



Er-Al-Co 块体非晶合金的磁热效应

惠希东, 许志一, 吴渊, 陈晓华, 刘雄军, 吕昭平

北京科技大学新金属材料国家重点实验室, 北京 100083

E-mail: xdhui@ustb.edu.cn

2011-07-18 收稿, 2011-09-09 接受

国家重点基础研究发展计划(2007CB613901)和国家自然科学基金(50871013, 51071018)资助项目

摘要 利用水冷铜模铸造法制备了一系列不同成分的 Er-Al-Co 三元块体非晶合金, 研究了该系列合金的非晶形成能力和磁热效应. 结果表明, 在磁场诱发下, 该系列非晶合金在 9 K 左右发生了顺磁-铁磁性二级磁性转变. 由于具有较高的有效磁子数, 该系列非晶合金具有优异的磁热效应, 其中 $\text{Er}_{56}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$ 非晶合金最大磁熵变和磁致冷能力分别为 $16.06 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 和 465.7 J kg^{-1} , 是氢液化区有竞争力的磁致冷候选材料.

关键词

Er-Al-Co 块体
非晶合金
磁热效应
居里温度
致冷能力

磁热效应(magnetocaloric effect, MCE)在非晶态材料中的早期工作多数集中于通过快速凝固获得的非晶薄带, 主要研究含稀土或过渡金属元素的非晶合金. 结果表明, 它们的磁性转变温区比较宽, 多数 $\text{RE}_{1-x}\text{M}_x$ 型合金(M 为过渡元素)都表现为传统 MCE, 即等温磁熵变为正值. 例如, $\text{Gd}_{70}\text{Fe}_{30}$ 非晶^[1]在 10 kOe (10 kOe=795.775 kA/m)外场下的最大磁熵变 ($-\Delta S_{\text{max}}$)为 $1.5 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$. 当 Fe 被 Ni 部分取代形成 $\text{Gd}_{70}\text{Fe}_{12}\text{Ni}_{18}$ 非晶时, 其 $-\Delta S_{\text{max}}$ 对应的温度从 287.5 降低为 170 K, 在 70 kOe 下的 $-\Delta S_{\text{max}}$ 为 $7.71 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$; 而当 Fe 完全被 Ni 取代形成 $\text{Gd}_{70}\text{Ni}_{30}$ 非晶合金^[1,2]时, 居里温度为 126.3 K, 在 10 和 70 kOe 下的 $-\Delta S_{\text{max}}$ 分别为 2.45 和 $1.5 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

具有磁热效应的块体非晶合金(bulk metallic glasses, BMGs)的研究较晚但发展迅速. 2002 年, Shen 等人^[3]报道了 $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{22.5}\text{Fe}_{17.5}\text{P}_{20}$ 块体非晶合金的磁热效应, 该合金随温度降低逐渐呈超顺磁、铁磁和自旋玻璃态, 超顺磁-铁磁转变温度为 94 K, 50 kOe 下的 $-\Delta S_{\text{max}}$ 为 $0.58 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$. 2006 年, Luo 等人^[4]研究了 Gd 基块体非晶的 MCE, 所涉及的成分是 $\text{Gd}_{33}\text{Er}_{22}\text{Al}_{25}\text{Co}_{20}$ 和 $\text{Gd}_{53}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}\text{Zr}_3$, 其居里温度分别为 52 和 93 K, 在 50 kOe 下的 $-\Delta S_{\text{max}}$ 分别为 9.47 和

$9.4 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$. 2007 年, Luo 等人^[5]又研究了 Ho, Dy, Er 基块体非晶合金的 MCE, 报道在零场冷却条件下这些合金伴随有自旋玻璃-顺磁转变, 其中 $\text{Er}_{50}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}\text{Y}_6$ 的居里温度为 8 K, 50 kOe 下的 $-\Delta S_{\text{max}}$ 为 $15.91 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$. 2008 年, Jo 等人^[6]研究了 $\text{Gd}_{55}\text{Co}_{20}\text{Fe}_5\text{Al}_{20}$ 的 MCE, 发现 $-\Delta S_{\text{max}}$ 出现在 125 K, 比其居里温度 130 K 稍低, 20 kOe 下的 $-\Delta S_{\text{max}}$ 为 $2.24 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$. 近年来, 本课题组先后报道了 $\text{Gd}_{56-x}\text{Dy}_x\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$ ($x=16, 20, 22$)^[7], $\text{Gd}_{36}\text{Y}_{20}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$ ^[8], $\text{Ho}_{36}\text{Dy}_{20}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$ ^[9], $\text{Dy}_{36}\text{Ho}_{20}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$ ^[10], $\text{Er}_{36}\text{Ho}_{20}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$ ^[11] 的 MCE, 其中 $\text{Gd}_{40}\text{Dy}_{16}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$ 在 50 kOe 外场下的最大等温磁熵变为 $15.78 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

客观地说, 非晶态合金在相同磁场和温度范围内的 $-\Delta S_{\text{max}}$ 还是不能跟晶态合金相比拟的. 许多具有巨磁热效应晶态材料的 $-\Delta S_{\text{max}}$ 之所以较大, 是因为在磁场诱导下发生了伴随结构变化的一级磁转变, 而已报道的非晶态合金的磁转变都是二级转变, “点阵”对磁场诱导下的热效应没有贡献. 晶态材料在 MCE 与温度之间的曲线有一个尖锐的峰, 相比之下, 非晶态合金的适用温度范围很宽, 更适合于实现卡诺循环. 现在要突破的问题是, 希望通过成分设计制备出磁熵变值能够与典型晶态材料相媲美的材料,

并发挥非晶态材料的独特优势。

尽管顺磁盐在低温区已经得到了实际应用, 晶态顺磁盐, 如钆镓石榴石(Gadolinium Gallium Garnet, GGG)的使用温度上限只有 10 K^[12], 10 K 之后其致冷能力几乎为零。稀土元素 Er 的居里温度为 20 K, 是重稀土元素中居里温度最低的。如上所述, Er 基块体非晶合金的居里温度都很低, 刚好处在氢液化的温度区间, 非晶态合金的致冷温区一般都比较宽, 同时也已经发现在 Er 基块体非晶合金中确实能获得较大的 $-\Delta S_{\max}$, 因此, 通过发现新的 Er 基合金成分来调节和改进非晶态材料的磁热效应, 并突破顺磁盐适用温区狭窄的瓶颈, 对于低温致冷工程和低温物理学发展是有价值的。

1 实验方法

本研究设计了一系列不同成分的 Er-Al-Co 三元合金, 另外考虑到磁性元素的浓度越高越有利于磁热效应, 本工作中 Er 元素的含量都设计为 56% 以上, 所设计的成分如图 1 所示。

采用纯度为 99.95% 以上的 Er, Al 和 Co 为原料, 先在电弧炉内熔炼成中间合金, 用 Ti 锭吸氧, 然后采用水冷铜模法铸成直径为 2~5 mm 的棒状样品。利用 Rigaku D/max-3B (Cu 靶) 型 X-射线衍射仪分析样品的结构, 采用 Netzsch-STA-449C 示差扫描量热仪分析所制备合金的热效应。利用美国 Quantum Design 公司的综合物性测量系统 PPMS 9 测试样品的

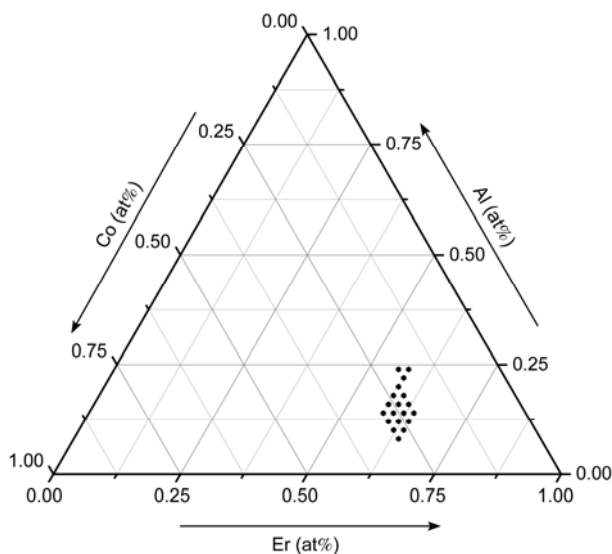


图 1 Er-Al-Co 合金成分设计

磁性能。测量时, 取非晶样品约 5 mg, 在 200 Oe 磁场中对样品进行冷场(即 FC)模式测试, 实验所采用的冷却速率为 1 K min⁻¹, 测试温度范围 2~50 K, 实验过程中记录磁化强度与温度之间的变化关系。

2 结果与分析

直径 2~5 mm 的 Er-Al-Co 合金试棒断面的 XRD 图谱如图 2 所示。从图中可以看出, 除了成分为 Er₆₀-Al₁₂Co₂₈ 和 Er₆₀Al₁₆Co₂₄ 合金的 XRD 图谱上有明显的晶体衍射峰, 是非晶基体与晶体相的复相结构, 其他合金的衍射特征均呈现出在 35° 左右出现大的弥散散射和 60° 左右出现小的弥散散射峰, 它们都可以看作完全非晶结构, 个别有极微弱的晶体衍射峰表明有少量($\approx 5\%$)晶体分布在非晶基体上。由图可知, Er₅₆-Al₂₄Co₂₀ 合金能够得到直径为 5 mm 的非晶样品。

对 XRD 曲线上无明显晶化峰的样品进行 DSC 测试分析, 结果如图 3 所示。可见随着加热温度的升高, 合金中出现了明显的对应于玻璃转变的吸热反应和随后若干个对应于晶化反应的放热峰, 这也进一步证实了它们基本为非晶态结构。其中, Er₅₆Al₂₄Co₂₀ 非晶合金的过冷液相区宽度(ΔT_x)最大, 可达 52.2 K, 如果仅以 ΔT_x 作为评价非晶形成能力的参考指标, 对比图 2 和 3 可知, Er₅₆Al₂₄Co₂₀ 具有较高的非晶形成能力。

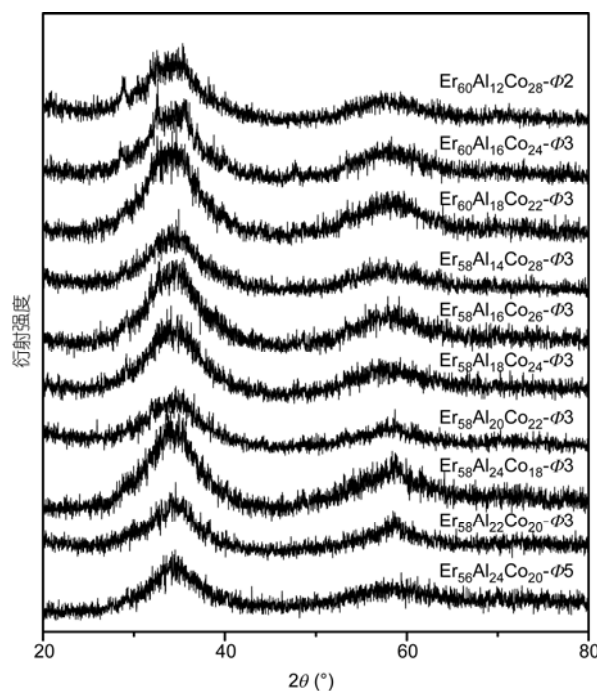


图 2 Er-Al-Co 合金的 XRD 图谱

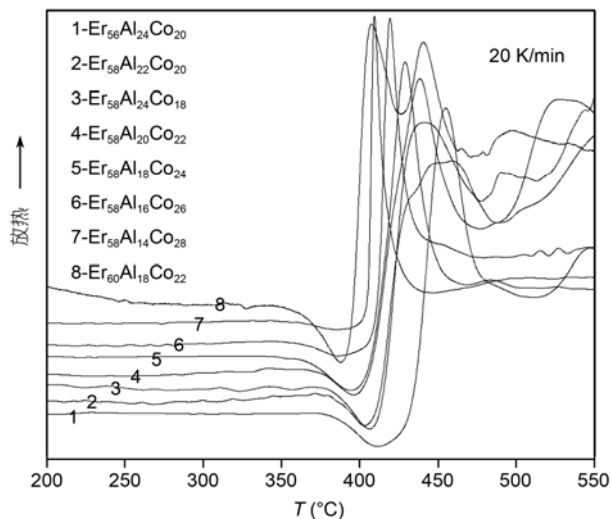


图3 Er-Al-Co 合金的 DSC 曲线

图 4 给出了 $\text{Er}_{56}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$, $\text{Er}_{58}\text{Al}_{22}\text{Co}_{20}$, $\text{Er}_{58}\text{Al}_{24}\text{Co}_{18}$ 和 $\text{Er}_{58}\text{Al}_{14}\text{Co}_{28}$ (以下分别表示为 E1, E2, E3 和 E4) 的磁温曲线, 图 5 则相应给出了用于确定居里温度 (T_c) 的微分曲线, T_c 对应于微分曲线峰谷温度值. 从图 4 和 5 可见, 磁化强度在临界温度附近的变化是非常急剧的, 根据 Maxwell 关系可以推断, 这些合金

在 T_c 附近可能具有较大的 MCE. 从图 5 中可以标出 E1~E4 合金的 T_c 值分别为 8.5, 8.6, 8.5 和 8.6 K, 也可以看到这些成分不同的合金具有相近的 T_c . 这些非晶合金的 T_c 比稀土元素 Er 的低 10 K 以上, 与晶态顺磁盐 GGG 的 T_c 非常接近, 因此适合在液氢温度区间工作.

非晶合金的 T_c 相对于纯 Er 大幅度的减少可以从分子场理论进行分析, 按照分子场理论, 铁磁体的

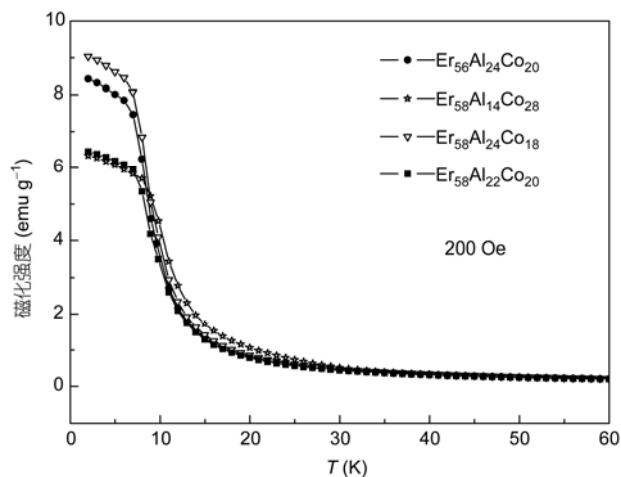


图4 Er-Al-Co BMGs 在 200 Oe 外场下的磁温曲线

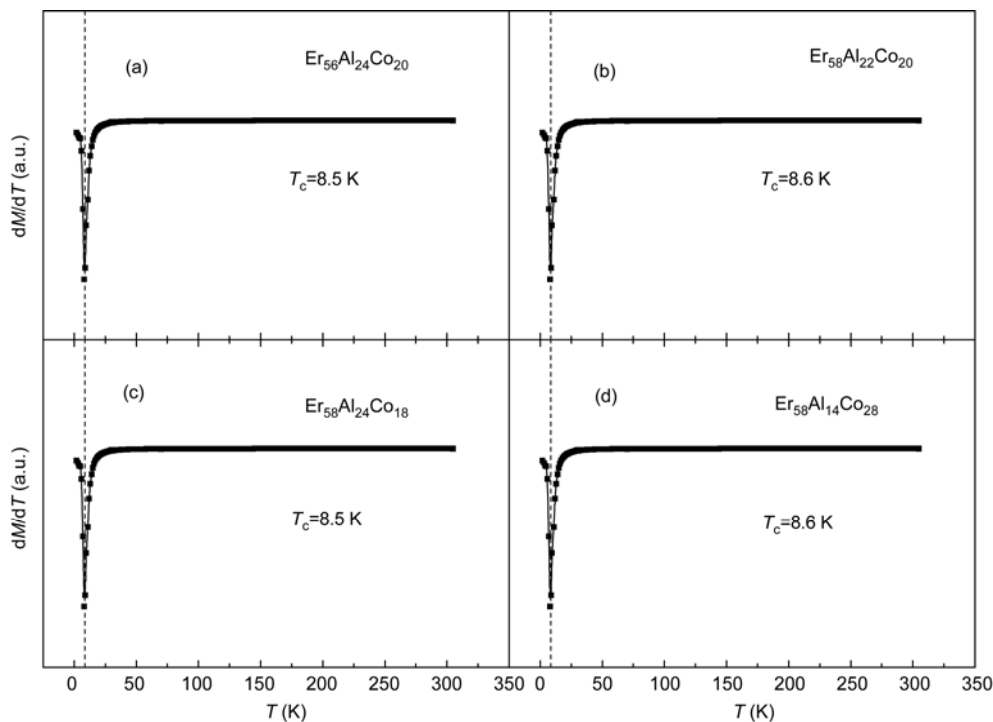


图5 Er-Al-Co BMGs 在 200 Oe 外场下测得的居里温度

$T_c^{[13]}$ 可以表达为

$$T_c = \frac{2ZA_{ex}J(J+1)}{3k_B}, \quad (1)$$

其中, Z 为配位数, A_{ex} 为交换积分, J 为总的角动量, k_B 为 Boltzmann 常数. Z 是一个大于或等于晶态结构的数, 对于非晶态结构常常固定为 12^[14]. 所以 T_c 的下降只可能是交换积分或角动量上的不同. 一方面, 通过合金化作用, T_c 会降低; 另一方面, 由于形成了非晶态结构, 尽管存在局域的浓度起伏, 也即存在局域的交换积分起伏^[2], 非晶态结构的形成还是导致了磁性元素间的交换积分或角动量数值上的大幅度减小, 从而引起 T_c 的减小.

对磁化强度-温度曲线进行变换, 如图 6 所示, 可以得到磁化率倒数与温度之间的关系曲线, 从图中可以看出, 在 10 K 以上磁化率倒数基本随温度直线变化, 符合居里-外斯定律^[15]

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta_f}. \quad (2)$$

这里 $C = \frac{Np^2\mu_B^2}{3k_B}$, p 为有效磁子数, N 为粒子数密度.

那么在 $1/\chi$ - T 关系图中, 直线的斜率 $B = 1/C$. 将 N 与

考察对象的摩尔质量 M 联系起来, 可以得到

$$p^2 = \frac{3k_B M}{BN_A \mu_B^2}. \quad (3)$$

将 B 的单位定为 $\text{Oe g emu}^{-1} \text{K}^{-1}$, M 的单位定为 g mol^{-1} , $N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, $\mu_B = 9.3 \times 10^{-21} \text{ emu}$, $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$, $1 \text{ J} = 10^7 \text{ Oe emu}$, 则

$$p = \sqrt{7.95 \frac{M}{B}}, \quad (4)$$

其中 M 和 B 均取数值, 单位已约去, 即“分子”的有效磁矩为 $p \mu_B$. 依据对直线部分的拟合, 计算出来的 $\text{Er}_{56}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$, $\text{Er}_{58}\text{Al}_{22}\text{Co}_{20}$, $\text{Er}_{58}\text{Al}_{24}\text{Co}_{18}$ 和 $\text{Er}_{58}\text{Al}_{14}\text{Co}_{28}$ 的有效磁子数分别为 7.00, 7.03, 7.43 和 7.04. 结合有效磁子数与最大等温磁熵变之间的关联性, 这些非晶合金可望具有较高的最大磁熵变.

对这 4 种成分的合金在 0~50 kOe 范围内进行了不同温度下的等温磁化测试, 结果如图 7 所示. 可见, 这些顺磁-铁磁性转变特征非常明显, 它们在低温下的磁化强度相近. 表明它们的磁熵变也相近. 从图中还可以看出, 它们的磁化曲线相类似. 为确定磁性转变的等级, 图 8 绘出了 $\text{Er}_{56}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$ 的 Arrot 图, 曲线没有呈现 S 形, 也没有出现斜率为负值的区域, 说明

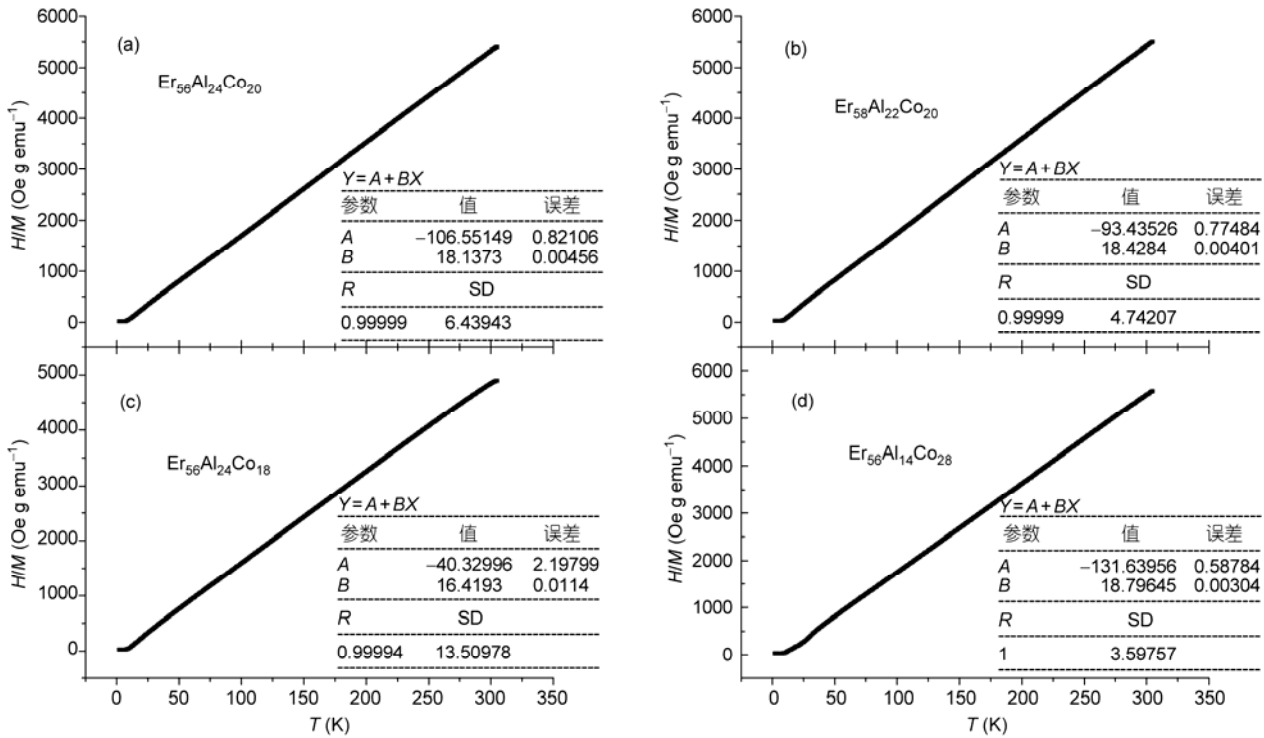


图 6 Er-Al-Co BMGs 在 200 Oe 外场下的 H/M ($1/\chi$)- T 图

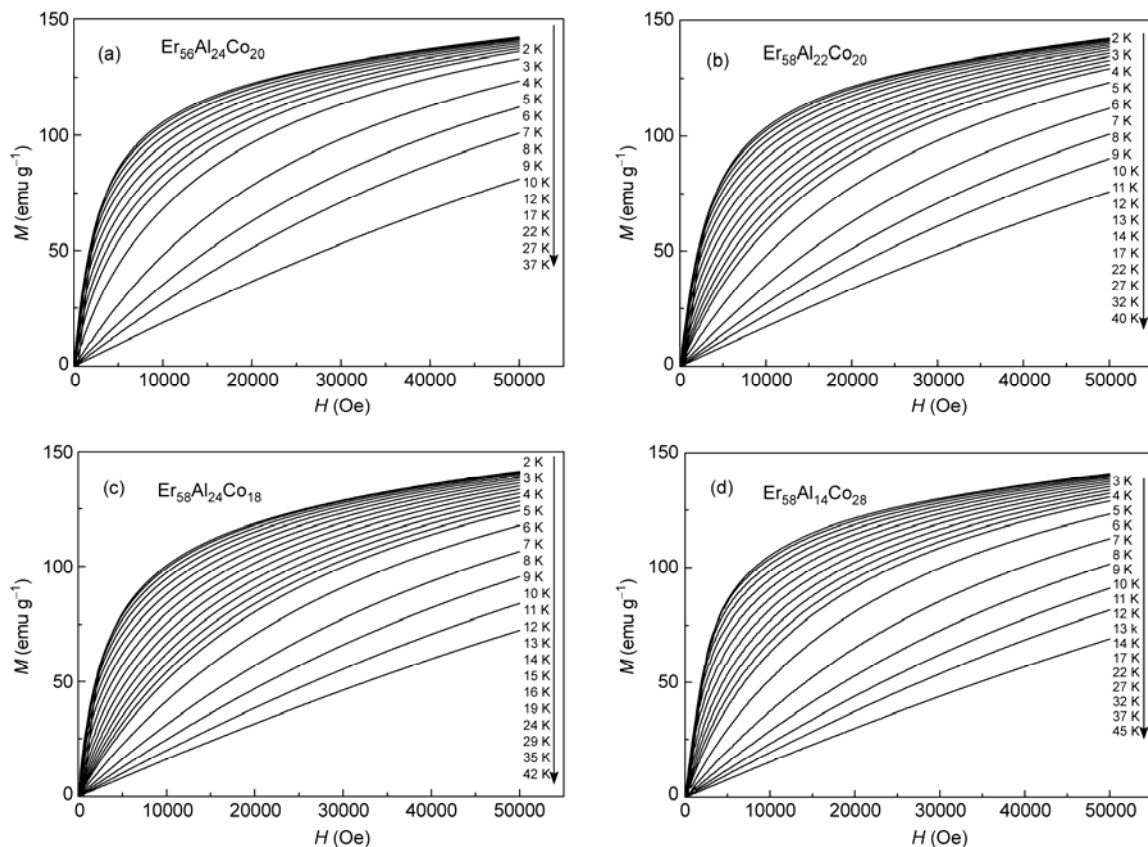
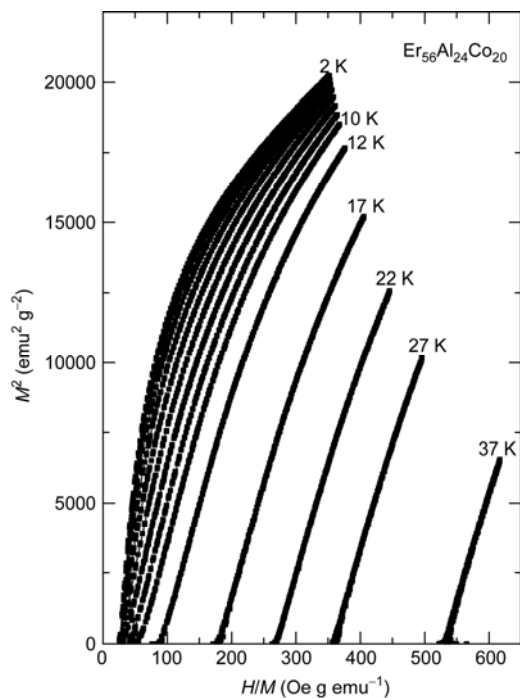


图 7 Er-Al-Co BMGs 在不同温度下的等温磁化曲线

图 8 $\text{Er}_{56}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$ 的 Arrot 曲线

磁场诱发下发生的是二级磁性转变。

利用热力学中的 Maxwell 关系, 可以推导出磁熵 S_M 、温度 T 、外加磁场的磁感应强度 B 和磁化强度 M 之间的关系为

$$\left(\frac{\partial S_M}{\partial B}\right)_T = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_B, \quad (5)$$

这里 $B = \mu_0 H$, μ_0 为真空磁导率. 在等温过程中, 外加磁场变化时产生的磁熵变化(等温磁熵变)为

$$\begin{aligned} \Delta S_M(T, H) &= S_M(T, H) - S_M(T, 0) \\ &= \int_0^H \mu_0 \left[\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right] dH. \end{aligned} \quad (6)$$

在 50 kOe 外场下计算得到的等温磁熵变随温度变化的曲线如图 9 所示, 可以看出, E1~E4 合金出现 $-\Delta S_{\max}$ 的温度都高于它们的居里温度, 4 种非晶合金的 $-\Delta S_{\max}$ 分别为 16.06, 15.71, 15.50 和 15.67 $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$. 可见, E1 合金的 $-\Delta S_{\max}$ 甚至高于 Liang 等人^[7]报道的 $\text{Er}_{50}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}\text{Y}_6$ 的 15.91 $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$, 也高于 Luo 等人^[5]报道的 $\text{Gd}_{40}\text{Dy}_{16}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$ 的 15.78 $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$. 从图 9

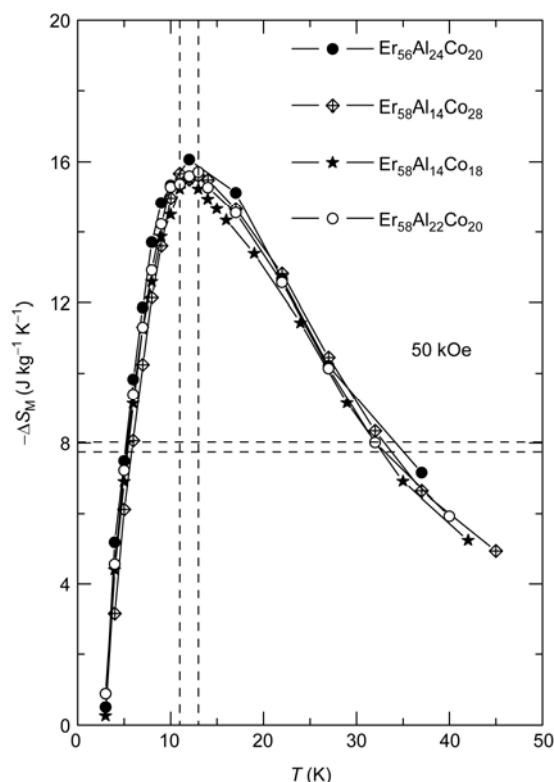


图9 Er-Al-Co BMGs 在 50 kOe 下的等温磁熵变

还可知, E1~E4 合金的半高宽温度在 27.5~29 K 之间, 半高宽对应的上限温度区间最高可达 32 K, 比顺磁盐的上限温度(10 K 左右)有大幅提高, 说明它们更适

合于低温下的卡诺循环, 是适用于氢液化温度范围内优异的磁致冷材料. 根据半高宽和最大磁熵变值的乘积, 可以得到 E1~E4 合金的磁致冷能力分别为 465.7, 432.0, 427.8 和 431.0 J kg⁻¹. 这些数据表明, 本工作制备的 Er-Al-Co 块体非晶合金为磁致冷材料提供了新的选择.

3 结论

(1) 利用水冷铜模铸造法制备了一系列不同成分的 Er-Al-Co 三元块体非晶合金, 通过 XRD 和 DSC 分析, 认为 Er₅₆Al₂₄Co₂₀ 合金具有较高非晶形成能力.

(2) E1~E4 非晶合金的居里温度分别为 8.5, 8.6, 8.5 和 8.6 K, 有效磁子数分别为 7.00, 7.03, 7.43 和 7.04. 非晶态结构的形成导致了磁性元素间的交换积分或角动量数值上的大幅度减小, 从而引起居里温度的减小. 在磁场诱发下非晶合金发生的是顺磁-铁磁性二级磁性转变.

(3) E1~E4 非晶合金的 $-\Delta S_{\max}$ 分别为 16.06, 15.71, 15.50 和 15.67 J kg⁻¹ K⁻¹, 磁致冷能力分别为 465.7, 432.0, 427.8 和 431.0 J kg⁻¹. E1 合金的 $-\Delta S_{\max}$ 高于 Liang 等人报道的 Er₅₀Al₂₄Co₂₀Y₆ 的 $-\Delta S_{\max}$, 也高于 Luo 等人报道的 Gd₄₀Dy₁₆Al₂₄Co₂₀ 的 $-\Delta S_{\max}$. 本工作制备的 Er-Al-Co 块体非晶合金有望成为新的磁致冷候选材料.

参考文献

- 1 Foldeaki M, Gopal B R, Chahine R, et al. Composition dependence of magnetic properties in amorphous rare-earth-metal-based alloys. *J Magn Magn Mater*, 1997, 174: 295-308
- 2 Liu X Y, Barclay J A, Gopal B R, et al. Thermomagnetic properties of amorphous rare-earth alloys with Fe, Ni, or Co. *J Appl Phys*, 1996, 79: 1630-1641
- 3 Shen T D, Schwarz R B, Coulter J Y, et al. Magnetocaloric effect in bulk amorphous Pd₄₀Ni_{22.5}Fe_{17.5}P₂₀ alloy. *J Appl Phys*, 2002, 91: 5240-5245
- 4 Luo Q, Zhao D Q, Pan M X, et al. Magnetocaloric effect in Gd-based bulk metallic glasses. *Appl Phys Lett*, 2006, 89: 081914
- 5 Luo Q, Zhao D Q, Pan M X, et al. Magnetocaloric effect of Ho-, Dy-, and Er-based bulk metallic glasses in helium and hydrogen liquefaction temperature range. *Appl Phys Lett*, 2007, 90: 211903
- 6 Jo C-L, Xia L, Ding D, et al. Glass formation ability, structure and magnetocaloric effect of a heavy rare-earth bulk metallic glassy Gd₅₅Co₂₀Fe₅Al₂₀ alloy. *J Alloys Compd*, 2008, 458: 18-21
- 7 Liang L, Hui X, Chen G L. Thermal stability and magnetocaloric properties of GdDyAlCo bulk metallic glasses. *Mater Sci Eng B*, 2008, 147: 13-18
- 8 Liang L, Hui X, Wu Y, et al. Large magnetocaloric effect in Gd₃₆Y₂₀Al₂₄Co₂₀ bulk metallic glass. *J Alloy Compd*, 2008, 457: 541-544
- 9 Liang L, Hui X, Zhang C M, et al. A novel Ho₃₆Dy₂₀Al₂₄Co₂₀ bulk metallic glass with large magnetocaloric effect. *Solid State Commu*, 2008, 146: 49-52

- 10 Liang L, Hui X, Zhang C M, et al. A Dy- based bulk metallic glass with high thermal stability and excellent magnetocaloric properties. *J Alloy Compd*, 2008, 463: 30–33
- 11 Liang L, Hui X, Zhang C M, et al. An Er- based bulk metallic glass with high thermal stability and excellent magnetocaloric properties. *Intermetallics*, 2008, 16: 198–201
- 12 McMichael R D, Ritter J J, Shull R D. Enhanced magnetocaloric effect in $\text{Gd}_3\text{Ga}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}$. *J Appl Phys*, 1993, 73: 6946–6948
- 13 Mathias G. *Fundamentals of Magnetism*. Berlin: Springer, 2008
- 14 Mansuripur M, Ruane M F. Mean-field analysis of amorphous rare earth-transition metal alloys for thermomagnetic recording. *IEEE Trans Magn*, 1986, 22: 33–43
- 15 Kittel C. 项金钟, 吴兴惠, 译. 固体物理导论. 第 8 版. 北京: 化学工业出版社, 2008

· 动 态 ·

模拟失重环境下个体认知功能研究新进展

目前, 关于长期在轨飞行中航天员作业能力的研究, 大多数的研究主要集中在失重或模拟失重条件下个体生理功能的变化规律上. 但是, 面对千变万化的太空世界, 宇航员要随时监控外部世界和内心活动、实施计划行为、形成推理、解决问题、同时完成多项任务. 在轨飞行要求宇航员准确、高效地完成航天器系统运行管理、载荷试验、交会对接和出舱活动等大量在轨作业任务, 要做到这些, 除了要求航天员健康的生理体制外, 对航天员的认知能力也提出极高的要求. 迄今为止, 相对于失重或模拟失重条件下个体生理功能的研究, 关于个体认知功能的变化规律和影响机制的研究还不多见.

国际上仅有的一些关于失重或模拟失重条件下个体认知功能的研究得出了不一致的研究结论: 第一种观点认为, 真实太空环境下个体的认知功能会受到损害; 第二种观点则认为, 模拟失重条件下个体的认知功能并未受到损害. 有关失重或模拟失重条件下个体认知功能是否受损的研究结论不一致, 原因之一或许在于没有深入考察第三变量的影响.

针对这一问题, 北京师范大学周仁来教授课题组与我国航天员训练中心合作, 采用工作记忆 2-back 任务、Beck 焦虑量表和 Beck 抑郁自评量表对 -6° 头低位卧床期间个体的工作记忆能力以及情绪状态进行同步地记录, 进一步深入、系统地揭示航天环境下个体认知功能的变化规律, 试图揭示以往对真实太空环境和模拟失重环境条件下, 个体认知功能是否受损研究结果不一致的原因. 研究结果发现, 卧床期间被试的工作记忆成绩变化趋势与对照组一致, 在 -6° 头低位卧床模拟失重条件下, 被试并未出现工作记忆能力的损害, 被试在卧床期间并未出现临床焦虑和抑郁情绪. 研究认为, 与航天特殊环境相比, 在模拟失重条件下, 个体的认知功能未受损, 这很有可能与头低位卧床环境未能诱发被试的临床焦虑与抑郁情绪有关. 该研究得到国家重点基础研究发展计划(2011CB711000)的资助, 相关的研究成果发表于 *Acta Astronautica* 2011 年第 69 卷上.

(本刊讯)