

专题: 应用磁学

增材制造宽温区  $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$  基梯度合金的  
磁热性能\*谢珑珑<sup>1)</sup> 秦亚洲<sup>2)</sup> 孙佳怡<sup>1)</sup> 乔凯明<sup>1)</sup> 刘剑<sup>3)4)†</sup> 张虎<sup>1)‡</sup>

1) (北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083)

2) (亚洲新材料(北京)有限公司, 北京 100176)

3) (上海大学材料科学与工程学院, 上海 200444)

4) (中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 宁波 315201)

(2025年9月24日收到; 2025年10月23日收到修改稿)

磁制冷技术具有绿色环保和节能高效等优点, 被认为是有望取代气体压缩制冷技术的新一代制冷技术。但目前磁制冷材料往往相变温区过窄 ( $\leq 10$  K), 需多个成分的材料叠加才能满足实际的制冷温跨。本研究选择典型的  $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$  基磁制冷材料, 创新采用梯度激光粉末床熔融技术, 3D 打印出水平成分梯度的  $\text{La}_{0.70}\text{Ce}_{0.30}\text{Fe}_{11.65-x}\text{Mn}_x\text{Si}_{1.35}$  (Mn 含量从 0—0.64 连续变化) 合金。系统表征其显微结构、磁学性能及磁热效应可知, 该技术可实现成分沿粉末床平面的可控梯度分布与高通量制备, 从而实现了该梯度合金居里温度从 134—174 K 宽温区的连续变化。随 Mn 含量增加, 合金相变从弱一级相变逐渐变为二级相变, 磁熵变曲线峰型从“尖而高”变为“宽而平”, 半高宽温区扩大至 83.3 K, 使得梯度合金始终保持较高的制冷能力 RC ( $\sim 130$  J/kg, 3 T)。本研究通过梯度增材制造突破传统材料制备与性能瓶颈, 为磁制冷材料高通量制备与性能优化提供全新技术路径。

关键词: 磁制冷, 梯度增材制造, 宽温区

PACS: 75.30.Sg, 81.30.Kf, 75.30.Kz

DOI: 10.7498/aps.74.20251317

CSTR: 32037.14.aps.74.20251317

## 1 引言

随着社会进步与科技发展, 制冷技术已广泛应用于冰箱、空调及航空航天、精密仪器温控等领域, 是保障生活品质与推动工业化的关键技术。当前主流的气体压缩制冷技术, 以氟利昂等为工质, 存在易泄漏破坏臭氧层、能耗高、制冷系数低及制冷工质有毒等问题, 难以适配绿色高效需求, 开发替代

技术迫在眉睫。磁制冷技术因制冷效率高、结构紧凑且无有害气体排放, 高度契合国家的高效绿色可持续发展方向, 为解决传统技术瓶颈提供了理想路径, 因此近年来磁制冷技术受到越来越多的关注和研究<sup>[1-4]</sup>。

与传统气体压缩制冷技术依赖氟利昂类工质不同, 磁制冷技术以磁相变材料为核心介质<sup>[5]</sup>, 其原理基于材料的磁热效应<sup>[6,7]</sup>: 外加磁场时, 材料磁矩由无序变有序, 磁熵降低并释放热量; 移去磁场

\* 国家重点研发计划 (批准号: 2021YFB3501204)、国家自然科学基金 (批准号: 52171169, 52101210)、新金属材料全国重点实验室开放基金 (批准号: 2023-ZD01)、北京科技大学概念验证支持项目 (批准号: GNYZ-2024-6) 和北京科技大学科技与文明中外人文交流研究开放课题基金 (批准号: 2024KFZD001, 2024KFYB004) 资助的课题。

† 通信作者. E-mail: liujian@shu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: zhanghu@ustb.edu.cn

后,磁矩恢复无序,磁熵升高并吸收环境热量,通过“加磁放热-去磁吸热”循环实现制冷.可见,磁制冷材料的磁热效应强度与稳定性,直接决定该技术的效率与应用潜力,是其发展的核心支撑<sup>[8-10]</sup>.

近年来,为推动室温实用化,科研人员研究并报道了多种室温大磁热效应材料,如  $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$ <sup>[11]</sup>,  $\text{La}(\text{Fe}, \text{M})_{13}$  ( $\text{M} = \text{Si}, \text{Al}$ ) 基化合物<sup>[12,13]</sup>、 $\text{MnAs}$  基化合物<sup>[14,15]</sup>、 $\text{Mn}$  基哈斯勒合金<sup>[16,17]</sup>、 $\text{MM}'\text{X}$  ( $\text{M}, \text{M}'$  为过渡族金属,  $\text{X}$  为 C 或 B 族元素) 合金<sup>[18]</sup> 等. 这些材料大多具有一级磁相变特性, 室温下磁熵变大、相变温度可调且稳定性好, 为室温磁制冷研究提供关键基础, 成为领域热点<sup>[19]</sup>. 但同时这些材料也存在共性问题, 即一级相变剧烈导致有效温区极窄 (通常  $\leq 10$  K). 而在实际制冷应用当中, 如空调、冰箱等则需温跨约 30 K 的宽温区. 这导致上述大磁热效应材料难以满足实际应用的宽制冷温跨, 成为制约磁制冷技术产业化的关键难题<sup>[20]</sup>.

本研究以典型的室温磁制冷材料  $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$  体系作为研究对象, 该体系材料具有低场大磁热效应、相变温度灵活可调、原料成本低廉, 以及无有毒有害成分等综合优势, 是磁制冷领域被认为最有可能替代传统工质 Gd 的候选材料<sup>[1,7,12,13]</sup>. 本工作采用梯度激光粉末床熔融技术 (gradient laser powder bed fusion, GLPBF), 设计并制备出  $\text{La}_{0.70}\text{Ce}_{0.30}\text{Fe}_{11.65-x}\text{Mn}_x\text{Si}_{1.35}$  (Mn 含量从 0—0.64 连续变化) 成分梯度合金 (compositionally gradient alloys, CGAs). 该 CGAs 实现了材料成分、相变温度和磁学性能连续梯度变化, 获得了 40 K 的宽温区制冷温跨. 值得注意的是, 与以往报道的砌筑方向梯度合金不同<sup>[21]</sup>, 本研究通过梯度增材制造技术实现了成分梯度沿粉末床平面方向的可控分布, 这一技术创新在显著拓宽材料相变温区的同时, 更实现了不同成分磁制冷材料的高通量制备, 为磁制冷材料的高效筛选与性能优化提供了全新的技术路径.

## 2 实验

按  $\text{La}_{0.70}\text{Ce}_{0.30}\text{Fe}_{11.65}\text{Si}_{1.35}(\text{Mn}0)$  和  $\text{La}_{0.70}\text{Ce}_{0.30}\text{Fe}_{11.015}\text{Mn}_{0.64}\text{Si}_{1.35}(\text{Mn}0.64)$  的化学成分进行配比, 其中所有的原料纯度均高于 99.99% (质量分数, 下同), 由于样品在制备过程中会发生 La, Ce 和 Mn 的损失, 因此在原重量的基础上额外添加

了 5% 进行成分补偿. 通过真空感应熔炼气雾化 (VIGA) 将配好的原料制备成粒径范围为 0—150  $\mu\text{m}$  的球形粉末, 然后进一步将这些粉末筛分为 15—53  $\mu\text{m}$  的粒径范围, 最后将其用于后续的梯度激光粉末床熔融. 增材制造所使用的激光功率 ( $P$ ) 为 150—300 W, 扫描速度 ( $v$ ) 为 450—1800 mm/s, 层间厚度 ( $d$ ) 为 20—40  $\mu\text{m}$ , 扫描间距 ( $h$ ) 为 45—90  $\mu\text{m}$ , 采用层间旋转  $67^\circ$  的条纹图案扫描策略打印  $\text{La}_{0.70}\text{Ce}_{0.30}\text{Fe}_{11.65-x}\text{Mn}_x\text{Si}_{1.35}$  (Mn 含量从 0—0.64 连续变化) 成分梯度合金. 相邻层间采用旋转  $67^\circ$  的条纹图案扫描策略的目的是降低微观组织的各向异性及残余应力. 进一步, 该梯度合金被密封在充满氩气的石英管中在 1393 K 退火 24 h 后用冰水淬火.

通过激光粒度仪对 VIGA 制备的球形粉末进行粒径分布分析, 所用仪器型号为 Mastersizer 2000. 通过 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 对样品进行晶体结构表征, 所用仪器型号为 Ultima IV. 基于所得的 XRD 图谱, 使用 LHPM Rietica 软件进行 Rietveld 精修, 以确定材料的相含量、晶体结构与晶格参数. 通过扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 对微观结构进行表征, 所用仪器型号为 Zeiss LEO-1450, 并通过 SEM 配备的能量色散谱仪 (energy-dispersive spectroscopy, EDS) 进行成分分析, 所用仪器型号为 Ultim Max 170. 通过振动样品磁强计 (vibrating sample magnetometer, VSM) 进行磁学性能测试, 所用仪器型号为 QD 公司的 VersaLab.

## 3 结果与讨论

图 1 为用于梯度打印  $\text{La}_{0.70}\text{Ce}_{0.30}\text{Fe}_{11.65-x}\text{Mn}_x\text{Si}_{1.35}$  (Mn 含量从 0—0.64 连续变化) CGAs 所用原始粉末的形貌表征和粒径分布图. 其中, 图 1(a), (b) 分别为 Mn0 和 Mn0.64 粉末的 SEM 图像. 由图 1 可见, 两种粉末的颗粒均呈现出良好的球形形貌, 球形度完整且表面光洁, 几乎无明显不规则凸起或凹陷. 这种高球形度的粉末颗粒可显著优化 3D 打印过程中的铺粉流畅性, 促进粉末层的均匀堆积, 为提升打印过程稳定性、保障最终打印件的致密度与力学性能奠定基础<sup>[22]</sup>. 图 1(c), (d) 分别为 Mn0 和 Mn0.64 粉末的粒度分布测试结果. 数据显示, 两种粉末的粒径均呈典型正态分布特征,

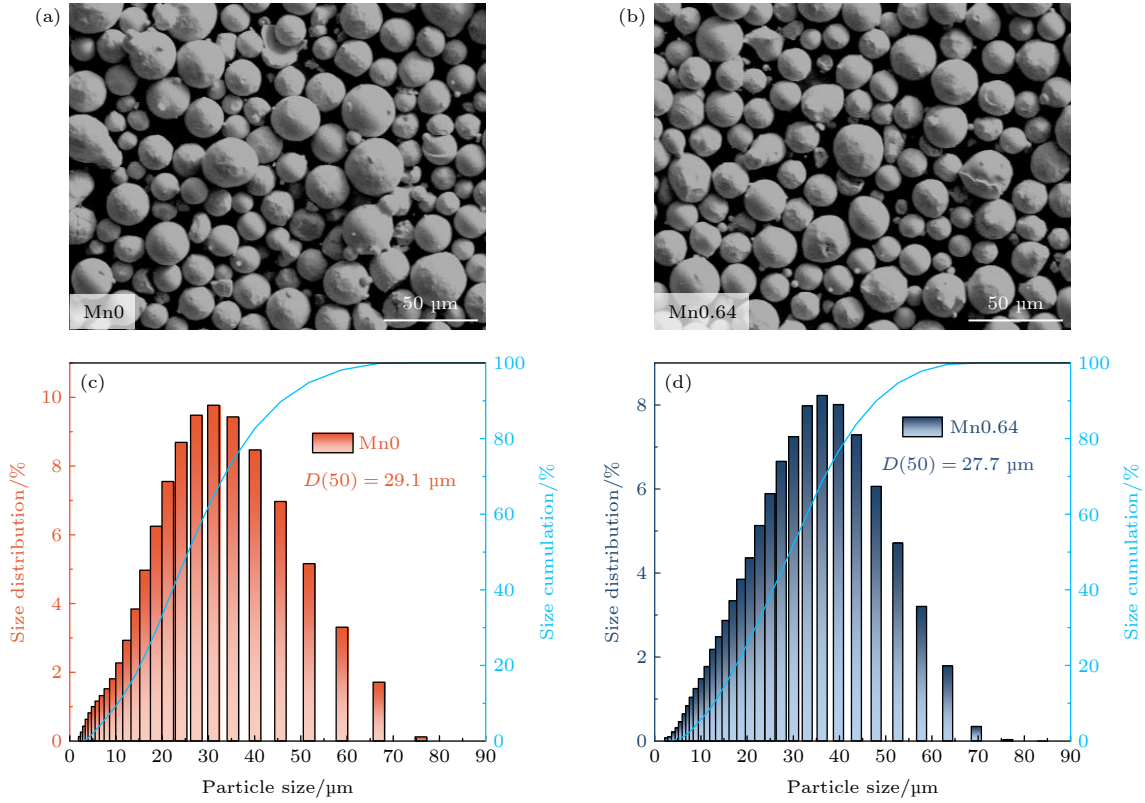


图 1  $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$  原始粉末的形状和尺寸分布 (a), (b) Mn0 和 Mn0.64 粉末的 SEM 图像; (c), (d) Mn0 和 Mn0.64 粉末的粒径分布结果  
 Fig. 1. Morphology and size distribution of as-prepared  $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$  powders: (a), (b) SEM images of Mn0 and Mn0.64 powders; (c), (d) particle size distribution results of Mn0 and Mn0.64 powders.

Mn0 粉末的平均粒径为  $29.1 \mu\text{m}$ , Mn0.64 粉末的平均粒径为  $27.7 \mu\text{m}$ , 且二者粒径主要集中在  $15\text{--}53 \mu\text{m}$  区间内. 粉末的高球形度与适宜集中的粒径范围协同赋予其优异的流动性, 能够充分满足梯度激光粉末床熔融设备对粉末输送与铺展的工艺要求, 从而为制备出高质量的 3D 打印产品提供有利条件<sup>[23]</sup>.

图 2 为打印态 CGAs 的制备流程及实物表征图. 本研究采用的 GLPBF 技术与传统激光粉末床熔融 (LPBF) 技术相比, 其核心差异在于采用了水平梯度铺粉装置, 其工作原理如图 2(a) 所示. 具体铺粉过程为: 将 Mn0 和 Mn0.64 的两种球形合金粉末沿矩形粉末分布区域的对角线方向进行非混合铺设, 随后沿矩形的 Y-Z 面进行旋转混粉<sup>[24]</sup>, 实现粉末成分沿 Y 轴与 Z 轴方向的均匀分布, 并保证了沿 X 轴方向的连续梯度分布. 混粉完成后, 梯度粉末被均匀铺设于打印工作平面, 采用 GLPBF 技术进行 3D 打印, 制备得到  $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{Fe}_{11.65-x}\text{Mn}_x\text{Si}_{1.35}$  CGAs, 其 Mn 含量沿 X 轴方向从 0 连续变化至 0.64. 图 2(b) 展示了 3D 打印制备的不同形态 CGAs

实物图像 (从上至下: 立方块状样品、长条通孔样品、长条块状样品). 为满足后续性能测试需求, 将尺寸为  $120 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$  (长  $\times$  宽  $\times$  高) 的完整长条块体样品, 沿成分梯度方向进行切片处理, 获得 62 个成分连续变化的小尺寸样品, 其平均尺寸为  $10.24 \text{ mm} \times 4.15 \text{ mm} \times 1.71 \text{ mm}$  (长  $\times$  宽  $\times$  高), 并按梯度顺序编号为 S1—S62, 随着编号的增大, Mn 含量逐渐从 0(S1) 增大至 0.64(S62).

$\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$  的磁热性能主要来源于  $\text{NaZn}_{13}$  型 1:13 功能相, 由于 1:13 相为高温亚稳相, 铸态  $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$  材料一般不具有 1:13 相, 而是稳态相  $\alpha\text{-Fe}$  和  $\text{LaFeSi}(1:1:1)$  富稀土相. 要获得 1:13 相则需要由  $\alpha\text{-Fe}$  和 1:1:1 相在高温长时间退火过程中发生固态相变而得到, 退火周期往往长达 2 周以上, 冗长的工艺过程严重制约了材料的制备效率<sup>[25-27]</sup>. 而 3D 打印技术凭借其极快的冷却速度 ( $10^7\text{--}10^8 \text{ K/s}$ ), 能够有效抑制合金凝固过程中的晶粒异常生长, 为 1:13 相的快速形核与发育创造了有利条件, 从而大幅缩短退火处理所需时间<sup>[23]</sup>. 在本研究中, 基于 3D 打印制备的打印态样品, 仅需经过

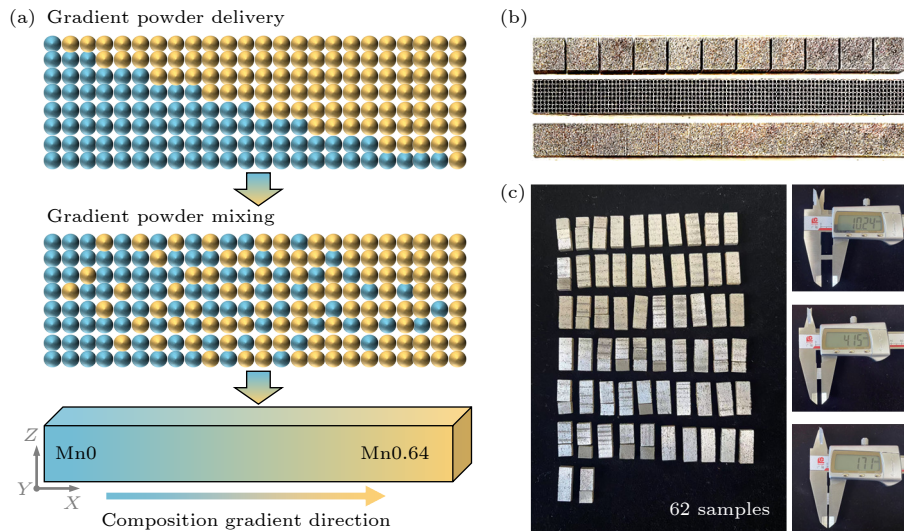


图 2 打印态 CGAs 的制备 (a) 制备流程图; (b) 不同形状梯度样品的宏观图像; (c) 沿梯度方向切片所得的 62 个样品, 编号为 S1—S62

Fig. 2. Preparation of as-printed CGAs: (a) Preparation flow chart; (b) macrographs of gradient samples with different shapes; (c) 62 samples obtained by slicing along the gradient direction, numbered as S1—S62.

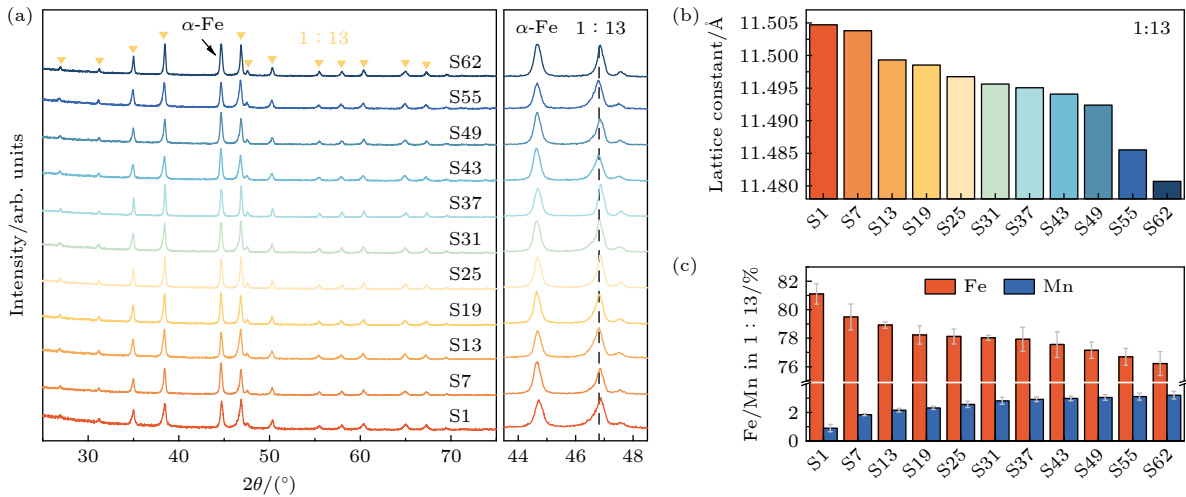


图 3 退火态 CGAs 的结构和成分演变 (a) XRD 图谱; (b) 通过 Rietveld 精修得到的对应晶格参数; (c) EDS 点扫描得到的 1:13 相 Fe 和 Mn 含量

Fig. 3. Microstructural and compositional evolution of as-annealed CGAs: (a) XRD patterns; (b) corresponding lattice parameters via Rietveld refinement; (c) Fe and Mn contents of the 1:13 phase by EDS point scanning.

24 h 的退火处理即可获得较高含量的 1:13 相 (~70%, 质量分数), 该退火时长远低于传统铸造样品. 图 3(a) 为退火后 CGAs 样品在室温下的 XRD 图谱. 由图可知, 所有样品均以 1:13 相为主相, 同时伴有残存的  $\alpha$ -Fe 第 2 相. 由图 3(a) 中的 XRD 局部放大图可以清晰看出, 随着样品编号增大 (即 Mn 含量升高), 1:13 相的特征衍射峰向高角度方向偏移, 这表明随着 Mn 含量的升高, 1:13 相的晶格常数逐渐降低. 图 3(b) 所示为通过 Rietveld 精修得到的 1:13 相晶格常数变化. 可以清晰看出 1:13 相晶格常数随 Mn 含量的升高而降低, 证实

了 Mn 含量的增大导致 1:13 相晶格收缩 [28]. 这一变化源于 Mn 与 Fe 的原子半径差异: Mn 的金属原子半径约为 1.36 Å, 略小于 Fe 的 1.40 Å. 依据“原子填充模型”, 当较小的 Mn 原子取代晶格中较大的 Fe 原子时, 体系会通过晶格收缩减少原子间空隙以实现能量稳定, 进而导致 XRD 图谱中 1:13 相衍射峰整体右移. 图 3(c) 显示由 EDS 点扫获得的 CGAs 样品中 1:13 相 Mn 和 Si 含量变化. 可以看出, 随着 Mn 含量的升高和 Fe 含量的降低, 上述效应持续累积, 最终表现为晶格参数的持续降低与 XRD 图谱衍射峰的不断高角度偏移 [29,30].

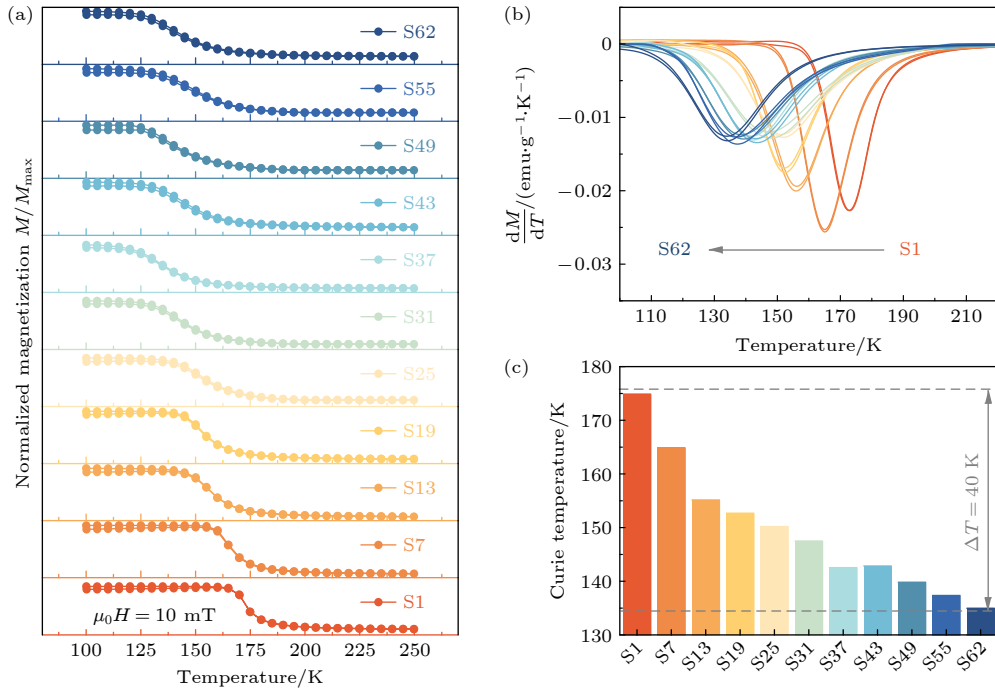


图 4 退火态 CGAs 的磁相变 (a) 10 mT 外磁场下的  $M$ - $T$  曲线; (b)  $dM/dT$  曲线; (c) 居里温度

Fig. 4. Magnetic phase transition temperature of as-annealed CGAs: (a)  $M$ - $T$  curves under magnetic field of 10 mT; (b)  $dM/dT$  curves; (c) Curie temperature results.

图 4(a) 所示为退火态 CGAs 样品 (S1—S62) 在 10 mT 外磁场下的零场冷却 (zero field cooling, ZFC) 和场冷却 (field cooling, FC) 模式下的磁化强度 ( $M$ ) 随温度 ( $T$ ) 的变化曲线. 由图可知, 所有样品均在居里温度附近发生典型的铁磁-顺磁相变. 且 ZFC 曲线和 FC 曲线重合, 没有热滞的产生, 这说明该系列 CGAs 的磁相变具有完全的可逆性, 有利于该材料的实际应用. 随着编号增大 (Mn 含量的增大), 相变温度逐渐往低温区移动. 进一步,  $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$  材料的相变温度 ( $T_C$ ) 由磁化强度对温度的导数最小值  $(dM/dT)_{\min}$  来确定, 图 4(b) 为 S1—S62 样品的  $dM/dT$ - $T$  曲线. 可见随着 Mn 含量由 S1—S62 逐渐增大,  $(dM/dT)_{\min}$  对应  $T_C$  温度逐渐往低温区移动, 并且  $(dM/dT)_{\min}$  绝对值逐渐减小, 表明相变越平缓. 图 4(c) 汇总了沿梯度方向上居里温度  $T_C$  的变化. 从图中可以看出,  $T_C$  温度从 174 K (S1) 逐渐降低至 134 K (S62), 实现了 40 K 的宽温区制冷温跨. 由以上结果分析可知,  $T_C$  随 Mn 含量的变化规律与晶格参数随 Mn 含量的变化规律 (图 3(b)) 基本一致, 这是因为 Mn 掺杂导致晶胞参数的减小, 使晶胞 Fe-Fe 原子间距缩短, Fe-Fe 原子间的交换相互作用强度与原子间距直接相关, 间距缩短会显著减弱该交换作用, 进而

导致  $T_C$  下降. 因此, 在梯度方向上,  $T_C$  随 Mn 含量的升高而下降, 主要源于晶胞参数减小引发的 Fe-Fe 磁性交换作用减弱 [28].

图 5 为退火态 CGAs 样品 (S1—S62) 在磁结构转变点附近温区的等温磁化曲线 ( $M$ - $\mu_0 H$ ). 为降低剩余磁矩对测量精度的影响, 采用 Loop 模式测量, 即每个温度点测试前均将样品冷却至远离居里温度的高温低磁化状态. 从 S1 样品的  $M$ - $\mu_0 H$  曲线可见, 低温时磁化强度在低场下急剧上升并快速达到饱和, 呈现典型铁磁态特征 [31]. 可以看到, 当温度略高于  $T_C$  时, 随外加磁场强度增大, S1 样品表现出弱的磁场诱导的顺磁-铁磁巡游电子变磁转变 (itinerant electron metamagnetic, IEM). 随着 Mn 含量的上升, CGAs 样品不再表现出巡游电子变磁转变, 且所有样品在升降场循环过程中都没有出现磁滞现象, 这有利于磁制冷循环, 同时表明这一系列 CGAs 样品的相变为二级相变 [32]. 此外, 所有 CGAs 样品在  $T_C$  以上仍保持较高的磁化强度, 这是由于样品中仍存在一定量的  $\alpha$ -Fe 杂相所致. 值得注意的是, 随着编号的增大 (Mn 含量的增大), 不同温度的磁化强度变化幅度不断减弱, 表明样品的磁相变性能持续减弱, 该结果与图 4(a), (b) 分析结果一致.

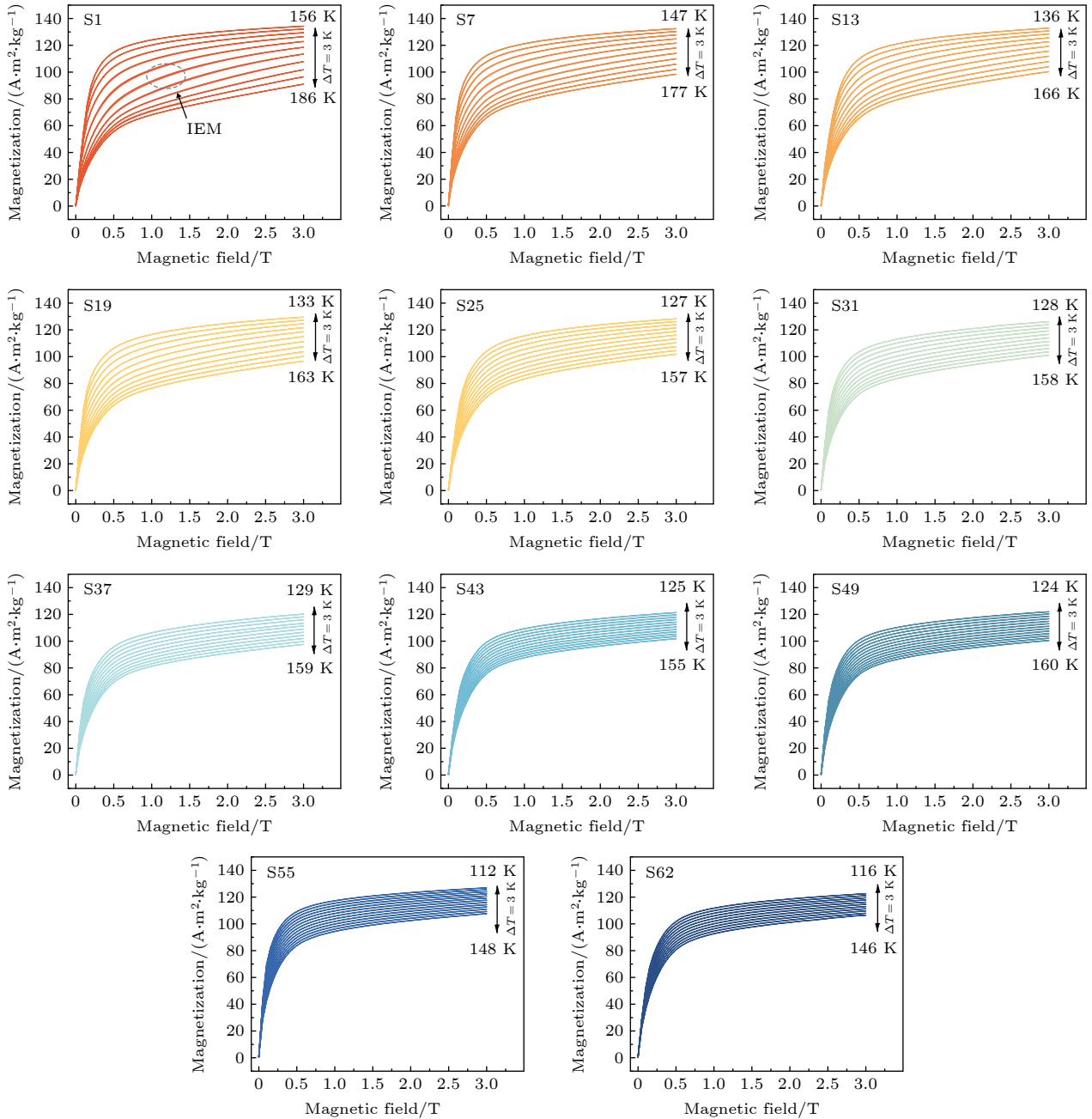


图 5 退火态 CGAs 在 0—3 T 磁场下测得的磁化等温线

Fig. 5. Magnetization isotherms of as-annealed CGAs measured under a magnetic field of 0–3 T.

基于以上  $M-\mu_0H$  等温磁化曲线, 利用 Maxwell 方程  $\Delta S_M = \int_{H_1}^{H_2} \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH$  计算得到材料的等温磁熵变 ( $\Delta S_M$ )<sup>[33]</sup>, 结果如图 6 所示. 其中 S1 样品在其相变温度 174 K 处表现出最大的  $\Delta S_M$  值, 且随着磁场的增大,  $\Delta S_M$  值逐渐增大. 在 3 T 磁场变化下, S1 样品的最大等温磁熵变  $\Delta S_M$  达到  $7.2 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . 其半高宽为 23.3 K, 由  $RC = \int_{T_{\text{cold}}}^{T_{\text{hot}}} \Delta S_M dT$  公式可以计算其制冷能力 (refrigerant capacity, RC) 值,

在 3 T 磁场变化下, S1 样品的 RC 值达  $130 \text{ J/kg}$ . 此外, 值得注意的是, 随着磁场的增大, 磁熵变曲线的峰向高温区不对称展宽, 该现象与图 5 的等温磁化曲线中 IEM 的临界场密切相关<sup>[34]</sup>, 即 IEM 转变需在外加磁场达到特定“临界场”时才能触发. 磁场低于临界场时, 合金难以完成顺磁到铁磁的转变, 磁熵变贡献有限; 磁场超过临界场后, 转变才会发生, 且磁场越强, 越容易克服转变能垒, 使转变在更宽的温度范围内发生, 进而导致磁熵变曲线的峰向高温区展宽<sup>[35]</sup>. 随着编号的增大 (Mn 含量

的增大), 最大  $\Delta S_M$  持续降低, 且磁熵变曲线逐渐展宽. 从 S1 样品的“尖而高”的峰形 (半高宽较窄) 转变为 S62 样品“宽而平”的峰形 (半高宽显著增加). 在 3 T 磁场变化下, S62 样品的最大  $\Delta S_M$  降为  $1.9 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . 而其半高宽增大至 83.3 K, RC 值为  $126 \text{ J/kg}$ . 这一变化源于 Mn 含量增大导致的相变性能退化. 相变减弱后, 合金的磁熵变贡献不再集中于  $T_C$  狭窄的区间, 而是分散到更宽的温度范围内, 导致半高宽显著增大, 这也使得 S62 的最大  $\Delta S_M$  虽远小于 S1, 但是依旧展现出与其相当的制冷能力 RC. 基于各组分的  $\Delta S_M$  结果, 可以通过公式  $\Delta S(T) = \sum_{i=1}^{11} \Delta S_i(T)/i$  ( $i$  为各组分编号,  $\Delta S(T)$  为各组分在温度  $T$  下的等温磁熵变值) 计算得到 CGAs 的等温磁熵变曲线. 可以看出, 该 CGAs 的最大  $\Delta S_M$  降为  $2.65 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , 其半高宽覆盖了 61.3 K 的宽温跨, RC 值达到  $140 \text{ J/kg}$ . 这一结果表明, 该成分梯度合金能够实现 121—180 K 宽温区的磁制冷, 证实了通过梯度增材制造技术获得宽温区成分梯度磁制冷工质的可行性.

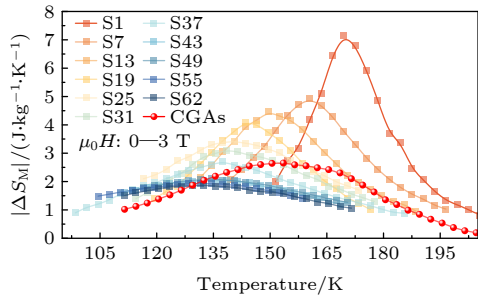


图 6 3 T 磁场下退火态 CGAs 的磁熵变随温度的变化曲线  
Fig. 6. Temperature dependence of  $|\Delta S_M|$  for CGAs under a magnetic field change of 3 T.

## 4 结 论

本研究采用梯度激光粉末床熔融技术, 实现了成分沿粉末床平面方向的可控梯度分布, 成功制备出  $\text{La}_{0.70}\text{Ce}_{0.30}\text{Fe}_{11.65-x}\text{Mn}_x\text{Si}_{1.35}$  梯度合金, 其 Mn 含量沿  $X$  轴方向从 0 连续变化至 0.64. 随着 Mn 含量升高, 1:13 相因 Mn 取代 Fe 发生晶格收缩, 导致衍射峰高角度偏移, 同时居里温度从约 174 K 降至 134 K, 相变逐渐平缓. 3 T 磁场下, Mn0 端 (S1) 的最大等温磁熵变 ( $\Delta S_M$ ) 为  $7.2 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , 半高宽为 23.3, 制冷能力 (RC) 达到  $129.6 \text{ J/kg}$ ; 至 Mn0.64 端 (S62),  $\Delta S_M$  虽降至  $1.9 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , 但半

高宽增至 83.3, RC 仍保持  $125.5 \text{ J/kg}$ , 其与 Mn0 端基本相当. 该 CGAs 实现相变温度在 40 K 宽温区内的连续变化, 解决了传统一级相变材料温区窄的瓶颈, 并且梯度增材制造实现材料的高通量制备, 为磁制冷材料高效探索与优化提供了全新技术路径. 但本工作所制备的梯度材料相变温区与室温区还有一定差距, 未来通过进一步优化材料的磁热性能, 在获得大磁热效应的基础上对梯度材料进行充氢处理, 有望获得覆盖室温区的大磁热效应梯度磁制冷材料.

## 参考文献

- [1] Xie L L, Liang C G, Qin Y Z, Zhou H, Yu Z Y, Chen H D, Naem M Z, Qiao K M, Wen Y J, Zhang B C, Wang G F, Li X, Liu J, Franco V, Chu K, Yi M, Zhang H 2024 *Adv. Func. Mater.* **35** 2414441
- [2] Zhang H, Xing C F, Long K W, Xiao Y N, Tao K, Wang L C, Long Y 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 207501 (in Chinese) [张虎, 邢成芬, 龙克文, 肖亚宁, 陶坤, 王利晨, 龙毅 2018 物理学报 **67** 207501]
- [3] Zhou H, Tao K, Chen B, Chen H D, Qiao K M, Yu Z Y, Cong J Z, Huang R J, Taskaev S V, Zhang H 2022 *Acta Mater.* **229** 117830
- [4] Chmielus M, Zhang X X, Witherspoon C, Dunand D C, Müllner P 2009 *Nature Mater.* **8** 863
- [5] Zhang H, Li Y W, Liu E K, Tao K, Wu M L, Wang Y X, Zhou H B, Xue Y J, Cheng C, Yan T, Long K W, Long Y 2017 *Mater. Design* **114** 531
- [6] Guo W H, Miao X F, Cui J Y, Torii S K, Qian F J, Bai Y Q, Kou Z D, Zha J J, Shao Y Y, Zhang Y J, Xu F, Caron L 2024 *Acta Mater.* **263** 119530
- [7] Imaizumi K, Fujita A, Suzuki A, Kobashi M, Ozaki K 2022 *Acta Mater.* **227** 117726
- [8] Beckmann B, Taubel A, Gottschall T, Pfeuffer L, Koch D, Staab F, Bruder E, Scheibel F, Skokov K P, Gutfleisch O 2025 *Acta Mater.* **282** 120460
- [9] Çakır A, Righi L, Albertini F, Acet M, Farle M 2015 *Acta Mater.* **99** 140
- [10] Fries M, Pfeuffer L, Bruder E, Gottschall T, Ener S, Diop L V B, Gröb T, Skokov K P, Gutfleisch O 2017 *Acta Mater.* **132** 222
- [11] Dan'kov S Y, Tishin A M, Pecharsky V K, Gschneidner K A 1998 *Phys. Rev. B* **57** 3478
- [12] Zhang H, Sun Y J, Niu E, Hu F X, Sun J R, Shen B G 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 062407
- [13] Zhang H, Shen B G, Xu Z Y, Zheng X Q, Shen J, Hu F X, Sun J R, Long Y 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 07A909
- [14] Miao X F, Wang C X, Liao T W, Ju S H, Zha J J, Wang W Y, Liu J, Zhang Y J, Ren Q Y, Xu F, Caron L 2023 *Acta Mater.* **242** 118453
- [15] Kang K H, Lee A Y, Ahn H, Lee W, Kim J W 2025 *J. Magn. Magn. Mater.* **614** 172753
- [16] Liu J, Gottschall T, Skokov K P, Moore J D, Gutfleisch O 2012 *Nature Mater.* **11** 620
- [17] Gottschall T, Gracia-Condal A, Fries M, Taubel A, Pfeuffer L, Mañosa L, Planes A, Skokov K P, Gutfleisch O 2018 *Nature Mater.* **17** 929

- [18] Qiao K M, Cui Z, Hao X W, Zhao Q, Xu Y X, Wang D K, Liu J Y, Wang D D, Xia Y G, Yin W, Hao J Z, He L H, Romero-Muñiz C, Law J Y, Franco V, Ren Q Y, Zhang H 2025 *Acta Mater.* **297** 121344
- [19] Li Y, Zeng Q Q, Wei Z Y, Liu E K, Han X L, Du Z W, Li L W, Xi X K, Wang W H, Wang S G, Wu G H 2019 *Acta Mater.* **174** 289
- [20] Zheng X Q, Shen J, Hu F X, Sun J R, Shen B G 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 217502 (in Chinese) [郑新奇, 沈俊, 胡凤霞, 孙继荣, 沈保根 2016 *物理学报* **65** 217502]
- [21] Onuik B, Heer B, Bandyopadhyay A 2018 *Addit. Manuf.* **21** 133
- [22] Wen Y J, Wu X K, Huang A K, Narayan R L, Wang P, Zhang L J, Zhang B C, Ramamurty U, Qu X H 2024 *Acta Mater.* **264** 119572
- [23] Wen Y J, Zhang B C, Narayan R L, Wang P, Song X, Zhao H, Ramamurty U, Qu X H 2021 *Addit. Manuf.* **40** 101926
- [24] Wen Y J, Gao Y, Narayan R L, Cai W, Wang P, Wei X D, Zhang B C, Ramamurty U, Qu X H 2025 *Int. J. Plasticity* **189** 104342
- [25] Liu J, He C, Zhang M X, Yan A R 2016 *Acta Mater.* **118** 44
- [26] Shao Y Y, Liu J, Zhang M X, Yan A R, Skokov K P, Karpenkov D Y, Gutfleisch O 2017 *Acta Mater.* **125** 506
- [27] Sun Y, Lv W J, Liang Y, Gao Y, Cui W J, Yan Y J, Zhao W Y, Zhang Q J, Sang X H 2023 *Scripta Mater.* **223** 115068
- [28] Krautz M, Skokov K, Gottschall T, Teixeira C S, Waske A, Liu J, Schultz L, Gutfleisch O 2014 *J. Alloys Compd.* **598** 27
- [29] Eggert B, Lill J, Günzing D, Terwey A, Radulov I A, Wilhelm F, Rogalev A, Rovezzi M, Skokov K, Ollefs K, Gutfleisch O, Gruner M E, Wende H 2025 *J. Alloys Compd.* **1031** 180586
- [30] Zhang X, Wang K, Huang K L, Yao Q R, Lu Z, Long Q X, Deng J Q, Wang J, Zhou H Y 2024 *J. Magn. Magn. Mater.* **607** 172379
- [31] Miao L Y, Lu X, Wei Z Y, Zhang Y F, Zhang Y X, Liu J 2023 *Acta Mater.* **245** 118635
- [32] Lovell E, Pereira A M, Caplin A D, Lyubina J, Cohen L F 2014 *Adv. Energy Mater.* **5** 1401639
- [33] Lai J W, Sepehri-Amin H, Tang X, Li J, Matsushita Y, Ohkubo T, Saito A T, Hono K 2021 *Acta Mater.* **220** 117286
- [34] Liu J, Krautz M, Skokov K, Woodcock T G, Gutfleisch O 2011 *Acta Mater.* **59** 3602
- [35] Yang J J, Zhao J L, Xu L, Zhang H G, Yue M, Liu D M, Jiang Y J 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 077501 (in Chinese) [杨静洁, 赵金良, 许磊, 张红国, 岳明, 刘丹敏, 蒋毅坚 2018 *物理学报* **67** 077501]

SPECIAL TOPIC—Applied magnetism

# Magnetocaloric properties of additively manufacturing La(Fe, Si)<sub>13</sub>-based gradient alloys with wide temperature range\*

XIE Longlong<sup>1)</sup> QIN Yazhou<sup>2)</sup> SUN Jiayi<sup>1)</sup> QIAO Kaiming<sup>1)</sup>  
LIU Jian<sup>3)4)†</sup> ZHANG Hu<sup>1)‡</sup>

1) (*School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China*)

2) (*Asia New Materials (Beijing) Co., Ltd., Beijing 100176, China*)

3) (*School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China*)

4) (*CAS Key Laboratory of Magnetic Materials and Devices, Ningbo Institute of Material Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China*)

( Received 24 September 2025; revised manuscript received 23 October 2025 )

## Abstract

Magnetic refrigeration technology, featuring environmental friendliness, energy efficiency and high performance, is recognized as a next-generation refrigeration technology with the potential to replace gas compression refrigeration technology. However, current magnetic refrigeration materials typically exhibit an excessively narrow phase transition temperature range ( $\leq 10$  K), thus necessitating the stacking of materials with multiple compositions to meet the practical refrigeration temperature span. In this study, the typical La(Fe, Si)<sub>13</sub>-based magnetic refrigeration material is selected, and an innovative gradient laser powder bed fusion technology is adopted to obtain 3D-print La<sub>0.70</sub>Ce<sub>0.30</sub>Fe<sub>11.65-x</sub>Mn<sub>x</sub>Si<sub>1.35</sub> alloys with horizontal compositional gradients (where the Mn content varies continuously from 0 to 0.64). Systematic characterization of their microstructures, magnetic properties, and magnetocaloric effects indicates that this technology enables a controllable gradient distribution of compositions along the powder bed plane and high-throughput preparation, thereby achieving a continuous variation of the Curie temperature of the gradient alloy over a wide temperature range from 134 K to 174 K. With the increase of Mn content, the phase transition of the alloy gradually changes from a weak first-order phase transition to a second-order phase transition, and the peak shape of the magnetic entropy change curve shifts from “sharp and high” to “broad and flat”. The full width at half maximum of the temperature range is extended to 83.3 K, allowing the gradient alloy to maintain high refrigeration capacity (RC  $\sim$ 130 J/kg, 3 T) at all time. This study breaks through the bottlenecks of traditional material preparation and performance via gradient additive manufacturing, providing a novel technical pathway for achieving high-throughput preparation and performance optimization of magnetic refrigeration materials.

**Keywords:** magnetocaloric refrigeration, gradient additive manufacturing, wide temperature range

**PACS:** 75.30.Sg, 81.30.Kf, 75.30.Kz

**DOI:** 10.7498/aps.74.20251317

**CSTR:** 32037.14.aps.74.20251317

\* Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2021YFB3501204), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 52171169, 52101210), the Open Fund of the State Key Laboratory for Advanced Metals and Materials, China (Grant No. 2023-ZD01), the Concept Verification Support Program of University of Science and Technology Beijing, China (Grant No. GNYZ-2024-6), and the Open Project of Sino-Foreign Humanities Exchange Research on Science, Technology and Civilization of University of Science and Technology Beijing, China (Grant Nos. 2024KFZD001, 2024KFYB004).

† Corresponding author. E-mail: [liujian@shu.edu.cn](mailto:liujian@shu.edu.cn)

‡ Corresponding author. E-mail: [zhanghu@ustb.edu.cn](mailto:zhanghu@ustb.edu.cn)



## 增材制造宽温区La(Fe, Si)<sub>13</sub>基梯度合金的磁热性能

谢珑珑 秦亚洲 孙佳怡 乔凯明 刘剑 张虎

### Magnetocaloric properties of additively manufacturing La(Fe, Si)<sub>13</sub>-based gradient alloys with wide temperature range

XIE Longlong QIN Yazhou SUN Jiayi QIAO Kaiming LIU Jian ZHANG Hu

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 237501 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20251317  
CSTR: 32037.14.aps.74.20251317

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20251317>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

#### 您可能感兴趣的其他文章

##### Articles you may be interested in

磁制冷材料LaFe<sub>11.5</sub>Si<sub>1.5</sub>基合金成分与磁相变温度关系的高通量计算

High-throughput computation on relationship between composition and magnetic phase transition temperature of LaFe<sub>11.5</sub>Si<sub>1.5</sub>-based magnetic refrigeration materials

物理学报. 2021, 70(20): 207501 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20211085>

非晶态Gd<sub>45</sub>Ni<sub>30</sub>Al<sub>15</sub>Co<sub>10</sub>合金的制备与磁热性能

Preparation and magnetocaloric properties of Gd<sub>45</sub>Ni<sub>30</sub>Al<sub>15</sub>Co<sub>10</sub> amorphous alloy

物理学报. 2022, 71(2): 026102 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20211530>

用于亚开温区的极低温绝热去磁制冷机

Ultra-low temperature adiabatic demagnetization refrigerator for sub-Kelvin region

物理学报. 2021, 70(9): 090702 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202237>

旋转与强剪切流协同作用对稀合金激光增材制造中界面不稳定性的影响

Synergistic effect of rotation and strong shear flow on interface instability in laser additive manufacturing of dilute alloys

物理学报. 2025, 74(19): 196401 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250829>

金属铅的宽区多相物态方程

A wide-range multiphase equation of state for lead

物理学报. 2025, 74(15): 156401 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250569>

La<sub>0.9</sub>Pr<sub>0.1</sub>Fe<sub>12</sub>B<sub>6</sub>合金中的磁相变、X射线衍射谱变化和磁热性能

Magnetic transition, X-ray diffraction spectrum changes, and magnetocaloric effect in La<sub>0.9</sub>Pr<sub>0.1</sub>Fe<sub>12</sub>B<sub>6</sub> alloy

物理学报. 2025, 74(21): 217501 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20251002>