEM 照片。从图中可以看出, 烧结块体样品主要由灰色的具有 NaZn_{13} 结构的 $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ 主相构成, 少量黑色的 $\alpha\text{-Fe}$ 相分布在主相中间。样品 B 和 C 的颗粒尺寸明显大于 A, 并且颗粒之间存在明显的孔隙, 这会降低片状块体的致密程度。由阿基米德排水法测量得到样品 A、B 和 C 的密度分别为 6.25、6.11 和 6.14 g/cm^3 。图 2d、2e 为样品 D 和 E 的 SEM 照片。可以看出, 烧结 24 h 的样品 A 的颗粒之间存在比较清晰的边界。随着烧结时间的增加, 颗粒长大, 颗粒之间的边界逐渐变得模糊。这表明随着烧结时间的延长, 样品的致密程度及颗粒度都有所增加。测得的样品 E 的密度为 6.37 g/cm^3 。

2.2 样品的磁性

图 3 为高压烧结的片状 $\text{LaFe}_{11.44}\text{Si}_{1.56}$ 氢化物块体在 0.05 T 磁场下测量得到的磁化强度随温度变化的曲线 ($M\text{-}T$ 曲线), 插图为样品居里温度 T_c 附近放大的 $M\text{-}T$ 曲线。从图中可以看出, 样品 A、B 和 C 的居里温度分别为 348、350 和 352 K。这表明烧结样品的居里温度随着

颗粒尺寸的增大而增加。赵娟等对 $\text{La}_{0.47}\text{Gd}_{0.2}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ 颗粒磁性能的研究表明, 颗粒尺寸对样品的居里温度无影响^[20]。J. H. Huang 研究了不同颗粒尺寸对 $\text{La}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{Fe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$ 化合物的磁滞及磁热效应的影响^[21]。研究表明, 不同颗粒尺寸的 $\text{La}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{Fe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$ 化合物的居里温度相同, 均为 186 K。如表 1 所示, 不同颗粒烧结样品的 $\alpha\text{-Fe}$ 含量不同。因此, 样品 A、B、C 居里温度的不同可能是由于样品中不同的 $\alpha\text{-Fe}$ 析出量和不同的颗粒尺寸共同导致主相中氢含量发生轻微变化所致。王金伟等对 $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ 材料吸氢动力学的研究表明, 随着温度的升高, $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}$ 吸氢速度增加, 并且在 1.2 h 内即可达到吸氢饱和状态^[22]。考虑到样品 D、E 的颗粒尺寸均为 40 μm , 所以 2 个样品居里温度的不同 (分别为 350 和 352 K) 可能是由于 $M\text{-}T$ 曲线测试和居里温度计算时的误差造成的。

图 4 为高压烧结的片状 $\text{LaFe}_{11.44}\text{Si}_{1.56}$ 氢化物块体在居里温度附近的等温磁化曲线 ($M\text{-}B$ 曲线), 测量温度间隔为 2 K, 外加磁场变化范围 0~1.5 T。磁滞可以定义为等温磁化曲线的降场曲线和升场曲线之间的闭合区域面积的大小。为了分析样品的磁滞, 在居里温度附近测量了升场和降场过程的等温磁化曲线。如图 4 所示, 烧结样品居里温度附近的升场和降场过程的等温磁化曲线几乎重叠, 这说明 $\text{LaFe}_{11.44}\text{Si}_{1.56}$ 氢化物块体中的磁滞几乎被消除。为了更进一步了解颗粒尺寸以及烧结时间对高压氢气气氛下烧结样品磁滞的影响, 通过等温磁化曲线计算得到了不同颗粒尺寸的片状 $\text{LaFe}_{11.44}\text{Si}_{1.56}$ 氢化物块体在 0~1.5 T 磁场下的磁滞随温度的变化曲线 (如图 5 所示)。所有样品的磁滞均在其

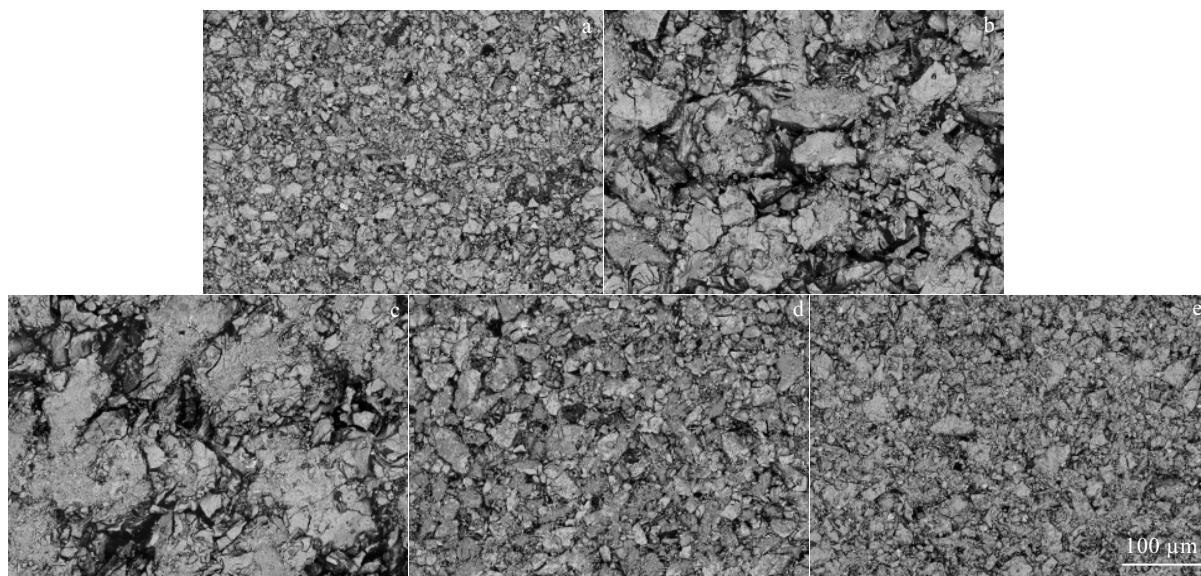


图 2 $\text{LaFe}_{11.44}\text{Si}_{1.56}$ 氢化物烧结样品的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of sintered $\text{LaFe}_{11.44}\text{Si}_{1.56}$ hydrides: (a) sample A, (b) sample B, (c) sample C, (d) sample D, and (e) sample E

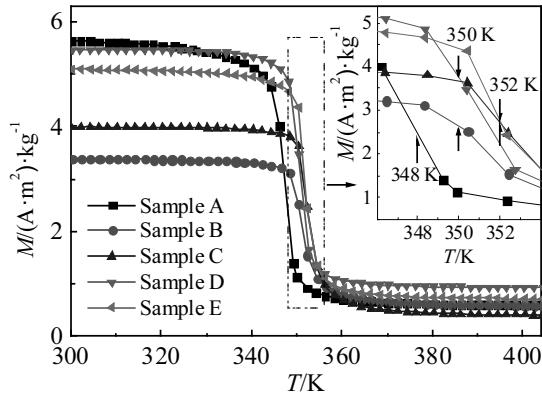


图 3 $\text{LaFe}_{11.44}\text{Si}_{1.56}$ 氢化物烧结样品的磁化强度随温度变化的曲线

Fig.3 Temperature dependence of magnetization at 0.05 T of sintered $\text{LaFe}_{11.44}\text{Si}_{1.56}$ hydrides (the inset shows the expanded view of partial $M-T$ curves near T_C)

居里温度附近取得最大值，样品 A、B 和 C 的磁滞分别在 346、349 和 349 K 取得最大值 2.6、2.3 和 4.0 J/kg；样品 D 和 E 的磁滞分别在 347 和 348 K 取得最大值 2.4 和 3.0 J/kg。

F. X. Hu 等系统地研究了颗粒尺寸对 $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{Fe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}\text{C}_{0.2}$ 化合物磁滞的影响。研究表明，化合物的磁滞随着颗粒尺寸的减小而显著降低，颗粒尺寸为 20~50 μm 的 $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{Fe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}\text{C}_{0.2}$ 化合物磁滞最大值为 38.8 J/kg，相比母合金磁滞的最大值 98.4 J/kg 降低了 61%^[17]。J. H. Huang 等对 $\text{La}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{Fe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$ 化合物磁滞的研究表明，当平均颗粒尺寸降低至约 2 μm 时，化合物的磁滞由母合金块体的 56 J/kg 降低至 17 J/kg。将磁滞的降低归因于由颗粒尺寸减小而引起的内应力降低以及比表面积变大而引起的热导率增加^[21]。显然，烧结样品的磁滞远小于具有相近颗粒尺寸的 $\text{La}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{Fe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$ 和 $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{Fe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}\text{C}_{0.2}$ 化合物。前期的工作中，对片状

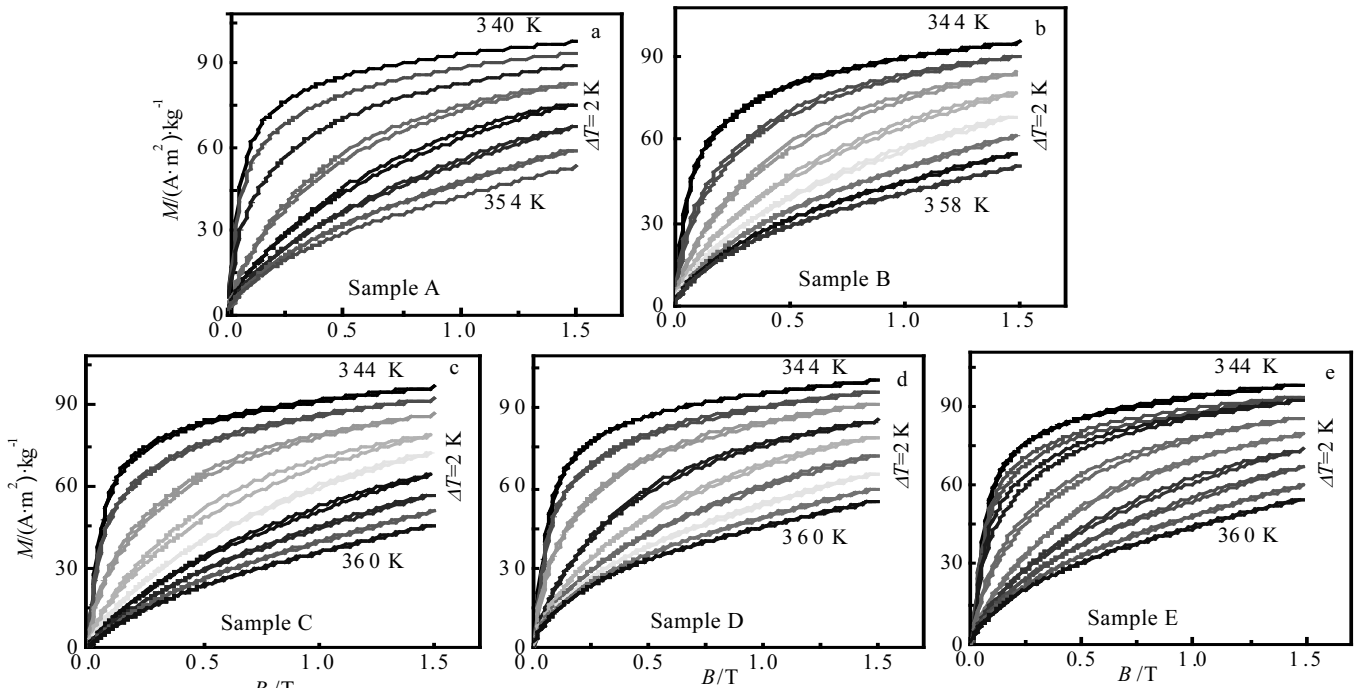


图 4 $\text{LaFe}_{11.44}\text{Si}_{1.56}$ 氢化物烧结样品的磁化强度随外加磁场变化的曲线

Fig.4 Field dependence of magnetization of sintered $\text{LaFe}_{11.44}\text{Si}_{1.56}$ hydrides: (a) sample A, (b) sample B, (c) sample C, (d) sample D, and (e) sample E

$\text{La}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{Fe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$ 氢化物磁热效应的研究表明，烧结样品中存在大量尺寸和形状不同的微观孔洞，正是由于这些微观孔洞在样品中的广泛分布，降低了样品相变过程中晶界之间的内应力^[10]，使得烧结样品的磁滞进一步减小。因此可以认为， $\text{LaFe}_{11.44}\text{Si}_{1.56}$ 烧结块体样品中较小的磁滞是由大的尺寸分布及样品中存在的

大量微观孔洞所引起。

通过 Maxwell 方程^[23]，由等温磁化曲线可以得到样品的磁熵变 $\Delta S_m(T, B)$ 大小：

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

根据公式(1)，计算出在 0~1.5 T 变化磁场下，不同

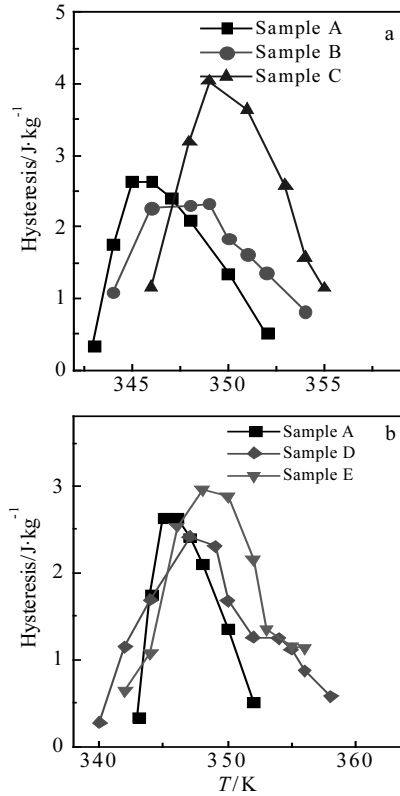


图 5 LaFe_{11.44}Si_{1.56} 氢化物烧结样品的磁滞随温度变化的曲线
Fig.5 Temperature dependence of hysteresis of sintered LaFe_{11.44}Si_{1.56} hydrides: (a) samples A, B and C; (b) samples A, D and E

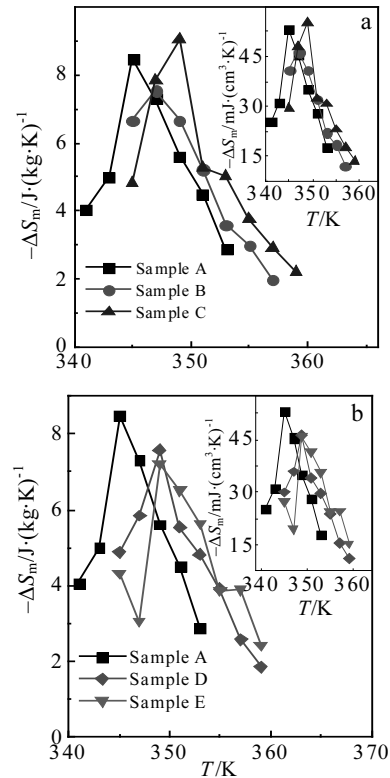


图 6 片状 LaFe_{11.44}Si_{1.56} 氢化物烧结样品的 ΔS_m 随温度变化的曲线
Fig.6 Temperature dependence of ΔS_m for sintered LaFe_{11.44}Si_{1.56} hydrides: (a) samples A, B and C; (b) samples A, D and E

颗粒尺寸的片状 LaFe_{11.44}Si_{1.56} 氢化物块体的 ΔS_m 随温度变化的曲线, 如图 6 所示。从图中可以看出, 样品 A、B 和 C 的 ΔS_m 分别在 345、347 和 349 K 达到最大值 8.5、7.5 和 9.0 J/kg·K, 样品 D 和 E 的 ΔS_m 在 349 K 分别达到最大值 7.6 和 7.2 J/kg·K。同时, 对比图 3a~3c 可以看出, 相同温度等温磁化曲线的磁化强度的最大值随着颗粒尺寸的减小而减小。I. Baker 等对 FeCo 合金粉末磁性的研究表明, 颗粒界面间的各向异性抑制了界面层附近的磁矩随外界磁场的变化^[24]。更小的颗粒尺寸意味着样品具有更大的比表面积, 颗粒尺寸的减小将导致磁化强度的降低, 进而引起磁熵变的减小^[21,25]。与样品 C 相比, 具有更小颗粒尺寸的样品 A 的磁滞减小了 35%, 而磁熵变几乎保持不变。从实际应用的角度, 烧结 24 h、颗粒尺寸小于 40 μm 的块体样品 A 更适合作为磁制冷工质。样品 B 的磁熵变 ΔS_m 值相比样品 A 有所减小可能是由于样品中存在更多的 $\alpha\text{-Fe}$ 导致的。

样品 A 在 0~1.5 T 下的磁熵变 ΔS_m 最大值为 8.5 J/kg·K, 是典型的磁制冷材料 Gd($T_C=293$ K)在 0~2 T 磁场下测得的 ΔS_m (4 J/kg·K)^[26] 的 2 倍, 也大于慕丽娟等

采用粉末粘结法制备的 La_{0.9}Ce_{0.1}Fe_{11.44}Si_{1.56} 氢化物块体 ($T_C=307$ K)在同样磁场变化下的熵变值(7.5 J/kg·K)^[27]。制冷工质在实际应用时, 往往受到制冷空间的限制, 因此单位体积的磁熵变非常实际地反映了工质的制冷能力。图 6a、6b 的插图为烧结样品的体积磁熵变随温度变化的曲线。在 0~1.5 T 的磁场下, 样品 A、B 和 C 的体积磁熵变的最大值分别为 53、46 和 55 mJ/cm³·K, 样品 D 和 E 的体积磁熵变的最大值分别为 47 和 46 mJ/cm³·K。虽然长时间(120 h)烧结使得样品 E 的密度大于样品 A, 但这同时也降低了磁熵变, 其体积磁熵变低于烧结 24 h 的样品 A 和 D。样品 A 在 0~1.5 T 磁场下的体积磁熵变值不但大于一些制冷区间在相同温度范围的材料, 如 Nd₂Fe₁₇ ($T_C=325$ K)在 0~5 T 磁场下的 46 mJ/cm³·K^[28], 也可以与采用粘结法制备的 LaFe_{11.7}Si_{1.3}C_{0.2} 氢化物块体 ($T_C=325$ K)在 0~2 T 磁场下的 54.7 mJ/cm³·K^[29]相比拟。这表明在高压氢气气氛下烧结 24 h 制备得到的颗粒尺寸小于 40 μm 的片状 LaFe_{11.56}Si_{1.44} 氢化物块体具有优良的磁制冷性能, 在 AMR 制冷机上有良好的应用前景。

3 结 论

1) 在压强为 40 MPa, 温度为 600 °C 的高压氢气气氛下烧结制备了不同颗粒尺寸(小于 40 μm、40~110 μm、110~150 μm)的片状 LaFe_{11.44}Si_{1.56} 氢化物块体。

2) 烧结样品的居里温度在室温以上, 并且随着颗粒尺寸和烧结时间的延长而稍有增加。同时, 片状 LaFe_{11.44}Si_{1.56} 氢化物块体的磁滞与母合金相比显著降低。与颗粒尺寸为 110~150 μm 的样品相比, 颗粒尺寸小于 40 μm 的片状块体在磁熵变几乎保持不变的基础上, 在 0~1.5 T 的外磁场下的磁滞由 4.0 J/kg 显著降低到 2.6 J/kg, 更适合作为磁制冷工质。在 0~1.5 T 的外磁场下, 其磁熵变和体积磁熵变在 345 K 达到最大值 8.5 J/kg·K 和 53 mJ/cm³·K。

参考文献 References

- [1] Hu F X, Shen B G, Sun J R *et al. Applied Physics Letters*[J], 2001,78(23): 3675
- [2] Fujieda S, Fujita A, Fukamichi K. *Applied Physics Letters*[J], 2002, 81(7): 1276
- [3] Zeng Guogang(曾国刚), Chen Yungui(陈云贵), Chen Xiang(陈湘) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程) [J], 2014, 43(10): 2556
- [4] Rosca M, Balli M, Fruchart D *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2010, 490(1): 50
- [5] Tušek J, Kitanovski A, Poredoš A. *International Journal of Refrigeration*[J], 2013, 36(5): 1456
- [6] Fu Hao(付浩), Chen Yungui(陈云贵), Tang Yongbai(唐永柏) *et al. Journal of Functional Materials* (功能材料)[J], 2002, 33(6): 598
- [7] Katter M, Zellmann V, Reppel G W *et al. IEEE Transactions on Magnetic*[J], 2008, 44(11): 3044
- [8] Engelbrecht K, Bahl C R H, Nielsen K K. *International Journal of Refrigeration*[J], 2011, 34(4): 1132
- [9] Julia L, Rudolf S, Norbert M *et al. Advanced Materials*[J], 2010, 22(33): 3735
- [10] Sun N K, Guo J, Zhao X G *et al. Applied Physics Letters*[J], 2015, 106(9): 092 401
- [11] Jia L, Sun J R, Shen J *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2011, 509(19): 5804
- [12] Roy S B, Perkins G K, Chattopadhyay M K *et al. Physical Review Letters*[J], 2004, 92(14): 147 203
- [13] Moore J D, Morrison K, Sandeman K G *et al. Applied Physics Letter*[J], 2009, 95(95): 252 504
- [14] Shen J, Gao B, Zhang H W *et al. Applied Physics Letters*[J], 2007, 91(14): 142 504
- [15] Provenzano V, Shapiro A J, Shull R D. *Nature*[J], 2004, 429(6994): 853
- [16] Sun N K, Xu S N, Li D *et al. Physica Status Solidi(a)*[J], 2011, 208(8): 1950
- [17] Hu F X, Chen L, Wang J *et al. Applied Physics Letters*[J], 2012, 100(7): 072 403
- [18] Liu Tao(刘涛), Chen Yungui(陈云贵), Tang Yongbai(唐永柏) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(5): 887
- [19] Fujieda S, Fujita A, Fukamichi K *et al. Applied Physics Letters*[J], 2001, 79(5): 653
- [20] Zhao Juan(赵娟), Guan Biao(关彪), Chen Gang(陈刚) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(11): 1948
- [21] Huang J H, Sun N K, Liu C L *et al. Acta Metallurgica Sinica*[J], 2014, 27(1): 27
- [22] Wang Jinwei(王金伟), Chen Yungui(陈云贵), Tang Yongbai(唐永柏) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(11): 2001
- [23] Tegus O, Brück E, Buschow K H J *et al. Nature*[J], 2002, 415(6868): 150
- [24] Zeng Q, Baker I, McCreary V *et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2007, 318(1-2): 28
- [25] Tian Na(田娜), Yang Kun(杨坤), Liu Jing(刘晶) *et al. Chinese Rare Earths* (稀土)[J], 2014, 35(5): 69
- [26] Brown G V. *Journal of Applied Physics*[J], 1976, 47(8): 3673
- [27] Mu Lijuan(慕丽娟), Huang Jiaohong(黄焦宏), Liu Cuilan(刘翠兰) *et al. Acta Metallurgica Sinica* (金属学报)[J], 2015, 51(6): 762
- [28] Gschneidner K A, Percharsky V K, Tsokol A O. *Reports on Progress in Physics*[J], 2005, 68(6): 1479
- [29] Zhang H, Sun Y J, Niu E *et al. Applied Physics Letters*[J], 2014, 104(6): 062 407

Influence of Sintering Duration and Particle Size on the Structure and Magnetocaloric Effect of Plate-shaped $\text{LaFe}_{11.44}\text{Si}_{1.56}$ Hydrides

Tong Yongli, Guo Jie, Ren Zengxin, Xu Zhijie, Sun Naikun

(Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China)

Abstract: $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ hydride is regarded as one of the most promising room-temperature magnetic refrigerants. A typical active magnetic refrigerator machine requires thin plate-shaped refrigerants. In this paper, plate-shaped $\text{LaFe}_{11.44}\text{Si}_{1.56}$ hydrides with different particle sizes were prepared by sintering in a high-pressure H_2 atmosphere of 40 MPa. Influences of particle size and sintering duration on the structure and magnetocaloric effect of the hydrides were investigated. The results show that compared to the parent alloy, α -Fe content of the sintered samples is increased; particle sizes and sintering duration do not remarkably influence the precipitation of α -Fe. Curie temperature of sintered samples is above room temperature, which slightly increases upon increasing of particle size. Meanwhile hysteresis of plate-shaped $\text{LaFe}_{11.44}\text{Si}_{1.56}$ hydrides has been almost eliminated due to the small particle size and many a micropore, which reduce the internal strain during the process of the phase transitions. Compared with the sintered sample with particle size from 110 to 150 μm , the hysteresis loss of the sintered sample with particle size smaller than 40 μm is decreased by 35%, while the magnetic-entropy ΔS_m remains 8.5 J/(kg·K) almost unchanged. Thin plate-shaped $\text{LaFe}_{11.44}\text{Si}_{1.56}$ hydride with particle size smaller than 40 μm exhibits the largest magnetic-entropy change (ΔS_m) is 8.5 J/(kg·K) and the largest volume magnetic-entropy change is 53 mJ/(cm³·K) for a field change of 0~1.5 T at 345 K.

Key words: room temperature magnetic refrigeration; magnetocaloric effect; high pressure; particle size; magnetic hysteresis

Corresponding author: Sun Naikun, Ph. D., Associate Professor, School of Science, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, P. R. China, E-mail: naikunsun@163.com