

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.⁷
C22C 38/00
H01F 1/053



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00107446.6

[45] 授权公告日 2004 年 3 月 3 日

[11] 授权公告号 CN 1140646C

[22] 申请日 2000.5.15 [21] 申请号 00107446.6

[71] 专利权人 中国科学院物理研究所

地址 100080 北京市 603 信箱

共同专利权人 香港科技大学

[72] 发明人 胡凤霞 沈保根 孙继荣 张西祥

审查员 王怀东

权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 9 页

[54] 发明名称 一种具有大磁熵变的稀土 - 铁基化合物

[57] 摘要

本发明涉及一种具有大磁熵变的稀土 - 铁基化合物。其组成为： $R_x(Fe_{1-y}M_y)_{100-x}$ ，其中 R 稀土金属 La，M 为单一或一个以上的 Al、Si 等元素，x 为 7.14，y 为 0.11 - 0.16。本发明的稀土 - 铁基化合物的磁熵变值明显高于稀土金属钆，并可通过成份调整连续改变其磁相变温度，可在室温附近的宽温区获得大的磁熵变，是迄今发现的最理想的室温区磁制冷工质。本发明可通过简单工艺，低成本获得。

ISSN 1008-4274

1. 一种具有大磁熵变的稀土-铁基化合物，其特征在于：

它的组成为 $R_x(Fe_{1-y}M_y)_{100-x}$ ，

其中：R 为稀土金属 La；M 为单一的或一个以上的下述元素：Si、Al、

Co；x 为 7.14；y 的范围为 0.11-0.16。

一种具有大磁熵变的稀土-铁基化合物

本发明涉及稀土化合物，特别是涉及具有大磁熵变的稀土-铁基化合物。

磁熵为磁有序的量度，任何磁性物质的磁有序改变均伴随有磁熵的变化，从而引起了磁热效应。对于铁磁性材料，磁熵变在磁有序温度 T_C 处达到极值。历史上人们用铁磁物质居里温度处的磁热效应来研究自发磁化及相变行为，磁熵变、磁热效应是磁学问题研究的重要课题。利用大磁熵变材料作为磁制冷工质来获得磁制冷应用是长期以来人们的追求目标。磁制冷技术与常规的气制冷技术相比具有制冷效率高，不污染环境等优点。

在低温、特别是极低温使用的磁制冷工质的研究已取得了很大的成功，早在 1956 年，就成功获得了 10^{-6} K 的极低温。从 50 年代至今，人们做了大量的工作，以期获得在不同温区实现磁制冷的材料。作为制冷工质，稀土合金和稀土-过渡族金属间化合物的研究是人们始终关注的。很长时间来，单质稀土钆被认为是室温区唯一可利用的磁制冷工质。1997 年美国 Pecharsky 等人报导的 $GdSiGe$ 化合物的磁熵变值高于钆(文献 1, *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997) 4494)，大磁熵变来源于外磁场引起的一级晶体结构转变和磁结构转变，说明对于磁制冷工质的研究，还须关注一级相变材料。

具有 $NaZn_{13}$ 型立方结构的稀土-过渡族金属间化合物由于具有有趣的

磁性引起了人们的很大兴趣。LaFe₁₃不存在，需要添加 Al、Si 等元素替代来获得稳定相。1:13 型结构的 LaFeSi 合金呈现各向同性海森堡铁磁行为；1 : 13 型 LaFeAl 合金，随着浓度的改变，呈现团簇玻璃态、铁磁态、反铁磁态三种行为，对于弱反铁磁态样品，在外磁场下呈现反铁磁态向铁磁态的自旋跳跃可引起大的磁熵变，伴随有巨大的潜热。具有一级相变或二级相变的 1 : 13 型立方结构稀土-过渡族化合物，尤其是铁基化合物，具有高的饱和磁矩，软磁性能好，是研究磁熵变、磁热效应的极好对象。

本发明的目的在于提供一种优于稀土金属钆的大磁熵变材料，其组成为： $R_x(Fe_{1-y}M_y)_{100-x}$ ，这类材料在其居里温度附近和低温的一级相变处具有大的磁熵变，其磁熵变值随成份不同可与稀土金属钆相比或数倍于钆的磁熵变值，且这类材料的磁相变温度连续可调，是一种优于金属钆的磁制冷工质。

本发明的目的是这样实现的：

其组成为 $R_x(Fe_{1-y}M_y)_{100-x}$

其中：R 为稀土金属 La；M 为单一的或一个以上的下述元素：Si、Al、Co；x 为 7.14；y 的范围为 0.11-0.16。

本发明可通过以下方法制备：

将稀土(R)、铁等原材料按上述配比成份配制好后放入真空电弧炉或感应加热炉内，抽真空至 10^{-1} Pa 或以上，再通入氩气，在氩气保护下反复熔炼得到成分均匀的合金铸锭。然后将合金铸锭在 900-1100°C 下退火 0-50 天，使材料的化学成份均匀化，为防止氧化，退火可在真空或氩气保护下进行。在 1000°C 左右高温退火的合金达到所需天数后，将合金直接在液氮中淬火，以达到保持高温相的目的。经以上步骤得到的稀土-铁基化合物通过 SQUID 磁强计测量，其磁熵变值明显高于稀土金属钷。

本发明的稀土-铁基化合物的磁熵变值高于稀土金属钷，并可通过成份调整连续改变其磁相变温度，因此可在大的温度范围、尤其在室温附近的宽温区获得大的磁熵变。本发明是目前为止发现的最理想的室温区磁制冷工质。本发明采用常规的电弧或感应熔炼或熔炼后退火即可合成稀土-铁基化合物，具有工艺简单、成本低等优点。

下面结合附图及实施例对本发明作进一步说明：

图 1 为 $\text{La}_{7.14}\text{Fe}_{82.79}\text{Co}_{1.71}\text{Al}_{8.36}$ 在 130-270 K 之间的等温磁化曲线

图 2 为 $\text{La}_{7.14}\text{Fe}_{82.79}\text{Co}_{1.71}\text{Al}_{8.36}$ 在其居里温度附近磁熵变与温度 T 的关系

图 3 为 $\text{La}_{7.14}\text{Fe}_{81.14}\text{Co}_{3.36}\text{Al}_{8.36}$ 在其居里温度附近磁熵变与温度 T 的关系

图 4 为 $\text{La}_{7.14}\text{Fe}_{79.43}\text{Co}_{5.00}\text{Al}_{8.36}$ 在其居里温度附近磁熵变与温度 T 的关系

图 5 为 $\text{La}_{7.14}\text{Fe}_{77.71}\text{Co}_{6.79}\text{Al}_{8.36}$ 在其居里温度附近磁熵变与温度 T 的关系

图 6 为 $\text{La}_{7.14}\text{Fe}_{81.43}\text{Si}_{11.43}$ 在 100 Oe 磁场下升温 and 降温的热磁曲线

图 7 为 $\text{La}_{7.14}\text{Fe}_{81.43}\text{Si}_{11.43}$ 在 165-265 K 之间的等温磁化曲线

图 8 为 $\text{La}_{7.14}\text{Fe}_{81.43}\text{Si}_{11.43}$ 在其居里温度附近磁熵变与温度 T 的关系

图 9 为 $\text{La}_{7.14}\text{Fe}_{80.00}\text{Si}_{12.86}$ 在其居里温度附近磁熵变与温度 T 的关系

实施例 1:

将 La、Fe、Co、Al 按 $\text{La}_{7.14}\text{Fe}_{82.79}\text{Co}_{1.71}\text{Al}_{8.36}$ (原子比) 的比例配制好后放入电弧炉内, 抽真空至 3×10^{-3} Pa 后充一个大气压的氩气, 在氩气保护下电弧熔炼 3 次, 冷却后成为成份均匀的一钮扣状合金。熔炼后的合金用钽片包住, 密封在抽真空的石英管中, 在 1000°C 退火 20 天后放入液氮中淬火。这样制备的样品经 X 射线衍射证明为 1:13 型结构的单相材料。用 SQUID 磁强计测量在居里温度附近的等温磁化曲线 (见图 1), 经计算得到的磁熵变 ΔS 与温度 T 的关系见图 2。测量结果见表 1, 由表 1 可见, 该样品在 2 T 外磁场下居里温度处的磁熵变 $\Delta S = 5.1 \text{ J/KgK}$ 。

实施例 2:

按 $\text{La}_{7.14}\text{Fe}_{81.14}\text{Co}_{3.36}\text{Al}_{8.36}$ 的成份配料, 制备工艺同实施例 1, 测量结果见表 1, 得到的磁熵变 ΔS 与温度 T 的关系见图 3。

实施例 3:

按 $\text{La}_{7.14}\text{Fe}_{79.43}\text{Co}_{5.00}\text{Al}_{8.36}$ 的成份配料, 制备工艺同实施例 1, 测量结果见表 1, 得到的磁熵变 ΔS 与温度 T 的关系见图 4。

实施例 4:

按 $\text{La}_{7.14}\text{Fe}_{77.71}\text{Co}_{6.79}\text{Al}_{8.36}$ 的成份配料, 制备工艺同实施例 1, 测量结果见表 1, 得到的磁熵变 ΔS 与温度 T 的关系见图 5。

实施例 5:

将 La、Fe、Si 原料按 $\text{La}_{7.14}\text{Fe}_{81.43}\text{Si}_{11.43}$ 的比例配制好后放入电弧炉内，抽真空至 3×10^{-3} Pa 后充一个大气压的氩气，然后在氩气保护下经电弧熔炼 3 次，冷却后成为成份均匀的钮扣状合金。熔炼后的合金用钽片包住，密封在抽真空的石英管中，在 1000°C 退火 50 天后快速放入液氮中淬火。制备好的样品主体为 NaZn_{13} 型结构的 1:13 相，并有少量杂相 Fe。用 SQUID 磁强计测量了 $\text{La}_{7.14}\text{Fe}_{81.43}\text{Si}_{11.43}$ 在 100 Oe 磁场下升温 and 降温的热磁曲线，可以看出，样品的热磁曲线是完全可逆的（见图 6）。 $\text{La}_{7.14}\text{Fe}_{81.43}\text{Si}_{11.43}$ 的等温磁化曲线见图 7，其磁熵变 ΔS 与温度 T 的关系见图 8。测量结果见表 1，由表 1 可见，该样品在居里温度处 2 T 磁场下的磁熵变 ΔS 高达 14.3 J/kg K ，约是稀土金属钆磁熵变的 3 倍。

实施例 6:

按 $\text{La}_{7.14}\text{Fe}_{80.00}\text{Si}_{12.86}$ 比例配料，制备工艺同实施例 5，测量结果见表 1，磁熵变 ΔS 与温度 T 的关系见图 9。

表 1:

实施 例编 号	原子比百分比	居里温 度 T_c (K)	磁熵变 ΔS (J/KgK) ($T = T_c; H = 2T$)	磁熵变 ΔS (J/KgK) ($T = T_c; H = 5T$)
1	$La_{7.14}Fe_{82.79}Co_{1.71}Al_{8.36}$	196	5.1	9.1
2	$La_{7.14}Fe_{81.14}Co_{3.36}Al_{8.36}$	238	4.8	9.4
3	$La_{7.14}Fe_{79.43}Co_{5.00}Al_{8.36}$	278	4.6	9.2
4	$La_{7.14}Fe_{77.71}Co_{6.79}Al_{8.36}$	307	4.0	8.0
5	$La_{7.14}Fe_{81.43}Si_{11.43}$	210	14.3	19.4
6	$La_{7.14}Fe_{80.00}Si_{12.86}$	220	7.5	13.1

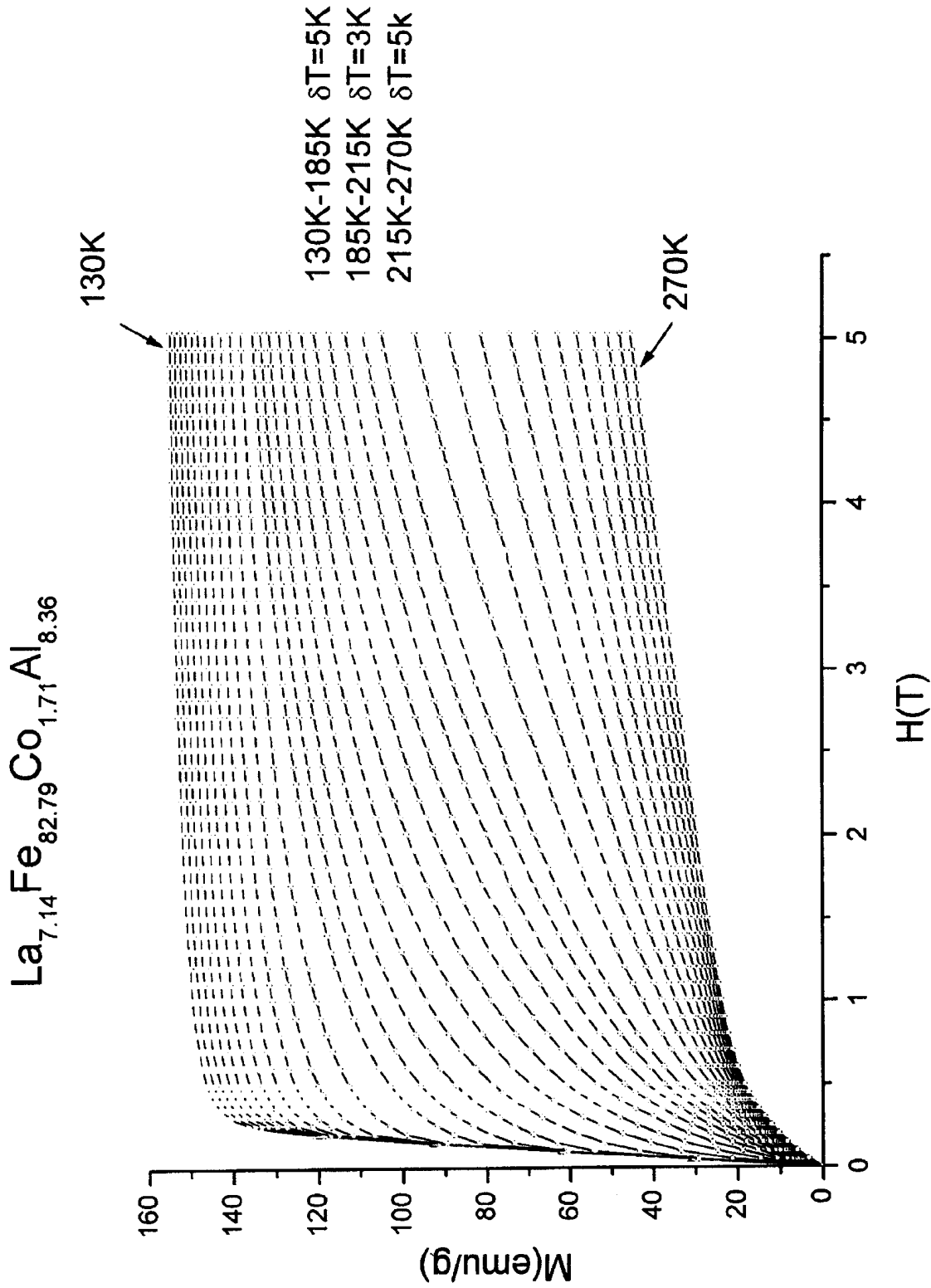


图1

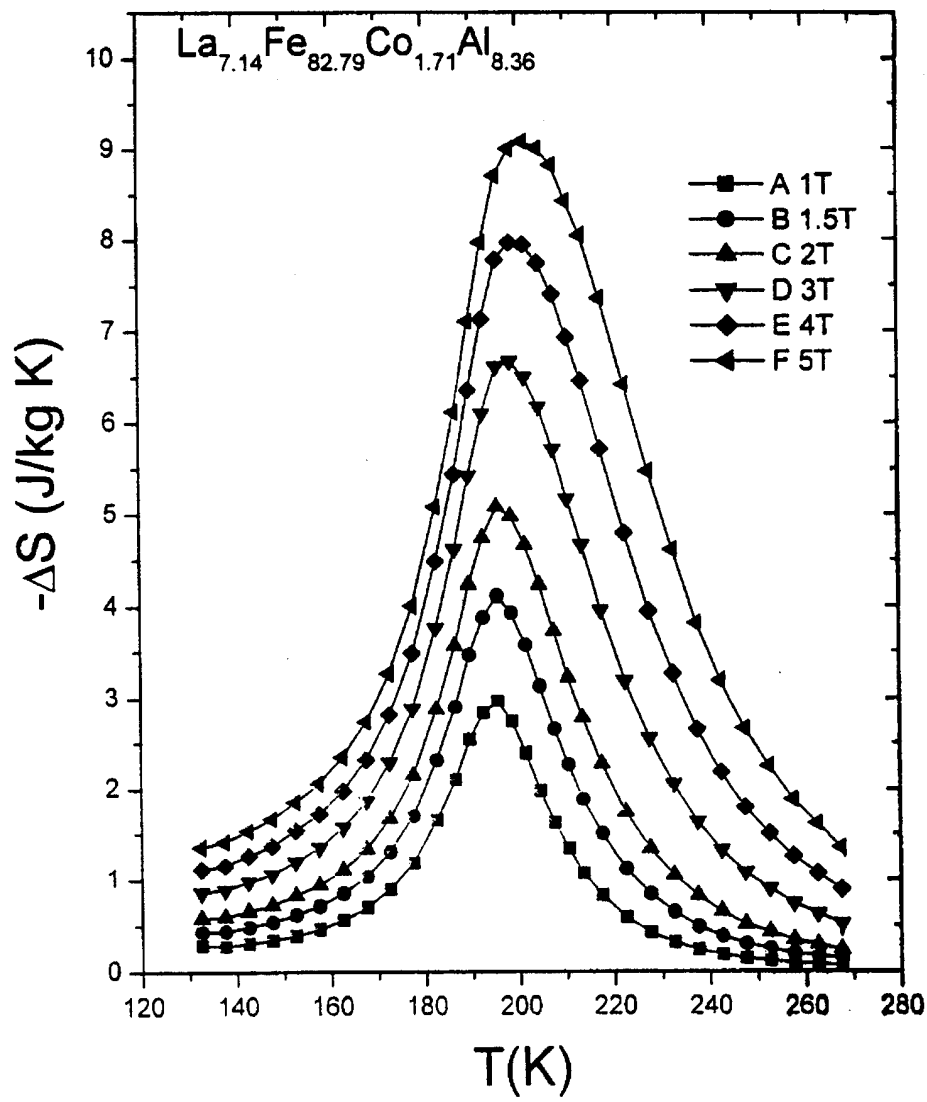


图 2

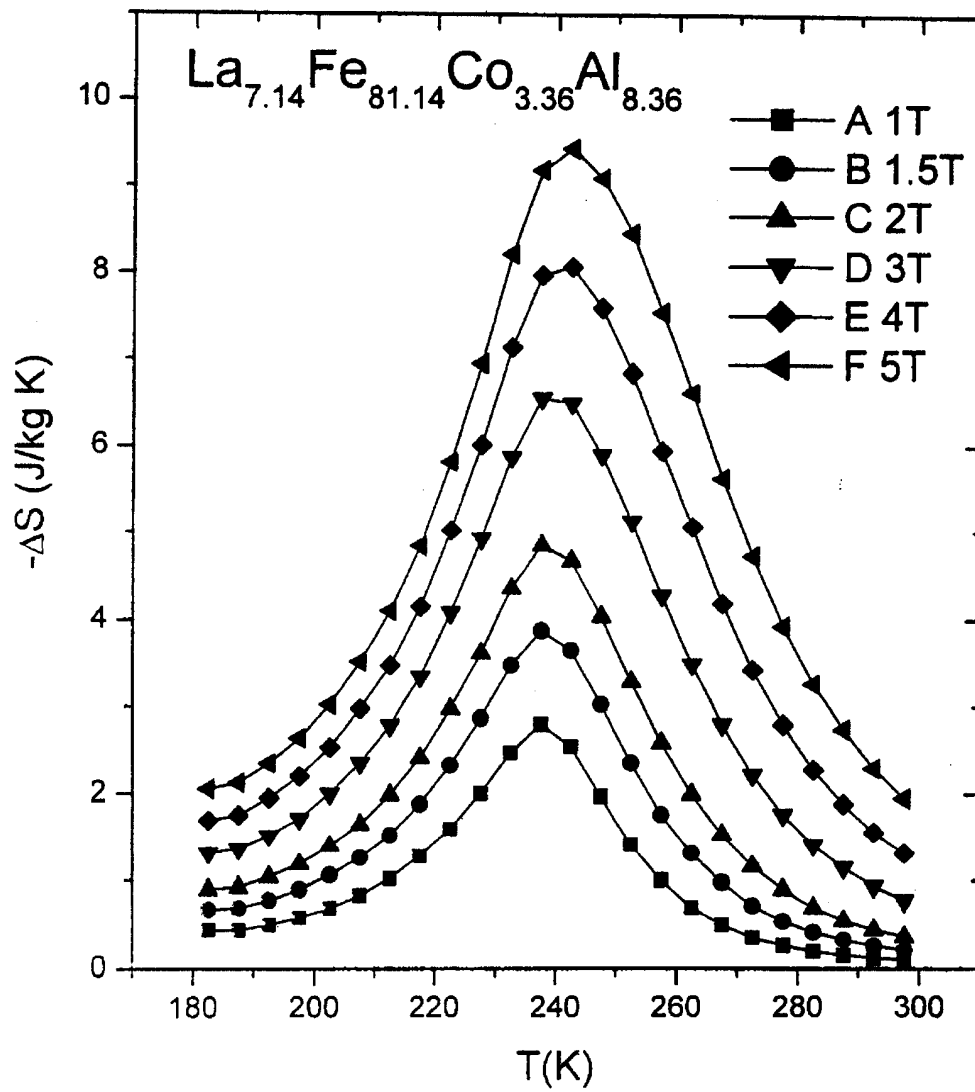


图 3

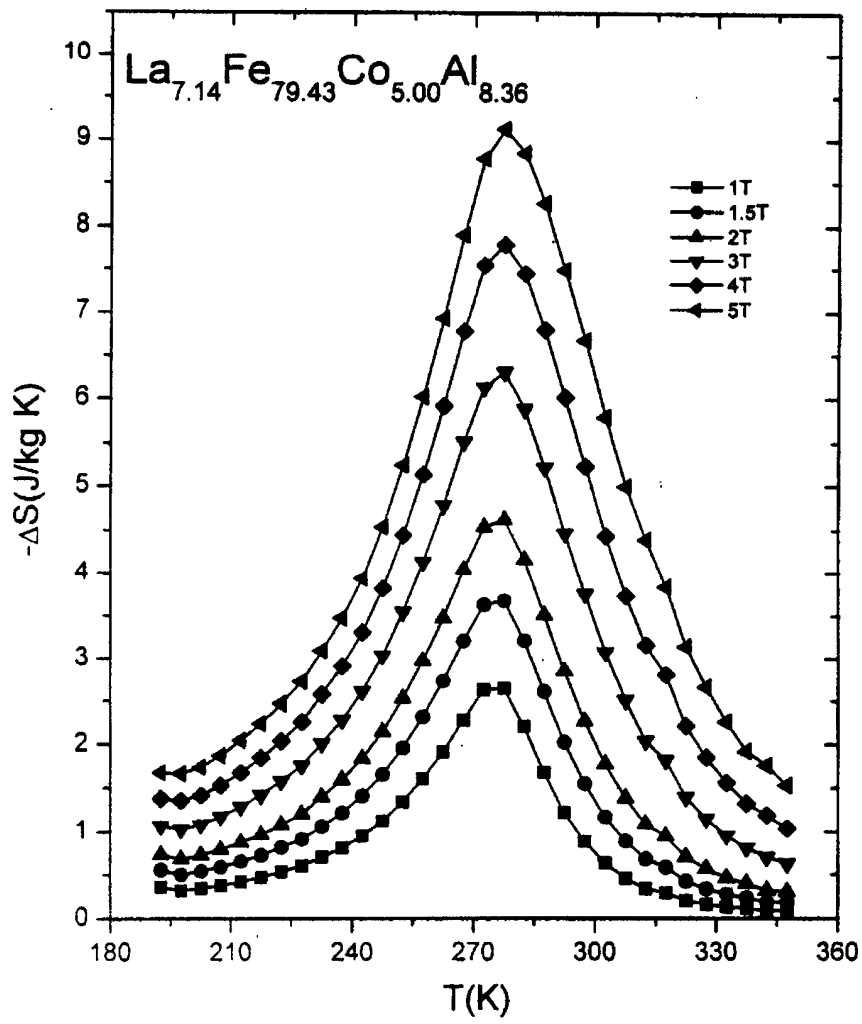


图 4

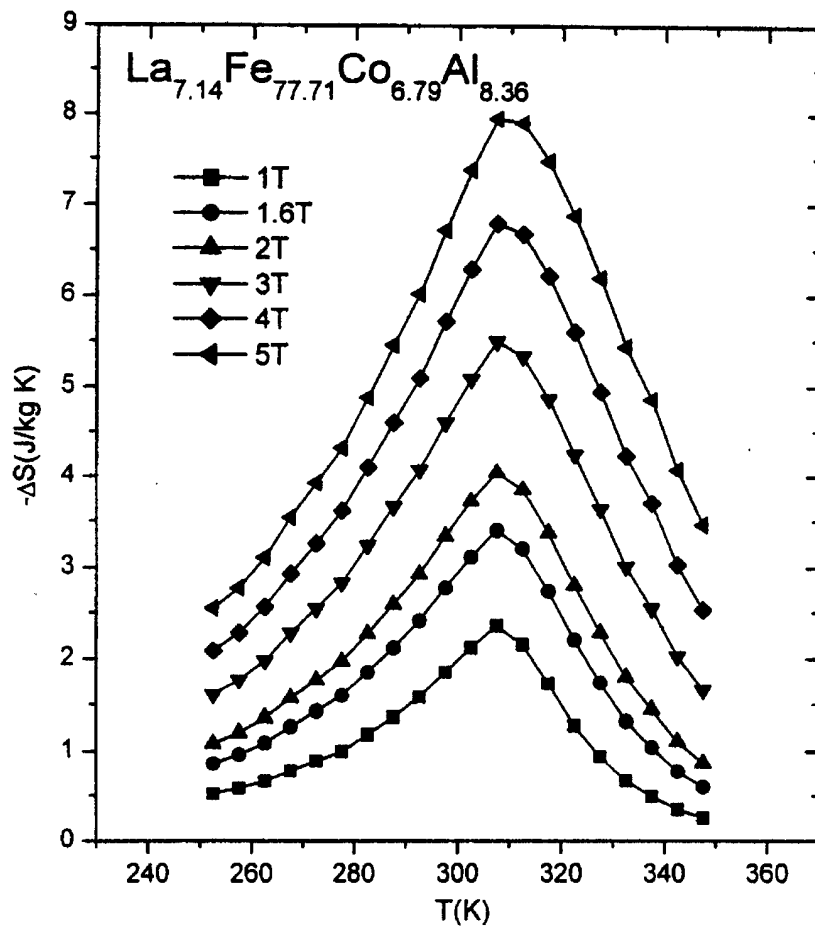


图 5

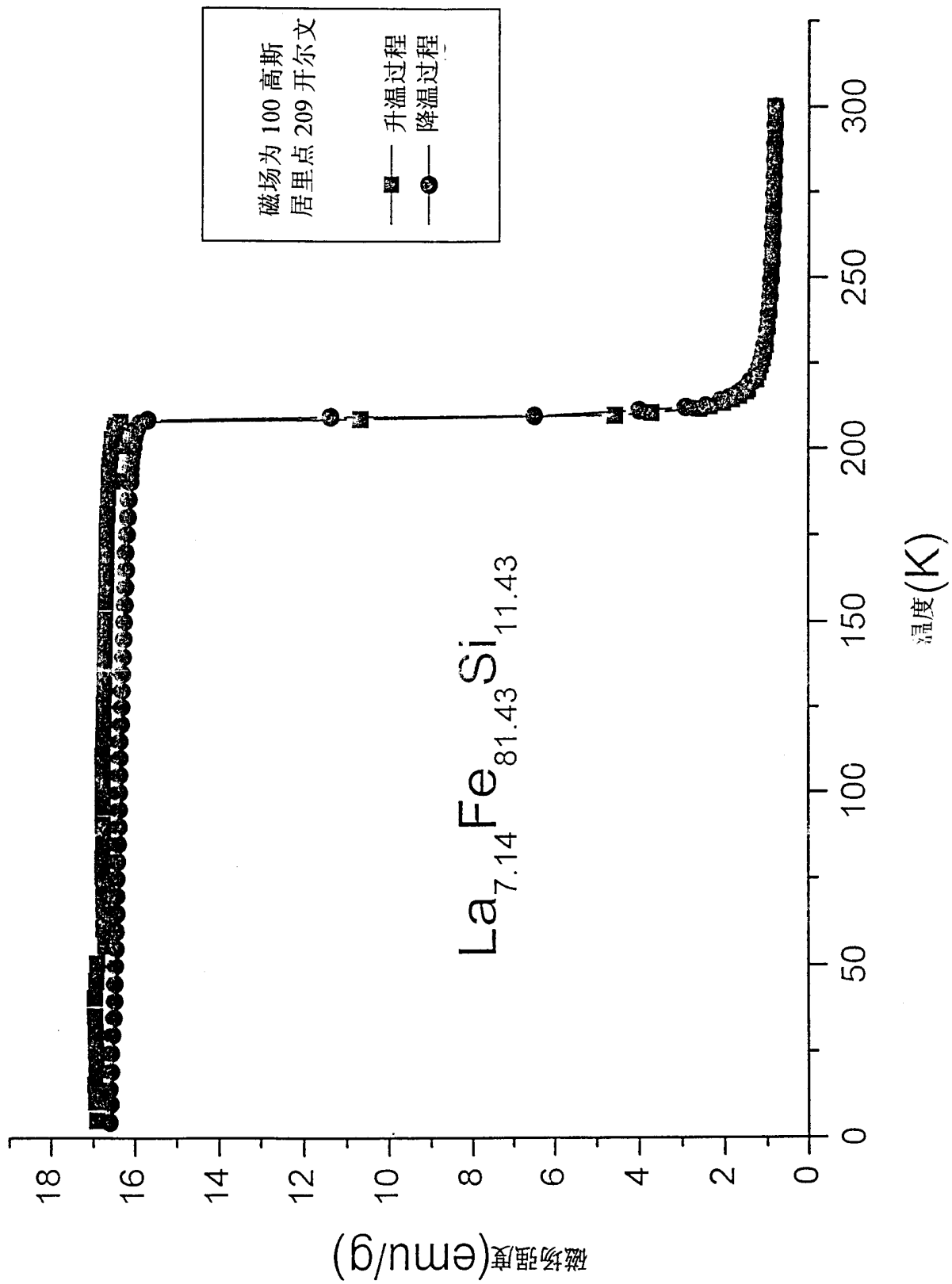


图6

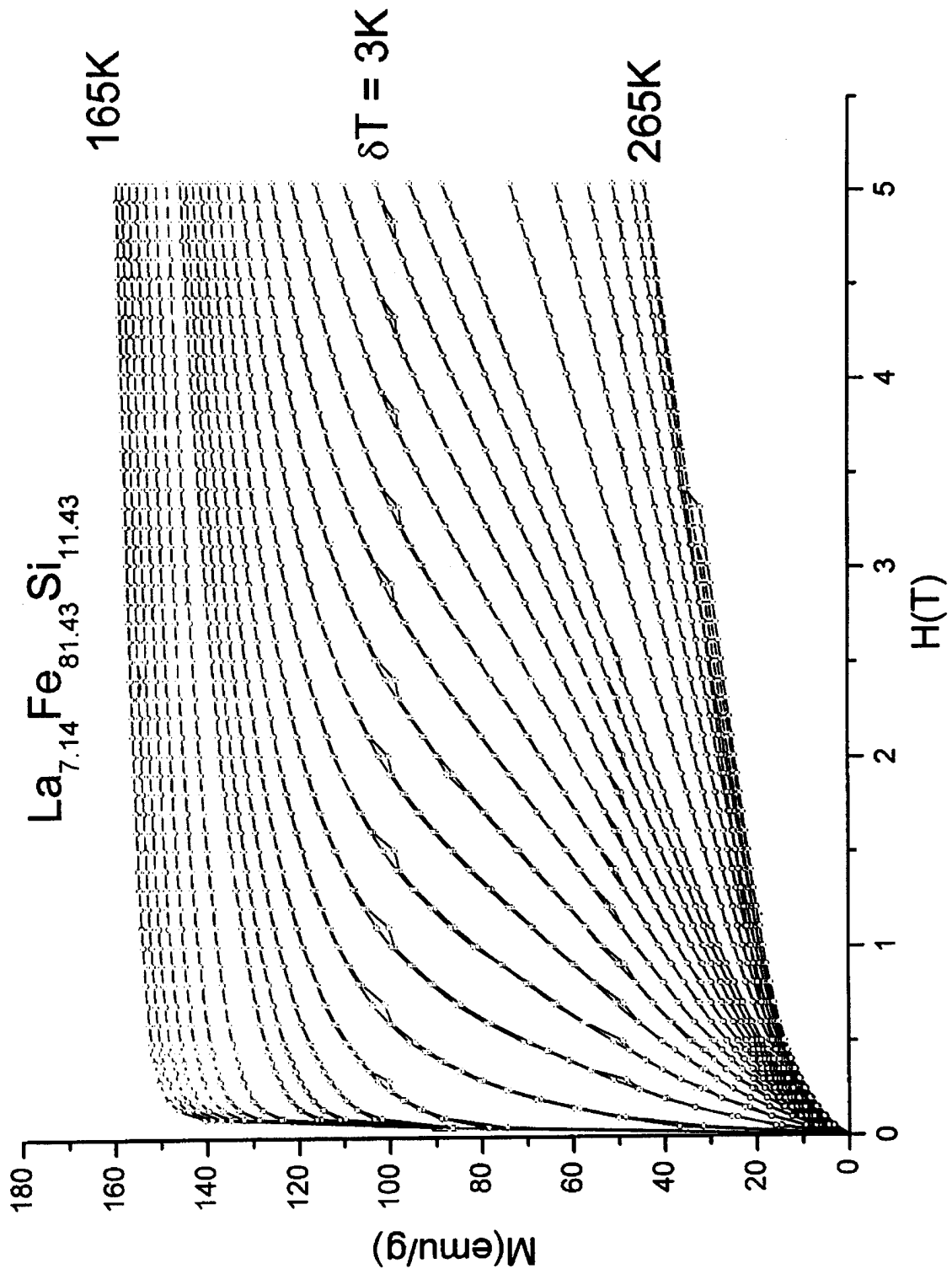


图7

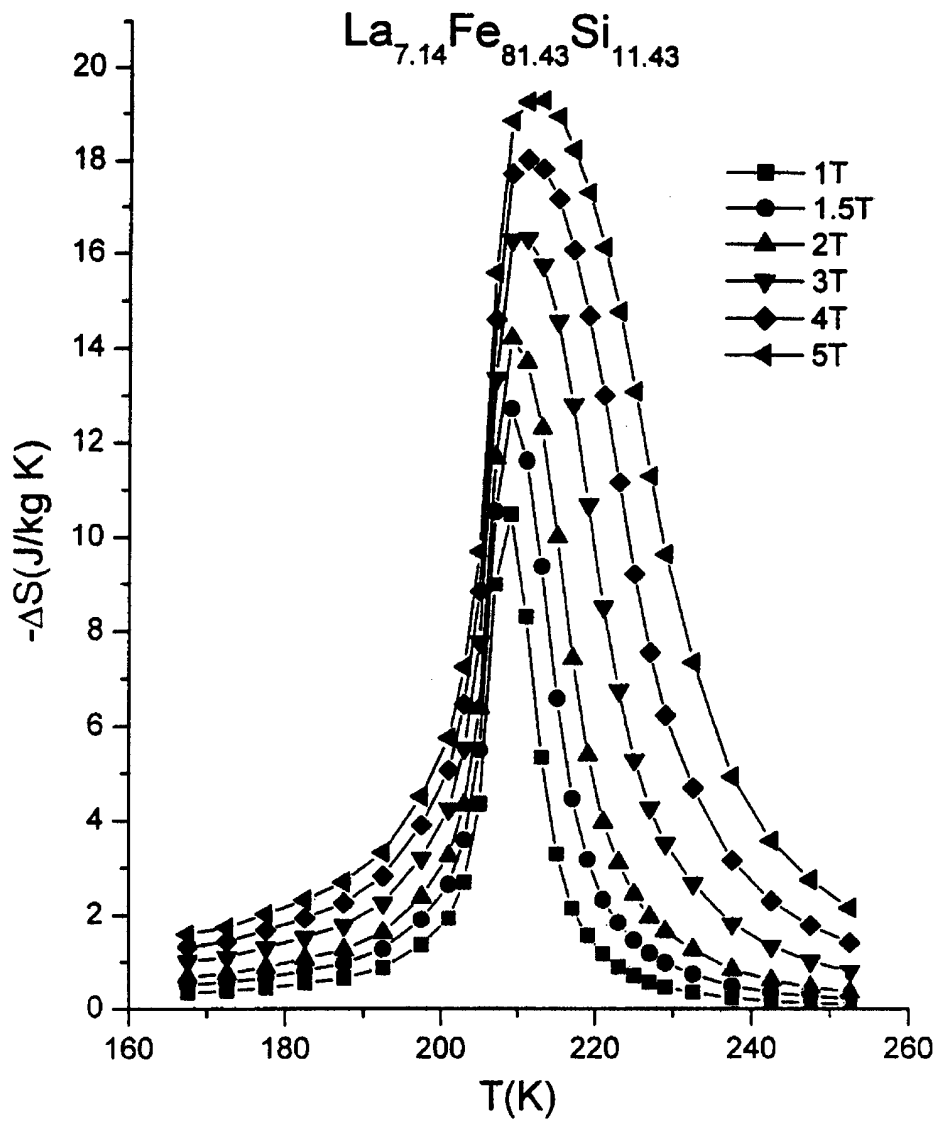


图 8

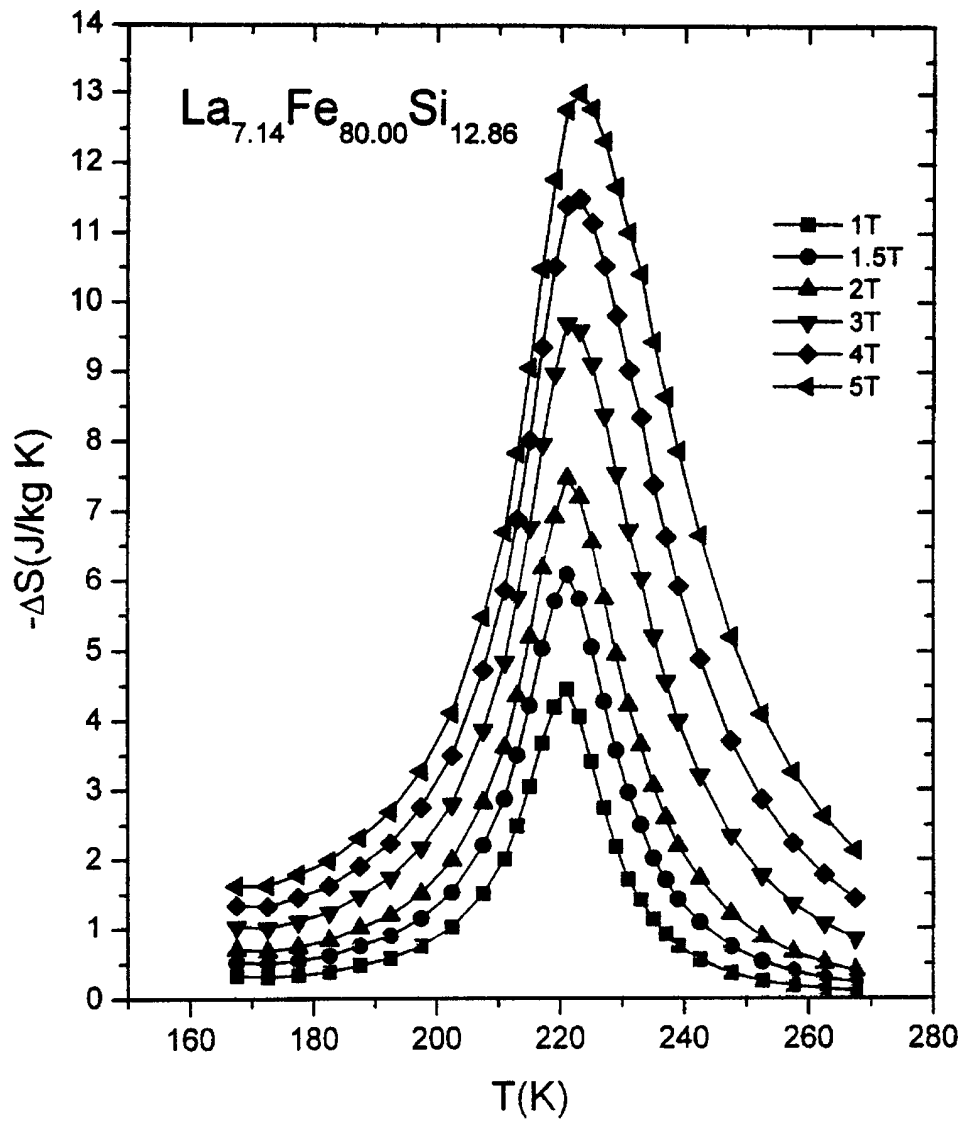


图 9