

通过磁化曲线计算金属磁熵变

李卓棠 吴佩芳 陶永祺¹⁾ 茅德康

(上海大学无机材料系, 上海 201800)

1)(上海跃龙有色金属有限公司, 上海 200949)

(1999年6月10日收到)

用振动样品磁强计测量金属钆的磁化曲线, 采用二步最小二乘法拟合出二元函数 $M(H, T)$ 的表达式, 然后通过热力学关系式计算出它的磁熵变.

PACC: 7530S; 7560E

1 引 言

由于磁致冷技术可使磁致冷机极为紧凑, 又没有气体在高压驱动下的那种噪声, 特别是无需使用氟里昂有害气体, 使室温磁致冷工作得到广泛重视^[1,2]. 为了测量材料的磁热效应(magnetocaloric effect), 最普通的方法是将样品置于电磁体极头之间, 在绝热条件下测定当电磁体通过电流和不通电流时样品的温度变化^[3]. 由于要达到严格的绝热条件比较困难, 往往要引入较大误差. 本文试图建立一个定量比较材料磁热效应的方法. 以金属钆为对象, 用振动样品磁强计测量金属钆在各温度的磁化曲线, 根据热力学关系计算出磁熵变, 以达到筛选磁致冷工质材料的目的.

2 计算磁熵变的方法

磁性材料在变化磁场中会发生能量变化, 其 Gibbs 自由能为

$$dG = -SdT - \mu_0 M dH,$$

其中 S, T, M, H 分别为熵、温度、磁化强度和磁场强度, μ_0 为真空磁导率. 从上式可得出与磁化强度随温度变化相联系的磁熵变, 即

$$\Delta S_m = \mu_0 \int_0^H \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH. \quad (1)$$

实验中一般用特斯拉计测量磁场. 为了计算方便, 也可将(1)式改写成

$$\Delta S_m = \int_0^B \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_B dB.$$

根据一般磁性材料性质, 式中 $(\partial M / \partial T)_H$ 恒为负值. 所以对材料磁化时 $\Delta H > 0, \Delta S < 0$. 在居里温度附近材料的磁化强度会发生突变, $(\partial M / \partial T)_H$ 特别大, 所导致的磁熵变将达到极大值.

本文用 WS-1 非自耗电弧炉将 99.9% 稀土金属钆熔成 $\phi 1\text{mm}$ 左右的球体, 用 155 型

振动样品磁强计测量 $T_1, T_2, \dots, T_i, \dots, T_n$ 温度下样品的磁化曲线, 磁化场为 $H_{i1}, H_{i2}, \dots, H_{ij}, \dots, H_{im}$, 得到相应的磁化强度 M_{ij} . 这一套数据也可表达为 $(T_i, H_{ij}, M_{ij}) (i = 1, 2, \dots, n; j = 1, 2, \dots, m)$. 为了降低计算量, 本文采用正交多项式组进行最小平方逼近^[4]. 由于每一个温度 T_i 下测磁化曲线所加的磁化场并不相同, 不能用一般的一步法二元函数最小二乘法逼近. 本文采用二步法最小二乘法逼近. 根据实验数据并经反复计算试验, 确认用 4 次幂函数多项式逼近可以得到较好的精度. 假定每一个 T_i 的磁化曲线可由下面多项式表达:

$$M(H, T_i) = \sum_{r=0}^4 a_{ir} P_r(H), \quad (2)$$

其中 a_{ir} 为待求系数, $P_r(H)$ 为具有递推关系并满足正交条件的多项式, 即

$$\begin{aligned} P_0(H) &= 1, \\ P_1(H) &= (H - \alpha_1)P_0(H), \\ P_2(H) &= (H - \alpha_2)P_1(H) - \beta_1 P_0(H), \\ P_3(H) &= (H - \alpha_3)P_2(H) - \beta_2 P_1(H), \\ P_4(H) &= (H - \alpha_4)P_3(H) - \beta_3 P_2(H), \end{aligned} \quad (3)$$

其中

$$\alpha_{r+1} = \frac{\sum_{j=1}^m H_{ij} P_r^2(H_{ij})}{\sum_{j=1}^m P_r^2(H_{ij})} \quad (r = 0, 1, 2, 3), \quad (4)$$

$$\beta_r = \frac{\sum_{j=1}^m H_{ij} P_r(H_{ij}) P_{r-1}(H_{ij})}{\sum_{j=1}^m P_{r-1}^2(H_{ij})} \quad (r = 1, 2, 3). \quad (5)$$

$P_r(H)$ 的系数 α_{r+1} 与 β_r 确定后, a_{ir} 就可按下式求出:

$$a_{ir} = \frac{\sum_{j=1}^m P_r(H_{ij}) M_{ij}}{\sum_{j=1}^m P_r^2(H_{ij})} \quad (r = 0, 1, 2, 3, 4). \quad (6)$$

对于每一个 T_i , 相应有一组 a_{ir} 系数, 可将 a_{ir} 看作是关于 T 的一个函数值 $(T_i, a_{ir}) (r = 0, 1, 2, 3, 4; i = 1, 2, \dots, n)$. 同样按类似(3), (4), (5)和(6)式用 4 次幂函数多项式来拟合函数

$$a_r(T) = \sum_{s=0}^4 k_{rs} q_s(T) \quad (r = 0, 1, 2, 3, 4), \quad (7)$$

其中 $q_s(T)$ 为与 $P_r(H)$ 形式一样的正交多项式. 求出系数 k_{rs} 后将(7)式代入(2)式, 即可得到 $M(H, T)$ 的函数表达式为

$$M(H, T) = \sum_{s=0}^4 \sum_{r=0}^4 k_{rs} P_r(H) q_s(T). \quad (8)$$

将 $q_s(T), P_r(H)$ 具体表达式代入(8)式, 即可得到 $M(H, T)$ 关于 H, T 幂函数多项式的

表达式,

$$M(H, T) = \sum_{s=0}^4 \sum_{r=0}^4 f_{sr} T^s H^r. \quad (9)$$

求出 $M(H, T)$ 的表达式后, 也就不难按(1)式计算各温度 T , 磁场从零变化到 H 时样品的磁熵变.

3 结果及讨论

1) 不同温度金属钆的磁化曲线由图 1 给出. 从图 1 可清楚看出, 在 295 K 以下金属钆的初始磁化率较大. 由于稀土元素具有较大的磁各向异性及复杂的磁畴结构, 即使磁化场达 1280 kA/m 时, 磁化强度尚未饱和. 与一般典型磁性材料有区别. 图 2 给出不同磁场下, 金属钆的磁化强度与温度的关系. 在低磁化场下, 钆的磁化强度在温度为 290 K 附近有一突变, 随磁化场的增大, 磁化强度突变越来越不明显.

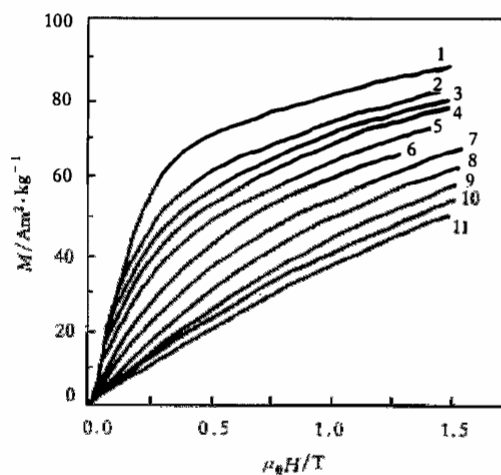


图 1 金属钆在不同温度下的磁化曲线. 曲线 1 为 $T = 283$ K, 曲线 2 为 $T = 285$ K, 曲线 3 为 $T = 287$ K, 曲线 4 为 $T = 289$ K, 曲线 5 为 $T = 290$ K, 曲线 6 为 $T = 294$ K, 曲线 7 为 $T = 295$ K, 曲线 8 为 $T = 299$ K, 曲线 9 为 $T = 300$ K, 曲线 10 为 $T = 302$ K, 曲线 11 为 $T = 304$ K.

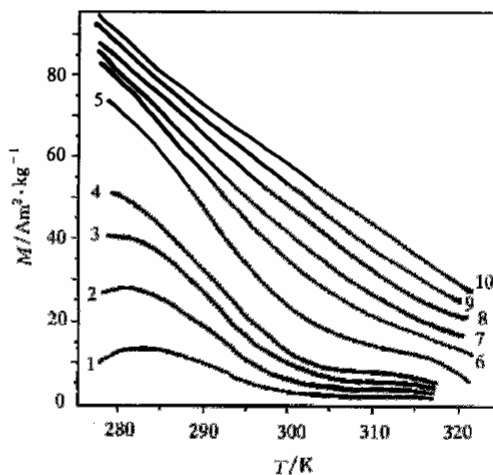


图 2 不同磁场下金属钆的磁化强度与温度的关系. 曲线 1 为 $B = 0.05$ T; 曲线 2 为 $B = 0.1$ T, 曲线 3 为 $B = 0.15$ T, 曲线 4 为 $B = 0.2$ T, 曲线 5 为 $B = 0.4$ T, 曲线 6 为 $B = 0.6$ T, 曲线 7 为 $B = 0.8$ T, 曲线 8 为 $B = 1.0$ T, 曲线 9 为 $B = 1.2$ T, 曲线 10 为 $B = 1.4$ T.

2) 按上述计算方法从磁化曲线数据解出 $M(H, T)$ 的表达式, 其中系数 f_{sr} 列于表 1.

输入的实验数据单位不同, 得出的系数 f_{sr} 值也不同. 本文取磁化强度 M , 温度 T , 磁化场 $\mu_0 H$ 的单位分别为 Am^2/kg , $^\circ\text{C}$, T. 将表 1 中的 f_{sr} 代入(9)式, 得出 $M(H, T)$. 图 3 为该函数的三维图. 图 4 为 $\mu_0 H = 0.5$ T 时的 M - T 截面图. 图 5 为 $T = 278$ K 时的 $\mu_0 H$ - M 截面图. 从图中可以看出实验值与计算值相当符合, 说明 $M(H, T)$ 函数拟合是成功的. 采用正交多项式组进行最小平方拟合的优点是不必解正规方程, 大大降低了计算量.

另外当精度不够而需要增加正交多项式的数目时,只需在原式的基础上增添一项即可,而不必从头算起.

表 1 $M(H, T)$ 函数的系数 f_{sr}

	$r=0$	$r=1$	$r=2$	$r=3$	$r=4$
$s=0$	-11.34	411.4	-612.6	405.1	-96.37
$s=1$	2.774	-3.024	-13.66	18.49	-6.422
$s=2$	-0.1758	-1.246	4.006	-3.651	1.071
$s=3$	4.312×10^{-3}	4.454×10^{-2}	-0.1352	0.1212	-3.507×10^{-2}
$s=4$	-3.640×10^{-5}	-4.363×10^{-4}	1.328×10^{-3}	-1.192×10^{-3}	3.448×10^{-4}

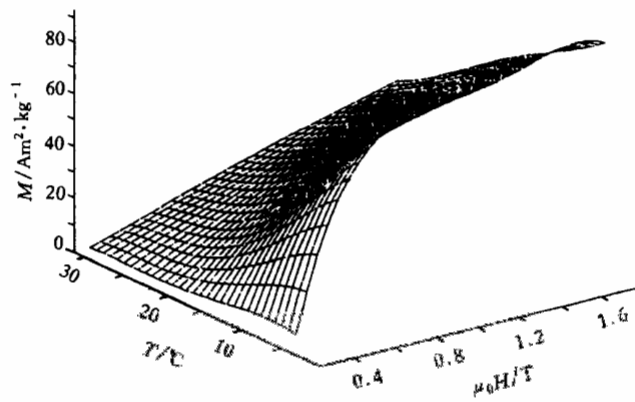


图 3 金属轧的 $f = M(B, T)$ 函数的三维图

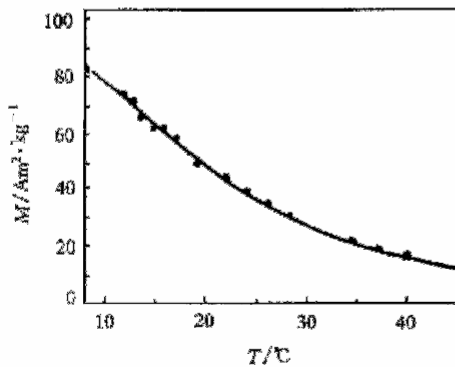


图 4 $\mu_0 H = 0.5 \text{ T}$ 时金属轧的实验值 $M(T)$ (点)与计算值(曲线) $M-T$ 的截面图

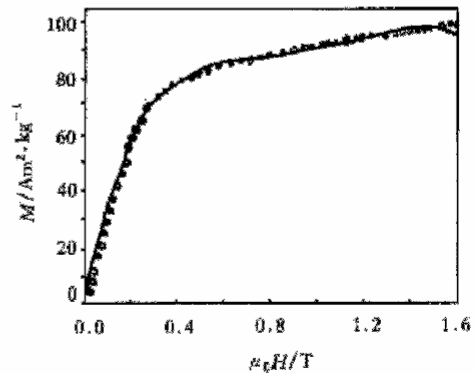


图 5 $T = 278 \text{ K}$ 时金属轧的实验值 $M(B)$ (点)与计算值(曲线) $B-M$ 的截面图

3) 按(1)式算出金属轧的磁熵变.图 6 分别给出不同温度下,外磁场从零变化到 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 和 1.0 T 的磁熵变.从微观角度看,熵是与系统无序度相关的物理量,毫无疑问,在某一温度时,当外磁场 $H = 0$ 时的顺磁状态分子自旋的自由度最大,熵值大;随外

磁场增加自由度变小,熵值小.二者之差为磁熵变 ΔS_m .外磁场变化量越大,磁熵变的绝对值也越大,这从图 6 中可得到证实.根据熵变定义, $\Delta S = \Delta Q/T$,从中可以得到启示,倘

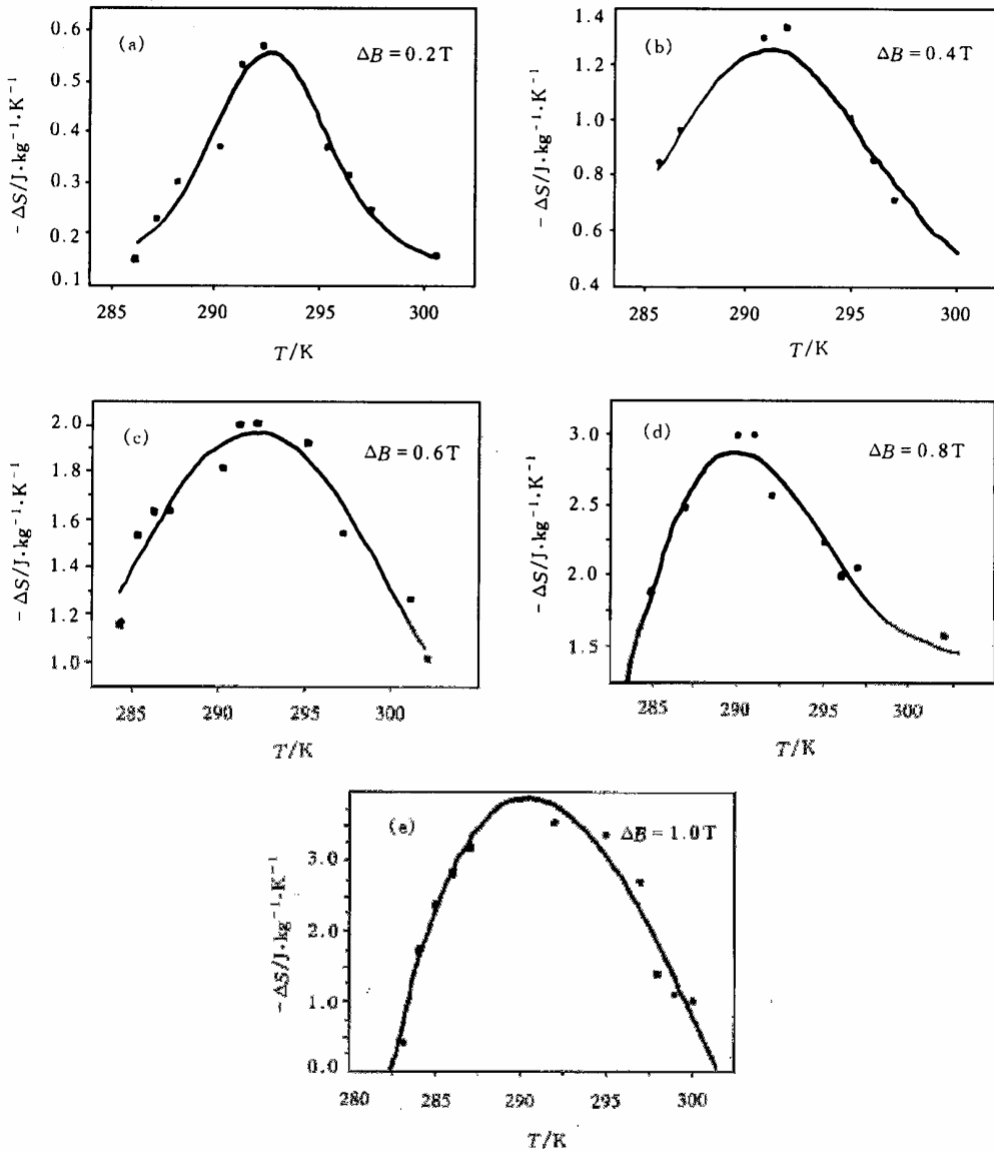


图 6 金属铁在不同磁场变化作用下的磁熵变与温度的关系

若磁场能控制固体的磁熵变,便有可能利用这种固体进行磁场能和热能的交换.在等温条件下其热能变化 $\Delta Q = T\Delta S$,这就是磁致冷的基本原理.从图 6 还可以看出,磁熵变随温度而变化,并在 292 K 处有一极大值,这个温度就是居里温度.此结果与图 2 的结果一致.本文得到外磁场从零变化到 800 kA/m 时,在居里温度处的磁熵变为 $-3.55 \text{ J/kg} \cdot \text{K}$.与

Foldeaki等^[5]得到的 $-3.25 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$ 和 Tishin^[6]得到的 $-3.57 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$ 数值符合. 在该温度下对应的热能变化量可达 1 kJ/kg . 说明金属钆具有可观的磁热效应.

4 结 论

1) 用振动样品磁强计测量各温度的磁化曲线, 采用正交多项式组最小平方逼近计算其磁熵变的方法是可行的, 所得的结果是可信的.

2) 本文得到金属钆的居里温度为 $291\text{--}292 \text{ K}$. 在磁场变化 800 kA/m 时, 最大磁熵变为 $-3.55 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$, 相当于热能变化 1 kJ/kg . 说明金属钆是一个良好的磁致冷材料.

- [1] C. V. Brown, *Appl. Phys.*, **47**(1976), 3673.
- [2] 李卓棠、吴佩芳, 化学进展, **7**(1995), 140 [Li Zhuo-tang, Wu Pei-fang, *Progress in Chemistry*, **7**(1995), 140 (in Chinese)].
- [3] C. Kuhrt, T. Schittny, K. Barner, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **91**(1985), 105.
- [4] 曹立凡、史万明, 数值分析(北京工业学院出版社, 北京, 1986), 第 399—406 页 [Cao Li-fan, Shi Wan-ming, *Numerical Analysis* (Beijing Polytechnic Institute Press, Beijing, 1986), pp. 399—406 (in Chinese)].
- [5] M. Foldeaki, R. Chahine, T. K. Bose, *J. Appl. Phys.*, **77**(1995), 3528.
- [6] A. M. Tishin, *Cryogenics*, **30**(1990), 127.

CALCULATION OF MAGNETIC ENTROPY CHANGES OF GADOLINIUM FROM MAGNETIZATION CURVES

LI ZHUO-TANG WU PEI-FANG TAO YONG-QI^{a)} MAO DE-KANG

(Department of Inorganic Materials, Shanghai University, Shanghai 201800)

a) (Shanghai Yuelong Non-Ferrous Metals Company Limited, Shanghai 200949)

(Received 10 June 1999)

ABSTRACT

The magnetization curves of gadolinium were measured with a vibrating sample magnetometer, from which the function $M(H, T)$ was obtained using two-step least square fitting. Then magnetic entropy changes can be calculated. These works can provide the preliminary information needed for the design of magnetic refrigerator.

PACC: 7530S; 7560E