

05.2; 12

© 1991

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА
АНТИФЕРРОМАГНЕТИЗМ-ФЕРРОМАГНЕТИЗМ
В СПЛАВАХ $Fe - Rh$ ДЛЯ МАГНИТНОГО ОХЛАЖДЕНИЯС.А. Никитин, М.П. Аннаоразов,
А.М. Тишин, А.Л. Тюрин,
К.А. Асатрян

В настоящее время ведется интенсивный поиск материалов, пригодных для использования в качестве рабочих тел магнитокалорических (МК) рефрижераторов. Это обусловлено тем, что возможности принципиального увеличения энергетической эффективности традиционных термомеханических методов охлаждения, связанные с устранением собственных потерь, в значительной степени исчерпаны. Кроме того, эти методы охлаждения не всегда удовлетворяют таким все возрастающим эксплуатационным требованиям, как ресурс, масса, экологическая чистота и др.

Наибольший интерес с точки зрения применения в качестве рабочих тел МК-рефрижераторов представляют вещества, в которых величина магнитной энтропии S_M может значительно изменяться под действием магнитного поля. Перспективными с этой точки зрения являются материалы с индуцированными магнитным полем фазовыми переходами, при которых аномально сильно изменяются магнитные свойства, что приводит к существенному возрастанию S_M по сравнению с другими составляющими энтропии [1].

Настоящая работа посвящена вопросу применимости индуцируемого магнитным полем фазового перехода 1-го рода антиферромагнетизм-ферромагнетизм (АФМ-ФМ) в сплавах системы $Fe - Rh$ для магнитного охлаждения. Известно, что для определения пригодности использования магнетиков в качестве рабочего тела МК рефрижераторов необходимо проведение экспериментального исследования целого ряда их физических свойств. В частности, крайне важными являются сведения о магнитных, тепловых, электрических и структурных свойствах. В данной работе на закаленных образцах сплавов $Fe - Rh$ технология изготовления и режимы термообработки которых описаны в работе [2], проведен комплекс исследований температурных зависимостей намагниченности и начальной магнитной проницаемости в интервале 200-400 К, полевых зависимостей намагниченности при различных температурах и температурных зависимостей электросопротивления в различных магнитных полях до 13.8×10^5 А/м. Теплоемкость данных сплавов изучалась с помощью адиабатического калориметра.

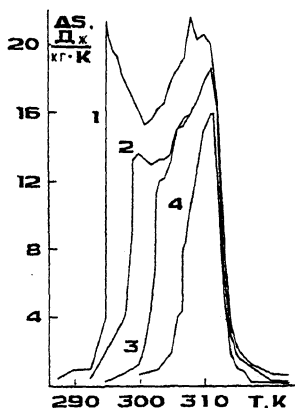
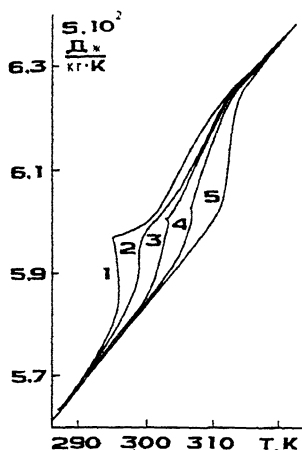


Рис. 1. Температурные зависимости энтропии образца $Fe_{49}Rh_{51}$ в магнитном поле: 1 - $15.5 \cdot 10^5$ А/м, 2 - $13.5 \cdot 10^5$, 3 - $9.95 \cdot 10^5$, 4 - $5.17 \cdot 10^5$, 5 - 0.

Рис. 2. Температурные зависимости изменения магнитной части энтропии ΔS_M образца $Fe_{49}Rh_{51}$ (поля те же, что и на рис. 1).

Установлено, что переход АФМ-ФМ в этих образцах происходит в температурном интервале 312,5–314 К и сопровождается скачком намагниченности $12 \cdot 10^{-5}$ Тл·м³/кг. Обратный переход ФМ-АФМ происходит в области температур 303–305,5 К. Таким образом, гистерезис перехода составляет величину 8,5 К. Полевой сдвиг критической температуры перехода $\partial T_K / \partial H$ равен $8,9 \cdot 10^{-6}$ К·м/А. Вычисленное по уравнению Клапейрона-Клаузиуса на основе этих данных значение скачка энтропии сплава при переходе составляет 13,48 Дж/кг·К.

В работе [3] проведены систематические исследования понижения температуры тех же образцов в результате адиабатического индуцирования в них перехода АФМ-ФМ магнитным полем напряженностью до $15,5 \cdot 10^5$ А/м в указанном выше температурном интервале. Максимальное уменьшение температуры наблюдается вблизи критической температуры перехода и достигает значения 12,9 К в магнитном поле $H=15,5 \cdot 10^5$ А/м.

На основе данных работы [3] и экспериментальных результатов исследования температурной зависимости теплоемкости c_p , полученных нами с помощью адиабатического калориметра, рассчитаны температурные зависимости энтропии образцов в отсутствие поля (см. например, рис. 1, кривая 5) и в полях $15,5 \cdot 10^5$; $13,5 \cdot 10^5$; $9,95 \cdot 10^5$ и $5,17 \cdot 10^5$ А/м (рис. 1, кривые 1–4 соответственно).

На рис. 2 представлены вычисленные нами температурные зависимости изотермических скачков магнитной части энтропии ΔS_M

в тех же полях для сплава $Fe_{49}Rh_{51}$. Для оптимизации циклов каскадного магнитного охлаждения оценена удельная хладоемкость сплава $Fe_{49}Rh_{51}$: $\xi = \Delta S_M \cdot \Delta T_C / H$, где ΔS_M — используемое в цикле изменение энтропии, $\Delta T_C = T_\Gamma - T_X$ — рабочий интервал температур цикла, T_Γ и T_X — верхняя и нижняя температуры рабочего интервала цикла. Результаты оценок представлены в таблице. Для сравнения в таблицу включены значения соответствующих величин для гадолиния. Видно, что использование, например, гадолиния как основного компонента рабочих тел МК-рефрижераторов, обеспечивает значительную величину ξ в широком интервале температур. Однако столь высокие значения ξ сплава $Fe-Rh$ в достаточно слабых полях выводят его в ряд наиболее перспективных магнитных хладагентов при разработке каскадных магнитных МК-рефрижераторов.

Идея использования сплавов системы $Fe - Rh$ в качестве рабочих тел именно каскадных магнитных холодильников в широком температурном диапазоне основана на том обстоятельстве, что температура перехода АФМ-ФМ в них может варьироваться в чрезвычайно широких пределах, как за счет изменения содержания Rh в сплавах от 47 до 63 ат.%, так и легирования их малыми добавками $3d$ -, $4d$ -, или $5d$ -металлов. Решающее значение здесь имеют чистота исходных компонентов и совершенствование технологии изготовления сплавов и их термообработок.

В работах [4, 5] утверждалось, что резкое изменение намагниченности железородиевых сплавов наблюдается при критической температуре T_K , которая меняется от 143 до 408 К в зависимости от состава. Авторы работы [6] наблюдали повышение T_K от 299 до 351 К при увеличении концентрации Rh от 50 до 63 ат. % в отожженных при 1273 К в течение 50 ч сплавах.

В работе [7] изучалось влияние малых добавок различных переходных металлов на свойства железородиевых сплавов. Показано, что T_K и другие параметры перехода АФМ-ФМ зависят от природы добавки и степени замещения. Добавление 2 ат.% Co , Ni , Cu , Nb , Mo , Ta , W уничтожает переход; добавки Ru , Os , Ir , Pt повышают, а добавки Pd , V , Mn , Au понижают T_K относительно бинарных сплавов.

По данным работы [8], T_K сплавов $Fe \cdot (Rh_{1-x}M_x)$, где $M = Pd, Pt, Ir$, а $x=0-0.121$, меняется от 169 ($Pd_{0.058}$) до 585 К ($Ir_{0.12}$). При этом величина скачка намагниченности изменяется от 13.8 до $2.4 \cdot 10^{-5}$ Тл м³/кг, величина $\partial T_K / \partial H$ от -2.12 до $-0.33 \cdot 10^{-5}$ К·м/А, а величина скачка энтропии от 8.2 до 15.8 Дж/кг·К.

Влияние добавок на параметры перехода АФМ-ФМ в сплавах $Fe - Rh$ изучалось также в работах [9-12]. Авторы работы [13] изучали поведение температурных и полевых зависимостей электросопротивления отожженных сплавов $(Fe_{1-x}Ni_x)_{0.49}Rh_{0.51}$ при изменении концентрации Ni ($0 \leq x \leq 0.1$). T_K сплава при $x=0$: ~ 320 К, при $x=0.0175$: ~ 245 К, а при $x=0.035$: ~ 155 К. При $x > 0.035$ переход АФМ-ФМ в сплавах не наблюдается. Увеличение concentra-

Т а б л и ц а

Сравнение термодинамических параметров сплава $Fe_{49}Rh_{51}$ и Gd^* , где H – магнитное поле, $T_{Г}$, $T_{Х}$ – верхняя и нижняя температуры рабочего цикла, $\Delta T_{Ц} = T_{Г} - T_{Х}$, $\Delta S_{М}$ – изменение магнитной части энтропии, $\xi = \Delta S_{М} \cdot \Delta T_{Ц} / H$

Состав	$H, 10^5 \text{ А/м}$	$T_{Г}, \text{ К}$	$T_{Х}, \text{ К}$	$\Delta T_{Ц}, \text{ К}$	$\Delta S_{М}, \text{ Дж/кг}\cdot\text{К}$	$\xi, 10^{-5} \text{ Дж}\cdot\text{м/кг}\cdot\text{А}$
$Fe_{49}Rh_{51}$	15.5	311.5	295	16.5	18.5	19.7
	13.5	312	299	13	13	12.5
	9.95	312	303	9	12	10.9
	5.17	312.5	307	5.5	8	8.5
Gd	47.4	300	185	115	2.9	6.1

*Для гадолиния использовали данные работы [14].

ции Ni приводит не только к уменьшению $T_{К}$, но и к уменьшению значений критического поля перехода $H_{К}$.

Большинством авторов работ, посвященных исследованию перехода АФМ–ФМ в сплавах $Fe - Rh$, отмечается сильное влияние термообработки на параметры перехода. В отожженных образцах переход охватывает широкую температурную область и отличается широким температурным гистерезисом. Закалка приводит к резкому переходу, сдвигу переходной области в сторону низких температур и сужению гистерезиса.

Таким образом, из результатов проведенных исследований хладоемкости закаленных сплавов $Fe - Rh$ и анализа литературных данных по свойствам легированных малыми добавками сплавов системы $Fe - Rh$ следует, что сплавы этой системы обладают рекордно большим запасом магнитной энтропии в значительном температурном диапазоне. Это открывает широкие возможности использования их в качестве рабочих тел каскадных МК–рефрижераторов.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Кузьмин Е.В., Петраковский Г.А., Завадский Э.А. Физика магнитоупорядоченных веществ. Новосибирск: Наука, 1976. С. 210–277.
- [2] Мясникгульев Г.М., Аннаоразов М.П., Тюрин А.Л., Асатрян К.А. // Изв. АН СССР. Сер. физ.–техн., хим. и геол. наук. 1986. № 2. С. 25–29.

- [3] Nikitin S.A., Myalikgulyev G., Tishin A.M., Annaorazov M.P. et al. // Phys. Lett. A. 1990. V.148. N 6.7. P.363-366.
- [4] Fallot M. // Compt. Rend. 1937. V. 205. P. 558-560.
- [5] Fallot M., Hocart R. // Rev. Sci. 1939. V. 77. P. 498-500.
- [6] Hoffer E.M., Cucka P. // J. Phys. Chem. Solids. 1966. V. 27. P. 1552-1554.
- [7] Walter P.H.L. // J. Appl. Phys. 1964. V. 35. N 3. P. 938-939.
- [8] Kouvel T.S. // J. Appl. Phys. 1966. V. 37. N 3. P. 1257-1258.
- [9] Wayne R.C. // Phys. Rev. 1968. V. 170. N 2. P. 523-527.
- [10] Tu P., Heeger A.J., Kouvel J.S., Comly J.B. // J. Appl. Phys. 1969. V. 40. N 3. P. 1363-1369.
- [11] Sehinkel C.J., Hartog R., Hochstenbach F.H.A.M. // J. Phys. F: Metal Phys. 1974. V. 4. P. 1412-1422.
- [12] Vinokurova L.J., Vlasov A.V., Pardavi-Horvath M. // Phys. Stat. Sol. 1976. V. 78. P. 353-357.
- [13] Баранов Н.В., Барабанова Е.А. // Металлофизика. 1988. Т. 10. № 4. С. 84-89.
- [14] Tishin A.M. // J. Appl. Phys. 1990. V.68. P. 6480-6484.

Поступило в Редакцию
9 мая 1991 г.