巨磁热效应与磁冰箱

张邦维
（湖南大学应用物理系　长沙　410082）

今天，电冰箱即使在我们这样发展中国家的城市中，也已经是很普通的家电，日常生活中缺之不得。无疑，电冰箱给人们带来了很多的便利。但是，电冰箱存在着两大缺点，一是使用压缩机，需要消耗不少的能量；二是其普遍使用氟立昂作为致冷剂，氟立昂（R_{12}）的化学分子式是 CCl_2F，它是通常称之为氟氯烃（CFCs）的含氯源气体的一种，是破坏大气臭氧层的元凶之一。这也表明，科学技术是一把双刃剑。那么，能不能除去电冰箱这两大缺陷呢？科学技术的发展肯定地回答了这个问题，这就是5年前发现的巨磁热效应以及近一二年发明的室温磁冰箱。

磁热效应及其表征

磁热效应（magnetocaloric effect，缩写为 MCE），又称之为绝热温度变化 ΔT_{ad}，表示磁物质在变化磁场中加热或冷却时所产生的温度变化。它是1881年由瓦贝格（Warburg）首先在铁中发现的。在铁磁物质中铁是最普通的铁磁物质，靠近居里温度 T_C 附近，其内层未配对的电子在磁场中排列成与磁场平行，因而使之加热，在磁场除去之后，这些电子又变为原来的无序排列状态，于是它就会冷却下来。这种磁热效应实际上可以用作磁致冷，即可以用来作磁冰箱。而且，与现代电冰箱中的气体压缩和膨胀过程相类似。为了能够连续地制冷，在磁场关闭之后，我们必须排除掉磁物质中所产生的热量，这可以使用热交换物质来完成。与气体压缩式电冰箱比较，磁制冷冰箱，一不要压缩机（消耗能量小），二不要制冷剂，不会破坏臭氧层，因而完全克服了电冰箱的两大缺陷。但是，下面我们会看到，一般磁物质的磁热效应都不大，难以用作实用磁冰箱。另一个困难是磁制冷剂为固体，不容易通过热交换剂排除掉磁物质中产生的热量，在这一点上，它不如电冰箱，很容易通过气体循环进行热交换。100多年来的磁冰箱研究和发展史，可以说就是围绕着这两大问题进行的。

绝热温度变化 ΔT_{ad} 之值不仅直接地表示了磁物质因磁场变化产生冷却作用的大小，而且也表示了磁冰箱冷热端的温差大小。一般来说，ΔT_{ad} 之值愈大，磁物质的冷却能力就愈大，磁冰箱的温度范围也愈大。由于是绝热过程，磁物质与周围环境没有热交换，因而其总熵保持不变，即熵变为零。如果我们考虑的是等温过程，即磁物质与周围环境（热源或

雷达反隐身技术在整个反隐身技术中占了主导地位，但其他反隐身技术的研究也很活跃，有些成果弥补了雷达反隐身技术的不足。

（1）红外反隐身技术

传统的红外探测器是工作波长为3～5微米的锑化铟和硒化铅红外探测器，可用于探测喷气平均温度约为500℃、红外辐射波长约为3.74微米的常规飞机。飞机在采取红外隐身措施后，发动机喷口温度下降，若以降至30℃左右为例，则辐射的红外波长变为9.64微米。另外，由于燃料成分的改变、飞行器表面涂层的变化等原因，红外辐射光谱也会发生很大变化。这时，飞机对上述2种红外探测器具有隐身性能。为了反红外隐身，现已制成工作波长为6～14微米的碲镉汞红外阵成像探测器，由上万个红外探测单元排列成的3维阵列与先进的信号处理电路自动增益控制、自动探索跟踪、自动筛选目标等功能，可以跟踪隐身飞机。

（2）热成像探测器

这种探测器能感受到任何预定目标的热区和冷区，不管是非隐身目标还是隐身目标。热成像探测器可透过烟雾、黑暗和雨雪进行观察，也不受背景红外辐射的影响，其辨别目标与抗干扰的能力远胜于红外探测器。

（3）地球磁场变异探测

它利用飞行器飞行中引起的地球磁场的扰动来探测目标。显然，飞行器上是否采用了隐身措施对地球磁场没有影响，故这种方法具有反隐身的潜在能力。

热沉)有热交换,此时,磁物质的温度是不变的,但是,其熵是变化的。这种熵称之为磁熵。磁冰箱在一个理想的热力学循环中从热端流到冷端的热量为 $Q = -\int_{T_1}^{T_2} \Delta S_m dT$,其中 ΔS_m 是磁场变化 ΔH 时磁熵的改变。显然,磁熵变化 ΔS_m 也直接表示了磁物质的冷却能力。由热力学关系,经过简单的推导,可以将 ΔT_{ad} 和 ΔS_m 分别表示为

$$\Delta T_{ad} = -\int_{H_1}^{H_2} \frac{T}{C} \frac{\partial M}{\partial T} dH,$$

$$\Delta S_m = \int_{H_1}^{H_2} \frac{\partial M}{\partial T} dH,$$

其中 M 是磁化强度,C 是定压比热,T 是温度。ΔT_{ad} 和 ΔS_m 都与磁化强度对温度的微分成比例,而 ΔT_{ad} 还与绝对温度成比例,与热容成反比。显然,当材料的磁化强度随温度变化得愈快,即在自发磁有序温度附近,则它的 ΔT_{ad} 和 ΔS_m 之值就达到最大;在低于磁有序温度的有序状态时,由于磁化强度几乎达到饱和,温度的变化很小,MCE 就会变小;在高于磁有序温度的无序状态,材料为顺磁状态,MCE 也会变小。这就是说,它们两者随温度的变化关系必然是山峰状。实际测定的曲线的确基本上是陡峭的山峰形状。

除了用 ΔT_{ad} 和 ΔS_m 表示磁物质的 MCE 大小外,文献中还用相对冷却本领来表示它。用 δT_{FWHM} 表示 ΔT_{ad} 和 ΔS_m 与温度变化山峰状曲线的半高宽,则乘积 $RCP(T) = \Delta T_{ad}(max) \times \delta T_{FWHM}$,$RCP(S) = -\Delta S_m(max) \times \delta T_{FWHM}$ 分别表示基于绝热温度变化和基于磁熵变化的相对冷却本领。

由于表征磁物质 MCE 大小的两个量 ΔT_{ad} 和 ΔS_m 不容易由第一原理进行计算,因此,必须由试验进行测定。试验测定分直接和间接测定两种,它们都有优缺点。直接测定只能测定 ΔT_{ad}。因为温度测量的误差,磁场装置带来的误差以及绝热条件不好引起的误差等,直接测定差生的总误差在 5 % ~ 10 % 的范围之内。与直接测量不同,间接测定是通过测定各种温度下磁化强度随磁场的变化,得出 $\partial M/\partial T$ 之值,由上述关系式,再计算出 ΔS_m 和 ΔT_{ad}(还需测定的热容 C 之值)来。另一种间接测量是通过测定热容,由热力学关系计算出不同磁场下的总熵随温度的变化关系曲线,然后,由图形就可以直接得到等温熵变,即 ΔS_m 以及等熵差,即 ΔT_{ad} 了。这两种间接测定的误差来源于热容测定误差和数据处理,两者皆在 20 % ~ 30 % 之间。

各种磁物质的磁热效应与磁冰箱的历史

为了能使磁物质的磁热效应应用于磁制冷,科学家们对各种可能的磁物质进行了多方面的研究,据肖赖尔(Gschneidner)的统计,自 20 世纪中叶至世纪末,全世界在这方面发表的论文共有 500 多篇。表 1 列出了一些磁物质 MCE 的典型值。

表 1 各种磁物质 MCE 的典型值

(ΔT_{ad} 和 T_C 的单位为 K,ΔS_m 的单位为 mJ/cm^3K,RCP(T)的单位为 K^2,RCP(S)的单位为 mJ/cm^3,磁场的单位为 T(特斯拉))

磁物质	T_C	ΔH	ΔT_{ad}	$-\Delta S_m$	RCP(T)	-RCP(S)
Fe	1042	3.0	5.2		286	
Co	1386	2.32	2.3		182	
Ni	633	3.0	1.8		63	
$Mn_{22.5}Cu_{77.5}$	95	1.38	0.145		3.6	
Gd	294	5.0	12	81.4	819	5120
Dy	180	7.0			820	
$DyAl_2$	55.9	5.0		116		6148
GdNi	71	7.0	7.4			
$(La_{67}Ba_{33})MnO_3$	292	5.0		8.73		952
$(La_{65}Y_5Sr_{30})MnO_3$	320	6.0		29.6		1540
$Fe_{51}Rh_{49}$	307	1.95	-13		-166	
Gd_5Si_4	336	5.0	8.8	61.7		4442
$Gd_5(Si_2Ge_2)$	276	5.0	15.0	140		3360
$Gd_5(Si_{0.9}Ge_{3.1})$	130	5.0	10.5	240		4800
Gd_5Ge_4	20	5.0	7.2	128		3456

表中虚线之前各种磁物质的实验测定数据表明,它们的磁热效应都不算大,很难真正用作磁冰箱的冷却剂。它们的磁热效应都属于通常的磁热效应。这从下面磁冰箱的研究历史也可以得到佐证。

早在 1933 年,盖阿苟(Giaugue)和迈克道伽(McDougal)用 61 克重 $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ 作为磁冷却剂来制作磁冰箱。他们在 0.8T 磁场和 3.4K 温度下,得到的 ΔT_{ad} 只有 0.53K,这当然是根本不能实用的。20 年后的 1954 年,费尔(Heer)等人用铁铵矾制作了能够连续在 0.2K 下运转的磁冰箱,它能以 1/120Hz 频率从冷源抽取 12.3μJ/s 热量。运行温度和功率显然太小。又过了 20 年,布朗(Brown)在 1976 年用总量为 1 摩尔、厚为 1mm 的 Gd 金属片作为磁制冷剂,80 % 水 + 20 % 酒精溶液作为热交换剂,在磁场变化为 7T 时,于热端和冷端温度分别为 319K 和 272K 运转了 5 次之后,得到了室温附近(T_C = 294K) 47K 的温度差。两年之后的 1978 年,斯德尔特(Steyert)提出了实用磁换热器(active magnetic regenerator,简写为 AMR)的概念。自此之后,近室温 AMR 磁冰箱的研制就活跃起来了。在 AMR 磁冰箱

中，磁物质不仅是磁制冷剂，而且是热交换物质；在磁物质中的流动液体的方向必须与磁场的变化同步。人们将磁制冷剂做成孔状块体，让其中流动的热交换液体把热量带走。在20世纪90年代，崔姆(Zimm)等人因此实现了氢的液化。他们还使磁冰箱的功率达到了35瓦。格林(Gree)用Gd－Tb合金制作的AMR磁冰箱运转70秒后的功率就可以达到5瓦。但是，只有室温试验型磁冰箱成功地运转之后，实用型磁冰箱才真正有可能实现。

巨磁热效应

所谓巨磁热效应GMCE(giant magnetocaloric effect)是指磁物质的MCE比通常磁物质的大得多的一种MCE。Nikitin等人于1990年在FeRh合金中首先观察到这种效应，如表1中所示。但是，他们得到的GMCE却是负的。这是由于该物质只是在307K时经历了反铁磁到铁磁一级相变的缘故。而且，在该物质中磁场作用一次之后，GMCE就不再存在了。因此，没有实用价值。真正有价值的GMCE是Gschneidner研究组于1997年在$Gd_5(Si_2Ge_2)$合金中发现的。他们测定该合金的ΔT_{ad}和ΔS_m比金属Gd的分别大了30％和100％。改变合金中Si和Ge的比例，居里温度可以从20K变到336K，而GMCE可以比一般磁物质的高出200％～600％。他们认为，产生这种GMCE的原因是由于同时产生从顺磁到铁磁无序—有序一级相变以及晶格一级有序相变的结果。但具体机制还不清楚。这个合金系的GMCE是可逆的，故无论运行多少次，都没有任何问题。

就是因为在Gd－Si－Ge合金系中GMCE的发现，才使磁制冷真正成为可能，因而，磁冰箱和磁空调的实现和应用将不会太久。必须指出的是，材料研究在GMCE发现中的决定性作用。事实上，Gschneidner小组多年来一直从事稀土金属及其合金的基础和应用研究，Gd的MCE在一般的磁物质中是最好的，没有他们对于稀土的多年研究是不可能取得这种突破性成果的。除了Gd合金，其他的系统都没有呈现GMCE现象，只有Gd－Si－Ge系中才发现有，而且，如果其中的碳杂质含量较多时，也没有GMCE出现。多少人多少年的材料基础研究，才导致GMCE的发现，没有艰苦的基础研究，就没有新现象的发现和新技术实现的可能，这个规律在GMCE的发现中又一次得到证明。

磁冰箱

由于看到自己在稀土研究中所取得的进展，美国依阿华州立大学阿曼斯实验室才于1990年与美国航天公司成立联合小组，进行实用型室温磁冰箱的设计和试制。其目的就在于证明磁冰箱取代电冰箱的可行性。该项计划从1994年起执行，设备安装在威斯康辛州的麦迪逊(Madison)，于1996年11月28日开始运转(每天运行8小时，每周5天)，到1997年2月20日，在成功运行了将近3个月之后，向外界公布。然后，又连续运转了18月1500小时。图1是其梗概图。磁场是用超导磁体产生的，强度可在0～5T变化。每个重为1.5kg的两个磁热Gd块，由气动传动装置带动，每3秒钟进入磁场中一次，因而其运转频率是0.17Hz。这两个磁热块安装成在其中一块刚要进入磁场中时，另一块刚好从其中出来，这样，两Gd块中的磁力就基本上相等。用水作为热交换剂，带走Gd块在磁场中时所产生的热量。水又用作Gd块处于磁场之外时的冷却剂。

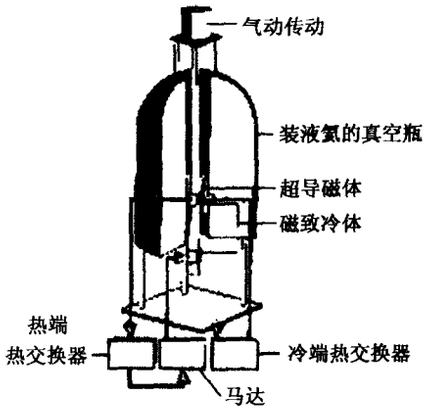

图1　实用试验型磁冰箱示意图

用这个设备，他们在磁场变化为5T时，得到的冷却功率为600瓦，比以前的近室温磁冰箱的要高出100倍。其卡诺效率为60％。性能系数COP＝$Q_c/(Q_h-Q_c)$，Q_c和Q_h分别为冷却功率和耗散热量。5T时COP达到15(一般电冰箱的COP为2～6之间)。最大温度范围(冷热端热交换器的温度差)为38℃。这些数据充分地说明，他们的实用型试验磁冰箱是非常成功的，取得了突破性的进展，磁冰箱取代电冰箱的确是可行的。

在使用Gd－Si－Ge合金作为磁冷却材料，以及用永久磁体取代超导螺线磁体产生磁场做成的实验型室温磁冰箱，其性能要比上述的磁冰箱还会有不少提高，但是，尚未见到他们的测定报告。我们完全有充分的理由相信，尽管还有些设计和材料制备等问题需要进一步改进和精确化，但是，不会太久，磁制冷设备和空调产品将会展现在人们面前。