

## ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.638.5

### МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В МЕТАЛЛАХ И СПЛАВАХ

© 2022 г. В. В. Соколовский<sup>a</sup>, О. Н. Мирошкина<sup>a, b</sup>, В. Д. Бучельников<sup>a</sup>, В. В. Марченков<sup>c, d, \*</sup>

<sup>a</sup>Челябинский государственный университет, ул. Бр. Кашириных, 129, Челябинск, 454001 Россия

<sup>b</sup>Университет Дуйсбурга-Эссена, ул. Лотаритрассе, 1-21, Дуйсбург, 47057 Германия

<sup>c</sup>Институт физики металлов им. М.Н. Михеева, ул. Софьи Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

<sup>d</sup>Уральский федеральный университет, ул. Мира 19, Екатеринбург, 620002 Россия

\*e-mail: march@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 27.12.2021 г.

После доработки 27.12.2021 г.

Принята к публикации 27.12.2021 г.

Представлен краткий обзор работ о новых технологиях охлаждения, в частности, о наиболее перспективной из них – технологии магнитного охлаждения, основанной на магнитокалорическом эффекте (МКЭ). Рассмотрены результаты работ ведущих российских групп, выполняющих экспериментальные и теоретические исследования магнитокалорических, магнитных, теплофизических, транспортных свойств различных материалов с МКЭ.

*Ключевые слова:* магнитокалорический эффект, технология магнитного охлаждения

DOI: 10.31857/S0015323022040106

#### ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия потребность в охлаждающих устройствах постоянно растет и по прогнозам, в связи с глобальным потеплением, будет быстро расти в течение всего XXI века [1]. Этому способствует рост населения, урбанизация и глобализация. Однако наиболее широко используемая на сегодняшний день технология компрессорного охлаждения уже не отвечает современным требованиям энергосбережения и экологии, и необходимость создания новых технологий охлаждения выходит на первый план: электрокалорика, эластокалорика, термоэлектрика и др. В качестве наиболее перспективной рассматривается технология магнитного охлаждения как высокоэффективный и экологически безопасный аналог традиционного парокондиционерного охлаждения [2–17].

Основой технологии магнитного охлаждения является свойство магнитного материала изменять свою температуру и энтропию под воздействием внешнего магнитного поля, как это происходит при сжатии или расширении газа или пара в традиционных холодильниках. Такое изменение температуры или энтропии магнитного материала при изменении напряженности внешнего магнитного поля, в котором он находится, называется магнитокалорическим эффектом (МКЭ). Физический смысл МКЭ заключается в следующем. Энтропия магнитного материала складывается из энтропии

его кристаллической решетки, связанной с колебаниями атомов, и магнитной части, связанной с его спиновой подсистемой. При адиабатическом процессе, т.е. постоянстве общей энтропии, уменьшение магнитной части энтропии при намагничивании должно компенсироваться увеличением энтропии кристаллической решетки. Последнее достигается путем увеличения интенсивности теплового движения, т.е. нагреванием структурной (решеточной) подсистемы. Таким образом, при изменении внешнего поля происходит перераспределение внутренней энергии между магнитной и структурной подсистемами магнетика и, как следствие, его нагрев или охлаждение в зависимости от природы магнитного материала.

Процесс магнитного охлаждения состоит в циклическом намагничивании и размагничивании материала, обладающего гигантским МКЭ. В промежутке между этими циклами происходит теплообмен между горячим и холодным резервуарами, поэтому устройство работает в режиме теплового насоса, т.е. с одинаковым успехом может производить нагрев и охлаждение [5]. Сумев организовать циклический процесс размагничивания – намагничивания магнитного материала, используемого в качестве рабочего тела в охлаждающем устройстве, можно добиться последовательного снижения температуры. Таким образом, магнит-

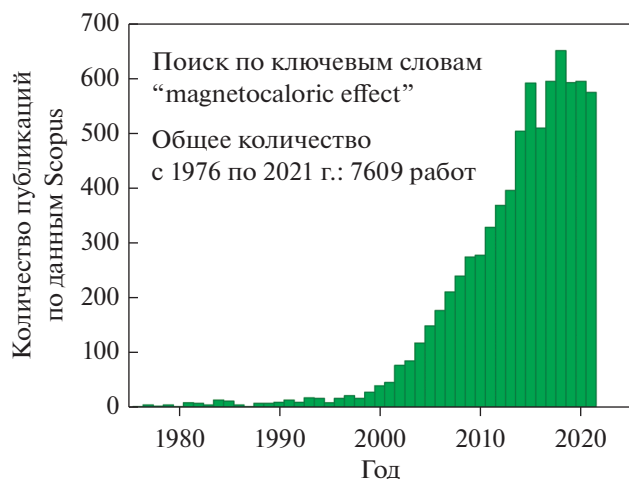


Рис. 1. Число публикаций, посвященных МКЭ, с 1976 по 2021 г. по данным базы Scopus (www.scopus.com).

ное рабочее тело служит аналогом хладагентов, используемых в традиционных парогазовых холодильных установках, а процесс размагничивания—намагничивания — аналогом циклов сжатия—расширения. Стоит отметить, что наибольший эффект охлаждения будет достигаться в окрестностях фазовых переходов. В случае материалов с ферромагнитным—парамагнитным (ФМ—ПМ) переходом, увеличение внешнего магнитного поля приводит к нагреву материала (прямой МКЭ), тогда как для материалов с ферромагнитным—антиферромагнитным (ФМ—АФМ) переходом влияние внешнего поля приводит к охлаждению материала (обратный МКЭ) [6]. Также большой интерес представляют материалы, в которых магнитный переход сопровождается структурным фазовым превращением, что приводит к существенному увеличению МКЭ.

До сих пор не налажено массовое производство устройств, работающих на принципе магнитного охлаждения при комнатных температурах. Со времени появления первого образца, разработанного Брауном в 1976 г. [7], исследовательские группы по всему миру работают над созданием таких холодильников. Существует ряд проблем, которые необходимо решить, прежде чем удастся производить магнитные холодильные устройства в промышленных масштабах. Наиболее важно найти подходящие для роли хладагента материалы с большими МКЭ в малых полях, которые были бы созданы из нетоксичных элементов и являлись бы эффективными теплоносителями, работающими на высоких частотах. Помимо этого, они должны обладать химической стабильностью, высокой теплопроводностью, а также превосходной механической целостностью, чтобы избежать деградации и последующе-

го уменьшения МКЭ. Недавно были предложены новые концепции холодильников, которые, однако, пока не получили подтверждения. Например, предложено комбинировать электрокалорический эффект и МКЭ или использовать термодиодный механизм [12–17]. Однако наиболее затруднительной представляется проблема уменьшения гистерезиса физических характеристик материала, что приводит к деградации хладагента и существенно понижает энергоэффективность магнитного охлаждающего устройства.

Для решения этих проблем требуется понимание природы возникновения гистерезиса на микро- и макроскопическом уровнях [14–17]. Поэтому, несмотря на то что с момента открытия гигантского МКЭ при комнатной температуре для соединения  $Gd_5(Si_2Ge_2)$  [8] прошло 25 лет, интерес к исследованию оптимизации технологии магнитного охлаждения не угасает. В настоящее время проводятся интенсивные прикладные и фундаментальные исследования с участием инженеров, с одной стороны, и материаловедов, выполняющих теоретические и экспериментальные исследования — с другой. Вопросы технологии магнитокалорического охлаждения посвящают крупные научные проекты, финансируемые на высоком уровне, международные конференции с участием ведущих ученых со всего мира и высокорейтинговые публикации. По данным базы Scopus, в последние десять лет наблюдается повышенный интерес к исследованию МКЭ, подтверждаемый ростом числа научных публикаций по данной тематике (рис. 1).

## МКЭ В РАЗНЫХ МАТЕРИАЛАХ

В работах [18–27] обсуждают рассмотренные выше проблемы МКЭ и задачи его оптимизации с точки зрения как экспериментальных, так и теоретических исследований. Представлены экспериментальные результаты ведущих российских исследовательских групп, выполняющих исследования магнитокалорических, теплофизических, транспортных свойств материалов с МКЭ в квазистационарных и импульсных магнитных полях. Теоретические исследования охватывают вопросы моделирования процессов теплопереноса, первопринципного и феноменологического подхода к описанию особенностей магнитокалорических свойств.

В работе [18] представлен обзор феноменологических и микроскопических моделей для предсказания свойств магнитокалорических материалов, охватывающий эффективные подходы к описанию МКЭ за последние 20 лет. В работах [19–27] освещены результаты исследования магнитных,

электронных и термодинамических свойств конкретных материалов, в которых наблюдается МКЭ.

Авторы работы [19] экспериментально изучали электрические, тепловые и магнитокалорические свойства сплава  $\text{LaFe}_{11.1}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$  и обнаружили, что на температурной зависимости теплоемкости исследованного сплава наблюдается максимум при  $T = 247$  К, связанный с ФМ–ПМ фазовым переходом. Величина максимума немного уменьшается с магнитным полем, а его положение смещается в область более высоких температур. Прямые измерения МКЭ показали, что его величина в поле 1.8 Тл равна  $\Delta T_{\text{ad}} = 2.4$  К, что соответствует величине изменения магнитной части энтропии  $\Delta S_{\text{mag}} = 4.6$  Дж/кг К.

В работе [20] проведено измерение МКЭ сплава  $\text{DyNi}_2$  с помощью прямого метода при его адиабатическом размагничивании. Авторы показали, что в области фазового перехода при температуре криостатирования 46 К максимальное значение адиабатического изменения температуры достигает  $\Delta T_{\text{ad}} = -6.2$  К в магнитном поле 10 Тл.

Авторы работы [21] провели теоретический анализ экспериментальных данных, полученных при исследовании магнитоструктурных и магнитокалорических свойств соединения  $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{NiGe}$  ( $0.05 \leq x \leq 0.80$ ). Для спиновой подсистемы они использовали приближение молекулярного поля, а для структурной – приближение смещенного гармонического осциллятора. Было продемонстрировано, что в зависимости от соотношения между ортогональным полем и обменно-структурными вкладками, которые описывают взаимодействие спиновой и структурной подсистем, может реализоваться ряд особенностей, наблюдаемых в эксперименте.

Для экспериментального изучения магнитных фазовых переходов авторы работы [22] применили широкопольный керр-микроскоп, в котором используется магнитооптический эффект Керра. Для сплава  $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$  было показано, что магнитный фазовый переход из АФМ в ФМ состояние происходит при температуре 323.5 К, а обратный ФМ–АФМ-переход – при 317 К. Хорошее согласие полученных результатов с известными из литературы экспериментальными и теоретическими данными свидетельствует о том, что керр-микроскопия может быть использована в качестве нового информативного бесконтактного метода для исследования фазовых переходов, в том числе и при МКЭ.

Магнитные и магнитотепловые свойства, в том числе  $\Delta T_{\text{ad}}$  и  $\Delta S_{\text{mag}}$ , системы  $\text{Tm}_{1-x}\text{Y}_x(\text{Co}_{0.84}\text{Fe}_{0.16})_2$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) исследованы в работе [23]. Было установлено, что в соединениях с  $x \leq 0.2$  максималь-

ные значения  $\Delta S_{\text{mag}}$  при низких температурах превышают  $\Delta S_{\text{mag}}$  в области температуры Кюри  $T_C$  в несколько раз (до 12 раз), а в сплавах  $\text{Tm}_{0.4}\text{Y}_{0.6}(\text{Co}_{0.84}\text{Fe}_{0.16})_2$  и  $\text{Tm}_{0.6}\text{Y}_{0.4}(\text{Co}_{0.84}\text{Fe}_{0.16})_2$  наблюдается обратный МКЭ, причем в широком интервале температур. Полученные в [23] результаты могут быть полезными в дальнейшем развитии технологии магнитного охлаждения.

Намагниченность и МКЭ быстрозакаленного сплава  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Al}_2\text{Sn}_{13}$  в интервале температур от 100 до 350 К и в магнитных полях до 18 кЭ экспериментально исследованы в работе [24]. Установлено, что вблизи температуры Кюри наблюдается прямой МКЭ, величина которого не зависит от скорости изменения температуры. Напротив, вблизи магнитоструктурного фазового перехода имеет место обратный МКЭ, пропорционально зависящий от скорости изменения температуры. Данный факт может быть связан с эффектом кинетической релаксации в мартенситной фазе и необратимостью фазового перехода.

В работе [25] исследовали процессы теплопереноса в ячейках магнитного охлаждения, содержащих микропровода  $\text{Fe}_{51}\text{Rh}_{49}$ . Выполнена оценка распределения температур, получены значения времен релаксации для различных скоростей потока теплоносителя. Показано, что при скорости потока теплоносителя 2.5 м/с для микропроводов толщиной 10 и 50 мкм времена релаксации составили 0.8 и 1.4 мс соответственно. Увеличение скорости потока теплоносителя более чем в 3 раза приводит к уменьшению времени релаксации более чем в 2 раза. Авторы предполагают, что использование микропроводов Fe–Rh в ячейках магнитного охлаждения может быть перспективным для технологии магнитного охлаждения.

В работе [26] проведены теоретические исследования свойств модулированных мартенситных структур сплава  $\text{Mn}_2\text{NiGa}$ . Показано, что свойства основного состояния аустенитных и мартенситных фаз, а также их стабильность во многом зависят от выбора обменно-корреляционного функционала. Учет обменно-корреляционных эффектов за пределами приближения обобщенного градиента приводит к дестабилизации модулированных структур 6M, 10M и 14M относительно аустенита. Результаты работы могут быть использованы для оценки энергии межфазных границ двойниковых структур и их взаимосвязи с микроструктурой сплавов с памятью формы.

Авторы работы [27] использовали эталонный магнитокалорический материал Gd для отработки новых экспериментальных методов измерения магнитных и термодинамических свойств в ква-

зистационарных и импульсных магнитных полях до 40 кЭ. В частности, в импульсных полях использован метод бесконтактного измерения температуры на основе ИК волоконно-оптического датчика температуры [28, 29]. Предложенный метод позволяет одновременно измерять изменение намагниченности и  $\Delta T_{\text{ad}}$  на уровне временного разрешения 1 мкс с погрешностью около 0.1 К. С помощью новой методики продемонстрировано, что максимальное значение МКЭ составляет  $\Delta T_{\text{ad}} = 7.3$  К при комнатной температуре в импульсном магнитном поле 40 кЭ.

Мы надеемся, что представленные в данном номере журнала работы будут стимулировать дальнейшие исследования свойств магнитокалорических материалов и внесут вклад в развитие технологии магнитного охлаждения.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Isaac M., Van Vuuren D.P.* Modeling global residential sector energy demand for heating and air conditioning in the context of climate change // *Energy policy*. 2009. V. 37. P. 507–521.
2. *Gutfleisch O., Willard M.A., Brück E., Chen C.H., Sankar S., Liu J.P.* Magnetic materials and devices for the 21st century: stronger, lighter, and more energy efficient // *Advanced Mater.* 2011. V. 23. P. 821–842.
3. *Kitanovsky A.* Applications of Magnetocaloric Materials // *Encyclopedia of Smart Materials*. 2022. V. 5. P. 418.
4. *Khovaylo V.V., Taskaev S.V.* Magnetic Refrigeration: From Theory to Applications // *Encyclopedia of Smart Materials*. Oxford: Elsevier. 2022. P. 407–417.
5. *Tishin A.M., Spichkin Y.I.* The magnetocaloric effect and its applications. *Condensed Matter Physics*. CRC Press, 2003.
6. *Gschneidner Jr K.A., Pecharsky V.K., Tsokol A.O.* Recent developments in magnetocaloric materials // *Rep. Prog. Phys.* 2005. V. 68. № 6. P. 1479–1539.
7. *Brown G.V.* Magnetic heat pumping near room temperature // *J. Appl. Phys.* 1976. V. 47. P. 3673–3680.
8. *Pecharsky V.K., Gschneidner Jr. K.A.* Tunable magnetic regenerator alloys with a giant magnetocaloric effect for magnetic refrigeration from 20 to 290 K // *Appl. Phys. Lett.* 1997. V. 70. № 24. P. 3299–3301.
9. *Yu B.F., Gao Q., Zhang B., Meng X.Z., Chen Z.* Review on research of room temperature magnetic refrigeration // *Int. J. Refrig.* 2003. V. 26. № 6. P. 622–636.
10. *Liu J., Gottschall T., Skokov K.P., Moore J.D., Gutfleisch O.* Giant magnetocaloric effect driven by structural transitions // *Nat. Mater.* 2012. V. 11. № 7. P. 620–626.
11. *Kitanovski A.* Energy Applications of Magnetocaloric Materials // *Adv. Energy Mater.* 2020. V. 10. P. 1903741.
12. *Gschneidner Jr K.A., Pecharsky V.K.* Thirty years of near room temperature magnetic cooling: Where we are today and future prospects // *Int. J. Refrig.* 2008. V. 31. № 6. P. 945–961.
13. *Sandeman K.G.* Magnetocaloric materials: The search for new systems // *Scr. Mater.* 2012. V. 67. № 6. P. 566–571.
14. *Gutfleisch O., Gottschall T., Fries M., Benke D., Radulov I., Skokov K.P., Wende H., Gruner M., Acet M., Entel P., Farle M.* Mastering hysteresis in magnetocaloric materials // *Philos. Trans. Royal Soc. A: Math. Phys. Eng.* 2016. V. 374. № 2074. P. 20150308–21.
15. *Lyubina J.* Magnetocaloric materials for energy efficient cooling // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2017. V. 50. № 5. P. 053002.
16. *Franco V., Blázquez J.S., Ipus J.J., Law J.Y., Moreno-Ramírez L.M., Conde A.* Magnetocaloric effect: From materials research to refrigeration devices // *Prog. Mater. Sci.* 2018. V. 93. P. 112–232.
17. *Scheibel F., Gottschall T., Taubel A., Fries M., Skokov K.P., Terwey A., Keune W., Ollefs K., Wende H., Farle M., Acet M., Gutfleisch O., Gruner M.E.* Hysteresis design of magnetocaloric materials – From basic mechanisms to applications // *Energy Technol.* 2018. V. 6. № 8. P. 1397–1428.
18. *Соколовский В.В., Мирошкина О.Н., Бучельников В.Д.* Обзор современных теоретических методов исследования магнитокалорических материалов // *ФММ*. 2022. Т. 123. № 4. С. 344–402.
19. *Абдулкадирова Н.З., Гамзатов А.Г., Алиев А.М., Gebara P.* Теплофизические и магнитокалорические свойства сплава  $\text{LaFe}_{11.1}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$  // *ФММ*. 2022. Т. 123. № 4. С. 443–447.
20. *Кузнецов А.С., Маширов А.В., Алиев А.М., Петров А.О., Аникин М.С., Мусабилов И.И., Амиров А.А., Кон И.А., Коледов В.В., Крюков А.П., Шавров В.Г.* Магнитокалорический эффект при адиабатическом размагничивании поликристаллического сплава  $\text{DyNi}_2$  // *ФММ*. 2022. Т. 123. № 4. С. 425–429.
21. *Митюк В.И., Римский Г.С., Вальков В.И., Головачев А.В., Маширов А.В., Коледов В.В., Таскаев С.В.* Низкотемпературные особенности магнитных и магнитокалорических свойств системы  $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{NiGe}$  ( $0.05 \leq x \leq 0.8$ ) // *ФММ*. 2022. Т. 123. № 4. С. 414–419.
22. *Тааев Т.А., Амиров А.А., Алиев А.М., Чиркова А., Солдатов И. В., Шефер Р.* Исследование магнитного фазового перехода сплава  $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$  с использованием методов керр-микроскопии // *ФММ*. 2022. Т. 123. № 4. С. 430–435.
23. *Аникин М.С., Тарасов Е.Н., Рагозина М.В., Потапов Е.В., Зинин А.В.* Магнитные и магнитотепловые свойства соединений  $\text{Tm}_{1-x}\text{Y}_x(\text{Co}_{0.84}\text{Fe}_{0.16})$  // *ФММ*. 2022. Т. 123. № 4. С. 436–442.
24. *Гамзатов А.Г., Алиев А.М., Хизриев Ш.К.* Прямой и обратный магнитокалорический эффект в ленточном образце сплава Гейслера  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Al}_2\text{Sn}_{13}$  // *ФММ*. 2022. Т. 123. № 4. С. 420–424.
25. *Павлухина О.О., Соколовский В.В., Бучельников В.Д., Загребин М.А.* Исследование процессов теплопере-

- носа в системе, содержащей микропровода Fe–Rh // ФММ. 2022. Т. 123. № 4. С. 409–413.
26. Ерагер К.Р., Байгутлин Д.Р., Соколовский В.В., Бучельников В.Д. Обменно-корреляционные эффекты в модулированных мартенситных структурах сплава  $Mn_2NiGa$  // ФММ. 2022. Т. 123. № 4. С. 403–408.
27. Каманцев А.П., Коледов В.В., Шавров В.Г., Бутвина Л.Н., Головчан А.В., Вальков В.И., Тодрис Б.М., Таскаев С.В. Магнитокалорический эффект и намагниченность гадолиния в квазистационарных и импульсных магнитных полях до 40 кЭ // ФММ. 2022. Т. 123. № 4. С. 448–452.
28. Kamantsev A.P., Koledov V.V., Mashirov A.V., Shavrov V.G., Yen N.H., Thanh P.T., Quang V.M., Dan N.H., Los A.S., Gilewski A., Tereshina I.S., Butvina L.N. Measurement of magnetocaloric effect in pulsed magnetic fields with the help of infrared fiber optical temperature sensor // J. Magn. Magn. Mater. 2017. V. 440. P. 70–73.
29. Каманцев А.П., Коледов В.В., Шавров В.Г., Бутвина Л.Н., Головчан А.В., Сиваченко А.П., Тодрис Б.М., Вальков В.И., Кошелев А.В., Шандрюк Г.А. Магнитокалорический эффект и намагниченность композитного материала на основе MnAs в импульсных магнитных полях до 40 кЭ // Челяб. физ.-мат. журн. 2020. Т. 5. С. 537–544.