

博士学位论文

PhD Thesis

(学术学位论文)

**Programa de doctorado en Ciencia y Tecnología
de Nuevos Materiales**

微观结构对高熵合金磁热性能的影响

**EFFECT OF MICROSTRUCTURE ON
MAGNETOCALORIC PROPERTIES OF HIGH
ENTROPY ALLOYS**

尹航博策

Hangboce Yin

哈尔滨工业大学 Harbin Institute of Technology

塞维利亚大学 Universidad de Sevilla

04.2022

国内图书分类号：TG139+.8

国际图书分类号：620

微观结构对高熵合金磁热性能的影响

博 士 研 究 生： 尹航博策
导 师： 黄永江副教授
联 合 导 师： Victorino Franco García 教授
Jia Yan Law 博士
学 科： 材料科学与工程
凝聚态物理
所 在 单 位： 材料科学与工程学院
凝聚态物理系
答 辩 日 期： 2022 年 04 月
授 予 学 位 单 位： 哈尔滨工业大学
塞维利亚大学

Classified Index: TG139+.8

U.D.C: 620

EFFECT OF MICROSTRUCTURE ON MAGNETOCALORIC PROPERTIES OF HIGH ENTROPY ALLOYS

Candidate :	Hangboce Yin
Supervisor :	Assoc. Prof. Yongjiang Huang
Co-Supervisors:	Prof. Victorino Franco García Dr. Jia Yan Law
Specialities :	Materials Science and Engineering Condensed Matter Physics
Affiliations :	School of Materials Science and Engineering Department of Condensed Matter Physics
Date of Defence :	04, 2022
Degree-Conferring-Institutions :	Harbin Institute of Technology Universidad de Sevilla

摘要

相比于传统气体压缩-膨胀制冷,利用磁热效应的磁致冷技术具有更高的制冷效率和绿色环保等特点,因此磁致冷技术被广泛认为是下一代制冷技术。高熵合金作为近年来快速发展的一种新型合金,具有巨大的成分设计空间,并且部分高熵合金显示较优异的磁热性能,故探索并获得性能优异的磁热高熵合金存在较大的可能性。相比于层片状和粉末状磁热合金,微米级纤维状磁热合金更适用于磁致冷循环。相比于单相结构合金,多相结构合金具有更宽的制冷温区和更优异的磁热性能。本文主要围绕微观结构对高熵合金磁热性能的影响,基于第一代经典磁热高熵合金成分,设计等原子比多相、非等原子比单相和非等原子比双相第二代磁热高熵合金成分,使用熔体抽拉法制备出相应的纤维样品,并采用电流退火调控纤维微观结构。以上研究工作无疑对建立微观结构和高熵合金磁热性能之间的联系以及探索高性能磁热高熵合金具有十分重要的意义。

通过成分设计和熔体抽拉技术,获得了具有三种多相结构的高熵合金纤维,三种结构分别为:晶体/纳米晶($\text{Gd}_{20}\text{Dy}_{20}\text{Ho}_{20}\text{Tb}_{20}\text{Er}_{20}$ 、 $\text{Gd}_{25}\text{Dy}_{25}\text{Ho}_{25}\text{Tb}_{25}$ 和 $\text{Gd}_{25}\text{Dy}_{25}\text{Ho}_{25}\text{Er}_{25}$),非晶/纳米晶($\text{Gd}_{25}\text{Tb}_{25}\text{Co}_{25}\text{Al}_{25}$)和纳米晶(两种结构)/非晶($\text{Gd}_{25}\text{Tb}_{25}\text{Co}_{25}\text{Fe}_{25}$)。其中, $\text{Gd}_{25}\text{Tb}_{25}\text{Co}_{25}\text{Al}_{25}$ 纤维具有以下优点:相对容易调控的结构(便于接下来探究微观结构对磁热性能的影响)、相对较高的磁转变温度(78 K,克服第一代含稀土高熵非晶合金低温限制(< 60 K)、二级磁相变(克服第一代全稀土晶体高熵合金磁滞和热滞的限制)和较高的磁热性能(5 T变化磁场下,最大等温总熵变值($|\Delta S_7^{\text{pk}}|$)为 $8.9 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$,克服第一代无稀土高熵合金磁热性能较低的限制)。故选用这一合金元素组合进行接下来的研究。

为了探究纳米晶对高熵非晶合金磁热性能影响的具体机制,首先制备单相高熵非晶合金。使用共晶混合比例法设计 $\text{Gd}_{36}\text{Tb}_{20}\text{Co}_{20}\text{Al}_{24}$ 成分。为了更广泛验证共晶混合比例法对于单相高熵非晶合金成分设计的有效性,本文还通过这一方法设计了 $\text{Dy}_{36}\text{Tb}_{20}\text{Co}_{20}\text{Al}_{24}$ 和 $\text{Ho}_{36}\text{Tb}_{20}\text{Co}_{20}\text{Al}_{24}$ 两种合金成分。三种成分纤维具有相近的玻璃形成能力,且在室温下均具有完全非晶结构,证明了这一成分设计方法是广泛有效的。使用高能同步辐射X射线衍射探究三种纤维由室温降温过程中的结构演变。在降温过程中,三种纤维均保持完全非晶机构,其中, $\text{Gd}_{36}\text{Tb}_{20}\text{Co}_{20}\text{Al}_{24}$ 纤维非晶结构具有最大的团簇种类分散度,导致纤维具有最宽的制冷温区和最大的制冷效率。相比于 $\text{Gd}_{25}\text{Tb}_{25}\text{Co}_{25}\text{Al}_{25}$ 纤维, $\text{Gd}_{36}\text{Tb}_{20}\text{Co}_{20}\text{Al}_{24}$

纤维具有相似的磁转变温度和最大等温总熵变值，更宽的制冷温区和更大的制冷效率。

为了进一步提升高熵非晶合金磁转变温度和磁热性能，本文接下来设计 $(\text{Gd}_{36}\text{Tb}_{20}\text{Co}_{20}\text{Al}_{24})_{100-x}\text{Fe}_x$ ($x = 1, 2$ and 3 at.%)成分。Fe 元素与稀土元素间负且小的混合热造成的 Fe 掺杂纤维玻璃形成能力降低，以及熔体抽拉过程中粘附层自由表面区较低的冷却速率，导致 Fe 掺杂合金纤维具有非晶/纳米晶双相结构，并且纳米晶含量随 Fe 元素含量增大而增加。Fe 掺杂对纤维最大总熵变值影响极小 (Fe 掺杂合金纤维 $|\Delta S_7^{\text{pk}}|$ 区间: $7.6\text{-}8.5 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}(5 \text{ T})$)，非晶基体与纳米晶相成分差异造成两相居里温度差异，因此，Fe 掺杂合金纤维制冷温度和相对制冷量均随 Fe 含量增加而持续增大。此外，Fe 掺杂将纤维居里温度由 81 K ($x = 0$) 最高提升至 108 K ($x = 3$)，这一温度远超第一代含稀土高熵非晶合金温度限制 ($< 60 \text{ K}$)，并非常接近于液化天然气凝点温度。

由于纳米晶含量较少，Fe 掺杂 GdTbCoAl 合金纤维的相对制冷量最大提升仅为 7%；且对于磁热曲线，仅观察到纳米晶对于曲线的宽化作用。为了进一步探究纳米晶相对含稀土高熵非晶合金磁热性能和临界行为的影响机制，需增加纳米晶含量。据此，本文使用电流退火方法处理 $(\text{Gd}_{36}\text{Tb}_{20}\text{Co}_{20}\text{Al}_{24})_{97}\text{Fe}_3$ 纤维以实现微观结构调控。结果表明，纤维纳米晶含量以及非晶/纳米晶两相间成分差异随着电流密度的增大而增大。在一定限度内，两相成分差异扩大纤维工作温区，并且低电流密度退火纤维最大总熵变值与制备态纤维接近，从而使退火纤维相对制冷量提升至优于许多传统磁热合金 (单相或多相结构)。并且，退火纤维具有在第一代含稀土高熵非晶合金温度限制 ($< 60 \text{ K}$) 之上优异的磁热性能。

关键词：高熵合金；微观结构调控；多相结构；磁热性能；临界行为

Abstract

In comparison to the conventional gas compression-expansion refrigeration technique, the magnetic refrigeration (MR), which is based on magnetocaloric effect (MCE), shows some advantages, e.g. environmental friendliness and relatively high cooling efficiency. Therefore, MR has been widely considered as the next-generation refrigeration technique. As a new kind of alloy, high-entropy alloys (HEAs) developed quickly in recent years. HEAs encompass vast compositional design space. Some HEAs show comparable MCE properties. Therefore, there is a large possibility to explore and obtain HEA with outstanding MCE properties. Compared with the laminar and particle MCE alloys, the MCE alloys with the wire shape in micro-size diameters are more suitable for refrigeration cycle. The alloys with multi-phase structure show a wider working temperature span and enhanced MCE properties compared to those of alloys with single-phase structure. This thesis mainly focuses on the effect of the microstructure on the magnetocaloric properties of HEAs. Based on the classic compositions of first-generation MCE HEAs, we design the compositions of second-generation MCE HEAs with equiatomic compositions and multi-phase structure, non-equiatomic compositions and single-phase structure, and non-equiatomic compositions and dual-phase structure. We use melt-extraction technique to prepare the corresponding microwire samples. The current annealing is conducted to tune the microstructure of microwires. The above research will be helpful for establishing the relationship between the microstructure and the MCE properties of HEAs, and exploring the HEAs with high MCE properties.

Through the compositional design and melt-extraction technique, we obtain three kinds of multi-phase-structure HEA microwires, which are crystalline/nanocrystalline ($\text{Gd}_{20}\text{Dy}_{20}\text{Ho}_{20}\text{Tb}_{20}\text{Er}_{20}$, $\text{Gd}_{25}\text{Dy}_{25}\text{Ho}_{25}\text{Tb}_{25}$ and $\text{Gd}_{25}\text{Dy}_{25}\text{Ho}_{25}\text{Er}_{25}$), amorphous/nanocrystalline ($\text{Gd}_{25}\text{Tb}_{25}\text{Co}_{25}\text{Al}_{25}$) and nanocrystalline (two phase structures)/amorphous ($\text{Gd}_{25}\text{Tb}_{25}\text{Co}_{25}\text{Fe}_{25}$) microwires. Among these microwires, $\text{Gd}_{25}\text{Tb}_{25}\text{Co}_{25}\text{Al}_{25}$ microwires possess several advantages, which are relatively easily tunable structure (it is convenient to further explore the influence of microstructure on the MCE properties of HEAs), relatively high transition temperature (78 K, which is higher than the limitation of low working temperature (< 60 K) of first-generation rare-earth (RE) containing high-entropy metallic-glasses (HE-MGs)), second-order-magnetic-transition (this overcomes the limitation of magnetic and thermal hysteresis of first-generation RE crystalline HEAs) and relatively high MCE properties (under a magnetic field change of 5 T, the

maximum isothermal total entropy change ($|\Delta s_T^{\text{pk}}|$) is $8.9 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$, overcoming the limitation of low MCE properties of first-generation RE-free HEAs). Therefore, we select this group of elements to do the further research.

In order to study the specific influence mechanism of nanocrystalline phase on HE-MG, we firstly prepare fully amorphous HEAs. The $\text{Gd}_{36}\text{Tb}_{20}\text{Co}_{20}\text{Al}_{24}$ is designed by using binary eutectic clusters. For verifying the extensive validity of this method for the compositional design of single-phase HE-MGs, we design $\text{Dy}_{36}\text{Tb}_{20}\text{Co}_{20}\text{Al}_{24}$ and $\text{Ho}_{36}\text{Tb}_{20}\text{Co}_{20}\text{Al}_{24}$ by the same method. All microwires with above compositions show the similar glass forming ability and fully amorphous structure at room temperature, proving the extensive validity of this compositional design method. The high energy synchrotron X-ray diffraction is conducted to explore the structure evolution of all microwires from room temperature to cryogenic temperature. As the temperature decreases, all microwires keep the fully amorphous structure. Among these microwires, the amorphous structure of $\text{Gd}_{36}\text{Tb}_{20}\text{Co}_{20}\text{Al}_{24}$ microwires possesses the largest dispersion of local clusters, resulting in the widest working temperature span and the highest cooling efficiency of the microwires. In comparison to $\text{Gd}_{25}\text{Tb}_{25}\text{Co}_{25}\text{Al}_{25}$ microwires, $\text{Gd}_{36}\text{Tb}_{20}\text{Co}_{20}\text{Al}_{24}$ microwires possess a similar transition temperature and $|\Delta s_T^{\text{pk}}|$, a wider working temperature span and an enhanced cooling efficiency.

In order to obtain the HE-MGs with higher transition temperatures and higher MCE properties, we design the compositions of $(\text{Gd}_{36}\text{Tb}_{20}\text{Co}_{20}\text{Al}_{24})_{100-x}\text{Fe}_x$ ($x = 1, 2$ and $3 \text{ at.}\%$). The glass forming ability of the Fe-doped microwires is decreased due to the negative and small heat of mixing between Fe and RE elements. This, combining with the low cooling speed of the free surface of the adhesion layer during the melt-extraction process, favors the amorphous/nanocrystalline dual-phase structure of Fe-doped alloy microwires. The content of nanocrystals increases with increasing Fe fraction. Fe-doping has a slight influence on the $|\Delta s_T^{\text{pk}}|$ ($|\Delta s_T^{\text{pk}}|$ of Fe-doped GdTbCoAl alloy microwires range $7.6\text{-}8.9 \text{ J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ (5 T)). The compositional difference between nanocrystalline phase and amorphous matrix leads to the Curie temperature difference between two phases. Therefore, the values of working temperature span and relative cooling power (*RCP*) of Fe-doped alloy microwires constantly increase with the increase of Fe content. Besides, Fe-doping increases the Curie temperatures from 81 K ($x = 0$) to 108 K ($x = 3$), above the temperature limitation of the first-generation RE-containing HE-MGs ($< 60 \text{ K}$) and towards a temperature range of natural gas liquefaction.

Due to the limited fraction of the nanocrystalline phase, the highest increase of *RCP* values of Fe-doped GdTbCoAl microwires is only 7%. In addition, only the

broadening effect of nanocrystalline phase on the global MCE response is observed. In order to further explore the influence mechanism of the nanocrystalline phase on the MCE properties and critical behavior of RE-containing HE-MGs, it is essential to increase the content of the nanocrystals. Accordingly, the current annealing technique is used to treat $(\text{Gd}_{36}\text{Tb}_{20}\text{Co}_{20}\text{Al}_{24})_{97}\text{Fe}_3$ microwires with the aim to tune their microstructure. The results indicate that the fraction of nanocrystalline phase and the compositional difference between amorphous matrix and nanocrystalline phase of the microwires increase with increasing current density. The compositional difference of two phases, whereby within a certain range, broadens the working temperature span. In addition, the $|\Delta S_T^{\text{pk}}|$ of the microwires annealed with low current density values are similar to that of as-cast microwires. These increase the *RCP* values of the annealed microwires to be larger than reported values of many conventional magnetocaloric alloys with single-phase or multi-phase structure. In addition, our annealed microwires exhibit the working temperatures beyond the typical < 60 K limit of first-generation RE-containing HE-MGs, while maintaining the comparable MCE properties.

Keywords: high-entropy alloy, microstructural control, multi-phase structure, magnetocaloric properties, critical behavior

Resumen en Español (西班牙语摘要)

La refrigeración magnética (MR), basada en el efecto magnetocalórico (MCE), es más eficiente energéticamente y menos dañina para el medio ambiente que la refrigeración convencional basada en la compresión y expansión de gases. Por lo tanto, la MR es ampliamente considerada como la futura generación de técnicas de refrigeración. Las aleaciones de alta entropía (HEA), un nuevo tipo de aleaciones que se están desarrollando rápidamente en los últimos años, brindan un enorme espacio composicional. Algunas HEA muestran propiedades magnetocalóricas relevantes. Por lo tanto, existe un enorme potencial en la búsqueda y obtención de HEAs con excelente respuesta magnetocalórica. Esta tesis se centra fundamentalmente en el efecto de la microestructura sobre el MCE de aleaciones de alta entropía. Tomando como punto de partida las composiciones clásicas de las aleaciones MCE HEA de primera generación, diseñamos composiciones enmarcadas en lo que se conoce como segunda generación de HEAs: composiciones equiatómicas multifásicas, no equiatómicas de fase única y no equiatómicas multifásicas. Empleamos el método de “melt-extraction” para preparar muestras en forma de microhilos y recocidos mediante calentamiento por efecto Joule para controlar la microestructura de los microhilos. Estas investigaciones son útiles para establecer la relación entre microestructura y efecto magnetocalórico en HEAs con el fin de encontrar aleaciones con altas prestaciones.

Mediante el adecuado diseño composicional y la técnica de melt-extraction, obtuvimos tres tipos de microhilos HEA con doble fase, siendo la matriz y la fase secundaria bien cristalina y nanocristalina, respectivamente ($Gd_{20}Dy_{20}Ho_{20}Tb_{20}Er_{20}$, $Gd_{25}Dy_{25}Ho_{25}Tb_{25}$ y $Gd_{25}Dy_{25}Ho_{25}Er_{25}$), o amorfa y nanocristalina ($Gd_{25}Tb_{25}Co_{25}Al_{25}$) o, por último, nanocristalina y amorfa ($Gd_{25}Tb_{25}Co_{25}Fe_{25}$). De entre todos estos microhilos, los de $Gd_{25}Tb_{25}Co_{25}Al_{25}$ presentan las ventajas de tener una estructura relativamente fácil de modificar (adecuado para explorar más en detalle la influencia de la microestructura en la respuesta magnetocalórica), una temperatura de transición relativamente alta (de 78 K, más alta que la máxima de 60 K de los vidrios metálicos de alta entropía conteniendo tierras raras de primera generación), transición de fase de segundo orden (superando la limitación de histéresis térmica y magnética de las HEA cristalinas de primera generación conteniendo tierras raras) y una respuesta magnetocalórica relativamente alta, con un cambio de entropía isoterma máximo de $8.9 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$, superando el valor máximo de las HEAs de primera generación libres de tierras raras. Por todos estos motivos, elegimos esta familia de composiciones para su optimización.

La influencia específica de la fase nanocristalina en los vidrios metálicos de alta entropía se ha estudiado a partir de HEAs fabricados en estado amorfo, como el $Gd_{36}Tb_{20}Co_{20}Al_{24}$, cuya composición se diseñó usando el concepto de clústeres eutécticos binarios. La validez de este método para la obtención de vidrios metálicos de alta entropía monofásicos se comprobó con las aleaciones $Dy_{36}Tb_{20}Co_{20}Al_{24}$ y $Ho_{36}Tb_{20}Co_{20}Al_{24}$. Todos estos microhilos exhibieron una capacidad de vitrificación similar y una estructura completamente amorfa a temperatura ambiente. Se usó difracción de rayos X de alta energía en sincrotrón para explorar la evolución de la estructura desde temperatura ambiente hasta temperaturas criogénicas. La disminución de la temperatura hace que la estructura de los microhilos de $Gd_{36}Tb_{20}Co_{20}Al_{24}$ se haga más homogénea, dando lugar a un rango de temperatura de trabajo relativamente amplio. El orden local creado en la fase amorfa por la reducción de temperatura disminuye el rango de temperatura de trabajo de los microhilos de $Dy_{36}Tb_{20}Co_{20}Al_{24}$ y $Ho_{36}Tb_{20}Co_{20}Al_{24}$. En comparación con los microhilos de $Gd_{25}Tb_{25}Co_{25}Al_{25}$, los de $Gd_{36}Tb_{20}Co_{20}Al_{24}$ poseen una temperatura de transición y $|\Delta s_T^{pk}|$ similares, un rango de temperaturas de trabajo más amplio y una capacidad de refrigeración mejorada.

Con el fin de aumentar la temperatura de transición y la respuesta magnetocalórica de los vidrios metálicos de alta entropía, diseñamos las composiciones $(Gd_{36}Tb_{20}Co_{20}Al_{24})_{100-x}Fe_x$ ($x = 1, 2$ y 3 % atómico). La adición de Fe disminuye la capacidad de vitrificación de los microhilos debido a la pequeña, pero negativa, entalpía de mezcla entre el hierro y las tierras raras. Esto, en combinación con la baja velocidad de enfriamiento de la superficie libre de la capa de adhesión en el proceso de melt-extraction, favorece la aparición de una microestructura bifásica compuesta por una fase amorfa y otra nanocristalina. El contenido de nanocristales aumenta con el incremento del contenido de Fe. La influencia de la adición de hierro sobre $|\Delta s_T^{pk}|$ es limitada, encontrándose valores en el rango de $7.6-8.9 \text{ J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ para un campo aplicado de 5T. La diferencia composicional entre las dos fases produce una diferencia en la temperatura de Curie de las mismas. Por lo tanto, el rango de temperaturas de trabajo y la capacidad de refrigeración relativa (RCP) de los microhilos dopados con Fe aumenta constantemente con el aumento del contenido de Fe en la aleación. Además, la adición de Fe aumenta la temperatura de Curie desde 81 K ($x=0$) hasta 108 K ($x=3$), superando la limitación de los vidrios metálicos de alta entropía de primera generación conteniendo tierras raras (60 K) y acercando la respuesta al rango de temperatura necesario para la licuación de gas natural.

La limitada fracción de fase nanocristalina hace que el máximo aumento de RCP sea del 7%, observándose un ensanchamiento de la respuesta magnetocalórica. Para

poder explorar en mayor profundidad la influencia de la fase nanocristalina en el MCE y el comportamiento crítico de los vidrios metálicos de alta entropía conteniendo tierras raras, resulta fundamental aumentar el contenido de nanocristales. En consecuencia, se empleó la técnica de recocido por corriente para tratar los microhilos de $(\text{Gd}_{36}\text{Tb}_{20}\text{Co}_{20}\text{Al}_{24})_{97}\text{Fe}_3$ con el fin de controlar su microestructura. La fracción de nanocristales y la diferencia composicional entre las fases aumentan con el incremento de la densidad de corriente. Esta diferencia composicional, mientras se mantenga en un rango específico, ensancha el rango de temperatura de trabajo de la aleación. El $|\Delta s_T^{\text{pk}}|$ de los microhilos tratados se mantiene similar a la de los microhilos recién fabricados, aumentando la RCP de los microhilos tratados incluso por encima de aleaciones magnetocalóricas convencionales y alcanzando una temperatura de trabajo superior a la de los vidrios metálicos de alta entropía de primera generación conteniendo tierras raras, mientras mantienen una respuesta magnetocalórica comparable.

Palabras clave: aleaciones de alta entropía, control microestructural, estructura multifásica, propiedades magnetocalóricas, comportamiento crítico.

摘 要	I
Abstract	III
Resumen en Español (西班牙语摘要)	VI
第 1 章 绪 论	1
1.1 课题背景及研究的目的和意义	1
1.2 磁热效应	2
1.2.1 磁热效应原理	2
1.2.2 磁热效应热力学基础	3
1.2.3 磁致冷的热力学循环	7
1.2.4 磁热材料研究概况	8
1.3 高熵合金磁热性能发展概况	9
1.3.1 高熵合金发展概况	10
1.3.2 磁热高熵合金发展概况	12
1.4 纤维状磁热合金及熔体抽拉制备方法	16
1.4.1 纤维状磁热合金	16
1.4.2 熔体抽拉制备合金纤维	17
1.5 微观结构调控对含 Gd 合金磁热性能的影响	19
1.5.1 成分设计调控含 Gd 磁热合金的微观结构	20
1.5.2 通过制备方法选择与退火处理调控含 Gd 合金的微观结构	20
1.5 本文的主要研究内容	22
第 2 章 材料制备及分析测试方法	24
2.1 实验用材料制备方法	24
2.1.1 实验用母合金制备	24
2.1.2 熔体抽拉制备微米级纤维	24
2.1.3 纤维电流退火	25
2.2 纤维结构测试分析	25
2.2.1 X 射线衍射分析	25
2.2.2 原位高能同步辐射 X 射线衍射分析	26
2.2.3 热分析	26
2.2.4 扫描电子显微镜观察	26

2.2.5 透射电子显微镜分析	26
2.3 纤维磁热性能表征	27
2.3.1 磁热测试纤维样品制备	27
2.3.2 磁热性能测试	28
2.4 磁热数据分析方法	28
第 3 章 含稀土高熵合金纤维本征结构对磁热性能的影响	30
3.1 引言	30
3.2 稀土元素替换对全稀土高熵合金纤维微观结构的影响	32
3.3 微观结构变化对全稀土高熵合金纤维磁热性能的影响	36
3.4 过渡族元素替换对含稀土高熵非晶纤维微观结构的影响	46
3.5 微观结构变化对含稀土高熵非晶纤维磁热性能的影响	50
3.6 本章小结	57
第 4 章 成分优化单相含稀土高熵非晶纤维及其磁热性能	59
4.1 引言	59
4.2 成分优化单相含稀土高熵非晶纤维微观结构	60
4.3 单相含稀土高熵非晶纤维的磁热性能	64
4.4 多成分复合纤维的磁热性能	71
4.5 $Gd_{36}Tb_{20}Co_{20}Al_{24}$ 单相高熵非晶纤维的低温原子结构演变	73
4.6 本章小结	78
第 5 章 掺杂和退火调控含稀土高熵非晶双相纤维微观结构及磁热性能	79
5.1 引言	79
5.2 Fe 掺杂调控含稀土高熵非晶双相纤维微观结构	80
5.3 Fe 掺杂提高含稀土高熵非晶双相纤维居里温度和磁热性能	83
5.4 电流退火调控含稀土高熵非晶双相纤维纳米晶含量	86
5.5 电流退火提高含稀土高熵非晶双相纤维磁热性能和对纤维临界行为的 影响	91
5.6 本章小结	97
结 论	98
Conclusions	100
Conclusiones en Español (西班牙语结论)	102
参考文献	104
攻读博士学位期间取得创新型成果	121
哈尔滨工业大学学位论文原创性声明和使用权限	125

目 录

致 谢	126
个人简历	127

Contents

Abstract (In Chinese)	I
Abstract (In English)	III
Resumen en Español	VI
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Background, objective and significance of the subject	1
1.2 Magnetocaloric effect	2
1.2.1 The theory of magnetocaloric effect	2
1.2.2 Thermodynamics of the magnetocaloric effect	3
1.2.3 Thermodynamic cycles of magnetic refrigeration	7
1.2.4 Research actuality of magnetocaloric materials	8
1.3 The development actuality of magnetocaloric high-entropy alloys.....	9
1.3.1 The development actuality of high-entropy alloys	10
1.3.2 The development actuality of magnetocaloric high-entropy alloys.....	12
1.4 Magnetocaloric alloys with microwire shape and melt-extraction method .	16
1.4.1 Magnetocaloric alloys with microwire shape	16
1.4.2 Alloy microwires prepared by melt-extraction method.....	17
1.5 The influence of microstructural control on the magnetocaloric properties of Gd-containing alloys.....	19
1.5.1 The microstructural control of Gd-containing magnetocaloric alloys by composition design	20
1.5.2 The microstructural control of Gd-containing magnetocaloric alloys by preparation method selection and annealing treatment	20
1.5 Main research contents of this subject	22
Chapter 2 Materials preparation, experimental procedures and analysis methods	24
2.1 The preparation methods for experimental samples.....	24
2.1.1 The preparation of master alloys	24
2.1.2 The microwires prepared by melt-extraction method.....	24
2.1.3 The microwires treated by current annealing	25
2.2 Microstructure analysis of the microwires	25
2.2.1 X-ray analysis	25
2.2.2 In-situ high energy synchrotron X-ray diffraction	26
2.2.3 DSC analysis.....	26
2.2.4 SEM observation.....	26

2.2.5	TEM analysis	26
2.3	Magnetocaloric performance characterization of microwires	27
2.3.1	The preparation of microwire samples for magnetocaloric test	27
2.3.2	Magnetocaloric test	28
Chapter 3	The effect of intrinsic structure on the magnetocaloric properties of RE-containing HEA microwires.....	30
3.1	Introduction	30
3.2	The effect of changing element using RE element on the microstructure of RE HEA microwires	32
3.3	The effect of microstructure change on the magnetocaloric properties of RE HEA microwires	36
3.4	The effect of changing element using TM element on the microstructure RE-containing HE-MG microwires.....	46
3.5	The effect of microstructure change on the magnetocaloric properties of RE-containing HE-MG microwires.....	50
3.6	Brief summary	57
Chapter 4	The composition-optimized single-phase RE-containing HE-MG microwires and their magnetocaloric properties.....	59
4.1	Introduction	59
4.2	The microstructure of composition-optimized single-phase RE-containing HE-MG microwires	60
4.3	The magnetocaloric properties of single-phase RE-containing HE-MG microwires	64
4.4	The magnetocaloric properties of multi-component composite microwires	71
4.5	Atomic structure evolution of single-phase $Gd_{36}Tb_{20}Co_{20}Al_{24}$ HE-MG microwires at cryogenic temperature	73
4.6	Brief summary	78
Chapter 5	Using doping and annealing to control the microstructure and the magnetocaloric properties of RE-containing HE-MG dual-phase microwires..	79
5.1	Introduction	79
5.2	Controlling the microstructure of RE-containing HE-MG dual-phase microwires by Fe-doping.....	80
5.3	The increased Curie temperature and enhanced magnetocaloric properties of RE-containing HE-MG dual-phase microwires by Fe-doping	83
5.4	Controlling the nanocrystal content of RE-containing HE-MG dual-phase microwires by current annealing.....	86
5.5	The effect for enhancing magnetocaloric properties and influencing the	

critical behavior of current annealing on the RE-containing HE-MG dual-phase microwires	91
5.6 Brief summary	97
Conclusions (In Chinese)	98
Conclusions (In English)	100
Conclusiones en Español	102
References	104
Innovative achievements for Ph.D	121
Statement of copyright and letter of authorization	125
Acknowledgements	126
Resume	127

第1章 绪论

1.1 课题背景及研究的目的和意义

目前,全球变暖问题日益突出。人类对于制冷需求越来越强烈,2020年,建筑空间制冷占建筑行业电力总消耗的16%。并且,建筑空间制冷所用电力产生的CO₂自1990年至2020年间迅速增加^[1]。此外,制冷技术还在微电子技术、宇宙开发、低温育种等室温和低温环境下的生物和航空航天等尖端科学领域发挥着重要作用。传统气体压缩-膨胀制冷效率较低(5-10%),并使用对臭氧层有害的气体制冷剂(如氟氯昂)。磁制冷(Magnetic refrigeration, MR)是一种基于磁性材料磁热效应(Magnetocaloric effect, MCE)的新型制冷技术,其工作效率可达理想卡诺循环的30-60%^[2],且不使用对臭氧层有害的气体物质,因此,磁致冷技术得到越来越多的关注^[3]。

目前,寻求具有优异磁热性能的磁性材料,是磁制冷技术研究中的热点和难点。传统合金通常具有1-2种主要元素,通过微量元素添加设计新合金。高熵合金(High-entropy alloy, HEA)概念的提出打破了传统合金设计理念,高熵合金成分含有多种主要元素(4种或4种以上),因而具有高混合熵。高熵合金具有广阔的成分空间,这使得发现高性能新合金存在着巨大的可能性。其中一些高熵合金显示出优异的磁热性能,使得磁热高熵合金成为功能高熵合金领域的研究热点。因此,对于磁热高熵合金的研究具有重要意义。磁热高熵合金相关研究工作目前主要针对第一代磁热高熵合金,(特点为:等原子比和单相),然而,这一类合金还存在一些待解决的问题,如晶体高熵合金具有磁滞与热滞,这将降低合金的循环制冷能力^[4];虽然高熵非晶合金克服了磁滞与热滞,但大部分合金磁转变温度低于60 K,这限制了合金的实际应用范围;无稀土高熵合金磁热性能较低。部分第二代磁热高熵合金(特点为:非等原子比和多相)具有超越第一代磁热高熵合金低工作温区和低磁热性能限制的优异性能^[5-7]。我们还注意到多相结构(多相晶体和非晶/晶体)合金可有效拓宽制冷温区并提升合金磁热性能^[8,9]。此外,相比于层片状和粉末状低维磁致冷介质,微米级纤维状磁致冷介质更适用于磁致冷循环^[10,11]。

本文根据第一代经典磁热高熵合金成分,初步设计合金成分,将样品制备成纤维形状。经过对纤维微观结构和磁热性能分析,以及基于探究微观结构调控对高熵合金磁热性能影响的目的,本文最终选择Gd-Tb-Co-Al这一合金元素

组合设计第二代磁热高熵合金成分，设计方法为共晶混合比例法，得到全非晶结构高熵合金纤维，随后使用 Fe 掺杂和电流退火的方法调控纳米晶含量。同时，本文深入探究纳米晶对高熵非晶合金磁热性能和临界行为的影响机制。本文希望通过上述研究工作，建立高熵合金微观结构和磁热性能之间的联系，这对制备高性能磁热高熵合金以及推进此类合金实际应用将具有重要的理论意义。

1.2 磁热效应

1.2.1 磁热效应原理

磁致冷系统一般由磁热材料（磁性介质）、可变磁场源和热传导液组成。热传导液在磁热材料、热端和冷端间传递热量。

磁热效应，是磁性材料在变化的外磁场下发生的一种物理现象，磁热性能通常由绝热温变或等温总熵变（磁熵变）来表示^[12]。这一效应由 P. Weiss 和 A. Picard 于 1917 年发现^[13]。1921 年，P. Weiss 通过建立磁性材料自旋体系和晶格体系的关系首次解释了磁热效应^[14]。磁性介质总熵为各个子系统熵的总和，若只考虑自旋系统和晶格系统，则总熵和子系统熵的关系如公式(1-1)所示：

$$S = S_M + S_L \quad (1-1)$$

式中 S ——磁性介质的总熵(J K⁻¹)；

S_M ——磁性介质的磁熵(J K⁻¹)；

S_L ——磁性介质的晶格熵(J K⁻¹)。

对于磁性介质，自旋系统和晶格系统之间存在着密切的能量交换。绝热条件(Adiabatic conditions)下，即介质总熵值改变量为 0，公式(1-1)可改写为：

$$\Delta S_M(\Delta H) + \Delta S_L(\Delta H) = 0 \quad (1-2)$$

式中 $\Delta S_M(\Delta H)$ ——磁性介质绝热磁熵变(J K⁻¹)；

$\Delta S_L(\Delta H)$ ——磁性介质绝热晶格熵变(J K⁻¹)；

ΔH ——磁场变化(T)。

由公式(1-3)可知，绝热条件下，磁熵变和晶格熵变是补偿关系。当磁场影响磁性介质的磁状态或结构状态时，不同体系的熵变值非 0。对于传统磁性材料，即具有铁磁—顺磁(Ferromagnetic (FM)-Paramagnetic (PM))相变，材料结构不受磁场影响。对磁性介质施加磁场，系统内未成对自旋电子在磁场作用下趋向于向外加磁场方向转动，磁有序度上升，磁熵值降低，即 $\Delta S_M < 0$ ，从而使

晶格熵升高，即 $\Delta S_L > 0$ ，晶格熵主要依赖于温度，即晶格熵随着温度的升高而升高^[4]，因此，系统绝热温度上升，即 $\Delta T_S > 0$ 。 ΔT_S 可表示为：

$$\Delta T_S(S, \Delta H) = [T(S, H_F) - T(S, H_I)]_S \quad (1-3)$$

等温条件(Isothermal conditions)下，磁性介质等温总熵变如公式(1-4)所示。

$$\Delta S_T(T, \Delta H) = [S(T, H_F) - S(T, H_I)]_T \quad (1-4)$$

式中 T ——温度(K)；

$\Delta S_T(T, \Delta H)$ ——磁性介质等温总熵变(J K⁻¹)，下标 T 表示温度恒定。

晶格熵随温度改变而变化，因此，等温条件下，晶格熵变为 0，因此，由公式(1-1)可知，等温总熵变与等温磁熵变相等。图 1-1 为磁性介质在温度 T_0 处以及外加变化磁场条件下的绝热温变和等温总熵变的示意图。

ΔS_T 和 ΔT_S 是初始温度和外加磁场变化对应的磁热性能物理参数。值得注意的是， ΔS_T 是广延量，依赖于材料系统的质量，因此，使用单位质量的等温总熵变(Δs_T)更为合理，并且方便不同材料磁热性能进行对比。

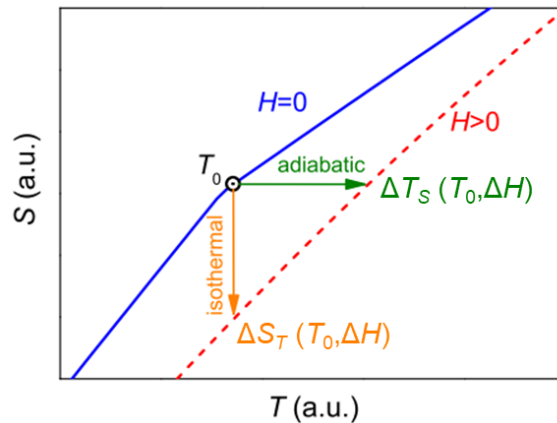


图 1-1 磁性介质在温度 T_0 处以及外加磁场下的绝热温变和等温总熵变的示意图^[4]

Fig. 1-1 Schematic image of ΔS_T and ΔT_S at a particular temperature T_0 and under the application of a magnetic field^[4]

1.2.2 磁热效应热力学基础

磁性介质单位质量总熵的微分可表示为：

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_{p, H} dT + \left(\frac{\partial s}{\partial (\mu_0 H)} \right)_{p, T} d(\mu_0 H) \quad (1-5)$$

式中 p ——压强(Pa)；

μ_0 ——真空磁导率；

H ——磁场强度(T)；

σ ——单位质量磁性介质的磁化强度($\text{A m}^2 \text{ kg}^{-1}$)。

在绝热条件下, 即 $ds = 0$, 公式(1-5)可改写成:

$$dT_S = -\mu_0 \left[\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_{p,H} \right]^{-1} \left(\frac{\partial s}{\partial H} \right)_{p,T} dH \quad (1-6)$$

麦克斯韦关系式和恒定磁场强度和压力下磁性介质的比热容关系式, 公式(1-6)可改写为:

$$dT_S = -\mu_0 \frac{T}{c_{p,H}} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{p,H} dH \quad (1-7)$$

在磁场变化条件下, 磁性介质绝热温变可表示为:

$$\Delta T_S = -\mu_0 \int_{H_1}^{H_F} \frac{T}{c_{p,H}} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{p,H} dH \quad (1-8)$$

在等温条件下, 即 $dT = 0$ 时, 根据麦克斯韦关系式, 公式(1-5)可改写成:

$$ds_T = \left(\frac{\partial s}{\partial(\mu_0 H)} \right)_{p,T} d(\mu_0 H) = \mu_0 \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{p,H} dH \quad (1-9)$$

在磁场变化条件下, 磁性介质等温总熵变可表示为:

$$\Delta s_T = \mu_0 \int_{H_1}^{H_F} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{p,H} dH \quad (1-10)$$

在等磁场条件下, 即 $d(\mu_0 H) = 0$, 公式(1-6)可改写成:

$$ds_H = \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_{p,H} dT \quad (1-11)$$

由恒定磁场强度和压力下磁性介质的比热容关系式, 上式可改写成:

$$ds_H = \left(\frac{c_{p,H}}{T} \right) dT \quad (1-12)$$

根据熵的特点, 对上式进行积分, 可得:

$$s_H(T) = s_H(0 \text{ K}) + \int_{0 \text{ K}}^T \left(\frac{c_{p,H}}{T} \right) dT \quad (1-13)$$

通过公式(1-4)和(1-13)可计算变化磁场下的 Δs_T ,

$$\Delta s_T = \Delta s_M = \int_{0 \text{ K}}^T \left(\frac{c_{p,H_F}}{T} \right) dT - \int_{0 \text{ K}}^T \left(\frac{c_{p,H_1}}{T} \right) dT \quad (1-14)$$

通过公式(1-3)和(1-13)可计算变化磁场下的 ΔT_S :

$$\Delta T_S = c_{p,H_F} \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_{p,H_F}^{-1} - c_{p,H_I} \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_{p,H_I}^{-1} \quad (1-15)$$

由公式(1-3)、(1-10)、(1-14)和(1-15)可知, ΔS_T 和 ΔT_S 测量可分为三种方法——直接测量法、比热测量法和磁化强度测量法。

(1) **直接测量法** 在绝热环境中, 直接测量在外加磁场加磁和退磁过程中, 磁热材料的温度, 并使用公式(1-3)计算 ΔT_S 。此种方法需要外加磁场变化迅速, 并且对仪器绝热性能要求苛刻, 测试过程中极易发生 ΔT_S 滞后于 ΔH , 以及由磁热材料 ΔT_S 较小导致较大的测量误差等问题, 测试得到的 ΔT_S 通常小于实际值, 误差约为 5%—10%。

(2) **比热测量法** 在不同磁场强度下, 测试磁热样品的比热容随温度变化曲线($c_{p,H-T}$), 并使用公式(1-14)和(1-15)计算 ΔS_T 和 ΔT_S 。比热测量法精度较高, 但测量所需时间较长。

(3) **磁化强度测量法** 在不同温度下, 测量磁热样品等温磁化曲线($\sigma-H$), 或在不同磁场下, 测量样品热磁曲线($\sigma-T$), 并使用公式(1-10)计算 ΔS_T 。由于 $\sigma-T$ 曲线测试耗时过长, 因此通常测试磁性材料的 $\sigma-H$ 曲线。图 1-2 (a)为典型 $\sigma-H$ 曲线 (以 $\text{Gd}_{25}\text{Tb}_{25}\text{Co}_{25}\text{Al}_{25}$ 数据为例), 将 $\sigma-H$ 曲线转换成 $\frac{\partial \sigma}{\partial T}-H$ 曲线, 如图 1-2 (b)所示, 使用近似积分的方法计算得到 ΔS_T , 如公式(1-16)所示。磁化强度测量法同比热测量法所得结果基本一致, 但磁化强度测量法测量速度快、可重复性好、精度较高^[15,16], 因此一般使用磁化强度测量法对磁热材料进行测试。

$$\Delta S_T \left(\frac{T_{i+1} + T_i}{2}, \mu_0 H_N - \mu_0 H_1 \right) = \frac{\mu_0}{2} \times \sum_{j=1}^{N-1} \left(\left(\frac{(\sigma(T_{i+1}, H_{j+1}) - \sigma(T_i, H_{j+1}))}{T_{i+1} - T_i} + \frac{(\sigma(T_{i+1}, H_j) - \sigma(T_i, H_j))}{T_{i+1} - T_i} \right) (H_{j+1} - H_j) \right) \quad (1-16)$$

式中 i ——不同 T 的值;

j ——不同 H 的值;

N ——每个温度的等温磁化曲线数据点的数量;

H_N ——对应 H_F ;

H_1 ——对应 H_I 。

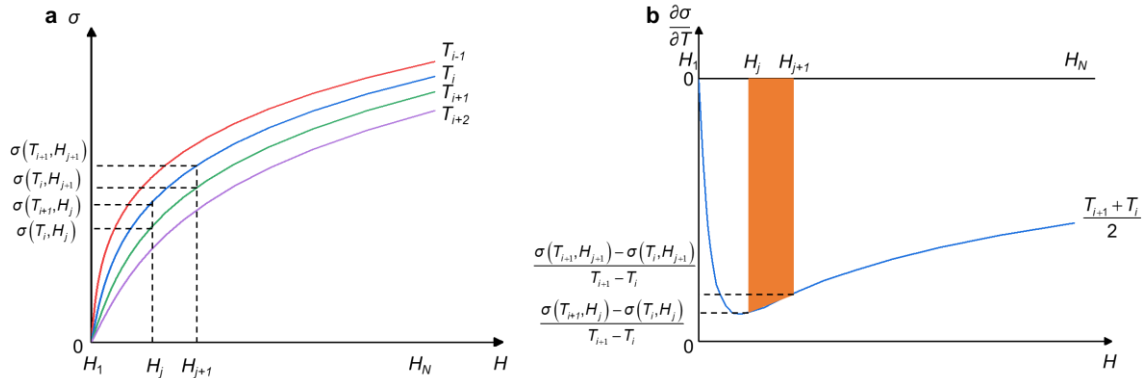


图 1-2 典型磁热材料的实验数据和相应 ΔS_T 计算示意图（以 $\text{Gd}_{25}\text{Tb}_{25}\text{Co}_{25}\text{Al}_{25}$ 纤维为例）

Fig. 1-2 Test data of typical magnetocaloric materials and schematic diagram of calculating corresponding ΔS_T (e.g. $\text{Gd}_{25}\text{Tb}_{25}\text{Co}_{25}\text{Al}_{25}$ microwires)

(a) 等温磁化曲线 (b) 磁化强度关于温度的偏导结果随磁场变化曲线

除 ΔS_T 和 ΔT_S 外，磁热材料磁热性能的大小还需结合其制冷效率(Cooling efficiency)来进行评价。制冷效率计算通常使用两种方法^[16,17]，即相对制冷量(Relative cooling power, RCP)和制冷容量(Refrigeration capacity, RC)，计算公式为：

$$RCP = |\Delta s_T^{pk}| \times \Delta T_{FWHM} = |\Delta s_T^{pk}| (T_2 - T_1) \quad (1-17)$$

$$RC = \int_{T_1}^{T_2} |\Delta s_T(T)| dT \quad (1-18)$$

式中 Δs_T^{pk} —— ΔS_T 随温度变化曲线最高点数值 ($\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$)；

ΔT_{FWHM} —— ΔS_T 随温度变化曲线的半高宽（制冷温区, K ）；

T_1 和 T_2 ——半高宽起始与终止温度 (K)。

Griffith 等^[18]近年来提出一种新的评价材料磁热性能参数：温度平均化焓变(Temperature averaged entropy change, TEC)，具体定义为：一定温区范围内（如 10 K ， $TEC(10)$ ）磁焓变曲线积分最大值。这一参数可以避免当磁热材料具有低且宽的磁热曲线时获得与实际不相符的大制冷效率值。 $TEC(10)$ 计算公式如下^[18]：

$$TEC(10) = \frac{1}{10} \max \left\{ \int_{T_{mid}-5}^{T_{mid}+5} -S_M(T) dT \right\} \quad (1-19)$$

式中 T_{mid} —— $TEC(10)$ 最大值对应的 10 K 温区的中心温度。

当磁焓变曲线可用于计算的数据较少时(如文献中的数据)， $TEC(10)$ 可用下式进行估算^[19]：

$$TEC_{(approx.)} \approx \frac{-[\Delta S_M(T_{peak} - 5) + \Delta S_M(T_{peak}) + \Delta S_M(T_{peak} + 5)]}{3} \quad (1-20)$$

式中 $TEC_{(approx.)}$ —— $TEC(10)$ 的估算值。

1.2.3 磁致冷的热力学循环

通常，磁致冷系统使用磁热材料吸收冷端热量，在热端释放热量，通过重复循环以降低冷端温度。在上文提及的组成磁致冷系统三部分外，磁制冷系统有时还会存在蓄热物质。蓄热物质在制冷循环的不同部件间转移热量，以增加制冷系统的制冷温区。蓄热物质在循环过程中，同热传导液进行能量交换。由于磁热材料相比传统气体制冷具有较宽的制冷温区，因此蓄热物质便成为了磁致冷系统重要组成部分。

磁致冷循环混合使用不同热力学过程，包括绝热、等温和等磁场过程。主要的磁致冷循环包括卡诺循环(Carnot cycle)、埃里克森循环(Ericsson cycle)、布雷顿循环(Brayton cycle)和主动磁蓄热循环(Active magnetic regenerator (AMR) cycle)。下面介绍高温磁致冷常用的埃里克森循环和主动磁蓄热循环。

1.2.3.1 埃里克森循环

埃里克森循环由两个等温和两个等磁场过程组成，如图 1-3 所示。在等磁场过程中，需要蓄热物质。(1)，在等温条件下，磁热材料受到持续增大的磁场作用，材料向热端释放热量；(2)，在保持最大磁场强度恒定的条件下，蓄热物质吸收磁热材料热量，磁热材料温度降低至 T_{cold} ；(3)，在等温条件下，磁热材料受到持续减小的磁场作用，材料吸收冷端热量；(4)，在保持最低磁场强度恒定的条件下，蓄热物质向磁热材料释放热量，磁热材料温度升高至 T_{hot} ，循环结束。因为传统磁性材料的晶格熵不依赖于磁场只依赖于温度，并且在循环的两个等磁场过程中，晶格熵抵消，因此埃里克森循环可应用于晶格熵已无法忽视的高温区^[20]。此外，理想埃里克森循环在 T_{cold} 和 T_{hot} 之间的等磁场过程中的磁熵变应保持一致。因此，在制冷温区内具有平台状（居里温度附近 $|\Delta S_T|$ 在一宽温区范围内基本恒定）的 ΔS_T 的磁热材料适合于埃里克森循环^[21,22]。

1.2.3.2 主动磁蓄热循环

循环由两个绝热和两个等磁场过程组成，磁热材料两端同时接触热端换热器(T_{hot})和冷端换热器(T_{cold})。在绝热条件下，磁热材料在磁场作用下，其靠近冷端部分升温至 $T_{cold} + \Delta T_{cold}$ ，靠近热端部分升温至 $T_{hot} + \Delta T_{hot}$ ；接下来，在等磁场条件下，热传导液穿过磁热材料，其温度从 T_{cold} 增加至 $T_{hot} + \Delta T_{hot}$ ；之后，

热传导液向热端释放能量温度降低至 T_{hot} ；在绝热条件下，外磁场消失，磁热材料靠近冷端部分降温至 $T_{cold}-\Delta T_{cold}$ ，靠近热端部分降温至 $T_{hot}-\Delta T_{hot}$ ；接下来，在等磁场条件下，热传导液穿过磁热材料，其温度从 T_{hot} 降低至 $T_{cold}-\Delta T_{cold}$ ；之后，热传导液吸收冷端热量温度升高至 T_{cold} ，循环结束。在主动磁蓄热循环中，磁热材料既作为磁性介质也作为蓄热物质。

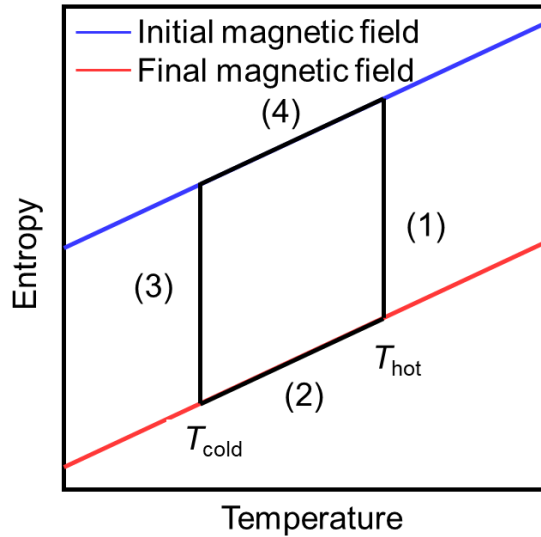


图 1-3 埃里克森热力学循环的总熵与温度变化示意图^[3]

Fig. 1-3 S - T schematic diagram representing the Ericsson thermodynamic cycles^[3]

1.2.4 磁热材料研究概况

由公式(1-8)和(1-10)可知， Δs_T^{pk} 和 ΔT_S^{pk} (ΔT_S 随温度变化曲线最高点数值) 出现在磁性介质的磁化强度随温度改变而剧烈变化处。在这一现象引导下，磁热效应实现了第一次应用——顺磁盐绝热去磁。这种顺磁材料在接近 0 K 时，温度改变导致的磁化强度变化较大，导致材料在此温区具有较大 Δs_T 和 ΔT_S ^[4,16]。1933 年，W. F. Giauque 和 D. P. MacDougall^[23]利用 $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ 顺磁盐以及绝热去磁的方式成功获得 mK 量级的低温。对于高温范围，通常使用具有热磁相变的材料作为磁热材料，这种材料在相变处附近磁化强度随温度改变而剧烈变化，从而具有明显的 Δs_T^{pk} 和 ΔT_S^{pk} 。这一现象由 P. Weiss 和 A. Picard 在研究纯 Ni 的铁磁-顺磁相变时发现^[4,13]。

根据 Ehrenfest 分类^[24]，材料相变可分为一级相变(First order phase transition, FOPT)和二级相变(Second order phase transition, SOPT)。一级相变是指自由能一阶偏导(如磁化强度)不连续，二级偏导(如热容)出现突变。因此，一级相变存在潜热，相共存和滞后现象。二级相变是指自由能一阶偏导连

续,但二阶偏导不连续。因此二级相变为连续相转变。据此,磁热材料也可分为一级磁相变(First-order-magnetic-transition, FOMT)和二级磁相变(Second-order-magnetic-transition, SOMT)材料^[25]。

1976年, G. V. Brown^[26]开发了以纯金属 Gd 作为磁热材料的磁致冷机,结果表明制冷机具有在 7 T 外磁场变化($\mu_0\Delta H$)条件下 47 K 宽制冷温区 (-1 °C -46 °C),实验证实金属 Gd 居里温度(Curie temperature, T_C)为 293 K,且相变为二级相变。

S. A. Nikitin 等人^[27]于 1990 首次于 FeRh 合金中发现巨磁热效应,但同时发现合金磁热效应不可逆,合金在磁场作用一次后,巨磁热效应消失。1997年, V. K. Pecharsky 和 K. Gschneidner^[28]发现了巨磁热效应合金 $Gd_5Si_2Ge_2$, 5 T 外磁场变化条件下,合金在 ΔT_S^{pk} 和 ΔS_T^{pk} 在 276 K 附近出现最大值,分别为: 16 K 和 $19.6 \text{ J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$,相对于纯金属 Gd,分别增加了 30%和 80%,合金具有低温正交 Sm_5Ge_4 结构相至高温单斜 $Gd_5Si_2Ge_2$ 型结构的一级相变。

此后,同样具有一级相变、工作温区在室温附近的巨磁热效应合金被陆续开发出来。中国科学院物理研究所沈宝根等人^[29]于 2001 年发现 LaFeSi 基合金具有巨磁热效应,当 $\mu_0\Delta H = 5 \text{ T}$ 时,具有 Fe 基立方 $NaZn_{13}$ 型 $LaFe_{11.2}Co_{0.7}Si_{1.1}$ 合金的居里温度为 274 K, $|\Delta S_T^{pk}|$ 为 $20.3 \text{ J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ 。O. Tegus 等人^[30]于 2001 年发现了 $MnFeP_{1-x}As_x$ 合金具有巨磁热效应,其中, $MnFeP_{0.45}As_{0.55}$ 合金居里温度为 300 K,在 $\mu_0\Delta H = 2 \text{ T}$ 和 5 T 条件下, $|\Delta S_T^{pk}|$ 分别为 14.5 和 $18 \text{ J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ 。

一级磁相变材料的 ΔS_T^{pk} 和 ΔT_S^{pk} 值通常较高,但一级磁相变材料所具有热滞与磁滞大大降低材料制冷循环性能,此种材料磁转变温区窄,从而窄化材料制冷温区,降低材料制冷效率。二级磁相变材料磁转变温区较宽,造成材料制冷温区较宽,因而材料具有较高的制冷效率,此外二级磁相变材料磁滞与热滞极小,制冷循环损耗小。

除前文提及的纯金属 Gd 这一典型二级磁相变材料外,二级磁相变材料近年来也得到快速发展,尤其是非晶合金^[31]。非晶合金所具有结构不均匀性使其具有独特的性能,在作为磁热材料时除具有二级磁相变特点外,还具有宽制冷温区和较高的等温总熵变的性能特点^[32,33]。

近十年来,一种新的磁热合金——高熵合金,得到快速发展^[34]。

1.3 高熵合金磁热性能发展概况

传统合金通常具有 1-2 种主要元素,通过微量元素添加设计新合金。随着时间的推移,寻找能够显著提高材料性能的新元素组合的可能性逐渐降低,这

促使人们寻找合金开发的全新方法。高熵合金概念的提出打破了传统合金设计理念，为新材料的开发提供了全新的设计思路。高熵合金成分含有多种高浓度的主要元素（五种或五种以上），因而具有高混合熵(ΔS_{mix})。高熵合金具有广阔的成分空间，这为发现高性能的新合金提供了巨大的可能性，此外高熵合金还具有独特的显微组织和相结构，以上这些特点使得高熵合金成为了新材料领域中的研究热点^[34,35]。

1.3.1 高熵合金发展概况

目前，关于高熵合金存在两种被广泛认可的定义，这两种定义分别基于混合熵和成分要求^[34,36,37]。

(1) **基于混合熵要求的定义** 高熵合金由五种或五种以上主要元素组成，合金混合熵 $\Delta S_{mix} \geq 1.5 R$ ，无论合金在室温下具有单相或多相结构。混合熵 ΔS_{mix} 可通过以下公式计算：

$$\Delta S_{mix} = -R \sum x_i \ln x_i \quad (1-21)$$

式中 R ——摩尔气体常数， $8.3144(\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1})$ ；

x_i ——第 i 个元素的摩尔分数。

值得注意的是，材料的混合熵由构型熵、振动熵、磁性熵和电子熵组成，其中构型熵对于混合熵的贡献远大于其他体系熵的贡献，因此混合熵通常简化为只考虑构型熵。

(2) **基于成分要求的定义** 高熵合金含有五种及五种以上主要元素，每种元素含量在 5-35 at. % 之间，如果含有微量元素，则元素含量不超过 5 at. %。元素含量表达式如下：

$$n_{major} \geq 5, 5 \text{ at. \%} \leq c_i \leq 35 \text{ at. \%} \quad (1-22)$$

$$n_{minor} \geq 0, c_j \leq 5 \text{ at. \%} \quad (1-23)$$

式中 n_{major} ——主要元素数量；

n_{minor} ——微量元素数量；

c_i ——第 i 个主要元素原子含量；

c_j ——第 j 个微量元素原子含量。

如果一个合金成分仅符合以上两种定义中的一种，那么该合金可被认为是高熵合金。但是，如 CoCrFeNi 四元等原子比合金，在文献中有时也被视为高熵合金，因为此合金的成分和混合熵接近两种定义的边界。因此，高熵合金定义只是方向性指导，而不仅仅是一种限制^[37]。

高熵合金具有 4 大特点^[38]，分别为：

(1) **热力学的高熵效应** 因具有高混合熵，高熵合金倾向于形成相结构简单的 BCC、FCC 或者 HCP 相的固溶体，而不是金属间化合物或端际固溶体，通常认为高熵合金中各个元素的原子随机占据晶体中的点阵位置，无溶剂原子和溶质原子之分；

(2) **结构的晶格畸变效应** 高熵合金含有多种不同尺寸原子的固溶体，必然存在晶格畸变效应，当原子尺寸差别过大导致过高的晶格畸变能，合金将无法保持晶体结构，从而形成非晶结构等。此种畸变效应对合金的力学、光学、电学、热学、磁学以及声子、电子和 X 射线与合金间的作用等产生显著影响；

(3) **动力学的迟滞扩散效应** 高熵合金的晶格畸变及不同种原子之间的相互作用，降低了原子有效扩散速度。通常相变需要原子之间的协同扩散来进行相分离以达到平衡态，因此迟滞扩散效应会对高熵合金新相形成产生影响；

(4) **性能的“鸡尾酒”效应** 每种元素具有不同的特性，在不同元素之间的相互作用下，高熵合金呈现复合效应，即元素的某些性质最终会体现在对合金的宏观性能的影响。

基于以上特点，高熵合金具有优于传统合金的力学性能^[39,40]、相稳定性^[41]、抗摩擦磨损性能^[42,43]和抗腐蚀性能^[44]。这些优异的性能激发了更多关于高熵合金的研究，自高熵合金最早由 J. W. Yeh^[45]和 B. Cantor^[46]于 2004 年分别正式提出以来，高熵合金相关研究已发表超过 5000 篇文章^[34]。

对高熵合金组成元素、相结构等整理发现，高熵合金发展主要经历了 2 个阶段^[34,47,48]：(1) 第 1 代高熵合金：由 5 种或 5 种以上的合金元素组成，元素含量配比为等原子比，相结构为单一相；(2) 第 2 代高熵合金：由 4 种或 4 种以上的合金元素组成，元素含量配比为非等原子比，相结构为双相或多相。

图 1-4 为不同高熵合金研究方向相关文章数量的雷达图，统计方法与条件为：使用 Scopus 搜索并将搜索条件限定在“高熵”以及各个研究方向，统计文献日期至 2021 年 5 月。由图可知，关于高熵合金的大多研究集中在结构高熵合金，功能高熵合金的研究处于起步阶段。对于图 1-4 中的功能高熵合金进行观察，可明显发现磁性能得到最多关注，这些高熵合金通常具有磁性过渡族元素，如 Co、Fe 等，以及磁性稀土元素(Rare earth, RE)，如 Gd、Tb 等，并且使用 Al、Cr 和 Ti 等元素进行合金化。图 1-4 显示除磁性能，可发现磁热性能是功能高熵合金另一个研究热点，由上述磁性高熵合金特点可知，磁性高熵合金具有优异磁热性能的巨大潜力。

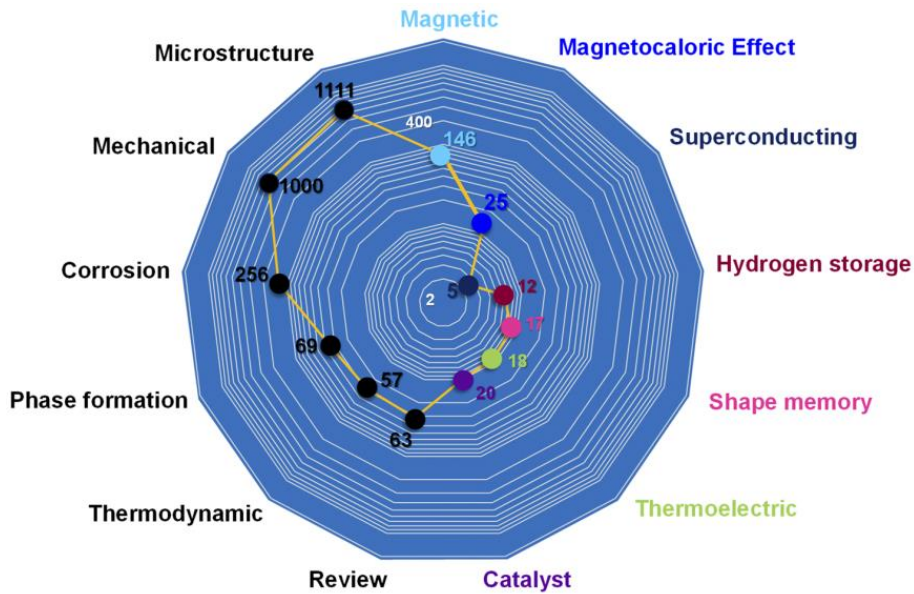


图 1-4 不同高熵合金研究方向文章发表数量的雷达图，功能高熵合金对应的文字标签为彩色^[5]

Fig. 1-4 The number of HEA publications and their different focus, presented in a radar chart. Reports related to functional properties are with colored labels^[5]

1.3.2 磁热高熵合金发展概况

J.Y. Law 等人^[34]对磁热高熵合金发展进行系统梳理，并对合金磁热性能进行整理汇总，本文在文献基础上，将部分磁热高熵合金的结构、形状、磁转变类型、居里温度和磁热性能参数总结于表 1-1 中，并与经典磁热材料纯 Gd 和 $Gd_5Si_2Ge_2$ 进行对比。由表可知，目前磁热高熵合金研究主要集中于高熵非晶合金，并且磁热高熵合金也经历了类似高熵合金的 2 代发展阶段：第 1 代磁热高熵合金具有等原子比成分特点，第 2 代磁热高熵合金具有非等原子比成分特点。

磁热高熵合金的研究起始于含稀土高熵非晶合金，这类高熵合金结合了高熵合金和非晶合金的特点，如较大的拓扑混乱和化学混乱，从而具有超越普通高熵合金以及非晶合金的性能^[38,49]。

霍军涛等人^[49]开发了首个磁热高熵非晶合金体系—— $Gd_{20}Tb_{20}Dy_{20}Al_{20}TM_{20}$ (TM = Co, Ni 和 Fe)，与许多稀土基非晶合金相比，该系列高熵非晶合金具有较宽的制冷温区，以及较大的磁熵变值，TM = Co, Ni 和 Fe 样品居里温度分别为：58、45 和 112 K，在 $\mu_0\Delta H = 5$ T 下， $|\Delta S_T^{pk}|$ 分别为：9.43、7.25 和 $5.96 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 。三种合金磁相变均为二级相变。

薛琳等人^[50]设计并制备等原子比 $GdRECoAl$ (RE = Tb、Dy 和 Ho)高熵非

晶薄带，作者发现当使用 Tb 元素替换 Ho 元素时，合金居里温度由体系最低的 50 K 提高至体系最高的 73 K。此外，在 $\mu_0\Delta H = 5$ T 时，RE = Tb、Dy 和 Ho 样品的 $|\Delta s_7^{\text{pk}}|$ 分别为：8.88、8.72 和 9.78 J kg⁻¹ K⁻¹，磁相变均为二级相变。由结果可知，等原子比 GdTbCoAl 合金具有良好的磁热性能。

磁热高熵合金另一类主要合金为全稀土晶体高熵合金。其中，原园等人^[51]报道的 Gd₂₅Dy₂₅Ho₂₅Tb₂₅Er₂₅ 合金最受关注。合金在 $\mu_0\Delta H = 5$ T 时， $|\Delta s_7^{\text{pk}}|$ 为 8.9 J kg⁻¹ K⁻¹，RCP 为 895 J kg⁻¹，其制冷效率优于许多其他处于相同温区的磁热材料，这源于其具有由于两个磁相变（反铁磁 (Antiferromagnetic (AFM))—铁磁以及铁磁—顺磁），从而拓宽制冷温区。合金比热容曲线表明，在低温 (< 150 K) 存在突起，在高温范围内曲线为宽“λ”型，曲线最高点确认尼尔温度 (Néel temperature, T_N) 为 186 K，以上表明合金在整个温度范围内为二级磁相变^[52]。Arrott 曲线表明，合金在小于 185 K 温度范围内，曲线具有负斜率，表明一级磁相变，在大于 185 K 温度范围内，曲线均为正斜率，表明二级磁相变^[53]。比热容曲线和 Arrott 曲线结果存在矛盾。

磁热高熵合金最后一类合金为无稀土高熵合金，此类合金磁转变温度大多集中于 80-300 K 之间，但 $|\Delta s_7^{\text{pk}}|$ 普遍较低，如在 $\mu_0\Delta H = 5$ T 时，Fe₂₅Co₂₅Ni₂₅Mo₅P₁₀B₁₀ 高熵非晶合金 $|\Delta s_7^{\text{pk}}|$ 为 1.88 J kg⁻¹ K⁻¹^[54]，FeCoNiCrPdx (x = 0-0.5) 晶体高熵合金体系 $|\Delta s_7^{\text{pk}}|$ 均小于 1 J kg⁻¹ K⁻¹^[55]，Fe₂₀Co₂₀Ni₂₀Cr₂₀Al₂₀ 晶体高熵合金 $|\Delta s_7^{\text{pk}}|$ 为 0.5 J kg⁻¹ K⁻¹^[56]。

近年来，为了突破第 1 代磁热高熵合金磁性能和磁热性能的限制，磁热高熵合金发展进入到第 2 代。

骆琳等人^[7]和 Z. Q. Dong 等人^[57]研究表明，Gd₁₉Tb₁₉Er₁₈Fe₁₉Al₂₅ 高熵非晶纤维和 Gd₁₈Ho₂₂Tm₂₀Cu₂₂Al₁₈ 高熵非晶薄带居里温度分别为：97 和 33.6 K，在 $\mu_0\Delta H = 5$ T 时， $|\Delta s_7^{\text{pk}}|$ 分别为：5.94 和 8.7 J kg⁻¹ K⁻¹。磁转变均为二级相变。Gd₁₉Tb₁₉Er₁₈Fe₁₉Al₂₅ 合金居里温度超过大多数磁热高熵非晶合金。

J. Y. Law 等人^[5,6]设计并研究非等原子比 (FeNiMn)_{66.7}(GexSi1-x)_{33.3} (x = 0.5、0.465 和 0.45) 高熵合金体系，结果表明 Fe_{22.2}Ni_{22.2}Mn_{22.3}Ge_{14.95}Si_{18.35} $|\Delta s_7^{\text{pk}}|$ ($\mu_0\Delta H = 2.5$ T) 为 13.1 J kg⁻¹ K⁻¹，高于其他无稀土磁热高熵合金磁热性能一个数量级，并且优于大部分含稀土磁热高熵合金性能，FeNiMnGdSi 高磁热性能源于合金体系的一级磁相变。(FeNiMn)_{66.7}(GexSi1-x)_{33.3} 合金体系填补了具有巨磁热效应的传统合金和磁热高熵合金之间的性能空白。

表 1-1 部分高熵合金磁致冷材料的结构、形状、磁转变类型、居里温度和磁热性能
(磁热性能测试条件为 5 T)

Table 1-1 The structure, shape, type of transition, Curie temperature and MCE properties of HEAs (tested at $\mu_0\Delta H = 5$ T)

成分	结构	形状	磁相变类型	T_C (K)	$ \Delta S_T^{pk} $ (J kg ⁻¹ K ⁻¹)	RCP (J kg ⁻¹)
Gd ₂₀ Tb ₂₀ Dy ₂₀ Al ₂₀ Fe ₂₀ ^[49]	a	Bulk	SOMT	112	5.96	691
Gd ₂₀ Tb ₂₀ Dy ₂₀ Al ₂₀ Co ₂₀ ^[49]	a	Bulk	SOMT	59	9.43	632
Gd ₂₀ Tb ₂₀ Dy ₂₀ Al ₂₀ Ni ₂₀ ^[49]	a	Bulk	SOMT	45	7.25	507
Gd ₂₀ Ho ₂₀ Er ₂₀ Co ₂₀ Al ₂₀ ^[58]	a	Bulk	SOMT	37	11.2	627
Dy ₂₀ Ho ₂₀ Er ₂₀ Co ₂₀ Al ₂₀ ^[58]	a	Bulk	SOMT	18	12.6	468
Tm ₂₀ Ho ₂₀ Er ₂₀ Co ₂₀ Al ₂₀ ^[58]	a	Bulk	SOMT	9	15	375
Gd ₂₀ Ho ₂₀ Er ₂₀ Co ₂₀ Al ₂₀ ^[59]	a	Microwire	SOMT	39	10.2	625
Gd ₂₀ Ho ₂₀ Er ₂₀ Ni ₂₀ Al ₂₀ ^[59]	a	Microwire	SOMT	25	9.5	511
Gd ₂₀ Ho ₂₀ Er ₂₀ Fe ₂₀ Al ₂₀ ^[59]	a	Microwire	SOMT	55	5.1	446
Gd ₂₀ Ho ₂₀ Er ₂₀ Co ₂₀ Cu ₂₀ ^[60]	a	Ribbon	SOMT	49	11.1	806
Gd ₂₀ Ho ₂₀ Tm ₂₀ Ni ₂₀ Cu ₂₀ ^[61]	a	Ribbon	SOMT	32	10.6	644
Er ₂₀ Ho ₂₀ Tm ₂₀ Cu ₂₀ Co ₂₀ ^[62]	a	Ribbon	SOMT	13.5	15.73	448.1
Gd ₂₀ Dy ₂₀ Er ₂₀ Co ₂₀ Al ₂₀ ^[63]	a	Bulk	SOMT	43	9.1	619
Tb ₂₀ Dy ₂₀ Er ₂₀ Co ₂₀ Al ₂₀ ^[63]	a	Bulk	SOMT	29	8.6	525
Tm ₂₀ Dy ₂₀ Er ₂₀ Co ₂₀ Al ₂₀ ^[63]	a	Bulk	SOMT	13	11.9	405
Gd ₂₀ Tm ₂₀ Er ₂₀ Co ₂₀ Al ₂₀ (L) ^[64]	a	Ribbon	SOMT	32.1	9.7	551.3
Gd ₂₀ Tm ₂₀ Er ₂₀ Co ₂₀ Al ₂₀ (//) ^[64]	a	Ribbon	SOMT	25.1	8.4	458.1
Gd ₁₀ Tb ₁₀ Dy ₁₀ Ho ₁₀ Er ₁₀ Y ₁₀ Ni ₁₀ Co ₁₀ Ag ₁₀ Al ₁₀ ^[65]	a	Ribbon	SOMT	24	10.64	532
Gd ₂₅ Y ₁₅ Dy ₁₀ Co ₂₅ Al ₂₅ ^[66]	a	Bulk	SOMT	44	6.76	424
Gd ₂₅ Y ₁₅ Ho ₁₀ Co ₂₅ Al ₂₅ ^[66]	a	Bulk	SOMT	41	7.35	488
Gd ₂₅ Y ₁₅ Er ₁₀ Co ₂₅ Al ₂₅ ^[66]	a	Bulk	SOMT	43	6.96	477
Gd ₂₅ Ho ₂₄ Y ₁ Co ₂₅ Al ₂₅ ^[67]	a	Ribbon	SOMT	51	8.63	555
Gd ₂₅ Ho ₂₀ Y ₅ Co ₂₅ Al ₂₅ ^[67]	a	Ribbon	SOMT	49	8.79	547
Gd ₂₅ Ho ₁₅ Y ₁₀ Co ₂₅ Al ₂₅ ^[67]	a	Ribbon	SOMT	47	7.61	490
Gd ₂₅ Ho ₁₀ Y ₁₅ Co ₂₅ Al ₂₅ ^[67]	a	Ribbon	SOMT	41	7.35	488
Gd ₂₅ Tb ₂₅ Co ₂₅ Al ₂₅ ^[50]	a	Ribbon	SOMT	73	8.88	577
Gd ₂₅ Dy ₂₅ Co ₂₅ Al ₂₅ ^[50]	a	Ribbon	SOMT	60	8.72	567
Gd ₂₅ Ho ₂₅ Co ₂₅ Al ₂₅ ^[50]	a	Ribbon	SOMT	50	9.78	626
Gd ₂₅ Y ₂₅ Co ₂₅ Al ₂₅ ^[66]	a	Bulk	SOMT	39	6.02	413
Gd ₁₉ Tb ₁₉ Er ₁₈ Fe ₁₉ Al ₂₅ ^[7]	a	Microwire	SOMT	97	5.94	733
Gd ₁₈ Ho ₂₂ Tm ₂₀ Cu ₂₂ Al ₁₈ ^[57]	a	Ribbon	SOMT	33.6	8.7	522 [†]
Gd ₂₅ Dy ₂₅ Ho ₂₅ Tb ₂₅ Er ₂₅ ^[51]	HCP	Bulk	FOMT	186 (T_N)	8.6	895

表 1-1 (续表)

成分	结构	形状	磁相变类型	T_C (K)	$ \Delta S_T^{pk} $ (J kg ⁻¹ K ⁻¹)	RCP (J kg ⁻¹)
\Gd ₂₀ Ho ₂₀ Tb ₂₀ Er ₂₀ Y ₂₀ ^[68]	HCP	Bulk	FOMT	163 (T_N)	5.4	453
Gd ₂₅ Ho ₂₅ Tb ₂₅ Er ₂₅ ^[69]	HCP	Bulk	—	190 (T_N)	8.64	924.48
Gd ₂₀ Ho ₂₀ Tb ₂₀ Er ₂₀ La ₂₀ ^[69]	HCP	Bulk	—	127	5.92	390.72
Gd _{16.7} Ho _{16.7} Tb _{16.7} Er _{16.7} La _{16.7} Y _{16.7} ^[69]	HCP	Bulk	—	120	5.85	245.7
Gd ₂₀ Ho ₂₀ Tb ₂₀ Er ₂₀ Pr ₂₀ ^[69]	HCP	Bulk	—	135 (T_N)	6.92	498.24
Fe ₂₅ Co ₂₅ Ni ₂₅ Mo ₅ P ₁₀ B ₁₀ ^[54]	a	Bulk	SOMT	560	1.88	310.2
FeCoNiCrPdx (x = 0— 0.5) ^[55]	FCC	Bulk	SOMT	100— 300	< 1	—
Fe ₂₀ Co ₂₀ Ni ₂₀ Cr ₂₀ Al ₂₀ ^[56]	BCC+ FCC	Bulk	SOMT	290	0.5	172 [†]
Fe _{16.7} Co _{16.7} Ni _{16.7} Cu _{16.7} Al _{16.6} Cr _{16.6} (⊥) ^[70]	BCC+ FCC	Film	SOMT	~295	0.53	—
Fe _{16.7} Co _{16.7} Ni _{16.7} Cu _{16.7} Al _{16.6} Cr _{16.6} (//) ^[70]	BCC+ FCC	Film	SOMT	~295	0.38	—
Fe _{22.2} Ni _{22.2} Mn _{22.3} Ge _{15.82} Si _{17.4} ₈ ^[5]	HCP	Bulk	FOMT	~181	5.8*	58*
Fe _{22.2} Ni _{22.2} Mn _{22.3} Ge _{14.95} Si _{18.3} ₅ ^[5]	HCP	Bulk	FOMT	~203	10.21*	72*
Gd ^[28,71]	HCP	块体	SOMT	292.2	10.6	700
Gd ₅ Si ₂ Ge ₂ ^[28]	P2 ₁ /a	块体	FOMT	276 [※]	19.6	510

a——非晶结构；

†——基于文献中 $|\Delta S_T|$ - T 曲线估算的结果；

*——2 T 变化磁场下的磁热结果；

※——磁转变为铁磁相 1-铁磁相 2。

基于表 1-1, 绘制高熵合金磁转变温度和磁热性能对比图, 如图 1-5 所示。由表 1-1 和图 1-5 总结磁热高熵合金如下特点:

(1) 含稀土高熵非晶合金最大总变值较大, 且均为二级磁相变, 磁转变温度普遍低于 60 K, 含 Gd 高熵非晶合金磁转变温度普遍较高, 其中, Gd₂₅Tb₂₅Co₂₅Al₂₅ 合金具有相对较高的磁转变温度和最大总熵变值;

(2) 全稀土高熵合金磁转变温度较高并且最大总熵变值较大, 尤其是 Gd₂₀Dy₂₀Ho₂₀Tb₂₀Er₂₀ 和 Gd₂₅Ho₂₅Tb₂₅Er₂₅ 合金, Gd₂₀Dy₂₀Ho₂₀Tb₂₀Er₂₀ 合金具

有一级磁相变，这将大大降低合金的循环制冷能力^[4]；

(3) 无稀土高熵合金磁转变温度普遍较高，但最大总熵变值过低；

(4) 相比于 5 元及以上高熵合金，4 元高熵合金磁转变温度普遍较高并且其最大总熵变值较高；

(5) 使用 Co 元素合金化的高熵非晶合金具有相对较大的最大总熵变值，使用 Fe 元素合金化的高熵非晶合金具有相对较高的磁转变温度；

(6) 第 2 代磁热高熵非晶合金可有效超越第 1 代高熵合金工作温区限制 (< 60 K)，证明非等原子比成分特点具有的巨大成分设计空间，具有使第 2 代磁热高熵合金具有超越第 1 代磁热高熵合金的性能限制的巨大可能性。

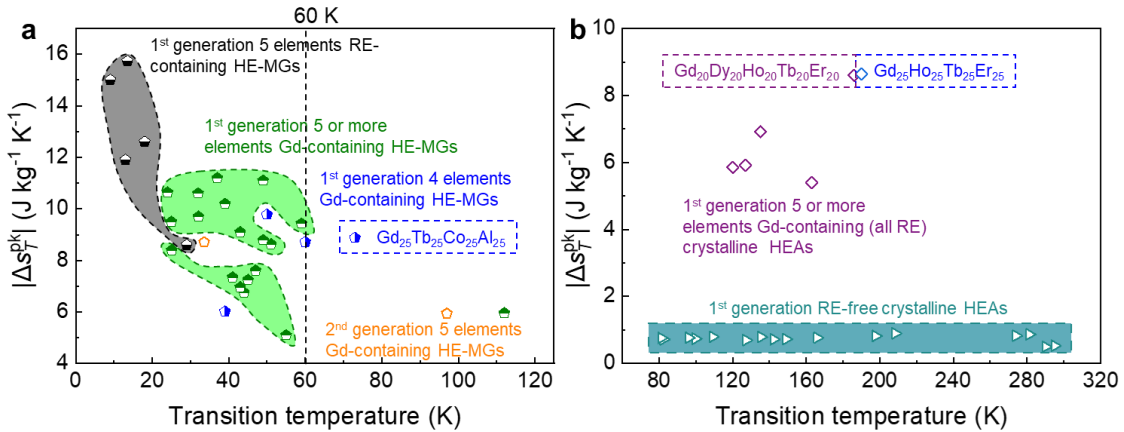


图 1-5 磁热高熵合金的磁转变温度和磁热性能对比图

Fig. 1-5 The comparison of the transition temperatures and $|\Delta S_T^{pk}|$ of MCE HEAs

(a) 高熵非晶合金

(b) 晶体高熵合金

1.4 纤维状磁热合金及熔体抽拉制备方法

1.4.1 纤维状磁热合金

在实际制冷机的设计中，需重点考虑 4 个方面的因素：(1) 磁性介质的热传导能力；(2) 磁性介质特性；(3) 制冷系统的制冷能力（工作频率×制冷效率×介质质量）^[10]；(4) 制冷系统冷却效率。

(1) **热传导能力方面** 实际磁致冷体系在磁性介质、热端和冷端存在热传导，传导是由热传导液实现。低维度磁性介质由于其具有较高的比表面积，适合作为磁致冷介质^[72,73]，目前已知的低维磁致冷介质为：层片状、纤维状和粉末状介质。相比于层片状介质，纤维状和粉末状介质具有更高的比表面积，因而具有更高的热传导能力^[11,72]。

(2) **磁性介质特性方面** (i) 层片状介质在磁致冷系统实际使用过程中，

由于非均匀热传导液的存在,导致其容易机械失稳;而纤维状介质具有更高的机械稳定性^[10]。(ii) 鉴于磁致冷系统制冷能力正比于磁性介质质量,且磁性介质成本正比于材料体积,因此介质应具有较小的孔隙率^[10]。相比于层片状和粉末状介质,纤维状介质具有更低的孔隙率^[10,11]。(iii) 颗粒状磁性介质无论是规则球形还是不规则形状,对应的制冷体系工作过程中均存在较大的摩擦力和退磁场造成的大量能量损失,因而使用颗粒状磁性介质的体系冷却效率较低。

(3) **系统制冷能力方面** 磁致冷系统工作频率受系统可移动部位运动速度和磁性介质两端压差影响。磁致冷系统工作频率与压差的关系如 Hagen-Poiseuille 关系式^[74]所示:

$$\tau \sim \frac{32\eta l^2}{\Delta P d_f^2} \quad (1-24)$$

式中 τ ——热传导液经过磁性介质平均时间;

η ——热传导液粘度;

l ——磁性介质长度;

ΔP ——磁性介质两端压差;

d_f ——磁性介质间孔隙宽度。

由上式可知, ΔP 增大导致系统工作频率增大^[10]。相同条件下,纤维状磁性介质两端压差大约是粉末状介质的两倍^[11]。因此,使用纤维状磁性介质的体系具有更大的工作频率。

(4) **制冷系统冷却效率方面** 颗粒状磁性介质为被动式磁蓄热器,在与热传导液接触过程中,几乎会释放将所有产生的热量,介质两端温差较小。而纤维状磁性介质为主动式磁蓄热器,介质两端温差较大,并可用于高效率 AMR 循环^[3],因此使用纤维状磁性介质的体系具有更大的冷却效率^[11]。

综合以上 4 点可知,纤维状介质最适用于磁致冷系统。此外,研究发现随着纤维磁性介质的直径减小,介质两端压差、体系的制冷能力和冷却效率均有所增大^[11]。因此,制备小尺寸磁热合金纤维具有重要意义。

1.4.2 熔体抽拉制备合金纤维

熔体抽拉法是制备微米级合金纤维有效方法。图 1-6 (a)为熔体抽拉设备内部图片。熔体抽拉过程示意图如图 1-6 (b)所示,熔体抽拉技术首先将电弧熔炼所得母合金棒进行重熔,随后将熔液推升至接触高速旋转的辊轮边缘,此时仅有极薄的一层合金液粘附在辊轮边缘,这一层合金液被成为粘附层。辊轮将合金液抽出,随后合金液依靠自身表面张力圆化成丝,最后合金液在辊轮和设备

腔内气氛共同冷却作用下凝固。熔体抽拉技术使用传热能力高的金属辊轮进行强制对流传热。熔体抽拉纤维具有相对较高的磁热、电学和机械性能^[16,75,76]。

纤维表面缺陷与熔体抽拉过程参数有着很强的依赖性：当合金液进给速度较小时，粘附层合金液较少，合金液自身表面张力较大，对气流扰动影响敏感，从而导致纤维表面易形成瑞利波缺陷，但纤维具有较好的圆度；当合金液进给速度较大时，粘附层合金液较多，合金液自身表面张力较小，使得被甩出的合金液不能完全圆化便凝固，从而使得纤维易具有沟槽缺陷。结合本课题组在熔体抽拉制备纤维领域的丰富经验^[16,77-80]，本文选用合理的工艺参数，以制备无瑞利波和沟槽缺陷的高熵合金纤维样品。

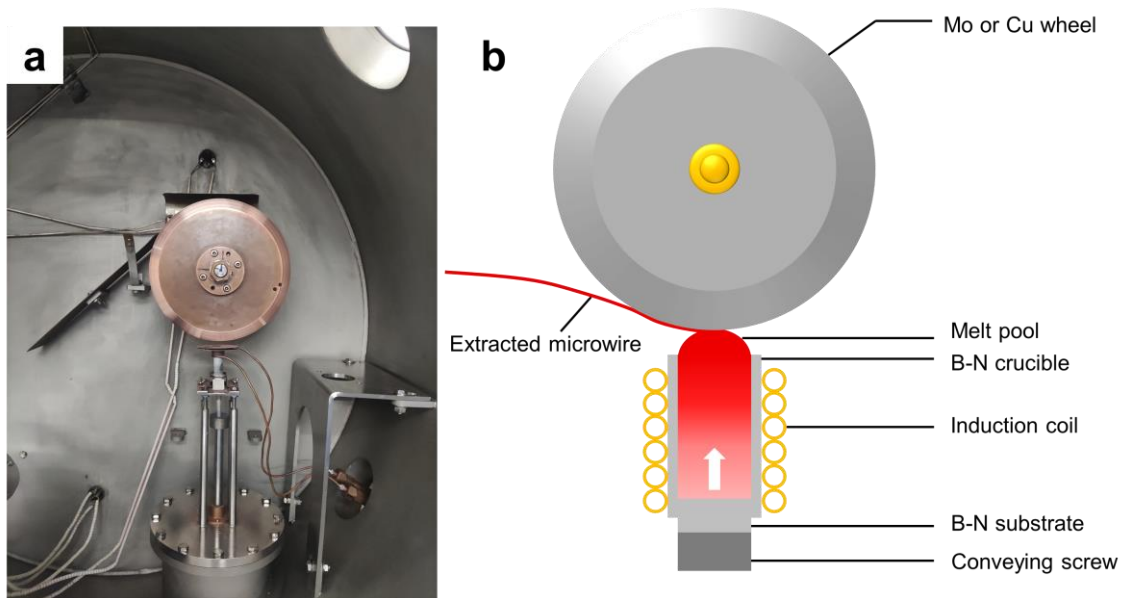


图 1-6 熔体抽拉设备及过程

Fig. 1-6 Facility and schematic diagram of melt-extraction

(a) 设备内部照片 (b) 熔体抽拉过程示意图

图 1-7 为粘附层热量传输和分布示意图^[81]。在辊轮与合金液短暂的接触过程中，粘附层合金液的绝大部分热量单向快速地传递到辊轮上，如图 1-7 黄色弯曲箭头所示，但处于粘附层下部的熔液传热速率较慢，因此粘附层可以分为接触区（如图 1-7 标记为 1 的蓝色方框所示）和自由表面区（如图 1-7 标记为 2 的蓝色方框所示）。接触区冷却速率最高可达 10^6 K s^{-1} ^[82]，而自由表面区的冷却速率大大降低。当粘附层合金液脱离辊轮后，合金液与周围环境气体进行相同冷却速度的热辐射换热（如图 1-7 红色细箭头所示）直至冷却至室温。所以合金液自接触辊轮直至最终凝固过程中（如图 1-7 蓝色细箭头为粘附层合金液凝固方向），接触区与自由表面区一直存在冷却速率的巨大差异。较高的冷却速率可以有效抑制第二相的形成，促进合金形成均匀单相结构^[83]。低冷却速

率对于非晶和晶体材料形成多相结构具有促进作用^[81,83-85]。

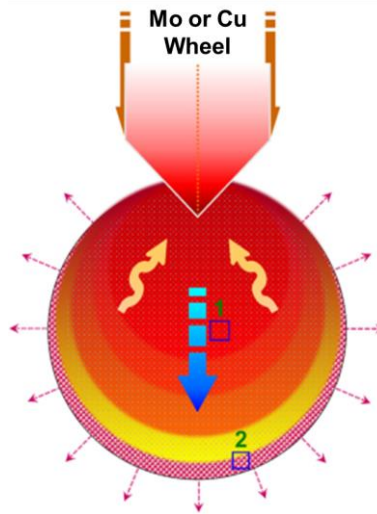


图 1-7 粘附层热量传输和分布示意图^[81]，黄色弯曲箭头表示热传导方向，红色细箭头表示热辐射方向，蓝色箭头表示凝固方向，标记为数字 1 和 2 的蓝色方框分别表示接触区与自由表面区

Fig. 1-7 The schematic diagram for transmission and distribution of heat of adhesion layer. The curved yellow arrows point to the heat exchange direction. The thin red arrows correspond to the thermal radiation. The blue arrow illustrates the solidification direction. The blue squares marked 1 and 2 represent the region in contact with the wheel and the free surface.

1.5 微观结构调控对含 Gd 合金磁热性能的影响

通常，含 Gd 合金磁热性能可通过两种方式进行优化：（1）通过成分元素选择以及成分比例优化含 Gd 合金磁热性能；（2）通过调控微观结构优化含 Gd 合金磁热性能。含 Gd 合金微观结构调控可分为：（i）调控晶粒尺寸；（ii）制备多相结构材料；（iii）调控第二相比例。其中，多相结构材料通常为多相晶体或非晶/晶体结构。

H. Zeng 等人^[86]和 S.P. Mathew 等人^[87]的研究均表明，对于纯 Gd，随着晶粒尺寸减小，纯 Gd 的 $|\Delta S_7^{\text{pk}}|$ 持续降低。除调控含 Gd 磁热合金晶粒尺寸外，大部分调控含 Gd 磁热合金微观结构的研究工作集中于制备多相结构合金和调控第二相比例。多相结构含 Gd 合金通常具有宽制冷温区，并且合金同时具有较大的等温总熵变值，可有效提高合金的制冷效率^[75,88]，因此，适合于埃里克森制冷循环^[21,22]。

1.5.1 成分设计调控含 Gd 磁热合金的微观结构

一种常用的成分设计方法为：对磁热合金组成元素进行选择并改变元素配比。H. Fu 等人^[89]按此方法设计的 $\text{GdCo}_{0.65}\text{Al}_{1.35}$ 合金具有 $\text{GdCo}_{0.74}\text{Al}_{1.26}$ 和 GdAl_2 双相结构，合金居里温度为 70 K，在 $\mu_0\Delta H = 5$ T 条件下， $|\Delta S_T^{\text{pk}}|$ 为 $11 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ， ΔT_{FWHM} 为 58 K， RCP 为 640 J kg^{-1} 。

另一种常用的成分设计方法为掺杂。J.Q. Feng 等人^[90]设计了 Ni 掺杂 $\text{Gd}_{90-x}\text{Ni}_x\text{Al}_{10}$ ($x = 5-15$) 成分，所制备的 Ni 掺杂纤维均具有非晶/纳米晶多相结构，Ni 元素含量增加使合金纳米晶含量持续升高。且纤维均具有多个磁转变温度，磁热曲线显示多峰特征。 $\text{Gd}_{80}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{10}$ 纤维居里温度为 220 和 276 K，纤维磁热曲线呈现三峰特征， $|\Delta S_T^{\text{pk}}|$ ($\mu_0\Delta H = 5$ T) 为 5.9、4.77 和 $1.94 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ， ΔT_{FWHM} 为 125、75 和 63 K，纤维总 RCP 为 1217 J kg^{-1} 。

1.5.2 通过制备方法选择与退火处理调控含 Gd 合金的微观结构

沈红先等人^[75]利用熔体抽拉法一步制备 $\text{Gd}_{50+5x}\text{Co}_{20}\text{Al}_{30-5x}$ ($x = 0, 1, 2$) 非晶/纳米晶双相纤维。这是由于前文提及的熔体抽拉过程中粘附层接触区和自由表面区之间存在巨大的冷却速度差导致的。其中， $\text{Gd}_{60}\text{Co}_{20}\text{Al}_{20}$ 纤维居里温度为 109 K，在 $\mu_0\Delta H = 5$ T 条件下， $|\Delta S_T^{\text{pk}}|$ 、 ΔT_{FWHM} 和 RCP 分别为： $10.11 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 、91 K 和 920 J kg^{-1} 。 $\text{Gd}_{60}\text{Co}_{20}\text{Al}_{20}$ 纤维的 RCP 与同成分且具有完全非晶结构的块体合金相比提高 10%^[91]。

对于多相磁热合金的制备，除使用特定制备方法外，通常使用退火方法。刘景顺等人^[9]对 $\text{Gd}_{59.4}\text{Co}_{19.8}\text{Al}_{19.8}\text{Fe}_1$ 非晶纤维在空气中进行电流退火，退火纤维具有非晶/纳米晶双相结构。90 mA 电流强度退火处理的纤维居里温度为 113 K，在 5 T 变化磁场条件下， $|\Delta S_T^{\text{pk}}|$ 、 ΔT_{FWHM} 和 RCP 分别为： $12.77 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 、102 K 和 1303 J kg^{-1} 。电流退火纤维相比制备态纤维的 $|\Delta S_T^{\text{pk}}|$ 和 RCP 分别提升 24% 和 30%。此外，作者指出，在不同电流退火技术中，电流退火更适合对非晶合金纤维进行处理，这是因为电流退火工艺参数可控并可精细调节，因此可以防止纤维变脆^[9]。

表 1-2 列出了部分含 Gd 多相磁热合金的结构、形状、磁热性能参数，并与单相含 Gd 合金进行对比。由表 1-2 总结多相结构合金特点如下：（1）多相结构合金可有效拓宽制冷温区并改善合金磁热性能；（2）熔体抽拉法具有一步制备多相结构合金的优点；（3）含有非晶相的多相合金具有相对较宽的制冷温区和相对较高的制冷效率。

表 1-2 部分含 Gd 多相合金的结构、形状和磁热性能参数（变化磁场条件为 5 T）
 Table 1-2 The structure, shape and MCE parameters of multiphase Gd-containing alloys
 ($\mu_0\Delta H = 5 \text{ T}$)

成分	结构	形状	T_{pk} (K)	$ \Delta S_T^{pk} $ ($\text{J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$)	ΔT_{FWHM} (K)	RCP (J kg^{-1})
$\text{Gd}_{57.5}\text{Co}_{20}\text{Al}_{22.5}$ ^[92]	c	块体	57.5 [†]	5.5	53 [†]	292 [†]
$\text{GdCo}_{0.65}\text{Al}_{1.35}$ ^[89]	DCP	块体	73 [†]	11	58	640
$\text{Gd}_{53}\text{Co}_{19}\text{Al}_{28}$ ^[8]	TCP	块体	53	7.2	79 [†]	569 [†]
$\text{Gd}_{52.5}\text{Co}_{16}\text{Al}_{31}$ ^[8]	a+2n	块体	52	7.6	89 [†]	676 [†]
$\text{Gd}_{55}\text{Co}_{20}\text{Al}_{25}$ ^[91]	a	块体	103 [†]	9.6	88.9	850
$\text{Gd}_{60}\text{Co}_{20}\text{Al}_{20}$ ^[91]	a	块体	113 [†]	9.3	90.1	840
$\text{Gd}_{50}\text{Co}_{20}\text{Al}_{20}$ ^[75]	a+n	纤维	89 [†]	10.09	85 [†]	858 [†]
$\text{Gd}_{55}\text{Co}_{20}\text{Al}_{25}$ ^[75]	a+n	纤维	100 [†]	9.6	90 [†]	864 [†]
$\text{Gd}_{60}\text{Co}_{20}\text{Al}_{20}$ ^[75]	a+n	纤维	110 [†]	10.11	91 [†]	920 [†]
$\text{Gd}_{55}\text{Co}_{15}\text{Al}_{29}\text{Si}_1$ ^[93]	a+n	块体	97 [†]	9	98	880
$\text{Gd}_{55}\text{Co}_{15}\text{Al}_{28}\text{Si}_2$ ^[93]	a+n	块体	97 [†]	9.1	98	890
$\text{Gd}_{55}\text{Co}_{15}\text{Al}_{27}\text{Si}_3$ ^[93]	a+n	块体	103 [†]	8.4	95	800
$\text{Gd}_3\text{Ni}_8\text{Al}$ ^[94]	c	块体	62 [†]	11	44	480
$\text{Gd}_{28}\text{Ni}_{24}\text{Al}_{48}$ ^[95]	TCP	块体	32.5 [†]	14.5	43 [†]	624 [†]
$\text{Gd}_{33}\text{Ni}_{13}\text{Al}_{54}$ ^[95]	TCP	块体	47 [†]	9.2	80 [†]	736 [†]
$\text{GdNi}_{0.4}\text{Al}_{1.6}$ ^[96]	TCP	块体	45	8.8	81	712.8
$\text{GdNi}_{0.6}\text{Al}_{1.4}$ ^[96]	TCP	块体	37.5	11.8	52	613.6
$\text{GdNi}_{0.7}\text{Al}_{1.3}$ ^[96]	TCP	块体	32.5	12.7	45.5	577.9
$\text{Gd}_{55}\text{Ni}_{25}\text{Al}_{20}$ ^[97]	a	块体	78	8	80	640
$\text{Gd}_{85}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ ^[90]	a+2n	纤维	94+274 †	3.98+5.41+ 2.13	129+69+7 0 [†]	1036 [†]
$\text{Gd}_{80}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{10}$ ^[90]	a+2n	纤维	88+271 †	5.9+4.77+1 .94	125+75+6 3 [†]	1217 [†]
$\text{Gd}_{75}\text{Ni}_{15}\text{Al}_{10}$ ^[90]	a+n	纤维	88+248 †	5.51+1.5 [†]	116+118 [†]	816 [†]
$\text{Gd}_{90}(\text{Fe}_{0.566}\text{Al}_{0.434})_{10}$ ^[98]	a+n	薄带	280 [†]	7.2	143	744
$\text{Gd}_{80}(\text{Fe}_{0.566}\text{Al}_{0.434})_{20}$ ^[98]	a+n	薄带	266 [†]	5	240	867
$\text{Gd}_{73.5}(\text{Fe}_{0.566}\text{Al}_{0.434})_{26.5}$ ^[98]	a	薄带	183 [†]	5.9	176	789
$\text{Gd}_{70}(\text{Fe}_{0.566}\text{Al}_{0.434})_{30}$ ^[98]	a	薄带	185 [†]	5.4	172	690
$\text{Gd}_{65}(\text{Fe}_{0.566}\text{Al}_{0.434})_{35}$ ^[98]	a	薄带	189 [†]	5.1	198	761
$\text{Gd}_{55}\text{Fe}_{15}\text{Al}_{30}$ ^[99]	a	薄带	158	5.01	148	741
$\text{Gd}_{55}\text{Fe}_{20}\text{Al}_{25}$ ^[99]	a	薄带	182	4.67	186	868

表 1-2 (续表)

成分	结构	形状	T_{pk} (K)	$ \Delta S_T^{pk} $ ($J\ kg^{-1}K^{-1}$)	ΔT_{FWHM} (K)	RCP ($J\ kg^{-1}$)
Gd ₅₅ Fe ₂₅ Al ₂₀ ^[99]	a	薄带	197	3.77	215	811
Gd ₅₅ Fe ₃₀ Al ₁₅ ^[99]	a+n	薄带	208	3.43	250	857
Gd ₅₅ Fe ₃₅ Al ₁₀ ^[99]	a+n	薄带	228	2.92	283	826
Gd ₉₅ Fe _{2.8} Al _{2.2} ^[100]	a+n	薄带	283 [†]	7.53	104	783
Gd ₅₅ Co ₃₅ Mn ₁₀ ^[101]	a	薄带	206 [†]	6.47	93	601.7
Gd ₅₅ Co ₃₅ Mn ₁₀ 600 K/20 min ^[101]	a+c	薄带	178 [†]	5.5	118	649
Gd ₅₅ Co ₃₅ Mn ₁₀ 600 K/30 min ^[101]	a+2c	薄带	168 [†]	5.46	123	671.6
Gd _{59.4} Co _{19.8} Al _{19.8} Fe ₁ ^[9,102]	a	纤维	112 [†]	10.33	97.5 [†]	1006.9 [†]
Gd _{59.4} Co _{19.8} Al _{19.8} Fe ₁ 90 mA/8 min ^[9]	a+n	纤维	117 [†]	12.77	102 [†]	1303 [†]
Gd ₅₃ Co ₂₄ Al ₂₀ Zr ₃ ^[72]	a	纤维	93 [†]	8.8	88	774
Gd ₅₃ Co ₂₄ Al ₂₀ Zr ₃ 100 °C/12 h ^[72]	a+n	纤维	96 [†]	9.5	94	893
Gd ₅₃ Co ₂₄ Al ₂₀ Zr ₃ 200 °C/12 h ^[72]	a+n	纤维	90 [†]	8	93	744
Gd ₅₃ Co ₂₄ Al ₂₀ Zr ₃ 300 °C/12 h ^[72]	a+n	纤维	91 [†]	5.1	103	525
Gd ^[28]	c	块体	295 [†]	10.6	66 [†]	700 [†]
GdSiGe ^[28]	c	块体	273 [†]	19.6	26 [†]	510 [†]

c——单相晶体结构(Crystalline phase);

a+2n——非晶+2 种纳米晶相结构(Amorphous+2 kinds of nanocrystalline phase);

a+2c——非晶+2 种晶体相结构(Amorphous+2 kinds of crystalline phase);

DCP——双晶体相结构(Dual-crystalline phases);

TCP——3 晶体相结构(Triple-crystalline phases);

†——基于文献中 $|\Delta S_T|-T$ 曲线估算的结果。

1.5 本文的主要研究内容

综上所述,第二代含稀土磁热高熵合金可有效超越第一代含稀土高熵合金的性能限制,微米级纤维状磁热合金适用于磁致冷循环,多相结构合金具有较宽的制冷温区和优异的磁热性能。本论文基于以上磁热材料特点,使用熔体抽拉技术制备高熵合金纤维,由经典第一代含稀土高熵合金成分出发,设计多相高熵合金成分,建立微观结构与高熵合金磁热性能之间的关系,并确定可有效

突破第一代含稀土高熵合金性能限制和利于接下来进行微观结构调控的元素组合。为提升高熵合金纤维磁热性能,以及为探究微观结构调控对高熵合金磁热性能影响奠定基础,使用确定的元素组合和共晶混合比例法设计非等原子比单相高熵合金成分,并对纤维室温与低温微观结构和磁热性能进行表征分析,阐明微观结构对单相高熵合金磁热性能的影响机制。最终,利用过渡族元素掺杂和电流退火调控第二相含量以提高合金磁热性能,并阐明微观结构调控对高熵合金磁热性能和临界行为的影响机制。本论文希望通过上述研究明晰磁热高熵合金微观结构和磁热性能之间的理论联系,并促进高性能磁热高熵合金的开发以及推进此类合金的实际应用。

论文的主要内容包括以下几个方面:

(1)设计 $\text{Gd}_{25}\text{Dy}_{25}\text{Ho}_{25}\text{Tb}_{25}$ 、 $\text{Gd}_{25}\text{Dy}_{25}\text{Ho}_{25}\text{Er}_{25}$ 和 $\text{Gd}_{25}\text{Tb}_{25}\text{Co}_{25}\text{Fe}_{25}$ 成分,制备相应纤维样品。表征并确定纤维微观结构,测试并分析纤维磁热性能。并与具有经典高熵合金成分 $\text{Gd}_{20}\text{Dy}_{20}\text{Ho}_{20}\text{Tb}_{20}\text{Er}_{20}$ 和 $\text{Gd}_{25}\text{Tb}_{25}\text{Co}_{25}\text{Al}_{25}$ 纤维的结构与性能进行对比。

(2)通过共晶混合比例法设计具有全非晶结构的 $\text{Gd}_{36}\text{Tb}_{20}\text{Co}_{20}\text{Al}_{24}$ 、 $\text{Dy}_{36}\text{Tb}_{20}\text{Co}_{20}\text{Al}_{24}$ 和 $\text{Ho}_{36}\text{Tb}_{20}\text{Co}_{20}\text{Al}_{24}$ 成分,制备这些成分下的纤维样品,对纤维样品室温与低温微观结构、磁热性能和临界行为进行测试与分析。对3种纤维混合组成的多成分纤维进行计算,模拟不同居里温度多相高熵合金磁热性能。并对 $\text{Gd}_{36}\text{Tb}_{20}\text{Co}_{20}\text{Al}_{24}$ 纤维低温原子结构演变进行探究。

(3)设计微量 Fe 掺杂 $\text{Gd}_{36}\text{Tb}_{20}\text{Co}_{20}\text{Al}_{24}$ 的高熵合金成分,并制备相应纤维样品,对样品微观结构和磁热性能进行探究。探究成分设计调控微观结构对高熵合金磁热性能的影响。

(4)使用电流退火处理 $(\text{Gd}_{36}\text{Tb}_{20}\text{Co}_{20}\text{Al}_{24})_{97}\text{Fe}_3$ 非晶/纳米晶复合结构纤维,精细调控纤维纳米晶含量,深入探究退火调控微观结构对高熵合金磁热性能和临界行为的影响机制。

第 2 章 材料制备及分析测试方法

2.1 实验用材料制备方法

2.1.1 实验用母合金制备

本文采用磁控钨极高真空电弧炉进行母合金熔配以及吸铸,实验所用原材料纯度均高于 99.9 wt.%。首先使用机械方法去除稀土金属原材料的氧化层,对原材料中的 Co、Al 和 Fe 使用蒸馏水、酒精以及超声波设备进行清洗,以去除材料表面的油污。之后对材料进行称重,称重设备为精度 0.001 g 的电子秤,每个母合金的原材料总重 50 g。将配置好的原材料放入磁控钨极高真空电弧炉中,之后将熔炼系统预抽真空至 6.6×10^{-3} Pa,并充入高纯氩气直至系统压力计指针到 -0.05 Pa。熔炼母合金锭之前先反复熔炼海绵钛 2 分钟,以消耗电弧炉腔内剩余的氧气。母合金锭在 Cu 坩埚中每次熔炼 60 s,每次熔炼结束,使用拨勺翻转母合金锭,为使合金元素充分熔化以及混合均匀,每个母合金锭共熔炼 5 次并且在熔炼过程中使用磁搅拌。母合金锭制备完成后,使用拨勺将其转移至带有石墨导液管的坩埚中,再次熔化母合金锭并开启设备吸铸功能,在吸铸造成的气压差以及重力作用下,熔液沿着石墨导液管流入 Cu 模具中,得到直径为 10 mm 的合金棒。使用电火花线切割技术将合金棒切割成长度约为 50 mm 的母合金棒。

2.1.2 熔体抽拉制备微米级纤维

纤维制备过程分为 3 步:设备准备、母合金棒重熔以及纤维成型。

(1) **设备准备** 本文选用 Mo 轮作为冷却辊轮,轮边缘角度为 60° ,轮直径为 320 mm。将制备好的母合金棒放入熔体抽拉设备的氮化硼(BN)坩埚中,将坩埚顶部与辊轮底部距离调至 2-3 mm (根据材料特点调整距离),同时调整坩埚中心与辊轮尖端处于同一平面。之后将熔体抽拉系统预抽真空至 6.6×10^{-3} Pa,并充入高纯氩气直至系统压力计指针到 -0.05 MPa。

(2) **母合金棒重熔** 使用电磁感应方式加热母合金棒,采用高频感应加热电源(SP-35AB)提供电磁感应所需电流。加热开始后,辊轮立即开始旋转,以防止感应线圈局部加热辊轮,辊轮转动速度为 1700 r/min,辊轮边缘线速度约为 30 m/s。电源开启后,初始电流为 10 A,之后以 2 A 的步长增加电流,直至坩埚通体呈亮黄色,母合金棒最上部呈鼓包状,并且鼓包在辊轮转

动的作用下出现晃动（表明母合金棒彻底熔化）。

（3）**纤维成型** 采用进给系统将熔液推进至熔液最顶部接触辊轮，在熔液即将接触辊轮时，将熔液进给速度改为 $30 \mu\text{m/s}$ ，辊轮接触熔液，即辊轮蘸取合金液，合金液随即附着在辊轮尖端边缘，与此同时附着的合金液快速冷却至凝固温度以下，并在离心力的作用下脱离辊轮，之后合金液在自身表面张力的作用下圆化并最终凝固成纤维。纤维宏观图片如图 2-1 所示。



图 2-1 熔体抽拉制备纤维宏观图片

Fig. 2-1 The macrophotograph of microwires prepared by melt-extraction technique

2.1.3 纤维电流退火

高熵非晶合金纤维通过鳄鱼夹连入数控稳流电源进行直流退火，退火所用直流电由中国亿良科技(yltec)公司的 YL2400 电源提供。实验所用电流密度为 50 、 75 和 $100 \times 10^6 \text{ A m}^{-2}$ ，每次退火时间为 480 s 。电流退火前使用螺旋测微仪测量纤维直径，以计算相应的退火电流强度。退火实验结束后，取下样品，剪掉鳄鱼夹所夹的部分纤维。

2.2 纤维结构测试分析

2.2.1 X 射线衍射分析

使用荷兰帕纳科(Panalytical)分析仪器公司生产的 Empyrean 型 X 射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD)对纤维结构进行初步分析，测试实验参数为：Cu 靶 $K\alpha$ 射线源，特征波长 λ 为 1.5418 \AA ，加速电压为 40 kV ，电流为 60 mA ，衍射角(2θ)范围为 20 - 90° ，扫描速度为 $2^\circ/\text{min}$ 。

2.2.2 原位高能同步辐射 X 射线衍射分析

使用英国钻石光源(Diamond Light Source, DLS)I15 线站进行原位高能同步辐射 X 射线衍射(In-situ high energy synchrotron X-ray diffraction, HESXRD)实验。纤维放置在石英玻璃管中, 玻璃管直径为 1.2 mm, 壁厚为 0.1 mm, 长度为 30 mm, 之后将玻璃管转移至实验设备样品托上并固定住, 通过标样 CeO_2 调整样品至信号接收器的距离, 校准后此距离为 181.48 mm, 光斑尺寸为 $70 \times 70 \mu\text{m}^2$, X 射线能量和波长分别为 76 keV 和 0.166 Å。信号接收器使用的是美国 Perkin Elmer 公司生产的二维接收器。测试过程中使用液氮以 10 K/min 的降温速度将石英玻璃管温度从室温降至 112 K。测试得到二维德拜环数据, 通过 Data Analysis Workbench (DAWN)软件^[103,104]将数据转换成衍射强度(I)和散射矢量(q)的一维关系曲线。

2.2.3 热分析

使用德国耐驰(Netzsch)公司生产的 STA449F3 Jupiter 型差示扫描量热仪(Differential scanning calorimeter, DSC)对样品热学参数进行分析。测试参数如下: 测试起始温度为 30 °C, 升温速率为 10 °C/min, 所有测试均使用高纯氩气作为保护气。测试前使用 In、Sn、Zn、Al 和 Au 纯金属对仪器进行校准。

2.2.4 扫描电子显微镜观察

使用美国 FEI 公司生产的 Quanta 200FEG 型扫描电子显微镜(Scanning electron microscopy, SEM)对纤维表面形貌进行观察。测试参数如下: 工作距离为 8-9 mm, 加速电压为 20 kV, 信号采集时间至少 30 s。

2.2.5 透射电子显微镜分析

纤维透射电子显微镜样品制备过程如下:

使用美国 Gatan 公司生产的 G1 环氧树脂胶将纤维粘贴在中国新兴百瑞公司生产的双联钼环上。双联钼环外径为 3 mm, 内径为 2 mm 和 1.8 mm。首先将 G1 胶环氧树脂(Resin)和固化剂(Hardener)按质量比 10:1 的比例进行称重并混合均匀, 将长度已处理为 3 mm 的纤维两端涂抹 G1 胶, 随后将其均匀粘贴在内径为 2 mm 的单侧环上, 并平行排列, 之后将另外一侧内径为 1.8 mm 单侧环覆盖粘贴纤维的单侧环, 最后使用钩型部件固定住双联环。之后将整个双连环放入水浴锅中, 在 80 °C 下加热 1 小时, 使 G1 胶完全固化。将双联钼环样

品放入 Gatan 公司生产的 695 PIPS II 型精密离子减薄仪中进行减薄，最终制备出纤维透射电子显微镜样品。离子减薄参数如下：离子束轰击电压为 3.5 kV，角度为 5~10°，减薄时间为 5~6 小时。

透射电子显微镜(Transmission electron microscopy, TEM)实验使用美国 FEI 公司生产的 Talos F200X 型 TEM，TEM 具有高分辨透射电子显微(High-resolution transmission electron microscopy, HRTEM)以及能谱分析仪(Energy dispersive spectrometer, EDS)模块。使用 TEM 对纤维纳米尺度下微观结构和元素分布与含量进行分析。TEM 实验参数如下：加速电压为 200 kV，点分辨率为 0.25 nm。纤维样品 TEM 照片如图 2-2 所示。TEM 数据分析软件为 Gatan Microscopy Suite 3 (GMS 3)。

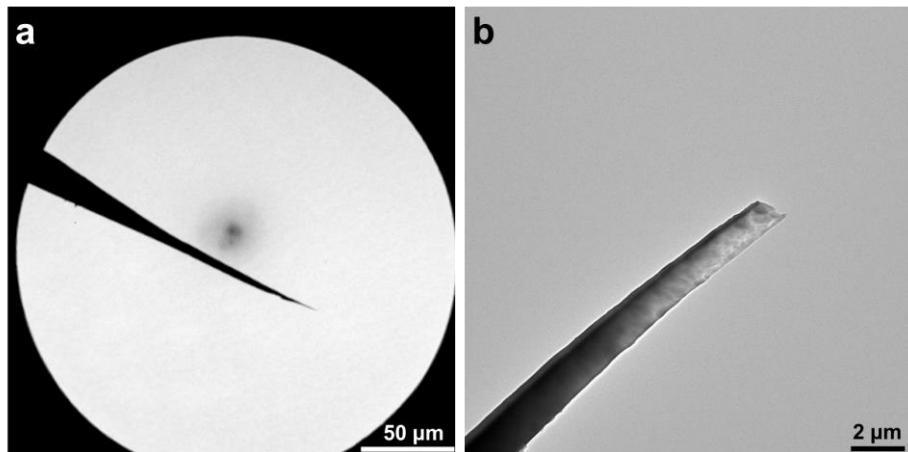


图 2-2 纤维样品 TEM 照片

Fig. 2-2 TEM images of microwire sample

(a) 低倍照片

(b) 高倍照片

2.3 纤维磁热性能表征

使用美国 Quantum Design 公司生产的 Dynacool-14T 综合物性测量系统(Physical property measurement system, PPMS)以及 MPMS3 型磁学测量系统(Magnetic property measurement system, MPMS)对纤维磁热性能进行测试。

2.3.1 磁热测试纤维样品制备

将长度为 3 mm 的纤维平行插入外径为 2.5 mm、内径为 1 mm、长度为 3 mm 的无磁塑胶管中，经过多次插入纤维，使用电子秤对样品质量进行称量，确保磁热测试纤维样品质量高于 10 mg。

2.3.2 磁热性能测试

使用 PPMS 主要测试样品的热磁曲线(σ - T)和等温磁化曲线(σ - H), 测试时使用仪器振动样品磁强计(Vibrating sample magnetometry, VSM)模块。使用 MPMS 主要测试样品交流磁化率(AC susceptibility)。所有磁热测试外加磁场方向与纤维轴向平行。

零场冷(Zero field cooling, ZFC)热磁曲线测试方法及参数: 在零场条件下, 将样品温度降低至 5 K, 随后施加 0.02 T 外磁场, 并升温至 300 K, 在升温过程中记录测试数据。升温速度为 5 K/min。

场冷(Field cooling, FC)热磁曲线测试方法及参数: 在 0.02 T 外加磁场条件下, 将样品温度降至 5 K, 随后升温至 300 K, 在升温过程中记录测试数据。升温速度为 5 K/min。

等温磁化曲线测试方法及参数: 所有样品测试均是从高温测试至低温, 在样品相变温度以上, 当测试完一个温度下的曲线后, 直接降温至下一温度继续测量磁化曲线, 当温度降至样品磁转变温度和此温度之下的温度, 针对样品的磁相变类型分为以下两种测试方法^[105]:

(1) 一级磁相变: 由于一级磁相变存在磁滞, 为了消除磁滞对磁热数据的影响, 在两测试温度之间, 在零场条件下, 将温度升高至磁转变温度以上(本文均采用将温度升至室温), 后将温度降至目标测试温度, 施加外磁场测试磁化曲线。

(2) 二级磁相变: 两测试温度之间, 无需进行升温操作。

此外, 等温磁化曲线测试参数如下: 降温速率为 10 K/min, 最大外加磁场强度为 5 T, 在磁相变温区以外取大温度间隔(如 10 K 或 20 K), 在磁相变温区附近取小温度间隔(如 5 K)。测得等温磁化曲线数据后, 相应磁熵变值通过公式(1-16)进行计算。

交流磁化率测试测试方法及参数: 在不同频率变化的磁场条件下测试磁化率, 测试参数如下: 测试频率为 10、50、100、150、250、400、600 和 800 Hz, 在磁相变温区以外取 1 K 温度间隔, 在磁相变温区附近选择 0.5 K 温度间隔, 测试时外加磁场强度为 2×10^{-4} T。

2.4 磁热数据分析方法

缩放 $|\Delta s_T|$ - T 曲线可用于分析材料磁相变的类型^[6,106], 还可用于确认复合材料第二相的存在^[107-110]。这一磁热数据处理过程包括: $|\Delta s_T|$ - T 曲线纵坐标数据

基于 $|\Delta s_T^{\text{pk}}|$ 进行归一化处理, 横坐标数据通过使用一个或者两个参考温度转换为无量纲的坐标数据 θ 。横坐标数据处理过程如下^[107]:

$$\theta(1 \text{ ref}) = (T - T_{\text{max}}) / (T_r - T_{\text{max}}) \quad (2-1)$$

$$\theta(2 \text{ refs}) = \begin{cases} -(T - T_{\text{max}}) / (T_{r1} - T_{\text{max}}); T \leq T_{\text{max}} \\ (T - T_{\text{max}}) / (T_{r2} - T_{\text{max}}); T > T_{\text{max}} \end{cases} \quad (2-2)$$

式中 T_{max} —— $|\Delta s_T|$ - T 曲线中 $|\Delta s_T^{\text{pk}}|$ 对应的横坐标温度;

T_r 、 T_{r1} 和 T_{r2} ——缩放 $|\Delta s_T|$ - T 曲线使用的参考温度, 对应 $|\Delta s_T| = 0.7|\Delta s_T^{\text{pk}}|$ 位置的温度, 其中 T_r 和 T_{r1} 选取在 T_{max} 以下, T_{r2} 选取在 T_{max} 以上。

根据 V. Franco 等人^[111]报道, $|\Delta s_T^{\text{pk}}|$ 、 RCP 和 RC 与磁场的关系遵循幂律关系:

$$y = a(\mu_0 \Delta H)^b \quad (2-3)$$

式中 y —— $|\Delta s_T^{\text{pk}}|$ 、 RCP 和 RC 。

对 $|\Delta s_T^{\text{pk}}|$ - $\mu_0 \Delta H$ 、 RCP - $\mu_0 \Delta H$ 和 RC - $\mu_0 \Delta H$ 曲线使用公示(2-3)拟合得到的指数 b 与合金临界指数相关, 故可利用指数 b 对合金临界行为进行分析^[111]。

对于 $|\Delta s_T|$ 与磁场的关系, 据 V. Franco 等人^[107]报道, 同样遵循幂函数关系, 即 $|\Delta s_T| \propto \mu_0 \Delta H^n$ 。指数 n 具有以下 5 种功能:

- (1) 磁相变类型判据^[112];
- (2) 确定一级至二级磁相变临界点^[113];
- (3) 二级磁相变材料在居里温度附近的指数 n 通常为 n - T 曲线最小值 (n_{min}), n_{min} 与临界指数相关, 故 n_{min} 可用于分析临界行为^[106,114];
- (4) 指数 n 对于第二相敏感, 故指数 n 可用于分析材料第二相磁热行为^[109,115];
- (5) 对磁热曲线中互相重叠的多相结果进行分离^[109,110]。

当指数 n 依赖于温度场和磁场时, 指数 n 可通过以下公式进行计算:

$$n = \frac{d \ln |\Delta s_T|}{d \ln |\mu_0 \Delta H|} \quad (2-4)$$

第 3 章 含稀土高熵合金纤维本征结构对磁热性能的影响

3.1 引言

根据吉布斯自由能和混合焓计算公式：

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{mix}} \quad (3-1)$$

$$\Delta H_{\text{mix}} = \sum_{i=1, i \neq j}^n \Omega_{ij} c_i c_j \quad (3-2)$$

$$\Omega_{ij} = 4\Delta H_{A-B}^{\text{mix}} \quad (3-3)$$

式中 ΔG_{mix} ——吉布斯自由能(Gibbs free energy, kJ mol^{-1});

ΔH_{mix} ——混合焓(Mixing enthalpy, kJ mol^{-1});

$\Delta H_{A-B}^{\text{mix}}$ ——A-B 原子对混合热(Heat of mixing, kJ mol^{-1})。

当混合焓保持不变时，材料混合熵越小，材料体系越不稳定^[38]。磁热高熵合金常用的 Gd、Dy、Ho、Tb 和 Er 元素间的 $\Delta H_{A-B}^{\text{mix}}$ 均为 0，因此，降低全稀土高熵合金元素数量（降低合金混合焓），有助于第二相产生，从而得到多相合金。这一合金成分设计调控全稀土高熵合金结构的可行性已被原园等人的工作证实^[51]。此外，Dy 和 Ho 两元素的等效磁矩大，有助于提升高熵合金磁热性能（如表 1-1 和图 1-5 所示），如 Dy 和 Ho 元素作用使得 $\text{Gd}_{25}\text{Tb}_{25}\text{Ho}_{25}\text{Er}_{25}$ 和 $\text{Gd}_{20}\text{Dy}_{20}\text{Ho}_{20}\text{Tb}_{20}\text{Er}_{20}$ 合金具有相对较大的最大总熵变值。

镧系稀土元素组成的合金的磁转变温度通常正比于 de Gennes 因子(F)，因此，当稀土元素组成的合金系列中 1-2 个合金的磁转变温度已知的情況下，de Gennes 因子可用于预测合金磁转变温度^[50,116]。表 3-1 总结了含稀土磁热高熵合金常用稀土元素的 de Gennes 因子、磁转变温度和等效磁矩。由表可知，Gd 元素具有最大的 de Gennes 因子，并且 Gd 元素具有最高的磁转变温度，随着原子序数的增加，稀土元素 de Gennes 因子和磁转变温度逐渐降低。

稀土元素 de Gennes 因子变化规律与表 1-1 和图 1-5 中显示的含稀土高熵合金磁转变温度变化特点基本一致，即大 de Gennes 因子稀土元素组成并且相应元素含量较高的高熵合金磁转变温度较高。在全稀土高熵合金中， $\text{Gd}_{25}\text{Tb}_{25}\text{Ho}_{25}\text{Er}_{25}$ 合金虽然具有相对含量较多的低 de Gennes 因子元素 Er，但

是此 4 元高熵合金中还具有大 de Gennes 因子且含量较多的元素 Gd 和 Tb，因此，Gd₂₅Tb₂₅Ho₂₅Er₂₅ 与 Gd₂₀Dy₂₀Ho₂₀Tb₂₀Er₂₀ 合金的磁转变温度相近。以上结果表明减少高熵合金主要元素数量、增加大 de Gennes 因子元素含量提升高熵合金磁转变温度可能性。

表 3-1 稀土元素磁性参数

Table 3-1 The magnetic parameters of RE elements

	Gd	Dy	Ho	Tb	Er
de Gennes 因子	15.8	7.1	4.5	10.5	2.5
T_N (K)	-	179(Hex)	132(Hex)	230(Hex)	85(Hex)
T_C (K)	293.4	89	20	219.5	20
Effective magnetic moment (μ_B)	7.98	10.83	11.2	9.77	9.9

Hex——Hexagonal（六方结构）。

据此，基于经典磁热高熵合金成分 Gd₂₀Dy₂₀Ho₂₀Tb₂₀Er₂₀ 和 Gd₂₅Tb₂₅Ho₂₅Er₂₅，设计 Gd₂₅Dy₂₅Ho₂₅Tb₂₅ 和 Gd₂₅Dy₂₅Ho₂₅Er₂₅ 两成分。以探究降低元素数量、增加大 de Gennes 因子稀土元素含量，以及使用大磁矩稀土元素对高熵合金微观结构、磁转变温度和磁热性能的影响。使用熔体抽拉技术制备 Gd₂₀Dy₂₀Ho₂₀Tb₂₀Er₂₀、Gd₂₅Dy₂₅Ho₂₅Tb₂₅ 和 Gd₂₅Dy₂₅Ho₂₅Er₂₅ 三种纤维。

高熵非晶合金参数判据^[36,117]：原子尺寸差(δ) ≥ 9 ， $-49 \leq \Delta H_{\text{mix}} \leq 5.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ 和 $7 \leq \Delta S_{\text{mix}} \leq 16 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 。其中，原子尺寸差通过以下公式进行计算：

$$\delta = 100 \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i (1 - r_i / \bar{r})^2} \quad (3-4)$$

$$\bar{r} = \sum_{i=1}^n c_i r_i \quad (3-5)$$

式中 c_i ——第 i 个元素的原子百分含量；

r_i ——第 i 个元素的原子半径(nm)。

关于非晶形成能力，井上经验准则^[118]为：1) 多元素合金体系、2) 大原子尺寸差和 3) 负的混合焓有利于增强合金的非晶形成能力。

通过查阅元素原子尺寸特点^[119]，可发现重稀土元素具有较大的原子半径，非稀土元素原子半径普遍较小，因此，重稀土元素与非稀土元素组成的合金具有较大的原子尺寸差。此外，稀土元素与非稀土元素组成的原子对中，Fe 元素与稀土元素之间混合热值负且小，如 Fe-Gd 为 -1 kJ mol^{-1} 和 Fe-Tb 为 -3 kJ mol^{-1} 。因此，含稀土合金中加入 Fe 元素有助于晶体相的生成。文献报道 Gd₂₅Tb₂₅Co₂₅Al₂₅ 高熵非晶薄带具有较好的热稳定性，可能具有较强的非晶形

成能力。从表 1-1 和图 1-5 可知, Co 元素有利于高熵非晶合金磁热性能提高, Fe 元素有利于高熵非晶合金居里温度的提高。因此, 本章根据经典成分 $Gd_{25}Tb_{25}Co_{25}Al_{25}$ 成分, 设计成分 $Gd_{25}Tb_{25}Co_{25}Fe_{25}$, 以制备非晶/纳米晶双相结构合金, 并提升合金磁转变温度以突破含稀土高熵非晶合金温度限制。使用熔体抽拉技术制备 $Gd_{25}Tb_{25}Co_{25}Al_{25}$ 和 $Gd_{25}Tb_{25}Co_{25}Fe_{25}$ 两种纤维。

3.2 稀土元素替换对全稀土高熵合金纤维微观结构的影响

图 3-1 为 $Gd_{20}Dy_{20}Ho_{20}Tb_{20}Er_{20}$ 、 $Gd_{25}Dy_{25}Ho_{25}Tb_{25}$ 和 $Gd_{25}Dy_{25}Ho_{25}Er_{25}$ 纤维的扫描电镜图。由图可知, 三种纤维没有沟槽和瑞利波缺陷, 纤维表面比较粗糙, 存在颗粒状突起。 $Gd_{20}Dy_{20}Ho_{20}Tb_{20}Er_{20}$ 、 $Gd_{25}Dy_{25}Ho_{25}Tb_{25}$ 和 $Gd_{25}Dy_{25}Ho_{25}Er_{25}$ 纤维直径接近, 分别为 65、63 和 60 μm 。

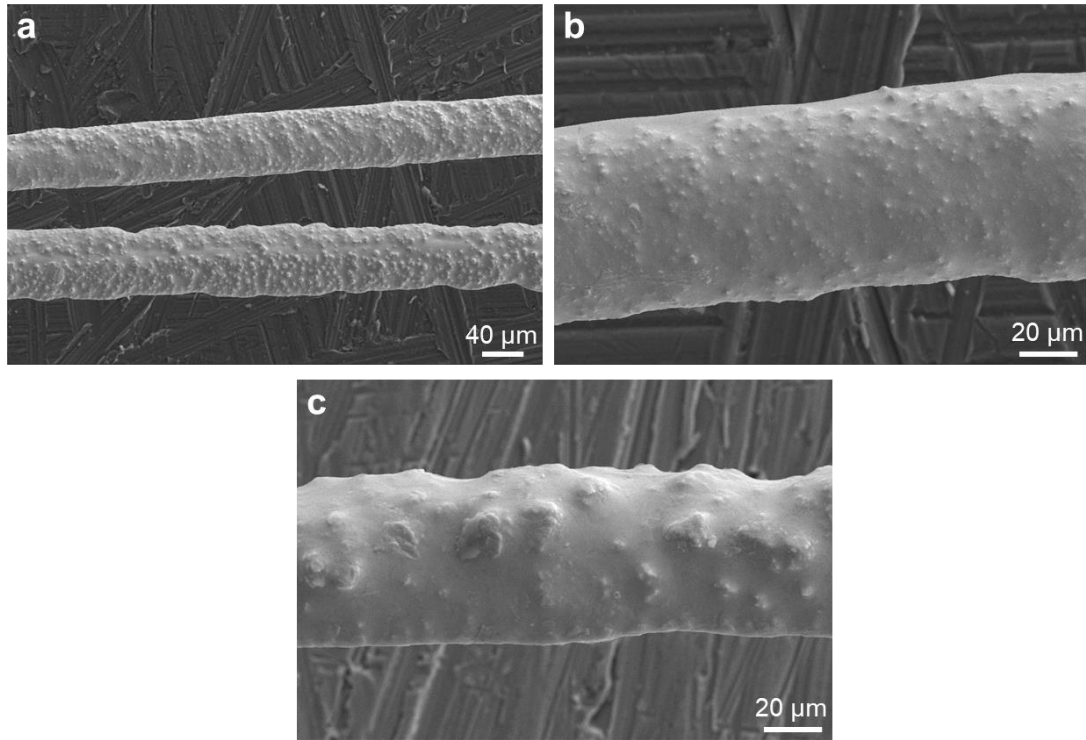


图 3-1 等原子比全稀土纤维扫描电镜图

Fig. 3-1 SEM images of equiatomic RE microwires

(a) $Gd_{20}Dy_{20}Ho_{20}Tb_{20}Er_{20}$ 纤维 (b) $Gd_{25}Dy_{25}Ho_{25}Tb_{25}$ 纤维
(c) $Gd_{25}Dy_{25}Ho_{25}Er_{25}$ 纤维

等比例全稀土高熵合金纤维的 XRD 曲线如图 3-2 (a)所示。图 3-2 (b)、(c) 和(d)分别为 $Gd_{20}Dy_{20}Ho_{20}Tb_{20}Er_{20}$ 、 $Gd_{25}Dy_{25}Ho_{25}Tb_{25}$ 和 $Gd_{25}Dy_{25}Ho_{25}Er_{25}$ 纤维的 XRD 曲线精修结果。结果表明精修得到的曲线对三种纤维 XRD 曲线拟合精度较高。并且精修确定三种纤维均具有单一密排六方结构(Hexagonal close-

packed, HCP)。

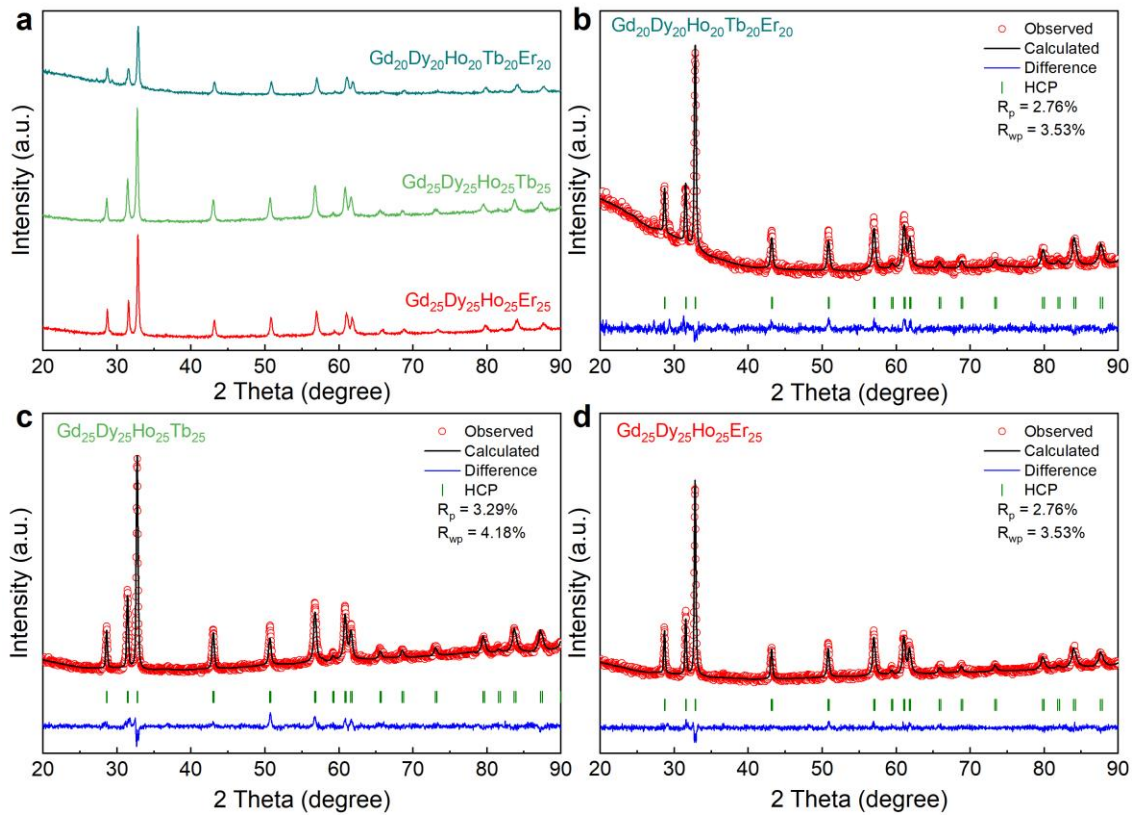


图 3-2 等原子比全稀土高熵合金纤维 X 射线衍射和分析结果

Fig. 3-2 XRD and analysis results of equiatomic RE HEA microwires

(a) X 射线衍射结果

(b) $Gd_{20}Dy_{20}Ho_{20}Tb_{20}Er_{20}$ 精修分析结果

(c) $Gd_{25}Dy_{25}Ho_{25}Tb_{25}$ 精修分析结果

(d) $Gd_{25}Dy_{25}Ho_{25}Er_{25}$ 精修分析结果

图 3-3 为等比例 $Gd_{20}Dy_{20}Ho_{20}Tb_{20}Er_{20}$ 纤维透射电镜分析结果。 $Gd_{20}Dy_{20}Ho_{20}Tb_{20}Er_{20}$ 纤维明场像分别如图 3-3 (a)所示, 图片显示纤维具有两种衍射衬度, 即两相特征 (基体和纳米晶)。通过统计分析, $Gd_{20}Dy_{20}Ho_{20}Tb_{20}Er_{20}$ 纤维纳米晶含量为别为 5%。图 3-3 (b)为 $Gd_{20}Dy_{20}Ho_{20}Tb_{20}Er_{20}$ 纤维明场像对应的选区电子衍射花样(Selected area electron diffraction, SAED), 衍射花样分析结果表明纤维基体为 HCP 结构。此纤维纳米晶的高分辨透射显微(High-resolution TEM, HRTEM)结果如图 3-3 (c)所示。图 3-3 (d)右下图为高分辨透射显微图中红框区域对应的快速傅里叶转换(Fast Fourier transform, FFT)结果, 结果分析表明纤维纳米晶结构为面心立方结构(Face-centered cubic, FCC)。 $Gd_{20}Dy_{20}Ho_{20}Tb_{20}Er_{20}$ 纤维的 SAED 结果未观察到 FCC 衍射斑点, 可能是由于纳米晶含量较少导致的。

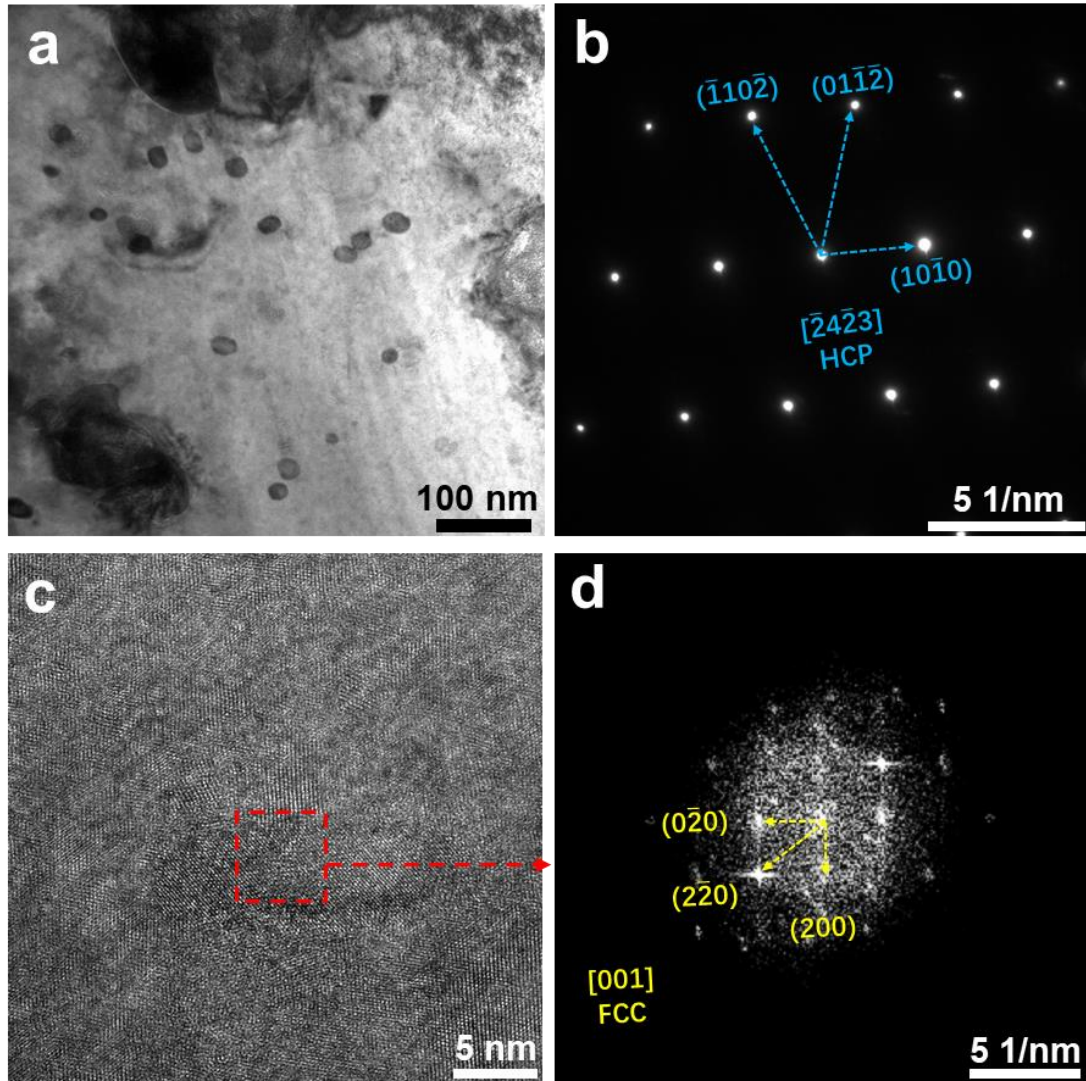


图 3-3 等原子比 $Gd_{20}Dy_{20}Ho_{20}Tb_{20}Er_{20}$ 合金纤维透射电镜分析结果

Fig. 3-3 TEM results of equiatomic $Gd_{20}Dy_{20}Ho_{20}Tb_{20}Er_{20}$ microwires

(a) $Gd_{20}Dy_{20}Ho_{20}Tb_{20}Er_{20}$ 纤维明场像 (b) 选区电子衍射花样

(c) 高分辨透射显微图 (d) 快速傅里叶变换图 (对应高分辨透射显微图中的红色方框)

图 3-4 为等比例 $Gd_{25}Dy_{25}Ho_{25}Tb_{25}$ 和 $Gd_{25}Dy_{25}Ho_{25}Er_{25}$ 纤维透射电镜分析结果。 $Gd_{25}Dy_{25}Ho_{25}Tb_{25}$ 和 $Gd_{25}Dy_{25}Ho_{25}Er_{25}$ 纤维明场像分别如图 3-3 (a)和(c)所示, 图片显示纤维均具有明显的基体和纳米晶两相特征。通过统计分析, $Gd_{25}Dy_{25}Ho_{25}Tb_{25}$ 和 $Gd_{25}Dy_{25}Ho_{25}Er_{25}$ 纤维纳米晶含量为别为: 10%和 15%。图 3-4 (b)和(d)分别为 $Gd_{25}Dy_{25}Ho_{25}Tb_{25}$ 和 $Gd_{25}Dy_{25}Ho_{25}Er_{25}$ 纤维的 SAED 结果, 结果显示两种纤维均具有 2 套衍射斑点。分析结果表明, 2 种纤维均具有 HCP 和 FCC 两种晶体结构。并且, HCP 衍射斑点亮度大于 FCC 衍射斑点, 从而初步判断两种纤维基体结构为 HCP, 纳米晶结构为 FCC。结合前文所述 XRD

结果，可发现 TEM 与 XRD 结果对于纤维第二相结构表征信息不一致，表明普通 XRD 设备分辨率不足以检测到微米级纤维中较少含量第二相结构信息。图 3-5 为 $Gd_{25}Dy_{25}Ho_{25}Er_{25}$ 纤维面 EDS 结果，结果表明纤维基体和纳米晶成分存在微小差异。这种成分差异通常会导致两相的磁转变温度出现差异，当合金具有不同磁转变温度的晶体相时，各相均具有一定的等温总熵变数值，各种相综合下，合金样品可能具有宽化了的制冷温区和强化了了的制冷效率。

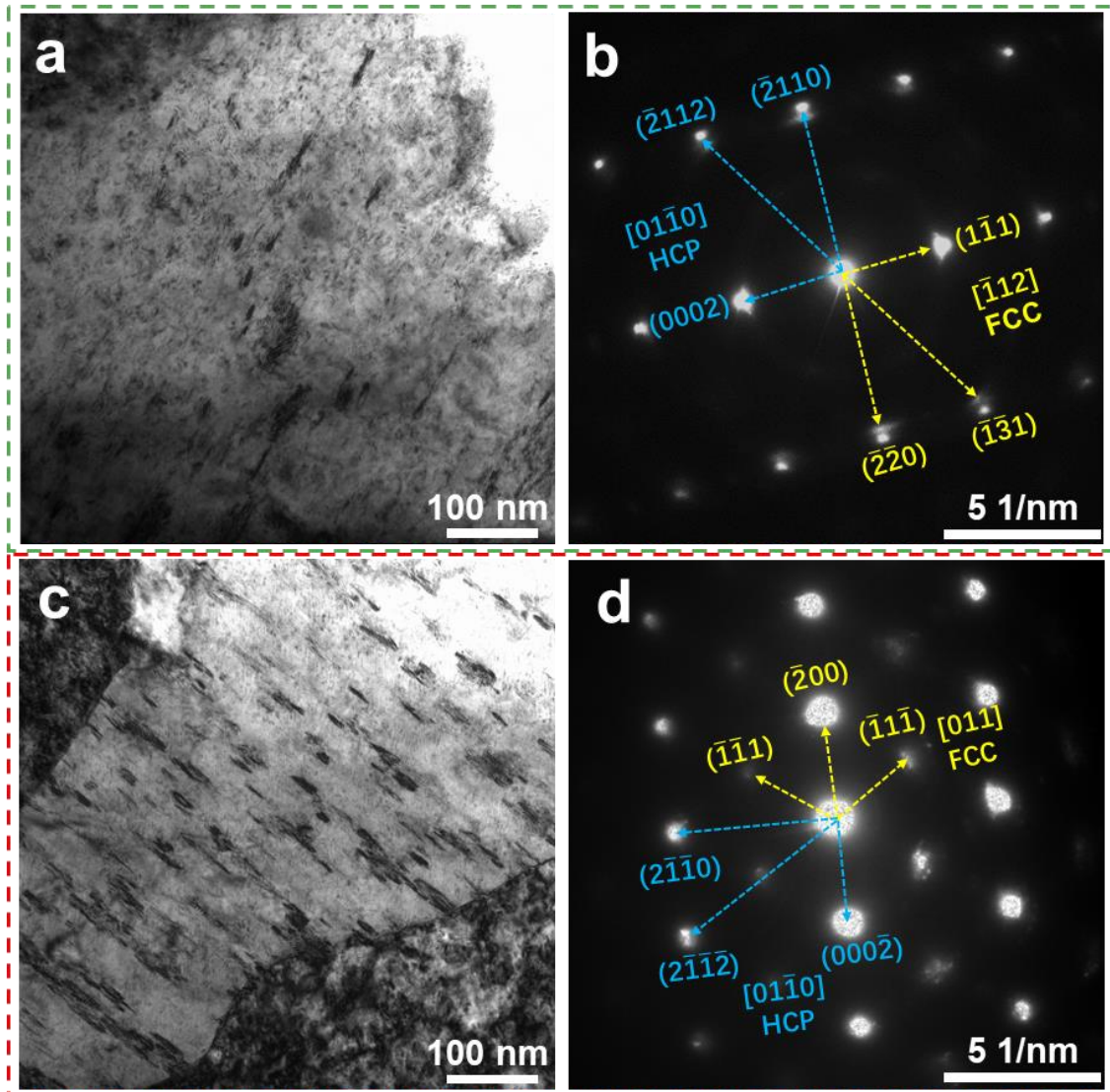


图 3-4 等原子比 $Gd_{25}Dy_{25}Ho_{25}Tb_{25}$ 和 $Gd_{25}Dy_{25}Ho_{25}Er_{25}$ 纤维透射电镜分析结果
 Fig. 3-4 TEM results of equiatomic $Gd_{25}Dy_{25}Ho_{25}Tb_{25}$ and $Gd_{25}Dy_{25}Ho_{25}Er_{25}$ microwires
 (a) $Gd_{25}Dy_{25}Ho_{25}Tb_{25}$ 纤维明场像 (b) $Gd_{25}Dy_{25}Ho_{25}Tb_{25}$ 纤维选区电子衍射花样
 (c) $Gd_{25}Dy_{25}Ho_{25}Er_{25}$ 纤维明场像 (d) $Gd_{25}Dy_{25}Ho_{25}Er_{25}$ 纤维选区电子衍射花样

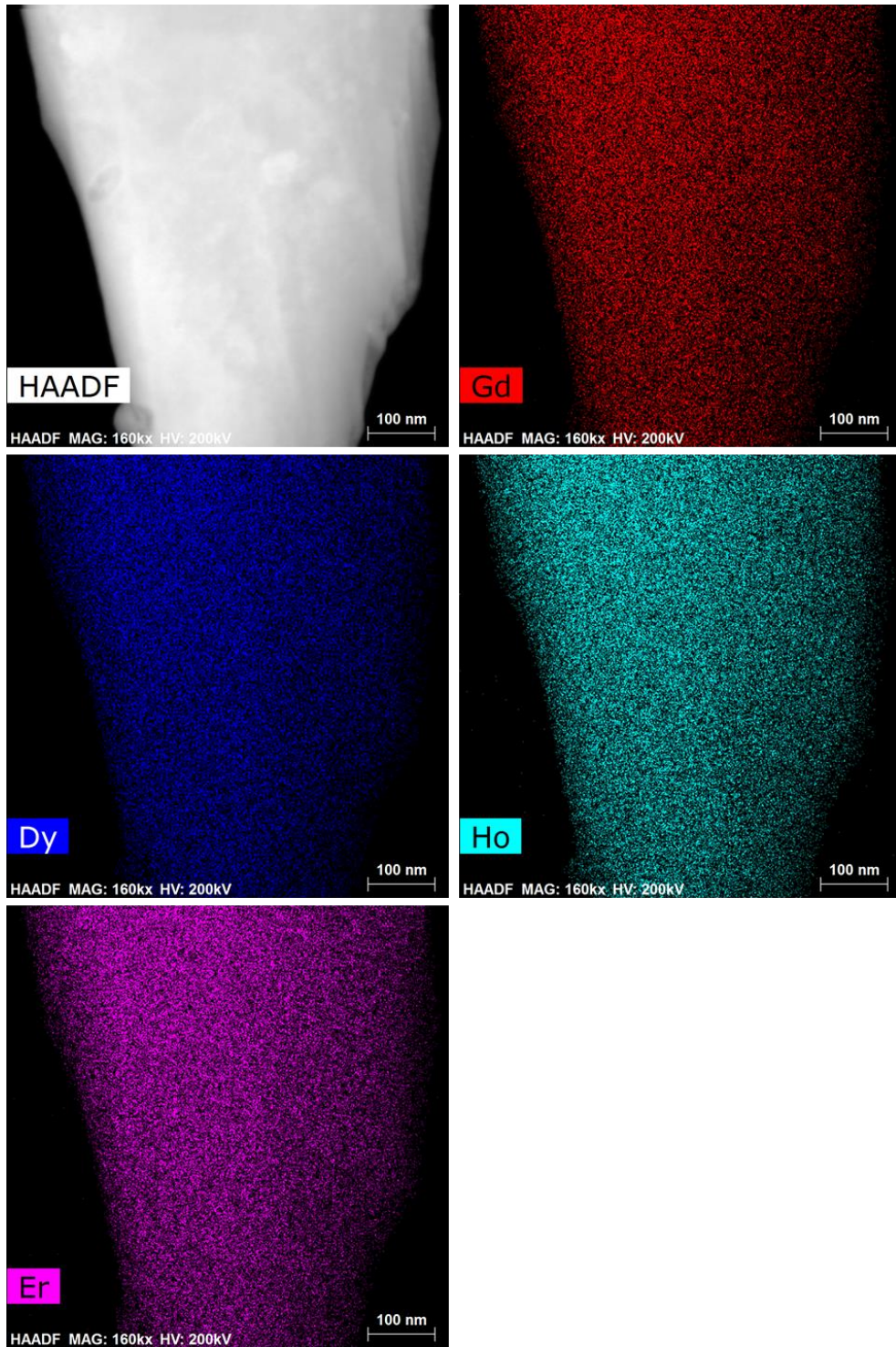


图 3-5 $Gd_{25}Dy_{25}Ho_{25}Er_{25}$ 纤维面 EDS 结果

Fig. 3-5 The EDS-mapping results for $Gd_{25}Dy_{25}Ho_{25}Er_{25}$ microwire

3.3 微观结构变化对全稀土高熵合金纤维磁热性能的影响

图 3-6 为等原子比全稀土高熵合金纤维场冷热磁曲线，插图为

$Gd_{20}Dy_{20}Ho_{20}Tb_{20}Er_{20}$ 和 $Gd_{25}Dy_{25}Ho_{25}Tb_{25}$ 纤维曲线放大图。由图可知，在降温过程中，三种纤维磁化强度首先升高后降低，形成小突起，表明纤维在突起对应的温度附近发生顺磁-反铁磁-顺磁相变，突起峰位温度为尼尔温度^[51]。在尼尔温度下继续降低温度，三种纤维磁化强度急剧升高，表明纤维发生顺磁-铁磁相变。

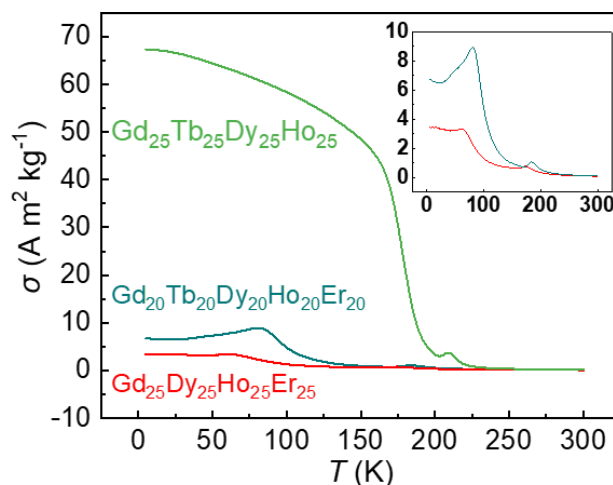


图 3-6 等原子比全稀土高熵合金纤维场冷热磁曲线，测试条件为：磁场强度 0.02 T、测试温区 5-300 K，插图为 $Gd_{20}Dy_{20}Ho_{20}Tb_{20}Er_{20}$ 和 $Gd_{25}Dy_{25}Ho_{25}Er_{25}$ 纤维曲线放大图。

Fig. 3-6 Temperature dependence of FC magnetization of equiatomic RE HEA microwires under a magnetic field of 0.02 T in a temperature range of 5-300 K. The inset shows the enlarged curves of $Gd_{20}Dy_{20}Ho_{20}Tb_{20}Er_{20}$ and $Gd_{25}Dy_{25}Ho_{25}Er_{25}$ microwires.

对热磁曲线的小突起进行高斯拟合，以确定纤维尼尔温度^[51]，拟合结果如图 3-7 (a)、(b)和(c)左图所示。结果表明 $Gd_{20}Dy_{20}Ho_{20}Tb_{20}Er_{20}$ 、 $Gd_{25}Dy_{25}Ho_{25}Tb_{25}$ 和 $Gd_{25}Dy_{25}Ho_{25}Er_{25}$ 纤维的尼尔温度分别为：184、208 和 173 K。对于居里温度，由于 $Gd_{25}Dy_{25}Ho_{25}Tb_{25}$ 磁转变温区较窄， $Gd_{20}Dy_{20}Ho_{20}Tb_{20}Er_{20}$ 和 $Gd_{25}Dy_{25}Ho_{25}Er_{25}$ 纤维热磁曲线在磁转变温区未观察到直线段（如图 3-6 和插图所示），因此，我们使用“微分极小值法”对 3 种纤维的居里温度进行分析。分析结果如图 3-7 (a)、(b)和(c)右图所示， $Gd_{20}Dy_{20}Ho_{20}Tb_{20}Er_{20}$ 、 $Gd_{25}Dy_{25}Ho_{25}Tb_{25}$ 和 $Gd_{25}Dy_{25}Ho_{25}Er_{25}$ 纤维的 T_C 分别为：92、178 和 73 K。 $Gd_{25}Dy_{25}Ho_{25}Tb_{25}$ 纤维两磁转变温度均最高，这是由于成分中含量较多的大 de Gennes 因子稀土元素 Gd 和 Tb 导致的。 $Gd_{25}Dy_{25}Ho_{25}Er_{25}$ 纤维两磁转变温度均最低，这是由于成分中较多含量的小 de Gennes 因子稀土元素 Er 造成的。对三种纤维的 T_N 和 T_C 差值 (ΔT_{N-C}) 进行计算，结果为：92 K ($Gd_{20}Dy_{20}Ho_{20}Tb_{20}Er_{20}$)、30 K ($Gd_{25}Dy_{25}Ho_{25}Tb_{25}$)和 100 K ($Gd_{25}Dy_{25}Ho_{25}Er_{25}$)。

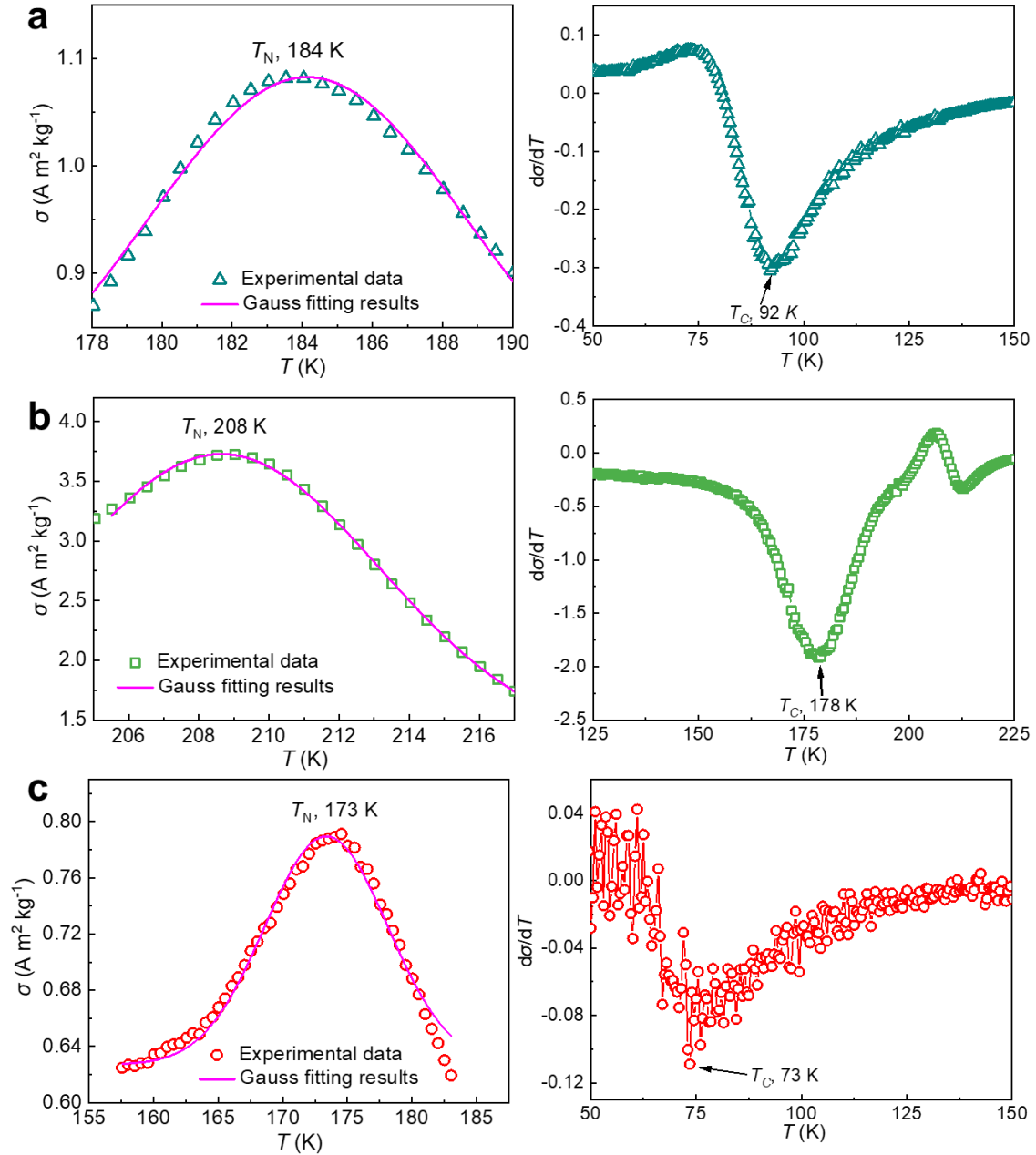


图 3-7 等比例全稀土高熵合金纤维磁转变温度分析结果

Fig. 3-7 The analysis results of transition temperatures of RE HEA microwires
 (a) $Gd_{20}Dy_{20}Ho_{20}Tb_{20}Er_{20}$ 纤维场冷热磁曲线放大与高斯拟合结果（左图）和热磁曲线微分结果（右图）；
 (b) $Gd_{25}Dy_{25}Ho_{25}Tb_{25}$ 纤维场冷热磁曲线放大与高斯拟合结果（左图）和热磁曲线微分结果（右图）；
 (c) $Gd_{25}Dy_{25}Ho_{25}Er_{25}$ 纤维场冷热磁曲线放大与高斯拟合结果（左图）和热磁曲线微分结果（右图）

为了进一步分析纤维的磁性行为，对场冷热磁曲线进行变换计算，得到反磁化率($1/\chi$)随温度变化曲线，如图 3-8 所示。图片显示，在每个纤维的尼尔温度以上，随着温度升高， $1/\chi-T$ 曲线斜率剧烈变化，随后曲线转变为直线，表

明三种纤维 $1/\chi-T$ 曲线均遵循居里-外斯定律。根据居里-外斯定律:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_p} \quad (3-6)$$

$$\frac{1}{\chi} = \frac{\mu_0 H}{\sigma} = \frac{T}{C} - \frac{\theta_p}{C} \quad (3-7)$$

式中 C ——居里常数(Curie constant, emu K mol⁻¹);

θ_p ——居里外斯温度(K)。

由公式(3-7)可知, 合金的居里外斯温度和居里常数可通过对 $1/\chi-T$ 曲线顺磁部分进行线性拟合的方式获得, 居里常数为拟合曲线的斜率倒数, 居里外斯温度为拟合曲线在温度坐标轴上的截距。

居里常数可表示为:

$$C = \frac{nN_A g^2 J(J+1)\mu_B^2}{3k_B} \quad (3-8)$$

式中 n ——纤维成分元素个数;

N_A ——阿伏伽德罗常数(Avogadro constant);

g ——朗德因子(Lande factor);

J ——总角动量;

k_B ——玻尔兹曼常数(Boltzmann constant);

μ_B ——玻尔磁子(Bohr magneton)。

合金的等效原子磁矩(μ_{eff})可通过以下公式进行计算:

$$\mu_{\text{eff}} = g\sqrt{J(J+1)}\mu_B \quad (3-9)$$

根据公式(3-7)和(3-8), 合金的等效原子磁矩可表示为:

$$\mu_{\text{eff}} = \left(\sqrt{\frac{3Ck_B}{nN_A} \frac{1}{\mu_B}} \right) \mu_B \quad (3-10)$$

根据上式, 合金的等效原子磁矩可通过如下公式近似计算^[120]:

$$\mu_{\text{eff}} = 2.83\sqrt{C}\mu_B \quad (3-11)$$

因此, 使用居里常数和公式(3-11)可计算得到等效原子磁矩。 $\text{Gd}_{20}\text{Dy}_{20}\text{Ho}_{20}\text{Tb}_{20}\text{Er}_{20}$ 、 $\text{Gd}_{25}\text{Dy}_{25}\text{Ho}_{25}\text{Tb}_{25}$ 和 $\text{Gd}_{25}\text{Dy}_{25}\text{Ho}_{25}\text{Er}_{25}$ 纤维等效原子磁矩分别为: 9.79、9.76 和 9.31 μ_B 。根据 Vegard 混合法则:

$$\mu_{\text{eff-mix}} = \sum_i C_i \mu_{\text{eff-i}} \quad (3-12)$$

式中 $\mu_{\text{eff-mix}}$ ——混合等效原子磁矩(μ_B)；
 c_i ——第 i 个元素原子含量；
 $\mu_{\text{eff-}i}$ ——第 i 个元素等效磁矩(μ_B)。

计算得到 $\text{Gd}_{20}\text{Dy}_{20}\text{Ho}_{20}\text{Tb}_{20}\text{Er}_{20}$ 、 $\text{Gd}_{25}\text{Dy}_{25}\text{Ho}_{25}\text{Tb}_{25}$ 和 $\text{Gd}_{25}\text{Dy}_{25}\text{Ho}_{25}\text{Er}_{25}$ 混合等效磁矩分别为：9.94、9.95 和 9.98 μ_B 。结果显示三种纤维的 μ_{eff} 与 $\mu_{\text{eff-mix}}$ 非常接近，表明三种纤维成分均匀^[51]。

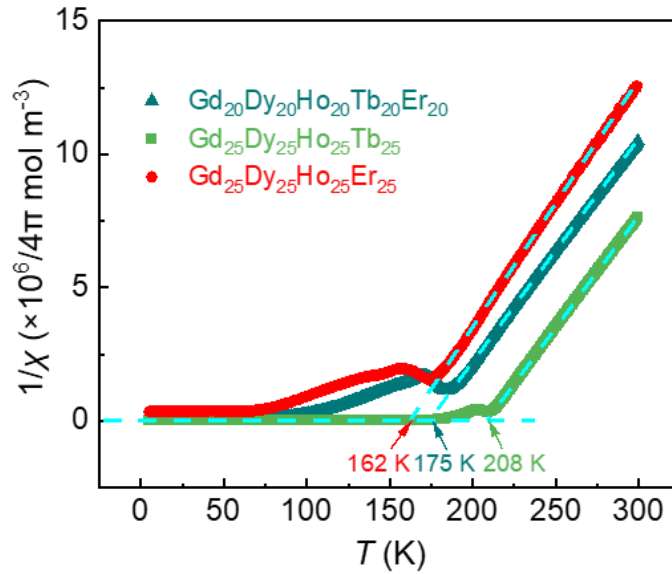


图 3-8 等原子比全稀土高熵合金纤维反磁化率随温度变化曲线($\mu_0H = 0.02$ T)

Fig. 3-8 Temperature dependence of $1/\chi$ for equiatomic RE HEA microwires ($\mu_0H = 0.02$ T)

图 3-9 为三种纤维的 $|\Delta s_T|$ 随温度变化曲线。在低变化磁场条件下 ($\mu_0\Delta H = 0.5$ 和 2 T)，三种纤维磁热曲线在 T_N 附近的 $|\Delta s_T|$ 小于或接近 T_C 附近的 $|\Delta s_T|$ ，如图 3-9 (a)和(b)所示。当变化磁场强度增加到 5 T，如图 3-9 (c)所示， $\text{Gd}_{20}\text{Dy}_{20}\text{Ho}_{20}\text{Tb}_{20}\text{Er}_{20}$ 和 $\text{Gd}_{25}\text{Dy}_{25}\text{Ho}_{25}\text{Er}_{25}$ 纤维 T_N 附近的 $|\Delta s_T|$ 高于 T_C 附近的 $|\Delta s_T|$ ， $\text{Gd}_{25}\text{Dy}_{25}\text{Ho}_{25}\text{Tb}_{25}$ 纤维磁热曲线显示单峰特征。 $\text{Gd}_{25}\text{Dy}_{25}\text{Ho}_{25}\text{Er}_{25}$ 纤维的磁热曲线在低温下(25-75 K)具有亚峰特征。

三种纤维在 T_N 附近的磁热性能特征符合顺磁-反铁磁相变处磁热行为特征^[51]。三种纤维磁热曲线相关结果参数列于表 3-2 中。在 $\mu_0\Delta H = 5$ T 条件下， $\text{Gd}_{20}\text{Dy}_{20}\text{Ho}_{20}\text{Tb}_{20}\text{Er}_{20}$ 、 $\text{Gd}_{25}\text{Dy}_{25}\text{Ho}_{25}\text{Tb}_{25}$ 和 $\text{Gd}_{25}\text{Dy}_{25}\text{Ho}_{25}\text{Er}_{25}$ 纤维的 $|\Delta s_T^{\text{pk}}|$ 分别为：8.6、10.6 和 7.6 $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ 。 $\text{Gd}_{20}\text{Dy}_{20}\text{Ho}_{20}\text{Tb}_{20}\text{Er}_{20}$ 纤维的与文献报道^[51]的同成分块体磁热结果一致。三种纤维的 $|\Delta s_T^{\text{pk}}|$ 存在差异，这与前文所述三种纤维具有非常接近的等效原子磁矩不一致，这表明影响高熵合金磁热性能的因素复杂。

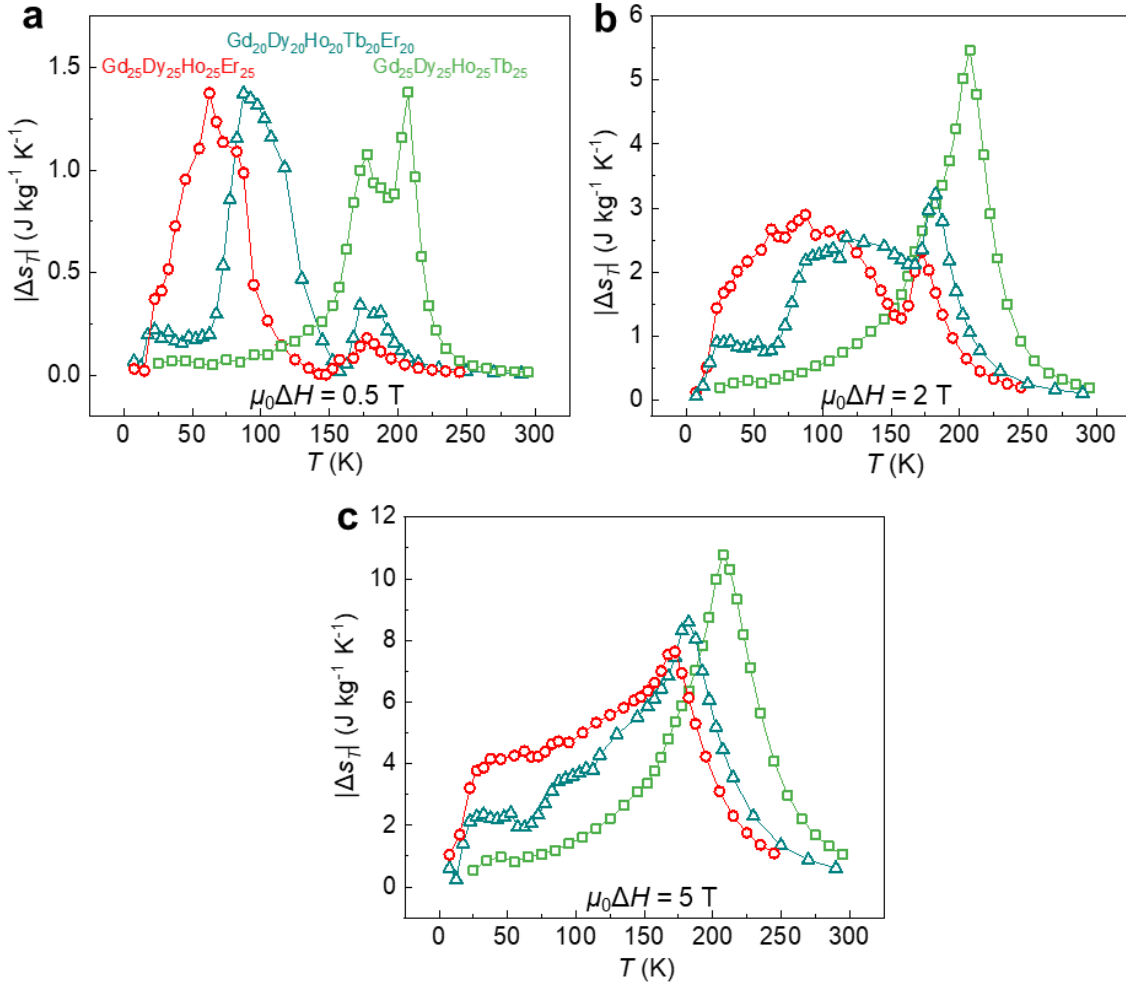


图 3-9 Gd₂₀Dy₂₀Ho₂₀Tb₂₀Er₂₀、Gd₂₅Dy₂₅Ho₂₅Tb₂₅ 和 Gd₂₅Dy₂₅Ho₂₅Er₂₅ 纤维热磁曲线
 Fig. 3-9 Temperature dependence of $|\Delta s_T|$ for Gd₂₀Dy₂₀Ho₂₀Tb₂₀Er₂₀, Gd₂₅Dy₂₅Ho₂₅Tb₂₅ and Gd₂₅Dy₂₅Ho₂₅Er₂₅ microwires

(a) 变化磁场强度为 0.5 T (b) 变化磁场强度为 2 T
 (c) 变化磁场强度为 5 T

表 3-2 5 T 变化磁场条件下，等原子比全稀土高熵合金纤维磁热结果

Table 3-2 The magnetocaloric results of equiatomic RE HEA microwires ($\mu_0\Delta H = 5$ T)

	$ \Delta s_T^{pk} $ (J kg ⁻¹ K ⁻¹)	ΔT_{FWHM} (K)	RCP (J kg ⁻¹)	RC (J kg ⁻¹)
Gd ₂₀ Dy ₂₀ Ho ₂₀ Tb ₂₀ Er ₂₀	8.6	91	782	559
Gd ₂₅ Dy ₂₅ Ho ₂₅ Tb ₂₅	10.8	64	686	507
Gd ₂₅ Dy ₂₅ Ho ₂₅ Er ₂₅	7.6	169	1289	889

通过对纤维的等温磁化曲线进行变换计算，可得到 Arrott 曲线图。图 3-10 为等原子比全稀土高熵合金纤维 Arrott 曲线图，插图为曲线放大图。图 3-10 和插图显示 Gd₂₀Dy₂₀Ho₂₀Tb₂₀Er₂₀、Gd₂₅Dy₂₅Ho₂₅Tb₂₅ 和 Gd₂₅Dy₂₅Ho₂₅Er₂₅ 纤维

分别在 100-180 K、80-170 K 和 180-200 K 温区范围内 Arrott 曲线斜率为负值，根据 Banerjee 判据^[53]，三种纤维在以上所述各自温区范围内为一级磁相变。

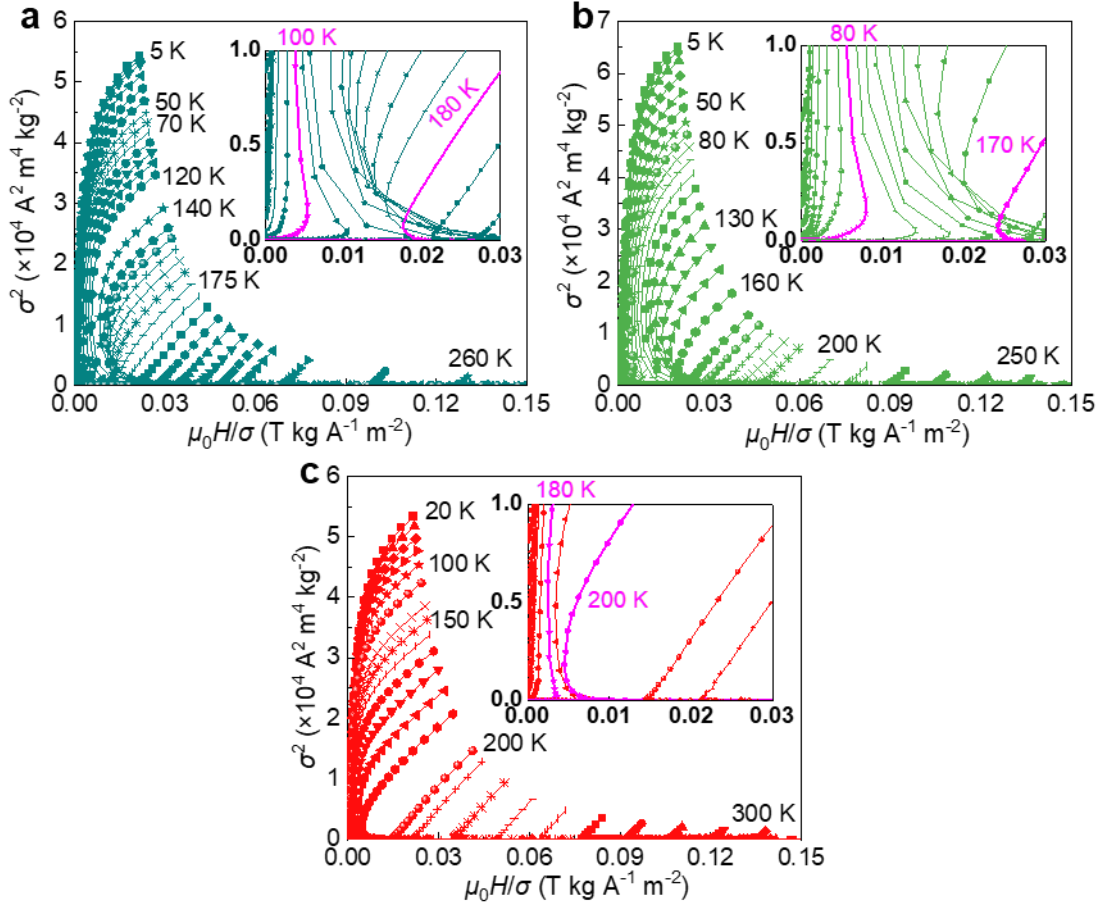


图 3-10 等原子比全稀土高熵合金纤维 Arrott 曲线

Fig. 3-10 Arrott plots of equiatomic RE HEA microwires

(a) $Gd_{20}Dy_{20}Ho_{20}Tb_{20}Er_{20}$ 纤维 (b) $Gd_{25}Dy_{25}Ho_{25}Tb_{25}$ 纤维

(c) $Gd_{25}Dy_{25}Ho_{25}Er_{25}$ 纤维

图 3-11 为等原子比全稀土高熵合金磁热曲线（上图）与指数 n 随温度变化曲线（下图）图。三种纤维 $n-T$ 曲线均显示 2 个极小值，表明三种纤维均具有两个磁相变（双相结构）。 $n-T$ 曲线极小值对应的温度与 $|\Delta S_T|-T$ 曲线峰位温度对应，并接近于 T_N 和 T_C ，符合磁热材料特征。结合 $\mu_0 \Delta H = 0.5$ T 下三种纤维在 T_N 附近的 $|\Delta S_T|$ 高于 T_C 附近的 $|\Delta S_T|$ 的磁热行为特点、元素仅在六方点阵上时具有尼尔温度和 TEM 分析结果，可确认三种纤维具有顺磁-反铁磁相变的基体相结构为 HCP，具有顺磁-铁磁相变的纳米晶结构为 FCC。

$n-T$ 曲线作为磁相变类型判据的标准为：在相变处，当 n 超过 2 时，表明材料具有一级磁相变，当 n 未超过 2 时，表明纤维磁相变为二级相变。据此标准，可确认 $Gd_{20}Dy_{20}Ho_{20}Tb_{20}Er_{20}$ 和 $Gd_{25}Dy_{25}Ho_{25}Er_{25}$ 纤维具有一级磁相变，

$\text{Gd}_{25}\text{Dy}_{25}\text{Ho}_{25}\text{Tb}_{25}$ 纤维磁相变为二级相变。结果表明 Er 元素对于全稀土高熵合金的磁相变类型具有重要影响作用。

对 $n-T$ 曲线最小值对应温度差值 (ΔT_n) 进行计算, 得到 $\text{Gd}_{20}\text{Dy}_{20}\text{Ho}_{20}\text{Tb}_{20}\text{Er}_{20}$ 、 $\text{Gd}_{25}\text{Dy}_{25}\text{Ho}_{25}\text{Tb}_{25}$ 和 $\text{Gd}_{25}\text{Dy}_{25}\text{Ho}_{25}\text{Er}_{25}$ 纤维的 ΔT_n 分别为: 95 K、30 K 和 100 K。纤维的 ΔT_n 值与 ΔT_{N-C} 值 ($\text{Gd}_{20}\text{Dy}_{20}\text{Ho}_{20}\text{Tb}_{20}\text{Er}_{20}$ (92 K)、 $\text{Gd}_{25}\text{Dy}_{25}\text{Ho}_{25}\text{Tb}_{25}$ (30 K) 和 $\text{Gd}_{25}\text{Dy}_{25}\text{Ho}_{25}\text{Er}_{25}$ (100 K)) 非常接近。 $\text{Gd}_{20}\text{Dy}_{20}\text{Ho}_{20}\text{Tb}_{20}\text{Er}_{20}$ 和 $\text{Gd}_{25}\text{Dy}_{25}\text{Ho}_{25}\text{Er}_{25}$ 纤维的 ΔT_n 值大于 $\text{Gd}_{25}\text{Dy}_{25}\text{Ho}_{25}\text{Tb}_{25}$ 纤维的 ΔT_n 值。 $\text{Gd}_{25}\text{Dy}_{25}\text{Ho}_{25}\text{Tb}_{25}$ 纤维小 ΔT_n 值源于纤维两相之间相近的磁转变温度。 $\text{Gd}_{20}\text{Dy}_{20}\text{Ho}_{20}\text{Tb}_{20}\text{Er}_{20}$ 和 $\text{Gd}_{25}\text{Dy}_{25}\text{Ho}_{25}\text{Er}_{25}$ 纤维较大的 ΔT_n 值源于纤维两相间差异较大的磁转变温度。

$\text{Gd}_{25}\text{Dy}_{25}\text{Ho}_{25}\text{Tb}_{25}$ 纤维具有较大的等效原子磁矩, 即使纤维纳米晶含量较多, 但是较小的 ΔT_n 使得纳米晶对于磁热曲线稀释作用较小, 因此, 纤维具有较大的 $|\Delta S_T^{\text{pk}}|$ 。如图 3-9 (c)和图 3-11 (a)和(c)所示, 在 $\mu_0\Delta H = 5 \text{ T}$ 条件下, $\text{Gd}_{25}\text{Dy}_{25}\text{Ho}_{25}\text{Er}_{25}$ 纤维在 T_C 温度附近的 $|\Delta S_T|$ 值高于 $\text{Gd}_{20}\text{Dy}_{20}\text{Ho}_{20}\text{Tb}_{20}\text{Er}_{20}$ 纤维在此温度附近的 $|\Delta S_T|$ 值。这是由于 $\text{Gd}_{25}\text{Dy}_{25}\text{Ho}_{25}\text{Er}_{25}$ 纤维的纳米晶含量较大导致的。 $\text{Gd}_{25}\text{Dy}_{25}\text{Ho}_{25}\text{Er}_{25}$ 纤维较大的纳米晶含量结合较大的 ΔT_n 对纤维基体的磁热性能稀释作用较大, 导致纤维的 $|\Delta S_T^{\text{pk}}|$ 较低。以上结果表明, 高熵合金最大等温总熵变值除与等效原子磁矩相关, 还与第二相含量和基体/第二相间磁转变温度差值相关。

如表 3-2 所示, $\text{Gd}_{25}\text{Dy}_{25}\text{Ho}_{25}\text{Er}_{25}$ 纤维磁热曲线半高宽最大, 为 169 K, $\text{Gd}_{20}\text{Dy}_{20}\text{Ho}_{20}\text{Tb}_{20}\text{Er}_{20}$ 和 $\text{Gd}_{25}\text{Dy}_{25}\text{Ho}_{25}\text{Tb}_{25}$ 纤维磁热曲线的半高宽分别为 91 K 和 64 K。 $\text{Gd}_{25}\text{Dy}_{25}\text{Ho}_{25}\text{Er}_{25}$ 纤维的大 ΔT_{N-C} 和纳米晶的高 $|\Delta S_T|$ 是导致其具有大半高宽的原因。对于制冷效率, $\text{Gd}_{25}\text{Dy}_{25}\text{Ho}_{25}\text{Er}_{25}$ 纤维具有最大的 RCP 和 RC , 分别为 1289 和 889 J kg^{-1} , $\text{Gd}_{20}\text{Dy}_{20}\text{Ho}_{20}\text{Tb}_{20}\text{Er}_{20}$ 纤维次之, RCP 和 RC 分别为 782 和 559 J kg^{-1} , $\text{Gd}_{25}\text{Dy}_{25}\text{Ho}_{25}\text{Tb}_{25}$ 纤维 RCP 和 RC 最小, 分别为 686 和 507 J kg^{-1} 。磁热曲线大的半高宽增大了 $\text{Gd}_{25}\text{Dy}_{25}\text{Ho}_{25}\text{Er}_{25}$ 纤维的制冷效率。相反的, $\text{Gd}_{25}\text{Dy}_{25}\text{Ho}_{25}\text{Tb}_{25}$ 纤维相对较小的半高宽使其具有较低的制冷效率。三种纤维均具有较高的制冷效率, 其中 $\text{Gd}_{25}\text{Dy}_{25}\text{Ho}_{25}\text{Er}_{25}$ 纤维制冷效率远高于大多数传统单相合金, 如稀土基非晶合金、全稀土高熵合金、无稀土高熵合金、含稀土高熵非晶合金, 以及多相合金, 如稀土基非晶复合材料, 无稀土多相合金材料, 含稀土高熵非晶复合材料。优异的制冷效率使得合金纤维具有在其工作温区内巨大的实际应用前景。

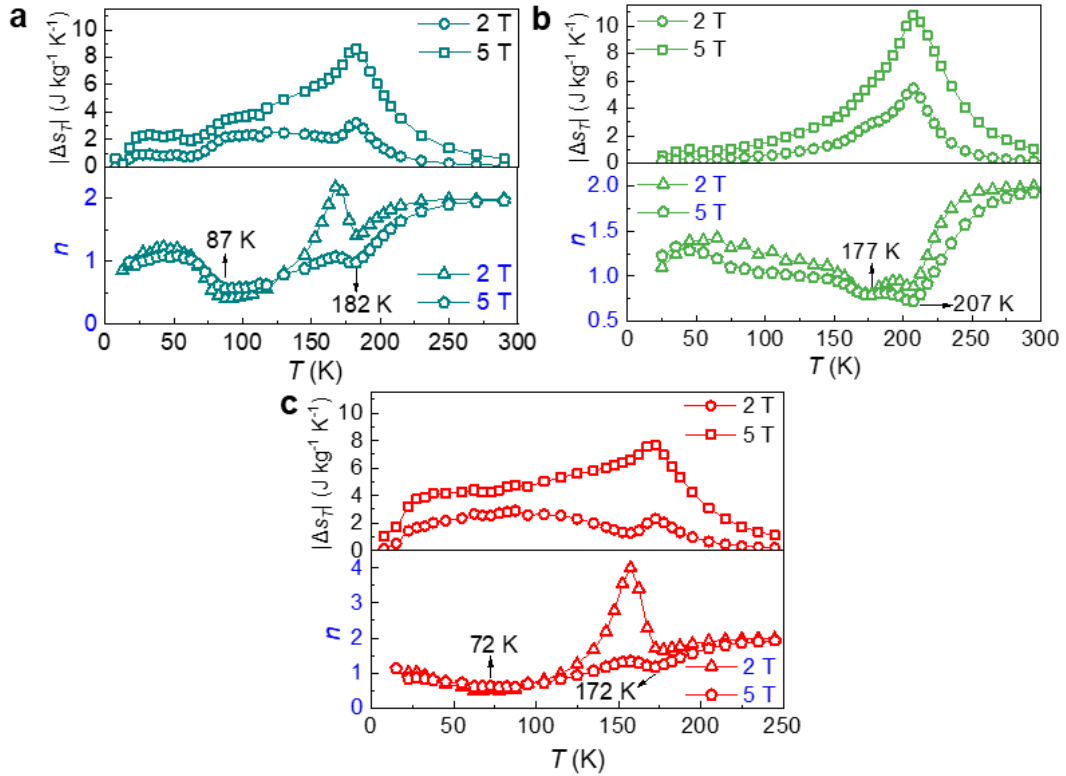


图 3-11 等原子比全稀土高熵合金纤维总熵变值（上图）和指数 n （下图）随温度变化曲线（变化磁场强度为 2 和 5 T）

Fig. 3-11 The temperature dependence of $|\Delta S_T|$ (top) and n (bottom) of equiatomic RE microwires ($\mu_0\Delta H = 2$ and 5 T)

(a) $\text{Gd}_{20}\text{Dy}_{20}\text{Ho}_{20}\text{Tb}_{20}\text{Er}_{20}$ 纤维 (b) $\text{Gd}_{25}\text{Dy}_{25}\text{Ho}_{25}\text{Tb}_{25}$ 纤维
(c) $\text{Gd}_{25}\text{Dy}_{25}\text{Ho}_{25}\text{Er}_{25}$ 纤维

图 3-12 为等原子比全稀土高熵合金纤维 2 个参考温度缩放磁热曲线结果 ($\mu_0\Delta H = 0.5-5$ T)。若 $|\Delta S_T| - T$ 曲线缩放后重叠在一条曲线上，可认为材料磁相变为二级相变^[106,107]。若缩放后不能很好的重叠在一条曲线上，则可认为材料磁相变为一级相变^[6]。如图 3-12 (a)和 (c)所示， $\text{Gd}_{20}\text{Dy}_{20}\text{Ho}_{20}\text{Tb}_{20}\text{Er}_{20}$ 和 $\text{Gd}_{25}\text{Dy}_{25}\text{Ho}_{25}\text{Er}_{25}$ 纤维缩放曲线未能很好的重叠在一条曲线上，表明此两种纤维具有一级磁转变。如图 3-12 (b)所示， $\text{Gd}_{25}\text{Dy}_{25}\text{Ho}_{25}\text{Tb}_{25}$ 纤维缩放曲线重合度较高，表明纤维磁相变为二级相变。 $\text{Gd}_{25}\text{Dy}_{25}\text{Ho}_{25}\text{Tb}_{25}$ 纤维 2 个参考温度缩放磁热曲线分析与 Arrott 曲线分析结果不一致。C. M. Bonilla 等人^[121]研究表明，当 Arrott 曲线对磁相变类型判断结果与缩放磁热曲线结果不一致时，应以缩放磁热曲线结果为准。故结合图 $n - T$ 曲线分析结果，可确定 $\text{Gd}_{20}\text{Dy}_{20}\text{Ho}_{20}\text{Tb}_{20}\text{Er}_{20}$ 和 $\text{Gd}_{25}\text{Dy}_{25}\text{Ho}_{25}\text{Er}_{25}$ 纤维具有一级磁相变， $\text{Gd}_{25}\text{Dy}_{25}\text{Ho}_{25}\text{Tb}_{25}$ 纤维磁相变为二级相变。

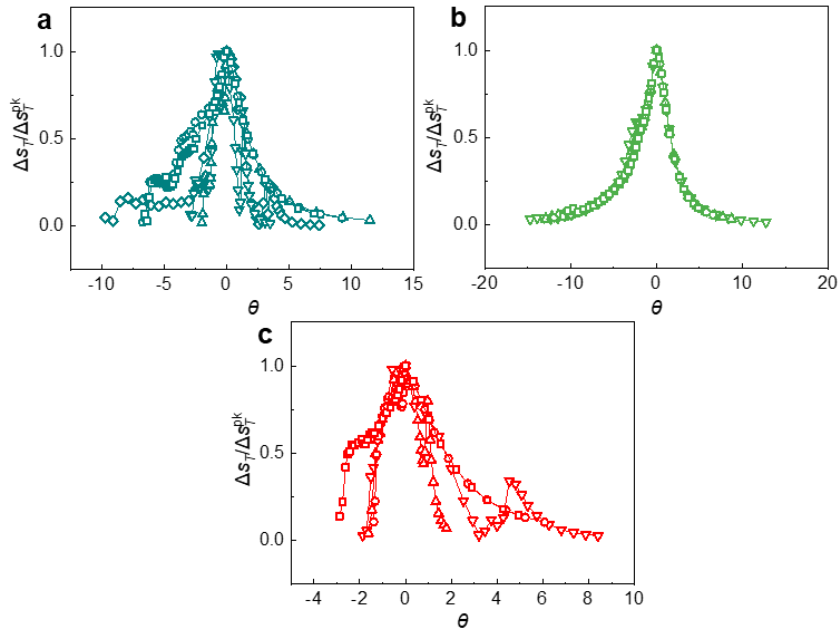


图 3-12 0.5-5 T 变化磁场条件下，等原子比全稀土高熵合金纤维的 2 个参考温度缩放磁热曲线

Fig. 3-12 Two reference temperatures rescaled $|\Delta S_T|$ - T curves of equiatomic RE HEA microwires at $(\mu_0\Delta H = 0.5-5 \text{ T})$
 (a) $\text{Gd}_{20}\text{Dy}_{20}\text{Ho}_{20}\text{Tb}_{20}\text{Er}_{20}$ 纤维 (b) $\text{Gd}_{25}\text{Dy}_{25}\text{Ho}_{25}\text{Tb}_{25}$ 纤维
 (c) $\text{Gd}_{25}\text{Dy}_{25}\text{Ho}_{25}\text{Er}_{25}$ 纤维

图 3-13 为 $\text{Gd}_{20}\text{Dy}_{20}\text{Ho}_{20}\text{Tb}_{20}\text{Er}_{20}$ 、 $\text{Gd}_{25}\text{Dy}_{25}\text{Ho}_{25}\text{Tb}_{25}$ 和 $\text{Gd}_{25}\text{Dy}_{25}\text{Ho}_{25}\text{Er}_{25}$ 纤维与大部分报道的晶体高熵合金磁热性能对比。由图可知， $\text{Gd}_{25}\text{Dy}_{25}\text{Ho}_{25}\text{Tb}_{25}$ 纤维同时具有较高的磁转变温度和最大总熵变值。 $\text{Gd}_{25}\text{Dy}_{25}\text{Ho}_{25}\text{Er}_{25}$ 纤维磁转变温度和最大总熵变值相对较低。

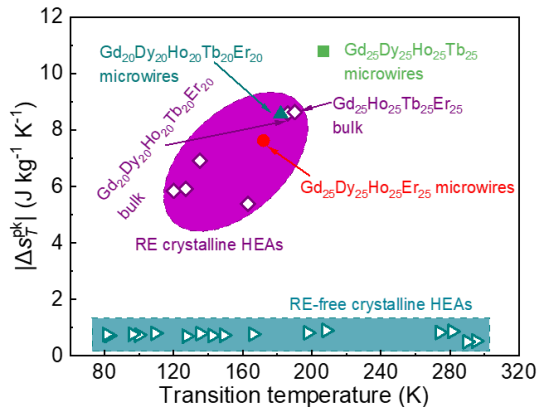


图 3-13 5 T 变化磁场条件下，等原子比全稀土高熵合金纤维与大部分晶体高熵合金（全稀土和无稀土）的磁热性能对比图

Fig. 3-13 MCE performance for equiatomic RE HEA microwires and most crystalline HEAs (RE and RE-free) for $\mu_0\Delta H = 5 \text{ T}$

3.4 过渡族元素替换对含稀土高熵非晶纤维微观结构的影响

图 3-14 为等原子含稀土高熵非晶合金纤维 SEM 图。由图可知，两种纤维圆度较好，没有瑞利波和沟槽缺陷，且纤维表面比较光滑。如图 3-14 (a)所示， $Gd_{25}Tb_{25}Co_{25}Al_{25}$ 纤维具有较大的纤维直径，约为 $36 \mu m$ ，如图 3-14 (b)所示， $Gd_{25}Tb_{25}Co_{25}Fe_{25}$ 纤维直径较小，约为 $24 \mu m$ 。

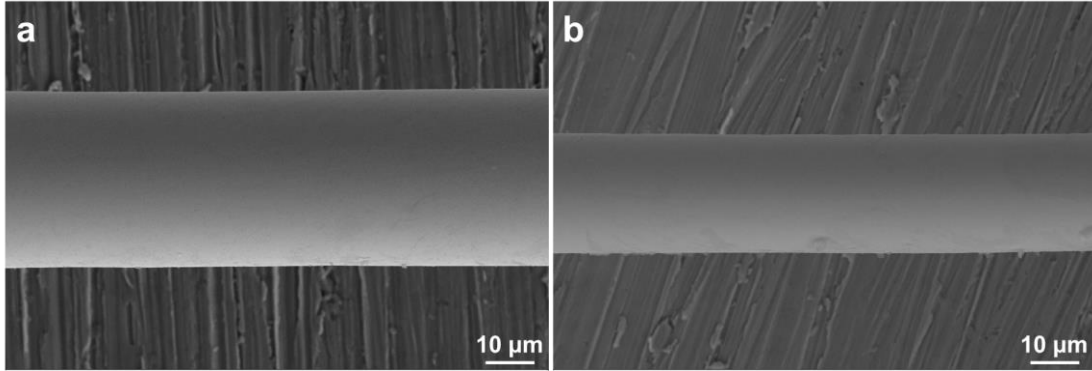


图 3-14 等原子比含稀土高熵非晶合金纤维扫描电镜图

Fig. 3-14 SEM images of equiatomic RE-containing HE-MG microwires

(a) $Gd_{25}Tb_{25}Co_{25}Al_{25}$ 纤维 (b) $Gd_{25}Tb_{25}Co_{25}Fe_{25}$ 纤维

图 3-15 为 $Gd_{25}Tb_{25}Co_{25}Al_{25}$ 和 $Gd_{25}Tb_{25}Co_{25}Fe_{25}$ 纤维的 DSC 曲线。两种纤维在 400-900 K 温区内均具有明显的放热峰，即晶化峰，表明两种纤维均具有非晶相。图中黑色箭头所标记位置为玻璃转变温度(T_g)、第一晶化峰初始晶化温度(T_x)和液相线温度(T_l)，结果列于表 3-3 中。根据以上三个温度参数可计算得到合金的过冷液体非晶形成能力判据—— γ ^[122]，计算公式为：

$$\gamma = \frac{T_x}{T_g + T_l} \quad (3-13)$$

γ 计算结果列于表 3-3 中。 $Gd_{25}Tb_{25}Co_{25}Al_{25}$ 纤维具有较大的 γ 值。非晶形成能力受到两个参数影响：混合熵 ΔS_{mix} 和混合焓 ΔH_{mix} 。并且，以上两个参数广泛用于预测高熵合金（包括高熵非晶合金）相的结构^[117,123-125]。相对于固溶体相，更大的混合熵 ΔS_{mix} 和负且绝对值更大的混合焓 ΔH_{mix} 促进高熵合金中非晶相形成^[117]。Gd、Tb 稀土元素与 Co 和 Al 元素间具有负且绝对值较大的混合热，Gd-Co、Gd-Al、Tb-Co 和 Tb-Al 和混合热分别为：-22、-39、-23 和 -39 kJ mol^{-1} ^[119]，使得 $Gd_{25}Tb_{25}Co_{25}Al_{25}$ 纤维具有负且绝对值较大的 ΔH_{mix} ，如表 3-3 所示，因此， $Gd_{25}Tb_{25}Co_{25}Al_{25}$ 纤维具有较强的非晶形成能力。通过对 DSC 曲线第一晶化峰面积进行积分计算，可得到第一晶化峰的晶化焓(ΔH_{x1})，使用这一参数可对不同合金中非晶相含量进行比较分析^[126-128]。由图 3-15 (a)可知，

Gd₂₅Tb₂₅Co₂₅Al₂₅ 纤维明显具有更大 ΔH_{x1} ，表明 Gd₂₅Tb₂₅Co₂₅Al₂₅ 纤维中非晶相含量较多。

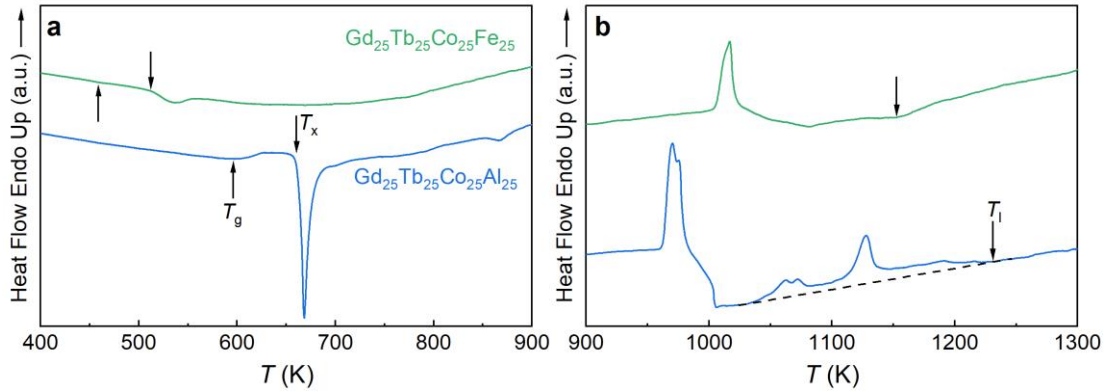


图 3-15 Gd₂₅Tb₂₅Co₂₅Al₂₅ 和 Gd₂₅Tb₂₅Co₂₅Fe₂₅ 纤维的 DSC 结果

Fig. 3-15 DSC results of Gd₂₅Tb₂₅Co₂₅Al₂₅ and Gd₂₅Tb₂₅Co₂₅Fe₂₅ microwires

(a) 400-900 K

(b) 900-1300 K

表 3-3 Gd₂₅Tb₂₅Co₂₅Al₂₅ 和 Gd₂₅Tb₂₅Co₂₅Fe₂₅ 纤维热物理参数

Table 3-3 The thermophysical parameters of Gd₂₅Tb₂₅Co₂₅Al₂₅ and Gd₂₅Tb₂₅Co₂₅Fe₂₅ microwires

	T_g (K)	T_x (K)	T_l (K)	γ	δ	ΔH_{mix} (kJ mol ⁻¹)	ΔS_{mix} (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
Gd ₂₅ Tb ₂₅ Co ₂₅ Al ₂₅	597	664	1255	0.359	14.95	-35.5	11.56
Gd ₂₅ Tb ₂₅ Co ₂₅ Fe ₂₅	458.9	511	1153	0.317	17.97	-12.5	11.56

图 3-16 为 Gd₂₅Tb₂₅Co₂₅Al₂₅ 纤维的透射电镜分析结果。Gd₂₅Tb₂₅Co₂₅Al₂₅ 纤维高分辨透射显微图显示纤维具有非晶/纳米晶双相结构，对纤维中纳米晶进行统计分析，得到纳米晶尺寸和含量分别为：4 nm 和 6.4%。

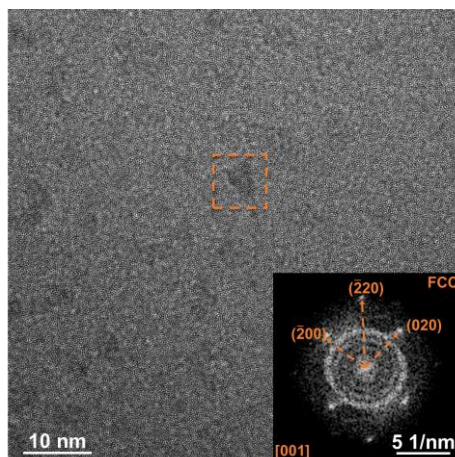


图 3-16 Gd₂₅Tb₂₅Co₂₅Al₂₅ 纤维高分辨透射显微图和 FFT 结果（插图，对应高分辨透射显微图橙色方框）

Fig. 3-16 The HRTEM image and FFT result (inset, corresponding to the orange dashed square of HRTEM image) of the Gd₂₅Tb₂₅Co₂₅Al₂₅ microwire

纤维纳米晶的生成源于熔体抽拉过程中熔体自由表面较低的冷却速度。 $Gd_{25}Tb_{25}Co_{25}Al_{25}$ 纤维快速傅里叶转换图，对应高分辨透射显微图中的橙色方框（如图 3-16 插图所示），对 FFT 图片中斑点进行分析，确定 $Gd_{25}Tb_{25}Co_{25}Al_{25}$ 纤维中的纳米晶结构为 FCC。

$Gd_{25}Tb_{25}Co_{25}Fe_{25}$ 纤维的透射电镜分析结果如图 3-17 所示。图 3-17 (a) 为纤维的 TEM 明场像，图片显示纤维具有明显纳米晶结构，通过对纳米晶进行统计分析，得到纤维纳米晶尺寸为 54.2 nm。图 3-17 (b) 为纤维选区电子衍射图。

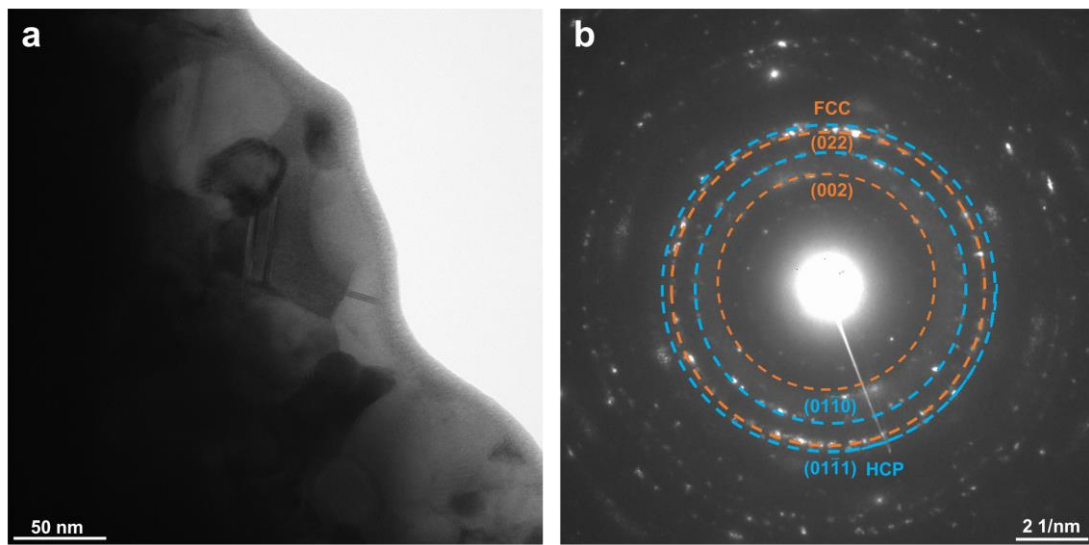


图 3-17 $Gd_{25}Tb_{25}Co_{25}Fe_{25}$ 纤维透射电镜分析结果

Fig. 3-17 TEM analysis results of equiatomic $Gd_{25}Tb_{25}Co_{25}Fe_{25}$ microwires

(a) 明场像

(b) 选区电子衍射花样。

纤维高分辨透射显微图如图 3-18 (a)和(b)所示（上图），对高分辨透射显微图不同区域进行分析，如 3-18 (a)和(b)上图标记为 1-4 的方框区域，其中，标记为 1 的橙色方框和标记为 3 的蓝色方框区域对应的 FFT 结果表明纤维纳米晶分别具有 FCC 和 HCP 结构（如图 3-18 (a)和(b)中间图所示），此外，标记为 2 和 4 的黄色方框区域对应的快速傅里叶-反快速傅里叶(Fast Fourier transform (FFT)-Inverse fast Fourier transform (IFFT))结果如图 3-18 (a)和(b)下图所示，图片显示迷宫状特征，表明此两处区域为非晶结构。基于纤维高分辨透射显微图中晶体区域的 FFT 分析结果，标定选区电子衍射花样图，如图 3-17 (b)所示，从而在更宏观的尺度确定纤维具有 FCC 和 HCP 两种晶体结构。以上结果说明 $Gd_{25}Tb_{25}Co_{25}Fe_{25}$ 纤维具有非晶、FCC 与 HCP 三种结构。对纤维高分辨透射显微图晶体和非晶区域进行统计分析，得到纳米晶含量信息 (90.1%)。

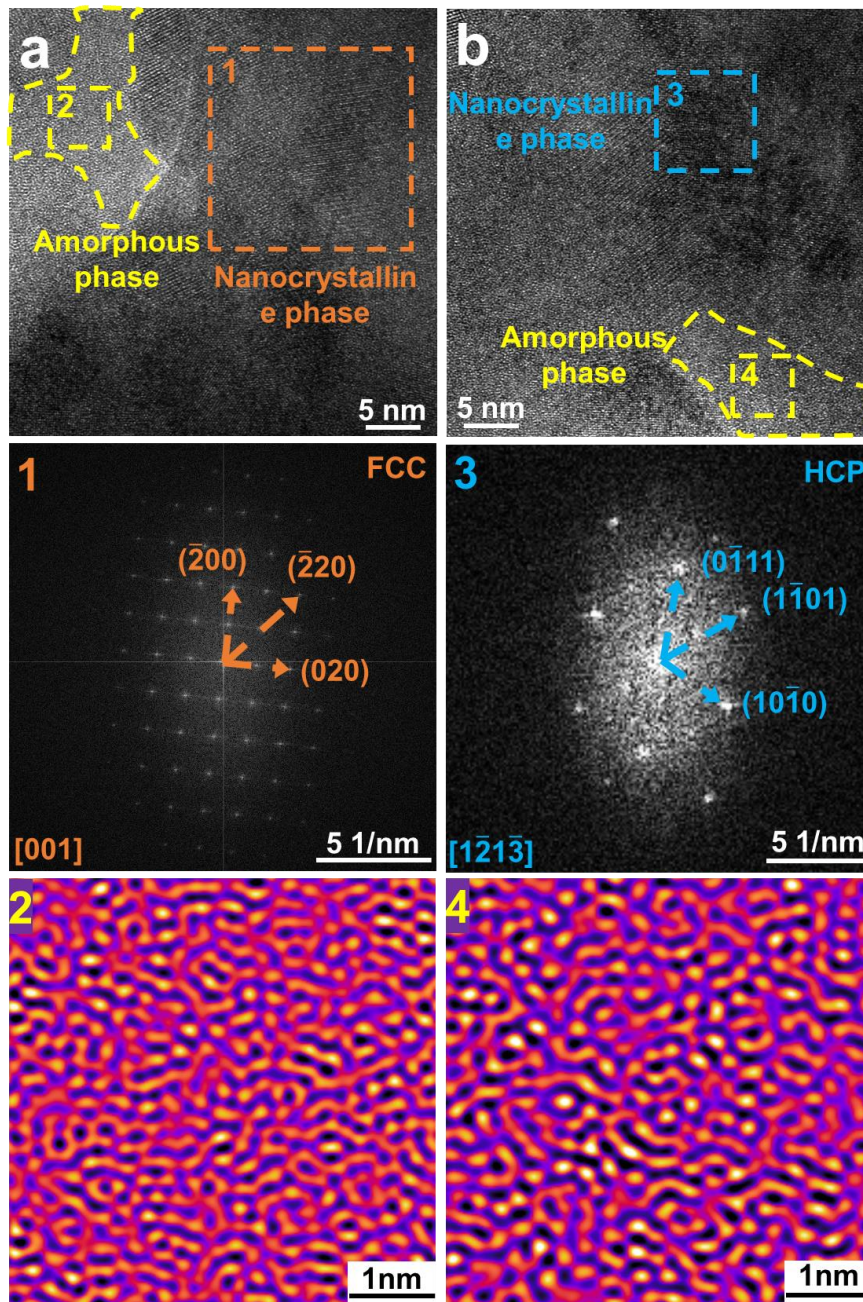


图 3-18 $Gd_{25}Tb_{25}Co_{25}Fe_{25}$ 纤维高分辨电镜分析结果

Fig. 3-18 HRTEM analysis results of equiatomic $Gd_{25}Tb_{25}Co_{25}Fe_{25}$ microwires (a)和(b) 高分辨透射显微图 (上图)、晶体相 FFT 结果 (中间图, 对应上图标记为 1 的橙色方框和标记为 3 的蓝色方框) 和非晶相 FFT-IFFT 结果 (下图, 对应上图标记为 2 的黄色方框和标记为 4 的黄色方框)。

TEM 结果显示的两种纤维均具有非晶相, $Gd_{25}Tb_{25}Co_{25}Al_{25}$ 纤维非晶相含量远高于 $Gd_{25}Tb_{25}Co_{25}Fe_{25}$ 纤维的结果与 DSC 结果 (图 3-15 和表 3-3) 一致。使用 Fe 元素替换 $Gd_{25}Tb_{25}Co_{25}Al_{25}$ 中的 Al 元素, 减弱了纤维的非晶形成能力,

因此，此效应结合熔体抽拉过程中自由表面较低的冷速导致 $Gd_{25}Tb_{25}Co_{25}Fe_2$ 纤维纳米晶含量大幅增加。

对 $Gd_{25}Tb_{25}Co_{25}Al_{25}$ 纤维非晶相和 $Gd_{25}Tb_{25}Co_{25}Fe_{25}$ 纤维纳米晶进行点 EDS 分析，分析结果如表 3-4 所示。由表可知， $Gd_{25}Tb_{25}Co_{25}Al_{25}$ 纤维非晶相成分与名义成分接近，表明少量纳米晶对纤维非晶相成分影响较小。 $Gd_{25}Tb_{25}Co_{25}Fe_{25}$ 纤维中，FCC 相为富 Fe 相，HCP 相为贫 Fe 相，且 HCP 相含有相对较多的 Gd 元素。

表 3-4 等原子比 GdTbCoAl 非晶相和等原子比 GdTbCoFe 纤维中纳米晶相成分(at.%)
Table 3-4 The compositions of amorphous phase of the equiatomic GdTbCoAl mirowires and of nanocrystalline phases of the equiatomic GdTbCoFe microwires (at.%)

	Gd	Tb	Co	Al	Fe
GdTbCoAl 的非晶相	22.65	24.74	29.14	23.47	
GdTbCoAl 的非晶相	23.82	23.65	28.95	23.58	
GdTbCoFe 的 FCC 相	14.79	26.27	26.87		32.07
GdTbCoFe 的 FCC 相	15.17	26.24	26.23		32.36
GdTbCoFe 的 HCP 相	44.71	29.82	24.39		1.08
GdTbCoFe 的 HCP 相	45.13	28.57	25.01		1.29

3.5 微观结构变化对含稀土高熵非晶纤维磁热性能的影响

因为非晶结构可能出现类自旋玻璃行为，因此对于这两个样品在场冷(FC)热磁曲线测试外，还进行了零场冷(ZFC)热磁曲线测试，测试结果如图 3-19 所示。图 3-19 (a)为 $Gd_{25}Tb_{25}Co_{25}Al_{25}$ 纤维热磁曲线，通过观察 FC 热磁曲线可发现：1) 在某一温度下，曲线急剧上升，表明降温过程只发生顺磁-铁磁单一磁相变；2) 纤维磁转变温区较宽。因此，可以使用 FC 曲线“相变区直线段拟合外延法”确定居里温度，具体方法是：通过对 FC 热磁曲线磁转变部分的直线段进行拟合，并外延至磁化强度为 0 的温度坐标轴，外延直线与温度坐标轴交叉点对应的温度即为居里温度。使用这一方法可以确认 $Gd_{25}Tb_{25}Co_{25}Al_{25}$ 纤维居里温度为 78 K，这与文献报道^[50]的 $Gd_{25}Tb_{25}Co_{25}Al_{25}$ 非晶薄带居里温度(73 K)非常接近。此外，纤维热磁曲线显示的单一相变源于纤维两相含量的巨大差异，过少含量的纳米晶对应的磁相变不能显现于热磁曲线中。

虽然磁性过渡族元素磁矩小于稀土元素约 1 个数量级，但在 RE-TM 合金中稀土元素 4f 电子处于局域化状态，而磁性过渡族元素 3d 电子大多处于游离态，当 TM 原子距离较近，相邻 TM 原子 3d 电子波函数重叠作用较强，形成 3d 电子键，故称 TM-TM 间交互作用为直接交互作用，RE-RE 间交互作用为

非直接相互作用。在 RE-TM 合金中，原子间交互作用由高到低的排序是：TM-TM > TM-RE > RE-RE^[129]。如 Gd 的交换能量约为 25 meV^[130]，在自旋状态下的 Co 的交换能量大于 100 meV^[131]。在 RE-TM 晶体中，3d 电子之间强大的有效库仑斥力，甚至可以促进数量不等的自旋向上和自旋向下电子形成，从而产生高自旋态。交互作用与合金磁转变温度呈正相关关系。TM 原子间交互作用与磁性 TM 原子距离和磁性 TM 原子磁矩分别具有负相关和正相关关系^[32,132]。而 Gd₂₅Tb₂₅Co₂₅Al₂₅ 纤维非晶相中，一方面，由于 Al 原子将 Co 原子隔离，使得 Co-Co 间对距离增大，另一方面，距离增大降低相邻 Co 原子间 3d 电子波函数重叠作用，导致 Co 原子磁矩降低^[132]。因此，即使 Gd₂₅Tb₂₅Co₂₅Al₂₅ 纤维非晶相的磁性过渡族元素含量较大，但纤维仍具有较低的居里温度，并且低于全稀土高熵合金的磁转变温度。

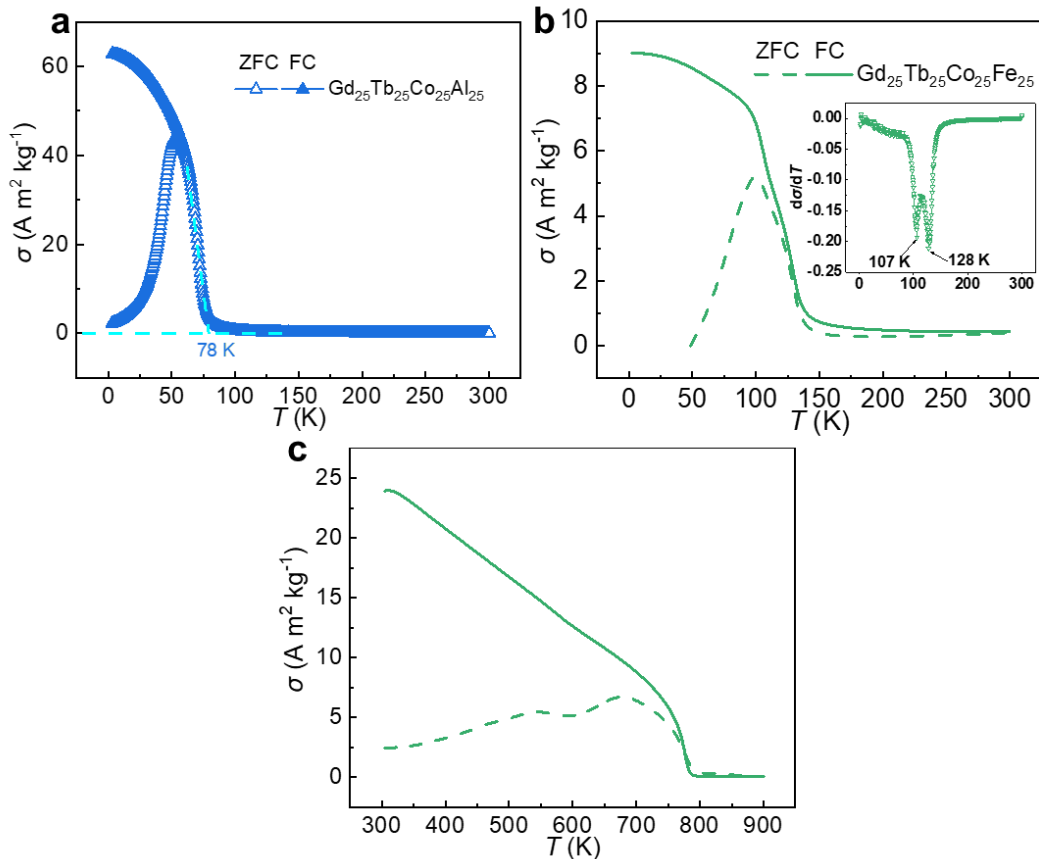


图 3-19 两种纤维的热磁曲线($\mu_0H = 0.02$ T)

Fig. 3-19 The temperature dependence of magnetization of Gd₂₅Tb₂₅Co₂₅Al₂₅ and Gd₂₅Tb₂₅Co₂₅Fe₂₅ microwires ($\mu_0H = 0.02$ T)

(a) Gd₂₅Tb₂₅Co₂₅Al₂₅ 纤维(3-300 K) (b) Gd₂₅Tb₂₅Co₂₅Fe₂₅ 纤维(3-300 K)

(c) Gd₂₅Tb₂₅Co₂₅Fe₂₅ 纤维(300-900 K)

图 3-19 (b)为 Gd₂₅Tb₂₅Co₂₅Fe₂₅ 纤维 3-300 K 热磁曲线，FC 热磁曲线同样

显示较宽的磁转变温区和降温过程发生的顺磁-铁磁相变，但是磁转变温区内 FC 热磁曲线显示明显的双相相变^[98,101]，这使得磁转变温区内热磁曲线直线段的确认变得非常困难，因此，对 Gd₂₅Tb₂₅Co₂₅Fe₂₅ 纤维 3-300 K 的 FC 热磁曲线使用“微分极小值法”确定居里温度，得到居里温度 107 K 和 128 K。

Gd₂₅Tb₂₅Co₂₅Al₂₅ 纤维和 Gd₂₅Tb₂₅Co₂₅Fe₂₅ 纤维 3-300 K 的热磁曲线显示，在降温过程中，ZFC 热磁曲线上升至最高点（自旋冻结温度，Spin freezing temperature, T_f ^[133-135]）后下降，并且在 T_f 附近，ZFC 和 FC 热磁曲线出现明显分叉现象，如图 3-19 (a)和(b)所示，符合类自旋玻璃行为的典型特征^[133]。类自旋玻璃行为是由磁性材料低温时出现的磁各向异性引起的磁矩冻结的现象^[136]。通常，Gd 的轨道角动量为 0，Gd 基非晶合金不具有自旋玻璃行为^[133,137]。但在其他稀土基金属玻璃中，随机磁各向异性可破坏长程磁有序，低温下的局域各向异性磁场造成自旋随机各向排列，导致磁矩具有随机各向取向不可逆的复杂基态^[134,138,139]。4f 电子随机排列对磁各向异性起源具有重要作用，因此，等原子比 GdTbCoAl 和 GdTbCoFe 高熵合金复合纤维具有类自旋玻璃行为。

继续观察 3-19 (b)中热磁曲线可发现，在 150 K 以上的高温温区，FC 热磁曲线高于 0，并且 ZFC 和 FC 热磁曲线没有合并成为一条直线，说明 Gd₂₅Tb₂₅Co₂₅Fe₂₅ 纤维在这一温区为铁磁态，因此对 Gd₂₅Tb₂₅Co₂₅Fe₂₅ 纤维进行更高温度的热磁曲线测试，结果如图 3-19 (c)所示，在 300-900 K 温度范围内，随着温度升高，FC 曲线持续降低，最终在 850 K 以上降低值趋近于 0，且与 ZFC 曲线接近合并成为一条直线，表明纤维在 850-900 K 温区内为顺磁态。

两种纤维反磁化率随温度变化曲线如图 3-20 所示。Gd₂₅Tb₂₅Co₂₅Al₂₅ 纤维在居里温度以上， $1/\chi-T$ 曲线斜率变化剧烈，随后曲线转为直线（如图 3-20 (a)所示），表明两种纤维 $1/\chi-T$ 曲线均遵循居里-外斯定律，确认纤维在居里温度附近相变为铁磁-顺磁相变，这与 FC 热磁曲线结果一致（如图 3-19 (a)所示）。而图 3-20 (b)显示，在 150-300 K 温度范围内，Gd₂₅Tb₂₅Co₂₅Fe₂₅ 纤维的 $1/\chi-T$ 曲线虽然升高，但显示为曲线状，表明纤维在此温区范围内为铁磁态，与图 3-19 (b)结果一致。如图 3-20 (c)所示，Gd₂₅Tb₂₅Co₂₅Fe₂₅ 纤维 $1/\chi-T$ 曲线在 850 K 以上转变为直线，确认纤维在这一温区为顺磁态，这与图 3-19 (c)的结果一致。

通过计算，Gd₂₅Tb₂₅Co₂₅Al₂₅ 和 Gd₂₅Tb₂₅Co₂₅Fe₂₅ 纤维的居里外斯温度分别为 73 和 800 K。Gd₂₅Tb₂₅Co₂₅Al₂₅ 纤维的居里外斯温度与其居里温度(78 K)非常接近。有时可将 θ_p 视作居里温度^[140]，故 Gd₂₅Tb₂₅Co₂₅Fe₂₅ 纤维在 300-900 K 温区内的居里温度为 800 K。结合表 3-3 中 Gd₂₅Tb₂₅Co₂₅Fe₂₅ 纤维的两纳米晶相成分分析结果，FCC 相为富 Fe 相，因此该相具有强 Fe-Fe 相互作用，故可

确定富 Fe 相 FCC 相居里温度为 800 K。由此可知，对于等原子比 GdTbCoTM 纤维，Fe 元素替换 Al 元素导致富铁相的生成，此相具有远高于其它相的磁转变温度。此外，结合 Gd₂₅Tb₂₅Co₂₅Fe₂₅ 纤维热磁曲线所显示的双相相变特征和纤维低温相组成，可确定纤维非晶相和 HCP 相含量差异较小。Gd₂₅Tb₂₅Co₂₅Fe₂₅ 纤维的非晶相和 HCP 相的居里温度高于 Gd₂₅Tb₂₅Co₂₅Al₂₅ 纤维的非晶相，原因如下：1) 由表 3-3 可知，Gd₂₅Tb₂₅Co₂₅Fe₂₅ 纤维 HCP 相中大 de Gennes 因子 Gd 元素含量高于 Gd₂₅Tb₂₅Co₂₅Al₂₅ 纤维；2) Gd₂₅Tb₂₅Co₂₅Fe₂₅ 纤维非晶相和 HCP 相中不含有 Al，因此不具有 Al 原子对 Co 原子的隔离作用，因此相邻 Co 原子具有较强的交互作用。

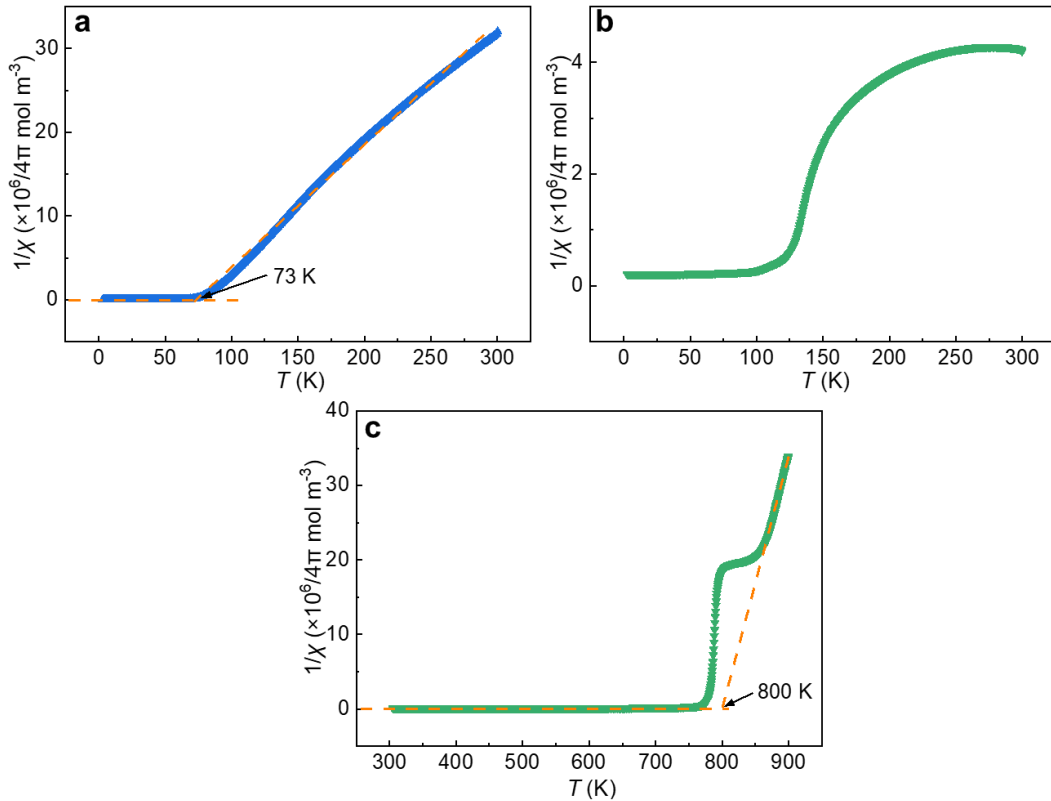


图 3-20 2 种纤维反磁化率随温度变化曲线($\mu_0 H = 0.02$ T)

Fig. 3-20 Temperature dependence of $1/\chi$ for Gd₂₅Tb₂₅Co₂₅Al₂₅ and Gd₂₅Tb₂₅Co₂₅Fe₂₅ microwires ($\mu_0 H = 0.02$ T)

- (a) Gd₂₅Tb₂₅Co₂₅Al₂₅ 纤维(3-300 K) (b) Gd₂₅Tb₂₅Co₂₅Fe₂₅ 纤维(3-300 K)
(c) Gd₂₅Tb₂₅Co₂₅Fe₂₅ 纤维(300-900 K)

对于图 3-20 (a)和(c)中 $1/\chi-T$ 顺磁部分拟合，可得到 Gd₂₅Tb₂₅Co₂₅Al₂₅ 和 Gd₂₅Tb₂₅Co₂₅Fe₂₅ 纤维的居里常数分别为 6.84 和 2.92 emu K mol⁻¹。根据公式 (3-11)计算，Gd₂₅Tb₂₅Co₂₅Al₂₅ 和 Gd₂₅Tb₂₅Co₂₅Fe₂₅ 纤维的等效原子磁矩分别为 7.4 和 4.8 μ_B 。在 RE-TM 合金中，具有磁性的 RE 原子与 TM 原子间自旋磁矩

耦合作用为反平行^[129,141,142]，因此，Gd₂₅Tb₂₅Co₂₅Al₂₅ 纤维的等效原子磁矩小于 Gd 或 Tb 的等效磁矩（分别为 7.98 和 9.77 μ_B ）。Fe 元素替换 Al 元素，进一步加强 RE-TM 原子间的反平行耦合作用，因此 Gd₂₅Tb₂₅Co₂₅Fe₂₅ 纤维的等效原子磁矩进一步降低。

图 3-21 为 Gd₂₅Tb₂₅Co₂₅Al₂₅ 和 Gd₂₅Tb₂₅Co₂₅Fe₂₅ 纤维在 5 T 变化磁场条件下的磁热曲线。相关磁热参数整理于表 3-5 中。Gd₂₅Tb₂₅Co₂₅Al₂₅ 和 Gd₂₅Tb₂₅Co₂₅Fe₂₅ 纤维磁热曲线均具有单一峰值。Gd₂₅Tb₂₅Co₂₅Al₂₅ 纤维的 $|\Delta S_T^{pk}|$ 为 8.9 J kg⁻¹ K⁻¹，高于 Gd₂₅Tb₂₅Co₂₅Fe₂₅ 纤维的 5 J kg⁻¹ K⁻¹。Gd₂₅Tb₂₅Co₂₅Al₂₅ 纤维较高的等效原子磁矩和纳米晶的较低含量是导致纤维具有较高 $|\Delta S_T^{pk}|$ 的原因。Gd₂₅Tb₂₅Co₂₅Fe₂₅ 纤维在 50-200 K 温区范围内的 $|\Delta S_T^{pk}|$ 值较低，原因为：（1）纤维较低的等效原子磁矩，（2）FCC 相与纤维另外两相间巨大的磁转变温度差，根据 V. Franco 等人^[19,143]提出的“加和准则”，此 FCC 相对纤维磁热性能具有较强的稀释作用。

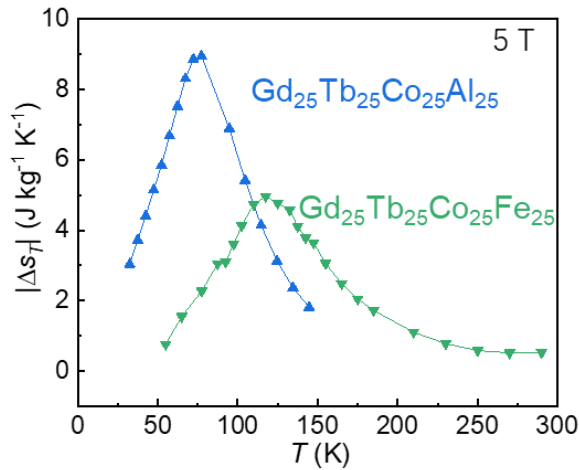


图 3-21 Gd₂₅Tb₂₅Co₂₅Al₂₅ 和 Gd₂₅Tb₂₅Co₂₅Fe₂₅ 纤维在 5 T 变化磁场条件下的磁热曲线

Fig. 3-21 Temperature dependence of $|\Delta S_T|$ of Gd₂₅Tb₂₅Co₂₅Al₂₅ and Gd₂₅Tb₂₅Co₂₅Fe₂₅ microwires ($\mu_0\Delta H = 5$ T)

表 3-5 Gd₂₅Tb₂₅Co₂₅Al₂₅ 和 Gd₂₅Tb₂₅Co₂₅Fe₂₅ 纤维在 5 T 变化磁场条件下的磁热参数
Table 3-5 The magnetocaloric parameters of the Gd₂₅Tb₂₅Co₂₅Al₂₅ and Gd₂₅Tb₂₅Co₂₅Fe₂₅ microwires ($\mu_0\Delta H = 5$ T)

成分	$ \Delta S_T^{pk} $ (J kg ⁻¹ K ⁻¹)	$ \Delta S_T^{pk} $ 温度 (K)	ΔT_{FWHM} (K)	RCP (J kg ⁻¹)	RC (J kg ⁻¹)
Gd ₂₅ Tb ₂₅ Co ₂₅ Al ₂₅	8.9	77	67.8	618	482
Gd ₂₅ Tb ₂₅ Co ₂₅ Fe ₂₅	5	117.5	84.8	421	326

图 3-22 为 Gd₂₅Tb₂₅Co₂₅Al₂₅ 和 Gd₂₅Tb₂₅Co₂₅Fe₂₅ 纤维的指数 n 随温度变化曲线。两种纤维的 $n-T$ 曲线在低温下趋近于 1，表明纤维磁状态为铁磁态。

Gd₂₅Tb₂₅Co₂₅Al₂₅ 纤维 n - T 曲线在高温处趋近于 2，表明纤维磁状态为顺磁态。两种纤维指数 n 在 30-300 K 温区范围内均低于 2，表明两种纤维磁转变均为二级相变。在 250 K 以上，Gd₂₅Tb₂₅Co₂₅Fe₂₅ 纤维 n - T 曲线呈下降趋势，表明纤维在 250 K 以上存在磁相变，这与通过结构表征分析、 σ - T 和 $1/\chi$ - T 曲线确定的该纤维具有居里温度为 800 K 的 FCC 相结果一致。

图 3-23 为 Gd₂₅Tb₂₅Co₂₅Al₂₅ 和 Gd₂₅Tb₂₅Co₂₅Fe₂₅ 纤维的 Arrott 曲线。图 3-23 (a) 表明，Gd₂₅Tb₂₅Co₂₅Al₂₅ 纤维 Arrott 曲线斜率均为正值，根据 Banerjee 判据^[53]，Gd₂₅Tb₂₅Co₂₅Al₂₅ 纤维磁相变为二级相变。Gd₂₅Tb₂₅Co₂₅Fe₂₅ 纤维 Arrott 曲线斜率具有负值，如图 3-23 (b) 及其插图所示，根据 Banerjee 判据^[53]，Gd₂₅Tb₂₅Co₂₅Fe₂₅ 纤维具有一级磁相变。

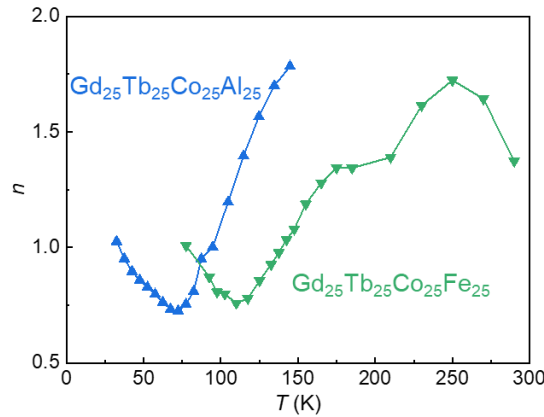


图 3-22 2 种纤维的指数 n 随温度变化曲线($\mu_0\Delta H = 5$ T)

Fig. 3-22 Temperature dependence of exponent n of Gd₂₅Tb₂₅Co₂₅Al₂₅ and Gd₂₅Tb₂₅Co₂₅Fe₂₅ microwires ($\mu_0\Delta H = 5$ T)

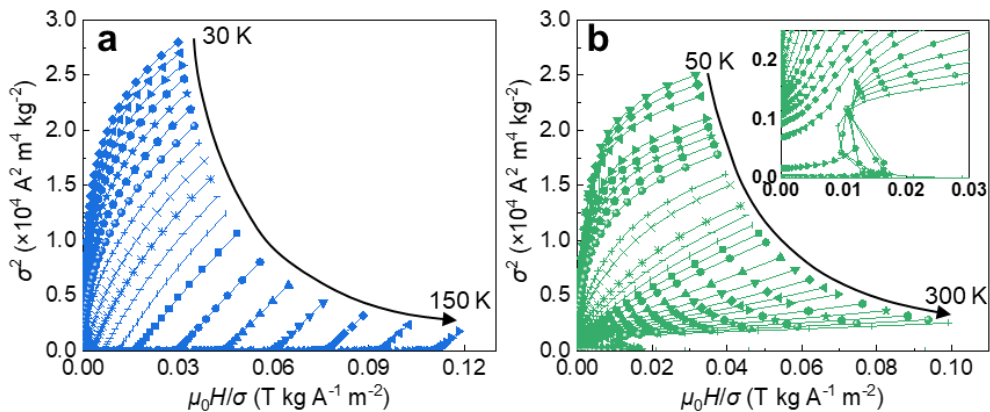


图 3-23 Gd₂₅Tb₂₅Co₂₅Al₂₅ 和 Gd₂₅Tb₂₅Co₂₅Fe₂₅ 纤维的 Arrott 曲线

Fig. 3-23 Arrott plots of Gd₂₅Tb₂₅Co₂₅Al₂₅ and Gd₂₅Tb₂₅Co₂₅Fe₂₅ microwires (a) Gd₂₅Tb₂₅Co₂₅Al₂₅ 纤维；(b) Gd₂₅Tb₂₅Co₂₅Fe₂₅ 纤维（插图为曲线放大图片）。

图 3-24 为 $\mu_0\Delta H = 1.3-5$ T 条件下，Gd₂₅Tb₂₅Co₂₅Al₂₅ 和 Gd₂₅Tb₂₅Co₂₅Fe₂₅ 纤维的两个参考温度缩放磁热曲线结果。结果表明两种纤维缩放磁热曲线结果整

体重合度较高，即使缩放磁热曲线在 $\theta > 2.5$ 和 $\theta < -2$ 范围内曲线存在重合度较差的现象，但曲线离散程度在使用缩放磁热曲线判定二级磁相变允许范围内^[121]，因此，两种纤维在各自的测试温区范围内均具有二级磁转变，这与图 3-22 中 $n-T$ 曲线结果一致。因此，可确定 $\text{Gd}_{25}\text{Tb}_{25}\text{Co}_{25}\text{Al}_{25}$ 和 $\text{Gd}_{25}\text{Tb}_{25}\text{Co}_{25}\text{Fe}_{25}$ 纤维在各自的测试温区范围内的磁相变均为二级相变。对于二级磁相变材料，使用“微分极小值法”与“相变区直线段拟合外延法”处理 FC 热磁曲线得到的居里温度值一致。故针对 $\text{Gd}_{25}\text{Tb}_{25}\text{Co}_{25}\text{Al}_{25}$ 和 $\text{Gd}_{25}\text{Tb}_{25}\text{Co}_{25}\text{Fe}_{25}$ 纤维 FC 热磁曲线使用以上两种方法获得的居里温度均为真实居里温度。

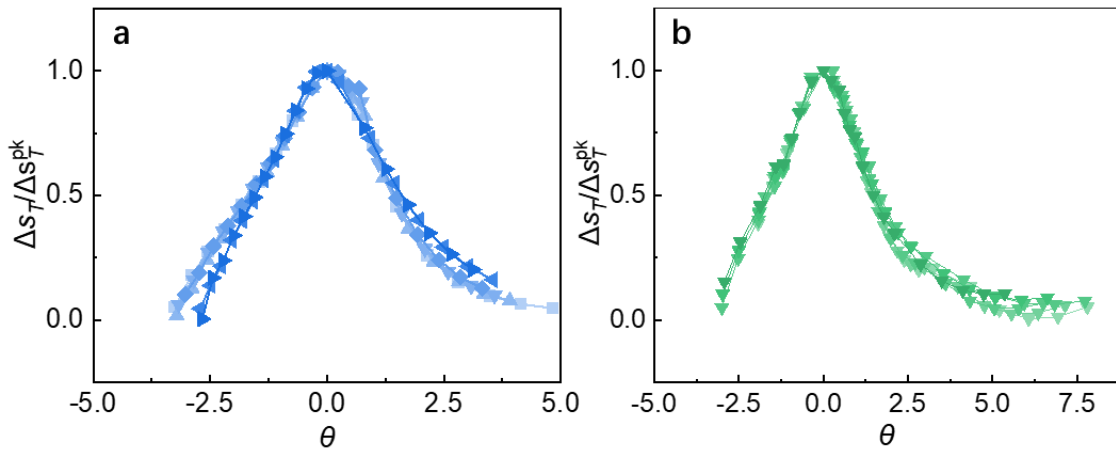


图 3-24 外加磁场变化在 1.3 和 5 T 之间， $\text{Gd}_{25}\text{Tb}_{25}\text{Co}_{25}\text{Al}_{25}$ 和 $\text{Gd}_{25}\text{Tb}_{25}\text{Co}_{25}\text{Fe}_{25}$ 纤维的两个参考温度缩放磁热曲线

Fig. 3-24 Two reference temperatures rescaled curves calculated by using two T_r of $\text{Gd}_{25}\text{Tb}_{25}\text{Co}_{25}\text{Al}_{25}$ and $\text{Gd}_{25}\text{Tb}_{25}\text{Co}_{25}\text{Fe}_{25}$ microwires ($\mu_0\Delta H = 1.3-5$ T)

(a) $\text{Gd}_{25}\text{Tb}_{25}\text{Co}_{25}\text{Al}_{25}$ 纤维 (b) $\text{Gd}_{25}\text{Tb}_{25}\text{Co}_{25}\text{Fe}_{25}$ 纤维

$\text{Gd}_{25}\text{Tb}_{25}\text{Co}_{25}\text{Al}_{25}$ 纤维具有相对较宽的制冷温区(67.8 K)，如图 3-21 和表 3-5 所示。较宽的制冷温区源于纤维的二级磁相变特性、类自旋玻璃特性和非晶相结构。对于自旋玻璃相，磁矩被冻结，成为随机各向取向，长程磁有序状态被破坏，因此，在降温过程，相比于铁磁相，自旋玻璃相中磁矩更难以形成有序状态^[58,144]，从而拓宽磁转变温区。非晶相因其局部原子团簇和自由体积造成的结构不均匀性，导致其携带磁矩的原子间距离的分散^[32,33]。磁交换耦合作用强烈依赖于原子间距离，因此非晶相中存在交换耦合作用的分布。交换耦合作用与居里温度关系密切。故非晶相可看作具有不同居里温度的磁性团簇的集合，从而宽化制冷温区^[32,33]。如图 3-21 和表 3-5 所示， $\text{Gd}_{25}\text{Tb}_{25}\text{Co}_{25}\text{Fe}_{25}$ 纤维具有更大的制冷温区(84.8 K)，这是 $\text{Gd}_{25}\text{Tb}_{25}\text{Co}_{25}\text{Fe}_{25}$ 纤维 HCP 相和非晶相居里温度相差较小以及两相含量差异较小导致的。 $\text{Gd}_{25}\text{Tb}_{25}\text{Co}_{25}\text{Al}_{25}$ 纤维具有更大的制冷效率，如表 3-5 所示，这源于纤维较大的 $|\Delta S_T^{pk}|$ 和相对较宽的制冷温

区。

图 3-25 为 $\mu_0\Delta H = 5$ T 条件下, $Gd_{25}Tb_{25}Co_{25}Al_{25}$ 和 $Gd_{25}Tb_{25}Co_{25}Fe_{25}$ 纤维与大部分报道的含稀土高熵非晶合金磁转变温度和磁热性能对比图。由图可知, $Gd_{25}Tb_{25}Co_{25}Al_{25}$ 纤维具有相对较高的磁转变温度和相对较大的 $|\Delta S_T^{pk}|$, $Gd_{25}Tb_{25}Co_{25}Fe_{25}$ 纤维具有较高的磁转变温度, 但 $|\Delta S_T^{pk}|$ 较低。并且与文献^[50]报道的 $Gd_{25}Tb_{25}Co_{25}Al_{25}$ 非晶薄带磁热性能对比, $Gd_{25}Tb_{25}Co_{25}Al_{25}$ 纤维具有稍高的磁转变温度的同时保持相同的最大磁熵变值。

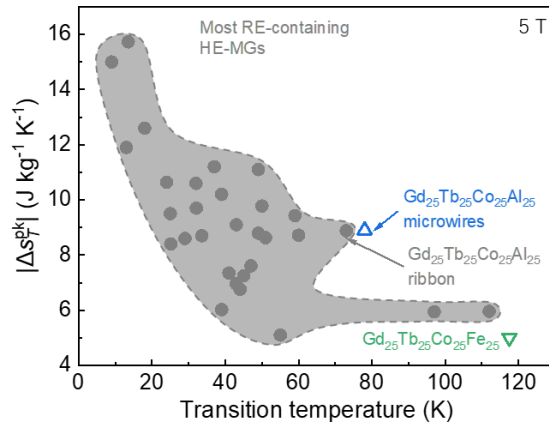


图 3-25 5 T 变化磁场条件下, $Gd_{25}Tb_{25}Co_{25}Al_{25}$ 和 $Gd_{25}Tb_{25}Co_{25}Fe_{25}$ 纤维与大部分含稀土高熵非晶合金的磁热性能对比图

Fig. 3-25 MCE performance for $Gd_{25}Tb_{25}Co_{25}Al_{25}$ and $Gd_{25}Tb_{25}Co_{25}Fe_{25}$ microwires, and most RE-containing HE-MGs for $\mu_0\Delta H = 5$ T

3.6 本章小结

(1) $Gd_{20}Dy_{20}Ho_{20}Tb_{20}Er_{20}$ 、 $Gd_{25}Dy_{25}Ho_{25}Tb_{25}$ 和 $Gd_{25}Dy_{25}Ho_{25}Er_{25}$ 纤维均具有双相结构, 基体均为 HCP 结构, 对应磁相变为顺磁-反铁磁-顺磁, 纳米晶结构均为 FCC, 对应磁相变顺磁-铁磁。 $Gd_{20}Dy_{20}Ho_{20}Tb_{20}Er_{20}$ 和 $Gd_{25}Dy_{25}Ho_{25}Er_{25}$ 纤维具有一级磁相变, $Gd_{25}Dy_{25}Ho_{25}Tb_{25}$ 纤维磁相变为二级相变。

(2) $Gd_{25}Dy_{25}Ho_{25}Tb_{25}$ 纤维两磁转变温度 T_N 和 T_C 均高于 $Gd_{20}Dy_{20}Ho_{20}Tb_{20}Er_{20}$ 和 $Gd_{25}Dy_{25}Ho_{25}Er_{25}$ 纤维相应磁转变温度。证明减少合金元素数量以增大 de Gennes 因子稀土元素含量, 从而提升高熵合金磁转变温度的成分设计理念的有效性。同大部分晶体磁热高熵合金对比, $Gd_{25}Dy_{25}Ho_{25}Tb_{25}$ 纤维具有较高的磁转变温度和较大的 $|\Delta S_T^{pk}|$ 。优异的磁热性能源于纤维选用具有大等效磁矩的元素以及较小的 ΔT_{N-C} 值。

(3) $Gd_{25}Tb_{25}Co_{25}Al_{25}$ 纤维基体为非晶相, 第二相纳米晶结构为 FCC, 纤维居里温度为 78 K。 $Gd_{25}Tb_{25}Co_{25}Fe_{25}$ 纤维基体为纳米晶相, 纳米晶具有 FCC

和 HCP 两种结构，其中富 Fe 的 FCC 相具有远高于室温的居里温度，此外，HCP 和非晶相居里温度均高于 $\text{Gd}_{25}\text{Tb}_{25}\text{Co}_{25}\text{Al}_{25}$ 纤维居里温度。两种纤维磁相变均为二级相变。

(4) 由于 $\text{Gd}_{25}\text{Tb}_{25}\text{Co}_{25}\text{Al}_{25}$ 纤维具有较大的等效原子磁矩以及较小的纳米晶含量，因此纤维具有较大的 $|\Delta S_T|$ 。同已报道的高熵非晶合金相比， $\text{Gd}_{25}\text{Tb}_{25}\text{Co}_{25}\text{Al}_{25}$ 纤维具有较高的磁转变温度和相对较大的 $|\Delta S_T^{\text{pk}}|$ 。

(5) 大 ΔT_{N-C} 值和较高的第二相含量有助于提升双相高熵合金制冷温区和制冷效率。但当第二相含量过高，以及多相结构高熵合金中某一相磁转变温度大大偏离其他相的磁转变温度时，均会对合金基体磁热性能产生较强的稀释作用。

第 4 章 成分优化单相含稀土高熵非晶纤维及其磁热性能

4.1 引言

$Gd_{25}Dy_{25}Ho_{25}Tb_{25}$ 和 $Gd_{25}Tb_{25}Co_{25}Al_{25}$ 纤维均具有较高的磁转变温度，两纤维磁热性能相近。为了探究微观结构对纤维磁热性能的具体影响机制，则需首先制备出单相结构纤维，并保持较高的磁热性能。对于单相结构成分设计，晶体高熵合金通常使用的增加合金元素数量（增加混合熵）这一方法^[38,51]，但这与第 3 章减少合金元素数量以增加所需元素含量从而改善合金磁热性能的成分设计理念相悖。此外，第 3 章结果表明相比于 $Gd_{25}Dy_{25}Ho_{25}Tb_{25}$ 纤维， $Gd_{25}Tb_{25}Co_{25}Al_{25}$ 纤维结构对于元素替换更为敏感，有利于接下来探究微观结构对磁热性能的影响机制。

第二代高熵合金非等原子比成分特点为高熵合金成分设计提供了更大的空间，第 1 章已经提到，通过合理的成分设计，第二代高熵合金显示出优异的磁热性能，突破第一代高熵合金性能限制。对于第二代高熵合金成分设计，需要科学合理的方法。我们注意到，使用深共晶点成分设计的合金通常具有较强的非晶形成能力^[145,146]，基于此，吕昭平等^[147,148]开发出了一种快速且方便地设计具有优异非晶形成能力成分的方法——共晶混合比例法。这一方法基于二元深共晶成分和原子对混合热。

基于制备单相结构纤维以探究微观结构对高熵合金磁热性能的影响的目的，本文选用 $Gd-Tb-Co-Al$ 这一元素组合以及共晶混合比例法进行接下来的成分设计。此外，为了更广泛验证此成分设计方法对于制备具有完全非晶结构的高熵合金的有效性，本章还选用 Dy 和 Ho 元素替换 Gd 元素进行成分设计。并且， Gd 、 Dy 和 Ho 三元素与 Co 和 Al 两元素之间的 ΔH_{A-B}^{mix} 和深共晶成分相近，根据共晶混合比例法，计算得到的 $RE-Tb-Co-Al$ ($RE = Gd, Dy, Ho$) 成分将非常相近，便于对三种成分纤维的结构和性能进行对比分析。本研究对磁热高熵合金成分设计具有指导意义。

由表 1-1 可知，高熵非晶合金具有较优异的低温磁热性能。低温结构对高熵非晶合金低温磁热性能具有重要作用。而大多研究工作使用传统方法对高熵非晶合金室温结构进行表征，鲜有报道研究此合金低温结构。此外，通过对表

1-1 观察可知,对于具有完全非晶结构的高熵合金,不同合金成分的磁热行为存在差异,如磁热曲线半高宽(ΔT_{FWHM})。为了探究上述问题,需建立高熵非晶合金低温结构同磁热性能之间的关系。对于低温非晶结构表征方法,我们注意到高能同步辐射 X 射线衍射(HESXRD)具有高能量、高穿透性和短波长 X 射线等优点,这一技术结合低温装置已被验证是原位观察研究材料低温结构的有效手段[149-151]。J. Tan 等人[152]使用 HESXRD 观察 Zr 基非晶合金从室温到低温的原子结构演变,并建立了结构演变与合金强度变化之间的关系。卞西磊等人[153]使用 HESXRD 研究从 553 K 降温至 79 K 过程中,不同原子壳层同中心原子距离变化情况。以上研究实例表明 HESXRD 对于非晶合金低温结构是一种直接且有效的表征手段。因此,我们使用 HESXRD 对纤维低温结构演变进行表征,建立高熵非晶合金低温结构与磁热性能之间的关系,以及原子对键长和配位数与温度之间的量化关系。本研究对探索高性能高熵非晶合金以及拓展此类合金低温制冷的实际应用具有重要意义。

4.2 成分优化单相含稀土高熵非晶纤维微观结构

共晶混合比例法将组成合金的元素分为两部分 (A 和 B),这两部分的分类原则如下:

(1) A 元素与每一种 B 元素 (如 B_1 、 B_2 和 B_3) 具有深共晶点 (若 $A-B$ 二元合金有多个共晶点,选取温度较低的点),并且 $A-B$ 各原子对的混合热绝对值须较大;

(2) 每个 B 元素间形成的原子对混合热绝对值较 $A-B$ 原子对低。

非晶成分计算方法如下:

$$C_{am} = \alpha [\text{Eu}(A-B_1)] + \beta [\text{Eu}(A-B_2)] + \gamma [\text{Eu}(A-B_3)] \quad (4-1)$$

$$\alpha \Delta H_{A-B_1}^{\text{mix}} = \alpha \Delta H_{A-B_2}^{\text{mix}} = \gamma \Delta H_{A-B_3}^{\text{mix}} \quad (4-2)$$

式中 C_{am} ——计算得到的非晶成分;

$\text{Eu}(A-B_i)$ —— $A-B_i$ 二元体系共晶成分;

$\Delta H_{A-B_i}^{\text{mix}}$ —— $A-B_i$ 原子对混合热。

依照以上的共晶混合比例法,我们将 RE-Tb-Co-Al (RE = Gd、Dy 和 Ho)组成元素分类如下: RE (RE = Gd、Dy 和 Ho)和 Tb 为 A_1 和 A_2 ; Co 和 Al 为 B_1 和 B_2 。使用 $A-B$ 深共晶点成分[154]以及 $A-B$ 原子对混合热[119]进行计算,得到如下三个成分: $\text{Gd}_{36}\text{Tb}_{20}\text{Co}_{20}\text{Al}_{24}$ 、 $\text{Dy}_{36}\text{Tb}_{20}\text{Co}_{20}\text{Al}_{24}$ 和 $\text{Ho}_{36}\text{Tb}_{20}\text{Co}_{20}\text{Al}_{24}$ 。由表 4-1 可知,三种合金成分原子尺寸差 δ 、混合熵 ΔS_{mix} 和混合焓 ΔH_{mix} 满足高熵非晶合

金参数要求^[117]。使用熔体抽拉技术制备出三种合金纤维，如图 4-1 所示，图片显示三种合金纤维均匀且表面光滑。

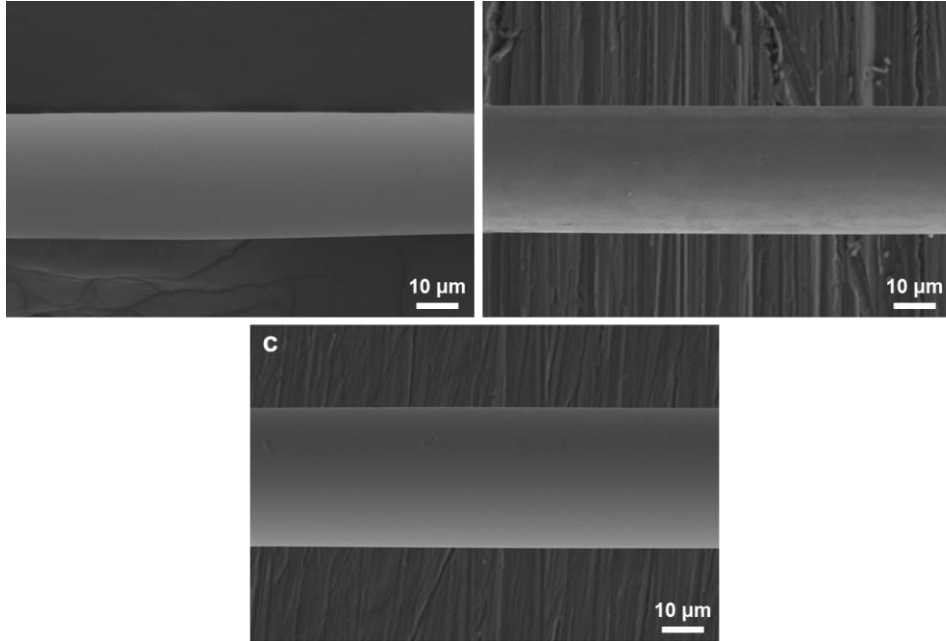


图 4-1 三种纤维 SEM 图片

Fig. 4-1 SEM image of RE-Tb-Co-Al (RE = Gd、Dy 和 Ho) microwires

- (a) $Gd_{36}Tb_{20}Co_{20}Al_{24}$ 纤维 (b) $Dy_{36}Tb_{20}Co_{20}Al_{24}$ 纤维
(c) $Ho_{36}Tb_{20}Co_{20}Al_{24}$ 纤维

图 4-2 为三种纤维的 DSC 结果。所有纤维均具有明显的晶化峰，表明三种纤维均具有非晶结构。图中黑色箭头标记的是 T_g 、 T_x 和 T_i 。热物理参数 T_g 、 T_x 、 T_i 和计算所得的 γ 列于表 4-1 中。由表可知，三种纤维的 γ 非常接近，说明合金非晶形成能力相近。这是由于三组分的混合焓接近以及混合熵相等的原因^[117]。 $Gd_{36}Tb_{20}Co_{20}Al_{24}$ 纤维 γ 值高于 $Gd_{25}Tb_{25}Co_{25}Al_{25}$ 纤维的 γ 值（如表 3-3 所示），表明共晶混合比例法有效增强 Gd-Tb-Co-Al 高熵合金的非晶形成能力。

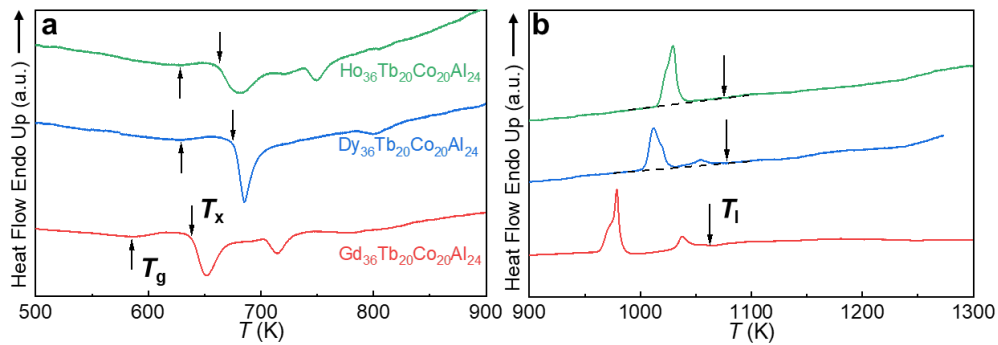


图 4-2 三种纤维的 DSC 结果

Fig. 4-2 DSC results of $RE_{36}Tb_{20}Co_{20}Al_{24}$ (RE = Gd, Dy and Ho) microwires

- (a) 500-900 K (b) 900-1300 K

表 4-1 三种纤维的热物理参数

Table 4-1 The thermophysical parameters of $\text{RE}_{36}\text{Tb}_{20}\text{Co}_{20}\text{Al}_{24}$ (RE = Gd, Dy and Ho) microwires

合金成分	T_g (K)	T_x (K)	T_l (K)	γ	δ	ΔH_{mix} (kJ mol ⁻¹)	ΔS_{mix} (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
Gd ₃₆ Tb ₂₀ Co ₂₀ Al ₂₄	586	638	1064	0.386	14.31	-34.63	11.25
Dy ₃₆ Tb ₂₀ Co ₂₀ Al ₂₄	628	674	1078	0.395	14.41	-34.57	11.25
Ho ₃₆ Tb ₂₀ Co ₂₀ Al ₂₄	629	659	1075	0.387	13.75	-34.28	11.25

图 4-3 为三种纤维明场像和选区电子衍射花样图（右上方插图）。高分辨透射显微图的均匀迷宫状特征和选区电子衍射花样的漫散射晕环特征共同确认三种纤维的完全非晶结构。三种纤维具有较强的且相近的非晶形成能力足以克服熔体抽拉过程中自由表面低冷却速率的影响，从而使纤维具有完全非晶结构。结果证明共晶混合比例法设计具有优异非晶形成能力的高熵合金成分的有效性。

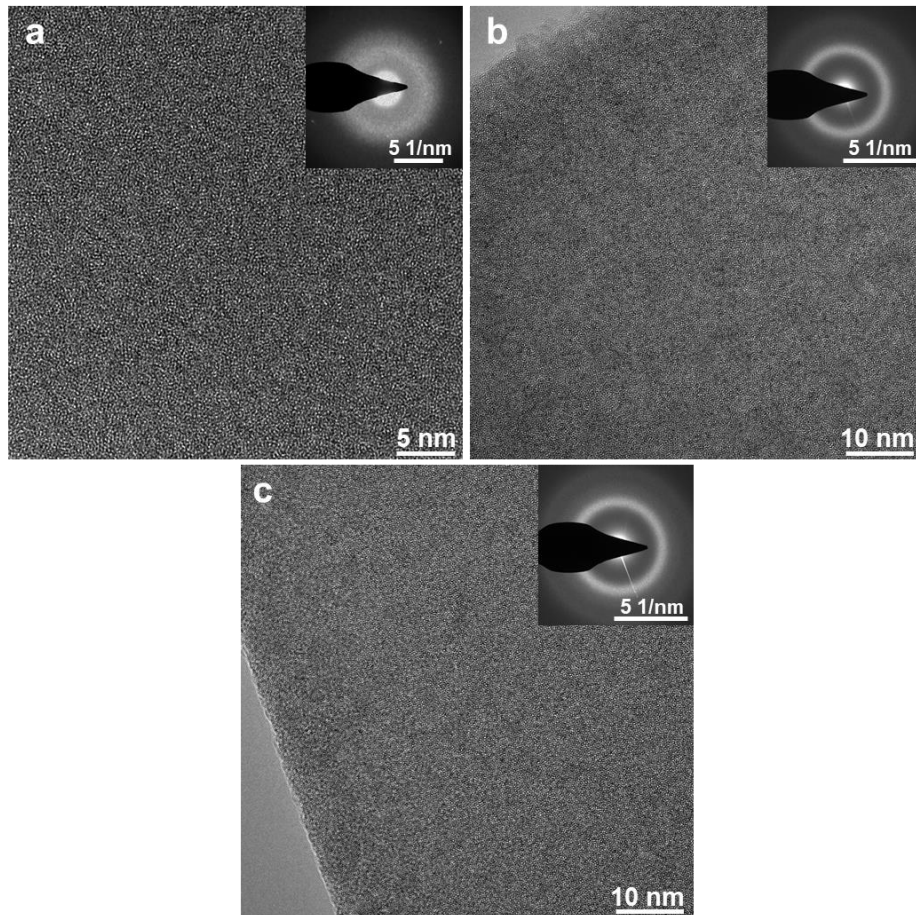


图 4-3 三种纤维高分辨透射电镜和选区电子衍射花样图（插图）

Fig. 4-3 HRTEM images of $\text{RE}_{36}\text{Tb}_{20}\text{Co}_{20}\text{Al}_{24}$ (RE = Gd, Dy and Ho) microwires. The top-right insets are the SAED patterns.

(a) Gd₃₆Tb₂₀Co₂₀Al₂₄ 纤维

(b) Dy₃₆Tb₂₀Co₂₀Al₂₄ 纤维

(c) Ho₃₆Tb₂₀Co₂₀Al₂₄ 纤维

图 4-4 为使用 Fit2D 软件^[155,156]处理得到的高熵非晶纤维 HESXRD 数据(以 $\text{Gd}_{36}\text{Tb}_{20}\text{Co}_{20}\text{Al}_{24}$ 纤维为例), 室温 (298 K, 图 4-4 (a)) 和温度 129 K (图 4-4 (b)) 条件下的衍射花样 (德拜环) 均呈现为漫散射晕环, 表明这两个温度下纤维具有完全非晶结构, HESXRD 确定的室温非晶结构与纤维的 TEM 结果 (图 4-3 (a)) 一致。

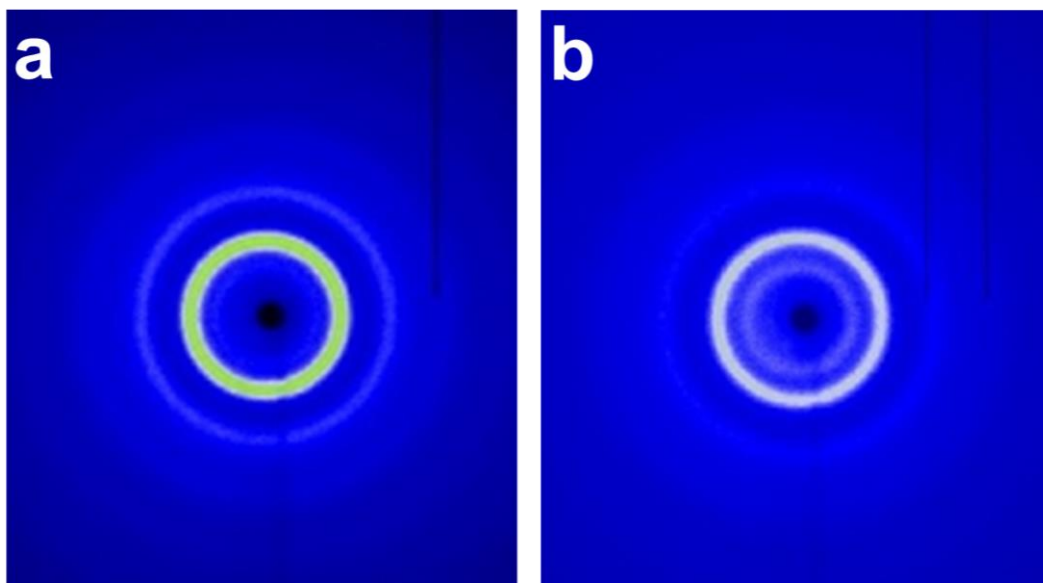


图 4-4 $\text{Gd}_{36}\text{Tb}_{20}\text{Co}_{20}\text{Al}_{24}$ 高熵非晶纤维二维高能同步辐射 X 射线衍射花样

Fig. 4-4 2-D HESXRD patterns of $\text{Gd}_{36}\text{Tb}_{20}\text{Co}_{20}\text{Al}_{24}$ HE-MG microwires

(a) 室温(298 K)

(b) 129 K

图 4-5(a)为通过使用 DAWN 软件处理不同温度条件下 HESXRD 数据获得的一维 I - q 曲线的第一最强峰结果, 三种纤维的第一最强峰均具有单一漫散射峰特征, 表明由室温降至低温过程中三种纤维均保持完全非晶结构。李明星等人^[157]近年来提出一种针对完全非晶结构合金的非晶形成能力判据——XRD 曲线第一最高峰半高宽。并验证了这一判据的科学有效性。

图 4-5 (b)为三种纤维 I - q 曲线的第一最强峰半高宽(δr_{FWHM})分析结果, 由图可知, $\text{Gd}_{36}\text{Tb}_{20}\text{Co}_{20}\text{Al}_{24}$ 纤维在测试温度范围内具有较大的 δr_{FWHM} , $\text{Gd}_{36}\text{Tb}_{20}\text{Co}_{20}\text{Al}_{24}$ 纤维 δr_{FWHM} 平均值为 0.462, $\text{Dy}_{36}\text{Tb}_{20}\text{Co}_{20}\text{Al}_{24}$ 和 $\text{Ho}_{36}\text{Tb}_{20}\text{Co}_{20}\text{Al}_{24}$ 纤维 δr_{FWHM} 较小, 平均值分别为 0.458 和 0.447。大 δr_{FWHM} 值表示合金具有较强的非晶形成能力^[157]。因此, $\text{Gd}_{36}\text{Tb}_{20}\text{Co}_{20}\text{Al}_{24}$ 纤维在室温至低温条件范围内具有最强的非晶形成能力, 这表明纤维具有最大的团簇种类分散度 (最为无序的结构)^[157]。

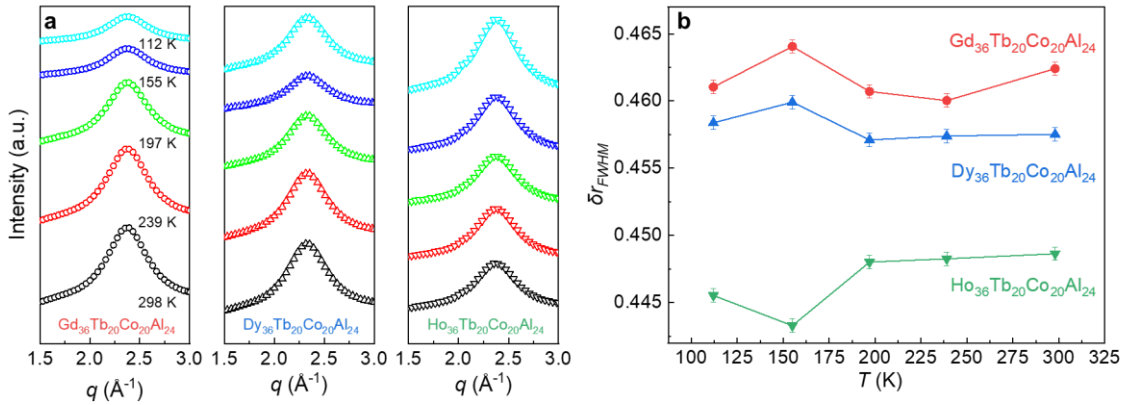


图 4-5 三种纤维在各温度下的 HESXRD 结果

Fig. 4-5 The HESXRD results for $RE_{36}Tb_{20}Co_{20}Al_{24}$ (RE = Gd, Dy and Ho) microwires at different temperatures

(a) 一维 $I-q$ 曲线第一最强峰结果 (b) 第一最强峰半高宽分析结果

4.3 单相含稀土高熵非晶纤维的磁热性能

图 4-6 为三种纤维零场冷和场冷热磁曲线。当温度从 200 K 降低，场冷热磁曲线显示三种纤维磁化强度在某一温度之下持续升高，表明纤维发生顺磁-铁磁相变，且相变温区较宽，符合非晶相磁相变特征。通过对曲线分析，获得纤维居里温度，分别为：81 K($Gd_{36}Tb_{20}Co_{20}Al_{24}$)、40 K($Dy_{36}Tb_{20}Co_{20}Al_{24}$)和 34 K($Ho_{36}Tb_{20}Co_{20}Al_{24}$)。含 Gd 纤维具有三种纤维中最高的居里温度，并且高于表 1-1 中大部分高熵非晶合金的居里温度。三种纤维的居里温度变化趋势与表 3-1 中 Gd、Dy 和 Ho 元素 de Gennes 因子变化趋势一致。此外，三种纤维 ZFC 热磁曲线在低温下具有峰值，且 ZFC 和 FC 热磁曲线出现明显分叉现象，这些表明三种纤维均具有类自旋玻璃行为。

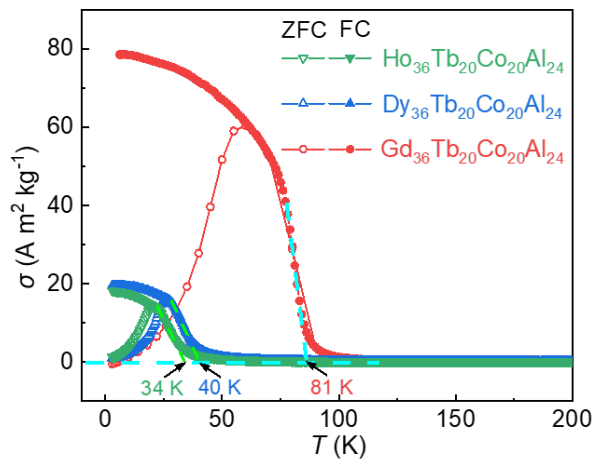


图 4-6 三种纤维热磁曲线($\mu_0\Delta H = 0.02$ T)

Fig. 4-6 $\sigma-T$ curves of $RE_{36}Tb_{20}Co_{20}Al_{24}$ (RE = Gd, Dy and Ho) microwires ($\mu_0\Delta H = 0.02$ T)

为了进一步对类自旋玻璃临界动力学进行分析,对 $\text{Gd}_{36}\text{Tb}_{20}\text{Co}_{20}\text{Al}_{24}$ 纤维交流磁化率进行测试。图 4-7 插图为 2×10^{-4} T 磁场条件下交流磁化率实部随温度变化曲线,不同频率下的磁化率曲线均具有尖锐峰特征,峰位对应系统自旋冻结温度(T_f),在此温度条件下,磁矩系统的最大弛豫时间(τ_{\max})与测试频率(ω)有如下关系^[20,50]:

$$\tau_{\max} = \frac{1}{\omega} \quad (4-3)$$

当测试频率增大时,峰值降低且峰位向高温偏移,说明系统磁矩冻结过程对测试频率变化敏感,这符合非平衡系统特征。磁矩系统最大弛豫时间与系统自旋冻结温度具有如下幂律关系^[158]:

$$\tau_{\max} = \tau_0 \times \left(\frac{T_f}{T_s} - 1 \right)^{-z\nu} \quad (4-4)$$

式中 T_s ——理想冻结温度(K);

$z\nu$ ——临界指数;

τ_0 ——原子磁矩弛豫时间(s)。

通常,典型的自旋玻璃体系 $z\nu$ 和 τ_0 分别在 4-12 和 10^{-12} - 10^{-13} 数值范围之内^[135]。图 4-7 为 τ_{\max} 与 T_f 关系以及使用公式(4-4)拟合结果,由图可知,拟合结果较好,说明纤维的弛豫时间在冻结温度附近具有明显的发散行为。拟合后参数结果为: $T_s = 77$ K、 $z\nu = 7.6$ 和 $\tau_0 = \sim 10^{-13}$ s。拟合结果参数在典型自旋玻璃体系参数数值范围内,从而确认纤维的类自旋玻璃特征。 τ_0 为随机各向异性和交换相互作用的比值, $\text{Gd}_{36}\text{Tb}_{20}\text{Co}_{20}\text{Al}_{24}$ 纤维的 τ_0 值低于文献报道的 $\text{Gd}_{25}\text{Tb}_{25}\text{Co}_{25}\text{Al}_{25}$ 高熵非晶薄带 τ_0 值($\sim 10^{-12}$ s)^[50],表明纤维的随即各向异性较小。

对三种纤维的场冷热磁曲线进行变换计算,获得反磁化率随温度变化曲线,如图 4-8 所示。在升温至居里温度以上,三种纤维曲线先后经历了斜率变化剧烈和曲线转为直线两个阶段,表明曲线遵循居里-外斯定律,确认纤维在居里温度附近相变为铁磁-顺磁相变。对反磁化率随温度变化曲线使用第 3 章介绍的曲线分析方法进行计算和拟合,分析结果列于表 4-2 中。由表中结果可知,居里外斯温度由高到低的顺序为: $\text{Gd}_{36}\text{Tb}_{20}\text{Co}_{20}\text{Al}_{24}$ (90 K)、 $\text{Dy}_{36}\text{Tb}_{20}\text{Co}_{20}\text{Al}_{24}$ (35 K)和 $\text{Ho}_{36}\text{Tb}_{20}\text{Co}_{20}\text{Al}_{24}$ (32 K)。这与图 4-6 场冷热磁曲线确定的三种纤维的居里温度变化顺序一致。如表 4-2 所示,三种纤维均具有较大的等效原子磁矩,且等效原子磁矩数值接近。因为 3 种纤维均具有完全非晶结构,所以 3 种纤维等温总熵变值可能相近。

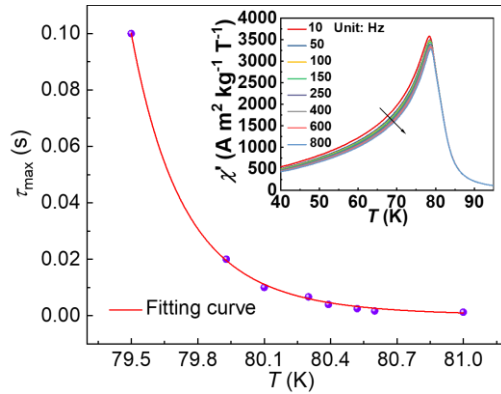


图 4-7 $Gd_{36}Tb_{20}Co_{20}Al_{24}$ 纤维系统的最大弛豫时间与自旋冻结温度关系，插图为纤维在不同频率下的交流磁化率实部结果($\mu_0 H = 2 \times 10^{-4}$ T)

Fig. 4-7 The relaxation time versus spin freezing temperature for $Gd_{36}Tb_{20}Co_{20}Al_{24}$ microwires. The inset is the temperature dependence of χ' at frequency ranging from 10 to 800 Hz under a field of 2×10^{-4} T

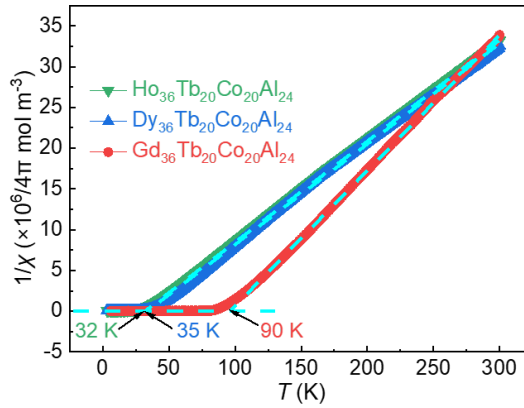


图 4-8 三种纤维反磁化率($1/\chi$)随温度变化曲线($\mu_0 \Delta H = 0.02$ T)

Fig. 4-8 Temperature vs. reciprocal susceptibility ($1/\chi$) of the $RE_{36}Tb_{20}Co_{20}Al_{24}$ (RE = Gd, Dy and Ho) microwires ($\mu_0 \Delta H = 0.02$ T)

表 4-2 三种纤维居里外斯温度、居里常数和等效原子磁矩

Table 4-2 The Curie-Weiss temperatures Curie constant and effective magnetic moments of the $RE_{36}Tb_{20}Co_{20}Al_{24}$ (RE = Gd, Dy and Ho) microwires

成分	θ_p (K)	C (emu K mol ⁻¹)	μ_{eff} (μ_B)
$Gd_{36}Tb_{20}Co_{20}Al_{24}$	90	6	6.93
$Dy_{36}Tb_{20}Co_{20}Al_{24}$	35	8.09	8.05
$Ho_{36}Tb_{20}Co_{20}Al_{24}$	32	8.07	8.04

图 4-9 为 $\mu_0 \Delta H = 5$ T 条件下三种纤维的 $|\Delta S_T|$ - T 曲线。曲线相关计算结果如表 4-3 所示。随着 RE 元素分别使用 Gd、Dy 和 Ho，纤维的 $|\Delta S_T^{pk}|$ 分别为：8.9、8.2 和 $10.3 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ， $|\Delta S_T^{pk}|$ 对应的温度分别为：82.4、42.5 和 42.5 K。 $|\Delta S_T|$ - T 曲线最高点温度随着不同稀土元素的使用的变化情况与图 4-6 所示居里温度变化基本一致。三种纤维具有相近且较高的 $|\Delta S_T^{pk}|$ ，这是由于纤维均具有较高的等效

原子磁矩导致的^[159,160]。Gd₃₆Tb₂₀Co₂₀Al₂₄ 纤维与 Gd₂₅Tb₂₅Co₂₅Al₂₅ 纤维 $|\Delta s_T^{pk}|$ 数值相同。由表 4-3 可知，Gd₃₆Tb₂₀Co₂₀Al₂₄ 纤维磁热曲线半高宽、RCP 和 RC 均为三种纤维中最大值，Gd₃₆Tb₂₀Co₂₀Al₂₄ 纤维所具有的较大的磁热曲线半高宽源于其无序程度最高的结构。且同 Gd₂₅Tb₂₅Co₂₅Al₂₅ 纤维磁热参数对比，Gd₃₆Tb₂₀Co₂₀Al₂₄ 纤维具有更大的磁热曲线半高宽和制冷效率（如表 3-5 和表 4-3 所示）。

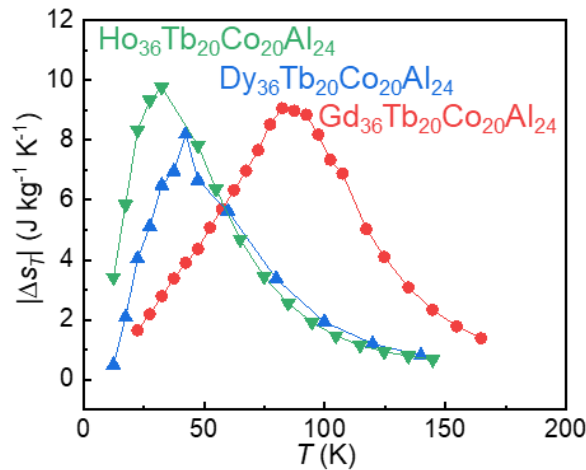


图 4-9 三种纤维等温总熵变随温度变化曲线($\mu_0\Delta H = 5$ T)

Fig. 4-9 Temperature dependence of $|\Delta s_T|$ of RE₃₆Tb₂₀Co₂₀Al₂₄ microwires ($\mu_0\Delta H = 5$ T)

表 4-3 三种纤维的磁热参数($\mu_0\Delta H = 5$ T)

Table 4-3 The magnetocaloric parameters of the RE₃₆Tb₂₀Co₂₀Al₂₄ (RE = Gd, Dy and Ho) microwires ($\mu_0\Delta H = 5$ T)

成分	$ \Delta s_T^{pk} $ (J kg ⁻¹ K ⁻¹)	$ \Delta s_T^{pk} $ 温度 (K)	ΔT_{FWHM} (K)	RCP (J kg ⁻¹)	RC (J kg ⁻¹)
Gd ₃₆ Tb ₂₀ Co ₂₀ Al ₂₄	8.9	82.4	72	641	499
Dy ₃₆ Tb ₂₀ Co ₂₀ Al ₂₄	8.2	42.5	50.5	414.7	300
Ho ₃₆ Tb ₂₀ Co ₂₀ Al ₂₄	10.3	32.5	46.2	474.3	372

图 4-10 (a)为三种纤维指数 n 随温度变化曲线。曲线显示纤维低温铁磁态 (n 趋近于 1)，高温顺磁态 (n 趋近于 2)，在居里温度附近 $n-T$ 曲线出现最低值，三种纤维 $n-T$ 曲线均无超过 2 的数据点，表明三种纤维的铁磁-顺磁转变均为二级相变。图 4-10 (b)为三种纤维 $n-T$ 曲线宽度的计算结果，计算过程如图 4-10 (b)插图所示，计算选取的 n 值为 0.8。通过图片可以观察到，Gd₃₆Tb₂₀Co₂₀Al₂₄ 纤维 $n-T$ 曲线宽度最大，Dy₃₆Tb₂₀Co₂₀Al₂₄ 纤维次之，Ho₃₆Tb₂₀Co₂₀Al₂₄ 纤维最小。这与三种纤维磁热曲线半高宽的变化规律一致。此外，三种纤维 $n-T$ 曲线最低值(n_{min})列于表 4-4 中，结果表明三种纤维 n_{min} 数值存在差异。

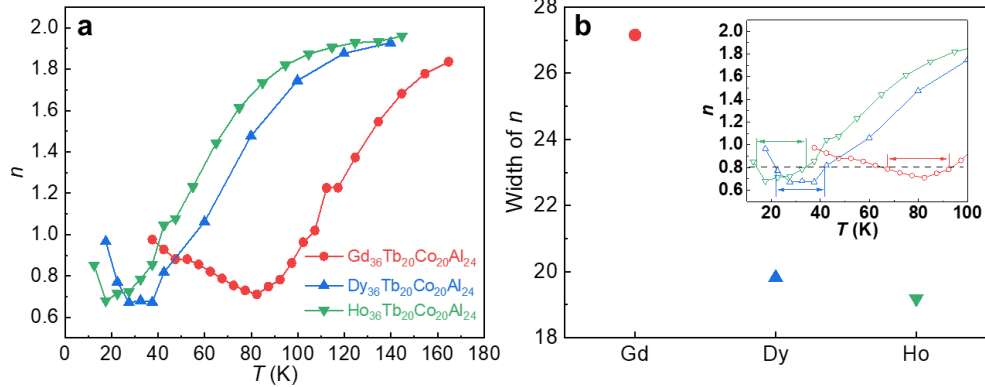


图 4-10 5 T 变化磁场条件下, (a) 三种纤维指数 n 随温度变化曲线, (b) 三种纤维 n - T 曲线宽度变化情况, 插图为 n - T 曲线宽度计算方法。

Fig. 4-10 (a) Temperature dependence of exponent n of $\text{RE}_{36}\text{Tb}_{20}\text{Co}_{20}\text{Al}_{24}$ (RE = Gd, Dy and Ho) microwires ($\mu_0\Delta H = 5$ T); (b) The evolution of the width of n - T curves, with inset showing how the width of n - T curves was obtained.

图 4-11 为三种纤维的 Arrott 曲线。由图可知三种纤维的所有 Arrott 曲线斜率均为正值, 根据 Banerjee 判据, 三种纤维的磁转变为铁磁-顺磁二级相变, 与 n - T 曲线结果一致。

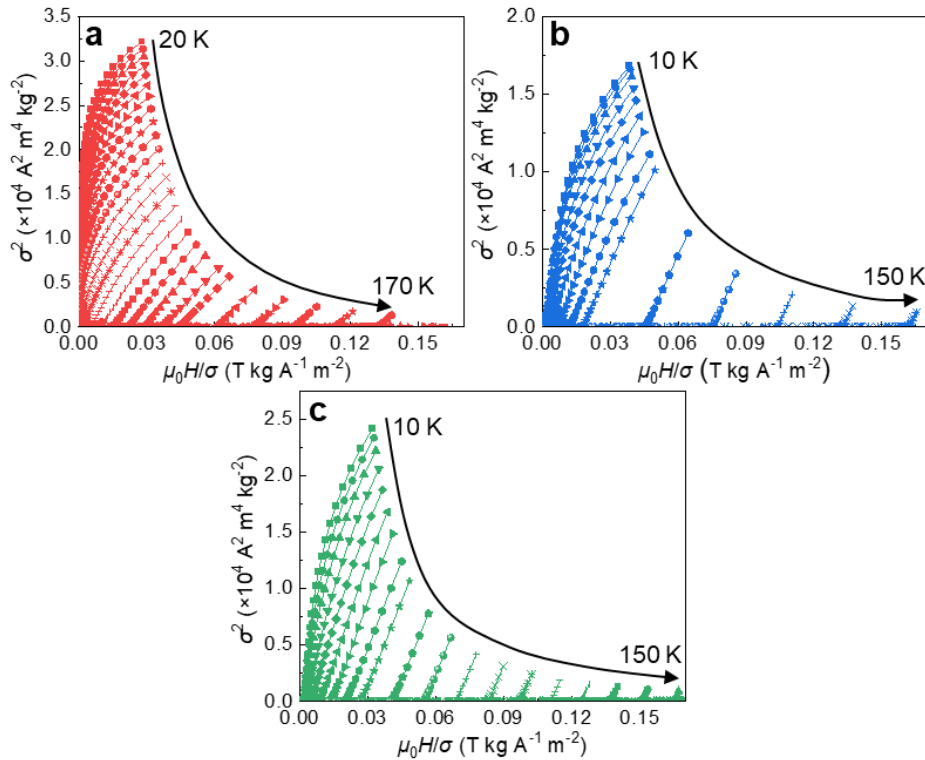


图 4-11 三种纤维 Arrott 曲线

Fig. 4-11 Arrott plots of $\text{RE}_{36}\text{Tb}_{20}\text{Co}_{20}\text{Al}_{24}$ (RE = Gd, Dy and Ho) microwires

- (a) $\text{Gd}_{36}\text{Tb}_{20}\text{Co}_{20}\text{Al}_{24}$ 纤维 (b) $\text{Dy}_{36}\text{Tb}_{20}\text{Co}_{20}\text{Al}_{24}$ 纤维
(c) $\text{Ho}_{36}\text{Tb}_{20}\text{Co}_{20}\text{Al}_{24}$ 纤维

通过计算获得三种纤维的 $|\Delta s_T^{pk}|$ 、 RCP 和 RC 与 $\mu_0\Delta H$ 的关系曲线，并对曲线使用公式(2-3)进行拟合，关系曲线与拟合结果如图4-12和表4-4所示。由表4-4可知，高决定系数 R^2 表明公式(2-3)对曲线拟合效果较好。此外，拟合结果表明三种纤维指数 b 不同，结合 n_{min} 结果，可确定三种纤维临界行为存在差异。

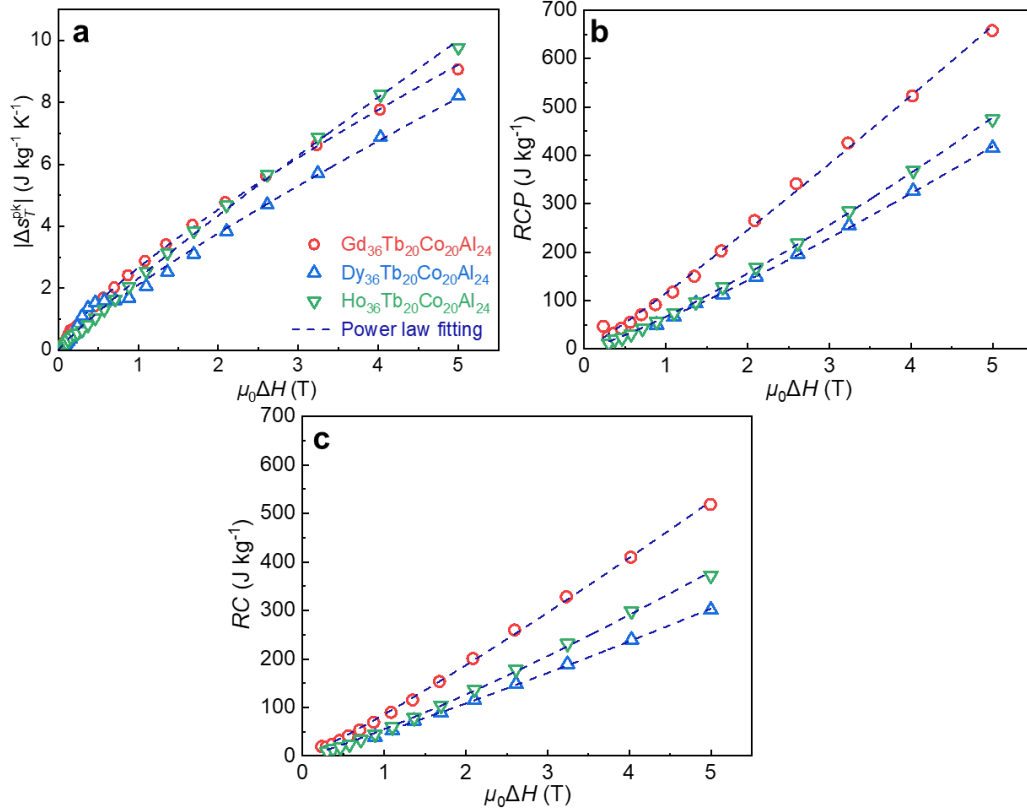


图4-12 磁热参数与外加磁场变化的关系曲线，以及曲线拟合结果。

Fig. 4-12 $\mu_0\Delta H$ dependence of magnetocaloric parameters, and their corresponding fitting results.

- (a) 等温总熵变曲线最大值关系曲线 (b) 相对制冷量关系曲线
(c) 制冷容量关系曲线

表4-4 三种纤维 $n-T$ 曲线最低值，等温总熵变、相对制冷量和制冷容量随外加磁场变化曲线拟合所得指数 b 和决定系数 R^2

Table 4-4 The n_{min} , exponent b obtained by fitting $|\Delta s_T^{pk}|-\mu_0\Delta H$, $RCP-\mu_0\Delta H$ and $RC-\mu_0\Delta H$ curves for $RE_{36}Tb_{20}Co_{20}Al_{24}$ ($RE = Gd, Dy$ and Ho) microwires, and the coefficient of determination of the fitting, R^2

样品	n_{min}	$b (\Delta s_T^{pk})$	R^2	$b (RCP)$	R^2	$b (RC)$	R^2
Gd ₃₆ Tb ₂₀ Co ₂₀ Al ₂₄	0.71	0.77±0.01	0.99913	1.09±0.01	0.99974	1.13±0.01	0.99914
Dy ₃₆ Tb ₂₀ Co ₂₀ Al ₂₄	0.67	0.84±0.01	0.99329	1.18±0.01	0.99917	1.12±0.01	0.9992
Ho ₃₆ Tb ₂₀ Co ₂₀ Al ₂₄	0.68	0.91±0.01	0.99988	1.22±0.01	0.9997	1.19±0.01	0.99866

图 4-13 (a)、(b)和(c)为三种纤维使用两个参考温度的缩放磁热曲线($\mu_0\Delta H = 2-5$ T), 由图可知, 三种纤维的缩放磁热曲线重合度均较高, 说明三种纤维均具有二级磁相变特征, 这与 $n-T$ 曲线 (图 4-10) 和 Arrott 曲线结果一致 (图 4-11)。将三种纤维 $\mu_0\Delta H = 5$ T 下的缩放磁热曲线进行整合, 如图 4-13 (d)所示, 三种纤维缩放磁热曲线重合度较低, 说明三种纤维临界行为不同, 这与以上 n_{\min} 指数 b 结果一致。三种高熵非晶纤维临界行为的不同源于合金成分的差异。

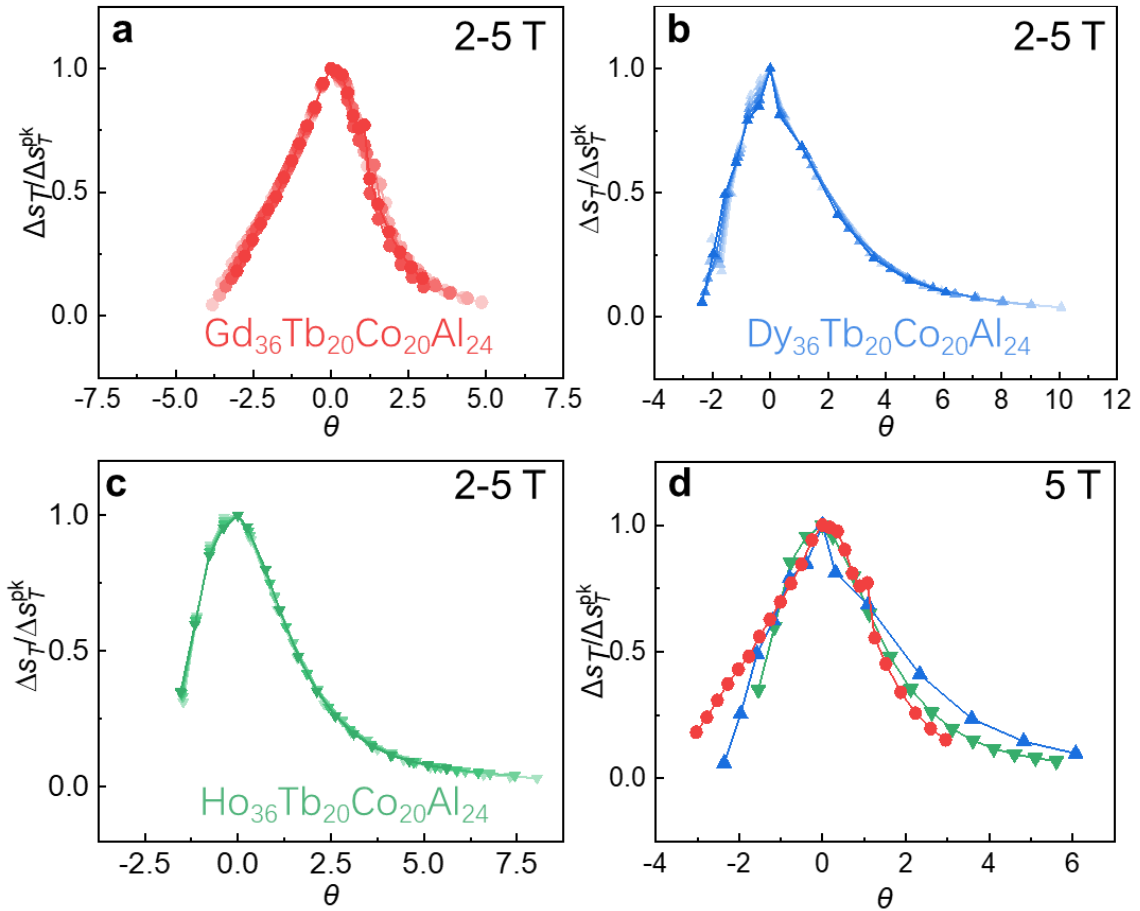


图 4-13 2 个参考温度缩放磁热曲线

Fig. 4-13 Rescaled curves calculated by using two T_r of $RE_{36}Tb_{20}Co_{20}Al_{24}$ (RE = Gd, Dy and Ho) microwires

- (a) $Gd_{36}Tb_{20}Co_{20}Al_{24}$ 纤维 (2-5 T 变化磁场) (b) $Dy_{36}Tb_{20}Co_{20}Al_{24}$ 纤维 (2-5 T 变化磁场)
 (c) $Ho_{36}Tb_{20}Co_{20}Al_{24}$ 纤维 (2-5 T 变化磁场) (d) 三种纤维缩放曲线整合 (5 T 变化磁场)

图 4-14 为三种纤维同 $Gd_{25}Tb_{25}Co_{25}Al_{25}$ 纤维和大部分含稀土高熵非晶合金的磁热性能对比图, 由图可知, 相比于大部分含稀土磁热高熵非晶合金, $Gd_{36}Tb_{20}Co_{20}Al_{24}$ 纤维具有较高的磁转变温度和较大的 $|\Delta s_T^{pk}|$, 并且同 $Gd_{25}Tb_{25}Co_{25}Al_{25}$ 纤维相比, 非等原子比 $GdTbCoAl$ 纤维磁转变温度略有提高, 并且保持相同的 $|\Delta s_T^{pk}|$ 。结果表明我们设计和制备出磁转变温度较高且磁热性能

优异的单相高熵非晶合金，且对 $\text{Gd}_{36}\text{Tb}_{20}\text{Co}_{20}\text{Al}_{24}$ 纤维结构和磁热性能进行深入研究具有巨大的科学和应用价值。

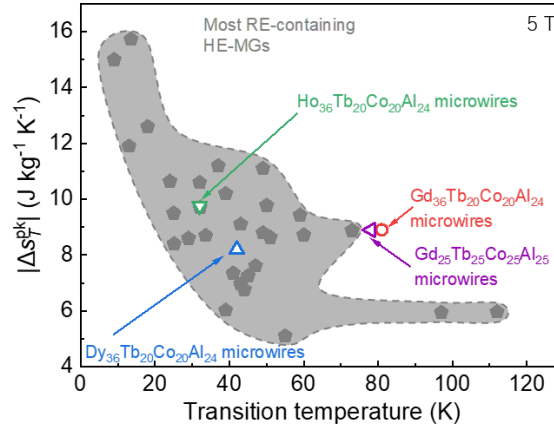


图 4-14 5 T 变化磁场条件下，三种纤维同 $\text{Gd}_{25}\text{Tb}_{25}\text{Co}_{25}\text{Al}_{25}$ 纤维和大部分含稀土高熵非晶合金的磁热性能对比图。

Fig. 4-14 MCE performance for $\text{RE}_{36}\text{Tb}_{20}\text{Co}_{20}\text{Al}_{24}$ (RE = Gd, Dy and Ho) microwires, $\text{Gd}_{25}\text{Tb}_{25}\text{Co}_{25}\text{Al}_{25}$ microwires and most RE-containing HE-MGs for $\mu_0\Delta H = 5$ T.

4.4 多成分复合纤维的磁热性能

由表 4-3 可知，三种纤维 $|\Delta S_T^{\text{pk}}|$ 温度存在差异，但温度差小于 50 K，且三种纤维最大总熵变值接近。有报道指出，由 $|\Delta S_T^{\text{pk}}|$ 和 $|\Delta S_T^{\text{pk}}|$ 温度相近的材料进行组合，有助于获得类平台状磁热曲线，组成的复合材料体系可提升整体磁热性能^[16]。由于纤维直径为微米级的特点，故多成分纤维复合材料体系成分分布相比于块体和薄带更为均匀。此外，多成分纤维混合可用来模拟具有不同居里温度相结构的复合材料磁热性能，为接下来探究微观结构调控对含稀土高熵合金纤维磁热性能影响奠定基础。我们选用 $|\Delta S_T^{\text{pk}}|$ 温度相差较大的 $\text{Gd}_{36}\text{Tb}_{20}\text{Co}_{20}\text{Al}_{24}$ - $\text{Dy}_{36}\text{Tb}_{20}\text{Co}_{20}\text{Al}_{24}$ 、 $\text{Gd}_{36}\text{Tb}_{20}\text{Co}_{20}\text{Al}_{24}$ - $\text{Ho}_{36}\text{Tb}_{20}\text{Co}_{20}\text{Al}_{24}$ 以及 $\text{Gd}_{36}\text{Tb}_{20}\text{Co}_{20}\text{Al}_{24}$ 、 $\text{Dy}_{36}\text{Tb}_{20}\text{Co}_{20}\text{Al}_{24}$ 和 $\text{Ho}_{36}\text{Tb}_{20}\text{Co}_{20}\text{Al}_{24}$ 进行纤维组合。

假设混合后纤维间不存在相互作用，可用公式(4-5)对以上纤维组合进行磁热性能计算^[16]。

$$|\Delta S_T^{\text{composite}}| = \alpha |\Delta S_T^{(1)}| + \beta |\Delta S_T^{(2)}| + \gamma |\Delta S_T^{(3)}| + \dots + \omega |\Delta S_T^{(n)}| \quad (4-5)$$

式中 α 、 β 、 γ 和 ω ——纤维质量百分比。

图 4-15 为多成分纤维磁热性能计算结果，并与单成分纤维结果进行对比。由图可知，多成分纤维磁熵变值相比单成分纤维稍有减低，但三种多成分纤维均出现类平台状磁热曲线，这将大大拓宽制冷温区。

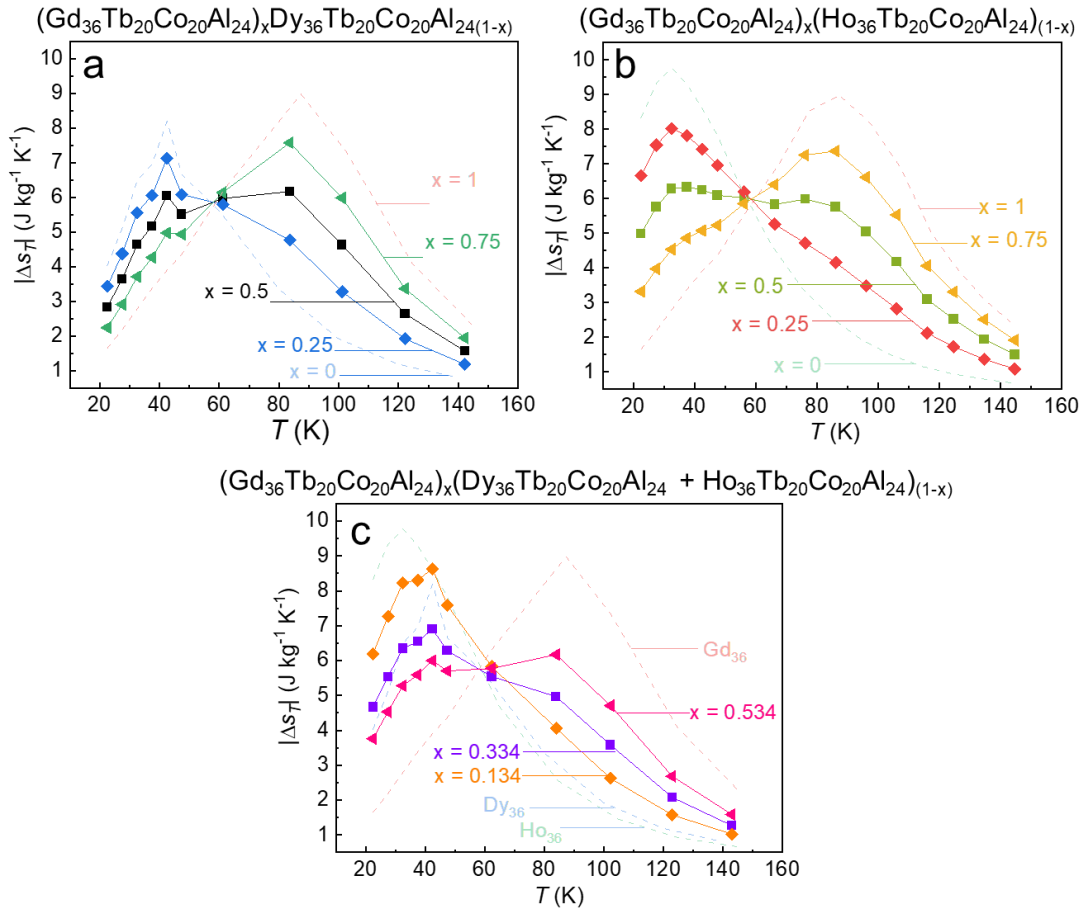


图 4-15 5 T 变化磁场条件下，多成分复合纤维计算磁热曲线与单成分纤维磁热曲线
 Fig. 4-15 The calculated magnetocaloric curves for multi-component composite microwires and magnetocaloric curves for $RE_{36}Tb_{20}Co_{20}Al_{24}$ ($RE = Gd, Dy$ and Ho) microwires ($\mu_0\Delta H = 5$ T)

(a) $xGd_{36}Tb_{20}Co_{20}Al_{24} + (1-x)Dy_{36}Tb_{20}Co_{20}Al_{24}$ (b) $xGd_{36}Tb_{20}Co_{20}Al_{24} + (1-x)Ho_{36}Tb_{20}Co_{20}Al_{24}$

(c) $RE_{36}Tb_{20}Co_{20}Al_{24}$ ($RE = Gd, Dy$ and Ho) 和 $xGd_{36}Tb_{20}Co_{20}Al_{24} + (1-x)(Dy_{36}Tb_{20}Co_{20}Al_{24} + Ho_{36}Tb_{20}Co_{20}Al_{24})$

多成分纤维与单成分纤维性能对比如图 4-16 所示。由图可知，相比于单成分纤维，多成分纤维具有明显宽化的制冷温区。 $(Gd_{36}Tb_{20}Co_{20}Al_{24})_{0.534}(Dy_{36}Tb_{20}Co_{20}Al_{24} + Ho_{36}Tb_{20}Co_{20}Al_{24})_{0.466}$ 三成分纤维具有最大制冷温区，为 96.5 K。表明类平台状磁热曲线对合金制冷温区宽化的有效作用。通过观察图片中制冷效率 RCP 结果可知，多成分纤维 RCP 值相比于具有较低 RCP 值的单成分($Dy_{36}Tb_{20}Co_{20}Al_{24}$ 或 $Ho_{36}Tb_{20}Co_{20}Al_{24}$)纤维均有所升高。具有较多含量的高居里温度 $Gd_{36}Tb_{20}Co_{20}Al_{24}$ 的多成分纤维同时具有宽制冷温区和大 RCP 值，这与文献报道的结果一致^[161]。 $(Gd_{36}Tb_{20}Co_{20}Al_{24})_{0.75}(Ho_{36}Tb_{20}Co_{20}Al_{24})_{0.25}$ 双成分纤维具有最大 RCP 值，为 $700 J kg^{-1}$ 。以上结果表

明, 适当提升多成分纤维中高居里温度纤维含量, 使多成分纤维总熵变值和制冷温区具有合适的配合, 可有效提升纤维磁热性能。

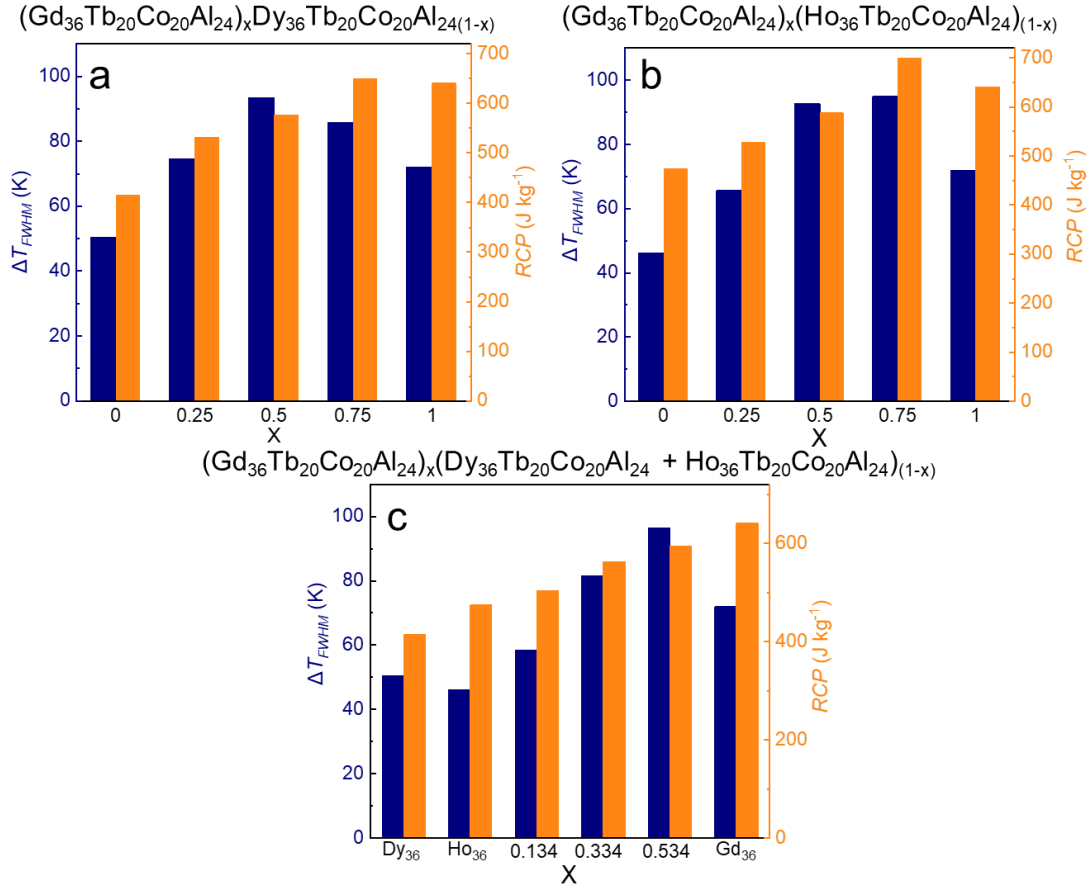


图 4-16 5 T 变化磁场条件下, 多成分复合纤维计算磁热性能和单成分纤维磁热性能

Fig. 4-16 The calculated magnetocaloric properties for multi-component composite microwires and magnetocaloric properties of RE₃₆Tb₂₀Co₂₀Al₂₄ (RE = Gd, Dy and Ho) microwires ($\mu_0\Delta H = 5$ T)

(a) $xGd_{36}Tb_{20}Co_{20}Al_{24} + (1-x)Dy_{36}Tb_{20}Co_{20}Al_{24}$ (b) $xGd_{36}Tb_{20}Co_{20}Al_{24} + (1-x)Ho_{36}Tb_{20}Co_{20}Al_{24}$

(c) RE₃₆Tb₂₀Co₂₀Al₂₄ (RE = Gd, Dy and Ho)和 $xGd_{36}Tb_{20}Co_{20}Al_{24} + (1-x)(Dy_{36}Tb_{20}Co_{20}Al_{24} + Ho_{36}Tb_{20}Co_{20}Al_{24})$

4.5 Gd₃₆Tb₂₀Co₂₀Al₂₄ 单相高熵非晶纤维的低温原子结构演变

图 4-17 (a)为 Gd₃₆Tb₂₀Co₂₀Al₂₄ 高熵非晶纤维不同温度的 $I-q$ 曲线, 插图为 $I-q$ 曲线第一最强峰放大的结果, 对第一最强峰进行高斯拟合以分析峰位随温度偏移的信息, 拟合结果表明, 随着测试温度的降低, $I-q$ 曲线第一最强峰的峰位向高 q 方向偏移, 具体结果如图 4-17 (b)所示。对于非晶相, 其 $I-q$ 曲线第一最强峰的峰位与原子体积具有如下的幂律关系^[162,163]:

$$q_1 \times v_a^{0.433} = 9.3 \quad (4-6)$$

式中 q_1 —— I - q 曲线第一最强峰的峰位(\AA^{-1});

v_a ——原子体积($\text{\AA}^3/\text{atom}$)。

据此,纤维原子体积随温度变化曲线如图 4-17 (b)所示。在降低温度过程中,原子体积持续降低,从室温的 $24.33 \text{ \AA}^3/\text{atom}$ 降低到 129 K 的 $24.1 \text{ \AA}^3/\text{atom}$ 。

为了观察纤维在降温过程中实空间原子结构演变,须首先获得纤维倒空间结构信息。基于图 4-17 (a)中的 I - q 曲线,使用 PDFgetX2 软件^[150,164]计算结构因子(Structure factor, $S(q)$),软件计算基于 Egami-Billinge 转换^[165]:

$$S(q) = \frac{I_e(q) - \left[\sum_{i=1}^n c_i f_i^2(q) \right]}{\left[\sum_{i=1}^n c_i f_i^2(q) \right]^2} + 1 \quad (4-7)$$

式中 $I_e(q)$ ——归一化弹性散射强度;

c_i ——原子浓度;

$f_i(q)$ ——元素种类为 i 时 X 射线散射因子。

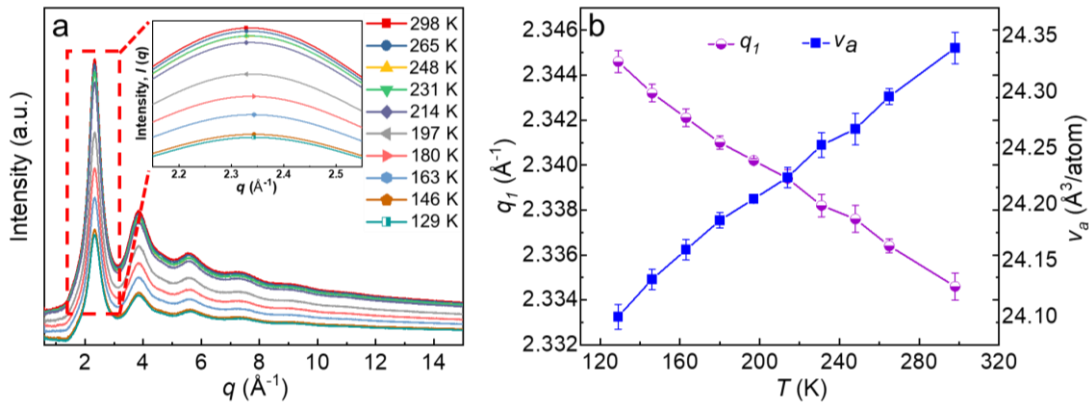


图 4-17 高能同步辐射 X 射线衍射结果

Fig. 4-17 HESXRD results of $\text{Gd}_{36}\text{Tb}_{20}\text{Co}_{20}\text{Al}_{24}$ HE-MG microwires

(a) 衍射强度随散射矢量变化曲线, 插图为第一最强峰放大结果; (b) I - q 曲线第一最强峰的峰位和平均原子体积随温度变化结果。

再对 $S(q)$ 进行正弦傅里叶转换, 得到正空间的约化对分布函数(Reduced pair distribution function, $G(r)$)^[166]:

$$G(r) = \frac{2}{\pi} \int_0^{q_{\max}} q(S(q) - 1) \sin(rq) dq \quad (4-8)$$

式中 r ——径向距离(\AA)。

由 $G(r)$ 可对径向分布函数(Radial distribution function, $RDF(r)$)进行计算^[167]:

$$RDF(r) = 4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + rG(r) \quad (4-9)$$

式中 ρ_0 ——平均原子数密度；

$\rho(r)$ ——原子对密度函数。

$RDF(r)$ 表示某个原子周围的其他原子分布情况。图 4-18 (a)为纤维不同温度下的 $RDF(r)$ 曲线。Gd₃₆Tb₂₀Co₂₀Al₂₄ 纤维四种元素的原子半径分别为：1.8 Å (Gd)、1.77 Å (Tb)、1.23 Å (Co)和 1.43 Å (Al)。基于原子尺寸，可将纤维的 10 组原子对分为 3 组：1) 小原子-小原子((Co/Al)-(Co/Al))；2) 大原子-小原子((Gd/Tb)-(Co/Al))；3) 大原子-大原子((Gd/Tb)-(Gd/Tb))^[168]，据此，这三组原子对分别标记为：S-S、S-L 和 L-L。依据每个元素的原子半径计算的原子对理论键长（原子间距离）已标记于图 4-18 (a)中。由图可知， $RDF(r)$ 曲线在径向距离 2-4.5 Å 范围内的三个亚峰对应 S-S、S-L 和 L-L 原子对。对 $RDF(r)$ 曲线亚峰进行积分可获得对应原子对周围的平均配位数^[152]。使用高斯函数对 $RDF(r)$ 曲线拟合并积分（图 4-18 (b)为 163 K 下的 $RDF(r)$ 曲线和拟合结果），获得的平均配位数随温度变化曲线如图 4-20 (a)所示。温度降低导致三组原子对配位数持续增加。

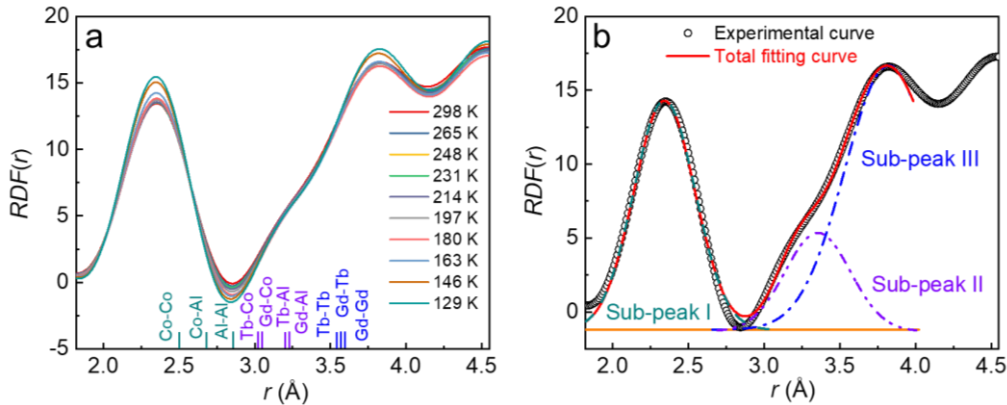


图 4-18 (a) 不同温度下的径向分布函数 (b) 163 K 下的径向分布函数和拟合示例
Fig. 4-18 (a) Radial distribution functions, $RDF(r)$, at different temperatures (b) $RDF(r)$ curve and its fitting example at 163 K

对分布函数(Pair distribution function, $g(r)$)也可由 $G(r)$ 计算得到，计算公式为^[166]：

$$g(r) = \frac{G(r)}{4\pi\rho_0 r} + 1 \quad (4-10)$$

不同温度下的 $g(r)$ 曲线如图 4-19 (a)所示，并且图片还显示了原子对理论键长。为了探究每组原子对键长随温度变化情况，我们对偏对分布函数(Partial pair distribution functions, $g_{ij}(r)$)进行计算，计算公式如下^[168-170]：

$$g(r) = \sum_{ij} w_{ij} g_{ij}(r) \quad (4-11)$$

式中 i ——第 i 个原子；

j ——第 j 个原子；

$g_{ij}(r)$ —— i - j 原子对之间的偏对分布函数；

w_{ij} —— i - j 原子对的权重因子(Weighting factor), w_{ij} 计算公式为^[168]:

$$w_{ij} = \frac{c_i f_i c_j f_j}{\left(\sum_i c_i f_i\right)^2} \quad (4-12)$$

式中 f_i —— i 原子的散射因子；

c_i —— i 元素在合金中的原子分数。

基于公式(4-11)和(4-12),使用PDFgetX2便可得到所有原子对的 $g_{ij}(r)$ 曲线,对 $g_{ij}(r)$ 曲线原子对所对应的亚峰进行高斯拟合,拟合曲线峰位即为原子对键长,图 4-19 (b)为 129 K 下的 L-L 原子对 $g_{ij}(r)$ 曲线和拟合示例。各个温度下的原子对键长如图 4-20 (b)所示,由图可知,随着温度降低,L-L 原子对键长单调增大,而 S-L 和 S-S 原子对键长单调减小。

图 4-21 为降温过程中原子结构演变示意图。纤维在室温下的原子排布如图 4-21 左图所示。原子振动频率影响固体体积^[153]。降低温度,原子动能降低,导致原子振动频率和固体体积减小。Gd₃₆Tb₂₀Co₂₀Al₂₄ 纤维原子体积低温变化遵循这一规律,如图 4-17 (b)所示。动力学方面,低温造成原子振动减弱,会导致合金短程序失稳^[171]。热力学方面,根据协同转变区概念^[152],冷却过程中原子体积减小导致局部能量分布发生变化,为了抵消局部能量的变化,局部原子须协同运动。卞西磊等人^[172]研究发现,Zr_{64.13}Cu_{15.75}Ni_{10.12}Al₁₀ 非晶合金在降温过程中,大原子周围出现原子重排现象。低温造成的原子振动频率降低,导致原子更难以从原子键中脱离^[173]。因此,在降温过程中,更多的原子保持在短程序范围内,同时,原子体积随温度降低而减小,最终导致三组原子对配位数随着温度降低持续增加。值得注意的是,如图 4-20 (a)和(b)所示,在降温初始阶段,S-L 原子对键长减小,L-L 和 S-L 原子对配位数增加,而 L-L 和 S-S 原子对键长和 S-S 原子对配位数保持不变。这说明在此阶段,只发生小原子向大原子的移动,并且一些小原子进入到 L-L 原子对中间区域,如图 4-21 中间图所示。这是由于降温过程中,大原子相比小原子移动速度慢^[174]。通常,原子键长越长,原子键强度越弱^[173]。因此,当温度开始降低,小原子迅速向大原子移动,导致 S-L 原子对键长减小,以及 L-L 和 S-L 原子对配位数升高。由于大原子在相同时间内移动距离较小,因此 L-L 原子对之间的区域被一些小原子占据。据此,L-L 和 S-S 原子对键长和 S-S 原子对配位数在降温初始阶段保持不变。当温度继续降低,小原子承受原子体积不断减小造成的连续的外力作用,这导致小原子

持续移动。以上外力作用结合较强的原子键强度，导致 S-L 和 S-S 原子对键长持续减小。相反地，L-L 原子键强度较低，小原子持续进入 L-L 原子对之间的区域，从而造成 L-L 原子对键长持续增大，如图 4-21 右图所示。

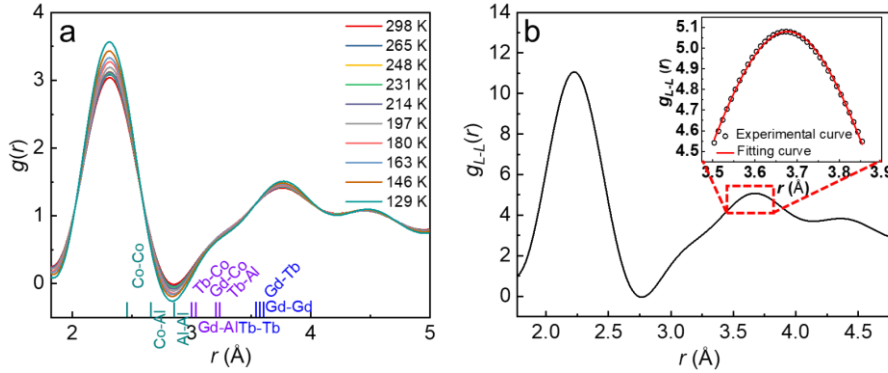


图 4-19 (a) 不同温度下的对分布函数 (b) 129 K 下的 L-L 原子对偏对分布函数曲线和拟合示例

Fig. 4-19 (a) Pair distribution function, $g(r)$, at different testing temperatures (b) The $g_{L-L}(r)$ curve at 129 K with inset highlighting the fitting

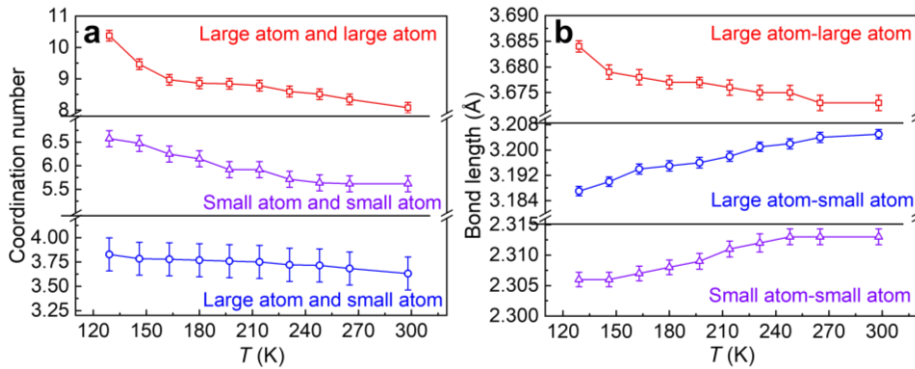


图 4-20 原子结构演化信息

Fig. 4-20 The information of atomic structure evolution

(a) 原子对配位数随温度变化曲线 (b) 原子对键长随温度变化曲线

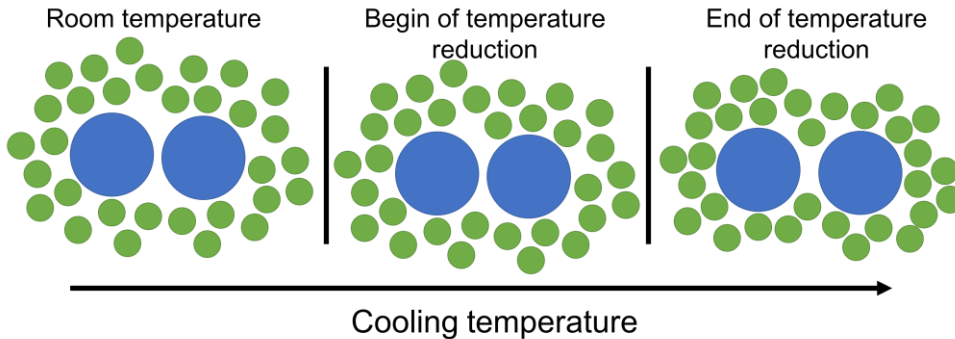


图 4-21 原子结构演化示意图

Fig. 4-21 The schematic diagram showing the atomic structure evolution during cooling process

4.6 本章小结

(1) 通过使用共晶混合比例法, 设计并制备出具有完全非晶结构的 $\text{RE}_{36}\text{Tb}_{20}\text{Co}_{20}\text{Al}_{24}$ ($\text{RE} = \text{Gd}, \text{Dy}$ and Ho) 高熵纤维。

(2) 纤维居里温度随着合金化元素 Gd 、 Dy 和 Ho 的顺序降低, 三种纤维均具有类自旋玻璃特征, 三种纤维均具有二级磁相变特征, 三种纤维的 $|\Delta S_T^{\text{pk}}|$ 接近, $\text{Gd}_{36}\text{Tb}_{20}\text{Co}_{20}\text{Al}_{24}$ 纤维具有最大的制冷温区和制冷效率, 大制冷温区源于其非晶结构团簇种类分散度较大。

(3) 相比于大部分含稀土高熵非晶合金, $\text{Gd}_{36}\text{Tb}_{20}\text{Co}_{20}\text{Al}_{24}$ 纤维具有较高的磁转变温度和较大的 $|\Delta S_T^{\text{pk}}|$, 因此对 $\text{Gd}_{36}\text{Tb}_{20}\text{Co}_{20}\text{Al}_{24}$ 纤维结构和磁热性能进一步探究和提升具有巨大的科学和应用价值。

(4) 多成分纤维混合可有效拓宽纤维制冷温区, 增大高居里温度纤维含量, 造成总熵变值和制冷温区具有合适的配合, 可有效提升纤维磁热性能。

(5) $\text{Gd}_{36}\text{Tb}_{20}\text{Co}_{20}\text{Al}_{24}$ 纤维原子体积随温度降低而减小。对于短程序, 降低温度造成原子从原子键中脱离变得困难, 导致更多的原子保持在短程序范围内, 结合持续减小的原子体积, 从而导致降温过程中 L-L、S-L 和 S-S 原子对配位数均持续升高。降温过程中, 相比于小原子, 大原子移动速度较慢, 此外, 通常来讲, 原子对键长越长, 越弱化原子键强度, 从而造成降温过程中纤维 S-L 和 S-S 原子对键长持续减小, L-L 原子对键长持续增大。

第 5 章 掺杂和退火调控含稀土高熵非晶双相纤维微观结构及磁热性能

5.1 引言

含稀土高熵非晶合金存在磁转变温度过低($< 60\text{ K}$)的情况,这将限制合金的实际应用。因此,含稀土磁热高熵非晶合金发展处于初始阶段。故将合金磁转变温度提高至高温区具有十分重要的意义。研究发现^[33,175,176],Fe 掺杂可以有效提高 Gd 基非晶合金的居里温度并提升合金磁热性能,因此 Fe 掺杂可能会进一步提高含稀土磁热高熵非晶合金的居里温度和磁热性能,这一可能性已被第 3 章结果证实。因此,本文设计 Fe 掺杂 GdTbCoAl 成分,以期获得非晶/纳米晶双相结构合金并进一步提升合金居里温度,具体成分为 $(\text{Gd}_{36}\text{Tb}_{20}\text{Co}_{20}\text{Al}_{24})_{100-x}\text{Fe}_x$ ($x = 0, 1, 2$ and 3 at.%),分别记为: Fe0、Fe1、Fe2 和 Fe3。所有合金成分均制备为微米级纤维样品(如图 5-1 所示),并制备出 $x = 2$ 和 $x = 3$ 非晶/纳米晶双相结构纤维。4 种纤维具有在 81-100 K 温区内可调节的居里温度以及较高的磁热性能。以上结果为设计和制备高性能磁热高熵合金指明一个新的方向。

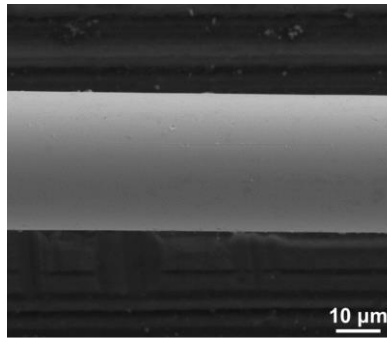


图 5-1 Fe₃ 纤维 SEM 图片

Fig. 5-1 SEM image of the Fe₃ microwire

由于纳米晶含量过低,Fe2 和 Fe3 合金纤维仅观察到纳米晶对磁热曲线的宽化作用。为了进一步提高合金磁热性能,以及探究纳米晶相对高熵非晶合金的磁热性能和临界行为的具体影响机制,需要进一步增加纳米晶含量。非晶合金的可控晶化可以通过退火处理来实现^[177],相关退火处理方法通常分为:在保护气体条件下退火^[72,101,178]、在磁场条件下退火^[179]、在压力条件下退火^[180]或电流退火^[9,181]。除前文已提及的电流退火对于合金纤维具有精细调节工艺参数和防止纤维变脆的优点外^[9],电流退火还可保持加热过程中产生的晶粒尺寸在纳

米尺度范围内^[182]。因此，本文选用电流退火处理 Fe 掺杂合金纤维。

5.2 Fe 掺杂调控含稀土高熵非晶双相纤维微观结构

Fe0、Fe1、Fe2 和 Fe3 高熵合金纤维的 DSC 曲线如图 5-2 (b)和(c)所示。由 DSC 结果可知，所有曲线均存在明显的 T_g 、 T_x 和 T_i ，表明纤维具有非晶合金的热物理特征，此外，还对 γ 进行计算，相关热物理参数列于表 5-1 中。由表可知，随着 Fe 元素含量的增加， T_g 与 T_i 升高，而 T_x 降低，最终导致 γ 减小。 γ 减小促进纤维内晶体相沉淀析出。值得注意的是，Fe1 与 Fe2 两样品间的 γ 差异较大，表明两样品间可能存在结构变化。纤维样品的原子尺寸差 δ 、混合焓 ΔH_{mix} 和混合熵 ΔS_{mix} 参数总结如表 5-1 所示。所有纤维样品符合高熵非晶判据^[117]： $\delta \geq 9$ ， $-49 \leq \Delta H_{\text{mix}} \leq -5.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ and $7 \leq \Delta S_{\text{mix}} \leq 16 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 。对于所研究的纤维样品， ΔS_{mix} 随着 Fe 含量增加变化较小，但是 ΔH_{mix} 变化较大。Fe 掺杂对于 ΔS_{mix} 影响作用较小，这对于原子堆积密度帮助较小，从而对非晶形成能力的增强作用较小。而随着 Fe 含量增加， ΔH_{mix} 变化较大，并且 ΔH_{mix} 的变化为更小的负值，这与 Fe 掺杂纤维非晶形成能力减弱的趋势一致，表明纤维非晶形成能力的减弱源于 Fe 掺杂所导致的负且绝对值减小的 ΔH_{mix} 。

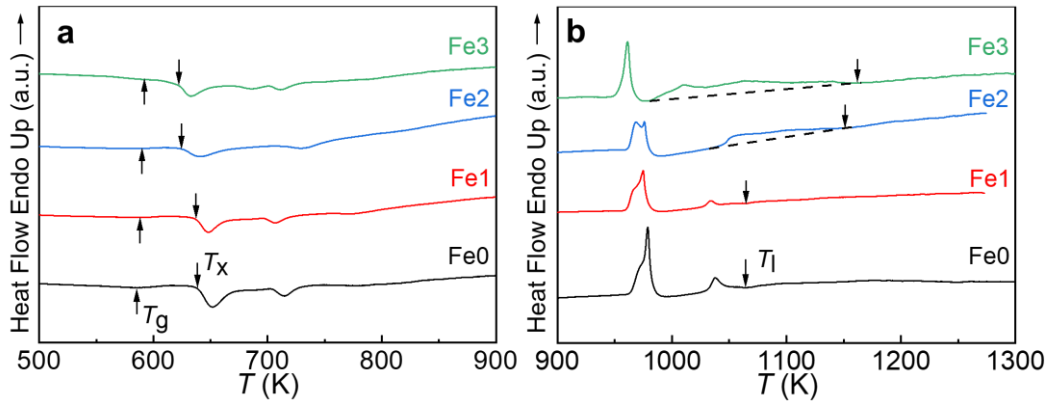


图 5-2 Fe0、Fe1、Fe2 和 Fe3 纤维 DSC 曲线

Fig. 5-2 DSC results of the Fe0、Fe1、Fe2 and Fe3 microwires

(a) 500-900 K

(b) 900-1300 K

表 5-1 Fe 掺杂 Gd-Tb-Co-Al 纤维热物理参数

Table 5-1 The thermophysical parameters of $(\text{Gd}_{36}\text{Tb}_{20}\text{Co}_{20}\text{Al}_{24})_{100-x}\text{Fe}_x$ ($x = 1, 2$ and $3 \text{ at.}\%$) microwires.

合金成分	T_g (K)	T_x (K)	T_i (K)	γ	δ	ΔH_{mix} (kJ mol ⁻¹)	ΔS_{mix} (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
$(\text{Gd}_{36}\text{Tb}_{20}\text{Co}_{20}\text{Al}_{24})_{99}\text{Fe}_1$	588	637	1065	0.385	14.44	-34.08	11.61
$(\text{Gd}_{36}\text{Tb}_{20}\text{Co}_{20}\text{Al}_{24})_{98}\text{Fe}_2$	590	624	1155	0.357	14.56	-33.53	11.84
$(\text{Gd}_{36}\text{Tb}_{20}\text{Co}_{20}\text{Al}_{24})_{97}\text{Fe}_3$	592	622	1162	0.354	14.68	-32.99	12.02

为了获得 Fe 掺杂纤维清晰的纳米尺度结构,对纤维进行透射电镜观察与分析。图 5-3 (a)和(b)分别为 Fe1 纤维的高分辨透射纤维图与选区电子衍射花样。均匀的迷宫状高分辨透射显微图与漫散射晕环选区电子衍射花样共同确认 Fe1 纤维具有完全非晶结构。图 5-3 (c)为 Fe2 纤维高分辨透射显微图和快速傅里叶-反快速傅里叶转换图。对应于高分辨透射显微图 1 区域的快速傅里叶-反快速傅里叶转换图(图 5-3 (c)中含有标记数字 1 的插图)具有明显规则的平行晶体条纹,表明纤维内存在纳米晶相,且纳米晶尺寸约为 3 nm。对应于高分辨透射显微图 2 区域,图 5-3 (c)中含有标记数字 2 的快速傅里叶-反快速傅里叶插图的无序结构特征确认该纤维基体为非晶结构。选区电子衍射花样如图 5-3 (d)所示,从图中可以看出除较强非晶衍射晕环以外还存在较弱的晶体环,再次确认纤维的双相结构。

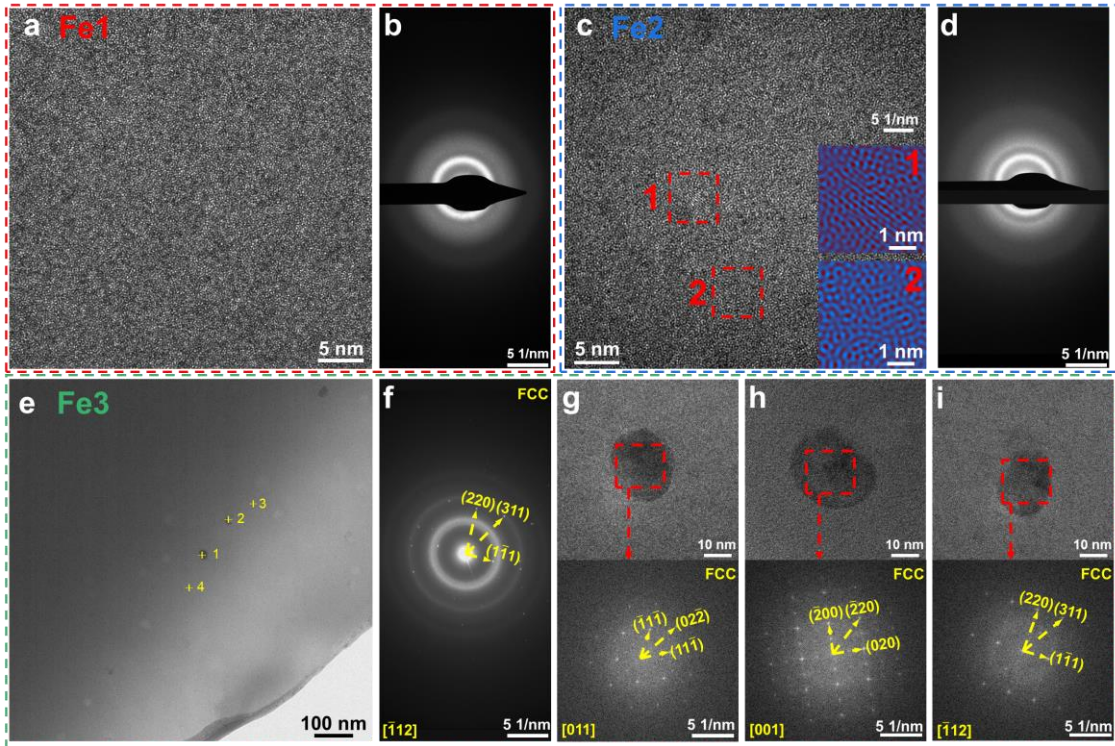


图 5-3 Fe 掺杂纤维 TEM 结果

Fig. 5-3 TEM results of Fe-doped microwires

(a)和(b)分别为 Fe1 纤维高分辨透射显微图和对应的选区电子衍射花样, (c)和(d)分别为 Fe2 纤维高分辨透射显微图和对应的选区电子衍射花样, (c)中标记为 1 与 2 的插图为 Fe2 纤维不同区域的快速傅里叶-反快速傅里叶结果(对应高分辨透射显微图中标记为 1 和 2 的区域), (e)与(f)分别为 Fe3 纤维的明场像与相应的选区电子衍射花样, (g)、(h)与(i)为三个晶带轴下 Fe3 纤维的高分辨显微图(上图)与相应的快速傅里叶变换结果(下图, 对应于 HRTEM 图中的红框), (e)图中, 黄色加号所示为 EDS 分析的点的位置, 其中 1 和 2 号点为纳米晶, 3 和 4 号点为非晶基体。

Fe₃ 纤维表面区域的 TEM 明场像显示明显的双相结构，如图 5-3 (e)所示。进一步通过相应的 SAED 结果可观察到强的晕环外出现了弱的衍射斑点（图 5-3 (f)），从而确定 Fe₃ 纤维具有非晶/纳米晶双相结构。晶体衍射斑点分析确认纳米晶相结构为 FCC。在 SAED 结果中可以观察到衍射杂点，为了进一步确认纳米晶相结构，将晶带轴旋转到三个不同的方向获取 HRTEM 图以进行进一步分析，如图 5-3 (g)、(h)和(i)上图所示。HRTEM 图表明 Fe₃ 纤维纳米晶尺寸约为 27 nm。对应于 HRTEM 图中的红框，FFT 结果确认纳米晶相结构为 FCC（图 5-3 (g)、(h)和(i)下图）。总结以上结果，当 Fe 含量为 0 和 1 at.%时，纤维为完全非晶结构，当 Fe 含量增加到 2 和 3 at.%时，纤维为双相结构，且两纤维纳米晶含量均较低。Fe 掺杂纤维 TEM 结构分析结果与 ΔT_x 和 γ 变化趋势一致。

对 Fe₃ 纤维中非晶基体和纳米晶相元素含量进行测试，如图 5-2 (e)黄色加号和表 5-2 所示。图 5-2 (e)中 1 和 2 号点为纳米晶相位置，3 和 4 号点为非晶相位置。由表 5-2 可知，纳米晶相和非晶相成分具有明显差异。

表 5-2 Fe₃ 纤维 EDS 分析结果(at.%)

Table 5-2 Chemical compositions of the analyzed positions of Fd3 microwires determined by EDS (at.%)

位置	Gd	Tb	Co	Al	Fe
1	45.36	23.61	18.57	10.43	2.03
2	44.11	23.45	19.83	10.6	2.01
3	35.74	14.56	21.57	25.12	3.01
4	34.55	13.87	22.98	26.52	2.08

随着 Fe 含量的增加，纤维非晶形成能力持续减弱。第 1 章对于熔体抽拉技术的介绍提及在纤维制备过程中，粘附层接触区冷却速率较高，而自由表面区的冷却速率较低，因此对于非晶形成能力较弱的非晶合金，接触区促进完全非晶相的形成，自由表面区促进非晶基体中纳米晶的形成^[81,183]。由于 Fe 掺杂造成的合金非晶形成能力减弱以及合金液自由表面区较低的冷却速率共同导致纳米晶的产生。非晶合金熔液中纳米晶生长的促进作用如下：（1）长程原子扩散^[184]，（2）快速原子移动^[123,185]。由于 Fe 掺杂 GdTbCoAl 纤维具有较大的 δ 和 ΔH_{mix} 绝对值，因此合金液具有较高程度的密排堆积，导致原子扩散被动力学抑制^[145,184,186]。此外，Fe 掺杂导致合金粘度增加^[145]，从而导致原子移动速率降低^[146,185]。这些因素导致 Fe 掺杂 GdTbCoAl 合金液中的晶体最终以纳米尺寸存在于纤维中。

5.3 Fe 掺杂提高含稀土高熵非晶双相纤维居里温度和磁热性能

图 5-4 为 Fe0、Fe1、Fe2 和 Fe3 纤维在 $\mu_0 H = 0.02$ T 外磁场下的 FC 热磁曲线。由曲线可知, Fe 含量从 0 增加至 3 at.%, 纤维居里温度升高, 分别为 81(Fe0)、94(Fe1)、100(Fe2)和 108 K(Fe3), 居里温度提高的平均步长约为 9 K。居里温度的提高归因于 RE-Fe 以及 Fe-Fe 原子间强相互作用^[141,187]。

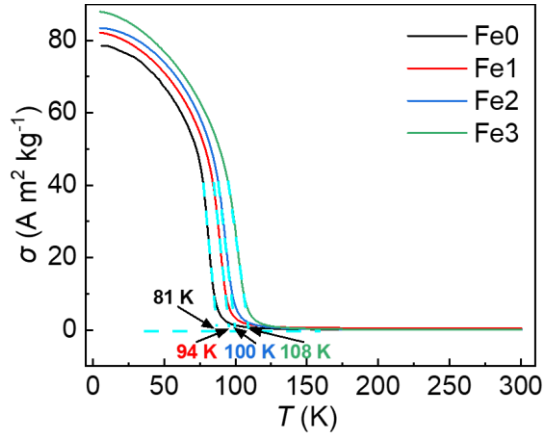


图 5-4 0.02 T 外磁场条件下, Fe0、Fe1、Fe2 和 Fe3 纤维磁化强度随温度变化曲线
Fig. 5-4 Temperature dependence of FC magnetization of Fe0, Fe1, Fe2 and Fe3 microwires under an applied magnetic field of 0.02 T.

图 5-5 为 Fe0、Fe1、Fe2 和 Fe3 纤维在 5 T 外加变化磁场条件下 $|\Delta S_T|$ 随温度变化曲线。随着 Fe 含量的增加, $|\Delta S_T^{\text{pk}}|$ 持续降低, 而 $|\Delta S_T^{\text{pk}}|$ 对应的温度有所升高。Fe 含量由 0 增加至 3 at.%, $|\Delta S_T^{\text{pk}}|$ 由 8.9 仅降至 7.6 $\text{J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$, 如图 5-6 (a)所示, $|\Delta S_T^{\text{pk}}|$ 降低的步长仅为 0.43 $\text{J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ 。 $|\Delta S_T^{\text{pk}}|$ 的小幅下降源于 Fe 取代具有大原子磁矩的 RE 元素。

如图 5-6 (b)所示, $TEC(10)$ 和 $TEC(\text{approx.})$ 随着 Fe 含量的增加均呈降低的趋势。 $TEC(10)$ 和 $TEC(\text{approx.})$ 数值非常接近且均在纤维 $|\Delta S_T^{\text{pk}}|$ 数值范围内, 这表明: (1) $TEC(\text{approx.})$ 作为估算数值的有效性; (2) Fe 掺杂 GdTbCoAl 纤维的磁热曲线制冷温区较宽。

磁熵变曲线半高宽随着 Fe 含量增加而增大, 如图 5-6 (a)所示。尽管单独的磁制冷材料不可能在如此宽的温区内工作, 但是较高的 $|\Delta S_T|$ 以及较宽的制冷温区将促进材料在制冷温区范围内具有较好的制冷能力。纤维在 5 T 外加变化磁场下 RCP 和 RC 数值整理于图 5-6 (b)中, 随着 Fe 含量的增加, 增大的 ΔT_{FWHM} 导致 RCP 和 RC 的增加, Fe3 纤维具有最大的 RCP 和 RC , 分别为 684 J kg^{-1} 和 520 J kg^{-1} 。 ΔT_{FWHM} 的增大可能源于 Fe 掺杂纤维中纳米晶相。具体的影响机制需要对磁热曲线进行进一步的分析。

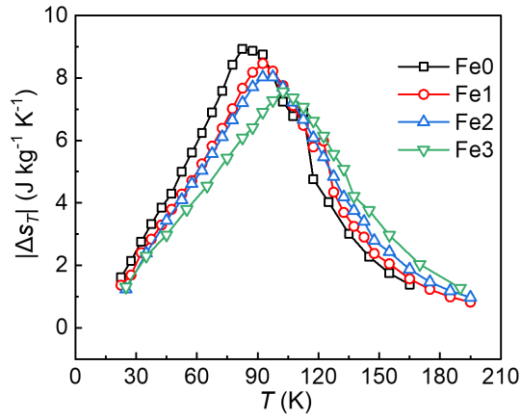


图 5-5 5 T 外磁场条件下, Fe0、Fe1、Fe2 和 Fe3 纤维 $|\Delta s_T|$ 随温度变化曲线

Fig. 5-5 Temperature dependence of $|\Delta s_T|$ for Fe0, Fe1, Fe2 and Fe3 microwires under $\mu_0\Delta H = 5$ T

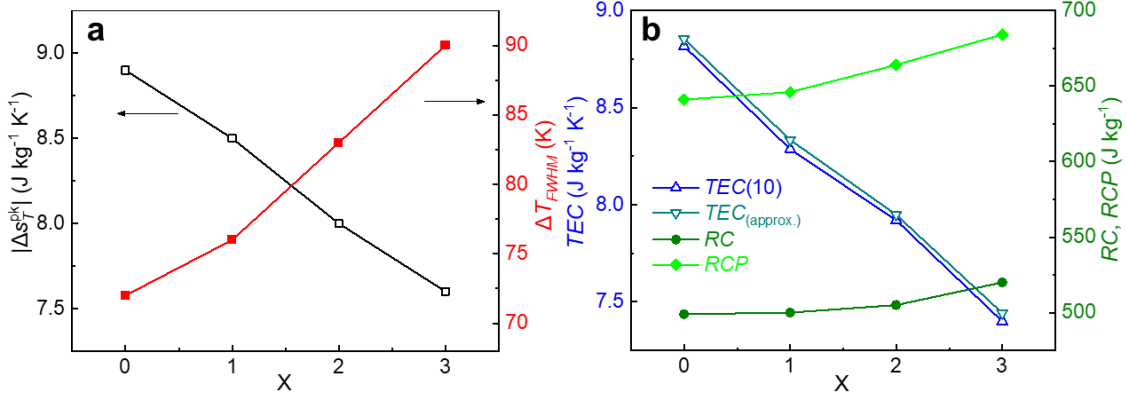


图 5-6 5 T 变化磁场条件下, (a) $|\Delta s_T^{pk}|$ 、 ΔT_{FWHM} 、(b) $TEC(10)$ 、 $TEC_{(approx.)}$ 、 RC 与 RCP 随 Fe 含量变化结果。

Fig. 5-6 The Fe content dependence of (a) $|\Delta s_T^{pk}|$, ΔT_{FWHM} , (b) $TEC(10)$, $TEC_{(approx.)}$, RC and RCP for $\mu_0\Delta H = 5$ T.

使用两种方法确定 Fe0、Fe1、Fe2 和 Fe3 纤维的磁相变特征：(1) Arrott 曲线；(2) 指数 n 判据^[112]。图 5-7 为纤维的 Arrott 曲线，由图可知，在所有测试的温度范围内，所有曲线的切线斜率均为正值，根据 Banerjee 准则^[53]可以判断，所有纤维在居里温度附近的磁相变均为铁磁顺-磁二级相变。

图 5-8 (a)为纤维指数 n 随温度变化曲线，曲线显示典型的二级相变特征，即不存在大于 2 的指数 n ，这与图 5-7 中 Arrott 图结果一致。通常，双相合金的磁热曲线存在多峰的特征，但当两相的磁转变温度非常接近或者第二相含量过低时，曲线将不显现多峰特征，取而代之的是单峰特征。在这种情况下，通常可以通过 $n-T$ 曲线基体以外的极小值对合金第二相的磁相变进行分析^[109,115]。尽管 Fe2 和 Fe3 结构分析表明纤维具有双相结构，但 $n-T$ 曲线(5-8 (a))并不存在基体居里温度对应的极小值以外的极小值。

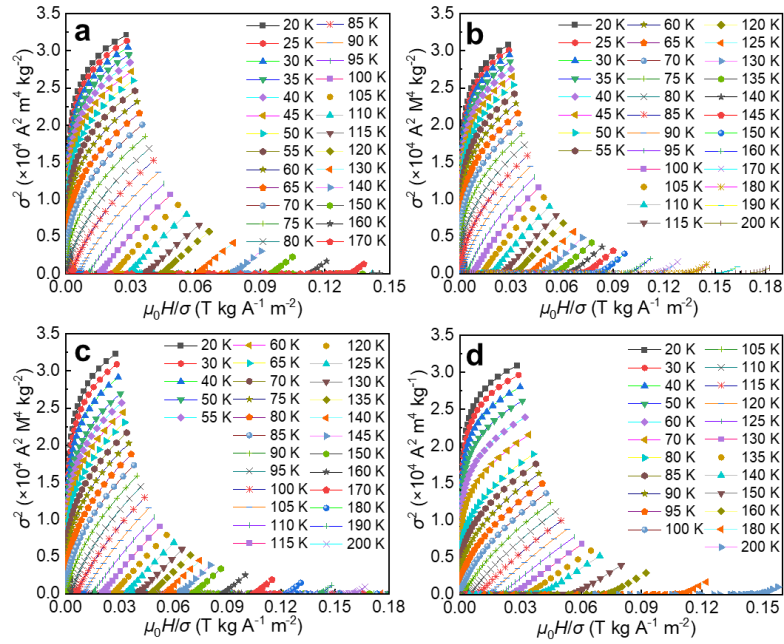


图 5-7 Fe0 (a)、Fe1 (b)、Fe2 (c)和 Fe3 (d)纤维 Arrott 图。

Fig. 5-7 Arrott plots of (a) Fe0, (b) Fe1, (c) Fe2 and (d) Fe3 microwires.

选取 $n = 0.85$ ，计算 $n-T$ 曲线的宽度，宽度随 Fe 含量变化曲线和宽度具体计算过程如图 5-8 (b)及其插图所示。由图可知，Fe3 纤维的 $n-T$ 曲线宽度大幅增大，这与此纤维具有最大的 ΔT_{FWHM} 和最高的纳米晶含量结果一致。Fe 掺杂纤维磁热曲线和 $n-T$ 曲线缺少第二相特征可能是由于两相居里温度接近或者纳米晶含量少所导致的。由图 5-2 (e)和表 5-2 可知，Fe 掺杂纤维两相居里温度存在差异，这使得磁热曲线的 ΔT_{FWHM} 增大。较宽的制冷温区抵消 $|\Delta s_7^{\text{pk}}|$ 微小降低的影响。因此随 Fe 含量增加，纤维制冷效率持续增大。

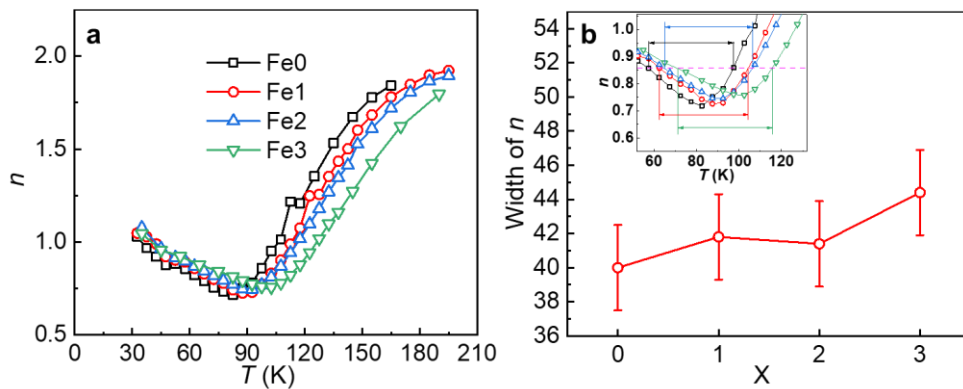


图 5-8 5 T 变化磁场条件下，(a) Fe0、Fe1、Fe2 和 Fe3 纤维指数 n 随温度变化曲线，(b) $n-T$ 曲线宽度随 Fe 含量变化曲线，插图为 $n-T$ 曲线宽度计算方法

Fig. 5-8 (a) The temperature dependence of the exponent n of Fe0, Fe1, Fe2 and Fe3 microwires ($\mu_0 \Delta H = 5 \text{ T}$). (b) The Fe content dependence of the width of $n-T$ curves, with inset showing how the width of $n-T$ curves was obtained.

图 5-9 为 Fe 掺杂高熵非晶纤维 $|\Delta s_T^{pk}|$ 与磁转变温度关系图 (5 T 变化磁场), 图 5-9 同时整理了大部分含稀土高熵非晶合金的磁转变温度和磁热性能。可以明显得观察到 Fe 掺杂纤维磁转变温度分散在一个宽温区, 这一温区远超过高熵非晶合金磁转变温度 < 60 K 的限制。并且, 与大部分含稀土高熵非晶合金对比, Fe 掺杂纤维 $|\Delta s_T^{pk}|$ 较高。

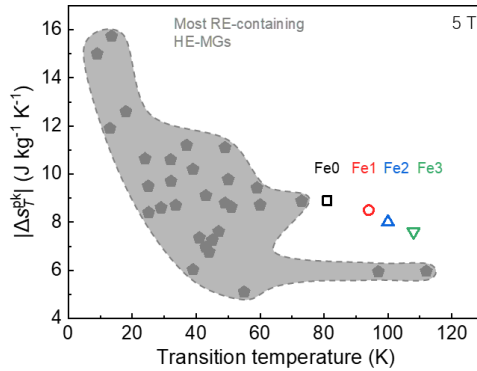


图 5-9 5 T 变化磁场条件下, Fe 掺杂高熵非晶纤维同大部分含稀土高熵非晶合金磁热性能对比图。

Fig. 5-9 MCE performance for Fe-doped HE-MG microwires and most RE-containing HE-MGs for $\mu_0\Delta H = 5$ T.

5.4 电流退火调控含稀土高熵非晶双相纤维纳米晶含量

选择 Fe3 纤维进行电流退火。图 5-10 为电流退火纤维的表面形貌 SEM 图。图片显示退火纤维表面光滑, 表明电流退火并未改变纤维表面形貌。

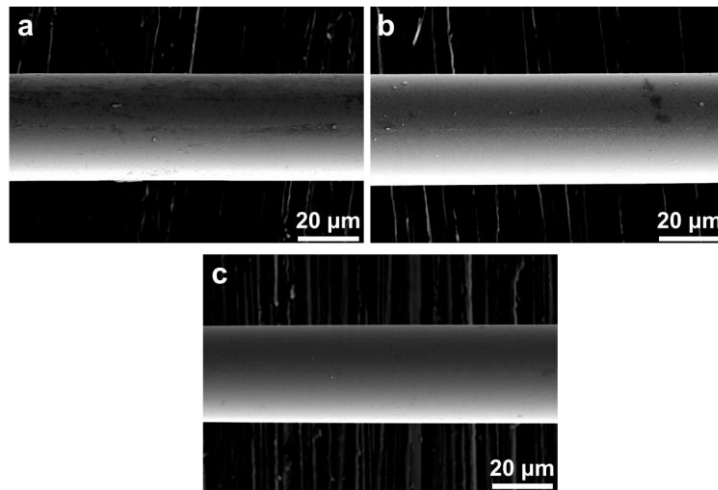


图 5-10 电流退火纤维 SEM 图

Fig. 5-10 SEM images of current annealed microwires
(a) 50×10^6 A m⁻² 纤维 (b) 75×10^6 A m⁻² 纤维
(c) 100×10^6 A m⁻² 纤维

图 5-11 (a)为制备态与电流退火纤维 DSC 结果。结果表明，所有纤维均具有明显晶化峰，表明所有纤维均具有非晶结构。图中箭头表示第一晶化峰初始晶化温度 T_x ，结果表明不同电流密度处理的纤维 T_x 与制备态纤维 T_x 基本一致。故前文所使用的玻璃形成能力判据并不能很好地判断电流退火纤维的玻璃形成能力。因此我们选用非晶相成分分析的常用判据—— T_x 之后第一晶化峰的晶化焓(ΔH_{x1})。

纤维 ΔH_{x1} 随电流密度变化结果如图 5-11 (b)所示，结果表明随着电流密度的增大， ΔH_{x1} 由制备态纤维的 2.94 kJ mol^{-1} 持续降低至 $100 \times 10^6 \text{ A m}^{-2}$ 退火纤维的 1.68 kJ mol^{-1} 。这表明电流密度增加导致纤维非晶相含量降低，意味着电流退火纤维可能含有第二相，且第二相含量随电流密度增大而增加。

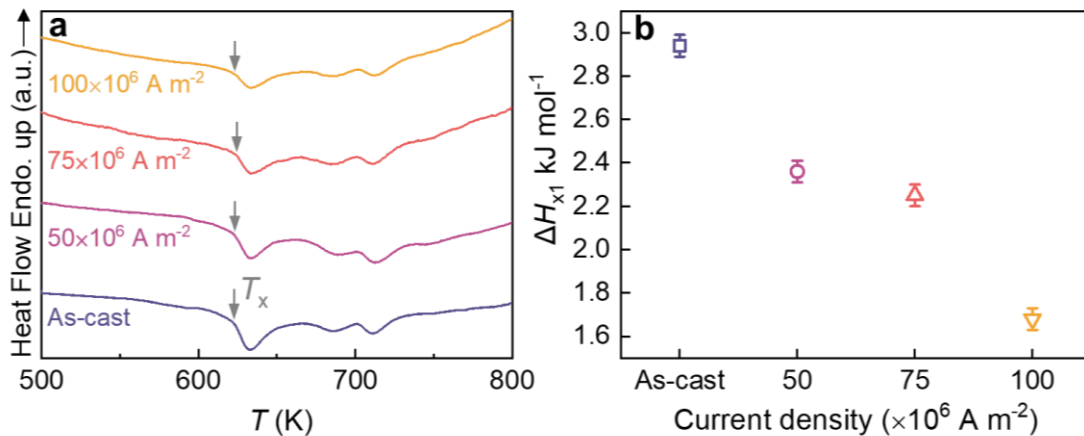


图 5-11 制备态与电流退火纤维热分析结果

Fig. 5-11 Thermal analysis results of the as-cast and current annealed microwires

(a) 制备态、 50×10^6 、 75×10^6 和 $100 \times 10^6 \text{ A m}^{-2}$ 退火纤维 DSC 结果；(b) T_x 之后第一晶化峰的晶化焓随电流密度变化的结果。

图 5-12 为电流退火纤维的 TEM 明场像。由图可知，纤维中纳米晶弥散分布于非晶基体中。图片中标记位置对应的 ESD 分析结果列于表 5-3 中，对比表 5-2 和表 5-3 可知， 50×10^6 和 $75 \times 10^6 \text{ A m}^{-2}$ 退火纤维非晶基体元素含量与制备态纤维非晶基体元素含量接近。这说明 $75 \times 10^6 \text{ A m}^{-2}$ 以下电流密度对纤维非晶基体元素含量影响较小，而当电流密度升高至 $100 \times 10^6 \text{ A m}^{-2}$ ，纤维非晶基体元素含量同制备态纤维非晶基体元素含量差异较大。此外，如表 5-3、图 5-13 和图 5-14 面 EDS 结果所示，电流退火纤维中纳米晶和非晶基体 Co 元素含量存在明显差异。表明退火纤维纳米晶的生成导致纤维非晶相中 Co 含量具有明显的降低趋势。

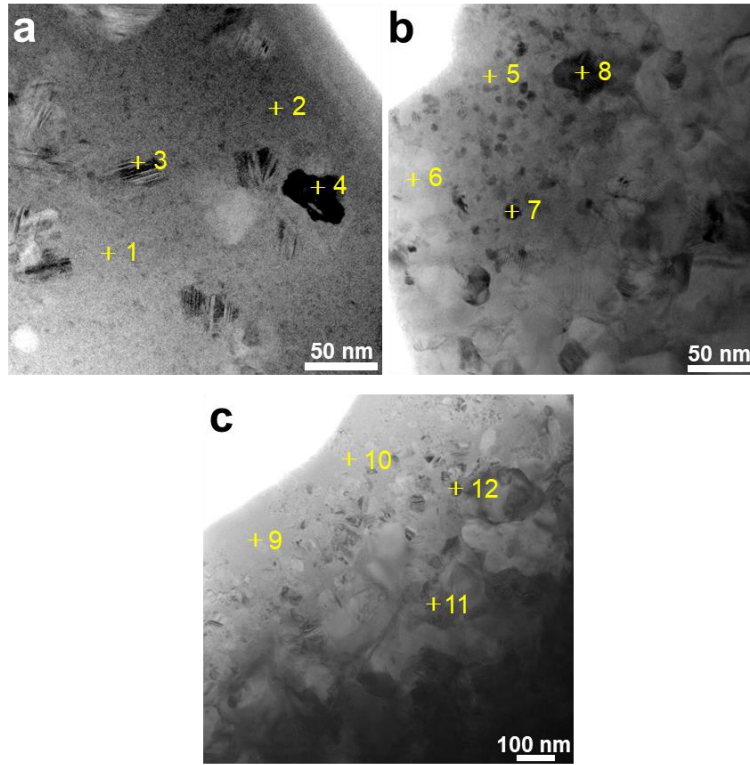


图 5-12 制备态与电流退火纤维的 TEM 明场像，图片中的加号和数字对应点 EDS 分析所选取的位置。

Fig. 5-12 Bright-field TEM images of as-cast and current annealed microwires. The symbols and numbers in the images are the regions corresponding to the positions of point EDS analysis.

(a) $50 \times 10^6 \text{ A m}^{-2}$ 纤维 (b) $75 \times 10^6 \text{ A m}^{-2}$ 纤维

(c) $100 \times 10^6 \text{ A m}^{-2}$ 纤维

表 5-3 EDS 分析得到的纤维中非晶基体与纳米晶相元素含量(at.%)

Table 5-3 Chemical composition of the marked positions analyzed by EDS (at.%).

	Gd	Tb	Co	Al	Fe
1	36.13	18.18	19.7	21.99	4
2	37.06	18.83	20.15	20.38	3.58
3	34.31	16.29	25.76	21.05	2.59
4	35.11	16.24	24.79	21.77	2.09
5	37.65	19.15	19.34	21.35	2.51
6	37.31	18.53	19.11	21.97	3.08
7	34.57	15.67	25.13	21.58	3.05
8	33.79	15.97	25.34	20.48	4.42

表 5-3 (续表)

	Gd	Tb	Co	Al	Fe
9	40.24	20.03	14.76	23.05	1.92
10	40.75	19.57	15.97	22.87	2.84
11	34.25	16.36	25.37	21.13	2.89
12	33.54	17.57	24.15	21.67	3.07

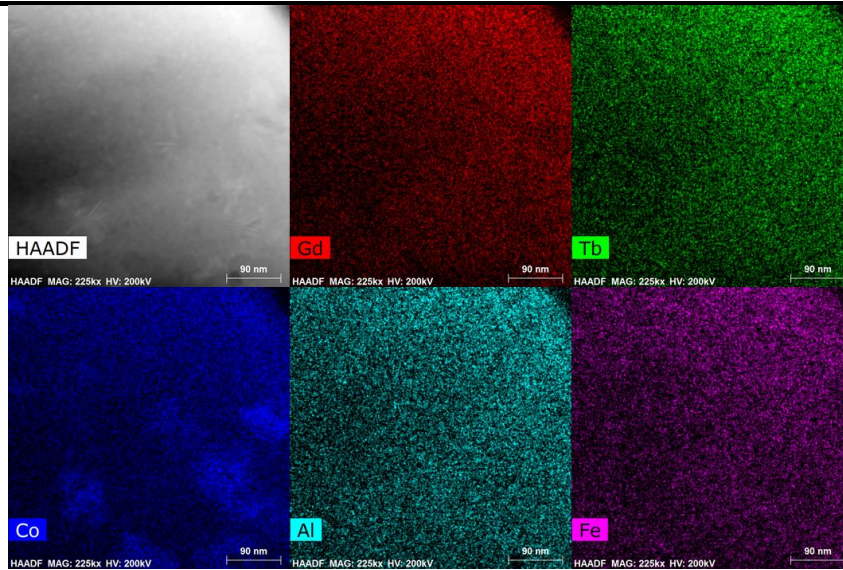


图 5-13 $50 \times 10^6 \text{ A m}^{-2}$ 退火纤维面 EDS 结果

Fig. 5-13 EDS mapping results of $50 \times 10^6 \text{ A m}^{-2}$ annealed microwire

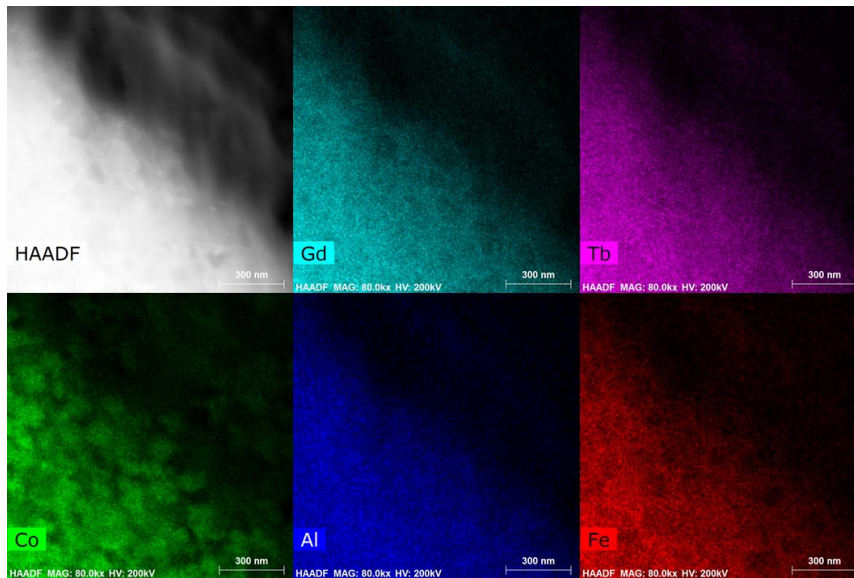


图 5-14 $100 \times 10^6 \text{ A m}^{-2}$ 退火纤维面 EDS 结果

Fig. 5-14 EDS mapping results of $100 \times 10^6 \text{ A m}^{-2}$ annealed microwire

图 5-15 为 $50 \times 10^6 \text{ A m}^{-2}$ 退火纤维单个晶粒选区电子衍射花样，结果显示纳米晶结构为 FCC。图 5-16 (a)和(b)上图和下图分别为 $75 \times 10^6 \text{ A m}^{-2}$ 退火纤维的高分辨图片和 FFT 结果（对应于高分辨图片中的红色虚线框位置），以上结果结合图 5-16 (c)选区电子衍射花样图共同确定纳米晶结构为 FCC。如图 5-17 所示，高分辨图片（(a)和(b)上图）、FFT（(a)和(b)下图，对应于高分辨图片中的红色虚线框位置）和选区电子衍射花样（(c)图）共同确认 $100 \times 10^6 \text{ A m}^{-2}$ 退火纤维纳米晶结构同样为 FCC。此外，根据纤维明场像计算得到的纳米晶含量随电流密度变化结果如图 5-18 所示，结果显示，纳米晶含量随电流密度增大而持续升高，这与 DSC 分析结果一致。

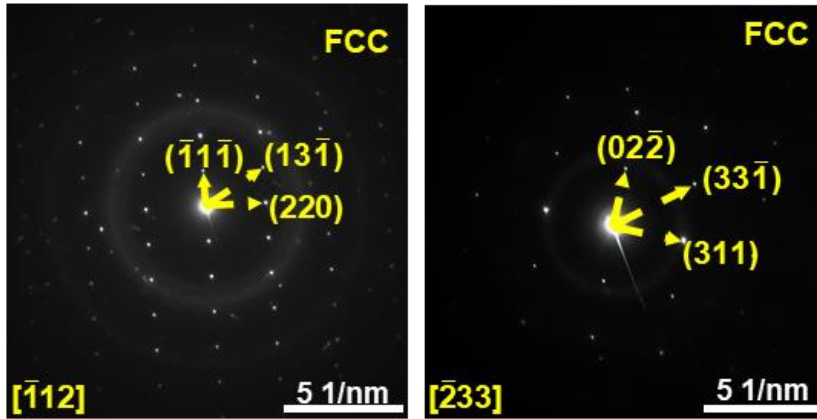


图 5-15 $50 \times 10^6 \text{ A m}^{-2}$ 退火纤维 FFT 结果

Fig. 5-15 FFT results of $50 \times 10^6 \text{ A m}^{-2}$ annealed microwires

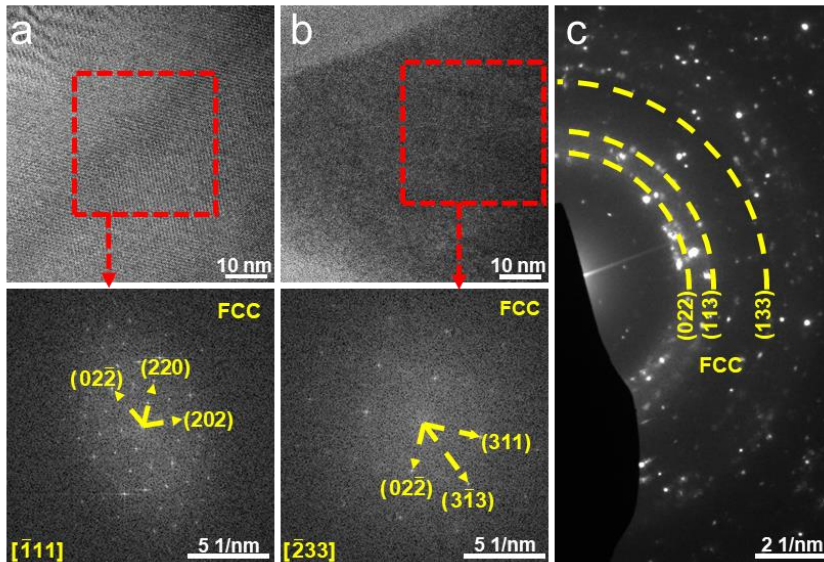


图 5-16 $75 \times 10^6 \text{ A m}^{-2}$ 退火纤维高分辨图片、FFT 结果和选区电子衍射花样

Fig. 5-16 HRTEM, FFT results and SAED patterns of $75 \times 10^6 \text{ A m}^{-2}$ annealed microwires

(a)和(b) 高分辨图片（上图）、FFT 结果（下图）和(c)选区电子衍射花样

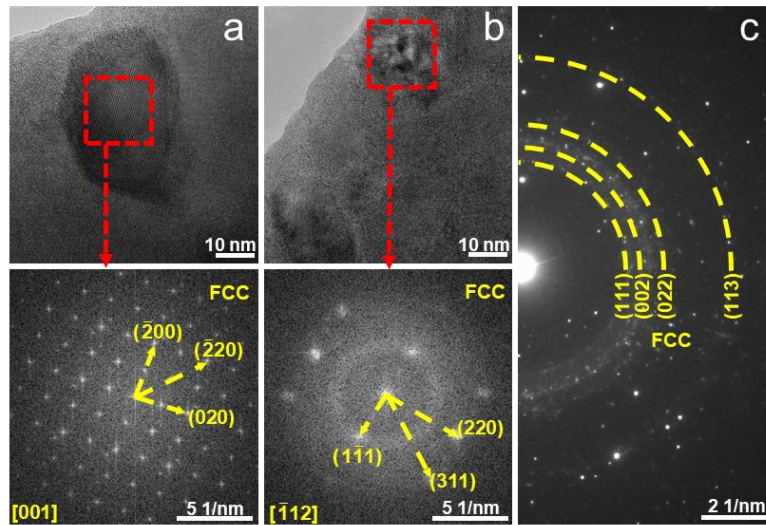


图 5-17 $100 \times 10^6 \text{ A m}^{-2}$ 退火纤维高分辨图片、FFT 结果和选区电子衍射花样

Fig. 5-17 HRTEM, FFT results and SAED patterns of $100 \times 10^6 \text{ A m}^{-2}$ annealed microwires

(a)和(b) 高分辨图片 (上图)、FFT 结果 (下图) 和(c)选区电子衍射花样

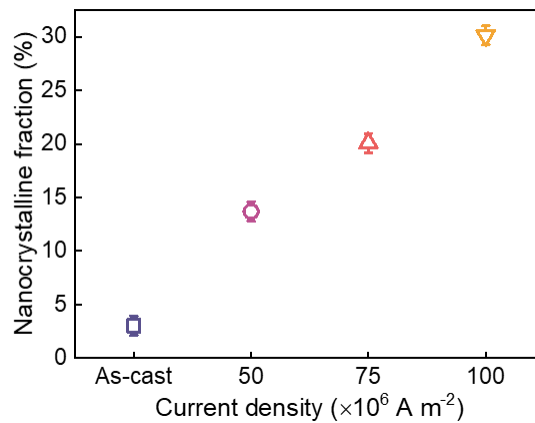


图 5-18 根据 TEM 明场像计算得到的纳米晶含量随电流密度变化结果

Fig. 5-16 The calculated nanocrystalline fraction from bright-field TEM images as a function of current density

5.5 电流退火提高含稀土高熵非晶双相纤维磁热性能和对纤维临界行为的影响

制备态和电流退火纤维在 $\mu_0 \Delta H = 0.5$ 、2 和 5 T 条件下的 $|\Delta S_T|$ - T 曲线分别如图 5-19 (a)、(b)和(c)所示。在低 $\mu_0 \Delta H$ 条件下，即图 5-19 (a)和(b)，电流退火纤维的 $|\Delta S_T|$ - T 曲线显示在峰值温度 $> 90 \text{ K}$ 的主峰外，在 15-55 K 温度区间存在肩峰，这一现象并未在制备态纤维的 $|\Delta S_T|$ - T 曲线中发现。这表明电流退火使新相产生。但在 $\mu_0 \Delta H = 5 \text{ T}$ 条件下，在所有纤维 $|\Delta S_T|$ - T 曲线中均未发现肩峰。图 5-

19 (c)显示 50×10^6 和 $75 \times 10^6 \text{ A m}^{-2}$ 退火纤维与制备态纤维 $|\Delta s_T^{\text{pk}}|$ 非常接近, 而 $100 \times 10^6 \text{ A m}^{-2}$ 退火纤维的 $|\Delta s_T^{\text{pk}}|$ 相较于制备态纤维降低了 22%。 $100 \times 10^6 \text{ A m}^{-2}$ 退火纤维非晶基体中较低的 Co 元素含量(如表 5-3 和图 5-14 所示)导致纤维 $|\Delta s_T^{\text{pk}}|$ 的降低^[72]。此外, 继续对纤维 $|\Delta s_T|$ - T 曲线进行观察可以发现, 各纤维峰值温度与 $\mu_0 \Delta H$ 无关, 制备态、 50×10^6 和 $75 \times 10^6 \text{ A m}^{-2}$ 退火纤维峰值温度为 102.3 K, 但当电流密度增大到 $100 \times 10^6 \text{ A m}^{-2}$ 时, 峰值温度降低至 97.4 K。这是由于相比于制备态纤维, $100 \times 10^6 \text{ A m}^{-2}$ 退火纤维非晶基体元素含量与制备态纤维差异最大, 从而导致峰值温度变化。

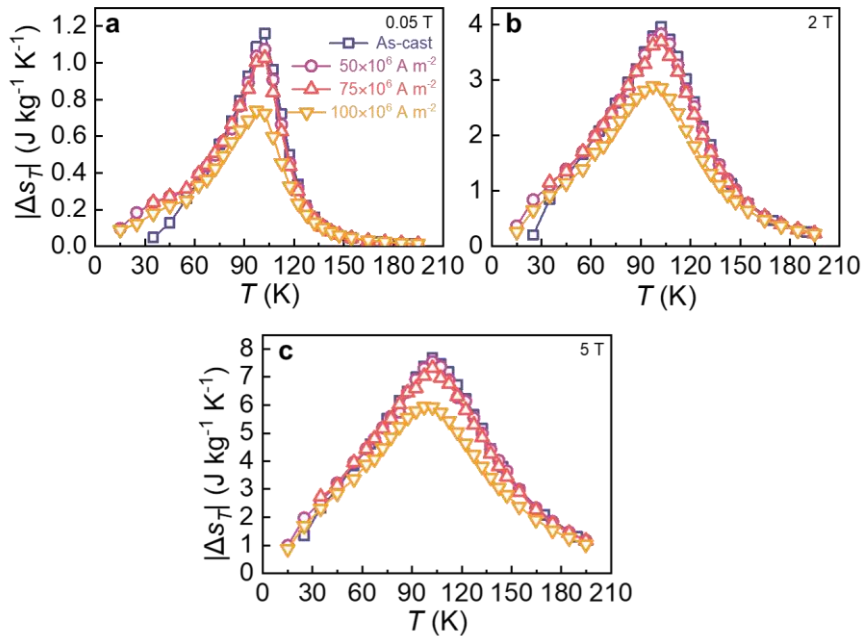


图 5-19 制备态与电流退火纤维的等温总熵变随温度变化曲线, 值得注意的是, 图(b)和 (c)中制备态、 50×10^6 和 $75 \times 10^6 \text{ A m}^{-2}$ 退火纤维由于熵变相近造成曲线重叠。

Fig. 5-19 Temperature dependence of $|\Delta s_T|$ of as-cast and annealed microwires. It should be noted that the magnetocaloric curves of as-cast, 50×10^6 and $75 \times 10^6 \text{ A m}^{-2}$ overlap at (b) and (c) due to their similar $|\Delta s_T|$.

(a) 变化磁场强度为 0.5 T (b) 变化磁场强度为 2 T
(c) 变化磁场强度为 5 T

图 5-20 为制备态和电流退火纤维的 n - T 曲线。在低温处, 所有纤维 n 均趋近于 1, 对应铁磁态, 随着温度的升高, 曲线在居里温度附近降低至最小值(n_{min}), 温度继续升高, 所有纤维 n 均趋近于 2, 对应顺磁态。所有 n - T 曲线均不存在超过 2 的数值, 表明所有纤维磁相变均为二级相变^[112]。纳米晶的存在导致所有纤维 n_{min} 值较高, 这是由于纤维中纳米晶的存在所导致的。如图 5-12、5-13、5-

14、5-15、5-16 和 5-17 所示，电流退火纤维具有非晶/纳米晶双相结构，并且双相之间元素含量存在差异，这导致非晶基体和纳米晶居里温度差异，且相比于制备态纤维，电流退火纤维纳米晶含量较大（如图 5-18 所示），因而电流退火纤维的 $|\Delta S_T|$ - T 曲线的主峰以外出现肩峰。值得注意的是，当电流密度增大至 $100 \times 10^6 \text{ A m}^{-2}$ 时， n_{\min} 数值增加，如图 5-20 的插图所示。

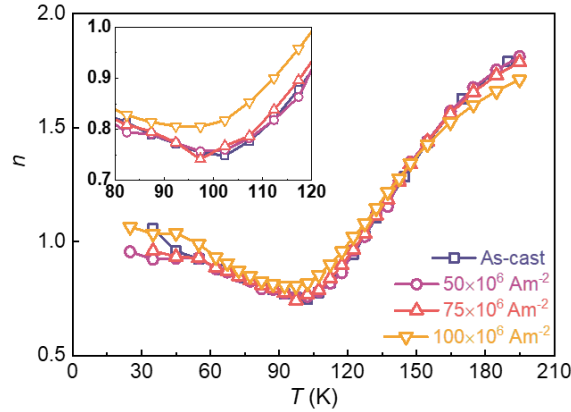


图 5-20 在变化磁场为 5 T 条件下，指数 n 随温度变化曲线，插图为曲线在 $|\Delta S_T^{\text{pk}}|$ 温度附近局部放大图

Fig. 5-20 The temperature dependence of exponent n for $\mu_0 \Delta H = 5 \text{ T}$ with inset showing the enlarged curves at temperatures around T_{\max} .

如图 5-21 (a)所示，制备态和电流退火纤维两个参考温度的缩放磁热曲线可归一化重叠在一条曲线上，表明纤维磁相变均为二级相变，这与图 5-20 的 n - T 曲线和图 5-22 所示 Arrott 曲线斜率均为正值的结果一致。此外，使用一个参考温度缩放磁热曲线可对二级磁相变材料的多相特征进行探究^[107-110]，即使第二相的磁转变温度超过实验温度范围^[107]。如图 5-21 (b)所示，当使用一个参考温度进行磁热曲线缩放，可以发现缩放后曲线重叠效果较差，这是由于四种纤维均具有 $|\Delta S_T|$ - T 曲线中相互重叠的两个二级磁相变相。并且，在 $\Delta S_T / \Delta S_T^{\text{pk}} = 0.7$ 位置，缩放曲线之间的间距 ($\delta\theta$) 在电流密度增大至 $100 \times 10^6 \text{ A m}^{-2}$ 时变得更为明显，如图 5-21 (b)黑色箭头所示。因此，使用两个参考温度可有效去除纤维两个二级磁相变相对 $|\Delta S_T|$ - T 曲线缩放影响。此外，如图 5-21 (c)所示，通过使用两个参考温度，将 $\mu_0 \Delta H = 5 \text{ T}$ 条件下制备态和电流退火纤维磁热曲线进行缩放，可发现各纤维缩放曲线很好的归一化重叠在一起，这表明各纤维临界指数相近。图 5-21 (d)为 $\delta\theta$ 、 n_{\min} 和 ΔT_{FWHM} 随着电流密度变化曲线。在电流密度增大过程中，可观察到 $\delta\theta$ 、 n_{\min} 和 ΔT_{FWHM} 在误差范围内均呈现升高趋势。这是由于电流密度增大造成造成纤维纳米晶含量升高。对于遵循平均场理论的材料，其 $n_{\min} = 2/3$ ，然而，许多具有二级磁相变的非晶磁热材料的 n_{\min} 为 0.75^[106]。四种纤维中，制

制备态、 50×10^6 和 $75 \times 10^6 \text{ A m}^{-2}$ 退火纤维的 n_{\min} 非常接近于 0.75，但是 $100 \times 10^6 \text{ A m}^{-2}$ 退火纤维的 n_{\min} 大于 0.75。电流密度增大造成低居里温度的纳米晶含量持续增多，并且纳米晶和非晶基体居里温度存在差异，因此增大的电流密度持续拓宽纤维制冷温区 (ΔT_{FWHM})。制备态、 50×10^6 、 75×10^6 和 $100 \times 10^6 \text{ A m}^{-2}$ 退火纤维 RCP 数值 ($\mu_0 \Delta H = 5 \text{ T}$) 分别为：686、703、681 和 573 J kg^{-1} 。相较于制备态纤维和报道的磁热高熵非晶合金，使用较小的电流密度 (50×10^6 和 $75 \times 10^6 \text{ A m}^{-2}$) 退火的纤维保持较高的 RCP 。但当电流密度进一步增大至 $100 \times 10^6 \text{ A m}^{-2}$ ，尽管纤维仍保持大 ΔT_{FWHM} ，但降低的 $|\Delta s_T^{\text{pk}}|$ 导致 RCP 显著下降。

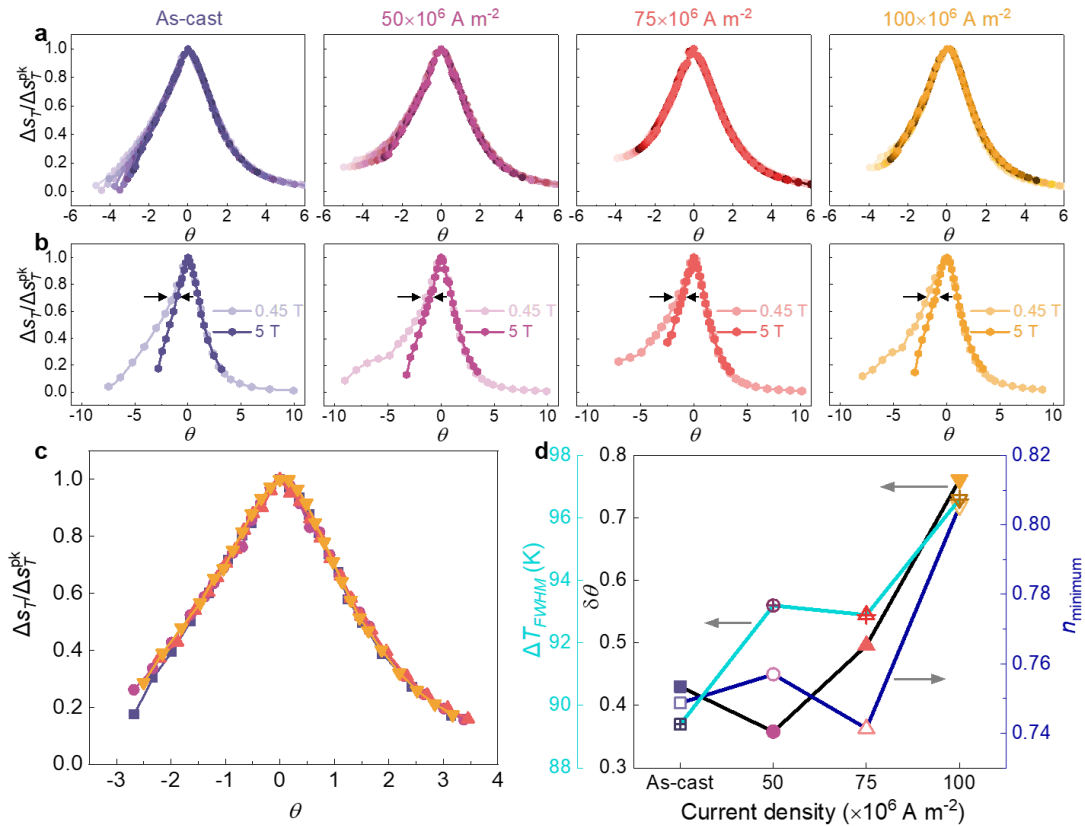


图 5-21 制备态和电流退火纤维磁热曲线分析结果

Fig. 5-21 The analysis results of the magnetocaloric curves of as-cast and current annealed microwires

在外加磁场变化在 0.45 和 5 T 间，使用两个参考温度(a)和一个参考温度(b)进行磁热曲线缩放，黑色箭头表示在 $\Delta s_T / |\Delta s_T^{\text{pk}}| = 0.7$ 位置，两缩放曲线之间的间距；(c) 在外磁场变化为 5 T 条件下，使用两个参考温度获得的不同纤维的缩放磁热曲线的重叠情况；(d) 不同磁热行为参数随电流密度变化结果。

图 5-23 显示四种纤维的 $|\Delta s_T^{\text{pk}}|$ 、 RCP 、 RC 与 $\mu_0 \Delta H$ 的关系曲线，图中虚线所示为拟合曲线，拟合所得结果列于表 5-4 中。由拟合结果可知，使用幂律关系

式(2-3)可对所有曲线进行很好的拟合，这与文献报道的二级磁相变特征一致 [107,188]。值得注意的是， $100 \times 10^6 \text{ A m}^{-2}$ 退火纤维的指数 b 同其他纤维结果差异较大，这与图 5-20 中 n_{\min} 变化情况相同，说明 $100 \times 10^6 \text{ A m}^{-2}$ 退火纤维非晶基体的临界行为同其他纤维存在差异。当电流密度在小于 $75 \times 10^6 \text{ A m}^{-2}$ 范围内，电流退火纤维纳米晶含量对非晶基体元素含量影响较小，因此，在此电流密度之下的退火纤维非晶相临界指数与制备态纤维接近，表明制备态、 50×10^6 和 $75 \times 10^6 \text{ A m}^{-2}$ 退火纤维基体的临界行为相似。当电流密度增大至 $100 \times 10^6 \text{ A m}^{-2}$ 时，升高的纳米晶含量导致非晶基体和纳米晶两相间元素含量差异进一步增大，如表 5-3 所示。最终，此种程度成分差异足够改变退火纤维非晶相的临界指数。此外，通过磁热曲线进行分析，发现纳米晶存在（图 5-19 的 $|\Delta S_T|$ - T 曲线中显示为低于 55 K 的肩峰）对非晶相临界行为不产生影响 [189]。因此，纤维非晶相的临界常数变化只与相元素含量改变有关。然而，如图 5-21 (c)所示，临界常数的变化不足以显著影响缩放 $|\Delta S_T|$ - T 曲线的归一化重叠结果。

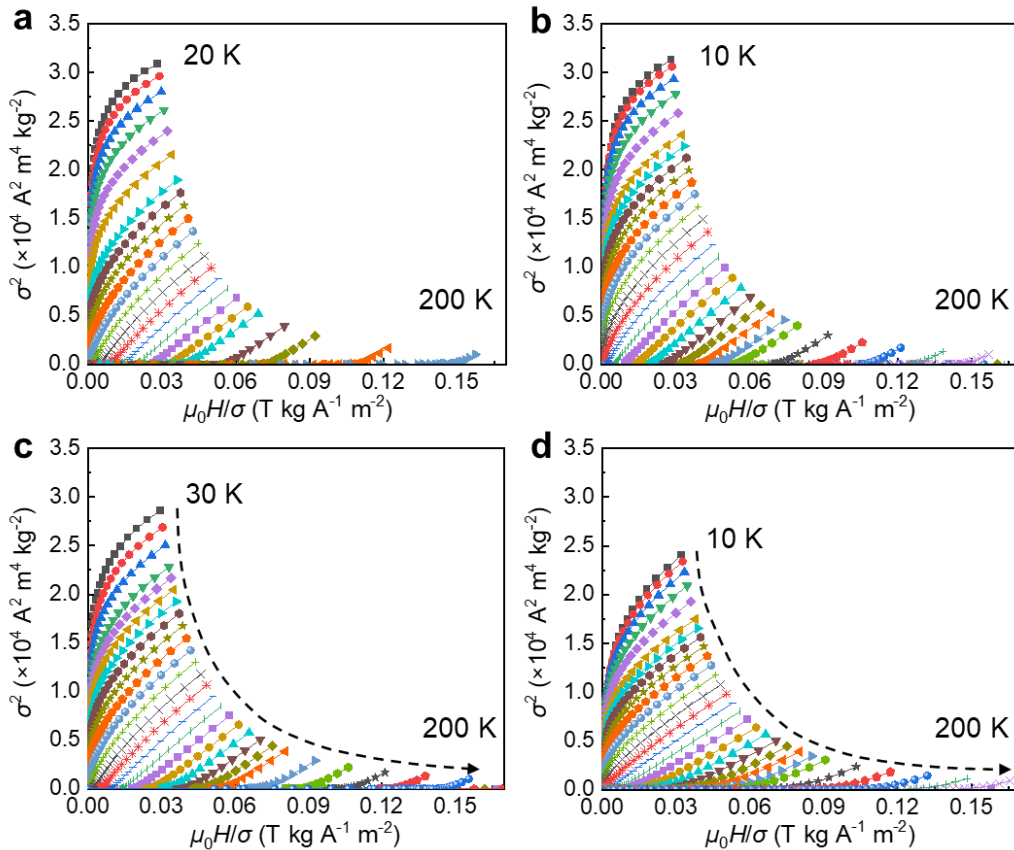


图 5-22 制备态和电流退火纤维 Arrott 曲线

Fig. 5-22 Arrott plots of as-cast and current annealed microwires

- (a) 制备态纤维
- (b) $50 \times 10^6 \text{ A m}^{-2}$ 纤维
- (c) $75 \times 10^6 \text{ A m}^{-2}$ 纤维
- (d) $100 \times 10^6 \text{ A m}^{-2}$ 纤维

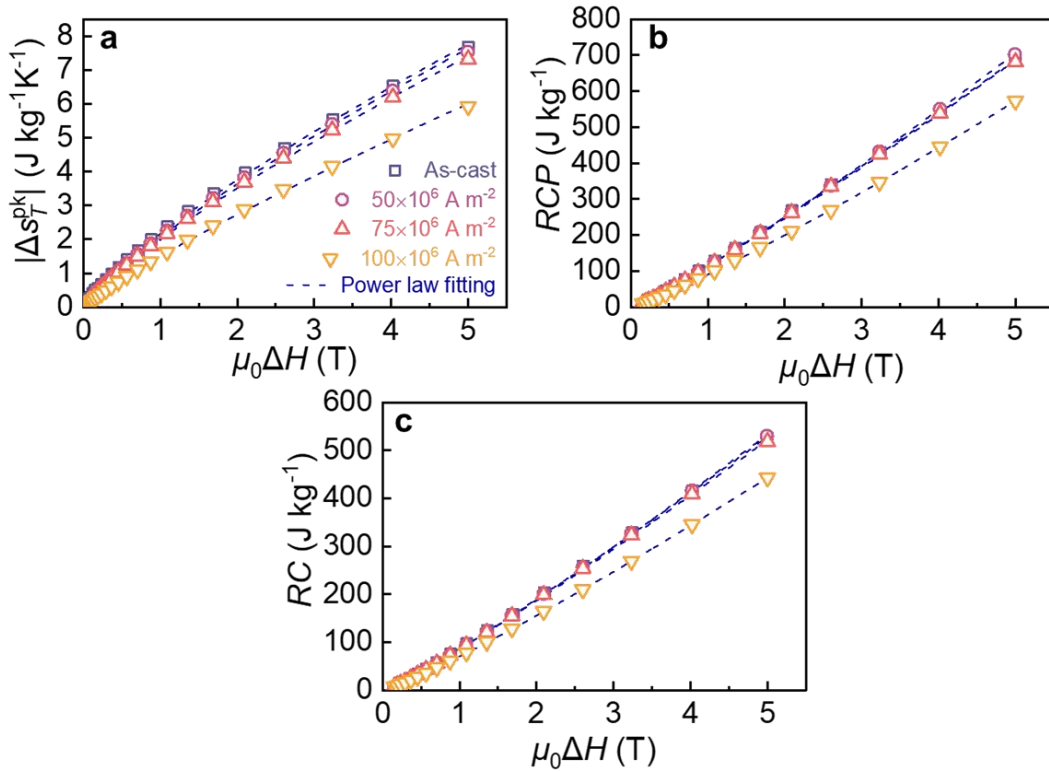


图 5-23 磁热参数与外加磁场变化的关系曲线，以及曲线拟合结果

Fig. 5-23 $\mu_0\Delta H$ dependence of magnetocaloric parameters, and their corresponding fitting results

- (a) 最大总熵变 (b) 相对制冷量
(c) 制冷容量

表 5-4 最大总熵变、相对制冷量和制冷容量与外加磁场变化的关系曲线拟合所得指数 b 和决定系数 R^2

Table 5-4 Exponent b obtained by fitting $\mu_0\Delta H$ dependence of $|\Delta S_T^{pk}|$, RCP and RC for as-cast and annealed microwires, and the coefficient of determination of the fitting, R^2

样品	$b (\Delta S_T^{pk})$	R^2	$b (RCP)$	R^2	$b (RC)$	R^2
As-cast	0.79 ± 0.01	0.99945	1.10 ± 0.01	0.99982	1.12 ± 0.01	0.99981
$50\times 10^6 \text{ A m}^{-2}$	0.81 ± 0.01	0.99945	1.14 ± 0.01	0.99978	1.13 ± 0.01	0.9998
$75\times 10^6 \text{ A m}^{-2}$	0.82 ± 0.01	0.99948	1.12 ± 0.01	0.99972	1.12 ± 0.01	0.99974
$100\times 10^6 \text{ A m}^{-2}$	0.86 ± 0.01	0.9996	1.15 ± 0.01	0.99995	1.14 ± 0.01	0.99994

电流退火纤维两相成分差异扩大制冷温区，同时使相对制冷量提升至优于许多传统磁热合金（单相或多相结构）。图 5-24 为四种纤维与大部分高熵非晶合金磁热性能对比图。由图可知，相比于其他含稀土高熵非晶合金，低电流退火纤维具有在温度限制($< 60 \text{ K}$)之上较好的磁热性能。此外，相比于报道的含稀土高熵非晶合金和传统合金，如双相稀土基非晶合金和无稀土非晶合金，退火

纤维具有较为优异的制冷效率。

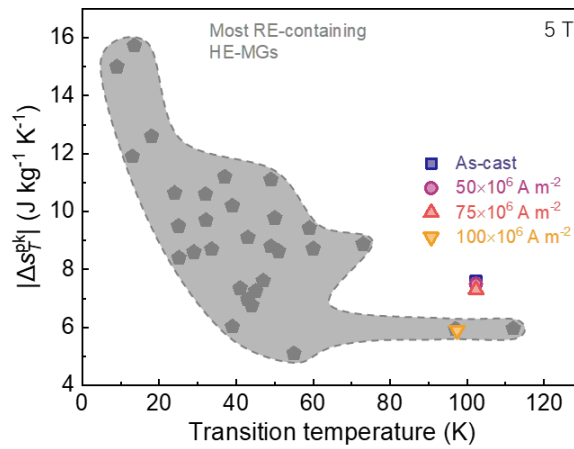


图 5-24 制备态和电流退火纤维与大部分含稀土高熵非晶合金磁热性能对比，图片横纵坐标分别为磁转变温度和最大总熵变峰值（5 T 变化磁场）

Fig. 5-24 MCE performance of as-cast, current annealed microwire and most RE-containing HE-MGs based on $|\Delta S_T^{pk}|$ and transition temperature ($\mu_0\Delta H = 5 \text{ T}$)

5.6 本章小结

(1) Fe 掺杂提高 $(\text{Gd}_{36}\text{Tb}_{24}\text{Co}_{20}\text{Al}_{20})_{100-x}\text{Fe}_x$ ($x = 1, 2$ and $3 \text{ at.}\%$) 高熵合金纤维居里温度最高至 108 K，远高于含稀土高熵非晶合金磁转变温度 $< 60 \text{ K}$ 的限制。Fe 掺杂纤维居里温度升高的平均步长约为 9 K，居里温度的提高是由于 RE-Fe 和 Fe-Fe 原子间强相互作用所导致的。

(2) Fe 掺杂促进非晶/纳米晶双相结构的产生，使纤维制冷温区增宽，并保持较大的 $|\Delta S_T^{pk}|$ ($7.6\text{-}8.9 \text{ J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ ($\mu_0\Delta H = 5 \text{ T}$))，从而提高纤维制冷效率。对比大部分磁热高熵非晶合金，Fe 掺杂 GdTbCoAl 纤维具有较优异的磁热性能的同时，还具有工作温区较高的优点。

(3) 使用电流退火对 $(\text{Gd}_{36}\text{Tb}_{24}\text{Co}_{20}\text{Al}_{20})_{97}\text{Fe}_3$ 纤维进行微观结构调控。TEM 结果显示退火纤维中纳米晶在非晶基体中析出，纳米晶含量和两相成分差异随着电流密度增大而升高，在一定限度内， $(\text{Gd}_{36}\text{Tb}_{24}\text{Co}_{20}\text{Al}_{20})_{97}\text{Fe}_3$ 纤维的磁热性能得到提高，如制冷温区的宽化和 RCP 数值的提高。退火纤维同样具有超越含稀土高熵非晶合金磁转变温度限制 ($< 60 \text{ K}$) 且较优异的磁热性能。

(4) 电流退火纤维非晶基体临界行为不受纳米晶存在的影响，而受基体相元素含量变化影响。使用两个参考温度，消除退火纤维磁热曲线中两相重叠对缩放过程的影响，从而得到具有较好的重合度的缩放磁热曲线。

结 论

本文通过成分设计、熔体抽拉法和电流退火技术，获得第二代含稀土高熵合金纤维，并调控其微观结构。深入探究微观结构对高熵合金磁热性能的影响机制。本论文的主要创造性工作归纳如下：

1. 基于第一代经典稀土高熵合金成分，设计并制备出具有基体/第二相结构为晶体/纳米晶的 $\text{Gd}_{20}\text{Dy}_{20}\text{Ho}_{20}\text{Tb}_{20}\text{Er}_{20}$ 、 $\text{Gd}_{25}\text{Dy}_{25}\text{Ho}_{25}\text{Tb}_{25}$ 和 $\text{Gd}_{25}\text{Dy}_{25}\text{Ho}_{25}\text{Er}_{25}$ 纤维。其中， $\text{Gd}_{25}\text{Dy}_{25}\text{Ho}_{25}\text{Tb}_{25}$ 纤维具有较高的磁转变温度和最大总熵变值。表明减少合金元素数量以增加大 de Gennes 因子稀土元素含量，从而提升高熵合金磁转变温度的成分设计理念的有效性。

2. 根据第一代高熵非晶合金成分，设计并制备出 $\text{Gd}_{25}\text{Tb}_{25}\text{Co}_{25}\text{Al}_{25}$ 和 $\text{Gd}_{25}\text{Tb}_{25}\text{Co}_{25}\text{Fe}_{25}$ 纤维，两种纤维均具有多相结构，结构分别为：非晶/纳米晶和纳米晶（两种结构）/非晶。 $\text{Gd}_{25}\text{Tb}_{25}\text{Co}_{25}\text{Al}_{25}$ 纤维具有克服第一代磁热高熵合金限制的多种优点，如磁转变温度相对较高(78 K)、二级磁相变和相对较高的磁热性能（5 T 变化磁场下， $|\Delta S_T^{\text{pk}}|$ 为 $8.9 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ），并且该样品结构调控相对容易，适合用于探究微观结构调控对高熵合金磁热性能的影响。通过 Fe 替换 Al，提升了纤维磁转变温度，但过量 Fe 的加入形成居里温度过高的富 Fe 相，稀释了纤维磁热性能。

3. 基于 GdTbCoAl 这一合金元素组合，使用共晶混合比例法进行成分设计，并得到具有室温下完全非晶结构的 $\text{Gd}_{36}\text{Tb}_{20}\text{Co}_{20}\text{Al}_{24}$ 高熵合金纤维。此外，同样使用共晶混合比例法设计的 $\text{Dy}_{36}\text{Tb}_{20}\text{Co}_{20}\text{Al}_{24}$ 和 $\text{Ho}_{36}\text{Tb}_{20}\text{Co}_{20}\text{Al}_{24}$ 纤维均具有完全非晶结构（室温），证明了这一成分设计方法的广泛适用性。由室温降温过程中， $\text{Gd}_{36}\text{Tb}_{20}\text{Co}_{20}\text{Al}_{24}$ 纤维具有三种纤维中最大的团簇种类分散度，这导致纤维具有最宽的制冷温区。同等原子比 GdTbCoAl 纤维相比， $\text{Gd}_{36}\text{Tb}_{20}\text{Co}_{20}\text{Al}_{24}$ 纤维具有相似的磁转变温度和最大等温总熵变值，更宽的制冷温区和更大的制冷效率。

4. $(\text{Gd}_{36}\text{Tb}_{20}\text{Co}_{20}\text{Al}_{24})_{100-x}\text{Fe}_x$ ($x = 1, 2$ and 3 at.%) 纤维在 $x = 2$ 和 $x = 3$ 时具有非晶/纳米晶结构。Fe 掺杂合金纤维最大总熵变值均接近于 $\text{Gd}_{36}\text{Tb}_{20}\text{Co}_{20}\text{Al}_{24}$ 纤维 ($x = 0-3$ $|\Delta S_T^{\text{pk}}|$ 区间： $7.6-8.9 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (5 T))，非晶基体与纳米晶相成分差异造成两相居里温度存在差异，从而导致纤维制冷温区和制冷效率均随 Fe 含量增加而增大。纤维居里温度随 Fe 含量增加而升高，最高达到 108 K ($x = 3$)，这

源于稀土-Fe 和 Fe-Fe 原子间的强交互作用，这一温度远超第一代含稀土高熵非晶合金温度限制($< 60 \text{ K}$)。

5. 电流退火使 $(\text{Gd}_{36}\text{Tb}_{20}\text{Co}_{20}\text{Al}_{24})_{97}\text{Fe}_3$ 纤维在非晶基体中生成纳米晶，且纳米晶含量随电流密度增大而增加，这导致非晶和纳米晶两相间存在成分差异，且差异随纳米晶含量增加而扩大，过高的电流密度降低纤维最大总熵变值，而较小的电流密度($50 \times 10^6 \text{ A m}^{-2}$)扩大纤维工作温区的同时提升纤维制冷效率至高于许多传统磁热合金（单相或多相结构）。并且，退火纤维具有在第一代高熵非晶合金温度限制($< 60 \text{ K}$)以上的优异磁热性能。多相特征所造成的缩放磁热曲线的困难，由缩放过程中使用两个参考温度克服。

Conclusions

Through the compositional design, melt-extraction and current annealing techniques, we obtain second-generation rare-earth (RE) containing high-entropy alloy (HEA) microwires. Meantime, we control the microstructure of the microwires. We deeply study the influence mechanism of microstructure on the magnetocaloric effect (MCE) properties of HEAs. The main creative work of this thesis is summarized as follows:

1. Based on the compositions of classic first-generation RE containing HEAs, we design and obtain $Gd_{20}Dy_{20}Ho_{20}Tb_{20}Er_{20}$, $Gd_{25}Dy_{25}Ho_{25}Tb_{25}$ and $Gd_{25}Dy_{25}Ho_{25}Er_{25}$ microwires with matrix/secondary-phase structure of crystalline/nanocrystalline. Among these microwires, $Gd_{25}Dy_{25}Ho_{25}Tb_{25}$ microwires exhibit relatively high transition temperature and maximum isothermal total entropy change ($|\Delta S_T^{pk}|$). This proves the validity of the compositional design concept, i.e., decreasing the number of elements to increase the contents of RE elements with high de Gennes factor leads to the increase of the transition temperature of HEA.

2. According to the compositions of first-generation high-entropy metallic-glasses (HE-MGs) and after compositional design, we obtain $Gd_{25}Tb_{25}Co_{25}Al_{25}$ and $Gd_{25}Tb_{25}Co_{25}Fe_{25}$ microwires. Both microwires possess multi-phase structure. The structures of $Gd_{25}Tb_{25}Co_{25}Al_{25}$ and $Gd_{25}Tb_{25}Co_{25}Fe_{25}$ microwires are amorphous/nanocrystalline and nanocrystalline (two phase structures) /amorphous, respectively. $Gd_{25}Tb_{25}Co_{25}Al_{25}$ microwires exhibit some advantages which overcome the limits of first-generation MCE HEAs, such as relatively high transition temperature (78 K), second-order-magnetic-transition and comparable MCE properties ($|\Delta S_T^{pk}|$ of $8.9 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ for 5 T). In addition, the structure of $Gd_{25}Tb_{25}Co_{25}Al_{25}$ microwires is relatively easy to be tuned, which is suitable for exploring the effect of microstructural control on the MCE properties of HEA. Substituting Al by Fe increases the transition temperature of microwires. However, the $Gd_{25}Tb_{25}Co_{25}Fe_{25}$ microwires show the relatively low MCE properties, which is attributed to dilution effect from the formation of Fe-rich phase with extremely high Curie temperature.

3. Based on the element group of GdTbCoAl and after the compositional design using binary eutectic clusters, we obtain the $Gd_{36}Tb_{20}Co_{20}Al_{24}$ HEA microwires with fully amorphous structure at room temperature. In addition, $Dy_{36}Tb_{20}Co_{20}Al_{24}$ and $Ho_{36}Tb_{20}Co_{20}Al_{24}$ microwires, designed using the same binary eutectic clusters method, possess fully amorphous structure at room temperature, proving the wide validity of this compositional design method. With decreasing temperature from room

to cryogenic temperature, among these microwires, the amorphous structure of $\text{Gd}_{36}\text{Tb}_{20}\text{Co}_{20}\text{Al}_{24}$ microwires possesses the largest dispersion of local clusters, leading to the widest working temperature span (ΔT_{FWHM}) of the microwires. Compared with the equiatomic GdTbCoAl microwires, $\text{Gd}_{36}\text{Tb}_{20}\text{Co}_{20}\text{Al}_{24}$ microwires show the similar transition temperature and $|\Delta s_T^{\text{pk}}|$, a wider ΔT_{FWHM} and a higher cooling efficiency.

4. $(\text{Gd}_{36}\text{Tb}_{20}\text{Co}_{20}\text{Al}_{24})_{100-x}\text{Fe}_x$ ($x = 1, 2$ and 3 at.%) microwires show amorphous/nanocrystalline structure for microwires with $x = 2$ and 3 . The $|\Delta s_T^{\text{pk}}|$ of Fe-doped alloy microwires are close to that of $\text{Gd}_{36}\text{Tb}_{20}\text{Co}_{20}\text{Al}_{24}$ microwires ($|\Delta s_T^{\text{pk}}|$ of $x = 0-3$ range $7.6 - 8.9 \text{ J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ for 5 T). The compositional difference between amorphous matrix and nanocrystalline phase leads to the Curie temperature difference between two phases, resulting in the increase of values of ΔT_{FWHM} and cooling efficiency with increasing Fe content. With minor Fe additions, microwires enable the monotonously tunable Curie temperatures up to 108 K , ascribed to the strong exchange interactions of RE-Fe and Fe-Fe pairs. This temperature is much beyond the typical limit of RE-containing HE-MGs ($< 60 \text{ K}$).

5. Current annealing creates the nanocrystals within the amorphous matrix of $(\text{Gd}_{36}\text{Tb}_{20}\text{Co}_{20}\text{Al}_{24})_{97}\text{Fe}_3$ microwires, in which the crystallites are observed to increase in fraction with the current density magnitude. This leads to a compositional difference between the amorphous matrix and the nanocrystalline phase. The difference increases with the increase of nanocrystal fraction. The high current density decreases the $|\Delta s_T^{\text{pk}}|$ of the microwires. The low current density, i.e., $50 \times 10^6 \text{ A m}^{-2}$, broadens the ΔT_{FWHM} and simultaneously offers cooling efficiency values that are larger than reported values of many conventional MCE amorphous or amorphous/nanocrystal composite alloys. Compared with the first-generation RE-containing HE-MGs, our microwires show comparable magnetocaloric properties at the temperature range surpassing the typical $< 60 \text{ K}$ limit. The multi-phase character leads to challenges in rescaling the magnetocaloric curves, which is overcome by using two reference temperatures during the scaling procedure.

Conclusiones en Español (西班牙语结论)

Mediante la combinación de un adecuado diseño composicional, de la técnica de melt-extraction y del recocido mediante corriente, hemos conseguido obtener microhilos de aleaciones de alta entropía de segunda generación conteniendo tierras raras y controlar su microestructura. Estudiamos en profundidad la influencia de la microestructura en la respuesta magnetocalórica de las HEA. Los resultados originales de esta tesis se resumen en los siguientes puntos:

1. Basándonos en la composición de HEA de primera generación conteniendo tierras raras, diseñamos y obtuvimos microhilos de $Gd_{20}Dy_{20}Ho_{20}Tb_{20}Er_{20}$, $Gd_{25}Dy_{25}Ho_{25}Tb_{25}$ y $Gd_{25}Dy_{25}Ho_{25}Er_{25}$ con matriz cristalina y fase secundaria nanocristalina, De entre estos microhilos, los de $Gd_{25}Dy_{25}Ho_{25}Tb_{25}$ exhiben valores relativamente elevados de temperatura de transición y $|\Delta S_T^{pk}|$. Esto demuestra que el procedimiento de diseño composicional, basado en reducir el número de elementos aumentando el contenido de tierras raras con un elevado factor de de Gennes para conseguir incrementar la temperatura de transición de las HEAs, es factible.

2. Basándonos en las primeras generaciones de vidrios metálicos de alta entropía y tras un adecuado diseño composicional, obtuvimos microhilos de $Gd_{25}Tb_{25}Co_{25}Al_{25}$ y $Gd_{25}Tb_{25}Co_{25}Fe_{25}$. Ambos poseen microestructura bifásica, con una matriz y fase secundaria que son amorfa y nanocristalina en el primer caso y nanocristalina y amorfa en el segundo. Los microhilos de $Gd_{25}Tb_{25}Co_{25}Al_{25}$ presentan ciertas ventajas frente a las aleaciones magnetocalóricas de alta entropía, como son una temperatura de transición relativamente alta (78 K) con transición de fase de segundo orden, manteniendo valores comparables de respuesta magnetocalórica ($|\Delta S_T^{pk}| = 8.9 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ para 5 T). Además, la estructura de los microhilos de $Gd_{25}Tb_{25}Co_{25}Al_{25}$ es relativamente simple de modificar, haciéndola adecuada para explorar el efecto del control microestructural sobre la respuesta magnetocalórica. La sustitución de Al por Fe aumenta la temperatura de transición de los microhilos. Sin embargo, los microhilos de $Gd_{25}Tb_{25}Co_{25}Fe_{25}$ exhiben una respuesta magnetocalórica relativamente baja, lo que se atribuye al efecto de dilución producido por la formación de una fase rica en hierro con una temperatura de transición muy alta debido al alto contenido de este elemento.

3. Basándonos en el conjunto de elementos GdTbCoAl y tras un diseño composicional usando el concepto de clústeres eutécticos binarios, obtuvimos microhilos de $Gd_{36}Tb_{20}Co_{20}Al_{24}$ con estructura completamente amorfa a temperatura ambiente. Adicionalmente, se usó el mismo método para diseñar y obtener microhilos

de $\text{Dy}_{36}\text{Tb}_{20}\text{Co}_{20}\text{Al}_{24}$ y $\text{Ho}_{36}\text{Tb}_{20}\text{Co}_{20}\text{Al}_{24}$, lo que prueba la validez de este método de diseño composicional. La disminución de la temperatura desde el ambiente hasta el rango criogénico hace que la estructura amorfa de los microhilos de $\text{Gd}_{36}\text{Tb}_{20}\text{Co}_{20}\text{Al}_{24}$ se haga más homogénea, conduciendo a un rango relativamente amplio de temperaturas de trabajo (ΔT_{FWHM}). En comparación con los microhilos equiatómicos GdTbCoAl , los microhilos $\text{Gd}_{36}\text{Tb}_{20}\text{Co}_{20}\text{Al}_{24}$ presentan una temperatura de transición y una $|\Delta S_T^{\text{pk}}|$ similares, con un ΔT_{FWHM} más ancho y una capacidad de refrigeración mayor.

4. Los microhilos de $(\text{Gd}_{36}\text{Tb}_{20}\text{Co}_{20}\text{Al}_{24})_{100-x}\text{Fe}_x$ ($x = 1, 2$ y 3 % atómico) muestran una microestructura bifásica amorfa/nanocristalina para $x = 2$ y 3 . La $|\Delta S_T^{\text{pk}}|$ de los microhilos dopados con Fe está próxima a la de $\text{Gd}_{36}\text{Tb}_{20}\text{Co}_{20}\text{Al}_{24}$ (en el rango de $7.6 - 8.9 \text{ J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ para 5 T). La diferencia composicional entre la matriz amorfa y la fase nanocristalina produce una diferencia en la temperatura de Curie de ambas fases, dando lugar al incremento de ΔT_{FWHM} y de la capacidad de refrigeración a medida que aumenta el contenido de Fe. Las pequeñas adiciones de Fe facilitan el ajuste de la temperatura de Curie de los microhilos hasta 108K, debido a la intensa interacción de canje entre los pares RE-Fe y Fe-Fe. Esta temperatura es mucho mayor que el límite típico de las aleaciones de alta entropía conteniendo tierras raras (<60 K).

5. El recocido mediante corriente produce la formación de nanocristales en la matriz amorfa de microhilos de $(\text{Gd}_{36}\text{Tb}_{20}\text{Co}_{20}\text{Al}_{24})_{97}\text{Fe}_3$, con una fracción que aumenta con el incremento de la densidad de corriente. Esto induce una diferencia composicional entre la matriz amorfa y los nanocristales, que aumenta con la fracción cristalina. Densidades de corriente elevadas producen una disminución de la $|\Delta S_T^{\text{pk}}|$ de los microhilos. Corrientes menores, del orden de $50 \times 10^6 \text{ A m}^{-2}$, ensanchan la ΔT_{FWHM} y producen una capacidad de refrigeración que es mayor que muchos de los valores publicados para aleaciones amorfas o para composites amorfo/nanocristal. La comparación con la primera generación de vidrios metálicos de alta entropía conteniendo tierras raras pone de manifiesto que nuestros microhilos muestran valores comparables de respuesta magnetocalórica en un rango de temperatura superior al límite típico de 60 K. El carácter multifásico presenta retos para el escalado de las curvas de entropía en la región crítica, lo que se solventa mediante el uso de dos temperaturas de referencia

参考文献

- [1] IEA. Cooling[R/OL]. (2021-11) [2021-11-15]. <https://www.iea.org/reports/cooling>.
- [2] PHAN M H, YU S C. Review of the magnetocaloric effect in manganite materials[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2007, 308 (2): 325-340.
- [3] 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[J]. *Progress in Materials Science*, 2018, 93: 112-232.
- [4] MORENO-RAMÍREZ L M. Methods for the analysis of thermomagnetic phase transitions of magnetocaloric materials[D]. Seville: University of Seville, 2019.
- [5] LAW J Y, DÍAZ-GARCÍA Á, MORENO-RAMÍREZ L M, FRANCO V. Increased magnetocaloric response of FeMnNiGeSi high-entropy alloys[J]. *Acta Materialia*, 2021, 212: 116931.
- [6] LAW J Y, MORENO-RAMÍREZ L M, DÍAZ-GARCÍA Á, MARTÍN-CID A, KOBAYASHI S, KAWAGUCHI S, NAKAMURA T, FRANCO V. MnFeNiGeSi high-entropy alloy with large magnetocaloric effect[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 855: 157424.
- [7] LUO L, SHEN H X, BAO Y, YIN H B C, JIANG S D, HUANG Y J, GUO S, GAO S Y, XING D W, LI Z, SUN J F. Magnetocaloric effect of melt-extracted high-entropy Gd₁₉Tb₁₉Er₁₈Fe₁₉Al₂₅ amorphous microwires[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2020, 507: 166856.
- [8] FU H, MA Z, ZHANG X J, WANG D H, TENG B H, BALFOUR E A. Table-like magnetocaloric effect in the Gd-Co-Al alloys with multi-phase structure[J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 104 (7): 072401.
- [9] LIU J S, HUANG M F, WU M J, ZHANG Y, CAO G Y, LI Z, CHEN H N, YU T C, WANG X F, LIU R, QU G D, PANG M Y, SHEN H X. Effect of current annealing treatment on magnetic properties of Gd-Al-Co-Fe metallic microfibers[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 855: 157231.
- [10] KUZ'MIN M D. Factors limiting the operation frequency of magnetic refrigerators[J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 90 (25): 251916.
- [11] VUARNOZ D, KAWANAMI T. Numerical analysis of a reciprocating active magnetic regenerator made of gadolinium wires[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2012, 37: 388-395.

- [12] KITANOVSKI A, TUŠEK J, TOMC U, PLAZNIK U, OŽBOLT M, POREDOŠ A, Magnetocaloric energy conversion[M]. Switzerland: Springer International Publishing, 2015.
- [13] WEISS P, PICCARD A. Le phénomène magnétocalorique[J]. Journal de Physique Théorique et Appliquée, 1917, 7 (1): 103-109.
- [14] WEISS P. Le phénomène magnéto-calorique[J]. Journal de Physique et le Radium, 1921, 2 (6): 161-182.
- [15] GIGUÈRE A, FOLDEAKI M, RAVI GOPAL B, CHAHINE R, BOSE T K, FRYDMAN A, BARCLAY J A. Direct Measurement of the “Giant” Adiabatic Temperature Change in $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ [J]. Physical Review Letters, 1999, 83 (11): 2262-2265.
- [16] 沈红先. GdAlCo 合金纤维的熔体抽拉制备及磁热性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2017.
- [17] WOOD M E, POTTER W H. General analysis of magnetic refrigeration and its optimization using a new concept: maximization of refrigerant capacity[J]. Cryogenics, 1985, 25 (12): 667-683.
- [18] GRIFFITH L D, MUDRYK Y, SLAUGHTER J, PECHARSKY V K. Material-based figure of merit for caloric materials[J]. Journal of Applied Physics, 2018, 123 (3): 034902.
- [19] LAW J Y, FRANCO V, Magnetocaloric composite materials. In: Brabazon D (ed.). encyclopedia of materials: composites[M]. Oxford: Elsevier, 2021, 2: 461-472.
- [20] 罗强. 稀土基块体金属玻璃的磁性及磁热效应[D]. 北京: 中国科学院物理研究所, 2008.
- [21] HASHIMOTO T, KUZUHARA T, SAHASHI M, INOMATA K, TOMOKIYO A, YAYAMA H. New application of complex magnetic materials to the magnetic refrigerant in an Ericsson magnetic refrigerator[J]. Journal of Applied Physics, 1987, 62 (9): 3873-3878.
- [22] SHEN B G, SUN J R, HU F X, ZHANG H W, CHENG Z H. Recent progress in exploring magnetocaloric materials[J]. Advanced Materials, 2009, 21 (45): 4545-4564.
- [23] GIAUQUE W F, MACDOUGALL D P. Attainment of Temperatures Below 1° Absolute by Demagnetization of $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [J]. Physical Review, 1933, 43 (9): 768.
- [24] JAEGER G. The Ehrenfest classification of phase transitions: introduction and evolution[J]. Archive for history of exact sciences, 1998, 53 (1): 51-81.
- [25] 薛琳. 近室温大磁熵变 Gd 基块体金属玻璃磁热性能研究[D]. 南京: 东

南大学, 2020.

- [26] BROWN G V. Magnetic heat pumping near room temperature[J]. *Journal of Applied Physics*, 1976, 47 (8): 3673-3680.
- [27] NIKITIN S A, MYALIKGULYEV G, TISHIN A M, ANNAORAZOV M P, ASATRYAN K A, TYURIN A L. The magnetocaloric effect in $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$ compound[J]. *Physics Letters A*, 1990, 148 (6-7): 363-366.
- [28] PECHARSKY V K, GSCHNEIDNER JR. K A. Giant magnetocaloric effect in $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$ [J]. *Physical Review Letters*, 1997, 78 (23): 4494-4497.
- [29] HU F X, SHEN B G, SUN J R, WANG G J, CHENG Z H. Very large magnetic entropy change near room temperature in $\text{LaFe}_{11.2}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ [J]. *Applied Physics Letters*, 2002, 80 (5): 826-828.
- [30] TEGUS O, BRUCK E, BUSCHOW K H, DE BOER F R. Transition-metal-based magnetic refrigerants for room-temperature applications[J]. *Nature*, 2002, 415 (6868): 150-152.
- [31] LUO Q, WANG W H. Magnetocaloric effect in rare earth-based bulk metallic glasses[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, 495 (1): 209-216.
- [32] WASKE A, HERMANN H, MATTERN N, SKOKOV K, GUTFLEISCH O, ECKERT J. Magnetocaloric effect of an Fe-based metallic glass compared to benchmark gadolinium[J]. *Journal of Applied Physics*, 2012, 112 (12): 123918.
- [33] LIU G L, ZHAO D Q, BAI H Y, WANG W H, PAN M X. Room temperature table-like magnetocaloric effect in amorphous $\text{Gd}_{50}\text{Co}_{45}\text{Fe}_5$ ribbon[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2016, 49 (5): 055004.
- [34] LAW J Y, FRANCO V. Pushing the limits of magnetocaloric high-entropy alloys[J]. *APL Materials*, 2021, 9: 080702.
- [35] 张勇, 先进高熵合金技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2019.
- [36] WANG X, GUO W, FU Y Z. High-entropy alloys: emerging materials for advanced functional applications[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9 (2): 663-701.
- [37] GAO M C, YE H J W, LIAW P K, ZHANG Y, High-entropy alloys fundamentals and applications[M]. Switzerland: Springer International Publishing, 2016.
- [38] ZHANG Y, ZUO T T, TANG Z, GAO M C, DAHMEN K A, LIAW P K, LU Z P. Microstructures and properties of high-entropy alloys[J]. *Progress in Materials Science*, 2014, 61: 1-93.
- [39] GLUDOVATZ B, HOHENWARTER A, CATOOR D, CHANG E H, GEORGE E P, RITCHIE R O. A fracture-resistant high-entropy alloy for

- cryogenic applications[J]. *Science*, 2014, 345 (6201): 1153-1158.
- [40] LI Z M, PRADEEP K G, DENG Y, RAABE D, TASAN C C. Metastable high-entropy dual-phase alloys overcome the strength-ductility trade-off[J]. *Nature*, 2016, 534 (7606): 227-230.
- [41] PRAVEEN S, ANUPAM A, TILAK R, KOTTADA R S. Phase evolution and thermal stability of AlCoCrFe high entropy alloy with carbon as unsolicited addition from milling media[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2018, 210: 57-61.
- [42] CHUANG M H, TSAI M H, WANG W R, LIN S J, YEH J W. Microstructure and wear behavior of $Al_xCo_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_y$ high-entropy alloys[J]. *Acta Materialia*, 2011, 59 (16): 6308-6317.
- [43] LIU C, LI Z M, LU W J, BAO Y, XIA W Z, WU X X, ZHAO H, GAULT B, LIU C L, HERBIG M, FISCHER A, DEHM G, WU G, RAABE D. Reactive wear protection through strong and deformable oxide nanocomposite surfaces[J]. *Nature Communications*, 2021, 12 (1): 5518.
- [44] SHANG C Y, AXINTE E, GE W J, ZHANG Z T, WANG Y. High-entropy alloy coatings with excellent mechanical, corrosion resistance and magnetic properties prepared by mechanical alloying and hot pressing sintering[J]. *Surfaces and Interfaces*, 2017, 9: 36-43.
- [45] YEH J W, CHEN S K, LIN S J, GAN J Y, CHIN T S, SHUN T T, TSAU C H, CHANG S Y. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2004, 6 (5): 299-303.
- [46] CANTOR B, CHANG I T H, KNIGHT P, VINCENT A J B. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2004, 375-377: 213-218.
- [47] ZHANG W R, LIAW P K, ZHANG Y. Science and technology in high-entropy alloys[J]. *Science China Materials*, 2018, 61 (1): 2-22.
- [48] ZHANG Y. High-entropy materials a brief introduction[M]. Singapore: Springer, 2019.
- [49] HUO J T, HUO L S, MEN H, WANG X M, INOUE A, WANG J Q, CHANG C T, LI R W. The magnetocaloric effect of Gd-Tb-Dy-Al-M (M = Fe, Co and Ni) high-entropy bulk metallic glasses[J]. *Intermetallics*, 2015, 58: 31-35.
- [50] XUE L, SHAO L L, LUO Q, SHEN B L. $Gd_{25}RE_{25}Co_{25}Al_{25}$ (RE = Tb, Dy and Ho) high-entropy glassy alloys with distinct spin-glass behavior and good magnetocaloric effect[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 790: 633-639.

- [51] YUAN Y, WU Y, TONG X, ZHANG H, WANG H, LIU X J, MA L, SUO H L, LU Z P. Rare-earth high-entropy alloys with giant magnetocaloric effect[J]. *Acta Materialia*, 2017, 125: 481-489.
- [52] TARI A, *The specific heat of matter at low temperatures*[M]. London: World Scientific, 2003.
- [53] BANERJEE B K. On a generalised approach to first and second order magnetic transitions[J]. *Physics Letters*, 1964, 12 (1): 16-17.
- [54] WU K N, LIU C, LI Q, HUO J T, LI M C, CHANG C T, SUN Y F. Magnetocaloric effect of Fe₂₅Co₂₅Ni₂₅Mo₅P₁₀B₁₀ high-entropy bulk metallic glass[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2019, 489: 165404.
- [55] BELYEA D D, LUCAS M S, MICHEL E, HORWATH J, MILLER C W. Tunable magnetocaloric effect in transition metal alloys[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5 (1): 15755.
- [56] NA S M, LAMBERT P K, KIM H, PAGLIONE J, JONES N J. Thermomagnetic properties and magnetocaloric effect of FeCoNiCrAl-type high-entropy alloys[J]. *AIP Advances*, 2019, 9 (3): 035010.
- [57] DONG Z Q, WANG Z J, YIN S H. Magnetic properties and magneto-caloric effect (MCE) in Cu₂₂Al₁₈Ho₂₂Tm₂₀Gd₁₈ amorphous ribbons[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2020, 514: 167270.
- [58] HUO J T, HUO L S, LI J W, MEN H, WANG X M, INOUE A, CHANG C T, WANG J Q, LI R W. High-entropy bulk metallic glasses as promising magnetic refrigerants[J]. *Journal of Applied Physics*, 2015, 117 (7): 073902.
- [59] SHENG W, WANG J Q, WANG G, HUO J T, WANG X M, LI R W. Amorphous microwires of high entropy alloys with large magnetocaloric effect[J]. *Intermetallics*, 2018, 96: 79-83.
- [60] LI L W, XU C, YUAN Y, ZHOU S Q. Large refrigerant capacity induced by table-like magnetocaloric effect in amorphous Er_{0.2}Gd_{0.2}Ho_{0.2}Co_{0.2}Cu_{0.2} ribbons[J]. *Materials Research Letters*, 2018, 6 (8): 413-418.
- [61] ZHANG Y K, WU B B, GUO D, WANG J, REN Z M. Magnetic properties and promising cryogenic magneto-caloric performances of Gd₂₀Ho₂₀Tm₂₀Cu₂₀Ni₂₀ amorphous ribbons[J]. *Chinese Physics B*, 2021, 30 (1): 017501.
- [62] DONG Z Q, WANG Z J, YIN S H. Magnetic properties and large cryogenic magneto-caloric effect of Er_{0.2}Tm_{0.2}Ho_{0.2}Cu_{0.2}Co_{0.2} amorphous ribbon[J]. *Intermetallics*, 2020, 124: 106879.
- [63] LI J, XUE L, YANG W M, YUAN C C, HUO J T, SHEN B L. Distinct spin glass behavior and excellent magnetocaloric effect in Er₂₀Dy₂₀Co₂₀Al₂₀RE₂₀

- (RE = Gd, Tb and Tm) high-entropy bulk metallic glasses[J]. *Intermetallics*, 2018, 96: 90-93.
- [64] CAI M J, LUO Q, ZENG Q S, SHEN B L. Combined effect of demagnetization field and magnetic anisotropy on magnetocaloric behavior and magnetocaloric-magneto-resistance correlation in GdTmErCoAl high-entropy amorphous alloy[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2021, 528: 167817.
- [65] HUO J T, WANG J Q, WANG W H. Denary high entropy metallic glass with large magnetocaloric effect[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 776: 202-206.
- [66] PANG C M, CHEN L, XU H, GUO W, LV Z W, HUO J T, CAI M J, SHEN B L, WANG X L, YUAN C C. Effect of Dy, Ho, and Er substitution on the magnetocaloric properties of Gd-Co-Al-Y high entropy bulk metallic glasses[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 827: 154101.
- [67] PANG C M, YUAN C C, CHEN L, XU H, GUO K, HE J C, LI Y, WEI M S, WANG X M, HUO J T, SHEN B L. Effect of Yttrium addition on magnetocaloric properties of Gd-Co-Al-Ho high entropy metallic glasses[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2020, 549: 120354.
- [68] LU S F, MA L, RAO G H, WANG J, DU Y S, LI L, ZHAO J T, ZHONG X C, LIU Z W. Magnetocaloric effect of high-entropy rare-earth alloy GdTbHoErY[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2021, 32 (8): 10919-10926.
- [69] LU S F, MA L, WANG J, DU Y S, LI L, ZHAO J T, RAO G H. Effect of configuration entropy on magnetocaloric effect of rare earth high-entropy alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 874: 159918.
- [70] VOROBIOV S, PYLYPENKO O, BEREZNYAK Y, PAZUKHA I, ČIŽMÁR E, ORENDÁČ M, KOMANICKY V. Magnetic properties, magnetoresistive, and magnetocaloric effects of AlCrFeCoNiCu thin-film high-entropy alloys prepared by the co-evaporation technique[J]. *Applied Physics A*, 2021, 127 (3): 179.
- [71] JAYARAMAN T V, BOONE L, SHIELD J E. Near room temperature magnetic entropy changes in as-cast Gd_{100-x}Mn_x (x=0, 5, 10, 15, and 20 at.%) alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509 (5): 1411-1417.
- [72] BELLIVEAU H F, YU Y Y, LUO Y, QIN F X, WANG H, SHEN H X, SUN J F, YU S C, SRIKANTH H, PHAN M H. Improving mechanical and magnetocaloric responses of amorphous melt-extracted Gd-based microwires via nanocrystallization[J]. *Journal of Alloys and Compounds*,

- 2017, 692: 658-664.
- [73] KHOVAYLO V V, RODIONOVA V V, SHEVYRTALOV S N, NOVOSAD V. Magnetocaloric effect in “reduced” dimensions: Thin films, ribbons, and microwires of Heusler alloys and related compounds[J]. *Physica Status Solidi B*, 2014, 251 (10): 2104-2113.
- [74] LANDAU L D, LIFSHITZ E M, *Fluid Mechanics*[M]. Amsterdam: Elsevier, 2005.
- [75] SHEN H X, XING D W, SÁNCHEZ LLAMAZARES J L, SÁNCHEZ-VALDSÉS C F, BELLIVEAU H, WANG H, QIN F X, LIU Y F, SUN J F, SRIKANTH H, PHAN M H. Enhanced refrigerant capacity in Gd-Al-Co microwires with a biphasic nanocrystalline/amorphous structure[J]. *Applied Physics Letters*, 2016, 108 (9): 092403.
- [76] JIANG S D, WANG H, HUANG Y J, SHEN H X, XING D W, NING Z L, SUN J F. Effect of strain rate on tensile behavior in amorphous fibers by an in-situ video extensometer system[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2020, 782: 139252.
- [77] 姜思达. 多相及镀层复合微丝巨磁阻抗效应研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2018.
- [78] 王欢. 金属非晶纤维熔体抽拉成形及冷拔处理对其性能的影响[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013.
- [79] 刘景顺. 非晶微丝的巨磁阻抗效应及其连接和温度特性[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013.
- [80] 刘艳芬. $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25-x}\text{Fe}_x$ 形状记忆合金纤维的相变行为及性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2015.
- [81] JIANG S D, WANG H, ESTEVEZ D, HUANG Y J, ZHANG L Y, SHEN H X, NING Z L, QIN F X, SUN J F. Surface microstructural design to improve mechanical and giant magneto-impedance properties of melt-extracted CoFe-based amorphous wires[J]. *Materials & Design*, 2021, 204: 109642.
- [82] 王欢. Nb 添加对 CoFeSiB 合金非晶形成及软磁性能的影响[D]. 哈尔滨工业大学, 2008.
- [83] CHEN C, ZHANG H, FAN Y Z, WEI R, ZHANG W W, WANG T, ZHANG T, WU K, LI F S, GUAN S K, JIANG J Z. Improvement of corrosion resistance and magnetic properties of $\text{FeCoNiAl}_{0.2}\text{Si}_{0.2}$ high entropy alloy via rapid-solidification[J]. *Intermetallics*, 2020, 122: 106778.
- [84] WU Y, WANG H, WU H H, ZHANG Z Y, HUI X D, CHEN G L, MA D, WANG X L, LU Z P. Formation of Cu–Zr–Al bulk metallic glass composites

- with improved tensile properties[J]. *Acta Materialia*, 2011, 59 (8): 2928-2936.
- [85] ZIEWIEC A, TASAK E, ZIELIŃSKA-LIPIEC A, ZIEWIEC K, KOWALSKA J. The influence of rapid solidification on the microstructure of the 17Cr–9Ni–3Mo precipitation hardened steel[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 615: S627-S632.
- [86] ZENG H, ZHANG J X, KUANG C J, YUE M. Magnetic entropy change in bulk nanocrystalline Gd metals[J]. *Applied Nanoscience*, 2011, 1 (1): 51-57.
- [87] MATHEW S P, KAUL S N. Tuning magnetocaloric effect with nanocrystallite size[J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 98 (17): 172505.
- [88] SÁNCHEZ-VALDÉS C F, IBARRA-GAYTÁN P J, LLAMAZARES J L S, ÁVALOS-BORJA M, ÁLVAREZ-ALONSO P, GORRIA P, BLANCO J A. Enhanced refrigerant capacity in two-phase nanocrystalline/amorphous NdPrFe₁₇ melt-spun ribbons [J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 104 (21): 212401.
- [89] FU H, ZHENG Q, WANG M X. Magnetocaloric effect contributed by in situ dual-phase structure in the Gd-Co-Al alloy[J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 99 (16): 162504.
- [90] FENG J Q, LIU Y H, SUI J H, HE A N, XIA W X, WANG W H, WANG J Q, HUO J T. Giant refrigerant capacity in Gd-based amorphous/nanocrystalline composite fibers[J]. *Materials Today Physics*, 2021, 21: 100528.
- [91] FU H, ZOU M. Magnetic and magnetocaloric properties of ternary Gd–Co–Al bulk metallic glasses[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509 (13): 4613-4616.
- [92] FU H, WANG M X, ZHENG Q, LUO D B, TENG B H. Crystallography, magnetic, and magnetocaloric properties of Gd_{57.5}Co₂₀Al_{22.5} alloy[J]. *Journal of Applied Physics*, 2012, 112 (10): 103916.
- [93] FU H, ZOU M, CAO Q, PECHARSKY V K, GSCHNEIDNER JR K A, CHUMBLEY L S. Microstructure and magnetocaloric effects in partially amorphous Gd₅₅Co₁₅Al_{30-x}Si_x alloys[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2011, 528 (15): 5219-5222.
- [94] WANG M X, FU H, ZHENG Q, TANG J. Magnetocaloric effect in the intermetallic compound Gd₃Ni₈Al[J]. *Modern Physics Letters B*, 2012, 26 (25): 1250167.
- [95] MA Z, SHANG Y F, BALFOUR E A, FU H, TENG B H, WANG L, LUO Y, WANG S F, WU Y H, HAN M G. Comparative study of the magnetocaloric effect in multiphase Gd Ni Al alloys: Single peak versus table-like profile in magnetic entropy changes[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 680:

- 268-272.
- [96] MA Z, SHANG Y F, BALFOUR E A, WU Y H, FU H, LUO Y, WANG S F, TENG B H, HAN M G. Magnetic and magnetocaloric properties of $\text{GdNi}_x\text{Al}_{2-x}$ ($0.35 \leq x \leq 0.70$) alloys with multiphase structure[J]. *Journal of Materials Science*, 2015, 51 (4): 2134-2140.
- [97] DU J, ZHENG Q, LI Y B, ZHANG Q, LI D, ZHANG Z D. Large magnetocaloric effect and enhanced magnetic refrigeration in ternary Gd-based bulk metallic glasses[J]. *Journal of Applied Physics*, 2008, 103 (2): 023918.
- [98] ZHANG L L, BAO M D, ZHENG Q, TIAN L H, DU J. Magnetocaloric effect in high Gd content Gd-Fe-Al based amorphous/nanocrystalline systems with enhanced Curie temperature and refrigeration capacity[J]. *AIP Advances*, 2016, 6 (3): 035220.
- [99] YUAN F, LI Q, SHEN B L. The effect of Fe/Al ratio on the thermal stability and magnetocaloric effect of $\text{Gd}_{55}\text{Fe}_x\text{Al}_{45-x}$ ($x = 15-35$) glassy ribbons[J]. *Journal of Applied Physics*, 2012, 111 (7): 07A937.
- [100] ZHENG Q, ZHANG L L, DU J. Magnetic entropy change in $\text{Gd}_{95}\text{Fe}_{2.8}\text{Al}_{2.2}$ amorphous/nanocrystalline ribbons[J]. *Scripta Materialia*, 2017, 130: 170-173.
- [101] MO H Y, ZHONG X C, JIAO D L, LIU Z W, ZHANG H, QIU W Q, RAMANUJAN R V. Table-like magnetocaloric effect and enhanced refrigerant capacity in crystalline $\text{Gd}_{55}\text{Co}_{35}\text{Mn}_{10}$ alloy melt spun ribbons[J]. *Physics Letters A*, 2018, 382 (25): 1679-1684.
- [102] LIU J S, WANG Q X, WU M J, ZHANG Y, SHEN H X, MA W. Improving the refrigeration capacity of Gd-rich wires through Fe-doping[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 711: 71-76.
- [103] BASHAM M, FILIK J, WHARMBY M T, CHANG P C, EL KASSABY B, GERRING M, AISHIMA J, LEVIK K, PULFORD B C, SIKHARULIDZE I, SNEDDON D, WEBBER M, DHESI S S, MACCHEROZZI F, SVENSSON O, BROCKHAUSER S, NÁRAY G, ASHTON A W. Data Analysis Workbench (DAWN)[J]. *Journal of Synchrotron Radiation*, 2015, 22 (3): 853-858.
- [104] FILIK J, ASHTON A W, CHANG P C Y, CHATER P A, DAY S J, DRAKOPOULOS M, GERRING M W, HART M L, MAGDYSYUK O V, MICHALIK S, SMITH A, TANG C C, TERRILL N J, WHARMBY M T, WILHELM H. Processing two-dimensional X-ray diffraction and small-angle scattering data in DAWN 2[J]. *Journal of Applied Crystallography*,

-
- 2017, 50 (3): 959-966.
- [105] LakeShore Cryotronics. Determination of the magnetic entropy change from magnetic measurements: the importance of the measurement protocol[R/OL].
- [106] FRANCO V, BLÁZQUEZ J S, CONDE A. Field dependence of the magnetocaloric effect in materials with a second order phase transition: A master curve for the magnetic entropy change[J]. Applied Physics Letters, 2006, 89 (22): 222512.
- [107] FRANCO V, CONDE A. Scaling laws for the magnetocaloric effect in second order phase transitions: From physics to applications for the characterization of materials[J]. International Journal of Refrigeration, 2010, 33 (3): 465-473.
- [108] FRANCO V, CABALLERO-FLORES R, CONDE A, DONG Q Y, ZHANG H W. The influence of a minority magnetic phase on the field dependence of the magnetocaloric effect[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2009, 321 (9): 1115-1120.
- [109] DÍAZ-GARCÍA Á, LAW J Y, GEĀBARA P, FRANCO V. Phase deconvolution of multiphase materials by the universal scaling of the magnetocaloric effect[J]. JOM, 2020, 72 (8): 2845-2852.
- [110] DÍAZ-GARCÍA Á, LAW J Y, MORENO-RAMÍREZ L M, GIRI A K, FRANCO V. Deconvolution of overlapping first and second order phase transitions in a NiMnIn Heusler alloy using the scaling laws of the magnetocaloric effect[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 871: 159621.
- [111] FRANCO V, BLÁZQUEZ J S, CONDE A. The influence of Co addition on the magnetocaloric effect of Nanoperm-type amorphous alloys[J]. Journal of Applied Physics, 2006, 100 (6): 064307.
- [112] LAW J Y, FRANCO V, MORENO-RAMIREZ L M, CONDE A, KARPENKOV D Y, RADULOV I, SKOKOV K P, GUTFLEISCH O. A quantitative criterion for determining the order of magnetic phase transitions using the magnetocaloric effect[J]. Nature Communications, 2018, 9 (1): 2680.
- [113] FRANCO V, LAW J Y, CONDE A, BRABANDER V, KARPENKOV D Y, RADULOV I, SKOKOV K, GUTFLEISCH O. Predicting the tricritical point composition of a series of LaFeSi magnetocaloric alloys via universal scaling[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2017, 50 (41): 414004.
- [114] MORENO-RAMÍREZ L M, BLÁZQUEZ J S, FRANCO V, CONDE A, MARSILIUS M, BUDINSKY V, HERZER G. Magnetocaloric response of amorphous and nanocrystalline Cr-containing Vitroperm-type alloys[J].

- Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2016, 409: 56-61.
- [115] FRANCO V, CONDE A, PECHARSKY V K, GSCHNEIDNER JR K A. Field dependence of the magnetocaloric effect in Gd and $(\text{Er}_{1-x}\text{Dy}_x)\text{Al}_2$: Does a universal curve exist?[J]. Europhysics Letters, 2007, 79 (4): 47009.
- [116] GSCHNEIDNER JR K A, PECHARSKY A O, PECHARSKY V K, Low temperature cryocooler regenerator materials[M]. Boston, MA: Springer US, 2003, 457-465.
- [117] GUO S, LIU C T. Phase stability in high entropy alloys: Formation of solid-solution phase or amorphous phase[J]. Progress in Natural Science: Materials International, 2011, 21 (6): 433-446.
- [118] INOUE A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys[J]. Acta Materialia, 2000, 48 (1): 279-306.
- [119] TAKEUCHI A, INOUE A. Classification of bulk metallic glasses by atomic size difference, heat of mixing and period of constituent elements and its application to characterization of the main alloying element[J]. Materials Transactions, 2005, 46 (12): 2817-2829.
- [120] ZHENG Z G, LI Y H, HE A, MOZHARIVSKYJ Y, YU H Y, ZENG D C. Magnetic properties, magnetocaloric effect, and critical behavior of Gd-Co-Ge amorphous ribbons[J]. Metal Science and Heat Treatment, 2019, 61 (1): 15-22.
- [121] BONILLA C M, HERRERO-ALBILLOS J, BARTOLOMÉ F, GARCÍA L M, PARRA-BORDERÍAS M, FRANCO V. Universal behavior for magnetic entropy change in magnetocaloric materials: An analysis on the nature of phase transitions[J]. Physical Review B, 2010, 81 (22): 224424.
- [122] LU Z P, LIU C T. A new glass-forming ability criterion for bulk metallic glasses[J]. Acta Materialia, 2002, 50 (13): 3501-3512.
- [123] ZHANG Y, ZHOU Y J, LIN J P, CHEN G L, LIAW P K. Solid-solution phase formation rules for multi-component alloys[J]. Advanced Engineering Materials, 2008, 10 (6): 534-538.
- [124] ZHAO D C, YAMAGUCHI T, TUSBASA D, WANG W Q. Fabrication and friction properties of the AlFeCrCo medium-entropy alloy coatings on magnesium alloy[J]. Materials & Design, 2020, 193: 108872.
- [125] SHI L X, YAO K F. Composition design for Fe-based soft magnetic amorphous and nanocrystalline alloys with high Fe content[J]. Materials & Design, 2020, 189: 108511.
- [126] ZOU L M, LI Y H, YANG C, QU S G, LI Y Y. Effect of Fe content on glass-forming ability and crystallization behavior of a

- (Ti_{69.7}Nb_{23.7}Zr_{4.9}Ta_{1.7})_{100-x}Fe_x alloy synthesized by mechanical alloying[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 553: 40-47.
- [127] ZHANG L C, XU J, MA E. Mechanically alloyed amorphous Ti₅₀(Cu_{0.45}Ni_{0.55})_{44-x}Al_xSi₄B₂ alloys with supercooled liquid region[J]. Journal of Materials Research, 2002, 17 (7): 1743-1749.
- [128] ZHANG L C, XU J. Glass-forming ability of melt-spun multicomponent (Ti, Zr, Hf)-(Cu, Ni, Co)-Al alloys with equiatomic substitution[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2004, 347 (1-3): 166-172.
- [129] BUSCHOW K H J. Intermetallic compounds of rare earth elements and Ni, Co, or Fe[J]. Physica Status Solidi A, 1971, 7 (1): 199-210.
- [130] WACHTER P, GSCHNEIDNER JR K A, EYRING L, Handbook on the physics and chemistry of rare earths[M]. Amsterdam: Elsevier, 1979.
- [131] LUBINSKII N N, BASHKIROV L A, GALYAS A I, SHEVCHENKO S V, PETROV G S, SIROTA I M. Magnetic susceptibility and effective magnetic moment of the Nd³⁺ and Co³⁺ ions in NdCo_{1-x}Ga_xO₃[J]. Inorganic Materials, 2008, 44 (9): 1015-1021.
- [132] CUI G M, LI X, SHAN G C, GAO H B, WONG K W, ZHANG J L. Depression of direct exchange couplings in metallic glasses: A comparative study of critical and electronic behavior in Gd₆Co_{4.85} intermetallic compound and metallic glass[J]. Intermetallics, 2020, 124: 106878.
- [133] LUO Q, ZHAO D Q, PAN M X, WANG W H. Magnetocaloric effect of Ho-, Dy-, and Er-based bulk metallic glasses in helium and hydrogen liquefaction temperature range[J]. Applied Physics Letters, 2007, 90 (21): 211903.
- [134] LUO Q, SCHWARZ B, MATTERN N, ECKERT J. Giant irreversible positive to large reversible negative magnetic entropy change evolution in Tb-based bulk metallic glass[J]. Physical Review B, 2010, 82 (2): 024204.
- [135] PAKHIRA S, MAZUMDAR C, RANGANATHAN R, GIRI S, AVDEEV M. Large magnetic cooling power involving frustrated antiferromagnetic spin-glass state in R₂NiSi₃ (R= Gd, Er)[J]. Physical Review B, 2016, 94 (10): 104414.
- [136] LUO Q, SHEN J. Reentrant spin glass ordering in an Fe-based bulk metallic glass[J]. Journal of Applied Physics, 2015, 117 (5): 053909.
- [137] XIA L, GUAN Q, DING D, TANG M B, DONG Y D. Magneto-caloric response of the Gd₆₀Co₂₅Al₁₅ metallic glasses[J]. Applied Physics Letters, 2014, 105 (19): 192402.
- [138] JAYAPRAKASH C, KIRKPATRICK S. Random anisotropy models in the Ising limit[J]. Physical Review B, 1980, 21 (9): 4072-4083.

- [139] DU J, ZHENG Q, BRÜCK E, BUSCHOW K H J, CUI W B, FENG W J, ZHANG Z D. Spin-glass behavior and magnetocaloric effect in Tb-based bulk metallic glass[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2009, 321 (5): 413-417.
- [140] XU J W, ZHENG X Q, YANG S X, XI L, WANG D S, LIU C F, ZHANG J Y, WU Y F, SHEN J X, WANG S G, SHEN B G. Large reversible magnetic entropy change of $R_3Ni_6Al_2$ (R=Dy, Ho and Er) compounds[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 879: 160468.
- [141] HANSEN P, CLAUSEN C, MUCH G, ROSENKRANZ M, WITTER K. Magnetic and magneto - optical properties of rare - earth transition - metal alloys containing Gd, Tb, Fe, Co[J]. *Journal of Applied Physics*, 1989, 66 (2): 756-767.
- [142] CARBONE C, ROCHOW R, BRAICOVICH L, JUNGBLUT R, KACHEL T, TILLMANN D, KISKER E. Electronic and magnetic coupling between rare-earth adatoms and the Fe(001) surface[J]. *Physical Review B*, 1990, 41 (6): 3866-3869.
- [143] FRANCO V, BLÁZQUEZ J S, CONDE C F, CONDE A. A Finemet-type alloy as a low-cost candidate for high-temperature magnetic refrigeration[J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 88 (4): 042505.
- [144] SHERRINGTON D, KIRKPATRICK S. Solvable model of a spin-glass[J]. *Physical Review Letters*, 1975, 35 (26): 1792-1796
- [145] WANG W H. Roles of minor additions in formation and properties of bulk metallic glasses[J]. *Progress in Materials Science*, 2007, 52 (4): 540-596.
- [146] WANG Y T, PANG Z Y, WANG R J, ZHAO D Q, PAN M X, HAN B S, WANG W L, WANG W H. Doping-induced formation of bulk nanocrystalline alloy from metallic glass with controllable microstructure and properties[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2006, 352 (5): 444-449.
- [147] LU Z P, SHEN J, XING D W, SUN J F, LIU C T. Binary eutectic clusters and glass formation in ideal glass-forming liquids[J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 89 (7): 071910.
- [148] DUAN D B, WU Y, CHEN H T, WANG X Z, LIU X J, WANG H, JIANG S H, LU Z P. A strategy to design eutectic high-entropy alloys based on binary eutectics[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2021, 103: 152-156.
- [149] MOBILIO S, BOSCHERINI F, MENEGHINI C, *Synchrotron radiation*[M]. Berlin: Springer-Verlag, 2016.
- [150] HUANG Y J, KHONG J C, CONNOLLEY T, MI J. The onset of plasticity of a Zr-based bulk metallic glass[J]. *International Journal of Plasticity*, 2014, 60:

- 87-100.
- [151] WANG L, ZHAO Y K, WANG L, NIE Z H, WANG B P, XUE Y F, ZHANG H F, FU H M, BROWN D E, REN Y. In-situ synchrotron X-ray diffraction study of dual-step strain variation in laser shock peened metallic glasses[J]. *Scripta Materialia*, 2018, 149: 112-116.
- [152] TAN J, WANG G, LIU Z Y, BEDNARČÍK J, GAO Y L, ZHAI Q J, MATTERN N, ECKERT J. Correlation between atomic structure evolution and strength in a bulk metallic glass at cryogenic temperature[J]. *Scientific Reports*, 2014, 4 (1): 3897.
- [153] BIAN X L, WANG G, YI J, JIA Y D, BEDNARČÍK J, ZHAI Q J, KABAN I, SARAC B, MÜHLBACHER M, SPIECKERMANN F, KECKES J, ECKERT J. Atomic origin for rejuvenation of a Zr-based metallic glass at cryogenic temperature[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 718: 254-259.
- [154] MASSALSKI T B, MURRAY J L, BENNETT L H, BAKER H, KACPRZAK L. Binary alloy phase diagrams[M]. Ohio: American Society for Metals, Metals Park, 1986.
- [155] HUANG Y J, FAN H B, ZHOU X Y, XUE P, NING Z L, DAISENBERGER D, SUN J F, SHEN J. Structure and mechanical property modification of a Ti-based metallic glass by ion irradiation[J]. *Scripta Materialia*, 2015, 103: 41-44.
- [156] HAMMERSLEY A P, SVENSSON S O, HANFLAND M, FITCH A N, HAUSERMANN D. Two-dimensional detector software: From real detector to idealised image or two-theta scan[J]. *High Pressure Research*, 1996, 14 (4-6): 235-248.
- [157] LI M X, SUN Y T, WANG C, HU L W, SOHN S, SCHROERS J, WANG W H, LIU Y H. Data-driven discovery of a universal indicator for metallic glass forming ability[J]. *Nature Materials*, 2021, DOI: 10.1038/s41563-021-01129-6.
- [158] BINDER K, YOUNG A P. Spin glasses: Experimental facts, theoretical concepts, and open questions[J]. *Reviews of Modern Physics*, 1986, 58 (4): 801-976.
- [159] LUO Q, ZHAO D Q, PAN M X, WANG W H. Magnetocaloric effect in Gd-based bulk metallic glasses[J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 89 (8): 081914.
- [160] BAO Y, SHEN H X, XING D W, JIANG S D, SUN J F, PHAN M H. Enhanced Curie temperature and cooling efficiency in melt-extracted $Gd_{50}(Co_{69.25}Fe_{4.25}Si_{13}B_{13.5})_{50}$ microwires[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 708: 678-684.

- [161] GUO D, MORENO-RAMÍREZ L M, ROMERO-MUÑIZ C, ZHANG Y K, LAW J Y, FRANCO V, WANG J, REN Z M. First- and second-order phase transitions in RE_6Co_2Ga ($RE = Ho, Dy$ or Gd) cryogenic magnetocaloric materials[J]. *Science China Materials*, 2021, 64 (11): 2846-2857.
- [162] MA D, STOICA A D, WANG X L. Power-law scaling and fractal nature of medium-range order in metallic glasses[J]. *Nature Materials*, 2009, 8 (1): 30-34.
- [163] TONG X, WANG G, STACHURSKI Z H, BEDNARCIK J, MATTERN N, ZHAI Q J, ECKERT J. Structural evolution and strength change of a metallic glass at different temperatures[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6 (1): 30876.
- [164] QIU X Y, THOMPSON J W, BILLINGE S J L. PDFgetX2: a GUI-driven program to obtain the pair distribution function from X-ray powder diffraction data[J]. *Journal of Applied Crystallography*, 2004, 37 (4): 678.
- [165] EGAMI T, BILLINGE S J L, Underneath the Bragg peaks: structural analysis of complex materials[M]. Oxford: Elsevier, 2003.
- [166] STOICA M, DAS J, BEDNARCIK J, FRANZ H, MATTERN N, WANG W H, ECKERT J. Strain distribution in $Zr_{64.13}Cu_{15.75}Ni_{10.12}Al_{10}$ bulk metallic glass investigated by in situ tensile tests under synchrotron radiation[J]. *Journal of Applied Physics*, 2008, 104 (1): 013522.
- [167] BEDNARCIK J, MICHALIK S, KOLESAR V, RÜTT U, FRANZ H. In situ XRD studies of nanocrystallization of Fe-based metallic glass: a comparative study by reciprocal and direct space methods[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, 15 (22): 8470-8479.
- [168] YANG L, CHAO Y, SAKSL K, FRANZ H, SUN L L, WANG W K, JIANG N P, WU X J, JIANG J Z. Short-range structure of $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ glass prepared by shock wave[J]. *Applied Physics Letters*, 2004, 84 (24): 4998-5000.
- [169] MA D, STOICA A D, YANG L, WANG X L, LU Z P, NEUEFEIND J, KRAMER M J, RICHARDSON J W, PROFFEN T. Nearest-neighbor coordination and chemical ordering in multicomponent bulk metallic glasses[J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 90 (21): 211908.
- [170] JIANG Q K, WANG X D, NIE X P, ZHANG G Q, MA H, FECHT H J, BEDNARCIK J, FRANZ H, LIU Y G, CAO Q P, JIANG J Z. Zr-(Cu,Ag)-Al bulk metallic glasses[J]. *Acta Materialia*, 2008, 56 (8): 1785-1796.
- [171] MIREBEAU I, HENNION M, PARETTE G. First measurement of short-range-order inversion as a function of concentration in a transition alloy[J]. *Physical Review Letters*, 1984, 53 (7): 687-690.

- [172] BIAN X L, WANG G, WANG Q, SUN B A, HUSSAIN I, ZHAI Q J, MATTERN N, BEDNARČÍK J, ECKERT J. Cryogenic-temperature-induced structural transformation of a metallic glass[J]. *Materials Research Letters*, 2017, 5 (4): 284-291.
- [173] LOU H B, WANG X D, CAO Q P, ZHANG D X, ZHANG J, HU T D, MAO H K, JIANG J Z. Negative expansions of interatomic distances in metallic melts[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2013, 110 (25): 10068-10072.
- [174] LIU Y H, FUJITA T, AJI D P, MATSUURA M, CHEN M W. Structural origins of Johari-Goldstein relaxation in a metallic glass[J]. *Nature Communications*, 2014, 5 (1): 3238.
- [175] LIU J S, QU G D, WANG X F, CHEN H N, ZHANG Y, CAO G Y, LIU R, JIANG S D, SHEN H X, SUN J F. Influence of Fe-doping amounts on magnetocaloric properties of Gd-based amorphous microfibers[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 845: 156190.
- [176] XUE L, LI J, YANG W M, YUAN C C, SHEN B L. Effect of Fe substitution on magnetocaloric effects and glass-forming ability in Gd-based metallic glasses[J]. *Intermetallics*, 2018, 93: 67-71.
- [177] LI F C, LIU T, ZHANG J Y, SHUANG S, WANG Q, WANG A D, WANG J G, YANG Y. Amorphous–nanocrystalline alloys: fabrication, properties, and applications[J]. *Materials Today Advances*, 2019, 4: 100027.
- [178] ZHONG X C, MO H Y, HUANG X W, SHEN X Y, FENG X L, JIAO D L, LIU Z W. Effects of crystallization treatment on the structure and magnetic properties of Gd₆₅Fe₂₅Zn₁₀ alloy ribbons for magnetic refrigeration[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 730: 493-500.
- [179] WANG C X, WU Z Y, FENG X M, LI Z, GU Y, ZHANG Y, TAN X H, XU H. The effects of magnetic field annealing on the magnetic properties and microstructure of Fe₈₀Si₉B₁₁ amorphous alloys[J]. *Intermetallics*, 2020, 118: 106689.
- [180] FAN X Z, HE X W, NUTOR R K, PAN R M, ZHENG J J, YE H Q, WU F M, JIANG J Z, FANG Y Z. Effect of stress on crystallization behavior in a Fe-based amorphous ribbon: An *in situ* synchrotron radiation X-ray diffraction study[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2019, 469: 349-353.
- [181] LIU J S, SHEN H X, XING D W, SUN J F. Optimization of GMI properties by AC Joule annealing in melt-extracted Co-rich amorphous wires for sensor applications[J]. *Physica Status Solidi A*, 2014, 211 (7): 1577-1582.
- [182] HOUSSA R, FRANCO V, CONDE A. Microstructure and magnetic properties

- of a FeSiB-CuNb alloy submitted to Joule heating[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1999, 203 (1-3): 199-201.
- [183] WANG H, QIN F X, XING D W, CAO F Y, PENG H X, SUN J F. Fabrication and characterization of nano/amorphous dual-phase FINEMET microwires[J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2013, 178 (20): 1483-1490.
- [184] WEI B C, LÖSER W, XIA L, ROTH S, PAN M X, WANG W H, ECKERT J. Anomalous thermal stability of Nd-Fe-Co-Al bulk metallic glass[J]. *Acta Materialia*, 2002, 50 (17): 4357-4367.
- [185] CHEN C J, WONG K K, KRISHNAN R P, ZHI FENG L, YU D H, LU Z P, CHATHOTH S M. Highly collective atomic transport mechanism in high-entropy glass-forming metallic liquids[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2019, 35 (1): 44-47.
- [186] INOUE A, TAKEUCHI A, ZHANG T. Ferromagnetic bulk amorphous alloys[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1998, 29 (7): 1779-1793.
- [187] ZHENG Z G, ZHONG X C, SU K P, YU H, LIU Z W, ZENG D C. Magnetic properties and large magnetocaloric effects in amorphous Gd-Al-Fe alloys for magnetic refrigeration[J]. *Science China Physics, Mechanics and Astronomy*, 2011, 54 (7): 1267-1270.
- [188] FRANCO V, CONDE A, ROMERO-ENRIQUE J M, SPICHKIN Y I, ZVEREV V I, TISHIN A M. Field dependence of the adiabatic temperature change in second order phase transition materials: Application to Gd[J]. *Journal of Applied Physics*, 2009, 106 (10): 103911.
- [189] SÁNCHEZ-PÉREZ M, MORENO-RAMÍREZ L M, FRANCO V, CONDE A, MARSILIUS M, HERZER G. Influence of nanocrystallization on the magnetocaloric properties of Ni-based amorphous alloys: Determination of critical exponents in multiphase systems[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 686: 717-722.

攻读博士学位期间取得创新型成果

(一) 发表的学术论文

- [1] **Yin H B C**, Law J Y, Huang Y J, Shen H X, Jiang S D, Guo S, Franco V, Sun J F. Enhancing the the magnetocaloric response of high-entropy metallic-glass by microstructural control [J]. *Science China Materials*, 2022, DOI: 10.1007/s40843-021-1825-1. (SCI 收录, IDS 号: XL6HR, IF=8.273, 对应论文第 5 章)
- [2] **Yin H B C**, Law J Y, Huang Y J, Franco V, Shen H X, Jiang S D, Bao Y, Sun J F. Design of Fe-containing GdT₂CoAl high-entropy-metallic-glass composite microwires with tunable Curie temperatures and enhanced cooling efficiency [J]. *Materials & Design*, 2021, 206: 109824. (SCI 收录, IDS 号: SX9EE, IF=7.991, 对应论文第 5 章)
- [3] **Yin H B C**, Huang Y J, Daisenberger D, Xue P, Jiang S S, Ru W N, Jiang S D, Bao Y, Bian X L, Tong X, Shen H X, Sun J F. Atomic structure evolution of high entropy metallic glass microwires at cryogenic temperature [J]. *Scripta Materialia*, 2019, 163: 29-33. (SCI 收录, IDS 号: HL7RZ, IF=5.611, 对应论文第 4 章)
- [4] **Yin H B C**, Huang Y J, Bao Y, Jiang S D, Xue P, Jiang S S, Wang H, Qin F X, Li Z, Sun S C, Wang Y F, Shen H X, Sun J F. Comparable magnetocaloric properties of melt-extracted Gd₃₆Tb₂₀Co₂₀Al₂₄ metallic glass microwires [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 815: 150983. (SCI 收录, IDS 号: JV7DR, IF=5.316, 对应论文第 4 章)
- [5] **Yin H B C**, Huang Y J, Bao Y, Jiang S D, Xue P, Jiang S S, Wang H, Qin F X, Li Z, Sun S C, Wang Y F, Shen H X, Sun J F. Dataset on comparable magnetocaloric properties of melt-extracted Gd₃₆Tb₂₀Co₂₀Al₂₄ metallic glass microwires [J]. *Data in brief*, 2020, 28: 104960. (SCI 收录, IDS 号: KV3SE, 对应论文第 4 章)
- [6] **Yin H B C**, Law J Y, Huang Y J, Shen H X, Jiang S D, Guo S, Franco V, Sun J F. New strategy to design alloy with comparable magnetocaloric properties in room temperature range and second-order-magnetic-transition [J]. Submitted to *NPG Asia Materials*.
- [7] **Yin H B C**, Law J Y, Huang Y J, Shen H X, Jiang S D, Franco V, Sun J F. Significantly enhanced cooling efficiency of designed rare-earth high-entropy

- alloy composite microwires [J]. Submitted to *Acta Materialia*.
- [8] **Yin H B C**, Law J Y, Huang Y J, Shen H X, Guo S, Franco V, Sun J F. Establishing the relationship between structure and high-entropy metallic-glass microwires with enhanced low temperature magnetocaloric properties [J]. Submitted to *Materials & Design*.
- [9] **Yin H B C**, Law J Y, Huang Y J, Shen H X, Jiang S D, Guo S, Franco V, Sun J F. The influence of different multi-phase structures on magnetocaloric behaviors of high-entropy alloys [J]. Submitted to *Materials Today Physics*.
- [10] **Yin H B C**, Huang Y J, Zhang K, Shen H X, Jiang S D, Sun J F. Pressure-induced phase transition of the high-entropy dual-phase alloy [J]. In preparation.

(二) 参加的学术会议

- [1] **Yin H B C**, Law J Y, Huang Y J, Shen H X, Jiang S D, Guo Shu, Franco V, Sun J F. Enhanced magnetocaloric response of high-entropy alloy microwires due to induced nanocrystals by current annealing. Joint Conference on Magnetism and Magnetic Materials-International Magnetism Conference (Joint MMM-INTERMAG), 2022, Online, Oral.
- [2] **Yin H B C**, Law J Y, Huang Y J, Shen H X, Jiang S D, Guo Shu, Franco V, Sun J F. Enhancing the magnetocaloric response of high-entropy metallic-glass by microstructural control. 5th Young Researchers in Magnetism, 2021, Girona, Spain, **Chair of the Oral Session** and Poster.
- [3] **Yin H B C**, Law J Y, Huang Y J, Franco V, Shen H X, Jiang S D, Bao Y, Sun J F. Non-equiatomic Fe-containing GdT_bCoAl high-entropy-metallic-glass microwires with tunable Curie temperatures and enhanced cooling efficiency. Around-the-Clock Around-the-Globe Magnetism Conference (AtC-AtG), 2021, Online, Oral.
- [4] **Yin H B C**, Law J Y, Huang Y J, Franco V, Shen H X, Jiang S D, Bao Y, Sun J F. Design of Fe-containing GdT_bCoAl high-entropy-metallic-glass composite microwires with tunable Curie temperatures and enhanced cooling efficiency. Workshop of Grupo Especializado de Calorimetría y Análisis Térmico (Workshop GECAT), 2021, Online, Oral.
- [5] **Yin H B C**, Franco V, Huang Y J, Law J Y, Shen H X, Jiang S D, Bao Y, Sun J F. Enhanced Curie temperature and cooling efficiency in melt-extracted Fe-doped GdT_bCoAl high entropy metallic glass microwires. 4th Young Researchers in Magnetism, 2020, Online, Oral.

- [6] **Yin H B C**, Shen H X, Jiang S D, Bao Y, Huang Y J, Sun J F. The magnetocaloric effect of GdT₁₀CoAl(Fe) high-entropy amorphous microwires. The 12th International Conference on Bulk Metallic Glasses (BMG XII), 2018, Seoul, Korea, Oral.
- [7] 尹航博策, 黄永江, 沈红先, 姜思达, 鲍颖, 孙剑飞. 一种具有高制冷效率及宽制冷温区的稀土高熵磁致冷纤维. 中国材料大会, 2019, 成都, Oral.
- [8] 尹航博策, 黄永江, 沈红先, 汝伟男, 薛鹏, 蒋松山, 鲍颖, 姜思达, 孙剑飞. GdT₁₀CoAl(Fe)高熵非晶纤维磁热性能及低温原子结构演变行为研究. 中国材料大会, 2018, 厦门, Oral.

(三) 发表的其他学术论文

- [1] Gan K F, Jiang S S, Huang Y J, **Yin H B C**, Sun J F, Ngan A H W. Elucidating how correlated operation of shear transformation zones leads to shear localization and fracture in metallic glasses: Tensile tests on Cu–Zr based metallic-glass microwires, molecular dynamics simulations, and modelling [J]. *International Journal of Plasticity*, 2019, 119: 1-20. (SCI 收录, IDS 号: IC6NK, IF=7.081)
- [2] Shen H X, Luo L, Bao Y, **Yin H B C**, Jiang S D, Zhang L Y, Huang Y J, Feng S J, Xing D W, Liu J S, Li Z, Liu Y F, Sun J F, Phan M H. New DyHoCo medium entropy amorphous microwires of large magnetic entropy change [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 837: 155431. (SCI 收录, IDS 号: MH4ER, IF=5.316)
- [3] Bao Y, Shen H X, Liu J S, **Yin H B C**, Gao S Y, Liang J R, Bahl C R H, Sun J F, Engelbrecht K. Magnetocaloric effect and microstructure of amorphous/nanocrystalline HoErFe melt-extracted microwires [J]. *Intermetallics*, 2020, 127: 106974. (SCI 收录, IDS 号: OP2LJ, IF=3.758)
- [4] Bao Y, Shen H X, Liang J R, **Yin H B C**, Li Z, Huang Y J, Sun J F. Manufacture and characterization of HoErCo medium-entropy alloy microwires with excellent magnetic entropy change [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2021, 556: 120570. (SCI 收录, IDS 号: QJ5OL, IF=3.531)
- [5] Luo L, Shen H X, Bao Y, **Yin H B C**, Jiang S D, Huang Y J, Guo S, Gao S Y, Xing D W, Li Z, Sun J F. Magnetocaloric effect of melt-extracted high-entropy Gd₁₉Tb₁₉Er₁₈Fe₁₉Al₂₅ amorphous microwires [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2020, 507: 166856. (SCI 收录, IDS 号: LL4YV, IF=2.993)
- [6] Li H G, Lee T L, Zheng W, Lu Y Z, **Yin H B C**, Yang J X, Huang Y J, Sun J F. Characterization of residual stress in laser melting deposited CoCrFeMnNi

- high entropy alloy by neutron diffraction [J]. *Materials Letters*, 2020, 263: 127247. (SCI 收录, IDS 号: KM2KX, IF=3.423)
- [7] Li M W, Huang Y J, Xue P, Jiang S S, Ru W N, Yang Z Q, **Yin H B C**, Daisenberger D, Shen H X, Sun J F. Temperature-induced atomic structural evolution in a liquid Ga-based alloy [J]. *Vacuum*, 2019, 170: 108966. (SCI 收录, IDS 号: JP5SX, IF=3.627)
- [8] Fu W J, Zheng W, Axinte E, Huang Y J, Lee T L, Li H G, **Yin H B C**, Jiang S D, Sun J F. Tensile deformation mechanism of a bulk metallic glass matrix composite using in situ neutron diffraction [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2020, 546: 120267. (SCI 收录, IDS 号: NM0TF, IF=3.531)
- [9] Bao Y, Shen H X, Huang Y J, Xing D W, Wang H, Liu J S, Li H C, **Yin H B C**, Jiang S D, Sun J F, Phan M H. Table-like magnetocaloric behavior and enhanced cooling efficiency of a Bi-constituent Gd alloy wire-based composite [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 764: 789-793. (SCI 收录, IDS 号: GS9QS, IF=5.316)

哈尔滨工业大学学位论文原创性声明和使用权限

学位论文原创性声明

本人郑重声明：此处所提交的学位论文《微观结构对高熵合金磁热性能的影响》，是本人在导师指导下，在哈尔滨工业大学攻读学位期间独立进行研究工作所取得的成果，且学位论文中除已标注引用文献的部分外不包含他人完成或已发表的研究成果。对本学位论文的研究工作做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式注明。

作者签名：

日期： 年 月 日

学位论文使用权限

学位论文是研究生在哈尔滨工业大学攻读学位期间完成的成果，知识产权归属哈尔滨工业大学。学位论文的使用权限如下：

(1)学校可以采用影印、缩印或其他复制手段保存研究生上交的学位论文，并向国家图书馆报送学位论文；(2)学校可以将学位论文部分或全部内容编入有关数据库进行检索和提供相应阅览服务；(3)研究生毕业后发表与此学位论文研究成果相关的学术论文和其他成果时，应征得导师同意，且第一署名单位为哈尔滨工业大学。

保密论文在保密期内遵守有关保密规定，解密后适用于此使用权限规定。本人知悉学位论文的使用权限，并将遵守有关规定。

作者签名：

日期： 年 月 日

导师签名：

日期： 年 月 日

致 谢

首先，衷心感谢导师黄永江副教授对我的指导和帮助。老师的言传身教使我终身受益，并让我体会领悟到如何成为一个独立的科研工作者。在此，我要向黄老师表达我崇高的敬意和深深的感谢，在今后的学术道路上，我一定谨记您对我的教诲，以您为榜样，努力奋斗，勇攀高峰！

课题组孙剑飞教授和沈红先博士后引导我进入课题研究，及时帮助我调整课题方向，并提供经费支持。在此，向两位老师表示由衷的感谢。

I want to say thanks to my co-supervisors, Prof. Victorino Franco and Dr. Jia Yan Law. Thank you for supervising me when I was in Spain. I also want to say thanks for the help from Postdoc. Luis M. Moreno-Ramírez, Doctor Candidates Álvaro Díaz-García and Aun Nawaz Khan and Postgraduate Jorge Revuelta Losada.

感谢哈尔滨工业大学课题组宁志良副教授、郭舒老师、曹福洋副教授、张伦勇副教授、姜思达博士后、薛鹏、蒋松山、谷旭、宋和谦、杨季鑫、鲍颖、李红革和付武靖博士（生）、杨智琴、汝伟男、郭海建、吕铮、贺超、黄志豪、冯立印、崔艺凡和王朋硕士（生）对我博士期间学习生活给予宝贵的帮助。

感谢哈尔滨工业大学材料学院费维栋教授、分析测试中心魏大庆教授、刘春风副教授、曾岗老师和王晓鹏老师对我博士阶段课题研究提供帮助。

感谢浙江大学秦发祥研究员、王欢老师和王云飞博士、英国钻石光源线站科学家 Dominik Daisenberger 博士、上海大学卞西磊老师、松山湖材料实验室童星老师、北京高压科学研究中心（上海）张凯老师、河海大学薛琳老师、黑龙江大学陈鹏老师、黑龙江科技大学梁维中老师对我博士课题研究的大力帮助。

感谢 Elizabeth Bergstrom 老师、David Anthony 老师、赵瑞、李昂、杨金星、陈艳红、何奇垚博士生帮助我丰富学业外生活，使我的科研之路不枯燥。

感谢我的父母和家人，尤其我的父母，养育之恩永难忘，感谢你们使我能够潜心科研，无后顾之忧，感谢你们支持我疫情期间出国留学。

感谢曾经帮助我而我不能一一列举出你们名字的所有老师、同学和朋友们。

本课题承蒙国家自然科学基金委员会（NSFC，项目号：51827801 和 51871076）和国家留学基金委员会（学号：201906120183）的资助，特此致谢。

最后，感谢参加我论文评审和答辩的各位老师，感谢你们为本论文所付出的辛勤劳动！

个人简历

尹航博策，男，中国共产党党员，1992年03月10日出生于黑龙江省牡丹江海林市。

教育经历：

2010年3月—2014年7月，在西南交通大学材料科学与工程学院材料科学与工程专业进行学习，获得工学学士学位；

2014年9月—2017年7月，在西南交通大学材料科学与工程学院材料科学与工程专业进行学习，获得工学硕士学位；

2017年9月至今，在哈尔滨工业大学材料科学与工程院材料加工工程学科攻读博士学位；

2021年1月—2022年2月，在西班牙塞维利亚大学凝聚态物理系进行联合培养，并攻读双学位。

获奖情况：

2018年05月—2017-2018年度哈尔滨工业大学“优秀团员”荣誉称号；

2018年11月—哈尔滨工业大学材料学院模拟国际会议“最佳报告奖”；

2018年12月—2017-2018年度哈尔滨工业大学“优秀学生干部”荣誉称号；

2021年11月—获得哈尔滨工业大学“华为奖学金”；

2021年12月—通过哈尔滨工业大学“春雁英才计划”。