

非晶合金的磁热效应及磁蓄冷性能

霍军涛 盛威 王军强

Magnetocaloric effects and magnetic regenerator performances in metallic glasses

Huo Jun-Tao Sheng Wei Wang Jun-Qiang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 66, 176409 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.176409

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.176409>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I17>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

金属玻璃的键态特征与塑性起源

[Bonding nature and the origin of ductility of metallic glasses](#)

物理学报.2017, 66(17): 176402 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.176402>

金属玻璃的热塑性成型

[Thermoplastic forming of bulk metallic glasses](#)

物理学报.2017, 66(17): 176404 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.176103>

非晶中结构遗传性及描述

[The inherited structure of amorphous matter](#)

物理学报.2017, 66(17): 176405 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.176103>

二十面体团簇的遗传: 一个与快凝 $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$ 合金玻璃形成能力有关的动力学参数

[Heredity of icosahedrons: a kinetic parameter related to glass-forming abilities of rapidly solidified \$\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}\$ alloys](#)

物理学报.2016, 65(6): 066401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.066401>

判定金属玻璃微观结构中的二十面体类团簇

[Identifying icosahedron-like clusters in metallic glasses](#)

物理学报.2016, 65(9): 096402 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.096402>

专辑: 非晶物理研究进展

非晶合金的磁热效应及磁蓄冷性能*

霍军涛[†] 盛威 王军强

(中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 中国科学院磁性材料与器件重点实验室, 宁波 315201)

(2017年6月21日收到; 2017年7月20日收到修改稿)

非晶合金的功能物性开发是突破非晶合金应用瓶颈的关键点之一. 磁相变是非晶合金的一个重要特征. 利用非晶合金的磁相变所带来的独特效应, 可以将其应用于制冷领域. 一方面非晶合金的磁热效应可以作为磁制冷材料应用于磁制冷机, 另一方面非晶合金的比热突变可以作为磁蓄冷材料应用于低温制冷机. 本文就非晶合金的磁热效应和磁蓄冷性能的原理、特征及其应用前景进行了详细介绍.

关键词: 非晶合金, 磁热效应, 磁蓄冷性能**PACS:** 64.70.pe, 75.30.Sg**DOI:** 10.7498/aps.66.176409

1 引言

非晶合金中原子的三维空间呈拓扑无序状排列, 结构上没有晶界与堆垛层错等缺陷存在^[1]. 独特的结构特征使其具有完全不同于晶态材料的优异性能和控制机理. 由于没有位错、晶界等缺陷, 使得非晶合金具有很高的强度和硬度. 如钴基块体非晶合金的强度可达到6 GPa^[2], 创造了自然界中金属材料强度的最高纪录. 铁基非晶合金具有较高的饱和磁感应强度, 损耗值比硅钢的低很多, 只有硅钢的1/4—1/5, 已经广泛用于制作功率变压器^[3]. Ca基非晶合金的弹性模量与骨组织十分接近, 具有良好的力学相容性, 植入动物体内后, 能够显著促进骨组织快速生长^[4]. 非晶合金作为拥有良好应用前景的结构和功能材料, 且被称为绿色材料和二十一世纪的材料, 在电力电子、医学生物和航空航天等高新技术及民用上潜在的应用前景令人瞩目, 在未来的高性能材料领域也将扮演重要的角色. 同时该材料的出现为材料科学和凝聚态物理开辟了重要的新方向, 非晶合金材料的发展和应用、非晶结构、物理性能及相关的物理问题的研究成为近期科

学研究的热点^[5].

非晶合金材料研究的发展取决于它的应用前景, 非晶态物理的繁荣很大程度上取决于非晶材料的发展. 除了开发制备非晶合金的新工艺之外, 发展具有功能特性的非晶材料, 如具有特殊物理性能的非晶合金, 成为非晶合金领域的重要发展目标之一. 开发具有新特性的非晶合金, 既有利于推进非晶合金在商业上应用的步伐, 也会给物理领域和新材料领域带来更多的新课题.

磁性非晶合金是非晶合金的一个重要体系. 除了前面提到的铁基非晶合金, 还包括钴基非晶合金、镍基非晶合金和稀土基非晶合金等^[6-15]. 这些磁性非晶合金的一个重要特点是具有磁相变温度, 也就是会发生磁相变, 表1所列为几种典型磁性非晶合金体系及其磁转变温度. 磁相变主要包括两类, 一类是一级磁相变, 另一类是无晶体结构转变和相变潜热的二级相变. 一级磁相变是突变, 发生在很窄的温区, 磁矩排列的有序度变化剧烈, 而二级磁相变是连续相变, 相变温区较宽, 磁矩排列的有序度变化缓慢. 非晶合金的磁相变由于不涉及晶体结构的变化, 一般属于二级相变.

* 国家自然科学基金(批准号: 51771217)和浙江省自然科学基金(批准号: LY17E010005)资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: huojuntao@nimte.ac.cn

表 1 不同非晶合金体系的磁转变温度
Table 1. Magnetic transition temperature of different metallic glasses.

非晶合金成分	磁转变温度/K	文献
Gd ₅₃ Al ₂₄ Co ₂₀ Zr ₃	93	[6]
Tb ₅₅ Co ₂₀ Al ₂₅	45	[7]
Dy ₃₆ Ho ₂₀ Al ₂₄ Co ₂₀	23	[8]
Ho ₃₆ Dy ₂₀ Al ₂₄ Co ₂₀	17	[9]
Er ₅₀ Al ₂₄ Co ₂₀ Y ₆	8	[10]
Tm ₃₉ Ho ₁₆ Co ₂₀ Al ₂₅	4.2	[11]
Pd ₄₀ Ni _{22.5} Fe _{17.5} P ₂₀	94	[12]
Fe ₇₅ Ni ₅ B ₁₀ Zr ₉ Cu ₁	408	[13]
Co _{40.2} Fe _{20.1} Ni _{6.7} B _{22.7} Si _{5.3} Nb ₅	462	[14]
Ni ₄₅ Gd ₄₀ Al ₁₅	57	[15]

伴随着非晶合金的磁相变,一是会产生磁熵的变化,二是会产生比热的突变.利用非晶合金的磁熵变所带来的磁热效应,可以将其作为磁热材料应用于磁制冷领域;利用非晶合金比热突变所带来的蓄冷效应,可以将其作为蓄冷材料应用于低温制冷机领域.非晶合金的磁热效应和蓄冷效应是非晶合金功能性应用的新领域,其独特的原子结构使非晶合金的这两种效应都与传统晶态材料有明显的不同.因此,本文就非晶合金的磁热效应和蓄冷性能的原理、特征及其应用前景作详细介绍.

2 非晶合金的磁热效应

2.1 磁热效应的原理

根据外斯的分子场理论^[16],磁性材料在铁磁性状态时,磁性物质中存在较强的分子场,这种强的分子场使磁性原子的磁矩有序排列形成自发磁化.图 1 所示为磁制冷原理加场和去场中两个基本的等温和绝热过程示意图^[17].对于简单铁磁体,在居里温度(T_C)附近未成对的自旋在外磁场作用下趋于与磁场平行,导致磁熵减小,体系绝热温度上升;在退磁过程中,自旋有序度下降,磁熵增加,体系绝热温度下降.如果把绝热励磁-退磁引起的放热和吸热过程用一个合适的循环系统连接起来,如卡诺循环或艾里克森循环,就可使得磁性材料不断从一端吸热而在另一端放热,达到制冷环境的目的.

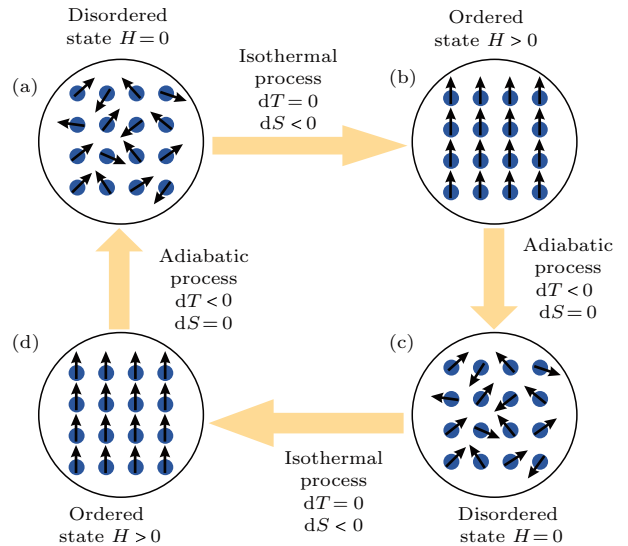


图 1 磁性系统在外加磁场或移除磁场时磁热效应的等温磁化和绝热退磁过程示意图 (a) → (b) 或者 (c) → (d) 导致熵变的等温过程; (b) → (c) 或者 (d) → (a) 产生温度改变的绝热过程^[17]

Fig. 1. Schematic diagram showing the cycle based on the magnetocaloric effect with and without a magnetic field applied to a magnetic system: The isothermal process (a) to (b) or (c) to (d), which leads to a change in entropy; and the adiabatic process (b) to (c) or (d) to (a), which yields the variation in temperature^[17].

磁性材料的磁热效应可以由外磁场变化下体系的磁熵变 (magnetic entropy change, ΔS_M) 表示^[17]:

对于顺磁体

$$\Delta S_M = -\frac{1}{2} \frac{C_J \Delta(H^2)}{T^2}, \quad (1)$$

对于铁磁体

$$\Delta S_M = -1.07R \left(\frac{gJ\mu_B JH}{k_B T_C} \right)^{2/3}, \quad (2)$$

式中 C_J 为居里常数, $C_J = N\mu_B^2 g_J^2 J(J+1)$; R 为普适气体常数.

衡量材料磁热效应的另一个参数是制冷能力 (refrigerant capacity, RC). 制冷能力表示在一个理想的制冷循环体系中,热端 (T_{hot}) 和冷端 (T_{cold}) 之间传递热量的多少,如果不同的磁制冷材料用在同一个制冷循环中,能够传递更多热量的材料,则表示其具有更好的制冷能力.制冷能力既表征了最大磁熵变值 ΔS_{max} ,还与磁熵变曲线所跨温区有关,因此计算磁制冷能力的最常见方法有以下两种^[18,19]:

1) 取磁熵变曲线的半高宽 $\Delta T_{FWHM} = T_{hot} - T_{cold}$ 两端所对应的温度值为积分限,利用数值分析

方法计算磁熵变曲线所围面积, 即

$$RC = \int_{T_{cold}}^{T_{hot}} \Delta S(T, \Delta H) dT; \quad (3)$$

2) 直接将最大磁熵变值 ΔS_{max} 与磁熵变曲线的半高宽相乘可计算出相对制冷能力,

$$RCP = \Delta S_{max} \times \Delta T_{FWHM}. \quad (4)$$

磁热材料的另一重要参数是绝热温度变化 [17]:

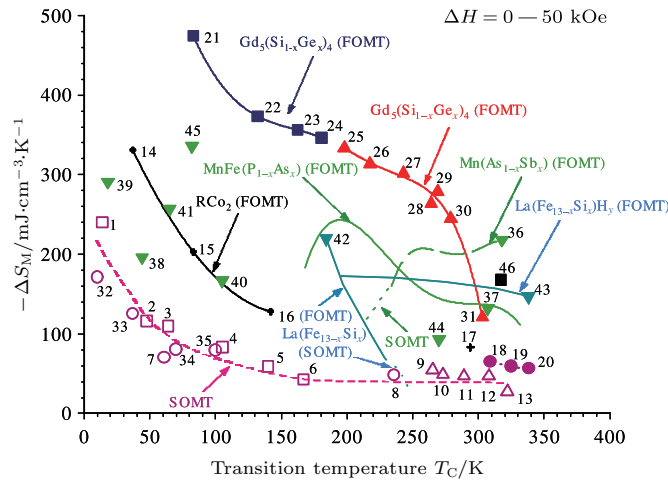
$$\Delta T_{ad} = \frac{T}{C(T)} \Delta S_M, \quad (5)$$

因此材料的磁热效应通常由等温磁熵变 ΔS_M 、制冷能力 RC 和绝热温度变化 ΔT_{ad} 来表征. 实验中大多通过测试一系列不同温度下的等温磁化曲线, 利用 Maxwell 关系积分得到 ΔS_M , 再由 ΔS_M-T 曲线计算得到 RC, 结合零场比热容可进一步算出

ΔT_{ad} .

2.2 磁制冷材料的研究现状

磁制冷技术是在外加磁场作用下通过磁制冷工质材料的励磁、退磁实现制冷, 其中外加磁场相当于传统制冷中的压缩机, 因而磁制冷相比于传统的气体压缩制冷具有制冷效率高、噪音低、体积小、绿色环保无污染、从低温到室温附近均可适用以及广泛的应用领域等优点 [20-25]. 2000 年, 联合国出台了蒙特利尔协议, 旨在降低气体绝热膨胀产生的制冷方式中氟里昂的应用, 保护臭氧层, 遏制地球温室效应的日益加剧, 保护人类的生存环境. 因此, 新型磁制冷机作为传统制冷机的潜在替代产品, 受到世界各国科技界的关注.



注:

1-ErAl ₂	2-Dy _{0.7} Er _{0.3} Al ₂	3-DyAl ₂	4-TbAl ₂
5-Tb _{0.4} Gd _{0.6} Al ₂	6-GdAl ₂	7-Er(Co _{0.85} Si _{0.15}) ₂	8-TbCo ₂
9-Gd ₄ Bi ₃	10-Gd ₄ (Bi ₂₂₅ Sb _{0.75})	11-Gd ₄ (Bi ₁₅ Sb ₁₅)	12-Gd ₄ (Bi _{0.75} Sb ₂₂₅)
13-Gd ₄ Sb ₃	14-ErCo ₂	15-HoCo ₂	16-DyCo ₂
17-Gd	18-Gd ₅ Si ₂₃ Ge ₁₇	19-Gd ₅ Si ₃ Ge	20-Gd ₅ Si ₄
21-Gd ₅ Si ₅ Ge ₃₅	22-Gd ₅ SiGe ₃	23-Gd ₅ Si ₁₂ Ge ₂₈	24-Gd ₅ Si ₁₃ Ge ₂₇
25-Gd ₅ Si ₁₅ Ge ₂₅	26-Gd ₅ Si ₁₆ Ge ₂₄	27-Gd ₅ Si ₁₈ Ge ₂₂	28-Gd ₅ Si ₁₉₅ Ge ₂₀₅
29-Gd ₅ Si ₁₉₈ Ge ₂₀₂	30-Gd ₅ Si ₂₀₂ Ge ₁₉₈	31-Gd ₅ Si ₂₁ Ge ₁₉	32-HoCoAl
33-DyCoAl	34-TbCoAl	35-GdCoAl	36-MnAs
37-MnFeP _{0.45} As _{0.55}	38-TbN	39-HoN	40-Tb ₅ Si ₂ Ge ₂
42-La(Fe ₁₁₇ Si ₁₃)	42-La(Fe ₁₁₇ Si ₁₃)	43-La(Fe ₁₁₅ Si ₁₅)H ₁₈	44-La ₁₄ Ca ₁₆ Mn ₂ O
45-Gd ₅ Sn ₄	46-Ni ₅₅₂ Mn ₁₈₆ Ga ₂₆₂		

图 2 RCo_2 , RAl_2 , $Gd_5(Si_{1-x}Ge_x)_4$, $Mn(As_{1-x}Sb_x)$, $MnFe(P_{1-x}As_x)$ 和 $La(Fe_{13-x}Si_x)$ 型各种不同材料在 0—5 T 磁场变化下的磁熵变与居里温度之间的关系, FOMT 表示一级相变, SOMT 表示二级相变, 图中的数字分别见下面的图注 [30]

Fig. 2. The magnetic entropy change for a field change from 0 to 5 T for the RCo_2 , RAl_2 , $Gd_5(Si_{1-x}Ge_x)_4$, $Mn(As_{1-x}Sb_x)$, $MnFe(P_{1-x}As_x)$ and $La(Fe_{13-x}Si_x)$ families plus a number of individual compounds with first-order (FOMT) and second-order magnetic transitions (SOMT) versus the Curie temperature [30].

开发具有巨大磁热效应的新型磁制冷工质一直以来都是磁制冷领域的关键课题. 一般而言, 磁性材料要成为优良的磁制冷工质须具有在工作温度附近大的磁热效应、高制冷效率、小的磁滞后、电阻较大、低热容量、价格低廉、无毒无害、化学性质稳定等性能. 为寻求性能好的制冷工质, 研究人员开始阶段把注意力集中在了含稀土和过渡族元素的晶体材料上, 主要包括顺磁盐^[26], 稀土金属单质及其化合物^[27], Gd-Si-Ge合金^[20]、钙钛矿和类钙钛矿化合物^[28], $\text{La}(\text{Fe}, \text{Co})_{13-x}\text{M}_x$ ($M = \text{Si}, \text{Al}$)系合金等^[29]. 图2所示为现有的晶态磁制冷材料的相变类型、磁熵变和磁转变温度的情况.

虽然在磁制冷材料的研究方面取得了一系列进展, 但是这些材料在应用方面还存在着很多问题. 现在磁制冷样机上主要应用的是Gd颗粒, 但是金属Gd易氧化且价格昂贵, 且其磁熵值不够高. 而 $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{4-x})$ 要保持一级相变所需原料Gd的纯度非常高, 且其磁滞较大, 所以影响了它的实用性. 虽然钙钛矿型锰氧化物的制作成本相对较低, 但是这一化合物在有限的永磁磁场下绝热温变偏低, 而且这一材料的导热性能相对较差. $\text{La}(\text{Fe}_x\text{M}_{1-x})_{13}$ 化合物则需要较长的热处理时间, 在其吸氢化合物 $\text{La}(\text{Fe}_x\text{M}_{1-x})_{13}\text{H}_y$ 中, 化合物的磁热性能也不够稳定, 而且La为稀土元素, 也易氧化. NiMnM ($M = \text{Sn}, \text{Ga}, \text{Sb}$)化合物虽然有着可观的等温磁熵变, 但是该材料的绝热温变相对较低, 而且 NiMnGa 化合物的制作成本也很高. 而 $\text{MnFeP}_{1-x}\text{As}_x$ 系列化合物中As是有毒元素, 所以As元素在磁制冷应用中面临的安全问题是该磁制冷材料存在的弊端. 所以磁制冷材料进入实用化阶段还需解决一系列问题, 尤其急需研究探索新型高性能的新材料.

2.3 非晶合金磁热效应的研究概况

近些年, 由于非晶合金材料在作为磁制冷材料应用方面具备自己独特的优势, 逐渐开始引起人们的关注. 稀土基(Gd-, Tb-, Dy-, Er-, Ho-, Tm-)非晶合金、过渡族体系(Fe-, Co-, Ni-)非晶合金及高熵非晶合金等一系列非晶合金磁热材料不断涌现, 下面做详细介绍.

2.3.1 稀土基非晶合金的磁热性能

2006年, Luo等^[6]研究了Gd基块体非晶的磁熵变, 所涉及的成分是 $\text{Gd}_{53}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}\text{Zr}_3$ 和 $\text{Gd}_{33}\text{Er}_{22}\text{Al}_{25}\text{Co}_{20}$, 其居里温度分别为52和93 K, 在5 T的外场下的最大磁熵变分别为9.47和 $9.4 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (见图3), 和Gd单晶的磁熵变差不多, 同时比报道的磁滞损耗小的拥有很好应用前景的 $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}$ ($7 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)要大. 两种Gd基非晶合金的RC值分别为590和 $574 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}$, 要远大于Fe和Co基的非晶薄带, 也要大于被认为是理想的制冷材料的 $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ 和 $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}$ 等. Gd基非晶合金有着很好的制冷效率, 作为在埃里克森循环中应用的制冷剂拥有独特的魅力. 且在2 K下基本没有磁滞, 如图4所示, 其良好的软磁特性在应用中可以减少能量损耗, 提高能源利用率.

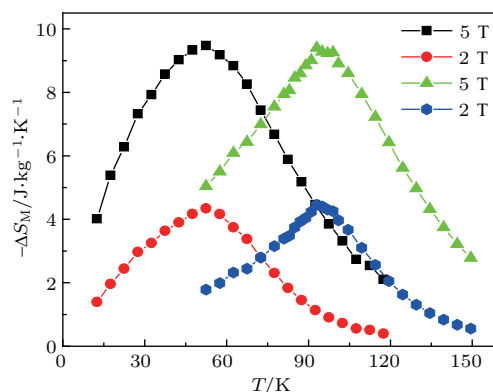


图3 $\text{Gd}_{53}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}\text{Zr}_3$ 和 $\text{Gd}_{33}\text{Er}_{22}\text{Al}_{25}\text{Co}_{20}$ 非晶合金在2和5 T的外场下磁熵变随温度的变化曲线^[6]

Fig. 3. Magnetic entropy changes as a function of temperature for $\text{Gd}_{53}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}\text{Zr}_3$ and $\text{Gd}_{33}\text{Er}_{22}\text{Al}_{25}\text{Co}_{20}$ bulk metallic glass (BMGs) under 2 and 5 T^[6].

磁热材料实际应用中由于换热的需要, 必须加工成微米级的球状或丝状. 针对这一问题, Qin等^[31]利用熔体抽拉法将 $\text{Gd}_{53}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}\text{Zr}_3$ 制备成了微米级的非晶丝, 这种非晶丝表现出很好的力学性能和磁热性能, 如图5所示.

Luo等^[10]研究了 $\text{Ho}_{30}\text{Y}_{26}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$, $\text{Dy}_{50}\text{Gd}_7\text{Al}_{23}\text{Co}_{20}$ 和 $\text{Er}_{50}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}\text{Y}_6$ 非晶合金的磁热性能 (如图6所示), 三种合金的磁熵变分别为 $10.76 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ($T_p \sim 12 \text{ K}$), $9.77 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ($T_p \sim 45.5 \text{ K}$)和 $15.91 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ($T_p \sim 9.5 \text{ K}$). 可见上述非晶合金磁熵变的峰值与Gd基非晶合金以及Gd单质相当甚至更大, 并且远大于Pd基非晶合金 ($0.58 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)和大多数Fe/Co基的

非晶条带. 制冷能力参数对于 $\text{Ho}_{30}\text{Y}_{26}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$, $\text{Dy}_{50}\text{Gd}_7\text{Al}_{23}\text{Co}_{20}$ 和 $\text{Er}_{50}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}\text{Y}_6$ 分别为 241, 290 和 $423 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}$. 这些参数值尽管小于 Gd 基非晶合金, 但是与具有非常好的制冷效率的 Gd-Si-Ge 系列和 Mn-Fe-P-As 相当, 并且优于 Ni-Mn-Ga 系列. 与 Gd 基非晶合金不同的是, Dy, Ho, Tb 和 Er 基非晶合金存在自由的磁晶各向异性 (random magnetic anisotropy), 因而相对 Gd 基非晶合金较难形成长程有序的铁磁态并且在低温下有明显的磁滞. 此外, 北京科技大学惠希东课题组先后报道了 $\text{Gd}_{40}\text{Dy}_{16}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$ ($9.49 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 5 T) [32], $\text{Ho}_{36}\text{Dy}_{20}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$ ($11.77 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 5 T) [9], $\text{Dy}_{36}\text{Ho}_{20}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$ ($9.49 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 5 T) [8], $\text{Er}_{36}\text{Ho}_{20}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$ ($4.66 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 2 T) [33] 的磁热性能. Du 等 [7] 研究了具有自旋玻璃磁转变的 $\text{Tb}_{55}\text{Co}_{20}\text{Al}_{25}$ 非晶合金的磁热性能, 其在 7 T 外场下的最大磁熵变为 $9.75 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$, RC 为

$540 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}$.

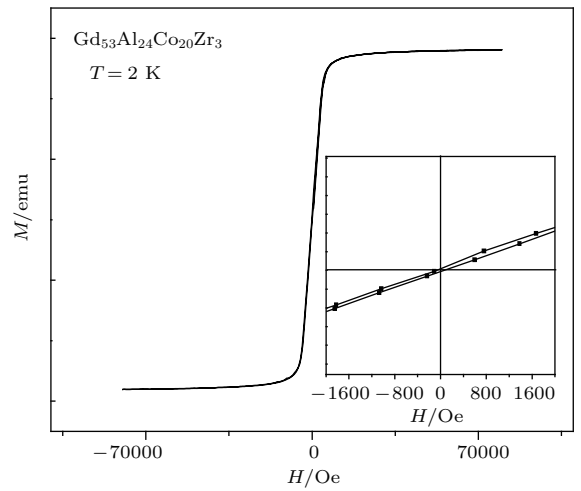


图 4 $\text{Gd}_{53}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}\text{Zr}_3$ 在 2 K 下的磁滞回线, 右下角插图为零场附近的放大图案 [6]

Fig. 4. Magnetic hysteresis of $\text{Gd}_{53}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}\text{Zr}_3$ BMG at 2 K, the inset shows the enlarged part around zero field [6].

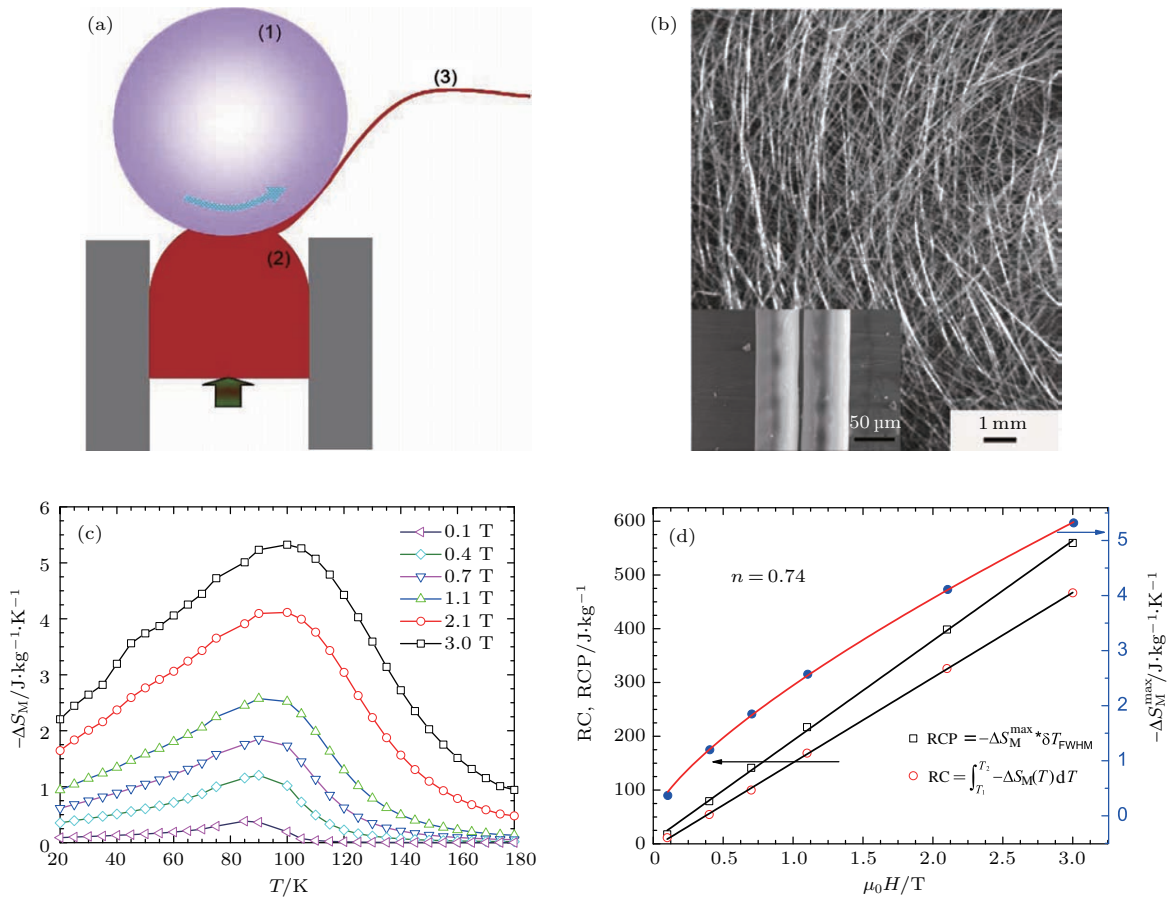


图 5 (a) 熔体抽拉示意图; (b) $\text{Gd}_{53}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}\text{Zr}_3$ 非晶丝的光学和扫描电镜照片; (c) 不同外场下磁熵变 $-\Delta S_M$ 随温度的变化曲线; (d) 磁制冷能力, 半峰宽和最大磁熵变 $-\Delta S_M^{\max}$ 随外加磁场的变化 [31]

Fig. 5. (a) Schematic of a melt-extraction setup; (b) optical graph of the fabricated wire bundles and the inset shows a side-view SEM image of the wires; (c) magnetic entropy changes $-\Delta S_M$ under varying magnetic field variations; (d) H dependence of RC, RCP, and $-\Delta S_M^{\max}$ for the $\text{Gd}_{53}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}\text{Zr}_3$ amorphous microwires [31].

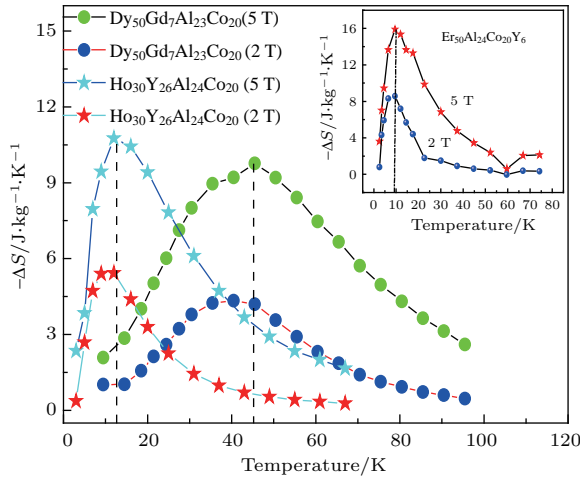


图6 $\text{Ho}_{30}\text{Y}_{26}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$, $\text{Dy}_{50}\text{Gd}_{7}\text{Al}_{23}\text{Co}_{20}$ 和 $\text{Er}_{50}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}\text{Y}_6$ 非晶合金的磁熵变随温度变化关系 [10]

Fig. 6. Magnetic entropy changes as a function of temperature for $\text{Ho}_{30}\text{Y}_{26}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$ (triangle) and $\text{Dy}_{50}\text{Gd}_{7}\text{Al}_{23}\text{Co}_{20}$ (square) BMGs under 2 T and 5 T (the inset is for $\text{Er}_{50}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}\text{Y}_6$) [10].

Huo 等 [11] 在 Tm 基非晶合金中获得了非晶合金中迄今为止的最大磁熵值 (如图 7 所示). 制备的 $\text{Tm}_{39}\text{Ho}_{16}\text{Co}_{20}\text{Al}_{25}$ 非晶合金在 5 T 的最大外加磁场下的 ΔS_{max} 可以达到 $18.3 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 与巨磁熵材料 $\text{Gd}_5\text{Ge}_2\text{Si}_2$ 基本相当, 而要比其他已有的非晶合金的最大磁熵变值都要高出很多. 在普通永磁体可以实现 2 T 的外加磁场下其 ΔS_{max} 可以达到 $10.3 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 表征了该系列 Tm 基块体非晶合金是一种在低磁场下具有巨磁熵效应的非晶态磁制冷材料.

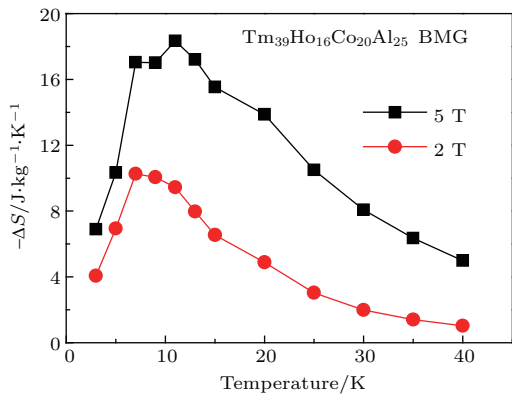


图7 $\text{Tm}_{39}\text{Ho}_{16}\text{Co}_{20}\text{Al}_{25}$ 非晶合金在 2 T 和 5 T 的外加磁场下磁熵变随温度的变化曲线 [11]

Fig. 7. Magnetic entropy changes as a function of temperature under 2 T and 5 T for $\text{Tm}_{39}\text{Ho}_{16}\text{Co}_{20}\text{Al}_{25}$ BMG [11].

国内外研究单位开发了很多种稀土基非晶合金磁热材料, 并详细研究了它们的磁热效应 [34–38].

图 8 是几种稀土基非晶合金的最大磁熵变和磁转变温度与典型的晶态磁制冷材料的对比, 可以发现, 稀土基非晶合金具有与晶态材料相差不多的磁熵变值, 但是其磁转变温度比较低, 基本都小于 100 K. 因此, 稀土基非晶合金作为液氮温区的磁制冷材料具有潜在的应用价值.

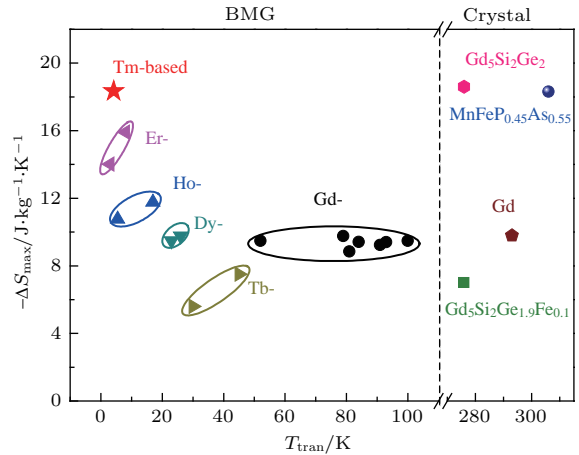


图8 稀土 (Gd-, Tb, Dy, Ho, Er, Tm-) 基非晶合金的磁转变温度和最大磁熵变值与晶态磁制冷材料的对比 [11]

Fig. 8. A comparison of the magnetic entropy changes ($-\Delta S_{\text{max}}$) under 5 T and transition temperature (T_{tran}) of RE- (Gd-, Tb, Dy, Ho, Er, Tm-) based BMGs and crystalline magnetic refrigerants [11].

2.3.2 过渡族元素体系非晶合金的磁热性能

过渡族体系的非晶合金近年来也是磁热材料的一个研究热点. 相较于稀土基非晶合金, 其成本大大下降, 磁滞热滞更低, 而硬度、耐蚀性、力学性能都更加优异.

常见的具有磁热效应的 Fe 基软磁合金有: Finement 型合金 (Fe-M-B, $M = \text{Nb, Cr, V, W, Mo}$ 等), Nanoperm 型合金 (Fe-M-B, $M = \text{Zr, Hf, Ta}$ 等) 以及 Hitperm 型合金 (Fe, Co-M-B, $M = \text{Zr, Hf, Nb}$ 等). Zhong 等 [13] 研究了 Fe 基非晶合金 $\text{Fe}_{80-x}\text{M}_x\text{B}_{10}\text{Zr}_9\text{Cu}_1$ ($M = \text{Ni, Ta}$), 该合金在温度低于居里温度时表现为铁磁性, 而当温度高于居里温度时表现为顺磁性, 发生二级磁相变, 没有磁滞存在. 图 9 是 $\text{Fe}_{80-x}\text{Ni}_x\text{B}_{10}\text{Zr}_9\text{Cu}_1$ 合金和 $\text{Fe}_{80-x}\text{Ta}_x\text{B}_{10}\text{Zr}_9\text{Cu}_1$ 合金在不同大小磁场下的磁熵变值. 随 Ni 含量增加, 合金的居里温度逐渐上升, 其磁熵变随 Ni 含量增加而降低, 在 5 T 外加磁场下分别为 3.3, 3.1, 2.6 和 3.0 $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. 而随着 Ta 含量增加, 合金的居里温度逐渐下降, 但均在室温范围, 适合应用于室温磁制冷; 合金

的磁熵变也随Ta含量的增加而下降,在5 T外加磁场下分别为3.3, 2.8, 2.1和2.0 J·kg⁻¹·K⁻¹. Fe_{80-x}M_xB₁₀Zr₉Cu₁ (M = Ni, Ta) 系列合金的磁制冷容量较大,在5 T外加磁场下最高能达到357 J·kg⁻¹, Ni 添加会使合金的RC 值逐渐增大,但添加Ta会降低合金的RC 值.

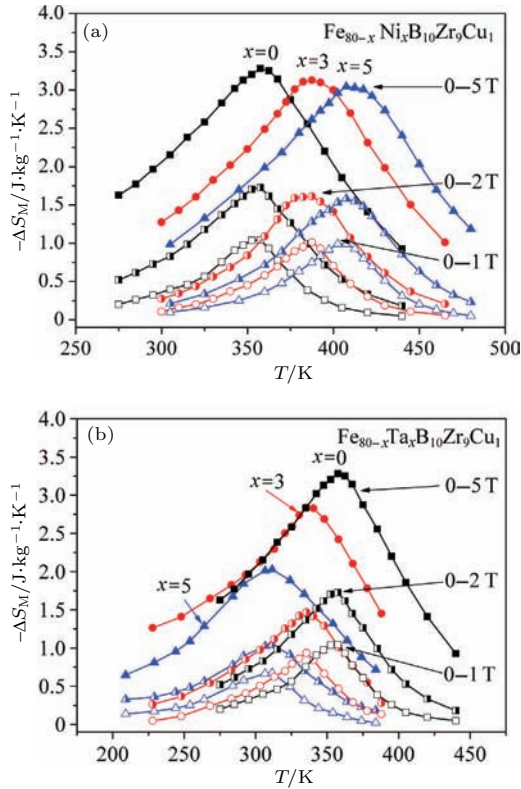


图9 Fe_{80-x}Ni_xB₁₀Zr₉Cu₁ 合金 (a) 和 Fe_{80-x}Ta_xB₁₀Zr₉Cu₁ 合金 (b) 在不同大小磁场下的磁熵变^[13]
 Fig. 9. The magnetic entropy changes for melt-spun alloys under different magnetic fields^[13].

Guo 等^[39] 研究了B元素对Fe基非晶合金磁热效应的影响,分别制备了Fe_{94-x}Zr₆B_x (x = 5, 6, 8, 10), Fe_{91-y}Zr₉B_y (y = 3, 4, 5, 6, 8, 10) 和 Fe_{89-z}Zr₁₁B_z (z = 3, 4, 5, 6, 8 和 10) 共3个系列成分的非晶条带. 图10分别为合金Fe₈₆Zr₆B₈, Fe₈₃Zr₉B₈ 和 Fe₈₁Zr₁₁B₈ 的磁熵变随温度的变化关系,可以发现居里温度随着B含量的增加而线性升高,最大磁熵变也随着B含量的增加而大致升高.这其中合金成分Fe₈₆Zr₆B₅ 在外加1.5 T外加磁场下的最大磁熵变,其在330 K 温度下拥有ΔS_{max} 为1.13 J·kg⁻¹·K⁻¹, RC为135.6 J·kg⁻¹.

Li 等^[40] 研究了 (Fe_{0.71}RE_{0.05}B_{0.24})₉₆Nb₄ (RE = Tb, Ho, Tm) 块体非晶合金的磁热效应,制备出的合金具有较高的非晶形成能力. 当

RE = Tm时的合金居里温度最高,为453 K,在1.5 T磁场下最大磁熵变为1.21 J·kg⁻¹·K⁻¹,图11为(Fe_{0.71}RE_{0.05}B_{0.24})₉₆Nb₄ (RE = Tb, Ho, Tm) 块体非晶与其他典型Nanoperm合金和包含轻稀土合金在非晶形成能力和最大磁熵变方面的对比,可以看出(Fe_{0.71}RE_{0.05}B_{0.24})₉₆Nb₄ (RE = Tb, Ho, Tm) 的最大磁熵变与其他类型Nanoperm合金相当,但是具有远大于其他Nanoperm合金的非晶形成能力.

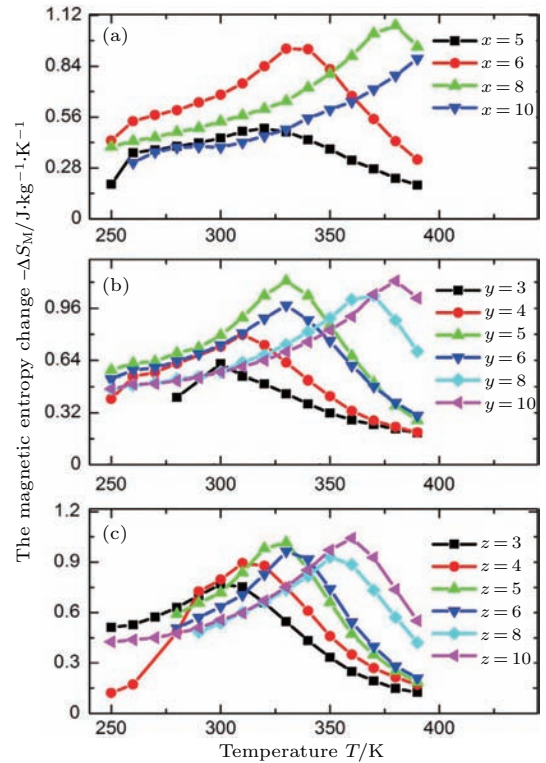


图10 合金(a) Fe₈₆Zr₆B₈, (b) Fe₈₃Zr₉B₈ 和 (c) Fe₈₁Zr₁₁B₈ 的磁熵变随温度的变化^[39]
 Fig. 10. The magnetic entropy change vs. temperature curves of the ribbon samples (a) Fe₈₆Zr₆B₈, (b) Fe₈₃Zr₉B₈, (c) Fe₈₁Zr₁₁B₈^[39].

除了研究Fe基合金的磁热效应外,学者们还探索了Co基、Ni基和Mn基等其他过渡族金属基的磁热效应. Ilker 等^[14] 研究了Co基 (Co_{0.402}Fe_{0.201}Ni_{0.067}B_{0.227}Si_{0.053}Nb_{0.05})_{100-x}Cu_x (x = 0, 0.5, 0.75, 1) 非晶条带. 图12为 (Co_{0.402}Fe_{0.201}Ni_{0.067}B_{0.227}Si_{0.053}Nb_{0.05})_{100-x}Cu_x (x = 0, 0.5, 0.75, 1) 非晶条带磁熵变与温度的变化关系,合金的居里温度在450—600 K之间,随着Cu含量的增加,最大磁熵变随之降低.在2.2 T的外加磁场下,当x = 0, 0.5, 0.75, 1时,其ΔS_{max} 分别为0.77, 0.71, 0.89, 0.67 J·kg⁻¹·K⁻¹.

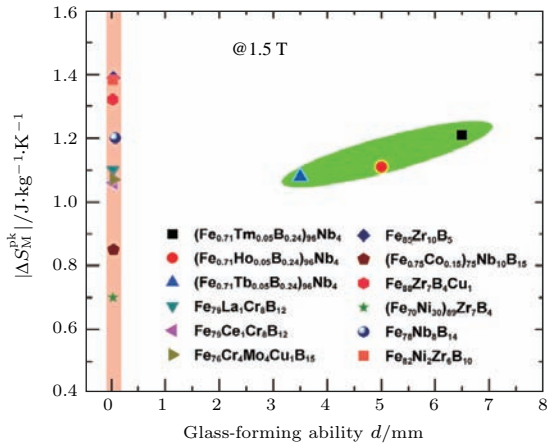


图 11 $(\text{Fe}_{0.71}\text{RE}_{0.05}\text{B}_{0.24})_{96}\text{Nb}_4$ ($\text{RE} = \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Tm}$) 块体非晶与其他典型 Nanoperm 合金和包含轻稀土合金在非晶形成能力和最大磁熵变的对比 [40]

Fig. 11. Magnetic entropy change of $(\text{Fe}_{0.71}\text{RE}_{0.05}\text{B}_{0.24})_{96}\text{Nb}_4$ ($\text{RE} = \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Tm}$) BMGs, typical Nanoperm-type and light RE-containing alloys versus the glass-forming ability of the materials [40].

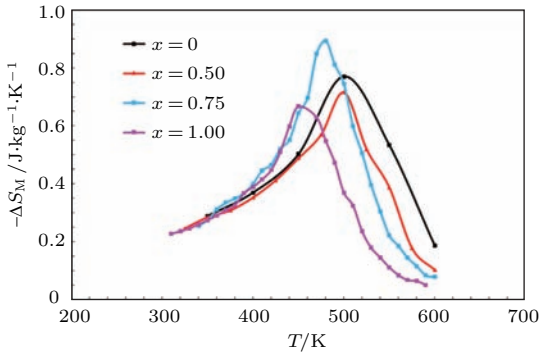


图 12 在 2.2 T 外加磁场下 $(\text{Co}_{0.402}\text{Fe}_{0.201}\text{Ni}_{0.067}\text{B}_{0.227}\text{Si}_{0.053}\text{Nb}_{0.05})_{100-x}\text{Cu}_x$ ($x = 0, 0.5, 0.75, 1$) 非晶条带磁熵变与温度的变化关系 [14]

Fig. 12. Temperature dependence of magnetic entropy change of the $(\text{Co}_{0.402}\text{Fe}_{0.201}\text{Ni}_{0.067}\text{B}_{0.227}\text{Si}_{0.053}\text{Nb}_{0.05})_{100-x}\text{Cu}_x$ ($x = 0, 0.5, 0.75, 1$) ribbons under an applied magnetic field of 2.2 T [14].

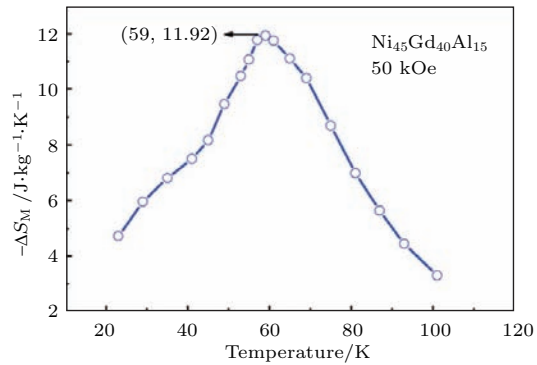


图 13 $\text{Ni}_{45}\text{Gd}_{40}\text{Al}_{15}$ 非晶合金的磁熵变与温度变化关系 [15]

Fig. 13. The magnetic entropy change vs. temperature curves of $\text{Ni}_{45}\text{Gd}_{40}\text{Al}_{15}$ metallic glass [15].

Chang 等 [15] 研究了 $\text{Ni}_{45}\text{Gd}_{40}\text{Al}_{15}$ 非晶合金的磁热性能, 如图 13 所示, 其居里温度为 57 K, 在 5 T 外加磁场下, $\text{Ni}_{45}\text{Gd}_{40}\text{Al}_{15}$ 的最大磁熵变达到了 $11.92 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 磁熵变的半峰宽的温度区间为 56 K, 制冷能力 RC 为 $667.5 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}$. 在同类型合金中具有较大的磁热效应.

2.3.3 高熵非晶合金的磁热性能

研究人员将高熵的概念引入非晶领域, 开发了一系列高熵非晶合金 (high entropy metallic glass, HEMG) [41,42]. Huo 等 [41,42] 开发了 $A_{20}B_{20}C_{20}T_{20}Al_{20}$ 系列高熵非晶合金, 其中, A, B, C 彼此不相同, 分别选自 Gd, Tb, Dy, Ho, Er 和 Tm 中的一种稀土元素; T 选自 Co, Ni, Fe 中的一种元素. 图 14 显示的是这种高熵非晶合金的 X 射线衍射图 (XRD). 从图中可以看出, 该系列高熵非晶合金的 XRD 曲线在低角度有一个强度较高的弥散衍射峰, 并且没有尖锐的对应于晶体相的布拉格衍射峰, 表明该系列合金为完全的非晶态结构. 表 2 列出了该系列高熵非晶合金的热力学和磁性性能参数.

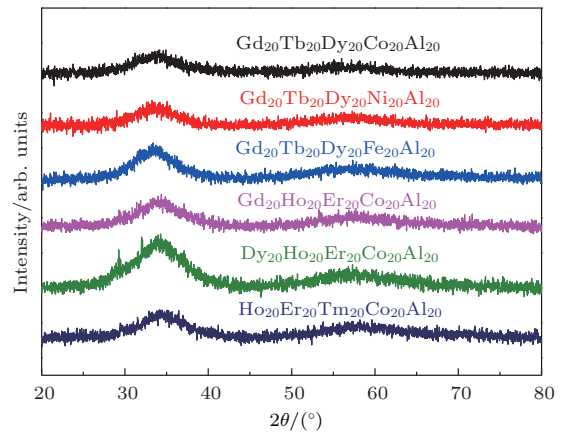


图 14 高熵非晶合金的 X 射线衍射图 [41,42]

Fig. 14. XRD patterns of high entropy metallic glasses [41,42].

图 15 所示为计算所得的 0.5—5.0 T 的不同最大外加磁场下 $\text{Gd}_{20}\text{Tb}_{20}\text{Dy}_{20}\text{Al}_{20}M_{20}$ ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) 的磁熵变随温度的变化关系. 高熵非晶合金 $\text{Gd}_{20}\text{Tb}_{20}\text{Dy}_{20}\text{Al}_{20}M_{20}$ ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) 在 5 T 的最大外加磁场下, 最大磁熵变值分别为 5.96, 9.43 和 $7.25 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 见表 2, 与 $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}$ ($7 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) 和 Gd 基非晶合金 ($\sim 7.6\text{—}9.5 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) 的最大磁熵变值基

本相当. 高熵非晶合金 $Gd_{20}Tb_{20}Dy_{20}Al_{20}M_{20}$ ($M = Fe, Co, Ni$) 在 5 T 的最大外加磁场下的 RC 值分别为 691, 632 和 507 $J \cdot kg^{-1}$ (见表 2), 明显高于经典晶态磁制冷材料 $Gd_5Si_2Ge_2$ ($305 J \cdot kg^{-1}$) 和 $Gd_5Si_2Ge_{1.9}Fe_{0.1}$ ($360 J \cdot kg^{-1}$), 说明该系列高

熵非晶合金具有较好的制冷效率. 研究发现高熵非晶合金的自旋玻璃的磁转变行为和复杂的成分结构致使其具有更宽的磁转变区间, 高熵非晶合金 $Gd_{20}Tb_{20}Dy_{20}Fe_{20}Al_{20}$ 的 δT_{FWHM} 可以达到 116 K, 这也是其具有较大 RC 的根本原因.

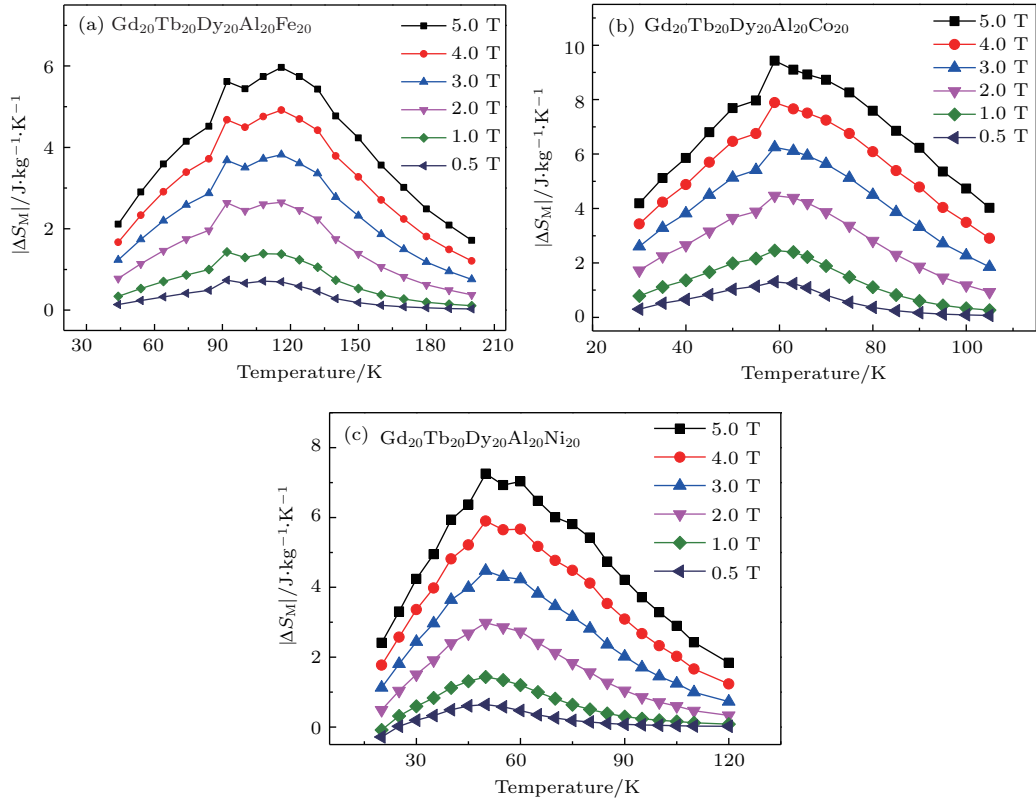


图 15 (a) $Gd_{20}Tb_{20}Dy_{20}Al_{20}Fe_{20}$, (b) $Gd_{20}Tb_{20}Dy_{20}Al_{20}Co_{20}$, (c) $Gd_{20}Tb_{20}Dy_{20}Al_{20}Ni_{20}$ 高熵非晶合金在 0.5—5.0 T 外场下的磁熵变随温度的变化 [41]

Fig. 15. Magnetic entropy changes as a function of temperature under a maximum applied field of 0.5–5.0 T for (a) $Gd_{20}Tb_{20}Dy_{20}Al_{20}Fe_{20}$, (b) $Gd_{20}Tb_{20}Dy_{20}Al_{20}Co_{20}$, (c) $Gd_{20}Tb_{20}Dy_{20}Al_{20}Ni_{20}$ HE-BMGs [41].

表 2 高熵非晶合金的热力学和磁热性能参数

Table 2. Thermodynamic and magnetic parameters of high entropy metallic glasses.

合金成分	T_g/K	T_x/K	$\Delta T/K$	T_C/K	$-\Delta S_{max}/J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$	$RC/J \cdot kg^{-1}$
$Gd_{20}Tb_{20}Dy_{20}Co_{20}Al_{20}$	594	626	32	58	9.43	632
$Gd_{20}Tb_{20}Dy_{20}Ni_{20}Al_{20}$	582	607	25	45	7.25	507
$Gd_{20}Tb_{20}Dy_{20}Fe_{20}Al_{20}$	—	611	—	112	5.96	691
$Gd_{20}Ho_{20}Er_{20}Co_{20}Al_{20}$	612	652	40	37	11.20	627
$Dy_{20}Ho_{20}Er_{20}Co_{20}Al_{20}$	632	668	36	18	12.64	468
$Ho_{20}Er_{20}Tm_{20}Co_{20}Al_{20}$	648	680	32	9	14.99	375

注: 1) 表中符号含义如下: T_g 为玻璃化转变温度; T_x 为晶化开始温度; $\Delta T = T_x - T_g$ 为过冷区液相的宽度; T_C 为磁转变温度; $-\Delta S_{max}$ 为最大磁熵变值; RC 为制冷能力; 2) 表中各成分样品测量时所用的加热速率为 20 K/min.

图 16 所示为温度、磁场以及稀土元素种类对高熵非晶合金磁熵变的影响. $Ho_{20}Er_{20}RE_{20}Co_{20}Al_{20}$ ($RE = Gd, Dy, Tm$) 高

熵非晶合金最大磁熵变值分别为 11.20, 12.64 和 14.99 $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$, 明显高于 $Gd_5Si_2Ge_{1.9}Fe_{0.1}$ 和大多数稀土基非晶合金. 三种高熵非晶合金

的RC值分别为627, 468和375 J·kg⁻¹, 虽然较Gd-Tb-Dy-Al-M高熵非晶合金有所下降, 但仍然明显高于经典晶态磁制冷材料Gd₅Si₂Ge₂和Gd₅Si₂Ge_{1.9}Fe_{0.1}. 另外, 通过改变所添加的稀土元素的类型, 也可以实现对磁熵变和RC的调控. 可见, 此系列高熵非晶合金是一种新型的具有优异磁制冷性能的工质材料, 具有潜在的应用价值.

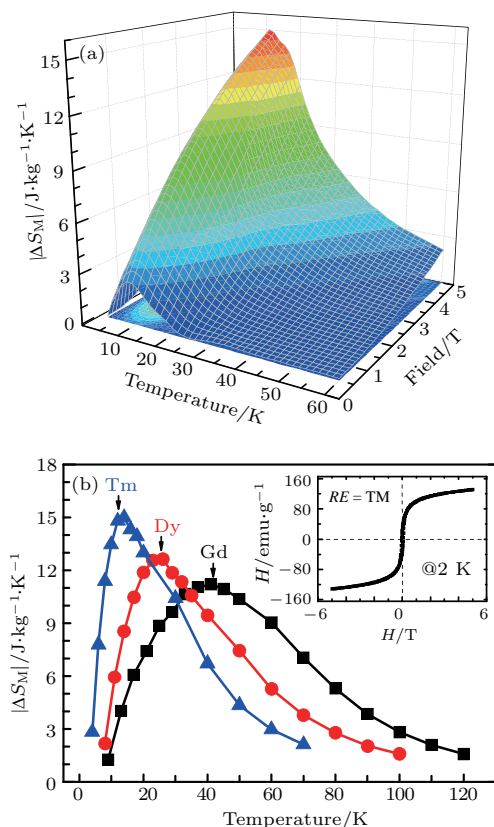


图16 温度、磁场以及稀土元素种类对高熵非晶合金磁熵变的影响^[42]

Fig. 16. Influence of temperature, magnetic field, and rear earth elements on the magnetic entropy change of high entropy metallic glasses^[42].

2.3.4 室温磁制冷非晶合金的探索

磁制冷最大的应用空间是在室温附近, 即室温磁制冷. 虽然与晶态磁制冷材料相比, 现有的非晶合金已具有较大的磁热效应, 但其磁转变温度要么远低于室温(稀土基非晶合金 < 100 K), 要么远高于室温(过渡族体系非晶 > 400 K), 因此限制了非晶态磁制冷材料的实际应用. 很多研究组也曾尝试探寻室温磁制冷非晶合金材料. Zhong等^[43]制备的Gd₅₅Co₃₅Fe₁₀非晶合金居里温度可以达到268 K, 但是其在2 T的外场下的最大磁熵变值只

有1.72 J·kg⁻¹·K⁻¹, 如图17所示. Zhang等^[44]通过提高Gd元素含量制备的Gd₉₀Fe_{5.7}Al_{4.3}合金居里温度可以达到280 K, 但该合金析出了部分的晶化相, 且磁熵变值不高, 2 T的外场下最大磁熵变值只有1.72 J·kg⁻¹·K⁻¹, 如图18所示. Wang等^[45]制备的Gd₄₈Co₅₂非晶合金居里温度为282 K, 2 T的外场下的最大磁熵变值为2.13 J·kg⁻¹·K⁻¹. Li等^[46]通过添加Tm元素有效降低了FeTmBNb非晶合金的磁转变温度, 并接近室温(316 K), 在1.5 T的外场下的最大磁熵变值为0.91 J·kg⁻¹·K⁻¹, 如图19所示. Guo等^[39]研发的Fe₈₆Zr₉B₅非晶条带在1.5 T的外加磁场下, 在330 K获得的最大磁熵变为1.13 J·kg⁻¹·K⁻¹.

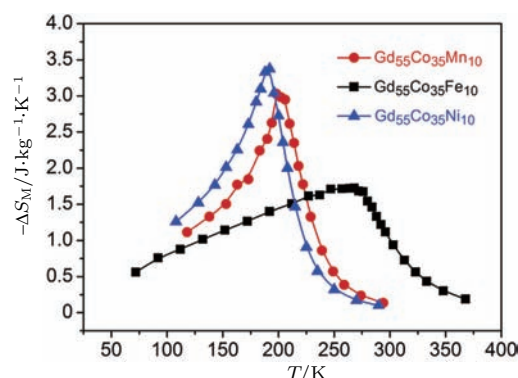


图17 Gd₅₅Co₃₅M₁₀ (M = Mn, Fe and Ni) 非晶合金在2 T的外场下磁熵变随温度的变化^[43]

Fig. 17. Magnetic entropy changes as a function of temperature under a maximum applied field of 2 T for Gd₅₅Co₃₅M₁₀ (M = Mn, Fe and Ni) amorphous alloys^[43].

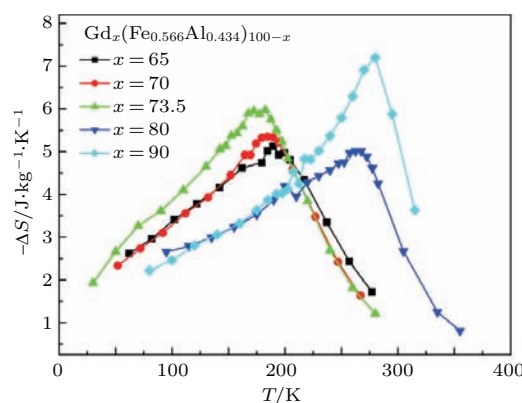


图18 Gd_x(Fe_{0.566}Al_{0.434})_{100-x} (x = 65—90) 快淬条带在50 kOe的外场下磁熵变随温度的变化^[44]

Fig. 18. Magnetic entropy changes of the Gd_x(Fe_{0.566}Al_{0.434})_{100-x} (x = 65—90) ribbons under a magnetic field change of 50 kOe^[44].

可见, 这些非晶合金的磁热性能远低于Gd单质金属, 要想拓展非晶合金作为室温磁制冷材料的应用, 还需要进一步开发在近室温具有优异磁热性能的非晶合金.

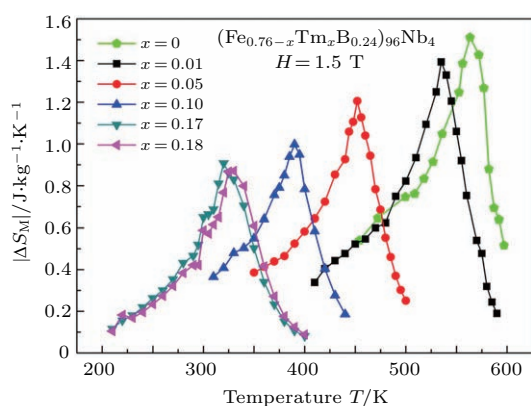


图 19 $(\text{Fe}_{0.76-x}\text{Tm}_x\text{B}_{0.24})_{96}\text{Nb}_4$ ($x = 0.01, 0.05, 0.10, 0.17, 0.18$) 非晶合金在 1.5 T 的外场下磁熵变随温度的变化 [46]

Fig. 19. Temperature dependence of magnetic entropy change of the $(\text{Fe}_{0.76-x}\text{Tm}_x\text{B}_{0.24})_{96}\text{Nb}_4$ ($x = 0.01, 0.05, 0.10, 0.17, 0.18$) metallic glasses under an applied magnetic field of 1.5 T [46].

2.4 非晶合金磁热性能的特点

综上所述, 非晶合金作为磁制冷材料具备如下独特优势:

1) 在冻结温度附近有大的磁熵变, 与Gd单质、Gd-Si-Ge-Fe、稀土金属间化合物等体系的磁熵变相当甚至更好;

2) 得益于非晶态合金的无序结构, 磁熵变峰较宽, 导致其制冷效率大过很多晶态材料, 因而在埃里克森循环应用中颇具魅力;

3) 无序结构对电子的散射作用使电阻增大, 减小了涡流损耗, 提高使用效率;

4) 在冻结温度附近及以上温度磁滞很小, 很多非晶合金在整个温区几乎没有磁滞;

5) 非晶合金普遍具有广泛且连续的非晶形成成分范围, 通过调节成分可以控制材料磁转变的温度以及磁熵变的大小;

6) 很好的玻璃形成能力提供了宽广的过冷液相区, 便于进行热处理, 通过热处理不仅可以调节磁转变温度, 而且可以通过控制晶化行为得到具有特殊性能的复合材料;

7) 非晶合金具有更好的力学性能和耐蚀性能, 会增强其服役能力.

因此, 非晶合金作为新型的磁制冷材料具有独特的优势, 其作为磁制冷工质材料使用具有很好的应用前景.

3 非晶合金的磁蓄冷性能

3.1 背景介绍

低温制冷技术作为低温技术的重要分支, 已广泛应用于气象、军事、航空航天、低温电子学、低温医学等诸多领域 [47-50]. 例如低温制冷机是导弹的关键技术之一, 对于提高导弹的作战能力有着非常重要的作用 [51]. 据2000年NIST的SPIE数据显示, 美国已有超过125000台斯特林制冷机用于冷却军事夜视系统中的红外探测器. 但是, 当前低温制冷机普遍制冷效率不高, 其优值系数最高只能达到5%左右. 提高制冷效率, 将会减小红外探测系统对供气、供电的要求, 更便于使用.

在低于15 K的低温, 小型低温制冷机的制冷效率极大地依赖于其蓄冷器的效率 [52,53]. 低温制冷机的蓄冷器是一种高效的贮能器, 具有高热容量的蓄冷材料在制冷循环的压缩和膨胀过程中分别贮存和释放能量, 与工作流体进行热交换. 因此, 低温蓄冷材料的重要特征是应该在其工作温度下具有大的单位体积比热 C_p . 但是在通常情况下, 固体物质的比热起因于晶格系统的热振动, 随着温度的降低, 晶格的热振动越来越弱, 固体的比热也越来越低. 例如铅的比热在15 K时是 $0.35 \text{ J}/(\text{K}\cdot\text{cm}^3)$, 下降到4 K时仅有 $0.009 \text{ J}/(\text{K}\cdot\text{cm}^3)$, 如此低的比热使蓄冷器在低温时的输出冷量近似为零, 严重地影响了制冷机的效率 [54]. 除了晶格比热和数值更小的电子比热之外, 固体在发生磁相变时, 伴随着熵的急剧变化, 固体的比热会出现异常增大的现象, 在15 K以下温区, 磁相变时所出现的磁比热峰值, 往往比晶格比热大一个数量级以上, 为实现低温大的比热提供了可能性 [55,56].

利用磁相变比热异常, 寻找合适的磁性物质代替铅作为新的低温蓄冷材料的工作, 早在20世纪70年代初就开始了. 许多研究证明了磁性蓄冷材料的有效性, 尤其是 Er_3Ni , ErNi , Er_3Co 等一系列Er系磁性材料作为蓄冷材料在15 K以下的低温制冷机中的新应用非常引人注目 [55-58]. Er系磁性材料居里温度在15 K以下, 具有高饱和率和磁化强度的Er系材料, 在居里点附近的磁相变比热比铅的

比热大得多, 将它们用于低温制冷机试验, 得到了很好的试验结果 [57,58]. 此后, 利用磁性材料改善低温制冷机效率的研究, 不断取得突破性成果, 成了低温研究领域的一个热门课题.

然而, Er 系磁性蓄冷材料的应用仍然存在比热峰的宽度较窄、不易于加工成型等问题. 由于晶态的 Er 系磁性蓄冷材料磁相变只是发生在一个很窄的温度区间内 [58], 所以由磁相变带来的比热异常也只是在较窄的温区内, 比热峰的宽度较窄, 导致单一的磁蓄冷材料不能覆盖低温制冷机的整个工作温区, 实际应用中需要几种磁蓄冷材料同时使用 [52]. 研究表明, 蓄冷材料的最佳使用形态为球形, 在实际应用中最好将其加工成粒度范围在 $\Phi 154\text{--}300\ \mu\text{m}$ 的球形颗粒使用, 而对于多晶材料加工成球形颗粒特别困难 [59]. 关于磁性蓄冷材料的球化加工成型问题, 各国学者进行了广泛探索, 但是效果并不理想. 现有的稀土基晶态磁性蓄冷材料比热异常峰大多出现在 $5\text{--}15\ \text{K}$, 而在 $4\ \text{K}$ 以下其比热值非常小, 严重影响了低温制冷机在 $4\ \text{K}$ 以下的制冷效率. 最近 Numazawa 等 [60–64] 先后开发出了 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ 和 GdAlO_3 等陶瓷磁蓄冷材料. 与 Er_3Ni 和 HoCu_2 相比, 这种陶瓷材料在 $5\ \text{K}$ 以下具有较大的体积比热, 但是这种陶瓷材料也存在一些问题. 首先, 这种材料的体积比热异常峰非常窄, 大的体积比热很难覆盖较宽的温区; 其次, 这种陶瓷材料更难以加工成实际应用中所需要的微米级的小球; 另外就是这种陶瓷材料由于太脆, 会在 $G\text{--}M$ 低温制冷机的使用中产生一些粉碎性的粉末. 所以性能更好的在 $4\ \text{K}$ 以下具有较大体积比热的新材料仍需要进一步的开发和探索.

针对以上问题, 中国科学院物理研究所和中国科学院理化研究所相关研究组合作研究了非晶合金作为新型蓄冷材料的性能及机理, 下面介绍其研究结果.

3.2 非晶合金蓄冷性能的研究概况

3.2.1 具有低温蓄冷性能的非晶合金体系

Huo 等 [65] 在经典的低温磁蓄冷材料 Er_3Ni 的基础上, 开发了一系列具有优异蓄冷性能的 $(\text{Er}_3\text{Ni})_{80}\text{Al}_{20-x}\text{Gd}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3$) 非晶合金复合材料. 图 20 为 $\text{Er}_{60}\text{Ni}_{20}\text{Al}_{17}\text{Gd}_3$ 合金的透射电镜 (TEM) 图像, 确定了其具有典型的非晶合金复合材

料结构. 钪基非晶复合低温磁性蓄冷材料具有制备方法简单、热稳定性好、抗氧化能力强及过冷液相区优越的加工处理能力, 以及比热峰值的位置和宽度可以调节等特点, 因而作为低温磁蓄冷材料有潜在的应用价值.

另外, 他们开发了 $\text{Tm}_{60}\text{Co}_{20}\text{Al}_{20}$, $\text{Tm}_{56}\text{Co}_{20}\text{Al}_{24}$ 和 $\text{Tm}_{39}\text{Y}_{16}\text{Co}_{20}\text{Al}_{25}$ 非晶合金, 并对其低温蓄冷性能进行了研究 [66]. 图 21 为三种 Tm 基合金的 X 射线衍射 (XRD) 图像, 表明样品具有单一非晶态

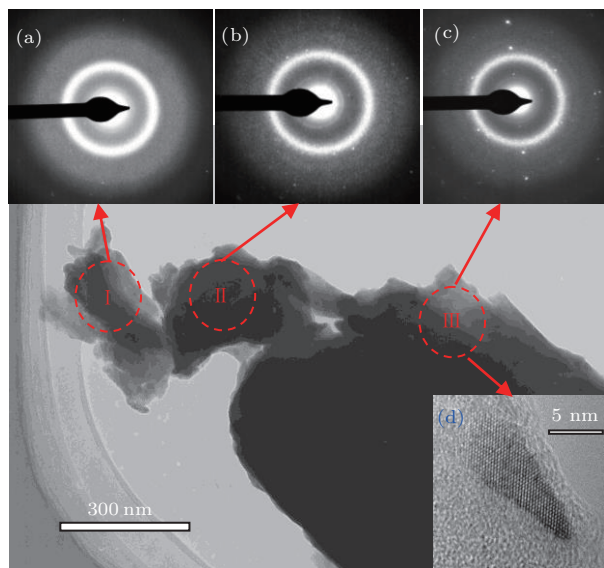


图 20 非晶合金复合材料 $\text{Er}_{60}\text{Ni}_{20}\text{Al}_{17}\text{Gd}_3$ 的 TEM 图像 (a) 区域 I 的选区电子衍射图像; (b) 区域 II 的选区电子衍射图像; (c) 区域 III 的选区电子衍射图像; (d) 区域 III 的高分辨透射电镜 (HRTEM) 图像 [65]

Fig. 20. Bright-field TEM image of $\text{Er}_{60}\text{Ni}_{20}\text{Al}_{17}\text{Gd}_3$ glassy composites: (a) SAED pattern of part I; (b) SAED pattern of part II; (c) SAED pattern of part III; (d) HRTEM image of part II [65].

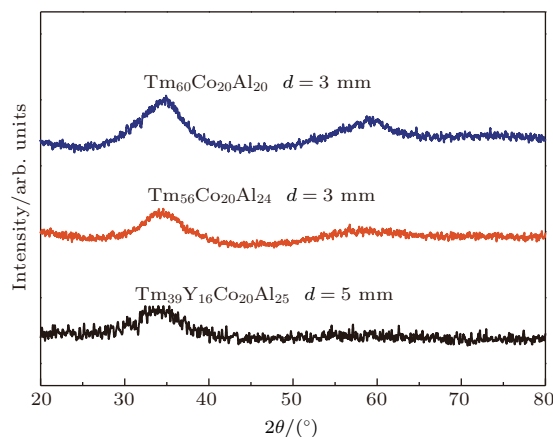


图 21 $\text{Tm}_{60}\text{Al}_{20}\text{Co}_{20}$, $\text{Tm}_{56}\text{Al}_{20}\text{Co}_{24}$ 和 $\text{Tm}_{39}\text{Y}_{16}\text{Co}_{20}\text{Al}_{25}$ 合金的 XRD 图像 [66]

Fig. 21. The XRD patterns of the as-cast $\text{Tm}_{60}\text{Al}_{20}\text{Co}_{20}$, $\text{Tm}_{56}\text{Al}_{20}\text{Co}_{24}$ and $\text{Tm}_{39}\text{Y}_{16}\text{Co}_{20}\text{Al}_{25}$ alloys [66].

结构. Tm基非晶合金在4 K以下的极低温具有大的体积比热, 以及优良的物理性能和加工成型能力, 使其可以作为低温磁蓄冷材料应用于4 K以下的低温制冷机中.

3.2.2 非晶合金的蓄冷性能特点

3.2.2.1 比热峰更宽

图22为非晶合金复合材料 $(Er_3Ni)_{80}Al_{17}Gd_3$ 和He, Pb, Er_3Ni 的低温体积比热随温度的变化曲线. He一般情况下是作为低温制冷机的工作气体使用的, 而一种有效的低温蓄冷材料最重要的条件就是其体积比热要大于工作气体的体积比热, 从图中可以看出, 在15 K以下比热异常峰的位置 $(Er_3Ni)_{80}Al_{17}Gd_3$ 的 C_p 值明显高于He, 满足了作为该温区内蓄冷材料的首要条件. 另外, 在15 K以下该合金的体积比热明显高于传统蓄冷材料铅, 其比热异常峰在12 K出现, 峰的宽度是5 K (10—15 K), 峰值达到了 $0.485 J/(K \cdot cm^3)$, 比峰值温度处的铅的比热值 ($0.238 J/(K \cdot cm^3)$) 大了一倍, 同样也高于 Er_3Ni 的比热异常峰的峰值 ($0.38 J/(K \cdot cm^3)$). 该非晶复合材料的比热异常峰的宽度也大于 Er_3Ni , 可以涵盖更宽的工作温度区间. 从以上分析可以推断, 这种Er基非晶复合材料可以作为潜在的低温磁性蓄冷材料应用于低温制冷机.

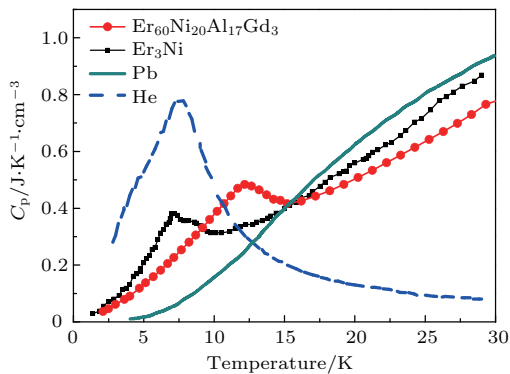


图22 非晶合金复合材料 $Er_{60}Ni_{20}Al_{17}Gd_3$ 和He, Pb, Er_3Ni 的体积比热随温度的变化 [65]

Fig. 22. The comparison of temperature dependence of the volumetric specific heats of He, Pb, Er_3Ni and $Er_{60}Ni_{20}Al_{17}Gd_3$ glassy composites [65].

3.2.2.2 比热峰的位置、宽度和峰值可以调节

为了调控Er基非晶复合材料的低温体积比热, 研究了稀土元素Gd的量和不同稀土元素对其低温体积比热的影响. 图23所示为非晶合金复合材料

$(Er_3Ni)_{80}Al_{20-x}Gd_x$ ($x = 0, 1, 2, 3$) 的体积比热随温度变化的曲线. 可见, 该系列非晶合金复合材料在15 K以下都有比热峰值出现. 可以发现, 随Gd含量的增加, 该系列非晶合金复合材料的比热峰的峰值逐渐增加且向高温区域移动, 同时其峰的宽度逐渐增加. 由此可见, 通过控制Gd的添加量可以调控该非晶合金复合材料的比热峰位置、宽度和峰值.

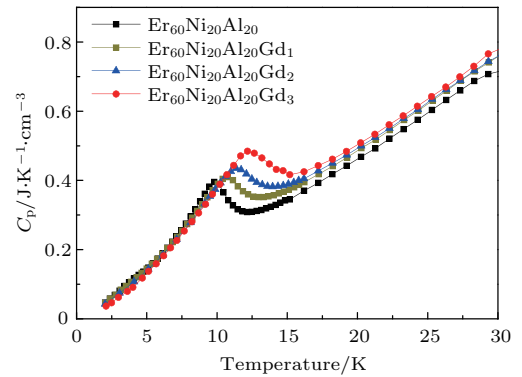


图23 非晶合金复合材料 $(Er_3Ni)_{80}Al_{20-x}Gd_x$ ($x = 0, 1, 2, 3$) 的体积比热随温度变化曲线 [65]

Fig. 23. The comparison of temperature dependence of the volumetric specific heats of $(Er_3Ni)_{80}Al_{20-x}Gd_x$ ($x = 0, 1, 2, 3$) glassy composites [65].

图24给出的是非晶合金复合材料 $(Er_3Ni)_{80}Al_{17}X_3$ ($X = Cu, Ho, Y$) 的低温体积比热随温度的变化曲线, 可以看出四种添加了不同元素的非晶合金复合材料在15 K以下都具有较高的低温体积比热值. 该系列非晶合金复合材料的比热峰的位置、峰值和宽度随添加元素的改变而改变. 由此可见, 通过添加元素的种类也可以实现对该非晶合金复合材料比热峰的调控, 这对其作为不同温度低温磁性蓄冷材料的可选择性非常有益.

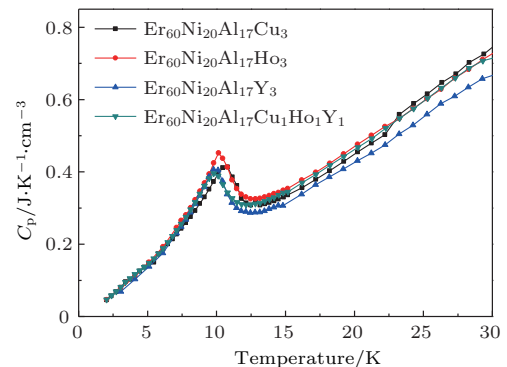


图24 非晶合金复合材料 $(Er_3Ni)_{80}Al_{17}X_3$ ($X = Cu, Ho, Y$) 的体积比热随温度的变化 [65]

Fig. 24. The temperature dependence of the volumetric specific heats of $(Er_3Ni)_{80}Al_{17}X_3$ ($X = Cu, Ho, Y$) glassy composites [65].

3.2.2.3 比热峰位置温度更低

图 25 显示了铸态的 $\text{Tm}_{60}\text{Al}_{20}\text{Co}_{20}$, $\text{Tm}_{56}\text{Al}_{20}\text{Co}_{24}$ 和 $\text{Tm}_{39}\text{Y}_{16}\text{Co}_{20}\text{Al}_{25}$ 非晶合金的体积比热随温度的变化曲线, 及其与传统的低温蓄冷材料铅和 Er_3Ni 的体积比热的对比. 可以看到, 铅的体积比热在 15 K 以下迅速下降, 到 4 K 以下基本降到零, 而 Er_3Ni 由于在 6—10 K 存在一个比热峰, 已经应用于 15 K 以下的低温制冷机, 但是如果应用于 4 K 以下的低温制冷机中, 就不能提供足够的蓄冷量, 严重影响低温制冷机的制冷效率. 相反, 从图 25 中明显可以看到 $\text{Tm}_{60}\text{Al}_{20}\text{Co}_{20}$, $\text{Tm}_{56}\text{Al}_{20}\text{Co}_{24}$ 和 $\text{Tm}_{39}\text{Y}_{16}\text{Co}_{20}\text{Al}_{25}$ 非晶合金在 4 K 以下都有比热异常峰出现, 且在 2.5, 2.4 和 2 K 的峰值体积比热 C_p 分别能达到 0.15, 0.15 和 0.08 $\text{J}/(\text{K}\cdot\text{cm}^3)$. 这些数值要比该温度区间内的铅和 Er_3Ni 的体积比热值大很多. 比如, 在 2.5 K 的峰值以下, $\text{Tm}_{60}\text{Al}_{20}\text{Co}_{20}$ 非晶合金的体积比热值基本上是 Er_3Ni 体积比热值的两倍. 另外值得注意的是, 和晶态的磁蓄冷材料尖锐的体积比热峰不同, Tm 基非晶合金的体积比热峰比较圆滑且较宽, 大约为 1—8 K. 随着 Tm 含量的增加, Tm 基非晶合金的体积比热峰会向高温方向移动, 且峰值也随之增加. 也就是说, 通过改变合金中 Tm 的含量, 可以控制 Tm 基非晶合金体积比热峰的位置及峰值大小, 这是其作为应用于低温磁蓄冷材料的优势.

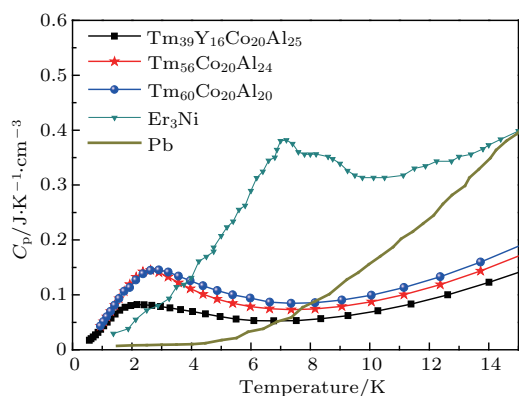
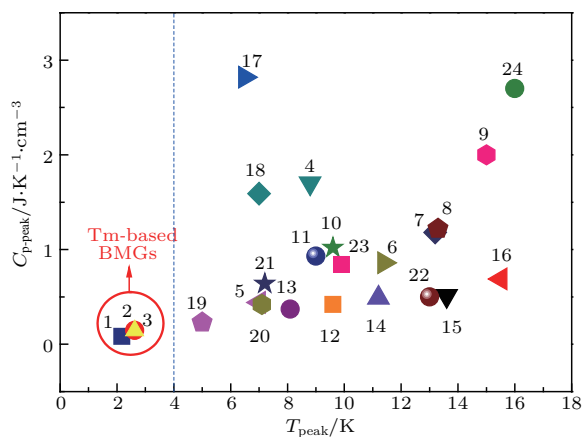


图 25 钪基非晶合金和蓄冷材料铅以及 Er_3Ni 的低温体积比热随温度的变化 [66]

Fig. 25. Comparison of temperature dependence of the volumetric specific heats of widely used regenerator materials Pb, Er_3Ni and Tm-based BMGs [66].

将 Tm 基非晶合金以及现有的晶态低温磁蓄冷材料的体积比热峰的位置及峰值的对比见图 26, 可以发现, 在这些稀土基的合金中只有 Tm 基非晶

合金在 4 K 以下具有比热异常峰, 这主要是由其特殊的长程无序结构造成的. 4 K 以下比热异常峰的存在, 也为 Tm 基非晶合金带来了 4 K 以下大的体积比热, 预示着该材料在 4 K 以下会具有较高的蓄冷能力, 若应用于 4 K 以下的低温制冷机, 将大大提高其效率. 加之非晶态合金具有一些特殊的性能, 如高电阻、低热涡流损耗、强抗腐蚀能力、高热稳定性及优良的力学性能. 还有就是非晶合金可以像塑料一样在其过冷液相区内进行微米甚至纳米尺度的加工成型, 如加工成球形的蓄冷材料颗粒, 非晶合金要比金属间化合物及陶瓷材料容易得多. 总之, Tm 基非晶合金具有大的低温比热和优良的物理性能及加工成型能力, 使其可以作为低温磁蓄冷材料应用于 4 K 以下的低温制冷机中, 尤其是对服役条件要求较高的空间低温制冷机中.



- 1, $\text{Tm}_{39}\text{Y}_{16}\text{Co}_{20}\text{Al}_{25}$; 2, $\text{Tm}_{56}\text{Co}_{20}\text{Al}_{24}$; 3, $\text{Tm}_{60}\text{Co}_{20}\text{Al}_{20}$;
- 4, ErCu ; 5, HoCu_2 ; 6, ErNi ; 7, $\text{Er}(\text{Cu}_{0.95}\text{Al}_{0.05})$;
- 8, $\text{Er}(\text{Cu}_{0.95}\text{Zn}_{0.05})$; 9, $\text{Er}(\text{Cu}_{0.95}\text{Ga}_{0.05})$;
- 10, $\text{Er}(\text{Cu}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})$; 11, $\text{Er}(\text{Cu}_{0.95}\text{Fe}_{0.05})$;
- 12, $\text{Er}(\text{Cu}_{0.95}\text{Co}_{0.05})$; 13, $\text{Er}(\text{Cu}_{0.95}\text{Ru}_{0.05})$;
- 14, $(\text{Er}_{0.9}\text{Sc}_{0.1})\text{Cu}$; 15, $(\text{Er}_{0.9}\text{Y}_{0.1})\text{Cu}$; 16, ErAg ;
- 17, TmCu ; 18, $\text{Tm}(\text{Cu}_{0.95}\text{Al}_{0.05})$; 19, $\text{Tm}(\text{Cu}_{0.95}\text{Co}_{0.05})$;
- 20, $(\text{Tm}_{0.9}\text{Sc}_{0.1})\text{Cu}$; 21, $(\text{Er}_{0.8}\text{Tm}_{0.2})\text{Cu}$;
- 22, Er_3Co ; 23, $\text{Er}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{Ni}$; 24, $\text{Er}(\text{Co}_{0.925}\text{Ni}_{0.075})_2$

图 26 Tm 基非晶合金和其他金属间化合物磁蓄冷材料的比热异常峰的峰值 $C_{p\text{-peak}}$ 及位置 T_{peak} 的对比 [66]

Fig. 26. Comparison of value of specific heat peak $C_{p\text{-peak}}$ and position of C_p peak T_{peak} of Tm-based BMGs [66].

Huo 等进一步研究了导致 Tm 基非晶合金在 4 K 以下出现比热峰的原因. 通过对比研究 $\text{Tm}_{60}\text{Al}_{20}\text{Co}_{20}$ 非晶合金及其相应的晶态合金的结构、低温比热和磁性能, 考察了其空间结构及磁结构两方面的因素. 图 27 显示了 $\text{Tm}_{60}\text{Al}_{20}\text{Co}_{20}$ 非晶合金及其相应的晶态合金的 XRD 曲线、体积比热随温度的变化曲线和磁化曲线. 图 27 (a) 中 XRD 曲线标定出两种合金具有晶态和非晶态两种不同结构; 图 27 (b) 给出了两种合金低温体积比热的对

比,可以看出,形成非晶态相以后,体积比热峰明显向低温移动,从约6 K降低到2 K,峰值有所减小.另外,晶态的 $Tm_{60}Al_{20}Co_{20}$ 合金存在两个比热峰,较大的一个出现在5 K,较小的一个出现在9 K,这主要是由于不同的空间结构带来的不同的磁结构

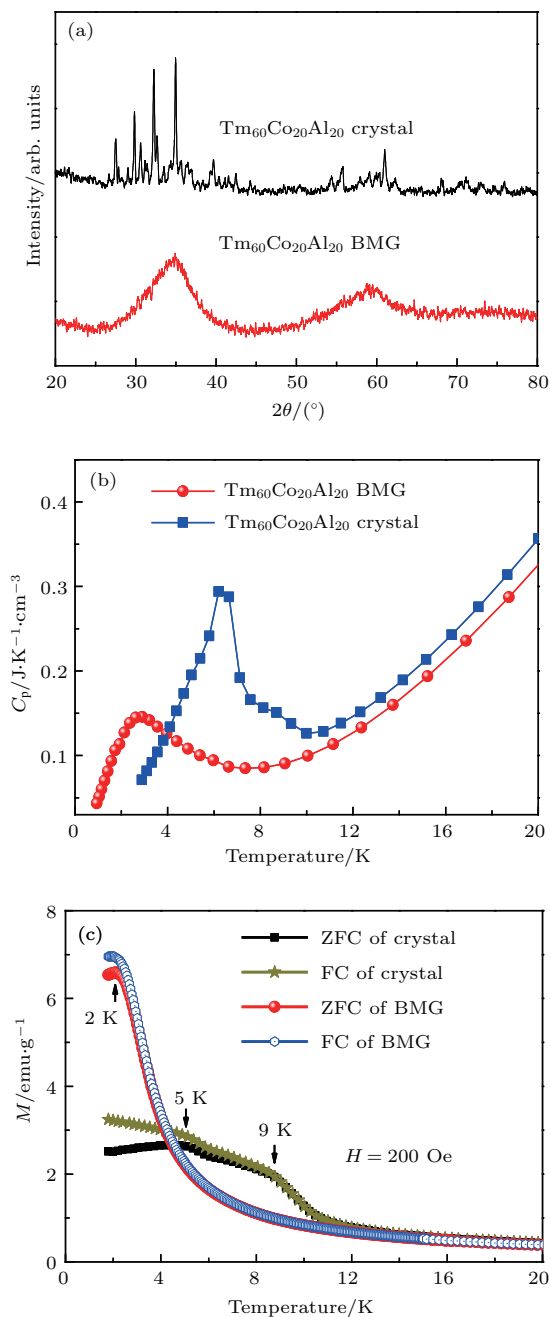


图 27 非晶态和晶态的 $Tm_{60}Al_{20}Co_{20}$ 合金的 (a) XRD 图像, (b) 低温比热随温度变化曲线, (c) 在 200 Oe 的外场下零场冷和场冷磁化强度随温度变化曲线的对比 [66]

Fig. 27. The comparisons of (a) the XRD patterns, (b) temperature dependence of the volumetric specific heats, (c) temperature dependence of the ZFC and FC magnetization under a magnetic field of 200 Oe of $Tm_{60}Al_{20}Co_{20}$ BMG and crystalline $Tm_{60}Al_{20}Co_{20}$ alloy [66].

造成的. 图 27(c) 中对比了在 200 Oe 的外加磁场下晶态的和非晶态的 $Tm_{60}Al_{20}Co_{20}$ 合金的零场冷 (ZFC) 以及场冷 (FC) 磁化强度随温度变化曲线. 对于 $Tm_{60}Al_{20}Co_{20}$ 非晶合金, ZFC 和 FC 曲线在 2 K 附近存在一个分叉点, 对应于磁矩在该温度以下逐渐被集体冻结. 在分叉温度 $T_f \approx 2$ K 以上, ZFC 和 FC 曲线完全重合, 在 T_f 以下, ZFC 曲线开始逐渐降低, 而 FC 曲线逐渐升高达到一个饱和的平台, 这是典型的自旋玻璃磁化行为 [67]. 可以看到, 体积比热峰的位置 T_{peak} 和磁转变温度 T_f 基本上是一一对应的, 这就可以确定比热异常峰的出现是由自旋玻璃磁转变造成的. 之前的研究表明非晶合金的自旋玻璃磁转变温度 T_f 可以通过改变稀土元素的含量很容易得到调节 [68,69], 也就是说稀土基非晶合金的体积比热峰的位置也可以相应地进行调节. 对于晶态的 $Tm_{60}Al_{20}Co_{20}$ 合金, 同样在冻结温度处 ZFC 和 FC 曲线出现分叉, 表现出典型的自旋玻璃磁结构特性. 但是, 晶态合金的磁转变温度 T_f 明显比较高, 这就使其比热异常峰的位置向高温移动. $Tm_{60}Al_{20}Co_{20}$ 非晶合金的磁转变温度 T_f 明显低于其晶态合金的原因是, 由于 $Tm_{60}Al_{20}Co_{20}$ 非晶合金丧失了长程有序结构, 导致其磁矩的长程相互作用受到抑制, 表现出更多的短程相互作用, 使磁矩在降温的过程中更难以冻结, 进而导致冻结温度 T_f 降低 [70]. 另外, 非晶合金中存在大量的空位结构和自由体积, 使得配位数 Z 和电子交互积分 J_e 降低, 也会带来较低的磁转变温度 T_f [71].

从以上实验结果可以看出, 通过晶态材料的非晶化, 可以有效地降低合金的磁转变温度, 进而使比热异常峰向低温移动, 带来更低温度的大的低温比热, 改善其在更低温度的制冷效率. 这提供了一种有效的开发极低温磁蓄冷材料的新方法——非晶化法.

4 磁热材料和磁蓄冷材料的区别

磁热材料和磁蓄冷材料利用的都是磁相变所导致的物理效应, 因此有很多共同点. 比如, 由于磁相变温区较宽导致的磁熵变峰和比热峰较宽. 但是, 前者利用的是磁相变导致的大磁熵变, 而后者利用的是磁相变导致的大低温比热.

应用领域的区别: 磁热材料应用于磁制冷机,

而蓄冷材料应用于低温制冷机。磁制冷是利用加磁场和退磁场过程中材料的磁熵变而实现制冷,而低温制冷机利用的是传统的气体压缩制冷技术。

材料性质的不同:磁热材料是实现磁制冷技术的工质,使用的过程中要加磁场和去磁场,且外加磁场越大,制冷效果越强。而磁蓄冷材料只是填充于低温制冷机的蓄冷器(也叫回热器),用以实现从低温制冷机的热端带走热量,因此只是利用了它磁相变过程带来的大的低温比热。

5 结论与展望

与晶态材料相比,非晶合金作为磁热材料和磁蓄冷材料的优缺点都比较明显。

优点:由于是二级磁相变,所以相变温区比较宽,使得无论是磁熵变峰还是比热峰都比较宽,这就使其具有更宽的有效工作温区;由于非晶合金成分连续可调,因此可以实现对其磁熵变和比热的连续调节;另外,非晶合金具有更好的力学性能和耐腐蚀性能,使其在磁制冷机和低温制冷机的使役环境下具有更长的使用寿命。

缺点:同样因为是二级磁相变,其磁矩排列的有序度变化缓慢,且不具有晶格结构对磁场诱导下的热效应,使得非晶合金的磁熵变和比热值都小于晶态材料。

因此,未来需要进一步突破的问题是在发挥非晶态材料的独特优势的基础上,如何通过成分优化设计制备出磁熵变值和比热值能够与典型晶态材料相媲美的新材料。这一问题的解决,不仅对突破非晶合金的应用瓶颈具有重要意义,而且对于磁制冷及低温制冷领域和低温物理学的发展具有一定价值。

感谢中国科学院物理研究所汪卫华院士和中国科学院理化研究所周远院士和李来凤研究员对相关内容的指导和讨论。

参考文献

- [1] Wang W H 2011 *Physics* **11** 701 (in Chinese) [汪卫华 2011 物理 **11** 701]
- [2] Wang J F, Li R, Hua N B, Zhang T 2011 *J. Mater. Res.* **26** 2072
- [3] Inoue A, Zhang T, Takeuchi A 1998 *Mater. Sci. Forum.* **269-272** 855
- [4] Wang Y B 2010 *Ph. D. Dissertation* (Beijing: Peking University) (in Chinese) [王彦波 2010 博士学位论文 (北京: 北京大学)]
- [5] Wang W, Dong C, Shi C H 2007 *Sci. Focus.* **5** 37 (in Chinese) [汪卫华, 董闯, 石灿鸿 2007 科学观察 **5** 37]
- [6] Luo Q, Zhao D Q, Pan M X, Wang W H 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 081914
- [7] Du J, Zheng Q, Bruck E, Buschow K H J, Cui W B, Feng W J, Zhang Z D 2009 *J. Mag. Mag. Mater.* **321** 413
- [8] Liang L, Hui X, Zhang C M, et al. 2008 *J. Alloy. Compd.* **463** 30
- [9] Liang L, Hui X, Zhang C M, et al. 2008 *Solid State Commun.* **146** 49
- [10] Luo Q, Zhao D Q, Pan M X, Wang W H 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 211903
- [11] Huo J T, Zhao D Q, Bai H Y, Axinte E, Wang W H 2013 *J. Non-Cryst. Solids* **359** 1
- [12] Shen T D, Schwarz R B, Coulter J Y, Thompson J D 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 5240
- [13] Zhong X C, Tian H C, Wang S S, Liu Z W, Zheng Z G, Zeng D C 2015 *J. Alloy. Compd.* **633** 188
- [14] Kucuk II, Sarlar K, Adam A, Civan E 2016 *Philos. Mag.* **96** 3120
- [15] Chang J, Hui X, Xu Z Y, Lu Z P, Chen G L 2010 *Intermetallics* **18** 1132
- [16] Chikazumi S (translated by Ge S H) 2002 *Ferromagnetic Physics* (Lanzhou: Lanzhou University Press) pp97-110 (in Chinese) [近角聪信 著, 葛世慧 译 2002 铁磁性物理 (兰州: 兰州大学出版社) 第97-110页]
- [17] Zheng X Q, Shen J, Hu F X, Sun J R, Shen B G 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 217502 (in Chinese) [郑新奇, 沈俊, 胡凤霞, 孙继荣, 沈保根 2016 物理学报 **65** 217502]
- [18] Franco V, Blázquez J S, Conde C F, et al. 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 042505
- [19] Hernando B, Sánchez Llamazares J L, Prida V M 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 222502
- [20] Pecharsky V K, Gschneidner Jr K A 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 4494
- [21] Annaorazov M P, Asatryan K A, Myalikgulyev G, Nikitin S A, Tishin A M, Tyurin A L 1992 *Cryogenics* **32** 867
- [22] Guo Z B, Du Y W, Huang H, Feng D 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 1142
- [23] Wada H, Tanabe H 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 3302
- [24] Tegus O, Bruck E, Buschow K H J, de Boer F R 2002 *Nature* **415** 150
- [25] Pecharsky V K, Gschneidner Jr K A 1999 *J. Mag. Mag. Mater.* **200** 44
- [26] Giauque W F, MacDougall D P 1933 *Phys. Rev.* **43** 768
- [27] Teng Y, Li B 1994 *J. Funct. Mater.* **25** 111 (in Chinese) [腾云, 李磊 1994 功能材料 **25** 111]
- [28] Huang H, Guo Z B, Wang D H, Du Y W 1997 *J. Magn. Magn. Mater.* **173** 302
- [29] Hu F X, Shen B G, Sun J R, et al. 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 826

- [30] Gschneidner Jr K A, Pecharsky V K, Tsokol A O 2005 *Rep. Prog. Phys.* **68** 1479
- [31] Qin F X, Bingham F X, Wang H, Peng H X, Srikantha H, Phan M H, Franco V, Xing D W, Sun J F 2012 *Acta Mater.* **61** 1284
- [32] Liang L, Hui X, Chen G L 2008 *Mater. Sci. Eng. B* **147** 13
- [33] Liang L, Hui X, Zhang C M, et al. 2008 *Intermetallics* **16** 198
- [34] Jo C L, Xia L, Ding D, et al. 2008 *J. Alloy. Compd.* **458** 18
- [35] Dong Q Y, Shen B G, Chen J, et al. 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 053908
- [36] Fu H, Guo M S, Yu H J, et al. 2009 *J. Magn. Magn. Mater.* **19** 3342
- [37] Zhang C L, Wang D H, Han Z D, et al. 2009 *J. Appl. Lett.* **105** 013912
- [38] Fang Y K, Lai C H, Hsieh C C, et al. 2010 *J. Appl. Phys.* **107** 09A901
- [39] Guo D Q, Chan K C, Xia L, Yu P 2017 *J. Magn. Magn. Mater.* **423** 379
- [40] Li J W, Law J Y, Huo J T, He A N, Man Q K, Chang C T, Men H, Wang J Q, Wang X M, Li R W 2015 *J. Alloy. Compd.* **644** 346
- [41] Huo J T, Huo L S, Li J W, Men H, Wang X M, Inoue A, Wang J Q, Chang C T, Li R W 2015 *J. Appl. Phys.* **117** 073902
- [42] Huo J T, Huo L S, Men H, Wang X M, Inoue A, Wang J Q, Chang C T, Li R W 2015 *Intermetallics* **58** 31
- [43] Zhong X C, Huang X W, Shen X Y, et al. 2016 *J. Alloy. Compd.* **682** 476
- [44] Zhang L L, Bao M D, Zheng Q, Tian L H, Du J 2016 *AIP Adv.* **6** 035220
- [45] Wang Z W, Yu P, Cui Y T, Xia L 2016 *J. Alloy. Compd.* **658** 598
- [46] Li J W, Law J Y, Ma H R, He A N, Man Q K, Men H, Huo J T, Chang C T, Wang X M, Li R W 2015 *J. Non-Cryst. Solids* **425** 114
- [47] Bian S X 1990 *Cryogenic Refrigerator* (Beijing: China Machine Press) (in Chinese) [边绍雄 1990 低温制冷机 (北京: 机械工业出版社)]
- [48] Radebaugh R 1990 *Adv. Cryo. Eng.* **35** 1191
- [49] Wang C, Thummes G, Heiden C 1997 *Cryogenics* **37** 159
- [50] Wang H J 2005 *J. China Acad. Electron. Inform. Technol.* **4** 60 (in Chinese) [王和军 2005 电子科学技术评论 **4** 60]
- [51] Du B Y 2010 *Infrared Technology* **9** 549 (in Chinese) [杜冰雁 2010 红外技术 **9** 549]
- [52] Tsukagoshi K, Matsumoto K, Hashimoto T, Kuriyama T, Nakagome H 1997 *Cryogenics* **37** 11
- [53] Chan C K, Nguyen T, Colbert R, Raab J, Ross Jr R, Johnson D L 1999 *Cryocoolers* **10** 139
- [54] Biwa T, Ikuta1 H, Mizutani U 1998 *Jpn. J. Appl. Phys.* **37** 5808
- [55] Qiu L M, Numazawa T, Thummes G 2001 *Cryogenics* **41** 693
- [56] Trevisani L, Kuriyama T, Negrini F, Okamura T, Ohtani Y, Okamura M, Fabbri M 2002 *Cryogenics* **42** 653
- [57] Tristan N V, Nenkov K, Skokov K, Palewski T 2004 *Physica B* **344** 462
- [58] Takahashi A, Tokai Y, Sahashi M, Hashimoto T 1994 *Jpn. J. Appl. Phys.* **33** 1023
- [59] Zhang L Y, Long Y, Chen C D, Wu C Y 1999 *Cryogenics* **4** 332 (in Chinese) [张丽英, 龙毅, 陈昌达, 吴承义 1999 低温工程 **4** 332]
- [60] Tanaeva I A, Ikeda H, van Bokhoven L J A, Matsubara Y, de Waele A T A M 2003 *Cryogenics* **43** 441
- [61] Ikeda H, Matsubara T 2009 *Cryogenics* **49** 291
- [62] Satoh T, Numazawa T 2002 *Cryocoolers* **12** 397
- [63] Numazawa T, Yanagitani T, Nozawa H, Ikeya Y, Li R, Satoh T 2003 *Cryocoolers* **12** 473
- [64] Masuyama S, Fukuda Y, Imazu T, Numazawa T 2011 *Cryogenics* **51** 337
- [65] Huo J T, Bai H Y, Li L F, Wang W H 2012 *J. Non-Cryst. Solid* **358** 637
- [66] Huo J T, Yu H B, Zhao D Q, Bai H Y, Wang W H 2012 *J. Non-Cryst. Solids* **358** 1716
- [67] Wang Y T, Bai H Y, Pan M X, Zhao D Q, Wang W H 2006 *Phys. Rev. B* **74** 064422
- [68] Luo Q, Wang W H 2010 *J. Alloy. Compd.* **495** 209
- [69] Wang W H 2009 *Adv. Mater.* **2** 1
- [70] Fiorani D, Dormann J L, Cherkaoui R 1999 *J. Mag. Mag. Mater.* **196** 143
- [71] Hellman F, Queen D R, Potok R M, Zink B L 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 5411

SPECIAL ISSUE — Progress in research of amorphous physics

Magnetocaloric effects and magnetic regenerator performances in metallic glasses^{*}

Huo Jun-Tao[†] Sheng Wei Wang Jun-Qiang

(Key Laboratory of Magnetic Materials and Devices, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China)

(Received 21 June 2017; revised manuscript received 20 July 2017)

Abstract

Metallic glasses with functional properties, such as magnetic properties, are promising materials for potential applications and have aroused great interest. Magnetic phase transition is an important feature of metallic glass. The unique effect of the magnetic phase transition can be applied to the field of refrigeration. On the one hand, due to its magnetocaloric effect, the amorphous alloy can be used as a magnetic refrigeration material for magnetic refrigerator. On the other hand, because of its specific heat anomaly the amorphous alloy can be used as a magnetic regenerator material for cryogenic refrigerator. In recent years, the magnetocaloric effects and magnetic regenerator performances of metallic glasses have become hot topics in the field, and opened up possibilities for the functional applications of metallic glasses. In this paper, the principle of magnetocaloric effect and magnetic regenerator performance of metallic glass and its characteristics and application prospect are introduced in detail.

Keywords: metallic glasses, magnetocaloric effect, magnetic regenerator performance

PACS: 64.70.pe, 75.30.Sg

DOI: [10.7498/aps.66.176409](https://doi.org/10.7498/aps.66.176409)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51771217) and the Natural Science Foundation of Zhejiang Province, China (Grant No. LY17E010005).

† Corresponding author. E-mail: huojuntao@nimte.ac.cn