

室温磁致冷复合工质材料的研制*

邵元智 林光明

(中山大学物理学系, 广州 510275)

摘 要 采用铜包套包覆轧制工艺制备出了室温磁致冷工质 $Gd_{1-x}Tb_x$ 的实用复合工质薄带. 薄带表面光滑厚度均匀, 具有良好的室温磁热焓效应. 对制备工艺条件及若干影响磁热焓效应的因素进行了较详细的分析.

关键词 磁致冷, 金属间化合物, 磁性材料

分类号 O482.5, TF124.33

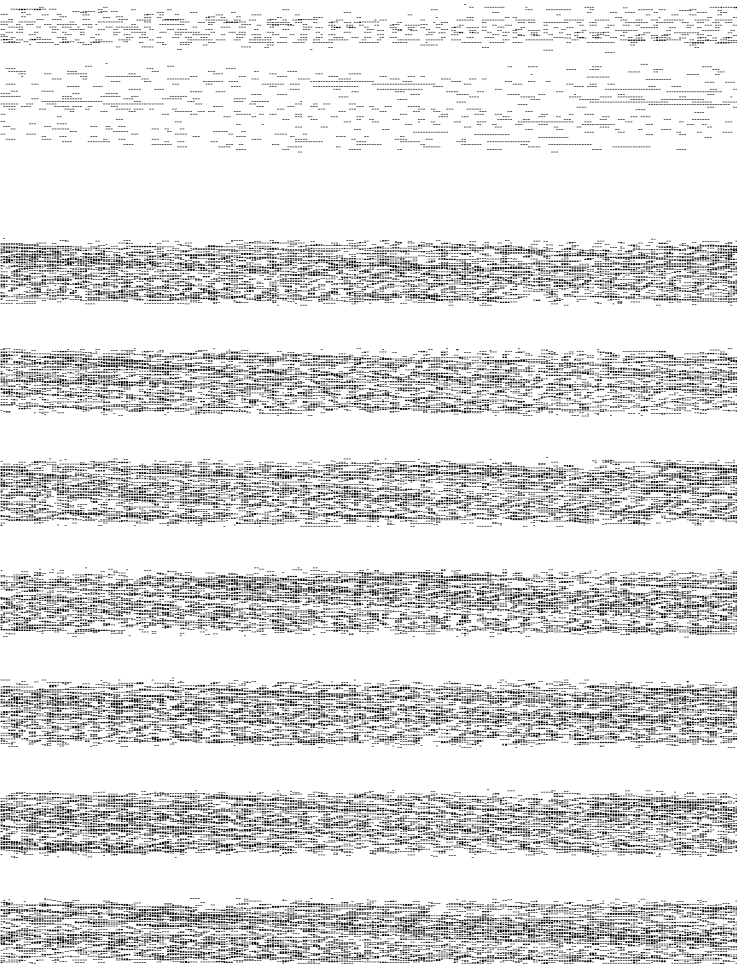
室温磁致冷技术是近年来针对现代制冷工质氟利昂的生产和使用对大气臭氧层日益严重破坏而发展起来的^[1], 由于它具有节能和不使用氟利昂这二大突出优点, 很有希望成为取代氟利昂的绿色制冷技术. 而磁致冷工质材料则是磁致冷技术的关键, 其性能如何将直接影响制冷机的制冷能力和效率^[2,3]. 通常, 磁致冷工质材料多为稀土合金或化合物^[4,5], 硬度和脆性都很大, 难于通过常规的机械加工方法加工成实用的 0.1~0.3mm 厚的薄带, 使得一些良好的磁致冷工质材料未能得到及时的应用. 本文针对这一问题, 将制备超导氧化物线(带)材的包套包覆轧制的方法移植而来, 成功地制备出实用室温磁致冷复合工质薄带.

1 实验过程及结果

本实验材料选用高纯稀土 Gd, Tb (99.99%) 经电弧非自耗熔炼炉反复熔炼及后序高温均匀化处理制成, 采用机械方法粉碎成 20 目的粒状材料, 经过氢化处理(室温~300°C×1h, 氢气压 $P_{H_2} = 0.7 \times 10^5$ Pa) 后加入 95% 丙酮进行球磨((125r/min)×100h), 得到糊状混合物, 用纯度 95% 乙醇将其分离冲洗多次, 烘干后得到粒径 300~360 目左右的工质材料微粉, 图 1 为微粉的扫描电镜形貌像. 将这些工质微粉装入长 100mm 外径 7mm 内径 5mm 的退火紫铜管中摇实封口, 用压轧机将其轧制成所需的复合工质薄带. 值得注意的是轧辊速度、每次轧制压下量及带材的轧制方向等工艺参数对于最后轧出薄带的质量影响很大. 图 2 是经优化的工艺条件下轧制出的复合工质薄带实物照片.

收稿日期: 1994-07-13

* 广东省科委基金资助项目



交换几乎没有影响.

下面就复合工质薄带轧制过程中的工质包覆层带厚分布及有关材料的初始参数对磁热熵效应的影响作一近似理论分析.

图 5 (a, b) 分别为轧制前后的材料形状尺寸示意图. 图中 r_1 , r_2 , Δr 和 L 分别为铜包套内径、外径、壁厚和长度, ρ_0 为粉末摇实密度; d_1 , d_2 , D , H 和 L' 分别为轧制后工质材料厚度、包覆层厚度、薄带厚度、薄带宽度和长度, ρ'_0 为粉末轧制后有效密度.

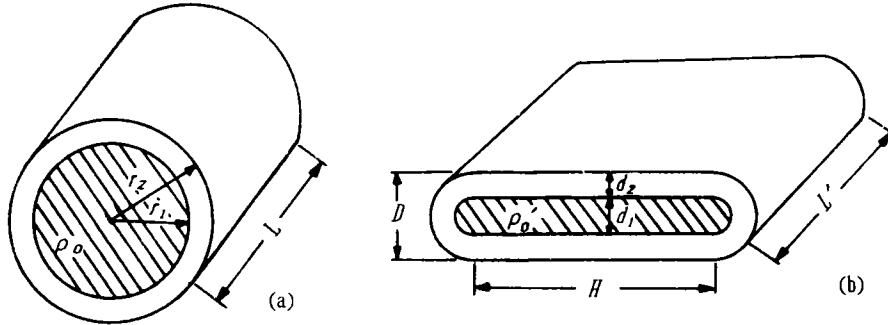


图 5 轧制前 (a) 及轧制后 (b) 材料形状尺寸示意图

Fig. 5 Diagram of magnetic refrigerant prior (a) and posterior (b) rolling

对于铜包套, 轧制前后体积相等.

$$L \cdot \pi(r_2^2 - r_1^2) = \{2d_2 \cdot H + \pi[(d_2 + d_1/2)^2 - (d_1/2)^2]\} \cdot L' \quad (1)$$

对于粉末工质, 轧制前后质量相等

$$\rho_0 \pi \cdot r_1^2 \cdot L = \rho'_0 \{d_1 \cdot H + \pi(d_1/2)^2\} \cdot L' \quad (2)$$

由 (1) (2) 式得

$$\frac{d_1}{d_2} = \frac{\rho_0}{\rho'_0} \cdot \frac{r_1^2}{2r_1 + \Delta r} \cdot \frac{1}{\Delta r} \cdot \frac{2H + \pi(d_2 + d_1)}{H + \pi \cdot d_1/4} \quad (3)$$

作近似计算: 对于常规包套包覆轧制都满足 $H \gg 2d_2 + d_1$, 且 $2r_1 \gg \Delta r$.

$$\text{则} \quad d_1/d_2 = (\rho_0/\rho'_0) (r_1/\Delta r) \quad (4)$$

可见包套包覆轧制后要得到较大的工质包覆层厚度分布值的薄带, 则应使其具有较高的初始摇实密度 ρ_0 , 即初始装料时应将粉末充分压紧, 选用半径大的且壁厚较薄的包套铜管. 一般来说每次轧制后 ρ'_0 都增大, 但经过多次轧制后 ρ'_0 趋于一常数.

关于包覆层厚度对磁热熵效应的影响, 图 4 中的结果表明, 经包套包覆轧制后, 工质材料的磁热熵性能略有下降, 其主要原因来自铜包覆层的影响. 无包覆层的块状致密态时, 磁热熵效应为 ΔT ; 有铜包覆层的粉末态时为 $\Delta T'$. 铜不具有铁磁-顺磁这一特征转变, 因而无室温磁热熵效应. 在相同外加磁场和温度条件下, 对于相同质量的工质, 块状致密态和粉末态磁熵变相同^[5]. 因此热量变化相等

$$M_1 C \Delta T = (M_1 C_1 + M_2 C_2) \Delta T' \quad (5)$$

$$\text{而} \quad \rho_0 = (1 - \varepsilon) \rho_1^{[6]}, \quad C_1 = (1 - \varepsilon) C^{[7]} \quad (6)$$

这里 M_1 为工质质量, C 为块状致密态工质材料比热容, C_1 为轧制后工质材料比热容, M_2 和 C_2 分别为铜包套质量和比热容, ε 为粉末轧制后的孔隙度 (可实测), ρ_0 为轧制后工质粉末密度, ρ_1 为致密态工质密度, ρ_2 为铜的密度. ρ_2 , C_2 , ρ_1 和 C 均为致密态材料

常数^[7], 可由有关手册查出. 由(5)(6)式得到包覆轧制前后磁热熵效应的相对变化值

$$\delta = \frac{\Delta T - \Delta T'}{\Delta T} = 1 - (1 - \varepsilon) / \left[(1 - \varepsilon)^2 + 2 \frac{d_2 \rho_2 C_2}{d_1 \rho_1 C} \right] \quad (7)$$

由(7)式可见, 要获得很小的 δ 值, 即包套包覆轧制后薄带的磁热熵几乎与致密态试样值相同, 必须严格控制好轧制工艺条件, 以得到小孔隙度 ε 和较大的工质包覆层厚度分布比值 d_1/d_2 . 有关这方面的具体数据实验值将在其它文章中详细报道.

根据上述分析, 可得如下结论:

(1) 采用铜包套包覆轧制工艺制备 $Gd_{1-x}Tb_x$ 室温磁致冷复合工质薄带是可行的. 薄带光滑均匀, 具有一定的韧性, 带厚 0.2mm、带宽 10mm、带长 1~1.5m, 具有几乎与致密态相同的磁热熵效应.

(2) 薄带磁热熵效应受包套包覆轧制工艺条件, 包套、工质粉末初始条件及轧制后工质包覆层厚度分布比值 d_1/d_2 , 粉末孔隙度的严重影响, 必须严格控制.

参 考 文 献

- 1 Giese R F. Magnetic heat pumps. US DOE Report. DE 90010305
- 2 Kuzmin M D. Magnetocaloric effect. Part 1: An introduction to various aspects of theory and practice. Cryogenics, 1992, 32 (6): 545
- 3 邵元智, 黄增卫, 张进修. 高温磁致冷冻工作介质及其选择, 中山大学学报(自然科学版), 1992, 31 (3): 124
- 4 Tishin A M. Magnetocaloric effect in strong magnetic fields, Cryogenic, 1990, 30 (2): 127
- 5 邵元智, 张介立, 周若珍等. Gd 二元系金属间化合物的磁热熵效应. 中山大学学报(自然科学版), 1994, 33 (1): 103
- 6 宝鸡有色金属研究所, 粉末冶金多孔材料(下册). 北京: 冶金工业出版社, 1979. 69
- 7 郭栋, 周志德. 金属粉末轧制. 北京: 冶金工业出版社, 1984. 122

Preparation of Composite Ribbon of Room-temperature Magnetic Refrigeration

Shao Yuanzhi* Lin Guangming

Abstract The Cu-sheathed rolling technique is developed for forming a practical composite ribbon of room-temperature magnetic refrigerant $Gd_{1-x}Tb_x$ powder. The as-prepared ribbon, with both excellent surface state and even thickness, shows good magnetocaloric effect. A discussion concerning influence of the preparing parameters on magnetocaloric effect is given in detail.

Keywords magnetic refrigeration, intermetallics, magnetic materials

* Department of Physics, Zhongshan University, Guangzhou 510275