非晶态Fe-Zr-B-Dy合金的制备与磁热性能

刘晓萍¹, 唐本镇², 李冬梅¹, 余鹏^{1*}, 夏雷²

1. 重庆师范大学物理与电子工程学院, 光电功能材料重庆市重点实验室, 重庆 401331;

2. 上海大学材料研究所, 上海大学微结构重点实验室, 上海 200072

*联系人, E-mail: pengyu@cqu.edu.cn

收稿日期: 2020-07-01; 接受日期: 2020-08-07; 网络出版日期: 2020-12-22

国家自然科学基金(编号: 51671119, 51871139)、重庆市基础研究与前沿探索项目(编号: cstc2018jcyjAX0329, cstc2018jcyjAX0444)和重庆市教委科学技术研究重点项目(编号: KJZD-K201900501)资助

摘要 非晶态磁热合金材料可以在很宽的温度范围内实现较大的磁制冷容量, 其中铁基非晶态磁热合金因其具有近室温的磁熵变区间和低廉的成本受到广泛关注. 本文通过感应熔炼铜辊甩带的方法成功制备出了一系列 $\text{Fe}_{89-x}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Dy}_x$ ($x=1, 2, 3, 4$)非晶态合金, 并对其非晶形成能力和磁热性能进行了系统测试和分析. 随着Dy含量的增加, 该合金的玻璃形成能力得到改善, 居里温度从296 K增加到334 K. 磁熵变峰值和制冷能力也随着Dy含量的增加单调增长, 在3 T的外加磁场下, $\text{Fe}_{85}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Dy}_4$ 合金的最大磁熵变达到了 $2.45 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$, 制冷能力为 235 J kg^{-1} , 相对于三元Fe-Zr-B体系, 同一磁场下的磁熵变峰值提高60%以上. 该非晶态合金原材料成本低廉, 其磁热性能随着成分变化可以调控, 居里温度远低于玻璃转变温度, 能够保证材料在使用过程中的结构稳定性, 有成为近室温的磁制冷工质的潜力.

关键词 非晶态合金, 磁热效应, 居里温度, 磁制冷

PACS: 61.43.Dq, 64.70.pe, 75.50.Kj, 81.05.Kf

1 引言

制冷技术对国计民生有着至关重要的影响, 目前在室温制冷领域, 使用含氯氟烃(HCFC)制冷剂的传统压缩与膨胀制冷技术一直占有统治地位, 但是此类制冷技术的广泛使用会对臭氧层造成损坏, 造成全球性的温室效应. 自蒙特利尔气候会议以来, 人们意识到变革能源消耗模式, 提高能源使用效率是应对全球变

暖的重要举措, 因而在室温制冷领域寻找环境友好型制冷剂以及开发高效率制冷技术成为重要热点. 与气体压缩与膨胀制冷技术相比, 磁制冷(MR)不光对环境友好, 而且还具有较高的能源使用效率, 磁制冷所使用的制冷工质为固态磁性材料且以水作为传热介质, 不使用HCFC制冷剂和压缩机, 被认为是破解人类能源危机的颠覆性技术之一^[1-4].

磁制冷技术主要借助制冷工质的磁热效应(MCE)

引用格式: 刘晓萍, 唐本镇, 李冬梅, 等. 非晶态Fe-Zr-B-Dy合金的制备与磁热性能. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2021, 51: 026101
Liu X P, Tang B Z, Li D M, et al. Preparation and magnetocaloric properties of amorphous Fe-Zr-B-Dy alloys (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2021, 51: 026101, doi: 10.1360/SSPMA-2020-0249

达到制冷的目的, 其中磁热效应是指磁性材料在变化的外磁场作用下从外界吸热和放热的现象^[5,6]. 相对于传统的制冷方式, 磁制冷效率可达理想卡诺循环的30%–60%, 而气体压缩制冷一般仅为卡诺循环的5%–10%, 磁制冷由于环境友好和节能的优点而受到越来越多的关注^[1–4]. 磁热效应是磁制冷技术的核心, 具有优异磁热性能的制冷工质是整个制冷技术的关键, 在磁制冷技术的发展中扮演着非常重要的角色. 磁制冷工质可以分为两大类: 晶态和非晶态磁制冷工质. 典型的晶态磁制冷工质有Gd-Si-Ge, Ni-Mn-Ga, La-Fe-Al(Si)以及Mn-Fe-P-As系合金, 该类合金材料在发生磁性转变的同时会伴随着结构相变使其具有狭窄而尖锐的磁熵变温度($-\Delta S_M$ - T)曲线, 然而, 在外场改变时不可避免的滞后损耗削弱了系统的工作效率, 甚至因为结构相变导致材料破裂, 影响材料使用的可靠性. 非晶态材料在微观上与晶态材料有本质的区别, 有类似于液体的原子结构, 这种特殊的结构特征赋予非晶态合金优异的力学、化学及磁学性能^[7]. 在磁制冷应用方面, 相比于晶态合金材料, 非晶态合金材料被认为是更为理想的磁制冷工质, 其长程无序结构对电子的散射增大了电阻, 减小了涡流损耗, 同时具有非常小的矫顽力和磁滞损耗, 宽的磁熵变峰使其具有更大的制冷能力(RC)^[8,9], 而且非晶态合金成分范围宽, 有利于把居里温度(T_C)调节到合适的工作温区, 这些优势性能使非晶态合金具有作为磁制冷工质的巨大潜力^[10–13].

目前, 研究者们已经开发出了许多具有优异磁热性能的稀土基非晶态合金. 但是, 这些合金体系中含有大量的稀土元素, 在制备过程中要求使用高纯度的稀土原料, 使其成本高昂. 此外, 稀土基非晶态合金的居里温度较低, 使其难以作为近室温磁制冷工质实现应用价值^[14–20]. 为了降低材料成本, 人们对以过渡金属元素为基体的非晶态合金的磁热效应的研究越来越有兴趣. 铁基非晶态合金成本低廉、价格便宜、软磁性能优异, 因此受到广泛的关注^[21–23]. 为进一步改善Fe基非晶态合金的磁热性能并探究稀土元素对Fe基非晶态合金磁热性能的影响, 本文在Fe-Zr-B体系的基础上^[24,25], 选择添加重稀土元素Dy制备Fe_{89-x}Zr₇B₄Dy_x ($x=1, 2, 3, 4$)四元非晶态合金体系, 采用感应熔炼铜辊甩带法将样品制成条带状, 并对样品的结构、热力学和磁热性能进行了系统性研究.

2 实验方法

首先将高纯金属Fe(99.99%), Zr(99.99%), Dy(99.95%)和Fe-B合金(其中B含量为18.38%)进行预处理, 按照名义成分Fe_{89-x}Zr₇B₄Dy_x ($x=1, 2, 3, 4$)称量配比; 接着在高纯氩气保护环境, 用电弧炉将样品反复熔炼成均匀的母合金锭. 取出母合金锭置于石英喷管中, 采用感应熔炼将合金熔体喷注在铜辊上快速淬火, 铜辊转速设置为40 m s⁻¹, 制备出一系列厚度均匀的非晶态合金带材. 使用X射线衍射仪(XRD靶材为Cu靶K α 辐射)和JEOL JSM-7800F高分辨透射电子显微镜(HR-TEM, 日本)对合金样品进行结构表征. 热力学参数采用Perkin-Elmer公司的差示扫描量热仪(DSC, 美国)进行测试, 在高纯氮气环境中进行, 以20 K min⁻¹的升温速率测出合金样品的DSC曲线, 通过分析确定非晶态合金的玻璃转变、晶化、融化温度等热力学参数. 使用振动样品磁强计(VSM)和综合物性测量系统(PPMS)测定样品在外磁场下的磁场强度随温度变化的(M - T)曲线、不同温度下的磁滞回线, 以及在不同温度下的绝热磁化曲线(M - H), 以确定样品的 T_C 、饱和磁化强度(M_s)、 $-\Delta S_M$ 及其他磁性参数.

3 结果与讨论

非晶态合金的无序原子结构特征是其磁性行为的起源, 晶化相的存在往往会使其变脆和降低综合磁性^[26], 因此应首先确定样品的结构特征. 所制备的薄带厚度为40–50 μm , 宽度可以通过改变喷管的口径来调整, 薄带表面光滑、富有金属光泽. 图1给出了Fe_{89-x}Zr₇B₄Dy_x ($x=1, 2, 3, 4$)甩带样品的XRD图像, 可以看到在 $2\theta=43^\circ$ 附近出现宽泛的弥散峰, 同时所有样品均没有出现对应于晶体结构的尖锐衍射峰, 这表明样品基本具有非晶态的结构特征. 为了进一步确认合金样品的非晶态结构, 对样品进行了高分辨透射电子显微镜的分析, 如图2所示, 不同Dy含量的Fe_{89-x}Zr₇B₄Dy_x合金样品照片中未见明显的微观有序结构, 电子衍射图样为弥散的光环, 为典型的非晶态结构特征.

图3为Fe_{89-x}Zr₇B₄Dy_x ($x=1, 2, 3, 4$)甩带样品的差示扫描量热(DSC)曲线, 图中展现出明显的玻璃转变、晶化放热和熔化吸热现象, 结合XRD图像进一步确定了合金样品的非晶态结构特征. 玻璃转变温度、

图 1 (网络版彩图) $\text{Fe}_{89-x}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Dy}_x$ ($x=1, 2, 3, 4$)合金甩带样品的XRD图

Figure 1 (Color online) XRD patterns of the $\text{Fe}_{89-x}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Dy}_x$ ($x=1, 2, 3, 4$) as-spun ribbons.

图 2 (网络版彩图) (a) $\text{Fe}_{88}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Dy}_1$, (b) $\text{Fe}_{87}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Dy}_2$, (c) $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Dy}_3$ 和(d) $\text{Fe}_{85}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Dy}_4$ 合金甩带样品的高分辨TEM图

Figure 2 (Color online) HR-TEM pictures of (a) $\text{Fe}_{88}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Dy}_1$, (b) $\text{Fe}_{87}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Dy}_2$, (c) $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Dy}_3$, and (d) $\text{Fe}_{85}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Dy}_4$ as-spun ribbons.

晶化起始温度、过冷液相区宽度、液相线温度分别用 T_g , T_x , ΔT_x ($\Delta T_x = T_x - T_g$), T_l 表示, 通过DSC曲线求出列于表1中。可以看到, 随着Dy含量的增加, 样品的玻璃转变温度、晶化温度、液相线温度均向高温显著偏移, 说明Dy的增多明显改变了合金的结构状态, 更高

图 3 (网络版彩图) $\text{Fe}_{89-x}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Dy}_x$ ($x=1, 2, 3, 4$)试样在 20 K min^{-1} 升温速率下的DSC曲线

Figure 3 (Color online) DSC traces at a heating rate of 20 K min^{-1} of the $\text{Fe}_{89-x}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Dy}_x$ ($x=1, 2, 3, 4$) as-spun ribbons.

表 1 $\text{Fe}_{89-x}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Dy}_x$ ($x=1, 2, 3, 4$)合金甩带样品的 T_g , T_x , ΔT_x , T_l , T_{rg} 和 γ 参数

Table 1 T_g , T_x , ΔT_x , T_l , T_{rg} and γ parameters of $\text{Fe}_{89-x}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Dy}_x$ ($x=1, 2, 3, 4$) as-spun ribbons

$\text{Fe}_{89-x}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Dy}_x$	T_g (K)	T_x (K)	ΔT_x (K)	T_l (K)	T_{rg}	γ
$x=1$	753	818	65	1439	0.523	0.373
$x=2$	780	845	65	1465	0.532	0.376
$x=3$	805	872	67	1511	0.533	0.377
$x=4$	821	889	68	1510	0.544	0.381

的特征温度表明合金样品热稳定性得到了提高。过冷液相区宽度出现了较小的增长, 说明合金的液相稳定性得到了改善, 有利于在过冷液相区的加工处理。合金系的玻璃形成能力(GFA)可以用约化玻璃转变温度($T_{rg}=T_g/T_l$)和 γ 参数($\gamma=T_x/(T_g+T_l)$)来评估^[27], 通过计算得出结果列于表1中。 T_{rg} 和 γ 参数随着Dy含量的增加出现了单调增长的趋势, 反映了合金体系的玻璃形成能力得到提升。结合 ΔT_x 的逐渐增加分析, 该合金系的热稳定性和玻璃形成能力的增强与Dy元素的添加直接相关, Dy具有比Fe, Zr, B更大的原子尺寸, 少量添加便可以有效增加原子排布的复杂性, 从而有利于阻碍结晶相的形成, 同时Dy取代Fe会增加3d-4f电子的相互作用, 有研究表明f-d杂化可以阻碍样品结晶并使过冷液

图 4 (网络版彩图) $\text{Fe}_{89-x}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Dy}_x$ ($x=1, 2, 3, 4$) 非晶合金在 300 Oe 磁场下的 M - T 曲线, 插图为 (dM/dT) - T 曲线

Figure 4 (Color online) The M - T curve of the $\text{Fe}_{89-x}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Dy}_x$ ($x=1, 2, 3, 4$) amorphous ribbon measured under field of 300 Oe, inset is (dM/dT) - T curves.

体更加稳定^[28].

图4为 $\text{Fe}_{89-x}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Dy}_x$ ($x=1, 2, 3, 4$)合金样品在 300 Oe 外加磁场下, 磁化强度随温度的变化曲线(M - T). 测量方式为先在零场下降温到 200 K, 然后加上磁场测量样品磁化强度随温度的变化. 随着温度的升高, 样品的磁化强度逐渐降低, 可以明显观察到样品发生了从铁磁相到顺磁相的转变, 转变温度即为居里温度 T_c . 图4的插图为 (dM/dT) - T 曲线, 通过峰值测定可以准确得到 $\text{Fe}_{88}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Dy}_1$, $\text{Fe}_{87}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Dy}_2$, $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Dy}_3$ 和 $\text{Fe}_{85}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Dy}_4$ 四个样品的 T_c 值分别为 296, 308, 328 和 334 K. 在过渡金属-稀土(TM-RE)合金体系中, 存在三种交换作用, 分别是 TM 元素间的 3d-3d 交换作用、RE 元素间的 4f-4f 交换作用和 TM-RE 元素间的 3d-4f 交换作用^[29,30]. 基于磁性理论, T_c 的高低是铁磁材料内部交换作用强弱的宏观表现, 合金样品 T_c 的增加表明其内部交换作用随着 Dy 的添加而增强. 在 $\text{Fe}_{89-x}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Dy}_x$ 体系中, 材料 T_c 的升高是由于 Dy 的添加, 引入了更多的 3d-4f 和 4f-4f 交换作用, 总体上提高了合金系的磁交换作用. 此外, Dy 的引入也使合金中存在一些 Dy-B 键, Dy-B 键的存在有助于抑制 Fe-B 之间的 p-d 电子相互作用, 从而增加 Fe-Fe 的交换耦合作用, 导致 Dy 掺杂 Fe-Zr-B 合金中 T_c 的升高^[31,32].

图5为 $\text{Fe}_{89-x}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Dy}_x$ ($x=1, 2, 3, 4$)非晶态合金在 50 和 380 K 温度下的磁滞回线. 图中可见 4 个样品几乎没有磁滞, 在 50 K 时, 都表现出良好的软磁性. 在

图 5 (网络版彩图) $\text{Fe}_{89-x}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Dy}_x$ ($x=1, 2, 3, 4$) 非晶态合金在 50 和 380 K 的磁滞回线

Figure 5 (Color online) Magnetic hysteresis loops of $\text{Fe}_{89-x}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Dy}_x$ ($x=1, 2, 3, 4$) as-spun amorphous ribbons at 50 and 380 K.

380 K 时, 材料表现为顺磁性, 随着 Dy 含量的增加, 合金的饱和磁化强度(M_s)从 $\text{Fe}_{88}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Dy}_1$ 的 130 emu g^{-1} 降低到 $\text{Fe}_{85}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Dy}_4$ 的 105 emu g^{-1} . 饱和磁化强度反映了合金单位体积内的磁矩大小, 磁矩的下降是因为 Fe 原子的 3d 电子与 Dy 原子的 4f 电子间发生了反铁磁耦合; 同时 Dy 含量的增加, 会使 Dy 原子的外层传导电子对 Fe 原子 3d 轨道的填充增加, 从而引起 Fe 的磁矩减小, 导致整个合金系统磁矩下降^[33]. 从磁滞回线上看, 该合金体系的磁滞非常小, 其优异的软磁性能有利于在磁热转换时减少能耗.

图6为 $\text{Fe}_{89-x}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Dy}_x$ ($x=1, 2, 3, 4$)非晶态合金的一系列等温磁化曲线(M - H), 外加磁场为 0-3 T, 温度区间为 240-380 K. 测试的每一个样品都在 T_c 附近实现从铁磁向顺磁的转变. 为了确定该非晶态合金体系的磁相变类型, 将 M - H 曲线中的数据转化成 Arrott 曲线(M^2 - H/M), 如图7所示. 从图中可以看到, 所有曲线的斜率都为正值, 说明该材料的磁相变为典型的二级磁相变 (SOMT)^[34,35], 具有这一特征的合金材料可以在较宽的温度区间获得较大的 $-\Delta S_M$, 从而在磁制冷过程中实现较大的制冷容量.

非晶态合金的磁热效应通常用 $-\Delta S_M$ 来表征, 结合样品的 M - H 曲线与麦克斯韦关系, 通过如下公式:

$$S_M(T, H) = \int_0^H \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH, \quad (1)$$

图 6 (网络版彩图) $\text{Fe}_{89-x}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Dy}_x$ ($x=1, 2, 3, 4$) 非晶态合金在 T_C 附近的等温磁化曲线. (a) $\text{Fe}_{88}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Dy}_1$; (b) $\text{Fe}_{87}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Dy}_2$; (c) $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Dy}_3$; (d) $\text{Fe}_{85}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Dy}_4$

Figure 6 (Color online) The M - H curves of $\text{Fe}_{89-x}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Dy}_x$ ($x=1, 2, 3, 4$) amorphous alloys near their Curie temperatures. (a) $\text{Fe}_{88}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Dy}_1$; (b) $\text{Fe}_{87}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Dy}_2$; (c) $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Dy}_3$; (d) $\text{Fe}_{85}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Dy}_4$.

可以求出样品的 $-\Delta S_M$. 图8为 $\text{Fe}_{89-x}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Dy}_x$ ($x=1, 2, 3, 4$) 非晶态合金样品等温磁熵变随温度变化的曲线 ($-\Delta S_M$ - T), 磁场变化为1.5和3 T. 在1.5 T下, 非晶态合金 $\text{Fe}_{88}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Dy}_1$, $\text{Fe}_{87}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Dy}_2$, $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Dy}_3$ 和 $\text{Fe}_{85}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Dy}_4$ 的磁熵变峰值 ($-\Delta S_M^{\text{peak}}$) 值分别为1.23, 1.35, 1.39 和1.53 $\text{J K}^{-1} \text{kg}^{-1}$; 在3 T下, 其值分别为2.08, 2.20, 2.23 和2.45 $\text{J K}^{-1} \text{kg}^{-1}$. 该合金体系 $-\Delta S_M^{\text{peak}}$ 随着Dy含量的增加而增大, 是因为材料内部磁交互作用的增强^[36], Dy的添加明显提高了合金的磁熵变性能, 相对于三元 Fe-Zr-B 合金, 磁熵变性能的提高非常明显, 增长幅度达到了60%以上^[25].

除了磁熵变峰值以外, RC 也被认为是评判材料磁制冷性能优良与否的一个重要标准, 它综合考虑了磁

熵变温度曲线的峰值和宽度, 被认为是更能有效衡量制冷效率的参数, 计算公式为

$$RC = \int_{T_1}^{T_2} -\Delta S_M(T) dT, \quad (2)$$

其中, T_1 和 T_2 分别表示 $-\Delta S_M$ 峰半高宽处对应的起始和结束温度. 表2列出了不同样品的 T_C , $-\Delta S_M^{\text{peak}}$ 和 RC 值. 四个样品的 RC 变化趋势跟 $-\Delta S_M^{\text{peak}}$ 保持一致, 均为单调增长, 其中在Dy含量为4%时, $\text{Fe}_{85}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Dy}_4$ 样品在1.5和3 T磁场下 RC 值分别达到133和235 J kg^{-1} , 相对于1%含量的Dy, 其提高幅度达到了10.8%和7.8%. 基于以上实验结果可以确定, Dy的添加可有效提高Fe-Zr-B三元体系的 $-\Delta S_M$ 和 RC , 并显著提升该合金体系的磁制冷能力.

图 7 (网络版彩图) $\text{Fe}_{89-x}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Dy}_x$ ($x=1, 2, 3, 4$) 非晶态合金的 Arrott 曲线. (a) $\text{Fe}_{88}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Dy}_1$; (b) $\text{Fe}_{87}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Dy}_2$; (c) $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Dy}_3$; (d) $\text{Fe}_{85}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Dy}_4$

Figure 7 (Color online) The Arrott curves of $\text{Fe}_{89-x}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Dy}_x$ ($x=1, 2, 3, 4$) amorphous alloys. (a) $\text{Fe}_{88}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Dy}_1$; (b) $\text{Fe}_{87}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Dy}_2$; (c) $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Dy}_3$; (d) $\text{Fe}_{85}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Dy}_4$.

图 8 (网络版彩图) $\text{Fe}_{89-x}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Dy}_x$ ($x=1, 2, 3, 4$) 非晶态合金的 $-\Delta S_M$ - T 曲线

Figure 8 (Color online) The $-\Delta S_M$ - T curves of the $\text{Fe}_{89-x}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Dy}_x$ ($x=1, 2, 3, 4$) amorphous alloys.

4 结论

本文通过用 Dy 元素替换 Fe 元素, 成功制备出了一系列 $\text{Fe}_{89-x}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Dy}_x$ ($x=1, 2, 3, 4$) 非晶态合金, 重点对合金的非晶形成能力和磁热性能进行了研究和分析. 主要结论如下.

(1) 随着 Dy 含量的增加, T_{rg} 和 γ 参数逐渐增大, 说明合金体系的非晶形成能力得到了改善, 过冷液相区的扩大表明 Dy 的引入有利于合金热稳定性的提高.

(2) 该合金体系的居里温度随着 Dy 的增加而单调增加, 说明 Dy 的引入总体上提高了合金系的磁交换作用, 可以使合金在更高的温度范围内实现磁制冷.

(3) Dy 添加使得合金系的磁热效应明显加强, 其中在 1.5 和 3 T 的磁场下, $\text{Fe}_{85}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Dy}_4$ 非晶态合金实现了 1.53 和 2.45 $\text{J K}^{-1} \text{kg}^{-1}$ 的最大磁熵变; 相对于三元 Fe-

表 2 $\text{Fe}_{89-x}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Dy}_x$ ($x=1, 2, 3, 4$) 非晶态合金的 T_C , 以及在 1.5 和 3 T 磁场下的 RC 和 $-\Delta S_M^{\text{peak}}$

 Table 2 T_C , RC and $-\Delta S_M^{\text{peak}}$ under 1.5 and 3 T magnetic fields of the $\text{Fe}_{89-x}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Dy}_x$ ($x=1, 2, 3, 4$) amorphous alloys

合金	T_C (K)	RC (J kg^{-1})		$-\Delta S_M^{\text{peak}}$ ($\text{J K}^{-1} \text{kg}^{-1}$)			参考文献
		1.5 T	3 T	0.4 T	1.5 T	3 T	
$\text{Fe}_{91}\text{Zr}_7\text{B}_2$	230	—	—	—	—	—	[24]
$\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$	255.5	—	—	0.45	—	—	[25]
$\text{Fe}_{88}\text{Zr}_7\text{B}_5$	294	—	—	0.49	—	—	[25]
$\text{Fe}_{88}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Dy}_1$	296	120	218	0.56	1.23	2.08	本工作
$\text{Fe}_{87}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Dy}_2$	308	126	226	0.64	1.35	2.20	
$\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Dy}_3$	328	127	228	0.67	1.39	2.23	
$\text{Fe}_{85}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Dy}_4$	334	133	235	0.74	1.53	2.45	

Zr-B 合金, 4% Dy 的引入, 在相同磁场下可以使合金的磁熵变性能提高 60% 以上, 同时综合磁制冷能力也得到了明显提升。

(4) 该合金材料体系具有较高的居里温度以及低廉的原材料成本, 通过进一步提高其磁熵变性能, 有作为磁制冷工质的潜力。

参考文献

- Glanz J. Making a bigger chill with magnets. *Science*, 1998, 279: 2045
- de Oliveira N A, von Ranke P J. Theoretical aspects of the magnetocaloric effect. *Phys Rep*, 2010, 489: 89–159
- Franco V, Blázquez J S, Ipus J J, et al. Magnetocaloric effect: From materials research to refrigeration devices. *Prog Mater Sci*, 2018, 93: 112–232
- Gschneidner Jr. K A, Pecharsky V K, Tsokol A O. Recent developments in magnetocaloric materials. *Rep Prog Phys*, 2005, 68: 1479–1539
- Waske A, Schwarz B, Mattern N, et al. Magnetocaloric (Fe–B)-based amorphous alloys. *J Magn Magn Mater*, 2013, 329: 101–104
- Min S G, Kim K S, Yu S C, et al. The magnetization behavior and magnetocaloric effect in amorphous Fe–Nb–B ribbons. *Mater Sci Eng-A*, 2007, 449–451: 423–425
- Yu B S, Sun Y H, Bai H Y, et al. Highly energetic and flammable metallic glasses. *Sci China-Phys Mech Astron*, 2020, 63: 276112
- Li J, Xue L, Yang W M, et al. Distinct spin glass behavior and excellent magnetocaloric effect in $\text{Er}_{20}\text{Dy}_{20}\text{Co}_{20}\text{Al}_{20}\text{RE}_{20}$ (RE=Gd, Tb and Tm) high-entropy bulk metallic glasses. *Intermetallics*, 2018, 96: 90–93
- Xue L, Luo Q, Shao L L, et al. Magnetocaloric difference between ribbon and bulk shape of Gd-based metallic glasses. *J Magn Magn Mater*, 2020, 497: 166015
- Álvarez P, Marcos J S, Gorria P, et al. Magneto-caloric effect in FeZrB amorphous alloys near room temperature. *J Alloys Compd*, 2010, 504: S150–S154
- Zhong X C, Tian H C, Wang S S, et al. Thermal, magnetic and magnetocaloric properties of $\text{Fe}_{80-x}\text{M}_x\text{B}_{10}\text{Zr}_9\text{Cu}_1$ (M=Ni, Ta; $x=0, 3, 5$) amorphous alloys. *J Alloys Compd*, 2015, 633: 188–193
- Li X Z, Pan Y. Magnetocaloric effect in Fe–Zr–B–M (M=Ni, Co, Al, and Ti) amorphous alloys. *J Appl Phys*, 2014, 116: 093910
- Guo D Q, Yuan Y D, Chan K C. The effect of different minor additions on the magneto-caloric effect of FeZrB metallic ribbons near room temperature. *J Magn Magn Mater*, 2018, 446: 12–17
- Luo Q, Schwarz B, Mattern N, et al. Irreversible and reversible magnetic entropy change in a Dy-based bulk metallic glass. *Intermetallics*, 2012, 30: 76–79
- Uporov S, Bykov V, Uporova N. Magnetocaloric effect in $\text{Gd}_{60}\text{Al}_{25}(\text{NiCo})_{15}$ bulk metallic glass. *J Non-Crystal Solids*, 2019, 521: 119506
- Pang C M, Chen L, Xu H, et al. Effect of Dy, Ho, and Er substitution on the magnetocaloric properties of Gd–Co–Al–Y high entropy bulk metallic

- glasses. *J Alloys Compd*, 2020, 827: 154101
- 17 Si L, Ding J, Wang L, et al. Hard magnetic properties and magnetocaloric effect in amorphous NdFeAl ribbons. *J Alloys Compd*, 2001, 316: 260–263
- 18 Huo J T, Zhao D Q, Bai H Y, et al. Giant magnetocaloric effect in Tm-based bulk metallic glasses. *J Non-Crystal Solids*, 2013, 359: 1–4
- 19 Shao L L, Xue L, Luo Q, et al. The role of Co/Al ratio in glass-forming GdCoAl magnetocaloric metallic glasses. *Materialia*, 2019, 7: 100419
- 20 Hui X D, Xu Z Y, Wu Y, et al. Magnetocaloric effect of bulk amorphous alloys Er-Al-Co (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2011, 56: 2812–2818 [惠希东, 许志一, 吴渊, 等. Er-Al-Co块体非晶合金的磁热效应. 科学通报, 2011, 56: 2812–2818]
- 21 Law J Y, Ramanujan R V, Franco V. Tunable Curie temperatures in Gd alloyed Fe-B-Cr magnetocaloric materials. *J Alloys Compd*, 2010, 508: 14–19
- 22 Chen L S, Zhang J Z, Wen L, et al. Outstanding magnetocaloric effect of $\text{Fe}_{88-x}\text{Zr}_8\text{B}_4\text{Sm}_x$ ($x=0, 1, 2, 3$) amorphous alloys. *Sci China-Phys Mech Astron*, 2018, 61: 056121
- 23 Yu P, Zhang J Z, Xia L. $\text{Fe}_{87}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Co}_2$ amorphous alloy with excellent magneto-caloric effect near room temperature. *Intermetallics*, 2018, 95: 85–88
- 24 Álvarez P, Gorria P, Sánchez Marcos J, et al. The role of boron on the magneto-caloric effect of FeZrB metallic glasses. *Intermetallics*, 2010, 18: 2464–2467
- 25 Wang Y Y, Bi X F. The role of Zr and B in room temperature magnetic entropy change of FeZrB amorphous alloys. *Appl Phys Lett*, 2009, 95: 262501
- 26 Kaal A, El Marrakechi O, Sayouri S, et al. Magnetic exchange coupling in amorphous $\text{Fe}_{82-x}\text{Ho}_x\text{B}_{18}$ alloys. *Phys B-Condensed Matter*, 2003, 325: 98–105
- 27 Lu Z P, Liu C T. Glass formation criterion for various glass-forming systems. *Phys Rev Lett*, 2003, 91: 115505
- 28 Yuan C C, Yang F, Xi X K, et al. Impact of hybridization on metallic-glass formation and design. *Mater Today*, 2020, 32: 26–34
- 29 Buschow K H J. Intermetallic compounds of rare-earth and 3d transition metals. *Rep Prog Phys*, 1977, 40: 1179–1256
- 30 Zheng Z G, Zhong X C, Su K P, et al. Magnetic properties and large magnetocaloric effects in amorphous Gd-Al-Fe alloys for magnetic refrigeration. *Sci China-Phys Mech Astron*, 2011, 54: 1267–1270
- 31 Li J W, Estévez D, Jiang K M, et al. Electronic-structure origin of the glass-forming ability and magnetic properties in Fe-RE-B-Nb bulk metallic glasses. *J Alloys Compd*, 2014, 617: 332–336
- 32 Gan L H, Ma L Y, Tang B Z, et al. Effect of Co substitution on the glass forming ability and magnetocaloric effect of $\text{Fe}_{88}\text{Zr}_8\text{B}_4$ amorphous alloys. *Sci China-Phys Mech Astron*, 2017, 60: 076121
- 33 Annouar F, Lassri H, Ayadi M, et al. Magnetic exchange coupling in amorphous $\text{Fe}_{80-x}\text{Dy}_x\text{B}_{20}$ alloys. *J Alloys Compd*, 2005, 397: 42–46
- 34 Banerjee B K. On a generalised approach to first and second order magnetic transitions. *Phys Lett*, 1964, 12: 16–17
- 35 Zhang H Y, Ouyang J T, Ding D, et al. Influence of Fe substitution on thermal stability and magnetocaloric effect of $\text{Gd}_{60}\text{Co}_{40-x}\text{Fe}_x$ amorphous alloy. *J Alloys Compd*, 2018, 769: 186–192
- 36 Wang F, Yuan F Y, Wang J Z. Magnetic properties and magnetocaloric effect in $\text{Mn}_{42}\text{Al}_{50-x}\text{Fe}_{8+x}$ alloys (in Chinese). *Acta Phys Sin*, 2013, 62: 167501 [王芳, 原凤英, 汪金芝. $\text{Mn}_{42}\text{Al}_{50-x}\text{Fe}_{8+x}$ 合金的磁性和磁热效应. 物理学报, 2013, 62: 167501]

Preparation and magnetocaloric properties of amorphous Fe-Zr-B-Dy alloys

LIU XiaoPing¹, TANG BenZhen², LI DongMei¹, YU Peng^{1*} & XIA Lei²

¹ Chongqing Key Laboratory of Photo-Electric Functional Materials, College of Physics and Electronic Engineering, Chongqing Normal University, Chongqing 401331, China;

² Laboratory for Microstructure & Institute of Materials, Shanghai University, Shanghai 200072, China

Amorphous magnetocaloric alloys can achieve large magnetic refrigeration capacity in a wide temperature range. Iron-based amorphous magnetocaloric alloys are widely concerned because of their near room-temperature magnetic entropy change range and low cost. In this paper, a series of $\text{Fe}_{89-x}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Dy}_x$ ($x=1, 2, 3, 4$) amorphous alloys have been successfully prepared by the single roller melt-spinning method. The structures, thermodynamic parameters, and magnetocaloric properties have been systematically tested and analyzed for the alloys. With the increase of Dy content, the glass forming ability of the alloy was increased, and the Curie temperature got increased from 296 to 334 K. The maximum entropy change of $\text{Fe}_{85}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Dy}_4$ alloy is $2.45 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ and the refrigeration capacity is 235 J kg^{-1} at 3 T applied magnetic field. Compared with the ternary Fe-Zr-B system, the peak value of magnetic entropy change is increased by more than 60% under same magnetic field. The raw material of the amorphous alloy has low cost, and its Curie temperature can be adjusted with the change of composition. The Curie temperature is far lower than the glass transition temperature, which can ensure the structural stability of the material in the application process, and it is expected to become a magnetic refrigeration working medium near room temperature.

amorphous alloy, magnetocaloric effect, Curie temperature, magnetic refrigeration

PACS: 61.43.Dq, 64.70.pe, 75.50.Kj, 81.05.Kf

doi: [10.1360/SSPMA-2020-0249](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2020-0249)