

05.2; 12

© 1991

ПЕРСПЕКТИВНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ  
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ СПЛАВОВ ГАДОЛИНИЙ-ДИСПРОЗИЙ  
В КАЧЕСТВЕ РАБОЧИХ ТЕЛ РЕФРИЖЕРАТОРОВГ.С. Б у р х а н о в, С.Ю. Д а н ь к о в,  
С.А. Н и к и т и н, А.М. Т и ш и н,  
О.Д. Ч и с т ы а к о в

В настоящее время, как у нас в стране, так и за рубежом, ведутся опытно-конструкторские работы по созданию магнитных охладителей.

Для того чтобы холодильная машина была достаточно мощной, необходимо добиться максимального значения изменения магнитной части энтропии  $\Delta S_M$  ее рабочего тела, возникающего при изменении внешнего магнитного поля в рабочем диапазоне температур. Известно, что максимум величины  $\Delta S_M$  для ферромагнетиков достигается в окрестности температуры перехода ферромагнетизм-парамагнетизм. Следовательно, точки Кюри материалов, из которых изготовлено рабочее тело холодильника, работающего в области комнатных температур, должны лежать в интервале 273–293 К. Данными свойствами обладают сплавы тяжелых редкоземельных металлов (РЗМ) на основе  $Gd$  [1–3].

Использование только чистого  $Gd$  в качестве хладагента недостаточно эффективно, так как максимум температурной зависимости  $\Delta S_M(T)$  должен находиться в интервале температур ниже точки Кюри гадолиния. Поэтому при работе в области комнатных температур в случае  $Gd$  можно использовать только левую ветвь вышеупомянутой зависимости.

Одними из наиболее перспективных для использования в магнитных холодильных машинах являются соединения  $Gd-Dy$  [2]. Следует отметить, что в  $Dy$  точка фазового перехода геликоидальный антиферромагнетизм-ферромагнетизм лежит приблизительно на 90 К ниже температуры разрушения парамагнитного состояния. Вследствие этого соединения  $Gd_xDy_{1-x}$  могут быть успешно использованы в качестве хладагента в широкой области температур [4]. Другое преимущество  $Dy$  заключается в том, что ион этого РЗМ обладает большим магнитным моментом. Добавление значительного количества атомов  $Dy$  в  $Gd$  обуславливает увеличение суммарного магнитного момента рабочего тела и большую эффективность холодильной машины.

Чисто практическим преимуществом сплавов  $Gd_xDy_{1-x}$  является сравнительная технологичность и дешевизна  $Dy$  относительно

других РЗМ. С точки зрения перспектив создания бытовых магнитных холодильных установок на основе соединений РЗМ, данное обстоятельство является весьма важным.

Целью настоящей работы было изучение соединений  $Gd_xDy_{1-x}$ , которые предполагается использовать для создания комбинированного рабочего тела. Для выбора максимально эффективного хладагента необходимо было в первую очередь изучить температурную зависимость изменения магнитной части энтропии  $\Delta S_M(T)$ .

Наиболее простой метод определения величины скачка  $\Delta S_M$  — расчет, исходящий из известных полевых и температурных зависимостей намагниченности  $I(T)$  данного материала. При этом вычисления производятся с помощью следующей формулы:

$$\Delta S_M = - \int_0^{B_{max}} \left( \frac{\partial I}{\partial T} \right)_B dB.$$

В работе экспериментально изучались зависимости намагниченности системы  $Gd_xDy_{1-x}$  от  $T$  и  $B$ . Магнитное поле менялось в пределах до 1.6 Т; температура образцов — от 230 до 330 К. Намагниченность измерялась индукционным методом. Образец в виде стержня размером 1x1x4 мм или набора более тонких пластин помещался внутрь измерительной катушки, состоящей из двух обмоток, включенных навстречу друг другу. После создавалось электромагнитное панцирного типа. Образцы изготавливались на электроискровом станке; после резки деформированный слой удалялся. Методика изготовления подробно описана в работах [2, 3]. В работе исследовались образцы  $Gd_xDy_{1-x}$  следующих составов:  $x=1, 0.9, 0.8$  и  $0.7$ .

Для определения численных значений производной по температуре от намагниченности при постоянном магнитном поле использовались кривые  $I(T)$ . Интегрирование по магнитному полю производилось с помощью серии кривых полевой зависимости намагниченности  $I(B)$  при постоянных температурах.

На кривых  $I(T)$  наблюдается резкий спад в области температуры фазового перехода, что свидетельствует о типичном ферромагнитном поведении исследуемых сплавов  $Gd_xDy_{1-x}$ . Анализ полученных данных показывает, что в постоянном магнитном поле кривые зависимости намагниченности от температуры  $I(T)$  соединений с большим содержанием диспрозия, лежат ниже. Необходимо отметить, что каждая зависимость  $I(T)$  имеет точку перегиба, в которой вторая производная  $\partial^2 I / \partial T^2 = 0$ . Эта точка соответствует максимуму величины  $\Delta S_M$ , зависящей от производной  $\partial I / \partial T$  (см. формулу). Температура в точке перегиба близка к температуре Кюри данного сплава.

Результаты расчета температурной зависимости магнитной части энтропии  $\Delta S_M(T)$  для различных сплавов  $Gd_xDy_{1-x}$  представлены на рис. 1. Вид этих зависимостей позволяет судить об

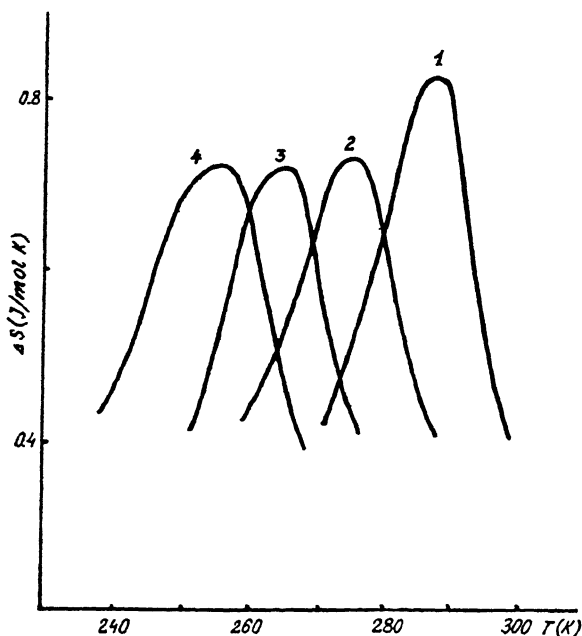


Рис. 1. Температурные зависимости изменения магнитной части энтропии  $\Delta S_M(T)$  в магнитном поле  $B=1.6$  Т для соединений  $Gd_xDy_{1-x}$  : 1 -  $Gd$  , 2 -  $Gd_{0.90}Dy_{0.10}$  , 3 -  $Gd_{0.80}Dy_{0.20}$  4 -  $Gd_{0.70}Dy_{0.30}$ .

эффективности рабочего тела, изготовленного из соответствующего соединения. Из вида кривых  $\Delta S_M(T)$  следует, что величина  $\Delta S_M$  достигает максимального значения при различных температурах, находящихся в линейной зависимости от концентрации  $Dy$  в соединениях. Этот факт легко объяснить, если вспомнить, что  $Dy$  имеет температуру перехода антиферромагнетизм-парамагнетизм, равную 180 К, в то время как температура Кюри гадолиния составляет 293 К.

Максимальные значения  $\Delta S_M$  для различных составов приблизительно равны. Данный факт объясняется тем, что скачок магнитной части энтропии чистого  $Gd$  и чистого  $Dy$  в точках Кюри приблизительно одинаковы и замещение атомов одного элемента атомами другого в соединении не дает значительного изменения рассматриваемой величины.

Полученные нами экспериментальные данные были подвергнуты численной обработке, суть которой состояла в сравнении значений величины  $\Delta S_M$  при фиксированной температуре для сплавов с различным содержанием  $Dy$  и  $Gd$ . Изменение содержания

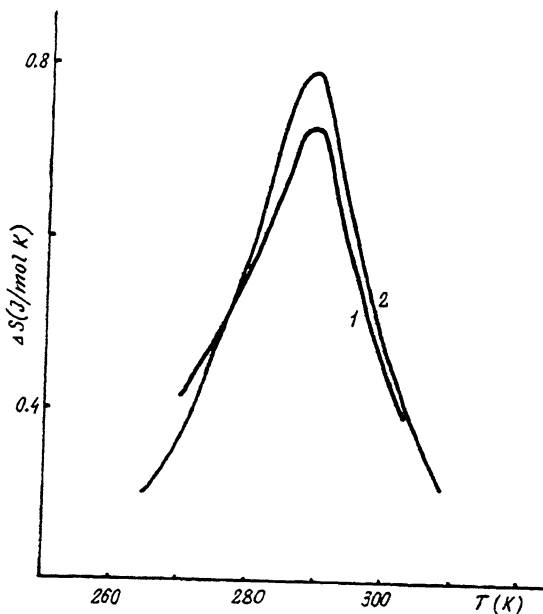


Рис. 2. Температурные зависимости изменения магнитной части энтропии  $\Delta S_M(T)$  в магнитном поле  $B=1.6$  Т для комбинированного рабочего тела  $Gd_{0.59}(Gd_{0.90}Dy_{0.10})_{0.41}$  : 1 - расчет, 2 - эксперимент.

данных РЗМ в рабочем теле может быть достигнуто, например, посредством изменения количества пластин, изготовленных из соответствующих сплавов в комбинированном рабочем теле или же каким-либо другим методом.

Исходя из полученных экспериментальных данных для перечисленных выше сплавов, была рассчитана зависимость  $\Delta S_M(T)$  составного рабочего тела, состоящего из пластин, изготовленных из исследованных соединений (см. рис. 2, кривая 1). Проведенный анализ позволил установить, что хладагент  $Gd_{0.59}(Gd_{0.91}Dy_{0.10})_{0.41}$  является наиболее перспективным для применения в рассматриваемых магнитных охладителях. Было проведено также экспериментальное изучение данного рабочего тела. Образец в данном случае состоял из пластин  $Gd$  и сплава  $Gd_{0.90}Dy_{0.10}$  массой 16.50 и 11.25 мг соответственно. Полученная экспериментальная зависимость  $\Delta S_M(T)$  для хладагента  $Gd_{0.59}(Gd_{0.90}Dy_{0.10})_{0.41}$  представлена на рис. 2 (кривая 2).

Таким образом, анализ кривых температурных зависимостей  $\Delta S_M(T)$ , полученных путем расчета для соединений с различной концентрацией  $Dy$  выявил наиболее оптимальный материал для

использования его в качестве рабочего тела. При выборе рабочего тела внимание обращалось в первую очередь на величину  $\Delta S_M$  в точке Кюри, а также на область температур, в которой значение  $\Delta S_M$  остается достаточно высоким.

Сравнение данных для различных концентраций Dy в соединениях  $Gd_{1-x}Dy_x$  показало, что комбинация  $Gd_{0.59}(Gd_{0.90}Dy_{0.10})_{0.41}$  будет отвечать всем необходимым требованиям, предъявляемым к рабочим телам холодильных установок. Можно сделать вывод, что соединение  $Gd_{0.59}(Gd_{0.90}Dy_{0.10})_{0.41}$  перспективно для использования его в качестве хладагента магнитных рефрижераторов, работающих в области комнатных температур.

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] B r o w n G.V. // J. Appl. Phys. 1976. V. 47. P. 3673-3680.
- [2] T i s h i n A.M. // Cryogenics. 1990. V. 30. P. 720-725.
- [3] Н и к и т и н С.А. Магнитные свойства редкоземельных металлов и их сплавов. М.: МГУ, 1989. 248 с.
- [4] T i s h i n A.M. // J. Appl. Phys. 1990. V. 68. P. 6480.

Московский  
государственный  
университет  
им. М.В. Ломоносова

Поступило в Редакцию  
11 апреля 1991 г.