

Mn₄₂Al_{50-x}Fe_{8+x} 合金的磁性和磁热效应*

王芳^{1)†} 原凤英²⁾ 汪金芝¹⁾

1) (宁波工程学院材料学院, 宁波 315211)

2) (天津科技大学理学院, 天津 300222)

(2013年4月3日收到; 2013年5月20日收到修改稿)

研究了 Mn₄₂Al_{50-x}Fe_{8+x} 合金的结构、磁性和磁热效应. 通过成分调节, 居里温度 T_C 在室温附近一宽温区连续可调, 分别为 270 K (Mn₄₂Al₄₂Fe₁₆), 341 K (Mn₄₂Al₄₀Fe₁₈) 和 370 K (Mn₄₂Al₃₈Fe₂₀). 磁化强度在相变温度处发生一陡降, 热磁曲线和等温磁化曲线均未观察到热和磁的滞后, 表明发生一可逆的二级相变. 在各自居里温度附近, 0—5 T 的外磁场变化下磁熵变峰值分别为 2.48, 2.52 和 2.40 J·kg⁻¹·K⁻¹. Mn_{50-x}Al_{50-y}Fe_{x+y} 合金的磁熵变峰值虽然与许多优良的磁制冷材料相比并不大, 但是制备该化合物的原材料价格非常低廉, 制备工艺简单, 加工成型也较容易, 化合物本身耐腐蚀性、延展性较好, 且在居里温度附近发生的是可逆的二级相变, 无晶格或结构的变化, 有利于制冷剂的多次循环使用.

关键词: 磁性, 磁热效应, 二级相变

PACS: 75.30.Sg

DOI: 10.7498/aps.62.167501

1 引言

室温磁制冷技术由于其巨大的经济效益和社会效益引起越来越多的研究兴趣, 性能优良的磁制冷材料的研究和开发对磁制冷技术的发展有重要意义. 近十几年来, 在室温磁制冷材料的研究方面取得了重要进展. 1997 年, 美国 Ames 实验室发现了具有巨磁热效应的 Gd-Si-Ge 材料^[1]; 2000 年中国科学院物理研究所沈保根研究组在具有一级相变的 La(Fe, M)₁₃ (M = Si, Al) 及其间隙化合物中发现巨磁熵变^[2,3]; 2001 年底和 2002 年初, 日本京都大学和荷兰的 Amsterdam 大学相继报道了 MnAs_{1-x}Sb_x 和 MnFeP_yAs_{1-y} 系列化合物在室温区呈现巨大磁熵变^[4,5]. 磁制冷材料作为磁制冷机的制冷工质, 不仅需要大的磁熵变, 而且还需要大的绝热温升、好的热传导、小的热和磁滞后、加磁及退磁循环稳定、良好的加工成型性、低的材料成本以及无毒无害等.

τ -相 MnAl 基合金为有序的体心立方 (bct)L10

结构, 其基态为铁磁有序, 居里温度 (T_C) 653 K. 低铁含量的 κ 相 Mn-Al-Fe 合金仅存在于一定的成分范围内: 12.5 at.%—17.5 at.%Fe, 35 at.%—42.5 at.%Mn, 42.5 at.%—47.5 at.%Al, 晶体结构为立方 CsCl(B2) 结构. 与 τ 相 MnAl 合金相比, κ 相 Mn-Al-Fe 合金的 T_C 显著降低, 如 Fe_{17.5}Mn_{35.0}Al_{47.5} 和 Fe_{12.5}Mn_{42.5}Al_{45.0} 的 T_C 分别为 308 和 363 K, 饱和磁化强度分别为 380 和 400 Gs/cc (1 Gs = 10⁻⁴ T)^[6-9]. 2009 年 Paduani 等^[10] 在低铁含量的 Mn_{1-x}Al_{1-y}Fe_{x+y} 合金中观察到磁化强度在居里温度附近有一陡降, 他们猜测相变温度处发生类似马氏体相变的结构相变. κ 相 Mn-Al-Fe 合金的高饱和磁化强度及相变温度处磁化强度的陡降可能会引起大的磁热效应, 本文系统研究了该类化合物的磁性和磁热效应.

2 实验材料与方法

将原材料纯度大于 99.9% 的 Fe, Mn 和 Al 按不同的配比放入电弧炉, 在高纯氩气的保护下熔炼得

* 国家自然科学基金青年基金 (批准号: 11204147)、浙江省自然科学基金 (批准号: Y13A040002) 和宁波工程学院校基金资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: jfzw2001@163.com

到铸锭. 考虑到 Mn 的挥发性, Mn 过量添加 10%. 铸锭在 1000 °C 的真空下 (2×10^{-3} Pa) 高温退火 7 d, 然后用液氮快速淬火得到相应的化合物. 利用 X 射线衍射鉴定样品的晶体结构和单相性, 测量设备是日本理学的 X 射线衍射仪, 型号为 Rint Rigaku 1400, 采用 Cu $K\alpha$ 靶辐射 ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). 磁性测量采用美国 Quantum Design 公司设计的 MPMS-7 型超导量子磁强计 (SQUID). 利用 Maxwell 公式结合相变温度附近的等温磁化曲线测量数据, 计算外磁场变化下的等温磁熵变:

$$\begin{aligned} \Delta S &= \Delta S_M = S_M(H_2, T) - S_M(H_1, T) \\ &= \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{\partial M(H, T)}{\partial T} \right)_H dH. \end{aligned} \quad (1)$$

3 实验结果

$\text{Mn}_{42}\text{Al}_{50-x}\text{Fe}_{8+x}$ 合金室温下的 X 射线衍射谱如图 1 所示. 结果表明, 该化合物为单相性较好的立方 CsCl(B2) 结构, 随铁含量的增加, 衍射峰向高角度方向平移, 说明晶格常数减小, 这主要是由于 Fe 原子半径小于 Al 原子半径导致.

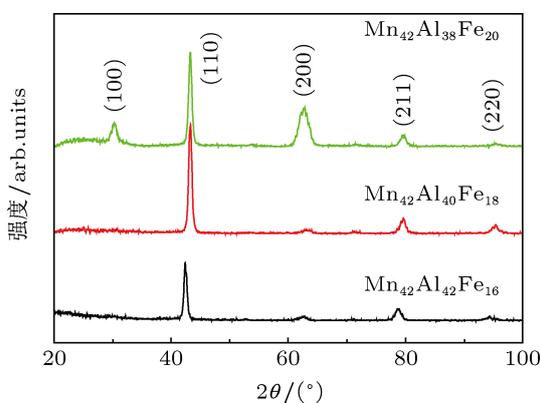


图 1 $\text{Mn}_{42}\text{Al}_{50-x}\text{Fe}_{8+x}$ 合金室温下的粉末 X 射线衍射谱图

图 2 为 $\text{Mn}_{42}\text{Al}_{50-x}\text{Fe}_{8+x}$ 合金 100 Gs 外磁场下的零场降温升温测量 (ZFCW) 的热磁曲线和带场降温 (FCC) 过程测量的热磁曲线. 随温度的降低, 化合物发生一顺磁到铁磁的相变, 且在相变过程中 ZFCW 和 FCC 曲线完全重合, 未观察到热滞后现象. 居里温度 T_C 分别为 270 K ($\text{Mn}_{42}\text{Al}_{42}\text{Fe}_{16}$), 341 K ($\text{Mn}_{42}\text{Al}_{40}\text{Fe}_{18}$) 和 370 K ($\text{Mn}_{42}\text{Al}_{38}\text{Fe}_{20}$). 值得注意的是, 磁化强度在相变温度处发生一陡变, 与以前在 MnAl- 基合金中观察到的现象不同. 因此, Paduaniet 等^[10] 怀疑该化合物发生了结构相变 (马氏体相变). 在相变温度以下, ZFCW 和 FCC 曲线开始出现分离, 且 FCC 曲线高于 ZFCW 曲线. 这

种 ZFCW 和 FCC 曲线出现分离的现象一般有以下几种原因: 窄畴壁效应, 大的各向异性, 自旋或团簇玻璃冻结等. $\text{Mn}_{42}\text{Al}_{50-x}\text{Fe}_{8+x}$ 合金为立方结构, 不存在大的各向异性, 且低温下的磁滞回线并未观察到大的矫顽力^[10]. 但一般情况下, 冻结温度较低, 而我们在较高温区下观察到了 ZFCW 和 FCC 曲线的不可逆现象. 另外 $\text{Mn}_{42}\text{Al}_{50-x}\text{Fe}_{8+x}$ 合金的居里温度随 Fe 含量的增加而单调上升, 表明 Fe 原子的进入增强了铁磁交换作用, 而 Mn-Fe 之间一般呈反平行排列. 因此, 该化合物的磁性值得进行深入的探讨和研究.

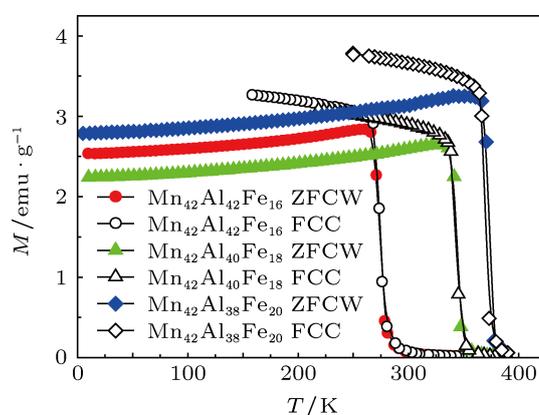


图 2 $\text{Mn}_{42}\text{Al}_{50-x}\text{Fe}_{8+x}$ 合金 100 Gs 外磁场下的 ZFCW 的热磁曲线和 FCC 过程测量的热磁曲线

室温下的 X 射线衍射结果表明, $\text{Mn}_{42}\text{Al}_{50-x}\text{Fe}_{8+x}$ 合金为立方的 CsCl(B2) 结构, 晶格常数在 2.97 Å 左右, Mn 原子之间的间距大于 2.84 Å, 所以 Mn-Mn 之间为铁磁相互作用. 铁原子进入后, 在 1a 和 1b 位上都有占据的可能. Mn-Fe 之间为反平行排列, 居里温度反而升高, 说明 Fe 原子的进入不仅引入了 Mn-Fe 之间的反铁磁相互作用, Fe-Fe 间的铁磁相互作用, 还会改变 Mn-Mn 原子之间交换作用的大小. 总的效果使得相互作用随 Fe 含量的增加而增强, 居里温度随之升高.

$\text{Mn}_{42}\text{Al}_{50-x}\text{Fe}_{8+x}$ 合金相变温度附近的等温磁化曲线如图 3 所示.

靠近相变温度区域温度步长为 2 K, 远离居里温度的温区步长采用 5 K. 在相变温度附近分别测量了升场和降场模式下的等温磁化曲线, 并未观察到明显的磁滞后. Paduani 等^[10] 怀疑该化合物在相变温度附近发生了类似马氏体相变的结构相变. 但本研究在热磁曲线及等温磁化曲线上均未观察到温度或磁场的滞后效应, Arrott 图 (图 4) 上也未发现拐点或负斜率. 这些实验现象均表明, 该化合物发生的是一可逆的二级相变过程.

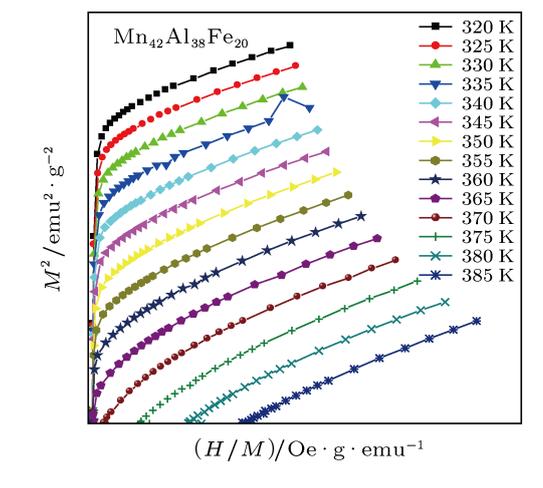
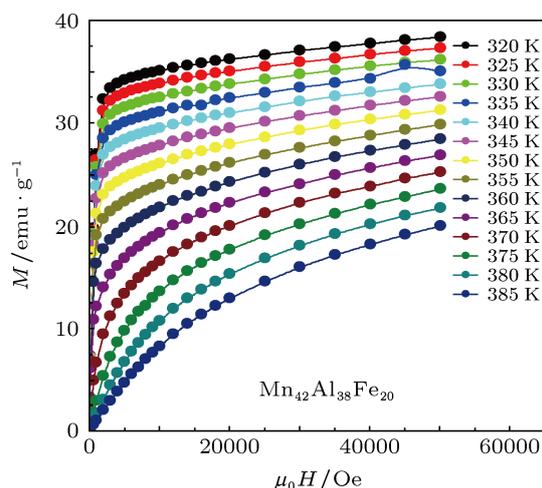
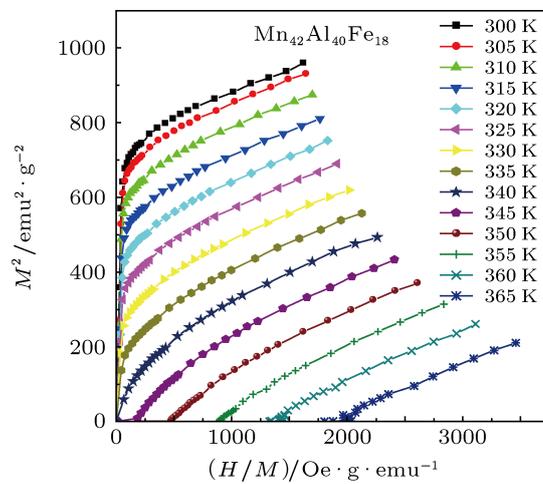
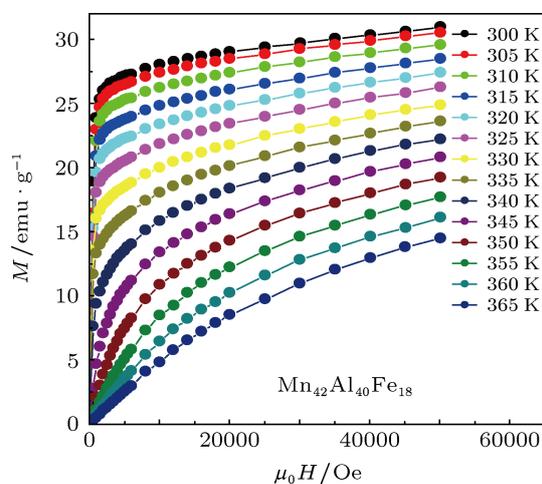
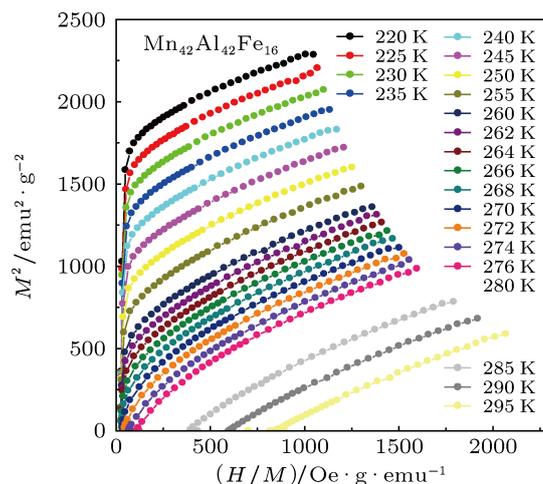
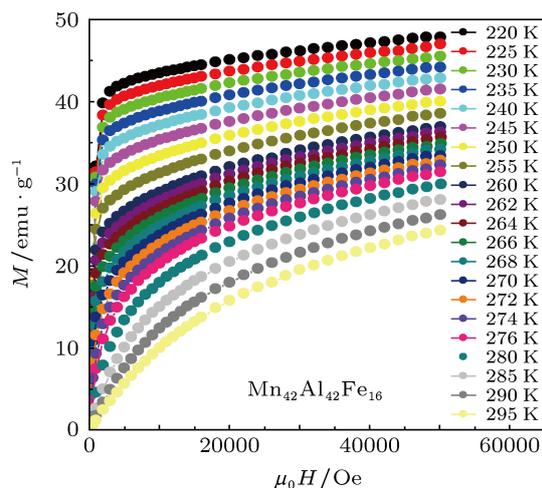


图3 $Mn_{42}Al_{50-x}Fe_{8+x}$ 合金不同温度下的等温磁化曲线

图4 $Mn_{42}Al_{50-x}Fe_{8+x}$ 合金 M^2-H/M 关系图

$Mn_{42}Al_{50-x}Fe_{8+x}$ 合金与其他 MnAl-基合金相比, 磁化强度在居里温度附近变化非常迅速, 在 T_C 附近有可能存在较大的磁熵变。相变温度附近的等温磁化曲线结合 Maxwell 公式 (1) 计算得到该化合物的等温磁熵变随温度的变化曲线, 如图 5 所示。

在各自居里温度附近, 0—5 T 的外磁场变化下磁熵变峰值分别为 2.48, 2.52 和 2.40 $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$ 。尽管磁化强度在相变温度附近有一陡降, 但较低的饱和磁化强度导致磁熵变峰值并不很高。结果表明熵变峰值对合金成分的变化不敏感, 因此可以通过调节成

分使该系列化合物在室温附近一较宽温区都能保持相当幅度的磁熵变。

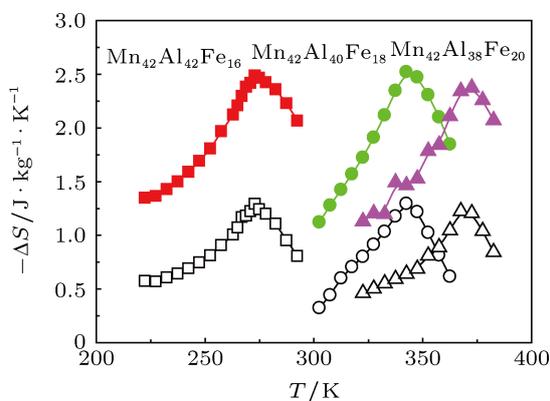


图5 $\text{Mn}_{42}\text{Al}_{50-x}\text{Fe}_{8+x}$ 合金 0—2 T (空心) 和 0—5 T (实心) 磁场变化下的等温磁熵变与温度间的关系

4 结论

通过成分调节, $\text{Mn}_{42}\text{Al}_{50-x}\text{Fe}_{8+x}$ 合金的居

里温度 T_C 在室温附近一宽温区内变化, 分别为 270 K ($\text{Mn}_{42}\text{Al}_{42}\text{Fe}_{16}$), 341 K ($\text{Mn}_{42}\text{Al}_{40}\text{Fe}_{18}$) 和 370 K ($\text{Mn}_{42}\text{Al}_{38}\text{Fe}_{20}$). 磁化强度在相变温度处发生一陡变, 热磁曲线和等温磁化曲线未观察到热和磁的滞后, 说明是一可逆的二级相变. 在各自居里温度附近, 0—5 T 的外磁场变化下磁熵变峰值分别为 2.48, 2.52 和 2.40 $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. $\text{Mn}_{42}\text{Al}_{50-x}\text{Fe}_{8+x}$ 合金的磁熵变峰值虽然与许多优良的磁制冷材料相比并不大, 但是制备该化合物的原材料价格非常低廉, 制备工艺简单, 加工成型也较容易, 化合物本身耐腐蚀性、延展性较好, 且在居里温度附近发生的是可逆的二级相变, 无晶格或结构的变化, 有利于制冷剂的多次循环使用. 但其等温磁熵变峰值较低是需要克服的一个问题.

感谢中国科学院物理研究所磁学国家重点实验室在磁性测试上的支持.

- [1] Pecharsky V K, Gschneidner Jr K A 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 4494
- [2] Hu F X, Shen B G, Sun J R, Wang G J, Cheng Z H 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 826
- [3] Hu F X, Shen B G, Sun J R 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 3460
- [4] Wada H, Tanabe Y 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 3302
- [5] Tegus O, Brück E, Buschow K H J, de Boer F R 2002 *Nature* **415** 150
- [6] Paduana C, Migliavacca A, Pottker W E, Schaf J, Krausec J C, Ardisson J D, Samudio Perez C A, Takeuchi A Y, Yoshida M I

2007 *Physica B* **398** 60

- [7] Paduana C, Migliavacca A, Sebbena M L, Ardisson J D, Yoshida M I, Soriano S, Kalisz M 2007 *Solid. State. Commun.* **141** 145
- [8] Odahara H, Tomiyoshi S, Shinohara T 1997 *Physica B* **237–238** 568
- [9] Hoydick D P, Palmiere E J, Soffa W A 1997 *J. Appl. Phys.* **81** 5624
- [10] Paduani C, Schaf J, Persiano A I C, Ardisson J D 2009 *J. Alloys Compd.* **479** 1

Magnetic properties and magnetocaloric effect in $\text{Mn}_{42}\text{Al}_{50-x}\text{Fe}_{8+x}$ alloys*

Wang Fang^{1)†} Yuan Feng-Ying²⁾ Wang Jin-Zhi¹⁾

1) (Ningbo University of Technology, Ningbo 315211, China)

2) (Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300222, China)

(Received 3 April 2013; revised manuscript received 20 May 2013)

Abstract

The structure, magnetism and magnetocaloric effect in $\text{Mn}_{42}\text{Al}_{50-x}\text{Fe}_{8+x}$ are studied in this paper. The Curie temperature (T_C) is tunable in a wide temperature range around the ambient temperature by varying the Fe and Al concentration. The values of T_C are 270 K, 341 K and 370 K, respectively corresponding to the values of x of 8, 10 and 12. The magnetization has a sharp drop around the respective phase transition temperature and no obvious thermal or magnetic hysteresis is found, suggesting that a typical reversible second order phase transition occurs. The maxima of the magnetic entropy change (ΔS_m) under an applied field change of 0–5 T are 2.48 ($\text{Mn}_{42}\text{Al}_{42}\text{Fe}_{16}$), 2.52 ($\text{Mn}_{42}\text{Al}_{40}\text{Fe}_{18}$) and 2.40 $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ($\text{Mn}_{42}\text{Al}_{38}\text{Fe}_{20}$), which are almost independent of composition. The simple and easy preparation process, the good corrosion resistance and ductility, the reversible second order phase transition, and the low cost of raw material make them attractive candidate for the magnetic refrigerant, although their values of ΔS_m are not very large compared those that of the rare earth based compounds.

Keywords: magnetic properties, magnetic entropy change, second order phase transition

PACS: 75.30.Sg

DOI: 10.7498/aps.62.167501

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11204147), the Natural Science Foundation of Zhejiang Province, China (Grant No. Y13A040002), and the Research Foundation of Ningbo University of Technology, China.

† Corresponding author. E-mail: jfzw2001@163.com