

Gd_{0.95}Nb_{0.05} 合金磁热效应的研究

侯雪玲, 张 鹏, 胡星浩, 徐 晖, 倪健森, 周邦新

(上海大学, 上海 200072)

摘 要: 采用 X 射线衍射技术、直接磁热效应测量仪和 VSM 振动样品磁强计研究电弧熔铸和 400 °C, 1 h 热处理后低纯 Gd_{0.95}Nb_{0.05} 合金的磁热效应。结果表明: 适量 Nb 的加入不改变商业 Gd 的居里温度, 但明显提高了商业 Gd 的磁热效应, 最大绝热温变由 3.1 K 增加到 3.5 K, 1.5 T 磁场下最大磁熵变为 3.99 J/(kg·K); Gd_{0.95}Nb_{0.05} 合金经过 400 °C, 1 h 热处理后, 居里温度提高了 2 K, 最大绝热温变和最大磁熵变有不同程度的增加。与高纯 Gd 相比, 商业原料制备的 Gd_{0.95}Nb_{0.05} 合金成本低廉, 是一种非常实用的磁制冷工质材料。

关键词: Gd_{0.95}Nb_{0.05} 合金; 绝热温变; 磁熵变; 热处理

中图分类号: TM274

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2010)01-0126-03

磁制冷技术是一种环境友好的绿色制冷技术, 与传统气体压缩制冷技术相比, 它不破坏臭氧层, 不产生温室效应, 体积小、噪声低、效率高、能耗小、极具有发展前景。目前低温区的磁制冷技术已经成熟, 室温磁制冷技术还处于发展之中, 但这种磁制冷技术在民用工业和生活中具有非常大的吸引力, 因而当前一直是各国研究的热点。

室温磁制冷技术实用化和商业化的关键技术之一是磁制冷工质材料。现在世界上几台室温磁制冷样机所采用的磁制冷工质材料几乎都是纯金属 Gd 或 Gd 的合金^[1]。金属 Gd 作为室温磁制冷工质材料的典型代表, 居里温度为 293 K, 正处于室温附近; 其 4f 层有 7 个未成对电子, 总角动量 $J=7/2$, 电子磁矩很大, 具有较大的磁热效应。Gd 已经成为衡量新的室温磁制冷材料磁热效应优劣的标准^[2]。

但是高纯 Gd 价格昂贵, 不利于磁制冷技术的实用化和商业化。为了降低成本, 同时又保持 Gd 较大的磁热效应, 选用商业 Gd 为原料, 对 Gd_{0.95}Nb_{0.05} 合金的磁热效应进行研究。

1 实 验

合金的名义成分为 Gd_{0.95}Nb_{0.05}, 所用 Gd、Nb 的纯度均为 99.9%。采用氩气保护, 在 WK-II 非自耗真空电弧炉中熔炼成纽扣状铸锭。为保证合金成分的均匀性, 将铸锭反复翻转熔炼 5 次。然后将铸锭放入 JK-100 型真空热处理炉中进行真空磁热处理, 热处理

工艺为: 随炉加热到 400 °C, 保温 1 h, 空冷至室温。分别将熔炼后铸锭和热处理后铸锭破碎制成尺寸为 4 mm×4 mm×2 mm 的样品, 在 XHY 智能磁热效应测量仪测试样品在 1.2 T 磁场下的绝热温变; 在 VSM (Lake Shore7300) 振动样品磁强计测量样品的等温磁熵变; XRD 分析在 D/max2550 型仪器上进行。

2 结果与分析

电弧熔铸的 Gd_{0.95}Nb_{0.05} 合金与经过热处理后的 Gd_{0.95}Nb_{0.05} 合金的 XRD 图谱见图 1、图 2。可见, 由于 Nb 元素加入量比较少, 图中只出现了与单质 Nb (200) 晶面对应的衍射峰, 其余的衍射峰均为单质 Gd 所对应的衍射峰。与标准 PDF 卡片相比, 电弧熔铸 Gd_{0.95}Nb_{0.05} 合金的衍射峰向高角度稍有偏移, 经过热处理后 Gd_{0.95}Nb_{0.05} 合金的衍射峰偏移减小, 但衍射峰的半高宽稍有增加。从 XRD 衍射图谱可以确定, 一部分 Nb 原子固溶到 Gd 的基体之中, 一小部分 Nb 以单质存在, Gd、Nb 之间没有形成化合物。

图 3 给出了电弧熔铸的 Gd_{0.95}Nb_{0.05} 合金与经过热处理后的 Gd_{0.95}Nb_{0.05} 合金在 1.2 T 外加磁场下的绝热温变与温度的关系。为了便于比较, 图中同时也给出了纯度为 99.9% Gd、纯度为 99.99% Gd 的绝热温变与温度的关系。所用的 Gd 的居里温度为 295 K, 比文献中的 293 K^[2]要高 2 K。这是因为国内所产的 Gd 纯度不够, 少量杂质使 Gd 的居里温度提高了 2 K。本试验中 99.99%Gd 的最大绝热温变为 3.3 K, 99.9% Gd 的最

收稿日期: 2009-01-14

基金项目: 上海市纳米中心“纳米稀土磁制冷工质材料的研究”资助项目 (0352nm030)

作者简介: 侯雪玲, 女, 1965 年生, 博士生, 上海大学材料研究所, 上海 200072, 电话: 021-56333870, E-mail: xlhou4@staff.shu.edu.cn

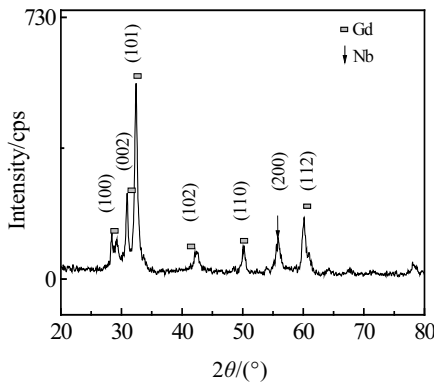


图 1 电弧熔铸 Gd_{0.95}Nb_{0.05} 合金的 XRD 图谱
Fig.1 XRD pattern of as-cast Gd_{0.95}Nb_{0.05} alloy

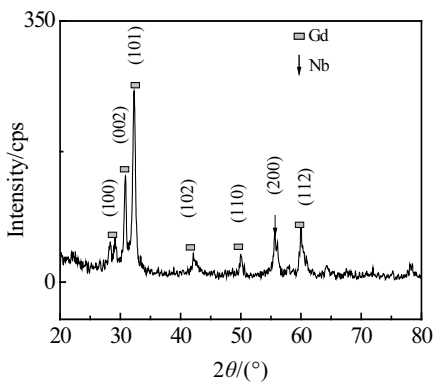


图 2 热处理 Gd_{0.95}Nb_{0.05} 合金的 XRD 图谱
Fig.2 XRD pattern of heat treated Gd_{0.95}Nb_{0.05} alloy

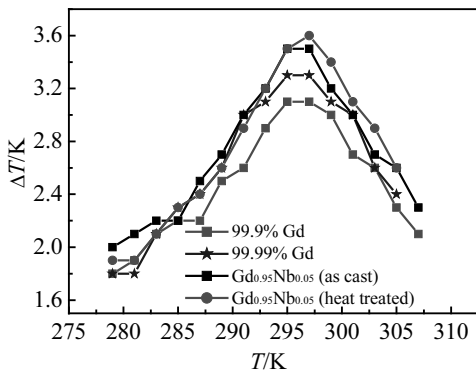


图 3 电弧熔铸和热处理 Gd_{0.95}Nb_{0.05} 合金 1.2 T 磁场下的绝热温变与温度的关系

Fig.3 Temperature dependence of adiabatic temperature change for as-cast and heat treated Gd_{0.95}Nb_{0.05} alloy in 1.2 T external magnetic fields

大绝热温变只有 3.1 K。在商业用的 99.9%Gd 中添加少量的非磁性 4d 过渡族金属元素 Nb 后, 材料的居里温度没有发生变化, 仍为 295 K; 但最大绝热温变增加到 3.5 K 时, 磁热效应明显提高, 几乎高于高纯的 99.99% Gd 的最大绝热温变。

根据 RKKY 间接相互作用理论^[3], 重稀土元素 Gd 的 7 个 4f 电子被它的外层电子 5d⁶5d¹6s² 所屏蔽, 直接交换作用很小, 以 4f 电子之间主要通过传导电子的自旋极化来进行交换作用并获得良好的磁性。按照能量微扰理论, 并假设传导电子为自由电子的情况下, 位于 m, n 2 个不同晶格结点位置的局域电子之间的 RKKY 交换积分^[4]可表达为:

$$J(R_{mn}) = -\frac{3NV}{16\pi\epsilon_f} |J(0)|^2 \frac{\cos(2k_f R_{mn}) - \frac{\sin(2k_f R_{mn})}{2k_f R_{mn}}}{R_{mn}^3} \quad (1)$$

式中, N 为传导电子总数, ε_f 为费米能级, k_f 为 s-传导电子的费米波矢, J(0) 是 s、f 电子的交换积分, R_{mn} 是磁性原子的原子间距。可见, RKKY 交换积分与磁性原子间距 R_{mn} 和传导电子密度有很大的关系。当 R_{mn} 逐渐增大时, J(R_{mn}) 振荡式衰减^[4]。如果增加传导电子数目, J(R_{mn}) 的绝对值将增大。所以向 Gd 中添加少量的 Nb 元素时, 虽然 Nb 为非磁性元素, 会消弱合金的磁性, 但 Nb 的原子半径比 Gd 小, 缩短了磁性 Gd 原子之间的间距 R_{mn}, 使 J(R_{mn}) 值产生波动; 同时由于 Nb 原子的最外层电子排列为 4d⁴5s¹, 能提供较多的传导电子而增加 J(R_{mn}) 的绝对值, 在这些因素综合作用下, 适量 Nb 的加入将使 RKKY 交换积分增加, 从而增强磁性原子 Gd 之间的 RKKY 作用, 并使 Gd_{0.95}Nb_{0.05} 合金磁性能增强, 进而获得良好的磁热效应。

为进一步提高磁热效应, 对电弧熔铸后的 Gd_{0.95}Nb_{0.05} 合金进行了 400 °C 保温 1 h 然后空冷的热处理。由 XRD 衍射图谱可知, 热处理没有改变合金的相结构, 但由于热处理使得合金的成分、组织更加均匀, 因而磁热效应还是略有增加。热处后 Gd_{0.95}Nb_{0.05} 合金的居里温度提高了 2 K, 最大绝热温变增加到 3.6 K。

为了计算材料的磁熵变, 采用振动样品磁强计测量了电弧熔铸和热处理后的 Gd_{0.95}Nb_{0.05} 合金在 282-306 K 温度下的 M-T 曲线, 步长为 4 K, 磁场强度为 1.68 T。其结果见图 4a 和图 4b。电弧熔铸和热处理后的 Gd_{0.95}Nb_{0.05} 合金发生的都是二级磁相变, 二者的磁化行为基本相似。

利用麦克斯韦公式^[4]:

$$\Delta S_M = \int_0^H (\partial M / \partial T)_H dH \quad (2)$$

对图 4a 和图 4b 的测量结果进行计算, 可以得到磁熵变 ΔS_M 随着温度 T 变化的 ΔS_M-T 曲线, 见图 4c。

在 1.5 T 外场下, 电弧熔铸 Gd_{0.95}Nb_{0.05} 合金的最大磁熵变为 3.99 J/(kg·K), 热处理后 Gd_{0.95}Nb_{0.05} 合金的最大磁熵变为 4.09 J/(kg·K), 提高幅度为 2.5%。与文献中纯度很高的 Gd^[2] 的 4.2 J/(kg·K) (1.5 T) 相比, 磁

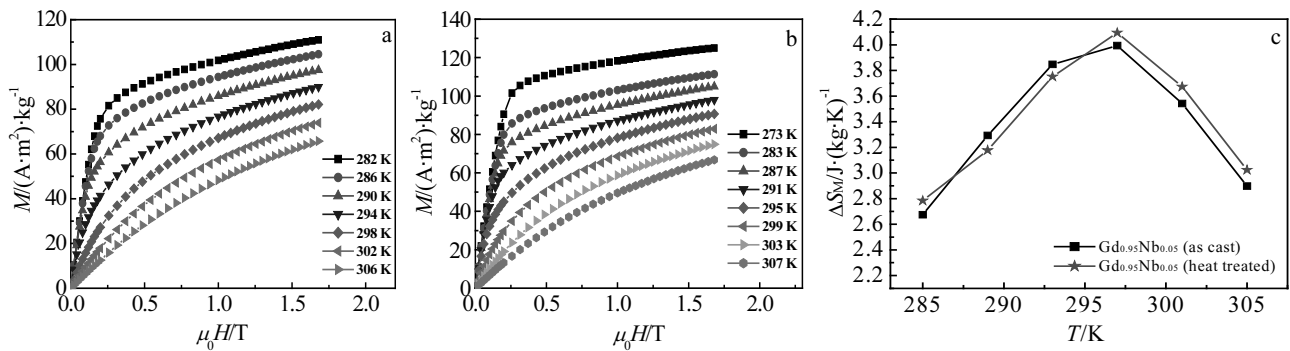


图 4 Gd_{0.95}Nb_{0.05} 合金的等温磁化曲线和磁熵变

Fig.4 Isothermal magnetic curve and isothermal entropy change of Gd_{0.95}Nb_{0.05} alloy in 1.5 T magnetic field: (a) as cast, (b) heat treated, and (c) isothermal entropy change

热效应略有下降，而成本显著下降，同时制备工艺也大为简化，更适合作为室温磁制冷技术的候选工质材料。

3 结 论

1) 适量 Nb (0.05) 的加入不但不改变商业 Gd 的居里温度，亦能显著提高它的磁热效应：最大绝热温变增加到 3.5 K，1.5 T 磁场下最大磁熵变为 3.99 J/(kg·K)，明显高于商业 Gd。

2) Gd_{0.95}Nb_{0.05} 合金经过热处理后，磁热效应有所提高：居里温度提高了 2 K，最大绝热温变增加到 3.6 K，同时，最大磁熵变也增加到 4.09 J/(kg·K)。成本更为低廉，是一种具有实用化的磁制冷工质材料。

参考文献 References

[1] Zhang Yan(张 艳), Gao Qiang(高 强), Yu Bingfeng (俞炳丰). *Refrigeration and Air Condition(制冷与空调技术)*[J], 2005, 5(4): 1

[2] Vitalij Pecharsky K, Karl Gschneidner Jr A. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 1999, 200: 44

[3] Jiang Shouting(姜寿亭). *Ferromagnetism Theory(铁磁性理论)*[M]. Beijing: Science Press, 1993: 63

[4] Wu Wei(吴 卫), Feng Zai(冯 再), Guo LiJun(郭立君). *Journal of the Chinese Rare Earth Society(稀土学报)*[J], 2005, 23(1): 48

Study on Magnetocaloric Effect of Gd_{0.95}Nb_{0.05} Alloys

Hou Xueling, Zhang Peng, Hu Xinghao, Xu Hui, Ni Jiansen, Zhou Bangxin
(Shanghai University, Shanghai 200072, China)

Abstract: Magnetocaloric effect of low-purity Gd_{0.95}Nb_{0.05} alloys after arc-casting and 400 °C, 1 h heat treatment was studied by X-ray diffraction technique, direct magnetocaloric effect measuring instrument and vibrating sample magnetometer (VSM). The results show that proper amount of Nb addition doesn't change the Curie temperature of Gd but obviously improves its magnetocaloric effect. The maximum adiabatic temperature change of Gd_{0.95}Nb_{0.05} alloys increases to 3.5 K from 3.1 K in 1.2 T magnetic field, higher than that of commercial low-purity Gd. Meanwhile the maximum magnetic entropy of Gd_{0.95}Nb_{0.05} alloys reaches to 3.99 J/(kg·K) in 1.5 T magnetic field. After 400 °C, 1 h heat treatment, Curie temperature of Gd_{0.95}Nb_{0.05} alloys increases by 2 K, the maximum adiabatic temperature change increases to 3.6 K in 1.2 T magnetic field, and the maximum magnetic entropy also increases to 4.09 J/(kg·K) in 1.5 T magnetic field. Gd_{0.95}Nb_{0.05} alloys are a potential candidate of magnetic cooling materials with relatively low cost in commercial field.

Key words: Gd_{0.95}Nb_{0.05} alloy; adiabatic temperature change; isothermal magnetic entropy; heat treatment

Corresponding author: Hou Xueling, Candidate for Ph. D., Institute of Materials Science, Shanghai University, Shanghai 200072, P. R. China, Tel: 0086-21-56333870, E-mail: flybird1656@163.com