

具有近室温磁热效应的 $\text{Fe}_{71}\text{Mo}_9\text{P}_{13}\text{C}_7$ 块体非晶态合金*高梦琦^{1,2}, 吴克楠^{1,2}, 李 强^{1,2}, 霍军涛³, 穆保霞^{1,2}, 马 旭^{1,2}

(1. 新疆大学 新疆固态物理与器件重点实验室, 乌鲁木齐 830046;

2. 新疆大学 物理科学与技术学院, 乌鲁木齐 830046;

3. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 浙江 宁波 315201)

摘要: 通过 Fluxing 提纯处理和 J-Quenching 快速凝固技术相结合的方法成功制备出临界尺寸为 1.3 mm 的 $\text{Fe}_{71}\text{Mo}_9\text{P}_{13}\text{C}_7$ 块体非晶态合金棒, 并对其热力学性能、磁性能和磁热性能进行了研究。结果显示, $\text{Fe}_{71}\text{Mo}_9\text{P}_{13}\text{C}_7$ 块体非晶态合金的饱和磁化强度为 0.55 T; 在 5 T 外加磁场下的最大等温磁熵变值为 2.57 J/(kg·K), 制冷能力为 305.57 J/kg。重要的是 $\text{Fe}_{71}\text{Mo}_9\text{P}_{13}\text{C}_7$ 块体非晶态合金的居里温度为 355 K, 接近室温, 因此有望成为室温磁制冷工质的候选材料。

关键词: Fe 基块体非晶态合金; 近室温; 磁热性能

中图分类号: TB333

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1001-9731.2022.03.021

0 引 言

磁制冷技术遍布于我们生活的各个角落, 大到航天领域, 小到家用电器。传统的制冷方式大多属于气体压缩制冷, 效率低、能耗大, 且制冷介质对地球环境污染严重, 因此需要发展更加绿色环保的制冷技术。磁热效应是指在绝热条件下, 由于外加磁场的变化引起材料磁熵改变, 进而影响到材料的热熵, 使得材料自身发生吸热、放热的现象。基于磁热效应的磁制冷技术以其环保、高效、噪音低^[1, 2]等特点成为一项极具开发潜力的新制冷技术进入大众视野。与传统的气体压缩式制冷技术相比, 磁制冷技术的热效率得到进一步提升, 一般可达卡诺循环的 30%~60%, 热动力循环能效可达普通制冷电器的 1.5 倍。其次, 磁制冷技术使用的制冷工质一般是固体材料, 不需要压缩机, 因而还具有轻便、简单、便于调整等优点, 可以在更复杂的环境中使用。磁制冷技术发展的关键在于寻找合适的磁制冷工质材料。特别是具有近室温磁热效应的磁制冷材料, 可以应用在如空调、冰箱等市场前景广阔的民用制冷领域, 因而具有重要的商业应用和研究价值。

基于二级相变的非晶态合金磁制冷材料具有较小的磁滞热滞, 较宽的作用温区和较大的制冷能力, 在磁转变时不发生结构变化, 热稳定性较好^[3-4], 以及可调的居里温度(即工作温度)^[5]等诸多优点, 因此受到人们的广泛关注。对于磁制冷非晶态合金的研究目前主要集中在稀土(RE)基和过渡族金属(TM)基这两类。由于稀土元素原子磁矩较大, 所以稀土基非晶态合金

通常具有较大的磁熵变值。B. Schwarz^[6]等制备了稀土 Gd 基非晶态合金 $\text{Gd}_{60}\text{Co}_{30}\text{Al}_{10}$, 在 5 T 外场下的最大等温磁熵变达到 8.9 J/(kg·K)。但稀土价格昂贵, 导致稀土基非晶态合金制备成本高, 且其本身不耐腐蚀, 这些缺点限制了其商业应用。此外, 稀土基非晶态合金的居里温度通常较低, 通常应用于低温磁制冷领域^[5, 7]。对于过渡族金属基非晶态合金, 其磁熵变值不大, 但其具有涡流损耗低, 导热性能好的优点, 可以显著提高磁制冷机中磁工质与流体的热交换速率; 优异的耐腐蚀性能和机械性能, 可在更为复杂的环境下进行应用; 且原材料价格低廉, 因此展现了巨大的商业应用前景。此外, 磁性过渡族金属基非晶态合金的居里温度通常较高, 可以通过调节成分使其居里温度接近室温, 从而应用于有着巨大市场的室温磁制冷领域。目前在近室温磁制冷非晶态合金方面已经有一些研究报道。J. Y. Law^[8]等制备的非晶态合金 $\text{Fe}_{79}\text{Gd}_1\text{B}_{12}\text{Cr}_8$, 居里温度为 355 K, 1.5 T 外加磁场下的最大等温磁熵变值为 1.42 J/(kg·K), 制冷能力为 153 J/kg; Y. K. Fang^[9]等成功制备了 $\text{Fe}_{90-x}\text{Zr}_{10}\text{B}_x$ ($x=5, 10, 15, 20$) 及 $\text{Fe}_{85-y}\text{Zr}_{10}\text{B}_5\text{M}_y$ ($M=\text{Mn}, \text{Cr}, \text{Co}, y=1, 3, 5$) 两组非晶态合金, 其中 $\text{Fe}_{85}\text{Zr}_{10}\text{B}_5$ 非晶态合金的居里温度为 318 K, 在 1T 外加磁场下的最大等温磁熵变值为 1.20 J/(kg·K)。然而, 目前发展的近室温磁制冷非晶态合金的磁熵变值以及制冷能力不高, 因此有必要发展新的具有优异磁热性能的非晶态合金。

本文的目的是发展新的具有近室温磁热效应的 Fe 基非晶态合金。本课题组之前的研究^[10]发现, Fe_{80}

* 基金项目: 国家自然科学基金项目(51771161); 自治区“天山雪松”计划领军人才项目(2019XS02); 自治区天山创新团队计划项目(2020D14038)

收到初稿日期: 2021-04-15

收到修改稿日期: 2021-11-11

通讯作者: 李 强, E-mail: qli@xju.edu.cn

作者简介: 高梦琦 (1996—), 女, 在读硕士, 师承李强教授, 从事 Fe 基非晶态合金材料研究。

P_{13}C_7 块体非晶态合金展现了优异的磁热性能,在 5 T 外加磁场下的最大磁熵变值为 $5.05 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$,制冷能力为 479.8 J/kg ,但其居里温度较高,为 579 K。我们尝试用一定量的 Mo 来替换 $\text{Fe}_{80}\text{P}_{13}\text{C}_7$ 中的 Fe,使其居里温度接近室温。最终,我们成功制备了居里温度为 355 K 的 $\text{Fe}_{71}\text{Mo}_9\text{P}_{13}\text{C}_7$ 块体非晶态合金,并对其磁热性能进行表征和研究。

1 实验

1.1 实验原材料

根据成分设定,所用原材料包括:纯度为 99.9% 的 Fe 粉,99.5% 的 Fe_3P 粉,99.9% 的石墨粉和 99.9% 的 Mo 粉。

1.2 样品制备

首先,用精密电子天平按比例依次称量原料放入清洁的石英试管中,并将其连接到机械泵上抽真空,当管内真空达到 50 Pa 后,向管内充入略低于大气压的高纯 Ar 气作为保护气,用火枪喷灯加热石英管中的原料进行合金化,可得到质量为 1~2 g 的母合金球。接着将母合金放入装有提纯介质为 $\text{B}_2\text{O}_3:\text{CaO}$ (质量比为 3:1) 混合物的石英管中,并连接到机械泵抽真空,真空度保持在 50 Pa,然后放入设定温度为 1200°C 的高温炉中进行 Fluxing 提纯处理,提纯时间 4h 左右。最后,将提纯处理后的母合金通过 J-quenching 快速凝固技术^[1]制成直径 1~2 mm,长度约 10cm 左右的合金棒。用精密切割机从制备的合金棒切取所需的样品段用于后面的各项测试。

1.3 样品的性能及表征

通过 X 射线衍射分析(XRD, Bruker D8 Advance)判断所制备的合金棒是否为完全的非晶结构。使用差示扫描量热计(DSC, 404F1)在氩气保护气氛下对样品进行热力学扫描,加热速率为 0.33 K/s。用振动样品磁强计(VSM, Lakeshore 7404)在室温下测量样品的磁滞回线。最后通过超导量子磁强计(SQUID, MPMS XL-7)对样品的磁热性能进行测试。

2 结果与讨论

2.1 $\text{Fe}_{71}\text{Mo}_9\text{P}_{13}\text{C}_7$ 块体非晶态合金的微观结构和热力学性能表征

图 1 为直径 1.3 mm 淬态 $\text{Fe}_{71}\text{Mo}_9\text{P}_{13}\text{C}_7$ 合金棒的 XRD 谱以及升温速率为 0.33 K/s 下的 DSC 扫描曲线。样品的 XRD 谱中未发现尖锐的晶化峰,只在 $2\theta=45^\circ$ 附近出现了较为明显的非晶漫散包,这表明所制备的样品是完全的非晶相。DSC 扫描曲线显示,随着温度升高,样品出现明显的玻璃转变,紧接着是过冷液相区,然后开始结晶,共出现 3 个晶化峰。样品的玻璃转变温度(T_g)为 713 K,起始晶化温度(T_x)为 738 K,过冷液相区($\Delta T_x = T_x - T_g$)为 25 K,总的结晶放热焓为 146.6 J/g 。DSC 热力学扫描的结

果进一步验证了所制备的 $\text{Fe}_{71}\text{Mo}_9\text{P}_{13}\text{C}_7$ 块体非晶态合金为完全的非晶态。与 $\text{Fe}_{80}\text{P}_{13}\text{C}_7$ 块体非晶态合金^[10]相比,Mo 的添加导致合金过冷液相区变宽,即热稳定性增强。

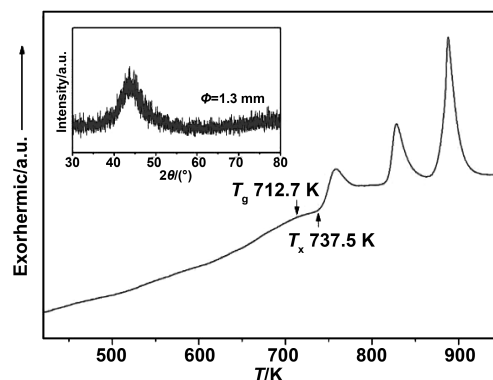


图 1 $\text{Fe}_{71}\text{Mo}_9\text{P}_{13}\text{C}_7$ 块体非晶态合金的 XRD 谱(插图)和升温速率 0.33 K/s 下的 DSC 热力学扫描曲线

Fig 1 XRD and DSC curves of as-prepared $\text{Fe}_{71}\text{Mo}_9\text{P}_{13}\text{C}_7$ bulk metallic glass

2.2 $\text{Fe}_{71}\text{Mo}_9\text{P}_{13}\text{C}_7$ 块体非晶态合金的磁热性能

图 2 为 $\text{Fe}_{71}\text{Mo}_9\text{P}_{13}\text{C}_7$ 块体非晶态合金在 0.02 T 外加磁场下磁化强度随温度的变化图($M-T$ 曲线),插图是对该 $M-T$ 曲线求导后得到的 $dM/dT-T$ 曲线。由此可确定 $\text{Fe}_{71}\text{Mo}_9\text{P}_{13}\text{C}_7$ 块体非晶态合金的居里温度为 355 K,接近室温。图 3 是通过振动样品磁强计(VSM)在室温下测量的 $\text{Fe}_{71}\text{Mo}_9\text{P}_{13}\text{C}_7$ 块体非晶态合金的磁滞回线。结果显示, $\text{Fe}_{71}\text{Mo}_9\text{P}_{13}\text{C}_7$ 块体非晶态合金具有优异的软磁性能,饱和磁化强度为 0.55 T。Mo 的添加导致了 $\text{Fe}_{80}\text{P}_{13}\text{C}_7$ 块体非晶态合金的居里温度和饱和磁化强度都显著降低,主要原因是 Mo 原子与 Fe 原子之间呈反铁磁耦合^[12]。

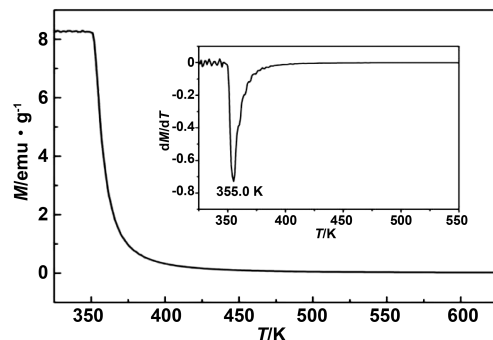


图 2 $\text{Fe}_{71}\text{Mo}_9\text{P}_{13}\text{C}_7$ 块体非晶态合金在 0.02 T 外加磁场下的 $M-T$ 曲线以及 $dM/dT-T$ 曲线(插图)

Fig 2 Temperature dependences of the magnetization and dM/dT (inset) of $\text{Fe}_{71}\text{Mo}_9\text{P}_{13}\text{C}_7$ bulk metallic glass under an applied field of 0.02 T

图 4 是 $\text{Fe}_{71}\text{Mo}_9\text{P}_{13}\text{C}_7$ 块体非晶态合金在居里温度(355K)附近不同温度下测量的磁化强度随外加磁场变化的曲线($M-H$ 曲线),其中外加磁场从 0~5 T

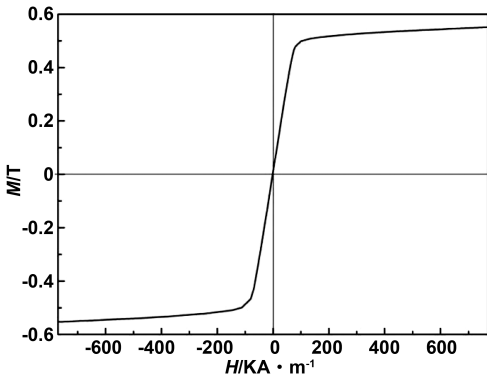


图3 $\text{Fe}_{71}\text{Mo}_9\text{P}_{13}\text{C}_7$ 块体非晶态合金室温下的磁滞回线

Fig 3 Hysteresis loop of $\text{Fe}_{71}\text{Mo}_9\text{P}_{13}\text{C}_7$ bulk metallic glass at room temperature

变化,温度测试的温度跨度为 300~481 K,测试温度间隔为 3~10 K,越接近居里温度间隔设置越小。可以看到,当温度在居里温度(355 K)以下时,较小的外加磁场下,样品就能达到磁饱和,而且饱和前后样品的磁化曲线斜率出现了明显变化,说明此时样品为铁磁态;当温度在居里温度(355 K)以上时,样品的磁化曲线逐渐接近线性变化,并在很强外磁场下也未达到饱和,表明此时样品为顺磁状态。

$$\Delta S_M(T_i, H_{\max}) = \frac{\int_0^H M(T_i, H_{\max}) dH - \int_0^H M(T_{i+1}, H_{\max}) dH}{T_i - T_{i+1}} \quad (2)$$

图5是根据式(2)计算出的 $\text{Fe}_{71}\text{Mo}_9\text{P}_{13}\text{C}_7$ 块体非晶态合金等温磁熵变随温度的变化曲线(ΔS_M-T 曲线)。由图5可知, $\text{Fe}_{71}\text{Mo}_9\text{P}_{13}\text{C}_7$ 块体非晶态合金在外加磁场 5 T 时的最大等温磁熵变值为 $2.57 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。制冷能力(RC)是评价材料磁热性能的另一个重要指标,其值等于等温磁熵变-温度曲线所围的面积,可以近似用最大等温磁熵变值与等温磁熵变的半高宽温宽的乘积来计算^[14]。由此根据图5可计算出 $\text{Fe}_{71}\text{Mo}_9\text{P}_{13}\text{C}_7$ 块体非晶态合金在 5 T 外加磁场下的制冷能力为 305.57 J/kg 。而 $\text{Fe}_{80}\text{P}_{13}\text{C}_7$ 块体非晶态合金在 5 T 外加磁场下的等温磁熵变为 $5.05 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$, 制冷能力为 479.8 J/kg ^[10]。可见,Mo 的加入降低了目前 FeMoPC 块体非晶态合金的居里温度,但也同时降低了合金的磁熵变值和制冷能力。根据铁磁材料的分子场理论,铁磁性材料的居里温度正比于饱和磁化强度^[14],而磁熵变的值也正比于饱和磁化强度^[15]。因此,降低磁性材料的居里温度通常也导致磁熵变减小,这使发展具有近室温磁制冷材料的研究陷入了一个两难的困境,需要在低居里温度和高磁热性能之间进行一个折衷。

表 1 列出了目前已报道的几种近室温磁制冷非晶

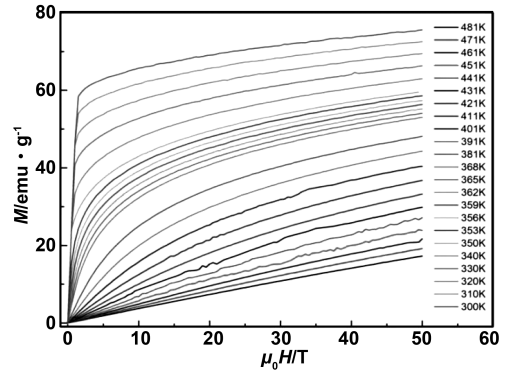


图4 $\text{Fe}_{71}\text{Mo}_9\text{P}_{13}\text{C}_7$ 块体非晶态合金在 300~481 K 温度区间的等温磁化曲线

Fig 4 Isothermal magnetization curves of $\text{Fe}_{71}\text{Mo}_9\text{P}_{13}\text{C}_7$ bulk metallic glass in the temperature range from 300 to 481 K

通过麦克斯韦关系式(1)^[13]可以计算出样品在外场从 0 到 H_{\max} 变化所引起的磁熵变(H_{\max} 表示最大外加磁场强度):

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

为了方便数值计算,在实际应用中通常用下面的公式计算磁熵变:

态合金的磁热性能参数。表内数据显示,相比于目前已报道的近室温磁制冷非晶态合金,本制备的 $\text{Fe}_{71}\text{Mo}_9\text{P}_{13}\text{C}_7$ 块体非晶态合金的磁热性能居于中上水平,而且合金中不含稀土元素,成本低廉,在近室温磁制冷工质材料方面具有自己特定的优势。

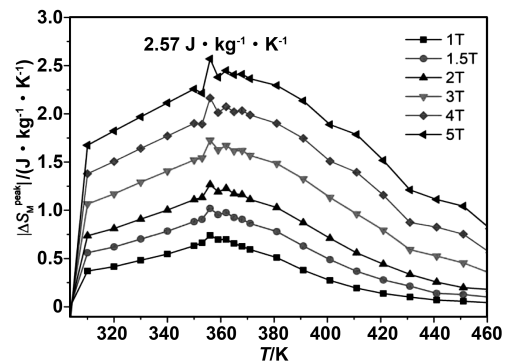


图5 在外加磁场为 1~5 T 时 $\text{Fe}_{71}\text{Mo}_9\text{P}_{13}\text{C}_7$ 块体非晶态合金的 ΔS_M-T 曲线

Fig 5 Magnetic entropy changes as a function of temperature under the applied magnetic field of 1~5 T for the present $\text{Fe}_{71}\text{Mo}_9\text{P}_{13}\text{C}_7$ bulk metallic glass

表 1 目前的 Fe₇₁Mo₉P₁₃C₇ 块体非晶态合金以及一些选择的近室温磁制冷非晶态合金的磁热性能Table 1 Magnetocaloric properties of the present Fe₇₁Mo₉P₁₃C₇ bulk metallic glass and some selected near room-temperature magnetic refrigeration amorphous alloys

非晶原子分数/%	临界尺寸/mm	居里温度/K	磁熵变值 J/kg ⁻¹ ·K ⁻¹		制冷能力/J·kg ⁻¹		参考文献
			1.5 T	5 T	1.5 T	5 T	
Fe ₇₁ Mo ₉ P ₁₃ C ₇	1.3	355	0.98	2.57	—	305.57	本工作
Co ₇₁ Mo ₉ P ₁₄ B ₆	4.5	317	0.37	0.96	33	70.5	[16]
Fe ₇₇ Ta ₅ B ₁₀ Zr ₉ Cu ₁	ribbon	313	—	2.03	—	241.5	[17]
Fe ₆₅ Mn ₁₅ P ₁₀ B ₇ C ₃	ribbon	292	0.91	—	79.8	—	[18]
Fe ₇₉ Gd ₁ B ₁₂ Cr ₈	ribbon	355	1.42	—	153	627	[8]
Fe ₈₇ Zr ₆ B ₆ Cu ₁	ribbon	300	—	3.03	—	440	[19]

3 结 论

(1) 采用 Fluxing 提纯技术以及 J-Quenching 快速冷却技术成功制备出了临界尺寸为 1.3 mm 的 Fe₇₁Mo₉P₁₃C₇ 块体非晶态合金。DSC 热力学扫描结果显示, Mo 元素的添加导致合金热稳定性增强。

(2) VSM 和 M-T 曲线测试结果显示, Fe₇₁Mo₉P₁₃C₇ 块体非晶态合金的饱和磁化强度为 0.55 T, 居里温度为 355 K, 接近室温。

(3) 磁热性能测试结果显示, Fe₇₁Mo₉P₁₃C₇ 块体非晶态合金在 5 T 磁场下的最大磁熵变值为 2.57 J/kg·K, 制冷能力为 305.57 J/kg。与目前已报道的具有近室温磁热效应的非晶态合金相比, Fe₇₁Mo₉P₁₃C₇ 块体非晶态合金的磁热性能处于中上水平, 而合金中不含稀土元素, 成本低廉, 因此有望成为潜在近室温磁制冷工质材料。

参考文献:

[1] Yu B F, Gao Q, Zhang B, et al. Review on research of room temperature magnetic refrigeration[J]. International Journal of Refrigeration, 2003, 26(6): 622-636.

[2] Gutfleisch O, Willard M A, Brück E, et al. Magnetic materials and devices for the 21st century: stronger, lighter, and more energy efficient[J]. Advanced Materials, 2011, 23(7): 821-842.

[3] Luo Q, Zhao D Q, Pan M X, et al. Magnetocaloric effect in Gd-based bulk metallic glasses[J]. Applied Physics Letters, 2006, 89(8): 081914-081917.

[4] Yang W, Huo J, Liu H, et al. Extraordinary magnetocaloric effect of Fe-based bulk glassy rods by combining fluxing treatment and J-quenching technique[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 684: 29-33.

[5] Li J, Law J Y, Ma H, et al. Magnetocaloric effect in Fe-Tm-B-Nb metallic glasses near room temperature [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2015, 425: 114-117.

[6] Schwarz B, Podmilsak B, Mattern N, et al. Magnetocaloric effect in Gd-based Gd₆₀Fe_xCo_{30-x}Al₁₀ metallic glasses [J]. Journal of Magnetism & Magnetic Materials, 2010, 322(16): 2298-2303.

[7] Wang Y F, Qin F X, Wang Y H, et al. Magnetocaloric effect of Gd-based microwires from binary to quaternary system[J]. AIP Advances, 2017, 7(5): 056422-056428.

[8] Law J Y, Ramanujan R V, Franco V, et al. Tunable Curie temperatures in Gd alloyed Fe-B-Cr magnetocaloric materials[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 508: 14-19.

[9] Fang Y K, Hsieh C C, Chang C W, et al. Magnetocaloric effect in Fe-Zr-B-M (M = Mn, Cr, and Co) amorphous systems[J]. Journal of Applied Physics, 2009, 105(7p2): 395-524.

[10] Yang W M, Huo J T, Liu H S, et al. Extraordinary magnetocaloric effect of Fe-based bulk glassy rods by combining fluxing treatment and J-quenching technique [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 684: 29-33.

[11] Li Q, Li J F, Gong P, et al. Formation of bulk magnetic ternary Fe₈₀P₁₃C₇ glassy alloy[J]. Intermetallics, 2012, 26: 62-65.

[12] Yang X H, Ma X H, Li Q, et al. The effect of Mo on the glass forming ability, mechanical and magnetic properties of FePC ternary bulk metallic glasses[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 554: 446-449.

[13] Hashimoto T, Numasawa T, Shino M, et al. Magnetic refrigeration in the temperature range from 10 K to room temperature; the ferromagnetic refrigerants[J]. Cryogenics, 1981, 21: 647-653.

[14] Yang W, Liu H, Lin X, et al. Magnetic properties of (Fe_{1-x}Ni_x)₇₂B₂₀Si₄Nb₄ (x = 0, 0.05) bulk metallic glasses [J]. Journal of Magnetism & Magnetic Materials, 2013, 335(6): 172-176.

[15] Gschneidner K A, Pecharsky V K. Magnetocaloric materials[M]. Annual Review of Materials Research, 2000, 30(1): 387-429.

[16] Liu C, Li Q, Huo J, et al. Near room-temperature magnetocaloric effect of Co-based bulk metallic glass [J]. Journal of Magnetism & Magnetic Materials, 2018, 446: 162-165.

[17] Zhong X C, Tian H C, Wang S S, et al. Thermal, magnetic and magnetocaloric properties of Fe_{80-x}M_xB₁₀Zr₉Cu₁ (M = Ni, Ta; x = 0, 3, 5) amorphous alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 633: 188-193.

[18] Zhang H, Li R, Xu T, et al. Near room-temperature magnetocaloric effect in FeMnPBC metallic glasses with tunable Curie temperature[J]. Journal of Magnetism & Magnetic Materials, 2013, 347: 131-135.

[19] Álvarez P, Marcos J S, Gorria P, et al. Magneto-caloric effect in FeZrB amorphous alloys near room temperature[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2010, 504(S1): 150-154.