



Efekt magnetokaloryczny w nieuporządkowanych
strukturalnie stopach i związkach międzymetalicznych
pierwiastków ziem rzadkich z metalami przejściowymi

ROZPRAWA DOKTORSKA

mgr inż. Natalia Pierunek

Promotor: prof. dr hab. Bogdan Idzikowski

Promotor pomocniczy: dr inż. Zbigniew Śniadecki

Streszczenie

Efekt magnetokaloryczny to zjawisko, w którym materiał magnetyczny zmienia swoją temperaturę pod wpływem pola magnetycznego. Celem niniejszej dysertacji doktorskiej była analiza właściwości fizycznych stopów amorficznych opartych na atomach Gd o wzorze ogólnym $Gd_{65}Fe_{15-x}Co_{5+x}Al_{10}X_5$ ($x = 0, 5, 10$; $X = Al, Si, B$), oraz faz Lavesa $Y_{1-x}R_xCo_2$ ($0 \leq x \leq 1$; $R = Gd, Tb$), ze szczególnym uwzględnieniem wielkości fizycznych określających efekt magnetokaloryczny m.in. zmian entropii magnetycznej, czy wydajności chłodniczej. Ważnym aspektem było scharakteryzowanie wpływu wprowadzonego nieporządku strukturalnego na te właściwości. Poprzez wprowadzenie nieporządku strukturalnego możliwa była obserwacja uporządkowań magnetycznych nie występujących w stopach jednorodnych magnetycznie, bądź występujących w wąskim zakresie składów m.in. uporządkowań typu szkła spinowego, czy parimagnetyzmu.

Próbki wytworzono techniką *melt spinning* po wcześniejszym przygotowaniu stopów wyjściowych w procesie topienia indukcyjnego w atmosferze ochronnej Ar. W przypadku stopów $Gd_{65}Fe_{15-x}Co_{5+x}Al_{10}X_5$ ($x = 0, 5, 10$; $X = Al, Si, B$) analiza dyfraktogramów rentgenowskich wykazała występowanie fazy amorficznej z wyjątkiem stopu $Gd_{65}Fe_{15}Co_5Al_{10}Si_5$, w którym mimo znacznych szybkości chłodzenia obecna jest faza nanokrystaliczna. Poprzez niewielkie zmiany stechiometrii obserwuje się zmiany temperatury Curie od 150 do 195 K odpowiednio dla $Gd_{65}Fe_{10}Co_{10}Al_{10}B_5$ oraz $Gd_{65}Fe_{15}Co_5Al_{10}Si_5$. Na podstawie analizy pomiarów magnetycznych stwierdzono występowanie przemiany fazowej II rodzaju z ferri-do paramagnetyka we wszystkich badanych stopach. Przy użyciu metody numerycznego całkowania określono wartości wydajności chłodniczej i najwyższą wartością równą 748 J/kg, przy zmianie pola magnetycznego równej 5 T, charakteryzuje się stop $Gd_{65}Fe_{10}Co_{10}Al_{10}B_5$. W drugiej części rozprawy doktorskiej zawarto analizę właściwości fizycznych faz Lavesa o wzorze ogólnym $Y_{1-x}R_xCo_2$ ($0 \leq x \leq 1$; $R = Gd, Tb$). Poprzez wykorzystanie analizy Rietvelda stwierdzono występowanie struktury regularnej typu $MgCu_2$ (grupa przestrzenna $Fd-3m$). W przypadku stopów zawierających Gd stała sieciowa wzrasta z 7,215 do 7,250 Å, a dla stopów zawierających Tb stała sieciowa maleje z 7,215 do 7,205 Å, wraz ze wzrostem koncentracji R. Analiza pomiarów magnetycznych pozwoliła na określenie temperatury Curie, która zawiera się w zakresie od 74 do 407 K oraz od 38 do 205 K odpowiednio dla $Y_{1-x}Gd_xCo_2$ ($0 < x \leq 1$) oraz $Y_{1-x}Tb_xCo_2$ ($0 < x \leq 1$). Wartości wydajności chłodniczej również wzrastają wraz ze wzrostem zawartości Gd i Tb od 29 do 148 J/kg oraz od 57 do 222 J/kg dla odpowiednich podstawień. Wyrzewanie izotermiczne przeprowadzone dla stopu $Gd_{0.8}Y_{0.2}Co_2$ oraz analiza jego właściwości magnetycznych pozwala wskazać na relaksację strukturalną jako mechanizm powodującą zmniejszenie wartości wydajności chłodniczej o około 13% w porównaniu ze stopem wyjściowym. Wskazuje to na znaczną rolę nieporządku strukturalnego w kształtowaniu właściwości magnetycznych badanych stopów. Badane fazy Lavesa charakteryzują się przemianami fazowymi II rodzaju. Poprzez analizę pomiarów zmiennoprądowej podatności magnetycznej oraz ciepła właściwego sugeruje się występowanie parimagnetyzmu powyżej temperatury Curie w stopach z Tb.

Właściwości fizyczne badanych stopów są zdeterminowane poprzez wprowadzony nieporządek strukturalny, który wpływa na obserwowane uporządkowania magnetyczne (w porównaniu ze stopami jednorodnymi) oraz bezpośrednio wpływa na właściwości magnetokaloryczne badanych materiałów.