



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103060692 B

(45) 授权公告日 2015. 05. 13

(21) 申请号 201310014932. 7

(56) 对比文件

(22) 申请日 2013. 01. 15

CN 101477864 A, 2009. 07. 08, 全文.

(73) 专利权人 北京科技大学

CN 101967596 A, 2011. 02. 09, 全文.

地址 100083 北京市海淀区学院路 30 号

US 201101594 A1, 2011. 01. 06, 全文.

(72) 发明人 龙毅 张敏 付松 胡杰 叶荣昌
常永勤

CN 101748326 A, 2010. 06. 23, 全文.

(74) 专利代理机构 北京金智普华知识产权代理
有限公司 11401

US 2009071572 A1, 2009. 03. 19, 全文.

代理人 皋吉甫

JP 2006283074 A, 2006. 10. 19, 全文.

(51) Int. Cl.

审查员 胡晓笑

C22C 38/18(2006. 01)

C22C 33/04(2006. 01)

C21D 1/26(2006. 01)

C09K 5/14(2006. 01)

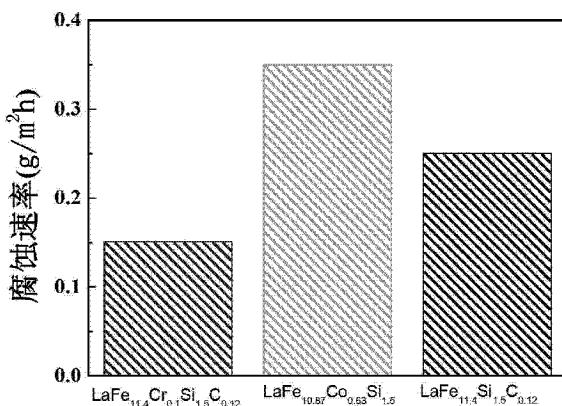
权利要求书1页 说明书6页 附图5页

(54) 发明名称

一种高耐蚀性稀土 - 铁铬硅碳磁热材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明属于磁制冷材料技术领域，提供了一种高耐蚀性稀土 - 铁铬硅碳磁热材料。本发明的高耐蚀性稀土 - 铁铬硅碳磁热材料中含有部分替代铁原子的铬原子、作为间隙原子存在的 C 原子。本发明的高耐蚀性稀土 - 铁铬硅碳磁热材料在温度为 25 摄氏度的自来水中浸泡 12 小时，腐蚀速率为 $0.2 \text{ g/m}^2 \cdot \text{h}$ 。上述高耐蚀性稀土 - 铁铬硅碳磁热材料由两种化学分子式组成，一种化学分子式为 $\text{La}_{1-x}\text{R}_x(\text{Fe}_{1-y}\text{Cr}_y\text{M}_z)_{13-z}\text{Si}_z\text{C}_a$ ，另一种化学分子式为 LaFeSi 。本发明的高耐蚀性稀土 - 铁铬硅碳磁热材料腐蚀速率是一般稀土 - 铁硅磁热材料的一半以下，并且上述高耐蚀性稀土 - 铁铬硅碳磁热材料短时间退火后，具有高的磁熵变化值，可以作为实用材料用于磁制冷技术中。



1. 一种高耐蚀性稀土 - 铁铬硅碳磁热材料, 其特征在于 : 所述高耐蚀性稀土 - 铁铬硅碳磁热材料在温度为 10 到 40 摄氏度时, 在 PH 值为 7-8 的液体热交换介质中浸泡 12 小时, 腐蚀速率小于 $0.2\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$; 所述高耐蚀性稀土 - 铁铬硅碳磁热材料在蒸馏水中浸泡使其电极电位基本稳定后, 进行极化曲线测量, 其腐蚀电位大于 -0.7V;

所述高耐蚀性稀土 - 铁铬硅碳磁热材料由两种化学分子式组成, 一种化学分子式为 $\text{La}_{1-x}\text{R}_x(\text{Fe}_{1-y-m}\text{Cr}_y\text{M}_m)_{13-z}\text{Si}_z\text{C}_a$, 另一种化学分子式 LaFeSi , $\text{La}_{1-x}\text{R}_x(\text{Fe}_{1-y-m}\text{Cr}_y\text{M}_m)_{13-z}\text{Si}_z\text{C}_a$ 的含量以体积百分比计, 在 92% 以上, LaFeSi 含量以体积百分比计, 在 1% 以上, 上述两种化学成分的含量加和为 100%; 所述高耐蚀性稀土 - 铁铬硅碳磁热材料中含有部分替代铁原子的铬原子、作为间隙原子存在的 C 原子; 其中, 所述高耐蚀性稀土 - 铁铬硅碳磁热材料中的 $\text{La}_{1-x}\text{R}_x(\text{Fe}_{1-y-m}\text{Cr}_y\text{M}_m)_{13-z}\text{Si}_z\text{C}_a$, 其中 R 为一种或者一种以上满足 x 范围的 Ce、Pr、Nd、Sm 稀土元素的任意组合; x 的范围为 0 ~ 0.5; M 为一种或一种以上满足 m 范围的下述元素的任意组合: Co, Mn, Cu, Nb; m 的范围为: 0 ~ 0.1; y 的范围在 0.009 ~ 0.04; z 的范围为 1.0 ~ 1.7; a 的范围为 0.10 ~ 0.2。

2. 根据权利要求 1 所述的高耐蚀性稀土 - 铁铬硅碳磁热材料的制备方法, 其特征在于, 使用金属 La、R、Fe、Cr、M 元素, 以及 Si、C 元素作为原料, 分别按上述高耐蚀性稀土 - 铁铬硅碳磁热材料中的两种化学分子式称料; 将上述两种化学分子式的原料, 放入真空感应炉中, 抽真空后, 在氩气气氛中熔炼得到铸锭, 再将上述铸锭在 1000 度到 1200 度内退火 1 天到 10 天, 得到高耐蚀性稀土 - 铁铬硅碳磁热材料。

3. 权利要求 1 或 2 中任一项所述的高耐蚀性稀土 - 铁铬硅碳磁热材料, 其特征在于还包括: 将根据上述制备方法所制得的高耐蚀性稀土 - 铁铬硅碳磁热材料在氢气中进行热处理, 热处理温度不超过该材料 1:13 相的分解温度, 得到高耐蚀性稀土 - 铁铬硅碳氢化物。

一种高耐蚀性稀土 - 铁铬硅碳磁热材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于磁制冷材料技术领域，提供了一种耐蚀性很强的稀土 - 铁铬硅碳化合物，尤其涉及一种耐蚀性 NaZn₁₃ 结构的稀土 - 铁铬硅碳化合物及其制备。

背景技术

[0002] 近年来，由于磁制冷技术被认为是一种绿色环保、高效节能的下一代新制冷技术之一，具有巨磁熵变的磁制冷材料探索研究引起了人们的极大关注。特别是具有 NaZn₁₃ 相的稀土 - 铁钴硅化合物，由于原材料价格低廉，磁熵变化大，被公认为是最有实用前景的磁致冷材料。已经有许多文章和专利报道了 NaZn₁₃ 相的稀土 - 铁钴硅化合物。专利 03121051.1 提出了加入 C 作为间隙原子的 La_{1-x}R_x(Fe_{1-y}M_y)_{13-z}S_{iz}C_a 化合物，R 为稀土金属，M 为微量的单个或者一个以上的 Al, Co, Be, Ga, B, Ti, V, Cr, Mn, Ni, Zr, Nb, Ml, Hf, Ta, W 元素，其含量 y 从 0 变化到 0.1，得到了一种居里温度在室温附近大范围可调，磁熵变优于 Gd 的化合物。专利 CN101567240 提出整体具有和 NaZn₁₃ 型的 La_{1-x}R_x(Fe_zSi_yTM_{1-z-y})₁₃ 相同的组成的材料及其制备工艺，R 为稀土金属，TM 为单个或者一个以上的微量 Al, Co, Cr, Mn, Ni 元素。专利 CN101477864 提出了一种具有大磁热效应的稀土磁制冷材料及其制备工艺，磁制冷材料的化学通式为：[La_{1-x}R_x](Fe_{1-z}M_z)_{13-a}A_aD_b，R 为稀土金属，M 为单个或者一个以上的 Al, Co, Be, Ga, B, Ti, V, Cr, Mn, Ni, Zr, Nb, Ml, Hf, Ta, W 元素元素，A 为单个或者一个以上的 Si 或 Al；D 为单个或者一个以上的 C, H, N, B，制备工艺是使用单元素用球磨得方法得到分子式为 [La_{1-x}R_x](Fe_{1-z}M_z)_{13-a}A_aD_b 的材料。但是由于这种方法不能使得单元素完全反应生成 [La_{1-x}R_x](Fe_{1-z}M_z)_{13-a}A_aD_b 材料，会留下很多的 α-Fe，而且球磨时间长，存在氧化问题。美国专利 US2010/0143178A1 提出了分子式为 RrTtAa 的大磁熵变材料以及制备方法。这里 R 为稀土金属，T 为 Fe，以及 Fe 的部分替代元素：Co, Mn, Ni, Pt 和 Pd，A 为 Si, Ga, Ge, Mn, Sn, Sb。该制备方法可以工业化生产。

[0003] 另外，注意到上述专利的组成等只是关注材料具有大磁熵变性能以及材料的工业化制备的可能性。如果需要将 NaZn₁₃ 相的稀土 - 铁钴硅化合物用于磁致冷技术中，需要将稀土 - 铁钴硅化合物放入作为热交换介质的水中工作。也就是说，大磁熵变材料的工作环境是在水中。因此，材料在水中的腐蚀性能就非常重要。已提出了用缓蚀剂的方法来降低水对稀土 - 铁钴硅化合物的腐蚀，例如 CN101514458A；也有对材料进行涂层来增加稀土 - 铁钴硅化合物的耐蚀性，例如日本专利特开 2005 - 113209。但是缓蚀剂一般都是偏碱性，多少会损害制冷机的其它部件，而在制冷机中作为制冷工质使用的稀土 - 铁钴硅化合物尺寸多数为 1mm 以下，给镀层带来了困难。

发明内容

[0004] 为了解决上述问题，本发明使用铬作为替代元素，提出了高耐蚀性稀土 - 铁铬硅碳磁热材料及其制备方法。

[0005] 本发明提供一种高耐蚀性稀土 - 铁铬硅碳磁热材料及其制备方法。

[0006] 所述高耐蚀性稀土 - 铁铬硅碳磁热材料在温度为 10 到 40 摄氏度时，在 PH 值为 7-8 的液体热交换介质中浸泡 12 小时，腐蚀速率小于 $0.2\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ ；所述高耐蚀性稀土 - 铁铬硅碳磁热材料在蒸馏水中浸泡使其电极电位基本稳定后，进行极化曲线测量，其腐蚀电位大于 -0.7V；

[0007] 所述高耐蚀性稀土 - 铁铬硅碳磁热材料由两种化学分子式组成，一种化学分子式为 $\text{La}_{1-x}\text{R}_x(\text{Fe}_{1-y-m}\text{Cr}_y\text{M}_m)_{13-z}\text{Si}_z\text{C}_a$ ，另一种化学分子式 LaFeSi ， $\text{La}_{1-x}\text{R}_x(\text{Fe}_{1-y-m}\text{Cr}_y\text{M}_m)_{13-z}\text{Si}_z\text{C}_a$ 的含量以体积百分比计，在 92% 以上， LaFeSi 含量以体积百分比计，在 1% 以上，上述两种化学成分的含量加和应为 100%；上述高耐蚀性稀土 - 铁铬硅碳磁热材料中含有部分替代铁原子的铬原子、作为间隙原子存在的 C 原子。

[0008] 进一步的，所述高耐蚀性稀土 - 铁铬硅碳磁热材料中的 $\text{La}_{1-x}\text{R}_x(\text{Fe}_{1-y-m}\text{Cr}_y\text{M}_m)_{13-z}\text{Si}_z\text{C}_a$ ，其中 R 为一种或者一种以上满足 x 范围的 Ce、Pr、Nd、Sm 稀土元素的任意组合；x 的范围为 0 ~ 0.5；M 为一种或一种以上满足 m 范围的下述元素的任意组合： $\text{Co}, \text{Mn}, \text{Cu}, \text{Nb}$ ；m 的范围为：0 ~ 0.1；y 的范围在 0.009 ~ 0.04；z 的范围为 1.0 ~ 1.7；a 的范围为 0.10 ~ 0.2。

[0009] 进一步的，如上所述的高耐蚀性稀土 - 铁铬硅碳磁热材料的制备方法，包括步骤：使用金属 La、R、Fe、Cr、M 元素，以及 Si、C 元素作为原料，分别按上述高耐蚀性稀土 - 铁铬硅碳磁热材料中的两种化学分子式称料；将上述两种化学分子式的原料，放入真空感应炉中，抽真空后，在氩气气氛中熔炼得到铸锭，再将上述铸锭在 1000 度到 1200 度内退火 1 天到 10 天，得到高耐蚀性稀土 - 铁铬硅碳磁热材料。

[0010] 优选的，如上所述的高耐蚀性稀土 - 铁铬硅碳磁热材料的制备方法，包括步骤：使用金属 La、R、Fe、Cr、M 元素，以及 Si、C 元素作为原料，分别按上述高耐蚀性稀土 - 铁铬硅碳磁热材料的两种化学式称料，放入离心雾化成球装置中，控制冷却速度使得一次枝晶宽度在 5mm 以下，在氩气保护下进行急冷制球，制备出直径为 0.1mm ~ 2mm 的小球，然后将上述小球铸锭在 1000 度到 1200 度内退火 2 小时到 2 天，得到高耐蚀性稀土 - 铁铬硅碳磁热材料。所述小球为包含有两种化学分子式的小球，上述高耐蚀性稀土 - 铁铬硅碳磁热小球在退火工艺中，由于存在 LaFeSi 相，可以促进冶炼后的 $\alpha-\text{Fe}$ 相生成 1;13 相。

[0011] 优选的，所述的高耐蚀性稀土 - 铁铬硅碳磁热材料的制备方法，包括步骤：使用金属 La、R、Fe、Cr、M 元素，以及 Si、C 元素作为原料，分别按上述高耐蚀性稀土 - 铁铬硅碳磁热材料的两种化学式称料，然后分别用快淬炉制备出化学分子式为 $\text{La}_{1-x}\text{R}_x(\text{Fe}_{1-y-m}\text{Cr}_y\text{M}_m)_{13-z}\text{Si}_z\text{C}_a$ 的薄带与化学分子式为 LaFeSi 的薄带，控制冷却速度使得一次枝晶宽度在 5mm 以下，再按比例混合制粉，在 800 度到 1200 度之间进行烧结，烧结后在 1000 度到 1200 度内退火 2 小时到 2 天，得到高耐蚀性稀土 - 铁铬硅碳磁热材料。烧结方法可以是常规烧结，这时烧结温度以 1000 度到 1200 度为好，也可以用 SPS 烧结，这时烧结温度以 800 度到 950 度为好。由于两种成分被分别制备成带，所以高耐蚀性稀土 - 铁铬硅碳磁热材料的成分可以更精确地控制。

[0012] 优选的，所述的高耐蚀性稀土 - 铁铬硅碳磁热材料，在氢气中进行热处理，得到高耐蚀性稀土 - 铁铬硅碳氢化物。这样，本发明的耐蚀性稀土 - 铁铬硅碳磁热材料可以不用任何缓蚀剂，直接工作在作为热交换介质的自来水中。如果使用加有缓蚀剂的水介质，则进一步增加了耐蚀性稀土 - 铁铬硅碳磁热材料的防腐效果。

[0013] 本发明的高耐蚀性稀土 - 铁铬硅碳磁热材料由两种化学分子式组成, 其中一种是 $\text{La}_{1-x}\text{R}_x(\text{Fe}_{1-y-m}\text{Cr}_y\text{M}_m)_{13-z}\text{Si}_z\text{C}_a$, 另一种是 LaFeSi , $\text{La}_{1-x}\text{R}_x(\text{Fe}_{1-y-m}\text{Cr}_y\text{M}_m)_{13-z}\text{Si}_z\text{C}_a$ 含量以体积百分比计, 在 92% 以上, LaFeSi 含量以体积百分比计, 在 1% 以上, 两者加和为 100%。化学式 $\text{La}_{1-x}\text{R}_x(\text{Fe}_{1-y-m}\text{Cr}_y\text{M}_m)_{13-z}\text{Si}_z\text{C}_a$ 主要提供本发明的高耐蚀性稀土 - 铁铬硅碳磁热材料中所需要的 1:13 相。腐蚀实验表明, 如果材料中还余存 α -Fe 相, 则稀土 - 铁铬硅碳磁热材料在水中的腐蚀是围绕 α -Fe 相, 从 1:13 相开始发生。因此要得到耐蚀性的磁热材料, 就要尽量降低 α -Fe 相。本发明的高耐蚀性稀土 - 铁铬硅碳磁热材料中存在微量的 LaFeSi , 退火时可以促进所述的高耐蚀性稀土 - 铁铬硅碳磁热材料中 1:13 相形成, 在同样的退火条件下, 大大提高了耐蚀性稀土 - 铁铬硅碳磁热材料中生成的 1:13 相含量, 消除 α -Fe 相, 这样, 可以达到防止腐蚀发生的目的。

[0014] 而且, 对稀土 - 铁硅磁热材料的腐蚀机理研究表明, 和一般稀土磁性材料, 例如 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 不同, LaFeSi 材料的电位高于 1:13 相的电位, 因此本发明的高耐蚀性稀土 - 铁铬硅碳磁热材料中即使含有少量的 LaFeSi , 也不会加剧材料在水中腐蚀, 不形成发生腐蚀的中心。因此本发明的耐蚀性稀土 - 铁铬硅碳磁热材料因为有 92% 以上的 1:13 相, 所以既可以有大磁熵变, 又可以有很强的抗腐蚀能力, 是最佳的磁制冷材料。

[0015] 本发明的高耐蚀性稀土 - 铁铬硅碳磁热材料中含有高浓度 Cr 元素。添加 Cr 可以大幅度提高的稀土 - 铁铬硅碳磁热材料在水中抗腐蚀能力。电化学试验表明, 加入了高浓度 Cr 元素后既降低了材料的阳极电流密度和阴极电流密度, 又增大了材料的阻抗。随着 Cr 含量的增加, 电流密度降低, 电阻增大。在自来水中, 本发明的耐蚀性稀土 - 铁铬硅碳磁热材料腐蚀速率远小于没有同时加入 Cr 元素和碳元素的材料。

[0016] 本发明的实验表明, Cr 含量在 0.15 ~ 0.4 范围内, $\text{La}_{1-x}\text{R}_x(\text{Fe}_{1-y-m}\text{Cr}_y\text{M}_m)_{13-z}\text{Si}_z\text{C}_a$ 有很好的抗腐蚀性能, 当 Cr 含量超过 0.4 时, 材料依然有好的抗腐蚀能力, 但是 $\text{La}_{1-x}\text{R}_x(\text{Fe}_{1-y-m}\text{Cr}_y\text{M}_m)_{13-z}\text{Si}_z\text{C}_a$ 材料的磁熵变化会大幅度降低, 得不到磁制冷技术所需要的吸热与放热效果。而 Cr 含量小于 0.15, 则材料的抗腐蚀能力降低, 在水中很快被腐蚀。

[0017] 本发明加入 C 元素来协同微量元素 Cr, 提高稀土 - 铁铬硅碳磁热材料在水中的抗腐蚀能力。此外, C 元素也可以缩短退火时间。实验表明, 将 0.1 ~ 0.2 原子的 C 元素加入稀土 - 铁铬硅碳磁热材料的主相 NaZn13 相结构的间隙中, 能够很好的协同 Cr, 增加材料的抗腐蚀能力。更重要的是, 用通常的感应炉或者电弧炉等方法熔炼得到的大块 $\text{La}_{1-x}\text{R}_x(\text{Fe}_{1-y-m}\text{Cr}_y\text{M}_m)_{13-z}\text{Si}_z\text{C}_a$ 铸锭, 一般需要退火 5 天以上来得到体积比为 90% 以上的 1:13 主相, 本发明的研究发现, 如果在材料中加入 0.10 原子以上的 C 元素, 可以有效缩短退火时间。同样的材料, 如果加入了 C 元素, 可以将退火时间缩短一半以上。这样, 同时加入 Cr 和 C, 既可以保证有很高的耐腐蚀性能, 也能在短时间内退火得到体积比为 92% 以上的 1:13 相, 本发明的材料具有很高的实用性。但是如果 C 原子含量高于 0.2, 则不能保证 C 全部位于主相 NaZn13 相结构的间隙中, 这时材料中有 α -Fe 相析出, 随着 C 原子的进一步增加, 材料中将有大量的 α -Fe 相析出, 最终材料中的 1:13 相主相含量难以达到大于 92%, 从而降低磁熵变化值; 而且, C 元素的含量增加, 会破坏稀土 - 铁铬硅碳磁热材料的一级相变的性质, C 原子含量高于 0.2 后, 稀土 - 铁铬硅碳磁热材料的磁性相变为二级相变。

[0018] 本发明用少量的一种或一种以上 Co, Mn, Cu, Nb 的任意组合替代 Fe 元素, 调节居里温度。本发明的实验表明, Co 元素也能够协同 Cr 提高稀土 - 铁铬硅碳磁热材料在水中的抗腐

蚀能力，并且在退火过程中促进 α : β 相形成，但是，其他调节居里温度的元素，例如 Cu 等，会降低材料的抗腐蚀能力。例如，在加入 Cu 来调节居里温度时，其抗腐蚀性能大大降低。这时，为了得到具有高耐蚀性磁热材料，需要加入 0.3 ~ 0.4 原子的 Cr。

[0019] 本发明的高耐蚀性稀土 - 铁铬硅碳磁热材料，使用了将两种化学式分别称料后放入真空感应炉中熔炼，得到包含有两种化学分子式的高耐蚀性稀土 - 铁铬硅碳磁热材料。上述高耐蚀性稀土 - 铁铬硅碳磁热材料在退火工艺中，由于存在 LaFeSi，可以促进冶炼后的 α -Fe 相生成 α : β 相。另外，本发明直接使用 C 元素放入感应炉中熔炼，省去了一般使用 Fe-C 合金来进行 C 添加时的中间合金冶炼，而且能保证 C 含量的均匀，节省了成本。

[0020] 综上所述，本发明的优点在于：

[0021] 1、本发明的高耐蚀性稀土 - 铁铬硅碳磁热材料在水中具有强的抗腐蚀能力，可以直接工作在作为热交换介质的水中。

[0022] 2、本发明的大块耐蚀性稀土 - 铁铬硅碳化合物可以在短时间内形成 92% 以上的 α : β 相，降低了制备成本。

[0023] 3、本发明的耐蚀性含铬碳的稀土 - 铁硅磁热材料和一般的稀土 - 铁硅磁热材料相比，只添加了 Cr 和 C，对材料整体的磁性能没有明显改变，是一种具有实用价值的巨磁致冷工质。

附图说明

[0024] 图 1 为实施例中的本发明 1# 耐蚀性磁热材料，在 1080 度退火 3 天后室温下的 X 射线衍射图谱。其中，横坐标为衍射角，纵坐标为衍射强度；

[0025] 图 2 为实施例 1 中 1# 耐蚀性磁热材料以及对比试样 $\text{LaFe}_{10.87}\text{Co}_{0.63}\text{Si}_{1.5}$ 、 $\text{LaFe}_{10.87}\text{Co}_{0.63}\text{Si}_{1.5}\text{C}_{0.12}$ 在自来水中浸泡 12 小时后的腐蚀速率；

[0026] 图 3 为极化曲线。其中，a 曲线为本发明实施例 1 中的比较材料 $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.5}\text{C}_{0.12}$ 的极化曲线、b 曲线为本发明实施例 1 中的比较材料 $\text{LaFe}_{10.87}\text{Co}_{0.63}\text{Si}_{1.5}$ 的极化曲线、c 曲线代表本发明实施例 1 中的 1# 耐蚀性磁热材料的极化曲线，d 曲线为本实施例 3 中的 3# 耐蚀性磁热材料的极化曲线；

[0027] 图 4 为实施例 1 中本发明 1# 耐蚀性磁热材料的背散射图；

[0028] 图 5 为实施例 1 中本发明 1# 耐蚀性磁热材料的磁熵变化值；

[0029] 图 6 为实施例 2 的本发明 2# 耐蚀性磁热材料，在 1100 度退火 2 天后室温下的 X 射线衍射图谱，其中，横坐标为衍射角，纵坐标为衍射强度；

[0030] 图 7 实施例 2 中本发明 2# 耐蚀性磁热材料在去自来水中的腐蚀速率。其中，横坐标为腐蚀时间，纵坐标为失重率；

[0031] 图 8 实施例 2 中本发明 2# 耐蚀性磁热材料在 2T 的变化磁场下的磁熵变化值；

[0032] 图 9 为实施例 3 中本发明 3# 耐蚀性磁热材料激活后在 523K 下氢化 1 小时后得到的磁熵变化值；

[0033] 图 10 为实施例 4 中本发明 4# 耐蚀性磁热材料的背散射图。

具体实施方式

[0034] 实施例 1：

[0035] 将 La, Fe, Si, Cr, C 等原材料按化学组分分别配成 $\text{LaFe}_{11.3}\text{Cr}_{0.2}\text{Si}_{1.5}\text{C}_{0.12}$ 和 LaFeSi, 然后按照体积比 0.97 ($\text{LaFe}_{11.3}\text{Cr}_{0.2}\text{Si}_{1.5}\text{C}_{0.12}$) : 0.3 (LaFeSi) 的比例配成 1# 耐蚀性磁热材料三公斤, 同时按照化学组分配成对比样 $\text{LaFe}_{10.87}\text{Co}_{0.63}\text{Si}_{1.5}$ 、 $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.5}\text{C}_{0.12}$ 三公斤, 放入真空感应炉中熔炼, 熔炼后倒入直径为 50mm、壁厚 3mm、底厚 30mm 的柱形铸型中, 得到成分均匀的铸锭。将铸锭在 1080℃下退火 3 天, 然后直接放入冰水中快淬。图 1 表示本发明 1# 耐蚀性磁热材料的 X 射线衍射图谱, 其中, 横坐标为衍射角, 纵坐标为衍射强度。从图 1 中可以看出, 在 LaFeSi 的协助下, 上述本发明 1# 耐蚀性磁热材料在短短的 3 天退火后, 已经形成了 1:13 相主相, 并且没有发现有明显的其他杂相的衍射峰。1:13 相的形成明显好于专利 CN101477864 中的实施例。图 2 表示了本发明 1# 耐蚀性磁热材料以及对比样 $\text{LaFe}_{10.87}\text{Co}_{0.63}\text{Si}_{1.5}$ 、 $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.5}\text{C}_{0.12}$ 的腐蚀速率图。从图中可以看出, 在增加了 Cr 的材料中, 12 小时的腐蚀速率为 $0.15\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{h}$, 而没有增加 Cr 的对比样 $\text{LaFe}_{10.87}\text{Co}_{0.63}\text{Si}_{1.5}$ 的腐蚀速率是本发明实施例 1# 样品的一倍以上。对比样 $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.5}\text{C}_{0.12}$ 的腐蚀速率略低于对比样 $\text{LaFe}_{10.87}\text{Co}_{0.63}\text{Si}_{1.5}$, 证实了 C 元素也具有一定的耐蚀性, 但是对比样 $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.5}\text{C}_{0.12}$ 的腐蚀速率仍然远远大于本发明实施例中的 1# 样品。可知, 本发明的含铬碳高耐蚀性磁热材料具有非常好的耐腐蚀性能。图 3 表示本发明 1# 与 3# 耐蚀性磁热材料以及实施例 1 中的对比材料 $\text{LaFe}_{10.87}\text{Co}_{0.63}\text{Si}_{1.5}$ 、 $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.5}\text{C}_{0.12}$ 的极化曲线, 其中, 横坐标为腐蚀电位, 纵坐标为腐蚀电流。从图 3 中可以看出, 本发明 1# 耐蚀性磁热材料的腐蚀电位明显比对比材料 $\text{LaFe}_{10.87}\text{Co}_{0.63}\text{Si}_{1.5}$ 、 $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.5}\text{C}_{0.12}$ 高。Cr 掺杂以及 LaFeSi 的添加使上述本发明 1# 耐蚀性磁热材料的腐蚀电位升高到为 -598mV, 具有很强的抗腐蚀能力。图 4 为本发明 1# 耐蚀性磁热材料的背散射图。用能谱分析可知, 图 4 中主要为灰色的 1:13 主相, 还存在微量白色的 LaFeSi 相。采用 SQUID 测量磁化曲线, 计算出在 2T 磁场下, 磁熵变为 17.0J/kg·K, 见图 5。

[0036] 实施例 2 :

[0037] 将纯 La 与工业纯混合稀土 Re (La/Re:28.27wt. %, Ce/Re:50.46wt. %, Pr/Re:5.55wt. %, Nd/Re:15.66wt. %), Fe, Si, Cr, C 原材料分别按化学组分 $\text{La}_{0.8}(\text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd})_{0.2}\text{Fe}_{11.25}\text{Mn}_{0.1}\text{Cr}_{0.3}\text{Si}_{1.5}\text{C}_{0.2}$ 和 LaFeSi 配制, 然后按照体积比 0.98 ($\text{LaFe}_{11.1}\text{Mn}_{0.1}\text{Cr}_{0.3}\text{Si}_{1.5}\text{C}_{0.15}$) : 0.2 (LaFeSi) 的比例组成 2# 耐蚀性磁热材料, 放入真空感应炉中熔炼得到铸锭, 然后将铸锭在 1100℃下退火 2 天, 直接放入冰水中快淬, 得到成分均匀的化合物。图 6 表示 2# 耐蚀性磁热材料的 X 射线衍射图谱, 其中, 横坐标为衍射角, 纵坐标为衍射强度。从图 6 中可以看出, 在 LaFeSi 的协助下, 上述本发明 2# 耐蚀性磁热材料在短短的 2 天退火后, 已经形成了 1:13 相主相, 并且没有发现有明显的其他杂相的衍射峰。1:13 相的形成明显好于专利 CN101477864 中的实施例。图 7 是 2# 耐蚀性磁热材料在去自来水中的腐蚀速率。其中, 横坐标为腐蚀时间, 纵坐标为失重率。从图 7 中可以看出, 12 小时的腐蚀速率为 $0.17\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{h}$ 。采用 SQUID 测量磁化曲线, 计算出在 2T 磁场下, 磁熵变为 17.0J/kg·K, 见图 8。如图所示, 本实施例中采用了廉价工业纯混合稀土来制备耐蚀性磁热材料, 也得到了高耐蚀性以及大磁熵变化的材料。

[0038] 实施例 3 :

[0039] 将 La, Fe, Si, Cr, Mn, C 等原材料按化学组分分别配成 $\text{LaFe}_{11.1}\text{Mn}_{0.1}\text{Cr}_{0.3}\text{Si}_{1.5}\text{C}_{0.15}$ 和 LaFeSi, 然后按照体积比 0.99 ($\text{LaFe}_{11.1}\text{Mn}_{0.1}\text{Cr}_{0.3}\text{Si}_{1.5}\text{C}_{0.15}$) : 0.1 (LaFeSi) 的比例配成 3#

耐蚀性磁热材料，放入雾化成球装置中熔化后急冷成球，得到 $0.5 \sim 1\text{mm}$ 的小球。将小球在 1080°C 下退火 1 天，然后直接放入冰水中快淬。图 3 表示本发明 3# 耐蚀性磁热小球以及实施例 1 中的材料的极化曲线。从图 3 中可以看出，本发明 3# 耐蚀性磁热材料的腐蚀电流密度低于对比材料 $\text{LaFe}_{10.87}\text{Co}_{0.63}\text{Si}_{1.5}$ 、 $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.5}\text{C}_{0.12}$ ，而腐蚀电位明显高于对比材料 $\text{LaFe}_{10.87}\text{Co}_{0.63}\text{Si}_{1.5}$ 、 $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.5}\text{C}_{0.12}$ 。Cr 掺杂以及 LaFeSi 的添加使上述本发明 3# 耐蚀性磁热材料的腐蚀电位升高到为 -562mV ，具有很强的抗腐蚀能力。将上述 3# 耐蚀性磁热材料在 523K 下氢化 1 小时，可以将该材料的居里温度调节到室温附近，得到的磁熵变化值如图 9。

[0040] 实施例 4：

[0041] 将 La, Fe, Si, Cr, Mn, C 等原材料按化学组分分别配成 $\text{LaFe}_{11.3}\text{Mn}_{0.1}\text{Cr}_{0.3}\text{Si}_{1.3}\text{C}_{0.2}$ 和 LaFeSi ，然后将两种化学式分别称料后放入真空感应炉中分别熔炼，得到两种合金铸锭。然后用快淬炉分别制备出化学分子式为 $\text{LaFe}_{11.3}\text{Mn}_{0.1}\text{Cr}_{0.3}\text{Si}_{1.3}\text{C}_{0.2}$ 和 LaFeSi 的薄带，图 10 为 $\text{LaFe}_{11.3}\text{Mn}_{0.1}\text{Cr}_{0.3}\text{Si}_{1.3}\text{C}_{0.2}$ 薄带的扫描照片，因为是快速冷却，其一次支晶宽度大约 $3\mu\text{m}$ 左右，有利于在热处理阶段快速形成 $1;13$ 相。按体积比 $0.99(\text{LaFe}_{11.3}\text{Mn}_{0.1}\text{Cr}_{0.3}\text{Si}_{1.3}\text{C}_{0.2}) : 0.1(\text{LaFeSi})$ 的比例配成 4# 耐蚀性磁热材料，混合制粉，在 1000 度用 SPS 方法进行烧结，烧结后在 1100 度退火 1 天，得到 4# 高耐蚀性稀土 - 铁铬硅碳磁热材料。由于两种成分被分别制备成薄带，所以 4# 高耐蚀性稀土 - 铁铬硅碳磁热材料的成分可以更精确地控制和随时调整。

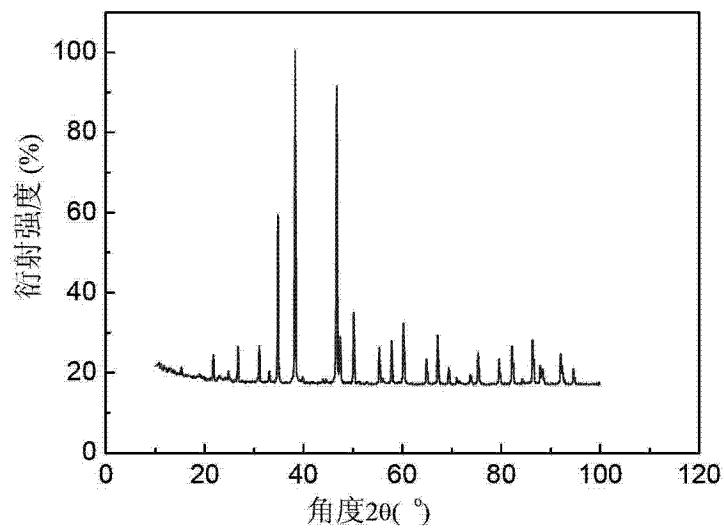


图 1

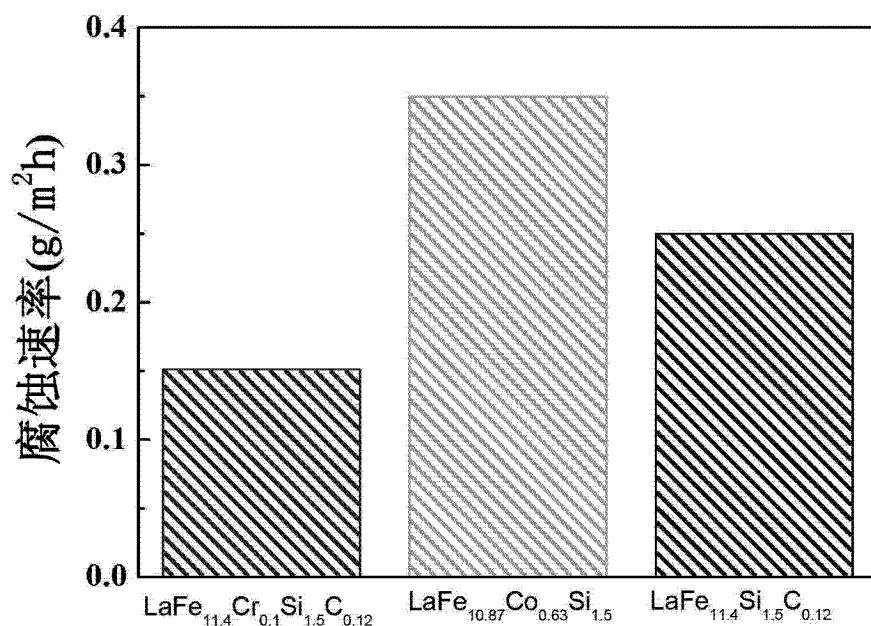


图 2

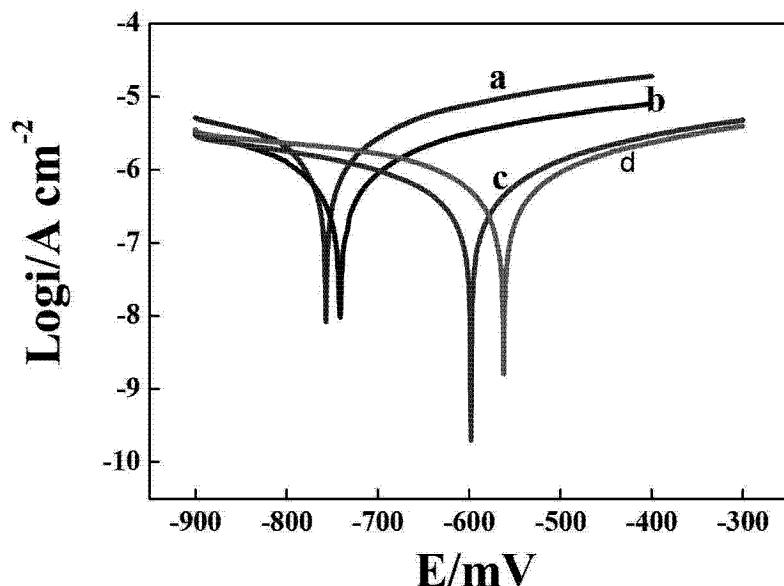


图 3

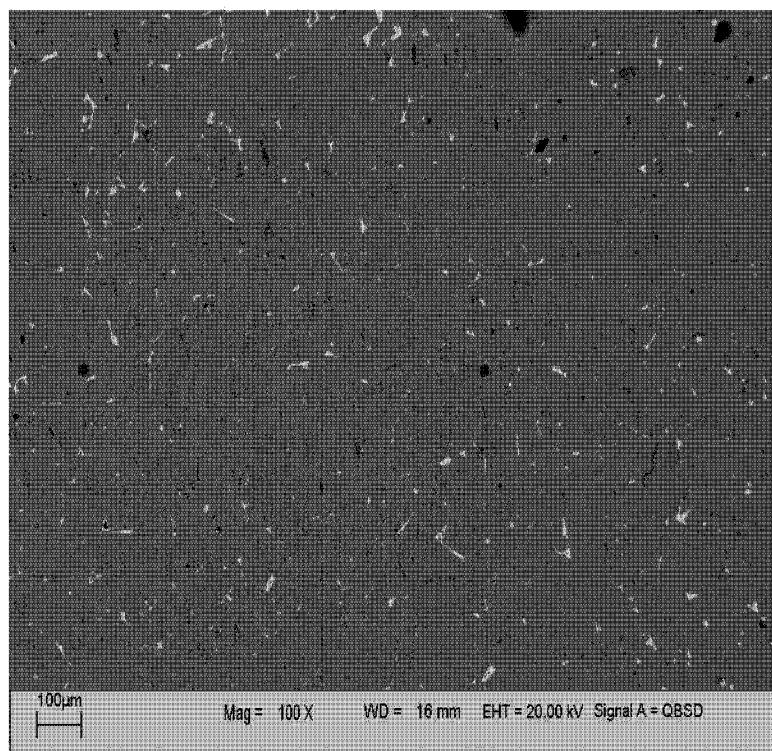


图 4

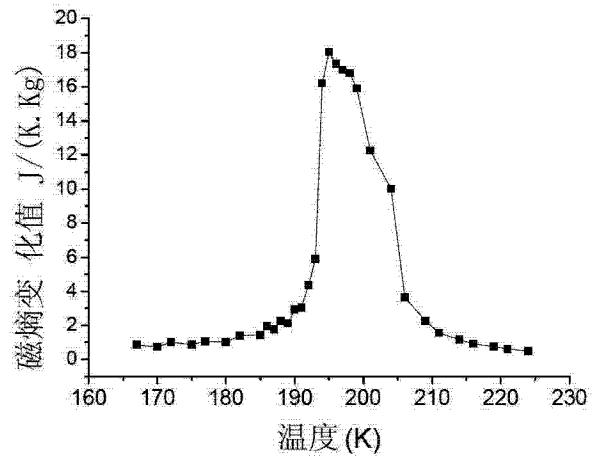


图 5

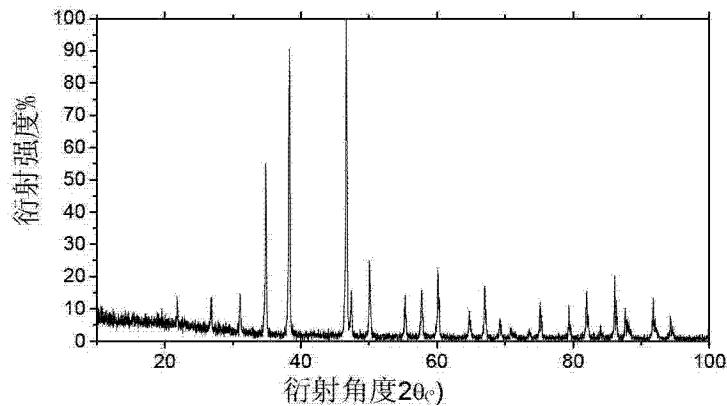


图 6

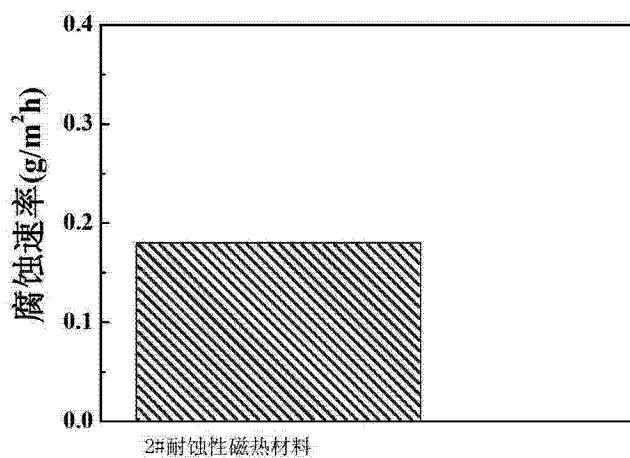


图 7

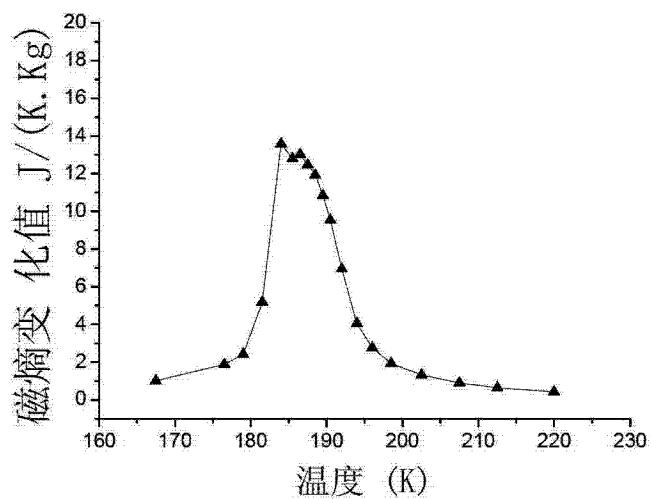


图 8

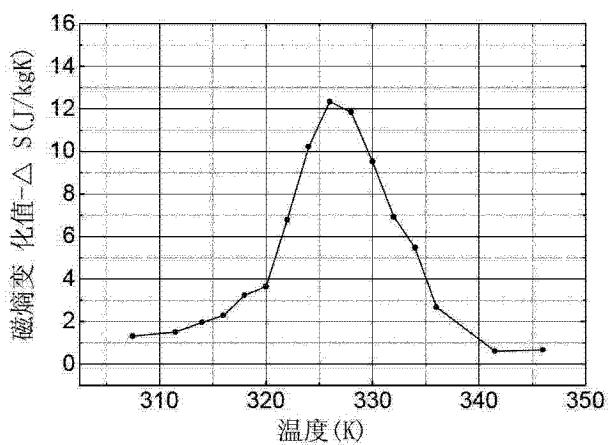


图 9

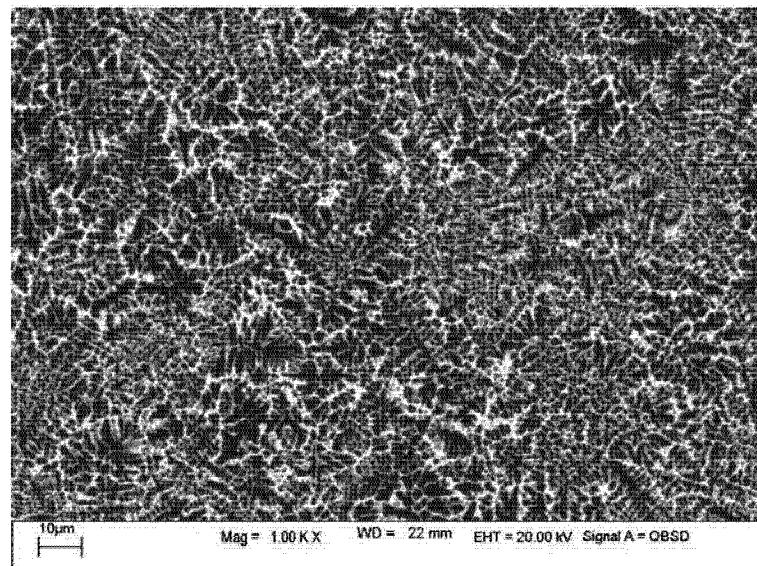


图 10