

Effect of Si Addition on Glass-Forming and Magnetocaloric Effect in CdCoAl Bulk Glassy Alloys

Qian Li, Baolong Shen

Zhejiang Province Key Laboratory of Magnetic Materials and Application Technology, Key Laboratory of Magnetic Materials and Devices, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo

Email: blshen@nimte.ac.cn

Received: Apr. 25th, 2011; revised: May 20th, 2011; accepted: May 27th, 2011.

Abstract: In this work, the Gd-Co-Al-Si bulk glassy alloys were synthesized by suck-cast method. The structure, thermal stability and magnetism of the alloys were taken by the X-ray diffraction (XRD), differential scanning calorimetry (DSC) and physical property measurement system (ppms) analysis. It is found that micro content of Si addition can extend the supercooled liquid region (ΔT_x). As the result, the glass-forming ability (GFA) of the Gd-based alloys dramatically increased. The alloys also exhibit large magnetocaloric effect (MCE), i.e., having the magnetic entropy change (ΔS_m) of $9.2 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ and the regirigerant capacity (RC) of $800 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Keywords: Gd-Based Bulk Glassy Alloys; Glass-Forming Ability; Magnetocaloric Effect; Magnetic Entropy Change

Si 添加对 GdCoAl 系合金非晶形成能力和磁热效应的影响

李 蓁, 沈宝龙

浙江省磁性材料及其应用技术重点实验室, 中国科学院磁性材料与器件重点实验室,
中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 宁波

Email: blshen@nimte.ac.cn

收稿日期: 2011 年 4 月 25 日; 修回日期: 2011 年 5 月 20 日; 录用日期: 2011 年 5 月 27 日

摘 要: 利用铜模吸铸法制备了 Gd-Co-Al-Si 非晶合金。利用 X 射线衍射(XRD)、差示扫描量热法(DSC)和物性测量装置(PPMS)研究了其结构、热稳定性和磁热效应。结果显示: 微量 Si 元素的加入可以显著提高合金的非晶形成能力和热稳定性。合金同时具有良好的磁热效应, 具有 $9.2 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$ 的最大磁熵变值(ΔS_m)和 800 J/kg 磁致冷能力值(RC)。该研究表明 GdCoAlSi 合金可作为一种良好的磁致冷工质工作在液氮温区的附近。

关键词: Gd 基大块非晶合金; 非晶形成能力; 磁热效应; 磁熵变

1. 引言

稀土基块体非晶合金具有很多引人注目的性质, 例如较高的非晶形成能力^[1-3]、可观的磁热效应^[4,5]、较低的玻璃转化温度以及在过冷液相区的超塑性^[6]等。这些性质使其在基础研究和工程应用方面均受到广泛关注。近年来, 随着人们对节能环保意识的不断增强, 磁致冷技术由于具有高效节能、绿色环保的优点受到世界众多研究人员的广泛关注^[7,8]。由于非晶态金属材料具有很多优异的性能, 包括可调的相转变温度, 高的电阻率, 小的涡流和良好的抗腐蚀特性等,

这使他们在磁热效应研究中具有独特的优势^[9]。研究表明, 非晶态磁致冷材料的磁熵变可以达到甚至超过一些晶态材料, 此外, 非晶态材料通常还具有较宽的制冷温区, 这使它们具有很高的制冷效率值。近年来, 一系列的 Gd 基块体非晶合金, 如 $\text{Gd}_{55}\text{Co}_{20}\text{Al}_{25}$ ^[5], $\text{Gd}_{36}\text{Y}_{20}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$ ^[10], $\text{Gd}_{53}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}\text{Zr}_3$ ^[9]等相继被开发出来。然而, 这些合金成份的非晶形成能力还不够大, 这使其应用受到很大的限制。在本工作中, 我们通过 Si 元素的添加, 开发了更大非晶形成能力的 GdCoAlSi 体系非晶合金, 并探讨了 Si 的加入对其非晶形成能力和磁热效应的影响。

2. 实验方法

将 Gd、Co、Al、Si 元素按设计比例称量配制，利用真空电弧熔炼法在高纯氩气气氛中熔炼母合金，其中 Gd、Co、Al、Si 原料纯度分别为 99.9%、99.99%、99.99% 和 99.99%，母合金反复熔炼五次以保证成份的均匀性。利用铜模吸铸法制备得到棒状合金。利用 Bruker AXS 公司的 X 射线衍射仪(CuK α)对合金棒进行结构分析，利用 NETZSCH DSC 404C 的差示扫描量热仪测定合金的热力学参数。利用 PPMS-9 型多功能物性测量系统测定合金的居里温度和等温磁化曲线。

3. 结果与讨论

3.1. Gd-Co-Al-Si 合金的形成能力和热稳定性

图 1 是不同成份临界尺寸的 $Gd_{55}Co_{20}Al_{25-x}Si_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4$) 块体非晶合金的 XRD 图谱，每条曲线上均只有弥散的散射峰，证明其为单一的非晶结构。当 $x = 0$ 时，块体非晶合金的临界尺寸为 2 mm；随着 Si 元素微量添加到 1 at% 和 2 at% 时，块体非晶合金的临界尺寸显著增加到 5 mm；当 Si 元素增加到 3 at%，块体非晶合金的临界尺寸略有下降，减小为 4.5 mm；此后，随着 Si 元素继续增加，块体非晶合金的临界尺寸迅速下降，在 4 at% 的 Si 加入时，只能获得 1 mm 的块体非晶合金。

图 2 是 $Gd_{55}Co_{20}Al_{25-x}Si_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4$) 块体非晶合金的晶化行为的 DSC 图。当没有 Si 加入时，合金的 ΔT_x 为 72 K；当加入 1 at% 的 Si 时，合金的 ΔT_x 增加到

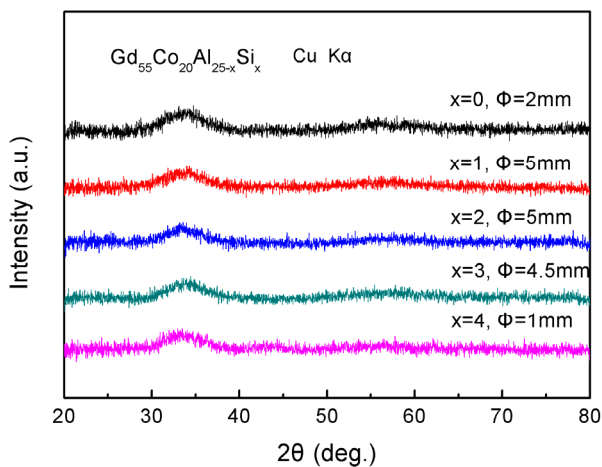


Figure 1. The powder XRD patterns of the cast $Gd_{55}Co_{20}Al_{25-x}Si_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4$) glassy alloy rods

图 1. 铸态 $Gd_{55}Co_{20}Al_{25-x}Si_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4$) 合金棒的 XRD 图

79 K；当加入的 Si 的含量有 1 at% 增加到 2 at% 时，合金的 T_g 、 T_x 和 ΔT_x 基本保持不变；当 Si 继续增加到 3 at.%，合金的 ΔT_x 迅速降低到 64 K；当 Si 进一步增加到 4 at.%，合金的 ΔT_x 仅剩 59 K。做为合金热稳定性的表征参数之一， $Gd_{55}Co_{20}Al_{25-x}Si_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4$) 块体非晶合金 ΔT_x 的变化与其非晶形成能力的变化基本一致。图 3 是 $Gd_{55}Co_{20}Al_{25-x}Si_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4$) 块体非晶合金凝固过程 DSC 曲线。合金的液相线温度随着 Si 含量的增加持续上升，由最初的 1000 K 上升到 1127 K，由此导致合金的约化玻璃转化温度随着 Si 的加入持续降低：从没有 Si 加入时的 0.597 下降到 4 at% 的 Si 的加入时的 0.544。

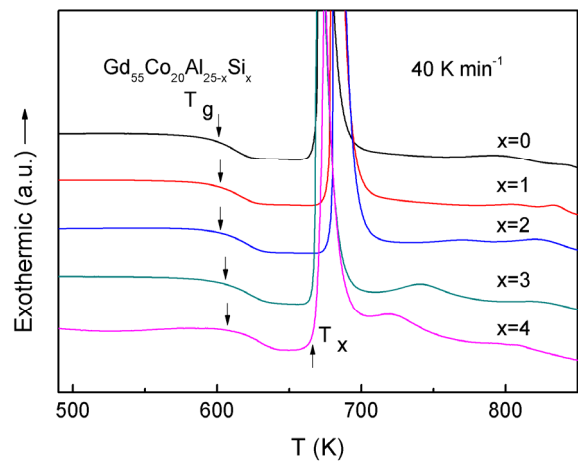


Figure 2. The DSC curves of the procedure of crystallization of $Gd_{55}Co_{20}Al_{25-x}Si_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4$) glassy alloy rods
图 2. $Gd_{55}Co_{20}Al_{25-x}Si_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4$) 块体非晶合金晶化行为 DSC 图

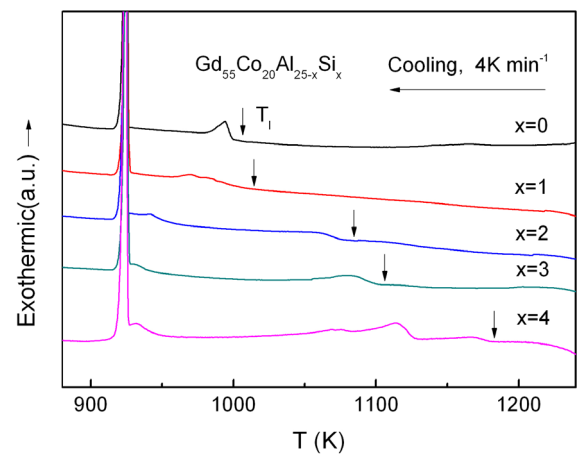


Figure 3. The SC curves of the cooling procedure of $Gd_{55}Co_{20}Al_{25-x}Si_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4$) glassy alloy rods
图 3. $Gd_{55}Co_{20}Al_{25-x}Si_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4$) 块体非晶合金凝固行为 DSC 曲线

当加入 1 at% 的 Si 元素时, 合金的 ΔT_x 和 T_{rg} 均为最大值, 这说明它具有最好的热稳定性, 我们认为微量元素 1 at% 的 Si 元素的加入可以提高合金的热稳定性, 从而导致大的非晶形成能力。然而, 加入 2 at% 的 Si 元素时, 合金的 ΔT_x 保持在最大值, 但是 T_{rg} 却显著下降, 此时合金依然具有很高的形成能力, 这个现象的原因还有待更深入的研究。

3.2. Gd-Co-Al-Si 合金的磁热效应

图 4 是 $Gd_{55}Co_{20}Al_{25-x}Si_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4$) 合金在外场为 200 Oe 时的 $M-T$ 关系曲线, 从图中可以看到合金的居里温度随 Si 元素含量变化不大, 均在 100~110 K 之间。图 5 是做为代表的 $Gd_{55}Co_{20}Al_{24}Si_1$ 的等温磁化曲线图。外场变化范围为 0~5 T, 测量方式均采用升场测量, 测量范围为 20~180 K, 在 80~140 K 温度范围内测量间隔为 5 K, 其余远离居里温度处测量间隔为 10 K, 在整个测量中, 磁场扫描的速率足够慢, 以保证系统时刻处于等温状态。根据麦克斯韦关系式

$$\Delta S_m = \int_{H_{min}}^{H_{max}} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right) dH, \quad (1)$$

我们计算得到在外磁场变化为 0~50 kOe 时 $Gd_{55}Co_{20}Al_{25-x}Si_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4$) 合金的磁熵变值。图 6 为 $Gd_{55}Co_{20}Al_{25-x}Si_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4$) 合金在外磁场变化为 0~50 kOe 时的等温磁熵变值与温度的关系曲线。从图中我们可以看到磁熵变的最大值均出现在各个成份的居里温度附近, 磁熵变值随着远离居里温度而逐渐减小。随着 Si 元素含量的变化, 磁熵变值的最大值基本不发生改变。 $Gd_{55}Co_{20}Al_{25}$, $Gd_{55}Co_{20}Al_{24}Si_1$,

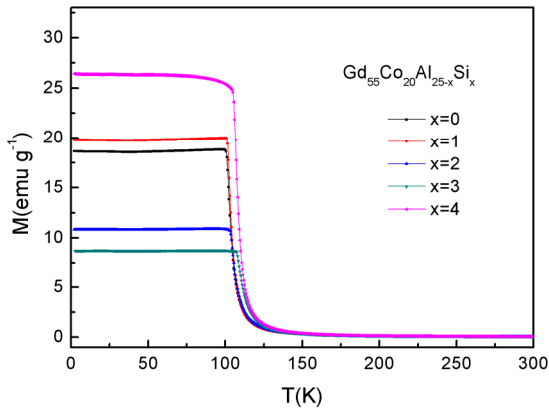


Figure 4. Temperature dependence of the magnetization in a magnetic field of 200 Oe for the $Gd_{55}Co_{20}Al_{25-x}Si_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4$) BGAs
图 4. $Gd_{55}Co_{20}Al_{25-x}Si_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4$) 随温度变化的磁化曲线, 测量场为 200 Oe

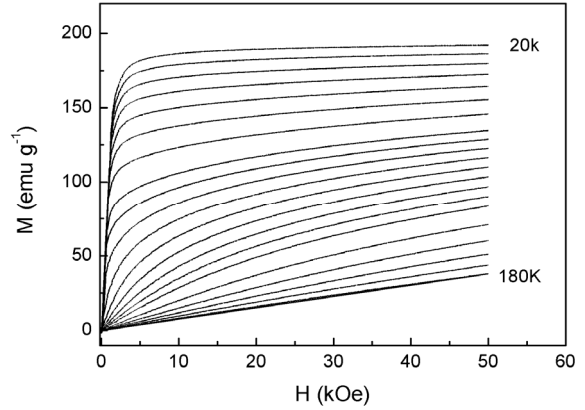


Figure 5. Isothermal magnetization as a function of magnetic field at various temperatures of $Gd_{55}Co_{20}Al_{24}Si_1$ BGA
图 5. $Gd_{55}Co_{20}Al_{24}Si_1$ 非晶合金的等温磁化曲线

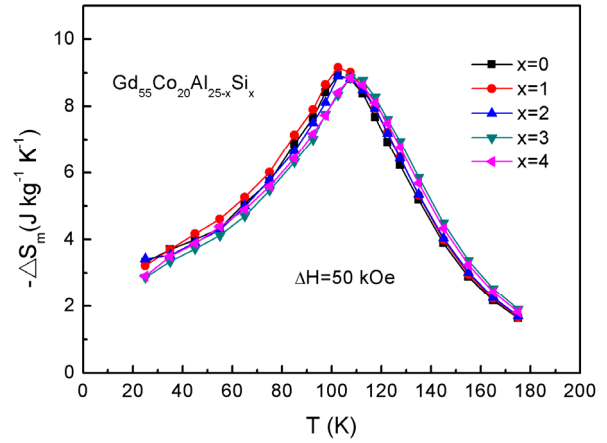


Figure 6. Magnetic entropy change as a function of temperature for $Gd_{55}Co_{20}Al_{25-x}Si_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4$) BGAs from 0 to 50 kOe
图 6. $Gd_{55}Co_{20}Al_{25-x}Si_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4$) 非晶合金在外磁场变化为 0~50 kOe 时的等温磁熵变曲线与温度的关系

$Gd_{55}Co_{20}Al_{23}Si_2$, $Gd_{55}Co_{20}Al_{22}Si_3$, $Gd_{55}Co_{20}Al_{21}Si_4$ 的磁熵变值的最大值分别为 $8.9 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $9.2 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $8.9 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $8.9 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 和 $8.8 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。这些磁熵变值虽然小于一些晶体材料, 但是与单质 Gd 和其他稀土基磁致冷材料的磁熵变值大小相当^[11-13], 同时要大于 Fe 基非晶或纳米晶带材的磁熵变值(小于 $2 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)^[14-16]。我们认为 Gd 合金大的磁熵变值来自于元素 Gd 的较大的磁矩。

除了磁熵变值, 在实际应用中, 评价一种材料的磁致冷的能力还有磁致冷能力参数(RC)。理想的埃里克森循环需要在一个比较宽的温区内均有较大的磁熵变值, 根据公式

$$RC = -\Delta S_m^{\max} \times \delta T_{FWHM}, \quad (2)$$

我们计算得到 Si 含量为 0~4 at% 时, 合金的 RC

值分别为 $758 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}$, $800 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}$, $774 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}$, $770 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $760 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。一般认为, 稀土基非晶材料在一个较大温区都具有可观的磁熵变值从而导致具有很大 RC 值的原因在于其原子无序排列的结构。

4. 结论

我们采用吸铸法制备了 $\text{Gd}_{55}\text{Co}_{20}\text{Al}_{25-x}\text{Si}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4$) 非晶合金。在研究中我们发现, 1 at% 的 Si 的加入可以显著的提高合金的过冷液相区(ΔT_x)的范围, 使其从 72 K($\text{Gd}_{55}\text{Co}_{20}\text{Al}_{25}$)增加到 79 K。在这种情况下, 我们成功的制备了直径为 5 mm 的非晶合金棒材。同时, 我们对其磁热性能进行了研究, 该合金居里温度在 100 K 附近, 具有 $9.2 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$ 的最大磁熵变值(ΔS_m)和 800 J/kg 磁致冷能力值(RC)。该研究表明 GdCoAlSi 合金可作为一种良好的磁致冷工质工作在液氮温区的附近。

5. 致谢

感谢国家杰出青年科学基金项目(50825103)和中国科学院项目百人计划项目(KGCX-2-YW-803)对本工作的资助。

参考文献 (References)

- [1] W. H. Wang, D. Q. Zhao, M. X. Wang, et al. Formation of cerium-based bulk metallic glasses. *Acta Materialia*, 2006, 54(11): 3025-3032.
- [2] F. Q. Guo, S. J. Poon, and G. J. Shiflet. Metallic glass ingots based on yttrium. *Applied Physics Letters*, 2003, 83(13): 2575-2577.
- [3] S. Li, X. K. Xi, W. H. Wang, et al. Formation and properties of new heavy rare-earth-based bulk metallic glasses. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2005, 6(7): 823-827.
- [4] Q. Luo, D. Q. Zhao, M. X. Pan, et al. Magnetocaloric effect of Ho-, Dy-, and Er-based bulk metallic glasses in helium and hydrogen liquefaction temperature range. *Applied Physics Letters*, 2007, 90(21): Article ID 211903.
- [5] J. Du, Q. Zheng, Y. B. Li, et al. Large magnetocaloric effect and enhanced magnetic refrigeration in ternary Gd-based bulk metallic glasses. *Journal of Applied Physics*, 2008, 103(2): Article ID 023918.
- [6] B. Zhang, R. J. Wang, D. Q. Zhao, et al. Properties of Ce-based bulk metallic glass-forming alloys. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 2004, 70(22): Article ID 224208.
- [7] K. A. Gschneidner, V. K. Pecharsky, and A. O. Tsokol. Recent developments in magnetocaloric materials. *Reports on Progress in Physics*, 2005, 68(6): 1479-1539.
- [8] O. Tegus, E. Brück, L. Zhang, et al. Magnetic-phase transitions and magnetocaloric effects. *Physica B*, 2002, 319(1-4): 174-192.
- [9] Q. Luo, D. Q. Zhao, M. X. Pan, et al. Magnetocaloric effect in Gd-based bulk metallic glasses. *Applied Physics Letters*, 2006, 89(8): Article ID 081914.
- [10] L. Liang, X. Hui, Y. Wu, et al. Large magnetocaloric effect in $\text{Gd}_{36}\text{Y}_{20}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$ bulk metallic glass. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 457(1-2): 541-544.
- [11] L. Liang, X. Hui, C. M. Zhang, et al. A Dy-based bulk metallic glass with high thermal stability and excellent magnetocaloric properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 463(1-2): 30-33.
- [12] Q. Y. Dong, B. G. Shen, J. Chen, et al. Large magnetic refrigerant capacity in $\text{Gd}_{71}\text{Fe}_3\text{Al}_{26}$ and $\text{Gd}_{65}\text{Fe}_{20}\text{Al}_{15}$ amorphous alloys. *Journal of Applied Physics*, 2009, 105(5): Article ID 053908.
- [13] J. Du, Q. Zheng, E. Brück, et al. Spin-glass behavior and magnetocaloric effect in Tb-based bulk metallic glass. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2009, 321(5): 413-417.
- [14] V. Franco, C. F. Conde, A. Conde, et al. Enhanced magnetocaloric response in Cr/Mo containing Nanoperm-type amorphous alloys. *Applied Physics Letters*, 2007, 90(5): Article ID 052509.
- [15] F. Johnson, R. D. Shull. Amorphous-FeCoCrZrB ferromagnets for use as high-temperature magnetic refrigerants. *Journal of Applied Physics*, 2006, 99(8): Article ID 08K909.
- [16] V. Franco, C. F. Conde, J. S. Blázquez, et al. A constant magnetocaloric response in FeMoCuB amorphous alloys with different Fe/B ratios. *Journal of Applied Physics*, 2007, 101(9): Article ID 093903.