

На правах рукописи

Ульянов Максим Николаевич

**МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В ПЛАСТИЧЕСКИ  
ДЕФОРМИРОВАННЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ  
 $Gd_{100-x}R_x$  ( $R = Ga, V, In, Zr, Y$ )**

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук

Челябинск-2016

Работа выполнена на кафедре физики конденсированного состояния  
ФГБОУ ВПО «Челябинский государственный университет»

**Научный руководитель:**

доктор физико-математических наук, доцент  
Таскаев Сергей Валерьевич

**Официальные оппоненты:**

Коледов Виктор Викторович – доктор физ.-мат. наук, ведущий  
научный сотрудник Института радиотехники и электроники им. В.А.  
Котельникова Российской академии наук (г. Москва).

Альмухаметов Рафаил Фазыльянович – доктор физ.-мат. наук,  
профессор кафедры общей физики Федерального государственного  
бюджетного образовательного учреждения высшего  
профессионального образования «Башкирский государственный  
университет» (г. Уфа).

**Ведущая организация:**

НИТУ «Московский институт стали и сплавов», г.Москва.

Защита состоится \_\_\_\_\_ 2016 г. в \_\_\_\_\_ на заседании диссертационного  
совета Д 212.296.03 в Челябинском государственном университете по адресу: 454001, г.  
Челябинск, ул. Бр. Кашириных, 129, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Челябинского  
государственного университета.

Автореферат разослан « » \_\_\_\_\_ 2016 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
доктор физико-математических наук,  
профессор

Е.А. Беленков

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Магнитное охлаждение является альтернативой традиционному парогазовому охлаждению. Технология магнитного охлаждения основана на способности любого магнитного материала изменять свою температуру и энтропию под воздействием внешнего магнитного поля, как это происходит при сжатии или расширении газа или пара в традиционных газовых холодильниках. Такое изменение температуры или энтропии магнитного материала при изменении напряженности магнитного поля, в котором он находится, называется магнитокалорическим эффектом (МКЭ). Изменение температуры магнитного материала происходит в результате перераспределения внутренней энергии магнитного вещества между системой магнитных моментов его атомов и кристаллической решеткой. Важно отметить, что максимальных величин МКЭ достигает в области магнитных и связанных магнитоструктурных фазовых переходов.

На сегодняшний день редкоземельный элемент гадолиний является одним из лучших материалов для использования в устройствах магнитного охлаждения. Металлический поликристаллический гадолиний и сплавы на его основе в настоящее время активно используются в созданных прототипах магнитных рефрижераторов [1], и детальное изучение его магнитных и термодинамических свойств может оказать влияние на усовершенствование конструкции магнитных холодильных машин и переход к их промышленному производству. Для разработки теплообменника, работающего в качестве AMR (active magnetic refrigeration) системы, необходимо разработать и изучить физические свойства целой серии материалов, отличающихся температурами магнитных фазовых переходов, но с сопоставимыми магнитокалорическими эффектами. В случае с Gd, возможно использование твердых растворов, однако, такая возможность ограничена, поскольку лишь несколько элементов образуют с Gd твердые растворы.

Основные физические и химические свойства РЗМ и, в частности, Gd в настоящее время хорошо изучены: значительный вклад в понимание физики магнетизма РЗМ внесли теоретические и экспериментальные работы К.П. Белова [2], С.А. Никитина [3], К.А. Изюмова [4], И.Е. Дзялошинского [5], Л.К. Звезда [6] и других, например, [7-9].

Однако, как показывают теоретические оценки [10], оптимальные толщины материала с МКЭ (например, в случае Gd), для использования в устройствах магнитного охлаждения, составляют примерно 200 мкм и менее. В этом случае, возможно сконструировать магнитный холодильник, работающий на частотах значительно превышающих 10 Гц. Но получение таких тонких материалов традиционными методами (штрипсовая или электроэрозионная резка, шлифование и др.) сталкивается с проблемой саморазрушения по границам зерен во время механической обработки. Одним из выходов является модификация микроструктуры материала, например,

методами пластической деформации, в результате чего можно получать тонкие металлические ленты с хорошими механическими свойствами.

Несмотря на активное изучение редкоземельных металлов и их сплавов последние 50 лет, практически нетронутой осталась тема по изучению физических характеристик редкоземельных металлов, подвергнутых интенсивной пластической деформации. В результате пластической деформации металла, модифицируется его микрокристаллическая структура, что выражается в изменении его механических (и других) свойств [11]. Как показывают проведенные исследования [12], свойства пластически деформированных материалов кардинально отличаются от свойств исходных сплавов. Такой подход активно используется при разработке различных конструкционных металлов и сплавов, однако в литературе практически не встречаются упоминания по изучению магнитных свойств пластически деформированных ферро-, ферри- и антиферромагнетиков.

Диссертационная работа является частью комплексных исследований, проводимых на кафедре физики конденсированного состояния ФГБОУ ВПО «Челябинский государственный университет» и при финансовой поддержке гранта РФФИ (№ 12-07-00676-а), гранта Президента (№ МД-770.2014.2) и гранта РНФ (№ 14-12-00570).

#### **Цель диссертационной работы.**

Исследование магнитных свойств и магнитокалорического эффекта в пластически деформированных твердых растворах  $Gd_{100-x}R_x$  ( $R = Ga, V, In, Zr, Y$ ).

#### **Задачи диссертационной работы.**

1. Синтез образцов  $Gd_{100-x}R_x$  ( $R = Ga, V, In, Zr, Y$ ) методом аргон-дуговой плавки.
2. Механическая модификация микроструктуры сплавов  $Gd_{100-x}R_x$  ( $R = Ga, V, In, Zr, Y$ ) методом многостадийной пластической деформации (холодная прокатка).
3. Изучение микроструктуры исходных сплавов и сплавов, подвергнутых воздействию интенсивной пластической деформации, с помощью электронной и оптической микроскопии, рентгенографии.
4. Проведение магнитных и термодинамических измерений при помощи SQUID PPMS Quantum Design в магнитных полях до 3 Тл.
5. Измерение адиабатического изменения температуры  $\Delta T$  прямым методом. Сравнение полученных результатов с оценками из термодинамических соотношений Максвелла.

#### **Научная новизна.**

1. Впервые измерены температурные и полевые зависимости намагниченности, определены температуры магнитных фазовых переходов и величина МКЭ для пластически деформированных сплавов  $Gd_{100-x}R_x$  ( $R = Ga, V$ ).

2. Впервые получены температурные зависимости МКЭ и определены температуры магнитных фазовых переходов для пластически деформированных сплавов  $Gd_{100-x}R_x$  ( $R = Y, Zr, In$ ) прямым методом.

3. Впервые получены пластически деформированные образцы Gd и сплавов на его основе  $Gd_{100-x}R_x$  ( $R = Ga, V, In, Zr, Y$ ) методом холодной прокатки. Полученные степени деформирования материала ( $\sim 500$  раз для Gd и  $\sim 50-70$  раз для  $Gd_{100-x}R_x$  ( $R = Ga, V, In, Zr, Y$ )) не имеют аналогов в литературе.

**Научная и практическая значимость работы.** Полученные результаты являются новыми и позволяют глубже понять природу процессов, протекающих в магнитных материалах, подвергнутых пластической деформации методом холодной прокатки. Результаты экспериментов имеют прямое практическое значение для разработки устройств магнитного охлаждения, работающих на основе магнитокалорического эффекта. Максимальные значения МКЭ исследованных образцов сравнимы с величиной МКЭ для гадолиния, а температуры, при которых наблюдается гигантский МКЭ, находятся вблизи комнатных.

**Положения, выносимые на защиту:**

1. Температурные зависимости теплоемкости и намагниченности, температурные зависимости  $\Delta T_{ad}$ , полученные прямым методом, полевые зависимости намагниченности для Gd, подвергнутого интенсивной пластической деформации методом холодной прокатки.

2. Полевые зависимости намагниченности, температурные зависимости  $\Delta T_{ad}$  и значения температур магнитных фазовых переходов в твердых растворах  $Gd_{100-x}R_x$  ( $R = Ga, V$ ).

3. Температурные зависимости  $\Delta T_{ad}$ , полученные прямым методом и значения температур магнитных фазовых переходов для твердых растворов  $Gd_{100-x}R_x$  ( $R = In, Zr, Y$ ).

**Достоверность результатов** исследований обеспечена применением современных методов и оборудования: структурные свойства образцов исследовались с помощью сканирующей электронной микроскопии (JEOL 7001); рентгеноструктурного и рентгенофазового анализов (Bruker D8 Advance); рентгенофлуоресцентной спектроскопии (Thermo Scientific Quant'X); температурные и полевые зависимости намагниченности  $M$  измерялись с помощью SQUID PPMS Quantum Design в статических магнитных полях до 3 Тл; температурные зависимости теплоемкости  $C_p$  измерялись с помощью калориметра Netzsch DSC 204 F1 и SQUID PPMS; измерения величины магнитокалорического эффекта  $\Delta T$  проводились прямым методом на хорошо апробированной установке, производства AMT&C (Россия), и глубоко модифицированной в TU Darmstadt (Германия); холодная прокатка осуществлялась на двух четырехвалковых прокатных станах с максимальным усилием 50 кН. Расчет магнитокалорического эффекта производился на основе косвенного метода из термодинамических

соотношений Максвелла, хорошо применимых для описания магнитокалорического эффекта в случае фазовых переходов второго рода.

Таким образом, научные и практические результаты диссертационной работы в достаточной степени обоснованы применением апробированных теоретических и экспериментальных методов, а также воспроизводимы и согласованы с литературными данными.

**Апробация работы.** Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях и симпозиумах: XVI Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества СПФКС-14 (г. Екатеринбург, 20-26 ноября 2013), Международная зимняя школа физиков-теоретиков «Коуровка-XXXV» (г. Верхняя Сысерть, 23 февраля – 1 марта 2014), научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых-физиков и межрегиональная школа-конференция «Теоретические и экспериментальные исследования в конденсированных средах» (г. Уфа, 23-26 апреля 2014), Всероссийская научно-техническая конференция «Тенденции и инновации современной науки» (г. Трехгорный, 25 апреля 2014), European Conference “Physics of Magnetism” PM-14 (г. Познань, Польша, 23-27 июня 2014), Moscow International Symposium on Magnetism MISM-2014 (г. Москва, 27 июня – 3 июля 2014), International Conference on Composites/Nano Engineering "ICSE-nano" (г. Сен-Джулианс, Мальта, 13-19 июля 2014), VII Международная школа-конференция для студентов, аспирантов и молодых ученых «Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании» (г. Уфа, 12-16 октября 2014), XV Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-15) (с. Мостовское, Свердловская область, 13-20 ноября 2014), 2nd International Conference "Recent Trends in Nanomagnetism, Spintronics and their Applications" RTNSA 2015 (г. Ордизия, Испания, 29 июня-3 июля 2015), 20-th International Conference on magnetism ICM-2015 (г. Барселона, Испания, 5-10 июля 2015), Международная конференция, посвященная 80-летию члена-корреспондента РАН И.К. Камилова «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах» (г. Челябинск, 24-28 августа 2015), Donostia International Workshop on Energy, Materials and Nanotechnology DINEMN 2015 (г. Сан-Себастьян, Испания, 1-4 сентября 2015), VIII Международная школа-конференция для студентов, аспирантов и молодых ученых «Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании» (г. Уфа, 27 сентября-1 октября 2015), MRS Fall Meeting and Exhibit (Бостон, США, 29 ноября-4 декабря 2015), а также научных семинарах кафедры физики конденсированного состояния ЧелГУ.

**Публикации.** Содержание диссертации отражено в 30 публикации, из них 5 статей в рецензируемых журналах из списка ВАК РФ. Список публикаций приведен в конце автореферата.

**Личный вклад автора.** Личный вклад автора состоит в планировании и проведении эксперимента, синтезировании сплавов, пластическом

деформировании синтезированных материалов (совместно с Пеллененым А.П.), проведении рентгеноструктурных и рентгенофазовых исследований (совместно с Фазлитдиновой А.Г.), исследований магнитных и термодинамических характеристик сплавов (совместно со Скоковым К.П. и Карпенковым Д.Ю.), исследований состава полученных материалов методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии, электронной и оптической микроскопии, в обработке результатов измерений, в проведении численных расчетов, в обсуждении результатов, в написании тезисов докладов и статей, апробации результатов исследований.

**Структура и объём диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, обсуждения, заключения и списка цитируемой литературы. Диссертация изложена на 133 страницах машинописного текста, включая 66 рисунков, 21 таблицу. Список цитируемой литературы состоит из 210 наименований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** представлен обзор имеющихся на данный момент экспериментальных и теоретических исследований в области исследования магнитных и магнитокалорических свойств, а также магнитокалорического эффекта материалов для технологии магнитного охлаждения при комнатной температуре, обосновывается актуальность работы, сформулированы цели и задачи, приведены положения, выносимые на защиту, кратко изложена структура и содержание работы.

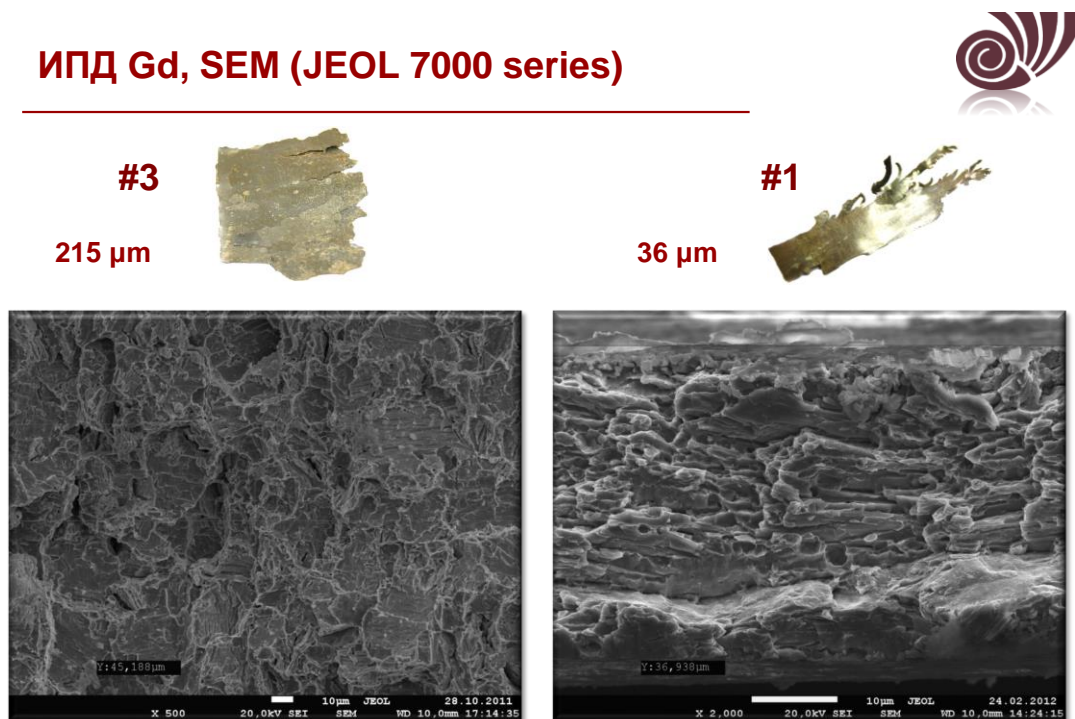
**Первая глава** посвящена изучению теплоемкости, магнитных свойств и магнитокалорического эффекта в пластически деформированных холоднокатаных лентах Gd.

Пластическая деформация гадолиния с заявленной чистотой 99.98 ат.% производилась с помощью метода холодной прокатки на двух четырехваловых металлопрокатных станах с максимальным усилием 50 кН. Прокатка выполнялась при комнатной температуре в циклическом режиме. Общее относительное уменьшение толщины образцов составляет 90-550 раз. Рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ литого и холоднокатаных образцов, проведенные при комнатной температуре с использованием дифрактометра Bruker D8 Advance, показывают, что во время пластической деформации не образованы новые фазы, а некоторая вариация интенсивностей рефлексов связана с появлением текстуры образца.

Из проведенной с помощью JEOL 7000 series сканирующей электронной микроскопии (рис. 1) видно, что в результате многостадийной холодной деформации возникает четко наблюдаемая текстура в плоскости прокатки.

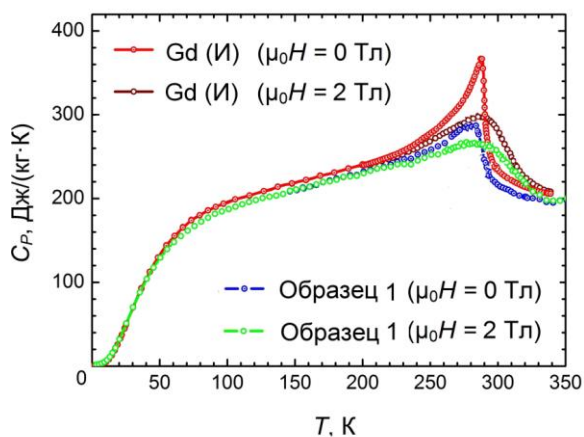
Измерение теплоемкости  $C_p$  исходного поликристаллического Gd и сильно деформированного образцов проводилось в нулевом внешнем магнитном поле и в поле  $\mu_0 H = 2$  Тл с помощью SQUID PPMS 14T Quantum

Design (рис. 2). В непосредственной близости от аномалии  $\lambda$ -типа наблюдается снижение теплоемкости на 30 % в нулевом поле. Во внешнем магнитном поле  $\mu_0 H = 2$  Тл разница теплоемкостей в области магнитного фазового перехода снижается на 10 %.

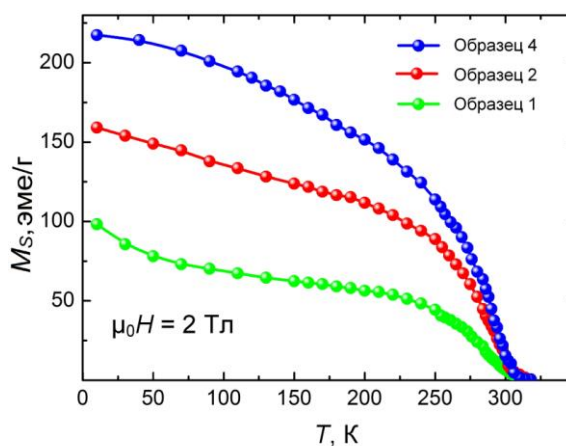


**Рисунок 1.** Растровая электронная микроскопия поперечных изломов образца 3 (слева) и образца 1 (справа).

На рис. 3 приведены температурные зависимости намагниченности образцов Gd, подвергнутых различной степени пластической деформации, измеренные с помощью магнитометра SQUID MPMS-5S в статических магнитных полях  $\mu_0 H = 2$  Тл. Температура Кюри  $T_C$  определялась как локальный минимум из производной намагниченности по температуре  $dM/dT$ . С увеличением степени пластической деформации наблюдается тенденция к уменьшению  $T_C$  (см. Таблица 1).

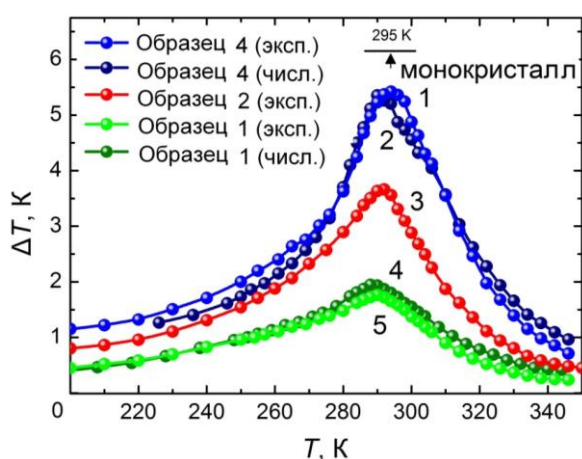


**Рисунок 2.** Температурная зависимость теплоемкости исходного Gd и образца 1 в нулевом внешнем магнитном поле и в поле  $\mu_0 H = 2$  Тл.

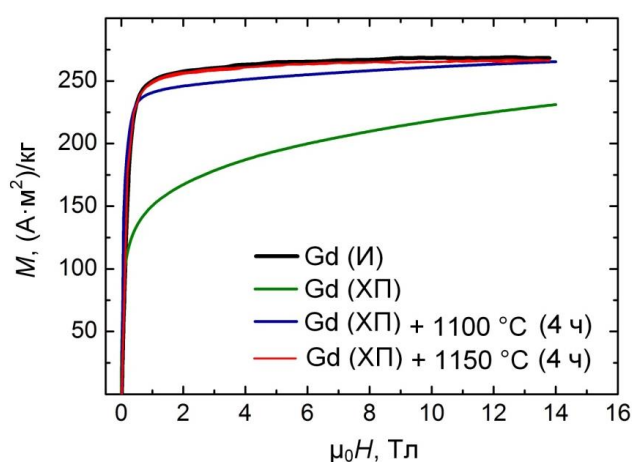


**Рисунок 3.** Температурные зависимости намагниченности образцов Gd, подвергнутых различной степени деформации.

На рис. 4 приведены результаты прямого измерения магнитокалорического эффекта (кривые 1, 3, 5). Для количественной оценки степени деградации эффекта был косвенным методом численно рассчитан МКЭ в исходном образце и сильно деформированном образце, используя данные измеренной теплоемкости Gd. Результаты этих расчетов также приведены на рис. 4 (кривые 2 и 4) и в Таблице 1. Видно, что температурные зависимости МКЭ, полученные с помощью численного расчета, хорошо согласуются с результатами прямых измерений. Можно оценить, что в результате холодной прокатки МКЭ уменьшается в сильно деформированном образце до 30 % от начальной величины.



**Рисунок 4.** Температурные зависимости МКЭ образца 1, образца 2, образца 4. Кривые 1, 3, 5 – результаты прямого измерения адиабатического изменения температуры; кривые 2 и 4 – результаты теоретического расчета.



**Рисунок 5.** Полевые зависимости намагниченности в образцах пластически деформированного Gd до и после термического отжига. Обозначения (здесь и далее по тексту): И – исходный, ХП – деформированный.

**Таблица 1.** Основные термодинамические характеристики образцов Gd.

Образец	$T_c$ , К	$\Delta T$ , К
Образец 1 (измерение прямым методом)	290.69	1.72
Образец 2 (измерение прямым методом)	291.53	3.64
Образец 4 (измерение прямым методом)	294.63	5.41
Образец 1 (соотношение Максвелла)	289.01	1.96
Образец 4 (соотношение Максвелла)	290.69	5.23

Показано, что отжиг сильно деформированного образца при температуре 1100 °С в течении 4-х часов восстанавливает намагниченность материала до 80 % от начального значения, а при температуре 1150 °С в течении 4-х часов происходит полное восстановление намагниченности. Возможно время термообработки уменьшится, если производить ее при температурах выше 1270 °С, то есть выше, чем температура структурного фазового перехода ГПУ-ОЦК (рис. 5).

**Во второй главе** исследуется магнитокалорический эффект в пластически деформированных твердых растворах Gd-X (X = Ga, В, In).

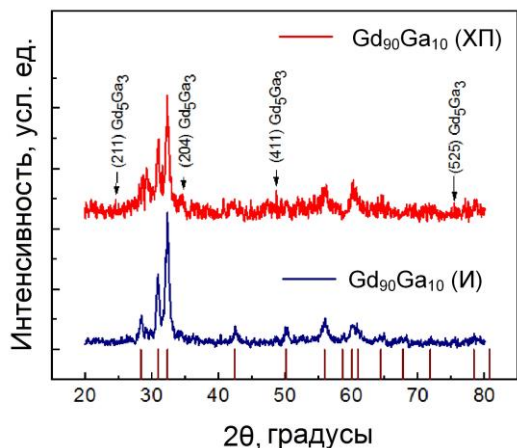
Синтез образца с номинальным составом Gd<sub>90</sub>Ga<sub>10</sub> проводился методом дуговой плавки в атмосфере чистого аргона с использованием исходных металлов Gd и Ga с заявленной чистотой 99.98 ат.%. Средняя толщина лент Gd<sub>90</sub>Ga<sub>10</sub> после пластической деформации равнялась примерно 130 мкм, а общее относительное изменение толщины образца Gd<sub>90</sub>Ga<sub>10</sub> составило 42 раза.

Проведенный рентгеноструктурный анализ (рис. 6) при комнатной температуре показал, что кроме твердого раствора Ga в  $\alpha$ -Gd существует небольшое количество интерметаллической парамагнитной фазы Gd<sub>5</sub>Ga<sub>3</sub>. Фазовый состав образцов до и после прокатки идентичен. Перераспределение интенсивностей рефлексов связано с появлением текстуры.

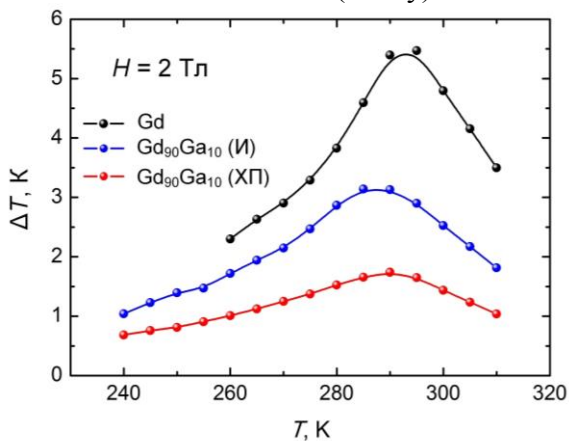
Магнитные измерения проводились с помощью PPMS Quantum Design в полях до 3 Тл в диапазоне температур от 10 К до 340 К. Увеличение концентрации галлия в сплаве приводит к уменьшению намагниченности насыщения относительно чистого Gd. Уменьшение намагниченности обусловлено разбавлением магнитной подсистемы, происходящей при легировании Gd диамагнитным галлием.

Результаты изменения магнитной энтропии и магнитокалорического эффекта литого и холоднокатаного образцов приведены на рис. 7-9 и обобщены в Таблице 2. Для литого и холоднокатаного образцов наблюдается уменьшение магнитокалорического эффекта, однако, в случае пластически деформированного материала оно более ярко выражено. Для пластически деформированного сплава Gd<sub>90</sub>Ga<sub>10</sub> во внешнем магнитном поле, равном 2 Тл, происходит уменьшение изменения магнитной энтропии (до 70 %) и адиабатического изменения температуры (до 65 %), по сравнению с чистым

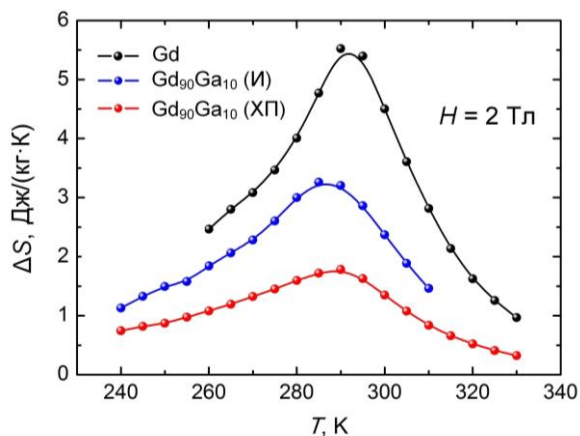
гадолинием. При легировании гадолиния галлием температура Кюри  $T_C$  уменьшается на 4.68 К (для  $Gd_{90}Ga_{10}$ ), по сравнению с чистым Gd.



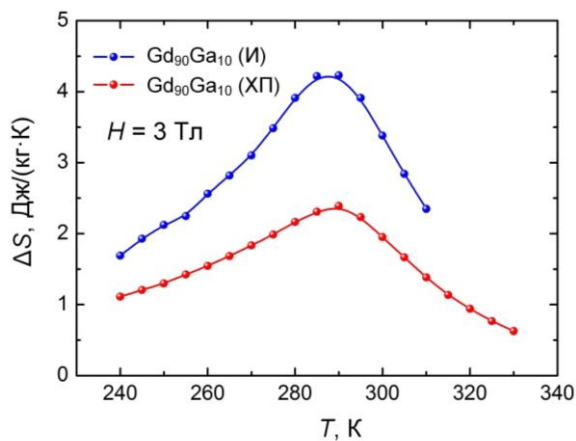
**Рисунок 6.** Рентгенограмма сплава  $Gd_{90}Ga_{10}$ : холоднокатанный образец (сверху) и литой сплав (снизу).



**Рисунок 8.** Адиабатическое изменение температуры исходного и холоднокатанного образцов  $Gd_{90}Ga_{10}$  сплава в поле 2 Тл.



**Рисунок 7.** Изменение магнитной энтропии исходного и холоднокатанного образцов  $Gd_{90}Ga_{10}$  сплава в поле 2 Тл.



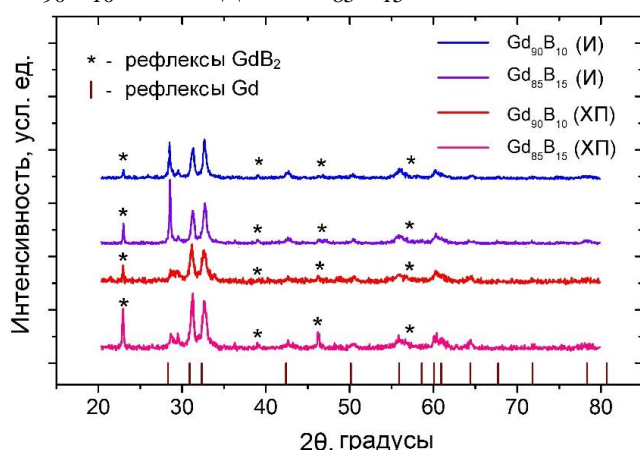
**Рисунок 9.** Изменение магнитной энтропии исходного и холоднокатанного образцов  $Gd_{90}Ga_{10}$  сплава в поле 3 Тл.

**Таблица 2.** Термодинамические характеристики сплава  $Gd_{90}Ga_{10}$ .

Образец	$T_C$ , К	$\Delta S$ , Дж/(кг·К)		$\Delta T$ , К		RC, Дж/кг	
		2 Тл	3 Тл	2 Тл	3 Тл	2 Тл	3 Тл
Gd	292.73	5.43	7.18	5.55	-	233.58	-
$Gd_{90}Ga_{10}$ (исходный)	288.05	3.22	4.21	3.16	-	155.37	213.84
$Gd_{90}Ga_{10}$ (холоднокатанный)	290.3	1.75	2.36	1.98	-	99.12	143.92

Литые образцы сплавов  $Gd_{100-x}B_x$  ( $x = 0, 10, 15$ ) получены методом дуговой плавки в атмосфере чистого аргона с использованием исходных материалов с заявленной чистотой 99.99 ат.%. Средняя толщина лент сплавов  $Gd_{100-x}B_x$  после пластической деформации составляла 140-150 мкм, а общее относительное изменение толщины образца  $Gd_{100-x}B_x$  составило 50-60 раз.

Результаты рентгеноструктурного и рентгенофазового анализов литых и холоднокатаных образцов (рис. 10) также показывают одинаковый фазовый состав до и после пластической деформации, съемка профилей проводилась при комнатной температуре с использованием дифрактометра Brucker D8 Advance. Помимо твердого раствора В в  $\alpha$ -Gd, существует небольшое количество дополнительной интерметаллической фазы  $GdB_2$  пространственной группы  $R\bar{6}/mmm$ . Варьирование интенсивностей рефлексов связано с формированием текстуры после пластической деформации. Высокотемпературная фаза  $GdB_2$  была стабилизирована при комнатной температуре в результате высокой скорости охлаждения расплава в массивном медном тигле. По данным рентгенофазового анализа, содержание интерметаллической фазы  $GdB_2$  в литых образцах не превышает 6 % для  $Gd_{90}B_{10}$  и 8 % для  $Gd_{85}B_{15}$  соответственно.

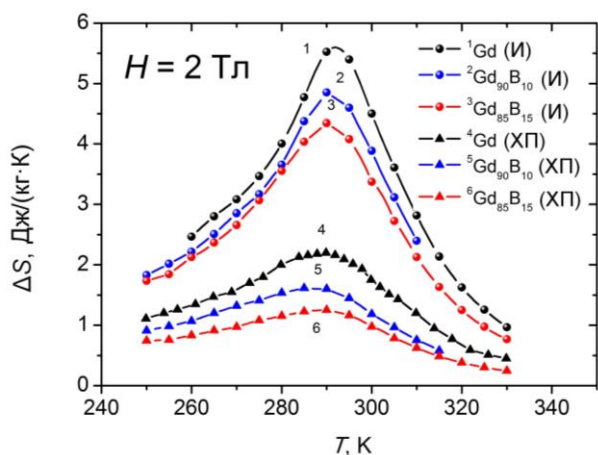


**Рисунок 10.** Рентгенограмма литых и холоднокатаных образцов  $Gd_{90}B_{10}$  и  $Gd_{85}B_{15}$ . Штрихами отмечены рефлексы Gd.

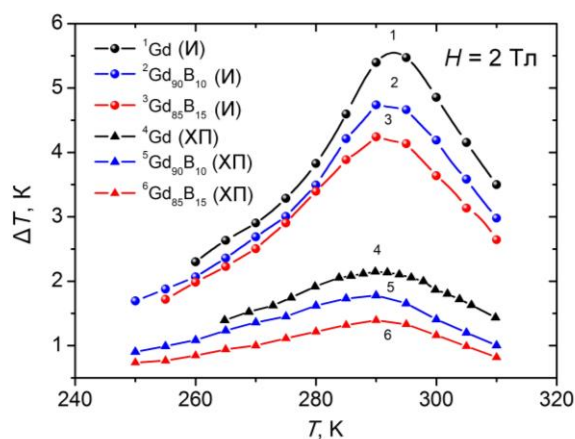
Магнитные измерения проводились с помощью PPMS Quantum Design в поле 3 Тл в диапазоне температур от 10 К до 345 К. Увеличение концентрации бора в сплавах Gd-B приводит к заметному уменьшению намагниченности относительно чистого Gd. Причиной такого поведения являются более низкая намагниченность насыщения фазы  $GdB_2$  и уменьшение эффективного магнитного момента в твердом растворе Gd-

В. Температура Кюри исследуемых материалов определялась как минимум на кривой  $\partial M/\partial T$  и с помощью кривых Аррота. Результаты приведены в Таблице 3.

На рис. 11-12 приведены результаты изменения магнитной энтропии и магнитокалорического эффекта литых и холоднокатаных образцов сплавов  $Gd_{100-x}B_x$  ( $x = 0, 10, 15$ ). Для пластически деформированных сплавов  $Gd_{90}B_{10}$  и  $Gd_{85}B_{15}$  во внешнем магнитном поле, равном 2 Тл, происходит уменьшение изменения магнитной энтропии (до 70 %) и адиабатического изменения температуры (до 68 %), по сравнению с чистым гадолинием. При легировании гадолиния бором температура Кюри  $T_C$  уменьшается на 5 К для сплавов  $Gd_{90}B_{10}$  и  $Gd_{85}B_{15}$ , по сравнению с чистым Gd. Измеренные и рассчитанные характеристики сплавов обобщены в Таблице 3.



**Рисунок 11.** Изменение магнитной энтропии литых и холоднокатанных образцов  $Gd_{100-x}B_x$  ( $x = 0, 10, 15$ ) в поле 2 Тл.



**Рисунок 12.** Адиабатическое изменение температуры литых и холоднокатанных образцов  $Gd_{100-x}B_x$  ( $x = 0, 10, 15$ ) в поле 2 Тл.

**Таблица 3.** Термодинамические характеристики  $Gd_{100-x}B_x$  ( $x = 0, 10, 15$ ).

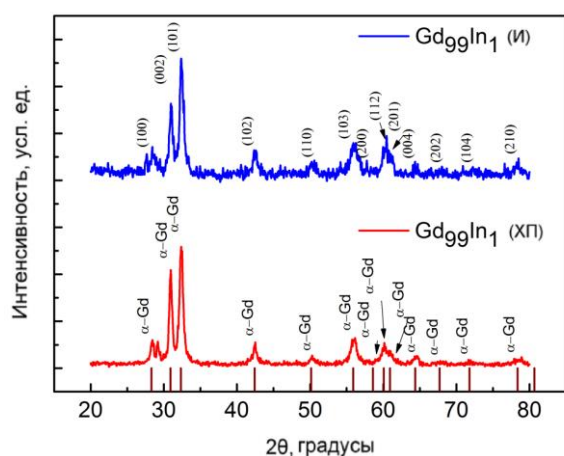
Образец	$T_C$ , К		$\Delta S$ , Дж/(кг·К) (2 Тл)	$\Delta T$ , К (2 Тл)	RC, Дж/кг (2 Тл)
	графики Аррота	$\partial M/\partial T$ (0.1 Тл)			
Gd (исходный)	290.0	290.0	5.43	5.55	233.58
Gd (холоднокатанный)	290.0	290.2	2.24	2.2	201.04
Gd <sub>90</sub> B <sub>10</sub> (исходный)	285.0	287.4	4.84	4.77	203.41
Gd <sub>90</sub> B <sub>10</sub> (холоднокатанный)	285.0	287.0	1.62	1.77	79.17
Gd <sub>85</sub> B <sub>15</sub> (исходный)	285.0	285.0	4.35	4.25	196.38
Gd <sub>85</sub> B <sub>15</sub> (холоднокатанный)	285.0	284.5	1.25	1.44	75.38

Твердые растворы  $Gd_{100-x}In_x$  ( $x = 0, 1, 3$ ) синтезированы с помощью аргон-дуговой плавки с использованием исходных материалов Gd и In с заявленной чистотой 99.98 ат.%. В результате пластической деформации толщина лент  $Gd_{100-x}In_x$  составляла 110-140 мкм, а общее относительное изменение толщины образцов составляло величину порядка 40-50 раз.

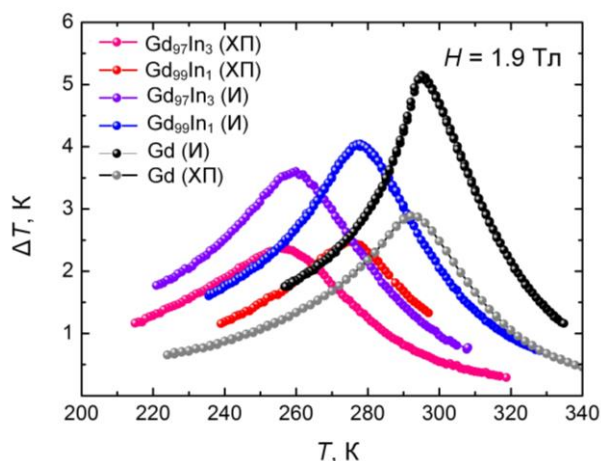
Анализ дифрактограмм, полученных при комнатной температуре с использованием дифрактометра Bruker D8 Advance, показывает идентичный фазовый состав исходных и пластически деформированных образцов  $Gd_{99}In_1$  (рис. 13). Вторичных фаз не обнаружено. Аналогичный фазовый состав наблюдается для образцов  $Gd_{97}In_3$ . Также наблюдается перераспределение интенсивностей рефлексов, в связи с образованием кристаллической текстуры.

Результаты прямых измерений адиабатического изменения температуры представлены на рис. 14 и обобщены в Таблице 4. Как видно из представленных экспериментальных зависимостей, при легировании гадолиния индием также наблюдается снижение магнитокалорического эффекта. Можно оценить, что холодная прокатка уменьшает магнитокалорический эффект в этих сплавах приблизительно до половины начального значения.

Температура Кюри  $T_C$  линейно уменьшается с увеличением концентрации индия в интервале 259-295 К (см. Таблицу 4). Уменьшение  $T_C$  наблюдается из-за снижения обменного взаимодействия с увеличением концентрации диамагнитных атомов In в решетке Gd. Температурный диапазон, в котором наблюдается значительный магнитокалорический эффект для сплавов  $Gd_{100-x}In_x$  ( $x = 0, 1, 3$ ), достигает 36 К. Это довольно большой полезный интервал, позволяющий использовать эти сплавы в качестве материала для изготовления теплообменников устройств магнитного охлаждения.



**Рисунок 13.** Рентгенограмма сплава  $Gd_{99}In_1$ : холоднокатаный образец (снизу) и литой сплав (сверху). Штрихами отмечены рефлексы Gd.



**Рисунок 14.** Магнитокалорический эффект литых и холоднокатаных образцов  $Gd_{100-x}In_x$  ( $x = 0, 1, 3$ ).

**Таблица 4.** МКЭ и  $T_c$  сплавов  $Gd_{100-x}In_x$  ( $x = 0, 1, 3$ ).

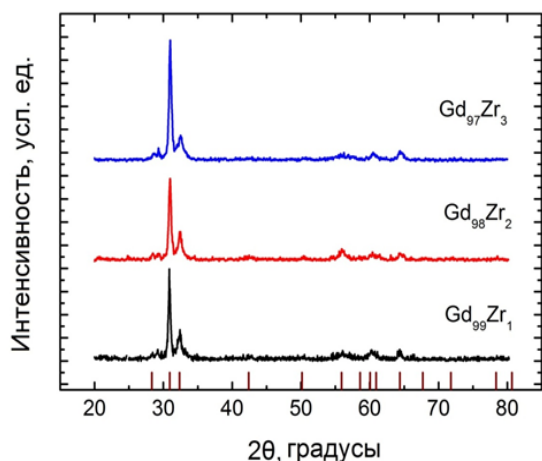
Образец	$T_c$ , К	$\Delta T$ , К
Gd (исходный)	295.27	5.14
Gd (холоднокатаный)	292.89	2.88
Gd <sub>99</sub> In <sub>1</sub> (исходный)	277.57	4.04
Gd <sub>99</sub> In <sub>1</sub> (холоднокатаный)	285.91	2.48
Gd <sub>97</sub> In <sub>3</sub> (исходный)	258.82	3.59
Gd <sub>97</sub> In <sub>3</sub> (холоднокатаный)	255.94	2.37

**В третьей главе** исследуется магнитокалорический эффект в пластически деформированных твердых растворах Gd- $X$  ( $X = Zr, Y$ ).

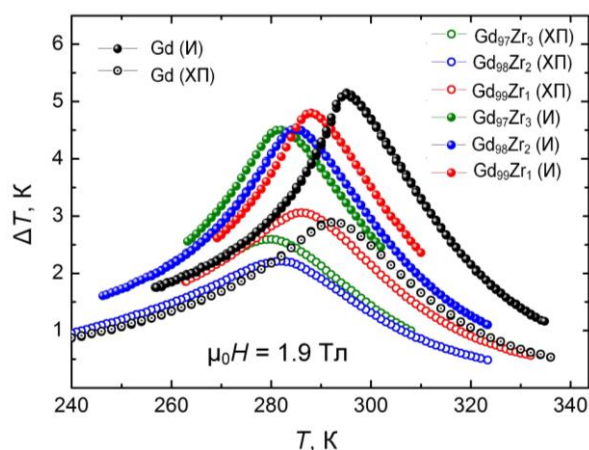
Исходные образцы сплавов  $Gd_{100-x}Zr_x$  ( $x = 0, 1, 2, 3$ ) синтезированы методом дуговой плавки в атмосфере чистого аргона с использованием исходных металлов Gd и Zr с заявленной чистотой 99.98 ат.%. Средняя толщина лент сплавов  $Gd_{100-x}Zr_x$  после пластической деформации составляла 120-150 мкм, а общее относительное изменение толщины образцов составляло величину  $\sim 50$ -60 раз.

Проведенные рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализы (рис. 15) литых и холоднокатаных образцов показали отсутствие изменения фазового состава. Рассчитанные из рентгенограммы параметры решетки и объем элементарной ячейки незначительно уменьшаются, однако, снижение параметров решетки (и, как следствие, объема ячейки) находится в полном соответствии с законом Вегарда и связано с тем, что атомный радиус циркония меньше, чем у гадолиния (Gd – 233 пм, Zr – 206 пм).

Приведены результаты измерений адиабатического изменения температуры прямым методом (рис. 16) и обобщены в Таблице 4. Отчетливо видно, что при легировании гадолиния цирконием наблюдается снижение МКЭ до половины от начального значения в зависимости от степени пластической деформации. Причина линейного уменьшения МКЭ заключается в уменьшении магнитного момента, обусловленного разбавлением магнитной подсистемы Gd атомами парамагнитного Zr. Для сплавов  $Gd_{100-x}Zr_x$  ( $x = 0, 1, 2, 3$ ) диапазон температур, в котором наблюдается значительный по величине МКЭ, достигает 16 К.



**Рисунок 15.** Рентгенограмма холоднокатаных лент  $Gd_{100-x}Zr_x$  ( $x = 0, 1, 2, 3$ ).



**Рисунок 16.** Магнитокалорический эффект литых и холоднокатаных образцов  $Gd_{100-x}Zr_x$  ( $x = 0, 1, 2, 3$ ).

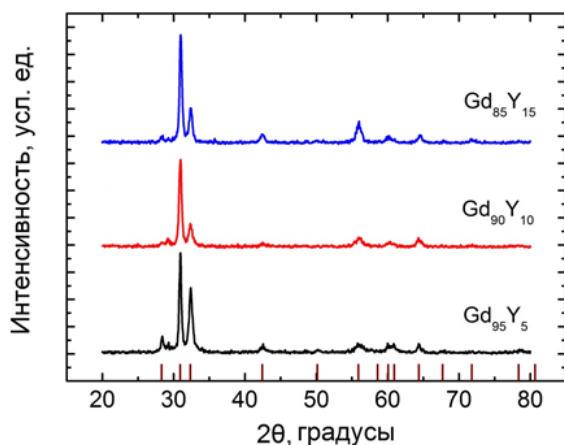
**Таблица 5.** МКЭ и  $T_c$  сплавов  $Gd_{100-x}Zr_x$  ( $x = 0, 1, 2, 3$ ).

Образец	$T_c$ , К	$\Delta T$ , К
Gd (исходный)	295.63	5.16
Gd (холоднокатаный)	292.88	2.92
$Gd_{99}Zr_1$ (исходный)	288.13	4.78
$Gd_{99}Zr_1$ (холоднокатаный)	286.38	3.06
$Gd_{98}Zr_2$ (исходный)	285.07	4.53
$Gd_{98}Zr_2$ (холоднокатаный)	281.87	2.21
$Gd_{97}Zr_3$ (исходный)	281.83	4.49
$Gd_{97}Zr_3$ (холоднокатаный)	279.77	2.59

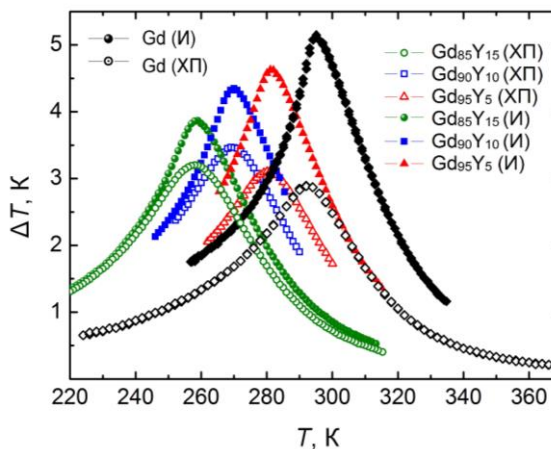
Исходные образцы сплавов с номинальным составом  $Gd_{100-x}Y_x$  ( $x = 0, 5, 10, 15$ ) синтезированы методом дуговой плавки в атмосфере чистого аргона с использованием исходных металлов Gd и Y с заявленной чистотой 99.98 ат.%. Толщина лент сплавов  $Gd_{100-x}Y_x$  после пластической деформации составляла 100-120 мкм, а общее относительное изменение толщины образцов составляло величину порядка 40-50 раз.

На рис. 17 приведены результаты рентгеноструктурного и рентгенофазового анализов литых и холоднокатаных образцов, проведенные при комнатной температуре с использованием дифрактометра Bruker D8 Advance. Позиции рефлексов для  $\alpha$ -Gd показаны на рис. 17 вертикальными метками на  $2\theta$ -оси. Легко заметить, что рефлексы для чистого Gd и сплавов  $Gd_{100-x}Y_x$  совпадают, что свидетельствует о замещении гадолиния иттрием в кристаллической решетке. Незначительное снижение параметров решетки (и, как следствие, объема ячейки), рассчитанных из рентгенограммы, связано с тем, что атомный радиус Y меньше, чем Gd (Gd – 233 пм, Y – 212 пм). Однако снижение составляет несколько десятых долей процента. Перераспределение

интенсивностей рефлексов связано с появлением кристаллографической текстуры.



**Рисунок 17.** Рентгенограмма холоднокатаных лент  $Gd_{100-x}Y_x$  ( $x = 0, 5, 10, 15$ ).



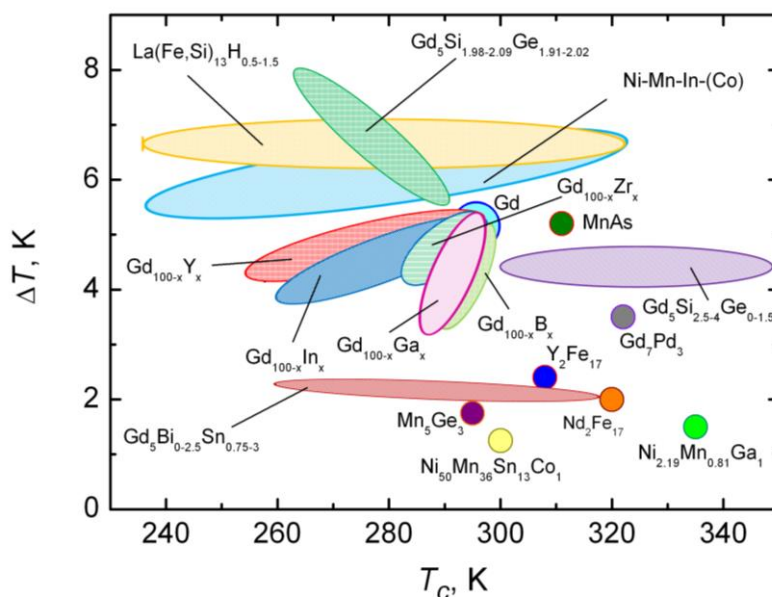
**Рисунок 18.** Магнитокалорический эффект литых и холоднокатаных образцов  $Gd_{100-x}Y_x$  ( $x = 0, 5, 10, 15$ ).

На рис. 18 приведены результаты измерений адиабатического изменения температуры прямым методом. При легировании гадолиния иттрием, также, как и в рассмотренных ранее сплавах, наблюдается снижение МКЭ. Можно оценить, что холодная прокатка уменьшает эффект  $\Delta T$  в Gd приблизительно до половины начального значения. Для сплавов  $Gd_{100-x}Y_x$  ( $x = 0, 5, 10, 15$ ) диапазон температур, в которых наблюдается значительный магнитокалорический эффект, достигает 37 К (258-295 К) и является рекордным из всех рассмотренных соединений. Данного диапазона достаточно для создания устройств бытового магнитного охлаждения, работающих при комнатных температурах. В Таблице 6 приводится обобщение измеренных и рассчитанных значений магнитокалорического эффекта в сплавах  $Gd_{100-x}Y_x$  ( $x = 0, 5, 10, 15$ ).

**Таблица 6.** МКЭ и  $T_c$  сплавов  $Gd_{100-x}Y_x$  ( $x = 0, 5, 10, 15$ ).

Образец	$T_c$ , К	$\Delta T$ , К
Gd (исходный)	295.37	5.12
Gd (холоднокатаный)	292.73	2.87
Gd <sub>95</sub> Y <sub>5</sub> (исходный)	281.68	4.63
Gd <sub>95</sub> Y <sub>5</sub> (холоднокатаный)	280.89	3.09
Gd <sub>90</sub> Y <sub>10</sub> (исходный)	269.85	4.34
Gd <sub>90</sub> Y <sub>10</sub> (холоднокатаный)	269.58	3.47
Gd <sub>85</sub> Y <sub>15</sub> (исходный)	258.53	3.86
Gd <sub>85</sub> Y <sub>15</sub> (холоднокатаный)	258.36	3.19

**В обсуждении** проводится обобщенный анализ результатов работы. Согласно правил Юма-Розери, приводится классификация полученных твердых растворов, проводится сопоставительное сравнение магнитокалорического эффекта в синтезированных сплавах (см. рис. 19). Как видно из рисунка, исследованные сплавы (даже в неотожженном состоянии) являются одними из лучших для использования в бытовом магнитном охлаждении. Также в этом разделе обсуждается влияние дефектов на РККИ взаимодействие и предлагается качественное объяснение причины уменьшения намагниченности и магнитокалорического эффекта в пластически деформированных твердых растворах  $Gd_{100-x}R_x$  ( $R = Ga, B, In, Zr, Y$ ).



**Рисунок 19.** Семейства перспективных магнитокалорических материалов.

**В заключении** сформулированы общие выводы по диссертационной работе:

1. Экспериментально исследован магнитокалорический эффект, магнитные и термодинамические свойства твердых растворов  $Gd-R$  ( $R = Ga, B, In, Zr, Y$ ). Показано, что сплавы  $Gd_{100-x}Y_x$  ( $x = 0, 5, 10, 15$ ) являются наиболее оптимальными для использования в AMR циклах устройств бытового магнитного охлаждения (обладают высоким МКЭ в широком диапазоне температур).
2. Обнаружено значительное падение намагниченности и магнитокалорического эффекта в изучаемых материалах в результате пластической деформации. Возможной причиной такого поведения является случайная магнитная анизотропия, индуцируемая при деформировании материала.
3. Показано, что деградация МКЭ и иных свойств пластически деформированных твердых растворов  $Gd-R$  ( $R = Ga, B, In, Zr, Y$ ) полностью обратимы при термическом отжиге, зависящем от степени пластической деформации.

## Список публикаций по теме диссертации

*Статьи в журналах, рекомендованных ВАК для опубликования результатов диссертационных работ.*

- A1. Taskaev, S. Magnetocaloric properties of severe plastic deformed  $Gd_{100-x}Y_x$  alloys / S. Taskaev, K. Skokov, D. Karpenkov, V. Khovaylo, V. Buchelnikov, D. Zherebtsov, M. Ulyanov, D. Bataev, M. Drobosyuk, A. Pellenen // *Acta Physica Polonica A*. – 2015. – V.127. – PP.641-643.
- A2. Taskaev, S. The influence of cold rolling on magnetocaloric properties  $Gd_{100-x}Y_x$  ( $x = 0, 5, 10, 15$ ) alloys / S. Taskaev, K. Skokov, D. Karpenkov, V. Khovaylo, V. Buchelnikov, D. Zherebtsov, M. Ulyanov, D. Bataev, A. Pellenen, A. Fazlitdinova // *Solid State Phenomena*. – 2015. – V.233-234. – PP.238-242.
- A3. Taskaev, S. Magnetocaloric properties of cold rolled  $Gd_{100-x}Zr_x$  ( $x = 0, 1, 2, 3$ ) intermetallic alloys / S. Taskaev, K. Skokov, D. Karpenkov, V. Khovaylo, V. Buchelnikov, D. Zherebtsov, M. Ulyanov, D. Bataev, D. Galimov, A. Pellenen // *Solid State Phenomena*. – 2015. – V.233-234. – PP.220-224.
- A4. Taskaev, S. Effect of severe plastic deformation on the specific heat and magnetic properties of cold rolled Gd sheets / S. Taskaev, K. Skokov, V. Khovaylo, V. Buchelnikov, A. Pellenen, D. Karpenkov, M. Ulyanov, D. Bataev, A. Usenko, M. Lyange and O. Gutfleisch // *Journal of Applied Physics*. – 2015. – V.117. – P.123914.
- A5. Taskaev, S. The effect of plastic deformation on magnetic and magnetocaloric properties of  $Gd_{90}Ga_{10}$  alloys / S. Taskaev, K. Skokov, D. Karpenkov, V. Khovaylo, M. Ulyanov, D. Bataev, A. Pellenen, A. Fazlitdinova // *Materials Science Forum*. – 2016. – V.845. – PP.56-60.

*Основные публикации по результатам конференций*

- A6. Таскаев, С.В. Изучение магнитных свойств подвергнутых интенсивной пластической деформации редкоземельных металлов Gd, Nd и Sm / С.В. Таскаев, М.Н. Ульянов, Д.С. Батаев, В.Д. Бучельников, В.В. Ховайло, К.П. Скоков, А.П. Пелленен, А.И. Максимова // XVI Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества СПФКС-14, г. Екатеринбург, 20-26 ноября 2013, Тезисы докладов. – С.69.
- A7. Ulyanov, M. Magnetic and magnetocaloric properties of severe plastic deformed  $Gd_{100-x}Y_x$  ( $x = 0..30$ ) alloys / M. Ulyanov, S. Taskaev, D. Bataev, V. Buchelnikov, K. Skokov, A. Pellenen // European Conference “Physics of Magnetism” PM-14, Poznan, Poland, June 23-27, 2014, Book of Abstracts. – P.224.

- A8. Taskaev, S.V. Magnetic properties of severe plastic deformed Gd, Nd, Sm in high magnetic fields / S.V. Taskaev, K.P. Skokov, M.N. Ulyanov, D.S. Bataev, V.D. Buchelnikov, V.V. Khovaylo, A.P. Pellenen // Moscow International Symposium on Magnetism MISM-2014, Moscow, Russia, June 27 – July 3, 2014, Book of Abstracts. – P.336.
- A9. Taskaev, S.V. Magnetic and magnetocaloric properties of cold rolled  $Gd_{100-x}Zr_x$  ( $x = 0..3$ ) intermetallic alloys / S.V. Taskaev, K.P. Skokov, M.N. Ulyanov, D.S. Bataev, V.D. Buchelnikov, V.V. Khovaylo, A.P. Pellenen // Moscow International Symposium on Magnetism MISM-2014, Moscow, Russia, June 27 – July 3, 2014, Book of Abstracts. – P.480.
- A10. Taskaev, S.V. Magnetic and magnetocaloric properties of cold rolled  $Gd_{100-x}Y_x$  ( $x = 0..15$ ) intermetallic alloys / S.V. Taskaev, K.P. Skokov, M.N. Ulyanov, D.S. Bataev, V.D. Buchelnikov, V.V. Khovaylo, A.P. Pellenen // Moscow International Symposium on Magnetism MISM-2014, Moscow, Russia, June 27 – July 3, 2014, Book of Abstracts. – P.481.
- A11. Taskaev, S. Magnetocaloric properties of cold rolled  $Gd_{100-x}Ga_x$  ( $x = 0..20$ ) intermetallic alloys / S. Taskaev, K. Skokov, M. Ulyanov, D. Bataev, V. Buchelnikov, V. Khovaylo, A. Pellenen // 2<sup>nd</sup> International Conference "Recent Trends in Nanomagnetism, Spintronics and their Applications" (RTNSA 2015), Ordizia, Basque country, Spain, June 29-July3, 2015, Book of Abstracts. – P.95.
- A12. Taskaev, S. Influence of severe plastic deformed on magnetic and magnetocaloric properties  $Gd_{100-x}B_x$  ( $x = 0..7$ ) intermetallic alloys / S. Taskaev, K. Skokov, M. Ulyanov, D. Bataev, V. Buchelnikov, V. Khovaylo, A. Pellenen // 2<sup>nd</sup> International Conference "Recent Trends in Nanomagnetism, Spintronics and their Applications" (RTNSA 2015), Ordizia, Basque country, Spain, June 29-July3, 2015, Book of Abstracts. – P.96.
- A13. Taskaev, S. Influence of cold rolling on magnetocaloric properties of  $Gd_{100-x}In_x$  ( $x = 0..6$ ) solid solutions / S. Taskaev, M. Ulyanov, D. Bataev // Donostia International Workshop on Energy, Materials and Nanotechnology (DINEMN 2015), Donostia – San Sebastian, Spain, September 1-4, 2015, Book of Abstracts. – P.94.
- A14. Taskaev, S. Influence of cold rolling on magnetocaloric properties of  $Gd_{100-x}In_x$  ( $x = 0..6$ ) solid solutions / S. Taskaev, K. Skokov, V. Khovaylo, D. Bataev, M. Ulyanov, D. Karpenkov, A. Pellenen // MRS Fall Meeting and Exhibit, Boston, Massachusetts, USA, November 29-December 4, 2015, Book of Abstracts. – P.N7.09.

## Список цитированной литературы

- [1] Bingfeng, Yu. A review of magnetic refrigerators and heat pump prototypes built before the year 2010 / Yu. Bingfeng, M. Liu, P.W. Egolf, A. Kitanovski // *Int. J. Refrig.* – 2010. – V.33. – PP.1029–1060.
- [2] Белов, К.П. Магнитотепловые явления в редкоземельных магнетиках / К.П. Белов. Москва: Наука, 1990. – С.96.
- [3] Никитин, С.А. Магнитные свойства редкоземельных металлов и их сплавов / С.А. Никитин. Москва: изд-во МГУ, 1989. – С.247.
- [4] Изюмов, Ю.А. Модулированные и длиннопериодические магнитные структуры кристаллов / Ю.А. Изюмов // *УФН.* – 1984. – Т.144. – N.3. – СС.439–474.
- [5] Дзялошинский, И.Е. О характере фазовых переходов в геликоидальное или синусоидальное состояние магнетиков / И.Е. Дзялошинский // *ЖЭТФ.* – 1977. – Т.72. – N.5. – СС.1930–1945.
- [6] Звездин, А.К. Редкоземельные ионы в магнитоупорядоченных кристаллах / А.К. Звездин, В.М. Матвеев, А.А. Мухин, А.И. Попов. Москва: Наука, 1985. – С.239.
- [7] Андрианов, А.В. Электромагнитное возбуждение ультразвука в монокристаллах гадолиния / А.В. Андрианов, А.Н. Васильев, Ю.П. Гайдуков, Р.С. Ильясов, О.Д. Чистяков // *Письма в ЖЭТФ.* – 1987. – Т.45. – N.12. – СС.571–574.
- [8] Андрианов, А.В. Исследование магнитной фазовой диаграммы диспрозия методом электромагнитного возбуждения звука / А.В. Андрианов, А.Н. Васильев, Ю.П. Гайдуков, Э. Фосетт // *Письма в ЖЭТФ.* – 1989. – Т.49. – N.11. – СС.621–624.
- [9] Белов, К.П. Редкоземельные ферро- и антиферромагнетики / К.П. Белов, М.А. Белянчикова, Р.З. Левитин, С.А. Никитин. Москва: Наука, 1965. – С.278.
- [10] Kuz'min M. D. Factors limiting the operation frequency of magnetic refrigerators / M. D. Kuz'min // *Appl. Phys. Lett.* – 2007. – V.90. – P.251916.
- [11] Valiev, R.Z. Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation / R.Z. Valiev, R.K. Islamgaliev, I.V. Alexandrov // *Progress in Materials Science.* – 2000. – V.45. – P.103-189.
- [12] Taskaev, S.V. Giant induced anisotropy ruins the magnetocaloric effect in gadolinium / S.V. Taskaev, M.D. Kuz'min, K.P. Skokov, D.Yu. Karpenkov, A.P. Pellenen, V.D. Buchelnikov, O. Gutfleisch // *JMMM.* – 2013. – V.331. – P.33-36. 331, 33 (2013).

Подписано в печать 10.05.16. Формат 60×84 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>.

Бумага офсетная. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 1,1. Уч-изд. л. 1,0. Тираж 120 экз.

Заказ № 5475.

Типография «Два комсомольца»

454001 Челябинск, Комсомольский проспект, 2