



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) **СКОРРЕКТИРОВАННОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

Примечание: библиография отражает состояние при переиздании

(21)(22) Заявка: 2014127189/28, 03.07.2014

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
03.07.2014

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 03.07.2014

(45) Опубликовано: 20.12.2015

(15) Информация о коррекции:  
Версия коррекции №1 (W1 C1)

(48) Коррекция опубликована:  
27.02.2016 Бюл. № 06

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: J.KAMARAD et al, Practical system for the direct measurement of magneto-caloric effect by micro-thermocouples, The Review of scientific instruments, 08/2012; 83(8):083902. Tishin A.M., Spichkin Y.I., The magnetocaloric effect and its application, Bristol: IOP publishing Ltd., 2003. J. Y. Law et al, Direct magnetocaloric measurements of Fe-B-Cr-X (см. прод.)

Адрес для переписки:

125009, Москва, ул. Моховая, 11, стр. 7, ИРЭ  
им.В.А.Котельникова РАН

(72) Автор(ы):

Коледов Виктор Викторович (RU),  
Шавров Владимир Григорьевич (RU),  
Маширов Алексей Викторович (RU),  
Цвик Яцек (PL),  
Кошкидько Юрий Сергеевич (CZ),  
Фон Гратовски Светлана Вячеславовна (RU),  
Каманцев Александр Павлович (RU),  
Дильмиева Эльвина Тимербулатовна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

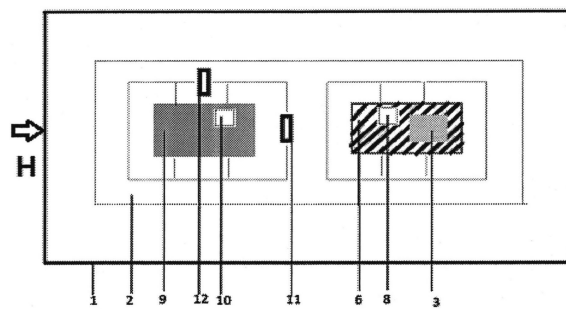
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН Российской академии наук (RU)

(54) **СПОСОБ И УСТРОЙСТВА ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ МАГНЕТОКАЛОРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА**

(57) Реферат:

Изобретение относится к области измерений термомагнитных свойств материалов и может найти применение при разработке технологии магнитного охлаждения и/или нагрева вблизи комнатной температуры, для применений в промышленности и в быту. Согласно заявленному способу образцы и блок приводят предварительно в максимально возможный тепловой контакт. Измерение изменения температуры производят на теплоизолированном в вакууме немагнитном теплопроводящем блоке. Затем по данным измерения изменения температуры теплоизолированного в вакууме немагнитного блока, обусловленного изменением магнитного

поля, производят расчет удельного на единицу массы магнетокалорического эффекта образца материала в квазиизотермическом режиме. Заявленный способ реализуется посредством устройства, включающего источник магнитного поля, в котором расположена вакуумная камера, в которой размещена измерительная вставка, содержащая теплоизолированные блок немагнитного теплопроводящего материала и исследуемый образец, а также датчик температуры. Технический результат - повышение точности получаемых данных. 4 н. и 5 з.п. ф-лы, 14 ил.



Фиг. 3

(56) (продолжение):

(La, Ce) amorphous ribbons, Appl. Phys. 110, 023907 (2011). J. Cwik et al, Magnetocaloric Effect in Ho-Er-Gd-Co Multicomponent Compounds, Solid State Phenomena, Vol 190, pp. 303-306, Jun. 2012. Мулюков Х.Я. и др., Магнитокалорический эффект в сплаве системы Ni<sub>2</sub>MnIn, Письма о материалах т.2 (2012), 194-197.

RU 2571184 C9

RU 2571184 C9



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

Note: Bibliography reflects the latest situation

(21)(22) Application: **2014127189/28, 03.07.2014**

(24) Effective date for property rights:  
**03.07.2014**

Priority:

(22) Date of filing: **03.07.2014**

(45) Date of publication: **20.12.2015**

(15) Correction information:  
**Corrected version no1 (W1 C1)**

(48) Corrigendum issued on:  
**27.02.2016 Bull. № 06**

Mail address:

**125009, Moskva, ul. Mokhovaja, 11, str. 7, IREh  
im.V.A.Kotel'nikova RAN**

(72) Inventor(s):

**Koledov Viktor Viktorovich (RU),  
Shavrov Vladimir Grigor'evich (RU),  
Mashirov Aleksej Viktorovich (RU),  
Tsvik Jatsek (PL),  
Koshkid'ko Jurij Sergeevich (CZ),  
Fon Gratovski Svetlana Vjacheslavovna (RU),  
Kamantsev Aleksandr Pavlovich (RU),  
Dil'mieva Ehl'vina Timerbulatovna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federal'noe gosudarstvennoe bjudzhetnoe  
uchrezhdenie nauki Institut radiotekhniki i  
ehlektroniki im. V.A. Kotel'nikova RAN  
Rossijskoj akademii nauk (RU)**

(54) **METHOD AND APPARATUS FOR MEASURING MAGNETOCALORIC EFFECT**

(57) Abstract:

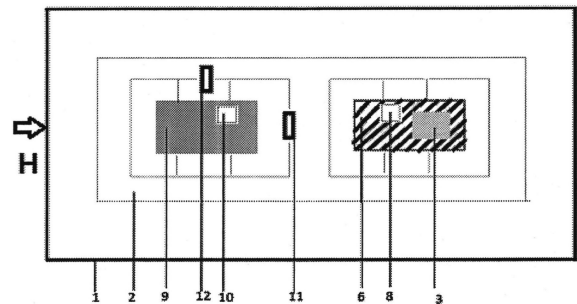
FIELD: physics.

SUBSTANCE: sample and block are first brought into maximum possible thermal contact. Temperature change is measured on a non-magnetic heat-conducting block which is heat-insulated in a vacuum. The magnetocaloric effect per unit mass of the sample of the material in quasi-isothermal conditions is then calculated from the measurement data of change in temperature of the non-magnetic block which is heat-insulated in a vacuum, caused by change in the magnetic field. The disclosed method is carried out using a device which includes a magnetic field source, in which there is a vacuum chamber, in which there is a measuring insert having heat-insulated block of non-magnetic heat-

conducting material and analysed sample, as well as a temperature sensor.

EFFECT: high accuracy of obtained data.

9 cl, 14 dwg



Фиг. 3

Изобретение относится к области измерений термомагнитных свойств материалов, применяемых в качестве рабочего тела в магнетокалорических термодинамических машинах, и может найти применение при разработке технологии магнитного охлаждения и/или нагрева вблизи комнатной температуры, для применений в промышленности и в быту.

Известен аналог предлагаемого технического решения [1] - способ и устройство для измерения магнетокалорического эффекта (МКЭ), включающий теплоизоляцию в адиабатических условиях образца магнитного материала, изменение (включение/выключение) магнитного поля и измерение связанного с изменением магнитного поля изменения температуры образца магнитного материала при помощи датчика температуры.

К недостаткам данного технического решения можно отнести то, что, хотя с его помощью удастся измерить МКЭ в адиабатическом режиме ( $\Delta T$ -эффект), однако невозможно с достаточной точностью определить энергетические характеристики процессов при МКЭ, в частности, так называемый  $\Delta Q$ -эффект теплопередачи в изотермическом режиме, который связан с тем, что образец, находящийся в тепловом контакте с окружающими телами при включении/выключении магнитного поля, поглощает или отдает тепло в окружающую среду. При этом, в принципе, в некоторых веществах при увеличении магнитного поля возможно снижение температуры ( $\Delta T < 0$ ) образца при одновременном поглощении тепловой энергии ( $\Delta Q > 0$ ) от внешнего резервуара (такое явление принято в литературе называть обратным магнетокалорическим эффектом (inverse magnetocaloric effect), а в некоторых, наоборот, при включении магнитного поля  $\Delta T > 0$ , и одновременно тепло уходит из материала во внешний резервуар ( $\Delta Q < 0$ ), это прямой магнетокалорический эффект (direct magnetocaloric effect). Именно  $\Delta Q$ -эффект необходимо знать, чтобы рассчитать охлаждающую способность (cooling capacity) магнитного материала, то есть, какое количество тепла в единицу времени холодильное устройство сможет отбирать у холодного резервуара и отдавать горячему в расчете на единицу массы магнетокалорического материала.

В то же время рассчитать теоретически значение изотермического эффекта теплопередачи ( $\Delta Q$ -эффект) по измеренной величине адиабатического изменения температуры ( $\Delta T$ -эффект) - трудно выполнимая задача. Трудности расчета энергетических характеристик, в частности  $\Delta Q$ -эффекта, по известному значению  $\Delta T$ -эффекта связаны с тем, что теплоемкость материала, которая связывает изменение температуры тела и необходимый приток либо отток тепла извне, как правило, для наиболее перспективных магнетокалорических материалов имеет температурные аномалии, как раз в области максимального МКЭ. Кроме того, теплоемкость сильно зависит от магнитного поля и сама по себе является трудно измеряемой величиной. В некоторых случаях понятие «теплоемкости» вообще считается неприменимым к процессам с резким изменением внутренней энергии вещества, как это бывает при фазовых переходах 1-го рода. Кроме того, сильный МКЭ в твердом теле, как правило, связан с фазовыми превращениями, и его проявления сопровождаются различными кинетическими эффектами, присущими этим превращениям, которые влияют на результат измерения.

Известен прототип [2] предлагаемого технического решения - способ для измерения магнетокалорических свойств материалов, включающий операции адиабатической теплоизоляции в вакууме исследуемого образца и массивного теплопроводящего блока, приведение образца магнетокалорического материала в частичный тепловой контакт с немагнитным теплопроводящим блоком, включение магнитного поля, измерение

разности температур между теплопроводящим блоком и образцом в зависимости от времени, затем после восстановления температуры образца до температуры блока, вследствие частичного теплового контакта с блоком, выключение магнитного поля, оценка магнетокалорических свойств образца по данным временной зависимости

5 разности температур блока и образца.

Устройство для реализации прототипа включает источник магнитного поля, в котором расположена вакуумная камера, в которой размещена измерительная вставка, содержащая: держатель образца, массивный блок теплопроводящего немагнитного материала, например, меди, находящийся в тепловом контакте с держателем, образец,

10 отделенный от держателя слоем конечной теплопроводности, в качестве которого использованы один или несколько слоев тефлоновой пленки, датчик температуры, выполненный в виде дифференциальной термопары, один спай которой присоединен к образцу, а другой к массивному теплопроводящему блоку, систему управления источником магнитного поля и начальной температурой в камере, а также систему для

15 регистрации временной зависимости сигнала термопары.

Недостатками способа и устройства для измерения магнетокалорических свойств материалов согласно прототипа является неполная информация о магнетокалорических свойствах материала, которая, хотя и шире, чем у аналога [1], в частности она позволяет за счет измерения временной зависимости температуры образца изучать кинетические

20 свойства магнетокалорических материалов, а за счет конечной теплопроводности теплопроводящего изоляционного слоя получить информацию не только о величине  $\Delta T$ -эффекта, но также и промоделировать работу образца в так называемом цикле Брайтона, однако, получить достоверную информацию с необходимой точностью о величине  $\Delta Q$ -эффекта не позволяет. Кроме того, к недостаткам прототипа можно

25 отнести невозможность с достаточной точностью измерить кинетические свойства магнетокалорических материалов, в частности, скорость фазового перехода и сопутствующего изменения температуры.

Цель предлагаемого изобретения заключается в повышении надежности, достоверности и полноты данных об исследуемом материале, которые получаются в

30 эксперименте за счет достижения количественной информации о передаче/получении тепла образцом под действием магнитного поля и получения информации о кинетике фазового магнитного или магнитоструктурного превращения, определяющего магнетокалорический эффект, а также в повышении экономичности, точности и технологичности измерений.

Поставленные цели в предлагаемом техническом решении в части способа достигаются тем, что в известном способе исследования магнетокалорического эффекта, включающем операции термоизоляции в вакууме образца исследуемого магнитного материала и теплопроводящего немагнитного блока, изменения величины внешнего магнитного поля, измерения температуры в зависимости от времени, вычисления по

40 данным измерения температуры магнетокалорических свойств образца, образец и блок приводят предварительно в максимально возможный тепловой контакт, а измерение изменения температуры производят на теплоизолированном в вакууме немагнитном теплопроводящем блоке, затем по данным измерения изменения температуры теплоизолированного в вакууме немагнитного блока, обусловленного изменением

45 магнитного поля, производят расчет удельного (на единицу массы) магнетокалорического эффекта образца материала  $\Delta q$  в квазиизотермическом режиме по формуле:

$$\Delta q = (M/m) \cdot C_b \cdot \Delta T_b,$$

где  $M$  - масса блока,  $m$  - масса образца,  $C_b$  - удельная теплоемкость материала блока,  $\Delta T_b$  - изменение температуры блока при изменении магнитного поля, при этом массу блока выбирают, по крайней мере, в 10 раз больше, чем масса образца.

5 Поставленные цели в предлагаемом техническом решении в части устройства достигаются тем, что в устройстве-прототипе, включающем источник магнитного поля, в котором расположена вакуумная камера, в которой размещена измерительная вставка, содержащая теплоизолированный блок немагнитного теплопроводящего материала и исследуемый образец, а также датчик температуры, системы регистрации временной зависимости сигнала от датчика температуры и контроля магнитного поля;  
10 теплоизолированный в вакууме немагнитный теплопроводящий блок помещен в максимально возможном тепловом контакте с исследуемым образцом, а датчик температуры расположен на немагнитном блоке с возможностью измерения временной зависимости температуры немагнитного теплопроводящего блока, обусловленной магнетокалорическим эффектом в образце.

15 Поставленные цели достигаются также тем, что теплоизолированный в вакууме теплопроводящий немагнитный блок имеет массу преимущественно в 10-30 раз больше, чем масса образца.

Поставленные цели достигаются также тем, что теплоизолированный в вакууме немагнитный теплопроводящий блок выполнен из вольфрама.

20 Поставленные цели достигаются тем, что теплоизолированный в вакууме немагнитный теплопроводящий блок выполнен из монокристаллического кремния.

Поставленные цели достигаются также тем, что в устройстве для реализации способа измерения магнетокалорического эффекта, включающем источник магнитного поля, в котором расположена вакуумная камера, в которой размещена измерительная вставка, содержащая теплоизолированный блок немагнитного теплопроводящего материала и исследуемый образец, а также датчик температуры, системы регистрации временной зависимости сигнала от датчика температуры и контроля магнитного поля;  
25 теплоизолированный в вакууме немагнитный теплопроводящий блок помещен в максимально возможном тепловом контакте с исследуемым образцом, а датчик температуры расположен на немагнитном блоке с возможностью измерения временной зависимости температуры немагнитного теплопроводящего блока, обусловленной магнетокалорическим эффектом в образце, измерительная вставка включает дополнительно датчик магнитного поля, система контроля магнитного поля включает исполнительный элемент для обеспечения экстракции, т.е. введения/выведения вставки  
30 из магнитного поля, а система регистрации данных обеспечивает дополнительно, возможность измерения временной зависимости магнитного поля во вставке путем записи сигнала от дополнительного датчика магнитного поля, синхронного с измерением температуры немагнитного теплопроводящего блока.

40 Поставленные цели достигаются также тем, что в устройстве для реализации способа измерения магнетокалорического эффекта, включающем источник магнитного поля, в котором расположена вакуумная камера, в которой размещена измерительная вставка, содержащая теплоизолированные блок немагнитного теплопроводящего материала и исследуемый образец, а также датчик температуры, системы регистрации временной зависимости сигнала от датчика температуры и контроля магнитного поля;  
45 теплоизолированный в вакууме немагнитный теплопроводящий блок помещен в максимально возможном тепловом контакте с исследуемым образцом, а датчик температуры расположен на немагнитном блоке с возможностью измерения временной зависимости температуры немагнитного теплопроводящего блока, обусловленной

магнетокалорическим эффектом в образце, измерительная вставка включает дополнительно датчик магнитного поля, система контроля магнитного поля включает исполнительный элемент для обеспечения экстракции, т.е. введения/выведения вставки из магнитного поля, система регистрации данных обеспечивает дополнительно  
 5 возможность измерения временной зависимости магнитного поля во вставке, путем записи сигнала от дополнительного датчика магнитного поля, синхронного с измерением температуры немагнитного теплопроводящего блока, а измерительная вставка содержит дополнительно еще один образец исследуемого магнетокалорического материала, закрепленный в адиабатических условиях в вакуумной камере, причем в тепловом  
 10 контакте с дополнительным образцом расположен дополнительный датчик температуры, с возможностью синхронной регистрации изменения температуры дополнительного образца, обусловленной изменением магнитного поля.

Поставленные цели достигаются также тем, что в устройстве для измерения магнетокалорического эффекта масса дополнительного образца преимущественно  
 15 равна от 0,5 до 2 массы теплопроводящего блока.

Поставленные цели достигаются также тем, что датчик магнитного поля выполнен дифференциальным, со способностью измерять намагниченность дополнительного образца от температуры и внешнего магнитного поля, а система регистрации позволяет записывать синхронно сигнал дифференциального датчика, а затем восстанавливать  
 20 зависимость намагниченности  $M$  исследуемого образца от температуры магнитного поля, изменяющегося от  $H_1$  до  $H_2$ , а на основе полученных данных рассчитывать работу магнитного поля по намагничиванию образца  $\Delta A_s$  по формуле:

$$25 \quad \Delta A_s = \int_{H_2}^{H_1} H dM.$$

Новым в предложенном техническом решении, по сравнению с известным, является то, что впервые для повышения эффективности измерений магнетокалорических свойств при изменении магнитного поля измерения температуры ведутся не на образце, а на массивном немагнитном теплопроводящем блоке (с известной теплоемкостью, не  
 30 зависящей от магнитного поля), который специально приводится в идеальный тепловой контакт с образцом. Хотя это приводит к тому, что величина сигнала датчика температуры резко падает, однако этот сигнал несет качественно другую, не менее важную информацию - о зависимости тепла, переданного или полученного образцом в результате действия магнитного поля от окружающей среды (блока), ( $\Delta Q$ -эффект).  
 35 Кроме того, впервые предлагается также за счет введения в измерительную вставку дополнительного образца исследуемого материала с большой массой - примерно равной массе блока - обеспечить в одном эксперименте измерения сразу двух эффектов:  $\Delta Q$ -эффекта и  $\Delta T$ -эффекта, причем оба этих эффекта одинаково важны для оценки качества магнетокалорических материалов. Предусматривается также выполнение  
 40 экстракционных экспериментов, путем внесения/вынесения измерительной вставки в магнитное поле для снижения времени проведения эксперимента и повышения его точности. Кроме того, впервые обеспечивается в одном эксперименте измерение намагниченности образца в адиабатическом режиме, что необходимо для количественной оценки работы магнитного поля над образцом, которая также дает  
 45 вклад в изменение температуры и внутренней энергии образца при изменении магнитного поля. Все вышеперечисленное существенно, качественно, повышает полноту, надежность и достоверность данных об исследуемом материале, которые получаются в эксперименте, что повышает экономичность, точность и технологичность измерений.

Фиг. 1 - схема устройства, согласно прототипу [2], позволяющего реализовать оба способа: по аналогу [1] и прототипу [2]. На схеме Фиг. 1а показаны: вакуумная камера 1, в которой размещена измерительная вставка 2, в которой укреплен образец 3 исследуемого материала с МКЭ, температура которого измеряется датчиком 4 синхронно с изменением магнитного поля, причем в первом варианте измерений (измерение  $\Delta T$ -эффекта), образец 3 укреплен на вставке 2 при помощи массивной опоры 5. Во втором варианте измерений по прототипу (Фиг. 1б), образец находится в частичном тепловом контакте с немагнитным блоком 6, от которого отделен несколькими слоями диэлектрического материала 7.

Фиг. 2 - диаграмма энтропия-температура-поле поясняющая способ измерения магнетокалорических свойств образца, находящегося в частичном тепловом контакте с блоком, согласно аналогу [2], в режиме, имитирующем цикл Брайтона.

Фиг. 3 - схема устройства согласно предлагаемому техническому решению. На схеме показаны: вакуумная камера 1 с размещенной в ней измерительной вставкой 2. Образец 3 укреплен с идеальным тепловым контактом (приклеен теплопроводящим клеем) к блоку немагнитного теплопроводящего материала 6, который закреплен механически на вставке 2 при помощи тонких нитей или подвешен на слоях бумаги, чтобы обеспечить отсутствие теплообмена блока со вставкой 2. Измерение температуры блока осуществляется при помощи датчика 8, присоединенного теплопроводящим клеем к блоку 6, дополнительный образец исследуемого материала 9, его температура контролируется датчиком 10. Магнитное поле измеряется датчиком 11, например датчиком Холла, который может использоваться как самостоятельно, так и как часть дифференциального датчика магнитного поля вместе с дополнительным датчиком 12.

Фиг. 4 - общий вид измерительной вставки устройства для измерения магнетокалорического эффекта согласно предлагаемому техническому решению.

Фиг. 5 - временные зависимости магнитного поля, температуры образца гадолиния с прямым МКЭ и немагнитного блока в ходе эксперимента по измерению магнетокалорических свойств гадолиния согласно предлагаемому техническому решению.

Фиг. 6 - график зависимости изменения температуры медного блока с размещенным на нем образцом гадолиния в зависимости от времени, демонстрирующие прямой магнетокалорический эффект согласно предлагаемому техническому решению.

Фиг. 7 - временные зависимости магнитного поля, температуры образца гадолиния с прямым МКЭ и блока в ходе экстракционного эксперимента по измерению магнетокалорических свойств гадолиния с прямым МКЭ согласно предлагаемому техническому решению.

Фиг. 8. - временная зависимость квазиизотермического тепловыделения образца  $\Delta Q$  в ходе экстракционного эксперимента по измерению магнетокалорических свойств гадолиния с прямым МКЭ согласно предлагаемому техническому решению.

Фиг. 9 - изотермические зависимости намагниченности от температуры в различных полях для сплава Гейслера Ni-Mn-In-Co с обратным МКЭ согласно предлагаемому техническому решению.

Фиг. 10 - результат измерения адиабатического изменения температуры образца сплава Гейслера Ni-Mn-In-Co с обратным МКЭ при периодическом включении/выключении магнитного поля согласно предлагаемому техническому решению.

Фиг. 11 - результат измерения температуры медного блока с закрепленным на нем адиабатического изменения температуры образца сплава Гейслера Ni-Mn-In с обратным МКЭ при квазипериодическом включении/выключении магнитного поля согласно



предлагаемому техническому решению.

Фиг. 12 - полевая зависимость температуры блока в эксперименте, показанном на Фиг. 11.

Фиг. 13 - принцип дифференциального датчика 11, 12 магнитного поля, позволяющего одновременно с МКЭ измерять зависимость намагниченности образца магнетокалорического вещества в адиабатическом режиме.

Фиг. 14 - электрическая схема подключения основного 11 и дополнительного 12 датчиков Холла для дифференциального измерения намагниченности в устройстве по предлагаемому техническому решению.

Основная идея способа прямых измерений МКЭ, предлагаемого в данной работе, - дополнить известные методы экспериментального прямого измерения  $\Delta T$ -эффекта МКЭ в адиабатическом режиме в твердотельном магнитном материале при изменении магнитного поля простым методом прямого измерения  $\Delta Q$ -эффекта в квазиизотермическом режиме, и таким образом получить качественно более содержательную и полную информацию о магнетокалорическом эффекте и его кинетике.

Ниже приводится теоретический расчет, который выводит конечную формулу для вычисления величины МКЭ в квазиизотермическом режиме и выражение для систематической погрешности при измерениях по способу согласно предлагаемому техническому решению. Если присоединить с надежным тепловым контактом магнетокалорический образец с массой  $m$  к массивному немагнитному хорошо теплопроводящему блоку с массой  $M$ , то при изменении поля на величину  $\Delta H$ , температура обоих через некоторое время изменится на величины  $\Delta T_s$  и  $\Delta T_b$ , соответственно, причем в случае идеального теплового контакта  $\Delta T_b = \Delta T_s$ . Если поместить образец с присоединенным блоком в вакуум, максимально приблизившись к адиабатическому режиму, то изменение поля вызовет перетекание тепла  $\Delta Q_s$  и  $\Delta Q_b$ , в каждом из них, соответственно, причем  $\Delta Q_s + \Delta Q_b = 0$ . Таким образом, измеряя  $\Delta Q_b$ , мы, тем самым, вполне точно определяем и  $\Delta Q_s$ . Неустраняемая погрешность этого метода заключается в том, что после изменения магнитного поля, по крайней мере, небольшое изменение температуры системы блок + образец  $\Delta T_b = \Delta T_s$ , по сравнению с исходной, неизбежно, и режим измерения будет не вполне изотермическим, а лишь квазиизотермическим.

Получим оценку относительной погрешности измерения  $\Delta Q$ -эффекта в квазиизотермическом режиме в первом порядке разложения по малому параметру, равному отношению теплоемкости образца и блока  $\gamma = C_s / C_b$ , которое всегда можно сделать малым, если достаточно мал параметр - отношение масс образца и блока -  $\mu = m / M$ .

Пусть изменение внутренней энергии блока и образца при изменении магнитного поля равны соответственно:  $\Delta U_s$  и  $\Delta U_b$ , а тепло переданное/полученное блоком и образцом от внешней среды в вакуумной камере пренебрежимо мало. Тепловой обмен возможен только через контакт между блоком и образцом. Пусть поток тепла в образец и блок равны  $\Delta Q_s$  и  $\Delta Q_b$ , соответственно. Тогда, согласно первому принципу термодинамики можно записать:

$$\Delta U_s = \Delta Q_s + \Delta W_s + dA_s, \quad (1)$$

$$\Delta U_b = \Delta Q_b + \Delta W_b, \quad (2)$$

где  $\Delta W_s$ ,  $\Delta W_b$  - тепловая энергия разогрева образца и блока вихревыми токами, обусловленными зависящим от времени магнитным полем,  $dA_s = HdM$  - работа,

совершаемая внешним магнитным полем  $H$  над магнитным образцом,  $dM$  - изменение его намагниченности при изменении магнитного поля (см. ссылку [3, п. 111, стр. 243]). При этом выражение для изменения внутренней энергии немагнитного блока можно записать в виде:

$$\Delta U_b = M \cdot c_b \cdot \Delta T_b. \quad (3)$$

Здесь  $c_b$  - удельная теплоемкость материала немагнитного блока,  $M$  - его масса.

Следует отметить, что выражение для внутренней энергии образца  $\Delta U_s(H, T)$  большинства перспективных магнетокалорических твердотельных материалов с фазовыми переходами, вообще говоря, не известно и представляет серьезную проблему для изучения. Хорошо известно, однако, что максимум МКЭ лежит вблизи фазовых переходов, 1-го или 2-го рода, где все термодинамические характеристики материалов, включая внутреннюю энергию и теплоемкость, часто имеют аномалии, резкие скачки и пики, а также области гистерезиса как по температуре, так и по полю.

Если условия в камере устройства принять идеально адиабатическими, то тепловой обмен возможен только через контакт между блоком и образцом, и имеем:

$$\Delta Q_s + \Delta Q_b = 0, \quad (4)$$

и если качество теплового контакта идеальное, то

$$\Delta T_b = \Delta T_s = \Delta T. \quad (5)$$

Тогда, применив (4), получаем, что изменение внутренней энергии системы блок + образец по закону сохранения энергии равно:

$$\Delta U_s + \Delta U_b = \Delta Q_s + \Delta Q_b + \Delta W_s + \Delta W_b + dA_s = \Delta W_s + \Delta W_b + dA_s. \quad (6)$$

Если разогрев вихревыми токами за время эксперимента мал, для чего можно применить блок из материала с высоким удельным сопротивлением и ускорить процесс измерения, путем экстракции измерительной вставки из магнита, то выражение для суммарной внутренней энергии системы блок+образец принимает вид:

$$\Delta U_s + \Delta U_b = dA_s = \Delta U_s + M \cdot c_b \cdot \Delta T. \quad (7)$$

До настоящего момента мы не делали никаких предположений о виде зависимости  $U_s(T, H)$ . Сделаем искусственное предположение о том, что,

$$U_s(T, H) = U_{s0} + m \cdot c_s(T, H) \cdot T, \quad (8)$$

где  $U_{s0}$  - постоянная величина,  $c_s(H, T)$  - удельная теплоемкость образца, ничего не предполагая о свойствах этой функции, кроме дифференцируемости, т.е. мы допускаем, что она, возможно, сложная, неоднозначная функция температуры и магнитного поля, тогда приближенно получаем:

$$dA_s = m \cdot \Delta U_s(T, H) + M \cdot c_b \cdot \Delta T = m \cdot \Delta [c_s(H, T) \cdot T] + M \cdot c_b \cdot \Delta T. \quad (9)$$

При малом изменении внешних условий приближенное выражение для изменения внутренней энергии образца  $\Delta U_s$  при изменении магнитного поля складывается из двух членов:

$$\Delta U_s = m \cdot \Delta [c_s(H, T) \cdot T] = m \cdot [\Delta c_s(H, T) \cdot T + c_s(H, T) \cdot \Delta T]. \quad (10)$$

Закон сохранения энергии позволяет записать:

$$dA_s = \Delta U_s + M \cdot c_b \cdot \Delta T = m \cdot [\Delta c_s(H, T) \cdot T + c_s(H, T) \cdot \Delta T] + M \cdot c_b \cdot \Delta T, \quad (11)$$

откуда, если теперь обозначить:

$$\Delta Q = \Delta Q_s = \Delta Q_b = M \cdot c_b \cdot \Delta T, \quad (11)$$

$$\Delta Q_0 = dA_s - m \cdot \Delta c_s (H, T) \cdot T, \quad (12)$$

получаем выражение для величины  $\Delta Q$ , которая измеряется при реализации способа по предлагаемому техническому решению:

$$\Delta Q = (dA_s - m \cdot \Delta c_s (H, T) \cdot T) (1 + m c_s / M c_b)^{-1} = \Delta Q_0 (1 + m c_s / M c_b)^{-1}. \quad (13)$$

Если предположить, что теплоемкость блока намного превосходит теплоемкость образца, то есть выполняется условие малости параметра

$$\gamma = C_s / C_b = m c_s / M c_b = \mu c_s / c_b \ll 1, \quad (14)$$

тогда в первом приближении по этому параметру получаем:

$$\Delta Q \approx \Delta Q_0 (1 - m c_s / M c_b). \quad (15)$$

Таким образом,  $\Delta Q_0$  - это есть по определению МКЭ в изотермическом режиме (12).

Смысл полученного результата (15) заключается в том, что в первом приближении по малому параметру  $\gamma$ , равному отношению теплоемкостей образца и блока,

относительная погрешность измерения величины  $\Delta Q_0$  за счет неидеальной изотермичности образца пропорциональна этому параметру. (Заметим, что знак поправки в (15) - отрицательный. Это значит, что в прямом эксперименте по измерению МКЭ по предлагаемому техническому решению получается оценка для  $\Delta Q_0$  снизу. Тем самым гарантируется, что результат измерения не будет завышен.)

Экспериментальная проблема заключается в том, что заранее, до эксперимента, теплоемкость образца вблизи точки максимума МКЭ не известна. В случае фазового перехода ее реальное значение может значительно превосходить теплоемкость вдали от перехода. В настоящей работе предполагается принять  $10 < m/M < 30$ , что практически гарантирует погрешность определения  $\Delta Q_0$  менее 10% везде, где теплоемкости образца и блока одного порядка величины. Разумеется, при практическом осуществлении измерений по предлагаемому способу выполнение условия (14) необходимо тщательно проверять вблизи критических точек фазовых переходов, влияющих на МКЭ. При необходимости можно увеличивать массу блока для уточнения выполнения соотношения (14). Техническая трудность заключается в том, что если блок на много порядков более теплоемкий, чем образец, то сигнал датчика температуры ослабляется, и шумы термодатчика температуры не позволят проводить достаточно точные измерения. Однако возможно применение процедуры накопления результатов измерений при многократном повторении эксперимента.

Обратим внимание на структуру выражения (12) для величины МКЭ в изотермическом режиме -  $\Delta Q_0$ . Оно имеет 2 слагаемых:

$$\Delta Q_0 = \Delta Q_{01} + \Delta Q_{02}, \quad (16)$$

где 1-й член -  $\Delta Q_{01} = dA_s = HdM$  имеет при увеличении магнитного поля всегда положительный знак и отвечает за увеличение энергии магнетика, в результате того, что внешнее магнитное поле производит работу по его намагничиванию. Второй член:

$$\Delta Q_{02} = - m \cdot \Delta c_s (H, T) \cdot T, \quad (17)$$

отвечает, собственно, за МКЭ материала, он обусловлен перераспределением энергии между внутренними подсистемами магнитного тела при изменении магнитного поля. Он может быть при включении поля как отрицательным, так и положительным. В зависимости от этого говорят либо о прямом, либо об обратном МКЭ.

В ходе практического измерения по предлагаемому способу, оба этих вклада влияют на измеряемую величину  $\Delta Q$ . В связи с этим фактом в данной работе предлагается на

одной установке, в одном эксперименте осуществлять одновременное измерение не только  $\Delta Q$ -эффекта и  $\Delta T$ -эффекта, но также оценивать и величину  $dA_s$ -величину вклада, который дает работа внешнего магнитного поля, намагничивающего или размагничивающего образец магнетика.

5 Чтобы экспериментально в процессе измерения МКЭ определить  $dA_s$ , можно воспользоваться соотношением  $dA_s = HdM$ , связывающим работу, совершаемую внешним магнитным полем  $H$  над магнитным образцом, с изменением его намагниченности при изменении магнитного поля  $dM$  [3, п. 111, стр. 243] в адиабатическом режиме. Для этого в измерительной вставке устройства предусмотрен дополнительный образец, который  
10 также расположен в адиабатических условиях, но не обменивается теплом с немагнитным теплопроводящим блоком. В тепловом контакте с дополнительным образцом расположен только датчик температуры, что позволяет в соответствии со способом-аналогом [1,2] производить измерения  $\Delta T$ -эффекта синхронно с измерением  $\Delta Q$ -эффекта. Кроме этого вблизи дополнительного образца расположен еще один -  
15 дифференциальный - датчик магнитного поля, по данным от которого в процессе эксперимента восстанавливается временная зависимость намагниченности  $M(T, H)$  дополнительного образца, а затем в процессе обработки данных - вычисляются значения работы магнитного поля:  $dA_s = HdM$  (см. Фиг. 13 и 14).

20 Следует отметить, что в многочисленных экспериментах по исследованию магнитных свойств магнетиков измеряется, как правило, изотермическое значение намагниченности (см., например, Фиг 9). В настоящей работе новым является прямое, одновременное с измерением МКЭ, измерение зависимости намагниченности  $M_{ad}(T, H)$  в адиабатическом режиме. Оно необходимо для расчета работы внешнего поля при его изменении от  $H_1$   
25 до  $H_2$ , по формуле:

$$\Delta A_s = \int_{H_2}^{H_1} HdM. \quad (18)$$

30 Таким образом, можно сказать, что соединение в одной установке элементов для измерения  $\Delta Q$ -эффекта и  $\Delta T$ -эффекта, а также  $dA_s$  позволяет в предлагаемом техническом решении впервые достичь нового уровня достоверности прямого качественного и количественного исследования МКЭ. При этом достигается возможность оценивать все 2 вклада в равенство (16), включая величину  $dA_s$  - вклада работы, совершаемой внешним магнитным полем над образцом.

35 Отметим, что при магнитоструктурных фазовых переходах 1-го рода зависимость намагниченности от магнитного поля имеет гистерезисный характер. В результате полная работа, которая выражается интегралом:

$$A = \int_0^{H_1} HdM + \int_{H_1}^0 HdM \quad (19)$$

40 по замкнутой траектории включения-выключения магнитного поля может оказаться не равной нулю. Это приведет к накоплению тепла в образце при периодическом процессе намагничивания - размагничивания в рабочем теле магнетокалорической машины и ограничит принципиально ее эффективность. Получение экспериментальных данных об этом процессе по предлагаемому техническому решению позволит впервые  
45 сделать количественные оценки для максимально достижимой эффективности магнетокалорических тепловых насосов и холодильников.

Возможности предлагаемого технического решения по быстрому, экстракционному изменению сильного магнитного поля позволяют впервые изучить кинетику фазовых

превращений, обеспечивающих сильный МКЭ, и вклад вихревых токов, который также приводит к разогреву магнетокалорического материала при многократном повторении циклов и принципиально снижает эффективность магнетокалорических термодинамических устройств.

5 Подводя итог теоретическому рассмотрению, можно указать, что для практического применения способа согласно предлагаемому техническому решению, нужно пользоваться следующей формулой для вычисления удельного МКЭ исследуемого магнетокалорического материала в квазиизотермических условиях:

$$10 \quad \Delta q = (M/m) \cdot C_b \cdot \Delta T_b \quad (20)$$

Относительная систематическая погрешность за счет неидеальной изотермичности измерений  $\Delta q$  задается формулой (15).

Рассмотрим работу предлагаемого технического решения в сравнении с прототипом [2]. На Фиг. 1 показана принципиальная схема устройства для реализации способа измерения МКЭ по прототипу [2]. В работе [2] рассмотрено два варианта измерений: измерения в адиабатическом режиме и в режиме частичного теплового контакта образца и блока (Фиг. 1а и б). Устройство состоит из вакуумной камеры 1, в которой размещена измерительная вставка 2, в которой укреплен образец исследуемого материала с МКЭ, температура которого измеряется датчиком 4 синхронно с изменением магнитного поля, причем в первом варианте измерений (измерение  $\Delta T$ -эффекта) образец 3 укреплен на вставке 2 при помощи массивной опоры 5, но теплоизолирован от нее, например, тонкими нитями. Во втором варианте измерений по прототипу образец находится в частичном тепловом контакте с немагнитным блоком 6, от которого отделен несколькими слоями диэлектрического материала 7. Таким образом, хотя вся вставка погружена в вакуумную камеру и снабжена тепловым экраном 8, однако во втором режиме измерения блок 6 находится в тепловом контакте с опорой 5 и имеет постоянную температуру, равную температуре массивной вставки, которая не изменяется при включении магнитного поля. Датчик температуры 4 представляет собой дифференциальную термопару, один спай которой помещен на образце 3, а второй - на опоре 2, которая имеет постоянную температуру вставки.

Во втором режиме, который предназначен для моделирования цикла Брайтона, в установку вводится немагнитный массивный блок 6, который находится в тепловом контакте с опорой 5, но разделен диэлектрическим материалом 7 от образца 3.

В первом режиме установка работает следующим образом: при включении магнитного поля температура образца начнет изменяться, стартуя от начальной -  $T_0$ , причем эти изменения будут сохраняться после прекращения увеличения поля вследствие высокой степени адиабатичности системы в вакуумной камере 1 с тепловым экраном 8 длительное время. Это время зависит от массы (теплоемкости образца) и может составлять порядка  $10^3$  сек. Датчик 4 измеряет изменение температуры, а система регистрации записывает данные от датчика синхронно с изменением поля  $H$ .

Во втором режиме (см. схему на Фиг. 2) изменение температуры после прекращения изменения поля станет быстро уменьшаться вследствие рассеяния тепла через слой диэлектрического материала 7 в массивную опору, которая поддерживается при температуре вставки 2.

В первом режиме, как показано на схеме Фиг 2, изменение температуры (траектория 1) (показано положительное изменение при увеличении поля, что отвечает прямому МКЭ). Во втором режиме через некоторое время после прекращения увеличения поля тепло начнет уходить в блок 2 через слой диэлектрического материала 7 (по траектории

2 на Фиг. 2). Выключение поля приведет к снижению поля (траектория 3 на Фиг. 2), а затем образец возвратится к исходной температуре  $T_0$  по траектории 4. Этот циклический ход - цикл Брайтона. Заметим, что изменения температуры блока 6 при работе прототипа не происходит.

5 Фиг. 3 показывает схему устройства согласно предлагаемому техническому решению. Оно включает вакуумную камеру 1 с размещенной в ней измерительной вставкой 2. Образец 3 укреплен с идеальным тепловым контактом (приклеен теплопроводящим  
10 клеем) к блоку немагнитного теплопроводящего материала 6, который закреплен механически на вставке 2 при помощи тонких нитей или подвешен на слоях бумаги, чтобы обеспечить отсутствие теплообмена блока со вставкой 2. Материал блока должен удовлетворять нескольким условиям: высокой теплопроводности для обеспечения быстрого установления теплового равновесия и низкой электропроводности для уменьшения разогрева вихревыми токами.

Измерение температуры блока осуществляется при помощи датчика 8,  
15 присоединенного теплопроводящим клеем к блоку 6. Вставка в сборе показана на Фиг. 4. Также устройство может включать дополнительный образец исследуемого материала 9, по массе примерно равный массе блока 6. Условия на массу накладываются для повышения точности измерения. Повышение массы и следовательно теплоемкости дополнительного образца приведет к повышению времени сохранения температуры в  
20 ходе эксперимента по изменению поля в почти адиабатических условиях. Он так же, как и блок присоединен механически ко вставке 2 со всеми необходимыми предосторожностями, чтобы обеспечить минимальный теплообмен со вставкой 2. Его температура контролируется датчиком 10. Магнитное поле измеряется датчиком 11, например датчиком Холла, который может использоваться как самостоятельно, для  
25 измерения величины магнитного поля во вставке, в процессе экстракционных экспериментов по измерению МКЭ, так и как часть дифференциального датчика магнитного поля вместе с дополнительным датчиком 12, обеспечивающего измерение намагниченности дополнительного образца от  $H$  и  $T$  в адиабатическом режиме, одновременно с измерением МКЭ.

30 Устройство согласно предлагаемому техническому решению работает следующим образом. Предварительно откачанная камера со вставкой помещается в поле магнита. В наших экспериментах использован Биттеровский магнит 14 Тл, описанный в [4]. Однако в экстракционном режиме можно использовать и сверхпроводящие магниты с различной напряженностью магнитного поля, и постоянные магниты с достаточно  
35 большой напряженностью магнитного поля.

Заметим, что трудности при использовании сверхпроводящих магнитов обусловлены тем, что изменение магнитного поля, для точных измерений МКЭ необходимо проводить за время меньшее, чем характерное время температурной релаксации образца во вставке. Магнитное поле сверхпроводящих магнитов изменять во времени быстро очень сложно.  
40 Возможно также применение специальных импульсных магнитов. Однако необходимо, чтобы длительность импульса была больше, чем время установления температуры на образце и блоке, и, кроме того, неравновесные, кинетические процессы при фазовых переходах также могут требовать дополнительных затрат времени и накладывают ограничение на необходимое время действия импульсов поля.

45 При включении магнитного поля вследствие МКЭ температура образца 3 и дополнительного образца 9 начинают изменяться. Пусть, например, образцы 3 и 9 выполнены из гадолиния с прямым МКЭ вблизи комнатной температуры. Образец 3 начинает отдавать избыточную тепловую энергию блоку 6, нагревая блок.

Дополнительный образец 3, не присоединенный к блоку 6, нагревается до существенно более высокой температуры. Если массы блока и дополнительного образца примерно равны, то отношение величины изменения температуры дополнительного образца 9 к величине изменения температуры нагрева блока 6 примерно пропорционально отношению теплоемкости блока 6 и основного образца 3. Если эти удельные теплоемкости материалов образца и блока одного порядка, то отношение температур порядка отношения их масс.

Результаты типичного эксперимента представлены на Фиг. 4 и 5. Черная кривая отражает запись временной зависимости поля  $H$  в ходе эксперимента. Включение/выключение Биттеровского магнита позволяет получить зависимость изменения температуры образца гадолиния от времени, стартуя с его точки Кюри  $T_C \approx 21$  С (красная кривая на Фиг. 5), зафиксировать максимальное значение  $\Delta T_{ad} \approx 17$  К в поле  $H = 14$  Тл. Кроме того, измерения температуры блока (синяя кривая) позволяют рассчитать по известной массе медного блока зависимость  $\Delta Q$ -эффекта (см. Фиг. 6).

На Фиг. 5 и 6 обращает внимание то, что средний уровень температуры блока 6 (синяя кривая) и образца 9 (красная кривая) не постоянны при многократном повторений циклов включения/выключения магнита. Красная кривая на Фиг. 5 понижается от цикла к циклу, а синяя - повышается. Понижение красной кривой - следствие неполной адиабатичности образца 9. Повышение синей кривой - следствие разогрева вихревыми токами медного блока. Устранению этих эффектов может способствовать ускорение процесса изменения магнитного поля методами экстракции и изготовления блока из плохо проводящего электрический ток материала.

На Фиг. 7 и 8 представлены временные диаграммы измерений МКЭ по предлагаемому техническому решению с применением экстракции вставки из включенного магнита. Черные кривые на Фиг. 7 - зависимость магнитного поля Биттеровского магнита в течение 1000 с. Магнитное поле ступенчато снижалось от 14 Тл до 1 Тл. Экстракции приводят к изменению температуры образца и блока (красная и синяя кривые). Дрейф за время экстракционного эксперимента менее 0,1 К. Измерения  $\Delta Q$ -эффекта показали значения  $\Delta Q = 2000$  кДж/кг в 6 Тл. Экстракционный метод позволяет существенно уменьшить погрешность измерений, связанную с дрейфом, вызванным вихревыми токами.

Фиг. 9-12 демонстрируют измерение обратного МКЭ в сплаве Гейслера  $Ni_{43}Mn_{37,9}In_{12,1}Co_7$ . Зависимости намагничивания этого сплава в различных полях, измеренные в изотермическом режиме, показаны на Фиг. 9. Сплав называют метамагнитным, так как в нем при термоупругом фазовом мартенситном переходе происходит превращение из одной магнитоупорядоченной фазы, ферромагнитного кубического аустенита, в другую - немагнитный, предположительно, антиферромагнитный мартенсит [5-7]. Как видно из Фиг. 9, изотермическая зависимость намагниченности от температуры этого сплава имеет резкую гистерезисную аномалию, связанную со сливающимися метамагнитным и мартенситным переходом вблизи  $0^\circ\text{C}$ . Такой переход получил название метамагнитного.

В ходе эксперимента по измерению  $\Delta T$ -эффекта образца  $Ni_{43}Mn_{37,9}In_{12,1}Co_7$  вакуумный калориметр помещался в водно-ледовый термостат в поле Биттеровского магнита 8 Тл. Затем устанавливалась начальная температура образца, и начиналось измерение его температуры, синхронно с изменением магнитного поля (со скоростью 8 Тл/мин). Полученные графики временных зависимостей  $\Delta T(t)$  и  $H(t)$  представлены на Фиг. 10. Максимальное по модулю изменение температуры образца при обратном МКЭ составило  $\Delta T = -3,25$  К в магнитном поле 8 Тл при начальной температуре 273 К.

Для измерений  $\Delta Q$  образец ( $m=0,340$  г) был приклеен к массивному медному блоку ( $M=4,523$  г). Типичная экспериментальная зависимость изменения температуры медного блока от времени представлена на Фиг. 11. На Фиг. 12 показан график зависимости  $\Delta Q(H)$  в ходе нескольких циклов включения/выключения магнитного поля при начальной температуре образца 273 К. Из графика видно, что увеличение магнитного поля от 0 до 4 Тл не приводит к заметному эффекту изменения температуры образца. При дальнейшем увеличении поля начинается уменьшение температуры блока Тб-обратный МКЭ. Физический смысл этого эффекта в том, что фазовый переход мартенсит-аустенит отвечает увеличению внутренней энергии структурной подсистемы образца магнетика, что в адиабатических условиях, когда приток скрытой теплоты из окружающей среды отсутствует, возможно, только при уменьшении температуры новой фазы. Таким образом, магнитное поле генерирует ферромагнитный аустенит из слабомагнитного мартенсита, с меньшей температурой, чем мартенсит. Полное превращение мартенсита в аустенит сопровождается понижением температуры образца и наступает при  $H=8$  Тл. Дальнейшее увеличение  $H$  от 8 до 14 Тл только повышает температуру образца и блока, снижая (по модулю) значение  $\Delta q$  от - 2000 Дж/кг до - 1600 Дж/кг. Причиной изменения знака эффекта при  $H>8$  Тл может быть прямой МКЭ в ферромагнитной аустенитной фазе сплава. Обратная ветвь магнитного цикла от 14 Тл до 4 Тл сопровождается сначала понижением температуры образца, характерным для прямого МКЭ, а затем ее быстрым ростом. Это обратный МКЭ, сопровождающий метамагнитоструктурный переход, при котором, в результате снижения поля в адиабатическом режиме аустенит, не устойчивый в нулевом поле вблизи  $0^\circ\text{C}$ , превращается в мартенсит с более высокой температурой.

Остановимся отдельно на измерениях, с помощью предлагаемого технического решения, работы магнитного поля по намагничиванию/размагничиванию образца dAs. На Фиг. 13 показан принцип измерения намагниченности с помощью дифференциального датчика магнитного момента. Он сводится к измерению магнитного поля в двух различных точках вблизи торца и сбоку от намагниченного образца (как показано на Фиг. 13). При этом если образец имеет форму, близкую к эллиптической, то он намагничен однородно в однородном внешнем поле. Разность показания датчиков пропорциональна величине удельного намагничивания образца. Электрическая схема включения датчиков, для случая применения датчиков Холла показана на Фиг. 14. Включение датчиков навстречу друг другу позволит получить на выходе сигнал пропорциональный разности магнитных полей на торцевой и боковой поверхности образца, пропорциональный намагниченности. Сумма сигналов, наоборот, несет информацию о среднем значении поля во вставке. Среднее значение поля в ходе экстракционного эксперимента по предлагаемому техническому решению позволяет восстановить зависимости  $\Delta T$ ,  $\Delta Q$  и  $dA$  от времени и поля в ходе экстракционных экспериментов.

Значение подобных измерений заключается в том, что, подтвердив в прямом эксперименте формулы (1), можно оценить вклады в МКЭ, которые до настоящего времени не известны для большинства материалов - кандидатов на роль рабочего тела магнетокалорических холодильников и тепловых насосов с фазовыми магнитными и магнетоструктурными переходами. Для переходов 1-го рода точное измерение  $dA$  позволит оценить гистерезисные потери и внести коррективы в расчет необратимого производства энтропии в материале, которое согласно теореме Карно, принципиально ограничивает эффективность термодинамических машин.

Экономический эффект от внедрения предлагаемого изобретения заключается в том, что с применением нового способа возможно получение качественной и достоверной



информации о магнетокалорических свойствах материалов. На его основе можно провести поиск новых и всестороннее сравнение уже известных магнетокалорических материалов для рабочих тел твердотельных термодинамических машин нового поколения. В случае успеха поиск новых материалов может привести к доказательству

5 возможности создания конкурентоспособных тепловых машин: холодильников, кондиционеров, тепловых насосов - экологичных, дешевых, технологичных, для широких применений в промышленности и в быту.

Пример 1. В качестве примера реализации способа по предлагаемому техническому решению рассмотрим эксперимент по измерению МКЭ в гадолинии. Устройство собрано

10 по схеме Фиг. 3. Для теплоизоляции образца гадолиния и блока из меди применяется вакуумная камера с давлением 0,4 Па. Механическое крепление немагнитного блока к текстолитовому держателю осуществляется тонкой хлопчатобумажной нитью и слоем бумаги, причем непосредственное касание блока и держателя предотвращено. При

15 массе образца 0,2 г и массе медного блока 2 г измерения показали, что включение магнитного поля от лабораторного электромагнита с индукцией 2 Тл приводит к увеличению температуры блока меди на 0,33 градуса, а температуры дополнительного образца гадолиния массой 5 г на величину  $\Delta T=4,4$  градуса. Подсчет по формуле (20) дает для удельной величины МКЭ в квазиизотермических условиях  $\Delta q=1270$  Дж/кг в поле 2 Тл. А относительная погрешность, рассчитанная по формуле (15), составляет

20 -7,4%. Данные о теплоемкости гадолиния взяты из статьи [8].

Пример 2. В качестве примера реализации устройства по п. 2 формулы рассмотрим экспериментальную установку, собранную по схеме Фиг. 3. Внешний вид измерительной вставки показан на Фиг. 4. Теплоизоляция блока и закрепленного на нем образца гадолиния выполнена, как описано в Примере 1. Для достижения максимально

25 возможного теплового контакта с образцом применен теплопроводящий клей марки DP 190. Масса образца гадолиния  $m=0,565$  г, масса блока, выполненного из меди, -  $M=7,404$  г. В качестве источника магнитного поля использован Биттеровский магнит (подробное описание дано в [4]). Результаты эксперимента представлены на Фиг. 4 и 5. Черная кривая отражает запись временной зависимости поля  $H$  в ходе эксперимента.

30 Включение/выключение Биттеревского магнита позволяет получить зависимость изменения температуры образца гадолиния от времени, стартуя с его точки Кюри  $T_C \approx 21$  С (красная кривая на Фиг. 5 и 6), зафиксировать максимальное значение  $\Delta T_{ad} \approx 16,5$  К в поле  $H=14$  Тл. Кроме того, измерения температуры блока (синяя кривая) позволяет рассчитать по известной массе медного блока зависимость  $\Delta Q$ -эффекта (см. Фиг. 6).

35 Максимальное значение  $\Delta q=6000$  Дж/кг наблюдается в поле  $H=14$  Тл.

Пример 3. В Примере 2 отношение масс образца и блока равно 1/13,3 и относительная погрешность измерения составляет примерно 9,7%. Если увеличить массу медного блока до 10,2 г в предыдущем примере 4, то относительная погрешность составит 4,3% при отношении масс образца и медного блока 1/30.

Пример 4. Устройство то же, что и описанное в Примере 3, но блок 6 выполнен не из меди, а из вольфрама. Погрешности, вызванные вихревыми токами, уменьшены, по крайней мере в 10 раз по сравнению с Примером 3, в котором блок был выполнен из меди.

Пример 5. Устройство то же, что и описанное в Примере 4, но блок 6 выполнен не из вольфрама, а из монокристаллического кремния. Погрешности, вызванные вихревыми токами, уменьшены, по крайней мере, в 100 раз по сравнению с Примером 4.

Пример 6. Устройство для реализации способа, аналогичное описанному примеру 2, но снабжено экстракционным механизмом, позволяющим при помощи штока и

актюатора вводить и выводить из области поля Биттеровского магнита криостат с образцом гадолиния. Результаты измерений показаны на Фиг. 7 и 8. Зафиксировано максимальное значение  $\Delta T_{ad} \approx 17,7$  К в поле  $H=14$  Тл. Кроме того, измерения температуры блока (синяя кривая) позволяют рассчитать по известной массе медного блока значения  $\Delta Q$ -эффекта (см. Фиг. 6). Максимальное значение  $\Delta q=6000$  Дж/кг наблюдается в поле  $H=14$  Тл. Таким образом, уточнено значение адиабатического изменения температуры  $\Delta T_{ad}$  примерно на 1 К (около 6%).

Пример 7. Устройство аналогично описанному в Примере 6 по схеме на Фиг. 3, общий вид - на Фиг. 4. Устройство в конкретном примере использовало измерения одновременно  $\Delta Q$  и  $\Delta T$  эффекта в сплаве Гейслера  $Ni_{43}Mn_{37,9}In_{12,1}Co_7$ . С обратным МКЭ. Фиг. 9-12 демонстрируют результат измерения обратного МКЭ в сплаве Гейслера  $Ni_{43}Mn_{37,9}In_{12,1}Co_7$ . Зависимости намагничивания этого сплава в различных полях, измеренные в изотермическом режиме, показаны на Фиг. 9. Как видно из Фиг. 9, изотермическая зависимость намагниченности этого сплава имеет резкую гистерезисную аномалию, связанную со сливающимися метамагнитным и мартенситным переходом вблизи  $0^\circ C$ . Такой переход получил название метамагнитного. В ходе эксперимента по измерению  $\Delta T$ -эффекта образца  $Ni_{43}Mn_{37,9}In_{12,1}Co_7$  вакуумный калориметр с измерительной вставкой помещался в водно-ледовый термостат в поле Биттеровского магнита 8 Тл. Затем устанавливалась начальная температура образца  $0^\circ C$ , и начиналось измерение его температуры, синхронно с изменением магнитного поля (со скоростью 8 Тл/мин). Полученные графики временных зависимостей  $\Delta T_{ad}(t)$  и  $H(t)$  представлены на Фиг. 10. Максимальное по модулю изменение температуры образца при обратном МКЭ составило  $\Delta T_{ad} = -3,3$  К в магнитном поле 8 Тл при начальной температуре 273 К. Для измерений  $\Delta Q$  образец ( $m=0,340$  г) был приклеен к массивному медному блоку ( $M=4,523$  г). Типичная экспериментальная зависимость изменения температуры медного блока от времени представлена на Фиг. 11. На Фиг. 12 показан график зависимости  $\Delta q(H)$  в ходе нескольких циклов включения/выключения магнитного поля при начальной температуре образца 273 К. Из графика видно, что увеличение магнитного поля от 0 до 4 Тл не приводит к заметному эффекту. При дальнейшем увеличении поля начинается уменьшение температуры блока Гб-обратный МКЭ. Физический смысл этого эффекта в том, что ФП мартенсит-аустенит отвечает увеличению внутренней энергии образца магнетика, что в адиабатических условиях, когда приток скрытой теплоты ФП из окружающей среды отсутствует, возможно, только при уменьшении температуры новой фазы. Таким образом, магнитное поле генерирует ферромагнитный аустенит из слабомагнитного мартенсита, но с меньшей температурой. Полное превращение мартенсита в аустенит наступает при  $H=8$  Тл. Дальнейшее увеличение  $H$  от 8 до 14 Тл только повышает температуру образца и блока, снижая (по модулю) значение  $\Delta q$  от -2000 Дж/кг до -1600 Дж/кг. Причиной изменения знака эффекта при  $H>8$  Тл может быть прямой МКЭ в ферромагнитной аустенитной фазе сплава. Обратная ветвь магнитного цикла от 14 Тл до 4 Тл сопровождается сначала понижением температуры образца, характерным для прямого МКЭ, а затем ее быстрым ростом. Это обратный МКЭ, сопровождающий метамагнитоструктурный переход, при котором, в результате снижения поля в адиабатическом режиме аустенит, не устойчивый в нулевом поле вблизи  $0^\circ C$ , превращается в мартенсит с более высокой температурой.

Пример 8. В примере 4 отношение масс образца и блока равно 1/13,3 и относительная погрешность измерения составляет примерно 9,7%. Если увеличить массу медного блока до 10,2 г в предыдущем примере 4, то относительная погрешность составит 4,3%

при отношении масс образца и медного блока 1/30. Если выбрать отношение.

Пример 9. Устройство, описанное в примере 4 для измерения намагниченности образца гадолиния в адиабатическом режиме, снабжено дополнительно двумя датчиками Холла 11 и 12, расположенными так, как показано на Фиг. 13 по отношению к образцу 9. Электрическая схема включения датчиков показана на Фиг. 14. В результате система записи сигнала от дифференциального датчика в процессе измерения разности магнитного поля на торце и сбоку от образца фиксирует сигнал пропорциональный намагниченности образца 9. Дальнейший расчет по формуле (18) позволяет получить значение работы внешнего магнитного поля по намагничиванию образца и необратимое производство в цикле намагничивание/размагничивание. В результате вычислений работы  $\Delta A_s$  магнитного поля на образец гадолиния при изменении магнитного поля от  $H_1=0$  до  $H_2=14$  Тл по формуле 19 найдено значение  $\Delta A_s=120$  Дж/кг.

Таким образом, технический результат предлагаемого технического решения заключается в повышении надежности, достоверности и полноты данных об исследуемом материале, которые получаются в эксперименте за счет достижения количественной информации о передаче/получении тепла образцом под действием магнитного поля, произведенной над образцом работы магнитным полем и получения информации о кинетике фазового магнитного или магнитоструктурного превращения, определяющего магнетокалорический эффект, а также в повышении экономичности, точности и технологичности измерений за счет повышения скорости и производительности измерений.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A.M. Tishin and Y.I. Spichkin, The Magnetocaloric Effect and its Applications (Institute of Physics, Bristol, 2003).
2. J. Kamarád, J. Kaštil, and Z. Arnold. Practical system for the direct measurement of magnetocaloric effect by micro-thermocouples. // REVIEW OF SCIENTIFIC INSTRUMENTS 83, 083902 (2012).
3. С.Г. Калашников. Электричество. Москва. Физматлит. 2003. 624 с.
4. В.И. Нижанковский, В.И. Цебро «История создания и развития Международной лаборатории сильных магнитных полей и низких температур» // УФН. 183. 219-224 (2013).
5. Krenke T., Duman E., Acet M., Wassermann E. F., Moya X., Mañosa L., Planes A. // Nature Materials. 2005. V. 4. P. 450.
6. Kainuma R., Imano Y., Ito W., Sutou Y., Morito H., Okamoto S., Kitakami O., Oikawa K., Fujita A., Kanomata T., Ishida K. // Nature. 2006. V. 439. P. 957.
7. Planes A., Mañosa L., Acet M. // J. Phys.: Condens. Matter. 2009. V. 21, P. 233201.
8. S. Yu. Dan'kov, A.M. Tishin, V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner Jr., Phys. Rev. B 57, (1998) 3478.

#### Формула изобретения

1. Способ измерения магнетокалорического эффекта, включающий операции термоизоляции в вакууме образца исследуемого магнитного материала и теплопроводящего немагнитного блока, изменения величины внешнего магнитного поля, измерения температуры в зависимости от времени, вычисления по данным измерения температуры магнетокалорических свойств образца, отличающийся тем, что образец и блок приводят предварительно в максимально возможный тепловой контакт, а измерение изменения температуры производят на теплоизолированном в вакууме немагнитном теплопроводящем блоке, затем по данным измерения изменения

температуры теплоизолированного в вакууме немагнитного блока, обусловленного изменением магнитного поля, производят расчет удельного на единицу массы магнетокалорического эффекта образца материала  $\Delta q$  в квазиизотермическом режиме по формуле:

$$\Delta q = (M/m) \cdot C_b \cdot \Delta T_b,$$

где  $M$  - масса блока,  $m$  - масса образца,  $C_b$  - удельная теплоемкость материала блока,  $\Delta T_b$  - изменение температуры блока при изменении магнитного поля, при этом массу блока выбирают, по крайней мере, в 10 раз больше, чем масса образца.

2. Устройство для реализации способа измерения магнетокалорического эффекта, включающее источник магнитного поля, в котором расположена вакуумная камера, в которой размещена измерительная вставка, содержащая теплоизолированный блок немагнитного теплопроводящего материала и исследуемый образец, а также датчик температуры, системы регистрации временной зависимости сигнала от датчика температуры и контроля магнитного поля, отличающееся тем, что теплоизолированный в вакууме немагнитный теплопроводящий блок помещен в максимально возможном тепловом контакте с исследуемым образцом, а датчик температуры расположен на немагнитном блоке с возможностью измерения временной зависимости температуры немагнитного теплопроводящего блока, обусловленной магнетокалорическим эффектом в образце.

3. Устройство по п. 2, отличающееся тем, что теплоизолированный в вакууме теплопроводящий немагнитный блок имеет массу преимущественно в 10-30 раз больше, чем масса образца.

4. Устройство по п. 2, отличающееся тем, что теплоизолированный в вакууме немагнитный теплопроводящий блок выполнен из вольфрама.

5. Устройство по п. 2, отличающееся тем, что теплоизолированный в вакууме немагнитный теплопроводящий блок выполнен из монокристаллического кремния.

6. Устройство для реализации способа измерения магнетокалорического эффекта, включающее источник магнитного поля, в котором расположена вакуумная камера, в которой размещена измерительная вставка, содержащая теплоизолированный блок немагнитного теплопроводящего материала и исследуемый образец, а также датчик температуры, системы регистрации временной зависимости сигнала от датчика температуры и контроля магнитного поля, отличающееся тем, что теплоизолированный в вакууме немагнитный теплопроводящий блок помещен в максимально возможном тепловом контакте с исследуемым образцом, а датчик температуры расположен на немагнитном блоке с возможностью измерения временной зависимости температуры немагнитного теплопроводящего блока, обусловленной магнетокалорическим эффектом в образце, измерительная вставка включает дополнительно датчик магнитного поля, система контроля магнитного поля включает исполнительный элемент для обеспечения экстракции, то есть введения или выведения вставки из магнитного поля, а система регистрации данных обеспечивает дополнительно возможность измерения временной зависимости магнитного поля во вставке путем записи сигнала от дополнительного датчика магнитного поля, синхронного с измерением температуры немагнитного теплопроводящего блока.

7. Устройство для реализации способа измерения магнетокалорического эффекта, включающее источник магнитного поля, в котором расположена вакуумная камера, в которой размещена измерительная вставка, содержащая теплоизолированный блок немагнитного теплопроводящего материала и исследуемый образец, а также датчик

температуры, системы регистрации временной зависимости сигнала от датчика температуры и контроля магнитного поля, отличающееся тем, что теплоизолированный в вакууме немагнитный теплопроводящий блок помещен в максимально возможном тепловом контакте с исследуемым образцом, а датчик температуры расположен на  
 5 немагнитном блоке с возможностью измерения временной зависимости температуры немагнитного теплопроводящего блока, обусловленной магнетокалорическим эффектом в образце, измерительная вставка включает дополнительно датчик магнитного поля, система контроля магнитного поля включает исполнительный элемент для обеспечения экстракции, то есть введения или выведения вставки из магнитного поля, система  
 10 регистрации данных обеспечивает дополнительно возможность измерения временной зависимости магнитного поля во вставке, путем записи сигнала от дополнительного датчика магнитного поля, синхронного с измерением температуры немагнитного теплопроводящего блока, а измерительная вставка содержит дополнительно еще один образец исследуемого магнетокалорического материала, закрепленный в адиабатических  
 15 условиях в вакуумной камере, причем в тепловом контакте с дополнительным образцом расположен дополнительный датчик температуры, с возможностью синхронной регистрации изменения температуры дополнительного образца, обусловленной изменением магнитного поля.

8. Устройство по п. 7, отличающееся тем, что масса дополнительного образца преимущественно равна от 0,5 до 2 массы теплопроводящего блока.

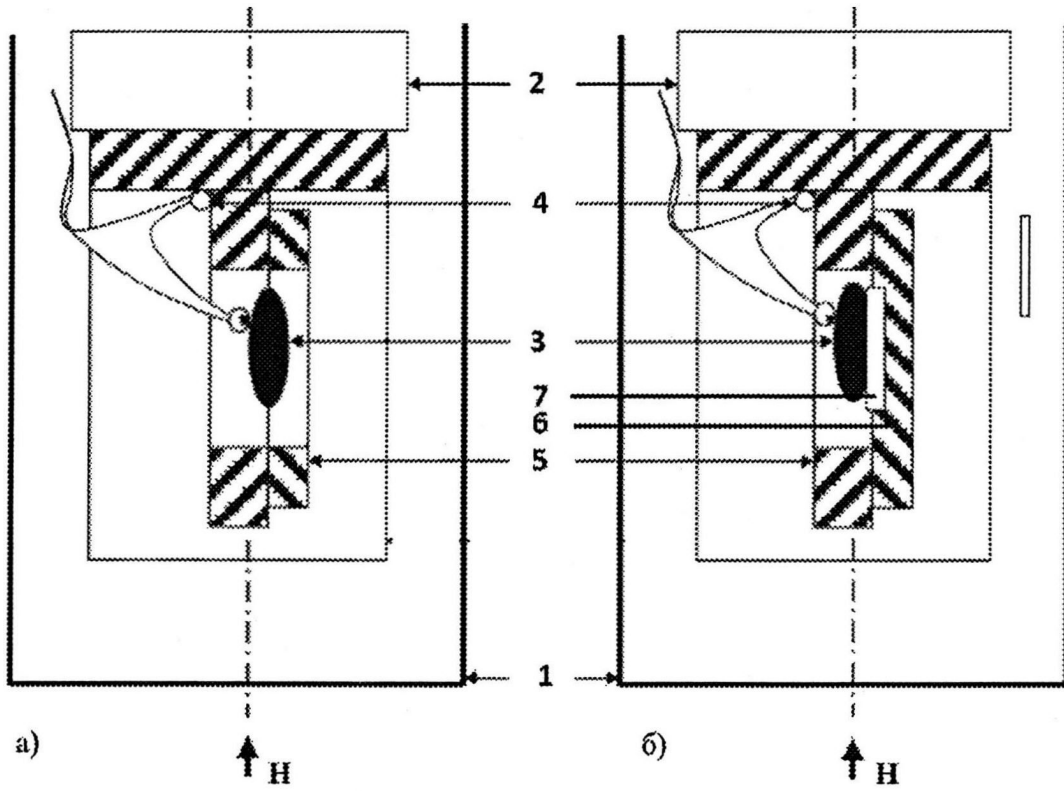
9. Устройство по п. 7, отличающееся тем, что датчик магнитного поля выполнен дифференциальным, со способностью измерять намагниченность дополнительного образца от температуры и внешнего магнитного поля, а система регистрации позволяет записывать синхронно сигнал дифференциального датчика, а затем восстанавливать  
 25 зависимость намагниченности  $M$  исследуемого образца от температуры магнитного поля, изменяющегося от  $H_1$  до  $H_2$ , а на основе полученных данных рассчитывать работу магнитного поля по намагничиванию образца  $\Delta A_s$  по формуле:

$$\Delta A_s = \int_{H_2}^{H_1} H dM.$$

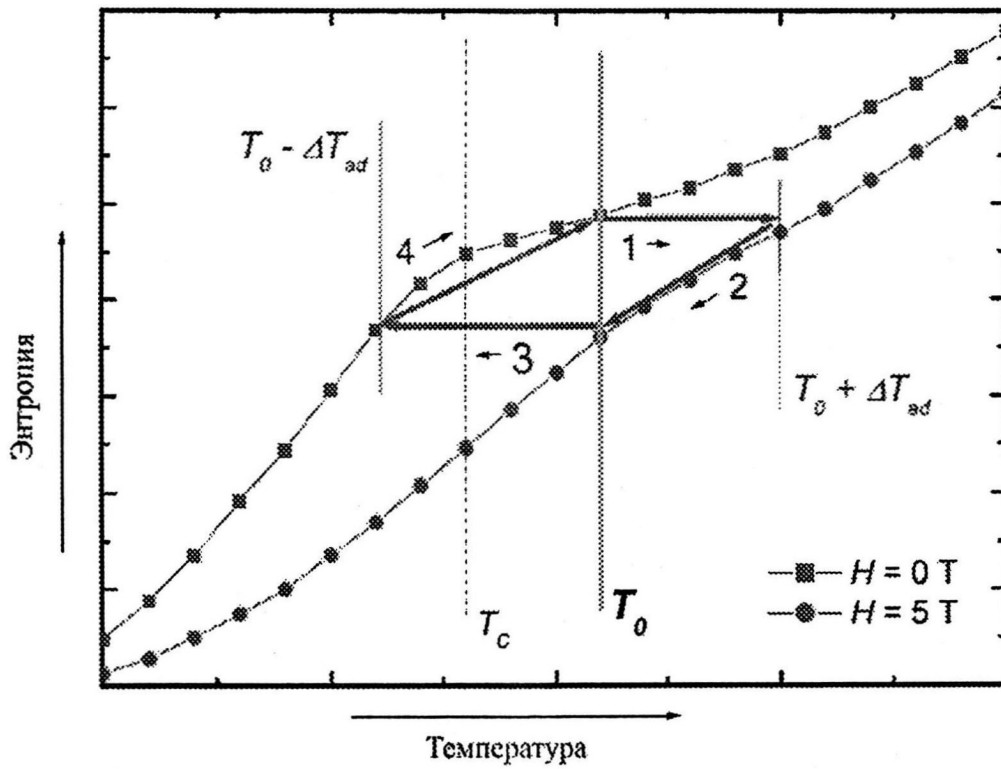
35

40

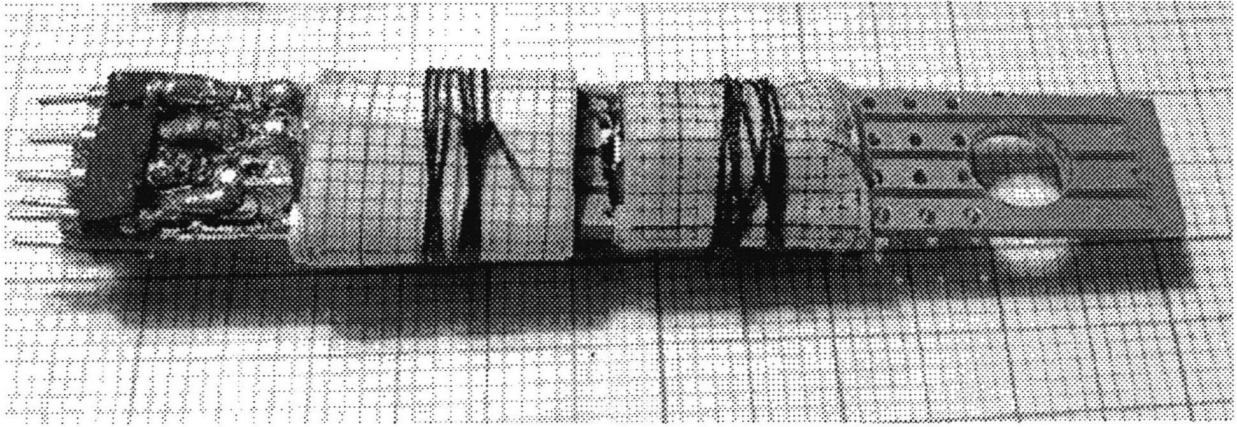
45



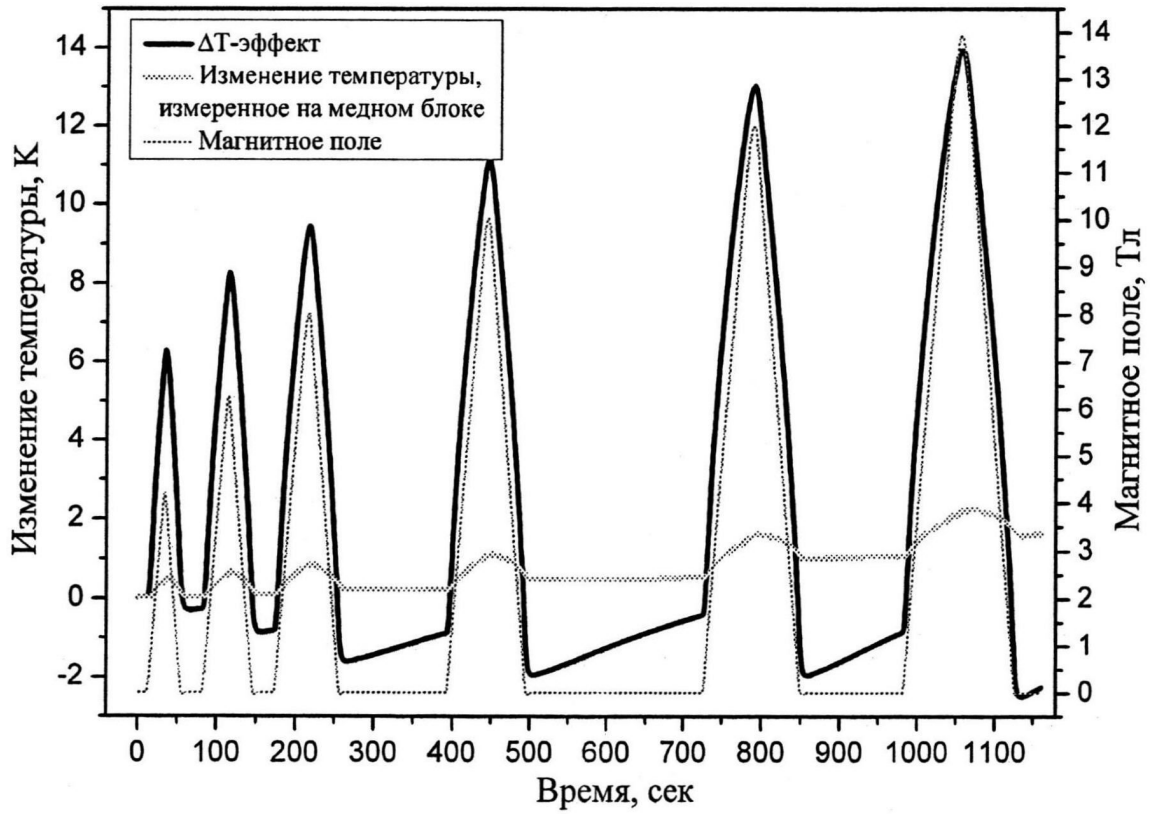
Фиг. 1



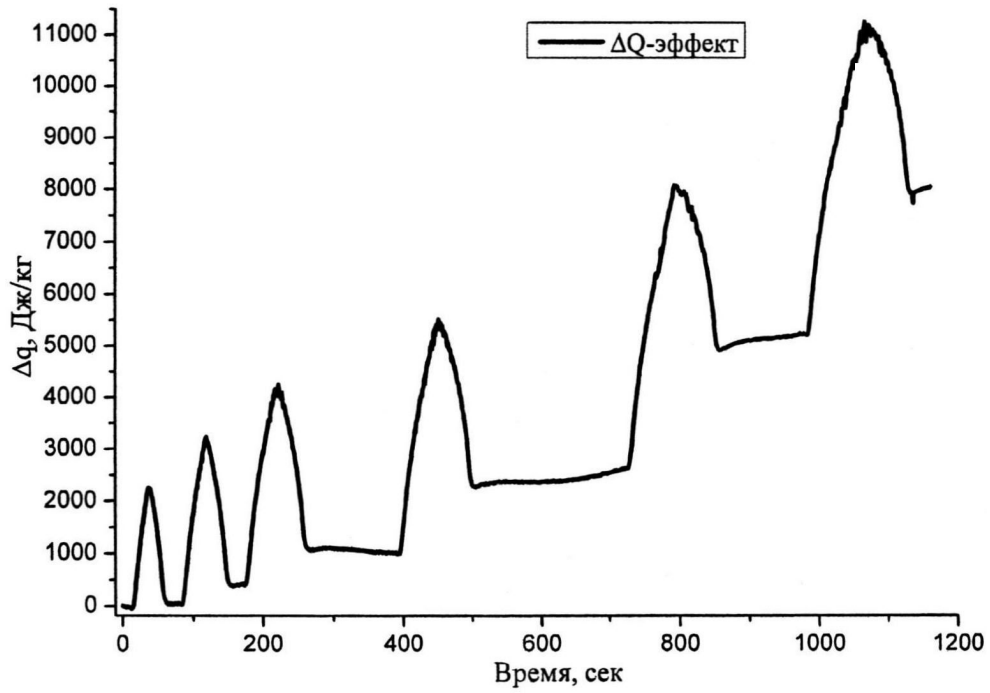
Фиг. 2



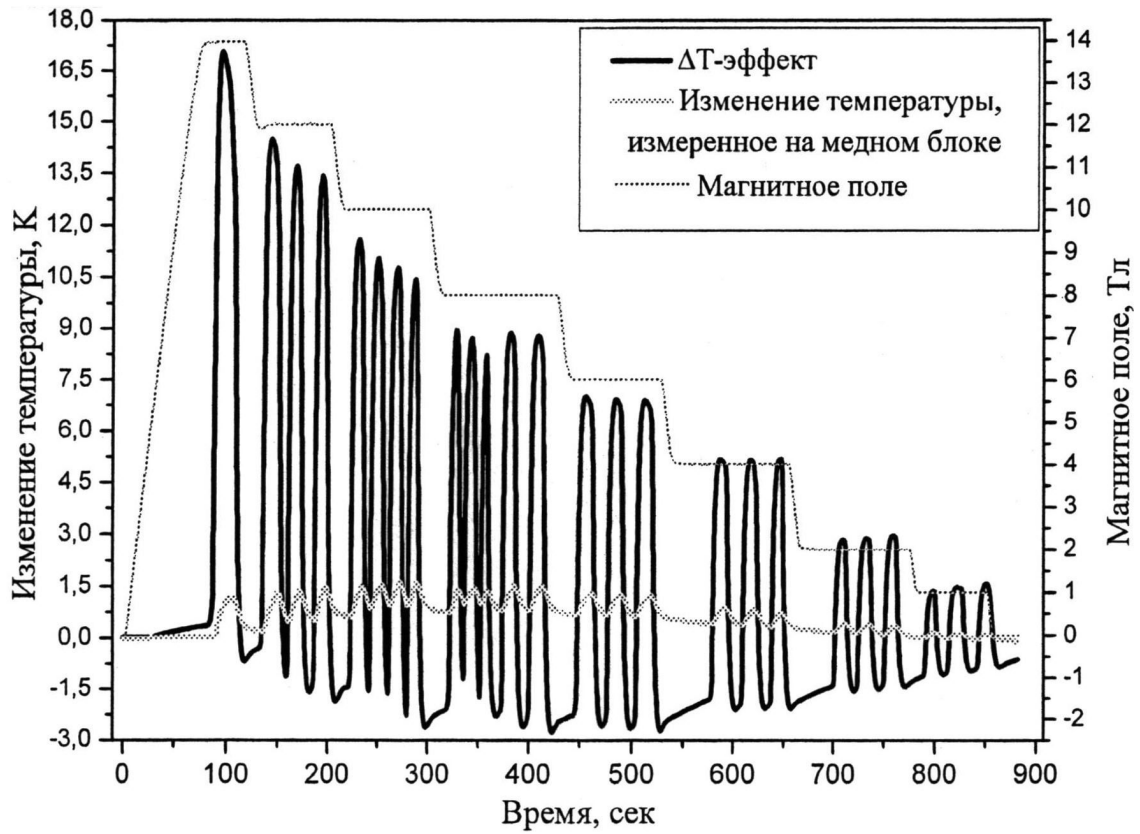
Фиг. 4



Фиг. 5

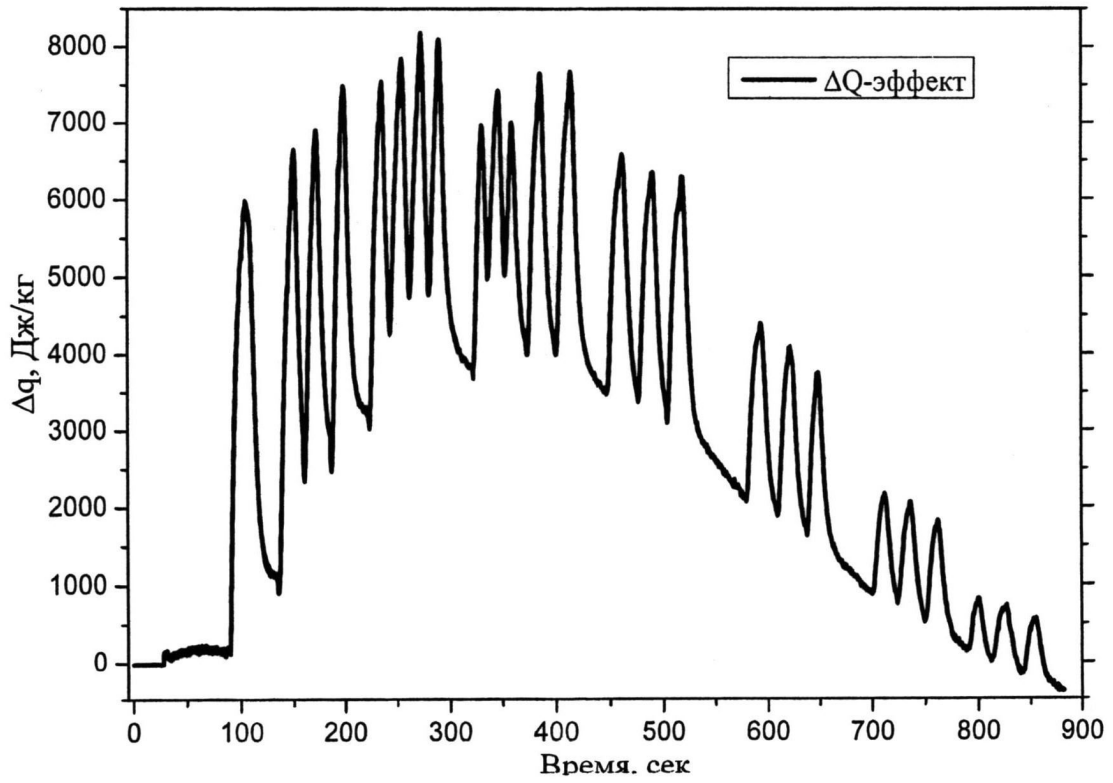


Фиг. 6

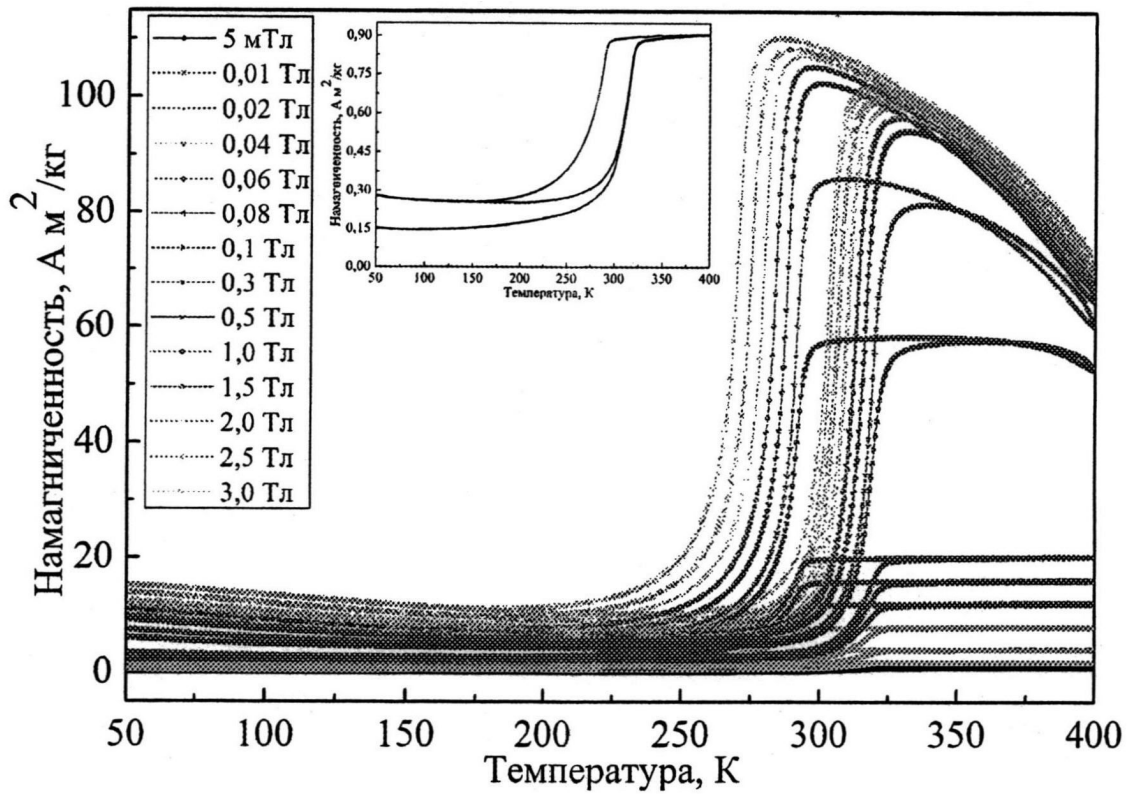


Фиг. 7

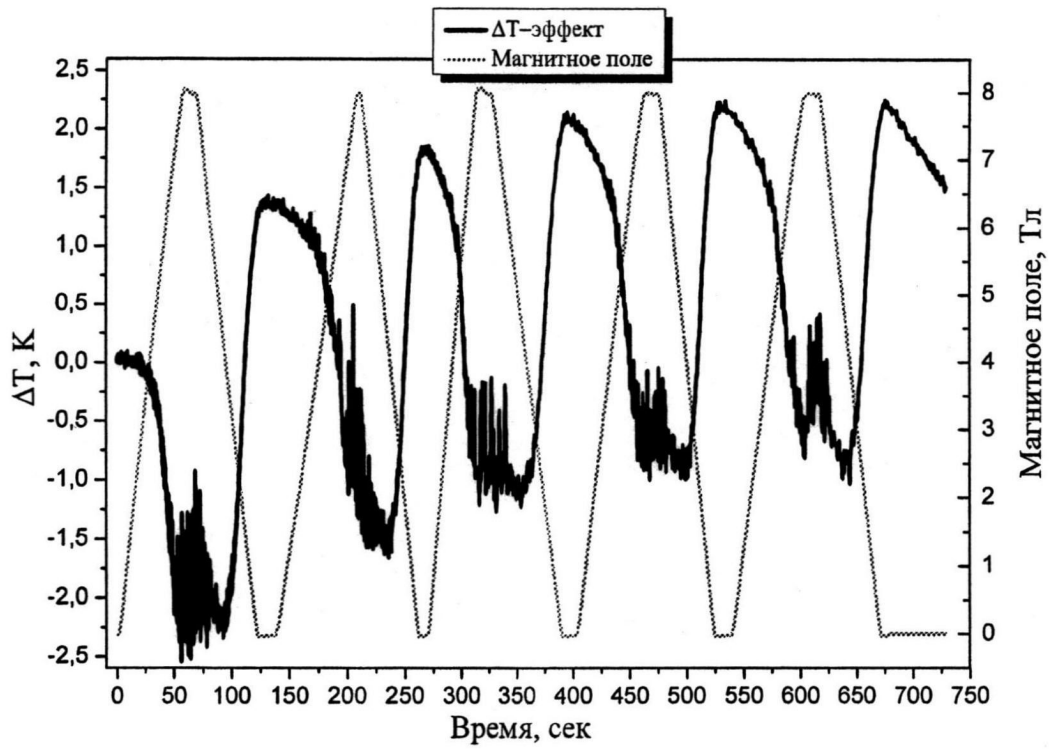




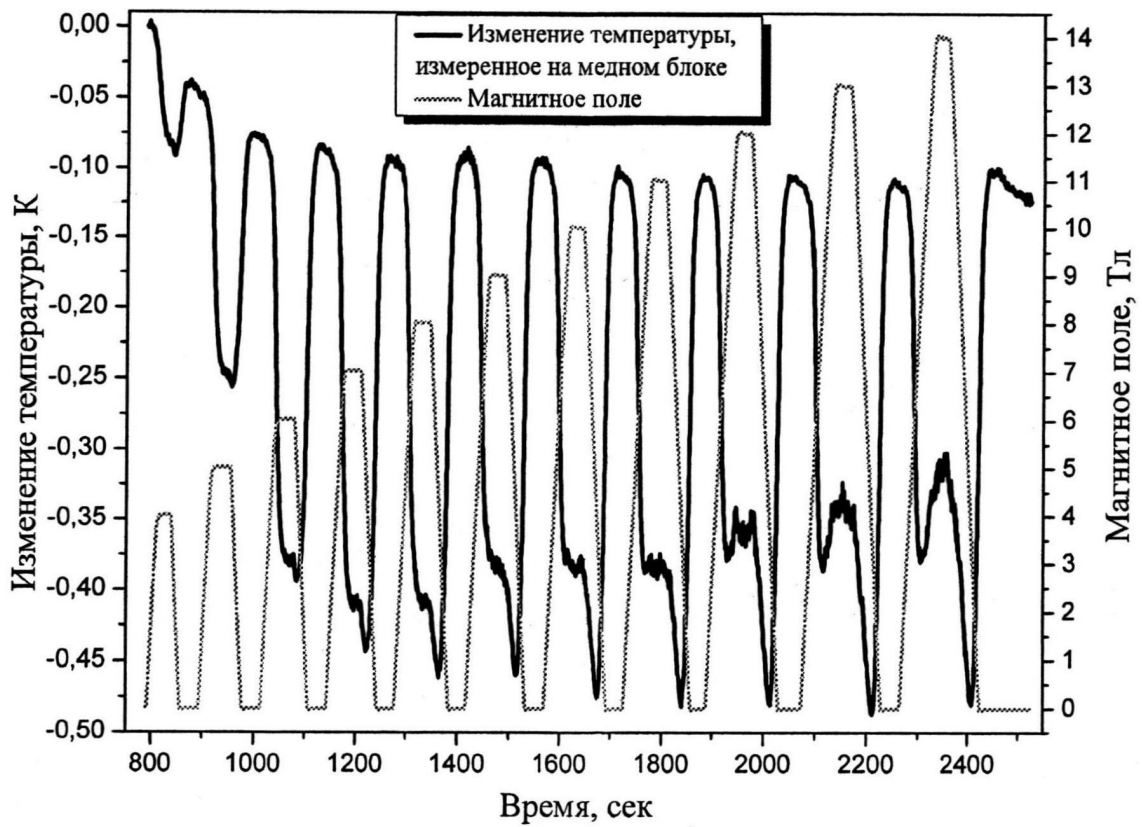
Фиг. 8



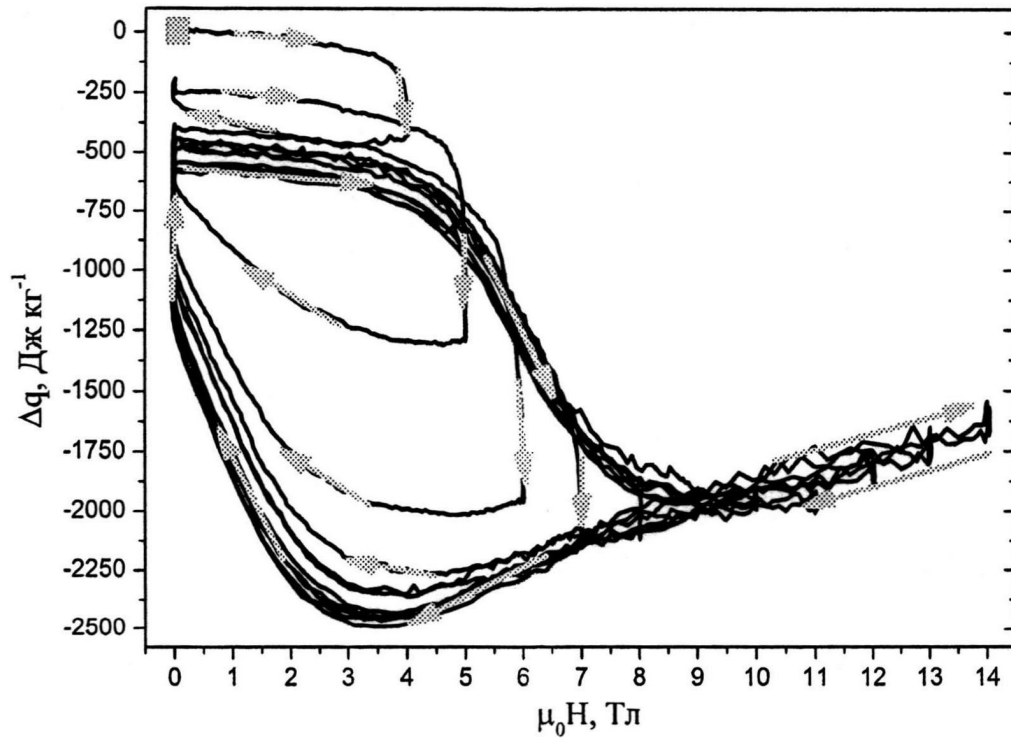
Фиг. 9



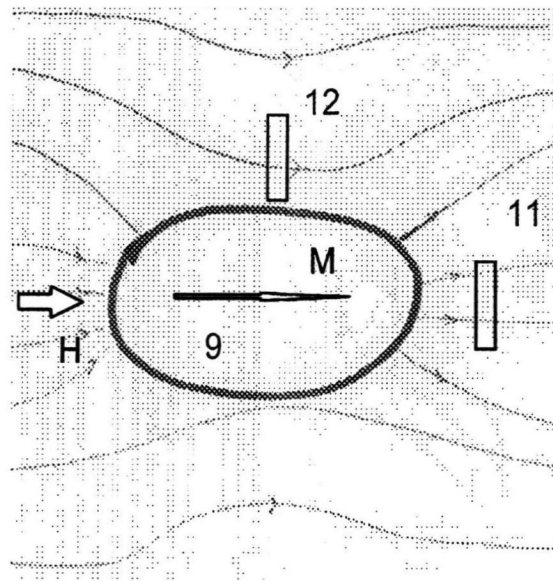
Фиг. 10



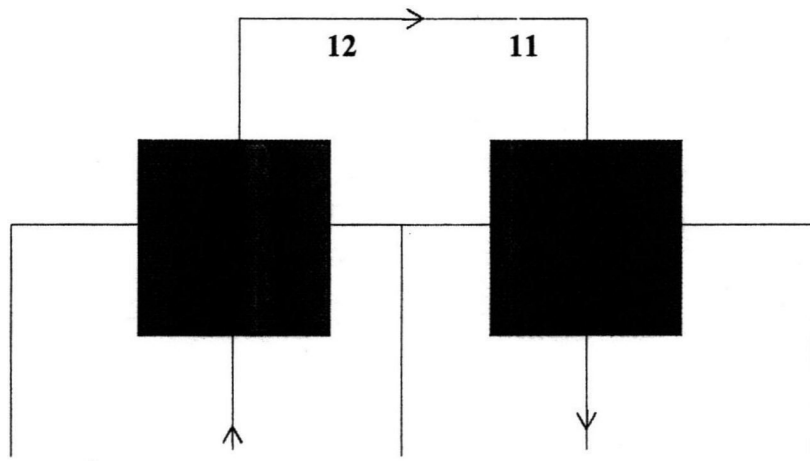
Фиг. 11



Фиг. 12



Фиг. 13



Фиг. 14