

05,11

## Гомогенизационный отжиг и магнитные свойства образца фазы Лавеса $GdNi_2$

© А.В. Маширов<sup>1</sup>, И.И. Мусабилов<sup>2</sup>, М.С. Аникин<sup>3</sup>, М.А. Сёмкин<sup>3</sup>, В. Митюк<sup>4</sup>,  
Р.Ю. Гайфуллин<sup>5</sup>, В.В. Коледов<sup>1</sup>, В.Г. Шавров<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup> Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа, Россия

<sup>3</sup> Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

<sup>4</sup> Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению, Минск, Беларусь

<sup>5</sup> Башкирский государственный университет, Уфа, Россия

E-mail: a.v.mashirov@mail.ru

Поступила в Редакцию 8 июля 2021 г.

В окончательной редакции 13 июля 2021 г.

Принята к публикации 16 июля 2021 г.

Показано влияние гомогенизационного отжига на фазовый переход ферромагнетик-парамагнетик в сплаве  $GdNi_2$ . В литом образце в точке Кюри наблюдается температурный гистерезис, который во внешнем магнитном поле 13.5 Т может составлять не менее 3 градусов. Данные сканирующей электронной микроскопии электрополированных образцов показали уменьшение примесной фазы  $GdNi$  и практически отсутствие температурного гистерезиса фазового перехода в отожженном образце  $GdNi_2$ . Вычислено значение изотермического изменения энтропии магнитной подсистемы  $\Delta S_m = -18.931 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$  для отожженного образца сплава  $GdNi_2$  в точке Кюри 75 К в магнитном поле 13.5 Т.

**Ключевые слова:** магнитокалорический эффект,  $GdNi_2$ , фазы Лавеса.

DOI: 10.21883/FTT.2021.12.51655.13s

### 1. Введение

В сплавах  $RM_2$  ( $R$  — редкоземельный металл,  $M = Ni, Al$ ) в криогенной области температур наблюдается фазовый переход ферромагнетик-парамагнетик и, как следствие, высокие значения магнитокалорического эффекта в области ферромагнитной точки Кюри [1,2]. Поэтому при создании прототипов криогенных магнитных рефрижераторов сплавы фаз Лавеса используют в качестве рабочих тел [3]. Как будет показано ниже, гомогенизационный отжиг при синтезе данных соединений может достигать одного месяца и усложнять технологию изготовления, что обуславливает цель данной работы по исследованию возможности уменьшения времени термообработки.

Рассмотрим режимы термообработки образца фазы Лавеса  $GdNi_2$  и родственных сплавов. Для соединения  $DyNi_2$  по данным фазовой диаграммы  $Dy-Ni$  [4] температура конгруэнтной реакции равна значению около 950 К. В работе [5] сплав  $DyNi_2$  во избежание окисления при термообработке помещали в танталовую фольгу, после чего отжигали в вакууме при 1173 К в течение 48 часов. В работе [6] упоминаются различные методы термообработки отжига от нескольких суток до месяца при температурах 723–1073 К. Стехиометрические сплавы

$TbNi_2$  также подвергают различной термообработке. Например, в работе [7], применялось два типа термообработки отжиг при 923 К в течение 720 часов или при 1473 К в течение 15 часов, которые дали сопоставимые результаты. Также производят термообработку образца в танталовой фольге и в вакуумированной кварцевой ампуле в течение месяца при температуре 1123 К [2]. Вплоть до использования метода спиннингования лент, без последующего отжига [8]. Известны работы, где не описана термообработка после выплавки [9] или применяется выплавка методом индукционного нагрева [10]. Ряд работ описывающих синтез сплавов  $GdNi_2$  не содержат информацию по термообработке гомогенизационным отжигом [11]. В работе [12] сплав  $GdNi_2$  после нескольких переплавок отжигают с целью гомогенизации в течение 360 часов при температуре 1073 К. В работах [13–15] в течение 72 часов при температурах 900, 1170 и 1200 К, соответственно, и 96 часов при 1073 К [16]. Сплав  $DyAl_2$  термообработывают в вакуумной печи в течение 100 часов при температуре около 1073 К [17]. С указанием на конгруэнтное плавление для образца  $DyAl_2$  в работе [18] проводили только кратковременный деформационный отжиг (около 24 часов) при температуре около 1273 К. Так же есть

работа, в которой не проводился гомогенизационный отжиг [19].

## 2. Образцы и методы эксперимента

Методом аргоно-дуговой плавки на медном водоохлаждаемом поддоне из высокочистых навесок металлов Gd и Ni с тремя переворотами и четырьмя переплавками был синтезирован литой образец  $GdNi_2$ . С целью гомогенизации запаянный в кварцевую вакуумированную ампулу образец отжигался в течение 100 часов при температуре 1073 К с последующим естественным охлаждением в отключенной печи.

Фазовый анализ и определение параметров кристаллической структуры соединений был выполнен с помощью метода рентгеновской дифракции, с применением порошкового дифрактометра D8 Advance (Bruker) с источником излучения  $Cu-K\alpha$ ,  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ . Обработка рентгенограмм проводилась с помощью полнопрофильного метода Ритвельда с применением программного обеспечения FullProf Suite [20].

Исследование микроструктуры и выявление элементного состава сплава выполнено на растровом электронном микроскопе Vega 3 SBH (Tescan) с помощью детекторов регистрации обратно-рассеянных электронов и энерго-дисперсионного анализа X-Act (Oxford Instruments). Измерения выполнены при ускоряющем напряжении 20 kV. Шлиф для исследований был приготовлен полировкой на абразивной бумаге различной зернистости и финишной полировке на алмазной суспензии.

Измерения намагниченности в магнитных полях до 13.5 Т выполнены на универсальной установке для измерения физических свойств фирмы Cryogenic Ltd. Масса образцов составляла 151 для литого и 48 мг для отожженного. Скорость нагрева и охлаждения при измерении намагниченности 1–1.5 K/min.

## 3. Результаты и обсуждение

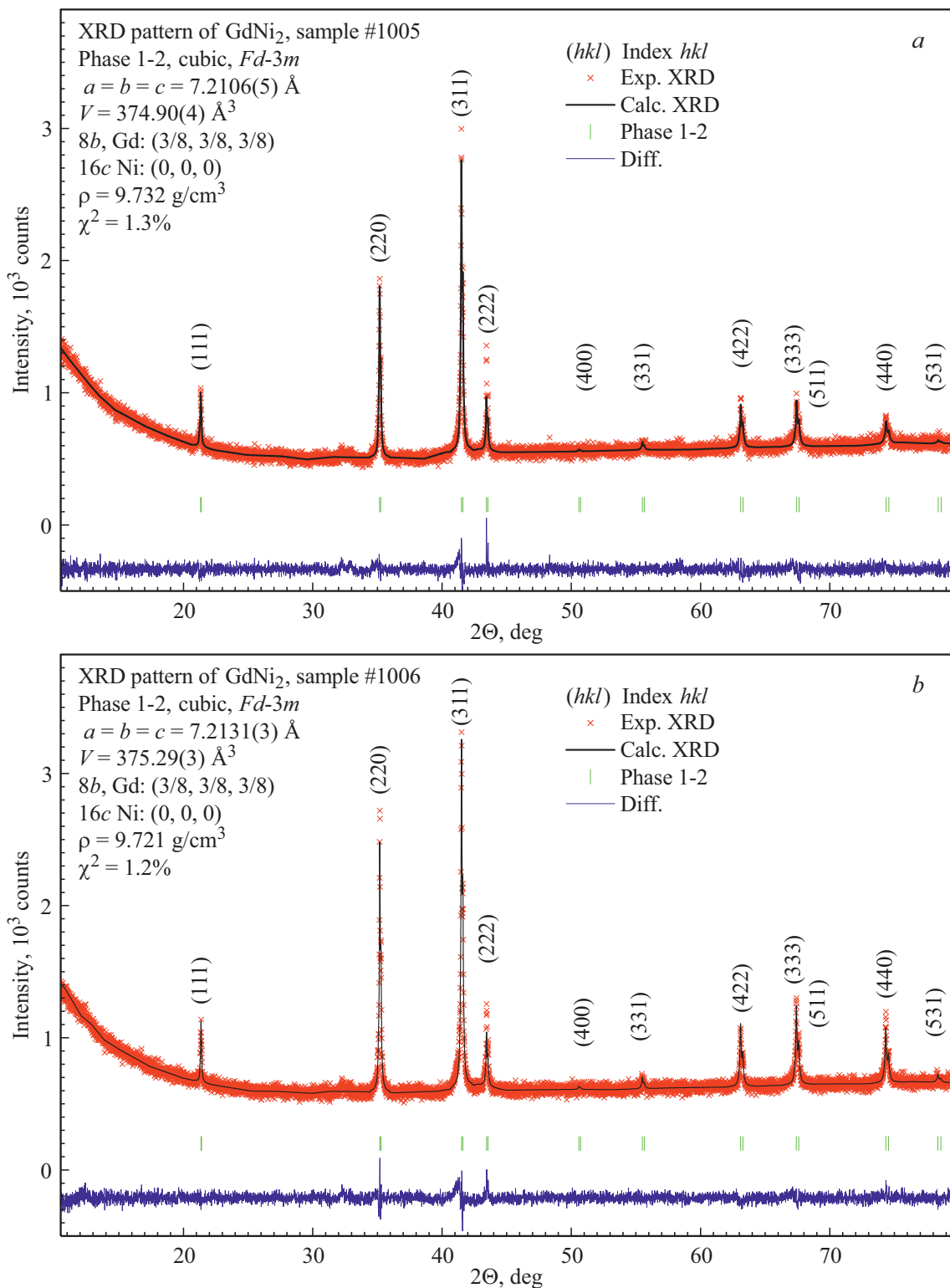
На рис. 1 приведены рентгенограммы образца после литья (а) и отожженного в течение 100 часов при 1073 К (b) образцов  $GdNi_2$ , отметим, что экспериментальные точки хорошо описываются расчетными линиями. Все рефлексы рентгенограмм  $GdNi_2$  хорошо описываются кубической  $Fd-3m$  пространственной группой. Общий фактор расходимости рентгенограмм образцов  $\chi^2 = 1.3$  и 1.2%, соответственно. В кристаллической структуре  $GdNi_2$  ионы Gd занимают позицию  $8b$  с координатами  $(3/8, 3/8, 3/8)$ , ионы  $Ni^{2+}$  занимают позицию  $16c$  с координатами  $(0, 0, 0)$ . Уточненные значения параметров кристаллической решетки составляют:  $a = 7.2106(5) \text{ \AA}$  для литого и  $a = 7.2131(3) \text{ \AA}$  для отожженного образцов, что хорошо согласуется с литературными данными  $a = 7.206 \text{ \AA}$  [11]. Видно, что после отжига объем

элементарной ячейки  $GdNi_2$  увеличился незначительно, примерно на 0.1%.

Были проведены микроструктурные исследования сплава  $GdNi_2$  в состояниях после литья и гомогенизационного отжига. На рис. 2, а представлены результаты исследования микроструктуры сплава в режиме регистрации обратно-рассеянных электронов (ОРЭ) в состоянии после литья. В микроструктуре наблюдается три фазы, отличных по структуре. Анализ элементного состава методом энерго-дисперсионного анализа показывает, что основная матрица соответствует интерметаллидной фазе  $GdNi_2$ . Общий анализ рисунка позволяет выявить зеренный контраст основной матрицы сплава. Равноосные зерна имеют размер порядка  $100 \mu m$ . В микроструктуре так же наблюдаются еще две фазы, имеющие светлый оттенок. Одна фаза в виде вытянутых светлых полос толщиной около  $2 \mu m$  и длиной до  $50 \mu m$ . Она соответствует оксидной фазе  $GdO$  (35–65%). Наличие кислорода по всей видимости обусловлено качеством материала навески. Для его выведения необходима дополнительная термическая обработка перед внесением в навеску сплава. Судя по объемной доле содержание данной фазы относительно небольшое и не должно сказаться на интегральных функциональных свойствах исследуемого сплава. Третья фаза, имеющая сетчатую структуру, соответствует интерметаллидной фазе  $GdNi$ . Исследование микроструктуры сплава  $GdNi_2$  после гомогенизационного отжига в течение 100 часов при 1073 К представлено на рис. 2, b. Серия измерений выполнена аналогично сплаву в литом состоянии. Общий анализ микроструктуры в режиме ОРЭ показывает, что в структуре наблюдаются также три различные фазы. Однако по сравнению с исходным состоянием после гомогенизационного отжига доля матричной фазы значительно выросла. Это заметно по снижению фаз, имеющих светлые оттенки. Значительно уменьшилась доля фазы, соответствующая интерметаллидной фазе  $GdNi$ .

Таким образом, исследование микроструктуры сплава  $GdNi_2$  в литом состоянии и после гомогенизационного отжига показывают, что в исходном состоянии наблюдается значительная доля интерметаллидной фазы  $GdNi$ . В результате отжига происходит частичное растворение данной фазы и увеличение доля искомой интерметаллидной фазы  $GdNi_2$ . Наличие кислорода в сплаве возможно обусловлено качеством гадолиния, использованного для навески. Для снижения доли оксидной фазы, необходима предварительная переплавка Gd для навески сплава.

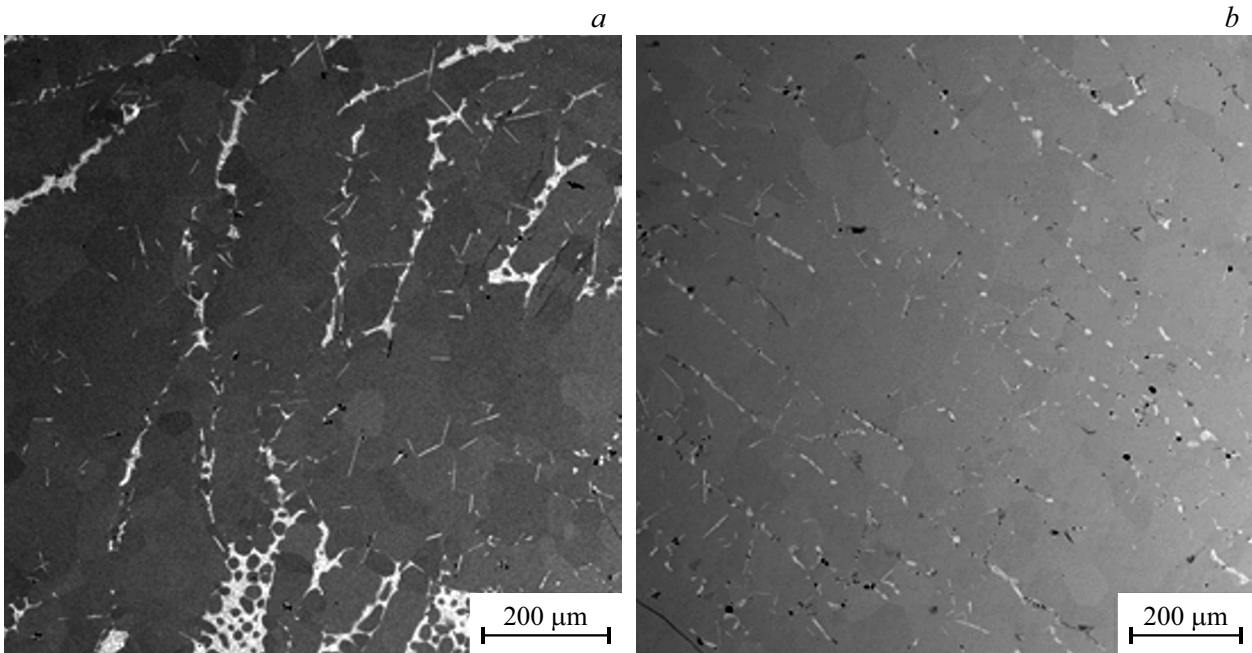
Результаты измерения намагниченности образцов в зависимости от температуры при постоянном внешнем магнитном поле 0.01, 1, 10, 13.5 Т представлены на рис. 3 и 4. Намагниченность при 5 К в магнитном поле 100 Ое для литого и отожженного образца равна 3.1 и 3.5 emu/g, соответственно, а в магнитном поле 135 кОе около 139 emu/g для обоих образцов. На данных рисунках видно, что при внешнем магнитном поле в



**Рис. 1.** Экспериментальные (точки) и расчетные (линия) рентгенограммы образцов GdNi<sub>2</sub> после литья (a) и отожженного в течение 100 часов при 1073 К (b); линии внизу — разность между рентгенограммами; ряд штрихов — угловые положения Брэгговских рефлексов основной фазы, в круглых скобках приведены соответствующие индексы Миллера.

точке Кюри равной 75 К для образца после литья наблюдается более широкий температурный гистерезис, чем у гомогенизированного, согласно таблице. Наличие

температурного гистерезиса около 1 градуса у гомогенизированного образца можно объяснить условиями эксперимента. Литой образец демонстрирует увеличение



**Рис. 2.** Микроструктура сплава  $GdNi_2$  в состоянии после литья (a) и после гомогенизационного отжига в течение 100 часов при 1073 К (b).

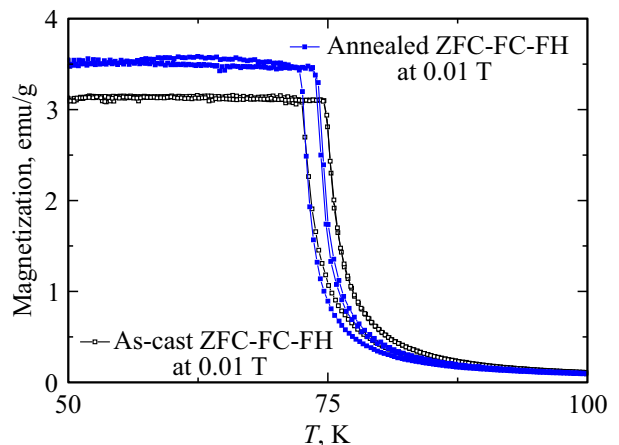
Значения температурного гистерезиса в точке Кюри

| Магнитное поле, Т                               | 0.01 | 0.5  | 1    | 9    | 13.5 |
|---|------|------|------|------|------|
| Температурный гистерезис образца после литья, К | 2.06 | 2.44 | 2.44 | 4.07 | 3.66 |
| Температурный гистерезис отожженного образца, К | 1.34 | 1.03 | 1.03 | 0.23 | 0.23 |

температурного гистерезиса до значений около 4 градусов. По-видимому это можно объяснить наличием значительной доли интерметаллидной фазы  $GdNi$ , которая при отжиге растворяется с увеличением доли материнской фазы  $GdNi_2$ . Известно, что температуры Кюри для интерметаллида  $GdNi$  равна значению около 80 К [21].

Изотермические кривые технического намагничивания в магнитном поле до 13.5 Т при температурах от 5 до 120 К представлены на рис. 5. Насыщение кривой технического намагничивания наблюдается в 1.25 Т со значением для образца после литья и отожженного 134.9 и 134.6  $emu/g$  соответственно. Указанные значения слабо изменяются при увеличении магнитного поля до 13.5 Т и равны 138.5 и 137.5  $emu/g$  соответственно. Используя изотермические кривые технического намагничивания можно вычислить магнитокалорический эффект в виде изотермического изменения энтропии магнитной подсистемы  $\Delta S_m$  [22]. На рис. 6 представлены результаты данного вычисления, которые составили максимальное значение в точке Кюри в магнитном поле 13.5 Т для литого и отожженного образцов  $-18.616$  и  $-18.931 J/(kg \cdot K)$

соответственно. Это значение почти в два раза меньше значения  $\Delta S_m$  для  $GdNi$  равное  $-31.2 J/(kg \cdot K)$  в поле 14 Т при температуре Кюри 80 К [21]. В работе [11] значение  $\Delta S_m$  магнитокалорического эффекта в точке Кюри 70 К для  $GdNi_2$  в магнитном поле 10 Т составило  $-17 J/(kg \cdot K)$ , против  $-15.8 J/(kg \cdot K)$  при 75 К в данной работе для отожженного образца. В работе [23] значение  $\Delta S_m$  магнитокалорического эффекта в точке Кюри 75 К для сфер  $GdNi_2$  диаметром 500–850  $\mu m$  в магнитном поле 5 Т составило  $-3.9 J/(kg \cdot K)$ , против  $-9.9 J/(kg \cdot K)$  массивных образцов в данной работе.



**Рис. 3.** Зависимость намагниченности образца после литья (черный) и отожженного (синий) от температуры в магнитном поле 0.01 Т.

Таким образом, термообработка в виде отжига в течение 100 часов при 1073 К сплава GdNi<sub>2</sub> не сказывается на значении изотермического магнитокалорического эффекта, она уменьшает ширину температурного гистерезиса, обусловленного неоднородностью образца, что важно при прямом измерении магнитокалорического эффекта в режиме нагрева или охлаждения.

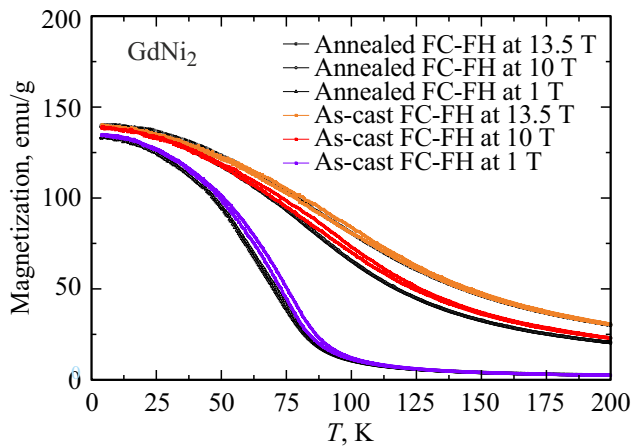


Рис. 4. Зависимость намагниченности образца после литья и отожженного от температуры в магнитных полях 1, 10, 13.5 Т.

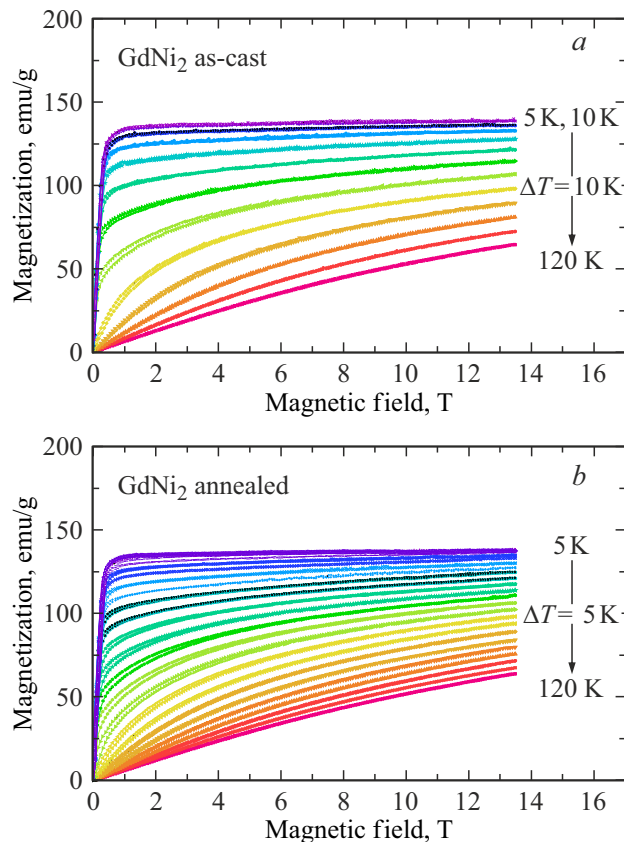


Рис. 5. Кривые изотермического технического намагничивания до 13.5 Т после литья (а) и отожженного (б) образца сплава GdNi<sub>2</sub>.

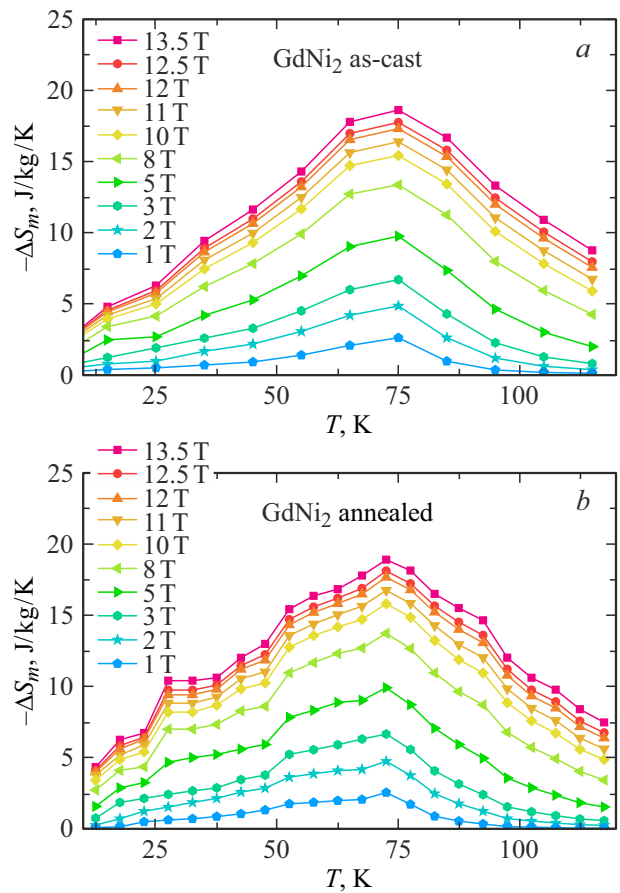


Рис. 6. Температурная зависимость изотермического изменения энтропии магнитной подсистемы после литья (а) и отожженного (б) образца сплава GdNi<sub>2</sub>.

#### 4. Заключение

Гомогенизирующий отжиг уменьшает количество примесной фазы в сплаве фазы Лавеса GdNi<sub>2</sub>. Температурный гистерезис в точке Кюри данного сплава в неотожженном состоянии может достигать значений 3 градусов. Термообработка в виде отжига в течение 100 часов при 1073 К уменьшает значение температурного гистерезиса до значений порядка инструментальной погрешности измерений намагниченности. Полученное значение  $\Delta S_m$  магнитокалорического эффекта в данной работе для отожженного образца GdNi<sub>2</sub> в точке Кюри 75 К в магнитном поле 13.5 Т равно  $-18.931 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ , что значительно меньше значения  $\Delta S_m$  для GdNi равно  $-31.2 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$  в поле 14 Т при температуре Кюри 80 К.

#### Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-79-10197). Исследование микроструктуры с помощью растровой электронной микроскопии выполнено на базе Центра коллективного пользования научным оборудованием Института про-

блем сверхпластичности металлов РАН „Структурные и физико-механические исследования материалов“.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] J. Cwik, Y. Koshkid'ko, K. Nenkov, E.A. Tereshina, K. Rogacki. *J. Alloys Comp.* **735**, 1088 (2018).
- [2] J. Cwik, Y. Koshkid'ko, N.A. de Oliveira, K. Nenkov, A. Hackemer, E. Dilmieva, N. Kolchugina, S. Nikitin, K. Rogacki. *Acta Mater.* **133**, 230 (2017).
- [3] I. Park, S. Jeong. *Cryogenics* **88**, 106 (2017).
- [4] M. Li, H. Wei. *Calphad* **33**, 3, 517 (2009).
- [5] A. Tomokiyo, H. Yayama, H. Wakabayashi, T. Kuzuhara, T. Hashimoto, M. Sahashi, K. Inomata. Specific Heat and Entropy of  $RNi_2$  (R: Rare Earth Heavy Metals) in Magnetic Field. In *Advances in Cryogenic Engineering Materials* Springer, Boston, MA (1986). P. 295–301.
- [6] P.J. Ibarra-Gaytan, C.F. Sánchez-Valdes, J.L. Sánchez Llamazares, P. Álvarez-Alonso, P. Gorria, J.A. Blanco. *Appl. Phys. Lett.* **103**, 15, 152401 (2013).
- [7] E. Gratz, E. Goremychkin, M. Latroche, G. Hilscher, M. Rotter, H. Müller, A. Lindbaum, H. Michor, V. Paul-Boncour, T. Fernandez-Diaz. *J. Phys. Condens. Matter* **11**, 40, 7893 (1999).
- [8] J.L. Sánchez Llamazares, C.F. Sánchez-Valdes, P.J. Ibarra-Gaytan, P. Álvarez-Alonso, P. Gorria, J.A. Blanco. *J. Appl. Phys.* **113**, 17, 17A912 (2013).
- [9] J.L. Wang, M.F. Md Din, S.J. Kennedy, F. Hong, S.J. Campbell, A.J. Studer, G.H. Wu, Z.X. Cheng, S.X. Dou. *J. Appl. Phys.* **115**, 17, 17E135 (2014).
- [10] H. Oesterreicher, J. Stanley, R. Pitts. *Phys. Status Solidi A* **12**, 2, K65 (1972).
- [11] S. Taskaev, V. Khovaylo, K. Skokov, W. Liu, E. Bykov, M. Ulyanov, D. Bataev, A. Basharova, M. Kononova, D. Plakhotskiy, M. Bogush, T. Gottschall, O. Gutfleisch. *J. Appl. Phys.* **127**, 233906 (2020).
- [12] S.K. Malik, W.E. Wallace. *Solid State Commun.* **24**, 417 (1977).
- [13] M. Mizumaki, K. Yano, I. Umehara, F. Ishikawa, K. Sato, A. Koizumi, N. Sakai, T. Muro. *Phys. Rev. B* **67**, 132404 (2003).
- [14] K. Yano, Y. Tanaka, I. Matsumoto, I. Umehara, K. Sato, H. Adachi, H. Kawata. *J. Phys.: Condens. Matter* **18**, 6891 (2006).
- [15] K. Yano, I. Umehara, T. Miyazawa, Y. Adachi, K. Sato. *Physica B Condens. Matter* **367**, 81 (2005).
- [16] J.A. Cannon, J.I. Budnick, R.S. Craig, S.G. Sankar, D.A. Keller. *AIP Conf. Proc.* **10**, 1, 905 (1973).
- [17] N. Nereson, C. Olsen, G. Arnold. *J. Appl. Phys.* **37**, 12, 4575 (1966).
- [18] T. Inoue, S.G. Sankar, R.S. Craig, W.E. Wallace, K.A. Gschneider Jr. *J. Phys. Chem. Solids* **38**, 487 (1977).
- [19] S. Taskaev, V. Khovaylo, K. Skokov, W. Liu, E. Bykov, M. Ulyanov, D. Bataev, A. Basharova, M. Kononova, D. Plakhotskiy, M. Bogush, M. Gavrilova, T. Gottschall, Z. Hu. *Chelyabinsk Phys. Mathem. J.* **5**, 4 (2), 618 (2020).
- [20] J. Rodríguez-Carvajal. *Physica B Condens. Matter* **192**, 1-2, 55 (1993).
- [21] R. Rajivgandhi, J. Arout Chelvane, S. Quezado, S.K. Malik, R. Nirmala. *J. Magn. Magn. Mater.* **433**, 169 (2017).
- [22] V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner Jr. *J. Appl. Phys.* **86**, 1, 565 (1999).
- [23] K. Matsumoto, K. Asamoto, Y. Nishimura, Y. Zhu, S. Abe, T. Numazawa. *J. Phys.: Conf. Ser.* **400**, 052020 (2012).

Редактор Д.В. Жуманов