

Gd₆₀Co₂₆Al₁₄ 大块非晶合金的磁熵变

张晓艳, 付浩, 祖小涛, 余华军

(电子科技大学, 四川 成都 610054)

摘要: 利用铜模吸铸法制备了 Gd₆₀Co₂₆Al₁₄ 非晶合金。采用示差扫描量热法 (DSC), X 射线衍射 (XRD) 和超导量子磁强计 (SQUID) 研究了其结构与磁热性能。XRD 分析表明: 铸态 Gd₆₀Co₂₆Al₁₄ 合金是完全的非晶结构; DSC 测试显示 Gd₆₀Co₂₆Al₁₄ 合金在加热过程中在 571 K 发生玻璃化转变, 并且出现了两个结晶温度, 分别是 602 K 和 642 K。SQUID 测试结果表明: Gd₆₀Co₂₆Al₁₄ 合金出现两个居里温度, 分别是 82 K 和 128 K; 合金在外磁场 5 T 下 82 K 处的磁熵变达到 7 J·(kg·K⁻¹)。

关键词: 大块非晶; 居里温度; 等温磁熵变; 磁致冷材料

中图分类号: TG139⁺.8

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)03-0431-03

具有高的玻璃化形成能力的非晶合金与晶态合金相比, 具有许多特有的性能, 如高强度、高硬度、耐腐蚀和耐磨性^[1,2]。这些特有的性能使得非晶合金在工程应用上具有巨大的前景, 因此受到了人们广泛的关注。而基于稀土和过渡金属的非晶合金也已经得到了广泛研究。近几年, 人们对磁热效应的关注渐长, 这主要是由于具有巨磁热效应的磁致冷工质的潜在应用^[3-7]。最近研究表明, 金属玻璃磁性材料在一定的温度范围内具有和晶态磁致冷工质相当、甚至更大的磁熵变^[8,9]。金属玻璃的高制冷效率以及高电阻、高热稳定性, 优异的力学性能和良好的软磁性能使其在磁致冷方面的应用引起了人们浓厚的兴趣^[10]。与晶态材料相比, 人们对金属玻璃材料的磁热效应的研究还很少^[8,10-12]。本实验就三元大块非晶 Gd-Co-Al 合金的磁热性能做了研究。

1 实验方法

用真空电弧炉熔炼法在高纯氩气气氛下熔炼名义成分为 Gd₆₀Co₂₆Al₁₄ (原子分数) 的母合金, 各组元的纯度分别是: 99.99% Gd, 99.5% Co, 99.99% Al。在氩气气氛下多次重熔母合金后注入铜模中, 制得直径达 3 mm, 长度为 70 mm 的棒状合金。

X 射线衍射在 Philips X'pert Pro MPD 型 X 射线衍射仪 (Cu-K α) 上进行。用法国 SETARAM 公司产的 DSC-131 进行热分析, 加热速度为 20 K/min。用 MPMS-7 型超导量子磁强计 (SQUID) 测量合金的居

里温度及不同等温温度的磁化曲线。

2 实验结果

图 1 为铸态 Gd₆₀Co₂₆Al₁₄ 大块非晶合金的 XRD 图谱。从图中可以看到, 三元合金 Gd₆₀Co₂₆Al₁₄ 完全由非晶相组成。

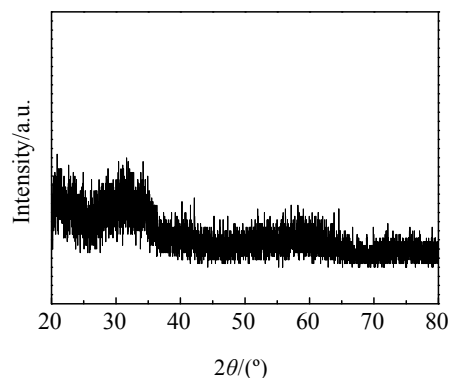


图 1 铸态 Gd₆₀Co₂₆Al₁₄ 合金的 XRD 图谱

Fig.1 X-ray diffraction pattern for as-cast Gd₆₀Co₂₆Al₁₄ BMG alloy

图 2 是 Gd₆₀Co₂₆Al₁₄ 大块非晶合金在 20 K/min 的升温速度下的 DSC 曲线。从图 2 可以看到: 合金在结晶化前经历一玻璃化转变, 玻璃转变温度 (T_g) 为 571 K; 在 620 K 附近, 合金的升温曲线上出现了两个明显的放热峰, 这可能有 3 个原因: 一是合金在凝固过

收稿日期: 2008-02-12

基金项目: 中国博士后科学基金 (20060390325)

作者简介: 张晓艳, 女, 1981 年生, 硕士生, 电子科技大学物理电子学院, 四川 成都 610054, 电话: 028-83206563; 通讯作者: 付浩, E-mail: fuhao@uestc.edu.cn

程中由于成分不均匀,从而产生两个成分不同的非晶相,二是生成一种非晶相,在加热过程中分阶段在不同温度发生晶化,三是生成一种非晶相和一种亚稳晶相,在加热过程中非晶相和亚稳晶相都发生晶化,从而在 DSC 曲线上会出现两个放热峰。结合试样 $Gd_{60}Co_{26}Al_{14}$ 的 XRD 图谱,证明该试样是由两种非晶相组成的。对应结晶化温度 T_{X1} 分别为 602 K, T_{X2} 为 642 K。因此过冷液相区 $\Delta T_X = T_{X1} - T_g$ 为 31 K。众所周知,一般大块非晶的过冷液相区大于 50 K^[13]。然而,本研究中大块非晶合金 $Gd_{60}Co_{26}Al_{14}$ 并没有出现一个大的过冷液相区,目前还不清楚为何这类有高的玻璃化形成能力的 Gd-基合金的 ΔT_X 却较低。需要强调的是,小的 ΔT_X 并不经常对应低的玻璃化形成能力。

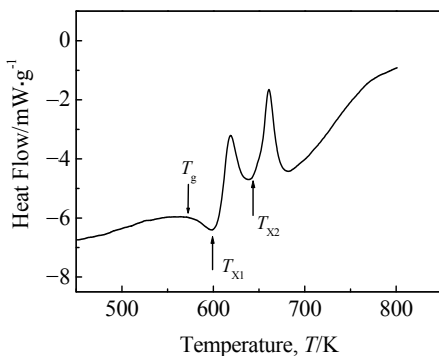


图 2 大块非晶合金 $Gd_{60}Co_{26}Al_{14}$ 在 20 K/min 升温速度下的 DSC 曲线
Fig.2 DSC curve of $Gd_{60}Co_{26}Al_{14}$ BMG alloy at a cooling rate of 20 K/min

图 3 是大块非晶合金 $Gd_{60}Co_{26}Al_{14}$ 的 $M-T$ 曲线。由图 3 可见,该合金出现两个居里温度,分别为 82 K 和 128 K。在 $M-T$ 曲线中出现两次磁化强度随温度升高而急剧下降的现象可能分别对应于两个成分不同的

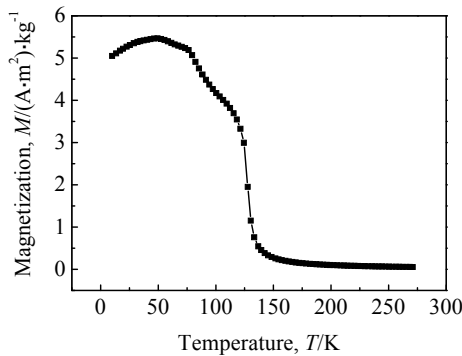


图 3 大块非晶合金 $Gd_{60}Co_{26}Al_{14}$ 磁化强度与温度关系曲线
Fig.3 Temperature dependency of magnetization of $Gd_{60}Co_{26}Al_{14}$ BMG alloy

非晶相,这与 DSC 曲线中出现两个结晶化转变相一致。

等温过程中,磁熵变 ΔS_M 可由麦克斯韦方程导出:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right) = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H \quad (1)$$

式中 S , M , H 和 T 分别是材料的磁熵、磁化强度、外加磁场和温度。

对(1)式进行积分得到等温磁熵变 ΔS_M :

$$\Delta S_M(T, H) = S_M(T, H) - S_M(T, 0) = \int_0^H \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H dH \quad (2)$$

式中 $S_M(T, H)$ 和 $S_M(T, 0)$ 是温度为 $T(K)$ 、外加磁场分别为 H 和 0 时的磁熵。

当磁性测量所截取的磁场和温度间隔很小时, (2) 式的积分形式就可无穷近似为(3)式:

$$\Delta S_M = \sum_i \frac{M_i - M_{i+1}}{T_i - T_{i+1}} \Delta H_i \quad (3)$$

式中 M_i 和 M_{i+1} 分别是磁场为 H , 温度分别为 T_i 和 T_{i+1} 时的磁化强度值。

大块非晶合金 $Gd_{60}Co_{26}Al_{14}$ 的等温磁化曲线如图 4 所示。由图 4 利用方程 (3) 计算出大块非晶合金 $Gd_{60}Co_{26}Al_{14}$ 在 82 K 处在外加磁场为 5 T 和 2 T 下的最大磁熵变分别约为 $7 J \cdot (kg \cdot K)^{-1}$ 和 $2.32 J \cdot (kg \cdot K)^{-1}$, 比 $Gd_{55}Co_{20}Fe_5Al_{20}$ ^[13] ($2.24 J \cdot (kg \cdot K)^{-1}$, 0~2 T) 的磁熵变略大。

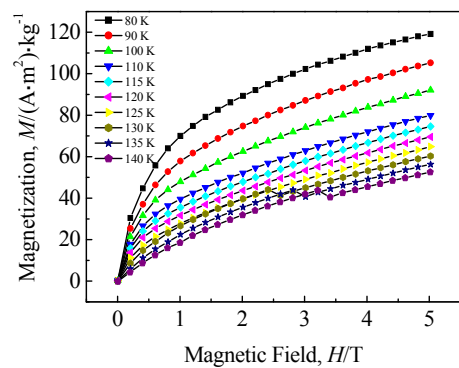


图 4 大块非晶合金 $Gd_{60}Co_{26}Al_{14}$ 的等温磁化曲线
Fig.4 Isothermal magnetization as a function of magnetic field at various temperatures

3 结 论

1) 铜模吸铸法制备的 $Gd_{60}Co_{26}Al_{14}$ 合金直径达 3 mm, 完全由非晶相组成。

2) 该合金在结晶化前经历一明显的玻璃化转变 $T_g = 571$ K, 随后发生两个结晶化转变 $T_{X1} = 602$ K, $T_{X2} = 642$ K, 过冷液相区 $\Delta T_X = 31$ K。该非晶合金由居里温

度分别为 82 K 和 128 K 的两种非晶相组成。

3) 大块非晶合金 $Gd_{60}Co_{26}Al_{14}$ 在 82 K 处, 外加磁场为 5 T 下的磁熵变约为 $7 J \cdot (kg \cdot K)^{-1}$, 表明该合金具有相对大的磁热效应, 适合作为工作在液氮温区附近的磁致冷工质。

参考文献 Reference

- [1] Peker A, Johnson W L. *Applied Physics Letters*[J], 1993, 63(17): 2342
- [2] Qin Xiujuan(秦秀娟). *Corrosion Science and Protection Technology* (腐蚀科学与防护技术)[J], 2003, 15(1): 52
- [3] Kim K S, Min S G, Yu S C *et al.* *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2006, 304: e642
- [4] Tishin A M. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2007, 316: 351
- [5] Zhuang Y H, Li J Q, Huang W D *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2006, 421: 49
- [6] Fujieda S, Fujita A, Fukamichi K *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2006, 408~412: 1165
- [7] Fukamichi K, Fujita A, Fujieda S. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2006, 408~412: 307
- [8] Luo Q, Zhao D Q, Pan M X *et al.* *Applied Physics Letters*[J], 2006, 89: 081 914
- [9] Shen T D, Schwarz R B, Coulter J Y *et al.* *Journal of Applied Physics*[J], 2002, 91(8): 5240
- [10] Liang L, Liu X, Wu Y *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2008, 457(1~2): 541
- [11] Jo Chol-Lyong, Xia L, Ding D *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2008, 458(1~2): 18
- [12] Foldeaki M, Chahine R, Gopal B R *et al.* *Journal of Applied Physics*[J], 1998, 83(5): 2727
- [13] Wang W H, Dong C, Shek C H. *Material Science Engineering: R: Reports*[J], 2004, 44(2~3): 45

Magnetic Entropy Change of $Gd_{60}Co_{26}Al_{14}$ Bulk Metallic Glass

Zhang Xiaoyan, Fu Hao, Zu Xiaotao, Yu Huajun

(University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China)

Abstract: Bulk metallic glassy (BMG) alloys $Gd_{60}Co_{26}Al_{14}$ were prepared by a copper-mold casting method. Their structure and thermomagnetic properties were studied by DSC, XRD and SQUID. XRD analysis shows that the as-cast $Gd_{60}Co_{26}Al_{14}$ cylinder was fully amorphous structure in 3 mm diameter. The DSC reveals that $Gd_{60}Co_{26}Al_{14}$ BMG had a distinct glass transition temperature at 571 K and two crystallization temperatures at 602 K and 642 K, respectively. SQUID measurements indicate that the $Gd_{60}Co_{26}Al_{14}$ BMG had two Curie temperatures occurring at 82 K and 128 K, respectively. The entropy change was $7 J \cdot (kg \cdot K)^{-1}$ at 82 K in 5 T magnetic field.

Key words: bulk metallic glass; Curie temperature; isothermal magnetic entropy change; magnetic refrigerating materials

Biography: Zhang Xiaoyan, Candidate for Master, School of Physical Electronics, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, P. R. China, Tel: 0086-28-83206563