

Gd_{1-x}V_x 系列合金的磁热效应研究

冯 再¹, 吴 卫², 赵 辉², 尹光福¹

(1. 四川大学, 四川 成都 610064)

(2. 西华大学, 四川 成都 610039)

摘 要: 采用真空电弧熔炼方法制备 Gd_{1-x}V_x ($x=0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.09$) 系列合金。研究发现: Gd_{1-x}V_x 合金完全保持了纯 Gd 的六方型晶体结构, 其在居里温度附近的磁特性符合二级相变规律; 合金居里温度比纯 Gd 低 1~2 K, 并且随 x 的增加变化很小; 在低磁场下 Gd_{1-x}V_x 合金具有较大的磁熵变、绝热温变以及较宽的 ΔS_M-T 曲线峰, 并且所有样品的相对制冷能力都明显优于纯 Gd。

关键词: Gd_{1-x}V_x 合金; 磁制冷; 磁热效应; 磁熵变; 绝热温变

中图分类号: TG132.2⁺7

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)08-1378-04

与传统的压缩气体制冷相比, 磁制冷技术因其具有循环可逆、结合紧凑、体积小、质量轻、噪音低、无污染、性能可靠、制冷性好等特点而成为未来理想制冷技术研究的热点^[1,2]。磁制冷是利用磁性材料的磁热效应而达到制冷目的, 磁制冷材料是实现磁制冷技术的关键。磁热效应是磁性材料的一种固有特性。外加磁场的变化, 引起材料内部磁熵的改变, 并产生吸放热的现象。这种现象在居里温度附近最为显著, 可以用材料的等温磁熵变 ΔS_M 和绝热温变 ΔT_{ad} 来衡量材料磁热效应的大小^[3]。1976 年, Brown 首次成功进行室温磁制冷以来, 在室温磁制冷工质研究方面取得了显著的进展^[2]。

由于室温磁制冷技术的良好应用前景, 寻找室温区的磁制冷材料具有重要的意义。1997 年, Gd₅Si₂Ge₂, 2002 年, LaFe_{11.2}Co_{0.7}Si_{1.1} 和 MnFeP_{0.45}As_{0.55} 的发现算得上室温磁制冷研究的 3 个突破^[4,5]。但作为实用的磁制冷材料, 以上材料都有自身的缺点。如它们的最大效率工作磁场要求过高, 均为 5 T, 须由超导磁场提供, 从而限制了它们的商业化应用。纯 Gd 的居里温度为 293 K, 正好处于室温, 在 1.5 T 磁场下最大绝热温变 ΔT_{ad} 为 4.2 K, 在 2 T 磁场下的最大磁熵变 ΔS_M 为 5.0 J·kg⁻¹·K⁻¹, 成为目前公认的最好室温磁制冷工质。但是纯 Gd 的磁热效应温区较窄, 不适合埃里克森循环^[6]。为了寻找在较宽温区内和在低磁场下能产生较大磁热效应的室温磁制冷材料, 人们进行了系列 Gd-R ($R=B, C, Cu, Cr, Co, In$ 等) 合金研究^[7~11]。结果表明, 在 Gd 中加入一定的 R 对改善材料的居里

温度或工作温区有明显影响。我国是世界主要产钒国, 钒资源储量非常丰富, 钒的热稳定好, 因此本研究将 V 加到 Gd 中制备 Gd_{1-x}V_x ($x=0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.09$) 系列合金, 以期能降低成本和改善材料的磁热性质, 从而使之有望能应用于实际。

1 实 验

所有样品在采用氩气保护和铜盘水冷的真空磁控电弧炉中熔炼, 原料纯度均为 99.5%。样品经过 6 次翻转反复熔炼后随炉冷却, 熔炼质量损失率均小于 0.5% (质量分数, 下同)。将所得材料用纯 Nb 片包裹后真空封装于石英管中进行 1000 °C, 168 h 的均匀化热处理, 随炉冷却后备用。将处理好的样品用 X 射线衍射 (XRD) 对其进行结构分析; 用 SOUID 磁场计测量材料的绝热 $M-T$ 曲线 ($H=8 \times 10^3$ A/m) 和不同温度下的绝热磁化 $M-H$ 曲线 (测量的温区为样品居里温度上下 40 K, 温度间隔为 5 K, 磁场为 0~2 T, 磁矩测量精度 3×10^{-10} A·m², 温度的测量精度为 ± 0.01 K); 利用西华大学开发的绝热温变自动控制测试系统测量材料的绝热温变。

2 结果与讨论

从 Gd-V 合金相图中可知, Gd-V 系列合金不存在金属间化合物, V 只是被均匀分散在 Gd 金属中形成固溶体^[12]。图 1 为 Gd_{1-x}V_x ($x=0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.09$) 系列合金的室温 X 射线衍射图谱。对照有关结构分析结果可知, 合金完全保持纯 Gd 的六方相结构,

收到初稿日期: 2008-07-30; 收到修改稿日期: 2008-10-25

作者简介: 冯 再, 女, 1975 年生, 博士生, 四川大学材料科学与工程学院, 四川 成都 610064, 电话: 028-83192589, E-mail: fz827@163.com

并且未探测到新的相结构, 呈现与纯 Gd 几乎完全一致的衍射谱。根据文献, Gd 只有在六方相结构时才具有巨磁效应, 所以 V 添加到 Gd 中保持母相的相结构对保持母相磁热效应是十分重要的。图 1 结果表明 Gd_{1-x}V_x 合金满足这一基本条件。用 Rietveld 法计算出各样品的晶格常数、晶胞体积以及晶体密度见表 1。从表 1 可知: 随着 x 的增加, Gd_{1-x}V_x 合金的晶格常数和晶胞体积逐渐减小, 服从费伽定律。这可能是由于 Gd_{1-x}V_x 合金系中存在的原子差异导致 La 系收缩效应引起的, 使得合金的单胞体积变小。材料晶体密度随着 x 的增加而增大, 这将有利于提高材料的单位体积磁熵变, 使其在永磁体的磁场的磁制冷机中工作效率更高。

居里温度是决定磁制冷材料使用温度的重要参数。图 2 为在磁场强度 $H=8 \times 10^3$ A/m 下的磁化强度随温度变化的曲线。通过对 $M-T$ 曲线作切线确定出居里温度(见表 2)。当 $x=0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.09$ 时, 居里温度分别为: 293.00, 291.70, 291.84, 291.38, 291.87, 291.15 K; 所有样品的磁化强度 M 随着温度 T 的升高, 在居里温度附近陡然下降, 而在 $T < T_C$ 和 $T > T_C$ 温度范围, 其磁化强度变化很小; 在整个温度范围内, M 随 x 的增大呈现先增后减规律, 以上说明 V 的加入使得合金原子之间强的交换作用有明显变化; 当 $x=0.03$ 时, M 达到最大, 接近纯 Gd 的值。不同 V 量加入到 Gd 中, T_C 变化并不明显, 与纯 Gd 相比, 仅低

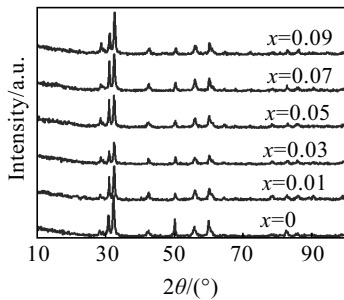


图 1 Gd_{1-x}V_x 合金的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of Gd_{1-x}V_x alloys

表 1 Gd_{1-x}V_x 合金的晶格常数 a, c 晶胞体积 v 和晶体密度 ρ
Table 1 Crystallographic data of the Gd_{1-x}V_x alloys: lattice parameters a, c ; unit cell volume v ; and calculated density ρ

Samples	a/nm	c/nm	v/nm^3	$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Gd	0.362 90	0.576 00	0.197 08	7.979
Gd _{0.99} V _{0.01}	0.362 77	0.575 86	0.196 89	7.987
Gd _{0.97} V _{0.03}	0.362 62	0.575 65	0.196 66	7.996
Gd _{0.95} V _{0.05}	0.362 38	0.575 42	0.196 32	8.010
Gd _{0.93} V _{0.07}	0.362 19	0.575 10	0.196 01	8.023
Gd _{0.91} V _{0.09}	0.361 99	0.574 91	0.195 72	8.034

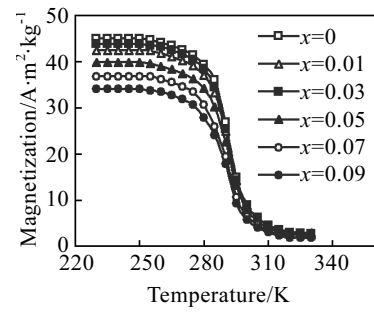


图 2 Gd_{1-x}V_x 合金在低磁场(8×10^3 A/m)下 $M-T$ 曲线
Fig.2 $M-T$ curves of Gd_{1-x}V_x alloys in low magnetic field (8×10^3 A/m)

1~2 K, 仍处于室温附近, 能满足室温磁制冷材料的应用要求。

从绝热 $M-H$ 曲线关系图(本文略)可知: 在 T_C 附近, ΔM 随 T 变化很大。随着温度 T 的升高, M 逐渐变小。在高场下, 所有样品的磁化强度与温度几乎都呈直线关系。这同前面得出的样品保持了 Gd 的六方型结构是相关的。因为在 Gd 中引入热稳定性良好的 V 原子后, V 只是被分散到 Gd 中形成固溶体, 无新相产生。所有样品的 Arrott 图表现为: 在较强磁场和强磁场下, M^2-H/M 的曲线呈较好的线性关系, 并且在 $T=T_C$ 处, 有一个 M^2 为零的截距, 因此 Gd_{1-x}V_x 合金的顺磁/铁磁相变类型属于 SOT 型(二级相变)^[12]。图 3 给出了 Gd_{0.97}V_{0.03} 样品(其它样品略)的 M^2-H/M 关系曲线。但在弱磁场下, M^2-H/M 的图线对线性仍表现了一定的偏离。一般来说, 一级相变的磁熵变集中在较窄的温区, 出现窄而高的塔状峰, 并且一级相变体系的磁性往往对温度和磁场不可逆, 伴有温度滞后和磁滞后, 因此并不适合埃里克森循环制冷要求; 具有二级相变特征的磁制冷工质其产生磁热效应温区宽, 其磁性对温度、磁场一般都可逆, 更适合于埃里克森循环。

事实上, $M-H$ 曲线很好定义的饱和和在实验数据中并不是很明确, 所以本研究采用线性拟合的方法从磁化曲线中利用趋近饱和定律粗略计算自发磁化强度

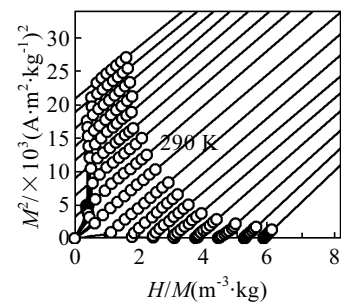


图 3 Gd_{0.97}V_{0.03} 合金的 M^2-H/M 关系曲线和线性拟合结果
Fig.3 M^2-H/M curves and line fitted results of Gd_{0.97}V_{0.03} alloy

M_S 。当温度为 T_C 时, 趋近饱和一般可以表示为^[13]:
 $M(H)=M_S(1-a/H)+\chi_0 H$, χ_0 是高场磁化率。 $-aM_S/H$ 为随着 H 的减弱 M 旋转偏离外磁场的程度。将图 3 中的拟合直线外推到 $H/M=0$ 时, 就可以得到样品的自发磁化强度 M_S , 通过计算得 5 K 下各合金样品的自发磁化强度 M_S , 见表 2。可知, 添加 V 后, 合金的自发磁化强度普遍增大, 说明 $Gd_{1-x}V_x$ 合金的铁磁性增强, 即合金在较低磁场下就能被快速磁化, 这对降低磁制冷工质对磁场体的要求是十分有利的。

通常自旋系统的磁熵 S_M 是温度和磁场的函数, 由热力学关系式可推出磁性系统的热力学 Maxwell 关系: $|\partial S/\partial H|_T = |\partial M/\partial T|_H$, 根据这一关系, 等温磁熵变通常采用式 (1) 来表示:

$$\Delta S_M(T,H) = S_M(T,H) - S_M(T,0) = \int_0^H |\partial M/\partial T|_H dH \quad (1)$$

利用式 (1) 推导出的计算绝热磁熵变公式如下^[14]:

$$|\Delta S_M| = -\frac{\delta H}{2\delta T} (\delta M_1 + 2 \sum_{k=2}^{n-1} \delta M_k + \delta M_n) \quad (2)$$

利用绝热磁化 $M-H$ 曲线和式 (2), 采用数值积分法计算样品 ($\Delta H=0\sim 2$ T) 的绝热磁熵变, 结果见表 2。图 4 给出了不同样品在不同外磁场下的磁熵变 ΔS_M 与温度 T 的关系。所有 $Gd_{1-x}V_x$ 合金均在居里温度处出现最大磁熵变; 在 $0\sim 2$ T 磁场变化下, 随着 x 的增加, 样品最大磁熵变呈先增加后减小的趋势; $Gd_{0.99}V_{0.01}$ 和 $Gd_{0.97}V_{0.03}$ 样品在 $0\sim 2$ T 磁场变化下的最大磁熵变分别为 5.01 J/kg·K 和 5.19 J/kg·K, 均超过纯 Gd 的值; 值得注意的是, 所有 $Gd_{1-x}V_x$ 合金绝热磁熵变峰明显比纯 Gd 的宽, 这一性质对评估磁制冷材料的制冷能力是非常有用的。利用平均场近似, 在居里温度附近, 磁熵变 ΔS_M 与外磁场的关系可表示为: $\Delta S_M \sim H^{2/3}$, 也称作磁熵变的 $H^{2/3}$ 定律。图 5 给出了 $Gd_{1-x}V_x$ 合金在居里温度处的磁熵变 ΔS_M 对 $H^{2/3}$ 的依赖关系。 ΔS_M 对 $H^{2/3}$ 的良好线性关系表明 $Gd_{1-x}V_x$ 合金的磁矩具有典型的局域特征。

表 2 $Gd_{1-x}V_x$ 合金的居里温度 (T_C), 磁熵变 (ΔS_M), 绝热温变 (ΔT_{ad}) 和制冷能力 (q)

Table 2 Curie temperature (T_C), magnetic entropy change (ΔS_M), adiabatic temperature change (ΔT_{ad}) and refrigerant capacity (q) of $Gd_{1-x}V_x$ alloys

Samples	T_C /K	M_S / ($A \cdot m^2$)· kg^{-1}	ΔS_M / $J \cdot (kg^{-1} \cdot K^{-1})$	ΔT_{ad} / K	δT_H / K	q / $J \cdot kg^{-1}$
Gd	293.00	258.2	5.00	2.48	38.6	193.0
$Gd_{0.99}V_{0.01}$	291.70	272.8	5.01	2.19	43.8	219.4
$Gd_{0.97}V_{0.03}$	291.84	335.3	5.19	2.63	44.8	232.5
$Gd_{0.95}V_{0.05}$	291.38	325.3	4.89	2.49	44.9	219.6
$Gd_{0.93}V_{0.07}$	291.87	311.4	4.76	2.43	46.0	218.9
$Gd_{0.91}V_{0.09}$	291.15	310.9	4.68	2.38	44.2	206.9

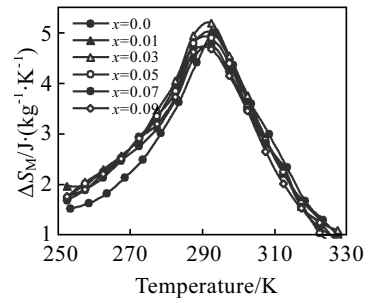


图 4 $Gd_{1-x}V_x$ 合金在外磁场从 0 变到 2 T 时的磁熵变随温度变化关系曲线.

Fig.4 Temperature dependence of magnetic entropy change obtained under a field change from 0 to 2T for $Gd_{1-x}V_x$ alloys

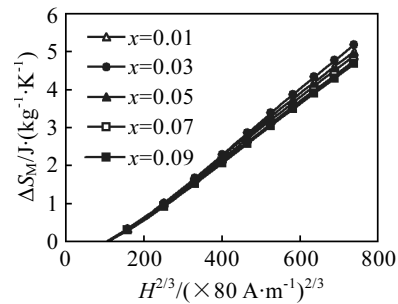


图 5 $Gd_{1-x}V_x$ 合金在居里温度处的磁熵变 ΔS_M 对 $H^{2/3}$ 的依赖关系

Fig.5 $H^{2/3}$ dependence of the magnetic entropy change ΔS_M for $Gd_{1-x}V_x$ alloys at Curie temperature

图 6 为 $Gd_{1-x}V_x$ 合金在外磁场从 0 变到 1.4 T 时的绝热温变随温度变化关系曲线。随着 x 的增加, 最大绝热温变 ΔT_{ad} 先增大后减小, 并且在 $x=0.03$ 时, 达到 2.63 K, 与纯 Gd 的 2.48 K 相比, $Gd_{0.97}V_{0.03}$ 合金的最大绝热温变值比纯 Gd 提高了 6%。所有样品的绝热温变峰都比纯 Gd 宽, 这与前面得到的结论是一致的。

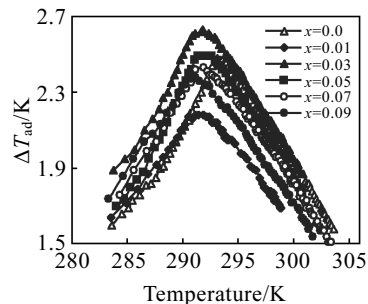


图 6 $Gd_{1-x}V_x$ 合金在外磁场从 0 变到 1.4 T 时的绝热温变随温度变化关系曲线

Fig.6 Temperature-dependent adiabatic temperature change obtained under a field change from 0 to 1.4 T for $Gd_{1-x}V_x$ alloys

实际上, 仅仅根据最大磁熵变判断室温磁制冷材料的制冷能力是片面的。由于 ΔS_M 是温度的函数, 所以不仅仅要看 ΔS_M 的峰值, 也要看材料的工作温度区间, 才能有效地评价材料的制冷能力。本研究利用半高峰处的温度差与磁熵变的积粗略代替 q , 即材料的相对冷却能力 $RCP = -\Delta S_{M(\max)} \times \delta T_H$ (δT_H 为磁熵变曲线半高峰处对应的温度差值) [15]。所有样品的相对冷却能力 RCP, 见表 2。计算结果表明所有 Gd_{1-x}V_x 合金的 q 值都比纯 Gd 的高, 即其制冷能力都优于纯 Gd。这可能是由于 V 的非均匀性引入 Gd 中引起晶格热容减少所致。因为 V 是热稳定性良好的材料之一。特别是当 $x=0.03$ 时, q 达到了 232.5 J/kg, 为纯 Gd 制冷能力的 120.5%。

3 结 论

1) 所有 Gd_{1-x}V_x 合金均保持了 Gd 的六方型晶体结构, 在居里温度附近, 所有合金的磁特性符合二级相变规律;

2) Gd_{1-x}V_x 合金的居里温度比纯 Gd 略低 1~2 K, 并且随 x 的增加变化很小;

3) Gd_{1-x}V_x 合金在低磁场下具有较大的磁熵变值、绝热温变值以及较宽的 ΔS_M-T 曲线峰; 当 $x=0.03$ 时, 合金最大磁熵变 ($\Delta H=0\sim 2$ T) 和最大绝热温变 ($\Delta H=0\sim 1.4$ T) 分别为 5.19 J/kg·K 和 2.63 K, 超过了纯 Gd。

4) Gd_{1-x}V_x 合金的制冷能力明显优于纯 Gd。

参考文献 References

[1] Tishin A M *et al. Handbook of Magnetic Materials*[M]. vol. 12,

Amsterdam: Noth Hollang, 1999

[2] Tegus O *et al. Nature*[J], 2002, 415(10): 150

[3] Xiao Sufen(肖素芬) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2003, 32(11): 869

[4] Pecharak V K *et al. J Appl Phys*[J], 2001, 90(9): 4614

[5] Wu Wei(吴卫) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2003, 32(11): 962

[6] Zimm C *et al. Advances in Cryogenic Engineering*[J], 1998, 43: 1759

[7] Mina S G *et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials* [J], 2006, 303: 440

[8] Wang Dunhui *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2005, 387: 6

[9] Huang Songling *et al. Materials Science Forum Vols*[J], 2005, 475~479: 2267

[10] Aly S H. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2001, 232: 168

[11] Wang Dunhui *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2005, 396: 22

[12] Wu Wei(吴卫) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2001, 30(3): 166

[13] Bao Yumei(鲍雨梅) *et al. Magnetic Refrigeration and Cryogenic Technology*(磁制冷和低温技术)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 46

[14] Wang Yu(王宇) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2004, 33(5): 515

[15] Wu Wei(吴卫) *et al. J Chinese Rare Earth*(稀土学报)[J], 2005, 121(4): 241

Study on Magnetocaloric Effects of Gd_{1-x}V_x Alloys

Feng Zai¹, Wu Wei², Zhao Hui², Yin Guangfu¹

(1. Sichuan University, Chengdu 610064, China)

(2. Xihua University, Chengdu 610039, China)

Abstract: The magnetic behavior of Gd_{1-x}V_x alloys ($x=0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.09$) prepared by vacuum arc melting was analyzed. X-ray diffraction patterns show that all Gd_{1-x}V_x alloys retain crystal hexagonal structure of pure Gd. The ferromagnetic to paramagnetic phase transition of all alloys is the second order type. The Curie temperatures of these alloys are lower than that of Gd by 1~2 K and change a little with x increasing. It is noted that these alloys have large values of magnetic entropy change ΔS_M , adiabatic temperatures change ΔT_{ad} and broader peak in the ΔS_M-T plot in the low magnetic fields. All the alloys have remarkably better relative cooling power than pure Gd.

Key words: Gd_{1-x}V_x alloy; magnetic refrigeration; magnetocaloric effect; magnetic entropy change; adiabatic temperatures change

Biography: Feng Zai, Candidate for Ph. D, College of Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610064, P. R. China, Tel: 0086-28-83182589, E-mail: fz827@163.com