

学校编码: 10384

分类号 \_\_\_\_\_ 密级 \_\_\_\_\_

学号: 19820071152335

UDC \_\_\_\_\_

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

基于铁磁材料的回热 Ericsson  
制冷循环性能特性的研究

Investigation on Performance Characteristic of the Regenerative  
Ericsson Refrigeration Cycle based on Ferromagnetic materials

庄小玲

指导教师姓名: 林国星 教授

专业名称: 凝聚态物理

论文提交日期: 2010 年 5 月

论文答辩时间: 2010 年 6 月

学位授予日期: 2010 年 6 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评 阅 人: \_\_\_\_\_

2010 年 5 月

厦门大学博硕士学位论文摘要库

## 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下，独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果，均在文中以适当方式明确标明，并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范（试行）》。

另外，该学位论文为（ ）课题（组）的研究成果，获得（ ）课题（组）经费或实验室的资助，在（ ）实验室完成。（请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称，未有此项声明内容的，可以不作特别声明。）

声明人（签名）：

年 月 日

## 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，  
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学博硕士学位论文摘要库

## 摘要

随着众多领域中普及应用的传统气体膨胀（压缩）式制冷机缺点频现，尤其是对温室效应的加剧和臭氧层的破坏，使得一些学者和工程师转而致力于寻找新型制冷技术。磁制冷因具有低能耗、高效率、结构紧凑、易维护、绿色环保等优点，备受学术和工程界的青睐，且有望替代现有气体膨胀（压缩）制冷而成为一种新型节能制冷技术。近年来，室温磁制冷领域研究焦点主要集中在对具有巨磁热效应材料的室温磁制冷材料的研制上，像 Gd, GdSiGe, MnFe(P,As), La(Fe,Si) 等系列材料，因磁热效应明显，工作温度较高，是典型的近室温和室温磁制冷材料，受到广泛关注。值得注意的是，基于现有室温磁制冷材料的 Ericsson 制冷循环不可避免地存在不平衡回热，而不平衡回热将影响循环的性能参数。因此，在研究室温磁回热式 Ericsson 制冷循环的性能特性时，分析不平衡回热情况的影响显得尤为重要。

第一章概述了磁制冷技术和磁制冷材料的研究进展。

第二章从磁学的基本理论出发，归纳了若干种磁性材料的理论模型，重点介绍 Langevin 理论，详细分析了一种用来描述实际 MnAs 系化合物的 Bean-Bodbell 模型。

第三章基于 Langevin 理论，建立了考虑热漏、回热器效率等不可逆性的室温磁回热式 Ericsson 制冷循环模型；导出循环制冷率与性能系数间的优化关系，利用数值计算，得出相应的优化区间。同时讨论了回热器效率及热漏对循环性能参数的影响。

第四章基于三种实际室温磁制冷材料 Gd、Gd<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> 及 MnFeP<sub>0.45</sub>As<sub>0.55</sub> 的磁热性质及等场热容随温度变化特性，获得了相应的熵温特性曲线。并以这三种磁性材料为工质，建立室温回热式 Ericsson 制冷循环，运用数值计算，获得不同温跨下相应循环的净制冷量、不平衡回热量、性能系数等，着重分析了不平衡回热对循环性能参数的影响，同时比较了这三种材料在循环中的主要性能。

本硕士论文所得结果可为实际室温磁制冷机的优化设计和性能改善提供理论和参数设计参考。

**关键词：**铁磁材料；Ericsson 制冷循环；不平衡回热；性能系数

厦门大学博硕士学位论文摘要库



## Abstract

The conventional vapor compression refrigerator used widely in many fields has many disadvantages, especially in enhancing greenhouse effect, depleting Ozone layer. Thus, many scholars and engineers have been searching for some new refrigeration technologies. Magnetic refrigeration, one of the alternative refrigeration technologies, has many merits, especially in high efficiency, stabilization, environmental friendliness, easily control and maintain, and so on, and more and more attentions have been paid to it. In the recent decade, many works involving in magnetic refrigeration were focused on the searching for room-temperature magnetic refrigeration materials with a large magnetocaloric effect (MCE). The related experimental researches showed that Gd, GdSiGe, MnFe(P,As), La(Fe,Si), etc. were all important candidates of room-temperature magnetic refrigeration materials. Note that most of the existing room-temperature magnetic refrigeration materials including those mentioned above possess nonperfect regeneration in an Ericsson refrigeration cycle and the performance characteristic of the magnetic Ericsson refrigeration cycle using these room-temperature magnetic refrigeration materials as the working substance depend on the degree of nonperfect regeneration of the working substance. Therefore, it is of great significance to investigate the thermodynamic performance characteristics including regeneration ones of the room-temperature magnetic refrigeration materials in one magnetic refrigeration cycle.

In Chapter 1, the magnetic refrigeration technology and magnetic refrigeration Materials are introduced.

In Chapter 2, based on the magnetism theory, several theoretical models of magnetic materials are summarized, in which one focuses on the Langevin ferromagnetic theory and a detailed analysis of Bean-Bodbell model to describe the actual MnAs compounds.

In Chapter 3, Based on approximate solution of the Langevin function, the optimal control theory and thermodynamic analysis methods, the optimal performance characteristics of regenerative Ericsson refrigeration cycle using general

ferromagnetic materials as the working substance is investigated and the influence of irreversibilities including finite-rate heat transfer, nonperfect regeneration, regenerator's efficiency, heat leak between the heat sources and so on are revealed.

Based on the experimental characteristics of the iso-field heat capacity and the magnetic entropy change with temperature for the materials  $Gd_5Si_2Ge_2$ , Gd and  $MnFeP_{0.45}As_{0.55}$ , the corresponding entropy versus temperature curves are transformed in Chapter 4 and the three kinds of Ericsson refrigeration cycles using these materials as the working substance are set up. By using thermodynamic analysis method, the nonperfect regeneration quantity, net cooling quantity, released heat quantity, COP and so on for the three kinds of magnetic Ericsson refrigeration cycle are analyzed and calculated. Furthermore, the performance characteristics of the three kinds of Ericsson refrigeration cycle employing the materials  $Gd_5Si_2Ge_2$ , Gd and  $MnFeP_{0.45}As_{0.55}$  as the working substance are evaluated and compared. Also, the influence of nonperfect regeneration on the performance of the magnetic Ericsson refrigeration cycle are revealed.

The conclusions obtained in the present thesis may provide some theoretical and parameter design reference for the optimal design and performance improvement of actual room-temperature magnetic refrigerators.

**Key words:** ferromagnetic materials, Ericsson refrigeration cycle, non-perfect regeneration, COP

目录

<b>第一章 引言</b> .....	<b>1</b>
§ 1.1 磁制冷技术和磁制冷材料的研究进展 .....	1
§ 1.2 磁制冷原理和影响磁制冷的一些因素 .....	3
§ 1.3 本论文的研究内容及安排.....	5
参考文献.....	6
<b>第二章 磁性材料的理论模型</b> .....	<b>10</b>
§ 2.1 Langevin 顺磁性物质理论.....	11
§ 2.2 Brillouin 函数 .....	14
§ 2.3 Weiss 关于铁磁性物质的分子场理论.....	15
§ 2.4 Heisenberg 铁磁模型和金属铁磁性能带理论 .....	18
§ 2.5 Bean-Rodbell 模型 .....	19
§ 2.6 本章小结.....	22
参考文献.....	22
<b>第三章 基于 Langevin 理论的铁磁回热 Ericsson 制冷循环性能分析</b> .....	<b>24</b>
§ 3.1 铁磁材料的热力学性质.....	24
§ 3.2 不可逆铁磁 Ericsson 制冷循环 .....	25
§ 3.3 性能参数及其优化分析.....	27
§ 3.3.1 制冷率、性能系数及其优化 .....	29
§ 3.3.2 回热器效率对制冷循环性能的影响 .....	32
§ 3.3.3 热漏对制冷循环性能的影响 .....	32
§ 3.4 本章小结.....	32
参考文献.....	32
<b>第四章 三种磁性材料的室温磁回热 Ericsson 制冷循环性能分析</b> .	<b>34</b>
§ 4.1 磁材料的熵和比热容.....	34
§ 4.2 室温磁制冷材料的选择.....	36

§ 4.3 三种磁性材料的性质.....	36
§ 4.3.1 金属材料 Gd .....	37
§ 4.3.2 合金材料 $Gd_5Si_2Ge_2$ .....	38
§ 4.3.3 MnFePAs 系化合物 .....	41
§ 4.4 以三种材料为工质的回热 Ericsson 制冷循环性能分析.....	43
§ 4.4.1 以 Gd 为工质的回热 Ericsson 制冷循环性能分析 .....	48
§ 4.4.2 以 $Gd_5Si_2Ge_2$ 为工质的回热 Ericsson 制冷循环性能分析.....	51
§ 4.4.3 以 $MnFeP_{0.45}As_{0.55}$ 为工质的回热 Ericsson 制冷循环性能分析...	53
§ 4.4.4 基于三种材料的 Ericsson 制冷循环净制冷量分析比较.....	56
§ 4.5 不平衡回热对 COP 的影响 .....	58
§ 4.6 本章小结.....	60
参考文献.....	60
结束语 .....	63
附录 .....	64
致谢 .....	65

## CONTENTS

<b>Chapter 1 Introduction.....</b>	<b>1</b>
§1.1 Research and development on Magnetic refrigeration technology and materials .....	1
§1.2 Principle of magnetic refrigeration and some factors affecting magnetic refrigeration.....	3
§1.3 Contents and outline of the thesis.....	5
References.....	6
<b>Chapter 2 The theoretical models of magnetic materials.....</b>	<b>10</b>
§2.1 Langevin paramagnetic theory.....	11
§2.2 Brillouin function .....	14
§2.3 Weiss ferromagnetic material on the molecular field theory.....	15
§2.4 Theory of Heisenberg ferromagnetic and metal band model.....	18
§2.5 Bean-Rodbell model.....	19
§2.6 Conclusions.....	22
References.....	22
<b>Chapter 3 Performance analysis of ferromagnetic regenerative Ericsson refrigeration cycle based on Langevin theory .....</b>	<b>24</b>
§3.1 Thermodynamic properties of ferromagnetic material.....	24
§3.2 Irreversible magnetic Ericsson refrigeration cycle.....	25
§3.3 Analysis and optimization of performance parameters .....	27
§3.3.1 Optimization of cooling rate and COP.....	29
§3.3.2 Effect of regenerator efficiency .....	32
§3.3.3 Effect of heat leak .....	32
§3.4 Conclusions.....	32
References.....	32
<b>Chapter 4 Performance analysis of regenerative Ericsson refrigeration cycle based on three kinds of magnetic materials.....</b>	<b>34</b>
§4.1 Entropy and heat capacity of the magnetic materials .....	34
§4.2 Selection of room-temperature magnetic refrigeration materials .....	36
§4.3 Characteristics of three kinds of room-temperature magnetic materials..	36
§4.3.1 metallic material Gd.....	37
§4.3.2 alloy material $Gd_5Si_2Ge_2$ .....	38
§4.3.3 MnFePAs system compounds .....	41
§4.4 Performance analysis of regenerative Ericsson refrigeration cycle using three different kinds of magnetic material as the working substance .....	43

---

§4.4.1 Performance of the Ericsson refrigeration cycle using Gd as the working substance .....	48
§4.4.2 Performance of the Ericsson refrigeration cycle using $Gd_5Si_2Ge_2$ as the working substance .....	51
§4.4.3 Performance of the Ericsson refrigeration cycle using $MnFeP_{0.45}As_{0.55}$ as the working substance .....	53
§4.4.4 Comparison of the net cooling quantity of three kinds of magnetic materials .....	56
<b>§4.5 Effect of regeneration on the COP for the three kinds of magnetic materials .....</b>	<b>58</b>
<b>§4.6 Conclusions.....</b>	<b>60</b>
<b>References.....</b>	<b>60</b>
<b>Summary.....</b>	<b>63</b>
<b>Appendix.....</b>	<b>64</b>
<b>Acknowledgements .....</b>	<b>65</b>

## 第一章 引言

### § 1.1 磁制冷技术和磁制冷材料的研究进展

自从人类进入工业革命并不断探索和发展新科学技术以来,虽然在经济、政治、军事、教育等各方面都取得了前所未有的繁荣,却也令温室效应、酸雨、生态破坏等全球性环境危机日趋恶化,这严重威胁了人类的生存和发展。2009年12月7-18日在丹麦首都举行的哥本哈根世界气候大会,并不是国际社会首次关注气候这一严峻问题。然而由于多股政治利益相互较量,使得会议在历经几番艰难磋商后,最终在分歧声中仅仅就部分问题达成初步共识,与原先期盼的结果相去甚远。目前存在的全球性环境问题,主要是发达国家在19、20世纪追求工业化造成的后果,他们对全球环境问题负有不容推卸的责任,理应承担更多的义务。而对广大发展中国家来讲,正是因为前车可鉴,所以必须正确处理环境保护与发展的关系,在适度经济增长的前提下,寻求适合本国国情的能较好解决环境问题的途径和方法。在关注全球气候变化这一大趋势下,寻找清洁能源,倡导节能减排,发展低碳循环经济,是我们当前和未来科技工作中所应承担的重要责任和义务。

众所周知,传统气体压缩(膨胀)式制冷机,尤其是以氟利昂为制冷剂的制冷机,在其普及仅短短二三十年的时间内却给臭氧层带来了破坏,极有可能是全球气候变暖的“元凶”之一。尽管后来相继出现了一些清洁环保的制冷剂,但是因为一些具有毒性和可燃性,在采用二次制冷剂方式下,都不可避免地造成性能系数的下降。因此,研究人员一方面致力于寻找新的制冷剂替代物,同时不断提高气体压缩(膨胀)式制冷机的效率,减少能量消耗。另一方面,则把目光投向新型的制冷技术。如半导体制冷、热电制冷、热声制冷、吸收(附)制冷以及磁制冷等[1-5]。而磁制冷技术因其能耗低、清洁环保、效率高,在各种现有的制冷技术中极受关注。

1881年,Warburg通过实验发现金属Fe在外加磁场中下具有明显的热效应,称为MCE(magnetocaloric effect),即磁热效应[6]。1918年,Weiss和Piccard在实验中发现了Ni也具有磁热效应。1926年,Debye从理论推导得出,可以利用绝热去磁达到制冷目的,并将其应用到超低温领域[7]。1933年,Giauque等人

以顺磁盐  $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  为工质成功获得了  $1\text{ K}$  以下的超低温。时至今日, 磁制冷技术在低温领域的应用已是非常成熟, 然而科学家们并不满足于它在低温的表现。1976 年, 美国国家航空航天局(NASA)Lewis 研究中心的 Brown 首次将磁制冷技术应用于室温范围, 采用金属钆 Gd 作为磁制冷工质, 在  $7\text{ T}$  的磁场和无热负荷的条件下获得了  $47\text{ K}$  的温度差[8]。1996 年美国宇航技术中心的 Zimm 采用活性蓄冷器(active magnetic regenerator, AMR)技术, 以  $3\text{ kg}$  金属 Gd 作为工质, 建立一台磁制冷机。该样机以 Gd 为工质, 使用超导磁体做为磁场源, 在  $5\text{ T}$  的磁场强度下获得  $500\sim 600\text{ W}$  的制冷量[9]。磁制冷在室温范围内的可行性得到了证明, 并且迅速成为成为世界各国争相研究的热点。1997 年, 美国依阿华州立大学 Ames 实验室的两位教授 Pecharsky 和 Gschneidner 发现了具有巨磁热效应(GMCE)的  $\text{GdSiGe}$  系列合金。该合金的居里点可以在  $30\sim 300\text{ K}$  之间, 通过改变 Si/Ge 的比例及微量合金化而连续调节, 且均能保持巨磁热效应, 磁熵变值为该温区已研究出的最好材料的  $2\sim 10$  倍[10-12]。2001 年, 中国科学院物理研究所沈保根研究小组首次报道了  $\text{LaFeSi}$  系合金也具有大的磁熵变[13]。2002 年, 荷兰学者 O.Tegus 在锰基过渡金属化合物的研究中取得重大突破, 发现  $\text{MnFePAs}$  化合物在室温附近具有较大磁熵变[14]。从此, 室温磁制冷新材料的研究方兴未艾。

磁性材料包括低温( $20\text{ K}$  以下)顺磁质材料 and 高温铁磁质或者亚铁磁质材料。不同温区的磁性材料具有不同的特性。一般顺磁质材料的磁熵变  $S_m \gg S_l$  晶格熵, 而铁磁或者亚铁磁材料的  $S_m$  和  $S_l$  相差不大, 甚至磁熵会小于晶格熵。磁性材料的制冷特性主要与下列因素有关: 居里点  $\theta_c$ , 外加磁场强度  $H$ , 磁热效应 MCE 和磁比热容  $C_H$ 。居里点  $\theta_c$  指由高温冷却时发生顺磁-铁磁相变的转变温度, 磁熵变一般在居里点  $\theta_c$  附近达到最大值。对同一磁性材料而言, 外磁场  $H$  越大, MCE 就越大(但是  $H$  越大, 磁制冷成本越高)。MCE 一般用恒定外场下的等温磁熵变  $\Delta S$  和绝热磁化时材料自身的温度变化  $\Delta T_{ad}$  来表示, 在相同的外场条件下, 如果磁熵变或者绝热温变越大, 则该材料的 MCE 就越大。

尽管室温磁制冷技术取得了一定的进展, 但是与传统的气体压缩(膨胀)式



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库