

国家科普知识重点图书

高新技术科普丛书



磁制冷技术

鲍雨梅 张康达 编著

Chemical Industry Press



化学工业出版社

国家科普知识重点图书

高新技术科普丛书



磁制冷技术

鲍雨梅 张康达 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

（此处文字模糊，疑似为出版信息或地址）

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

磁制冷技术/鲍雨梅, 张康达编著. —北京: 化学工业出版社, 2004. 3
(高新技术科普丛书)
ISBN 7-5025-5347-9

I. 磁… II. ①鲍…②张… III. ①磁学-应用-制冷技术②纳米材料-应用-制冷技术 IV. TB86

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 024853 号

高新技术科普丛书

磁制冷技术

鲍雨梅 张康达 编著

总策划: 陈逢阳 周伟斌

责任编辑: 张兴辉

责任校对: 王素芹

封面设计: 关 飞

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

聚鑫印刷有限责任公司印刷

三河市延风装订厂装订

开本 720 毫米×1000 毫米 1/16 印张 12 $\frac{3}{4}$ 字数 165 千字

2004 年 5 月第 1 版 2004 年 5 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-5347-9/TH·193

定 价: 25.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

内 容 提 要

本书为“高新技术科普丛书”之一。磁制冷技术是一种新型的、绿色环保的、21 世纪最具发展前景的制冷技术。本书着重阐述了磁制冷技术中的一些关键问题，包括磁制冷的基本原理和特点，系统和装置，磁制冷工质的性能和要求，以及纳米技术的应用等。

全书共 6 章，分别介绍了磁学的基本概念和典型磁性材料；磁制冷材料的基本知识、研究进展、磁性蓄冷材料和室温磁制冷材料；磁制冷的热力学基础、循环和特点及核去磁制冷；纳米磁性材料和典型纳米磁制冷工质的性能和研究进展；最新的磁制冷系统及装置等内容。

本书可供从事低温工程、制冷技术、磁性材料的研究开发和相关专业技术人员、研究人员和管理人员使用，也可供高等院校相关专业师生学习和阅读。

为了普及和推广高新技术，化学工业出版社组织几位两院院士和专家编写了《高新技术科普丛书》。本套丛书的特点是：介绍当今科学产业中的一些高新技术原理、特点、重要地位、应用及产业化的现状与发展前景；突出“新”，介绍的新技术、新理论和新方法不仅经实践证明是成熟、可靠的，而且是有应用前景的实用技术；力求深入浅出，图文并茂，知识性、科学性与通俗性、可读性及趣味性的统一，并充分体现科学思想和科学精神对开拓创新的重要作用。

《高新技术科普丛书》涉及与我国经济和社会可持续发展密切相关的高新技术，第一批9个分册包括绿色化学与化工、基因工程技术、纳米技术、高效环境友好的发电方式——燃料电池、最新分离技术（如超临界流体萃取、吸附分离技术、膜技术）、化学激光、生物农药等。本套丛书以后还将陆续组织出版多种高新技术分册。相信该套科普丛书对宣传普及科技知识、科学方法和科学精神，正确地理解、掌握科学，提高全民族的素质将会起到积极的作用。

洛角祥

2000年9月

序

数万年来，人类一直在了解、开发、利用我国周围的自然界，同时不断地认识着自身，科学技术也从一开始就随着人类的生存需求而产生和发展着。人类发展史充分验证了邓小平“科学技术是第一生产力”的论断。科学技术的发展，促进了人类文明和社会的发展。

21 世纪是信息时代，21 世纪是生命科技的世纪，21 世纪是新材料和先进制造技术迅速发展和广泛应用的世纪，21 世纪是高效、洁净和安全利用新能源的世纪，21 世纪是人类向空间、海洋、地球内部不断拓展的世纪，21 世纪是自然科学发生重大变革、取得突破性进展的时代。科学技术的发展、新技术的不断涌现，必将引起新的产业革命，对我国这样的发展中国家来说，既是挑战，也是机遇，而能否抓住发展机遇，关键在于提高全民族的科学文化水平，造就一支具有科学精神、懂得科学方法、具有知识创新和技术创新能力的高素质劳动者队伍。所以，发展教育和普及科学知识、弘扬科学精神、提倡科学方法是我们应对世纪挑战的首要策略。为此，1999 年 8 月，江总书记在视察中国科学院大连化学物理研究所时进一步强调了科普工作的重要性：“在加强科技进步和创新的同时，我们应该大力加强全社会的科学普及工作，努力提高全民族的科学文化素质。这项工作做好了，就可以为科技进步和创新提供广泛的群众基础。”

前言

磁制冷技术是一种高新制冷技术与方法，近年来一直受到国内外的关注。它不像传统的依靠气体的压缩和膨胀使工质发生相的改变而实现制冷那样，需要易导致大气臭氧层破坏的物质和应用结构复杂的气体压缩机等设备，而只要依靠磁性材料的磁热效应，通过磁化和去磁过程的反复循环达到制冷的目的，而且热效率高。因此，磁制冷技术被称为一种绿色环保的制冷技术而迅速地发展起来。

磁制冷技术的研究可追溯到 120 多年前磁热效应的发现，并在 20 世纪 30 年代开始应用于低温制冷，利用顺磁体绝热去磁达到了 0.1mK。70 年代首次将磁制冷技术应用于室温范围。90 年代以来，随着纳米技术和纳米磁性材料的不断创新，以及对它们的磁热效应的深入研究，特别是在室温磁制冷材料及磁制冷样机方面所取得的突破性进展，使得室温磁制冷技术的热效率有了很大的提高，使其有可能实现商业化。可以预期，磁制冷技术除了应用在极低温度及液化氦等小规模制冷外，在民用、空间和核技术等国防领域都有巨大的、潜在的应用市场，甚至有可能应用于中央空调、高档汽车空调、家用冰箱及家用空调等。所以它将成为 21 世纪最有发展前景的一种制冷技术，为广大制冷专业研究人员所重视。

全书共 6 章，包括磁制冷技术基本原理、系统和装置，磁制冷工质的性能和要求以及纳米技术的应用等，使读者了解目前国内外的研究现状及其前沿的研究动态，使这一高新技术得到普及与推广。编写过程中，作者根据多年从事制冷和相关专业技术工作的经验，充分收集了最新文献资料，并对其进行了系统的整理、分析和评述。为了让读者更好地掌握磁制冷技术，本书还简要介绍了有关磁学和磁性材料的基本知识，以便读者学习与阅读。

应指出，我国具有丰富的稀土资源，而新近发展的众多性能优良

的磁性材料都离不开稀土元素，因此，我国研究开发、普及推广磁制冷技术是大有可为的。我们希望通过本书的出版和发行，能在推进我国磁制冷技术的创新和发展、及早实现工程应用等方面发挥作用。

作为高新技术的一本科普读物，它应当具有知识性、科学性、通俗性、可读性，既要正确介绍磁制冷技术的知识，又要让非专业人士看得懂；既要普及深奥的技术原理和复杂的结构，又要让读者有兴趣读下去，这是我们所追求的目标。这本书对从事制冷技术的研究人员和工程技术人员也是非常有价值的，有助于他们系统地了解磁制冷这一高新技术，以及最新的国内外研究进展。

本书的第1、2、3章由张康达教授编著，其他各章由鲍雨梅编著，并共同统一整理了全部内容。由于编著者水平所限，书中不足之处在所难免，恳请读者批评指正。

编著者

2004.3 于杭州

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 低温制冷技术	3
1.2 磁制冷技术的特点	4
1.3 磁制冷的历史与发展	6
第 2 章 磁性材料及其基本性能	9
2.1 概述	11
2.2 磁学的基本概念	11
2.2.1 磁介质和分子磁矩	11
2.2.2 抗磁性介质的磁化	14
2.2.3 顺磁性介质的磁化	14
2.2.4 磁化强度	15
2.2.5 磁场强度与磁化率	17
2.3 典型磁性材料	19
2.3.1 软磁性材料	19
2.3.2 硬磁性材料 (永磁材料)	22
2.3.3 其他磁性材料	23
第 3 章 磁制冷材料	25
3.1 磁性材料的局域自旋	27
3.2 磁熵及自旋体系的温度	31
3.3 磁性介质的比热容和熵	33
3.3.1 自旋系统的比热容和熵	35

3.3.2	晶格系统的比热容和熵	37
3.3.3	电子系统的比热容和熵	40
3.4	应用实例与分析	41
3.4.1	铁磁性介质的磁矩、比热容与磁熵	41
3.4.2	磁熵和 J 值、 g 值的关系	43
3.5	磁制冷工质的研究进展	46
3.5.1	重稀土及其合金	47
3.5.2	稀土-过渡金属化合物	48
3.5.3	过渡金属及其化合物	50
3.5.4	钙钛矿氧化物	51
3.6	磁性蓄冷材料	53
3.6.1	磁性蓄冷材料应具备的条件	53
3.6.2	可供选择的磁蓄冷材料	57
3.6.3	磁性蓄冷材料的比热容与热导率	62
3.7	室温磁制冷材料	66
3.7.1	室温磁制冷材料的选择	67
3.7.2	室温磁制冷材料的研究进展	67
3.7.3	室温磁制冷材料的制备技术	69
3.7.4	室温磁制冷材料的研究方向	73

第4章 磁制冷技术 75

4.1	磁制冷的热力学基础	77
4.1.1	磁场的热力学关系	78
4.1.2	顺磁体的热力学性质	79
4.1.3	磁场强度不同时顺磁体温度的变化	83
4.2	磁热效应及其测试方法	86
4.2.1	磁热效应的基本理论	86
4.2.2	磁热效应的测试方法	87

4.3	磁制冷的热力学循环	91
4.3.1	绝热去磁制冷	91
4.3.2	磁制冷循环	93
4.4	磁制冷的效率和特点	102
4.4.1	磁制冷循环的比较	103
4.4.2	磁制冷和气体制冷的比较	106
4.5	核绝热去磁制冷	108
4.5.1	核磁性	108
4.5.2	核绝热去磁制冷的原理和设备	109

第5章 纳米磁制冷工质 115

5.1	纳米材料	117
5.1.1	纳米和纳米科技	117
5.1.2	纳米材料及其性能	119
5.1.3	纳米材料的制备	122
5.2	纳米磁性材料	127
5.2.1	各种纳米磁性材料	127
5.2.2	纳米磁性材料的制备方法	134
5.3	典型纳米磁制冷工质	135
5.3.1	$\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (GGG) 的纳米合金	136
5.3.2	GdSiGe 系合金	138
5.3.3	Gd 二元合金	141
5.3.4	钙钛矿氧化物	143

第6章 磁制冷系统及装置 149

6.1	概述	151
6.1.1	磁制冷循环的实现方式	151

6. 1. 2	热开关	153
6. 2	卡诺循环磁制冷机	157
6. 2. 1	静止型氮液化卡诺循环磁制冷机	158
6. 2. 2	工质移动型氮液化卡诺循环磁制冷机	160
6. 2. 3	生成超流氮的卡诺循环磁制冷机	164
6. 3	高温磁制冷机	165
6. 3. 1	Brown 的室温磁制冷机	166
6. 3. 2	Zimm 磁制冷机	171
6. 3. 3	永磁体室温磁制冷机	173
6. 3. 4	四川大学等的室温磁制冷机	174
6. 3. 5	室温磁制冷研究展望	175
6. 4	磁蓄冷器	176
6. 4. 1	斯特林循环制冷机蓄冷器	177
6. 4. 2	吉福特-麦克马洪循环制冷机蓄冷器	179
6. 4. 3	室温磁制冷机中的磁蓄冷器	181
6. 4. 4	磁蓄冷器研究展望	183

参考文献	185
------------	-----

第1章

绪论

低温制冷技术

磁制冷技术的特点

磁制冷的历史与发展

1.1

低温制冷技术

在当今世界中，制冷及低温技术起着十分重要的作用，关系到国计民生的重要领域，如低温工程、石油化工、高能物理、电力工业、精密仪器、超导电技术、航空航天、医疗器械等。在人们的日常生活中，制冷技术也无处不在。

制冷就是使某一空间内物体的温度低于周围环境介质的温度，并维持这个低温的过程。而所谓周围环境介质一般是指自然界的空气和水，为了使某种物体或者某个空间达到或维持所要求的低温，就需要不断地从它们中间取出热量并将其转移到周围环境介质中去。这种不断地将热量从被冷却的物体中取出并将其转移的过程就是制冷过程。

目前在工程中常用的制冷方法大约有以下几种。

① 利用气体的膨胀产生冷效应达到制冷的目的。这是应用最多的一种方法。

② 利用物质相变，如熔化、汽化、升华、磁相变等所产生的吸热效应而实现制冷。

③ 利用半导体的温差电效应而实现制冷。

这些方法各有特点，也都有各自的适用场合，随着工业技术的迅速发展它们都在不断地创新与改进，制冷效率也都在不断地提高。

通常，在工业生产和科学研究工作中，常将人工制冷分为低温区 and 高温区。一般将制冷温度低于 20K 的称为低温区；而将高于 20K 的称为高温区。

为了获得低温的效果，主要是由于科学研究的需要。例如为了

研究低温下物质的性质就需要低温的环境，低温环境需要液化气体来维持，早期制冷主要集中在制取液态气体，制冷方式大都采用气体膨胀方式，先后制取了液氧、液氮、液氢、液氦等，温度也逐渐降低，到 1932 年，荷兰的 W. H. Kseeom 采用不断降低液氦压力的方法进行试验，获得了 0.7K 的最低温度。这几乎达到了这种依靠气体膨胀而制冷的方法的最低极限了。因此促使人们去探索更新的制冷方法以获取更低的制冷效果。磁制冷技术也就在这种条件下应运而生。

1.2 磁制冷技术的特点

磁制冷技术是一种把磁性材料的磁热效应应用于制冷领域的技术，磁热效应（MCE）是磁性材料的一种固有特性，它是将外磁场的变化所引起的材料自身磁熵改变，同时伴随着材料吸热放热过程。例如对于铁磁性材料来说，磁热效应在它的居里温度（磁有序-无序转变的温度）附近最为显著，当作用有外磁场时，该材料的磁熵值降低并放出热量；反之，当去除外磁场时，材料的磁熵值升高并吸收热量，这就和气体的压缩-膨胀过程中所引起的放热-吸热现象相似。其原理如图 1-1 所示。衡量材料磁热效应的参数为等温磁熵变 ΔS_m 和绝热温度 ΔT_{ad} 。

磁制冷是一项绿色环保的制冷技术。与传统的依靠气体压缩与膨胀的制冷技术相比，磁制冷是采用磁性物质作为制冷工质，对大气臭氧层无破坏作用，无温室效应，而且磁性工质的磁熵密度比气体大，因此制冷装置可以做得更紧凑。磁制冷只要用电磁体或超导体以及永磁体提供所需的磁场，无需压缩机，没有运动部件的磨损问题，因此机械振动及噪声较小，可靠性高，寿命长。在热效率方面，磁制冷可以达到卡诺循环的 30%~60%，而依靠气体的压缩-

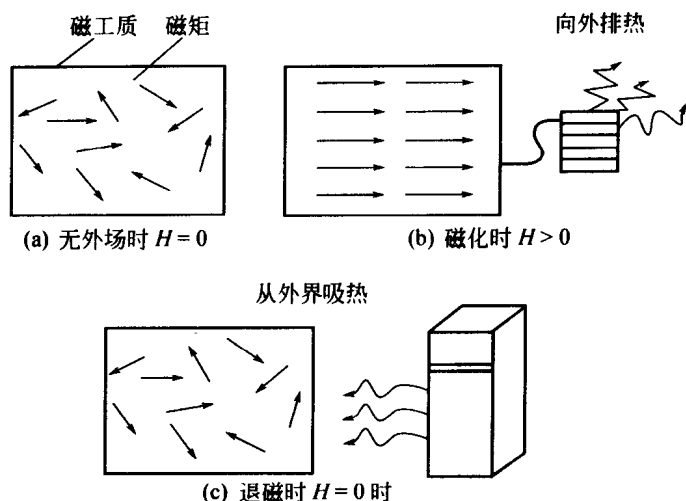


图 1-1 磁制冷原理示意

膨胀的制冷循环一般只能达到 5%~10%，因此，磁制冷技术具有良好的应用前景。

为了获得磁热效应，最早是利用顺磁物质，以后研究得较多的是铁磁性材料。但是当发现了稀土元素特殊的磁学性能以后，在磁制冷技术中就较广泛地被采用。这类磁制冷的稀土元素常以离子、纯金属或合金及其化合物的形式出现。其中，中、重稀土元素，尤其以 Gd 基元素应用最为广泛，还有 Dy 基，Tb 基，Ho 基及 Y 基合金都有应用。也有一些轻稀土金属，如 La 基也有用于磁制冷。

在磁制冷领域中，一般按磁制冷介质的工作温度，可以划分为以下几个温度范围：超低温 ($<10\text{K}$)、低温 ($10\sim80\text{K}$)、中温 ($80\sim250\text{K}$) 及室温附近。工作在超低温的磁制冷材料主要是一些顺磁盐，如铁铵矾、铬钾矾等，主要是利用它们的绝热去磁来获得超低温。而在低温范围内的材料主要是镧 (La) 系金属及其合金，如 Nd、Er、Tm 等，主要是利用其居里温度 T_c 附近的磁热效应来制冷。纯 Dy 以及一些非晶合金，如 $R_x(T_1, T_2)_{1-x}$ (R 为镧系金属、 T_1 及 T_2 为过渡族金属) 则主要用于中温范围的磁制冷。它们也是利用在居里温度附近的磁热效应来制冷。至于在室温附近的磁制冷，是近几年来研究十分活跃的领域，现在主要是采用 Gd, Ga,