

La(Fe, Si)₁₃系室温磁制冷复合材料的研究进展

程 娟, 刘翠兰*, 戴默涵, 张英德, 金培育, 刘小芳, 黄焦宏*

(包头稀土研究院 白云鄂博稀土资源研究与综合利用国家重点实验室, 内蒙古 包头 014030)

摘 要:近年来,世界各国都在重视环保、节能减排,与传统的气体制冷相比,磁制冷技术具有高效、环保、节能及不产生破坏臭氧层和温室效应气体等特点。目前磁制冷在中低温领域已经得到了应用,室温附近磁制冷技术仍处于研发阶段,主要包括磁制冷机、磁制冷材料、磁场系统等的研发,其中磁制冷材料是室温磁制冷技术发展的关键。本文以复合材料的角度,论述了极具发展潜力的La(Fe, Si)₁₃系磁制冷材料的研究进展及最新研究成果,通过非金属材料、金属单质及化合物与La(Fe, Si)₁₃系室温磁制冷材料的复合,提高了磁制冷材料的综合性能,使其更适用于在室温磁制冷机上的应用。

关键词:复合材料;磁制冷;磁热效应

中图分类号: TB64

文献标识码: A

文章编号: 1004-0277(2022)04-0001-10

磁制冷是一种新兴的高效节能的绿色制冷技术,磁制冷采用固体制冷工质和循环液,对大气和其他环境资源没有污染。磁制冷主要可以应用于低温、中温和室温范围内,低温范围内的磁制冷目前已实用化,在1.5 K~20 K的低温范围内,可以用磁制冷技术制备液氮,该温区的磁制冷技术已经相当成熟。在中温区22 K~77 K,利用铁磁性材料在居里温度附近的大磁热效应,可实现磁制冷,进行液氮制备。但室温附近的磁制冷研究仍处于实验室研究阶段,这是由于在较高温范围内磁热效应材料的磁热效应都较小,无法达到实用化。因此,室温范围内的磁制冷技术开发是目前磁制冷技术的

研究重点。

目前主要研发的室温磁制冷材料有La(Fe, Si)₁₃系合金^[1~3]、MnFe(P, As)₁₃系合金、Gd₅Si₂Ge₂系合金^[7,8]、(La, Sr)MnO₃^[9,10]系合金以及Mn(As, Sb)₁₃系合金等。其中La(Fe, Si)₁₃系合金由于磁热效应大、价格低廉、居里温度连续可调被认为是极具发展潜力的一种室温磁制冷材料。但作为磁制冷材料需要在较宽的温区下,与循环流体进行热交换实现制冷,因此对磁制冷材料的力学、导热以及制冷温宽等性能也有较高的要求,而La(Fe, Si)₁₃材料的力学性能较差,温区窄,成型后的导热性能也需进一步提高。国内外研究人员在

收稿日期:2020-04-29

基金项目:国家自然科学基金项目(52066001);内蒙古自治区自然科学基金项目(2021MS05016);北方稀土项目(BFXT-2021-D-0013)

作者简介:程 娟(1984-),女,内蒙古呼和浩特人,硕士,高级工程师,主要从事磁制冷领域相关研究,E-mail:yigeorange@163.com

* 通讯作者:刘翠兰,正高级工程师,E-mail:liucuilan618@126.com;黄焦宏,正高级工程师,E-mail:jiaohongh@163.com

DOI:10.16533/J.CNKI.15-1099/TF.20220020

复合磁制冷材料方面开展了大量研究工作,通过将 $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ 系磁制冷材料与粘结剂、金属单质、金属化合物等材料进行复合的方式,提高了材料的综合性能。

1 $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ 系合金与非金属化合物的复合

$\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ 系合金属于金属间化合物,脆性较大,且在相变过程中伴随着强烈的体积效应,使得其加工性差,在磁场循环中容易碎裂。因此将粉末合金与聚丙烯、环氧树脂等粘结剂进行复合,提高其强度(表 1)。法国勃艮第大学将 $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ 粉与聚丙烯(PP)、低密度聚乙烯(LDPE)混合,通过挤压成型,制备出厚度为 0.5 mm,宽度为 200 μm 的 LaFeSi 薄片。经测试热挤压温度为 160 $^{\circ}\text{C}$ ~ 170 $^{\circ}\text{C}$ 时性能最佳,LDPE/ $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ 复合材料在 $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ 粉末的体积比为 51% 时,绝热温变 ΔT_{ad} 达到了粉末 $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ 样品的 92%^[12]。德国汉堡工业大学研

究了环氧树脂- LaFeCoSi 复合材料,该材料具有稳定的力学性能及良好的磁热性能,但热传导时间较长。通过实验测试以及有限元模拟分析,结果表明环氧树脂本身的低热导性并不是热传导时间长的唯一原因,提出了用界面热阻来调整磁热复合材料定向传热各向异性导热性的可能性^[13]。

由于 $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ 合金的居里温度很低,不能用于室温磁制冷,一般可添加 Co 元素提高居里温度至室温附近,但磁热性能急剧下降,添加 C、B 提高居里温度幅度较小。而通过引入间隙原子氢可提高居里温度至室温附近,且可保持较大的磁熵变。但氢化后合金碎裂,甚至粉化,无法用于磁制冷机。研究人员对 $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}\text{H}_y$ 材料的复合成型开展了大量的研究,采用与环氧树脂、硅酸钠材料、酚醛树脂等非金属化合物,通过冷压粘结、热压复合的方式,大幅提高了 $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}\text{H}_y$ 合金的力学性能,使其能够加工成各种类型的磁工质、蓄冷器。

表 1 $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ 系合金与非金属化合物复合性能
Table 1 Performance of $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ based alloy combined with nonmetallic compounds

Magnetocaloric effect materials	Combined materials	Preparation methods	Magnetic entropy change/ ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	Compressive strength/ MPa	Tested temperature span/K	References
$\text{LaFe}_{11.7}\text{Si}_{1.3}\text{C}_{0.2}\text{H}_x$	Epoxy resin	Compressed at 900 MPa and cured at 175 $^{\circ}\text{C}$	10.2 (2.0 T)	162	—	[14]
$\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}(\text{Fe}, \text{Mn})_{11.7}\text{Si}_{1.3}\text{H}_{1.8}$	Epoxy resin	Compressed at 250 MPa	8.8 (1.5 T)	320	—	[15]
$\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}\text{H}_{1.65}$	Sodium silicate	Compressed and cured at 175 $^{\circ}\text{C}$	17.4 (3.0 T)	132	—	[16]
$\text{La}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Fe}_{11.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Si}_{1.5}\text{H}_y$	Phenolic resin	Hot pressed at 150 $^{\circ}\text{C}$	10 (1.4 T)	—	6.4	[18]
$\text{La}(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Si})_{13}\text{H}_y$	Epoxy resin	Bonded	—	—	15.4	[19]
$\text{La}(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Si})_{13}\text{H}_z$	Epoxy resin	Bonded	—	—	16.8	[20]

北京科技大学研究了 $\text{LaFe}_{11.7}\text{Si}_{1.3}\text{C}_{0.2}\text{H}_x$ 的成型工艺,将该材料与环氧树脂复合制备块状材料,环氧树脂含量为 3% (质量分数) 时抗压强度为 162 MPa,比块状金属样品高 35%,在 2 T 磁场下,粘结 $\text{LaFe}_{11.7}\text{Si}_{1.3}\text{C}_{0.2}\text{H}_x$ 样品的最大等温磁熵变为

10.2 J/($\text{kg} \cdot \text{K}$)^[14]。包头稀土研究院制备了复合 $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}(\text{Fe}, \text{Mn})_{11.7}\text{Si}_{1.3}\text{H}_{1.8}$ 化合物,填加 1.8% (质量分数) 的环氧树脂,混合粉末在 250 MPa 的静水压下压 5 分钟,力学性能大幅度提高,抗压强度可达 320 MPa,在 1.5 T 磁场下复合材料的最大等

温磁熵变 ΔS_M 为 $8.8 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ [15]。北京工业大学选取硅酸钠体系作为新型无机粘结剂来制备 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}\text{H}_{1.65}$ 块体材料,随着硅酸钠含量的增加,样品密度逐渐下降,热扩散系数降低,热容和抗压强度增加。与环氧树脂粘结样品相比,硅酸钠复合样品的磁熵变值、热导率都优于环氧树脂复合样品。硅酸钠含量为4%的样品综合性能最佳,其抗压强度达到 132 MPa ,热导率为 $3.81 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$,而环氧树脂粘结样品的热导率仅为 $1.62 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ [16]。横店集团东磁公司将聚酰胺和环氧树脂(两种粘结剂比例分别为1:1和1:2)作为粘结剂,以2.5%~3%(质量分数)的比例与 $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}\text{H}_y$ 粉进行复合,将复合材料切割成片后在不同温度下($40^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$)保温不同时间($10 \text{ min} \sim 120 \text{ min}$)。研究表明聚酰胺和环氧树脂比例为1:1,总粘结剂含量为2.5%(质量分数),复合片材在 40°C 下热处理 60 min 时得到的材料性能最佳 [17]。研究表明在 $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}\text{H}_y$ 化合物中添加少量的非金属粘结剂后,材料的力学性能均得到了大幅度的提升,且其仍保持了一级相变材料的大磁热效应。粘结剂的添加比例是影响材料性能的关键,添加量少的材料力学性能低,添加比例过高使得磁热相比比例下降,导致磁热性能大幅降低。

成型后的复合物为块体材料,还需要后续的加工处理才能用于磁制冷机。研究人员在上述材料成型方法的基础上,用粘结的方法将磁热效应材料制备成蓄冷器,并在小型磁制冷机上测试其制冷性能。丹麦科技大学研制了以酚醛树脂作为粘结剂的蓄冷器。先将 $\text{La}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Fe}_{11.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Si}_{1.5}\text{H}_y$ 粉末与酚醛树脂低温热压粘结,切割成薄片,经测试其最大磁熵变为 $10 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ (1.4 T)。将25个薄片堆叠起来,中间用细金属丝隔开,边缘用环氧树脂胶固定,将其装入圆管中成为蓄冷器。在小型制冷机测试蓄冷器性能,可得到最大 6.4 K 的制冷温差 [18]。他们还研制了环氧树脂粘结蓄冷器,将15种不同居里温度的 $\text{La}(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Si})_{13}\text{H}_y$ 合金粉用2.3%环氧树脂在圆筒型的蓄冷器中分层粘结,材料

居里温度为 $278 \text{ K} \sim 292 \text{ K}$,温度间隔为 1 K 。该蓄冷器由12个制冷床组成,长度为 150 mm ,经模拟测试在无负载的情况下该蓄冷器可实现最大为 15.4 K 的温差 [19]。德国 Vacuumschmelze 公司及丹麦科技大学合作,共同研制新型环氧树脂粘结的 $\text{La}(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Si})_{13}\text{H}_y$ 蓄冷器。该蓄冷器由不规则的颗粒($250 \mu\text{m} \sim 500 \mu\text{m}$)团聚而成,直径为 32 mm ,长度为 40 cm ,由5层不同居里温度的材料叠加而成,与未粘结的蓄冷器相比机械性能更好,结构更加稳定。将蓄冷器在小型往复制冷机上进行测试,磁工质总重量为 143 g ,在无负载的情况下得到 16.8°C 的制冷温差 [20]。经测试树脂粘结的复合蓄冷器在小型制冷机上可实现制冷,产生较大的制冷温差,具有一定的实用性。制冷温差能够直观的评价磁制冷材料的综合性能,受材料磁热性能、热导率、制冷温宽等参数的影响。上述研究表明由多种不同居里温度材料组成的分层蓄冷器与单一居里温度蓄冷器相比,蓄冷器的制冷温宽被拓宽了,可产生更大的制冷温差,其制冷温差可达单一居里温度材料蓄冷器的两倍多。

$\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}\text{H}_y$ 粉末与一些常用的非金属粘结剂复合后,不会对 $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ 主相造成影响,但由于引入了非磁热物质,使得磁热性能下降。通常非金属粘结剂的添加比例较少,仅为1%~3%,因此其对磁热性能的影响较小, $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ 的复合物仍可保持其一级相变的大磁热效应。复合后合金的力学性能也得到了大幅度提高,抗压强度均可达到 100 MPa 以上。但非金属粘结剂的热导率较低,如环氧树脂的热导率只有 $0.2 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$,即使采用热导率相对较高的硅酸钠作为粘结剂,复合物的热导率也仅有 $3.81 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。而热传导性能是磁制冷材料的一个重要指标,磁制冷机运行过程中磁制冷材料需要通过热交换液进行制冷量的传导和散热,在材料吸放热过程中能否快速的导热,直接关系到制冷效率的高低。因此, $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ 系合金与非金属化合物进行复合的方式目前已很少用于磁制冷机用磁工质的制备。

2 La(Fe,Si)₁₃ 系合金与金属单质的复合

La(Fe,Si)₁₃ 系合金与非金属化合物复合后,复合物的热导率很低,为了提高磁制冷材料的热导

率,提升换热效率,使 La(Fe,Si)₁₃ 系合金能满足磁制冷机使用的要求,研究人员将 La(Fe,Si)₁₃ 系合金与具有高热导率且韧性较好的金属单质进行复合,在提高导热性能的同时,提高其力学性能(表 2)。

表 2 La(Fe,Si)₁₃ 系合金与金属单质复合性能
Table 2 Peformance of La(Fe,Si)₁₃ based alloy combined with metals

Magnetocaloric effect materials	Combined materials	Preparation methods	Magnetic entropy change (0~2 T)/(J · kg ⁻¹ · K ⁻¹)	Compressive strength/MPa	Thermal conductivity at room temperature/(W · m ⁻¹ · K ⁻¹)	References
LaFe _{11.6} Si _{1.4}	Cu	Hot pressed at 500 °C ~800 °C	9.0	300	—	[21]
LaFe ₁₁ Co _{0.8} Si _{1.2}	Al	Hot pressed at 400 °C ~600 °C	5.1	186	10.6	[22]
La(Fe,Si) ₁₃	Ag	Electrochemical deposition	—	—	3.6	[23]
LaFe _{11.2} Si _{1.8}	Ta	Melt	5.0	—	7.1	[24]
LaFe _{11.6} Si _{1.4} H _y	Sn	Hot pressed at 200 °C ~250 °C	10~13	90~170	7.0	[25]
La _{0.7} Ce _{0.3} Fe _{11.48} Mn _{0.12} Si _{1.4} H _{1.8}	In	Hot pressed at 413 K	13.8	138	11.5	[26]
LaFe _{11.4} Mn _{0.3} Si _{1.3} H _y	Cu	Hot pressed at 500 °C ~600 °C	7.6	75	3.0	[28]

La(Fe,Si)₁₃ 合金与金属复合一般是通过热压的方式复合。中国科学院宁波材料技术与工程研究所将 LaFe_{11.6}Si_{1.4} 与 Cu 粉以 10 : 1 的比例均匀混合后,在 200 MPa,温度为 500 °C ~800 °C 下热压 2 min。结果表明在 700 °C 以上热压,Cu 原子扩散加速形成新的相,形成了类似液相烧结的效果。与 500 °C 下热压相比,700 °C 热压磁热性能从 11 J/(kg · K) (2 T)下降至 9 J/(kg · K) (2 T),但其力学性能提高很多,达到 300 MPa 以上^[21]。此外他们还研究了以金属 Al 作为粘结剂,采用热压法制备 LaFe₁₁Co_{0.8}Si_{1.2}/10%Al (质量分数)复合物,复合过程中,Al 颗粒在压缩过程中会变形并形成均匀的基体。热压温度在 600 °C 附近纯铝会与 LaFe₁₁Co_{0.8}Si_{1.2} 化合物缓慢的发生反应(Al 熔点为 660 °C)。Al 的引入明显增强了其机械和热导性能,而使磁热效应略有降低。在 873 K 下热压,最大磁熵变为 5.1 J/(kg · K) (2 T),热导率为 10.6 W/(m · K),抗压强度为 186 MPa^[22]。在较高的温度下热压,金属粘结剂会与 La(Fe,Si)₁₃ 合金发生反应,形成少量新的非磁

热相,同时在高温下 1 : 13 主相会部分发生分解,析出杂相 α-Fe 相、富 La 相,这使得磁热相的比例下降,磁热性能降低。但金属作为粘结剂的复合材料热导和力学性能都较高。除了采用热压方式进行 La(Fe,Si)₁₃ 和金属单质的复合外,还可以采用化学沉积方式复合。桂林大学用电化学沉积的复合方法,将 Ag 纳米颗粒均匀地包覆在 La(Fe,Si)₁₃ 基材粉体周围,通过冷压加工制备出空隙少、Ag 分布均匀的 La(Fe,Si)₁₃/Ag 复合材料。复合后材料的磁熵变降低至原来的 80%左右,但仍保持了大磁熵变,热导率得到了大幅提升,在室温下与未复合 Ag 的材料相比增加了 300%,这对于 La(Fe,Si)₁₃ 磁制冷材料的应用具有重要的意义^[23]。与热压复合方式相比,电化学沉积法复合只是在 La(Fe,Si)₁₃ 粉体表面包覆了一层纳米金属,并没有成型,因此其热导率虽有所提高,但与热压复合的样品相比仍较低。电化学沉积法制备的复合材料不能作为磁工质直接用于磁制冷机,还需后续的成型加工,相比较热压法是一种较理想的复合方式。此外,还可以

在合金熔炼的同时添加金属单质进行复合。东北大学制备了Ta含量为4%、8%和12%(质量分数)的LaFe_{11.2}Si_{1.8}/Ta复合材料,经测试Ta的加入不会改变LaFe_{11.2}Si_{1.8}材料的居里温度和磁相变特性,随着Ta含量的增加,复合材料的热导率显著提高,Ta含量为12%(质量分数)时导热性能最好,为7.1 W/(m·K),最大磁熵变为5 J/(kg·K)左右(2 T)^[24]。在合金熔炼时复合金属单质,由于温度很高,会形成大量新的非磁热相,使得磁熵变下降较多,因此不是一种理想的复合方式。

La(Fe, Si)₁₃H_y材料在复合过程中若在高温条件下热压,则氢原子会全部溢出,使材料的居里温度急剧下降,因此一般选择熔点较低的金属与La(Fe, Si)₁₃H_y粉在低温下热压复合。中国科学院宁波材料技术与工程研究所将LaFe_{11.6}Si_{1.4}H_y粉末与Sn粉以4:1的比例混合,在200℃~250℃下热压成圆柱形,制备出了一系列磁相变温度范围在1℃~17℃,在2 T磁场下磁熵变值为10 J/(kg·K)~13 J/(kg·K),热导率为7 W/(m·K)的高热导率化合物^[25]。北京科技大学将In粉与La(Fe, Si)₁₃H_y粉末混合,在413 K下施加900 MPa的压力成型。随In含量增加力学性能增加,当In为20%(质量分数)时成型性和机械性能较好,抗压强度为138 MPa,2 T磁场下等温磁熵变为13.8 J/(kg·K),热导率为11.5 W/(m·K),经测试复合样品的服役性良好,耐腐蚀性也有所提高^[26]。四川大学研究了LaFe_{11.6}Si_{1.4}H_{1.02}和钢粉在不同压力下复合样品的性能,热压温度为410 K,研究表明,当压力超过200 MPa时,复合样品的磁热性能大幅度降低,在压力为100 MPa时,厚度为0.8 mm的片状复合材料的磁热性能最好,在0~2 T的磁场下最大绝热温变为5.88 K^[27]。采用低温热压的方式复合低熔点金属Sn、In,成型过程中不会形成其他非磁性相,同时La(Fe, Si)₁₃主相也不会发生热分解,因此复合后的样品均保持了大的等温磁熵变,且热导率较高,材料的力学性能也很好。但是由于La(Fe, Si)₁₃H_y复合物的不稳定性,虽然在130℃~250℃的低温

下热压复合,仍会在加热过程中发生部分脱氢的现象,影响磁热效应材料的居里温度。因此,中国科学院物理研究所采用先复合成型再氢化的方式制备La(Fe, Si)₁₃H_y材料。他们先将LaFe_{11.4}Mn_{0.3}Si_{1.3}合金粉与4%(质量分数)的Cu粉混合后,在500℃~600℃,50 MPa~300 MPa下进行SPS烧结。成型后将复合材料加工成0.5 mm的薄片,之后氢化,吸氢后薄片保持完整。经测试在500℃,300 MPa压力下烧结样品的性能最佳,最大等温磁熵变为7.6 J/(kg·K)(0~2 T),抗压强度为75 MPa^[28]。这种先复合成型再吸氢的方式为La(Fe, Si)₁₃H_y材料的成型研究工作提供了一种新的思路,后续可以通过调节La(Fe, Si)₁₃合金材料成分、金属粘结剂的种类及添加比例,优化热压成型工艺参数来进一步提高材料的磁热效应、力学性能和热导性能等。

La(Fe, Si)₁₃合金与金属单质复合的方式主要包括热压法、电化学沉积法、熔炼复合等。电化学沉积复合后La(Fe, Si)₁₃仍为粉末状的,还需后续的成型才能用于磁制冷机,且热导率也相对较低。用熔炼的方式在La(Fe, Si)₁₃合金中添加金属单质,高温熔炼过程中金属单质与La(Fe, Si)₁₃合金发生剧烈反应,复合物的磁热性能大幅度下降,因此上述两种复合方式并不太理想。热压法是一种常用的复合方式,用于复合的金属主要有熔点较高的Cu、Al以及熔点较低的Sn、In等。为了使合金的致密度提高,获得高的导热率和力学性能,在复合Cu、Al等较高熔点的金属时,热压温度通常在500℃以上,在高温热压过程中复合金属与La(Fe, Si)₁₃会发生反应,降低La(Fe, Si)₁₃主相比例,使得复合物磁热性能有所降低。而用较低熔点的金属Sn、In进行复合时,热压温度在250℃以下即可达到液相烧结的效果,获得较高的力学和导热性能,同时La(Fe, Si)₁₃在该热压温度下不会与复合金属发生反应,磁热相不会发生分解,因此保持了较大的磁热效应。但对于La(Fe, Si)₁₃的氢化物来说,该热压温度仍然较高,热压时会产生部分脱氢现象,使得La(Fe, Si)₁₃H_y的居里温度不稳定。

3 La(Fe,Si)₁₃ 系合金与金属化合物的复合

除了用金属单质与 La(Fe,Si)₁₃ 系合金进行复合,金属化合物也常被用于合金的复合,最常用的

复合方式是热压成型,还可以用冷压成型后烧结、粘结等方式来复合。通过与不同金属化合物复合,可提高 La(Fe,Si)₁₃ 合金的耐腐蚀性、力学性能和导热性能,实现固态氢化成型、提高居里温度、拓宽半峰宽等(表 3)。

表 3 La(Fe,Si)₁₃ 系合金与金属化合物复合性能
Table 3 Performance of La(Fe,Si)₁₃ based alloy combined with metal compounds

Magnetocaloric effect materials	Combined materials	Preparation methods	Magnetic entropy change(2 T)/ (J · kg ⁻¹ · K ⁻¹)	Compressive/ bending strength/MPa	Thermal conductivity at room temperature/ (W · m ⁻¹ · K ⁻¹)	References
La _{0.8} Ce _{0.2} (Fe _{0.95} Co _{0.05}) _{11.8} Si _{1.2}	Sn ₄₂ Bi ₅₈	Hot pressed at 138 ℃	6. 79	303(Compressive strength)	10. 72	[31]
LaFe _{11.6} Si _{1.4}	La-Co	Hot pressed	9. 15	310. 6(Compressive strength)	-	[32]
LaFe _{11.6} Si _{1.4} H _{1.4}	Pb-Bi-Cd	Compressed and annealed	79. 36 *	344(Compressive strength)	-	[33]
La(Fe, M, Si) ₁₃ H _x	Bi _{32.5} Sn _{16.5} In ₅₁	Hot pressed at 340 K	11. 1	100(Bending strength)	7. 5	[34]
LaFe _{11.65} Si _{1.35}	MgNiYH _x +SnAgCu	Vacuum sintering	8. 4	102(Compressive strength)	5. 691	[35]

Note: * mJ · cm⁻³ · K⁻¹

四川大学采用热压法制备了 FeNi 涂层的 LaFe_{11.6}Si_{1.4}/Sn 复合材料,通过在去离子水中进行耐腐蚀实验,发现复合了 FeNi 涂层的 LaFe_{11.6}Si_{1.4}/Sn 材料的耐腐蚀性能优于 LaFe_{11.6}Si_{1.4}/Sn 材料,且其最大等温磁熵变、相对制冷能力等均大于未复合 FeNi 涂层的材料。因此,采用 FeNi 涂层的方法为提高 La(Fe_xSi_{1-x})₁₃ 基材料的耐腐蚀性和磁热效应提供了新的思路^[29]。为了改善 La(Fe,Si)₁₃ 合金的韧性,提高其力学性能,德国固体和材料研究所将 La(Fe,Si)₁₃ 粉末与非晶 Pd₄₀Cu₃₀Ni₁₀P₂₀ 粉末混合,在玻璃化转变温度 T_g(570 K)附近热压,在该温度下非晶 Pd₄₀Cu₃₀Ni₁₀P₂₀ 材料软化,填充 La(Fe,Si)₁₃ 粉末颗粒间隙,达到类似液相烧结的效果。热压后样品的孔隙率降低,提高了材料的机械性能和绝热温变^[30]。但非晶金属的导热性能不佳,为了在提高材料力学性能的同时,得到高热导率的 La(Fe,

Si)₁₃ 合金,延展性好、导热性能好的具有晶体结构的金属化合物被用于 La(Fe,Si)₁₃ 系合金的复合。华南理工大学采用低温热压技术,在 138 ℃ 下以 Sn₄₂Bi₅₈ 作为粘结剂,制备了 La_{0.8}Ce_{0.2}(Fe_{0.95}Co_{0.05})_{11.8}Si_{1.2}/Sn₄₂Bi₅₈ 磁制冷体复合材料。在高压过程中,Sn₄₂Bi₅₈ 合金熔融并填充了颗粒间隙,随着热压压力增大,复合材料的密度也逐渐增大。该复合材料保持了良好的磁热性能,热导率提高至 10.72 W/(m · K),抗压强度达到 303 MPa^[31]。此外,华南理工大学研究人员探索研究了一种新的制备 La(Fe,Co,Si)₁₃ 合金的方法,在添加 Co 元素提高居里温度的同时,提高合金的力学性能。将 LaFe_{11.6}Si_{1.4} 与 La-Co 合金通过热压的方式复合,并在 1323 K 下进行不同时间的扩散热处理。由于 Co 在 NaZn₁₃ 相中的扩散,居里温度 T_c 从 197 K 提高至 235 K。随着扩散时间的增加,磁熵变提高,2 T

磁场下最大磁熵变为 9.15 J/(kg·K),抗压强度达到 310.6 MPa。研究表明,La-Co 合金中 Co 的含量可用于调节 1:13 相,使其达到预期的效果^[32]。

前文已经提到过 La(Fe, Si)₁₃H_y 是不稳定的化合物,在超过 100 °C 温度下复合成型仍会部分脱氢,导致居里温度下降,因此需要降低复合温度。金属复合物的熔点要低于金属单质的熔点,因此选用低熔点金属的化合物作为粘结剂,在不高于 100 °C 的条件下热压成型,是保证 La(Fe, Si)₁₃H_y 合金稳定的一个有效方法。东北大学采用低熔点的 Pb-Bi-Cd 合金作为粘结剂,用 5%、10%、15% (质量分数)的 Pb-Bi-Cd 合金粉与 LaFe_{11.6}Si_{1.4}H_{1.4} 粉末混合并在 1620 MPa 的压力下成型,之后在 100 °C 下真空热处理 10 min,结果表明 Pb-Bi-Cd 含量为 10% (质量分数)时有较高的熵变和抗压强度,在 2 T 磁场下体积熵变为 79.36 mJ/(cm³·K),抗压强度达到 344 MPa^[33]。德国达姆施塔特工业大学用低熔点,高热导率的 Bi_{32.5}Sn_{16.5}In₅₁ 合金熔融后与 La(Fe, M, Si)₁₃H_x 合金粉末在 340 K 下热压复合,并以磷酸水溶液作为焊剂,制备出的复合材料抗弯强度大于 100 MPa,具有高的热导率和大磁热效应,该复合材料在水中具有较强的耐腐蚀性能^[34]。传统的 La(Fe, Si)₁₃H_y 复合物制备过程很复杂,需要先氢化再复合成型,西安理工大学提出了一种在成型过程中同时氢化的固态氢化方法。将 La(Fe, Si)₁₃ 合金粉末与 Mg-Ni-Y 储氢合金粉混合,为改善材料的力学性能和导热性能还加入 Sn-Ag-Cu 焊锡粉进行冷压,之后在一定密闭空间中进行真空热处理,同步实现 La(Fe, Si)₁₃ 合金粉的氢化和成型。经过固态氢化后的 LaFe_{11.65}Si_{1.35} 合金居里温度由 212 K 提高至 333 K,等温磁熵变略有降低。添加焊锡粉后,与只添加 Mg-Ni-Y 储氢合金粉的材料相比,抗压强度和导热系数均大幅提高。固态氢化方法是一种有效的提高 La(Fe, Si)₁₃ 合金居里温度的方法,可以在成型的同时氢化,防止在后续成型过程中氯化物的分解^[35]。

La(Fe, Si)₁₃H_y 合金作为一级相变材料,具有

磁热效应高、居里温度连续可调等优点,但也存在一级相变材料普遍存在的问题,磁热效应的峰尖而窄,这使得材料的制冷温区窄,制冷能力有限。如何在保证材料有相对高的磁熵变同时,拓宽其半峰宽,是亟待解决的一个问题。内蒙古师范大学将两种不同居里温度的 La_{0.8}Ce_{0.2}Fe_{11.6-x}Mn_xSi_{1.4}H_y 合金进行复合,先将母合金磨粉,之后将两种合金粉等比例混合,并加入一定的粘结剂压制成型。经测试复合材料的温变区间与母合金相比有所增大,在 1.5 T 磁场下的等温磁熵变为 6.4 J/(kg·K),复合物的相对制冷能力 RCP 值与母合金相比有所增加^[36]。四川大学研究了不同居里温度的 LaFe_{11.6}Si_{1.4}H_y 合金材料的磁性能,将三种 LaFe_{11.6}Si_{1.4}H_y 合金粉混合制备复合物,还将两种 LaFe_{11.6}Si_{1.4}H_y 合金按照不同的比例进行复合。研究表明三种材料复合性能最佳,其半峰宽可达 48.7 K,相对制冷能力达到 177.76 J/kg^[37]。上述研究表明,将几种相邻居里温度的 LaFe_{11.6}Si_{1.4}H_y 合金进行复合,是一种有效的拓宽制冷温区,提高相对制冷能力的方法。

La(Fe, Si)₁₃ 系合金与金属化合物在较低的热压或烧结温度下复合,可以提升合金的力学导热性能,同时复合物不会与 La(Fe, Si)₁₃ 合金发生反应而影响磁热合金主相。尤其是对于 La(Fe, Si)₁₃H_y 合金,在不高于 100 °C 的温度下与低熔点金属化合物进行复合,合金中的氢原子在复合热压过程中不会溢出,使得其居里温度保持稳定。因此,La(Fe, Si)₁₃ 系合金与金属化合物复合是一种非常理想制备磁工质的方式,有利于该类磁工质在磁制冷机上的应用。此外,La(Fe, Si)₁₃ 系合金与 La-Co 合金、Mg-Ni-Y 储氢合金复合可提高居里温度,不同居里温度的 La(Fe, Si)₁₃H_y 合金复合可拓宽材料的半峰宽,这些方式都为 La(Fe, Si)₁₃ 系合金的优化提供了非常好的思路,有利于促进该类材料的实用化。

4 总结与展望

室温磁制冷技术是一项效率高、无污染的新型

绿色制冷技术,在制冷领域具有极大发展潜力和空间。室温磁制冷材料是室温磁制冷技术的核心,其磁热性能、热传递等性能对制冷效果起到关键作用。而 $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ 系合金是众多室温磁热效应材料中极具实用前景的一种材料,通过材料复合的方式提高 $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ 系合金磁制冷材料的半峰宽、力学性能、导热性、耐腐蚀性以及制冷能力等综合性能,将其制备成可用于磁制冷机的磁工质,是磁制冷材料研发的一个重要手段和方向。针对 $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ 系合金在实用化过程中存在的问题,寻找适合的可用于复合的材料、探索更有效的复合工艺,是未来 $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ 系合金向实用化发展的趋势,该类材料的实用化研发将促进室温磁制冷技术的进一步发展。

参考文献:

- [1] Hu F X, Shen B G, Sun J R, Pakhomov A B, Wong C Y, Zhang X X, Zhang S Y, Wang G J, Cheng Z H. Large magnetic entropy change in compound $\text{LaFe}_{11.44}\text{Al}_{1.56}$ with two magnetic phase transitions [J]. IEEE Transactin on Magnetism, 2001, 37(4): 2328-2330.
- [2] Fujieda S, Hasegawa Y, Fujita A, Fukamichi K. Direct measurement of magnetocaloric effects in itinerant-electron metamagnets $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ compounds and their hydrides[J]. Journal Magnetism and Magnetic Materials, 2004, 272-276(2): 2365-2366.
- [3] 胡凤霞, 沈保根, 孙继荣, 王光军, 成昭华. $\text{La}(\text{Fe}_{11.2}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1})$ 合金在室温区的巨大磁熵变[J]. 物理学报, 2002, 31(3): 139-140.
Hu F X, Shen B G, Sun J R, Wang G J, Cheng Z H. Very large magnetic entropy change near room temperature in $\text{La}(\text{Fe}_{11.2}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1})$ [J]. Physics, 2002, 31(3): 139-140.
- [4] Tegus O, Brück E, Buschow K H J, de Boer F R. Transition-metal-based magnetic refrigerant for room-temperature application[J]. Nature, 2002, 415: 150-152.
- [5] Trung N T, Ou Z Q, Gortenmulder T J, Tegus O, Buschow K H J, Brück E. Tunable thermal hysteresis in $\text{MnFe}(\text{P}, \text{Ge})$ compounds [J]. Applied Physics Letters, 2009, 94(10): 102513-102513.
- [6] Song L, Tegus O, Brück E, Dagula W, Gortenmulder T J, Buschow K H J. Structural and magnetic properties of $\text{MnFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ge}$ compounds [J]. IEEE Transaction on Magnetism, 2006, 42(11): 3776-3778.
- [7] Pecharsky V K, Gschneidner J K A. The giant magnetocaloric effect in $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$ materials for magnetic refrigeration [J]. Advances in Cryogenic Engineering, 1997, 43: 1-8.
- [8] Pecharsky A O, Gschneidner J K A, Pecharsky V K. The giant magnetocaloric effect between 190 and 300 K in the $\text{Gd}_5\text{Si}_x\text{Ge}_{4-x}$ alloys for $1.4 \leq x \leq 2.2$ [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2003, 267: 60-68.
- [9] Guo Z B, Du Y W, Zhu J S, Huang H, Ding W P, Feng D. Large magnetic entropy change in perovskite-type manganese oxides [J]. Physics Review Letters, 1997, 78(6): 1142-1143.
- [10] Zhong W, Chen W, Ding W P, Zhang N, Hu A, Du Y W, Yan Q J. Structure, composition and magnetocaloric properties in polycrystalline $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ ($\text{A} = \text{Na}, \text{K}$) [J]. European Physical Journal B, 1998, 3(2): 169-174.
- [11] Wada H, Morikawa T, Taniguchi K, Shibata T, Yamada Y, Akishige Y. Giant magnetocaloric effect of $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ [J]. Applied Physics Letters, 2001, 79: 3302-3304.
- [12] Lanzarini J, Sahli M L, Barriere T, Dubrez A, Mayer C, Pierronnet M, Vikner P. Experimental investigations on the process of forming functional microstructured blades from highly filled thermoplastic composites prepared with $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ alloys [J]. Journal of Materials Processing Tech, 2019, 273: 116244.
- [13] Sellschopp K, Weise B, Krautz M, Cugini F, Solzi F, Helmich L, Hütten A, Waske A. Interfacial thermal resistance in magnetocaloric epoxy-bonded La-Fe-Co-Si composites[J]. Energy Technology, 2018, 6(8): 1448-1452.
- [14] Zhang H, Sun Y J, Niu E, Hu F X, Sun J R, Shen B G. Enhanced mechanical properties and large magneto-

- caloric effects in bonded La(Fe, Si)₁₃-based magnetic refrigeration materials [J]. Applied Physics Letters, 2014, 104: 062407.
- [15] Wei X, Huang J H, Sun N K, Liu C L, Ou Z Q, Song L. Influence of powder bonding on mechanical properties and magnetocaloric effects of La_{0.9}Ce_{0.1}(Fe, Mn)_{11.7}Si_{1.3}H_{1.8} [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 635: 124-128.
- [16] Pan W J, Zhang H G, Xu L, Imam H, Song B T, Yue M. Properties of composites with La(Fe, Si)₁₃ hydrides and sodium silicate [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2019, 476: 608-612.
- [17] Sun Y, Wang Z, Hong Q, Han X, Hao Z, Esguerra M. Influence of binder and curing process on the magnetocaloric properties of bonded LaFeSiH alloys [A]. TU Darmstadt. Thermag VIII-International Conference on Caloric Cooling [C]. Germany: International Institute of Refrigeration, 2018. 74-77.
- [18] Bahl C R H, Navickaitė K, Bez H N, Lei T, Engelbrecht K, Bjørk R, Li K, Li Z X, Shen J, Dai W, Jia J C, Wu Y Y, Long L, Hu F X, Shen B G. Operational test of bonded magnetocaloric plates [J]. International Journal of Refrigeration, 2017, 76: 245-251.
- [19] Navickaitė K, Monfared B, Martinez D, Palm B, Bahl C, Engelbrecht K. Experimental investigation of fifteen-layer epoxy-bonded La(Fe, Mn, Si)₁₃H_y active magnetic regenerator [A]. 8th IIF-IIR International Conference on Magnetic Refrigeration at Room Temperature [C]. Germany, 2018, 84-89.
- [20] Lei T, Navickaitė K, Engelbrecht K, Barcza A, Vieyra H, Nielsen K K, Bahl C R H. Passive characterization and active testing of epoxy bonded regenerators for room temperature magnetic refrigeration [J]. Applied Thermal Engineering, 2018, 128: 10-19.
- [21] Liu J, Zhang M X, Shao Y Y, Yan A R. LaFe_{11.6}Si_{1.4}/Cu Magnetocaloric composites prepared by hot pressing [J]. IEEE Transactions on Magnetics, 2015, 51(11): 2501502.
- [22] Zhang M X, Ouyang Y, Zhang Y F. LaFe₁₁Co_{0.8}Si_{1.2}/Al magnetocaloric composites prepared by hot pressing [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 823: 153846.
- [23] 胡凯, 顾正飞. La(Fe, Si)₁₃/Ag 复合材料的结构及磁热性能研究 [J]. 电工材料, 2014, (3): 3-5.
- Hu K, Gu Z F. Research on structure and thermal-magnetic properties of La(Fe, Si)₁₃/Ag composite [J]. Electrical Engineering Materials, 2014, (3): 3-5.
- [24] Wu Q M, Sun N K, Wang X J, Li L W. Microstructure, magnetic properties and thermal conductivity of LaFe_{11.2}Si_{1.8}/Ta magnetocaloric composites [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2019, 476: 24-28.
- [25] Zhang H, Liu J, Zhang M X, Shao Y Y, Li Y, Yan A R. LaFe_{11.6}Si_{1.4}H_y/Sn magnetocaloric composites by hot pressing [J]. Scripta Materialia, 2016, 120: 58-61.
- [26] Wang Y X, Zhang H, Liu E K, Zhong X C, Tao K, Wu M L, Xing C F, Xiao Y N, Liu J, Yi L. Outstanding comprehensive performance of La(Fe, Si)₁₃H_y/In composite with durable service life for magnetic refrigeration [J]. Advanced Electronic Materials, 2018, 4: 1700636.
- [27] Pang W K, Chen Y G, Tang Y B, Zhou L T, Guo H Q. Indium-bonded LaFe_{11.6}Si_{1.4}H_{1.02} magnetocaloric composites by hot pressing [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2017, 46(9): 2384-2388.
- [28] Li Y Q, Wu Q C, Shen F R, Zhou H B, Hu F X, Wang J, Sun J R, Shen B G. Mechanical and magnetocaloric properties of La(Fe, Mn, Si)₁₃H₈/Cu plates prepared by Cu-binding prior to hydrogenation [J]. Intermetallics, 2019, 106: 124-129.
- [29] Zhao X, Fang P, Tang Y B, Chen Y G, Zhou L T, Guo H Q. Corrosion behavior and magnetocaloric effect of FeNi(1J85) coated LaFe_{11.6}Si_{1.4}/Sn composites [J]. Journal of Rare Earths, 2019, 37(6): 633-637.
- [30] Krautz M, Funk A, Skokov K P, Gottschall T, Eckert J, Gutfleisch O, Waske A. A new type of La(Fe, Si)₁₃-based magnetocaloric composite with amorphous metallic matrix [J]. Scripta Materialia, 2015, 95: 50-53.
- [31] Dong X T, Zhong X C, Peng D R, Huang J H, Zhang H, Jiao D L, Liu Z W, Ramanujan R V. La_{0.8}Ce_{0.2}(Fe_{0.95}Co_{0.05})_{11.8}Si_{1.2}/Sn₄₂Bi₅₈ magnetocaloric composites prepared by low temperature hot pressing [J]. Jour-

- nal of Alloys and Compounds, 2018, 737:568-574.
- [32] Zhong X C, Peng D R, Dong X T, Huang J H, Zhang H, Jiao D L, Zhang H, Liu Z W, Ramanujan R V. Improvement in the magnetocaloric properties of sintered $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ based composites processed by La-Co grain boundary diffusion [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 780:873-880.
- [33] Liu Z G, Zhang Z Q, Ding Z, Sun N K, Li L W. Excellent mechanical and magnetocaloric performances in Pb-Bi-Cd alloy bonded $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}\text{H}_{1.4}$ composite materials [J]. Materialia, 2019, (5):100170.
- [34] Radulov I A, Karpenkov D Y, Skokov K P, Karpenkov A Y, Braun T, Brabänder V, Gottschall T, Pabst M, Stoll B, Gutfleisch O. Production and properties of metal-bonded $\text{La}(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Si})_{13}\text{H}_x$ composite material [J]. Acta Materialia, 2017, 127:389-399.
- [35] Yang N N, You C Y, Tian N, Zhang Y, Leng H Y, He J. Simultaneous plate forming and hydriding of $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ magnetocaloric powders [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2018, 415:47-50.
- [36] 李道勤, 松林, 欧志强, 明明, 王莹, 黄焦宏. $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Fe}_{11.7-x}\text{Mn}_x\text{Si}_{1.3}\text{H}_y$ ($x=0.21, 0.25$) 粘结复合物的磁热效应 [J]. 金属功能材料, 2016, 23(1):17-20.
- Li D Q, Song L, Ou Z Q, Ming M, Wang Y, Huang J H. Magnetocaloric effects of bonded compound of $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Fe}_{11.7-x}\text{Mn}_x\text{Si}_{1.3}\text{H}_y$ ($x=0.21, 0.25$) [J]. Metallic Functional Material, 2016, 23(1):17-20.
- [37] Zhou L T, Tang Y B, Chen Y G, Guo H Q, Pang W K, Zhao X. Table-like magnetocaloric effect and large refrigerant capacity of composite magnetic refrigerants based on $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}\text{H}_y$ alloys [J]. Journal of Rare Earths, 2018, 36(6):613-618.

Research Progress of $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ Based Room Temperature Magnetic Refrigeration Materials

CHENG Juan, LIU Cui-lan*, DAI Mo-han, ZHANG Ying-de, JIN Pei-yu,
LIU Xiao-fang, HUANG Jiao-hong*

(State Key Laboratory of Baiyunobo Rare Earth Resource Researches and Comprehensive Utilization, Baotou Research Institute of Rare Earths, Baotou 014030, China)

Abstract: In recent years, environmental protection, energy conservation and emission reduction are concerned by countries all over the world. Compared with traditional gas refrigeration, magnetic refrigeration technology has the characteristics of high efficiency, environmental protection, energy conservation and no ozone layer destruction and greenhouse gas. The magnetic refrigeration has been applied in the middle and low temperature range. The room temperature magnetic refrigeration technology is currently still in the experimental research and development stage, including magnetic refrigerator, magnetic refrigeration material and magnet system, etc. Magnetic refrigeration materials are the key to the development of room temperature magnetic refrigeration technology. From the combined materials point of view, this paper discussed the research of $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ based magnetic refrigeration materials with great development potential. The comprehensive performance of $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ based materials is improved by the composite of non-metallic materials, metal elements, metal compounds and room temperature magnetic refrigeration materials, and it is suitable for the application in room temperature magnetic refrigerator.

Key words: combined materials; magnetic refrigeration; magnetocaloric effect