

УДК 548.3,546.63,546.65

**ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ,  
СТРУКТУРЫ И ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ  
ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ GdTbDyHoSc И GdTbDyHoY**

© 2022 г. С. А. Упоров<sup>а</sup>, \*, С. Х. Эстемирова<sup>а</sup>, Е. В. Стерхов<sup>а</sup>, П. В. Зайцева<sup>а</sup>,  
М. Ю. Скрыльник<sup>а</sup>, К. Ю. Шуняев<sup>а</sup>, А. А. Ремпель<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт металлургии Уральского отделения РАН, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: segga@bk.ru

Поступила в редакцию 29.04.2022 г.

После доработки 27.05.2022 г.

Принята к публикации 10.06.2022 г.

Синтезированы и аттестованы образцы редкоземельных эквивалентных сплавов GdTbDyHoSc и GdTbDyHoY. Выполнена термическая обработка (отжиг в вакууме) полученных образцов в течение 2 часов при температуре 1173 К. Для всех сплавов определен фактический химический состав, рассчитаны и уточнены параметры элементарных ячеек выявленных фаз, оценены микродеформации и дефектность структуры, а также концентрация кислорода. Установлено, что в литом (закаленном) состоянии для всех сплавов характерно полифазное состояние с преобладанием (>97%) твердого раствора с ГПУ структурой, а также идентифицированы примеси оксидных фаз. Анализ структуры отожженных сплавов показал, что состав GdTbDyHoSc является термически стабильным материалом с ГПУ структурой, а образец GdTbDyHoY демонстрирует полифазное состояние, включающим смесь ГПУ и ОЦК твердых растворов. Оксидные примеси, выявленные во всех образцах, соответствуют фазам с общей химической формулой R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Количество оксидных фаз не превышает 2–3% в случае Sc-содержащего сплава и 5–7% для иттриевого сплава. Методами оптической и растровой электронной микроскопии изучена микроструктура литых и отожженных в течение 2 часов образцов GdTbDyHoSc и GdTbDyHoY. Все сплавы характеризуются укрупненной микроструктурой, размер кристаллитов составляет порядка 50–100 мкм. На поверхности образцов также выявлены следы дополнительных включений, являющихся следствием коррозии сплавов под влиянием компонентов воздуха. Установлено, что оба сплава обладают высокой реакционной способностью к компонентам воздуха, на поверхности образцов активно формируются включения оксидных фаз сложного состава.

*Ключевые слова:* высокоэнтропийные сплавы, твердый раствор, редкоземельные металлы, структура, термическая стабильность, окисление

DOI: 10.31857/S0235010622050097

## ВВЕДЕНИЕ

Энергосбережение и экологичность – одни из ключевых требований к современной технике. Различные системы охлаждения, использующие газовые компрессоры, являются наиболее распространенными среди различного холодильного оборудования, однако, они обладают довольно низкой эффективностью. Известно, что коэффициент полезного действия (КПД) таких устройств не превышает 10–15%, более того, во многих из них в качестве рабочего тела используются различные фторсодержащие газы – фреоны, крайне токсичные для окружающей среды. Альтернативой таким устройствам могут служить системы, работающие на принципе магнитного охлажде-

ния, т.е. на основе магнетокалорического эффекта [1–3]. Последние открытия в материаловедении показали, что в ряде систем на базе тяжелых редкоземельных металлов (интерметаллические соединения и аморфные сплавы) наблюдаются колоссальные значения магнетокалорического эффекта [4–6]. В этом случае, эффективность магнитных холодильников уже может достигать 60%, что позволяет создавать высокопроизводительные и достаточно компактные охлаждающие устройства. Сочетание высокого КПД и медленного износа гарантирует быструю окупаемость таких рефрижераторов, которые уже начинают появляться на рынке. Все это, безусловно, стимулирует разнообразные исследования различных редкоземельных систем с целью поиска новых функциональных материалов и выявления фундаментальных принципов, обуславливающих гигантский магнетокалорический эффект.

В тоже время, одним из совершенно неохваченных направлений поиска остается целый класс новых систем – многокомпонентные твердые растворы или высокоэнтропийные сплавы тяжелых редкоземельных металлов (РЗМ ВЭС). Исследование данных систем представляется довольно перспективным в свете наблюдаемых особенностей высокоэнтропийных сплавов, интенсивно изучаемых в последнее десятилетие. Совершенно неординарные свойства демонстрируют эти материалы в сравнении с обычными металлическими сплавами, что обусловлено присутствием в эквивалентных узлах кристаллической решетки атомов разного сорта. В этом контексте РЗМ ВЭС открывают большие перспективы в поиске эффективных магнитных хладагентов. Недавние исследования редкоземельных ВЭС выявили сложный магнетизм и интересные калорические эффекты в этих материалах [7–15]. Все эти многокомпонентные сплавы демонстрируют сильный магнетокалорический эффект (МКЭ) в широком диапазоне температур и повышенную относительную охлаждающую способность. Еще одним интересным моментом является то, что некоторые редкоземельные ВЭС в ряде случаев кристаллизуются в двухфазные твердые растворы с ромбоэдрической и тригональной симметрией, что необычно для элементарных редкоземельных металлов [8, 10]. Как показывает опыт, высокая конфигурационная энтропия смешения не является определяющим фактором стабилизации монофазного твердого раствора в этих системах. Одним из эффективных методов получения однофазных РЗМ ВЭС может быть их легирование другими металлами, например, более легким скандием [16]. Поиск новых однофазных РЗМ ВЭС, комплексный анализ их структуры и термической стабильности представляются одними из приоритетных задач в разработке перспективных функциональных материалов. В рамках данной работы мы анализируем химический состав, структуру, микроструктуру и термическую стабильность для новых редкоземельных сплавов эквиатомного состава  $GdTbDyHoSc$  и  $GdTbDyHoY$ .

## МЕТОДЫ И ОБОРУДОВАНИЕ

Сплавы для исследований были получены методом электродугового сплавления шихты соответствующих редкоземельных металлов чистотой 99.9 мас. %. Синтез материалов производился в проточной атмосфере гелия в печи Centorr Vacuum Industries 55A. Для обеспечения гомогенизации образцов выполняли их пятикратный переплав. Полученные литые образцы в дальнейшем подвергались термической обработке (отжигу) в вакууме в течение 2 часов при температуре 1173 К. Выбор температур отжига опирался на результаты термического анализа, выполненного на литых сплавах. Образцы необходимой формы для каждой из привлеченных экспериментальных методик готовились с использованием отрезной машины IsoMet 5000 Buehler, резка осуществлялась алмазным диском в струе проточной воды для предотвращения перегрева образца.

Химический анализ образцов полученных сплавов был выполнен с использованием атомно-эмиссионных спектрометров с индуктивно связанной плазмой Optima 100DV

**Таблица 1.** Результаты химического анализа образцов сплава GdTbDyHoY

Проба	1	2	
элемент	ат. %	элемент	ат. %
Gd	19.74	Gd	19.76
Tb	19.52	Tb	19.65
Dy	20.06	Dy	20.00
Ho	20.35	Ho	20.33
Y	20.33	Y	20.26
Итого	100.00	Итого	100.00

и Spectroflame Modula S. Точность определения состава до 0.5 мас. % для базовых элементов и 5 ppm для примесных. Анализ на кислород, азот и водород осуществлялся с использованием анализатора фирмы “ELTRA” “ONH-2000”.

Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ выполнен с помощью рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD-7000 в пошаговом режиме в угловом диапазоне  $2\theta = 15^\circ - 120^\circ$ ,  $\Delta(2\theta) = 0.03^\circ$ , экспозиция в точке 3 с. Идентификация фаз проведена с привлечением базы данных ICDD PDF-2.

Размер, морфологию и химический состав зерен и включений в полученных образцах исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа Carl Zeiss EVO 40 с ускоряющим напряжением 20 кВ на V-образном вольфрамовом катоде. Для этого были подготовлены шлифы, залитые графитонаполненной проводящей смолой, и отшлифованные с применением абразивных материалов с размером зерна ~2 мкм. Определение элементного состава поверхностей проводили при помощи энергодисперсионного рентгеновского анализатора INCA Energy. Статистику набирали в течение минуты для каждой из пяти различных точек различных по композиционному контрасту.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Важным этапом аттестации полученных образцов РЗМ ВЭС было определить их актуальный химический состав и степень однородности состава по всему объему слитка. Для этих целей нами были взяты серии проб для каждого из полученных сплавов и выполнен их химический анализ. Результаты исследований приведены в табл. 1 и 2. Видно, что все синтезированные образцы соответствуют номинальным композициям, разброс по составу находится в допустимых методикой пределах. Согласно полученным данным можно утверждать, что синтезированные образцы РЗМ ВЭС химически однородны по объему, а их состав близок к эквиатомному.

В силу высокой химической активности редкоземельных элементов, важно также контролировать концентрацию кислорода в образцах РЗМ ВЭС. Выполненный анализ показал, что содержание кислорода в синтезированных сплавах составляет порядка 0.3%, что является довольно высоким показателем для металлических систем. Данный факт необходимо учитывать при дальнейшей работе с данными системами и анализе их структуры и свойств.

Рентгеновским дифракционным анализом структуры сплава состава GdTbDyHoSc установлено, что сплав GdTbDyHoSc кристаллизуется в гексагональной сингонии пространственная группа  $P6_3/mmc$ , параметры элементарной ячейки:  $a = 3.553 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.600 \text{ \AA}$ ,  $V = 61.24 \text{ \AA}^3$  (рис. 1).

Образец сплава GdTbDyHoSc не является однофазным. Кроме основного ГПУ твердого раствора имеет место наличие небольшого количества примесных фаз (<3%).

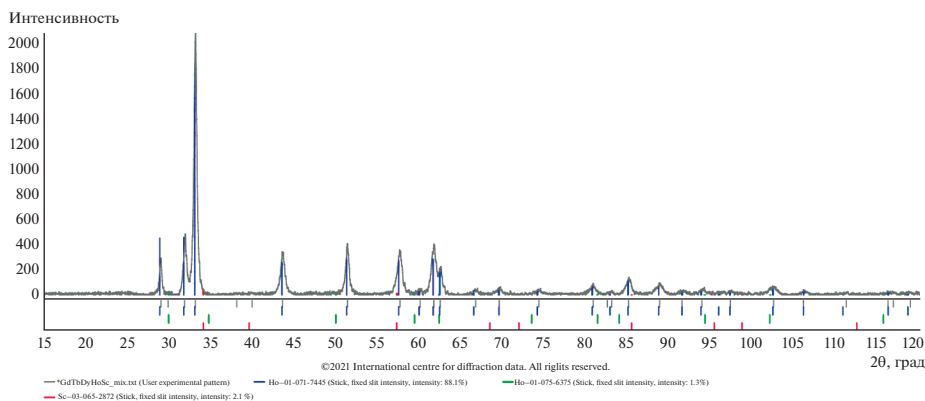
**Таблица 2.** Результаты химического анализа образцов сплава GdTbDyHoSc

Проба	1		2	
элемент	ат. %	элемент	ат. %	
Gd	19.79	Gd	19.80	
Tb	19.48	Tb	19.56	
Dy	20.00	Dy	19.93	
Ho	20.31	Ho	20.29	
Sc	20.42	Sc	20.42	
Итого	100.00	Итого	100.00	

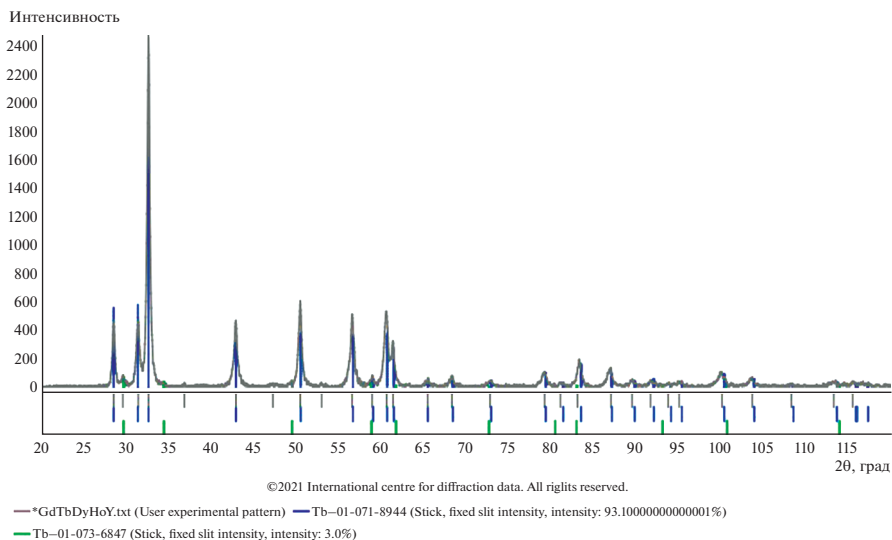
По данным картотеки ICDD линия, расположенная в  $2\Theta = 39.98^\circ$  близка к максимальному пику (200) фазы  $\beta$ -Sc с ГЦК структурой (PDF-03-065-2872). Линия, расположенная в  $2\Theta = 30.26^\circ$  близка к линии полиморфной модификации скандия с ГЦК структурой (PDF-01-075-6375) [17]. Дифракционные линии основной ГПУ фазы имеют значительное уширение, усиливающееся чрезвычайно для линий, находящихся под большими углами. Полная ширина на половине высоты для линии (101) основной гексагональной фазы ПШПВ =  $0.3734^\circ$ , для (211) ПШПВ =  $0.6271^\circ$ ; ПШПВ пиков, расположенных в диапазоне  $2\Theta > 110^\circ$ , настолько велика, что линии сливаются с линией фона. Это свидетельствует о высоких деформациях в кристаллитах, которые могут быть результатом наличия в эквивалентных узлах кристаллической решетки атомов различного радиуса.

В случае литого образца сплава GdTbDyHoY дифракционный анализ выявил, что материал обладает сложным фазовым составом. Основная фаза – твердый раствор с гексагональной структурой, пространственная группа  $P6_3/mmc$  (~97 мас. %), примесная фаза – твердый раствор с ГЦК структурой (~3 мас. %). Параметры элементарной ячейки гексагональной структуры образца GdTbDyHoY следующие:  $a = 3.551 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.595 \text{ \AA}$ ,  $V = 61.09 \text{ \AA}^3$  (рис. 2).

Примесной фазой в сплаве GdTbDyHoY является твердый раствор с ГЦК структурой (пр. гр.  $Fm-3m$ ), параметр элементарной ячейки  $a = 5.214 \text{ \AA}$ . Линия (111) ГЦК фазы сдвинута относительно этой же линии в образце GdTbDyHoSc в сторону меньших углов.



**Рис. 1.** Экспериментальная рентгеновская дифрактограмма и штрих-диаграммы основной и примесных фаз по данным картотеки ICDD для образца GdTbDyHoSc.



**Рис. 2.** Экспериментальная рентгеновская дифрактограмма и штрих-диаграммы основной и примесных фаз по данным ICDD для образца GdTbDyHoY.

Сравнение дифракционных спектров синтезированных литых образцов сплавов GdTbDyHoSc и GdTbDyHoY показывает, что линии и основной и примесной фаз образца GdTbDyHoY сдвинуты в сторону малых углов относительно соответствующих линий образца GdTbDyHoSc. Это факт может быть объяснен большой разницей между радиусами атомов Sc (162 пм) и Y (180 пм), входящих в состав двух различных образцов. Поскольку разница между радиусами атомов Gd, Tb, Dy, Ho и Y мала, то именно влияние Sc на параметры кристаллической структуры представляется наиболее существенным фактором.

Для анализа термической стабильности и эволюции структуры полученных материалов, синтезированные образцы редкоземельных сплавов были подвергнуты термической обработке посредством вакуумного отжига при температуре 1173 К в течение 2 часов. Результаты структурного анализа термически обработанных материалов выявили ряд существенных изменений в сравнении с их исходным литым состоянием. Выявлено, что для образца GdTbDyHoSc проведенная термическая обработка не привела к качественным изменениям его фазового состава, сформированного при синтезе (рис. 3). Основная фаза сохранилась гексагональной, пространственная группа  $P6_3/mmc$ . Несколько увеличилось содержание примесных фаз, примерно до 5%, которые, вероятнее всего являются сложными оксидами состава с общей формулой  $R_3M_2O_3$ . Параметры элементарной ячейки ГПУ фазы увеличились в сравнении с параметрами исходного образца и равны:  $a = 3.5632(6) \text{ \AA}$ ,  $c = 5.617(3) \text{ \AA}$ ,  $V = 61.76(3) \text{ \AA}^3$ . Ширина дифракционных линий увеличилась значительно и составила: для линии (101)  $w = 0.394^\circ$ , для (211)  $w = 1.036^\circ$  (по  $2\theta$ ). Здесь также важно отметить, что образец сплава GdTbDyHoSc характеризуется относительно высокой стойкостью к окислению в условиях атмосферы воздуха. Как следует из результатов дифракционных исследований, появление на поверхности слитков существенной доли оксидного слоя фиксируется лишь после их экспозиции на воздухе в течение 3–4 дней.

Наиболее существенные изменения зафиксированы для образца GdTbDyHoY (рис. 4). После отжига образец представляет собой полифазный материал. Основной

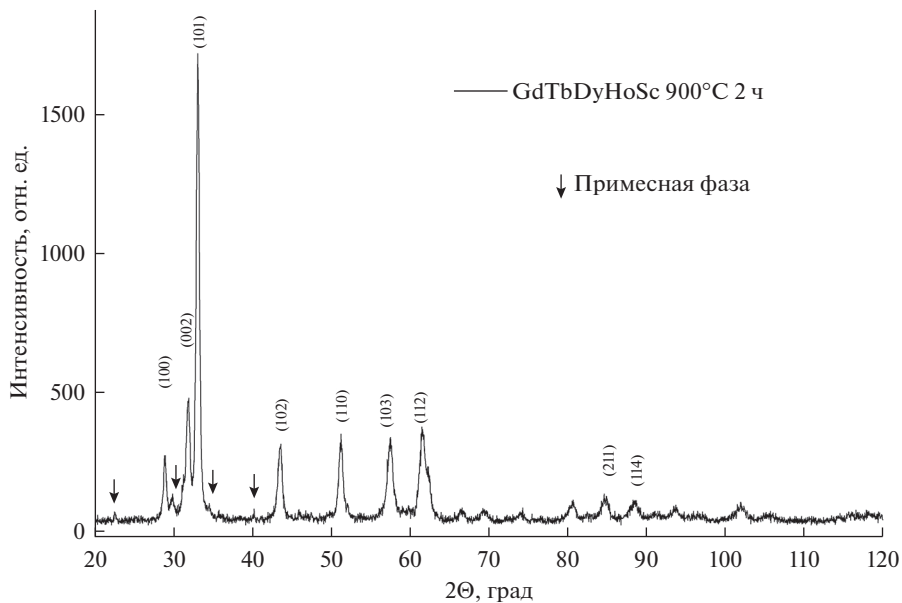


Рис. 3. Рентгеновская дифрактограмма образца сплава GdTbDyHoSc, отожженного в вакууме при температуре 1173 К в течение 2 часов.

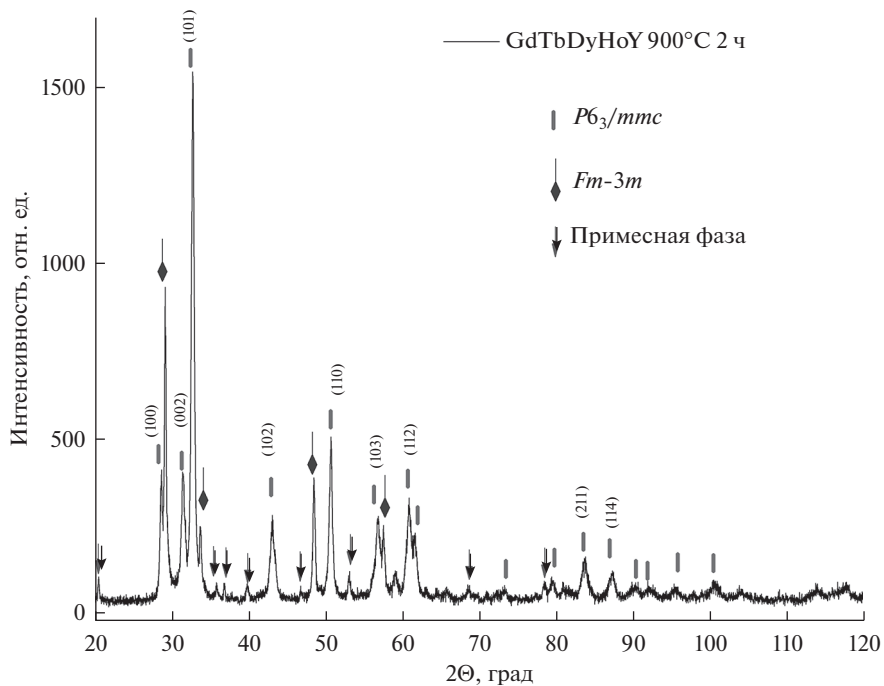


Рис. 4. Рентгеновская дифрактограмма образца GdTbDyHoY, отожженного в вакууме при температуре 1173 К в течение 2 часов.

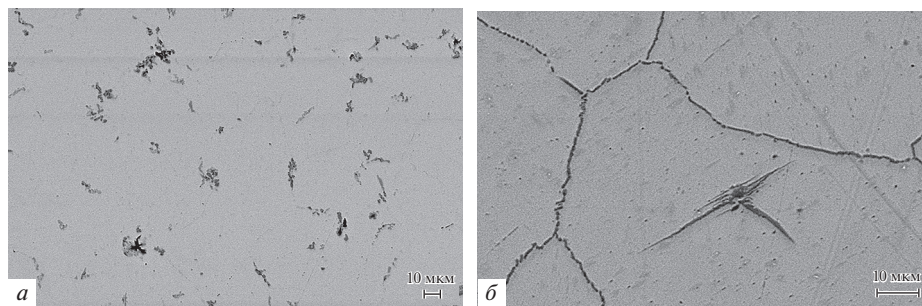


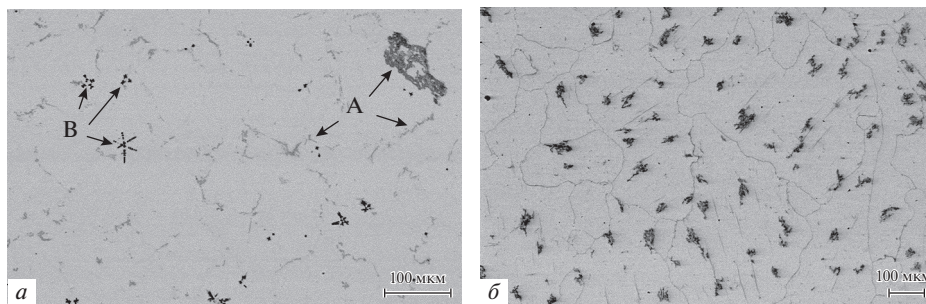
Рис. 5. Микроструктура литых сплавов GdTbDyHoSc (а) и GdTbDyHoY (б).

фазой является твердый раствор с гексагональной структурой, пространственная группа  $R\bar{6}_3/mmc$  (~73 мас. %), вторая фаза – твердый раствор с ГЦК структурой, пространственная группа  $Fm\bar{3}m$  (~25 мас. %). Данную кубическую фазу можно соотнести к окислу типа  $R_3M_2O_3$ . Параметры элементарной ячейки гексагональной фазы:  $a = 3.599 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.683 \text{ \AA}$ ,  $V = 63.76 \text{ \AA}^3$  (рис. 4). Параметр элементарной ячейки кубической фазы  $a = 5.302 \text{ \AA}$ . Параметры элементарной ячейки обеих фаз после отжига увеличены. Ширина линий гексагональной фазы отожженного образца также увеличилась по сравнению с шириной линий исходного образца. Кроме того, наблюдаются линии примесных фаз, содержание которых составляет не менее 2 мас. %. Идентифицировать дополнительные примесные фазы не удалось. Вероятно, они также являются окислами сложного состава. Мы предполагаем, что оксидные фазы существуют не только на поверхности образца, но и по границам зерен. Это подтверждает специально проведенный РДА более глубоких слоев. Образец сплава GdTbDyHoY характеризуется чрезвычайно высокой окислительной способностью. Поверхность образца активно деградирует на воздухе в течение нескольких часов, формируется достаточно толстый оксидный слой. Так, для удаления окисленного слоя, образец подвергался многократной чистке и последующему анализу.

Суммируя результаты дифракционных исследований, выполненных на литых и отожженных образцах редкоземельных сплавов GdTbDyHoSc и GdTbDyHoY, можно сделать ряд выводов. Для обеих изученных систем имеет место формирование монофазных неупорядоченных твердых растворов с ГПУ структурой. Кроме основной металлической фазы в сплавах наблюдается заметное количество дополнительных оксидных фаз сложного состава и различной структуры. В системе со скандием выявлена чрезвычайно высокая степень дефектности кристаллической структуры, вызванная большой разницей в атомных радиусах элементов, входящих в состав сплава. Тем не менее, скандиевый РЗМ ВЭС продемонстрировал относительно высокую стойкость к окислению в сравнении с аналогичным иттриевым сплавом. Доля окислов в системе GdTbDyHoSc практически на порядок ниже, чем это наблюдается в сплаве GdTbDyHoY.

Для более глубокого понимания структуры материалов и определения типа и состава наблюдаемых фаз необходимо привлечение дополнительных методов структурного анализа. Для решения обозначенных задач нами были применены методы электронной микроскопии и локального химического анализа.

Так, согласно результатам микроскопии, синтезированные литые образцы сплавов являются крупнокристаллическими материалами со средним размером зерна 50–70 мкм (рис. 5). Размер зерен в GdTbDyHoY сопоставим по величине с зернами, наблюдаемыми для GdTbDyHoSc. Входящие в состав образцов элементы распределены по матрице сплава равномерно, однако имеются микрообласти с отличным химическим кон-



**Рис. 6.** Микроструктура сплавов GdTbDyHoSc (а) и GdTbDyHoY (б), отожженных в вакууме при температуре 1173 К в течение 2 часов. А и В – микрообласти с различным химическим составом, см. комментарии в тексте.

трастом (рис. 5). Локальный анализ данных включений выявляет высокое содержание кислорода в затемненных областях. Стехиометрия выделений близка к химической формуле  $R_2O_3$ . Количество выявленной оксидной фазы лежит в пределах 2–3%. Вероятно, что детектированная дифракционным методом примесная фаза является сложным оксидом состава  $R_2O_3$ . В случае образца со скандием, GdTbDyHoSc, вторичная фаза в полученных образцах распределена равномерно по объему, а для ВЭС GdTbDyHoY также имеет место некоторое обособление оксидной фазы на границе зерен, что подтверждает выводы, полученные из дифракционных исследований.

После отжига при температуре 1173 К структура и микроструктура образцов РЗМ ВЭС претерпела заметные изменения. Отожженный образец со скандием выявляет неоднородную микроструктуру (рис. 6), тем не менее, химический состав основной фазы отвечает эквимольному соотношению компонентов в пределах погрешности 0.5 ат. %. Помимо базовой фазы наблюдаются оксидные включения различного состава (А) и (В) на поверхности шлифа, появление которых вызвано с высокой реакционной способностью сплава GdTbDyHoSc с компонентами воздуха. Содержание металлических компонентов несколько варьируется в отмеченных областях, тогда как содержание кислорода отвечает химической формуле оксида  $R_2O_3$ . Стоит отметить, что в целом оксидной фазы наблюдается больше и сосредоточена она вблизи границ зерен.

На рис. 6 для сплава GdTbDyHoSc можно наблюдать дендриты с повышенным содержанием скандия (В-фаза), которое может достигать 93 ат. %. При этом распределение концентраций РЗМ основной фазе соответствует эквимольному соотношению компонентов. Сканирование в различных точках для данных областей также не выявляет существенных вариаций химического состава.

Несколько иная морфология микроструктуры наблюдается для отожженного сплава с иттрием, GdTbDyHoY. Поверхность образца выявляет наличие большого количества очагов коррозии, вызванных повышенной химической активностью данной системы. При этом четко видны границы зерен после приготовления шлифа исследуемого материала на воздухе, т.е. имеет место эффекты эрозии поверхности вследствие ее активного окисления. Локальный химический анализ наблюдаемых микрообластей показывает, что состав основной фазы (серые области) соответствует эквимольному соотношению компонентов. Отсутствуют какие-либо области, обогащенные одним из компонентов сплава. Помимо базовой металлической фазы отчетливо фиксируются включения оксидных фаз различного состава по металлическим компонентам (темные выделения), но соответствующих стехиометрии  $R_2O_3$ . Стоит отметить, что в иттриевом сплаве количество дополнительных оксидных фаз заметно выше, чем в об-



разце со скандием, что удовлетворительно согласуется с данными рентгеновской дифракции.

## ВЫВОДЫ

Впервые успешно синтезированы и аттестованы образцы эквиатомных сплавов GdTбDyHoSc и GdTбDyHoY. Выполнена термическая обработка (отжиг в вакууме) полученных образцов в течение 2 часов при температуре 1173 К. Для всех полученных материалов определен их фактический химический состав, включая концентрацию кислорода. Установлено, что в литом (закаленном) состоянии для всех систем характерно однофазное состояние с преобладанием (>97%) ГПУ структуры. Кроме того, в образцах обнаружены примеси оксидных фаз. Анализ структуры отожженных сплавов показал, что состав GdTбDyHoSc является термически стабильным материалом с ГПУ структурой, а образец GdTбDyHoY представляет собой смесь ГПУ и ОЦК твердых растворов. Оксидные примеси, выявленные во всех образцах, соответствуют фазам с общей химической формулой  $R_2O_3$ . Количество вторичных оксидных фаз не превышает 2–3% в случае системы со скандием и 5–7% для иттриевого сплава. Показано, что оба сплава обладают высокой окислительной способностью: на поверхности образцов активно формируются включения оксидных фаз сложного состава. Все сплавы характеризуются укрупненной микроструктурой, размер кристаллитов составляет порядка 50–100 мкм. Картирование по площади не выявило заметных локализаций химических элементов в основной ГПУ фазе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, в рамках проекта № 21-43-00015. Исследования проводились на оборудовании центра коллективного пользования ЦКП “Урал-М” ИМЕТ УрО РАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pecharsky V.K., Gschneidner Jr. K.A. Magnetocaloric effect and magnetic refrigeration // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1999. **200**. P. 44–56.
2. Gomez J.R., Garcia R.F., Catoira A. De M., Gomez M.R. Magnetocaloric effect: A review of the thermodynamic cycles in magnetic refrigeration // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2013. **17**. P. 74–82.
3. Gschneidner K.A., Pecharsky Jr. V.K. Magnetocaloric materials // *Annual Review of Materials Science*. 2000. **30**. P. 387–429.
4. Luo Q., Wang W.H. Magnetocaloric effect in rare earth-based bulk metallic glasses // *Journal of Alloys and Compounds*. 2010. **495**. P. 209–216.
5. Bingham N.S., Wang H., Qin F. et al. Excellent magnetocaloric properties of melt-extracted Gd-based amorphous microwires // *Applied Physics Letters*. 2012. **101**. № 10. P. 102407.
6. Shen H., Wang H., Jingshun L. et al. Enhanced magnetocaloric properties of melt-extracted GdAlCo metallic glass microwires // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2014. **372**. P. 23–26.
7. Luznik J., Kozelj P., Vrtnik S. et al. Complex magnetism of Ho–Dy–Y–Gd–Tb hexagonal high-entropy alloy // *Phys. Rev. B*. 2015. **92**. P. 224201.
8. Vrtnik S., Luznik J., Kozelj P. et al. Disordered ferromagnetic state in the Ce–Gd–Tb–Dy–Ho hexagonal high-entropy alloy // *Journal of Alloys and Compounds*. 2018. **742**. P. 877–886.
9. Xue L., Shao L., Luo Q., Shen B. Gd<sub>25</sub>RE<sub>25</sub>Co<sub>25</sub>Al<sub>25</sub> (RE = Tb, Dy and Ho) high-entropy glassy alloys with distinct spin-glass behavior and good magnetocaloric effect // *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. **790**. P. 633–639.
10. Yuan Y., Wu Y., Tong X. et al. Rare-earth high entropy alloys with giant magnetocaloric effect // *Acta Materialia*. 2017. **125**. P. 481–489.
11. Li R.-X., Qiao J.-W., Liaw P.K., Zhang Y. Preternatural hexagonal high-entropy alloys: a review // *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*. 2020. **33**. № 8. P. 1033–1045.
12. Lu S.F., Ma L., Rao G.H. et al. Magnetocaloric effect of high-entropy rare-earth alloy GdTbHoErY // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2021. **32**. № 8. P. 10919–10926.
13. Knel M., Vrtnik S., Jelen A. et al. Spermagnetism and aspermagnetism as the ground states of the Tb–Dy–Ho–Er–Tm “ideal” high-entropy alloy // *Intermetallics*. 2020. **117**. P. 106680.
14. Vrtnik S., Luznik J., Kozelj P. et al. Magnetic phase diagram and magnetoresistance of Gd–Tb–Dy–Ho–Lu hexagonal high-entropy alloy // *Intermetallics*. 2019. **105**. P. 163–172.

15. Lu S.F., Ma L., Wang J. et al. Effect of configuration entropy on magnetocaloric effect of rare earth high-entropy alloy // *Journal of Alloys and Compounds*. 2021. **874**. P. 159918.
16. Qiao J.W., Bao M.L., Zhao Y.J. et al. Rare-earth high entropy alloys with hexagonal close-packed structure // *Journal of Applied Physics*. 2018. **124**. № 19. P. 195101.
17. Curzon A.E., Chlebek H.G. The observation of face centered cubic Gd, Tb, Dy, Ho, Er and Tm in the form of thin films and their oxidation // *J. Phys.* 1973. **3**. № 1.

## FEATURES OF CRYSTALLIZATION, STRUCTURE, AND THERMAL STABILITY OF HIGH-ENTROPY GdTbDyHoSc AND GdTbDyHoY ALLOYS

S. A. Uporov<sup>1</sup>, S. Kh. Estemirova<sup>1</sup>, E. V. Sterkhov<sup>1</sup>, P. V. Zaitseva<sup>1</sup>,  
M. Yu. Skrylnik<sup>1</sup>, K. Yu. Shunyaev<sup>1</sup>, A. A. Rempel<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Metallurgy, Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia*

Samples of rare-earth equiatomic alloys GdTbDyHoSc and GdTbDyHoY have been synthesized and certified. The obtained samples were heat treated (annealed in vacuum at a temperature of 1173 K) for 2 hours. For all alloys, the actual chemical composition was determined, the unit cell parameters of the identified phases were calculated and refined, microdeformations and structure imperfections were evaluated, as well as the oxygen concentration. It has been established that in the cast (quenched) state, all alloys are characterized by a polyphase state with a predominance (>97%) of a solid solution with an hcp structure, and impurities of oxide phases have also been identified. An analysis of the structure of the annealed alloys showed that the GdTbDyHoSc composition is a thermally stable material with a HCP structure, and the GdTbDyHoY sample demonstrates a polyphase state, including a mixture of hcp and bcc solid solutions. Oxide impurities found in all samples correspond to phases with the general chemical formula  $R_2O_3$ . The amount of oxide phases does not exceed 2–3% for the Sc-containing alloy and 5–7% for the yttrium alloy. The microstructure of cast and annealed for 2 hours samples of GdTbDyHoSc and GdTbDyHoY was studied by optical and scanning electron microscopy. All alloys are characterized by a coarse-grained microstructure, the size of crystallites is about 50–100 micrometers. Traces of additional inclusions were also found on the surface of the samples, which are the result of corrosion of alloys under the influence of air components. It has been established that both alloys are highly reactive to air components; inclusions of oxide phases of complex composition are actively formed on the surface of the samples.

*Keywords:* high-entropy alloys, solid solution, rare-earth metals, structure, thermal stability, oxidation

## REFERENCES

1. Pecharsky V.K., Gschneidner Jr. K.A. Magnetocaloric effect and magnetic refrigeration // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1999. **200**. P. 44–56.
2. Gomez J.R., Garcia R.F., Catoira A. De M., Gomez M.R. Magnetocaloric effect: A review of the thermodynamic cycles in magnetic refrigeration // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2013. **17**. P. 74–82.
3. Gschneidner K.A., Pecharsky Jr.V.K. Magnetocaloric materials // *Annual Review of Materials Science*. 2000. **30**. P. 387–429.
4. Luo Q., Wang W.H. Magnetocaloric effect in rare earth-based bulk metallic glasses // *Journal of Alloys and Compounds*. 2010. **495**. P. 209–216.
5. Bingham N.S., Wang H., Qin F. et al. Excellent magnetocaloric properties of melt-extracted Gd-based amorphous microwires // *Applied Physics Letters*. 2012. **101**. № 10. P. 102407.
6. Shen H., Wang H., Jingshun L. et al. Enhanced magnetocaloric properties of melt-extracted GdAlCo metallic glass microwires // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2014. **372**. P. 23–26.
7. Luznik J., Kozelj P., Vrtnik S. et al. Complex magnetism of Ho–Dy–Y–Gd–Tb hexagonal high-entropy alloy // *Phys. Rev. B*. 2015. **92**. P. 224201.
8. Vrtnik S., Luznik J., Kozelj P. et al. Disordered ferromagnetic state in the Ce–Gd–Tb–Dy–Ho hexagonal high-entropy alloy // *Journal of Alloys and Compounds*. 2018. **742**. P. 877–886.

9. Xue L., Shao L., Luo Q., Shen B. Gd<sub>25</sub>RE<sub>25</sub>Co<sub>25</sub>Al<sub>25</sub> (RE = Tb, Dy and Ho) high-entropy glassy alloys with distinct spin-glass behavior and good magnetocaloric effect // *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. **790**. P. 633–639.
10. Yuan Y., Wu Y., Tong X. et al. Rare-earth high entropy alloys with giant magnetocaloric effect // *Acta Materialia*. 2017. **125**. P. 481–489.
11. Li R.-X., Qiao J.-W., Liaw P.K., Zhang Y. Preternatural hexagonal high-entropy alloys: a review // *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*. 2020. **33**. № 8. P. 1033–1045.
12. Lu S.F., Ma L., Rao G.H. et al. Magnetocaloric effect of high-entropy rare-earth alloy GdTbHoErY // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2021. **32**. № 8. P. 10919–10926.
13. Krnel M., Vrtnik S., Jelen A. et al. Speromagnetism and asperomagnetism as the ground states of the Tb–Dy–Ho–Er–Tm “ideal” high-entropy alloy // *Intermetallics*. 2020. **117**. P. 106680.
14. Vrtnik S., Luznik J., Kozelj P. et al. Magnetic phase diagram and magnetoresistance of Gd–Tb–Dy–Ho–Lu hexagonal high-entropy alloy // *Intermetallics*. 2019. **105**. P. 163–172.
15. Lu S.F., Ma L., Wang J. et al. Effect of configuration entropy on magnetocaloric effect of rare earth high-entropy alloy // *Journal of Alloys and Compounds*. 2021. **874**. P. 159918.
16. Qiao J. W., Bao M. L., Zhao Y. J. et al. Rare-earth high entropy alloys with hexagonal close-packed structure // *Journal of Applied Physics*. 2018. **124**. № 19. P. 195101.
17. Curzon A.E., Chlebek H.G. The observation of face centered cubic Gd, Tb, Dy, Ho, Er and Tm in the form of thin films and their oxidation // *J. Phys.* 1973. **3**. № 1.