

稀土纳米磁致冷复合材料^①

邵元智 熊正烨 张介立

(中山大学物理系, 广州 510275)

摘 要 采用急冷快淬, 高能球磨及粉末包套包覆轧制方法制备出 Gd-Y, Gd-Zn 和 Gd-Tb 的纳米固体复合磁致冷材料。实验测试结果表明: 与大块状材料相比, 纳米固体的居里温度明显降低, 比热显著增加; Gd-Tb 和 Gd-Zn 合金的磁热熵效应有所降低, 但 Gd-Y 系的磁热熵效应则显著增加。对制备工艺条件及若干影响磁热熵效应的因素进行了较详细的分析。

关键词 纳米复合材料 磁致冷 稀土 变形

磁致冷技术具有高效节能和不使用氟里昂而受到国内外研究者的青睐和重视^[1~3], 但由于它对高磁场的苛求以及材料有效玻尔磁系 μ_{eff} 的限制, 使得实用的低磁场磁致冷材料的研究近年几乎陷入停滞不前的局面, 自 1990 年以来, 国外所发表的论文逐年减少。但随着纳米固体理论的发展及其对其它各学科的交叉渗透, 特别是对新型纳米磁性材料方面的研究又为打破低磁场磁致冷材料的研究中出现的僵局带来了极大的希望^[4~5]。首先是 Michad RD^[6]和 Bennett LH *et al*^[7~8] 采用超顺磁理论对纳米固体体系的磁熵的理论分析得出纳米体系的磁熵将超过大块状材料的磁熵值这一具有突破性进展的结论, 并为随后的 Shull^[9] R D 在纳米 GGIG 晶体实验中所证实。这也是目前公开发表的唯一实验工作结果。我们对 4f 稀土磁致冷材料进行了较广泛的研究^[10]。在提高大块状材料的磁熵方面也遇到了前面所述的僵局困扰。直到 1994 年进行纳米体系磁制冷材料的研究才走出这种困境并取得可喜的结果。

1 实验过程和结果

选用高纯金属 Gd、Tb、Y (纯度为 99.9% 以上) 通过氢气保护非自耗炉熔炼成 Gd-Zn、

Gd-Y、Gd-Tb, 经合金均匀化真空退火处理 (1000 C, 10 h, 真空度 $>10^{-2}$ Torr) 后, 采用急冷快淬成非晶薄带, 将薄带剪碎后球磨成微粉 (125 r/min, 100 h)。经 X 射线衍射分析为纳米微粉。将纳米微粉装入不同管径和壁厚的退火紫铜包套中摇实封口后轧制成厚度为 0.5 mm 厚的纳米固体复合材料。值得注意的是轧辊速度, 每次轧制下压量及带材的轧制方向等工艺参数对薄带的质量影响很大。图 1 是经过优化工艺条件下制备的复合薄带实物照片。薄带表面光滑、厚度均匀, 具有一定的韧性, 将薄带剪成 5 mm $\times$ 5 mm 的测试试样, 利用图 2 所示的真空绝热系统测试低磁场 (1.0 T) 下的磁热熵效应; 结果如图 3 所示。与大块状材料



图 1 优化工艺条件下制备的复合薄带

① 广东省科委基金及中山大学科学基金资助项目 收稿日期: 1995-07-06; 修回日期: 1995-08-20

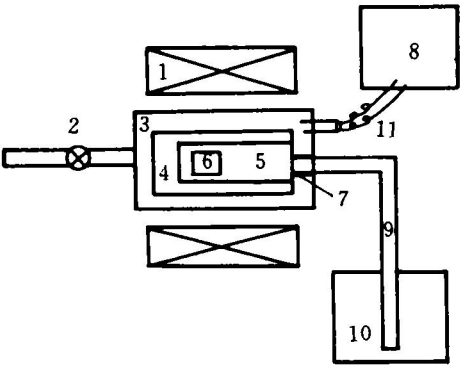


图2 真空绝热测试系统示意图

相比粉末态的磁热熵效应 ΔT 及居里温度 (ΔT 最大值, 对应的温度) 都有所变化。图4为球磨后粉末的X射线衍射图, 由图可见, 经球磨后已在原来的非晶“馒头”峰上形成了尖锐的晶峰, 表明已有纳米微晶形成。测试计算表明、上述三种合金微粉的平均晶粒尺度在13~20 nm 之间。

2 结果分析与讨论

上述实验结果显示大块状材料制备成光滑均匀具有一定韧性的复合工质薄带后, 磁热熵效应 ΔT 分别有所下降(Gd-Zn 和 Gd-Tb)和上升(Gd-Y)。对于 Gd-Y 的 ΔT 上升这一奇异结果的原因, 我们将在其它文章中详细分析。Gd-Tb 和 Gd-Zn 的复合材料的 ΔT 虽有一定的下降, 但仍具有较高的值。在后面的分析中可以看到, 如果控制好铜包套与粉末固体的厚度比值仍可以得到很高的 ΔT 。该方法制备的复合工质材料薄带的两个优点是肯定的: (1) 复合工质薄带的抗腐蚀性明显优于裸露的大块状工质, 铜是热的良导体, 对工质和蓄冷液之间的热交换几乎没有影响。(2) 实用的磁致冷工质材料要求加工成薄带状(厚小于1 mm), 而大块状工质材料多为稀土合金或金属间化合物。硬度和脆性很大难于通过机械方法加工成实用的薄片带。因而使得一些性能优良

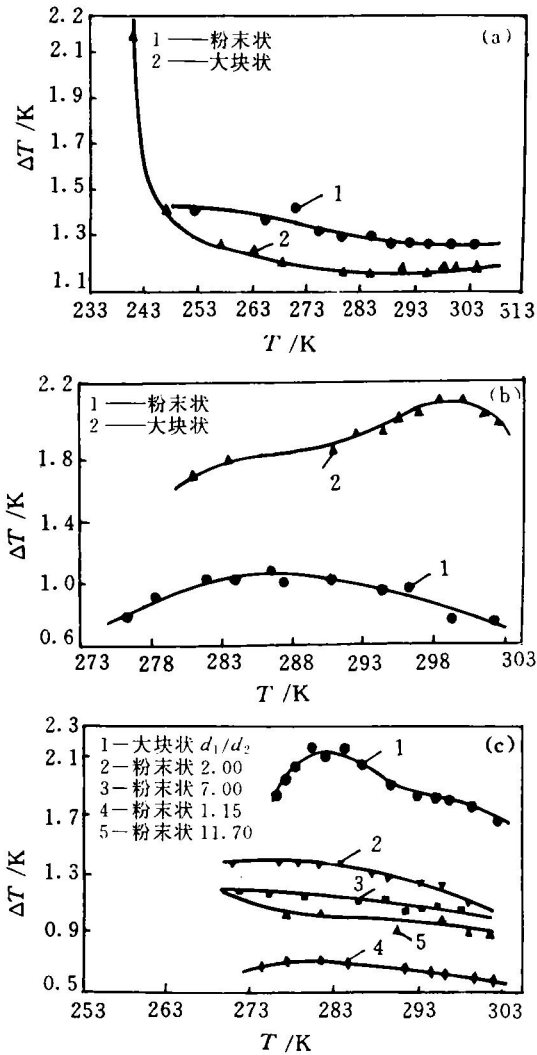


图3 材料的磁热熵效应图
(a)—Gd-Y; (b)—Gd-Zn; (c)—Gd-Tb

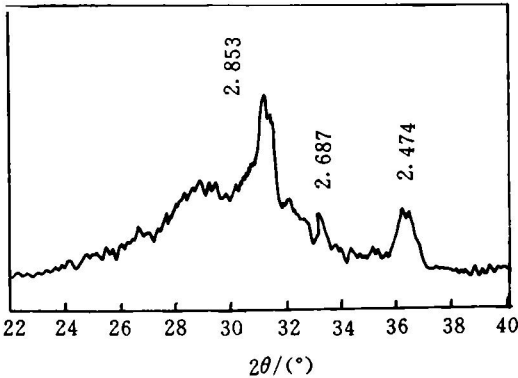


图4 纳米粉末(Gd-Y)的X衍射图

的磁致冷工质材料未能及时得到应用,因此,该方法丰富了实用磁制冷工质材料加工方法的内容。

我们测得纳米粉末的比热较大块状材料有所增加(25.2%~57.9%),这是因为纳米材料的界面体积百分数大于常规大块状材料,而界面原子分布比较混乱,因此纳米材料的熵对比热的贡献更大。有理论和实验均证实纳米材料的比热比相同大块状材料高5%~60%^[4]。纳米粉末的居里温度较大块状材料明显降低(15K左右),其原因有两个方面^[4]:(1)纳米微粒由于小尺寸效应和表面效应导致纳米粒子的本征和内禀磁性的变化而致。(2)纳米粒子的原子间距随粒径下降而减小,导致交换积分 J_e 的减小而致。众所周知,居里温度通常与交换积分 J_e 成正比。

下面就复合工质薄带轧制过程中的工质包覆层与粉体带厚分布及有关材料的初使参数对磁热熵效应的影响作一近似的计算分析。

图5(a)、(b)分别为轧制前后的材料形状尺寸示意图。图中 r_1 , r_2 , Δr 和 l 分别为铜包套的内径,外径,壁厚和宽度; ρ_0 为粉末的摇实密度; d_1 , d_2 , D , H 和 l' 分别为轧制后粉末材料厚度,铜包套厚度,薄带厚度,宽度和长度。 ρ' 为粉末轧制后的有效密度。

对于铜包套,轧制前后体积相等。

$$L\pi(r_2^2 - r_1^2) = \{2d_2H + \pi[(d_2 + d_1/2)^2 - (d_1/2)^2]\}L' \quad (1)$$

对于粉末工质,轧制前后质量相等:

$$P_0\pi r_1^2 l = P'_0[d_1H + \pi(\frac{d_1}{2})^2]L' \quad (2)$$

由(1)(2)可得:

$$\frac{d_1}{d_2} = \frac{\rho_0}{\rho'_0} \cdot \frac{r_1^2}{2r_1 + \Delta r} \cdot \frac{1}{\Delta r} \cdot \frac{2H + \pi(d_2 + d_1)}{H + \pi d_1/4} \quad (3)$$

作近似计算,对于常规包套包覆轧制都满足 $H \gg 2d_2 + d_1$, 且 $2r_1 \gg \Delta r$, 则:

$$\frac{d_1}{d_2} = \frac{\rho_0}{\rho'_0} \cdot \frac{r_1}{\Delta r} \quad (4)$$

由(4)可见,包套包覆轧制后要得到较大的 d_1/d_2 值,则应使其具有较高的初使摇实密度 ρ_0 , 即初使装料时应将粉末充分压紧,同时选用管径较大壁厚较薄的包套铜管。一般来说,每次轧制后 ρ'_0 都增大,但经过多次轧制后 ρ'_0 趋于一常数。

关于包覆层对磁热熵效应 ΔT 的影响,设定无包裹时磁热熵效应为 ΔT , 有包套时为 $\Delta T'$ 。铜不具有铁磁—顺磁这一特性转变,因而无磁热熵效应可言。在相同外加磁场 H 和温度 T 条件下,对于相同质量的工质材料,状态函数磁熵变 $\Delta S_m(T, H)$ 相同^[11], 因而热量变化相等:

$$M_1 C \Delta T = (M_1 C_1 + M_2 C_2) \Delta T' \quad (5)$$

$$\rho'_0 = (1 - \epsilon) \rho_1 \quad (6)$$

这里 M_1 为工质质量, C 为大块材工质比热, C_1 为轧制后粉末比热, M_2 和 C_2 分别为铜包套的质量和比热。 ϵ 为粉末轧制后孔隙度(无量纲量,可实测,本文采用称重法测得 ρ_1 为

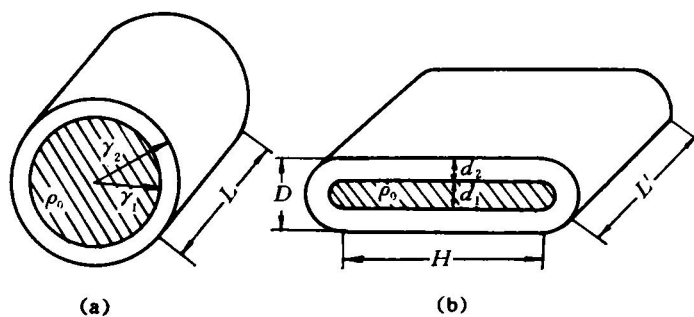


图5 轧制前(a)轧制后(b)材料尺寸示意图

大块状工质密度, ρ_2 为铜的密度, ρ_2 、 C_2 、 ρ_1 和 C 均可由有关手册查出, 由(5)(6)并结合图5可得包覆前后轧制磁热熵效应的相对变化值

$$\delta = \frac{\Delta T - \Delta T'}{\Delta T} = 1 - \frac{1}{\frac{c_1}{c} + \frac{2\rho_2}{\rho_1} \frac{c_2}{c} \frac{d_2}{d_1} \cdot \frac{1}{1-\epsilon}} \quad (7)$$

这里的 $d_1 d_2$ 通过对薄带截面的扫描电镜照片测出, ϵ 用称量法测得为 0.78, 将 $c_1 = 0.30 \text{ J/g}$, $c = 0.225 \text{ J/g}$, $c_2 = 0.388 \text{ J/g}$, $\rho_2 = 8.95 \text{ g/cm}^3$, $\rho_1 = 7.895 \text{ g/cm}^3$ 代入(7)式整理后得:

$$\delta = 1 - \frac{1}{1.37 + 5.01 d_2/d_1}$$

图6为 $\delta \sim \frac{d_2}{d_1}$ 关系图(Gd-Tb), 实线为(8)

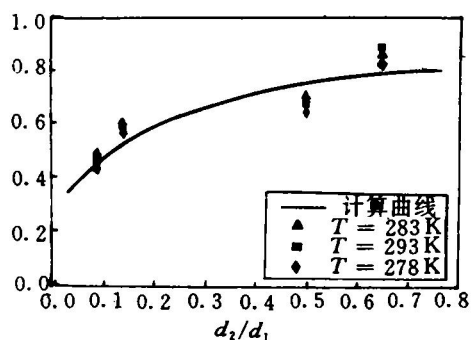


图6 复合工取薄带的磁热熵效应相对变化值与包套参数关系示意图

式计算曲线, 散点为 T 等于 5°C , 10°C , 20°C 时的实验值, 由图可见, 实验结果与计算结果能够较好的吻合, 同时也表明要获得小的 δ 值(减小包套对磁热熵效应的影响)复合薄带应具有小的 d_2/d_1 值(即包套层厚度应尽量小于粉末层厚度)。具体应怎样选择和控制轧制工艺参数, 可由(4)式分析讨论获得。需要强调的是, 对于制备成纳米复合工质薄带后出现大于大块材料磁热熵效应这一异常现象的复合工质薄带, 显然(8)式已不再适用, 还有

待进一步的理论分析工作。

3 结论

(1) 采用铜包套包覆轧制工艺制备纳米 Gd 合金的磁致冷复合工质薄带是可行的, 薄带光滑均匀具有一定韧性。

(2) 与大块状材料相比, 纳米粉末的比热有所增加, 但居里温度下降。关于磁热熵效应, 纳米 Gd-Zn, Gd-Tb 合金降低, 但 Gd-Y 系在室温区测试超过大块状材料, 这里显然为进一步探讨具有增强磁热熵效应的新型纳米磁致冷材料打下了基础。

(3) 复合薄带的磁热熵效应受包套包覆轧制工艺条件, 包套及工质粉末初使条件及轧制后工质包覆层厚度分布比值 d_1/d_2 , 粉末孔隙度 ϵ 的影响, 必须严格控制。

参考文献

- 1 Geise R F. DOE Report DE 90010305 USA.
- 2 桥本巍洲. 低温工学, 1985, 20(5): 262; 日本特摘公报, (平)1-21859.
- 3 Kuzmin M D. Cryogenics, 1992, 32(6): 545.
- 4 张立德, 牟季美. 纳米材料学. 沈阳: 辽宁科技出版社, 1994: 10.
- 5 张立德. 见: 第二届全国纳米材料研讨会. 合肥: 1995: 2.
- 6 McMichad R D *et al.* J Mag Mag Mater, 1992, 1111: 29.
- 7 Bennett L H *et al.* J Mag Mag mater, 1992, 14-107: 1094.
- 8 Bennett L H *et al.* J Appl phys, 1994, 75(10): 5493.
- 9 Shull RD *et al.* Nanostructured Materials, 1993, 2: 205.
- 10 邵元智等. 中山大学学报(自然科学版), 1992, 31(3): 124; 1994, 33(1): 103; 1995, 35(5): 130.
- 11 Tishin A M. Cryogenics, 1990, 30(2): 127.
- 12 郭栋, 周志德. 金属粉末轧制. 北京: 冶金工业出版社, 1984: 122.

(下转 78 页)

THE AFFECTING OF TEMPERATURE AND TIME TO THE GROWTH OF HOT-DIP ALUMINIZING COATING ON A₃ STEEL

Xia Yuan, Yao Mei, Zhang Ruiping

P. O. Box 433, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001

ABSTRACT Hot-dip aluminizing A₃ steel has been investigated by optical microscopy, the investigation concerned with the affecting of temperature and time to the growth of hot-dip aluminizing coating. After hot-dip by flux method, it showed that the growth process of surface layer experiences three different periods, i. e. "solidification-dissolution period"→"diffusion-accretion period"→"transition-equilibrium period", the growth of transition layer coincides with exponent law. In addition, the choice criterion of the hot-dip aluminizing of the steel used in environment of corrosion and oxidation has been proposed in the light of the growth law.

Key words hot dip aluminizing temperature time surface layer transition layer

(编辑 朱忠国)

(上接 73 页)

PREPARATION OF RARE-EARTH NANOCOMPOSITE SOLIDS FOR MAGNETIC REFRIGERATION

Shao Yuanzhi, Xiong Zhengye, Zhang Jieli

Department of Physics, Zhongshan University, Guangzhou 510275

ABSTRACT The nanocomposite solids of rare-earth alloys Gd-Y, Gd-Zn and Gd-Tb for magnetic refrigerant have been prepared by means of rapid quenching and ball-milling as well as powder coating-rolling. It turns out that both Curie temperature and specific heat of the prepared nanocomposite solids, compared with the bulk materials, show obviously decrease and increase respectively. The magnetocaloric effect (MCE) of Gd-Y alloy demonstrates an unique raising rather than reducing of both Gd-Tb and Gd-Zn. A discussion concerning the influence of preparing parameters on magnetocaloric effect is given in detail.

Key words nanocomposite solids magnetic refrigeration rare-earth mechanical deforming

(编辑 朱忠国)