

На правах рукописи

Карпенков Дмитрий Юрьевич

**ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ И МЕХАНИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ
НА ВЕЛИЧИНУ МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА
В СОЕДИНЕНИЯХ 3d- И 4f-МЕТАЛЛОВ**

01.04.11 – Физика магнитных явлений

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Тверь – 2013

Работа выполнена на кафедре магнетизма Тверского государственного университета.

Научный руководитель доктор физико-математических наук,
профессор Пастушенков Юрий Григорьевич.

Официальные оппоненты: Калабин Александр Леонидович, доктор физико-математических наук, профессор, Тверской государственной технической университет, заведующий кафедрой Программное обеспечение вычислительной техники;

Лукин Александр Александрович, кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник ОАО «Спецмагнит» (г. Москва).

Ведущая организация: Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, Институт естественных наук.

Защита состоится 20 декабря 2013 г. в 15 час. 30 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.263.09 при Тверском государственном университете по адресу: 170002, г. Тверь, Садовый пер., 35, ауд. 226.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Тверского государственного университета.

Автореферат разослан 19 ноября 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Ляхова Марина Борисовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

В настоящее время исследования магнитных материалов с гигантским магнитокалорическим эффектом (МКЭ), наблюдаемым при комнатной температуре, имеют большое значение из-за возможности использования их в качестве рабочих тел (теплообменников) новых эффективных твердотельных магнитных холодильников.

Магнитные холодильники прошли долгий путь в развитии: от ранних аппаратов поршневого типа со сверхпроводящими магнитами [1], до разработанных сегодня роторных машин, использующих высокоэффективные системы из постоянных магнитов [2]. Однако, один аспект практически не изменился: современные холодильники до сих пор работают относительно медленно, несколько циклов намагничивания-размагничивания в секунду, хотя согласно теоретическим расчетам, оптимальная частота эксплуатации составляет сотни герц [3]. Холодопроизводительность магнитного рефрижератора зависит от рабочей частоты и от количества и качества магнитного хладагента. На сегодняшний момент основные усилия были сконцентрированы на улучшение $\Delta T_{ад}$ и ΔS_M материалов [4, 5]. В то же время количество хладагента, используемого в устройстве, ограничено размерами системы из постоянных магнитов, служащей источником магнитного поля. Увеличение рабочей частоты на несколько порядков за счет оптимизации формы и размеров рабочего тела (теплообменника) является перспективным предложением, так как оно может привести к немедленному и резкому повышению холодопроизводительности.

При работе на высоких частотах необходимая быстрая передача тепла от хладагента может быть достигнута только благодаря сочетанию процесса эффективного теплообмена и оптимальной конструкции теплообменника. Это замечание впервые было отмечено в работе Брауна [1], который использовал пластины гадолиния толщиной 1 мм. Таким образом, для того, чтобы найти применение в технологии магнитного охлаждения, магнитокалорические материалы должны быть адаптированы к производству на их основе теплообменников – пористых тел с каналами для теплопередающей жидкости. Самой современной геометрией рабочего тела магнитного холодильника считается структура из тонких параллельных пластин или стержней толщиной 0,1–0,3 мм с зазорами 0,1 мм между ними [3]. Использование такой конфигурации теплообменников позволит уменьшить влияние полей собственного размагничивания на величину МКЭ в хладагенте [6–8], а также приведет к увеличению энергоэффективности магнитного холодильника за счет

уменьшения необходимого давления теплопередающей жидкости в системе.

Однако формирование теплообменников из интерметаллических соединений, которые считаются лучшими на сегодня магнитокалорическими материалами, является сложной задачей из-за их эксплуатационных характеристик. К тому же невыясненным остается вопрос о влиянии термических и механических воздействий на материал при его адаптации к производству теплообменников. Поэтому для дальнейшего развития магнитных холодильных устройств необходимо найти простой и надежный способ производства лент, пластин или стержней, который бы обеспечит сохранение значений МКЭ хладагента при соблюдении требований к конструкции теплообменника.

Цели работы и задачи исследования

Целью данной работы является изучение влияния различных термических и механических воздействий, используемых при создании эффективных теплообменников для твердотельных магнитных холодильников, на величину магнитокалорического эффекта в наиболее перспективных материалах.

Для достижения данной цели были поставлены следующие задачи:

- синтезировать поликристаллические образцы сплавов систем R_2Fe_{17} , $RFe_{11}Ti$, RCo_2 , $Mn_{5-x}Fe_xGe_3$, $LaFe_{13-x}Si_xH$, провести аттестацию их структуры и фазового состава;
- полученные литые образцы соединений адаптировать к производству на их основе теплообменников с заданной геометрией, используя различные методики: быструю закалку из расплава путем двухвалковой прокатки и методом вакуумного литья, холодную прокатку и компактирование порошков в полимерном связующем;
- исследовать влияние размерного фактора и структурного состояния на величину физических свойств (МКЭ, теплоемкость, теплопроводность, транспортные свойства) полученных материалов.

Научная новизна и практическая значимость

В работе проведены систематические исследования структурных, магнитных, транспортных и магнитотепловых свойств образцов ряда перспективных для технологии магнитного охлаждения материалов, подвергнутых быстрой закалке путем двухвалковой прокатки и вакуумного всасывания. Предложен метод изготовления эффективных теплообменников для магнитных рефрижераторов на основе полученных нанокристаллических лент и стержней.

Впервые прямым методом проведены исследования полевых зависимостей изменения температуры при адиабатическом

намагничивании $\Delta T_{ад}(H)$ для микро- и нанокристаллических образцов соединений систем R_2Fe_{17} ($R=Y$), $RFe_{11}Ti$ ($R=Tb, Gd, Ho$), RCo_2 ($R=Tb, Gd$), $Mn_{5-x}Fe_xGe_3$ ($x=0;1$). Определена зависимость величины магнитокалорического эффекта от структурного состояния.

Впервые прямым методом проведены измерения МКЭ холоднокатаных лент гадолиния. Установлено появление гигантской наведенной магнитокристаллической анизотропии в образцах гадолиния при холодной прокатке в ультражестком режиме. Предлагается способ восстановления магнитотепловых свойств лент гадолиния и метод производства на их основе теплообменников.

Предложен метод создания пластинчатых теплообменников из порошковых образцов гидридов интерметаллических соединений системы $La(Fe,Co,Mn)_{13-x}Si_xH$. Установлена зависимость физических свойств полученных образцов (ΔS_M , $\Delta T_{ад}$, теплоемкости и теплопроводности) от размера частиц порошка, величины внешнего давления при компактировании и весовым содержанием полимерного связующего.

Диссертационная работа выполнена при поддержке грантов РФФИ №09-02-01274, 10-02-00721-а, 13-02-90763 мол_рф_нр, 13-02-00916 А; Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг. для аспирантов (ГК П196 от 22 апреля 2010 г.) и докторов наук (ГК П142 от 17 мая 2010 г.).

На защиту выносятся следующие положения:

- Разработанные методы создания высокоэффективных теплообменников на основе быстрозакаленных (БЗК) лент и стержней интерметаллических соединений и пластин гадолиния, подвергнутых холодной прокатке, а также на основе компактированных порошков гидридов интерметаллических соединений.
- Полученные впервые данные прямых измерений МКЭ для микро- и нанокристаллических образцов соединений R_2Fe_{17} ($R=Y$), $RFe_{11}Ti$ ($R=Tb, Gd, Ho$), RCo_2 ($R=Tb, Gd$), $Mn_{5-x}Fe_xGe_3$ ($x=0;1$); полученные зависимости МКЭ от структурного состояния, размерного фактора и фазового состава образцов.
- Результаты впервые проведенных исследований температурных зависимостей $\Delta T_{ад}(T)$ и $\Delta S_M(T)$ для образцов гадолиния, подвергнутых холодной прокатке в ультражестком режиме.
- Полученные зависимости МКЭ, теплопроводности и теплоемкости на компактированных с различными по составу эпоксидными смолами порошковых образцов гидридов $La(Fe_{1-x}Mn_x)_{13-y}Si_yH$ от размера частиц, прикладываемого давления и весового содержания наполнителей.

- Результаты измерений транспортных свойств монокристаллов соединений R_2Fe_{17} ($R=Tb, Gd$).
- Результаты измерений транспортных свойств, теплопроводности и эффекта Зеебека компактированных в полимерном связующем образцов $La(Fe_{1-x}Co_x)_{13-y}Si_y$ и их гидридов, а также результаты расчетов эффективности работы термоэлектрических холодильников на их основе.

Апробация работы.

По результатам работы автором сделаны доклады на следующих научных конференциях: XIII–XX Региональных Каргинских чтениях (Тверь, 2007–2013 гг.); XV–XX Международных научных конференциях студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов–2008» – «Ломоносов–2013» (Москва, МГУ им. М.В. Ломоносова, 2008 – 2013 гг.; Международной конференции «Материалы с особыми физическими свойствами и магнитные системы» (г. Суздаль, 2007 г.); Moscow International Symposium on Magnetism (Москва, МГУ им. М.В. Ломоносова, 2008 г., 2011 г.); Международных конференциях «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (г. Суздаль, 2008 г., 2010 г., 2012 г.); Международных конференциях по постоянным магнитам (г. Суздаль, 2009 г., 2011 г.); IV Euro-Asian Symposium “Trends in Magnetism” EASTMAG-2010 (Ekaterinburg, 2010 г.); Conference on research in high magnetic fields (Dresden, Germany, 2009 г.); International conference on magnetism (Karlsruhe, 2009 г.); Magnetic materials for energy applications II (Orlando, Florida, USA, 2012 г.), Join European magnetic symposia (Krakow, Poland, 2010 г.; Rodos, Greece, 2013).

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 26 печатных работ, из них 13 статей в изданиях из перечня ВАК.

Личный вклад автора в разработку проблемы

Планирование работы, постановка задач и обсуждение полученных результатов проводились автором совместно с научным руководителем. Автором получены все основные экспериментальные результаты, проведена интерпретация экспериментальных и теоретических данных.

Структура и объем диссертационной работы.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов и списка цитированной литературы. Работа изложена на 176 страницах машинописного текста, содержит 124 рисунка, 14 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 227 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается целесообразность и актуальность изучения зависимостей физических свойств магнитных материалов от различных термических и механических воздействий, используемых при создании теплообменников для твердотельных магнитных холодильников.

Первая глава представляет собой литературный обзор. Рассмотрено современное состояние теории МКЭ. Особое внимание уделено расчету оптимальной конфигурации эффективных теплообменников. Приведен обзор работ по исследованию магнитных и магнитокалорических свойств соединений R_2Fe_{17} , $R(Fe,Ti)_{12}$, RCo_2 , $La(Fe,Si)_{13}$, Mn_5Ge_3 . Выбор данных систем обусловлен их уникальными свойствами: соединения R_2Fe_{17} и Mn_5Ge_3 характеризуются высокими значениями МКЭ вблизи комнатной температуры, кроме того немаловажным условием использования материала в качестве рабочего тела в рефрижераторах является его стоимость. Соединения системы $R(Fe,Ti)_{12}$ со структурой $ThMn_{12}$ характеризуются широкой областью гомогенности, позволяя получать однофазные нанокристаллические образцы методом быстрой закалки в широком интервале концентраций. Соединения RCo_2 обладают гигантскими значениями МКЭ вблизи зонного метамагнитного перехода и являются модельными объектами для исследований МКЭ в соединениях с фазовым переходом первого рода. Гидриды соединений $La(Fe,Si)_{13}$ являются наиболее перспективными материалами для использования в качестве рабочих тел магнитных холодильников, так как обладают гигантскими значениями МКЭ вблизи зонного метамагнитного фазового перехода первого рода, а внедрение водорода в кристаллическую решетку данных соединений позволяет существенно увеличить температуры фазовых превращений до $270\div 350$ К с сохранением рода фазового перехода.

Вторая глава посвящена методике проведения эксперимента. Описаны методы получения и аттестации образцов, методики проведения магнитных измерений. Приведены описание и оценка пригодности параметров, служащих для определения эффективности использования материала в качестве рабочего тела магнитного холодильника. Дано подробное описание установки по измерению магнитокалорического эффекта прямым методом, рассмотрен вопрос о влиянии размагничивающего поля на измеряемую величину МКЭ.

Исходные сплавы получены методом высокочастотной индукционной плавки в атмосфере аргона. Нанокристаллические образцы были произведены методом быстрой закалки на установке двухвалковой прокатки и методом вакуумного литья.

Все полученные образцы аттестованы методами оптической (металлографические микроскопы Neophot 30 и Axiovert 200 MAT) и растровой электронной микроскопии (JEOL JSM-6610LV), а также методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометрах ДРОН-6 и Philip X'Pert. Оценка размера зерен в нанокристаллических образцах проводилась методами атомно-силовой микроскопии на 3СМ Solver P47.

Температурные и полевые зависимости намагниченности измерялись на СКВИД-магнитометре MPMS-XL5. Прямые измерения адиабатического изменения температуры $\Delta T_{ад}$ выполнены на экспериментальной установке, разработанной при участии автора. Источником магнитного поля являлась система постоянных магнитов в конфигурации Хальбах-цилиндров (производство компании АМТ&С, Москва). Максимальное поле в системе равнялось $\mu_0 H = 1,93$ Тл. Криостат позволял проводить измерения в широком интервале температур от 77 до 500 К. Адиабатическое изменение температуры $\Delta T_{ад}$ измерялось с точностью выше $\pm 0,01$ К при помощи двух дифференциальных термопар медь-константан, одна из которых была в прямом контакте с образцом и держателем образца, а вторая регистрировала температуру держателя. Измерения $\Delta T_{ад}(H)$ проводились при дрейфе температуры 0,1 К/мин.

Конструкция универсальной вставки кроме измерения адиабатического изменения температуры позволяла исследовать полевые и температурные зависимости магнитострикции и терморасширения (тензометрическим методом), эффекта Зеебека и теплопроводности (методом продольного теплового потока), электросопротивления и эффекта Холла (шестиконтактный методом).

В первом параграфе **третьей главы** рассмотрено влияние изменения структурного состояния при быстрой закалке на физические свойства наиболее перспективных материалов для магнитных холодильников. Метод быстрой закалки из расплава является идеальным способом для формирования тонких пластин (лент) 0,1 мм толщиной и стержней диаметром 1 мм для производства теплообменников.

Параграф включает 5 разделов, посвященных экспериментальным исследованиям магнитных свойств нанокристаллических образцов соединений R_2Fe_{17} ($R=Y$), $RFe_{11}Ti$ ($R=Tb, Gd, Ho$), RCo_2 ($R=Er, Ho, Tb, Gd$), полученных методом быстрой закалки, а также нанокристаллических образцов сплавов $Mn_{5-x}Fe_xGe_3$ ($x=0;1$), полученных методом вакуумного литья. В параграфе проводится сравнение характеристик литых и быстрозакаленных материалов, описывается влияние быстрой закалки на магнитотепловые свойства нанокристаллических образцов. Предлагаются методы создания высокоэффективных теплообменников для магнитных рефрижераторов на основе быстрозакаленных лент и стержней.

В первом разделе приводятся результаты исследований МКЭ в поликристаллических и быстрозакаленных образцах соединений $RFe_{11}Ti$ ($R=Ho, Tb, Gd$) и $TbFe_8Ti$. В таблице 1 приведены данные по измерению прямым методом МКЭ микро- и нанокристаллических образцов исследуемых материалов.

Сравнительный анализ для литых и быстрозакаленных образцов показывает, что уменьшение размера зерен в общем случае приводит к уменьшению МКЭ и сдвигу температуры Кюри в сторону более низких температур.

Таблица 1. Магнитокалорический эффект микро- и нанокристаллических образцов $RFe_{11}Ti$, где $R=Gd, Ho, Tb$ в поле $\mu_0H=1,83$ Тл

Соединение	Литой образец	Быстрозакаленный образец
$GdFe_{11}Ti$	0,92 К	0,84 К
$HoFe_{11}Ti$	1,27 К	0,68 К
$TbFe_{11}Ti$	1,23 К	0,91 К
$TbFe_8Ti$	0,54 К	0,72 К

В случае, когда размер зерна в нанокристаллических материалах сопоставим с эффективной шириной доменной стенки, обменное взаимодействие через поверхности частиц становится возможным. При этом намагниченность не следует случайно ориентированным осям легкого намагничивания каждого из отдельных зерен, и может появиться выделенное направление намагниченности материала, общее для группы зерен (модель случайно распределенной анизотропии Герцера [9]), что в свою очередь приводит к изменению поведения в магнитном поле нанокристаллического материала по сравнению с литым. Стоит отметить, что быстрая закалка приводит к уменьшению и расширению пика на температурной зависимости $\Delta T_{ад}(T)$, что связано с распределением температур Кюри по зернам, которое индуцировано их размерами. В дополнение к этим эффектам магнитные свойства (намагниченность и температура Кюри) могут быть затронуты локальными структурными особенностями на границах зерен [10].

Во втором разделе рассматривается влияние скорости быстрой закалки на величину МКЭ в соединении Y_2Fe_{17} . Быстрозакаленные образцы были получены методом спиннингования (melt spinning). Результаты исследований приведены в таблице 2.

Исследования МКЭ быстрозакаленных образцов Y_2Fe_{17} , полученных при различных скоростях закалки, выявили корреляцию между параметрами кристаллической решетки и величиной МКЭ. Изменение объема элементарной ячейки также приводит к сдвигу точки Кюри.

Максимальное значение МКЭ наблюдается в образцах, полученных при скорости закалки 30 м/с и достигает $\Delta T_{ад}=1,41$ К в поле $\mu_0 H=1,9$ Тл.

Таблица 2. Размер зерна, параметры решетки, объем элементарной ячейки, значения температуры Кюри и максимального адиабатического изменения температуры в поле $\mu_0 H=1,9$ Тл в литом и быстрозакаленных образцах Y_2Fe_{17} , полученных при различных скоростях вращения медного барабана

Скорость закалки, м/с	Размер зерна, нм	a, Å	c, Å	V, Å ³	T _C , К	ΔT _{ад} , К
литой	5×10^4	8,45	8,30	513,23	335	1,21
10	400	8,44	8,32	513,25	340	1,29
20	200	8,45	8,32	514,46	340	1,29
30	100	8,46	8,30	514,44	332	1,41
35	40	8,44	8,35	515,10	368	1,16
40	20	8,44	8,35	515,10	368	1,07

Предложены два способа сборки теплообменников с заданной геометрией на основе быстрозакаленных лент Y_2Fe_{17} . Первый метод основан на сборке лент толщиной 0,1–0,3 мм в структуры с каналами толщиной 0,1–0,3 мм путем склеивания теплопроводящей эпоксидной смолой (5 мас. % от общей массы теплообменника). Второй способ заключается в спекании сложенных быстрозакаленных лент при температуре 1473 К для достижения прочной многослойной структуры. Фотографии готовых теплообменников показаны на рисунке 1. Предлагаемые методы являются универсальными и могут использоваться для производства теплообменников на основе быстрозакаленных лент любых интерметаллических соединений, кристаллизующихся конгруэнтно из расплава.

В третьем разделе представлены результаты исследований, целью которых стало создание многофазного композита путем формирования нанокристаллического состояния, объединяющего характеристики фазовых составляющих, что в свою очередь позволит увеличить диапазон рабочих температур материала для применения его в циклах с магнитным активным регенератором. В качестве объектов исследований были выбраны бинарные сплавы системы

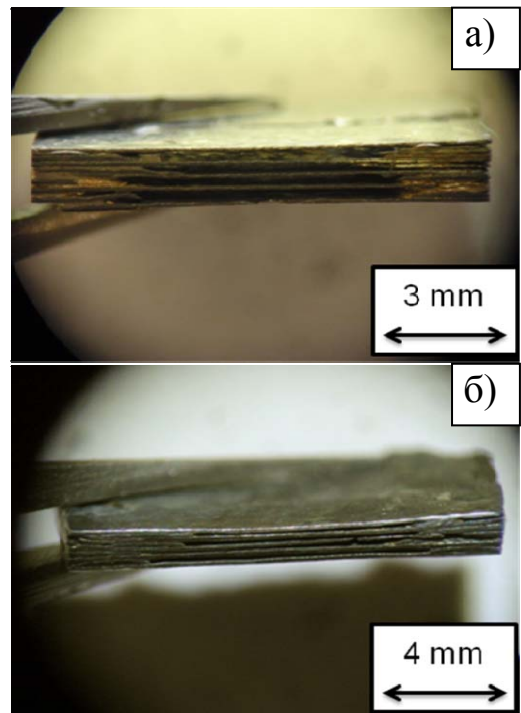


Рисунок 1. Фотографии теплообменников, изготовленных из быстрозакаленных лент Y_2Fe_{17} путем склеивания (а) и спекания (б)

Y-Fe со стехиометрическими соотношениями 25:75 и 35:65. Результаты исследований показывают, что уменьшение размера зерен до 80–100 нм в нанокристаллических образцах сплавов $Y_{25}Fe_{75}$ и $Y_{35}Fe_{65}$ приводит к увеличению значений МКЭ на 20–25% по сравнению со значениями для исходных сплавов. Температурные зависимости $\Delta T_{ад}(T)$ исследуемых материалов представлены на рисунке 2.

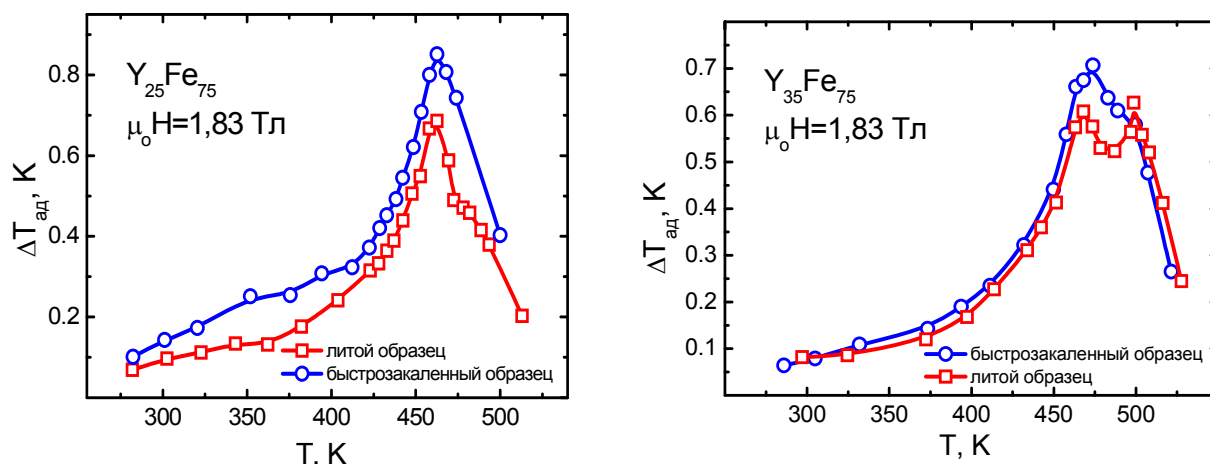


Рисунок 2. Магнитокалорический эффект микро- и нанокристаллических образцов $Y_{25}Fe_{75}$ (а) и $Y_{35}Fe_{65}$ (б)

В четвертом разделе приведены результаты исследований МКЭ микро- и нанокристаллических образцов соединений RCO_2 ($R=Er, Ho, Tb, Gd$). Для определения вклада от упругой энергии в общее изменение магнитной части энтропии исследовались магнестрикционные свойства поликристаллов соединений RCO_2 ($R=Er, Nd$).

Установлено, что в соединениях RCO_2 ($R=Er, Ho$), в которых в литом состоянии наблюдается фазовый переход первого рода, быстрая закалка приводит к резкому спаду МКЭ и смещению температуры Кюри в сторону более высоких температур (рисунок 3).

Это объясняется сменой рода фазового перехода за счет уменьшения параметра решетки в нанокристаллических образцах от 7,1555 Å до 7,1476 Å для $ErCo_2$ и от 7,1750 Å до 7,1698 Å для $HoCo_2$. Подтверждением этого факта является изменение вида кривых Белова. Расширение пика $-\Delta S_M(T)$ для быстрозакаленных лент может быть частично связано с распределением температур Кюри по зернам, которое индуцировано их размерами.

Выполненные прямым методом измерения МКЭ микро- и нанокристаллических образцов соединений $GdCo_2$ и $TbCo_2$ показали, что при формировании наноструктуры в быстрозакаленных образцах значение температуры Кюри незначительно уменьшается. Величина магнитокалорического эффекта в $GdCo_2$ меньше для нанокристаллического образца, чем для литого. Однако на быстрозакаленном образце $TbCo_2$ отмечено увеличение МКЭ.

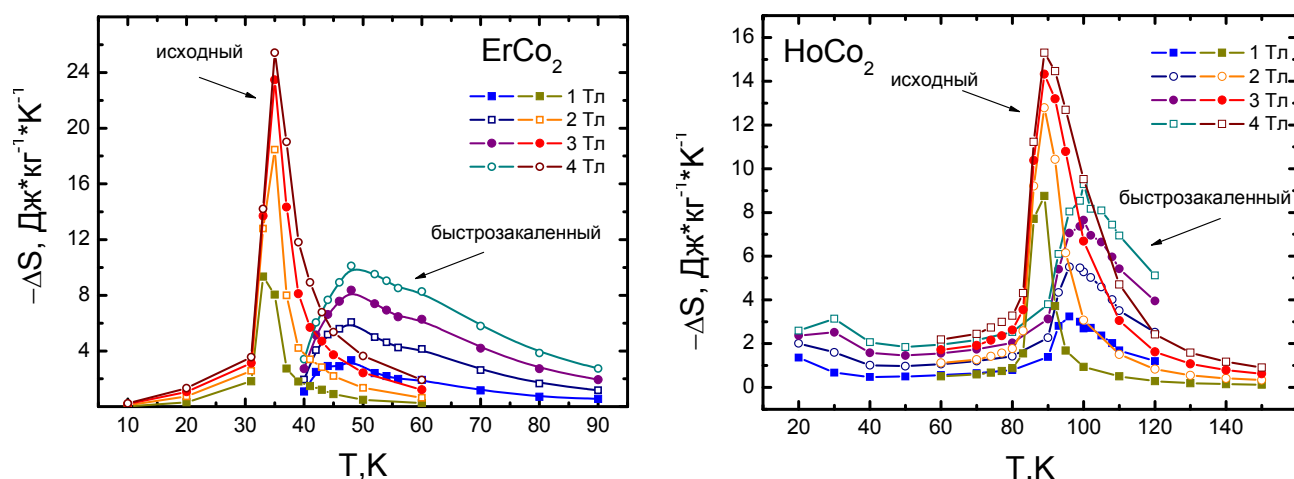


Рисунок 3. Температурные зависимости изменения магнитной энтропии для литых и быстрозакаленных образцов ErCo_2 и HoCo_2

Приводятся результаты исследований магнитострикции соединений ErCo_2 и NdCo_2 в полях до $\mu_0 H = 4$ Тл и в температурном интервале от 4,2 К до 150 К. Для соединения ErCo_2 проведена оценка вклада от упругой энергии в общее значение изменения энтропии магнетика.

В пятом разделе представлены результаты исследований МКЭ литых и быстрозакаленных образцов соединений $\text{Mn}_{5-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_3$, $x=0; 1$. Нанокристаллические образцы получены методом вакуумного литья. Результаты измерений приведены в таблице 3.

Таблица 3. Значения МКЭ и температуры Кюри литых и быстрозакаленных образцов Mn_5Ge_3 и Mn_4FeGe_3

Состав	Литой		Быстрозакаленный	
	$\Delta T_{\text{ад}}$, К	T_C , К	$\Delta T_{\text{ад}}$, К	T_C , К
$\text{Mn}_{4,85}\text{Ge}_3$	1,63	299	-	-
$\text{Mn}_{4,90}\text{Ge}_3$	1,68	299	-	-
$\text{Mn}_{4,95}\text{Ge}_3$	1,74	298	-	-
$\text{Mn}_{5,0}\text{Ge}_3$	1,78	298	1,71	297
$\text{Mn}_{5,2}\text{Ge}_3$	1,75	298	1,70	298
$\text{Mn}_{5,48}\text{Ge}_3$	1,49	298	1,25	298
$\text{Mn}_{3,9}\text{FeGe}_3$	1,60	326	1,56	324
$\text{Mn}_{4,0}\text{FeGe}_3$	1,69	326	1,64	322
$\text{Mn}_{4,1}\text{FeGe}_3$	1,65	326	1,63	322
$\text{Mn}_{4,2}\text{FeGe}_3$	1,45	320	1,44	320
$\text{Mn}_{4,5}\text{FeGe}_3$	0,78	313	0,11	314
$\text{Mn}_{4,9}\text{FeGe}_3$	0,10	312	-	-

Анализ данных показывает, что максимальный МКЭ наблюдается в образцах со стехиометрическим составом 5:3 и составляет 1,78 К для соединения Mn_5Ge_3 и 1,69 К для соединения Mn_4FeGe_3 в поле $\mu_0 H = 1,9$ Тл.

Быстрая закалка приводит к уменьшению МКЭ и снижению температуры Кюри на несколько градусов, что объясняется влиянием межзеренного обменного взаимодействия и эффектами на границах зерен.

Во втором параграфе третьей главы приведены результаты исследований магнитных свойств в образцах гадолиния, подвергнутых интенсивной холодной прокатке. Холодная прокатка является простым и экономически выгодным способом производства тонких пластин из пластичных магнитокалорических материалов для производства на их основе теплообменников с заданной геометрией. В Челябинском государственном университете была изготовлена серия холоднокатаных образцов гадолиния со следующими толщинами: 1,59 мм (образец №1), 0,057 мм (образец №2) и 0,036 мм (образец №3). Установлено, что ультражесткая холодная прокатка приводит к значительному (в несколько раз) снижению МКЭ в гадолинии (рисунок 4). Восстановление магнитотепловых характеристик может быть проведено путем отжига. Вероятной причиной деградации свойств является гигантская наведенная анизотропия, легкая ось намагничивания перпендикулярна к поверхности ленты (рисунок 5). Большая величина объемной плотности энергии анизотропии $\sim 10\text{--}15$ МДж/м³ не может быть объяснена любым из известных механизмов и требует проведения более подробных теоретических и экспериментальных исследований.

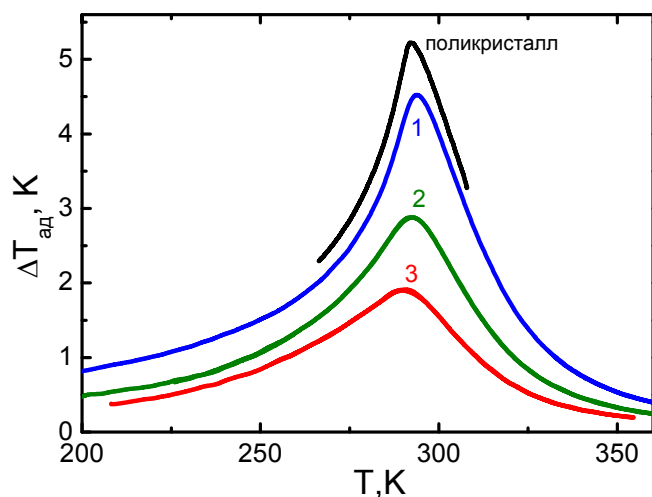


Рисунок 4. Температурные зависимости магнитокалорического эффекта во внешнем постоянном поле $\mu_0 H = 1,9$ Тл. Номера кривых соответствуют номерам образцов

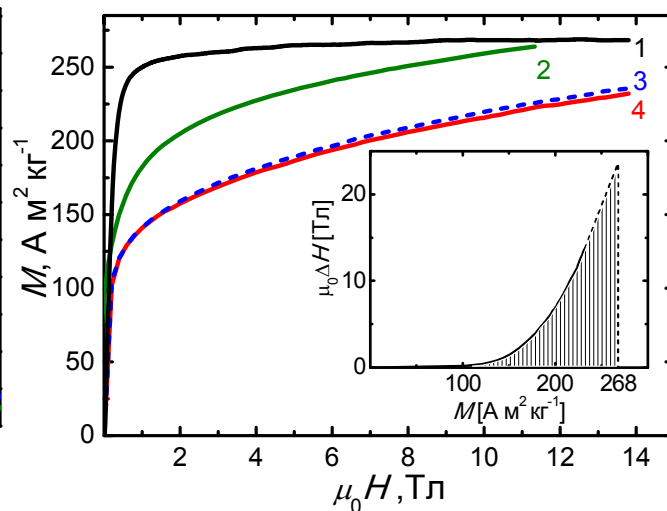


Рисунок 5. Кривые намагниченности литого образца (1) и холоднокатаных образцов (2–4) гадолиния. Магнитное поле приложено вдоль направления прокатки (4), перпендикулярно пластине (2) и перпендикулярно двум предыдущим направлениям (3)

Четвертая глава состоит из двух параграфов. Первый параграф посвящен исследованию МКЭ полимерносвязанных порошковых образцов $\text{La}(\text{Fe},\text{Mn},\text{Si})_{13}$ и их гидридов.

Магнитотепловые свойства и температуру Кюри сплавов $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ можно регулировать небольшими добавками других элементов, таких как водород или кобальт. Например, добавление Со значительно увеличивает температуру фазового перехода, но изменяет род перехода от первого ко второму, и, как следствие, значительно сокращаются значения ΔS_M и $\Delta T_{\text{ад}}$. С другой стороны при гидрировании сплавов $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ род фазового перехода не изменяется, но температура перехода смещается немного выше комнатной ~ 380 К. Замещение атомов железа марганцем снижает температуру фазового перехода до комнатной, что делает соединения $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x,\text{Si})_{13}\text{H}$ очень перспективным магнитным хладагентом. Данные материалы существуют только в виде порошка в связи с неизбежным растрескиванием и охрупчиванием изначальных литых сплавов во время процесса гидрирования. Однако для применения в магнитном холодильнике магнитокалорический материал должен быть скомпактирован в теплообменник, обеспечивающий максимально возможный контакт с теплопередающей жидкостью.

Компактированные в полимерном связующем магнитные материалы, изготовленные по порошковой технологии, широко применяются при создании постоянных магнитов. Этот метод является недорогим и тем самым очень привлекательным для производства теплообменников с тонкими и прямыми каналами.

Путем изменения двух параметров: размера зерен порошка и приложенного давления, производилась оптимизация теплообменников на основе полимерносвязанных образцов $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$. Процесс оптимизации был основан на прямых измерениях $\Delta T_{\text{ад}}$. Результаты измерений образцов с полимерной связкой сравнивались с измерениями на литых и порошкообразных образцах (рисунок 6). Очевидно, что уплотненный порошок демонстрирует более высокое $\Delta T_{\text{ад}}$ по сравнению с литым образцом, что можно объяснить исчезновением эффектов внутреннего сжатия. В целях улучшения механической прочности спрессованных образцов порошок $\text{LaFe}_{11,6}\text{Si}_{1,4}$ с частицами 100 мкм смешивался с 5 мас. % теплопроводящей эпоксидной смолы (Sticast) и прессовался при давлении 0,1 ГПа. Несмотря на небольшое разбавление материала, МКЭ композитного образца превосходил значения для исходного порошка.

Влияние приложенного давления во время уплотнения 100 мкм порошка на магнитокалорические свойства показано на рисунке 7. Прессование под давлением 0,1 ГПа (сплошная линия) не привело к изменению значения $\Delta T_{\text{ад}}=6,83$ К во внешнем магнитном поле $\mu_0 H=1,9$ Тл.

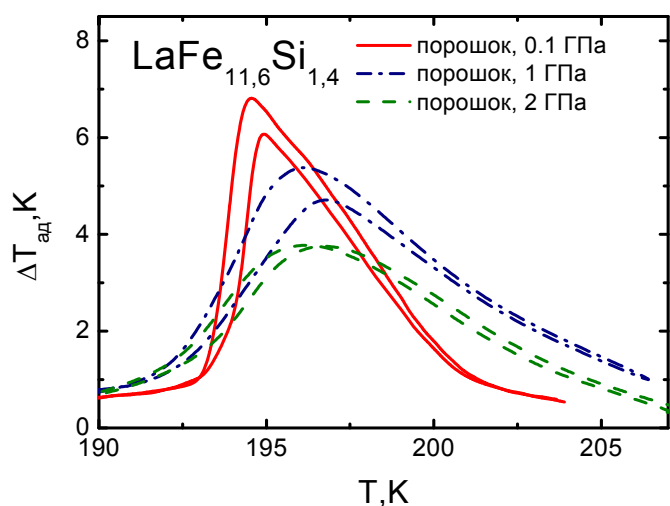


Рисунок 6. Температурные зависимости МКЭ для порошковых образцов $\text{LaFe}_{11,6}\text{Si}_{1,4}$, компактированных при разных давлениях

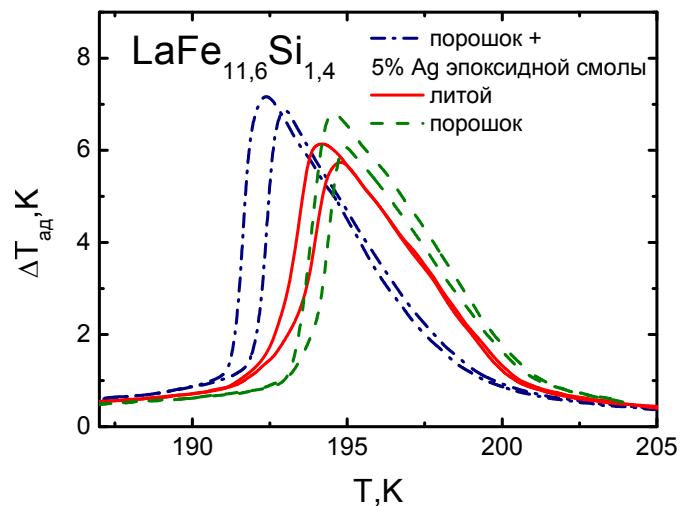


Рисунок 7. Температурные зависимости МКЭ литого образца и спрессованных при давлении 0,1 ГПа порошка и полимерносвязанного композита $\text{LaFe}_{11,6}\text{Si}_{1,4}$

Однако компактирование при давлении 1 ГПа (штрих-пунктирная линия), и особенно при 2 ГПа (пунктирная линия) значительно снижает МКЭ $\Delta T_{\text{ад}}=3,7$ К. Данный эффект объясняется тем, что во время прессования при давлении 2 ГПа зерна порошка разрушаются на фрагменты 1–10 мкм. В работе [11] показано, что для соединений $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ порошок со средним размером частиц 62 мкм показывает изменение магнитной энтропии близко к ΔS_{M} литого образца (20 Дж $\text{кг}^{-1}\text{K}^{-1}$). Однако, ΔS_{M} снижается до 7 Дж $\text{кг}^{-1}\text{K}^{-1}$ на порошке с размером частиц 1 мкм.

Проведенный анализ полученных экспериментальных результатов позволил определить оптимальные параметры для производства полимерных пластин с толщиной 600 мкм: размер частиц порошка 300–500 мкм, содержание полимерного связующего 5 мас.%, давление 0,1 ГПа.

По отлаженной методике была произведена серия полимерно-связанных образцов $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_{13-y}\text{Si}_y\text{H}$ (MCP 1093). Исходный порошок имел размер частиц 300–600 мкм и был произведен фирмой VacuumSchmelze (Ханау, Германия). На рисунке 8 показана микрофотография теплообменника, изготовленного по предложенной технологии из полимерносвязанных пластин, склеенных при помощи теплопроводной эпоксидной смолы.

Результаты прямых измерений МКЭ на данном теплообменнике (рисунок 9) показали, что использование разработанного метода позволяет улучшить магнитокалорические характеристики материалов на 11% по сравнению со значениями, указанными производителем образцов для исходных порошков.

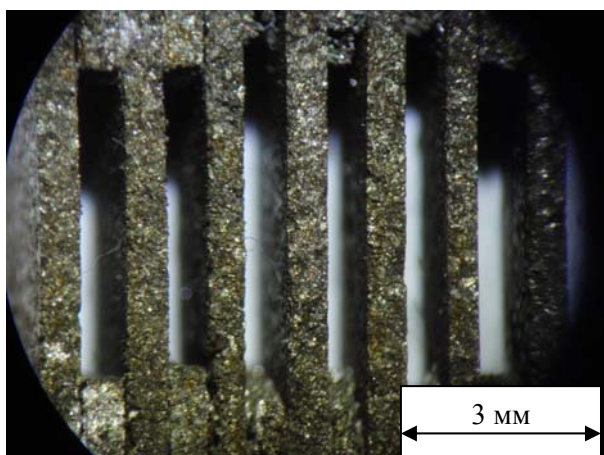


Рисунок 8. Фотография теплообменника, произведенного из полимерносвязанного порошка $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_{13-y}\text{Si}_y\text{H}$ (MCP 1093)

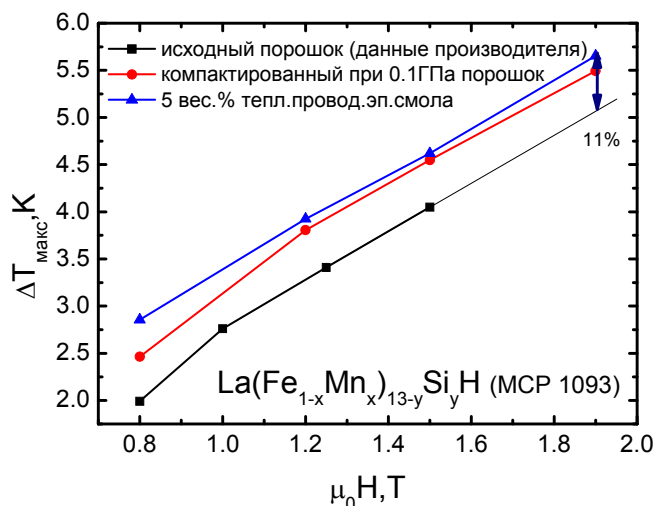


Рисунок 9. Полевые зависимости максимума адиабатического изменения температуры

Теплопроводность полимерносвязанных образцов $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_{13-y}\text{Si}_y\text{H}$ (MCP1093) ниже, чем у литых образцов $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ примерно в два раза.

Во втором параграфе приводятся результаты исследований транспортных свойств соединений R_2Fe_{17} и $\text{La}(\text{Fe},\text{Mn},\text{Co},\text{Si})_{13}\text{H}_x$. Электрическое сопротивление является важным параметром магнитокалорического материала, так как при внесении и удалении рабочего тела из магнитного поля первый испытывает сильное торможение из-за взаимодействия индуцирующихся в материале вихревых токов с полем. При больших рабочих частотах холодильника могут возникать дополнительные тепловые нагрузки на хладагент за счет действия токов Фуко (индукционный нагрев). Более того, необходимая быстрая передача тепла от хладагента теплопроводящей жидкости при эксплуатации магнитных холодильников на частотах в сотни герц возможна только при эффективном теплообмене, поэтому теплопроводность материала также является одной из основных характеристик магнитокалорического материала.

В первом разделе второго параграфа приводятся результаты экспериментальных исследований транспортных свойств монокристаллов R_2Fe_{17} ($\text{R}=\text{Tb}, \text{Gd}$).

Во втором разделе представлены результаты экспериментальных исследований транспортных свойств, включая теплопроводность, компактированных порошков $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{13-y}\text{Si}_y$. Анализ графиков температурных зависимостей электросопротивления показывает, что замещение железа кобальтом приводит к незначительному увеличению сопротивления в соединениях $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{Si}_y$, тогда как состав LaCo_7Fe_5 демонстрирует уменьшение сопротивления, что может быть объяснено

отсутствием кремния. Удельная теплопроводность данных соединений также растет при увеличении содержания кобальта.

Другой разновидностью твердотельного метода охлаждения является термоэлектрический метод. Он в состоянии решить задачи охлаждения и термостабилизации элементов микро- и фотоэлектроники. Во втором разделе приводятся результаты сравнения эффективности использования соединений $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{13-y}\text{Si}_y$ в двух видах устройств твердотельного охлаждения. Были проведены измерения эффекта Зеебека (рисунок 10). Эффективность термоэлектрического преобразования определяется величиной, которую можно рассчитать по формуле: $zT = \alpha^2 T / \rho \lambda$, где α – коэффициент Зеебека, ρ – удельное электросопротивление, λ – удельная теплопроводность, T – температура холодного конца. Анализ полученных данных для термоэлектрической добротности zT показывает, что последняя увеличивается при росте концентрации кобальта. Максимальное значение термоэлектрической добротности достигается в сплаве LaCo_7Fe_5 и составляет 0,03 при температуре 350 К (рисунок 11).

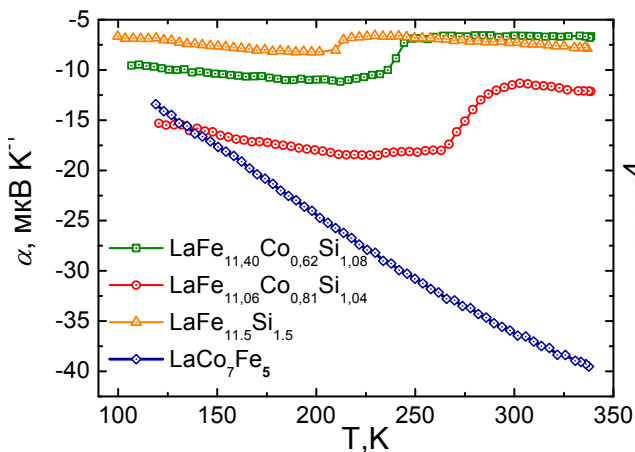


Рисунок 10. Зависимость коэффициента Зеебека от температуры

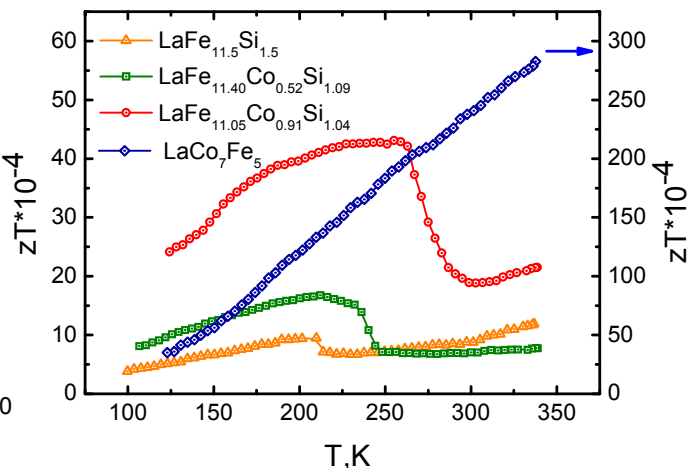


Рисунок 11. Температурные зависимости термоэлектрической добротности zT

Результаты моделирования показывают, что при одинаковой максимальной холодопроизводительности термоэлектрического и магнитокалорического холодильников на основе LaCo_7Fe_5 $Q = 20,23 \text{ кВт}$ (температуры горячего и холодного теплообменников равны), при заданной толщине термоэлектрического элемента $l = 1 \text{ мм}$, его площадь сечения должна составлять $S = 0,291 \text{ м}^2$. В этом случае входная мощность равна $P = 40,407 \text{ кВт}$, что соответствует холодильному коэффициенту $\varepsilon = 0,5$. Однако ток, который необходим для обеспечения данной холодопроизводительности термоэлектрического холодильника равен $I_q = 3,7 \text{ МА}$. Проведенный расчет показал, что соединения системы $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{Si}_y$ обладают меньшей эффективностью при использовании в термоэлектрических холодильниках, чем в магнитокалорических.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ:

1. Впервые методом прямых измерений выполнены исследования полевых зависимостей адиабатического изменения температуры $\Delta T_{ад}(H)$ быстрозакаленных образцов Y_2Fe_{17} . Исследования МКЭ образцов Y_2Fe_{17} , полученных при различных скоростях закалки, выявило прямую зависимость величины МКЭ и температуры Кюри от значений параметров кристаллической решетки. Предложены два способа производства теплообменников с заданной геометрией на основе быстрозакаленных лент.
2. Методом прямых измерений выполнены исследования полевых зависимостей $\Delta T_{ад}(H)$ микро- и нанокристаллических образцов соединений RCO_2 , где $R=Gd, Tb$, измерены температурные зависимости $\Delta S_M(T)$ для литых и быстрозакаленных образцов соединений RCO_2 , где $R=Ho, Er, Tb$.
3. Установлено, что в соединениях RCO_2 ($R=Er, Ho$) формирование нанокристаллического состояния приводит к резкому падению МКЭ и смещению точки Кюри в сторону более высоких температур, что объясняется сменой рода фазового перехода от первого ко второму за счет уменьшения параметра кристаллической решетки. Для соединений $GdCo_2$ и $TbCo_2$ наблюдаются уменьшение температуры Кюри и незначительное изменение МКЭ.
4. Впервые методом прямых измерений выполнены исследования полевых зависимостей $\Delta T_{ад}(H)$ микро- и нанокристаллических образцов соединений $R(Fe, Ti)_{12}$ $R=Gd, Tb, Ho$ и $Mn_{5-x}Fe_xGe_3$ $x=0; 1$. Установлено, что величины МКЭ и температуры Кюри в быстрозакаленных образцах данных соединений уменьшаются, что объясняется влиянием межзеренного обменного взаимодействия, а также локальными структурными особенностями на границах зерен.
5. В многофазных композитах на основе бинарных сплавов $Y_{25}Fe_{75}$ и $Y_{35}Fe_{65}$ получено увеличение магнитокалорического эффекта на 20–25% по сравнению со значениями на микрокристаллических образцах.
6. Установлено, что ультражесткая холодная прокатка вызывает в гадолинии гигантскую наведенную анизотропию, что приводит к значительному снижению ΔS_M и $\Delta T_{ад}$. Частичное восстановление магнитотепловых свойств холоднокатаных образцов может быть проведено путем термического отжига.
7. Впервые исследован МКЭ в полимерносвязанных композитах $La(Fe, Mn, Si)_{13}$. Предложен метод создания эффективных теплообменников на основе разработанных материалов. Изучено влияние внешнего давления и размера частиц порошка на

магнитокалорический эффект и теплопроводность материалов. Установлено, что полимерносвязанные композиты обладают улучшенными магнитокалорическими свойствами по сравнению с литыми образцами.

8. На основе результатов измерений транспортных свойств соединений $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{13-y}\text{Si}_y$ проведено моделирование работы термоэлектрических холодильников. Результаты сравнения эффективности использования данных соединений в устройствах термоэлектрического и магнитного охлаждения показали превосходство последних.

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ

в журналах из перечня ВАК:

1. Карпенков, А. Ю. Микроструктура и магнитокалорический эффект сплавов Nd-Fe / А. Ю. Карпенков, Д. Ю. Карпенков, К. П. Скоков, Ю. С. Кошкидько, Е. М. Семенова, Ю. Г. Пастушенков // Перспективные материалы. Спец. вып., март, 2008. Труды XIX Международной конференции «Материалы с особыми физическими свойствами и магнитные системы». 1–5 октября 2007 г. Россия, Суздаль. – М.: Интерконтакт Наука, 2008. – С. 67–71.
2. Карпенков, Д. Ю. Магнитокалорический эффект, микроструктура и доменная структура сплавов Гейслера $(\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga})$ / Д. Ю. Карпенков, Ю. С. Кошкидько, В. В. Ховайло, К. П. Скоков, Ю. Г. Пастушенков // Перспективные материалы. Спец. вып., март, 2008. Труды XIX Международной конференции «Материалы с особыми физическими свойствами и магнитные системы». 1–5 октября 2007 г. Россия, Суздаль. – М.: Интерконтакт Наука, 2008. – С. 72–76.
3. Карпенков, А. Ю. Влияние добавок кремния на магнитокалорический эффект сплавов $\text{R}_2(\text{FeSi})_{17}$ / А. Ю. Карпенков, Д. Ю. Карпенков, К. П. Скоков, Е. М. Семенова, Р. Ф. Смирнов, J. Lyubina, O. Gutfleish, Ю. Г. Пастушенков // Перспективные материалы. Спец. вып. (6), декабрь, 2008. Ч. 1. Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества. – М.: Интерконтакт Наука, 2008. – С. 396–400.
4. Карпенков, Д. Ю. Магнитокалорический эффект микро- и нанокристаллических сплавов $\text{TbFe}_{11}\text{Ti}$ / Д. Ю. Карпенков, А. Ю. Карпенков, К. П. Скоков, Е. М. Семенова, Р. Ф. Смирнов, Ю. Г. Пастушенков // Перспективные материалы. Спец. вып. (6), декабрь, 2008. Ч. 1. Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества. – М.: Интерконтакт Наука, 2008. – С. 401–404.

5. Stankiewicz, J. Fundamental magnetotransport anisotropy in R_2Fe_{17} single crystals / J. Stankiewicz, D. Karpenkov, K. P. Skokov // *Physical Review B: Condensed matter and materials physics*. – 2011. – V. 83. – Issue 1. – P. 014419(1–5).
6. Kuz'min, M. D. Magnetic field dependence of the maximum adiabatic temperature change / M. D. Kuz'min, K. P. Skokov, D. Yu. Karpenkov, J. D. Moore, M. Richter, O. Gutfleisch // *Applied physics letters*. – 2011. – V. 99. – P. 012501(1–3).
7. Карпенков, А. Ю. Численное моделирование циклов магнитного охлаждения Карно, Брайтона и Эриксона / А. Ю. Карпенков, К. П. Скоков, Д. Ю. Карпенков, Ю. Г. Пастушенков // *Вестник Тверского государственного университета. Серия: Прикладная математика*. – 2012. – №8. – Вып. 1 (24). – С. 37–48.
8. Taskaev, S. V. Influence of thermal treatment on magnetocaloric properties of Gd cold rolled ribbons / S. V. Taskaev, V. D. Buchelnikov, A. P. Pellenen, M. D. Kuz'min, K. P. Skokov, D. Yu. Karpenkov, D. S. Bataev, O. Gutfleisch // *J. of Applied Physics*. – 2013. – V. 113. – P. 17A933(1–3).
9. Skokov, K. P. The maximal cooling power of magnetic and thermoelectric refrigerators with $La(FeCoSi)_{13}$ alloys / K. P. Skokov, A. Yu. Karpenkov, D. Yu. Karpenkov, O. Gutfleisch // *J. of Applied Physics*. – 2013. – V. 113. – P. 17A945(1–3).
10. Taskaev, S. V. Giant induced anisotropy ruins the magnetocaloric effect in gadolinium / S. V. Taskaev, M. D. Kuz'min, K. P. Skokov, D. Yu. Karpenkov, A. P. Pellenen, V. D. Buchelnikov, O. Gutfleisch // *J. of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2013. – V. 331. – P. 33–36.
11. Панкратов, Н. Ю. Магнитокалорический эффект и магнитные фазовые переходы в нанокристаллических редкоземельных металлах: Tb, Dy и Gd / Н. Ю. Панкратов, А. И. Звонов, Д. Ю. Карпенков, А. И. Смаржевская, А. Ю. Карпенков, С. А. Никитин // *Известия РАН. Серия физическая*. – 2013. – Т. 77. – № 10. – С. 1472–1475.
12. Усенко, А. А. Особенности формирования наноструктурных термоэлектриков на основе Si-Ge при механическом сплавлении порошков Si и Ge / А. А. Усенко, А. И. Воронин, М. В. Горшенков, Д. Ю. Карпенков, О. Н. Марадудина, В. В. Ховайло // *Вестник Челябинского государственного университета*. – 2013. – № 9 (300). – С. 53–59.
13. Sokolovskiy, V. Magnetocaloric and magnetic properties of $Ni_2Mn_{1-x}Cu_xGa$ Heusler alloys: An insight from the direct measurements and ab initio and Monte Carlo calculations / V. Sokolovskiy, V. Buchelnikov, K. Skokov, O. Gutfleisch, D. Karpenkov, Yu. Koshkid'ko,

H. Miki, I. Dubenko, N. Ali, S. Stadler, and V. Khovaylo // *J. of Applied Physics*. – 2013. – V. 114. – P. 183913(1–9).

в других рецензируемых изданиях:

14. Карпенков, Д. Ю. Зависимость магнитокалорического эффекта от размерного фактора соединений $RFe_{11}Ti$ / Д. Ю. Карпенков // *Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения*. – 2008. – Т. 8. – № 4. – С. 182–185.
15. Карпенков Д.Ю., Карпенков А.Ю., Смирнов Р.Ф. Магнитокалорический эффект нанокompозитов на основе бинарных сплавов системы Y-Fe // *Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения*. – 2009. – Т. 9. – № 1. С. 181–183.
16. Никитин, С. А. Гигантская объемная магнитострикция в интерметаллических соединениях $HoCo_{2-x}Ga_x$ / С. А. Никитин, А. Ю. Карпенков, И. С. Терешина, Д. Ю. Карпенков, Т. Палевски // *Новое в магнетизме и магнитных материалах. Сборник трудов XXI Международной конференции. 28 июня – 4 июля 2009 г., Москва*. – М.: МГУ, 2009. – С. 554–556.
17. Skokov, K. P. Magnetocaloric effect in micro- and nanocrystalline $TbFe_{11-x}Ti$ intermetallic compounds / K. P. Skokov, Yu. S. Koshkid'ko, D. Yu. Karpenkov, A. Yu. Karpenkov, E. M. Semenova, Yu. G. Pastushenkov // *J. of Physics: Conference Series*. – 2009. – V. 144. – P. 012087(1–4).
18. Карпенков, Д. Ю. Магнитокалорический эффект в микро- и нанокристаллических сплавах $RFe_{11}Ti$ / Д. Ю. Карпенков, А. Ю. Карпенков, К. П. Скоков, Е. М. Семенова, Р. Ф. Смирнов, Ю. Г. Пастушенков // *Вестник Тверского государственного университета. Серия: Физика*. – 2009. – № 3. – Вып. 4. – С. 5–11.
19. Кошкидько, Ю. С. Влияние наноструктуры на магнитокалорический эффект в быстрозакаленных сплавах $NdCo_5$ / Ю. С. Кошкидько, К. П. Скоков, С. А. Никитин, Ю. В. Кузнецова, Д. Ю. Карпенков, Т. И. Иванова, Ю. Г. Пастушенков // *Вестник Тверского государственного университета. Серия: Физика*. – 2010. – Вып. 10. – С. 25–32.
20. Nikitin, S.A. Magnetostriction and transformation of crystal structure of intermetallic compound $NdCo_2$ / S. A. Nikitin, D. Yu. Karpenkov, I. S. Tereshina, Yu. G. Pastushenkov, T. Palewski, J. Cwik // *J. of Physics: Conference Series*. – 2011. – V. 303. – P. 012023(1–4).
21. Tereshina, I. Magnetostriction in $(Tb_{0.45}Dy_{0.55})_{1-x}Er_xCo_2$ ($x = 0.1, 0.2$): high-field investigation / I. Tereshina, G. Politova, E. Tereshina, J. Cwik, S. Nikitin, O. Chistyakov, A. Karpenkov, Karpenkov D., T. Palewski // *J. of Physics: Conference Series*. – 2011. – V. 303. – P. 012024(1–6).

22. Nikitin, S. A. The magnetostriction of the intermetallic compound ErCo_2 near the magnetic phase transition paramagnetism-ferrimagnetism / S. A. Nikitin, D. Yu. Karpenkov, A. Yu. Karpenkov, N. I. Nizhankovskii, T. Palewski, K. P. Skokov // *J. of Physics: Conference Series*. – 2011. – V. 303. – P. 012032(1–4).
23. Ivanova, T. I. Magnetocaloric effect of the single crystal and nanocrystalline RFe_{11}Ti compounds with heavy rare-earth metals [Электронный ресурс] / T. I. Ivanova, Yu. S. Koshkidko, K. P. Skokov, D. Yu. Karpenkov, A. Yu. Karpenkov, Yu. G. Pastushenkov, S. A. Nikitin // *Proceeding of NANOCON 2010, October 2010, Olomouc, Czech Republic, Eu.* – 2010. – Режим доступа: http://www.nanocon.eu/files/proceedings/nanocon_10/lists/papers/404.pdf.
24. Koshkidko, Y. S. The influence of the nanostructure on the magnetocaloric effect of melt-spun NdCo_5 alloys [Электронный ресурс] / K. P. Skokov, T. I. Ivanova, S. A. Nikitin, Yu. V. Kuznetsova, D. Yu. Karpenkov, Yu. G. Pastushenkov // *Proceeding of NANOCON 2011, 21–23.9.2011, Brno, Czech Republic, Eu.* – 2011. – Режим доступа: http://www.nanocon.eu/files/proceedings/nanocon_11/lists/papers/1242.pdf.
25. Karpenkov, D. Yu. The magnetocaloric effect in two-phase Y-Fe nanocrystalline alloys / D. Yu. Karpenkov, A. Yu. Karpenkov, K. P. Skokov, E. M. Semenova, R. F. Smirnov, E. L. Airiyan, A. I. Arefev, Yu. G. Pastushenkov // *Diffusion and defect data Pt. B: Solid State Phenomena*. – 2012. – V. 190. – P. 323–326.
26. Балбихина, О. В. Разработка и моделирование магнитной системы для магнитных охлаждающих устройств, работающих по каскадному циклу / О. В. Балбихина, А. Ю. Карпенков, К. П. Скоков, Д. Ю. Карпенков // Семнадцатая научная конференция молодых ученых и специалистов (ОМУС-2013) к 100-летию В. П. Дзелепова. 08–12 апреля 2013 г., г. Дубна. Труды конференции. – Дубна: ОИЯИ, 2013. – С.161–165.

Список цитированной литературы

1. Brown, G. V. Magnetic heat pumping near room temperature / G. V. Brown // *J. Applied Physics*. – 1976. – V.47. – N.8. – P. 3673–3680.
2. Yu, B. A review of magnetic refrigerator and heat pump prototypes built before the year / B. Yu, M. Liu, P. W. Egolf, A. Kitanovski // *International J. of Refrigeration*. – 2010. – V. 33. – P.1029–1060.
3. Kuz'min, M. D. Factors limiting the operation frequency of magnetic refrigerators / M. D. Kuz'min // *Applied Physics Letters*. – 2007. – V. 90. – P. 251916.

4. Gutfleisch, O. Magnetic materials and devices for the 21st century: stronger, lighter, and more energy efficient / O. Gutfleisch, J. P. Liu, M. Willard, E. Brück, C. Chen, S. G. Shankar // *Advanced Materials*. – 2011. – V.23. – Issue 7. – P. 821–842.
5. Brück, E. A review on Mn based materials for magnetic refrigeration: Structure and properties / E. Bruck, O. Tegus, D. T. Cam Thanh, Nguyen T. Trung, K. H. J. Buschow // *International J. of Refrigeration*. – 2008. – V. 31. – P. 763–770.
6. Peksoy, O. Demagnetizing effects in active magnetic regenerators / O. Peksoy, A. Rowe // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2004. – V. 288 – P. 424e432.
7. Dai, W. Application of high-energy NdFeB magnets in the magnetic refrigeration / W. Dai, B. G. Shen, D. X. Li, Z. X. Gao // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2000. – V. 218. – P. 25e30.
8. Kuz'min, M. D. Magnetic field dependence of the maximum adiabatic temperature change / M. D. Kuz'min, K. P. Skokov, D. Yu. Karpenkov, J. D. Moore, M. Richter, O. Gutfleisch // *Applied Physics Letters*. – 2011. – V. 99. – P. 012501.
9. Herzer, G. Magnetization process in nanocrystalline ferromagnets / G. Herzer // *Materials Science and Engineering: A*. – 1991. – V. 133. P. 1–5.
10. Krill, C. E. Magnetic properties of nanocrystalline Gd and W/Gd / C. E. Krill, F. Merzoug, W. Krauss and R. Birringer // *NanoStructured Materials*. – 1997. – V. 9. – P.455–458.
11. Liu, J. Exploring La(Fe,Si)₁₃-based magnetic refrigerants towards application / J. Liu, J. D. Moore, K. P. Skokov, M. Krautz, K. Lowe, A. Barcza, M. Katter, O. Gutfleisch // *Scripta Materialia*. – 2012. – V. 67. – P. 584.

Подписано в печать 15.11.2013. Формат 60 x 84 1 / 16.
Усл.печ.л. 1,5. Тираж 100 экз. Заказ № 449.

Тверской государственный университет,
Физико-технический факультет.
Адрес: Россия, 170002, г. Тверь, Садовый пер., 35.