

高热导率和机械稳定性的La(Fe,Si)₁₃/Cu制备及热、磁、机械性能研究

兰冰, 雷兴杰, 杨益琰, 缪雪飞*

南京理工大学, 材料科学与工程学院, 先进金属与金属间化合物材料技术工信部重点实验室,
江苏 南京

收稿日期: 2021年9月22日; 录用日期: 2021年10月22日; 发布日期: 2021年11月1日

摘要

La(Fe,Si)₁₃磁热材料居里温度仅有210 K左右, 远低于室温, 需要对其进行吸氢处理, 使得材料的居里温度升至室温附近。然而La(Fe,Si)₁₃块体在吸氢过程中材料的体积会发生膨胀, 导致其破碎成粉末。本研究采用化学镀和热压的方法制备出了La(Fe,Si)₁₃/Cu复合材料, 并借助显微镜、X射线衍射仪、能谱仪、综合物性测量系统等研究了其显微形貌、磁相变行为、导热性能及机械强度。本研究获得的具有网格状导热通道的La(Fe,Si)₁₃/Cu磁热复合材料的热导率和抗压强度显著提高。由此可见, 本研究所提出的新结构和制备方法也适用于其他磁热材料, 并且将显著提高其磁热性能中的热性能和力学性能, 从而为磁制冷机和热磁发电机的商业化铺平道路。

关键词

磁制冷复合材料, La(Fe,Si)₁₃/Cu, 化学镀, 热压

Synthesis of La(Fe,Si)₁₃/Cu Magnetocaloric Composite with High Thermal Conductivity and Mechanical Stability

Bing Lan, Xingjie Lei, Yilong Yang, Xuefei Miao*

MIIT Key Laboratory of Advanced Metallic and Intermetallic Materials Technology, School of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing Jiangsu

Received: Sep. 22nd, 2021; accepted: Oct. 22nd, 2021; published: Nov. 1st, 2021

*通讯作者。

文章引用: 兰冰, 雷兴杰, 杨益琰, 缪雪飞. 高热导率和机械稳定性的 La(Fe,Si)₁₃/Cu 制备及热、磁、机械性能研究[J]. 应用物理, 2021, 11(8): 363-371. DOI: 10.12677/app.2021.118043

Abstract

The Curie temperature (T_C) of the $\text{La}(\text{Fe,Si})_{13}$ magnetocaloric material is about 210 K, far below room temperature. Hydrogenation is needed to raise the T_C to room temperature. However, the $\text{La}(\text{Fe,Si})_{13}$ bulk materials will break into powders after hydrogenation due to the volume expansion during hydrogenation. In the present work, $\text{La}(\text{Fe,Si})_{13}/\text{Cu}$ magnetocaloric composite have been successful synthesized by electroless plating and hot pressing. The microscopic morphology, magnetic phase transition behavior, thermal conductivity and mechanical strength have been studied using microscope, X-ray diffractometer, energy dispersive spectroscopy and physical property measurement system, etc. The $\text{La}(\text{Fe,Si})_{13}/\text{Cu}$ magnetocaloric composite with continuous Cu network significantly improve the thermal conductivity and compressive strength. The proposed novel microstructure and synthesis methods are also applicable to other magnetocaloric materials, which will significantly improve the thermal and mechanical properties of magnetocaloric properties and hence pave the way for the commercialization of magnetic refrigerators and thermomagnetic generators.

Keywords

Magnetocaloric Composite, $\text{La}(\text{Fe,Si})_{13}/\text{Cu}$, Electroless Plating, Hot Pressing

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

制冷技术在现代社会生活中具有重要的作用,从生活中常见的冰箱、空调,到工业生产中气体的液化、发动机降温、某些化学反应过程中需要的低温处理,以及各种基础研究中所需要的低温环境,无一离不开制冷技术。近年来,人类社会的可持续发展对传统蒸汽压缩式制冷技术在环保、能效等方面提出了更高要求,发展环境友好、节能高效的新型制冷技术成为有效的解决手段之一。与传统制冷技术相比,磁制冷技术具有以下几个明显的优势[1]: 1) 用水作为传热介质,完全无污染,对环境友好; 2) 采用固态磁制冷材料进行制冷,无压缩机,噪音小; 3) 制冷效率高,最高可达卡诺循环效率 60%。因此若可以将磁制冷技术成熟地运用到生产生活中则会为自然社会带来巨大的环境效益和社会效益。

磁性材料在绝热条件下被外磁场磁化时所发生的温度变化的现象称为磁热效应(MCE) [2]。当磁性材料被施加磁场并且条件保持绝热时,磁矩有序排列,磁熵降低,晶格熵增加,因此 MCE 表现为磁热材料的温度升高。相反,如果撤去外加磁场,磁矩无序排列,磁熵上升,在绝热条件下,晶格熵下降,从而导致材料的温度下降。居里温度(T_C)指磁性材料的铁磁性或亚铁磁性向顺磁性转变时的磁相变温度。一般来说,磁性材料的磁热效应在居里温度附近表现得最显著,此时的磁熵变与绝热温变也是最大的。一些典型的磁热材料有 $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$ [1]、 $\text{La}(\text{Fe,Si})_{13}$ [3] [4]、 $\text{MnFe}(\text{P,As})$ [5]、Heusler [6]合金等。

$\text{La}(\text{Fe,Si})_{13}$ 材料由于具有磁热效应大、生产成本低等优势,因此有望成为室温磁制冷机的制冷工质。然而, $\text{La}(\text{Fe,Si})_{13}$ 材料也存在一些缺点: 1) $\text{La}(\text{Fe,Si})_{13}$ 材料本身的相变温度仅有 210 K 左右,远低于室温,需要进行吸氢处理,使得其居里温度升至室温附近[7]。然而,吸氢过程中材料的体积会发生膨胀,导致碎裂; 2) 氢化后的 $\text{La}(\text{Fe,Si})_{13}$ 材料在常规成型加工后,其热导率通常低于 $5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$,从而限制了其在

磁制冷器件中的应用；3) 氢化后的 $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ 材料在常规成型加工后，抗压强度低于 100 MPa，机械稳定性较差，很难进一步机械加工成薄片状的磁制冷换热片。

由于 Cu 具有较高的热导率($401 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)，并且其塑性较强，是一种很好的粘接剂，因此通过向磁制冷工质中引入 Cu 粘接剂有望提升材料的热导率和机械强度。Julia Lyubina 等人[8]将 $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ 颗粒浸泡在硫酸铜溶液中进行化学镀铜，然后冷压形成 $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}/\text{Cu}$ 复合材料。然而由于冷压时温度较低，Cu 的延展性和流动性都比较差，不能较好地填充孔隙。而且冷压时基体材料在低温较脆硬，易产生裂纹。所以该复合材料热导率虽然比直接冷压 $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ 颗粒高，却仍然不及 $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ 块体。Caiyin You 等人[9]采用磁控溅射的方式在 $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ 颗粒表面溅镀上一层铜，形成 $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}/\text{Cu}$ 核壳结构，随后在 650°C 时通过电火花烧结制备出所需要的复合材料，其抗压强度达到了 105 MPa 左右，耐腐蚀性能也有所提升。但由于实验中电火花烧结时间过长(30 min)，部分铜在局部产生了聚集现象。

本实验采用化学镀 + 热压法(工艺流程见图 1)获得了 $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}/\text{Cu}$ 块体，寻找到最优的化学镀参数和热压参数，并且系统地表征了其微观形貌、磁相变行为、导热性能、力学性能的影响规律。该研究结果有望促进 $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ 材料在磁制冷工艺中的应用，推动磁制冷技术走向商业化、产业化。

2. 实验

2.1. 样品制备

2.1.1. $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ 原材料的制备

以镧、铁、硅(纯度均高于 99.5 wt%)为原材料，采用电弧熔炼法分四次制备 60 g 的 $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}$ 合金铸锭。然后在马弗炉中进行退火，退火温度为 1080°C ，退火时间为 7 天。

2.1.2. 化学镀铜

化学镀铜前需先对原材料进行处理：将 $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ 块体粉碎并研磨，并用标准筛筛出 0.1 mm~0.16 mm 的 $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ 粉末，然后将粉末放置在烧杯内进行化学镀铜。镀液主盐选择硫酸铜，用甲醛作为还原剂。化学镀溶液主要组成： $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为 15 g/L，EDTA·2Na 为 20 g/L，酒石酸钾钠为 15 g/L，甲醛为 5.0 g/L，亚铁氰化钾为 30 mg/L， α,α' -联吡啶为 10 mg/L，镀液温度为 37°C ，颗粒在溶液中浓度为 10 g/L。将主盐与还原剂混合后加入络合剂与添加剂，将筛选好的颗粒浸泡在配置好的镀液中并搅拌均匀，随后置入 37°C 的烘箱。镀铜时间分别设置为 0.5/1/2/4/6/8 h，一段时间后颗粒表面上沉积了一层均匀致密的 Cu 层，用蒸馏水和酒精清洗后放入真空干燥箱抽真空干燥，制得具有核壳结构的 $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}/\text{Cu}$ 磁制冷复合材料颗粒。

2.1.2. 热压

热压设备主体是一个六面顶压机，压力从六个方向指向合成腔，这样可以使样品各个面受力尽可能均匀。合成腔内是一个六面体的叶石蜡作为压力传导介质，样品包裹在叶石蜡之中。将镀铜之后的材料放入模具中(内径 10 mm)，设定好热压温度和合成腔压力，在不同温度和不同合成腔压力下进行热压，热压时间为 2 min。

2.2. 性能表征

将化学镀铜后的粉末材料使用 X 射线衍射仪(XRD, PANalytical X-pert Pro)进行表征。利用综合性测量系统(PPMS, Quantum Design, DynaCool)搭载的振动样品磁强计(VSM)来测量粉末的磁性能得到不同温度下的等温磁化曲线($M-H$ 曲线)，进而得到颗粒中 Cu 的含量。使用 X 射线能谱仪(EDS)对样品的元素分布进行表征。

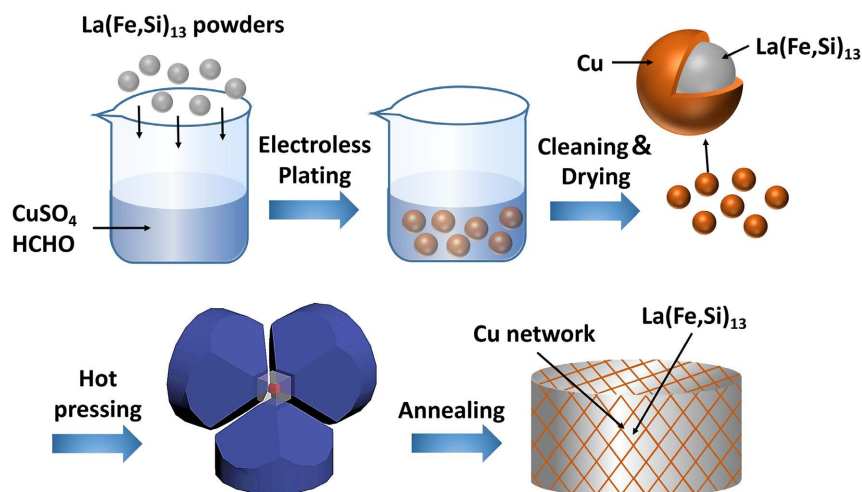


Figure 1. Schematic illustration of the synthesis process of the $\text{La}(\text{Fe,Si})_{13}/\text{Cu}$ composite magnetocaloric materials

图 1. $\text{La}(\text{Fe,Si})_{13}/\text{Cu}$ 复合磁热材料的工艺流程图

使用金相显微镜观察热压样品表面形貌，在拍摄金相图像之前需要先用砂纸对样品进行打磨，然后用抛光机进行抛光处理。由于打磨后的样品表面极易氧化，在抛光过程中全程使用酒精进行清洗。

利用综合物性测量系统(PPMS)来测量材料的热导率，通过监控给定热流条件下样品的温度变化从而得到样品的热导率数据。使用万能试验机对样品进行力学性能测试。利用振动样品磁强计(VSM)测量样品的磁热曲线($M-T$)。通过计算升温的 $M-T$ 曲线斜率处的极值就可以得到样品的居里温度 T_C ，升温、降温曲线间的温差为热滞 ΔT_{hys} 。等温磁化曲线为合金居里温度附近一系列温度下的 $M-H$ 曲线，利用该曲线再结合麦克斯韦方程便可计算某一温度下的等温熵变值。

3. 结果与讨论

图 2(a)为 $\text{La}(\text{Fe,Si})_{13}$ 不同化学镀铜时间的 XRD 图谱，其中 powder 为未镀铜的 $\text{La}(\text{Fe,Si})_{13}$ 原始粉末。经过化学镀铜 1 h 后的样品出现了较弱的 Cu 衍射峰，而化学镀铜 2 h 后 Cu 峰较为明显，说明化学镀后 Cu 已经沉积在 $\text{La}(\text{Fe,Si})_{13}$ 表面，并且主相峰依然存在且没有其他峰出现，则表明化学镀过程中主相与 Cu 没有发生化学反应。随着化学镀时间的进一步增加至 6 h，Cu 的衍射峰强度也随之增加，这表明 $\text{La}(\text{Fe,Si})_{13}/\text{Cu}$ 复合材料样品中的 Cu 含量在一定范围内会随着化学镀时间的增加而增加。而在镀铜时间延长至 8 h 时 Cu 的衍射峰强度只增加了一些，说明镀铜反应速率此时已大大减小。选择恰当的化学镀时间是非常重要的。因为化学镀时间过短会导致粉末表面镀铜量不足且造成镀铜溶液的浪费；化学镀时间过长会造成时间成本的提高。图 2(b)为 $\text{La}(\text{Fe,Si})_{13}$ 不同镀铜时间样品在 10 K 温度下磁化强度随磁场的变化关系曲线($M-H$ 曲线)。由图可见，低温下所有样品都呈软铁磁性，磁化强度在 1 T 左右基本达到了饱和。随着镀铜时间的增加，样品中 Cu 质量分数越来越大，所以样品的饱和磁化强度降低。这与 XRD 结果中样品中的 Cu 含量在一定范围内会随着化学镀时间的增加而增加的结论相吻合。根据不同镀铜时间样品与原始 $\text{La}(\text{Fe,Si})_{13}$ 饱和磁化强度大小的比较，可以计算出样品中 Cu 的含量，具体可见图 2(b)插图。镀铜刚开始时反应较快，随着时间增加铜含量的上升速度较快，反应一段时间后由于镀液浓度的降低反应速率减小。比较镀铜时间为 6 h 和 8 h 两组样品，镀铜时间为 6 h 的样品的 Cu 含量约为 22.5%，镀铜时间为 8 h 的样品的 Cu 含量约为 23%，二者没有太大变化。因为考虑到时间成本，所以在本实验中所采用的热压样品，其化学镀铜时间均为 6 h，即铜的质量分数为 22%~23%。

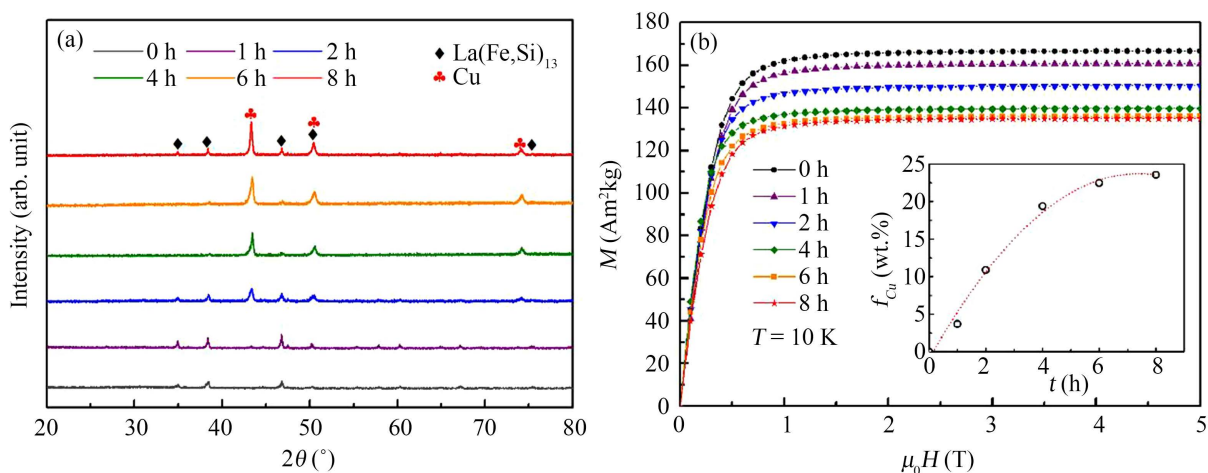


Figure 2. (a) XRD patterns and (b) isothermal magnetization curves at 10 K of the Cu-plated La(Fe,Si)₁₃ powders obtained after different electroless plating time

图 2. 不同镀铜时间的 La(Fe,Si)₁₃/Cu 粉末的(a) XRD 图和(b) 在 10 K 温度下等温磁化曲线

图 3 给出了 La(Fe,Si)₁₃/Cu 复合材料颗粒剖面的 EDS 元素分布图。从 EDS 图中可以看出在主相中 La、Fe、Si 均匀分布，进一步说明了本实验中所制备的 La(Fe,Si)₁₃ 样品的均匀性。图 3(d) 可以看到 Cu 分布在 La(Fe,Si)₁₃ 颗粒表面，镀层连续且均匀，形成了所需要的 La(Fe,Si)₁₃/Cu 核壳结构。Cu 在 La(Fe,Si)₁₃ 外部形成了较薄的镀层并且将四周的 La(Fe,Si)₁₃ 颗粒紧密联系形成了导热通道。

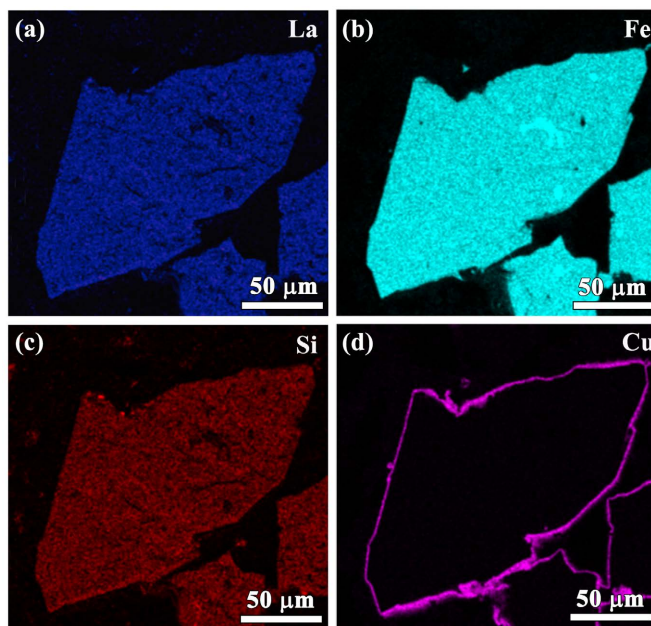


Figure 3. EDS maps of the La(Fe,Si)₁₃ powders after Cu plating for 6 hours

图 3. 镀铜 6 小时后 La(Fe,Si)₁₃ 粉末的 EDS 图

图 4 为合成腔压力 2 GPa、热压时间 2 min、不同温度下热压后的 La(Fe,Si)₁₃/Cu 样品的金相图像。合成腔压力较小时 La(Fe,Si)₁₃/Cu 颗粒不能紧密的结合在一起。而在较大合成腔压力下 La(Fe,Si)₁₃ 颗粒会被部分压碎，产生许多微裂纹，而这种微裂纹使材料的机械性能下降。因此，热压参数中的合成腔压力选

择为 2 GPa。图 4 中(a)、(b)、(c)、(d)热压温度分别为 600°C、700°C、750°C 和 800°C。可以看出在相同合成腔压力下，随着温度升高，黑色孔洞逐渐减少。这是由于随着温度升高，Cu 的流动性增强，填补了孔洞，提高了材料的致密度。但在(d)中看到 Cu 相略微减少，这是由于在较高温度下 La-Cu 发生共晶反应生成了第二相。这种第二相会使 $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ 材料的磁性降低。因此，我们将最终的热压温度调整为 750°C。在图 4(c)中可以清晰的看出，经过化学镀铜 + 热压工艺后，基本消除了材料中的孔洞，大幅度减小了孔隙率，且 Cu 紧密地包裹在 $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ 相周围，构成了网格状的导热通道。所以综合下来热压参数确定为热压温度：750°C；合成腔压力：2 GPa；热压时间：2 min。

图 5(a)给出了不同热压温度下镀铜热压样品与电弧熔炼的常规样品的压缩应力 - 应变曲线。从中可以看出，除 750°C，2 GPa 热压的镀铜样品出现屈服阶段外，其余样品均出现明显的脆性断裂。并且由于 750°C 的样品在应力相同时应变最大说明其塑形最好。其中，750°C，2 GPa 热压的镀铜样品具有较大的抗压强度(440 MPa)，这一数值远高于相同热压参数下不镀铜样品的抗压强度。高抗压强度与 Cu 优异的延展性和流动性密不可分。Cu 将 $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ 颗粒包裹，在外界压力下，Cu 的延展性分担了 $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ 颗粒的压力，使其能够承受更大的外界环境压力。且在高温下 Cu 流动性增强，很好地填充了孔隙，提高了材料的致密度。

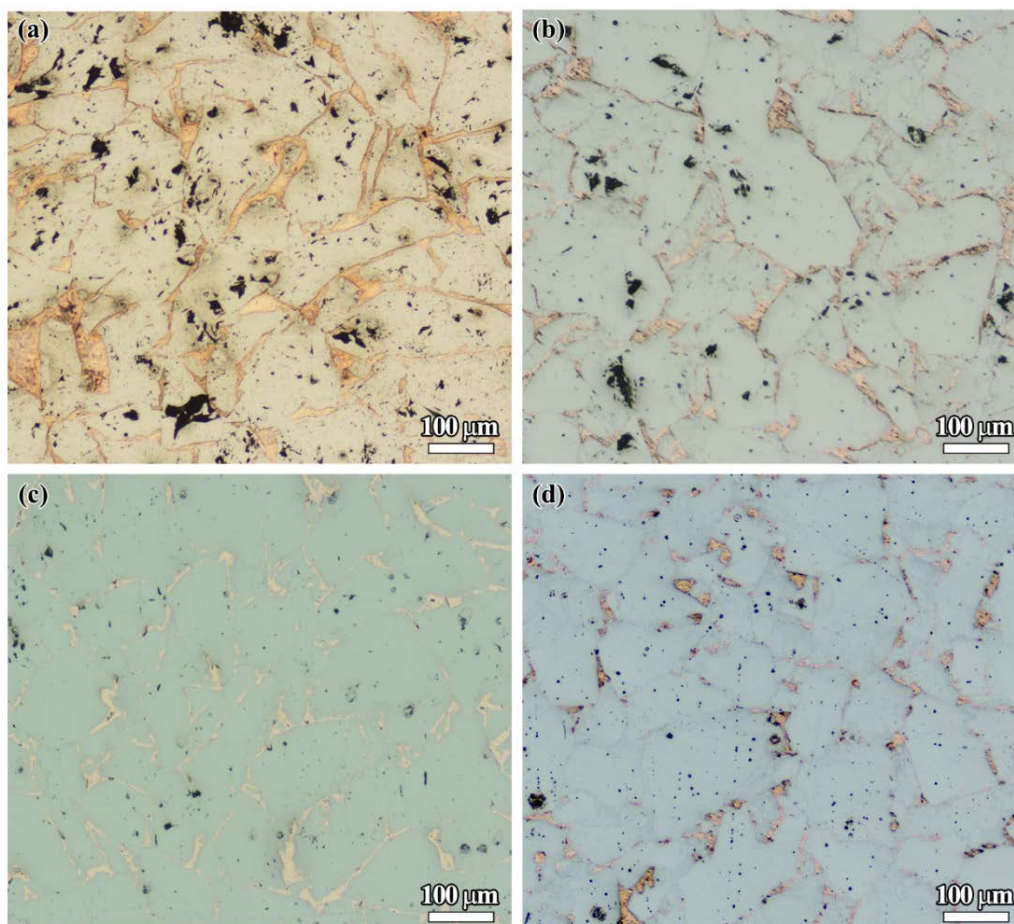


Figure 4. Optical microscopic images of the $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}/\text{Cu}$ composites obtained after hot pressing at (a) 600°C, (b) 700°C, (c) 750°C and (d) 800°C for 2 min under pressure of 2 GPa

图 4. (a) 600°C, (b) 700°C, (c) 750°C 和 (d) 800°C 温度下热压 2 min 所得 $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}/\text{Cu}$ 复合材料的光学显微图，压力均为 2 GPa

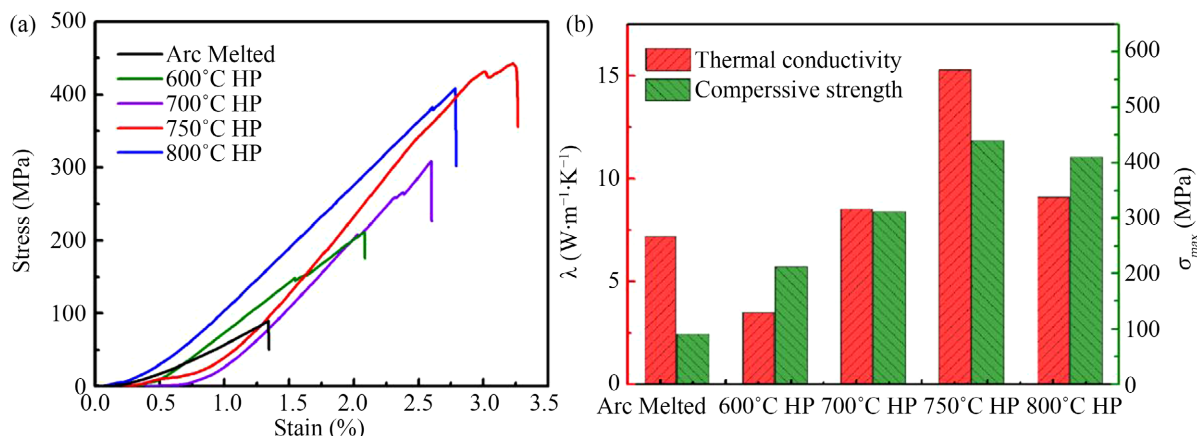


Figure 5. (a) Compressive stress-strain curves and (b) thermal conductivity together with the maximum compressive strength of the $\text{La}(\text{Fe,Si})_{13}/\text{Cu}$ composites hot-pressed at different temperatures. Corresponding results of an arc-melted sample are also included in (a) and (b) for comparison

图 5. 不同热压温度所得 $\text{La}(\text{Fe,Si})_{13}/\text{Cu}$ 样品与电弧熔炼的常规样品的(a) 压缩应力 - 应变曲线, (b) 热导率与抗压强度对比

图 5(b)中直观地给出了每个样品的抗压强度与热导率大小。值得注意的是, 750°C、2 GPa 条件下镀铜热压的样品热导率达到了 $15.1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 对比相同热压参数不镀铜的 $\text{La}(\text{Fe,Si})_{13}$ 材料热导率($7.4 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)实现了较高的提升。750°C、2 GPa 镀铜热压的样品在热压过程中, 由于核壳结构的 $\text{La}(\text{Fe,Si})_{13}/\text{Cu}$ 颗粒在高温高压下粘接在一起, 有效填充了颗粒间的孔隙, 使得缺陷大幅度减少, 这有利于整体热导率的提升。此外, 具有核壳结构的 $\text{La}(\text{Fe,Si})_{13}/\text{Cu}$ 颗粒在热压后, 高热导率的 Cu 形成了网格状的快速导热通道, 使得来自每一个方向的热量都能通过 Cu 构建的导热通道迅速传导出去, 大幅度提升了导热系数。对于机械性能来说, 750°C、2 GPa 下镀铜热压的样品抗压强度达到了 440 MPa。这是由于孔洞的减少, 以及 Cu 的良好的延展性与流动性, 使得材料整体的力学性能都得到了提升。

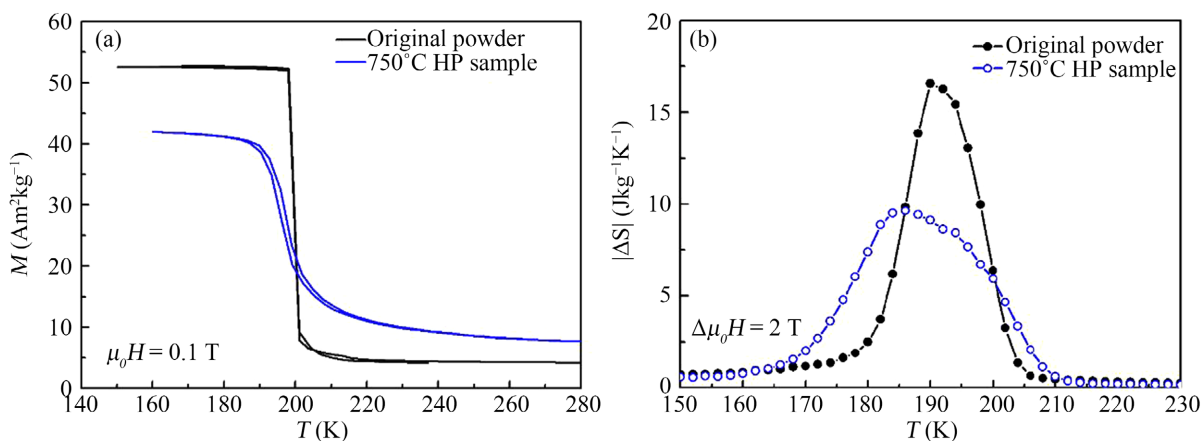


Figure 6. (a) Temperature-dependent magnetization and (b) isothermal entropy change of the original $\text{La}(\text{Fe,Si})_{13}$ powders and the $\text{La}(\text{Fe,Si})_{13}/\text{Cu}$ composite hot-pressed at 750°C

图 6. 原始 $\text{La}(\text{Fe,Si})_{13}$ 粉末与 750°C热压 $\text{La}(\text{Fe,Si})_{13}/\text{Cu}$ 样品不同温度下的(a)磁化强度和(b)的等温熵变

图 6(a)为原始粉末与 750°C、2 GPa 镀铜热压样品在 0.1 T 外磁场下磁化强度随温度变化曲线, 在低温下材料处于铁磁态, 随着温度的上升, 到达居里温度附近发生磁相变, 由铁磁态转变为顺磁态。居里温度附近升温曲线与降温曲线之间的温度差值即为热滞, 热滞的存在表明材料所发生的相变为一阶相变。

由图中可知, $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ 原始粉末与 $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}/\text{Cu}$ 热压样品的居里温度均为 200 K 左右, 这说明热压过程不会对样品的居里温度产生影响。 $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}/\text{Cu}$ 热压样品的磁化强度有所降低, 这是因为无磁性 Cu 的加入使得 $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ 的质量分数降低。热滞下降的原因有两点, 一是 Cu 为非磁性相, 稀释了磁热性能; 二是相变变缓导致热滞降低。我们可以观察到, $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}/\text{Cu}$ 热压样品的相变温区变宽, $M-T$ 曲线变缓, 这是由于热压样品中存在残余应力所导致的。残余应力的存在一定程度上影响了材料的熵变。

图 6(b) 为利用麦克斯韦关系式所计算出的原始粉末与 750°C 镀铜热压样品在 2T 磁场下的磁熵变随温度变化曲线。从图中可以明显地看出, 热压后样品的最大磁熵变有所降低。尽管磁熵变明显降低了, 但是通过计算材料的相对制冷能力(RCP)发现, 2T 磁场下热压样品的 RCP 为 250.0 J/kg, 相较于原始粉末的 236.3 J/kg 差距较小。这说明了化学镀铜和热压过程不会使材料的制冷能力出现明显降低, 保留了 $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ 较高的制冷能力, 甚至有所提高。

4. 结论

本研究提出了化学镀铜 + 热压成型的制备工艺, 这是一种新型的磁制冷复合材料的制备方法, 并通过该工艺制备出了 $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}/\text{Cu}$ 块体。实验中优化了化学镀铜工艺参数和热压工艺参数, 系统地研究了化学镀和热压工艺对材料微观形貌、磁相变行为、力学性能、导热性能和磁热性能等方面的影响。研究发现, 本研究采用的化学镀铜法(镀铜时间: 6 h)使 Cu 均匀分布在 $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ 基体周围, 形成核壳结构, 而热压(热压温度: 750°C、合成腔压力: 2 GPa、热压时间: 2 min)工艺使核壳状 $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}/\text{Cu}$ 颗粒紧密结合, 形成连续的网格状结构, 界面两相结合紧密, 界面热阻小; 同时在热压过程中提供的较高温度使 Cu 的流动性增强, 填充孔洞, 提高了材料的致密度。经过化学镀铜 + 热压成型后, 材料的主相没有被破坏, 也没有生成新的杂相。

以 $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ 材料为基础, Julia Lyubina 等人[8]使用冷压的方法将 Cu 和 $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ 进行结合并对复合材料的性能进行了相关研究。 $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}/3.0 \text{ wt}\% \text{Cu}$ 经过冷压处理后在 200 K、250 K、300 K、350 K 条件下的导热系数分别为 2.0、2.4、2.7、3.0 ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), 且由于冷压产生裂纹和空洞, 材料的机械稳定性下降。Hu Zhang 等人[2]采用不同体系含量的环氧树脂的粘接 $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ 基材料进行分析, 3 wt% 环氧树脂粘接的 $\text{LaFe}_{11.7}\text{Si}_{1.3}\text{C}_{0.2}\text{H}_{1.8}$ 抗压强度达到 162 MPa, 这种程度的抗压强度已经可以满足应用标准, 但由于树脂热导率低, 所以也影响磁制冷材料的应用。Heng Zhang 等人[10]使用热压工艺将 $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}\text{H}_x$ 与 Sn 粘接得到较好的磁制冷材料, 但由于 Sn 的热导率并不高, 检测得出在 225°C、233°C、242°C、250°C 热压温度下得到的复合材料的热导率分别为 7.9、6.6、7.1、6.8 ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), 所以在材料热导率方面依然有改进的空间。

相比之下, 本研所得 $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}/\text{Cu}$ 磁制冷复合材料具有非常优异的抗压强度(440 MPa)和热导率($15.1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), 与在相同化学镀和热压参数下制备的 $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ 块体相比抗压强度和热导率分别提高了 4.4 倍和 2 倍。因此, 本研究所获得的 $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}/\text{Cu}$ 复合材料的磁、热、机械等综合性能优异, 不仅为磁制冷材料的加工工艺提供新的途径, 同时也为 $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ 磁制冷材料的实用化、产业化奠定了基础。

基金项目

本研究受到了国家级大学生创新创业训练计划项目(202010288145Z)经费支持。

参考文献

- [1] Gschneidner, K.A. and Pecharsky, V.K. (2000) Magnetocaloric Materials. *Annual Review of Materials Science*, **30**, 387-429. <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.30.1.387>
- [2] Zhang, H., Sun, Y.J., Niu, E., Hu, F.X., Sun, J.R. and Shen, B.G. (2014) Enhanced Mechanical Properties and Large

- Magnetocaloric Effects in Bonded La(Fe,Si)₁₃-Based Magnetic Refrigeration Materials. *Applied Physics Letters*, **104**, Article No. 062407. <https://doi.org/10.1063/1.4865236>
- [3] Hu, F.X., Shen, B.G., Sun, J.R., Cheng, Z.H. (2001) Influence of Negative Lattice Expansion and Metamagnetic Transition on Magnetic Entropy Change in the Compound LaFe_{11.4}Si_{1.6}. *Applied Physics Letters*, **78**, 3675-3677. <https://doi.org/10.1063/1.1375836>
- [4] Lai, J.W., Huang, B.W., Miao, X.F., *et al.* (2019) Combined Effect of Annealing Temperature and Vanadium Substitution for Magnetocaloric Mn_{1.2-x}V_xFe_{0.75}P_{0.5}Si_{0.5} Alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, **803**, 671-677. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.06.239>
- [5] Dung, N.H., Zhang, L., Ou, Z.Q., Zhao, L., van Eijck, L., Mulders, A.M., Avdeev, M., Suard, E., van Dijk, N.H. and Brück, E. (2012) High/Low-Moment Phase Transition in Hexagonal Mn-Fe-P-Si Compounds. *Physics Review B*, **86**, Article No. 045134. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.045134>
- [6] Hu, S.Y., Miao, X.F., Liu, J., Ou, Z.Q., Cong, M.Q., Haschuloo, O., Gong, Y.Y., Qian, F.J., You, Y.R., Zhang, Y.J., Xu, F. and Brück, E. (2019) Small Hysteresis and Giant Magnetocaloric Effect in Nb-Substituted (Mn,Fe)₂(P,Si) Alloys. *Intermetallics*, **114**, Article No. 106602. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2019.106602>
- [7] Fujieda, S., Fujita, A., Fukamichi, K., Yamazaki, Y. and Iijima, Y. (2001) Giant Isotropic Magnetostriction of Itinerant-Electron Metamagnetic La(Fe_{0.88}Si_{0.12})₁₃H_y Compounds. *Applied Physics Letters*, **79**, 653-655. <https://doi.org/10.1063/1.1388157>
- [8] Lyubina, J., Hannemann, U., Cohen, L.F. and Ryan, M.P. (2012) Novel La(Fe,Si)₁₃/Cu Composites for Magnetic Cooling. *Advanced Energy Materials*, **2**, 1323-1327. <https://doi.org/10.1002/aenm.201200297>
- [9] You, C., Wang, S., Zhang, J., Yang, N. and Tian, N. (2016) Improvement of Magnetic Hysteresis Loss, Corrosion Resistance and Compressive Strength Through Spark Plasma Sintering Magnetocaloric LaFe_{11.65}Si_{1.35}/Cu Core-Shell Powders. *AIP Advances*, **6**, Article No. 055321. <https://doi.org/10.1063/1.4952757>
- [10] Zhang, H., Liu, J., Zhang, M., Shao, Y., Li, Y. and Yan, A. (2016) LaFe_{11.6}Si_{1.4}H_y/Sn Magnetocaloric Composites by Hot Pressing. *Scripta Materialia*, **120**, 58-61. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2016.04.021>